



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

KOROZNÍ ODOLNOST LITÝCH DUPLEXNÍCH OCELÍ

CORROSION RESISTANCE OF CAST DUPLEX STAINLESS STEELS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Peter Müller

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vítězslav Pernica, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav strojírenské technologie
Student:	Bc. Peter Müller
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Slévárenská technologie
Vedoucí práce:	Ing. Vítězslav Pernica, Ph.D.
Akademický rok:	2019/20

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 diplomové práce:

Korozní odolnost litých duplexních ocelí

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Z pohledu koroze součástí odlitých z korozivzdorných ocelí jsou nejdůležitější parametry prostředí, v jakém bude součást pracovat. Jsou jimi např. pH, redoxní reakce, koncentrace chloridových iontů a teplota. Nejagresivnější formy koroze korozivzdorných ocelí se vyskytují v neutrálním nebo kyselém prostředí aerobního chloridu při zvýšené teplotě. Významný podíl na odolnosti slitiny vůči takovým prostředím má pak její chemické složení, které řadí vysokolegované oceli do několika skupin. Posouzení, jakou odolnost proti korozi příslušná slitina má, se provádí na základě hodnoty indexu odolnosti proti bodové korozi PREN (Pitting Resistance Equivalent Number).

Cíle diplomové práce:

- sepsat literární studii o korozní odolnosti korozivzdorných ocelí,
- ověřit experimentálně korozní odolnost na vybraných slitinách duplexních ocelí, slitiny budou mít chemickým složením odstupňovaný tzv. PREN index,
- vyhodnotit struktury a případné koroze na vzorcích.

Seznam doporučené literatury:

ALVAREZ-ARMAS, I., S. DEGALLAIX-MOREUIL. Duplex stainless steels. Hoboken, NJ: Wiley, c2009. ISBN 978-1-84821-137-7.

MESQUITA, T.J., et. al. Lean duplex stainless steels - The role of molybdenum in pitting corrosion of concrete reinforcement studied with industrial and laboratory castings. Materials Chemistry and Physics. 2012, no. 132, pp. 967 – 972. ISSN 0254-0584.

EL YAZGI, A.A., D. HARDIE. Stress corrosion cracking of duplex and super duplex steels in sour environments. Corrosion Science. 1998, vol.39 no.5., pp. 909 - 930. ISSN 0010-938X.

LEVÍČEK, P., K. STRÁNSKÝ. Metalurgické vady ocelových odlitků. Praha: SNTL, 1984. 269 s.

TURKDOGAN, E.T. Fundamentals of steelmaking. London: The Institute of materials, 1996. ISBN 1-86125-004-5.

ŠENBERGER, J. Metalurgie oceli na odlitky. V Brně: VUTIUM, c2008. ISBN 978-80-214-3632-9.

ČÍHAL, V. Korozivzdorné oceli a slitiny. Praha: Academia, 1999. 437 s. ISBN 80-200-0671-0.

DULAVA, M., J. ŠENBERGER a A. ZÁDĚRA. Dezoxidace duplexních korozivzdorných ocelí. Slévárství. 2012, 60 (7-8), s. 284 - 288. ISSN 0037-6825.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Petr Blecha, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Táto diplomová práca je zameraná na koróznu odolnosť liatych duplexných ocelí. V prvej časti sú popísané mechanizmy korózie a jej jednotlivé typy, v druhej časti sú popísané typy koróziivzdorných ocelí z hľadiska ich vlastností, použitia, štruktúrnych zložiek a ich vplyvov na mechanické a korózne vlastnosti ocelí. Špeciálna kapitola je venovaná duplexným oceliam. V praktickej časti bola skúmaná odolnosť ocele 1.4517 proti jamkovej korózii v závislosti od obsahu legúr a hodnoty PRE_N . Boli odliate 4 vzorky odstupňované podľa hodnoty PRE_N . Doplnené o vzorku lopatky miešadla, ktorá bola v prevádzke postihnutá koróziou, boli podrobené korózne skúške podľa normy ASTM G48-11 v 6% roztoku $FeCl_3$. Odliate vzorky boli podrobené skúške ťahom a skúške rázom v ohybe.

Klíčová slova

korózia, jamková korózia, koróziivzdorná oceľ, duplexná oceľ, $FeCl_3$

ABSTRACT

The master's thesis deals with corrosion resistance of cast duplex steels. In the first part the corrosion mechanisms and their individual types are described, the second part characterizes the types of stainless steels in terms of their properties, use, structural components, and their impact on mechanical and corrosion properties of steels. Individual chapter is dedicated to duplex steels. In the experimental part the resistance of 1.4517 steel against pitting corrosion depending on the alloy contents and the PRE_N value was investigated. Four specimens graded according to PRE_N were cast. Supplemented with sample stirrer blade which was affected by corrosion during service they were subjected to corrosion test according to ASTM G48-11 standard in 6% $FeCl_3$ solution. Cast specimens were subjected to tensile test and impact test..

Keywords

corrosion, pitting corrosion, stainless steel, duplex steel, $FeCl_3$

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

MÜLLER, Peter. *Korozní odolnost litých duplexních ocelí* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125098>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Vítězslav Pernica.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu na tému **Korózní odolnost duplexních ocelí** vypracoval samostatne s použitím odbornej literatúry a prameňov uvedených v zozname, ktorý tvorí prílohu tejto práce.

Dátum

Peter Müller

POĎAKOVANIE

Ďakujem týmto vedúcemu mojej práce Ing. Vítězslavovi Pernicovi, PhD. za cenné rady a pripomienky pri tvorbe tejto práce, za vedenie a pomoc pri vykonávaní experimentu a za prípravu vzoriek počas obdobia pandémie a uzatvorených štátnych hraníc. Taktiež sa chcem poďakovať všetkým členom odboru slévarenství ÚST FSI VUT za pomoc pri príprave a realizácii experimentu. Poďakovať sa chcem aj mojim rodičom za podporu počas celého štúdia.

OBSAH

ABSTRAKT	4
PREHLÁSENIE.....	5
POĎAKOVANIE	6
OBSAH.....	7
ÚVOD.....	9
1 Korózia kovov.....	11
1.1 Chemická (suchá) korózia.....	11
1.1.1 Oxidačná korózia	11
1.1.2 Korózia inými plynmi	12
1.1.3 Korózia tekutým kovom	13
1.2 Elektrochemická korózia.....	13
1.3 Pasivita	15
1.3.1 Teória filmu	16
1.3.2 Teória adsorpcie.....	16
1.3.3 Narušenie pasivačnej vrstvy	16
1.4 Typy korózie	17
1.4.1 Rovnomerná korózia.....	17
1.4.2 Jamková korózia	18
1.4.3 Štrbinová korózia.....	19
1.4.4 Galvanická korózia	21
1.4.5 Medzikryštálová korózia.....	22
1.4.6 Korózne praskanie	22
2 Koróziivzdorné ocele.....	24
2.1 Fáza sigma.....	25
2.2 Feritické koróziivzdorné ocele.....	27
2.3 Austenitické ocele	28
2.4 Martenzitické ocele	29
2.5 Odolnosť koróziivzdorných ocelí voči koróznym prostrediam	30
2.6 Posudzovanie koróziivzdornosti koróziivzdorných ocelí	31
2.6.1 Posudzovanie rovnomernej korózie.....	31
2.6.2 Posudzovanie medzikryštálovej korózie.....	31
2.6.3 Posudzovanie jamkovej korózie	32
2.6.4 Posudzovanie štrbinovej korózie	32
2.6.5 Posudzovanie korózneho praskania	32

3	Duplexné ocele	33
3.1	Triedy duplexných ocelí.....	33
3.2	Precipitáty v duplexných oceliach	34
3.2.1	Nitridy chrómu.....	35
3.2.2	Fáza sigma	36
3.2.3	Fáza chí	37
3.2.4	Sekundárny austenit.....	37
3.2.5	Krehnutie ocele pri 475 °C (fáza α').....	37
3.2.6	Fáza epsilon	38
3.2.7	Ďalšie precipitáty v duplexných oceliach	38
4	Praktická časť.....	39
4.1	Motivácia.....	39
4.2	Rozbor korózne napadnutej lopatky miešadla	39
4.3	Návrh experimentu.....	41
4.4	Tavba, odliatie vzoriek.....	43
4.5	Príprava vzoriek na skúšky	45
4.6	Mechanické skúšky	47
4.6.1	Skúška ťahom	47
4.6.2	Skúška rázom v ohybe	50
4.7	Korózna skúška	52
4.7.1	Vzorky po 72 hodinách v roztoku.....	54
4.7.2	Metalografické vzorky mikroštruktúry.....	55
4.7.3	Vzorky po 6 dňoch (160 hodinách) v roztoku	59
4.7.4	Vzorky po 9 dňoch (232 hodinách) v roztoku	60
4.7.5	Korózia na vzorke z lopatky	62
	ZÁVER	63
	Zoznam použitých zdrojov	64
	Zoznam obrázkov	69

ÚVOD

Korózia kovov je problém, ktorý ľudstvo sužuje odnepamäti. Prakticky ihneď potom ako boli objavené metódy získavania kovov z prírodných materiálov, si mohli pravekí ľudia všimnúť, že kovy majú tendenciu postupne strácať svoje mechanické vlastnosti, kvalitu povrchu, lesk, až prejdú do stavu podobnom pôvodnému minerálu, z ktorého boli vytvorené. Z tohto dôvodu sa stalo zlato také cenné. Keďže je to jediný kov, ktorý sa v dostatočných množstvách vyskytuje v prírode v kovovej forme a časom nestráca na kvalite, pretože v prírodných podmienkach prakticky nekoroduje. A čo je pri platidle a symbole bohatstva mimoriadne dôležité, nestráca ani na lesku. Iným prípadom je železo. Vďaka svojej dostupnosti, výdatnosti rúd na železo, pomerne jednoduchej metalurgii, ale hlavne mechanickým vlastnostiam, ktoré prevyšovali ostatné materiály, sa oceľ stala najpoužívanejším konštrukčným materiálom. Toto prvenstvo trvá už od doby železnej a nič nenasvedčuje, že by sa v dohľadnej dobe mohlo zmeniť.

Železo však patrí medzi kovy najnáchylnejšie na koróziu. Je to z dvoch dôvodov. Prvým je jeho pomerne vysoká afinita ku kyslíku (tj. schopnosť / ochota zlučovať sa s kyslíkom). S výnimkou meteorického železa sa v prírode vyskytuje výhradne vo forme zlúčenín, prevažne oxidov, pretože sú termodynamicky stabilnejšie ako čistý kov. Preto materiál železných (ocelových) predmetov má tendenciu prechádzať do energeticky výhodnejšieho stavu. Druhým dôvodom je povaha jeho oxidickej vrstvy, ktorá neupieva na povrchu, vytvára šupinky, ktorá sa z materiálu uvoľňuje a tým vystavujú koróznemu prostrediu ďalšiu vrstvu materiálu. Tento proces pokračuje až do úplnej premeny železa na jeho oxid (príp. inej zlúčeniny).

Koróziivzdorná oceľ je materiál, ktorý dokázal v mnohých prípadoch vyriešiť dovtedy takmer neriešiteľný problém korózie železa. Stala sa materiálom, ktorý sa rozšíril do všetkých oblastí života človeka. Vďaka rôznym typom koróziivzdorných ocelí (podľa mikroštruktúry, ktorou je tvorená) bolo možné obsiahnuť širokú variabilitu použitia, od hlbokoťažných austenitických ocelí, ktoré sa používajú v kuchynskom náčiní – na príbor, hrnce – až po martenzitické ocele s vysokou tvrdosťou a pevnosťou, ktoré sa používajú na nože, či chirurgické nástroje. Priemyselné využitie vyžaduje od koróziivzdorných ocelí ešte väčšiu variabilitu a obvykle aj odolanie vyšších napätí, či koróznou odolnosť v agresívnejších prostrediach.

Koróziivzdorná oceľ sa stala samozrejmom súčasťou života, avšak vo verejnosti je s ňou spojená istá falošná predstava, za ktorú môže jej názov. V bežnom živote sa často nazýva ako nehrdzavejúca, či antikoročná oceľ (hovorovo ešte častejšie je označovaná pojmom „nerez“, ktorý je ešte navyše jazykovo nesprávny – je to čechizmus). Avšak aj tieto ocele korodujú, len ich koróznou odolnosť je výrazne vyššia ako odolnosť uhlíkových ocelí. V bežných podmienkach (atmosférických, či v sladkej vode) sú tieto ocele odolné tak, že často sa počas ich celej životnosti neobjaví viditeľná korózia, avšak v agresívnejších prostrediach (morská voda, veľmi kyslé roztoky), príp. v kombinácii viacerých faktorov (zvýšená teplota, vysoké zaťaženie súčasti, únava materiálu, slabá metalurgická čistota ocele) môže aj koróziivzdorná oceľ podľahnúť korózii, ktorá spôsobí úplné zlyhanie súčasti.

Práve jav, že aj koróziivzdorná oceľ môže korodovať, ma viedol k tomu, aby som sa o tom dozvedel viac, a preto som si vybral túto tému. Mechanizmus, vďaka ktorému sú

koróziivzdorné ocele odolné proti korózii, je pomerne jednoduchý. Podmienkou je dostatočné množstvo chrómu v oceli (minimálne 12%), pretože oxidy chrómu, ktoré vznikajú na povrchu materiálu, uľpievajú na povrchu, bránia prenikaniu korózie a chránia materiál pod nimi. Tento jav sa nazýva pasivácia. Prečo v niektorých podmienkach pasivácia zabezpečí koróziivzdornosť, ale v niektorých nie, bolo pre mňa otázkou, ktorá ma viedla k túžbe hlbšie pochopiť mechanizmy korózie. Pojem korózia zahŕňa veľké množstvo mechanizmov, typov. Aj v prípade, že produktom korózie je len jeden typ zlúčeniny – oxid, jeho vznik môže byť výsledkom veľkej škály rozmanitých procesov. Korózia je jeden z veľkého množstva prírodných fenoménov, pri ktorých platí, že ani celoživotné skúmanie nemusí zabezpečiť jeho úplné pochopenie.

1 KORÓZIA KOVOV

Koróziu kovov možno definovať ako samovoľné, postupné rozrušenie kovov následkom ich chemickej alebo elektrochemickej reakcie s okolitým prostredím. Prostredie, v ktorom korózia prebieha, môže byť vzduch, iné plyny, voda, či iné kvapaliny, pôda a rôzne chemické látky, ktoré sú v styku s kovom. Rozrušenie kovu môže mať rôzne podoby, od zmeny vzhľadu (zmena farby, strata lesku) až po úplný rozpad telesa – porušenie celistvosti v celom priereze [1].

Koróziu možno rozlíšiť z viacerých hľadísk. Podľa vnútorného mechanizmu ju možno rozdeliť na chemickú elektrochemickú.

1.1 Chemická (suchá) korózia

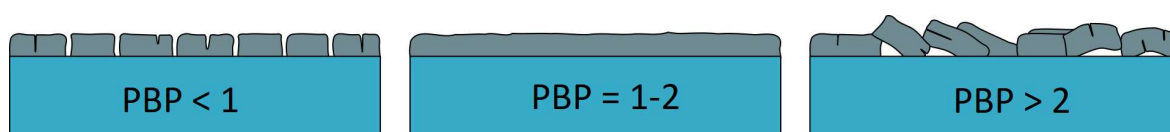
Chemická alebo suchá korózia vzniká oxidáciou kovov pôsobením plynov, ktoré neobsahujú vodnú paru, či vlhkosť. Korózia vo vlhkých prostrediach a prostrediach s vodnou parou sa radí medzi elektrochemickú koróziu. Prejavom chemickej korózie je vznik tuhého filmu korózných produktov na povrchu materiálu, ktorý chráni kov pred ďalšou koróziou. Ak sa tento film oddeľuje od kovu, je nová vrstva kovu vystavená korózii. Alkalické kovy (ako lítium, sodík, draslík), či kovy vzácnych zemín (horčík, vápnik) korodujú mechanizmom chemickej korózie aj pri nízkych teplotách. Vytvárajú sa produkty, ktoré majú menší objem ako pôvodná časť kovu. Dôsledkom je vznik pórovitého filmu, cez ktorý preniká korózne prostredie do materiálu a spôsobuje jeho ďalšiu koróziu. Opačným príkladom sú kovy ako hliník, zinok, cín, ktorých film je celistvý, bráni difúzii atómov korózneho prostredia a koróziu zastavuje. Chemickú koróziu možno rozdeliť na 3 typy; oxidačnú koróziu, koróziu inými plynmi a koróziu tekutého kovu [2].

1.1.1 Oxidačná korózia

Oxidačná korózia je reakcia kovu s kyslíkom obsiahnutým vo vzduchu, pri ktorej na povrchu kovu vznikajú jeho oxidy. Vlastnosti tejto oxidickej vrstvy sú rôzne pre jednotlivé kovy. Dôležitým parametrom na popis oxidickej vrstvy je **Pilling-Bedworthov pomer** (PBP), ktorý popisuje Rovnica 1 ($V_m(\text{Me})$ – molárny objem kovu, $V_m(\text{Me}_x\text{O}_y)$ – molárny objem oxidu, x – počet atómov kovu v molekule oxidu, y – počet atómov kyslíka v molekule oxidu).

$$PBP = \frac{V_m(\text{Me}_x\text{O}_y)}{x \cdot V_m(\text{Me})} \quad (1)$$

V prípade kovov s PBP menším ako 1 má oxidická vrstva kovu tendenciu byť porézna, pretože objem oxidov nie je dostatočný na to, aby zakryl podkladový kovový povrch. Oxidická vrstva teda v miestach pórov nechráni kov pred ďalším prenikaním korózie. Pri PBP väčších ako 1 sa v oxidoch tvorí tlakové napätie a ak je príliš veľké ($PBP > 2$), oxidická vrstva má tendenciu sa vydúvať a odlupovať, čím sa kov taktiež stáva nechráneným pred koróziou. Ideálny PBP je 1, ochranný účinok však má oxidická vrstva kovov, ktorých hodnota PBP sa nachádza v rozmedzí 1 až 2 (obr. 1) [3].



Obr. 1 Oxidická vrstva kovov s rôznym PBP – podľa [4].

Kovy možno podľa typu tvorby ich oxidov rozdeliť na 4 typy:

- **Stabilné oxidy** – produktom oxidácie sú oxidy, ktoré sú termodynamicky stabilné a nepriepustné. Patria sem takmer všetky konštrukčné kovy, napr. železo, hliník, titán, meď. Podľa toho, či oxidická vrstva ulpieva ($PBP = 1-2$) alebo sa odlupuje ($PBP > 2$) sa tieto kovy delia na kovy odolné voči korózii (Al, Cr, Zn, Sn, Ti...) a kovy náchylné na koróziu (Fe, W...)
- **Nestabilné oxidy** – pri niektorých materiáloch sú oxidy nestabilné a dochádza k ich spätnému rozkladu na kov a kyslík. Preto sú tieto kovy proti oxidačnej korózii odolné. Príkladom sú ušľachtilé kovy ako zlato, platina a striebro.
- **Prchavé oxidy** – niektoré kovy vytvárajú na svojom povrchu oxidy, ktoré sa vyparujú z materiálu, preto korózia pokračuje až do úplnej premeny kovu na jeho oxid. Príkladom je molybdén.
- **Pórovité oxidy** – patria sem materiály s Pilling-Bedworthovým pomerom nižším ako 1. Vzniknuté oxidy sú namáhané ťahom, následkom čoho v nich vznikajú póry a praskliny. Cez ne preniká korózne prostredie do nezreagovaného materiálu a korózia pokračuje až do úplného vyčerpania materiálu. Príkladmi sú alkalické kovy ako lítium, sodík, draslík. Ľahké prvky môžu ľahko prenikat' pórmi v oxidickej vrstve, čím urýchľujú koróziu, preto ťažšie prvky majú obvykle vyššiu odolnosť proti korózii [2].

1.1.2 Korózia inými plynmi

Koróziu kovov vyvolávajú mnohé plyny, ktoré sa nachádzajú v atmosfére a aj pri malých množstvách môžu spôsobovať degradáciu kovovej súčasti. Produktmi korózie sú soli zložené z katiónu kovu a aniónu korózneho prostredia. Korózne procesy, ktoré prebiehajú na kovovom povrchu vystavenom atmosfére sú veľmi komplexné, čo sťažuje výskum a predikciu správania sa súčastí pri konkrétnych podmienkach. Mnohé z koróziu spôsobujúcich plynov sú rozpustné vo vode a ich korózny účinok je kombinovaný s účinkom ich iónov vo vodnom roztoku. Aspoň kvalitatívne posúdenie vplyvov jednotlivých plynov na životnosť súčasti je však užitočné. Pôsobenie plyných korózných prostredí je odlišné pre jednotlivé materiály. Náchylnosť niektorých kovov na koróziu plynmi, ktoré sa často vyskytujú v atmosfére, popisuje tabuľka 1.

Tab. 1 Náchylnosť jednotlivých kovov proti rôznym plynným koróznym prostrediam (N – žiadna náchylnosť, L – nízka náchylnosť, M – stredná náchylnosť, H – vysoká náchylnosť, chýbajúci údaj – experimentálne ohodnotenie zatiaľ nebolo prevedené) [5].

Korózne prostredia	Ag	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
CO ₂ /CO ₃ ²⁻	L			M	L	M		M
NH ₃ /HN ₄ ⁻	M	L	M	L	L	L	L	L
NO ₂ /NO ₃ ⁻	N	L	M	M	M	M	L	M
H ₂ S	H	L	H	L	L	L	L	L
SO ₂ /SO ₄ ²⁻	L	M	H	H	H	M	L	H
HCl/Cl ⁻	M	H	M	H	M	M	M	M
RCOOH/COOH ⁻	L	L	M	M	M	H	L	M
O ₃	M	N	M	M	M	M	L	M

1.1.3 Korózia tekutým kovom

Korózia tekutým kovom nastáva pri kontakte kovu v tuhom stave s iným kovom v tekutom stave, kedy dochádza ku korózii kovu, ktorý je v tuhom stave. Je to fyzikálny (transport a výmena hmoty medzi kovmi) alebo fyzikálno-chemický proces (chemická reakcia na rozhraní kovov, sprevádzaná transportom hmoty v tuhom kove). V prípade chemickej reakcie sa produkty korózie (spolu s inými nečistotami) vyplavujú do tekutého kovu alebo sa zhromažďujú na povrchu tuhého kovu na rozhraní tuhá/tekutá fáza. Korózia tekutým kovom prebieha napr. pri chladení jadrového reaktora, čo sa vykonáva tekutým sodíkom (resp. zliatinou sodíka a draslíka) alebo tekutým olovom (resp. zliatinou olova a bizmutu) [6]

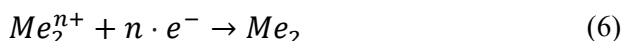
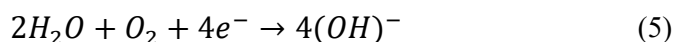
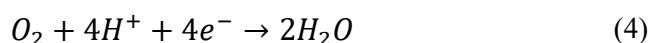
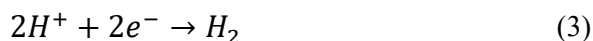
1.2 Elektrochemická korózia

Elektrochemická korózia zahŕňa prípady korózie v elektrolytoch – tj. v elektricky vodivom prostredí. Podmienkou vzniku elektrochemickej korózie je prítomnosť dvoch vodivo spojených elektród, kde jedna plní funkciu anódy, druhá funkciu katódy. Elektródami môžu byť 2 rôzne materiály, alebo 2 rôzne oblasti toho istého materiálu. Elektrochemická korózia je vždy sprevádzaná 2 reakciami, anódickou a katódickou, ktoré sú navzájom previazané a nemôžu prebiehať samostatne. Na anóde dochádza k oxidácii, čím sa myslí uvoľňovanie elektrónov z povrchovej vrstvy atómov. Na katóde dochádza k redukcii, a teda absorpcii elektrónov, ktoré sa uvoľnili z anódy a vodivým spojením sa dostali na katódu. Elektrolyt rozpúšťa a zabezpečuje transport iónov vzniknutých reakciami.

V prípade elektrochemickej korózie kovu je **anódickou reakciou** vždy ionizácia kovu (Rovnica 2). Vzniknuté katióny sa následne rozpúšťajú v elektrolyte, zatiaľ čo elektróny prúdia vodivým spojením do katódy.



Katódická reakcia (taktiež nazývaná depolarizácia) závisí od prostredia. Je ich niekoľko typov, najčastejšie typy sú tri. Môže to byť **vodíková depolarizácia**, ktorá prebieha v roztokoch s kyselinou, kde je H^+ rozpustený v elektrolyte. Ak je v elektrolyte nedostatok kyslíka, prebieha rovnica 3, ak je ho dostatok, rovnica 4. Ďalším prípadom katódickej reakcie je **kyslíková depolarizácia** (Rovnica 5). Tá prebieha vo vodných roztokoch s obsahom kyslíka, kde je produktom hydroxylový anión, ktorý sa uvoľní do roztoku a následne často zreaguje s kovovým katiónom vzniknutým na anóde. Tretím prípadom katódickej reakcie je **depolarizácia katiónmi ušľachtilejšieho kovu** (Rovnica 6). Katódická reakcia musí absorbovať všetky elektróny vzniknuté anódickou reakciou [7].



Štandardný elektródový potenciál

Elektródový potenciál materiálu možno charakterizovať ako hodnotu elektrického napätia potrebného na jeho ionizáciu. Pre potreby skúmania elektrochemickej korózie je potrebné porovnať elektródový potenciál pre rôzne materiály a tak určiť, či bude redoxná reakcia prebiehať a ktorým smerom, resp. ktorý materiál sa bude oxidovať, ktorý redukovať. Určiť hodnotu absolútneho elektródového potenciálu je možné, ale obvykle to nie je potrebné, pretože pri elektrochemickej korózii je dôležitý relatívny potenciál medzi dvoma konkrétnymi elektródami. Ten možno určiť zo stupnice, kde sú materiály zoskupené podľa ich relatívneho potenciálu voči elektróde, ktorá bola stanovená ako referenčná. Referenčnou elektródou je elektróda, na ktorej prebieha vodíková reakcia popísaná rovnicou 7 [8].



Ak reakcia prebieha smerom doprava, plní vodíková elektróda funkciu katódy a hodnota štandardného elektródového potenciálu (E_0) je kladná. Ak reakcia prebieha smerom doľava, plní vodíková elektróda funkciu anódy a hodnota E_0 je záporná. V praxi sa používa platinová elektróda ponorená v jednomolárnom roztoku HCl (čo zabezpečuje prítomnosť H^+), do ktorého sa v blízkosti platinovej elektródy dúcha plyný H_2 pod tlakom 1 atm (101,3 kPa) [8].

