



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

STANOVENÍ MOŽNÉ PŘÍČINY KOROZNÍHO POŠKOZENÍ POVRCHU LITINOVÉ FORMY

ASSESSMENT OF PROBABLE CAUSES OF CORROSION DAMAGE OF A MOULD MADE OF
CAST IRON

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

PETR SOBOLA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ONDŘEJ MAN, Ph.D.

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Petr Sobola

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Stanovení možné příčiny korozního poškození povrchu litinové formy

v anglickém jazyce:

Assessment of probable causes of corrosion damage of a mould made of cast iron

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Předmětem práce bakaláře bude na základě zjištěných teoretických poznatků o korozi slitin železa navrhnout a provést krátkou srovnávací zkoušku rychlosti korozního napadení a její výsledky vyhodnotit.

Cíle bakalářské práce:

Cílem práce je zhodnotit, zda je možné, aby za omezený čas v řádu jednotek dní došlo ke koroznímu napadení litinové formy v takovém rozsahu, jaký je pozorován na poškozeném dílci.

Seznam odborné literatury:

ČSN EN ISO 8044 Koroze kovů a slitin - Základní termíny a definice

ČSN ISO 11845 Koroze kovů a slitin - Všeobecné zásady pro korozní zkoušky

Roberge, P. R. Handbook of corrosion engineering. New York: McGraw-Hill, 2000. 1128 s. ISBN 0-07-076516-2.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Ondřej Man, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/2013.

V Brně, dne 7.2.2013

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá řešením problému sklářských forem, na kterých bylo působením korozního média po dobu maximálně dvou dní způsobeno poškození. Obsahuje teoretický rozbor problému, návrh a provedení experimentu. Na základě výsledku experimentu byl vyvozen závěr, že poškození formy v pozorovaném rozsahu pravděpodobně nemohlo vzniknout korozí výchozího povrchu bez defektů.

Abstract

Bachelor's thesis deals with solution of problems on glass moulds, which were exposed to the corrosion medium for up to two days causing their damage. The thesis contains theoretical analysis of the problem, layout for the corrosion experiment and its execution. Based on the experiment a conclusion was pronounced that the extent of damage which was observed was not able to be created by corrosion of initial surface without any previous defect.

Klíčová slova

Elektrochemická koroze, litina s lupínkovým grafitem, korozní zkouška ponorem

Keywords

Electrochemical corrosion, lamellar graphite cast iron, immersion corrosion test

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

SOBOLA, P. *Stanovení možné příčiny korozního poškození povrchu litinové formy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Ondřej Man, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma: „Stanovení možné příčiny korozního poškození litinové formy“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a zdrojů uvedených v seznamu na konci této práce. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně dne 23.5.2013

.....
(Petr Sobola)

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu práce panu Ing. Ondřeji Manovi, Ph.D za obětavou spolupráci, ochotu a cenné rady, které mi poskytl při řešení této práce. A dále bych chtěl poděkovat rodině a všem ostatním přátelům, kteří mě při tvorbě této práce podporovali.

OBSAH

1	ÚVOD	3
2	CÍL PRÁCE	4
3	KOROZE	5
3.1	CHEMICKÁ KOROZE.....	5
3.1.1	KOROZE KOVŮ V OXIDUJÍCÍCH PLYNNÝCH PROSTŘEDÍCH.....	5
3.1.2	KOROZE KOVŮ V REDUKUJÍCÍCH PLYNNÝCH PROSTŘEDÍCH:	6
3.2	ELEKTROCHEMICKÁ KOROZE	7
3.2.1	PASIVACE.....	7
3.2.2	POURBAIXOVY DIAGRAMY.....	8
3.2.3	HETEROGENITA V KOROZNÍM SYSTÉMU	10
3.2.4	KINETIKA ELEKTROCHEMICKÉ KOROZE.....	11
3.2.5	ATMOSFÉRICKÁ KOROZE	12
3.2.6	KOROZE VE VODÁCH	12
3.2.7	PŮDNÍ KOROZE	13
3.2.8	KOROZE VE VODNÝCH ROZTOCÍCH KYSELIN, ZÁSAD A SOLÍ	13
4	DĚLENÍ PODLE POVAHY NAPADENÍ (VZHLEDU)	14
4.1	ROVNOMĚRNÁ KOROZE	14
4.2	NEROVNOMĚRNÉ A SKVRNITÉ NAPADENÍ	15
4.3	DŮLKOVÁ KOROZE	15
4.4	BODOVÁ KOROZE (PITTING).....	15
4.5	ŠTĚRBINOVÁ KOROZE	16
4.6	NITKOVÁ KOROZE.....	16
4.7	PODPOVRCHOVÁ KOROZE.....	16
4.8	SELEKTIVNÍ KOROZE.....	17
4.9	MEZIKRYSTALOVÁ KOROZE	17

5	KOROZNÍ ZKOUŠKY	18
5.1	EXPOZIČNÍ ZKOUŠKY	18
5.1.1	DLOUHODOBÁ ATMOSFÉRICKÁ ZKOUŠKA.....	19
5.1.2	ZKOUŠKA ÚPLNÝM PONOREM	19
5.1.3	ZKOUŠKA V KOROZNÍ KOMOŘE	19
5.1.4	ZKOUŠKA V KONDENZAČNÍ KOMOŘE	19
5.2	ELEKTROCHEMICKÉ METODY.....	20
5.2.1	POTENCIODYNAMICKÁ ZKOUŠKA.....	20
5.2.2	POTENCIOSTATICKÁ ZKOUŠKA	20
5.2.3	GALVANOSTATICKÁ ZKOUŠKA.....	20
5.2.4	ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE (EIS)	20
5.2.5	METODA POLARIZAČNÍHO ODPORU	20
5.3	PRINCIP MĚŘENÍ PH	21
6	LITINY.....	22
6.1	GRAFITICKÉ LITINY	22
7	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	23
7.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO KOROZNÍ ZKOUŠKU	24
7.2	PŘEDPOKLADY PRO KOROZNÍ EXPERIMENT.....	24
7.3	ZKOUŠKA V KOROZNÍ LÁZNI.....	25
7.4	HODNOCENÍ MAXIMÁLNÍ HLOUBKY KOROZNÍHO NAPADENÍ	28
7.5	HODNOCENÍ DRSNOSTI POVRCHU	29
7.6	VÝSLEDKY EXPERIMENTU JEJICH DISKUZE A ZÁVĚR	30
8	LITERÁRNÍ PRAMENY	34
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	35

1 ÚVOD

Při průmyslovém zpracování kovů je zapotřebí neustálá dodávka určitého množství energie. Tím vzniká vysoce energeticky bohatý produkt, který je za normálních podmínek nestabilní a podléhá tak samovolné korozi. To znamená, že se energie vynaložená na jeho přípravu uvolňuje do okolí. Kov přechází během koroze do stabilnějšího stavu s menším obsahem energie a méně uspořádanou strukturou. Dále se kov proměňuje do korozních produktů, které jsou svým vzhledem i složením blízké výchozí surovině pro výrobu, kterou je ruda [4].

Korozi přitom nepodléhají jenom kovy a jejich slitiny, ale také jí podléhá i mnoho dalších anorganických a organických materiálů, mezi které se řadí např. polymery, keramika, beton, plasty. Proto je také v současné době korozní ochrana stále aktuálním a závažným problémem všech průmyslově vyspělých zemí světa. V těchto státech dosahují korozní ztráty tři až pět procent hrubého společenského produktu, což v České republice činí přibližně 100 miliard korun ročně, o které v důsledku koroze přijdeme. Tyto ztráty se dělí na přímé a nepřímé. Mezi přímé ztráty můžeme zařadit náklady na protikorozní opatření, náklady na opravy zařízení poškozených korozí nebo náklady spojené s vyřazením zařízení poškozeného korozí. Mezi nepřímé ztráty můžeme pak zařadit ztráty vzniklé poškozením zařízení vlivem koroze, různé prostoje spojené s opravou přístroje, omezení nebo zastavení přístroje spojené s odstavením průmyslové výroby. Tyto korozní náklady se plně promítají do cen všech výrobků. Americká firma EPRI (Electric Power Research Institute) zveřejnila výzkum, ve kterém uvádí, že v energetickém odvětví je cena výrobků zatížena nejvíce, a že až deset procent ceny elektrické energie tvoří ztráty zapříčiněné korozí materiálu [3; 4].

Předpokládá se, že pokud by v současné době bylo maximálně využito poznatků o korozi a protikorozní ochraně, bylo by možné na jejich základě a s jejich využitím snížit náklady na korozní znehodnocení asi o dvacet pět procent. Logickým důsledkem těchto technických a ekonomických problémů je skutečnost, že korozní věda nabývá na významu a vážnosti. Korozní inženýrství zkoumá především teoretické otázky korozních procesů, jejich mechanismy a kinetiku [3; 4].

Náplní této bakalářské práce je řešení problému, který se stal ve skladu nejmenované sklárny. V tomto skladu došlo k nezákonnému vniknutí osob do objektu a poškození vodovodního potrubí. Unikající voda působila jako korozní prostředí, a zapříčinila poškození uskladněných litinových forem, které tím vyřadila z provozu. Od okamžiku začátku úniku do doby jeho odhalení a uzavření kohoutů uběhly maximálně dva dny.

2 CÍL PRÁCE

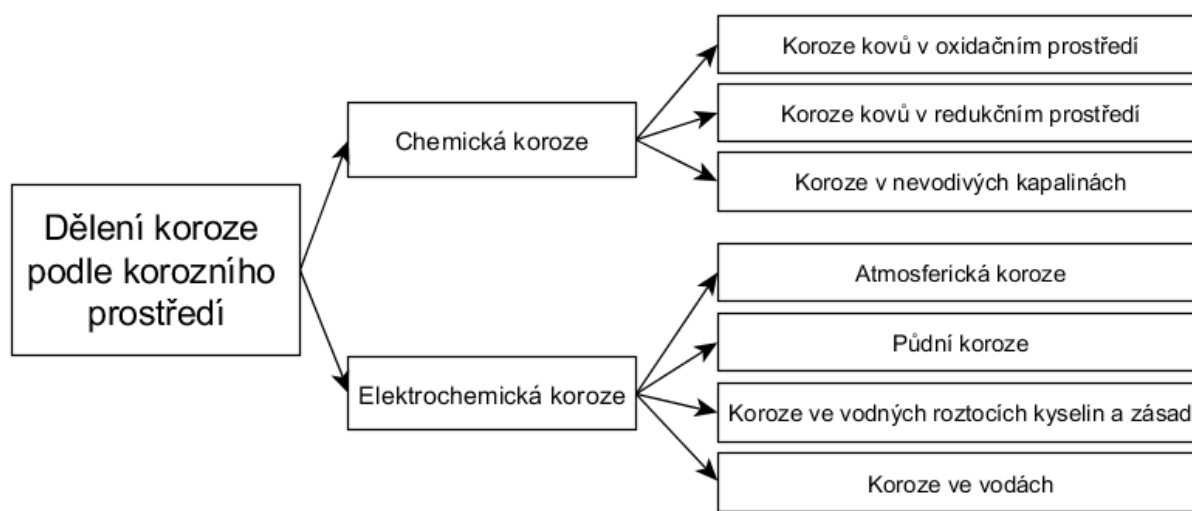
Cílem bakalářské práce je provedení a zhodnocení jednoduchého korozního experimentu, na jehož základě bude možné posoudit hypotézu o korozním poškození, která je formulována následovně: Je možné, aby k tak velkému koroznímu poškození, jaké bylo nalezeno na formě ze skladu sklárny, došlo za dobu nejdéle dvou dní? Byl proces koroze urychlen předchozím provozním poškozením forem?

Ke splnění cíle práce a potvrzení nebo vyvrácení hypotézy o korozním poškození je stěžejní studium a charakteristika problematiky týkající se elektrochemické koroze ve vodním prostředí, na základě čehož bude navržen a zrealizován korozní experiment.

3 KOROZE

Výraz koroze pochází již z 16. století, vychází z latinského "corroderre", které bylo v té době používáno k označení chemického působení rtuti na kovy. Korozi můžeme charakterizovat jako děj, při kterém dochází ke ztrátě technicky významných vlastností (chemických, mechanických, technologických, elektrických), úbytku materiálu nebo jeho úplné degradaci. Tedy k nevratnému zhoršení jeho bezpečnosti a spolehlivosti [3].

Koroze je chemický nebo chemicko-fyzikální proces interakce kovového materiálu s prostředím. Toto prostředí zapříčiňuje tvorbu korozních produktů a jeho důsledkem je rozrušení materiálu a vznik korozních produktů [3].



Obr 3.1 Základní dělení koroze

3.1 Chemická koroze

Chemická koroze kovů je samovolná vzájemná interakce kovu s korozním prostředím, při které oxidace kovu a redukce oxidující složky prostředí probíhají současně. Chemická koroze probíhá většinou v plynných prostředích, za zvýšených teplot. Dochází k ní vlivem prostředí, která obsahují prvky jako jsou kyslík, oxidy uhlíku, síry nebo i působením halogenů [1].

