

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B 2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Zvýšení korozní odolnosti svarů ocelí s obsahem boru

Autor: Hana Beňasová
Vedoucí práce: Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.

Akademický rok 2019/2020

zadání

Prohlášení o autorství

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

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

V Plzni dne:

.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ (BAKALÁŘSKÉ) PRÁCE

| | | | |
|----------------------|--|------------------------|---------------------------------|
| AUTOR | Příjmení Beňasová | Jméno Hana | |
| STUDIJNÍ OBOR | Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie | | |
| VEDOUcí PRÁCE | Příjmení (včetně titulů) Ing. Chochoolatý, Ph.D. | Jméno Ondřej | |
| PRACOVISŤE | ZČU – FST – KMM | | |
| DRUH PRÁCE | DIPLOMOVÁ | BAKALÁŘSKÁ | Nehodící se škrtněte |
| NÁZEV PRÁCE | Zvýšení korozní odolnosti svarů ocelí s obsahem boru | | |

| | | | | | |
|----------------|--------|----------------|-----|--------------------|------|
| FAKULTA | strojí | KATEDRA | KMM | ROK ODEVZD. | 2020 |
|----------------|--------|----------------|-----|--------------------|------|

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

| | | | | | |
|---------------|----|---------------------|----|----------------------|--|
| CELKEM | 57 | TEXTOVÁ ČÁST | 57 | GRAFICKÁ ČÁST | |
|---------------|----|---------------------|----|----------------------|--|

| | |
|----------------------|---|
| STRUČNÝ POPIS | Tato bakalářská práce se zabývá zlepšením korozní odolnosti svarů z oceli s obsahem boru. V první části jsou popsány vlastnosti této oceli, možnosti svaření, typy koroze, a to především mezikystalová koroze, která je v této práci zkoumána. V experimentální části byla provedena povrchová úprava mořením, která byla následně testována třemi korozními testy. Na závěr byly provedené testy vyhodnoceny a byla vybrána nejúčinnější povrchová úprava svarů z oceli s obsahem boru. |
| KLÍČOVÁ SLOVA | Koroze, svar, korozivzdorná ocel, bor, mezikystalová koroze, povrchová ochrana, korozní testování |

SUMMARY OF DIPLOMA (BACHELOR) SHEET

| | | | |
|--------------------------|--|-----------------|----------------------------|
| AUTHOR | Surname Beňasová | Name Hana | |
| FIELD OF STUDY | 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 | Increased corrosion resistance of boron containing steel welds | | |

| | | | | | |
|----------------|-----------------------------------|-------------------|-----|---------------------|------|
| FACULTY | Faculty of Mechanical Engineering | DEPARTMENT | KMM | SUBMITTED IN | 2020 |
|----------------|-----------------------------------|-------------------|-----|---------------------|------|

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

| | | | | | |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|--|
| TOTALLY | 57 | TEXT PART | 57 | GRAPHICAL PART | |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|--|

| | |
|--------------------------|---|
| BRIEF DESCRIPTION | <p>This bachelor thesis deals with the improvement of corrosion resistance of boron-containing steel welds. The first part describes the properties of this steel, welding options, types of corrosion, especially intergranular corrosion, which is investigated in this work. In the experimental part, a surface treatment by pickling was performed, which was subsequently tested by three corrosion tests. Finally, the tests were evaluated and the most efficient surface treatment of boron-containing steel welds was selected.</p> |
| KEY WORDS | <p>Corrosion, welds, stainless steel, boron, intergranular corrosion, surface finishing, corrosion tests</p> |

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Ondřeji Chocholatému, Ph.D. a své konzultantce Ing. Petře Čejkové, IWE za cenné rady, vlídný přístup, čas a ochotu během mého psaní této bakalářské práce. Dále bych chtěla také poděkovat personálu na katedře materiálů za pomoc v dílnách a laboratořích.

Na závěr bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům za podporu a trpělivost v průběhu mého studia.

Obsah

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Úvod..... | 10 |
| 2 | Austenitické oceli s obsahem boru..... | 11 |
| 2.1 | Úvod do austenitických ocelí | 11 |
| 2.2 | Bor jako legující prvek | 12 |
| 2.3 | Bor v austenitických ocelích..... | 12 |
| 3 | Metody svařování..... | 14 |
| 3.1 | Základy svařování..... | 14 |
| 3.1.1 | Výhody svařování | 14 |
| 3.1.2 | Nevýhody svařování..... | 14 |
| 3.2 | Metody svařování | 15 |
| 3.2.1 | Základní rozdělení..... | 15 |
| 3.3 | Svařování austenitických ocelí s obsahem boru | 16 |
| 3.3.1 | Svařitelnost austenitických ocelí s obsahem boru..... | 16 |
| 3.3.2 | Laserové svařování..... | 16 |
| 3.3.3 | Elektronové svařování..... | 19 |
| 4 | Korozní problematika ocelí s obsahem boru, korozní testy | 21 |
| 4.1 | Koroze | 21 |
| 4.2 | Druhy koroze | 21 |
| 4.2.1 | Dělení dle vnitřního mechanismu | 21 |
| 4.2.2 | Dělení dle prostředí | 22 |
| 4.2.3 | Dělení dle rozsahu korozního napadení | 22 |
| 4.2.4 | Dělení dle kombinace s vnějšími činiteli | 23 |
| 4.3 | Formy svarové koroze | 24 |
| 4.3.1 | Galvanická koroze..... | 24 |
| 4.3.2 | Důlková koroze | 24 |
| 4.3.3 | Stresová koroze (Stress-Corrosion cracking)..... | 24 |
| 4.3.4 | Vodíková koroze | 25 |
| 4.4 | Mezikrystalová koroze | 25 |
| 4.5 | Korozní testy..... | 26 |
| 4.5.1 | Korozní komory | 26 |
| 4.5.2 | Elektrochemické testy | 27 |
| 5 | Protikorozní ochrana | 28 |
| 5.1 | Vhodná volba materiálu..... | 28 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.2 | Vhodné konstrukční řešení | 28 |
| 5.3 | Úprava korozního prostředí | 29 |
| 5.3.1 | Odstranění agresivní složky z korozního prostředí | 29 |
| 5.3.2 | Použití inhibitoru koroze | 29 |
| 5.4 | Povrchové úpravy | 29 |
| 5.4.1 | Moření | 29 |
| 6 | Experimentální část | 31 |
| 6.1 | Zkušební vzorky | 31 |
| 6.1.1 | Analýza GD-OES | 32 |
| 6.1.2 | Metalografie vzorku | 32 |
| 6.2 | Moření vzorků | 35 |
| 6.3 | Test v korozní komoře – test solnou mlhou | 36 |
| 6.3.1 | Kontrola vzorků po 285 hodinách | 38 |
| 6.3.2 | Ukončení korozního testu po 357 hodinách | 40 |
| 6.4 | Strauss test | 44 |
| 6.4.1 | Akcelerovaný Strauss test | 45 |
| 6.4.2 | Klasický Strauss test | 50 |
| 7 | Diskuse výsledků | 52 |
| 7.1 | Korozní test solnou mlhou | 52 |
| 7.2 | Akcelerovaný Strauss test | 52 |
| 7.3 | Klasický Strauss test | 52 |
| 8 | Závěr | 53 |
| 9 | Použitá literatura | 54 |
| | Seznam obrázků | 56 |

1 Úvod

Tato bakalářská práce se zabývá zlepšováním korozní odolnosti svarů z korozivzdorné austenitické oceli s obsahem boru. Tento druh oceli je používán, díky svým dobrým korozním vlastnostem a schopnosti tlumit tepelný tok neutronů - odolávat neutronovému záření, především v jaderné energetice, a to pro výrobu kompaktních skladů pro vyhořelé palivo. U svarů z austenitické korozivzdorné oceli se objevuje především mezikrystalová koroze, která vzniká na hranicích zrn. Tato práce pojednává o vlastnostech austenitické oceli, účinku boru jako legujícího prvku, způsobu svařování této oceli, korozi a jejich druzích, dále o korozi, jež vzniká u svaru z austenitické korozivzdorné oceli, a především o protikorozní ochraně a jejím zlepšení. Experimentální část se zabývá povrchovou úpravou proti korozi a korozními testy svarů, a to korozním testem v cyklické korozní komoře a elektrochemickou zkouškou Strauss test. Povrchovou úpravou je v této práci myšleno moření oceli. Vzorky byly nejprve mořeny ve třech různých mořidlech, a poté byly testovány v korozní komoře, kde byl proveden test solnou mlhou. Dále byla provedena elektrochemická zkouška Strauss test. Vzorky byly nejprve podrobeny akcelerovanému Strauss testu, který je modifikací klasického Strauss testu. V poslední řadě byl proveden klasický Strauss test. Provedené korozní zkoušky byly vyhodnoceny na základě vizuálního, makroskopického a mikroskopického zkoumání. Očekávan byl výskyt mezikrystalové koroze v teplem ovlivněné oblasti. Závěrem experimentální části proběhlo souhrnné vyhodnocení provedených korozních testů, diskuse výsledků a zvolení vhodné protikorozní ochrany svarů z austenitické korozivzdorné oceli s obsahem boru.

2 Austenitické oceli s obsahem boru

2.1 Úvod do austenitických ocelí

Austenitické oceli jsou tvořeny slitinou železa s chromem s přísadou dalších prvků: niklu, manganu, popř. dusíku. Austenitické oceli si dokážou zachovat austenitickou strukturu, jak za normálních teplot, tak i za velmi nízkých teplot. Z důvodu nepřítomnosti fázových přeměn jsou tyto oceli náchylnější k růstu zrna za vysokých teplot, stejně jako u feritických ocelí, kdy není možná regenerace tepelným zpracováním. U těchto ocelí však zhubnutí zrna nevede k jejímu zkrěhnutí. Velice významnou vlastností austenitických ocelí je houževnatost a tažnost.

Primární člen skupiny těchto ocelí nyní obsahuje 18 % chromu, 9 % chromu, a to při obsahu uhlíku přibližně 0,08 %, popř. mangan v rozmezí 9 až 19 %, který lze smísit s přísadou dusíku (až 0,5 %), který lze použít jako náhrada niklu. Oceli, jež jsou legované manganem a dusíkem, lze použít za zvláštních podmínek (např.: prostředí chloridů a sirmých sloučenin nebo v syntéze močoviny). U oceli lze měnit obsah jejich základních a doprovodných prvků, a to za účelem získání či zvýšení různých vlastností:

- odolnosti vůči mezikrystalové korozi (titan, niob)
- celkové korozní odolnosti (chrom, molybden, měď, křemík, nikl)
- mechanických vlastností (dusík)
- obrobitelnosti (síra, selen, fosfor, olovo, měď)
- odolnosti proti praskání svarů (mangan)
- odolnosti proti koroznímu praskání (omezení obsahu fosforu, arzenu, antimonu, popř. cínu)
- odolnosti proti bodové a štěrbinové korozi (molybden, křemík, dusík)
- pevnosti při tečení (molybden, titan, niob, bor)
- žáruvzdornosti (chrom, hliník, křemík, nikl, vzácné zeminy)

Austenitickou korozivzdornou ocel lze dělit na desítky typů, které se však dle obsahu primárních slitinových prvků dělí do tří skupin:

- chromniklové
 - oceli s 12 až 25 % chromu, 8 až 38 % niklu, 0,01 až 0,15 % uhlíku, popř. legované dusíkem a molybdenem, mědí, křemíkem, dále mohou být stabilizované titanem a niobem pro zlepšení mechanických vlastností a korozní odolnosti
- chrommanganniklové
 - oceli se 12 až 22 % chromu, 5 až 12 % manganu, 3 až 8 % niklu, 0,02 až 0,15 % uhlíku, dále mohou být také legované dusíkem, molybdenem a mědí (popř. stabilizované titanem a niobem) s vyššími mechanickými charakteristikami a odolností korozi za určitých podmínek
- chrommanganové
 - oceli s 10 až 18 % chromu, 14 až 25 % manganu, 0,02 až 0,08 % uhlíku, dále legované dusíkem, molybdenem, mědí, popř. stabilizované titanem a niobem [1]

2.2 Bor jako legující prvek

Bor je legující prvek, který se využívá v mnoha materiálech pro zlepšení vlastností. Bor se přidává do nelegovaných a nízkolegovaných ocelí pro zvýšení tvrdosti. Dále také do rychlořezných ocelí, například 18 % W, 4 % Cr a 1 % V, kde zvyšuje jejich řezný výkon, ale snižuje jejich kovací vlastnosti. Obsah bóru v austenitických ocelí v množství 0,01 % zlepšuje jejich pevnost při vysokých teplotách. Tento prvek zlepšuje u konstrukčních ocelí prokalitelnost, a to v množství o dva řády menší než uhlík, tím tedy v cementačních ocelí způsobuje zvýšení pevnosti v jádře. [3] [6]

Borová ocel se používá jako vysoce kvalitní, tepelně zpracovatelná konstrukční ocel, ocel pro karburaci a ocel pro tváření za studena, jako jsou například oceli pro šrouby. [6]

Jako jedním ze základních účinků boru na ocel je zvýšení prokalitelnosti, což je patrné již při malé koncentraci, a to 0,001 % boru. I při malém množství je vliv boru na prokalitelnost několikanásobně vyšší než u jiných prvků (Ni, Mn, Cr, Mo). Vliv boru na prokalitelnost také záleží na obsahu uhlíku. Dle zkoušek, prováděných v minulosti, je bor účinný pouze v měkkých ocelích. U ocelí, které mají vyšší obsah uhlíku, se prokalitelnost nezvyšuje. [2] [6]

V ocelích se bor rozpouští částečně v matici, a dále může být částečně vyloučen na hranicích sekundárních austenitických zrn jako precipitát. Bor se může v austenitu rozpustit až na 0,021 %, a ve feritu přibližně na 0,001 %. Atomy boru se prvotně ukládají na hranicích zrn, kde snižují rychlost difuze atomů uhlíku a potlačují vylučování proeutektoidního feritu. Z důvodu prodloužení začátku austenitické transformace se zvyšuje prokalitelnost. [2]

Bor se přidává v mezích okolo 20-40 ppm. Zlepšuje tvářitelnost a zvyšuje žárupevnost. Vyšší obsahy (nad 40 ppm.) tyto vlastnosti zhoršují a podporují praskavost svarů. [1]

V další řadě bor snižuje svařitelnost, dále také při velmi malém množství boru v materiálu, který bývá většinou nezjistitelný, může dojít k samozakalení materiálu, což je nežádoucí a způsobuje problémy při následném obrábění.

Používá se na legování ocelí určených pro regulátory a clony zařízení na atomovou energii. [3]

2.3 Bor v austenitických ocelích

Austenitická korozivzdorná ocel s obsahem boru (0,75 až 2,00 % B) se používá převážně pro výstavbu kompaktních skladů, které se využívají na umístění vyhořelých článků právě vyjmutých z atomových reaktorů.