Kovy s vysokou hodnotou E_0 označujeme ako ušľachtilé, kovy s nízkou ako aktívne. Hodnoty E_0 pre rôzne kovy vyjadruje tabuľka 2. Aktívne kovy ľahko prechádzajú v roztoku na katióny, ušľachtilé menej. Pri styku dvoch kovov s rôznou hodnotou E_0 sa

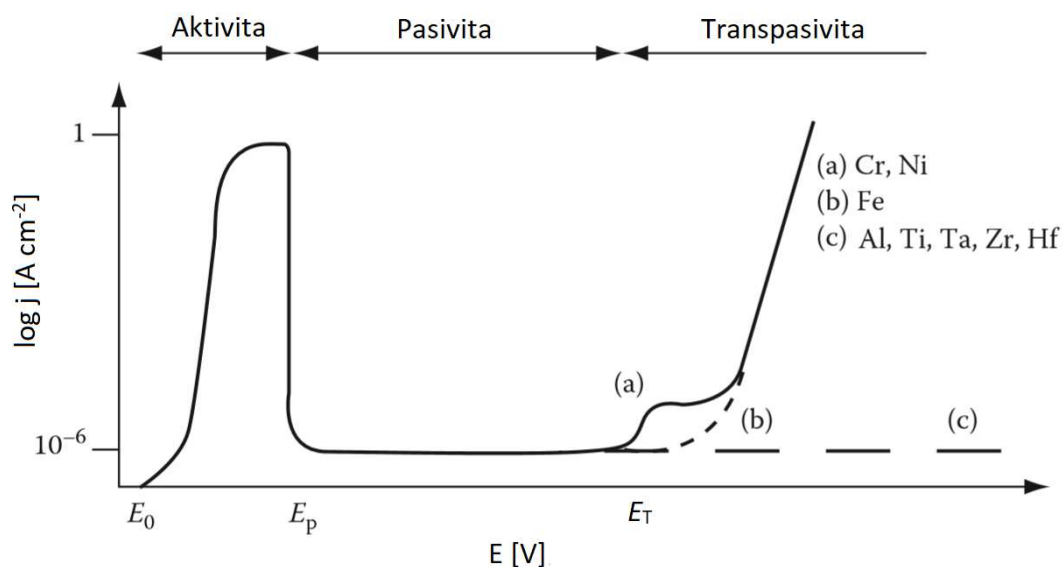
z aktívneho stáva anóda, z ušľachtilého katóda, dochádza k ionizácii aktívneho a depolarizácii ušľachtilého kovu (rovnica 6) [9].

Tab. 2 Štandardný elektrochemický potenciál konštrukčných kovov [9].

kov	E_0	kov	E_0	kov	E_0
Au	+1,5	Sn	-0,136	Zn	-0,763
Pt	+1,2	Mo	-0,20	Mn	-1,18
Pd	+0,987	Ni	-0,25	Zr	-1,53
Ag	+0,799	Cd	-0,403	Ti	-1,63
Cu	+0,337	Fe	-0,440	Al	-1,66
Pb	-0,126	Cr	-0,740	Mg	-2,37

1.3 Pasivita

Kovy schopné pasivácie vytvárajú v oxidačnom prostredí tenkú vrstvu svojho oxidu (hydroxidu), ktorá chráni vnútorný materiál pred ďalším prenikaním korózie. Schopnosť pasivácie popisuje polarizačný diagram (obr. 2), ktorý vyjadruje vzťah medzi elektrickým potenciálom E a prúdovou hustotou j (vynesenou na logaritmickú os). Krivku možno rozdeliť na tri oblasti.



Obr. 2 Pasivačná krivka – podľa [10].

V **oblasti aktivity** po prekročení štandardného elektródového potenciálu E_0 začne dochádzať k elektrochemickej korózii (a teda vývoju vodíka), čo sa prejaví nárastom

prúdovej hustoty. Až je pasivačná vrstva plne vytvorená, proces korózie sa spomalí. **Oblasť pasivity** začína prudkým poklesom prúdovej hustoty o niekoľko rádov. V tomto stave dochádza len k pomalému (až zanedbateľnému) rozpúšťaniu a obnovovaniu oxidickej vrstvy, avšak môže dochádzať aj k lokálnej korózii (typická je jamková). V **oblasti transpasivity** dochádza k opätovnému nárastu prúdovej hustoty. Mnohé kovy tvoria v tejto oblasti kationy s vyššou valenciou (napr. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ alebo CrO_4^{2-}), ktoré sú viac rozpustné. Nárast prúdovej hustoty v transpasívnej oblasti je pre rôzne kovy odlišný, závisí od elektrických vlastností vzniknutého oxidu a kinetiky rozpúšťania [10].

Pasivácia je komplexný dej, zložitý na vysvetlenie. Existujú dva spôsoby na jeho popis

1.3.1 Teória filmu

Teória filmu spočíva v tom, že oxidická vrstva (film) bráni rozpúšťaniu kovu v elektrolyte. Rozpúšťanie kovu je výsledkom 3 procesov:

- Vstup kationov kovu do oxidického filmu na rozhraní kov/film.
- Transport kovových kationov alebo oxidických aniónov cez vrstvu.
- Rozpúšťanie kovových kationov z filmu na rozhraní film/prostredie

Nasledovné vlastnosti oxidického filmu spôsobujú, že pôsobí ako pasivačné činidlo:

- stabilita oxidov pre široký rozsah potenciálov,
- mechanická súdržnosť,
- nízka vodivosť iónov,
- dostatočná vodivosť elektrónov, aby nedochádzalo k rozdielnym potenciálom v rámci filmu,
- nízka rozpustnosť a pomalé rozpúšťanie v prítomnom vodnom roztoku [8].

1.3.2 Teória adsorbpcie

Táto teória popisuje prechodné kovy s čiastočne zaplneným 3d- alebo 4d-orbitálom (napr. Fe, Cr, Ni, Co, Mo). Pre ne je charakteristická silná anódová pasivácia, pretože nezaplnené atómové orbitály dávajú atómom na povrchu kovu možnosť sa viazať na polarizované molekuly vody a anióny z roztoku, a to zdieľaním elektrónov. Predpokladá sa dynamicky ustálený stav s nepretržitou výmenou molekúl medzi adsorbovanou vrstvou a vodným prostredím. Teória filmu a teória adsorbpcie sa navzájom nevyklučujú, obe popisujú časť skutočnosti [8].

1.3.3 Narušenie pasivačnej vrstvy

V skutočnosti pasivačná vrstva pozostáva z viacerých vrstiev, ktoré sú tvorené rozdielnymi fázami a majú rozdielne vlastnosti. Bariérou prenikaniu korózie teda musí byť aspoň jedna z nich, pričom obvykle je kryštalická. Vonkajšiu vrstvu obvykle tvorí amorfná časť pasivačnej vrstvy a tá sa za bariéru nepovažuje. So zvyšujúcim sa potenciálom a pasivačnou doby sa zvyšuje podiel kryštalickej fázy, preto je staršia pasivačná vrstva

odolnejšia. Zvyšovanie kryštalinity pasivačnej vrstvy je obvykle sprevádzané aj únikom vody (pri premene hydroxidu či oxyhydroxidu na oxid a vodu). Hoci pasivačná vrstva je spojitá, nie je homogénna a obsahuje množstvo defektov. Defektami sú amorfné časti vrstvy, či hranice zŕn nanokryštálov vrstvy. V týchto miestach často dochádza k lokalizovanej korózii [10].

1.4 Typy korózie

1.4.1 Rovnomerná korózia

Rovnomernou koróziou nazývame koróziu, ktorá je po celom povrchu kovu (ktorý je v styku s koróznym prostredím) rovnomerne rozložená. Prejavuje sa úbytkom materiálu, ktorý je v celom povrchu rovnaký. Materiály bez výraznej schopnosti pasivácie sú náchylné práve na tento typ korózie a tá predstavuje jeden z najčastejších druhov korózneho napadnutia. Tento druh korózie nie je až taký nebezpečný ako iné druhy, mieru úbytku materiálu možno predikovať a súčasť navrhnuť s prídavkami, ktoré zabezpečia, že aj po úbytku materiálu (počas predpokladanej životnosti) bude súčasť schopná vykonávať svoju funkciu. Úbytok materiálu popisuje veličina zvaná miera korózneho penetrácie – CPR (z angl. corrosion penetration rate). Vzťah na výpočet CPR vyjadruje rovnica 8 [2].

$$CPR = \frac{k \cdot m}{\rho \cdot A \cdot t} \quad (8)$$

kde k – konštanta, jej hodnota závisí od systému použitých jednotiek

m – strata hmotnosti materiálu po vystavení koróznemu prostrediu

t – čas vystavenia koróziou

A – plocha vzorky vystavená koróznemu prostrediu

ρ – hustota materiálu

Veličiny m, ρ , A, t sa najčastejšie dosadzujú v jednotkách mg, g/cm³, cm² a h. V tom prípade je hodnota k rovná 87,6 a hodnota CPR vyjde v jednotkách mm/rok.

V prípade elektrochemickej korózie je na výpočet miery korózie (r) používaný vzťah, ktorý zahŕňa prúd vzniknutý v koróznom článku, a to podľa rovnice 9.

$$r = \frac{j}{\nu \cdot F} \quad (9)$$

kde j – prúdová hustota

ν – mocenstvo iónov (t.j. počet elektrónov vzniknutých ionizáciou jedného atómu kovu)

F – Faradayova konštanta, jej hodnota je 96 500 C/mol

Elektrochemická korózia obvykle pozostáva z niekoľkých koróznymi mikročlánkami, a preto vo svojej podstate nie je úplne homogénna. Avšak pri vystavení kovu niektorým

koróznym prostrediam ako atmosféra, morská voda, či sladká voda, pri rovnomernom vystavení (napr. pre plechy) možno koróziu považovať za rovnomernú [2].

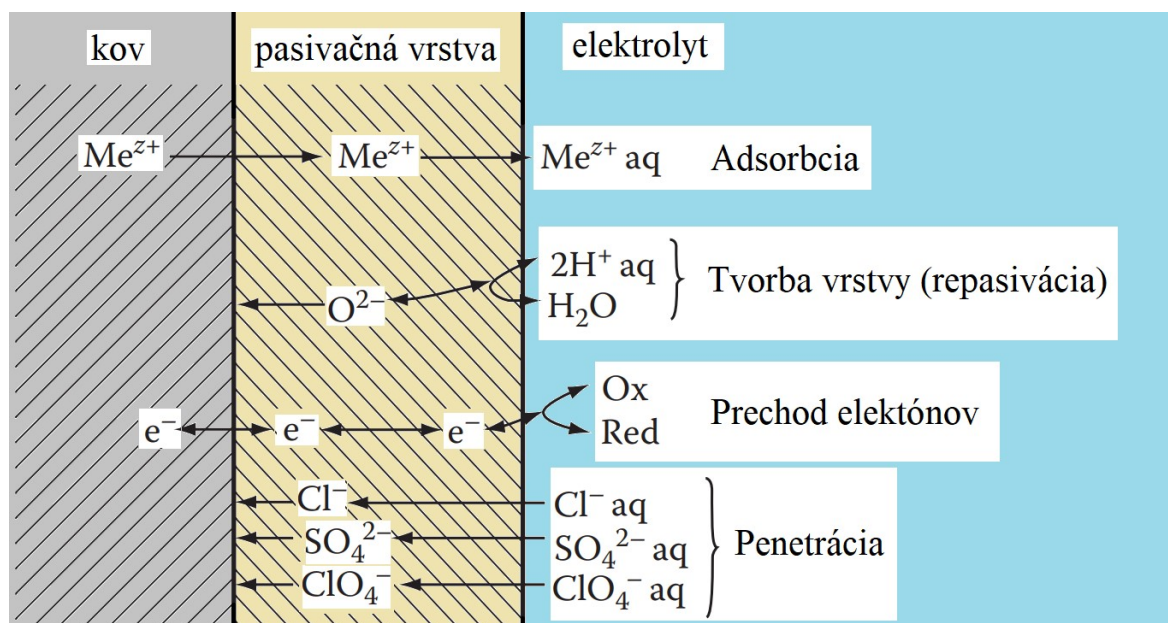
1.4.2 Jamková korózia

Mechanizmus jamkovej korózie predpokladá vznik tzv. stabilnej jamky, a to fluktuáciou pasivačných a depasivačných dejov na povrchu materiálu. Po vzniku stabilnej jamky sa jeho vnútro správa ako obetovaná elektróda (t.j. elektróda, ktorá sa vplyvom korózneho pochodu rozpúšťa) a okolitý kov ako katóda, kde dochádza k redukcii oxidujúcej zložky (obvykle rozpustený kyslík). Priebeh jamkovej korózie podporuje a urýchľuje zvýšená koncentrácia aktivujúcich iónov, prítomnosť oxidujúcich látok (O_3 , ClO^-), ale aj zvýšená teplota a nízka hodnota pH [11].

Jamková korózia je nebezpečná, pretože jej prejavy sú často prehliadnuteľné, strata materiálu je mimoriadne malá, jamky sú kvôli svojej veľkosti ťažko detekovateľné (navyše sú pokryté koróznymi produktami). Aj pri malých viditeľných poškodeniach však môže viesť k mechanickému zlyhaniu súčasti kvôli dieram, ktoré v materiáli vytvára. To môže viesť aj k netesnosti, úniku kvapalín [2].

Porušenie pasivačnej vrstvy a vznik jamky

Vznik stabilnej jamky súvisí s vlastnosťami pasivačnej vrstvy a mechanizmov, ktoré ho popisujú, je viacero. Reálny jav je často kombináciou jednotlivých mechanizmov. **Adsorbčný mechanizmus** popisuje nahromadenie aniónov z roztoku (kyslíkových, hydroxidových, príp. halogenidových) pri povrchu pasivačnej vrstvy, ktoré vedú k migrácii kationov kovu cez vrstvu. Ak nedochádza k migrácii kyslíkových iónov opačným smerom, dôjde k vzniku dutiny pod pasivačnou vrstvou, ktorá sa rozširuje, až dôjde ku kolapsu časti pasivačnej vrstvy, pretože stratila podložie. Iným prípadom je **penetračný mechanizmus**, pri ktorom dochádza k penetrácii aniónov z roztoku (hlavne chloridových) cez vrstvu, pod vrstvou dochádza k reakcii aniónov s kovom. Rast fázy produktov tejto reakcie spôsobí lokálne mechanické odlupnutie oxidickej pasivačnej vrstvy. Tento mechanizmus je považovaný za hlavný dôvod jamkovej korózie v prostredí s chloridovými aniónmi. Adsorbčný a penetračný mechanizmus znázorňuje obr. 3. Súčasne s nimi dochádza k repasivácii (teda tvorbe a obnovovaniu vrstvy) a prechodu elektrónov cez vrstvu. Tie elektricky vyrovnávajú prechod iónov (podľa toho, či v danom mieste dochádza k adsorbcii, penetrácii alebo repasivácii). **Mechanizmus rozbitia filmu** sa prejavuje pri nestacionárnych podmienkach, teda pri zmenách potenciálu vo vrstve. Náhle zmeny potenciálu spôsobujú vznik napätia vo vrstve. Dôvodom sú chemické zmeny (napr. zmena valencie prvku) a elektrostrikcia (t.j. deformácia nevodiča vplyvom vonkajšieho elektrického poľa). Tieto napätia môžu spôsobiť vznik trhliny v pasivačnej vrstve. V prítomnosti agresívnych aniónov v roztoku dôjde k ich priamemu kontaktu s nechráneným kovom, čo zabráni repasivácii v mieste trhliny a dôjde k vzniku jamky [10].



Obr. 3 Prechody častíc cez pasivačnú vrstvu – podľa [10].

Prenikanie korózie v jamke

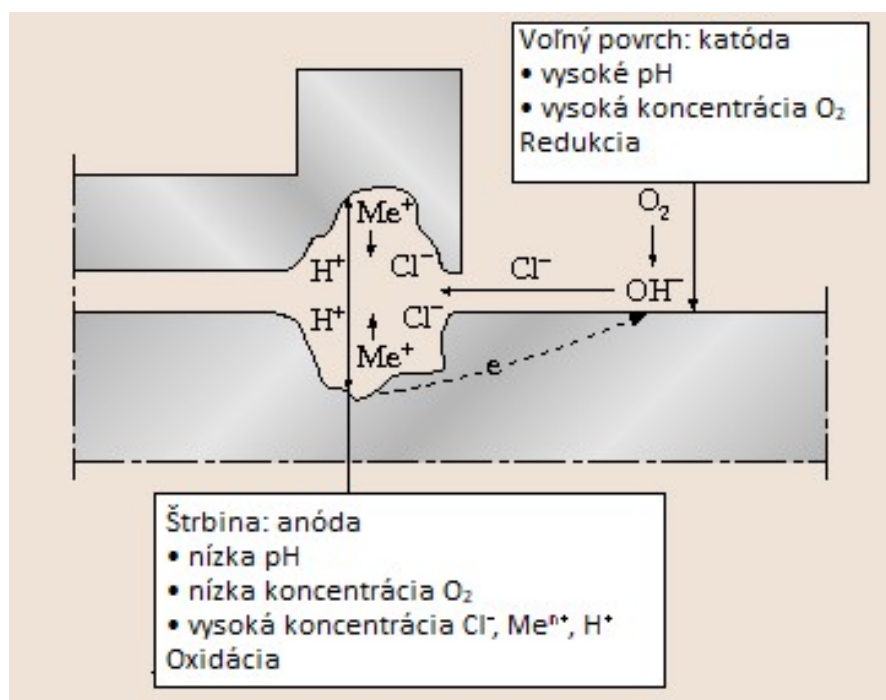
Katióny kovu z anódickej reakcie difundujú k ústiu jamky, kde dochádza k reakcii s hydroxidovým aniónom OH^- , ktorý vzniká pri katódovej reakcii a k ústiu jamky difunduje elektrolytom. Výsledkom reakcie sú usadeniny hydroxidu kovu, ktoré do rôznej miery pokrývajú povrch jamky. Tieto korózne produkty urýchľujú koróziu, pretože bránia premiešaniu vnútorného elektrolytu vnútri jamky s okolitým elektrolytom, čím dochádza k veľmi kyslému a agresívnemu prostrediu vnútri jamky. Jamková korózia sa často prejaví na horizontálnej ploche, pričom gravitácia urýchľuje rast jamiek smerom nadol, pretože v špičke jamky je roztok výrazne hustejší a koncentrovanejší [2].

1.4.3 Štrbinová korózia

Štrbinová korózia nastáva v oblastiach s obmedzeným prúdením, kde dochádza ku kontaktu materiálu s malým objemom nehybného elektrolytu, pričom väčšina materiálu je vystavená prevažujúcemu objemu elektrolytu. Oblasti štrbinovej korózie vyplývajú z konštrukcie súčasti (napr. prekrývajúci sa zvar, tesnenie medzi prírubami) alebo vznikajú v miestach nánosov, či naplavenín rôznych častíc. Tieto častice sú usadeniny cudzích pevných látok (hlina, prach, trieska), korózne produkty, či biologické produkty [10].

Štrbinová korózia sa často objavuje na styku kovu s nekovovým materiálom, ako drevo, plast, guma atď., kedy štrbina medzi nimi je zaplnená elektrolytom. Štrbinová korózia nastáva v štrbinách, ktoré sú dostatočne široké na penetráciu elektrolytom, ale zároveň príliš úzka na to, aby elektrolyt v nej dokázal prúdiť. V elektrolyte, ktorý sa nachádza v štrbine, klesá koncentrácia prvkov ako kyslík a chlór, pretože sa spotrebúvajú koróznymi reakciami (tvorba pasivačného filmu, repasivácia). Na voľnom povrchu je však pohyb elektrolytu neobmedzený, dochádza k difúzii týchto prvkov ku kovovému povrchu, a teda ich koncentrácia sa nemení. Následkom je, že časť materiálu vnútri štrbiny, kde je nižšia koncentrácia korózných prvkov, pôsobí ako anóda a zvyšok materiálu sa stáva katódou.

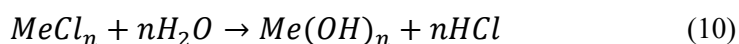
Vytvorí sa tak galvanický článok. Z tohto dôvodu dochádza ku korózii materiálu v štrbine, zatiaľ čo na voľnom povrchu ku korózii nedochádza (obr. 4) [2].



Obr. 4 Štrbinová korózia – podľa [12].

Mechанизmus štrbinovej korózie

Mechанизmus štrbinovej korózie pozostáva zo 4 štádií. V prvom štádiu prebieha korózia vnútri aj v okolí štrbiny. Anódickou reakciou je oxidácia kovu (rovnica 2), katódickou je depolarizácia kyslíka (rovnica 5). Katióny kovu sú elektricky vyvážené hydroxylovými aniónmi. V druhom štádiu dôjde k spotrebe väčšiny kyslíka vo vnútri štrbiny a zníženiu jeho koncentrácie. V treťom štádiu dochádza k difúzii Cl^- a OH^- do štrbiny, pretože vnútri štrbiny nevzniká dostatok OH^- (z dôvodu nízkej koncentrácie kyslíka). Dochádza k vzniku kovových chloridov (resp. iných solí), následne k ich hydrolyze (Rovnica 10). V dôsledku vzniku kyseliny chlórovodíkovej (príp. inej) dochádza k poklesu pH.



Vo štvrtom štádiu dochádza k autokatalytickému účinku. Pribúdanie kovových katiónov v štrbine spôsobuje väčšie množstvo MeCl_n v elektrolyte, čo po zreagovaní spôsobuje zníženie pH, čo urýchľuje rozpúšťanie kovu atď [13].

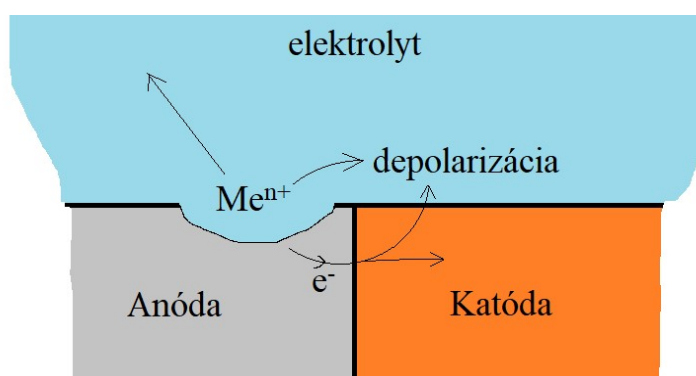
Zabraňovanie štrbinovej korózii

Najjednoduchšou metódou na zabránenie štrbinovej korózii je súčasť bez takýchto štrbín. Ak nie je možné sa zbaviť štrbín, najlepšimi spôsobmi na zabránenie štrbinovej korózii je zabránenie prieniku elektrolytu do štrbiny. To možno dosiahnuť odvodnením vnútorných

priestorov súčasti, utesnením rizikových častí. Ďalším spôsobom je maximálne možné roztvorenie (šírky) štrbiny, aby bol možný tok elektrolytu a nedochádzalo ku koncentračným rozdielom v elektrolyte. Ak sa kvôli konštrukcii v súčasti nachádza štrbina, ktorú nemožno modifikovať, aby v nej nevznikala štrbinová korózia, riešením je povlakovanie lícovaných plôch. Hojne používanou metódou je namáčanie do horúceho vosku, tzv. hot wax dip, ktorá sa používa v automobilovom priemysle. V tomto prípade je nutné lícované plochy povlakovať ešte pred zostavením súčasti. Účinnou metódou, ktorá sa používa v leteckom priemysle, je utesnenie lícovaných plôch polysulfidmi [13].

1.4.4 Galvanická korózia

Galvanická korózia (obr. 5) nastáva keď 2 kovy (zliatiny) s rôznym chemickým zložením, ktoré sú vodivo spojené, sú vystavené elektrolytu. V takom prípade dochádza k elektrochemickej korózii medzi týmito kovmi, pričom jeden kov má (v danom prostredí) zápornejšiu hodnotu elektródového potenciálu – nazývame, že je menej ušľachtilý – ten sa stáva anódou a dochádza k jeho korózii. Dôležitý je pomer plochy katódy ku ploche anódy. Anódická a katódická reakcia musia byť vždy vyvážené, preto ak je väčšia plocha katódy, musí byť anódická reakcia koncentrovaná na malej ploche, čo vedie k väčšej miere korózie [2].



Obr. 5 Schéma galvanickej korózie.

Príkladmi tohto druhu korózie sú kontakty medených a ocelových potrubí, korózia kovovej matrice v kompozitných materiáloch (napr. liatina, kde je galvanický článok tvorený grafitom a kovovou matricou), či korózia na lodiach, kde sú ponorené súčasti z rôznych kovov. Zatiaľ čo galvanická korózia môže v niektorých prípadoch spôsobiť rýchle poškodenie súčasti, v iných môže galvanická korózia jedného kovu spôsobiť ochranu pred koróziou druhého kovu. To je základom pre tzv. katódickú ochranu obetovanou elektródou [14].

Galvanická korózia je komplexný jav, ktorý závisí od množstva faktorov, napr. geometrických (veľkosť plochy, tvar, vzdialenosti...), agresivity roztoku a prostredia, kvality povrchu súčasti, množstva rozpustených plynov v elektrolyte atď. Galvanickej korózii možno zabrániť, keď v zostave nebudú súčasti z rôznych materiálov. Ak je zostava z rôznych materiálov nutná, galvanickej korózii sa len ťažko úplne zabráni, možno však mnohými metódami znížiť jej pôsobenie na prijateľnú úroveň:

- Pokiaľ je to možné, je priaznivé nahradiť kombináciu kovov, ktorých hodnoty elektrochemických potenciálov sú príliš rozdielne kombináciou kovov s menším rozdielom potenciálov.
- Vyhnúť sa situáciám, kedy je veľká katóda a malá anóda.
- Elektricky izolovať dvojicu kovov.
- Pridaním rôznych inhibítorov znížiť agresivitu prostredia.
- Použitie katódickej ochrany obetovanou elektródou.
- Predĺžiť dĺžku dráhy, ktorú musia vykonať ióny v elektrolyte. Táto metóda je prospešná len v málo vodivých elektrolytoch (sladká voda), vo vysokovodivých (morská voda) nepomôže ani niekoľkok metrová vzdialenosť [14].

1.4.5 Medzikryštálová korózia

Medzikryštálová korózia je jedno z najnebezpečnejších korózných napadnutí materiálu. Prebieha po hraniciach zŕn a jej rozvoj je často nebadateľný, povrch súčasti vyzerá neporušený, avšak jej rozsah môže viesť až do celého prierezu súčasti. V takom prípade dôjde k porušeniu súčasti a havárii. Medzikryštálová korózia je typická pre koróziivzdorné a žiaruvzdorné ocele. V nich je spôsobená precipitáciou karbidov chrómu a molybdénu na hraniciach zŕn, kde vytvoria súvislú tenkú sieť. V jej okolí je kov tak ochudobnený o chróm, že nie je schopný pasivácie (pasivácia koróziivzdorných ocelí v kap. 2). Prenikanie korózie podnecuje aj vznik korózneho článku na kontakte aktívnej a pasívnej časti kovu [8], [9].

Tri faktory popisujú medzikryštálovú koróziu, prečo pri nej dochádza na hraniciach zŕn k ochudobneniu materiálu o chróm:

- Uhlík dokáže naviazať chróm v 16,6-násobku svojej hmotnosti v prípade karbidu Cr_{23}C_3 a 10,1-násobku svojej hmotnosti v prípade karbidu Cr_7C_3 .
- Uhlík difunduje v austenite rádovo rýchlejšie ako chróm, preto je prístupný z veľkých vzdialeností.
- Karbidy precipitujú prednostne na hraniciach zŕn, pretože je na nich energeticky výhodnejšia nukleácia.

Ocele s obsahom uhlíka nad 0,03 % sú náchylné na vznik medzikryštálovej korózie v teplotnom rozmedzí 500 – 800 °C, kedy vznikajú karbidy. Pri nižších teplotách má uhlík nedostatočný difúzny tok, pri vyšších teplotách je difúzia chrómu (z vnútra zrna) dostatočná, aby vyrovnala jeho obsah v tuhom roztoku na hraniciach zŕn a zabránila lokálnemu poklesu jeho obsahu. Molybdén čiastočne nahrádza chróm v karbidoch (ako $(\text{Cr}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$ a $(\text{Cr}, \text{Mo})_7\text{C}_3$), preto ocele obsahujúce molybdén majú menšiu citlivosť na medzikryštálovú koróziu [8].

