

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

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

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Faktory ovlivňující korozní odolnost lopatek parních turbín

Autor: **Jakub HADARI**
Vedoucí práce: **Ing. Ondřej CHOCHOLATÝ, Ph.D.**

Akademický rok 2016/2017

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 vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne:

.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Hadari	Jméno Jakub	
STUDIJNÍ OBOR	B2301 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“		
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Ing. Chocholatý, Ph.D.	Jméno Ondřej	
PRACOVIŠTĚ	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Faktory ovlivňující korozní odolnost lopatek parních turbín		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2017
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	45	TEXTOVÁ ČÁST	45	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p>	<p>Bakalářská práce je zaměřena na pozorování vzniku důlkové koroze na ocelích určených pro výrobu lopatek parních turbín. První část obsahuje obecnou teorii rozdělení koroze, jejího vzniku a mechanismu působení. V druhé části je vysvětlena metoda cyklické polarizace, která byla pro měření využita. Dále je popsáno měřicí zařízení, získané výsledky a z nich vyvozené závěry pro dva konkrétní materiály.</p>
<p style="text-align: center;">KLÍČOVÁ SLOVA</p> <p style="text-align: center;">ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p>	<p>Koroze, pitting, důlková koroze, korozivzdorná ocel, lopatka, parní turbína, cyklická polarizace, přitlačná cela, chloridy, pasivace, potenciostat, korozní vlastnosti</p>

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Hadari	Name Jakub	
FIELD OF STUDY	B2301 „Materials Engineering and Engineering Metallurgy“		
SUPERVISOR	Surname (inclusive of degrees) Ing. Chocholatý, Ph.D.	Name Ondřej	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF WORK	Corrosive immunity of stainless steel for steam turbine vane		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2017
----------------	---------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	45	TEXT PART	45	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOALS, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The Bachelor's work deals with observation of origins of corrosion on steels determined for production of steam turbine vanes. The first part includes theory of clasification corrosion, its origins and the effecting mechanism. In the second part there is explained method of cyclic polarization, which was used for measuring. Next there is measuring apparatus, reached results and deduced conclusion.
KEY WORDS	corrosion, pitting, stainless steel, turbine blade, steam turbine cyclic polarization, electrochemical cell, chloride, passivation, potentiostat, corrosion properties

Poděkování

Na začátku své bakalářské práce chci poděkovat Ing. Ondřeji Chocholatému, Ph.D. a Ing. Zdeňku Fulínovi za jejich odborné vedení, cenné rady, ochotu a čas, které mi při vytváření práce věnovali. Rovněž děkuji své rodině a přátelům, kteří mě po celou dobu studia podporovali.

Tato bakalářská práce vznikla za podpory projektu SUSEN v Centru výzkumu Řež s.r.o.

OBSAH

1 PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK.....	1
2 ÚVOD	2
3 KOROZE.....	3
3.1 DEFINICE.....	3
3.2 FYZIKÁLNÍ VYSVĚTLENÍ.....	3
3.3 DŮSLEDKY	3
3.4 CHEMICKÁ KOROZE	3
3.4.1 KOROZE V OXIDUJÍCÍCH PLYNECH.....	3
3.4.2 KOROZE V REDUKUJÍCÍCH PLYNECH	4
3.4.3 KOROZE V BEZVODÝCH KAPALINÁCH	5
3.5 ELEKTROCHEMICKÁ KOROZE	5
3.5.1 ÚVOD DO ELEKTROCHEMIE.....	5
3.5.2 TERMODYNAMICKÉ PŘEDPOKLADY VZNIKU KOROZE	6
3.5.3 PASIVITA	8
3.6 ROZDĚLENÍ KOROZE	10
3.6.1 PODLE VZNIKU	10
3.6.2 PODLE PROSTŘEDÍ.....	10
3.6.3 PODLE VNĚJŠÍHO ČINITELE.....	11
3.6.4 PODLE CHARAKTERU NAPADENÍ	11
4 KOROZIVZDORNÉ OCELI.....	15
4.1 VLIV LEGUR NA KOROZNÍ ODOLNOST.....	15
4.2 ROZDĚLENÍ KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ PODLE STRUKTURY	16
5 PARNÍ TURBÍNA PRO VÝROBU ELEKTRICKÉ ENERGIE.....	17
5.1 LOPATKY PARNÍCH TURBÍN.....	17
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	19
6.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL	19
6.1.1 OCEL BÖHLER T671.....	19
6.1.2 OCEL BÖHLER T552.....	20
6.1.3 OCEL BÖHLER T552 PO RŮZNÉM TEPelnÉM ZPRACOVÁNÍ	21
6.2 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ.....	23
6.3 CYKLICKÁ POLARIZACE	25
6.4 MĚŘENÍ ODOLNOSTI PROTI PITTINGU.....	26
6.4.1 MĚŘENÍ PŘI KONCENTRACI CHLORIDŮ 35 ppm V DESTILOVANÉ VODĚ ...	26
6.4.2 MĚŘENÍ PŘI KONCENTRACI CHLORIDŮ 350 ppm V DESTILOVANÉ VODĚ .	32
6.4.3 KOROZNÍ ODOLNOST V ORGANICKÝCH KYSELINÁCH	36
6.5 MĚŘENÍ ZCITLIVĚNÍ MATERIÁLU K MEZIKRYSTALOVÉ KOROZI	39
6.6 EXPOZIČNÍ ZKOUŠKA.....	41
7 ZÁVĚR.....	43
SEZNAM OBRÁZKŮ	44
LITERATURA.....	45

1 PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK

Cl^- – záporně nabitý iont chloru se 17 protony a 18 elektrony v jednom atomu

E – elektrochemický potenciál [V]

E_b – průrazový potenciál [V]

E_{kor} – samovolný korozní potenciál [V]

E_{rp} – repasivační potenciál [V]

j – proudová hustota [A/cm^2]

ppm – jedna miliontina, z angl. parts per million

Q_p – pasivační náboj [mC/cm^2]

Q_r – reaktivační náboj [mC/cm^2]

SCE – referenční kalomelová elektroda

2 ÚVOD

Po dlouhém rozmachu a evoluci výroby kovů lidé nasbírali díky nejrůznějším experimentům, měřením, zkouškám a teoretickým výpočtům v oblastech jako je chemie, fyzika, metalurgie a materiálové inženýrství řadu zkušeností, poznatků a znalostí o kovech a korozi. V současné době se stala koroze nezanedbatelným úkazem, který je v čím dál větší míře zkoumán a to zejména ve spojitosti s kovy, jakožto hojně využívaným materiálem v nejrozmanitějších odvětvích průmyslu.

Jeho dynamický vývoj přináší zvýšené nároky nejen na kvalitu a vlastnosti, ale i na cenu a životnost používaných materiálů. V energetice to platí dvojnásob, neboť dnešní svět je na dodávkách energie zcela závislý. I proto má vůči ostatním odvětvím průmyslu přísnější specifika, obzvláště z hlediska bezpečnosti. Ať se jedná o jakýkoliv způsob výroby energie, její valnou většinu produkují lopatkové stroje. I na ně je kladen důraz co možná nejvyšší životnosti, kterou kromě mechanických vlastností samotného materiálu lopatek ovlivňují také jeho korozní vlastnosti a odolnost.

V poslední době je toto korozní namáhání lopatek pozorováno nejčastěji ve spojení s častým kolísáním nominálních výkonů elektráren. Vlivem změn intenzity větru se produkce elektrické energie ve větrných elektrárnách rovněž mění. Při jejím zvýšení se produkce v jaderných a tepelných elektrárnách naopak snižuje. Toto zakolísání se může dít i několikrát za den a má neblahý dopad na životnost lopatek. Při změnách výkonu se na turbíně mění tlak páry a tím dochází ke kondenzaci páry na lopatkách. Další fakt je, že proudící pára není chemicky čistá, ale obsahuje kromě jiného i nepatrné množství chloridů. To je nejběžnější složka vodných elektrolytů způsobující důlkovou korozi. Ta se splněním těchto dvou předpokladů může na lopatkách objevit a rozšířit, což může mít za efekt neplánovanou odstávku celé turbíny a tím i celý blok elektrárny.

Tato bakalářská práce se zabývá právě studiem odolnosti proti důlkové korozi dvou konkrétních ocelí, které se pro výrobu oběžných lopatek parních turbín používají nejvíce. První část práce obsahuje obecnou teorii ke korozi, její principy a rozdělení a druhá část, experimentální, zahrnuje podmínky, postup a výsledky praktických měření.

3 KOROZE

3.1 DEFINICE

Původ tohoto výrazu lze najít v latinském slovníku z termínu „corrodere“ (hlodat, rozežírat, rozrušovat). Přesnou definici výrazu koroze vyslovuje norma ČSN EN ISO 8044:

„Fyzikálně – chemická interakce kovu a prostředí vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami“ [1].

3.2 FYZIKÁLNÍ VYSVĚTLENÍ

Při výrobě a zpracování kovů z rud je nezbytné dodat tepelnou energii, čímž se z kovu stane energeticky bohatý produkt. Většina kovů a slitin ovšem ve svém prostředí není stabilní a samovolně přechází do oxidovaného stavu, který je pro ně energeticky nejvýhodnější. Ten je charakterizován chaotičtějším strukturním uspořádáním a snížením volné entalpie. Energie dodaná k jejich výrobě se tím uvolňuje z materiálu zpět do okolního prostředí. To se děje prostřednictvím koroze, během které vznikají korozní produkty, blízce svou podobou i složením prvotní surovině pro výrobu výsledného kovu.

Korozi podléhají kromě kovových materiálů také nekovové materiály, jako jsou například anorganické látky keramické či silikátové (sklo, beton), organické látky (guma, plasty) a další materiály [2].

3.3 DŮSLEDKY

Jinými slovy je koroze samovolně probíhající nevratný proces, při kterém dochází k degradaci materiálu, projevující se poklesem primárních užitných vlastností, jako například:

- Zhoršení jeho estetických vlastností až celistvosti
- Zhoršení mechanických vlastností
- Zhoršení tepelné a elektrické vodivosti a přestupu tepla
- Změna struktury
- Rozměrový a hmotnostní úbytek

U dané konstrukce nebo součásti, eventuálně prostředí, ve kterém se nachází, má toto největší dopad na jejich funkčnost, bezpečnost, životnost, provozní spolehlivost a hospodárnost výroby a provozu.

3.4 CHEMICKÁ KOROZE

Chemická koroze probíhá v elektricky nevodivých prostředích bez účasti elektrolytu, konkrétně v oxidujících plynech, v redukujících plynech nebo v některých kapalinách neobsahujících vodu. Nevytváří se elektrochemický článek a řídí se zákony chemické kinetiky.

3.4.1 KOROZE V OXIDUJÍCÍCH PLYNECH

Charakteristickým rysem je vznik korozních produktů hromadících se na povrchu ve vrstvách. Nejvýraznější korozní napadení se děje za zvýšených teplot vlivem účinku oxidačně působících plynů, jako je kyslík, oxid siřičitý a oxid uhličitý, které reagují s kovem.

Oxidace je děj, při kterém kov nebo slitina odevzdává své valenční elektrony. Její rychlost je přímo závislá na vlastnostech korozních produktů, které jsou výsledkem samotné oxidace. Rychlost koroze bude klesat, pokud se vytvoří souvislá nepropustná vrstva korozních zplodin, která odděluje povrchu kovu a korozní prostředí. Kontakt prostředí a materiálu je omezen na difúzi plynu přes oxidické vrstvy k základnímu materiálu. Vznik těchto vrstev je závislý na složení a poruchovosti krystalové mřížky oxidu a kovu. Pakliže se vytvoří nesouvislá porézní vrstva, povrch kovu tak bude v přímém styku s korozním prostředím a průběh koroze bude rychlejší.

U nelegovaného železa se na povrchu ohřátím nad 570°C vytvoří těsně navazující oxidická vrstva FeO , poté Fe_3O_4 a nakonec z vnější strany Fe_2O_3 . Tyto tři vrstvy ale nemají dostatečný ochranný charakter, protože nejsou příliš stálé a brzy se odloupnou. Ve slitinách železa s chromem přispívá chrom k pasivitě železa vzhledem k vyšší afinitě ke kyslíku a tím silnější tendenci absorbovat elektrony. Při vyšším obsahu chromu se vytvoří vnitřní vrstva z oxidu Cr_2O_3 , který svými ochrannými účinky zpomalí kinetiku oxidace. Podobný účinek má i hliník a křemík, o které se pasivní vrstva také může obohacovat [3].

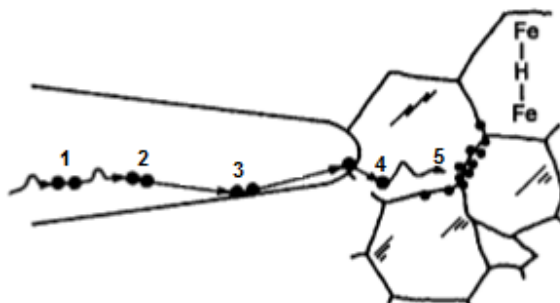
3.4.2 KOROZE V REDUKUJÍCÍCH PLYNECH

Největší význam z redukčně působících prostředí má vodík. Dále například amoniak, dusík, oxid uhelnatý, apod.

Materiál se do kontaktu s vodíkem může dostat za velice různorodých podmínek – za nízkých až vysokých teplot a tlaků, ale také může být v materiálu obsažen již z jeho výroby. Korozní zplodiny vůbec nemusí být na povrchu – velice nebezpečný a špatně detekovatelný typ koroze

Koroze v redukujících plynech je většinou způsobována difúzí plynů do kovu a následnou reakcí s nekovovými složkami materiálu. Poškození materiálu může být způsobené jak zkřehnutím vyvolaném vodíkem rozpuštěným v oceli, tak samotnou vodíkovou korozí. Jednou z jejích příčin je malá velikost atomů vodíku, která dovoluje jejich vniknutí do kovové mřížky, jak je znázorněno na obr. 1. Tam můžou reagovat s uhlíkem přítomným v oceli ve formě Fe_3C , nebo ve volné formě C . V obou případech vzniká metan, jehož molekuly kvůli své velikosti nemohou difundovat a koncentrují se tak nejvíce na hranicích zrn rozpadajícího se perlitu. To má za následek lokální zvýšení tlaku a následnou tvorbu trhlin a puchýřů [2].

Amoniak a dusík mohou způsobovat zkřehnutí oceli vlivem tvorby a intersticiálním usazením nitridů atomárního dusíku v mřížce. Vytvořené nitridy jsou sice tvrdé, ale křehké.



Obr. 1 Mechanismus vzniku vodíkové křehkosti [2]:

1 – Přesun molekul H_2 ; 2 – Disociace molekul H_2 na atomy H ; 3 – Přesun atomů H ; 4 – Difúze atomů H do povrchu; 5 – Difúze atomů H strukturou kovu.

3.4.3 KOROZE V BEZVODÝCH KAPALINÁCH

Tato oblast koroze má význam spíše v chemickém a potravinářském průmyslu a svým obsahem přesahuje rámec tohoto textu. Proto zde nebude koroze v bezvodých kapalinách detailněji rozebírána. Nicméně je možné se zde setkat s některými organickými i neorganickými kapalinami. Týká se to zejména kyslíku, dusíku, amoniaku, fenolu, benzínu, ropy, alkoholů, bezvodých kyselin apod. Jako příklad poslouží koroze hliníku v horkém tetrachlormethanu, při které vzniká chlorid hlinitý a bezachlorethan. Více podrobností o korozi v bezvodých kapalinách lze najít ve [4].

3.5 ELEKTROCHEMICKÁ KOROZE

3.5.1 ÚVOD DO ELEKTROCHEMIE

Elektrochemie se zabývá rovnováhami a ději na rozhraní elektrod a elektrolytu, ve kterých se nacházejí částice nesoucí elektrický náboj. Pro správné pochopení principů koroze je třeba se seznámit s principy elektrochemie a následujícími důležitými pojmy:

Elektrolyt je roztok nebo tavenina, která vede elektrický proud. Může jím být každá pevná nebo kapalná fáze, musí však být iontově vodivá. V kovech přenášejí elektrický proud elektrony, ale v elektrolytu ionty. Ty jsou vůči elektronům rozměrnější, a proto je jejich pohyblivost horší. Tedy i vodivost elektrolytů je horší oproti kovům.

Přeprava částic v elektrolytu je možná trojím způsobem:

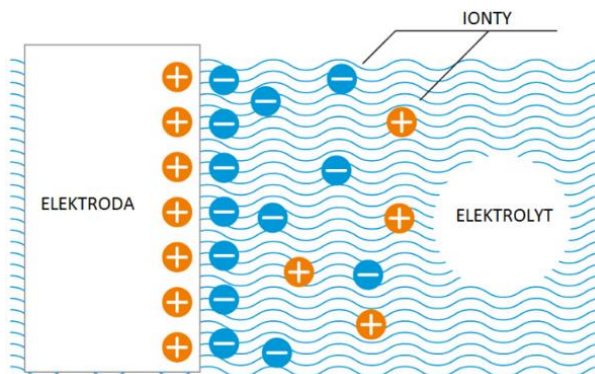
- Difúzí – tento nejčastější pohyb iontů je vyvolán koncentračním spádem, resp. aktivitou daného iontu. Přenos hmoty difúzí popisuje Fickův zákon

$$-\frac{\partial n}{\partial t} = AD \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

kde n je počet molů látky, prošlý za čas t plochou A . D je difúzní koeficient a podíl $\partial c/\partial x$ koncentrační gradient.

- Prouděním (konvekci) elektrolytu
- Migrací – pohyb iontů je vyvolán elektrolytickým potenciálem

Při přepravě iontů musí být dodržena podmínka elektroneutality – množství kladných nábojů musí být v celém objemu elektrolytu stejné jako množství záporných nábojů. Pouze ve fázovém rozhraní v těsné blízkosti elektrody jsou na její straně kationty (kladně nabitě ionty, které odevzdaly elektron) a na straně elektrolytu anionty (záporně nabitě ionty, které přijaly elektron). Toto rozhraní se též označuje jako elektrická dvojvrstva a je schématicky znázorněna na obr. 2.



Obr. 2 Schématické znázornění elektrické dvojvrstvy.

Elektroda je elektronově vodivá pevná nebo kapalná fáze, která je v kontaktu s nekovovou částí elektrického obvodu, např. elektrolytem. Na jejím povrchu dochází k přenosu náboje z elektronů na ionty, nebo z iontů na elektrony.

Elektroda, na které dochází vždy k redukci (elektrony se do soustavy přivádí), se nazývá katoda a elektroda, na které dochází vždy k oxidaci (elektrony se ze soustavy odvádí) je anoda. Dvojice elektrod v roztoku elektrolytu vytváří elektrochemický článek, ve kterém může procházet elektrický proud.

Pokud se používá článku jako zdroje elektrického proudu, ve kterém proud vzniká následkem samovolných procesů na obou elektrodách, označuje se jako tzv. galvanický článek. Článek, ve kterém se chemická přeměna vyvolá v důsledku připojení elektrod na póly zdroje stejnosměrného proudu, se nazývá elektrolytický článek.

3.5.2 TERMODYNAMICKÉ PŘEDPOKLADY VZNIKU KOROZE

Možnost průběhu chemické reakce, tedy např. i přechodu materiálu do oxidovaného stavu, může být zhodnocena vhodnou termodynamickou funkcí. Tou je volná entalpie ΔG , nazývána také jako Gibbsova volná energie G . Při změnách probíhajících za předpokladu, že $p = \text{konst.}$ a $T = \text{konst.}$, je volná entalpie soustavy definována rovnicí

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ [J]} \quad (2)$$

kde T je termodynamická teplota, ΔH je změna entalpie a ΔS změna entropie. Jestliže bude $\Delta G > 0$, reakce nemůže proběhnout. Je-li $\Delta G < 0$, reakce proběhnout může a čím menší jeho hodnota bude, tím úplněji a dokonaleji reakce proběhne, neboť za rovnováhy je ΔS maximální. V rovnováze systém bude, pokud $\Delta G = 0$ [5, 6, 7].

S volnou entalpií je spojen také rovnovážný potenciál elektrody pro průběh elektrochemické reakce E_r a to vztahem $\Delta G = -zFE_r$ [J]. Přičemž z je počet vyměněných elementárních nábojů a F Faradayův náboj o hodnotě 94 484 C.

Kov	Elektrodová reakce	Standartní potenciál E_0 [V]	Kov	Elektrodová reakce	Standartní potenciál E_0 [V]
Lithium	$\text{Li}^+ + 1e^- = \text{Li}$	-3,05	Nikl	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,25
Sodík	$\text{Na}^+ + 1e^- = \text{Na}$	-2,71	Cín	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,13
Hořčík	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,36	Olovo	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,13
Hliník	$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,66	Vodík	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
Zinek	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76	Měď	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,16
Chrom	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0,74	Stříbro	$\text{Ag}^+ + 1e^- = \text{Ag}$	+0,80
Železo	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,44	Platina	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	+1,19
Kobalt	$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,28	Zlato	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	+1,52

Tab. 1 Hodnoty standartních elektrodových potenciálů u vybraných kovů vzhledem k vodíkové elektrodě [6].

Podle velikosti standartního potenciálu (ušlechtilosti) lze kovy seskupit do tzv. Beketovy řady jako v tab. 1, přičemž ušlechtilé kovy mají standartní potenciál kladný (elektropozitivní kovy) a neušlechtilé kovy záporný (elektronegativní kovy). Potenciál dané elektrody lze změřit srovnáním oproti referenční – vodíkové elektrodě (platinový plíšek povlečený platinovou černí nasycenou vodíkem), pro kterou byl smluvně zvolen její rovnovážný potenciál jako nulový, a to za všech teplot. Standardní potenciál vystihuje tendenci přecházet do iontového (oxidovaného) stavu a uvolňovat elektrony.

Rovnovážný potenciál E_r elektrody kovu ve voltech je závislý na jeho elektrochemické ušlechtilosti vyjádřené standartním potenciálem E_0 a na koncentraci (aktivitě) iontu kovu v roztoku M^{z+} , jak popisuje Nernstův vztah. Podle rovnice $M \leftrightarrow M^{z+} + ze^-$ má tvar:

$$E_r = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{M^{z+}} \quad (3)$$

Kde R je molární plynová konstanta, T absolutní teplota, z počet vyměněných elektronů při elektrochemické přeměně a F Faradayův náboj.