Jak už bylo řečeno, vyhořelé palivové články z jaderné elektrárny je potřeba skladovat v meziskladech, než dojde k jejich dalšímu zpracování v tuzemsku nebo zahraničí. Vyhořelé palivové články jsou skladovány v ochranných pouzdrech, která jsou ponořena do skladovacích nádrží. Tato pouzdra jsou vyráběna především z oceli typu AISI 304, jejíž vlastnosti odpovídají požadavkům z hlediska mechanických a korozních vlastností. Jedním z hlavních požadavků na materiál, z kterého jsou ochranná pouzdra vyrobena, je vysoká absorpce tepelných neutronů. Této vlastnosti se dosáhne legováním dané oceli borem, a to až na obsah 2 %. Avšak schopnost zadržovat neutronové záření má jen izotop boru B12 a B14 (atomová hmotnost je jako směs izotopů 10,81). Izotopy boru B12 a B14 lze získat pouze z určitých typů rud, proto je nutné použít tyto rudy při výrobě uvedené oceli.

Schopnost boru tlumit tok tepelných neutronů lze ukázat například tak, že pokud chceme snížit intenzitu neutronového záření na desetinu, pak přírůstek 0,5 % B potřebnou tloušťku oceli sníží na 50 %. Dále přírůvkem 1 % B je možno tloušťku stěny snížit až na 30 %. Zúžení stěny

ochranného pouzdra je žádoucí, jelikož se zvyšuje využití objemu a také roste počet pouzder, které lze umístit do celé nádrže.

Austenitické korozivzdorné oceli legované borem jsou především známy pod názvem ATABOR či IZOBOR. Základní chemické složení oceli ATABOR nebo IZOBOR vychází z typu oceli AISI 304L (Cr18Ni10) a AISI 316L (Cr18Ni12Mo), kde se obsah boru pohybuje v rozsahu 0,75 až 2 %. Pro dosažení dostatečné odolnosti oceli proti mezikrystalové korozi se obsah uhlíku volí, pokud možno, co nejmenší. Ze základního chemického složení je zřejmé, že předepsaný obsah Cr, případně Mo, je důležitý pro zajištění dobré celkové korozní odolnosti oceli. Obsah Ni je u těchto ocelí nutný pro stabilizaci austenitické struktury a pro dosažení dobré tvárnosti.

Legování borem má jak své výhody, tak své nevýhody. Jedna z nevýhod legování borem se projevuje vyloučením komplexních netvárných boridů chromu a železa v oceli. Bylo zjištěno, že se jedná zejména o borid typu $Cr_{1,3}Fe_{0,7}B$ o složení 30 % Fe, 52 % Cr, 8 % B a méně než 1 % Ni. V ocelích legovaných molybdenem byl zjištěn typ $Cr_{1,2}Fe_{0,7}Mo_{0,1}B$. [6]

Velké množství těchto objemných netvárných boridů, které se vyskytují v základní austenitické struktuře, vede ke zhoršení tvárnosti oceli a k následné náchylnosti na tvorbu kavit v blízkosti těchto boridů. Omezení tvorby kavit lze dosáhnout předkováním ingotů před vlastním válcováním. [5]

3 Metody svařování

3.1 Základy svařování

Svařování je proces, při kterém dochází k vytvoření nerozebíratelného spojení spojovaných součástí při současném působení tepla či plastické deformace, nebo při společném působení obou těchto jevů. Při svařování vznikají meziatomové vazby mezi spojovanými díly. Na základě působení tepla či deformace při svařování rozdělujeme svařování na:

- 1) Svařování tavné
 - spojení součástí při místním ztavení součástí bez použití tlaku
- 2) Svařování s použitím tlaku
 - svařování, při němž je k vytvoření dokonalého svaru zapotřebí působení tlaku

Svarový spoj – je nerozebíratelné spojení zhotovené svařováním

Svar – je část svarového spoje, která vznikla v důsledku krystalizace roztaveného kovu (tavné svařování) nebo plastické deformace (svařování s použitím tlaku)

Teplem ovlivněná oblast (TOO) – je část základního materiálu, která se při svařování neroztavila, ale její struktura a vlastnosti se změnila v důsledku ohřevu při svařování

3.1.1 Výhody svařování

- snížení hmotnosti konstrukcí
- snížení složitosti tvaru konstrukcí
- zvýšení tuhosti a pevnosti konstrukcí
- možnost uplatnění vhodné kombinace materiálů v konstrukci
- zlepšení povrchových vlastností konstrukcí
- možnost jednoduché opravy konstrukce
- snadnější mechanizace a automatizace procesu svařování
- zvýšení produktivity práce, a tím snížení výrobních nákladů

3.1.2 Nevýhody svařování

- časově a místně nerovnoměrný ohřev základního materiálu
- v důsledku nerovnoměrného ohřevu a tuhosti konstrukce vzniká ve svaru vnitřní pnutí a deformace. Velikost těchto nežádoucích jevů závisí na typu a materiálu konstrukce, a na způsobu a technologii svařování.
- ve svarovém spoji dochází následkem tepelně deformačního procesu ke změnám struktury, což vede ke změnám mechanických, fyzikálních a chemických vlastností svarového spoje
- ve svaru mohou vznikat nežádoucí vnitřní vady (např.: bubliny, trhliny), které v závislosti na velikosti vady, charakteru vady a podmínkách provozu mohou zásadně ovlivnit bezpečnost a životnost svařované konstrukce [4]

3.2 Metody svařování

3.2.1 Základní rozdělení

1) Svařování tavné

- Obloukové svařování
 - bez ochranného plynu
 - obloukové svařování obalenou elektrodou
 - obloukové svařování plněnou elektrodou
 - pod tavidlem
 - drátovou elektrodou
 - páskovou elektrodou
 - plněnou elektrodou
 - v ochranném plynu
 - tavící se elektrodou v inertním plynu (MIG)
 - tavící se elektrodou v aktivním plynu (MAG)
 - wolframovou (netavící se) elektrodou v inertním plynu (WIG)
 - plazmové
 - atomovodíkové
- Plamenové svařování
- Elektronové svařování
- Elektrostruskové svařování
- Laserové svařování
- Aluminotermické svařování

2) Svařování s použitím tlaku

- Odporové svařování
- Třecí svařování
- Tlakové svařování
- Kovářské svařování
- Difúzní svařování
- Ultrazvukové svařování
- Svařování za studena

– Svařování explozí

3.3 Svařování austenitických ocelí s obsahem boru

3.3.1 Svařitelnost austenitických ocelí s obsahem boru

Austenitické oceli jsou představovány dobrou svařitelností, jelikož při svařování těchto ocelí nedochází k problémům spojených s křehnutím tepelně ovlivněné oblasti základního materiálu. Přestože je tato ocel vhodná pro svařování, může u ní dojít k:

- náchylnosti k mezikrystalové korozi tepelně ovlivněné oblasti
- praskání svarů při vysoké teplotě

Při zkoumání svařitelnosti korozivzdorných ocelí s obsahem boru typu 304A bylo zjištěno, že se svařitelnost korozivzdorných ocelí s přidavkem boru výrazně neliší od svařitelnosti konvenční austenitické oceli. [11]

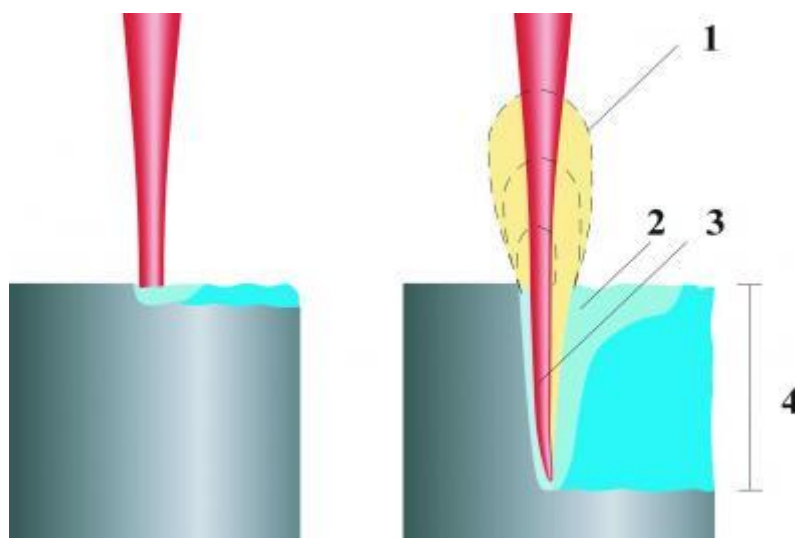
Dále bylo zjištěno, že je velmi nepravděpodobné, aby došlo k popraskání za tepla při přidavku boru větší než 6 % (korozivzdorná ocel AISI4). [11]

Tento typ oceli se svařuje různými metodami svařování, ašak nejvýhodnější a nejpoužívanější metody svařování této oceli jsou laserové a elektronové svařování.

3.3.2 Laserové svařování

Svařování laserem je vysoce produktivní metoda svařování, jejíž hlavní předností je kvalita svaru, vzhledem ke klasickému svařování výrazně menší teplem ovlivněná oblast, vyšší hloubka průvaru, snadnější možnost automatizace a také povrchový vzhled svaru. Laserové svařování se díky všem těmto výhodám stalo běžnou součástí výrobních postupů. Tato metoda svařování se také uplatňuje u svařování nekovových materiálů, a to například u svařování plastů a speciálních materiálů.

3.3.2.1 Princip laserového svařování



Obr. 1: Princip laserového svařování: Porovnání svařování vedením tepla a hlubokého svaru (keyhole); 1 - plazma, 2 - roztavený materiál, 3 - lokální díra (keyhole), 4 - hloubka průvaru

Naznačení dvou základních principů laserového svařování můžeme vidět na obr.1. Na obrázku vlevo můžeme vidět postup svařování vedením tepla, kde je svařování umožněno jen do malých hloubek. Materiál se taví pohlcováním (absorpcí) a vedením tepla vyvolaného laserovým paprskem. Na příkladu vpravo vidíme svařování hlubokého svaru (keyhole), kde se dosahuje kritické hodnoty (empiricky 1 až 5 x 10⁶ W/cm²), při které se materiál začne odpařovat. Této hodnoty se dosáhne zvýšením plošné hustoty výkonu. Se začátkem odpařování materiálu se generuje plazma a začne docházet k hlubokému prosvařování materiálu. Při tomto principu svařování vytvoří laserový paprsek tzv. kapiláru o průměru 1,5 - 2krát větší, než je průměr ohniska. Tlak plynů, který působí v kapiláře, zabraňuje jejímu uzavření. Energie, která vzniká ve stěnách kapiláry, vniká do roztaveného materiálu a dále i do tuhé části materiálu, jež obklopuje taveninu. Díky této formě svařování, tedy svařováním do hloubky, je možnost zvýšit efektivnost svařování. Stabilitu procesu a proces samotný ovlivňuje druh svařovaného materiálu, vlnová délka laseru, polarizace, rychlost posuvu a další faktory. [9]

3.3.2.2 Princip laseru a laserového zařízení

Laserové zařízení je zařízení, jež vytváří velice silné světelné záření. Laser je schopen emitovat tři druhy světelného záření: koherentní, monochromatické a homogenní. Toto záření dopadá na materiál ve svazku s minimální rozbíhavostí, který se pak pomocí optického systému zaměřuje na velmi malou plochu. Pomocí laseru lze docílit 1*10⁻⁸ cm² plochy ohřevu a teploty přibližně 15 000 °C již při hustotách energie 1*10⁹ W.cm⁻².

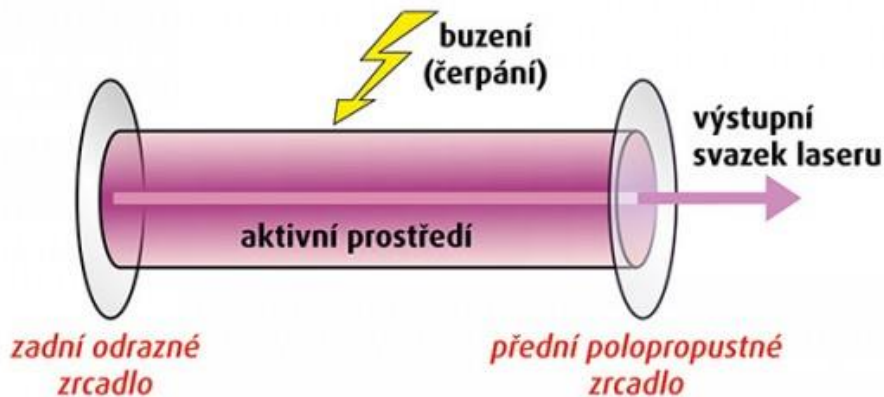
Toto zařízení se v zásadě sestává ze dvou částí. První částí je tzv. rezonátor a druhou částí je optická soustava. V rezonátoru dochází k vyzařování (sálání) fotonů z aktivního prostředí, přičemž optická soustava tyto fotony dále fokusuje nebo-li zaměřuje již celkem úzký paprsek na požadované místo.

Fotony, které jsou vyzařovány z aktivního prostředí, nemají v rezonátoru směr, fázi a vzájemnou korelaci. Při návratu části vyzařovaných fotonů z aktivního prostředí zpět dojde k jejich zesílení stimulovanou emisí. Po tomto průchodu je část fotonů již fázově i směrově vázána. Fotony mohou být vázány například zrcadlem se 100 % odrazivostí. Na opačné straně aktivního prostředí je umístěno polopropustné zrcadlo, které odráží část fotonů zpět do aktivního prostředí, kde dochází k jejich zesílení. Druhá část fotonů je propuštěna do optické soustavy ve formě kolimovaného optického svazku s minimální rozbíhavostí.

Zrcadla musí být přesně nastavena na společnou optickou osu. To vede společně s dostatečným zesílením k tvorbě optického stojatého vlnění v prostoru mezi zrcadly. Toto vlnění je pak v podstatě tvořeno fotony, které jsou stimulovaně vyzařovány. Popsané zařízení nazýváme Fabryův – Perotův rezonátor.

Zrcadla, která se dále používají, slouží pouze k zalomení paprsku o 90° a 180°.

SCHÉMA OPTICKÉHO REZONÁTORU



Obr. 2: Schéma optického rezonátoru [8]

3.3.2.2.1 Základní typy laserů a jejich charakteristika

Lasery můžeme v podstatě rozdělit podle typu aktivního prostředí na:

- pevnolátkové
- kapalinové
- plynové
- polovodičové

Dále pak mohou být děleny podle různých systémů buzení.

a) Pevnolátkové lasery

U těchto typů laserů tvoří aktivní prostředí pevné krystalické či amorfnní látky, které jsou dopovány příměsí vhodných iontů. Nejčastěji se používají příměsí iontů vzácných zemin. Na elektronových přechodech příměsí iontů dochází k optickému zesílení. V důsledku anizotropie krystalů musí být krystaly pevně orientovány. U těchto laserů je ozáření prováděno xenonovou výbojkou. Aktivní prostředí při svařování a řezání tvoří zejména ittrito – hlinitý granát (YAG), dále se používá např. sklo či rubínový krystal. Toto aktivní prostředí se nejčastěji formuje do tvaru válečku a kopíruje tak tvar rezonátoru, viz obr. 2.

Tyto lasery dosahují poměrně malých výkonů až na YAG lasery, které jsou výkonnější. Z tohoto důvodu se v praxi pevnolátkové lasery pro svařování a řezání většinou nepoužívají.

b) Kapalinové lasery

Kapalinové lasery používají jako aktivní prostředí roztoky organických barviv nebo kapaliny, které jsou dopovány ionty vzácných zemin. Jako buzení se používá optické záření.

