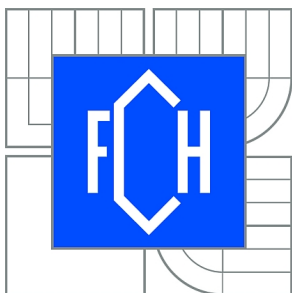




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

IMPREGNACE KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ PRO PODMÍNKY ZÁOCEÁNSKÝCH PLAVEB

IMPREGNATION OF STAINLESS STEELS FOR THE CONDITIONS OF OVERSEA SAILING

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. TOMÁŠ CHÁRA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0768/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Tomáš Chára	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Jakub Tkacz	

Název diplomové práce:

Impregnace korozivzdorných ocelí pro podmínky zámořských plaveb

Zadání diplomové práce:

Přehled technologie mezioperační korozní ochrany
Zhodnocení korozní odolnosti nechráněných korozivzdorných ocelí
Návrh několika komerčních systémů mezioperační ochrany
Porovnání technologických i provozních vlastností navržených systémů

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Tomáš Chára
Student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá dočasnou protikorozi ochranou korozivzdorných ocelí pro podmínky zaoceánské přepravy. V teoretické části je nejdříve udělán přehled korozivzdorných ocelí se zaměřením na jejich korozní odolnost a vlivy negativně či pozitivně ovlivňující tuto odolnost. Je zde také podán návrh dočasné protikorozi ochrany korozivzdorných ocelí a způsoby jejího testování. V rešeršní části jsou pak shrnuty další poznatky o testování odolnosti korozivzdorných ocelí proti bodové korozi. Úkolem experimentální části bylo otestování účinnosti tří různých konzervačních prostředků a porovnání kvality dočasné protikorozi ochrany oproti nechráněné chemicky pasivované korozivzdorné oceli.

ABSTRACT

This thesis deals with temporary corrosion protection of stainless steel for the conditions of oversea sailing. At first the theoretical part describes types of the stainless steels focusing on their corrosion resistance and negatively or positively impacts affect of their resistance. There is also a proposal of methods of the temporary corrosion protection and testing its effectiveness. The recherche are summarized knowledge in testing resistance of stainless steels to pitting corrosion. The task of the study was to test the effectiveness of three different preservatives and comparing the quality of their temporary corrosion protection compared with unprotected chemically passivated stainless steels.

KLÍČOVÁ SLOVA

Korozivzdorné oceli, bodová koroze, dočasná protikorozi ochrana

KEYWORDS

Stainless steels, pitting corrosion, temporary corrosion protection

CHÁRA, T. *Impregnace korozivzdorných ocelí pro podmínky zámořských plaveb*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 75 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem citoval správně a úplně. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování:

Rád bych poděkoval panu Ing. Martinu Zmrzlému, Ph.D. za odborné rady, čas, který mi věnoval a vedení při tvorbě diplomové práce. A také firmě ZVU POTEZ a.s. za poskytnutí materiálu na experimentální část této diplomové práce.

OBSAH:

1. Úvod	7
2. Rozdělení korozivzdorných ocelí.....	8
2.1 Účinky legujících prvků.....	8
2.2 Kalitelné (martenzitické) oceli.....	10
2.3 Struktura kalitelných (martenzitických) ocelí.....	10
2.3.1 Křehnutí kalitelných (martenzitických) korozivzdorných ocelí	11
2.3.2 Fyzikální vlastnosti kalitelných (martenzitických) korozivzdorných ocelí....	11
2.4 Feritické oceli.....	12
2.4.1 Fyzikální vlastnosti feritických ocelí.....	14
2.5 Duplexní (dvoufázové) korozivzdorné oceli	15
2.5.1 Feriticko-martenzitické oceli.....	15
2.5.2 Feriticko-austenitické oceli.....	15
2.6 Precipitačně vytvrditelné oceli.....	16
2.7 Austenitické oceli.....	17
2.7.1 Fyzikální vlastnosti.....	19
2.7.2 Mechanické vlastnosti	19
3. Korozní odolnost korozivzdorných ocelí	20
3.1 Příčiny snížené korozní odolnosti korozivzdorných ocelí	20
3.1.1 Vliv chemického stavu povrchu korozivzdorných ocelí	21
3.1.2 Dílenské zpracování korozivzdorných ocelí.....	22
3.1.3 Korozní napadení korozivzdorných ocelí.....	24
3.1.3.1 Druhy korozního napadení.....	24
4. Dočasná protikorozní ochrana korozivzdorných ocelí.....	29
4.1 Konzervační prostředky	31
5. Souhrn výsledků současného výzkumu	32
6. Cíle práce.....	38
7. Experimentální část.....	39
7.1 Experimentální materiál.....	39

7.1.1	WDS analýza	39
7.1.2	Konzervační prostředky (KP)	39
7.2	Korozní zkoušky	41
7.2.1	Korozní zkoušky v umělých atmosférách – (Neutral salt spray, NSS)	41
7.2.1.1	Zkušební zařízení	41
7.2.1.2	Příprava zkušební roztoku	42
7.2.1.3	Zkušební vzorky	42
7.2.2	Korozní zkoušky v roztoku chloridu železitého	44
7.2.2.1	Zkušební vzorky	44
7.2.2.2	Korozní zkoušky	44
8.	Výsledky a diskuze	48
8.1	Charakterizace korozivzdorné oceli	48
8.2	Charakterizace konzervačních prostředků	50
8.3	Korozní zkoušky v umělých atmosférách – NSS	55
8.4	Korozní zkoušky v roztoku chloridu železitého	57
9.	Závěr	65
10.	Seznam Použité literatury	66
11.	Seznam použitých zkratk a symbolů	70
12.	Přílohy	71
12.1	Korozní zkoušky v umělých atmosférách - NSS	71
12.2	Korozní zkoušky v roztoku chloridu železitého	72
12.3	Ceny navrhovaných rozpouštědel	75

1. ÚVOD

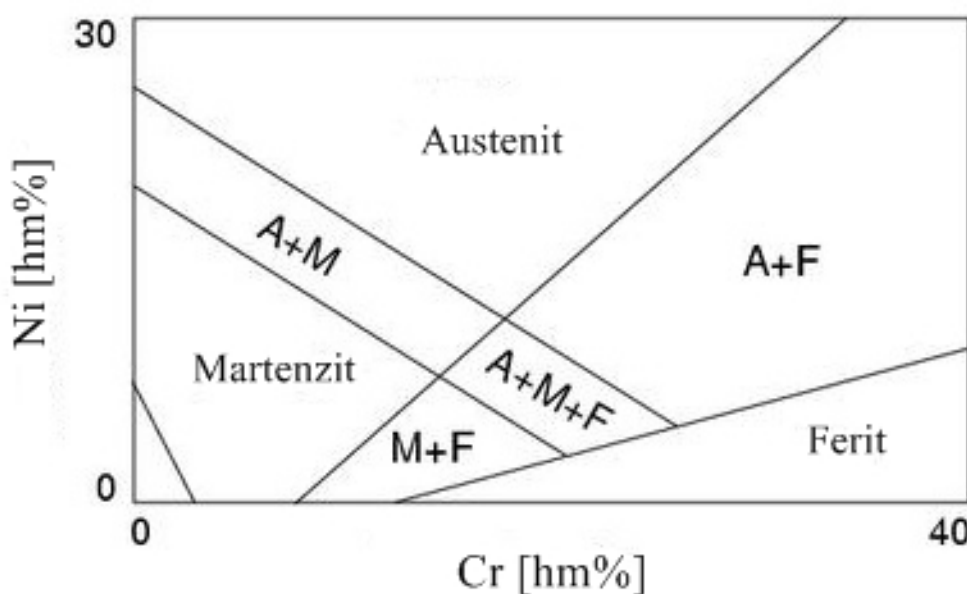
Koroze kovový materiálů, kovů, je již po desítky let brána jako nežádoucí proces. To dokládá i současné znění její definice: „Koroze kovů je fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí, vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami“. Použití kovu bylo a je hlavně vázána na jeho užité vlastnosti, kterými jsou nejčastěji zejména mechanické vlastnosti, jako je pevnost či houževnatost. Významná často bývá i tepelná a elektrická vodivost. Aby kov mohl plnit svou funkci, musí mít také dostatečnou korozní odolnost, která zajistí po celou dobu životnosti kovového výrobku využívání jeho užitečných vlastností [1]. To je však v dnešní praxi často těžko dosažitelný cíl a proto je v současné době věnována velká pozornost vývoji nových korozně odolných materiálů i rozvoji řady způsobů protikorozní ochrany a to ať už dočasné (krátkodobé) nebo trvalé (dlouhodobé).

Jedním z řady materiálů, které vykazují korozní odolnost v řadě prostředí, jsou korozivzdorné oceli. Korozní odolnost korozivzdorných závisí na jejich chemickém složení a to především na obsahu chromu, který u těchto ocelí musí být minimálně 11,7 %. Tento obsah chromu pak zaručuje vznik tenké korozně odolné pasivní vrstvy. Po objevení korozivzdorných ocelí, jakožto materiálu odolného v řadě prostředí bylo cílem zvyšování jejich užitečných vlastností pro zvýšení technických parametrů strojů a průmyslových zařízení. Proto při stále se zlepšujících parametrech strojů a zařízení jsou to právě korozivzdorné oceli, které mají dostatečnou dlouhou životnost a bezpečnost provozování. V posledních letech se zdá být použití těchto materiálů nezbytným pro ekonomické zvládnutí snah vyspělých průmyslových států po soběstačnosti v energii a surovinách na jedné straně a po zlepšování životního prostředí na straně druhé. Splnění těchto nároků je možné dosáhnout jednak vývojem nových materiálů, zavedením progresivnější technologií jejich výroby a zpracování, které mohou být cestou ke zvyšování jakosti a technických parametrů i při poměrně malé modifikaci chemického složení stávajících druhů ocelí a slitin [2].

Při použití jak progresivnějších materiálů, tak i běžných korozivzdorných ocelí platí stejné zásady jak pro jejich volbu, tak i zacházení s nimi. Rozvojové trendy ve zvyšování korozivzdornosti jsou doprovázeny snahou o lepší mechanické vlastnosti a zpracovatelnost, včetně žáropevnosti, svařitelnosti a pevnostních vlastností za nízkých teplot při zachování dobré tažnosti a houževnatosti. V současné době jsou již požadavky na korozivzdorné oceli takového druhu (např. použití při odsolování mořské vody, odsiřování plynů, konverzi uhlí, těžbě ropy a plynů z velkých hloubek apod.), že se nevystačí ani s maximálně legovanými ocelmi a je v řadě případů nutné využití niklových slitin [2].

2. ROZDĚLENÍ KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ

Korozivzdorné (tzv. nerezavějící), oceli se nejčastěji rozdělují podle jejich chemického složení a struktury do několika základních skupin. Podle struktury jsou rozděleny do pěti skupin: první skupinu tvoří tzv. kalitelné (martenzitické) oceli, druhou významnou skupinou jsou oceli feritické, třetí skupinu tvoří austenitické oceli, duplexní a precipitačně vytvrditelné oceli se řadí do čtvrté respektive páté skupiny. Podle chemického složení se korozivzdorné oceli dělí na chromové, chromniklové a chrommanganové. Všechny tyto typy ocelí mohou však další slitinové prvky, jako je molybden, křemík, měď, titan, niob, dusík apod. [2, 3].



Obr. 1: Schaefflerův diagram [4]

2.1 Účinky legujících prvků [5]

Na vlastnosti korozivzdorných ocelí má každý legující prvek specifický účinek a ve výsledku dochází ke kombinaci těchto účinků všech legujících prvků a vlivu nežádoucích nečistot v těchto ocelích.

Chrómové – Cr

Nejdůležitějším legujícím prvkem korozivzdorných ocelí je chrom. Je to prvek, který dává těmto ocelím základní odolnost proti korozi. Ta se zvyšuje s rostoucím jeho obsahem. S tím se také zvyšuje odolnost ocelí vůči oxidaci za vysokých teplot. Chrom podporuje feritickou strukturu. Minimální obsah pro zaručení korozní odolnosti je 11,7 %. Při nižších obsazích nevzniká souvislá pasivační vrstva oxidu chromitého.

Nikl – Ni

Hlavní důvod použití niklu jako legujícího prvku korozivzdorných ocelí je jeho podpora austenitické struktury. Se zvyšujícím se obsahem niklu se obecně zvyšuje tvárnost a houževnatost. Přítomnost niklu také snižuje rychlost koroze a korozivzdorné oceli s obsahem niklu jsou vhodné k používání v kyselých prostředích. U precipitačně vytvrditelných ocelí je nikl využíván k vytvoření intermetalické sloučeniny, která zvyšuje pevnost dané korozivzdorné oceli. Nevýhodou je jeho vysoká a kolísající cena.

Molybden – Mo

Molybden podstatně zvyšuje odolnost korozivzdorných ocelí proti rovnoměrné i lokalizované korozi. Jeho přítomnost v oceli zvyšuje mechanickou pevnost. Molybden také podporuje tvorbu sekundárních fází u feritických, feriticko-austenitických a austenitických ocelí.

Měď – Cu

Měď zvyšuje odolnost ocelí proti korozi v některých kyselinách a podporuje vznik austenitické struktury. U precipitačně vytvrditelných ocelí se měď využívá pro vytvoření intermetalický sloučenin, která zaručují zvýšení pevnosti oceli.

Mangan – Mn

Mangan se obecně u korozivzdorných ocelí používá pro zlepšení jejich tažnosti. Jeho ferito/austenitotvorný účinek v oceli se mění s teplotou: za nízké teploty se mangan chová jako austenitotvorný prvek, ale při vysokých teplotách podporuje stabilitu feritu. Přítomnost manganu v oceli také podporuje rozpustnost dusíku a používá se tedy k dosažení vysokého obsahu dusíku u austenitických ocelí.

Křemík – Si

Křemík zvyšuje odolnost vůči oxidaci, a to jak za vysokých teplot tak i v silně oxidačních prostředích za teplot nižších. Křemík podporuje feritickou strukturu.

Uhlík – C

Uhlík je silně austenitotvorný prvek. U ocelí obecně zvyšuje jejich mechanickou pevnost. Oproti tomu přítomnost uhlíku v oceli snižuje odolnost proti mezikrystalové korozi. U feritických korozivzdorných ocelí výrazně snižuje odolnost proti korozi i jejich houževnatost. U martenzitických a martenziticko-austenitických ocelí uhlík zvyšuje tvrdost a pevnost. Zvýšení tvrdosti a pevnosti u martenzitických ocelí je však doprovázeno snížením houževnatosti těchto ocelí.

Dusík – N

Dusík, stejně jako uhlík, je velmi silně austenitotvorný prvek a tedy i on podporuje austenitickou strukturu, což vede k výraznému zvýšení mechanické pevnosti ocelí. Dále dusík zvyšuje odolnost proti lokalizované korozi a to zejména v kombinaci s molybdenem. Přítomností dusíku u feritických ocelí se snižuje jejich tuhost a odolnost proti korozi. Obdobně jako vliv uhlíku, tak i dusík u martenzitických a martenziticko-austenitických ocelí zvyšuje pevnost a tvrdost na úkor houževnatosti oceli.

Titan – Ti

Titan je silně feritotvorný a karbidotvorný prvek, čímž snižuje příznivé účinky obsahu uhlíku. U austenitických ocelí je přidáván kvůli zvýšení odolnosti proti mezikrystalové korozi, přičemž zlepšuje také mechanické vlastnosti při vysokých teplotách. Obsah titanu u feritických ocelí má příznivý vliv na jejich houževnatost a přispívá k zvýšení odolnosti proti korozi snížením množství intersticiálních příměsí v tuhém roztoku. U martenzitických ocelí titan snižuje tvrdost a u precipitačně vytvrditelných ocelí se titan vyskytuje ve formě intermetalických sloučenin, které zvyšují pevnost ocelí.

Niob – Nb

Niob je stejně jako titan feritotvorný a karbidotvorný prvek a podporuje vznik tedy feritickou strukturu. U austenitických ocelí je přidáván ke zvýšení odolnosti proti mezikrystalové korozi a stejně jako titan zvyšuje mechanické vlastnosti za vysokých teplot. U martenzitických ocelí snižuje tvrdost a zvyšuje temperovací odpor [5].

2.2 Kalitelné (martenzitické) oceli

2.3 Struktura kalitelných (martenzitických) ocelí

Kalitelné neboli martenzitické oceli jsou korozivzdorné oceli obsahující až 18 % chrómu, které po zakalení vykazují martenzitickou strukturu, musí však být vždy popuštěny, takže finální struktura obsahuje zejména sorbit a jiné rozpadové složky. Jsou to oceli s nejvyšším obsahem uhlíku v rozmezí 0,8 až 1 % (a výše) ze všech skupin korozivzdorných ocelí. Tvorbu pasivní vrstvy martenzitických ocelí dovoluje už obsah chrómu okolo 10,5 %, přičemž nejvyšší korozní odolnost vykazuje kvalitní, nejlépe leštěný povrch. Podle obsahu chrómu, uhlíku, niklu a jejich vzájemného vztahu se tyto korozivzdorné oceli dají rozdělit celkem do 5 skupin (viz. Tabulka č. 1) [2, 3].

Tabulka č. 1: Rozdělení martenzitických korozivzdorných ocelí

	Skupina	Obsah uhlíku (hm %)	Obsah chrómu (hm %)
Oceli chromové (obsah Ni pod 1 %)	I	do 0,15	11,5 až 13,5
	II	0,2 až 0,4	12,0 až 14,5
	III	0,6 až 1,5	16,0 až 18,0
Oceli chromniklové (obsah Ni nad 2 %)	IV	do 0,20	15,0 až 18,0 (Ni 2 až 4 %)
	V	do 0,05	13,0 až 16,0 (Ni 3 až 6 %)

Kalitelné martenzitické oceli první skupiny se vyznačují relativně nízkým obsahem uhlíku, ale zároveň mají nejnižší obsah chrómu ze všech skupin. U těchto ocelí je však vyšší obsah chrómu nepřípustný. Při vyšším obsahu chrómu by po zakalení jejich struktura nebyla ryze martenzitická, ale mohly by se v ní objevit ostrůvky feritu, což by vedlo ke zhoršení optimálních mechanických vlastností [2].

Oceli druhé skupiny, tedy oceli s vyšším obsahem uhlíku, mohou mít i vyšší obsah chrómu aniž by došlo k ovlivnění martenzitické struktury. Využití obou těchto skupin ocelí spočívá hlavně v jejich dobrých mechanických vlastnostech a poměrně vysoké korozní odolnosti. Hlavní použití nacházejí v přírodních podmínkách jako je atmosféra, voda, pára a v dalších mírně agresivních prostředích, kde dochází k pasivaci povrchu (např. zředěná HNO_3 nebo slabé organické kyseliny) do teplot 450 °C. Oceli druhé skupiny s vyšším obsahem uhlíku nacházejí využití pro nožírské účely, díky jejich dostatečné tvrdosti a současně uspokojivé tažnosti. Dále se také používají pro lopatky parních turbín, součásti čerpadel a armatury v chemickém a energetickém průmyslu [2, 6].

Třetí skupinu tvoří oceli s poměrně vysokým obsahem uhlíku. Jeho nárůst je současně doprovázen i zvyšováním obsahu chrómu. Tato skutečnost umožňuje zachování úrovně korozní odolnosti i přes vázání určitého podílu chrómu uhlíkem v karbidech a tím jeho snížení v tuhém roztoku. Zvýšením obsahu chrómu na 17 % a uhlíku na cca 1 % se dosáhne zlepšení korozní odolnosti a tyto oceli jsou určeny pro výrobu konstrukčních dílů pro chemický průmysl s vysokými nároky na ořezuvzdornost při vysoké korozní odolnosti. Nevýhodou při použití těchto ocelí s obsahem uhlíku nad 0,2 % je, že není téměř možné jejich svařování [2, 3].

Oceli čtvrté a páté skupiny obsahují 2 až 6 % niklu. Nikl je austenitotvorný prvek, což vyžaduje zvýšení obsahu chrómu až na 16 až 18 %, podle obsahu uhlíku nebo jiných dalších feritotvorných prvků (např. molybden). Zvýšením obsahu chrómu je možné dosáhnout velmi příznivého kompromisu mezi mechanickými vlastnostmi a korozní odolností těchto ocelí. To umožňuje použití těchto ocelí na lopatky parních turbín a další součásti přicházející do styku s vodou, párou a zejména s mořskou vodou. Dobrou korozní odolnost vykazují i v oxidujících anorganických kyselinách. Proti klasickým martenzitickým ocelím bez niklu má tento typ ocelí vyšší pevnost, zlepšené plastické vlastnosti a podmíněnou svařitelnost [2, 3].

2.3.1 Křehnutí kalitelných (martenzitických) korozivzdorných ocelí

Všem martenzitickým korozivzdorným ocelím jsou společné dva jevy křehnutí. Prvním z nich je popouštěcí křehkost projevující se po ohřevu na 350-550 °C. Proto je nutné se tomuto intervalu teplot vyhybat při popouštění těchto ocelí po kalení. Popouštěcí křehkost se projevuje zvláště při obsahu uhlíku vyšším než 0,2 % a podle toho je nutné volit způsob ochlazování (rychlejší při vyšším obsahu uhlíku) [2].

Vodíková křehkost je druhým typem společným všem typům martenzitických ocelí. Křehnutí způsobené vodíkem se může projevovat po tepelném zpracování v určitých atmosférách, po moření nebo po elektrolytickém pokovování. Vodíkovou křehkost lze dobře odstranit žíháním mezi 200-350 °C, dokonce dostatečně účinný je i ohřev na 100 °C [2].

2.3.2 Fyzikální vlastnosti kalitelných (martenzitických) korozivzdorných ocelí

Hlavní fyzikální vlastnosti martenzitických korozivzdorných ocelí se mezi skupinami liší jen nepatrně. Hustota, součinitel tepelné roztažnosti, tepelná kapacita, modul pružnosti se takřka neliší od hodnot pro polotvrdou nízkolegovanou uhlíkovou ocel. Přítomností chrómu je

však značně snížena tepelná vodivost a naopak elektrický odpor je zase asi 5krát vyšší než u nelegované uhlíkové oceli. Martenzitické korozivzdorné oceli jsou vždy feromagnetické, ať jsou jakkoliv tepelně zpracovány [2].



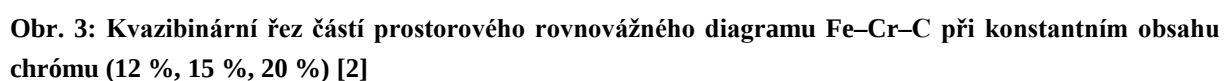
Obr. 2: Metallografický výbrus kalené martenzitické oceli 1.4006 (dle ČSN 17 021), leptáno - aqua regia, zvětšeno 100:1 [7]

2.4 Feritické oceli

Feritické korozivzdorné oceli jsou oceli s obsahem chrómu alespoň 13 %, přičemž obsah uhlíku se pohybuje pod hodnotou 0,1 %. Maximální obsah chrómu u feritických ocelí se podle rovnovážného diagramu uvádí asi 26 %, kdy tuhý roztok alfa neboli ferit se po ztuhnutí dalším chladnutím již nemění. Tyto oceli jsou tedy tvořeny alfa železem (feritem) a mají prostorově centrovanou krystalovou mřížku (BCC – body centered cubic). Feritická struktura chromových ocelí je stálá až do teplot běžného tepelného zpracování (žihání) 750 až 900 °C. Jsou-li feritické oceli zahřáty nad tyto teploty, dochází u nich k částečné austenitické přeměně a po ochlazení vykazují smíšenou strukturu. Takové oceli se označují jako tzv. poloferitické oceli [2, 3].

Feritické oceli se podle obsahu chrómu a uhlíku dají rozdělit do tří hlavních skupin. První skupiny tvoří oceli s obsahem chrómu 11,5 až 13,5 % a obsahem uhlíku pod 0,08 %. V těchto ocelích je potlačena martenzitická přeměna přísadou feritotvorného prvku, např. hliníku, titanu nebo niobu. Oceli mají dobrou korozní odolnost v atmosféře, v přírodní vodě a vodní páře, ve zředěné kyselině dusičné a slabých organických kyselinách. Nejsou vhodné pro silné

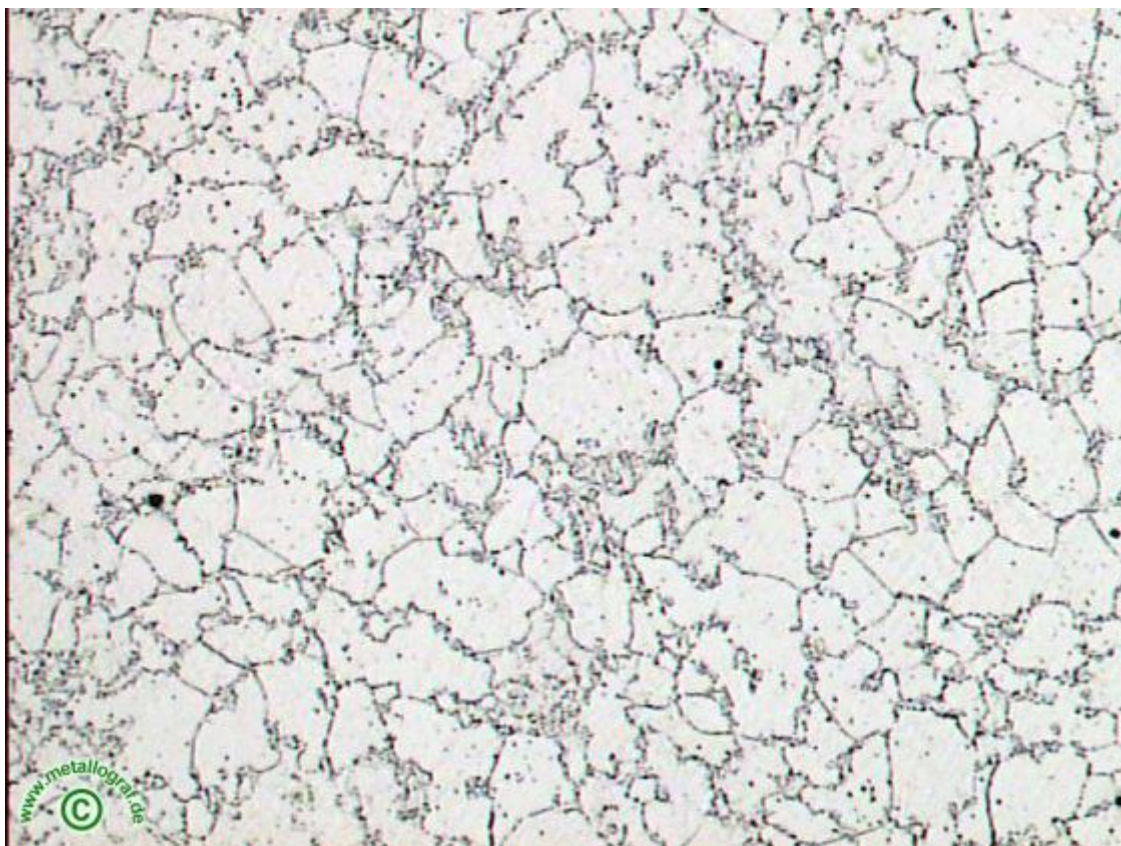
Do druhé skupiny se řadí oceli s obsahem 16 až 18 % chrómu a obsahem uhlíku pod 0,1 % v některých případech stabilizované titanem nebo niobem, popř. legované molybdenem. Tyto oceli jsou korozně odolné proti atmosférické korozi, říční a mořské vodě, kyselině dusičné, zředěným organickým kyselinám a roztokům solí. Dobře odolávají znečištěné průmyslové atmosféře a průmyslovým vodám. Vyznačují se dobrou odolností proti bodové korozi a koroznímu praskání v neutrálních nebo jen mírně kyselých roztocích za přítomnosti chloridových iontů. Stabilizace Ti zlepšuje odolnost proti mezikrystalové korozi. Nejvýznamnější využití nacházejí tyto oceli v potravinářském průmyslu pro zpracování mléka, při výrobě piva, octa apod. Další uplatnění nacházejí v automobilovém průmyslu, při výrobě kuchyňských potřeb a sanitárního zařízení, ve vzduchotechnice a v architektuře. V případě legování Mo je jejich odolnost proti rovnoměrné korozi srovnatelná s austenitickými korozivzdornými oceli [2, 3].



2.4.1 Fyzikální vlastnosti feritických ocelí

Fyzikální vlastnosti feritických korozivzdorných ocelí jsou prakticky stejné jako vlastnosti martenzitických korozivzdorných ocelí a liší se od sebe jen málo. Tyto oceli mají dobrou korozní a žárovou odolnost. Nevýhodou je jejich nízká houževnatost a citlivost na vruby. Tepelná roztažnost ocelí klesá s rostoucím obsahem chrómu, pokud se v oceli neobjeví austenit, jehož tepelná roztažnost je výrazně vyšší. Tepelná vodivost ocelí při nižších teplotách klesá s rostoucím obsahem chrómu. Měrné teplo feritických chromových ocelí je stejné jako u jiných konstrukčních ocelí. S rostoucím obsahem chrómu také mírně klesá hustota feritických ocelí. Hustota chromových ocelí s 13 % chrómu je $7,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a oceli s 25 % chrómu mají hustotu $7,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ oproti $7,85 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ u uhlíkové oceli. Po přidání 4 % hliníku k ocelím s 25 % chrómu může hustota klesnout až na $7,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [2, 8].

Feritické korozivzdorné oceli jsou feromagnetické, nejsou kalitelné a jejich pevnost je vyšší než u nelegované uhlíkaté oceli. Jejich magnetické vlastnosti jsou závislé jak na obsahu chrómu tak i obsahu uhlíku. Chromové korozivzdorné oceli mají světelnou odrazivost větší než 60 %, a to skoro v celé oblasti viditelné světla. I když je to poměrně nízká hodnota, je vyšší než hodnota odrazivosti uhlíkové oceli. Výhodou je, že se u feritických ocelí odrazivost s časem nezhoršuje, jako je to např. u nechráněného stříbra, které po krátké době černá [2].