1.4.6 Korózne praskanie

Korózne praskanie nastáva pri súčasnom pôsobení ťahového napätia a korózneho prostredia. Nie všetky prostredia, ktoré sú korozívne na daný kov, vyvolávajú aj korózne praskanie, avšak niektoré zdanlivo neškodné prostredia (ako voda) môžu spôsobiť korózne

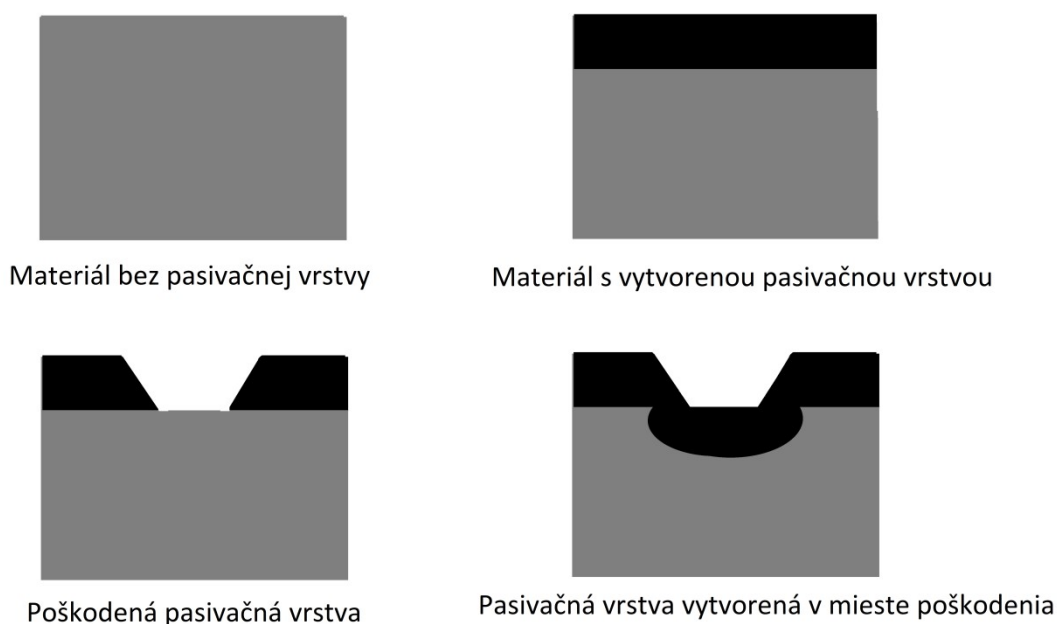
praskanie. Korózne praskanie je problém, ktorý sa objavuje čoraz častejšie, a to z dvoch dôvodov. Častejšie používanie koróziivzdornejších materiálov vedie k výraznej redukcii problémov spôsobených rovnomernou koróziou, avšak zvyšuje sa pravdepodobnosť lokálnej korózie. Druhým dôvodom sú vyššie napätia v súčiastiach. To je spôsobené snahou o efektívnejšie využitie materiálu (zníženie hmotnosti súčasti) a častejším využívaním zvarovania ako výrobných metód. To vedie k zvyškovým vnútorným napätiam v materiáli, ktoré ak nie sú odstránené, môžu viesť ku koróznemu praskaniu [14].

Napätie, ktoré spôsobuje korózne praskanie, môže pochádzať z rôznych zdrojov, jednak vonkajších (vonkajšie zaťaženie, odstredivá sila, rozdiely teploty), ale aj vnútorných, kam patria okrem napätia vzniknutom pri zvarovaní aj vnútorné napätia po tvárnení za studena, či tepelnom spracovaní (obzvlášť kalení). Nerovnomerné napätie v materiáli spôsobuje rozdiely v elektródovom potenciáli jednotlivých častí materiálu. Korózia je jedným z mechanizmov, ako sa tieto napät'ové zmeny vyrovnávajú. Oblasti s vysokým napätím sa správajú ako anóda, oblasti s nižším napätím ako katóda. Korózne praskanie môže nastať aj v prostrediach, voči ktorým je daný kov odolný. Ochranná vrstva na povrchu kovu, ktorá bráni ďalšiemu prenikaniu korózie, sa nemôže vytvoriť pod napätím. Dôsledkom je vznik trhlín na povrchu materiálu, kolmo na pôsobiacie napätie, ktoré sa šíria dovnútra materiálu. Tieto trhliny vznikajú aj pri nízkych napätiach, výrazne pod medzou pevnosti. Povrch kovu v okolí trhliny ostáva relatívne neporušený, zatiaľ čo trhlina sa postupne zväčšuje a rozvetvuje [2].

2 KORÓZIIVZDORNÉ OCELE

Keďže železo sa v prírode nachádza zväčša vo forme oxidov, má oceľ tendenciu vracat' sa do svojho pôvodného, energetickejšie stabilnejšieho stavu – oxidov. Preto sú uhlíkové a nízkolegované ocele náchylné na korózne napadnutie. Riešením môže byť povrchová úprava ocele, teda natretie ochranným náterom, povlakovanie anorganickými materiálmi (napr. smaltovanie), či pokovovanie kovom odolnejším proti korózii (pozinkovanie, pocínovanie). Výhodou týchto postupov sú obvykle nižšie náklady, nevýhodou je, že pri mechanickom alebo chemickom poškodení ochranej vrstvy je časť ocele opäť vystavená koróznemu prostrediu a prenikanie korózie od tohto miesta už nie je brzdené.

Korózna odolnosť ocele sa zabezpečuje obsahom aspoň 11,74% chrómu rozpusteného v tuhom roztoku. To spôsobí na povrchu ocele vytvorenie pasivačnej vrstvy Cr_2O_3 , ktorá bráni prenikaniu korózie do hĺbky materiálu. V prípade poškodenia alebo lokálneho odstránenia tejto vrstvy, kedy sa časť pôvodného materiálu vystaví koróznemu prostrediu, dôjde k jej pasivácii, čo opäť zastaví prenikanie korózie do hĺbky materiálu (obr. 6).



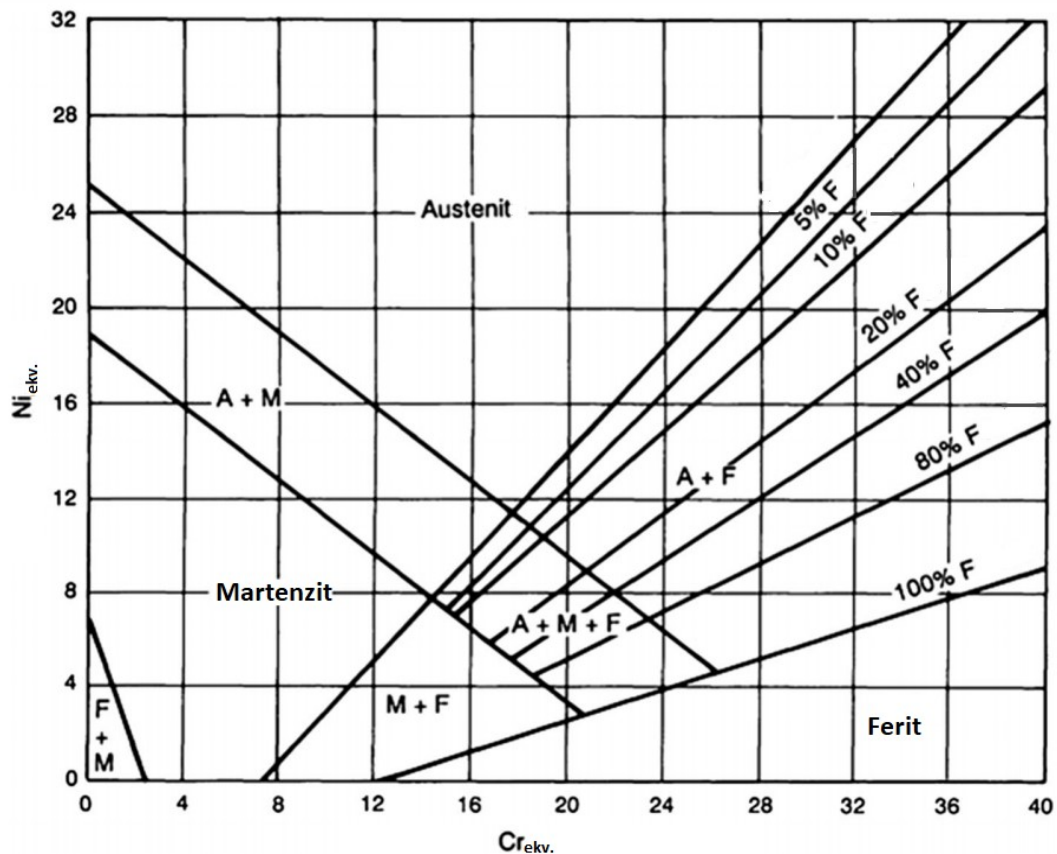
Obr. 6 Pasivačná vrstva koróziivzdornej ocele po jej lokálnom poškodení.

Koróziivzdorných ocelí je niekoľko druhov a možno ich rozdeliť podľa viacerých kritérií. Najčastejšie sa delia podľa štruktúry, ktorou sú tvorené. Takto rozlišujeme ocele feritické, austenitické, martenzitické a ich kombinácie. Do špeciálnej kategórie sa radia tzv. duplexné ocele, ktorých štruktúra pozostáva z austenitu a feritu. Najväčší vplyv na štruktúru ocelí má jej chemické zloženie. Vhodným prostriedkom na určenie, z akej štruktúry oceľ pozostáva na základe jej chemického zloženia, je Schaefflerov diagram. Jednotlivé prvky nachádzajúce sa v oceli možno rozdeliť na 2 typy; feritotvorné a austenitotvorné. Celkový vplyv feritotvorných prvkov vyjadruje chrómový ekvivalent (Cr_{ekv}), vplyv austenitotvorných prvkov vyjadruje niklový ekvivalent (Ni_{ekv}), kde každý prvok je násobený koeficientom, ktorý vyjadruje veľkosť jeho vplyvu na štruktúru. Koeficienty pre jednotlivé prvky boli zistené empiricky a ich hodnoty sa v rôznych

literatúrach mierne líšia. Výpočet Cr_{ekv} a Ni_{ekv} popisujú rovnice 11 a 12. Hodnoty koeficientov, ktoré boli použité, uvádza [15]. Na základe hodnôt Cr_{ekv} a Ni_{ekv} možno pomocou Schaefflerovho diagramu určiť štruktúru ocele (obr. 7).

$$Ni_{ekv} = Ni + Co + 0,5Mn + 0,3Cu + 25N + 30C \quad (11)$$

$$Cr_{ekv} = Cr + 2Si + 1,5Mo + 5V + 5,5Al + 1,75Nb + 1,5Ti + 0,75W \quad (12)$$



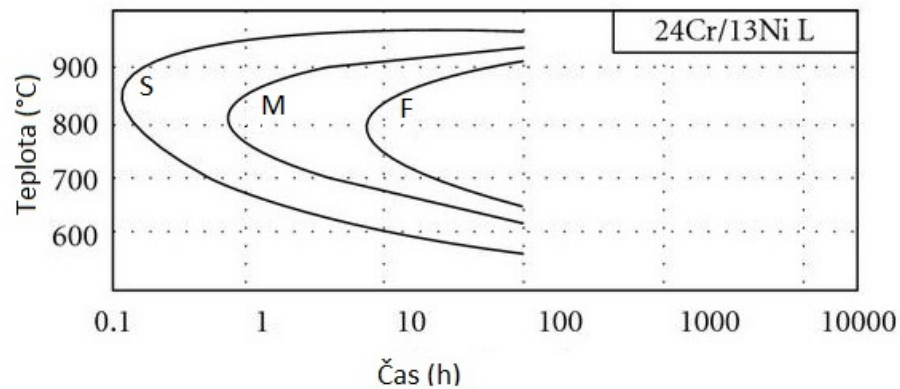
Obr. 7 Schaefflerov diagram – podľa [16].

2.1 Fáza sigma

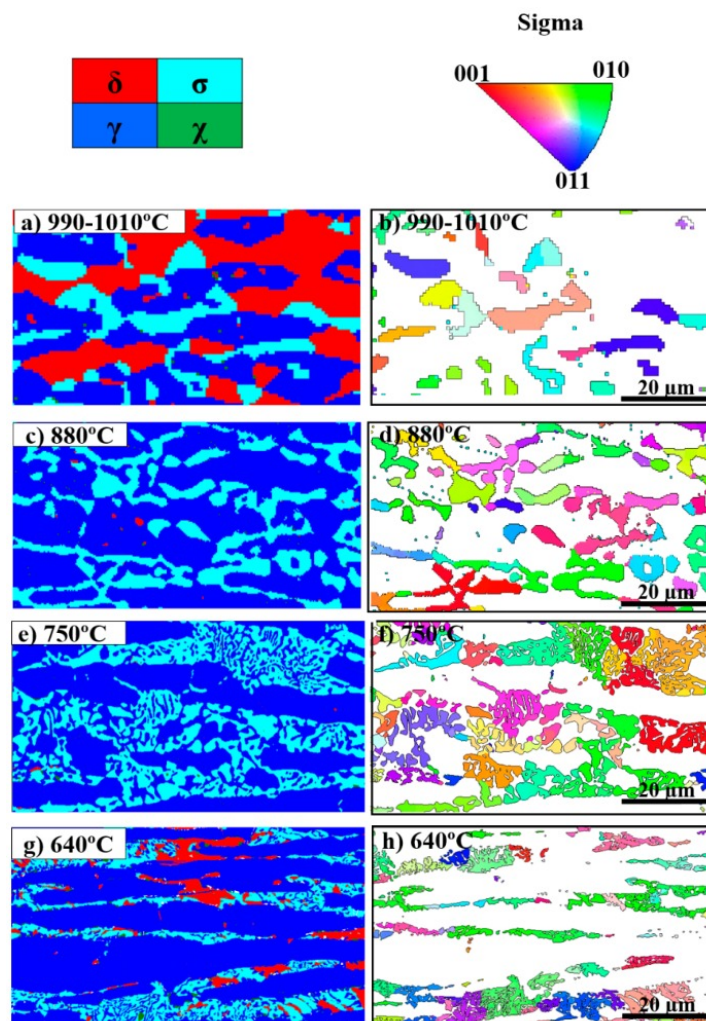
Vplyvom vysokého obsahu chrómu, ktorý je nutnosťou pre koróznú odolnosť ocelí, sa vo viacerých typoch ocelí vyskytuje tzv. σ -fáza. Je to nežiaduca fáza, ktorá vzniká precipitáciou z tuhého roztoku pri zvýšených teplotách, a to pri rôznych procesoch ako odlievanie, valcovanie, zvaranie, kovanie a starnutie. σ -fáza je jednou z hlavných príčin zhoršenia vlastností koróziivzdorných ocelí, ako napr. zníženie koróznej odolnosti, zvariteľnosti, húževnatosti, či ťažnosti. V prípade ocelí s obsahom chrómu nad 20 % je veľmi náročné zabrániť precipitácii tejto fázy. Prísada prvkov stabilizujúcich ferit (Cr, Si, Mo) k vzniku σ -fázy výrazne prispieva [17].

σ -fáza pozostáva hlavne zo železa a chrómu, jej presné zloženie závisí od podmienok vzniku a typu ocele. Precipituje pri teplotách 560°C až 980°C (obr. 8). Avšak pri týchto teplotách má len malý vplyv na vlastnosti ocele. Výraznejšie sa prejaví pri teplotách pod 120-150°C. Preto materiál s vylúčenou σ -fázou nie je nebezpečný v súčasnosti, ktoré

nepretržite pracujú pri zvýšených teplotách, praskanie však hrozí pri dynamickom zaťažovaní a pri väčšom zaťažení počas údržby [18].



Obr. 8 Precipitácia σ -fázy (S – štart precipitácie, M – medzistupeň, F – koniec precipitácie) – podľa [17]

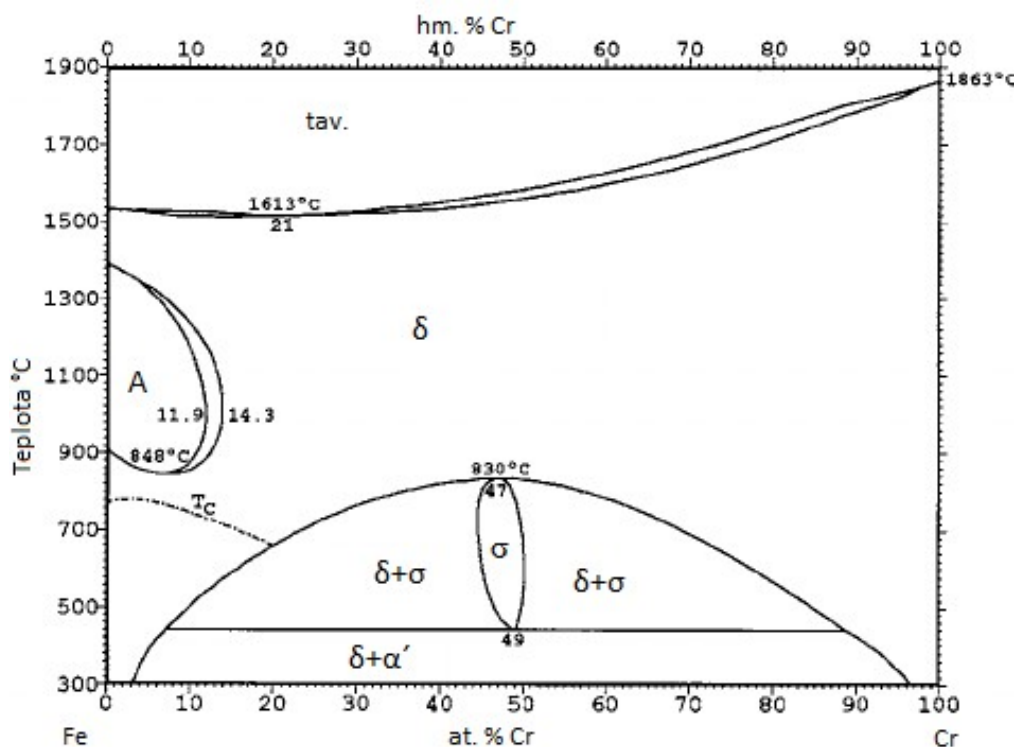


Obr. 9 Morfológia σ -fázy pri rôznych teplotách starnutia superduplexnej ocele a jej kryštalografická orientácia [19].

Spôsobov precipitácie σ -fázy je niekoľko, závisia od typu ocele, dĺžky výdrže na teplote precipitácie (starnutia). Keďže ide o fázu s vyšším obsahom chrómu, vzniká na miestach s jeho lokálne zvýšenou koncentráciou. Miera precipitácie σ -fázy v δ -ferite je preto asi 100x vyššia ako v austenite. Energeticky najvýhodnejšie miesto precipitácie σ -fázy sú hranice zŕn (hlavne vzájomná hranica austenitického a δ -feritického zrna), pričom obvykle začína na mieste styku 3 zŕn. Pri vzniku σ -fázy v δ -ferite difundujú Cr a Mo do vznikajúcej fázy, pričom Ni je vytlačovaný do δ -feritického zrna. V δ -feritickom zrne je tak nižšia koncentrácia feritotvorných prvkov a dochádza k vzniku sekundárneho austenitu. Pri tejto eutektoidnej transformácii (δ -ferit sa rozkladá na austenit a σ -fázu) vzniká lamelárna štruktúra σ -fázy uprostred pôvodného δ -feritického zrna. Morfológiu jednotlivých fáz pri rôznych teplotách starnutia možno vidieť na obrázku 9 [17].

2.2 Feritické koróziivzdorné ocele

Pri oceliach s nízkym obsahom uhlíka možno dosiahnuť čisto feritickú štruktúru ocelí s obsahom chrómu vyšším než 17%. Ferit po stuhnutí neprechádza fázovou transformáciou na austenit, preto nedochádza ani k objemovým zmenám ocele. Preto je možné ich použiť ako žiaruvzdorné ocele. Problémom je však krehnutie ocele pri niektorých teplotách, a to pri 900 °C, kedy dochádza k hrubnutiu zrna, pri teplote nad 550 °C, kedy dochádza k vzniku fázy sigma a okolo teploty 475 °C, kedy dochádza k precipitácii fázy α' (obr. 10). Fáza α' je intermetalická fáza bohatá na chróm (61 až 82,5 % Cr). Okrem toho sa v oceli pri teplote 400°C vylučujú na hraniciach zŕn (príp. na dislokáciách a na vtrúseninách) nitridy chrómu Cr_2N . Tie môžu vyvolať náchylnosť na medzikryštálovú koróziu [9].



Obr. 10 Fázový diagram Fe-Cr (δ – δ -ferit, A – austenit, T_c – Currieho teplota, σ, α' – intermetalické fázy) – podľa [20]

Keďže feritické ocele nevyžadujú prísadu niklu, sú ekonomickejšie ako iné typy koróziivzdorných ocelí. Feritické ocele, najmä tie s vysokým obsahom chrómu, majú výbornú odolnosť proti korózii v rôznych prostrediach a sú úplne odolné proti koróznemu praskaniu, ktoré je typické pre austenitické koróziivzdorné ocele. Limitujúca pre tieto ocele je krehkosť, ktorá sa objavuje hlavne pri oceliach s vysokým obsahom chrómu. Čiastočne je krehkosť spôsobená aj intersticiálnymi prvkami ako uhlík, či dusík. Metódami ako AOD (argón-kyslíkové oduhličenie) alebo tavením elektrónovým lúčom možno znížiť obsah intersticiálnych prvkov pod 0,03 hm%, vďaka čomu sa zníži krehkosť ocelí. Ďalšou nevýhodou feritických koróziivzdorných ocelí je nemožnosť zjemnenia zrna tepelným spracovaním, pretože feritické ocele po stuhnutí už neprechádzajú fázovou transformáciou. Tento problém sa často objavuje pri zváraní, kedy je výsledná štruktúra v TOO (tepelne ovplyvnenej oblasti) veľmi hrubozrnná [15].

2.3 Austenitické ocele

Austenitické koróziivzdorné ocele patria medzi najčastejšie využívané koróziivzdorné ocele. Ich charakteristickou vlastnosťou je nízky pomer medze sklzu k medzi pevnosti (napr. 40% pre oceľ 1Cr18Ni9). Majú vysokú húževnatosť a ťažnosť, hlbokosť ťažnosti majú ešte vyššiu ako uhlíkové ocele. Pri tvárnení za studena však dochádza k ich spevneniu, pretože sa lokálne premieňa austenit na martenzit (tzv. deformačný martenzit). Vysokú húževnatosť si zachovávajú aj pri nízkych teplotách, preto sú vhodným materiálom na transport a uskladnenie tekutých plynov. Pri použití pri nízkych teplotách je kľúčová teplota, kedy dochádza v danej oceli k premene austenitu na martenzit (M_s , M_f). Na tieto aplikácie nie sú vhodné stabilizované ocele, pretože titán spôsobuje zvýšenie teploty premeny, navyše patrí medzi feritotvorné prvky [9].

Dusík má v austenitických oceliach dôležitú funkciu. Patrí medzi silno austenitotvorné prvky (jeho súčiniteľ v niklovom ekvivalente je 30, zatiaľ čo niklový je rovný 1), preto napomáha k vzniku plne austenitickej štruktúry, vďaka čomu možno v niektorých prípadoch znížiť obsah iných legúr. Okrem toho dusík (spoločne s uhlíkom) zabezpečuje intersticiálne spevnenie tuhého roztoku. Pri obsahu 0,25% sa takmer zdvojnásobí zmluvná medza sklzu ocele. Avšak pri množstve dusíka 0,2 – 0,3% hrozí vylučovanie Cr_2N na hraniciach zrn. Pri teplotách nad 600 °C môže dôjsť k lokálnemu zvýšeniu koncentrácie dusíka pod pasivačnou vrstvou (>1%), kde dôjde k precipitácii Cr_2N . Tieto oblasti často vedú k trhlinám pri creepe [15].

Tepelné spracovanie

Pri pomalom ochladzovaní po odliatí alebo tvárnení sa na hraniciach vylučujú karbidy chrómu. Difúzna rýchlosť uhlíka je veľká, zatiaľ čo chrómu je malá, preto môže dôjsť k lokálnemu poklesu koncentrácie rozpusteného chrómu pod 12%. Oceľ stráca svoju schopnosť pasivovať a podlieha medzikryštálovej korózii. Preto je nutné materiál ohriať nad krivku zmeny rozpustnosti uhlíka, v praxi obvykle na 1100 až 1150 °C. Následne sa oceľ zchladí vo vode, čím sa potlačí difúzia uhlíka a zabráni vzniku karbidov. Výsledkom je presýtený roztok. Dôležité je dodržanie ochladzovacej rýchlosti hlavne pri teplotách 600 – 900 °C, čo je teplotné rozmedzie, v ktorom dochádza k vylučovaniu karbidov. Tieto ocele sa nežihajú na odstránenie zvyškového pnutia, pretože pri teplote 600 °C hrozí opätovné vylúčenie karbidov. Pnutie vzniknuté ochladzovaním nie je nebezpečné, pretože

tieto materiály sú vysoko plastické. Precipitácia karbidov následne hrozí aj pri zváraní týchto materiálov, v takom prípade je nutná stabilizácia ocele [21].

Intermetalické fázy

Austenitické ocele vynikajú výbornou koróznou odolnosťou voči mnohým médiám. Avšak ich mechanické vlastnosti, hlavne pevnosť niekedy nie je dostatočná. Príkladom sú aplikácie pri vysokých teplotách, pri ktorých je potrebné minimalizovať creepové deformácie. Jedným z riešení môže byť spevnenie rozptýlenými precipitátmi karbidov, ale ich množstvo je limitované obmedzenou rozpustnosťou uhlíka v austenite, navyše problémom je aj vysokoteplotná ťažnosť a stabilita precipitátov [15].

Na dosiahnutie vysokej pevnosti aj pri zvýšenej teplote sa prejavili ako vhodné precipitáty intermetalických fáz. Najdôležitejšia intermetalická fáza v austenitických oceliach je fáza $\gamma' - \text{Ni}_3(\text{AlTi})$. Táto fáza sa objavuje v stabilizovaných austenitických oceliach s obsahom (Al+Ti) v rozmedzí 1 – 5 %, a to po zakalení z teploty 1100 – 1250 °C a starnutí pri 700 – 800 °C. Fáza γ' má rovnakú kryštalickú mriežku ako austenit (fcc), má aj podobný mriežkový parameter, preto rozhranie austenit – γ' je koherentné. Častice γ' sú pevné, avšak nie nebezpečne krehké ako napr. fáza σ . Precipitáty γ' sa obvykle formujú do guľatého tvaru a ich hrubozrnnosť závisí od pomeru Ti:Al. Odporúča sa, aby titán bol v rozmedzí 3 – 3,5 %, zatiaľ čo hliník 1 – 1,5 %. V prípade nesprávneho pomeru Ti:Al (alebo nedodržania podmienok vzniku γ') dochádza k vylučovaniu fáz η (Ni_3Ti), resp. β (Ni_3Al). Obe fázy nadmerne hrubnú a sú v štruktúre nežiaduce [15].