Kapalinové lasery se používají převážně ve spektroskopii. Další metodou uplatnění je využití těchto laserů v medicíně, a to u fotodynamické terapie. Podstatou této metody je rozrušování rakovinotvorných nádorů zářením o přesné vlnové délce, kdy jsou nádory napuštěny speciálním organickým barvivem, které se působením záření rozpadá a vzniklý kyslík ničí rakovinotvorné buňky. [7]

c) Plynové lasery

Aktivní prostředí plynových laserů je tvořeno plynem nebo směsí plynů. U těchto typů laseru je použito buzení nejčastěji doutnavým výbojem. Dále může být buzení elektronovým paprskem a adiabatickou expanzí.

Buzení doutnavým výbojem je v praxi nejpoužívanějším způsobem buzení. Podstatou tohoto buzení je vytvoření sloupce ionizovaného plynu, který vznikne ionizací v prostoru uzavřené trubice, která je na koncích opatřena elektrodami. Sloupec ionizovaného plynu vznikne po připojení těchto elektrod k dostatečně vysokému napětí. Pro doutnavý výboj je typické dělení elektronů podle energie (Maxwell – Boltzmannova distribuce). [4]

Rozdělení:

- helium neonový laser
- argonový iontový laser
- helium – kadmiový laser
- dusíkový laser
- CO₂ laser [4]

d) Polovodičové lasery

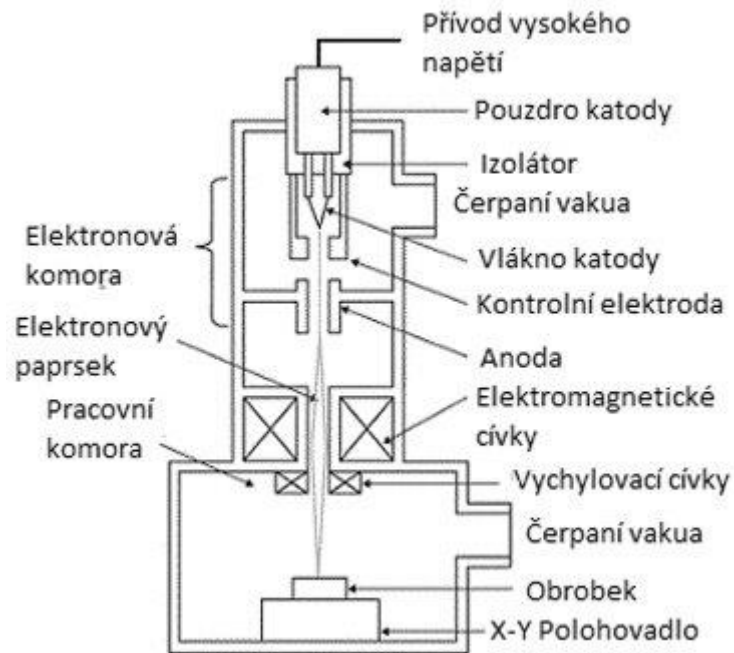
U polovodičových laserů se jako aktivní prostředí používá polovodičový materiál. Polovodičový materiál obsahuje aktivní částice, kterými jsou nerovnovážné elektrony a díry, tj. volné nosiče náboje, které mohou být injektovány. Výhodou těchto typů laserů je velká účinnost, a to až 50 %, dále kompaktnost a možnost přeladění v širokém spektrálním pásmu. Vlnová délka dle výběru aktivního prostředí v rozsahu od $\lambda = 0,3$ do 30 μm . Naopak rozbíhavost vzniklého záření a velká závislost záření na teplotě aktivního prostředí je nevýhodou těchto laserů.

Využití polovodičových laserů je především u tepelného svařování, řezání, popisování součástí a v technologii Rapid Prototyping. [4]

3.3.3 Elektronové svařování

Elektronové svařování, metoda č. 51 dle normy ČSN EN ISO 4063, neboli svařování elektronovým paprskem je proces, při kterém je využito transformace kinetické energie elektronů na energii tepelnou. Tato transformace vzniká interakcí elektronového paprsku s kovem, jež není pružná. Při tomto ději dochází k přeměně téměř celé energie paprsku elektronu na teplo. Toto teplo natavuje svařované materiály a po ztuhnutí tak vytváří kvalitní svarový spoj. Elektronové svařování je proces tavného svařování, tedy svařování bez použití tlaku.

Součástí základních částic hmoty jsou elektrony, které mají velmi malou hmotnost a jsou nabitý záporným nábojem. Tyto elektrony se při svařování urychlí vysokým napětím přibližně na 30 % až 70 % rychlosti světla, což vyvolá energii potřebnou pro natavení svařovaných materiálů. Paprsek elektronů téměř okamžitě taví materiál v místě jeho dopadu a tím v tavenině tvoří dutinu, která je vyplněna parami kovů. Tento děj je způsoben vysokou plošnou hustotou energie svazku elektronů a velice intenzivním ohřevem materiálu.



Obr. 3: Princip elektronového svařování [10]

Dále při tomto procesu dochází k emisi sekundárních elektronů a ke vzniku charakteristického rentgenového záření. Tyto vedlejší produkty lze využít k zobrazení procesu, v případě emise sekundárních elektronů. V případě charakteristického rentgenového záření je to zjištění chemického složení místa svaru. Dále dochází také ke vzniku zpětně rozptýlených elektronů, což by se mohlo aplikovat pro zjištění topografie svaru. [10]

4 Korozní problematika ocelí s obsahem boru, korozní testy

4.1 Koroze

Koroze je nežádoucí jev, který je založen na postupném, samovolném rozrušování materiálu, které je vyvoláno chemickými nebo elektrochemickými reakcemi mezi materiálem a prostředím. Koroze zhoršuje vlastnosti materiálu, což má za následek změnu vzhledu či úplný rozpad materiálu.

Koroze se objevuje u většiny druhů materiálu, a to jak u anorganických (kovy a jejich slitiny, beton, sklo atd.), tak u organických (plast, pryž atd.).

S korozi se spojují také značné ekonomické ztráty, které se dělí na přímé a nepřímé. Přímé ztráty jsou náklady na protikorozní ochranu zařízení či na opravu zařízení, která jsou poškozena korozi. Nepřímé ztráty jsou náklady, které vznikly zpomalení nebo zastavením výroby v důsledku poškození stroje korozi. Nepřímé náklady bývají někdy i několikanásobně větší, než náklady přímé. [12]

4.2 Druhy koroze

Z ekonomického hlediska je dobré znát, jaký typ koroze v materiálu vzniká. Koroze se dělí dle několika hledisek.

Základní rozdělení koroze dle několika hledisek:

- dle vnitřního mechanismu koroze
- dle prostředí, ve kterém koroze vzniká
- dle rozsahu korozního napadení
- dle kombinace s vnějšími činiteli

4.2.1 Dělení dle vnitřního mechanismu

Koroze je dělena podle mechanismu jejího vzniku. Mechanismus vzniku koroze může být buď chemickou cestou, nebo elektrochemickou.

4.2.1.1 Chemická koroze

Je to narušení materiálu, které vzniká vzájemnými interakcemi mezi materiálem (kovem) a korozním prostředím. Je to reakce, při které dochází k oxidaci kovu v plynném prostředí za normálních a zvýšených teplot, nebo v elektricky nevodivých kapalinách. Často probíhá tak, že se na povrchu materiálu tvoří vrstva oxidů, které rozrušují materiál. Faktor, který podstatně ovlivňuje rychlost koroze, je teplota. Se zvyšující se teplotou se rychlost korozních procesů zvyšuje.

4.2.1.2 Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze je proces, při kterém dochází k porušení materiálu za vzniku elektrického proudu. Elektrochemická koroze je oxidačně-redukční reakce, která probíhá v elektricky vodivém prostředí (elektrolyt), kde dochází k vodivému spojení dvou či více materiálů, které mají rozdílný elektrodový potenciál nebo při vnějším vodivém spojení složek heterogenního materiálu. Materiál s vyšším elektrodovým potenciálem je katodou (ušlechtilé kovy) a materiál s nižším elektrodovým potenciálem je anodou (méně ušlechtilé kovy). Podstatou tohoto procesu je, že anoda vysílá do vodivého prostředí více iontů, než přijímá, a

katoda naopak více iontů přijímá, než vysílá. Výsledkem tohoto děje je tedy redukce anody a nabývání katody. [12][13][14]

4.2.2 Dělení dle prostředí

Rozdělení koroze dle prostředí, ve kterém koroze probíhá. Koroze se dělí podle prostředí na tři základní typy.

4.2.2.1 Atmosférická koroze

Koroze v atmosféře je nejběžnější forma koroze. Na působení koroze má v tomto případě vliv vlhkost, agresivita prostředí, velikost znečištění ovzduší a teplota vzduchu.

4.2.2.2 Půdní koroze

Koroze v půdách má charakter elektrochemické i chemické koroze. Půda je považována za chemicky složitě prostředí, jelikož obsahuje mnoho agresivních látek, jako je např.: sůl, vlhkost, mikroby atd. V půdě se mohou také vyskytovat tzv. bludné proudy, které se do půdy dostávají díky zdrojům stejnosměrného napětí prostřednictvím kolejí v místech, která jsou špatně izolována. Korozi podléhá anodové pásmo, které vzniká v místech, kde vystupuje proud. V místech vstupu proudu do půdy vzniká katodové pásmo.

4.2.2.3 Koroze v plynech

V plynném prostředí je koroze závislá na složení daného plynu a na obsahu kyslíku. V praxi má velký význam chemická koroze vznikající v plynech za vysokých teplot, kdy je obsah vlhkosti v plynech minimální.

4.2.2.4 Koroze v kapalinách

Nejrozšířenějším případem koroze v kapalinách je koroze ve vodě. Tento typ koroze má elektrochemický charakter. Faktorů ovlivňující průběh koroze v kapalinách je několik: pH kapaliny, množství plynů v kapalině (především kyslíku), proudění kapaliny a teplota. Koroze v kapalinách postihuje především vodní stroje, potrubí atd.

4.2.3 Dělení dle rozsahu korozního napadení

Podle rozsahu či typu korozního napadení rozdělujeme korozi na rovnoměrnou a nerovnoměrnou.

4.2.3.1 Rovnoměrná koroze

Tato koroze, jak jde vidět již v názvu, napadá povrch materiálu rovnoměrně neboli stejnoměrně. Rychlost působení koroze je tudíž po celém povrchu stejná a dá se velice lehce pozorovat. Postup této koroze se dá také snadno předpovědět a v některých případech může být výhodná, např. jako ochrana.

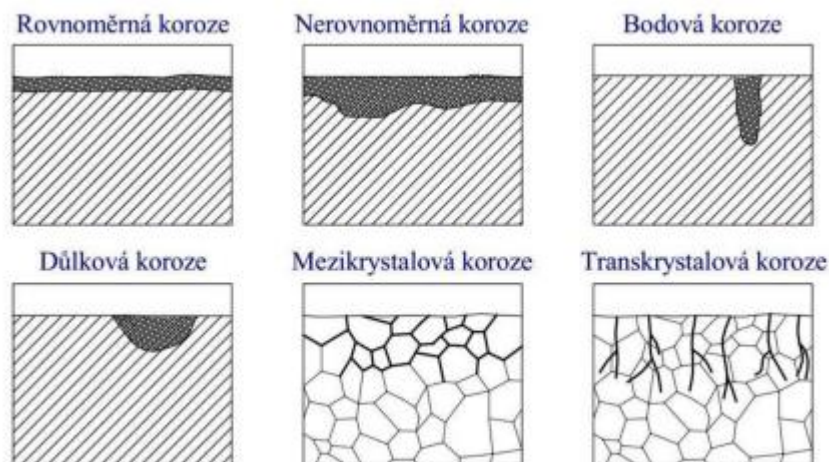
4.2.3.2 Nerovnoměrná koroze

Nerovnoměrná koroze je pro materiál více nebezpečná než koroze rovnoměrná. Tento typ koroze napadá povrch materiálu v určitých místech, díky tomu je na první pohled těžko viditelná a způsob šíření je hůře předvídatelný.

Dle způsobu napadení povrchu materiálu se nerovnoměrná koroze dělí na:

- bodovou korozi
- důlkovou korozi
- mezikystalovou korozi
- transkystalovou korozi
- selektivní korozi

Obzvláště nebezpečné druhy koroze jsou mezikystalová a transkystalová koroze, jelikož jejich působení je především pod povrchem materiálu. Při běžné kontrole materiálu nejsou znát známky poškození. [14][12][13]



Obr. 4: Druhy koroze [16]

4.2.4 Dělení dle kombinace s vnějšími činiteli

Na korozi může mít vliv mnoho faktorů, a to i vlivy z okolního prostředí. Tyto vlivy mohou být:

- mechanické namáhání
- únava materiálu
- nevhodné tepelné zpracování
- působení bludných el. proudů

4.2.4.1 Koroze při únavě materiálu

Koroze při únavě materiálu vzniká v materiálu, který je namáhán střídavým namáháním a vyskytuje se v korozním prostředí. Materiál může být porušen dříve, než dojde k dosažení meze pevnosti.

Při únavě materiálu se koroze může dělit na korozi vibrační a korozní praskání.

4.2.4.1.1 Vibrační koroze

K vibrační korozi dochází při tření oceli s jinými materiály za současného působení vibračního pohybu, kdy se součinitel tření pohybuje v mezních hodnotách. Tato koroze způsobuje uvolňování částic materiálu, které zůstávají v místě dotyku materiálů, částice dále oxidují a zbarvují se do hnědočervena (krvácení materiálu). Vibrační korozi se předchází mazáním tuhými mazivy jako je například grafit. Tato koroze bývá častým problémem u lopatek vodních turbín.

4.2.4.1.2 Korozní praskání

Korozní praskání je typ koroze, který se objevuje tehdy, je-li materiál zatěžován tahem za současného působení korozního prostředí. V materiálu vznikají trhliny, které se šíří ve směru kolmém na směr působení tahového napětí. Korozní praskání může vést až ke vzniku křehkému lomu. Vzniklé trhliny mají charakter mezikrystalový nebo transkrystalický. Koroznímu praskání se předchází snížením napětí v materiálu, změnou či úpravou prostředí nebo změnou slitiny, jelikož tomuto typu koroze podléhají převážně slitiny. Čisté kovy jsou proti koroznímu praskání odolné. [12][13]

4.3 Formy svarové koroze

Svarové spoje mohou podlehnout všem klasickým formám koroze, ale jsou zvláště citlivé na ty, které jsou ovlivněny změnami v mikrostrukturu a složení. Konkrétně galvanické korozi, důlkové korozi, stresové (napěťové) korozi, mezikrystalové korozi a vodíkové korozi. Všechny tyto typy koroze musí být uvažovány při navrhování svařovaných konstrukcí. [16]

4.3.1 Galvanická koroze

Ačkoli některé slitiny mohou být svařovány autogenně, přídavné materiály se běžně používají. Použití přídavných kovů s kompozicemi odlišnými od základního materiálu může způsobit rozdíl v elektrochemickém potenciálu, díky kterému jsou některé oblasti svarového spoje aktivnější. Tímto může dojít ke korozi působením galvanického článku. Při této korozi se méně ušlechtlejší materiál (anoda) rozpouští na úkor více ušlechtlejšího materiálu (katody) v elektrolytu. V elektricky vodivém prostředí (elektrolyt) vysílá anoda elektrony, které přijímá katoda. V určitých případech je možné, že vzhledem k tvorbě galvanických článků nastane koroze i u materiálu, u kterého by za normálních podmínek v daném prostředí nenastala. [16][17]

4.3.2 Důlková koroze

Důlková koroze je charakterizována nerovnoměrným rozložením, a vzniká nejčastěji v místech, kde se porušila ochranná oxidační vrstva. Tato koroze se projevuje nejčastěji ve formě jamek, v kterých vzniká okyselené prostředí, což urychluje šíření koroze. Koroze probíhá do hloubky. Ochrana proti této korozi je většinou ve formě anodické oxidace, plátování čistým hliníkem, chromování nebo fosfátování.

