

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

KOROZE SLITIN ŽELEZA A ZPŮSOBY JEJICH VYHODNOCOVÁNÍ

CORROSION OF IRON-BASED ALLOYS AND EVALUATION METHODS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

LUBOŠ HAVLÍK

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. BOHUMIL PACAL, CSC.

BRNO 2010

ABSTRAKT

Práce na téma „Koroze slitin železa a způsoby jejich vyhodnocování“ se zabývá problematikou koroze se zaměřením na slitiny železa. Jsou zde zmíněny mechanismy koroze, druhy korozního napadení, vyhodnocování korozních zkoušek a anti-korozní opatření.

Klíčová slova

slitiny železa, druhy koroze, korozní zkoušky, metodiky vyhodnocování

ABSTRACT

My bachelor's thesis „Corrosion of iron-based alloys and evaluation methods” is about problem corrosion in iron-based alloys. This work consists mechanism of corrosion, kinds of corrosion affected, evaluation methods and anti-corrosion precaution

Key words

iron-based alloys, type of corrosion, corrosion test, evaluation methods

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

HAVLÍK, L. *Koroze slitin železa a způsoby jejich vyhodnocování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 41 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Bohumil Pacal, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Brně dne 17. 5. 2010

.....
Luboš Havlík

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto doc. Ing. Bohumilu Pacalovi, CSC. za cenné připomínky a rady při vypracování bakalářské práce.

OBSAH

1. Úvod	7
2. Rozdělení a charakteristika slitin železa	8
2.1 Čisté železo	8
2.2 Soustava železo uhlík	8
2.2.1 Metastabilní soustava Fe – Fe ₃ C	9
2.2.2 Stabilní soustava Fe – FeC	10
2.3 Další prvky ve slitinách železa a uhlíku	11
2.4 Rozdělení slitin železa	12
2.4.1 Oceli	12
2.4.2 Litiny	13
3. Koroze chemická a elektrochemická	17
3.1 Chemická koroze	17
3.1.1 Koroze v oxidačně působících plynech	17
3.1.2 Koroze v redukčně působících plynech	20
3.2 Elektrochemická koroze	21
3.2.1 Atmosférická koroze	24
3.2.2 Koroze ve vodách	24
3.2.3 Koroze v půdách	25
3.2.4 Koroze v roztocích kyselin, zásad a solí	25
4. Vliv legujících prvků ve slitinách železa na odolnost proti korozi	27
4.1 Odolnost proti chemické korozi	27
4.2 Odolnost proti elektrochemické korozi	28
5. Druhy korozního napadení	29
5.1 Rovnoměrná koroze	29
5.2 Bodová koroze	29
5.3 Štěrbínová koroze	30
5.4 Mezikrystalová koroze	31
5.5 Koroze za napětí	32
6. Korozní zkoušky a jejich vyhodnocování	33
6.1 Laboratorní zkoušky	33
6.2 Provozní zkoušky	33
6.3 Způsoby hodnocení korozního napadení	34
6.4 Korozní zkoušky pro jednotlivé druhy koroze	36
7. Přehled možností ochrany proti korozi	38
8. Závěr	39
Seznam použitých zdrojů	40

1. ÚVOD

K tomu, aby mohli lidé průmyslově využívat kovy, musí jim při jejich výrobě a úpravě dodat určitou energii. Tím vzniká energeticky bohatý produkt, který zpravidla není v prostředí stabilní a samovolně koroduje. Dá se říci, že při korozi se energie vynaložená na jeho výrobu uvolňuje do okolního prostředí. Kov v průběhu koroze přechází do stabilnějšího stavu s nižší hladinou energie a méně uspořádanou strukturou, do korozních produktů, které jsou svým vzhledem i složením podobné výchozí surovině při jejich výrobě – rudě.[1]

Korozi podléhají téměř všechny materiály, nejen kovy a jejich slitiny. Objevuje se také u jiných anorganických materiálů (sklo, beton) i u materiálů organických (pryž, plasty).[1]

Konstrukce, projektování a vlastní provoz zařízení vyžaduje znalost vlastností materiálu a technologie, pro kterou je zařízení určeno. Jestliže má zařízení dobře plnit svoji funkci, pak je nutno vzít v úvahu všechny významné fyzikálně-chemické vlivy, kterým bude vystavováno. Významnými faktory jsou také požadovaná životnost zařízení a náklady na jeho údržbu. Proto korozní problematika, která si všímá vzájemných vlivů prostředí a materiálu, úzce souvisí jak s funkční, tak i ekonomickou stránkou tohoto problému.[2]

Degradační proces koroze způsobuje značné hospodářské ztráty. Ztráty je možno rozdělit na přímé a nepřímé. Přímé ztráty zahrnují náklady na ochranné povlaky a jiné korozní ochrany, náklady na vývoj speciálních materiálů odolných proti korozi, nutné náhrady havarovaných zařízení, zvýšené náklady na údržbu a opravy zařízení a další. Nepřímé ztráty, které zahrnují zejména omezení či zastavení výroby, prostoje, přerušení dodávky energií, havárie, požáry, ohrožení zdraví a života obsluhujícího personálu atd., mohou být podstatně vyšší než přímé ztráty. Např. v USA se odhaduje, že přímé ztráty tvoří 3,1 procenta hrubého domácího produktu, tedy přibližně 276 mld. dolarů. Připočítáním nepřímých nákladů se tato částka zdvojnásobí. V České republice se ztráty odhadují na 100 mld. Kč ročně. Tato obrovská ztracená hodnota je ovlivněna především tím, že korozi není možné zcela zabránit, ale také tím, že nejsou dostatečně využívány současné technické možnosti protikorozní ochrany. Odhaduje se, že z celkového kovového fondu ČR je až 35% nechráněno.[1][2]

Díky nákladům spojeným s problematikou koroze, se koroze promítá samozřejmě i do ceny všech výrobků. Podle údajů organizace EPRI (Energy Power Research Institute, USA) je energetika odvětvím, v němž je cena výrobku zatížena korozí nejvíce. Až 10 % ceny elektrické energie tvoří ztráty díky korozi. Korozí jsou nejvíce postihovány rozvody plynu, vody, elektřiny a telekomunikační rozvody. Následuje doprava a infrastruktura – mosty, letiště a dálnice a nakonec výroba, především provozy důležité pro ekonomiku a životní úroveň v zemi - rafinerie, petrochemické závody, farmaceutické provozy a papírny.[1]

Předpokládá se, že minimálně jedné čtvrtině (v některých odvětvích až 70 %) ztrát, způsobených korozí, se dá zabránit. Lze tedy předpokládat, že s využitím současných poznatků je možno v České republice předejít asi 25 % nákladů spojených s korozí, což je asi 20 až 25 miliard Kč ročně. To je jistě dostatečný důvod, proč vynakládat úsilí na řešení korozní problematiky.[1]

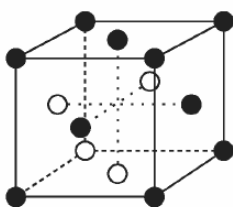
2. ROZDĚLENÍ A CHARAKTERISTIKA SLITIN ŽELEZA

Slitiny železa jsou stále nejrozšířenějším a nejužívanějším konstrukčním materiálem. V roce 2008 bylo na světě vyrobeno 1 329 milionů tun oceli. Zdaleka nejvíce oceli bylo vyrobeno v Číně – 500,5 milionů tun, tedy 37,6 % světové produkce. Druhá byla Evropská Unie jako celek – 198,6 milionů tun (15 %). V rámci EU pak bylo nejvíce oceli vyrobeno v Německu – 45,8 milionů tun (tedy skoro čtvrtina produkce EU). Z celosvětového hlediska pak dalšími bylo Japonsko a Spojené státy americké. Pro srovnání v České republice bylo vyrobeno 6,4 milionů tun, což jí zařadilo do první třicítky producentů.[18]

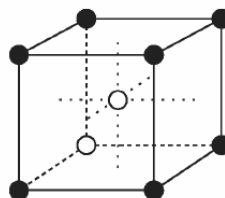
V posledních letech roste především výroba vysokolegovaných ocelí. Výroba korozivzdorných ocelí, které představují skupinu nejvíce vyráběných vysokolegovaných ocelí, roste každoročně o 5 až 8%. Jejich výroba se odhaduje na 18 až 19 milionů tun ročně. Další významnou skupinou vysokolegovaných ocelí jsou rychlořezné oceli, u kterých je roční výroba odhadována na 80 tisíc tun.[4]

2.1 Čisté železo

Atomy železa jsou ve struktuře pravidelně uspořádány do krystalické mřížky. Čisté železo se vyskytuje v závislosti na teplotě ve dvou krystalografických modifikacích. Až do teploty 912°C má železo krystalickou mřížku krychlovou prostorově středěnou, označuje se jako modifikace α . Tato modifikace má feromagnetické vlastnosti až do teploty 760°C, při překročení této teploty ztrácí magnetické vlastnosti. Nemagnetická modifikace s prostorově středěnou krychlovou mřížkou se značí jako modifikace β . Mezi teplotami 912 až 1392°C má železo krystalickou mřížku krychlovou plošně středěnou, označovanou jako modifikace γ . Nad teplotou 1392°C až do teploty tavení má železo opět krystalickou krychlovou prostorově středěnou mřížku, značí se jako modifikace δ . [4]



Obr. 2.1. Krychlová plošně středěná mřížka [3]

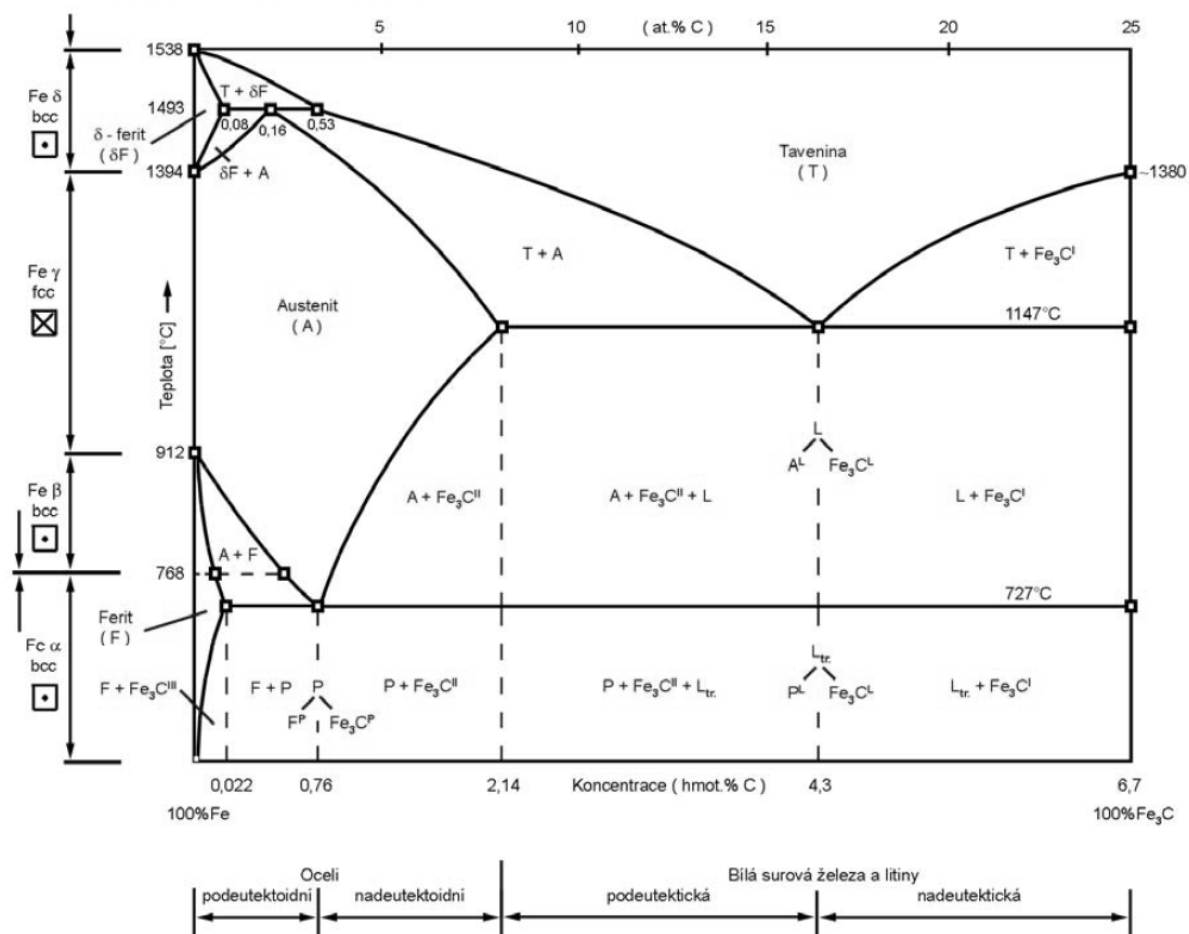


Obr. 2.2. Krychlová prostorově středěná mřížka [3]

2.2 Soustava železo – uhlík

Uhlík je prvek, který má nejvýznamnější vliv na slitiny železa. Při určování jejich vlastností lze proto vycházet s určitou nepřesností z rovnovážného diagramu železa a uhlíku. Uhlík tvoří spolu s železem intersticiální tuhé roztoky s omezenou rozpustností uhlíku. Po překročení rozpustnosti uhlíku v tuhém roztoku se uhlík vylučuje jako samostatná fáze. Podle formy uhlíku, přítomného v soustavě, se rozlišuje soustava metastabilní a stabilní. V metastabilní soustavě Fe – Fe₃C je uhlík přítomen jako karbid železa Fe₃C. Ve stabilní soustavě Fe – C je uhlík ve formě grafitu. Podle metastabilní soustavy tuhnu a chladnou oceli a bílé litiny, stabilní soustava se uplatňuje při tuhnutí a chladnutí grafitických litin.[4]

