

**Univerzita Pardubice**  
**Dopravní fakulta Jana Pernera**

**Vliv pasivace povrchu na korozní odolnost svarů antikoročních ocelí**

Bc. Markéta Kličošová

Diplomová práce

2011

**University of Pardubice**

**Jan Perner Transporting Faculty**

**Influence of surface passivation on the corrosion resistance of stainless  
steels welds**

Bc. Markéta Kličošová

Diploma thesis

2011

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Markéta KLIKOŠOVÁ**  
Osobní číslo: **D09905**  
Studijní program: **N3708 Dopravní inženýrství a spoje**  
Studijní obor: **Provozní spolehlivost dopravních prostředků a infrastruktury - ochrana životního prostředí v dopravě**  
Název tématu: **Vliv pasivace povrchu na korozní odolnost svarů antikorozních ocelí**  
Zadávací katedra: **Katedra dopravních prostředků a diagnostiky**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Přehled antikorozních ocelí, aplikace v dopravní technice.
2. Teoretický rozbor rozhodujících tendencí ztráty korozní odolnosti u antikorozních ocelí.
3. Možnosti pasivace povrchů v souvislosti s vlivem svařování.
4. Principy a normativní postupy experimentálního hodnocení korozní odolnosti.
5. Vyhodnocení výsledků experimentálního studia korozní odolnosti heterogenních svarových spojů feritických antikorozních ocelí.
6. Vyhodnocení vlivu výchozí pasivace povrchu na odolnost svarem ovlivněného pásma.
7. Souhrnné posouzení výsledků experimentů se zaměřením na ekologická kritéria při návrhu postupů pasivace.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. V. Čihal, V.: Korozivzdorné oceli a slitiny, Academia Praha 1999, ISBN 80-200-0671-0
2. V. Čihal, V.: Mezikrystalová koroze ocelí a slitin, SNTL 1984
3. Podrábský, T. Fremunt, P.: Konstrukční oceli, CERM Brno, 1996, ISBN 80-85867-95-8
4. HRIVŇÁK, I.: Teória zvariteľnosti kovov a zliatin, VEDA, Bratislava 1989 ISBN 80-224-0016-5

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. Eva Schmidová, Ph.D.**

Katedra mechaniky, materiálů a částí strojů

Datum zadání diplomové práce: **25. února 2011**

Termín odevzdání diplomové práce: **23. května 2011**



prof. Ing. Bohumil Culek, CSc.

děkan

L.S.



Ing. Ivo Šefčík, Ph.D.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2011

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 23. 5. 2011

---

Bc. Markéta Kličková

Poděkování:

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucí diplomové práce doc. Ing. Evě Schmidové, Ph.D. za cenné připomínky, odborné rady, trpělivost a čas, kterými mi přispěla k vypracování této práce.

## **Anotace**

Diplomová práce je zaměřena na seznámení se s principy a normativními postupy hodnocení korozní odolnosti antikorozních ocelí po korozních zkouškách. Jsou navrženy metody pro hodnocení korozní odolnosti materiálu a svaru.

Dále je práce zaměřena na vliv úpravy povrchu vzorků po svařování, vliv moření a pasivace na životní prostředí. Součástí práce je návrh řešení úpravy povrchu po svařování, tak aby materiál a svar byly co nejvíce chráněny před vlivy vnějšího prostředí.

## **Klíčová slova**

Antikoroziční ocel, koroze, pasivace, moření, korozní zkoušky, korozní odolnost.

## **Abstract**

The diploma thesis is focused on getting acquainted with the axioms and the standard methods for the evaluation of corrosion resistance in stainless steel after corrosion tests. They were suggested the methods for evaluation of corrosion resistance and welding materials.

Also, the thesis focuses on the influence of surface treatment of the samples after welding, pickling and passivation effects in the environment. Part of this thesis is to propose a solution of surface treatment after welding so that weld material is well protected from the external environment.

## **Keywords**

Stainless steel, corrosion, passivation, pickling, corrosion tests, corrosion resistance.

1. Úvod.....	1
2. Rozdělení antikoročních ocelí.....	2
2.1 Vysokolegované chromové oceli.....	2
2.2 Chromniklové austenitické oceli .....	3
2.3 Dvofázové chromniklové antikoroční oceli.....	4
2.4 Vytvrditelné feriticko-austenitické antikoroční oceli .....	5
2.5 Aplikace antikoročních ocelí u dopravních prostředků .....	5
3. Koroze .....	6
3.1 Koroze a heterogenní reakce na povrchu.....	6
3.2 Koroze za vysokých teplot.....	7
4. Typy koroze.....	9
4.1 Celková koroze .....	9
4.2 Nerovnoměrná (místní) koroze .....	9
4.3 Biologická koroze .....	14
5. Vliv svařování na korozní poškození antikoročních ocelí .....	15
5.1 Mezikrystalická koroze.....	15
5.1.1 Feritické antikoroční oceli .....	15
5.1.2 Austenitické antikoroční oceli.....	17
5.2 Nožová koroze u stabilizovaných a nestabilizovaných typů oceli .....	18
6. Pasivace svarových spojů.....	19
6.1 Technologie pasivace.....	19
6.2 Obecné postupy při úpravě povrchu materiálu .....	20
6.3 Způsoby úprav povrchu .....	20
6.4 Mechanické úpravy povrchu.....	21
6.4.1 Možnosti stabilizace dodatečným tepelným zpracováním .....	22
6.4.2 Chemické úpravy.....	22
6.4.3 Metody moření .....	24
6.5 Pasivace .....	24
6.6 Náběhové barvy .....	25
6.7 Experimentální hodnocení vlivu moření.....	26
6.8 Koroze v důsledku chemické kontaminace povrchu .....	27
7. Principy a normativní postupy experimentálního hodnocení korozní odolnosti.....	28
7.1 Způsoby vyhodnocování korozní odolnosti.....	28
7.2 Metody sledování struktury .....	30
7.3 Hodnocení korozní odolnosti podle norem.....	30
8. Příprava zkušebních vzorků a provedení korozních zkoušek .....	32
8.1 Popis hodnoceného experimentu .....	32
8.2 Zkoušky v umělé atmosféře .....	36
8.2.1 Zkouška neutrální solnou mlhou .....	36
8.2.2 Zkouška neutrální solnou mlhou – zkouška přizpůsobena specifikaci .....	40
8.2.3 Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti .....	41
8.2.4 Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti – zkouška přizpůsobena specifikaci .....	43
9. Vyhodnocení výsledků experimentu korozní odolnosti svarových spojů a materiálu u antikoročních ocelí .....	44
9.1 Příprava vzorků pro hodnocení.....	44
9.2 Metody hodnocení vzorků po působení zkoušek v umělé atmosféře .....	45
9.2.1 Metoda korozních zkoušek na kovových podkladech.....	45
9.2.2 Metoda korozní agresivity atmosfér – klasifikace.....	47
9.3 Vyhodnocení výsledků experimentu korozní odolnosti materiál – svar.....	48



---

9.3.1	Ukázka hodnocení intenzity korozního poškození.....	50
9.3.2	Ukázka hodnocení druhu korozního poškození.....	51
9.3.3	Ukázka hodnocení – stupnice klasifikace korozního poškození povrchu .....	52
10.	Vyhodnocení vlivu pasivace na korozní odolnost materiálu a svaru .....	54
10.1	Vyhodnocení zkoušky po působení neutrální solnou mlhou .....	54
10.2	Vyhodnocení zkoušky po působení oxidem siřičitým .....	55
10.3	Celkové vyhodnocení vlivu koroze na vzorky.....	56
11.	Vliv na životní prostředí .....	61
11.1	Bezpečnost práce a ochrana životního prostředí.....	61
11.2	Vliv procesu moření a pasivace na životní prostředí.....	62
11.3	Možnosti regenerace použitých lázní kyselin .....	62
11.4	Dopady likvidace použitých přípravků na životní prostředí.....	63
11.5	Nové trendy mořících přípravků .....	64
11.6	Návrh úpravy povrchu po svařování antikorozních ocelí.....	64
12.	Závěr.....	65
13.	Literatura .....	67
14.	Seznam obrázků.....	70
15.	Seznam tabulek.....	71
16.	Seznam příloh .....	72
17.	Obsah příloženého CD .....	77

## 1. Úvod

Antikoroziční ocel je souhrnný výraz pro nerezavějící oceli, které obsahují minimálně 10,5 % chromu a vykazují odolnost proti korozi. Tyto oceli jsou stále více používané na místech, kde je nutné nebo vhodné zajistit antikoroziční vlastnosti a to pouze pomocí vhodně zvoleného materiálu.

I přes materiálové řešení eliminace korozního poškození často dochází ke vzniku koroze. Porušení povrchu může být následkem tepelného ovlivnění materiálu při svařování, tepelném zpracování a tváření za tepla, které má za následek vznik oblastí, které jsou ochuzeny o chrom v povrchové vrstvě oceli. Dále to může být mechanické poškození či znečištění povrchu částicemi a to při zpracování (ohýbání, lisování, rovnání, dělení, strojní obrábění aj.). Na konec to může být při nevhodném skladování, manipulaci nebo při chemickém působení na materiál. Pokud je pasivní vrstva jakýmkoliv způsobem narušena, musí se zajistit vznik nové pasivní vrstvy.

Pasivní vrstvou je velmi tenká povrchová vrstva oxidů legujících prvků, zejména chromu. Tloušťka vrstvy se postupem času zvyšuje. Při zpracování oceli může dojít k menšímu či většímu poškození této vrstvy, proto je třeba povrchovou vrstvu obnovit. To se děje tak, že ke kvalitní pasivní vrstvě může dojít, pokud působí oxidační prostředí na kovově zcela čistý povrch. Nejvhodnějším způsobem, jak se dají odstranit například oxidické vrstvy, povrchové vrstvy ochuzené o chrom, svarové okraje, náběhové barvy, do povrchu zalisované kovové částice a jiné nečistoty, je chemická úprava povrchu (moření). Proces obnovení pasivity povrchové vrstvy se nazývá moření či samotná pasivace. Při kontaktu se vzdušným kyslíkem jde o tzv. autopasivaci.

V experimentální části diplomové práce se řeší otázka, jak nejlépe upravit povrch vzorků po svařování, aby co nejvíce odolali korozním zkouškám v umělé atmosféře. Umělou atmosférou se rozumí přímořská atmosféra, kterou simuluje zkouška neutrální solnou mlhou a průmyslová atmosféra, kterou simuluje zkouška oxidu siřičitého s povšechnou kondenzací vlhkosti. Zkušební vzorky byly zhotoveny z feritické nestabilizované, feritické stabilizované a austenitické nestabilizované antikoroziční oceli a po svařování byly podrobeny povrchové úpravě a to leštěním nebo pasivací. Pasivace se prováděla následným oplachem nebo setřením povrchu.

Po korozních zkouškách v umělé atmosféře se provedlo vyhodnocení povrchu, tj. materiál a svar. Kvůli členitosti vzorků bylo potřeba navrhnout metodu hodnocení korozní odolnosti. V současné době existují normy a postupy, ale ty řeší jen hodnocení plochých vzorků.

V diplomové práci jsem následně provedla vyhodnocení korozní odolnosti materiálu a svaru podle mnou navržených metod.

V závěru experimentální části je uveden vliv na životní prostředí, tj. bezpečnost při práci, likvidaci odpadních vod či regenerace kyselin. Dále je návrh postupu jak postupovat, při ochraně povrchu, tj. materiálu a svaru.

## 2. Rozdělení antikoročních ocelí

Ušlechtilá antikoroční ocel je souhrnný výraz pro nerezavějící oceli, které obsahují minimálně 10,5 % chromu. Vykazují, s porovnáním s nelegovanými oceli, výrazně lepší odolnost proti korozi. Vyšší obsah chromu a další podíly legujících prvků korozní odolnost zvyšují, např. nikl, molybden. Je možné i dolegovávat dalšími prvky, které přispívají k dalším vlastnostem, např. niob a titan (odolnost proti mezikystalové korozi), dusík (pevnost a korozní odolnost) a síra (obrobitelnost) [1].

Antikoroční oceli mají zvýšenou odolnost vůči korozi za normální i zvýšené teploty. Je známo, že i tyto oceli postupem času korodují. Na rozdíl od jiných druhů ocelí, ale koroze probíhá pomaleji [2].

Nejvíce jsou oceli náchylné k těmto druhům koroze – bodová, šterbinová, mezikystalová koroze nebo korozní praskání [3].

Volba antikoroční oceli je obtížná, protože je třeba brát v úvahu druh prostředí, teplotu a tlak, ale i požadované mechanické vlastnosti [2].

### 2.1 Vysokolegované chromové oceli

Základním prvkem je chrom, jehož obsah se pohybuje mezi 8 – 30 %. Podle obsahu chromu, je možné rozdělit oceli na:

- feritické a martenzitické oceli s 8 % chromu
- feritické a martenzitické oceli s 13 % chromu
- feritické a feriticko-martenzitické oceli s 18 % chromu
- feritické a feriticko-martenzitické oceli s 22 – 30 % chromu

#### Feritické a martenzitické oceli s obsahem 8 % chromu

Základní matici za normální teploty tvoří chromový ferit, ve kterém se při nízkém nebo vysokém obsahu uhlíku vylučují karbidy. Při ohřevu na vyšší teplotu se transformuje ferit na austenit, ve kterém se postupně karbidy postupně rozpouštějí, pak lze ocel kalit. Vyšší tvrdost se získá až při obsahu uhlíku nad 0,2 %.

Chromové oceli s obsahem 8 % chromu se používají do teploty 750 – 800 °C. Obsah uhlíku je buď nižší než 15 % nebo se pohybuje 0,3 – 0,5 %. Oceli s vyšším obsahem uhlíku je možno zakalit na vysokou tvrdost. Tato ocel je vhodná na součástky, u kterých se žádá nejen odolnost proti korozi při vyšších teplotách, ale i vysoká zakalitelnost a odolnost proti opotřebování.

#### Feritické a martenzitické oceli s obsahem 13 % chromu

Při vyšším obsahu uhlíku je možno zakalit na vysokou tvrdost, proto se také nazývají kalitelné antikoroční oceli. Mechanické vlastnosti lze ovlivnit popouštěcí teplotou. Po pouštění na vysoké teplotě mají oceli nižší tvrdost, ale vysokou houževnatost. Proto odolávají méně agresivním prostředím (vzduch, voda, pára) a mají vysokou odolnost proti kavitaci.

Feritické oceli mají velmi nízký obsah uhlíku (max. 0,05 %). Při tuhnutí se vylučují z taveniny delta ferit, který při dalším ochlazení netransformuje, takže zůstává v matici i za normální teploty [2].

Martenzitické oceli také při vyšším obsahu uhlíku vylučují z taveniny delta ferit, který však prochází částečnou nebo úplnou transformací na austenit. Při velmi pomalém ochlazování probíhá přeměna austenitu na alfa ferit, při rychlém ochlazování na martenzit. Obsah feritu delta v matici závisí na obsahu uhlíku, chromu a dalších legovaných prvků. Feritotvorné prvky (Si, Mo, V, Al, Ti, Nb) vznik delta feritu podporují, austenitotvorné prvky (Ni, Mn, N, Cu) ho potlačují.

Jestliže má chemické složení zajistit schopnost pasivace povrchu při styku s oxidačním prostředím, musí být rozpuštěno v tuhém roztoku min. 11,7 % chromu. Při vyšším obsahu uhlíku nebo při požadavku na odolnost proti korozi se obsah chromu zvyšuje na 14 – 16 %.

Obsah uhlíku ovlivňuje tvrdost, pevnost a svařitelnost. Tvorbu pasivační vrstvy zpomaluje síra. Její obsah má být co nejnižší. Přídavek molybdenu zvyšuje odolnost proti bodové korozi, schopnost pasivace a odolnost proti popouštění.

### **Feritické a feriticko-martenzitické oceli s 18 % chromu**

Do této skupiny patří oceli s obsahem uhlíku max. 0,03 %, které se nazývají chromové feritické antikoroční oceli. Dále to jsou oceli s vyšším obsahem uhlíku (obvykle mezi 0,1 až 0,25 %), které se minimálně používají jako antikoroční.

### **Feritické a feriticko-martenzitické oceli s obsahem 22 – 30 % chromu**

Základní matici feritické oceli tvoří ferit, ve kterém je rozpuštěn veškerý chrom, pak oceli mají vyšší odolnost proti korozi než feritické oceli se 17 % chromu. Aby se zabránilo mezikrystalové korozi, stabilizuje se ocel titanem. Ocel má výbornou odolnost i proti bodové nebo celkové korozi a dobré mechanické vlastnosti [2].

## **2.2 Chromniklové austenitické oceli**

### **Nestabilizované austenitické oceli**

Jestliže se v ocelích s obsahem 18 % chromu zvyšuje postupně obsah niklu, pak se zužuje oblast feritu delta a rozšiřuje se oblast austenitu. Při 8 % niklu je oblast feritu delta uzavřena a pod křivkou solidu se vyskytuje oblast homogenního austenitu, z kterého se vylučují při pomalém ochlazování karbidy  $M_{23}C_6$ . Pokud je obsah uhlíku nižší než 0,15 %, je možno potlačit precipitaci rychlým ochlazením. Při vyšším obsahu uhlíku se vylučování nezabrání ani ochlazením do vody. Vhodnou kombinací chromu, niklu a uhlíku je možno získat po tepelném zpracování ocel s měkkou, houževnatou, nemagnetickou austenitickou maticí.

V technické praxi se používá antikoroční austenitická ocel s obsahem 17 – 20 % chromu a 8 – 10 % niklu.

Tepelné zpracování při pomalém ochlazování (po svařování) vylučuje na hranicích zrn karbidy chromu. Ocel ztrácí schopnost pasivace a je náchylná k mezikrystalové korozi. Sklon k mezikrystalové korozi je tím větší, čím hrubší je zrno oceli. Aby se odolnost proti korozi obnovila, je třeba opakovat tepelné zpracování.

Nestabilizované austenitické antikoroční oceli mají vysokou odolnost proti korozi, ale špatně odolávají korozi pod napětím a za působení chloridů, které místně rozpouštějí pasivační vrstvu. Se stoupajícím obsahem niklu v oceli se zvyšuje odolnost vůči organickým kyselinám a kyselině sírové [2].

## Stabilizované austenitické oceli

Při zavádění stabilizovaných ocelí se předpokládalo, že přísada titanu zcela zabrání mezikrystalové korozi. Zkušenosti z praxe ukázaly, že se objevuje jiný druh koroze, které se nazývá nožová koroze. Tato koroze souvisí s rozpouštěním karbonitridů  $Ti(C,N)$  v okolí svaru při vysoké teplotě a se zpětným vylučováním při ochlazování. Koroze ovlivňuje pásma přehřáté při svařování prostřednictvím dvou dějů. První příčinou nožové koroze u stabilizovaných ocelí titanem je síť dendritických karbidů titanu, které se vylučují na hranicích zrn v pásmu přehřátém až k teplotě solidu a jsou citlivé k rozpouštění v oxidačním prostředí. Druhou příčinou jsou karbidy chromu, které precipitují při ochlazování v pásmu kritických teplot. V ocelích stabilizovaných niobem se vylučují dendritické karbidy niobu, které v oxidačním prostředí nekorodují. Pak se u svaru nožová koroze neobjevuje. Mezikrystalická koroze širšího pásma souvisí s vylučováním karbidů chromu a s ochuzením hranic zrn o chrom.

Množství delta feritu se zvyšuje se stoupající teplotou ohřevu nebo tváření.

Stabilizované oceli se tepelně zpracovávají rozpouštěcím žíháním nebo stabilizačním žíháním. Maximální odolnost proti mezikrystalové korozi se získává dvojnásobným tepelným zpracováním. Nejprve se provede rozpouštěcí žíhání na teplotě 1050 – 1100 °C a ochlazení do vody. Následuje stabilizační žíhání při teplotě 870 °C, po dobu dvou hodin se uhlík maximálně váže jako karbid ( $TiC$  nebo  $NbC$ ).

## Chromniklové austenitické oceli s přísadou molybdenu

Odolnost chromniklových austenitických ocelí proti korozi v aktivním i pasivním stavu zvyšuje molybden. Důvodem je hromadění se v ochranné povrchové vrstvičce. Část molybdenu je rozpuštěna v matici, část tvoří karbid  $(Fe, Cr, Mo)_{23}C_6$ , ve kterém se může rozpustit 3,5 – 10 % molybdenu, což je feritotvorný prvek. Aby se netvořil delta ferit, musí mít austenitické oceli s přísadou molybdenu vyšší obsah niklu.

Tento typ oceli odolává bodové korozi, avšak nedostatečně odolává oxidačním kyselinám, např.  $HNO_3$ .

## Chromniklové austenitické oceli s přísadou molybdenanu a mědi

Měď zvyšuje pasivační schopnost, protože je to elektrochemický ušlechtilý prvek. Pasivační schopnost podporuje molybden a to v neoxidačních kyselinách, např. ve zředěné  $HF$ ,  $CH_3COOH$  a  $H_2SO_4$ . Matici tvoří po rozpouštěcím žíhání austenit, ve kterém jsou vyloučeny komplexní karbidy chromu [2].

### 2.3 Dvoufázové chromniklové antikoroční oceli

Tato skupina oceli tvoří přechod mezi chromovými antikoročními oceli s 18 % chromu a chromniklovými austenitickými oceli. Po ohřevu na vyšší teplotu mají dvoufázovou strukturu, která je tvořena delta feritem a austenitem.

### Feriticko-martenzitické oceli

V této skupině ocelí se obsah chromu obvykle pohybuje mezi 14 – 18 %, obsah niklu mezi 1 – 5 %. Poměr austenitotvorných a feritotvorných prvků se volí tak, aby se austenit transformoval při dostatečné ochlazovací rychlosti na martenit.

Do této skupiny patří ocel o složení: 0,1 – 0,2 % uhlíku, 0,6 – 1,0 % manganu, 14,5 – 16,6 % chromu, 3,5 – 4,5 % niklu, 0,2 – 0,3 % vanadu, 0,8 – 1,2 % molybdenu. Má zvýšenou odolnost proti kyselinám a oxidaci za vyšších teplot, při čemž si zachovává dostatečnou tvrdost. Další typ oceli je o složení: 0,2 – 0,3 % uhlíku, max. 1,0 % manganu, 16 – 18 % chromu, 1 – 2 % niklu. Při malé ochlazovací rychlosti se vylučují z austenitu na hranicích zrn karbidy, které snižují houževnatost. Matrice v okolí karbidů je ochuzena o chrom, takže klesá odolnost proti korozi.

### Feriticko-austenitické oceli

Mají podobné korozní vlastnosti jako austenitické chromniklové oceli. Odolávají koroznímu prskání, mezikrystalové a důlkové korozi. Chemické složení se volí tak, aby v matici zůstalo po tepelném zpracování až 50 % metastabilního austenitu, jehož zrna mají být rozdělena ve feritické matici rovnoměrně. Obsah uhlíku závisí na požadované odolnosti proti mezikrystalové korozi. Obsah chromu se pohybuje okolo 21 %, okolo 5 % niklu, protože pak se získá požadovaný obsah feritu a austenitu.

Tyto oceli odolávají poměrně dobře různým chemickým činidlům, mají sklon k mezikrystalové korozi. Sklon ke korozi a mechanické vlastnosti závisí na poměru delta feritu a austenitu.

Mechanické vlastnosti je možno zvýšit tvářením v oblasti teplot 900 – 950 °C, kdy se vytvářejí matrice s jemným feritem a austenitem o přibližném poměru 1:1. Odolnost proti korozi pod napětím je vyšší. Také se po svařování mění vlastnosti v okolí svaru [2].

## 2.4 Vytvrditelné feriticko-austenitické antikoroční oceli

Oceli mají po rozpouštěcím žíhání a rychlém ochlazení feriticko-austenitickou matici. Tvrdost, a tím i zvýšenou odolnost proti opotřebení, se získává precipitačním vytvrzováním.

Po rozpouštěcím žíhání na teplotě 1100 °C a rychlém ochlazení do vody zůstává v matici asi 30 % austenitu, zbytek tvoří chromový ferit, ve kterém jsou vyloučeny drobné precipitáty. Oceli jsou odolnější v prostředí zředěné  $\text{HNO}_3$  a slabých organických kyselinách [2].

## 2.5 Aplikace antikoročních ocelí u dopravních prostředků

Své uplatnění našly antikoroční oceli i u dopravních prostředků. Vyrábí se z nich výfukové ventily spalovacích motorů (feritické a martenitické oceli s obsahem 8 % chromu), výfukové systémy dopravních prostředků (feritické oceli s obsahem 13 % chromu). U kolejových vozidel to jsou např. odporníky (austenitická ocel).

### 3. Koroze

#### 3.1 Koroze a heterogenní reakce na povrchu

Koroze představuje chemické nebo elektrochemické porušování, a to kapalnými nebo plynnými látkami, heterogenní reakcí kovů nebo slitin, kdy přecházejí na oxidovatelnou formu. Oxidace je každá reakce, při které kov ztrácí elektrony.

Většina kovů a slitin je nestálá a samovolně přechází na oxidovatelnou formu. Přechod je charakteristický snížením volné entalpie soustavy  $\Delta G$ , která se označuje také jako Gibbsova entalpie<sup>1</sup>.

Změnu volné entalpie  $\Delta G$  lze definovat jako rozdíl chemických potenciálů konečných a výchozích látek. Volná entalpie  $\Delta G$  představuje veškerou energii, kterou jeden mol sloučeniny přijme nebo odevzdá do okolí při vzniku z prvku, a to při konstantní teplotě a tlaku. Vyjádření vztahu **3-1** pro volnou entalpii  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \mathbf{3-1}$$

kde  $\Delta H$  je změna entalpie,  $\Delta S$  je změna entropie,  $T$  je termodynamická teplota. Jejich hodnoty jsou za standardního stavu, tj. tlaku  $9,827 \cdot 10^4$  Pa a aktivity reagujících látek rovny jedné.

Změna volné entalpie  $\Delta G$  je většinou závislá na teplotě, to je vyjádřeno empirickými rovnicemi, např. **3-2**:

$$\Delta G_T = A + BT \cdot \log T + CT \quad \mathbf{3-2}$$

kde jsou  $A$ ,  $B$ ,  $C$  konstanty,  $T$  je termodynamická teplota.