4.3.3 Stresová koroze (Stress-Corrosion cracking)

Svary mohou být citlivé na stresovou korozi (SCC) za specifických podmínek prostředí. Toto praskání vyžaduje správnou kombinaci korozivních prostředí, náchylné mikrostruktury a namáhání. Svary jsou často zatíženy tahem (kvůli zbytku napětí) na úrovni blízké se mezi kluzu základního kovu. Svar s různými heterogenními mikrostrukturálními vlastnostmi se stává vynikajícím kandidátem na SCC. Praskání je často charakterizováno větvením trhlín, které

mohou mít mezikrystalovou nebo transkrystalovou morfologii. Tato forma koroze je považována za velmi nebezpečnou, jelikož její detekce bývá velice obtížná kvůli jemným trhlinám. Porušení materiálu může nastat náhle, bez očekávání. [16]

4.3.4 Vodíková koroze

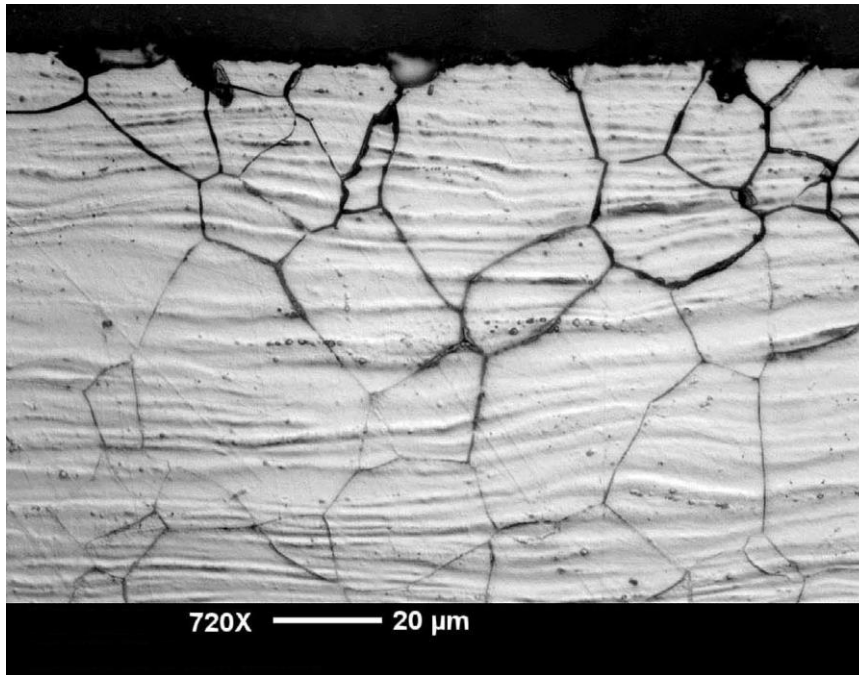
Atomární vodík, který je pohlcen ocelí, reaguje s uhlíkem v oceli za vzniku metanu. V oceli nemůže dojít k difúzi molekul metanu, ty se hromadí v místech jejich vzniku (strukturní poruchy) a způsobují lokální pnutí, které vyvolává vznik trhlinek, narušení homogenity materiálu, a to vede ke snížení mechanických vlastností materiálu. Této korozi se dá předejít vhodným tepelným zpracováním (moření, galvanické pokovování), kdy vodík difunduje do oceli. Vodíkové korozi se dá také zabránit během provozu, kdy je materiál za vysokého tlaku a teplotě vystaven atmosféře, která obsahuje vodík. [19]

4.4 Mezikrystalová koroze

Mezikrystalová koroze je jednou z forem nerovnoměrné koroze, která se vyskytuje především u korozivzdorných ocelí, které jsou tepelně zpracovány. Hlavní výskyt této koroze bývá v blízkosti svarů. Při této formě koroze vznikají na hranicích zrn materiálu oblasti ochuzené o chrom. Mezikrystalová koroze (viz obr.5) způsobuje především zhoršení mechanické pevnosti, přičemž nemusí dojít ke změně vzhledu materiálu.

K této korozi dochází nejčastěji u austenitických korozivzdorných ocelí, kde nastává při teplotě 425-815 °C precipitace $Cr_{23}C_6$. Chrom, který se nachází v této fázi, se během precipitace, pomocí difúze, transportuje z jejího okolí – dochází k velkému úbytku chromu v okolní struktuře. Pokud nastane případ, kdy je obsah chromu menší než 12 %, materiál se složitěji pasivuje a může dojít k aktivní korozi. Dále se tento děj projevuje jako galvanický článek, kde je ochuzené místo o chrom anodou a základní materiál katodou. Tento stav výrazně ovlivňuje rychlost koroze. Precipitace karbidů nastává přednostně na hranicích zrn a dále na rozhraních dvojčat. Tento proces je řízen termodynamicky.

Jak již bylo řečeno, tato koroze napadá především svarové spoje. Při svařování materiálu vznikají ochuzená místa na rozhraní svaru a základního materiálu. Ve svaru, kde je během svařování materiál (kov) v kapalně fázi, nedochází k mezikrystalové korozi, jelikož v této oblasti není materiál dostatečně dlouhou dobu v kritickém pásmu teplot, a tudíž nedochází k precipitaci. V místech mimo svar naopak teploty nedosahují nezbytných hodnot pro precipitaci a vznikají nové fáze. Mezi těmito dvěma oblastmi se často vytváří úzká oblast ochuzená o chrom (nízký obsah chromu). Toto může způsobit vznik takzvaného „nožového“ napadení. [18]



Obr. 5: Mezikrystalová koroze [20]

4.5 Korozní testy

V této době jsme obeznámeni s mnoha zákony řídících korozní procesy a do určitých mezí jsme schopni předpovědět chování daného materiálu v korozním prostředí, přesto však určité informace o korozi získáváme z různých experimentů. Důvodem jsou složitosti korozních procesů, které jsou ovlivnitelné mnoha faktory. Typ korozní zkoušky je vždy spojen s určitým druhem koroze a s příčinami, které nás vedou k jejímu použití. Korozní zkoušky bývají normovány.

Korozní testy se dělí na:

- laboratorní testy
- provozní testy

V této době máme velkou škálu korozních testů, které můžeme provádět na daných materiálech. V našem případě budeme provádět korozní testy u svarového spoje. Zde máme uvedeny příklady některých z nich. [22]

4.5.1 Korozní komory

Testy v korozních komorách jsou testy prováděny v laboratorních podmínkách, v uzavřených komorách za přítomnosti činitelů podporujících korozi. Tyto testy umožňují porovnávat testovaný vzorek s výchozím vzorkem a za krátký čas tak odhalit postup či působení koroze.

Mezi primární testy v korozních komorách patří testy solnou mlhou a cyklické korozní testy. Ty se snaží napodobit korozní vlivy v provozních podmínkách.

Urychlené korozní testy mají velké uplatnění v automobilovém, leteckém průmyslu a strojírenství atd. [23]

4.5.2 Elektrochemické testy

Mezi elektrochemické zkoušky patří testování koroze v kyselině šťavelové a Strauss test.

4.5.2.1 Testování koroze v kyselině šťavelové

Vzorek je leptán v kyselině šťavelové při určité proudové hustotě po určitou dobu. Tato zkouška je výhodná díky její rychlosti. Leptací efekt je významnější, pokud se používají vysoké hodnoty proudové hustoty. Tato metoda nepatří mezi nejspolehlivější, proto se doporučuje kombinovat ji s dalšími korozními testy. [21]

4.5.2.2 Strauss test

Elektrochemická korozní zkouška založená na elektrochemické reakci vroucí kyseliny se zkoušeným vzorkem. Hlavní podstatou tohoto korozního testu je expozice vzorku ve vroucí kyselině po dobu 72 hodin. Roztok, ve kterém jsou vzorky exponovány, je směsí určitého poměru kyseliny sírové H_2SO_4 , pentahydrátu síranu měďnatého $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a vody H_2O . [28]

5 Protikorozní ochrana

Způsob protikorozní ochrany materiálu volíme po rozboru určitého problému, tudíž je nutno znát vlastnosti materiálů, které budou použity, vlastnosti korozního prostředí, funkci zařízení a mnoho dalších hledisek.

Základními způsoby, kterými se docílí požadované ochrany před korozí jsou:

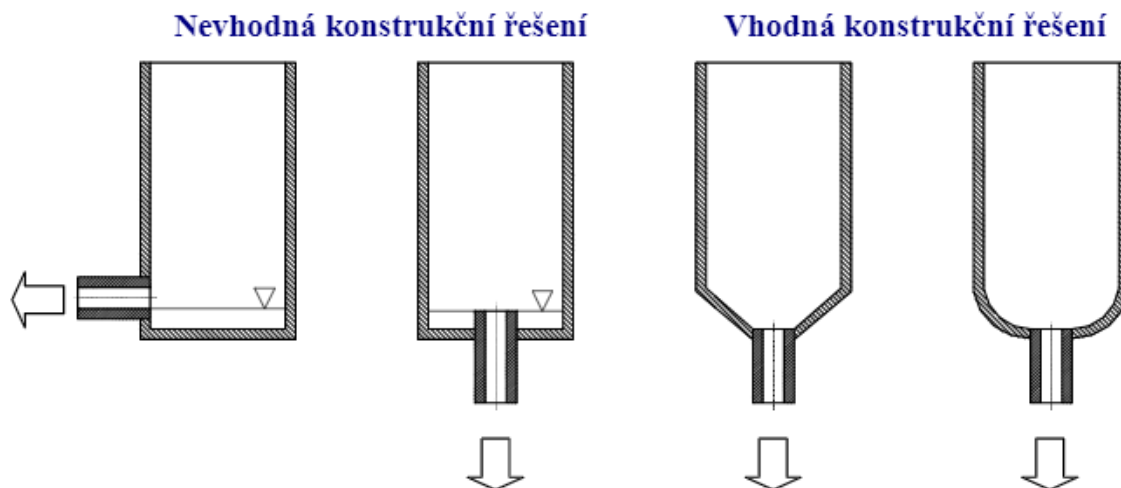
- volba vhodného materiálu
- vhodné konstrukční řešení
- úprava korozního prostředí
- správná technologie výroby
- povrchové úpravy
- elektrochemická ochrana

5.1 Vhodná volba materiálu

Při volbě materiálu je nutné znát vlastnosti různých materiálů a prostředí, ve kterém se materiál bude vyskytovat. Různé typy materiálů podléhají korozi ve stejném korozním prostředí různou rychlostí. Dosud neexistuje materiál, který by odolával korozi za jakýchkoliv podmínek v jakémkoliv prostředí.

5.2 Vhodné konstrukční řešení

Vhodné konstrukční řešení je často podceňovaným faktorem, i když může výrazně změnit postup a rychlost koroze. [21]



Obr. 6: Vhodné konstrukční řešení [15]

5.3 Úprava korozního prostředí

5.3.1 Odstranění agresivní složky z korozního prostředí

Ovlivnit korozní působení můžeme podstatně také úpravou korozního prostředí, a to odstraněním agresivní složky z korozního prostředí. Z korozního prostředí se odstraňuje například kyslík a vlhkost z plynů. Také se pro zmírnění postupu koroze používá inertní atmosféra.

5.3.2 Použití inhibitoru koroze

Inhibitor koroze je negativní katalyzátor, který zvyšuje aktivační energii procesu.

5.4 Povrchové úpravy

Jedná se o nejrozšířenější způsob protikorozní ochrany. Tato ochrana je také nejlevnější a nejjednodušší na aplikaci. Další výhodou je možnost navrhnout materiál s potřebnými vlastnostmi bez ohledu na jeho odolnost vůči korozi. Dále je možné zlepšit i estetickou stránku výrobku. Povlaky můžeme dělit dle funkce na:

1. Povlaky izolující základní materiál od korozního prostředí. Jedná se o povlaky zcela souvislé a nepórovité. Do této skupiny povlaků patří například povlaky z keramických smaltů, povlaky na oceli z ušlechtlejších kovů, povlaky z plastů a pryží.
2. Povlaky chránící základní materiál částečně na základě své elektrochemické funkce. Jestliže má kov, který je povlakován, záporný potenciál vůči základnímu materiálu, vytvoří v póru anodu, začne se rozpouštět a vzniklé korozní zplodiny zabraňují postupu korozního prostředí dále směrem k základnímu materiálu.
3. Povlaky z materiálu mající schopnost z korozního prostředí odebírat složky, které urychlují postup koroze. Patří sem nátěry, které nejsou voděodolné, tedy propouští vodu a kyslík. Schopnost odolávat koroznímu působení spočívá v obsahu inhibitorů v základní nátěrové hmotě. Inhibitory vážou kyslík, a tak vytvářejí pasivační vrstvu.

Před nanesením ochranných povlaků je potřeba provést povrchovou úpravu, kdy se povrch chemicky či mechanicky vyčistí. Mechanické čištění se provádí například broušením, otryskáváním, kartáčováním, leštěním, omíláním. Chemické čištění se může provádět louhováním v různých ředidlech pro odmaštění komponentu a mořením. [12]

5.4.1 Moření

Moření je chemický proces, při kterém dochází k odstraňování tenké vrstvy oxidů z povrchové vrstvy kovu. Při tomto procesu dochází k odstraňování náběhové barvy ze svařovaných konstrukcí. V této oblasti je menší obsah chromu v povrchové vrstvě. Mořením lze také odstranit menší okuje vzniklé při tepelném zpracování. [29]

5.4.1.1 Metody moření

Existuje několik metod, kterými lze mořit součást. Tyto metody mají však společné to, že se při nich využívá účinků mořidla. Mořidlo je roztok, který reaguje s kovem, a tak vytváří chemickou reakci, na které je celý proces závislý. Může být použito mnoho druhů mořidel, avšak jedním ze základních druhů je roztok kyseliny dusičné a fluorovodíkové.

Metody moření mohou být například:

- Moření v lázni
- Moření postříkem
- Moření cirkulací mořidla

6 Experimentální část

Cílem experimentální části byl návrh vhodné protikorozní ochrany u svarů z austenitické oceli s obsahem boru - ATABOR. Byly zde srovnávány tři různé varianty protikorozní ochrany s původním nechráněným vzorkem. Vzorky byly mořeny ve třech různých roztocích (mořidlech) a následně se podrobily dvěma korozním zkouškám. V první řadě byly vzorky testovány v korozní komoře – test solnou mlhou, a v řadě druhé se vzorky podrobily Strauss testu. Na základě výsledků z těchto testů se vyhodnotilo, která z variant protikorozní ochrany zvyšuje korozní odolnost svaru nejvíce. Zkoumána byla především mezikrystalová koroze.

