

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Cyril Dočkal

Príspevek ke studiu mechanismu interkrystalické koroze duraluminia

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
3 (1962), No. 1, 173--216

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119792>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1962

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Katedra anorganické chemie a metodiky chemie přírodovědecké fakulty

Vedoucí: prof. RNDr. M. Kuraš

PŘÍSPĚVEK KE STUDIU MECHANISMU INTERKRystalické KOROZE DURALUMINIA

CYRIL DOČKAL

(Došlo dne 15. října 1961)

Předmětem výzkumu koroze je studium mechanismu rozrušování kovů vlivem prostředí a účinná ochrana materiálu proti korozi je jeho cílem. Je to úkol nesnadný, neboť podmínky a průběh koroze jsou neobyčejně složité, tím složitější, že úzce souvisí nejen s vlastnostmi samotného kovu, s jeho chemickým a strukturním složením, fyzikálním stavem povrchu atd. nýbrž i s mnoha okolnostmi vnějšími z nichž nejdůležitější je druh korozního prostředí, jeho teplota, mechanické namáhání a také současné působení jiných vlivů jako např. eroze, elektrických proudů a pod. K tomu přistupuje i okolnost, že v přirozených podmínkách koroze nepůsobí ojedinelé vlivy, nýbrž v různých kombinacích, v nichž se jednotlivé vlivy vzájemně překrývají a podle okolností brzdí nebo urychlují korozní proces.

I když je koroze ve svém projevu děj poměrně složitý, je v podstatě výsledkem souhrnu jednoduchých heterogenních reakcí, probíhajících na rozhraní kovu a korozního prostředí, jež vedou k oxidaci kovu v širším slova smyslu.

Podle typu této oxidace se koroze dělí na chemickou a elektrochemickou. Chemická koroze probíhá pouze v prostředích, ve kterých jsou elektrochemické reakce nemožné, jako např. v neelektrolytech, v plynech za vyšších teplot a pod. Naproti tomu koroze elektrochemická představuje většinu případů koroze. Jsou známy tři základní typy elektrochemické koroze, kterým duraluminium podléhá v závislosti na strukturním složení, povaze korozního složení a ostatních faktorech:

1. rovnoměrná koroze; 2. místní koroze; 3. interkrystalická koroze

V praxi dochází zpravidla ke smíšené korozi, kdy se různé typy mohou objevit současně v různých kombinacích. Při laboratorních zkouškách lze však zvolit takové

podmínky, za nichž převládá jeden typ koroze a studovat tak vliv jednotlivých faktorů, případně i jejich kombinace, na kinetiku korozního děje.

Výsledkem korozního procesu je zhoršení mechanických vlastností kovu, jež značně závisí na typu korozního rozrušení. Jeho hlavním ukazatelem je rozdělení koroze na povrchu i v hloubce korodujícího kovu. Se stupněm nerovnoměrnosti v rozdělení koroze vzrůstá i nebezpečí související s korozním napadením. Protože interkrystalické korozi podléhají především hranice mezi krystalovými zrny, dochází k podstatné změně mechanických vlastností, zejména meze pevnosti a průtažnosti. Snížení pevnosti při tom nesouvisí pouze se zmenšením průřezu v nejslabším místě, nýbrž i s tzv. vrubovým efektem. Nebezpečí interkrystalické koroze je tím větší, že koroze postupuje podél hranic do hloubky, přičemž vzhled kovu zůstává mnohdy zdánlivě neporušený, zatím co kov může být ve své podstatě rozrušen.

Z povahy interkrystalické koroze vyplývá, že pro praxi má značný význam studium podmínek, za nichž dochází k interkrystalické korozi, neboť jejich zvládnutí může přispět k účinné ochraně proti korozi.

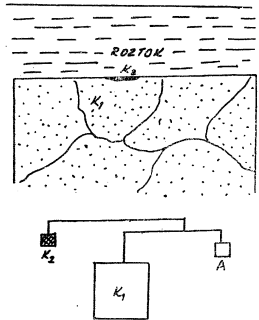
Mechanismy vzniku interkrystalické koroze

Interkrystalická koroze patří mezi strukturní typy koroze, kde zaujímá nejdůležitější místo. V současné době existuje několik možných výkladů příčin vzniku, vycházejících z rozboru:

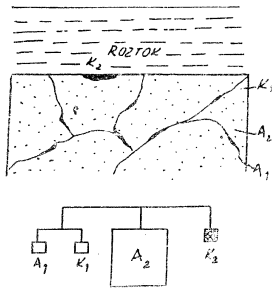
1. metalografického složení slitiny v závislosti na tepelném a mechanickém zpracování;
2. elektrochemických vlastností jednotlivých strukturních složek v daném korozním prostředí.

Schematická znázornění jednotlivých možných případů podle Akimova (1) ukazují obr. 1 až obr. 5.

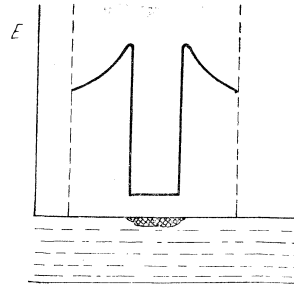
V prvním případě jsou hranice mezi krystalovými zrny čisté, tj. prosty vměstků jiných fází. Rozdíl mezi hranicemi a jádry krystalových zrn je podmíněn různorodostí fyzikálního stavu, nebo tím, že na hranicích jsou adsorbovány nevyhnutelné příměsi v množstvích, které nelze ani mikroskopicky pozorovat. V případě krystalového zrna tuhého roztoku může dojít na hranicích i ke změně složení tuhého roztoku. Vzájemný poměr katodických a anodických míst ukazuje schema ekvivalentního polyelektrodeového systému na obr. 1. Jestliže v tomto případě dochází k interkrystalické korozi, můžeme předpokládat, že hranice budou anodické s nejzápornějším potenciálem v celém systému a jádro krystalového zrna musí být potom katodou K_1 . Katodové vměstky v jádře zrna budou působit jako doplňující druhá katoda K_2 . Vzhledem k tomu, že anoda A a katody K_1 a K_2 spolu souvisí, může být i ohnický odpor mezi nimi malý. Protože poměrná plocha K_1 spolu s K_2 je velká, rychlost korozního pochodu bude záviset v první řadě na polarizovatelnosti anodické složky. Kromě



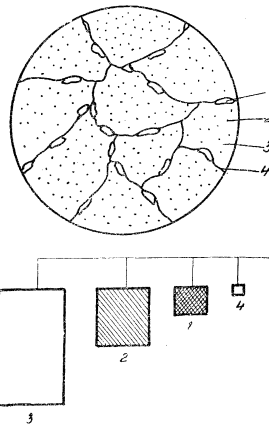
1. Schéma struktury slitiny se sklone
k interkrystalické korozi a ekvivalentního
polyelektrodového systému. Hranice mezi
krytality jsou prosty příměsí.



2. Schéma struktury slitiny se sklone
k interkrystalické korozi a ekvivalentního
polyelektrodového systému. Na hranicích
mezi krytality jsou adsorbovány příměsí
z kovu.



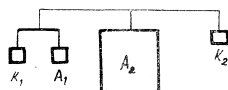
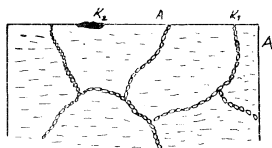
3. Změna elektrodového potenciálu
v okolí vyloučeného precipitátu CuAl_2 .



4. Schéma struktury slitiny se sklone
k interkrystalické korozi a ekvivalentního
polyelektrodového systému. Na hranicích
je vyloučena intermetalická sloučenina
 CuAl_2 .

metalografických faktorů se mohou uplatňovat zejména zbytková pnutí, která se soustřeďují především na hranicích mezi krystalovými zrny (1).

Jsou-li na hranicích adsorbovány nečistoty ve větších množstvích, pak schematické znázornění slitiny bude poněkud jiné (1), jak ukazuje obr. 2. Na hranicích mezi krystalovými zrny se vytvoří elementární galvanické články. Samotné zrno může být druhou, méně účinnou anodou. Aby došlo k interkrystalické korozi, je nutné, aby elektrochemický potenciál příměsí byl dostatečně veliký při malé polarisovatelnosti katodické složky.



5. Schéma struktury slitiny se sklonem k interkrystalické korozi a ekvivalentního polyelektrodového systému. Na hranicích jsou vyloučeny chemicky nestálé strukturní složky.

kdy se vlivem nerovnoměrného rozpadu poruší homogenita struktury v důsledku precipitace nové fáze a to intermetalické sloučeniny o složení CuAl_2 .

Podstatně odlišný názor na podstatu a mechanismus vzniku interkrystalické koroze rozvinul ve své práci Golubev (2). Zabýval se studiem korozních vlastností intermetalické sloučeniny CuAl_2 a dospěl k závěru, že tato podléhá extrakčnímu typu koroze. Schematické znázornění struktury a odpovídajícího polyelektrodového systému je na obr. 5. Hliníkové atomy obsažené v intermetalické sloučenině CuAl_2 jsou v průběhu korozního procesu hydratovány a přecházejí do roztoku, čímž se krystalová mřížka intermetalické sloučeniny rozrušuje. V ekvivalentním polyelektrodovém systému jsou znázorněny jako A_1 . Měď, jakožto katodická složka, znázorněná jako K_1 , zůstává na povrchu a nezabraňuje při tom rozpouštění hliníku dalších, níže uložených vrstev, znázorněných jako A_2 . Různé vměstky, jež jsou v technickém kovu vždy obsaženy, vystupují jako doplňující katoda K_2 . Taková představa rovněž umožňuje objasnit mechanismus vzniku interkrystalické koroze duraluminia. V tomto případě však není způsobena rozpouštěním hliníku hraničních zon krystalových zrn ochuzených o měď, nýbrž rozpouštěním hliníku obsaženého přímo v interme-

talické sloučenině CuAl_2 . Golubev se při tom opírá o Althofa (3), který zjistil, že intermetalická sloučenina koroduje až $10 \times$ intenzivněji než samotný hliník. Podle Akimova je i tento výklad mechanismu interkrystalické koroze duraluminia možný, avšak musí být ještě prověřen na obsáhlejších experimentálních materiálu. Jistým nedostatkem této hypotézy je, že koroze intermetalické sloučeniny je pojímána izolovaně od vlivu ostatních strukturních složek.

Vliv tepelného zpracování na sklon duraluminia k interkrystalické korozi.

Vliv tepelného zpracování na korozní vlastnosti duraluminia, zejména na sklon k interkrystalické korozi, nebyl dosud zcela objasněn, případně existují různé, v podstatě odlišné názory.

Již dříve bylo zjištěno, že vlivem umělého stárnutí se sklon duraluminia k interkrystalické korozi zvyšuje a bylo pozorováno, že maximum se dobře shoduje s počátkem růstu tvrdosti (4, 5, 6, 7, 8), při čemž prodloužení doby ohřevu při teplotách $100 - 200^\circ\text{C}$ vede opět k podstatnému snížení sklonu ke korozi. Naproti tomu vlivem přirozeného stárnutí korozní odolnost zůstává nedotčena (9), ačkoliv během tohoto procesu dochází ke změnám mechanických vlastností. Pod přirozeným stárnutím se při tom rozumí strukturní změny, k nimž dochází již při normální pokojové teplotě. Jde zejména o změnu symetrie v rozložení Cu atomů v struktuře tuhého roztoku, které jeví snahu vázat se s Al atomy v seskupení se zcela určitou strukturou a symetrií jim vlastní. Tento děj však probíhá velmi pomalu v důsledku malé difusní rychlosti. Zvýšením difusní rychlosti, např. ohřevem v teplotním intervalu $100^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$, případně ve spojení s plastickou nebo elastickou deformací, se podnítl rozpad tuhého roztoku za současného vyloučení precipitátu CuAl_2 , což je podkladem umělého stárnutí.

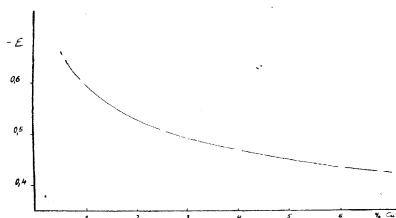
Na základě těchto poznatků byla vypracována teorie vzniku interkrystalické koroze duraluminia za podmínek umělého stárnutí. Nutno však při tom předestat, že charakter korozního napadení závisí také na povaze korozního prostředí. Např. v silně zásaditých korozních prostředích u duraluminia převládá povrchový typ koroze, i když jsou tepelným zpracováním vytvořeny podmínky ke sklonu k interkrystalické korozi.

Z četných autorů, kteří se zabývali touto otázkou, podal nejpřesnější výklad přičin sklonu duraluminia ke korozi vlivem umělého stárnutí Akimov ve své teorii strukturních typů koroze. (10, 11). Podle Akimova primární příčinou vzniku sklonu k interkrystalické korozi je ochuzení hraničních zon mezi krystalovými zrny o ušlechtilější složku, tj. měď, která se v důsledku rozpadu tuhého roztoku vylučuje ve formě intermetalické sloučeniny CuAl_2 .

