

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Moření heterogenních výrobků

Autor: **Jiří JANEČEK**

Vedoucí práce: **Doc. Dr. Ing. Antonín KŘÍŽ**

Akademický rok 2012/2013

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:

.....

podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ (BAKALÁŘSKÉ) PRÁCE

AUTOR	Příjmení Janeček	Jméno Jiří	
STUDIJNÍ OBOR	2301R016 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“		
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Dr. Ing. Kříž	Jméno Antonín	
PRACOVIŠTĚ	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Vliv moření na heterogenního povrch materiálu		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2013
----------------	---------	----------------	-----	------------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	45	TEXTOVÁ ČÁST	33	GRAFICKÁ ČÁST	12
---------------	----	---------------------	----	--------------------------	----

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)	<p>Bakalářská práce se zabývá mořením heterogenních výrobků, které vznikly svařením martenzitické oceli s ocelí austeniticko-feritickou.</p> <p>V praktické části jsou heterogenní výrobky mořeny v experimentálně zjištěných mořicích lázních o různých koncentracích, při různých teplotách mořicích lázní, a také po různě dlouhou dobu. Po odmoření jsou vzorky v korozní komoře vystaveny koroznímu prostředí (solné mlže). Podle množství koroze na vzorcích po této zkoušce je určeno vhodné mořidlo a vhodné mořicí podmínky.</p>
ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	
KLÍČOVÁ SLOVA	<p style="text-align: center;">moření, heterogenní výrobky, koroze, korozní odolnost</p>
ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	

SUMMARY OF DIPLOMA (BACHELOR) SHEET

AUTHOR	Surname Janeček	Name Jiří	
FIELD OF STUDY	2301R016 „Materials Engineering and Engineering Metallurgy“		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Dr. Ing. Kříž	Name Antonín	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Influence of pickling on the surface of a heterogenous products		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2013
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	45	TEXT PART	33	GRAPHICAL PART	12
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	This work deals with pickling heterogeneous products. These products were created by welding martensitic steels and austenitic-ferritic steels. In the practical part are heterogeneous products pickled in experimentally developed pickling baths of various concentrations, at different temperatures pickling bath, and also for different lengths of time. After pickling of samples are samples placed in the corrosion chamber, where they are exposed to corrosive environments (salt spray). Based on the amount of corrosion on the samples we will determine, which pickling bath and which method is the most suitable for pickling these samples.
KEY WORDS	pickling, heterogeneous products, corrosion, corrosion resistance

Poděkování

Na úvod bych rád poděkoval svému vedoucímu práce Doc. Dr. Ing. Antonínu Křížovi za odborné vedení a poskytnuté rady. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Milanu Vnoučkovi, Ph.D. za rady a spolupráci při řešení praktických úkolů, Ing. Ondřeji Chocholatému, Ph.D. za poskytnutí rad a pomoci při korozní zkoušce v korozní komoře.

Tato bakalářská práce vznikla za podpory projektu ESF OP VpK „Posílení spolupráce mezi vysokými školami, výzkumnými ústavami a průmyslovými partnery v Plzeňském kraji - CZ.1.07/2.4.00/17.0052“. Tento projekt napomohl při propojení výstupů bakalářské práce mezi aplikačním a akademickým prostředím.

OBSAH

SEZNAM OBRÁZKŮ	3
SEZNAM TABULEK.....	4
1 ÚVOD	5
1.1 Současný stav	6
1.2 Moření	6
1.2.1 Způsoby moření.....	6
1.3 Pasivace, pasivační vrstva	8
1.4 Koroze	9
1.5 Rozdělení koroze :	9
1.5.1 Rovnoměrná koroze	9
1.5.2 Nerovnoměrná koroze	9
1.5.3 Chemická koroze.....	11
1.5.4 Elektrochemická koroze	12
1.6 Příčiny ztráty antikoročních vlastností svarových spojů	13
1.6.1 Volba základního materiálu	13
1.6.2 Navržení svaru.....	14
1.6.3 Čistota svarových ploch/ čistota svaru	14
1.6.4 Volba přídavného materiálu	15
1.6.5 Vady svaru.....	16
1.6.6 Technika provádění svarových housenek	16
1.6.7 Přítomnost trhlin.....	16
1.6.8 Zbytková napětí.....	16
1.7 Korozivzdorné oceli	18
1.7.1 Chromové korozivzdorné oceli	18
1.7.2 Chromniklové korozivzdorné oceli	18
1.7.3 Chrommanganové korozivzdorné oceli	19
1.7.4 Martenzitické korozivzdorné oceli	19
1.7.5 Austenitické korozivzdorné oceli	19
1.7.6 Austeniticko-feritické (duplexní) korozivzdorné oceli	20
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	21
2.1 Změna drsnosti mořených ploch.....	22

2.2	Kontrola „navodíkování“ vzorků.....	26
2.3	Porovnání mořící lázně kde je použit Inhibitoru P29 s vlastní lázní.....	29
2.4	Vliv teploty mořící lázně na proces moření.....	31
2.5	Moření vzorků ve vyvinutých mořících lázních.....	34
2.5.1	Moření v lázni 20% H ₂ O ₂ , 20% HNO ₃ , 20% HCl, 40% H ₂ O.....	36
2.5.2	Moření v lázni 6% HNO ₃ , 3% Inhibitor P29, 3% HCl, 88% H ₂ O.....	37
2.5.3	Moření pomocí dvou lázní	38
2.6	Korozní zkoušky v korozní komoře	39
3	ZÁVĚR.....	42
	ZDROJE.....	44
	OBRÁZKY – INTERNETOVÉ ZDROJE.....	45

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.1 - Moření postříkem s přidáním barviva do mořícího gelu	7
Obr.2 - Moření ponorem v lázni.....	7
Obr.3 - Obnovení pasivační vrstvy	8
Obr.4 - Rovnoměrná koroze.....	9
Obr.5 - Důlková koroze	10
Obr.6 - Bodová koroze	10
Obr.7 - Štěrbínová koroze	10
Obr.8 - Mezikrystalová koroze	11
Obr.9 - Transkrystalová koroze.....	11
Obr.10 - Galvanický článek	12
Obr.11 - Vliv obsahu Cr na pasivační vrstvu	14
Obr.12 - Štěrbínová koroze vzniklá pro nečistotu svaru	14
Obr.13 - Schöfflerův diagram	15
Obr.14 - Štěrbínová koroze	16
Obr.15 - Interkrystalická trhlina	17
Obr.16 - Transkrystalická trhlina	17
Obr.17 - Vzorek.....	22
Obr.18 - Vzorky po moření v jednotliv. lázních (vyleštěná plocha).....	25
Obr.19 - Vzorky po moření v jednotliv. lázních (svarový spoj)	25
Obr.20 - Moření vzorku v mořící lázni s Inhibitorem P29.....	29
Obr.21 - Vzorek po odmoření – vzniklé plochy na vzorku.....	30
Obr.22 - Vzorky před moření vyvinutými lázněmi.....	35
Obr.23 - Způsob moření vzorků námi vyvinutými mořidly.....	35
Obr.24 – Vzorky po odmoření ve vlastní lázni s peroxidem vodíku	36
Obr.25 - Moření vzorků ve vlastní lázni s Inhibitorem P29.....	37
Obr.26 – Vzorky po odmoření ve vlastní lázni s Inhibitorem P29	38
Obr.27 - Umístění vzorků v korozní komoře	39
Obr.28 - Vzorky, po 100 hodinách trvání korozní zkoušky.....	40
Obr.29 – Vzorky po korozní zkoušce v korozní komoře (200h)	41

SEZNAM TABULEK

Tab.1 - Hodnoty plošné drsnosti ploch před mořením, zvětšeno 500x.....	23
Tab.2 - Hodnoty plošné drsnosti ploch po moření, zvětšeno 500x.....	24
Tab.3 - Výsledky zkoušky rázem v ohybu.....	28
Tab.4 - Výsledky moření v lázni (1).....	32
Tab.5 - Výsledky moření v lázni (2).....	33
Tab.6 - Zkušební podmínky v korozní komoře.....	39

1 ÚVOD

V současné době je proces moření rozšířený hlavně v oblasti homogenních výrobků, kde se používá k odstraňování korozních produktů z povrchu kovu. Při moření heterogenního výrobku se naráží na problém, kdy každý z materiálů tvořící heterogenní výrobek, má různou chemickou odolnost. Při procesu moření pak dochází buď k nedostatečnému moření jednoho z materiálů, popř. k přednostnímu moření jednoho z materiálů a následně k jeho degradaci. Při degradaci materiálu dochází ke zhoršení jeho vlastností, například ke ztrátě antikoročních účinků, zhoršení plošné drsnosti povrchu materiálu, či ke ztrátě jeho mechanických vlastností.

Zadavatelem práce je Ing. Radek Schejbal ze společnosti Schat-harding zabývající se výrobou námořních záchranných prostředků.

Úkolem této práce je najít vhodné mořidlo pro moření heterogenních výrobků, které v řešeném případě tvoří svařence dvou korozivzdorných ocelí (martenzitická ocel Wr.N. 1.4418 a austenitická ocel Wr.N. 1.4423), a dále určit dobu potřebnou pro moření a podmínky, které proces moření ovlivňují.

Dalším úkolem je zjistit, zda nedošlo ke změně vlastností mořených povrchů a posoudit korozní odolnost mořených heterogenních výrobků.

1.1 Současný stav

V současné době dochází k tomu, že se v praxi velmi často na jednom výrobku kombinují různé materiály. Může se vyrobit výrobek, který je vytvořen svařením dvou korozivzdorných materiálů. Svařením těchto materiálů je však narušena jejich korozní odolnost a po svařování zůstanou na svaru náběhové barvy oxidů. Obnovení korozivzdorných vlastností v místě svaru je možné dvěma způsoby. Jedním z nich je mechanické opracování svaru. Druhým způsobem je moření součásti a jeho následná pasivace.

Protože mechanické opracování svaru je nákladné, pracné a není popisem této práce, bude dále řešen jen proces moření. Pasivace vzorků není nutná, protože pasivační vrstva na jejich povrchu vzniká automaticky, díky působení okolního vzduchu.

Moření heterogenních výrobků je velmi problematické, protože každý materiál má jinou chemickou odolnost. Z toho důvodu nedochází k rovnoměrnému moření materiálů součásti. Je proto potřeba najít vhodné mořidlo, které bude vhodné pro všechny materiály dané součásti a určit potřebnou dobu a podmínky pro jejich moření. To je úkolem této bakalářské práce.

1.2 Moření

Moření je dokončovací proces, který se používá při výrobě některých kovových výrobků a jeho použití slouží k odstraňování korozních produktů z povrchu materiálu. Mořením a následnou pasivací se u výrobků zvyšuje odolnost proti korozi. Celý proces moření se skládá z odmaštění, moření, pasivace, opláchnutí a konečného osušení. Nejčastěji se moření používá pro součásti z litiny a oceli k odstranění náběhových barev ze svařovaných konstrukcí, a také k odstranění okují od tepelného zpracování. Mořená součást má po tomto procesu jednolité, sjednocený povrch stříbřitě šedé barvy a nevyskytuje se bodová koroze. Jako mořidla se nejčastěji používají kyseliny a kyselé soli. [1]

1.2.1 Způsoby moření

Protože se moření aplikuje na výrobky různých velikostí a tvarů s různými požadavky na výsledný odmořený povrch, je samotný proces moření možné rozdělit do následujících skupin, podle aplikace mořícího roztoku na výrobek.

Moření:

- celých konstrukcí a velkých ploch
- vymezených oblastí

Moření celých konstrukcí a velkých ploch:

- postřikem
- ponorem v lázni
- cirkulací mořidla/ proplachem

Moření vymezených oblastí:

- nátěrem
- elektrochemické zpracování

Na moření velkých ploch se používá moření postříkem. Pro lepší rozeznání již nastříkaných ploch je možné do mořícího gelu přidat barvivo, viz. Obr.1. [2]



Obr.1 - Moření postříkem s přidáním barviva do mořícího gelu [I]

Pro tvarově složité výrobky, u kterých je obtížné nanést mořidlo na požadované plochy, je vhodné použít metodu moření ponorem v lázni, viz. Obr.2. Velikost a tvar výrobků jsou omezeny velikostí vany a používanou manipulační technikou. Při moření ponorem v lázni je výhodou, že se celé výrobky a jejich plochy mohou mořit najednou. [2], [3]



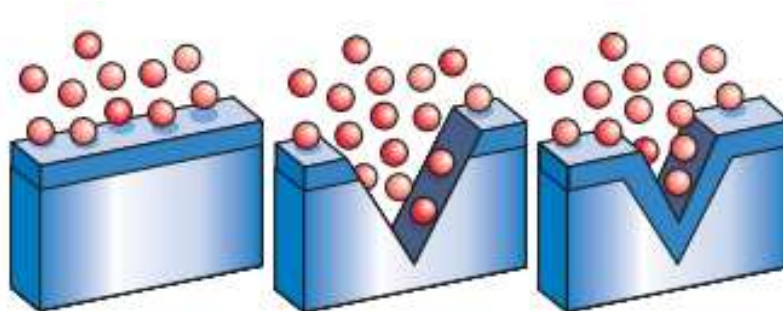
Obr.2 - Moření ponorem v lázni [I]

Moření cirkulací mořidla/ proplachem se používá pro potrubí, kterým mají protékat korozivní kapaliny. V této metodě, kapalně mořidlo koluje mořeným potrubním systémem. [3]

