

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B 2304 Strojírenství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Moderní metody testování mezikrystalové koroze

Autor: **Lucie ŠTĚPÁNOVÁ**

Vedoucí práce: **Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.**

Akademický rok 2019/2020

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Lucie ŠTĚPÁNOVÁ**
Osobní číslo: **S19B0074K**
Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**
Téma práce: **Moderní metody testování mezikrystalové koroze**
Zadávající katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Koroze, principy a mechanismy, mezikrystalová koroze
2. Ochrana proti mezikrystalové korozi
3. Vytipování vhodných metod, které jsou provozně jednoduché, ale průkazné
4. Příprava vzorků, laboratorní testování metod a vyhodnocení
5. Diskuze výsledků a závěr

Rozsah bakalářské práce: **30-40 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

Multimediální výukový projekt Korozní inženýrství. [online] [cit 24-9-2014].
http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/s_iproje.htm

JONES, D.A. *Principles and prevention of corrosion*, Prentice Hall, New York 1996

DAVIS, J., R., *Corrosion of Weldments*, ASM International, 2006, ISBN-13: 978-0-87170-841

ASTM_A262-15_1.9.2015, *Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Petra Čejková, IWE**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie
Datum zadání bakalářské práce: **5. října 2019**
Termín odevzdání bakalářské práce: **24. května 2020**

Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan



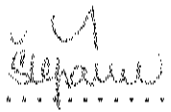
Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž, IWE
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou/diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou/diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské/diplomové práce.

V Plzni dne: 31.7.2020


.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ (BAKALÁŘSKÉ) PRÁCE

AUTOR	Příjmení Štěpánová	Jméno Lucie	
STUDIJNÍ OBOR	B2301 Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie		
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Ing. Chocholatý, Ph.D.	Jméno Ondřej	
PRACOVISŤE	ZČU – FST – KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Moderní metody testování mezikrystalové koroze		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2020
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	65	TEXTOVÁ ČÁST	65	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<p>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p>	<p>Bakalářská práce je zaměřena na testování mezikrystalové koroze. V teoretické části je vysvětlena blíže problematika koroze a dále navazuje experimentální část, kde jsou vybrány dvě vytipované metody testování. Cílem je ověření a vylepšení průkaznost zkoušky kyseliny šťavelové v porovnání se Strauss testem.</p>
<p>KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p>	<p>Mezikrystalová koroze, Strauss test, Test kyselinou šťavelovou</p>

SUMMARY OF DIPLOMA (BACHELOR) SHEET

AUTHOR	Surname Štěpánová	Name Lucie	
FIELD OF STUDY	B2301 Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Chocholatý, Ph.D.	Name Ondřej	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Advanced methods of intergranular corrosion testing		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	Materials Engineering and Engineering Metallurgy	SUBMITTED IN	2020
----------------	------------------------	-------------------	--	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	65	TEXT PART	65	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The bachelor thesis is focused on testing intergranular corrosion. The theoretical part explains in more detail the issue of corrosion and then follows the experimental part where are selected two testing methods. The main aim of the work is to verify and improve the significance of the oxalic acid test compared to the Strauss test.
KEY WORDS	Intergranular corrosion, Strauss test, Oxalic Acid Test

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu práce Ing. Ondřeji Chocholatému Ph.D. za odborné vedení a cenné rady při psaní této BP. Dále bych chtěla velmi poděkovat mé rodině za jejich podporu během celého studia.

Obsah

Úvod.....	10
TEORETICKÁ ČÁST	11
1 Koroze, principy a mechanismy, mezikrystalová koroze	11
1.1 Koroze, principy a mechanismy	11
1.2 Rozdělení korozního děje	11
1.2.1 Rozdělení dle druhu napadení materiálu	11
1.2.2 Rozdělení dle vnitřního mechanismu	12
1.2.3 Rozdělení dle korozního prostředí	13
1.3 Mezikrystalová koroze	15
1.3.1 Příčiny vzniku mezikrystalové koroze	16
1.3.2 Teorie mezikrystalové koroze	16
1.3.3 Praktický význam	17
1.3.4 Hranice zrn a jejich stavba	18
1.3.5 Segregace na hranicích zrn.....	21
1.3.6 Vliv tepla na oblast mezikrystalové koroze ve svarových spojích.....	22
1.3.7 Tepelné poměry v okolí svarového kovu austenitických ocelí	23
1.3.8 Jakost svarového kovu	24
1.3.9 Vliv napětí – mezikrystalové korozní praskání.....	24
1.3.10 Vliv záření	24
2 Ochrana proti mezikrystalové korozi.....	25
2.1 Snížení obsahu uhlíku.....	25
2.2 Stabilizace uhlíku	26
2.3 Tepelné zpracování.....	27
3 Vytipování vhodných metod, které jsou provozně jednoduché, ale průkazné	28
3.1 Hlavní požadavky pokládané na zkušební metody.....	28
3.2 Zkušební metody	29
3.2.1 Zkouška v roztoku kyseliny sírové a síranu měďnatého	29
3.2.2 Zkouška v roztoku kyseliny sírové a síranu železitého	29
3.2.3 Zkouška kyselinou šťavelovou.....	30
3.2.4 EPR.....	32
3.2.5 Zkouška v roztocích kyseliny dusičné.....	33
Experimentální část.....	34
4 Příprava vzorků, laboratorní testování metod a vyhodnocení	34
4.1 Popis návrhu	34
4.1.1 Specifikace návrhu	34

4.1.2	Vzorky	34
4.1.3	Struktura zkušebního materiálu.....	36
4.1.4	Použitá zařízení	38
4.2	Testování – průběh	40
4.2.1	Zkouška – Akcelerovaný Straussův test.....	40
4.2.2	Zkouška kyselinou šřavelovou.....	43
4.3	Vyhodnocení experimentu.....	46
5.	Diskuze výsledků	59
	Závěr.....	62
	Citovaná literatura	63

Seznam zkratk

ASTM	normy společnosti ASTM International
$C_2H_2O_4$	kyselina šťavelová
$Cr_{23}C_6$	karbid chromu
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	pentahydrát síranu měďnatého
ČSN	česká technická norma
EPR	Electrochemical Potentio-Kinetic Reactivation Test Technique
H_2O	voda
H_2SO_4	kyselina sírová
HCl	kyselina chlorovodíková
HNO_3	kyselina dusičná
$K_2O_7S_2$	pyrosulfát draselný
MK	mezikrystalová koroze
$NH_4 HF_2$	hydrogendifluorid amonný
obr.	obrázek
TN	tepelně nezpracovaný
TOO	teplotně ovlivněná oblast

Úvod

Tato bakalářská práce je zaměřena na problematiku koroze. Především mezikrystalové. Mezikrystalová koroze se vyskytuje výhradně u korozivzdorných ocelí a řadí se mezi velice nebezpečné. Důvod je jednouchý, neboť není viditelná pouhým okem. Ovšem vznikem této koroze zde dochází ke ztrátě mechanických vlastností, prioritně pevnosti. Proto vzhledem k tomuto zjištění je velice důležité její testování. Vlivem dnešní uspěchané doby by metoda testování měla být jednoduchá, rychlá oproti zatím používaným metodám a samozřejmě co nejvíce ekonomická.

První polovina bakalářské práce je především teoretická. Jsou zde vysvětleny principy koroze obecně a detailněji problematika mezikrystalové koroze. Dále je zde popsána ochrana proti vzniku mezikrystalové koroze a různé metody testování.

V druhé polovině bakalářské práce je popsána experimentální část, kde jsou vybrány dvě vytipované metody testování. Jedna je využívána běžně v praxi a poslouží pro porovnání výsledků s druhou metodou testování. Obě metody jsou normované, nicméně zde budou inovovány podmínky ve snaze zlepšení výsledků u jednotlivých metod testování.

Cílem této práce je ověření a případné vylepšení průkaznosti zkoušky kyseliny šťavelové v porovnání se Strauss testem, který je běžně používaný v praxi.

TEORETICKÁ ČÁST

1 Koroze, principy a mechanismy, mezikrystalová koroze

1.1 Koroze, principy a mechanismy

Korozi definujeme jako samovolné znehodnocování materiálu, vznikající samovolným vzájemným působením mezi prostředím a materiálem. [1]

Znehodnocení se může projevit nejen jako změna vzhledu, vlastností, ale i jako totální rozpad kovu. Téměř všechny materiály jsou náchylné ke korozi, nejen kovy a jejich slitiny, ale i jiné organické či anorganické materiály. [2]

Proto je velmi podstatné věnovat korozi dostatečnou pozornost, zejména v průběžných kontrolách. [3]

1.2 Rozdělení korozního děje

- podle druhu napadení materiálu
- podle vnitřního mechanismu
- podle korozního prostředí

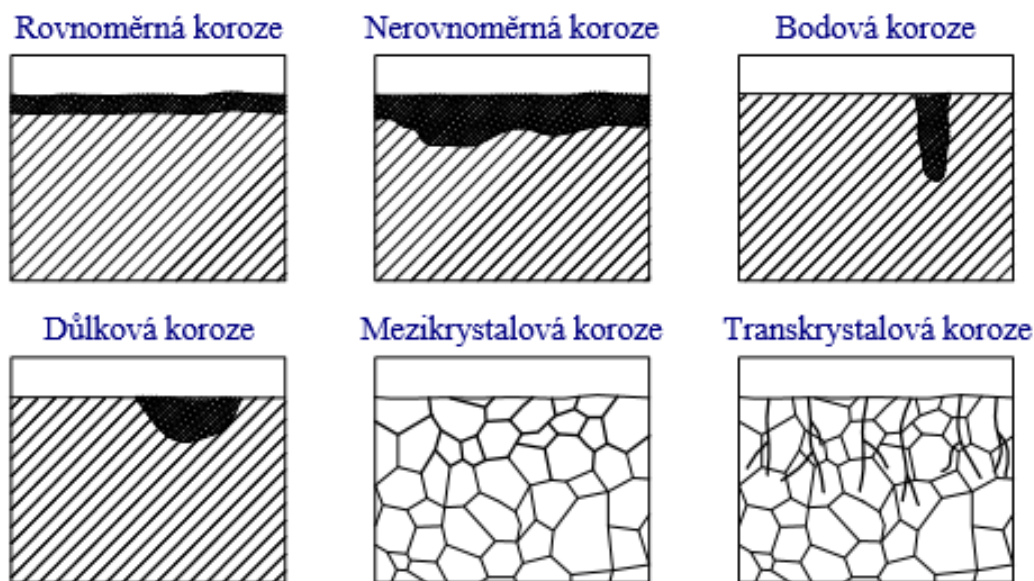
1.2.1 Rozdělení dle druhu napadení materiálu

A. Rovnoměrná koroze

- úbytek materiálu v každém místě povrchu je přibližně stejný
- lze stanovit rychlost koroze jako míru koroze/čas
- ze znalosti rychlosti lze odhadnout životnost součásti
- dobře měřitelná a dokumentovatelná v průběhu časového období

B. Nerovnoměrná koroze

- místní napadení materiálu v konkrétních částech povrchu
- napadení může dosahovat různé šířky a hloubky
- řadí se mezi více nebezpečné koroze
- typy: -důlková – vznik důlků na povrchu
 - bodová – nahodilé místní korozní napadení tzv. korozní body na tvořeném povrchu materiálu
 - lamelární – postupné odleptávání materiálu
 - mekrystalová – napadení rozhraní mezi jednotlivými krystaly
 - transkrystalová – současné napadení hranic zrn a vlastních zrn
 - selektivní – upřednostněné napadení jedné nebo více fází slitiny vytvořené různými strukturami [1] [4]



Obrázek 1 Typy nerovnoměrné koróze [1]

1.2.2 Rozdělení dle vnitřního mechanismu

A. Chemická koróze

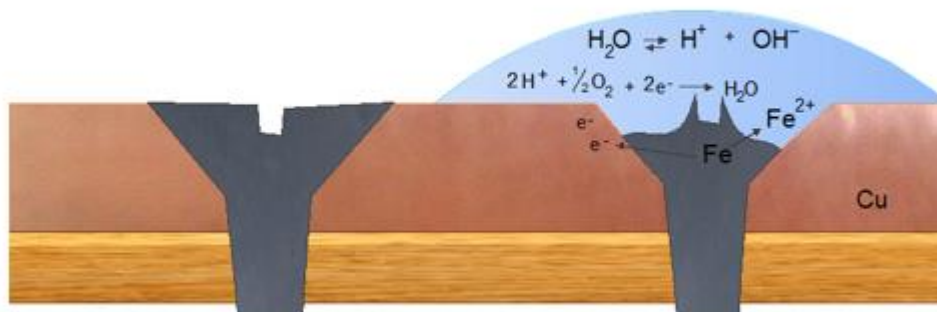
- chemická reakce mezi prostředím a materiálem bez přítomnosti elektrolytu
- při korózi kovů nejčastěji probíhá za vyšších teplot
- v místech reakce se nachází sloučeniny vzniklé korózí



Obrázek 2 Řada napětí kovů a jejich odolnost vůči korózi [5]

B. Elektrochemická korze

- nutnost přítomnosti elektrolytu, jedná se o prostředí převážně kapalné, umožňující pohyb iontů a elektronů
- vznik korozního článku [1]

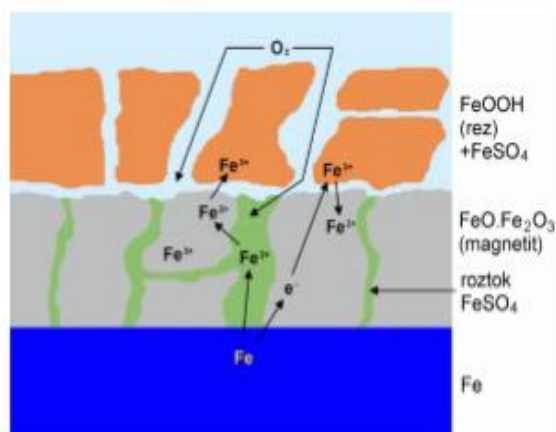


Obrázek 3 Elektrochemická korze ocelových vrtů v měděném plechu [5]

1.2.3 Rozdělení dle korozního prostředí

A. korze atmosférická

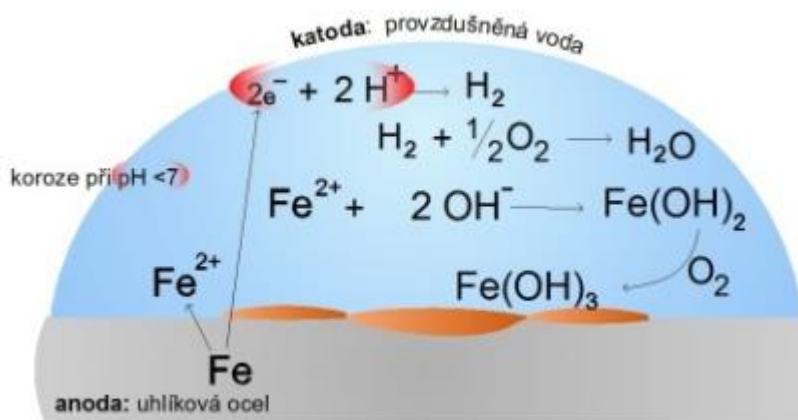
- Patří mezi ekonomicky nejvýznamnější elektrochemickou korozi. Tato korze je zapříčiněna vrstvičkou vody, která se tvoří na povrchu kovu absorpcí vodních par. Zmíněná vrstvička se tvoří na ideálním čistém a hladkém povrchu, když se relativní vlhkost vzduchu zvýší na 100 %. Skutečné povrchy jsou dost odlišné od ideálních, neboť jsou zde mikroskopické prohlubně a povrch je spíše hrbolatý. Proto zde vzniká vodní film při nižší relativní vlhkosti. Tuto hodnotu lze nazvat kritická relativní rychlost, jejíž nejčastější hodnota je 60 %. Při docílení kritické relativní rychlosti nastává velké zvýšení korozní rychlosti. Rychlost atmosférické korze je podmíněna množstvím plynných nebo rozpustných tuhých nečistot. K nejvýznamnějším a nejagresivnějším složkám znečištění atmosféry se řadí hlavně oxid siřičitý (ze spalování fosilních paliv), chlorid sodný, sirovodík, chlór, chlorovodík, průmyslový prach, popílek, oxidy dusíku atd. [4] [6] [7]



Obrázek 4 Elektrochemický mechanismus atmosférické korze železa v atmosféře s oxidem siřičitým [6]

B. koroze v kapalinách a plynech

- Nejvýznamnější koroze je ve vodách. Řadí se sem nejen chemicky čistá voda, ale převážně nejrůznější slabě koncentrované vodné roztoky s obsahem látek, jenž se do vody dostávají při jejím koloběhu v přírodě a v průmyslu. K bezvýznamné korozi dochází při působení čisté vody bez kyslíku na povrchu. Jsou to především příměsi, které jsou obsaženy v určitém poměru ve vodě, které způsobují korozní reakce. [1] [7]
„Agresivita vody je ovlivněna obsahem kyslíku, množstvím a typem rozpuštěných solí, přítomností organických látek a mikroorganismů, hodnotou pH, teplotou, rychlostí proudění a obsahem pevných částic.“ [6, s. 47]

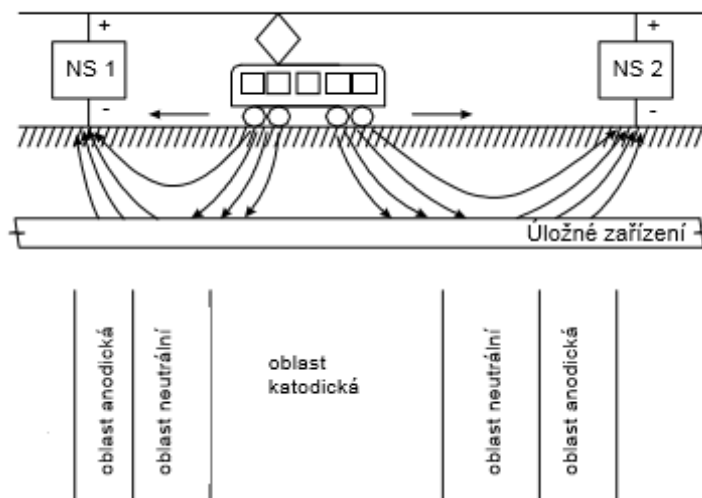


Obrázek 5 Koroze uhlíkaté oceli ve vodě koroze v plynech [5]

- Koroze v plynech podléhá složení plynů a obsahu kyslíku. Zásadní vliv v praxi má chemická koroze probíhající v plynech za vyšších teplot. Plyny při vyšších teplotách ztrácejí vlhkost. [2]

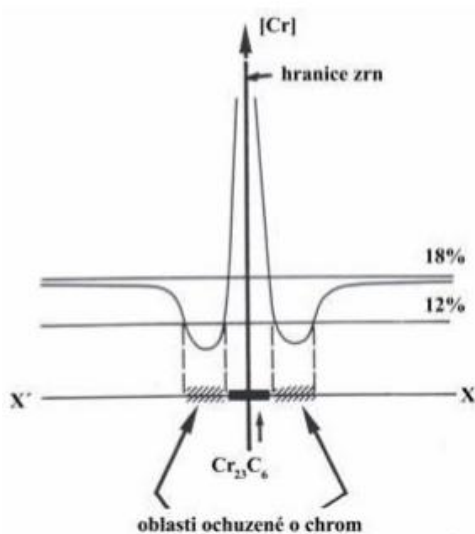
C. koroze půdní

- Tato koroze se řadí mezi zvláštní případy, neboť je tvořena třemi fázemi – kapalnou, plynou a tuhou z nichž největší vliv má kapalná. Kapalná fáze je tvořena vodným elektrolytem a různým množstvím plynů.
- V půdě je možno nalézt nejčastěji ocelová či litinová zařízení, popřípadě z olova nebo hliníku, které chrání izolace před působením elektrolytů.
- S půdní korozi úzce souvisí téma bludné proudy, kdy se půda stává elektrolytem a část proudu putuje zpět ke zdroji, například vzroste-li odpor. [7] [8]



Obrázek 6 Schéma obvodu trakčního proudu u stejnosměrné trakční proudové soustavy [9]

1.3 Mezikrystalová koroze



Obrázek 7 Mechanismus zcitlivění [10]

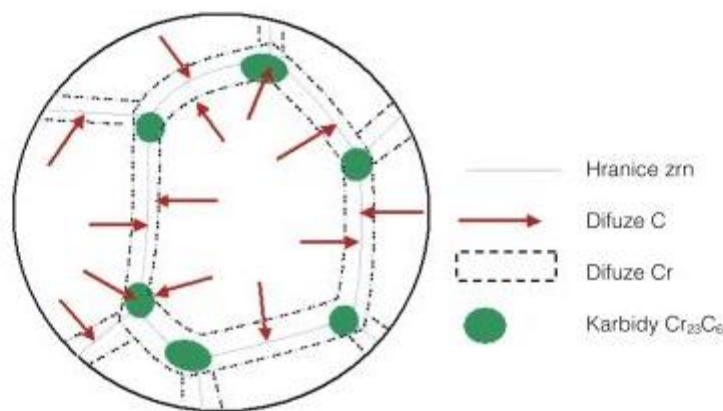
Mezikrystalová koroze patří mezi typy nerovnoměrné koroze. Tato koroze je nejvýznamnějším příkladem účinku strukturních změn kovu na korozní odolnost. Vzniká důsledkem strukturní a chemické nehomogenity kovu na hranicích zrn, především u korozivzdorných ocelí. Tento děj nastává nejčastěji při svařování, kde v místě svaru dochází k precipitaci karbidů na hranicích zrn. Takto vznikají lokace ochuzené o chrom. Tím dochází ke ztrátě mechanických vlastností, především pevnosti, bez viditelného upozornění na vzhled. Tímto se tato koroze řadí mezi velice nebezpečné. [10] [11]

„Mezikrystalová koroze probíhá nejrychleji za podmínek, kdy ochuzená část kovu koroduje v aktivním stavu, zatímco ostatní povrch je pasivní.“ [6, s. 31]

Pokud klesne hranice chromu pod 12 %, nedochází k pasivaci a materiál začíná korodovat. Celý proces je dále nepříznivě ovlivněn rozdílnými elektrochemickými vlastnostmi základního materiálu a ochuzené oblasti. [10]

„Celý tento systém se chová jako makročlánek s malou anodou (ochuzená oblast se sníženým obsahem Cr) a velkou katodou (základní materiál s „normálním“ obsahem Cr). Toto uspořádání výrazně urychluje rozpouštění ochuzených oblastí.“ [28, s.1]

1.3.1 Příčiny vzniku mezikrystalové koroze



Obrázek 8 Princip vzniku mezikrystalové koroze [17]

Existuje několik teorií vzniku mezikrystalové koroze u korozivzdorných ocelí. Mezi první patří důsledek krystalografické odlišnosti, kde dochází k preferenčnímu napadení hraničních zrn v některých prostředích. Dále segregací různých doprovodných prvků.

„Všechny teorie se shodují v tom, že sklon k této korozi souvisí se vznikem nových fází na rozhraní zrn tuhého roztoku. Zejména precipitátů vzniklých z karbidů nebo nitridů při určitém tepelném ovlivnění.“ [12, s. 406]

Důvodem vylučování karbidů či nitridů je závislost rozpustnosti uhlíku i dusíku v austenitu i ve feritu na teplotě. Jiným možným případem je vznik nové fáze, která způsobí snížení odolnosti tuhého roztoku ve svém okolí.

Vliv mezikrystalové koroze na martenzitické oceli se projeví při popouštění na teplotu 300 °C a vyšší, kdy se vylučují karbidy a nitridy chromu. Nejrizikovější teplota u těchto ocelí je okolo 500°C. Vliv mezikrystalové koroze mizí při teplotě vyšší jak 700°C.

U feritických chromových ocelí se mezikrystalová koroze projevuje vyloučením karbidů na hranicích zrn. Projevuje se zejména po ochlazení z vysokých teplot (nad 900 °C), což je často důsledek tepelného zpracování a svařování. Zejména ve svarovém spoji vznikají pásma, kde na ocel působí teplota, při níž může dojít k vyloučení karbidů, nitridů nebo jiné fáze na hranicích zrn. [7]

1.3.2 Teorie mezikrystalové koroze

Existují tři nejrozšířenější teorie, které předkládají vysvětlení ohledně působení karbidových precipitátů na vznik mezikrystalové koroze.

a) Teorie ochuzení

Tato teorie vysvětluje mezikrystalovou korozi snížením obsahu chromu v okolí vylučujících se karbidů a nitridů chromu, tj. ochuzením hranic zrn o chrom. Difúze chromu je pomalejší než difúze uhlíku a dusíku. Proto z tohoto důvodu uhlík (popřípadě dusík) difunduje z vně i vnitřku zrna. Ovšem chrom difunduje pouze z rozhraní či z okrajů zrn austenitu. Důsledkem tohoto jevu je pokles chromu, tedy snížení pasivace a následný vznik koroze. Mezi částicemi

precipitátů vznikají místa ochuzená o chrom, což jsou místa, kde vzniká náchylnost k mezikrystalové korozi.