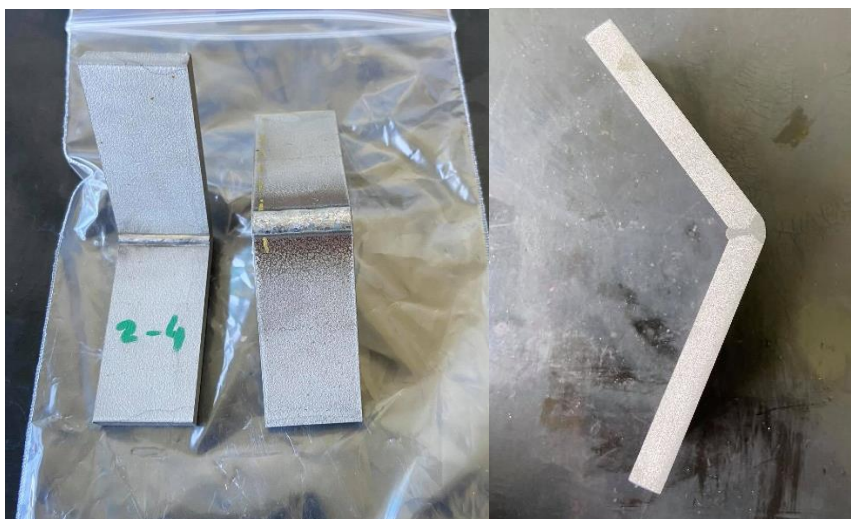
6.1 Zkušební vzorky

Experimentální část je založena na korozním testu 8 vzorků z austenitické oceli s obsahem boru. Vzorky byly svařeny ve firmě Škoda JS a.s. infračerveným pevnolátkovým laserem, tedy metodou 521 ve svařovacím módu keyhole. Výkon pevnolátkového laseru obvykle dosahuje hodnoty 10 kW, v tomto případě byly vzorky svařeny při výkonu 8 kW. Ochranná atmosféra při laserovém svařování může být obecně: argon, dusík nebo helium. V našem případě byl při svařování ochranným plynem dusík. Parametry svařování jsou uvedeny v Tab.1.

Tab. 1: Parametry svařování

| | |
|--------------------|------------------|
| Typ laseru | pevnolátkový |
| Mód svařování | keyhole |
| Výkon laseru | 8 kW |
| Rychlost svařování | 100 - 120 cm/min |
| Ochranná atmosféra | dusík |

Před začátkem experimentu uvažujeme identičnost všech 8 vzorků, co se týče chemických a mechanických vlastností. Vzhled vzorků je vyobrazen na obr. 7.



Obr. 7: Vzorek

6.1.1 Analýza GD-OES

Metoda (Analýza) GD-OES je modifikací optické emisní spektroskopie, která slouží k určení chemického (kvalitativní a kvantitativní) složení materiálu. [25]

V našem případě byla analýza GD-OES použita k přesnému určení chemického složení vzorků z austenitické oceli s obsahem boru. Výsledné hodnoty viz Tab.2 jsou zprůměrovány ze čtyř měření.

Tab. 2: Chemické složení vzorku

| Obsah prvku [hm. %] | C | Mn | Si | P | S | Cr | Ni | B | Al | Cu |
|---------------------|------------|------------|------------|------|------|-------------|-------------|------------|------------|------------|
| | 0,01±0,002 | 1,08±0,011 | 0,42±0,002 | 0,02 | 0,02 | 19,91±0,166 | 13,44±0,071 | 1,64±0,055 | 0,24±0,003 | 0,17±0,001 |



Obr. 8: GDS500A

6.1.2 Metalografie vzorku

Primární vzorek byl před zahájením experimentu také metalograficky zkoumán. Byl připraven metalografický výbrus, který se dále mikroskopicky zkoumal na optickém mikroskopu ZEISS.

Příprava metalografického výbrusu svařovaného vzorku

Postup přípravy metalografického výbrusu se skládá z několika částí. Tyto části jsou na sobě závislé a pro správně provedený metalografický výbrus je potřeba tyto činnosti provádět s maximální pečlivostí. Správné provedení metalografického výbrusu je nezbytné pro mikroskopické zkoumání vzorku, kdy je zkoumána struktura materiálu. Metalografický výbrus je zobrazen na obr. 13.

Sled činností přípravy metalografického výbrusu:

- řezání vzorku
 - první fází přípravy vzorku je odřezání přebytečných částí vzorku, jelikož zkoumáme pouze svar
 - vzorky byly děleny na metalografické automatické pile Struers – Discotom 6



Obr. 9: Metalografická pila Discotom 6 – Struers

- lisování vzorku za tepla do pryskyřice
 - v našem případě byly vzorky zalisovány a zapékány v lisu Struers – Citopress do PolyFastu, doba zapékání byla 5 minut a to včetně chlazení



Obr. 10: Lis Struers - Citopress



Obr. 11: Vzorek před zalisováním - Lis Struers - Citopress

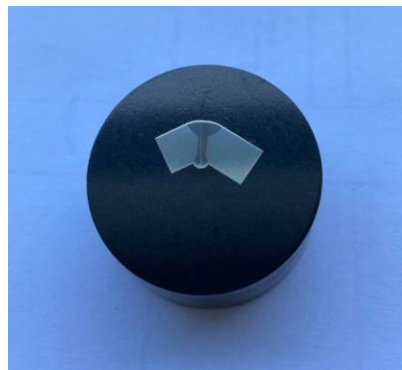
- broušení a leštění vzorku

- broušení a leštění vzorků proběhlo na metalografické brusce a leštičce Struers LaboPol – 30
- při broušení byly vzorky chlazeny vodou
- leštění bylo provedeno na třech leštících kotoučích (9 μm , 3 μm , 1 μm) za přítomnosti leštící diamantové pasty



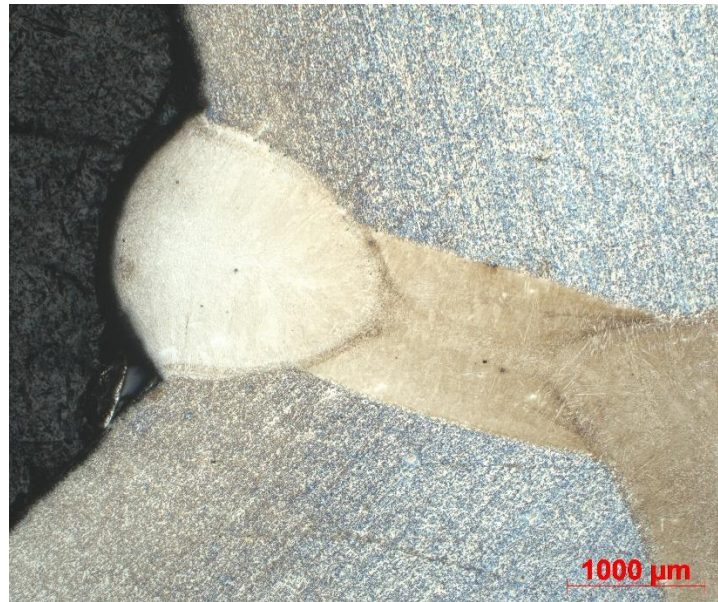
Obr. 12: Metalografická bruska a leštička Struers - Labopol 30

- leptání vzorku
 - vzorek byl leptán v roztoku Villela-Bain s poměry: 100ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 5 ml HCl ; 1 g $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$



Obr. 13: Metalografický výbrus

Leptání vzorku, jak bylo zmíněno, proběhlo leptadlem Villela – Bain pro zobrazení jeho mikrostruktury. Zobrazeny byly hranice boridů v základním materiálu a přechodové oblasti. V teplem ovlivněné oblasti, která je díky svařování laserem velmi úzká, můžeme vidět zhrubnutí zrna, které je nežádoucí. Na obr. 14 je velice dobře zobrazena dendritická struktura svaru, jeho teplem ovlivněná oblast a struktura základního materiálu.



Obr.14: Struktura svaru

Hlavním tématem experimentální části je mezikrystalová koroze, která vzniká především v přechodové oblasti mezi svarem a základním materiálem – teplem ovlivněná oblast, kde vznikají oblasti ochuzené o chrom, jelikož se na hranicích zrn vylučují karbidy a boridy chromu, a zrna jsou hrubší. Hrubé zrna mimo jiné zhoršují plasticitu svaru a zvyšují náchylnost k praskání. V teplem ovlivněné oblasti jsou také vylučovány na hranicích zrn karbidy chromu a boridy chromu. Tato oblast je vyobrazena na obr. 15.



Obr. 15: Přechodová oblast svaru a základního materiálu

6.2 Moření vzorků

Na začátku experimentu byl zvolen způsob ochrany proti korozi mořením oceli. Moření je způsob povrchové úpravy materiálu, kdy se pomocí mořidla rozpouští vrstva oxidů na povrchu materiálu, která mohla být způsobena vysokoteplotním zpracováním a dále jakékoliv přilehlé vrstvy kovu ochuzené o chrom. [24]

V tomto případě budou vzniklé oxidy kovu, které vznikly při svařování, odstraněny třemi typy mořidel. Vzorky jsou mořeny po dvojicích, tudíž je mořeno celkem šest vzorků a dva vzorky zůstávají bez povrchové úpravy.

Typy mořidel jsou následující:

1. D-Lesk
 - chemické leštidlo na bázi kyseliny fosforečné, přesné chemické složení není dodavatelem uvedeno
2. Unistrip NoCur
 - v kombinaci s H_2SO_4 a H_2O tvoří mořidlo pro odstranění chromu z povrchové vrstvy
3. Směs kyseliny dusičné HNO_3 a fluorovodíkové HF
 - kyseliny HNO_3 a HF jsou hlavními složkami mořidel pro korozivzdorné oceli

Doba moření materiálu závisí vždy na druhu materiálu a typu mořidla. V tomto případě byla zvolena doba moření vzorků přibližně 15 minut.

Tab. 3: Typy mořidel a jejich koncentrace

| | Mořidlo | Složení | Poměry | Počet vzorků |
|---|-------------------|------------------------------------|----------|--------------|
| 1 | D-Lesk | D-Lesk | 1 | 2 |
| 2 | Unistrip NoCur | Unistrip NoCur, H_2O , H_2SO_4 | 15; 4; 1 | 2 |
| 3 | Směs HNO_3 a HF | HNO_3 ; HF | 5; 1 | 2 |
| 4 | Bez moření | - | - | 2 |

6.3 Test v korozní komoře – test solnou mlhou

V první řadě byly vzorky podrobeny koroznímu testu v cyklické korozní komoře, kde proběhl test solnou mlhou. Korozní test proběhl dle normy ČSN EN ISO 9227, jedná se o nejrozšířenější korozní test. Parametry testu viz Tab. 4 [26]

Tab. 4: Parametry testu dle normy ČSN EN ISO 9227

| | |
|------------------|-------------------------|
| Testovací cyklus | doba expozice 357 hodin |
| Roztok | 5% NaCl |
| pH | 6,5-7,2 |
| Spád | 1 až 2 ml/hod |
| Tlak na trysce | cca 1 bar |
| Průtok | cca 0,3 l/hod |



Obr. 16: Cyklická korozní komora Q-FOG – CCT 1100

Vzorky byly do komory umístěny před expozicí tak, aby splňovaly zásady správného umístění testovaných vzorků v korozní komoře. Vzdálenost mezi vzorky by neměla být menší než 20 mm a nad ani pod vzorky by neměly být umístěny jiné testované vzorky. Umístění vzorků před expozicí je zaznamenáno na obr. 17.



Obr. 17: Vzorky vložené do korozní komory

6.3.1 Kontrola vzorků po 285 hodinách

Vzorky byly z komory vyjmuty nejprve pro kontrolu po době expozice 285 hodinách. Po vyjmutí z korozní komory byly vzorky opláchnuty a osušeny od nečistot vzniklých během testu solnou mlhou. Kontrola proběhla vizuálně a makrosnímky, které byly pořízeny na stereomikroskopu Nikon SMZ800.



Obr. 18: Testované vzorky – kontrola

Již z první kontroly je zřejmé, že koroze napadá převážně svar a jeho teplem ovlivněnou oblast. To je způsobeno odlišnými korozními vlastnostmi základního materiálu, svaru a teplem ovlivněné oblasti.

Na povrchu základního materiálu, tedy korozivzdorné austenitické oceli, vzniká za běžných podmínek pasivační vrstva, díky které má ocel své korozivzdorné vlastnosti. Tato vrstva vzniká reakcí chromu s kyslíkem a má tloušťku 1,5 nm, která postupně narůstá. Tento nárůst je ovlivněn mnoha faktory. [27]

Po svařování vzniká na povrchu svaru a jeho teplem ovlivněné oblasti vrstva oxidů, která ovlivňuje vznik této pasivační vrstvy. Pro odstranění těchto oxidů se materiál po svařování povrchově upravuje. V tomto případě se vzorky, jak už bylo zmíněno, mořily.

V následujícím srovnání jsou rozdíly zjevné. Nemořené vzorky, kde byla pasivační vrstva ovlivněna oxidy po svařování, podlehly koroznímu napadení nejvíce.



Obr. 19: Kontrola - nemořené vzorky



Obr. 20: Kontrola - vzorky mořené v D-Lesku



Obr. 21: Kontrola - vzorky mořené směsí HNO₃ a HF



Obr. 22: Kontrola - vzorky mořené roztokem Unistrip NoCur

Vizuální kontrola vzorků během korozního testu solnou mlhou ukázala viditelné rozdíly mezi vzorky ošetřenými povrchovou úpravou a vzorky neošetřenými. Vzorky, které nebyly mořeny, jsou z hlediska korozního napadení nejvíce postiženy. Vzorky bez povrchové úpravy jsou korozně napadeny zhruba z 80 %, pokud se zaměříme na přechodovou oblast mezi svarem a základním materiálem viz obr. 15.

Naopak tomu je vidět u vzorků mořených. Vzorky mořeny chemickým leštidlem D-Lesku a běžným mořidlem, tedy směsí kyselin HNO₃ a HF, jsou zasaženy korozí nejméně, a to zhruba na 40 % povrchu přechodového pásma.

6.3.2 Ukončení korozního testu po 357 hodinách

Vzorky byly z korozní komory vyjmuty po expozici trvající 357 hodin, a tím byl ukončen i korozní test solnou mlhou v cyklické korozní komoře.



Obr. 23: Vzorky podrobeny koroznímu testu solnou mlhou - po 357 hodinách

Vzorky se po vyjmutí opět vizuálně zkoumaly. Pořízeny byly makrosnímky, z kterých se dostalo stejných závěrů, jako to bylo při první kontrole, kdy byly vzorky exponovány 285 hodin.

Potvrdilo se tvrzení, které říká, že neošetřený vzorek podlehl koroznímu napadení nejvíce, jelikož se z povrchové vrstvy neodstranily oxidy, které vznikly při svaření materiálu. Ošetřené vzorky mořidly naopak potvrzují to, že odstranění oxidů z povrchové vrstvy umožňuje vznik pasivační vrstvy, která má zásadní vliv na korozní vlastnosti oceli.

Tab. 5: Vizuální hodnocení korozního napadení plochy svaru v procentech

| Vzorek | Korozní napadení svaru [%] |
|-----------------------------------|----------------------------|
| bez moření | 80 |
| mořen D-Leskem | 45 |
| mořen roztokem Unistrim NoCur | 45 |
| mořen směsí HNO ₃ a HF | 60 |

Procentuální hodnocení korozního napadení svaru je založeno na základě obr. 24 – obr. 27. Toto hodnocení je pouze vizuální a je určeno odhadem viz Tab. 5.