Obr. 4: Metalografický výbrus na měkko žíhané feritické oceli 1.4512 (dle ČSN 17 040), leptáno - aqua regia, zvětšeno 200:1 [9]

2.5 Duplexní (dvoufázové) korozivzdorné oceli

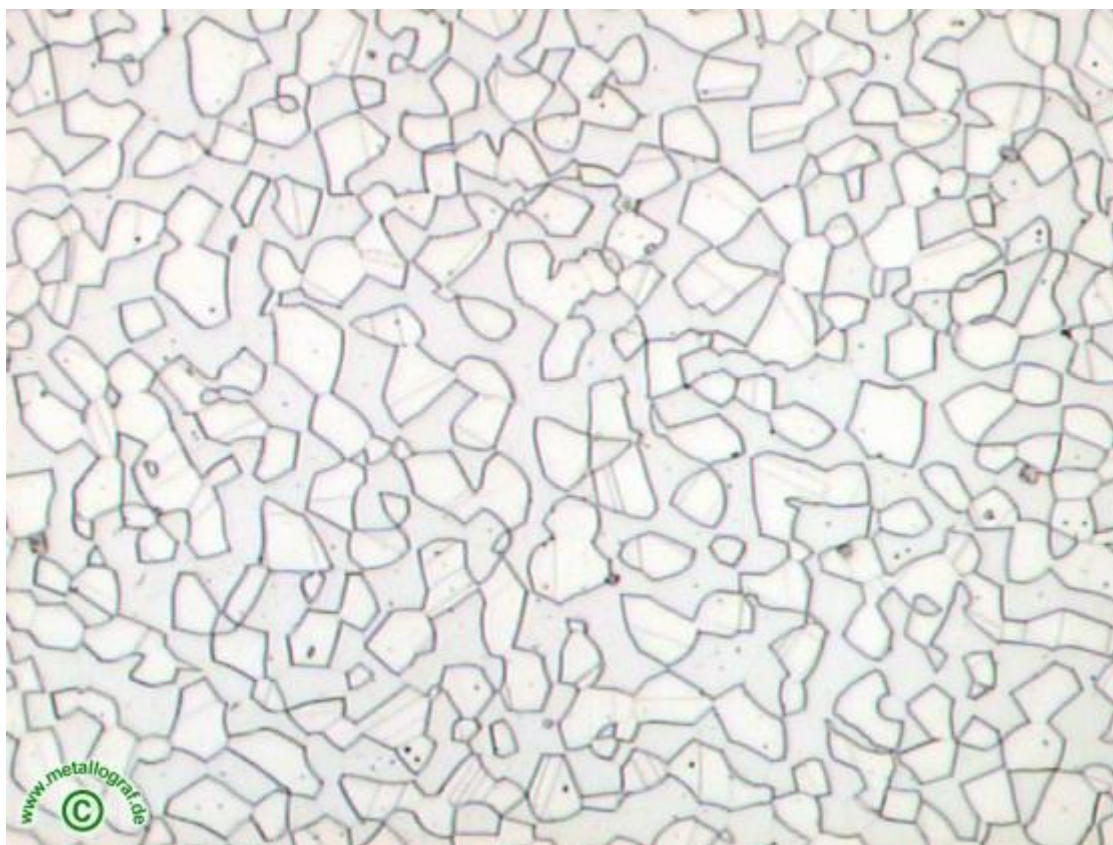
Duplexní neboli dvoufázové korozivzdorné oceli jsou oceli, jejich struktura je tvořena dvěma základními fázemi. Po ohřevu na vyšší teplotu vykazují tyto oceli dvoufázovou strukturu tvořenou delta feritem (δ -ferit) a austenitem. Je-li v austenitu rozpuštěno dostatečné množství austenitotvorných prvků, austenit se po ochlazení z teploty rozpouštěcího žíhání netransformuje a matrici oceli po ochlazení tvoří δ -ferit a metastabilní austenit. Naopak při nízkém obsahu austenitotvorných prvků se austenit transformuje na martenzit. Z tohoto hlediska lze duplexní korozivzdorné oceli rozdělit do dvou skupin: feriticko-martenzitické a feriticko-austenitické. Někteří autoři [2, 10] označují za duplexní oceli pouze feriticko-austenitické korozivzdorné oceli [11].

2.5.1 Feriticko-martenzitické oceli

Mezi feriticko-martenzitické oceli se řadí oceli s obsahem chromu v rozmezí 14 až 18 % a obsahem niklu 1 až 5 %. Jsou to oceli, které mají velmi nízký obsah uhlíku (max. 0,04 %), nízký obsah síry a fosforu (0,008 %). Oproti tomu mají zvýšený obsah manganu (1,5 %) a jsou stabilizované titanem nebo niobem. Vyšší obsah manganu zvyšuje pevnostní hodnoty a stabilizace niobem (titanem) zjemňuje zrna a zlepšuje vrubovou houževnatost. Struktura těchto ocelí obsahuje asi 20 % feritu, zbytek je tvořen martenzitem a karbidy. Korozní odolnost je ve srovnání s feritickými 13% (obsah chromu) oceli vyšší. Tyto oceli se převážně používají pro vodné roztoky obsahující CO_2 , jako jsou kyselé vody obsahující chloridy při těžbě zemního plynu [11, 12].

2.5.2 Feriticko-austenitické oceli

Feriticko-austenitické oceli ve své struktuře obsahují 30 až 50 % feritu, jehož množství se odvíjí od chemického složení oceli a množství feritotvorných prvků v oceli. Podíl feritu se dá také dále ovlivňovat tepelným zpracováním. Feriticko-austenitické oceli musí být zpracovávány při teplotách nad 1000 °C, přičemž zvyšování teploty vede zpravidla i ke zvýšení obsahu feritu. Tyto duplexní oceli nacházejí uplatnění především v chemickém průmyslu díky jejich dobrým korozním vlastnostem. Ty se podobají austenitickým ocelím. Na rozdíl od nich mají feriticko-austenitické oceli vyšší mez kluzu a nižší cenu. Díky legování těchto ocelí molybdenem, mědí, popř. dusíkem, uplatňují se tyto oceli pro použití v prostředích anorganických kyselin (kyseliny sírové a fosforečné), v některých organických kyselinách, mořské vodě i v chloridech. Legující prvky tedy těmto ocelím umožňují význačnou odolnost proti mezikrystalové, bodové a šterbinové korozi a především také proti koroznímu praskání [2, 10, 13].



Obr. 5: Metalografický výbrus žíhané feriticko-austenitické (50/50 %) duplexní oceli 1.4462 (dle ČSN 17 381), leptáno - aqua regia, zvětšeno 500:1 [14]

2.6 Precipitačně vytvrditelné oceli

Hlavní předností této skupiny ocelí je možnost jejich obrábění v poměrně měkkém stavu. Teprve hotový výrobek se vytvrzuje popouštěním za poměrně nízké teploty, takže u něho nedochází k deformaci ani k přílišné oxidaci. Precipitačně vytvrditelné oceli se dělí podle strukturních změn na oceli s přímou nebo nepřímou martenzitickou přeměnou a oceli vytvrzující přímo z austenitu bez martenzitické přeměny. Společným rysem všech těchto ocelí je, že precipitační vytvrzování je konečným stupněm tepelného zpracování oceli. Oceli jsou legovány niklem, přičemž jeho obsah je snížen v poměru k obsahu udržujícímu dostatečnou stabilitu austenitu. Navíc jsou tyto oceli legovány dalšími prvky, např. hliníkem, titanem, molybdenem, mědí aj. [2].



Obr. 6: Metalografický výbrus žíhané martenzitické precipitačně vytvrzené oceli 1.4545 (nejbližší ekvivalent dle ČSN 17 351), leptáno - aqua regia, zvětšeno 200:1 [15]

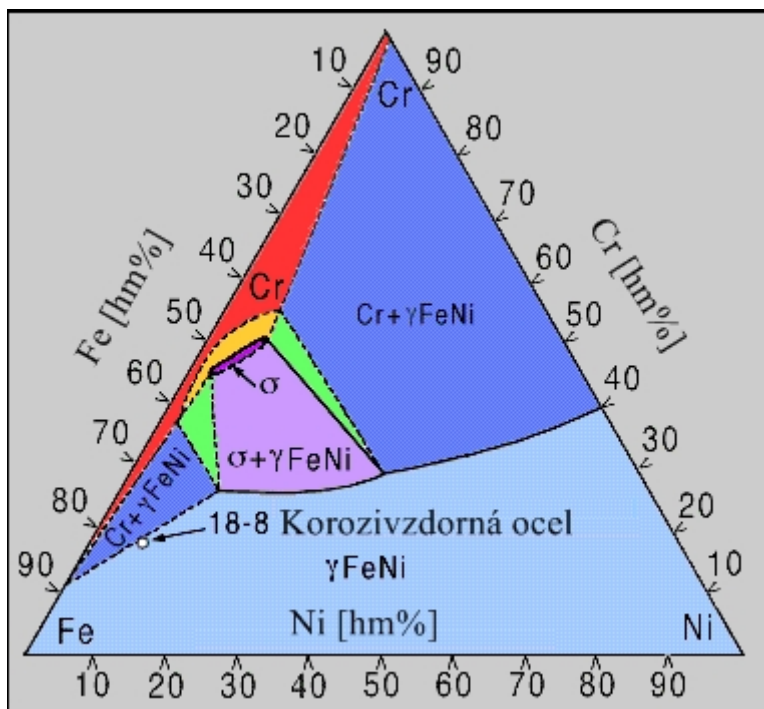
2.7 Austenitické oceli

Austenitické oceli tvoří největší skupinu korozivzdorných ocelí. Jsou to oceli, které kromě hlavního legujícího prvku všech předchozích typů korozivzdorných ocelí, chrómu, obsahují ve vhodně vyváženém množství řadu dalších legujících prvků, zejména nikl, mangan, molybden, ale i dusík. Díky přítomnosti řady austenitotvorných prvků si oceli zachovávají austenitickou strukturu za normální teploty i za velmi nízkých teplot. U austenitických ocelí nedochází k transformaci při tepelném zpracování, ale pouze při tváření za studena. Nepřítomnost fázových přeměn činí tyto oceli citlivými k růstu zrna za vysokých teplot. Zhrubnutí zrna však na rozdíl od feritických ocelí nevede ke zkřehnutí ocelí. Zrno austenitických ocelí má plošně centrovanou krystalovou strukturu (FCC – face centered cubic) [2, 8, 10].

Austenitických korozivzdorných ocelí je několik desítek druhů a dají se podle obsahu základních slitinových prvků rozdělit do 3 hlavních skupin.

První z nich jsou chrómniklové oceli. Tyto oceli obsahují 12 až 25 % chrómu, 8 až 38 % niklu a obsah uhlíku je v rozmezí 0,01 – 0,15 %. Dále mohou být ještě legovány dusíkem, molybdenem (chrómniklmolybdenové oceli s obsahem molybdenu až 3,5 % a více), mědi nebo křemíkem. Pro zlepšení mechanických vlastností a korozní odolnosti mohou být ještě stabilizovány titanem a niobem. Chrómniklové austenitické korozivzdorné oceli jsou

nejrozšířenější oceli pro všeobecné použití v chemickém průmyslu, a to pro jejich dobrou odolnost v oxidačních prostředích (např. v HNO_3) a odolnost vůči organickým kyselinám. Nejvíce používané z této skupiny ocelí jsou oceli typu X5CrNi18-9 a X2CrNi18-9, běžně ve světě označované jako AISI 304, resp. AISI 304L (dle ČSN 17 240 resp. 17 249). Jejich široké využití je u zařízení na výrobu a zpracování potravin, kde vyhovují z hlediska hygienických předpisů [2, 16].



Obr. 7: Ternární diagram soustavy Fe - Cr - Ni [17]

Druhou důležitou skupinou austenitických korozivzdorných ocelí jsou chrómmanganniklové oceli. To jsou oceli obsahující 12 až 22 % chrómu, 5 až 12 % manganu, 3 až 8 % niklu, obsah uhlíku se pohybuje v rozmezí 0,02 až 0,15 %. Dále můžou být tyto oceli legovány dusíkem, molybdenem a mědí (popř. stabilizovány titanem a niobem) pro zvýšení mechanických vlastností a korozní odolnosti za specifických podmínek [2].

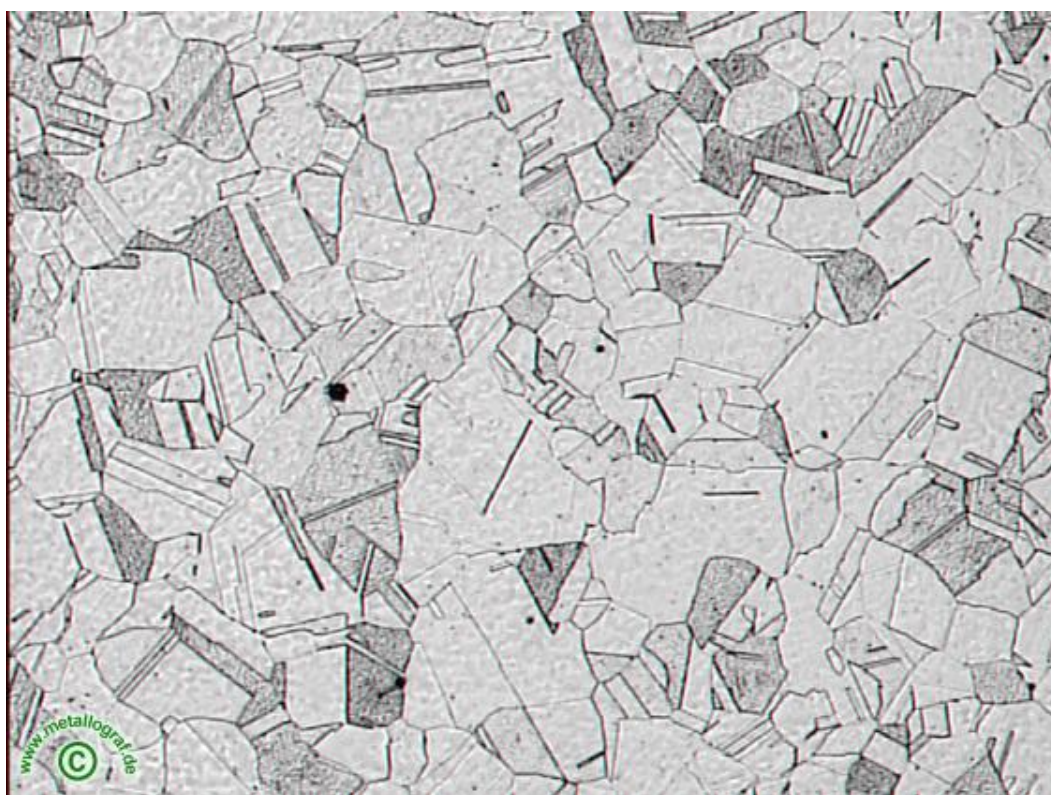
Chrómmanganové austenitické korozivzdorné oceli obsahují 10 až 19 % chrómu, 14 až 25 % manganu. Obsah uhlíku se u tohoto druhu ocelí pohybuje v rozmezí 0,02 až 0,08 %. Jako předchozí dvě skupiny jsou i tyto oceli legovány dalšími prvky, jako je dusík, molybden, měď, popř. jsou opět stabilizovány titanem a niobem. Tím je zajištěna stabilita austenitu a kombinace vysoké pevnosti, tažnosti a odolnosti proti opotřebení s vysokou korozní odolností. Oceli jsou nemagnetické a i po silném tváření za studena a mají vysokou odolnost proti opotřebení. Uplatnění nacházejí v prostředích s nízkými teplotami. Jsou částečně odolné i proti bodové a šterbinové korozi a jejich korozní odolnost je dobrá v mnoha oxidačních a redukčních prostředích [2, 16].

2.7.1 Fyzikální vlastnosti

Základní fyzikální vlastnosti austenitických korozivzdorných ocelí se týkají hlavně hustoty, tepelné vodivosti, měrného tepla, teplotní roztažnosti, elektrického odporu a termoelektrických vlastností, které jsou blízké typu oceli s 18 % chrómu a 9 % niklu. Přítomnost niklu způsobuje pokles bodu tání a nízkou tepelnou vodivost těchto ocelí. Austenitické korozivzdorné oceli mají také podstatně vyšší součinitel teplotní roztažnosti v porovnání s kalitelnými a feritickými korozivzdornými ocelmi. Po rozpouštěcím žhání jsou tyto oceli nemagnetické [2].

2.7.2 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti austenitických korozivzdorných ocelí je třeba rozlišovat podle druhu a množství slitinových prvků, které mají vliv právě nejen na výsledné mechanické vlastnosti, ale i strukturu a korozní odolnost ocelí. Mangan, jakožto austenitotvorný prvek, s obsahem v oceli nad 3 % přispívá k potlačení praskání svárů, přičemž hlavním problémem při svařování austenitických ocelí je tvorba karbidů chrómu. Další austenitotvorný prvek je dusík, který do obsahu 0,2 % také zvyšuje pevnostní charakteristiky oceli, aniž by snižoval odolnost k mezikrystalové korozi. Mechanické vlastnosti těchto ocelí však nezávisí nejen na jejich chemickém složení, ale i tepelném zpracování, na stupni deformace za studena, úrovni tvrdosti a teplotě. Mezi dobré mechanické vlastnosti těchto ocelí patří tvářitelnost za tepla i za studena, a také svařitelnost [2, 8, 16].

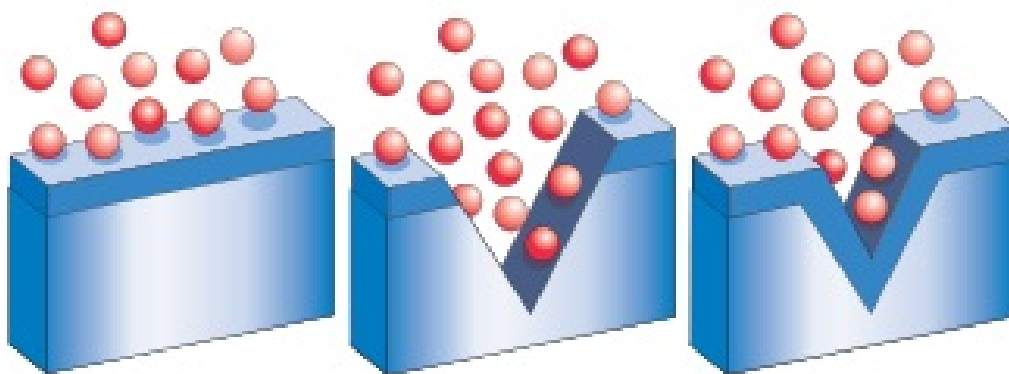


Obr. 8: Metallografický výbrus austenitické oceli 1.4301 (dle ČSN 17 240) upravené rozpouštěcím žháním, leptáno - aqua regia, zvětšeno 100:1 [18]

3. KOROZNÍ ODOLNOST KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ

Korozní odolnost korozivzdorných ocelí je založena na schopnosti pasivace povrchu oceli. K pasivaci korozivzdorné oceli dochází, je-li kovově čistý povrch vystaven vlivu okolních podmínek poskytujících dostatečné množství kyslíku na tvorbu chrómem bohaté oxidické vrstvy (hlavní komponentou je oxid chromitý). Tento proces probíhá zcela spontánně a automaticky, pronikne-li k povrchu oceli dostatečné množství kyslíku. Vzniká tak souvislá ochranná vrstva, která má např. i v případě mechanického poškození (poškrábání) obnovující schopnosti. Pro proces vytvoření této pasivní vrstvy je také důležité chemické složení oceli. Důležitý je především obsah chrómu, který se podílí na tvorbě již zmíněné oxidické vrstvy a s jeho rostoucím obsahem se schopnost pasivace rychle zvyšuje. Odolnost korozivzdorných ocelí se dá ovlivnit i dalšími legujícími prvky, jako je nikl, molybden, dusík, titan nebo niob, které mají vliv na chemické složení a homogenitu povrchových vrstev oceli [5, 19].

Pro dosažení maximální korozní odolnosti korozivzdorných ocelí je nutné zachování určitých zásad při jejich zpracování, které umožňují dosažení optimálního stavu povrchu. Nedodržením těchto zásad se, již za mírných korozních podmínek (atmosféra, neutrální vodné roztoky, atd.), může projevit výskytem povrchové nebo lokalizované koroze [20].



Obr. 9: Mechanismus obnovy pasivní vrstvy korozivzdorné oceli po jejím mechanickém poškození [19]

3.1 Příčiny snížené korozní odolnosti korozivzdorných ocelí

Korozní odolnost korozivzdorných ocelí je vždy závislá zejména na stavu jejich povrchu. K udržení optimálních vlastností povrchu je nutné dodržování přísných zásad při výrobě oceli. Při zpracování polotovaru, zvláště je-li použit proces svařování, nesmí na pasivovaném povrchu dojít k vytvoření heterogenit chemické ani fyzikální povahy. Nejčastějšími příčinami snížené korozní odolnosti je vznik oblastí ochuzených o některý legující prvek, zejména chróm, a kontaminace povrchu. Vliv kontaminujících látek na zhoršení korozní odolnosti korozivzdorných materiálů může být přímý (vznik korozního článku) nebo častěji v kombinaci s tepelným ovlivněním povrchu nepřímý [20].

3.1.1 Vliv chemického stavu povrchu korozivzdorných ocelí

Podle povahy kontaminujících látek rozdělujeme kontaminanty na organické a kovové. Znečištění povrchu korozivzdorných ocelí organickými kontaminanty má velice různorodý charakter a intenzitu. Pokud nedojde k odstranění kontaminujících látek z povrchu oceli před její mechanickou úpravou, např. před svařováním nebo tepelným zpracováním, může dojít k jejich tepelné degradaci, začlenění do svarového kovu nebo matrice což vede k následnému zhoršení užitečných vlastností materiálu. Náchylnost svarového spoje ke korozi se tak zvyšuje, dochází ke snížení korozní odolnosti, ale i vzniku různých defektů. Přítomnost sloučenin síry i samotné síry a fosforu a kovů s nízkým bodem tání může způsobit vznik trhlin ve svaru nebo tepelně ovlivněné oblasti. Zásadní podmínkou zpracování korozivzdorných ocelí je tedy odstranění veškerých nečistot před jejich svařováním, a to jak ze svařovaných okrajů, tak i z oblastí přilehlých, tedy z budoucí tepelně ovlivněné zóny. Následně při použití oceli v agresivních prostředích mohou tyto kontaminanty vyvolat bodovou a štěrbinovou korozi a iniciovat podmínky např. pro vznik mikrobiologické koroze [20, 21].

Ke kontaminaci povrchu látkami kovové povahy dochází obvykle v průběhu strojírenského zpracování a nejběžnějším kontaminantem bývá železo (z méně ušlechtilé oceli). Povrchové znečištění korozivzdorných ocelí železem je poměrně časté, ale při dodržení určitých zásad při skladování a zpracování těchto ocelí se mu lze poměrně snadno vyhnout. Tento druh kontaminace se projevuje vznikem rezavých skvrn již v mírně agresivních podmínkách, jako je atmosféra nebo neutrální vodné roztoky. Za určitých podmínek, pokud není železo odstraněno, může dojít k až iniciaci důlkové koroze, což většinou spíše souvisí se zhoršením fyzikálního stavu povrchu: po zkorodování méně ušlechtilého železa se na povrchu objeví objemné korozní produkty kryjící povrch (štěrbinová koroze) nebo jsou takto vytvořeny vhodné podmínky pro mikrobiálně stimulovanou korozi. Stopy železa i dalších povrchových kontaminantů kovové povahy jsou velmi dobře odstranitelné mírným přemořením povrchu v kyselém mořícím roztoku [20, 21].

Mezi závažnější kontaminace patří zabudování kontaminujícího kovu, nejčastěji opět železa do svaru. K tomu dochází během svařovacích operací, jestliže nebyla dodržena čistota svařovaných ploch. Přítomnost částic obsahujících železo po jejich zabudování do oceli vede k lokálnímu snížení obsahu legujících prvků, které se projeví až v agresivnějších podmínkách na rozdíl od předchozí povrchové kontaminace železem, projevující se za mírnějších korozních podmínek [20, 21].

Dalšími kontaminanty povrchu jsou oxidy. Ty mohou vznikat ve formě tenkých interferenčních, náběhových, barev nebo masivních povrchových oxidů po svařování nebo jiném tepelném ovlivňování oceli v závislosti na účinnosti použité ochranné atmosféry. Vznik jakýchkoli oxidů (kromě chrómu) na povrchu oceli způsobuje vytvoření povrchové vrstvy ochuzené o některý z legujících prvků, což má za následek snížení korozní odolnosti. Odstranění těchto oxidů je nejčastěji prováděno několika mechanickými postupy (např. broušení, kartáčování, tryskání, leštění). Přesto, že tyto operace mohou vytvořit povrch jednotného vzhledu, nedochází k dokonalému odstranění oxidů. K vytvoření optimálního povrchu s potřebnou korozní odolností je tedy vždy třeba chemické nebo mechanicko-chemické čištění povrchu oceli [20, 21].

3.1.2 Dílenské zpracování korozivzdorných ocelí [21]

Fyzikální stav povrchu je charakterizován přítomností necelistvostí, drsností, trhlinami, přítomností cizích látek apod. Je bezpodmínečně nutné zabránit poškrábání a poškození povrchu korozivzdorných ocelí a jejich nauhličení, neboť tím dochází jak ke zhoršení korozní odolnosti povrchu, tak i ke špatnému vzhledu povrchu vzbuzujícímu nedůvěru k jakosti výrobků z korozivzdorných ocelí.

Tváření za tepla – při ohřevu plechů z korozivzdorných ocelí na teploty pro tváření za tepla (obvykle nad 1000 °C) nesmí docházet k nauhličení jejich povrchu (vysoký obsah uhlíku přispívá k ochuzení oceli o chróm, který se vylučuje ve formě karbidů), a proto je výhodné na ohřev používat elektrické pece. Pokud se používá k ohřevu plyn, nesmí povrch korozivzdorné oceli přijít do styku se sloučeninami síry a oxidu uhelnatého a uhlíčitého a při ohřevu nesmí vznikat redukční atmosféra. Ohřev pomocí kyslíko-acetylenového plamene je nepřipustný.

Tváření za studena – austenitické korozivzdorné oceli se při tváření za studena zpevňují (např. při lisování, zkružování, tažení, ohýbání), a proto je často nutné při deformacích nad 10 až 15 % provádět tepelné zpracování (obvykle rozpouštěcí žíhání), při němž se opět nesmí korozivzdorná ocel nauhličit. Proto je nutné přednostně žíhat v ochranných atmosférách po dokonalém odmaštění povrchu (nejlépe pomocí alkalického činidla), aby na povrchu nebyly přítomny organické nečistoty, které se za vyšších teplot rozpadají na zbytky bohaté uhlíkem. Při hloubení tahem se nesmí mazat grafitem a pro vytvoření potřebného filmu mezi nástrojem a tvářenou ocelí se užívají tuky.

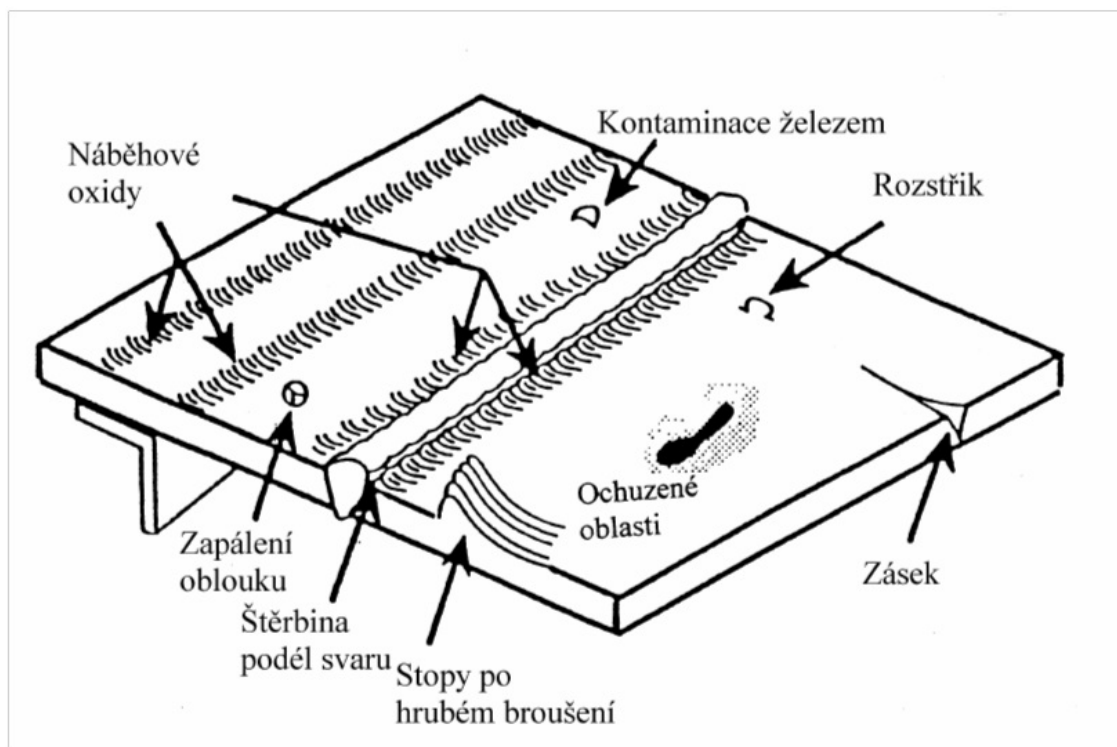
Rovnění, zkružování, ohýbání, dělení – rovnání polotovarů, hlavně plechů, je třeba provádět na desce s obložením nebo přes příložený plech z korozivzdorné oceli. Veškeré nástroje včetně válců musí být z korozivzdorných ocelí a měřidla se po materiálu nesmějí posouvat, ale pouze překládat. Pomocná natočení plechů se provádí pomocí sochorů z korozivzdorných ocelí nebo pomocí manipulátorů s přísavkami. Je nutné používat důlčíky a jehly z kvalitní kalené nástrojové oceli a rýsovací stopy a důlky mechanicky odstranit. Při rýsování musí být plech z korozivzdorné oceli položen na nosiče (kozy) s dřevěným obložením nebo se použije rýsovací deska pokrytá plechem z korozivzdorné oceli, na který se nesmí pokládat jiný materiál než korozivzdorná ocel. Při stříhání musí být nůžky očištěné od zbytků uhlíkatých materiálů a je nutné používat ochranné podložné plechy nebo vložky z korozivzdorných ocelí. V prostoru zpracování korozivzdorných ocelí se musí udržovat naprostá čistota a pravidelně odsávat prach. K progresivním metodám dělení pro zamezení zhoršení korozní odolnosti korozivzdorných ocelí patří dělení za tepla pomocí plazmatických hořáků, vodné plazmatické řezání a elektrochemické řezání.