3.1.1 Koroze kovů v oxidujících plynných prostředích

Mezi plyny oxidačního charakteru můžeme zařadit kyslík, vzduch, vodní páru, oxid uhličitý, oxid sírový, oxid siřičitý. Tyto plyny vytvářejí při reakci s povrchem kovu vrstvu korozních zplodin, která je tvořena iontovými a valenčními sloučeninami. Důležitou vlastností této vrstvy je její homogenita, neboli kompaktnost, která určuje rychlost oxidace. Rychlost tvorby a vlastnosti vznikajících vrstev, jsou určeny řadou parametrů, jako jsou druh oxidu, jeho ochranné vlastnosti, teplota a tlak [3].

Podle tloušťky pak můžeme dělit vzniklé vrstvy na:

- tenké – tloušťka od desetin nm do 40 nm, jsou neviditelné,
- střední – někdy tvoří barevné zabarvení, tloušťka od 40 nm do 500 nm,

- tlusté – jejich tloušťka přesahuje 500 nm a dosahuje technicky nezanedbatelných hodnot (např. okuje u ocelí) [3].

Pokud oxidická vrstva rovnoměrně pokrývá celý povrch, tak může na povrchu působit jako ochranná vrstva. Možnost tvorby vrstev s takovými vlastnostmi je dána Pilling-Bedworthovým pravidlem rovnice (1) vyjadřující poměr molárního objemu oxidové vrstvy a atomového objemu kovu, pokud je tento poměr menší než jedna, pak vrstva nemá ochranné vlastnosti. Vrstva nedokáže povrch kovu dokonale pokrýt a reagující složka má trvalý přístup k povrchu. Pokud je poměr větší než jedna, vrstva může mít ochranný charakter a v případech, kdy toto číslo dosahuje vysokých hodnot, pak je kompaktnost vrstvy narušena pnutím a vzniklými defekty a její ochranné vlastnosti se snižují [3].

Pillingovo-Bedworthovo číslo, popř. Pilling-Bedworthův poměr (PBR) [1]:

$$\text{PBR} = \frac{V_{\text{MeA}}}{V_{\text{Me}}}, \text{ kde } V_{\text{MeA}} = \frac{M_{\text{MeA}}}{\rho_{\text{MeA}}} \text{ a } V_{\text{Me}} = \frac{M_{\text{Me}}}{\rho_{\text{Me}}} \quad (1)$$

M_{MeA} – molární hustota zplodiny
 ρ_{MeA} – hustota zplodiny
 M_{Me} – atomová hustota kovu
 ρ_{Me} – hustota kovu

Koroze železa v prostředí kyslíku

Vlivem oxidace železa vznikají na jeho povrchu okuje, které se skládají ze tří druhů oxidových vrstev:

Vnitřní – FeO (wüstit) který vzniká od 575°C a výše
 Střední – Fe₃O₄ (magnetit) vznikající při teplotách do 560°C
 Vnější – Fe₂O₃ (hematit) jehož tvorba je podmíněna zvýšeným parciálním tlakem kyslíku [3].

3.1.2 Koroze kovů v redukcijících plynných prostředích:

Redukce je děj, při kterém reagující látka získává elektrony podle obecného schématu rovnice (2) a příkladu v rovnici (3) pro železo [1]:



Mezi prvky způsobující tento druh koroze patří především vodík a jeho sloučeniny, jako další pak dusík, methan a amoniak.

V technické praxi dochází nejčastěji k degradaci kovu vodíkem. Tyto změny jsou zapříčiněny vodíkem rozpouštějícím se v kovu. Jedná se o vodíkovou křehkost, kterou způsobuje vodík rozpuštěním a difuzí v železe a vodíkovou korozi, která je způsobena narušováním materiálu vodíkem, vznikajícím především reakcí s uhlíkem přítomným v oceli [1].

Hlavním poškozujícím dějem při korozi bývá nejčastěji anodické (oxidativní) rozpouštění kovu. Mezi procesy u kterých není hlavní dějem oxidace, ale souvisejí

se vstupem atomárního vodíku do mřížky, patří vodíková křehkost, vodíkem vyvolané praskání, vodíkové puchýře a vodíková koroze [1].

3.2 Elektrochemická koroze

Tento typ koroze zahrnuje případy koroze ve vodivých prostředích – elektrolytech. Každá elektrochemická korozní reakce v sobě obsahuje dvě spřažené reakce, a to reakci anodovou a katodovou, které nemohou probíhat samostatně. Elektrochemická koroze pak probíhá v redukčně oxidačním prostředí [2].

Anodová reakce je reakcí oxidační, představuje tedy vlastní korozi, a je zdrojem elektronů. Katodová reakce je pak reakcí redukční, spojenou s redukcí některé složky korozního systému, která spotřebovává vyprodukované množství elektronů. V opačném případě by docházelo k hromadění elektrického náboje, a tedy ke zvýšení potenciálu elektrody a následnému brzdění probíhající koroze. Tomuto rozpouštění kovu říkáme polarizace. Aby toto rozpouštění mohlo probíhat dál, je třeba vyrušit působení přitažlivých sil elektronů a iontů, a to jejich depolarizací [1; 2].

Jako depolarizátory mohou sloužit kromě vodíku (případ koroze s vodíkovou depolarizací) a kyslíku (případ koroze s kyslíkovou depolarizací) také kovové ionty ušlechtilých kovů, které se při depolarizaci redukují až na kovovou formu. Odstranění elektronů touto depolarizací samo o sobě nestačí k dalšímu průběhu korozní reakce. Musí docházet k trvalému přísunu reagujících látek ke kovu a odstraňování zplodin katodové a anodové reakce [2].

Vodíková depolarizace probíhá podle rovnic (4) a (5). První rovnice se uplatňuje v kyselém prostředí, a druhá se uplatňuje v neutrálním a zásaditém prostředí [4].



Kyslíková depolarizace je nejběžnější depolarizační reakce probíhající v elektrolytech, které se nachází v kontaktu s atmosférou. V neutrálním prostředí probíhá podle rovnice (6). Rovnice (7) je pro případ depolarizace v kyselém prostředí. Nejčastěji se korozní systém skládá z neutrálního roztoku a železa. Kyslíková depolarizace tak pomáhá přeměně největších korozních objemů materiálu na korozní produkty [4]:



3.2.1 Pasivace

V určitých případech se při korozním ději vytvoří na povrchu kovu ochranná vrstva, která zpříčiňuje pasivaci kovu. Je to děj, při kterém dochází ke značnému zpomalení anodového děje. Z hlediska korozní ochrany se jedná o jev velmi vítaný, při kterém dochází ke zvýšení korozní odolnosti materiálu. Tato tenká oxidická vrstva je na povrchu neustále rozpouštěna, a tím je stále obnovován její funkční charakter.

Těchto vlastností se využívá u technicky významných korozivzdorných ocelí a slitin, kde se používají přísady Cr, Ni, Mo, Al, Cu a další, které jsou schopny jednoduchého převedení ze stavu aktivního do stavu pasivního [2; 3].

3.2.2 Pourbaixovy diagramy

Pourbaixův diagram vyjadřuje závislost elektrodového potenciálu na pH elektrolytu. Elektrodový potenciál má velký význam pro průběh elektrodové reakce. Je-li potenciál elektrody E roven rovnovážnému elektrodovému potenciálu E_r , je reakce v dynamické rovnováze a rovnice běží stejně rychle oběma směry. Pokud je potenciál rozdílný, reakce bude probíhat buď ve směru oxidace ($\eta > 0$) nebo redukce ($\eta < 0$). Hnací silou reakce je přepětí η vyjádřené rovnicí (8), které je úměrné změně Gibbsovy volné entalpie, což popisuje rovnice (9). Kde F značí Faradayovu konstantu a n počet přenesených elektronů [8].

$$E_r - E = \eta \neq 0 \quad (8)$$

$$\Delta G = nF(E - E_r) = nF\eta \quad (9)$$

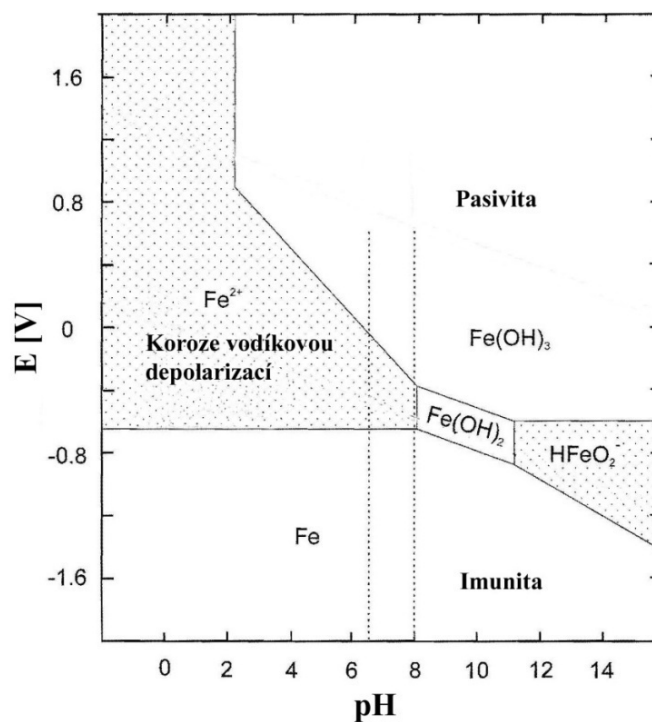
Pourbaixovy diagramy byly odvozeny teoreticky podle tabelovaných termodynamických údajů, za předpokladu chemických rovnovah mezi všemi složkami systému, při uvažování Nernstovy rovnice a Gibbsova fázového pravidla. Lze z nich zjistit informace o reakcích a zplodinách, které jsou obsaženy v čisté vodě po dosažení termodynamické rovnováhy. Pourbaixův diagram má tři základní části: oblast imunity, oblast koroze a pasivní oblast [8; 4].

Oblast imunity je místo, ve kterém je samotný kov stabilní složkou odolnou proti napadení v podmínkách, pro které je diagram sestaven. Oblast koroze je místo, ve kterém jsou splněny termodynamické předpoklady pro korozi, stabilní složkou jsou ionty. V pasivní oblasti je termodynamicky stabilní pasivační vrstva, která chrání kov před korozí [8].

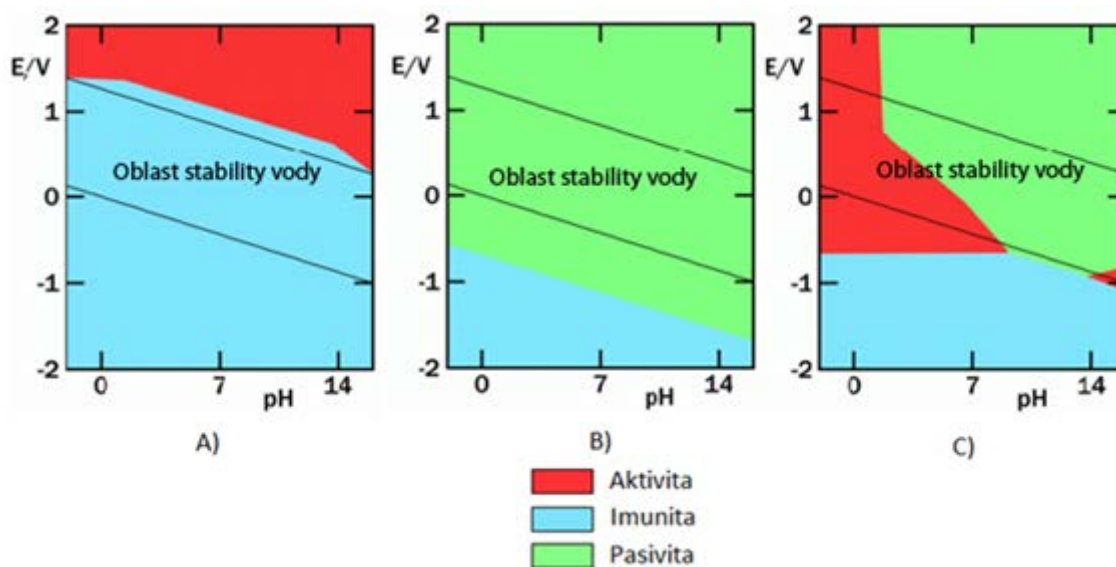
Diagram na obr. 3.2 ukazuje, že koroze železa je možná ve velkém spektru pH. Při zvýšených hodnotách elektrodového potenciálu se vytváří pasivační vrstva $\text{Fe}(\text{OH})_2$, případně $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [8].

Obrázek 3.3 ukazuje jednotlivé oblasti pro vybrané kovy. Podle Pourbaixových diagramů lze porovnávat korozní odolnost jednotlivých kovů. Můžeme vidět, že velká korozní odolnost zlata a tantalu je zapříčiněna zcela odlišným mechanismem: U zlata je oblast stability vody překryta imunitou, u tantalu je korozní odolnosti dosaženo jednoduchou tvorbou pasivní vrstvy.

V diagramech je pomocí čar vyznačena oblast stability vody. Nad touto oblastí je termodynamicky stabilní plynný kyslík (voda se rozkládá za vývoje kyslíku), pod touto oblastí plynný vodík (voda se rozkládá za vývoje vodíku) [4].