U moření nátěrem se pasta nanáší štětcem. Z toho důvodu je tento způsob vhodný zejména pro moření svarů či velmi malých dílů, u kterých není důležitý jednolitý vzhled. Nanášení štětcem totiž způsobuje, že na mořeném povrchu jsou vidět stopy od nanášení mořící pasty. [2]

1.3 Pasivace, pasivační vrstva

Korozivzdorné oceli jsou schopny odolávat koroznímu prostředí, díky pasivační vrstvě, která je na jejich povrchu. Tato vrstva vzniká při procesu, který se nazývá pasivace. K pasivaci, a tedy i ke vzniku pasivační vrstvy, dochází tehdy, působí-li na kovově čistý povrch vnější prostředí s dostatečným množstvím kyslíku, jenž je potřebný pro vytvoření oxidické vrstvy bohaté na chrom. Aby proces pasivace mohl probíhat automaticky, musí se na povrch materiálu dostat dostatečné množství kyslíku. S rostoucí délkou působení kyslíku na povrch, roste i tloušťka pasivační vrstvy. Působením přírodních okolních vlivů, např. při působení provzdušněné vody, vzniká nepřetržitá antikorozi povrchová ochrana. Tento mechanismus umožňuje udržet korozivzdorné vlastnosti materiálu i při vzniku škrábanců na jeho povrchu nebo po jeho mechanickém zpracování. Princip obnovy pasivační vrstvy je znázorněn na Obr.3. [3]



Obr.3 - Obnovení pasivační vrstvy[II]

Korozivzdorné oceli jsou dle normy definované obsahem chromu, který je minimálně 10,5% a dále obsahem uhlíku, který nesmí přesáhnout 1,2%. To jsou vlastně podmínky korozivzdorných ocelí pro automatickou tvorbu pasivační vrstvy. [3]

Při nevhodně zvoleném materiálu z hlediska zatížení, konstrukce, či jeho zpracování, může dojít k porušení pasivační vrstvy. Důsledkem porušení pasivační vrstvy může být lokální koroze. [3]

1.4 Koroze

Dle pramenů lze korozi chápat takto:

„Koroze je podle normy definována jako fyzikálně-chemická reakce mezi kovem a jeho okolím. Reakce je nejčastěji elektrochemického charakteru. Koroze zpravidla vede k poškození funkčnosti kovu, jeho okolí nebo technického systému, jehož je kov součástí. Při získávání kovů z rud se dodává energie. Kov proto reprezentuje energeticky vyšší stav než ruda. Při korozním ději se kov snaží tuto energii uvolnit a přejít do stabilního přírodního stavu, který už jednou měl. Korozní produkty proto často připomínají ty sloučeniny, ze kterých byl kov získán. Aby ocel začala korodovat – rezivět, je v běžném prostředí potřebný přístup kyslíku a vody (relativní vlhkost > 60 %).“ [4]

Název koroze je odvozen od latinského „corod“ = rozkládat

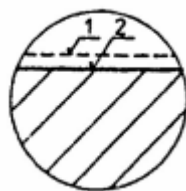
1.5 Rozdělení koroze :

Korozi je možné rozdělit podle různých způsobů. Zde byla rozdělena do skupin, podle druhu napadení, a dále podle charakteru korozního děje.

Podle druhu napadení:

1.5.1 Rovnoměrná koroze

Tento druh koroze je charakterizován stejným nebo přibližně stejným úbytkem materiálu po celé ploše, viz. Obr.4. Odolnost proti plošné korozi je charakterizována maximálním ročním úbytkem materiálu, který podle normy nesmí přesáhnout 0,1 mm. Koroze tohoto typu napadení je nejnázev kontrolovatelná a vyskytuje se u slitin hliníku. [5]



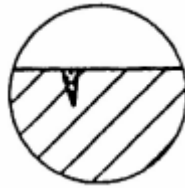
Obr.4 - Rovnoměrná koroze [III]

1.5.2 Nerovnoměrná koroze

Pokud koroze neprobíhá rovnoměrně po celé ploše, ale jen lokálně, pak se jedná o nerovnoměrnou korozi, která se může vyskytovat ve více formách podoby, např:

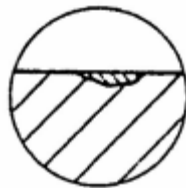
- **Bodová a důlková koroze**

Jestliže při korozním napadení vznikají na povrchu materiálu různě hluboké důlky, jedná se o bodovou či důlkovou korozi. Pokud průměr vzniklého důlku je větší než jeho hloubka, jedná se o důlkovou korozi, která je znázorněna na Obr.5. [6]



Obr.5 - Důlková koroze [III]

V případech, kdy je průměr důlku menší než jeho hloubka, se jedná o bodovou, korozi, která je znázorněna na Obr.6. [6]

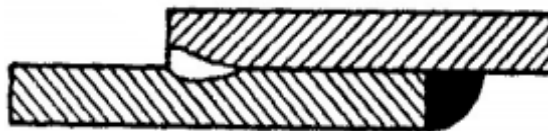


Obr.6 - Bodová koroze [III]

Tyto typy koroze se mohou vyskytovat v případech, kde došlo k lokálnímu porušení pasivační vrstvy, například u potrubních systémů. Nebezpečí vzniku bodové a důlkové koroze zvyšují zbytky strusky a náběhové barvy na povrchu, cizorodá rez a usazeniny. [5]

- **Štěrbínová koroze**

Vzniká v kapiláře nebo ve štěrbině mezi dvěma materiály, z nichž alespoň jeden z nich kovový. Na Obr.7 je uveden příklad štěrbinové koroze mezi dvěma kovovými deskami. Důvodem vzniku štěrbinové koroze je nedostatek oxidačního činidla uvnitř štěrbiny a následné porušení pasivační vrstvy – tento typ koroze vzniká na stejném principu jako bodová a důlková koroze. [10]



Obr.7 - Štěrbínová koroze [III]

- **Koroze pod mechanickým napětím**

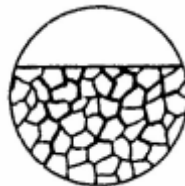
Tento druh koroze je trochu zvláštní. Místo koroze vznikají trhliny, které u korozivzdorných ocelí probíhají mezikrystalově. [5] Tento typ koroze vzniká, jsou-li splněny následující tři podmínky:

1. povrch konstrukčního dílu je vystaven tahovému napětí
2. působení specificky působícího media, obsahující chlorovodíkové ionty
3. materiál musí mít sklon ke korozi při mechanickém napětí [5]

Tahové napětí se může vyskytovat ve formách vnějšího tahového napětí, ohybového napětí, či ve formě vnitřních pnutí. [5]

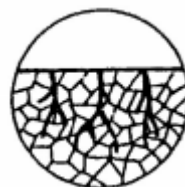
- **Mezikrystalová koroze**

K mezikrystalové korozi dochází, když se za působení tepla vylučují na hranicích zrn karbidy chrómu. K tomuto jevu dochází například při svařování. V blízkosti svarových spojů dochází v okolí vyloučených karbidů k místnímu ochuzení o chróm. Tento typ koroze se vyskytuje například ve svarových švech korozivzdorných ocelí. Znárodnění mezikrystalové koroze, viz. Obr.8. [5]



Obr.8 - Mezikrystalová koroze [III]

Ve výjimečných případech vzniká tzv. transkrystalová koroze, kde napadení z hranic zrn přechází na samotná zrna, viz. Obr.9.



Obr.9 - Transkrystalová koroze [III]

Dále může být koroze rozdělena podle charakteru korozních dějů:

1.5.3 Chemická koroze

Tento druh koroze probíhá v elektricky nevodivém prostředí, jako jsou suché plyny s oxidačním nebo redukčním prostředím. Na povrchu materiálu se mohou vytvářet korozní produkty. Další růst vrstvy těchto korozních produktů ovlivňuje jejich kvalitu a jimi možnou průchodnost pro korozní prostředí. Při oxidaci kovu přichází kov o valenční elektrony a vznikají korozní produkty tvořené ve většině případů z oxidů kovu a jiných sloučenin. Jestliže na kov působí redukční plyny, nevznikají na povrchu korozní zplodiny. Redukční plyn proniká do materiálu, kde reaguje s nekovovými složkami. [7]

Při působení vodíku může dojít ke dvěma typům poškození:

- **Vodíková koroze**

Prvním typem je vodíková koroze, při které dochází ke změně chemického složení materiálu či ke vzniku dutin. Což je způsobeno reakcí rozpuštěného vodíku s uhlíkem, který je přítomen v oceli. [7]

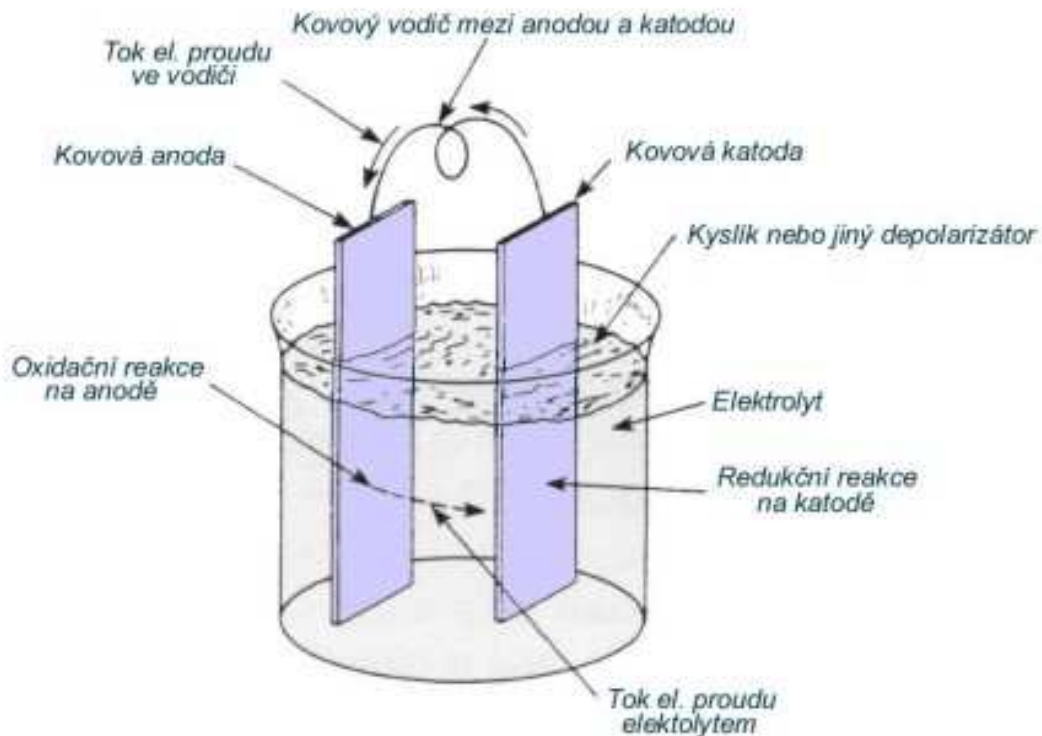
- **Vodíková křehkost**

Druhým typem je vodíková křehkost. Ta vzniká, pokud atomární vodík proniká kovem. Pak může dojít k místní deformaci, která často vede až k celkovému lomu součásti. Vniknutí vodíku do kovu také vede ke zkrěhnutí materiálu (snížení tažnosti, pevnosti a houževnatosti).

Při vysokých teplotách může vlhký vodík vést k povrchovému oduhličení (převážně u ocelí) a ke snížení pevnostní charakteristiky. Jedná-li se o vodík, který je produktem probíhajícího elektrochemického pochodu, pak jsou výsledné trhliny a lomy zařazeny do skupiny poškození vyvolaných korozním praskáním. Pokud vodík vznikl disociací nebo elektrolýzou, pak poškození klasifikujeme jako vodíkové křehnutí. Například při moření může vzniknout atomární vodík a také vodíkové křehnutí. [7]

1.5.4 Elektrochemická koroze

Probíhá v elektricky vodivém prostředí a je nejčastějším typem koroze (Obr.10). Tento typ koroze pracuje na principu galvanického článku. Galvanický článek vzniká v elektricky vodivém prostředí u dvou různých kovů. Mezi těmito dvěma kovy (elektrodami) teče vlivem různého elektrického potenciálu elektrický proud. Z těchto dvou kovů více koroduje materiál s nižší hodnotou elektrického potenciálu (anoda). Tento mechanismus je možno použít pro korozní ochranu, při níž je ocel pokovována kovem s nižším oxidačním potenciálem. Tento kov pak koroduje přednostně a koroze nevzniká na chráněné oceli – např. zinkování. [8]



Obr.10 - Galvanický článek [IV]

1.6 Příčiny ztráty antikorozních vlastností svarových spojů

Svařované spoje mají zvláštní charakter. V případě, kdy jsou spojeny dva různé materiály vzniká Galvanický článek a hrozí nebezpečí probíhání elektrochemické koroze. Během svařování se vnáší do svaru teplo. U svarového spoje je třeba zajistit dostatečnou efektivitu spojení, která se vznikem koroze svaru snižuje. Není těžké najít příklady, ve kterých se základní kov velmi dobře brání agresi pracovního prostředí, zatímco svar své antikorozní vlastnosti ztrácí v důsledku vyvolaných změn z procesu sváření. Může se také stát přesný opak, kdy se svar s přídavným materiálem vyznačuje mnohem vyšší odolností proti korozi, než základní materiál. [9]

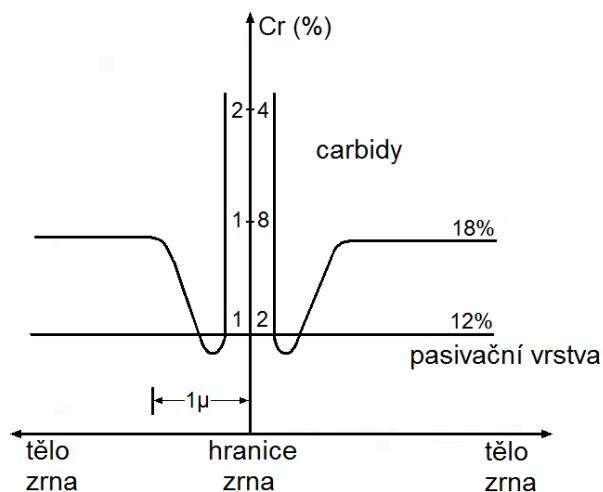
Zjistit důvody, proč svar ztrácí své antikorozní vlastnosti, není snadné. Za možné příčiny je možné považovat:

- volba základního materiálu
- postup
- návržení svaru
- očištění svarových ploch
- volba přídavného materiálu
- vady svaru
- technika provádění svarových housenek
- přítomnost trhlin
- pnutí [9]

Podrobnější rozbor těchto aspektů umožňuje objasnit některé z hlavních forem koroze, které mohou nastat při svařování.