Rychlost elektrochemické reakce na elektrodě je možné stanovit pomocí prošlého elektrického proudu. Hmotnost látky spotřebované nebo vzniklé v soustavě je úměrná prošlému náboji, jak popisuje 2. Faradayův zákon:

$$\frac{m}{\tau} = \frac{IM_r}{zF} \quad (4)$$

$\frac{m}{\tau}$ je množství zreagovaného kovu za jednotku času, I proud, M_r relativní atomová nebo molekulová hmotnost látky, z počet vyměněných elektronů v reakci a F Faradayův náboj. Pokud vztáhneme změnu hmotnosti na jednotku plochy, potom je prošlý proud vyjádřen proudovou hustotou j [A/m^2].

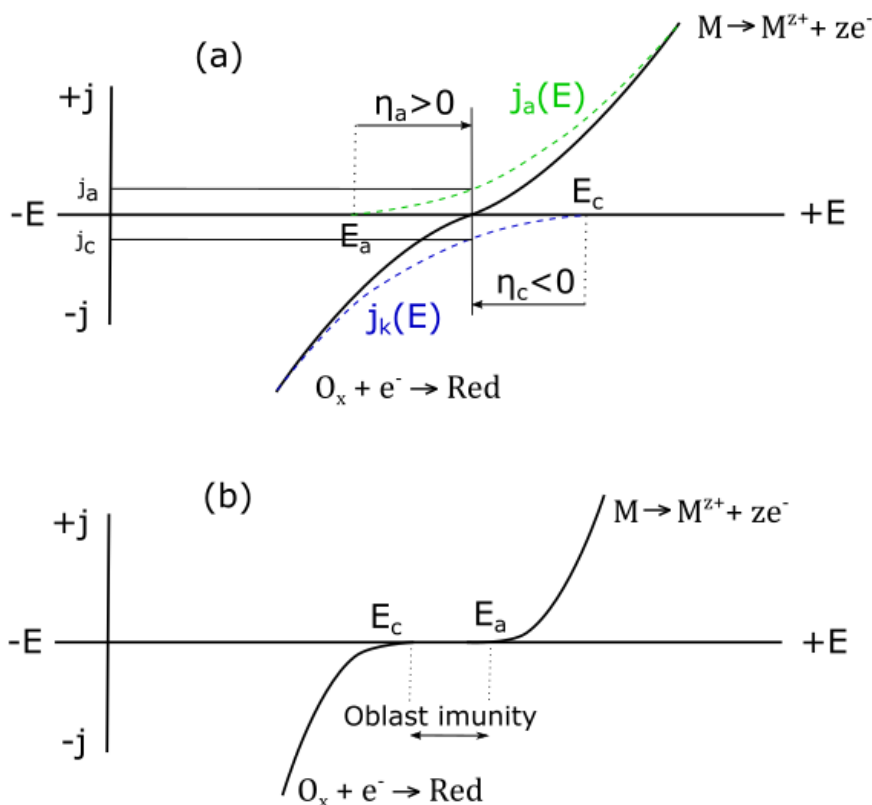
Elektrochemická korozní reakce může být rozložena na dvě dílčí reakce – anodickou oxidační a katodickou redukční. Pro všechny rovnovážné stavy elektrochemické reakce existuje její rovnovážný potenciál E_r . Pokud je potenciál elektrody E_0 stejný jako rovnovážný potenciál E_r je rychlost redukce stejná jako rychlost oxidace.

Jestliže elektrochemickým článkem neprochází žádný vnější proud, tak jsou rychlosti oxidační a redukční reakce rovné – z podmínky elektroneutality. Průchodem proudu se hodnoty potenciálů jednotlivých elektrod odchýlí od rovnovážné hodnoty – vznik přepětí η . Tato změna se nazývá polarizace. Elektroda, která změní potenciál k vyšším hodnotám se stane anodou a začne na ní převládat oxidace. Druhá elektroda se stane katodou a začne na ní převládat redukce. Přepětí je rozdíl mezi potenciály elektrod za průchodu proudu E_j a jejich rovnovážným potenciálem E_r ($\eta = E_j - E_r$). Se zvyšujícím se přepětím od rovnovážného potenciálu E_r se rychlost reakce na elektrodě zvyšuje. Pokud bude přepětí $\eta < 0$, reakce bude probíhat ve směru redukce a s klesající hodnotou přepětí se urychlovat. Pokud bude $\eta > 0$, bude probíhat ve směru oxidace a zrychlovat bude s rostoucí hodnotou přepětí (obr. 3) [5,7,8].

Oxidace i redukce budou při rovnovážném potenciálu probíhat rychlostí, kterou lze vyjádřit tzv. výměnnou proudovou hustotou j_0 . Kov se rozpouští rychlostí, kterou dochází k jeho zpětné redukci.

Rychlost, tzn. proudová hustota dílčích elektrodových reakcí je exponenciálně závislá na elektrodovém potenciálu. Součet exponenciál proudových hustot anodického a katodického děje určuje závislost celkové proudové hustoty na přenosovém přepětí.

Elektrochemická koroze tedy vzniká s účastí elektrolytu (roztoky kyselin, zásad a solí) který je disociován na ionty. Při anodické reakci nastává oxidace kovu a tím vlastní koroze materiálu. Při katodické reakci dochází k redukci některých složek korozního prostředí pomocí přijatých elektronů, které se ke katodě dostaly z anody po vodivé cestě skrze kov. Obě reakce probíhají najednou a jsou navzájem spřažené. To znamená, že elektrony, které jsou spotřebovány při redukci, musí být nejprve uvolněny oxidací. Celková rychlost procesu je omezená nejpomalejším dějem při reakci. Tedy pokud vlastní elektrodová reakce probíhá nějakou rychlostí, a přenos elektroaktivních složek rychlostí nižší, celý proces bude pouze tak rychlý, jako je tento transportní děj.



Obr. 3 Chování kovu při elektrochemické korozi [5]:

- Pro $E_a < E_c$ a možnosti vývoje korozní reakce. Rovnovážný potenciál E_r je v místě, kde se protíná sumární polarizační křivka s osou potenciálu E ;
- b) Pro $E_a > E_c$, kdy nemůže probíhat korozní reakce s vyznačením imunity.

Plné čáry – sumární polarizační křivky; čárkované čáry – dílčí polarizační křivky anodové a katodové reakce, $j_a = -j_c$.

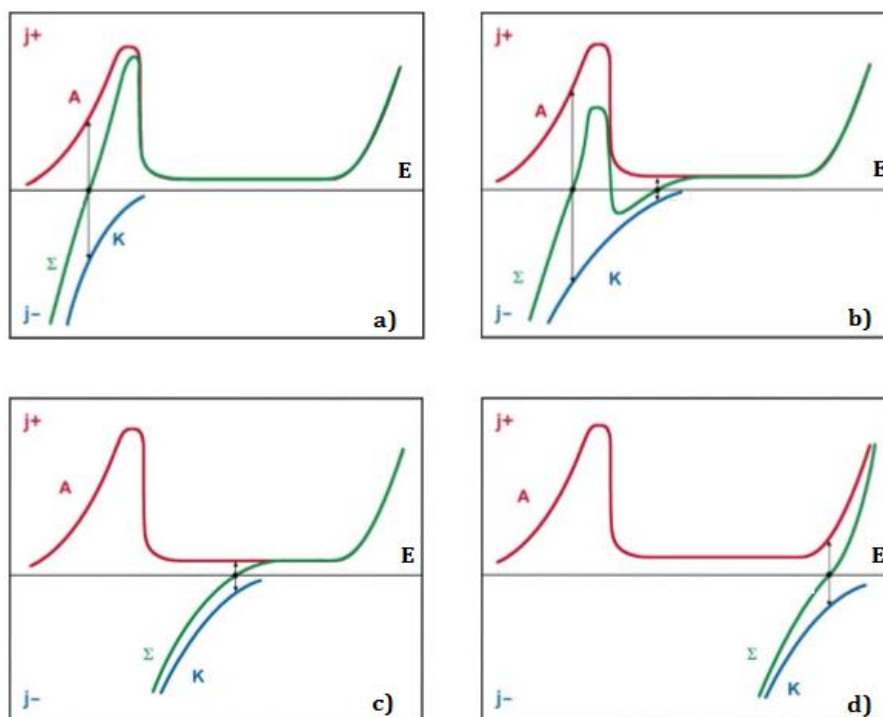
3.5.3 PASIVITA

Korozní odolnost korozivzdorných ocelí a mnohých slitin spočívá zejména v jejich schopnosti se pasivovat. Pasivita korozivzdorných slitin je dána vznikem velmi tenkých ochranných oxidických povlaků, které díky omezení kontaktu základního materiálu s prostředím výrazně snižují rychlosti koroze, což bylo naznačeno v kapitole 3.4.1. Vzniká postupně vrstva složená z iontů nebo molekul vázaných na exponovaném povrchu nenasycenými vazbami kovu. Během oxidace se molekuly kyslíku, absorbované na povrchu,

disociují a ionizují – proces chemisorpce. V okamžiku, kdy je již vytvořeno několik absorbovaných vrstev, nukleují oxidy na příhodných místech, jako jsou nečistoty či mřížkové poruchy. Všechny nukleační oblasti rostou, dokud po celém povrchu není vytvořen souvislý oxidický film. Ten se v agresivních prostředích poměrně velkou rychlostí stále samovolně obnovuje. Zapasivovaný kov oxiduje zejména na rozhraní kov – pasivní vrstva, případně oxidace pokračuje i v pasivní vrstvě a kovový ion vstupuje do elektrolytu až na fázovém rozhraní pasivní vrstva – elektrolyt.

Existují čtyři oblasti s různou odolností a chováním kovu proti korozi – imunita, aktivita, pasivita, viz obr. 4. V oblasti imunity je kov prakticky stabilní, protože oxidační schopnost prostředí nedostačuje k jeho ionizaci. Při aktivitě dochází k rozpouštění materiálu. Rychlost rozpouštění, vyjádřená korozním proudem, je závislá exponenciálně na oxidační schopnosti prostředí, vyjádřené potenciálem. Zvyšování oxidační schopnosti prostředí vede k růstu korozní rychlosti. Do oblasti pasivity se kov dostane, pokud je za daných podmínek pasivovatelný. Při dosažení určité intenzity oxidace dojde k náhlému snížení korozní rychlosti způsobenému vznikem pasivní vrstvy. Ta v poměrně širokém intervalu podmínek udržuje nízké hodnoty korozní rychlosti. Jestliže dojde k dalšímu nárůstu oxidační schopnosti prostředí, oslabí se ochranná schopnost pasivní vrstvy vznikem vyšších oxidických forem kovu a korozní rychlost opět stoupne. Pokud se v korozním prostředí nenacházejí ionty lokálně poškozující pasivní vrstvu, jedná se o transpasivitu. V této oblasti kov koroduje víceméně rovnoměrně na celém povrchu. V přítomnosti některých iontů, především halogenidů, dojde k lokálnímu narušení pasivní vrstvy a vzniku bodové nebo důlkové koroze [5, 6].

Pasivovatelnost a stabilitu pasivních vrstev ovlivňují jak vlastnosti materiálu, tak vlastnosti korozního prostředí. Z vlastností materiálu je to především jeho složení, struktura, stav povrchu a vnitřní napjatost. Z vlastností prostředí potom složení, koncentrace, teplota a rychlost proudění, popř. jestli v systému dochází k míchání.



Obr. 4 Součtové křivky pro pasivovatelný kov [5].

Výsledkem oxidačního působení prostředí na kov, v daných podmínkách pasivovatelný, mohou být čtyři typy součtových křivek:

- a) Typ I: Oxidační schopnost prostředí je nedostatečná na zapasivování i udržení kovu v oblasti pasivity. Kov koroduje v aktivním stavu (obr. 4a).
- b) Typ II: Oxidační schopnost prostředí je dostatečná k udržení kovu v oblasti pasivity, ale není dostatečná k zapasivování aktivního kovu (obr. 4b). Pokud byl kov zapasivován za méně agresivních podmínek, pak se pasivní stav udrží i za agresivnějších podmínek. Pasivní stav je nestabilní a jakékoli lokální porušení pasivní vrstvy vede k celkové aktivaci. Z dlouhodobého hlediska se kov chová jako typ I.
- c) Typ III: Oxidační schopnost prostředí je dostatečná k samovolné pasivaci i k udržení pasivního stavu (obr. 4c).
- d) Typ IV. Oxidační schopnost prostředí je příliš velká a dochází ke korozi v oblasti transpasivity nebo k bodové korozi nad průrazovým potenciálem (obr. 4d) [6].

3.6 ROZDĚLENÍ KOROZE

Korozi je možné rozdělit podle několika následujících kritérií:

3.6.1 PODLE VZNIKU

Podle vzniku lze korozi rozdělit na chemickou a elektrochemickou, které jsou detailněji rozebrány v kapitolách 3.4 a 3.5.

3.6.2 PODLE PROSTŘEDÍ

ATMOSFÉRICKÁ KOROZE

Nejrozšířenější forma koroze – až 60 % ztrát. Kvůli vlhkosti atmosféry jde o elektrochemickou korozi. Základní faktory rozhodující o rychlosti korodování je míra ovlhčení kovového povrchu, přítomnost a obsah nečistot a kyslíku. K nejvýznamnějším a nejagresivnějším složkám znečištění atmosféry patří především SO_2 , NaCl , H_2S , HCl , Cl_2 , prach, popílek a další látky [2, 8].

KOROZE V KAPALINÁCH

Nejčastěji koroze ve vodách, kde jsou rozpuštěny nějaké chemické látky kyselého nebo zásaditého charakteru ovlivňující intenzitu koroze. Většinou jde o elektrochemickou korozi (v případě koroze kovů), což ale nemusí být pravidlo, vzhledem ke skutečnosti, že korozi ve vodách podléhají i nekovové materiály, kde se nemůže jednat o elektrochemický děj. Největší vliv na rychlost korodování má přítomnost a obsah kyslíku v kapalině.

KOROZE V PLYNECH

Projevuje se působením plynného prostředí na kovový materiál za vzniku chemických sloučenin. Kvůli působení v nevodivých prostředích jde většinou o chemickou korozi. Největší vliv má teplota, tlak a chemické složení plynného prostředí, proto je nejvýznamnější koroze v plynech za zvýšených teplot.

KOROZE V PŮDÁCH

Zvláštní typ koroze, pro jejíž vznik je velmi důležitá přítomnost půdního elektrolytu a schopnost půdy zadržovat vodu kvůli přítomnosti vlhkosti. Bez přítomnosti vlhkosti by korozní napadení kovových materiálů v půdě zcela pozbývalo významu. Korozi v půdách podléhají nejčastěji potrubní systémy.

3.6.3 PODLE VNĚJŠÍHO ČINITELE

KOROZE ELEKTRICKÝMI PROUDY

Vzniká účinkem bludných proudů pocházejících ze stejnosměrných rozvodů a železničních systémů. Tyto proudy mohou protékat např. ocelovými konstrukcemi, železobetonovými objekty, potrubními systémy a způsobovat tak jejich korozi.

KOROZE POD NAPĚTÍM

Vzniká působením pnutí nebo jeho střídavou změnou a současným korozním účinkem prostředí. Vede k praskání a křehkému lomu konstrukčních materiálů.

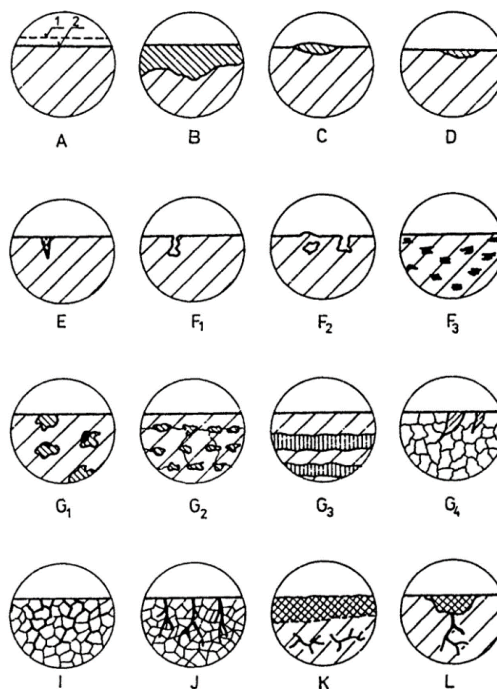
KOROZE VIBRAČNÍ

Vzniká současným namáháním a vzájemným pohybem dvou stýkajících se součástí, mezi kterými bývají zadržovány vznikající korozní produkty.

KOROZE BIOLOGICKÁ

Může být jak u materiálů kovových, tak i nekovových. Koroze je vyvolána produkty biologických pochodů v půdách, vodních rostlin, drobných živočichů či některých typů mikroorganismů.

3.6.4 PODLE CHARAKTERU NAPADENÍ



Obr. 5 Některé druhy korozního napadení [2]:

A – Rovnoměrné napadení (1- původní povrch, 2- povrch po napadení); B – Nerovnoměrné napadení; C - skvrnité napadení; D - důlkové napadení; E - bodové napadení; F - podpovrchové napadení; G - selektivní napadení; I - mezikrystalické napadení; J - transkrystalické napadení; K - extrakční napadení; L - korozní trhliny.

V technické praxi se můžeme setkat kromě rovnoměrné koroze, při které v podstatě koroduje celý povrch, také se speciálními typy koroze. Ty jsou pouze zvláštními formami nerovnoměrné koroze a jsou mnohem nebezpečnější, neboť nemusí být dobře viditelné a přitom může dojít až k proděravění tlustých stěn, což může mít za následek vyřazení celého zařízení z provozu.

Různé formy korozního napadení jsou závislé zejména na samotném materiálu a na podmínkách a korozním prostředí, kterým je materiál vystaven. Nejběžnější typy koroze jsou schematicky znázorněny na obr. 5.

ROVNOMĚRNÉ NAPADENÍ

Je charakterizované rovnoměrným úbytkem materiálu po celém exponovaném povrchu. Rychlost tohoto úbytku lze snadno stanovit, obvykle se udává v mm/rok nebo v g/den. Z hlediska narušení provozuschopnosti a spolehlivosti je to nejméně nebezpečný typ koroze. Hlavním důvodem je fakt, že rozsah a následné pochody koroze lze snadno předpovídat.

NEROVNOMĚRNÉ NAPADENÍ

Napadení pouze některých částí povrchu či vnitřního objemu materiálu. U nerovnoměrné koroze není napadení celoplošné, ale pouze lokální a hloubka napadení zde není na rozdíl od rovnoměrné koroze konstantní. Nesouměrnost napadení bývá způsobena heterogenitami v korozním systému a to buď na straně prostředí, nebo na straně materiálu. Většinou pak rozdílem teplot v konkrétním materiálu či interakcí mezi korozně odlišnými materiály. Mezi nejvíce vyskytující se typy nerovnoměrné koroze patří koroze bodová, důlková, mezikrystalická, transkrystalická, šterbinová, selektivní, korozní praskání či korozní únava. Extrémem v této oblasti jsou tzv. strukturní druhy koroze, jež se projevují zhoršením mechanických vlastností materiálu při takřka nulové změně vzhledu povrchu [5, 9].

BODOVÉ, DŮLKOVÉ A SKVRNITÉ NAPADENÍ

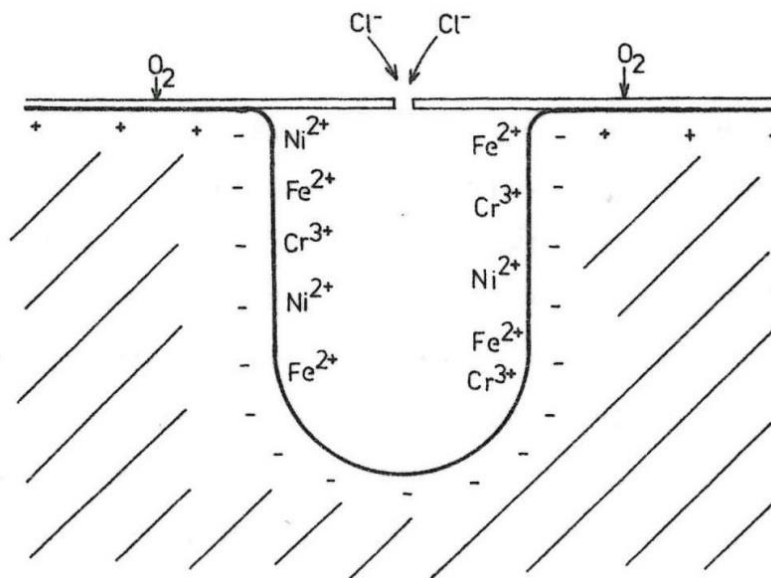
Souhrnný název pro tyto typy koroze je tzv. „pitting“. Na povrchu jsou větší či menší korozní body, důlky nebo skvrny, nejčastěji vzniklé narušením pasivní vrstvy pasivovaného materiálu. To se děje zejména v prostředích obsahující agresivní depasivující ionty, které projdou pasivní vrstvou materiálu mnohem snadněji, než ionty jiných prvků – např. anionty Cl^- . Následuje místní anodové rozpouštění v aktivním stavu rychle pronikající do hloubky. Díky tomu mohou být tyto druhy napadení snadno zaměnitelné, a proto se rozlišují poměrem obsahu povrchu a hloubky, do které zasahují. K narušení pasivní vrstvy dochází přednostně v místech, kde je vrstva nespojitá a kde materiál obsahuje vady nebo vměstky. Rozpouštěním vměstků nebo jejich okolí vzniknou mikrošterbiny, ve kterých dojde k hydrolyze rozpouštějících se iontů kovu a ke hromadění aniontů Cl^- . To má za následek snížení hodnoty pH roztoku a místní korozi v aktivním stavu. Aktivně korodující důlek funguje jako obětovaná anoda pro okolní vnější pasivní povrch, což má za následek onu extrémní lokalizaci tohoto druhu napadení [5, 6, 8].