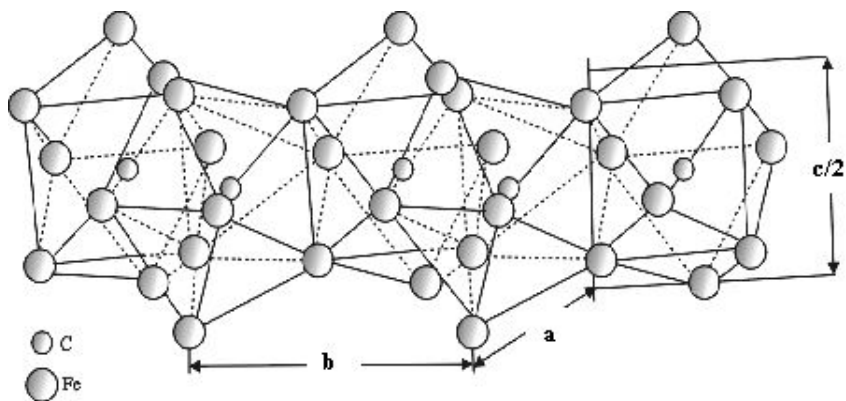
2.2.1 Metastabilní soustava Fe – Fe₃C



Obr. 2.3. Rovnovážný diagram metastabilní soustavy Fe – Fe₃C [5]

Cementit (Fe₃C)

Je to intersticiální chemická sloučenina železa a uhlíku, krystalizuje v ortorombické krystalické mřížce. Tato fáze je tvrdá a křehká, ve slitinách železa zvyšuje pevnostní a snižuje deformační charakteristiky. V soustavě se cementit vyskytuje jako volný nebo vázaný. Volný cementit (Fe_3C^I) se vylučuje přímo z taveniny pod křivkou likvidu, cementit (Fe_3C^{II}) se vylučuje z austenitu, cementit ($\text{Fe}_3\text{C}^{III}$) se vylučuje z feritu. Vázaný cementit (Fe_3C^L) je součástí ledeburitu a cementit (Fe_3C^P) je součástí perlitu.[4]



Obr. 2.4. Krystalická mřížka cementitu [7]

Tuhé roztoky jsou fáze jejichž krystalická stavba obsahuje atomy základního kovu i atomy přísad.[5]

- *delta ferit* (δF) – intersticiální tuhý roztok uhlíku v Fe δ
- *austenit* (A) – intersticiální tuhý roztok uhlíku v Fe γ
- *ferit* (F) – intersticiální tuhý roztok uhlíku v Fe α

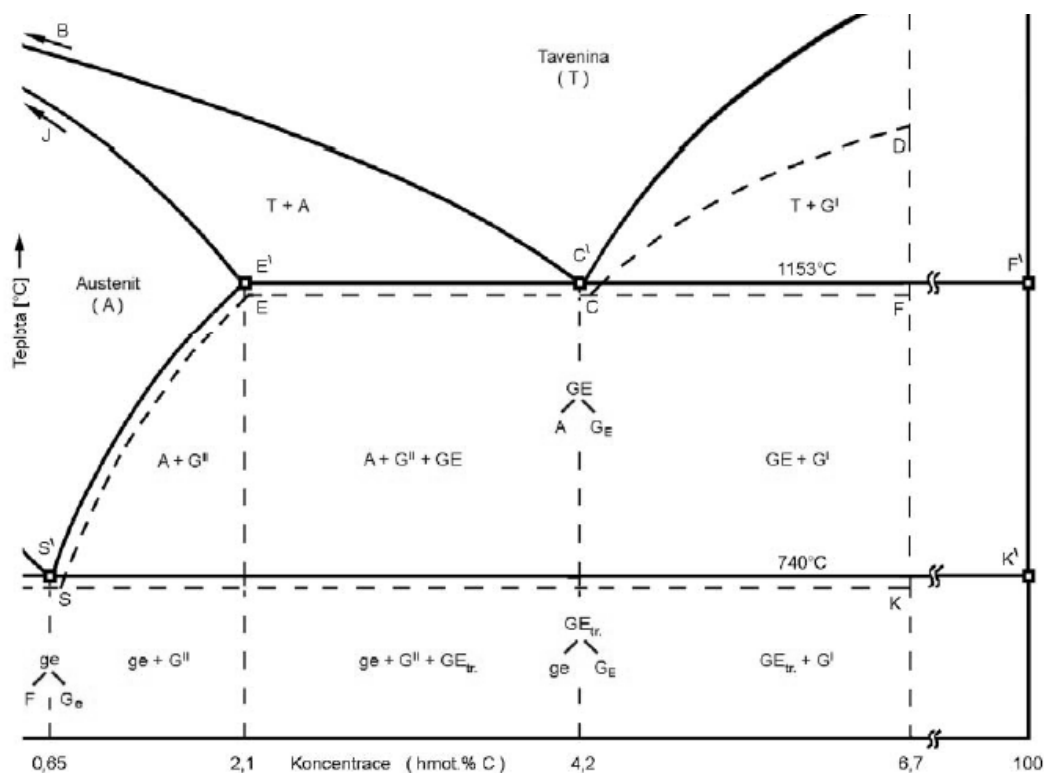
Strukturní směsi [5]

- *ledeburit* (L) – směs austenitu (A^L) a cementitu (Fe_3C^L)
- *perlit* (P) – směs feritu (F^P) a cementitu (Fe_3C^P)
- *transformovaný ledeburit* (L_{tr}) – směs perlitu (P^L) a cementitu (Fe_3C^L)

Fázové přeměny [5]

- *Peritektická přeměna* – probíhá při konstantní teplotě 1493°C, tavenina reaguje s krystaly delta feritu za vzniku austenitu.
- *Eutektická přeměna* – probíhá při konstantní teplotě 1147°C, tavenina krystalizuje na ledeburit, což je směs austenitu a eutektického (ledeburitického) cementitu.
- *Eutektoidní reakce* – probíhá při konstantní teplotě 727°C, austenit se rozpadá na perlit, což je směs feritu a eutektoidního (perlitického) cementitu.

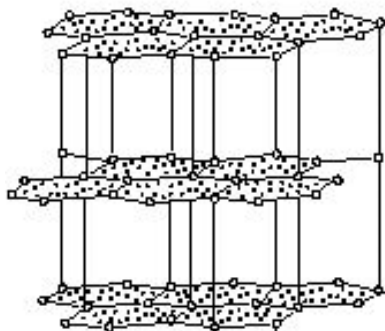
2.2.2 Stabilní soustava Fe – C



Obr. 2.5. Rovnovážný diagram stabilní soustavy Fe – C [6]
(Čárkovanými čarami je pro srovnání znázorněna metastabilní soustava Fe – Fe₃C)

Grafit

Je to čistý uhlík, krystalizuje v hexagonální mřížce. Tato fáze má v porovnání s železem nepatrnou tvrdost i pevnost. V soustavě se grafit vyskytuje, obdobně jako cementit, jako volný nebo vázaný. Volný grafit (G') se vylučuje přímo z taveniny pod křivkou likvidu, grafit (G'') se vylučuje z austenitu. Vázaný eutektický grafit (G_E) je součástí grafitického eutektika, eutektoidní grafit (G_e) je součástí grafitického eutektoidu.[6]



Obr. 2.6. Krystalická mřížka grafitu [7]

Tuhé roztoky se ve stabilní soustavě vyskytují stejné jako v předchozí metastabilní soustavě (delta ferit, austenit, ferit).[6]

Strukturní směsi [6]

- *grafitické eutektikum (GE)* – směs eutektického grafitu (G_E) a austenitu (A)
- *grafitický eutektoid (ge)* – směs eutektoidního grafitu (G_e) a feritu (F)
- *grafitické eutektikum transformované (GE_{tr})* – směs eutektického grafitu (G_E) a grafitického eutektoidu (ge)

Fázové přeměny [6]

- *Eutektická přeměna* – probíhá při konstantní teplotě 1153°C, tavenina krystalizuje na grafitické eutektikum (GE), což je směs austenitu (A) a eutektického grafitu (G_E)
- *Eutektoidní přeměna* – probíhá při konstantní teplotě 740°C, austenit se rozpadá na grafitický eutektoid (ge), což je směs feritu (F) a eutektoidního grafitu (G_e)

2.3 Další prvky ve slitinách železa a uhlíku

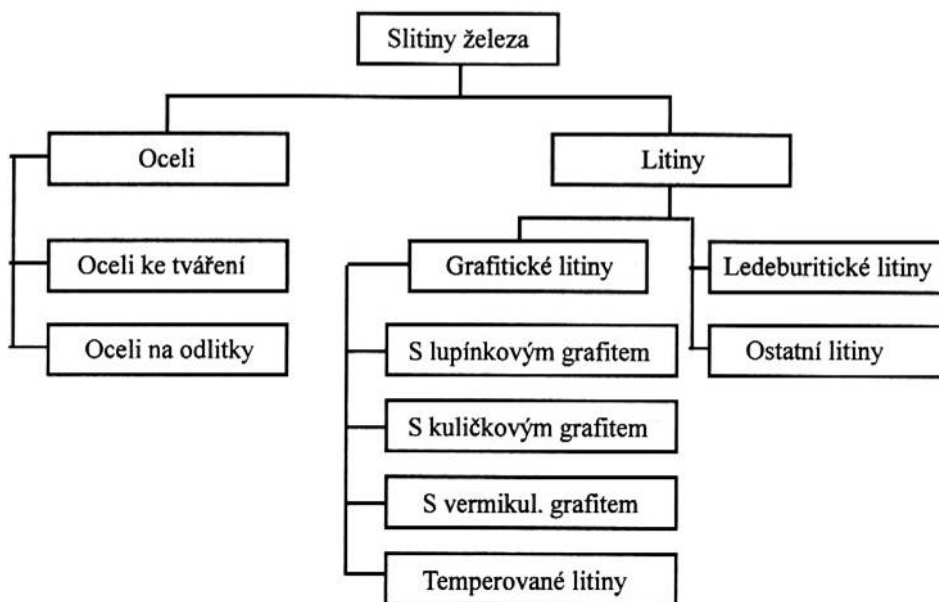
V různých etapách výroby přecházejí do ocelí a litin další prvky, které ovlivňují jejich vlastnosti. Tyto prvky jsou označovány jako doprovodné. Doprovodné prvky mohou být jak prospěšné, tak i škodlivé. Mezi prospěšné patří mangan, křemík, hliník. Za škodlivé lze považovat fosfor, síru, vodík, kyslík, dusík.[4]

Jako přísadové (legující) prvky jsou označovány prvky, které se do ocelí a litin záměrně přidávají pro zlepšení jejich vlastností.[4]

Žárovzdornost (odolnost proti oxidaci za vysokých teplot) zlepšují prvky: Cr, Si, Al. Korozivzdornost zlepšují prvky: Cr, Ni, Mo, Si, Cu.[3]

2.4 Rozdělení slitin železa

Základní rozdělení slitin železa lze provést podle schématu na obr. 2.7. na oceli a litiny.



Obr. 2.7. Rozdělení slitin železa [4]

2.4.1 Oceli

Oceli ke tváření

Rozdělení a definice ocelí ke tváření udává norma ČSN EN 10020. Oceli ke tváření jsou definovány jako slitiny železa a uhlíku, které obsahují max. 2% uhlíku, obsahují i jiné prvky, hmotnostní podíl železa je větší než kteréhokoli jiného prvku.[4]

Oceli ke tváření lze rozdělit podle chemického složení, tj. mezních obsahů přítomných prvků na:

- *nelegované oceli* – obsahy přísadových prvků v žádném případě nedosahují mezních obsahů [4]
- *legované oceli* – obsahy přísadových prvků alespoň v jednom případě dosahují či překračují mezní obsahy [4]

Mezní obsahy přísadových prvků:	Mn	1,65%	[4]
	Si	0,5%	
	Cr, Ni	0,3%	
	V, Al, Mo	0,1%	
	Cu, Pb	0,4%	

Podle hlavních skupin jakostí se oceli rozdělují:

Nelegované oceli:

- Oceli obvyklých jakostí
- Nelegované jakostní oceli
- Nelegované ušlechtilé oceli [4]

Legované oceli:

- Legované jakostní oceli
- Legované ušlechtilé oceli [4]

Oceli na odlitky lze rozdělit podle použití na:

- nelegované a legované oceli na odlitky pro všeobecné použití
- oceli pro odlitky tlakových nádob
- korozivzdorné oceli pro všeobecné použití
- žáruvzdorné oceli na odlitky a slitiny pro všeobecné použití
- materiál pro odstředivě lité výrobky [4]