Vhodnější je použití grafického znázornění závislosti  $\Delta G$  na teplotě, a to vnesením hodnot  $\Delta G^0$  pro různé reakce, při různých teplotách, vztažených na téže množství jedné z reagujících látek, např. 1 mol kyslíku, síry, dusíku apod. (viz ukázka Ellinghamova diagramu pro oxidy, **obr. 1**). Křivky v diagramu vyjadřují standardní slučovací Gibbsovu energii  $\Delta G^0$ , která se rovná hybné síle při vzniku sloučeniny, když vstupují všechny výchozí prvky do reakce a konečná sloučenina je ve standardním stavu.

Když to tak není, pak je třeba korekce hodnoty  $\Delta G^0$  o aktivitní kvocient  $J$  dle vztahu **3-3**:

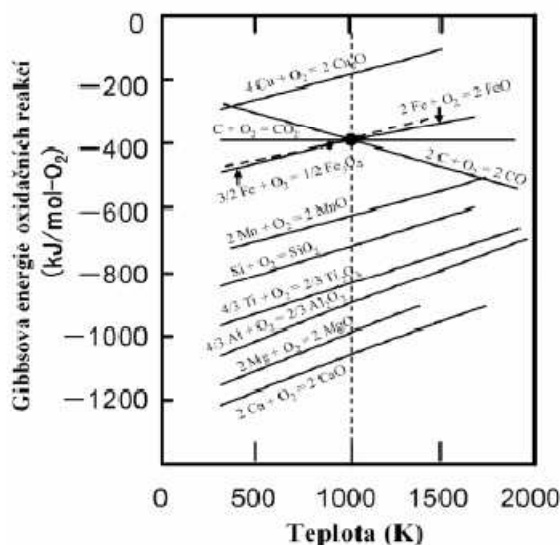
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln J \quad \mathbf{3-3}$$

kde  $\Delta G$  změna volné entalpie,  $\Delta G^0$  změna standardní slučovací Gibbsovy entalpie,  $R$  je plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $J$  je aktivitní kvocient [3].

---

<sup>1</sup> Volná entalpie  $\Delta G$  má i jiné pojmenování jako Gibbsova entalpie, Gibbsova volná energie, Gibbsův termodynamický potenciál (zkráceně termodynamický potenciál).

Z diagramu je možné vyčíst různé možnosti průběhu reakcí pro korozi, ale i pro metalurgii, redukci jednoho prvku druhým, přednostní oxidaci některých prvků apod.



Obr. 1 – Ellinghamův diagram (závislost Gibbsovy energie oxidační reakce na teplotě) [4]

Podle Guldbergova-Waagenova zákona je rychlost chemické reakce v daném okamžiku úměrná aktivitě reagujících látek. Chemická rovnováha dané reakce za stálé teploty je charakterizována rovnovážnou konstantou  $K$ , která je rovna součinu aktivit reakčních produktů dělenému součinem aktivit výchozích látek. Změna standardní volné entalpie  $\Delta G^0$  souvisí s danou rovnovážnou konstantou dle vztahu 3-4, pokud je volná entalpie  $\Delta G=0$  [3]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad 3-4$$

R je rovnovážná konstanta, T je termodynamická teplota.

### 3.2 Koroze za vysokých teplot

Při korozi za vysokých teplot dochází většinou ke styku tuhých látek s plynnými. Pokud aktivitu tuhých látek pokládáme rovnu jedné, pak se výraz pro rovnovážnou konstantu  $K$  zjednoduší. Ve výrazu se pak uplatní aktivita nebo tlak plynných látek. Rychlost koroze závisí i na teplotě. Rychlostní konstanta  $k$  se určuje podle úbytku koncentrace některých z reagujících látek za jednotku času, kdy stoupá při zvýšení teploty o 10 – 20 °C, a to na zhruba na dvojnásobek až trojnásobek. Závislost rychlostní konstanty na teplotě je daná Arrheniovým vztahem 3-5:

$$k = A e^{\frac{-E^*}{RT}} \quad 3-5$$

kde A je frekvenční faktor,  $E^*$  je aktivační energie, k je rychlostní konstanta, T je termodynamická teplota, R je plynová konstanta.

Vrstvy korozních produktů (korozní zplodiny), které vznikají během korozního rozrušení, mají značný vliv na charakter i rychlost koroze [3].



## Vznik koroze

Vysokoteplotní oxidace oceli probíhá jako oxidace čistého železa. Na povrchu oxidovaného materiálu se tvoří oxidová vrstva složená z hematitu, magnetitu a wüstitu. Proces, který kontroluje rychlost oxidace, je reakce na rozhraní wüstit – ocel. Oxidace oceli je doprovázena oduhlčováním povrchových vrstev, což vede k růstu zrna. Dále se projeví i charakter atmosféry. Přítomnost vodní páry má za následek zvýšený počet poruch v oxidované vrstvě a snížení koheze na rozhraní okuje<sup>2</sup> – kov (rozkladem vodní páry se zvyšuje počet atomů kyslíku, které mohou reagovat s atomy železa, tím přispívá k rychlosti oxidace). Přírůstek hmotnosti po náběhové periodě oxidace koreluje s morfologií oxidované vrstvy, která se projevuje značnou pórovitostí, trhlinami a velkým počtem kavit.

U slitin může přednostně oxidovat jedna ze složek nebo nemusí oxidovat ani jedna ze složek. V druhém případě může nastat vnitřní oxidace nebo obohacení povrchu slitiny některou ze složek. V případě oxidace obou složek rozhodují o charakteru a morfologii vrstev rozdíly v afinitě složek k prostředí a jejich vzájemná rozpustnost ve vytvořených fázích sloučenin. I zde se může projevit vnitřní oxidace.

Za mírných podmínek se vytvoří ochranný film a tím klesá rychlost oxidace (závislost přibližně parabolická). V náročných podmínkách následuje po počáteční periodě zvýšení korozní rychlosti, což má za následek popraskání ochranné vrstvy. V závislosti na složení slitiny a oxidačních podmínkách proběhne zacelení vrstvy a rychlost oxidace na určitou dobu klesá. Tyto změny se mohou periodicky opakovat. Nedochází-li k zacelování poškozené vrstvy, pak oxidace pokračuje velkou rychlostí. Za velmi náročných podmínek může oxidace probíhat za vzniku produktů oxidace bez ochranného charakteru.

## Vliv prvků

Přísada některých prvků (chrom, nikl) do železa, pak zvyšuje odolnost proti oxidaci, protože nahrazuje wüstit stabilnější fází. Chrom se jeví jako nejúčinnější, protože při vyšším obsahu než je 13 % se tvoří na povrchu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , který obsahuje malé množství železa a niklu. Po periodě, která zpomaluje rychlost oxidace, se tvoří vnitřní vrstva spinelu  $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  a vnější vrstva  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a nebo se na zcela obnaženém povrchu vytvoří ochranná vrstva.

Příznivý vliv chromu na vysokou odolnost proti oxidace slitin je zapříčiněn tvorbou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Další příznivý vliv má nikl, což spočívá v odolnosti proti oxidaci a to i přes nízkou afinitu ke kyslíku. Ten je dán příznivým působením na složení, přilnavost a mechanické vlastnosti vrstev. Je pravděpodobné, že nikl, který je rozpustný v  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , snižuje rychlost difuze kationtů a zpomaluje přeměnu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  na spinel nebo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nikl také snižuje rozdíl v tepelné roztažnosti mezi slitinou a oxidy, snižuje pnutí mezi slitinou a vrstvou během ochlazování a cyklických změn teploty [3].

---

<sup>2</sup> Okuje jsou přilnavé oxidické povlaky tlustší než běžná povrchová vrstva. Jeví se jako zašlý lesk či matování [5].

## 4. Typy koroze

V různých prostředích dává pasivita oceli a slitině dobrou odolnost proti celkové korozi. Za zvláštních podmínek může být pasivita místně porušena, tím se urychlí vznik koroze určitého typu. Každý typ koroze se projevuje svou zvláštní povahou a probíhá za zvláštních podmínek [3].

### 4.1 Celková koroze

Při rovnoměrném působení elektrolytu koroduje celý povrch oceli. Korozní rychlost může být i dost velká, ale i přes to je to jedna z méně nebezpečných druhů koroze, když je porovnávána s místními druhy koroze. Korozivní napadení je rozprostřeno na celý povrch a tak lze rozsah předpovídat [3].

### 4.2 Nerovnoměrná (místní) koroze

#### Bodová koroze

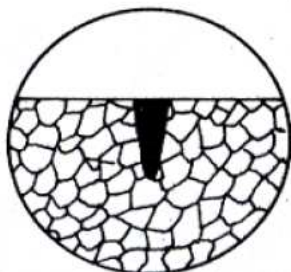
Pro vznik musí být v prostředí dostatečná koncentrace agresivních aniontů, oxidačních činidel. K tomuto typu koroze dochází především v roztocích, které obsahují halogeny a jejich soli, např. halogenidy těžkých kovů a chlornany. Ionty halogenů pronikají snadno ochranným pasivním filmem a způsobují místní rozpouštění v aktivním stavu, které rychle proniká do hloubky.

K místnímu porušení pasivního filmu může docházet i v místech, kde materiál není spojitý a tak je ovlivněn chemickými nebo fyzikálními nestejnorodostmi, např. v místech vad materiálu, nekovových vměstků.

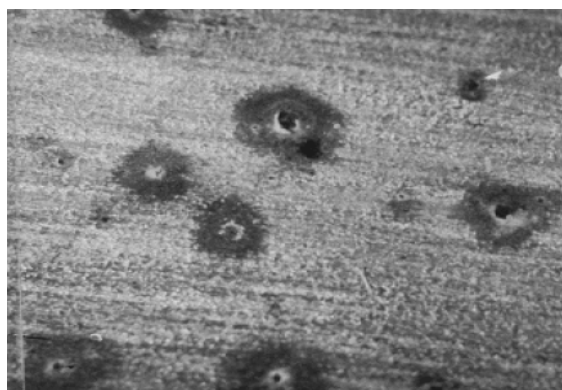
Mechanismus bodové koroze má dvě stádia:

- **nukleační:** místní narušení pasivního filmu po určité inkubační době a v iniciaci aktivního korozního centra
- **vývojové:** aktivní korozní centra rostou ve formě bodů [3]

Ukázka napadení povrchu bodovou korozí, **obr. 2, obr. 3**. Korozní napadení je větší do hloubky než do šířky [6].



Obr. 2 – Napadení povrchu bodovou korozí [6]

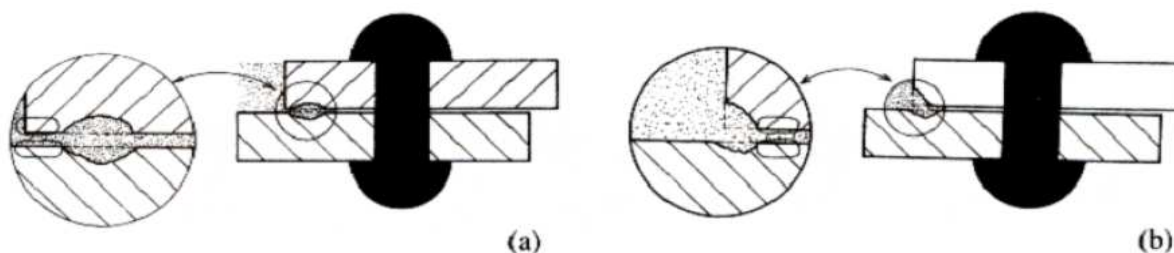


Obr. 3 – Bodová koroze na vnitřním povrchu trubky, zv.5x [6]

Odolné vůči tomuto typu koroze jsou Cr-Ni-Mo austenitické oceli [7].

### Štěrbínová koroze

Tento typ koroze často doprovází bodovou korozi. Koroze pobíhá v jemných kapilárách a v místech se špatným oběhem prostředí. Úzká štěrbina představuje podstatný geometrický činitel, který zvyšuje agresivitu okolního roztoku a který je ve styku s volným povrchem, **obr. 4**. Pro vznik koroze je rozhodující jakost pasivního filmu a geometrický činitel. Čím je štěrbina více otevřená a méně hluboká, tím menší bude pravděpodobnost vzniku koroze. Inkubační doba je poměrně dlouhá [3].



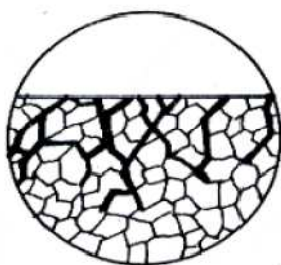
Obr. 4 – Štěrbínová koroze nýtovaného spoje v důsledku:  
 a) rozdílným odvědušením v ústí za přístupu  $O_2$   
 b) různé koncentrace – vysoká koncentrace iontů kovu uvnitř štěrby [3]

### Mezikrystalová koroze

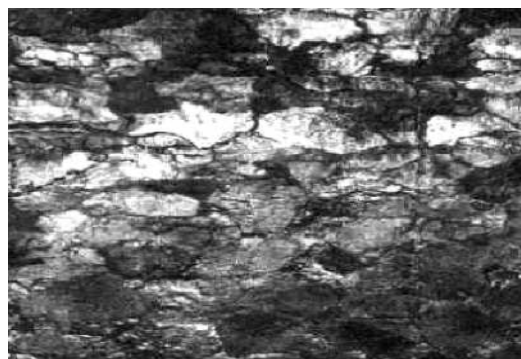
Mezikrystalová koroze probíhá za jistých podmínek přednostně mezi krystaly (zrny) podél rozhraní. Tomuto typu koroze podléhají především slitiny, u kterých dochází ke stárnutí, ohřevu, při zpracování nebo při tepelném ovlivnění (např. při svařování) ke změnám struktury na hranici zrn. Tento typ koroze závisí na chemickém složení, struktuře a tepelném zpracování. Oceli, které jsou dobře tepelně zpracované, korozi nepodléhají.

Na rozdíl od jiných typů koroze nezasahuje mezikrystalová koroze celý povrch, ani libovolná místa povrchu. Probíhá výhradně podél rozhraní zrn nebo dvojčat, protože jí podléhá jen úzká oblast, která má vlivem strukturních změn podstatně zmenšenou odolnost proti korozi. Proniká do značné hloubky, popř. i celým průřezem. Tak je porušena soudržnost zrn a slitina postupně ztrácí pevnost a houževnatost, pozbývá kovového zvuku a v krajním případě lze materiál rozetřít na prášek, tzn. na jednotlivá zrna, **obr. 5**, **obr. 6**.

Hlavním prvkem, který vyvolává a určuje náchylnost k mezikrystalové korozi, je uhlík [3].



Obr. 5 – Mezikrystalová koroze [6]



Obr. 6 – Lokální výskyt mezikrystalové koroze, zv.20x [6]

Chromniklové a chromniklomolybdenové austenitické oceli s velmi nízkým obsahem uhlíku odolávají též dobře mezikrystalové korozi [7].

### Koroze za napětí – transkrystalická koroze

Koroze je zvláště nebezpečným a škodlivým případem poškození i v málo agresivních prostředích. Jsou to prostředí, kde se vyskytují chloridy a hydroxidy. Vznik trhlin je následkem koroze za napětí a představuje velmi závažný problém při využití materiálů v průmyslu. Dále je tato koroze nepředvídatelná a průběh je velmi rychlý, takže je obtížné provést kontrolu ještě před poškozením a tak zamezit s tím vzniklých problémů.

Při současném působení koroze a mechanických vlivů může být korozní napadení větší, než kdyby oba vlivy působily zvlášť.

Mohou způsobovat zbytková pnutí od tváření za studena, tepelného zpracování, svařování apod., proto není třeba vnějšího zatížení pro vznik a rozvoj korozního praskání, **obr. 7**.

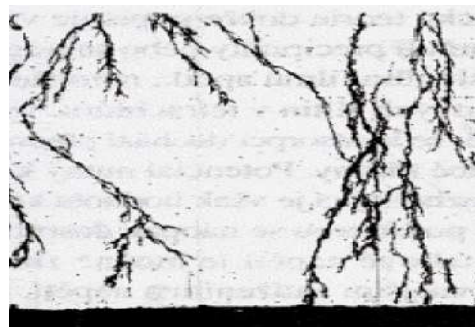
Existují dvě teorie, které vysvětlují korozní praskání:

- elektrochemická teorie: založeno na vzniku místního článku za vývoje elektrochemického rozpouštění kovu
- napěťové sorpční praskání: založeno na oslabení kohézních vazeb mezi atomy na povrchu kovů a slitin adsorpcí specifické složky prostředí

Pro vznik a vývoj korozního praskání je nezbytné tahové napětí, které lze rozdělit do dvou skupin.

První je tahové napětí, které je vyvolané vnějším zatížením. Druhé je napětí, které vychází ze zbytkových pnutí [3].

Koroze z napětí se nejčastěji objevuje u austenitických a kalitelných nerezavějících ocelí. Feritické oceli jsou k tomuto druhu koroze méně náchylné [7].

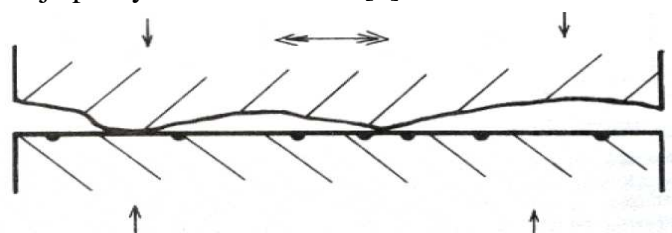


Obr. 7 – Transkrystalická koroze vyvolaná přítomností chloridů [6]

### Vibrační koroze

Mechanické namáhání a vzájemné tangenciální kmitavé pohyby dvou stýkajících se součástí mohou vyvolávat tento typ koroze. U tohoto typu koroze se uplatňuje složka mechanická i chemická. Odlišnost vibrační koroze od opotřebení je, že při korozi dochází k jednostrannému tření, které spočívá v relativně malé dráze pohybu a při stálém vzájemném styku třecích ploch. Vzájemný pohyb, který způsobí mechanicko-korozní poškození povrchů, má různý původ, např. ve stykových plochách nábojů kol a kroužků valivých ložisek, **obr. 8** [3].

Značný vliv má prostředí. Ze složek v atmosféře mají největší vliv kyslík a vodní pára. To má za následek charakteristické houbovitě rozrušení struktury kovového materiálu a napadená část je pokryta vrstvou oxidu [6].



Obr. 8 – Schéma vzniku vibrační koroze při styku dvou třecích ploch [3]

### Vodíková křehkost

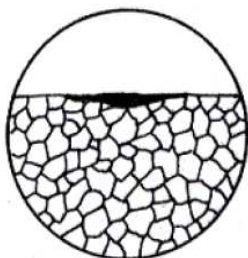
Je extrémní poškození, které může vyvolat v kovové mřížce vodík. Proniká-li atomární vodík kovem, pak může docházet k místní deformaci, která může vést až k celkovému lomu součásti, nádoby nebo potrubí. Dalším důsledkem vniknutí vodíku do kovu je křehnutí, tzn. snižování tažnosti, houževnatosti a pevnosti. Za středně vysokých teplot může vodík vyvolávat i tzv. vodíkovou korozi. Reaguje-li s nějakým prvkem, např. uhlíkem nebo karbidy v oceli za vzniku metanu, nebo kyslíkem v mědi za tvorby vodní páry. Je-li vodík produktem, který vznikl při elektrochemickém pochodu, pak výsledné trhliny a lomy vznikly korozním praskáním. Jde-li o vodík, který vznikl disociací nebo elektrolyzou, pak jde o vodíkové křehnutí [3].

### Extrakční koroze

Při tomto typu koroze koroduje převážně jen jedna chemická složka slitiny. V místě napadení se mění strukturní mřížka homogenních tuhých roztoků a to v důsledku koncentračního spádu chemické složky extrahované slitiny v místě koroze. Napadení může být po celém povrchu rovnoměrné a rovnoměrně pronikat do hloubky slitiny nebo může být místní, pak vytváří důlky nebo probíhá po hranicích zrn [3].

### Skvrnitá koroze

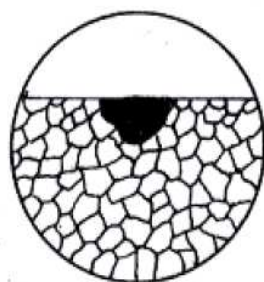
Je to nepravidelné mělké korozní napadení, jehož rozměr může být větší než velikost zorného pole i při malém zvětšení, **obr. 9** [6].



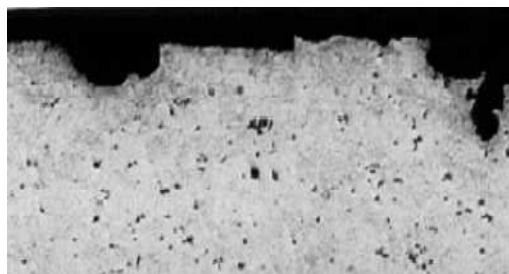
Obr. 9 – Skvrnitá koroze [6]

### Důlková koroze

Důlková koroze se projevuje důlky, tj. dutiny v kovu vznikající na povrchu, což může být způsobeno jakýmkoliv korozním napadením a to v místě porušení povrchu [8]. Korozní napadení, tj. hloubka se přibližně rovná šířce, je na **obr. 10**, **obr. 11** [6].



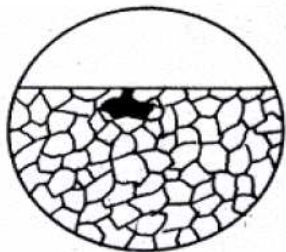
Obr. 10 – Důlková koroze [6]



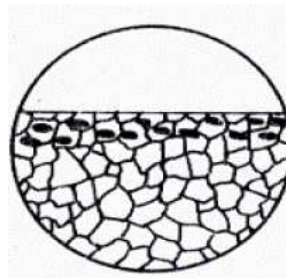
Obr. 11 – Mikrostruktura podélného řezu tyče s výskytem koroze [6]

### Podpovrchová koroze

Korozní napadení se vyznačuje tím, že prostorově rozsáhlé napadení zaujímá na povrchu materiálu malou plochu, **obr. 12**. Korozní napadení má jednotlivá místa pod povrchem a v některých případech i bez přímého kontaktu s povrchem, **obr. 13** [6].



Obr. 12 – Podpovrchová koroze – rozsáhlé [6]



Obr. 13 – Podpovrchová koroze – jednotlivá místa [6]

### Koroze po vrstvách

Korozní napadení s výskytem různě velkých zrn, ale odlišných fází, vměstků, precipitátů apod., jejichž rozmístění odpovídá rozmístění korodovaných vrstev, **obr. 14** [6].



Obr. 14 – Koroze po vrstvách [6]

### Nožová koroze

Nožová koroze se objevuje u chromniklových, titanových nebo niobových stabilizovaných ocelí, na rozhraní svarového kovu a základního materiálu. Po ohřevu kovu na teploty blízké bodu tání oceli a následným ohřevem na kritické teploty (např. pokládáním další svarové housenky).

Bylo dokázáno, že nožová koroze svárových spojů antikoročních ocelí se projeví při dvojím tepelném ovlivnění a tak dochází nejprve k rozpouštění karbidů titanu a niobu, růstu zrna a obsahu feritu. Následným ohřevem v oblasti kritických teplot (500 – 850 °C), pak dochází k vylučování karbidů, rozpadu feritu a vzniku sigma fáze, což spolu s působením špiček napětí může vyvolat v korozním prostředí tento typ koroze. Mnoho případů nožové koroze bylo pozorováno především v prostředí  $\text{HNO}_3$ .

Nožové korozi odolávají velmi dobře nízkouhlíkaté austenitické nerezavějící oceli o obsahu uhlíku max. 0,03 % [7].

### **4.3 Biologická koroze**

Mikrobiální koroze antikorozní oceli se účastní různé druhy aerobních bakterií, které vytvářejí slizovité kolonie, aerobní železité bakterie, aerobní a anaerobní sírné bakterie. Po narušení pasivní vrstvy může propuknout v místě postižení některá z výše uvedených typů koroze (např. bodová či štěrbinová) [3].

## 5. Vliv svařování na korozní poškození antikoročních ocelí

Tepelně ovlivněná oblast a svarový kov představuje strukturní a často i chemickou nehomogenitu spoje, která může významně snížit korozní odolnost. Po svařování a následné úpravě svaru bylo zjištěno, že nejvíce se vyskytuje mezikrystalová a bodová koroze.

### 5.1 Mezikrystalická koroze

Jedním z vážných problémů, které omezují životnost feritických a austenitických korozních ocelí, je citlivost k mezikrystalové korozi po svařování. Tento typ koroze souvisí s vylučováním karbidů chromu na hranicích zrn, což je závislé na velkém počtu činitelů. Kinetika dějů je závislá na vnitřní homogenitě oceli, stavu struktury apod.

Vliv fáze na celkovou korozní odolnost oceli je obecně určen a to souvisejícím koncentračním rozdílem slitinových prvků v okolní matrice, při daném rozdílu korozních potenciálů. Výrazný rozdíl korozně-elektrochemických vlastností je následně zdrojem intenzivního lokálního napadení přilehlé oblasti [9].

#### 5.1.1 Feritické antikoroční oceli

Principiálním zdrojem korozního poškození je precipitace<sup>3</sup> karbidů typu  $(Cr,Fe)_{23}C_6$  na hranicích zrn v pásmu zhrubnutí feritu a související ochuzení o chrom v okolí hranic zrn.

U feritických ocelí připadá v závislosti na chemickém složení v úvahu jako následek difuzního přerozdělení uhlíku částečné formování austenitu po hranicích zrna. Martenzit, vznikající z tohoto austenitu při ochlazování, je ochuzený o chrom a obohacený uhlíkem, tj. má podstatně nižší korozní odolnost. Alternativně tento austenit může vést při ochlazování k precipitaci karbidů.

Jiný, za to častěji pozorovaný mechanismus ztráty korozní odolnosti, je účinný bez formování austenitu po hranicích zrna. Zcitlivění je vyvoláno přímo formováním karbidů, resp. karbonitridů na hranicích feritických zrn [10].

Ve srovnání s austenitickými oceli zde působí především absence niklu, tj. difúze uhlíku a dusíku je mnohem rychlejší. Navíc rozpustnost uvedených prvků je ve feritu podstatně nižší.