Rozhodující faktory ovlivňující odolnost materiálu vůči pittingu jsou tedy složení matrice kovu, množství, tvar a složení vměstků, jakost povrchu součásti, teplota, složení a pH prostředí. Důležitý je také pohyb součásti, popřípadě roztoku. Může totiž zamezit koncentrování chloridů v počáteční fázi vzniku pittingu. Naopak setrvání součásti, popřípadě roztoku, po určitou dobu v klidu, může spustit iniciaci zárodku důlku, který začne růst autokatalytickým pochodem [5].

Mechanismus vzniku pittingu se skládá ze tří dílčích fází: nukleační, při které dojde k porušení pasivní vrstvy, iniciační, kdy se rozvíjí aktivní korozní centrum a nakonec vývojové, při které tato centra rostou ve formě bodů nebo důlků autokatalytickým pochodem. [5]

Silné rozpouštění uvnitř důlku způsobuje vysoký kladný potenciál. Vzájemný poměr iontů kovů v roztoku ($\text{Fe} + \text{legury}$) se shoduje s jejich poměrem v oceli tak, jak je naznačeno na obr. 6. V prvotní fázi důlkové koroze ovšem dochází k přednostnímu rozpouštění železa a

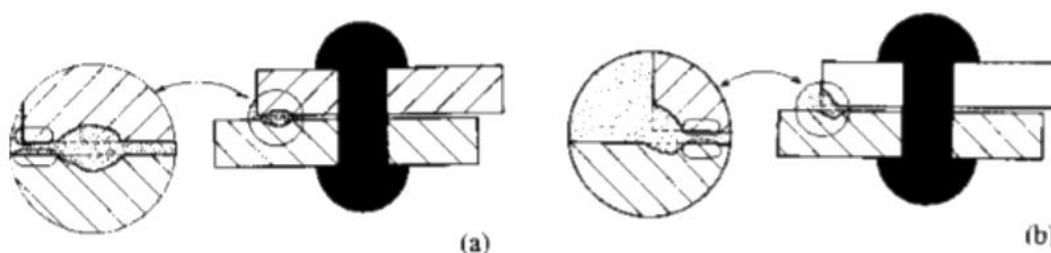
tím obohacování chrómu v povrchové vrstvě. Díky tomu se zvyšuje koncentrace H^+ , tj. klesá pH a hromadí se anionty Cl^- . Kvůli narušení podmínky elektroneutality je podpořena difúze a migrace aniontů Cl^- z okolního roztoku. Kyselé prostředí rovněž zvyšuje rychlost rozpouštění kovu, takže pH se ještě více snižuje a tím dochází k dalšímu přísunu aniontů Cl^- , takže celý proces rozpouštění se mění na autokatalytický [5, 8].



Obr. 6 Ilustrace pohybu iontů a potenciálu při vývoji pittingu korozivzdorné oceli [5].

ŠTĚRBINOVÉ NAPADENÍ

Probíhá v drobných kapilárách nebo místech se špatnou cirkulací prostředí, ve kterých se okolní roztok stává agresivnější a materiálu se zhoršuje pasivační schopnost. Důležitý faktor je šířka a hloubka štěrbin, neboť ve větší a hlubší mezeře mezi materiály je sklon ke vzniku menší. Jako příklad poslouží štěrbinová koroze mezi materiály spojené nýty, šrouby, svary, pod podložkami šroubů, pod těsněním apod.



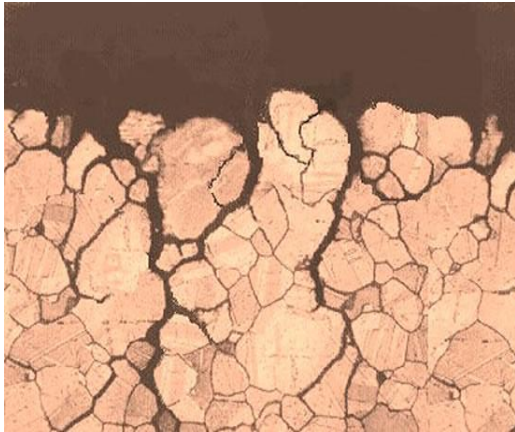
Obr. 7 Štěrbínová koroze nýtového spoje následkem [5]:

- a) Rozdílného ovzdušnění v ústí za přístupu kyslíku – koroze uvnitř štěrbin; b) Různé koncentrace iontů kovu - koroze vně štěrbin.

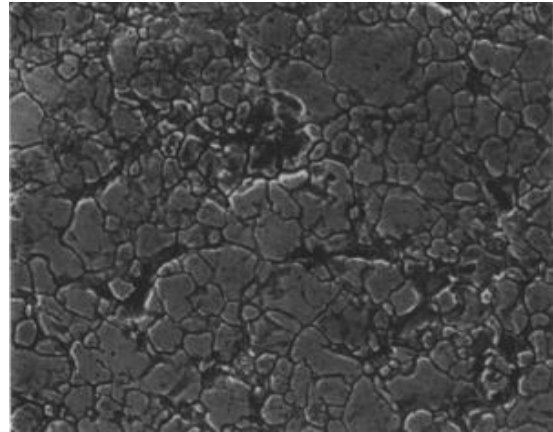
MEZIKRYSTALICKÉ A TRANSKRYSTALICKÉ NAPADENÍ

Mezikrystalická koroze probíhá v materiálu přednostně podél hranic zrn, která jsou ochuzena o chróm v důsledku tepelného ovlivnění struktury, např. při svařování, nebo nesprávném tepelném zpracování. V kritické oblasti teplot, tj. 400 – 800°C dojde k precipitaci karbidů a tím ke snížení obsahu atomárního chrómu pod hranici pasivovatelnosti. Obecně se objevuje při značně odlišném složení hranic zrn vůči objemu zrna. Pokud vlivem korozního prostředí a vnějšího, případně i vnitřního napětí vzniknou trhlinky od povrchu napříč zrn,

může přejít mezikrystalická koroze v korozi transkrystalickou. Probíhají nejčastěji u korozivzdorných austenitických ocelí, niklových slitin a slitin hliníku. Náchylnost ocelí ke vzniku těchto typů koroze je možné zmírnit snížením obsahu uhlíku (snížení tvorby karbidů), rozpouštěcím žiháním (rozpad karbidů) nebo stabilizací (legování niobem nebo titanem, které mají vyšší afinitu k uhlíku) [6].



Obr. 8 Mezikrystalová koroze Cu slitiny [7].



Obr. 9 Mezikrystalová koroze austenitické korozivzdorné slitiny [8].

EXTRAKČNÍ NAPADENÍ

Zde koroduje zpravidla jediná chemická složka slitiny. Napadení může být rovnoměrné do hloubky nebo po celém povrchu, může být i místní, vytvářet důlky, nebo probíhat po hranicích zrn [2].

SELEKTIVNÍ NAPADENÍ

Vyskytuje se spíše u slitin s více fázovými strukturami. Zpravidla je napadena jedna jediná fáze, která se od nenapadených liší chemickým složením. Příkladem může být odzinkování mosazi, kdy je rozpouštěn zinek z jeho slitiny s mědí, ale i koroze dvoufázových austeniticko – feritických korozivzdorných ocelí, kdy je přednostně rozpouštěn austenit.

KOROZNÍ PRASKÁNÍ

Je to porušení materiálu vyvolané kombinací účinků tahových pnutí, korozního prostředí a zvýšené teploty. Vzniklé trhliny bývají iniciovány z místa lokálního porušení pasivní vrstvy, většinou z míst napadených pittingem. Praskání se projevuje vznikem transkrystalických a mezikrystalických trhlinek, z nichž může vycházet křehký lom. Příklad trhliny způsobené korozním a tahovým namáháním je vedle na obr. 10.



Obr. 10 Transkrystalická trhlina v ocelovém plechu zatěžovaném na tah [7].

4 KOROZIVZDORNÉ OCELI

Korozivzdorné (nerezavějící) oceli a jsou oceli se zvýšenou odolností proti korozi za běžných a zvýšených teplot. Lze je dělit podle jejich složení na chromové, chrom – niklové a chrom – manganové a podle struktury, viz kap. 4.2. Zvláštními typy korozivzdorných ocelí jsou tzv. žáruvzdorné a žarupevné oceli. Žáruvzdorné oceli jsou používány pro svou vysokou odolnost proti účinkům zvýšených a vysokých teplot, žarupevné rovněž, jen jsou schopny při těchto teplotách navíc čelit mechanickému namáhání. Tyto oceli také podléhají korozi, ale daleko menší rychlostí, než běžné oceli. Tím se zvyšuje nejen jejich životnost, ale také cena.

4.1 VLIV LEGUR NA KOROZNÍ ODOLNOST

U skupiny různých materiálů za stejných podmínek se koroze bude projevovat odlišně. Rozdíl bude zejména v rychlosti korodování a typu napadení. Požadované korozní odolnosti oceli lze dosáhnout mimo jiné jejím legováním prvky, které jsou schopny zapasivovat povrch součástí a tento stav za daných podmínek udržet. Jedná se především o chrom, nikl, wolfram, molybden, mangan, vanad, niob, aj.

U ocelí jak legovaných, tak i nelegovaných se kromě legur vždy nacházejí i nečistoty, které nejsme schopni standartními technologickými postupy zcela odstranit. Normy je berou v potaz, ale pouze v povolené míře, viz např. síra a fosfor v oceli. Dále jsou to nečistoty, které se dostaly do materiálu během výroby či používání. Jedná se například o okuje nebo kovové či nekovové vměstky, které byly zaválcované během výroby do objemu materiálu. Tyto příměsky negativně ovlivňují korozní odolnost a velmi často vznik koroze podněcují [10].

CHRÓM (Cr)

Feritotvorný a karbidotvorný prvek. Je to nejdůležitější a nezákladnější legující prvek korozivzdorných ocelí přidávaný pro posílení pasivních schopností a odolnosti proti oxidaci. Abychom mohli oceli nazývat korozivzdornou, musí obsahovat minimálně 12% Cr a s rostoucím obsahem roste i odolnost vůči korozi. Ovšem pro zapasivování povrchu postačuje již 11,7% Cr. Oceli s obsahem chromu méně než 12% označujeme jako samokalitelné, neboť austenit se při provozní teplotě sám transformuje na martenzit. Obvykle se v korozivzdorných ocelích obsah chromu vyskytuje v rozmezí 12 – 30%. Překročení této horní hranice již nemá příliš význam, neboť se může jevit jako kontraproduktivní. Klesají důležité mechanické i technologické vlastnosti. Zásadní je také účinek potlačení austenitické fáze γ v soustavě železo – uhlík. Slitina s minimálně 18% Cr a sníženým obsahem uhlíku v rovnovážném stavu je zcela feritická [5, 3].

NIKL (Ni)

Austenitotvorný prvek, který nevytváří karbidy. Stabilita austenitu roste se zvyšujícím se obsahem niklu. Při obsahu pod 7% se austenit snadno transformuje na martenzit už za velmi nízkých teplot nebo při deformaci za studena. Při obsahu nad 14% je austenit stabilní pro veškerá praktická použití. Má příznivý vliv zejména na korozní odolnosti v neoxidačních prostředích. Při použití v prostředí s ionty Cl^- není u ocelí s 8 – 10% Ni zaručena odolnost proti koroznímu praskání, až při obsahu kolem 30% [5, 6].

MANGAN (Mn)

Austenitotvorný a karbidotvorný prvek, který se do ocelí přidává jako levnější náhrada niklu. Mangan se ale používá v kombinaci s dalšími přísadovými prvky, protože jeho austenitotvorný účinek není dostatečný, obzvláště za vyšších teplot. Typicky se používá např. nikl a dusík, někdy také chrom.

MOLYBDEN (Mo) A WOLFRAM (W)

Feritotvorné a karbidotvorné prvky, které mají na korozní odolnost podobné účinky. Typická korozní vlastnost ocelí s těmito legurami je vysoká odolnost proti šterbinové korozi a pittingu. Po kombinaci s chromem nebo dusíkem se zlepšují ochranné pasivující a repasivující schopnosti. Jejich výhodné vlastnosti jsou ovšem kompenzovány vysokou cenou [3].

Zajímavý je také vliv dalších prvků, zejména dusíku, křemíku, mědi, hliníku. Dusík jako silně austenitotvorný prvek se někdy využívá jako účinná náhrada niklu. Využívá se zejména u austenitických a dvoufázových ocelí, kde zvyšuje také pevnost a odolnost proti šterbinové korozi a pittingu. Křemík je silně feritotvorný prvek, který při obsahu kolem 3% zvyšuje odolnost proti mezikrystalické korozi. Zlepšuje pasivační schopnosti, stejně jako měď. Hliník se v kombinaci s chromem, niklem a křemíkem často používá pro výrobu ocelí odolných proti korozi za vysokých teplot [6, 9, 10].

4.2 ROZDĚLENÍ KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ PODLE STRUKTURY

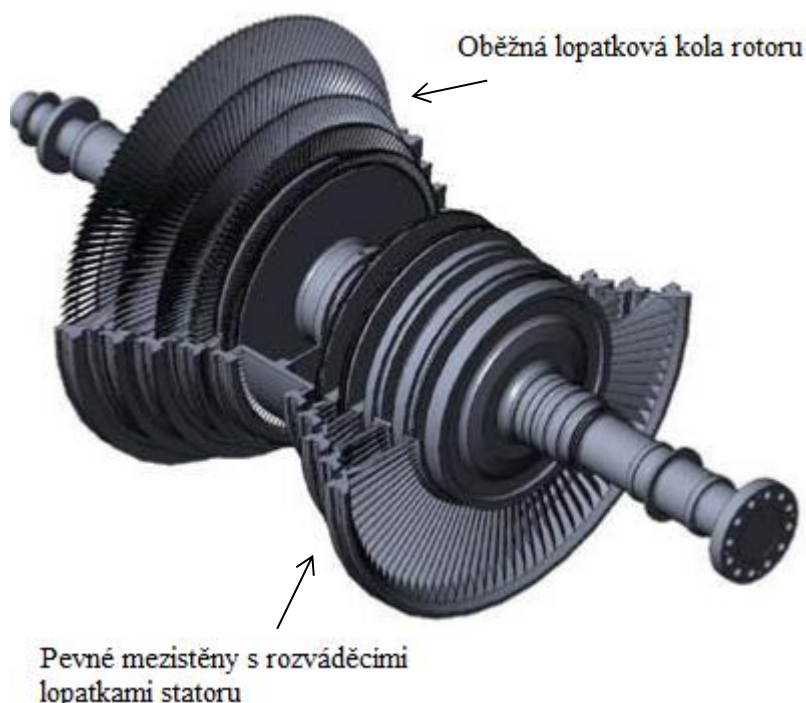
Z důvodu rozmanitosti pracovních podmínek a prostředí se v dnešní době vyrábí poměrně mnoho typů korozivzdorných ocelí. Jak bylo naznačeno v úvodu kapitoly, lze je členit podle jejich složení a struktury. Obě tato členění dělíme do dalších kapitol a část z nich do několika dalších podkapitol, jejichž charakteristiky jsou odlišné. Vzhledem k rozsáhlosti zde nebude problematika korozivzdorných ocelí detailněji rozebírána. Více informací o korozivzdorných materiálech je možné nastudovat ve zdroji [5].

- Feritické – Do 0,1% C, až 26% Cr, typická pro Cr oceli zachovávající feritickou strukturu až do 900°C. Po překročení se část transformuje na austenit = poloferitické oceli. Po zchlazení se austenit zakalí na martenzit a ferit ve struktuře zůstane. Tyto oceli mají skvělé mechanické vlastnosti i odolnost proti korozi.
- Martenzitické oceli – 0,1 až 1,5% C, do 18% Cr, určené pro tepelné zpracování, díky kterému mají vysokou pevnost.
- Austenitické – Obsahují Ni, Mn, N a Cr. Tyto oceli nejsou feromagnetické. Mají dobrou svařitelnost a houževnatost, ale nižší pevnost a špatnou obrobiteľnosť kvôli sklonu ke zpevňovaniu.
- Dvoufázové (duplexní) – Jsou to kombinace fází austenit – ferit a martenzit – ferit. Obsah Cr 16 – 28%. Dobré pevnostní vlastnosti i odolnost proti korozi, zejména proti pittingu.
- Precipitačně vytvrditelné – Účel těchto ocelí je zpevnění fází pomocí intermetalických precipitátů Mo, Nb, V, Al, Cu aj. a tím zvýšení mechanických vlastností [5].

5 PARNÍ TURBÍNA PRO VÝROBU ELEKTRICKÉ ENERGIE

Parní turbína je rotační lopatkový tepelný stroj sloužící k přeměně tlakové a kinetické energie páry na mechanickou energii hřídele. Pára se pro turbínu vyrábí v parních kotlích nebo parogenerátorech. Turbína se skládá ze dvou hlavních částí. Z nepohyblivého statoru, ke kterému jsou připojeny rozváděcí lopatky a z pohyblivé hřídele. K ní jsou připojeny oběžné lopatky a spolu tvoří tzv. rotor. Rozváděcí i oběžné lopatky jsou zapojeny v řadách, které za sebou často bývají rozděleny do několika skupin – vysokotlaký stupeň, středotlaký stupeň a nízkotlaký stupeň.

Přeměna energie páry probíhá díky expanzi páry v lopatkách. Expanzí páry dojde k přeměně její tlakové energie na kinetickou energii oběžných lopatek, která se změní na mechanickou energii rotoru. Podle principu přeměny energie páry můžeme turbíny dělit na rovnotlaké a přetlakové. U rovnotlakých turbín dochází k expanzi páry pouze v rozváděcích lopatkách, u přetlakových v rozváděcích i oběžných lopatkách.

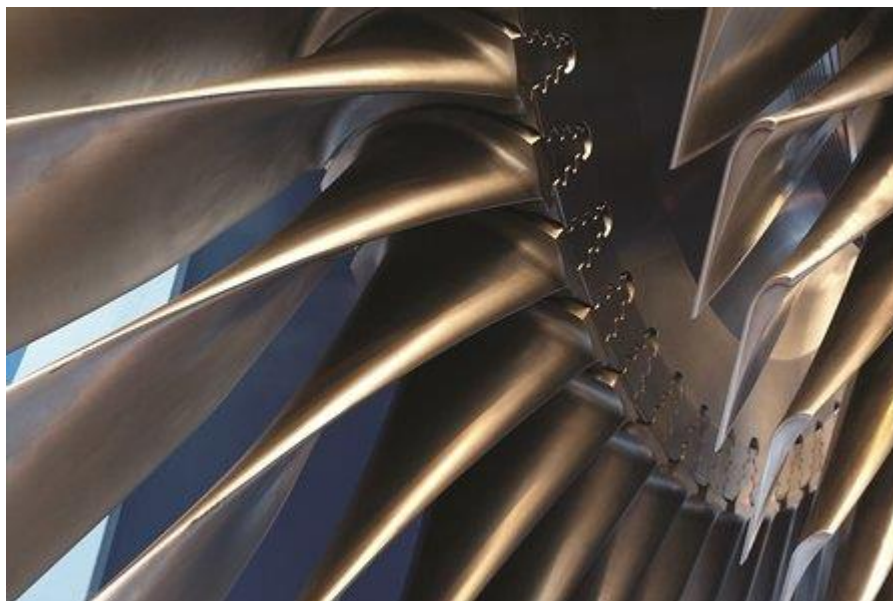


Obr. 11 Model parní turbíny [11].

5.1 LOPATKY PARNÍCH TURBÍN

Jak bylo uvedeno výše, rozlišujeme lopatky rozváděcí a oběžné. Rozváděcí lopatky jsou připojeny k rozváděcímu kolu dvěma závěsy. Slouží k nasměrování proudící páry na oběžné lopatky. Kromě vysokých teplot bývají namáhány na statický tlak od proudící páry, který může vyvolat ohybové nebo krutové namáhání. Pokud je proudění nestabilní, může se lopatka rozkmitat, takže je navíc namáhána na únavu.

Oběžné lopatky jsou připojeny k oběžnému kolu umístěnému na rotoru pomocí závěsů, jako na obr. 12. Jejich profil, který je pro správnou funkci velice důležitý, může být konstantní nebo proměnný.



Obr. 12 Detail spojení oběžných lopatek k oběžnému kolu pomocí stromečkových závěsů [12].

Rozdělují se podle stupně turbíny, ve kterém působí. Vysokotlaké lopatky jsou krátké, takže nejsou tolik namáhány odstředivými silami. Jsou ale namáhány vysokými teplotami páry, které dosahují hodnot okolo 600°C.

Koncové lopatky nízkotlakého stupně pracují za nižších teplot, ale bývají delší (i více než 1 200 mm) a robustnější, takže jsou mnohem více namáhány odstředivými silami než lopatky nízkotlaké a středotlaké. V nízkotlakém dílu proudí pára obsahující zpravidla 8 – 13% kapalné fáze. Kapičky vody jsou unášeny proudící parou a velkou rychlostí narážejí do náběžné hrany koncových lopatek, čímž způsobují erozní namáhání, tj. ubývání materiálu lopatek.

Vzhledem k nižším pracovním teplotám (100 – 150°C) intenzivně působí na povrch lopatek vlhká pára, která obsahuje určité stopové množství chloridů. Kvůli kondenzaci páry vznikne na povrchu lopatek vodní film a tím elektrochemický článek. Tato spontánní kondenzace par je nejobvyklejší u několika posledních řad koncových lopatek na turbíně – na tzv. Wilsonově linii. Působením chloridů a vzniklého vodního filmu může být povrch rozrušován pittingem. Kvůli nekonstantnímu tlaku proudící páry působícímu na lopatky se lopatky též mohou rozkmitat [3].

K výrobě oběžných lopatek je tedy zapotřebí použít žárupevné materiály disponující vysokou odolností proti elektrochemické korozi a tečení, vysokými hodnotami mechanických vlastností, vysokou mezí únavy a vysokým součinitelem útlumu kmitů. Již dlouho se na koncové lopatky používají nerezavějící nízkouhlíkové oceli Cr12 (17021) nebo její žárupevné modifikace. V ČR byly před mnoha lety vyvinuty oceli ŠKODA P 60, ŠKODA T58 a další. Dnes tyto náročné předpoklady velice dobře splňují oceli pod obchodním označením Böhler T552 a Böhler T671 [3].