2.4.1 Litiny

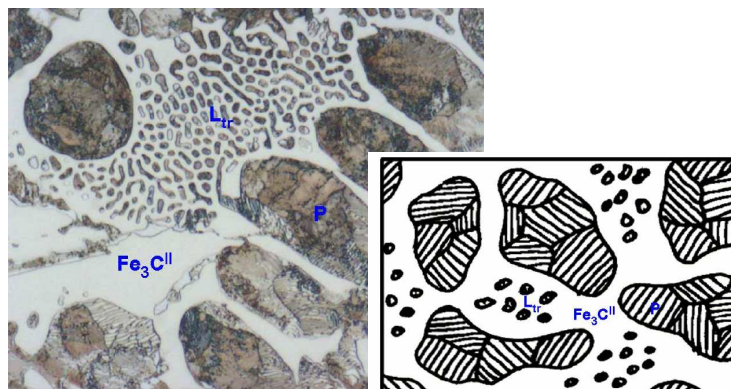
Litiny jsou definovány jako slitiny železa, uhlíku a dalších doprovodných prvků, přičemž obsah uhlíku v těchto slitinách je min. 2% a součet obsahů doprovodných prvků nepřesáhne 2%. [7]

Litiny je možno rozdělit podle chemického složení na legované a nelegované. Dále je možno rozdělit litiny podle struktury, přičemž rozhodujícím parametrem je eutektická krystalizace. V bílých litinách probíhá eutektická krystalizace podle metastabilní soustavy a jejím produktem je ledeburit. V grafitických litinách probíhá eutektická krystalizace podle stabilní soustavy a jejím produktem je grafit. Na způsob krystalizace má vliv rychlost ochlazování. Při pomalém ochlazování vznikne grafit, při rychlém ochlazování ledeburit. Krystalizaci ovlivňují také přísadové prvky. Rosťoucí obsah grafitotvorných prvků (Si, P, Al) podporuje vznik grafitu, naopak karbidotvorné prvky (Mn, Cr) podporují vznik ledeburitu. [7]

Ke grafitickým litinám je možno přiřadit i litinu s vločkovým grafitem, který vzniká rozkladem cementitu při tepelném zpracování – temperování. Dále existují litiny tvrdé, které je možno považovat za přechodové mezi grafitickými a bílými litinami, protože jejich struktura obsahuje současně oba typy eutektika. [4]

Bílé litiny

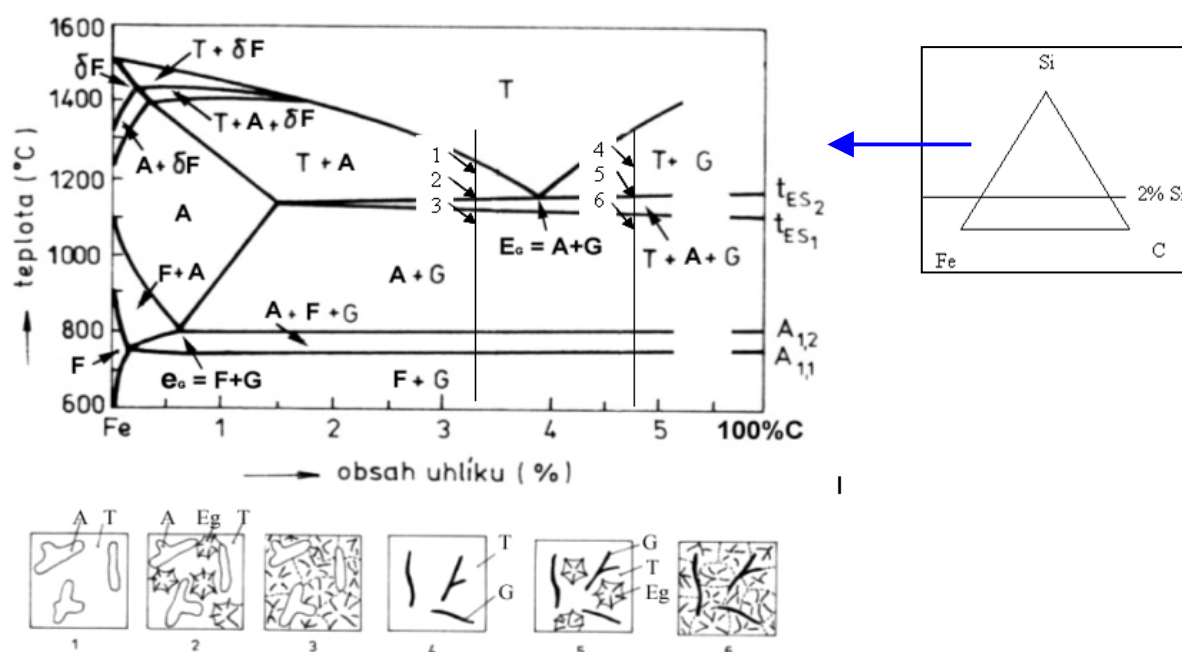
Krystalizují podle metastabilní soustavy Fe – Fe₃C. Po odlití je jejich struktura tvořena směsí eutektického a sekundárního cementitu a perlitu. Jsou to litiny relativně tvrdé. Tvrdost ovlivňuje hlavně obsah cementitu ve struktuře. Tvrdost této litiny se pohybuje mezi 350 až 500 HB. Dále lze zvýšit tvrdost martenzitickým kalením. Na druhou stranu jsou tyto litiny křehké a špatně obrobitelné. Používají se pro výrobu odlitků s vysokou odolností proti opotřebení. Bílá litina je výchozí produkt k výrobě temperované litiny. [4]



Obr. 2.8. Bílá litina [5]

Grafitické litiny

Tyto litiny obsahují vždy vyšší obsahy křemíku (2% a více) a proto je nutno jeho vliv uvažovat a fázové přeměny sledovat v ternárních diagramech Fe – C – Si. Sledování fázových přeměn v takovémto diagramu je ale obtížné, a proto se užívá vertikální řez digramem pro konstantní množství křemíku a proměnné obsahy železa a uhlíku.[4]



Obr. 2.9. Pseudobinární rovnovážný diagram Fe – C – Si (pro 2%) [7]

Obr. 1 až 3 ukazují krystalizaci podeutektické litiny s lupínkovým grafitem, obr. 1 vznik dendritů austenitu, obr. 2 vznik eutektických buněk, obr. 3 ukončena krystalizace.[4]

Obr. 4 až 6 ukazují krystalizaci nadeutektické litiny s lupínkovým grafitem, obr. 4 vznik primárního grafitu, obr. 5 tvorbu eutektických buněk, obr. 6 ukončena krystalizace.[4]

Struktura grafitických litin je tvořena grafitem a základní kovovou hmotou (matricí). Na vlastnosti těchto litin má zásadní vliv tvar, velikost, obsah a způsob rozložení grafitu a druh matrice (perlit, ferit, cementit, případně další produkty přeměny austenitu).[4]

Podle tvaru grafitu lze litiny rozdělit na:

- Litiny s lupínkovým grafitem
- Litiny s kuličkovým grafitem
- Litiny s vermikulárním grafitem
- Litiny s vločkovým grafitem

Litina s lupínkovým grafitem (dříve šedá litina)

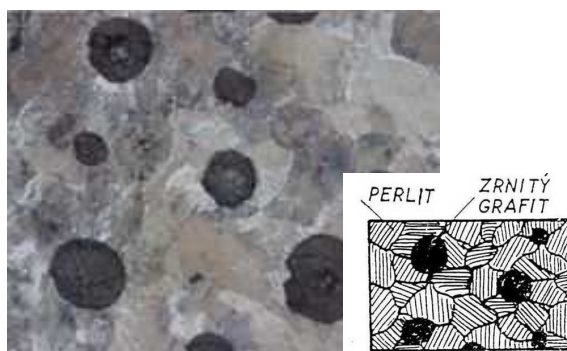
Díky lupínkovému tvaru grafitu má tato litina nejhorší plastické vlastnosti v porovnání s ostatními. Tažnost této litiny je menší než 1%. Lupínky vytváří v základní kovové hmotě vruby a snižují tím mechanické vlastnosti. Naproti tomu tvar grafitu má pozitivní vliv na schopnost útlumu, pevnost v tlaku, zabíhavost a kluzné vlastnosti. Mechanické vlastnosti lze zlepšit očkovaním. Při očkování se do taveniny přidává určité množství očkovačů (Si), tím dochází ke zvýšení počtu krystalizačních zárodků grafitu a zjemnění struktury litiny.[4][7]



Obr. 2.10. Litina s lupínkovým grafitem [7]

Litina s kuličkovým grafitem (dříve tvárná litina)

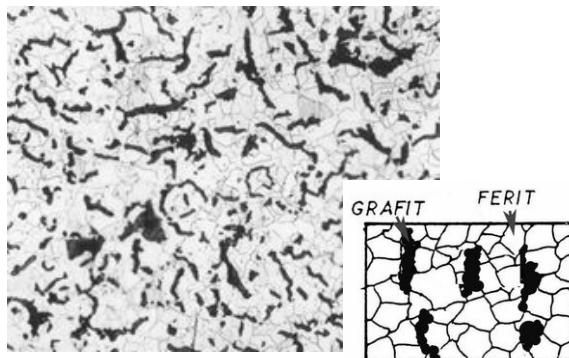
Kuličkový tvar grafitu vzniká modifikací taveniny hořčíkem. Následně se provádí očkování. Tato litina se vyznačuje v porovnání s litinou s lupínkovým grafitem lepšími mechanickými vlastnostmi – vyšší pevnost, tažnost a houževnatost. Pro dosažení maximální pevnosti při zachování houževnatosti se tato litina tepelně zpracovává. Provádí se izotermické bainitické zušlechťování, při kterém vzniká bainitická matrice.[4][7]



Obr. 2.11. Litina s kuličkovým grafitem [7]

Litina s vermikulárním grafitem

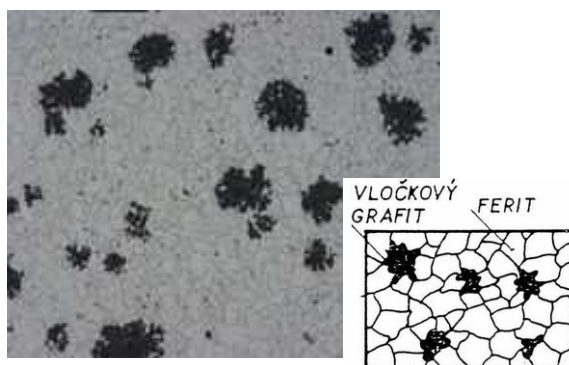
Tvar grafitu u této litiny má červíkovitou (vermikulární) podobu. Tímto tvarem zaujímá místo mezi kuličkovým a lupínkovým. Svými mechanickými vlastnostmi také stojí mezi litinou s kuličkovým a lupínkovým tvarem grafitu.[4][7]



Obr. 2.12. Litina s vermikulárním grafitem [7]

Temperovaná litina

Tato litina tuhne podle metastabilní soustavy Fe – Fe₃C. Veškerý uhlík je vázáný ve formě karbidu železa Fe₃C. Svou konečnou strukturu a vlastnosti získává při tepelném zpracování – temperování. Temperování spočívá v grafitizačním žíhání odlitku z bílé litiny, při kterém se rozloží eutektické karbidy v ledeburitu na volný temperovaný grafit ve tvaru vloček. Tato litina se vyznačuje dobrou houževnatostí a obrobitelností. Rozlišujeme temperovanou litinu s bílým a černým lomem.[4][7]



Obr. 2.13. Temperovaná litina [7]

3. KOROZE CHEMICKÁ A ELEKTROCHEMICKÁ

Strojírenské výrobky od jednotlivých součástí až po celé výrobní komplexy jsou zpravidla podrobovány společnému účinku napěťové, tepelné, chemické aj. expozice, což vede ke změnám ve struktuře materiálu a tedy i k nežádoucím změnám jeho vlastností, tj. k jeho degradaci. Degradací se rozumí proces postupného, trvalého a nevratného zhoršování vlastností materiálu součástí, který může ohrozit bezpečnost a spolehlivost součástí i celého zařízení a v krajním případě může vést až k selhání jeho funkce.[4]

Materiály stavebních konstrukcí, strojů a strojních zařízení jsou podrobeny kromě mechanického namáhání i působení více či méně agresivního prostředí. Účinek tohoto prostředí se projevuje korozí. Korozí se rozumí proces samovolného chemického nebo fyzikálně-chemického znehodnocování materiálu vlivem působení okolního prostředí. Korozní prostředí jsou značně rozmanitá. Nejrozšířenějším prostředím způsobujícím korozi je zemská atmosféra. Dalšími technicky významnými prostředími jsou půdy a přírodní voda, včetně mořské, ve kterých jsou uložena různá potrubí, kabely a základy budov. Ve výrobních technologiích přichází zařízení do styku s kyselinami, zásadami, plyny působícími za vysokých teplot a tlaků, vodní párou a roztavenými kovy.[4]

Jednotlivá prostředí se svými účinky na materiál liší, a to jak korozním mechanismem, tak intenzitou degradace. Nejčastějšími následky koroze jsou: úbytek materiálu vznikem korozních zplodin na povrchu součástí (oxidy, sulfidy, rovnoměrná koroze), proděravění materiálu při lokalizaci koroze na malou plochu (důlková, bodová, štěrbinová koroze) a nebo vznik strukturní koroze (mezikrystalová).[4]

Podle mechanismu korozních dějů se koroze zpravidla rozlišuje na chemickou a elektrochemickou.[4]

3.1 Chemická koroze

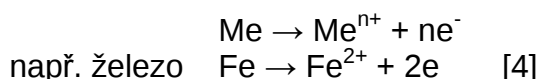
Chemická koroze probíhá na kovových konstrukčních materiálech vystavených účinkům především plyných prostředí za zvýšených až vysokých teplot. Mechanismem této koroze je chemická reakce mezi kovovými i nekovovými složkami materiálu a plynem. Její základní příčinou je termodynamická nestabilita kovu v různých prostředích spojená s přechodem kovu do stabilnějšího stavu zplodin koroze.[10]