Obr. 24: Po korozním testu - nemořené vzorky



Obr. 25: Po korozním testu – vzorky mořeny D-Leskem



Obr. 26: Po korozním testu - vzorky mořeny směsí HNO_3 a HF



Obr. 27: Po korozní testu - vzorky mořeny roztokem Unistrip NoCur

6.3.2.1 Optické hodnocení stereomikroskopem

Optické hodnocení korozního napadení testovaných vzorků bylo provedeno na stereomikroskopu Nikon SMZ800. Pomocí stereomikroskopu byl detailněji analyzován stav korozního napadení povrchu svaru a teplem ovlivněné oblasti. Vzorky byly pozorovány stereomikroskopem pod zvětšením 1x, 2x a 3x. Pro dokumentaci byly pořízeny snímky, které byly nápomocny pro vyhodnocení stupně korozního napadení povrchu svaru a jeho okolí.



Obr. 28: Stereomikroskop Nikon SMZ800

Vizuální hodnocení snímků korozního napadení, které byly pořízeny na stereomikroskopu při zvětšení 1x, potvrzuje již zmíněné. Korozní napadení svaru neošetřeného je nejrozsáhlejší. Korozie vzniklá na povrchu svarů po 357 hodinách expozice je ve všech čtyřech případech rovnoměrná. Na obr. 29 – obr. 32 je zobrazen postup korozie detailněji. Z dokumentace vzorku bez povrchové úpravy viz obr. 29 bylo zjištěno, že korozní napadení svaru je v celém jeho rozsahu. Zasažen je povrch svaru (svarové housenky) a teplem ovlivněná oblast svaru. V případě ošetřených vzorků mořením jsou oproti neošetřenému vzorku znatelné rozdíly. Vzorky jsou napadeny opět rovnoměrnou korozi s rozdílem procentuálního napadení povrchu.

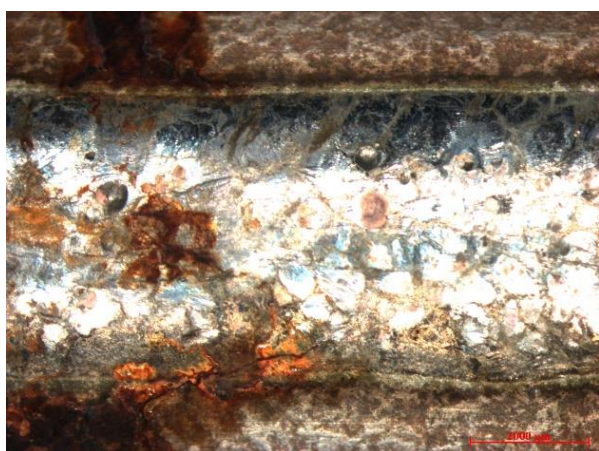
V této části lze konstatovat, že korozní produkty vytvořené na povrchu svarů jsou v případě ošetřených vzorků chemickým leštidlem D-Lesk a směsí HNO_3 a HF menší, než v případě neošetřeného. V případě vzorku ošetřeného roztokem Unistrip NoCur jsou výsledky diskutabilní. Lokálně je korozní napadení stejné jako v případě neošetřeného vzorku.



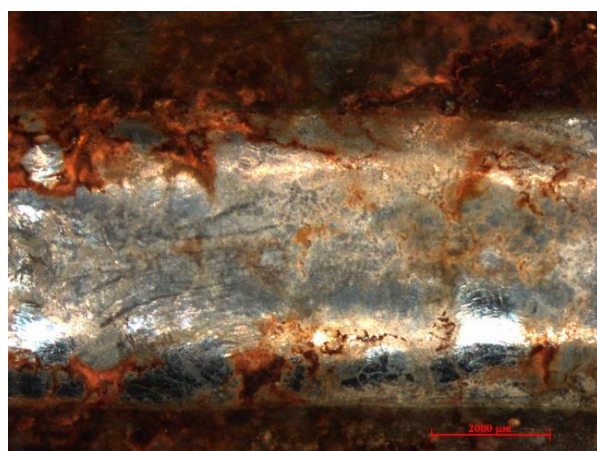
Obr. 29: Stereomikroskop, zvětšení 1x - nemořený vzorek



Obr. 30: Stereomikroskop, zvětšení 1x - vzorek mořen D-Leskem



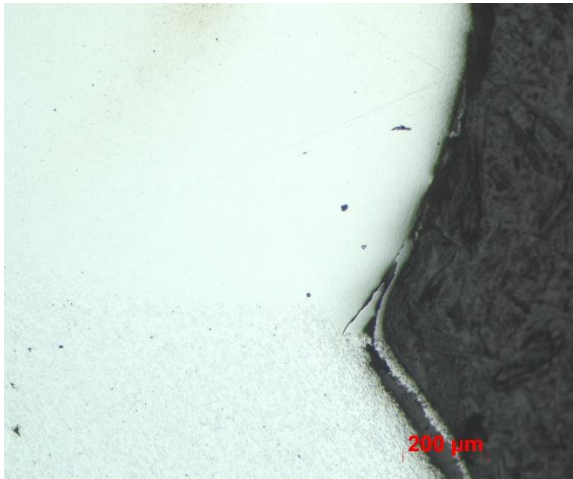
Obr. 31: Stereomikroskop, zvětšení 1x - vzorek mořen směsí HNO₃ a HF



Obr. 32: Stereomikroskop, zvětšení 1x - vzorek mořen roztokem Unistrip NoCur

6.3.2.2 Mikroskopické hodnocení vzorků

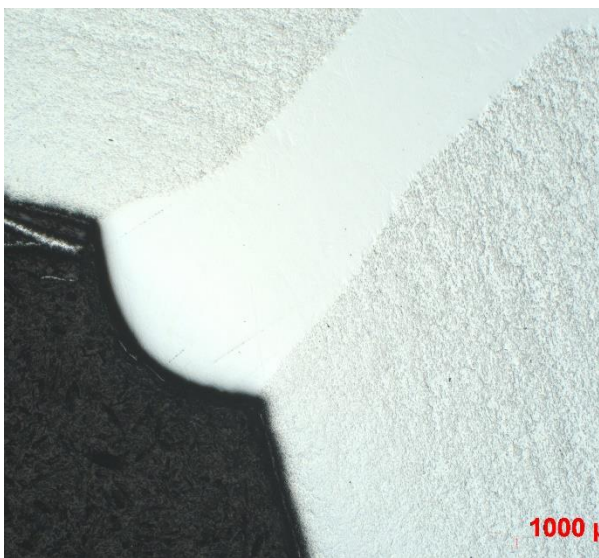
Pro objektivní hodnocení korozního napadení svarů byly vzorky zkoumány na optickém mikroskopu Observer ZEISS ZM1 při zvětšení 2,5x; 10x; 20x; 50x. Metalografické výbrusy svarů byly zkoumány ve světlém poli. Předpokladem byl výskyt mezikrystalové koroze v teplem ovlivněné oblasti, kde se vylučují karbidy a boridy chromu a hranice zrn jsou tak ochuzeny o chrom. Bylo zjištěno, že mezikrystalová koroze se v této oblasti ani ve svaru vůbec nevyskytuje. Po shledání faktu, že výskyt mezikrystalové koroze v teplem ovlivněné oblasti svaru byl nulový, byl vyvozen závěr dvojího typu. Jednou z variant důvodu nepřítomnosti mezikrystalové koroze mohl být nedostatečně agresivní korozní test solnou mlhou. Druhou variantou je bezchybné provedení svarového spoje. Výsledky mikroskopického zkoumání jsou zdokumentovány na snímcích, viz obr. 33 – obr. 36.



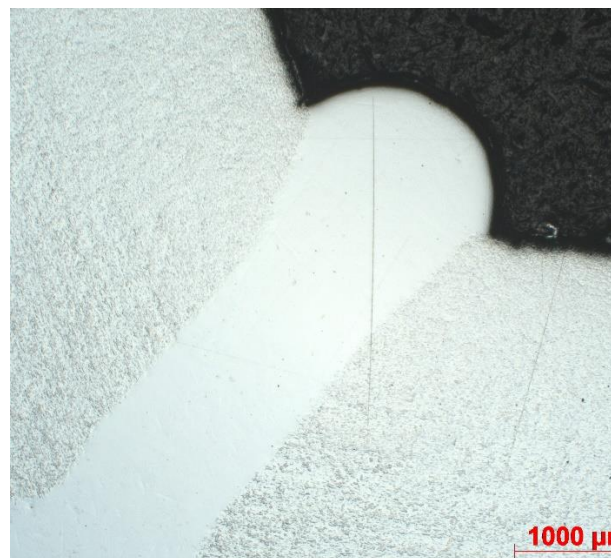
Obr. 33: Mikrostruktura svaru nemořené vzorku



Obr. 34: Mikrostruktura svaru vzorku mořené D-Leskem



Obr. 35: Mikrostruktura vzorku mořené směsí kyselin HNO₃ a HF



Obr. 36: Mikrostruktura vzorku mořené roztokem Unistrip NoCur

6.4 Strauss test

Tato zkouška se provádí za účelem stanovení citlivosti austenitických korozivzdorných ocelí k mezikrystalové korozi. Zkušební vzorek se vystaví po dobu 72 hodin vřoucímu vodnému

roztoku obsahujícímu přibližně 16 % H_2SO_4 a 6 % CuSO_4 podle hmotnosti. Po vystavení vroucí kyselině se vzorek opláchne a vysuší. [28]

Roztok, ve kterém se vzorek vaří po dobu 72 hodin, obsahuje:

- 100 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (pentahydrát síranu měďnatého)
- 700 ml destilované vody
- 100 ml H_2SO_4 (kyselina sírová)
- 1000 ml destilované vody

Příprava roztoku proběhla následovně:

Bylo připraveno 700 ml destilované vody, ve které se rozpustilo 100 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dále bylo do roztoku přidáno 100 ml H_2SO_4 , přičemž se po tomto kroku nechal roztok pár minut odstát, kvůli vzniklé exotermické reakci. Na závěr byl roztok naředěn 1000 ml destilované vody.

Během experimentální části bylo rozhodnuto o provedení akcelerovaného, neboli urychleného, Strauss testu. Akcelerovaný Strauss test je částečně modifikován od klasického Strauss testu. Tento test byl zvolen z důvodu předpokládaného výskytu mezikrystalové koroze, pro kterou je tento korozní test vhodný.

6.4.1 Akcelerovaný Strauss test

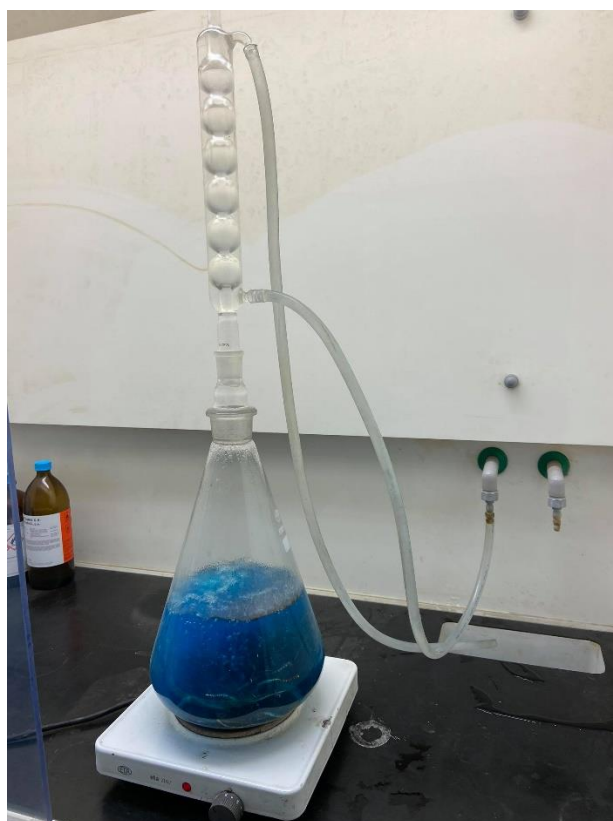
Akcelerovaný Strauss test je obdobou klasického Strauss testu. Rozdíl mezi těmito testy je v době expozice a doprovodných prvků. Roztok, kterému jsou vzorky vystaveny, zůstává stejný. Při akcelerovaném Strauss testu jsou vzorky vystaveny vroucímu roztoku po dobu 24 hodin. Doprovodným prvkem při tomto testu jsou měděné piliny, které jsou spolu se vzorky vařeny v kyselině. Během procesu varu dochází k elektrochemické reakci mezi měděnými pilinami a vzorky. Měď z měděných pilin je během procesu vaření uvolňována a vázána na oxidy, které vznikají na povrchu vzorku. Výsledným efektem jsou viditelně poměděná místa na povrchu vzorku, která vyjadřují rozsah korozního napadení.

Příprava testu:

Do skleněné baňky byly vloženy vzorky společně s měděnými pilinami viz obr. 37. Piliny by měly dosahovat výšky 5 cm od dna nádoby. Do takto připravené baňky byl nalit připravený vodný roztok s obsahem H_2SO_4 a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Skleněná baňka byla umístěna na plotýnku elektrického vařiče, kde se zahájil proces varu. Na vrch skleněné baňky byl zaveden skleněný chladič, který během procesu varu ochlazoval vzniklé výpary. Celá sestava je zaznamenána na obr. 38.

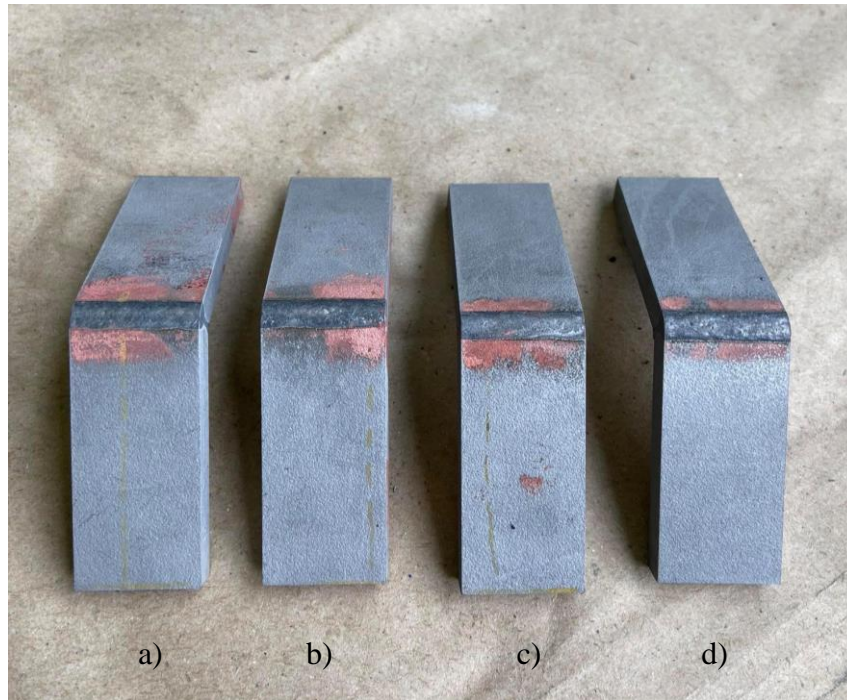


Obr. 37: Příprava akcelerovaného Strauss testu



Obr. 38: Sestava Strauss testu

Doba expozice vzorků byla 24 hodin. Po této době se akcelerovaný Strauss test ukončil, kyselina byla ponechána vychladnutí a následně byly vzorky z baňky vyjmuty. Vzorky se po vyjmutí opláchly proudem vody, lihem a vysušily.