Tuto metodu lze nepřímou potvrdit pomocí gamaspektroskopické metody, radiografickou metodou, termomagnetickým měření s elektronovou sondou, transmisní elektronovou mikroskopií a jiné.

b) Teorie pnutí

„Podle teorie pnutí vznikají velká místní vnitřní pnutí v místech, kde se začíná vylučovat a postupně roste druhá fáze.“ [12, s. 406] Důsledkem je vznik energetických rozdílů ve struktuře. Projevem energetických rozdílů může být rozdíl potenciálů, pokles polarizace anodového děje v lokaci rozhraní zrn, nižší pasivace hranic. Vyšší pnutí bude pravděpodobnější při ochlazení z teplot rozpouštěcího žíhání na teplotu normální než vlastní precipitace za zvýšených teplot.

c) Teorie mikročlánků

Jak již bylo zmíněno, mezikrystalová koroze je dána působením místních článků, kdy jedna teorie tvrdí, že katodou je ušlechtilější karbid a anodou se stává méně ušlechtilý kov. Druhá tvrdí opak. Důkazy a vysvětlení mechanismu mezikrystalové koroze teorií mikročlánků jsou tak malé a nepravděpodobné, že se přiklání k teorii ochuzení. [12]

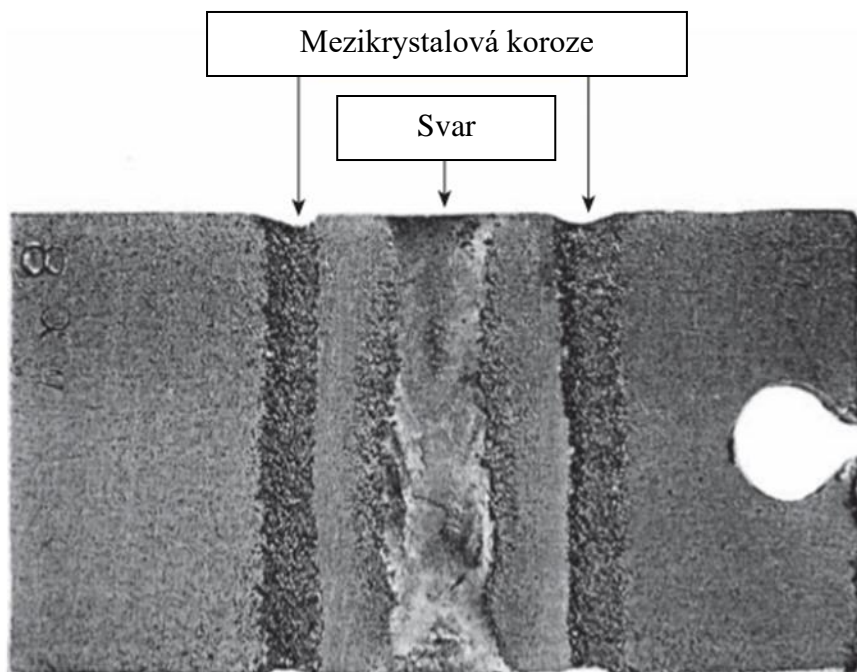
1.3.3 Praktický význam

Nejčastěji používané součásti jsou především součásti svařované, a to nejen v oblasti chemického průmyslu, ale i ve strojírenství obecně. Pro výrobu svařenců se používají převážně korozivzdorné oceli a jejich slitiny o různých tloušťkách stěn. Vzhledem k rozměrnějším součástem, kde není možnost tepelného zpracování, vzniká riziko vzniku mezikrystalové koroze. Jak, už bylo řečeno patří mezi velice nebezpečné, neboť povrch kovu se jeví neporušen, ale soudržnost slitiny může být narušena v celkovém průřezu.

Ještě naléhavější důraz se klade na zařízení z korozivzdorných ocelí a žárovevých ocelí a slitin, jež jsou dlouhodobě namáhány vysokými teplotami. Příkladem může být zařízení pro zpracování ropy, které je navíc ovlivněno vyšším obsahem síry. Proto se zde používají výhradně austenitické chromniklové oceli. Tyto oceli jsou odolné proti korozi plynným sirovodíkem při teplotách do 460°C. Další příkladem může být jaderná energetika, kde jsou oceli namáhané nejen za zvýšeného tlaku a teploty, ale i odlišností čistoty vody a také radioaktivním zářením.

Rozhodujícími prvky v korozivzdorných ocelích jsou uhlík a dusík. Tyto prvky mají negativní vliv na odolnost proti mezikrystalové korozi, ale také na mechanické vlastnosti. Proto je kladen důraz na snižování těchto prvků, což má za následek vývoj modernějších technologií. Jedná se například o přetavování materiálu ve vakuu v oblasti metalurgie. V oblasti technologie se například zvažuje dokonalost jakosti povrchu po válcování, které taktéž ovlivňuje vlastnosti oceli.

Mezikrystalová koroze a korozní praskání, které spolu úzce souvisí, představují pro korozivzdorné oceli užívané ať v chemickém, či energetickém průmyslu, velmi závažný problém a je potřeba jim věnovat dostatečný důraz. [12]



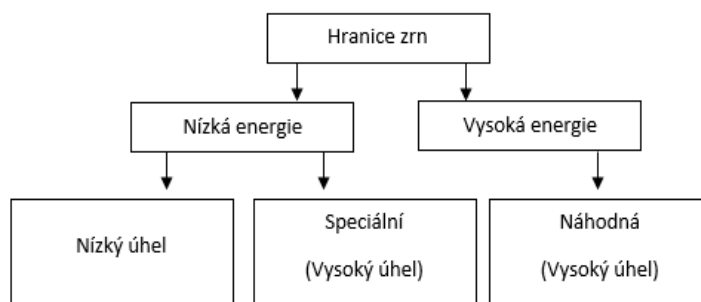
Obrázek 9 Svarový spoj [30]

1.3.4 Hranice zrn a jejich stavba

Mezikrystalová koroze probíhá mezi zrny, jenž způsobují ztrátu pevnosti materiálu. Proto je zapotřebí seznámit se s povahou hranice zrn a strukturálními změnami mezi nimi. Neboť například korozní chování je ovlivněno stavbou hranice zrn a jevy probíhající na ní. Vznik hranice je způsoben rozdílností krystalografické orientace v jednotlivých zrnech.

Místo, kde se potkávají, tvoří hranici. Hranice je často lokací s rozdílným chemickým složením, případně odlišnými fyzikálními vlastnostmi od zrn ležících na okraji hranice, což dále ovlivňuje další jevy, například segregaci.

Další příkladem může být rychlá difuze na hranicích zrn, s čímž se odvíjí sklon k mezikrystalové korozi u korozivzdorných ocelí. Struktura hranice zrna je ovlivněna orientací zrn a polohou hranice vůči krystalové mřížce. S rostoucím rozdílem rozložení atomu krystalu na hranici, roste potenciální energie hranice, což způsobuje vyšší pole napětí okolo ní. [13]

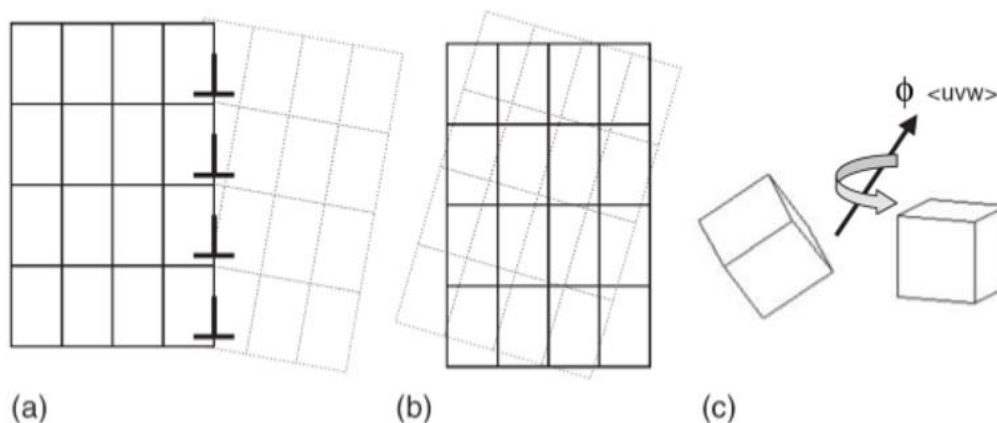


Obrázek 10 Možné typy hranice vzhledem k jejich energii [13]

Dělení hranic podle strukturních a fyzikálních vlastností:

- nízkoúhlové hranice (rozdíl v orientaci zrn menší než 15-20°)
- vysokoúhlové hranice

Porovnání mezi nízkoúhlovou a vysokoúhlovou hranicí je patrné z obr. 13.



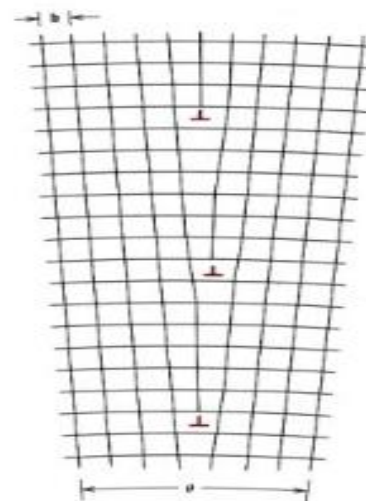
Obrázek 11 2D schéma nakloněných (a) a natočených (b) hranic, definice úhlu misorientace (θ) kdy osa rotace je naznačena směrem ϕ [13]

Nízkoúhlové hranice zrn lze nejpřesněji vyjádřit pomocí dislokační teorie. Pomocí této teorie lze vypočítat energii hranice a její napěťové pole.

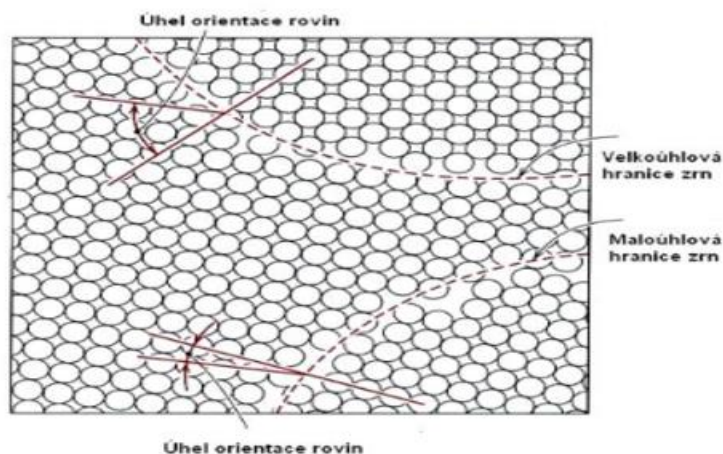
„Podle této teorie je nízkoúhlová hranice ekvivalentní rovinné soustavě dislokací, jejíž energie se rovná součtu vlastních energií dislokací a energie vzájemné interakce. Počet dislokací je úměrný úhlu dezorientace mezi oběma přilehlými zrny. Teorie je schopna ve shodě s experimentem vysvětlit vzrůst energie nízkoúhlové hranice s úhlem dezorientace. Nelze ji však použít při dezorientaci větší než 15 až 20°, protože při tak velkém rozdílu v orientaci zrn by dislokace byly tak blízko sebe, že by jejich další individuální charakter byl zcela setřen.“ [12]

V materiálech používaných v technice je nejčastěji dezorientace větší než 20°, a tím se stává tento model nevýznamný z pohledu mezikrystalové koroze.

Vysokoúhlové hranice mají obecně strukturu velmi obdobnou jako základní krystal, ale složitější. Pokud u některých je úhel dezorientace podobný jako u konkidenční hranice, v tom případě je pravděpodobnost stejné strukturní jednotky s vícero dislokacemi. Tato hranice má energii složenou z energie konkidenční hranice a energie soustavy dislokací.



Obrázek 12 Maloúhlová hranice zrn [14]

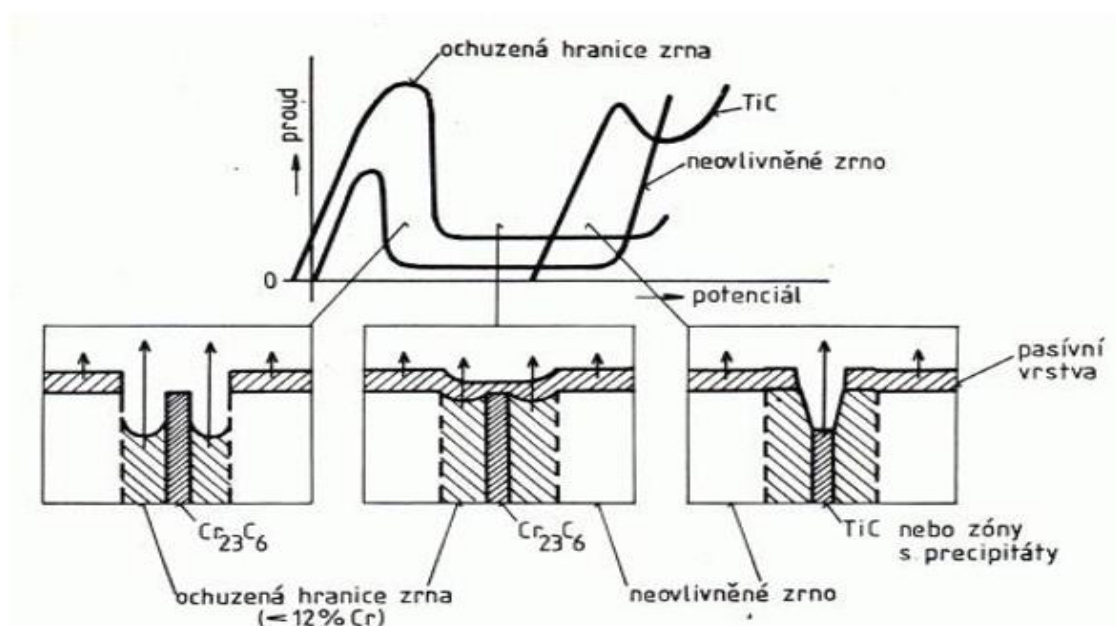


Obrázek 13 Porovnání malouhlové a velkoúhlové hranice zrn [14]

Dále je potřeba zmínit, že i chemické interakce, obzvláště mezi chromem a uhlíkem u slitin na bázi železa a chromu, mohou velmi ovlivnit rovnovážnou strukturu hranic zrn. Velký vliv má i interakce s odlišnými prvky slitiny.

Jak již bylo zmíněno, mezikrystalová koroze je spjatá s nečistotami a příměsemi. Z toho plyne, že segregace příměsí na hranicích se speciální orientací je podstatně nižší než na hranicích obecných. „To je způsobeno slabším napětovým polem speciálních hranic.“ [12, s. 340] Z tohoto důvodu patří speciální hranice do kategorie odolnějších.

Krátké ohřátí na vyšší teploty je u korozivzdorných ocelí předpokladem pro vyšší koncentrace uhlíku na rozhraní zrn, důsledkem je rychlejší vyloučení karbidu při nízkých teplotách i přes to, že je rychlost difúze uhlíku nízká. [12]



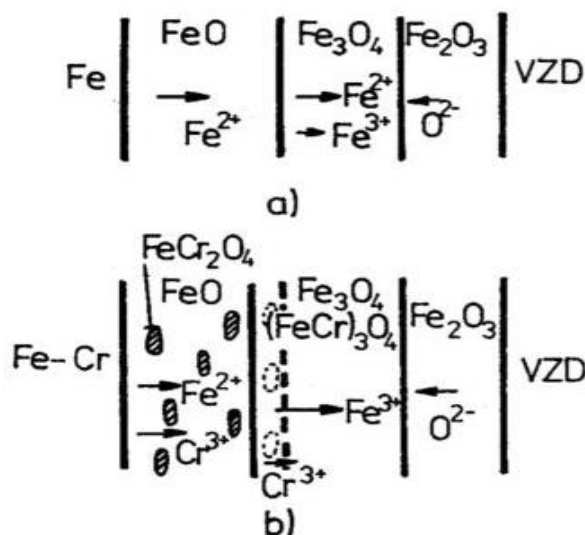
Obrázek 14 Ochuzení hranic zrn [15]

1.3.5 Segregace na hranicích zrn

Mezikrystalová segregace neboli vnitřní absorpce je jev, kdy dojde ke snížení energie při vstupu a rozpouštění příměsí do lokace hranic zrn kovu nebo slitin. Dochází zde ke zvýšení koncentrace této příměsí a opačně.

„Absorpční obohacení rozhraní zrn některými příměsemi slitiny má svou mez, do níž nemusí být doprovázeno vylučováním nové fáze.“ [12, s. 190] Avšak za určitých podmínek, zejména při zvýšení teploty, může mezikrystalová hmota ukazovat známky přesycení některou z příměsí. Je potřeba zmínit, že difúze je zpomalovaná nižší teplotou, proto poklesne obsah příměsí při ochlazení z vysoké teploty v absorpční oblasti. Zde dojde k vyloučení nové fáze v jemné disperzi v oblasti obohacení, ale jen tehdy, je-li k tomu dodána potřebná energie. Důsledkem je nestejnorodost rozhraní zrn. [16]

Mezikrystalové hranice se odlišují od vnitřních zrn v závislosti na druhu slitiny, technologickém zpracování, složení, ale také heterogenní strukturou. Což jsou faktory mezikrystalové hranice, a proto dochází k dalším změnám v průběhu koroze. Častým rozhodujícím faktorem vzniku mezikrystalové koroze je, zdali má vnitřní absorpce kladný či záporný význam. „Mezikrystalová vnitřní absorpce uhlíku na rozhraní zrn korozivzdorné oceli vede k rychlému vylučování karbidů v kritické oblasti teplot, a tím k ochuzení hraniční oblasti zrn o chrom.“ [12, s. 191] Celý děj vnitřní absorpce vzhledem k mezikrystalové korozi v sobě obsahuje setrvání slitiny na vysoké teplotě, při čemž dochází k obohacení mezikrystalové hranice příměsí, následně různě dlouhé ochlazování, které zastaví difúzi a odstraní příměsí z lokace hranic zrn. Důsledkem je vznik oblasti rozhraní zrn při vyšším přesycení tuhého roztoku než v zrně. Z přesyceného roztoku za vysoké teploty či ochlazení dochází k segregaci sekundární fáze nebo pokud bude slitina delší dobu za zvýšené teploty, kdy může dojít k difúzi, a tedy k vytvoření nových zárodků nové fáze v přechodové zóně, dojde k vytvoření heterogenní struktury. Což vede ke vzniku struktury vedoucí k mezikrystalové korozi, dále k náchylnosti ke křehkému mezikrystalovému lomu. [12]



Obrázek 15 Schéma oxidické vrstvy a znázornění difúzního pochodu a) železa b) slitiny Fe – Cr [17]

1.3.6 Vliv tepla na oblast mezikystalové koroze ve svarových spojkách

V dnešní době není u jakostního svaru korozivzdorných ocelí rozhodující pouze odolnost proti celkové korozi, ale také korozi nožové, mezikystalové a koroznímu praskání. Oblast, kde se může mezikystalová koroze vyskytnout, je ve třech místech svarového spoje. Závisí na jakosti základního materiálu, přídavného materiálu, způsobu a technologii svařování.

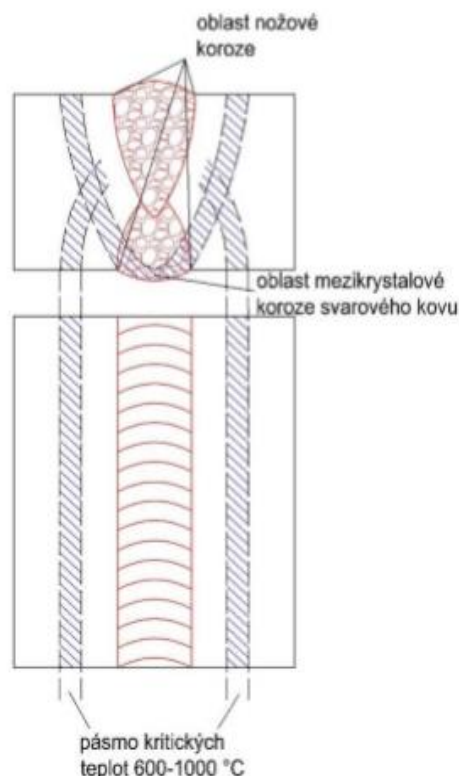
Oblast mezikystalové koroze:

- a) v základním kovu v jisté vzdálenosti od nataveného kovu švu
- b) ve svarovém kovu
- c) v základním kovu přímo u nataveného kovu švu

Princip vzniku mezikystalové koroze v prvních dvou případech je stejný, jak již bylo řečeno v předchozích odstavcích. Co se týče bodu c) je koroze ovlivněna několika strukturními změnami. Z obr.16 si můžeme povšimnout oblastí na obou stranách švu, kde došlo k ohřátí na teplotu značící kritickou oblast. Zde dojde k vyloučení karbidů na rozhraní zrn z přesyceného austenitu. Důsledkem je snížení odolnosti a následný vznik mezikystalové koroze v agresivních prostředích. Z toho plyne, že vznik mezikystalové koroze je závislý na teplotě a době vystavení kritickým teplotám. Dále je také ovlivněna samotným svařovacím procesem, chemickým složením základního materiálu, strukturním stavem a tloušťce stěny svařovaných součástí. Pokud při svařování ocelí a slitin dojde důsledkem ohřevu v kritické oblasti teplot ke spojitému vylučování karbidu chromu na hranici zrn jsou považovány za nevhodné pro svařování. Z tohoto důvodu byly vyvinuty oceli například stabilizované titanem, niobem, popř. tantallem, oceli a slitiny s velmi nízkým obsahem uhlíku.

Mezikystalová koroze v kovu švu může vzniknout z důvodu:

- 1) je-li šev po svařování náchylný k mezikystalové korozi důsledkem tepla nebo z důvodu pomalého chladnutí
- 2) je-li šev po svařování vůči korozi odolný, ale vlivem kritických teplot při provozu ztrácí odolnost.



Obrázek 16 Oblast výskytu korozi u svarového spoje [15]

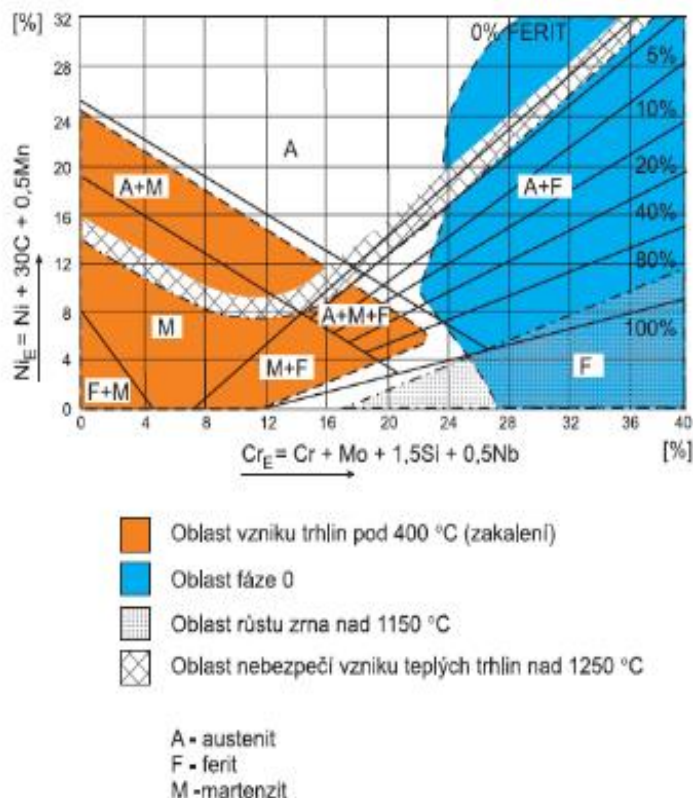


Obrázek 17 Energetická bilance při svařování austenitických ocelí [15]

Pro některé typy prostředí, jako je prostředí kyseliny dusičné, je zapotřebí co nejvíce snížit procento feritu. Z tohoto důvodu se austenitické korozivzdorné oceli, které jsou namáhány vysokými teplotami, tlaky, kyselinami svařují pomocí čistě austenitického přídavného materiálu. „Obsah feritu v přídavném materiálu i ve svarovém kovu austenitické oceli závisí v rozhodující míře na chemickém složení svarového kovu.“ [12]

Dle Schaefflerova diagramu lze odhadnout účinek jednotlivých slitinových prvků. Pokud ekvivalent chromu a niklu ve svarovém kovu leží v pásmu s vyšším obsahem feritu v diagramu, lze tedy říci, že bude bez trhlin za tepla, a to i v opačném případě.