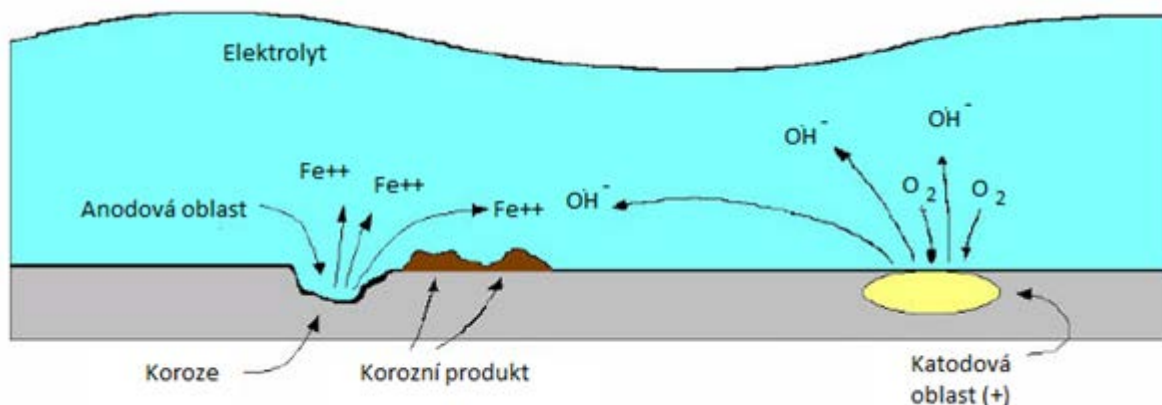
Obr. 3.2 Pourbaixův diagram pro železo [8]



Obr. 3.3 Pourbaixovy diagramy pro a) zlato, b) tantal, c) železo [4]

3.2.3 Heterogenita v korozním systému

Elektrochemická koroze může probíhat pouze za podmínky přítomnosti elektrochemického článku. Tento článek se dá popsat jako soustava dvou elektrod, mezi nimiž probíhá reakce za přítomnosti elektrolytu. Ve skutečnosti to je však soustava řady anodových a katodových míst a celkový systém je v realitě o dost složitější [1; 4].



Obr. 3.4 Zjednodušené schéma elektrochemického korozního procesu [9]

Heterogenity bývají obsaženy již ve struktuře materiálu. Můžou to být heterogenity strukturní tj. fáze různého chemického složení, precipitáty, vměstky, poruchy mřížky, trhliny a další. Tyto vlivy vedou k činnosti tzv. mikročlánků, které způsobují většinou plošnou korozi [4].

Kromě činnosti mikročlánku, vznikají v materiálu také makročlánky, hlavním rozdílem od mikročlánku je velká vzdálenost mezi anodickými a katodickými místy. Jejich činností dochází k velkému ovlivnění potenciálu kovu.

Makročlánky ve většině případů způsobují nerovnoměrnou korozi. Dělí se na články galvanické a články koncentrační. Předpokladem pro vznik galvanického článku jsou alespoň dva různé elektricky vodivé materiály v elektrolytu. Koncentrační článek pak bývá zpravidla vytvořen rozdílným nasycením elektrolytu vzdušným kyslíkem. Funkce článku je umožněna rozdílnou dostupností kyslíku na povrchu kovu v neutrálním vodním prostředí [4].

Na obrázku 3.4 můžeme vidět, že katodová a anodová reakce tvoří dohromady korozní proces. V anodové oblasti se rozpouští kov, a přitom vytváří ionty železa Fe^{++} , tyto ionty jsou vypuštěny do elektrolytu. Mezitím jsou v katodové oblasti vlivem kyslíku vytvořeny ionty OH^- a společně s ionty Fe^{++} tvoří korozní produkt $Fe(OH)_2$ [9].

3.2.4 Kinetika elektrochemické koroze

Rychlost elektrochemické reakce je možné vyjádřit s použitím Faradayova zákona jako funkci elektrického proudu podle vztahu [3]:

$$\frac{m}{\tau} = \frac{M \cdot I}{z \cdot F} \quad (10)$$

m	hmotnost [kg]
τ	čas [s]
m/τ	rychlost reakce [kg/s]
M	molární hmotnost atomu kovu [kg/mol]
I	procházející proud [A]
z	počet vyměněných elektronů při elektrochemické výměně
F	Faradayova konstanta 96 487 C/mol

Proud vztažený na jednotku plochy povrchu je proudová hustota J [A/m^2]. Rychlost reakce je pak přímo úměrná procházejícímu proudu a přepětí η charakterizuje hnací sílu korozního procesu. Proudovou hustotu lze potom vyjádřit pomocí exponenciálních funkcí [3,8]:

Anodický děj:

$$J_a = J_0 \cdot \exp \left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right] \quad (11)$$

Katodický děj:

$$J_a = -J_0 \cdot \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right] \quad (12)$$

J_A, J_K anodická resp. katodická proudová hustota [A/m^2]

J_0 výměnná proudová hustota charakterizující rychlost dílčího děje [A/m^2]

α koeficient přenosu náboje

Obě reakce probíhají rychlostí podle rovnic (11) a (12) a splňují podmínku elektroneutality v rovnici (13):

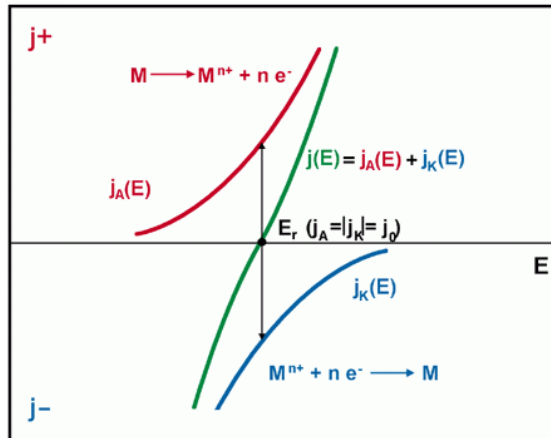
$$J_a + J_K = 0 \quad (13)$$

Tato podmínka ukazuje, že se jedná o děje spřažené. Přitom se elektroodový potenciál dostane na hodnotu korozního potenciálu E_{kor} .

Pomocí rovnice (8, 11, 12) lze závislost celkové proudové hustoty na přenosovém přepětí vyjádřit pomocí Butler-Volmerova vztahu, což je součet exponenciál obou dílčích dějů [3].

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \eta \right] - \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \eta \right] \right\} \quad (14)$$

Graficky lze vztah mezi potenciálem elektrody E a rychlostí koroze vyjádřené proudovou hustotou J znázornit jako polarizační křivku:



Obr. 3.5 Polarizační křivka [4]

Polarizační křivka, kterou také nazýváme Evansův diagram, se skládá většinou z křivek exponenciálního charakteru. Na obrázku 3.5 vidíme, že anodicko-katodická polarizační křivka, vzniklá sečtením dílčích křivek, má 3 hlavní části: Anodická oblast, kde převládá anodický proud, katodickou oblast, kde převládá katodický proud a oblast blízko rovnovážnému potenciálu E_r , kde rychlosti obou dějů jsou stejné [4].

3.2.5 Atmosférická koroze

Atmosférická koroze je jeden z nejvíce rozšířených druhů koroze. Je jím způsobeno až 80 % veškerých korozních ztrát. To je dáno tím, že vlivu atmosféry je vystavena převážná většina všech stavebních konstrukcí [4].

Elektrochemický charakter atmosférické koroze byl prokázán vědci Vernonem, Schikorrem a Akimovem. Ti dokázali, že technicky významné atmosférické koroze, bude docíleno pouze za předpokladu dostatečné vlhkosti atmosféry, ve které na povrchu kovu různými mechanismy vzniká vrstva elektrolytu. Její neustálý styk se vzdušným kyslíkem vytváří ideální prostředí pro katodické děje, které probíhají s kyslíkovou depolarizací [1].

Atmosférická koroze závisí na všech biologických činitelích, jako jsou znečištění atmosféry, teplota, množství srážek, sluneční záření. Hlavním faktorem je však vlhkost, která pokud překoná kritickou hranici 60 – 80 %, tak vznikají ideální podmínky pro vznik atmosférické koroze. V takovém případě se na povrchu kovu vytvoří dostatečná vrstva elektrolytu o tloušťce až 10 monovrstev (až 150 nm) [4].

3.2.6 Koroze ve vodách

Korozní chování kovů ve vodách záleží hlavně na chemickém složení vody. Voda ve smyslu korozního prostředí obsahuje různé chemické příměsi, které se do vody dostávají jejím neustálým přirozeným koloběhem. To jsou např. rozpuštěný kyslík, ionty HCO_3^- , rozpuštěný oxid uhličitý, vápník a jiné anionty a kationty. Tyto prvky obsažené ve vodě v různé míře zvyšují její korozní agresivitu. Čistá voda bez příměsí má jen malou korozní účinnost [4].

Voda za normálních podmínek obsahuje rozpuštěné soli, a to chloridy, sírany, dusičnany. Největší korozní účinek je spojen s chloridy, které urychlují vznik rovnoměrné koroze, a zapříčiňují vznik bodové a štěrbinové koroze, při zvýšených teplotách i korozní praskání [4].

Nejagresivněji působící vodou z hlediska korozního poškození je mořská voda, která se skoro ze 4 % skládá z roztoků solí, a má dobrou vodivost. Největšího podílu v této vodě dosahují již zmiňované chloridy [4].

Mořská voda má tedy ideální podmínky pro průběh koroze, a průmyslová odvětví zabývající se stavbou lodí a vodních staveb musí vynakládat velké úsilí na její potlačení. I zde se jako hlavní konstrukční materiál používá uhlíková ocel, která se musí pro tyto podmínky chránit ochrannými nátěry nebo katodickou ochranou [4].

3.2.7 Půdní koroze

Protože půda je tvořena tuhou, kapalnou i plynnou fází. Korozní procesy v ní patří k nejsložitějším korozním systémům. Proces koroze v půdě ovlivňují všechny základní faktory, jako jsou struktura půdy, chemické složení, pH, vlhkost. Kromě toho půdní korozi ovlivňuje i elektrická vodivost, teplota a mikrobiální aktivita [1].

Největší vliv na půdní korozi má její kapalná fáze, která společně s plynným prostředím vytváří v půdě elektrolyt, a tím i podmínky pro uskutečnění koroze. Plynná fáze zde působí jako depolarizátor [1].

3.2.8 Koroze ve vodných roztocích kyselin, zásad a solí

Roztoky kyselin

Kyseliny jsou typické velmi nízkou hodnotou pH, proto je u většiny technicky používaných kovů při jejich korozi hlavní depolarizační reakcí vylučování vodíku.

Agresivita jednotlivých kyselin se odvíjí od typu aniontu v nich obsažených. Především záleží na přítomnosti látek působících jako oxidační činidla a látek působících rozrušování pasivních vrstev. V praxi se např. hojně používá kyselina sírová, v níž při korozním procesu vzniká síranový aniont, který se pozitivně uplatňuje u uhlíkových a korozivzdorných ocelí, kde v oblastech s vysokou koncentrací kyseliny sírové vytváří nerozpustnou ochrannou vrstvu síranu železnatého [4].

Roztoky solí

Po disociaci solí se mohou jak kationty, tak anionty účastnit elektrochemických dějů souvisejících s korozi. Největší korozní agresivitu a problémy ze všech aniontů působí již zmiňované chloridy, přičemž zvýšenou odolnost k chloridům mají pouze titan a nikl. V případech, kdy je roztok neutrální a neoxidující, možno použít i měď [4].

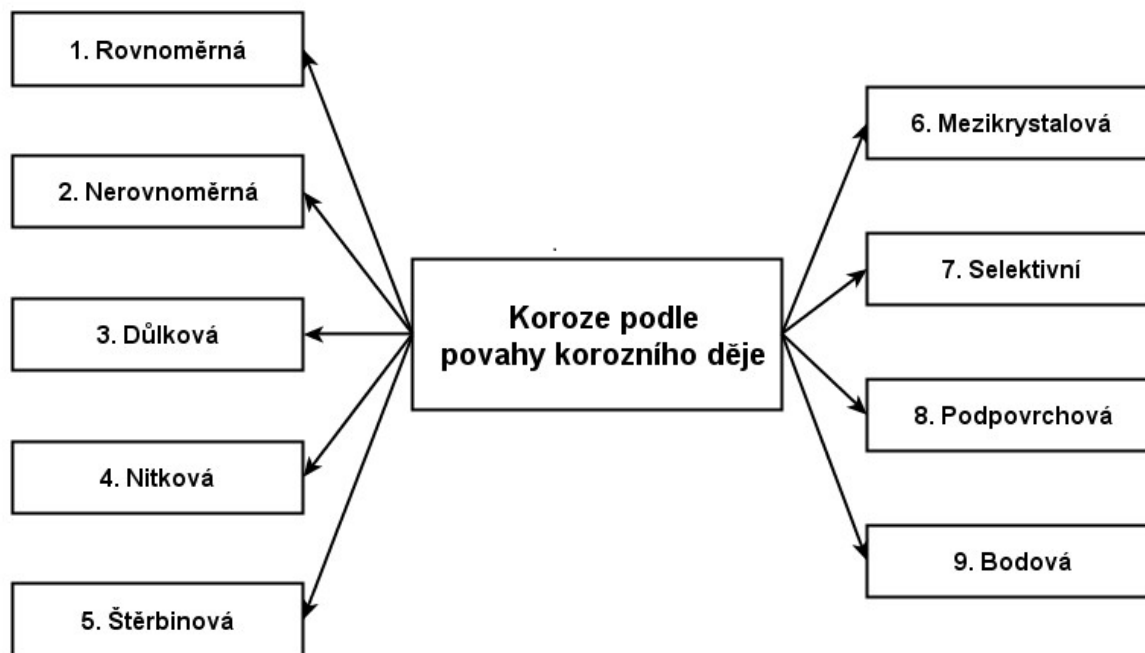
.Zásady

V praxi nejpoužívanější zásaditá prostředí jsou roztoky hydroxidu sodného, draselného a vodné roztoky amoniaku. Pro tato prostředí jsou nejvhodnější volbou uhlíkové oceli, které v tomto prostředí podléhají samovolné pasivaci. Vyšší koncentrace mohou zapříčinit korozní praskání [4].