Mezi zařízení nejčastěji napadané účinkem plyných prostředí patří ohřívací plochy energetických systémů, parní a plynové turbíny, zařízení na chemické syntézy probíhající za vysokých teplot a tlaků.[10]

Korozní napadení způsobují plyny s oxidačním charakterem, které vytvářejí reakcí s kovem na povrchu vrstvu iontových nebo valenčních korozních zplodin, a nebo redukčním charakterem, které většinou difundují do kovu a reagují s jeho nekovovými složkami. Toto rozdělení není zcela přesné, protože některé plyny mohou mít jak redukční, tak oxidační účinek (např. sirovodík).[10]

3.1.1 Koroze v oxidačně působících plynech

Oxidací se rozumí děj, při kterém reagující látka (obecně kov Me) ztrácí valenční elektrony dle vztahu:



Mezi oxidačně působící plyny patří vzduch, kyslík, oxid sírový, oxid siřičitý, oxid uhličitý a halogeny.[4]

Charakteristickým znakem oxidace je tvorba vrstev korozních zplodin na povrchu kovů. Už při teplotách kolem 20 °C existují téměř na všech kovech vrstvičky korozních zplodin. Tyto vrstvy jsou ale velmi tenké a neměřitelné běžnými metodami. Při zvýšení teploty se zvýší i rychlost chemické reakce a tím i narůstání korozních vrstev. Na některých kovech se tvoří jen jedna vrstva, na některých vzniká i několik vrstev korozních produktů odlišného chemického složení, takto oxiduje železo.[10]

Čím je plynné prostředí složitější, tím větší množství chemických sloučenin může na povrchu kovu vzniknout. Při reakci kovu s kyslíkem vznikají oxidy. Na vzduchu mohou vznikat oxidy i nitridy. Při reakci s oxidem uhličitým se tvoří oxidy a uhličitany. V prostředí vodní páry vznikají oxidy, hydroxidy, popř. různé bazické soli. Ve spalnách, což jsou složité směsi plynů a dalších látek, vznikají oxidy, uhličitany, nitridy, bazické soli, sulfidy, komplexní sírany a další ještě složitější sloučeniny.[4]

Korozní zplodiny mohou být tuhé, kapalné i plynné. Základní význam pro průběh koroze mají vlastnosti těchto zplodin. Pokud vrstva koroze souvisle pokrývá celý povrch kovu a neobsahuje trhliny, potom k dalšímu styku s korozním prostředím dochází jen prostřednictvím difúze oxidickou vrstvou, která má na rychlost koroze brzdicí účinek. Jestliže je vrstva porézní, odpadávající nebo případně těká z povrchu kovu, potom je umožněn stálý přístup korozního prostředí ke kovu a koroze postupuje rychleji. Aby neporézní vrstva korozních zplodin vytvářela ochranný povlak musí být objem vznikající zplodiny větší než objem kovu, který byl oxidován. Tato podmínka je vyjádřena Pillingovým-Bedworthovým číslem, které je definováno jako poměr molárního objemu korozní zplodiny V_{MeA} a atomového objemu základního kovu V_{Me} . [2]

$$\text{Pillingovo-Bedworthovo číslo: } \frac{V_{MeA}}{V_{Me}}, \text{ kde } V_{MeA} = \frac{M_{MeA}}{\rho_{MeA}} \text{ a } V_{Me} = \frac{M_{Me}}{\rho_{Me}} \quad [2]$$

M_{MeA} – molární hmotnost zplodiny

ρ_{MeA} – hustota zplodiny

M_{Me} – atomová hmotnost kovu

ρ_{Me} – hustota kovu

Jestliže je Pillingovo-Bedworthovo číslo menší než jedna, pak vrstva korozních zplodin nemá ochranný charakter. Pokud je Pillingovo-Bedworthovo číslo větší než jedna, vrstva může mít ochranný charakter. Při vysokých hodnotách Pillingova-Bedworthova čísla se celistvost vrstvy silně porušuje vnitřním pnutím, vznikají trhliny a dochází tedy k potlačení ochrany před korozi.[4]

Hodnoty Pillingova-Bedworthova čísla pro oxidy železa:	FeO	1,8	[4]
	Fe ₂ O ₃	2,14	

Důležitou vlastností korozních produktů je také jejich přilnavost k základnímu kovu, kterou ovlivňuje řada činitelů. Především se zde uplatňují mechanická pnutí vznikající na rozhraní kov – vrstva vlivem rozdílných parametrů krystalových mřížek. Jakmile pnutí překročí mez pevnosti kovu, vrstva se oddělí, odprýskne.[4]

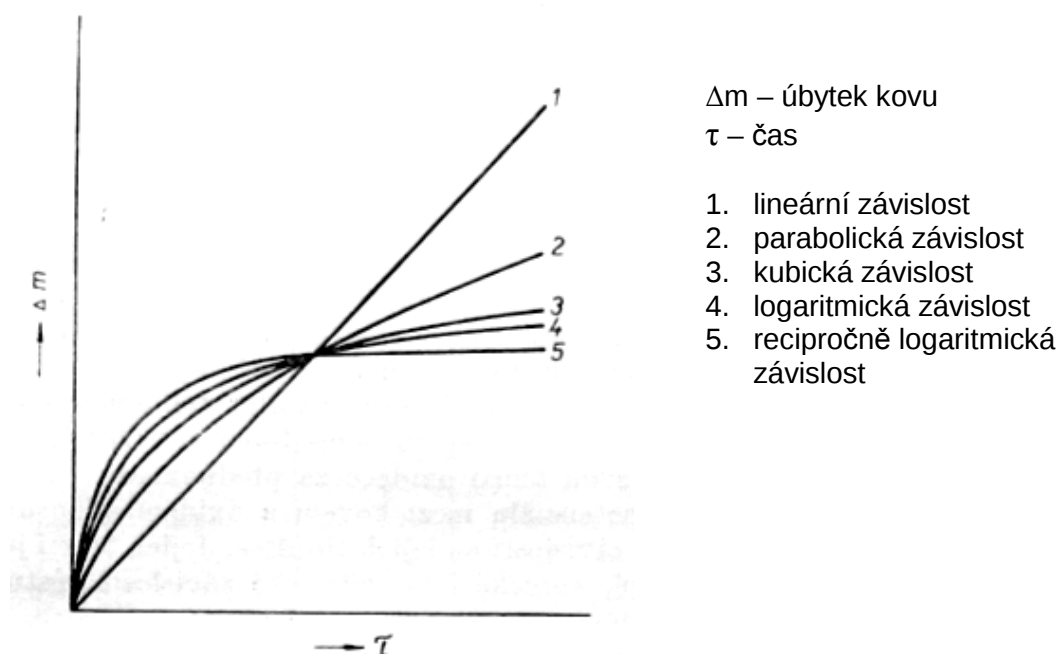
Rychlost oxidace

Pokud vznikají kapalné či plynné korozní zplodiny (např. reakce železa s chlórem), nemají ochranný účinek a koroze probíhá za konstantní teploty stejnou rychlostí. Takový průběh lze vyjádřit lineární závislostí. Stejný průběh vykazují také korozní reakce, při kterých vznikají tuhé korozní produkty s velkou poruchovostí, které nemají ochranný charakter.[10]

Pokud mají tuhé korozní produkty alespoň částečně ochranný charakter a tvoří překážku pronikajícím iontům, probíhá koroze za konstantní teploty stále pomaleji dle parabolické závislosti. Podle této závislosti koroduje většina kovů za vysokých teplot.[10]

Na přechodu mezi korozí za vysokých a nízkých teplot je možno zjistit kubickou závislost.[10]

Při relativně nízkých teplotách a tenkých vrstvách oxidů lze zjistit logaritmickou závislost a recipročně logaritmickou závislost.[10]



Obr. 3.1. Korozní rychlosti [10]

Tyto korozní křivky jsou dobrým pomocníkem při zjišťování předpokládané životnosti materiálu grafickou extrapolací.[10]

Koroze v kyslíkovém prostředí

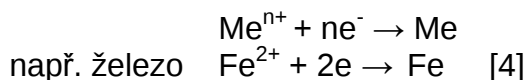
Při oxidaci železa kyslíkem se vrstva korozních zplodin skládá ze tří oxidů. Na rozhraní vrstvy a plynu vzniká oxid nejbohatší na kyslík Fe_2O_3 (hematit), střed tvoří oxid Fe_3O_4 (magnetit) a na rozhraní vrstvy s kovem se tvoří oxid nejchudší na kyslík FeO (wústit).[10]

Při teplotě do 600°C je vrstva korozních zplodin složena převážně z magnetitu, při teplotě nad 600°C je tvořena převážně z wústitu.[10]

Tímto způsobem vznikají např. okuje při tváření za tepla – kování.

3.1.2 Koroze v redukčně působících plynech

Redukcí se rozumí děj, při kterém iont látky přibírá valenční elektron dle vztahu:



Mezi redukčně působící plyny patří vodík, amoniak, metan a směsi vodíku s dalšími plyny.[4]

Koroze ve vodíkovém prostředí

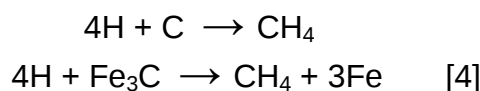
Vodík je v praxi nejvýznamnějším redukčním prostředím. Používá se v řadě průmyslových technologií – při syntéze amoniaku, při výrobě syntetických paliv, při ztužování tuků, při výrobě plastů, při galvanickém pokovování a při výrobě samotného vodíku.[2]

Molekulární vodík nemá za normální teploty a tlaku až desítek MPa na vlastnosti ocelí téměř žádný vliv. Až za vyšších tlaků (nad 200 MPa) a při zvýšených teplotách dochází k disociaci vodíku a ionizovaný atomární vodík pak difunduje mřížkou železa.[4]

Mechanismy napadení ocelí vodíkem jsou vodíková koroze a vodíková křehkost. Při sledování korozního napadení v závislosti na teplotě je možno přibližně do 200°C sledovat vodíkovou křehkost (klesá se stoupající teplotou). Při teplotě nad 550°C nastává vodíková koroze. Při nízkých tlacích vodíku je ocel napadána korozí až při teplotách nad 800°C.[2]

a) Vodíková koroze

Při vysokých teplotách a tlacích chemicky reaguje vodík s uhlíkem rozpuštěným v tuhém roztoku a zejména s cementitem za vzniku metanu podle reakcí:

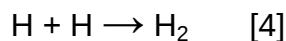


Díky těmto reakcím dochází k oduhličení a ke vzniku plynného metanu. Metan není schopen difúze a soustřeďuje se v místě vzniku – v místě rozpadajícího se perlitu, zejména na hranicích zrn. Zde svým tlakem vyvolává velká vnitřní pnutí, která mohou vést ke vzniku trhlin, nebo puchýřů v případě povrchových vrstev.[4]

b) Vodíková křehkost

Vodíková křehkost oceli se projevuje za normálních a nízkých teplot. Při těchto podmínkách může vodík difundovat do oceli, nemůže však dojít k reakci s uhlíkem v oceli (není dostatečná teplota).[2]

Atomy vodíku (přesněji kationy H^+), které difundují do kovu, mají snahu vystoupit z krystalické mřížky železa a vytvořit vodík molekulární:



V místech poruch, v okolí vměstků, v pórech, trhlinách, na mezifázovém rozhraní nebo hranicích zrn dochází k nahromadění takto rekombinovaného vodíku.