Obsah mědi v hraniční zóně přitom závisí zejména na dvou faktorech:

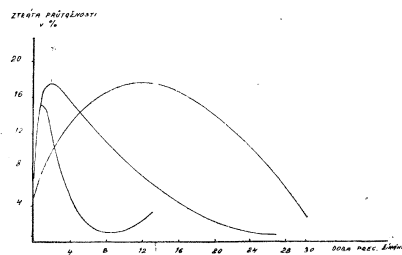
1. na rychlosti difuze mědi k hraničním krystalovým zrn;
2. na rychlosti precipitace fáze CuAl_2 .

Jestliže rozpad tuhého roztoku duraluminia probíhá při nevysoké teplotě v teplotním intervalu 100–200 °C, pak v důsledku malé difúzní rychlosti dochází k ochuzení tuhého roztoku v okolí precipitátu o měď. Vzhledem k tomu, že elektrochemický potenciál tuhého roztoku závisí na obsahu mědi (12), jak názorně ukazuje graf na obr. 6, vytvoří se mezi hraniční zónou a precipitátem CuAl_2 potenciální rozdíl, jehož změnu v okolí precipitátu ukazuje obr. 3. V důsledku toho zóny přiléhající



6. Závislost elektrochemického potenciálu tuhého roztoku Al—Cu na obsahu mědi.

bezprostředně k precipitátu se stávají anodou a samotný precipitát katodou spolu s jádrem krystalového zrna a ostatními příměsami. V korozním prostředí se taková slitina chová, schematicky znázorněno, jako polelektrodový systém, při čemž poměr velikosti ploch jednotlivých elektrod odpovídá plochám strukturních složek, jak je znázorněno na obr. 4. I když



7. Změna sklonu duraluminia ke korozi v závislosti na teplotě a době umělého stárnutí.

známé skutečné polarizační charakteristiky, lze daný systém řešit kvalitativně. Systém se skládá z elektrod 1–4, kde elektrody 1, 2, 3 jsou katodami a elektroda 4 anodou. Na anodu 4 působí tedy 3 katody: elektrody 1 a 2 s malou plochou, avšak elektricky kladnější odpovídají intermetalické sloučenině CuAl_2 a katodickým vměstkům a elektroda 3 s větší plochou, avšak s menším elektrochemickým potenciálem než u elektrod 1 a 2, odpovídající jádrům krystalových zrn. V důsledku takového rozdělení potenciálu nastane intenzivní koroze elektrody 4, jež znázorňuje hranice mezi jednotlivými krystalovými zrny, tzv. interkrystalická koroze.

Prodloužením doby ohřevu při precipitačním žihání dojde podle Akimova (1) k vyrovnání koncentrace obsahu mědi v hraničních zónách krystalových zrn tuhého roztoku, v důsledku čehož se zmenší potenciální rozdíl mezi hraniční zónou a precipitátem a v důsledku toho se také

zmenší sklon k interkystalické korozi, jak ukazuje graf na obr. 7.

Podle našeho názoru takový výklad není úplný, protože neuvažuje změny polarisace jednotlivých strukturálních složek v závislosti na době tepelného zpracování, k nimž dochází vlivem reakcí v tuhém stavu.

Vliv deformace na korozní vlastnosti duraluminia.

Z technického hlediska má také značný význam objasnění vlivu plastické, případně i elastické deformace, na sklon duraluminia k interkystalické korozi, neboť ve výrobním procesu, např. při lisování, řezání, ohýbání, nýtování a pod., dochází k různým druhům deformace materiálu. Rovněž v provozu mohou být výrobky vystaveny elastickým deformacím.

Vliv deformace se může projevit dvojitým způsobem:

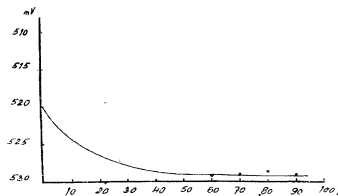
1. může se změnit dominantní faktor koroze;
2. může se změnit charakter rozrušování kovu korozi (13).

Dosud nebyla vypracována ucelená teorie vlivu deformace na korozi kovů. Jednotlivé experimentální výsledky zpravidla konstatují, že deformací se sklon ke korozi, zejména interkystalické, zvětšuje. Je tomu tak proto, že poruchy krystalové mřížky způsobené deformací se nerozloží rovnoměrně v celém objemu kovu. Některé krystality mohou být při deformaci přetvořeny trvale, kdežto sousední krystalová zrna, příznivěji orientovaná, mohou být deformována pouze elasticky. Z toho plyne, že i po odtižení materiálu zůstává v jednotlivých krystalitech zbylé vnitřní pnutí, jež má krajně místní charakter, neboť se omezuje na mikroskopické okolí krystalitů, které byly deformovány (14).

Přírůstek vnitřní energie, který přispívá ke sklonu k interkystalické korozi, se po deformaci tudíž nerozloží rovnoměrně, nýbrž se soustředí zejména na místa mřížkových poruch. K tvorbě poruch nedochází při tom uprostřed mosaikových bloků, z nichž jsou krystality složeny, nýbrž především na hranicích a to nikoliv z důvodů polohy, nýbrž také z energetických příčin (15, 16).

Vliv deformace na korozní vlastnosti možno posuzovat z několika hledisek. Může se uplatňovat jednak přímo tak, že ovlivňuje činnost galvanických článků, jednak nepřímo tím, že také ovlivňuje kinetiku a stupeň rozpadu tuhého roztoku a dalších reakcí v tuhém stavu.

Otázkou přímého vlivu deformace na sklon duraluminia ke korozi se již dříve



8. Závislost elektrochemického potenciálu Al na stupni deformace

zabývali četní autoři (17, 18, 19, 20, 21). Podle Kroeniga (20) dochází se vzrůstající deformací k posunu elektrochemického potenciálu k méně ušlechtilým hodnotám, jak názorně ukazuje graf na obr. 8.

Jestliže vyjdeme z teorie galvanických článků, můžeme uvést změněné korozní vlastnosti kovu vlivem deformace v souvislost ještě s dalšími faktory:

1. Vlivem deformace se naruší celistvost ochranné vrstvičky na povrchu kovu, v důsledku čehož se změní jeho korozní odolnost. Při tom mohou nastat dva případy. Jestliže koroze probíhá s převládajícími anodami, pak zvětšení ploch anod v důsledku deformace vede k zvětšení sklonu ke korozi. Převládá-li však katodický povrch, pak deformace, která způsobuje zmenšení povrchu katod, vede naopak ke snížení sklonu ke korozi (13).

2. Vnitřní odpor galvanických mikročlánků se zmenší, neboť deformace je provázena zmenšením galvanických mikročlánků (13).

3. Mění se charakter rozdělení katodických a anodických míst. Jsou-li příměsí rozděleny v poměrně měkké základní složce, pak se bude převážně deformovat základní složka. V případě, že vměstky jsou dostatečně plastické, pak mohou podléhat deformaci obě složky. Tato okolnost může vést k tvorbě nových galvanických článků (13).

4. Vlivem deformace se tvoří v některých případech jemné trhlinky, v důsledku čehož styčná plocha kovu s korozním prostředím vzrůstá a tím také i sklon ke korozi. V tomto případě působí v krystalové struktuře korozní zplodiny jako klín a vzniklé prnutí podporuje další korozi.

Nepřímý vliv plastické deformace na korozní vlastnosti duraluminia souvisí s urychlením precipitace intermetalické sloučeniny (22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29). S ohledem na korozi nutno ještě dodat, že deformací je ovlivněna nejen kvantitativní stránka precipitace, nýbrž také kvalitativní, neboť precipitát roste z většího počtu krystalizačních center (30) a v důsledku snížení rozpustnosti tuhého roztoku se také vylučuje ve větším množství (31). Proto vzniká ve struktuře kovu nová plocha s větším povrchem a odlišnými fyzikálními vlastnostmi (32) ve srovnání s kovem, který nebyl před tepelným zpracováním deformován.

Podle výsledků uváděných v nám dostupné literatuře (33, 34, 35) lze soudit, že vliv deformace na sklon materiálu ke korozi není jednoznačný. Např. bylo pozorováno (34), že malá deformace snižuje korozní odolnost, avšak značná deformace, bez ohledu na to, zda byl kov tepelně zpracován nebo ne, vede naopak ke zvýšení korozní odolnosti.

Jistou překážkou přesnějšimu vymezení vlivu jednotlivých faktorů na sklon ke korozi byla poměrně malá dosažitelná přesnost hodnocení výsledků korozních zkoušek, které mnohdy poskytovaly pouze kvalitativní údaje. Proto byla věnována před vlastním korozním studiem pozornost korozním zkouškám a způsobu jejich vyhodnocení.

Metodika sledování interkrystalické koroze

Korozní zkoušky zaujímají zvláštní místo mezi ostatními technickými zkouškami kovů. Zvláštní proto, že výsledek těchto zkoušek – stupeň odolnosti kovu proti korozi – není vlastností samého kovu, jako je tomu převážně u meze pevnosti, průtažnosti apod., nýbrž závisí jak na povaze materiálu, tak i na korozním prostředí

Cílem korozních zkoušek není pouze stanovení životnosti materiálu v daném prostředí, nýbrž mají také poskytnout jasnou představu o mechanismu korozního děje a vlivu jednotlivých faktorů na průběh koroze. Problematika korozních zkoušek vyplývá právě z rozmanitosti těchto faktorů, jež mohou mít vliv na kinetiku a mechanismus koroze.

V případě korozních zkoušek na sklon duraluminia k interkrystalické korozi volíme korozní prostředí se specifickými vlastnostmi a jejich cílem je rozhodnout, zda materiál má nebo nemá sklon k interkrystalické korozi. Při hodnocení výsledků si musíme uvědomit, že nám neskytají přesný obraz o korozním chování materiálu v přirozených podmínkách, nýbrž jsou pouze mírou pro hodnocení vlivu různých faktorů, jako např. tepelného zpracování, deformace apod.

Hlavním kritériem při hodnocení koroze vůbec je zhoršení mechanických vlastností materiálu vlivem korozního napadení. Při sledování koroze lze pak stanovit pouze veličiny, jež se mění úměrně se změnami mechanických vlastností materiálu, jež byly vyvolány působením korozního prostředí. U povrchových typů koroze s rovnoměrným rozložením dostaneme dobrý obraz o průběhu koroze na základě sledování váhových změn vzorku resp. množství korozních produktů. Avšak v případě strukturálních typů koroze, jako je např. interkrystalická koroze, kdy působení korozního napadení podléhají pouze určitá místa, váhové změny, resp. množství korozních produktů, neodráží změny mechanických vlastností kovu vlivem koroze. Např. v případě interkrystalické koroze, kdy jsou napadeny především hranice mezi krystalitami, dochází k značnému snížení pevnosti materiálu, aniž by toto snížení pevnosti bylo spojeno s podstatnějším váhovým úbytkem.

K sledování kinetiky interkrystalické musí být za kritérium korozního napadení zvolena taková veličina, která by citlivě reagovala na změny struktury materiálu vyvolané působením korozního prostředí. Při kvantitativním hodnocení je možno stanovit změny mechanických vlastností přímo trhacími zkouškami, nebo nepřímo na základě elektrických měření změn elektrické vodivosti a rezonančního kmitočtu vzorku vhodného tvaru.

Při kvantitativním hodnocení koroze na základě změn mechanických vlastností se jako míra koroze nejčastěji uvažuje změna meze pevnosti a průtažnosti v průběhu koroze. Nevýhodou metod založených na tomto principu je, že jsou v podstatě destruktivní s poměrně velkým rozptylem výsledků měření, takže měření je nutno provádět na velkém počtu vzorků, abychom mohli vyjádřit průběh koroze v čase. Přesnost

korozní křivky je také snížena, neboť jednotlivé body jedné a téže křivky jsou dány výsledky měření na několika různých vzorcích.

Tyto nevýhody nemají další metody využívající sledování změn elektrického odporu a rezonančního kmitočtu v závislosti na změně účinného průřezu vzorku během koroze.

Na základě sledování změny ohmického odporu vzorku vlivem působení korozního prostředí lze získat křivku koroze – čas z jednoho nebo několika vzorků, při čemž nemusíme odstraňovat korozní zplodiny. Tato metoda jest také vhodná ke kvantitativnímu hodnocení interkystalické koroze. Její nevýhodou jsou však obtíže související s měřením elektrického odporu řádu 10^{-6} ohmu. Aby byla relativní chyba měření pokud možno malá, nutno volit vzorky poměrně malých průřezů s velkým počátečním odporem.

Na docela jiném principu je založena metoda, kterou původně navrhl F. Förster (36). Ke kvantitativnímu vyhodnocení využívá změn zvukových vlastností zkoušeného vzorku ve tvaru kulaté tyčky, k nimž dochází během koroze, tj. výšky a doby dozívání tónu, jež jsou fyzikálně charakterisovány rezonančním kmitočtem a logaritmickým dekrementem útlumu.