4 DĚLENÍ PODLE POVAHY NAPADENÍ (VZHLEDU)

Často se setkáváme se situací, kdy je potřeba slovy popsat různé druhy koroze, abychom sdělili rozsah či druh poškození. Tyto názvy, které používáme, jsou normovány, a osoby korozně vzdělané ví, co si pod nimi představit [5].

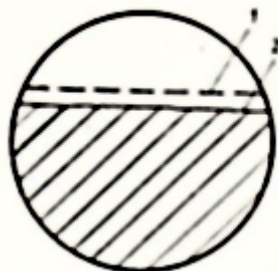
Existují různé formy koroze. Koroze může napadat jak celý povrch, tak pouze jeho určité části. Jedno z možných rozdělení koroze podle vzhledu můžeme vidět na obrázku 4.1 [1].



Obr. 4.1 Druhy koroze

4.1 Rovnoměrná koroze

Při styku kovu s korozním prostředím dochází k tomu, že se nejprve na zvláště aktivních místech začne projevovat korozní děj. Při velké vzájemné reaktivitě těchto složek dojde k tomu, že se počet těchto míst zvětšuje, až postupně pokryje celý povrch, který je rovnoměrně napadán. Rovnoměrná koroze probíhá na celém povrchu skoro stejnou rychlostí, a jejím projevem je ztráta hmotnosti korodujícího kovu. Na obrázku 4.2 je označen povrch před korozi a povrch po korozi [1].



Obr. 4.2 Rovnoměrná koroze [1]

4.2 Nerovnoměrné a skvrnité napadení

Toto napadání je zapříčiněno rozdílnými vlastnostmi kovů, složením prostředí, složením korozních zplodin, různou rychlostí přenosu prostředí a zplodin v různých místech [1].

Dochází-li ke vzniku mělkých skvrn nezasahujících do velké hloubky kovu, pak tento jev bývá označován jako skvrnité napadání. Vzájemná reaktivita obou složek korozního systému je v tomto případě menší, je tedy i menší počet aktivních míst, a tím pádem nemůže vzniknout koroze rovnoměrná [1].

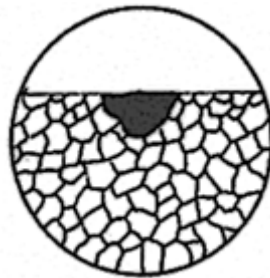
Nerovnoměrná koroze má stejné tvary jako rovnoměrná koroze, hlavním rozdílem je, že probíhá v různých místech a různou rychlostí, což je zřejmé z obr. 4.3 [6].



Obr. 4.3 Nerovnoměrná koroze [1]

4.3 Důlková koroze

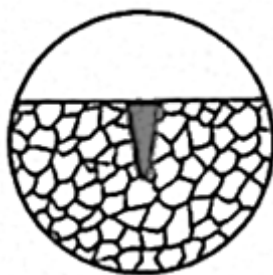
Významná jevová forma, která vzniká vlivem lokálního zvýšení aktivity povrchu za tvoření korozních epicenter. Napadána je pouze malá část povrchu a hloubka i šířka korozního napadení je přibližně stejná [3].



Obr. 4.4 Důlková koroze [6]

4.4 Bodová koroze (pitting)

Má podobný proces vzniku jako důlková koroze. Významnou odlišností je, že hloubka tohoto napadení je podstatně větší než šířka. U bodové koroze se uvádí tzv. činitel bodové koroze, který je vyjádřený jako poměr hloubky nejhlubšího bodu k průměrnému zeslabení. Jelikož bodová koroze narušuje materiál do větší hloubky, je formou nebezpečnější [3].



Obr. 4.5 Bodová koroze [6]

4.5 Štěrbínová koroze

Je to zvláštní druh důlkové nebo bodové koroze. Probíhá většinou v kapilárách, tedy v prostorech s úzkými mezerami mezi kovovým povrchem. Elektrolyt uvnitř štěrbiny je spojen s elektrolytem vně, avšak rozměry štěrbin omezují jeho difuzi, a vznikají zde podmínky pro korozi. Štěrbínová koroze vzniká zpravidla nevhodným konstrukčním řešením šroubových, svarových, nýtových a dalších spojů [4].

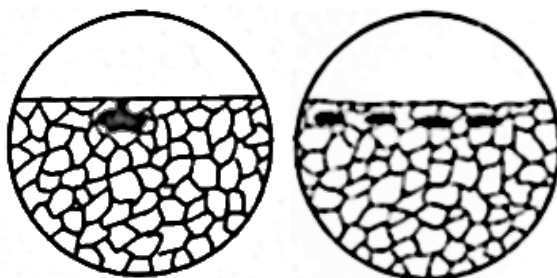
4.6 Nitková koroze

Nitková koroze je druh napadení, které vzniká pod vrstvou organických povlaků. Má tvar nitek, které se šíří po povrchu. Její příčinou je proniknutí korozního prostředí ke kovu pórem v povlaku [6].

4.7 Podpvrchová koroze

Hlavním znakem tohoto napadení je, že i velmi rozsáhlá prostorová napadení zaujmají na povrchu vzorku jen malou plochu. V některých případech je veškerá koroze skryta bez přímého spojení s povrchem.

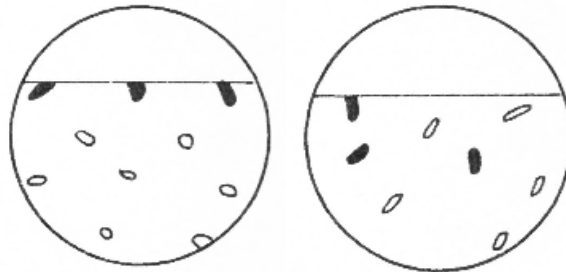
Korozní napadení začíná na povrchu v místě nejmenší korozní odolnosti (vměstek, staženina), až poté se vytváří pod povrchem trhlina nebo dutina [6].



Obr. 4.6 Podpvrchová koroze [6]

4.8 Selektivní koroze

Selektivní koroze je druh koroze, při kterém dochází ve vícefázových slitinách ke korozi pouze jedné fáze. Z metalografického hlediska určujeme, zda koroduje fáze celá, nebo pouze její část (např. cementit) [6].



Obr. 4.7 Selektivní koroze [6]

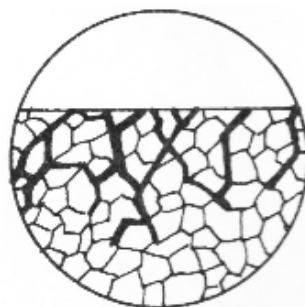
4.9 Mezikrystalová koroze

Mezikrystalová koroze je nejvýraznějším příkladem vlivu strukturních změn kovu na jeho korozní odolnost. Její příčinou je strukturní a chemická heterogenita kovu na hranicích zrna, kdy hranice zrna korodují podstatně rychleji než samotné zrno. Materiál korodující mezikrystalově ztrácí mechanické vlastnosti, aniž by došlo k pozorovatelné vzhledové změně. Což je dáno tím, že v určitých podmínkách korodují přednostně úzké pásy všech, anebo jen některých hranic zrn, a tím ztrácejí soudržnost [4].

Mezikrystalová koroze se projevuje nejčastěji u korozivzdorných ocelí po tepelném zpracování. Její příčiny mohou být různé [1].

Odvíjejí se od charakteru korozních prostředí a jednotlivých slitin, přesto se dají shrnout do několika základních bodů:

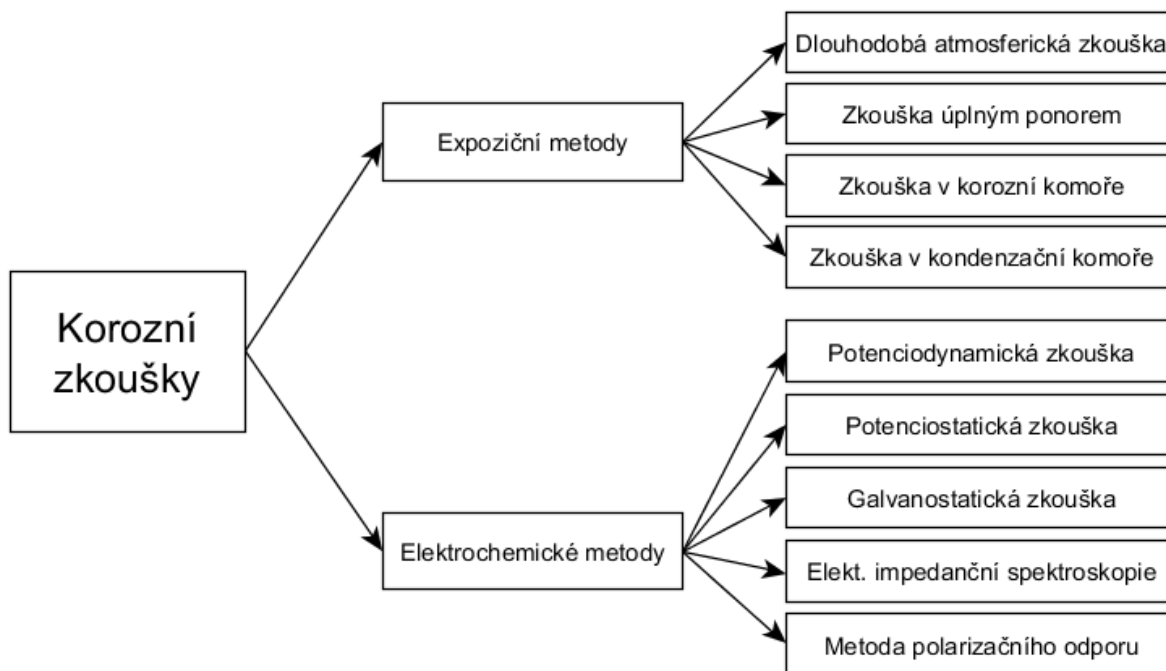
- precipitát vzniklý na hranici zrn vytváří podél této hranice pásmo tuhého roztoku, které je oproti původnímu tuhému roztoku chudší o složku způsobující korozní odolnost (teorie ochuzení),
- vytvářející precipitát má v sobě velké pnutí, které přenáší do okolního prostředí (teorie pnutí),
- fáze vyloučená na hranicích zrn má menší nebo vyšší korozní odolnost než samotné zrno,
- stavba krystalové mřížky hranice zrna se liší od vnitřní stavby zrna v závislosti na krystalografické orientaci stýkajících se zrn [4].



Obr. 4.8 Mezikrystalová koroze [6]

5 KOROZNÍ ZKOUŠKY

V dnešní době existuje široké spektrum korozních zkoušek, což se odvíjí od velkého počtu existujících materiálů. Nejlepší informace o korozním chování materiálu podávají zkoušky dlouhodobé, které jsou prováděny za provozních podmínek. Nedostatek času v mnoha případech vede k tomu, že je nutné korozní zkoušky simulovat. To provádíme zpravidla upravením zásadních vlivů, kdy jejich účinek zesilujeme. Korozních zkoušek se využívá hlavně pro hodnocení jakosti ochranných povlaků a nátěrů [3].



Obr. 5.1 Rozdělení základních druhů zkoušek

5.1 Expoziční zkoušky

Expoziční zkouška je založena na přímém vystavení výrobku koroznímu prostředí. Expoziční zkoušky jsou obvykle prováděny pomocí modelových řešení a simulací podmínek, které mají na korozní proces největší vliv. Pro urychlení zkoušek se často zvyšuje koncentrace korozního prostředí nebo teplota. Pokud známe rychlost koroze, lze délku testu odhadnout na základě rovnice (15), kde τ je doba testu a v je korozní rychlost v mm/rok [8].

