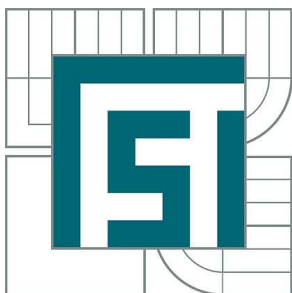


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

STANOVENÍ MOŽNÉ PŘÍČINY KOROZNÍHO POŠKOZENÍ POVRCHU SKLÁŘSKÉ FORMY

ASSESSMENT OF PROBABLE CAUSES OF CORROSION DAMAGE OF A GLASS-SHAPING
MOULD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAKUB JÍŠA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ONDŘEJ MAN, Ph.D.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Jakub Jíša

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

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 bakalářské práce:

Stanovení možné příčiny korozního poškození povrchu sklářské formy

v anglickém jazyce:

Assessment of probable causes of corrosion damage of a glass-shaping mould

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Předmětem práce bude na základě zjištěných teoretických poznatků o korozi slitin železa navrhnout a provést krátkou zkoušku pro srovnání rychlosti korozního napadení povrchu a její výsledky vyhodnotit.

Cíle bakalářské práce:

Cílem práce je zhodnotit, zda je možné, aby za omezený čas v řádu jednotek dní došlo ke koroznímu napadení litinové formy v takovém rozsahu, jaký je pozorován na poškozeném dílci z praxe.

Seznam odborné literatury:

ČSN EN ISO 8044 (038001) [Koroze kovů a slitin - Základní termíny a definice]. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, c2000.

ČSN ISO 11845 (038100) [Koroze kovů a slitin - Všeobecné zásady pro korozní zkoušky]. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, c1997. 8s.

ČSN 03 8137 [Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky. Metalografické vyhodnocování korozního napadení]. Praha: Federální úřad pro normalizaci a měření, c1990. 19s.

ČSN 03 8135 [Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky. Korozní zkoušky v kapalinách a parách. Všeobecné požadavky]. Praha: Federální úřad pro normalizaci a měření, c1990. 8s.

ČSN ISO 11463 (038146) [Koroze kovů a slitin - Hodnocení bodové koroze]. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, c1997. 14s.

ČSN ISO 8407 (038102) [Koroze kovů a slitin. Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám]. Český normalizační institut, c1994. 9s.

ČSN 01 8003 [Zásady pro bezpečnou práci v chemických laboratořích]. Český normalizační institut, c2002. 17s.

HRUBÝ, V., TULKA, J.: Koroze a ochrana materiálů ; Učební text pro obor Materiálové a technologické inženýrství. Vojenská akademie v Brně, 1997. 140s.

ČÍHAL, V.: Mezikrystalová koroze ocelí a slitin ; vysokoškolská příručka pro vysoké školy technické. 3., přeprac a dopln. vyd.. Praha: SNTL, 1984. 355 s.

HRSTKA, J., MÍŠEK, B.: Koroze a povrchová úprava kovů. Brno, VUT, 1973. 208 s.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Ondřej Man, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 7.12.2011

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo stručně charakterizovat problematiku elektrochemické koroze ve vodním prostředí se zaměřením na korozi litiny a dále rozhodnout, zda pozorované poškození sklářských forem mohlo vzniknout v průběhu dvou dní. Byl proveden jednoduchý korozní experiment, při němž byly vzorky litiny po dobu 48 hodin vystaveny sprše pitné vody. Korozní poškození za simulovaných podmínek nedosáhlo rozsahu poškození dotčených forem.

ABSTRACT

The aim of this thesis was to characterize briefly the issue of electrochemical corrosion in the aquatic environment with a focus on cast-iron corrosion and then decide whether the observed damage to the glass-forming mold could arise in the course of two days. A simple corrosion experiment was made in which samples of cast-iron were exposed to the shower of water for 48 hours. Corrosion damage under simulated conditions did not reach the level of damage of the mold.

KLÍČOVÁ SLOVA

Elektrochemická koroze, vodní prostředí, litina

KEYWORDS:

Electrochemical corrosion, aquatic environment, cast-iron

JÍŠA, J. *Stanovení možné příčiny korozního poškození povrchu sklářské formy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Ondřej Man, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně 25.5 2012

Jakub Jíša

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych, jsem zde poděkoval všem, kteří mi pomáhali s tvorbou bakalářské práce, hlavně vedoucímu Ing. Ondřej Man, Ph.D. za jeho odborné znalosti, trpělivost a množství rad.