Resonanční kmitočet je funkcí rozměrů a mechanických vlastností tyčky. U příčných kmitů, jejichž změna byla v průběhu koroze sledována, je tento kmitočet určen vztahem

$$v_E = \frac{1}{4} \cdot \frac{d}{L^2} \cdot \frac{m^2}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{E}{S}} \quad (1)$$

v_E – rezonanční kmitočet; d – průměr tyčky; L – délka; s – hustota; E – modul pružnosti; m – číselný koeficient závislý na řádu harmonického kmitání, pro základní tón $m = 4,730$.

Mění-li se během koroze průměr d , jemuž je úměrná reakční síla namířená proti pružné deformaci, tj. korozi nenarušený tzv. účinný průměr, mění se současně i rezonanční kmitočet.

Změna průměru Δd vyvolá změnu kmitočtu Δv :

$$\Delta v = k \cdot \Delta d. \quad (2)$$

Za předpokladu, že relativní změny délky L během koroze jsou zanedbatelné, můžeme psát:

$$v_1 = k \cdot d_1; \quad v_2 = k \cdot d_2; \quad (3)$$

neboť ostatní veličiny, tj. modul pružnosti, hustota a číselná konstanta m jsou zahrnuty do konstanty k .

Odečtením obou rovnic dostáváme vztah pro změnu kmitočtu

$$v_1 - v_2 = k \cdot (d_1 - d_2)$$

a z toho pro relativní změnu platí

$$\frac{v_1 - v_2}{v_1} = \frac{k \cdot (d_1 - d_2)}{k \cdot d_1} \quad (5)$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta d}{d} \quad (6)$$

Odtud plyne pro změnu průměru vztah:

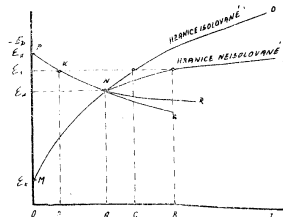
$$\Delta d = d \cdot \frac{\Delta v}{v} \quad (7)$$

Změna průměru Δd je mírou koroze. Tato změna v časové jednotce vyjadřuje korozní rychlost. Sledování kmitočtových změn korodující tyčky dovoluje kvantitativně vyjádřit korozi spojenou s rozrušením struktury, bez ohledu na váhový úbytek korodujícího vzorku. Výhodou této metody je, že ke stanovení průběhu koroze vystačíme s 2 až 3 vzorky, na rozdíl od jiných metod, které vyžadují pro každý bod křivky několik vzorků. Tato metoda byla dosud využita pouze pro hodnocení interkystalické koroze hydranalia a austenitických nerez ocelí (36, 37).

Kromě těchto metod, které sledují změny mechanických, elektrických případně akustických vlastností materiálu vlivem působení korozního prostředí, byly vypracovány také elektrochemické metody, jež dovolují zjistit podmínky i mechanismus vzniku sklonu materiálu k interkystalické korozi. Jejich podstata spočívá v tom, že se stanoví polarisační charakteristiky všech strukturních složek.

Experimentální stanovení těchto veličin si však vyžaduje zvláštní metody, neboť strukturní složky mají mikroskopické rozměry a nelze je vždy oddělit od vlastního kovu. Jedním z prvních pokusů řešit tento úkol je Akimovova metoda izolace jednotlivých strukturních složek, kterou vypracoval se svými spolupracovníky (38, 39, 40). Tato metoda má však omezené použití, neboť rozměry a rozdělení strukturních složek, jak se vyskytují v praxi, jsou mnohdy takové, že je nelze izolovat. Např. je prakticky nemožné měřit pouze na neisolovaných hranicích mezi jednotlivými krystalovými zrny.

Těchto nevýhod je prostá metoda navržená Levinem a Gincbergem (41), která dovoluje sestavit reálný polarisační diagram pro kov korodující interkystalicky. Je to v podstatě grafická metoda, jež záleží v tom, že se nejprve izolují hranice i s přílehlými částmi vhodným lakem a obvyklým způsobem se sejme křivka katodové polarisace MND (obr. 9). Při sestavení křivky anodové polarisace se využívá skuteč-



9. Schéma konstrukce reálného polarisačního diagramu.

nosti, že při katodové polarisaci celého korozního systému, tj. krystalových zrn i hranic mezi nimi, do hodnoty potenciálu např. ε_1 , elektrický proud se spotřebovává nejen na polarisaci katodových úseků, nýbrž zmenšuje také anodovou polarisaci anodových úseků. Proto polarisační křivka sestavená v systému s hranicemi neisolovanými má za jinak stejných podmínek menší sklon. Z těchto dvou katodových křivek lze stanovit anodovou polarisační křivku následujícím způsobem:

Nejprve stanovíme nepřímo průsečík katodové a anodové křivky N , který v úplně polarisovaném systému určuje na ose pořadnic celkový potenciál ε_0 a na ose úseček maximální intenzitu korozního proudu I_{\max} , jež je daná úsečkou \overline{OA} . Abychom mohli na katodové polarisační křivce stanovit bod N , musíme změřit celkový potenciál ε_0 . Tímto potenciálem začíná křivka katodové polarisace v systému s neisolovanými hranicemi, protože mezi elektrodami protéká již I_{\max} . Proto se experimentálně stanovená křivka NF nanáší od bodu N . K polarisaci systému z hodnoty potenciálu ε_0 na potenciál ε_1 je třeba proud, jehož intenzita je daná úsečkou \overline{AB} , jak plyne z křivky NF . Naproti tomu v systému s izolovanými hranicemi polarisaci stejného stupně vyvolá intenzita proudu daná úsečkou \overline{AC} , jak plyne z křivky MND . Rozdíl proudů $\overline{AB} - \overline{AC} = \overline{BC}$ určuje intenzitu proudu potřebnou k polarisaci anodických míst z potenciálu ε_0 na ε_1 . Úsečku $\overline{BC} = \overline{AZ}$ vyneseme nalevo od bodu N v úrovni potenciálu a dostaneme tak bod K , který leží na křivce anodové polarisace. Stejným postupem dostaneme i ostatní body anodové polarisační křivky. Jestliže podobný diagram sestojíme pro slitinu korodující interkrystalicky a proto pro stejnou slitinu, ale v takovém strukturním složení, kdy nepodléhá interkrystalické korozi, pak ze srovnání obou diagramů můžeme vyvodit i zvláštnosti elektrochemického procesu spjatého s interkrystalickou korozi kovu (I). Tato mikroelektrochemická metoda umožňuje zjistit novou fázi již na počátku jejího vzniku, kdy tato ještě není zjistitelná metalograficky.

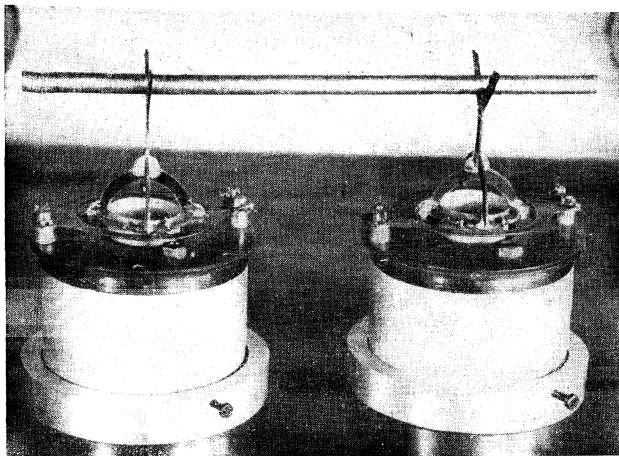
Část pokusná

Popis aparatury a postup při měření

Cílem experimentální práce bylo konfrontovat známé metody hodnocení interkrystalické koroze a zvolit nejvhodnější, jež by při požadované přesnosti byla co nejjednodušší a to jak po stránce konstrukce aparatury, tak i pokud se týká postupu při měření. Těmto požadavkům nejlépe vyhovovala metoda rezonančního kmitočtu (36).

Otázkou měření rezonančního kmitočtu tyčky, kmitající příčnými kmity, se zabývaly i jiné práce v souvislosti s měřením vnitřního tření v kovech (42, 43, 44, 45), avšak pro svou složitost byly méně vhodné pro rychlé proměňování většího počtu vzorků.

Problematikou měření po stránce teoretické se zabýval Míšek (46, 47), který také provedl rozbor známých metod.



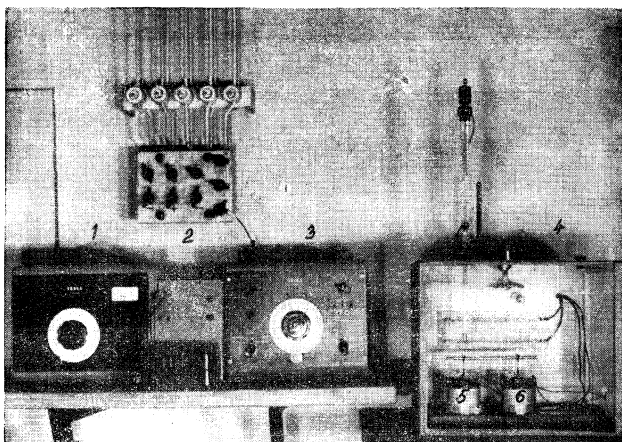
10. Celkový pohled na vzájemné uspořádání budícího a snímacího systému a uchycení tyčky.

V aparatuře podle Förstera (36) je proměřovaná tyčka nesená na dvou závěsech, při čemž jeden konec je uchycen pevně a druhý je spojen s kmitající cívkou dynamického systému, který se používá u dynamických reproduktorů. Systémy jsou dva, z nichž jeden slouží k buzení a druhý ke snímání mechanických kmitů tyčky. Oba jsou nesené masivními držáky, jejichž vzdálenost je možno měnit. Celek i jednotlivé držáky jsou odpruženy pryžovými podložkami a jsou konstruovány tak, aby bylo zamezeno vzájemnému ovlivňování budícího a snímacího systému.

Tento způsob řešení aparatury na měření rezonančního kmitočtu klade dosti značné nároky jednak na spojení vlákna s cívkou dynamického systému, jednak na kvalitu vlákna samotného. Případná pružnost vlákna i způsob jeho uchycení mohou být zdrojem ztrát a kromě toho se mohou rušivě projevit vlastní kmity závěsu při měření rezonančního kmitočtu zkoumaného vzorku.

Tyto nevýhody byly odstraněny vlastní modifikací aparatury, čímž bylo dosaženo také jejího zjednodušení. Modifikace se týká jednak zařízení na buzení a snímání kmitů tyčky a způsobu jejího uchycení, jednak také způsobu buzení a jejich měření pomocí 2 nízkofrekvenčních generátorů.

Provedení mechanické části aparatury ukazuje obr. 10. Elektrickou část aparatury tvoří dva tónové generátory, kruhový modulátor, nízkofrekvenční milivoltmetr a nízkofrekvenční zesilovač. Celkový pohled na aparaturu ukazuje obr. 11.

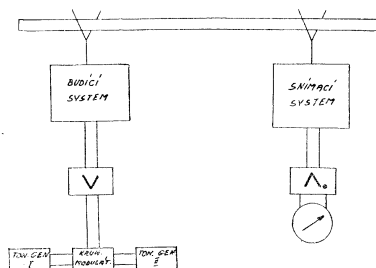


11. Celkový pohled na měřicí aparaturu pro stanovení rezonančního kmitočtu tyčky.
 1. Tónový generátor I; 2. Nízkofrekvenční milivoltmetr; 3. Tónový generátor II; 4. Vzdušný termostat; 5 a 6. Budicí a snímací elektrodynamický systém.

Snímací i budicí systém je v podstatě stejné konstrukce. Sestává z permanentního magnetu, jehož magnetické pole je soustředěno pólovými nástavci do úzké mezery tvaru mezikruží. V této mezeře je pružně upnuta kmitací cívka nesoucí rameno, jehož horní konec má tvar písmene V a slouží k podepření tyčky v jednom uzlovém bodě, jak je patrné z obr. 10. Druhý konec je podepřen v druhém uzlovém bodě, ramenem snímacího systému, který převádí mechanické kmity tyčky na kmity elektrické. V tomto uchycení tyčka kmitá na základním kmitočtu. Přivádíme-li do kmitací cívky střídavé proudy o proměnné frekvenci, cívka se rozkmitá mechanickými kmity téže frekvence, jakou kmitá budicí proud a prostřednictvím ramene přeneseme tyto kmity na tyčku. Velikost amplitudy vybuzených kmitů tyčky se měří po převedení na elektrické kmity ve snímacím systému nízkofrekvenčním milivoltmetrem (48). Aby byla zajištěna přesnost a reprodukovatelnost měření, byl budicí i snímací systém uložen ve vzdušném termostatu, čímž byl vyloučen vliv kolísání teploty prostředí. Kmitočty vzorků byl měřen vždy za stejné teploty. Rovněž generátory byly temperovány a jejich kmitočty byl kontrolován kmitočtovým standardem.