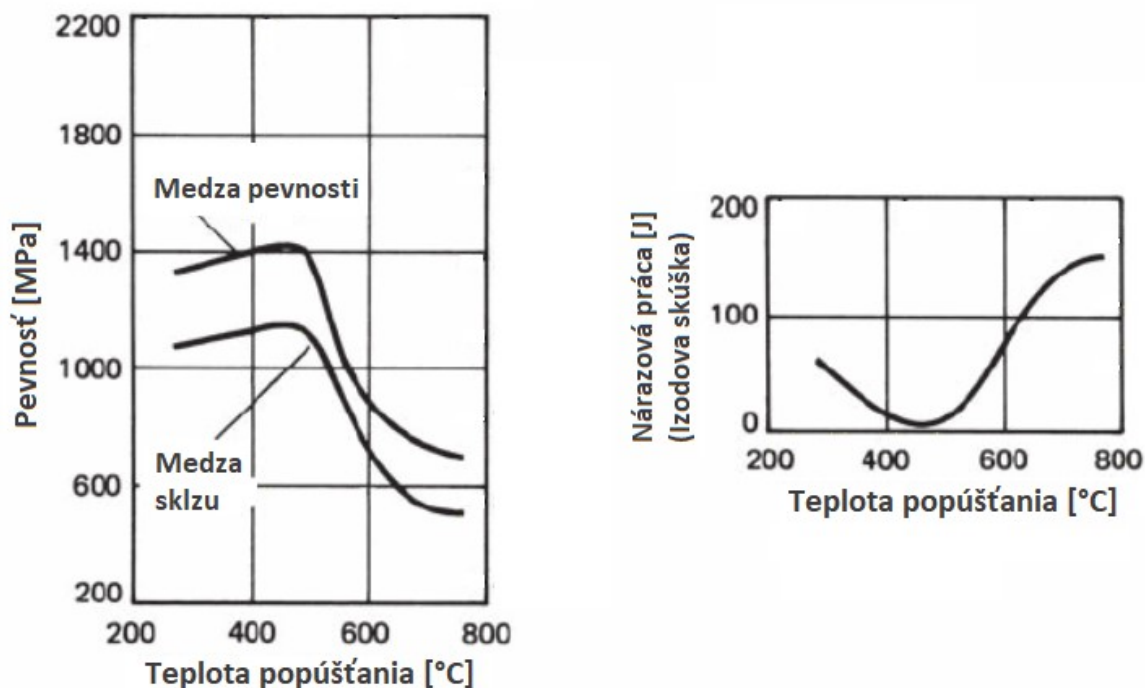
2.4 Martenzitické ocele

Martenzitické ocele dosahujú vysokú pevnosť v ťahu, sú odolné proti únavovému zaťaženiu. Ich korózna odolnosť je však mierna, nedosahuje také parametre ako niektoré ostatné koróziivzdorné ocele. Možno ich použiť do 650 °C a používajú sa na výrobu nožov, súčasti ventilov, chirurgických nástrojov, či kolies, hriadeľov a ložísk. Mechanické vlastnosti závisia od množstva uhlíka, ktoré sa pohybuje v rozmedzí 0,1 – 1,2 %. Pri vysokouhlíkových oceliach možno po tepelnom spracovaní (kalení a popúšťaní) dosiahnuť medzu sklzu až 1965 MPa [22].

Na to, aby bolo možné dosiahnuť plne martenzitickú štruktúru, je nutné materiál pred kalením plne zaustenizovať. Preto je dôležité vyvážiť obsah chrómu tak, aby oceľ dosahovala požadovanú koróziivzdornosť, ale zároveň bolo možné dosiahnuť plnú austenitizáciu. Rozšírenie oblasti austenitu (aby ju bolo možné dosiahnuť aj pri vysokom obsahu chrómu) je možné dosiahnuť zvýšeným obsahom uhlíka a dusíka, príp. pri niektorých oceliach sa to dosahuje prídavkom niklu, či mangánu. Nikel taktiež zvyšuje ťažnosť a odolnosť proti korózii [23].

Vytvrdenie martenzitických ocelí sa dosahuje austenitizáciou na teplotu 925 – 1065 °C a následným zakalením do oleja, prípadne na vzduchu. Austenitizáciu je vhodné vykonať s predohrevom na 760 – 790 °C, aby došlo k tepelnej homogenizácii a vyrovnaniu napätí v materiáli. Konečnú teplotu austenitizácie je vhodné voliť ako najvyššiu teplotu, pri ktorej nedôjde k vzniku δ -feritu. Vysoká teplota austenitizácie vedie k väčšiemu rozpusteniu karbidov, čoho následkom je vyššia pevnosť a vyššia odolnosť proti korózii. Po kalení nasleduje popúšťanie. Vyššie teploty popúšťania vedú k zníženiu pevnosti a zvýšeniu

húževnatosti (obr. 11). Martenzitické ocele možno podrobiť rekryštalizačnému žihaniu na teplote 650 – 750 °C. Výsledkom je feritická štruktúra so sférickými karbidmi, ktorá je ľahko obrobiteľná a húževnatá [23].



Obr. 11 Vplyv teploty popúšťania na výslednú pevnosť a húževnatosť ocele 1.4006 (zakalená do oleja z 925 °C, 2x žihaná na odstránenie zvyškového napätia) – podľa [22].

2.5 Odolnosť koróziivzdorných ocelí voči koróznym prostrediam

Kyseliny – Vplyv kyselín na koróziu odolnosť ocelí závisí od toho, či ide o kyselinu oxidujúcu alebo redukujúcu. V oxidujúcich kyselinách (napr. HNO_3) koróziivzdorné ocele korózii odolávajú, zatiaľ čo v redukujúcich kyselinách (napr. HCl) nastáva korózia veľmi rýchlo. V takých podmienkach vzniká rovnomerná korózia koróziivzdorných ocelí. Kyselina sírová, či fosforečná sú v nízkych koncentráciách a v prevzdušnených roztokoch neškodné. Kovové soli ako FeSO_4 , CuSO_4 sú oxidačné a podporujú pasiváciu koróziivzdorných ocelí, ak sú pridané do roztoku H_2SO_4 .

Zásady – Koróziivzdorné ocele vo všeobecnosti v zásadách nekorodujú. Korózia však môže nastať pri zvýšených teplotách pri zásadách ako NaOH , či NH_4OH (v austenitických nad 100 °C, duplexné, či feritické korodujú nad 150 °C).

Soli – Koróziivzdorné ocele sú odolné proti korózii väčšiny solí. Výnimku tvoria halogenidy, ktoré spôsobujú jamkovú a štrbinovú koróziu. Z nich sú najnebezpečnejšie chloridy. Odolnosť proti nim možno zvyšovať zvyšovaním obsahu chrómu, molybdénu a dusíka.

Tekuté kovy – Kovy s nižšou teplotou topenia ako železo, napr. hliník, meď, horčík, zinok spôsobujú koróziu koróziivzdorných ocelí.

Vonkajšia atmosféra – Voči atmosfére sú koróziivzdorné ocele takmer imúnne. Koróziu však môže spôsobiť prítomnosť chloridov (napr. v blízkosti morskej vody) alebo kyslých výfukových plynov [24].

2.6 Posudzovanie koróziivzdornosti koróziivzdorných ocelí

Koróziivzdorné ocele sú najčastejšie postihované 5 typmi korózie: rovnomernou, medzikryštálovou, jamkovou, štrbinovou a koróznym praskaním. Preto väčšina metód na posudzovanie koróziivzdornosti ocelí overuje náchylosť na tieto typy korózie.

2.6.1 Posudzovanie rovnomernej korózie

Rovnomerná korózia je typ korózie, ktorého rozsah je ľahko predikovateľný, z dôvodu rovnomernej korózie nedochádza k nečakaným zlyháním materiálu. Pri testovaní materiálu na odolnosť proti rovnomernej korózie sú vzorky vystavené koróznemu prostrediu a vyhodnocuje sa obyčajne hrúbka materiálu, ktorá ešte ostáva. Môžu to byť ponorné skúšky (vzorka je ponorená v koróznom roztoku), atmosférické alebo elektrochemické testy. Príkladmi na tieto testy sú ASTM testy G31, G50, G3, G5, G59 atď [24].

2.6.2 Posudzovanie medzikryštálovej korózie

Medzikryštálová korózia (obr. 12) nastáva, keď má materiál zvýšenú citlivosť na medzikryštálovú koróziu a vytvoria sa oblasti, kde je znížený obsah chrómu rozpusteného v tuhom roztoku. Na skúmanie koróziivzdorných ocelí voči tomuto napadnutiu sú určené ASTM skúšky A 262 a A 763. Skúška A 262 popisuje 5 metód (A, B, C, D, E), každá je v inom prostredí – v kyseline etándiovej (A), v $\text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ (B), v HNO_3 (C), v $\text{HNO}_3 - \text{HF}$ (D) a $\text{Cu} - \text{CuSO}_4$ (E). Zatiaľ čo metóda A zvýrazňuje hranice zrn, kde sa môžu objaviť karbidy, metódy B – E odhaľujú citlivosť voči medzikryštálovej korózii [25].

2.6.3 Posudzovanie jamkovej korózie

Skúmanie odolnosti proti jamkovej korózii je dôležité, pretože v koróziivzdorných oceliach dochádza častejšie k lokalizovanej korózii (keďže sú odolnejšie proti rovnomernej korózii) a tá je často ľahko prehliadnuteľná, pritom môže viesť k úplnému poškodeniu súčasti. Jamky obvykle začínajú ako malé otvory na povrchu, ktoré sa pod povrchom rozširujú ako balón. Jamková korózia môže vyžadovať predĺženú inkubačnú dobu. Väčšina poškodení jamkovou koróziou je v oceliach spôsobená chloridovými aniónmi, ale môže byť spôsobená aj inými halogenidmi, či aniónmi so sírou. Prítomnosť kyselín v roztoku urýchľuje jamkovú koróziu, zatiaľ čo zásady ju potláčajú. Na vyhodnocovanie jamkovej korózie slúži ASTM skúška G48. G 150 popisuje vyhodnotenie náchylnosti proti jamkovej korózii použitím elektrochemických metód [24].

2.6.4 Posudzovanie štrbinovej korózie

Štrbinová korózia sa z hľadiska posudzovania veľmi podobá na jamkovú. Platí tu všetko, čo bolo spomenuté pri jamkovej korózii. Rozdielom je to, že pri skúšaní na štrbinovú koróziu je potrebné aparátúrou vytvoriť konštrukčnú štrbinu. To sa pri G48 dosahuje tetrafluóretylénovým telesom gumičkou upevneným na vzorke. Je potrebné, aby bola štrbina tvorená inertným materiálom. Aj keď štrbinová korózia vzniká podobným mechanizmom ako jamková, k štrbinovej dochádza obvykle skôr alebo pri nižšej teplote. Na určovanie štrbinovej korózie je teda určená skúška ASTM G48, pred jej vykonaním je odporúčané sa riadiť návodom G78 [24].

2.6.5 Posudzovanie korózneho praskania

Korózne praskanie je častý problém, takmer pre každý kov možno nájsť skupinu jeho zliatin, ktorá je na tento druh napadnutia náchylná. Spomedzi koróziivzdorných ocelí sú najnáchylnejšie na korózne praskanie austenitické ocele s obsahom niklu 8 – 10 % (pri vyššom obsahu niklu sa odolnosť proti koróznemu praskaniu zvyšuje). Feritické ocele sú imúnne voči tomuto druhu napadnutia, sú však náchylnejšie na praskanie spôsobené vodíkovou krehkosťou. V austenitických oceliach sú 3 kľúčové faktory na rozvoj korózneho praskania: prítomnosť chloridov, zvýšená teplota a ťahové napätie. Skúšok na korózne praskanie je široká škála, napr. ASTM G30, G35, G36 atď [24].

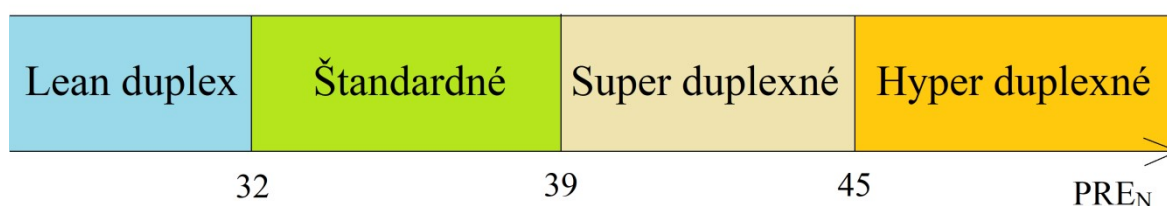
3 DUPLEXNÉ OCELE

Duplexné ocele sú najnovšia a najrýchlejšie rastúca skupina koróziivzdorných ocelí. Hoci boli vynájdené už v roku 1920, až donedávna boli len málo využívané. Nazývajú sa duplexnými, pretože pri izbovej teplote pozostávajú z dvoch fáz – austenitu a feritu. Ich podiel sa môže pohybovať v rozmedziach 30 – 70 %, avšak obvykle je množstvo týchto dvoch fáz približne rovnaké. Duplexné ocele takto kombinujú najdôležitejšie vlastnosti feritických (odolnosť proti koróznemu praskaniu a jamkovej korózii) a austenitických (vysoká húževnatosť) ocelí. Korózna odolnosť duplexných ocelí je podobná ako odolnosť austenitických ocelí, avšak proti koróznemu praskaniu a jamkovej korózii sú výrazne odolnejšie. Duplexné ocele dosahujú vyššiu pevnosť ako feritické aj austenitické koróziivzdorné ocele a ťažnosť dosahuje hodnoty medzi feritickými a austenitickými. Limitujúcim pre duplexné ocele je teplotné rozmedzie. Duplexné ocele majú nedostatočnú húževnatosť pri kryogénnych teplotách (kvôli tranzitnému správaniu feritu) a pri teplotách nad 300 °C (kedy dochádza k vylučovaniu krehkých fáz), preto je odporúčané teplotné rozmedzie použitia duplexných ocelí -100 – 300 °C [27] [28].

3.1 Triedy duplexných ocelí

Duplexné ocele sa delia podľa chemického zloženia, z ktorého následne vyplývajú mechanické a korózne vlastnosti. Kategorizácia duplexných ocelí sa v rôznych literatúrach mierne líši, zatiaľ nenastal všeobecný konsenzus. Najvýznamnejším kritériom na kategorizáciu duplexných ocelí je hodnota PRE_N – z angl. pitting resistance equivalent number (Rovnica 13 [29]), podľa tejto hodnoty sa delia duplexné ocele na jednotlivé triedy (obr. 13). Rozmedzie hodnôt PRE_N pre jednotlivé triedy sa v literatúrach tiež mierne líši.

$$PRE_N = \%Cr + 3,3 \cdot (\%Mo + 0,5 \cdot \%W) + 16 \cdot \%N \quad (13)$$



Obr. 13 Triedy duplexných ocelí

- **Lean duplex (chudobné duplexné ocele)**

Chudobné duplexné ocele majú spomedzi duplexných ocelí najmenší podiel legúr, hodnota PRE_N pre tieto ocele dosahuje hodnoty nižšie ako 32. Možno ich rozdeliť na ocele bez pridaného molybdénu (< 0,6%) a ocele s vyšším obsahom molybdénu (1 – 3 %). Molybdén je pridávaný za účelom zvýšenia odolnosti proti lokálnej korózii. Chudobné duplexné ocele sa používajú na oceľové konštrukcie (napr. mosty), ktoré vyžadujú koróznou odolnosť (čo nespĺňajú uhlíkové ocele) a zároveň vysokú pevnosť (čo nespĺňajú austenitické ocele), zároveň však nie sú vystavené vysoko agresívnemu koróznemu prostrediu (do ktorého sú určené ďalšie triedy duplexných ocelí) [29], [28].

- **Štandardné duplexné ocele**

Štandardné duplexné ocele tvoria 60 % z celkového využitia duplexných ocelí. Majú vyšší obsah legúr, hodnota PRE_N sa pohybuje v rozmedzí 32 až 39. Hojne sa používajú na ropné a plynové potrubia.

- **Super duplexné ocele**

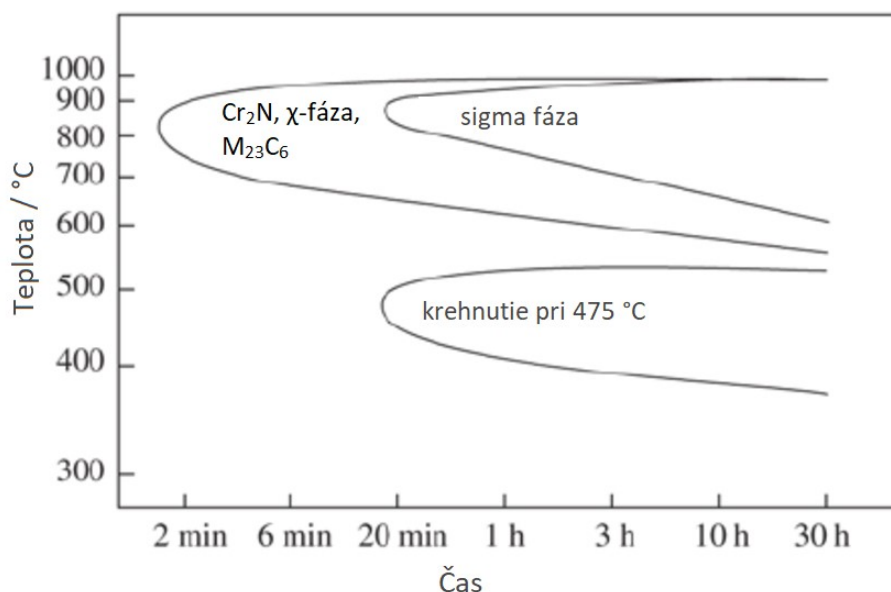
Superduplexné ocele dosahujú hodnotu PRE_N vyššiu ako 40. Tá je spôsobená zvýšeným obsahom molybdénu (nad 3%) a chrómu (nad 24%). Aby výsledná štruktúra bola vyvážená (množstvo feritu a austenitu), je nutné zvýšiť aj množstvo austenitotvorných legúr, teda niklu (do 8%) a dusíka (0,15 – 0,4%). Superduplexné ocele vynikajú odolnosťou proti korózii v morskej vode, preto sa používajú na podmorské potrubia, pumpy, či odsol'ovacie zariadenia [30].

- **Hyper duplexné ocele**

Niektoré pramene uvádzajú ešte ďalšiu skupinu, hyper duplexné ocele. Oproti super duplexným majú ešte vyšší obsah legúr (Cr, Mo), vyššiu hodnotu PRE_N (>45) a vyššiu odolnosť proti korózii. Super duplexné ocele dosahujú dostatočnú koróznú odolnosť proti studenej morskej vode, avšak pri vyšších teplotách sú náchylné obzvlášť na štrbinovú koróziu. Na aplikáciu v agresívnych prostrediach so zvýšenou teplotou, či tropickou morskou vodou je nutné používať ocele so zvýšenou hodnotou PRE_N [29].

3.2 Precipitáty v duplexných oceliach

Z dôvodu veľkého množstva a obsahu legujúcich prvkov je v duplexných oceliach veľká variabilita možných fáz, ktoré v nich môžu vzniknúť. Tieto fázy majú výrazne negatívny vplyv na celkové mechanické a korózne vlastnosti duplexných ocelí, preto je ich zamedzeniu nutné prikladať veľkú dôležitosť.

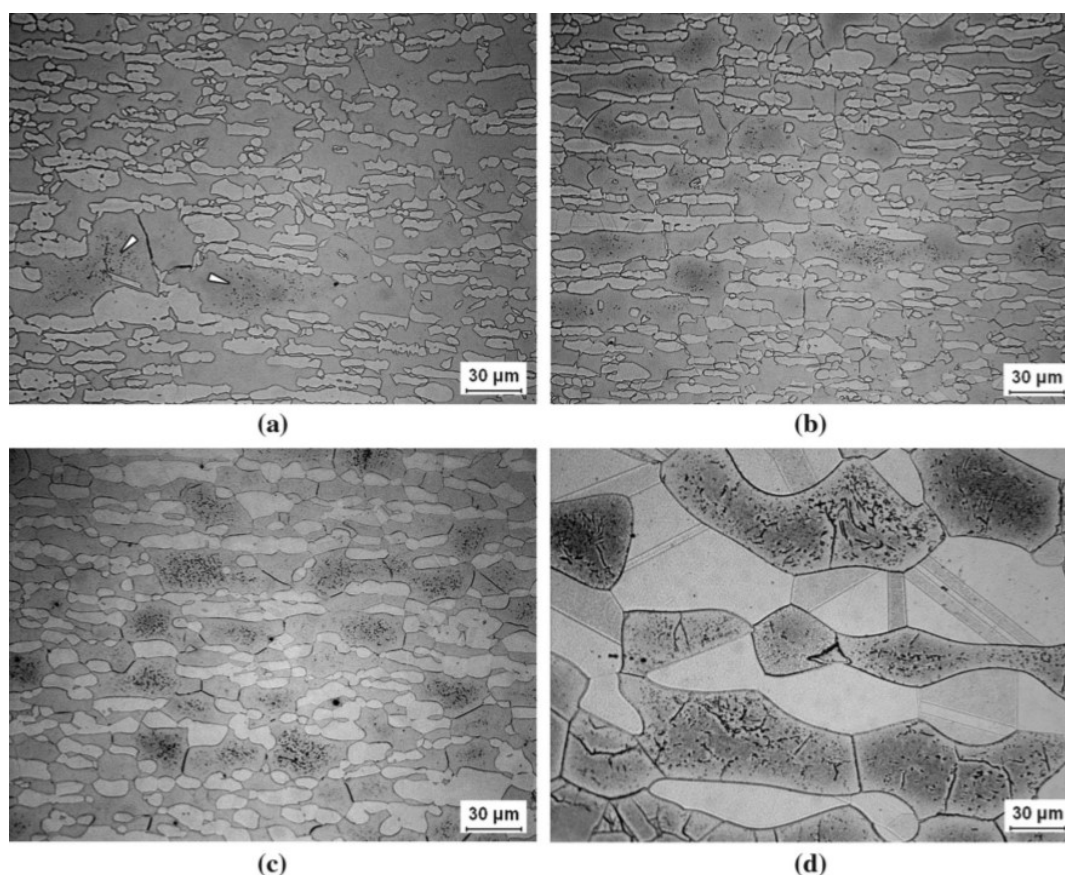


Obr. 14 Precipitačný diagram duplexnej ocele X2CrNiMoN 22-5-3 – podľa [31].

Vznik precipitátov je podporený aj rozdielnou distribúciou legujúcich prvkov vo feritickej a austenitickej fáze. Kvôli vyššej miere difúzie vo ferite vznikajú všetky dôležité sekundárne fázy práve v ňom [32]. Jednotlivé precipitáty vznikajú pri rôznych teplotách, niektoré z nich zobrazuje obr. 14. Krehnutie pri 475 °C je spojené s precipitáciou fázy α' .

3.2.1 Nitridy chrómu

Dusík je v duplexných oceliach dôležitým austenitotvorným prvkom. Často jeho požadovaný obsah preyšuje maximálnu rozpustnosť pri atmosférickom tlaku, preto musia byť použité metódy tavenia pri zvýšenom tlaku [33]. Dusík je v duplexných oceliach prítomný hlavne v austenite, avšak isté množstvo je rozpustené vo ferite. Rozpustnosť dusíka vo ferite výrazne klesá s klesajúcou teplotou, dôsledkom čoho dochádza vo ferite pri chladnutí ocele k precipitácii CrN a Cr₂N. Nitridy chrómu majú hexagonálnu mriežku, tvoria ihlicovitú štruktúru vo vnútri feritického zrna alebo sa vylučujú na hraniciach zrn, kvôli čomu znižujú húževnatosť ocele. Okrem toho ochudobňujú feritické zrna o chróm, a tak znižujú jeho odolnosť proti lokálnej korózii. Nitridy chrómu môžu vznikáť pri izotermickom tepelnom spracovaní na teplote v rozmedzí 600 – 900 °C, kedy sa vylučujú na hraniciach zrn. Na zamedzenie tomuto vzniku však stačí zvýšiť teplotu tepelného spracovania nad toto rozmedzie. Väčší problém však predstavuje druhý spôsob vzniku nitridov, ktoré nastáva pri prudkom chladnutí (kalení) ocele. V takom prípade nitridy precipitujú vnútri feritického zrna [34].

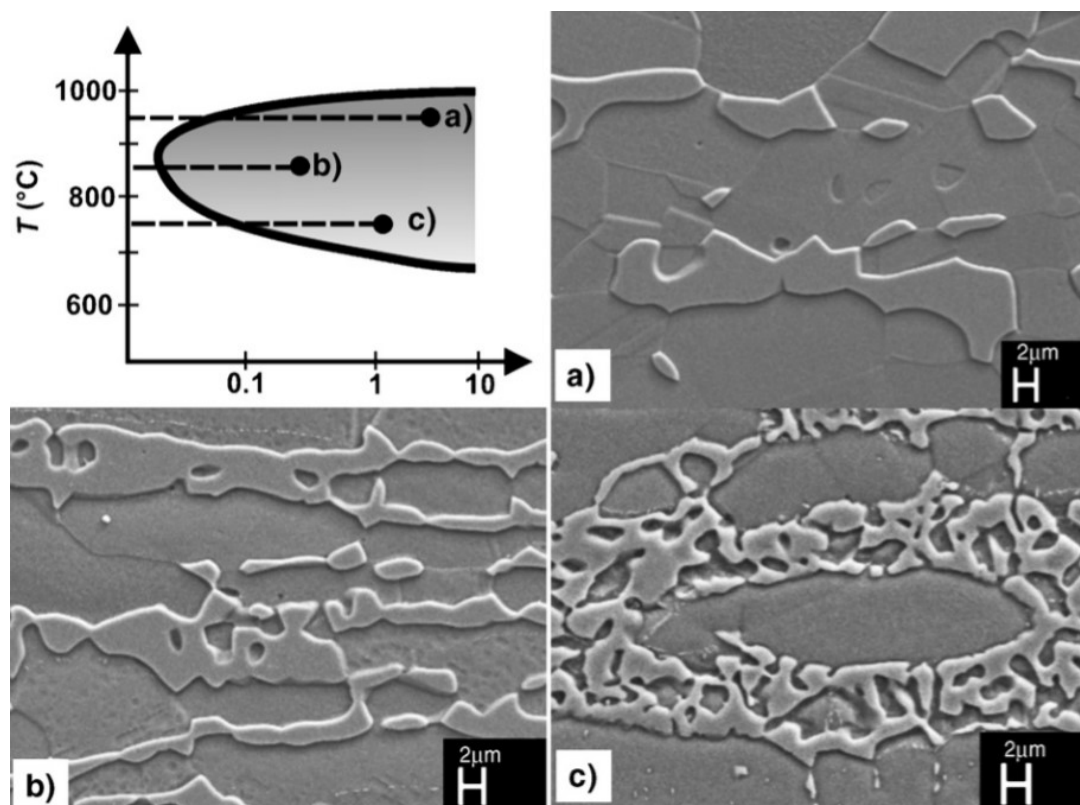


Obr. 15 Mikroštruktúra duplexných ocelí s nitridmi chrómu pri rôznych rýchlostiach ochladzovania – a) 20 K/s, b) 100 K/s, c) kalené vo vode. Nitridy sú viditeľné ako čierne ihlice vo vnútri feritických zrn. Svetlejšia fáza je austenit [34].

Ak oceľ v rozmedzí teplôt vzniku nitridov chladne pomaly, dusík dokáže difundovať z feritického do austenitického zrna, čo vedie k zníženiu množstva nitridov chrómu. Podobný efekt má jemnozrná štruktúra, pretože dusík dokáže predifundovať malé vzdialenosti do austenitického zrna, čo vedie k zníženiu vzniku nitridov. Na obr. 15 možno vidieť mikroštruktúry s vylúčenými nitridmi chrómu, kde je zreteľné, že rýchlejšie ochladzovanie a hrubozrná štruktúra (obrázok d)) vedie k vyššiemu podielu nitridov v mikroštruktúre.

3.2.2 Fáza sigma

Fáza sigma (viac v kap. 2.2) je nežiaduca fáza, ktorá postihuje všetky typy koróziivzdorných ocelí. Duplexné ocele, najmä tie s vyššou hodnotou PRE_N sú na vznik tejto fázy obzvlášť náchylné, pretože chróm, molybdén a volfrám skracujú dobu vzniku tejto fázy. σ -fáza predstavuje obvykle najnebezpečnejšiu intermetalickú fázu v duplexných oceliach, pretože v porovnaní s ostatnými fázami tvorí v materiáli väčšie objemy. Jej najväčším vplyvom je zníženie tvárnosti a húževnatosti ocelí, keďže je to krehká fáza, ktorá sa vylučuje hlavne na hraniciach zŕn. Taktiež znižuje odolnosť ocelí proti lokálnej korózii, pretože počas jej vzniku do nej difunduje Cr a Mo, kvôli čomu sú okolité zŕna o tieto prvky ochudobnené [27], [29].



Obr. 16 Morfológia σ -fázy podľa teploty jej vzniku – a) 950 °C, b) 850 °C, c) 750 °C [32].