Důvod vzniku mezikrystalové koroze u švu základního materiálu je velmi komplikovaný, neboť je ovlivněn několika příčinami. Jednou z nich může být nehomogenita austenitu vznikající při ohřevu na teploty dosahující solidu při nichž dochází k segregaci sekundárních fází na hranicích zrn. Je třeba zmínit, že se s touto korozi můžeme setkat i u ocelí, u kterých, jak již bylo zmíněno, ke korozi nedochází. Jako například ocel, která je stabilizovaná titanem. Koroze, působící na čáře nataveného švu, se nazývá – nožová. Tato koroze se objevuje především v oblastech svarového spoje, kde jsou feritické oceli choulostivé k mezikrystalové korozi. [12]



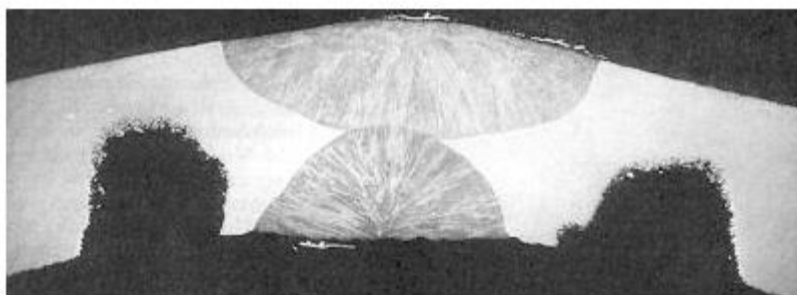
Obrázek 18 Schaefflerův diagram [29]

1.3.7 Tepelné poměry v okolí svarového kovu austenitických ocelí

Při svařování vždy vzniká teplotně ovlivněná oblast. Tloušťka TOO je dána technologií svařování. Pro svařované konstrukce se nejčastěji používá austenitická ocel. Velmi krátké zcitlivující časy vyvozují ve svarovém kovu vznik mezikrystalové koroze. Ekvivalentní zcitlivění v přechodovém pásmu při svařování neboli způsoby zcitlivění jsou od sebe odlišné, a to i časově, neboť trvají mnohem déle. Teploty zcitlivění se reálně liší od skutečných. Tyto teploty leží na spodní hranici skutečných teplot nejrychleji vyvolané mezikrystalové koroze. Tato nepřesnost způsobuje ještě menší přiblížení ke skutečným podmínkám. Putující teplotní pole naznačuje průběh teplot v jednotlivých částech pásma. Dle vzdálenosti bodů od osy svařovaného kovu se tvoří odlišně rychlý vzestup teploty a s tím související maximum a minimum. Spojením teplotní špičky v bodech kolmých na osu svarového kovu získáme průběh maximálních dosažených teplot. Důsledkem je vymezení polohy, kde by mohla vzniknout mezikrystalová koroze. [12]

1.3.8 Jakost svarového kovu

Jakost svaru patří mezi základní podmínky svarového spoje. U austenitických ocelí je zásadní z hlediska praskavosti, aby svarový kov dosahoval malého množství feritu. Což vede k zásahu do složení svarového kovu. Důležité je dodržet poměr feritotvorných a austenitotvorných slitinových prvků. Dále nesmí být ovlivněna odolnost proti korozi. Tato odolnost u základního materiálu nesmí být vyšší než u svarového kovu. Vzhledem ke složitosti poměrů při svařování je výhodné zvolit elektrody stabilizované nebo nízkouhlíkové. Pokud musí dojít u materiálu k dalšímu ohřevu v dosahu nebezpečných teplot, může dojít ke znehodnocení svaru. Jsou to zejména oblasti, kde se dokončuje šev, styk dvou kolmých či křížených svarů apod. Pokud je zapotřebí vytvořit více vrstev svaru, je nutnost nechat svar před dalším pokračováním svařováním vychladnout. Dalším nepříznivým jevem může být zapálení oblouku u elektrod. V bodě zkratu může docházet k vytvoření oblasti korozního napadení. [12]



Obrázek 19 Svarový spoj zasažený mezikrystalovou korozi [17]

1.3.9 Vliv napětí – mezikrystalové korozní praskání

K vysoké citlivosti ke koroznímu praskání za zvýšených teplot dochází u austenitické chromniklové oceli za vzniku z velké části transkrystalických trhlin. Při specifických podmínkách může vznikat i mezikrystalově, a to v neutrálních nebo alkalických roztocích. Pokud dojde k odstranění náchylnosti k mezikrystalové korozi, lze snížit či odstranit náchylnost k mezikrystalovému koroznímu praskání. Neplatí zde ale odstranění citlivosti k transkrystalickému koroznímu praskání, zejména v prostředí chloridů v přítomnosti pnutí dosahující velikosti u nezcitlivěných ocelí. Mezikrystalové korozní praskání lze nalézt i u manganchromových ocelí v slabých roztocích chloridu i v koncentráte za běžné teploty. Zvýšením obsahu niklu u austenitických korozivzdorných ocelí se docílí zvýšení odolnosti proti transkrystalickému koroznímu praskání, ovšem na úkor možnosti vzniku mezikrystalové koroze. [12]

1.3.10 Vliv záření

Radioaktivní záření velmi ovlivňuje oxidačně redukční vlastnosti prostředí, proto se i z tzv. neškodného prostředí může vyvinout mezikrystalová koroze. Působením záření se z vody vytváří radiolytické produkty podle zjednodušené reakce (1)



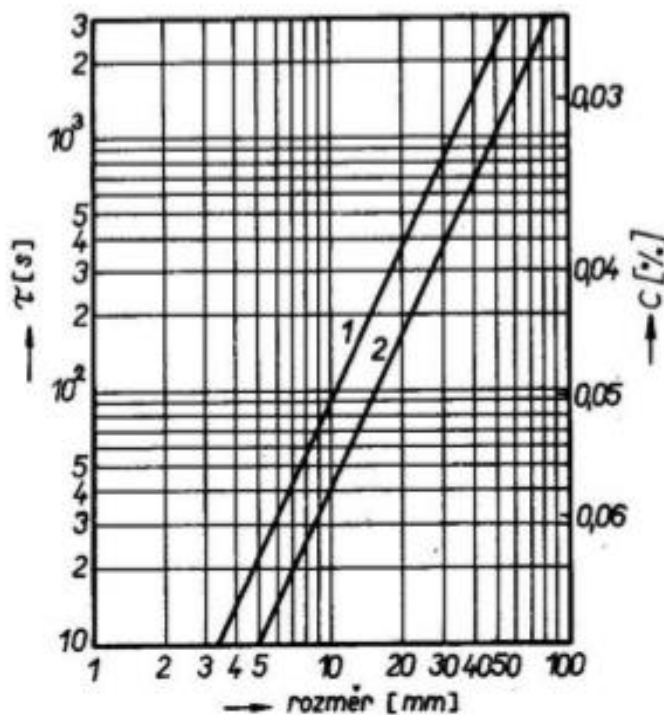
Vlivem působení reaktorového záření vyvolává vyšší vznik vodíku a peroxidu vodíku než záření gama. Rychlost koroze ocelí může významně ovlivnit tvorba oxidačních látek v ozářených roztocích s přístupem vzduchu. Důsledkem je posunutí potenciálu korozivzdorné oceli ke kladným hodnotám v pasivním stavu. V praxi se lze s vlivem záření můžeme setkat například u jaderných reaktorů nebo u povlaků palivových článků z austenitické korozivzdorné oceli. „V jádře jaderného reaktoru je silné pole gama i neutronové záření, z tohoto důvodu se korozní potenciál může posunout k ušlechtilým hodnotám i v odvodušněných roztocích“. [12]

2 Ochrana proti mezikrystalové korozi

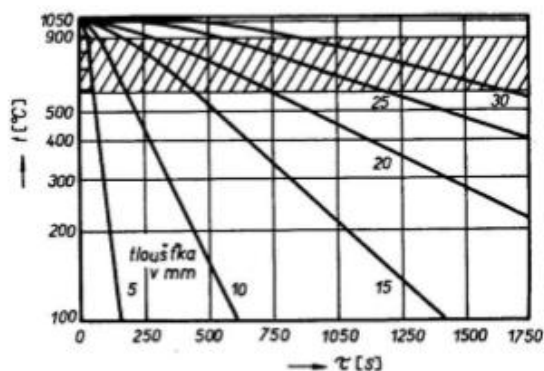
Mezi nejpodstatnější vlivy zamezení mezikrystalové koroze patří snížení obsahu uhlíku v oceli, stabilizace oceli (titanem, niobem, tantalem), tepelným zpracováním zejména rozpouštěcím žiháním. Omezení mezikrystalové koroze je prakticky možné přidáním příměsí, jež při malém obsahu zvýší korozivzdornost. Ke snížení citlivosti i na mezikrystalovou korozi má příznivý vliv molybden. Dále jsou ale příměsí, kterým je potřeba věnovat pozornost například nikl. [8] [12]

2.1 Snížení obsahu uhlíku

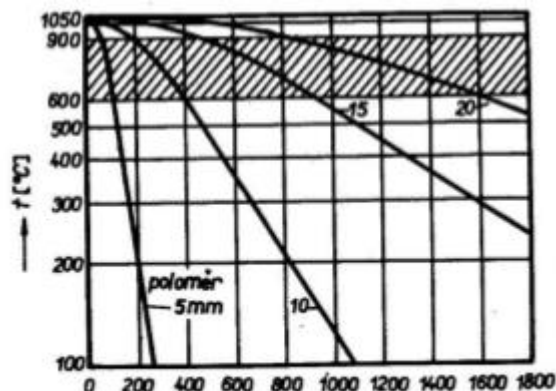
Oceli s vyšším obsahem uhlíku než 0,06 až 0,08 % se řadí do skupiny nestabilizovaných ocelí s vyšší citlivostí k mezikrystalové korozi při krátkodobém ohřevu v rozmezí kritických teplot. Z čehož již po velmi krátkých intervalech ohřevu může vzniknout oblast výskytu mezikrystalové koroze. Z tohoto důvodu vznikla myšlenka, že nejbezpečnějším způsobem bude, pokud dojde ke snížení obsahu uhlíku a zamezí se tedy mezikrystalové korozi. Ovšem zde se naráží na problém obtížné výroby i přes to, že jsou oceli s nízkým uhlíkem velmi známé. Ale ani při snížení uhlíku na minimum není zaručeno, že v materiálu nevznikne mezikrystalová koroze. S poklesem uhlíku dojde k posunutí začátku rozpadu, způsobeného mezikrystalovou korozi, k delším prodlevám při kritických teplotách. Dále dochází ke zmenšení oblastí, přičemž se intenzita v některých oblastech skoro nemění. V praxi je podstatné znát dobu, kdy už dochází k citlivosti k mezikrystalové korozi při setrvání na kritické teplotě.



Obrázek 20 Doba setrvání (τ) v kritické oblasti teplot (600 až 900 °C) ve středu tlustých plechů (1) a kulatiny (2) po rychlém ochlazení z teplot rozpouštěcího žihání v závislosti na jejich tloušťce. Vpravo je vyznačen obsah uhlíku C, při němž se objeví precipitace karbidů [12]



Obrázek 22 Průběh teplot uvnitř tlustých plechů z oceli 0618Ni10 při rychlém ochlazení z teplot rozpouštěcího žhání [31]



Obrázek 21 Průběh teplot uvnitř kulatiny různé tloušťky oceli 06Cr18Ni10 při rychlém ochlazení z teplot rozpouštěcího žhání. Čárkovaným pásem je vyznačena oblast kritických teplot [31]

Citlivost ocelí s danými jednotlivými obsahy uhlíků jsou popsány Rollasonovými C – křivkami. Pomocí nich můžeme zjistit závislost doby bez vzniku citlivosti k mezikrystalové korozi při určitém obsahu uhlíku. Hodnoty jsou pouze orientační. [12]

2.2 Stabilizace uhlíku

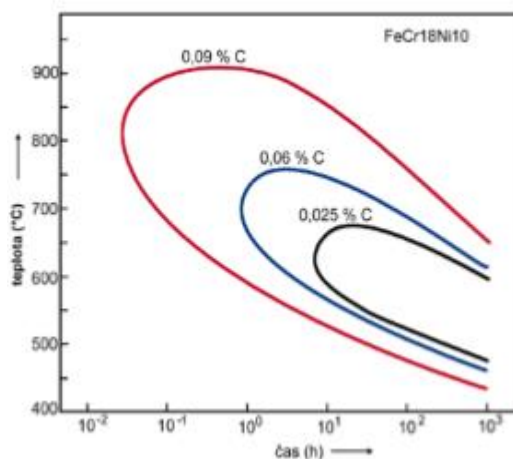
Legování korozivzdorných ocelí je nejpoužívanější způsob zamezení vývoje mezikrystalové koroze. Leguje se slitinovými prvky s vyšší afinitou k uhlíku, než má chrom. (Ti, Nb, Ta, Zr, W, V).

Stabilizace korozivzdorných ocelí se provádí stabilními karbidy, jako je například karbid titanu a niobu. Důležitou podmínkou je správné tepelné zpracování a minimální obsah uhlíku v tuhém roztoku. Jsou definovány přibližné poměry legování například u Ti pětinasobek, u Nb desetinásobek množství uhlíku v oceli. Avšak někdy tyto poměry nevyhovují a vzniká potřeba je upravit nebo zvolit jinou variantu ochrany. Nejběžnější a ekonomicky nejdostupnější je titan. Niob občasně s tantalem se používají pro přídavný materiál u elektrody na svařování díky pomalému vyhořívání.

Dále byly používány prvky jako je vanad, wolfram, molybden, avšak byly prohlášené za nedostatečné a v dnešní praxi se používají pouze u niklových korozivzdorných slitin.

Podmínkou stabilizovaných ocelí je dostačující obsah karbidotvorných prvků v poměru k uhlíku tak, aby nedocházelo k vylučování karbidů chromu.

Důsledkem použití slitinových prvků je snížení rozpustnosti uhlíku v tuhém roztoku, a tedy zvýšení teploty t_s . V extrémních případech může nastat splynutí teploty t_s s teplotou počátků rozpouštění karbidů a dále nevylučování karbidů. K tomuto dojde při vyšším stupni stabilizace, sníží-li se uhlík v austenitu. Zde nesmí dojít k porušení stabilizace, a proto je zapotřebí

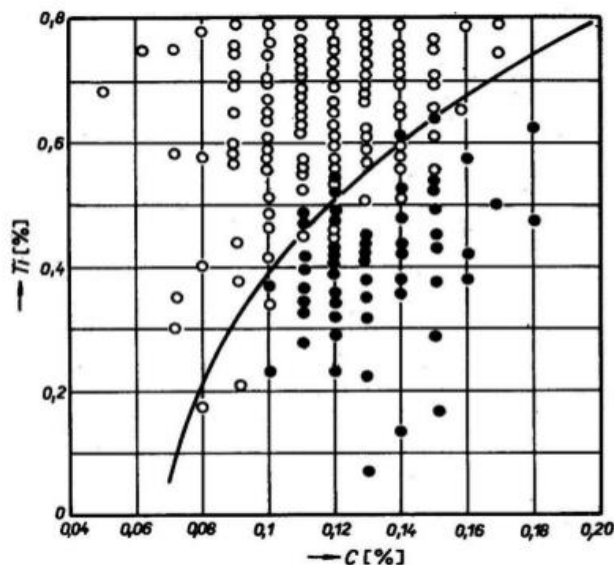


Obrázek 23 Rollasonovy C křivky [15]

nepřekročit tuto teplotu. Důsledkem by mohlo být oddělení uhlíku z vazby a narušení stabilizace. [12] [34]

„Na obr. 24 je zřejmé, že nad hranicí poměru $Ti : C = 4$ již není ve většině případech zaznamenáno mezikrystalové korozní napadení. Pro dostatečnou stabilizaci je nutné, aby poměr $Ti : C$ byl minimálně 4,2.“ [12]

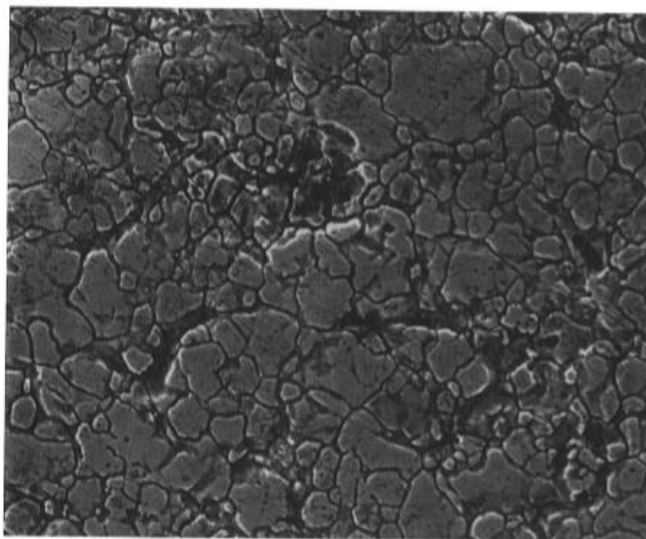
Nežádoucím vlivem dalšího tepelného zpracování může dojít k tvorbě karbidů chromu a následnému ochuzení na hranicích zrn o chrom, z čehož, jak už bylo řečeno, vzniká mezikrystalová koroze. [12]



Obrázek 24 Výskyt mezikrystalové koroze u plamenem svařovaných stabilizovaných ocelí 1Cr18Ni9Ti v závislosti na obsahu uhlíku a titanu. Vyznačená čára ukazuje hranici poměru $Ti : C = 4$. Výskyt mezikrystalové koroze je označen plnými body. [12]

2.3 Tepelné zpracování

Rozpouštěcí žíhání patří mezi variantu, jak omezit mezikrystalovou korozi u korozivzdorných ocelí, pokud jsou dostatečné rozměry a tvar výrobku. Tento proces probíhá při teplotách 1 040–1 080 °C, aby bylo dosaženo homogenní austenitické struktury a optimální korozivzdornosti. Pokud jsou žíhány oceli s vyšším obsahem uhlíku, je potřeba zvýšit i teplotu i nad 1 100 °C. Po rozpouštěcím žíhání následuje rychlé ochlazení. Omezí se tak výskyt nožové koroze. Výjimkou jsou feritické oceli, které jsou citlivé po ochlazení z teploty nad 900 °C. Z tohoto důvodu je nutné je opět žíhat na 650–800 °C pro vrácení odolnosti. Stabilizované oceli patří také do řady, které není dobré žíhat nad 1 050 °C. Při nižších teplotách žíhání se snižuje tažnost oceli, odolnost ke korozi a může docházet ke zhoršení jakosti povrchu. Proto volba teploty je kompromisem mezi mnoha aspekty.



Obrázek 25 Mezikrystalová koroze austenitické oceli pod elektronovým mikroskopem [30]

Citlivost k mezikrystalové korozi se může objevit i u austenitických ocelí, například pokud jsou vyrobeny výrobky větších rozměrů. A to i přes stanovenou vyšší rychlost ochlazení z teploty rozpouštěcího žíhání. Rychlost žíhání se snižuje s velikostí výrobku. Z tohoto důvodu je výhodné znát dobu, po jakou bude výrobek v oblasti kritických teplot a dále oblasti uhlíku, kdy se nevyklučují karbidy chromu na hranicích zrn. [12]

3 Vytipování vhodných metod, které jsou provozně jednoduché, ale průkazné

3.1 Hlavní požadavky pokládáné na zkušební metody

Ideální metoda použitelná v praxi pro zjištění citlivosti k mezikrystalové korozi by měla být rychlá, snadno použitelná, spolehlivá, ekonomická, dostatečně citlivá a odborně nenáročná.

Zkoušení odolnosti proti mezikrystalové korozi korozivzdorných slitin nebo ocelí je shrnuto do tří fází:

1. z vhodného zcitlivění, jež záleží v ohřevu v oblasti kritických teplot, nebo při jiných teplotách
2. z vystavení zkoušených vzorků působení korozního prostředí
3. vyhodnocení mezikrystalového napadení

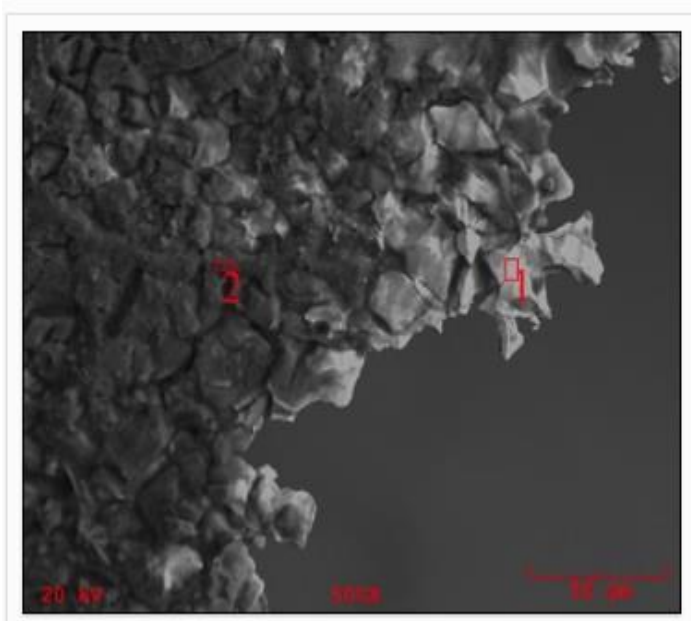
Intenzitu napadení zjišťujeme pouze v případě, chceme-li vědět, zda je určité zařízení již v provozu napadeno mezikrystalovou korozi.

Výsledek lze vyhodnotit jako:

- a) kvalitativní
- b) kvantitativní

Kvantitativní způsob je objektivní a lze podle něj vypočítat rychlost i hloubku korozního napadení. Nevýhodou jsou složitá a ekonomicky nákladná zařízení potřebná k tomuto způsobu. [12]

Obrázek 26 Při analýze SEM je mezikrystalová koroze dána tmavými čarami, kde jsou hranice zrna napadena. [32]



3.2 Zkušební metody

3.2.1 Zkouška v roztoku kyseliny sírové a síranu měďnatého

Neboli tzv. Akcelerovaný Straussův test, kde je použit zkušební roztok 16% kyseliny sírové a síran měďnatý + měděné piliny za varu. Při testu dochází k exponování materiálu v kyselině sírové s přidávkou iontů Cu^{2+} , které zde tvoří oxidační činidlo.

Existují 3 standardy, které jsou nejpoužívanější pro vyhotovení této zkoušky, odlišnosti mezi jednotlivými standardy jsou v časech zcitlivění a době varu vzorků:

- *ASTM A 262-02a – Practice E*

zcitlivění 675 °C /60 min/voda, doba varu 15 hodin

- *GOST 6032-89 - Metoda AM*

- zcitlivění 640–660 °C/ 60 min/vzduch, doba varu 24 hodin

- *EN ISO 3651-2 (odpovídá ČSN 03 8175) – Postup A*

- zcitlivění 700 °C/ 30 min/voda nebo 650 °C/10 min/ voda, doba varu 20 ± 5 hod [18]

Po vykonání tohoto postupu následuje identický způsob prokazatelnosti koroze:

- ohybovou zkouškou, kde se sleduje vznik trhlin v okolí svaru a TOO
- metalografické vyhodnocení

Při celkovém zhodnocení je zapotřebí uvedení standardu, podle kterého byla zkouška vyhotovena. Běžnou praxí je, že si sám zákazník vybírá standard, podle něž se bude testovat. [18]

Celkově se tato metoda řadí mezi vysoce používané, i přes její nevýhodu dlouhého testování, které může být až v řádu desítek, v extrémních případech až sta hodin. To dělá tuto metodu velmi zdlouhavou a ve své podstatě i neekonomickou. Tato metoda je vhodná zejména pro zcitlivěné materiály, kde je možné zpozorovat napadení mezikrystalovou korozí. Při použití této metody u jiných materiálu to není tak zřejmé.

3.2.2 Zkouška v roztoku kyseliny sírové a síranu železitého

Tzv. Streicher test, který obsahuje až 50 % kyseliny sírové. Jsou zde ionty Fe^{3+} , které zrychlují oxidaci a jsou mnohem silnější než Cu^{2+} ionty. Další krok je totožný jako u předchozí metody. Následuje buď ohybová zkouška, nebo metalografické vyhodnocení. Nejčastěji se používá pro nerezové slitiny, slitiny Cr-Ni-Mo, slitin niklu. [19] [20] [12]

3.2.3 Zkouška kyselinou šťavelovou

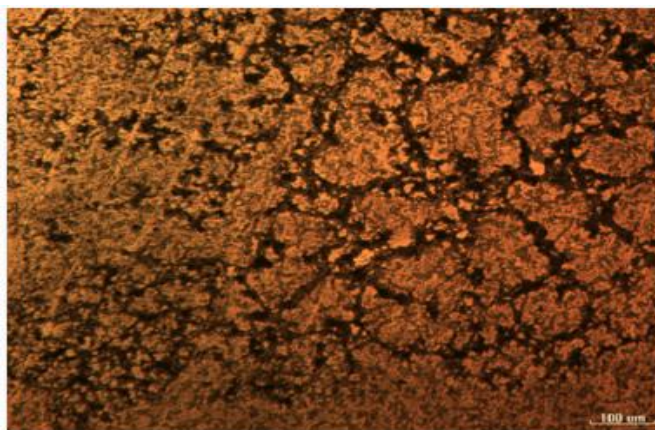
Tato zkouška se řadí mezi rychlé metody, kdy se elektrolyticky leptá leštěný vzorek v 10 % kyselině šťavelové o hustotě proudu 1 A cm⁻² po dobu 1,5 minuty. Tímto testem dochází k zviditelnění hranic austenitických zrn, hranic dvojčat, u kterých lze sledovat vyloučení karbidu chromu Cr₂₃C₆. Dále je vzorek zpracováván mikroskopicky. Vyhodnocení lze rozdělit do 3 kategorií:

- 1) U vzorků není zjevné vyloučení karbidu chromu Cr₂₃C₆ po hranicích zrn ba naopak, po celé ploše vzorku zůstává koncentrace víceméně stejná. Objevuje se zde stupňovitá struktura tzv. STEP. Tím je zřejmé, že tento vzorek není citlivý k mezikrystalové korozi. Nejčastěji k tomuto jevu dochází u ocelí, které nejsou tepelně zpracované.
- 2) Druhým případem se může jednat o náhodné napadení zrna, nejméně však jednoho, pak hovoříme o struktuře tzv. DITCH. Nedochází zde k rovnoměrnému napadení hranic zrn, nýbrž naopak. Pokud se jedná o velmi zcitlivěné oceli, je velice pravděpodobné, že zde vniknou precipitáty na hranicích zrn, na nichž dochází ke klesající koncentraci chromu.
- 3) Kombinací předchozích dvou struktur vzniká struktura DUAL. Vznikají zde lokace s částečně napadenými hranicemi zrn. [21] [22]

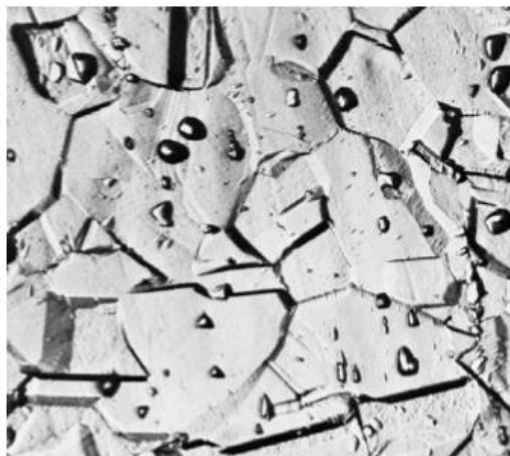
Další doporučené vyhodnocení zcitlivění probíhá pomocí Streichera, nebo Strausse testu. Jak již bylo řečeno, výhodou této metody je rychlost, ovšem nelze zde zaručit spolehlivost výsledků. [12] [20] [19]

ASTM Standard (Common Name)	Species Environment	Exposure	Evaluation	Attacked
A708-86 (Strauss)	16% H ₂ SO ₄ +6% CuSO ₄ Boiling.	One 72-hour period.	Macroscopic appearance after bending.	Chromium-depleted area
A262-86 Practice A (Oxalic Etch)	10% H ₂ C ₂ O ₄	1.5 min. Anodic at one A/cm ² . Ambient temp.	Microscopic type of attack.	Various carbides.
A262-86 Practice B (Streicher)	50% H ₂ SO ₄ +2.5% Fe ₂ (SO ₄) ₃ . Boiling.	One 120 hour period.	Weight loss per unit area.	Chromium-depleted area.
A262-86 Practice C (Huey)	65% HNO ₃ . Boiling.	Five 48 hour periods. Fresh solution each period.	Average weight loss per unit area.	Chromium-depleted area, σ phase and carbides.
A262-86 Practice D (Warren)	10% HNO ₃ +3% HF. 70C	Two 2-hour periods.	Weight loss per unit area.	Chromium-depleted area in Mo bearing steels.
A262-86 Practice E (Copper Accelerated Strauss)	16% H ₂ SO ₄ +6% CuSO ₄ . Boiling. Specimen in contact with copper metal.	One 24-hour period.	Macroscopic appearance after bending.	Chromium-depleted area.