1.6.1 Volba základního materiálu

Pro zajištění dobrých těsnících vlastností svařovaných ocelových komponentů v průběhu času, je potřeba vhodně zvolit materiál v závislosti na prostředí, ve kterém musí pracovat. Je, který se vyskytuje nejčastěji po špatné volbě základního materiálu je mezikrystalová koroze. Jedná se o jev, který vede k precipitaci karbidů chromu na hranicích zrn v důsledku vystavení teplotám v rozmezí 450°C až 800 °C pro austenitické oceli a 950 °C pro feritické oceli. Tvorba karbidů chromu má za následek procentuální snížení obsahu chromu v oblasti blízko hranic zrn, kde materiál ztrácí své antikorozní vlastnosti, protože obsah chromu je nižší než 10,5 – 13%, což je potřebný obsah chromu pro samovolnou tvorbu pasivační vrstvy (viz. Obr.11). [9]



Obr.11 - Vliv obsahu Cr na pasivační vrstvu [V]

1.6.2 Navržení svaru

Pokud je to možné, je dobré navrhovat svar tak, aby podporoval odvod tepla během svařování. Například minimalizovat tloušťku svařované oblasti v souladu s mechanickými požadavky. Při návrhu svaru se řeší i zbytková napětí. Ta mohou být méně důležitá s přihlédnutím k rozdílné tepelné roztažnosti v důsledku změny teploty. Správně navržený svar odstraňuje některé nedostatky, či oblasti stagnace, které by mohly mít za následek vznik koroze. [9]

1.6.3 Čistota svarových ploch/ čistota svaru

Důležitost čistoty svaru je dobře vidět na Obr.12, na kterém je znázorněn případ štěrbinové koroze. [9]

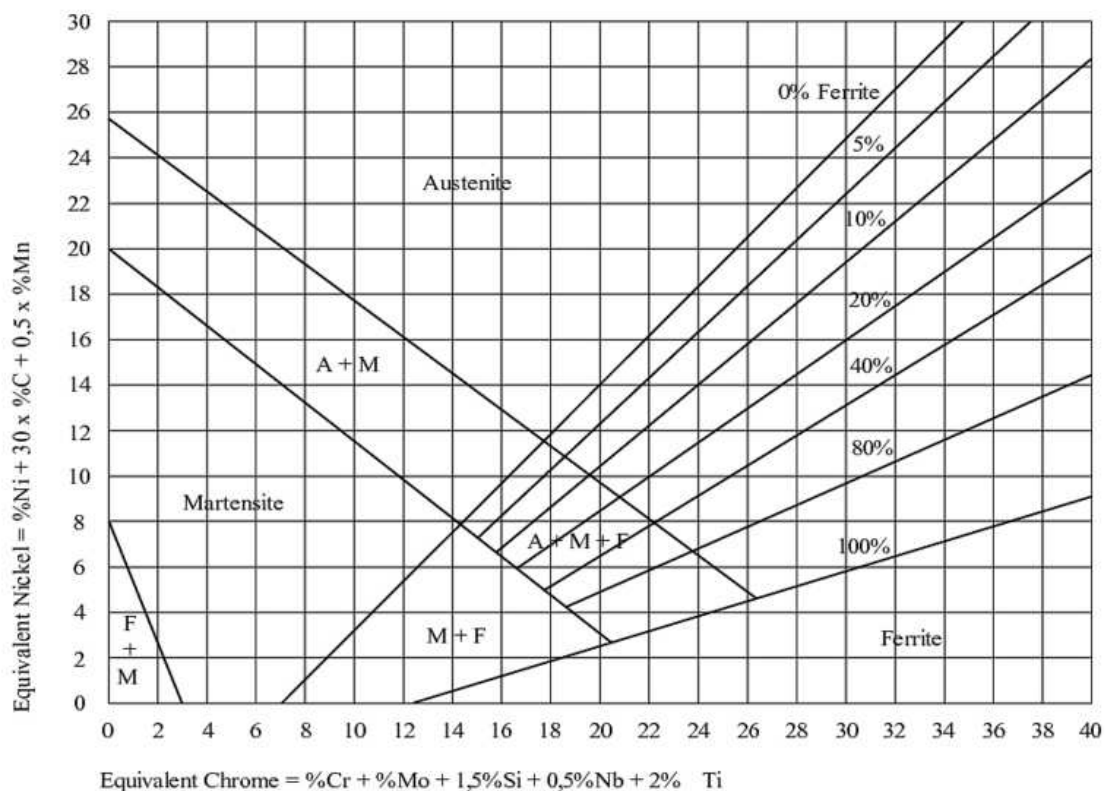


Obr.12 - Štěrbinová koroze vzniká pro nečistotu svaru [V]

Oxidy, které vznikají při svařování a nejsou efektivně odstraněny, mají za následek vytvoření mezery (meziprostoru), ve které agresivní zástupce může efektivně pracovat s využitím podmínek stagnace a nedostatku oxidování. Další jev někdy pochází z kontaminace železa. Mechanické čištění musí být prováděno nástroji, které nepřenášejí kontaminované zbytky. Může se použít kartáč z nerezové oceli nebo z inertních materiálů, který je určený pouze ke zpracování nerezové oceli. V případě, že je čištění provedeno mořením a pasivační tekutinou či pastou, se musí výrobek důkladně opláchnout, aby zbytky nezpůsobovaly další vznik koroze. Také by mělo být ověřeno, že oplachová tekutina nebude napadat další části, které nejsou odolné proti korozi, a nebude v průběhu času způsobovat korozi. [9]

1.6.4 Volba přídatného materiálu

Obecně platí, že přídatný materiál musí být co nejvíce podobný základnímu materiálu. Kromě mechanických a metalurgických aspektů, musí v některém případě splňovat také antikorozi požadavky. Pro správnou volbu přídatného materiálu, při svařování tak rozdílných ocelí jako v posuzovaném případě, se musí vycházet ze Schäfflerova diagramu (Obr.13), který ukazuje vznikající strukturu svarového kovu. Na základě použití tohoto diagramu, se může odhadnout korozní odolnost této přechodové fáze. [9]



Obr.13 - Schäfflerův diagram [VI]

1.6.5 Vady svaru

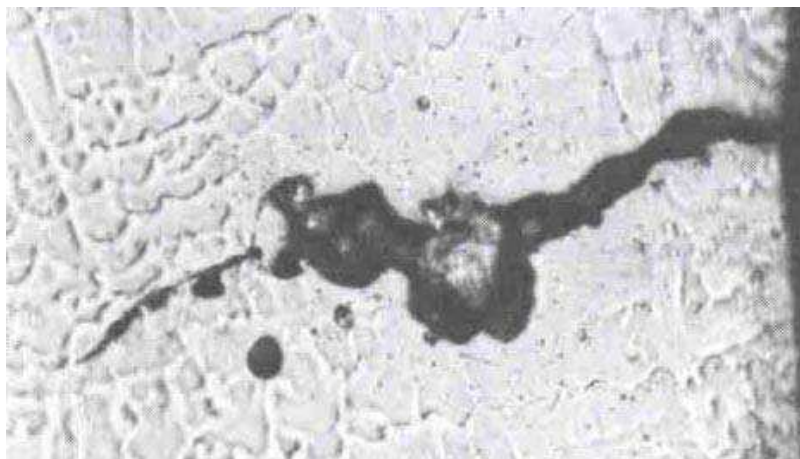
Pokud se ve svaru budou vyskytovat vady, hrozí opět nebezpečí stagnace agresivních látek nebo jevů jako je štěrbinová koroze. Pokud vznikají mezery vytvořené nedokonalým zarovnáním hran, přestává se používat měděné elektrody a podpoří se rychlejší ochlazení. [9]

1.6.6 Technika provádění svarových housenek

V případě vícevrstevných svarů hrozí nedostatečný odvod tepla a tím vznikají podmínky pro precipitaci karbidů chromu, jak již bylo popsáno výše. Také se nesmí zapomínat, že zejména austenitické oceli mají relativně vysoký stupeň tepelné roztažnosti. S tím souvisí deformace vyvolané procesem svařování. Tyto deformace jsou zodpovědné za vzniklá vnitřní pnutí, která spolu s agresivním prostředím vytvářejí příznivé podmínky pro vznik napěťové koroze. [9]

1.6.7 Přítomnost trhlin

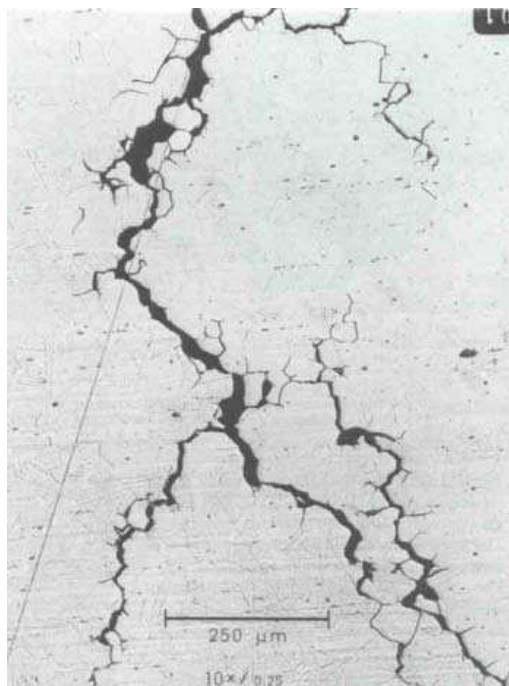
Trhliny vždy svědčí o špatné kvalitě spoje. Jejich přítomnost je ještě škodlivější v přítomnosti agresivního prostředí. Následkem je štěrbinová koroze viz Obr.14. [9]



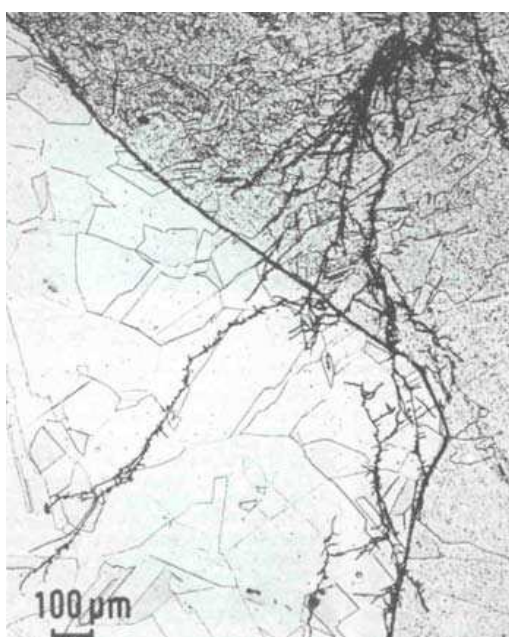
Obr.14 - Štěrbínová koroze [V]

1.6.8 Zbytková napětí

Jak již bylo zmíněno, jestliže působí tahové napětí a zároveň agresivní prostředí, je nebezpečí vzniku napěťové koroze. Z toho důvodu jsou zbytková napětí vzniklá z průběhu procesu svařování nebezpečná, pokud svařované součásti budou vystaveny působení agresivních látek, jako je chlor a ionty fluoridu. Trhliny mohou být interkrystalické (Obr.15) nebo transkrystalické (Obr.16). [9]



Obr.15 - Interkrystalická trhlina [V]



Obr.16 - Transkrystalická trhlina [V]

1.7 Korozi vzdorné oceli

Korozi vzdorné oceli jsou oceli, které jsou schopné odolávat korozi působení vnějšího prostředí díky pasivační vrstvě, která se na jejich povrchu tvoří automaticky (viz. Pasivace, pasivační vrstva na str.12) [10]

Obecná charakteristika těchto ocelí je, cituji:

„Korozi vzdorné oceli patří mezi konstrukční kovové materiály, které se vyznačují typickým chemickým složením a obsahují zpravidla více než 12% Cr (až 30 %), dále legující prvky, hlavně Ni (až 30%), Mn (až 24%) , Mo, Cu a další, jako Si, Al, Ti, Nb, Ta, W,V a N, nejvýše do několika %. Charakteristické jsou nízké obsahy S a P, většinou max. 0,03%. Obsah uhlíku je obvykle v rozmezí 0,01% - 0,1%, u martenzitických korozi vzdorných ocelí 0,2% - 1,0%. Korozi vzdorné oceli patří do skupiny ušlechtilých legovaných ocelí, u nichž je zaručováno přesné chemické složení, speciální podmínky výroby a specifické podmínky zkoušení“ [10]