#### Nestabilizované typy feritických ocelí

Náchylnost nestabilizovaných typů feritických ocelí k mezikrystalové korozi vyplývá z tendence vzniku  $(Cr)_{23}C_6$  versus  $(Cr)_2N$ . Karbidy se tvoří nejdříve na hranicích zrn (popř. rozhraní fází), následně hranic dvojčat, se značnou časovou prodlevou na dislokacích. Bez vlivu stabilizačních prvků je kinetika vzniku uvedených fází především pod vlivem teploty a obsahu uhlíku. Když vyjdeme z teoretického předpokladu, že všechen uhlík tvoří karbid, koncentrace chromu v tuhém roztoku klesne zhruba na 14,5 % z původních cca 16 % chromu.

---

<sup>3</sup> Precipitace je rozpad přesyceného tuhého roztoku při ohřevu na teploty nižší než je teplota pevných částic pro danou slitinu.

Hlavní podmínkou vzniku precipitace je existence přesyceného tuhého roztoku, který se při zvýšených teplotách začne rozpadat [11].



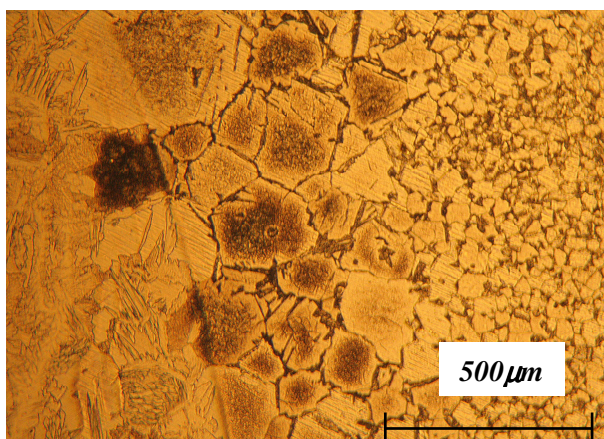
To vede přibližně k zdvojnásobení korozní rychlosti, např. v roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Protože ochuzení kolem precipitátů je podstatně vyšší, je i rozdíl v korozních rychlostech, tj. reálné zcitlivění oceli podstatně výraznější.

Pro vývoj mezikrystalické koroze je podstatné, že v počátečném stadiu vylučování karbidů nejsou karbidy zcela stechiometrické:  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$  obsahuje až 25 % železa;  $\text{Me}_7\text{C}_6$  obsahuje až 60 % železa, což snižuje jejich volnou entalpii a tím zvyšuje stabilitu.

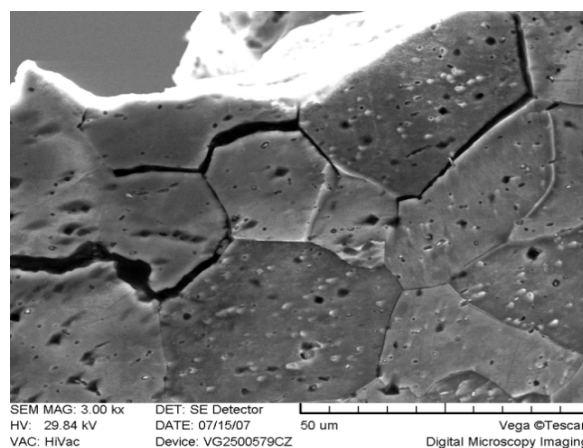
Stejný vliv nutno uvažovat při procesu tvorby nitridů. Dusík může v tuhém roztoku reagovat s železem, křemíkem a chromem; přičemž rozpustnost dusíku za nižších teplot je vyšší, než by odpovídalo rovnováze s nitridem  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Nitrid křemíku je sice velice stálý, ale jeho precipitace je zde omezena jednak nízkou difúzní rychlostí Si a nízkou aktivitou Si v korozivzdorných ocelích. Z termodynamického hlediska je nejpravděpodobnější tvorba nitridů chromu – přednostně před nitridy železa. Přítomnost reziduálního křemíku může vést u nestabilizovaných ocelí k formování subvrstev na rozhraní matrice/pasivační vrstva a nevhodně zvyšovat specifický elektrický odpor vrstev.

Pro chromové oceli s nízkými obsahy uhlíku je charakteristické vylučování nitridů chromu na rozhraní zrn nad  $400\text{ }^\circ\text{C}$  a při teplotách okolo  $600\text{ }^\circ\text{C}$  i na dislokacích a v okolí vměstků v zrnech. Ty mohou vyvolat náchylnost k mezikrystalové korozi při ohřevu nebo pomalém ochlazování v rozmezí teplot cca  $400 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na **obr. 15 a obr. 16** jsou dokumentovány následky strukturální degradace v tepelně ovlivněné zóně oceli 1.4016, konkrétně vznik a degradační vliv obou výše uvedených fází - karbidů i nitridů. Relativně pomalé ochlazování přes kritické teploty vedlo k silnému rozvětvení precipitátů typu  $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ . Použité parametry svařování zde vedly ke vzniku téměř souvislého karbidického síťoví [12].



Obr. 15 – Zhrubnutí zrna v tepelně ovlivněném pásmu feritické oceli, zv. 250x [12]



Obr. 16 – Dekoheze zrn na rozhraní TOO a neovlivněného zákl. materiálu, zv.1000x [12]

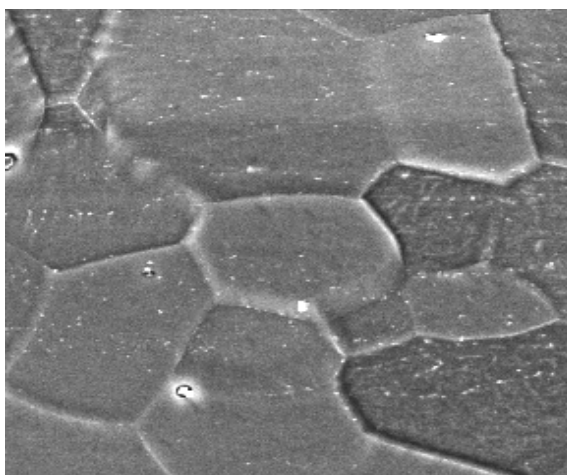
U dané oceli byla dále zjištěna distribuce nitridů chromu, konkrétně na rozhraní tepelně ovlivněné oblasti a neovlivněného základního materiálu. Vznik této fáze způsobil intenzivní interkrystalické poškození povrchové vrstvy.

U oceli 1.4016 ani rychlé ochlazení z kritických teplot (420 – 920 °C) nezabránilo vylučování karbidů a nitridů bohatých na chrom. To vymezuje možnosti použití rozpouštěcího žíhání, naopak zlepšuje možnost odstranění ochuzení o chrom a to žíháním při 760 °C. K rozpouštění  $(Me)_{23}C_6$ , které jsou vždy přítomné v žíhané oceli, pak dochází při 900 – 1050 °C [13].

### Stabilizované typy feritických ocelí

U stabilizovaných ocelí je zlepšená svařitelnost omezením hrubnutí zrna a celkovou stabilizací přísadou titanu, niobu, popř. jejich kombinací. Obsah titanu se doporučuje nad 8x (% uhlíku + % dusíku), přebytek by vedl ke vzniku intermetalických fází, který zvyšuje tranzitní teplotu. Stabilizace titanu má omezení zejména pro vysoce oxidační prostředí a to z důvodu přednostního napadení karbidů titanu v silně oxidačních kyselinách.

Výchozí struktura titanem stabilizované oceli 1.4510 je dokumentována na **obr. 17**, kde je evidentní velice jemná řádková disperze karbidů, bez tendence vylučování po hranicích zrn. Tepelná nestabilita původně vyloučených karbidů a nitridů v průběhu tepelného cyklu svařování může významně ovlivnit korozní odolnost zejména v prostředí s obsahem chloridů.



Obr. 17 – Struktura neovlivněné oceli 1.4510 (feritická stabilizovaná ocel) [10]

U stabilizovaných ocelí dochází k precipitaci velice jemných karbidů, bez intenzivní difuze uhlíku na hranice zrn. Jemnou disperzi karbidů evidujeme především v pásmu bezprostředně navazujícím na linii ztavení, tj. vrstvě zhrubnutí zrna [10].

#### 5.1.2 Austenitické antikorozi oceli

Zcitlivění austenitických ocelí, které způsobuje precipitace karbidů chrómu, probíhá v intervalu 500 – 800 °C. Difúze chrómu v austenitu je zde relativně pomalá a proces vede k vyčerpání chrómu, obdobně jako u předešlých typů ocelí. Se zvyšující se teplotou klesá doba ohřevu, která je nutná ke ztrátě korozní odolnosti vrstvy. Zcitlivění u reálných svarových spojů se projevuje v určité vzdálenosti od linie spoje, která je ohřátá během svařování na kritickou teplotu a po dostatečně dlouhý čas. Mezi touto zónou a svarovým kovem je pásmo, kde dochází k ohřevu na vyšší teplotu, bez precipitace karbidů, popř. kde je difúze chrómu dostatečně rychlá pro zamezení jeho kritického poklesu.

Korozní odolnost může být obnovena tepelným zpracováním při teplotách v intervalu 900 – 1150 °C a následovaným rychlým ochlazením. Toto zpracování odstraňuje lokální odčerpání chrómu a rozpouští precipitované karbidy, rychlé ochlazení zabraňuje jejich opětovné precipitaci.

V kontrastu s 17 % chromovými oceli je tepelný rozsah nad intervalem zcitlivění oceli. Následkem toho je nemožné obnovit korozní odolnost spoje lokálním ohřevem, protože bude mít efekt pouze v posuvu zcitlivěné zóny směrem od spoje.

Prakticky se tak uplatňují pouze opatření k omezení mechanismu zcitlivění. Např. u ocelí 18/10 je dostatečná limitace uhlíku pod 0,04 % při svařování materiálu tloušťky do 5 mm. Obdobně jako u feritických ocelí se rovněž uplatňuje stabilizace titanu, popř. niklu.

Oba tyto prvky mají schopnost formování stabilních karbidů, popř. karbonitridů, při zvýšených teplotách, tj. při dostatečném obsahu v oceli vázat intersticiální prvky. Potřebný obsah titanu je 4 až 5 násobek obsahu uhlíku, u niklu se používá 8 až 10 násobek obsahu uhlíku.

Deformace za studena austenitických ocelí zvyšuje odolnost k mezikrystalické korozi. Důvodem je zvýšení ploch pro možnou precipitaci karbidů, tj. skluzové roviny a roviny dvojčatění. Lokalizované vyčerpání chromu je méně intenzivní, naopak stabilizace difúzí chromu je rychlejší. Situaci v tepelně ovlivněné oblasti komplikují rozdíly ve výšce tepelného ovlivnění. Ve vrstvě ohřáté pod rekrytalizační teplotu dochází vlivem tváření za studena k redukci zcitlivění uvedeným mechanismem. V regionu vyhřátém nad rekrytalizační teplotu, karbidy částečně precipitují na hranicích zrn, dvojčatových rovinách i skluzových rovinách v periodě náběhu teploty svarového cyklu. Následně probíhá rekrytalizace, pokud je obsah volného uhlíku dostatečný, karbidy precipitují na hranicích rekrytalizované struktury v průběhu ochlazovací části svarového cyklu, popř. během depozice dalších vrstev svarového kovu.

Austeniticko-feritická struktura po svařování je podstatně méně náchylná k interkrystalické korozi než plně austenitická ocel. Pozitivně zde působí navýšení možných ploch pro precipitaci existencí další fáze, rovněž vyšší difúzní rychlost chromu v této fázi [9].

## 5.2 Nožová koroze u stabilizovaných a nestabilizovaných typů oceli

Tento typ koroze se objevuje především u austenitických, chromniklových ocelí, stabilizovaných proti mezikrystalické korozi titanu nebo niklu. Objevuje se v koncentrované  $\text{HNO}_3$ . Působí v úzké zóně na rozhraní základní materiál – svarový kov. Mechanismus vzniku je omezen na oblast ohřevu a na teploty v blízkosti intervalu likvidus – solidus, kde následuje rychlé ochlazení. Na hranicích zrn se při tomto ohřevu začíná tvořit tekutá fáze, značně obohacená uhlíkem (zároveň titanem nebo niklem). Při rychlém ochlazení se obohacení na hranicích zrn zachovává a tvoří se eutektické formy velice jemných precipitátů. Precipitáty jsou na báze karbidů titanu, které obsahující malé množství chromu, železa a dusíku. Karbidy jsou rozpouštěny  $\text{HNO}_3$ , tj. rozpuštění je ulehčeno rozvětvenou morfologií částic [9].

## 6. Pasivace svarových spojů

Korozní odolnost antikoročních ocelí i mnohých slitin spočívá v jejich schopnosti se pasivovat. Pasivace je velmi složitý proces, který podstatně omezuje chemickou reaktivitou kovů nebo slitin a ty mají imunní chování.

Pasivace má svou teorii – teorie oxidovaných filmů, kdy kov nebo slitina jsou v pasivním stavu pokryty velmi tenkým neviditelným povlakem oxidu, který reaguje s okolním prostředím [3].

### 6.1 Technologie pasivace

Pasivace antikoročních ocelí a slitin je dána vznikem ochranných povlaků, které jsou velmi tenké. Vzniká postupně vrstva, kde ionty nebo molekuly jsou vázány na povrchu.

Ochranný film působí jako bariéra se zanedbatelnou rychlostí rozpouštění a to mezi kovem a okolním prostředím. Na kovovém povrchu se stále uskutečňují dva děje. Anodový děj, který odpovídá korozi a je vyrovnáván katodovým dějem, což je redukce oxidačních látek, které jsou přítomny v okolním prostředí, např. atmosférický kyslík rozpuštěný v elektrolytu, ionty železité nebo  $\text{HNO}_3$ .

Legování železa chromem viditelně usnadňuje pasivaci. Pro dosažení tohoto efektu je třeba minimální obsah chromu (cca 12 %). Legování chromem a niklem usnadňuje pasivaci. Oceli s přídavkem molybdenu jsou snadno pasivovatelné i v neoxidačních kyselinách, ale tyto oceli mají špatné vlastnosti v transpasivitě<sup>4</sup>, proto nejsou vhodné pro vysoce oxidační prostředí. Když se nahradí molybden křemíkem, pak se zlepší vlastnosti v transpasivní oblasti a zvýší se odolnost.

Pasivní film antikoročních ocelí a slitin je velmi tenký a je tvořen hydratovanými oxidy. V porovnání se základním složením matrice je film obohacen chromem, molybdenem, popř. křemíkem. Pokud je film bez pórů, tak je jeho stabilita zesílena. Film s póry má odlišné vlastnosti v místech, kde na povrchu není matrice homogenní nebo je poškozena. To je například v místech vměstků, intermetalických sloučenin, karbidů chromu, které jsou na hranicích zrn. Jiné defekty v pasivním filmu mohou vznikat, když je mřížka matice vystavena mechanickým napětím.

V elektrolytech, které obsahují halogenidy, může být stabilita pasivního filmu značně snížena. V kontaktu s prostředím, které obsahuje chloridy, je ovlivněn anodový proces rozpouštění, což se projeví průrazem pasivní vrstvy.

Pasivace kovového povrchu závisí na kontaktu s dostatečným množstvím oxidačního činidla. Obsah oxidačních látek může být dostatečný jen na volném povrchu. V místech štěrbin bude obsah nízký, pak pasivita nemusí být stabilní. To se může projevit u znečištěného povrchu, nedokonale zbaveného vrstvy okují, nánosů mikrobiálních organizmů, apod. [3].

---

<sup>4</sup> Transpasivita je jev, kdy kov koroduje rovnoměrně na celém povrchu. Za předpokladu, že korozní prostředí neobsahuje ionty místně poškozující pasivní vrstvu [14]

## 6.2 Obecné postupy při úpravě povrchu materiálu

Výrobky z antikoročních ocelí se dodávají v různém stavu povrchu a to od válcovaného za tepla až k jemně vyleštěnému.

První krokem by mělo být mytí mýdlem, čistícími prostředky nebo rozpouštědly, aby se odstranily z povrchu tuky, oleje. Na závěr by měl vždy následovat oplach velkým množstvím vody a sušení. K mytí by se měly používat nekovové kartáče, aby nedocházelo k poškrábání povrchu a zanesení železa do rýh. Což by mohlo vést ke vzniku rzi na povrchu antikoročních ocelí.

Oxidové vrstvy, které zbarvují například svary, se dají odstranit mechanicky. Především broušením brusivy, které nesmí obsahovat železo nebo kartáčováním kartáči z antikoroční oceli. Tyto vrstvy se dají odstranit i chemicky.

Kromě mechanických způsobů úpravy povrchu existují i chemické úpravy povrchu. Používá se roztoků nebo mořících past. Rezavé tečky a skvrny na povrchu antikoroční oceli se dají odstranit 10 % roztokem citronanu sodného (100 g/l). Částice železa nebo uhlíkové oceli, které se mohou usazovat na povrchu antikoročních ocelí, se dají odstranit po odmaštění, ponořením do zředěného roztoku  $\text{HNO}_3$ . Nejnižší koncentrace kyseliny se používají pro antikoroční oceli a to s nízkým obsahem chromu. Nejvyšší koncentrace kyseliny se používají pro austenitické typy oceli [3].

## 6.3 Způsoby úprav povrchu

Kontaminace povrchu korozivzdorných ocelí oxidy, např. po svařování nebo tepelném zpracování, se projeví buď formou náběhových barev nebo se může vytvořit vrstva povrchových oxidů. Všechny vzniklé oxidy se musí z povrchu odstranit, neboť vznik oxidů má za následek vytvoření povrchové vrstvy, která je ochuzená o některý legující prvek. Odstraňování nečistot z povrchu se provádí mechanickými a chemickými úpravami povrchu. K vytvoření optimálního povrchu, který má potřebnou korozní odolnost, je třeba chemických úprav [15].

Mechanickými úpravami se dá dosáhnout zahlazení svaru, ale žádná mechanická úprava povrchu nezajistí odolnost proti korozi. Chemickými úpravami se dají z povrchu odstranit oxidy a znečištění, za to mechanickými úpravami je možné do materiálu dostat znečištění, tj. znečištění od svařování, leštící nebo brusný materiál, což může být zdrojem začínající koroze.

Mechanické ošetřování povrchů by se mělo používat pro suché aplikace a to ještě s pravidelným čištěním.

Po chemické úpravě je třeba povrchy důkladně oplachovat vodou, aby se odstranilo veškeré znečištění a zbytky použitých chemikálií na pasivaci [16].

Stabilizační žíhání je tepelné zpracování, kterým se může zlepšit odolnost antikoročních ocelí proti mezikrystalové korozi. Provádí při teplotě 850 – 900 °C po dobu dvou až čtyř hodin. V kritické oblasti teplot se u stabilizačně žíhané stabilizované oceli nevytloučí karbidy chromu jako tomu je u ocelí vyhřátých na teplotu vyšší. Znečistlivění po stabilizačním žíhání sice nevede k výskytu mezikrystalové koroze, ale je oslabená odolnost v  $\text{HNO}_3$ .

Dvojím tepelným zpracováním při teplotě 1050 °C a 870 °C se odstraní mezikrystalická koroze po znečistivění, ale docílí se i dobré odolnosti v HNO<sub>3</sub>.

Velmi dobrou odolnost v HNO<sub>3</sub> má ocel Cr18Ni9Nb a jejich svarové spoje, které mají snížený obsah uhlíku na max. 0,06 %. Tím je vyřešen problém s citlivostí tohoto typu oceli k nožové korozi. U běžné oceli 1Cr18Ni9Nb(Ti) závisí chování v HNO<sub>3</sub> zejména na tepelném zpracování. Ohřev v kritické oblasti teplot vždy vede ke zhoršení odolnosti, když není provedeno dvojí tepelné zpracování při teplotě 1050 – 1100 °C a 870 °C, po dobu dvou hodin. Z toho plyne, že dokonalé tepelné zpracování stabilizovaných ocelí je dáno rozpouštěcím žháním, kdy se rozpustí podstatná část karbidů chromu. Tak zvyšuje stabilizační žhání odolnost svarových kovů proti mezikrystalové korozi. Svarové spoje, které jsou podrobeny stabilizačnímu žhání, mohou mít ve svarovém kovu 0,08 – 0,09 % uhlíku. V tomto případě se nevyskytne mezikrystalová koroze po svařování. Také se při žhání v kritické oblasti objeví citlivost k mezikrystalové korozi později než tomu je bez stabilizačního žhání.

Stabilizační žhání nestabilizované oceli 1Cr18Ni9 neodstraní zcela sklon k mezikrystalové korozi při nižších teplotách znečistivění, ale lze projev koroze oddálit.

Stabilizační žhání, podobně jako u nestabilizovaných ocelí s běžným obsahem uhlíku, nezaručí úplnou odolnost ani u ocelí s nízkým obsahem uhlíku. Naopak v kyselém prostředí, např. HNO<sub>3</sub>, toto žhání s následným znečistivěním při teplotách 430 °C, vede ke zvýšení koroze. Nestačí tedy jednoduché zpracování, aby se zamezilo vzniku mezikrystalové korozi u nestabilizovaných ocelí [9].

#### 6.4 Mechanické úpravy povrchu

Cílem je:

- očistit povrch od nečistot
- vytvořit podmínky pro zvýšení korozní odolnosti
- vytvořit povrch, aby vzhled odpovídal požadavkům
- zlepšit mechanické vlastnosti povrchu

##### **Broušení**

Je jemné obrábění speciálními nástroji, které jsou opatřeny brusivem. Povrch se postupně vybrušuje na stále nižší drsnost. Broušením se upravuje základní povrch a to obvykle před kartáčováním.

##### **Leštění**

Leštění se používá po předchozím jemném broušení nebo po kartáčování. K dosažení vyššího lesku se používá leštícího nástroje nebo leštící pasty. Při předlešťování se používá tvrdšího kotouče, mastnější i ostřejší pasty při větších obvodových rychlostech. Pro dolešťování se používají měkké kotouče, sušší i jemnější pasty při menší obvodové rychlosti.

##### **Kartáčování**

Používá se pro odstraňování hrubých nečistot nebo je kartáčování zařazeno po broušení nebo před leštěním, a to k zjemňování upravovaného povrchu. K čištění se používá drátěných kartáčů, k dokončování se používá měkkých a pružných kartáčů z přírodních nebo umělých vláken.

## Omílání

Provádí se prostřednictvím vyhlazovacího účinku, tj. vzájemným působením omílaných výrobků a omílacích prostředků. Tento způsob je vhodný pro hromadnou úpravu menších dílů ve velkých sériích. Omílání se používá pro vyhlazování povrchu, a to jako brusná a leštící operace, k zaoblování hran nebo odstraňování okují. Omílací prostředky jsou nejčastěji z umělého korundu nebo organických materiálů.

## Otryskávání

Používá se pro čištění a pro přípravu povrchu např.: pod nátěry, smalty nebo keramických materiálů. Je to nejúčinnější mechanický způsob pro odstraňování rzi nebo okují z povrchu materiálů [6].

### 6.4.1 Možnosti stabilizace dodatečným tepelným zpracováním

Stabilizační žhánání se provádí při teplotě 800 – 900 °C a krátkodobé tepelné zpracování se provádí při teplotě 950 – 1100 °C po dobu dvou hodin, zchlazeno vodou. Tak se jen z části odstraní citlivost stabilizovaných ocelí k nožové korozi.

U stabilizačně žhané oceli se při zcitlivění nevytloučí karbidy chromu, jako tomu je u ocelí vyhřátých na vysokou teplotu. Stabilizační žhánání při teplotě 870 °C po dobu dvou hodin a následném zchlazení vodou. To značně omezí u stabilizovaných ocelí oblast znečitlivění k mezikrystalové korozi. Znečitlivění po stabilizačním žhánání nevede k výskytu mezikrystalové koroze, což souvisí s precipitací karbidů chromu  $Me_{23}C_6$ , ale také není zajištěna dokonalá odolnost v  $HNO_3$ .

Stabilizační žhánání zcela neodstraní dendritické karbidy titanu, které zůstávají ve struktuře na hranicích austenitu a feritu, ale i austenitických zrn. Po homogenizaci, která probíhá při 1050 °C po dobu dvou hodin, následuje chlazení vodou.

Dvojí tepelné zpracování, které probíhá při 1050 °C po dobu dvou hodin, zchlazením ve vodě a následným žhánáním při 870 °C po dobu dvou hodin s opětovným zchlazením ve vodě, odstraní dendritické karbidy a vyvolá tvorbu různě hrubých částic karbidu titanu na hranicích zrn.

Tepelné zpracování má zásadní vliv na strukturu předehřáté stabilizované oceli při 1050 – 1100 °C. Tak se mění charakter dendritických karbidů titanu na hranicích zrn. Stabilizační žhánáním se zlepšuje odolnost proti mezikrystalové korozi, ale na úkor snížení obsahu uhlíku v tuhém roztoku a omezením precipitace karbidů chromu [9].

### 6.4.2 Chemické úpravy

Význam chemických úprav povrchu je v odstraňování nečistot z povrchu materiálu před následnými úpravami.

Nečistoty mohou ulpívat na kovovém povrchu během výrobních procesů, proto je nutné je z povrchu odstranit. Jsou to:

- ulpěné cizí nečistoty – mohou být zbytky konzervačních prostředků, brusných a leštících past, vrtaných a obráběcích emulzí, řezných olejů, kovový prach a třísky, zbytky anorganických nečistot (např.: prach z ovzduší, grafit, zbytky brusiv, oxidy hliníku a železa, křemičitany, atd.)
- vlastní nečistoty – jsou to korozní zplodiny, okuje, apod.

## Odmašťování

Odstraňování nečistot z povrchu pomocí odmašťovacích přípravků. Vzhledem k tomu, že se jedná o roztoky nebo emulze, je tak zajištěno, aby znovu neulpívaly nečistoty na povrchu. Odmašťování lze rozdělit podle používaných druhů prostředků k tomuto procesu:

- organická rozpouštědla – např. benzín, trichloretylen, perchlorethylen. Rozpouštědla mají i nevýhody: jsou hořlavé, jedovaté, těkavé, mají negativní vliv na životní prostředí a i likvidace. Jejich budoucnost je proto značně nejistá.
- vodné alkalické roztoky – např. NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, které jsou obohacené o povrchově aktivní látky. V současné době se mnohem více používají boritany nebo polyfosfáty. Teplota čisticí lázně se pohybuje v rozmezí 70 – 90 °C.
- tenzidové přípravky – je to jedna z nejmladších technologií, kde odpadá problém s likvidací odpadních vod. Jsou to slabě alkalické roztoky s nízkým obsahem soli a s přísadkou tenzidových přípravků. Teplota čisticí lázně se pohybuje v rozmezí od 50 do 60 °C a to při krátkém intervalu odmašťování.