Strojní obrábění – při strojním obrábění výrobků z korozivzdorných ocelí je nutné používat nástroje z rychlořezných nástrojových materiálů nebo ze slinutých karbidů. Je nutné používat čisté chladicí kapaliny a při broušení se nesmějí používat brusné kotouče nebo prostředky obsahující feromagnetické částice. Při broušení se nesmí přehřívat povrch.

Svařování – pro správné svařování korozivzdorných ocelí z hlediska korozní odolnosti svarového spoje je kromě volby optimálního přídatného materiálu nutná také správná volba technologie svařování, aby nedocházelo nauhličení a kontaminaci svarového kovu. Proto

v prostoru, kde se svařují korozivzdorné oceli, se nesmí svařovat uhlíkový materiál, aby se do svaru v důsledku rozstřiku nedostalo na povrch korozivzdorné oceli železo. Je nutno zamezit i rozstřiku kapek z korozivzdorných ocelí, neboť tato místa mohou být vhodnými centry pro vznik štěrbinové koroze. Rovněž příprava korozivzdorných plechů pro svařování (hoblování, frézování, broušení) musí být v souladu se zásadami pro dílenské zpracování korozivzdorných ocelí. Na hranách nesmí být stopy železa, rzi nebo oleje. K čištění je nutno používat kartáče z korozivzdorných ocelí a veškerá poškození plechu se musí odstranit. Před svařováním je nutné odstranit všechny kontaminující látky, neboť by se mohly dostat do svarového kovu. To může snížit korozní odolnost nebo být příčinou vzniku trhlin, a to hlavně v tepelně ovlivněné zóně. Uhlík nebo uhlíkaté materiály zanechané na povrchu korozivzdorných ocelí při svařování v ochranné atmosféře neshoří a rozpouštějí se v nataveném kovu, čímž snižují korozní odolnost. Struska a jiné nečistoty se musí odstraňovat z každé vrstvy, a to před položením další housenky. Svařování plamenem značně zahřívá okolí svarů a existuje nebezpečí nauhličení nebo naopak oxidace povrchu. Tento způsob svařování se běžně nepoužívá a je nutné ho provádět s přebytkem kyslíku. Nejčastěji se však užívá svařování v ochranné atmosféře (např. s wolframovou elektrodou, tzv. tungsten-inert gas, TIG)

Tepelné zpracování – pro tepelné zpracování je třeba používat elektrické nebo plynové pece, přičemž je nutno dbát, aby plynná atmosféra měla oxidační charakter, neboť v této atmosféře vznikají okuje snadněji odstranitelné mořením. U austenitických korozivzdorných ocelí je nutné důsledně se vyhýbat plynným prostředím, kde by mohlo docházet k nauhličení povrchu oceli. V případě lesklého žíhání, kde se používají ochranné atmosféry na bázi syntézního plynu, směsi vodíku a dusíku, se musí pracovat se suchými plyny, neboť i stopy vodní páry způsobují zabarvení povrchu náběhovými barvami [21].



Obr. 10: Snížení korozní odolnosti povrchu legovaného materiálu svařováním, pokud nedojde ke správné přípravě a následné úpravě svárového spoje [20]

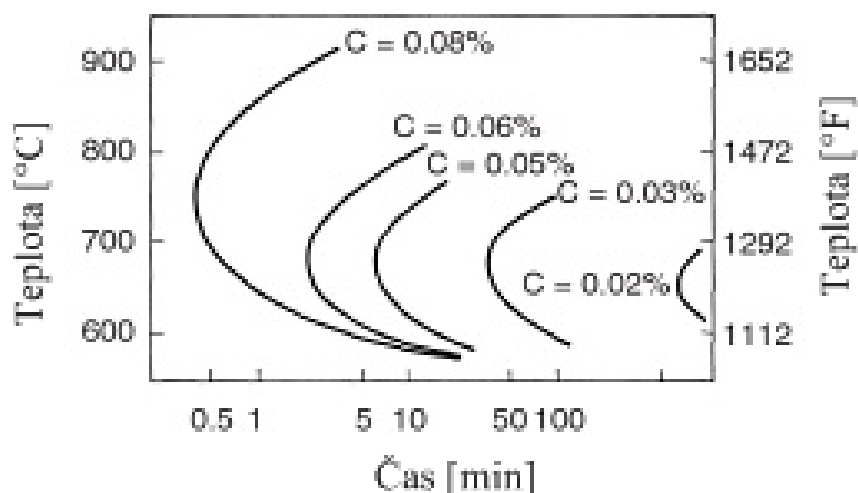
3.1.3 Korozní napadení korozivzdorných ocelí

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, mají korozivzdorné oceli zvýšenou korozní odolnost za normální i za vysoké teploty. Ani tyto oceli však nejsou před korozi 100% chráněny a postupně, i když poměrně pomalu, korodují v závislosti na použití v určitém prostředí. Z nutnosti přihlídnutí k druhu prostředí, teplotě a tlaku, ale i k požadovaným mechanickým vlastnostem je správný výběr korozivzdorné oceli často velice obtížný. Schopnost oceli odolávat korozi v různých prostředích, tedy jejich korozní odolnost, je uváděna v tzv. korozních sbornících [49]. Druhy korozního napadení lze dle jejich mechanismu rozdělit na korozi chemickou a elektrochemickou [11]. Klíčový rozdíl mezi nimi je ten, že při elektrochemické korozi je vždy přítomen elektrolyt.

3.1.3.1 Druhy korozního napadení

Rovnoměrná koroze – typ koroze vyznačující se ztrátou materiálu po celém povrchu oceli nebo z velké jeho části a rozsah korozního poškození lze obvykle předpovídat. Přestože, je rychlost tohoto typu koroze někdy dosti vysoká, je považován za méně nebezpečný druh koroze v porovnání s místními druhy korozního napadení. Materiál je obecně považován v daném prostředí za korozně odolný, jestliže rychlost koroze je nižší než 0,1 mm/rok [2, 5].

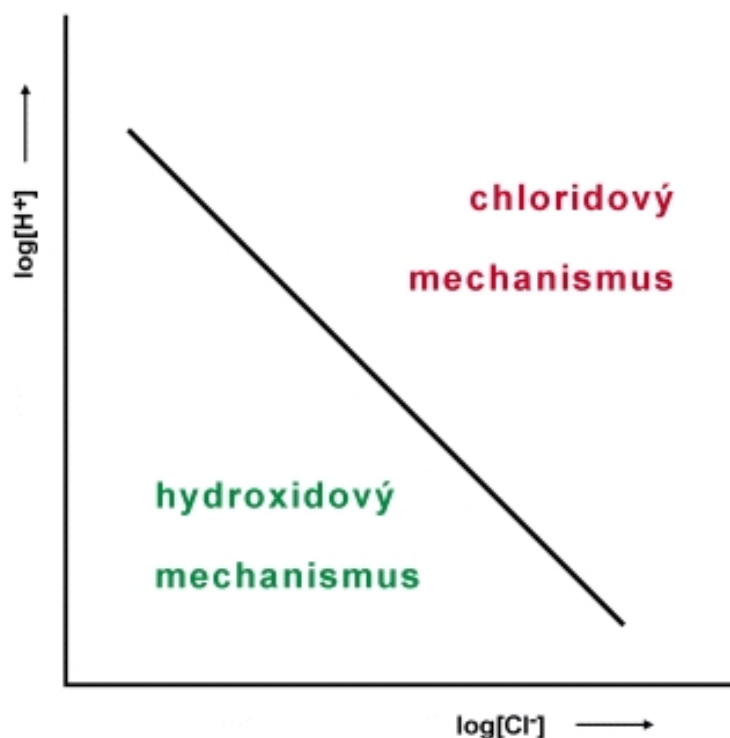
Mezikrystalová koroze – je formou nerovnoměrného korozního napadení vznikající u korozivzdorných ocelí snížením obsahu chrómu v bezprostřední blízkosti hranic zrn, pod hranici pasivovatelnosti. Na rozdíl tedy od jiných druhů koroze nezasahuje mezikrystalové napadení celý povrch, ani libovolná místa povrchu a probíhá výhradně podél rozhraní zrn. Lokální snížení obsahu chrómu pod hranici pasivovatelnosti (12 % chrómu) je zapříčiněno precipitací karbidů s vysokým obsahem chrómu na hranicích zrn při ohřevu v kritické teplotní oblasti, zejména při svařování hlavně austenitických ocelí. Udrží-li se austenitické nebo feriticko-austenitické oceli v rozmezí teplot 550 až 800 °C, dochází právě na hranicích zrn k vytvoření karbidů obsahujících chróm a železo, přičemž obsah chrómu v karbidech je až 70 % a zatímco v oceli zůstává pouze asi 8 %. Je-li pak taková to ocel vystavena agresivnějším prostředím, místa ochuzená o chróm jsou napadena a materiál na hranicích zrn je korozně znehodnocen, což způsobuje následné snížení tuhosti a pevnosti dané oceli. Snížení rizika vzniku mezikrystalové koroze oceli se dosahuje snížením obsahu volného uhlíku. To se provádí buď přímým snížením obsahu uhlíku v oceli, nebo přidáním dalších legujících prvků, které svojí vyšší afinitou k uhlíku tvoří karbidy ochotněji než chróm. Účinek snižování obsahu uhlíku na náchylnost ke vzniku karbidů a tedy mezikrystalové korozi znázorňují tzv. TTS-diagramy [5, 22].



Obr. 11: TTS - digram oceli typu 18Cr-9Ni s různým obsahem uhlíku [23]

Bodová koroze – je druh lokalizovaného korozního děje, při kterém dochází k hloubkovému poškození materiálu a okolní povrch zůstává bez pozorovatelného napadení. Pitting, neboli bodová koroze, se nejčastěji vyskytuje u pasivovatelných kovů, jako jsou právě korozivzdorné oceli nebo hliník, kdy dochází k místnímu porušení pasivní vrstvy vyvolanému mechanickou vadou, nekovovým vměstkem (zvláště MnS, FeS a CaS) nebo poškozením povrchu v přítomnosti halogenových iontů. Nejčastěji jde o chloridové ionty přítomné v řadě přirozených vodných roztoků, jako je např. mořská voda [24, 25].

Mechanismus bodové koroze lze rozdělit na dvě stádia. Nukleace, spočívající v místním narušení pasivní vrstvy po určité inkubační době a v iniciaci aktivního korozního centra. Druhá fáze je potom vývojová. K nukleaci bodové koroze je zapotřebí dostatečná koncentrace depasivujících iontů, nejčastěji tedy chloridových, a vhodná oxidační schopnost prostředí. Inkubační fáze bodové koroze může být někdy i poměrně dlouhá a je započata na základě konkurence mezi hydroxidovými a chloridovými ionty u povrchu oceli, přičemž hydroxidové ionty pasivní vrstvu vytvářejí a chloridové ionty ji narušují. Fluktuační změny těchto podmínek způsobuje vznik a zánik mikrooblastí až do vzniku stabilního aktivního centra, která ve formě bodů rostou autokatalytickým pochodem. Vznik a šíření bodové koroze jsou usnadněny zvýšenou koncentrací agresivního iontu, přítomností oxidujících látek, zvýšenou teplotou a nízkým pH [2, 22, 25].



Obr. 12: Vliv koncentrace chloridů a kyselosti vodného roztoku na mechanismus aktivního rozpouštění korozivzdorné oceli [25]

Odolnost korozivzdorných ocelí proti bodové korozi se zvyšuje navýšením obsahu legujících prvků jako je molybden a dusík. Další možností je úprava prostředí, ať už odstraněním agresivních iontů nebo přidávkem inhibitorů (např. MoO_4^{2-} , tvořících na hranicích pittingových děr 3-D polymerní strukturu polymolybdenanů, která vzniká z oktaedrických komplexů $[\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ [50]. Ty mj. vznikají i při rozpouštění molybdenu obsaženého v legovaných ocelích). (např. MoO_4^{2-}). Pro hodnocení odolnosti korozivzdorných ocelí proti bodové korozi slouží empirická hodnota tzv. PRE (pitting resistance equivalent) [5] korelující složení oceli a odolnost k bodovému napadení v roztocích obsahující chloridové ionty.

$$PRE = \% Cr + 3,3 \times \% Mo + 16 \times \% N . \quad (1)$$

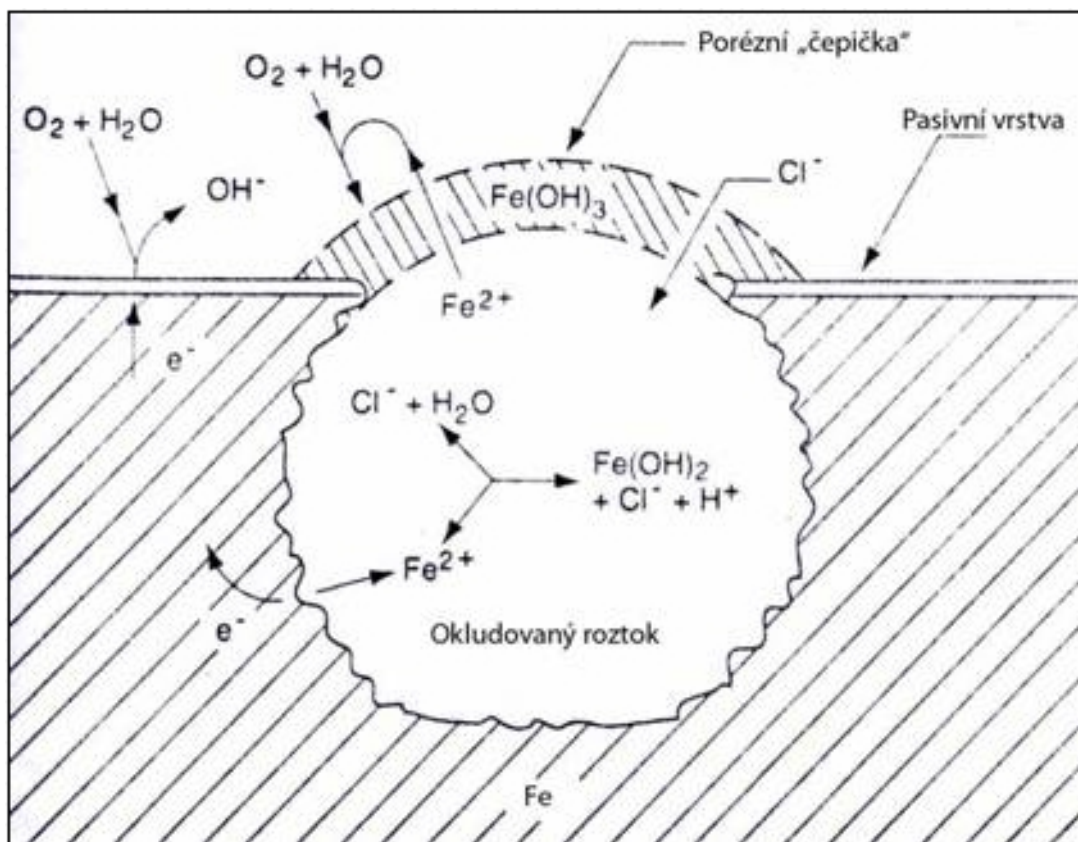
Rovnice (1) je nejčastěji uváděna pro duplexní oceli. Taktéž je někdy ale aplikována na řešení korozní odolnosti austenitických korozivzdorných ocelí.

Nicméně pro tento typ oceli je většinou hodnota koeficientu dusíku navýšena a rovnice má pak následující tvar:

$$PRE = \% Cr + 3,3 \times \% Mo + 30 \times \% N . \quad (2)$$

Korozivzdorné oceli s vyšší hodnotou PRE odolávají bodové korozi lépe, než oceli s nižší hodnotou PRE. Pokud dosáhne index PRE hodnotu 40, pak se pokládají takové materiály (týká se také niklových slitin) za zcela odolné v mořské vodě. Těchto poznatků se využívá například u námořních aplikací korozivzdorných ocelí, kde je bodová koroze hlavním

problém použití těchto ocelí. V řadě aplikací se používá austenitická korozivzdorná ocel AISI 316 (odpovídá české značce 17 349), která obsahuje 2 až 3 % molybdenu. Jsou-li však vyšší požadavky na korozní odolnost oceli vzhledem k podmínkám použití (např. vrtné plošiny), jsou využívány oceli legované molybdenem s obsahem 5 až 6 % [4, 5, 25].



Obr. 13: Mechanismus znázorňující průběh bodové koroze [24]

Ochrana materiálu před bodovou korozí spočívá tedy hlavně ve výběru odolného materiálu. K zjišťování odolnosti materiálů proti bodové korozi jsou prováděny modelové zkoušky. Pro korozivzdorné oceli je modelovým korozním prostředím nejčastěji roztok chloridu železitého [24] a modelová zkouška se řídí normou ČSN 03 8171, Korozivzdorné oceli a slitiny – Metody zrychlených zkoušek odolnosti proti bodové korozi. Tato norma platí pro korozivzdorné oceli a krystalické korozivzdorné slitiny na bázi železa a niklu a stanovuje chemickou a elektrochemickou metodu zrychlených zkoušek materiálů pro zjištění odolnosti proti bodové korozi ve vodných prostředích, v nichž je bodová koroze vyvolávána působením chloridových iontů na pasivní kov [26].

Druhým možným modelovým roztokem je roztok chloridu sodného a modelová zkouška ČSN EN ISO 9227 [27], Korozní zkoušky v umělých atmosférách – zkoušky solnou mlhou. Tato mezinárodní norma stanovuje přístroje, chemikálie a postup pro zkoušky v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného (NSS), v mlze okyseleného roztoku chloridu sodného (AASS) a v mlze okyseleného roztoku chloridu sodného a chloridu měďnatého (CASS), kterými se zjišťuje protikorozi odolnost kovových materiálů jak chráněných, tak i s ochrannými povlaky nebo s dočasnou protikorozi ochranou. Norma také popisuje metodu použitou pro stanovení korozní agresivity prostředí zkušební komory. Všechny zkoušky

solnou mlhou jsou vhodné pro kontrolu dodržení stanovené úrovně kvality kovových materiálů, ať už s protikorozní ochranou či bez ní. Zkoušky však nejsou vhodné jako srovnávací např. pro různé dodávky materiálu téhož druhu. Lze však porovnávat odolnost materiálu výrazně odlišných (např. uhlíková ocel s nátěrem a bez nátěru). Každopádně lze vždy po provedené zkoušce konstatovat, zda daný materiál odolal prostředí předepsaný počet hodin [27].



Obr. 14: Napadení korozivzdorné oceli 1.4301+2B dle EN 10088-2 bodovou korozí, zkouška NSS dle ČSN EN ISO 9227, doba trvání 720 hod, korozní komora Liebisch S 400 M – TR [28]

4. DOČASNÁ PROTİKOROZNÍ OCHRANA KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ

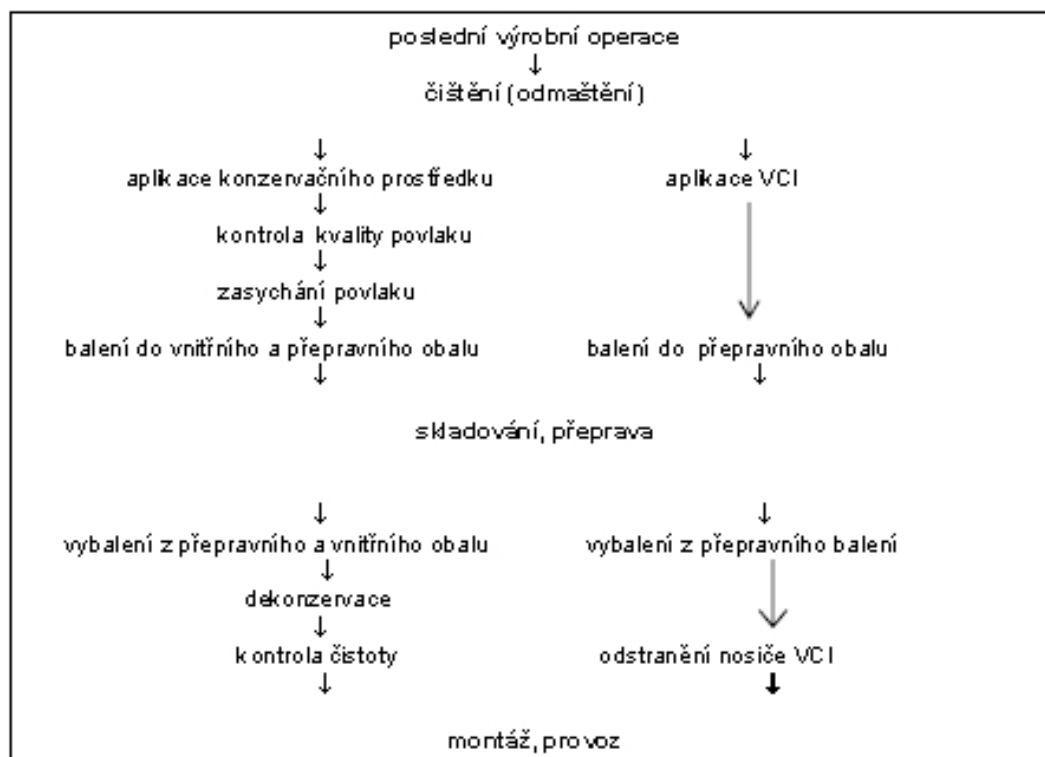
Prostředky dočasné protikorozní ochrany je nutné aplikovat v případě, že daný výrobek nelze skladovat ve skladech s vhodnými regulovatelnými podmínkami nebo při jejich přepravě (např. námořní). Výběr optimální protikorozní ochrany je často komplikovaný. Pro volbu prostředků dočasné protikorozní ochrany je nutné uvažovat i způsob manipulace s výrobkem, který může poškodit obal nebo vrstvu konzervačního prostředku. Prvním kritériem pro výběr prostředků dočasné ochrany je požadovaná doba ochrany:

- a) Mezioperační (do 1 měsíce)
- b) Krátkodobá (do 6 měsíců)
- c) Střednědobá (max. do 2 let)
- d) Dlouhodobá (až do 10 let) – speciální případy – vojenská technika apod.

Problematiku pro návrh a provádění dočasné protikorozní ochrany existuje v současné době jediná česká norma [51] ČSN 03 8205 *Ochrana proti korozi. Všeobecné podmínky dočasné ochrany kovů*, která svojí platností z roku 1979 je již poměrně zastaralá a nezahrnuje všechny v současné době dostupné konzervační prostředky. Z mezinárodních norem lze pro volbu prostředků dočasné protikorozní ochrany využít doporučení norem ISO a pak také některých dalších zahraničních národních norem. Poměrně přehledně a obsáhle je problematika dočasné protikorozní ochrany zpracována v britské normě BS 1133 [52] *Packaging code. Section 6. Protection of metal surface against corrosion during transport and storage. Subsection 6.2. Temporary protection and their application*. Tato norma je směrnici pro výběr, aplikaci a odstranění prostředků dočasné protikorozní ochrany, které se používají pro období přepravy a skladování výrobků. Další britská norma [53] BS 7541 *Specification for: Temporary protectives for the protection of metal surface against corrosion during transport and storage* z roku 1992 navazuje na předchozí normu BS 1133 a určuje základní fyzikální parametry pro dané skupiny prostředků dočasné protikorozní ochrany včetně metodiky zkoušení těchto parametrů [29].

trvání ochrany	týdny měsíce roky	délka doby ochrany musí být posuzována v souvislosti s typem skladu, přepravním řetězcem a balením, atd.
typ filmu	olejový olejový-tixotropní vazelinový voskový suchý (lakový)	chování při odkapávání, odolnost při manipulaci, snášenlivost s obaly, atd.
způsob nanášení	nanášení štětcem ponor stříkání polévání	geometrie povrchu, velikost dílů, tloušťka povlaku, typ rozpouštědla, at
stav povrchu při nanášení	suchý vlhký, moký čistota povrchu teplota pohyb	voduodpodíivé vlastnosti, snášenlivost s mazivy, průběžná rychlost
další zpracování výrobku	obrábění tváření montáž povrchová úprava použití	mazání při tváření, svařitelnost, snášenlivost maziv,
dekonzervace	není prováděna mechanické stírání odmašťování v roztoku odmašťování v parách	vyšší u prostředků zajišťujících vysokou účinnou ochranu
podmínky skladování	typ skladu přepravní řetězec přepravní balení ochranné balení	
náklady	cena výrobku investiční náklady na zařízení náklady na provádění DPO náklady na dekonzervaci	

Obr. 15: Základní hlediska pro výběr vhodného prostředku dočasné protikorozní ochrany [29]



Obr. 16: Schéma postupu aplikace dočasné protikorozní ochrany [29] (VCI je vapour corrosion inhibitor, tedy vypařovací inhibitor koroze)

4.1 Konzervační prostředky

Konzervační prostředky jsou filmotvorné látky nebo směsi s upravenými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Mezi konzervační prostředky se řadí konzervační oleje, vosky, vazelíny, emulze, snímací laky, snímací hmoty, apod., které vytvářejí na kovovém povrchu ochrannou vrstvu. Účinnost ochrany těchto prostředků a propustnost vytvořených vrstev pro vodní páru a agresivní plynné složky znečištění závisí na druhu prostředku, tloušťce povlaku, koncentraci a typu inhibitoru koroze a dalších faktorech.

Konzervační prostředky, které vytvářejí suché voskové povlaky i o malých tloušťkách se neemulgují vlivem srážek a kondenzující vlhkosti a poskytují delší protikorozní ochranu. Výhodou těchto prostředků je i to, že „suché“ povlaky se na rozdíl od olejových povlaků nepoškozují při manipulaci. Konzervační oleje a další prostředky na bázi ropných produktů (konzervační roztoky, emulze, vosky) tvoří velmi rozsáhlou skupinu konzervačních prostředků.

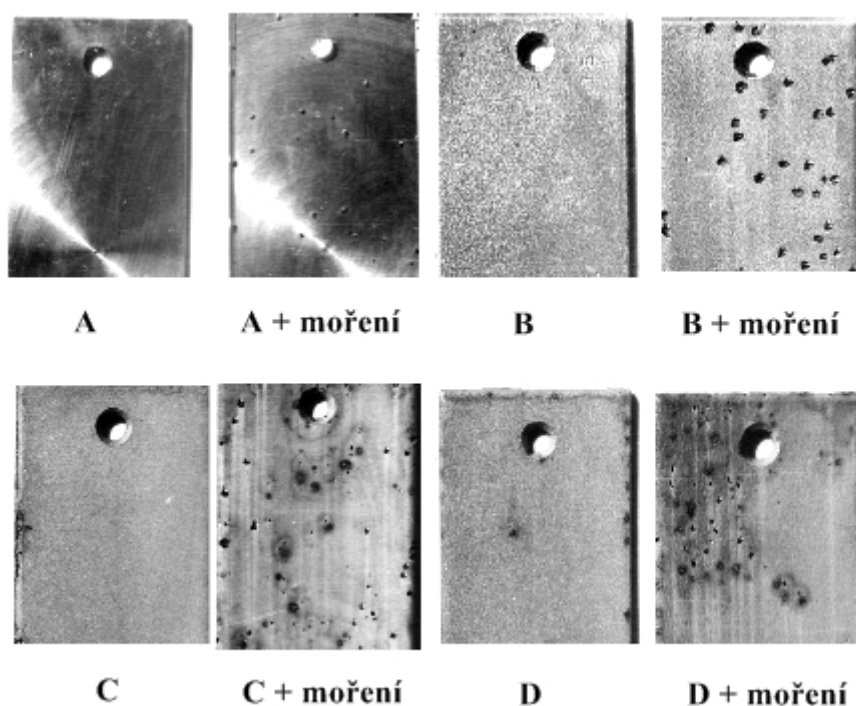
Ochranný účinek konzervačních prostředků je dán jednak jejich bariérovou ochranou - tj. povlak konzervačního prostředku zabraňuje přístupu vzdušné vlhkosti k nechráněnému kovovému povrchu, a zároveň inhibičním účinkem - tj. přítomnost inhibitorů koroze (látek zpomalujících korozi) v povlaku konzervačního prostředku zpomalují či zamezují korozní působení agresivních složek atmosféry (oxid siřičitý, chloridy, apod.) Bariérová ochrana vrstvy oleje je velmi malá; také měkké povlaky o tloušťce nižší než 2 mm poskytují jen velmi malou nebo žádnou bariérovou ochranu. Vlivem difuze kyslíku a vodní páry vrstvou ochranného povlaku za spoluúčasti zbytkových nečistot může dojít ke koroznímu napadení kovů, pokud konzervační prostředek neobsahuje větší množství inhibitorů. Účinnost daného prostředku na jednotlivé kovové materiály je daná právě množstvím a typem použitého inhibitoru koroze [29].

Typ konzervačního prostředku	charakteristika	Způsob použití
I	konzervační oleje	vnější a vnitřní povrchy výrobků ze železných a neželezných kovů
II	konzervační vazelíny	vnější a vnitřní povrchy výrobků ze železných a neželezných kovů
III	konzervační vosky	vnější povrchy výrobků ze železných a neželezných kovů
IV	snímací laky	vnější povrchy výrobků ze železných a neželezných kovů
V	vysoušedla	obalové systémy
VI	vypařovací inhibitor	obalové systémy
VII	kontaktní inhibitor	roztoky, obalové systémy, přísady olejů

Obr. 17: Základní typy konzervačních prostředků dle ČSN 03 8205 [29]

5. SOUHRN VÝSLEDKŮ SOUČASNÉHO VÝZKUMU

V. Zatkalíková a T. Liptáková [30] sledovaly vliv povrchové úpravy korozivzdorné oceli AISI 304 na korozní odolnost proti bodové korozi. Pro úpravu povrchu použili 4 mechanické způsoby: soustružení a tryskání korundovým pískem pod dvěma různými úhly (45° a 90°) a dále tryskání kuličkami z korozivzdorné oceli AISI 304. U poloviny vzorků byla dále použita chemická úprava povrchu jeho mořením v roztoku směsi 20% HNO_3 a 1% HF při teplotě $23 \pm 2^\circ \text{C}$ po dobu 30 minut. U vzorků byla změřena drsnost a byla tak získána potřebná topografie povrchu. Korozní odolnost byla testována pomocí cyklického potenciodynamického testu a ponorové zkoušky. Ponorové zkoušky byly provedeny v roztoku 6% FeCl_3 a doba expozice vzorků v roztoku byla 5 hodin.