Korozi vzdorné oceli se mohou rozdělit podle značení - dle norem. Protože se značení těchto ocelí s každou normou liší, bylo rozdělení provedeno následujícím způsobem:

Dle chemického složení na:

- chromové korozi vzdorné oceli
- chromniklové chromové korozi vzdorné oceli
- chrommanganové chromové korozi vzdorné oceli [11]

Dle struktury na:

- martenzitické korozi vzdorné oceli
- austenitické korozi vzdorné oceli
- austeniticko-feritické (duplexní) korozi vzdorné oceli [11]

1.7.1 Chromové korozi vzdorné oceli

„Tyto oceli obsahují 13-15% Cr a 0,15-0,25 %C. Pro pasivaci oceli je potřeba minimálně 12% Cr v tuhém roztoku. Oceli s obsahem 13-15% Cr (bez přítomnosti austenitotvorného Ni) mají vysokou prokalitelnost. I při velmi malém ochlazení je zajištěná martenzitická struktura, proto jsou tyto oceli označovány jako oceli martenzitické.“ [11]

1.7.2 Chromniklové korozi vzdorné oceli

„Přísadou niklu se vytvoří podmínky pro stabilizaci austenitu i za normálních teplot. Klasická ocel: 18%Cr a 9%Ni s označením 18/9. Max. rozpustnost C je při normální teplotě cca 0,02% C. Je-li více uhlíku, pak vznikají karbidy (CrFe)₂₃C₆, které obsahují přes 70% Cr. Tyto karbidy se vylučují na hranicích austenitických zrn a hrozí nebezpečí interkrystalické koroze a snížení houževnatosti.“ [11] Tzv. „stabilizace austenitické oceli“ se provádí titanem nebo niobem. Tyto stabilizační prvky se váží s volným uhlíkem v oceli a je zamezeno vzniku karbidů (M-Cr)₂₃C₆. [13]

1.7.3 Chrommanganové korozivzdorné oceli

„Nikl se z finančních důvodů téměř nebo úplně nahrazuje manganem a dusíkem. Mangan i nikl mají podobné vlastnosti na rozšiřování oblasti γ . Cr-Mn-Ni-N oceli jsou výhodné z hlediska dostupnosti přísad a pevnostních vlastností. Mají však nižší tvárnost, houževnatost a svařitelnost za studena, také odolnost proti korozi je v některých případech menší oproti ocelím na bázi Cr-Ni“.[12] Typickým zástupcem těchto ocelí je ocel P900.

1.7.4 Martenzitické korozivzdorné oceli

„Obsahují z korozivzdorných ocelí nejvyšší obsah uhlíku v rozmezí 0,08% až 1% i výše. Jejich pevnost lze výrazně zvyšovat kalením. Při kalení vznikající martenzitická struktura je křehká. Po kalení proto následuje obvykle popouštění. Také martenzitické korozivzdorné oceli obsahují až 18 % Cr a prokalují se i ve velkých průřezech. Vedle chromu se martenzitické korozivzdorné oceli legují též niklem a molybdenem. Čistě chromové typy s obsahem C přibližně do 0,25% slouží jako konstrukční ocel. S vyšším obsahem C se používají k výrobě nástrojů (nože). Se vzrůstajícím obsahem C se pro zachování dostatečné korozní odolnosti zvyšuje i obsah Cr. Příklad Ni až do obsahu 6%, dovoluje zvýšit obsah Cr v rozmezí 16% až 18%. Dosahuje se tak příznivých mechanických vlastností a dobré korozní odolnosti. Kalitelné korozivzdorné oceli jsou feromagnetické. Velmi pomalým ochlazováním z austenitizační teploty se vznik martenzitu potlačí a vzniklá struktura je feritická s vyloučenými karbidy chromu. Feritickou strukturu lze získat i delším ohřevem na teplotu blízko pod A_{c1} . Martenzitické oceli jsou omezeně svařitelné do obsahu C 0,20%.” [12]

1.7.5 Austenitické korozivzdorné oceli

„Strukturu těchto ocelí tvoří převážně tzv. γ -austenit. Austenitická struktura vzniká při dostatečném obsahu tzv. austenitotvorných prvků (Ni, Mn, N). Základním typem je chrom-niklová austenitická ocel s 18% Cr a 9% Ni. Pro docílení požadované korozní odolnosti a mechanických vlastností, se přisazují další legující prvky. Pro zachování austenitické struktury však musí být působení austenitotvorných a feritotvorných prvků vyvážené.“ [12]

„Vliv základních a doprovodných prvků na vlastnosti lze schematicky charakterizovat následovně:

- celková korozní odolnost (Cr, Mo, Cu, Si, Ni)
- mechanické vlastnosti (N)
- obrobiteľnosť (S, Se, P, Pb, Cu)
- odolnosť proti bodové a štrbinové korozi (Mo, Si, N)“ [12]

„Austenitické korozivzdorné oceli nepodléhají fázovým přeměnám a jsou nemagnetické. Austenitické korozivzdorné oceli jsou velmi dobře svařitelné a značně houževnaté i při nízkých teplotách. Austenitických korozivzdorných ocelí existuje mnoho druhů a modifikací.“ [12]

1.7.6 Austeniticko-feritické (duplexní) korozivzdorné oceli

Austeniticko-feritické oceli se také označují jako duplexní oceli, kde označení duplexní je odvozeno od jejich struktury, která se skládá ze dvou složek – 50% austenitu. 50% feritu. Význam použití těchto ocelí stále roste, a to hlavně v případě oceli X2CrNiMoN22-5-3 (Wr.N. 1.4462). Obsah 22% Cr, ca. 5% Ni a ca. 3% Mo u o této oceli (Wr.N. 1.4462) vede k zisku austeniticko-feritické struktury. [5]

Výhodou těchto ocelí jsou tedy dosahované hodnoty meze průtažnosti ($R_{p0,2}$), při dobrých hodnotách houževnatosti. Dobrá je i únavová pevnost, včetně situací kdy na ocel působí korozní prostředí. Odolnost proti korozi pod napětím je v případě těchto ocelí lepší, než mají oceli austenitické. [5]

Pro dobré vlastnosti, které duplexní ocele nabízejí, je jejich použití velmi široké a mohou být použité i na výrobu zařízení pro chemický průmysl a v technice pro moře a pobřeží. [5]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této práce je najít vhodné mořidlo pro moření heterogenních svařovaných výrobků. Dalším cílem je stanovit dobu moření a podmínky, které proces moření ovlivňují. Dalšími cíli je zjistit, zda při moření nedošlo ke změnám vlastností mořených povrchů, a posoudit korozní odolnost mořených výrobků.

V této experimentální části byly před všemi experimenty upraveny rozměry vzorků a následně byly vzorky vždy odmaštěny a osušeny.

Během experimentální části byly prováděny následující experimenty:

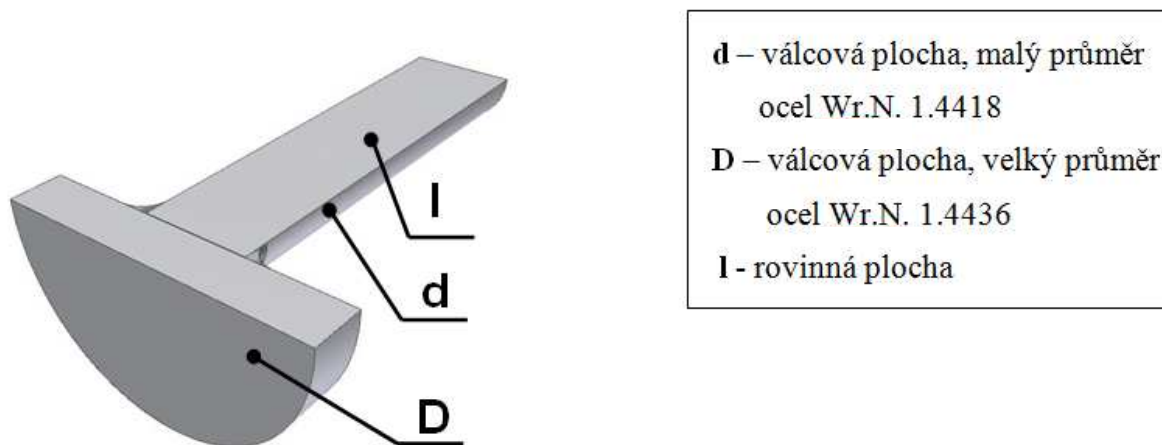
- Moření vzorku v lázni dodané zadavatelem práce
- Zjištění změny povrchových drsností jednotlivých ploch
- Vyvinutí vlastní mořící lázně
- Ověření, zda při moření v námi vyvinuté lázni nedochází k navodíkování vzorků – pomocí zkoušky rázem v ohybu
- Vývoj nové mořící lázně obsahující Inhibitor P29
- Porovnání vyvinutých mořících lázní
- Zjištění, jak teplota mořící lázně ovlivňuje proces moření a hledání vhodné koncentrace mořící lázně
- Moření heterogenních vzorků vyvinutými mořícími lázněmi
- Korozní zkouška v korozní komoře - ověření korozní odolnosti heterogenních výrobků z různých korozivzdorných ocelí

2.1 Změna drsnosti mořených ploch

Vzorek je svařenec martenzitické oceli Wr.N. 1.4418 a austenitické oceli Wr.N. 1.4436, viz. Obr.17, který se nechal podélně rozříznout, čímž vznikl vzorek č.1 a vzorek č.2. Jeden z těchto vzorků byl mořen v lázni dodané od zadavatele a druhý vzorek byl mořen namíchanou vlastní lázní podle dodaného předpisu (z důvodu možné záměny lázní):

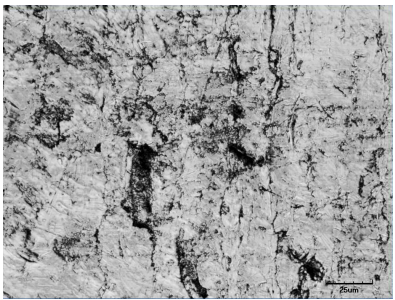
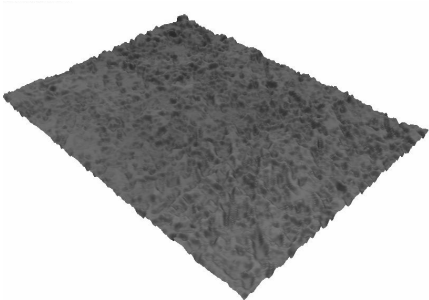
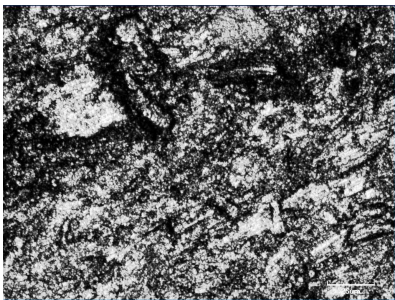
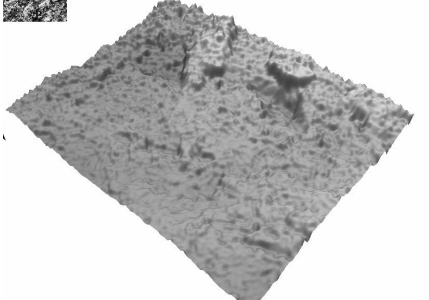
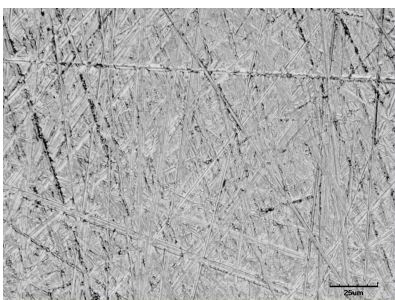
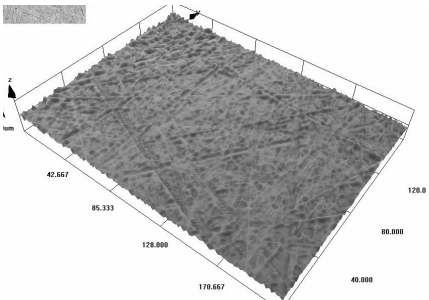
- 18-22% 50% HNO₃
- 0,8-1% 70% HF
- Zbytek H₂O

V těchto dvou lázních byly vzorky mořeny z důvodu, aby se vyloučila možnost, že dodaná lázeň byla špatně namíchaná. Po odmoření byly oba vzorky opláchnuty pod tekoucí vodou a bylo konstatováno shodné působení mořících lázní na vzorek č.1 a na vzorek č.2.

