



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

TESTOVÁNÍ VYSOKOTEPLTNÍ KOROZIVZDORNOSTI MATERIÁLU 16M03

TESTING OF HIGH-TEMPERATURE CORROSION RESISTANCE OF 16M03 STEEL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. František Šikl

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Oskar Zemčík, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav strojírenské technologie
Student:	Bc. František Šikl
Studijní program:	Strojírenská technologie
Studijní obor:	Strojírenská technologie
Vedoucí práce:	Ing. Oskar Zemčík, Ph.D.
Akademický rok:	2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Testování vysokoteplotní korozivzdornosti materiálu 16Mo3

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Autor navrhne a provede ve spolupráci s ostatními kolegy pracujícími na zvolené problematice experimenty na materiálu trubek do korozního prostředí kotlů se zaměřením na materiál 16Mo3. Korozní odolnost se bude testovat za vysokých teplot při 850 až 1050°C v tekutých solích. Součástí práce je jak samotný návrh a úprava průběhu experimentu, tak aby se výsledné poškození materiálu trubek blížilo reálnému opotřebení v kotli, tak jeho fyzické provedení a vyhodnocení výsledků, včetně zapojení do souvisejícího projektu. Testy budou zaměřeny jak na samotné materiály, tak na návar slitiny Inconel 625 na trubkách z 16Mo3 na funkčním vzorku trubkového oblouku.

Cíle diplomové práce:

- rešerše zvolené problematiky
- rozbor stávající fáze experimentu
- návrh vlastního experimentu
- provedení testů a jejich vyhodnocení
- zhodnocení a doporučení do budoucna

Seznam doporučené literatury:

PTÁČEK, L. Nauka o materiálu II. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3.

DONACHIE, M. J. a S. J. DONACHIE. Superalloys: a technical guide. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 2002. ISBN 08-717-0749-7.

DAVIS, J. R. Heat-resistant materials. Materials Park, Ohio: ASM International, c1997. ISBN 08-717-0596-6.

Technical instruction for Boiler Clading. 4. Sedziszow: Sefako, 2021.

SALINAS-SOLANO, G., J. PORCAYO-CALDERON, J. G. GONZALEZ-RODRIGUEZ, V. M. SALINAS-BRAVO, J. A. ASCENCIO-GUTIERREZ a L. MARTINEZ-GOMEZ. High Temperature Corrosion of Inconel 600 in NaCl-KCl Molten Salts. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. Hindawi Publishing Corporation, 2014, 2014 [cit. 2021-01-07]. ISSN 1687-8434. Dostupné z: doi:10.1155/2014/696081

KHORSAND, S., A. SHEIKHI, K. RAEISSI a M. GOLOZAR. Hot Corrosion Behavior of Inconel 625 Superalloy in Eutectic Molten Nitrate Salts. *Oxidation of Metals* [online]. New York: Springer US, 2018, 90(1), 169-186 [cit. 2021-01-07]. ISSN 0030-770X. Dostupné z: doi:10.1007/s11085-017-9830-5

GOLAŃSKI, G., M. LACHOWICZ, J. SŁANIA, J. JASAK a P. MARSZAŁEK. Research on 16Mo3 (16M) Steel Pipes Overlaid with Haynes Nicro625 Alloy Using MIG (131) Method. *Archives of Metallurgy and Materials*. Warszawa: Polska akad nauk, 2015, 60(4), 2521-2524. ISSN 2300-1909. Dostupné z: doi:10.1515/amm-2015-0408.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

Ing. Jan Zouhar, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem této práce je navrhnout a provést experiment, který simuluje prostředí spalovny komunálního odpadu. Celý proces koroze v reálných podmínkách ovšem může trvat i několik let, a tak je nutné tyto procesy urychlit jak vyšší teplotou, tak i agresivnějším prostředím. Zkoumaným materiálem je pak ocel 16Mo3. V první části práce se nachází rešerše zvolené problematiky koroze a materiálů používaných v energetickém průmyslu. Další část práce se zabývá samotným návrhem experimentu, který se skládá z několika částí. Ty mohou zahrnovat například vhodnou volbu použitých chemických sloučenin nebo volbu měřených teplot či přípravu vzorků, přičemž experiment je přizpůsoben dostupnému zařízení dílny VUT FSI. V poslední části práce je provedeno testování zadaného materiálu pro teploty 900 °C, 975 °C a 1 050 °C, přičemž složení směsi je navrženo jako 35 hm. % Na₂SO₄, 30 hm. % KCl a 35 hm. % NaCl. Naměřené hodnoty jsou porovnány v závislosti na teplotě kde, jak bylo predikováno, jde vidět strmější grafické závislosti při vyšších teplotách. Ke konci byly porovnány výsledky korozního úbytku oceli 16Mo3 se superslitinou Inconel 625, kde se již teorie rozchází s praxí. Dále byly provedeny chemické analýzy vzorků z experimentu při 1 050 °C a na základě těchto získaných hodnot zastoupení jednotlivých prvků lze upravit použitou směs solí. Tato úprava je doporučena na snížení obsahu NaCl z důvodu vyššího obsahu Na, a také zvýšení obsahu KCl z důvodu malého obsahu K. Cíle práce byly splněny a experiment lze považovat za vhodnou variantu urychleného posuzování koroze oceli 16Mo3.

Klíčová slova

16Mo3, Inconel 625, koroze, chlorová vysokoteplotní koroze, spalovna komunálního odpadu,

ABSTRACT

The aim of this work is to design and perform an experiment that simulates the environment of a municipal waste incinerator. However, the whole process of corrosion in real life can take several years, so it is necessary to accelerate these processes in both higher areas and more aggressive environments. The investigated material is 16Mo3 steel. The first part of the work is a search of selected issues of corrosion and materials used in the energy industry. The next part of the work deals with the design of the experiment, which consists of several parts. These may include the appropriate choice of chemical compounds used or the choice of measured temperatures or sample preparation, the experiment being adapted to the available equipment of the BUT FSI workshop. In the last part of the work, testing of the specified material for temperatures of 900 °C, 975 °C and 1 050 °C is performed, while the composition of the mixture is designed as 35 wt. % Na₂SO₄, 30 wt. % KCl at 35 wt. % NaCl. The measured values are compared depending on the temperature, where, as predicted, a larger graphical dependence can be seen at higher values. At the end, the results of corrosion loss of 16Mo3 steel were compared with Inconel 625 superalloy, where the theory already differs from practice. Furthermore, chemical analyzes from the experiment were performed at 1 050 °C and, based on these obtained values, the proportion of individual elements can be adjusted with the salt mixture used. This adjustment is recommended to reduce the NaCl content due to the higher Na content, as well as to increase the KCl content due to the low K content.

Key words

16Mo3, Inconel 625, corrosion, hightemperature chlorine corrosion, solid waste incineration plant

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ŠIKL, František. *Testování vysokoteplotní korozivzdornosti materiálu 16Mo3* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-03-16]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139599>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Oskar Zemčík.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Testování vysokoteplotní korozivzdornosti materiálu 16Mo3 vypracoval samostatně s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího práce.

.....
místo, datum

.....
Bc. František Šikl

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto panu Ing. Oskaru Zemčikovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování této diplomové práce. Další poděkování patří mé skvostné přítelkyni, a to zejména pro její jedinečnost, a protože mě podporuje ve všem co dělám. V poslední řadě chci poděkovat mé rodině za umožnění vysokoškolského studia.

OBSAH

ÚVOD	11
1 ROZBOR ZADÁNÍ.....	12
1.1 Uvedení do problematiky	12
1.2 Zadaný projekt.....	13
1.2.1 Cíle projektu	13
1.2.2 Stávající fáze experimentu.....	14
1.2.3 Firma BPP Energy s.r.o.	15
2 TEORETICKÉ SEZNÁMENÍ	17
2.1 Žáropevné oceli	17
2.1.1 Tečení materiálu	17
2.1.2 Žáropevnost	19
2.1.3 Rozdělení žáropevných ocelí	20
2.1.4 Ocel 16Mo3	24
2.2 Korozivzdorné oceli	26
2.2.1 Koroze	26
2.2.2 Vysokoteplotní koroze.....	28
2.2.3 Druhy koroze	28
2.2.4 Rozdělení korozivzdorných ocelí	31
2.3 Superslitiny.....	35
2.3.1 Slitiny na bázi niklu.....	35
2.3.2 Slitina Inconel 625	37
3 NÁVRH EXPERIMENTU.....	39
3.1 Návrh směsi solí	39
3.1.1 Volba prostředí	39
3.1.2 Chemické složení solí	39
3.2 Sledované kritérium	43
3.3 Volba teploty experimentu	44
3.4 Příprava vzorků	45
3.5 Technické vybavení.....	46
3.5.1 Vysokoteplotní pec	46
3.5.2 Nádoba pro solnou lázeň	48
3.5.3 Další vybavení	49
4 TESTOVÁNÍ VZORKŮ.....	50
4.1 Testování vysokoteplotní koroze při různých teplotách.....	50
4.1.1 Teplota 900 °C.....	50
4.1.2 Teplota 975 °C.....	53
4.1.3 Teplota 1 050 °C.....	56
4.2 Zhodnocení hodnot získaných v experimentu.....	59
4.2.1 Porovnání vysokoteplotní koroze 16Mo3 pro různé teploty	59
4.2.2 Porovnání vysokoteplotní koroze 16Mo3 se slitinou Inconel 625	60
4.2.3 Chemická analýza vzorků oceli 16Mo3 z experimentu.....	61
ZÁVĚR.....	63

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ 1

ÚVOD

S neustálým rozvojem urbanizace a zvyšující se lidskou populací vzniká čím dál vážnější problém týkající se komunálního odpadu. Na základě statistik byla v roce 2020 produkce odpadu na osobu cca 540 kg za rok s roční mírou růstu 8–12 % [1]. Tyto čísla jednoznačně znamenají přeplnění skládek a zahlcování měst odpadem, které je potřeba rychle řešit. Existují čtyři základní možnosti, jak zacházet s odpadem. Spalování, skladování, kompostování a recyklace. Jako velmi výhodná metoda se jeví spalování komunálního odpadu, protože se z tohoto procesu zároveň získává energie.

Koncept spalování pevného paliva probíhá nejčastěji v parních kotlích za zvýšených teplot, kde je zajištěno dokonalé spálení. Ohřáté spaliny pak ve výměníku tepla ohřívají vodu v membránových systémech, což jsou systémy skládající se z ohnutých a rovných trubek, a na základě tohoto ohřevu se voda odpařuje, ohřívá se na stále vyšší teplotu a zvyšuje se její parciální tlak. Tyto vysokotlaké páry pak slouží k pohonu různých turbín a k výrobě energie. Tento systém spalování byl využíván zejména k výrobě energie z uhlí, problém ovšem nastává jakmile se má spalovat směsný komunální odpad. Směsný odpad má nedefinovatelné složení a velmi se liší podle regionů. Obecně lze ale tvrdit, že v současnosti, kdy je nadměrná výroba plastů a polymerů, budou směsné odpady obsahovat právě tyto výrobky, které se skládají převážně z Cl a S. Kotle ovšem nebyly navrhovány pro zvýšený obsah těchto prvků a do popředí se dostává poměrně nový problém chlorové koroze, která se ukázala být velmi nebezpečným jevem při spalování okolo 1 000 °C, protože původně navrhnuté systémy podléhají mnohem rychlejší korozní degradaci. [2]

Pro zkoumání této problematiky byly vytvořeny podmínky díky společnosti BPP Energy s.r.o., která se zabývá výrobou kotlových součástí, a byl zahájen projekt s názvem “Vývoj nové řady bimetalových trubkových oblouků 180° s prodlouženými konci a návarem ze superslitiny, technologie jejich výroby a návrh metodiky testování“. Jeden z dílčích úkolů tohoto projektu je prozkoumání zmíněné vysokoteplotní koroze pro jeden z často používaných materiálů nejen v energetickém průmyslu, a to ocel 16Mo3. K tomu je zapotřebí navrhnout vhodný experiment, který by simuloval prostředí spalovny komunálního odpadu. Ovšem než materiál dosáhne v praxi nevyhovujících podmínek, může uběhnout i několik let, a proto je nutné vytvořit natolik intenzivní prostředí, aby se experiment urychlil na řád hodin.

První část práce se zaměří na teoretické znalosti ohledně zadané problematiky, zejména již zmíněné korozi, dále pak rozdělení používaných materiálů v energetice, které by měli určitým způsobem korozi odolávat. Druhá část práce je pak zaměřena na návrh samotného experimentu a provedení testů, které se vyhodnotí a porovnájí se slitinou Inconel 625, která se bude testovat na vysokoteplotní korozi simultánně s testováním oceli 16Mo3.

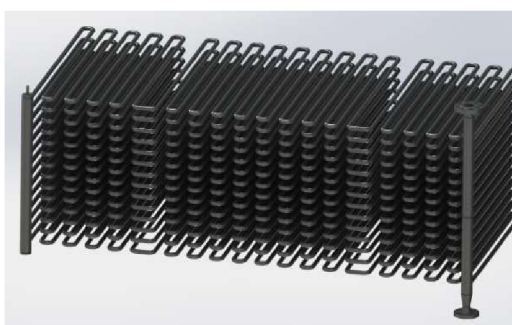
1 ROZBOR ZADÁNÍ

V první kapitole je blíže vysvětlena problematika moderních spaloven komunálního odpadu, které se v současnosti setkávají s nízkou životností tlakových částí kotlů. To může být způsobeno například velmi agresivním, chemicky nehomogenním prostředím, které má výrazně vyšší korozivní účinek než u klasických spaloven uhlí. Na tuto problematiku lze nalézt několik studií, avšak stále je v této problematice mnoho neznámých [1].

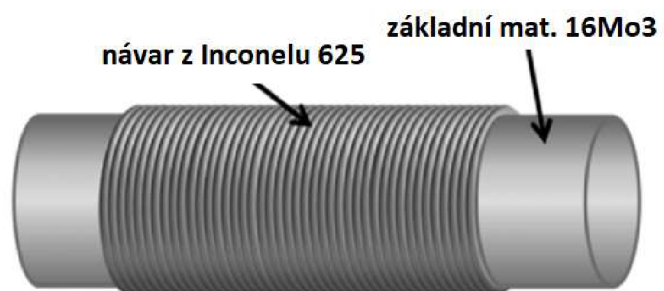
1.1 Uvedení do problematiky

Spalováním komunálního či průmyslového odpadu se dostává do popředí poměrně nový fenomén, a to vysokoteplotní chlorová koroze. První výzkumníci předpokládali, že korozi způsobují převážně sloučeniny síry a kyslíku, ale brzy se ukázalo, že dominantními korozivními látkami jsou chloridy typicky v kombinaci s alkalickými kovy (Na, K) a těžkými kovy (Pb, Zn) [2]. Směsný komunální odpad obsahuje mnoho plastů a pryží, při jejich spalování se uvolňuje mnoho Cl, hlavně ve formě HCl. Za zmínku stojí i fakt, že uhelné elektrárny mají v dnešní době větší tendenci spalovat uhlí s vyšším obsahem Cl než v minulosti, i v tomto odvětví se tedy stále více objevuje problém vysokoteplotní chlorové koroze. V takovémto prostředí, které je vlastně velmi nestejnoroané, agresivní a má vysokou teplotu, pak probíhá urychlený proces degradace materiálů kotlů a jejich částí. Tyto kotlové části pak nedosahují takové životnosti, jaká byla původně naprojektována. [3-6]

Ve spalovnách odpadu nejvíce trpí vysokoteplotní korozi tlakové části kotlů, neboť většina energetických společností tyto části vyrábí z jednoho materiálu, a to ze žáruvzdorných ocelí. Žáruvzdorné oceli ale dokáží účinně odolávat teplotnímu prostředí do cca 600 °C, jenomže v prostředí spaloven je z důvodu dokonalého spálení všech látek teplota vyšší, a to až do 1 100 °C. Tyto teplem namáhané součásti pak lze označit zažítým označením „hadovitý systém“, viz obr. 1, a nejčastěji slouží k výrobě výměníků tepla. To mohou být ekonomizéry a přehříváky, které slouží k přehřívání napájecí vody, ale především přehříváky, které se už setkají s vysokou teplotou. Polotovarem pro takové systémy je zpravidla trubka dlouhá 6 m, která je tvářena do požadovaných tvarů podle požadované funkce. Tyto trubky se poté vzájemně svařují a vytváří tak větší celky, např. přehříváky a ekonomizéry [3]. Ohyb těchto trubek je pak řešen ve stejném projektu zadaným společností BPP Energy s.r.o., viz dále. [2]



Obr. 1 Hadovitý systém [7].



Obr. 2 Bimetalová "sendvičová" trubka [8].

Vysokoteplotní chlorové korozi se ovšem dá bránit. Jedním z řešení je volba takového materiálu, který by agresivnímu prostředí účinně odolal a má dobré korozivzdorné vlastnosti. Ovšem takové materiály jsou velmi drahé a výroba celého systému z těchto materiálů se ekonomicky nevyplatí. Další z možností je snížení účinku koroze se souběžnou abrazí ploch kotlových částí. Toho lze dosáhnout pomocí snížení rychlosti spalin. Další z možností je snížení provozní teploty pod 450 °C. Tímto je sice docíleno menší chlorové koroze, ale spalování není dokonalé, ve spalovnách zůstane spousta chemických sloučenin na bázi Cl a S, které se nespálí

a navíc účinnost ohřevu páry při těchto hodnotách je velmi nízká, čímž se z výroby energie v podstatě stane pouze likvidace odpadu. Dalším způsobem je například častější čištění nánosů spalin na napadených plochách. Další z možností ochrany je snížení obsahu Cl v peci. Tohoto snížení lze dosáhnout například důkladnějším roztríděním spalovaného odpadu nebo přidáním určitých přísad. Provede se vstřikováním síranu amonného do spalovací komory a některé chloridy se přemění na sloučeniny síry. Dále např. přidáním vápna nebo vápence se sníží koncentrace HCl. Variantou je také komunální či průmyslový odpad promíchat s uhlím. [1, 4]

Další variantou je vytvoření určitého ochranného obalu základního materiálu z korozně odolnějšího materiálu. Podstatou je tedy návar žáruvzdornější slitiny na základní materiál, který výrazně zpomalí korozi. Takovéto trubce se pak říká sendvičová, viz obr. 2. Společnost BPP Energy s.r.o. řeší právě tento způsob, se kterým zaručí minimálně dvojnásobnou životnost hadovitých systémů, čímž se ušetří výdaje za častější odstavení celého systému spaloven. [1]

1.2 Zadaný projekt

Projekt s názvem “Vývoj nové řady bimetalových trubkových oblouků 180° s prodlouženými konci a návarem ze superslitiny, technologie jejich výroby a návrh metodiky testování.” podléhá stupni důvěrnosti C. Tj. předmět řešení projektu podléhá obchodnímu tajemství (§ 17 až 20 Obchodního zákoníku), ale název projektu, cíle projektu a ukončeného nebo zastaveného projektu zhodnocení výsledků řešení projektu dodané do CEP jsou upraveny tak, aby byly zveřejnitelné. [9]

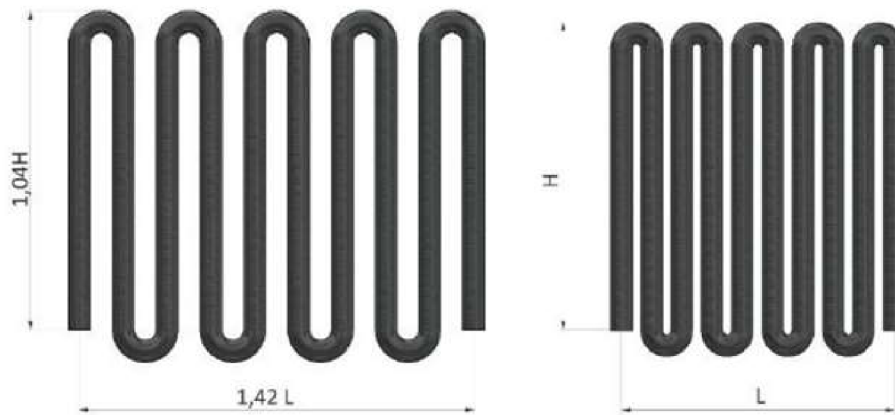
1.2.1 Cíle projektu

V tomto projektu jsou vytyčeny 4 hlavní cíle, kterými jsou vyvinout:

- vhodnou technologii pro ohyb bimetalových trubek s navařenou vrstvou ze superslitiny Inconel 625,
- technologii výroby trubkového oblouku 180° s prodlouženými konci s ohybem 0,7D a menším,
- testovací zařízení pro simulování prostředí reálného provozu spalovny,
- způsob testování vyrobených dílů včetně sledování chemických změn za zvýšených teplot.

Tento projekt je zaměřen zejména na vývoj a výrobu ohýbaných dílů pro deskové přehříváky a ekonomizéry s finálním cílem dokázat vyrábět celé hadovité systému a trubkové svazky pro jednotlivé části kotlů. Prvním krokem je vytvoření zkušebního konkrétního dílu typu trubkový oblouk 180° s prodlouženými konci, který bude opatřen zmíněným návarem ze slitiny Inconel 625 používané v energetickém průmyslu. Výsledky tohoto snažení pak bude možné aplikovat při tvorbě dalších tvarových částí. [9]

Inovativnost řešení spočívá ve vývoji jednak klasického, ale převážně pak kritického a nadkritického ohybu bimetalových trubek, tedy ohyby menší než 1D. Tento nadkritický ohyb pak umožní na stejné délce systému větší osazení nebo celý hadovitý systém zkrátí, viz obr. 3. Základním materiálem pro zkoumání pak bude ocelová trubka z materiálu 16Mo3, která má jednak odpovídající mechanické vlastnosti, ale i příznivou cenu. Právě na tuto trubku bude následně nanášena vrstva slitiny Inconel 625, která zajistí zvýšenou životnost i v nežádoucím prostředí, jako je např. spalovna odpadu. [9]



Obr. 3 Porovnání hadovitého systému s ohybem kolene $1D$ a $0,7D$ [10].

Výhodou vytvoření nové technologie ohybu pak bude zvýšení nezávislosti na externích dodavatelích, ale i možnost použití na další podobné součásti. Další výhodou takto použitých hadovitých systémů s návarem superslitiny bude zvýšení životnosti systému až na dvojnásobek, a tím se současně sníží náklady na straně dodavatele za výrobu i na straně odběratele za provoz. V důsledku uvažovaných změn a zavedením vlastní výroby těchto komponent lze pak mnohem lépe reagovat na požadavky zákazníků. [9]

Dosažení požadovaných výsledků bude probíhat především vlastní činností společnosti BPP a týmem vývojových pracovníků v úzké spolupráci s odborníky z FSI VUT v Brně, konkrétně z Ústavu strojírenské technologie, Ústavu materiálových věd a inženýrství a Energetického ústavu.

Projekt je rozdělen z hlediska obsáhlosti do tří etap:

- Etapa č. 1: Vývoj a konstrukce bimetalového trubkového oblouku 180° s prodlouženými konci s ohybem $1D$, výroba prototypu a testování.

Výsledkem budou technické výkresy, dokumentace a detaily řešení návrhu polotovarů a dílů pro následné tváření, prototyp bimetalového oblouku 180° s prodlouženými konci s ohybem $1D$. Dále technická dokumentace pro prototyp zkušebního pracoviště.

- Etapa č. 2: Vývoj a konstrukce bimetalového trubkového oblouku 180° s prodlouženými konci s ohybem $0,7D$, výroba prototypu a testování.

Výstupem budou technické výkresy, dokumentace a detaily řešení návrhu polotovarů a dílů pro následné tváření, prototyp bimetalového oblouku 180° s prodlouženými konci s ohybem $0,7D$. Dále technická dokumentace a metodika testování vytvořených dílů v prototypu zkušebního testovacího pracoviště.

- Etapa č. 3: Návrh testovacího zařízení simulujícího prostředí provozu.

Výstupem budou technické výkresy, sestavy, podsestavy a detaily prototypu testovacího zařízení pro simulaci prostředí provozu, dále technologie a metodika testů zkušebního pracoviště. Dalším výsledkem této etapy bude zkompletování, doplnění a upřesnění dokumentace plynoucí z dvou předchozích etap. [9]

Přičemž každá etapa má své kritické faktory, dílčí postupy a časový limit k dokončení.

1.2.2 Stávající fáze experimentu

V současné době se zadaný projekt nachází v poslední etapě, která se dále dělí na jednotlivé úkoly:

- Dokončení a zprovoznění testovacího zařízení simulujícího podmínky reálného provozu

- Dokončení metodiky zkoušek prototypů bimetalových trubkových oblouků 180° s prodlouženými konci tak, aby výsledky zkoušek byly v souladu s nejdůležitějšími světovými normami předpisy a aby rovněž byly akceptovány rozhodujícími zákazníky a dozorovými orgány, především v oblasti tepelné energetiky
- Realizace samotných testů a jejich vyhodnocení
- Úpravy dokumentace i prototypů podle výsledků zkoušek a podle požadované metodiky zkoušek. [11]

Projekt je v předposlední části třetí etapy, a tato část testování (realizace samotných testů a jejich vyhodnocení) se dále dělí na dvě fáze:

- Základní výzkum vysokoteplotní koroze oceli 16Mo3, Inconelu 625 a jeho návarů.
- Testování ohybů v reálném prostředí za vysokých teplot, bude realizována na základě výsledků a experimentů fáze 1.

K uskutečnění každé fáze této etapy je pak zapotřebí jiné testovací zařízení. Pro testování ohybů v reálném prostředí za vysokých teplot je navržena testovací souprava, která obsahuje upravenou pec, vodní okruh a řídicí systém doplněný o vizuální kontrolní zařízení, viz obr. 4.



Obr. 4 Testovací zařízení pro simulaci vysokoteplotní koroze [11].