Pro zvýšení účinnosti čisticího procesu se může použít i ultrazvuk, který intenzivním mechanickým účinkem uvolňuje nečistoty i z nepřístupných míst povrchu a z pórů. Důležité jsou oplachy mezi jednotlivými cykly čištění a i na závěr čištění [6].

Existuje celá řada různých způsobů chemických úprav povrchu. Všechny způsoby pomáhají vytvořit čistý kovový povrch, ale zčásti se překrývají, přesto se jednotlivé metody výrazně liší a slouží k odlišným účelům [5].

## Moření

Moření odstraňuje oxidy zejména tepelným zbarvením povrchu, tj. po svařování, ale i jiné barevné změny nebo korozní zplodiny. Vytváří se čistý kovový povrch, který splňuje podmínky pro přirozenou samovolnou pasivaci. Používají se přípravky, které obsahují HNO<sub>3</sub> a HF. Doba moření závisí na teplotě roztoku a na stupni znečištění.

## Pasivace

V přítomnosti vzdušného kyslíku nebo kyslíku rozpuštěného ve vodě probíhá běžně pasivace. Může trvat i několik dnů, než se vytvoří dostatečná pasivní vrstva, která má požadovanou tloušťku pro ochranu. Chemická pasivace tvorbu pasivní vrstvy urychlí a vznikne požadovaná ochranná vrstva. Pasivace se provádí ve zředěné HNO<sub>3</sub> a doba pasivace se pohybuje od 15 minut do 1 hodiny.

## Dekontaminace

Tímto se odstraňují částice železa, které by při ponechání na povrchu antikorozi oceli korodovaly. Jde např. o různé nečistoty, tj. částice uvolněné broušením, částice rzi přenesené stykem uhlíkovou ocelí, obrus nástrojů atd. [5].



### 6.4.3 Metody moření

Hlavními složkami mořících prostředků jsou  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HF}$ . Výhodou je, že lze celé konstrukce a plochy zpracovat najednou. Také po stránce bezpečnosti a ochrany zdraví je tento způsob výhodnější. Existují postupy pro moření konstrukčních dílů a konstrukcí, kterými jsou:

- moření v lázni: provádí se jedině u výrobce nebo ve specializovaném podniku
- moření postřikem: provádí se na všech montážních místech, ale měli by ho provádět odborníci, protože je potřeba odborné likvidace zbytkových mořících prostředků
- moření s cirkulací: mořící prostředek je pumpován a cirkuluje v potrubním systému

Vymezené oblasti, např. okolí svarů mohou být mořeny nanášením past nebo gelů štětcem.

Doba trvání moření může být různá podle druhu oceli. Je důležité, aby moření prováděla osoba, která zná zpracovávané druhy ocelí, rizika spojená s procesem moření a musí být bezpečně zajištěn požadovaný výsledek.

Důležité je, aby všechny stopy po mořících prostředcích, produkty reakcí a znečištění byly z povrchu oceli zcela odstraněny a aby bylo dosaženo antikorozi odolnosti a rovnoměrného výsledku [17].

### 6.5 Pasivace

Přirozená pasivační vrstva antikorozi oceli se zásadně liší od náběhových barev a okují, které mohou vznikat vlivem tepla. Pokud se ocel rozžhaví, zesílí se transparentní pasivační vrstva a vytvoří se náběhové barvy a okuje. Tyto viditelné oxidické vrstvy snižují antikorozi odolnost při pokojové teplotě. Konstrukční díly, které jsou materiálem a konstrukcí dimenzovány pro použití za vysokých teplot, naopak oxidické vrstvy využívají pro dosažení odolnosti proti vysokým teplotám.

Naproti tomu spočívá antikorozi odolnost u dílů, které jsou používány při okolní teplotě, v tenké transparentní vrstvě. Ačkoliv pasivace probíhá zpravidla samočinně, může být průběh urychlen silným oxidačním přípravkem. Nejvhodnější a nejrozšířenější prostředek pro pasivaci je  $\text{HNO}_3$ . Slabší kyseliny mohou podporovat tvorbu pasivační vrstvy, např. kyselina citronová.

Pasivace pomocí kyseliny může být prováděna výjimečně, protože výrobci dodávají antikorozi ocel vždy v pasivovaném stavu. Pasivace může být ovšem vyžadována u provedených dílů s komplexní geometrií. V těchto případech může být omezen přístup kyslíku k povrchovým plochám, které byly poškozeny zpracováním, pak pasivace probíhá pomaleji než na volně přístupných vrstvách.

Není-li povrchová plocha oceli zcela pasivována, mohou díly vykazovat v provozu projevy koroze, i když druh oceli za daných podmínek je považován za odolnou.

Před tím, než je provedena pasivace, je třeba dbát na to, aby byly:

- povrchové plochy oceli bez okují
- povrchové vrstvy, které jsou v důsledku náběhových barev nebo oxidů chudé na chrom, odstraněny mořením
- povrchové plochy čisté, tj. bez organických nečistot, mazacích prostředků, olejů a maziv.

Když se nedodrží předchozí body, pak není pasivace zcela účinná [17].

## 6.6 Náběhové barvy

Náběhové barvy se tvoří nárůstem tloušťky přirozené transparentní oxidické vrstvy na povrchu oceli. Takto vznikající barvy se podobají těm, které se vytváří i na jiných povrchových plochách oceli při rozžhavení a které mohou dosahovat barev od slámově žluté po tmavě modrou.

Náběhové barvy především vznikají v tepelně ovlivněné zóně svarů, také při použití ochranného plynu. Další parametry svařování jako je rychlost posuvu mohou ovlivnit tvorbu náběhové barvy v oblasti svarové housenky, **obr. 18**.



Obr. 18 – Náběhové barvy materiálu 1.4016 (feritická nestabilizovaná ocel)

původní oblast TOO svarového spoje

oblast TOO po aplikaci 10% HNO<sub>3</sub>

Při tvorbě náběhových barev na antikorozi oceli se chrom dostává na povrch oceli, kde oxiduje rychleji než železo. Tak vzniká na chrom chudá povrchová vrstva, která vykazuje menší antikorozi ochranu než má výchozí materiál.

Viditelné náběhové barvy na antikorozi oceli signalizují snížení antikorozi odolnosti povrchu. Proto se v praxi tato viditelná zbarvení odstraňují. Tím se zlepšuje po opracování nejen vzhled, ale i vznik antikorozi odolnosti v plném rozsahu.

Náběhové barvy z antikorozi ocelí se mohou odstraňovat manuálně nanesenou pastou či gelem, mořením postřikem, mořením v lázni. Vždy musí procesu předcházet odstranění maziv z povrchu. Mnohdy je potřeba kombinace různých způsobů úpravy povrchu, protože zpracování HNO<sub>3</sub> nemusí vždy dostatečně odstranit kov z povrchu oceli.

Například může být použito broušení a následně HNO<sub>3</sub>. Je důležité odstranit náběhové barvy i z neviditelných míst, jestliže jsou povrchy vystaveny vlivům vnějších podmínek.

Vždy je třeba dodržovat návod k použití mořících prostředků, protože prostředky obsahují složky škodlivé zdraví. Při příliš dlouhé době působení mořících prostředků může vznikat bodová koroze [17].

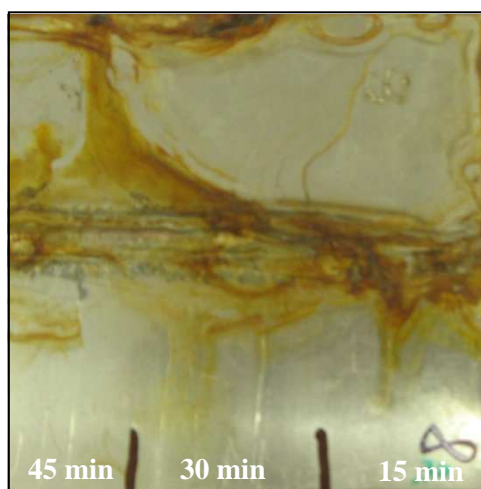
## 6.7 Experimentální hodnocení vlivu moření

V rámci práce bylo experimentálně hodnoceno působení komerčně dostupných prostředků pro moření.

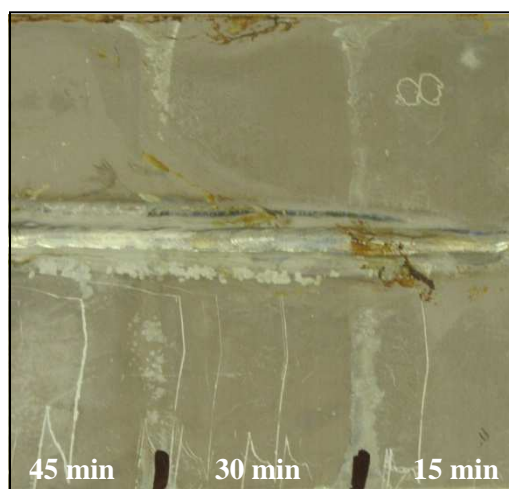
### Použitý materiál, postup zkoušky

Pro odstranění náběhových barev na antikorozi oceli 1.4016, tj. feritická nestabilizovaná ocel byl použit přípravek na bázi kyselin  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HF}$ , proto se musí při práci dodržovat bezpečnost při práci a používat ochranných pomůcek (ochranné brýle, rukavice a ochranný oděv). Pro nanášení přípravku byl použit štětec o potřebné šířce, tj. pro lepší nanášení přípravku. Aplikační intervaly přípravku byly zvoleny na 15, 30 a 45 minut.

Vzorek antikorozi oceli byl rozdělen na přibližně stejné tři části, tj. před aplikací přípravku, a je na **obr. 19**. Nejprve se aplikovalo nanesení přípravku na 45 minut, tj. na první třetinu vzorku. Po uplynutí doby se aplikovalo nanesení na 30 minut, tj. na druhou třetinu vzorku. Po dalším uplynutí 15 minut se aplikovalo nanesení na 15 minut, tj. na třetí třetinu vzorku. Po uplynutí doby aplikace byl proveden oplach velkým množstvím vody a byl použit kartáč se syntetickými štětini, pro lepší odstranění přípravku a vyčištění povrchu vzorku. Vzorek po aplikaci přípravku, tj. tři doby aplikace, je na **obr. 20**.



Obr. 19 – Materiál 1.4016 před aplikací



Obr. 20 – Materiál 1.4016 po aplikaci

Z výše uvedených obrázků je patrné, že záleží na době aplikace přípravku na konkrétním povrchu, tj. intenzitě náběhových barev. V tomto případě je třeba použít přípravek po dobu minimálně 45 minut. Doporučovala bych 45 – 60 minut, protože po uplynutí této doby by mohlo dojít již k opačnému efektu, než je žádoucí. Mohlo by dojít k poškození povrchu, což by mělo za následek podporu korozního působení.

## 6.8 Koroze v důsledku chemické kontaminace povrchu

Aby se zajistila nejvyšší antikorozi odolnost, pak musí být povrch antikorozi oceli čistý a prostý organických a kovových nečistot. Především to platí pro stopy železných nečistot nebo pro uhlíkovou ocel.

Výrobky a zařízení z antikorozi ocelí jsou ohroženy korozi, když u nich dojde ke kontaminaci železnými nečistotami.

Povrchová rez, která je od kontaktu s uhlíkovou ocelí, bývá mylně přisuzována samotné antikorozi oceli. Známkou jsou nahnědlé skvrny, rezavé rýhy až důlková koroze.

Kontaminace nečistotami železa se dá odstranit jen s velkými obtížemi. Ale dá se jí předem vyhnout, což začíná pečlivostí při skladování, zpracování a kontrole. V případě potřeby lze odstranit vhodnými způsoby.

Pokud se zjistí kontaminace železnými nečistotami, je třeba všechny stopy odstranit a to bezzbytku. Může se použít každý proces pro úpravu povrchu, který zcela odstraní částičky železa. Používá se přednostně moření, ale lze použít i kartáčování nebo broušení.

Neměly by se použít směsi kyseliny  $\text{HNO}_3$  a HF, pokud jde pouze o odstranění kontaminace nečistotami železa. Některé mořící prostředky mají silné leptavé účinky, proto vyžadují řízení tohoto procesu, aby nedošlo k nežádoucím změnám ve vzhledu upravovaných povrchů [17].

## 7. Principy a normativní postupy experimentálního hodnocení korozní odolnosti

Existuje celá řada metod, jak lze hodnotit vzorky po korozních zkouškách. Často není možné použít typické tvary vzorků, které jsou uvedeny v normách nebo v odborné literatuře, ale často je třeba vzorky přizpůsobovat konkrétní požadavkům a s tím pak souvisí jejich hodnocení. V následujícím textu uvedu některé možné způsoby hodnocení korozní odolnosti.

### 7.1 Způsoby vyhodnocování korozní odolnosti

#### Ohybová zkouška

Principem zkoušky je, že se porušuje spojitost jednotlivých zrn oceli, což se dá zjistit až po určitém úhlu ohybu. Zkouška je vhodná pro hodnocení korozní odolnosti, která je vyvolaná mezikrystalovou korozi.

Vzorky pro zkoušku musí mít požadovaný tvar, což není vždy možné dodržet. Vzorky se po vyvaření ve zkušebním roztoku ohýbají přes trn, jehož průměr má být stejný jako je tloušťka vzorku. Zkouška se může provádět na trhacím stroji nebo ve svěráku kladivem. Úhel ohybu musí být větší než 90 °, hodnocená plocha je namáhána tahem.

Jestliže hodnocení ohybem neprokáže jednoznačně odolnost, je nutno vzorek hodnotit metalograficky. Při hodnocení se pozornost věnuje hranám vzorku v místě ohybu, na kterých se nejdříve objeví korozní trhliny. K hodnocení se mohou používat lupy. Nevyhovující jsou vzorky, které mají na místech ohybu příčné trhlinky.

#### Zkouška změny pevnosti a houževnatosti

Princip zkoušky je založen na zhoršení mechanických vlastností vlivem průniku koroze. Zkouška je určena pro hodnocení mezikrystalové koroze. Zjišťuje se změna pevnosti v tahu nebo ohybu, tažnosti.

Vzorek se vystaví vlivu agresivního prostředí pouze zúženou částí povrchu. Používají se speciální nádobky nebo se část povrchu vzorku chrání nerozpustným nátěrem nebo povlakem z plastické hmoty.

Aby hodnocení stupně napadení bylo spolehlivé, je třeba zkoušku provést u většího počtu vzorků, ale musejí být vystaveny stejným podmínkám, aby se daly výsledky srovnat statisticky.

#### Zkouška ztráty hmotnosti

Tato zkouška se používá k vyhodnocování mezikrystalové koroze. Zkouška se provádí ve vroucí 65 % HNO<sub>3</sub> nebo roztoku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, popř. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + Cu a nebo HNO<sub>3</sub> + HF.

Princip je měření úbytků hmotností pomocí roztoků a je to funkcí dvou činitelů:

- rozdíl v korozních rychlostech, v závislosti na změnách v obsahu chromu, popř. molybdenu ve struktuře slitiny
- možnost kvantitativního posouzení, které souvisí s hodnotou korozních rychlostí.

Rychlost koroze je nejvyšší v roztoku Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ale v HNO<sub>3</sub> je to pouhá desetina. Vzhledem k nižší citlivosti HNO<sub>3</sub> budou úbytky u zkušebních vzorků, které jsou citlivější k mezikrystalové korozi s ochuzenými oblastmi o chrom, než je tomu u zkušebních vzorků Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [9].

Při zkoušce se připraví zkušební vzorky o požadovaném rozměru, tloušťce a s neporušeným povrchem. Vzorky se očistí a zváží se jejich hmotnost s přesností na  $\pm 1$  mg. Zkušební vzorky se podrobí zkoušce. Pak se vzorky vytáhnou a odstraní se zplodiny. To se provede mechanickým nebo chemickým čištěním, oplachem vodou, etanolem a následně se osuší. Zváží se s přesností na  $\pm 1$  mg. Úbytek hmotnosti kovu na  $m^2$  se vypočítá jako zjištěný hmotnosti úbytek, který je vydělený plochou exponovaného povrchu vzorku [18].

Pro vyhodnocení intenzity korozního napadení je možno použít metalografické hodnocení.

### **Zkouška změny zvuku vzorku**

Principem zkoušky je, že se zkušební vzorek pouští z výšky 25 až 30 cm na kovovou nebo kameninovou desku tak, aby dopadl celou svou plochou. Zvuk dopadajícího vzorku závisí na stupni rozrušení koroze. Vzorek, který není napadený korozí, vydává zvuk jemně kovový, za to rozrušený vzorek vydává nekovový zvuk, který je podobný dopadajícímu dřevu. Takto se zjišťuje mezikrystalická koroze. Zjišťování koroze je subjektivní, hrubé a nepřehledné a velmi málo citlivé [9].

### **Zkouška změny elektrického odporu**

Principem zkoušky je, že část zkušební vzorku, která je napadená mezikrystalickou korozí, má vyšší měrný odpor než zdravé vnitřní jádro. Hodnota stupně napadení se zjišťuje výpočtem z naměřených hodnot odporu, tj. vzorky se změří před korozním napadením a po něm. Správných výsledků se dosahuje jen tehdy, když je koroze stejnoměrná po celé ploše. Při zkoušení svarových spojů není toto splněno a tak se nedosáhne správného hodnocení, tato zkouška není vhodná.

### **Metalografické hodnocení**

Používá se, když nelze provést jiný typ zkoušky nebo nelze jednoznačně určit, zda ocel je nebo není napadena korozí. Zjišťuje se hodnota průniku korozního napadení na metalografickém výbrusu, který je proveden na příčném řezu zkušební vzorku. Řez je třeba vést takovým místem zkušební vzorku, kde lze předpokládat maximální citlivost oceli ke koroznímu napadení. U svarových spojů musí být možnost na řezu sledovat svar a tepelně ovlivněné pásmo v jeho okolí. Místo pro metalografický výbrus se dá vybrat pouhým okem nebo lze použít lupu. Na povrchu lze vidět změnu zbarvení nebo výskyt nerovností, důlků aj. Hloubka průniku se zjišťuje při 300 až 400násobném zvětšení. Metalografické výbrusy se nesmí leptat v leptadlech, které by mohly narušovat hranice zrn.

Nevýhodou metalografického hodnocení je, že se zjišťuje hloubka průniku jen v místě měření a tak může vzniknout nepřesnost při hodnocení. Prohlížení celé plochy zkušební vzorku je náročné a nemusí se vždy najít místo, kde je korozní poškození největší.

Takto se dá hodnotit i selektivní korozní napadení po zkoušce vroucí 65 %  $\text{HNO}_3$  na příčných řezech. Korozní napadení u svarového kovu a jeho okolí se nepřipouští do hloubky větší než 70  $\mu\text{m}$  ve směru kolmém na směr tváření a nejvýše do 200  $\mu\text{m}$  ve směru podélném. Hloubka se proměřuje od povrchu napadeného celkovou korozí, nikoliv ode dna nebo důlků [9].

## Hodnocení bez porušení hotových zařízení

Ultrazvukovou metodou lze objevit již počáteční stádia mezikrystalové koroze, která proniká do hloubky 10 – 15  $\mu\text{m}$ .

Podstatně jednodušší je metoda barevné kontroly mezikrystalové koroze, která je založena na kapilárním pronikání dobře smáčivé kapaliny podél napadených hranic zrn do hloubky a to vhodným zbarvením zkušební kapaliny a několikanásobným nanesením na povrch. Nechá se určitou dobu působit a po otření se zjistí stopy napadení koroze. Smáčivá kapalina proniká do porušených zrn, kde se i po setření udrží a zbarví místa, kde dojde ke koroznímu napadení.

Výhodou je, že se neporušuje povrch zařízení, ale také se dá odhalit i nepatrné korozní napadení, které nepřevyšuje hloubku 2 – 3 zrn [9].

## 7.2 Metody sledování struktury

Pro mezikrystalickou korozi a korozní praskání je důležitá znalost složení a struktury antikorozních materiálů, především v blízkosti hranic zrn.

### Světelná optická mikroskopie

Světelnou optickou mikroskopií se dobře rozliší korozní napadení a to při mezikrystalové korozi. Při leštění a leptání vzorků lze prokázat ze snadné leptatelnosti rozhraní zrn, které jsou náchylné k mezi krystalové korozi.

Specifické druhy korozního napadení je možno rozlišovat podle charakteru, intenzity pronikání prostředí do struktury materiálu, metalografického rozboru vhodně zvoleného výbrusu.

### Další metody sledování struktury

Další metody, které se používají pro sledování struktury, jsou elektronomikroskopické studium precipitátů, mikroanalýza elektronovou sondou, řádkovací elektronová mikroskopie, Mössbauerova spektroskopie, rentgenová a elektronová difrakce, aj [9].

## 7.3 Hodnocení korozní odolnosti podle norem

V této části představím některé možné způsoby hodnocení korozní odolnosti. Existuje poměrně dost možností, jak vzorky hodnotit. Hodnocení může být podle stanovených stupňů, obrázkových standardů, barevných fotografií stupně korozní agresivity atmosféry, aj. Výsledkem je slovní nebo číselné vyjádření. Ve své diplomové práci zmíním jen dvě normy, ze kterých jsem pak prováděla hodnocení vzorků po zkouškách.

Norma ČSN EN ISO 10289 (*Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech*) stanovuje metodu hodnocení stavu vzorků, které byly při zkoušce nebo za jiným účelem vystaveny působení korozních prostředí.

Normu lze použít pro zkušební vzorky nebo součásti v pohybu nebo v klidu vystavené působení přírodní atmosféry nebo podrobené zrychleným zkouškám.

Norma vychází z toho, že stupeň ochrany lze posuzovat objektivně. Posouzení vzhledu však závisí na mnoha subjektivních faktorech [19].

Norma ČSN ISO 9223 (*Koroze kovů a slitin – Korozní agresivita atmosféry*) definuje základní činitele atmosférické koroze kovů a slitin. Jsou to doba ovlhčení, znečištění SO<sub>2</sub> a působení solnou mlhou. Klasifikace korozní agresivity je vyjádřena ve stupních korozní agresivity atmosféry, přičemž se vychází z údajů o úrovních působení výše uvedených činitelů.

Klasifikace uvedená v této normě může být použita přímo pro odvození korozní agresivity atmosféry pro kovy a slitiny při známých hodnotách doby ovlhčení, znečištění SO<sub>2</sub>, působení solnou mlhou.

Norma necharakterizuje korozní agresivitu specifických provozních atmosfér, např. v chemickém a metalurgickém průmyslu. Údaje o znečištění a dobách ovlhčení typických pro tato prostředí nemohou být zobecněny.

Klasifikace úrovně znečištění a stupně korozní agresivity mohou být užity přímo pro technické a ekonomické hodnocení korozních škod a pro racionální volbu protikorozních opatření. Příloha shrnuje přehledným a účelným způsobem technický obsah normy [20].



## 8. Příprava zkušebních vzorků a provedení korozních zkoušek

Komplexní posouzení výše uvedených vlivů na korozní odolnost feritických a austenitických ocelí vycházelo z vyhodnocení výsledků rozsáhlého experimentu. K dispozici byly dílčí výsledky korozních zkoušek konkrétního výrobku, které obsahovaly dva typy svarových spojů (tupý, koutový). Z hlediska kombinace aplikovaných materiálů se jednalo o homogenní i heterogenní svarové spoje feritických a austenitických antikorozních ocelí.

### 8.1 Popis hodnoceného experimentu

Korozní zkouška byla provedena na vzorcích, prezentujících technologické postupy a úpravy dle **tab. 1**.

Tab. 1 – Seznam zkušebních vzorků [21]

č.	MATERIÁL	SVAŘOVÁNÍ	PŘÍDAVNÝ MATERIÁL	ÚPRAVA PO SVAŘOVÁNÍ	
01	1.4016	TIG s odchylkou bez WPS	1.4370	pasivace	oplach
02				pasivace	pouze setřít
03	1.4510	TIG podle WPS	1.4551	pasivace	oplach
04					pouze setřít
05				leštění	
06			1.4370	pasivace	oplach
07					pouze setřít
08			leštění		
09		TIG s odchylkou bez WPS	1.4551	pasivace	oplach
10					pouze setřít
11				leštění	
12			1.4370	pasivace	oplach
13				pouze setřít	
14	leštění				
15	1.4301	TIG podle WPS	1.4551	pasivace	oplach
16					pouze setřít
17				leštění	
18			1.4370	pasivace	oplach
19					pouze setřít
20			leštění		
21		TIG s odchylkou bez WPS	1.4551	pasivace	oplach
22					pouze setřít
23				leštění	
24			1.4370	pasivace	oplach
25				pouze setřít	
26	leštění				
27	1.4510	TIG: WPS + kořen podložený Cu	1.4551	pasivace	oplach
28		TIG: WPS + vzduchem chlazený kořen		pasivace	oplach

č.	MATERIÁL	SVAŘOVÁNÍ	PŘÍDAVNÝ MATERIÁL	ÚPRAVA PO SVAŘOVÁNÍ	
29	1.4301	TIG: WPS + kořen podložený Cu	1.4551	pasivace	oplach
30		TIG: WPS + vzduchem chlazený kořen		pasivace	oplach

### Výchozí specifikace aplikovaných materiálů

#### 17 246

Uvedený typ Cr/Ni/Ti austenitické oceli byl použit jako část svařence u všech spojů, tj. ocel byla součástí koutového svarového spoje.

Jako typická mikrostruktura byla zjištěna rovnoměrná polyedrická stavba zrn s tvorbou deformačních dvojčat, bez podstatného výskytu sekundárních fází - karbidů a rovněž relativně nízký obsah nitridů, bez tendence řádkového uspořádání karbidů. Pozorovatelné známky primární chemické heterogenity ve směru tváření. U oceli byl pozorován rozdíl stavby po tloušťce plechu. Ve středové oblasti plechu byla zjištěna strukturální heterogenita – vzhledem k typu oceli, který je schopen fázové transformace vlivem deformace, lze předpokládat výskyt martenzitu, v daném případě podporovaný možnou heterogenitou obsahu uhlíku vlivem tváření za tepla.

#### 1.4016

Je to feritická nestabilizovaná ocel. Polyedrická stavba feritu, z hlediska stavby matrice bez rozdílu po tloušťce plechu. Pozorován značný výskyt karbidů, lokálně řádkované uspořádání, zejména v oblasti středu tloušťky plechu. Místně shluky, resp. nesouvislé řádky oxidů.