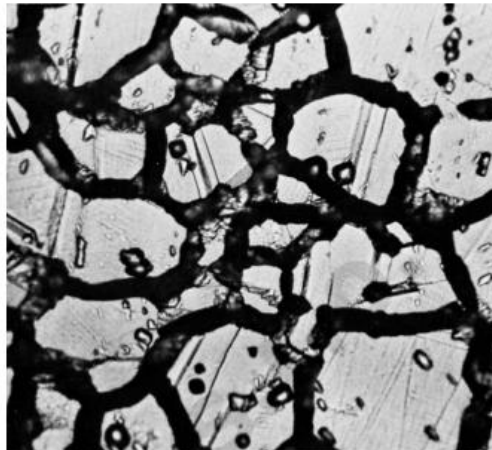
Obrázek 27 Standartní testy korozivzdorných ocelí na přítomnost mezikrystalové koroze [16]



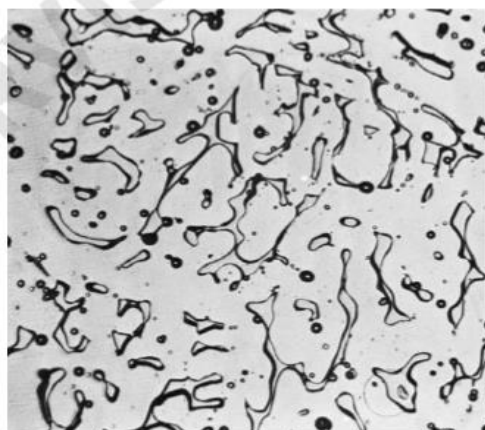
Obrázek 28 Mezikrystalová koroze se objevuje jako tmavé černé čáry kolem hranic zrn [32]



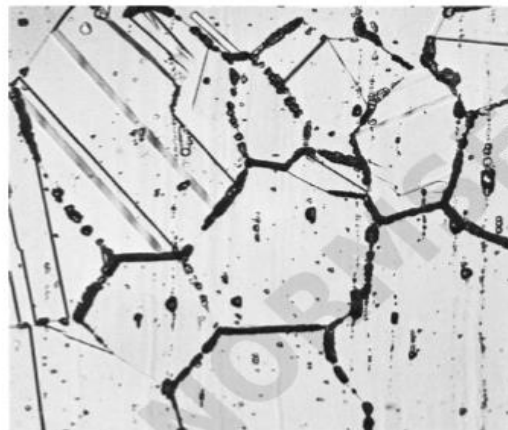
Obrázek 30 Struktura STEP při zvětšení 500x [22]



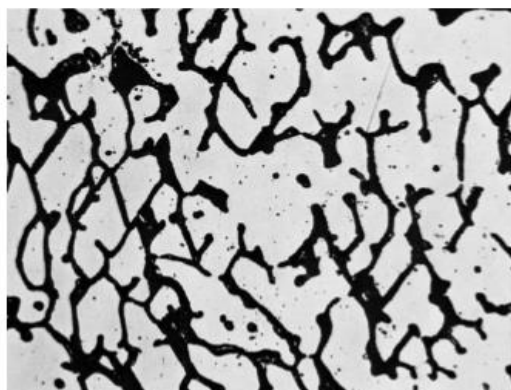
Obrázek 29 Struktura DITCH při zvětšení 500x [22]



Obrázek 32 Izolované feritické oblasti při zvětšení 250x
(pozorováno u odlitků a po svařování) [22]



Obrázek 31 Struktura DUAL při zvětšení 250x [22]



Obrázek 33 Mezidendritická struktura DITCHES
(pozorováno u odlitků a po svařování) [22]

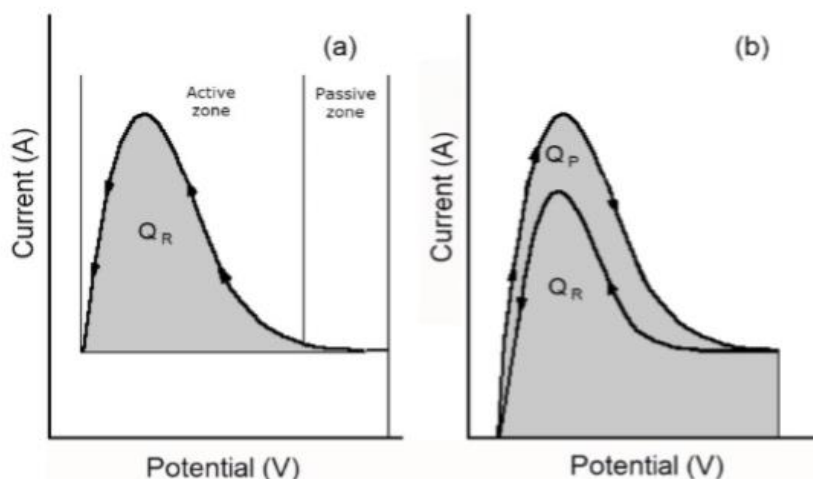
3.2.4 EPR

Jedná se o citlivou metodu zjištění, zdali je daný materiál náchylný ke korozi. Tato elektrochemická metoda je také velmi rychlá a přesná oproti jiným metodám testování koroze. Existují dva různé postupy EPR:

- Test s jednou smyčkou (SL-EPR)
- Test se dvojitou smyčkou (DL-EPR)

Metoda spočívá v cyklické polarizaci vzorku o přesně vymezené ploše z aktivního do pasivního stavu a zpět. Poměr velikosti náboje, který je dán plochou pod reaktivační a aktivační křivkou, je mírou náchylnosti materiálu k mezikrystalové korozi. K měření se používá potenciostat, který zaručuje rovnoměrný růst potenciálu a měří odpovídající proudovou hustotu, která je mírou koroze materiálu.

Zkouška je normovaná ASTM- G108- výhradně pro stanovené zcitlivění ocelí AISI 304 a 304L. [23] [24]



Obrázek 34 (a) SL- EPR test, (b) DL- EPR test [23]

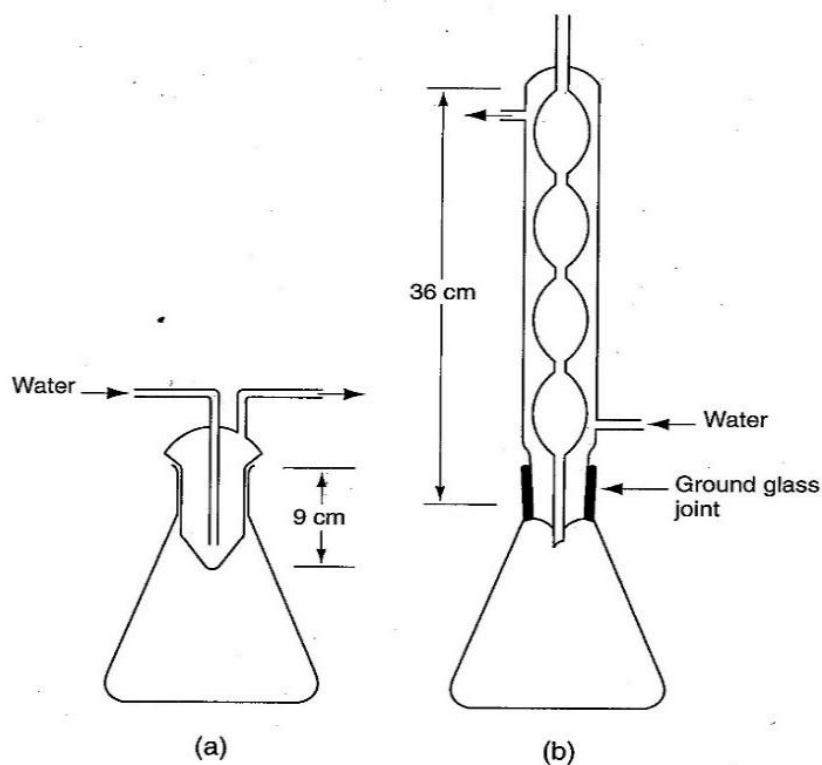
Polarizační křivka je charakteristická pro elektrochemické metody stanovené na závislosti mezi korozním potenciálem a proudem procházejícím přes kovový povrch za danou časovou změnu. Korozní potenciál je měřitelný parametr vůči referenční elektrodě. Vlivem rozdílnosti hodnot proudu procházejícím kovem se mění potenciál kovu. Výsledkem závislosti může být určení korozní rychlosti a pasivovatelnosti kovu.

Polarizační křivky se zjišťují:

- galvanostaticky (získá se závislost potenciálu na proudové hustotě)
- potenciostaticky (získá se závislost proudové hustoty na potenciálu) [25]

3.2.5 Zkouška v roztocích kyseliny dusičné

Tato zkouška se používá především pro korozivzdorné oceli využívané v silně oxidačních prostředích chemického průmyslu, jaderné a raketové technice atd. Je důležité používat při této zkoušce velice kvalitní kyselinu dusičnou. Dbá se zejména na její čistotu. Zkouška je složena z pěti 48hodinových intervalů, kdy se vaří v 65 % kyselině dusičné. Začátek se počítá od vzniku varu ve zkušebním prostředí. Po skončení jednotlivých cyklů je nutná výměna korozního prostředí, neboť dochází ke korozi hmoty vlastního zrna všech korozivzdorných ocelí. Dále nesmí dojít k úniku redukčního činidla. Pokud by se tak stalo, nedojde k vytvoření korozních produktů s šestimocným chromem, a to způsobí nepřiměřené korozní napadení. Tato zkouška neboli Hueyův test funguje dobře, neboť analyzuje oblasti ochuzené o chrom a intermetalické precipitáty, stejně jako fázi sigma. Z toho důvodu se používá pro materiály v silně oxidačním prostředí, jako je kyselina dusičná. [20] [12] [19]



Obrázek 35 (a) Vhodný chladič pro test tle Hueye, (b) Sestava, kde může dojít k úniku redukčního činidla při testu dle Hueye[16]

Experimentální část

4 Příprava vzorků, laboratorní testování metod a vyhodnocení

4.1 Popis návrhu

4.1.1 Specifikace návrhu

Cílem tohoto experimentálního programu je ověření či případné vylepšení vybraných metod ke zjištění náchylnosti k mezikrystalové korozi. Budou použity metody – Strauss test a zkouška v kyselině šťavelové. Tyto testy budou provedeny na vzorcích z materiálu ČSN 17 240. V závěru práce budou výsledky zhodnoceny.

4.1.2 Vzorky

V této experimentální části byl použit jeden druh materiálu, který je různě tepelně zpracován:

- ocel 17 240

Označení dle EN AW	Označení dle ČSN	Chemické složení	Mez pevnost v tahu Rm (Mpa)	Mez kluzu min Rp (Mpa)	Korozní odolnost
10088-2	17 240	X5CrNi18-10	520–720	210	dobrá

Tabulka 1 Mechanické a technologické vlastnosti oceli [26]

Pozn.: 2- plechy pásy

Rozsah hodnot (%)	Cr	Ni	Mn	C	Si
	17,5-19,5	8-10,5	max. 2	max. 0,07	max. 0,01

Tabulka 2 Podrobnější chemické složení ČSN 17 240 [26]

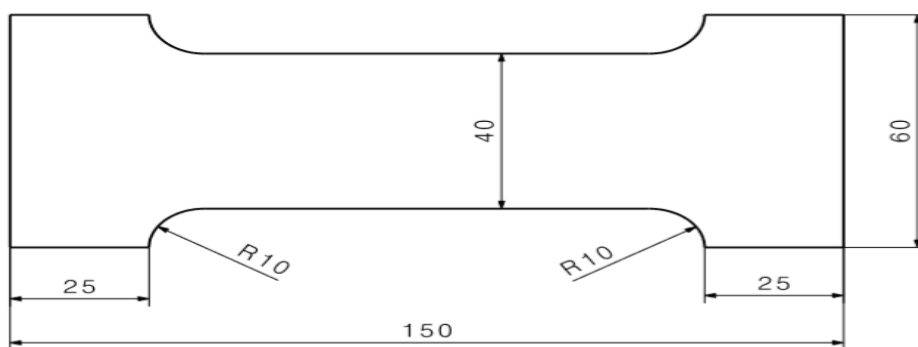
V práci je použito 11 vzorků:

- 2ks – tepelně nezpracované
- 9ks – tepelně zpracovaných

V tab. 3 jsou uvedeny informace o tepelném zpracování jednotlivých vzorků.

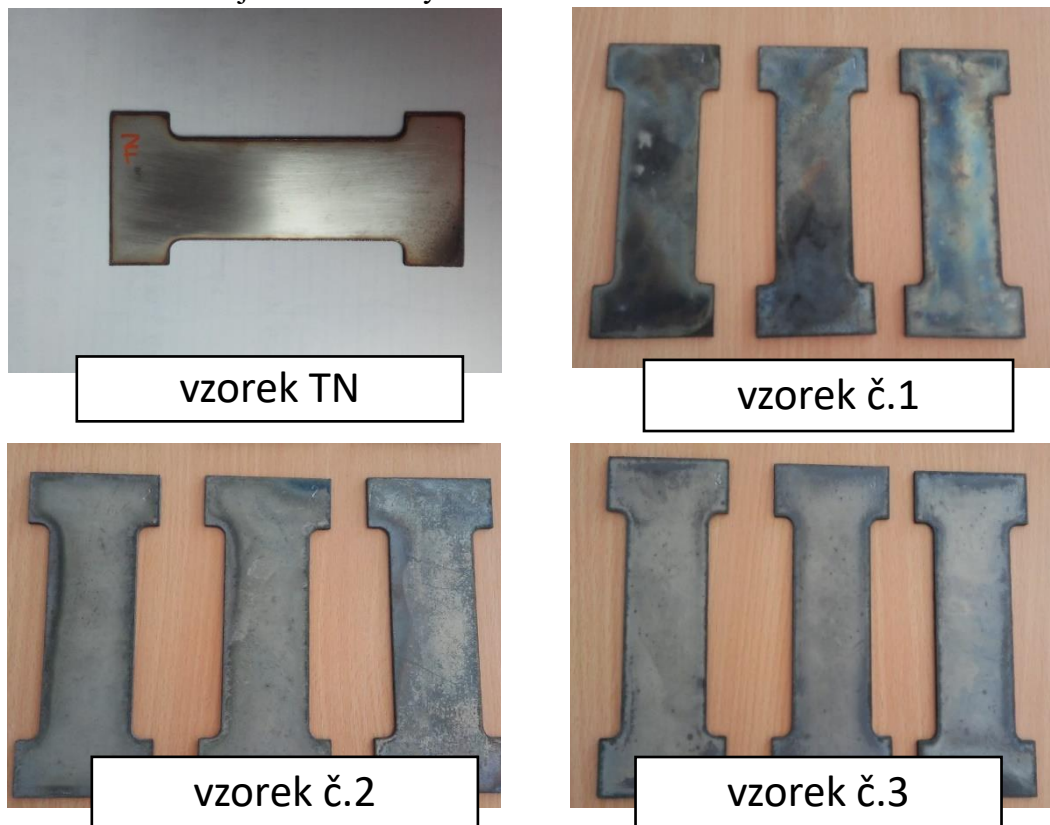
Vzorek	Teplota (°C)	Způsob ochlazení
1	1090	voda
2	1090	vzduch
3	1090	15 h v peci

Tabulka 3 Upřesňující informace tepelného zpracování ČSN 17 240



Obrázek 36 Schéma zkušební vzorku

Celková délka vzorku je 150 mm a výška 2 mm.



Obrázek 37 Sada zkušebních vzorků

4.1.3 Struktura zkušebního materiálu

Před zahájením testování bylo potřeba zjistit strukturu zkušebního materiálu. Nejprve došlo k odebrání malých vzorků na metalografické pile. Poté byly tyto vzorky zalisovány a následně broušeny a leštěny na metalografické brusce a leštičce. Byl zde použit postup pro austenitické oceli. Nejprve došlo ke srovnání do roviny hrubým broušením. Následně byla snižována drsnost až do nejmenší, po které následovalo leštění za pomoci plátna a diamantové suspenze. Po tomto kroku následovalo naleptávání vzorků, aby se zde zvýraznila hranice zrna. Pomocí tohoto zviditelnění a následném pozorování na světelném mikroskopu bylo zjištěno, že se po hranicích zrn nenachází karbidy, nečistoty a jiné možné částice.

- ✓ Vzorek z oceli 17 240 byl naleptán leptadlem na austenitické oceli pro zvýraznění hranice zrna. Toto leptadlo je složené z leptadla Beraha II +1 g $K_2O_7S_2$

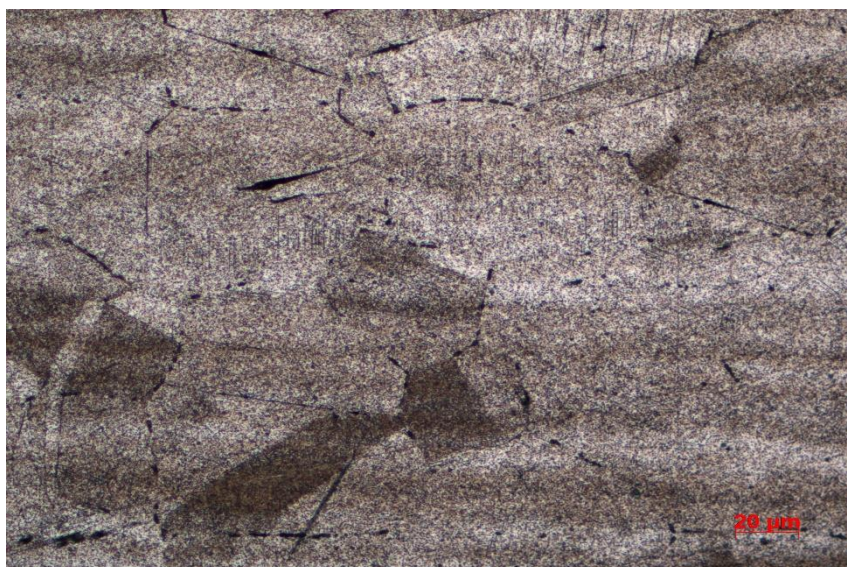
Beraha II složení: 100ml destilované H_2O + 50ml HCl +6 g $(NH_4 HF_2)$ [27]



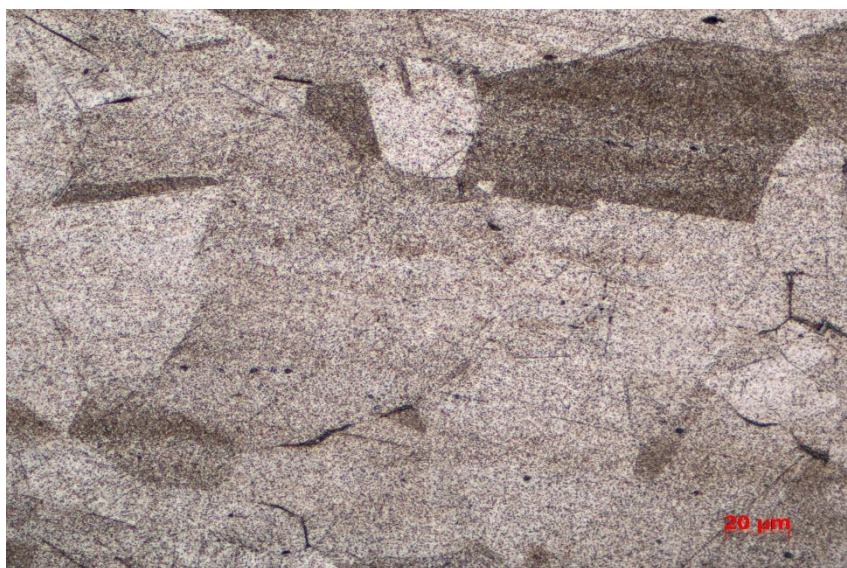
Obrázek 38 Vzorek TN po naleptání při zvětšení 50x.



Obrázek 39 Vzorek č.1



Obrázek 40 Vzorek č.2



Obrázek 41 Vzorek č. 3

4.1.4 Použitá zařízení

METALOGRAFICKÁ PILA STRUERS DISCO-TOM-6

Automatické a manuální zařízení, které slouží k rozřezání vzorků na požadovaný rozměr s minimální deformací vlivem konstantní rychlosti posuvu.



Obrázek 42 Metalografická pila Struers Disco-Tom-6

METALOGRAFICKÝ LIS STRUERS CITOPRES 10

Zařízení sloužící k zalisování vzorků s průměrem 30 mm nebo 50 mm s jednotlivým nastavením tlaku, doby ohřevu a chlazení.



Obrázek 43 Metalografický lis Struers Citopres 10

AUTOMATICKÁ METALOGRAFICKÁ BRUSKA/LEŠTIČKA STRUERS TEGRAMIN-20

Zařízení pro broušení a leštění pomocí brusných disků a leštících plátů, které jsou magneticky přichyceny. Tegramin-20 slouží k dosažení požadované drsnosti povrchu.



Obrázek 44 Automatická metalografická bruska/ leštička Struers tegramin-20

ELEKTROLYTICKÁ LEŠTIČKA LECTROPOL-5

Zařízení skládající se z řídicí a lešticí jednotky. Součástí je několik programů v databázi pro různé druhy materiálů a režimů. V této práci bylo použito pro leptání v kyselině šťavelové.



Obrázek 45 Elektrolytická leštička lectropol-5

METALOGRAFICKÝ INVERTOVANÝ MIKROSKOP ZEISS AXIO

Světelný mikroskop, který disponuje planapochromatickými objektivy pro zvětšení 50x–1000x. Použit pro zdokumentování struktury vzorku.



Obrázek 46 Metalograficky invertovaný mikroskop Zeiss Axio

ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP TESCAN VEGA- AV ČR, v.v.i.

4.2 Testování – průběh

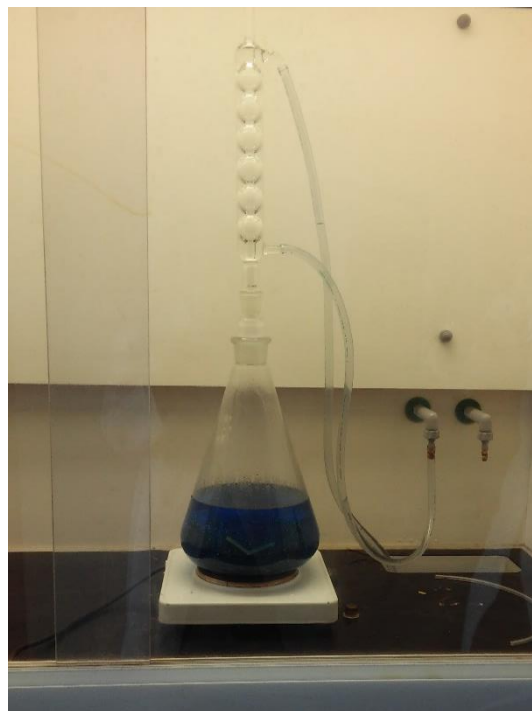
4.2.1 Zkouška – Akcelerovaný Straussův test

Sestava na vaření:

- Erlenmayerova baňka 5 l
- chladič
- vaříč

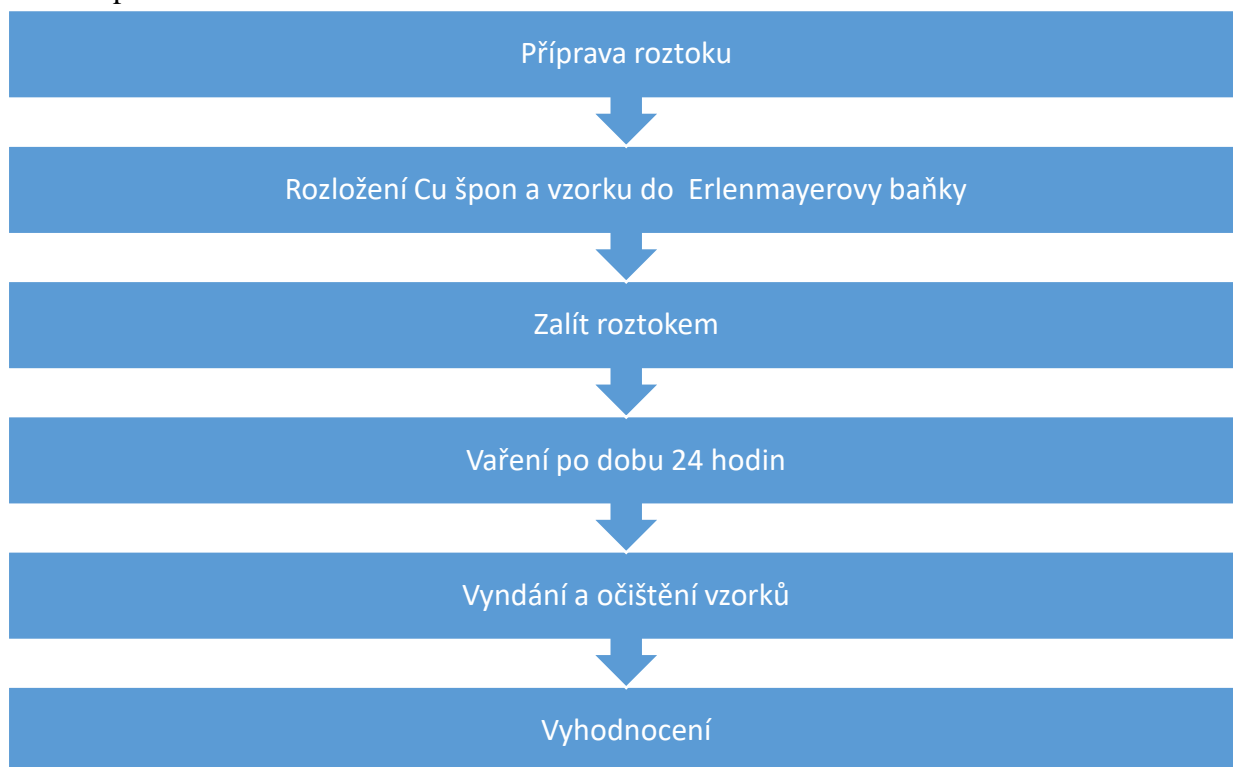
Další vybavení:

- odměrný válec 100 ml
- odměrná baňka 2000 ml
- měděné špony
- smirkový papír
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; H_2SO_4 ; ethanol
- rukavice [28]



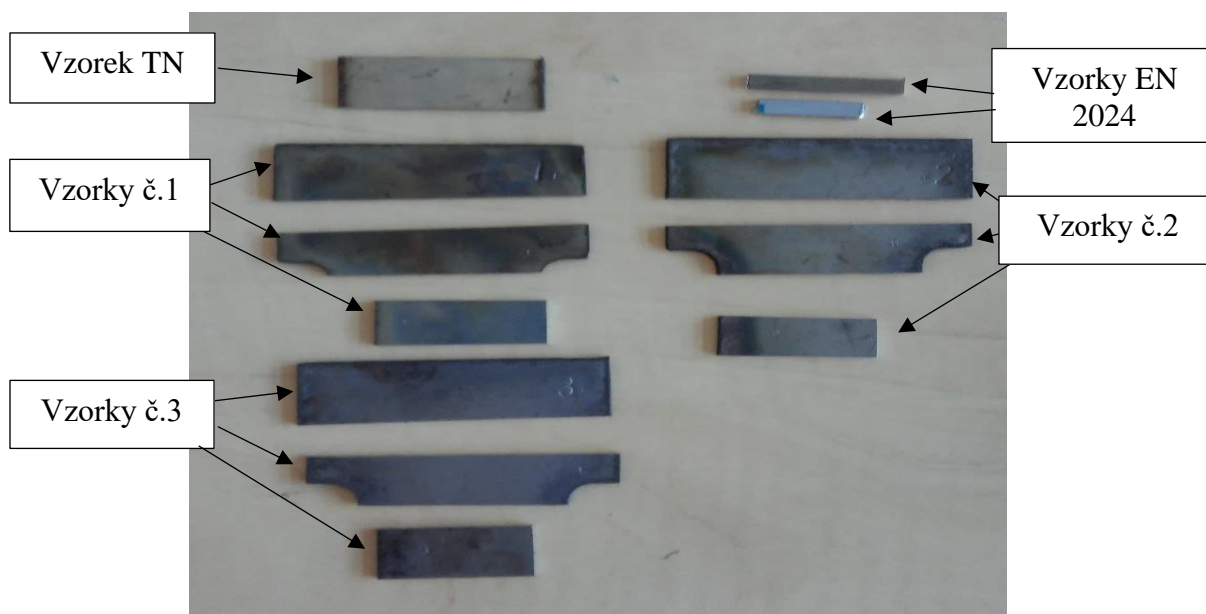
Obrázek 47 Strauss test – více koncentrovaný roztok

Postup:



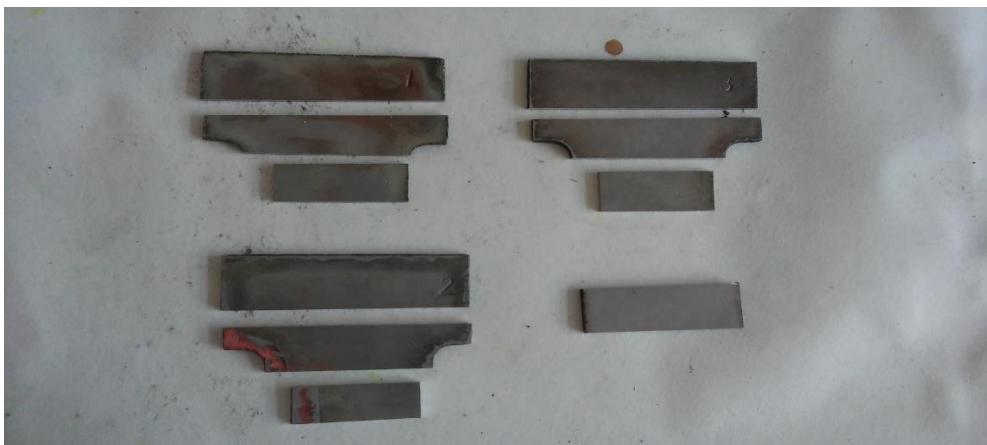
- Příprava roztoku dle normy [22]:
 - ✓ navážit 100 g CuSO_4
 - ✓ přidat 700 ml destilovanou vodu
 - ✓ řádně rozmíchat
 - ✓ přilít 100ml H_2SO_4
 - ✓ dolít do 2 litrů destilovanou vodou
- Příprava více koncentrovaného roztoku:
 - ✓ navážit 110 g CuSO_4
 - ✓ přidat 1000 ml destilovanou vodu
 - ✓ přilít 100ml H_2SO_4
- Příprava vzorků:
 - ✓ nařezání jednotlivých vzorků na požadovaný počet a rozměr
 - ✓ případné očištění smirkovým papírem
 - ✓ opláchnout pod vodou
 - ✓ odmaštění ethanolem
- Vyhodnocení:
 - ✓ vyvařené vzorky byly rozříznuty a upraveny na rozměr tak, aby je bylo možné zalisovat na přístroji Citopres 10
 - ✓ takto připravené vzorky byly broušeny na metalografické brusce, kde bylo dosaženo požadovaného povrchu pro následné hodnocení
 - ✓ po dosažení této fáze byly vzorky naleptány Lučavkou královskou (1 díl HNO_3 na 3 díly HCl)
 - ✓ poté vyhodnoceny na mikroskopu, kde bylo zapotřebí určit, zda jsou vzorky napadeny mezikrystalovou korozí [28]

1. Strauss test – dle normy



Obrázek 48 Sada vzorků před testem

Pozn.: vzorky EN 2024 v této práci není hodnocen



Obrázek 49 Sada vzorků po Strauss testu



vzorek TN



vzorek č.1



vzorek č.2



vzorek č.3

Obrázek 50 Ohybový test po Strauss testu dle normy u vzorků č.1,2,3 a více koncentrovaný Strauss test u vzorku TN

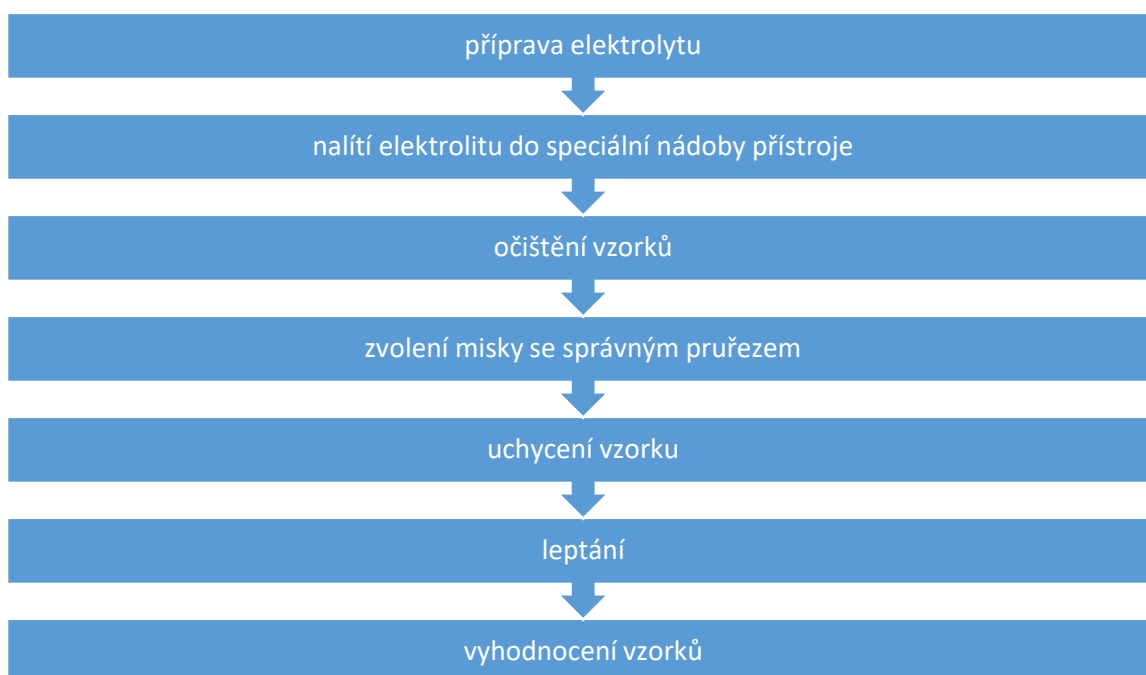
V prvotní fázi u žádného ze vzorků, u kterých byl udělán metalografický výbrus, nebyla zjištěna mezikrystalová koroze. Dalším testem pro hodnocení MK je ohybový test, u kterého mělo dojít k vzniku trhlin v místě ohybu. Tyto trhliny nebyly patrné okem ani při zvětšení světelným mikroskopem ani u jednoho ze zkušebních vzorků.

4.2.2 Zkouška kyselinou šťavelovou

Vybavení:

- přístroj
- odměrný válec 1500 ml
- smirkový papír
- $C_2H_2O_4$, destilovaná H_2O , ethanol
- rukavice

Postup:



- Příprava elektrolytu:
 - ✓ 10% kyselina šťavelová:

100 g $C_2H_2O_4$ + 900 ml destilované H_2O – řádně rozmíchat [22]

- Leptání:

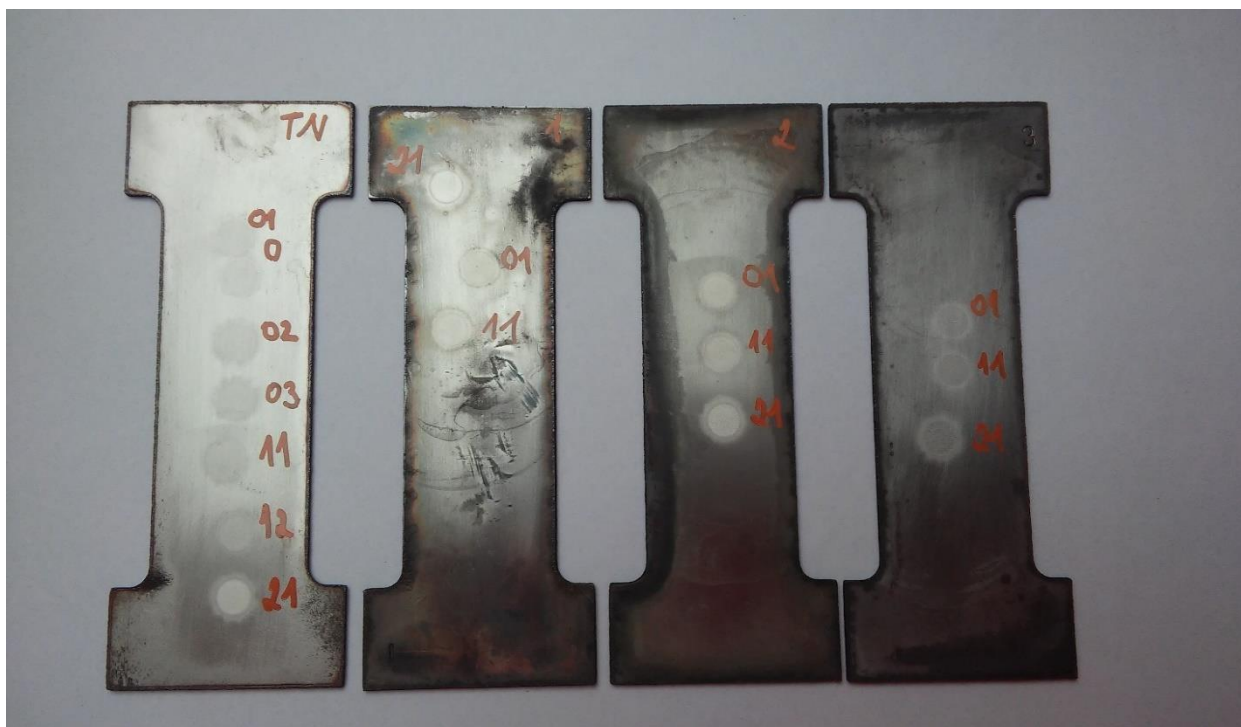
Měření	Proud (A)	Napětí (V)	Čas (s)	Roztok kyseliny šťavelové (%)
1	0,5	13	90	10
2	0,5	13	270	10
3	0,5	8	90	10
4	0,5	8	90	20
5	0,5	8	270	20

Tabulka 4 Hodnoty jednotlivých měření

Pozn: řádek č.3 jsou parametry dle normy

- Vyhodnocení:

naleptané oblasti na zkušebních vzorcích byly dále vyhodnocovány na mikroskopu při různém zvětšení viz kapitola 4.3. Vyhodnocení experimentu



Obrázek 51 Sada vzorků po naleptání kyselinou šťavelovou



Obrázek 52 Detailnější pohled vzorku 3 po naleptání kyselinou šťavelovou

Vzhledem ke snaze o použitelnosti této zkoušky v praxi, byla vyhotovena sada vzorků, na kterých je proveden svar metodou MAG při různých podmínkách svařování. Bohužel nechtěnou vinou nejmenované firmy došlo k záměně svařovací metody pro vyhotovení těchto vzorků. I přesto byly vzorky testovány, ale výsledné hodnocení bude pouze o proveditelnosti zkoušky kyselinou šťavelovou na svarovém spoji. Podmínky svařování jsou uvedeny v tabulce 5. Vzorky, které nebyly použity pro prvotní testování u Strauss testu, byly využity zde. Tato série je znázorněna na obr. 53. Zde se nachází v první sloupci zleva od shora vzorky označené 1,2,3,4. Ve druhém sloupci vzorky označené 11,22,33,44. V sloupci vpravo jsou umístěny vzorky označené 111,222,333,444. Označení vzorků se shoduje s předchozím určením jednotlivých typů vzorků, pouze vzorek TN je zde značen jako číslo 4.

Metoda svařování	Druh svaru	Proudové zatížení	Vzorky
MAG	tupý	nízké	1,2,3,4
MAG	bodový	nízké	11,22,33,44
MAG	tupý	vysoké	111,222,333,444

Tabulka 5 Podmínky svařování

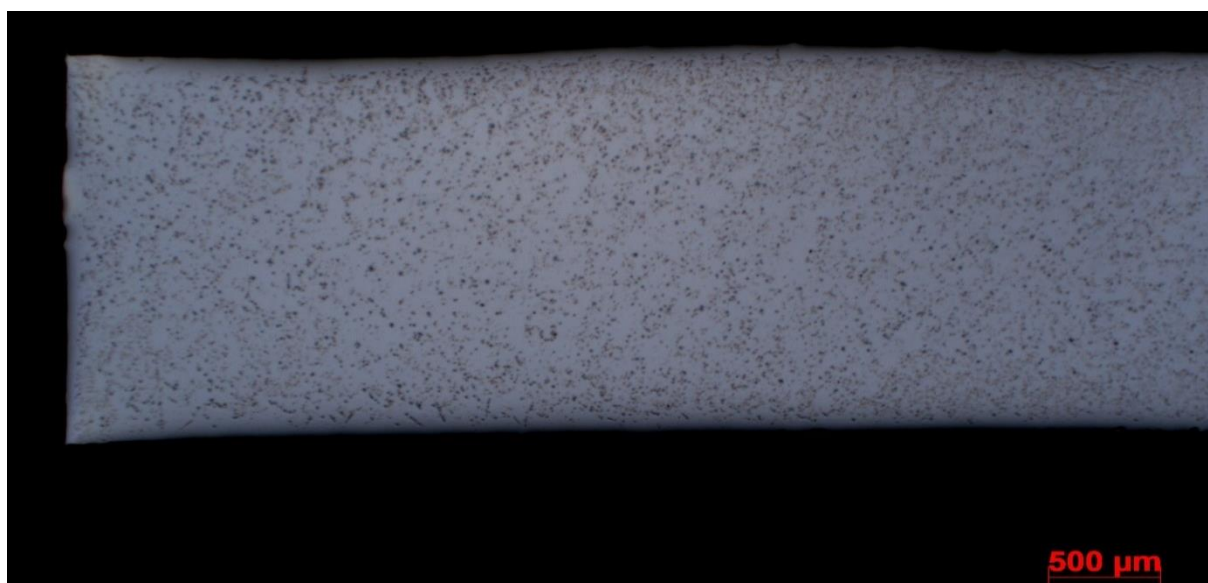


Obrázek 53 Série svařených vzorků

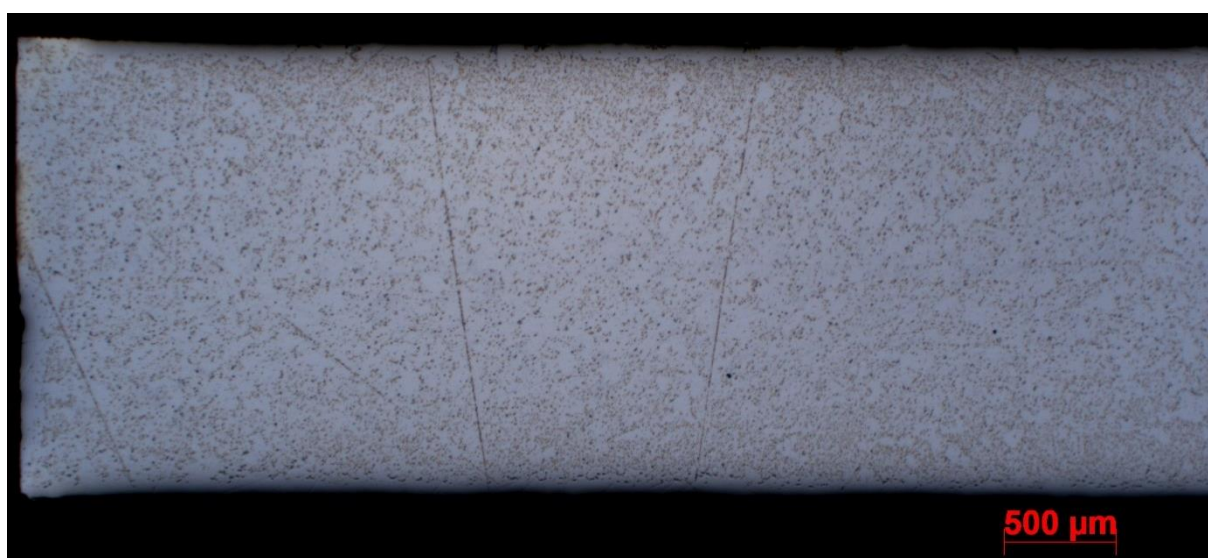
4.3 Vyhodnocení experimentu

Akcelerovaný Strauss Test

Zde byly vyvařeny dvě série vzorků v různě koncentrovaných roztocích. Jak již bylo řečeno, v roztoku dle normy nedošlo k prokázání mezikystalové koroze na různých sériích vzorků s různým tepelným zpracováním i bez tepelného zpracování. K tomuto výsledku došlo i v druhé sérii, kdy byly vzorky vyvařeny ve více koncentrovaném roztoku. Tento výsledek byl prokázán ohybovou zkouškou, kde nedošlo ke vzniku trhlin v místě ohybu, což je viditelné na obr. 50.



Obrázek 54 Vzorek 1 - Strauss test – dle normy zvětšení 25x



Obrázek 55 Vzorek 2 – Strauss test – dle normy zvětšení 25x

Na obr. 54-57 je viditelný prvotní pohled na metalograficky vybroušený povrch vzorku po Strauss testu, kde byly zjišťovány změny po Strauss testu.

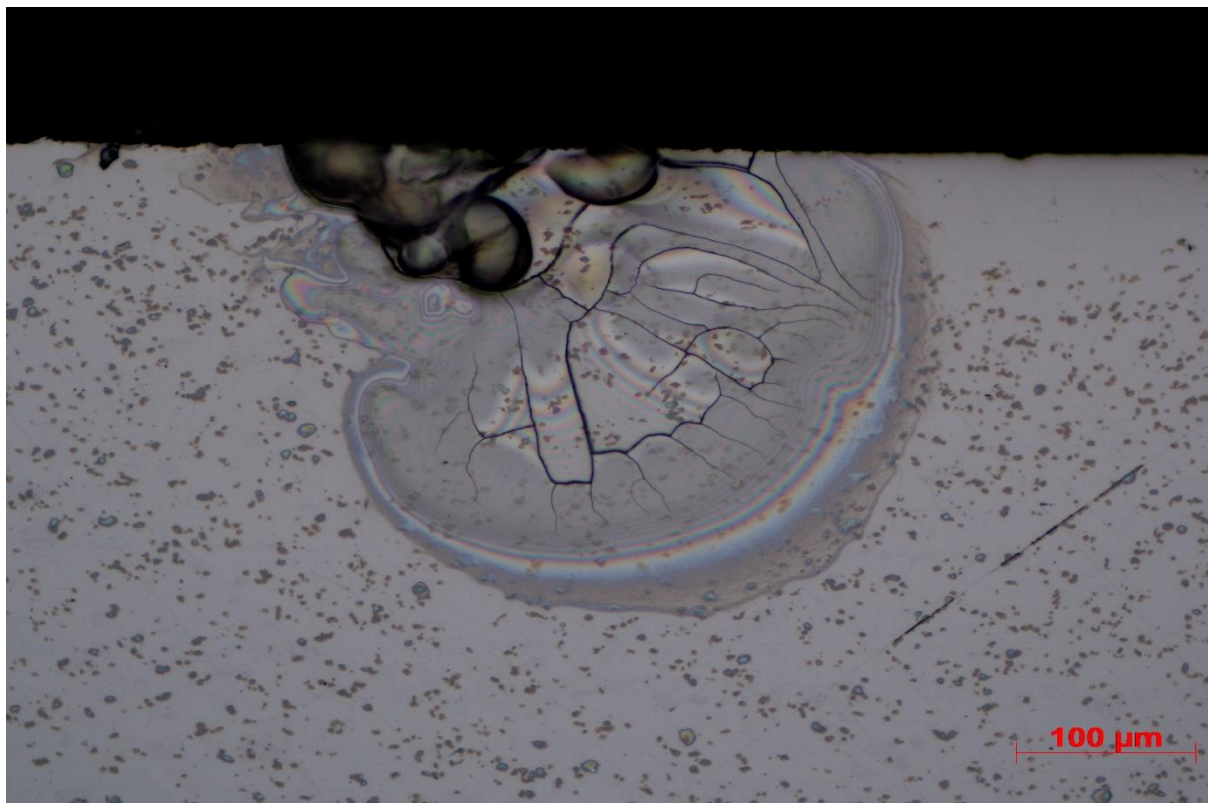


Obrázek 56 Vzorek 3 - Strauss test-dle normy zvětšení 25x

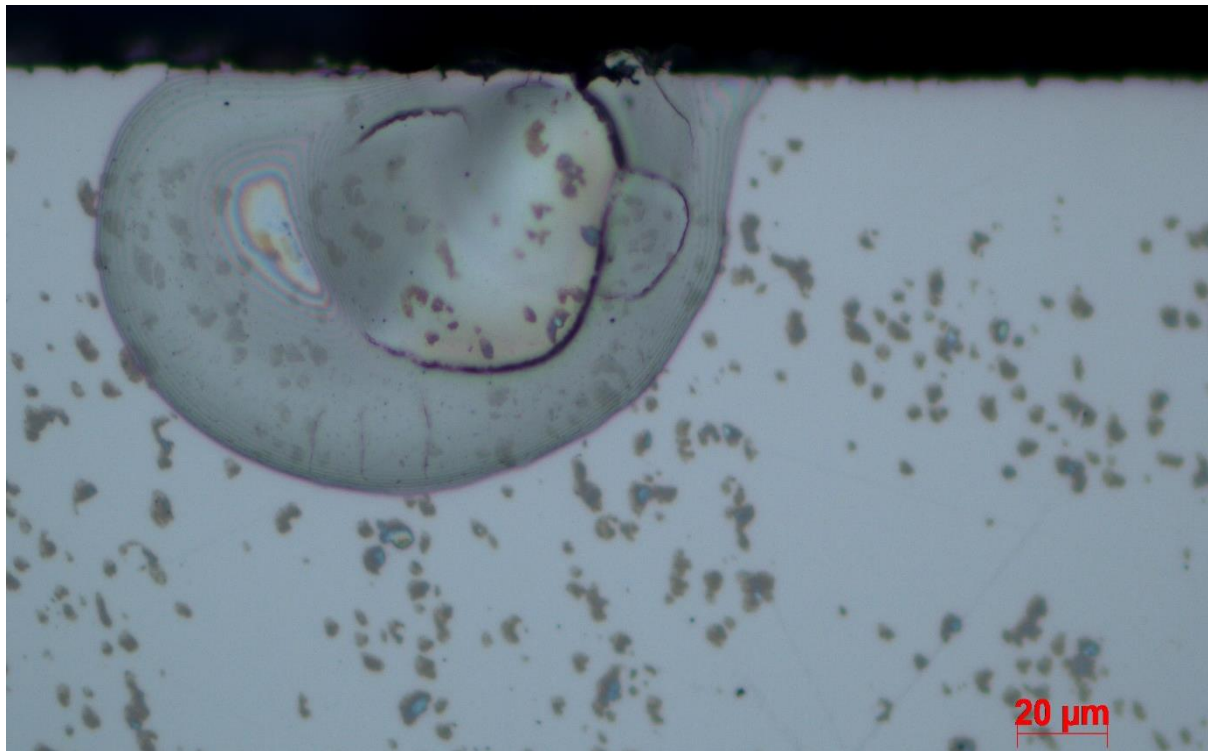


Obrázek 57 - Vzorek – TN – Strauss test-dle normy zvětšení 25x

U vzorku, který není tepelně zpracovaný, se objevila neobvyklá anomálie v horní části okraje vzorku. Na obr.58 je detailnější přiblížení, na kterém je znatelné, že se nejedná o mezikrystalovou korozi. Došlo zde nejspíše ke koroznímu praskání v důsledku vneseného tepla při výrobě vzorků. S tímto problémem se setkáváme i u dalšího ze vzorků, a to číslo 1. I zde se objevují 2 místa, kde je zřejmé korozní praskání. Nicméně tato místa jsou oproti vzorku tepelně nezpracovanému menší.