Testovací zařízení umožňuje regulaci průtoku vody testovaným vzorkem (kolenem), dále lze měřit teplotu proudící kapaliny a zajišťuje dostatečnou zásobu této kapaliny. Pec umožňuje nastavení teplotního intervalu až do 1 400 °C v čase 99 hod. [11]

Tato diplomová práce se však bude zabývat pouze realizací samotných testů základního materiálu 16Mo3 a jejich vyhodnocením, přičemž výsledky budou porovnány s vysokoteplotní korozi slitiny Inconel 625.

1.2.3 Firma BPP Energy s.r.o.

Společnost BPP Energy, s.r.o. (dále jen BPP) patří na českém trhu k nejvýznamnějším výrobcům kotlových tlakových součástí, které mají využití především v energetickém, petrochemickém a chemickém průmyslu. Společnost BPP byla založena v roce 2011 a od té doby je jediným výrobcem membránových stěn v České republice a současně také jedinou společností na českém trhu, která dokáže zpracovávat zakázky konstruované z trubek

opatřených návarem z Inconelu. Jedná se především o membránové stěny, deskové přehřívačky, přehřívačky, ekonomizéry, výrobky z Inconelu 625 a ostatní tlakové systémy, které mají zvýšené nároky na korozní odolnost, chemickou odolnost a mechanické vlastnosti za vyšších teplot, přibližně 900 až 1 100 °C.



Obr. 5 Ukázka hotových produktů z hadovitých systémů společnosti BPP [12].

2 TEORETICKÉ SEZNÁMENÍ

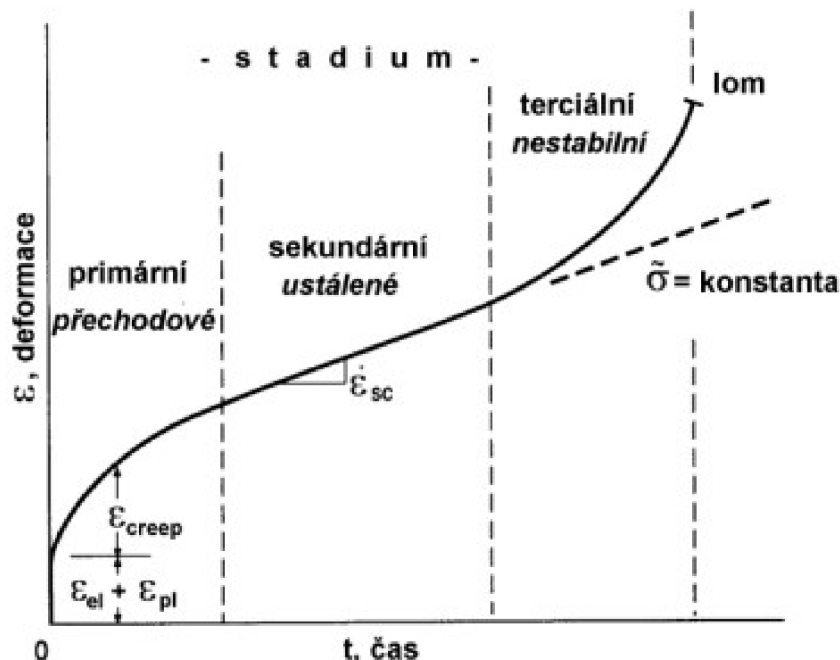
V teoretické části jsou blíže popsány materiály, které se nejčastěji využívají v energetickém průmyslu. To mohou být například žárovečné nebo žáruvzdorné slitiny, které mají na trhu největší zastoupení, ale také třeba i některé superslitiny, které jsou sice velmi drahé, nicméně mají vlastnosti potřebné pro výdrž ve velmi nepříznivých podmínkách, například moderních spaloven odpadů. Dále je zde i zmínka o spektroskopii, a to z důvodu provedení některých testů v praktické části této diplomové práce.

2.1 Žárovečné oceli

Žárovečné oceli se řadí do kategorie konstrukčních ocelí a zastupují velmi rozsáhlou skupinu materiálů. Tyto oceli jsou uzpůsobené pro dlouhodobé mechanické namáhání při teplotách nad cca 500 °C [13]. Kromě vysokých tlaků musí odolávat také tečení materiálu, ale také jsou na ně kladeny různé požadavky jako odolnost proti korozi či opotřebení v různě agresivním prostředí. Žárovečné oceli mají uplatnění především v energetickém, chemickém nebo jaderném průmyslu, kde slouží k výrobě rotorů, kotlových částí nebo například opláštění jaderných reaktorů. [13; 14]

2.1.1 Tečení materiálu

Tečení neboli creep je jev, který je definován jako plastická deformace vznikající za podmínek dlouhodobého napětí za zvýšené teploty [15]. Při takovýchto podmínkách se deformace stává funkcí právě teploty, času a napětí. Procesy tečení se výrazně projevují nad homologickou teplotou kovů a jejich slitin (T_g), která představuje cca $0,4 T_t$, kde T_t je teplota tavení daného kovu či slitiny. Tečení se nejčastěji zobrazuje pomocí křivky tečení, která představuje funkci deformace na čase. [15; 16]



Obr. 6 Průběh tečení materiálu [15].

Úplná křivka tečení se skládá ze tří hlavních částí. První část se vyznačuje prudkou rychlostí deformace, která se ale brzy ustálí. V druhé části je rychlost tečení konstantní a tím pádem je i lineární nárůst deformace materiálu, nastává rovnováha mezi deformačním zpevněním a změkčením materiálu. Tato část křivky je nejdůležitější a většina výzkumů se zaměřuje právě

na tuto část, protože se jedná o časově nejdelsí fázi a je směrodatná pro životnost daného materiálu. Poslední část křivky se vyznačuje exponenciálním růstem rychlosti deformace a končí lomem materiálu. Na obr. 6 jsou pak všechny fáze vyznačeny a znázorněny.

Závislost ustálené rychlosti tečení pomocí tepla lze zjednodušeně vyjádřit pomocí vztahu [18]:

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right), \quad (2.1)$$

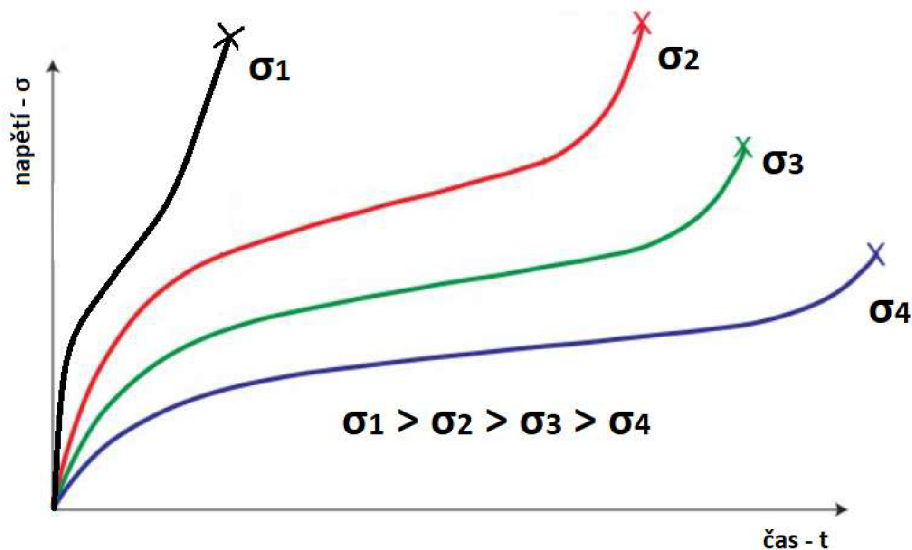
kde: Q - aktivační energie plastické deformace,
 R - plynová konstanta,
 T - teplota,
 A - konstanta.

Závislost ustálené rychlosti tečení pomocí zatížení lze pak vyjádřit jako [18]:

$$\dot{\varepsilon} = K \cdot \sigma^m, \quad (2.2)$$

kde: K - konstanta,
 σ - napětí,
 m - exponent (3-5).

Při hodně vysokém použitém napětí se tento vztah změní na exponenciální, což způsobí, že druhá fáze křivky tečení se přeskočí a tečení tak půjde z první fáze rovnou do třetí fáze, ve které dojde k lomu součásti, viz obr. 7.



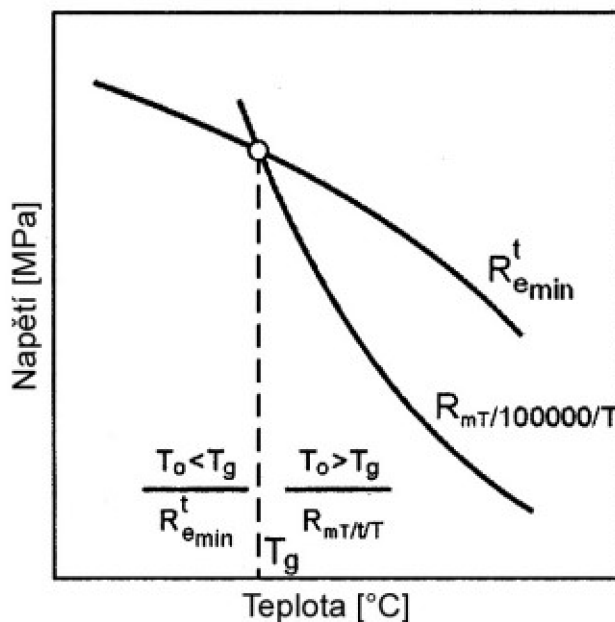
Obr. 7 Změna tvaru křivek při stejné teplotě a různých napětích [17].

Plastická deformace tečením má 2 základní mechanismy vzniku. Difúzním pohybem atomů nebo pohybem dislokací. Difúzní creep nastává při malých napětích, ale vyžaduje poměrně vysokou teplotu. Při zatížení se jedna strana zrna natahuje, čímž vznikají vakance, a druhá strana zrna se stlačuje, čímž vznikají intersticiální atomy. Difúzí se pak koncentrace těchto bodových poruch vyrovnávají a zrna se ve směru tahového napětí prodlouží [18]. Podmínka pro vznik dislokačního creepu je pak taková, že napětí v materiálu musí překonat určitý odpor v krystalové mřížce. Z toho lze vyvodit, že čím pevnější bude mřížka tuhého roztoku oceli, tím bude i větší odolnost proti creepu a zamezí se pohybu dislokací. Mezi nejdůležitější principy zpevnění patří precipitační zpevnění, které je způsobené přítomností jemných precipitátů ve struktuře, především tedy karbidy legujících prvků. Tyto precipitáty pak tvoří překážky proti pohybu dislokací. Dalším možným zpevněním je zpevnění tuhého roztoku, který způsobuje

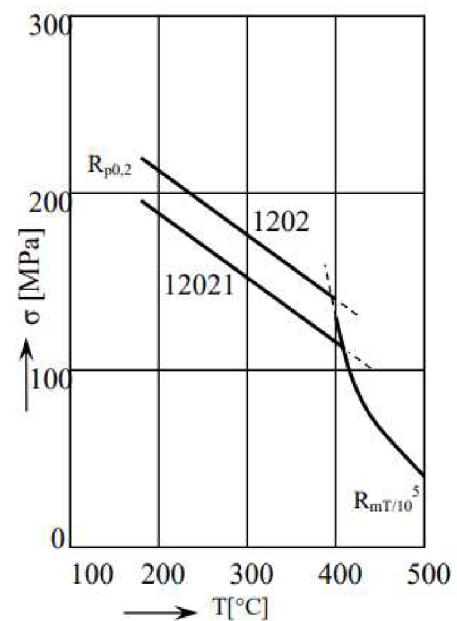
převážně Mo a W. Substituce těchto prvků v základní mřížce kovu způsobí její deformaci a tím se vytvoří překážka proti pohybu dislokací. I samotný druh mřížky má vliv na pohyb proti dislokacím. [17; 18]

2.1.2 Žáropevnost

Žáropevností oceli se rozumí její schopnost odolávat za vysoké teploty dlouhodobému namáhání, aniž by došlo k nepřijatelné plastické deformaci nebo lomu. Dalšími požadavky pak může být odolnost proti oxidaci, korozi, únavovému lomu za tepla nebo například i dobré mechanické vlastnosti za nižších teplot. Touto vlastností musí disponovat všechny materiály, které se používají pro práci za teploty vyšší než homologická teplota, kterou vyznačuje pro daný materiál průsečík dvou pevnostních vlastností za zvýšené teploty. Jedná se o minimální hodnotu meze kluzu R_e a mez pevnosti při tečení $R_{mT}/T/10$, viz obr. 8. Zjednodušeně lze tuto teplotu určit jako $T_g = 0,4 T_t$. Případně můžeme definovat žárovevnost podle ČSN EN 10302 [19] jako namáhání při teplotě nad 500 °C. [20-23]



Obr. 8 Určení homologické teploty T_g [24].



Obr. 9 Výpočtové hodnoty uhlíkových ocelí v závislosti na teplotě [18].

O tom, jaký bude optimální materiál pro konstrukci, rozhodují dvě základní hodnoty. Mez kluzu za vyšších teplot a mez pevnosti při tečení. Z hlediska spolehlivosti se v pevnostních výpočtech preferuje ta veličina, která je nižší. Obr. 9 znázorňuje průsečík hodnot R_e a R_{mT} pro uhlíkovou ocel používanou pro výrobu výparníků parních kotlů.

Jak lze vidět z obr. 9, při pracovních teplotách pod zhruba 420 °C je pro výpočet preferovaná hodnota R_e , pro vyšší teploty pak už bude preferovaná hodnota R_{mT} [18].

Při volbě optimálních legujících prvků je nutné zohlednit spoustu faktorů. Každý prvek má různé vlastnosti a je nutné vždy dbát nejen na danou sledovanou vlastnost, ale i na jiné a vytvořit určitý kompromis, aby se nezhorsily další vlastnosti materiálu. Mezi hlavní patří například uhlík, který má pozitivní vliv na žárovevnost, ale negativní vliv na další technologické vlastnosti jako tvařitelnost a svařitelnost. Dusík zlepšuje žárovevnost do 0,08 %, ale větší množství už může být nežádoucí. Molybden a wolfram zpevňují tuhý roztok, a tak zabraňují dislokačnímu tečení. Chrom a jeho karbidy taktéž výrazně pozitivně ovlivňují žárovevnost, ale

i další vlastnosti, jako především korozivzdornost. Hliník by například měl být v žárovevných ocelích v co nejmenší míře. [22]

Žáropevnost lze posoudit pomocí různých zkoušek, které predikují čas práce určitých součástí v praxi. Mezi nejčastější zkoušky patří statická tahová zkouška za zvýšené teploty, zkouška relaxace, zkouška tečení a pevnosti při tečení a zkouška tepelné únavy. Statická tahová zkouška za zvýšené teploty se testuje na klasickém trhacím stroji, kde je možnost ohřátí vzorku. Takto získané hodnoty jsou odlišné od zkoušky tečení, protože tato zkouška se provádí za velkého napětí a do minimálně padesátinásobného zvětšení skutečných deformací. Relaxace probíhá za pokojové nebo zvýšené teploty a spočívá ve snižování napětí v průběhu času. Mírou relaxace R_t je pak rozdíl napětí odpovídají počáteční zatěžující síly a síly po uplynutí doby t . Další zkouškou je zkouška tečení, která se z hlediska zkoušek dělí na tečení nízkoteplotní, vysokoteplotní a difúzní. Vysokoteplotní tečení a její zkoušení má největší význam. Poslední častou zkouškou žárovevných ocelí je pak zkouška tepelné únavy, která spočívá v mnohonásobných cyklických nebo periodických změnách teploty. [19; 21]

2.1.3 Rozdělení žárovevných ocelí

Žáropevné oceli, které se používají v technické praxi lze rozdělit podle množství legujících prvků a podle teploty provozu, viz tab. 1. [17]

Tab. 1 Rozdělení žárovevných ocelí podle teploty použití [17].

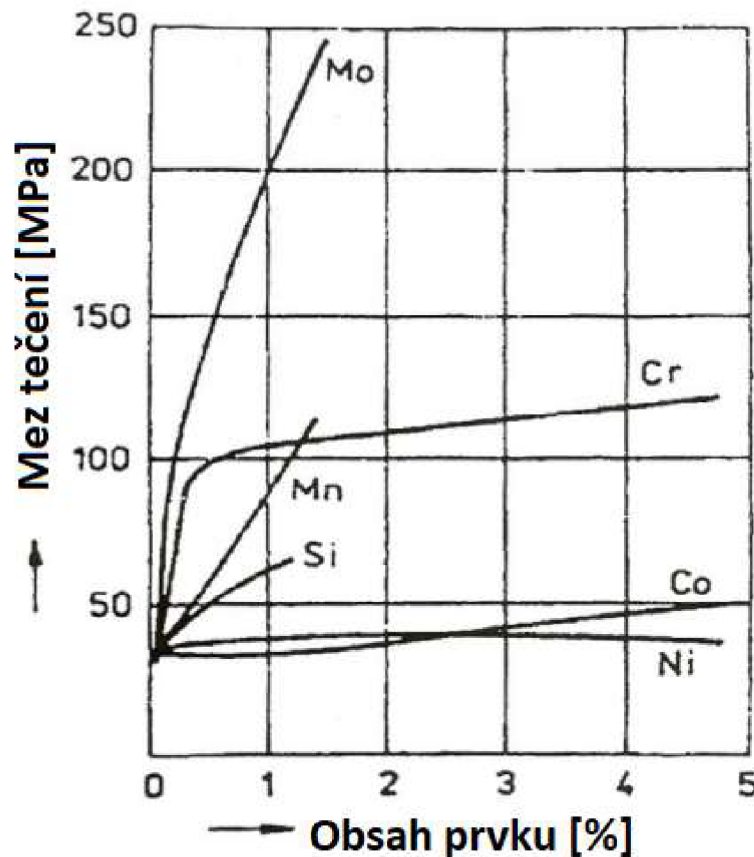
Skupina oceli	Maximální teplota provozu [°C]
Uhlíkové oceli (nelegované)	480
Nízkolegované oceli	580
Chromové oceli	620
Austenitické oceli	650
Vytvrditelné oceli	750

Uhlíkové oceli se vyznačují jemnozrnnou strukturou s nízkým obsahem uhlíku. Maximální teplota použití je omezena hodnotou meze tečení. Uhlíkové oceli se využívají především pro výrobu trubek, plechů nebo odlitků pro různá energetická zařízení jako jsou výparníky nebo ohřivače vody. Tyto oceli se válcují z uklidněných, polouklidněných i neuklidněných ocelí, nicméně při tváření neuklidněných ocelí za studena klesají plastické vlastnosti vlivem deformačního stárnutí, a proto se nejčastěji volí uklidněné oceli. [25] Nejčastěji používané uhlíkové oceli a jejich složení popisuje tabulka 2.

Tab. 2 Přehled uhlíkových ocelí [18].

Označení		Chemické složení [%]								
ČSN	EN 10216-2	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	V	P	S
12021	1.0305	0,07-0,15	0,35-0,60	0,17-0,35	max. 0,25	max. 0,25	max. 0,25		max. 0,040	max. 0,040
12022	1.0405	0,15-0,22	0,50-0,80	0,17-0,37	max. 0,25	max. 0,25	max. 0,25		max. 0,040	max. 0,040
12025	1.0503	0,14-0,20	0,60-1,00	0,17-0,37	max. 0,25	max. 0,25	max. 0,25	0,05-0,09	max. 0,045	max. 0,045

Nízkolegované oceli patří mezi velmi rozšířenou a používanou skupinu žárovevých ocelí. Tyto oceli se dělí na oceli pro použití v oblasti meze kluzu a pro použití v oblasti meze tečení. Musejí disponovat vysokou plasticitou při tečení, ale také musí odolávat oxidaci či mít dobrou svařitelnost za použití základních metod svařování. Obsah uhlíku mají takový, aby se netvořil cementit, ale pouze jemné karbidy. Tyto karbidy jsou většinou tvořené Mo, Cr nebo V, což jsou nejčastější legující prvky u těchto ocelí. Ocel se leguje samozřejmě i dalšími prvky, které mohou různě měnit technologické či mechanické vlastnosti, viz obr. 10. [20; 23]



Obr 10 Vliv různých prvků na mez tečení nízkolegovaných ocelí [18].

Použití těchto ocelí je omezeno teplotou provozu až do 580 °C. Používají se především k výrobě kotlových opláštění nebo například výměníků tepla. Mezi nepoužívanější nízkolegované oceli

se řadí ocel 15 313, která má optimální poměr Cr-Mo-V. Další velmi používaná ocel je 15 020, též označovaná jako 16Mo3, která je předmětem této diplomové práce a je detailněji popsána v další kapitole. Označení a chemické složení nejběžnějších nízkolegovaných žárovevých ocelí ukazuje tabulka 3. [17; 18; 23]

Chromové oceli patří do ocelí tř. 17, mají nejčastěji feritickou či martenzitickou strukturu a musí mít nejen dobrou žárovevost, ale vzhledem k použití za vyšších teplot musí být i žáruvzdorné. Chromové oceli mají obsah Cr od 9 do 12 %. Ocel je vhodná k použití až do 620 °C a nejčastěji se používá k výrobě přehřívacích trubek parních kotlů nebo třeba k výrobě rotorů parních a plynových turbín a lopatek. Chromové oceli se dále legují prvky jako Mo, V, Nb, W, Ni či Co. Nejčastěji používané chromové oceli v energetice a jejich chemické složení je blíže uvedeno v tabulce 4. [14; 23]

Tab. 3 Přehled nízkolegovaných žárovevých ocelí [18].

Označení		Chemické složení [%]							
ČSN	EN 10216-2	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	P	S
15020	1.5415	0,15-0,20	0-40-0,90	max. 0,35	max. 0,30	0,25-0,35		max. 0,025	max. 0,010
15121	1.7335	0,10-0,18	0,40-0,70	0,15-0,35	0,70-1,30	0,40-0,60		max. 0,040	max. 0,040
15128	1.7715	0,10-0,18	0,45-0,70	0,15-0,40	0,50-0,75	0,40-0,60	0,22-0,35	max. 0,040	max. 0,040
15229		0,13-0,18	0,40-0,80	0,20-0,40	0,40-0,80	0,40-0,60	0,55-0,75	max. 0,030	max. 0,030
15236	1.7733	0,17-0,27	0,30-0,60	0,15-0,40	0,20-0,50	0,25-0,50	0,45-0,65	max. 0,035	max. 0,035
15313	1.7380	0,08-0,15	0,40-0,80	0,15-0,40	2,0-2,5	0,9-1,1		max. 0,035	max. 0,040
15320	1.7709	0,20-0,28	0,50-0,80	0,17-0,37	1,10-1,40	0,55-0,75	0,15-0,30	max. 0,035	max. 0,035

Tab. 4 Přehled chromových žárovevných ocelí [17; 18].

Označení	Chemické složení [%]									
	C	Si	Al	Cr	Ni	Mo	W	Nb	B	N
EN 10216-2; ČSN										
17 134; 1.4922	0,20	0,3	0,03	12,0	0,7	0,8		0,03	0,002	0,05
17 119; 1.4903	0,1	0,3	≤0,04	9,0	0,25	1,0		0,07		0,05
X10CrWMo VNb9-2; T92	0,1	0,1	≤0,01	9,0	≤0,0 1	0,5	1,8	0,065	0,002	0,04
1.4905	0,11	0,2	≤0,025	9,0	0,25	1,0	1,0	0,07	0,03	0,06
HCM 12	0,10	0,25	≤0,02	12,0	≤0,2	1,0	1,0	0,05		0,03
HCM 12A; P122/T122	0,12	0,20	≤0,025	11,0	0,3	0,4	1,9	0,05	0,003	0,06

Austenitické oceli se řadí mezi oceli s velmi vysokou žárovevností a mají vysokou mez tečení až do teploty 650 °C. To je dáno zejména FCC mřížkou, která má hustší uspořádání a pohyb dislokací je tak značně omezen. Dále je u těchto ocelí snadná tvorba mřížkových chyb, které taktéž znemožňují pohyb dislokací. Další nespornou výhodou je, že austenit má teplotu rekrystalizace v rozmezí 800-900 °C, na rozdíl od feritu. Aby vznikla austenitická struktura, je do oceli nutné přidávat austenitotvorné prvky, jako mohou být Ni či Mn. Austenitické žárovzdorné oceli se tedy dělí na chromniklové austenitické oceli a manganchromové austenitické oceli. [20]

Tab. 5 Přehled austenitických žárovevných ocelí [17].

Označení	Chemické složení [%]				
	C	Mn	Si	Cr	Ni
ČSN					
17 240	max. 0,07	max 2,0	1,0	17,0-20,0	9,0-11,5
17 247	max. 0,08	max 2,0	1,0	17,0-19,0	9,5-12,0
17 335	max 0,12	1,0-2,0	0,8	13,5-16,5	34,0-38,0
17 481	0,05-0,12	17,0-20,0	0,25-1,0	7,0-9,0	max. 0,30
17 482	0,05-0,12	17,0-20,0	0,25-1,0	9,5-11,5	
17 483	0,05-0,12	17,0-20,0	0,25-1,0	7,0-9,0	

U chromniklových ocelí se pro zvýšení žárovevnosti přidávají prvky jako W či Mo, někdy to mohou být i Nb, Ti, V a N. Obsah Cr se zde pohybuje v rozmezí 12-20 %, což zaručí i dobrou korozivzdornost materiálu. Vhodné je oceli tepelně upravit stabilizačním či rozpouštěcím žiháním, které sníží obsah nežádoucí Lavesovy fáze. Nejčastěji používané chromniklové oceli

jsou 17 341, která se používá na zvlášť namáhané součásti v energetickém či jaderném průmyslu, dále pak ocel na odlitky ČSN 42 2939. Další skupinou jsou již zmíněné manganchromové oceli, které místo Ni používají levnější Mn. Mezi oceli s tímto složením se řadí např. 17 481. S výhodou je lze použít v prostředí, které obsahuje sloučeniny síry a jejich tepelná úprava je nejčastěji rozpouštěcí žíhání. Vybrané austenitické žárovzdorné oceli a jejich chemické složení ukazuje tab. 5. [14; 23]

Austenitické vytvrditelné oceli se použijí ještě v náročnějších podmínkách než chromniklové oceli. Teplotní použití je až 750 °C a také disponují velmi dobrou mezí pevnosti při tečení a obecně dobrými plastickými vlastnostmi. Tyto vynikající vlastnosti materiál získá při rozpouštěcím žíhání při teplotě 1150 °C po dobu 1 h, po kterém následuje ochlazení na vzduchu. Poté se opakuje ohřev, ale již na teplotu 750 °C s výdrží 20 h. Touto tepelnou úpravou vznikne ve struktuře nasycený tuhý roztok gama s malým množstvím nerozpuštěných karbidů TiC. Hlavními přísadami zde jsou Ti, Al, B a Mo, které zvyšují požadovanou mez pevnosti při tečení. Vybrané austenitické vytvrditelné oceli a jejich chemické složení popisuje tab. 6. [14; 23]

Tab. 6 Přehled vytvrditelných žárovevných ocelí [17].