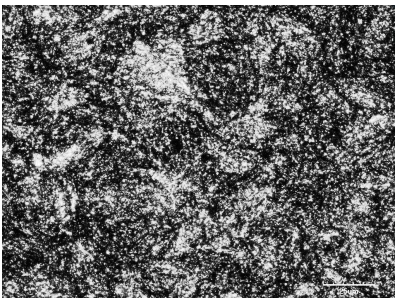
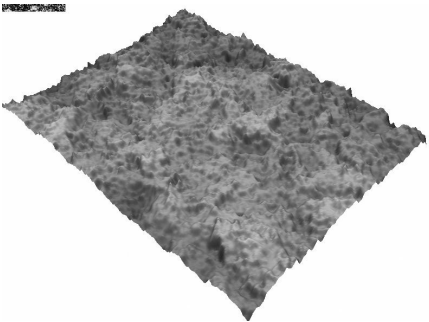

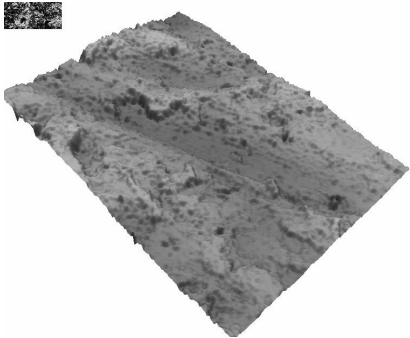
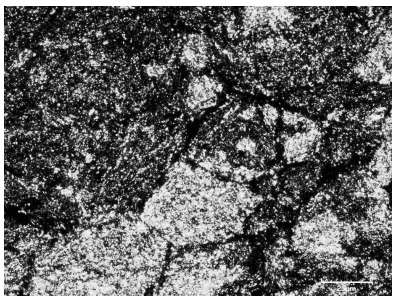
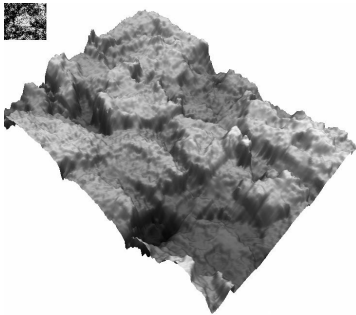


Obr.17 - Vzorek

Dále byla provedena kontrola drsnosti povrchu mořených vzorků a bylo konstatováno zvětšení drsnosti na martenzitické části svařence tj. na tyčové oceli z materiálu Wr.N. 1.4418. Největší změna drsnosti po moření byla zaznamenána na rozřezové ploše, kde bylo provedeno jemné metalografické broušení. Plasticky deformovaná válcová část svařence dodaná v neobrobeném stavu, byla mořením, a z toho vyplývající negativní změnou drsnosti, zasažena podstatně méně. Během moření nedošlo k výrazné změně rozměrů mořeného svařence. Hodnoty drsností ploch před mořením jsou uvedeny v Tab.1, hodnoty plošných drsností ploch po moření jsou uvedeny v Tab.2. Tabulky také obsahují snímky povrchu z konfokálního mikroskopu při zvětšení 500x.

		2D	3D	Plošná drsnost povrchu [μm]
1 před m.	d			0,9
	D			2,8
	I			0,7

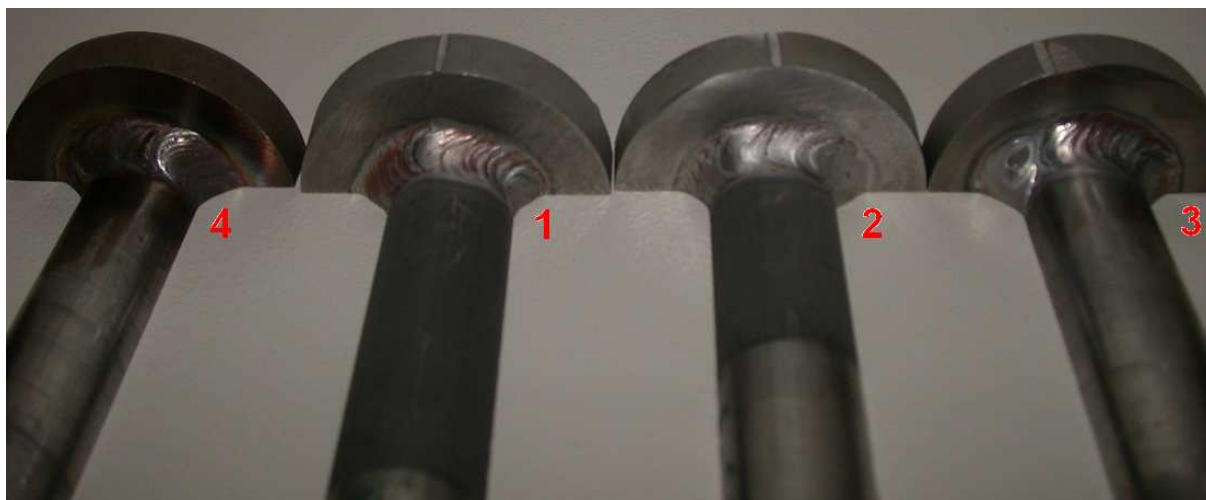
Tab.1 - Hodnoty plošné drsnosti ploch před mořením, zvětšeno 500x

		2D	3D	Plošná drsnost povrchu [μm]
1 po m.	d			2,1
	D			2,1
	l			6,6

Tab.2 - Hodnoty plošné drsnosti ploch po moření, zvětšeno 500x



Obr.18 - Vzorky po moření v jednotliv. lázních (vyleštěná plocha)



- 1 - vzorek mořen dodanou lázní od zákazníka
- 2 - vzorek mořen lázní namíchanou dle dodaného předpisu
- 3 - vzorek mořen vlastní lázní
(20% H₂O₂, 20% HNO₃, 20% HCl, 40% H₂O)
- 4 - vzorek v dodaném stavu

Obr.19 - Vzorky po moření v jednotliv. lázních (svarový spoj)

Na základě získaných poznatků je nutná změna technologie moření tak, aby nebyla napadána martenzitická část tj. materiál 1.4418

Změna technologie moření s sebou nese výměnu kyseliny fluorovodíkové (HF) za jinou složku, která by nenapadala přednostně martenzitickou část svařence. Při rešeršní činnosti byly nalezeny odkazy na normu ASTM A380 a A967 (na základě normy QQ-P-35C US Defense Department) využívající k pasivaci a čištění směs HNO_3 a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Tato popisovaná směs je uváděna jako mořící lázeň i pro austenitické oceli. Popisované normy však neuvádějí žádné doporučení ohledně moření heterogenních svařenců z více korozivzdorných materiálů. Po vložení vzorku do lázně a 17 hodinovém působení, bylo konstatováno, že tato mořící lázeň nefunguje, protože nedošlo k odstranění náběhových barev ani jiných nedokonalostí. Na druhou stranu nedošlo také k přednostnímu napadání komponent svařence. Byla proto provedena úprava chemického složení tak, aby se dosáhlo působení i na korozivzdorné materiály, ale bez přednostního napadání martenzitické části. Aby došlo k velmi rychlému vyčištění povrchu byly zvoleny chemikálie (HNO_3 a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) v koncentrované formě. Očištění vzorku, v této lázni bylo za dobu cca 6 hodin porovnatelné s působením původní mořící lázně v rozsahu 16 hodin. Byly také provedeny modifikace uvedené lázně, které napomohly získat další poznatky a možnosti její ekvivalentní náhrady.

Složení vyvinutého mořidla má dvoufázové působení. Jedna složka působí jako silně oxidující a korozní činidlo, které napadá veškeré nedokonalosti na povrchu součásti. Druhá, oxidické produkty likviduje bez poškozování povrchu a nežádoucí reakce. S ohledem na dosažené výsledky bylo připraveno mořidlo na bázi H_2O_2 (20% H_2O_2 , 20% HNO_3 , 20% HCl , 40% H_2O), které splňuje tyto požadavky. Při moření svařence ponorem nastává problém s vyplavováním H_2O_2 z lázně, což způsobuje změnu chemického složení mořící lázně, tzv. chemickou vyčerpanost lázně.

Pod pojmem chemická vyčerpanost lázně si je potřeba představit snížení koncentrace lázně, která vzniká v důsledku uvolňování chemických látek z lázně během samotného procesu moření. Udržení konstantního chemického složení je složité.

Dalším problémem, který tato mořící lázeň přináší, je velmi rychlá plynná reakce, která s ohledem na složení mořidla může vyústit v poranění obsluhy mořící lázně. Vzorky mořené v jednotlivých lázních jsou zobrazeny na Obr.18 a Obr.19.

2.2 Kontrola „navodíkování“ vzorků

Protože během moření dochází k uvolňování vodíku z mořící lázně, bylo nutné zkontrolovat, zda nedochází k navodíkování mořeného heterogenního výrobku. Kontrola byla provedena zkouškou rázem v ohybu, protože pokud by opravdu během moření došlo k navodíkování materiálu, pak by se měla snížit i vrubová houževnatost materiálu.

Technologie moření byla prováděna v prostředí roztoku kyseliny dusičné a chlorovodíkové s přítomností oxidačního činidla (H_2O_2).

Složení mořicí lázně:

- 20% 65% HNO₃
- 20% 38% HCl
- 20% H₂O₂
- Zbytek H₂O

Moření probíhá:

- při teplotě cca 36 °C
- čas 5-25 sekund

Po každé technologické operaci následovalo opláchnutí tlakovou vodou.

Každý dodaný materiál byl rozřezán na šest hranolů cca 11x11x57 mm pro výrobu zkušebních tyčí pro zkoušku rázem v ohybu (10x10x55mm) tento rozměr byl volen s ohledem na experimenty s mořicí lázní – v případě napadení a odleptání povrchu by bylo možno hranol upravit na požadované rozměry. U martenzitické oceli Wr.N. 1.4418 byl tento počet zdvojnásoben pro potřeby experimentu za normálních teplot. Z daného množství hranolků byla náhodným výběrem vybrána polovina hranolů, která byla vystavena působení mořidla. Doba působení mořidla na vzorky byla stanovena na 3 hodiny a teplota během experimentu nebyla korigována. U martenzitické oceli Wr.N. 1.4418 byly této lázni vystaveny 3 vzorky (3 hodiny) a další 3 vzorky byly podrobeny moření dle výše uvedeného postupu (5-25 sekund)

Po provedení experimentu bylo konstatováno, že takto dlouhá expozice materiálu neznamenal pro materiály Wr.N.1.4436, Wr.N.1.4301, Wr.N.1.4404, Wr.N.1.4462 problém z hlediska napadení povrchu. Materiál Wr.N. 1.4418 měl napadený povrch a jeho celkový stav byl výrazně horší než ostatní materiály. Po proměření byl zjištěn úbytek materiálu o velikosti cca 1mm – tento úbytek byl však rovnoměrný ve všech směrech.

U hranolů z materiálu Wr.N. 1.4418, které byly mořeny kratší dobu, problém s napadáním povrchu zaznamenán nebyl. Dále bylo provedeno finální opracování materiálu do podoby zkušební tyče pro zkoušku rázem v ohybu.

Toto zpracování však naráželo na problém materiálu Wr.N. 1.4418, který bylo nutné, z důvodu velmi špatného stavu povrchu a výrazné hloubky napadení, obrobit na rozměr 9x9x55. Poté byly všechny zkušební tyče obrobena na tento rozměr, aby byl vyloučen vliv změny rozměrů a opatřeny vrubem V2 mm. Tyče, které byly vystaveny mořidlu byly ještě jednou mořeny – tentokrát však dle technologického postupu (5-25s). Následně byly tyče přeráženy za normální a snížené teploty na kladivu typu Sharpy s kladivem o celkové energii 300J. Následná tabulka ukazuje hodnoty vrubové houževnatosti pro jednotlivé vzorky a průměry ze 3 vzorků.

1.4436			1.4301			1.4418		
	[J/cm ²]	PRŮMĚR		[J/cm ²]	PRŮMĚR		[J/cm ²]	PRŮMĚR
L1	257,14	277,78	L1	266,67	267,72	N1	107,94	106,35
L2	287,30		L2	253,97		N2	109,52	
L3	288,89		L3	282,54		N3	101,59	
N1	290,48	278,31	N1	261,90	261,9	T1	122,22	117,99
N2	266,67		N2	269,84		T2	120,63	
N3	277,78		N3	253,97		T3	111,11	
1.4404			1.4462			1.4418		
	[J/cm ²]	PRŮMĚR		[J/cm ²]	PRŮMĚR		[J/cm ²]	PRŮMĚR
L1	276,19	279,37	L1	365,08	287,83	L1	104,76	106,88
L2	273,02		L2	228,57		L2	109,52	
L3	288,89		L3	269,84		L3	106,35	
N1	263,49	266,14	N1	238,10	291,01	M1	98,41	99,47
N2	269,84		N2	320,63		M2	103,17	
N3	265,08		N3	314,29		M3	96,83	

T- nemořeno, 20°C
N - nemořeno, -40°C
L - mořeno 5-25 s
M - mořeno 3 hod

Tab.3 - Výsledky zkoušky rázem v ohybu

Z prezentovaných výsledků lze vyslovit závěr, že moření neovlivňuje hodnotu vrubové houževnatosti a to ani za snížených teplot. Snížení v rozsahu cca 5% nastalo u materiálu Wr.N. 1.4418, který byl mořen 3 hodiny. Toto snížení vrubové houževnatosti lze přisuzovat stavu povrchu, který přes veškerou snahu ještě vykazoval stopy po napadení mořidlem (hluboké důlky).

2.3 Porovnání mořící lázně kde je použit Inhibitoru P29 s vlastní lázní

Po vyvinutí vlastní mořící lázně obsahující peroxid vodíku, byl zadavatelem práce kladen důraz na nahrazení peroxidu vodíku jinou chemickou látkou. Důvodem pro nahrazení peroxidu vodíku bylo jeho vyprchávání z mořící lázně a následná změna koncentrace této lázně a nebezpečné páry uvolňující se při jeho použití z mořící lázně. Po konzultaci s odborníkem, nám bylo doporučeno nahradit peroxid vodíku Inhibitorem P29.

Bylo provedeno porovnání vlastní mořící lázeň (20% H_2O_2 , 20% HNO_3 , 20% HCl , 40% H_2O) s lázní, kde bude použit Inhibitor P29. Jako základ pro lázeň s použitím Inhibitoru P29 posloužila naše vlastní lázeň, ve které byl při zachování jednotlivých koncentrací peroxid vodíku nahrazen právě Inhibitorem P29. Po náhradě tedy vznikla lázeň o koncentraci 20% Inhibitor P29, 20% HNO_3 , 20% HCl , 40% H_2O .