Tlak v místě hromadění vodíku roste a vznikají trhliny (uvnitř materiálu) či puchýře (na povrchu).[9]

Vodíková koroze i křehkost jsou nebezpečné z toho důvodu, že často probíhají uvnitř materiálu bez jakýchkoliv známek na povrchu.[2]

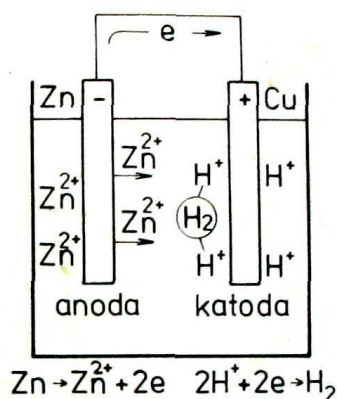


Obr. 3.2. Trhliny v materiálu vlivem vodíku (řez vzorkem) [11]

3.2 Elektrochemická koroze

Elektrochemickou korozi se rozumí souhrn elektrochemických reakcí mezi kovem a okolním agresivním prostředím. Při těchto reakcích vzniká elektrický proud. Podmínkou elektrochemické koroze je tedy elektricky vodivé prostředí, elektrolyt.[4][12]

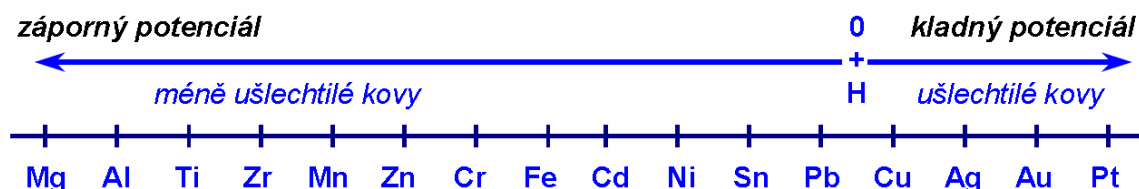
Mechanismus elektrochemické koroze lze vysvětlit pomocí galvanického článku. Každá korozní reakce v sobě zahrnuje dvě na sobě závislé dílčí reakce – anodovou a katodovou. Jde tedy o reakci oxidačně – redukční. Anodová (oxidační) reakce odpovídá korozi kovu. Při ní přecházejí ionty kovu z anody do elektrolytu, zatímco v kovu zůstávají elektrony. Toto elektrické rozvrstvení způsobuje vznik přitažlivých sil a tím brždění průběhu koroze. Tento stav je označován jako polarizace. Aby rozpouštění mohlo dále probíhat je třeba zrušit přitažlivé síly odstraněním elektronů na katodě, což se nazývá depolarizace. Katodová reakce spotřebovává elektrony buď vybíjením iontů vodíku (depolarizace vodíková), nebo redukcí kyslíku rozpustěného v elektrolytu (depolarizace kyslíková).[3]



Obr. 3.3. Schéma dějů v galvanickém článku [3]

Rovnováze mezi anodovou a katodovou reakcí odpovídá určitý rovnovážný potenciál E_R a standardní potenciál E^0 . Standardní potenciál charakterizuje elektrochemickou ušlechtilost kovů, tj. jejich snahu přecházet do iontového (oxidovaného stavu) a uvolňovat elektrony.[3]

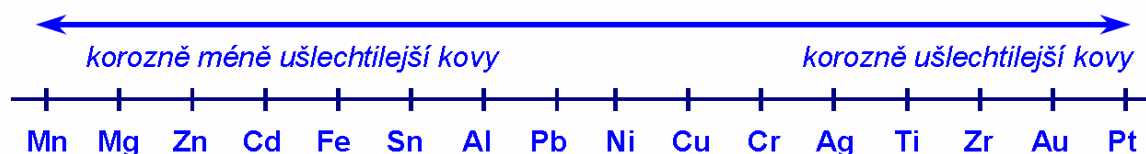
Všechny kovy lze seřadit podle elektrochemické ušlechtilosti do řady, kde je za nulu považován potenciál standardní vodíkové elektrody.[3]



Obr. 3.4. Elektrochemická řada napětí [8]

Postavení kovů v řadě napětí je významné z korozního hlediska. Nejmenší korozní odolnost mají kovy s největším negativním potenciálem (např. Na, K, Zn).[3]

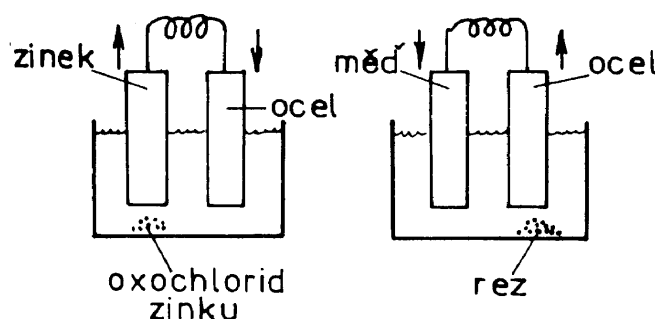
Stupnice skutečné korozní odolnosti však zcela neodpovídá stupnici sestavené pomocí vodíkové elektrody. Příčinou je tvorba povrchových vrstev brzdících anodovou reakcí.[3]



Obr. 3.5. Skutečná korozní řada [8]

Protože je ušlechtilost kovů vázána na určité korozní prostředí, může být postavení kovu v řadě změněno při změně korozního prostředí a jeho teploty.[3]

Při spojení dvou kovů s různým elektrodovým potenciálem v korozním prostředí vznikne korozní makročlánek. Anodová reakce (koroze) probíhá na méně ušlechtilém kovu.[3]



Obr. 3.6. Korozní makročlánek [13]

Na obr. 4.6. je znázorněna koroze méně ušlechtilého zinku při spojení s ocelí a naopak koroze oceli při spojení s ušlechtlejší mědí.

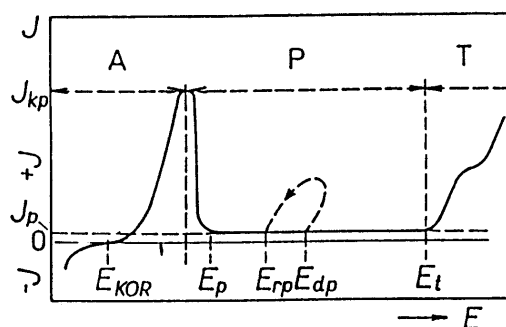
Nehomogenity se mohou vyskytovat i ve struktuře kovů, které obsahují dvě nebo více fází. Takový článek se označuje jako mikročlánek (např. ferit – anoda, cementit – katoda). Korozní reakci ovlivňují i napěťová pole kolem strukturních poruch krystalických mřížek např. dislokací. Tato místa považujeme za submikroskopické korozní články.[4]

V některých případech vedou korozní děje ke vzniku tuhých korozních zplodin, které nejsou rozpustné a tvoří souvislou povrchovou vrstvu. Takovéto zplodiny často rozhodují o korozním chování daného materiálu.[3]

Vznikne-li na povrchu kovu ochranná vrstva (většinou velmi stabilních oxidů), pak se hovoří o pasivitě. Pasivita představuje stav korozní odolnosti kovu, způsobený zbržděním anodové korozní reakce v určité potencionální oblasti. Kov v takovémto stavu nekoroduje, přičemž je jeho elektrodový potenciál posunut výrazně na kladnou stranu, tj. k hodnotám charakteristickým pro ušlechtilé kovy.[4]

Některé kovy se pasivují poměrně snadno, zejména chrom, který má výrazný sklon k pasivaci i ve slitinách se železem. Proto chrom tvoří základní složku korozivzdorných ocelí. Příznivý vliv na vlastnosti korozivzdorných ocelí má také nikl, molybden, měď a křemík.[4]

Pasivita kovu se nejčastěji zkoumá pomocí potenciostatické anodové polarizace, při které se získá závislost elektrického proudu (proudové hustoty) J na změně potenciálu E . Potenciál lze chápat jako hnací energii korozního děje a proudovou hustotu jako rychlost koroze.[3]



Obr. 3.7. Polarizační křivka pro korozivzdornou ocel [3]

Z průběhu křivky lze vidět, že v oblasti aktivní koroze (A) se s rostoucím potenciálem zvyšuje proudová hustota, tedy i rychlost koroze až do hodnoty J_{kp} , označované jako kritická pasivační proudová hustota. Při dalším zvýšení potenciálu proudová hustota prudce klesá na hodnotu J_p nazývané pasivační proudová hustota a kov přešel do pasivní oblasti (P). Potenciál, při kterém toto nastává se označuje jako pasivační potenciál E_p . V této oblasti nemá vzrůst potenciálu vliv na rychlost rozpouštění a kov je v pasivním stavu. Při tomto stavu kov není zcela odolný proti korozi, ale rychlost koroze je nepatrná. Pokud jsou v korozním prostředí přítomny ionty např. chlóru, může dojít k porušení pasivní vrstvy. To se stane při potenciálu E_{dp} , který bývá označován jako potenciál průrazu nebo potenciál bodové koroze. Pasivita se obnoví při poklesu potenciálu na hodnotu E_{rp} , který je označován jako repasivační. Při překročení potenciálu transpasivity E_t rychlost koroze vzrůstá. V této oblasti transpasivity (T) na rozdíl od aktivní oblasti se kov rozpouští za vzniku iontů vyšších oxidů. Např. železo přechází v aktivní oblasti do elektrolytu jako Fe^{2+} , kdežto v transpasivní oblasti jako iont Fe^{3+} . Pro praktické účely je důležité, aby oblast pasivity byla u kovu co nejširší.[3]

Mezi základní druhy elektrochemické koroze patří:

- atmosférická koroze
- koroze ve vodách
- koroze v půdách
- koroze ve vodných roztocích kyselin, zásad a solí [4]

3.2.1 Atmosférická koroze

Atmosférická koroze je příčinou až 80% všech ztrát způsobených korozí. Je to dáno tím, že je působení atmosféry vystaven největší povrch konstrukčních materiálů, nejčastěji uhlíkových ocelí. Korozním účinkům vnější atmosféry jsou vystaveny kovové stavební konstrukce, automobily a mnoho dalších kovových předmětů.[1]

Protože je interakce suchého vzduchu s konstrukčními kovy za běžných teplot zcela zanedbatelná, dochází k atmosférické korozi jen díky vlhkosti atmosféry. Při tzv. nadkritické vlhkosti dochází ke vzniku dostatečně tlustého filmu elektrolytu na povrchu kovu (50 až 150 nm) nutného pro průběh korozních reakcí. Takové podmínky nastanou, pokud relativní vlhkost vzduchu překročí kritickou hodnotu 60–80 %. Při podkritických vlhkostech není korozní rychlost nulová, ale pro většinu technických aplikací kovů zanedbatelná.[1]

Rychlost atmosférické koroze je rozhodujícím způsobem závislá na přítomnosti plyných, nebo rozpustných tuhých nečistot. K nejvýznamějším a nejagresivnějším složkám znečištění atmosféry patří především SO_2 (ze spalování fosilních paliv), NaCl, sirovodík, chlór, chlorovodík, průmyslový prach, popílek, oxidy dusíku atd.[1]

3.2.2 Koroze ve vodách

Koroze ve vodách je nejčastějším případem koroze v kapalinách. S vodou přichází do styku hydraulické stroje, stroje a zařízení na výrobu páry, chladicí systémy motorů, kompresorů a jiných strojů, potrubí a armatury pitných a průmyslových vod a další.[1]

V technické praxi je možno se setkat převážně s vodou, ve které jsou rozpuštěny různé chemické látky kyselého i zásaditého charakteru, které přímo ovlivňují intenzitu koroze. Podle druhu vod (pitná, průmyslová, odpadní, minerální, povrchová) jsou v nich přítomné i různé plyny (O_2 , CO_2), mechanické nečistoty, organické látky (oleje, emulze, ropné látky), soli různých látek (dusičnany, chloridy, fosforečnany, uhličitany), mikroorganismy atd.[1]

Z povrchových vod je nejagresivnější mořská voda. Tato voda obsahuje v porovnání se sladkou vodou velké množství rozpuštěných solí (hlavně chloridů). Průmyslově se využívá v přímořských oblastech k chlazení, ale hlavní korozní problémy vznikají na lodích a vodních stavbách. I v mořské vodě je hlavním konstrukčním materiálem uhlíková ocel, která se chrání nejčastěji nátěry nebo katodickou ochranou. Korozivzdorné oceli podléhají v mořské vodě bodové a štěrbinové korozi i koroznímu praskání.[1]

Na rychlost koroze má největší vliv přítomnost a obsah kyslíku ve vodě. Proto je vhodné u uzavřených vodních systémů zamezit přístup kyslíku, případně ho odstraňovat odplyňováním nebo chemickými činidly.[1]

3.2.3 Koroze v půdách

Koroze v půdách patří ke zvláštním případům koroze, protože je půda tvořena jak fází tuhou, tak kapalnou i plynou. Z korozního hlediska má na korozi největší vliv kapalná fáze, představovaná vodným elektrolytem s různým množstvím rozpuštěných plynů.[1]

Do půdy jsou převážně ukládána zařízení z oceli, litiny (potrubí pro dopravu plynů, ropy, vody), v menším množství z olova, hliníku (pláště silových a telekomunikačních kabelů), která jsou před působením půdních elektrolytů většinou chráněna izolacemi a katodickou ochranou.[1]

S korozi v půdách úzce souvisí koroze bludnými proudy, která probíhá za působení elektrického proudu z částí kovových elektrických zařízení uložených v půdě. Nejčastějším zdrojem elektrického proudu v půdách je elektrická trakce.[1]

3.2.4 Koroze ve vodných roztocích kyselin, zásad a solí

Roztoky kyselin

Kyseliny jsou charakteristické nízkou hodnotou pH, a proto je hlavní depolarizační reakcí při korozi většiny technicky používaných kovů vylučování vodíku. Za přítomnosti kyslíku se uplatňuje i kyslíková depolarizace. Agresivita kyselin velmi závisí na typu aniontu a na látkách, které mohou narušovat pasivní vrstvy (Cl^- u korozi-vzdorných ocelí). Na korozi má vliv vedle chemického složení roztoku i teplota.[1]

Z průmyslových kyselých elektrolytů je nejběžnější kyselina sírová. Běžná uhlíková ocel této kyselině odolává při koncentraci vyšší než 70% a teplotách nepřesahujících 40°C. Korozi-vzdorné oceli jsou nejvíce napadány kyselinou sírovou s koncentrací 40-60%. [1]

Kyselina dusičná je prostředí s výrazným oxidačním účinkem, a proto se v ní dobře uplatňují pasivovatelné materiály. Nepasivovatelné kovy kyselině dusičné neodolávají. Vhodným materiálem jsou chromniklové korozi-vzdorné oceli a křemíková litina.[1]

Kyselina chlorovodíková je z korozního hlediska jedním z nejnáročnějších prostředí, neboť napadá jak materiály nepasivovatelné, tak i pasivovatelné. Především u pasivovatelných kovů se negativně uplatňuje přítomnost chloridového aniontu, který narušuje pasivní vrstvu. V širokém intervalu koncentrací kyseliny je odolná křemíková litina legovaná molybdenem. Molybden je důležitou složkou i všech ostatních slitin odolných proti kyselině dusičné.[1]

Agresivita kyseliny fosforečné je značně závislá na jejím znečištění z výroby. V čisté kyselině mají dostatečnou odolnost chromniklové oceli. Pro kyselinu znečištěnou (ionty Cl^- , F^-) je třeba používat oceli legované molybdenem.[1]