Označení	Chemické složení [%]						
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Al	W
AKRNS	0,8	1,0-2,0	0,5	14,0-16,0	35,0	0,8-1,4	3,0-3,5
AKRN	0,8			15,0	35,0	0,5	3,0
ATV3R	0,8	17,0-20,0	0,8	0,6	11,0	2,0-3,0	20,0

2.1.4 Ocel 16Mo3

Ocel 16Mo3, kterou lze nalézt i pod označeními 15 020 či 1.5415 je nízkolegovaná jakostní ocel. Používá se zejména kvůli dobré cenové dostupnosti a dobrým technologickým vlastnostem, mezi které patří dobrá obrobiteľnost, tvařitelnost za tepla i za studena a odolnost proti tečení. Dále je velmi dobře svařitelná za pomoci běžných metod svařování jako jsou WIG (Wolfram Inert Gas), MIG (Metal Inert Gas) a MAG (Metal Active Gas). Mechanické vlastnosti oceli 16Mo3 popisuje tab. 7. [18; 25]

Tab. 7 Mechanické vlastnosti oceli 16Mo3 při teplotě 20 °C [26].

Mez kluzu	380 MPa
Mez pevnosti v tahu	440 MPa
Modul pružnosti v tahu	212 000 MPa
Tažnost	30 %
Tvrdost	150 HB
Nárazová práce ISO-V	31 J

Legující prvky zajišťují dlouhodobě vysokou odolnost proti tečení při teplotě až 530 °C, a proto je vhodná aplikace této oceli převážně v energetickém, teplárenském, chemickém případně ropném průmyslu a slouží pro výrobu například tlakových částí kotlů nebo výměníků tepla, kde

se součásti nachází působením vysoké teploty v oblasti tečení. Meze pevnosti v tečení podle teploty a výdrže v čase ukazuje tab. 8.

Tab. 8 Pevnostní vlastnosti oceli 16Mo3 při různých teplotách [26].

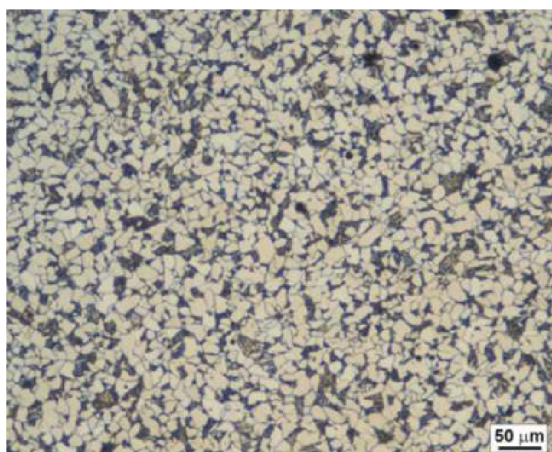
Teplota [°C]	Mez pevnosti v tečení pro 10 ⁴ hod [MPa]	Mez pevnosti v tečení pro 10 ⁵ hod [MPa]	Mez pevnosti v tečení pro 2 · 10 ⁵ hod [MPa]
450	298	293	217
470	247	178	159
500	171	101	84
510	147	91	69
530	102	53	45

Ocel se vyznačuje především zvýšenou hodnotou molybdenu, který zvyšuje žárovevnost materiálu. Další legující prvky a přesné chemické složení popisuje tab. 9 podle evropské normy EN 10217-5. [26]

Tab. 9 Chemické složení oceli 16Mo3 [26].

Označení	Chemické složení [%]									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Cu
16Mo3	0,12 – 0,20	0,35	0,40 – 0,90	0,025	0,02	0,30	0,25 – 0,35	0,30	0,012	0,30

16Mo3 je nejčastěji vyráběna v kyslíkovém konvertoru nebo v obloukové peci v uklidněném stavu a lze ji normalizačně žíhat. Na základě nízkého obsahu uhlíku má ocel BCC mřížku, nazývá se podeutektoidní a má feriticko-perlitickou strukturou viz obr. 11. Tmavé části jsou znázorněním lamelárního perlitu, který vniká směsí cementitu s feritem, a světlé části znázorňují ferit. [18]



Obr. 11 Feriticko – perlitická struktura oceli 16Mo3 [25].

2.2 Korozivzdorné oceli

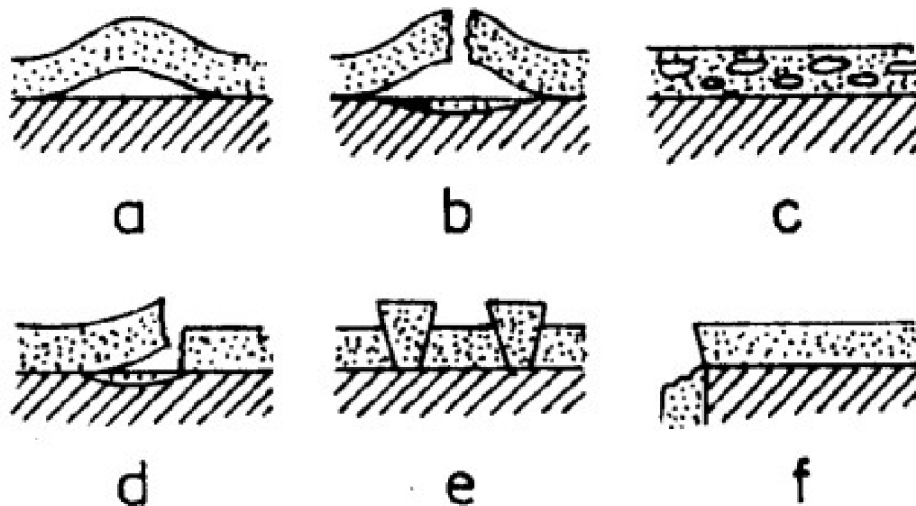
Tato speciální skupina ocelí zažila největší rozmach vývoje v počátcích 20. století. Používá se jako konstrukční ocel převážně v chemickém a energetickém průmyslu a vyznačuje se především tím, že má obsah Cr větší jak 11,5 %. Samozřejmě obsahuje i další legující prvky, které zlepšují ostatní požadované vlastnosti podle použití dané oceli a zásadně mění mikrostrukturu. Korozivzdorné oceli musí obstát v provozu nejen z hlediska životnosti a bezpečnosti, ale i ekologie a hygieny, proto se tyto oceli dále vyvíjejí a vylepšují. Většinou patří i do skupin žárupevných a žáruvzdorných a vyžaduje se i odolnost ve vysokých teplotách. [29]

Jak již bylo napsáno, nejdůležitějším prvkem korozivzdorných ocelí je chrom. Tento prvek je výjimečný tím, že je v kyslíkatém prostředí schopen pasivace a tím odolávat elektrochemické korozi. Pasivace je vytvoření ochranné vrstvy na povrchu kovu, která tak brání aktivnímu prostředí reagovat s kovem a výrazně celý proces zpomaluje. Pasivace je závislá na množství a rovnoměrném rozložení oxidačního činidla, který je u korozivzdorných ocelí právě chrom. Ocel při kontaktu s kyslíkem vytvoří pasivační vrstvu Cr_2O_3 , která zabrání korozi. Nicméně existuje několik možných druhů koroze, viz kapitola 2.3.3, které různě napadají materiál, a ani tento jediný prvek nezajistí odolnost proti korozi v agresivnějších prostředích než je kyslík, a tím může být například HCl nebo H_2SO_4 , kde ocel koroduje značně rychleji. Hlavní podmínkou k vytvoření pasivační vrstvy je oxidační charakter aktivního prostředí, případně polarizace vnějším zdrojem stejnosměrného proudu na požadovanou potenciálovou hodnotu. [13; 27; 30]

2.2.1 Koroze

Koroze je degradační proces, který je známý především tím, že jí podléhá většina konstrukčních materiálů, ať už pomaleji či rychleji. Je to v podstatě chemický nebo elektrochemický proces rozrušování materiálu, kde okolní plynné či kapalně prostředí interaguje s materiálem a vytváří různé chemické sloučeniny. Nejčastější druh koroze je oxidace, která vzniká v kyslíkatém prostředí a vytváří oxidy s určitými prvky materiálu. Dalším častým jevem je pak například karbonizace nebo sulfidace. Koroze je závislá na celé spoustě vlivů, jakými mohou být teplota, tlak, nebo již zmíněné korozní prostředí, jichž je celá řada a každé z nich může mít jiný vliv na materiál a jiný mechanismus vzniku sloučenin. Je potřeba si uvědomit, že koroze většinou není jediný škodlivý činitel na materiálu, ale zároveň může působit například s abrazivním účinkem, a díky těmto kombinacím zatěžování mohou vznikat rozsáhlá poškození materiálu. [13; 31]

Koroze se podle druhu prostředí a mechanismu dělí na chemickou a elektrochemickou. Chemická koroze se objevuje ve spalovnách komunálního odpadu, protože se jedná především o korozi v plynném prostředí a jedná se o samovolnou chemickou reakci, která je závislá především na termodynamických podmínkách, jako je teplota a tlak. Určujícím kritériem pro vznik chemické korozní reakce v daném prostředí je derivace Gibbsové energie ΔG , která představuje změnu volné entalpie ΔG . Korozní proces nastane, pokud je $\Delta G < 0$. Naopak pokud je $\Delta G > 0$ proces se pravděpodobně neuskuteční. [30-32]



Obr. 12 Formy porušení oxidické vrstvy: a) odlupování, b) praskání, c) mikropóry v povlaku, d) odchlípnutí povlaku e) nízká koheze způsobující štěpení, f) trhlina na hraně oxidické vrstvy. [33]

Elektrochemická koroze probíhá především v kapalných prostředích a to v elektrolytech, což je elektricky vodivá kapalina, kde se transport elektrického náboje vykoná díky pohybu iontů. Podmínkou pro vytvoření této koroze je vznik galvanického článku, ve kterém kovy vytvoří katodu a anodu. Určujícím faktorem pro vznik elektrochemické koroze je potenciál. Tento elektrický potenciál vznikne na kovové elektrodě v elektrolytu a obecně se dá říci, že kovy s pozitivním potenciálem odolávají lépe korozi a lze je označit za ušlechtilé. Kovy s negativním potenciálem pak za neušlechtilé. Tato korozní ušlechtilost ale úplně neodpovídá skutečné korozní odolnosti, která je závislá i na pasivační schopnosti daného kovu, která určitým způsobem mění rychlost anodové reakce. Porovnání skutečné koroze a elektrochemické korozní ušlechtilosti pak lze názorně vidět v tab. 10. [30-33]

Tab. 10 Srovnání elektrochemické ušlechtilosti a průměrné korozní odolnosti kovů a některých technických slitin [30; 34].

Elektrotechnická ušlechtilost		Korozní odolnost	
+1,5	Au	Au	pasivní
+1,2	Pt	Pt	
+0,987	Pd	Pd	
+0,799	Ag	Zr	
+0,337	Cu	Ti	
-0,126	Pb	Ag	
-0,136	Sn	Mo	
-0,2	Mo	Cr	
-0,25	Ni	Cu	
-0,403	Cd	Ni	
-0,44	Fe	Pb	aktivní
-0,74	Cr	Al	
-0,763	Zn	Sn	
-1,18	Mn	Fe	
-1,53	Zr	Cd	
-1,63	Ti	Zn	
-1,66	Al	Mg	
-2,37	Mg	Mn	
		grafit	
		Hastelloy C	
		Cr18Ni9Mo	
		Incoloy 800	
		Cr18Ni9	
		Inconel 600	
		Cr oceli	
		Hastelloy B	
		Inconel 600	
		Hastelloy C	
		Cr18Ni9Mo	
		Incoloy 800	
		Niresist	
		Cr oceli	
		ocel, litina	
		Mg slitiny	

2.2.2 Vysokoteplotní koroze

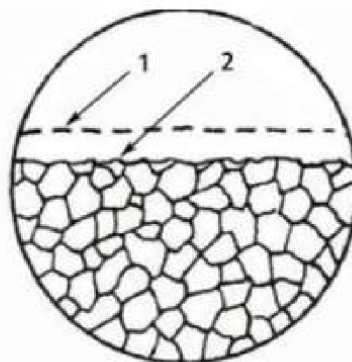
Termín vysokoteplotní koroze je pak výše popsána koroze, ale za vyšších teplot. Tento nejčastější druh koroze začíná kondenzací alkalických solí jako např. Na_2SO_4 [2] (produkt spalování) na povrchu materiálu. Ty mají velmi vysokou termodynamickou stabilitu. Postupně rozrušují ochranou oxidickou vrstvou na povrchu materiálu, a tím ji ochuzují o ochranný prvek. To následně urychluje korozi povrchu materiálu a navíc se pod ochranou vrstvou vytváří sulfidy, které se taví. Tím se vytváří celá škála oxidů a sloučenin, které nemají ochranný účinek, ale mají vysokou porezitu. Pro nedostatek ochranných prvků se již nevytvoří dostatečná protikorozní vrstva a koroze postupuje hlouběji do materiálu. S tímto nežádoucím jevem se lze setkat převážně v pecích, turbínách, případně motorech. [2; 6]

Až do nedávna se myslelo, že hlavní příčinou vysokoteplotní koroze jsou oxidy a sulfidy, které se při spalování při vyšších teplotách vytvářejí, v dnešní době už je ale potvrzené, že dominantní vliv na korozi má právě chlór, a to jako chlorid s alkalickými kovy (Na, K), nebo s těžkými kovy (Pb, Zn) [2]. To se týká především spaloven odpadů, kde se spalují různé druhy pryží a plastů, ale také to může být i uhlí s vyšším obsahem chlóru. Již malý obsah chlóru může výrazně urychlit korozi. Ovšem tato chlorová koroze je poměrně málo prozkoumaný jev a její mechanismus zatím není zcela známý. [2; 6]

2.2.3 Druhy koroze

Existuje několik druhů koroze, které mohou být pro jednotlivé součásti v praxi velmi nebezpečné, i navzdory dobré pasivační vlastnosti oceli, která poskytuje odolnost proti celkové korozi. Za určitých podmínek se totiž tato pasivační vrstva může rozrušit, a tím dojde k vytvoření lokálních forem koroze. Takovým příkladem nebezpečné koroze může být mezikrystalová koroze, protože k ní dochází, aniž by se výrazně změnil povrch napadené součásti a lze ji těžko predikovat. [30-33]

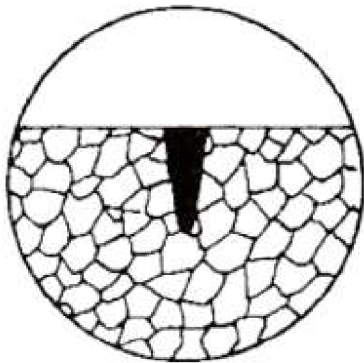
Korozi lze dělit na rovnoměrnou a nerovnoměrnou. Rovnoměrná koroze je označována za celkovou a je to druh koroze, který lze nejlépe pozorovat, neboť je napadení materiálu po celém povrchu velmi podobné, ale je to výhodný jev z hlediska jeho predikce. Tuto korozi lze vyjádřit jako ztrátu hmotnosti v $\text{mg}^{-2}\text{h}^{-1}$, případně jako hmotnostní úbytek za rok, a právě tato rovnoměrná koroze bude v experimentální části této práce. U nerovnoměrné koroze se korozní napadení uskutečňuje pouze na určitých místech, ale už ne na celém povrchu vzorku. Tato nerovnoměrnost je obvykle způsobena různými teplotami v materiálu, a protože teplota je pro korozi zásadním faktorem, tak může být velmi rozdílná i tloušťka zkorodované vrstvy. [30-33]



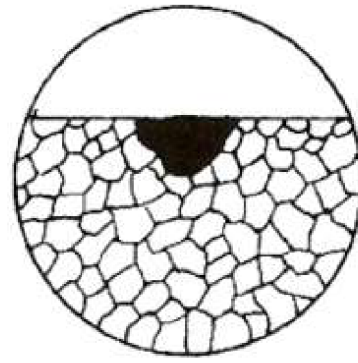
Obr. 13 Schéma rovnoměrné koroze: 1) původní povrch 2) povrch po zkorodování [32].

Bodová a důlková koroze jsou dalším způsobem napadení materiálu. Tyto dva druhy koroze nejčastěji vznikají při lokálním porušení pasivační vrstvy jinak odolného povrchu oceli.

Podmínkou vzniku těchto korozi je dostatečná koncentrace oxidačních činidel jako třeba chlor, brom či jod a jejich sloučeniny. Napadenými místy mohou být nehomogenní místa, vady nebo nekovové vměstky. Pokud například ocel pomalu tuhne po žhání, je mnohem náchylnější ke korozi oproti homogenní oceli, a v důsledku toho mohou vznikat tyto vady i na jinak poměrně tlustém plechu. Dalším faktorem může být i stálost součásti, tzn. součást, která je v klidové pozici může být více náchylná na bodovou či důlkovou korozi. Rozdíl mezi bodovou a důlkovou korozi je takový, že bodová koroze má průměr větší, než je hloubka samotného proniknutí koroze. Důlková koroze má naopak právě delší hloubku proniknutí oproti průměru, viz obr. 14. [29; 33]

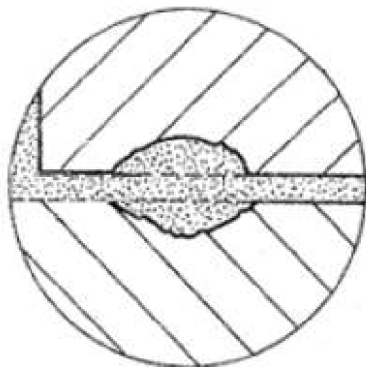


Obr. 14 Schéma bodové koroze [32].

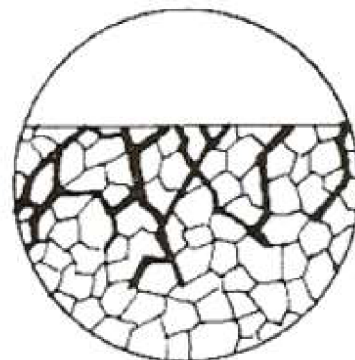


Obr. 15 Schéma důlkové koroze [32].

Štěrbinová koroze je další možností. Do jisté míry je podobná bodové korozi díky jejímu charakteru. Štěrbinová koroze ovšem neprobíhá na povrchu, ale v úzkých kapilárách nebo v místech se špatným oběhem prostředí, kde se oddělí menší množství elektrolytu. Tyto nebezpečná místa pak vznikají například mezi nespojitými svary, v různých spojích, ať už nýtových nebo šroubových, nebo pod těsněním. Rozhodujícím faktorem pro vznik štěrbinové koroze je geometrie tělesa a kvalita pasivační vrstvy. Šance napadení je nejmenší, pokud je štěrbina co nejvíce otevřena a není hluboká a celý tento proces trvá poměrně dlouho. [30; 35]



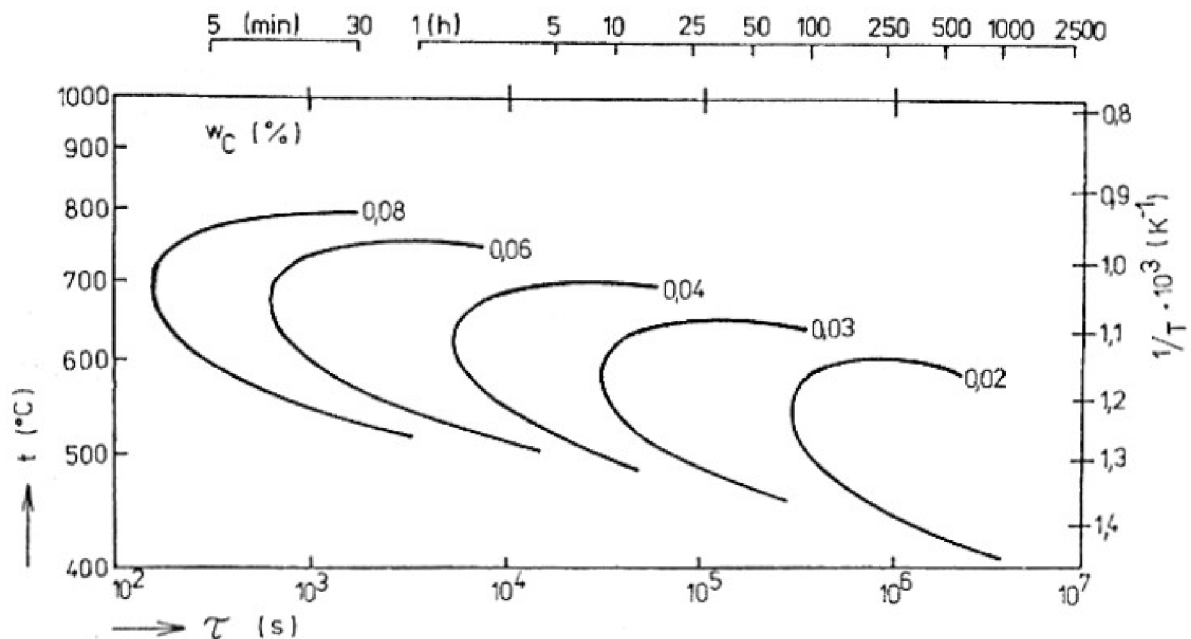
Obr. 16 Schéma štěrbinové koroze [35].



Obr. 17 Schéma mezikrystalové koroze [32].

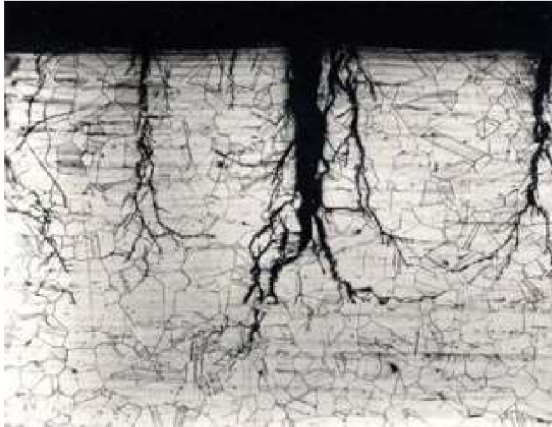
Mezikrystalová koroze patří mezi nejhorší koroze z hlediska bezpečnosti. Jedná se o korozní napadení na hranici zrn, kde se jednotlivým zrnům pomalu snižuje jejich soudržnost, a tím pádem se i snižují mechanické vlastnosti. Této korozi podléhají především oceli, ale i slitiny hliníku nebo niklu a to především v závislosti na tepelném zpracování. Mechanismus je takový, že chrom vyloučený na hranicích zrn tvoří karbidy s uhlíkem a tento chrom, který je součástí karbidu, již není schopen pasivace. Tomuto jevu, kdy vznikají karbidy, se říká znečitlivění korozivzdorných ocelí a dochází k němu zejména po tepelném zpracování, po stárnutí nebo po tepelném ohřevu např. po svařování v oblasti 400 °C až 800 °C. Korektně tepelně zpracované

oceli této mezikrystalové korozi nepodléhají a chrom z karbidů lze zpětně získat rozpouštěcím žháním při teplotě 1000 °C až 1150 °C s rychlým ochlazením [32], aby ocel na hranicích zrn byla opět dostatečně zásobena chromem k vytvoření pasivační vrstvy. Zda koroze vznikne nebo ne záleží také od velikosti zrna, kde hrubší zrno znamená větší náchylnost k mezikrystalické korozi. Proti této korozi existuje dvojitá obrana. Jedna z možností je snížení obsahu uhlíku v oceli, který pak nebude vytvářet karbidy chromu a o ten pak nebude ocel v důsledku toho ochuzena. Na základě obsahu uhlíku v nejpoužívanějších korozi-vzdorných ocelích se tato metoda hojně využívá a na základě toho lze zaručit určitou odolnost v závislosti na teplotě a výdrži na této teplotě. Dalším způsobem je přidání stabilizačních prvků, které mají k uhlíku větší afinitu než chrom a jsou silně karbidotvorné. Nejvíce se používá niob a titan a vznikají tak karbidy niobu a karbidy titanu. Oba tyto prvky ovšem netvoří pouze karbidy, ale i sulfidy, nitridy a oxidy, a tak je v oceli zapotřebí větší množství těchto prvků. Náchylnost k mezikrystalické korozi pěkně ukazují tzv. Rollasonovy C křivky, viz obr. 18. [32; 35]



Obr. 18 Rollasonovy C křivky pro ocel Cr18Ni9 [27].

Korozní napětí nebo též korozní praskání je další druhem koroze. Tento druh je nebezpečný tím, že je často nepředvídatelné a její průběh je rychlý. Probíhá v málo agresivním prostředí obsahujícím chloridy a hydroxidy za současného mechanického napětí. Kromě mechanického namáhání ji může způsobovat i napětí vzniklé při výrobě materiálu, jako svařování či válcování. Pro snížení šance tohoto korozního napadení je vhodné například legovat materiál molybdenem na 6 hm. % nebo snížit koncentraci agresivních prvků v okolním prostředí. Podobným napadením materiálu je i korozní únava, která vzniká cyklickým zatěžováním součásti a koroze pomalu degraduje její průřez. Lom v takovém případě nastane dříve, než bylo určeno empirickým vztahem pro cyklickou únavu materiálu. [27; 32; 36]



Obr. 19 Transkrystalické korozní praskání [36].