Budicí střídavé proudy byly získávány ze dvou generátorů. Kmitočty jednoho generátoru byl nastaven na celistvou hodnotu, blízkou rezonančnímu kmitočtu

tyčky a smíšen v kruhovém modulátoru s kmitočtem druhého generátoru, který byl nastaven tak, aby součet obou se rovnal rezonančnímu kmitočtu tyčky. Při měření byl vyšší kmitočet nastaven na určitou hodnotu, jež se neměnila v průběhu celého měření, kdežto druhý generátor sloužil k přesnému nastavení jednotek c/s, maximálně několik desítek c/s. Tato úprava dovolovala odečítací přesnost změn kmitočtu na 1 c/s. Vzhledem k tomu, že odečítací přesnost byla maximálně 1 c/s, zatím co reprodukovatelnost měření byla lepší než 1 c/s, bylo upuštěno od statistického hodnocení přesnosti stanovení rezonančního kmitočtu. K tomu vedla také okolnost, že chyba stanovení rezonančního kmitočtu by nijak necharakterizovala v tomto případě přesnost měření hloubky proniknutí koroze, neboť tato po obvodě i délce vzorku poněkud kolísá, jak je patrné na mikrofotografiích a naměřené hodnoty odpovídají průměrné hodnotě hloubky proniknutí koroze.



12. Schéma zapojení měřicí aparatury.

Jednotlivé obvody byly zapojeny podle principiálního schématu na obr. 12.

Vlastní měření bylo jednoduché a poměrně rychlé. Protože relativní délkové změny během koroze byly zanedbatelné, nebylo nutné měnit u různých vzorků vzdálenost ramen, jež nesly tyčku v uzlových bodech. Proměřovaná tyčka volně spočívala v uzlových bodech na obou ramenech budičeho a snímacího systému, takže mohla kmitat s minimálním útlumem. Doplňkový kmitočet druhého tónového generátoru byl pozvolna měněn a v oblasti kolem rezonančního kmitočtu pozorován údaj nízkofrekvenčního milivoltmetru. Kmitočet, kterému odpovídala maximální výchylka, byl uvažován jako rezonanční.

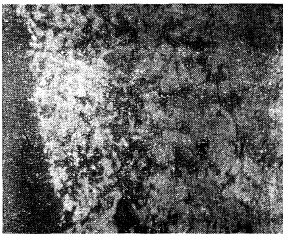
Výsledky měření

Vzhledem k tomu, že práce byla původně zaměřena na studium extrakční koroze mosazi, byla tato metoda ověřena a aplikována při kvantitativním hodnocení tohoto typu koroze.

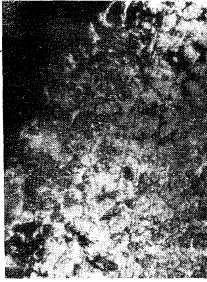
Pokusy byly prováděny na kulatých tyčkách z $\alpha + \beta$ mosazi, jež byly vystaveny účinkům korozního prostředí. Po předchozí úpravě, tj. odmaštění, byly vzorky zváženy, stanoven průměr d_1 , délka L a rezonanční kmitočet ν_1 . Potom byly vystaveny určitou dobu účinku korozního prostředí. Po přerušení koroze byly stanoveny



1. Koroze mosazi v HNO_3 , h 1,1.
Vypočtená hloubka proniknutí koroze 0,135 mm.
Zvětšení 470 \times .



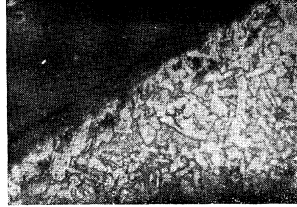
2. Koroze mosazi v HNO_3 , h 1,1.
Zvětšení 470 \times . Vypočtená hloubka
proniknutí koroze 0,135 mm.



3. Koroze mosazi v HNO_3 , h 1,1.
Zvětšení 470 \times .
Vypočtená hloubkaproniknutí koroze
0,135 mm



4. Koroze mosazi v NaOH 80 %
Zvětšení 470 \times .
Vypočtená hloubka proniknutí
koroze 0,064 mm.



5. Koroze mosazi v HNO_3 ,
h 1,1. Zvětšení 470 \times .
Vypočtená hloubka proniknutí
koroze 0,020 mm.

jednak váhové úbytky, průměr d_2 pomocí třmenového mikrometru s přesností na 0,005 mm, při čemž byla uvažována průměrná hodnota získaná z deseti měření na různých místech tyčky, a rezonanční kmitočet po korozi v_2 . Skutečný, účinný průměr d'_2 byl vypočítán po dosazení naměřených veličin do rovnice:

$$d'_2 = d_1 \cdot \frac{v_2}{v_1} \quad (8)$$

- v_1 – kmitočet vzorku před korozi;
- d_1 – průměr vzorku před korozi (měřeno mikrometricky);
- v_2 – kmitočet vzorku po korozi;
- d_2 – průměr vzorku po korozi (měřeno mikrometricky);
- d'_2 – průměr vzorku po korozi vypočtený na základě rezonančního kmitočtu.

Rozdíl $d_2 - d'_2$ dělený dvěma pak udává hloubku proniknutí koroze pod povrch.

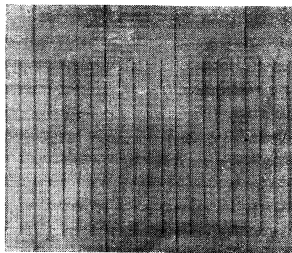
Tento postup výpočtu byl zvolen pouze pro srovnávací měření hloubky proniknutí koroze, neboť při přímém měření se nezachytí ta část průměru, která byla odleptána. Při dalším měření byla uvažována veličina $d \cdot \Delta v/v$ jako úměrná korozi.

Výsledky zjištěné metodou rezonančního kmitočtu byly ověřovány přímým měřením pomocí metalografického mikroskopu. Za tím účelem byly pořízeny výbrusy příčného řezu tyčky a po předchozím zatmělení vzorku do umělé pryskyřice fotografovány při vhodném zvětšení. Hloubku proniknutí koroze, zřetelně patrnou na mikrofotografiích, bylo možno měřit pomocí ocejchovaného okulárního mikrometru nebo měřítkem pořízeným ofotografováním objektivního mikrometru za stejných podmínek zvětšení, jaké bylo u ostatních mikrofotografií.

Výsledky proměřování jednotlivých vzorků jsou patrné na mikrofotografiích 1. až 6. a jsou shrnuty v tabulce I.



6. Koroze mosazi v HNO_3 , h 1,1. Zvětšení 470 \times .
Vypočtená hloubka proniknutí koroze 0,070 mm.



7. Měřítko pro přímé stanovení hloubky proniknutí koroze. 1 dílek odpovídá 0,01 mm ve skutečnosti.

Dále byl sledován vliv lokálních poruch na rezonanční kmitočet tyčky. Lokální narušení materiálu bylo způsobeno zápichy hlubokými 0,4 mm o šířce 0,3 mm. Před a po narušení byl stanoven rezonanční kmitočet. Výsledky měření ukázaly, že tento vliv je různý, podle toho, kde se porucha nacházela. Zápich provedený přesně v uzlu neovlivnil prakticky rezonanční kmitočet vzorku, zatím co ve všech ostatních případech byla pozorována změna rezonančního kmitočtu. Byl-li zápich v kmitně, změna kmitočtu byla největší a zmenšovala se při posunu k uzlům. Z těchto pozorování vyplynul závěr, že metody rezonančního kmitočtu lze využít pro kvantitativního kmitočtu lze využít pro kvantitativní hodnocení jen v tom případě, jde-li o poměrně rovnoměrné rozložení strukturních poruch materiálu po délce vzorku.

Srovnání výsledků měření hloubky proniknutí koroze zjištěných přímou metodou a metodou rezonančního kmitočtu ukazuje, že dosažená přesnost metody rezonančního kmitočtu je lepší než 10% a tudíž je vhodná ke kvantitativnímu hodnocení průběhu koroze.

Tab. 1
Srovnání výsledků metody rezonančního kmitočtu a přímého měření
hloubky proniknutí koroze

Vzorek	1	2	3	4
Mikrofotografie	1., 2., 3.	4.	5.	6.
d_1 mm	4,993	5,004	4,992	4,995
d_2 mm	4,335	4,998	4,487	4,334
v_1 c/s	619	561	560	624
v_2 c/s	504	546	499	524
$d'_2 = d_1 \cdot \frac{v_2}{v_1}$	4,065	4,871	4,448	4,194
$\Delta d'$ mm	0,135	0,063	0,020	0,070
Δd mm	0,140	0,058	0,023	0,074

d_1 – průměr vzorku před korozi (měřeno mikrometricky);

d_2 – průměr vzorku po korozi (měřeno mikrometricky);

Δd – hloubka proniknutí koroze (měřeno na základě res. kmitočtu);

d'_2 – průměr vzorku po korozi (měřeno na základě res. kmitočtu);

Δd – hloubka proniknutí koroze (měřeno mikroskopicky).

Za d_1 , d_2 , Δd byly dosazeny průměrné hodnoty vypočtené z deseti měření.

v_1 – resp. kmitočet vzorku před korozi;

v_2 – res. kmitočet vzorku po korozi;

Rozvrh experimentálních prací

Pomocí metody rezonančního kmitočtu byl sledován vliv doby tepelného zpracování při 150 °C na sklon duraluminia ke korozi. Potom byl vliv tohoto faktoru kombinován s vlivem plastické deformace za studena a to tím způsobem, že plastická deformace byla provedena v jednom případě před tepelným zpracováním a v druhém až po tepelném zpracování a současně byl zkoumán vliv způsobu ochlazování po homogenisaci vzorku. Korozní odolnost byla zkoumána v prostředí o složení 3% roztok NaCl a 0,1% HCl.

Pokusům předcházela jednak homogenisace vzorků ohřevem na 480 °C po dobu 72 hodin a jednak také úprava jejich povrchu, která spočívala v tom, že s povrchu byl odstraněn jemným brusným papírem kyslíčnickový povlak a odmaštěním různě nečistoty organického původu. Odmaštění bylo provedeno krátkodobým působením par acetonu. Kvalita odmaštění byla kontrolována smáčivostí vodou.

Vlastní korozní zkoušky byly prováděny na vzorcích duraluminia, které měly tvar kulaté tyčky, v korozním prostředí o konstantním objemu, jehož teplota byla udržována vodním termostatem. V průběhu koroze byly vzorky vždy v určitých intervalech vytaženy a změřen jejich rezonanční kmitočet metodou výše popsanou, při čemž veličina $d \cdot \Delta v/v$ byla uvažována jako úměrná korozi, kde

d – je průměr vzorku před korozi v mm;

Δv – je změna rezonančního kmitočtu během koroze v c/s;

v – je rezonanční kmitočet vzorku před korozi v c/s.

Vlastní pokusy byly rozděleny do IV skupin:

I. skupina pokusů

V této skupině byl studován:

a) časový průběh koroze vzorků duraluminia, které byly nejdříve homogenisovány, ochlazeny buď ve vodě (křivky a), nebo na vzduchu (křivky b) a potom tepelně zpracovány při 150 °C po dobu 2, 4, 8 a 16 hodin;

b) na základě výsledků získaných ad a) byl studován průběh koroze v závislosti na době tepelného zpracování po dobu 2, 4, 8 a 16 hodin, při čemž vzorky byly jednak zakaleny po homogenisaci ve vodě (křivka a) a jednak ochlazeny na vzduchu (křivka b).

II. skupina pokusů

V této skupině byl studován:

a) časový průběh koroze vzorků duraluminia, které byly nejdříve homogenisovány, ochlazeny buď ve vodě (křivky a), nebo na vzduchu (křivky b) a plasticky deformovány protažením o 10% před precipitačním žiháním při 150 °C po dobu 2, 4, 8 a 16 hodin;

b) na základě výsledků ad a) byl studován průběh koroze v závislosti na době tepelného zpracování po dobu 2, 4, 8 a 16 hodin při 150 °C, při čemž vzorky byly po homogenisaci zakaleny jednak ve vodě (křivka a) a jednak ochlazeny na vzduchu (křivka b) a před tepelným zpracováním plasticky deformovány protažením o 10%.

III. skupina pokusů

V této skupině byl studován:

a) časový průběh koroze vzorků duralumina, které byly homogenisovány, ochlazeny buď ve vodě (křivky 1), nebo na vzduchu (křivky 2) a po tepelném zpracování při 150 °C po dobu 2, 4, 8 a 16 hodin plasticky deformovány protažením o 10%;

b) na základě výsledků ad a) byl studován průběh koroze v závislosti na době tepelného zpracování při 150 °C po dobu 2, 4, 8 a 16 hodin, při čemž vzorky byly po homogenisaci zakaleny ve vodě (křivka 1), nebo ochlazeny na vzduchu (křivka 2) a plasticky deformovány protažením o 10% až po tepelném zpracování.