Vylučovanie σ -fázy je najrýchlejšie pri teplote 850 – 900 °C. Výsledná morfológia σ -fázy závisí od teploty, pri ktorej precipitovala. Najlepšie je to vidieť na mikroštruktúre ocelí, ktoré prešli izotermickým starnutím na rôznych teplotách v rozmedzí teplôt vzniku σ -fázy

(obr. 16). Pri nižších teplotách precipitácie – 750 °C – vzniká σ -fáza v koralovitej štruktúre. Množstvo nukleačných zárodokov je pri tejto teplote vysoké, pričom difúzne dráhy, ktoré dokážu atómy prekonať, sú malé. To spôsobuje vysoké lokálne presýtenie, čo vedie k vysokej hustote precipitátov. Pri vyššej teplote precipitácie – 950 °C – tvorí σ -fáza omnoho väčšie a kompaktnější útvary [32].

3.2.3 Fáza chí

Fáza chí má podobné vlastnosti, chemické zloženie aj vplyv na materiál ako σ -fáza. χ -fáza sa vylučuje pri podobnej teplote ako σ -fáza, vzniká však skôr. Následne dochádza k jej premene na σ -fázu, pretože χ -fáza je termodynamicky nestabilná. Nukleuje obvykle na hraniciach zŕn austenit/ferit a rastie do feritu. Keďže je to fáza bohatá na chróm, pri precipitácii ochudobňuje ferit o chróm, čo spôsobuje pokles odolnosti proti lokálnej korózii. Taktiež znižuje húževnatosť a ťažnosť ocele. V mikroštruktúre sa objavuje súčasne so σ -fázou, preto je náročné ju skúmať samostatne. V praxi má preto väčší zmysel posudzovať tieto dve fázy súčasne. Precipitáciu χ -fázy podporujú (a zvyšujú jej množstvo) chróm a molybdén, naopak, inhibuje ju dusík. χ -fáze možno zabrániť rýchlejšim ochladzovaním cez rozmedzie teplôt jej vzniku (600 – 900 °C). Ak už sa v štruktúre nachádza, riešením je rozpúšťacie žíhanie [32], [35], [36].

3.2.4 Sekundárny austenit

Sekundárny austenit vzniká eutektoidnou transformáciou (delta) feritu na austenit a σ -fázu. Niektoré pramene ho uvádzajú ako terciárny, kde primárny vzniká z taveniny, sekundárny sa vylučuje z δ -feritu pri chladnutí (kedy klesá rozpustnosť austenitotvorných prvkov v δ -ferite), a teda austenit vzniknutý eutektoidnou premenou pri súčasnom vzniku σ -fázy považujú za terciárny [32]. Tento eutektoidný austenit je nebezpečný, pretože pri jeho vzniku dochádza k výraznej difúzii Cr a Mo do σ -fázy, čím dochádza k ochudobneniu austenitu o tieto prvky, čo spôsobuje väčšiu náchylnosť na lokálnu koróziu. Vplyv je ešte výraznejší, ak súčasne s eutektoidnou premenou dochádza k vylučovaniu nitridov chrómu, ktoré ešte viac ochudobňujú austenit o chróm. Pri premene feritu na austenit pri teplote nižšej ako 650 °C nedochádza k výraznej difúzii a austenit nie je ochudobnený o spomínané prvky [36].

3.2.5 Krehnutie ocele pri 475 °C (fáza α')

Tzv. krehnutie ocele pri 475 °C je sprevádzané precipitáciou fázy α' , čo je teda považované za jeho hlavnú príčinu. Fáza α' je podobne ako iné precipitáty v duplexných oceliach fáza bohatá na chróm. Precipituje v rozsahu teplôt 300 – 525 °C (pričom pri 475 °C je miera precipitácie najrýchlejšia), kvôli čomu je limitované použitie duplexných ocelí, ktoré sa udáva do 300 °C. Na vznik fázy α' sú náchyľnejšie ocele s vyšším obsahom molybdénu, v chudobných duplexných oceliach (lean duplex) je menej výrazná. Fáza α' obvykle vyžaduje dlhší čas precipitácie ako iné intermetalické fázy, preto počas chladnutia ocele obvykle nevznikne v množstve, ktoré by malo výrazný vplyv na vlastnosti ocele. Kvôli vzniku tejto fázy je nutné sa vyhnúť výdrži na kritickej teplote pri tepelnom spracovaní, rizikovým je najmä žíhanie na odstránenie zvyškového napätia (ktorého teplota sa pohybuje v blízkosti hornej hranice teploty precipitácie fázy α') [29].

Fáza α' vzniká tzv. spinodálnou dekompozíciou feritu, ktorá je spôsobená nedokonalou miesiteľnosťou železa a chrómu. Spinodálnou dekompozíciou dochádza k vzniku 2 fáz: feritu bohatšieho na Fe a fázy α' , bohatej na Cr. Fázu α' je možné odstrániť tzv. reverzným tepelným spracovaním na teplote 550 – 600 °C. Pri tom však hrozí riziko precipitácie iných fáz (σ , χ , R, či $M_{23}C_6$), ktoré sa objavujú pri dlhšej výdrži na teplote reverzného tepelného spracovania. Vznikom fázy α' sa v oceli súčasne zvyšuje pevnosť, avšak húževnatosť a ťažnosť výrazne klesajú [36].

3.2.6 Fáza epsilon

Fáza epsilon sa svojim zložením a vlastnosťami vymyká väčšine intermetalických fáz. Je tvorená až do 96% meďou, teda vzniká v oceliach legovaných meďou. Meď zvyšuje odolnosť proti korózii v neoxidačných prostrediach, hlavne proti kyseline sírovej. Rozpustnosť medi v austenite je vysoká (4%), ale vo ferite nízka (0,2%). Z dôvodu poklesu rozpustnosti medi vo ferite pri klesajúcej teplote dochádza k vylučovaniu veľmi jemných precipitátov ϵ -fázy vnútri feritických zrn. Pre ocele s obsahom Cu vyšším ako 2%, podrobené rozpúšťaciemu žihaniu, dochádza k vylučovaniu fázy ϵ po 100h starnutí pri 500 °C. Vylúčená fáza ϵ spôsobuje precipitačné vytvrdenie ocele. Tento mechanizmus vytvrdenia je užitočný najmä pre odliatky [36], [37].

3.2.7 Ďalšie precipitáty v duplexných oceliach

Karbidy – Nebezpečnými precipitátmi v každej koróziivzdornej oceli sú karbidy chrómu, a to hlavne kvôli riziku medzikryštálovej korózie. V moderných duplexných oceliach však tieto precipitáty nepredstavujú problém, pretože obsah uhlíka v nich je menší ako 0,03 % a ich vplyv na oceľ je zanedbateľný.

Lavesove fázy (η) – Lavesových fáz je niekoľko typov, pri koróziivzdorných oceliach sa nimi myslia fázy $(Fe,Cr)_2(W,Mo)$. Lavesove fázy pri svojom vzniku ochudobňujú ferit o Cr, Mo, či W. Dôsledkom je podobne ako pri iných intermetalikách znížená korózná odolnosť proti lokálnej korózii, zároveň aj znížené substitučné spevnenie feritu. Nižšia pevnosť feritu je kompenzovaná precipitačným spevnením, ktoré spôsobujú vylúčené Lavesove fázy, avšak pri hrubozrnných precipitátoch je toto spevnenie nedostatočné. Lavesove fázy vznikajú hlavne v žiaruvzdorných koróziivzdorných (feritických, i martenzitických) oceliach, pri dlhých precipitačných časoch, kde sú škodlivé, pretože zhoršujú creepové vlastnosti ocele [38].

R-fáza – je to fáza s vysokým obsahom molybdénu (až 40%), znižuje húževnatosť a odolnosť proti lokálnej korózii. Precipituje pri izotermickom tepelnom spracovaní v rozmedzí teplôt 550 – 650 °C a tvorí rovnomerné, rozptýlené precipitáty vnútri alebo na hraniciach feritických zrn. Pri dlhšej výdrži na teplote sa premieňajú na σ -fázu.

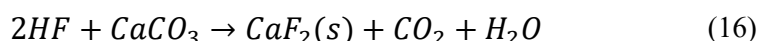
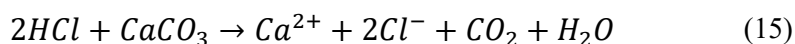
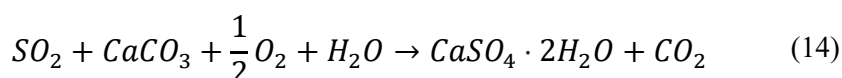
Existuje ešte niekoľko intermetalických fáz v duplexných oceliach, ktoré majú podobné vlastnosti ako už spomenuté. Obvykle nedosahujú výrazné množstvá, preto pre praktické aplikácie nemá veľký význam sa im venovať.

4 PRAKTICKÁ ČASŤ

Cieľom praktickej časti bolo skúmať odolnosť ocele 1.4517 proti jamkovej korózii, a to v závislosti od jej chemického zloženia a hodnoty PRE_N . Na skúmanie koróznej odolnosti bola zvolená metóda podľa normy ASTM G48 – 11 [39]. Táto norma popisuje testovanie koróziivzdorných ocelí na iniciáciu lokalizovanej korózie v 6% vodnom roztoku chloridu železitého. Roztok $FeCl_3$ je mimoriadne agresívne prostredie, ktoré spôsobuje prejavy korózie v kratšom čase pôsobenia ako korózne prostredia, s ktorými prichádzajú do styku súčasti v praxi. Norma určuje 6 metód prevedenia skúšok (A, B, C, D, E, F), zvolená bola metóda A – skúška na jamkovú koróziu pri konštantnej izbovej teplote.

4.1 Motivácia

Praktická časť bola navrhnutá v spolupráci s nemenovanou zlievarňou, ktorá vyrába z ocele G2607Cu okrem iného lopatky miešadla, ktoré sú využívané v tepelnej elektrárni. Dôvodom na výskum bolo korózne napadnutie týchto lopatiek v ich prevádzke, čo viedlo k mechanickému poškodeniu a straty funkčnosti lopatiek. Miešadlo má za úlohu premiešavať praciú kvapalinu, ktorá je rozstrikovaná do dymových plynov, čím dochádza k chemickej absorpcii kyslých plynov (predovšetkým SO_2 , z malej časti HF, HCl) vzniknutých pri spaľovaní koksu. V absorpcii dochádza k reakciám popísaných rovnicami 14 (súhrnná rovnica), 15, 16.



Chemické zloženie pracej kvapaliny sú teda všetky zložky, ktoré vstupujú a vystupujú z uvedených reakcií. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (sadrovec) a CaF_2 (ktorého množstvo je minimálne), ktoré tvoria nerozpustné produkty, sa filtrujú v odstredivkách (vzniknutý produkt má využitie v stavebníctve a dosahuje vyššiu čistotu ako prírodný sadrovec). Vo vode rozpustný $CaCl_2$ je zdrojom chloridových aniónov v suspenzii a z pracej kvapaliny je odstraňovaný v hydrocyklónoch.

Praciú kvapalinu je nutné premiešavať, aby nedošlo k sedimentácii nerozpustných zložiek. Keďže pracia kvapalina je agresívne korózne prostredie s kombináciou viacerých chemických činidiel, sú požiadavky kladené na koróznou odolnosť lopatiek miešadla mimoriadne vysoké. Zlyhanie súčasti v prevádzke viedlo k snahe skúmania koróznej odolnosti podobnej ocele, avšak pri zvýšenom množstve legúr (tých, ktoré zvyšujú hodnotu PRE_N).

4.2 Rozbor korózne napadnutej lopatky miešadla

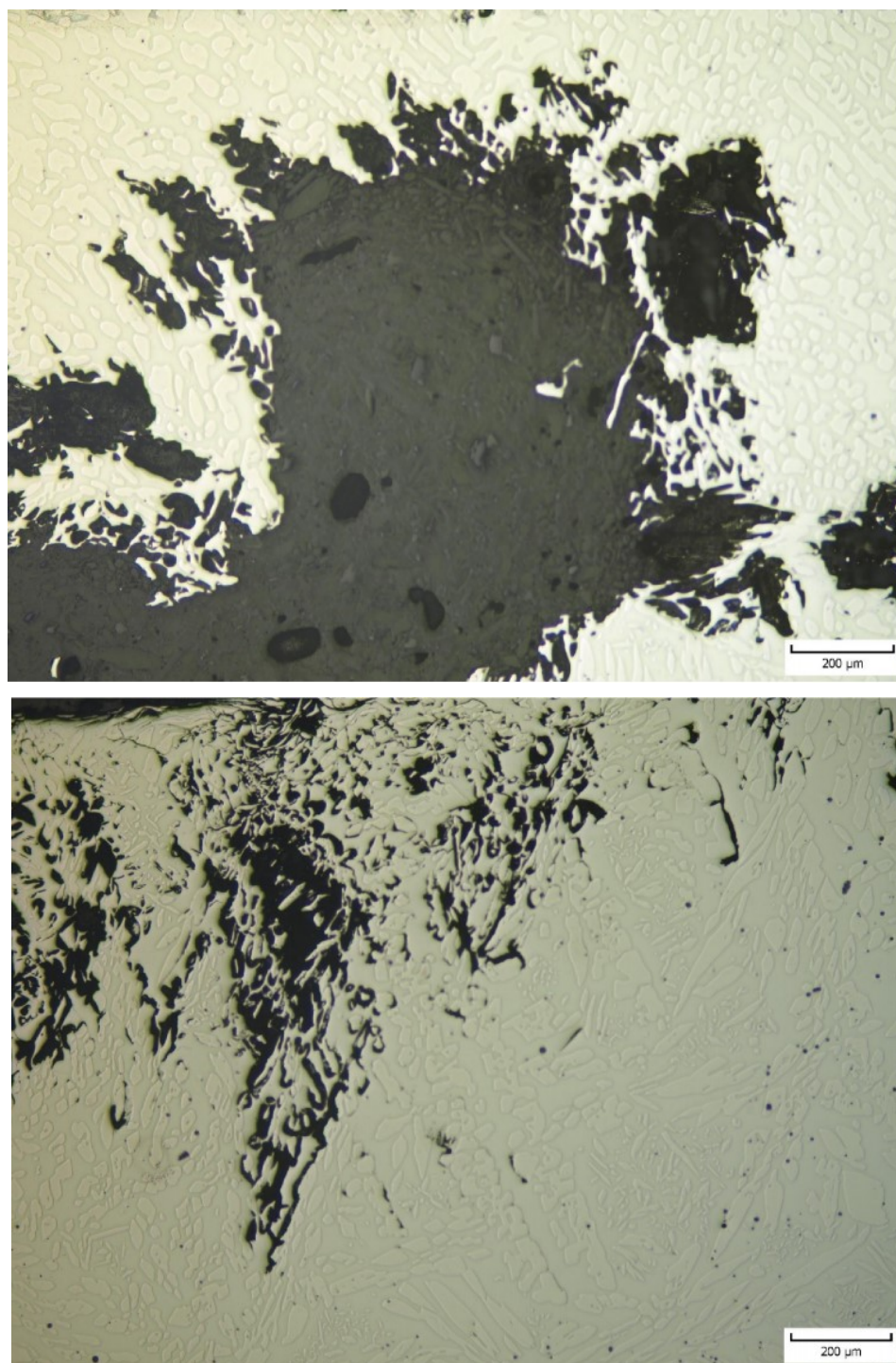
30. 4. 2019 bolo na odbor slévárenství, Ústav strojírenské technologie FSI, VUT Brno dodaných 6 kusov lopatiek a jeden náboj – 2 rotory trojlistej vrtule, určenej na miešanie sadro-vápenatej vody, v ktorej došlo k poruche pri prevádzke. Následne boli tieto súčasti

odborom slévárenství skúmané, za účelom zistenia príčiny poruchy. Nato bol k tomu vypracovaný expertný posudok, v ktorom boli spísané zistené poznatky. Na jednej z lopatiek došlo v mieste čapu k odlomeniu celého listu lopatky. Trhlina bola v rovnakom mieste pozorovaná aj na ďalšej z lopatiek, v tom prípade však nedošlo k lomu. Zároveň boli rotory postihnuté bodovou koróziou, prejavujúcou sa individuálnymi alebo prepojenými nárastami (obr. 17) a jamkami (kruhovitého tvaru s priemerom 1 – 7 mm) na spodnej stene lopatky a na náboji. V okolí týchto chýb boli prítomné zafarbené plochy typické pre korózne napätie [40].



Obr. 17 Nárasty na stene lopatky spôsobené jamkovou koróziou [40].

V mieste postihnutom jamkovou koróziou bola odobratá vzorka na metalografické skúmanie. Zo snímky z optického mikroskopu je zjavné, že v mieste dochádzalo k selektívnemu leptaniu, kde korózne menej odolný ferit bol selektívne leptaný a dochádzalo k odlamovaniu ostrovčekov austenitu (obr. 18). Korózia sa šírila po hraniciach zrn ferit/austenit, ktoré pôsobia ako galvanický článok. Ďalšie šírenie korózie medzi zrnami možno chápať ako štrbinovú koróziu, či koróziu pod napätím. Výskyt zlievarenských chýb (vád), intermetalických fáz, či karbidov nebol pozorovaný. Nárasty vzniknuté jamkovou koróziou boli analyzované na elektrónovom mikroskope. Ich chemické zloženie kolísalo vo veľkých medziach, avšak pri všetkých meraniach bol zistený vysoký obsah fluóru, chlóru, kyslíka a síry, ktoré pochádzajú z prostredia sadrovápenatej vody a potvrdzujú, že ide o produkty korózie. Najväčšie korózne napadnutie však bolo prítomné na čape. Je to miesto pôsobenia najvyššieho ohybového napätia. Princípom korózie pod napätím možno vysvetliť rozsiahlejšie šírenie korózie v tomto mieste v porovnaní s plochou lopatky. Rotor je vystavený mimoriadne agresívnemu prostrediu, kvôli čomu môže dochádzať k skráteniu doby vzniku jamkovej korózie a zároveň zvýšeniu rýchlosti šírenia korózie [40].



Obr. 18 Jamka spôsobená koróziou, hore je viditeľné selektívne leptanie feritu (tmavší), dole je viditeľné šírenie korózie po hraniciach zŕn [40].

4.3 Návrh experimentu

Na skúmanie bola určená oceľ 1.4517, ktorá je chemickým zložením podobná oceli, z ktorej boli odliate lopatky – G2607Cu. Predpis ocele 1.4517 udáva široký interval obsahu

jednotlivých prvkov (Tab. 3). Z toho dôvodu možno jednotlivými obsahmi legúr (v rámci intervalu zadaným značkou ocele) dosiahnuť aj rôzne veľkosti hodnoty PRE_N (Pitting Resistance Equivalent Number – kap. 3.1). Podstatou experimentu bolo teda skúmať koróznú odolnosť ocele pri strednej a pri zvýšených hodnotách PRE_N . Oceľ 1.4517 bola skúmaná pri 4 rôznych chemických zloženiach:

- Prvá zliatina bola navrhnutá, aby obsahovala max. 0,15 % Mn. Mangán má vysokú afinitu k síre a tvorí sulfidy, ktorých zaguľatený tvar nemá na mechanické vlastnosti taký negatívny vplyv ako sulfid železa, ktorý segreguje na hraniciach zrn. Preto sa vo väčšine železných kovov používa mangán práve na vyviazanie síry. Avšak existuje hypotéza, že jamková korózia vzniká prednostne na inklúziách MnS. Na overenie tejto hypotézy bola prvá zliatina zvolená so zníženým obsahom mangánu.
- Druhá zliatina bola navrhnutá, aby obsahovala chemické zloženie typické pre oceľ 1.4517, teda aby sa obsah legúr pohyboval v strede zadaného intervalu.
- Tretia zliatina bola navrhnutá s množstvom molybdénu na hornej hranici zadaného intervalu, a to z dôvodu zvýšenia hodnoty PRE_N .
- Štvrtá zliatina vychádzala zo zloženia tretej a oproti nej bola navrhnutá so zvýšeným obsahom dusíka a mierne zvýšeným obsahom chrómu. Zvýšenie obsahov týchto prvkov bola za účelom zvýšenia hodnoty PRE_N .

Prehľad navrhovaných chemických zložení popisuje tabuľka 3.

Tab. 3 Navrhované chemické zloženia zliatin.

Materiál	%C max.	%Si max.	%Mn max.	%P max.	%S max.	%Cr	%Mo	%Ni	%N	%Cu max.	PRE_N
1.4517	0,03	1,00	1,50	0,040	0,020	26,00	3,50	5,50	0,15	2,50	39,95
						28,00	4,50	7,50	0,25	3,50	46,85
Zliatina 1	0,02	0,40	0,15	0,020	0,010	26,50	3,60	7,00	0,20	3,00	41,58
Zliatina 2	0,02	0,40	1,00	0,020	0,010	26,50	3,60	7,00	0,20	3,00	41,58
Zliatina 3	0,02	0,40	1,00	0,020	0,010	26,50	4,40	7,00	0,20	3,00	44,22
Zliatina 4	0,02	0,40	1,00	0,020	0,010	27	4,40	7,00	0,30	3,00	46,32

Z každej zliatiny bolo navrhnuté odliat' skúšobný Y blok (so šírkou 60 mm) a z neho vyrezať vzorky na mechanické a korózne skúšky. Mechanickými skúškami boli skúška ťahom a skúška rázom v ohybe Charpyho kladivom. Na koróznú skúšku bola okrem odliatych vzoriek určená aj vzorka vyrezaná z lopatky miešadla, ktorá zlyhala v prevádzke.

4.4 Tavba, odliatie vzoriek

Tavenie prebehlo v zlievarni FSI VUT vo vákuovej indukčnej peci (obr. 19) s neutrálnou výduskou Wedorit FM15 a maximálnou hmotnosťou vsádzky 80 kg. Druhovací predpis vsádzky popisuje tabuľka 4.



Obr. 19 Vákuová indukčná pec Consarc.

Tab. 4 Druhovací predpis vsádzky

Prísada	Armco®	Cr _{kov}	Cu	FeSi75	Ni _{kov}	FeMo	FeCrN	Mn _{kov}	celkom
Hmotnosť [kg]	44	18,8	2,4	0,35	5,5	4,1	2	0,05	78,8

Vsádzka bola spočiatku tavená na vzduchu, po roztavení $\frac{3}{4}$ vsádzky bolo nasadené veko pece a bolo začaté vákuovanie na tlak asi 400 mbar. Dotavenie prebehlo pri tomto zníženom tlaku. Po úplnom roztavení bola atmosféra pece krátko zavzdušnená, bola odobratá počiatočná vzorka na analýzu chemického zloženia a zároveň zmeraná teplota $T = 1605 \text{ }^\circ\text{C}$. Ihneď potom nasledovalo uzavretie systému a odsatie atmosféry na tlak 100 mbar, kedy začala tavenina búrlivejšie variť. Tlak, pri ktorom prebiehal var, bol postupne znižovaný manuálne pod vedením taviča až na hodnotu 15 mbar počas 20 minút. Počas tohto úkonu bola vyhotovená analýza prvej vzorky chemického zloženia a bolo prevedené dolegovanie. Po rozpustení legúr bola odobratá ďalšia vzorka na kontrolu. Pec bola odsatá a zapustená argónom, aby nedošlo k ovplyvneniu chemického zloženia procesom vakuovania. Po 2. analýze chemického zloženia bol kov presnejšie dolegovaný na požadovanú zliatinu 1 podľa návrhu experimentu. Zliatina 1 bola odpichnutá priamo do formy pri $1560 \text{ }^\circ\text{C}$. Následne bola dolegovaná mangánom na požadované zloženie zliatiny 2, tá bola odpichnutá do formy ($1561 \text{ }^\circ\text{C}$). Po dolegovaní feromolybdénom na požadované zloženie zliatiny 3 bola tavenina odpichnutá do formy pri teplote $1563 \text{ }^\circ\text{C}$ a nasledovalo dolegovanie zvyšku kovu dusíkatým ferochrómom na zloženie zliatiny 4. Tá bola odpichnutá do formy pri $1555 \text{ }^\circ\text{C}$. Odliaty blok možno vidieť na obr. 20

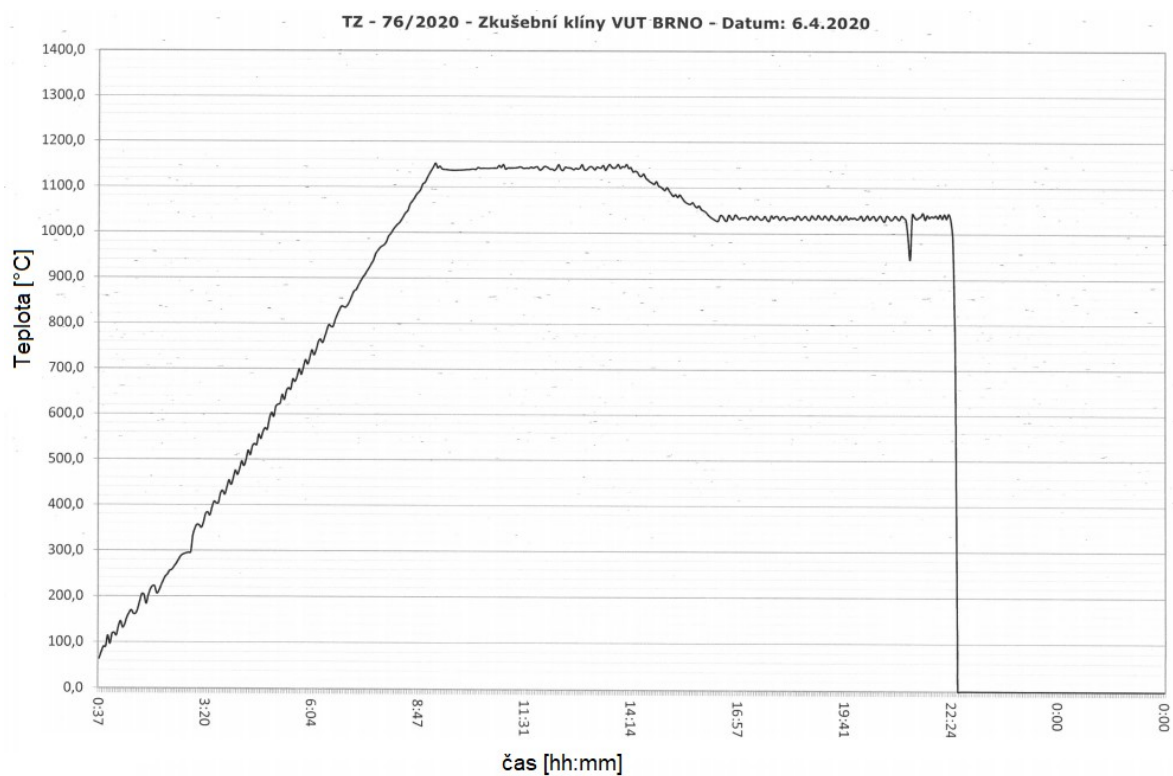
Tab. 5 Chemické zloženia odliatych blokov a lopatky

Materiál	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni	%N	%Cu	PRE _N
lopatka	0,029	0,56	1,01	0,018	0,006	26,12	3,63	6,98	0,204	2,714	41,363
Zliatina 1	0,025	0,29	0,099	0,008	0,018	26,25	3,57	6,95	0,195	3,15	40,53
Zliatina 2	0,024	0,274	0,985	0,0089	0,018	26,21	3,546	6,906	0,201	2,973	41,13
Zliatina 3	0,024	0,283	0,847	0,0088	0,018	26,3	4,496	6,931	0,22	2,928	44,66
Zliatina 4	0,027	0,293	0,67	0,0094	0,019	26,83	4,454	6,8	0,312	2,879	46,52



Obr. 20 Odliaty Y-blok s jeho formou.