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

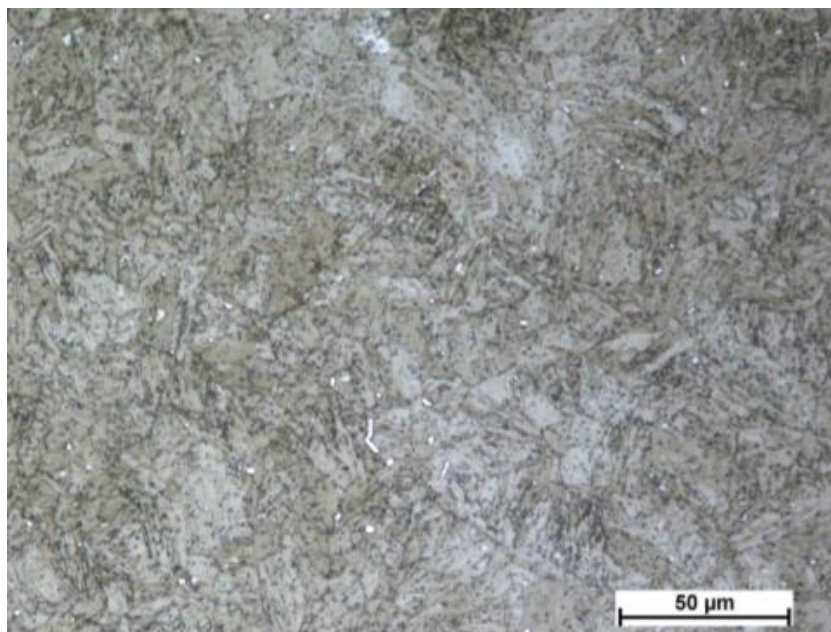
Cílem měření bylo vyhodnotit odolnost proti bodové a důlkové korozi (pittingu) u materiálů nejčastěji používaných k výrobě koncových lopatek parních turbín. Tyto lopatky jsou v praxi v kontaktu s párou, která není chemicky čistá a obsahuje kromě jiného i nepatrné množství chloridů. Tyto chloridy mají agresivní účinek a jejich působením vzniká na povrchu lopatek poškození vlivem tvorby korozních bodů a důlků. Měření bylo prováděno na vzorcích z více materiálů (v původním stavu i tepelně zpracovaném) v různě agresivním prostředí a za odlišných teplot. Zkoumán byl také vliv tepelného zpracování na míru zcitlivění hranic zrn a tím tendenci k mezikrystalické korozi. Pro měření byly využity vhodné měřicí metody na příslušném měřicím zařízení.

6.1 EXPERIMENTÁLNÍ MATERIÁL

Vhodnou volbou pro výrobu koncových lopatek jsou oceli T552 a T671, ze kterých byly vyrobeny lopatky pro experimentální účely. Poté bylo několik těchto lopatek použito k výrobě vzorků pro potřeby měření. Několik vzorků bylo rovněž vytvořeno z oceli T552, u kterých byla realizována 3 další různá provedení tepelného zpracování. Spolu s experimentálním materiálem byly poskytnuty technické zprávy [13, 14], ve kterých jsou metalografické rozборы obou ocelí a které jsou zdrojem většiny zde uvedených údajů o experimentálním materiálu.

6.1.1 OCEL BÖHLER T671

Böhler T671 je vysoce legovaná chromová precipitačně vytvrditelná ocel určená pro výkovky oběžných lopatek parních turbín. V tabulce níže je uvedeno chemické složení konkrétní tavby.



Obr. 13 Mikrostruktura použité oceli Böhler T671, zvětšení 500x [13].

Chemické složení [hm. %]											
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	N	Cu	Nb
0,041	0,20	0,29	0,017	0,001	15,37	0,59	6,15	0,02	0,0167	1,67	0,57

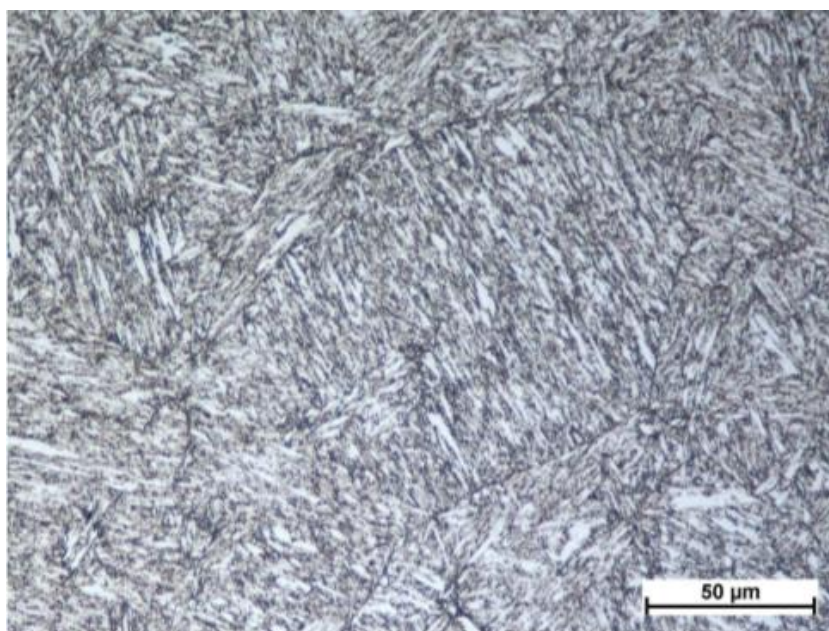
Tab. 2 Chemické složení použité oceli Böhler T671 [13].

Tepelné zpracování bylo precipitační vytvrzení 1040°C/2 hod/voda + žihání ke snížení vnitřního pnutí 575°C/4 hod/vzduch [13].

Struktura na obr. 13 je tvořena popuštěným martenzitem s jemně vyloučenými disperzními částicemi karbidů legujících prvků. δ – ferit či volný ferit ve struktuře nebyl zpozorován, avšak drobné precipitáty vytvořené při tepelném zpracování jsou v některých místech vyloučeny v řádcích. Jsou přítomny globulární vměstky, ale jen ve velmi malém množství [13].

6.1.2 OCEL BÖHLER T552

Böhler T552 je vysoce legovaná chromová ocel k zušlechťování, označení dle EN je X12CrNiMoV12-3 a dle DIN 1.4938/1.4939. Může být válcovaná nebo kovaná a je určená k výrobě oběžných lopatek parních turbín z tyčí a výkovků.



Obr. 14 Mikrostruktura použité oceli Böhler T552, zvětšení 500x [13].

Chemické složení [hm. %]									
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	N
0,12	0,21	0,75	0,016	0,002	11,70	1,70	2,71	2,30	0,038

Tab. 3 Chemické složení použité oceli Böhler T552 [13].

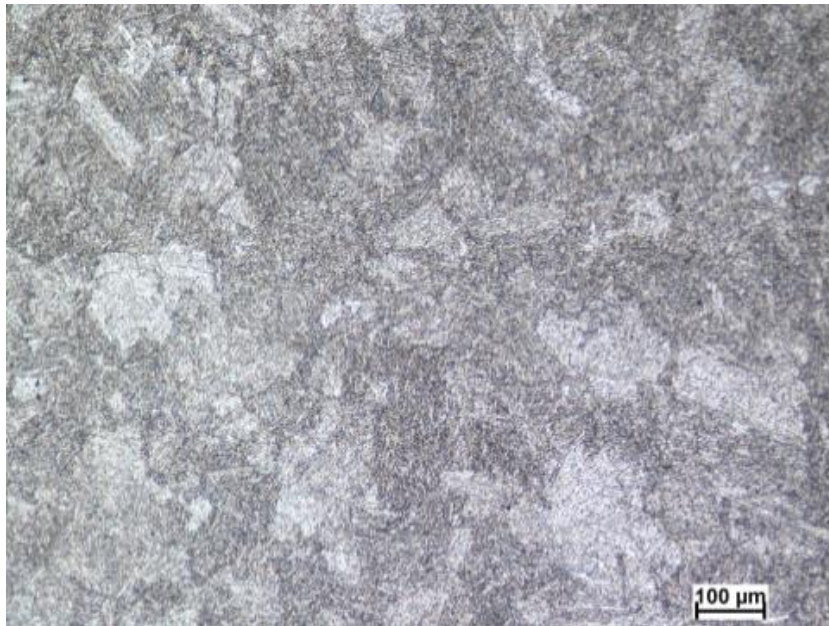
Tepelné zpracování oceli bylo kalení 1040°C/1 hod/olej + popuštění 620°C/5 hod/vzduch. Následovalo žihání na odstranění pnutí 580°C/4 hod/vzduch [13].

Struktura oceli na obr. 14 je tvořena popuštěným martenzitem, což je v souladu s použitým tepelným zpracováním. Na žádném vzorku nebyl zpozorován δ – ferit ani volný ferit, místy jsou zvýrazněné hranice zrn drobnými karbidy. Ve struktuře opět byly zjištěny mikronečistoty, konkrétně globulární oxidy o velikosti kolem 0,01 mm [13].

6.1.3 OCEL BÖHLER T552 PO RŮZNÉM TEPELNÉM ZPRACOVÁNÍ

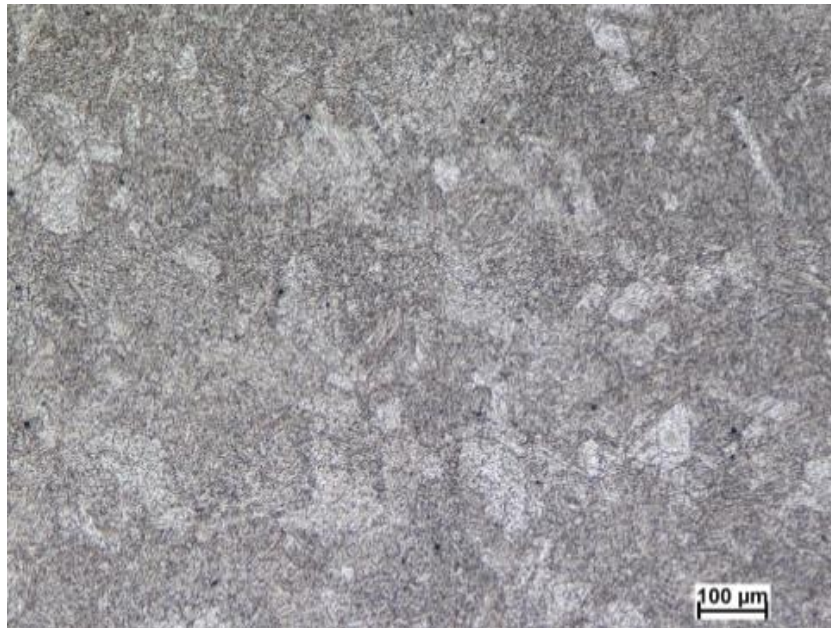
K měření pittingu byly také dodány vzorky z bloku oceli T552, který byl kalen, popuštěn a žihán, jak bylo řečeno v kapitole 6.1. Poté byl rozdělen na 3 dílčí vzorky a na každém bylo provedeno další tepelné zpracování při rozdílných podmínkách (kalení + popouštění):

Vzorek TZ1 – 1020°C/1 hod/ochlazení rychle na vzduchu + 560°C/2 hod /vzduch [14].



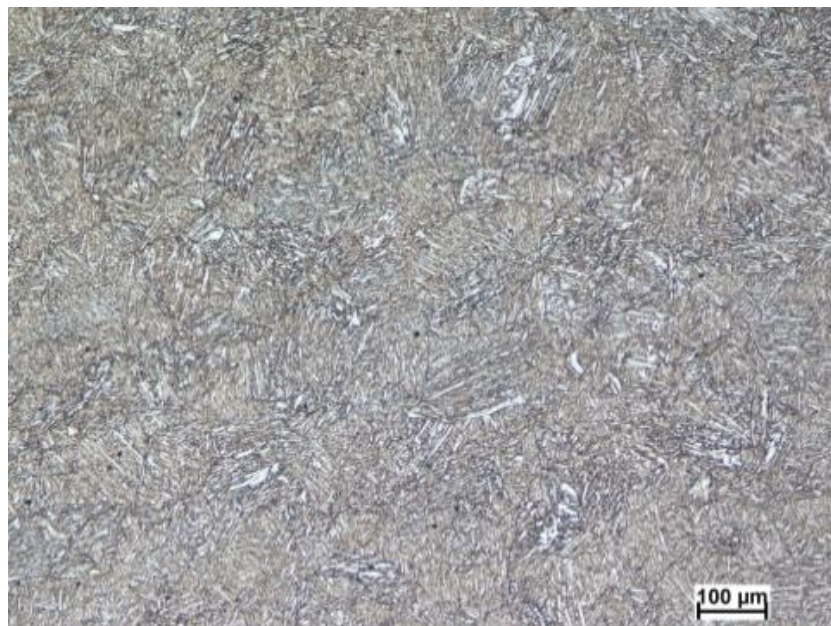
Obr. 15 Mikrostruktura oceli T552 po různém tepelném zpracování – vzorek 1, zvětšení 100x [14].

Vzorek TZ2 – 990°C/1 hod/ochlazení rychle na vzduchu + 560°C/2 hod /vzduch [14].



Obr. 16 Mikrostruktura oceli T552 po různém tepelném zpracování – vzorek 2, zvětšení 100x [14].

Vzorek TZ3 – 990°C/1 hod/ochlazení rychle na vzduchu + 670°C/2 hod /vzduch [14].



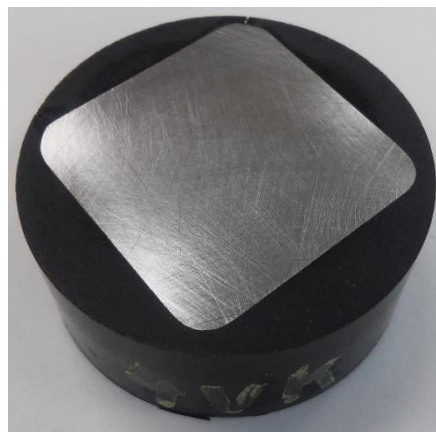
Obr. 17 Mikrostruktura oceli T552 po různém tepelném zpracování – vzorek 3, zvětšení 100x [14].

6.2 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ

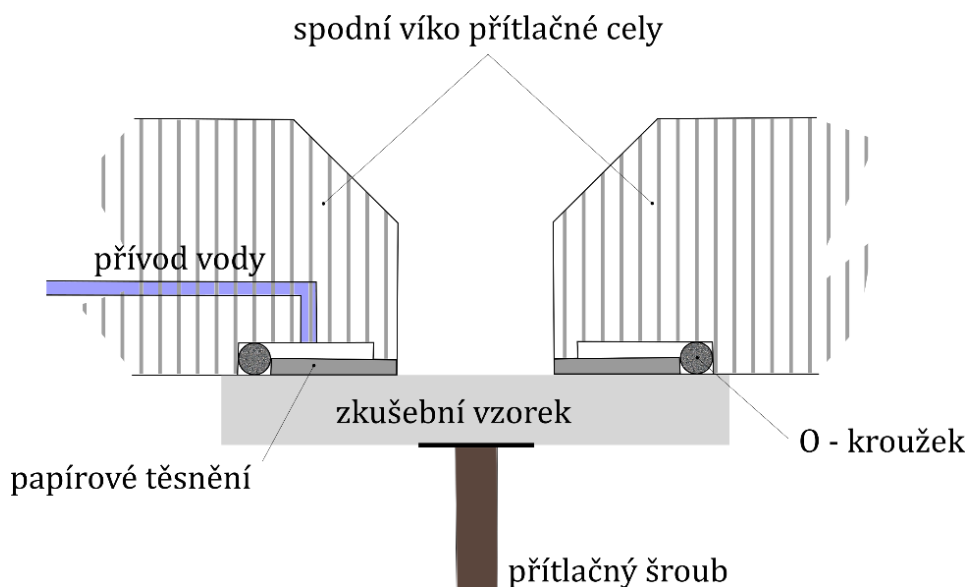
Celý experiment byl realizován ve speciálním zařízení, které je určeno pro měření odolnosti proti pittingu. Jedná se o tzv. přitlačnou celu, ke které je připojen potenciostat. Plochý vzorek zalitý v pryskyřici (obr. 18) se upne do spodního víka, které se poté pevně spojí se skleněným poklopem. Do něj se nalije namíchaný roztok plnicí funkci elektrolytu. Do připojené trubice se vloží kalomelová elektroda, vůči které se porovnává naměřený potenciál. Pro vytvoření uzavřeného elektrického obvodu se podle stanovené konfigurace propojí přívody potenciostatu s elektrodou a přitlačným šroubem ve spodní části víka, který je vodivě spojen se vzorkem.

K teflonovému víku je připojen přívod destilované vody kapající do dutiny mezi vzorkem a víkem. Tato vhodně dávkovaná voda ředí prostředí pod těsněním a tím zabraňuje vzniku štěrbinové koroze mezi víkem a vzorkem, která by naměřené výsledky značně ovlivnila. Vzorek se přes papírové těsnění a teflonem potažený O – kroužek přitlačí k víku a po sestavení celého zařízení je volně vystaven působení elektrolytu. Vzorek připojený k víku je schematicky znázorněn na obr. 19.

Celé sestavené zařízení se poté uloží pod sklíčidlo mechanické míchačky. Do poklopu se vloží míchadlo a následně upne do sklíčidla. Destilovaná voda prosáklá přes papírové těsnění by mohla ředit elektrolyt v blízkosti vzorku a intenzita koroze by tak oproti normálu poklesla. Celý objem se míchá pro zachování homogenity prostředí. Získané výsledky jsou poté ovlivněny zanedbatelně. Materiály všech komponent zařízení jsou voleny tak, aby byly maximálně chemicky inertní. Kromě roztoku je v poklopu kovová topná spirála připojená k termostatu regulujícímu správnou teplotu. Je tedy potřebná pouze při měření pittingu za vyšších teplot než laboratorních. Sestavené zařízení je možné si prohlédnout na obr. 20.



Obr. 18 Ukázka vzorku pro měření, rozměry 35x35 mm.



Obr. 19 Schématické znázornění správné konfigurace pro připojení vzorku k systému.

Povrch, na kterém probíhá elektrochemická reakce, tedy povrch vzorku, je v našem případě pracovní elektroda. Tu je možné řídit a je na ní měřen proud. Referenční kalomelová elektroda slouží k porovnání potenciálu pracovní elektrody vůči potenciálu referenční elektrody. Jiným způsobem než porovnáním vůči referenční elektrodě potenciál změřit nelze. Aby se snížila proudová zátěž, která na ní působí, jde proud přes tzv. protielektrodu. To je inertní vodič, obvykle z platiny nebo grafitu. Proud tekoucí přes roztok do protielektrody, je vyslán z pracovní elektrody. Elektrometr je zabudované zařízení v obvodu, které dokáže měřit elektrický náboj, nebo rozdíl potenciálů mezi pracovní a referenční elektrodou. Jeho hlavní funkcí je poslat signál jako zpětnou vazbu do potenciostatu, pokud se na pracovní elektrodě naměří příliš nízké napětí. Ideální elektrometr má nulový vstupní proud a dle Ohmova zákona tedy i nekonečně velký odpor. Moderní reálné elektroměry mají vstupní proud velice blízko nule, takže je možné tento fakt zanedbat.



Obr. 20 Pohled na celé sestavené zařízení.

K elektrodám je připojen potenciostat. Je to elektronický přístroj určený pro nastavení rozdílu napětí mezi pracovní elektrodou a referenční elektrodou, které jsou zapojeny v elektrochemickém článku. Potenciostat implementuje proces řízení posíláním proudu elektronů do systému a tím podnícením procesu oxidace. Používaný potenciostat je vyroben firmou Gamry a nese obchodní označení Reference 600. Některé jeho základní charakteristiky a parametry jsou sepsány v následujících řádcích:

Použití: Elektrochemie, sensorika, koroze, energetický zdroj, vytváření povlaků.

Maximální proud: ± 600 mA

Proudový rozsah: 11 (60 pA – 600 mA)

Minimální proudové rozlišení: 20 aA (pozn.: a = atto; jedna triliontina)

Maximální aplikovaný potenciál: ± 11 V

Přesnost potenciálu: ± 1 mV [13]

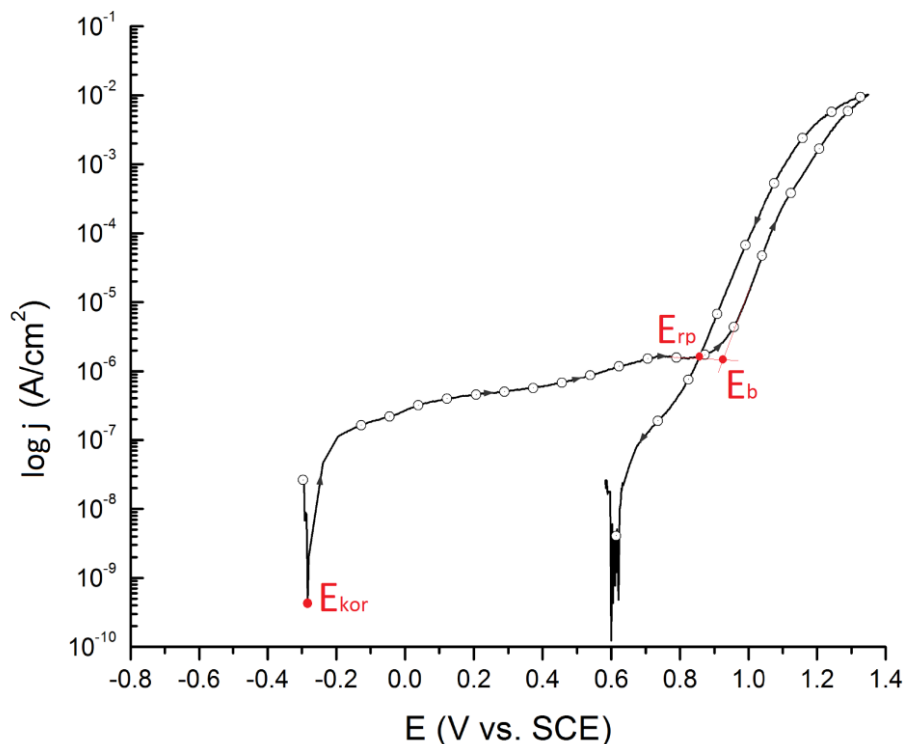


Obr. 21 Používaný potenciostat Gamry Reference 600 [15].