Pro experiment byl tentokrát použit svařenec, který byl ze stejných materiálů, jako předešlý vzorek na Obr.17. Tentokrát vzorek nebyl podélně rozřezán jako v předchozích experimentech, pouze byly upraveny rozměry vzorku.

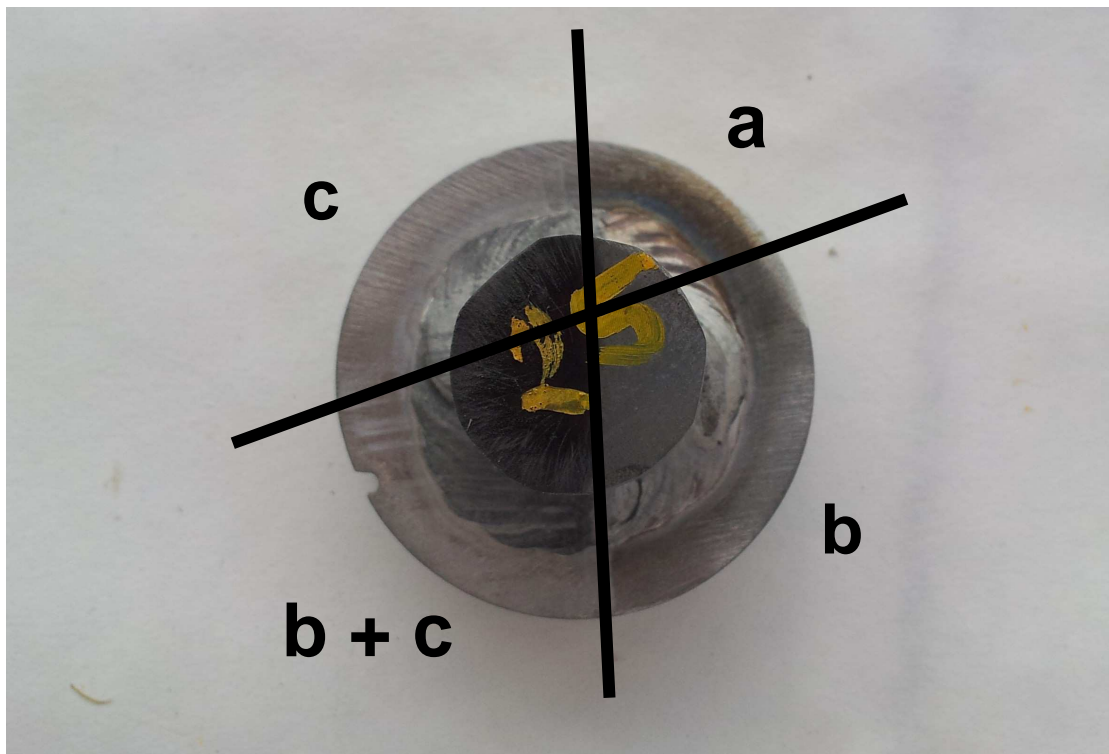
Vzorek byl nejdříve mořen v lázni, kde byl použit peroxid vodíku. Doba moření byla 20s a teplota mořící lázně v průběhu moření nebyla kontrolována. Nádoba s mořící lázní však byla umístěna ve vodní lázni a mořící lázeň byla před mořením ustálena na pokojové teplotě.

Po odmoření byl vzorek opláchnut pod tekoucí vodou, osušen a následně mořen v lázni s Inhibitorem P29, viz.Obr.20. Do lázně byl pro tento případ umístěn tak, aby se z části mořila již odmořená i neodmořená plocha, jak je možné vidět na Obr.21.



Obr.20 - Moření vzorku v mořící lázni s Inhibitorem P29

Uvedeným postupem bylo dosaženo porovnání nemořené plochy, s plochami mořenými třemi různými způsoby, viz Obr.21.



a – nemořeno

b – mořeno v 20% H₂O₂, 20% HNO₃, 20% HCl, 40% H₂O ;10s

c – mořeno v 20% Inhibitor P29, 20% HNO₃, 20% HCl, 40% H₂O ;10min

Obr.21 - Vzorek po odmoření – vzniklé plochy na vzorku

Proces moření probíhal za stejných podmínek jako v předchozím případě, jen doba moření byla prodloužena na 10 min. Při vyjímání vzorku z této mořící lázně však bylo zjištěno, že během moření došlo ke zvýšení povrchové teploty mořeného vzorku. V důsledku zvýšení povrchové teploty vzorku muselo dojít i ke zvýšení teploty mořící lázně.

Hodnocením mořených ploch se dospělo k výsledku, že obě mořící lázně, odstranily dostatečně nečistoty ze svaru. Při použití mořící lázně obsahující peroxid vodíku bylo dokonce dosaženo lepších výsledků než v případě lázně s Inhibitorem P29. Po moření v lázni s inhibitorem došlo na martenzitické části svařence k degradaci povrchu materiálu.

2.4 Vliv teploty mořicí lázně na proces moření








V předchozím experimentu, kdy byl vzorek mořen v lázni obsahující Inhibitor P29, došlo během procesu moření ke zvýšení teploty této mořicí lázně. Protože nebylo specifikováno, jak zvýšení teploty mořicí lázně ovlivnilo proces moření a výsledný mořený povrch, byl proveden tento experiment. Vliv teploty mořicí lázně byl tentokrát sledován mořením v lázních o různých teplotách a koncentracích, pro lázeň obsahující peroxid vodíku i pro lázeň obsahující Inhibitor P29. Dále bylo uvažováno, že s rostoucí teplotou mořicí lázně se bude zvyšovat i efektivita procesu moření, a proto byly upraveny koncentrace mořicích lázní následujícím způsobem:

5ml roztoku, získaných namícháním (1) či (2) bylo ředěno vodou o různých objemech, viz. Tab.4 a Tab.5.









- 50 dílků HNO_3
 - 10 dílků HCl
 - 10 dílků Inhibitor P29
- } (1)

- 50 dílků HNO_3
 - 25 dílků HCl
 - 25 dílků H_2O_2
- } (2)

Jako vzorek byla použita martenzitická ocel Wr.N. 1.4418 a to z toho důvodu, že martenzitická část svařence byla při moření vždy napadena přednostně. Vzorky byly zhotoveny z odřezků od úpravy rozměrů svařenců a ze zkušebních tyčí pro zkoušku rázem v ohybu. Doba moření byla pro všechny koncentrace mořicích lázní stejná - 60 min.

(1) + H₂O				
	Odmořené vzorky	H₂O [ml]	Mořeno při [°C]	Doba moření [min]
a)		20	20	60
b)		30		
c)		40		
d)		50		
e)		60		
f)		30	30 - 40	
g)		60	40 - 50	

Tab.4 - Výsledky moření v lázni (1)

(2) + H₂O				
	Odmořené vzorky	H₂O [ml]	Mořeno při [°C]	Doba moření [min]
a)		20	20	60
b)		30		
c)		40		
d)		50		
e)		30	30 - 40	
f)		30	40 - 50	
g)		60	30 - 40	
h)		60	40 - 50	

Tab.5 - Výsledky moření v lázni (2)

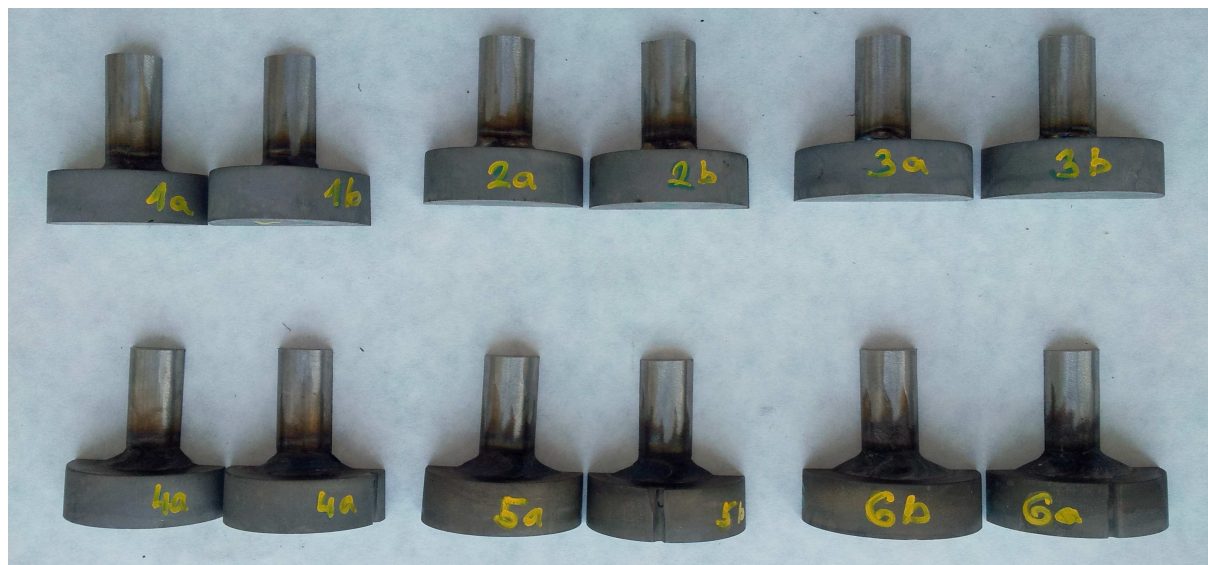
Udržení konstantní teploty mořící lázně během procesu moření, bylo v podmínkách experimentu značně problematické, proto proces moření vždy probíhal v určitém intervalu teplot. V případě moření v lázni (1) + H₂O nedošlo ani v případě zvýšení teploty mořící lázně k odmoření materiálů. Tyto mořící lázně tedy byly vyhodnoceny jako nevyhovující.

Mořením v mořící lázni (2) + H₂O bylo dosaženo odmoření materiálu již při pokojové teplotě mořící lázně. Za povšimnutí stojí fakt, že došlo k odmoření v případě (2)c), ale v případě (2)b) nikoliv. Vzhledem k tomu, že došlo k odmoření v případě (2)c), kdy byl roztok naředěn větším množstvím H₂O než v případě (2)b), mělo by z logického hlediska dojít k odmoření i v tomto případě. To, že k odmoření nedošlo, je přikládáno podmínkám experimentu, ve kterých není možné podchytit všechny vlivy působící na proces moření. Podobný jev nastal i v případě (2)h), kdy byl vzorek mořen při stejné koncentraci jako v případě (2)g), jen s tím rozdílem, že většímu odmoření došlo v případě (2)g), kdy byl vzorek mořen v lázni o vyšší teplotě. Zde však samotný proces moření mohl být ovlivněný tzv. chemickou vyčerpaností lázně, protože v případě (2)h) byl vzorek mořen ve stejné lázni jako u (2)g), jen zde byla zvýšena teplota mořící lázně. Pro další experimenty bude používána lázeň (2)c), což je nejnižší koncentrace lázně obsahující inhibitor, se kterou bylo dosaženo odmoření vzorku. Vzhledem k chemickému složení lázně, není vhodné lázeň ohřívat, protože páry dané lázně by mohly ohrozit obsluhu. Z bezpečnostních důvodů, by však měl být zajištěn odvod par i u lázní, které jsou používány při pokojové teplotě (20°C). Výhoda nízké koncentrace lázně (2)c) je v nižších provozních nákladech při použití v provozu, další výhodou je, že k chemické vyčerpanosti lázně bude docházet pomaleji než v případě lázní s vyšší koncentrací. Roztok (2)c) může být zapsán také jako: 6% HNO₃, 3% Inhibitor P29, 3% HCl, 88% H₂O.

2.5 Moření vzorků ve vyvinutých mořících lázních

Lázeň s Inhibitorem P29 (6% HNO₃, 3% Inhibitor P29, 3% HCl, 88% H₂O), která byla experimentálně vyvinuta předchozím experimentem byla aplikována pouze na vzorek z martenzitické oceli Wr.N. 1.4418. Naším úkolem je však najít vhodné mořidlo pro moření heterogenních výrobků, a proto v této lázni nyní budou mořeny svařence martenzitické oceli Wr.N. 1.4418 (válcová část o menším průměru) a austenitické oceli Wr.N. 1.4436 (válcová část o větším průměru), viz. Obr.17.

Vzorky byly upraveny na stejné rozměry a následně očíslovány podle intenzity zbarvení náběhové barvy a zašpinění svaru, od nejméně zbarveného a zašpiněného (1) po nejvíce zbarvený a zašpiněný svar (6). Informace o provedení svarů nebyly zadavatelem práce poskytnuty. Pro získání více vzorků, byly svařence podélně rozřezány a následně označeny a) a b), jak je znázorněno na Obr.22. Velikost plochy svaru byla u všech vzorků přibližně stejná.



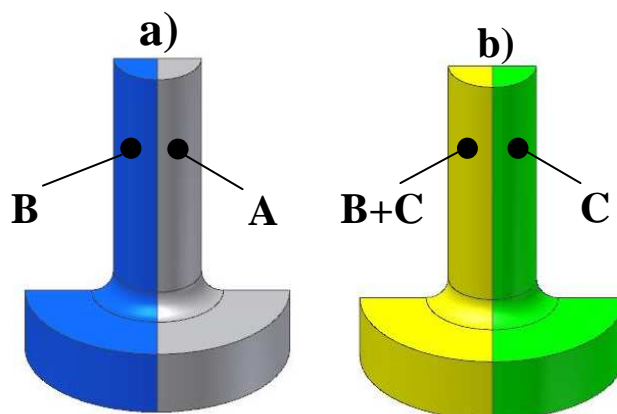
Obr.22 - Vzorky před mořením vyvinutými lázněmi

Pro porovnání výsledků budou vzorky mořeny také v lázni s peroxidem vodíku i v kombinaci obou dvou lázní. Chemické složení lázní pro moření vzorků v tomto experimentu, bylo následující:

- 20% H_2O_2 , 20% HNO_3 , 20% HCl , 40% H_2O
- 6% HNO_3 , 3% Inhibitor P29, 3% HCl , 88% H_2O

Protože vzorky byly mořeny ve výše uvedených mořících lázních a i v jejich kombinaci, pak je pro názornost uvedeno také schéma moření jednotlivých ploch, viz. Obr.23.