Odliatym telesom bol skúšobný blok Y60 (so šírkou 60 mm), ktorý bol označený 524-1 až 524-4, kde 524 značí číslo tavby v peci, číslo 1 až 4 prislúchalo zliatine. Formy boli otvorené, vyrobené z nového SiO₂ ostriva spojeného geopolymérnym spojivom GEOPOL®. Po odliatí boli náliatkové časti zasypané EXO zásypom. Odliate bloky boli po schladnutí zbavené formovacej zmesi tryskaním. Následne boli podrobené tepelnému spracovaniu, ktorým bolo rozpúšťacie žihanie s 5-hodinovou výdržou na teplote 1150 °C a 5-hodinovou výdržou na teplote 1040 °C. Z tejto teploty boli bloky ochladené vo vode (obr. 21). Po tepelnom spracovaní boli z blokov odrezané náliatkové časti a zo spodnej časti skúšobných blokov (odliatkovej časti) boli zhotovené vzorky na mechanické a korózne skúšky (obr. 22).



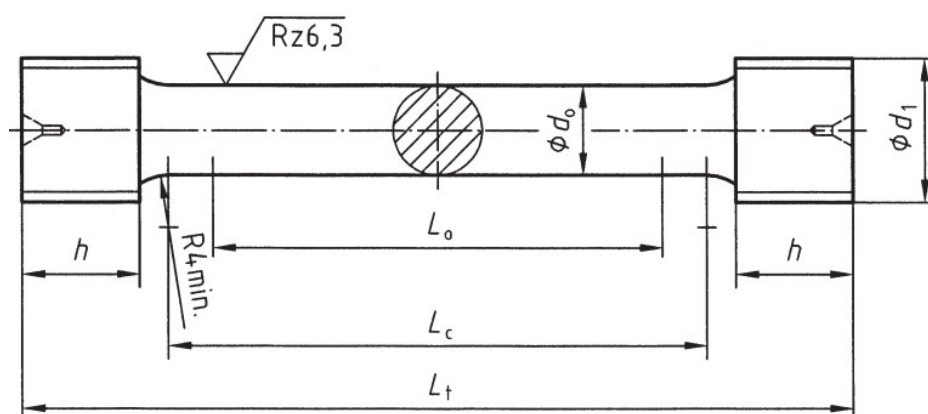
Obr. 21 Priebeh tepelného spracovania.



Obr. 22 Rezanie vzoriek na mechanické skúšky

4.5 Príprava vzoriek na skúšky

Vzorky na skúšku ťahom boli zhotovené podľa DIN 50125, typ B 10x50. Tvar vzorky znázorňuje obr. 23 a jeho rozmery tabuľka 5.

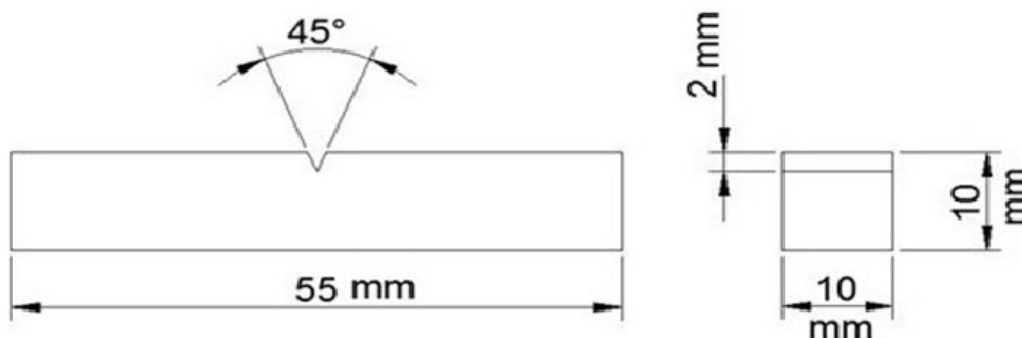


Obr. 23 Vzorka na skúšku ťahom [41].

Tab. 6 Rozmery vzorky na skúšku ťahom (všetky rozmery sú v mm) [41].

Rozmer	d_0	L_0	d_1	h	L_c	L_t
Dĺžka [mm]	10	50	M16	20	60	90

Vzorky na skúšku rázom v ohybe boli zhotovené podľa normy ČSN EN ISO 148-1. Použité boli vzorky typu A 10x55 (obr. 24).



Obr. 24 Vzorka na skúšku rázom v ohybe Charpyho kladivom [42].

Rozmery vzoriek na koróznú skúšku odporúča ASTM G48-11 ako 50x25 mm. Hrúbka vzorky bola zvolená 6 mm. Narezané boli teda tieto rozmery s príslušnými prídavkami na obrábanie. Následne boli vzorky na koróznú skúšku prebrúsené na jednotnú kvalitu povrchu, s konečným brúsením na brúsnom papieri zrnitosti P120. Hlavná plocha vzorky (50x25 mm) bola (kvôli možnosti upnutia) brúsená na ručnej kotúčovej brúske, ostatné plochy vzorky boli brúsené na pásovej brúske. Všetkým vzorkám boli tiež na pásovej brúske zaoblené hrany. Konečné rozmery vzoriek dosahovali veľkosť 50x25x6 mm \pm 0,5 mm, Výsledné rozmery všetkých vzoriek boli premerané na posuvnom meradle za účelom vypočítania veľkosti povrchu vzoriek, ktorý bol pri skúške vystavený korózii. Vzorky boli následne vyčistené od povrchových nečistôt a triesky brúsenia, prepláchnuté vodou a liehom a do skúšky skladované v exsikátore. Vyčistenú vzorku možno vidieť na

obr. 25. Keďže hlavným posudzovaním v koróznej skúške je úbytok hmotnosti po korózii (a odstránení korózných produktov), norma predpisuje zmerať hmotnosť vzoriek pred skúškou s presnosťou na tisíciny gramu. Každá vzorka bola 3-krát zmeraná na váhe s presnosťou na desaťtisíciny gramu, z hodnôt bol stanovený aritmetický priemer. Jeho hodnoty sú v neskoršej kapitole porovnané s nameranou hmotnosťou po skúške.



Obr. 25 Vyčistená vzorka na koróznú skúšku (obe hlavné plochy vzorky 524-1).

4.6 Mechanické skúšky

Mechanické skúšky boli vykonané na odliatych zliatinách 524-1 až 524-4. Skúšky boli realizované Ústavom materiálových vied a inžinýrství Fakulty strojného inžinýrství VUT.

4.6.1 Skúška ťahom

Skúška ťahom bola realizovaná podľa ČSN EN ISO 6892-1 na prístroji Zwick/Roell Z250 s extenzometrom MultiXtens. Z každej zliatiny boli skúške ťahom podrobené 2 vzorky. Namerané hodnoty udáva tabuľka 6. Porovnané sú s hodnotami, ktoré sa udávajú v materiálovom liste pre túto ocel' [43]. Grafické znázornenie nameraných ťahových kriviek sa nachádza na obr. 26, vzorky po skúške zobrazuje obr. 27.

Tab. 7 Hodnoty namerané skúškou ťahom.

Vzorka		d_0	E	$R_{p0,2}$	F_m	R_m	R_B	A_g	A	Z
		mm	GPa	MPa	N	MPa	MPa	%	%	%
524-1	A	10,02	192	499	61418	780	502	18,6	29	10,02
	B	10,05	177	495	61479	770	459	19,9	32,1	10,05
524-2	A	10,05	201	507	62858	792	507	18,7	30	10,05
	B	10,05	198	489	61989	781	517	19,4	30,7	10,05
524-3	A	10,09	191	544	65475	819	554	19,3	30	10,09
	B	10,03	192	528	64363	815	558	19,5	29,6	10,03
524-4	A	10,08	181	544	65707	823	470	20,5	24,5	10,08
	B	10,07	185	548	65922	828	658	19,6	23,7	10,07
norma	min	10	200	480	-	650	-	-	22	-
	max			-		850				

d_0 – počiatočný prierez vzorky

E – Youngov modul pružnosti

$R_{p0,2}$ – zmluvná medza sklzu

F_m – maximálna zaťažovacia sila

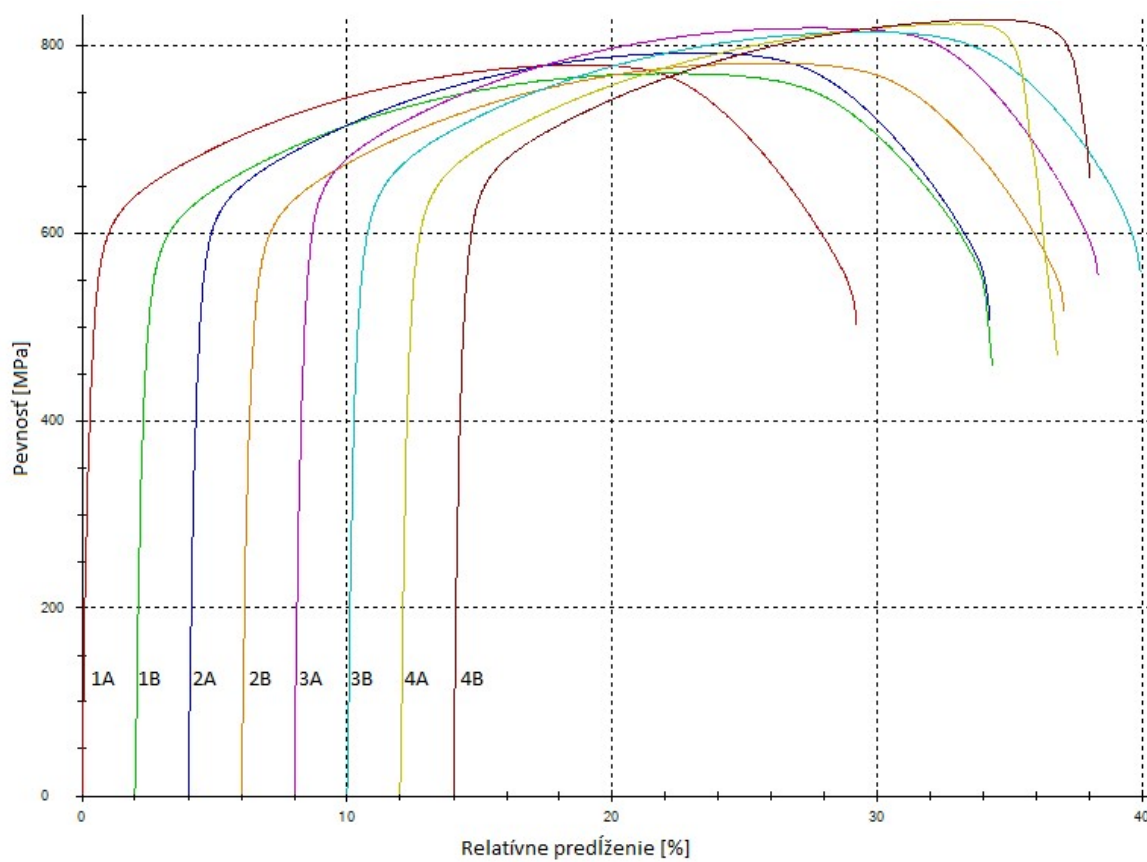
R_m – medza pevnosti

R_B – napätie pri lome

A_g – plastické predĺženie pri maximálnom zaťažení

A – ťažnosť

Z – kontrakcia

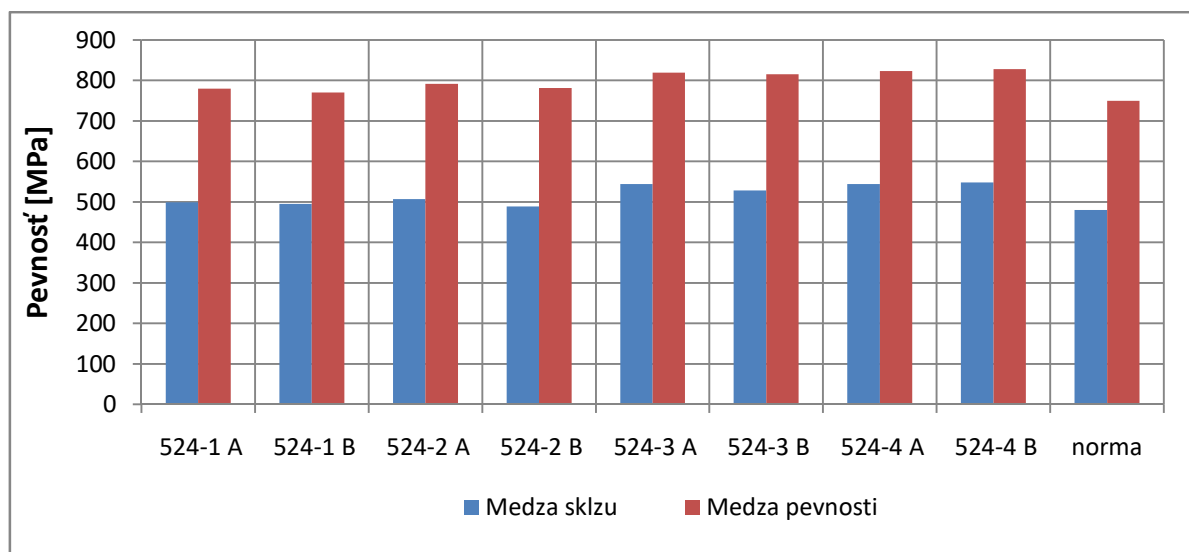


Obr. 26 Ťahový diagram odliatych ocelí.



Obr. 27 Vzorky po skúške ťahom.

Hodnoty namerané skúškou ťahom dosahujú pri väčšine veličín vyššie hodnoty ako je minimum udávaný v materiálových listoch pre tento materiál. Na obr. 28 sa nachádza grafické znázornenie hodnôt medze pevnosti a medze sklzu jednotlivých vzoriek v porovnaní s hodnotami udávanými v materiálovom liste [43] (v grafe je zadaná stredná hodnota medze pevnosti 750 MPa). Všetky zliatiny dosahujú pevnosť v hornej časti normovaného rozsahu. Taktiž vidieť, že zliatiny s vyšším obsahom chrómu (524-3, 524-4) dosahujú mierne vyššie pevnosti ako ostatné zliatiny, čo je pravdepodobne spôsobené substitučným spevnením feritu.



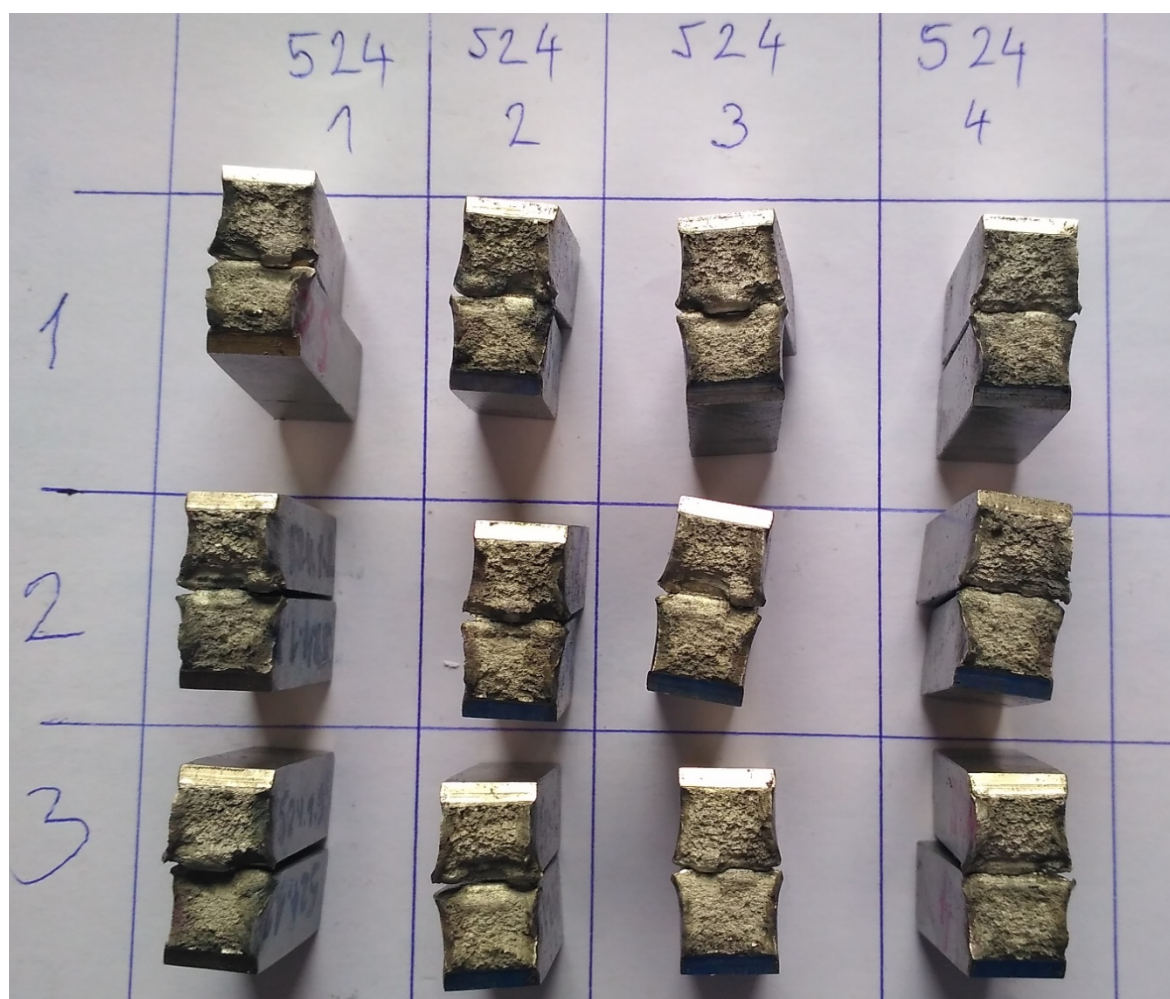
Obr. 28 Pevnosti vzoriek v porovnaní s hodnotami udávaných normou.

4.6.2 Skúška rázom v ohybe

Skúška rázom v ohybe Charpyho kladivom bola realizovaná pri izbovej teplote, na prístroji PSd 300/150. Z každej odliatej zliatiny boli podrobené skúške 3 vzorky, z nameraných hodnôt bol vypočítaný aritmetický priemer pre každú vzorku. Namerané hodnoty udáva tabuľka 7, kde boli porovnané s materiálovým listom [43]. Lomové plochy vzoriek po skúške zobrazuje obr. 29.

Tab. 8 Hodnoty namerané skúškou rázom v ohybe.

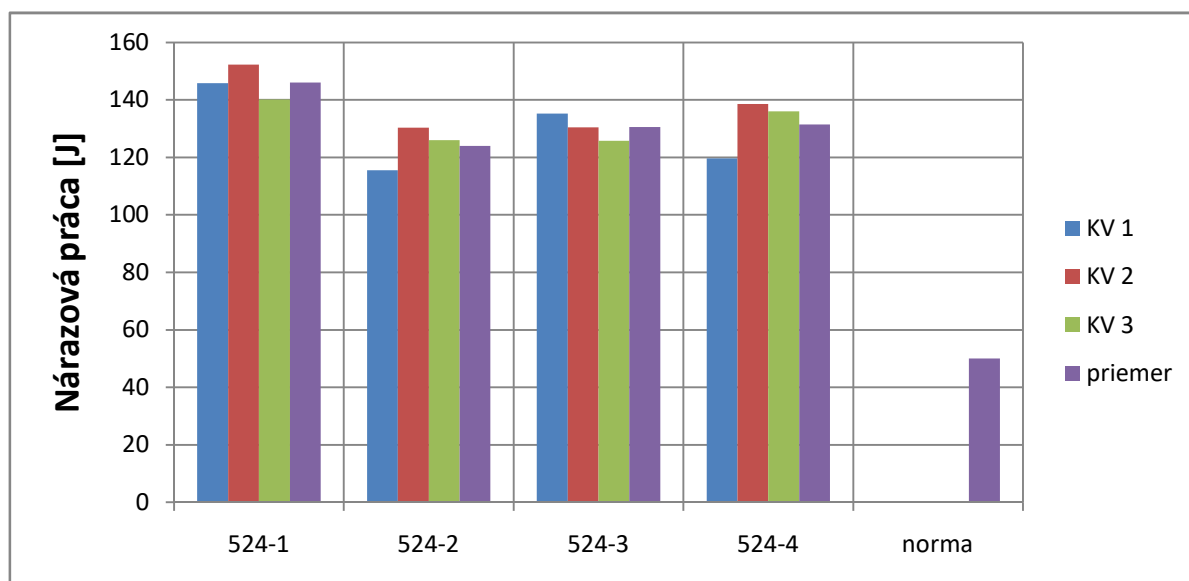
Meranie	524-1	524-2	524-3	524-4	norma
KV₁ [J]	145,8	115,5	135,3	119,7	-
KV₂ [J]	152,3	130,4	130,5	138,6	-
KV₃ [J]	140,2	126	125,8	136,1	-
Priemer [J]	146,1	124,0	130,5	131,5	≥50



Obr. 29 Lomové plochy vzoriek.

Na základe hodnôt skúšky rázom v ohybe (obr. 30) možno prehlásiť, že vrubová húževnatosť meraných zliatin niekoľkonásobne prevyšuje hodnotu udávanú v materiálovom liste. Možno prehlásiť, že všetky metalurgické úkony a tepelné spracovanie boli vykonané správne, že zliatina obsahuje malé až zanedbateľné množstvo intermetalických fáz, či inklúzií.

Z nameraných hodnôt je zrejmé, že zliatina 524-1 dosahuje zreteľne vyššie hodnoty KV ako ostatné zliatiny. Zliatina 524-1 sa od ostatných líši výrazne nižším obsahom mangánu (0,099 % oproti 0,67 – 0,985 %). Jedna hypotéza na popis tejto skutočnosti je nízky obsah inklúzií MnS v zliatine 524-1 (pričom siera je rozpustená v matrici a nevysegregovala na hranice zrn), zatiaľ čo v ostatných zliatinách je množstvo MnS dostatočné na viditeľné zníženie húževnatosti. Ďalšou hypotézou na popis tejto skutočnosti je kontaminácia taveniny pri odliavaní vzorky 524-1, či pri legovaní za zliatinu 524-2. Po odliatí vzorky 524-1 už nebola tavenina vákuovaná, takže prípadná kontaminácia by už nebola odstránená.



Obr. 30 Hodnoty nárazovej práce

4.7 Korózna skúška

Koróznej skúške boli podrobené vzorky odliatych zliatin (524-1 až 524-4) a súčasne vzorka vyrezaná z lopatky miešadla, ktorá zlyhala v prevádzke. Korózna skúška bola vykonaná podľa normy ASTM G48 – 11, metóda A. Skúška prebiehala v sklenených kadičkách s objemom 1000 ml. Na podporu vzoriek boli na kyslík-acetylénom horáku vyrobené držiaky z čistého kremičitého skla, aby čo najväčší objem roztoku mal priamy prístup ku všetkým plochám vzorky a aby žiadna plocha vzorky nebola styčná plocha s dnom kadičky. Uloženie vzorky v kadičke znázorňuje obr. 31. Koróznym roztokom bol 6% vodný roztok FeCl_3 . Roztok bol pripravený rozpustením 100 g kryštalického $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na 900 ml destilovanej vody. Na dokonalejšie rozpustenie a usadenie prípadných zvyškových látok na dno nádoby bol roztok ponechaný 1 deň v plastovej nádobe. Počas dňa bol roztok niekoľkokrát zamiešaný a bol pripravený v celkovom množstve 3 litre potrebnom na pripravované testy. Po úplnom rozpustení a odstátí roztoku bolo zistené, že neobsahuje zvyškové nerozpustené častice a nebolo nutné ho filtrovať. Pripravený roztok dosahoval hodnotu $\text{pH} = 1,22$.

Vzorky boli umiestnené do skleneného držiaka, ktorý bol umiestnený na dno kadičky. Následne boli vzorky zaliate koróznym roztokom, každá vzorka bola zaliate 600 ml roztoku. Hrdlo kadičky bolo uzavreté plastovou fóliou a vzorky boli ponechané v roztoku v pokoji počas 72 hodín (obr. 32).



Obr. 31 Uloženie vzoriek v kadičke.



Obr. 32 Finálna podoba skúšky.

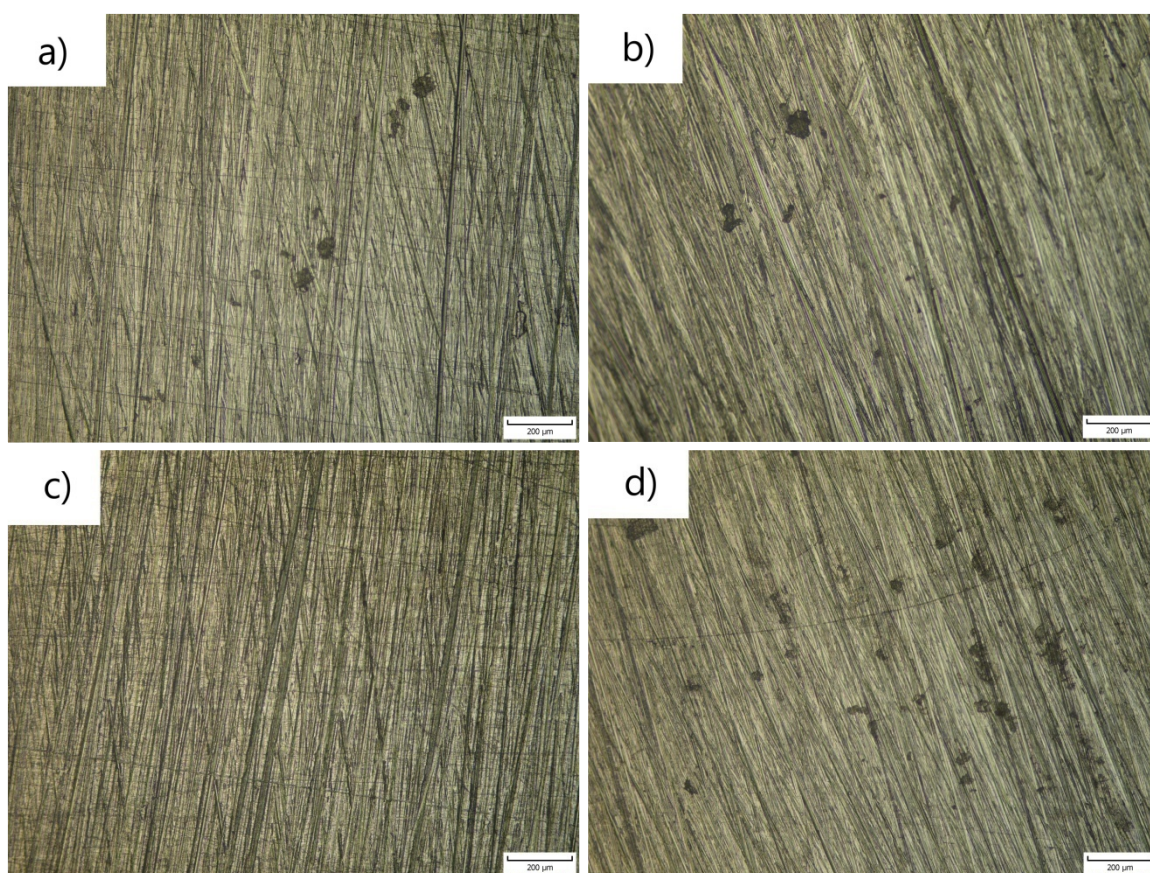
4.7.1 Vzorky po 72 hodinách v roztoku

Po 72 hodinách boli vzorky z roztoku vybraté a ihneď boli podrobené vizuálnej kontrole. Voľným okom neboli na žiadnej zo vzoriek viditeľné žiadne prejavy korózie. Následne boli vzorky opláchnuté, vydrhnuté kefkou (pri drhnutí má dôjsť k odstráneniu korózných produktov zo vzoriek a tým k odobratiu časti pôvodného materiálu, čo sa má prejaviť hmotnostným úbytkom). Následne boli vysušené a bola im zmeraná hmotnosť. Hmotnosti vzoriek po 72 hodinách v roztoku znázorňuje tabuľka 8. Následne bol povrch vzoriek skúmaný na stereolupe a optickom mikroskope. Na každej vzorke bolo zistených niekoľko jamiek, avšak pravdepodobne išlo o metalurgické chyby (vady) – riediny, bubliny. Žiadnu z nich nebolo možné prehlásiť za jamku vytvorenú koróziou (obr. 33). Väčšinu povrchu však tvoril povrch bez jamky.