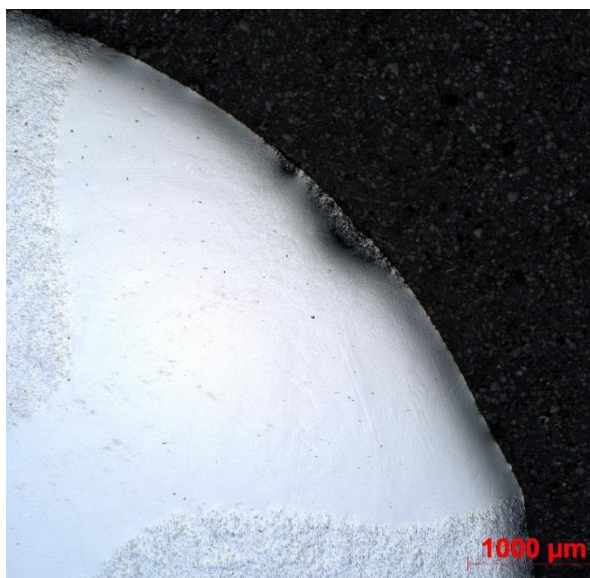


Obr. 39: Akcelerovaný Strauss test - exponované vzorky po 24 hodinách; a) nemořený vzorek, b) vzorek mořený roztokem Unistrip NoCur, c) vzorek mořený D-Leskem, d) vzorek mořený HNO_3 a HF

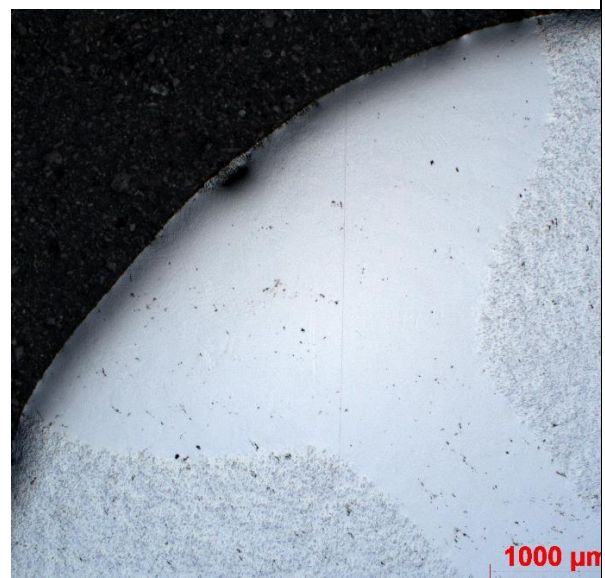
Již z prvotní vizuální kontroly lze rozeznat rozdíly v pomědění vzorků. Měď uvolněná z měděných pružin difundovala do míst na vzorcích, kde vzniká mezikrystalová koroze. Rozsah korozního napadení je u každého vzorku odlišný. Vzorek neošetřený opět vykazuje největší rozsah poměděné plochy. Vzorky mořené potvrzují, že povrchová ochrana i při tomto testu potvrdila svoji účinnost. Nejméně rozsáhlá poměděná oblast v okolí svaru může být viděna u vzorku, který je mořen v kyselině dusičné a fluorovodíkové. Vzorek mořený v chemickém leštidle D-Leskem svoji účinnost také potvrzuje, avšak ne v takové míře, jako je tomu u vzorku mořeného kyselinou dusičnou a fluorovodíkovou. Protikorozní ochrana u vzorku mořeného roztokem Unistrip NoCur je v jisté míře diskutabilní. Tento vzorek je poměděn o poznání méně, než vzorek nemořený, přesto jeho účinnost nedosahuje takové míry jako u předchozích dvou mořených vzorků.

6.4.1.1 Mikroskopické hodnocení vzorků

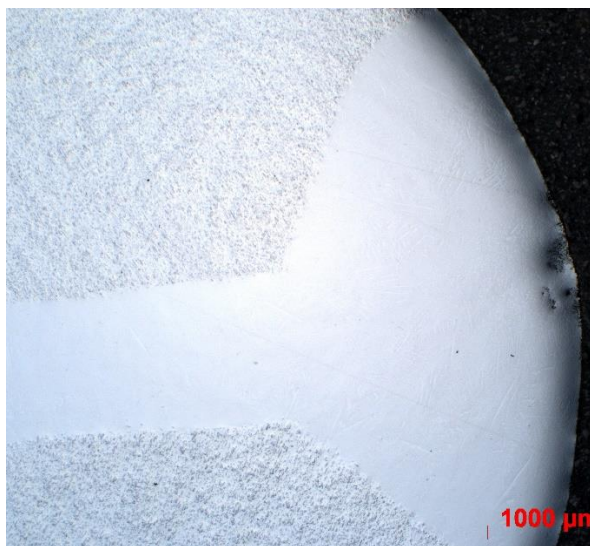
Vzorky opět prošly procesem výroby metalografického výbrusu. Metalografické výbrusy byly zkoumány optickým mikroskopem Observer ZEISS ZM1 při zvětšení 2,5x; 10x; 20x; 50x ve světlém poli. Zkoumání proběhlo nejprve bez naleptání.



Obr. 40: Akcelerovaný Strauss test - vzorek bez moření, zvětšení 2,5x



Obr. 41: Akcelerovaný Strauss test - vzorek mořený D-Leskem, zvětšení 2,5x



Obr. 42: Akcelerovaný Strauss test - vzorek mořený směsí HNO₃ a HF, zvětšení 2,5x



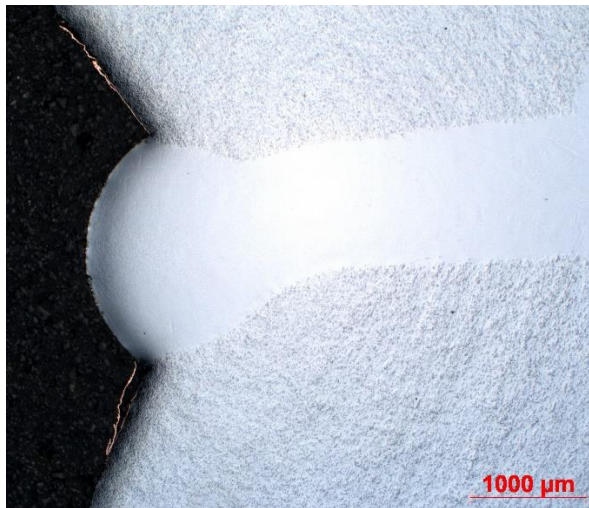
Obr. 43: Akcelerovaný Strauss test - vzorek mořený roztokem Unistrip NoCur, zvětšení 2,5x



Obr. 44: Akcelerovaný Strauss test - vzorek bez moření, zvětšení 2,5x (2)



Obr. 45: Akcelerovaný Strauss test - vzorek mořený D-Leskem, zvětšení 2,5x (2)



Obr. 46: Akcelerovaný Strauss test - vzorek mořený směsí HNO_3 a HF , zvětšení 2,5x (2)

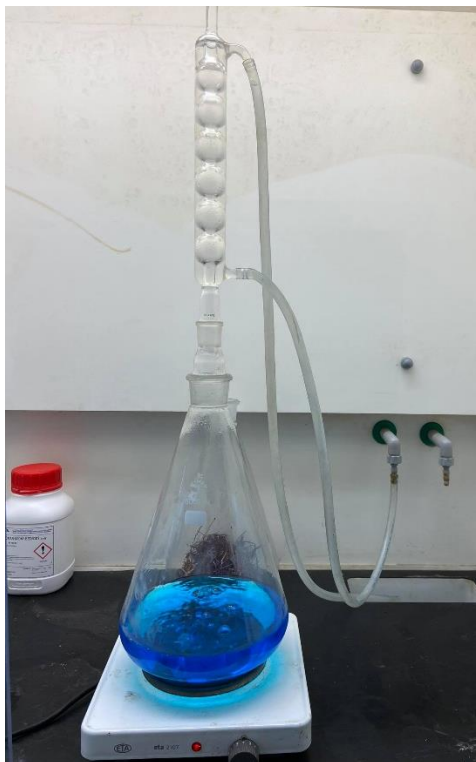


Obr. 47: Akcelerovaný Strauss test - vzorek mořený roztokem Unistrip NoCur, zvětšení 2,5x (2)

Hodnocení bylo provedeno na základě pozorování, které bylo zdokumentováno na snímcích viz obr. 40 – obr. 47. Na snímcích lze vidět měděnou vrstvu, která vznikla na povrchu v okolí svaru, a to především u snímků kořene svaru. Bylo zjištěno, že výskyt mezikrystalové koroze, která by se měla vyskytovat v teplem ovlivněné oblasti svaru, je opět nulový. Toto zjištění lze vysvětlit dvěma způsoby. V prvním případě jde o nízkou agresivitu akcelerovaného Strauss testu. V případě druhém lze uvažovat o výborném provedení svaru za přítomnosti vhodně zvoleného ochranného plynu.

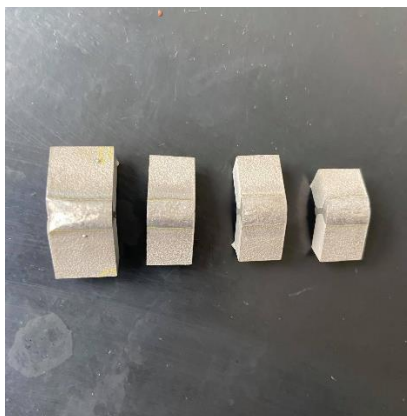
6.4.2 Klasický Strauss test

Po úvaze bylo rozhodnuto o provedení klasického Strauss testu, viz obr. 48, s dobou expozice 72 hodin. Důvodem tohoto rozhodnutí byly negativní výsledky mezikrystalové koroze u akcelerovaného Strauss testu, u kterého byla doba expozice 24 hodin. Klasický Strauss test je proveden bez přídavných produktů – měděných pružin. Postup přípravy je totožný s postupem přípravy akcelerovaného Strauss testu.



Obr. 48: Klasický Strauss test

Vzorky byly po ukončení testu vytaženy z bání, opláchnuty a osušeny viz obr. 49.



Obr. 49: Vzorky po ukončení Strauss testu

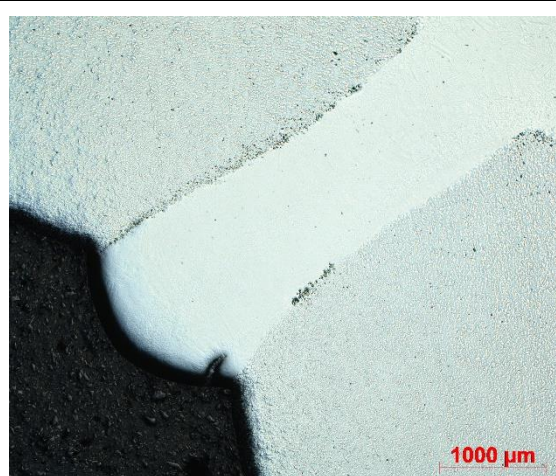
V tomto případě nebylo možno korozní napadení hodnotit vizuálně. Pro vyhodnocení korozního napadení muselo být provedeno zkoumání vzorků pod světelným mikroskopem.

6.4.2.1 Mikroskopické hodnocení vzorků

Hodnocení provedeného Strauss testu muselo být v tomto případě provedeno pouze na světelném mikroskopu. Snímky pořízené při zkoumání a vyhodnocování korozního napadení vzorků po Strauss testu jsou zaznamenány na obr. 50 – obr. 53.



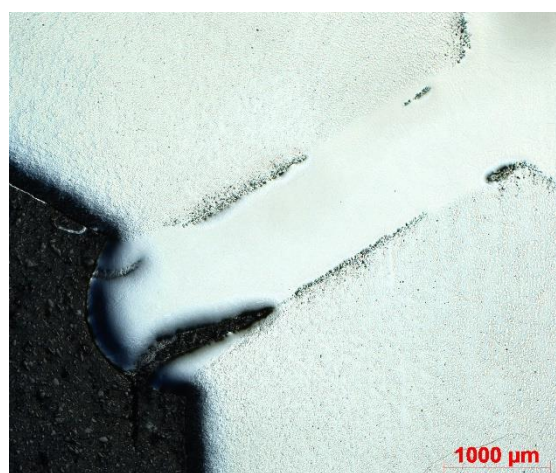
Obr. 50: Strauss test - nemořený vzorek, zvětšení 2,5x



Obr. 51: Strauss test - vzorek mořený D-Leskem, zvětšení 2,5x



Obr. 52: Strauss test - vzorek mořený směsí HNO_3 a HF , zvětšení 2,5x



Obr. 53: Strauss test - vzorek mořený roztokem Unistrip NoCur, zvětšení 2,5x

Experimentálně bylo zjištěno, po provedení klasického Strauss testu, že tento test byl dostatečně agresivní a došlo k předpokládanému projevení mezikrystalové koroze v teplem ovlivněné oblasti svaru. Mezikrystalová koroze je dobře viditelná již při zvětšení 2,5x - viz obr. 50 – obr. 53. Korozní napadení u nemořeného vzorku je v tomto případě srovnatelné s korozním napadením vzorků mořených chemickým leštidlem D-Lesk a roztokem Unistrip NoCur. Byly potvrzeny výsledky z předchozích provedených korozních testů a to, že nejméně napadený vzorek je vzorek mořený kyselinou dusičnou a fluorovodíkovou. Můžeme tedy konstatovat, že povrchová ochrana mořením kyseliny dusičné a fluorovodíkové je neúčinnější ochranou z provedených povrchových ochranných v této experimentální části.

7 Diskuse výsledků

Pro korozivzdornou austenitickou ocel s obsahem boru byla zvolena protikorozní ochrana mořením, a to třemi druhy mořidel. Tyto ochrany byly testovány třemi korozními testy. Hodnocení protikorozních ochran je následující:

7.1 Korozní test solnou mlhou

Vzorky z austenitické oceli s obsahem boru, které byly mořeny třemi různými mořidly, byly podrobeny koroznímu testu solnou mlhou v korozní komoře. Hodnocení tohoto testu proběhlo vizuální cestou, a to ze snímků viz obr. 24 – obr. 27 a z makrosnímků provedených na stereomikroskopu - viz obr. 29 – obr. 32. Očekávaná mezikrystalová koroze nebyla při zkoumání na světelném mikroskopu detekována.

Experimentálně bylo zjištěno, že nejúčinnější povrchovou ochranou bylo moření mořidlem kyselin HNO_3 a HF. Hodnocení bylo provedeno porovnávací metodou k původnímu nechráněnému vzorku, který byl napaden korozi nejvíce. Účinnost chemického leštidla D-Lesk byla ve velké míře také dostačující. Naopak roztok Unistrip NoCur svoji účinnost potvrdil ve velmi malé míře, a tudíž ochrana tímto mořidlem byla nejnižší.

7.2 Akcelerovaný Strauss test

Vyhodnocení protikorozní ochrany testovaných vzorků po provedení akcelerovaného Strauss testu proběhlo pouze vizuálně viz obr. 39, jelikož po mikroskopickém zkoumání bylo zjištěno, že výskyt mezikrystalové koroze v teplem ovlivněné oblasti je nulový.