Plochy vzorků byly mořeny následujícím způsobem:



A – nemořeno

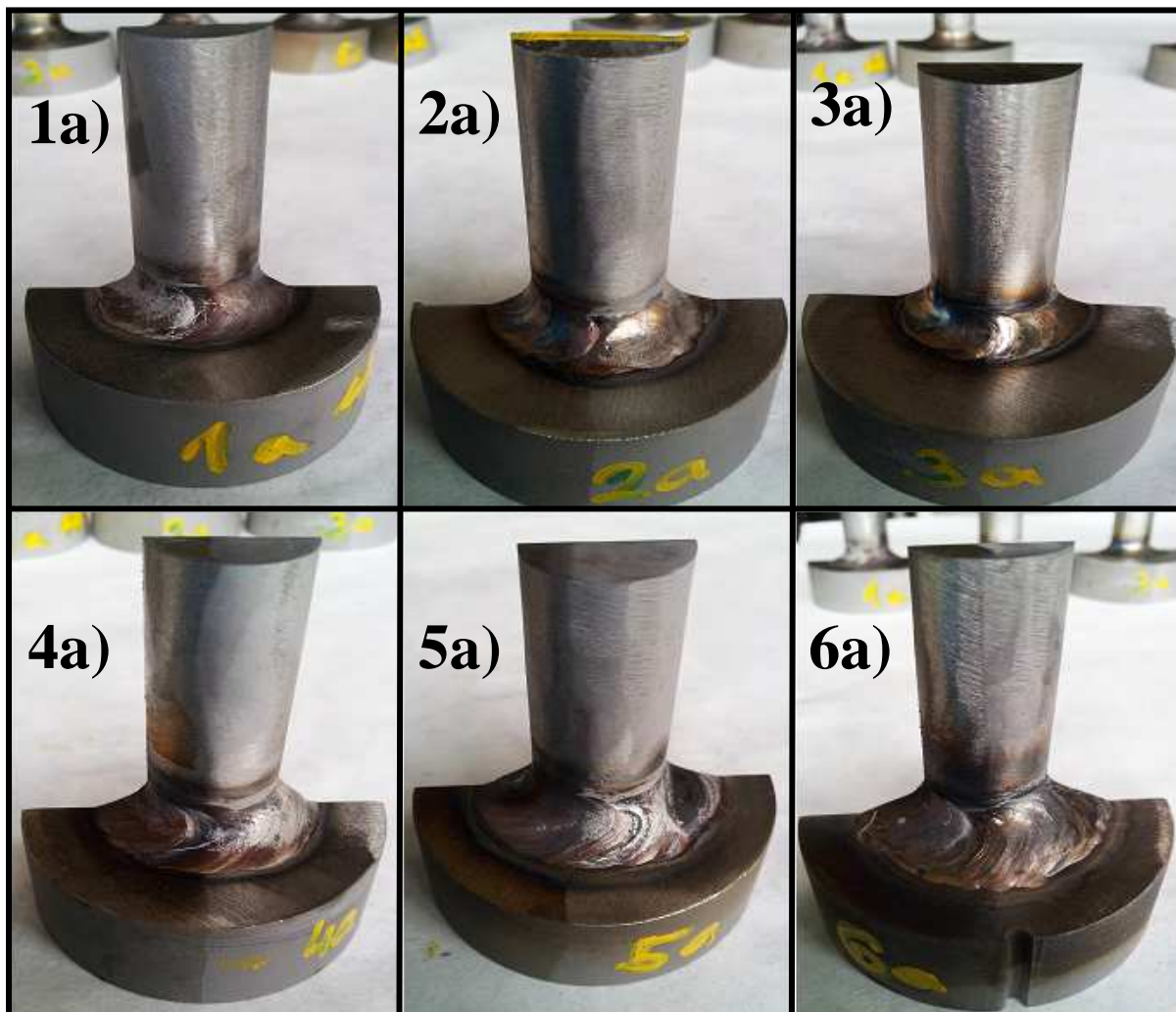
B – 20% H_2O_2 , 20% HNO_3 , 20% HCl , 40% H_2O

C - 6% HNO_3 , 3% Inhibitor P29, 3% HCl , 88% H_2O

Obr.23 - Způsob moření vzorků námi vyvinutými mořidly

2.5.1 Moření v lázni 20% H₂O₂, 20% HNO₃, 20% HCl, 40% H₂O

Vzorky s označením a) byly mořeny v lázni obsahující peroxid vodíku. Moření probíhalo po dobu 10s, během samotného procesu nebyla sledovaná teplota mořící lázně. U vzorku 1a) byla omylem mořena druhé poloviny vzorku, než ukazuje značení na Obr.23. Při hodnocení mořených ploch (Obr.24) bylo vidět, že na vzorku 3a) došlo pouze k velmi slabému očištění svaru. Jelikož nebylo dáno, jakým způsobem svařování byly u jednotlivých vzorků provedeny svary, mohlo by toto slabé očištění být způsobeno odlišným způsobem provedení svaru, oproti ostatním vzorkům. Dále u vzorku 6a) nedošlo žádnému očištění svaru, to opět může být zaviněno způsobem svařování daného vzorku. Vzhledem k tomu, že všechny vzorky byly postupně mořeny v jedné mořící lázni, pak lze uvažovat, že výsledek u vzorku 6a) mohl být ovlivněn chemickou vyčerpaností lázně.



Obr.24 – Vzorky po odmoření ve vlastní lázni s peroxidem vodíku

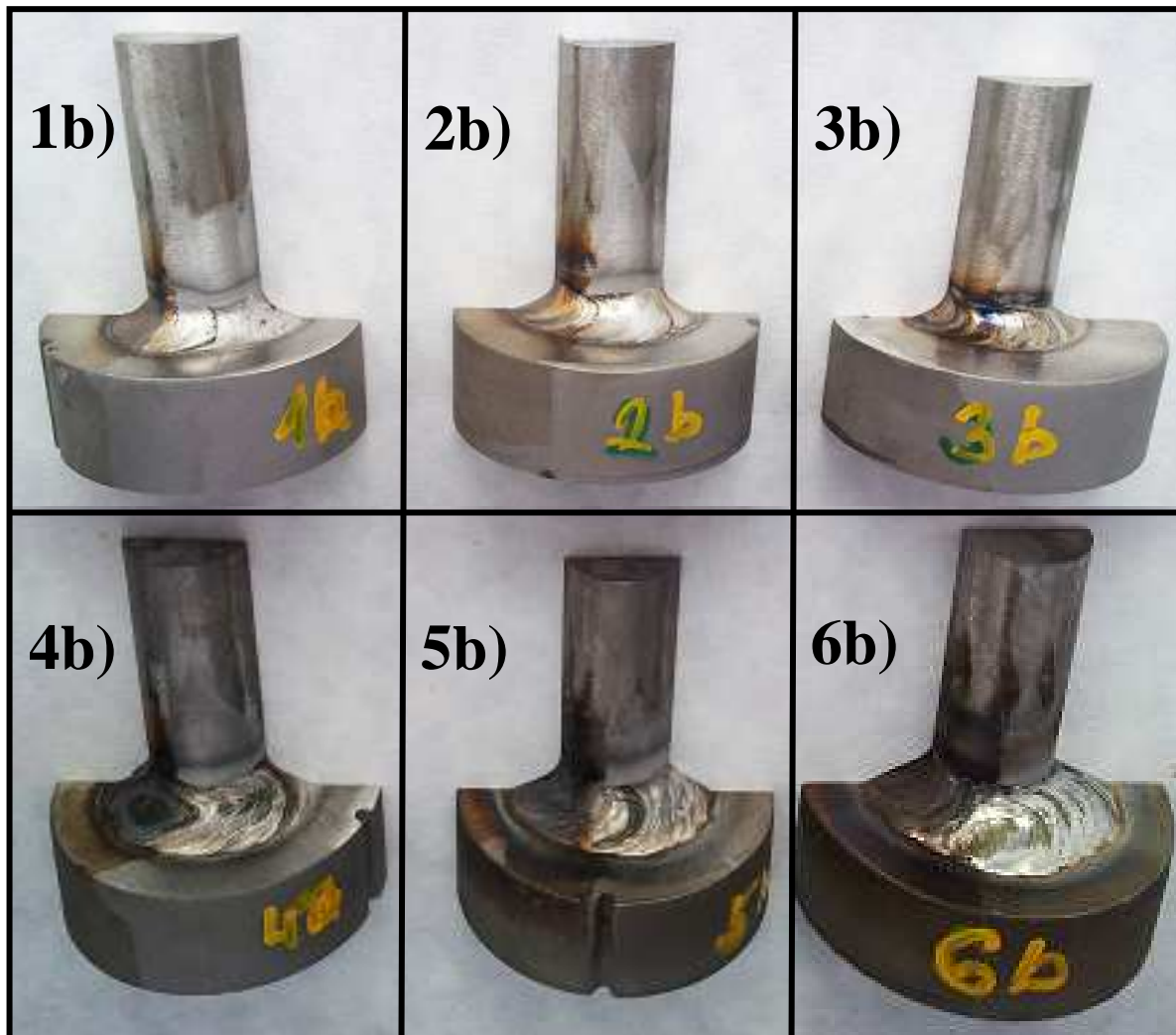
2.5.2 Moření v lázni 6% HNO₃, 3% Inhibitor P29, 3% HCl, 88% H₂O

V tomto případě probíhalo moření po dobu 60min a byly mořeny poloviny vzorků s označením b), tak, jak je to znázorněno na Obrázku 20. Před začátkem moření byla teplota mořící lázně ustálena na pokojové teplotě a v průběhu procesu byla teplota lázně kontrolována a udržována přibližně na pokojové teplotě. Všechny vzorky byly mořeny současně, čímž byl odstraněn vliv chemické vyčerpanosti lázně, který se mohl projevit tehdy, pokud by vzorky byly v lázni mořené postupně. Tento proces byl simulací, jak by moření mohlo probíhat ve výrobě, viz. Obr.25.



Obr.25 - Moření vzorků ve vlastní lázni s Inhibitorem P29

Mořením v této lázni bylo dosaženo mnohem lepšího očištění svaru u všech vzorků, než v předchozím případě, kdy byla použita mořící lázeň obsahující peroxid vodíku. Vzorky po moření v lázni s Inhibitorem P29 jsou na Obr.26.



Obr.26 – Vzorky po odmoření ve vlastní lázni s Inhibitorem P29

2.5.3 Moření pomocí dvou lázní

Pro porovnání výsledků mořených ploch v jednotlivých lázních, byly vzorky mořeny také v jejich kombinaci. Daná plocha vzorku b) (viz. Obr.23) byla mořena nejprve v lázni obsahující peroxid vodíku. Po moření byly vzorky opláchnuty pod tekoucí vodou, osušeny a následně mořeny v lázni obsahující Inhibitor P29. Samotné procesy moření probíhaly pro jednotlivé lázně za stejných podmínek a stejnými postupy, jako u dvou výše uvedených experimentů. Výsledky mořených ploch kombinací obou lázní byly srovnatelné jako v případě použití lázně s Inhibitorem P29. Moření kombinací těchto lázní bylo pro výrobu zavrženo, protože oproti lázni s Inhibitorem P29 nebylo dosaženo žádného zlepšení a provozní náklady, a také celková časová náročnost je vyšší.

Všechny výsledky získané z mořících procesů jsou hodnoceny pouze vizuálně. Pokud by mořené plochy byly hodnoceny jinou osobou, pak by se mohlo hodnocení touto osobou od uvedeného hodnocení lišit. Zhodnocení kvality mořených ploch bylo ověřeno pomocí korozní zkoušky v korozní komoře.

2.6 Korozní zkoušky v korozní komoře

Pro ověření výsledků mořených ploch z předešlých experimentů, byly vzorky vystaveny korozní zkoušce. Korozní zkouška probíhala v korozní komoře za pomoci solné mlhy. Mořené vzorky zde byly tomuto koroznímu prostředí vystaveny po dobu 200h. Umístění vzorků v korozní komoře je znázorněno na Obr.27. Celý proces probíhal podle normy ČSN EN ISO 9227. Zkušební podmínky této zkoušky jsou uvedeny v Tab.6.