Tab. 9 Hmotnosti vzoriek po 72 hodinách v roztoku

Vzorka	lopatka	524-1	524-2	524-3	524-4
Priemer nameraných hmotností vzorky pred skúškou [g]	60,3725	57,7748	57,5802	56,5122	57,7564
Priemer nameraných hmotností vzorky po skúške [g]	60,3741	57,7760	57,5811	56,5133	57,7575
Hmotnostný úbytok v porovnaní pred skúškou [g]	-0,0016	-0,0012	-0,0009	-0,0012	-0,0011

Hmotnostný úbytok vyšiel pre každú vzorku záporný, to znamená, že vzorky počas pobytu v roztoku, naopak, mierne nabrali na hmotnosti. Hmotnostný prírastok je však pri všetkých zliatinách nízky, na hranici merateľnosti, či významnosti. Na základe vizuálnej kontroly a merania hmotnosti nebolo možné odhaliť prejavy korózie. Preto bol zvolený ďalší postup, a to odrezanie z každej vzorky jej časť za účelom zhotovenia metalografickej vzorky, kde skúmanou plochou sa stal priečny prierez pôvodnej vzorky, aby bolo možné porovnať mikroštruktúru materiálu, ktorý bol v kontakte s koróznym roztokom, s mikroštruktúrou vnútri materiálu. Zvyšok pôvodných vzoriek bol ponorený naspäť do korózneho roztoku a ponechaný v pokoji vyše 72 hodín.



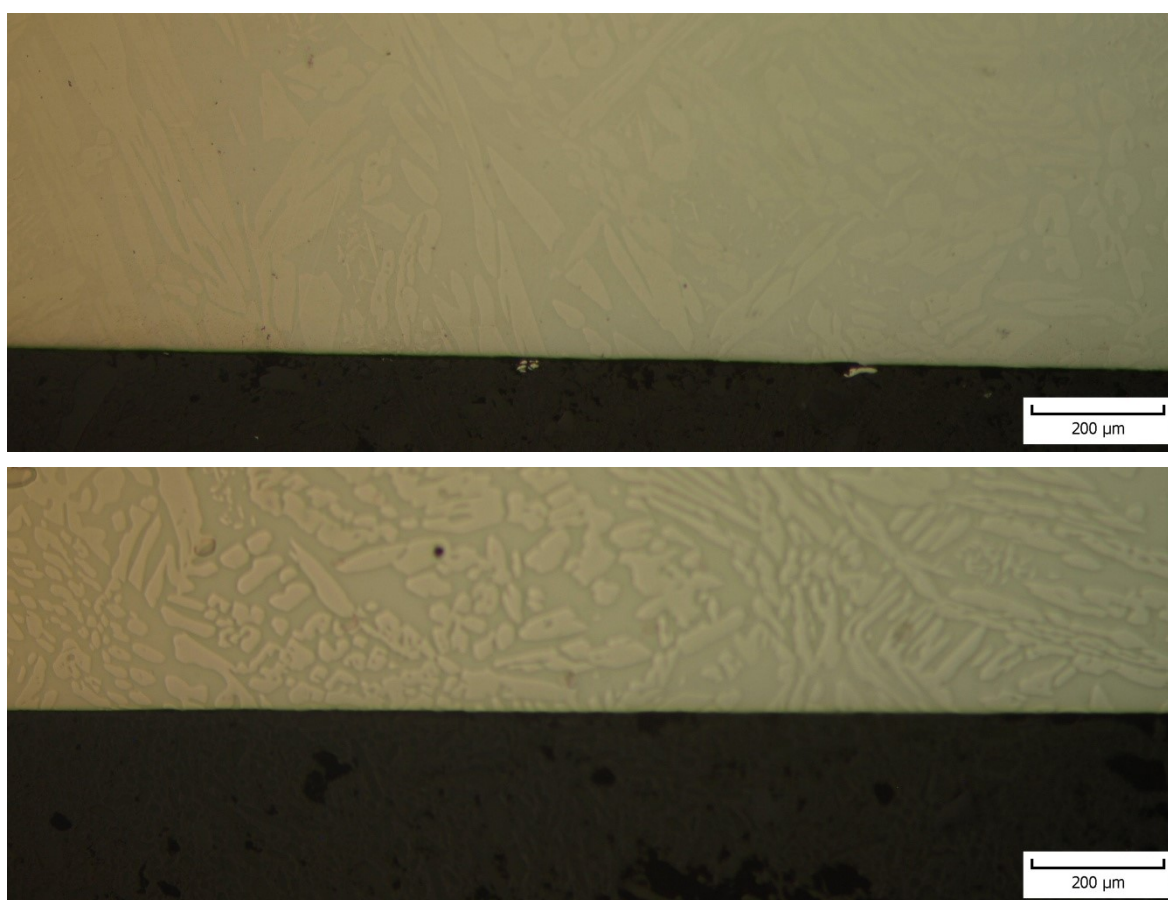
Obr. 33 Chyby na povrchu vzorky. a),b),d) – povrch s chybou, c) povrch bez chyby. Na všetkých obrázkoch je mierka 200 µm.

4.7.2 Metalografické vzorky mikroštruktúry

Vzorky na metalografické skúmanie (obr. 34) boli zalisované do dentacrylovej živice, vybrúsené (na brúsnych papieroch zrnitosti 220, 800 a 1200) a vyleštené (na hodvábných kotúčoch s použitím abraziva veľkosti 9, 3 a 1 µm), medzi každým krokom a po poslednom kroku boli prepláchnuté vodou, liehom a vysušené. Po zhotovení boli skladované v exsikátore. Vzorky boli skúmané najprv v neleptanom stave, pretože prípadné prejavy korózie by mohli opticky zaniknúť pri produktoch leptania. Pri pozorovaní optickým mikroskopom však neboli pozorované žiadne prejavy korózie, povrch materiálu, ktorý bol počas skúšky vystavený korózii, bol na všetkých vzorkách neporušený (obr. 35). Rozhranie medzi materiálom (svetlý) a dentacrylom (čierny) je povrch, ktorý bol počas skúšky vystavený korózii. Na hornom obrázku (a na niektorých ďalších v nasledujúcich kapitolách) možno vidieť otrepy po rezaní, nie je to teda produkt korózie.

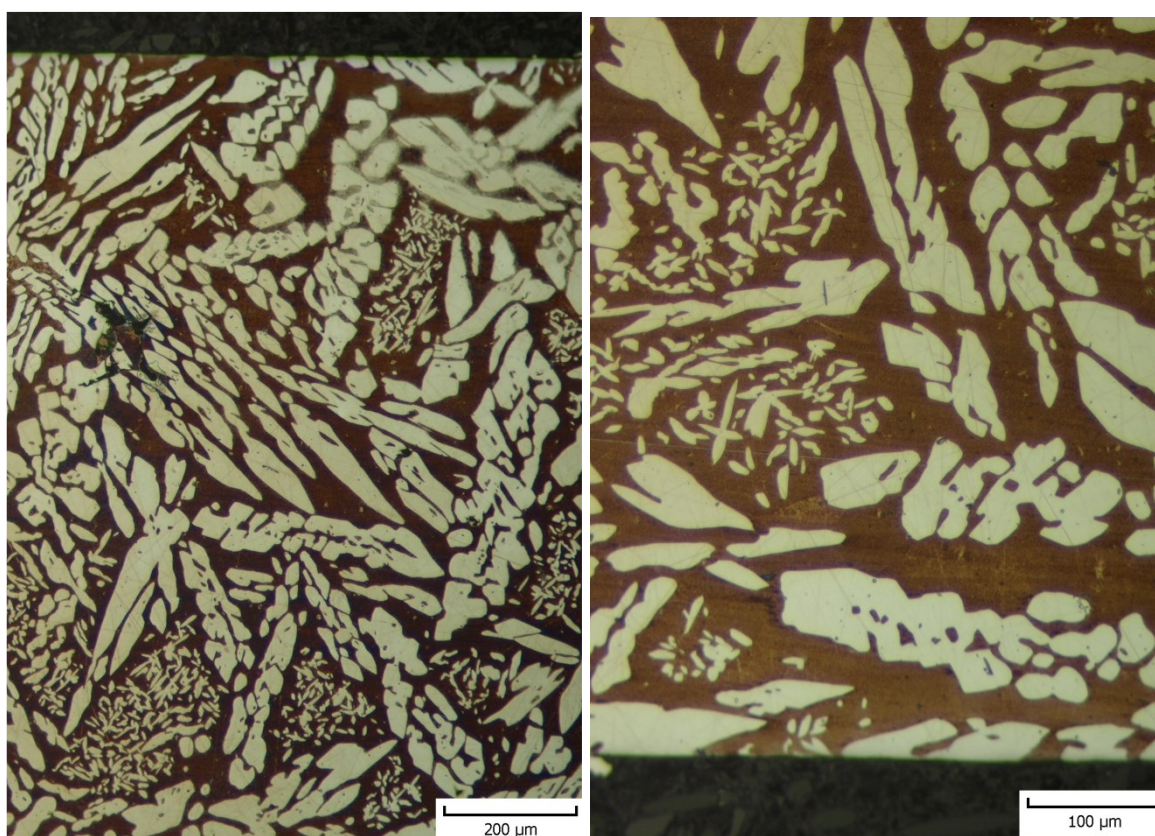


Obr. 34 Vzorok na metalografické pozorovanie

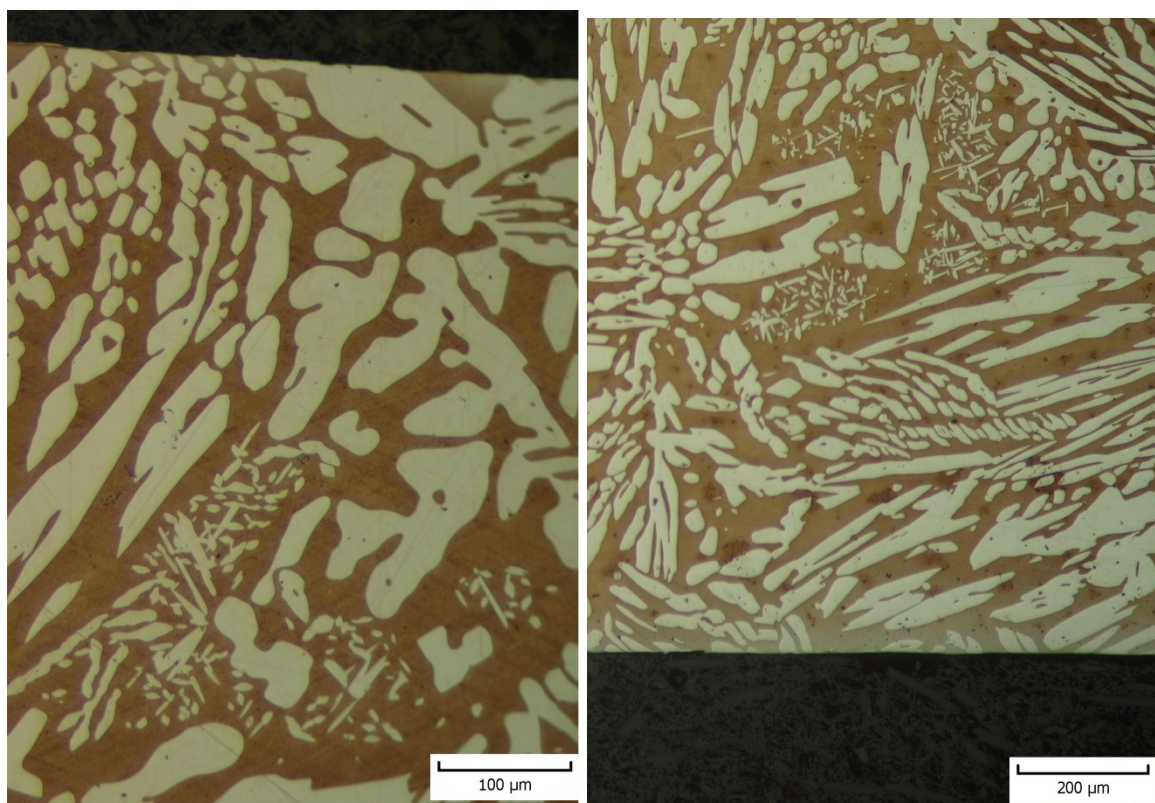


Obr. 35 Povrch leštených neleptaných vzoriek.

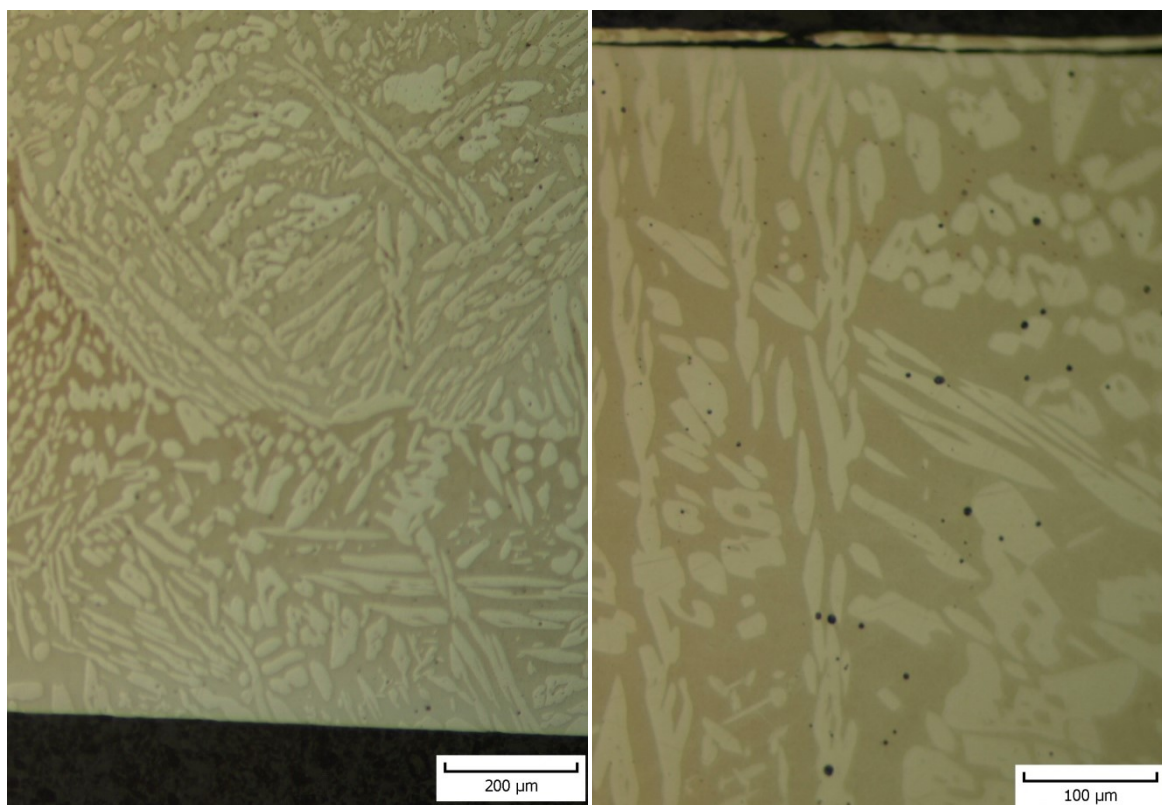
Následne došlo k naleptaniu vzoriek leptadlom Beraha II, ktoré je určené na duplexné ocele, pretože dochádza k selektívnemu leptaniu, čo sa na mikroskope objaví farebným kontrastom medzi austenitom (biela farba) a feritom (hnedá farba). Vzorok boli pozorované, opäť neboli viditeľné žiadne prejavy korózie. Mikroštruktúra na povrchu sa nijak viditeľne nelíšila od mikroštruktúry vnútri materiálu, ktorá zodpovedala očakávaniam. Na obr. 36, 37, 38, 39 a 40 vidno mikroštruktúru vzoriek aj s povrchom, ktorý bol počas skúšky vystavený korózii.



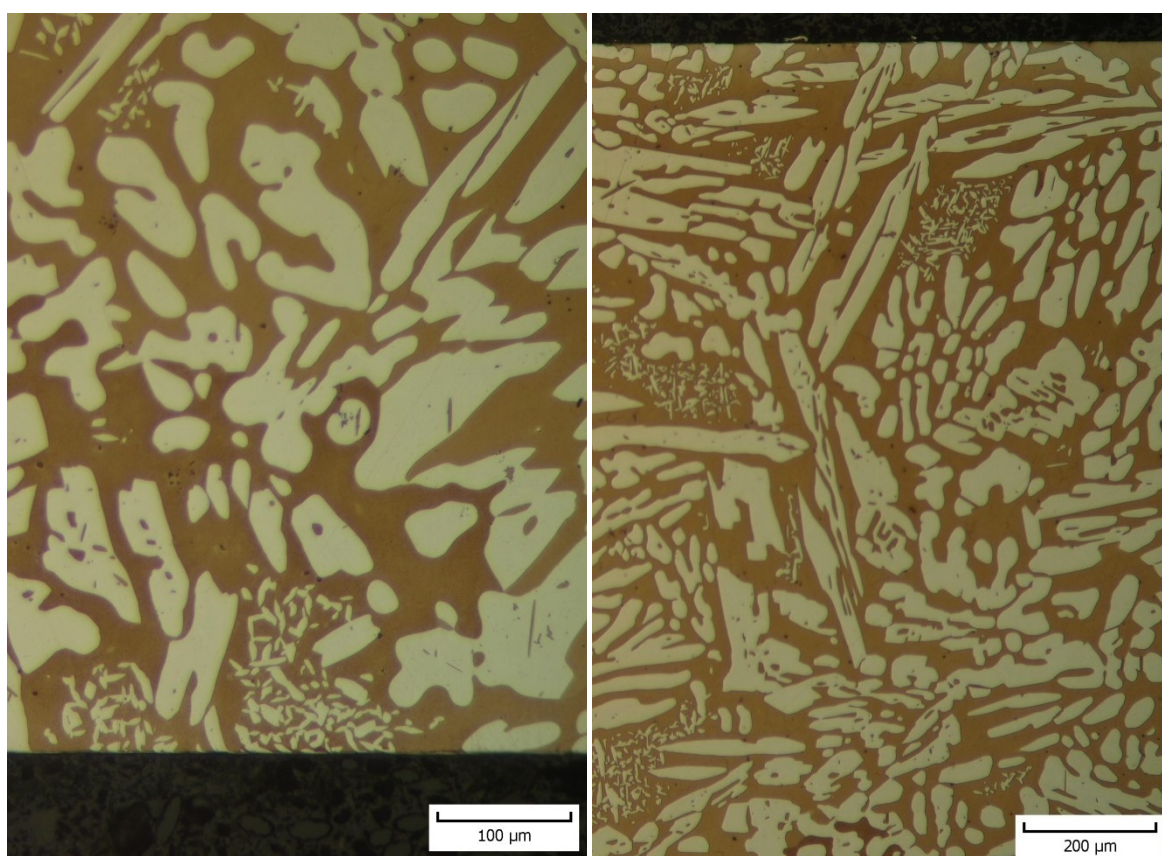
Obr. 36 Mikroštruktúra 524-1.



Obr. 37 Mikroštruktúra 524-2.



Obr. 38 Mikrostruktúra 524-3.



Obr. 39 Mikrostruktúra 524-4.



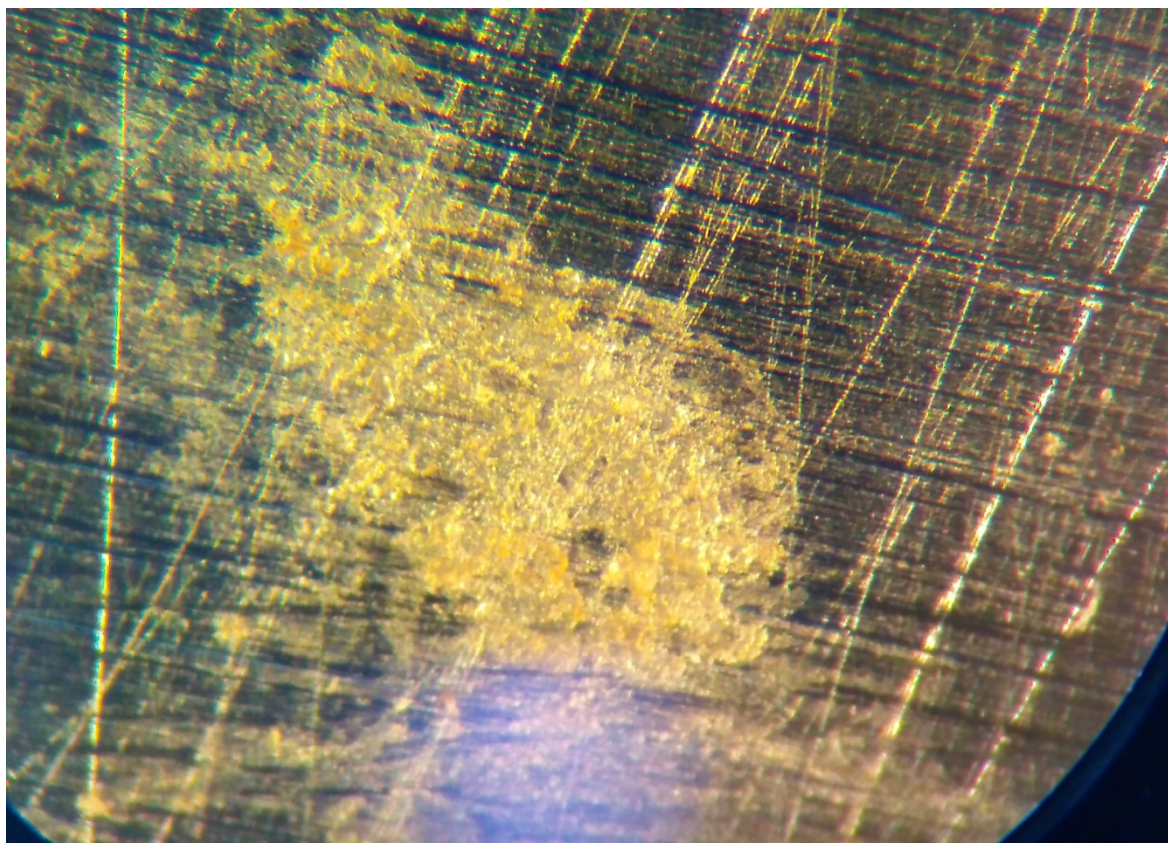
Obr. 40 Mikroštruktúra vzorky z lopatky miešadla.

4.7.3 Vzorky po 6 dňoch (160 hodinách) v roztoku

Vzorky, ktoré boli opätovne ponorené do roztoku, boli po 88 hodinách vybraté a podrobené vizuálnej kontrole voľným okom a stereolupou. Vizuálna kontrola odhalila na vzorke lopatky viditeľnú koróziu, ostatné vzorky viditeľnú koróziu nevykazovali. Vzorka lopatky bola fotograficky zdokumentovaná a všetky vzorky boli opäť ponorené na ďalšie 3 dni do roztoku. Koróziu na lopatke zobrazuje obr. 41 a 42



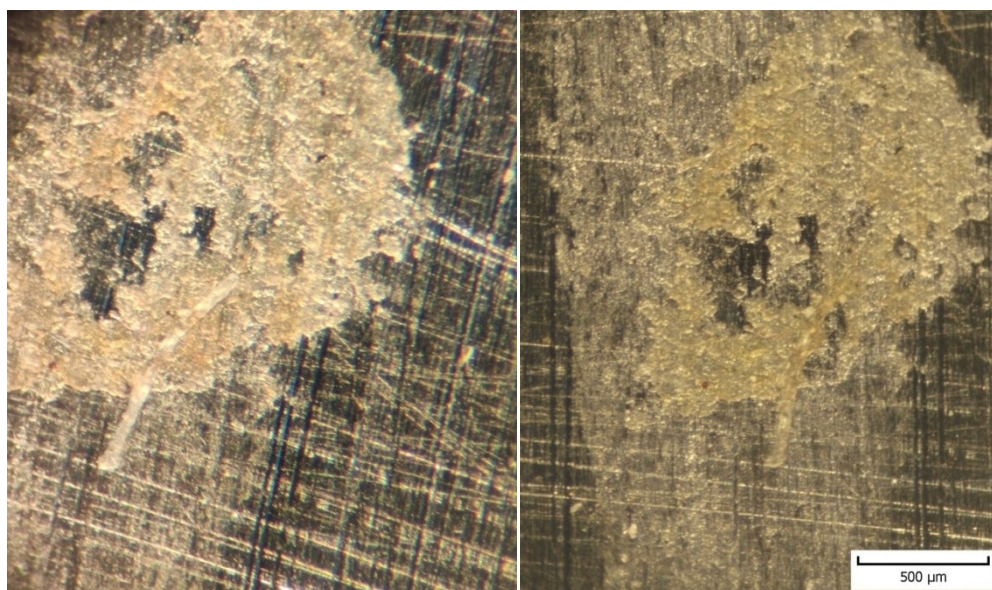
Obr. 41 Korózia na vzorke lopatky.



Obr. 42 Korózia na lopatke fotená na stereolupe.

4.7.4 Vzorok po 9 dňoch (232 hodinách) v roztoku

Vzorok boli vybraté z roztoku, opláchnuté vodou a podrobené vizuálnej kontrole. Vizuálnou kontrolou nebola odhalená žiadna viditeľná zmena oproti predošlej kontrole.



Obr. 43 Korózia na vzorke lopatky po 6 dňoch v roztoku (vľavo) a 9 dňoch v roztoku (vpravo).

Korózia na lopatke odhalená pri predošlej skúške neprešla pri predĺžení pobytu v roztoku o 72 h žiadnou pozorovateľnou zmenou (obr. 43). Na ostatných vzorkách sa viditeľné stopy po korózii ani po celkovo 9 dňoch v roztoku neobjavili. Následne boli vzorky vyčistené od korózných produktov, prepláchnuté vo vode, liehu a vysušené. Následne boli zvážené kvôli zisteniu hmotnostného úbytku. Hmotnosť každej vzorky bola odmeraná trikrát, z týchto hodnôt bol stanovený aritmetický priemer a porovnaný s aritmetickým priemerom zisteným z hodnôt nameraných po odrezaní časti vzorky na metalografické skúmanie. Prehľadné znázornenie všetkých úkonov, ktoré boli na vzorkách celkovo vykonané aj s priemernými hodnotami nameraných hmotností a hmotnostnými úbytkami udáva tabuľka 9.