Z organických kyselin je významné korozní působení kyseliny octové, které je zesíleno přítomností malých množství halogenidů. V této kyselině jsou omezeně použitelné korozi-vzdorné oceli.[1]

Roztoky solí

Po disociaci soli v roztoku se jak kationty, tak anionty mohou účastnit elektrochemických dějů souvisejících s korozi kovů.[1]

Z aniontů působí největší korozní problémy chloridy, protože urychlují rovnoměrnou korozi a způsobují také vznik štěrbinové koroze, bodové koroze a korozního praskání korozi-vzdorných ocelí. Agresivita bromidů je srovnatelná s chloridy. Jodidy

jsou méně agresivní. Fluoridy nezpůsobují nerovnoměrné formy koroze, ale urychlují rovnoměrnou korozi korozivzdorných ocelí.[1]

Roztoky sulfidů způsobují praskání nelegovaných ocelí. Odolné jsou austenitické chromniklové slitiny.[1]

V dusičnanech je rovnoměrná koroze velmi malá, ale za zvýšených teplot může docházet ke koroznímu praskání nelegovaných a nízkolegovaných ocelí.[1]

Uhličitany vytvářejí roztoky, ve kterých jsou omezeně použitelné uhlíkové oceli, odolné jsou chromniklové oceli. Hydrogenuhličitany mohou být při zvýšené teplotě příčinou korozního praskání uhlíkových ocelí.[1]

Kationty např. železité zvyšují oxidační schopnost prostředí a negativně působí např. na korozivzdorné oceli za přítomnosti chloridů.[1]

Zásadité roztoky

Základními silně zásaditými (alkalickými) roztoky jsou hydroxid sodný, draselný a vodné roztoky amoniaku.[1]

Koroze málo ušlechtilých kovů probíhá v alkalickém prostředí s vodíkovou depolarizací. U ušlechtilých kovů je rozhodující kyslíková depolarizace.[1]

Pro prostředí hydroxidů alkalických kovů jsou vhodným materiálem uhlíkové oceli, které se v těchto roztocích samovolně pasivují. Při vyšších koncentracích a za zvýšené teploty je nebezpečí korozního praskání (louhová křehkost). Proto je vhodné užívat oceli nízkolegované chromem a molybdenem. Odolné jsou i korozivzdorné oceli.[1]

Agresivita vodného roztoku amoniaku je často zvýšena přítomností nečistot, které brání samovolné pasivaci uhlíkové oceli. Při zvýšených teplotách jsou pro vodné roztoky čpavku vhodné korozivzdorné oceli.[1]

4. VLIV LEGUJÍCÍCH PRVKŮ VE SLITINÁCH ŽELEZA NA ODOLNOST PROTI KOROZI

4.1 Odolnost proti chemické korozi

Molybden (Mo)

Při legování molybdenem se ve vrstvě korozních zplodin na povrchu kovu hromadí vrstva MoO_2 . Tato vrstva ztěžuje difúzi a tudíž brzdí oxidaci. Slitiny železa a molybdenu (do 20% Mo) podstatněji neoxidují na vzduchu při teplotách do 1000 °C.[9]

Jestliže ve vrstvě oxidů vzniká MoO_3 (bod tání 795 °C), je nebezpečí intenzivní koroze. Tato koroze je způsobena prvky Cr a Ni, které jsou v malém množství přilegovány k FeMo slitinám. Při vysokých obsazích Cr a Ni ve slitinách FeMo toto nebezpečí nehrozí.[9]

Hliník (Al)

Malé množství hliníku snižuje oxidaci slitin železa jen nepatrně. Zlepšení odolnosti proti oxidaci stoupá s obsahem hliníku a podstatné ochrany se dosáhne při 6,3% hliníku. V závislosti na obsahu hliníku ve slitině se mění složení oxidické vrstvy. Mezi kovem a FeO se při nižších obsazích hliníku vytváří vrstva FeAlO_4 , při vyšších obsazích je slitina pokryta vrstvou Al_2O_3 . Protože jsou slitiny při obsahu hliníku potřebného k zabránění oxidace (10% Al) křehké, obohacuje se hliníkem pouze povrch slitiny difúzním zpracováním – alitací, alumentací. Povrch obohacený hliníkem odolává jak kyslíku a vzduchu, tak i oxidu siřičitému, spalinám apod. i při 900–950 °C. Při těchto teplotách je ale třeba počítat s difúzí hliníku z obohacené vrstvy do kovu a tedy jejím postupným ochuzováním o hliník.[9]

Křemík (Si)

Křemík působí podobně jako hliník. Podstatně snižuje oxidaci již při obsahu 1,5% Si. Mezi kovem a FeO se vytváří vrstva SiO_2 a Fe_2SiO_4 . Množství křemíku potřebné pro ochranu před oxidací se vnáší do povrchu oceli difúzním zpracováním – křemíkováním. Křemíkované oceli nemají být dlouhodobě užívány při teplotách nad 600 °C. Při vyšších teplotách difunduje do povrchové vrstvy železo, porušuje celistvost vrstvy a snižuje tak její ochranné vlastnosti.[9]

Chrómový (Cr)

Při dostatečném obsahu chrómu je vrstva chránící kov složena převážně z oxidu chromitého. Množství chrómu, kterým lze korozi ocelí snížit, je závislé na teplotě použití oceli. Při teplotách nižších než 500 °C není výrazný rozdíl v korozní odolnosti středně legovaných, nízko legovaných a nelegovaných chromových ocelí. Při 595 °C jsou dostatečně odolné chromové oceli (nad 12% Cr). Oceli s obsahem 11–14% Cr jsou proti oxidaci odolné do 815 °C, 16–18 % Cr do 870 °C a oceli s obsahem 20–35 % Cr do 1150 °C.[9]

Chromové litiny s obsahem chrómu 1% jsou použitelné do 760 °C. Nad tuto teplotu je vhodné používat jen vysokochromové litiny.[9]

Zvýšení odolnosti proti oxidaci u ocelí lze dosáhnout difúzním obohacením povrchu chromem – inchromováním. Takové oceli jsou dlouhodobě odolné proti oxidaci do 850 °C a při krátkodobém ohřevu na 1000 °C.[9]

Odolnost proti oxidaci chromových ocelí lze ještě zvýšit legováním křemíkem nebo hliníkem (12–24% Cr a 1–2% Si nebo 0,6–1,5% Al).[9]

Ještě korozivzdornější a žárovevnější než chrómové jsou chromniklové oceli s obsahem 15–25% Cr a 10–35% Ni.[9]

4.2 Odolnost proti elektrochemické korozi

Chrómový (Cr)

Chrómový rozšiřuje oblast pasivity ocelí. Pro neutrální vodné roztoky pasivaci zajišťuje obsah 12% chrómu ve slitině. Dalším zvýšením obsahu chrómu je dosaženo pasivace i v agresivnějších roztocích.[11]

Nikl (Ni)

Legování chrómem společně s niklem usnadňuje pasivaci v porovnání s čistě chrómovými ocelmi. Chromniklové oceli vykazují nižší korozní rychlost v aktivním stavu. Vliv niklu se projevuje snížením kritické pasivační proudové hustoty a zúžením aktivní oblasti.[11]

Molybden (Mo)

Molybden podobně jako chrómový rozšiřuje oblast pasivity, snižuje kritickou pasivační proudovou hustotu, zlepšuje odolnost ocelí v aktivním stavu a odolnost proti roztokům s aktivním chlórem. U chromniklových ocelí molybden zlepšuje odolnost v kyselině siřičité. V aktivním stavu zlepšuje odolnost proti zředěné kyselině sírové. Oceli legované molybdenem mají špatné ochranné vlastnosti v kyselině dusičné a v transpasivní oblasti, a tudíž nejsou vhodné pro silně oxidační prostředí.[10][11]

Křemík (Si)

Pokud je molybden nahrazen u chromniklových ocelí křemíkem, dochází ke zlepšení vlastností ve vysoce koncentrované kyselině dusičné i v oblasti transpasivity. Dále křemík odstraňuje náchylnost k mezikrystalové korozi v transpasivní oblasti.[10][11]

Měď (Cu)

Oceli legované mědí vykazují zvýšenou korozní odolnost především v neoxidačně působících minerálních kyselinách.[10]

5. DRUHY KOROZNÍHO NAPADENÍ

V mnoha prostředích dává pasivita ocelím výbornou odolnost proti rovnoměrné korozi. Za zvláštních podmínek může být ale pasivita místně porušena a to se projeví některým z lokálních (místních) druhů koroze – bodovou, štěrbinovou, mezikrystalovou, korozním praskáním a únavou. Každý z těchto druhů koroze se projevuje svou vlastní povahou a probíhá často za zvláštních podmínek.[11]

5.1 Rovnoměrná koroze

Projevuje se stejnoměrným rozpouštěním celého povrchu kovu. Při styku kovu s korozním prostředím začíná probíhat korozní děj nejdříve na zvlášť aktivních místech. Při velké reaktivitě kovu a prostředí a při vzniku rozpustných korozních produktů, které dovolují stálý přístup korozního prostředí k povrchu, je počet aktivních míst velký, a tak je povrch kovu rovnoměrně napadán. Rovnoměrně jsou napadány kovy také v těch případech, kdy je celá korodovaná plocha pokryta korozními zplodinami a tyto zplodiny dovolují stejnoměrnou difúzi iontů po celém fázovém rozhraní. Taková koroze se dá snadno předpovídat a lze ji zabránit vhodnými opatřeními.[9]

5.2 Bodová koroze

Tato koroze je zvlášť nebezpečná u korozivzdorných ocelí. Při celkově malém úbytku materiálu může rychle dojít k proděravění i velké tloušťky materiálu. K tomuto napadení dochází v roztocích obsahujících chlór, bróm nebo jód. Ionty těchto tří halogenů pronikají pasivační vrstvou korozivzdorných ocelí mnohem snadněji než jiné ionty. Po proniknutí pasivační vrstvou ionty aktivují povrch materiálu a nastane rychlá koroze postupující do hloubky, která může způsobit úplné proděravění i poměrně tlustého plechu nebo trubky. Body nukleují v místech, kde není povrchový film spojitý, v místech vad materiálu ústících na povrch, nekovových vměstků nebo jiných nehomogenit materiálu.[10]



Obr. 5.1. Bodová koroze trubky z korozivzdorné oceli [8]



Obr. 5.2. Bodová koroze (řez trubkou) [8]

Obdobou bodové koroze je důlková koroze, která se oproti bodové projevuje větší šířkou a menší hloubkou průniku korozního napadení.[4]

5.3 Štěrbínová koroze

Štěrbínová koroze probíhá podél nebo v bezprostředním okolí úzkých štěrbin nebo mezer mezi kovovým povrchem a dalším povrchem (kovovým nebo nekovovým). K takové situaci dochází v závitových spojích, v pórech svarů, u lemových a nýtovaných spojů, pod těsníci plochami u spojů a ucpávek, pod korozními produkty, usazeninami, nebo pod povlaky, které ztratily adhezi ke kovu. Štěrbínový efekt se také projevuje v trhlinách a dalších necelistvostech kovu (póry, přeložky), které ústí na povrchu.[1]



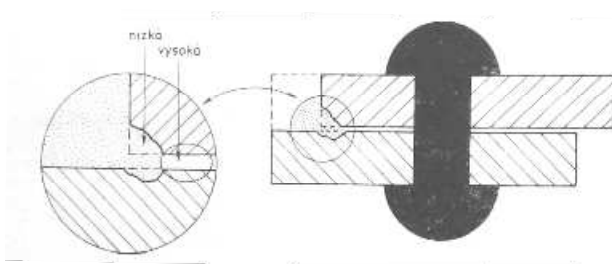
Obr. 5.3. Štěrbínová koroze v přechodu trubka – trubkovnice [8]



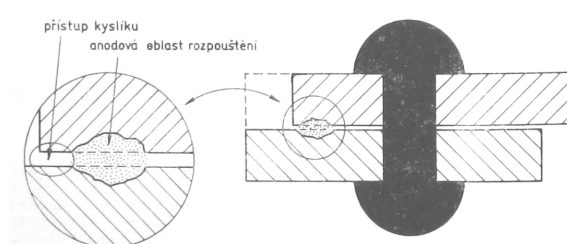
Obr. 5.4. Štěrbínová koroze příruby pod těsněním [8]

Ve zmíněných štěrbinách dochází ke špatnému oběhu korozního prostředí, a tedy k rozdílům v koncentraci iontů kovu ve štěrbině a na jejím ústí. V takovém případě dochází k anodovému rozpouštění na okraji štěrbiny.[10]

Rozdíly mohou být také v tzv. ovzdušnění, tj. v obsahu kyslíku na povrchu kovu. V tomto případě vzniká korozní článek s tzv. diferenční aerací, přičemž je anodová oblast rozpouštění uvnitř štěrbiny a katodová oblast je na vnější části s přístupem kyslíku. Takový vznik štěrbiny je charakteristický pro korozivzdorné oceli.[10]



Obr. 5.5. Štěrbínová koroze v důsledku různé koncentrace iontů kovu [10]



Obr. 5.6. Štěrbínová koroze v důsledku různého ovzdušnění [10]

Ochrana před štěrbinovou korozí spočívá především v konstrukčních úpravách, které zabraňují vzniku konstrukčních štěrbin, nespojitých svarů, omezují konstrukční spoje, které vytvářejí štěrbin, omezují vznik usazenin. Při kontaktu kovových povrchů dojde ke vzniku štěrbin často již jen v důsledku jejich drsnosti.[1]