6.3 CYKLICKÁ POLARIZACE

Jako experimentální metoda pro vyhodnocení odolnosti materiálů T552 a T671 proti pittingu byla zvolena tzv. cyklická polarizace.

Pitting je charakterizován tzv. průrazovým E_b a repasivačním E_{rp} potenciálem. Čím lépe kov v daném prostředí odolává pittingu, tím jsou hodnoty těchto potenciálů vyšší a blíže u sebe. Směr polarizace je na obr. 22 určen šipkami. Překročením E_b dochází k lokálnímu porušení pasivní vrstvy a kov se na velmi malé ploše aktivně rozpouští. E_{rp} je potenciál, dosažený polarizací záporným směrem od E_b , při kterém se pasivní vrstva obnovuje – vzniklé důlky jsou tak opět pasivovány. Tedy E_b je potenciál, nad kterým vznikají stabilní důlky. E_{rp} je potenciál, pod kterým důlky zanikají [16,17].



Obr. 22 Potenciodynamická křivka pasivujícího se povrchu oceli EN 1.4410 [17].

Cyklická polarizace se používá k vyhodnocení tendence kovů k pittingu. Z měření lze získat hodnoty korozních (E_{kor}), průrazových (E_b) a repasivačních (E_{rp}) potenciálů a šířku pasivní oblasti. Ta by měla mít v ideálním případě nulový sklon a co největší šířku. Práce je sestavena podle normy ASTM G 61-89i. Ta popisuje standardní metodiku měření cyklické polarizace pro zjišťování odolnosti chromových a niklových ocelí vůči pittingu v prostředí chloridů. Normou je dáno, jakou rychlostí se musí posunovat potenciál kladným směrem od korozního potenciálu oceli tak, aby v daném prostředí došlo k průrazu pasivní vrstvy oceli. Při dosažení potenciálu E_b se iniciuje důlková koroze a proud se strmě zvyšuje. Měřicí postup dále zahrnuje bod obratu skenu, kdy polarizujeme zpět do korozního potenciálu oceli. Bližší informace o této metodice lze detailněji nastudovat ve zdrojích [16,17].

6.4 MĚŘENÍ ODOLNOSTI PROTI PITTINGU

Měření probíhalo v laboratorních podmínkách za použití zmíněného vybavení. Pitting byl měřen ve čtyřech různých prostředích – dva různě agresivní roztoky za dvou různých teplot. Potřebné agresivity prostředí bylo dosaženo výpočtem, odměřením a následným přidáním příslušného množství soli NaCl do vždy stejného objemu kondenzátu. Nejprve byl použit roztok s 35 ppm chloridů v destilované vodě, poté s 350 ppm. Také bylo provedeno měření v kyselině octové a mravenčí s chloridy i bez nich. Vzorky všech materiálů byly měřeny za obou koncentrací nejdřív ve 20°C, poté za zvýšené teploty 80°C. Roztok složený z destilované vody a chloridů dosahoval neutrálních hodnot pH, tedy 7 pH. Pro získání správných hodnot proudové hustoty bylo potřeba exponovanou plochu vzorku (4,9 cm²), která byla vždy stejná, přepočítat dělením na 1 cm². Sestavení a zapojení přitlačné cely a nalití roztoku mohlo započít vlastní měření. K měření a vyhodnocení byl použit specializovaný software od firmy Gamry na počítači připojeném k potenciostatu. Po každém jednotlivém měření byla získána závislost potenciálu na logaritmu proudové hustoty, tedy funkce $\log j = f(E)$. Pro měření byly na potenciostatu nastaveny tyto parametry:

Rychlost polarizace: 1 mV/s

Začátek měření: -0,1 V od stanoveného samovolného korozního potenciálu

Konec měření: -0,3 V od stanoveného samovolného korozního potenciálu

Maximální doba ustavení rovnovážného potenciálu: 300 s

Limit proudu: 1 mA/cm²

Nejprve se na vzorku ustaví tzv. samovolný korozní potenciál E_{kor} , který je nezbytný pro stanovení počátku měření. Následně začne potenciostat zvyšovat potenciál z hodnoty -0,1 V od E_{kor} rychlostí 1 mV/s až do nastaveného limitu proudu. Poté začne potenciál stejnou rychlostí snižovat až do hodnoty -0,3 V od E_{kor} .

Kvůli už tak vysokému počtu grafů v textu nebude u každé změřené závislosti uvedena závislost ve výchozích lineárních souřadnicích, pouze v těch logaritmických. Jako ukázka je však na obr. 23 jedna z těchto křivek znázorněna. Je to stav bezprostředně před transformací do konečné podoby, která je na obr. 24.

Je také třeba podotknout, že anomálie či rozdíly ve tvaru křivek mohou být způsobené chybou měření. Tudíž pro každý materiál při každé koncentraci i teplotě bylo změřeno více vzorků a z nich byl vybrán jeden, který za daných podmínek materiál nejlépe reprezentuje.

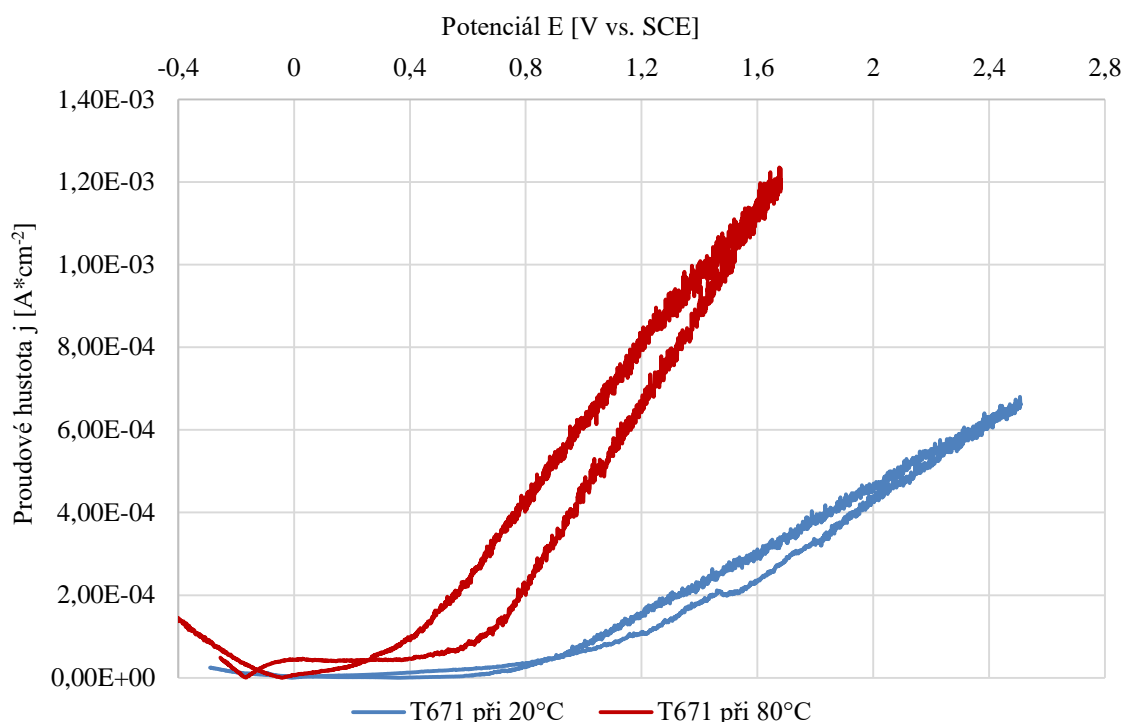
6.4.1 MĚŘENÍ PŘI KONCENTRACI CHLORIDŮ 35 ppm V DESTILOVANÉ VODĚ

Výstupem každého dílčího měření byla skupina dat, jejichž vhodným převedením a úpravou vznikl graf závislosti v souřadnicích Potenciál E [V vs. SCE] – Logaritmus proudové

hustoty $\log j$ [A/cm^2]. Jednotka [V vs. SCE] znamená porovnávání naměřeného napětí proti napětí na kalomelové elektrodě, jak bylo v řečeno v popisu zařízení

Tato závislost je výsledkem cyklické polarizace, během které se plynule mění proud o předem nastavenou hodnotu, což vyvolává změny elektrochemického potenciálu.

Zaznamenáním těchto změn v programu MS Excel lze získat potenciodynamické křivky. Tyto křivky jsou standartně v lineárních souřadnicích a kvůli rozsahu několika řádů nejsou vidět změny v nižších proudech. Z tohoto důvodu je potřeba lineární stupnici svislé osy transformovat ve stupnici logaritmickou a porovnávat tak jednotlivé grafy, se kterými lze velice dobře pracovat. Z nich je možné poté odečíst hodnoty elektrochemických potenciálů a korozních proudů.

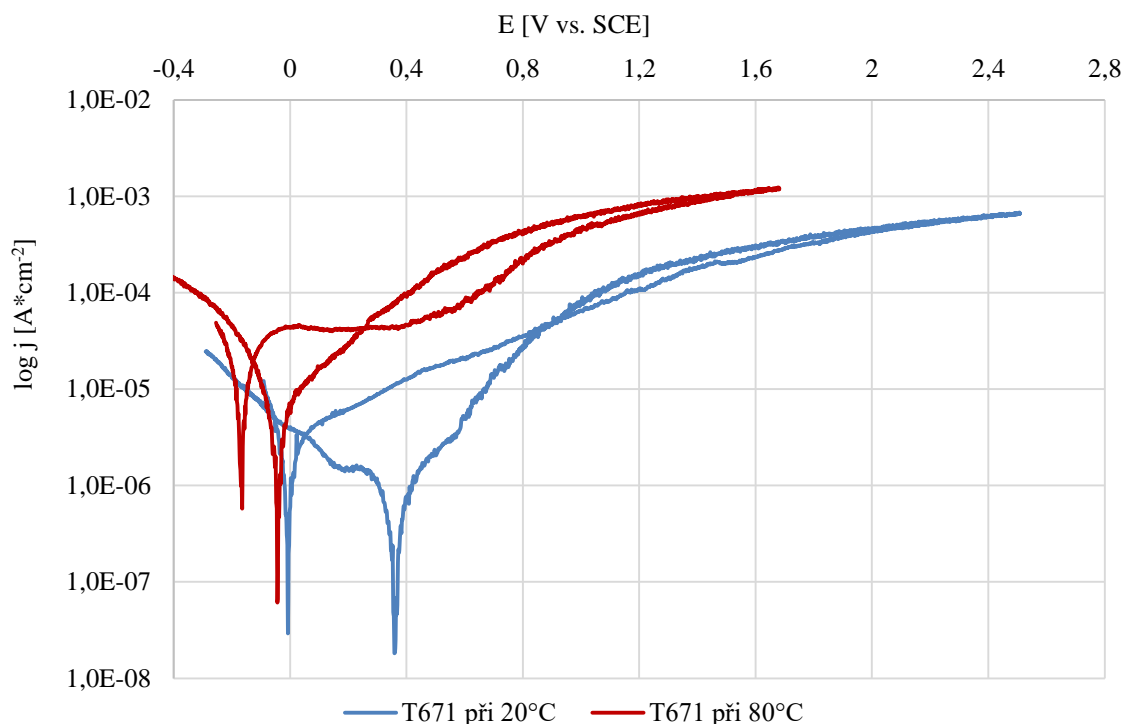


Obr. 23 Naměřená závislost u oceli T671 s 35 ppm chloridů v lineárních souřadnicích.

Na obr. 24 je vyobrazen graf obsahující dvě polarizační křivky, každá pro jinou teplotu. Je patrné, že křivka oceli T671 pro 80°C je vůči té druhé posunutá nahoru do vyšší proudové hustoty a doleva do zápornějšího potenciálu. Jednoduše lze říct, že při vyšší teplotě bude rychleji korodovat a bude méně ušlechtilá, což může být problém při zapojení nebo kontaktu s ušlechtlejším kovem.

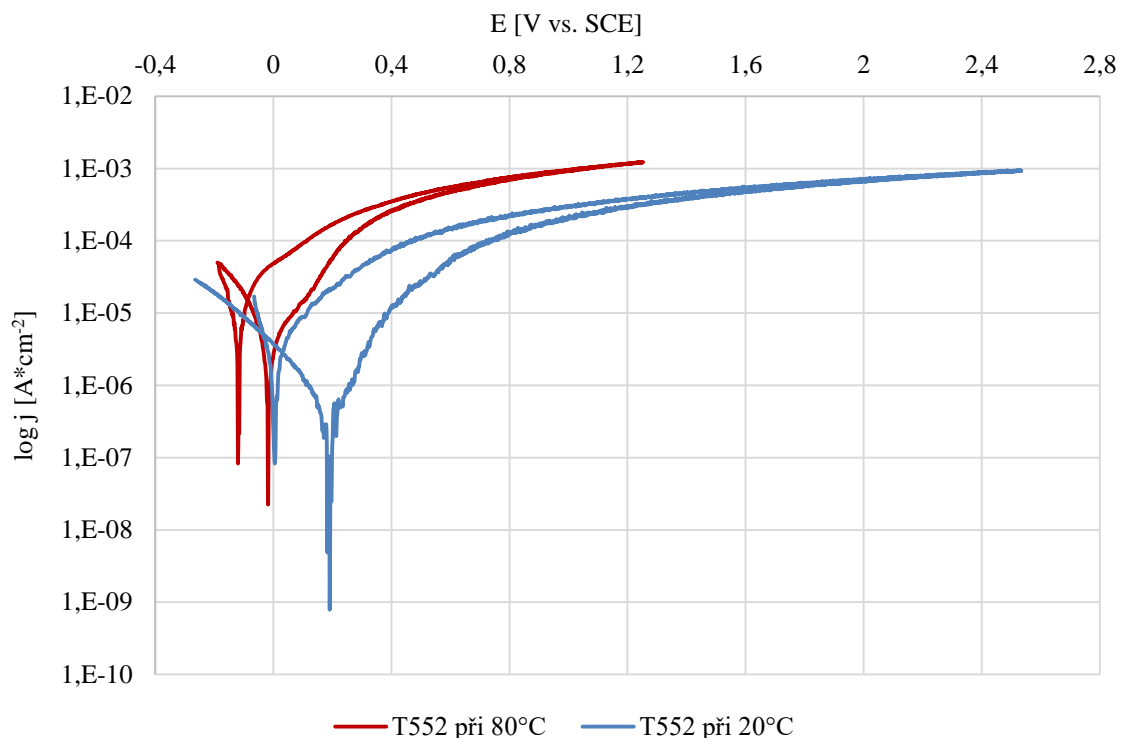
Na červené křivce se nárůst proudové hustoty téměř zastaví, protože se povrch začíná pasivovat. Na modré křivce je sice oblast připomínající pasivaci, ale sklon křivky v této oblasti je značný, takže případná pasivní vrstva nebude příliš stabilní. Korozní rychlost je za těchto podmínek stále nižší než v případě teploty 80 °C. Oblast pasivace je na červené křivce charakterizována téměř vodorovným úsekem při potenciálu cca -0,02 – 0,38 V. V této oblasti je kov chráněn proti korozi. Přesáhnutím potenciálu 0,4 V křivka začíná stoupat a rychlost koroze prudce navyšovat. To je tzv. bod průrazu E_b , kdy ionty chloridů projdou pasivní vrstvou a začínají se tvořit korozní důlky.

Křivka stále roste, vznikají nové důlky a až při potenciálu 1,7 V začíná klesat. Jde o polarizaci záporným směrem od bodu průrazu vyvolaný nastavením potenciostatu, který v určitém okamžiku začíná snižovat potenciál. V momentě, kdy se části křivky protnou (0,25 V), se povrch začíná opět pasivovat a koroze ustává. Tento bod se označuje jako bod repasivační E_{rp} . Od počátku pasivace E_p do tohoto bodu je materiál pasivován, a opět dobře chráněn proti pittingu. Pokud se zvýší potenciál mezi E_b a E_{rp} , již vzniklé důlky se začínají zvětšovat.



Obr. 24 Naměřená závislost u oceli T671 s 35 ppm chloridů v logaritmických souřadnicích.

Na obr. 25 mají obě křivky velmi podobný tvar, ale opět jsou vůči sobě posunuté o nějakou hodnotu potenciálu i proudové hustoty. Na žádné křivce není viditelná oblast pasivace materiálu, neboť korozní prostředí nebylo vhodné pro zapasivování, nebo je potenciál průrazu podobný samovolnému koroznímu potenciálu. Po ukončení měření nebyly na povrchu pozorovány žádné důlky ani body, celý povrch byl pokrytý slabou vrstvou korozních produktů.



Obr. 25 Naměřená závislost u oceli T552 s 35 ppm chloridů v logaritmických souřadnicích.

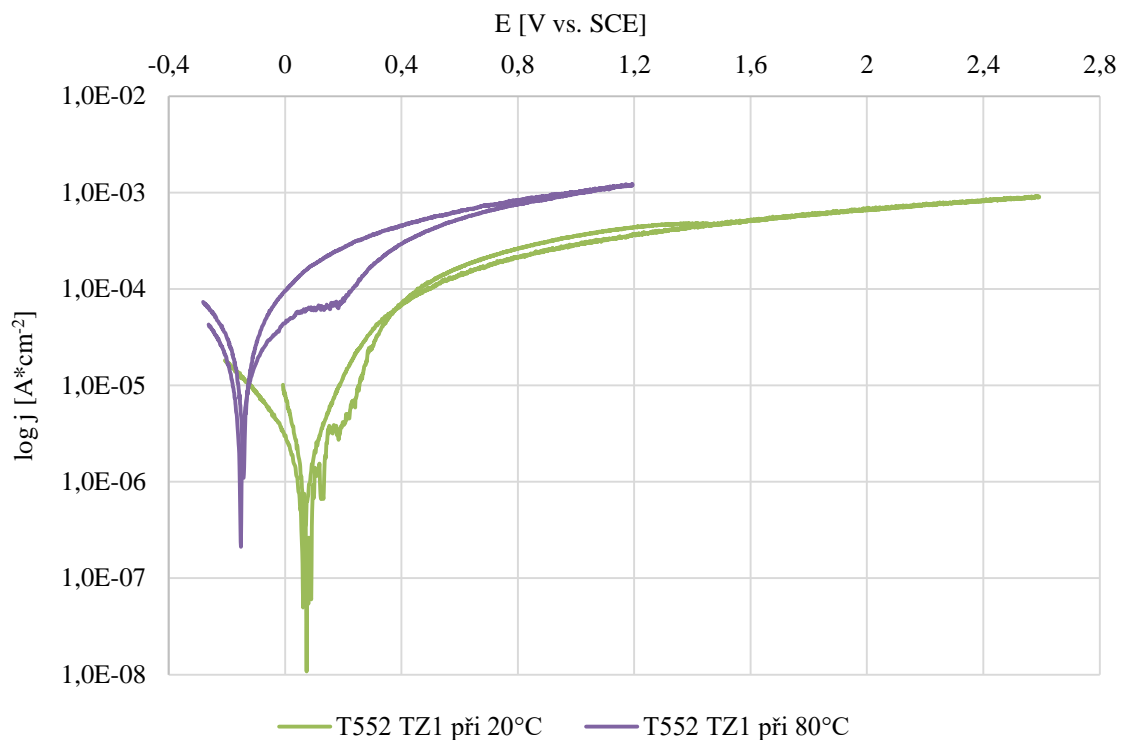
V tab. 4 jsou uvedené hodnoty potenciálů pro T552 a T671 při měření v roztoku s 35 ppm chloridů. Hodnoty jsou odečtené z grafu v softwaru Gamry Echem Analysist. Vzhledem k nepřilíživě přesné metodě pro získávání hodnot, jsou tato data spíše orientační.

		E_{kor} [V]	E_b [V]	E_{rp} [V]
T671	20°C	-0,01	Není – nelze změřit	
	80°C	-0,17	0,38	0,25
T552	20°C	-0,01	Není – nelze změřit	
	80°C	-0,12	Není – nelze změřit	

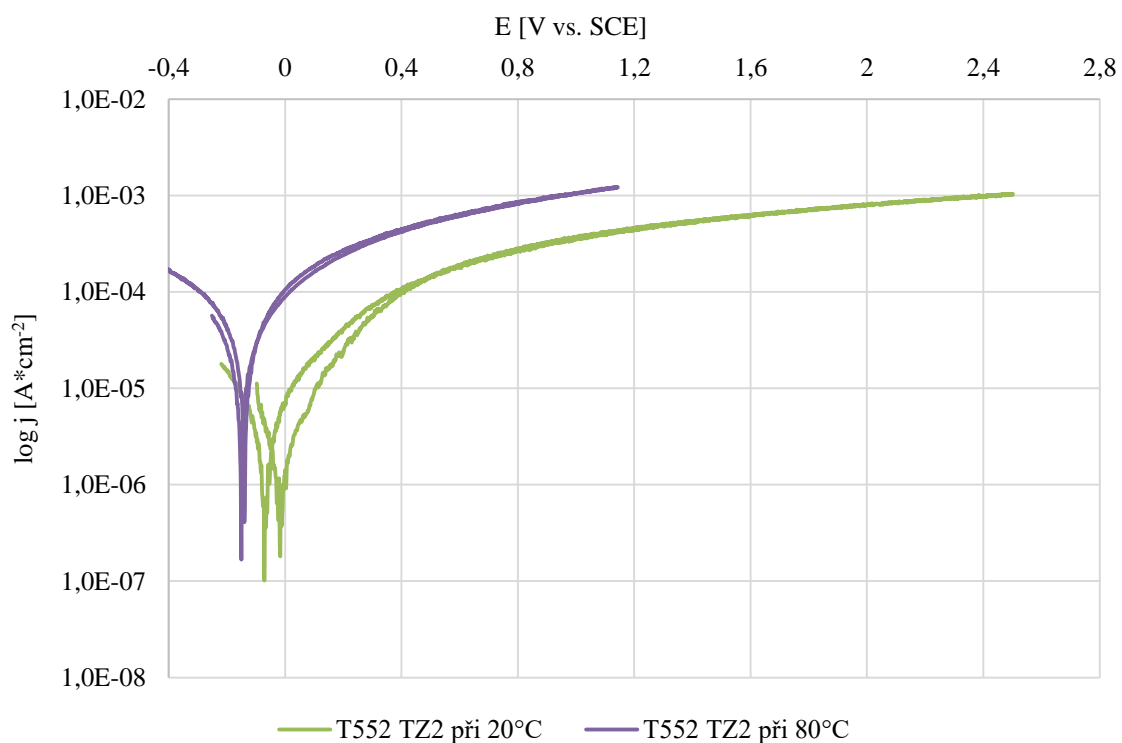
Tab. 4 Získané hodnoty potenciálů pro oceli T552 a T671 při 35 ppm chloridů.