IV. skupina pokusů

V této skupině byl studován:

a) vliv plastické deformace na sklon ke korozi vzorků tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 2, 4 hodin, které byly po homogenisaci ochlazeny ve vodě (křivky a, a'), při čemž křivka a' znázorňuje průběh koroze vzorku plasticky deformovaného protažením o 10% před precipitačním žiháním, křivka a průběh koroze vzorku bez deformace.

b) vliv plastické deformace na korozi vzorků tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 2, 4 hodin, které byly po homogenisaci ochlazeny na vzduchu (křivky b, b'), při čemž křivka b' znázorňuje průběh koroze vzorku plasticky deformovaného protažením o 10% před precipitačním žiháním, křivka b.

Výsledky měření

I. skupina pokusů

1. Popis výsledků.

Dosažené výsledky jsou shrnuty v tabulce II a na jednotlivých grafech na obr. 13–17.

Grafy na obr. 13 znázorňují časový průběh koroze vzorku, který byl tepelně zpracován při 150 °C po dobu 2 hodin a po homogenisaci zakalen ve vodě (křivka a) nebo ve vodě (křivka b). Vzájemný poměr obou křivek svědčí o větším sklonu ke korozi vzorku ochlazeného po homogenisaci na vzduchu.

Avšak prodloužením doby ohřevu při 150 °C na 4 hodiny se jejich vzájemný

poměr změni, jak je patrné podle průběhů křivek a, b na obr. 14. V tomto případě je sklon ke korozi vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě a na vzduchu téměř stejný.

Další prodloužení doby ohřevu na 8 hodin způsobí dokonce zvětšení sklonu ke korozi vzorku, který byl po homogenisaci ochlazen ve vodě (obr. 15, křivka a) ve srovnání s korozi vzorku ochlazeného na vzduchu (obr. 15, křivka b).

Po 16 hod. ohřevu při 150 °C se vzájemný poměr křivek opět změni tak, že oba vzorky vykazují stejný sklon ke korozi, jak je patrné ze srovnání průběhů křivek a, b na obr. 16.

2. Diskuse výsledků.

Při diskusi dosažených výsledků nutno vyjít ze strukturního složení duraluminia, jež podléhá změnám v procesu tepelného zpracování a také ze základních poznatků teorie korozních procesů, zejména o činnosti galvanických mikročlánků a vlivu polarisace na kinetiku koroze.

Struktura duraluminia je po ohřevu na cca 500 °C, trvajícím dostatečně dlouhou dobu, poměrně homogenní, neboť legující přísada Cu se nachází v substitučním tuhém roztoku s hliníkem. V tomto případě je pozorován nejmenší sklon ke korozi. Protože katodická a anodická místa jsou poměrně rovnoměrně rozložena, převládá povrchový typ koroze, který nejméně ohrožuje mechanické vlastnosti duraluminia.

Při tepelném zpracování ohřevem při 150 °C dochází k nerovnoměrnému rozpadu tuhého roztoku Cu v Al a precipitaci intermetalické sloučeniny CuAl_2 . Tvorba krystalisačních zárodků precipitátu probíhá z energetických příčin nejnárodněji na místech mřížkových poruch (15, 16). Ve slitině, která byla homogenisována jsou tyto poruchy soustředěny podél hranic krystalových zrn. V důsledku toho precipitace nové fáze probíhá převážně na hranicích mezi krystalitami.

Vznik nové fáze vede ke zvýšení sklonu ke korozi proto, že zvětšená strukturní heterogenita podporuje činnost galvanických článků. Z hlediska koroze je však důležitý nejen rozdíl elektrochemických potenciálů katodických a anodických míst ve struktuře kovu, nýbrž i poměr jejich ploch, jenž je dán rozložením precipitátu ve struktuře kovu, neboť na tom závisí stupeň polarisace elektrod, mřížkové napětí a tudíž i korozi vlastnosti systému. V systému s malou polarisací elektrod je sklon ke korozi vždy větší.

Z toho důvodu musíme při posuzování vlivu doby precipitačního žhání na sklon duraluminia ke korozi uvažovat nejen absolutní množství precipitátu, nýbrž také jeho povrch. Povrch primárně precipitované fáze je při dané teplotě z počátku úměrný jejímu množství a tudíž také době tepelného zpracování. Proto se po 2 hodinách precipitačního žhání vytvoří větší plocha precipitátu ve vzorku pozvolna ochlazeném na vzduchu, neboť precipitace mohla probíhat i během chladnutí na vzduchu. V důsledku toho je polarisace menší a sklon ke korozi tudíž větší (obr. 13,

křivka b), ve srovnání se sklonem ke korozi vzorku, který byl zakalen ve vodě (obr. 13, křivka a).

Další ohřev nevede však pouze ke zvětšení množství precipitátu, nýbrž způsobuje také koagulaci primárně vytvořeného precipitátu. Koagulaci se zmenší jeho vnitřní povrch a také sklon ke korozi v důsledku zvětšené polarisace. Kromě toho se koagulací precipitátu zmenšuje vnitřní napětí krystalové mřížky, což rovněž přispívá ke snížení sklonu ke korozi. Na základě této představy si můžeme vysvětlit vzájemný poměr křivek a, b na obr. 14. Ve vzorku ochlazeném po homogenisaci na vzduchu proběhl rozpad tuhého roztoku sice ve větší míře než u druhého, který byl zakalen ve vodě, avšak kromě precipitace došlo také k částečné koagulaci CuAl_2 , čímž se zmenšil vnitřní povrch precipitátu. V důsledku toho se zvětšila polarisace a také vnitřní odpor precipitátu a obojí vedlo ke snížení sklonu ke korozi. V uvažovaném případě zmenšení plochy precipitátu vlivem koagulace proběhlo do té míry, že se tato rovnala ploše menšího množství precipitátu vyloučeného ve vzorku zakaleném ve vodě, u kterého však nedošlo ještě ke koagulaci. Protože vnitřní povrch precipitátu a tudíž i polarisace byly v obou případech téměř stejné, byl stejný i sklon ke korozi, jak ukazují křivky a, b na obr. 14.

Průběh a vzájemný poměr křivek koroze—čas po 8 hodinách precipitačního žihání při 150 °C potvrzuje náš závěr.

Prodloužením doby ohřevu vzrostlo sice množství precipitátu ve vzorku ochlazeném na vzduchu, avšak jeho plocha se v důsledku intenzivní koagulace ještě více zmenšila, zatím co u druhého vzorku, který byl zakalen ve vodě, proběhla pouze precipitace aniž došlo ještě ke koagulaci, případně došlo, avšak v podstatně menší míře, takže precipitát zaujímal poměrně velkou plochu s malou polarisací, čímž byly vytvořeny podmínky pro větší sklon ke korozi. Vzorek ochlazený ve vodě (obr. 15, křivka a) měl tudíž větší sklon ke korozi v důsledku menší polarisace precipitátu, ve srovnání se vzorkem ochlazeným po homogenisaci na vzduchu (obr. 15, křivka b).

Po dostatečně dlouhém ohřevu došlo přibližně ve stejné míře k precipitaci a koagulaci jak ve vzorku zakaleném ve vodě tak i ochlazeném na vzduchu. V důsledku toho plocha precipitátu, jeho polarisace a z toho plynoucí sklon ke korozi jsou v obou případech téměř stejné, jak je patrné ze srovnání křivek koroze—čas na obr. 16.

Fyzikální rozdíly ve složení krystalové struktury vzorků ochlazených po homogenisaci na vzduchu a ve vodě a s tím související rozdíly korozních vlastností, lze vysvětlit ještě také na základě rozboru podmínek krystalisace precipitátu. Tuto interpretaci lépe dokumentují křivky a, b na obr. 17, vyjadřující závislost sklonu ke korozi na době precipitačního žihání při 150 °C po dobu 2, 4, 8 a 16 hodin po 8 hodinách působení korozního prostředí. Jednotlivé body těchto křivek jsou odvozeny z průběhů křivek a, b na obr. 13—16.

Nepřihlížíme-li k absolutním hodnotám vidíme, že maximum obou křivek je vzájemně posunuto. U vzorku zakaleného po homogenisaci ve vodě je dosaženo

maximálního sklonu cca po 8 hodinách precipitačního žihání, zatím co u vzorku ochlazeného na vzduchu již po 4 hodinách. Časové posunutí maxim sklonu ke korozi si lze vysvětlit tím, že ve vzorku ochlazeném pomaleji na vzduchu mohly strukturální změny probíhat již během chladnutí a potom ještě dále při následném precipitačním žihání, takže maximum sklonu ke korozi bylo dosaženo v kratším čase. Podle našeho názoru tato okolnost však není jedinou příčinou. Na kinetiku rozpadu tuhého roztoku při precipitačním žihání mají totiž vliv hlavně strukturální změny k nimž došlo během ochlazování vzorku na vzduchu. Na základě této hypotézy lze vysvětlit i rozdíl v absolutních hodnotách koroze vzorků ochlazených ve vodě (křivka a) a na vzduchu (křivka b). Příčinu lze spatřovat zejména v rozdílných fyzikálních vlastnostech precipitátu, který vykristalisoval ve vzorku ochlazeném ve vodě a na vzduchu.

Ve vzorku zakaleném ve vodě byl fixován přesycený tuhý roztok, takže ve struktuře se téměř nemohla vytvořit ani krystalizační centra precipitátu. Naproti tomu ve struktuře vzorku pomalu chladnoucím na vzduchu, mohly strukturální změny probíhat již i během chladnutí. Tyto probíhaly, jak vyplývá z křivky rozpustnosti, z počátku pomalu, avšak souběžně s přesycením tuhého roztoku vlivem klesající teploty se jejich rychlost zvětšovala. Na rychlost reakcí v tuhém stavu však působily během chladnutí protichůdné vlivy. Při vyšší teplotě byly sice vytvořeny podmínky pro vyšší rychlost difuze, avšak aktivační energie difusního pochodu byla poměrně veliká, protože se tuhý roztok nacházel blízko rovnovážnému stavu, takže výsledná rychlost difuze byla malá. Za nižších teplot, kdy se tuhý roztok nacházel vlivem přesycení v nerovnovážném stavu, se aktivační energie sice zmenšila, avšak současně s poklesem teploty se zmenšila také rychlost difuze. Z toho důvodu se mohlo vytvořit během chladnutí na vzduchu, jež probíhalo poměrně krátkou dobu relativně k možným difusním rychlostem, málo krystalizačních zárodků precipitátu CuAl_2 . Tomu nasvědčuje i okolnost, že při precipitaci dochází k vylučování CuAl_2 převážně jen na místech s největším obsahem energie a že četnost takových míst je ve struktuře homogenizovaného vzorku poměrně malá, jak vyplývá z normální křivky jejich distribuce. Při dalším ohřevu v průběhu následného precipitačního žihání, kdy se podnítil rozpad tuhého roztoku, docházelo z energetických příčin k přednostnímu růstu již vytvořených zárodků na úkor tvorby nových, neboť v tomto případě celková energie potřebná k dalšímu růstu krystalů precipitátu byla menší o práci spojenou s tvorbou krystalizačních zárodků. Proto precipitace probíhala snadněji a tudíž i rychleji ve vzorku ochlazeném po homogenisaci na vzduchu. Tato interpretace je tím oprávněnější uvědomíme-li si, že časové posunutí maxim činí 4 hodiny, zatím co chladnutí na vzduchu mohlo probíhat nejvýše 20 minut. Je proto nemyslitelné, že by během tak krátké doby chladnutí mohly proběhnout strukturální změny v té míře, jako během 4 hodin precipitačního žihání při 150 °C.

Podle našeho názoru z těchto pozorování plyne závěr, že strukturální změny, k nimž došlo během chladnutí na vzduchu ovlivnily rozpad tuhého roztoku nejen

po stránce kvantitativní, nýbrž také kvalitativní, jež souvisela s rozložením precipitátu ve struktuře kovu.

Protože precipitát ve vzorku ochlazeném po homogenisaci na vzduchu vyrostl z menšího počtu krystalisačních zárodků zaujímal i za optimálních podmínek sklonu ke korozi menší plochu s větší polarisací a tudíž s menším sklonem ke korozi (obr. 17, křivka b) ve srovnání se vzorkem ochlazeným po homogenisaci ve vodě (obr. 17, křivka a).

Správnost tohoto závěru potvrzuje i další průběh koroze v závislosti na době precipitačního žihání, který odráží další přeměny precipitátu během tepelného zpracování.