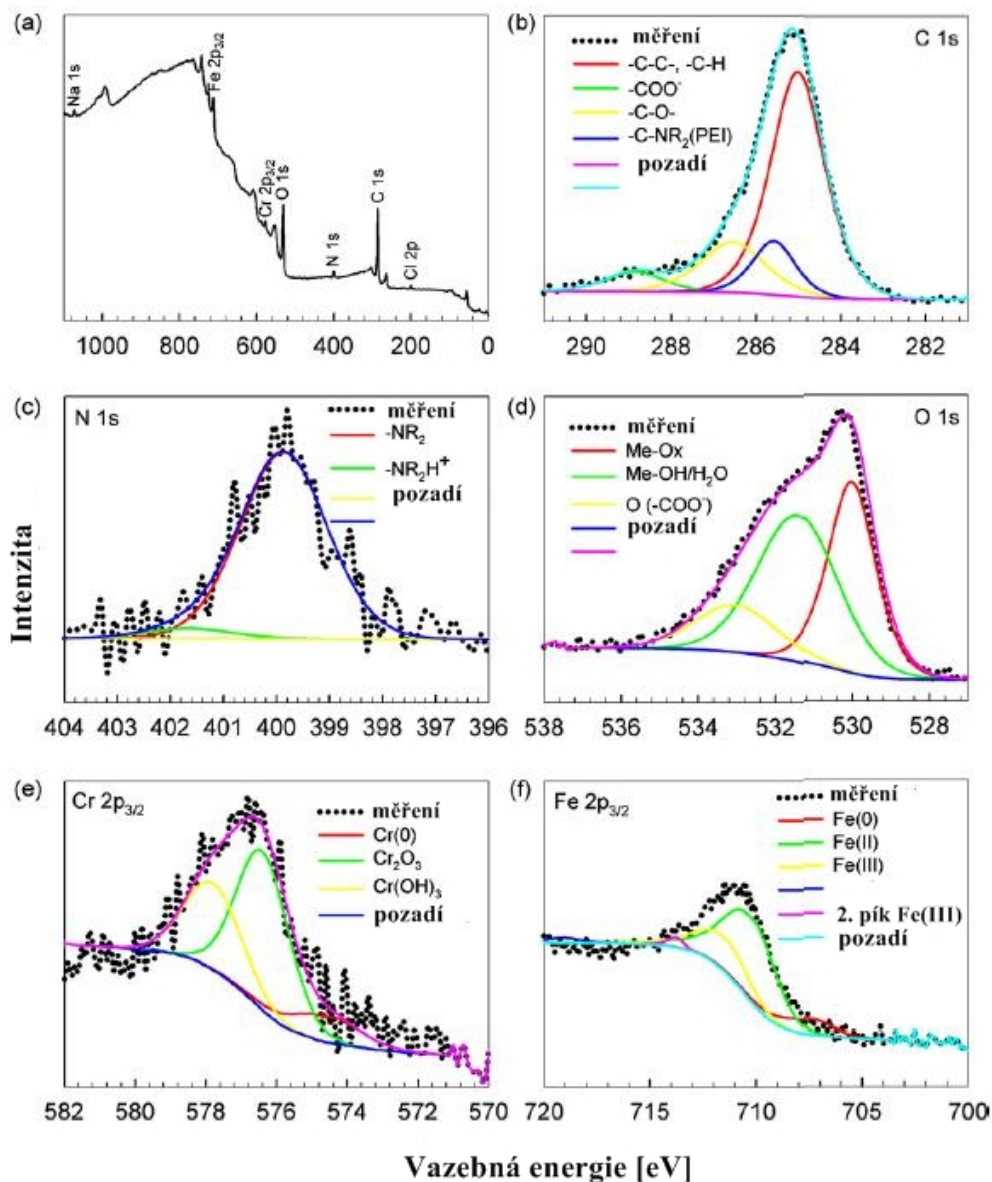
Obr. 18: Bodová koroze vzorků po ponorové zkoušce; A - soustružený vzorek, B - tryskaný vzorek pomocí kuliček z korozivzdorné oceli, C - tryskaný vzorek korundem pod úhlem 45° , D - tryskaný vzorek korundem pod úhlem 90° [30]

Tsutsumi a kol. [31] se ve své práci zabývali vznikem bodové koroze u korozivzdorné oceli typu AISI 304 pod kapkami roztoku MgCl_2 k objasnění korozního mechanismu v mořském prostředí. Zkouška byla prováděna pod kapkami roztoku s různými kombinacemi průměru a tloušťky při expozici s konstantní relativní vlhkostí vzduchu. Pravděpodobnost výskytu bodové koroze klesala se snižujícím se průměrem i tloušťkou kapek roztoku. Naopak nárůst výskytu bodové koroze byl zaznamenán pouze při překročení $[\text{Cl}^-]$ 6M (RH <65%). S ohledem na to byla také stanovena kritická relativní vlhkost (koncentrace chloridů) pro výskyt bodové koroze pohybující se mezi 55% (8,5 M) a 75% (4,5 M) v oblasti pH 4-7. Na základě experimentálních výsledků byl stanoven mechanismus vzniku bodové koroze.

V roce 2007 Pardo a kol. [32] publikovali výsledky své práce, ve které zkoumali vliv přísady Cu a Sn na odolnost austenitických ocelí proti bodové korozi. Vliv přísad byl pozorován u austenitické oceli typu 304 a 316 v roztocích obsahujících chloridy. Korozní chování bylo hodnoceno cyklickou polarizací, potenciostatickým měřením kritické teploty pittingu (critical pitting temperature, CPT) a elektrochemickou impedanční spektroskopií v 3,5 hm% roztoku NaCl. Korozní odolnost ocelí také studovali v roztoku FeCl_3 podle normy ASTM G-48. Měření cyklické polarizace měřené v 3,5 hm% NaCl po dobu 1h prokázaly, že přítomnost Cu snižuje korozní potenciál obou typů ocelí, zatímco přítomnost Sn tuto hodnotu potenciálu zvyšuje. CPT měření prokázaly nejvyšší korozní odolnost korozivzdorné oceli AISI 316 s přidavkem 0,73 hm% Cu a 0,06 hm% Sn až do teploty 80 °C. Testy korozivzdorných ocelí v roztoku FeCl_3 prokázaly klesající korozní rychlost s přidavkem Cu u obou typů nerezové oceli, přičemž přítomnost Sn u oceli AISI 304 zvyšuje korozní rychlost a naopak u oceli AISI 316 korozní rychlost snižuje.

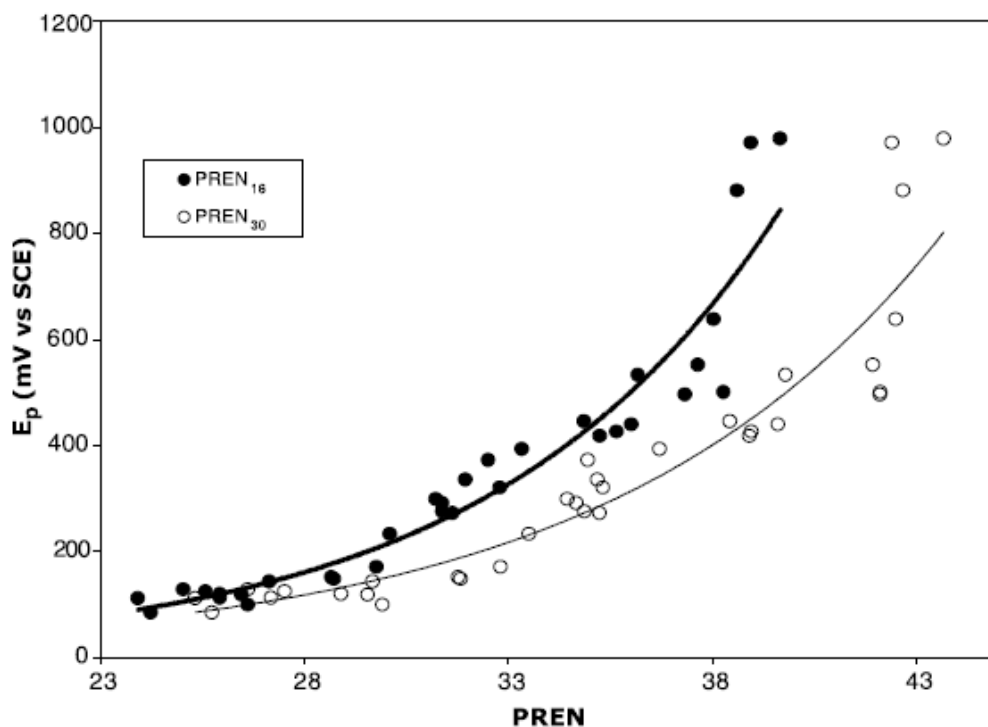
R. P. Vera Cruz, A. Nishikata a T. Tsuru [33] se ve své práci zabývali studiem bodové koroze dvou typů (SUS 430 a SUS 304) korozivzdorné oceli, které byly vystaveny alternativním podmínkám: 1 hodina v roztoku obsahujícím chloridy a 7 hodinám za sucha při 30 °C a 67 % relativní vlhkosti). Míra koroze a korozní potenciál byly sledovány souběžně a kontinuálně během expozice pomocí kombinované AC impedance a technik monitorující korozní potenciál s cílem studovat mechanismus bodové koroze korozivzdorné oceli v prostředí mořské atmosféry. Výsledky měření ukazují, že k bodové korozi přednostně dochází během suchého cyklu po dosažení kritické koncentrace chloridů, což vede k posunu potenciálu na hodnotu okolo 400 mV. Také bylo zjištěno, že v přítomnosti tenké vrstvy elektrolytu hmotnostní transport kyslíku při bodové korozi korozivzdorné oceli nehraje hlavní roli. Přítomnost tenkých vrstev elektrolytu vede při atmosférické korozi k lokalizovanému zvýšení koncentrace agresivních korozních produktů v roztoku přes anodická místa z důvodu nepřítomnosti konvekce a obtížnosti difúze. Tato tendence lokalizovaného zvýšení agresivity roztoku přes přednostně napadené oblasti (nebo anodické oblasti) by mohla podpořit transformaci těchto anodických oblastí do nukleačních jam.

Finšgar a kol. [34] se zabývali studiem vlivu polyethyleniminů (PEI) s různou střední molární hmotností ($1\ 300$ až $750\ 000\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) jako inhibitorů koroze korozivzdorné oceli AISI 430 v 3% roztoku NaCl. Měření lineární polarizace a ponorové zkoušky ukázaly, že všechny vybrané druhy polymerů chránily korozivzdornou ocel proti rovnoměrné korozi. Cyklické polarizační měření prokázalo, že nejvyšší ochranu proti lokalizované korozi poskytuje PEI s průměrnou molární hmotností $2\ 000\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Technikou XPS byla zjištěna adsorpce polymerů, kdy PEI molekuly se pravděpodobně fyzikálně sorbovaly na kovovém povrchu, protože nebyl pozorován žádný posun píku, který by naznačoval vazebné spojení C-N-kov. PEI tedy pravděpodobně působí jen jako bariéra zabráňující útoku chloridů ze solného roztoku.



Obr. 19: XPS spektra korozivzdorné oceli AISI 430 po 1h expozice v 3% roztoku NaCl obsahující PEI (2000 g·mol) [34] Spektrum čistého PEI zdroj bohužel neuvádí

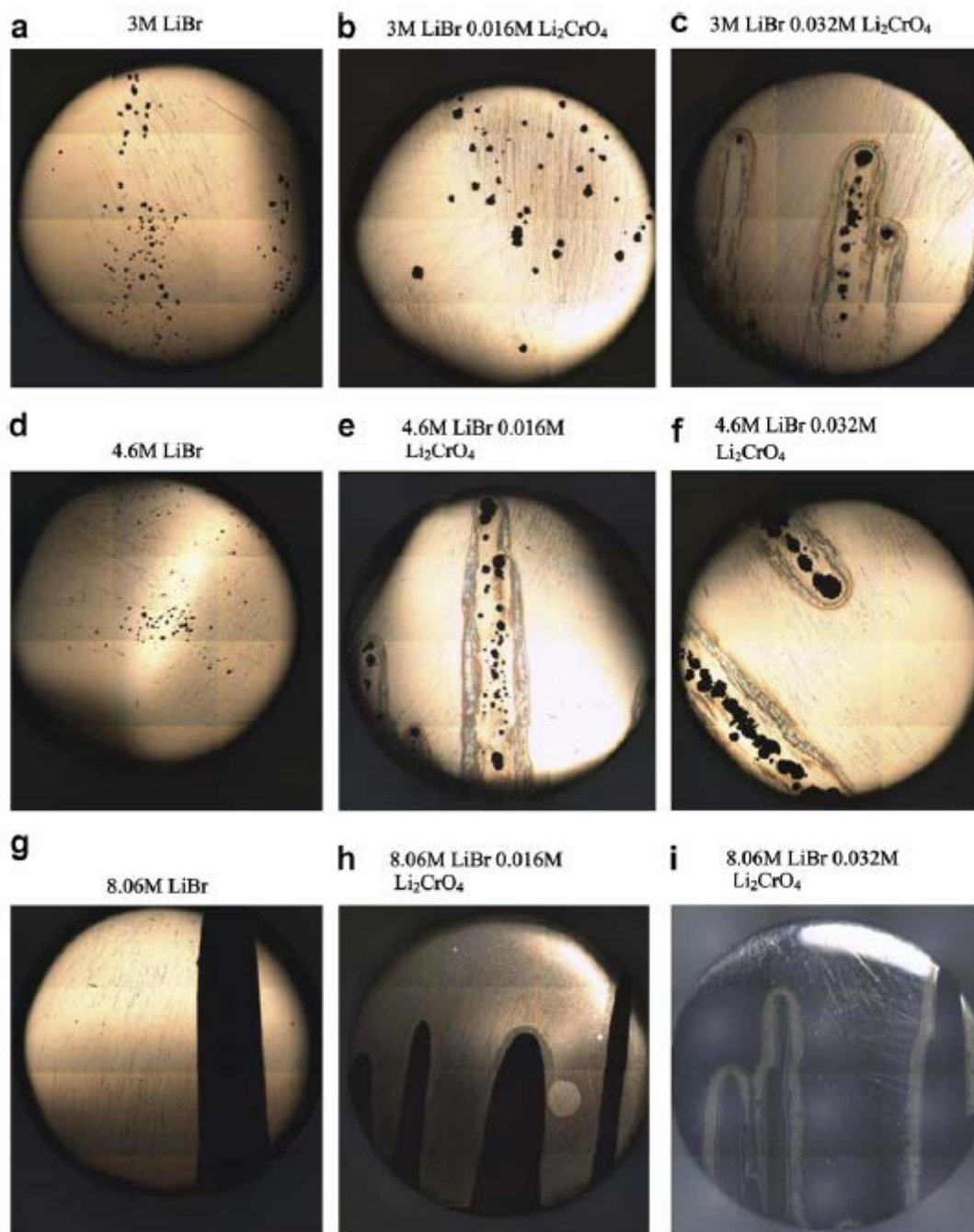
Roku 2003 Merello a kol. [35] představili svoji práci zaměřenou na odolnost nového druhu duplexních korozivzdorných ocelí proti bodové korozi. Tyto duplexní korozivzdorné oceli se vyznačovaly nízkým obsahem Ni a vysokým obsahem Mn a N. Korozní odolnost byla hodnocena měřením korozního potenciálu pomocí potenciodynamické polarizace. Získané výsledky ukazují, že tyto duplexní korozivzdorné oceli mají vyšší odolnost proti bodové korozi v chloridovém prostředí než je tomu u standardních duplexních nebo austenitických korozivzdorných ocelí. Korozní odolnost těchto ocelí byla také v blízké souvislosti s obsahem Mo, kdy nejlepších výsledků bylo dosaženo při obsahu Mo mezi 3 až 4 %. Ze získaných výsledků je možné navrhnout tuto nestandardní duplexní korozivzdornou ocel se stejnou korozní odolností, jako mají standardní duplexy, ale za nižších ekonomických nákladů.



Obr. 20: Hodnoty korozního potenciálu nestandardních duplexních ocelí PREN 15 a PREN 30 [35]

M. B. González a S. B. Saidman [36] se zabývali přípravou polypyrrolového filmu na korozivzdorné oceli typu 316L z neutrálních a alkalických roztoků obsahujících molybdenan a dusičnan t. Korozní chování bylo zkoumáno v roztoku NaCl pomocí elektrochemických technik a rastrovací elektronové mikroskopie. Z hlediska přilnavosti a odolnosti proti korozi byl nejúčinnější polymerní film vznikající potenciostaticky z roztoku o pH 12. Připravený povlak výrazně snižuje bodovou korozi podkladové korozivzdorné oceli.

Munoz a kol. [37] ve své práci sledovali elektrochemické chování duplexní korozivzdorné oceli (DSS) v roztoku LiBr. Korozní chování bylo hodnoceno pomocí cyklické polarizace a AC (alternative current) impedančního měření, přičemž byl pozorován i vliv koncentrace bromidu lithného. S rostoucí koncentrací LiBr bez přítomnosti chromanu vzrůstá počet pittingových bodů s malou velikostí, naopak v přítomnosti chromanu je počet těchto bodů menší, ale o to jsou větší a hlubší (obr. 21). Polarizační křivka cyklické analýzy ukázala, že náchylnost pasivní vrstvy k bodové korozi závisí na koncentraci LiBr. Korozní potenciál klesá s koncentrací LiBr v semilogaritmickém měřítku po dvou různých křivkách. V přítomnosti chromanu se korozní potenciál při nízkých koncentracích LiBr posouvá do kladných hodnot. Přidání halogenidů zvyšuje inhibiční účinnost chromanu, což potvrdila srovnávací analýza provedena pouze s LiBr a s roztokem LiBr obsahujícím chroman ve dvou různých koncentracích (0,016 M a 0,032 M).



Obr. 21: Obrázky korozního napadení korozivzdorné oceli AISI 2205 v prostředí LiBr bez a s přidavkem chromanu, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [37]

Hastuty a kol. [38] se v roce 2010 zabývali bodovou korozní odolností korozivzdorné oceli typu 430 v mořském atmosférickém prostředí. Za tímto účelem zkoumali chování dané korozivzdorné oceli pod kapkami roztoku chloridu hořečnatého (MgCl_2) o různých rozměrech a při různých relativních vlhkostech. Z provedených bylo zjištěno, že pravděpodobnost výskytu bodové koroze se snižuje s průměrem a tloušťkou kapky roztoku. Byla stanovena kritická relativní vlhkost vzniku bodové koroze, jejíž hodnota je 80 %, což odpovídá koncentraci 4 M chloridových aniontů. Z toho vyplývá, že by bodová koroze korozivzdorné oceli neměla vznikat při relativní vlhkosti mořského prostředí menší než 80 %.

V roce 2009 se Ibrahim a kol. [39] ve své práci zabývali studií korozní odolnosti několika egyptských austenitických ocelí. Studie byla prováděna u ocelí SS 304L (I), SS 304H (II), SS 316H (III) a SS 304H (IV), které se liší svým chemickým složením. Korozní odolnost byla sledována v 2,5 M roztoku NaCl pomocí potenciodynamické polarizační techniky doplněné o XRD a SEM měření. K porovnání odolnosti ocelí bylo využito srovnání jednotlivých elektrochemických parametrů E_{corr} , j_{corr} a E_{pit} , jež prokázali snižující se korozní odolnost v prostředí NaCl dle pořadí: vzorek IV > III > II > I. Zvýšením koncentrace NaCl nebo teploty roztoku posune E_{pit} všech vzorků k negativnějším hodnotám, což naznačuje snížení odolnosti proti korozi. Naopak k zvýšení korozní odolnosti dochází při zvýšení obsahu Mo a Cr v oceli

6. CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo shrnutí současného stavu poznání pasivity austenitických ocelí a výzkumu jejího zvyšování. V experimentální části je třeba odpovědět na konkrétní požadavky současné výrobní praxe. Ta žádá stanovení vhodné metodiky pro posouzení kvality mezioperační a dočasné ochrany, neboť se jedná o úkol poměrně problematický. Hlavním úskalím je skutečnost, že austenitické oceli jsou velmi kvalitním a odolným materiálem již v neupraveném stavu a posouzení účinnosti komerčně dodávaných konzervačních prostředků v podmínkách krátkodobých laboratorních zkoušek může poskytovat výsledky, na jejichž základě není možné rozlišit odolnost přípravků v podmínkách zaoceánských plaveb. Těmito podmínkami jsou vysoká teplota v letním období a v tropických oblastech, vysoká relativní vlhkost ovzduší, vysoký podíl aerosolu mořské vody v ovzduší, potenciální potřísnění korozními produkty jiných přepravovaných výrobků (viz Obr. 22) [29].

Místo měření	Teplota (°C)		Relativní vlhkost (%)		
	maximální	minimální	maximální	minimální	průměrná
ovzduší	36	31 ± 3	≥ 100	12	
mořská voda	34	31 ± 2			
povrch paluby	75	67 ± 6			
prostor nad vrchní vrstvou nákladu v podpalubí	52	43 ± 5	≥ 100	19	
střed nákladu v podpalubí	40	32 ± 4	≥ 100	33	66 – 84
prostor pod nákladem	38	32 ± 4	≥ 100	37	
námořní přeprava ze severní Evropy do Rudého moře (75 dní, srpen – listopad)					
ovzduší	35	2,0	100	46	73
prostor nad vrchní vrstvou nákladu v podpalubí	40				43
střed nákladu v podpalubí	41	14,5	95	56	72
prostor pod nákladem	24				62
námořní přeprava z Hamburku do Indonésie (30 dní, říjen – listopad)					
ovzduší	30	-12	98	32	70
mořská voda	31	-1			
povrch paluby	70	-10			
prostor nad vrchní vrstvou nákladu v podpalubí	44	-5	91	32	71
střed nákladu v podpalubí	30	0	83	42	72
prostor pod nákladem	30	28	83	37	66

Obr. 22: Charakteristiky mikro- a makroklimatu při námořní přepravě v tropických oblastech [29]

Konkrétní kroky, které bude třeba provést, jsou následující:

- Ověření struktury a složení zkoumaného materiálu
- Ověření použitelnosti normovaných zkoušek pro tři konzervační prostředky odlišné chemické povahy
- Návrh a realizace alternativních zkoušek umožňujících lepší rozlišení odolnosti přípravků
- Návrh a pilotní realizace chemické charakterizace dodaných prostředků

7. Experimentální část

7.1 Experimentální materiál

Pro praktickou část byla jako podkladový materiál použita svařitelná austenitická korozivzdorná ocel AISI 304L (1.4307) jejíž předepsané chemické složení je uvedeno v *Tabulce č. 2*. Použité vzorky byly tvořeny dvěma částmi, které byly k sobě přivařeny metodou 141 argon za použití elektrody OK Tigrod 308L. Takto připravené vzorky byly po svařování chemicky očištěny ponořením do roztoku směsi kyseliny fluorovodíkové a kyseliny dusičné. Po očištění a oplachu vzorků vodou byla u všech vzorků provedena chemická pasivace ponořením do 10% roztoku kyseliny dusičné (technické čistoty). Dále byly vzorky již upravovány pouze pro potřeby jednotlivých korozních zkoušek.

Tabulka č. 2: *Předepsané chemické složení korozivzdorné oceli AISI 304L [40]*

Prvek	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Obsah [%]	max. 0,03	max. 1,00	max. 2,00	max. 0,045	max. 0,015	17,50 – 19,50	8,00 – 10,0

7.1.1 WDS analýza

Vlnově disperzní analýza byla provedena k ověření a získání skutečného chemického složení daného typu korozivzdorné oceli. Stanovení chemického složení oceli bylo provedeno na skenovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-7600F, na kterém je nainstalován WDS systém INCA Wave. Systém je vybaven monochromátory LiF, PET, TAP, LSM80N a LSM 200. Zařízení bylo využito zejména pro měření obsahu molybdenu. Pro tato měření bylo použito následujícího nastavení:

- Šířka sekundární štěrbin: 0,8 nebo 1,5 mm
- Mo $L\alpha$: 5,412 Å
- Krystal PET: velikost dílku 0,002 Å při nejvyšší rychlosti 0,028 Å/s a 0,000 2 Å při nejnižší rychlosti 0,000 2 Å/s
- Proud svazku elektronů: min. 20 nA a max. 770 nA
- Urychlovací napětí: 20 kV nebo 30 kV
- Standard: Ocel 433 (British chemical standards)
- Zvětšení: 1000x (plocha 120 × 85 µm)

7.1.2 Konzervační prostředky (KP)

K dočasné protikorozi ochraně korozivzdorné oceli byly použity 3 druhy konzervačních prostředků. Každý prostředek je od jiného výrobce a je založen na jiné bázi. Následující informace byly převzaty z propagačních materiálů výrobců a bezpečnostních a technických listů.

- 1) **Galchem** – konzervační prostředek na nerez a měď, který je směsí organických rozpouštědel, především lakového benzínu s minimálním obsahem xylenu.

Tabulka č. 3: Fyzikální a chemické vlastnosti

Skupenství (při 20 °C)	Kapalné
Barva	Modrá
Zápach (vůně)	Po organických rozpouštědlech
Teplota tání (°C)	< - 40
Teplota varu (°C)	140 až 200
Bod vzplanutí (°C)	32
Hořlavost	Hořlavina II. třídy nebezpečnosti
Hustota (při 20 °C)	775 kg/m ³
R věty	R 10- 20/21- 65
S věty	S 2- 23- 24- 61- 62

- 2) **Fluid film liquid AR (FFL AR)** – bezrozpuštědlová, olejovitá hmota na bázi lanolínu používaná k povrchové konzervaci.

Tabulka č. 4: Fyzikální a chemické vlastnosti

Spec. hmotnost (ASTM D 1298)	920 kg/m ³
Bod vzplanutí (ASTM D 92-COC)	157 °C
Obsah pevných látek	100 %
Konzistence	Tixotropní

- 3) **VpCITM-368D** – konzervační prostředek poskytující protikorozi ochranu řady materiálů (hliník, ocel, měď a její slitiny, cín) při venkovních aplikacích. Dle propagačních materiálů výrobce [41] produkt vykazuje vynikající odolnost proti solné mlze. Vhodné použití pro zámořský transport.

Tabulka č. 5: Fyzikální a chemické vlastnosti

Vzhled	Hnědá kapalina
Obsah netěkavých látek	90 – 98 %
Hustota	870 – 920 kg/m ³
Viskozita	370 – 700 cps (0,37 – 0,70 Pa.s)
Bod vzplanutí (°C)	146
Skladovatelnost	24 měsíců při 24 °C

7.2 Korozní zkoušky

K porovnání účinnosti konzervačních prostředků pro dočasnou protikorozi ochranu využívaných k impregnaci korozivzdorných ocelí pro podmínky záocennských plaveb a samotné korozivzdorné oceli po chemické pasivaci byla jako hlavní zkouška zvolena normovaná zkouška neutrální solnou mlhou dle ČSN EN ISO 9227. Jako druhá korozní zkouška byla použita také normovaná zkouška expozice v roztoku chloridu železitého dle ČSN 03 8171, která byla v několika pokusech dle poznatků z literatury [42] upravována.

7.2.1 Korozní zkoušky v umělých atmosférách – (Neutral salt spray, NSS)

NSS – zkouška v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného slouží ke zjišťování protikorozi odolnosti kovových materiálů jak nechráněných, tak materiálů i s ochrannými povlaky nebo dočasnou protikorozi ochranou. Zkouška byla provedena celkem ve 4 sériích po 4 vzorcích (tři vzorky s konzervačními prostředky + jeden vzorek pouze po chemické pasivaci). Zvolené časy zkoušky byly 96, 240, 480 a 720 hod.

7.2.1.1 Zkušební zařízení

Ke zkoušce neutrální solnou mlhou byla použita korozní komora SKB 400 A-TR typu No 4106 6211 od společnosti Liebis Labortechnik.

Tabulka č. 6: Technická data korozní komory

Hmotnost [kg]	cca 400
Vnější rozměry (d × š × v) [mm]	2000 × 890 × 1180
Vnitřní rozměry (d × š × v) [mm]	920/810 × 590/570 × 660/650
Maximální zatížení držáku vzorků	7,5 kg/patro
Objem testovací komory [dm ³]	400
Objem zásobníku zkušební roztoku [dm ³]	100
Průměrná spotřeba zkušební roztoku [dm ³ /h]	0,4-0,8
Průměrná spotřeba destilované vody zvlhčovače [cm ³ /h]	80-120
Průměrná spotřeba stlačeného vzduchu [m ³ /h]	2,5
Stlačený vzduch [bar] ([Pa])	min. 3,0 (3·10 ⁵) max. 4,0 (4·10 ⁵)



Obr. 23: Korozní komora Liebisch SKB 400 A-TR typu No 4106 6211

7.2.1.2 Příprava zkušební roztoku

V demineralizované vodě o měrné vodivosti $0,7 \mu\text{S/cm}$ (norma [27] dále jen “norma”) předepisuje maximální vodivost $20 \mu\text{S/cm}$, měřené při teplotě $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, bylo rozpuštěno $2\,500 \pm 5 \text{ g}$ chloridu sodného (NaCl) v objemu $50 \pm 1 \text{ dm}^3$, (norma předepisuje přesnost dávkování $50 \text{ g/l} \pm 5 \text{ g/l}$). Hustota roztoku o této koncentraci při $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ činila v souladu s normou $1,029$ až $1,036 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Hodnota pH rozprašovaného roztoku nahromaděného ve zkušební komoře byla kontrolována pH metrem GRYF 208 a byla po celou dobu v rozmezí $6,5$ až $7,2$ při teplotě $25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Ověření funkce komory bylo provedeno v souladu s normou na vzorku oceli CR4 o rozměrech $150 \times 70 \times 1 \text{ mm}$. Po odstranění korozních zplodin v roztoku HCl inhibované urotropinem činil hmotnostní úbytek $73 \pm 2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ (při normou předepsané hodnotě $70 \pm 20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) [27].