Hodnocena byla vizuálně poměděná místa, neboli rozsah korozního napadení vzorku. Nejvíce napadeným vzorkem byl vzorek bez povrchové úpravy, přičemž vzorek mořený roztokem Unistrip NoCur byl druhým nejvíce zasaženým vzorkem. Naopak vzorky mořené chemickým leštidlem D-Lesk a kyselinou HNO_3 a HF odolaly koroznímu napadení nejvíce. Po závěrečném zhodnocení bylo rozhodnuto, že mořidlo směsi kyselin HNO_3 a HF bylo nejvíce účinné jako povrchová úprava proti korozi.

7.3 Klasický Strauss test

V případě třetího provedeného korozního testu – Strauss test, bylo hodnocení provedeno pomocí světelného mikroskopu Observer ZEISS ZM1. V tomto případě byla u vzorků zkoumána pouze mezikrystalová koroze, nikoliv povrchové napadení vzorku. Ze snímků provedených na světelném mikroskopu, viz obr. 50 – obr. 53, bylo zjištěno, že se v teplem ovlivněné oblasti svaru vyskytuje mezikrystalová koroze, jak bylo předpokládáno. Byla potvrzena účinnost některých protikorozních ochran, které byly provedeny. Mořidlo HNO_3 a HF bylo z hlediska rozsahu mezikrystalové koroze nejúčinnější, tedy do jisté míry omezilo postup mezikrystalové koroze v teplem ovlivněné oblasti svaru.

8 Závěr

Tato práce pojednávala o korozní ochraně svarů. V teoretické části byly popsány základní informace o austenitické oceli s obsahem boru a způsoby svařování této oceli. Dále byly vysvětleny korozní procesy a popsány základní informace o korozi jako takové, především o korozi, která vzniká u svarů z oceli s obsahem boru. Také bylo vysvětleno, jaké faktory ovlivňují působení koroze, a v rešeršní části byly popsány způsoby protikorozní ochrany.

V experimentální části byly provedeny korozní testy svarů v korozní komoře, akcelerovaný neboli urychlený Strauss test, a poté i klasický Strauss test. Před vlastním zahájením testů byly vzorky z austenitické oceli s obsahem boru povrchově upravovány. Vzorky byly mořeny třemi odlišnými mořidly: chemické leštidlo D-Lesk, směs kyselin HNO₃ a HF, roztok Unistrip NoCur. Pro porovnání výsledků byl ponechán i nemořený vzorek.

V cyklické korozní komoře proběhl test solnou mlhou, kde byly vzorky exponovány 357 hodin. Byl proveden Strauss test, kde byly vzorky exponovány 24 hodin ve vroucí kyselině na bázi kyseliny sírové a síranu měďnatého.

Experimentálně bylo zjištěno, že mořené vzorky odolávají více koroznímu napadení, než vzorek nemořený. Byla potvrzena účinnost mořidel. Nejvíce odolával koroznímu napadení vzorek mořený chemickým leštidlem D-Lesk a vzorek mořený ve směsi kyselin HNO₃ a HF. Mořidlo Unistrip NoCur potvrdilo také svoji účinnost, avšak v nižší míře, než tomu bylo u předchozích mořidel. Bylo zjištěno, že výskyt mezikrystalové koroze v teplem ovlivněné oblasti svaru je u prvních dvou provedených korozních testů nulový. Korozní napadení svarů bylo jen v rámci povrchové vrstvy materiálu, kde byla zjištěna rovnoměrná koroze. Důvodem nevýskytu mezikrystalové koroze mohla být nedostatečná agresivita provedených korozních testů. V další řadě mohlo dojít k dokonalému provedení svaru laserovým svařováním, za přítomnosti vhodně zvoleného ochranného plynu. U třetího provedeného testu – Strauss testu – byla mezikrystalová koroze v teplem ovlivněné oblasti svaru detekována. Nejúčinnější povrchová ochrana byla opět ochrana kyselinou HNO₃ a HF.

Po zhodnocení provedených testů a shrnutí byl vyvozen tento závěr: Nejmenší rozsah korozního napadení na povrchu vzorku a nejmenší rozsah napadení mezikrystalovou korozi prokázal vzorek mořený kyselinou dusičnou a kyselinou fluorovodíkovou.

9 Použitá literatura

- [1] ČÍHAL, Vladimír. Korozivzdorné oceli a slitiny. Academia. Praha. 1999
- [2] Vliv legujících prvků na vlastnost oceli. [online] [citace 1.12.2019]
Dostupné z: <http://svanda.webz.cz/vyuka/legury.htm>
- [3] Vliv legujících prvků. Technická univerzita v Liberci. [online] [citace 1.12.2019]
Dostupné z: <http://www.kmt.vslib.cz/stare/predm-zs/nm1-d/vliv-leg.ppt>
- [4] KOVAŘÍK, RUDOLF, ČERNÝ, FRANTIŠEK. Technologie svařování. ZČU v Plzni. 1993
- [5] MICHALEK, K., GRYC, K. Čistota a užitní vlastnosti oceli. VŠB. 2010. [online] [citace 1.12.2019]
Dostupné z: http://katedry.fmmi.vsb.cz/Opory_FMMI/618/618-Opora_6180813-Cistota-a-uzitne-vlastnosti-oceli.pdf
- [6] Total Materia. Boron in steel: Part two. [online] [citace 1.12.2019] Dostupné z:
<https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&LN=CZ&site=cts&NM=214>
- [7] MM Spektrum. Nekonvenční metody obrábění – 4. díl. Ing. Jaroslav Řasa, CSc.,
Ing. Zuzana Kerečaninová, Ph.D. [online] [citace 1.12.2019]
Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/nekonvencni-metody-obrabeni-4-dil.html>
- [8] MEGABLOG. Co by jste rádi věděli o průmyslových laserech. Jiří Dušek. [online] [citace 1.12.2019] Dostupné z: <https://www.mega-blog.cz/lasery/co-by-ste-radi-vedeli-o-prumyslovych-laserech/>
- [9] MM Spektrum. Poslední trendy ve svařování laserem. Ing. Pavel Kořán. [online] [citace 1.12.2019] Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/posledni-trendy-ve-svarovani-laserem.html>
- [10] MM Spektrum. Elektronové svařování – perspektivní metoda pro speciální materiály. Ing. Tomáš Kramár [online] [citace 1.12.2019]
Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/elektronove-svarovani-perspektivni-metoda-pro-specialni-materialy.html>
- [11] RAJAKUMAR, G., RAM, G., RAO, S. Microstructure and Mechanical properties of Borated Stainless Steel (304B) GTA and SMA welds. [online] [citace 1.12.2019] Dostupné z:
http://www.aimnet.it/allpdf/pdf_pubbli/maq15/kumar.pdf
- [12] [online] [citace 3.12.2019] Dostupné z: https://www.spszengrova.cz/texty/texty/ZAV/ZAV1-Povrchove_upravy.pdf
- [13] [online] [citace 3.12.2019] Dostupné z: <http://jhamernik.sweb.cz/Koroze.htm>
- [14] PTÁČEK, LUDEK, a kol., Nauka o materiálu II., CERM. 2002
- [15] DOCPLAYER. VII. Koroze. ČVUT. [online] [citace 3.12.2019] Dostupné z:
<https://docplayer.cz/9080515-Viii-koroze-ocelovy-hrebik-vystaveny-vzduchu-a-vlhkosti.html>
- [16] DAVIS, J.R., DAVIS & Associates, Corrosion of weldments. ASM International. 2006
- [17] ARTL, N., BURKERT, A., ISECKE, B., Korozivzdorné oceli ve styku s jinými kovy. Euro Inox. 2011. [online] [citace] Dostupné z: http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Euro_Inox/Contact_with_Other_CZ.pdf

- [18][online] [citace 3.12.2019] Dostupné z:
[http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Mezikrystalov%C3%A1%20koroze%20%20\(Strauss\).pdf?redirected](http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Mezikrystalov%C3%A1%20koroze%20%20(Strauss).pdf?redirected)
- [19][online] [citace 3.12.2019] Dostupné z:
http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1&s_lang=2&id_desc=104307&title=vod%EDkov%E1%20koroze
- [20]WIKIPEDIA. Koroze. [online] [citace 3.12.2019] Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Koroze>
- [21]DOCPLAYER. Hodnocení zcitliveni korozivzdorne oceli. [online] [citace 3.12.2019] Dostupné z: <https://docplayer.cz/9780536-Hodnoceni-zcitliveni-korozivzdorne-oceli-316l-k-mezikrystalove-korozi.html>
- [22][online] [citace 3.12.2019] Dostupné z:
https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=25912
- [23]Gamin. Korozni a klimaticke komory. [online] [citace 4.12.2019] Dostupné z:
<https://www.gamin.cz/korozni-a-klimaticke-komory-1/>
- [24]KALNÝ, P., Moření a pasivace: Konečná povrchová úprava legovaných antikoročních ocelí. FK Systém. Brno. [online] [citace 22.6.2020] Dostupné z: <https://www.fksystem.cz/cz/novinky/23-moreni-a-pasivace-konecna-povrchova-uprava-legovanych-antikoroznich-oceli>
- [25]KŘÍŽ, A., ŠMÍD, P., Použití metody GD-OES. ZČU Plzeň [online] [citace 22.6.2020] Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/Pouziti_metody_GD-OES.pdf
- [26]LABIMEX CZ s.r.o., Operační manuál Q-FOG Cyklická korozní komora – CCT 1100. LABIMEX CZ s.r.o. 2009
- [27]KREISLOVA, K., GEIPLOVÁ, H., BARTÁK, Z., TUREK, L., Korozní napadení korozivzdorných ocelí. Konstrukce 2019. [online] [citace 22.6.2020] Dostupné z: <https://konstrukce.cz/povrchova-ochrana/korozni-napadeni-korozivzdornych-oceli-v-dusledku-svarovani-103>
- [28]ASTM International. Standart Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. ASTM International. 2015
- [29]CROOKE R., SHEFFIELD. Moření a pasivace korozivzdorných ocelí. 1. vydání 2007. Euro Inox 2007. [online] [citace 5.7.2020] Dostupné z: https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/Euro_Inox/Passivating_Pickling_CZ.pdf

Seznam obrázků

| | |
|--|----|
| Obr. 1: Princip laserového svařování: Porovnání svařování vedením tepla a hlubokého sváru (keyhole); 1 - plazma, 2 - roztavený materiál, 3 - lokální díra (keyhole), 4 - hloubka průvaru | 16 |
| Obr. 2: Schéma optického rezonátoru [8] | 18 |
| Obr. 3: Princip elektronového svařování [10] | 20 |
| Obr. 4: Druhy koroze [16] | 23 |
| Obr. 5: Mezikrystalová koroze [20] | 26 |
| Obr. 6: Vhodné konstrukční řešení [15] | 28 |
| Obr. 7: Vzorek | 31 |
| Obr. 8: GDS500A | 32 |
| Obr. 9: Metalografická pila Discotom 6 – Struers | 33 |
| Obr. 10: Lis Struers - Citopress | 33 |
| Obr. 11: Vzorek před zalisováním - Lis Struers - Citopress | 33 |
| Obr. 12: Metalografická bruska a leštička Struers - Labopol 30 | 34 |
| Obr. 13: Metalografický výbrus | 34 |
| Obr. 14: Struktura svaru | 35 |
| Obr. 15: Přečtová oblast svaru a základního materiálu | 35 |
| Obr. 16: Cyklická korozní komora Q-FOG – CCT 1100 | 37 |
| Obr. 17: Vzorky vložené do korozní komory | 37 |
| Obr. 18: Testované vzorky – kontrola | 38 |
| Obr. 19: Kontrola - nemořené vzorky | 39 |
| Obr. 20: Kontrola - vzorky mořené v D-Lesku | 39 |
| Obr. 21: Kontrola - vzorky mořené směsí HNO ₃ a HF | 39 |
| Obr. 22: Kontrola - vzorky mořené roztokem Unistrip NoCur | 39 |
| Obr. 23: Vzorky podrobeny koroznímu testu solnou mlhou - po 357 hodinách | 40 |
| Obr. 24: Po korozním testu - nemořené vzorky | 41 |
| Obr. 25: Po korozním testu – vzorky mořeny D-Leskem | 41 |
| Obr. 26: Po korozním testu - vzorky mořeny směsí HNO ₃ a HF | 41 |
| Obr. 27: Po korozní testu - vzorky mořeny roztokem Unistrip NoCur | 41 |
| Obr. 28: Stereomikroskop Nikon SMZ800 | 42 |
| Obr. 29: Stereomikroskop, zvětšení 1x - nemořený vzorek | 43 |
| Obr. 30: Stereomikroskop, zvětšení 1x - vzorek mořen D-Leskem | 43 |
| Obr. 31: Stereomikroskop, zvětšení 1x - vzorek mořen směsí HNO ₃ a HF | 43 |
| Obr. 32: Stereomikroskop, zvětšení 1x - vzorek mořen roztokem Unistrip NoCur | 43 |

| | |
|--|----|
| Obr. 33: Mikrostruktura svaru nemořenému zorku..... | 44 |
| Obr. 34: Mikrostruktura svaru vzorku mořenému D-Leskem..... | 44 |
| Obr. 35: Mikrostruktura vzorku mořenému směsí kyselin HNO ₃ a HF | 44 |
| Obr. 36: Mikrostruktura vzorku mořenému roztokem Unistrip NoCur | 44 |
| Obr. 37: Příprava akcelerovaného Strauss testu..... | 46 |
| Obr. 38: Sestava Strauss testu | 46 |
| Obr. 39: Akcelerovaný Strauss test - exponované vzorky po 24 hodinách; a) nemořené vzorek, b) vzorek mořené roztokem Unistrip NoCur, c) vzorek mořené D-Leskem, d) vzorek mořené HNO ₃ a HF | 47 |
| Obr. 40: Akcelerovaný Strauss test - vzorek bez moření, zvětšení 2,5x..... | 48 |
| Obr. 41: Akcelerovaný Strauss test - vzorek mořené D-Leskem, zvětšení 2,5x..... | 48 |
| Obr. 42: Akcelerovaný Strauss test - vzorek mořené směsí HNO ₃ a HF, zvětšení 2,5x..... | 48 |
| Obr. 43: Akcelerovaný Strauss test - vzorek mořené roztokem Unistrip NoCur, zvětšení 2,5x | 48 |
| Obr. 44: Akcelerovaný Strauss test - vzorek bez moření, zvětšení 2,5x (2) | 49 |
| Obr. 45: Akcelerovaný Strauss test - vzorek mořené D-Leskem, zvětšení 2,5x (2)..... | 49 |
| Obr. 46: Akcelerovaný Strauss test - vzorek mořené směsí HNO ₃ a HF, zvětšení 2,5x (2).... | 49 |
| Obr. 47: Akcelerovaný Strauss test - vzorek mořené roztokem Unistrip NoCur, zvětšení 2,5x (2) | 49 |
| Obr. 48: Klasický Strauss test | 50 |
| Obr. 49: Vzorky po ukončení Strauss testu | 50 |
| Obr. 50: Strauss test - nemořené vzorek, zvětšení 2,5x | 51 |
| Obr. 51: Strauss test - vzorek mořené D-Leskem, zvětšení 2,5x | 51 |
| Obr. 52: Strauss test - vzorek mořené směsí HNO ₃ a HF, zvětšení 2,5x | 51 |
| Obr. 53: Strauss test - vzorek mořené roztokem Unistrip NoCur, zvětšení 2,5x..... | 51 |