Zkušební podmínky	
Parametr zkušební metody	Neutrální solná mlha
Průměrná rychlost shromažďování mlhy z vodorovné sběrné plochy 80cm ²	1,5 ml/h ± 0,5 ml/h
Obsah chloridu sodného (v nashromážděném roztoku)	50 g/l ± 5g/l
pH (nashromážděného roztoku)	6,5 až 7,2

Tab.6 - Zkušební podmínky v korozní komoře



Obr.27 - Umístění vzorků v korozní komoře

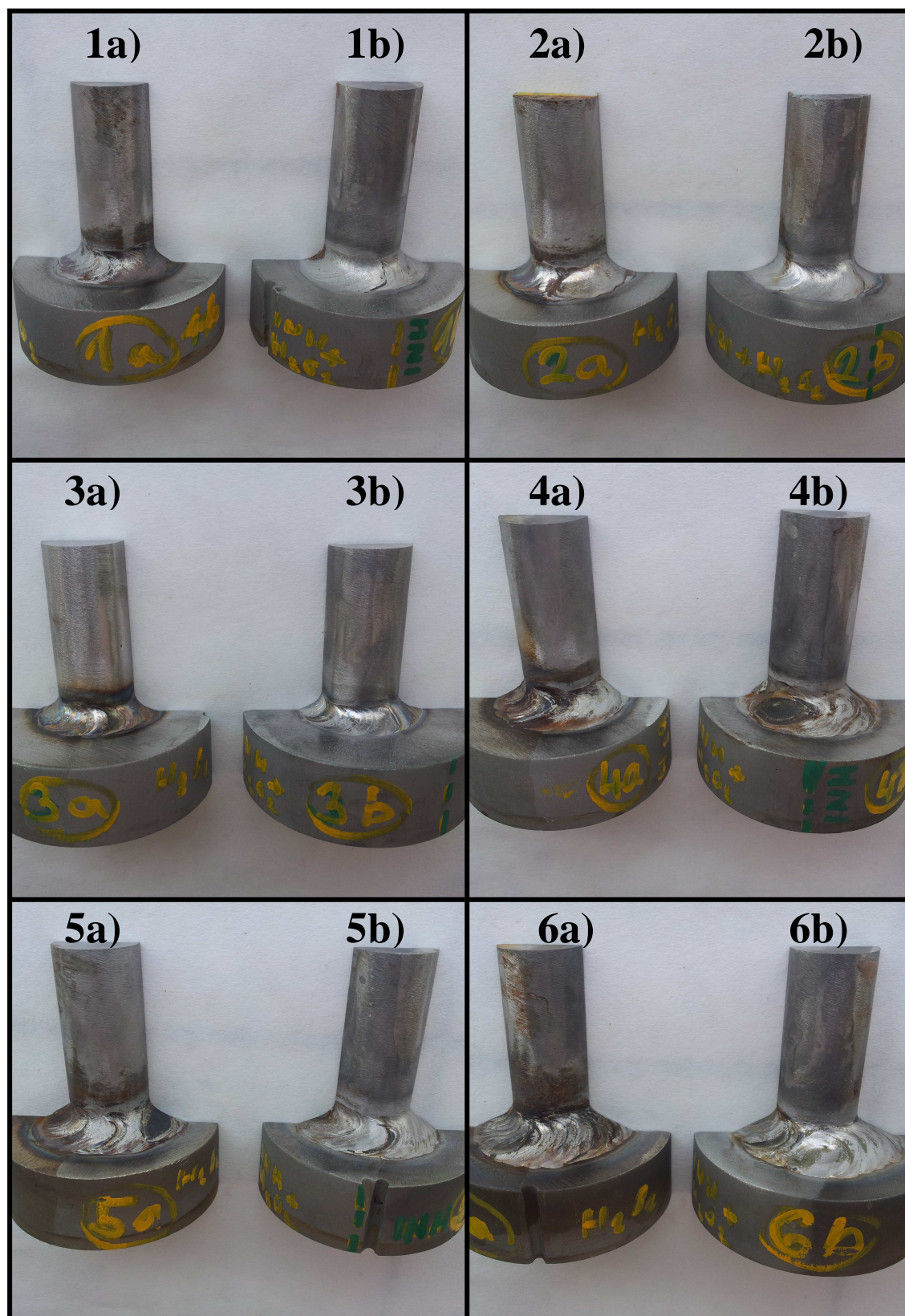
Přibližně po 100 hodinách trvání zkoušky, byl test přerušen a proběhla kontrola vzorků, viz. Obr.28.



Obr.28 - Vzorky, po 100 hodinách trvání korozní zkoušky

V takto agresivním prostředí, jakým byla solná mlha, bylo patrné korozní napadení, viz. Obr. 28. Koroze se na vzorcích nacházela i mimo svar. Vzhledem k poloze umístění vzorků v korozní komoře, je možné, že koroze, která se nacházela v místech svaru, byla při působení solné mlhy naplavena z ploch, nacházejících se na vzorku nad svarem.

Po skončení korozní zkoušky (po 200h), byly vzorky z korozní komory vyjmuty a opláchnuty pod tekoucí vodou. Opláchnuté vzorky jsou dokumentovány na Obr. 29. Na vzorcích je patrné jen minimální korozní napadení v místech svaru, vzhledem k časovým možnostem, nebyla plocha korozního napadení měřena. Podle vizuálního zhodnocení výsledků korozní zkoušky, bylo konstatováno dosažení přibližně stejných výsledků v případě použití, jak lázně obsahující peroxid vodíku, tak v případě použití lázně obsahující Inhibitor P29.



Obr.29 – Vzorke po korozní zkoušce v korozní komoře (200h)

3 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo najít vhodný chemický roztok pro moření heterogenních svařenců, určit dobu moření a potřebné podmínky, které proces ovlivňují.

Nejprve bylo ověřeno, že mořící lázeň dodaná zadavatelem práce, byla namíchána podle dodaného předpisu. Tím bylo vyloučeno špatné namíchání lázně. Zároveň bylo také potvrzeno, že dodaná lázeň je pro moření heterogenních výrobků nevhodná, protože dochází k přednostnímu napadení martenzitické části svařence a následně k její degradaci. Degradace povrchu materiálu se projevila zvýšením drsnosti materiálu a také jeho zčernáním.

Na základě tohoto experimentu bylo vyvinuto mořidlo o chemickém složení 20% H_2O_2 , 20% HNO_3 , 20% HCl , 40% H_2O . Aby bylo vyloučeno, že při moření vzorků v této lázni dochází k jejich navodíkování, byla na mořených vzorcích, uvedeným postupem provedena zkouška rázem v ohybu. Pokud by došlo k navodíkování materiálu během procesu moření, musely by výsledky této zkoušky na mořených vzorcích vykazoval výrazně nižší hodnoty vrubové houževnatosti. Z uvedených výsledků zkoušky rázem v ohybu, bylo vyloučeno navodíkování vzorků během moření. V určitých případech došlo dokonce ke zvýšení vrubové houževnatosti mořených vzorků, což bylo přikládáno tomu, že během moření došlo k vyhlazení vrubů, které byly na povrchu. Při moření vzorku v této lázni došlo k požadovanému odmoření svaru, bez degradace martenzitické části materiálu. Problémem této lázně však bylo udržet po dobu celého procesu moření konstantní chemické složení, z důvodu vyplavování peroxidu vodíku z lázně.

Dalším problémem byla rychlá plynná reakce, která vzhledem ke složení lázně mohla vyústit v poranění obsluhy. Tato mořící lázeň však úlohu moření heterogenního výrobku splňovala.

Zadavatelem práce však byl, na základě uvedených komplikací při moření v této lázni, kladen požadavek, na nahrazení peroxidu vodíku jinou látkou. Z odborné konzultace vyplynula náhrada peroxidu vodíku Inhibitorem P29.

V původní lázni byl při zachování koncentrací, nahrazen peroxid vodíku Inhibitorem P29. Při moření svařence v této lázni, však došlo k degradaci jeho martenzitické části. Dále bylo zjištěno, že při moření došlo ke zvýšení teploty mořící lázně. Protože nebylo stanoveno, jak teplota mořící lázně ovlivňuje samotný proces moření, bylo nutné provést experiment, který se tímto problémem zabýval.

V tomto experimentu bylo zjištěno, že se zvyšující se teplotou se zvyšuje i efektivita procesu moření. Vzhledem ke složení mořících lázní, však není vhodné mořící lázně ohřívat, protože by se zvýšilo její nebezpečí. Vzhledem k těmto výsledkům experimentu byla jako nejvhodnější vybrána lázeň s nejnižší koncentrací, při níž docházelo k moření dostatečným mořením za pokojové teploty.

Lázeň obsahující Inhibitor P29, byla vyvinuta při moření vzorku z martenzitické oceli Wr.N. 1.4418. Úkolem bakalářské práce bylo najít vhodné mořidlo pro moření heterogenních výrobků. Proto byly v této lázni následně mořeny svařence martenzitické oceli Wr.N. 1.4418 a austenitické oceli Wr.N. 1.4436. Pro srovnání bylo provedeno moření svařenců i v lázni obsahující peroxid vodíku a následně ještě bylo provedeno moření v kombinaci těchto dvou lázní. Podle vizuálního hodnocení mořených vzorků, bylo konstatováno nejlepších výsledků moření v případě použití lázně obsahující Inhibitorem P29.

Pro ověření výsledků mořených ploch předešlých výsledku, byly vzorky vystaveny zkoušce v korozní komoře. Samotná korozní zkouška vzorků byla provedena v korozní komoře, za působení solné mlhy po dobu 200h. Výsledky korozní zkoušky potvrdily, že korozní napadení v místech svaru je minimální a že moření na vzorcích bylo dostatečné.

Vzhledem k tomu, že výsledky korozní zkoušky dopadly kladně jak pro lázeň obsahující Inhibitor P29, tak i pro lázeň obsahující peroxid vodíku, byla vybrána jako nejvhodnější, lázeň obsahující Inhibitor P29 (6% HNO_3 , 3% Inhibitor P29, 3% HCl , 88% H_2O).

Výhodou této lázně, oproti lázni obsahující peroxid vodíku, je její nízká koncentrace. Díky nízké koncentraci bude během moření docházet pomaleji ke změně chemické koncentrace. Další výhodou spojenou s nízkou koncentrací lázně, je její cena. Na moření vzorku v této lázni je potřeba dodržet delší dobu moření (60min), než v případě lázně obsahující peroxid vodíku (10s). Delší čas moření je výhodou, protože při nedodržení přesně stanovené doby moření, nevzniká tak velká chyba, jako v případě u nedodržení stanoveného času pro druhou lázeň. Tato lázeň také splňuje požadavek zadavatele práce, kterým bylo nahrazení peroxidu vodíku v mořící lázni jinou látkou.

Vznik koroze na povrchu vzorků mohl být podmíněn slabou pasivační vrstvou. U uvedených vzorků nebyla pasivace prováděna. Z tohoto důvodu by bylo zajímavé, provést test ještě jednou včetně pasivování vzorků, po procesu moření.

ZDROJE

- [1] KRAUS, V. ZCU.CZ. *Povrchy a jejich úpravy* [online]. 2000 [cit. 2012-06-10]. Dostupné z: <http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>
- [2] KALNÝ, Petr. FK SYSTEM BRNO, s.r.o. *Moření a pasivace* [online]. 2007 [cit. 2012-10-10]. Dostupné z: http://www.hadyna.cz/svetsvaru/technology/MoreniPasivace_2007.pdf
- [3] EURO INOX. *Moření a pasivace korozivzdorných ocelí* [online]. 2007 [cit. 2012-11-05]. Dostupné z: http://www.euro-inox.org/pdf/map/Passivating_Pickling_CZ.pdf
- [4] ZINKOZA.SK. *Příručka žárového zinkování* [online]. [cit. 2012-11-15]. Dostupné z: http://www.zinkoza.sk/prirucka_ziaroveho_zinkovania.pdf
- [5] EURO INOX. *Korozivzdorné oceli - vlastnosti* [online]. 2002 [cit. 2012-11-08]. Dostupné z: http://www.euro-inox.org/pdf/map/StainlessSteelProperties_CZ.pdf
- [6] ZCU.CZ. *Koroze* [online]. [cit. 2013-10-21]. Dostupné z: <http://tzs.kmm.zcu.cz/porusovani.pdf>
- [7] KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-7082-668-1.
- [8] ZCU.CZ. *Žárové nástřiky* [online]. [cit. 2012-10-08]. Dostupné z: <http://www.kmm.zcu.cz/CD/content/2.html#koroze>
- [9] CENTRO INOX. *I FENOMENI CORROSIVI PIÙ COMUNI NEI GIUNTI SALDATI* [online]. 1999 [cit. 2012-12-02]. Dostupné z: <http://www.centroinox.it/sites/default/files/pubblicazioni/212A.pdf>.
- [10] ZCU.CZ. *Korozivzdorné oceli jako konstrukční materiály* [online]. [cit. 2013-11-05]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/korozivzdorne_oceli_3.pdf
- [11] ZCU.CZ. *Oceli korozivzdorné, žáruvzdorné a žárupevné* [online]. [cit. 2013-06-26]. Dostupné z: http://www.benjamin.ic.cz/4_prednaska.zip
- [12] ZCU.CZ. *Charakteristika jednotlivých skupin korozivzdorných ocelí* [online]. 2004 [cit. 2013-06-26]. Dostupné z: http://www.ateam.zcu.cz/charakteristika_korozivzdornych_oceli2.pdf
- [13] EURO INOX. *Stabilizace* [online]. [cit. 2013-06-10]. Dostupné z: http://mobile.euro-inox.org/map/stabilisation/CZ_stabilization.php

OBRÁZKY – INTERNETOVÉ ZDROJE

[I] <http://www.elmerwallace.co.uk/Antox-Pickling-products/46.htm>

[II] http://www.euro-inox.org/pdf/map/Passivating_Pickling_CZ.pdf

[III] <http://tzs.kmm.zcu.cz/porusovani.pdf>

[IV] <http://www.kmm.zcu.cz/CD/content/2.html#koroze>

[V] <http://www.centroinox.it/sites/default/files/pubblicazioni/212A.pdf>.

[VI] http://farm9.staticflickr.com/8065/8184375861_daa49e5ed0_b.jpg