Na obr. 26, 27, 28 jsou polarizační křivky pro tepelně zpracované vzorky z oceli T552. Přestože mezi vzorky jsou viditelné rozdíly ve tvaru křivek, průběh měření jednotlivých vzorků je velmi podobný. Křivky získané při 80°C jsou opět posunuté do nižšího potenciálu a vyšší proudové hustoty. U vzorku TZ1 je při vyšší teplotě zřetelná krátká pasivní oblast, ve které v krátkém intervalu potenciálů rychlost koroze poklesne. Po překročení potenciálu průrazu se už ale pasivní vrstva neobnoví, neboť neexistuje žádný repasivační potenciál.

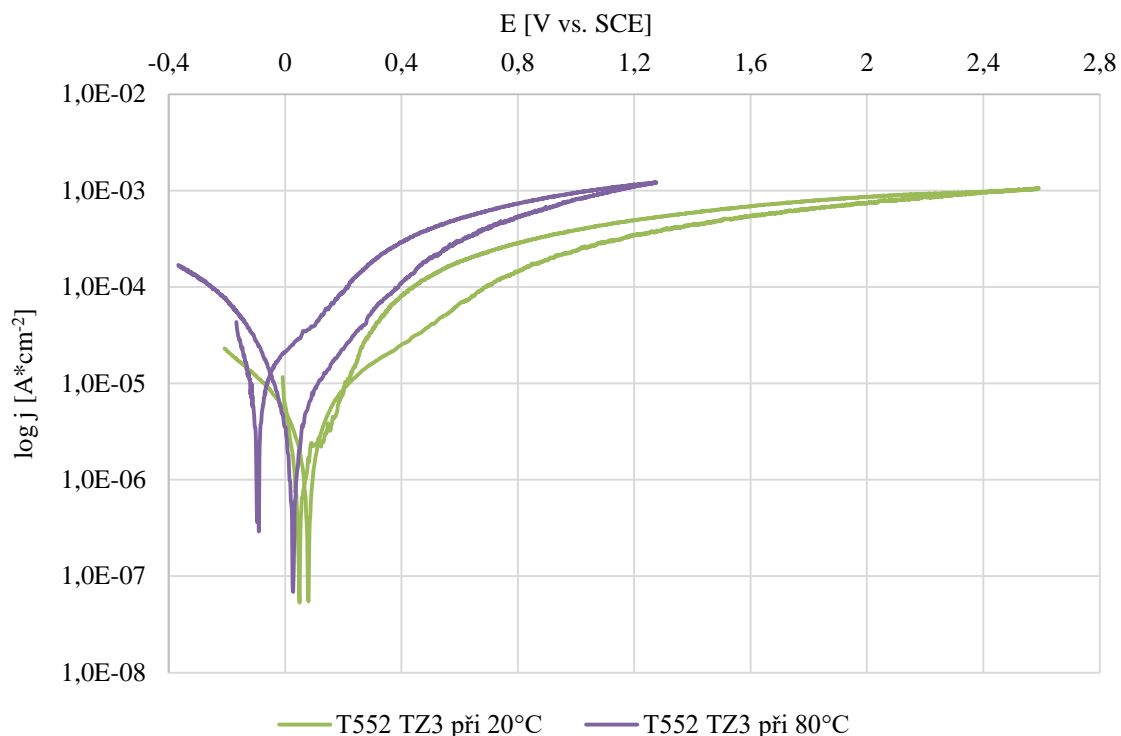
Průběh měření i absence pasivní oblasti připomínají obyčejnou T552, proto lze předpokládat i podobné chování proti pittingu. Rychlost koroze bude poměrně vysoká, neboť při malém zvýšení potenciálu se značně zvýší proudová hustota – křivky jsou strmé. Význam má také šířka polarizační smyčky. U vzorků TZ1 při 20°C a TZ2 při obou teplotách je smyčka velice úzká, což značí horší použitelnost. Malá změna potenciálu totiž vyvolá velkou změnu korozní rychlosti.



Obr. 26 Naměřená závislost u oceli T552 TZ1 s 35 ppm chloridů v logaritmicích souřadnicích.



Obr. 27 Naměřená závislost u oceli T552 TZ2 s 35 ppm chloridů v logaritmicích souřadnicích.



Obr. 28 Naměřená závislost u oceli T552 TZ3 s 35 ppm chloridů v logaritmicích souřadnicích.

V tab. 5 jsou odečtené hodnoty pouze samovolného korozního potenciálu E_{kor} , neboť kvůli chybějící pasivní oblasti nelze získat zbývající parametry, které jsou na ní závislé. Výjimku tvoří T552 TZ1 při 80°C, jak bylo zmíněno výše. Na obr. 26 a 28 se sice nachází při teplotě 20°C protnutí částí křivky při zpáteční cestě, ale tento bod se nedá označit jako bod repasivace. Důvodem je, že na něm žádná pasivace ani nezačala. Křivky jsou sice podobné s vzorkem oceli T671 při 20°C, tam je ale rychlost koroze znatelně nižší a proto se tam bod protnutí jako bod repasivace s přimhouřením oka označit dá. Stejně tak vznik pasivní vrstvy. Na povrchu se nejspíš nějaká slabá vrstva vytvořila, ale její ochranná schopnost byl velmi nízká. Proto všechny vzorky opět korodovaly rovnoměrně v aktivním stavu.

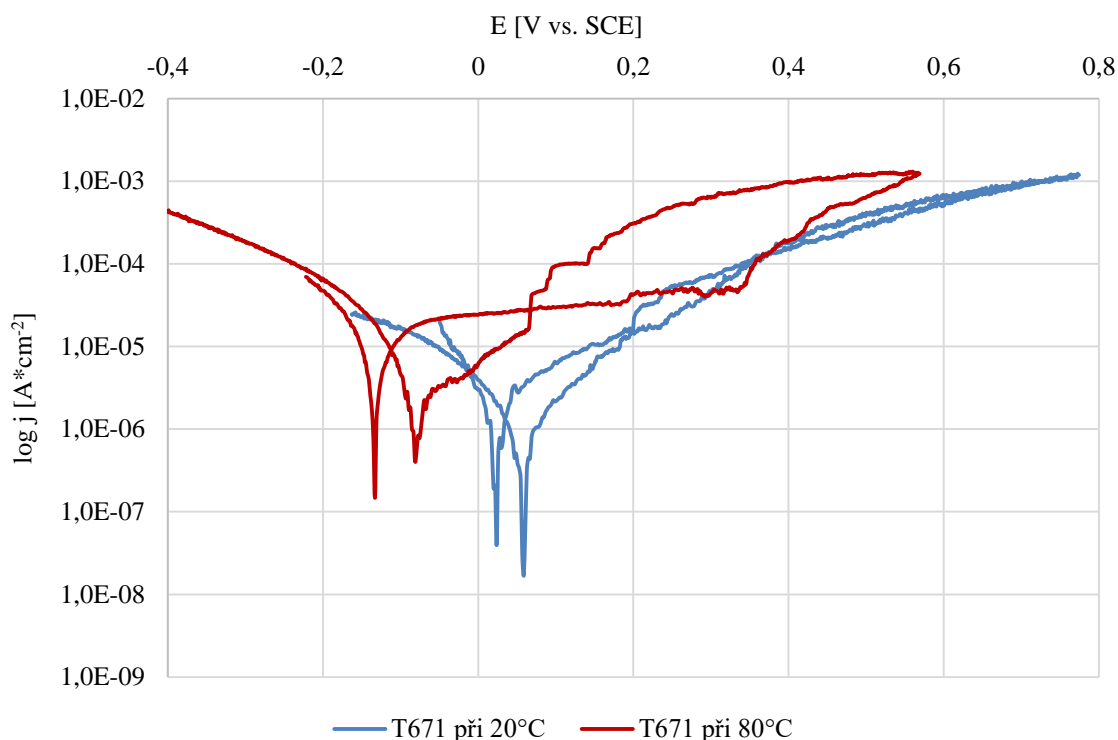
		E_{kor} [V]	E_b [V]
T552 TZ1	20°C	0,07	Není – nelze změřit
	80°C	-0,16	0,22
T552 TZ2	20°C	-0,07	Není – nelze změřit
	80°C	-0,15	Není – nelze změřit
T552 TZ3	20°C	0,08	Není – nelze změřit
	80°C	-0,10	Není – nelze změřit

Tab. 5 Získané hodnoty potenciálů pro TZ vzorky oceli T552 při 35 ppm chloridů.

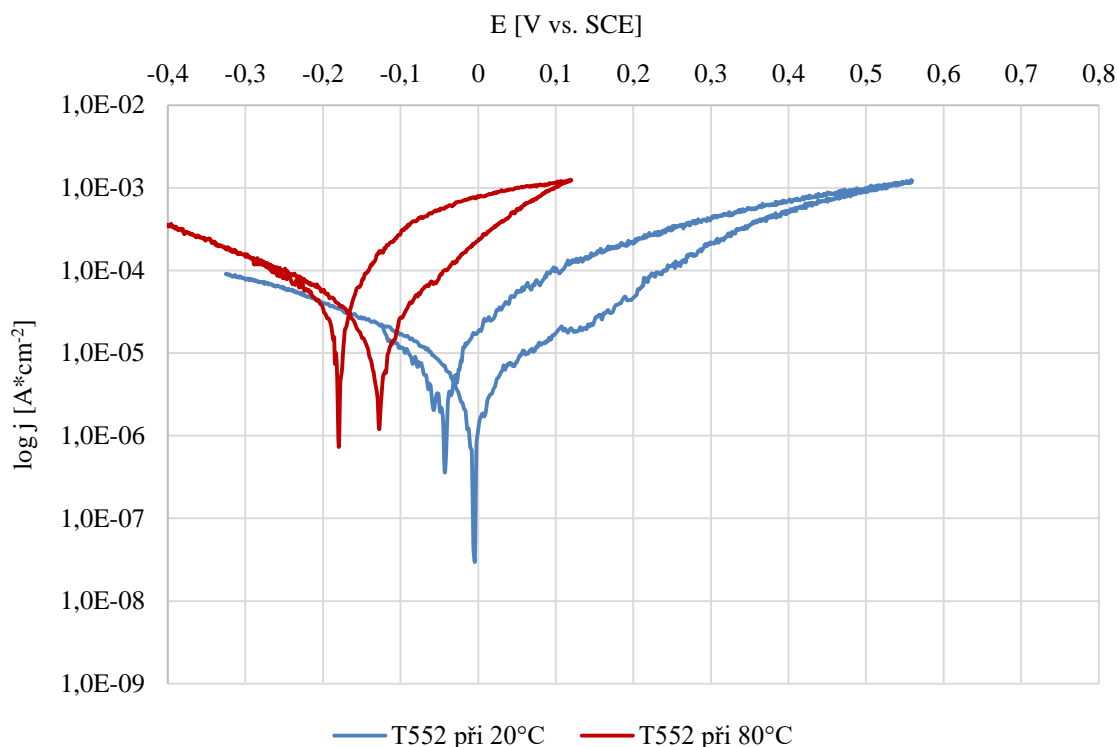
6.4.2 MĚŘENÍ PŘI KONCENTRACI CHLORIDŮ 350 ppm V DESTILOVANÉ VODĚ

První změna, které je možné si povšimnout při pohledu na obr. 29, je zmenšení měřítka oproti grafům získaných měření s 35 ppm chloridů. Křivky se zmenšily hlavně po vodorovné ose. To je možné vysvětlit změnou agresivity prostředí, přesněji zvýšením obsahu chloridů v roztoku na desetinásobek.

U oceli T671 je na obr. 29 opět viditelná pasivní vrstva při teplotě 80°C, která má ale mírný sklon nahoru k vyšší proudové hustotě. I když je tedy zapasivovaná, bude méně stabilní než při nižší koncentraci chloridů. Ocel T552 nemá na obr. 30 stejně jako při nižší koncentraci patrnou žádnou pasivní oblast. Proto bude v agresivním prostředí korodovat v aktivním stavu.



Obr. 29 Naměřená závislost u oceli T671 s 350 ppm chloridů v logaritmicích souřadnicích.



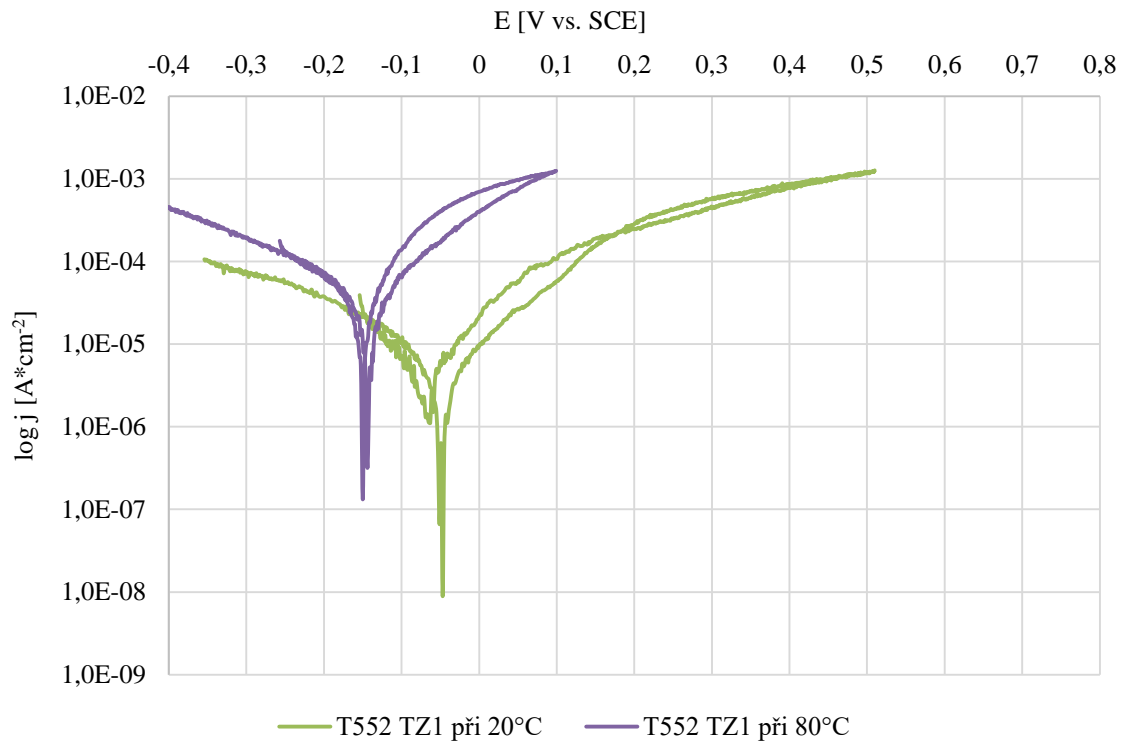
Obr. 30 Naměřená závislost u oceli T552 s 350 ppm chloridů v logaritmických souřadnicích.

V následující tab. 6 jsou vypsané hodnoty potenciálů pro oceli T552 a T671 při měření v roztoku s 350 ppm chloridů. Pasivní vrstva je při porovnání výsledků z měření v roztoku s 35 ppm chloridů širší – 0,13V předtím a 0,26V nyní.

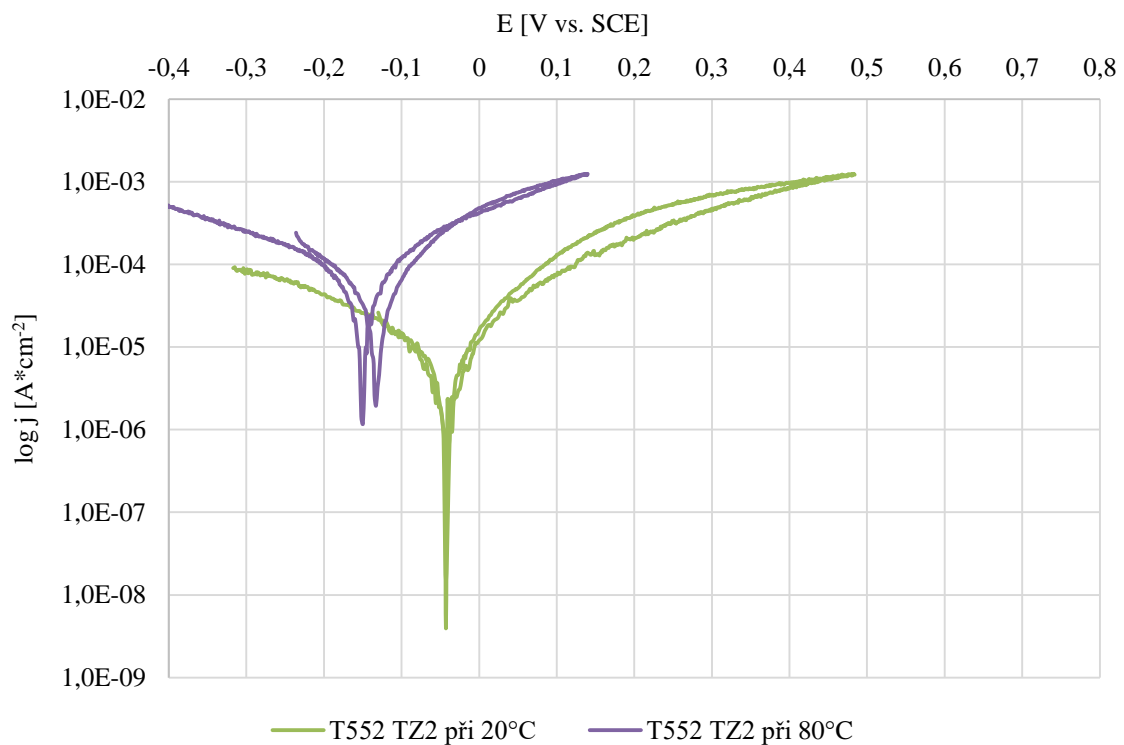
		E_{kor} [V]	E_b [V]	E_{rp} [V]
T671	20°C	0,02	Není – nelze změřit	
	80°C	-0,14	0,34	0,08
T552	20°C	-0,01	Není – nelze změřit	
	80°C	-0,17	Není – nelze změřit	

Tab. 6 Získané hodnoty potenciálů pro oceli T552 a T671 při 350 ppm chloridů.

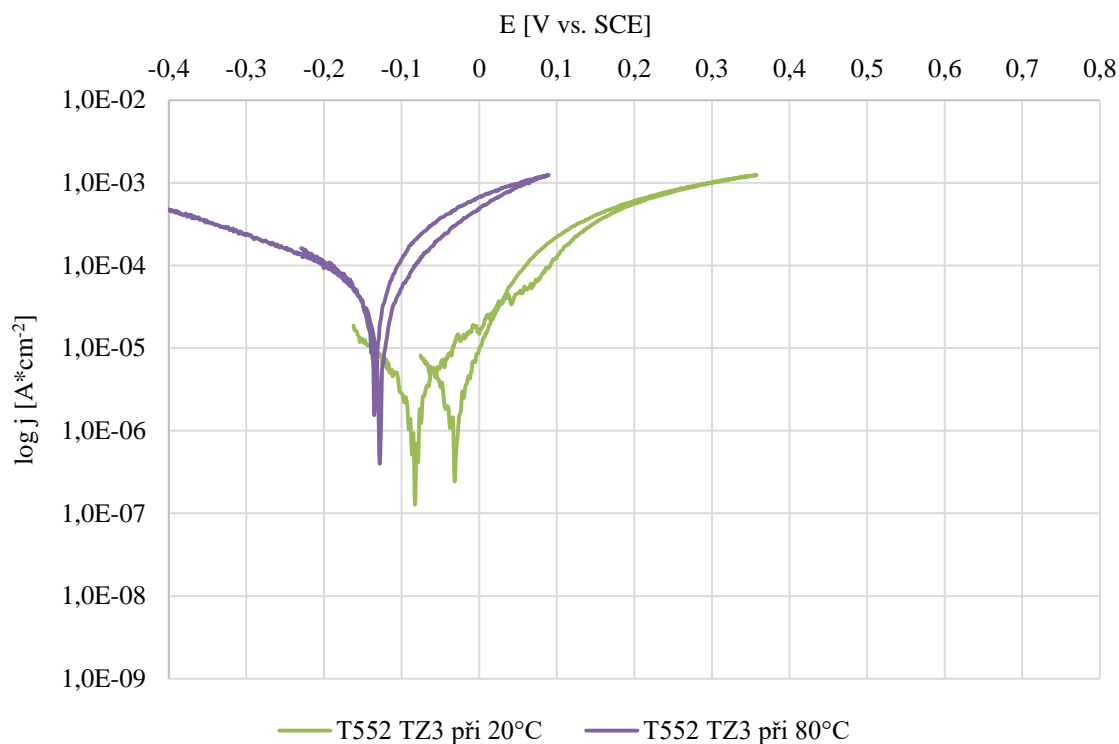
Na obr. 31, 32, 33 se nachází polarizační křivky vzorků modifikované oceli T552 při měření v roztoku s 350 ppm chloridů. Jako při slabší koncentraci znovu není na žádné z křivek viditelná pasivní oblast. Pouze u vzorku TZ3 při 20°C je lehký náznak pasivní oblasti a rovněž jsou zřetelné i body průrazu a repasivace. Sklon křivky v oblasti pasivace je ale ve velmi úzkém intervalu potenciálu tak strmý, že pasivace materiálu bude opět velmi neefektivní, pokud se tato oblast dá ještě nazvat oblastí pasivace.