5.4 Mezikrystalová koroze

Mezikrystalová koroze se projevuje hlavně u korozivzdorných ocelí po tepelném zpracování. Tato koroze je nejvýznamnějším příkladem vlivu strukturních změn kovu na jeho korozní odolnost. Příčinou mezikrystalové koroze je strukturní a chemická nehomogenita kovu na hranicích zrn. Podle nejrozšířenější teorie je vznik náchylnosti k mezikrystalové korozi dán vylučováním vysokochrómových karbidů na hranicích zrn při ohřevu slitiny v kritické teplotní oblasti. Precipitace karbidů vyvolá ochuzení okolní oblasti o chróm, přičemž může klesnout obsah chrómu v tuhém roztoku pod hranici 12%, která zajišťuje pasivitu slitiny a koroze pak probíhá v úzkém pásmu podél hranic zrn. Následkem mezikrystalové koroze je narušení soudržnosti postižených zrn a slitina ztrácí pevnost a houževnatost.[1][11]



Obr. 5.7. Mezikrystalová koroze [13]

Výška teploty a doba výdrže na dané teplotě při tepelném zpracování mají vliv na náchylnost k mezikrystalové korozi, tzv. zcitlivění. U martenzitických ocelí je tento kritický rozsah teplot 300–700°C, feritické oceli jsou náchylné po ochlazení z teplot kolem 900°C. Austenitické oceli jsou k mezikrystalové korozi náchylné při delší výdrži na 400–850°C a při ochlazení z teplot kolem 1000°C.[14]

Ochrana před náchylností k mezikrystalové korozi:

- *snižování obsahu uhlíku*

Obsah uhlíku se snižuje pod mez rozpustnosti karbidů chrómu v matici (0,03–0,04%).[15]

- *přísada stabilizačních prvků*

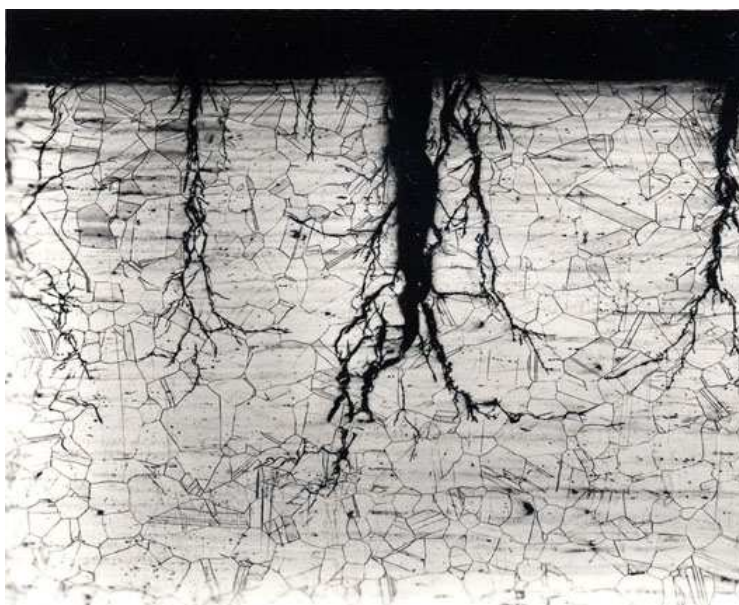
Přidáním silně karbidotvorných prvků (Ti, Nb), které mají větší afinitu k uhlíku než chróm, se vytvoří karbidy TiC a NbC a dojde ke stabilizaci oceli. Tato metoda je nejrozšířenější.[15]

5.5 Koroze za napětí

Tento druh koroze je zvláště škodlivý a nebezpečný případ poškození kovů často i v málo agresivních prostředích. Koroze za napětí je často nepředvídatelná a její průběh je velmi rychlý, a tudíž je obtížné provedení kontroly ještě před poškozením a vyřazením zařízení z provozu. Dělí se na korozní praskání a korozní únavu.[11]

Korozní praskání

Při současném působení koroze a mechanického namáhání může být korozní napadení intenzivnější, než jaké by odpovídalo součtu poškození při odděleném působení obou vlivů. Ke koroznímu praskání dochází u některých materiálů v určitých prostředích, a to mezikrystalově, transkrystalově, nebo smíšeně. Známé je mezikrystalové praskání měkkých uhlíkových ocelí v dusičnanech nebo transkrystalové praskání austenitických chromniklových ocelí v prostředí chloridů. Pro rozvoj korozního praskání není vždy třeba vnějšího zatížení, napětí mohou být v ocelích přítomná i zbytková od tváření za studena, tepelného zpracování, svařování apod.[11]



Obr. 5.8. Transkrystalické praskání [1]

Korozní únava

Jestliže je materiál vystaven současně střídavému namáhání a koroznímu prostředí, podstatně se snižuje jeho mez únavy a dochází ke korozní únavě. Rozdíl mezi korozním praskáním a únavou je v tom, že při korozní únavě je materiál namáhán střídavě se měnícím napětím. Čím pomalejší jsou napěťové cykly, tím větší vliv může mít korozní prostředí na zkrácení životnosti součásti.[11]

6. KOROZNÍ ZKOUŠKY A JEJICH VYHODNOCOVÁNÍ

Přestože je známo stále více o zákonitostech řídících korozní procesy a jsme schopni v určité míře předpovědět chování materiálů v korozním prostředí, je stále třeba většinu informací o korozi získávat experimentálně. Příčinou je složitost korozních procesů a jejich možné ovlivnění celou řadou náhodných faktorů. Ve většině případů nelze najít jedinou a jednoduchou zkušební metodu, která by jednoznačně charakterizovala materiál pro dané prostředí. Druh korozní zkoušky je vždy svázán s druhem koroze a s důvody, které nás vedou k jejímu uskutečnění. Mnoho postupů korozních zkoušek je normováno.[1]

Korozní zkoušky je možné rozdělit na dvě základní skupiny:

- laboratorní zkoušky
- provozní zkoušky [1]

6.1 Laboratorní zkoušky

Tyto zkoušky se provádí na zkušebních vzorcích definovaných rozměrů a tvaru, které se podrobují účinku definovaného korozního prostředí. Jsou obvykle kratšího trvání (dny, týdny až měsíce) a modelují rozhodující činitele korozního prostředí. Zkoušky jsou většinou normovány, takže lze výsledky poměrně snadno navzájem porovnat.[3]

Laboratorní zkoušky se dělí na:

- napodobující zkoušky
- urychlené zkoušky
- nepřímé zkoušky
- cyklické zkoušky [12]

Při napodobujících (simulačních) zkouškách se pracuje přibližně za stejných podmínek, za jakých probíhá přirozený děj. Při urychlených zkouškách je zvýrazněn rozhodující faktor korozní agresivity (např. teplota, koncentrace agresivní složky, mechanické namáhání apod.), ale tak, aby se nezměnil mechanismus korozního procesu. Při nepřímých zkouškách se korozní odolnost posuzuje měřením vlastností souvisejících s korozi, jako např. tloušťka a homogenita ochranného povlaku, elektrický odpor, mechanické vlastnosti vzorku apod. Při cyklických zkouškách se střídají různá korozní prostředí a faktory.[1][12]

6.2 Provozní zkoušky

Tyto zkoušky dávají poměrně spolehlivé výsledky, protože jsou vzorky materiálu vystaveny skutečnému koroznímu prostředí: atmosféře, půdě, mořské vodě, průmyslovému prostředí apod.[3]

Provozními zkouškami jsou obvykle ověřovány literární údaje nebo výsledky laboratorních zkoušek. Společným znakem provozních zkoušek je většinou dlouhodobá expozice bez urychlení. Dlouhodobé provozní zkoušky sice dávají nejspolehlivější informace, ale je s nimi spojena také celá řada obtíží. Je třeba pečlivě volit umístění a upevnění vzorků a dbát na to, aby byla dodržována technologie výroby. Po dobu zkoušek je třeba zajistit přesné vedení záznamů o dodržování technologie a průběhu všech faktorů, které mohou korozi ovlivnit.[1]

Systémy sledující stupeň korozního napadení, pokud fungují spolehlivě, umožňují dlouhodobý bezpečný provoz průmyslových zařízení s možností optimalizovat provozní parametry i náklady a zabraňují náhlým odstávkám.[1]

Provozní měření koroze má zkušební, dokumentační nebo monitorovací charakter. Zkušební charakter mají ta měření, která slouží k ověřování korozní odolnosti materiálů za použití vzorků nebo částí provozního zařízení instalovaných pro účel zkoušky. Dokumentační charakter má měření tehdy, když se jedná buď o preventivní prohlídku během odstávky nebo o prohlídku při odstávce dané poruchou zařízení. Monitorovací charakter mají metody sloužící k průběžnému preventivnímu sledování koroze zařízení za provozu.[1]

Metodiky pro průmyslové sledování korozní odolnosti jsou založeny jednak na postupech vypracovaných speciálně pro korozní účely a také na postupech pro nedestruktivní zkoušení kovů obecně.[1]

6.3 Způsoby hodnocení korozního napadení

Hodnocení vzhledových změn

Zkorodovaný povrch se hodnotí vizuálně jak s korozními produkty, tak po jejich odstranění. Nerovnoměrné napadení (trhliny, body) je možno zviditelnit barvivem nebo fluorescenčními látkami, magnetickými prášky a otisky. Při použití tzv. feroxilového indikátoru se nerovnoměrná koroze zviditelní takovým způsobem, že místa, kde probíhá anodová reakce (rozpuštění železa) se zbarví modře a místa, kde probíhá katodová reakce, se zbarví červeně.[1][12]

Hodnocení probíhá jen prostým okem nebo při zvětšení pod lupou nebo mikroskopem. Pro nepřístupná místa se využívají různé optické systémy (zrcátka, skleněná vlákna, endoskopy). Pro dokumentaci lze využít fotografický záznam nebo videozáznam.[1]

Hodnocení rozměrových změn

Nejčastěji se určuje změna tloušťky vzorku nebo stěny zařízení. Používají se mechanická měřidla nebo postupy běžné v defektoskopii (ultrazvuk, radiační metoda, indukční metoda) a odporové metody.[1]

U nerovnoměrného napadení se zjišťuje největší nebo střední hloubka průniku korozního napadení. Hloubku je možno určit mechanickým indikátorem s jehlou. Přesnější výsledky dává metoda optického řezu pomocí optického profilometru.[12]

K indikaci kritického zeslabení na provozním zařízení slouží úmyslné zeslabení v místech, kde bývá korozní přírůstek tloušťky vyčerpán nejdříve. Vyčerpání přípustného zeslabení vede k místní netěsnosti, což si vynutí zákrok pracovníků údržby ještě dříve než dojde k havárii.[1]

Hodnocení hmotnostních změn

Metoda zjišťování hmotnostního úbytku spočívá v porovnání hmotností zkoušeného vzorku před a po expozici. Z hmotnostního úbytku za určitý čas lze určit rychlost koroze. Tato metoda dává dobré výsledky za předpokladu dokonalého odstranění korozních zplodin z povrchu kovu. Po expozici se vzorky zbaví korozních produktů, nejčastěji chemickým (normovanými) postupy, které nenarušují základní kovový materiál.[12][16]

V případech, kdy korozní zplodiny pevně lpí na povrchu vzorku, lze použít nepřímou váhovou metodu, při které se váží vzorek i korozními zplodinami. Tato meto-

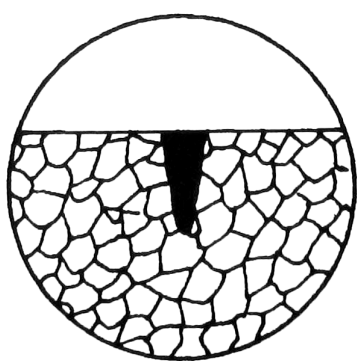
da je vhodná pro nepřetržité sledování korozních procesů, přičemž se získá průběh korozní rychlosti pomocí jediného vzorku.[12]

Metalografické vyhodnocování

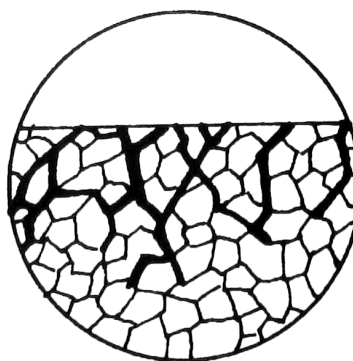
Jde o způsob vizuálního hodnocení, při kterém se určuje druh koroze, tvar a rozmístění korozního napadení porovnáním vzorku se schématy uvedenými v normě. Hloubka korozního napadení se určí změřením na metalografickém výbrusu.[17]

Místo odběru vzorku a způsob odběru vzorku, na kterém bude zhotoven metalografický výbrus pro pozorování struktury na mikroskopu, je třeba pečlivě zvážit, protože na nich závisí objektivita posouzení korozního napadení. Místo odběru a způsob odběru je popsán příslušnou normou.[1][17]

Příklady schémat korozního napadení z normy:



Obr. 6.1. Bodová koroze [17]



Obr. 6.2. Mezikrystalová koroze [17]

Hodnocení změn mechanických vlastností

Hodnotí se změny mechanických vlastností samostatně exponovaných vzorků, případně vzorků zhotovených z částí exponovaného výrobního zařízení po expozici v korozním prostředí.[1]