#### 1.4510

Je to feritická stabilizovaná ocel. Mikrostrukturní stavba oceli byla rovnoměrná, polyedrická, s jemnou distribucí karbidů. Výraznější výskyt nitridů titanu; v případě výskytu shluků tendence k dekohezi z matrice.

#### 1.4301

Je to austenitická nestabilizovaná ocel. Strukturální charakteristika vykazovala stejné tendence k nehomogenitě po tloušťce plechu jako u oceli 17 246. Pouze ojediněle výskyt řádků velice jemných karbidů, jako typickou lze označit polyedrickou strukturu austenitu, bez významného výskytu karbidů nebo inkluzí [21].

Bylo zhotoveno z uvedených materiálů 90 vzorků dle **tab. 1**:

- 30 původních vzorků
- 30 vzorků pro zkoušku neutrální solnou mlhou (ČSN EN ISO 9227) [18]
- 13 vzorků pro zkoušku SO<sub>2</sub> s povšechnou kondenzací vlhkosti (ČSN ISO 6988) [22]

## Kompletace a svařování

Jednotlivé kusy ocelí byly sestaveny do párů, které tvoří testované vzorky. Typ oceli 17 246 byl použit u všech spojů a tvořil část svařence. Následovalo svařování kusů dle uvedené **tab. 1**. Ukázka zkušebního vzorku je na **obr. 21**.

Svařování se provádělo technologií TIG, kdy bylo použito netavicí svařování titanovou elektrodou. Při svařování byly použity uvedené technologické postupy:

- TIG s odchylkou bez WPS – postup svařování nerespektoval předepsaný technologický postup. Cílem bylo prokázat technologickou nekázeň při svařování.
- TIG podle WPS – postup svařování respektoval předepsaný technologický postup (tj. proudy, napětí, vnesené teplo, rychlost posuvu apod.)
- TIG: WPS + kořen podložen Cu – byl podložen kořen, tj. spodní část svarového spoje, měděnou podložkou, která má odvádět teplo. Cílem bylo otestovat nižší přehřívání, tj. zda tak redukovat ztrátu korozní odolnosti jako následek ohřevu.
- TIG: WPS + vzduchem chlazený kořen – byl použit proud chladícího vzduchu, aby se odvedlo teplo. Též bylo cílem otestovat nižší přehřívání, tj. zda tak redukovat ztrátu korozní odolnosti jako následek ohřevu.

## Charakteristika tepelně ovlivněných oblastí svarových spojů hodnocených materiálů

### 17 246, 1.4301

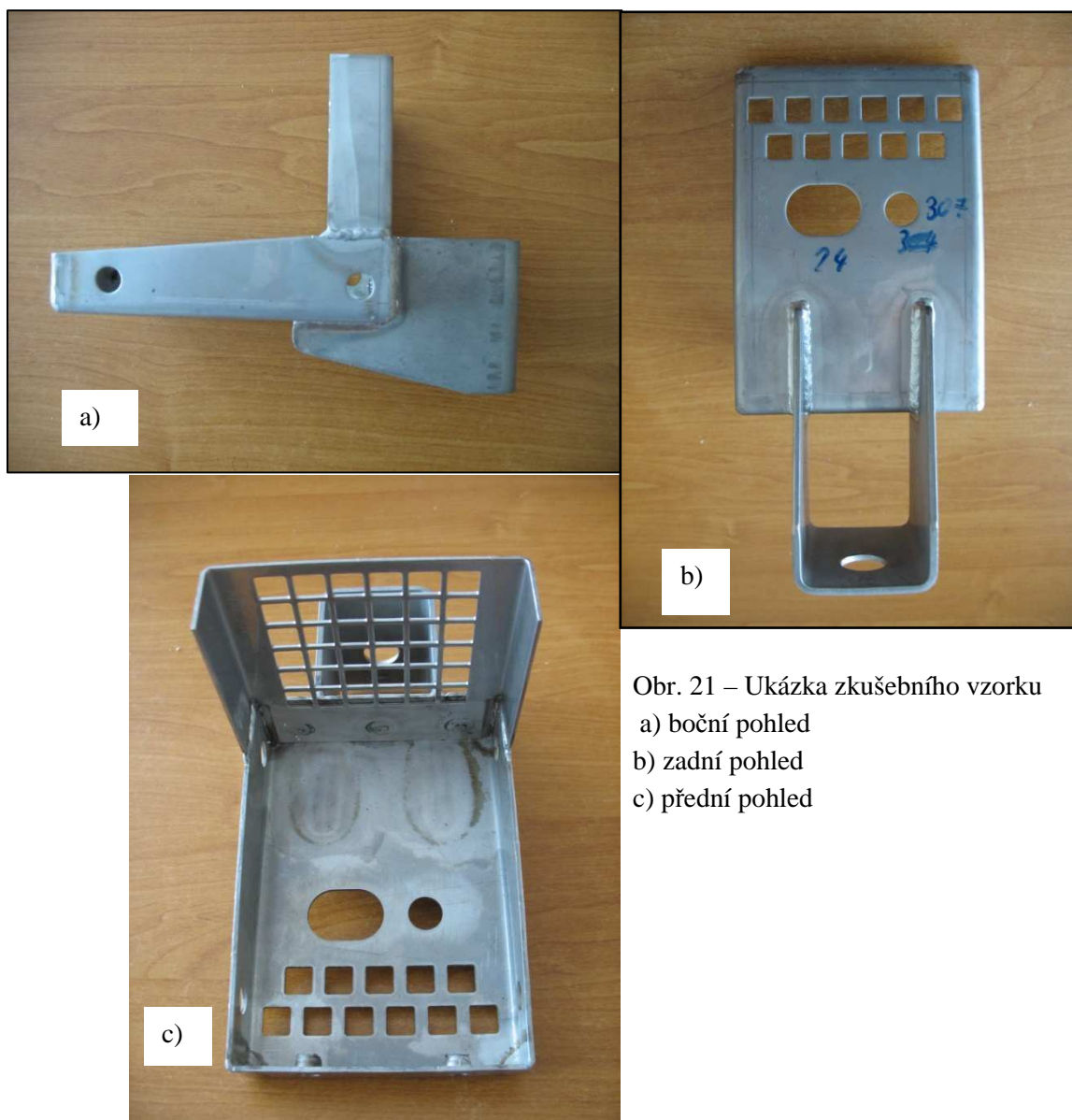
U obou austenitických ocelí je typický strukturní efekt na linii ztavení – ve středové oblasti plechu řádková krystalizace na delta ferit, který svědčí o zachování výchozí chemické heterogenity. V oblastech intenzivnějšího tepelného vlivu (př. u vzorků svařovaných s odchylkou – bez WPS) došlo k formování delta feritu po hranicích zrna. Tento efekt byl vázán na mikrovrstvy zhrubnutého austenitického zrna. Vyjma ojedinělých případů, kde došlo ke tvorbě karbidů, tento efekt, který vede k heterogenitě austenit-ferit, nemá limitující vliv na korozní odolnost.

### 1.4016

Vlivem svarového cyklu se plně projevila strukturní nestabilita prakticky v celém dosahu tepelného ovlivnění. Výrazná strukturní heterogenita, vznik karbidických fází, byla zjištěna v souvislých vrstvách po hranicích zrna, v pásmu u linie ztavení (nejvýraznější zhrubnutí feritického zrna) rovněž směrem do vnitř zrn.

### 1.4510

Jako typický strukturní vliv svařování bylo zjištěno: intenzivní zhrubnutí zrna a lokální produkce karbidů. Šlo o velice jemné karbidy bez tendence tvorby po hranicích zhrubnutého zrna. Vyvolaná byla plošná distribuce (v úzké linii po hranici ztavení), místně ve shlucích v okolí nitridů [21].



Obr. 21 – Ukázka zkušební vzorku

- a) boční pohled
- b) zadní pohled
- c) přední pohled

### Úprava vzorků po svařování

Dle výše uvedené tabulky byly vzorky podrobeny úpravě po svařování, tj. leštění nebo pasivace viz. **tab. 1**:

- leštění bylo prováděno leštícím kotoučem
- pasivace byla provedena koncentrovanou  $\text{HNO}_3$  – u jedné poloviny vzorků byl proveden oplach vodou a u druhé poloviny vzorků byl setřen povrch mokřým hadrem

## 8.2 Zkoušky v umělé atmosféře

Vzorky byly podrobeny zkoušce:

- neutrální solnou mlhou (ČSN EN ISO 9227) [18]
- oxidu siřičitého s povšechnou kondenzací vlhkosti (ČSN ISO 6988) [22]

U obou zkoušek vzhledem k členitosti testovaných vzorků nebylo možno použít normativní postupy, které jsou uvedeny ve výše zmíněných normách. Proto byly pouze v maximální možné míře dodrženy normativně stanovené zkušební podmínky, jako je např. uspořádání vzorků, koncentrace umělých atmosfér apod.

### 8.2.1 Zkouška neutrální solnou mlhou

Příslušná mezinárodní norma (ČSN EN ISO 9227) stanoví přístroje, chemikálie a postup pro zkoušky v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného, kterým se zjišťuje protikorozní odolnost kovových materiálů jak nechráněných, tak i s ochrannými povlaky nebo s dočasnou protikorozní ochranou.

Norma popisuje metodu použitou pro stanovení korozní agresivity prostředí zkušební komory.

Norma nepředepisuje rozměry zkušebních vzorků, dobu zkoušky pro určitý výrobek ani interpretaci výsledků. Tyto údaje uvádějí příslušné specifikace pro dané výrobky.

Zkoušky v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného se používá pro: kovy a jejich slitiny, kovové povlaky (anodické a katodické), konverzní povlaky, povlaky vytvořené anodickou oxidací, organické povlaky na kovových podkladech.

Zkoušky nejsou určeny jako srovnávací pro vzájemné porovnání různých materiálů mezi sebou z hlediska korozní odolnosti.

#### a) Zkušební roztok

##### Příprava roztoku chloridu sodného

V destilované vodě, o teplotě 25 °C, se rozpustí takové množství NaCl (p.a), aby vzniklý roztok měl koncentraci  $(50 \pm 5)$  g/l. Hustota roztoku musí být  $\rho = 1,029 - 1,036$  g/cm<sup>3</sup>.

##### Zkouška v mlze neutrálního roztoku NaCl

Hodnota pH solného roztoku se upraví tak, aby hodnota pH rozprašovaného roztoku, který je nahromaděn ve zkušební komoře, byla v rozmezí 6,5 – 7,2 a to při teplotě  $(25 \pm 2)$  °C. Hodnota pH se kontroluje potenciometrickým měřením nebo při provozních kontrolách pomocí indikátorových papírků s úzkým rozsahem pH a s přesností stanovení max. pH 0,3. Hodnota pH roztoku se upraví přidáním roztoku HCl (p.a) nebo v opačném případě NaOH (p.a).

Úbytek CO<sub>2</sub> při rozprašování roztoku může být příčinou možných změn pH, který lze zabránit snížením obsahu CO<sub>2</sub> v roztoku. Např. se zkušební roztok před převedením do zkušební komory zahřeje nad teplotu 35 °C nebo se zkušební roztok připraví z čerstvě převařené vody [18].

**b) Zkušební zařízení**Zkušební komora

Objem zkušební komory musí být nejméně 0,4 m<sup>3</sup>. Je nutné zajistit dodržení podmínek homogenity a rovnoměrné distribuce mlhy v komorách o větším objemu. Horní část komory musí být konstruovaná tak, aby kapky rozprašovaného roztoku, které kondenzují na jejich povrchu, nestékaly za zkušební vzorky.

Tvar a rozměry komory musí být takové, aby rychlost hromadění rozprašovaného roztoku v komoře byla v rozmezích stanovených v **tab. 2**, měřeno postupem podle (8.2.1.e).

Ohřívací systém a kontrola teploty

Komora a její obsah se udržuje na stanovené teplotě, viz **tab. 2**. Teplota se měří ve vzdálenosti nejméně 100 mm od stěn.

Rozprašovací zařízení

Zařízení pro rozprašování solného roztoku tvoří přívod čistého vzduchu s regulovaným tlakem a vlhkostí, zásobník roztoku určeného k rozprašování a nejméně jeden rozprašovač.

Stlačený vzduch, který je přiváděn do rozprašovačů, musí být filtrací zbaven všech stop oleje nebo mechanických nečistot a jeho tlak musí být 70 – 170 kPa.

Aby nedocházelo k odpařování vody z kapiček rozprašované mlhy, musí být vzduch před vstupem do rozprašovače zvlhčován průchodem přes sytící věž s horkou destilovanou vodou, teplota je o 10 °C vyšší než je teplota komory. Vhodná teplota závisí na nastaveném tlaku vzduchu a na typu rozprašovací trysky a musí být nastavena tak, aby rychlost nahromadění rozprašovaného roztoku v komoře a koncentrace byla udržována ve stanoveném rozmezí. V **tab. 2** jsou vedeny doporučené hodnoty teploty horké vody v sytící věži a to při různých hodnotách tlaku. Výška hladiny vody se musí udržovat automaticky, aby se zajistilo odpovídající vlhčení.

Tab. 2 – Doporučené hodnoty teploty horké vody v sytící věži [18]

Tlak v rozprašovači [kPa]	Doporučené hodnoty teploty [°C] horké vody s sytící věží
	Zkouška neutrální solnou mlhou
70	45
84	46
98	48
112	49
126	50
140	52

Rozprašovací trysky musí být vyrobeny z inertního materiálu. Výška hladiny solného roztoku v zásobníku se musí udržovat automaticky, aby se zajistilo stejnoměrného dávkování rozprašovacího roztoku během zkoušky [18].

### Sběrné zařízení

K dispozici musí být nejméně dvě sběrná zařízení. Zařízení se skládá z nálevky, která je vyrobena z chemicky inertního materiálu a stonek ústí do odměrného válce nebo jiné nádoby. Vhodné jsou nálevky s průměrem 100 mm, což odpovídá sběrné ploše cca 80 cm<sup>2</sup>. Sběrná zařízení se musí v komoře umístit do prostoru, kde jsou umístěny vzorky, jedno blízko a druhé co nejdále od místa vstupu mlhy. Sběrná zařízení musí být uložena tak, aby se v nich nahromadil pouze spad mlhy, nikoliv kapalina stékající ze vzorků nebo částí komory.

### Opakované použití

Komora může být použita pouze pro jeden typ zkoušky.

#### **c) Zkušební vzorky**

Počet a druh zkušebních vzorků, jejich tvar a rozměry musí být stanoveny v souladu se specifikací pro zkoušený materiál nebo výrobek. Pokud specifikovány nejsou, musí být údaje vzájemně dohodnuty mezi zúčastněnými stranami.

Pokud není specifikováno jinak, musí se zkušební vzorky před zkoušením pečlivě očistit. Použitá metoda čištění závisí na druhu materiálu vzorků, na jejich povrchu a typu znečištění. Nesmí se použít brusiva nebo rozpouštědla, která mohou poškodit povrch.

#### **d) Uspořádání zkušebních vzorků**

Zkušební vzorky musí být v komoře umístěny tak, aby nebyly v přímém směru proudění postříku z rozprašovače.

Úhel, pod kterým je povrch vzorku v komoře vystaven působení mlhy, je velmi důležitý. V zásadě musí být vzorky ploché a musí být umístěny v komoře lícovou stranou nahoru a pod úhlem sklonu v rozmezí od 15 do 25 °C. V případě nepravidelných povrchů, musí být sklon vzorků pokud možno co nejbližší tomuto rozmezí.

Vzorky musí být uspořádány tak, aby nepřišly do styku s vnitřním povrchem komory a aby zkoušené povrchy byly vystaveny volnému proudění mlhy. Vzorky uvnitř komory se dají umístit různě vysoko, ale ze vzorků umístěných v jedné výšce nebo držáků nesmí zkušební roztok stékat na níže umístěné vzorky. Když celková doba přesahuje 96 hodin, je přípustné rozmístění vzorků v komoře obměňovat.

Držáky pro vzorky musí být vyrobeny z inertních nekovových materiálů. Pokud je nezbytné zavěšení vzorků, musí se použít syntetické vlákno, bavlněná příze nebo jiný inertní izolační materiál.

#### **e) Zkušební podmínky**

Zkušební podmínky jsou uvedeny v **tab. 3**.

Zkušební roztok, který byl již rozprašen, se nesmí znovu použít [18].

Tab. 3 – Zkušební podmínky [18]

Parametry zkušební zkoušky	Neutrální solná mlha
Teplota	$35 \pm 2$ °C
Průměrná rychlost hromadění rozprašované mlhy z vodorovné sběrné plochy 80 cm <sup>2</sup>	$1,5 \pm 0,5$ ml/h
Koncentrace roztoku NaCl (v nahromaděném roztoku)	$50 \pm 5$ g/l
pH (v nahromaděném roztoku)	6,5 – 7,2

#### f) Doba trvání zkoušky

Doba trvání zkoušky odpovídá specifikaci pro daný materiál nebo výrobek. Pokud není doba stanovena, musí být dohodnuta mezi zúčastněnými stranami.

Doporučené doby pro trvání zkoušky jsou 2 h, 6 h, 24 h, 48 h, 96 h, 168 h, 240 h, 480 h, 720 h a 1000 h.

Během předepsané doby zkoušky nesmí být rozprašování přerušeno. Připouští se krátkodobé otevření komory při rychlé vizuální kontrole vzorků a to beze změny polohy vzorků nebo při doplňování zásobníku zkušební roztoku, pokud doplňování nelze provádět mimo komoru.

Pokud ukončení zkoušky závisí na objevení prvních projevů koroze, musí se vzorky často kontrolovat. Proto se vzorky nesmí zkoušet současně se vzorky, které mají předepsanou dobu trvání zkoušky.

Při zkoušce vzorků s předepsanou dobou zkoušení lze provádět periodické vizuální kontroly vzorků, nesmí to však negativně ovlivnit zkoušený povrch vzorků a komora musí být otevřena pouze po dobu nezbytnou k prohlídce a zaznamenání viditelných změn.

#### g) Zpracování vzorků po zkoušce

Na konci doby zkoušky se vzorky vyjmou z komory. Před oplachem se ponechají 30 minut až jednu hodinu oschnout. Před hodnocením se z povrchu vzorku opatrně odstraní zbytky rozprášeného roztoku. Vhodným způsobem je oplach nebo ponor zkušebních vzorků do vody o teplotě do 40 °C. Poté se vzorky osuší proudem stačeného vzduchu.

Způsob zpracování vzorků po zkoušce má být uveden ve specifikaci zkoušky.

#### h) Vyhodnocení výsledků

Pro splnění jednotlivých požadavků lze použít různé kritéria hodnocení výsledků zkoušky např.:

- vzhled po zkoušce
- vzhled po odstranění povrchových korozních zplodin
- počet a rozmístění korozních poškození, tj. bodů, trhlin, puchýřů atd.
- doba, která uplynula do objevení první známky koroze
- změna hmotnosti
- změny zjištěné mikroskopicky
- změny mechanických vlastností [18]



## 8.2.2 Zkouška neutrální solnou mlhou – zkouška přizpůsobena specifikaci

### a) Zkušební roztok

#### Příprava roztoku chloridu sodného

V destilované vodě, o teplotě 25 °C, bylo rozpuštěno takové množství NaCl (p.a), aby vzniklý roztok měl koncentraci  $(50 \pm 5)$  g/l. Hustota roztoku  $\rho=1,029 - 1,036$  g/cm<sup>3</sup>.

#### Zkouška v mlze neutrálního roztoku NaCl (NSS)

Hodnota pH solného roztoku se upravila tak, aby hodnota pH rozprašovaného roztoku, který je nahromaděn ve zkušební komoře, byla v cca 7,0 při teplotě  $(25 \pm 2)$  °C. Hodnota pH se kontroluje pomocí indikátorových papírků. Hodnota pH roztoku se upraví přidáním roztoku HCl (p.a) nebo NaOH (p.a).

### b) Zkušební zařízení

Pro zkoušku bylo použito zkušební zařízení S 400 Liebisch – kombinovaná komora s atmosférou solné mlhy a kondenzací vlhkosti (Ledeč nad Sázavou) [21]. Zařízení splňovalo podmínky dané normou (viz. 8.2.1).

### c) Zkušební vzorky

Zkouška byla provedena u celé série vzorků, tj. celkem bylo zkoušeno 30 vzorků. Seznam vzorků, které byly pro zkoušku použity, je uveden v **tab. 1**. Tvar a rozměry byly specifické.

Zkušební vzorky byly před zkouškou podrobeny úpravě povrchu – leštění nebo pasivace.

### d) Uspořádání zkušebních vzorků

Zkušební vzorky byly ve zkušební komoře umístěny tak, aby zkoušené povrchy byly vystaveny volnému proudění mlhy.

Vzorky byly uspořádány tak, aby nedošlo ke kontaktu vzorků mezi sebou a nepřišly do styku s vnitřním povrchem komory.

Vzhledem ke tvaru vzorků bylo zvoleno uložení směrem od kořene koutového spoje. V opačném uložení by docházelo ke ztékání korozních produktů přímo do oblastí svarových spojů. K uložení byly použity vyhotovené dřevěné držáky.

### e) Zkušební podmínky

Zkušební podmínky jsou uvedeny v **tab. 3**.

### f) Doba trvání zkoušky

Doba trvání zkoušky byla 28 dní a po tuto dobu nebyla měněna poloha vzorků.

Vzorky byly testovány ve 12 hodinových cyklech.

Jeden cyklus se skládá z:

- 10 hodin expozice v solné mlze neutrálního 5 % roztoku NaCl při teplotě 35 °C
- 1 hodina expozice při kondenzaci destilovanou vodou při teplotě 40 °C
- 1 hodina sušení vzorků při teplotě 22 °C

**g) Zpracování vzorků po zkoušce**

Po ukončení zkoušky byly vzorky vyjmuty ze zkušební komory a nechány na vzduchu, aby korozní zplodiny oschly, pak byly teprve vzorky prohlédnuty.

Následovalo očištění vzorků, které se skládalo s omytí v 50 % HCl, oplachu vodou a následně ethanolem, nakonec se nechaly uschnout na vzduchu.

**8.2.3 Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti**

Norma (ČSN ISO 6988) stanoví metodu pro zjišťování odolnosti materiálů nebo výrobků proti zkondenzované vlhkosti, která obsahuje oxid siřičitý.

**a) zařízení a materiál**Zkušební komora

Nejlépe o objemu  $(300 \pm 10) \text{ dm}^3$ , s hermeticky uzavíratelnými dveřmi a vybavena regulací teploty, trubicí pro přívod plynu a ohřívací zařízení.

Použité materiály nesmí ovlivnit průběh zkoušky. Dno a spodní část stěn musí mít ohřev a musí být schopné udržet nejméně  $2,5 \text{ dm}^3$  vody, která obsahuje rozpuštěný  $\text{SO}_2$ . Dvířka mají být průhledné (sklo nebo plast).

Tvar stropu musí být takový, aby vlhkost, která na něm kondenzuje, nestékala na vzorky ve zkušební komoře.

Zdroj oxidu siřičitého a zařízení pro měření objemu plynu

Zdrojem je zásobník kapalného  $\text{SO}_2$ , ale je možnost ho vyrábět ze siřičitanu sodného a kyseliny sírové a to ve vhodném zařízení. Objem přiváděného plynu do zkušební komory lze měřit vhodnou metodou, např.: pomocí plynové byrety, pomocí nádoby o známém objemu, která je naplněna plynem a v komoře se pak otevře, pomocí kalibrovaného průtokoměru.

**b) Zkušební vzorky**

Počet, typ, tvar a rozměry vzorků se zvolí podle specifikace na zkoušený materiál. Pokud specifikovány nejsou, musí být tyto údaje vzájemně dohodnuty mezi zúčastněnými stranami.

Vzorky se před zkouškou očistí. Použitá čistící metoda souvisí s povrchem a na nečistotách. Není však přípustné použít brusiva a roztoky, které mohou poškodit povrch vzorků.

**c) Uspořádání zkušebních vzorků**

Vzorky se umístí do zkušební komory. Vzdálenost mezi jednotlivými vzorky nesmí být menší než 20 mm, vzdálenost mezi vzorky a stěnami či stropem zkušební komory nesmí být menší než 100 mm. Vzdálenost mezi spodními hranami vzorků a hladinou vody na dně zkušební komory nesmí být menší než 200 mm. Plocha dotyku mezi vzorkem a jeho držákem musí být co nejmenší.

Vzorky se uspořádají tak, aby vlhkost kondenzující na nich nebo na jejich podpěrách nestékala na vzorky umístěné níže.

Orientace exponovaného povrchu je velmi důležitá. U rovinných povrchů musí být sklon  $(15 \pm 2)^\circ$ , pokud není stanoveno jinak [22].

Podpěry vzorků musí být z nekovového materiálu (např. sklo, dřevo). Materiál použitý k zavěšení vzorků ve zkušební komoře musí být syntetické vlákno nebo jiný inertní izolační materiál.

#### **d) Postup**

Na dno zkušební komory se nalije  $(2 \pm 0,2) \text{ dm}^3$  destilované vody.

Vzorky se umístí do příslušných poloh a dvířka zkušební komory se hermeticky uzavřou.

Do zkušební komory se přívodní trubicí přivede  $\text{SO}_2$ .

Zapne se ohřev a teplota uvnitř zkušební komory se zvyšuje tak, aby během 1,5 hodin dosáhla  $(40 \pm 3)^\circ\text{C}$  a udržuje se po celou dobu zkoušky.

Jeden zkušební cyklus trvá 24 hodin. Cyklus se může skládat buď z nepřetržité expozice vzorků uvnitř zkušební komory nebo z expozice uvnitř zkušební komory po dobu 8 hodin a následující expozice v okolní atmosféře po dobu 16 hodin. Při obou typech zkoušky se před začátkem 24hodinového cyklu vymění voda ve zkušební komoře a  $\text{SO}_2$  v atmosféře komory.

Jestliže nepřetržitá expozice ve zkušební komoře trvá déle než 24 hodin, vymění se po každých 24 hodin voda a  $\text{SO}_2$  tak, aby to vzorky co nejméně ovlivnilo.

Jestliže se vzorky po část zkušebního cyklu exponují v okolních podmínkách, musí být splněny požadavky na okolní podmínky, teplota musí být  $(23 \pm 5)^\circ\text{C}$  a relativní vlhkost atmosféry musí být menší než 75 %.