Obr. 20 Korozní únava nástrojové oceli [36].

2.2.4 Rozdělení korozivzdorných ocelí

Korozivzdorné oceli se dají rozdělit z hlediska chemického složení a z hlediska struktury. Z hlediska struktury můžeme rozeznat oceli [14; 27]

- Austenitické
- Feritické
- Martenzitické
- Dvoufázové (duplexní)
- Precipitačně vytvrditelné

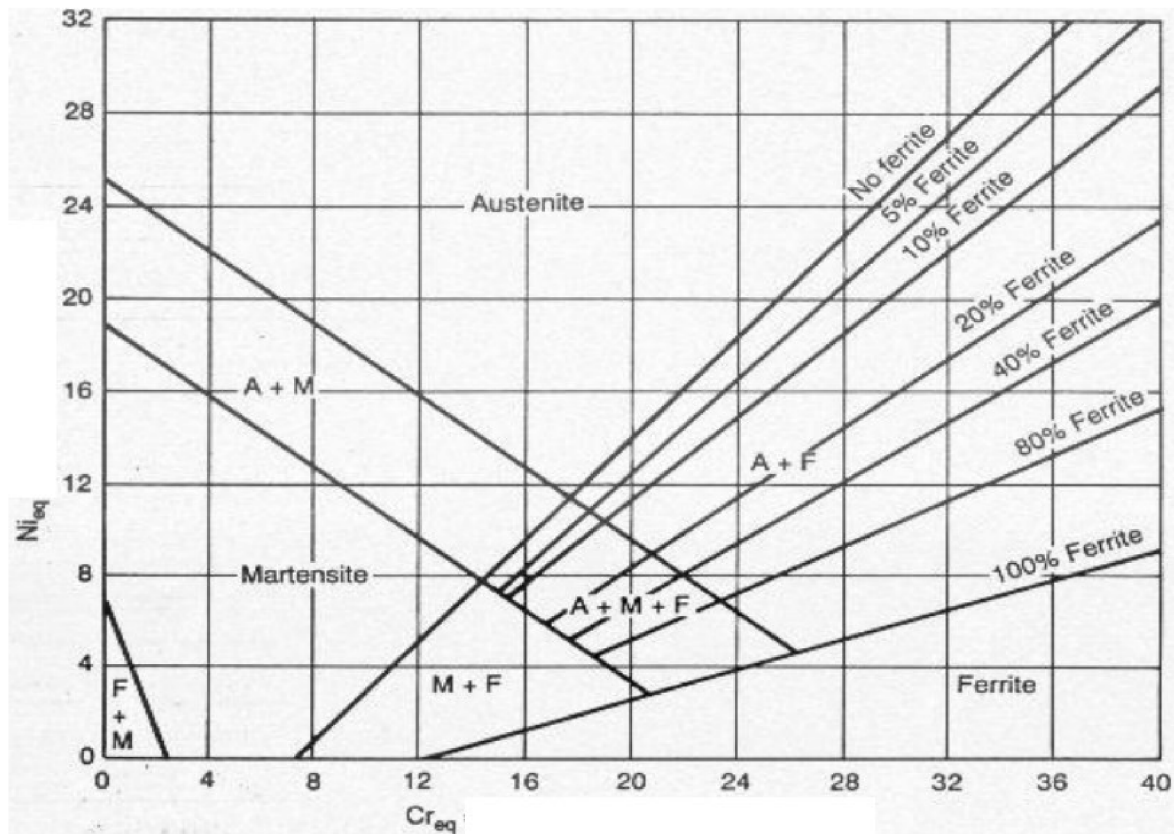
Z hlediska chemického složení dělíme korozivzdorné oceli na

- Chromové oceli s 13 % Cr
- Chromové oceli s 18 % Cr
- Chromové oceli s 22-30 % Cr

Jak již bylo řečeno, struktura se odvíjí převážně od množství legujících přísad, které jsou buď náchylnější ke tvorbě feritu (Cr, Mo, Si, Nb) nebo austenitu (Ni, Mn, C), ale i přes vyšší obsahy těchto prvků zůstává stále základním prvkem oceli Fe a C. Vliv těchto prvků na výslednou strukturu lze posuzovat podle tzv. Schaefflerova diagramu (viz obr. 21), který má hlavní svislé ose ekvivalent niklu Ni_{eq} a na hlavní vodorovné ose ekvivalent chromu Cr_{eq} . Tyto ekvivalenty lze spočítat pomocí rovnic (2.3) a (2.4) a po vynesení vypočítaných hodnot v grafu lze určit výslednou strukturu korozivzdorné oceli. Tento diagram se používá i pro určení struktury tepelně ovlivněné oblasti po svařování, kde se míchá svarový kov se základním materiálem. [28; 37]

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5 \cdot \%Mn + 30 \cdot \%C \quad (2.3)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \cdot \%Si + 0,5 \cdot \%Nb \quad (2.4)$$



Obr. 21 Schäfflerův digram [37].

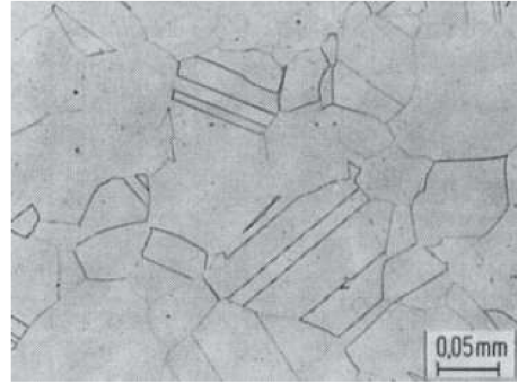
Nutno podotknout, že u ocelí se kromě legujících prvků, které zlepšují určité vlastnosti, nachází také nežádoucí prvky, které nejsme schopni nijak odstranit. Tyto nečistoty se zde mohou objevit například při výrobě samotné oceli. Normy s tímto samozřejmě do určité míry počítají.

Austenitické korozivzdorné oceli jsou oceli s austenitickou strukturou, tedy FCC mřížkou a jejich nejdůležitější vlastností je vysoká korozivzdornost, která se zvyšuje s nárůstem hm. % legujících prvků. Pro austenitické oceli je typická jejich náchylnost k zpevňování za studena, jejich malá tepelná vodivost, malá obrobitelnost a také jsou nemagnetické. Nevýhodou je poměrně nízká mez kluzu (230 až 300 MPa), ale naopak mají dobrou houževnatost a tažnost, a proto jsou vhodné ke tváření. Uplatnění austenitických ocelí může být například pro výrobu kuchyňského nádobí pro její dobrou odolnost vůči roztokům solí, viz obr. 22. Nízké pevnostní vlastnosti lze pomocí vhodných legujících prvků vylepšit, a tak jsou tyto oceli legované například dusíkem vhodné v oblasti tečení až do 550 a 800 °C. [14; 27]

Austenitické oceli se dále mohou podle přísad dělit na oceli chrom-niklové, chrom-mangan-niklové a chrom-manganové. První skupina, tedy chrom-niklové oceli jsou nejrozšířenější skupinou korozivzdorných ocelí v chemickém průmyslu, a to pro jejich výbornou odolnost v oxidačním prostředí. Obsahují 12 až 25 % Cr, 8 až 38 % Ni a obsah C je mezi 0,01 a 0,015 %, ale mohou se legovat dalšími prvky jako Mo, N, Cu nebo Si a pro zlepšení korozní odolnosti se může přidat i Ti nebo Nb. Druhou skupinou austenitických ocelí jsou chrom-mangan-niklové, které obsahují 12 až 22 % Cr, 5 a 12 % Mn a 3 až 8 % Ni. Uhlík se u této skupiny pohybuje v rozmezí 0,02 až 0,15 %. Poslední skupinou jsou chrom-manganové oceli, která se tvoří s 10 až 18 % Cr, 14 až 25 % Mn a zhruba 0,02 až 0,08 % C. Mikrostrukturu této oceli lze vidět na obr. 23. [14; 29]



Obr. 22 Příklad výrobku z austenitické oceli [38].



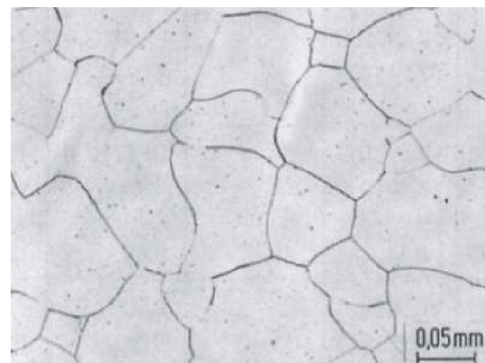
Obr. 23 Mikrostruktura austenitické oceli [39].

Feritické korozivzdorné oceli se značí feritickou jemnozrnnou strukturou s BCC mřížkou, kterou si zachovávají až do teploty 900 °C. Nad touto teplotou mají větší náchylnost ke křehnutí a část feritu se mění na austenit, který se po ochlazení změní na martenzit, přičemž ferit ve struktuře nadále zůstává a vzniká tak poloferitická struktura. Chemické složení u těchto ocelí bývá cca 13 až 26 % Cr a maximálně 1 % C. Pevnostní vlastnosti u feritických ocelí jsou lepší než u konstrukčních uhlíkových ocelí (až 900 MPa), ale nelze je kalit. Zmíněné křehnutí je provázáno tvorbou sigma fáze při teplotě 475 °C, kde již dochází ke snížení houževnatosti a tažnosti materiálu. [14; 29]

Feritické oceli lze opět dělit do tří skupin podle složení. Tím jsou oceli s obsahem 11,5 až 13,5 % Cr a max. 0,08 % C. V této skupině je potlačena martenzitická přeměna přísadami jako Al, Ti nebo Nb. Tyto oceli mají dobrou atmosférickou korozivzdornost, ale nejsou již vhodné například na mořskou či průmyslově znečištěnou vodu. Další skupinou jsou oceli s obsahem 16 až 18 % Cr a méně jak 0,1 % C, mohou se legovat Mo nebo stabilizovat Ti. Je již dobře odolná korozivním prostředím jakými jsou mořská voda a různé roztoky solí, a její korozivzdornost je srovnatelná s korozivzdorností austenitických ocelí. Neměla by se využívat při teplotách nad 320 °C a používá se k výrobě různých potravinářských zařízení, v automobilovém průmyslu, a dalších, viz obr. 24. Poslední skupinou feritických ocelí jsou oceli s obsahem 20 až 30 % Cr a 0,002 až 0,2 % C. Patří do skupiny s největší korozivzdorností a proto se používají za vysokých teplot. Za zmínku ještě stojí skupina s názvem superferity. Tato skupina ocelí se vyznačuje velmi nízkým obsahem C a N, kde se tyto prvky v součtu pohybují od 0,015 až 0,025 %. Mají dobré pevnostní charakteristiky, dobrou svařitelnost, tvařitelnost a také zvýšenou korozivzdornost při bodové korozi a při napětí. Mikrostrukturu feritické oceli lze vidět na obr. 25. [14; 29]



Obr. 24 Příklad výrobku z feritické oceli [39].



Obr. 25 Mikrostruktura feritické oceli [39].

Martenzitické korozivzdorné oceli jsou další skupinou ocelí, které mají zvýšenou odolnost proti korozi. Chemické složení se pohybuje v rozmezí od 0,1 až 1,5 % C a 12 až 18 % Cr. Dále lze tyto oceli legovat pomocí Ni, Mo a Nb ke zlepšení dalších vlastností. Nejlepší korozivzdornost je zajištěna u kvalitního, nejlépe leštěného povrchu, a získá se po zakalení z austenitizační teploty a následném popouštění. Tímto zušlechťováním je možné získat ocel s pevností v tahu až 2 000 MPa, ale je zde nebezpečí křehnutí materiálu při určité teplotě. Martenzitické oceli mají tedy výbornou pevnost a vzhledem k martenzitické struktuře i tvrdost. Ta je závislá na obsahu uhlíku, a proto se martenzitické oceli dále dělí na oceli s 0,15 až 0,45 % C a 13 % Cr, které se používají například k výrobě lopatek parních turbín nebo nožů a žiletek viz obr. 26. Další skupinou jsou oceli s 0,3 až 0,4 % C. Na tyto oceli jsou kladeny vyšší nároky na tvrdost a používají se k výrobě různých nožů. Dalším druhem martenzitických korozivzdorných ocelí jsou oceli se zvýšeným obsahem uhlíku 0,5 až 0,6 % C a až 15 % Cr. Tyto se mohou dále legovat Mo, W a V pro zlepšení korozní odolnosti. S takto vysokým obsahem C nejsou svařitelné, ale používají se např. v chemickém průmyslu pro výrobu konstrukčních součástí s vysokými požadavky na ořezivost. Poslední skupinou mohou být martenzitické oceli s obsahem uhlíku 0,6 až 1,5 %, 16 až 18 % Cr a 2 % Ni. Takovýmto chemickým složením materiál nabude dostatečné tvárné i pevnostní vlastnosti. Za zmínku opět stojí i speciální, tzv. supermartenzitické oceli, které představují poměrně novinku na trhu ocelí. Chemické složení je pod 0,015 % C, 11 až 13 % Cr, 5,5 až 6,5 % Ni a 2 až 2,25 % Mo. Struktura je zde tvořena velmi jemným martenzitem s minimem nežádoucích fází jako delta ferit. Výhodou jsou nejen dobré pevnostní charakteristiky, ale snížením obsahu uhlíku ji lze i dobře svařovat a použití je takřka univerzální. Mikrostrukturu martenzitické oceli lze vidět na obr. 25. [14; 29]

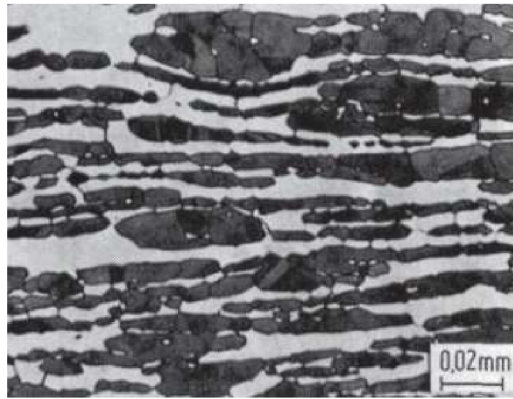


Obr. 26 Příklad výrobku z martenzitické oceli [38].



Obr. 27 Mikrostruktura martenzitické oceli [39].

Duální nebo též **duplexní oceli** jsou další skupinou. Tyto oceli mají ve struktuře dvě složky, jak austenit, tak i ferit, přičemž optimální obsah feritu je 30 až 50 %. Tato směs je tvořena buď ferit – austenit a nebo ferit – martenzit, přičemž všechny tyto struktury jsou závislé na podílu feritotvorných prvků. Množství prvků se zde pohybuje asi 5 až 7 % Ni a 18 až 27 % Cr. Tato směs má výrazně jemnější zrna než předchozí oceli a vyznačuje se opět dobrými pevnostními charakteristikami, přičemž platí pravidlo, že více feritu znamená pevnější matici. Dále vyniká svojí odolností proti korozi, a to zejména bodovou, ale pokud se leguje Mo, Cu nebo N, tak výborně odolává i ostatním druhům koroze. Nevýhoda těchto duplexních ocelí je taková, že při vyšší teplotě, tj. 700 °C až 1 000 °C začíná docházet k vytvrzování vylučováním fáze sigma a stárnutím a vylučováním fáze delta v rozmezí teplot 350 °C až 550 °C, kde tyto oceli není vhodné používat. Mikrostrukturu duální oceli lze vidět na obr. 25. [14; 27]



Obr. 28 Mikrostruktura duplexní oceli [39].

Precipitačně vytvrditelné oceli jsou poslední skupinou ocelí, které zde budou zmíněny. Vznikají umělým nebo přirozeným stárnutím austenitických či martenzitických ocelí. Při poměrně malých hodnotách teplot při tepelném zpracování lze tyto oceli precipitačně vytvrdit na velmi vysokou pevnost, tvrdost ale i tažnost, které jsou pro určité aplikace požadovány. Toto vytvrzení je způsobeno precipitáty Cu, Al, Ti, Nb či Mo. Použití je tedy v náročných podmínkách, zejména pak leteckém průmyslu. [27-29]

2.3 Superslitiny

Superslitiny již nepatří do skupiny ocelí, ale jedná se o kovové slitiny nejčastěji na bázi Ni, Co nebo Ni-Fe. Označení superslitiny dostaly díky svým výborným vlastnostem, díky kterým se používají v nejnáročnějších podmínkách. Vývoj těchto slitin byl prudce rozvinut krátce po ukončení 2. světové války, kde se začal klást větší nárok na vlastnosti materiálů kvůli konstrukci nových letadlových motorů a turbín. O superslitinách, konkrétně niklových superslitinách, je zde zmínka proto, že mají nemalé zastoupení v energetickém průmyslu a firma BPP Energy s.r.o. je používá jako ochrannou vrstvu základního materiálu trubek kotlových částí.

2.3.1 Slitiny na bázi niklu

Niklové superslitiny se používají převážně pro jejich výborné pevnostní vlastnosti, i za vysoké teploty nad 450 °C, dále jsou vysoce odolné vůči korozi a to i v chlorovém prostředí, které je nebezpečné například ve spalovnách komunálního odpadu. Mají širokou škálu uplatnění, ale obecně lze říci, že se používají v nejnáročnějších podmínkách. To může být například v leteckém a kosmickém průmyslu pro výrobu motorů, případně v energetickém, ropném či jaderném průmyslu. Díky stálosti vlastností i za kryogenních teplot lze tyto slitiny použít například i jako konstrukční součásti v zamrzlých částech Země, kde by jinak ostatní oceli mohli podléhat nežádoucímu tranzitnímu chování. [40-42]

Tyto slitiny lze dělit podle způsobu použití do tří základních skupin na: [41]

- Konstrukční slitiny
- Žáropevné a žárovzdorné slitiny
- Speciální slitiny

Konstrukční slitiny patří do skupiny s největším zastoupením, jejich chemické složení je nejčastěji na bázi Ni a Cu a označují se zavedeným názvem jako Monely. Tyto slitiny se používají například v lodním průmyslu k výrobě šroubů, čerpadel a obecně tam, kde běžné nerezové oceli nestačí. [41; 42]

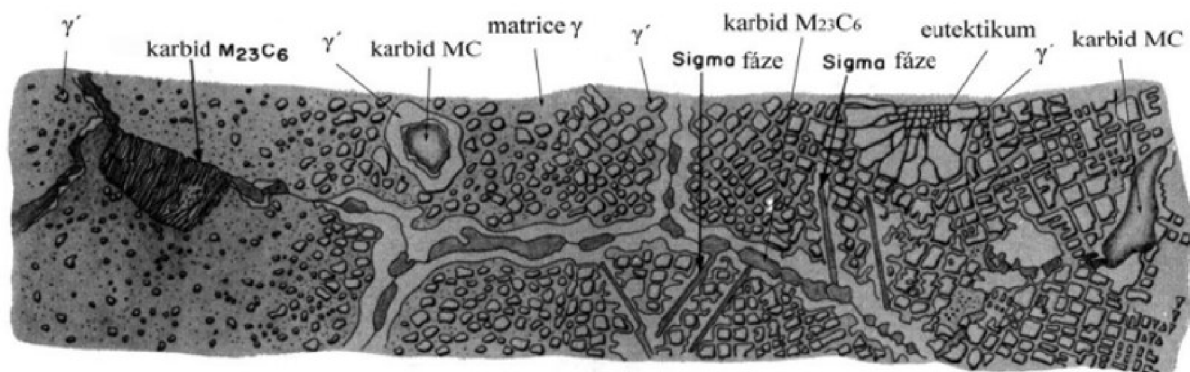
Žáropevné a žárovzdorné slitiny byly vyvinuty kvůli vysokým požadavkům na vysokoteplotní prostředí, kterému jsou vystaveny zejména motory a turbíny. Matrice je zde složena převážně z Ni a Cr, který je hlavním legujícím prvkem. [41; 42]

Speciální slitiny mají již využití v konkrétních případech. Legující prvky obecně mohou měnit vlastnosti, a tak můžeme dosáhnout speciální fyzikální vlastnosti jako tzv. magnetickou měkkost nebo malou tepelnou roztažnost. Například to mohou být slitiny na bázi Ni a Mn, ze kterých se nejčastěji vyrábí kontakty zapalovacích svíček. [41]

Hlavním prvkem s austenitickou strukturou je zde Ni, který se může pohybovat v hodnotách až do 79 hm. %. Složení vybraných niklových superslitin řady Inconel ukazuje tab. 12. Ni tvoří základní fázi γ , která je substitučně zpevněný tuhý roztok s FCC mřížkou. Další fáze je intermetalická fáze γ' , která se skládá z precipitátů Ni_3Nb . Tato fáze γ' je hlavní vytvrzovací fázi u niklových slitin, nicméně těchto fází ve struktuře může vznikat celá řada, a v některých případech může být hlavní vytvrzovací fázi i γ'' s mřížkou BCT. Právě přidané legující prvky jsou pak zásadní pro tvorbu dalších fází a karpidů, které jsou zodpovědné za vynikající vlastnosti niklových slitin. Zejména jsou to prvky jako W, Mo, Co, Cr a Fe, Ta a Re, které zpevňují tuhý roztok. Cr a Al jsou pak primárními prvky k zajištění odolnosti proti korozi a oxidaci díky oxidům Cr_2O_3 a Al_2O_3 . Výčet základních fází a jejich popis vyskytujících se u niklových slitin je zobrazen v tabulce 11, a jejich mikrostruktura na obr. 29. [27; 41-42]

Tab. 11 Složení vybraných niklových superslitin řady Inconel [43].

Složení [hm %]	Cr	Ni	Co	Mo	Cu	Nb	Ti	Al	Fe	C
Inconel 600	15,50	76,0	-	-	0,25	25,0	-	-	8,0	0,08
Inconel 601	23,0	60,50	-	-	-	-	-	1,35	14,1	0,05
Inconel 617	22,0	55,0	12,5	9	-	-	-	1,0	0,07	-
Inconel 625	21,5	61,0	-	9,0	-	3,6	0,2	0,2	2,5	0,05
Inconel 718	19,0	52,5	-	3,0	0,15	5,1	0,9	0,5	18,5	0,08
Inconel X-750	15,5	73,0	-	-	0,25	1,0	2,5	0,7	7,0	0,04



Obr. 29 Mikrostruktura fází niklových superslitin [44].

Tab. 12 Přehled vyskytujících se fází v superslitinách [42].

Fáze	Mřížka	Vzorec	Popis
γ	FCC (kubická plošně středěná)	-	Matrice, substituční tuhý roztok.
γ'	FCC	Ni_3Al , $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$	Základní zpevňující fáze v niklových superslitinách, tvar se mění od kulového ke kubickému.
γ''	BCT (tetragonální prostorově středěná)	Ni_3Nb	Základní zpevňující fáze ve slitině Inconel 718, metastabilní fáze, precipituje jako koherentní diskovité částice.
MC	SCC (kubická prostá)	NbC, TiC, HfC	Složení je různé: tvoří nepravidelné globule M může být Ti, Ta, Nb, Hf, Th nebo Zr.
M_{23}C_6	FCC	Cr_{23}C_6 , Fe_{23}C_6 , W_{23}C_6 , Mo_{23}C_6	Může být ve tvaru globulí, desek aj., obvykle se vyskytuje na hranicích zrna.
M_6C	FCC	$\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ - $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$, $\text{Nb}_3\text{Co}_3\text{C}$, $\text{Ta}_3\text{Co}_3\text{C}$	Náhodně distribuované karbidy.
M_7C_3	HCP (hexagonální)	Cr_7C_3	Vyskytují se pouze ve slitinách typu Nimonic 80 A po vystavení teplotám nad 1000 °C. Nejčastěji tvoří deskovité částice na hranicích zrn.
M_3B_2	SCT (tetragonální prostá)	Ta_3B_2 , V_3B_2 , Cr_3B_2 , Fe_3B_2 , Mo_2FeB_2 , Nb_3B_2	Vyskytují se v niklových slitinách s obsahem B nad 0,03 %. Vypadají obdobně jako karbidy, ale nereagují s karbidickými leptadly.
MN	SCC (kubická prostá)	TiN, ZrN, NbN	Nitridy se vyskytují ve slitinách obsahujících Ti, Nb a Zr. Jsou nerozpustné pod teplotou tavení. Mají kruhové nebo obdélníkové tvary.
μ	romboedrická	Co_7W_6 , Fe_7Cr_6 , Ni_7Mo_6 , Co_7Mo_6	Vyskytují se ve slitinách s vysokým obsahem Mo a W. Tvoří se za vysokých teplot jako hrubozrná Widmanstättenova struktura.

Jemná mikrostruktura a tím i lepší pevnostní vlastnosti, je dosažena především tvářením, ať už kováním či například válcováním. Niklové superslitiny lze ale i odlévat, a tím slitiny získají hrubozrnou mikrostrukturu a v některých případech se uplatňují i tzv. monokrystaly, které nemají žádné hranice zrn a tím se zvýší teplota použitelnosti daných slitin. [27]

2.3.2 Slitina Inconel 625

Inconel je obchodní název registrované skupiny niklových superslitin společnosti Special Metals Corporation sídlící v USA. Superslitin Inconel je celá řada, zde bude ovšem trochu více popsána tato konkrétní slitina s názvem Inconel 625.

Inconel 625 lze nalézt i pod názvy jako Alloy 625, Chronin 625 či Haynes 625. Vyznačuje se výbornými pevnostními vlastnostmi, viz tab. 14, které jsou získané vytvrzením díky stárnutí materiálu. Toto vytvrzení však přináší i určitá úskalí, jakou může být poměrně špatná obrobiteľnosť. Obrábění těchto slitin tedy probíhá buď v ještě nevystárnutém stavu, případně se slitina musí předem vyžít s následným zakalením k dosažení lepší obrobiteľnosti. Výhodou Inconelu 625 je dobrá svařitelnost základními metodami MIG, MAG či WIG a také výborná odolnost vůči korozi v agresivním prostředí, zejména pak důlkové nebo štěrbinové korozi. Je odolná i vysokoteplotní oxidaci až do teploty 982 °C. To je dáno především kombinací Mo a Nb viz chemické složení v tabulce 13. [43; 45]

Tab. 13 Mechanické vlastnosti slitiny Inconel 626 za pokojové teploty [10; 43].