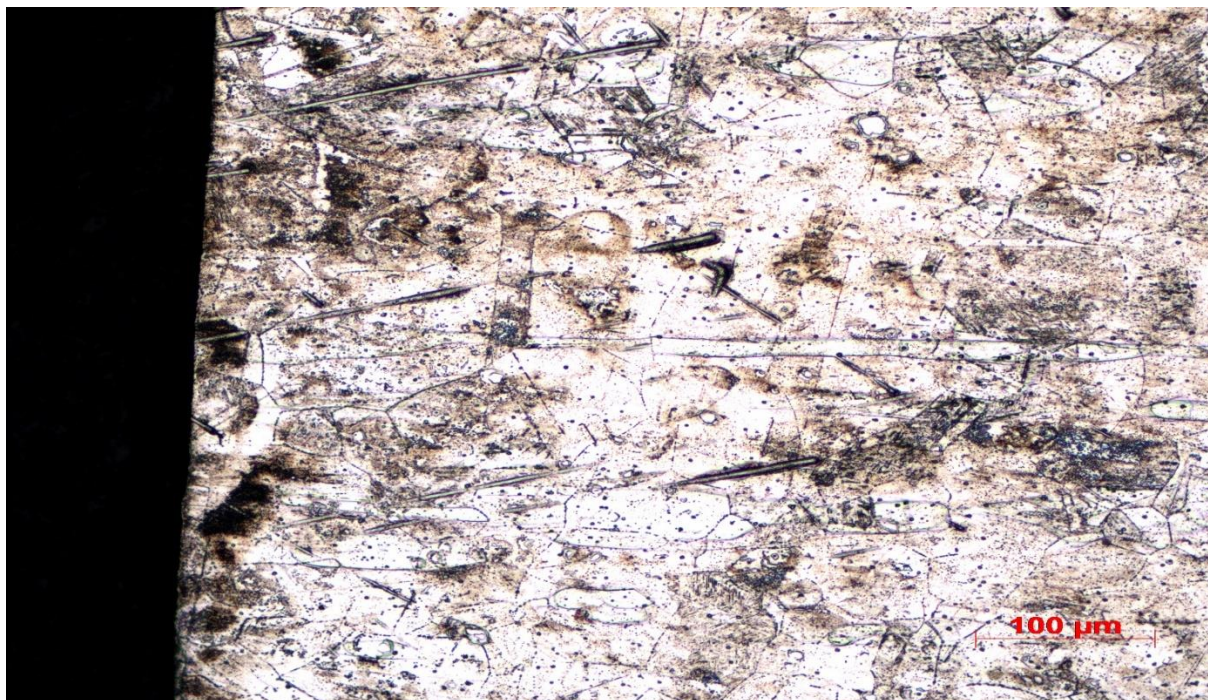


Obrázek 58 Vzorek TN – zvětšení 200x

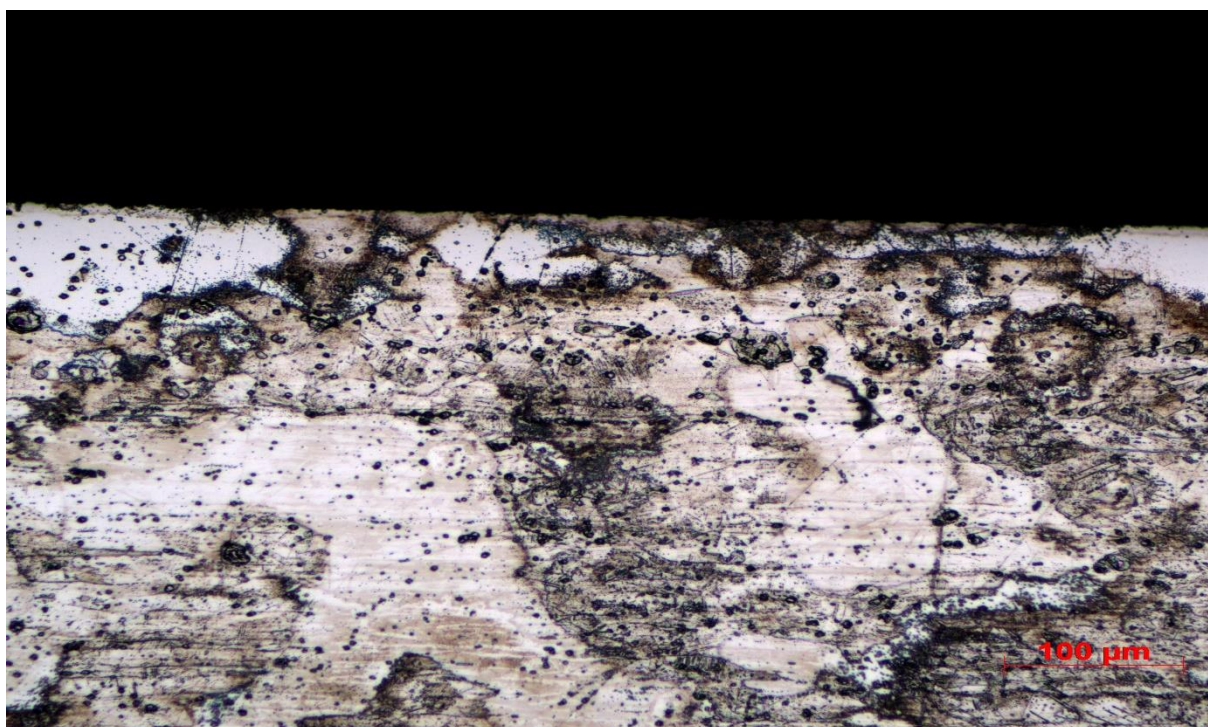


Obrázek 59 Vzorek I- zvětšení 500x

Po prvotním zdokumentování a zhodnocení povrchu je potřeba vzorky naleptat Lučavkou královskou. Z důvodu zviditelnění hranic zrna. Zde by měla být mezikrystalová koroze lépe identifikovatelná. Nicméně i přes tyto kroky se zde neobjevilo místo, které by vykazovalo MK.

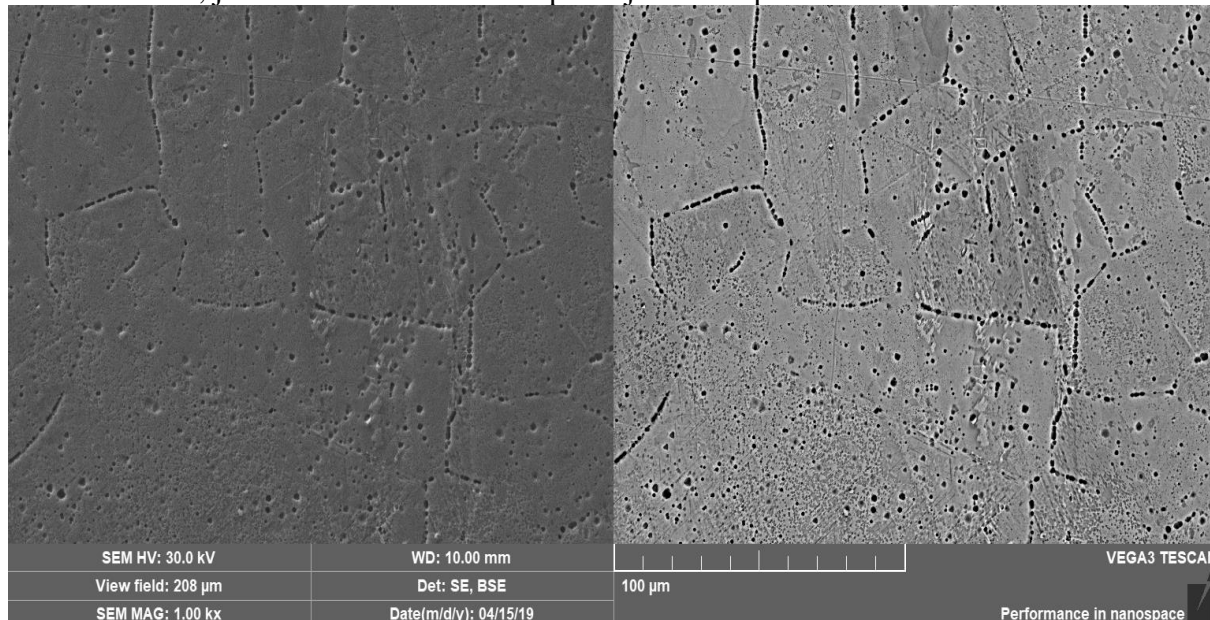


Obrázek 60 Vzorek 1- neleptáno lučavkou královskou-200x



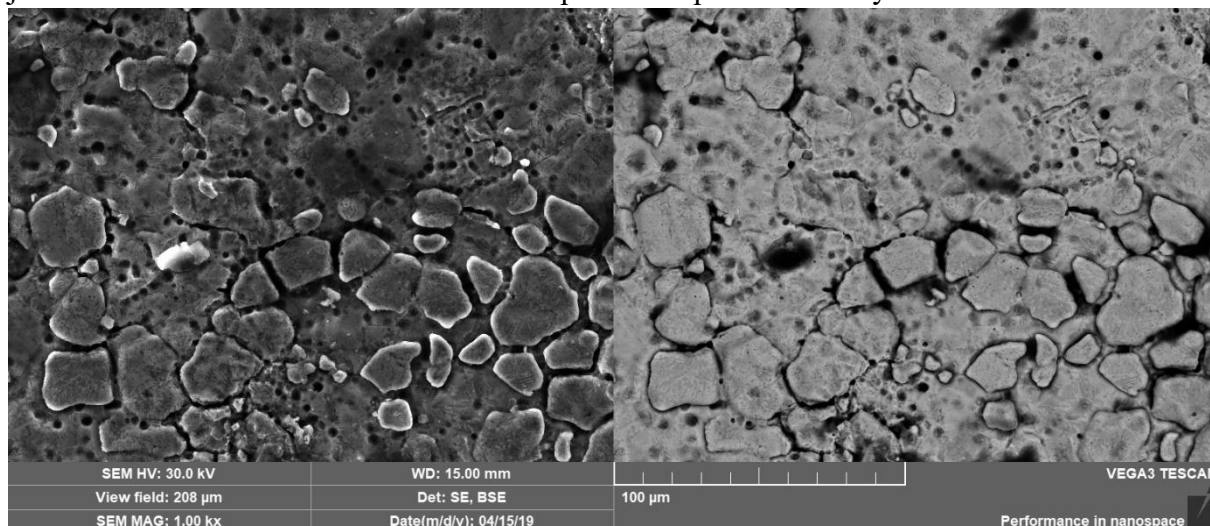
Obrázek 61 Vzorek-2- naleptáno lučavkou královskou – 200x

Z důvodu neprůkaznosti MK z předchozích výsledků bylo potřeba se detailněji zabývat danými vzorky, vzhledem k předpokladu náchylnosti této oceli k MK. Proto probíhalo další vyhodnocení na řádkovacím elektronovém mikroskopu při větším zvětšení a s vyšší hloubkou ostroty obrazu, jehož u světelné mikroskopie nejsme schopni docílit.



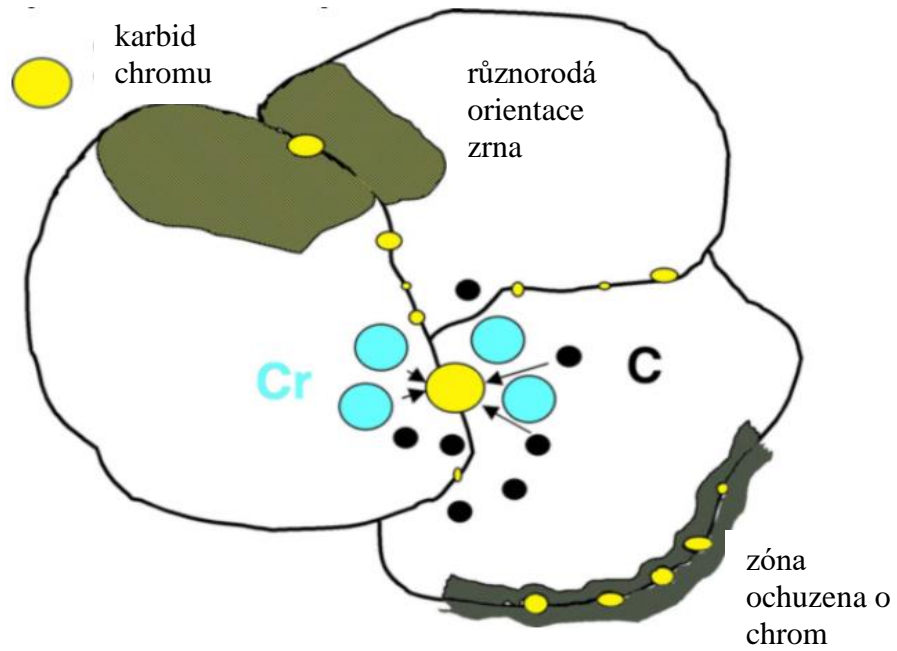
Obrázek 62 Vzorek 1- uřízlá část – Po Strauss testu, naleptaný, zvětšení 1000x

Na obr. 62. jsou patrné částice po hranicích zrna. Jedná se o karbidy chromu a ochuzené oblasti na chrom, které jsou typické pro MK. Toto je důkaz, že se zde MK vytvořila, ale není viditelná světelným mikroskopem, jak stanovuje norma. Ta ji hodnotí při zvětšení 200x. Zde na obr. 62 je zvětšení 1000x vlevo v sekundárních a vpravo ve zpětně odražených elektronech.

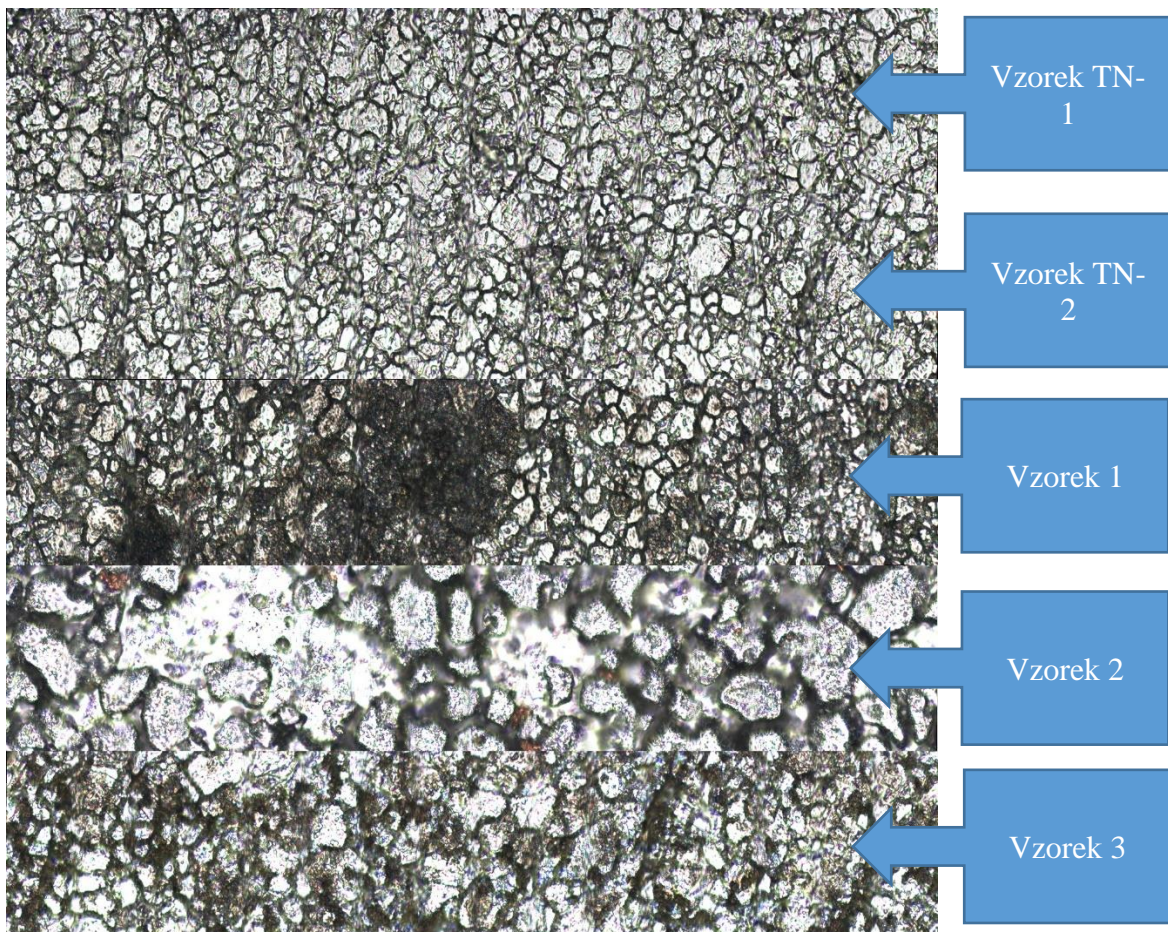


Obrázek 63 Vzorek 1- povrch – Po Strauss testu, zvětšení 1000x

K zviditelnění částic dochází na povrchu vzorku vlivem naleptání roztoku z Strauss testu. Zde jsou viditelná černá nepravidelně ohraničená místa, která vykazují nečistotu na povrchu. Pak jsou zde znatelné tmavé kuličky, v některých případech protáhlé až do tyčinek. Tyto částice představují uhlík. Na okraji hranic zrn se tvoří zóny ochuzené o chrom. Podle obr. 64 je možné si lépe představit rozložení různých částí okolo hranic zrn.



Obrázek 64 Názorná ilustrace rozložení prvků na hranici zrn [33]



Obrázek 65 Souhrn jednotlivých povrchů vzorků po Strauss testu v délce 0,4mm

Na obr.65 je znázorněna rozdílnost výsledných struktur povrchů po Strauss testu. U prvního vzorku TN-1 je roztok více koncertovaný. Zde jsou hranice zrna více zviditelněné a oblasti

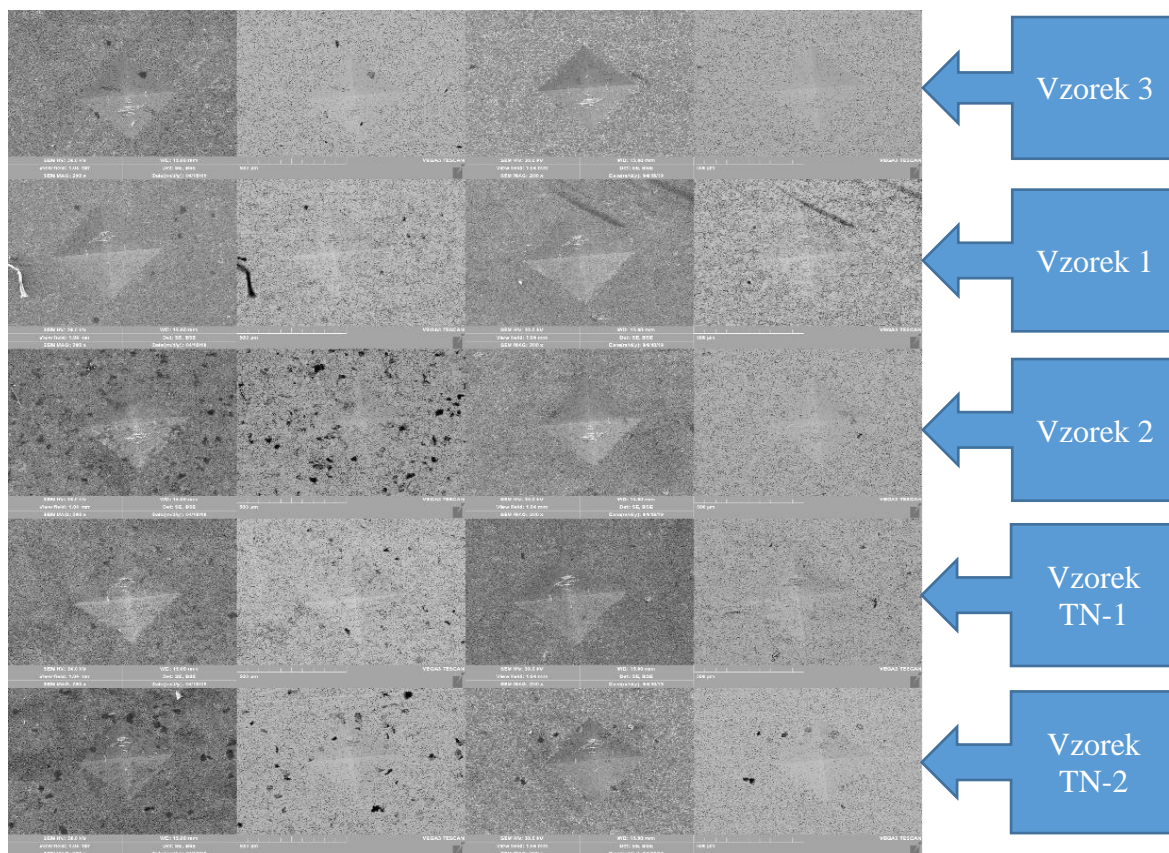
ochuzené o chrom několikrát větší v porovnání se vzorkem TN-2, který je vařen dle normy. Tzn. že má vliv koncentrace roztoku na hloubku naleptání. Více koncentrovaný roztok způsobí větší hloubku naleptání. Dále je zde znázorněná odlišnost povrchu mezi vzorkem 1-3. Tato odlišnost je dána tepelným zpracováním, které ovlivnilo nejen velikost zrna, ale také výslednou strukturu. Co se týče hranic zrna jsou nejméně viditelné u vzorku 3.

Vzhledem k odlišnosti povrchů bylo realizováno měření tvrdosti dle Vickerse – 200 N na všech vzorcích po Strauss testu, a to na okraji a ve středu vzorku. U materiálů, které nejsou tepelně zpracovány, je tvrdost větší než u tepelně zpracovaných vzorků. Z čehož může plynout následující tvrzení, že zde došlo k zhrubnutí zrna u vzorků, u kterých proběhlo tepelné zpracování. Proto je zde tvrdost výrazně nižší než u tepelně nezpracovaného. U žádného vtisku nevznikly trhliny. Což poukazuje na to, že nelze porovnat změny v křehkosti způsobené MK. V tab. 6 jsou uvedeny hodnoty tvrdosti vzorků z proměření vtisků a obr. 66 vtisky zobrazuje.

Vzorek TN-1		Vzorek TN-2		Vzorek 1		Vzorek 2		Vzorek 3	
S	O	S	O	S	O	S	O	S	O
369	338	346	358	321	294	285	280	274	285

Tabulka 6 Tvrdost – HV Pozn: S – střed, O – okraj vzorku

Pozn: vzorek TN-1 - více koncentrovaný roztok, vzorek TN-2- dle normy

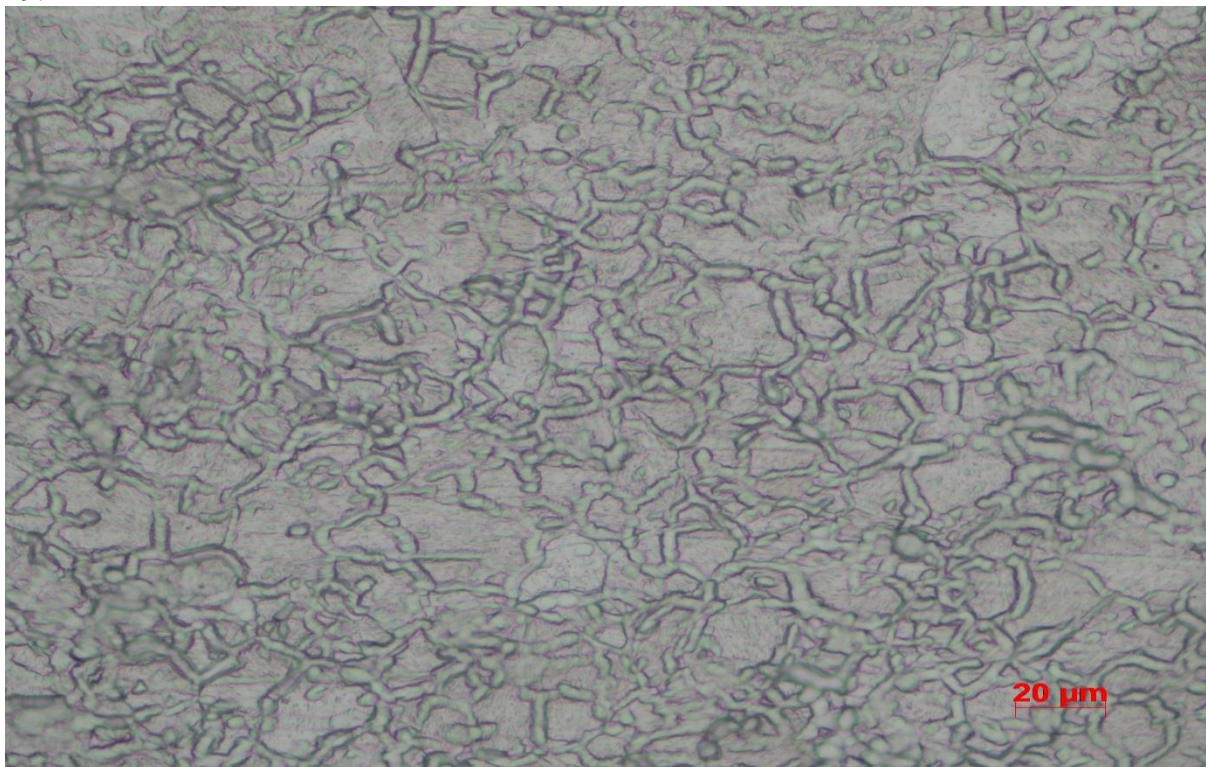


Obrázek 66 Sada vtisků jednotlivých vzorků

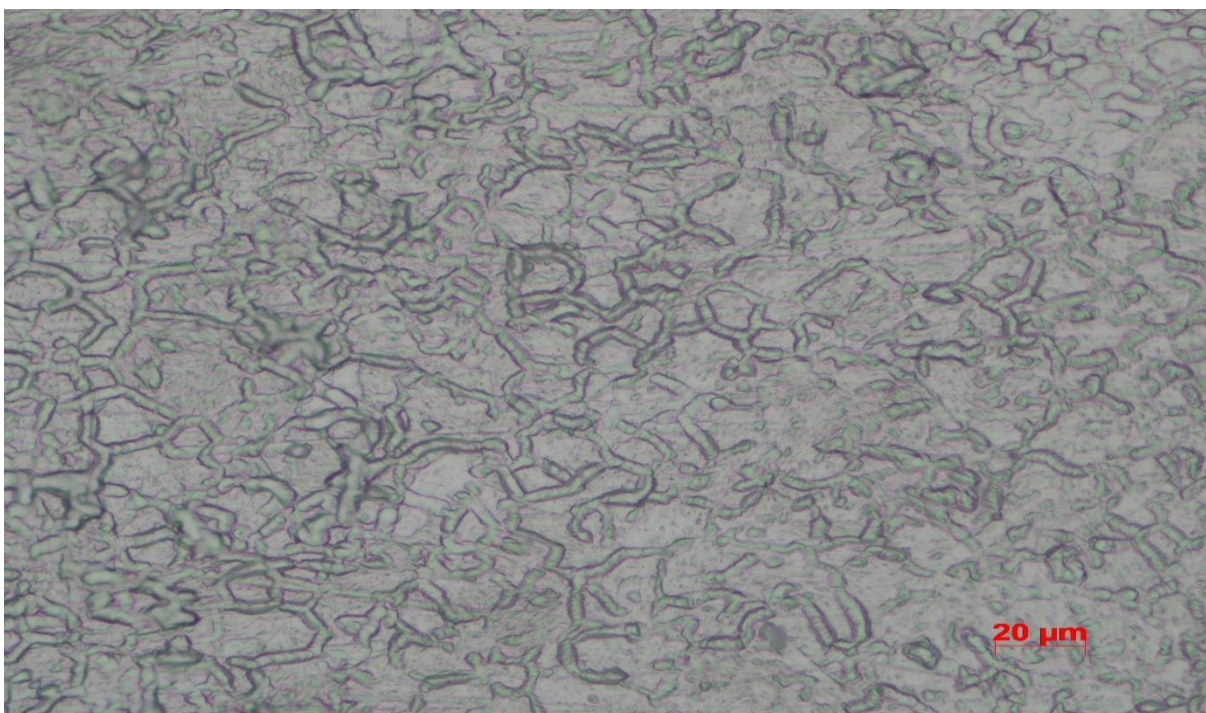
Pozn: Sloupec 1 a 2- okraj vzorku, sloupec 3 a 4 střed

Zkouška kyselinou šťavelovou

U obr. 67-70 jsou zobrazené výsledné struktury po naleptání dle normy A262-15. Jsou zde patrné rozdíly u každého ze vzorků oceli 17 240 po různém tepelném zpracování. Struktura na obr. 67 a 68 je přiřaditelná k výsledné struktuře dle normy tzv. Ditch, což je patrné z obr. 29.