Obr. 31 Naměřená závislost u oceli T552 TZ1 s 350 ppm chloridů v logaritmických souřadnicích.



Obr. 32 Naměřená závislost u oceli T552 TZ2 s 350 ppm chloridů v logaritmických souřadnicích.



Obr. 33 Naměřená závislost u oceli T552 TZ3 s 350 ppm chloridů v logaritmických souřadnicích.

V následující tab. 7 jsou vypsány hodnoty potenciálů pro T552 TZ1 – TZ3 při měření v roztoku s 350 ppm chloridů. Pasivní oblast by měla být ideálně vodorovná a se vzrůstajícím sklonem se její ochranné schopnosti úměrně snižují. Z tohoto důvodu i zde při vyšší koncentraci repasivační a průrazové potenciály pozbývají smyslu, vyjma zmíněného vzorku. TZ3 při 30°C.

		E_{kor} [V]	E_b [V]	E_{rp} [V]
T552 TZ1	20°C	-0,06	Není – nelze změřit	
	80°C	-0,15	Není – nelze změřit	
T552 TZ2	20°C	-0,04	Není – nelze změřit	
	80°C	-0,15	Není – nelze změřit	
T552 TZ3	20°C	-0,08	0,08	0,03
	80°C	-0,14	Není – nelze změřit	

Tab. 7 Získané hodnoty potenciálů pro TZ vzorky oceli T552 při 350 ppm chloridů.

6.4.3 KOROZNÍ ODOLNOST V ORGANICKÝCH KYSELINÁCH

Pro získání dalších informací a dat o korozním chování ocelí T552 a T671 bylo realizováno měření v kyselějších prostředích opět při normální i zvýšené teplotě. První prostředí bylo složeno z kyseliny octové a kyseliny mravenčí ve stejném poměru. Druhé prostředí bylo totožné, pouze s přidavkem 35 ppm Cl⁻. V obou případech byla laboratorním pH metrem naměřena hodnota 3,5 pH, což bylo v souladu s hodnotami od zadávající společnosti.

Na obr. 34 není patrná pasivační oblast na žádné z křivek. Při měření za nižší teploty sice v místech, která se jeví jako pasivní oblast, není sklon příliš strmý, avšak o pasivní oblast se nejedná. Indicií je například již to, že se na křivce neobjevuje žádná zpětná cesta do E_{kor} . Použitelnost oceli v tomto kyselém prostředí bez chloridů bude širší při nižších teplotách.

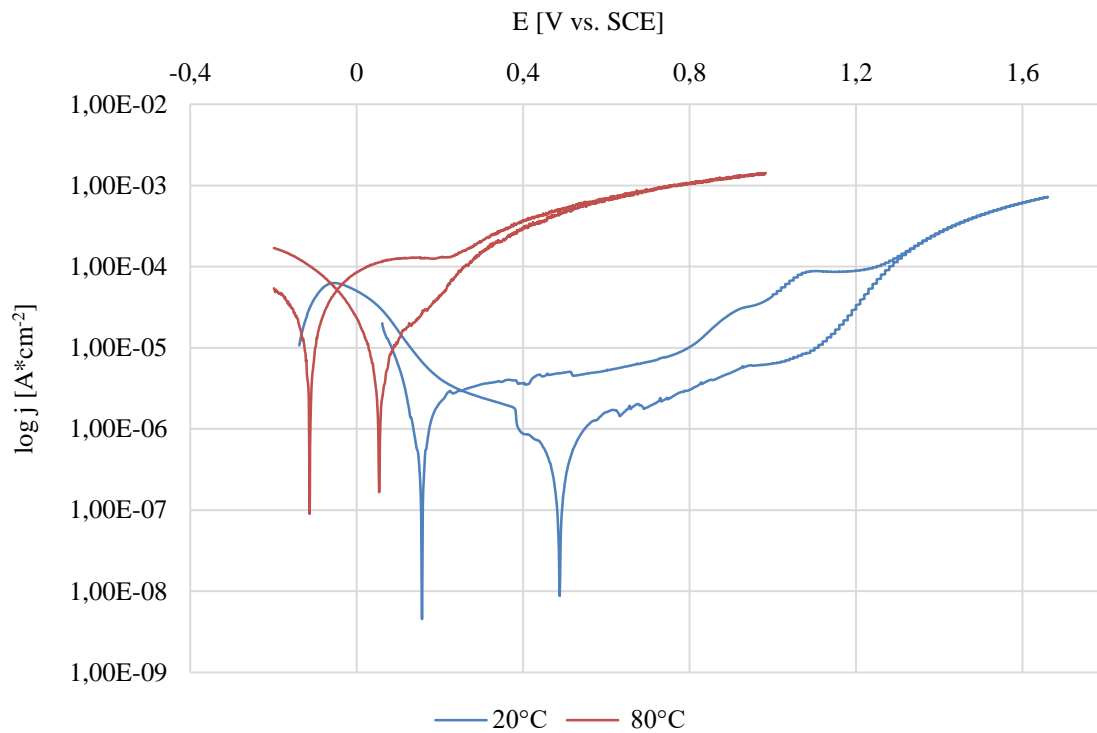
Obr. 35 je situace podobná bez náznaku pasivace. Křivka měření za vyšší teploty je ale posunutá do kladnějších hodnot potenciálu, proto se bude materiál chovat ušlechtleji než v samotné směsi kyselin bez chloridů. Rovněž bude v tomto prostředí korodovat rychleji.

V dalším případě je při vyšší teplotě jako u jediné křivky zřejmá pasivační oblast. Ta je v porovnání s křivkami získanými při měření v destilované vodě s chloridy podstatně delší. Proto bude mít materiál vůči pittingu širší spektrum použitelnosti, byť má mírně stoupavý sklon.

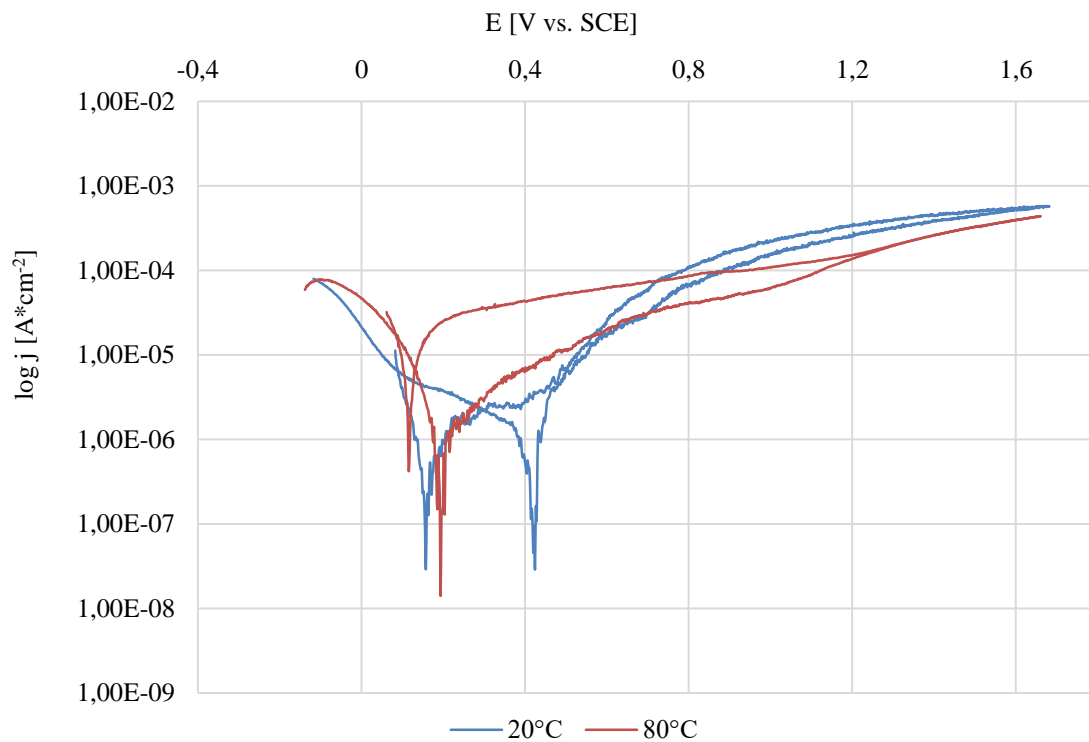
Na obr. 37 je vidět stejně jako v prvních dvou případech absence pasivační oblasti. Předpokládaná vzájemná poloha obou křivek je již na první pohled prohozená. Materiál bude v tomto prostředí paradoxně ušlechtlejší a odolnější vůči korozi za vyšší teploty. Zjišťované hodnoty ze všech 4 měření v organických kyselinách jsou sepsány v této tab. 8:

			E_{kor} [V]	E_b [V]	E_{rp} [V]
T552	Kyselina Oct. + mrav.	20°C	0,16	Není – nelze změřit	
		80°C	-0,11	Není – nelze změřit	
	Kyselina Oct. + mrav. + 35 ppm Cl⁻	20°C	0,16	Není – nelze změřit	
		80°C	0,19	Není – nelze změřit	
T671	Kyselina Oct. + mrav.	20°C	0,18	Není – nelze změřit	
		80°C	0,07	1,13	0,46
	Kyselina Oct. + mrav. + 35 ppm Cl⁻	20°C	0,12	Není – nelze změřit	
		80°C	0,25	Není – nelze změřit	

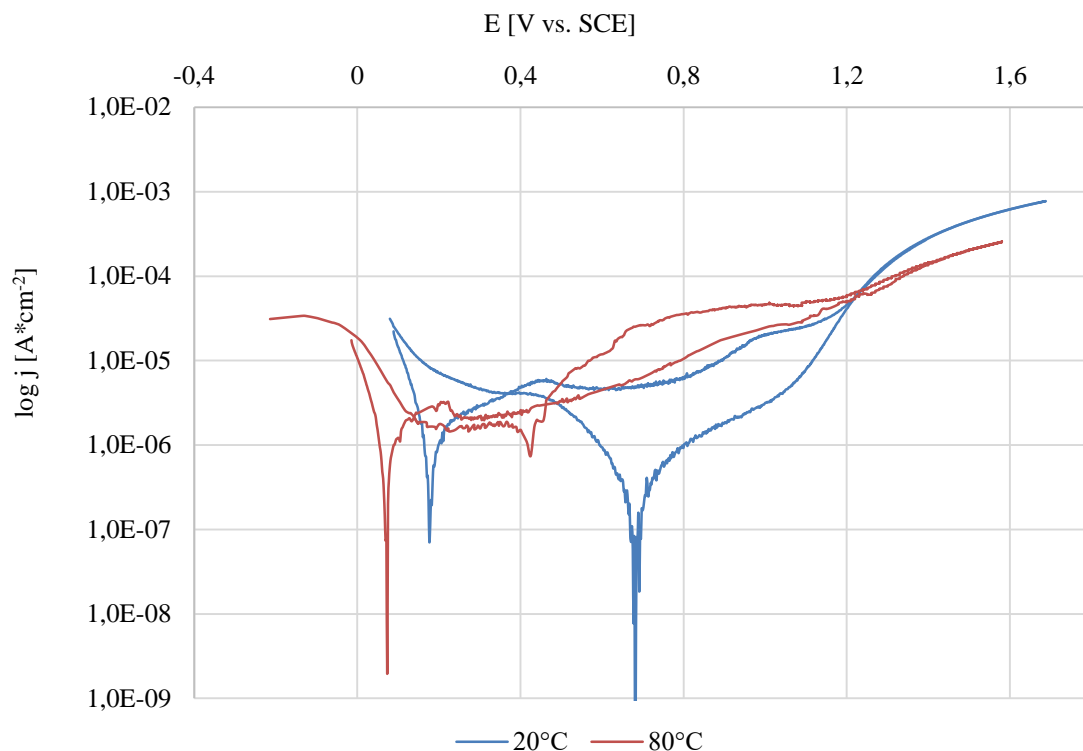
Tab. 8 Získané hodnoty potenciálů pro TZ vzorky oceli T552 při 350 ppm chloridů.



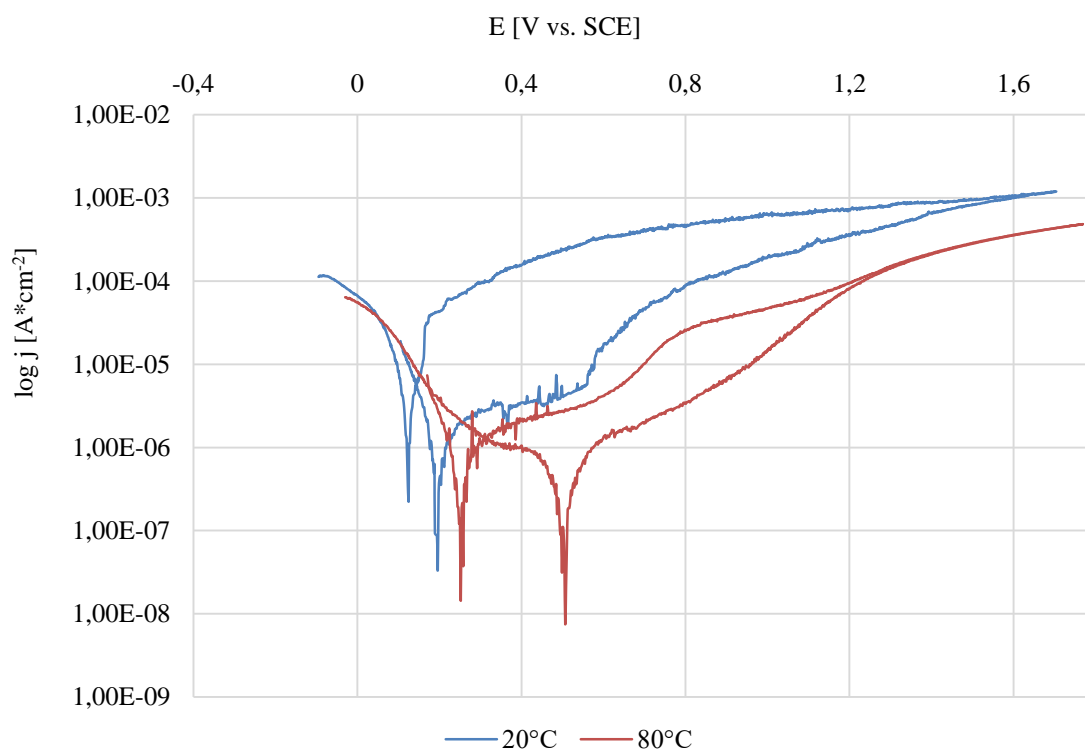
Obr. 34 Naměřená závislost u oceli T552 ve směsi kyselin octové a mravenčí v poměru 1:1 v logaritmických souřadnicích



Obr. 35 Naměřená závislost u oceli T552 ve směsi kyselin octové a mravenčí v poměru 1:1 s přidavkem 35ppm Cl^- v logaritmických souřadnicích.



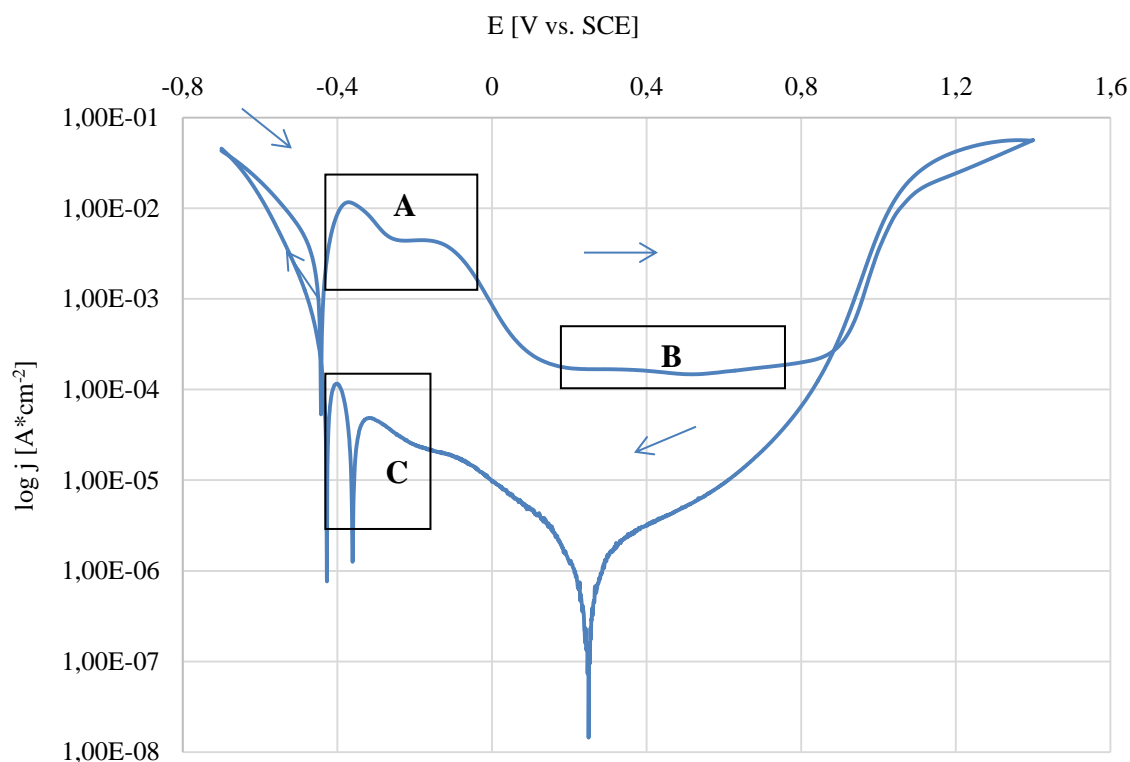
Obr. 36 Naměřená závislost u oceli T671 ve směsi kyselin octové a mravenčí v poměru 1:1 v logaritmicích souřadnicích



Obr. 37 Naměřená závislost u oceli T552 ve směsi kyselin octové a mravenčí v poměru 1:1 s přidavkem 35 ppm Cl⁻ v logaritmicích souřadnicích.

6.5 MĚŘENÍ ZCITLIVĚNÍ MATERIÁLU K MEZIKRYSTALOVÉ KOROZI

Vliv tepelného zpracování oceli T552 k citlivosti na mezikrystalickou korozi byl posuzován pomocí měření reaktivační metodou při použití cyklické polarizace. Měření probíhalo při teplotě 40°C v průtočné cele v 15 % roztoku kyseliny šťavelové, u které je efekt rozpouštění hranic zrn dobře známý. Zapojení bylo stejné jako v případě měření pittingu, opět vůči kalomelové elektrodě. Měřena byla jak T552 v původním stavu (obr. 38), tak všechny tři její tepelně zpracované modifikace, které jsou proti ní porovnávány.

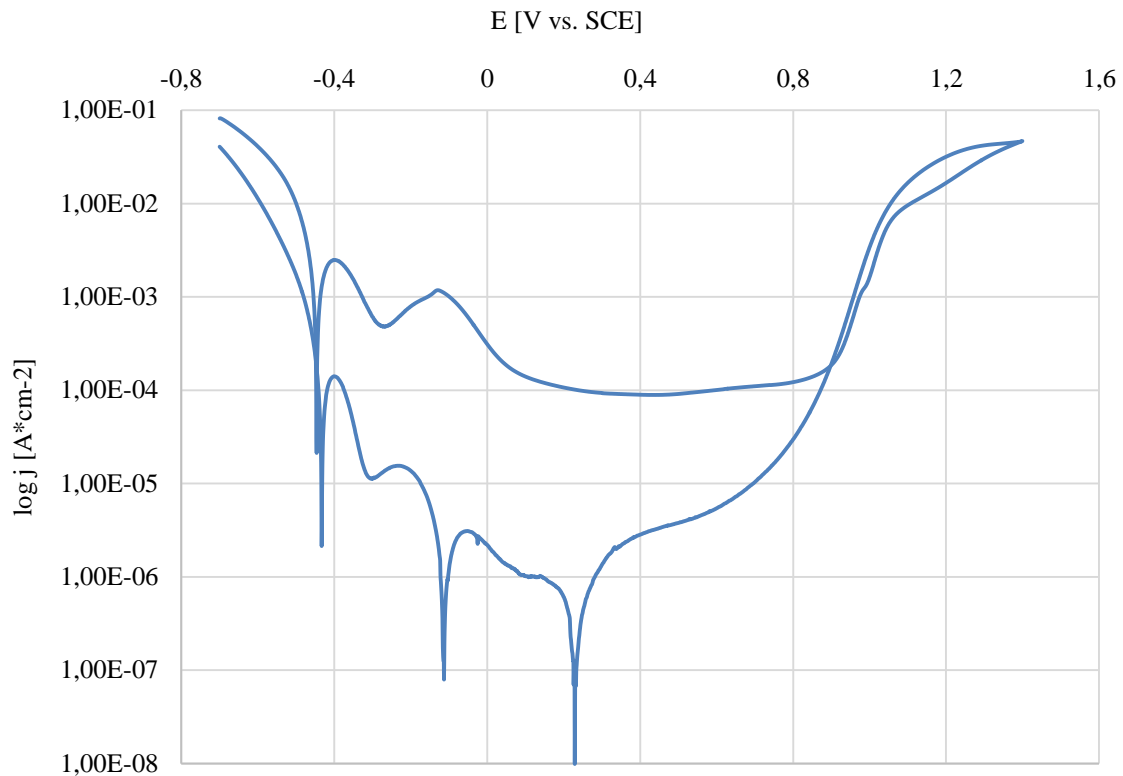


Obr. 38 Naměřená reaktivační křivka pro ocel T552 v původním stavu v logaritmicích souřadnicích.