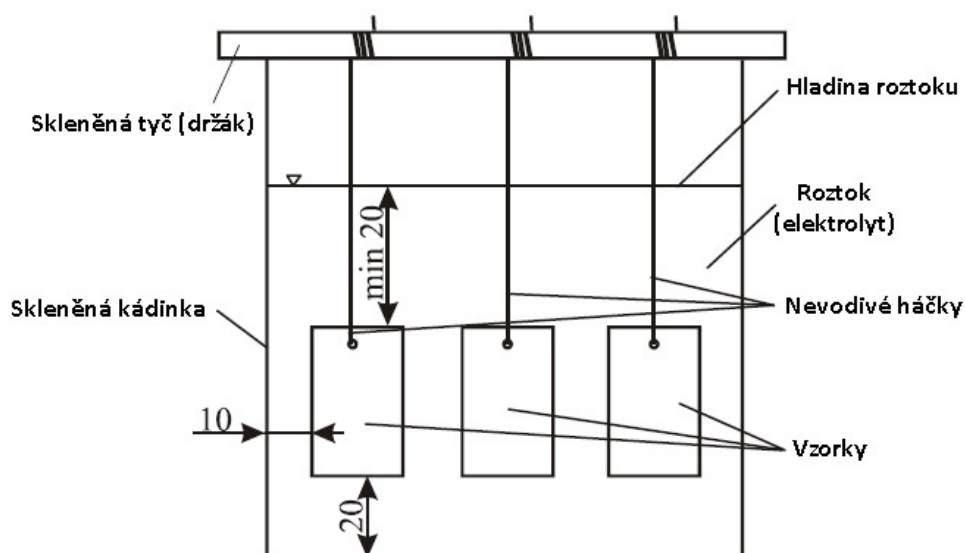
$$\tau = \frac{5}{v} \quad (15)$$

5.1.1 Dlouhodobá atmosférická zkouška

Doba expozice je od 6 měsíců do 3 let, zkouška se snaží co nejpřesněji napodobit podmínky, ve kterých bude materiál používán v praxi. Kromě atmosférického prostředí lze využít i vodu, roztoky kyselin, alkálií a solí [8].

5.1.2 Zkouška úplným ponořením

Jedná se o nejjednodušší expoziční metodu. Přesně definovaný vzorek s exponovanou plochou je ponořen do zkušebního prostředí. V průběhu testu jsou vzorky zavěšeny na nevodivých háčcích, aby nedošlo k ovlivnění korozních procesů. Přesná vzdálenost vzorků od povrchu nádoby a další zásady jsou normovány [8].



Obr. 5.2 Schematické znázornění zkoušky úplným ponořením [8]

5.1.3 Zkouška v korozní komoře

Tato zkouška probíhá většinou v prostředí solné mlhy chloridu sodného a měďnatého. Pro zkoušku jsou navrženy speciální korozní komory, které musejí zajistit podmínky homogenity a rovnoměrného rozložení solné mlhy. Všechny požadavky na umístění vzorku, použité korozní prostředí jsou normovány [8].

5.1.4 Zkouška v kondenzační komoře

Tato zkouška se používá hlavně pro zjištění odolnosti proti atmosférické korozi. Vzorek je vystaven kondenzaci vodních par za zvýšené teploty 35 ± 2 °C nebo i znečištění zkušebního prostředí oxidem siřičitým, které modeluje průmyslovou atmosféru. Doba trvání zkoušky je v řádech dnů [8; 3].

5.2 Elektrochemické metody

Metody využívající závislosti korozního potenciálu a proudu procházejícího přes kovový povrch a jejich časové změny. Měnicí potenciál při průchodu proudu umožňuje určit korozní rychlost. Tento potenciál se měří pomocí tříelektrodového zapojení potenciostatu [4].

5.2.1 Potenciodynamická zkouška

Základem této metody je měření potenciálu testovaného vzorku vůči referenční elektrodě. Potenciál je postupně měněn, vzorek se chová jako anoda i jako katoda. Používá se především na vzorcích bez povrchové úpravy v dobře vodivých elektrolytech, aby byla zabezpečena dostatečná vodivost a nízký polarizační odpor [8].

5.2.2 Potenciostatická zkouška

Základem zkoušky je měření proudové hustoty vůči referenční elektrodě, přičemž elektrodový potenciál je udržován na konstantní hodnotě [8].

5.2.3 Galvanostatická zkouška

Galvanostatická zkouška využívá měření potenciálu zkoušeného vzorku vůči referenční elektrodě za konstantní proudové hustoty, která vzorek katodicky nebo anodicky polarizuje. Potenciál se po určité době ustálí, a tato hodnota určuje velikost polarizace [8].

5.2.4 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Lze použít i v případech, kdy měření probíhá na vzorcích s nevodivým nátěrem nebo povrchem. Využívá budícího střídavého signálu, který v obvodu způsobuje frekvenční závislost. Měřena je poté impedance, což je velikost potenciálu proudové hustoty a jejich fázový posuv. Výsledkem měření je logaritmická frekvenční charakteristika [4; 8].

5.2.5 Metoda polarizačního odporu

Měření polarizačního odporu je metoda nedestruktivního zkoušení a trvá pouze několik minut, a proto se v praxi velmi často využívá. Čidlo bývá obvykle zhotoveno ze dvou nebo tří elektrod z materiálu stejného jako je zkoušené zařízení. Kontrolní vzorek je jednou z elektrod, a je polarizován skokovou změnou proudu a sleduje se potenciálová nebo proudová změna [4].

5.3 Princip měření pH

Hodnota pH je důležitá charakteristika korozního prostředí, která vyjadřuje stupeň kyselosti vyjádřený jako koncentrace vodíkových iontů H^+ , dodávaných látkou rozpuštěnou ve vodě. Ze zadání nevyplývají žádné informace o původním korozním prostředí, proto bylo třeba co nejpřesněji popsat vlastnosti korozního prostředí, použitého při vlastním experimentu. Aby bylo možné dosažené výsledky porovnávat, je třeba dle ČSN ISO 11845 uvádět alespoň pH korozního prostředí.

Hodnota pH je definována jako záporný logaritmus aktivity vodíkových iontů:

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (16)$$

kde a vyjadřuje aktivitu. Stupnice pH sahá od 0 do 14. Neutrální pH je 7, menší pH mají látky kyselé, větší pH mají látky alkalické.

Hodnota pH se měří potenciometricky, kde měřicí systém obsahuje pH elektrodu a referenční elektrodu. Potom rozdíl mezi potenciálem měřicí elektrody a referenční elektrody je lineární funkcí pH měřeného roztoku [13].

Jelikož strmost závislosti pH na elektrodovém potenciálu je funkcí teploty a stárnutí pH sond vede k driftu měřené hodnoty, je doporučeno před každým měřením kalibrovat měřicí sondu pomocí pufrů.

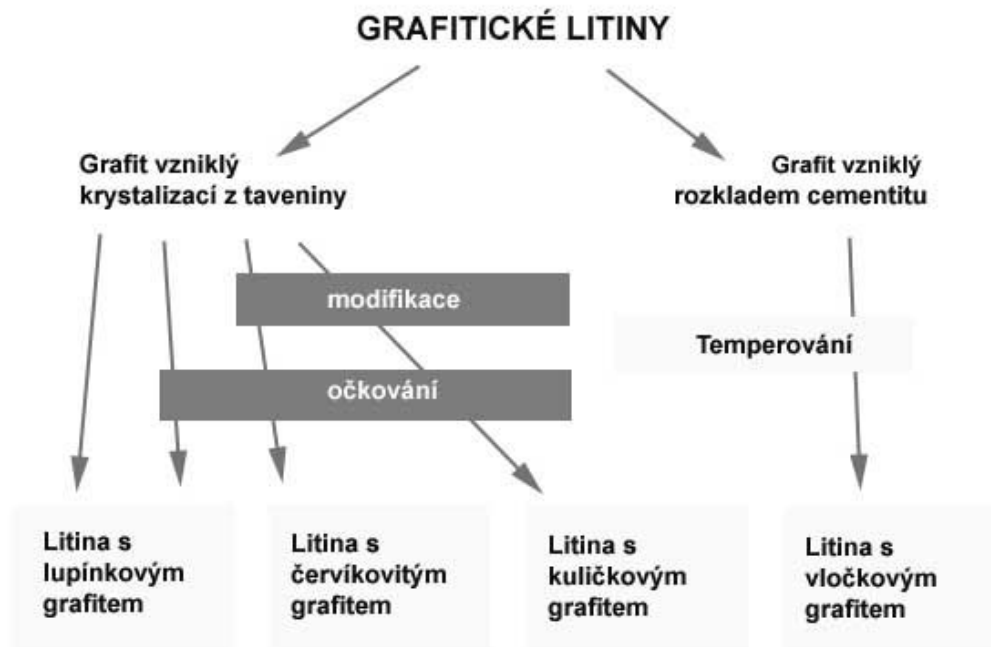
6 LITINY

Hlavními stavebními prvky v litinách jsou železo a uhlík. Obsah uhlíku je vyšší než 2 %. Způsob vyloučení uhlíku má rozhodující vliv na vlastnosti slitin na bázi železa. V litinách se uhlík vyskytuje ve formě cementitu nebo grafitu [10].

Základním kritériem pro rozdělení litin je jejich eutektická krystalizace. Litiny dělíme na bílé, grafitické a přechodové. V bílých litinách dochází k eutektické krystalizaci za podmínek metastabilní rovnováhy a produktem krystalizace je ledeburit [10].

V grafitických litinách probíhá krystalizace v podmínkách stabilní rovnováhy a produktem je grafit. Přechodová litina obsahuje ve struktuře jak grafit tak ledeburit [10; 11].

6.1 Grafitické litiny



Obr. 6.1 Rozdělení grafitických litin

Tvar a rozložení grafitu v matrici je nejdůležitější faktor ovlivňující mechanické vlastnosti grafitických litin.

Litina s lupínkovým grafitem má ve struktuře kromě grafitu i kovovou matrici, v našem případě se jednalo o matrici feritickou. Tato litina má velmi špatné plastické vlastnosti. Tažnost menší než 1 % je způsobena koncentrací napětí na ostrých hranách lupínků. Maximální pevnost je okolo 400 MPa. Naproti tomu mají lupínky grafitu pozitivní vliv na schopnost útlumu, pevnost v tlaku a zabíhavost. Mechanické vlastnosti se často zlepšují pomocí očkování. Podstatou očkování je zvýšení počtu krystalizačních zárodků grafitu, čímž dojde ke zjemnění grafitických částic [10; 11].

7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální materiál pro korozní zkoušku byl získán rozřezáním sklářské formy, kterou vidíme na obrázku 7.1.



Obr. 7.1 Sklářská forma před rozřezáním na vzorky



Obr. 7.2 Detail poškozeného povrchu sklářské formy

Na obrázku 7.2 vidíme povrch formy po odstranění korozních produktů ještě ve skladu forem. Jeho zbarvení je způsobeno konzervačním olejem, který byl následně použit.

7.1 Příprava vzorků pro korozní zkoušku

Vzorky byly řezány s použitím metalografické pily, kde byly při řezání chlazeny vodou, aby nedošlo k jejich tepelnému ovlivnění. Poté, co byl získán požadovaný tvar vzorku, v tomto případě to byl čtvrtkruh, se přešlo na broušení. Z důvodu nestandardní velikosti a tvaru vzorků muselo být broušení prováděno ručně na metalografické brusce a leštičce Leco GPX300 a na brusných papírech se zrnitostí 120, 220, 320, 800, 1000 a 2400 za stálého chlazení vodou. Následně byly vzorky ručně leštěny za pomoci diamantové pasty o zrnitosti 7 μm . Povrch leštícího kotouče byl smáčen lihem. Tímto postupem byly získány vzorky, které měly povrch připravený na korozní zkoušku.

Stejným postupem byla připravena další sada vzorků, které byly rovněž broušeny a leštěny, ale následně na to zdrsňeny na brusném papíru o zrnitosti 1000. Tím byl získán druhý výchozí stav vzorků pro korozní zkoušku.

7.2 Předpoklady pro korozní experiment

Při experimentu jsme se snažili držet všeobecných zásad pro korozní zkoušky, které jsou stanoveny normou ČSN ISO 11845. Naše korozní zkouška byla prováděna jako srovnávací, pro kterou jsou v [14] stanoveny tyto podmínky:

1. Plocha každého vzorku má být alespoň 50 cm^2 .
2. Použití nejméně 3 vzorků.
3. Kvalita povrchu porovnávaných sad má být shodná.
4. Tvar vzorku shodný.
5. Chemické složení korozního prostředí má být definováno, a pH uvedeno.
6. Nevodivé zavěšení.
7. Vzorek má být celý stejnoměrně ponořen.

Z uvedených předpokladů bylo bohužel možné splnit jenom některé:

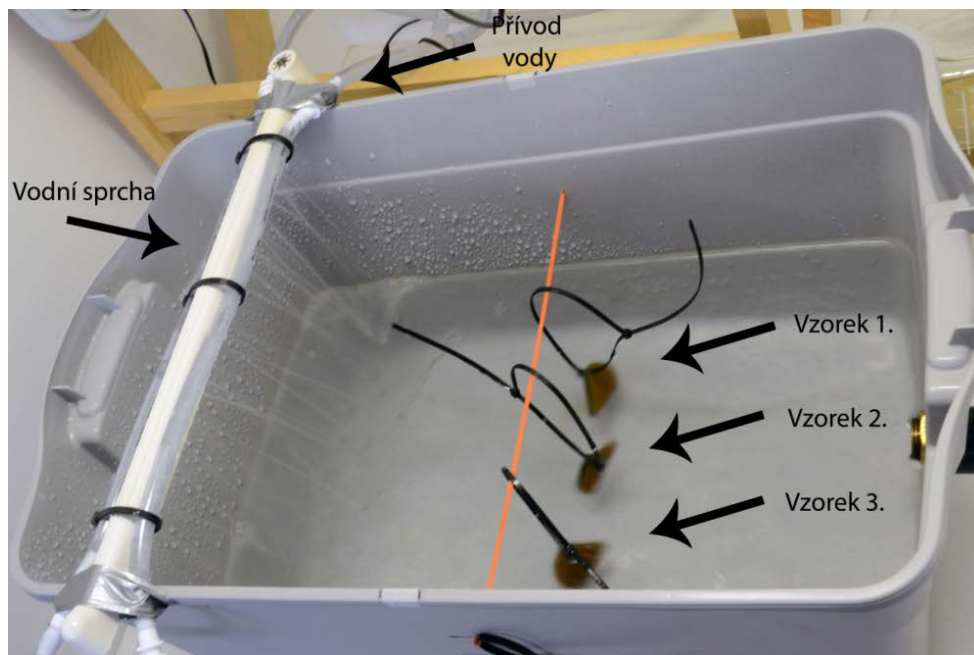
- ad 1. Přibližně splněno plocha vzorku téměř 50 cm^2 .
- ad 2. Splněno použity 3 vzorky.
- ad 3. Neznáme kvalitu u výchozího povrchu u poškozené formy, pro porovnávací experiment uvažujeme 2 případy a to případ pro korozi nepříznivý, tj. povrch vzorku hladký a leštěný. V druhém případě je vzorek zdrsňený a tím pro korozi příznivější.
- ad 4. Nelze splnit – tvar formy je značně složitý, zvoleny vzorky ploché.
- ad 5. Chemické složení vody jsme nezjistili. Pro korozní experiment použita pitná voda z kohoutku, která byla dále provzdušněna.
- ad 6. Splněno – použity plastové pásky.
- ad 7. Splněno – avšak nevíme, jestli i výchozí povrch byl celý ponořen v korozním prostředí. Předpokládáme intenzivní smáčení naplyněnou vodou.