Dále bych, jsem chtěl poděkovat celé mojí rodině, všem mým přátelům za jejich podporu.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. CÍLE PRÁCE	2
3. STRUČNÝ PŘEHLED PROBLEMATIKY	3
3.1 POJEM KOROZE A JEJÍ DĚLENÍ	3
3.2 KOROZE ELEKTROCHEMICKÁ	7
3.2.1 MECHANISMUS ELEKTROCHEMICKÉ KOROZE	7
3.2.2 KOROZNÍ ČLÁNEK A KYNETIKA REAKCE	12
3.2.3 PASIVITA	17
3.3 GRAFITICKÉ LITINY	19
3.3.1 LITINY S LUPÍNKOVÝM GRAFITEM	19
3.3.2 KOROZNÍ NAPADENÍ LITINY S LUPÍNKOVÝM GRAFITEM	19
3.4 METODY ZKOUŠENÍ KOROZE	20
3.4.1 ZKOUŠKY LABORATORNÍ	20
3.4.2 NÁVRH EXPERIMENTU	21
3.4.3 PRINCIP MĚŘENÍ PH	22
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
4.1 POŽADAVKY NA EXPERIMENT	23
4.2 VLASTNÍ EXPERIMENT	25
4.3 TYP KOROZNÍHO NAPADENÍ, KVANTITATIVNÍ ZHODNOCENÍ	26
5. DISKUZE VÝSLEDKŮ	29
6. ZÁVĚRY	30
7. POUŽITÁ LITERATURA	31
8. PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK	33
9. SEZNAM PŘÍLOH	35
Příloha 1	36
Příloha 2	37
Příloha 3	41

1. Úvod

U každého materiálu, který je okolo nás vytvořen lidmi nebo přírodou, dochází časem k postupnému znehodnocování (degradaci). Tento proces je způsoben jak fyzikálními, chemickými tak i biologickými vlivy.

Degradací materiálů se většinou rozumí procesy postupného, trvalého a nevratného zhoršování vlastností materiálů, které mohou ohrozit bezpečnost a spolehlivost součástí i celého zařízení a v krajním případě mohou vést až k úplnému selhání funkce (k meznímu stavu) [1].

Podle analýzy provedené ve Spojených státech v roce 2001 je vynakládáno na boj proti degradaci materiálů ročně asi 6% hrubého národního produktu. Například v roce 1998 to činilo 550 miliard dolarů [2]. Studium korozních dějů a protikorozní ochrany je tedy obecně komplexní problém s velkým ekonomickým dopadem.

V této bakalářské práci je pojednáváno o řešení problému, který nastal ve skladu forem nejmenované sklárny. Zde došlo v důsledku nezákonného vniknutí osob do objektu k poškození vodovodního potrubí a úniku vody. Unikající voda působila jako korozní prostředí na uskladněné litinové formy a zapříčinila jejich poškození v takovém rozsahu, že nebylo nadále možné formy používat k jejich účelu.

Od okamžiku vzniku poškození na vodovodním vedení do okamžiku jeho odhalení a uzavření příslušných kohoutů uběhly prokazatelně nejvýše dva dny.

2. CÍLE PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je na úvod stručné charakterizování problematiky elektrochemické koroze ve vodním prostředí, se zaměřením na korozi litiny, na jehož základě bude možné navrhnout jednoduchý korozní experiment, ten provést a jeho výsledky vyhodnotit.

Výstupem práce bude posouzení, zda je možné, aby za omezený čas v řádu jednotek dní (2 dny), došlo k tak velkému koroznímu poškození, jak je pozorováno na jedné z dotčených forem.