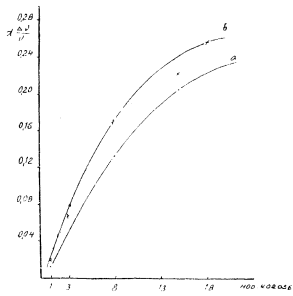
Precipitát ve vzorku ochlazeném po homogenisaci na vzduchu vyrostl z menšího počtu krystalisačních center, jak vyplynulo z předchozí úvahy, takže proces koagulace, k němuž došlo v určitém stadiu precipitačního žihání, nemohl z energetických příčin proběhnout takovou rychlostí a v takovém stupni jako ve vzorku, který byl po homogenisaci zakalen ve vodě, jak plyne ze srovnání sestupné části křivek a, b na obr. 17. V tomto vzorku vyrostl precipitát z většího počtu krystalisačních center a měl tudíž jemnější strukturu s větší mřížkovou energií, takže rychlost i stupeň koagulace byly větší. S tím souvisel i rychlejší a větší pokles sklonu ke korozi vzorku ochlazeného po homogenisaci ve vodě.

Opětný vzrůst sklonu ke korozi vzorků ochlazených na vzduchu po 8 hodinách precipitačního žihání byl způsoben podle našeho názoru rekrystalisací precipitátu. Protože precipitát v tomto vzorku vyrostl z menšího počtu krystalisačních center zůstala ve struktuře neobsazena místa s menšími poruchami. Po dostatečně dlouhé době precipitačního žihání se vyloučily i na těchto místech krystalisační zárodky, takže plocha precipitátu se po rekrystalisaci poněkud zvětšila. To vedlo ke zvýšení sklonu ke korozi v důsledku snížené polarisace. U vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě takových míst prakticky nebylo, protože již byla obsazena při precipitačním žihání, takže z energetického hlediska nebyly dány podmínky ke zvětšení plochy jež by vedlo ke zvýšení sklonu ke korozi v důsledku zmenšené polarisace.

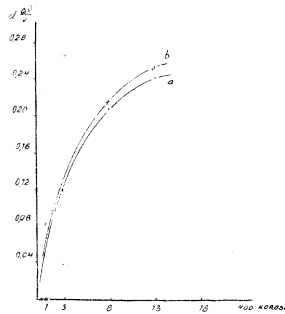
Tab. II

1. Koroze duraluminia po 2 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci zakalen ve vodě. Počáteční kmitočet vzorku: 787 c/s; průměr d: 6,960 mm.

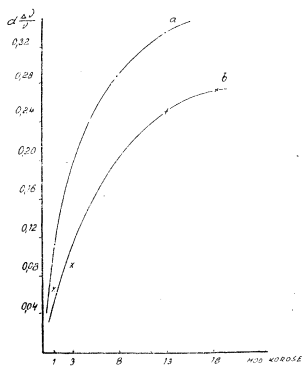
Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{1r}{r}$
1	786	0,00972
3	783	0,0353
8	772	0,1326
13	764	0,2034



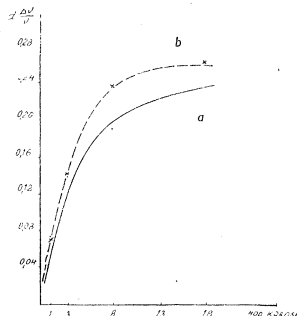
13. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě (křivka a), nebo na vzduchu (křivka b) a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 2 hodin.



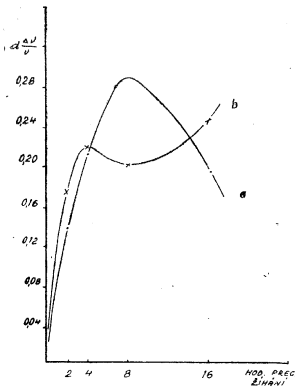
14. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě (křivka a), nebo na vzduchu (křivka b) a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 4 hodin.



15. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě (křivka a), nebo na vzduchu (křivka b) a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 8 hodin.



16. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě (křivka a), nebo na vzduchu (křivka b) potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 16 hodin.



17. Průběh koroze v závislosti na době tepelného zpracování při 150 °C po 8 hodinách koroze.

Křivka a — vzorek ochlazen po homogenisaci ve vodě.

Křivka b — vzorek ochlazen po homogenisaci na vzduchu.

2. Průběh koroze duraluminia po 4 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci zakalen ve vodě.

Počáteční kmitočet vzorku: 779 c/s; průměr d: 6,955 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta v}{v}$
1	771	0,0714
3	768	0,0982
8	756	0,2054
13	752	0,2411

3. Průběh koroze duraluminia po 8 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci zakalen ve vodě.

Počáteční kmitočet vzorku: 789 c/s; průměr d : 6,965 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta v}{v}$
1	777	0,1084
3	773	0,1445
8	757	0,2890
13	752	0,2342

4. Průběh koroze duraluminia po 16 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci zakalen ve vodě.

Počáteční kmitočet vzorku: 781 c/s; průměr d: 6,990 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta \nu}{\nu}$
1	772	0,07428
3	765	0,1414
8	759	0,1932
13	757	0,2103
23	750	0,2774

5. Průběh koroze duraluminia po 2 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci ochlazen na vzduchu.

Počáteční kmitočet vzorku 786 c/s; průměr d: 6,955 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta \nu}{\nu}$
1	784	0,01768
3	778	0,06631
8	767	0,1680
13	761	0,2210
18	757	0,2564

6. Průběh koroze duraluminia po 4 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci ochlazen na vzduchu.

Počáteční kmitočet vzorku: 779 c/s; průměr d: 6,950 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta \nu}{\nu}$
1	770	0,0803
3	766	0,1160
8	755	0,2141
13	751	0,2498

7. Průběh koroze duraluminia po 8 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci ochlazen na vzduchu.

Počáteční kmitočet vzorku: 786 c/s; průměr d: 6,965 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	d. $\frac{Av}{p}$
1	779	0,06201
3	776	0,08859
8	764	0,1949
13	758	0,2480
18	755	0,2746

8. Průběh koroze duraluminia po 16 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci ochlazen na vzduchu.

Počáteční kmitočet vzorku: 785 c/s; průměr d: 6,985 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	d. $\frac{Av}{p}$
1	777	0,0712
3	768	0,1424
8	757	0,2403
13	755	0,2581
18	754	0,2670

II. skupina pokusů

1. Popis výsledků.

V této skupině byl studován vliv plastické deformace, provedené před tepelným zpracováním, na sklon duraluminia ke korozi. Materiál byl plasticky deformován protažením o 10%. Výsledky pokusů jsou shrnuty v tabulce III a na křivkách na obr. 18–20.

Vzájemný poměr křivek a, b v různých stadiích precipitačního žihání duraluminia jest analogický jako v I. skupině pokusů, avšak liší se pouze v absolutních hodnotách.

Po dvou hodinách precipitačního žihání při 150 °C podléhá více korozi vzorek, který byl po homogenisaci ochlazen na vzduchu (obr. 18., křivka b), ve srovnání se vzorkem zakaleným ve vodě (obr. 18, křivka a).

Prodloužením doby ohřevu na 4 hodiny se sklon ke korozi u obou vzorků vyrovnal, jak je patrné z průběhů křivek a, b na obr. 19.

Po 11 hodinách precipitačního žihání byl pozorován větší sklon ke korozi u vzorku, který byl po homogenisaci zakalen ve vodě (obr. 20, křivka a).

2. Diskuse výsledků.

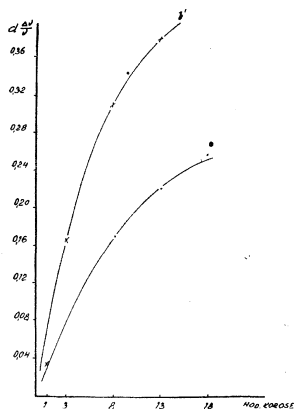
Při interpretaci těchto výsledků přistupuji k faktorům, které již byly diskutovány v I. skupině pokusů, ještě další, jež souvisí s vlivem plastické deformace na kinetiku rozpadu tuhého roztoku. S ohledem na korozi nutno dodat, že vlivem plastické deformace dochází nejen k urychlení rozpadu tuhého roztoku, nýbrž také ke zvětšení jeho množství v důsledku snížené rozpustnosti mědi v tuhém roztoku. Deformaci se kromě toho kvalitativně ovlivní způsob rozdělení precipitátů ve struktuře kovu. K precipitaci dochází totiž z energetických příčin převážně na místech mřížkových poruch. Četnost těchto poruch se v důsledku plastické deformace zvětší a precipitát tudíž vykrystalisuje z většího počtu krystalizačních center ve srovnání s kovem nedeformovaným. Výsledkem toho je, že plocha precipitátů, kterou zaujímá v deformovaném kovu je větší než ve struktuře kovu bez deformace, za jinak stejných podmínek. Na základě této představy si můžeme vysvětlit zvýšení sklonu duraluminia ke korozi vlivem deformace před tepelným zpracováním. Větší množství precipitátů, jež se vytvoří vlivem snížené rozpustnosti mědi ve struktuře po deformaci, se vyloučí z většího počtu krystalizačních center na větší ploše a tudíž s menší polarisací, což vede ke zvýšení sklonu ke korozi. Ve stejném smyslu působí i zvětšené napětí krystalové mřížky.

Po 2 hodinách precipitačního žihání vzorků duraluminia při 150 °C, které byly plasticky deformovány před tepelným zpracováním protažením o 10% jeví podstatně větší sklon ke korozi vzorek ochlazený po homogenisaci na vzduchu (obr. 18, křivka b), neboť rozpad tuhého roztoku proběhl ve větším stupni za současného vyloučení precipitátů na větší ploše s menší polarisovatelností ve srovnání se vzorkem zakaleným po homogenisaci ve vodě (obr. 18, křivka a).

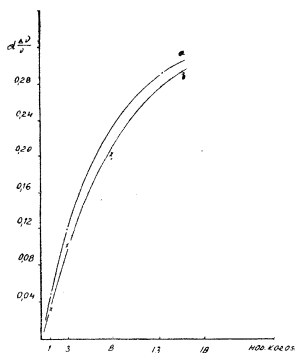
Po 4 hodinách precipitačního žihání je sklon ke korozi u obou vzorků téměř stejný. Je tomu tak proto, že plocha precipitátů ve vzorku ochlazeném po homogenisaci na vzduchu se v důsledku částečné koagulace zmenšila, zatím co u vzorku zakaleného ve vodě ještě vzrostla. V tom stadiu rozpadu tuhého roztoku byla plocha precipitátů v obou případech stejná a tudíž byla stejná i polarisace a sklon ke korozi, jak je patrné ze srovnání křivek a, b na obr. 19.

Tento předpoklad potvrzuje i průběh koroze duraluminia po 11 hodinách precipitačního žihání. U vzorku ochlazeného na vzduchu se vlivem koagulace precipitátů ještě více zmenšila jeho plocha, takže vlivem zvětšené polarisace a sníženého napětí mřížky se zmenšil i sklon ke korozi (obr. 20, křivka b), zatím co ve vzorku zakaleném ve vodě se plocha naopak ještě zvětšila (obr. 20, křivka a) v důsledku dalšího narůstání plochy precipitátů ve struktuře kovu, což vedlo ke zvýšení sklonu ke korozi.

Další obr. 21 vyjadřuje závislost sklonu duraluminia ke korozi na době tepelného zpracování při 150 °C po dobu 2, 4, 11, 18 hodin po 8 hodinách působení korozního prostředí. Jednotlivé body těchto křivek jsou odvozeny z průběhů křivek na obr. 18–20.



18. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě (křivka a), nebo na vzduchu (křivka b) a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 2 hodin. Vzorky byly deformovány před tepelným zpracováním protažením o 10 %.



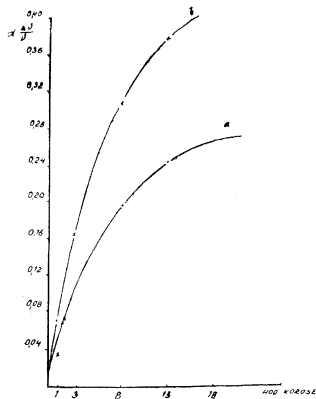
19. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě (křivka a), nebo na vzduchu (křivka b) a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 4 hodin. Vzorky byly deformovány před tepelným zpracováním protažením o 10 %.

Křivky a, b mají analogický průběh jako na obr. 17 a liší se pouze strmostí, jež $^{\circ}$ dráží zvýšenou rychlost rozpadu tuhého roztoku a dalších reakcí v tuhém stavu vlivem plastické deformace před tepelným zpracováním.

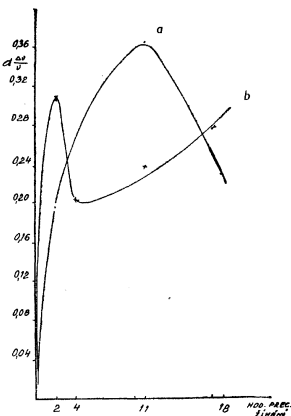
Tab. III.