Tab. 10 Hmotnosti a hmotnostné úbytky zo vzoriek so všetkými úkonmi, ktoré boli na vzorkách vykonané

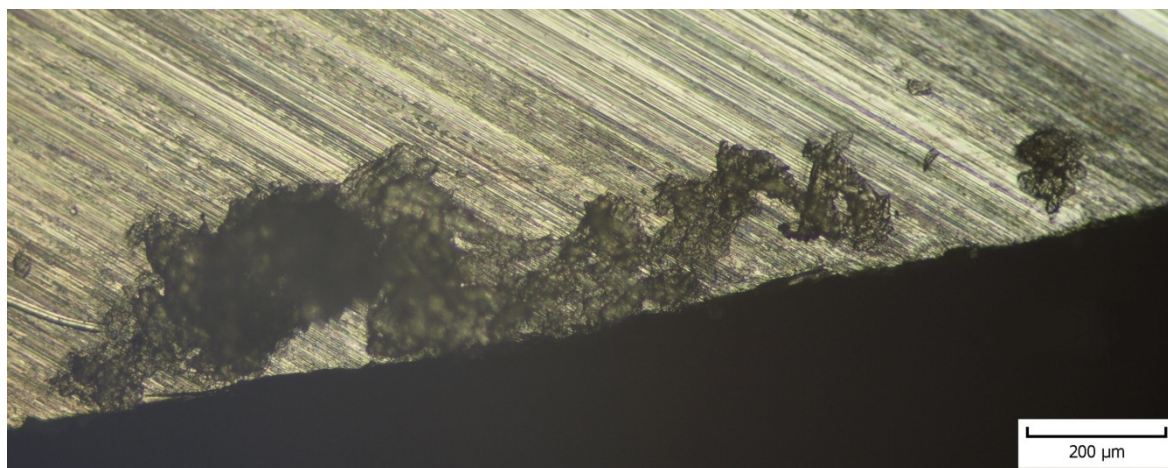
	lopatka	524-1	524-2	524-3	524-4
Hmotnosť vzoriek	60,3725	57,7748	57,5802	56,5122	57,7564
Prvé ponorenie do roztoku (72 h)					
Hmotnosť po ponorení	60,3741	57,7760	57,5811	56,5133	57,7575
Hmotnostný úbytok	-0,0016	-0,0012	-0,0009	-0,0012	-0,0011
Vizuálna kontrola, odrezanie časti vzorky na metalografické skúmanie					
Nová hmotnosť vzoriek	50,4685	47,8072	48,1350	48,2110	48,5399
Druhé ponorenie do roztoku (88 h)					
Vizuálna kontrola					
Tretie ponorenie do roztoku (72 h)					
Hmotnosť po ponorení	50,4695	47,8081	48,1350	48,2115	48,5406
Hmotnostný úbytok	-0,001	-0,0009	0	-0,0005	-0,0007

Podobne ako v kap. 4.7.1, vyšli všetky hmotnostné úbytky nekladne, to znamená, že vzorky počas skúšky, naopak, mierne nabrali na hmotnosti. Aj keď na vzorke lopatky sa objavila viditeľná korózia, na hmotnostnom úbytku sa to neprejavilo. Namerané hmotnostné prírastky však dosahujú nízke hodnoty, na hranici významnosti. Keďže nedošlo k hmotnostným úbytkom vzoriek, možno konštatovať, že oceľ 1.4517 je aj pri dlhšom vystavení odolná voči pôsobeniu roztoku FeCl_3 pri izbovej teplote. Keďže roztok použitý na koróznú skúšku dosahoval hodnotu $\text{pH}=1,22$, čo značí silne kyslé prostredie, ďalšie zníženie jeho hodnoty by pravdepodobne neprineslo pozorovateľný rozdiel v korózii. Možno však očakávať vyššiu mieru korózie, ak by skúška bola vykonávaná pri

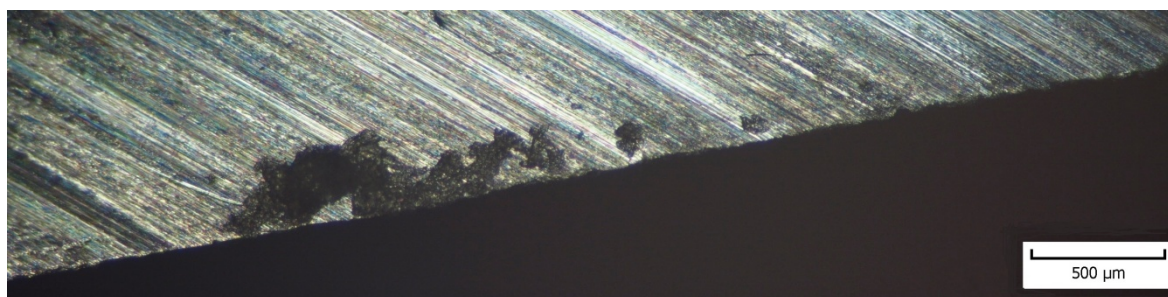
zvýšenej teplote. Norma G48-11 odporúča vykonávať koróznú skúšku metódou A pri izbovej teplote alebo teplote 50 °C.

4.7.5 Korózia na vzorke z lopatky

Vzorka z lopatky bola v mieste viditeľnej korózie priečne prerezaná za účelom skúmania tvaru a hĺbky korózneho napadnutia. Ako vidno z obr. 44 a 45, korózne napadnutie malo tvar jamky, ktorá sa rozširovala pod povrchom. Z tvaru jamky možno usúdiť, že sa šírila podpovrchovo prednostne v horizontálnom smere. Z fotografie bolo zistené, že v mieste rezu dosahovala jamka maximálnu hĺbku 320 μm . Jej maximálna šírka v mieste rezu dosahovala veľkosť 1280 μm . V mieste jamky bolo plánované vytvoriť metalografickú vzorku, aby bolo možné skúmať mechanizmus korózneho napadnutia (po ktorých fázach prebiehalo, či bolo iniciované na inklúziách) avšak pri brúsení nutnom na prípravu metalografickej vzorky došlo k odobratiu materiálu až po stenu jamky, takže jamka zanikla a zhotovenie metalografickej vzorky stratilo svoj význam. Keďže to bola jediná jamka spôsobená koróziou zo všetkých vzoriek, hlbšie preskúmanie mechanizmu korózie nebolo možné.



Obr. 44 Priečný rez jamky na vzorke lopatky.



Obr. 45 Priečný rez jamky na vzorke lopatky.

ZÁVER

Na experiment mala výrazný vplyv svetová pandémia COVID-19, pretože v súvislosti s nadväzujúcimi vládnymi opatreniami (uzavretie škôl, uzavretie štátnych hraníc) bolo nemožné sa v čase platnosti vládných opatrení dostať k experimentu. Z tohto dôvodu sa plánované úkony posunuli na neskôr a nebolo možné zrealizovať ďalšie alternatívy, či variácie korózných skúšok, ktorými by bolo možné hlbšie preskúmať problematiku. Z práce vyplynuli tieto závery:

- Oceľ 1.4517 má pri izbovej teplote vysokú odolnosť proti jamkovej korózii, aj v takom agresívnom prostredí ako je 6% roztok FeCl_3 .
- Jej odolnosť proti 6% roztoku FeCl_3 pri izbovej teplote je zabezpečená aj strednou hodnotou PRE_N , jej zvýšenie nespôsobí badateľný rozdiel v koróznej odolnosti voči spomínanému roztoku.
- Výrazná korózia sa neobjavila ani pri 3-násobne predĺženej dobe pôsobenia oproti dobe odporúčanej ASTM G48-11.
- Korózia na vzorke lopatky by mohla nasvedčovať, že vzorka lopatky bola na koróziu náchylnejšia ako odliate vzorky. Keďže však pozorovaná korózia bola ojedinelá, objavila sa len na dvoch miestach z celej vzorky, pričom len na jednom smerovala do hĺbky, nemožno na základe tohto pozorovania vyvodiť záver. Korózia mohla byť spojená s individuálnou metalurgickou alebo technologickou chybou, zrejme podpovrchovou, ktorá mohla zabezpečiť takýto rozsah koróznej jamky.
- Na skúmanie odolnosti proti jamkovej korózii skúmanej lopatky miešadla je nutné podmienky viac priblížiť podmienkam v prevádzke. V prvom rade teplotou, prípadne koróznym prostredím (prítomnosťou jednotlivých chemických činidiel) alebo prítomnosťou napätia, aby sa preskúmal aj vplyv korózie pod napätím.
- Je potrebné preskúmať odolnosť proti jamkovej korózii skúmaných zliatin (vrátane lopatky miešadla) pri zvýšenej teplote – pri 50 °C, ako odporúča ASTM G48-11 alebo pri maximálnej teplote, pri ktorej sa súčasti v prevádzke nachádzajú.
- Ďalšou možnosťou je príprava väčšieho množstva vzoriek a vykonanie skúšky podľa G48-11 metóda E, čo je zistenie kritickej teploty jamkovej korózie (CPT). V prípade zistenej CPT nižšej ako je teplota v prevádzke, je nutné buď materiál nahradiť materiálom s vyššou hodnotou CPT alebo zníženie prevádzkovej teploty.

ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

1. HLUCHÝ, Miroslav a Václav HANĚK. *Strojírenská technologie 2. 2., upr. vyd. Praha: Scientia, 2001. ISBN 80-7183-245-6.*
2. CICEK, Volkan. *Corrosion engineering*. Hoboken, New Jersey: Scrivener Publishing/Wiley, [2014]. ISBN 978-1-118-72089-9. Dostupné také z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpCE00004B/viewerType:toc//root_slug:corrosion-engineering/url_slug:corrosion-engineering?b-q=corrosion&sort_on=default&b-subscription=true&b-group-by=true&b-sort-on=default&b-content-type=all_references&include_synonyms=no.
3. KIANI, Ahmed, David G. HASKO, William I. MILNE a Andrew J. FLEWITT. Analysis of amorphous indium-gallium-zinc-oxide thin-film transistor contact metal using Pilling-Bedworth theory and a variable capacitance diode model. *Applied Physics Letters* [online]. 2013, 102(15) [cit. 2020-03-20]. DOI: 10.1063/1.4801991. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4801991>
4. Pilling–Bedworth ratio. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-03-20]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Pilling%E2%80%93Bedworth_ratio#/media/File:Pilling-Bedworth-Verh%C3%A4ltnis.svg.
5. LEYGRAF, Christofer, Inger ODNEVALL WALLINDER, Johan TIDBLAD a T. E. GRAEDEL. *Atmospheric corrosion*. Second edition. Hoboken, New Jersey: Wiley, [2016]. ISBN 978-1-11876-227-1.
6. ZHANG, J., P. HOSEMANN a S. MALOY. Models of liquid metal corrosion. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 2010, 404(1), 82-96 [cit. 2020-03-21]. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2010.05.024. ISSN 00223115. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311510002369>.
7. AHMAD, Zaki. *Principles of corrosion engineering and corrosion control*. Amsterdam: Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2006. Butterworth-Heinemann/ICHEM series. ISBN 978-0-7506-5924-6..
8. TALBOT, David E. J. a James D. R. TALBOT. *Corrosion science and technology*. Third edition. Boca Raton, FL: CRC Press, [2018]. ISBN 978-1-4987-5241-1..
9. ČÍHAL, Vladimír. *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin: vysokoškolská příručka pro vysoké školy technické*. 3., přeprac a dopln. vyd. Praha: SNTL, 1984..
10. MARCUS, Philippe, ed. *Corrosion mechanisms in theory and practice*. Third edition. Boca Raton: CRC Press, 2012. Corrosion technology (Boca Raton, Fla.). ISBN 978-1-4200-9463-3.
11. PROŠEK, T. a V. ŠEFL. Corrosion resistance of stainless steel in drinking water treatment plants and water storage units. *Koroze a ochrana materialu*. 2018, 62(4), 141-147. DOI: 10.2478/kom-2018-0020. ISSN 1804-1213. Dostupné také z: <http://content.sciendo.com/view/journals/kom/62/4/article-p141.xml>
12. ISECKE, Bernd, Michael SCHÜTZE a Hans-Henning STREHBLOW. Corrosion. CZICHOS, Horst, Tetsuya SAITO a Leslie SMITH, ed. *Springer Handbook of Metrology and Testing* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, 2011, s. 667-741 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1007/978-3-642-16641-9_12. ISBN 978-3-642-16640-2. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-16641-9_12.
13. RASHIDI, Navid, Seyed ALAVI-SOLTANI a Ramazan ASMATULU. Crevice Corrosion Theory, Mechanisms and Prevention Methods. *3rd Annual Symposium : Graduate Research and Scholarly Projects* [online]. Wichita State University, 2007-04-27, , 215-216 [cit. 2020-05-10]. Dostupné z:

<https://soar.wichita.edu/bitstream/handle/10057/917/grasp%20216.pdf?sequence=1&isAllo wed=y>.

14. REVIE, R. Winston, ed. *Uhlig's Corrosion Handbook* [online]. Third edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley, 2011 [cit. 2020-06-14]. ISBN 978-1-61344-161-9.

Dostupné z:

https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpUCHE0013/viewerType:toc//root_slug:uhlig-s-corrosion-handbook/url_slug:front-matter?issue_id=kpUCHE0013&hierarchy=.

15. BHADESHIA, H. K. D. H. a R. W. K. HONEYCOMBE. *Steels: microstructure and properties*. 3rd ed. Boston: Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2006. ISBN 9780750680844. .

16. BRANDI, Sérgio Duarte a Cláudio Geraldo SCHÖN. A Thermodynamic Study of a Constitutional Diagram for Duplex Stainless Steels. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* [online]. 2017, 38(3), 268-275 [cit. 2020-03-18]. DOI: 10.1007/s11669-017-0537-8. ISSN 1547-7037. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11669-017-0537-8>.

17. HSIEH, Chih-Chun a Weite WU. Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels. *ISRN Metallurgy* [online]. 2012, 2012, 1-16 [cit. 2020-03-14]. DOI: 10.5402/2012/732471. ISSN 2090-8717. Dostupné z:

<https://www.hindawi.com/archive/2012/732471/>.

18. HAU, Jorge a Antonio SEIJAS. Sigma Phase Embrittlement of Stainless Steel in FCC Service. In: *NACE International*. San Diego, California: NACE International, 2006, 1 - 2. Dostupné také z:

https://www.researchgate.net/publication/238602455_Sigma_Phase_Embrittlement_of_Stainless_Steel_in_FCC_Service.

19. HOSSEINI, Vahid, Leif KARLSSON, Sten WESSMAN a Nuria FUERTES. Effect of Sigma Phase Morphology on the Degradation of Properties in a Super Duplex Stainless Steel. *Materials* [online]. 2018, 11(6) [cit. 2020-06-26]. DOI: 10.3390/ma11060933. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/11/6/933>.

20. GICH, M., E. A. SHAFRANOVSKY, A. ROIG, et al. Aerosol nanoparticles in the Fe1-xCrx system: Room-temperature stabilization of the σ phase and $\sigma \rightarrow \alpha$ -phase transformation. *Journal of Applied Physics* [online]. 2005, 98(2) [cit. 2020-03-14]. DOI: 10.1063/1.1946907. ISSN 0021-8979. Dostupné z:

<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1946907>

21. FREMUNT, Přemysl a Tomáš PODRÁBSKÝ. *Konstrukční oceli*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 1996. ISBN 80-858-6795-8..

22. CAMPBELL, F. C. *Elements of metallurgy and engineering alloys* [online]. Materials Park, Ohio: ASM International, c2008 [cit. 2020-06-06]. Dostupné z:

<https://ebookcentral.proquest.com/lib/vutbrno/reader.action?docID=3002354&ppg=447&q uery=stainless+steels>.

23. KRAUSS, George. Stainless Steel. *Steels - Processing, Structure, and Performance* [online]. 2nd Edition. Materials Park, Ohio 44073-000: ASM International, 2015, s. 579-619 [cit. 2020-06-06]. ISBN 978-1-68015-517-4. Dostupné z:

[https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpSPSPE002/cid:kt00U9LVD7/viewerType:khtml//root_slug:23-stainless-steels/url_slug:stainless-steels?b-toc-cid=kpSPSPE002&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=stainless-steels&b-toc-title=Steels%20-%20Processing%2C%20Structure%2C%20and%20Performance%20\(2nd%20Edition\)&page=1&view=collapsed&zoom=1](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpSPSPE002/cid:kt00U9LVD7/viewerType:khtml//root_slug:23-stainless-steels/url_slug:stainless-steels?b-toc-cid=kpSPSPE002&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=stainless-steels&b-toc-title=Steels%20-%20Processing%2C%20Structure%2C%20and%20Performance%20(2nd%20Edition)&page=1&view=collapsed&zoom=1).

24. BABOIAN, Robert, ed. *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. Second Edition. West Conshohocken: ASTM International, 2005. ISBN 0-8031-2098-2..
25. HAYNES, Gardner S. a Robert BABOIAN, ed. *Laboratory corrosion tests and standards*. Philadelphia: American Society for Testing and Material, 1985. ISBN 0-8031-0443-X..
26. Intergranular corrosion. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-06-26]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Intergranular_corrosion.
27. MCGUIRE, Michael F. *Stainless Steels for Design Engineers*. Ohio: ASM International, 2011. ISBN 978-1-61503-059-0. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpSSDE0007/viewerType:toc/>.
28. REARDON, Arthur. *Metallurgy for the Non-Metallurgist*. 2nd Edition. Ohio: ASM International, 2012. ISBN 978-1-61503-821-3. Dostupné také z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpMNME0001/viewerType:toc/root_slug:metallurgy-for-the.
29. *Practical Guidelines for the fabrication of Duplex Stainless Steels* [online]. Third edition. London: International Molybdenum Association (IMOA), 2014 [cit. 2020-06-26]. ISBN 978-1-907470-09-7. Dostupné z: https://www.imoa.info/download_files/stainless-steel/Duplex_Stainless_Steel_3rd_Edition.pdf.
30. FALKLAND, M. -L., M. GLAES a M. LILJAS. Duplex Stainless Steels. WINSTON, Revie, R. *Uhlig's Corrosion Handbook* [online]. 3rd Edition. Ottawa (Ontario): John Wiley, 2011, s. 695-706 [cit. 2020-05-25]. ISBN 978-1-61344-161-9. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpUCHE0013/cid:kt008TZY32/viewerType:khtml//root_slug:52-duplex-stainless-steels/url_slug:duplex-stainless-steels?b-toc-cid=kpUCHE0013&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=duplex-stainless-steels&b-toc-title=Uhlig%E2%80%99s%20Corrosion%20Handbook%20\(3rd%20Edition\)&page=1&view=collapsed&zoom=1](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpUCHE0013/cid:kt008TZY32/viewerType:khtml//root_slug:52-duplex-stainless-steels/url_slug:duplex-stainless-steels?b-toc-cid=kpUCHE0013&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=duplex-stainless-steels&b-toc-title=Uhlig%E2%80%99s%20Corrosion%20Handbook%20(3rd%20Edition)&page=1&view=collapsed&zoom=1).
31. PETTERSSON, Niklas, Rachel F. A. PETTERSSON a Sten WESSMAN. *Precipitation of Chromium Nitrides in the Super Duplex Stainless Steel 2507*. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2015, 46(3), 1062-1072 [cit. 2020-05-27]. DOI: 10.1007/s11661-014-2718-y. ISSN 1073-5623. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11661-014-2718-y>
32. POHL, Michael, Oliver STORZ a Thomas GLOGOWSKI. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization* [online]. 2007, 58(1), 65-71 [cit. 2020-05-26]. DOI: 10.1016/j.matchar.2006.03.015. ISSN 10445803. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580306000994>.
33. O'BRIEN, Anette, ed. *Stainless and Heat-Resistant Steels*. *Welding Handbook, Volume 4 - Materials and Applications, Part 1* [online]. 9th Edition. Miami: American Welding Society (AWS), 2011, s. 319-391 [cit. 2020-05-27]. ISBN 978-1-61344-537-2. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpWHVMAP01/cid:kt0095SD22/viewerType:khtml//root_slug:5-stainless-and-heat-resistant-steels/url_slug:stainless-heat-resistant?b-toc-cid=kpWHVMAP01&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=stainless-heat-resistant&b-toc-title=Welding%20Handbook%2C%20Volume%204%20-%20Materials%20and%20Applications%2C%20Part%201%20\(9th%20Edition\)&page=1&view=collapsed&zoom=1](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpWHVMAP01/cid:kt0095SD22/viewerType:khtml//root_slug:5-stainless-and-heat-resistant-steels/url_slug:stainless-heat-resistant?b-toc-cid=kpWHVMAP01&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=stainless-heat-resistant&b-toc-title=Welding%20Handbook%2C%20Volume%204%20-%20Materials%20and%20Applications%2C%20Part%201%20(9th%20Edition)&page=1&view=collapsed&zoom=1).

34. PETTERSSON, Niklas, Rachel F. A. PETTERSSON a Sten WESSMAN. Precipitation of Chromium Nitrides in the Super Duplex Stainless Steel 2507. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2015, 46(3), 1062-1072 [cit. 2020-05-27]. DOI: 10.1007/s11661-014-2718-y. ISSN 1073-5623. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11661-014-2718-y>
35. BURT, Victoria, ed. Effects of Metallurgical Variables on the Corrosion of Stainless Steels. *Corrosion in the Petrochemical Industr* [online]. Second Edition. Materials Park, Ohio 44073-000: ASM International, 2015, s. 62-69 [cit. 2020-05-31]. ISBN 978-1-5231-0212-9. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpCPIE0001/cid:kt010W9BC1/viewerType:khtml//root_slug:9-effects-of-metallurgical-variables-on-the-corrosion-of-stainless-steels/url_slug:effects-metallurgical?b-toc-cid=kpCPIE0001&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=effects-metallurgical&b-toc-title=Corrosion%20in%20the%20Petrochemical%20Industry%20\(2nd%20Edition\)&page=1&view=collapsed&zoom=1](https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpCPIE0001/cid:kt010W9BC1/viewerType:khtml//root_slug:9-effects-of-metallurgical-variables-on-the-corrosion-of-stainless-steels/url_slug:effects-metallurgical?b-toc-cid=kpCPIE0001&b-toc-root-slug=&b-toc-url-slug=effects-metallurgical&b-toc-title=Corrosion%20in%20the%20Petrochemical%20Industry%20(2nd%20Edition)&page=1&view=collapsed&zoom=1).
36. SHAMANTH, V., K. S. RAVISHANKAR a K. HEMANTH. Duplex Stainless Steels: Effect of Reversion Heat Treatment. DURIAGINA, Zoia, ed. *Stainless Steels and Alloys: Effect of Reversion Heat Treatment* [online]. IntechOpen, 2019, 2019-2-13 [cit. 2020-05-31]. DOI: 10.5772/intechopen.80007. ISBN 978-1-78985-369-8. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/stainless-steels-and-alloys/duplex-stainless-steels-effect-of-reversion-heat-treatment>
37. LIMA, Hillane Mirelle Lopes Ferreira de, Sérgio Souto Maior TAVARES, Marcelo MARTINS a Walney Silva ARAÚJO. The effect of copper addition on the corrosion resistance of cast duplex stainless steel. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2019, 8(2), 2107-2119 [cit. 2020-06-03]. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.01.018. ISSN 22387854. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785418308172>
38. HU, Ping, Wei YAN, Wei SHA, Wei WANG, Zhan-li GUO, Yi-yin SHAN a Ke YANG. Study on Laves phase in an advanced heat-resistant steel. *Frontiers of Materials Science in China* [online]. 2009, 3(4), 434-441 [cit. 2020-06-03]. DOI: 10.1007/s11706-009-0063-7. ISSN 1673-7377. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11706-009-0063-7>.
39. G48 - 11(2015). *Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution*. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
40. ZÁDĚRA, Antonín a Rudolf FORET. *Expertní posudek: Posouzení příčiny vady u odlitku lopatky z materiálu G2607Cu*. ÚST-odbor slévárenství, FSI, VUT v Brně, 2019, 26 s..
41. *Test pieces for tensile testing of metallic materials*. 2004-01. Berlin: Deutsches Institut für Normung e.V., 2004. Dostupné také z: <http://materialstandard.com/wp-content/uploads/2019/07/DIN-50125%EA%9E%892004-EN-%E1%B4%BE%E1%B4%BC%E1%B4%BC%E1%B4%AE%E1%B4%B8%E1%B4%B5%E1%B6%9C%E1%B4%BD.pdf>
42. KUMAR, Rakesh a Varinder SAHNI. Effect of Copper and Magnesium Stoichiometric Additions and Thermal Aging on the Mechanical Properties of Cast Aluminium Alloys. *Indian Journal of Science and Technology* [online]. 2018, 11(48), 1-7 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.17485/ijst/2018/v11i48/138804. ISSN 0974-5645. Dostupné z:

<https://indjst.org/articles/effect-of-copper-and-magnesium-stoichiometric-additions-and-thermal-aging-on-the-mechanical-properties-of-cast-aluminium-alloys>

43. *Austenitic-Ferritic (Duplex) Casting Materials* [online]. Otto Junker, 2015 [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: <https://www.otto-junker.com/cache/dl-Austenitic-Ferritic-DUPLEX-Casting-Materials-aa4d1dd1db00d37343728c6ba0598a75.pdf>

ZOZNAM OBRÁZKOV

- Obr. 1 Oxidická vrstva kovov s rôznym PBP – podľa [4].
Obr. 2 Pasivačná krivka – podľa [10].
Obr. 3 Prechody častíc cez pasivačnú vrstvu – podľa [10].
Obr. 4 Štrbinová korózia – podľa [12].
Obr. 5 Schéma galvanickej korózie.
Obr. 6 Pasivačná vrstva koróziivzdornej ocele po jej lokálnom poškodení.
Obr. 7 Schaefflerov diagram – podľa [16].
Obr. 8 Precipitácia σ -fázy (S – štart precipitácie, M – medzistupeň, F – koniec precipitácie) – podľa [17].
Obr. 9 Morfológia σ -fázy pri rôznych teplotách starnutia superduplexnej ocele a jej kryštalografická orientácia [19].
Obr. 10 Fázový diagram Fe-Cr (δ – δ -ferit, A – austenit, T_C – Currieho teplota, σ, α' – intermetalické fázy) – podľa [20].
Obr. 11 Vplyv teploty popúšťania na výslednú pevnosť a húževnatosť ocele 1.4006 (zakalenej do oleja z 925 °C, 2x žihanej na odstránenie zvyškového napätia) – podľa [22].
Obr. 12 Medzikryštálová korózia [26].
Obr. 13 Triedy duplexných ocelí.
Obr. 14 Precipitačný diagram duplexnej ocele X2CrNiMoN 22-5-3 – podľa [31].
Obr. 15 Mikroštruktúra duplexných ocelí s nitrídmí chrómu pri rôznych rýchlostiach ochladzovania – a) 20 K/s, b) 100 K/s, c) kalené vo vode. Nitrídy sú viditeľné ako čierne ihlice vo vnútri feritických zŕn. Svetlejšia fáza je austenit [34].
Obr. 16 Morfológia σ -fázy podľa teploty jej vzniku – a) 950 °C, b) 850 °C, c) 750 °C [32].
Obr. 17 Nárasty na stene lopatky spôsobené jamkovou koróziou [40].
Obr. 18 Jamka spôsobená koróziou, hore je viditeľné selektívne leptanie feritu (tmavší), dole je viditeľné šírenie korózie po hraniciach zŕn [40].
Obr. 19 Vákuová indukčná pec Consarc.
Obr. 20 Odliaty Y-blok s jeho formou.
Obr. 21 Priebeh tepelného spracovania.
Obr. 22 Rezanie vzoriek na mechanické skúšky.
Obr. 23 Vzorka na skúšku ťahom [41].
Obr. 24 Vzorka na skúšku rázom v ohybe Charpyho kladivom [42].
Obr. 25 Vyčistená vzorka na koróznú skúšku (obe hlavné plochy vzorky 524-1).
Obr. 26 Ťahový diagram odliatych ocelí.
Obr. 27 Vzorky po skúške ťahom.
Obr. 28 Pevnosti vzoriek v porovnaní s hodnotami udávaných normou.
Obr. 29 Lomové plochy vzoriek.
Obr. 30 Hodnoty nárazovej práce.
Obr. 31 Uloženie vzoriek v kadičke.
Obr. 32 Finálna podoba skúšky.
Obr. 33 Chyby na povrchu vzorky. a),b),d) – povrch s chybou, c) povrch bez chyby. Na všetkých obrázkoch je mierka 200 μm .
Obr. 34 Vzorky na metalografické pozorovanie.
Obr. 35 Povrch leštených neleptaných vzoriek.
Obr. 36 Mikroštruktúra 524-1.
Obr. 37 Mikroštruktúra 524-2.
Obr. 38 Mikroštruktúra 524-3.
Obr. 39 Mikroštruktúra 524-4.
Obr. 40 Mikroštruktúra vzorky z lopatky miešadla.
Obr. 41 Korózia na vzorke lopatky.
Obr. 42 Korózia na lopatke fotená na stereolupe.

Obr. 43 Korózia na vzorke lopatky po 6 dňoch v roztoku (vľavo) a 9 dňoch v roztoku (vpravo).

Obr. 44 Priečny rez jamky na vzorke lopatky.

Obr. 45 Priečny rez jamky na vzorke lopatky.