Hodnocení změn složení korozního prostředí a rozbor produktů koroze

Analýzou korozního prostředí lze určit rozpustné produkty koroze (ionty kovů), látky stimulující nebo brzdící korozní proces a množství látek, které vystupují do depolarizační reakce (např. úbytek O_2 , množství vyloučeného H_2). Korozní proces lze posoudit i ze vzhledu a analýzy pevných korozních produktů (složení, oxidační stupeň, přítomnost látek stimulujících korozi, pH atd.).[1]

Elektrochemické metody

Elektrochemické postupy využívají závislosti mezi korozním potenciálem a proudem procházejícím přes kovový povrch a jejich časové změny (polarizační křivka). Měřítkem korozních podmínek na kovovém povrchu v elektrolytu je samovolný korozní potenciál. Je to měřitelná hodnota napětí proti srovnávací (referenční) elektrodě. Potenciál kovu se průchodem proudu mění a z této závislosti lze určit korozní rychlost a pasivovatelnost kovu.[1]

Polarizační křivky se zjišťují buď galvanostaticky (získá se závislost potenciálu na proudové hustotě) nebo potenciostaticky (získá se závislost proudové hustoty na potenciálu). Nejvíce užívanou metodou je potenciostatická, která umožňuje zjistit

oblast pasivity na anodové polarizační křivce. Pro tuto metodu se užívá přístroj potenciostat.[3]

V průmyslových i laboratorních podmínkách má praktické využití metoda měření polarizačního odporu pomocí lineární polarizace. Běžně používaná čidla pro hodnocení míry korozního poškození jsou založena na sledování polarizačního odporu korozní reakce. Čidlo je obvykle zhotoveno ze dvou nebo tří stejných elektrod z materiálu totožného jako sledované zařízení. Kontrolní vzorek, který je jednou z elektrod, je polarizován skokovou změnou proudu (nebo potenciálu) a je sledována potenciálová (nebo proudová) odezva. Metoda umožňuje získat údaje o okamžité korozní rychlosti daného materiálu v korozním prostředí. Vzhledem k tomu, že je založena na elektrochemickém principu, je omezeně použitelná v prostředích s nízkou iontovou vodivostí a nedá se použít v nevodivých nebo plynných prostředích.[1]

Mezi tzv. pokročilé elektrochemické monitorovací techniky patří metoda elektrochemického šumu a elektrochemická impedanční měření.[1]

Fyzikální metody

Při hodnocení stupně korozního napadení podle změn fyzikálních vlastností existuje celá řada možností, kterou nám dávají obecné metody nedestruktivního zkoušení kovů (akustické, radiační, elektrické, magnetické apod.).[1]

Mezi akustické metody patří jak velmi jednoduchá zvuková zkouška celistvosti (změny zvuku při poklepu kladivem), tak ultrazvukové defektoskopické metody pro určení změn tloušťky a lokalizaci nerovnoměrného korozního napadení a metoda akustické emise. Poslední metoda je založena na snímání akustických signálů, které jsou charakteristické např. pro vznik a šíření trhlin.[1]

Radiační metody dovolují určit jak změny tloušťky, tak existenci korozních vad materiálů.[1]

Elektrické metody pracují hlavně na principu změny elektrického odporu a změny vířivých proudů. Nejčastější je měření vzrůstu elektrického odporu pro střídavý proud na vzorku v exponovaném v korozním prostředí. Je to poměrně univerzální metoda, použitelná do všech typů prostředí (vodivá i nevodivá, jedno i vícefázová) a za vysokých tlaků i teplot (40 MPa, 800 K).[1]

Magnetické a elektromagnetické metody založené na změnách elektrické a magnetické vodivosti a na stupni narušení magnetického pole dovolují určit také změny rozměrů a výskyt vad včetně korozních.[1]

6.4 Korozní zkoušky pro jednotlivé druhy koroze

Rovnoměrná koroze se hodnotí především měřením hmotnostních a rozměrových změn, analýzou prostředí nebo elektrochemickými (polarizační odpor) či elektrickými metodami (ohmický odpor).[1]

Štěrbinová koroze je sledována vizuálním hodnocením povrchu v kritických místech zařízení, případně jsou exponovány vzorky s uměle vytvořenou štěrbinou (obvykle pod těsněním). Při štěrbinovém napadení se také objevuje elektrochemický šum.[1]

Bodová koroze se hodnotí hlavně vizuálně podle četnosti a hloubky vzniklých bodů. Pro zjišťování rozložení míst na povrchu korozivzdorných ocelí náchylných k bodové korozi je vhodná metoda barevného indikátoru, kterou lze získat otisky poruch. Na základě proudových nebo potenciálových fluktuací (elektrochemický šum) lze sledovat vznik bodového napadení. Dále se bodová koroze v laboratorních podmín-

kách hodnotí galvanostaticky nebo potenciostaticky (nejčastěji se užívají potenciodynamické křivky), normovaná je expoziční zkouška.[1]

Mezikrystalová koroze, korozní praskání, korozní únava je sledována po zviditelnění trhlin vizuálně i metalograficky. Lze také užít diagnostických metod k určování vad materiálu. Identifikace je možná i podle vizuálního hodnocení charakteru lomu. Vznik korozního praskání je provázen elektrotrochemickým šumem a akustickou emisí. Korozní praskání se hodnotí v laboratorních podmínkách na mechanicky namáhaných vzorcích. Mezikrystalová koroze se obvykle hodnotí normovanými expozičními zkouškami.[1]

7. PŘEHLED MOŽNOSTÍ OCHRANY PROTI KOROZI

Základní poznatky o mechanismu a kinetice korozních procesů dovolují zabránit korozi nebo ji alespoň značně zpomalit. S ohledem na značnou různorodost používaných konstrukčních materiálů, působících vnějších prostředí a konstrukčních řešení, nelze použít jednotné, univerzální ochrany a je nutno ji volit případ od případu. Protikorozní opatření lze podle jejich účinku rozdělit do tří skupin: opatření ovlivňující kov, korozní prostředí a konstrukci.[3]

Do první skupiny lze zařadit antikorozní legování, tepelné zpracování, použití ochranných povlaků a elektrochemických ochrany.[3]

Antikorozní legování a tepelné zpracování se používá v těch případech, kdy nelze užít levnějších metod. Korozivzdorné oceli se legují hlavně chromem, niklem, molybdenem, popř. mědí. Tepelným zpracováním lze korozní odolnost ovlivnit např. rozpouštěcím žíháním austenitických ocelí, kdy se dosáhne homogenní struktury austenitu bez vyloučení karbidů chromu na hranicích zrn.[3]

K ochraně proti korozi se používá velkého množství kovových a nekovových organických povlaků vytvářených celou řadou technologií (např. galvanické vylučování, žárové nanášení, nanášení rozprášeného kovu elektrickým obloukem, plasmou, vakuovým napařováním či naprašováním). Kovové ochranné povlaky nejenže chrání proti korozi, ale také zlepšují fyzikálně-mechanické vlastnosti povrchu kovu, jako je tvrdost, odolnost proti opotřebení a často přispívají i ke zlepšení vzhledu.[3]

Tradičním způsobem ochrany jsou povlaky vytvářené nátěrovými hmotami obsahujícími organickou filmotvornou látku, pigment, plnidla a těkavá rozpouštědla.[3]

Pro kuchyňské předměty se dobře uplatňují jako korozní ochrana keramické smalty.[3]

Jako elektrochemická ochrana se používají protektory (označované jako obětované anody) vodivě spojené s chráněným předmětem. Protektory jsou vyráběny z méně ušlechtilého kovu, než je chráněný předmět, a proto se rozpouští ony a ne chráněný předmět.[3]

Do druhé skupiny opatření (vliv na korozní prostředí) patří hlavně snížení agresivity prostředí. Takovéto opatření je např. použití ochranné atmosféry při ohřevu kovů. Dále sem patří použití inhibitorů, tj. látek zmenšujících agresivitu prostředí. Používají se také speciální absorpční látky, které z okolního prostředí odstraňují vlhkost.[3]

Do třetí skupiny patří záměrné ovlivnění konstrukce zařízení. Odolnost proti korozi se dá podstatně zlepšit už ve stádiu návrhu zařízení. Mezi základní pravidla při konstrukci zařízení patří: zamezení kontaktu dvou kovů s různým elektrochemickým potenciálem (aby nemohl vzniknout makročlánek), zamezení hromadění vody a vlhkosti v některé části zařízení a další. Na znehodnocování konstrukčních materiálů mají vliv i technologické postupy, hlavně svařování a tepelné zpracování, které mohou často přispět k vyvolání citlivosti ke korozi.[3]

8. ZÁVĚR

Slitiny železa jsou stále nejrozšířenějším a nejužívanějším konstrukčním materiálem. Jedná se o skupiny jak tvářených i litých ocelí a dále rozsáhlou skupinu materiálů označovaných jako litiny.

Jedním z důležitých degradačních procesů u slitin železa je jejich znehodnocování korozí. Podle mechanismu se koroze rozděluje na chemickou korozi probíhající hlavně v plynech za vysokých teplot (např. tvorba okují při kování) a na elektrochemickou probíhající v atmosféře, v půdě, ve vodě, v roztocích kyselin, zásad a solí.

Z hlediska druhů korozního napadení se u nelegovaných slitin železa vyskytuje nejčastěji rovnoměrná koroze. Tato koroze není nijak zvlášť nebezpečná a lze se jí účinně bránit. Legované korozivzdorné slitiny železa jsou sice odolné proti rovnoměrné korozi, ale bývají napadány mnohem nebezpečnějšími lokálními (místními) druhy napadení jako je bodová koroze, štěrbinová koroze nebo mezikrystalová koroze. Mezi další druhy napadení slitin železa korozí patří korozní praskání a únava.

Koroze slitin železa se zkoumá korozními zkouškami. Jejich základní rozdělení je na zkoušky laboratorní a provozní. Laboratorní zkoušky probíhají na zkušebních vzorcích v laboratoři a to jak simulovanou přirozenou rychlostí, tak zrychleně, přičemž je zvýrazněn hlavní faktor ovlivňující korozi. Provozní zkoušky probíhají na zařízeních ve skutečném korozním prostředí v daném průmyslovém provozu.

Pokud jsou známy mechanismy korozních dějů lze se korozi bránit nepřeberným množstvím antikorozních opatření. Základní principy spočívají v úpravě materiálu vystavenému koroznímu prostředí (legování, tepelné zpracování, ochranné povlaky a elektrochemická ochrana), v úpravě korozního prostředí (inhibitory) a v konstrukčních úpravách už ve stádiu návrhu zařízení.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. NOVÁK, P. *Multimediální výukový projekt: Korozní inženýrství*. [online]. [cit. 2010-3-11]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/uvod.htm>.
2. HAVELKA, K. *Základy korozních dějů*. 1. vydání. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 1968. 130 s.
3. PLUHAR, J., et al. *Nauka o materiálech*. 1. vydání. Praha: SNTL, 1989. 549 s.
4. PTÁČEK, L., et al. *Nauka o materiálu II*. 2. opravené a doplněné vydání. Brno: CERM, 1999. 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
5. PACAL, B., DOLEŽAL, P. *Struktura a vlastnosti slitin metastabilní soustavy železo – karbid železa (Fe – Fe₃C)*. [online]. [cit. 2010-3-12]. Dostupné na World Wide Web: <<http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/svms/index.htm>>.
6. PACAL, B., DOLEŽAL, P. *Struktura slitin stabilní soustavy železo – uhlík (Fe – C)*. [online]. [cit. 2010-3-12]. Dostupné na World Wide Web: <<http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/savss/index.htm>>.
7. PODRÁBSKÝ, T., POSPÍŠILOVÁ, S. *Struktura a vlastnosti grafitických litin*. [online]. [cit. 2010-3-15]. Dostupné na World Wide Web: <<http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/savgl/index.php>>.
8. ŠULC, R. *Koroze*. [online]. [cit. 2010-4-2]. Dostupné na World Wide Web: <http://www.fsid.cvut.cz/cz/u218/PEDAGOG/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/CH_predn13-Ko.pdf>.
9. BARTONÍČEK, R., et al. *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. 1. vydání. Praha: Academia, 1966. 720 s.
10. ČERNÝ, M., et al. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1. vydání. Praha: STNL, 1984. 264 s.
11. ČÍHAL, V. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. 1. vydání. Praha: Academia, 1999. 437s. ISBN 80-200-0671-0.
12. HRSTKA, J., MÍŠEK, B. *Koroze a povrchová úprava kovů*. 1. vydání. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1973. 208 s.
13. Tulka, J. *Koroze a stárnutí materiálu – přednáška*. [online]. [cit. 2010-4-2]. Dostupné na World Wide Web: <<http://ime.fme.vutbr.cz/vyukals.htm>>.
14. ČÍHAL, V. *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*. 2. vydání. Praha: STNL, 1978. 408 s.

- 15.** KOCICH, J., TULEJA, S. *Korozia a ochrana kovov*. 4. doplnené vydanie. Košice: Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach, 1998. 175 s. ISBN 80-7099-393-6.
- 16.** ČSN ISO 8407. *Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám*. Praha: Český normalizační institut, 1994. 10 s.
- 17.** ČSN 03 8137. *Ochrana proti korozi. KOVY, SLITINY A KOVOVÉ POVLAKY: Metalografické vyhodnocování korozního napadení*. Praha: Český normalizační institut, 1990. 20 s.
- 18.** Wikipedia. *Ocel*. [online]. [cit. 2010-3-15]. Dostupné na World Wide Web: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Ocel>>.