#### **e) Doba trvání zkoušky**

Doba trvání zkoušky musí vyhovět specifikaci na zkoušený materiál, popř. po dohodě mezi odběratelem a dodavatelem.

#### **f) Zpracování vzorků po zkoušce**

Po uplynutí zkušební doby se vzorky vyjmou ze zkušební komory. Před prohlídkou se vzorky nechají volně viset v místnosti, dokud kapalné korozní zplodiny neztuhnou. Nejprve se vzorky prohlédnou se všemi korozními zplodinami. Čištění závisí na kritériích stanovených pro vyhodnocování výsledků zkoušky.

#### **g) Vyhodnocení výsledků**

Ke splnění konkrétních požadavků lze pro vyhodnocení výsledků zkoušky použít mnoho různých kritérií, např. změnu hmotnosti, změnou zjištěnou mikroskopickým pozorováním nebo změnu mechanických vlastností. Vhodná kritéria se uvádějí ve specifikaci za zkoušený materiál. Za nejběžnější kritéria jsou považována tyto:

- vzhled po zkoušce
- vzhled po odstranění povrchových korozních zplodin
- počet a rozložení korozních vad, tj důlků, trhlin, puchýřů atd.
- doba, po které se objeví první známky koroze [22]

#### **8.2.4 Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti – zkouška přizpůsobena specifikaci**

Tato zkouška vyvolává rychlé známky koroze, což simuluje působení průmyslových atmosfér. Zkouška solnou mlhou byla provedena jako výchozí experiment, na základě výsledků hodnocení vyvolaného poškození byl stanoven výběr pro zkoušku SO<sub>2</sub>.

##### **a) Zkušební komora**

Pro zkoušku bylo použito zkušební zařízení Kovofiniš - kondenzační komora (Ledeč nad Sázavou) [21]. Zařízení splňovalo podmínky dané normou.

##### **b) Zkušební vzorky**

Zkouška byla provedena u vzorků: 1, 3, 5, 9, 11, 15, 17, 21, 23, 27, 28, 29, 30. Důvodem bylo omezené možnosti zkušební komory. Zkušební vzorky byly před zkouškou podrobeny úpravě povrchu – leštění nebo pasivace.

##### **c) Uspořádání zkušebních vzorků**

Uspořádání a orientace vzorků byla dle normy (v předepsaných vzdálenostech, orientaci exponovaného povrchu apod.)

##### **d) Postup**

Byl dodržen nepřetržitý cyklus expozice dle výše uvedené normy, tj. vymění se po každých 24 hodin voda a SO<sub>2</sub> tak, aby to vzorky co nejméně ovlivnilo.

##### **e) Doba trvání zkoušky**

Doba trvání zkoušky byla 20 dní a po tuto dobu nebyla měněna poloha vzorků.

##### **f) Zpracování vzorků po zkoušce**

Po ukončení zkoušky byly vzorky vyndány ze zkušební komory a nechány na vzduchu, aby korozní zplodiny oschly a pak byly vzorky prohlédnuty.

Následovalo očištění vzorků, které se skládalo z očištění syntetickým kartáčem malého průměru, omytí v 50% HCl, oplachu vodou a následně ethanolem, nakonec se nechaly uschnout na vzduchu.

## 9. Vyhodnocení výsledků experimentu korozní odolnosti svarových spojů a materiálu u antikorozních ocelí

### 9.1 Příprava vzorků pro hodnocení

Z hlediska aplikovaných materiálů byly testovány svarové spoje:

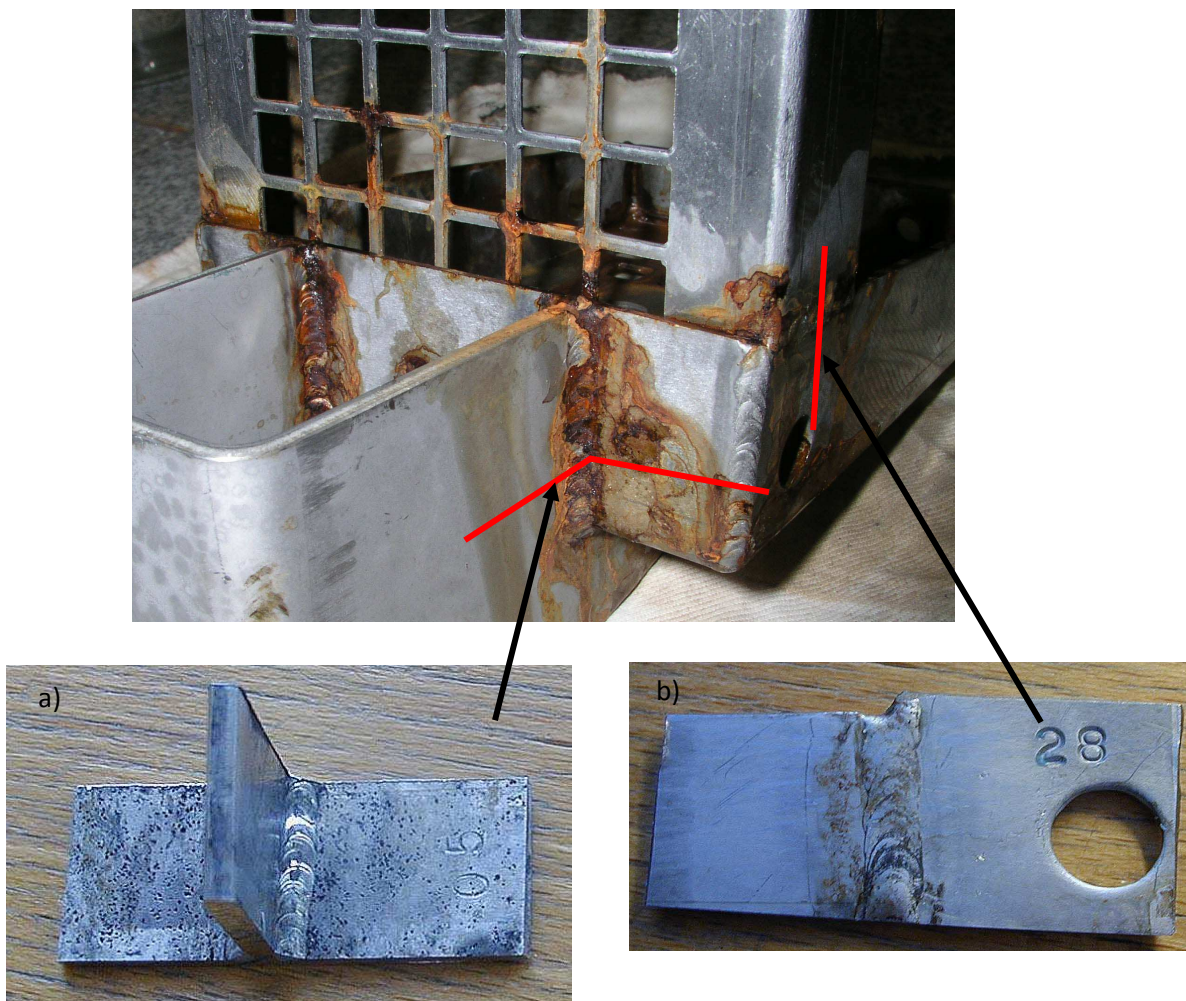
a) Koutové spoje – jde o spoj oceli 17 246 a testovaných variant nerezových ocelí odlišného typu.

Koutový spoj tvoří u každého vzorku heterogenní spoj typu, **obr. 22a**:

- austenitická vs. feritická ocel, popř.
- austenitická stabilizovaná vs. austenitická nestabilizovaná ocel

b) Tupé spoje – jde o kombinací testovaných ocelí stejného typu, tj. jednalo se o homogenní spoje „dna a bočnic“ ve třech variantách provedení z hlediska aplikovaného materiálu [21], **obr. 22b**:

- feritická nestabilizovaná ocel 1.4016
- feritická stabilizovaná ocel 1.4510
- austenitická nestabilizovaná ocel 1.4301



Obr. 22 – Způsob odběru vzorků pro makro a mikroskopické rozbor

- a) koutový svar  
b) tupý svar [21]

## Příprava výbrusů pro makro a mikroskopické rozbory

Pro makro a mikroskopické strukturní rozbory byly vyhotoveny metalografické výbrusy, použité leptadlo VILLELLA-BAIN.

Metodika hodnocení vycházela jednak z obecného rámce souvisejících norem (viz. kapitola 7.1.6), jednak bylo nutno použít specifické postupy, které upřesnily hodnocení vzhledem k testovaným vlivům, tj. technologie svařování, použité pasivace, finální ošetření povrchu.

Použit byl následující režim hodnocení:

- a) Celkový rozsah korozního poškození byl hodnocen vizuálně, popř. s detailnějším makroskopickým hodnocením problematických oblastí výrobku (členitější části, oblasti svarových spojů apod.).
- b) Případná souvislost rozsahu nebo mechanismu korozního poškození na použité technologie svařování byla hodnocena přednostně na makroskopických metalografických výbrusech, vedených kolmo k jednotlivým svarovým spojům. Tyto výbrusy zviditelnily dosah tepelného ovlivnění, významný z hlediska korozní odolnosti byla zejména otázka, zda dosáhlo pásmo vyvolaných strukturních změn na protilehlý povrch materiálu.
- c) Konkrétní mechanismus experimentálně vyvolané koroze bylo možno vyhodnotit pouze mikroskopicky. K tomuto účelu sloužily příčné metalografické výbrusy [21]. Roviny jednotlivých výbrusů jsou na **obr. 22**.

## 9.2 Metody hodnocení vzorků po působení zkoušek v umělé atmosféře

V této kapitole jsou uvedeny metody hodnocení, které byly použity při vyhodnocování korozní odolnosti zkušebních vzorků a to po působení korozních zkoušek umělou atmosférou.

### 9.2.1 Metoda korozních zkoušek na kovových podkladech

Při hodnocení jsem vycházela z normy ČSN EN ISO 10289 (Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech) [19].

#### Definice

Stupeň ochrany  $R_p$  – číslo, které vyjadřuje schopnost chránit kov proti korozi.

Vada ochrany – vada, která se bere v úvahu při posouzení stupně ochrana  $R_p$ , např. korozní důlek nebo skvrna, puchýře a jiné vady, které vyvolávají korozní poškození.

Stupeň změny vzhledu  $R_A$  – číslo, která vyjadřuje celkový vzhled vzorku včetně vad způsobených expozicí v umělé atmosféře.

Vada vzhledu – vada, která ovlivňuje vzhled vzorku (viz. **tab. 4**).

Celkové vyhodnocení – kombinace stupně ochrany ( $R_p$ ) a stupně vzhledu vzorku ( $R_A$ ), které jsou odděleny lomítkem, tj.  $R_p/R_A$ .

Funkční povrch – část povrchu, která je důležitá z hlediska vzhledu nebo provozuschopnosti výrobku.

**a) Podstata metody**

System pro vyhodnocení zhoršení vlastností povrchu vzorku, které je způsobeno korozí. Metoda se používá pro hodnocení vzhledu a rozsahu koroze na zkušebních vzorcích nebo na povrchu výrobků, které byly podrobeny korozním zkouškám.

Výsledky prohlídek povrchu se zaznamenává jako dva samostatné stupně hodnocení: stupeň ochrany  $R_p$  a stupeň změny vzhledu  $R_A$ .

**b) Typy vad**

Vady mohou ovlivnit stupeň ochrana  $R_p$  i stupeň změny vzhledu  $R_A$ . V systému hodnocení se stupeň ochrany  $R_p$  vyjádří jedním číslem, stupeň změny vzhledu  $R_A$  zahrnuje údaj o klasifikaci povrchu.

K vadám patří např. korozní důlky, celková koroze, korozní zplodiny a všechny ostatní vady, které ovlivňují povrch. Některé vady mohou vznikat na povrchu, na rozhraní nebo mezi jednotlivými vrstvami.

Jiné vady mohou být z korozního hlediska nepodstatné, ale mohou významně ovlivňovat vzhled, např. změna barevného odstínu, zmatnění, trhliny aj.

Vady na povrchu (např. škrábance, póry, stopy po válcování a tažení, stopy po dotyku nebo závěsu, trhliny) mohou nepříznivě ovlivnit vlastnosti povrchu. Zjištěné vady se musí zaznamenat a hodnotit odděleně.

**c) Způsob prohlídky**

Při prohlížení vzorku má být osvětlení stejné. Nutné je, aby se hodnotitel vyvaroval přímému odrazu slunečních paprsků nebo zastínění mraky a vzorek se musí prohlížet z více úhlů, aby byly všechny vady dobře viditelné.

Pokud to stav vzorku dovoluje, pak se prohlídka provede před čištěním. Pokud jsou na vzorku nánosy špíny, solí aj., které zakrývají vady a ztěžují prohlídku, lze vzorek před prohlídkou omýt slabým mýdlovým roztokem a pak opláchnout vodou. Při čištění vzorku se na povrch nesmí tlačit, aby nedošlo k neúmyslnému zlepšení výsledků, např. odstranění korozních zplodin. Při periodických prohlídkách, které můžou být během zkoušek, se vzorky nesmějí čistit a vzorky se musí před prohlídkou nechat oschnout.

Vady se zaznamenávají a uvedou se do hodnocení pouze tehdy, jsou-li viditelné prostým okem.

**d) Stanovení stupňů**

- Stanovení stupně ochrany  $R_p$

Používá se fotografií jako standardu na porovnávání se zkušebními vzorky. Fotografie se doporučuje umístit vedle zkoumaných povrchů vzorků, aby se dalo co nejlépe zjistit, o jaký stupeň vady jde. Fotografie jako standard mají stupeň ochrany 1 až 9. Když je vzorek bez projevu koroze, přiřadí se vzorku stupeň ochrany 10.

Standardy – fotografie jsou součástí normy ČSN EN ISO 10289 [19].

- Stanovení stupně změny vzhledu  $R_A$

Stanovení známek koroze pomocí **tab. 4**, tj. subjektivního posouzení stupně znehodnocení povrchu korozí.

Tab. 4 – Klasifikace změn povrchu vzorku – známky koroze

OZNAČENÍ	POPIS
<b>c</b>	čistý povrch
<b>s</b>	slabé známky koroze
<b>z</b>	zřetelné známky koroze
<b>x</b>	silné známky koroze

- Stanovení celkového stupně vyhodnocení

Údaj, který je kombinací stupně ochrany ( $R_p$ ) a stupně změny vzhledu ( $R_A$ ), je oddělen lomítkem.

### 9.2.2 Metoda korozní agresivity atmosfér – klasifikace

Při hodnocení jsem vycházela z normy – ČSN ISO 9223 – Koroze kovů a slitin – Korozní agresivita atmosfér – Klasifikace [20].

#### a) Definice

Korozní agresivita atmosféry je schopnost atmosféry vyvolat korozi v daném korozním systému (např. atmosférická koroze u materiálu).

Typy atmosféry – charakteristika atmosféry za použití vhodných klasifikačních kritérií, jiných než pro odvození korozní agresivity (např. atmosféra průmyslová, přímořská aj.) či podle doplňujících provozních činitelů (např. chemická aj.).

#### b) Charakteristika atmosféry ve vztahu ke korozní agresivitě

Rozhodující korozní činitelé atmosféry pro materiály jsou úroveň znečištění  $SO_2$  a solnou mlhou, které jsou nejvýznamnějšími činiteli koroze.

Ostatní druhy znečištění se považují za doprovodné (tj. oxidy dusíku  $NO_x$  v městských atmosférách) nebo specifická provozní (tj. páry kyselin v provozních mikroklimátech).

#### c) Způsob prohlídky

Při prohlížení vzorku by měli být stejné podmínky, tj. přírodní osvětlení, vzdálenosti a úhly prohlížení vzorků aj. Je nutné se vyvarovat přímému odrazu slunečních paprsků nebo zastínění mraky. Prohlídka se provádí jen prostým okem.

Pokud to stav vzorku dovoluje, pak se prohlídka provede před čištěním. Pokud jsou na vzorku nánosy špíny, solí aj., které zakrývají vady a ztěžují prohlídku, lze vzorek před prohlídkou omýt slabým mýdlovým roztokem a poté opláchnout vodou. Při čištění vzorku se na povrch nesmí tlačit, aby nedošlo k neúmyslnému zlepšení výsledků, např. odstranění korozních zplodin. Vzorky se musí před prohlídkou nechat oschnout.



**d) Stupně korozní agresivity atmosféry**

Korozní agresivita atmosféry se dle zavedených normativních postupů označuje pěti stupni; **tab. 5** prezentuje návrh postupu hodnocení, který částečně respektuje normu (ČSN ISO 9223).

Tab. 5 – Stupně korozní agresivity atmosfér

STUPĚŇ	KOROZNÍ AGRESIVITA
C1	bez poškození
C2	nízké – zanedbatelná koroze
C3	střední – ve členitých oblastech vzorku se objevila koroze (svary)
C4	vysoká – ve členitých a rovinných oblastech se objevila koroze (svar a materiál)
C5	velmi vysoká – souvislá plocha koroze

**9.3 Vyhodnocení výsledků experimentu korozní odolnosti materiál – svar**

Výše uvedené postupy vyhodnocování vzorků umožňují vyhodnotit jen ploché zkušební vzorky. Mou navržené postupy umožňují vyhodnocování atypických zkušebních vzorků. Pro vyhodnocení výsledků zkoušek bylo použito:

- vzhledu celých vzorků po odstranění povrchových korozních zplodin po obou zkouškách
- detailu koutového svaru po obou zkouškách
- makroskopického hodnocení povrchů tupého svaru obou zkoušek
- makroskopického metalografického hodnocení koutového a tupého svaru po zkouškách SO<sub>2</sub>, typ koroze – důlková
- mikroskopického metalografického hodnocení vzorků po obou zkouškách, mezikrystalická, plošná a důlková koroze [21]

Pro hodnocení rozsahu korozního poškození jsem zavedla hodnotící stupnici, kde jsem sledovala korozní poškození celého vzorku, materiálu a svaru. Vzorky byly vždy hodnoceny ze stejných pohledů.

Do hodnocení jsem doplnila i typy korozního poškození u jednotlivých vzorků.

Výsledky z hodnocení jsem uvedla v přehledných tabulkách – **tab. 6** a **tab. 7**.

Tab. 6 – Vyhodnocení zkoušky po působení neutrální solnou mlhou

Zkoušky po působení neutrální solnou mlhou									
č.	materiál	přid. materiál	úprava	korozní poškození svar		korozní poškození materiál		C	
				R <sub>p</sub> /R <sub>A</sub>	druh	R <sub>p</sub> /R <sub>A</sub>	druh		
1.	1.4016	1.4370	pasivace/o	-/x	mezikrys	9/s	bez	4/4/4	
2.			pasivace/s	-/x	mezikrys	9/s	bez	4/4/4	
3.	1.4510	1.4551	pasivace/o	-/x	plošná	9/c	zanedb	2/3/2	
4.			pasivace/s	-/z	plošná	8/s	zanedb	2/3/3	
5.			leštění	-/x	plošná	8/s	bez rozs	2/3/4	
6.		1.4370	pasivace/o	-/z	plošná	8/s	bez rozs	2/3/4	
7.			pasivace/s	-/x	plošná	8/c	bez rozs	-/3/3	
8.			leštění	-/x	plošná	8/c	bez rozs	2/3/-	
9.		1.4551	pasivace/o	-/z	plošná	8/s	zanedb	2/3/3	
10.			pasivace/s	-/x	plošná	8/s	zanedb	2/3/3	
11.			leštění	-/x	plošná	10/c	zanedb	2/4/4	
12.		1.4370	pasivace/o	-/x	plošná	10/s	zanedb	3/4/3	
13.			pasivace/s	-/x	plošná	10/s	zanedb	3/4/3	
14.			leštění	-/x	plošná	10/s	zanedb	3/4/4	
15.		1.4301	1.4551	pasivace/o	-/s	bez	9/s	bez	2/3/3
16.				pasivace/s	-/z	bez	9/s	bez	2/4/1
17.	leštění			-/s	bez	10/c	bez	2/3/2	
18.	1.4370		pasivace/o	-/s	bez	10/s	bez	2/3/3	
19.			pasivace/s	-/s	bez	10/s	bez	2/2/1	
20.			leštění	-/s	bez	10/c	bez	2/3/3	
21.	1.4551		pasivace/o	-/s	bez	9/c	bez	2/2/2	
22.			pasivace/s	-/s	bez	9/c	bez	2/3/3	
23.			leštění	-/z	bez	10/c	bez	2/3/3	
24.	1.4370		pasivace/o	-/s	bez	10/c	bez	3/3/3	
25.			pasivace/s	-/s	bez	10/s	bez	2/2/1	
26.			leštění	-/z	bez	10/c	bez	2/3/2	
27.	1.4510	1.4551	pasivace/o	-/z	bez	9/s	zanedb	3/4/2	
28.			-/z	plošná	7/s	plošná	3/3/3		
29.	1.4301	1.4551	pasivace/o	-/c	zanedb	9/c	zanedb	2/2/1	
30.			-/c	bez	9/c	bez	3/2/3		

Legenda k tabulce: mezikryst. = mezikrystalová koroze

plošná = plošná koroze

bez = bez koroze

zanedb. = zanedbatelná koroze

bez rozs. = bez rozsáhlé koroze

Pozn. poškození povrchu bylo hodnoceno – zadní/přední/boční strana vzorku  
pomlčka značí, že nebylo hodnoceno

Tab. 7 – Vyhodnocení zkoušky po působení oxidem siřičitým

Zkoušky po působení oxidem siřičitým								
č.	materiál	příd. materiál	úprava	korozní poškození svar		korozní poškození materiál		C
				$R_p/R_A$	druh	$R_p/R_A$	druh	
1.	1.4016	1.4370	pasivace/o	-/x	důlková	3/x	bez	5
3.	1.4510	1.4551	pasivace/o	-/x	důlková	3/x	zanedb	5
5.			leštění	-/x	důlková	2/x	bez rozs	5
9.		1.4370	pasivace/o	-/x	důlková	3/x	zanedb	5
11.			leštění	-/x	důlková	1/x	zanedb	5
15.	1.4301	1.4551	pasivace/o	-/c	zanedb	10/c	bez	2
17.			leštění	-/x	důlková	7/c	bez	4
21.		1.4551	pasivace/o	-/c	bez	10/c	bez	2
23.			leštění	-/x	důlková	8/c	bez	4
27.	1.4510	1.4551	pasivace/o	-/x	důlková	3/x	zanedb	5
28.				-/x	důlková	4/x	plošná	5
29.	1.4301	1.4551	pasivace/o	-/c	zanedb	10/c	zanedb	3
30.				-/c	bez	10/c	bez	2

**Legenda k tabulce:** důlková = důlková koroze  
 plošná = plošná koroze  
 bez = bez koroze  
 zanedb. = zanedbatelná koroze

Pozn. poškození povrchu bylo hodnoceno z přední strany vzorku  
 pomlčka značí, že nebylo hodnoceno

### 9.3.1 Ukázka hodnocení intenzity korozního poškození

Na hodnocení byla použita mnou navržená metoda - Metoda korozních zkoušek na kovových podkladech.

Intenzita korozního poškození je složena ze stupně ochrany  $R_p$  a stupně změny vzhledu  $R_A$ .

Pro hodnocení stupně ochrany  $R_p$  byly použity fotografie jako standardy na porovnávání se zkušebními vzorky, tj. porovnávání materiálu nikoliv svaru. Fotografie jako standardy [18] mají stupeň ochrany 1 až 9. Když je vzorek bez projevu koroze, přiřadí se vzorku stupeň ochrany 10. Hodnocení se provádělo makroskopickým rozborem povrchu – tupý svar [21].

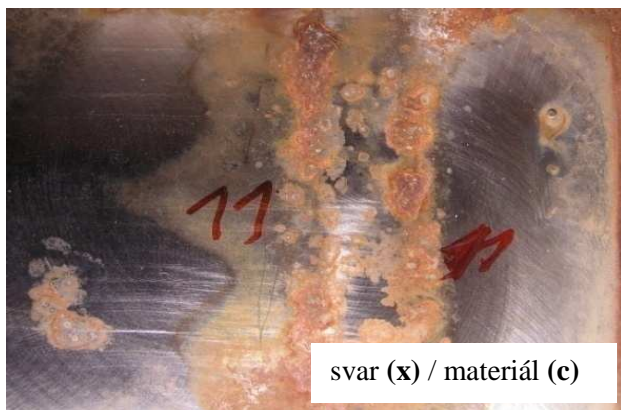
Pro hodnocení stupně změny vzhledu  $R_A$  bylo použito slovní hodnocení, tj. pro materiál i svar (viz **tab. 4**). Hodnocení se provádělo na detailu svaru. Výsledkem je celkové hodnocení  $R_p/R_A$ .

### Ukázka hodnocení stupně ochrany $R_p$ , tj. materiálu

Po korozních zkouškách bylo použito makroskopické hodnocení povrchu – tupý svar. Hodnocení materiálu bylo provedeno dle uvedené normy (ČSN EN ISO 10289), kde standardy – fotografie pro hodnocení jsou její součástí.

### Ukázka hodnocení stupně změny vzhledu $R_A$ , tj. materiálu a svaru

Po korozních zkouškách bylo použito hodnocení detailů svarů – vizuální hodnocení, ukázka hodnocení stupně změny vzhledu na **obr. 23**. Pro jednotlivé detailů svarů jsou vzorové příklady hodnocení zpracovány formou samostatné **přílohy č.1**.