Mez kluzu	415 MPa
Mez pevnosti v tahu	820 až 1 050 MPa
Modul pružnosti v tahu	207 000 MPa
Pevnost při tečení	360 MPa
Tažnost	min. 30 %
Tvrdość	240 HB
Nárazová práce ISO-V	100 J
Teplota použití	až 1 000 °C

Se zvyšující se teplotou mechanická pevnost slábne a tento průběh je ukázán v tab. 15. Pro porovnání jsou zde uvedeny i pevnostní charakteristiky ostatních niklových superslitin v závislosti na teplotě. [43; 45]

Tab. 14 Chemické složení slitiny Inconel 625 [10].

Složení [hm %]	Cr	Ni	Co	Mo	Cu	Nb	Ti	Al	Fe	C
Inconel 625	21,5	61	-	9	-	3,6	0,2	0,2	2,5	0,05

Tab. 15 Pevnostní charakteristiky za různých teplot vybraných niklových superslitin řady Inconel [43].

Materiál	Pevnost v tahu [MPa]			Mez kluzu [MPa]		
	21 °C	540 °C	760 °C	21 °C	540 °C	760 °C
Inconel 600	660	560	260	285	220	180
Inconel 601	740	725	290	455	350	220
Inconel 617	740	580	440	295	200	180
Inconel 625	965	893	538	490	419	407
Inconel 718	1435	1275	950	1185	1065	740
Inconel X-750	1200	1050	-	815	725	-

Inconel 625 se díky svým vlastnostem používá v různých průmyslových odvětvích. S výhodou ji lze použít v prostředí mořské vody, například pro těžbu ropy. Dále v energetickém průmyslu pro výrobu spalovacích komor, vysokoteplotně namáhaných kotlových částí s oxidačním prostředím. V leteckém průmyslu pro výrobu proudových motorů nebo může sloužit i k výrobě částí jaderných reaktorů v jaderném průmyslu. Použití je rozmanité. [42]

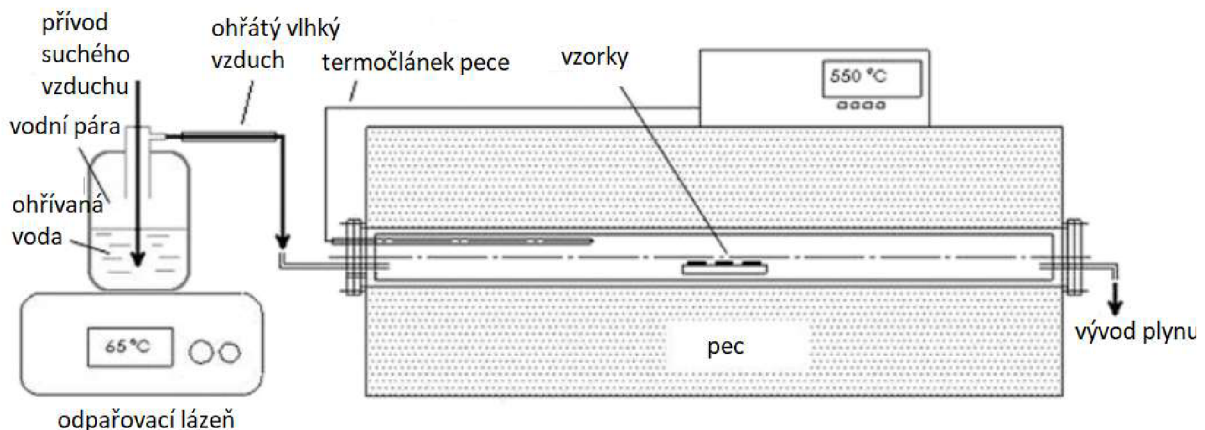
3 NÁVRH EXPERIMENTU

Tato část práce je zaměřena na přípravu vzorků, popis samotného experimentu a přípravě vhodného vybavení, které je zapotřebí k provedení testů. Podstata samotného testování spočívá ve vytvoření agresivního prostředí za pomoci směsi solí, které simulují podmínky reálného spalovacího zařízení odpadu. Tyto soli se musí umístit do vhodné zvolené nádoby s patřičnou odolností proti vysoce ohřátým roztaveným solím. V solné lázni pak bude ponořen vzorek z oceli 16Mo3, který se bude cyklicky vyhodnocovat určitým kritériem. Vzorek bude muset být vždy řádně očištěn od vzniklých oxidů a testování se ukončí cca při 1/3 původní hmotnosti vzorku.

3.1 Návrh směsi solí

3.1.1 Volba prostředí

Pro vhodné prostředí experimentu se dá uvažovat o dvou možnostech. První možností je vytvoření umělého plyného prostředí, které by simulovalo reálné podmínky pro spalování komunálního odpadu. Toto prostředí je nejjednodušší z hlediska reálných podmínek, protože ve spalovnách odpadu nejsou tlakové části přímo v kontaktu se spalovanou směsí, ale působí na ně pouze plyné prostředí vzniklé jejich spalováním. Bohužel tento způsob se zdá být nevhodným nejen z důvodu složitosti konstrukce plynového zařízení, ale také z hlediska bezpečnosti, protože spalování probíhá za vysokých teplot, kde by sloučeniny byly vysoce jedovaté pro lidský organismus. Schéma takového zařízení by mohlo vypadat například jako na obr. 30.



Obr. 30 Schéma experimentu pro plyné prostředí a 550 °C [47].

Druhou možností je vytvoření kapalného prostředí, do kterého vzorek přímo ponoříme. Toho lze docílit roztavením určitých druhů solí. Tato varianta se jeví jako vhodnější, neboť bude za potřeby pouze pec, která dosáhne určitých teplot (popsáno dále), speciální vysokoteplotní nádoby a také samotné soli. Použité soli jsou v roztaveném stavu také jedovaté, protože roztavením se produkují určité výpary, které jsou pro lidský organismus velmi nežádoucí, nicméně s kapalným médiem se dá pracovat mnohem lépe a bezpečněji, než s plyným médiem.

3.1.2 Chemické složení solí

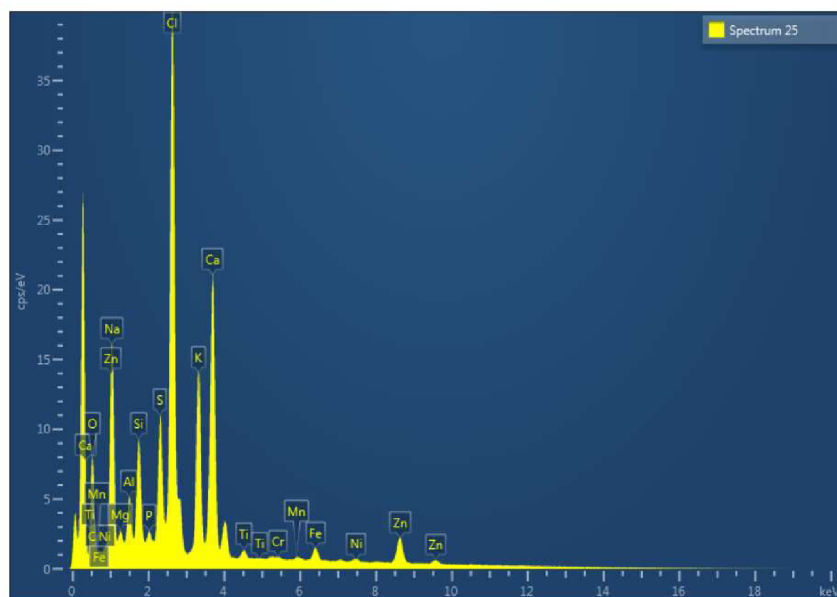
Mezi nejvíce ovlivňující parametry vysokoteplotní koroze mimo teplotu patří právě chemické složení okolního prostředí. Toto prostředí je z hlediska největší jednoduchosti zvoleno jako směs solí, které by mělo obsahovat stejné chemické prvky, jež vznikají při spalování odpadu v kotli. Aby se celý proces koroze urychlil a testování netrvalo i několik let, tyto prvky musí

být zastoupeny ve větší míře. Jako výchozí bod pro tuto volbu směsi byla provedena chemická analýza již vyřazené a zkorodované součásti z reálného kotle, a to na vyznačeném místě v obr. 31.



Obr. 31 Zkorodovaná součást ze spalovny s označeným místem pro chemickou analýzu [47].

Chemická analýza vzorku byla provedena metodou EDS a výsledky s hmotnostními podíly jednotlivých prvků lze vidět v tab. 16. a samotné spektrum prvků ukazuje obr. 32. EDS je jedna z více používaných přesných nedestruktivních rentgenových metod. Funguje na detekci charakteristického elektromagnetického vlnění, a to rentgenového záření. To vzniká při interakci svazku elektronů s povrchem materiálu vzorku ve formě fotonů a je možné určit jednotlivé prvky zastoupené ve vzorku i s jejich množstvím. Pro tyto účely se v přístroji používá pevnolátkový křemíkový detektor, který při dopadu fotonů vytváří tzv. elektron-děravé páry. Počet těchto párů je pak přímo úměrný energii fotonů, a na základě toho lze jednotlivé prvky rozlišit, vzniká EDS spektrum. Největší zastoupení pak tvoří prvky O, S, K, Cl, Ca, Zn a Na, kde O tvoří sloučeniny oxidů se s většinou prvků. To lze potvrdit i studii jako [48-55], které popisují nejčastější prvky ve spalovnách komunálního odpadu.



Obr. 32 Spektrum prvků vzorku metodou EDS [47].

Tab. 16 Chemické složení nečistot z povrchu vzorku ze spalovny z obr. 31 [47].

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	wt %	wt%Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
O	K series	13,7	0,04610	24,42	0,46	41,69	SiO2	Yes
Na	K series	9,20	0,03882	9,07	0,13	10,78	Albite	Yes
Mg	K series	0,61	0,00405	0,78	0,04	0,88	MgO	Yes
Al	K series	1,79	0,01288	1,93	0,03	1,95	Al2O3	Yes
Si	K series	3,70	0,02933	3,52	0,04	3,42	SiO2	Yes
P	K series	0,79	0,00444	0,49	0,03	0,43	GaP	Yes
S	K series	5,38	0,04632	4,44	0,05	3,78	FeS2	Yes
Cl	K series	23,86	0,20848	20,26	0,14	15,61	NaCl	Yes
K	K series	11,14	0,09439	9,13	0,07	6,38	KBr	Yes
Ca	K series	17,62	0,15740	15,00	0,11	10,22	Wollastonite	Yes
Ti	K series	0,63	0,00627	0,64	0,03	0,36	Ti	Yes
Cr	K series	0,11	0,00112	0,11	0,03	0,06	Cr	Yes
Mn	K series	0,24	0,00241	0,23	0,04	0,11	Mn	Yes
Fe	K series	1,82	0,01824	1,69	0,05	0,82	Fe	Yes
Ni	K series	0,55	0,00554	0,49	0,05	0,23	Ni	Yes
Zn	K series	8,24	0,08236	7,80	0,11	3,26	Zn	Yes

Dalším krokem pro volbu směsi je vytipovat několik solí, které se dají snadno pořídit a nejsou v základním stavu jedovaté a nebezpečné pro lidský organismus. Pro tento účel se vycházelo z několika experimentů a solí, které zde byly použity. Výčet některých použitelných solí ukazuje tabulka 17.

Tab. 17 používané soli s odkazem na experimenty, ve kterých figurovaly.

Síran sodný	Oxid vanadičný	Chlorid sodný	Chlorid draselný	Dusičnan draselný	Dusičnan sodný
Na ₂ SO ₄	V ₂ O ₅	NaCl	KCl	KNO ₃	NaNO ₃
[48; 49; 51; 53; 54]	[48; 49]	[50]	[50]	[52]	[52]
Uhličitan draselný	Chlorid zinečnatý	Síran draselný	Oxid siřičitý	Chlorid hořečnatý	Uhličitan sodný
K ₂ CO ₃	ZnCl ₂	K ₂ SO ₄	SO ₂	MgCl ₂	Na ₂ CO ₃
[50]	[50]	[51]	[53; 54]	[55]	[55]

Na základě tabulky 16 a tabulky 17 se zvolily 3 směsi solí, a to Na_2SO_4 , NaCl a KCl . Tyto směsi pak obsahují prvky S, Na, K a Cl, které zastupují z celé chemické analýzy zkorodované součásti 42,9 % všech prvků, což lze vidět v tabulce 21. Ze vzorku ze spalovny se nacházely i další prvky s poměrně velkým zastoupením (15 % Ca a 7,8 % Zn), nicméně u těchto prvků se nepředpokládá, že by způsobovaly korozi a ve směsi solí se vynechají.

Nyní je potřeba zjistit relativní atomové hmotnosti jednotlivých prvků Ar, a také jejich jednotlivé zastoupení v solích. To lze krásně vidět v tabulkách 18, 19 a 20. (w_t je označení pro hmotnostní podíl)

Tab. 18 Rozdělení prvků pro Na_2SO_4 .

Na_2SO_4	S	Na	O	celkem
počet atomů	1	2	4	7
Ar	32,066	22,990	15,999	142,043
w _t [%]	22,57	32,37	45,06	100,00

Tab. 19 Rozdělení prvků pro NaCl .

NaCl	Na	Cl	celkem
počet atomů	1	1	2
Ar	22,990	35,453	58,442
w _t [%]	39,34	60,66	100,00

Tab. 20 Rozdělení prvků pro KCl .

KCl	K	Cl	celkem
počet atomů	1	1	2
Ar	39,0983	35,453	74,551
w _t [%]	52,45	47,55	100,00

Když nepočítáme kyslík, který je součástí oxidů a v peci bude také přítomen, tak máme nyní 3 směsi se čtyřmi prvky. Tyto prvky pak tvoří dohromady 42,9 % hmotnostního podílu ze zkorodovaného vzorku, ale každý prvek má zde jiné zastoupení. Proto je nutný přepočítání opět na hmotnostní podíl, ale tentokrát pouze z těchto 4 prvků, viz tab. 21.

Tab. 21 Přepočítání hmotnostních podílů prvků.

	S	Na	K	Cl	celkem
w _t [%] z EDS	4,44	9,07	9,13	20,26	42,9
w _t	0,10	0,21	0,21	0,47	1
w _t [%]	10,35	21,14	21,28	47,23	100

Jako poslední je nutné si určit procentuální zastoupení z každé směsi a vypočítat jednotlivé hmotnostní podíly w_t . Tyto podíly by pak měly být cca podobné od původních hmotnostních podílů ze zkorodované součásti. Vypočítané hodnoty pro zvolenou směs 35 hm. % Na_2SO_4 , 30 hm. % KCl a 35 hm. % NaCl jsou v tabulce 22.

Tab. 22 Přepoččet na hmotnostní podíly jednotlivých prvků ze zvolených solí.

	S	Na	K	Cl	celkem
35 % Na₂SO₄	7,90	11,33	0	0	19,23
30 % KCl	0	0	15,73	14,27	30,00
35 % NaCl	0	13,77	0	21,23	35,00
celkem	7,90	25,10	15,73	35,50	84,23
w_t	0,09	0,30	0,19	0,42	1,00
w_t [%]	9,38	29,80	18,68	42,14	100,00

Jak lze vidět hodnoty w_t v tabulce 21 a v tabulce 22, tak se hodnoty liší nejvíce u Na, a to až o 8 %. Tento rozdíl nevadí, neboť hodnoty jsou stejně převážně orientační z důvodu možné nepřesnosti chemické analýzy a také z důvodu nehomogenity látek ve spalovacím procesu. Použité soli a jejich základní charakteristika je pak vypsána v tabulce 23.

Tab. 23 Použité soli a jejich základní charakteristika [47].

Název	síran sodný	chlorid sodný	chlorid draselný
Chemická značka	Na ₂ SO ₄	NaCl	KCl
Teplota tání [°C]	884	801	770
Teplota varu [°C]	1 429	1 413	1 411
Hustota [g/cm³]	2,665	2,163	1,989
Bezpečnost	může způsobit astma nebo podráždění očí	jedlá sůl	jedovaté výpary

Všechny soli mají teplotu varu nižší a teplotu tání vyšší, než teplota v peci navržená pro experiment a celá směs bude tedy pouze v kapalném stavu. Důležité je upozornit, že ačkoliv budou soli v kapalném stavu, tak mohou vznikat jedovaté výpary a v celém experimentu je nutno zacházet s patřičnými opatřeními a bezpečností.

3.2 Sledované kritérium

V současné době existuje mnoho metod pro vyhodnocení elektrochemické koroze, případně korozní odolnosti ve vodivých prostředích. Tyto metody jsou vesměs založeny na pozorování dějů v elektrolytech a umožňují například identifikaci korozních mechanismů nebo výpočet korozní rychlosti. Tyto metody pro vyhodnocení koroze mohou být potenciodynamické, potenciostatické, galvanostatické, metody elektrochemického šumu nebo impedační spektroskopie [28], nicméně v této práci se jedná především o chemickou korozi a postačí nám jednodušší přístup.

V publikovaných pracích [48-55] již byly prováděny podobné experimenty, kde se při chemicky agresivním prostředí sledoval úbytek materiálu za zvýšené teploty. Tyto teploty, stejně jako použitá média a chemické složení směsi jsou různé, nicméně téměř vždy se sledoval hmotnostní úbytek materiálu na plochu [mg/cm²]. Z teorie koroze je pak známo, že na rychlost koroze má vliv mnoho faktorů jako zejména teplota, tlak nebo i velikost korozní plochy, která je v kontaktu s oxidickým prostředím. Ovšem pro zjednodušení bude v této práci sledován pouze hmotnostní úbytek [g], ale plocha vzorku v čase již nebude pozorována ani nijak měřena.

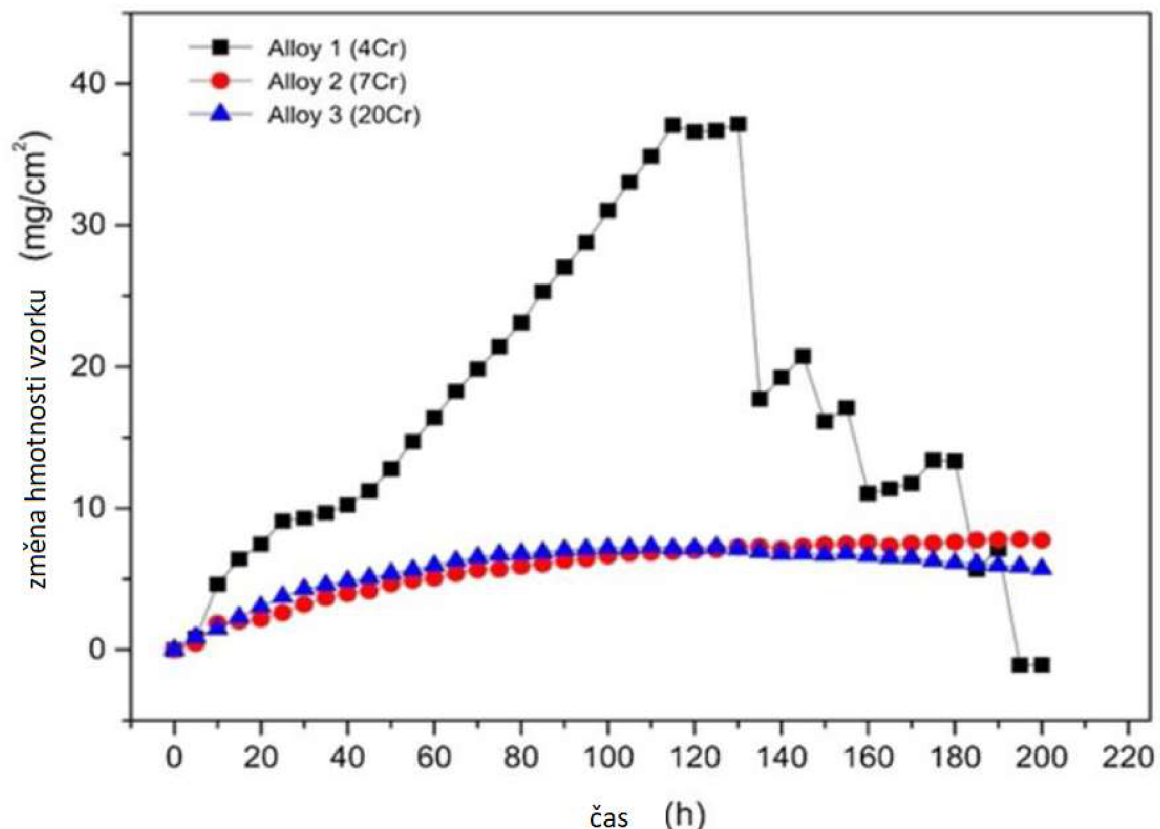
Očekává se totiž, že s přibývajícím časem vzorku v peci se povrch bude zmenšovat a vyhodnocení hmotnosti na plochu by bylo značně nepraktické. Dalším předpokladem experimentu je vytvoření rovnoměrné koroze, protože vzorky budou po celou dobu měření celé ponořeny ve stejné směsi. Změna hmotnosti vzorku po každém cyklu měření bude zaznamenána pomocí digitální kapesní mikrováhy s přesností 0,001 g. Tento parametr v závislosti na čase by měl být postačujícím pro vyhodnocení průběhu vysokoteplotní koroze, která je předmětem této práce.

Hmotnost vzorků se bude vážit po každém cyklu, který je předběžně stanoven na dobu $T = 20$ min. Testování se bude opakovat jednotlivě po stanovených cyklech až do předběžného úbytku vzorku na $1/3$ z původní hmotnosti. Jakmile vzorky dosáhnou cca této hodnoty, tak bude měření pozastaveno. Odhad počtů testovacích cyklů je na 10-20, v závislosti na zvolené teplotě, kde větší teplota v peci znamená rychlejší korozní opotřebení.

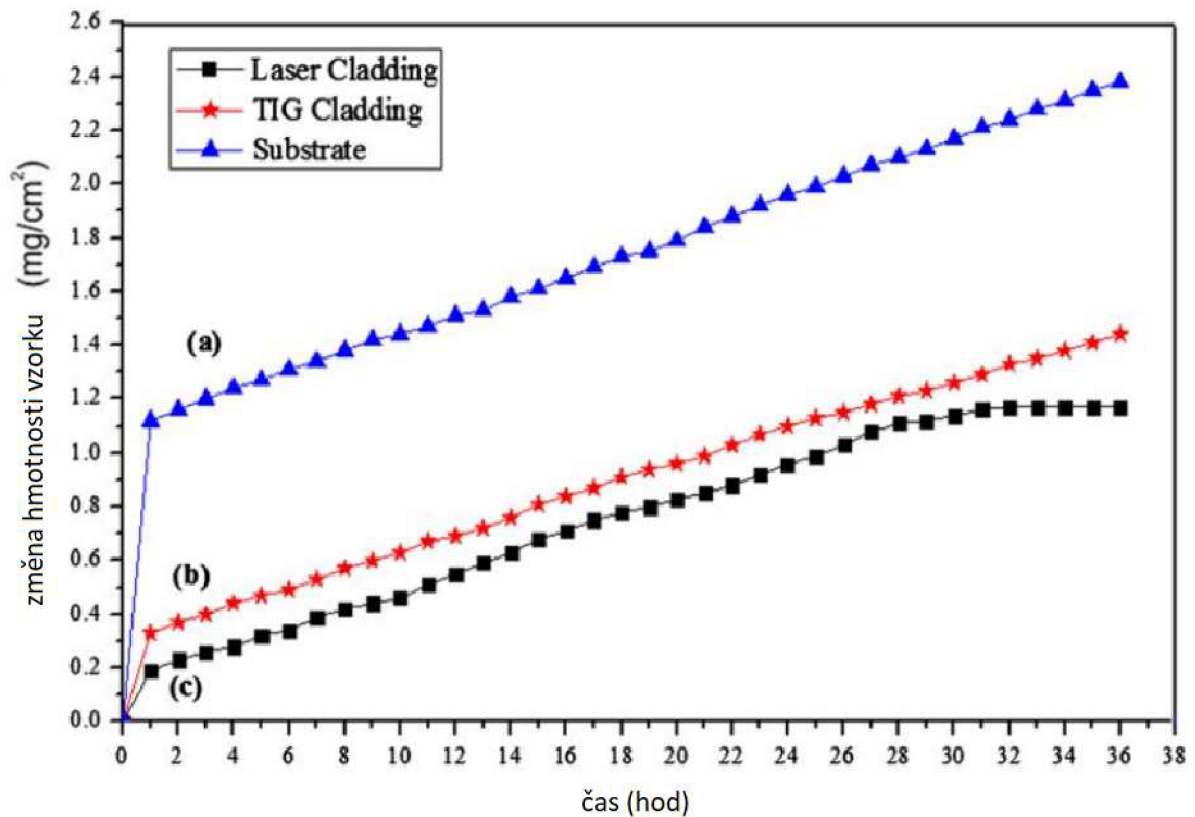
3.3 Volba teploty experimentu

Délka experimentu je primárně závislá od teploty prostředí, při které koroze bude probíhat. Zákonitě lze říci, že čím větší teplota, tím je silnější korozní účinek na materiál. Tato doba se v závislosti na teplotě může pohybovat v rozmezí od hodin až po několik měsíců, a proto je nutné zvolit vhodnou teplotu.

V rešerši vysokoteplotní koroze bylo zaznamenáno několik již proběhlých experimentů, viz obr. 33 a 34 [56; 57], na základě kterých lze odhadnout a určit potřebnou teplotu přičemž cílem testování je rychlost koroze urychlit z původních řádově měsíců až let do několika hodin.