7.2.1.3 Zkušební vzorky

Do připravených vzorků byl za účelem zavěšení vzorků do zkušební komory vyvrtán otvor průměru 7 mm . Otvorem byl pro uchycení vzorků provlečen izolovaný drát. Na tři vzorky z každé série byly nanесeny konzervační prostředky a vzorky byly dva dny ponechány k zaschnutí konzervačního prostředku. Nakonec byly vzorky umístěny do korozní komory, kde byly vystaveny po stanovené době působení rozprašovaného neutrálního roztoku chloridu sodného. V souladu s normou svírala rovina zkoumaného povrchu se svislicí úhel 45° . Po daných časech expozice byly vzorky vyjmuty z korozní komory a konzervační prostředky

byly ze vzorků odstraněny pomocí průmyslového odstraňovače Impasol Solvent S 90 (HFmarket) který je určen k čištění lakýrnického vybavení vyrobeného z korozi-vzdorných ocelí [43].



Obr. 24: Ukázka vzorku připraveného na zkoušku NSS (bez konzervačního prostředku)



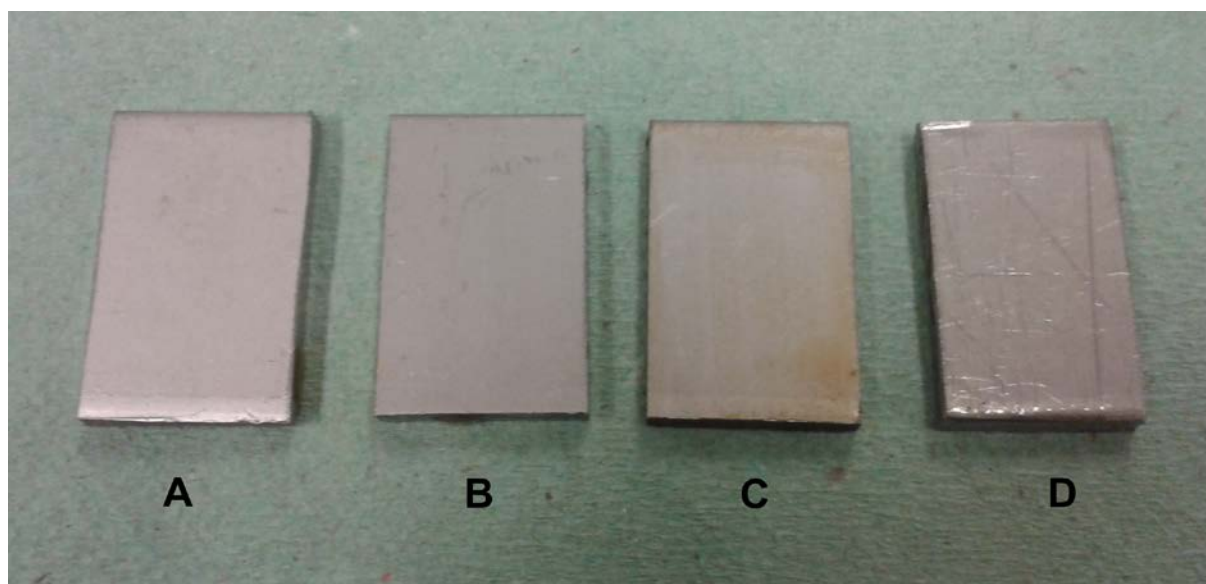
Obr. 25: Umístění všech 16 vzorků v korozní komoře

7.2.2 Korozní zkoušky v roztoku chloridu železitého

Dle normy ČSN 03 8171 je odolnost korozivzdorných ocelí proti bodové korozi testována expozicí v 10% roztoku chloridu železitého, při použití $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, což odpovídá hmotnostní koncentraci $\text{FeCl}_3 = 6\%$. Pro experimenty jsou používány vzorky o rozměrech 20×30 mm a tloušťky od 0,8 do 5,0 mm opatřené otvorem na zavěšení o průměru 3 mm, jehož střed je umístěn asi 5 mm od horní krátké hrany vzorku ve stejné vzdálenosti od obou delších stran. Objem zkušební roztoku musí být nejméně 10 cm^3 na 1 cm^2 plochy povrchu vzorku [26].

7.2.2.1 Zkušební vzorky

Dle normy ČSN 03 8171 byly připraveny zkušební vzorky o rozměrech 20×30 mm tloušťky 4 mm (celkový povrch tedy činí 16 cm^2), které byly nařezány na metalografické pile Struers Discotom 6. Nařezané vzorky byly na zámečnické brusce zbaveny otřepů (u některých vzorků byl navíc vyvrtán otvor průměru 3 mm) a takto připravené vzorky byly odmaštěny. K odmaštění byl použit aceton (Lachner, p.a.) a ultrazvuková lázeň Kraintek 5 po dobu 1 minuty. Poté byly na část vzorků nanесeny konzervační prostředky, které byly nechány 2 dny k zaschnutí. Po expozici byly ze vzorků odstraněny konzervační prostředky pomocí průmyslového odstraňovače Impasol solvent S 90.



Obr. 26: Připravené vzorky na korozní zkoušku v roztoku chloridu železitého: A – bez KP, B – Galchem, C – VpCITM-369D, D – FFL AR

7.2.2.2 Korozní zkoušky

Expozice vzorků byla prováděna v několika korozních prostředích. Nejprve byla provedena expozice v 6% roztoku FeCl_3 připraveného z $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Na základě poznatků z literatury [42] byl pro další pokusy zkušební roztok okyselen kyselinou sírovou. Následně pro srovnání byla provedena expozice v 6% roztoku FeCl_3 připraveného jak z bezvodého FeCl_3 , tak i $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ s přidavkem kyseliny sírové i bez jejího přidavku.

Pro stanovení odolnosti samotné korozivzdorné oceli po chemické pasivaci i účinnosti konzervačních prostředků proti bodové korozi bylo postupně provedeno celkem 10 experimentů.

1. Experiment

- Vzorek korozivzdorné oceli s vybroušeným a leštěným povrchem (Diamantová pasta, jemnost zrna 1 μm)
- Roztok FeCl_3 připraven z $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (dobu použitelnosti do 2011)
- Objem použitého roztoku byl 160 cm^3
- Expozice vzorku proběhla za laboratorní teploty
- Vzorek byl zavěšen ve skleněné kádince
- Doba expozice byla 5 a 24 hod

2. Experiment

- Vzorek korozivzdorné oceli s nebroušeným povrchem
- Zkušební roztok: 100 ml H_2SO_4 (1:1) a tomto roztoku bylo rozpuštěno 8 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (dobu použitelnosti do 2011)
- Roztok se vzorkem, který byl zahříván k varu nad kahanem po dobu 15 min
- Vzorek byl položen na dně skleněné kádinky

3. Experiment

- Vzorek korozivzdorné oceli s nebroušeným povrchem
- Zkušební roztok: 100 ml H_2SO_4 (1:1) a tomto roztoku bylo rozpuštěno 8 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (dobu použitelnosti do 2011)
- Expozice vzorku proběhla za laboratorní teploty
- Vzorek byl položen na dně skleněné kádinky
- Doba expozice byla 24 hod

4. Experiment

- Vzorek korozivzdorné oceli s nebroušeným povrchem
- Zkušební roztok: 50 ml 18% roztok H_2SO_4 a v něm bylo rozpuštěno 8 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (dobu použitelnosti do 2011)
- Expozice vzorku proběhla za laboratorní teploty
- Vzorek byl položen na dně skleněné kádinky
- Doba expozice byla 24 hod

5. Experiment

- Vzorek korozivzdorné oceli s nebroušeným povrchem
- Zkušební roztok: 50 ml 2% roztok H_2SO_4 a v něm bylo rozpuštěno 8 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (doba použitelnosti do 2011)
- Expozice vzorku proběhla za laboratorní teploty
- Vzorek byl položen na dně skleněné kádinky
- Doba expozice byla 24 hod

6. Experiment

- Vzorek korozivzdorné oceli s vybroušeným a leštěným povrchem (Diamantová pasta, jemnost zrna 1 μm)
- Zkušební roztok: 50 ml 2% roztok H_2SO_4 a v něm bylo rozpuštěno 8 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (doba použitelnosti do 2011)
- Expozice vzorku proběhla za laboratorní teploty
- Vzorek byl položen na dně skleněné kádinky
- Doba expozice byla 24 hod

7. Experiment

- Vzorky korozivzdorné oceli s konzervačními prostředky (3 ks) + jeden vzorek bez konzervačního prostředku (nebroušené – povrch po chemické pasivaci)
- Zkušební roztok: 100 ml 2% roztok H_2SO_4 a v něm bylo rozpuštěno 16 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (doba použitelnosti do 2011)
- Expozice vzorku proběhla za laboratorní teploty
- Vzorek byl položen na dně skleněné kádinky
- Doba expozice byla 24 hod

8. Experiment

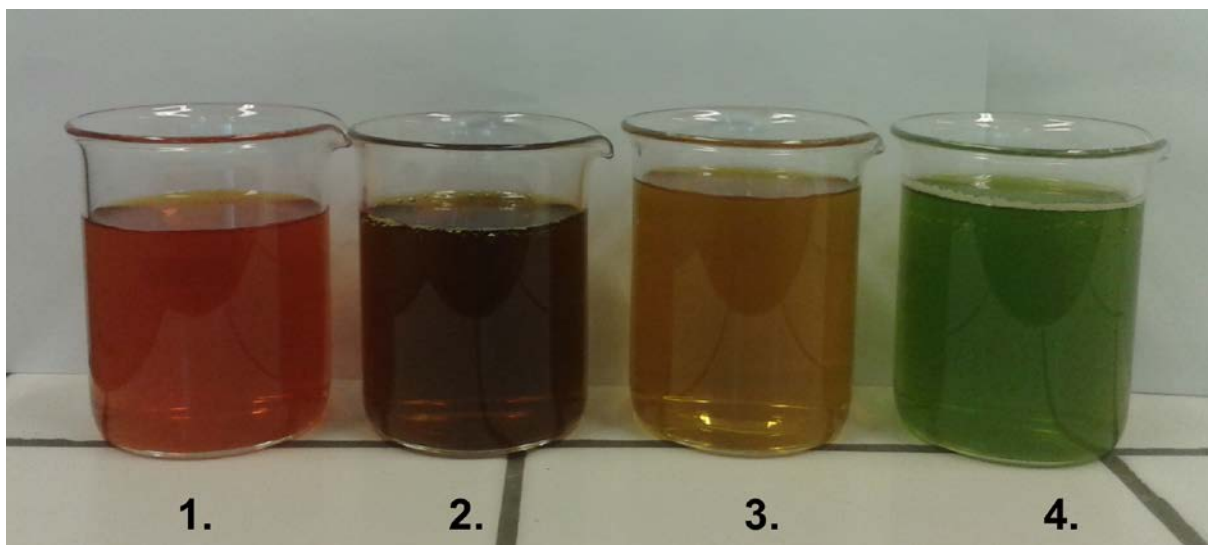
- 2 vzorky korozivzdorné oceli s nebroušeným povrchem
- Zkušební roztok: pro jeden vzorek – 50 ml 6% FeCl_3 připraveného z bezvodého FeCl_3 , pro druhý vzorek – 50 ml 2% roztok H_2SO_4 a v něm byly rozpuštěny 3 g bezvodého FeCl_3 (doba použitelnosti bezvodého FeCl_3 do 2013)
- Expozice vzorku proběhla za laboratorní teploty
- Každý vzorek byl položen na dně vlastní skleněné kádinky
- Doba expozice byla 24 hod

9. Experiment

- 2 vzorky korozivzdorné oceli s nebroušeným povrchem
- Zkušební roztok: pro jeden vzorek – 50 ml 6% FeCl_3 připraveného z bezvodého FeCl_3 , pro druhý vzorek – 50 ml 2% roztok H_2SO_4 a v něm byly rozpuštěny 3 g bezvodého FeCl_3
- Expozice vzorku proběhla za laboratorní teploty
- Každý vzorek byl zavěšen ve vlastní skleněné kádince
- Doba expozice byla 24 hod

10. Experiment

- Vzorky korozivzdorné oceli s konzervačními prostředky i bez konzervačních prostředků (nebroušené – povrch po chemické pasivaci) – celkem 32 ks (4 série po 8 vzorcích)
- Zkušební roztok – 1. 6% FeCl_3 připravený z bezvodého FeCl_3 (nový)
2. 6% FeCl_3 připravený z $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nový)
3. 2% roztok H_2SO_4 a v něm byl rozpuštěn bezvodý FeCl_3 (3 g/50 ml 2% roztok H_2SO_4 , nový)
4. 2% roztok H_2SO_4 a v něm byl rozpuštěn $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 g/50 ml 2% roztok H_2SO_4 , nový)
- Expozice vzorku proběhla za laboratorní teploty
- Polovina vzorků (16 ks) byla zavěšena (každý vzorek v jedné kádince) a druhá polovina vzorků (16 ks) byla položena na dně vlastní kádinky
- Doba expozice vzorků v roztocích připravených z bezvodého FeCl_3 byla 24 hod a v roztocích připravených z $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ byla 72 hod



Obr. 27: Barvy zkušebních roztoků v závislosti na jejich složení

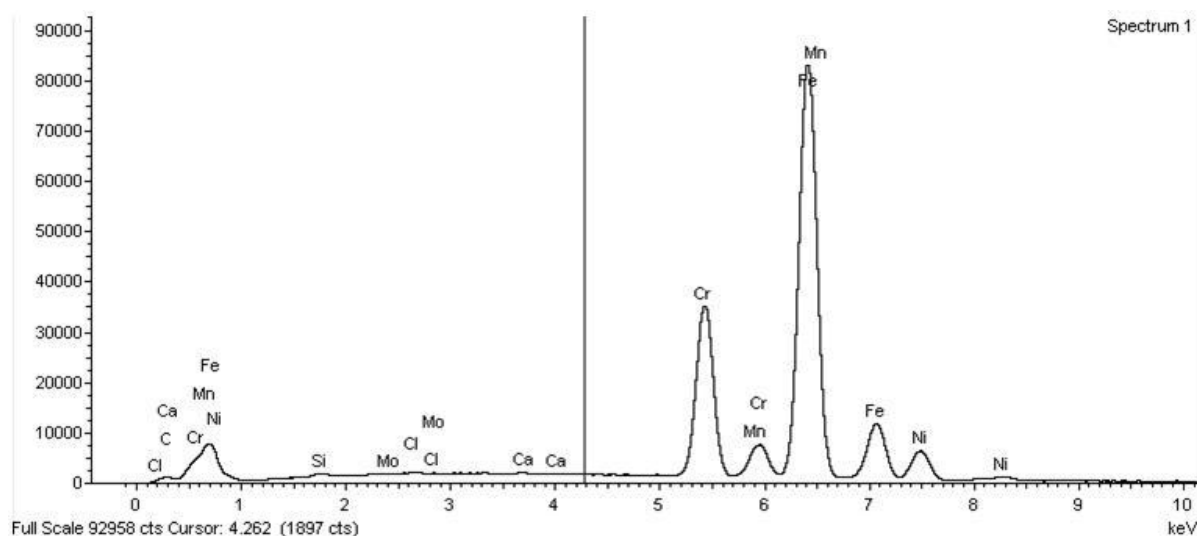
8. VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Charakterizace korozivzdorné oceli

Pro experimentální část byly použity dvě sady vzorků korozivzdorné oceli AISI 304L, tedy dle ČSN 17 249, (jedna sada pro korozní zkoušku NSS a druhá pro korozní zkoušky v roztoku chloridu železitého). Pro kontrolu jakosti experimentálního materiálu byla provedena WDS analýza. Provedenými měřeními bylo zjištěno, že vzorky obou sad se od sebe liší svým chemickým složením, kdy nejdůležitější hodnotou pro korozní zkoušky byla hodnota obsahu molybdenu v korozivzdorné oceli. Vzorky ze sady pro korozní zkoušku NSS obsahovaly 0,06 % Mo, přičemž druhá sada vzorků měla podstatně vyšší obsah Mo, 0,4 %. Tento obsah molybdenu je u této oceli poměrně obvyklý. Jedná se o nezáměrnou příměs, která však neodporuje normě (na rozdíl od obsahu 2 – 3 % běžného např. v oceli AISI 316). Obsahy důležitých prvků vzorků první sady jsou uvedeny v Tabulce č. 7. V Tabulce č. 8 jsou pak uvedeny hodnoty obsahů hlavních minoritních prvků korozivzdorné oceli druhé sady vzorků.

Tabulka č. 7: Chemické složení první sady vzorků

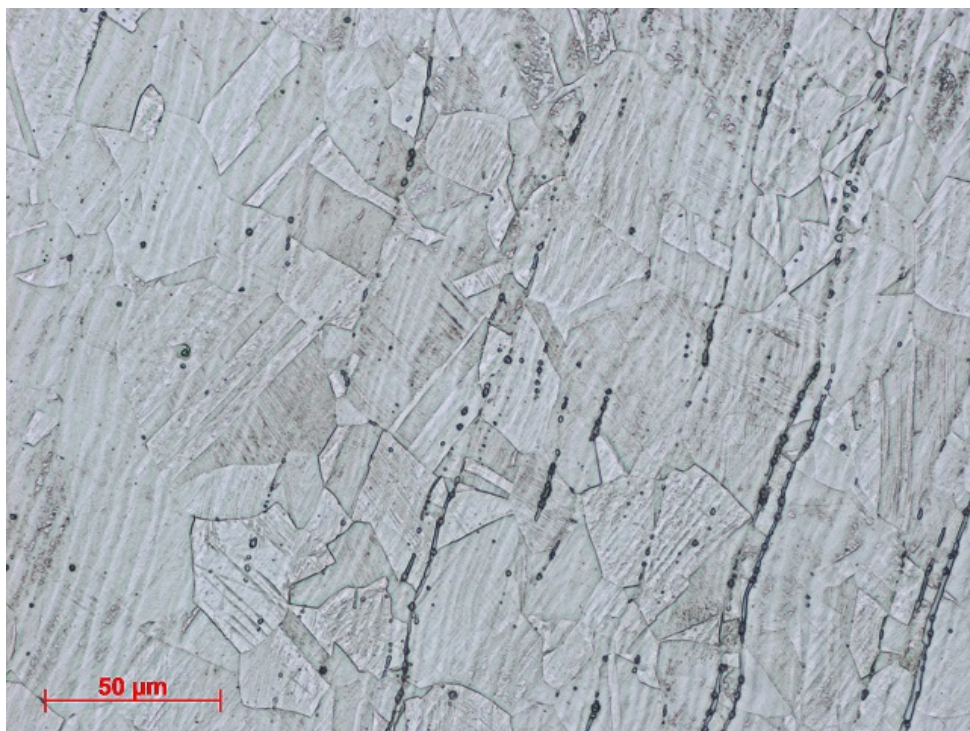
Prvek	C	Si	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Hmot. %	0,04	0,68	0,13	0,08	19,15	1,45	70,46	7,89	0,11
Atom. %	0,19	1,33	0,21	0,11	20,17	1,45	69,11	7,36	0,06



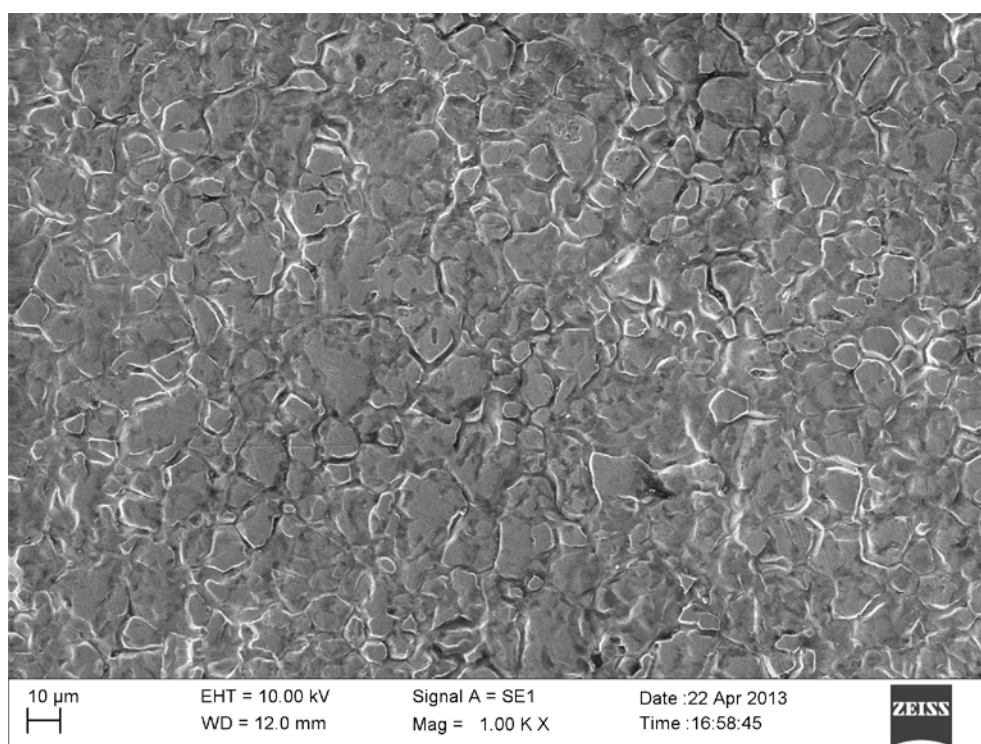
Obr. 28: Spektrum WDS analýzy první sady vzorků

Tabulka č. 8: Obsahy minoritních prvků druhé sady vzorků

Prvek	Mn	Mo	P	Si
Hmot. %	1,696	0,421	0,027	0,222



Obr. 29: Metalografický výbrus experimentálního materiálu, korozivzdorné oceli AISI 304L, leptáno 30 s – glycerie (40ml HCl, 22ml HNO₃ a 40ml glycerolu), Invertovaný světelný mikroskop ZEISS AXIO OBSERVER, zvětšeno 500x [44]. Jsou patrné hranice zrn, dvojčatění a řádková struktura delta-feritu s částicemi karbidů.



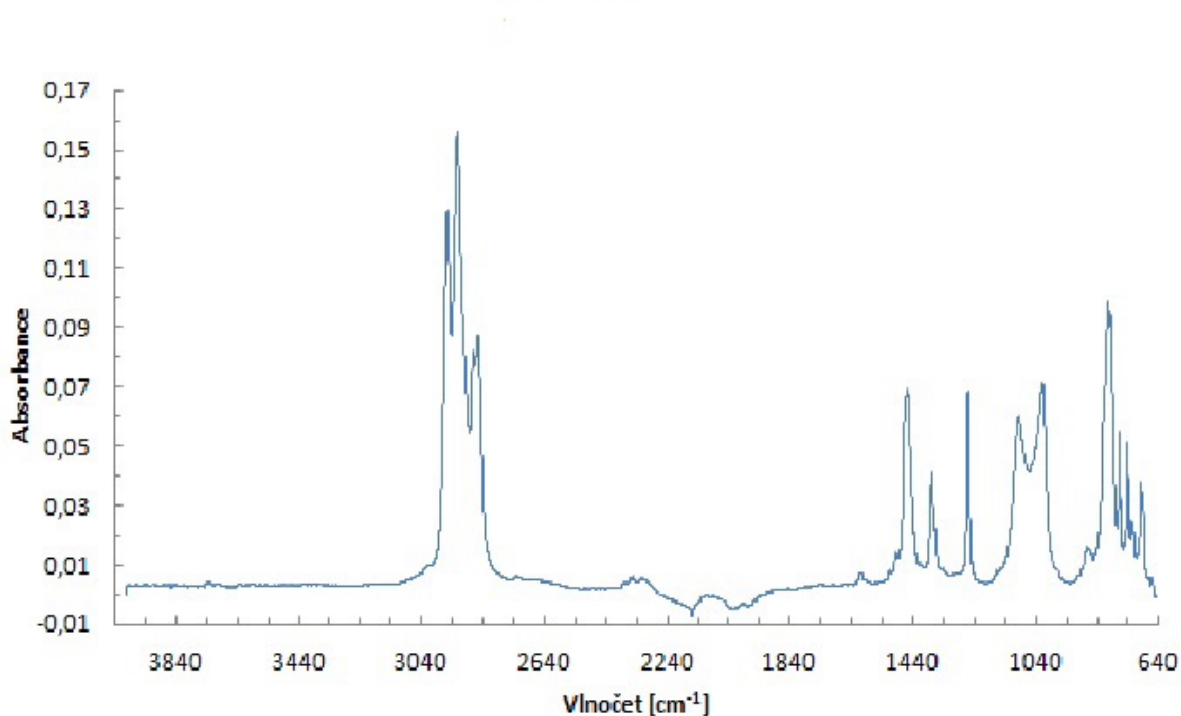
Obr. 30: Struktura povrchu experimentálního materiálu po chemické pasivaci v 10% HNO₃, Rastrovací elektronový mikroskop ZEISS EVO LS 10, zvětšeno 1000x. Povrch je tvořen pasivační oxidickou vrstvou.

8.2 Charakterizace konzervačních prostředků

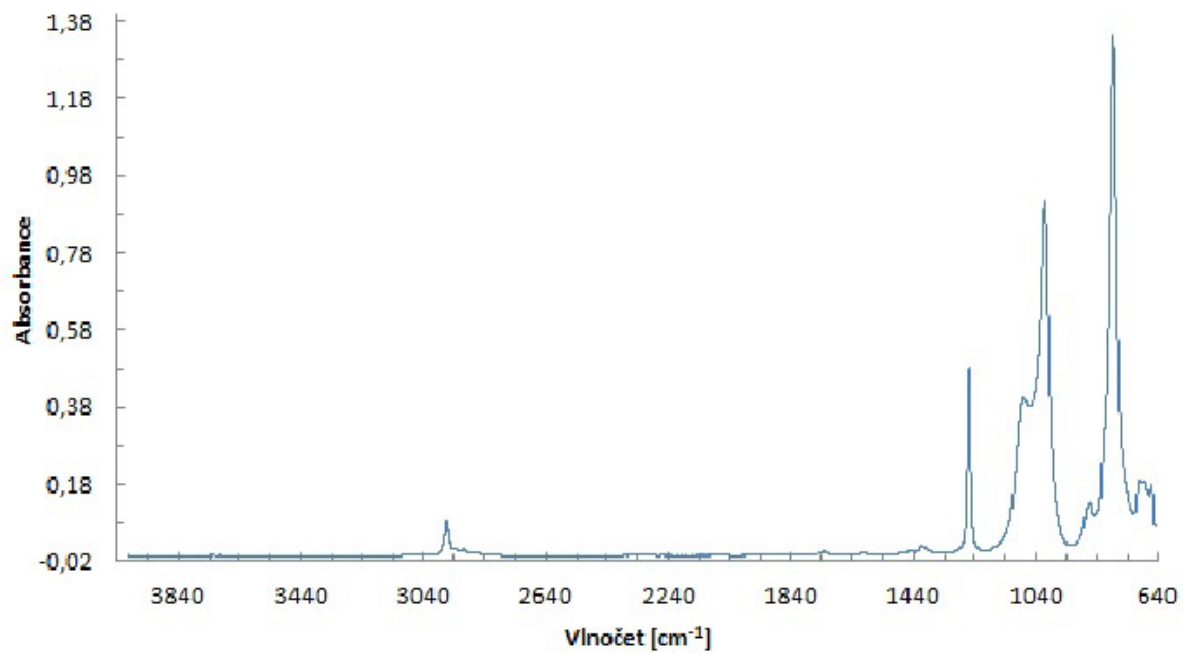
Pro získání informací o chemickém složení konzervačních prostředků byla provedena infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací s využitím zeslabované maximální odrazivosti (FTIR ATR). Interpretace získaných FTIR spekter vyžaduje dost času a zkušeností a nemusí být zcela přesná, proto je FTIR metoda využita pouze pro srovnání chemického složení s dostupnými technickými listy konzervačních prostředků a ne k přímé interpretaci přesného chemického složení.

Pro možnost měření byl ze dvou konzervačních prostředků (Galchem a VpCITM-368D) připraven odparek, přičemž byly změřeny i samotné kapalně vzorky. U konzervačního prostředku Galchem musel být použit nástavec pro těkavé kapaliny. Konzervační prostředek Fluid film liquid AR (FFL AR) byl měřen v původní konzistenci.

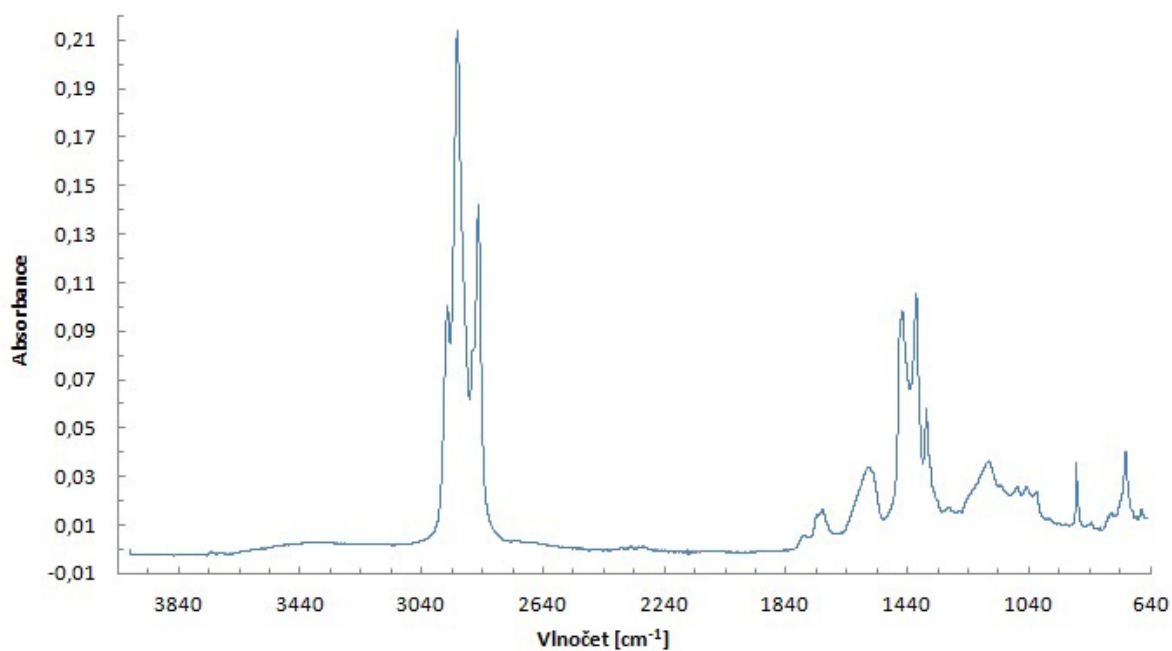
Z provedených měření lze konstatovat, že konzervační prostředek Galchem (charakteristické píky o vlnótu 700, 1050, 1250, 1400 a 1450 cm⁻¹) obsahuje silikonový olej, kde jsou přítomny i další složky. Spektrum odparku Galchemu (charakteristické píky o vlnótu 750, 1050 a 1250cm⁻¹) ukazuje přítomnost aromatického uhlovodíku. Spektra vzorku VpCITM-368D i odparku (charakteristické píky o vlnótu 700, 1440, 1550, 1700 cm⁻¹) a FFL AR (charakteristické píky o vlnótu 740, 1350, 1440 a 1550 cm⁻¹) jsou typická pro uhlovodíky.