7.3 Zkouška v korozní lázni

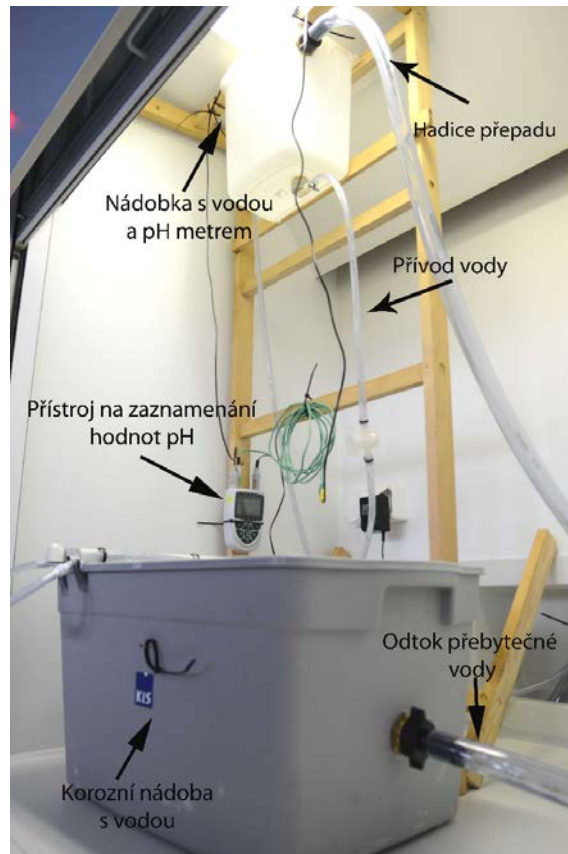
Korozní zkouška probíhala v lázni, do které byla rovnoměrně dodávána voda z horního zásobníku. Aby se docílilo konstantního tlaku v tryskách, musela být v zásobníku vody udržována konstantní hladina pomocí přepadové hadice.

V zásobníku vody byla umístěna pH sonda a teplotní sonda, které v průběhu zkoušky snímaly pH, teplotu použité vody a teplotu vzduchu v digestoři. Voda procházela přes PVC hadičky, které byly nad korozní nádobou děrovány. Tím došlo k vytvoření vodní sprchy nad hladinou, a do lázně se dostávala provzdušněná voda, která simulovala předpokládané naplynění korozního prostředí ve skladu poškozených forem. Vzorky byly zavěšeny na nevodivých polyamidových páskách ve stejné výšce, a celým svým povrchem ponořeny pod hladinu vody.

Byly provedeny dvě zkoušky, každá pro jeden z výchozích stavů povrchu, aby nedošlo k vzájemnému ovlivnění.

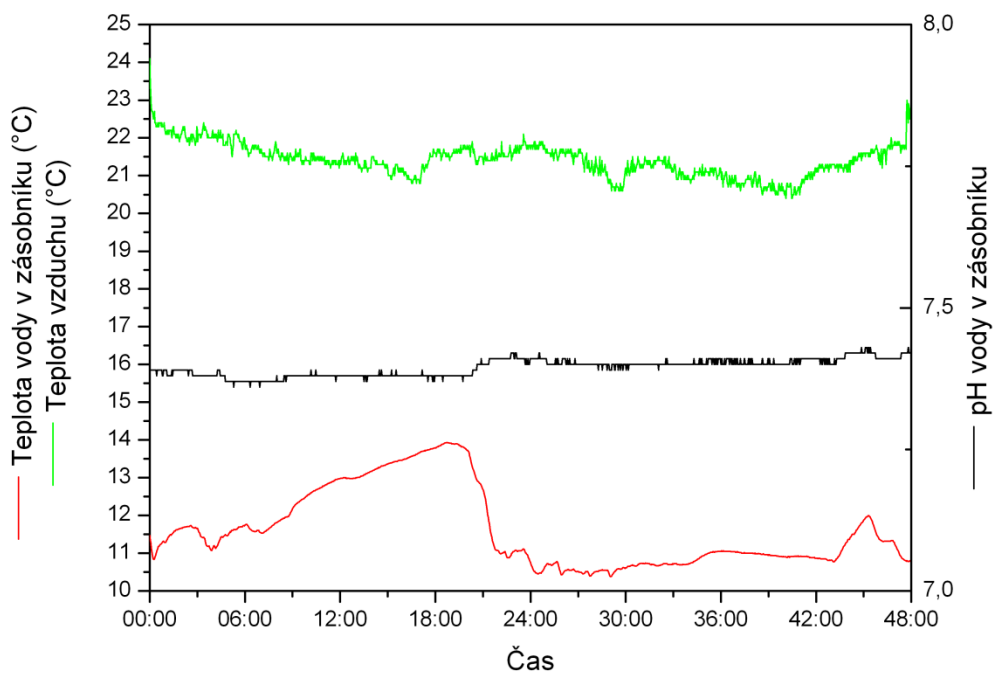


Obr. 7.3 Umístění vzorků v korozní aparatuře.



Obr. 7.4 Schéma korozní aparatury

Po uplynutí doby expozice, v našem případě 48 hodin, byly vzorky vyjmuty z korozní lázně a řádně označeny, vyfoceny a dále zpracovány. Potřebná data pH a teploty vody a vzduchu, při kterých zkouška probíhala, byla zaznamenávána dataloggerem Almemo 2590-3S v intervalu 2 min.



Obr. 7.5. Typický průběh teploty a pH v průběhu korozní zkoušky

Z obrázku 7.5 lze vyčíst, že pH vody v průběhu korozní zkoušky bylo téměř konstantní se střední hodnotou $7,39 \pm 0,015$, tedy v mírně alkalické oblasti. Teplota vody se pohybovala mezi $10 - 14 \text{ }^\circ\text{C}$ a měnila se v závislosti na odběru vody v budově, přičemž na teplotě vzduchu v digestoři, která kolísala mezi $21 - 23 \text{ }^\circ\text{C}$, nezávisela.

Ze zkorodovaných vzorků pro oba výchozí stavy povrchu byly vyrobeny metalografické výbrusy. Postup probíhal následujícím způsobem. Nejprve byly řezačkou Struers – Discotom nařezány vzorky na menší části. Na obrázku 7.6 jsou vyznačena typická místa, kde byly vedeny řezy. Tím bylo získáno 6 vzorků, v jednotlivých obrázcích označených jako A a B. Následovalo zalisování za tepla s použitím metalografického lisu LECO PR 4X do zalisovací hmoty Dentacryl a Multifast. Řezy byly orientovány tak, abychom na mikroskopu mohli pozorovat příčný průřez. Řezy z jednoho vzorku byly vždy zalisovány společně, kvůli snadnější identifikaci. Stejným postupem byly připraveny vzorky zdrsňené i vzorky srovnávací, jejichž povrch vystihoval rozsah korozního poškození vzniklého ve skladu.

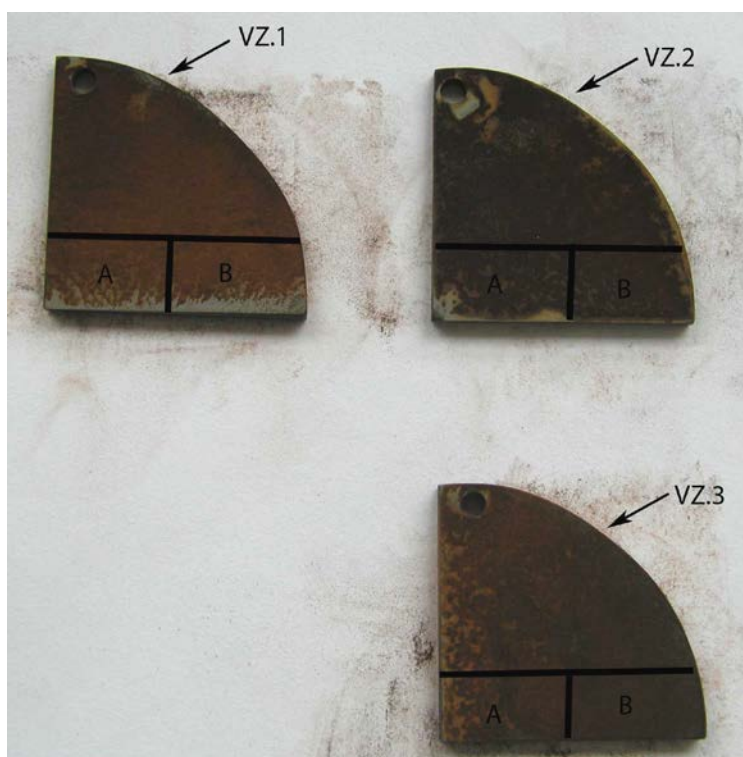
Poté byly připraveny metalografické výbrusy na měření hloubky korozního poškození. Brousilo se na brusných papírech se zrnitostí:

- 120, 220, 320 doba broušení 3 minuty,
- 800 doba broušení 5 minut,
- 1000 a 2400 doba broušení 2 x 5 minut.

K leštění vzorku jsme použili:

- $3 \text{ }\mu\text{m}$ diamantovou pastu po dobu 2 x 12 minut,
- $0,7 \text{ }\mu\text{m}$ diamantovou pastu po dobu 12 minut.

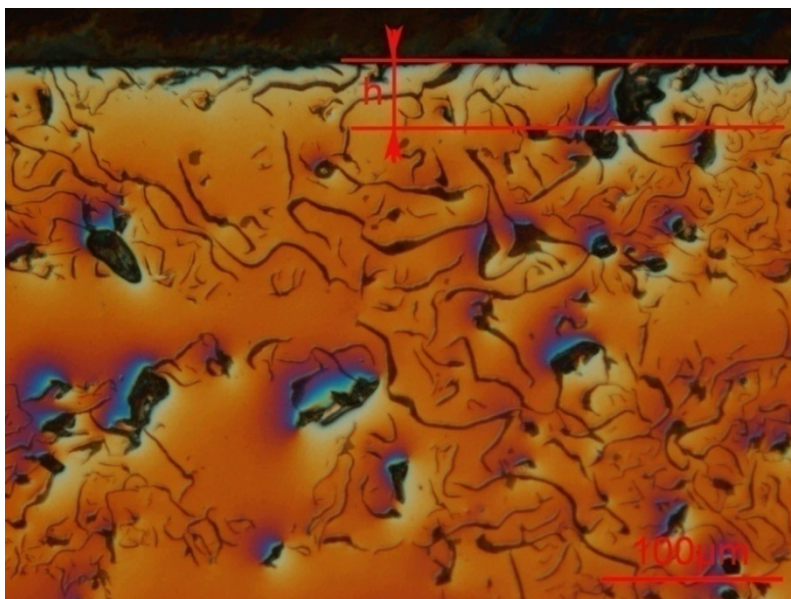
V průběhu broušení byl povrch chlazen vodou a při leštění smáčen lihem.



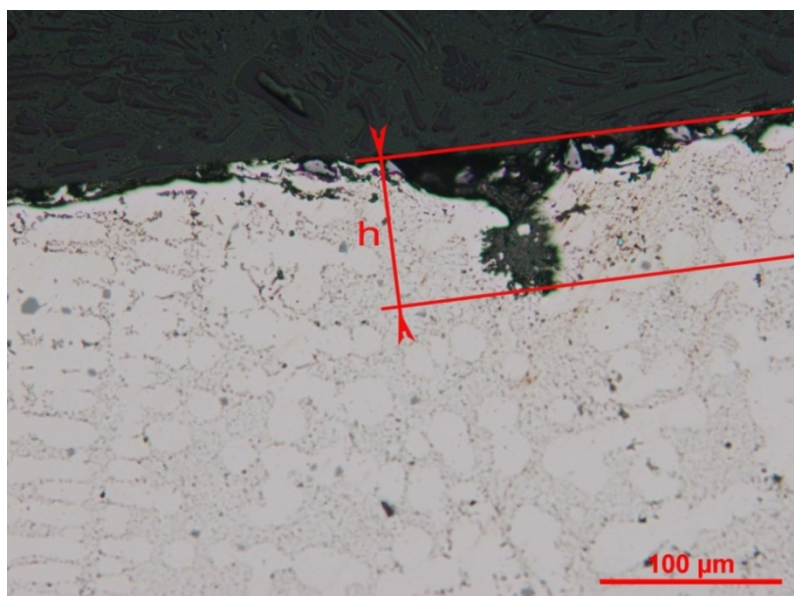
Obr. 7.6 Vzorky po korozní zkoušce s označenými řezy. Typický vzhled pro obě výchozí úpravy povrchu vzorků.