1. Průběh koroze duraluminia po 2 hod. precipitačního žihání. Vzorek bylo po homogenisaci zakalen ve vodě a před precipitačním žiháním plasticky deformován protažením o 10 %. Počáteční kmitočet vzorku: 976 c/s; průměr d: 6,830.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta v}{v}$
1	966	0,06995
3	962	0,09793
8	948	0,19580
13	941	0,24480
18	937	0,27280



20. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě (křivka a), nebo na vzduchu (křivka b) a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 11 hodin. Vzorky byly deformovány před tepelným zpracováním protažením o 10 %.



21. Průběh koroze v závislosti na době tepelného zpracování při 150 °C po 8 hodinách koroze.

Křivka a — vzorek ochlazen po homogenisaci ve vodě.

Křivka b — vzorek ochlazen po homogenisaci na vzduchu.

Vzorky byly deformovány před tepelným zpracováním protažením o 10 %.

2. Průběh koroze duraluminia po 4 hod. precipitačního žhání. Vzorek byl po homogenisaci zakalen ve vodě a před precipitačním žháním plasticky deformován protažením o 10 %.

Počáteční kmitočet vzorku: 981 c/s; průměr d: 6,825 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta p}{v}$
1	974	0,04869
3	964	0,11820
8	952	0,20170
13	939	0,29210
18	936	0,31300
23	925	0,39050

3. Průběh koroze duraluminia po 11 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci zakalen ve vodě a před precipitačním žiháním plasticky deformován protažením o 10%.

Počáteční kmitočet vzorku: 983 c/s; průměr d: 6,805 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta p}{p}$
1	979	0,02769
3	957	0,18000
8	930	0,36690
13	928	0,38070

4. Průběh koroze duraluminia po 2 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci ochlazen na vzduchu a před precipitačním žiháním plasticky deformován protažením o 10%.

Počáteční kmitočet vzorku 991 c/s; průměr d: 6,795 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta p}{p}$
1	986	0,03430
3	967	0,16460
8	946	0,30870
13	936	0,37730

5. Průběh koroze duraluminia po 4 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci ochlazen na vzduchu a před precipitačním žiháním plasticky deformován protažením o 10%.

Počáteční kmitočet vzorku: 987 c/s; průměr d: 6,825 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta p}{p}$
1	973	0,03141
3	963	0,10120
8	949	0,20240
13	934	0,30710

6. Průběh koroze duraluminia po 11 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci ochlazen na vzduchu a před precipitačním žiháním plasticky deformován protažením o 10%.

Počáteční kmitočet vzorku: 982 c/s; průměr d: 6,820 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{f_r}{r}$
1	971	0,07294
3	961	0,14240
8	948	0,23620
13	942	0,27790

III. skupina pokusů

1. Popis výsledků

V této skupině byl sledován vliv plastické deformace, provedené až po tepelném zpracování, na sklon duraluminia ke korozi. Výsledky jsou shrnuty v tabulce IV a křivkami na obr. 22–25.

Průběh křivek na obr. 22 ukazuje poněkud větší sklon ke korozi vzorku, který byl po homogenisaci ochlazen ve vodě (křivka 1), než vzorek ochlazený na vzduchu (křivka 2).

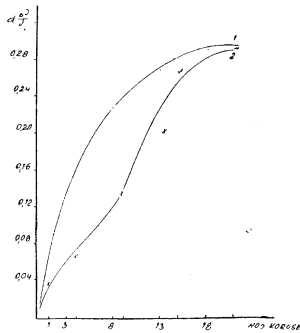
Poněkud větší sklon ke korozi vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě byl pozorován také po 4 hodinách precipitačního žihání (obr. 23, křivka 1).

Po 8 hodinách precipitačního žihání se sklon v obou případech vyrovnal (obr. 24, křivky 1, 2).

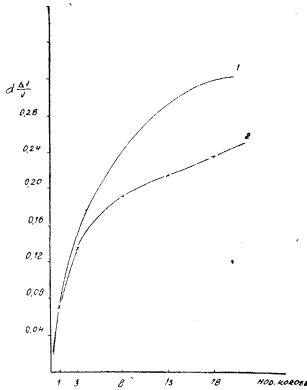
Vyrovnání sklonu ke korozi je ještě více patrné srovnáním křivek 1 a 2 na obr. 25, jež charakterisují sklon ke korozi po 16 hod. precipitačního žihání při 150 °C.

2. Diskuse výsledků.

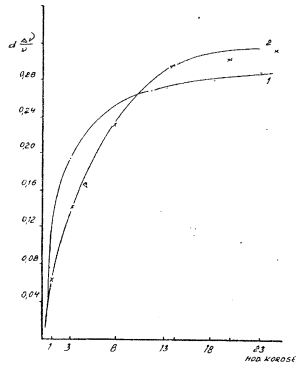
Dosažené výsledky zřetelně ukazují, že mechanismus vlivu plastické deformace provedené až po tepelném zpracování při 150 °C se podstatně liší od vlivu deformace provedené před tepelným zpracováním. V prvním případě je patrný přímý vliv plastické deformace na činnost a tvorbu lokálních galvanických článků. Otázka příčin sklonu ke korozi v závislosti na době tepelného zpracování jest totožná s otázkou podmínek vzniku jemných trhlinek ve struktuře kovu vlivem deformace. Je pravděpodobné, že tyto trhlinky se budou nejvíce tvořit tak, jak bude růst tvrdost a křehkost slitiny během umělého stárnutí. Jakmile se proces vytvrzení ustálí, vyrovná se i sklon ke korozi, jak je patrné z průběhů křivek 1 a 2 na obr. 24 a 25. Z toho důvodu chybí i zvrát ve vzájemném poměru křivek 1 a 2 po 4 hodinách precipitačního žihání, jak tomu bylo v I. a II. skupině pokusů.



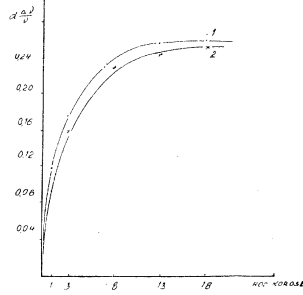
22. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě (křivka 1), nebo na vzduchu (křivka 2) a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 2 hodin. Vzorky byly deformovány až po tepelném zpracování protažením o 10 %.



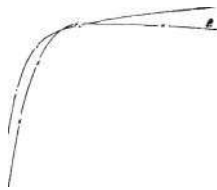
23. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě (křivka 1), nebo na vzduchu (křivka 2) a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 4 hodin. Vzorky byly deformovány až po tepelném zpracování protažením o 10 %.



24. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě (křivka 1), nebo na vzduchu (křivka 2) a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 8 hodin. Vzorky byly deformovány až po tepelném zpracování protažením o 10 %.



25. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě (křivka 1), nebo na vzduchu (křivka 2) a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 16 hodin. Vzorky byly deformovány až po tepelném zpracování protažením o 10 %.

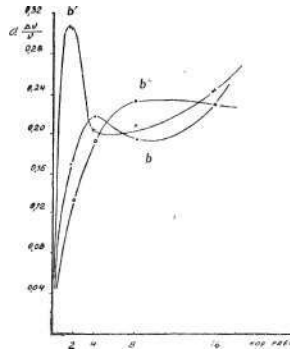


26. Průběh koroze v závislosti na době tepelného zpracování při 150 °C po 8 hodinách koroze.

Křivka 1 — vzorek ochlazen po homogenisaci ve vodě.

Křivka 2 — vzorek ochlazen po homogenisaci na vzduchu.

Vzorky byly deformovány až po tepelném zpracování protažením o 10%.



27. Průběh koroze v závislosti na době tepelného zpracování při 150 °C po 8 hodinách koroze. Vzorky byly po homogenisaci ochlazen na vzduchu.

Křivka b — vzorek pouze tepelně zpracován.

Křivka b' — vzorek plasticky deformován před tepelným zpracováním.

Křivka b'' — vzorek byl plasticky deformován až po tepelném zpracování.

Na křivkách 1 a 2 na obr. 26, které znázorňují závislost koroze na době precipitačního žíhání, chybí zřetelná maxima, což opět potvrzuje náš závěr, že mechanismus vlivu plastické deformace na sklon ke korozi je různý podle toho, zda byla provedena před nebo až po tepelném zpracování. Z tohoto hlediska je zajímavý průběh křivek na obr. 27, znázorňujících závislost sklonu ke korozi na době tepelného zpracování vzorků, které byly po homogenisaci ochlazen na vzduchu, při čemž křivka b zobrazuje sklon ke korozi vzorku, který byl pouze podroben precipitačnímu žíhání; křivka b' zobrazuje sklon ke korozi vzorku, který byl před precipitačním žíháním plasticky deformován; křivka b'' zobrazuje sklon ke korozi vzorku, který byl deformován až po precipitačním žíhání.

Křivky b a b' jeví nápadnou podobnost a liší se pouze strmostí průběhu a vzájemným posunutím maxim. Tato okolnost je způsobena zvýšením difúzní rychlosti vlivem plastické deformace před tepelným zpracováním a také ostatními podmínkami precipitace, které již byly diskutovány.

Z těchto křivek je také zřejmé, že vliv plastické deformace před tepelným zpracová-

ním se projevuje do značné míry jako tepelné zpracování, avšak s tím rozdílem, že v deformovaném kovu je precipitát jemněji dispergován a zaujímá proto větší vnitřní plochu ve struktuře kovu.

Tab. 1v.

1. Průběh koroze duralumínia po 2 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci zakalen ve vodě a po precipitačním žihání plasticky deformován protažením o 10%. Počáteční kmitočet vzorku: 957 c/s; průměr tyčky d: 6,808 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{f_p}{p}$
1	946	0,0779
3	941	0,1131
8	925	0,2263
13	919	0,2687

2. Průběh koroze duralumínia po 4 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci zakalen ve vodě a po precipitačním žihání plasticky deformován protažením o 10%.

Počáteční kmitočet vzorku: 991 c/s; průměr d: 6,825 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{f_p}{p}$
1	981	0,06886
3	966	0,17220
8	960	0,21350
13	947	0,30300
20	945	0,30950

3. Průběh koroze duralumínia po 8 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci zakalen ve vodě a po precipitačním žihání plasticky deformován protažením o 10%.

Počáteční kmitočet vzorku: 983 c/s; průměr d: 6,780 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{f_p}{p}$
1	971	0,08279
3	954	0,20010
8	949	0,22920
13	944	0,26900
18	936	0,28980

4. Průběh koroze duraluminia po 16 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci zakalen ve vodě a po precipitačním žiháním plasticky deformován protažením o 10M.

Počáteční kmitočet vzorku: 963 c/s; průměr d: 6,815 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta p}{p}$
1	946	0,1203
3	937	0,1840
8	929	0,2406
13	927	0,2548
18	926	0,2619

5. Průběh koroze duraluminia po 2 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci ochlazen na vzduchu a po precipitačním žihání plasticky deformován protažením o 10%.

Počáteční kmitočet vzorku: 965 c/s; průměr d: 7,770 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta p}{p}$
1	960	0,0350
4	956	0,0631
9	946	0,1333
15	927	0,2666
21	923	0,2947

6. Průběh koroze duraluminia po 4 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci ochlazen na vzduchu a po precipitačním žihání plasticky deformován protažením o 10%.

Počáteční kmitočet vzorku: 956 c/s; průměr d: 6,770 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta p}{p}$
1	946	0,0708
3	937	0,1343
8	929	0,1912
13	926	0,2125
18	923	0,2337

7. Průběh koroze duraluminia po 8 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci ochlazen na vzduchu a po precipitačním žihání plasticky deformován protažením o 10%.

Počáteční kmitočet: 977 c/s; průměr vzorku 6,780 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta p}{p}$
1	967	0,0662
3	956	0,1391
8	942	0,2318
14	932	0,2980
20	931	0,3047

8. Průběh koroze duraluminia po 16 hod. precipitačního žihání. Vzorek byl po homogenisaci ochlazen na vzduchu a po precipitačním žihání plasticky deformován protažením o 10%.

Počáteční kmitočet vzorku: 965 c/s; průměr d: 6,805 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta p}{p}$
1	942	0,1524
3	941	0,1580
8	930	0,2304
13	928	0,2435
18	926	0,2567

IV. skupina pokusů

Popis výsledků a diskuse

V této skupině pokusů byla ověřena analogie vlivu precipitačního žihání a plastické deformace před tepelným zpracováním na sklon duraluminia ke korozi. Výsledky jsou shrnuty v tab. V a na obr. 28–31.

Z průběhů křivek na obr. 28 je patrné, že po 2 hodinách precipitačního žihání je sklon ke korozi větší u vzorku, který byl deformován (křivka a') než u vzorku nedeformovaného (křivka a).