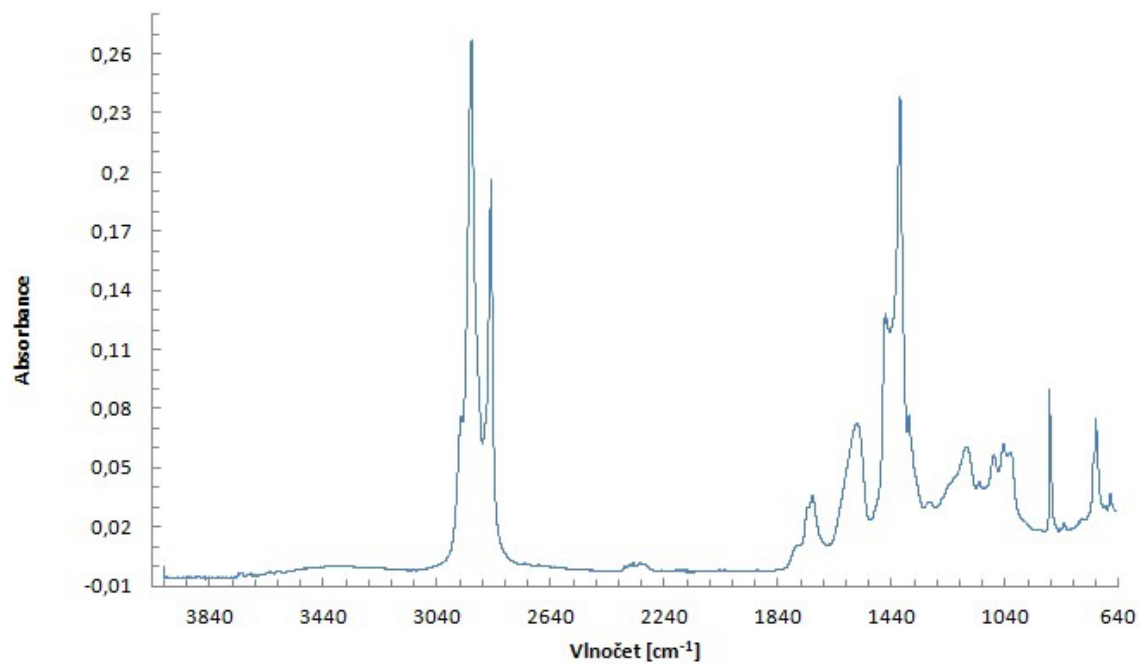
Obr. 31: FTIR ATR spektrum konzervačního prostředku Galchem



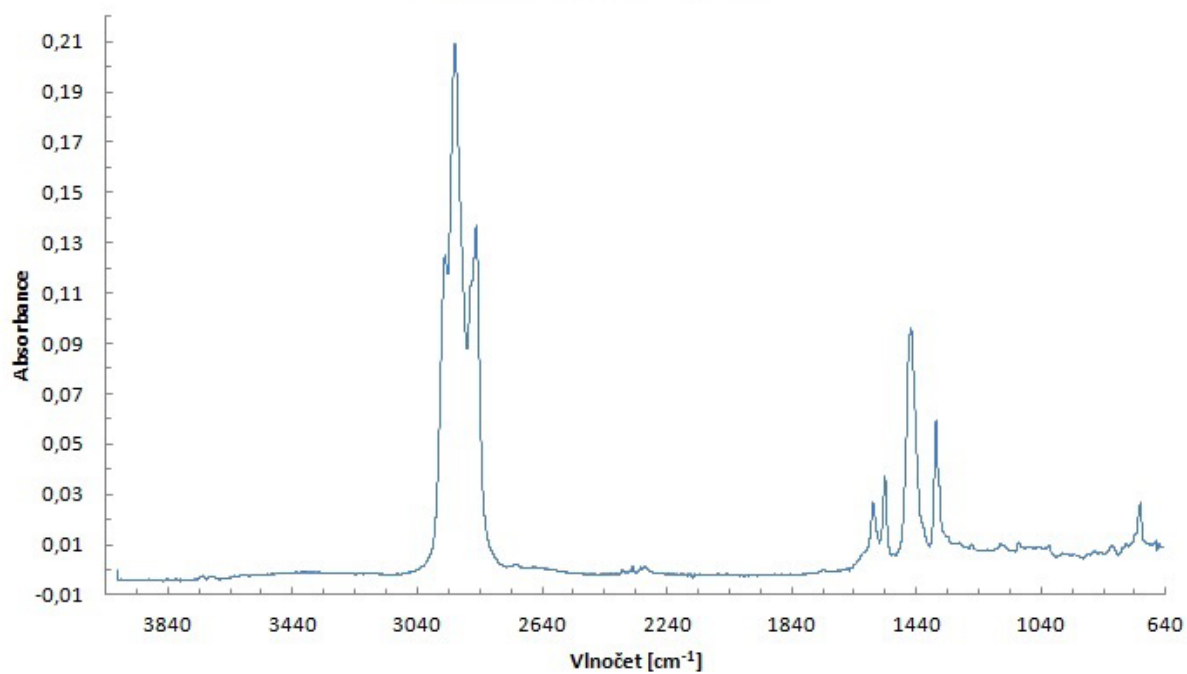
Obr. 32: FTIR ATR spektrum odparku konzervačního prostředku Galchem



Obr. 33: FTIR ATR spektrum konzervačního prostředku VpCI™-368D

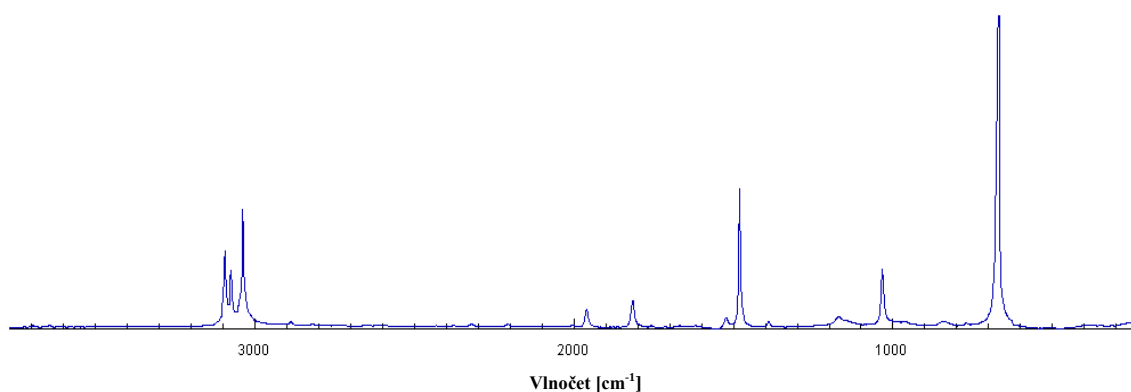


Obr. 34: FTIR ATR spektrum odparku konzervačního prostředku VpCI™-368D

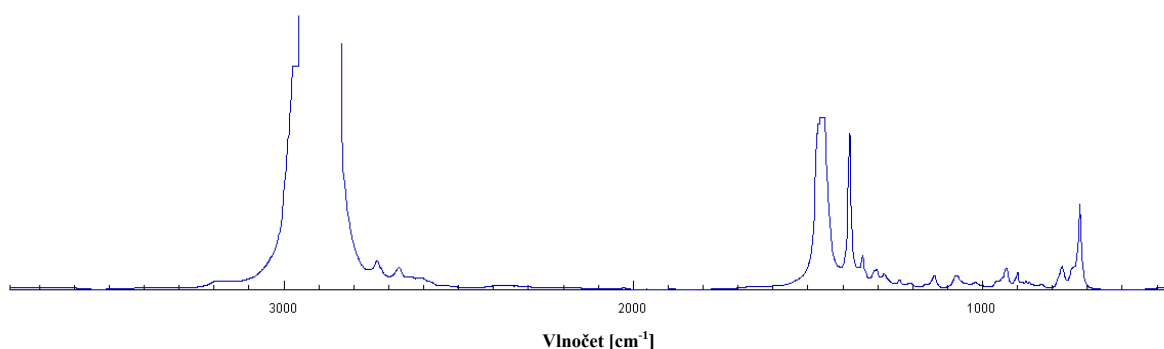


Obr. 35: FTIR ATR spektrum konzervačního prostředku Fluid film liquid AR

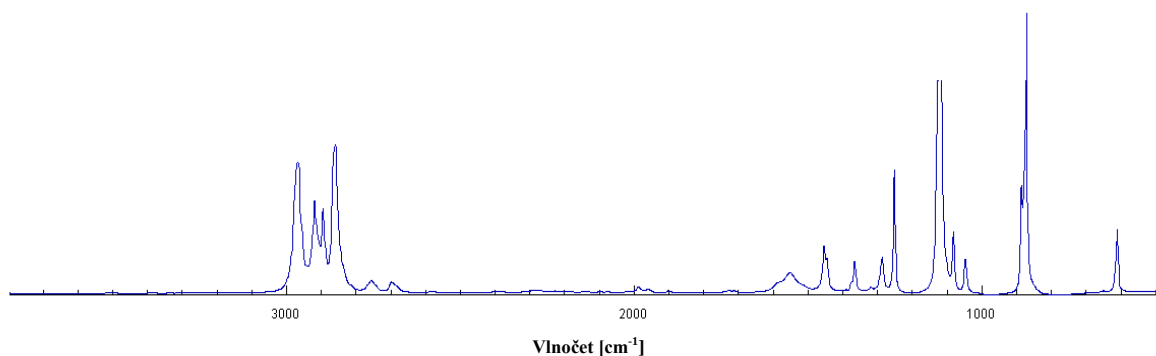
Pro přesnější a bližší určení jednotlivých složek používaných konzervačních prostředků by bylo třeba využít některých separačních metod. Jednotlivé konzervační prostředky by bylo vhodné redestilovat nebo rozextrahovat a poté pro získané složky provést jednotlivá FTIR ATR měření. Takovéto přesnější určení chemického složení konzervačních prostředků by mohlo tvořit samostatnou práci. Z toho důvodu jsou zde pouze jako návrh uvedena IR spektra [45] rozpouštědel (3 nepolární: benzen, n-heptan a 1,4-dioxan, 4 polární aprotické: dichlormethan, tetrahydrofuran, acetonitril a dimethylsulfoxid a 3 polární protické: kyselina mravenčí, kyselina octová a voda), které se vzhledem svým FTIR spekter odlišují od získaných spekter konzervačních prostředků a tak by mohly být použity pro podrobnější stanovování složek těchto tří konzervačních prostředků (s využitím extrakčních technik).



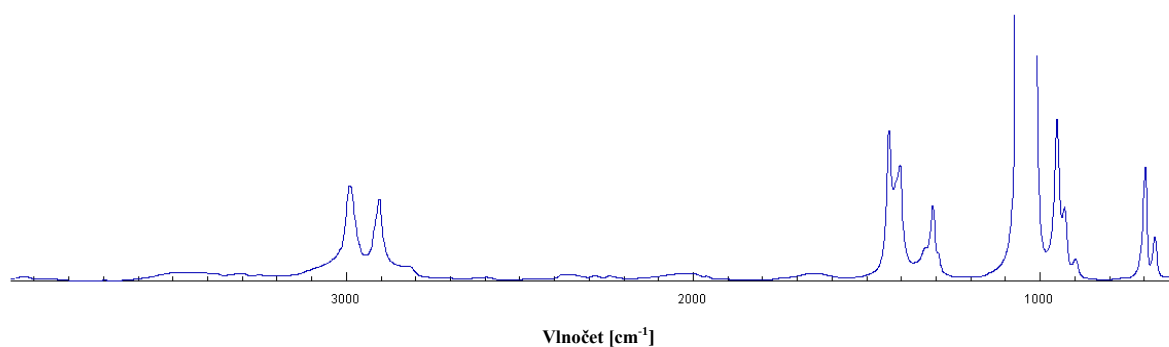
Obr. 36: IR spektrum benzenu



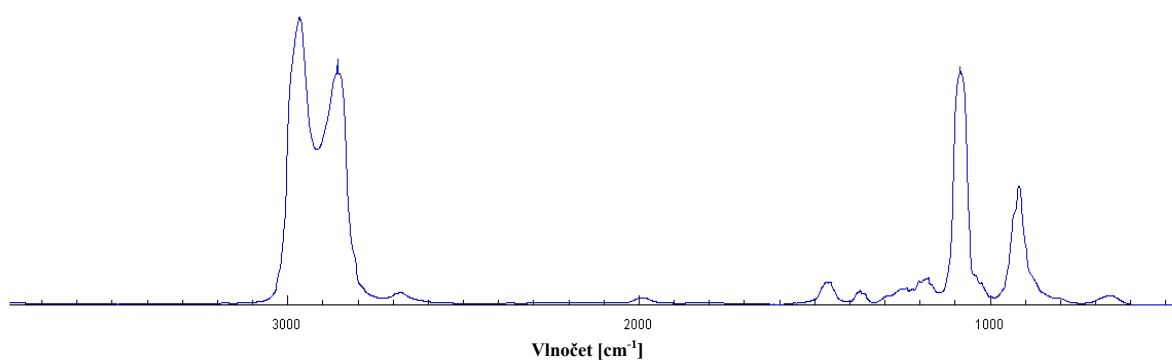
Obr. 37: IR spektrum n-heptanu



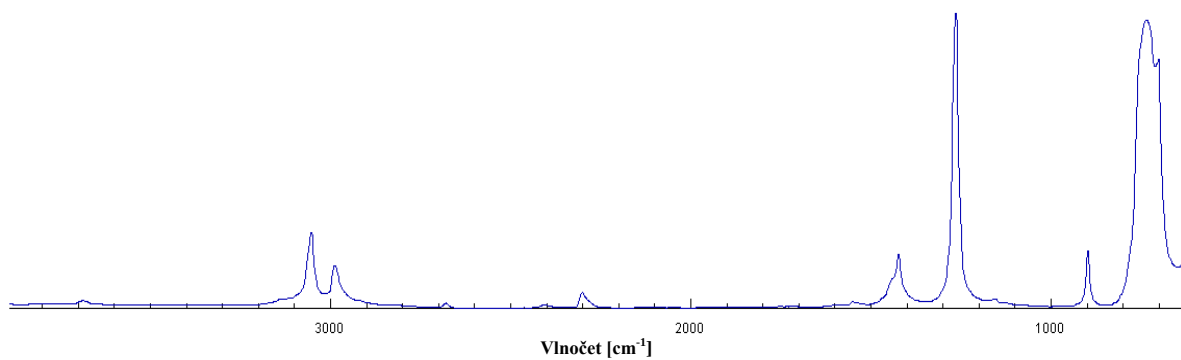
Obr. 38: IR spektrum 1,4-dioxanu



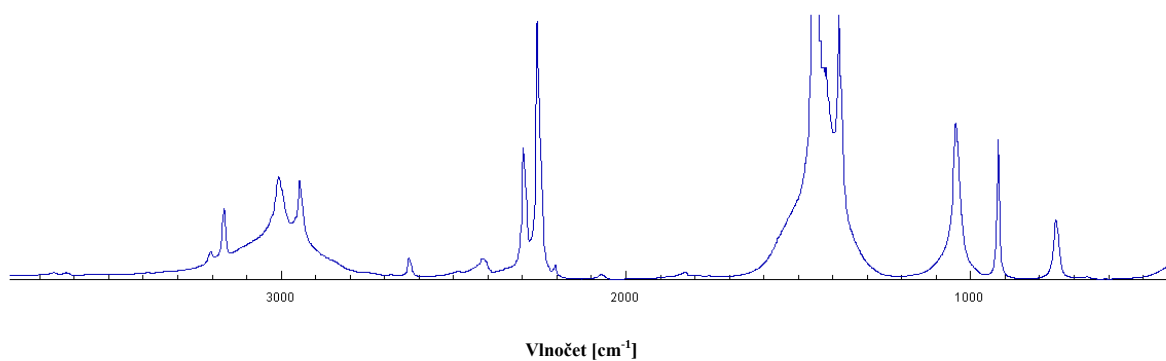
Obr. 39: IR spektrum dimethylsulfoxidu



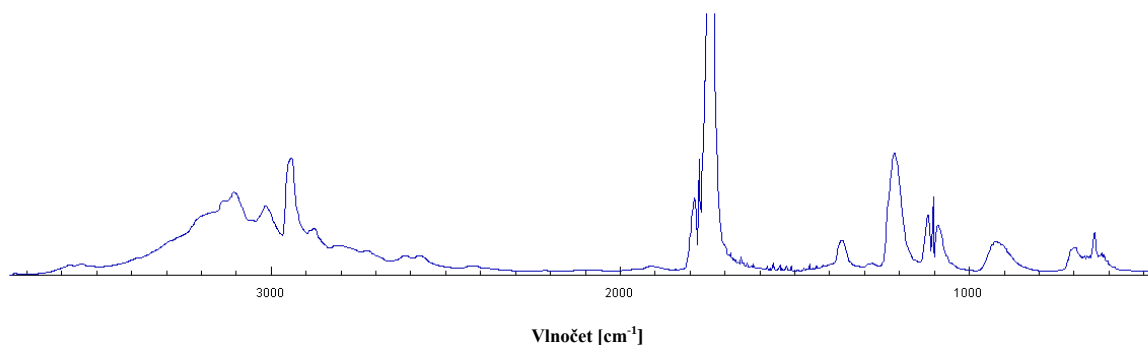
Obr. 40: IR spektrum tetrahydrofuranu



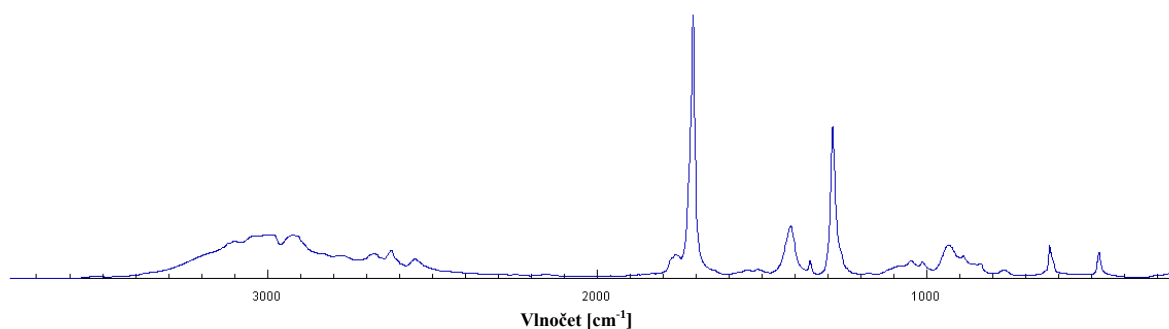
Obr. 41: IR spektrum dichlormethanu



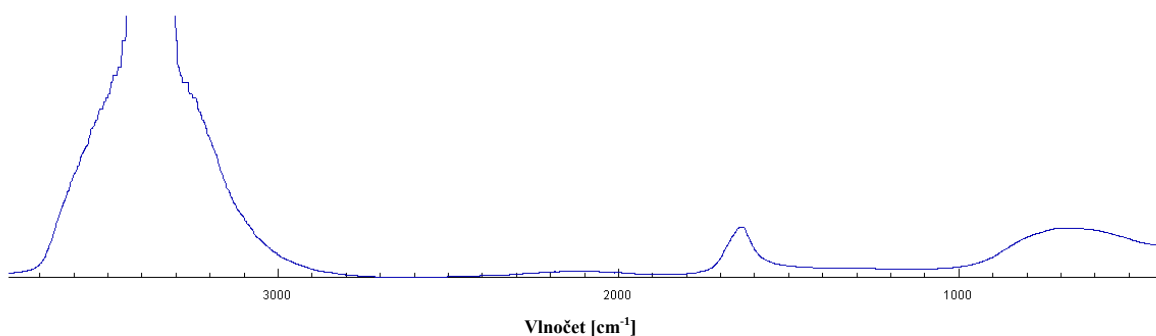
Obr. 42: IR spektrum acetonitrilu



Obr. 43: IR spektrum kyseliny mravenčí



Obr. 44: IR spektrum kyseliny octové



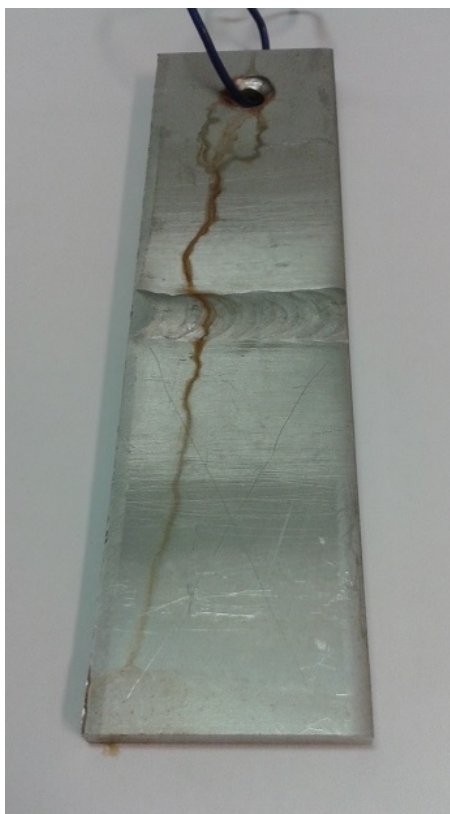
Obr. 45: IR spektrum vody

8.3 Korozní zkoušky v umělých atmosférách – NSS

Korozní zkouškou v mlze neutrálního solného roztoku byly otestovány protikorozi vlastnosti a účinnost tří druhů konzervačních prostředků používaných jako dočasná protikorozi ochrana výrobků z korozivzdorných ocelí při zaoceánském transportu. Stanovená zkouška byla provedena ve čtyřech časech expozice: 96, 240, 480 a 720 hodin Společně se vzorky s dočasnou protikorozi ochranou byl do zkušební komory umístěn pro srovnání vždy jeden kus pouze chemicky pasivované korozivzdorné oceli (bez konzervačního prostředku). Vyhodnocování korozního napadení bylo prováděno mikroskopicky pomocí Invertovaného světelného mikroskopu ZEIS AXIO OBSERVER postupně při zvětšení 25, 50, 100 a 200x. Zhruba po 110 hodinách expozice vzorků v komoře bylo v místě vyvrtaného otvoru (mechanismus vrtání je zdrojem rozsáhlé plastické deformace a tedy vzniku velkého množství

strukturních chyb – dislokací) u nechráněných vzorků a vzorků s konzervačním prostředkem Galchem pozorováno červené korozní napadení a vzhledem k úhlu zavěšení vzorků docházelo k stékání korozních produktů po oceli (Obr. 46). Tento děj tak může simulovat podmínky při zaoceánském transportu, kdy daný výrobek se může dostat kontaktu s korozními produkty jiného materiálu. Výskyt tohoto červeného korozního napadení vzorků s konzervačním prostředkem Galchem (oproti dvěma ostatním konzervačním prostředkům) značí pravděpodobně nedostatečnou krycí schopnost po celém povrchu vzorku. Mikroskopickým vyhodnocením všech vzorků po jednotlivých časech expozice může být konstatováno, že konzervační prostředky za podmínek této korozní zkoušky poskytují korozivzdorné oceli dostatečnou protikorozní ochranu (ani u jednoho vzorku nebyly pozorovány známky korozního napadení).

U vzorků bez dočasné ochrany, kdy byl vzorek podroben pouze chemické pasivaci v kyselině dusičné, také ke korozi téměř nedošlo (až na jeden případ výskytu bodové koroze v oblasti sváru vzorku po 240 hod expozici – Obr. 47, kdy s ohledem na výsledky ostatních nechráněných vzorků mohlo být toto lokální napadení způsobenou přítomností některé z heterogenit). Pro celkové vyhodnocení korozní zkoušky při zvážení všech aspektů zkoušky jako je časová a ekonomická náročnost provozu zkušebního zařízení a z prakticky stejných výsledků porovnání nechráněné korozivzdorné oceli a s dočasnou protikorozní ochranou by bylo vhodné zvážení nutnosti používání této zkoušky. Ukázky povrchu vzorků po korozní zkoušce (vzorek po odstranění konzervačního prostředku Galchem a expozici 720 hod) jsou uvedeny v příloze této práce (Obr. 55-57).



Obr. 46: Ukázka potečení vzorku s konzervačním prostředkem Galchem

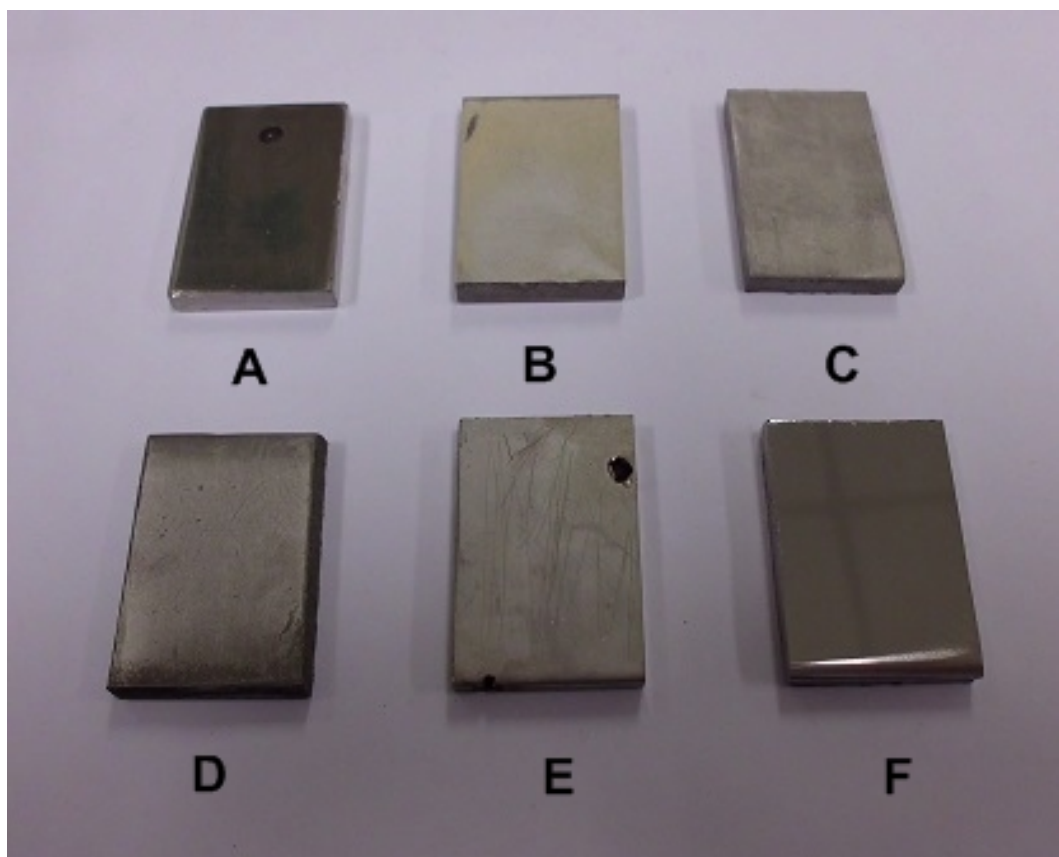


Obr. 47: Výskyt bodové koroze pasivované oceli po expozici 240 hod, Invertovaný světelný mikroskop ZEIS AXIO OBSERVER, zvětšeno 100x

8.4 Korozní zkoušky v roztoku chloridu železitého

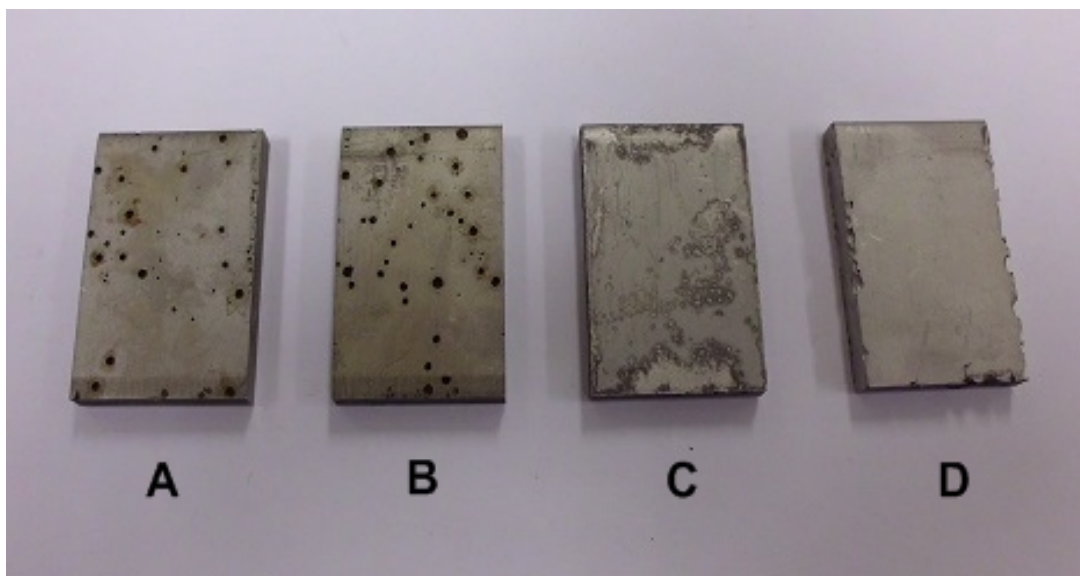
Pro posouzení účinnosti konzervačních prostředků využívaných na dočasnou protikorozi ochranu korozivzdorných ocelí bylo třeba nejdříve nalézt vhodné korozní prostředí. Z toho důvodu bylo provedeno několik experimentů s chemicky pasivovanou korozivzdornou ocelí bez použití konzervačních prostředků. Hlavním informačním zdrojem byla využívána norma ČSN 03 8171 [26] popisující expozici v 6% roztoku chloridu železitého, ve které není rozlišena nutnost použití bezvodého FeCl_3 nebo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. První experiment se tedy řídil pokyny této normy. Po 5 hodinové expozici při zavěšení vzorku nebylo pozorováno žádné korozní napadení. Dle pokynů normy byla prodloužena doba expozice na 24 hodin, po které stále nebyly pozorovány žádné změny vzorku ani výskyt korozního napadení (Obr. 48-A). Využitím poznatků z další literatury [42] byl roztok FeCl_3 , ačkoli je sám o sobě tento roztok kyselý, okyselen kyselinou sírovou. Na obrázku 48-B je vyobrazen vzorek korozivzdorné oceli po expozici v okyseleném roztoku FeCl_3 (2. Experiment), na kterém je patrné rozsáhlé korozní napadení rovnoměrnou korozi. Důležité je podotknout, že v tomto případě a i dalších pokusech byl oproti normě změněn způsob uložení vzorku do zkušební roztoku, kdy vzorek nebyl zavěšen, ale byl položen na dno zkušební nádoby. Kvůli silnému koroznímu napadení bylo odstoupeno od zahřívání zkušební roztoku během expozice a vzorek byl ponechán působení zkušební roztoku za laboratorní teploty (3. Experiment). I za těchto podmínek došlo k rozsáhlému koroznímu napadení rovnoměrným způsobem (Obr. 48-C). Z tohoto

důvodu byla snížena koncentrace kyseliny sírové, kdy byl proveden experiment (4. Experiment) s použitím 18% kyseliny sírové. Z obrázku 48-D je patrné, že i přes velké snížení koncentrace kyseliny sírové a zachování doby expozice došlo u vzorku korozivzdorné oceli opět rovnoměrnému koroznímu napadení. To nás navedlo k dalšímu podstatnému snížení koncentrace kyseliny sírové na 2 %. S takto upraveným roztokem byl proveden další experiment (5. Experiment). V tomto případě bylo již dosaženo požadovaného korozního napadení vzorku bodovou korozí (Obr. 48-E). Pro srovnání byl proveden 6. experiment s broušeným a následně leštěným vzorkem dle [26], přičemž byla zachována doba expozice a složení zkušební roztoku. Oproti předchozímu případu je na takto upraveném vzorku viditelné pouze nepatrné korozní napadení na hranách vzorku (Obr. 48-F).