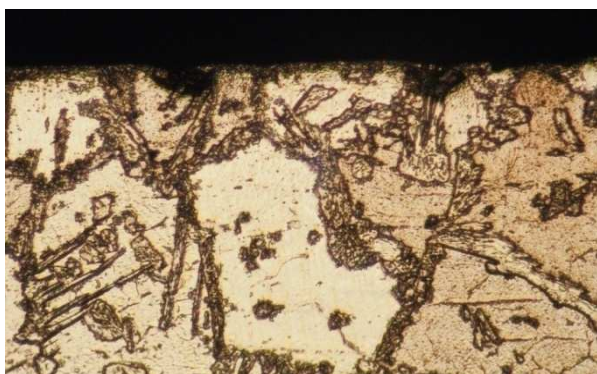
Obr. 23 – Stupeň změny vzhledu detailu svaru, tj. svar – materiál

### 9.3.2 Ukázka hodnocení druhu korozního poškození

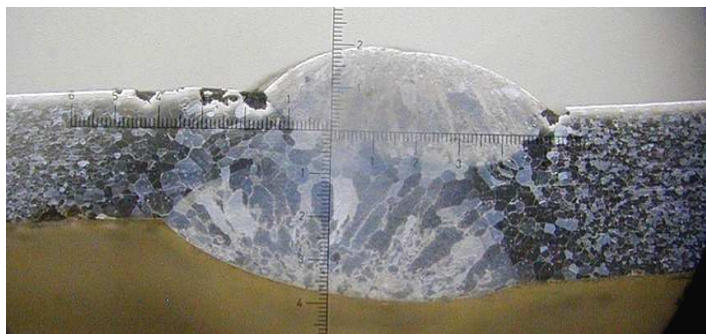
Zde bylo využito makroskopického a mikroskopického metalografického hodnocení koutového a tupého svaru po zkouškách  $SO_2$ , tj. pro důlkovou korozi a mikroskopického metalografického hodnocení vzorků po obou zkouškách, tj. pro mezikrystalickou a plošnou korozi. Objevené druhy korozního poškození jsou zobrazeny na **obr. 24** až **obr. 27** [21].



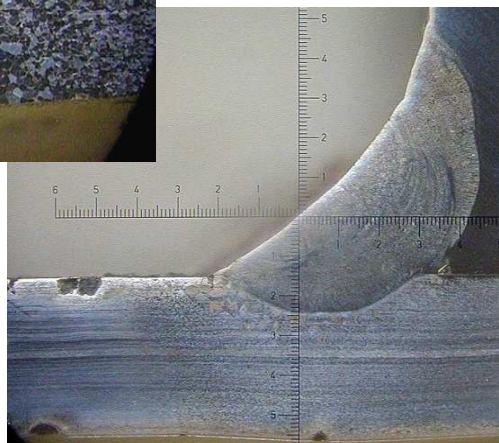
Obr. 24 – Mezikrystalická koroze, mikroskopické metalografické hodnocení [21]



Obr. 25 – Důlková koroze, mikroskopické metalografické hodnocení [21]



Obr. 26 – Důlková koroze, makroskopické metalografické hodnocení – tupý svar [21]



Obr. 27 – Důlková koroze, makroskopické metalografické hodnocení – koutový svar [21]

### 9.3.3 Ukázka hodnocení – stupnice klasifikace korozního poškození povrchu

Na hodnocení byla použita mnou navrhnutá metoda – Metoda korozní agresivity atmosfér – klasifikace.

Při hodnocení jsem použila celistvých vzorků, které jsem hodnotila dle možností. U zkoušky solnou mlhou jsem měla při hodnocení k dispozici tři polohy vzorku, tj. zadní/přední/boční strana. U zkoušky oxidem siřičitým jsem měla možnost hodnotit vzorky jen ze přední strany. Vzorky jsem hodnotila dle **tab. 5**.

Pro jednotlivé hodnocené plochy (strany vzorků) jsou vzorové příklady hodnocení zpracovány formou samostatných **příloh č.2 až 4**.

U zadní strany vzorku nebyl nalezen mezi vzorky stupeň C1; maximální korozní poškození byl stupeň C4, **obr. 28**.



Obr. 28 – Ukázka hodnocení stupně C4, zadní strana

U přední strany vzorku nebyl nalezen mezi vzorky stupeň C1. Ukázka korozního poškození stupně C2 je na **obr. 29**.



Obr. 29 – Ukázka hodnocení stupně C2, přední strana

U boční strany vzorku nebyl nalezen mezi vzorky stupeň C5. Ukázka korozního poškození stupně C2 je na **obr. 30**.



Obr. 30 – Ukázka hodnocení stupňů C2, boční strana

## 10. Vyhodnocení vlivu pasivace na korozní odolnost materiálu a svaru

Vliv pasivace a leštění svarových spojů byl zřejmý již z vizuálního hodnocení. Již samotné vzorky prozrazují, jak závažné je poškození povrchu vzorků a samotných svarů. Pro vyhodnocení intenzity, resp. plošného rozsahu koroze a ke srovnání intenzity poškození základního materiálu a svarového spoje. Není nutné provádět makroskopické a mikroskopické rozbory, které dokazují poškození povrchu korozí, tj. mezikrystalická, plošná a důlková koroze.

### 10.1 Vyhodnocení zkoušky po působení neutrální solnou mlhou

Pro vyhodnocení korozní odolnosti svar – materiál jsou výchozí informace v **tab. 6**.

Základní materiál 1.4106 (feritická nestabilizovaná ocel) neprojevil pozitivní vliv pasivace jako celku (vz.1 a vz.2), byl bez koroze. Použitý přídatný materiál 1.4370, ze kterého byl svar, podlehl poměrně dost koroznímu poškození a dá se říct, že použitá technologie svařování je zdrojem koroze a dalšího korozního poškození. Projevem je mezikrystalická koroze, která je viditelná jen na mikroskopických rozborech.

Základní materiál 1.4510 (feritická stabilizovaná ocel) neprojevil jednoznačně pozitivní vliv pasivace, nezáleží na úpravě po svařování, tj. pasivace nebo leštění. Základní materiál (vz.3 až vz.14) měl zanedbatelnou korozi nebo byl bez rozsáhlé koroze. Použitý přídatný materiál 1.4551 (vz.3 až vz.5 a vz.9 až vz.11) podpořil korozi a následně její šíření. Projevem je plošná koroze, která je viditelná jen na mikroskopických rozborech. Po svařování vznikly nejmenší škody, když se provedla pasivace s následným setřením přípravku z povrchu svaru (vz.3 až vz.5, svařování dle TIG podle WPS) nebo se po pasivaci provedl oplach z povrchu svaru (vz.9 až vz.11, svařování dle TIG s odchylkou bez WPS).

Použitý přídatný materiál 1.4370 (vz.6 až vz.8 a vz.12 až vz.14) se projevil stejně jako u předchozí varianty. Zde vznikly nejmenší škody po svařování, když se provedla pasivace s následným oplachem (vz.6 až vz.8, svařováno dle TIG podle WPS). U druhé možnosti kombinace (vz.12 až vz.14, svařováno dle TIG s odchylkou bez WPS) nebyl zjištěn žádný rozdíl.

Základní materiál 1.4301 (austenitická nestabilizovaná ocel) projevil pozitivní vliv pasivace (vz.15 – 26), byl bez koroze. Použitý přídatný materiál 1.4551 (vz.15 až vz.17 a vz.21 až vz.23) byl bez koroze. Po svařování se jako nejlepší varianta projevila pasivace s následným oplachem. Nezáleželo na technologii svařování, tj. TIG podle WPS nebo TIG s odchylkou bez WPS.

Přídatný materiál 1.4370 (vz.18 až vz.20 a vz.24 až vz.26) byl bez koroze. Po svařování se jako nejlepší varianta projevila také pasivace s následným oplachem. Nezáleželo na technologii svařování, tj. TIG podle WPS nebo TIG s odchylkou bez WPS.

Základní materiál 1.4510 (feritická stabilizovaná ocel) neprojevil pozitivní vliv pasivace s následným oplachem (vz.27 až vz.28). Základní materiál u vz.27 měl zanedbatelnou korozi, u vz.28 se objevila plošná koroze, která je patrná jen z mikroskopického rozboru.

U přídatného materiálu 1.4551 u vzorku 27, který byl svařen technologií TIG:WPS + kořen podložen Cu, byla koroze zanedbatelná U druhé varianty vzorku 28, který byl svařen technologií TIG:WPS + vzduchem chlazený kořen, se projevila plošná koroze.

Základní materiál 1.4301 (austenitická nestabilizovaná ocel) projevil pozitivní vliv pasivace oplachem (vz.29 a vz.30). První vzorek (vz.29) měl zanedbatelnou korozi a druhý vzorek (vz.30) byl bez koroze. U přídatného materiálu 1.4551 u vzorku 29, který byl svařen technologií TIG:WPS + kořen podložen Cu, se projevila pasivace jako účinná, koroze byla zanedbatelná. U vzorku 30, který byl svařen technologií TIG:WPS + vzduchem chlazený kořen, se projevila pasivace jako velmi účinná a vzorek byl bez koroze.

## 10.2 Vyhodnocení zkoušky po působení oxidem siřičitým

Pro vyhodnocení korozní odolnosti svar – materiál jsou výchozí informace v **tab. 7**.

Základní materiál 1.4016 (feritická nestabilizovaná ocel) neprojevil pozitivní vliv pasivace (vz.1), byl bez koroze. Přídatný materiál 1.4370, byl svařen technologií TIG s odchylkou bez WPS, svar podlehl silné důlkové korozi, která je patrná již na makroskopickém rozboru, tj. typickými důlky na povrchu.

Základní materiál 1.4510 (feritická stabilizovaná ocel) neprojevil pozitivní vliv pasivace (vz.3, 5, 9, 11), měl zanedbatelnou korozi nebo byl bez rozsáhlé koroze (vz.5). Nezáleží na úpravě po svařování, tj. pasivace nebo leštění. U přídatného materiálu 1.4551 (vz.3 a vz.5) a 1.4370 (vz.9 a vz.11) se projevila důlková koroze, která byla silně rozsáhlá, tj. nezáleží na zvolené technologii svařování.

Základní materiál 1.4301 (austenitická nestabilizovaná ocel) projevil pozitivní vliv pasivace (vz.15, 17, 21, 23), bez koroze. U přídatného materiálu 1.4551 se projevila úprava svaru pasivací tak, že koroze byla zanedbatelná nebo vůbec žádná. Úprava povrchu leštěním se projevila jako nevhodná úprava, tj. silný projev důlkové koroze. Nezáleží na zvolené technologii svařování.

Základní materiál 1.4510 (feritická stabilizovaná ocel) neprojevil pozitivní vliv pasivace (vz.27 a vz.28). Vzorek 27 měl zanedbatelnou korozi a u vzorku 28 se projevila plošná koroze, která je patrná až z mikroskopických rozborů. U přídatného materiálu 1.4551 se projevila silná důlková koroze. Nezáleží na zvolené technologii svařování.

Základní materiál 1.4301 (austenitická nestabilizovaná ocel) projevil pozitivní vliv pasivace (vz.29 a vz.30). Vzorek 29 měl zanedbatelnou korozi a vzorek 30 byl bez koroze. U přídatného materiálu 1.4551 je svar po pasivaci dokonale ochráněn. U vzorku 29 se koroze projevila zanedbatelně a vzorek 30 byl bez koroze. Nezáleží na zvolené technologii svařování.



### 10.3 Celkové vyhodnocení vlivu koroze na vzorky

V souhrnné tabulce **tab. 8** jsem provedla vyhodnocení podle druhů koroze, které bylo zjištěno z makroskopických a mikroskopických rozborů.

Tab. 8 – Souhrnná tabulka – druhy koroze

<b>Souhrnná tabulka – druhy koroze</b>			
<b>druh koroze</b>	<b>korozní poškození svaru</b>	<b>korozní poškození materiálu</b>	<b>typ zkoušky</b>
<b>bez korozního poškození</b>	15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 30	1, 2, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 30	solná mlha
	21, 30	1, 15, 17, 21, 23, 30	SO <sub>2</sub>
<b>zanedbatelná</b>	29	4, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 27, 29	solná mlha
	15, 29	3, 9, 11, 27, 29	SO <sub>2</sub>
<b>bez rozsáhlé</b>	-	5, 6, 7, 8	solná mlha
	-	5	SO <sub>2</sub>
<b>mezikrystalická</b>	1, 2	-	solná mlha
	-	-	SO <sub>2</sub>
<b>plošná</b>	3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 28	28	solná mlha
	-	28	SO <sub>2</sub>
<b>důlková</b>	-	-	solná mlha
	1, 3, 5, 9, 11, 17, 23, 27, 28	-	SO <sub>2</sub>

Z této souhrnné tabulky vyplývá, že pro každou zkoušku je typický určitý druh korozního poškození a některý druh se vyskytuje u obou korozních zkoušek, tj. u obou typů umělých atmosfér.

Mezikrystalická koroze je typická pro přímořskou atmosféru a jeho výskyt se objevuje jen u svaru, tj. je pod vlivem strukturních změn po svařování.

Důlková koroze je typická pro průmyslovou atmosféru a jeho výskyt se opět objevuje jen u svaru.

Bez rozsáhlé koroze je základní materiál a svar jen po působení průmyslové atmosféry. Plošná koroze se objevila u základního materiálu a svaru při působení průmyslové atmosféry. Také se objevila u působení přímořskou atmosféru a to při působení na svar. Dále vyplývá i to, že je nejspíš typická pro určitý materiál, kterým je feritická stabilizovaná ocel a přídatný materiál 1.4551.

Zanedbatelná koroze se vyskytuje u obou atmosfér, tj. u základního materiálu i svaru. Z toho vyplývá, že je to typické pro austenitickou nestabilizovanou ocel a přídatný materiál 1.4551. Bez koroze byl základní i přídatný materiál u obou atmosfér. Opět z toho vyplývá, že je to typické pro austenitickou nestabilizovanou ocel a přídatný materiál 1.4551.

V souhrnné tabulce **tab. 9** jsem provedla vyhodnocení intenzity koroze a to podle stupně změny vzhledu. Vyhodnocení bylo provedeno dle detailů svarů zkušebních vzorků.

Tab. 9 – Souhrnná tabulka – intenzita koroze – stupeň změny vzhledu  $R_A$

<b>Souhrnná tabulka – intenzita koroze – stupeň změny vzhledu <math>R_A</math></b>			
<b>intenzita <math>R_A</math></b>	<b>korozní poškození svaru</b>	<b>korozní poškození materiálu</b>	<b>typ zkoušky</b>
<b>Čistá (c)</b>	29, 30	3, 7, 8, 11, 17, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 29, 30	solná mlha
	15, 21, 29, 30	15, 17, 21, 29, 30	SO <sub>2</sub>
<b>slabá (s)</b>	15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 25	1, 2, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 25, 27, 28	solná mlha
	-	-	SO <sub>2</sub>
<b>zřetelná (z)</b>	4, 6, 9, 16, 23, 26, 27, 28	-	solná mlha
	-	-	SO <sub>2</sub>
<b>silná (s)</b>	1, 2, 3, 5, 7, 8, 11, 12, 13, 14,	-	solná mlha
	1, 3, 5, 9, 11, 17, 23, 27, 28	1, 3, 5, 9, 11, 27, 28	SO <sub>2</sub>

Z této souhrnné tabulky vyplývá, jaké intenzity, tj. stupně změny vzhledu  $R_A$ , jsou typické pro určitý materiál a to s ohledem na korozní působení určité atmosféry. Hodnocení bylo provedeno u detailů svarů – vizuální hodnocení.

Čisté intenzity dosáhla austenitická nestabilizovaná ocel a přídatný materiál 1.4551 a to u obou atmosfér.

Slabé intenzity bylo dosaženo jen u přímořské atmosféry a to u austenitické nestabilizované oceli a přídatného materiálu 1.4451, 1.4310.

Zřetelné intenzity se dosáhlo jen u přímořské atmosféry a to ještě jen u svaru.

Silná intenzita se objevila u obou atmosfér. Základní materiál je reprezentován jen u působení průmyslovou atmosférou. Silně poškozený svar se projevil u obou typů atmosfér, jeho reprezentanty jsou feritická nestabilizovaná a stabilizovaná ocel s přídatným materiálem 1.4370, 1.4551.

V souhrnné tabulce **tab. 10** jsem provedla vyhodnocení intenzity koroze a to podle stupně ochrany. Vyhodnocení jsem provedla dle makroskopického hodnocení povrchu – tupý svar.

Tab. 10 – Souhrnná tabulka – intenzita koroze – stupeň ochrany  $R_p$

<b>Souhrnná tabulka – intenzita koroze – stupeň ochrany <math>R_p</math></b>		
<b>intenzita <math>R_p</math></b>	<b>korozní poškození materiálu</b>	<b>typ zkoušky</b>
<b>10</b>	11, 12, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 23, 24, 25, 26	solná mlha
	15, 21, 29, 30	SO <sub>2</sub>
<b>9</b>	1, 2, 3, 15, 16, 21, 22, 27, 29, 30	solná mlha
	-	SO <sub>2</sub>
<b>8</b>	4, 5, 6, 7, 8, 9, 10,	solná mlha
	23	SO <sub>2</sub>
<b>7</b>	28	solná mlha
	17	SO <sub>2</sub>
<b>6</b>	-	solná mlha
	-	SO <sub>2</sub>
<b>5</b>	-	solná mlha
	-	SO <sub>2</sub>
<b>4</b>	-	solná mlha
	28	SO <sub>2</sub>
<b>3</b>	-	solná mlha
	1, 3, 9, 27	SO <sub>2</sub>
<b>2</b>	-	solná mlha
	5	SO <sub>2</sub>
<b>1</b>	-	solná mlha
	11	SO <sub>2</sub>

Z této souhrnné tabulky vyplývá, jaké intenzity, tj. stupně vady  $R_p$ , jsou typické pro určitý materiál a to s ohledem na korozní působení určité atmosféry. Hodnocení bylo provedeno na tupém svaru konkrétního vzorku. Největší korozní poškození se objevilo po působení průmyslovou atmosférou. Je to dáno tím, že důlková koroze je viditelná již pouhým okem. Mezikrystalická a plošná koroze je viditelná až při pozorování pod mikroskopem.

V souhrnné tabulce **tab. 11** jsem provedla vyhodnocení poškození povrchu celého vzorku. Jde o metodu korozní agresivity atmosfér – klasifikace. U zkoušky solnou mlhou jsem měla při hodnocení k dispozici tři polohy vzorku, tj. zadní/přední/boční strana. U zkoušky oxidem siřičitým jsem měla možnost hodnotit vzorky jen ze přední strany.

Tab. 11 – Zkoušky umělou atmosférou – poškození povrchu celého vzorku

<b>Zkoušky umělou atmosférou – poškození povrchu celého vzorku</b>							
<b>č.</b>	<b>materiál</b>	<b>příd. materiál</b>	<b>úprava</b>	<b>poškození povrchu solná mlha</b>	<b>pořadí</b>	<b>poškození povrchu SO<sub>2</sub></b>	
1.	1.4016	1.4370	pasivace/o	4/4/4	<b>11.</b>	<b>5</b>	
2.			pasivace/s	4/4/4	<b>11.</b>	-	
3.	1.4510	1.4551	pasivace/o	2/3/2	<b>3.</b>	<b>5</b>	
4.			pasivace/s	2/3/3	<b>4.</b>	-	
5.			leštění	2/3/4	<b>7.</b>	<b>5</b>	
6.		1.4370	pasivace/o	2/3/4	<b>7.</b>	-	
7.			pasivace/s	-/3/3	<b>5+</b>	-	
8.			leštění	2/3/-	<b>3+</b>	-	
9.		1.4551	pasivace/o	2/3/3	<b>4.</b>	<b>5</b>	
10.			pasivace/s	2/3/3	<b>4.</b>	-	
11.			leštění	2/4/4	<b>9.</b>	<b>5</b>	
12.		1.4370	pasivace/o	3/4/3	<b>8.</b>	-	
13.			pasivace/s	3/4/3	<b>8.</b>	-	
14.			leštění	3/4/4	<b>10.</b>	-	
15.		1.4301	1.4551	pasivace/o	2/3/3	<b>4.</b>	<b>2</b>
16.				pasivace/s	2/4/1	<b>6.</b>	-
17.	leštění			2/3/2	<b>3.</b>	<b>4</b>	
18.	1.4370		pasivace/o	2/3/3	<b>4.</b>	-	
19.			pasivace/s	2/2/1	<b>1.</b>	-	
20.			leštění	2/3/3	<b>4.</b>	-	
21.	1.4551		pasivace/o	2/2/2	<b>2.</b>	<b>2</b>	
22.			pasivace/s	2/3/3	<b>4.</b>	-	
23.			leštění	2/3/3	<b>4.</b>	<b>4</b>	
24.	1.4370		pasivace/o	3/3/3	<b>5.</b>	-	
25.			pasivace/s	2/2/1	<b>1.</b>	-	
26.			leštění	2/3/2	<b>4.</b>	-	
27.	1.4510	1.4551	pasivace/o	3/4/2	<b>7.</b>	<b>5</b>	
28.			3/3/3	<b>5.</b>	<b>5</b>		
29.	1.4301	1.4551	pasivace/o	2/2/1	<b>1.</b>	<b>3</b>	
30.			3/2/3	<b>4.</b>	<b>2</b>		

Ze souhrnné tabulky vyplývá, jaké poškození povrchu je typické pro určitý materiál a to s ohledem na korozní působení umělé atmosféry.

U přímořské atmosféry nejvíce koroznímu poškozením odolala austenitická nestabilizovaná ocel a nejméně odolala nestabilizovaná feritická ocel. Na povrchové úpravě po svařování až tolik nezáleželo.

U průmyslové atmosféry nejvíce koroznímu poškození odolala austenitická nestabilizovaná ocel a nejméně odolala feritická nestabilizovaná a stabilizovaná ocel. Na povrchové úpravě po svařování velmi záleží, tj. projevil se pozitivní vliv pasivace.

## 11. Vliv na životní prostředí

### 11.1 Bezpečnost práce a ochrana životního prostředí

Používané prostředky obsahují kyselinu nebo směs kyselin, proto jsou klasifikovány jako žíraviny a jedy. Pracovníci proto musí absolvovat školení BOZP. Při práci se musí dodržovat bezpečnostní pravidla a používat speciální ochranné pomůcky. Při moření pastou či gelem stačí ochranný štít či brýle, ochranný oděv a gumové rukavice. Při moření postřikem nebo v lázni je nutné použít ochrannou masku s filtrem proti exhalacím, celogumový oblek a gumové rukavice. Podobné je to i u pasivace, tj. lázeň a postřik.

Odpadní vody po moření a pasivaci jsou kyselé a obsahují kovy, které jsou rozpuštěné ze základního materiálu. Tyto vody se musí jímat a ekologický likvidovat [23].

Konečný výsledek obou procesů je závislý na stanovení správného technologického a pracovního postupu, zkušenostech pracovníků, kvalitním technickém vybavení, použití správného a kvalitního prostředku a na dalších činitelích. Dále se musí splnit předpisy o ochraně zdraví a bezpečnost při práci. Je nutné dodržení legislativních předpisů a předpisů o ochraně životního prostředí. Z těchto výše vyjmenovaných důvodů mohou provádět moření nebo pasivaci větších dílů postřikem nebo v lázni pouze firmy, která vlastní schválené speciální pracoviště, které má čistírnu odpadních vod nebo odpadní vody [23]. Tyto firmy mohou vlastnit i zneškodňovací stanici odpadních vod [24]. Firmy, které nevlastní speciální pracoviště a nesplňují podmínky dané legislativou, mohou provádět moření pouze menších dílů pastou nebo gelem a odpadní vody buď čistit na vlastní čistírně odpadních vod nebo je předat k likvidaci odborné firmě [23].

Pasivace se provádí pouze na přání zákazníka a to přípravkem na bázi  $\text{HNO}_3$ , což je zátěž pro životní prostředí. Doba působení pasivačního přípravku je 15 – 30 min. Pokud jí zákazník nepožaduje, tak se využívá tzv. autopasivace, kdy po moření dojde k samovolné reakci kovového povrchu se vzdušným kyslíkem (během několika dnů) a vznikne nová pasivační vrstva. Je nutné, aby během této doby nedošlo vlivem působení prostředí k porušení korozní odolnosti povrchu materiálu. Použitím pasivačního prostředku dojde již během jeho působení ke vzniku několikanásobně silnější pasivační vrstvy.

K moření se používají mořící gely, které jsou na bázi směsi kyselin  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HF}$ . Koncentrace kyselin a vzájemný poměr koncentrací kyselin se v přípravcích, které jsou na trhu, se liší podle toho, pro jaké druhy antikoročních ocelí jsou určeny. Před použitím se musí gely homogenizovat. Do mořících gelů je přimícháván  $\text{KMnO}_4$ , který plní řadu funkcí. Slouží jako barevný indikátor, tj. při nanesení usnadňuje rozlišení, kde přípravek je a kde není, a také indikuje průběh reakce, resp. spotřebování mořícího gelu (dochází k odbarvování). Dále částečně redukuje vznikající jedovaté oxidy dusíku. Doba působení gelu je závislá na druhu materiálu, teplotě, vlhkosti a množství okují [24].

## 11.2 Vliv procesu moření a pasivace na životní prostředí

Pro moření a pasivaci se podle druhu zpracovávaného materiálu volí vhodná kyselina. Na uhlíkaté oceli se nejčastěji používá HCl, méně často se používá H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na vysokolegované, tzv. antikorozi oceli se používá směs HNO<sub>3</sub> + HF. Na měď a měděné slitiny se používá H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pro odrezování se používá H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Proces představuje odstraňování okují, produktů oxidace povrchových vrstev materiálu nebo se vytváří pasivní vrstva reakcí s kyselinou. V kyselině dochází k rozpouštění okují a produktů oxidace, ale i z části základního kovu. Nežádoucí proces je možné potlačit správnou volbou pracovních podmínek, kterými jsou teplota a koncentrace kyseliny nebo i použití inhibitorů koroze<sup>5</sup>. Při použití lázně se nevyužije celá kapacita a po skončení procesu zůstává vymořená lázeň, ve které je vždy určitý podíl nevyčerpané kyseliny nebo směsi kyselin. Bez recyklace by tento podíl byl ztracen. Samotná likvidace lázně s HCl nebo HNO<sub>3</sub> se neutralizací vápenným mlékem, popř. NaOH, zatěžuje životní prostředí a to značným množstvím ve vodě rozpustných vápenatých nebo sodných solí. V dnešní době lze regeneračními postupy dosáhnout znovu obnovení lázně a tak ji znovu použít v procesu [25].

## 11.3 Možnosti regenerace použitých lázní kyselin

### Regenerace kyselin

Úkolem regenerace je z lázně vrátit zpět do procesu co možná největší množství kyseliny nebo směsi kyselin. Celková regenerace je možná jen u lázně HCl. Představuje rozklad solí kovů za vzniku původní kyseliny a převedení kovů na jiné sloučeniny, které lze dále zpracovat k neutralizaci nebo ke skládkování. Při regeneraci kyseliny vzniká roztok regenerované kyseliny, který je nutný doplnit na potřebný pracovní objem. Spotřebovanou kyselinu, která je většinou ve formě roztoku solí, lze likvidovat neutralizací za vzniku neutralizačních kalů. Ty jsou tvořeny hydroxidy kovů a neutralizačních vod, které obsahují v případě chloridových nebo dusičnanových lázní veškeré anionty ve formě vápenatých solí, které výrazně zvyšují solnost vod.