7.4 Hodnocení maximální hloubky korozního napadení

K hodnocení maximální hloubky korozního napadení byl použit světelný mikroskop Olympus GX51 s kamerou Nikon DS Fi-1. Postupně byly procházeny jednotlivé řezy v navazujících zorných polích, zkoumalo se korozní napadení a pořizovaly fotografie. Na každé fotografii byla měřena maximální hloubka korozního poškození. Focení bylo prováděno při zvětšení 200x, šířka zorného pole při měření leštěných vzorků byla rovna 437,6 μm . Vzhledem ke změně optického uspořádání mikroskopu, bylo při měření vzorků zdrsňených zorné pole zmenšeno na 326,4 μm . Celkově bylo připraveno 24 hran, které byly vyhodnoceny. Tím byl získán soubor dat, obsahující maximální hloubky korozního poškození v rámci jednotlivých zorných polí. To samé bylo provedeno na vzorcích zdrsňených a srovnávacích. Princip vyhodnocení je vidět na obrázcích 7.7 a 7.8.



Obr. 7.7 Fotka struktury leštěného vzorku po korozní zkoušce zvětšení 200 x



Obr. 7.8 Fotka struktury srovnávacího vzorku zvětšení 200 x

7.5 Hodnocení drsnosti povrchu

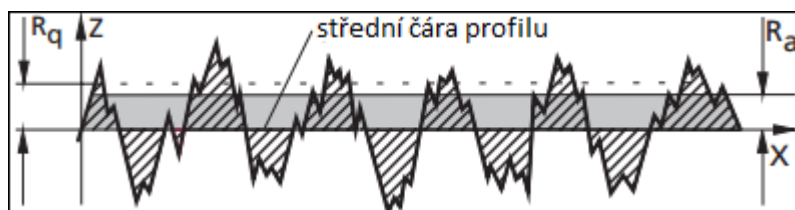
Měření drsnosti zdrsněných vzorků bylo prováděno na mikroskopu Zeiss Axio Observer .Z1m s kamerou Axio Cam ICc 5, který je schopen snímat povrch při různém zaostření v ose z a díky tomu vytvořit jeho topografii. Aby byl získán dostatečný počet charakteristických povrchů, bylo na každém zdrsněném vzorku provedeno z každé strany 10 měření. Celkem tedy 60 zorných polí, které byly pomocí softwaru Axio Vision vyhodnoceny a zjištěny charakteristické parametry drsnosti (R_a) a vlnitosti (W_a).

Drsnost, popsaná parametrem R_a , je střední aritmetickou odchylkou všech bodů profilu povrchu od střední čáry profilu. Je definována rovnicí (17).

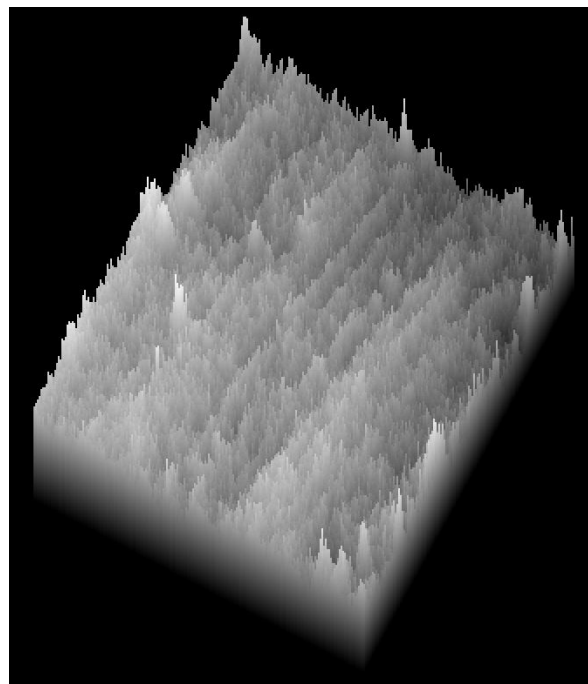
Vlnitost W_a vystihuje zakřivení střední čáry profilu vlivem tvaru měřené součásti [15].

Průměrná drsnost povrchu byla $0,275 \mu\text{m}$ a vlnitost $0,131 \mu\text{m}$. Rozdělení četností hodnot drsnosti a vlnitosti v rámci změřených 60 polí je znázorněno na obrázku 7.11.

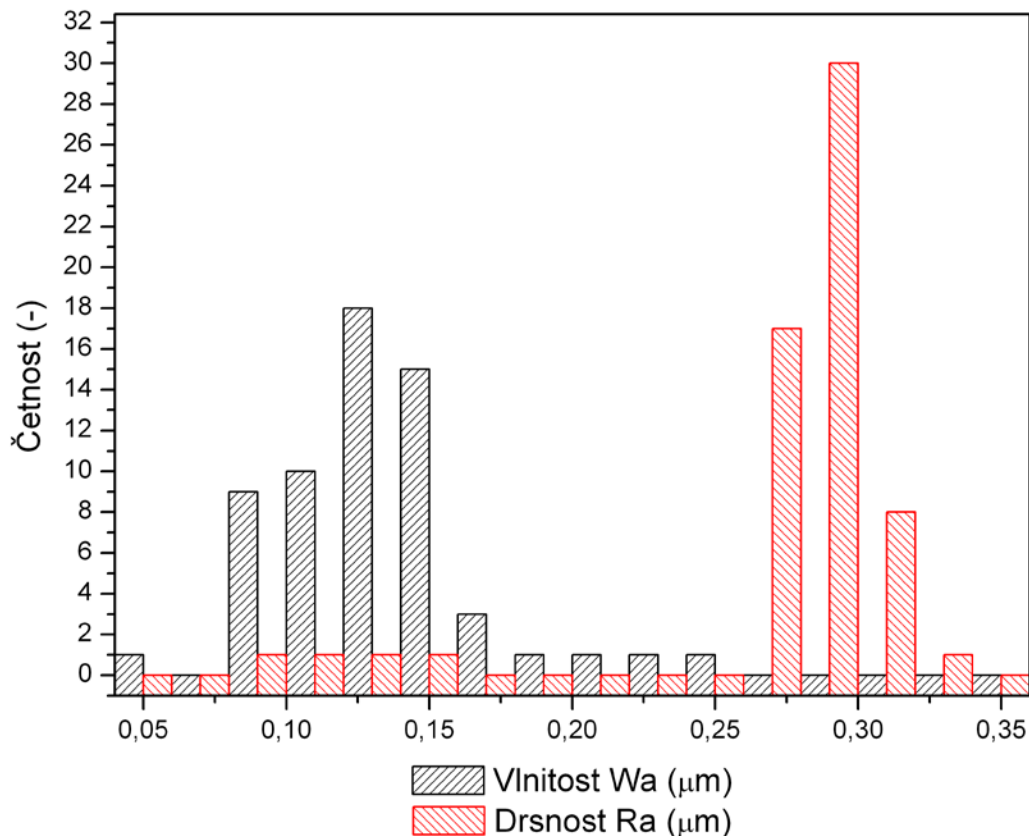
$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (17)$$



Obr. 7.9 Definice parametru R_a [15]



Obr 7.10 Typický profil povrchu zdrsněného vzorku k hodnocení drsnosti



Obr. 7.11 Grafy rozdělení parametrů R_a a W_a

7.6 Výsledky experimentu jejich diskuze a závěr

Abychom mohli výsledky korozní zkoušky snáze porovnávat se vzorky korodovanými v reálných podmínkách, byla data podrobena statistickým testům. Testy byly provedeny statistickými nástroji v programu Origin Pro 8.

Předpokladem, který je třeba u všech statistických souborů ověřit, je takové rozdělení měřených dat, které se výrazně neliší od Gaussova (normálního). Výsledkem testu normality u všech tří souborů bylo, že na hladině významnosti 0,05 se data výrazně neliší od normálního rozdělení.

Pro všechny tři statistické soubory byl dále proveden test hypotézy o shodě rozptylů proti oboustranné alternativní hypotéze s výsledkem, že na hladině významnosti 0,05 jsou rozptyly všech souborů dat významně odlišné. Z tohoto důvodu nebylo následně možné provést běžnou analýzu variance (ANOVA), ale bylo nutné zvolit neparametrické porovnání.

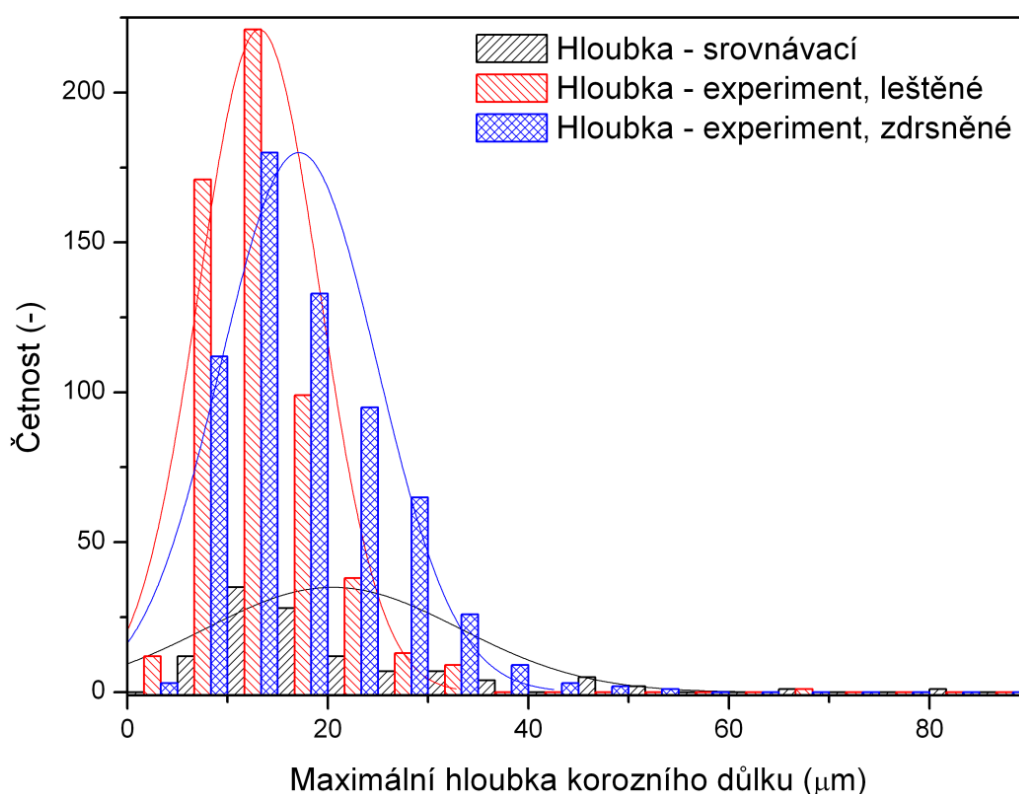
Posledním testem byla tedy analýza variance podle Kruskal-Wallise. Tento test slouží k ověření významnosti odchylek mediánu několika statistických souborů. Jeho výsledkem bylo, že na hladině významnosti 0,05 se mediány všech naměřených souborů dat navzájem významně liší [12]. Tím bylo prokázáno, že rozdíly mezi jednotlivými porovnávanými soubory nejsou náhodné.

Celkové srovnání hloubky korozního poškození vzorků pomocí distribucí je zobrazeno na obrázku 7.12, ve kterém jsou změřené distribuce maximálních hloubek korozního napadení proloženy příslušnými gausoidami.