Obr. 33 Úbytek materiálu v 5 wt % Na_2SO_4 + 25 wt % NaCl, 900 °C, 200 h [56].



Obr. 34 Úbytek materiálu v 60 Wt % Na₂SO₄ a V₂O₅, 900 °C, 36 h [57].

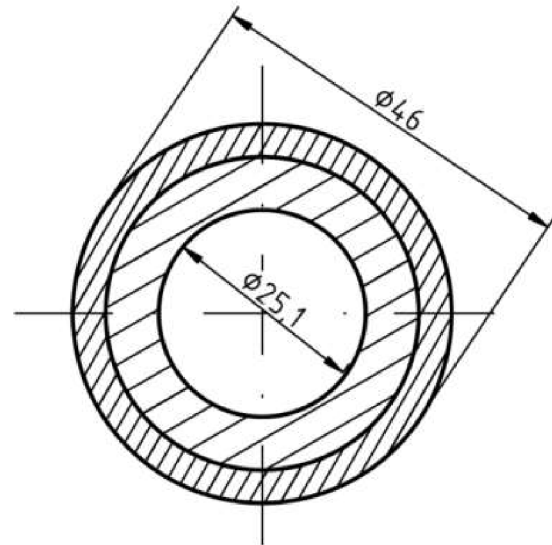
Z Jak lze vidět z těchto ukázek proběhlých experimentů, tak se jeví jako nejvhodnější varianta použití teplot 900 °C, 975 °C a 1 050 °C. Tyto teploty pak byly pouze odhadnuty na základě toho že chceme jednak testování značně urychlit na jednotky hodin a jednak máme výrazně agresivnější prostředí obsahující chlór. Pokud by úbytek materiálu byl příliš pomalý, teplota by se musela dále zvýšit. Měření při teplotě 1 050 °C a při stejném chemickém složení solné směsi již bylo provedeno v rámci zadaného projektu, a pro doplnění zde budou tedy použity pro experiment teploty 900 °C a 975 °C.

3.4 Příprava vzorků

V reálném provozu je použito sendvičových trubek, které se skládají ze základního (zde zkoumaného) materiálu 16Mo3, a z navařené vrstvy niklové superslitiny Inconel 625. Trubka se tedy skládá ze dvou materiálů, které mají přesně dané rozměry, ze kterých budeme vycházet při volbě vzorků pro experiment. Rozměry trubky ukazuje obr. 35 [58].

Limitujícím faktorem je velikost testovacích nádob, které mají průměr 80 mm, viz další podkapitola, proto byl jako výchozí tvar vzorku kvádr o rozměrech cca 50x20x2 mm. Tyto rozměry jsou ovšem pouze orientační, neboť úplně nezáleží na rozměrech a přesnosti výroby a reálné rozměry se mohou mírně lišit. Pro každou teplotu je zvoleno použití 3 vzorků ze základního materiálu, protože při měření jednoho vzorku by výsledky byly nevěrohodné. Bude tedy nutné nechat vyřezat 6 podobných vzorků s původními hmotnostmi před zahájením samotného testování, viz tab. 24.

Rozměry trubky:
 Vnější průměr trubky max: $D=38\text{mm}$
 Tloušťka stěny: $t=6,3\text{mm}$
 Vnější průměr návaru: $D=46\text{mm}$
 Tloušťka návaru max: $t=4\text{mm}$



Obr. 35 Řez sendvičové trubky [58].

Tab. 24 Vzorky 1 až 6 s hmotnostmi.

16Mo3	900 °C			975 °C		
vzorek č.	1	2	3	4	5	6
hmotnost [g]	27,237	27,780	23,968	26,121	29,437	25,657

Takto vyrobené vzorky byly očištěny od případné známky koroze, odmaštěny, a byly také obroušeny ostré hrany, protože by v solné lázni zoxidovaly téměř okamžitě a naměřené hodnoty by tak byly odlišné. Ve vzorcích také nesmí být žádné spáry, kde by hrozilo hromadění agresivní látky a tak urychlené korozi. Dále byl odbroušen roh, případně dva rohy vzorku z důvodu jednodušší identifikace po vytáhnutí z pece. V neposlední řadě byla do vzorků vyvrtána díra vrtákem o průměru 2 mm pro lepší manipulaci se vzorky v peci. Dírou je prostrčen 1 mm drát z niklové slitiny Inconel 625, za který se ponořený vzorek snáze uchopí pomocí slévárenských kleští.

3.5 Technické vybavení

3.5.1 Vysokoteplotní pec

Základním potřebným vybavením pro zhotovení testování je vysokoteplotní pec. Ta byla zvolena na základě požadované teploty, která se pohybuje v rozsahu 900 až 1 050 °C, a na základě požadované těsnosti pece z důvodu výparů ze solné lázně.

Zvolena byla keramická komorová pec viz obr. 36 s komerčním označením Kittec CBN 33/ TC 44. Tato pec se vyznačuje především lehkou konstrukcí z nerezové oceli. Pec je konstruována pro plnění zepředu a její velikou výhodou jsou jednoduše a cenově dostupné topné spirály, které při testech podléhají náročným podmínkám a zrychlené korozi kvůli výparům z testovacích solí. Tyto spirály jsou kryté v drážkách cihel pro omezení kontaktu s náplní pece. Komora je vyzděná z porézních žáruvzdorných cihel K23. Mezi nerezovým pláštěm a cihlami je přidána izolační vlna, a v peci je instalován velmi kvalitní termočlánek typu Pt/PtRh 10%, který je umístěn tak, aby byl z větší části ochráněn od nežádoucích vlivů. Základní technické parametry zmíněné pece ukazuje tab. 25. [59; 60]

Tab. 25 Základní technické parametry pece Kittec CBN 33/TC 44 [59; 60].

Konstrukce	Komorová pec
Energie	Elektrická
Maximální teplota	1 320 °C
Výkon	3 kW
Napětí	230 V
Přípojka	13 A
Objem	34 dm ³
Šířka vypalovacího prostoru	340 mm
Výška vypalovacího prostoru	285 mm
Hloubka vypalovacího prostoru	340 mm
Vnější šířka	590 mm
Vnější hloubka	645 mm
Vnější výška celkem podstavce	1 405 mm
Hmotnost	40 kg



Obr. 36 pec Kittec CBN 33/TC 44.

3.5.2 Nádoba pro solnou lázeň

Příprava testovacích nádob je obzvlášť problematická, protože běžně používané komponenty pro vysokoteplotní použití většinou nevydrží takto náročné podmínky, které je potřeba nasimulovat. Postupně bylo v prostoru fakulty FSI v Brně otestováno několik druhů šamotovým a keramických nádob nebo žárovevných nádob s keramickým nástřikem z Al_2O_3 , nicméně tyto nádoby, stejně jako zkoumané vzorky, podléhají zrychlené korozi a nemají příliš velkou životnost. Pro ukázkou je v obr. 37 a 38 vidět vyzkoušenou kovovou nádobu z materiálu EN 1.4841 s keramickým nástřikem po 2 hodinách a po 24 hodinách provozu při teplotě $1\,050\text{ °C}$. Funkčním řešením se nakonec ukázalo použití **keramických tavicích misek (obr. 39)**, které měli na povrchu vnitřní strany vytvořenou vrstvu vysokoteplotní glazury.



Obr. 37 Nádoba z EN 1.4841 po 2 hodinách v peci [47].



Obr. 38 Nádoba z EN 1.4841 po 24 hodinách v peci [47].

Tyto keramické misky jsou vhodné z hlediska cenové dostupnosti a použití až do teplot $2\,000\text{ °C}$. Průměr misek je zvolen 85 mm , aby bylo umožněno zcela ponořit měřený vzorek do solné lázně. Vytvoření glazury, tedy jakési ochranné vrstvy, je pak velmi důležitým krokem k zabránění vsáknutí solné lázně do struktury misky. Použitá glazura je tekutá s označením **tekutá glazura LK**. Dodává materiálu barevný povlak, který musí být důkladně nanesen v několika vrstvách na očištěný a odmaštěný povrch, který se následně vypálí v peci za vysoké teploty. Teplota výpalu použité glazury se pohybuje okolo $1\,250\text{ °C}$. Tímto se na misce vytvoří hladký a pevný povrch, který nepropustí solnou lázeň a výrazně tak zvýší životnost keramických misek. Glazura neobsahuje olovo, kadmium a ani další nebezpečné látky, a její použití je tak pro lidský organismus bezpečné. Běžně lze tyto glazury zakoupit v plastových nádobách v hmotnosti $1,5\text{ kg}$, případně 15 kg .



Obr. 39 Keramické tavící misky různých průměrů.

3.5.3 Další vybavení

Mimo již zmíněné technické vybavení je nutné mít nástroje pro manipulaci se vzorky. Teplota v peci se pohybuje okolo 1 000 °C a je tedy nutné použít ochranu proti popálení, dále nástroj pro vyjmutí vzorků z pece a v neposlední řadě ochrana proti solným výparům, které mohou být toxické. V dílně FSI v Brně je použito:

- Slévárenské tepluodolné rukavice značky MEFISTO DM
- Slévárenské kleště určeny pro manipulaci s horkými předměty
- Ochranný štít obličeje Š-P 28
- Plynová maska opakovatelně použitelná s dvěma filtry 3M
- Digitální mikrováha s rozlišením 0,001 g
- Jednotlivé soli KCl, NaCl a Na₂SO₄
- Drát průměru 1 mm ze slitiny Inconel 625

4 TESTOVÁNÍ VZORKŮ

Praktická část této práce je zaměřena na provedení samotného experimentu, který se zabývá urychlenou korozí v uměle vytvořeném prostředí simulující reálné podmínky ve spalovnách komunálního odpadu. Toto prostředí je dosaženo vhodně zvolenými soli s takovým chemickým složením, které bylo zjištěno na již vyřazených součástech spaloven, viz předchozí kapitola, za současného působení vysoké teploty. Je zde ukázán průběh postupující koroze z hlediska hmotnostního úbytku doplněný o fotky jednotlivých vzorků. Výsledné hodnoty jsou pak vzájemně porovnány a zhodnoceny.

4.1 Testování vysokoteplotní koroze při různých teplotách

Experiment je navrhnut na teploty 900 °C, 975 °C a 1 050 °C, přičemž měření poslední nejvyšší z teplot nebylo součástí této práce, ale hodnoty se převzali ze stejného projektu. Jsou zde prezentovány a porovnány všechny výsledky, včetně vysokoteplotní koroze slitiny Inconel 625, jejíž zkoumání je též součástí stejného projektu.

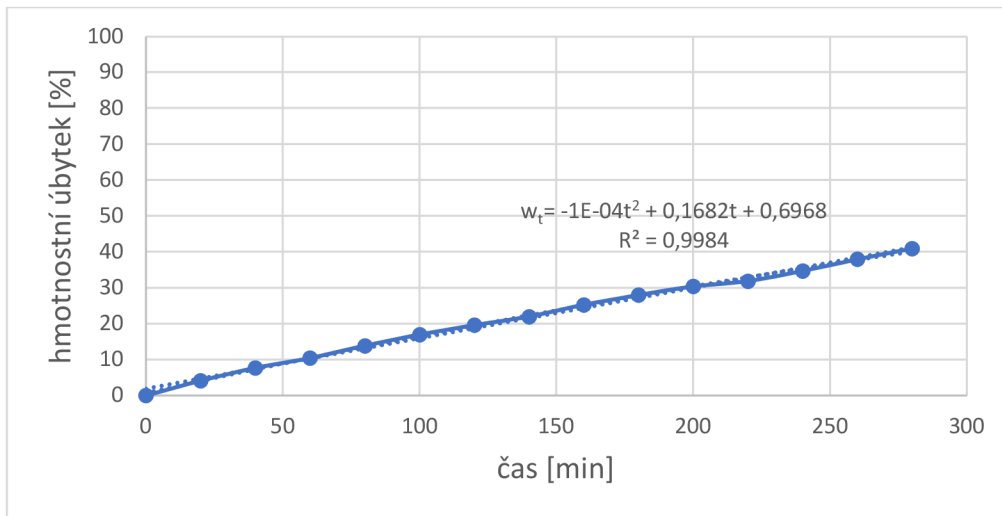
4.1.1 Teplota 900 °C

Teplota 900 °C je ze všech navrhnutých teplot nejmenší a dalo se tedy zde očekávat, že hmotnostní úbytek materiálu bude nejmenší ze všech. Testování sice mělo být ukončeno na cca 1/3 původní hmotnosti jednotlivých vzorků, nicméně pro lepší porovnání výsledných hodnot s dalšími teplotami byl experiment ukončen po již po 280 minutách vzorků v peci. Po této době byl hmotnostní úbytek cca 40 %, ale počet naměřených hodnot pro případné budoucí využití výsledků, které lze vidět v tab. 26, je zcela dostatečný. Po každé cyklu v délce 20 minut byly vzorky očištěny, jednotlivě zváženy a přepočítány na hmotností procentuální úbytek.

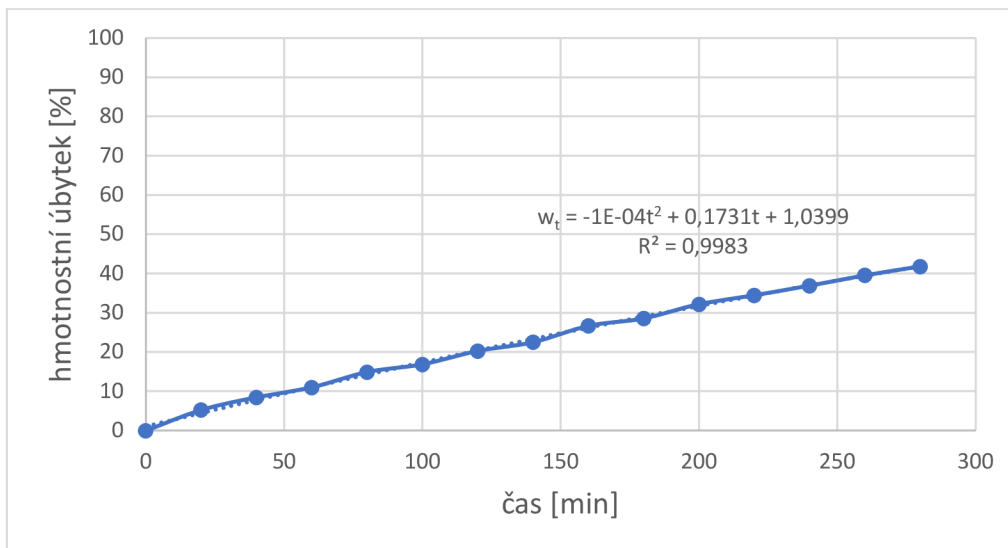
Tab. 26 Naměřené hodnoty hmotností vzorků 1 až 3 v čase při teplotě 900 °C.

16Mo3; 900 °C		vzorek č. 1		vzorek č. 2		vzorek č. 3	
čas [min]	č.	váha [g]	hm. úbytek [%]	váha [g]	hm. úbytek [%]	váha [g]	hm. úbytek [%]
0	1	27,237	0	27,780	0	23,968	0
20	2	26,112	4,130	26,321	5,252	23,175	3,309
40	3	25,144	7,684	25,433	8,449	22,378	6,634
60	4	24,402	10,409	24,720	11,015	21,749	9,258
80	5	23,459	13,871	23,639	14,906	20,921	12,713
100	6	22,620	16,951	23,097	16,857	20,056	16,322
120	7	21,896	19,609	22,144	20,288	19,466	18,783
140	8	21,256	21,959	21,525	22,516	18,722	21,888
160	9	20,358	25,256	20,366	26,688	18,325	23,544
180	10	19,621	27,962	19,841	28,578	17,343	27,641
200	11	18,966	30,367	18,834	32,203	16,950	29,281
220	12	18,564	31,843	18,207	34,460	16,071	32,948
240	13	17,788	34,692	17,520	36,933	15,373	35,860
260	14	16,904	37,937	16,788	39,568	14,899	37,838
280	15	16,089	40,930	16,167	41,803	14,594	39,110

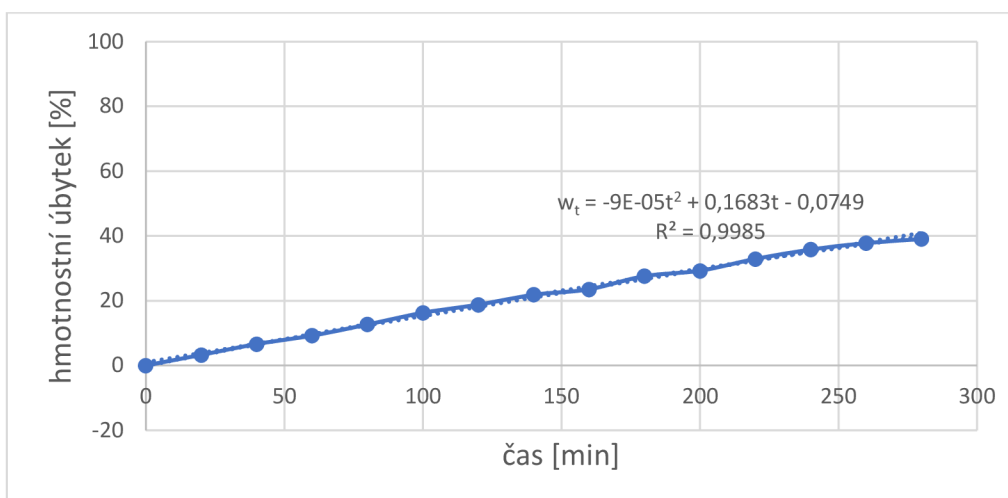
Hodnoty z tab. 26 pak byly následně vyneseny do grafů 40 až 43, kde lze hmotností úbytek jednotlivých vzorků 1-3 v závislosti na čase lépe vidět.



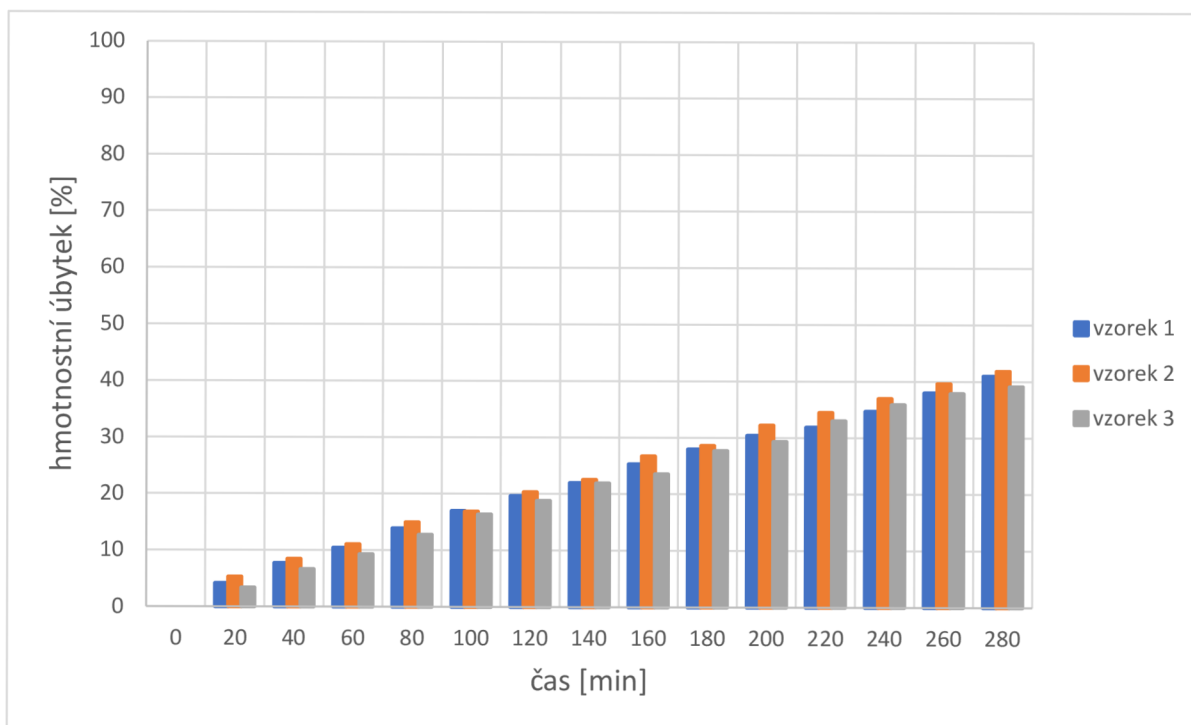
Obr. 40 Hm. úbytek vzorku č. 1 v čase, mat. 16Mo3 při 900 °C.



Obr. 41 Hm. úbytek vzorku č. 2 v čase, mat. 16Mo3 při 900 C°.



Obr. 42 Hm. úbytek vzorku č. 3 v čase, mat. 16Mo3 při 900 °C.



Obr. 43 Hmotnostní úbytek jednotlivých vzorků 1-3 z 16Mo3 v čase při teplotě 900 °C.

Průběh koroze na vzorcích je zachycen na obr. 44 až 47, kde byly vzorky vyfoceny vždy mezi cykly, a to v čase $T = 0$ min, $T = 80$ min, $T = 180$ min a $T = 280$ min.



Obr. 44 Vzorky 1-3 z 16Mo3 v čase $T = 0$ min při 900 °C.



Obr. 45 Vzorky 1-3 z 16Mo3 v čase $T = 80$ min při 900 °C.


 Obr. 46 Vzorky 1–3 z 16Mo3 v čase $T = 180$ min při 900 °C .

 Obr. 47 Vzorky 1–3 z 16Mo3 v čase $T = 280$ min při 900 °C .

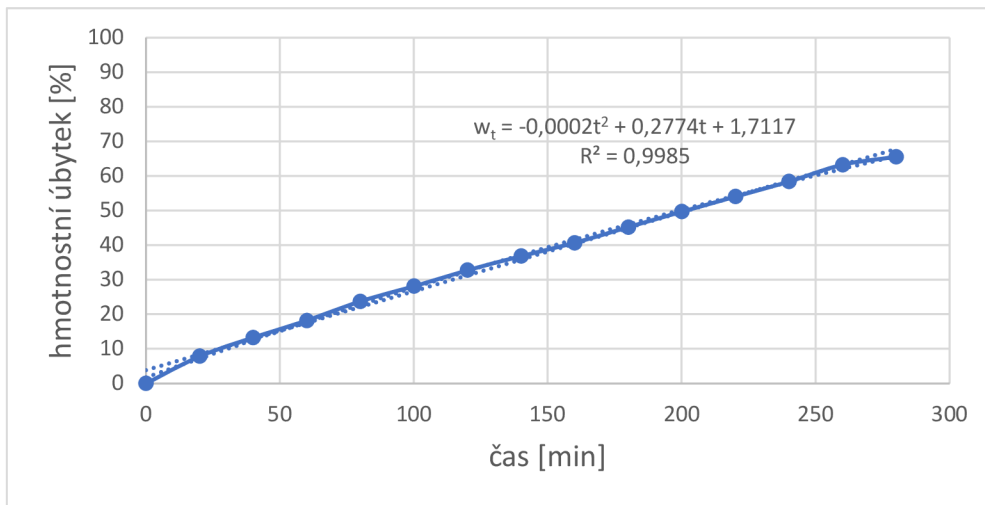
4.1.2 Teplota 975 °C

Měření probíhalo jako u předešlé teploty po cyklech v délce 20 minut, kdy vzorky byly očištěny, jednotlivě zváženy a přepočteny na hmotnostní procentuální úbytek. Tyto hodnoty lze nalézt v tab. 27. Dále z naměřených hodnot pro vzorky 4 až 6 byly opět udělány grafy pro lepší vizualizaci průběhu koroze, to lze nalézt v obr. 48 až 51.

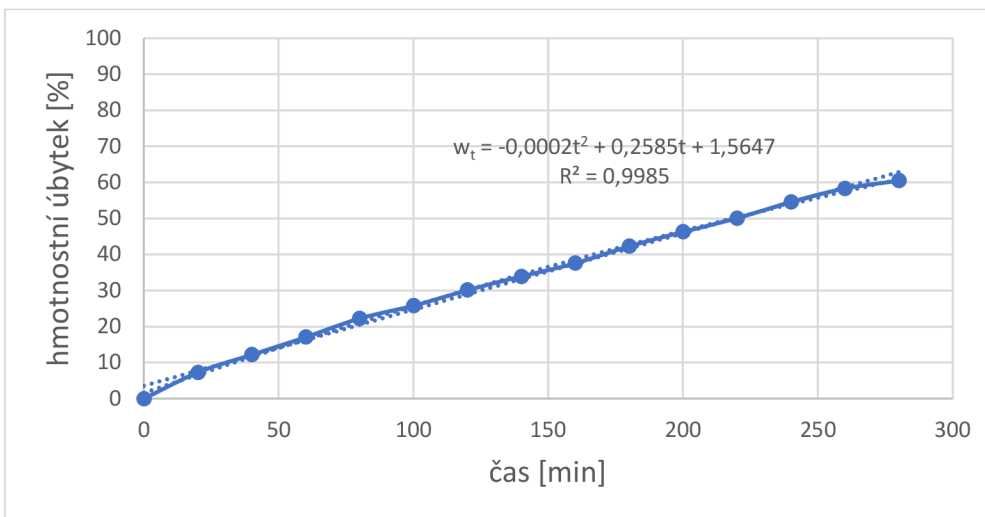
 Tab. 27 Naměřené hodnoty hmotností vzorků 4 až 6 v čase při teplotě 975 °C .