### Celková termická regenerace kyseliny chlorovodíkové

Ideální regenerační postup je ten, který umožňuje navrácení celého, popř. co největšího, množství původní kyseliny do lázně. Možnost se nachází v celkové termické regeneraci, kdy se vyčerpaná kyselina podrobí termickému rozkladu ve fluidním reaktoru a to v proudu vzduchu, za teploty 550 – 800 °C. Dochází k rozkladu lázně na HCl (g), vodu a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Plynná frakce po kondenzaci a absorpci slouží jako nová lázeň. Tento proces je považován za bezodpadový, když by vedlejší produkt, tj. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, byl využit opět v hutích a to k výrobě železa. Vlastní proces je energetický náročný a použitelnost je limitována minimální velikostí lázně a obsahem kovů (např. Zn, Pb) v lázni. Nevýhodou je cena zařízení. Tento způsob regenerace je využíván jako součást zařízení u velkých pásových nebo drátových mořireh uhlíkatých ocelí. Prováděly se experimenty pro směs kyselin (HNO<sub>3</sub> + HF) v lázni, a to pro antikorozi oceli. Proces naráží na značné problémy při materiálovém řešení, tj. vysoké korozní zatížení, který je dané kombinací vysoké teploty a agresivity směsi par. Své uplatnění nenašla celková regenerace lázně H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [25].

<sup>5</sup> Inhibitory jsou to látky, které chrání povrch kovu v daném agresivním prostředí před korozi tím, že změni vlastnosti fázového rozhraní kov – prostředí [6].

**Iontová výměna**

Při prosté iontové výměně je možné nahrazovat na iontoměničích kovy, které jsou obsažené ve formě solí a to ve vyčerpaných lázních vodíkový iontem vázaným v iontové pryskyřici. Po vyčerpání kapacity ionexu se provede regenerace, což umožňuje opět průtok kyseliny. Vytěsněné kovy se likvidují neutralizací.

Jedná se o celkovou regeneraci původní kyseliny v lázni, protože soli kovů jsou po záměně kovu za vodíkový iont převedeny zpět na použitelnou kyselinu.

**Retardační postup**

Metoda je založena na rozdílné rychlosti průchodu iontů kovů a vodíkovými ionty přes speciální ionexové lože. Průchodem lázně přes retardační iontovou pryskyřici dochází k rychlejšímu průniku roztoku solí kovů jen s malým množstvím kyseliny, takže lázeň je o tyto kovy ochuzena. Kyselina je vytěsněna, v protiproudém režimu proplachem vodou, a po doplnění koncentrovanou kyselinou je opět lázeň použitelná.

Tento typ regenerace se využívá pro lázně, kterými se upravuje povrch antikorozi oceli. Jde o směs kyselin ( $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ). Proces zajišťuje zpětnou recyklaci jen nevyčerpané směsi kyselin. Roztok solí kovů se musí likvidovat, nejčastěji neutralizací.

**Difuzní dialýza**

Je to membránový proces, který spočívá v průtoku využití lázně podél ionexové membrány, kterou současně z druhé strany teče voda. Dochází k rozdělení nevyčerpané kyseliny od solí kovů. Výsledkem jsou roztoky solí kovů s malým množstvím nevyčerpané kyseliny a roztok, který obsahuje jen zbytky nevyčerpané kyseliny. Ty lze po doplnění novou kyselinou znovu použít v lázni. Technologie je kontinuální a využívá se při úpravě povrchu antikorozi oceli. Roztok, který obsahuje soli kovů, se likviduje neutralizací [26].

**11.4 Dopady likvidace použitých přípravků na životní prostředí**

Otázka vlivu používaných kyselin a způsob likvidace významně ovlivňuje životní prostředí. Nejčastěji se používají neutralizační činidla jako suspenze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  s vodou nebo vodný roztok  $\text{NaOH}$ , které vytvářejí při neutralizaci s odpadními kyselinami hydroxidy kovů (např. železo, chrom, nikl, aj.). Hydroxidy kovů jsou prakticky ve vodě nerozpustné a dají se odstranit jako neutralizační kal, ale z aniontů kyselin jsou vápnem sraženy jen sírany, fluoridy a fosforečnany.

Nejrozšířenější používané kyseliny jsou  $\text{HCl}$  a  $\text{HNO}_3$ , směs kyselin ( $\text{HNO}_3$  a  $\text{HF}$ ), které jsou používané pro úpravu antikorozi ocelí. Veškeré chloridy a dusičnany, které jsou obsaženy v lázni nebo solích, tak i po neutralizaci přecházejí ve formě rozpustných vápenatých solí a tak značně zvyšují zasolenost výstupních zneutralizovaných vod. Proto má značný význam i částečná regenerace, která snižuje zasolení a zpětné využití nevyčerpané kyseliny a navrácení do procesu.

V současné době neexistuje universální regenerační technologie. Vhodnost kterékoliv technologie musí být velmi pečlivě zvážena a to s ohledem na faktory, které ovlivňují její použitelnost. Vždy je třeba dbát na to, aby se snižovala zátěž na životní prostředí [26].



### 11.5 Nové trendy mořících přípravků

V současné době se začínají uplatňovat nové mořící přípravky, kde jako aktivní složka může působit  $\text{KMnO}_4$  a  $\text{NaOH}$  nebo střední organické kyseliny s povrchově aktivními látkami. Tyto přípravky se používají při odstraňování silnějších vrstev okují na antikorozi oceli [15].

### 11.6 Návrh úpravy povrchu po svařování antikorozi ocelí

Tento problém se týká členitých výrobků, kde mechanická úprava povrchu po svařování je nedostačující a dost problematická. Pak jedinou možností je chemická úprava povrchu po svařování a to mořením, což je v dnešní době dostačující úprava, která zaručí kompletní ochranu svaru a materiálu, ale za předpokladu správně použitého přípravku, aplikace a následného oplachu.

Aby firma mohla sama provádět moření, ale nesplňuje výše uvedené, může provádět jen moření pastou nebo gelem. Přípravky pro moření jsou komerčně dostupné a mají bezpečnostní list. Mořící pasty či gely se nanášejí umělohmotným štětcem. Při práci se musí používat ochranné pomůcky a dodržovat předpisy bezpečnosti práce. Tyto práce mohou provádět pracovníci, kteří byli proškoleni o BOZP. Přípravky se nanesou na svar a materiál a nechají působit předepsanou dobu. Po uplynutí aplikační doby se povrchy opláchnou proudem vody, k těmto účelům se používá WAP zařízení. U malých výrobků lze použít i tekoucí vodu, kde si můžeme pomoci syntetickým kartáčem. Lze použít k neutralizaci přípravku i komerční přípravek, tj. neutralizační pastu, která se aplikuje na místa, kde byl nanesen přípravek. Proces neutralizace je ukončen, když se netvoří puchýře a následně se opláchnou vodou o tlaku min. 12 MPa a oplachuje se do neutrální reakce. Nikdy se nesmí zapomenout na likvidaci odpadní vody a zbytků přípravků.

Jde-li o velké plochy či díly musí firma práci zadat externí firmě, která je k těmto úkonům způsobilá. Firmy používají velkokapacitní zařízení, kde mohou upravovat povrchy malé i velké a používají se k tomu lázeň nebo postřik.

## 12. Závěr

Diplomová práce byla zaměřena na experimentální hodnocení korozní odolnosti vybraných typů antikoročních ocelí.

V teoretické části jsem se nejprve věnovala rozdělení antikoročních ocelí a ukázala jsem možnosti použití v dopravní technice. Další kapitoly jsem věnovala korozi a typům koroze. Koroze je samovolně probíhající nevratný proces postupného narušování a znehodnocování materiálů chemickými a fyzikálně-chemickými vlivy prostředí. I když antikoroční oceli jsou odolné vůči korozi, mohou i ony podléhat korozi. Typy koroze lze rozdělit podle mnoha kritérií a existuje poměrně velká škála typů korozí, které se vzájemně překrývají a mezi sebou se liší třeba jen v délce nebo šířce korozního napadení. Dále jsem se věnovala vlivům korozivního poškození antikoročních ocelí, jako technologie svařování, postup další úpravy povrchu apod. Tepelně ovlivněná oblast a svarový kov představuje strukturní a často i chemickou nehomogenitu spoje, která může významně snížit korozní odolnost. Po svařování a následné úpravě svaru bylo zjištěno, že nejvíce se vyskytuje koroze mezikystalová a bodová, což bylo zjištěno studiem feritické a austenitické antikoroční oceli. Nožová koroze je typická v úzké zóně na rozhraní základní materiál – svarový kov, vzniká při rychlém ochlazení.

Dále jsem se zaměřila na pasivaci svarových spojů. Pasivace je samovolná nebo řízená tvorba ochranné vrstvy na povrchu, která zabraňuje korozi a narušení povrchu. Často se využívá pouze tzv. autopasivace. Pro úpravu povrchu po svařování lze využít jeden z možných způsobů, což je mechanická a chemická úprava povrchu nebo možnost stabilizace dodatečným tepelným zpracováním. Snažila jsem o vysvětlení procesu pasivace a moření. Důvodem bylo, že se domnívám, že tyto dva pojmy jsou často spojovány do jednoho procesu. Dále jsem ukázala postup odstraňování naběhových barev, které vznikají při svařování.

Na konec teoretické části jsem představila principy a normativní postupy experimentálního hodnocení korozní odolnosti. Existuje celá řada metod, jak lze hodnotit vzorky po korozních zkouškách, ale často není možné použít typické tvary vzorků, které jsou uvedeny v normách nebo v odborné literatuře, ale je potřeba vzorky přizpůsobovat konkrétní požadavkům a s tím pak souvisí jejich hodnocení.

Cílem experimentální části práce bylo nalézt metody hodnocení korozní odolnosti a zhodnotit vzorky, které byly po svařování a úpravě povrchu svar – materiál podrobeny korozním zkouškám v umělé atmosféře. Umělou atmosférou se rozumí simulována přímořská atmosféra, což představuje zkouška neutrální solnou mlhou a průmyslová atmosféra, která byly vyvolána působením oxidu siřičitého povšechnou kondenzací vlhkosti.

Následně jsem provedla vyhodnocení výsledků experimentálního studia korozní odolnosti svarových spojů a materiálu u antikoročních ocelí podle mnou navržených metod. První z nich je metoda korozních zkoušek na kovových podkladech (hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám). Jde o stanovení stupně ochrany  $R_p$  za použití fotografií jako standardu na porovnávání se zkušebními vzorky a stanovení stupně změny vzhledu  $R_A$  za pomoci tabulky, tj. subjektivní posouzení stupně znehodnocení povrchu korozí. Druhou metodou je metoda korozní agresivity atmosfér (klasifikace). Hodnocení bylo provedeno za pomoci pěti stupňů korozního poškození.

Pro vyhodnocení výsledků zkoušek bylo použito:

- vzhledu celých vzorků po odstranění povrchových korozních zplodin po obou zkouškách
- detailu koutového svaru po obou zkouškách
- makroskopického hodnocení povrchů tupého svaru obou zkoušek
- makroskopického metalografického hodnocení koutového a tupého svaru po zkouškách SO<sub>2</sub>, typ koroze – důlková
- mikroskopického metalografického hodnocení vzorků po obou zkouškách, typ koroze: mezikrystalická, plošná, důlková

Do hodnocení jsem doplnila i typy korozního poškození u jednotlivých vzorků. Rozbory prokázaly poškození povrchu různými mechanismy, zjištěna byla mezikrystalická, plošná a důlková koroze. Nejvíce koroznímu poškození odolává austenitická nestabilizovaná ocel a nejméně feritická nestabilizovaná antikorozi ocel. Pozitivní vliv pasivace se projevil a to opět u austenitické nestabilizované oceli.

V závěru experimentální části jsem uvedla způsoby regenerace použitých lázní kyselin, protože samotná likvidace použitých lázní, odpadních vod, s sebou nese zátěž pro životní prostředí. Používané prostředky obsahují kyselinu nebo směs kyselin, proto jsou klasifikovány jako žíraviny a jedy. A nakonec jsem navrhla úpravu povrchu pro svařování antikorozi ocelí a to chemickou cestou. Jedná se o mořící proces, kde se používá pasta nebo gel. Tuto metodu mohou provádět firmy, které nemají příslušná oprávnění. Podmínkou je, že proces se používá na malé části či plochy.

### 13. Literatura

- [1] Euro Inox. Diamant Building, Bd. A. Reyers 80, 1030 Brusel, Belgie.  
*Vlastnosti korozivzdorných ocelí.* 2002. 23s.
- [2] PODRÁBSKÝ T., FREMUNT P. *Konstrukční oceli*, CERM Brno, 1996.  
ISBN 80-85867-95-8
- [3] ČÍHAL V. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. ACADEMIA Praha, 1999.  
ISBN 80-200-0671-0
- [4] HOLZHAUSER P. kol, *Přípravné úlohy*. VŠCHT Praha ve spolupráci  
s Národním centrem pro mladé chemiky. 2010, s.18.
- [5] Euro Inox. Diamant Building, Bd. A. Reyers 80, 1030 Brusel, Belgie.  
*Elektrolytické leštění korozivzdorných ocelí.* 2009. 17s.
- [6] MICHNA Š., *Koroze a ochrana materiálů*. Výukové materiály, Univerzita J. E.  
Purkyně, Fakulta výrobních technologií a managementu. Ústí nad Labem. Dostupné na:  
[www.stefanmichna.com/download/opory/koroze\\_a\\_ochrana\\_materialu.pdf](http://www.stefanmichna.com/download/opory/koroze_a_ochrana_materialu.pdf)
- [7] EJMAFLEX s. r. o., Slavkov u Brna. *Nerezavějící oceli – všeobecně*. 4s.
- [8] NOVÁK P., *Druhy koroze kovů*. Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství  
VŠCHT Praha, 2005. s. 75 – 82.
- [9] ČÍHAL V. *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*. SNTL Praha, 1984. ISBN 04-408-84
- [10] WANG, L., SONG, Ch., SUN, F., et al., Microstructure and mechanical properties of  
12 wt.% Cr ferritic stainless steel with Ti and Nb dual stabilization, *Materials and  
Design*, 2009, No.30, pp. 49-56.
- [11] KRÍŽ a kol. *Precipitace*. Studijní materiál ZČU. Dostupné na:  
[http://www.ateam.zcu.cz/download/Precipitace09\\_10.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/download/Precipitace09_10.pdf)
- [12] SCHMIDOVA E., a kol., Mechanism of degradation of stabilised corrosion resistant  
steel during the welding cycle, *Anti-corrosion methods and materials*, 2009, No.4,  
Volume 56.
- [13] AKSOY M., YILMA O., KORKUT M.H., The effect of strong carbide-forming  
elements on the adhesive wear resistance of ferritic stainless steel, *Wear*, 2001, No.249,  
pp. 639-46.
- [14] NOVÁK P., KOUŘIL M., *Koroze a degradace kovových materiálů*. Ústav kovových  
materiálů a korozního inženýrství VŠCHT Praha, s. 20.
- [15] BRENNER O., Jakost povrchu plechů z korozivzdorných ocelí.  
*MM Průmyslové spektrum*, 2008, roč. 4, s. 56.
- [16] Vercom Group B.V., P.O.Box 27, NL-3140 AA Maassluis, The Netherlands.  
*Moření a pasivace nerezavějící oceli*. 2007. 2s
- [17] Euro Inox. Diamant Building, Bd. A. Reyers 80, 1030 Brusel, Belgie.  
*Moření a pasivace korozivzdorných ocelí*. 2007. 13s.

- [18] ČSN EN ISO 9227 (03 8132). *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkouška neutrální solnou mlhou*. 2007.
- [19] ČSN EN ISO 10289 (03 8151). *Metody korozních zkoušek kovových a jiných anorganických povlaků na kovových podkladech – Hodnocení vzorků a výrobků podrobených korozním zkouškám*. 2001.
- [20] ČSN ISO 9223 (03 8203). *Koroze kovů a slitin – Korozní agresivita atmosfér – Klasifikace*. 1994.
- [21] SCHMIDOVÁ E., ŠVANDA P., VESELÝ D., *Vyhodnocení korozních zkoušek svařenců: technická zpráva*. Univerzita Pardubice, Dopravní fakulta Jana Pernera, Katedra mechaniky, materiálů a části strojů, 2008, 12 s.
- [22] ČSN ISO 6988 (03 8130). *Kovové a jiné anorganické povlaky - Zkouška SO<sub>2</sub> s povšechnou kondenzací vlhkosti*. 1994.
- [23] HOLOUBEK V., Mořirna velkoobjemových nádrží z korozivzdorných ocelí postřikem. *Povrchové úpravy*, roč. 4, č. 4, s. 6 – 8.
- [24] MEC K., Moření kovů z pohledu ekologie. *Konstrukce*, 1/2006, s. 40.
- [25] MEC K., Moření kovů z pohledu ekologie, část 2. *Konstrukce*, 2/2006, s. 62.
- [26] KALNÝ P., Moření a pasivace – konečná povrchová úprava legovaných antikoročních ocelí. *Svět svaru*, 2/2007, s. 22 – 23.

## Seznam použitých symbolů a zkratk

### Symbols:

$\Delta G$	změna volné entalpie	[J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta H^0$	změna entalpie	[J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta S^0$	standardní entropie	[J K <sup>-1</sup> ]
T	termodynamická teplota	[K]
$\Delta G^0$	změna standardní volné entalpie, která je vztažena 1 mol jedné z reagujících látek	[J mol <sup>-1</sup> ]
J	aktivační kvocient	[-]
K	rovnovážná konstanta	[-]
T	termodynamická teplota	[K]
R	plynová konstanta, $R = 8,3144 \pm 0,001$	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
k	rychlostní konstanta	[-]
A	konstanta, frekvenční faktor	[-]
E*	aktivační energie	[J mol <sup>-1</sup> ]

### Zkratky:

TOO	tepelně ovlivněná oblast
TIG	technologie svařování s netavící se titanovou elektrodou (Titan Inert Gas)
WPS	předepsaný technologický postup (Welding Procedure Specifications)
BOZP	bezpečnost, ochrana a zdraví při práci

## 14. Seznam obrázků

Obr. 1 – Ellinghamovův diagram .....	7
Obr. 2 – Napadení povrchu bodovou korozí .....	9
Obr. 3 – Bodová koroze na vnitřním povrchu trubky, zv 5x.....	9
Obr. 4 – Štěrbínová koroze nýtovaného spoje .....	10
Obr. 5 – Mezikrystalová koroze .....	10
Obr. 6 – Lokální výskyt mezikrystalové koroze, zv.20x [ .....	10
Obr. 7 – Transkrystalická koroze vyvolaná přítomností chloridů.....	11
Obr. 8 – Schéma vzniku vibrační koroze při styku dvou třecích ploch.....	11
Obr. 9 – Skvrnitá koroze .....	12
Obr. 10 – Důlková koroze .....	12
Obr. 11 – Mikrostruktura podélného řezu tyče s výskytem koroze.....	12
Obr. 12 – Podpovrchová koroze – rozsáhlé.....	13
Obr. 13 – Podpovrchová koroze – jednotlivá místa .....	13
Obr. 14 – Koroze po vrstvách .....	13
Obr. 15 – Zhrubnutí zrna v tepelně ovlivněném pásmu feritické oceli, zv. 250x .....	16
Obr. 16 – Dekoheze zrn na rozhraní TOO a neovlivněného zákl. materiálu, zv.1000x.....	16
Obr. 17 – Struktura neovlivněné oceli 1.4510 (feritická stabilizovaná ocel).....	17
Obr. 18 – Náběhové barvy materiálu 1.4016 (feritická nestabilizovaná ocel).....	25
Obr. 19 – Materiál 1.4016 před aplikací.....	26
Obr. 20 – Materiál 1.4016 po aplikaci.....	26
Obr. 21 – Ukázka zkušebního vzorku .....	35
Obr. 22 – Způsob odběru vzorků pro makro a mikroskopické rozbory .....	44
Obr. 23 – Stupeň změny vzhledu detailu svaru, tj. svar – materiál .....	51
Obr. 24 – Mezikrystalická koroze, mikroskopické metalografické hodnocení .....	51
Obr. 25 – Důlková koroze, mikroskopické metalografické hodnocení.....	51
Obr. 26 – Důlková koroze, makroskopické metalografické hodnocení – tupý svar .....	52
Obr. 27 – Důlková koroze, makroskopické metalografické hodnocení – koutový svar .....	52
Obr. 28 – Ukázka hodnocení stupně C4, zadní strana.....	52
Obr. 29 – Ukázka hodnocení stupně C2, přední strana .....	53
Obr. 30 – Ukázka hodnocení stupňů C2, boční strana .....	53

## 15. Seznam tabulek

Tab. 1 – Seznam zkušebních vzorků .....	32
Tab. 2 – Doporučené hodnoty teploty horké vody v sytící věži.....	37
Tab. 3 – Zkušební podmínky .....	39
Tab. 4 – Klasifikace změn povrchu vzorku – známky koroze .....	47
Tab. 5 – Stupně korozní agresivity atmosfér .....	48
Tab. 6 – Vyhodnocení zkoušky po působení neutrální solnou mlhou .....	49
Tab. 7 – Vyhodnocení zkoušky po působení oxidem siřičitým .....	50
Tab. 8 – Souhrnná tabulka – druhy koroze.....	56
Tab. 9 – Souhrnná tabulka – intenzita koroze – stupeň změny vzhledu $R_A$ .....	57
Tab. 10 – Souhrnná tabulka – intenzita koroze – stupeň ochrany $R_p$ .....	58
Tab. 11 – Zkoušky umělou atmosférou – poškození povrchu celého vzorku .....	59



## **16. Seznam příloh**

Příloha č. 1 – Ukázka hodnocení stupně změny vzhledu  $R_A$ , tj. materiálu a svaru

Příloha č. 2 – Stupnice klasifikace korozního poškození povrchu – zadní strana zkušebního vzorku

Příloha č. 3 – Stupnice klasifikace korozního poškození povrchu – přední strana zkušebního vzorku

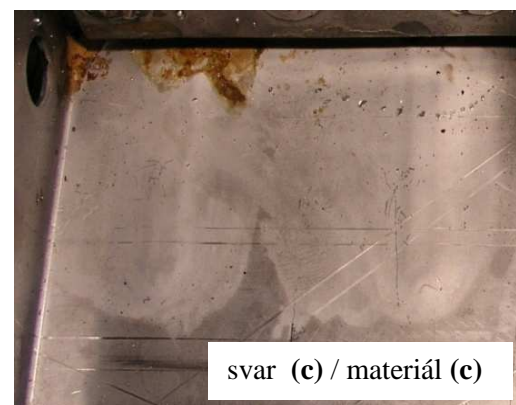
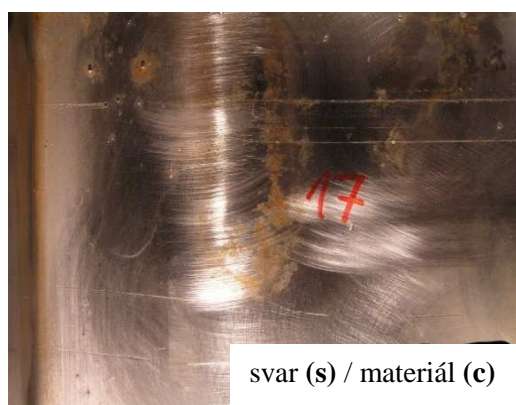
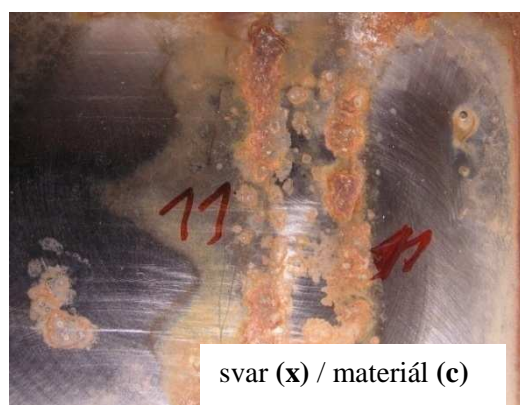
Příloha č. 4 – Stupnice klasifikace korozního poškození povrchu – boční strana zkušebního vzorku

## Příloha č. 1

### Ukázka hodnocení stupně změny vzhledu $R_A$ , tj. materiálu a svaru

Po korozních zkouškách bylo použito hodnocení detailů svarů – vizuální hodnocení.

Ukázka hodnocení stupně změny vzhledu detailu svaru, tj. svar – materiál

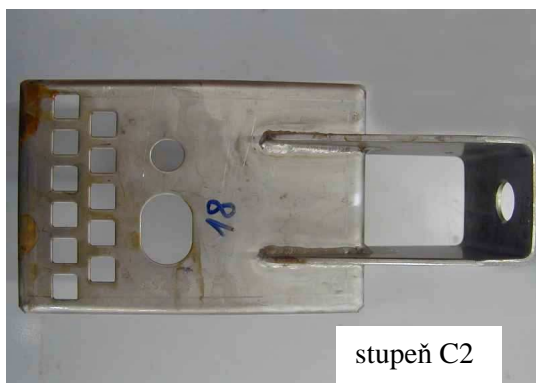


## Příloha č. 2

### Stupnice klasifikace korozního poškození povrchu

Hodnocení zadní strany zkušební vzorku, kde stupeň C1a C5 nebyl nalezen mezi zkušebními vzorky.

Ukázka hodnocení stupňů C2 – C4



### Příloha č. 3

#### Stupnice klasifikace korozního poškození povrchu

Hodnocení přední strany zkušební vzorky, kde stupeň C1 nebyl nalezen mezi zkušebními vzorky.

Ukázka hodnocení stupňů C2 – C5



## Příloha č. 4

### Stupnice klasifikace korozního poškození povrchu

Hodnocení boční strany zkušební vzorku, kde stupeň C5 nebyl nalezen mezi zkušebními vzorky.

Ukázka hodnocení stupňů C1 – C4



## 17. Obsah přiloženého CD

Přiložené CD obsahuje následující složky:

- **Celistvé vzorky**
  - Zkouška solnou mlhou – část 1
  - Zkouška solnou mlhou – část 2
  - Zkouška oxidem siřičitým
  
- **Detail koutového svaru**
  - Zkouška solnou mlhou – část 1
  - Zkouška solnou mlhou – část 2
  - Zkouška oxidem siřičitým