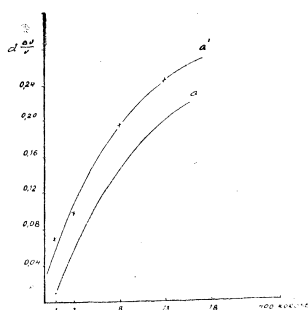
Je tomu tak proto, že ve vzorku deformovaném se během následného precipitačního žihání vyloučilo větší množství precipitátu, v důsledku snížené rozpustnosti tuhého roztoku, a to na větší ploše s menší polarisovatelností, neboť precipitát vykristalisoval z většího počtu krystalizačních center, ve srovnání se vzorkem nedeformovaným.

Prodloužením doby precipitačního žhání na 4 hodiny proběhla koagulace precipitátu v deformovaném vzorku ve větším stupni v důsledku větší rychlosti reakcí v tuhém stavu, takže výsledná plocha, kterou zaujímal precipitát, byla přibližně stejná jako ve vzorku nedeformovaném. V důsledku toho byly polarisace i sklon ke korozi v obou případech přibližně stejné, jak je patrné ze srovnání křivek a' , a na obr. 29.

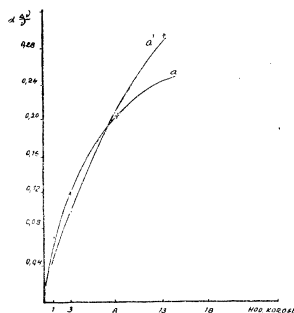
Křivky na obr. 30 a 31 ukazují výsledky stejného pokusu, avšak s tím rozdílem, že vzorky byly po homogenisaci ochlazený na vzduchu. Srovnáním křivek a , a' na obr. 28 a křivek b , b' na obr. 30 je také dobře patrný vliv způsobu ochlazování na kinetiku rozpadu tuhého roztoku při umělém stárnutí. Větší rozdíl v průběhu křivek b , b' na obr. 30 ukazuje, že na rychlost rozpadu tuhého roztoku působily kromě deformace ještě další faktory související se strukturními změnami, k nimž došlo během chlazení na vzduchu po jejich homogenisaci.

Průběh koroze duraluminia po 2 hod. precipitačního žhání. Vzorky byly po homogenisaci zakaleny ve vodě a před precipitačním žháním

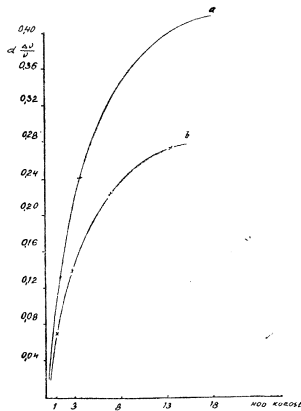
1. plasticky deformovány protažením o 10%. Viz tabulku V. na str. 212.



28. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě a potom tepelně zpracovaných při 150 °C 2 hodiny. Křivka a — vzorek pouze tepelně zpracován. Křivka a' — vzorek plasticky deformován před tepelným zpracováním protažením o 10%.



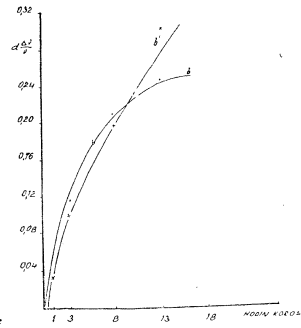
29. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci ve vodě a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 4 hodin. Křivka a — vzorek byl pouze tepelně zpracován. Křivka a' — vzorek plasticky deformován před tepelným zpracováním protažením o 10%.



30. Časový průběh koroze vzorku ochlazených po homogenisaci na vzduchu a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 2 hodin.

Křivka b — vzorek byl pouze tepelně zpracován.

Křivka b' — vzorek byl plasticky deformován před tepelným zpracováním protažením o 10 %.



31. Časový průběh koroze vzorků ochlazených po homogenisaci na vzduchu a potom tepelně zpracovaných při 150 °C po dobu 4 hodin.

Křivka b — vzorek byl pouze tepelně zpracován.

Křivka b' — vzorek byl plasticky deformován před tepelným zpracováním protažením o 10 %.

Tab. V

Počáteční kmitočet vzorku: 976 c/s; průměr d: 6,827 mm.

Hodin koroze	Kmitočet c/s	$d \cdot \frac{\Delta r}{r}$
1	966	0,06995
3	962	0,09793
8	948	0,19580
13	941	0,24480
18	937	0,27280

2. nebyly plasticky deformovány.

Počáteční kmitočet vzorku: 787 c/s; průměr d: 6,960 mm.

Hodin koroze	Kmitoččet c/s	$d \cdot \frac{\Delta p}{p}$
1	786	0,00972
3	783	0,03530
8	772	0,13260
13	764	0,20340

Průběh koroze duraluminia po 4 hod. precipitačního žihání. Vzorky byly po homogenisaci ochlazeny na vzduchu a před precipitačním žiháním

1. plasticky deformovány protažením o 10%.

Počáteční kmitoččet vzorku: 981 c/s; průměr d: 6,824 mm.

Hodin koroze	Kmitoččet c/s	$d \cdot \frac{\Delta p}{p}$
1	974	0,04869
3	964	0,11820
8	952	0,20170
13	939	0,29210
18	936	0,31300

2. nebyly plasticky deformovány:

Počáteční kmitoččet vzorku 779 c/s; průměr d: 6,955 mm.

Hodin koroze	Kmitoččet c/s	$d \cdot \frac{\Delta p}{p}$
1	771	0,0714
3	768	0,0982
8	756	0,2054
13	752	0,2411

Souhrn

Byla vypracována modifikace metody kvantitativního hodnocení interkrystalické koroze a studován vliv tepelného a mechanického zpracování na sklon duraluminia ke korozi.

Bylo zjištěno, že sklon duraluminia ke korozi vlivem umělého stárnutí závisí nejen na stupni rozpadu tuhého roztoku Cu v Al, nýbrž také na fyzikálně chemických

vlastnostech precipitátů, zejména na jeho rozložení v matečné struktuře kovu. Bylo také zjištěno, že mechanismus vlivu plastické deformace na sklon duraluminia ke korozi závisí na tom, zda byla provedena před umělým stárnutím, nebo až po něm. V prvním případě se vliv deformace projevil nepřímo tím, že byla ovlivněna kinetika a stupeň rozpadu tuhého roztoku po stránce kvantitativní i kvalitativní, zatím co v druhém případě se projevil přímý vliv na tvorbu a činnost galvanických mikročlánků.

LITERATURA

- [1] G. V. Akimov: Izv. Akad. nauk, otd. chim. nauk, 21, 13, 1951.
- [2] A. I. Golubev: Issledovanija po korrozii metalov I, str. 96, Izd. Akad. nauk SSSR, Moskva 1951.
- [3] F. Althof: Luftfahrtforschung, 15, 60, 1938.
- [4] P. Brenner: Z. Metallkunde, 22, 349, 1930.
- [5] B. Tammann: Z. Metallkunde, 22, 365, 1930.
- [6] W. O. Kroenig: Korrosion u. Metallschutz, 6, 25, 1930.
- [7] C. Edlecani: J. Inst. Metals 80, 187, 1951—1952.
- [8] W. D. Robertson: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. 166, 216, 1946.
- [9] J. E. Levin: Issledovanija po korrozii metalov I, str. 181, Izd. Akad. nauk SSSR, Moskva 1951.
- [10] G. V. Akimov: Korrosion u. Metallschutz 8, 197, 1932.
- [11] G. V. Akimov: Trudy sověščanija po ciktrochimii, Str. 105, Izd. Akad. nauk SSSR, Moskva 1953.
- [12] N. D. Klavk: G. V. Akimov: Issledovanija v oblasti elektrohimi. i korrozionogo povědčnija metalov, Str. 94, Oborongiz 1950.
- [13] E. M. Zareckij: Ž. prikl. chimii 24, 477, 1951.
- [14] S. Timošenko: Pružnost, pevnost II, Praha 1951, Technicko-vědecké nakladatelství.
- [15] W. Engelhardt: Freiburger Forschungshefte I, 134, 1954.
- [16] W. Engelhardt: Freiburger Forschungshefte B 5, 7, 1954.
- [17] W. Rawdon: Ind. Eng. Chem. 19, 613, 1927.
- [18] G. Tammann, J. Wilson: Z. anorg. allg. Chem. 173, 156, 1928.
- [19] G. Massing: Ergebnisse der exakten Wissenschaften 2, 177, 1923.
- [20] W. O. Kroenig, A. J. Boulitschewa: Korrosion u. Metallschutz 12, 73, 1936.
- [21] C. Edlecani, U. R. Evans: Trans. Faraday Soc. 47, 1121, 1951.
- [22] Z. Golubenko, S. Gersiriken: Izv. Akad. nauk, otd. fiziko-chim. 16, 167, 1946.
- [23] S. Knobjewsky, M. Sacharova: Metallwirtschaft 17, 412, 1936.
- [24] R. Graf, A. Guinier: C. R. 238, 819, 1954.
- [25] R. Graf, A. Guinier: C. R. 238, 2175, 1954.
- [26] T. R. Mehl: Metals Technol., Techn. Publ. 726, 1936.
- [27] V. A. Pavlov: DAN 95, 1021, 1954.
- [28] H. Schenck, E. Schmidtman: Arch. Eisenhüttenw. 4, 474, 1954.
- [29] J. M. Silecock: J. Inst. Metals 84, 561, 1955.
- [30] T. Turnbull, J. C. Fischer: J. Chem. Phys. 17, 71, 1949.
- [31] H. Schumann: Metallurgie u. Giessereitechnik 4, 474, 1954.
- [32] F. R. N. Nabarro: Symp. on Internat. Stresses, Metals and Alloys 1948.
- [33] H. Kostron: Z. Metallurgie 41, 209, 1950.
- [34] P. Brenner: J. Inst. Metals 81, 261, 1952—1953.
- [35] E. M. Zareckij: Ž. prikl. chimii 24, 479, 1951.

- [36] F. Förster: Z. Metallkunde 29, 109, 1937.
 [37] A. Schneider, F. Förster: Z. Metallkunde 29, 287, 1937.
 [38] G. V. Akimov, A. I. Golubev: DAN 56, 603, 1946.
 [39] A. I. Golubev, G. V. Akimov: DAN 52, 52, 1946.
 [40] A. I. Golubev, G. V. Akimov: Issledovanija v oblasti elektrohim. i korrozionogo povedenija metalov i splavov. Str. 275. Oborongiz 1950.
 [41] I. A. Levin, S. A. Gineberg: Issledovanija po korrozii metalov I, str. 188, Izdat. Akad. nauk SSSR, Moskva 1951.
 [42] L. Frommer, A. Murray: J. Inst. Metals 70, 1, 1949.
 [43] F. Föpl: Grundzüge der technischen Schwingungslehre, Berlin 1931.
 [44] W. Walther: Sci. Monthly 41, 275, 1935.
 [45] C. Zener: Proc. phys. Soc. 52, 152, 1940.
 [46] K. Mišek: Čs. časopis pro fyziku 2, 65, 1952.
 [47] K. Mišek: Časopis pro pěstování fyziky 2, 151, 1953.
 [48] O. Horna: Sděl. technika 2, 19, 1954.

Резюме

К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА ИНТЕРКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ ДЮРАЛЮМИНИЯ

ЦЫРЬЛ ДОЧКАЛ

Была выработана модификация метода количественной оценки интеркристаллической коррозии и изучено влияние тепловой и механической обработки на чувствительность дюралюминия к коррозии. Было найдено, что чувствительность дюралюминия к коррозии под влиянием искусственного старения зависит не только от степени разложения твердого раствора, но и от физико-химических особенностей интерметаллического соединения, особенно от его расположения в кристаллической решетке металла. Также было найдено, что механизм влияния пластической деформации на чувствительность дюралюминия к коррозии зависит от того, была ли она проведена до искусственного старения, или после него. В первом случае влияние деформации проявилось косвенно тем, что она повлияла на скорость и степень разложения твердого раствора, что касается количественной и качественной сторон, тогда как во втором случае она оказала влияние на возникновение и деятельность гальванических микроэлементов.

Summary

A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF MECHANISMUS OF THE INTERCRYSTALLINE CORROSION OF DURALUMIN

CYRIL DOČKAL

A modification of the resonant frequency method for quantitative measurements of intercrystalline corrosion attack was elaborated. And at the same time the influence of heat and mechanical treatment on corrosion susceptibility of duralumin was studied.

It has been found that the corrosion susceptibility due to the artificial ageing depends not only on the degree of the decomposition of AlCu solid solution but also on the physicochemical properties of the intermetallic compound CuAl_2 , especially on its distribution in the structure of metal.

It has been also found that the influence of plastic deformation on corrosion susceptibility of duralumin depends on whether it occurred before or after artificial ageing. In the former case the indirect influence of deformation could be observed which showed itself in the fact that the kinetic and the degree of decomposition of solid solution was changed as far as quantity and quality are concerned, while in the latter case it was the formation and activity of local galvanic cells that was affected.