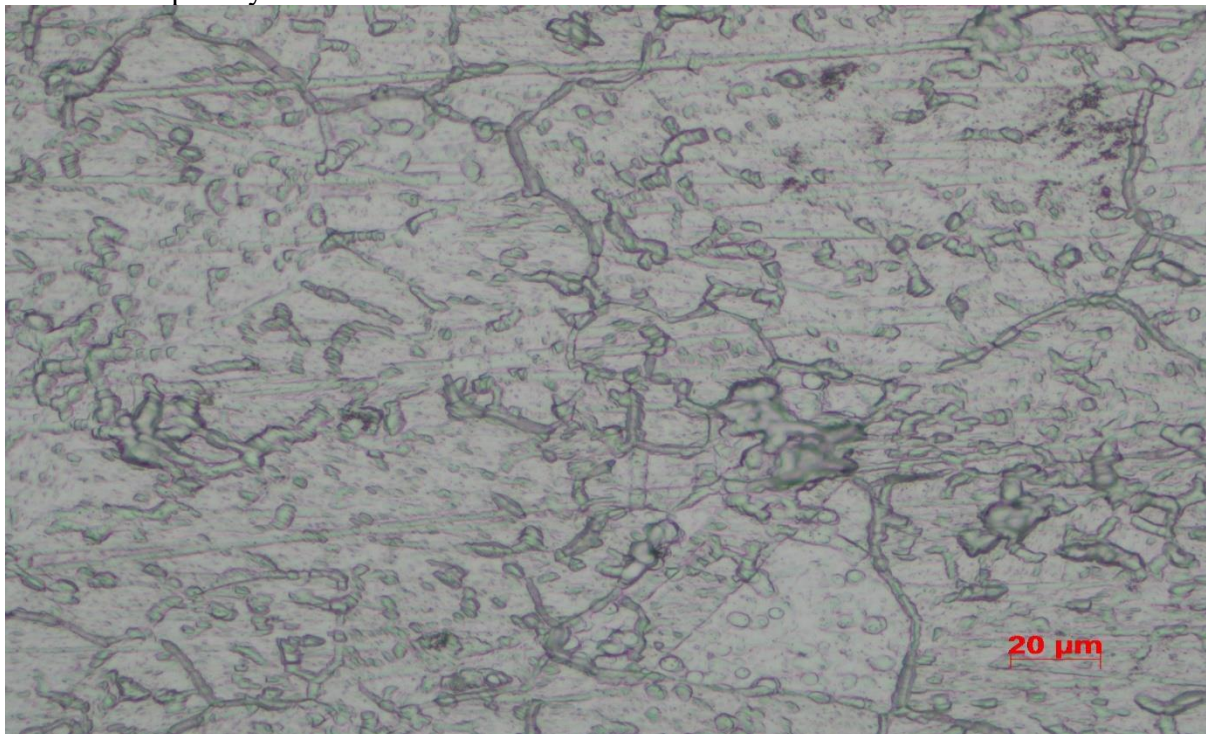


Obrázek 67 Vzorek 1 dle normy A262-15 -500x



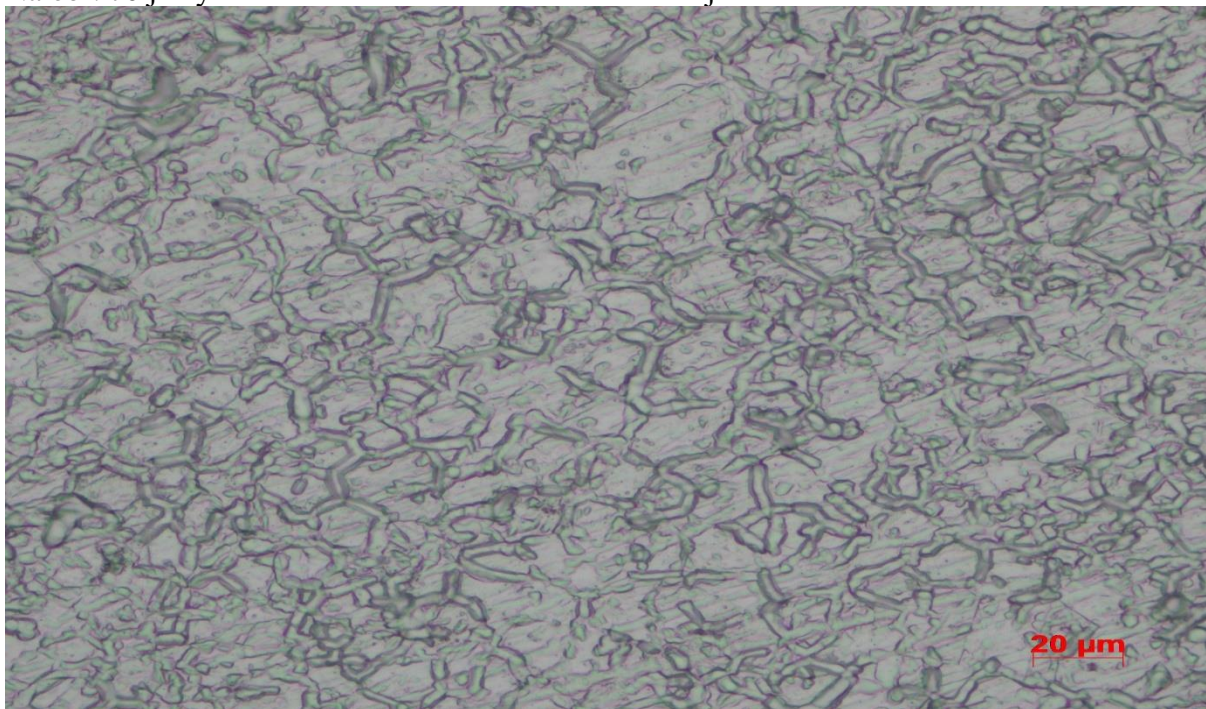
Obrázek 68 Vzorek 2 dle normy A262-15- 500x

Struktura u vzorku č. 69 je odlišná od ostatních struktur. Je zde patrné, že nedošlo k plošnému naleptání hranic zrn, nýbrž k úsekovému naleptání hranic zrn. Jednotlivé úseky vykazují rozdílnost způsobu naleptání. Výsledkem je tzv. struktura Dual, kde jsou lokace s částečně napadenými hranicemi zrn důsledkem MK.

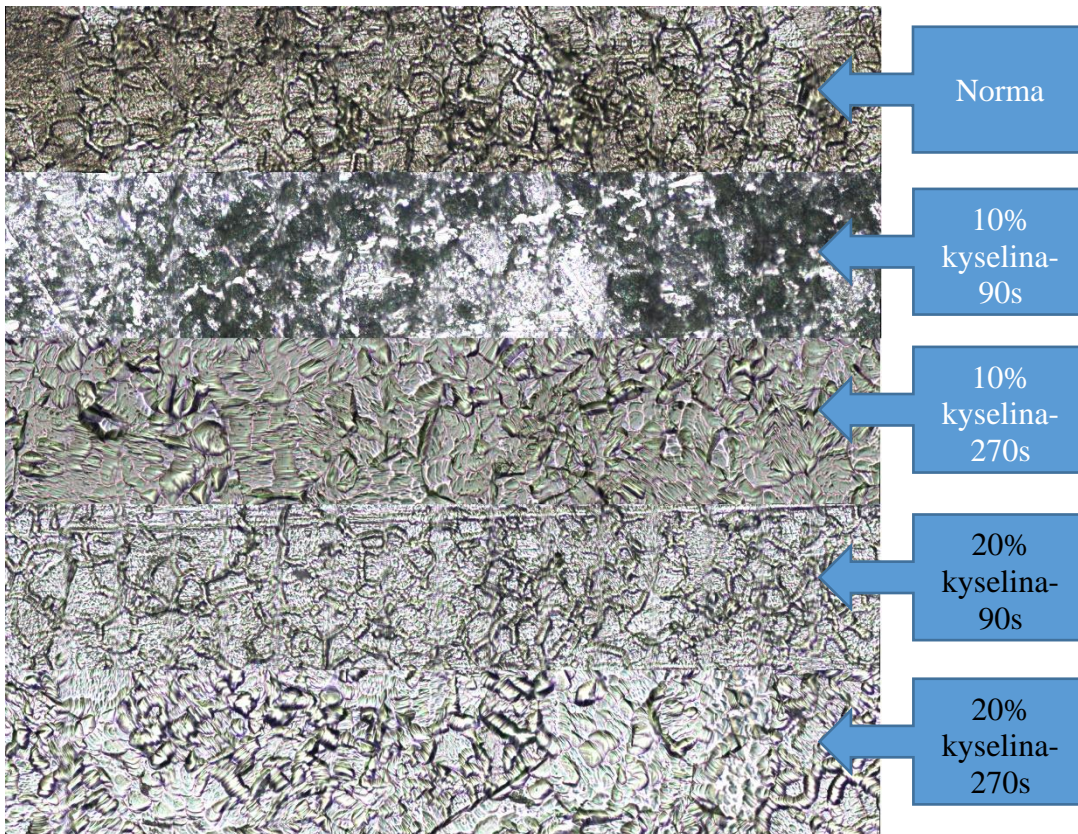


Obrázek 69Vzorek 3 dle normy A262-15- 500x

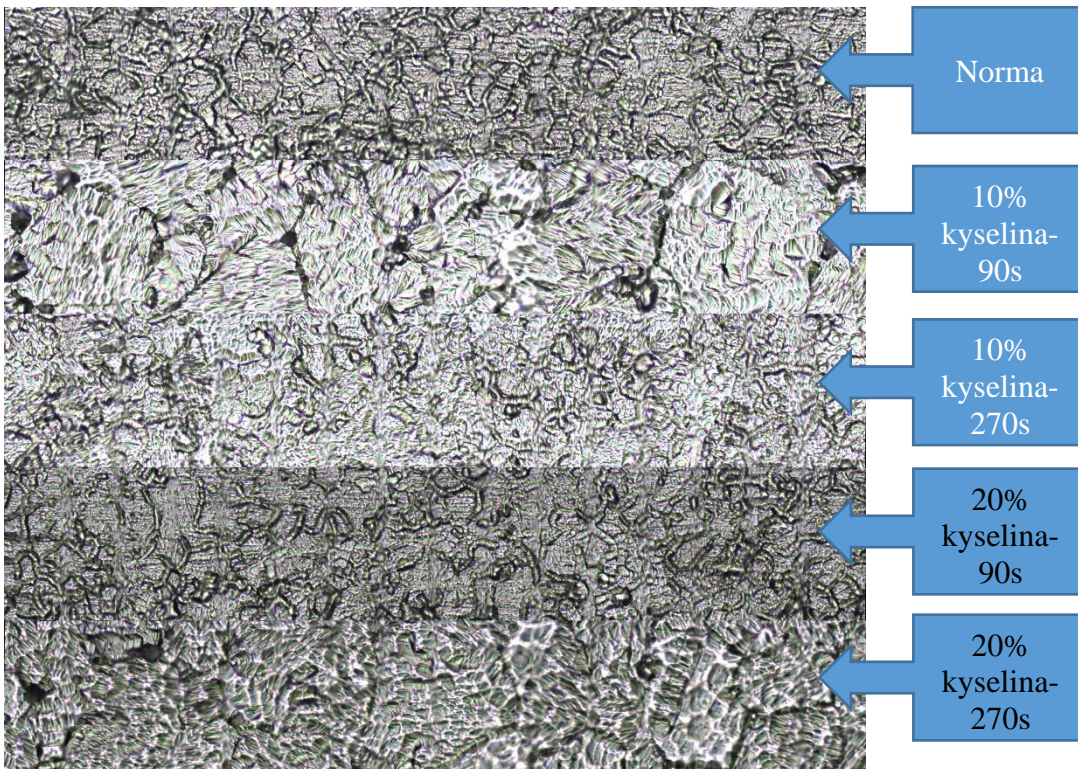
Na obr. 70 je výsledná struktura vzorku TN stanovena jako struktura Ditch.



Obrázek 70 Vzorek TN dle normy A262-15 -500x

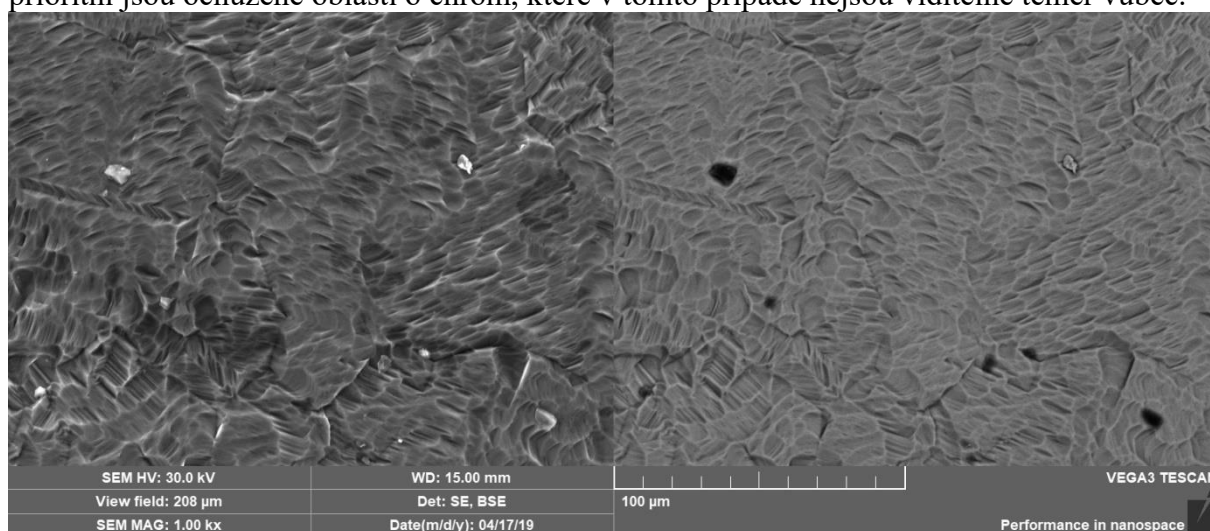


Obrázek 71 Vzorek 1- jednotlivá testování kyselinou šťavelovou

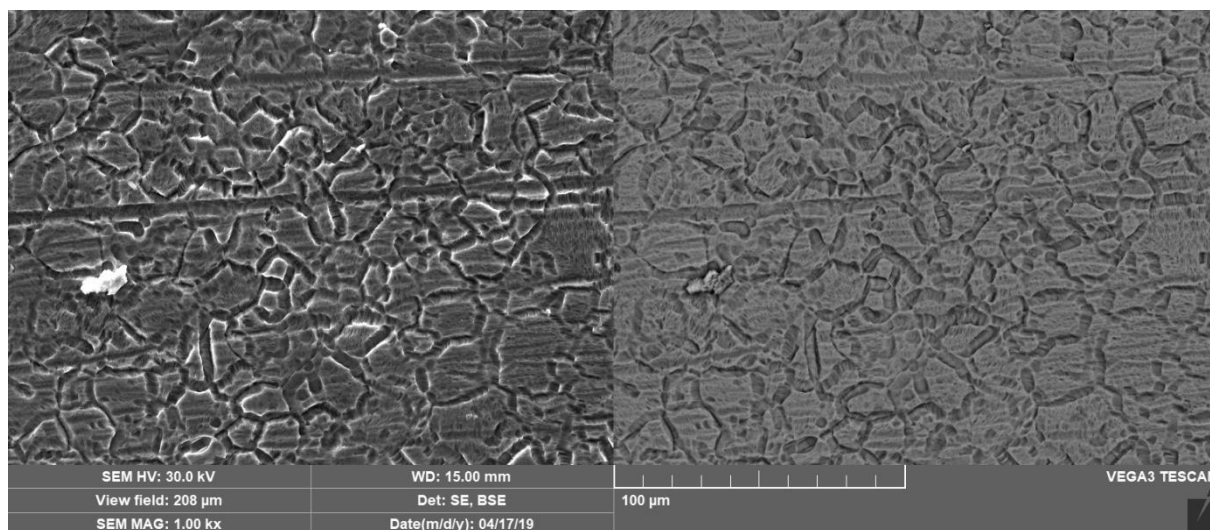


Obrázek 72 Vzorek 2- jednotlivá testování kyselinou šťavelovou

Z obr. 71 a obr. 72 jsou patrné změny struktur při různých podmínkách leptání. Podmínky leptání jsou uvedeny v tab. 4. Velmi záleží, zda byl materiál tepelně zpracován a při jakých podmínkách. Z obrázků jsou patrné jejich rozdíly. První vzorek je po ohřevu 1090 °C ochlazen ve vodě, druhý po stejném ohřevu a teplotě na vzduchu. V porovnání vzorku 1 dle normy a vzorku 2 dle normy je vidět, že u vzorku 2 nedochází k tak plošnému naleptání, jako u vzorku 1. Hranice, zde jsou dobře viditelné. U dalších dvou řádků je zmíněna použitá 10% -ní kyselina a rozdíl v časech působení kyseliny. Nicméně tato variace je rozdílná ještě v napětí, které je oproti normě vyšší z 8 V na 13 V. U obou obrázků vidíme, že nedošlo k tak výraznému naleptání i přes prodloužení času na trojnásobek. Poslední variací byl více procentní roztok a to z 10 % na 20% kyselinu. Předpokladem bylo výraznější naleptání hranic zrn. Na některých vzorcích se vytvořila vrstvička, která bránila plynulému odleptávání, dále jsou zde patrná postupně naleptávaná zrna, která jsou lepe viditelná na obr. 73 při zvětšení 1000x. Avšak prioritní jsou ochuzené oblasti o chrom, které v tomto případě nejsou viditelné téměř vůbec.



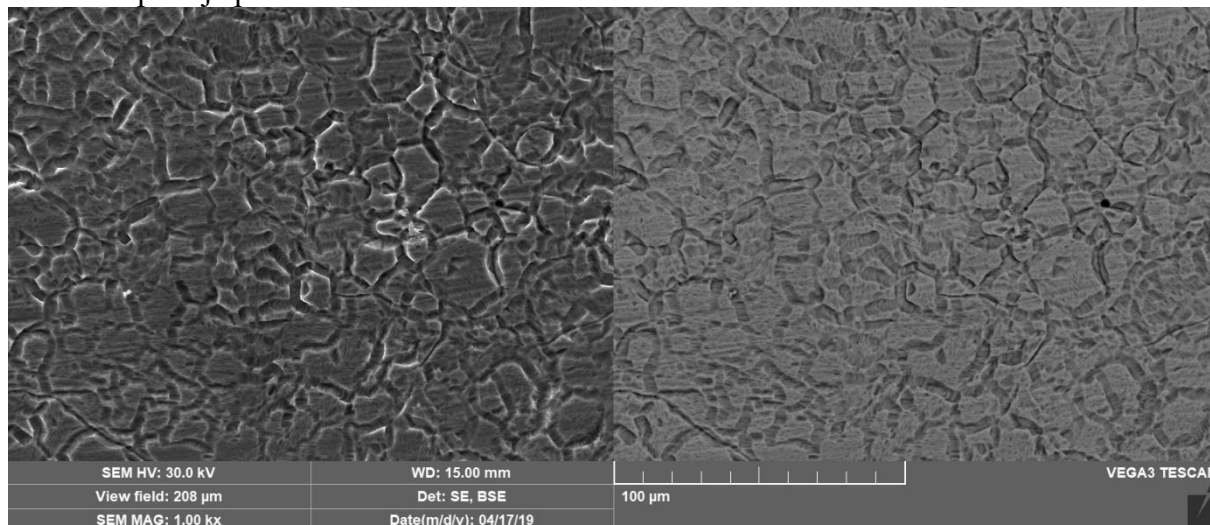
Obrázek 73 Vzorek 1- leptání 20 % kyselinou šťavelovou – 270 s



Obrázek 74 Vzorek 1- leptání 20 % kyselinou šťavelovou- 90 s

Odlišnosti se vyskytují v porovnání obr. 74, kde jsou podmínky leptání: 20% kyselina šťavelová po dobu 90 s a 0,5A a obr. 75, kde je leptáno dle normy, tedy 10 % kyselinou šťavelovou po dobu 90 s a 0,5A. Rozdíl je v koncentraci roztoku. V porovnání více procentní koncentrace s normou došlo u vzorku č. 1 k nepřesnému naleptání hranic zrn, ovšem výsledek

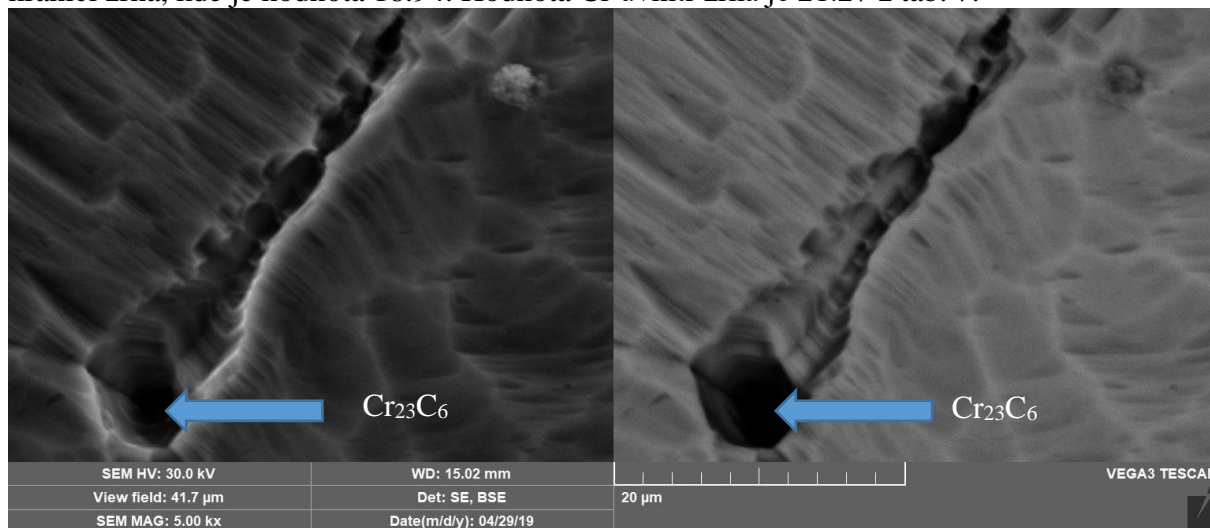
byl lepší než při delším čase. Nicméně i zde se objevila stupňovitá struktura jednotlivých zrn, která komplikuje přehlednost ve struktuře.



Obrázek 75 Vzorek 1- leptáno dle normy

Při detailnějším pohledu na obr. 75 v levé části je možno spatřit tmavé černé tečky, obdobné u obr. 63, i tyto částice jsou uhlík.

Pro přesnější stanovení prvků byla provedena bodová chemická analýza, nacházející se v oblasti uvnitř zrna a na její hranici. Na obr. 76 je detail hranice zrna u vzorku 2. Z výsledků je patrné, že došlo k poklesu Cr na hranici zrna. Z obr.64 je zřejmé, že se v oblasti ochuzené o chrom, tvoří karbid chromu, který není rozmístěn po celé hranici rovnoměrně, ale objevuje se zde v náhodných intervalech. Předpokladem pro jeho nalezení jsou místa, kde se střetávají jednotlivé hranice zrn. Tento karbid chromu Cr_{23}C_6 je zobrazen na obr. 76. Z výsledků chemické analýzy je patrné navýšení chromu na hodnotu 26.77 v místě karbidu chromu oproti hranici zrna, kde je hodnota 18.94. Hodnota Cr uvnitř zrna je 21.27 z tab. 7.