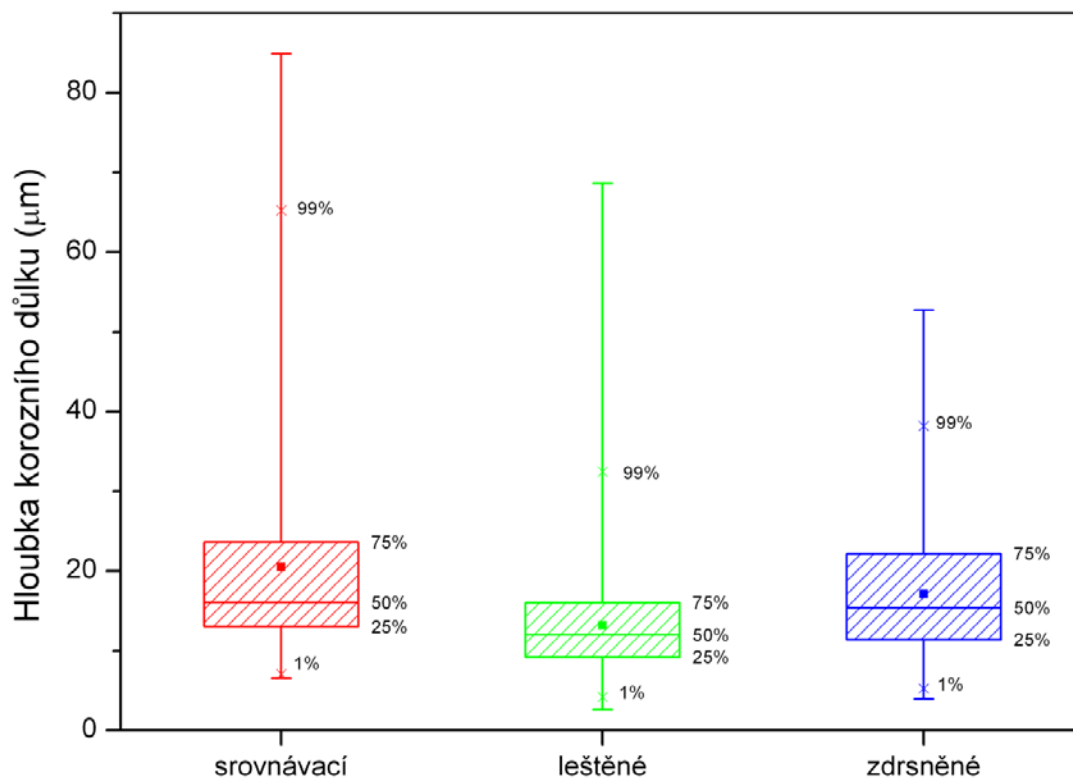
Na obrázku 7.13 můžeme pozorovat, že při experimentu se docílilo celkově menšího korozního poškození jak při porovnání maximálních hodnot, tak i při

srovnání polohy pásu 98 % hodnot, které jsou soustředěny do výrazně užší oblasti. U leštěných vzorků byla tato oblast od 4 μm do 32 μm , u zdrsňených od 5 μm do 39 μm . U srovnávacích vzorků je oblast 98 % hodnot rozložena od 7 μm až do 66 μm . Malý čtverec uprostřed boxplotu značí střední hodnotu, 50 % kvantily jsou pak porovnávané mediány

Medián souboru dat ze srovnávacích vzorků je roven 16,06 μm , u vzorků experimentálních leštěných činí tato hodnota 11,99 μm a u zdrsňených 15,41 μm . Ze statistických testů vyplynulo, že rozdíl mezi hodnotami není náhodný. Ze vzájemné polohy maxim a celkových tvarů Gaussových křivek v obr. 7.12, poloh mediánů v obr. 7.13 a dále z porovnání středních hodnot všech tří statistických souborů plyne, že maximální hloubce korozního průniku na srovnávacích vzorcích se více přibližují výsledky experimentu se zdrsňenými vzorky a to včetně rozšíření příslušné gausoidy, způsobeného vyšším rozptylem měřených hodnot.

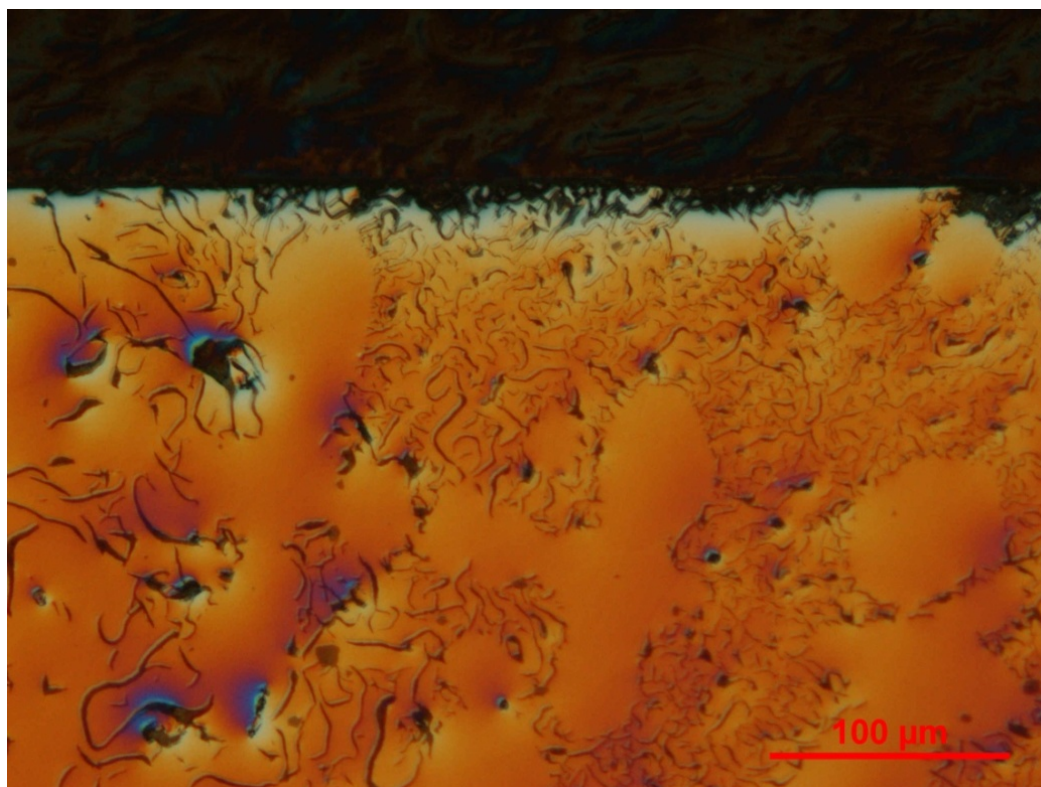


Obr. 7.12. Histogram rozdělení pro experimentální a srovnávací vzorky.



Obr. 7.13 Diagram „boxplot“ pro srovnání původní a experimentálně stanovené hloubky korozního průniku.

Ve všech případech se na povrchu vzorků vytvořila důlková koroze podél grafitických lupínků, což můžeme vidět na obrázku 7.14.



Obr. 7.14 Koroze leštěného vzorku podél grafitických lupínků, zvětšení 200x

Porovnání výsledků experimentu s leštěnými vzorky vůči vzorkům srovnávacím ukázalo, že korozní napadení povrchu litinové formy nasimulované v průběhu experimentu bylo menší než u originálního poškozeného povrchu formy. Tento rozdíl by tedy měl znamenat, že poškození formy ve skladu vznikalo déle než 48 hodin. Při hodnocení tohoto závěru je však třeba vzít v úvahu některé podstatné vlivy. Tyto vlivy jsou:

1. za předpokladu, že litinová forma je odlitek bez povrchové úpravy, je zřejmé, že podmínky pro průběh koroze na povrchu odlitku jsou výrazně lepší než pro průběh koroze na vzorku s vyleštěným povrchem. Na povrchu odlitku se mohou vyskytovat vady, jako jsou připečeniny zálupy nebo zbytky licí kůry. Všechny tyto vady zhoršují korozní odolnost materiálu,
2. dalším vlivem mohla být různá rychlost chladnutí při odlévání formy, kdy při povrchu formy jsou grafitické částice vyloučeny ve formě velkého počtu jemných lupínek a v jádře, odkud pocházejí naše experimentální vzorky, jsou částice hrubší a je jich méně. Jelikož členitý povrch litinové formy má velký počet míst, kde se grafitový lupínek setkává s povrchem, má koroze více možnosti k iniciaci – je přítomno větší množství latentních korozních mikročlánků,
3. nemáme žádné informace o konkrétním složení korozního prostředí, které způsobilo originální poškození. Nelze vyloučit, že jeho agresivita byla vyšší, než u vody použité v experimentu,
4. nevíme, jak konkrétně v původním případě smáčelo korozní prostředí uskladněné formy.

Vliv uvedený výše v bodě 1 byl simulován v experimentu se zdrsňenými vzorky, kdy byl připraven výchozí povrch se střední hloubkou defektu $R_a=0,131 \mu\text{m}$. To vedlo ke zvýšení střední hodnoty maximální hloubky korozního průniku a také ke zvětšení rozptylu měřených hodnot, čímž se experimentální data svými charakteristikami přiblížila souboru srovnávacímu.

Dosažené výsledky lze tedy vykládat třemi způsoby:

- výchozí kvalita povrchu uskladněných forem byla ještě horší, než u zdrsňených experimentálních vzorků,
- nebo byly formy ve skladě smáčeny jiným způsobem, než trvalým kontaktem se stále se obnovujícím prostředím,
- nebo byla doba působení korozního prostředí v původním případě delší, než 48 hodin.

Na základě provedených zkoušek lze tvrdit, že poškození formy, v pozorovaném rozsahu pravděpodobně nemohlo za 48 hodin vzniknout korozi výchozího povrchu bez defektů a nejspíše tedy existovalo nějaké předchozí poškození povrchu formy ještě před korozním procesem.

8 LITERÁRNÍ PRAMENY

- [1] HRSTKA, J., MÍŠEK, B. *Koroze a povrchová úprava kovů*. Brno: Rektorát Vysokého učení technického, 1972, 208 s.
- [2] ČÍHAL, V. *Mezikrystalová koroze*. 2. přepracované a doplněné vyd. Praha: SNTL, 1978, 408 s.
- [3] HRUBÝ, V., TULKA, J. *Koroze a ochrana materiálů*; Učební text pro obor Materiálové a technologické inženýrství. Brno: Vojenská akademie, 1997, 140 s.
- [4] NOVÁK, P. *Multimediální výukový projekt: Korozní inženýrství* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická [cit. 2012-03-16]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/uvod.htm
- [5] NOVÁK, P. *Druhy koroze kovů. Koroze a ochrana materiálu* [online]. 2005, roč. 4, č. 49, s. 75-82 [cit. 2012-05-19]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/aki/kom_49/49_75_82.pdf
- [6] ČSN 03 8137: *Kovy, slitiny a kovové povlaky. Metalografické vyhodnocování korozního napadení*. Praha: Český normalizační institut, 1990.
- [7] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-32.
- [8] PACAL, B. VUT FSI ÚMVI. *Korozní zkoušení kovových materiálů* [online]. Brno, 2010 [cit. 2012-05-19]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/oporakoroze4/index.html>
- [9] SPER *Chemical corporation* [online] 2009 [cit. 2012-05-19]. Corrosion inhibition. Dostupné z: http://www.sperchemical.com/html/corrosion_inhibition.html
- [10] PODRÁBSKÝ, T., POSPIŠILOVÁ, S. *Struktura a vlastnosti grafitických litin* [online]. [cit. 2012-05-19]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/savgl/index.php?chapter=0>
- [11] VOJTĚCH, D. *Kovové materiály*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2006, 185 s. ISBN 80-708-0600-1.
- [12] STATSOFT. *Electronic Statistics Textbook* [online]. Tulsa, 2012 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <http://www.statsoft.com/textbook/>
- [13] *Princip měření pH: Seminář Mettler Toledo* [online]. 2010 [cit. 2013-05-23]. Dostupné z: http://cs.mt.com/dam/mt_ext_files/Event/Event/8/princip_m_eni_ph.pdf.
- [14] ČSN ISO 11845. *Koroze kovů a slitin: Všeobecné zásady pro korozní zkoušky*. Praha: Český normalizační institut, 1997, 8 s
- [15] *Parametry povrchu*. In: [online]. Zeiss [cit. 2013-05-21]. Dostupné z: [http://www.zeiss.cz/C12571AF002D4699/EmbedTitelIntern/Prospekt_Drsnost/\\$File/drsnost.pdf](http://www.zeiss.cz/C12571AF002D4699/EmbedTitelIntern/Prospekt_Drsnost/$File/drsnost.pdf)

9 SEZNAM POUŽÍTYCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka	Jednotka	Význam
ANOVA	[-]	Analýza rozptylu (Analysis of variance)
E	[V]	Elektroodový potenciál
E _r	[V]	Rovnovážný elektroodový potenciál
EPRI	[-]	Energy power research institute
F	[C/mol]	Faradayova konstanta 96 487 C/mol
G	[J]	Gibbsova volná entalpie
η	[V]	Přepětí
M _{Me}	[kg/m ³]	Atomová hustota kovu
M _{MeA}	[kg/m ³]	Molární hustota zplodiny
n	[-]	Počer elektronů
ρ _{Mσ}	[kg/m ³]	Hustota kovu
ρ _{MσA}	[kg/m ³]	Hustota zplodiny
v	[mm/rok]	Korozní rychlost
V _{me}	[m ³ /mol]	Atomový objem základního kovu
V _{MeA}	[m ³ /mol]	Molární objem korozní zplodiny
τ	[h]	Doba testu
J	[A/m ²]	Proudová hustota
J _a	[A/m ²]	Anodická proudová hustota
J _k	[A/m ²]	Katodická proudová hustota
J ₀	[A/m ²]	Výměnná proudová hustota
α	[-]	Koeficient přenosu náboje
z	[-]	Počer vyměněných elektronů
I	[A]	Procházející proud
m	[kg]	Hmotnost
τ	[s]	Čas
M	[kg/mol]	Molární hmotnost
T	[K]	Teplota
a _{h+}	[-]	Aktivita vodíkových iontů
pH	[-]	Kyselost
R	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]	Molární plynová konstanta (8,31 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
W _a	[μm]	Vlnitost
R _a	[μm]	Drsnost