16Mo3; 975 °C		vzorek č. 4		vzorek č. 5		vzorek č. 6	
čas [min]	č.	váha [g]	hm. úbytek [%]	váha [g]	hm. úbytek [%]	váha [g]	hm. úbytek [%]
0	1	26,121	0	29,437	0	25,657	0
20	2	24,073	7,840	27,285	7,311	23,792	7,269
40	3	22,656	13,265	25,835	12,236	22,542	12,141
60	4	21,372	18,181	24,404	17,098	21,281	17,056
80	5	19,918	23,747	22,877	22,285	20,000	22,049
100	6	18,777	28,115	21,837	25,818	18,917	26,270
120	7	17,570	32,736	20,559	30,159	17,877	30,323
140	8	16,506	36,809	19,449	33,930	16,687	34,961
160	9	15,503	40,649	18,367	37,606	15,594	39,221
180	10	14,317	45,190	16,980	42,317	14,565	43,232
200	11	13,136	49,711	15,801	46,323	13,522	47,297
220	12	12,002	54,052	14,695	50,080	12,444	51,499
240	13	10,868	58,394	13,357	54,625	11,398	55,575
260	14	9,601	63,244	12,257	58,362	10,392	59,496
280	15	9,000	65,545	11,624	60,512	9,573	62,689

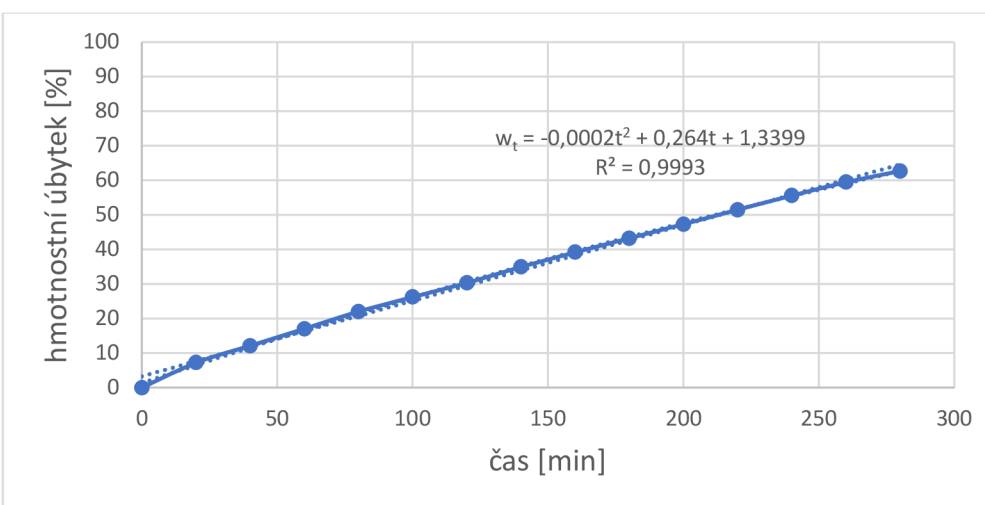
U teploty 975 °C se již očekával větší hmotnostní úbytek než u předešlé teploty a již se měření mohlo opakovat do doby, než vzorky měly 1/3 původní hmotnosti. To se samozřejmě mohlo opakovat i u teploty 900 °C, ale měření by bylo více než je zapotřebí. Zde byl tedy hmotnostní úbytek cca 60 % a vzorky byly v peci o celkové délce opět 280 minut.



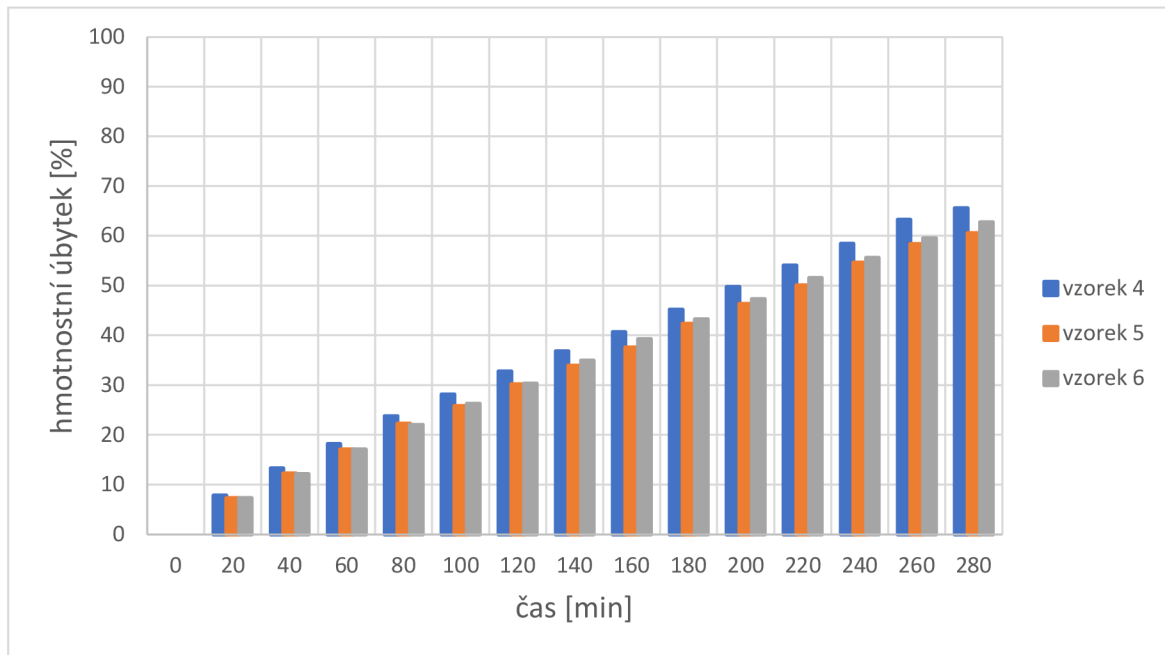
Obr. 48 |Hm. úbytek vzorku č. 4 v čase, mat. 16Mo3 při 975 °C.



Obr. 49 |Hm. úbytek vzorku č. 5 v čase, mat. 16Mo3 při 975 °C.



Obr. 50 |Hm. úbytek vzorku č. 6 v čase, mat. 16Mo3 při 975 °C.



Obr. 51 Hmotnostní úbytek jednotlivých vzorků 4-6 z 16Mo3 v čase při teplotě 975 °C.

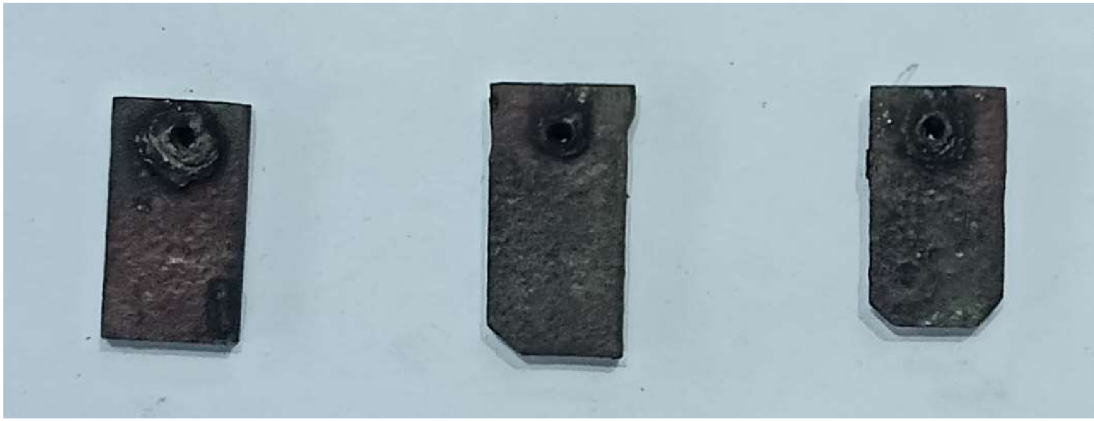
Průběh koroze na vzorcích 4-6 je zachycen na obr. 52 až 55, kde se vzorky vyfotily vždy po několika cyklech, a to v časech $T = 0$ min, $T = 80$ min, $T = 180$ min a $T = 280$ min.



Obr. 52 Vzorky 4-6 z 16Mo3 v čase $T = 0$ min při 975 °C.



Obr. 53 Vzorky 4-6 z 16Mo3 v čase $T = 80$ min při 975 °C.


 Obr. 54 Vzorky 4–6 z 16Mo3 v čase $T = 180$ min při 975 °C.

 Obr. 55 Vzorky 4–6 z 16Mo3 v čase $T = 280$ min při 975 °C.

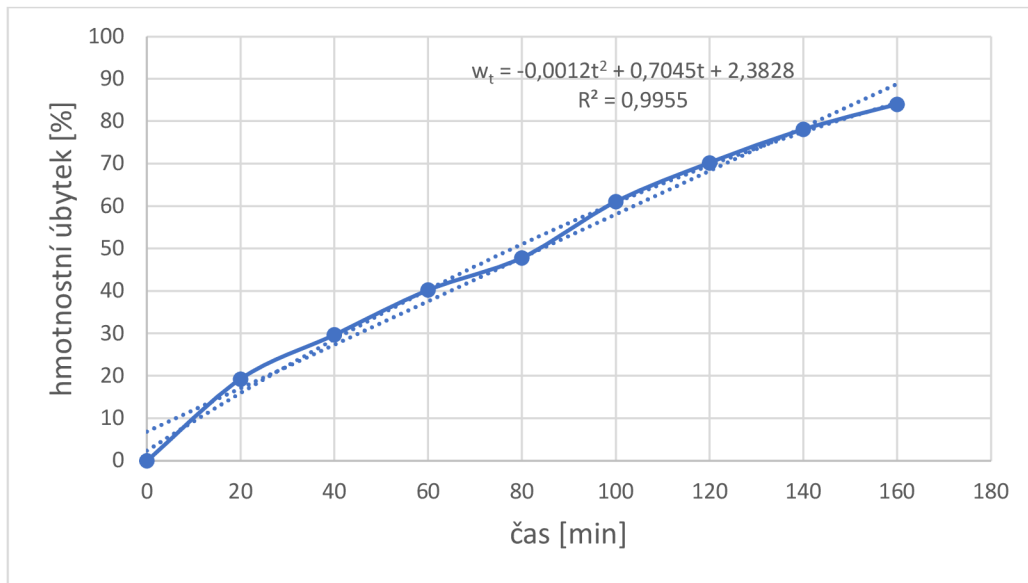
4.1.3 Teplota $1\,050$ °C

Při této nejvyšší navržené teplotě $1\,050$ °C se dal očekávat velmi rychlý proces koroze předcházející rapidnímu úbytku materiálu, protože z předešlé rešerše je známo, že s rostoucí teplotou výrazně roste i vysokoteplotní koroze. Toto bylo pozorováno na naměřených hodnotách zaznamenaných v tab. 28. Vzorky v peci nebyly jako u předchozích teplot 280 min, ale pouze 160 min, a i tak lze pozorovat větší hmotnostní úbytky než při menších teplotách. V případě vzorku č. 7 byla koroze tak rozsáhlá, že další měření nebylo již možné. Pokud vzorek dosáhne hodnoty v jednotkách gramů, tak se s ním totiž velmi těžko manipuluje za použití slévárenských kleští a testování se při této podmínce již ukončilo. Tyto hodnoty jsou zde pouze pro porovnání s ostatními, avšak jsou převzaty [61].

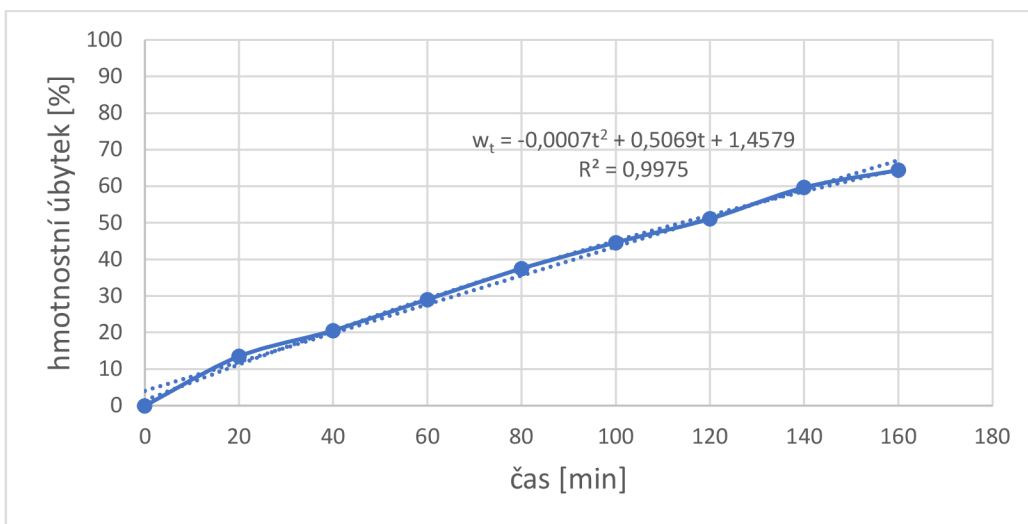
 Tab. 28 Naměřené hodnoty hmotností vzorků 7 až 9 v čase při teplotě $1\,050$ °C [61].

16Mo3; 1 050 °C		vzorek č. 7		vzorek č. 8		vzorek č. 9	
čas [min]	č.	váha [g]	hm. úbytek [%]	váha [g]	hm. úbytek [%]	váha [g]	hm. úbytek [%]
0	1	20,168	0	21,361	0	20,790	0
20	2	16,278	19,288	18,475	13,511	17,824	14,266
40	3	14,177	29,705	16,964	20,584	16,495	20,659
60	4	12,050	40,252	15,153	29,062	14,704	29,274
80	5	10,515	47,863	13,344	37,531	12,912	37,893
100	6	7,850	61,077	11,827	44,633	11,052	46,840
120	7	6,000	70,252	10,439	51,131	9,405	54,762
140	8	4,410	78,134	8,607	59,707	8,240	60,366
160	9	3,218	84,047	7,597	64,435	6,428	69,081

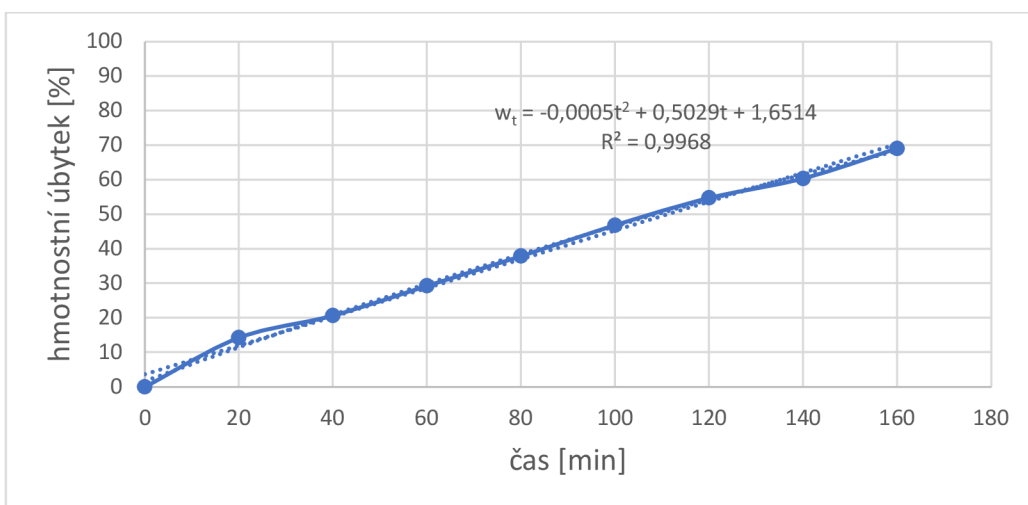
Průběh koroze vzorků 7-9 v čase při teplotě 1050 °C pak lze vidět přehledně v grafu 56 až 59, které byly vytvořeny z naměřených hodnot viz tab. 28.



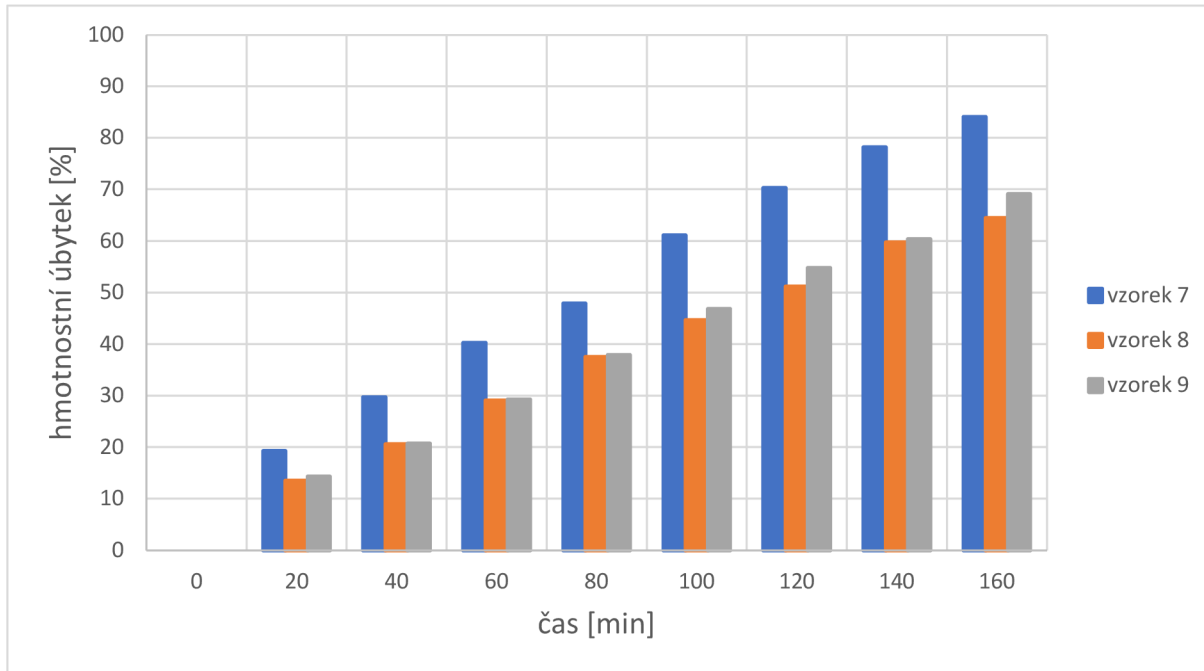
Obr. 56 Hm. úbytek vzorku č. 7 v čase, mat. 16Mo3 při 1 050 °C [61].



Obr. 57 Hm. úbytek vzorku č. 8 v čase, mat. 16Mo3 při 1 050 °C.



Obr. 58 Hm. úbytek vzorku č. 9 v čase, mat. 16Mo3 při 1 050 °C.



Obr. 59 Hmotnostní úbytek jednotlivých vzorků 7-9 z 16Mo3 v čase při teplotě 1050 °C.

Průběh koroze na vzorcích 7-9 je zachycen na obr. 60 až 63, kde se vzorky vyfotily vždy mezi cykly, a to v čase $T = 0$ min, $T = 60$ min, $T = 120$ min a $T = 160$ min.



Obr. 60 Vzorky 7-9 z 16Mo3 v čase $T = 0$ min při 1 050 °C [61].



Obr. 61 Vzorky 7 a 8 z 16Mo3 v čase $T = 60$ min při 1 050 °C [61].



Obr. 62 Vzorky 7 a 8 z 16Mo3 v čase $T = 120$ min při $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ [61].



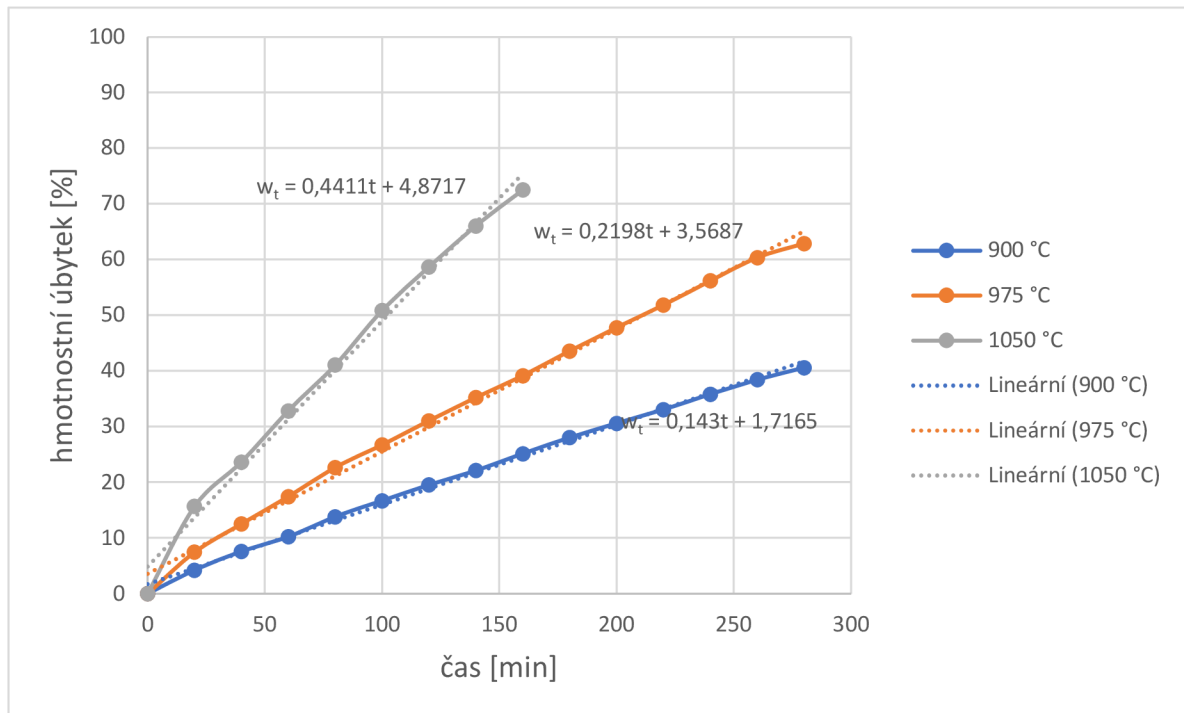
Obrázek 63 Vzorky 7 a 8 z 16Mo3 v čase $T = 180$ min při $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ [61].

4.2 Zhodnocení hodnot získaných v experimentu

V této podkapitole jsou porovnány jednak naměřené hodnoty oceli 16Mo3 pro různé teploty, ale mimo to je zde i stejné porovnání pro hodnoty úbytku materiálu slitiny Inconel 625.

4.2.1 Porovnání vysokoteplotní koroze 16Mo3 pro různé teploty

Při měření oceli 16Mo3 při různých teplotách se dalo očekávat, že hmotnostní úbytek bude růst se zvyšující se teplotou. To lze pěkně vidět v obr. 64, který vzniknul vynesáním průměrných hodnot každé z teploty.

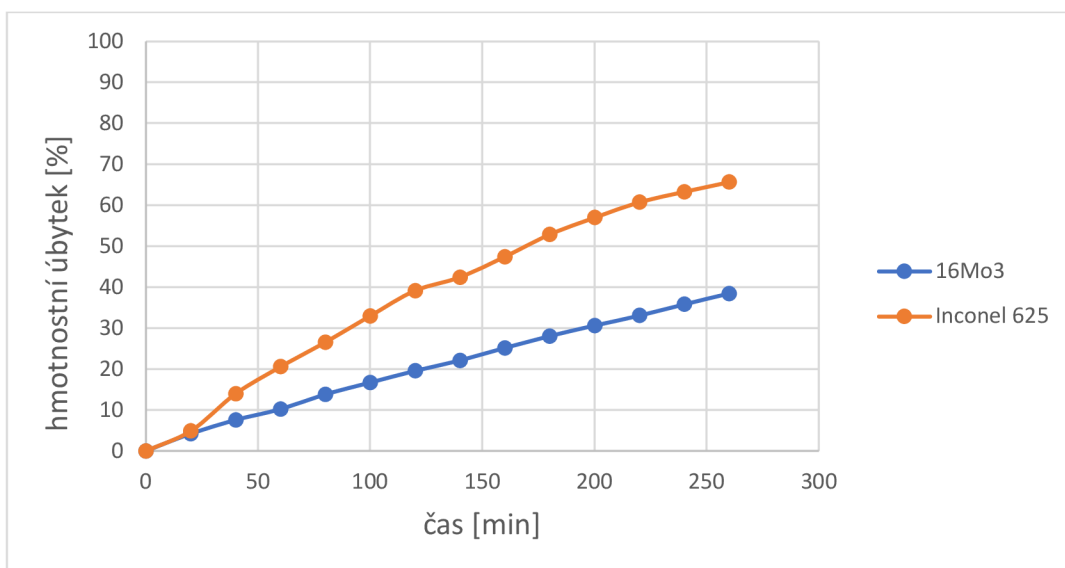


Obr. 64 Porovnání korozního úbytku materiálu 16Mo3 při teplotách 900 °C, 975 °C a 1050 °C.

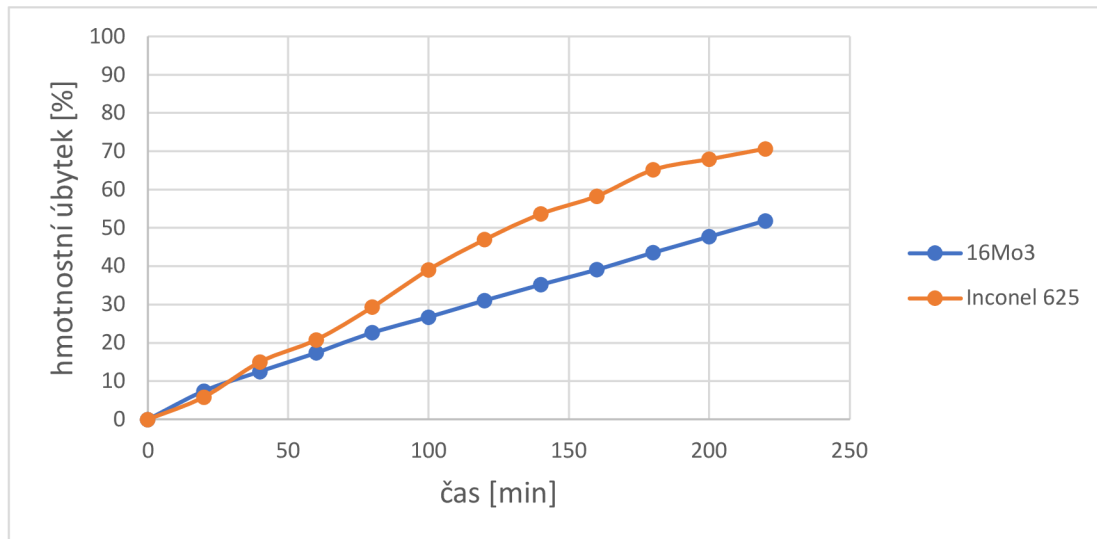
Dle grafu výše lze hmotnostnímu úbytku přiřadit téměř lineární charakter, přičemž ke každé křivce byla vygenerována lineární rovnice, která je aproximací jednotlivých křivek hmotnostního úbytku. Tímto lze dosáhnout přibližné aproximace úbytku materiálu pro případné další experimenty, nicméně je nutné dodržet stejné podmínky jako je materiál, chemické prostředí a především teplota.