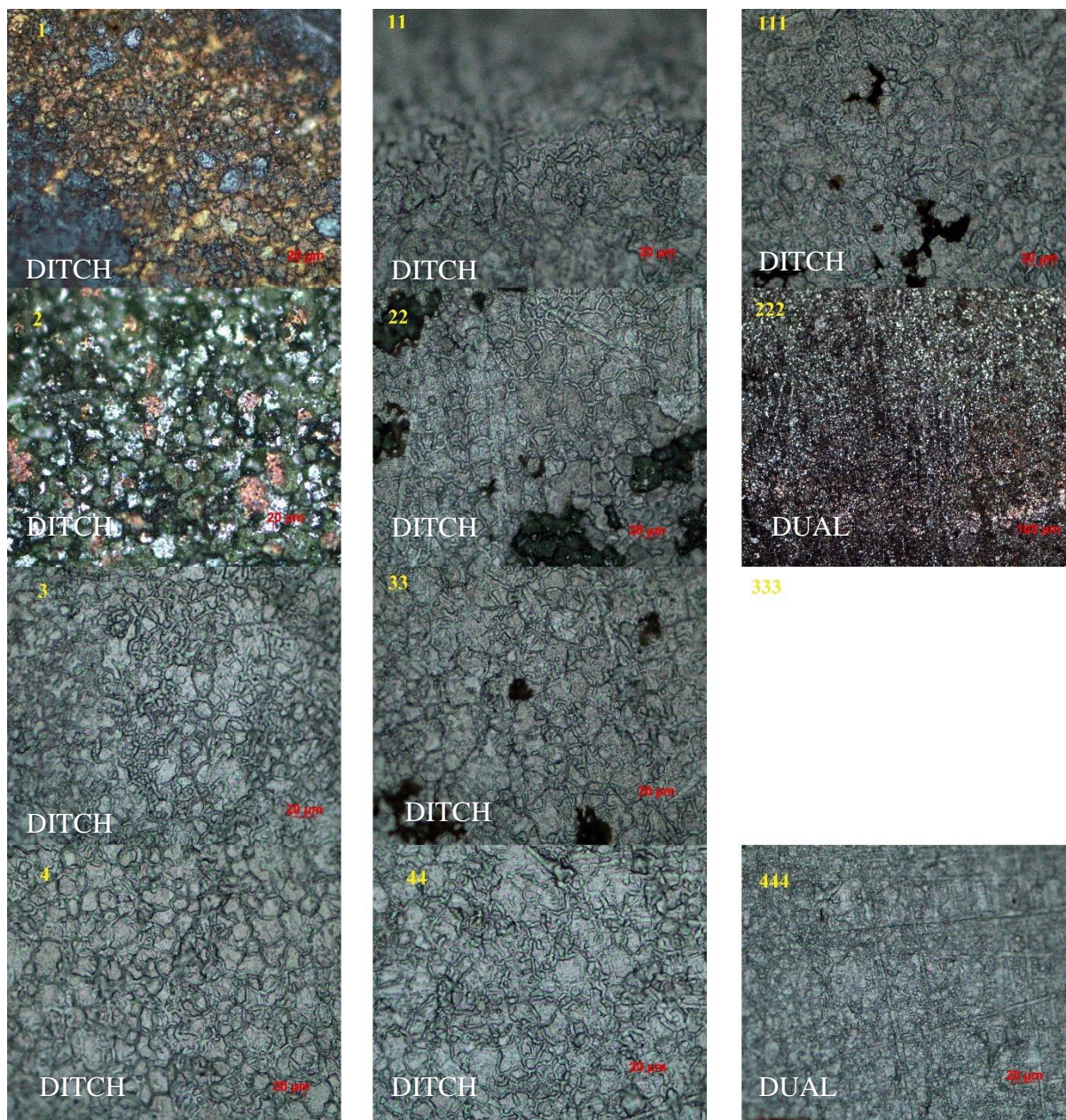


Obrázek 76 Bodová chemická analýza – vzorek 2

Oblast	C	Cr	Mg	Fe	Ni
Cr_{23}C_6	1.05	26.77	2.67	67.96	1.54
hranice zrna	6.39	18.94	1.33	64.86	8.48
uvnitř zrna	4.24	21.27	1.71	66.74	5.15

Tabulka 7 Výsledné hodnoty bodové chemické analýzy v %

Na obr. 77 je možné vidět reálné struktury po testování kyselinou šťavelovou dle normy. Pouze vzorek 333 nebyl dokumentován vzhledem k nedostatečnému doostření vlivem nerovného povrchu. Z výsledných struktur je zřejmé že se jedná převážně o struktury Ditch. U vzorku č.1 je špatně naleptaný povrch a výsledná struktura není tak výrazná jako například u vzorku č. 4. K totožnému problému dochází i u vzorku č. 2, kde je ale znatelně větší velikost zrna, což určení trochu zlehčuje. U vzorků 222,444 je přiřazena struktura Dual. Pouze u vzorku 222 bylo hodnocení komplikované vzhledem k velice jemnozrné struktuře, která vznikla zřejmě vlivem velkého vneseného tepla.



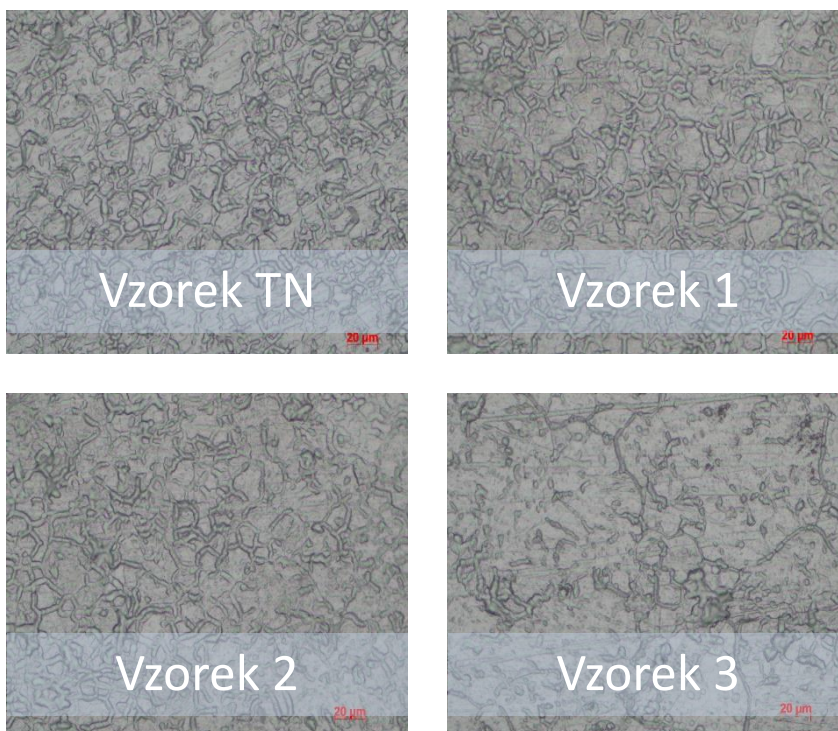
Obrázek 77 Soulep svařených vzorků při zvětšení 50x

5. Diskuze výsledků

V experimentální části byly použity dvě metody hodnocení MK.

První metodou byl Akcelerovaný Strauss test. Zde byl použit roztok dle normy a dále roztok, který byl více koncentrovaný. Z této zkoušky byly vzorky z obou roztoků vyhodnoceny stejně. Vyhodnocení probíhalo v podobě metalografického výbrusu, následného naleptání Lučavkou královskou a vyhodnocení pomocí světelného mikroskopu. Z prvotních výsledků hodnocení dle normy nebyl zjištěn nálezk MK ani u jednoho ze vzorků. Z tohoto důvodu byla provedena ohybová zkouška. Ani v tomto případě nebyl prokázán jednoznačný výsledek. Pouze u vzorku TN a č. 1 byl zjištěn nálezk, který byl definován jako korozní praskání vzniklé zřejmě vnesením tepla při výrobě vzorků. Z tohoto důvodu bylo dále zde využito elektronové mikroskopie, kde je možno docílit mnohonásobně většího zvětšení oproti světelné mikroskopii. Výsledkem byly malé lokace MK na obou sériích vzorků. Z analýzy ohybové části na vzorcích byly nalezeny malé trhliny vykazující místa MK. V důsledku tohoto zjištění bylo možné porovnání výsledků s druhou testovací metodou – zkouškou kyselinou šťavelovou.

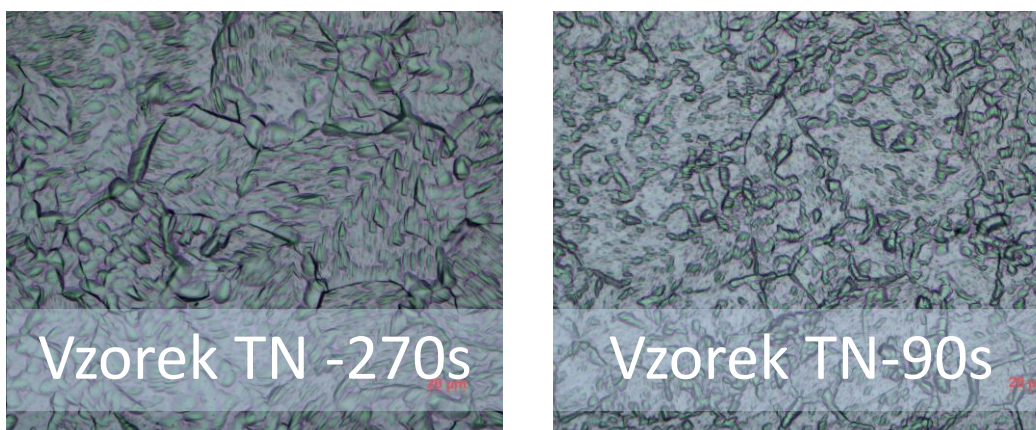
Zkouška kyselinou šťavelovou byla vybrána pro svoji rychlost a jednoduchost. Principiálně se odlišuje od Akcelerovaného Strauss testu, kde zde byl hodnocen povrch, který byl elektrochemicky naleptán pomocí elektrolytu. Dále byl vyhodnocen pomocí světelné mikroskopie. Výsledky ze zkoušky kyseliny šťavelové nevyšly jednotně. Podstatný vliv na výslednou strukturu mělo tepelné zpracování, které mění velikost zrn a celkový vzhled struktury. Struktury byly porovnány s normou A262-15, kde byla přiřazena jejich výsledná struktura. U vzorků TN, 1 a 2 byla stanovena struktura Ditch, která je v hodnocení MK řazena jako nepřijatelná. Dochází zde k rozšíření citlivosti oceli vlivem ochuzení hranic o chrom. U vzorku č. 3 byla stanovena struktura Dual, která vykazuje neúplné ohraničení jednotlivých zrn karbidy chromu. Tento vzorek byl vyhřátý na teplotu 1090 °C a následně chlazen 15 h v peci. Zatímco u vzorku č. 1, který je taktéž ohřátý na teplotu 1090 °C a následně ochlazen ve vodě, je struktura výrazná



Obrázek 78 Souhrn obr. jednotlivých povrchů po testu kyselinou šťavelovou při podmínkách odpovídající normě

stejně jako u vzorku č. 2, kde je způsob chlazení na vzduchu. Souhrnný přehled je viditelný na obr. 78.

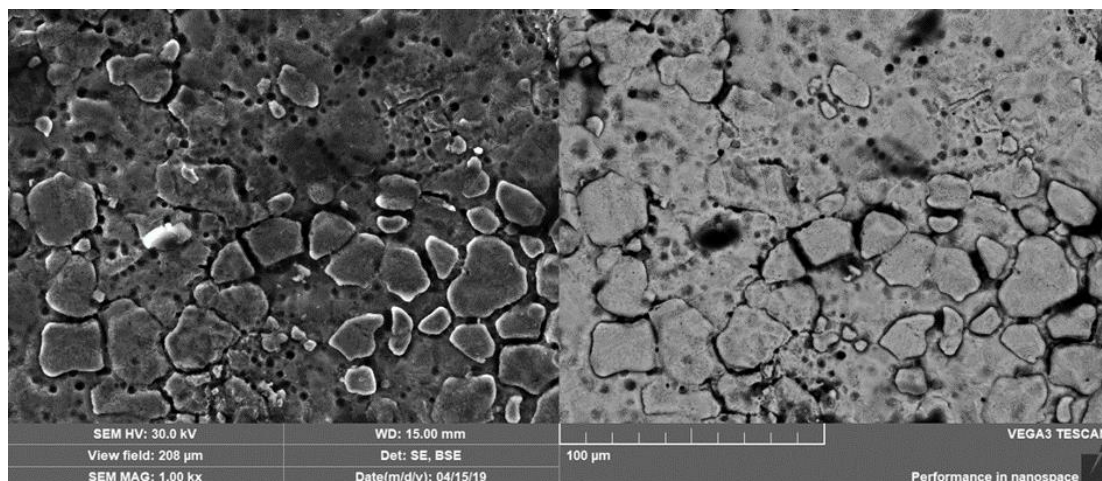
Při zkoušce kyselinou šťavelovou došlo k úpravě podmínek, a to zejména ve změně napětí, času leptání a koncentraci roztoku. V porovnání jednotlivých výsledků bylo zjištěno, že více procentní roztok není zcela vhodný, neboť výsledné struktury nebyly v některých lokacích řádně naleptány, zřejmě z důvodu přesyceného roztoku. Struktury byly nevýrazné a obtížně přiřaditelné ke stanoveným strukturám. Z pohledu změny času došlo k jistému progresu. Nicméně zdali je výsledek lepší či nikoliv, záleží na individuálním posouzení. Například u vzorku č. 2 došlo k viditelnému zlepšení struktury oproti kratšímu času. Další inovací podmínek byl vliv většího napětí, který ani zde nebyl vhodnou úpravou. U některých vzorků došlo k přílišnému naleptání a následné těžké orientaci v lokacích ochuzených o chrom. Např. na obr.79 jsou porovnány výsledné struktury vzorku TN při větším napětí, které bylo 13 V. Struktura při leptání při kratším časovém intervalu je výraznější než při delším časovém intervalu. Vliv napětí způsobil větší drsnost reliéfu povrchu. Nicméně nezlepšil výslednou strukturu pro vyhodnocení struktur dle normy.



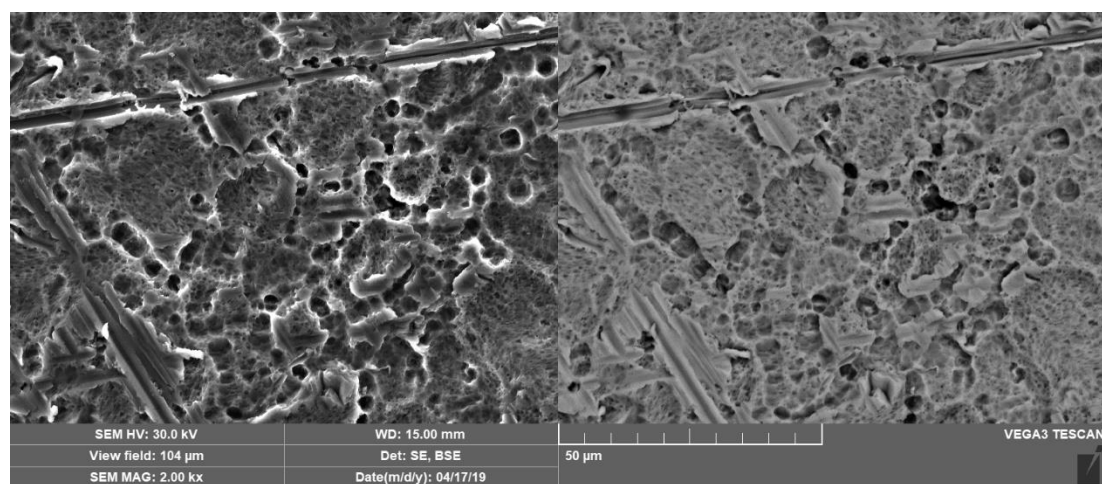
Obrázek 79 Vzorek TN po testování kyselinou šťavelovou při napětí 13 V, 0,5A a různých časech.

Nakonec bylo provedeno testování této zkoušky na vzorcích se svarovým spojem. Bližší specifikace jsou uvedeny v kapitole Vyhodnocení experimentu. Vzniklé struktury byly hodnoceny nejčastěji jako struktura Ditch, což vycházelo z předpokladu pro svarový spoj. Pouze u dvou vzorků byla vyhodnocena struktura Dual. Z výsledků vyplývá, že je tato zkouška vhodná pro testování MK.

V porovnání povrchů u obou testů (obr. 80 a obr. 81) je viditelná jistá podobnost. Hranice zrna jsou ohraničena tmavými kuličkami, které představují podle chemické analýzy uhlík. Dále zde byl prokázán karbid chromu, dle bodové analýzy ve shodných místech. Z tohoto tvrzení bylo možné dokázat průkaznost zkoušky kyseliny šťavelové ke zjištění MK na testovaných vzorcích.



Obrázek 80 Vzorek 1- povrch – Po Strauss testu, zvětšení 1000x



Obrázek 81 Vzorek 1-leptáno 10% kyselina šťavelová-90s,13V, 0,5A, zvětšení 1000x

Závěr

Cílem této BP bylo ověření a případné vylepšení průkaznosti použití zkoušky kyseliny šťavelové v porovnání s Akcelerovaným Strauss testem, který je běžně používaný v praxi.

Průkaznost zkoušky kyseliny šťavelové byla v tomto experimentu prokázána, nikoliv vylepšena. Z vyhodnocení experimentu vyplývá, že testování dle normy vede k dosažení nejlepších výsledků, oproti tomu nově navržené parametry testování vyšly jako zcela nevhodné. Výsledné struktury jsou zcela závislé na předchozím technologickém procesu. Zde dochází k nevýhodě této zkoušky, neboť je zde malé množství výsledných struktur stanovených normou pro posouzení. Toto téma může být námětem pro další experiment.

V závěru tato zkouška vyhovuje vzhledem k požadovaným kritériím z hlediska rychlosti, jednoduchosti a ekonomičnosti.

Citovaná literatura

- [1] *Koroze* [online]. Praha, 2008 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: http://www1.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/Ch_predn13-Ko.pdf. Přednáška. FS ČVUT v Praze.
- [2] *Koroze a ochrana před korozi* [online]. České Budějovice: Mgr. Jan Hamerník, b.r. [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: <http://jhamernik.sweb.cz/Koroze.htm>
- [3] *Povrchové úpravy-Koroze* [online]. Vítkovice, b.r. [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: https://www.spszengrova.cz/texty/texty/ZAV/ZAV1-Povrchove_upravy.pdf. Sps-vitkovice.
- [4] DVOŘÁČKOVÁ, Kateřina. *Studium vlastností vybraných prostředků používaných pro ochranu kovů proti korozi* [online]. Brno, 2007 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/151293/prif_b/bakalarska_prace.pdf. Bakalářská. Masarykova univerzita. Vedoucí práce Mgr. Ivan Berger.
- [5] *Koroze kovů* [online]. Olomoucký kraj, 2015 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2286>
- [6] NOVÁK, Pavel. *Koroze kovů* [online]. Praha, 2011 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: <http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Koroze%20kov%C5%AF.pdf?redirected>. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [7] PILOUS, Václav a Vladimír BENEDIKT. *Konstrukční materiály*. 1. vyd. Plzeň: Vysoká škola strojní a elektrotechnická, 1983.
- [8] *CHARAKTERISTIKA KOROZIVZDORNÝCH MATERIÁLŮ A ZÁKLADNÍ INFORMACE O POUŽITÍ, ZPRACOVÁNÍ, SVAŘOVÁNÍ A MOŽNÉ KOROZI* [online]. Italinox, b.r. [cit. 2017-11-26]. Dostupné z: <http://www.italinox.cz/plechy/charakteristika-materialu/strana-3>
- [9] KOUDELKA, Ing. Ctirad. *Bludné proudy* [online]. Ostrava, 2003 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: http://fe1.vsb.cz/kat420/vyuka/TZB/bludne_proudy.pdf. Http://fe1.vsb.cz/kat420/vyuka/TZB/bludne_proudy.pdf.
- [10] *Mezikrystalová koroze* [online]. Praha, b.r. [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: [http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Mezikrystalov%C3%A1%20koroze%20I%20\(Strauss\).pdf?redirected](http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Mezikrystalov%C3%A1%20koroze%20I%20(Strauss).pdf?redirected). VSCHT.
- [11] NOVÁK, P. *Druhy koroze kovů* [online]. Praha, 2005 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KPU/koroze%20druhy%20vscht.PDF. Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHTPraha.
- [12] ČÍHAL, Vladimír. *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*. 3. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984. Koroze a ochrana materiálů.
- [13] KOCICH, doc. Ing. Ph.D. Radim. *Termomechanické procesy tváření* [online]. Ostrava, 2013 [cit. 2017-11-26]. Dostupné z: http://katedry.fmmi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/02_Metalurgicke_inzenyrstvi/11_Termomechanicke_procesy_tvareni/Kocich_Termomechanicke_%20procesy_tvareni.pdf. Vysoká škola Báňská.
- [14] *Fyzikální základy vědy o materiálu* [online]. b.r. [cit. 2017-11-26]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/>. Pedagogická fakulty Masarykovy univerzity.
- [15] MATĚJČEK, JOSEF. *OBLOUKOVÉ SVAŘOVÁNÍ KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ PRO NÁROČNÉ PRACOVNÍ PODMÍNKY*. Brno, 2015.

- [16] JONES, Denny A. *Principles and prevention of corrosion*. New York: Maxwell Macmillan International Pub. Group, 1991. ISBN 0023612150.
- [17] *Problematika koroze a korozivzdorných materiálů* [online]. DEKRA Industrial s.r.o., 2010 [cit. 2017-11-25]. Dostupné z: <http://www.tlakinfo.cz/t.py?t=2&i=1726&z=2>
- [18] Občasník Povrcháři. *Občasník Povrcháři* [pdf]. 2009, (4), 23 [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: http://povrchari.cz/kestazeni/200904_povrchari.pdf
- [19] CHOCHOLATÝ, Ondřej. *Testy mezikrystalové koroze*. Plzeň, 2017.
- [20] ASTM 262. *Annual Book of ASTM Standarts*, 1988.
- [21] STONAWSKÁ, Zuzana, Martin MATULA, Catherine DAGBERT, Ludmila HYSPECKÁ a Jacques GALLAND. Hodnocení zcitlivění korozivzdorné oceli 316L k mezikrystalové korozi. *Sborník Metal 2002*. Hradec nad Moravicí, 2002, **11**, 8.
- [22] ASTM A262-15: *Standart Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*. Pdf. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
- [23] IACOVIELLO, Francesco, Laura D'AGOSTINO a Vittorio DI COCCO. Analysis of the intergranular corrosion susceptibility in stainless steel by means of potentiostatic reactivation test. *XXIV Italian Group of Fracture Conference*. Italy: ScienceDirect, 2017, **24**(3), 7.
- [24] BLAHETOVÁ, Marie. *KOROZNÍ CHARAKTERISTIKY VYSOKOLEGOVANÝCH KOROZIVZDORNÝCH MATERIÁLŮ*. Ostrava, 2010. Disertační práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Prof. Ing. Vladimír Číhal, DrSc.
- [25] *Multimediální výukový projekt Korozní inženýrství* [online]. b.r. [cit. 2017-11-27]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/s_iproje.htm
- [26] *Materiálový list X5CrNi18-10* [online]. Kladno: Bohdan Bolzano, 2019 [cit. 2019-04-23]. Dostupné z: <https://www.bolzano.cz/cz/technicka-podpora/technicka-prirucka/vyroby-z-korozivzdornych-a-zaruvzdornych-oceli/vyroby-z-oceli-korozivzdornych/materialove-listy/x6crni18-10-austeniticke>
- [27] CARDARELLI, François. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference* [online]. 3 rd. Springer London: Springer International Publishing AG, 2018 [cit. 2019-04-23]. ISBN 978-3-319-38925-7(ebook). Dostupné z: [https://books.google.cz/books?id=koRjDwAAQBAJ&pg=PA111&lpg=PA111&dq=NH4\)HF2+%2B+K2S2O5+%2B.+HCl&source=bl&ots=ykJyoZedvR&sig=ACfU3U0QYP8nt3Crcvg-TYXD6rqLNQQaeg&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwix14mO67XhAhXSJIAKHfQ7DMsQ6AEwCHoECAgQAQ#v=onepage&q=NH4\)HF2%20%2B%20K2S2O5%20%2B.%20HCl&f=false](https://books.google.cz/books?id=koRjDwAAQBAJ&pg=PA111&lpg=PA111&dq=NH4)HF2+%2B+K2S2O5+%2B.+HCl&source=bl&ots=ykJyoZedvR&sig=ACfU3U0QYP8nt3Crcvg-TYXD6rqLNQQaeg&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKEwix14mO67XhAhXSJIAKHfQ7DMsQ6AEwCHoECAgQAQ#v=onepage&q=NH4)HF2%20%2B%20K2S2O5%20%2B.%20HCl&f=false)
- [28] *Mezikrystalová koroze* [online]. Praha: ukmki.vscht, neuedno [cit. 2019-04-23]. Dostupné z: [http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Mezikrystalová%20koroze%20I%20\(Strauss\).pdf?redirected](http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Mezikrystalová%20koroze%20I%20(Strauss).pdf?redirected)
- [29] NOVÁK, Petr. *Vliv technologie heterogenního svařování na korozní odolnost povrchu* [online]. 2013/2014, b.r. [cit. 2017-11-26]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/13104748-Zapadoceska-univerzita-v-plzni-fakulta-strojni.html>. Bakalářská. ZČU FST. Vedoucí práce Ing. Milan Vnouček.
- [30] R. WINSTON REVIE, Herbert. *Corrosion and Corrosion control*. Ottawa, Canada: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken New Jersey, 2008.
- [31] DOBROVOLNÝ, Pavel. *Změna vlastností nerezových ocelí v agresivním prostředí*. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2014.

- [32] G2MT Laboratories. *ASTM A262 Practice A, B, C, E and F Testing* [online]. b.r. [cit. 2017]. Dostupné z: <http://www.g2mtlabs.com/corrosion/astm-a262-testing/>
- [33] CORROSION: Intergranular Corrosion. In: *Www.ssina.com* [online]. b.r. [cit. 2019-04-23]. Dostupné z: <http://www.ssina.com/corrosion/igc.html>
- [34] DAVIS, J.R. *Corrosion of Weldments*. 1. Ohio, USA: ASM International, 2006. ISBN 978-0-7170-841.