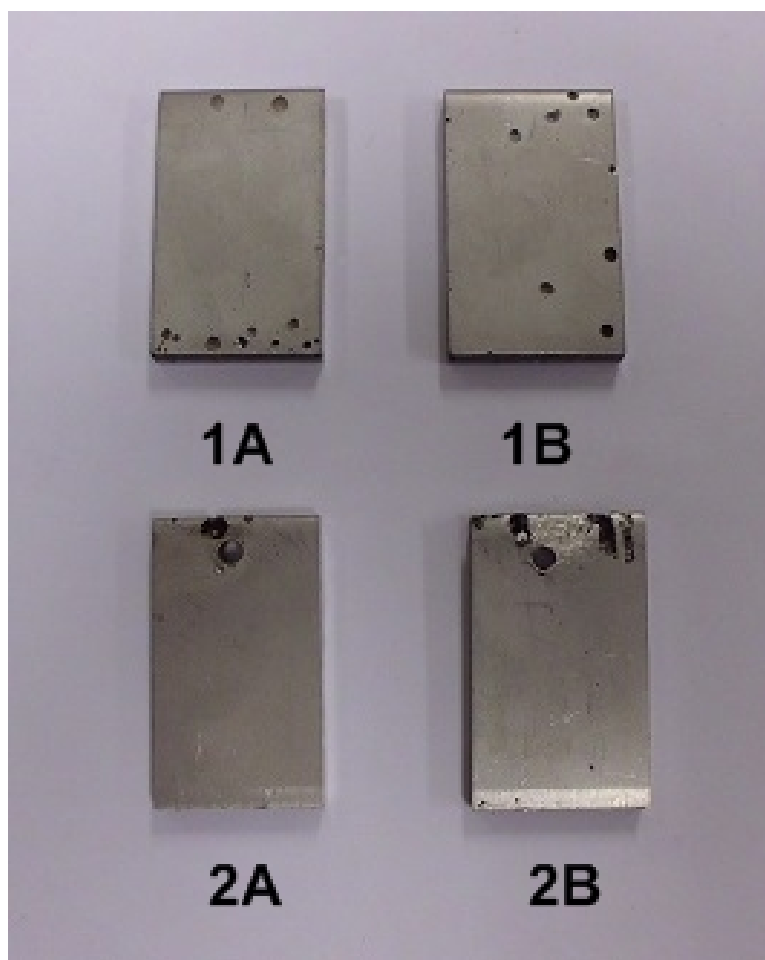
Obr. 48: Zobrazení vzorků po 1. až 6. experimentu

Na základě dosavadních výsledků, kdy byla nalezena potřebná koncentrace kyseliny sírové pro okyselení roztoku chloridu železitého, byl proveden zkušební experiment (7. Experiment) již s prostředky dočasné protikorozní ochrany ve srovnání s pasivovaným vzorkem bez konzervačního prostředku. Z Obr. 49 je patrné, že během expozice vzorků došlo k výraznému koroznímu napadení všech vzorků, přičemž u vzorku bez KP a vzorku s Galchemem došlo k lokalizovanému napadení bodovou korozí. U vzorku s VpCITM-369D se korozní napadení projevilo jako méně hluboké a u posledního vzorku s FFL AR bylo korozní napadení lokalizované na horní obvodové hraně vzorku, kde vzhledem ke korozně nenapadenému zbytku povrchu vzorku mohlo dojít k nehomogennímu nanesení KP nebo i k jeho odstranění během manipulace se vzorkem.



Obr. 49: Vzorky po 7. experimentu (A – bez KP, B – Galchem, C – VpCITM-369D, D – FFL AR)

Dle normy ČSN 03 8171 je možné pro přípravu zkušební roztoku využít kromě $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i bezvodého FeCl_3 . Byly tedy provedeny dva experimenty (Obr. 50), které se lišily způsobem uložení vzorků, kdy předepsaný způsob zavěšení dle ČSN 03 8171 byl porovnáván s uložení vzorků na dně skleněné kádinky. Při obou experimentech byl zkušební roztok připraven z bezvodého FeCl_3 . Současně bylo provedeno též porovnání korozní účinnosti toho zkušební roztoku a okyseleného roztoku. Z obr. 43 je patrné, že ke koroznímu napadení bodovou korozi došlo ve všech čtyřech případech, přičemž jsou zde však pozorovatelné rozdíly korozního napadení. Lze tedy konstatovat, že je možné k přípravě zkušební roztoku použít i bezvodý FeCl_3 . Dokonce lze říci, že použitím bezvodého FeCl_3 v případě neokyselení roztoku došlo, bez jakýchkoliv předchozích předpokladů, k rozsáhlejšímu koroznímu napadení než tomu bylo v případě použití $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 1. Experimentu. Z tohoto důvodu a s ohledem na dobu expirace dosud užívané šarže soli byla provedena DSC-TGA analýza vzorku $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Obr. 51). Pro porovnání způsobu založení vzorků ve zkušebním roztoku lze konstatovat, že při zavěšení vzorku vzhledem k menší vodorovné ploše rovnoběžné s hladinou roztoku, oproti položení vzorku, vzniká méně nukleačních center, a bodová koroze tak probíhá více do hloubky materiálu.

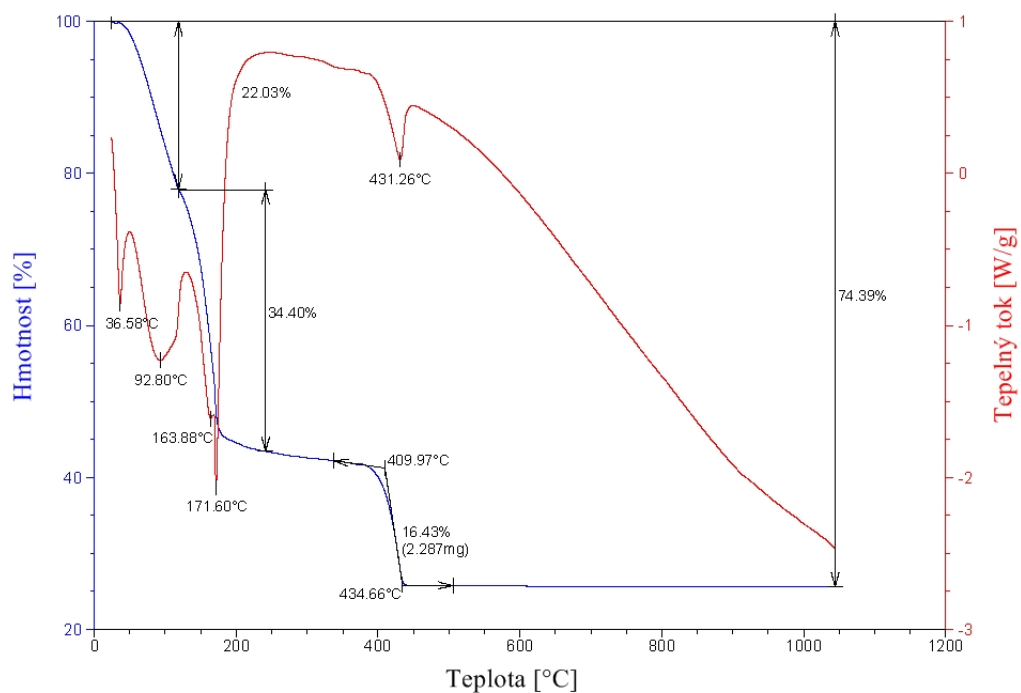


Obr. 50: Vzorku po 8. (1A, 1B) a 9. (2A,2B) experimentu (A – bezvodý FeCl_3 , B – bezvodý FeCl_3 + 2% H_2SO_4)

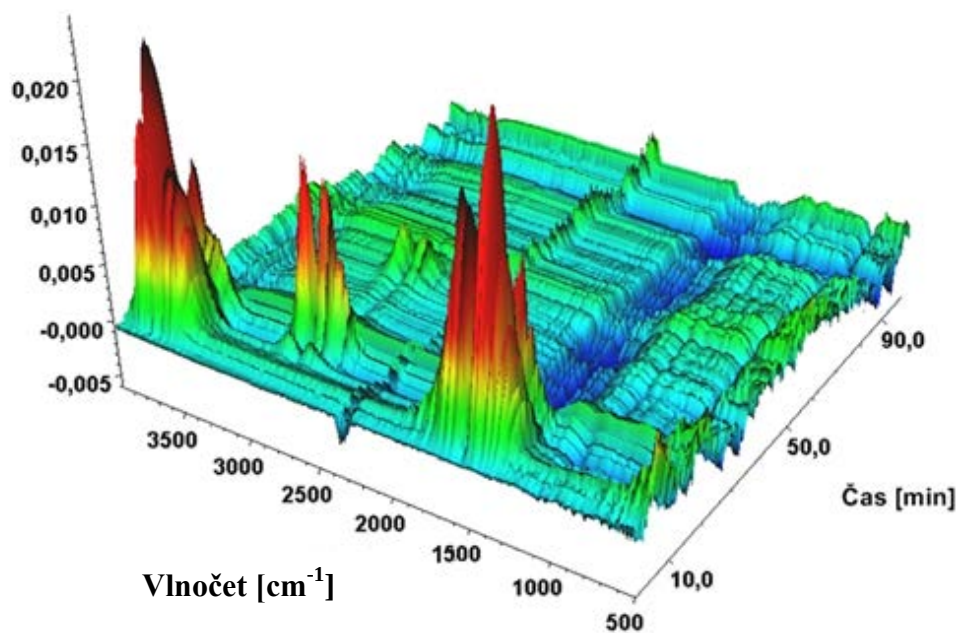
Z provedené DSC-TGA analýzy (Obr. 51) a 3D infračervené spektroskopie (Obr. 52) vzorku $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lze pozorovat několik dějů při ohřevu soli. Po počátečním tání při teplotě 30 až 40 °C dochází současně k dehydrataci a rozkladu, který pokračuje i při teplotě vyšší než 100 °C. Při teplotě 250 až 300 °C by měl dle literatury [46] první stagnující oblast TGA křivky reprezentovat stabilní hydrát $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Okolo teploty 400 °C, je na TGA křivce pozorována druhá stagnující oblast odpovídající vzniku Fe_2O_3 , který však ještě váže nějaké OH skupiny a chloridové ionty. Nicméně, tyto rozsahy teplot se mohou lišit v závislosti na použitém TGA zařízení [46].

Vzorek: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Hmotnost: 13,9220 mg
Ox. atm., vzduch 100 ml/min

DSC-TGA

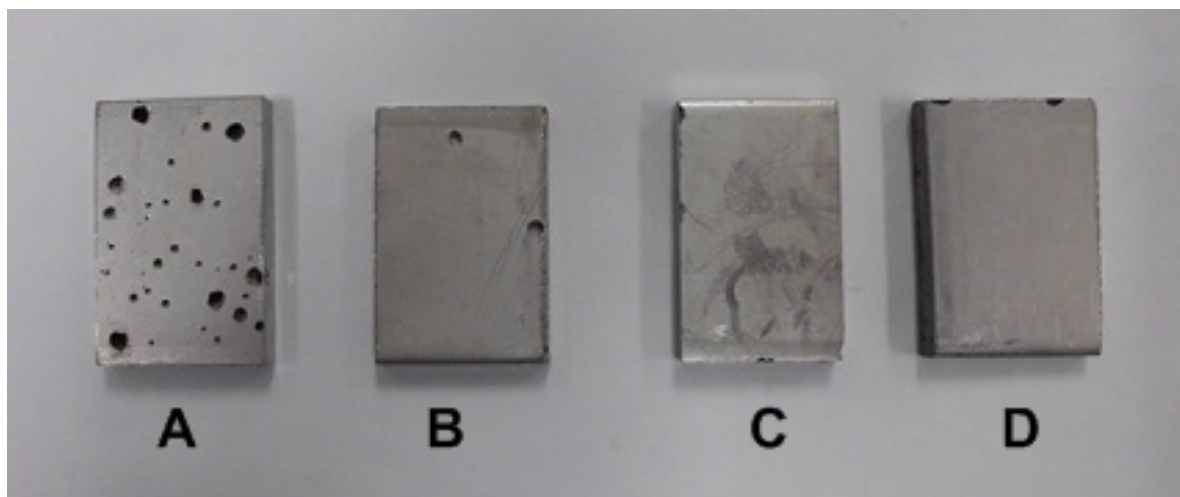


Obr. 51: Křivka úbytku hmotnosti vzorku $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ z TGA analýzy (modrá) a křivka tepelného toku v průběhu DSC analýzy.



Obr. 52: 3D spektrum infračervené spektroskopie $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ při ohřevu $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Na základě získaných informací z předchozích experimentů a provedení DSC-TGA analýzy $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (rozdíl v použití $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a bezvodého FeCl_3 a dodržení požadované koncentrace připravovaných zkušebních roztoků) byly zakoupeny nové šarže obou podob chloridu železitého. S těmi byl následně proveden poslední experiment, při kterém byly sledovány všechny již předem zkoumané aspekty ovlivňující průběh korozní zkoušky. Byl tedy hodnocen vliv přípravy zkušebního roztoku z bezvodého FeCl_3 i přípravy z $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ korespondující i s vlivem okyselení těchto roztoků. Dále byl sledován vliv uložení vzorků ve zkušebním roztoku, tedy rozdíl korozního napadení při zavěšení nebo položení vzorků. Byly použity vzorky s konzervačními prostředky ve srovnání s nechráněným, pouze pasivovaným vzorkem. Celkem bylo hodnoceno 32 vzorků (viz. 10. Experiment). Vyhodnocení korozního napadení bylo provedeno jednak na základě hmotnostního úbytku vzorku, tak i pomocí vizuálního pozorování. S ohledem na toto vizuální pozorování korozního napadení, kdy bylo korozní napadení v některých případech pozorováno již po prvních 5 hodinách expozice, bylo stanoveno jako méně agresivní korozní prostředí určeno korozní prostředí připravené z bezvodého FeCl_3 . Z tohoto důvodu byl experiment expozice všech vzorků v tomto korozním prostředí ukončen po 24 hodinách. Přičemž expozice v korozním prostředí připraveném z $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ byla prodloužena na (dle ČSN 03 8171) maximální možnou dobu trvání expozice – 72 hodin. Vyhodnocení hmotnostním úbytek je zaznamenáno v Tabulce č. 9 respektive v Tabulce č. 10. Z hodnot hmotnostního úbytku je patrné, že ve většině případů došlo ke koroznímu napadení, přičemž v 8 případech byl hmotnostní úbytek nulový. Vzhledem k tomuto faktu i vizuálnímu posouzení lze s jistotou říci, že okyselených roztok (ať už připravovaný z bezvodého FeCl_3 nebo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) je agresivnějším korozním prostředím a jsou v něm tedy vhodnější podmínky pro vznik bodové koroze v nezávislosti na způsobu uložení vzorků v tomto roztoku. Pro vyhodnocení účinnosti konzervačních prostředků určených k protikorozní ochraně korozivzdorných ocelí z provedeného experiment vyplývá, že kvalitnější protikorozní ochranu zaručují konzervační prostředky VpCITM-369D a FFL AR, přičemž i u vzorků s těmito KP došlo v okyselených prostředí, k prolomení ochranné bariéry. Použití konzervačního prostředku Galchem jako prostředku dočasné protikorozní ochrany se ze získaných výsledků jeví jako zcela nevhodné, z důvodu vysokého korozního napadení bodovou korozí, ve všech případech expozice. Na Obr. 54 je zobrazeno korozní napadení vzorků po 72 hod expozici v okyseleném roztoku připraveného z $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ostatní fotografická dokumentace je uvedena v příloze této práce (Obr. 58-64).



Obr. 53: Vzorky po 10. experimentu, expozice 72 hod naležato v roztoku $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (A – bez KP, B – Galchem, C – $\text{VpCl}^{\text{TM}}\text{-369D}$, D – FFL AR)

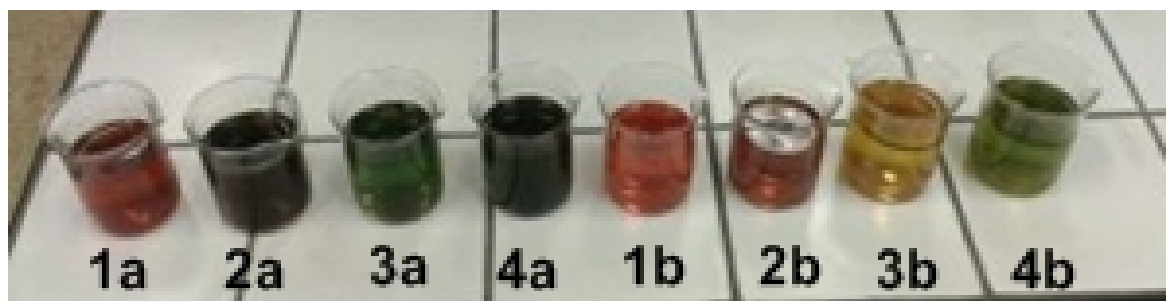
Tabulka č. 9: Hmotnosti vzorků před a po 24 hodinové expozici

	Roztok FeCl_3 (připravený z bezvodého FeCl_3)					
	vzorek zavěšen			vzorek naležato		
Hmotnost [g]	před	po	Δ	před	po	Δ
BEZ KP	19,4995	19,3811	0,1184	19,4929	19,3911	0,1018
Galchem	18,8932	18,7971	0,0961	19,4081	19,3526	0,0555
$\text{VpCl}^{\text{TM}}\text{-369D}$	18,4640	18,4640	0	19,0470	19,0470	0
FFL AR	18,4953	18,4953	0	17,5021	17,5021	0
	Roztok $\text{FeCl}_3 + 2\% \text{H}_2\text{SO}_4$ (připravený z bezvodého FeCl_3)					
	vzorek zavěšen			vzorek naležato		
Hmotnost [g]	před	po	Δ	před	po	Δ
BEZ KP	17,1250	16,7583	0,3667	17,4611	17,1729	0,2882
Galchem	18,9488	18,6169	0,3319	17,9859	17,6727	0,3132
$\text{VpCl}^{\text{TM}}\text{-369D}$	17,6680	17,6237	0,0443	18,3735	18,3712	0,0023
FFL AR	18,5467	18,5411	0,0056	18,8641	18,8603	0,0038

Tabulka č. 10: Hmotnosti vzorků před a po 72 hodinové expozici

	Roztok 6% FeCl ₃ (připravený z FeCl ₃ ·6H ₂ O)					
	vzorek zavěšen			vzorek naležato		
Hmotnost [g]	před	po	Δ	před	po	Δ
BEZ KP	19,5236	18,9171	0,6065	19,0711	18,6806	0,3905
Galchem	18,2666	17,9368	0,3298	18,1409	17,8445	0,2964
VpCI™-369D	19,4554	19,4554	0	19,9604	19,9604	0
FFL AR	18,9085	18,9085	0	18,7204	18,7204	0
	Roztok FeCl ₃ + 2% H ₂ SO ₄ (připravený z FeCl ₃ ·6H ₂ O)					
	vzorek zavěšen			vzorek naležato		
Hmotnost [g]	před	po	Δ	před	po	Δ
BEZ KP	17,8565	17,0739	0,7826	19,9607	19,2783	0,6824
Galchem	18,8235	17,9465	0,8770	18,5218	17,8601	0,6617
VpCI™-369D	18,0025	17,9955	0,0070	19,6345	19,605	0,0295
FFL AR	19,0825	19,0622	0,0203	17,9125	17,8876	0,0249

Během přípravy zkušebních roztoků byla pozorována barevná různorodost jednotlivých roztoků v závislosti na použití bezvodého FeCl₃ a FeCl₃·6H₂O. Barevná odlišnost je způsobena rozdíly v obsazení koordinační sféry železitého kationtu. V tuhém stavu se přidává vliv rozdílu krystalových struktur obou látek. Bezvodý FeCl₃ přijímá strukturu jako např. BiI₃ vyznačující se osmibokými centry železitých iontů, které jsou propojeny chloridovými ligandy [47]. Přičemž v krystalech FeCl₃·6H₂O se vyskytují dva chloridové ionty a čtyři molekuly vody uspořádané kolem každého železitého iontu a tvoří tak osmiboké trans-[FeCl₂(H₂O)₄]⁺ symetrie [48]. Přidáním 2% roztoku H₂SO₄ došlo k další barevné změně roztoků z červené (roztok z bezvodého FeCl₃) na žlutou, respektive ze světle hnědé (roztok z FeCl₃·6H₂O) na zelenou (Obr. 28). Následně v průběhu expozice byla pozorována další barevná změna roztoků do tmavších odstínů zelené způsobená pravděpodobně vylučováním chrómu do roztoku. Tato změna barvy by mohla vizuálně vyjadřovat míru korozního napadení a probíhající korozní reakce (Obr. 54). K přesnějšímu vysvětlení barevných změn by však musely být provedeny bližší analýzy roztoků s využitím např. UV-VIS spektrofotometrie.



Obr. 54: Změna barvy zkušebních roztoků po expozici vzorků (a – roztoky po expozici vzorků bez KP, b – roztoky po expozici vzorků s VpCI™-369D)

9. ZÁVĚR

V diplomové práci byl podán teoretický přehled rozdělení korozivzdorných ocelí s obsáhlejším popisem austenitických korozivzdorných ocelí se zaměřením na jejich korozní odolnost. Dále byly popsány příčiny snižování, ale i možnosti zvyšování jejich korozní odolnosti s ohledem na chemické složení, zpracování, mechanické namáhání a použitelnost v daných prostředích a odvětvích průmyslu. Také byly zmíněny nejčastější druhy korozního napadení, jako je sklon k mezikrystalové korozi, koroznímu napadení bodovou korozi. Zmíněna byla také možnost dočasné protikorozní ochrany výrobků z korozivzdorných za podmínek zámořského transportu. V rámci literární rešerše pak byly popsány nejaktuálnější poznatky v testování korozní odolnosti korozivzdorných ocelí proti koroznímu napadení bodovou korozi.

V rámci experimentální části byly provedeny pokusy ke stanovení účinnosti konzervačních prostředků používaných na dočasnou protikorozní ochranu korozivzdorných ocelí ve srovnání s nechráněnou chemicky pasivovanou ocelí. S ohledem na simulaci podmínek zámořského transportu byla provedena zkouška dle normy ČSN EN ISO 9227. Zkouška byla provedena celkem ve čtyřech časových intervalech (96, 240, 480 a 720 hod) kdy ani v jednom případě nebyly na vzorcích ošetřených konzervačními prostředky, ale ani u nechráněných vzorků (kromě diskuze obr. 47) známky korozního napadení. Vzhledem tedy ke korozní odolnosti samotné nechráněné austenitické oceli za podmínek zkoušky, ale i časové a ekonomické náročnosti zkoušky je třeba zvážit vhodnost použití této standardní korozní zkoušky testování těchto přípravků na těchto ocelích

Pro posouzení ochranných schopností dodaných konzervačních prostředků bylo hledáno takové prostředí (diskuze viz 1. až 6. Experiment), ve kterém by byly dobře pozorovatelné rozdíly v korozním napadení nechráněné oceli a oceli s konzervačními prostředky. Z provedených experimentů byl jako nejúčinnější korozní prostředí prokázán roztok 6% FeCl_3 , připravený použitím $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, okyselený 2% kyselinou sírovou.

Z výsledků všech provedených experimentů lze říci, že všechny konzervační prostředky splňují požadavky pro dočasnou protikorozní ochranu korozivzdorné oceli pro podmínky zámořských plaveb. V případě agresivnějšího prostředí, jako je např. FeCl_3 , už všech případech dochází k lokalizovanému koroznímu napadení. V těchto případech se konzervační prostředek Galchem jeví jako zcela nevhodný k ochraně korozivzdorné oceli a jen konzervační prostředek VpCITM-369D a Fluid film liquid AR by mohlo být k ochraně korozivzdorných ocelí použito, přičemž lépe se z těchto dvou prostředků jeví Fluid film liquid. Finální doporučení potom závisí na dalších aspektech, jako je cena prostředku a jeho nanášení, ekologičnost provozu apod., kdy je dobré podotknout, že VpCITM-369D sice jeví slabší ochranné vlastnosti v extrémních podmínkách, je to však prostředek ředitelný vodou.

Pro další práce v této oblasti je důležité nalezení vztahu mezi složením a vlastnostmi konzervačních přípravků. Jedná se o téma pro samostatnou práci a jako výchozí bod pro jejího řešitele byla připravena infračervená spektra všech přípravků a výběr (příloha 12.3) několika rozpouštědel všech hlavních typů, která by měla být efektivní pro přesnější charakterizaci chemické povahy hlavních složek po užití extrakčních technik.

Závěrem lze konstatovat, že cíle vytýčených pro tuto práci bylo dosaženo v plném rozsahu.

10. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] NOVÁK, P.; KOUŘIL, M.; BYSTRIANSKÝ, J.; VOJTĚCH, D.; NOVÁK ml., P. Koroze a degradace kovových materiálů. Vysoká škola chemicko technologická v Praze.
http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_0.pdf [cit. 2013-02-02].
- [2] ČÍHAL, V. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. 1. vydání. Academia, nakladatelství AV ČR, 1999. 437 p. ISBN 80-200-0671-0.
- [3] Korozivzdorné oceli jako konstrukční materiály. *MM průmyslové spektrum* [online]. 23.4.2003, 4, [cit. 2013-02-12]. Dostupný z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/korozivzdorne-oceli-jako-konstrukcni-materialy>.
- [4] Sourmail, T., Bhadeshia, H. K. D. H.; *Stainless steels* [online]. University of Cambridge. Dostupný z: http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/Stainless_steels/stainless.html.
- [5] LEFFLER, B. Stainless - Stainless steels and their properties. Haz metal fixing systems. <http://www.hazmetal.com/f/kutu/1236776229.pdf> [cit. 2013-02-12].
- [6] Charakteristika jednotlivých skupin korozivzdorných ocelí, 2013. Bolzano Bohdan. <http://www.bolzano.cz/cz/technicka-prirucka/vyrobky-z-korozivzdornych-a-zaruvzdornych-oceli/vyrobky-z-oceli-korozivzdornych/charakteristika-skupin-korozivzdornych-oceli> [cit. 2013-02-12].
- [7] Material number 1.4006. Informationen über Stahl für Metallografen. <http://www.metallograph.de/start-eng.htm> [cit. 2013-02-14].
- [8] MARTINEC, J. Korozivzdorné materiály. *Esab spektrum* [online]. 2011, č. 2 [cit. 2013-02-14]. Dostupný z: http://www.esab.cz/cz/cz/news/upload/spektrum2_2011_CZ.pdf.
- [9] Material number 1.4016. Informationen über Stahl für Metallografen. <http://www.metallograph.de/start-eng.htm> [cit. 2013-02-14].
- [10] Stainless steels, 2012. Metallurgical Consultants. <http://www.materialsengineer.com/E-Stainless-Steel.htm> [cit. 2013-02-15].
- [11] FREMUNT, P., PODRÁBSKÝ, T. *Konstrukční oceli*. 1st ed. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 1996. ISBN 80-85867-95-8.
- [12] Korozivzdorné oceli jako konstrukční materiály : Dvoufázové korozivzdorné oceli a oceli precipitačně vytvrditelné. *MM průmyslové spektrum* [online]. 2003, 7, [cit. 2013-02-15]. Dostupný z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/korozivzdorne-oceli-jako-konstrukcni-materialy-2-2-2.html>.
- [13] *Korozivzdorné oceli - vlastnosti* [online]. Diamant Building, Bd. A. Reyers 80 1030 Brusel, Belgie: Euro Inox, 2002 [cit. 2013-03-04]. Dostupný z: http://www.euro-inox.org/pdf/map/StainlessSteelProperties_CZ.pdf. ISBN 2-87997-082-2.
- [14] Material number 1.4462. Informationen über Stahl für Metallografen. <http://www.metallograph.de/start-eng.htm> [cit. 2013-02-14].