4.2.2 Porovnání vysokoteplotní koroze 16Mo3 se slitinou Inconel 625

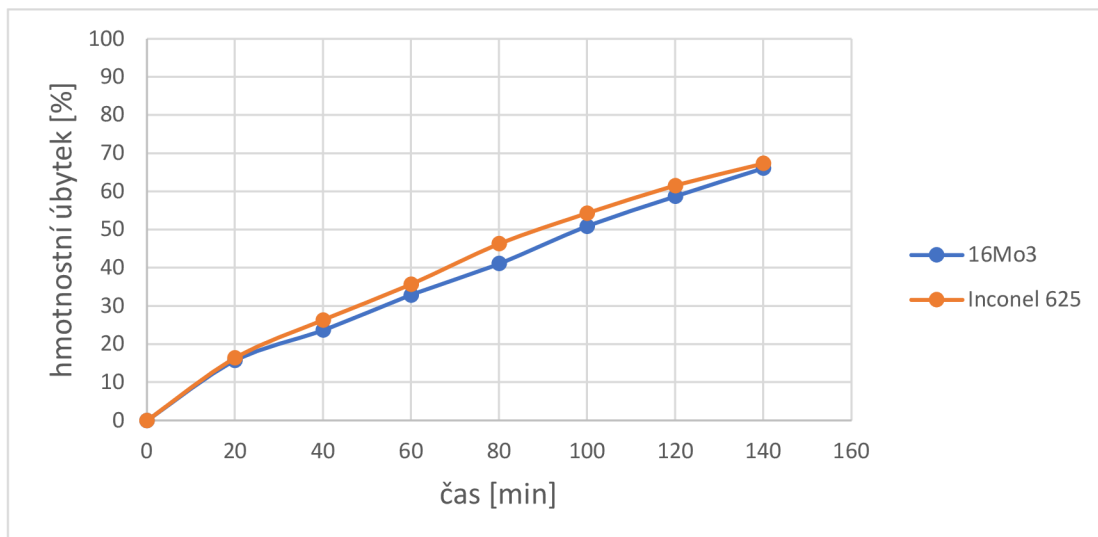
V této podkapitole budou porovnány výsledky z experimentu vysokoteplotní koroze oceli 16Mo3 se simultánně probíhajícím experimentem pro vyhodnocení vysokoteplotní koroze slitiny 16Mo3. Opět byly udělány průměrné hodnoty pro každou z teplot a také každá z teplot má vlastní graf pro lepší přehlednost. Tyto grafy pak lze vidět v obr. 65 až 67.



Obr. 65 Hm. úbytek [%] v čase oceli 16Mo3 a slitiny Inconel 625 při 900 °C



Obr. 66 Hm. úbytek [%] v čase oceli 16Mo3 a slitiny Inconel 625 při 975 °C.



Obr. 67 Hm. úbytek [%] v čase oceli 16Mo3 a slitiny Inconel 625 při 1050 °C.

Oba materiály mají po regresi téměř lineární či logaritmický průběh, nicméně jejich závislosti ovšem úplně nekorelují s předpokládanými průběhy křivek. Podle teorie by totiž niklové superslitiny jako Inconel 625 měly koroznímu prostředí odolávat značně lépe, jenomže jak lze vidět, tak slitina má při všech zkoumaných teplotách větší úbytek materiálu než ocel 16Mo3. Tento rozdíl v průběhu koroze pak způsobovalo hned několik vlivů zároveň. Prvním důvodem je tvar vzorků, kde vzorky z oceli 16Mo3 vážily v některých případech i o 10 g více. To pak znamenalo, že návar z Inconelu 625 byl mnohem tenčí, avšak měl větší plochu a tím i rychleji korodoval. Další příčinou byl nedostatečný ponor vzorků z Inconelu 625 v solné lázni, což zapříčinilo přísun kyslíku a na rozhraní lázeň / výpary pak byly korozní reakce agresivnější. Posledním důvodem je pak obsah síry v solné směsi. Síra zde byla sice v malém množství, avšak je známo, že niklové superslitiny mají malou korozní odolnost právě v tomto prostředí.

4.2.3 Chemická analýza vzorků oceli 16Mo3 z experimentu

Po ukončeném testování při teplotě 1050 °C byly v rámci stejného projektu udělány chemické analýzy zkorodovaných vzorků metodou EDS. Podle těchto analýz lze posléze vidět chemické

složení prvků ve vzorcích, podle kterého lze posoudit správnost zvolené směsi solí. Měření bylo provedeno pro každý vzorek z návaru Inconel 625 a oceli 16Mo3 při 1 050 °C, a posléze byly určeny průměrné hodnoty hmotnostního podílu jednotlivých prvků. Konkrétně se jednalo o prvky S, Cl, K, Na a O, přičemž konkrétní podíly lze vidět v tab. 29 pro 16Mo3 a tab. 30 pro Inconel 625. Posléze je nutné podíl těchto prvků porovnat s výchozími hodnotami získanými rovněž metodou EDS, viz kapitola 3.1, tab. 21.

Tab. 29 Podíl prvků ze vzorků 16Mo3 při teplotě 1 050 °C [61].

Prvek	Hmotnostní podíl [%]			
	č. 1	č. 2	č. 3	Průměr
O	32,39	28,31	28,83	29,84
Na	18,57	13,98	19,17	17,24
S	4,21	5,28	3,17	4,22
Cl	2,61	0,54	0,06	1,07
K	4,98	3,06	0,04	2,69

Tab. 30 Podíl prvků ze vzorků Inconel 625 při teplotě 1 050 °C [61].

Prvek	Hmotnostní podíl [%]			
	č. 1	č. 2	č. 3	Průměr
O	23,95	28,54	27,77	26,75
Na	25,90	11,70	14,00	17,20
S	1,03	2,56	1,86	1,82
Cl	17,12	1,91	2,45	7,16
K	0,67	2,06	1,24	1,32

Z tabulek výše je vidět, že chemické složení oceli 16Mo3 je velmi podobné chemickému složení návaru slitiny Inconel 625.

Kyslík ve formě oxidů byl nalezen ve vzorcích s podílem necelých 30 %, zatímco ve vzorku ze spalovny byl obsah oxidů okolo hodnoty 25 %. Tento rozdíl je zanedbatelný.

Draslík se ve zkoumaných vzorcích pohyboval okolo hodnoty 2 %, ale ve vzorku ze spalovny byl již hm. podíl 9 %.

Síra, jakožto další sledovaný prvek, byla ve zkoumaných vzorcích okolo 2, resp. 4 %. Vzorek ze spalovny obsahoval taktéž 4 %.

Sodík ve vzorcích z experimentu byl zastoupen v hodnotě 17 %, ale u vzorku ze spalovny byla hodnota téměř 2x menší, tedy 9 %. Tento rozdíl je dán charakterem prostředí, kde v kotli je plynné, zatímco v experimentu jsou vzorky přímo ponořeny v tekuté soli.

Chlór je pak posledním sledovaným prvkem, který měl ve vzorcích z experimentu hodnotu v průměru 4 %, jenomže ve vzorku ze spalovny bylo jeho zastoupení až 20 %.

Výsledné chemické složení bylo značně závislé na místě, ve kterém se vzorek odebíral a hodnoty z chemické analýzy se tak mohou různě lišit. Mimo to se vždy bude lišit chemické složení zkorodovaných dílců ze spalovny, protože spalovaný odpad je směs různých materiálů a přesné složení nelze nikdy určit ani predikovat. Nicméně na základě rozboru prvků výše je vhodné do budoucna upravit složení směsi tak, aby solná směs obsahovala menší podíl NaCl, a naopak navýšit podíl KCl. Tímto se podíl jednotlivých prvků více přiblíží chemickému složení, jaké je v reálném kotli spalovny.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo testování vysokoteplotní koroze oceli 16Mo3 v rámci projektu společnosti BPP Energy s.r.o., který se zabývá nadkritickým ohybem trubek pro spalovací kotle. Za tímto účelem byla první část teoretická, kde se více dopodrobna prozkoumala daná problematika koroze ve spalovnách komunálního odpadu. Na toto bylo navázáno výčtem základních materiálů používaných převážně v energetice, ale také byla popsána samotná koroze a její mechanismy.

Praktická část se zabývala již návrhem experimentu a jeho provedením. Návrh spočíval ve zvolení vhodných podmínek pro testování. To byly zejména teplota, složení směsi solí a volba nádoby. Průběh koroze oceli 16Mo3 byl zaznamenán při teplotách 900, 975 a 1 050 °C, přičemž všechny vzorky byly ponořeny do směsi tří solí v poměrech 35 hm. % Na₂SO₄, 30 hm. % KCl a 35 hm. % NaCl. Celá tato solná směs byla při teplotách experimentu tekutá a v tavících miskách, které byly opatřeny vysokoteplotní glazurou. Toto řešení bylo zvoleno z důvodu nízké ceny a dobré funkčnosti. Testování pak probíhalo po 20 min. cyklech, a vždy se měřila hmotnost každého ze vzorků s přesností na 0,001 g.

Hodnoty byly vyneseny do tabulek a následně do grafů, kde lze podle předpokladů vidět téměř lineární průběh koroze, který má větší strmost při vyšší teplotě. Do budoucna je tedy možné predikovat průběh koroze oceli 16Mo3, za předpokladu dodržení stejných podmínek, jaké byly uvedeny v tomto experimentu. Mimo jiné byly všechny hodnoty získané pro ocel 16Mo3 porovnány podle teplot s návarem ze slitiny Inconel 625, který se testoval simultánně s testováním 16Mo3 a je rovněž předmětem stejného projektu. Zde hodnoty již nevyšly podle představ a úbytky hmotnostních podílů slitiny Inconel 625 byly větší, než úbytky oceli 16Mo3. To bylo způsobeno jednak rozdílnými rozměry vzorků, kde vzorky z návaru slitiny byly mnohem tenčí, a tím i rychleji korodovali. Dalším problémem při měření návaru ze slitiny bylo, že vzorky nebyly vždy úplně ponořeny z důvodu špatného vysušení vzorků od vody, a tím se sůl v důsledku okamžité reakce vody s prostředím o teplotě cca 1 000 °C rozprsknula z misek. V důsledku toho poté vzorky rychle korodovaly na rozhraní solná lázeň / solné výpary, protože byli částečně v přímém kontaktu i s kyslíkem. Na závěr se ještě posoudila správnost zvolené směsi solí, a to chemickou analýzou ze vzorků testovaných při teplotě 1 050 °C.

Doporučení do budoucna je mít pro porovnání jednak přesné rozměry vzorků ze všech materiálů a mezi měřeními vždy dbát na důkladné vysušení vzorků od vody, aby byly vždy správně ponořené v solné lázni. Na základě chemického složení je pak navrhována směs s menším podílem NaCl a naopak vyšším podílem KCl, čímž by se podíl jednotlivých prvků měl více vyrovnat a přiblížit skutečné směsici prvků v kotli spaloven odpadu, které jsou sice různorodé podle druhu konkrétního odpadu, ale pohybují se v určitých standardech.

Všechny cíle práce byly splněny, a tento experiment lze díky získaných lineárním průběhům považovat za vhodnou variantu zrychlených zkoušek korozního úbytku oceli 16Mo3.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. ZHAI, Wei. *Study on High Temperature Chlorination Corrosion of Metallic Materials on The Waste incineration boilers*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science [online]. 2020, 2-9 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: doi:10.1088/1755-1315/450/1/012006
2. SORELL, G. *The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy plants*. Science and Technology Letters [online]. New Jersey, USA, 2016, 1-12 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: doi:0960-3409/97/03/00035-12
3. GESMUNDO, F, D.J. YOUNG* a S.K. ROY. *The High Temperature Corrosion of Metals in Sulfidizing-Oxidizing Environments: A Critical Review*. High Temperature Materials and Processes [online]. 2011, 1-39 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/HTMP.1989.8.3.149/html>
4. CHLORINE-INDUCED HIGH TEMPERATURE CORROSION: I. METALS AND ALLOYS - A REVIEW, V.A.C., T. FRANSEN a J GELLINGS. Chlorine-Induced High Temperature Corrosion: I. Metals and Alloys - A Review. *High Temperature Materials and Processes* [online]. 1-22 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/HTMP.1992.10.2.67/html>
5. LEE, P.Y., C.S. CHIU, Y.J. GAU a J.K. WU. High Temperature Oxidation Resistance of Fe-Mn-Al Alloys at 600 °C. *High Temperature Materials and Processes* [online]. 2011, 1-4 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/HTMP.1992.10.3.141/html>
6. GRZESIK, Z. a S. MROWEC. High Temperature Corrosion of Metallic Materials in Composed Oxidizing Environments. *High Temperature Materials and Processes* [online]. 2012 [cit. 2022-04-23]. Dostupné z: doi:DOI 10.1515/htmp-2012-0091
7. *PŘEROVSKÉ KOTLÁRNY: VÝROBA EKONOMIZÉRŮ* [online]. [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: https://www.kotlarna.cz/vyroba_ekonomizeru
8. SOLECKA, Monika, Agnieszka KOPIA, Agnieszka RADZISZEWSKA a Bogdan RUTKOWSKI. Microstructure, microsegregation and nanohardness of CMT clad layers of Ni-base alloy on 16Mo3 steel. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 1-9 [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: doi:doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.102
9. MULTUŠ, Radek. *Vývoj nové řady bimetalových trubkových oblouků 180° s prodlouženými konci a návarem ze superslitiny, technologie jejich výroby a návrh metodiky testování. : BPP Energy s.r.o.; Projekt aplikovaného výzkumu a experimentálního vývoje*. Brno, 2019.
10. JAROŠ, Aleš. *Charakteristika vysokoteplotně odolných materiálů používaných pro tlakové části kotlů a následné zkoušky postupu ohýbání trubkových oblouků pro kritické ohyby $\leq 1D$* . Brno, 2019.
11. ZOUHAR, Jan, Martin SLANÝ, Oskar ZEMČÍK a Josef SEDLÁK. *Testovací a měřicí stand*. Brno.
12. Bppenergy: Products [online]. [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: <http://www.bppenergy.com/>
13. FREMUNT, Přemysl a Tomáš PODRÁBSKÝ. *Konstrukční oceli*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 1996. ISBN 80-858-6795-8.

14. *Konstrukční oceli pro práci za zvýšených teplot: Materiály a technologie* [online]. [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: <https://www.scribub.com/limba/ceha-slovaca/Konstrukn-oceli-pro-prci-za-zv74444.php>
15. PANTĚLEJEV, Libor. *Přednášky: Mezní stavy materiálů*. Brno, 2007. Dostupné také z: <http://ime.fme.vutbr.cz/index.php/cs/studium/podklady-pro-vyuku-zimni-semestr>
16. NAUMENKO, K.D. a Holm ALTENBACH. *Modeling of creep for structural analysis*. New York: Springer, 2007. ISBN ISBN 3540708340.
17. SKÝBA, P. *Struktura žárovevých oceli*. Brno, 2008, 30 s. Dostupné také z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=5342. BP. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Ing. Vít Jan Ph.D.
18. *Ocele odolné voči tečeniu: HIST Project Nízkoalegované ocele odolné proti tečeniu* [online]. 1-17 [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: : http://histproject.no/sites/histproject.no/files/2_14_Ocele_odoln%C3%A9_vo%C3%A8eniu.pdf
19. ČSN EN 10302 (420917). *Žárovevne oceli (odolné tečení), niklové a kobaltové slitiny*. 2006.
20. FOLDYNA, Václav. *Materiály a jejich svařitelnost: učební texty pro kurzy svářečských inženýrů a technologů*. 2. upr. vyd. Ostrava: ZEROSS, 2001. Svařování. ISBN 80-857-7185-3.
21. BENDICK, W. a I. VON HAGEN. *Creep Resistant Ferritic Steels For Power Plants* [online]. [cit. 2022-04-11]. Dostupné z: http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science techno/table_content/sub_4/im a ges/pdfs/040.pdf.
22. VODÁREK, Vlastimil. *Fyzikální metalurgie modifikovaných (9-12)%Cr ocelí*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2003. ISBN 80-248-0329-1.
23. PURMENSÝ, Jaroslav, Václav FOLDYNA a Karel MATOCHA. *PERSPEKTIVNÍ ŽÁRUPEVNÉ OCELI A JEJICH VLASTNOSTI A PRAKTICKÉ VYUŽITÍ* [online]. 2006, 1-12 [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: <https://adoc.pub/perspektivni-arupevne-oceli-a-jejich-vlastnosti-a-prakticke-.html>
24. SONDEL, M. *Studium vlastností modelovaných pásem TOO svarových spojů oceli P91*. Disertační práce, VŠB – TU Ostrava, 2005. 101s.
25. GOLANŃSKI, G., M. LACHOWICZ, J. SŁANIA, J. JASAK a P. MARSZALEK. *Research on 16Mo3 (16M) steel pipes overlaid with Haynes NiCro625 alloy using MIG (131) method* [online]. [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: doi:DOI: 10.1515/amm-2015-0408
26. 6533. ČSN 41 5020 (415020): *Ocel 15 020 molybdenová*. Praha: Vydavatelství Úřadu pro normalizaci a měření, 1981.
27. ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Praha: Academia, 1999. Česká matice technická (Academia). ISBN 80-200-0671-0.
28. *MM Průmyslové spektrum: Korozivzdorné oceli jako konstrukční materiály* [online]. 2003 [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/korozivzdorne-oceli-jako-konstrukcni-materialy>

29. *Konstrukčné materiály - 3.prednáška: Antikorózne a žiaruvzdorné ocele* [online]. 1-8 [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2010/10/K-3.pred_.pdf
30. ČÍHAL, Vladimír. *Mezikrystalová koróze ocelí a slitin: vysokoškolská příručka pro vysoké školy technické*. 3., přeprac a dopln. vyd. Praha: SNTL, 1984.
31. ČERNÝ, M. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984, 264 s.
32. PACAL, Bohumil a Aneta NĚMCOVÁ. Ústav materiálových věd a inženýrství, Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně. *Korozní zkoušení kovových materiálů* [online]. Brno, 2010 [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/oporakorozie4/Korozie%20download.pdf>
33. TULKA, J. *Koróze a stárnutí materiálu – přednáška*. [online]. [cit. 2022-4-24]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/vyuka/bum/prednasky/12-BUM%20-%20korozie%20a%20starnuti.pdf>
34. AMBROŽ, Ondřej. *Vliv podmínek tuhnutí na strukturu a vlastnosti austenitických chromnikových ocelí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 54 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Antonín Záděra, Ph.D.
35. BARTONÍČEK, R. a kol. *Koróze a protikorozní ochrana kovů*. 1. vyd. Praha: Academia, 1966, 719 s.
36. NOVÁK, P. Multimediální výukový projekt: *Korozní inženýrství*. [online]. [cit. 2022-4-24]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/korozie/index.htm
37. ESAB VAMBERK, s.r.o. *Korozivzdorné materiály*. In *Spektrum1_2_2003.pdf*. [s.l.] : [s.n.], 2002 [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: www.weldingportal.sk/cmrs/esab/Spektrum1_2_2003.pdf
38. *Wikipedia.org: Korozivzdorná ocel* [online]. [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Korozivzdorn%C3%A1_ocel
39. VYKOUKALOVÁ, T. *Korozní poškození austenitických ocelí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 50 s. Vedoucí bakalářské práce: Ing. Lenka Klakurková, Ph.D.
40. PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3.
41. DARECKÝ Janusz. *Superzliatiny niklu a ich obrábanie*. Žilina: Žilinská univerzita / Monografie, 2001. 107 s. ISBN 80-7100-785-4.
42. *Nickel Alloys*. Bibus Metals [online]. [cit. 2022-04-25]. Available in: http://new.bibus.cz/pdf/Special_Metals/Nikl/Niklove_slitiny.pdf
43. Petrvaldský, T. *Tapering of the Inconel 600 alloy by rotary forging method*. Ostrava, 2018. Bachelor Thesis. VSB TU Ostrava. Supervisor: Martin Kraus, Ph.D., MSc.
44. BRADLEY, Elihu F. *Superalloys: A Technical Guide*. ASM International, 1989. 280 s. ISBN-10 0871703270.
45. STRZELCZAK, K., DUDEK, A. *The structure and coefficient of friction of welded nickel alloys inconel 625 and inconel 718*. Tribologia [online].

46. FANTOZZI, Davide, Ville MATIKAINEN, Mikko UUSITALO, Heli KOIVULUOTO a Petri VUORISTO. *Chlorine-induced high temperature corrosion of Inconel 625 sprayed coatings deposited with different thermal spray techniques*. *Surface & coatings technology* [online]. Elsevier B.V, 2017, 318, 233-243 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0257-8972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2016.12.086
47. ZEMČÍK, Oskar. *Návrh základního experimentu vysokoteplotní koroze navařovaných trubek*. Brno, 2021.
48. DE LA ROCHE, Jhonattan, Pablo Andrés GÓMEZ, Juan Manuel ALVARADO-OROZCO a Alejandro TORO. *Hot corrosion and thermal shock resistance of Dense-CYSZ/YSZ bilayer thermal barrier coatings systems applied onto Ni-base superalloy*. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. Elsevier, 2020, 40(15), 5692-5703 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.004 2. Microstructural evaluation and thermal oxidation behaviors of YSZ/NiCoCrAlYTa coatings deposited by different thermal techniques
49. ZULKIFLI, I.S. Mohd, M.A. Mat YAJID, M.H IDRIS, M.B UDAY, M DAROONPARVAR, A EMADZADEH a A ARSHAD. *Microstructural evaluation and thermal oxidation behaviors of YSZ/NiCoCrAlYTa coatings deposited by different thermal techniques*. *Ceramics international*
50. ZHUANG, Xiaoru, Wenrui LIU a Xinhai XU. *Hot corrosion of different alloys in chloride and carbonate molten-salt mixtures under argon atmosphere*. *Solar energy* [online]. Elsevier, 2019, 189, 254-267 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0038-092X. Dostupné z: doi:10.1016/j.solener.2019.07.065
51. HARI, P., N. ARIVAZHAGAN, M. NAGESWARA RAO a A. PAVAN. *Behaviour of Alloy 617 OCC Under Hot Corrosion Conditions Encountered in Boilers in A-USC Power Plants*. *Transactions of the Indian Institute of Metals* [online]. New Delhi: Springer India, 2019061, 72(6), 1511-1514 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0972-2815. Dostupné z: doi:10.1007/s12666-018-1543-1
52. KHORSAND, S., A. SHEIKHI, K. RAEISSI a M. GOLOZAR. *Hot Corrosion Behavior of Inconel 625 Superalloy in Eutectic Molten Nitrate Salts*. *Oxidation of Metals* [online]. New York: Springer US, 2018, 90(1), 169-186 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0030-770X. Dostupné z: doi:10.1007/s11085-017-9830-5
53. AUNG, Naing Naing a Xingbo LIU. *Effect of SO₂ in flue gas on coal ash hot corrosion of Inconel 740 alloy – A high temperature electrochemical sensor study*. *Corrosion science* [online]. Elsevier, 2013, 76, 390-402 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0010-938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2013.07.012
54. PETTERSSON, R.F.A, F KARLSSON a J FLYG. *Hot corrosion of two nickel-base superalloys under alkali sulfate deposition conditions*. *Materials at high temperatures* [online]. Taylor & Francis, 2009, 26(3), 251-257 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0960-3409. Dostupné z: doi:10.3184/096034009X462232
55. BELL, S, T STEINBERG a G WILL. *Corrosion mechanisms in molten salt thermal energy storage for concentrating solar power*. *Renewable & sustainable energy reviews* [online]. Elsevier, 2019, 114 [cit. 2022-04-25]. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2019.109328

56. CHEN, Zehao, Tao DONG, Weiwei QU, Yi RU, Heng ZHANG, Yanling PEI, Shengkai GONG a Shusuo LI. *Influence of Cr content on hot corrosion and a special tube sealing test of single crystal nickel base superalloy*. Corrosion science [online]. Elsevier, 2019, 156, 161-170 [cit. 2022-04-26]. ISSN 0010-938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2019.05.001
57. NAGHIYAN FESHARAKI, Mohammad, Reza SHOJA-RAZAVI, Hojjat Allah MANSOURI a Hossein JAMALI. *Evaluation of the hot corrosion behavior of Inconel 625 coatings on the Inconel 738 substrate by laser and TIG cladding techniques*. Optics and laser technology [online]. Elsevier, 2019, 111, 744-753 [cit. 2022-04-26]. ISSN 0030-3992. Dostupné z: doi:10.1016/j.optlastec.2018.09.011
58. ZEMČÍK, Oskar, Martin SLANÝ, Josef SEDLÁK a Jan ZOUHAR. *Kontrolní výpočty při ohybu navařovaných trubek*. Brno, 2021.
59. *Keramickepece: arktik studio* [online]. [cit. 2022-04-26]. Dostupné z: <https://www.keramickepece.cz/cs/keramicke-pece-komorove/1290-komorova-keramicka-pec-kittec-cbn-33-tc-44.html>
60. CBN 33. Kittec [online]. [cit. 2022-04-26]. Dostupné z: <https://kittec.eu/cs/produkty/cbn-33/>.
61. ZEMČÍK, Oskar. *Průběh vysokoteplotní koroze zkušebních vzorků a bimetalových trubkových oblouků*. Brno, 2021.