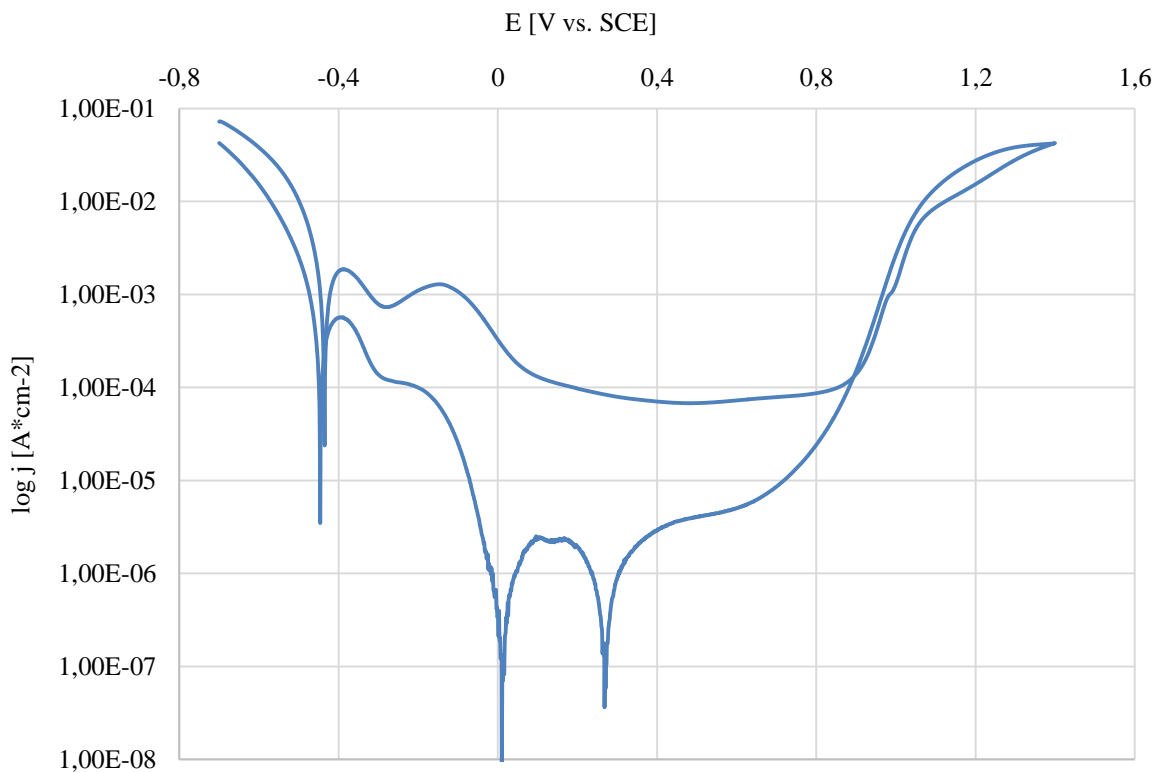
Směr, jakým byla křivka na obrázku výše měřena, je dán šipkami. Na rozdíl od měření pittingu, toto měření začíná v aktivitě, kdy se povrch rovnoměrně rozpouští. Poté se křivka přehoupne přes tzv. pasivační pík ležící v oblasti A. Po jeho překonání se dostane do oblasti pasivity B. Dále křivka strmě roste v oblasti transpasivity až do hodnoty potenciálu nastavené jako bod pro změnu směru polarizace, zde 1,4 V. Následně klesá, přejde přes pík hodnoty potenciálu 0,25 V a prudce roste až do oblasti třetího píku C. V ideálním případě, kdyby byl vzorek imunní vůči mezikrystalické korozi, by se tato oblast vůbec neměla vyskytnout. Křivka by se jednoduše vrátila do výchozího bodu měření. Přítomnost píku ale značí, že na vzorku došlo k rozpouštění zcitlivěných oblastí. Čím větší a zřetelnější je tento pík, tím větší plocha hranic mezi zrny byla rozpuštěna. Parametr hodnocení odolnosti proti mezikrystalické korozi je tzv. reaktivační (Q_r) a pasivační (Q_p) náboj [$\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$], které lze získat z naměřených dat integrací proudu v dané oblasti podle napětí. Čím je poměr pasivačního ku reaktivačnímu náboji nižší, tím více má materiál zcitlivěné hranice zrn a tím snáze se budou rozpouštět.

Na obr. 39, 40, 41 jsou křivky pro vzorky modifikované oceli T552. U vzorků TZ1 a TZ2 jsou píky jasně viditelné, takže vzorky mají kvůli příslušnému tepelnému zpracování

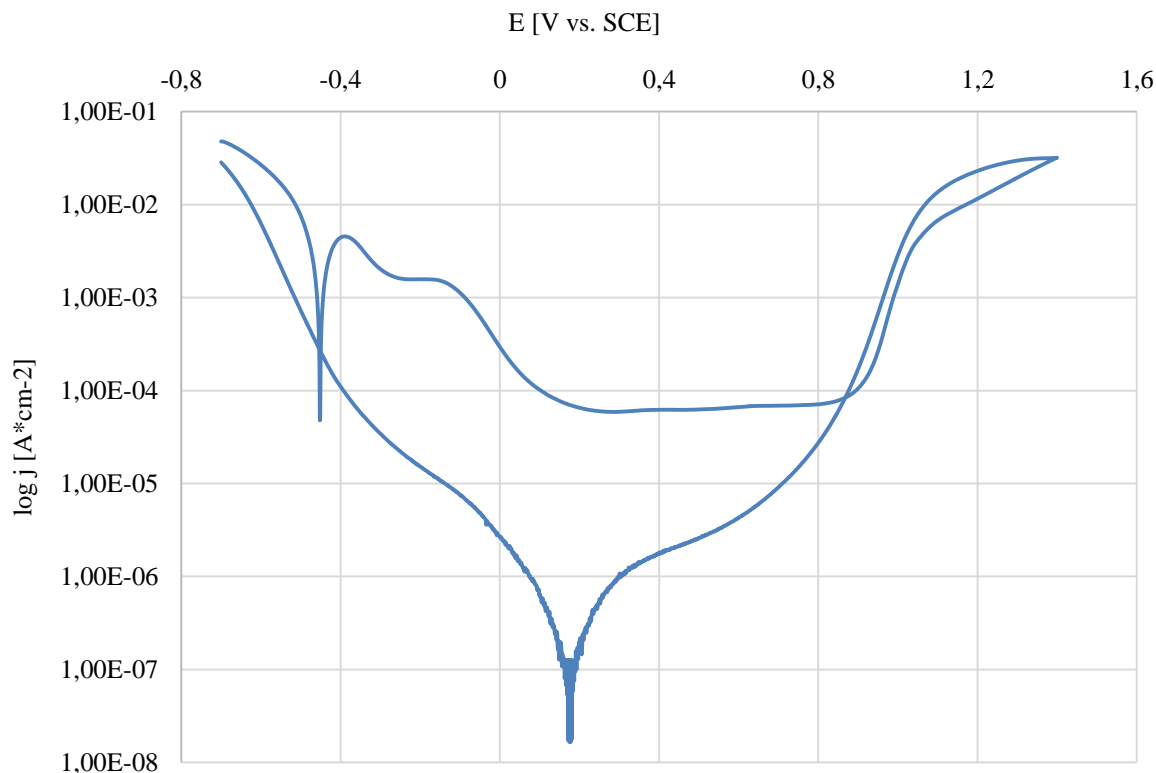
zcitlivěné hranice zrn a budou náchylnější k mezikrystalické korozi. Vzorek TZ3 žádný pík nemá, takže hranice zrn zcitlivěné nejsou a mezikrystalické korozi podléhat nebude.



Obr. 39 Naměřená reaktivační křivka pro ocel T552 TZ1 v logaritmicích souřadnicích.



Obr. 40 Naměřená reaktivační křivka pro ocel T552 TZ2 v logaritmicích souřadnicích.



Obr. 41 Naměřená reaktivační křivka pro ocel T552 TZ3 v logaritmických souřadnicích.

Naměřené závislosti korespondují s vypočtenými hodnotami z tab. 9. Hodnoty pasivačního a reaktivačního náboje byly jako v předchozích případech získány integrací naměřené křivky pomocí software Gamry Echem Analysis.

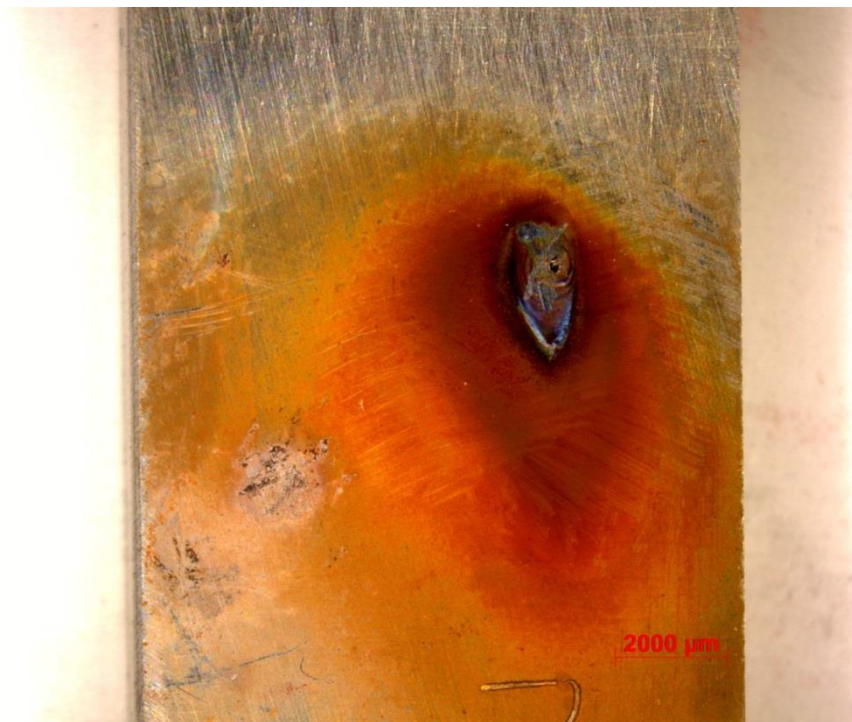
Vzorek	Q_p [$mC \cdot cm^{-2}$]	Q_r [$mC \cdot cm^{-2}$]
T552 v původním stavu	2 326	4,6
T552 TZ1	482	11,1
T552 TZ2	476	71,3
T552 TZ3	880	0,0

Tab. 9 Vypočtené hodnoty reaktivačního náboje.

6.6 EXPOZIČNÍ ZKOUŠKA

Účelem expoziční zkoušky bylo zjistit, zda se na povrchu vzorků exponovaných určitou dobu v roztoku vytvoří viditelné důlky. Vzorky všech materiálů byly exponovány po 72 hodin při teplotě 80°C v roztoku s 35 i 350 ppm chloridů.

V případě s 35 ppm chloridů nebyla zaznamenána jakákoliv pozorovatelná změna povrchu. Při vyšší koncentraci už se v případě T552 a T552 TZ2 vytvořily korozní důlky, viz obr. 42. Kolem důlku jsou jasně viditelné usazené korozní produkty. T671 na povrchu žádné stopy po korozi neměla.



Obr. 42 Výsledek expoziční zkoušky vzorku T552 TZ2.

U vzorků TZ1 a TZ3 se při vyšší koncentraci nevytvořily žádné důlky ani body. Bylo pozorováno několik oblastí mírně zbarvených korozními produkty. Může se jednat o plošnou korozi, nebo počínající růst korozních důlků. Příklad vzorku TZ1 je na obr. 43. Některé výrazněji zbarvené body mohou být příznakem důlkové koroze. K posouzení odolnosti těchto dvou materiálů na základě expoziční zkoušky by byla potřebná delší doba expozice.



Obr. 43 Výsledek expoziční zkoušky vzorku T552 TZ1.

7 ZÁVĚR

Z naměřených grafů a zjištěných hodnot je možné říci, že nejvyšší odolnost proti pittingu ve zkoumaných prostředích bude mít ocel Böhler T671. Oproti oceli Böhler T552 i jejím tepelně zpracovaným modifikacím má o poznání lepší výsledky. To potvrzuje jak měření pittingu cyklickou polarizací, tak expoziční zkouška. T552 má sice oproti T671 slabší ochranné vlastnosti vůči korozi, na druhou stranu je vhodnější z hlediska mechanických vlastností. U všech vzorků je při zvýšení teploty i koncentrace posun k vyšším korozním rychlostem a nižším potenciálům.

Ocel T671 má jako jediná jasně viditelnou pasivní oblast, která má pro odolnost proti důlkové korozi zcela zásadní vliv. Viditelné jsou také průrazové a repasivační potenciály, které charakterizují porušování pasivní vrstvy ionty chloridů a její opětné obnovování. Při porovnání křivek je zřejmé, že ocel má lepší pasivační schopnosti za zvýšených teplot. Pasivní oblasti jsou při 80°C zhruba stejně dlouhé za obou koncentrací chloridů, jen při vyšší koncentraci má lehký sklon nahoru, takže při malé změně potenciálu v prostředí se korozní rychlost nepatrně zvýší. Rychlost koroze je však stále vyšší než při nižších teplotách, jen se na povrchu tvoří stálejší a odolnější pasivační vrstva. Pasivní oblast je v agresivnějším prostředí s 350 ppm dvojnásobně dlouhá než v prostředí s 35 ppm. Podstatné také je, že při nižší koncentraci jsou body průrazu a repasivace blíže u sebe. Dojde – li ke změně prostředí a bude – li překročen potenciál průrazu, bude pro materiál snadnější povrch opětne repasivovat.

U oceli T552 ve všech měřených modifikacích nebyl v měření zaznamenán významný sklon k pasivaci. I v méně agresivním prostředí bude v oblasti aktivity, ačkoliv nelze zavrhnout možnost výskytu pittingu, jak se ukázalo při expoziční zkoušce. Použitelnost této oceli v zušlechtném stavu za různých podmínek není z korozního hlediska příliš vysoká, neboť při velmi malé změně potenciálu v prostředí se rychlost koroze může až zněkolikanásobit. Vzorky TZ1, TZ2 i TZ3 mají v prostředí s obsahem chloridů podobné korozní vlastnosti jako T552 v původním stavu. U vzorků TZ1 a TZ2 byla zjištěna zvýšená citlivost k mezikrystalické korozi, vzorek TZ3 zcitlivěný nebyl. Snaha zlepšit korozní vlastnosti změnou režimu tepelného zpracování nemusí být výhodná vzhledem k zanedbatelným rozdílům a nutnosti úpravy výrobní technologie lopatek.

Měřením v organických kyselinách bylo taktéž dosaženo zajímavých výsledků. Část měření byla provedena v roztoku kyseliny octové a kyseliny mravenčí v poměru 1:1 a část ve stejném roztoku s přidáním 35 ppm chloridů Cl⁻. U oceli T552 byl v tomto kyselém prostředí nárůst proudu pozvolnější než v destilované vodě, což značí tendenci se pasivovat. Tato tendence je však poměrně nevýrazná, zvláště pak v prostředí s chloridy. Ocel T671 bude vůči korozi odolnější za vyšších teplot s chloridy či bez nich. Bez jejich přítomnosti se dokonce bude tvořit pasivační vrstva, která je oproti neutrálnímu prostředí se 7 pH podstatně širší.

Vliv prostředí lze vystihnout takto – s rostoucí agresivitou, tj. zvýšení teploty a koncentrace chloridů, se bude snižovat korozní odolnost zkoumaných ocelí. Pro vznik stabilní pasivní vrstvy je ale někdy potřeba dostatečně oxidačních schopností prostředí. Jestli se pasivní vrstva na povrchu udrží v průběhu používání součásti, už záleží na vlastnostech materiálu a také na tom, jak moc a jak často se bude měnit prostředí. Důležitým parametrem je podle všeho i pH prostředí. S jeho snížením zhruba z původních 7,0 pH na 3,5 pH bylo možné zaregistrovat jisté snížení korozní rychlosti a u jednoho vzorku značným rozšířením pasivní oblasti.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Mechanismus vzniku vodíkové křehkosti	4
Obr. 2 Schématické znázornění elektrické dvojvrstvy	5
Obr. 3 Chování kovu při elektrochemické korozi	8
Obr. 4 Součtové křivky pro pasivovatelný kov	9
Obr. 5 Některé druhy korozního napadení	11
Obr. 6 Ilustrace pohybu iontů a potenciálu při vývoji pittingu korozivzdorné oceli.	13
Obr. 7 Štěrbinová koroze nýtového spoje následkem	13
Obr. 8 Mezikrystalová koroze Cu slitiny.	14
Obr. 9 Mezikrystalová koroze austenitické korozivzdorné slitiny.....	14
Obr. 10 Transkrystalická trhлина v ocelovém plechu zatěžovaném na tah.....	14
Obr. 11 Model parní turbíny	17
Obr. 12 Detail spojení oběžných lopatek k oběžnému kolu pomocí stromečkových závěsů .	18
Obr. 13 Mikrostruktura použité oceli Böhler T671	19
Obr. 14 Mikrostruktura použité oceli Böhler T552.....	20
Obr. 15 Mikrostruktura oceli T552 po různém tepelném zpracování – vzorek 1.	21
Obr. 16 Mikrostruktura oceli T552 po různém tepelném zpracování – vzorek 2.	22
Obr. 17 Mikrostruktura oceli T552 po různém tepelném zpracování – vzorek 3.	22
Obr. 18 Ukázka vzorku pro měření, rozměry 35x35 mm.	23
Obr. 19 Schématické znázornění správné konfigurace pro připojení vzorku k systému.	23
Obr. 20 Pohled na celé sestavené zařízení.	24
Obr. 21 Používaný potenciostat Gamry Reference 600.	25
Obr. 22 Potenciodynamická křivka pasivujícího se povrchu oceli EN 1.4410.....	25
Obr. 23 Naměřená závislost u oceli T671 s 35 ppm chloridů v lineárních souřadnicích.....	27
Obr. 24 Naměřená závislost u oceli T671 s 35 ppm chloridů	28
Obr. 25 Naměřená závislost u oceli T552 s 35 ppm chloridů	29
Obr. 26 Naměřená závislost u oceli T552 TZ1 s 35 ppm chloridů.	30
Obr. 27 Naměřená závislost u oceli T552 TZ2 s 35 ppm chloridů.	30
Obr. 28 Naměřená závislost u oceli T552 TZ3 s 35 ppm chloridů.	31
Obr. 29 Naměřená závislost u oceli T671 s 350 ppm chloridů	32
Obr. 30 Naměřená závislost u oceli T552 s 350 ppm chloridů	33
Obr. 31 Naměřená závislost u oceli T552 TZ1 s 350 ppm chloridů.	34
Obr. 32 Naměřená závislost u oceli T552 TZ2 s 350 ppm chloridů.	34
Obr. 33 Naměřená závislost u oceli T552 TZ3 s 350 ppm chloridů.	35
Obr. 34 Naměřená závislost u oceli T552 ve směsi kyselin.....	37
Obr. 35 Naměřená závislost u oceli T552 ve směsi kyselin s přídavkem 35ppm Cl ⁻	37
Obr. 36 Naměřená závislost u oceli T671 ve směsi kyselin.....	38
Obr. 37 Naměřená závislost u oceli T552 ve směsi kyselin s přídavkem 35 ppm Cl ⁻	38
Obr. 38 Naměřená reaktivační křivka pro ocel T552 v původním stavu.	39
Obr. 39 Naměřená reaktivační křivka pro ocel T552 TZ1.	40
Obr. 40 Naměřená reaktivační křivka pro ocel T552 TZ2.	40
Obr. 41 Naměřená reaktivační křivka pro ocel T552 TZ3.	41
Obr. 42 Výsledek expoziční zkoušky vzorku T552 TZ2.	42
Obr. 43 Výsledek expoziční zkoušky vzorku T552 TZ1.	42

LITERATURA

- [1] ČSN EN ISO 8044. *Koroze kovů a slitin - Základní termíny a definice*. Praha: středisko technické normalizace, 1999.
- [2] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy* [online]. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. [cit. 2015-11-9]. Dostupné z: <http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>
- [3] KOUTSKÝ, J. *Materiály tepelně – energetických zařízení*, Plzeň: ZČU, 1991. 98s.
- [4] DONNDORF, Rainer a jiné. *Volba materiálu a protikorozi ochrana v chemickém průmyslu*. Praha: SNTL, 1980. 432s.
- [5] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Praha: Academia, 1999. 437s. ISBN 80-200-0671-0.
- [6] NOVÁK, P. et al. *Korozní inženýrství*. [CD-ROM], 1. vyd. Praha: ÚKMKI VŠCHT, 2002.
- [7] REVIE, R. Winston, H. UHLIG, Herbert. *Corrosion and corrosion control*. 4. Edition. Hoboken New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 1988. 490s. ISBN 978-0-471-73279-2
- [8] JONES, Danny A. *Principles and prevention of corrosion*. 2. Edition. Department of Chemical and Metallurgical Engineering, University of Nevada, Reno: Prentice Hall, 1996. 537 s. ISBN 0-13-359993-0
- [9] BARTONÍČEK, R. a kol. *Koroze a protikorozi ochrana kovů*. 1. vyd. Praha: Academia, 1966, 719 s.
- [10] ČERNÝ, M. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984, 264 s.
- [11] *Parní turbíny v elektrárnách* [online]. [Cit. 2016-5-5]. Dostupné z: files.strojarna.webnode.cz/200000059.pdf
- [12] *Energetika na VŠ* [online]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/energetika-na-vs.html>
- [13] VYZ-TZ-52/15/092. *Metalografický rozbor zkušebních bloků z ocelí T552 a T671 pro oběžné lopatky parních turbín*. Plzeň: Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o, 2015.
- [14] VYZ-TZ-52/16/003. *Metalografický rozbor vzorků z oceli T552 po různém tepelném zpracování*. Plzeň: Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o, 2016.
- [15] *Reference 600+* [online]. Dostupné z: <http://www.gamry.com/products/potentiostats/reference-600-plus/>
- [16] *Bodová koroze cyklickou polarizací* [online]. Dostupné z: <http://uen.vscht.cz/files/uzel/0008733/2. Bodová koroze cyklickou polarizací.pdf>
- [17] *How to determinate pitting and repassivation potential* [online]. Dostupné z: <https://www.aboutcorrosion.com/2014/04/13/howto-determine-pitting-and-repassivation-potentials/>