- [15] Material number 1.4545. Informationen über Stahl für Metallografen. <http://www.metallograph.de/start-eng.htm> [cit. 2013-02-19].
- [16] Korozivzdorné oceli jako konstrukční materiály : Austenitické oceli. *MM průmyslové spektrum* [online]. 2003, 6, [cit. 2013-02-19]. Dostupný z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/korozivzdorne-oceli-jako-konstrukcni-materialy-2-2.html>.
- [17] Phase diagram [Fe-Cr-Ni-C]. <http://chemsoc.velp.info/alloys/Fe-Cr-Ni.gif> [cit. 2013-03-03].
- [18] Material number 1.4301. Informationen über Stahl für Metallografen. <http://www.metallograph.de/start-eng.htm> [cit. 2013-02-14].
- [19] CROOKS, R. *Moření a pasivace korozivzdorných ocelí* [online]. 1. vydání. Diamant Building, Bd. A. Reyers 80 1030 Brusel, Belgie: Euro Inox, 2007 [cit. 2013-03-04]. Dostupné z: http://www.euro-inox.org/pdf/map/Passivating_Pickling_CZ.pdf. ISBN 978-2-87997-139-1.
- [20] BYSTRIANSKÝ, J. Příčiny snížené korozní odolnosti korozivzdorných ocelí a slitin, 2005. Metal 2013. http://www.metal2013.com/files/proceedings/metal_05/papers/231.pdf [cit. 2013-03-06].
- [21] Vliv kvality povrchu na korozní odolnost korozivzdorných ocelí. *MM průmyslové spektrum* [online]. 2002, 5 [cit. 2013-03-08]. Dostupný z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/vliv-kvality-povrchu-na-korozni-odolnost-korozivzdornych-oceli.html>.
- [22] NOVÁK, P. Druhy koroze kovů. Katedra materiálů, Fakulta strojní, Technická univerzita v Liberci. http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KPU/koroze%20druhy%20vscht.PDF [cit. 2013-03-10].
- [23] KLAR, E., SAMAL, K. P. *Powder metallurgy stainless steels: Procesing, microstructures and properties*. vyd. 1.. 2007. ISBN 978-0-87170-848-9.
- [24] Bodová koroze - teoretická část. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/koroze_bodova_koroze/ [cit. 2013-03-10].
- [25] Bodová koroze. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/d_bodova.htm#obr3 [cit. 2013-03-10].
- [26] ČSN 03 8171. *Korozivzdorné oceli a slitiny: Metody zrychlených zkoušek odolnosti proti bodové korozi*. Praha: Státní výzkumný ústav ochrany materiálu G. V. Akimova, 1990. 17 p.
- [27] ČSN EN ISO 9227. *Korozní zkoušky v umělých atmosférách: Zkoušky solnou mlhou*. Praha: Český normalizační institut, 2007. 24 p.
- [28] OSTRÁ, V. Atlas korozního napadení a povrchových úprav, 2011. Ústav strojírenské technologie, Fakulta strojní, ČVUT. http://u12133.fsid.cvut.cz/podklady/_aktuality/Atlas_korozniho_napadeni.pdf [cit. 2013-03-09].

- [29] KREISLOVÁ, K. *Dočasná protikorozi ochrana (Příručka pro uživatele)*. 1. vydání. Praha: SVUOM. Praha, 2008. 68 p. ISBN 978-80-903933-1-8.
- [30] ZATKALÍKOVÁ, V., LIPTÁKOVÁ, T. Pitting corrosion of stainless steel at the various surface treatment. *Materials Engineering - Materiálové inženýrstvo* [online]. 2011, roč. 18 [cit. 2013-03-05], p. 115–120. Dostupné z: <http://fstroj.uniza.sk/journal-mi/PDF/2010/04-02.pdf>.
- [31] TSUTSUMI, Yusuke, Atsushi NISHIKATA, Tooru TSURU a R. ARRABAL. Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions. *Corrosion Science* [online]. 2007, č. 49 [cit. 2012-12-01]. Dostupné z: www.sciencedirect.com.
- [32] PARDO, A., M. C. MERINO, M. CARBONERAS, A. E. COY a R. ARRABAL. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels with Cu and Sn additions. *Corrosion Science* [online]. 2007, č. 49 [cit. 2012-12-01]. Dostupné z: www.sciencedirect.com.
- [33] VERA CRUZ, R. P., A. NISHIKATA a T. TSURU. Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 1998, roč. 40, č. 1 [cit. 2012-12-01]. Dostupné z: www.sciencedirect.com.
- [34] FINŠGAR, Matjaž, Stefan FASSBENDER, Sabine HIRTH a Ingrid MILOŠEV. Electrochemical and XPS study of polyethyleneimines of different molecular sizes as corrosion inhibitors for AISI 430 stainless steel in near-neutral chloride media. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2009, č. 116 [cit. 2012-12-01]. Dostupné z: www.sciencedirect.com.
- [35] MERELLO, R., F. J. BOTANA, J. BOTELLA, M. V. MATRES a M. MARCOS. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn–N duplex stainless steels. *Corrosion science* [online]. 2003, č. 45 [cit. 2012-12-01]. Dostupné z: www.sciencedirect.com.
- [36] GONZÁLEZ, M. B., S. B. SAIDMAN. Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention. *Corrosion science* [online]. 2011, č. 53 [cit. 2012-12-01]. Dostupné z: www.sciencedirect.com.
- [37] MUNOZ, A. Igual, J. García ANTÓN, J. L. GUINÓN a V. Pérez HERRANZ. Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques. *Corrosion science* [online]. 2007, č. 49 [cit. 2012-12-01]. Dostupné z: www.sciencedirect.com.
- [38] HASTUTY, Sri, Atsushi NISHIKATA a Tooru TSURU. Pitting corrosion of Type 430 stainless steel under chloride solution droplet. *Corrosion science* [online]. 2010, č. 52 [cit. 2012-12-01]. Dostupné z: www.sciencedirect.com.
- [39] IBRAHIM, Magdy A. M., S. S. ABD EL REHIM a M. M. HAMZA. Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2009, č. 115 [cit. 2012-12-01]. Dostupné z: www.sciencedirect.com.
- [40] Chemické složení koroziivzdorných ocelí. Italinox. <http://www.italinox.cz/?p1=plechy&p2=p1&p3=p2> [cit. 2013-04-24].

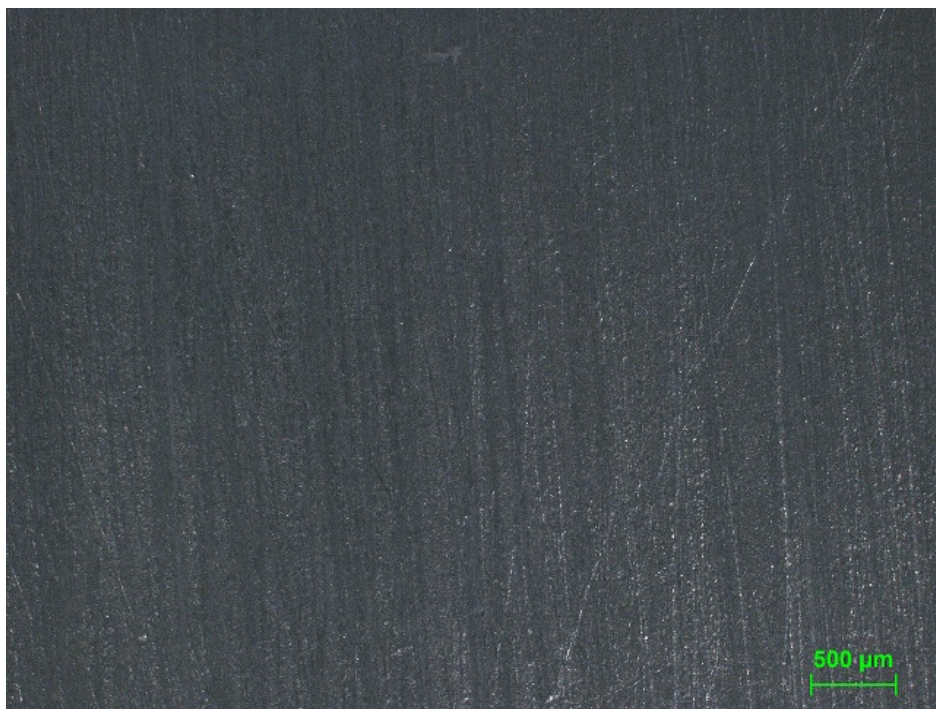
- [41] VpCI™-369 D. Cortec corporation - the world leader in innovative corrosion protection solutions. <http://www.cortecvci.com/Publications/PDS/369D.pdf> [cit. 2013-04-24].
- [42] FONTANA, M. G. *Corrosion engineering*. 3. vydání. 1987. ISBN 0-07-02-1463-8.
- [43] Technical data sheet Impasol® solvent S 90. Cortec corporation - the world leader in innovative corrosion protection solutions. http://www.hfmarket.cz/media/files/impasol_solvent_s90.pdf [cit. 2013-04-24].
- [44] Krystýnová, M. dosud nepublikované výsledky
- [45] Vyhledávání dat látek podle chemického názvu, 2011. NIST WebBook Chemie. <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html> [cit. 2013-04-24].
- [46] KANUNGO, S. B., MISHRA, S. K. Thermal dehydration and decomposition of $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. *Journal of thermal analysis* [online]. 1996, roč. 46, č. 5 [cited 2013-04-24], p. 1487–1500. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01979262>.
- [47] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. 2 vyd. 1997. ISBN 0750633654
- [48] LIND, M. D. Crystal Structure of Ferric Chloride Hexahydrate. *Journal of Chemical Physics* [online]. 1967, roč. 47, č. 3 [cited 2013-04-24], p. 990–994. Dostupné z: http://jcp.aip.org/resource/1/jcpsa6/v47/i3/p990_s1?isAuthorized=no.
- [49] Active Library on Corrosion, CD ROM ver. 2.0, Ed. F.W.Bogaerts Elsevier, 2000
- [50] KIMURA, M., KANEKO, M. In situ observation of molybdenum states in pitting of stainless steel. *The Electrochemical society* [online]. [cit. 2013-04-27]. Dostupný z: <http://www.electrochem.org/dl/ma/206/pdfs/0809.pdf>.
- [51] ČSN 03 8205. *Ochrana proti korozi. Všeobecné podmínky dočasné ochrany kovů..* Praha: Československá normalizační společnost, 1979.
- [52] BS 1133. *Packaging code. Section 6. Protection of metal surface against corrosion during transport and storage. Subsection 6.2. Temporary protection and their application..*
- [53] BS 7541. *Specification for: Temporary protectives for the protection of metal surface against corrosion during transport and storage.* 1992.

11. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

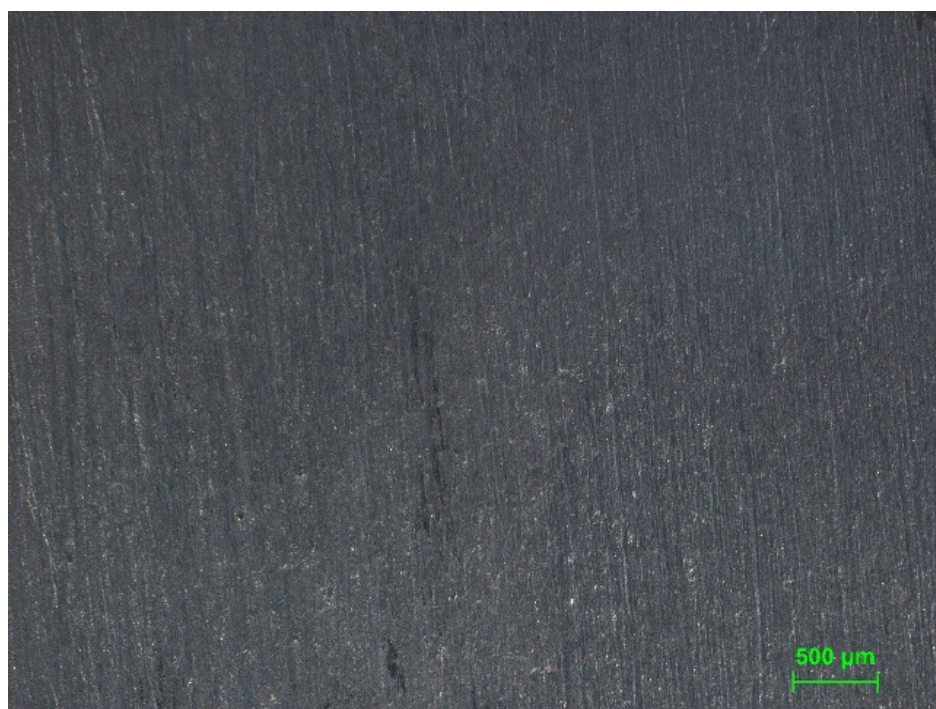
AASS	zkouška v mlze okyseleného roztoku chloridu sodného
AISI	označení ocelí podle Amerického institutu železa a oceli
Aqua regia	směs koncentrované kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny chlorovodíkové v poměru 1:3
BCC	prostorově centrovaná kubická mřížka (body centered cubic)
CaS	sulfid vápenatý
CASS	zkouška v mlze roztoku okyseleného chloridu sodného a chloridu mědnatého
CPT	kritická teplota pittingu (Critical pitting temperature)
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
FCC	plošně centrovaná kubická mřížka (face centered cubic)
FeCl ₃	chlorid železitý
FeCl ₃ ·6H ₂ O	hexahydrát chloridu železitého
FeS	sulfid železnatý
FTIR ATR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací a využitím zeslabené maximální odrazivosti
HCl	kyselina chlorovodíková
H ₂ SO ₄	kyselina sírová
KP	konzervační prostředek
MnS	sulfid manganatý
NaCl	chlorid sodný
NaOH	hydroxid sodný
NSS	zkouška v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného
p.a.	pro analýzu
PRE	petting resistance equivalent
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning electron microscopy)
TGA	Termogravimetrická analýza
TIG	tungsten-inert gas (svařování wolframovou elektrodou v ochranné atmosféře inertního plynu)
TTS-diagram	time, temperature, sensitization diagram
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)

12. PŘÍLOHY

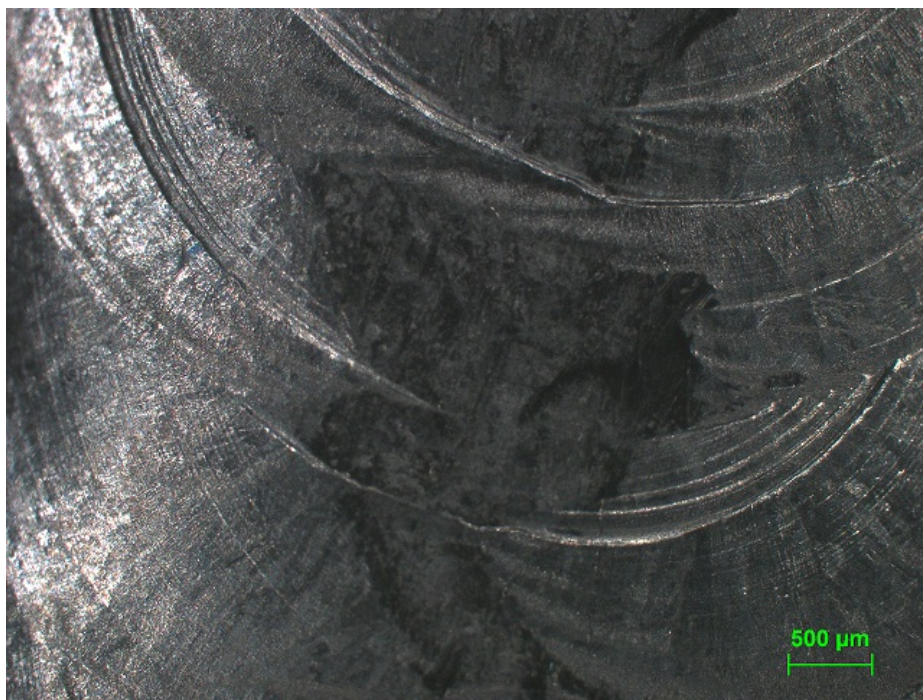
12.1 Korozní zkoušky v umělých atmosférách - NSS



Obr. 55: Snímek povrchu základního materiálu vzorku korozivzdorné oceli po 720 hodinách NSS zkoušky, Invertovaný světelný mikroskop ZEIS AXIO OBSERVER, zvětšeno 25x

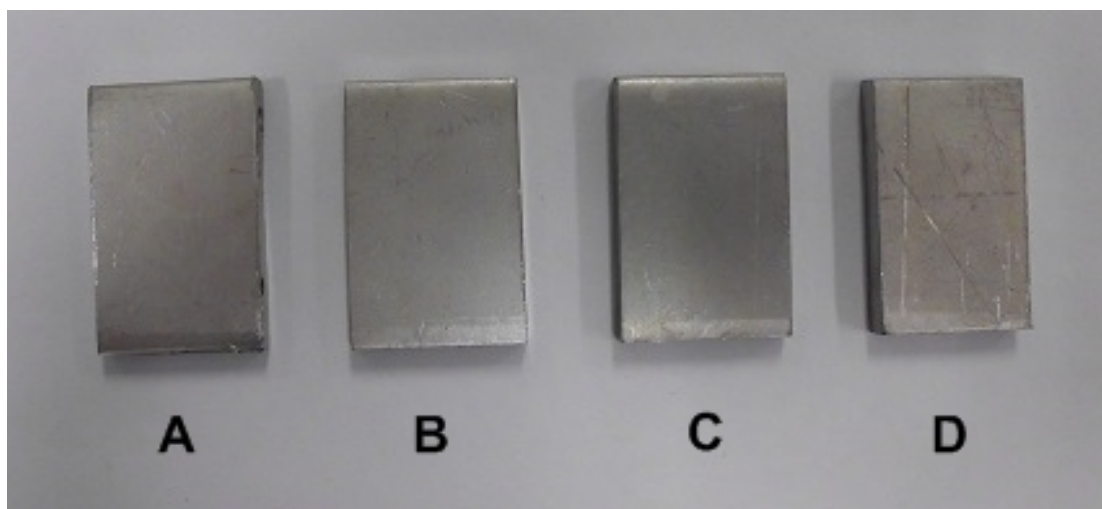


Obr. 56: Snímek povrchu tepelně ovlivněné zóny vzorku korozivzdorné oceli po 720 hodinách NSS zkoušky, Invertovaný světelný mikroskop ZEIS AXIO OBSERVER, zvětšeno 25x

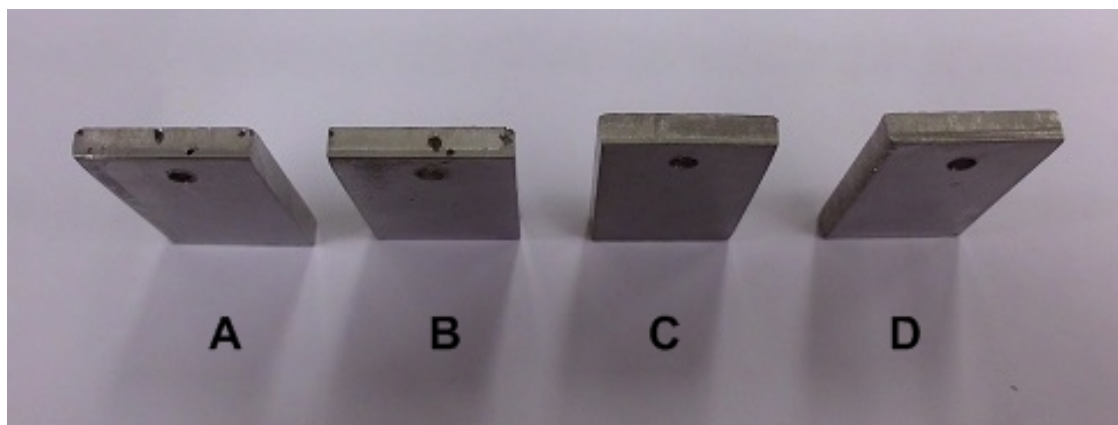


Obr. 57: Snímek povrchu sváru vzorku korozivzdorné oceli po 720 hodinách NSS zkoušky, Invertovaný světelný mikroskop ZEIS AXIO OBSERVER, zvětšeno 25x

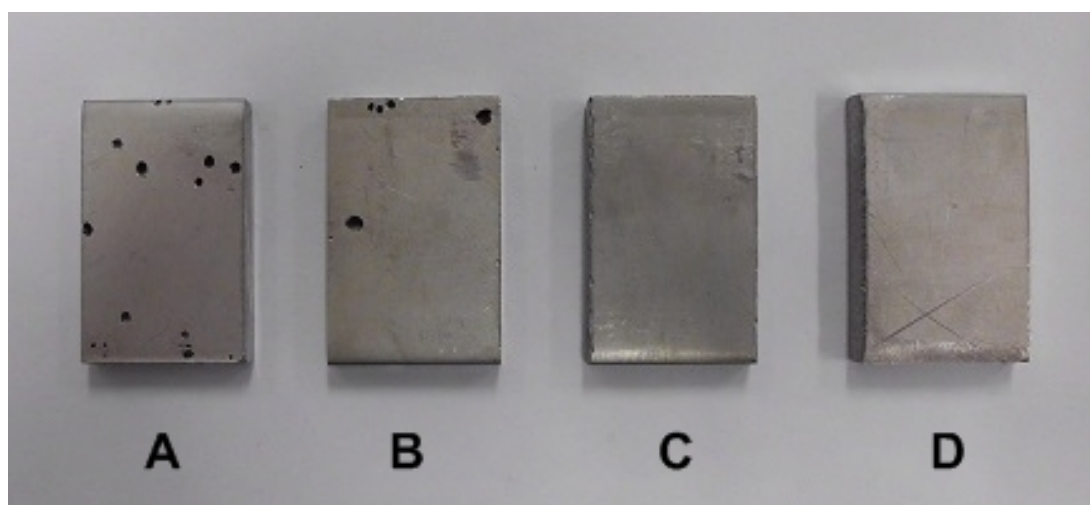
12.2 Korozní zkoušky v roztoku chloridu železitém



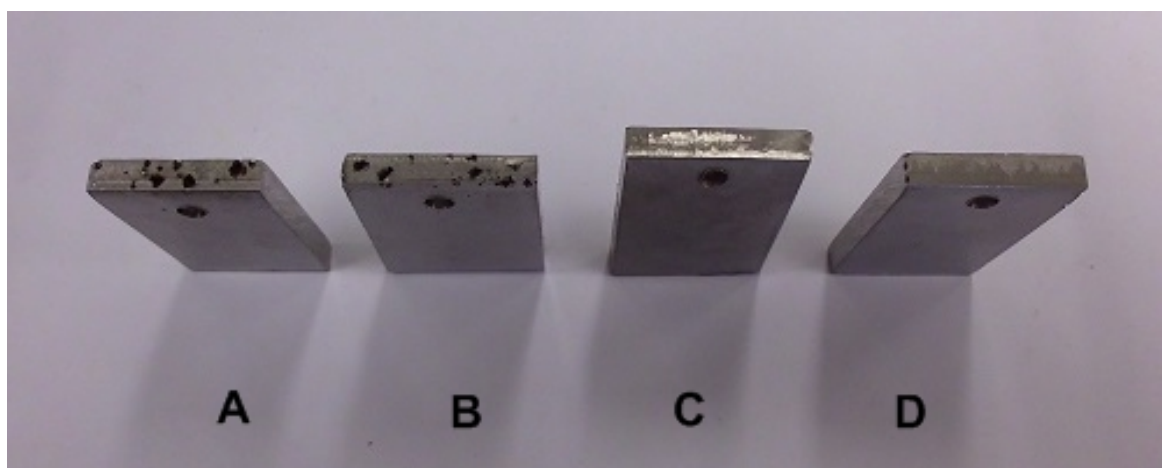
Obr. 58: Vzorky po 10. experimentu, expozice 24 hod, naležato v roztoku FeCl_3 (A – bez KP, B – Galchem, C – VpCITM-369D, D – FFL AR)



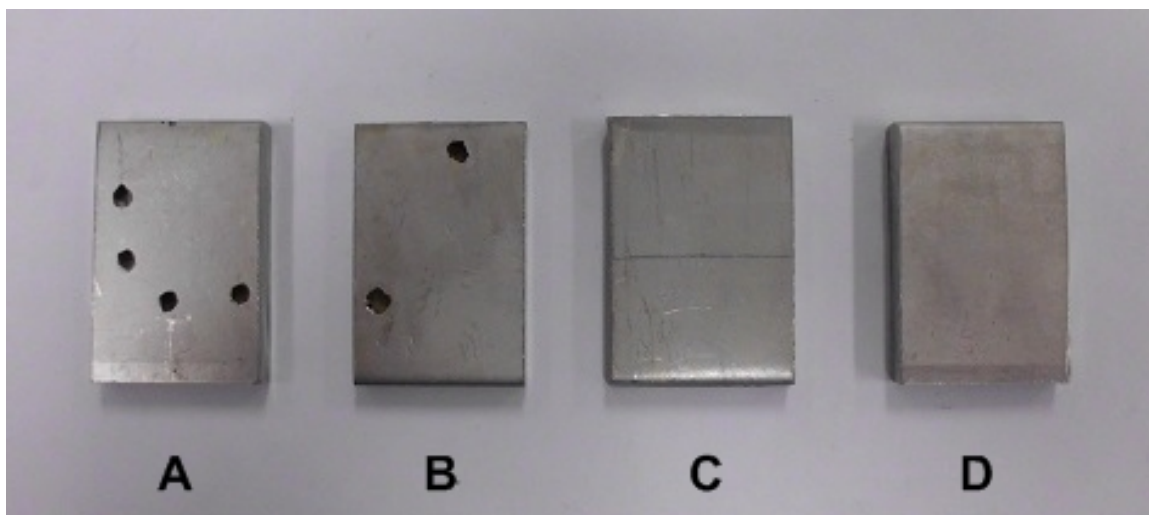
Obr. 59: Vzorky po 10. experimentu, expozice 24 hod, zavčšeno v roztoku FeCl_3 (A – bez KP, B – Galchem, C – VpCITM-369D, D – FFL AR)



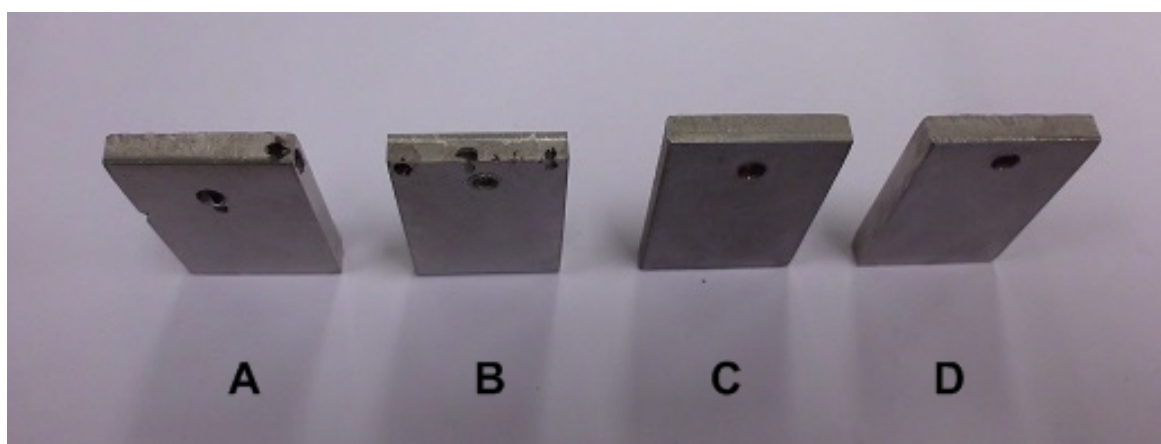
Obr. 60: Vzorky po 10. experimentu, expozice 24 hod, naležato v roztoku $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (A – bez KP, B – Galchem, C – VpCITM-369D, D – FFL AR)



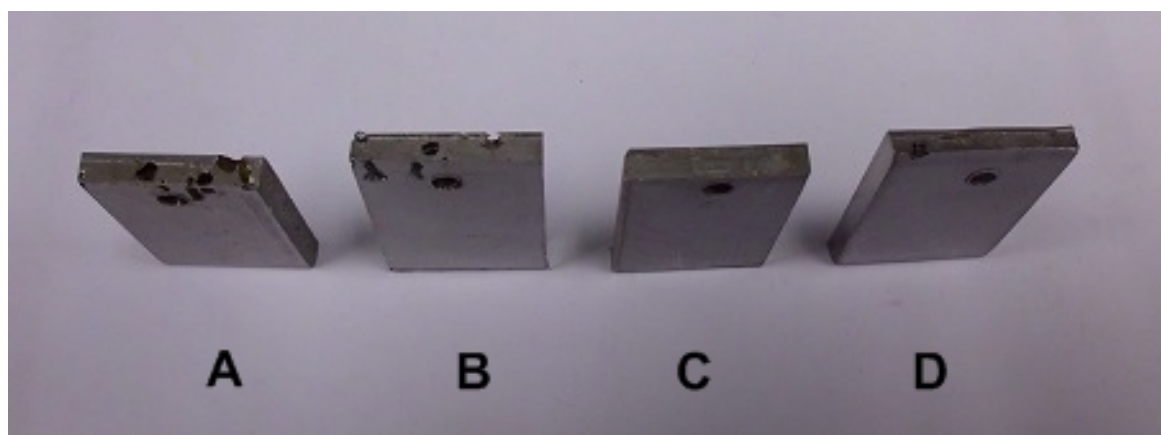
Obr. 61: Vzorky po 10. experimentu, expozice 24 hod, zavčšeno v roztoku $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (A – bez KP, B – Galchem, C – VpCITM-369D, D – FFL AR)



Obr. 62: Vzorky po 10. experimentu, expozice 72 hod, naležato v roztoku $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A – bez KP, B – Galchem, C – VpCITM-369D, D – FFL AR)



Obr. 63: Vzorky po 10. experimentu, expozice 72 hod, zavěšeno v roztoku $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A – bez KP, B – Galchem, C – VpCITM-369D, D – FFL AR)



Obr. 64: Vzorky po 10. experimentu, expozice 72 hod, zavěšeno v roztoku $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (A – bez KP, B – Galchem, C – VpCITM-369D, D – FFL AR)

12.3 Ceny navrhovaných rozpouštědel

Tabulka č. 11: *Ceny navrhovaných rozpouštědel pro bližší chemickou charakterizaci KP*

	Rozpouštědlo	Objem [ml]	Čistota	Cena [Kč] bez DPH
Nepolární	Benzen	1000	p.a.	115,0
	n-heptan			336,0
	1,4-dioxan			304,0
Polární aprotické	Dichlormethan			162,0
	Tetrahydrofuran			285,0
	Acetonitril			450,0
	Dimethylsulfoxid			2270,0
Polární protické	Kyselina mravenčí			350,0
	Kyselina octová			128,0
	Voda			17,0