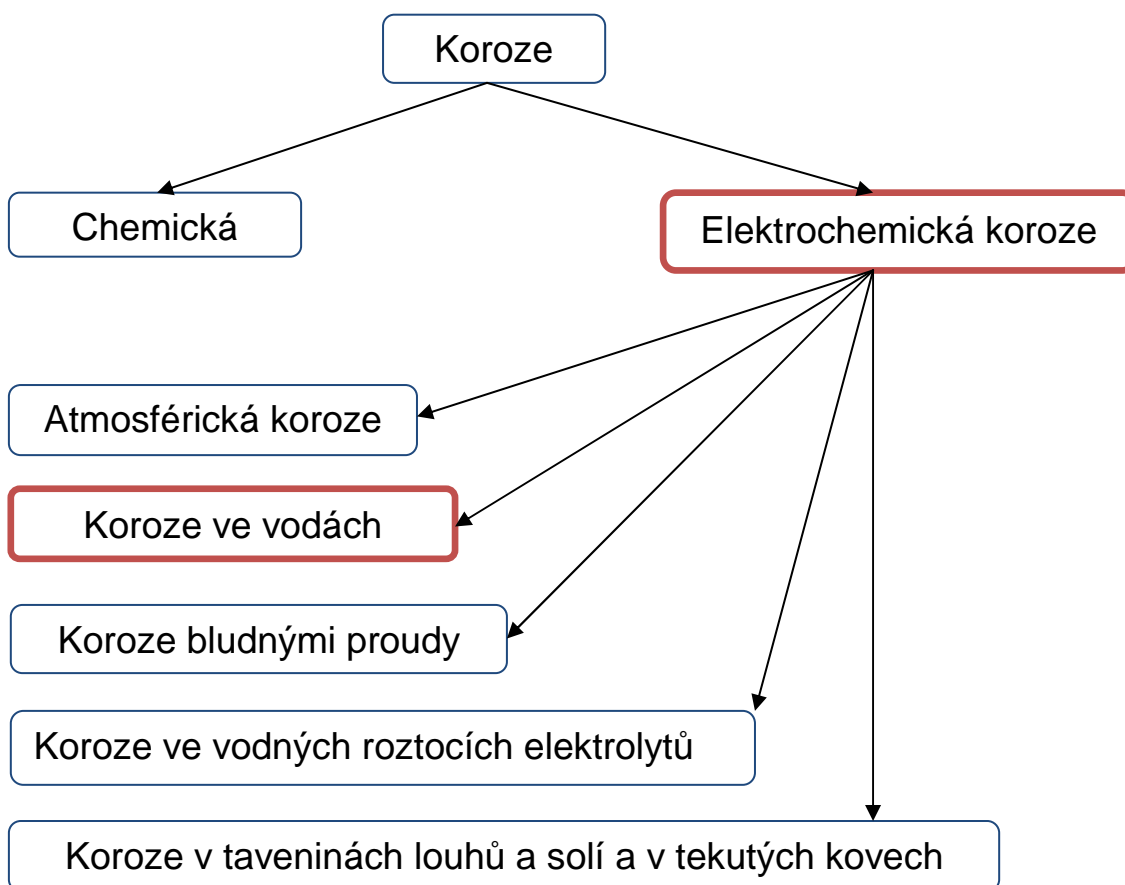
3. STRUČNÝ PŘEHLED PROBLEMATIKY

Z nepřehledného množství korozních dějů jsou v této kapitole popsány jen některé děje a mechanismy, které souvisí s cílem této práce. Ty budou stručně charakterizovány a následně bude podrobněji rozvinut problém koroze ve vodách, jejíž pochopení je předpokladem k vyřešení problému.

3.1 POJEM KOROZE A JEJÍ DĚLENÍ

Koroze je samovolně probíhající proces znehodnocování materiálů působením okolního prostředí. Reakce nebo děje, které jsou příčinou korozního poškození materiálů, jsou fyzikálně chemické povahy. Jsou to především elektrochemické reakce, které bývají nejčastější příčinou koroze kovů [3].

Z hlediska mechanismu se korozní děje rozdělují takto [4].



Chemická koroze probíhá zpravidla v plynných prostředích za vyšších teplot (např. vznik okují) a v elektricky nevodivých kapalných prostředích. Zvláštním případem chemické koroze je koroze metalurgická [4].

Elektrochemická koroze probíhá většinou ve vodivých kapalných prostředích. Základním předpokladem reakcí při elektrochemické korozi je vznik tzv. katodových a anodových míst na korodujícím kovu [4].

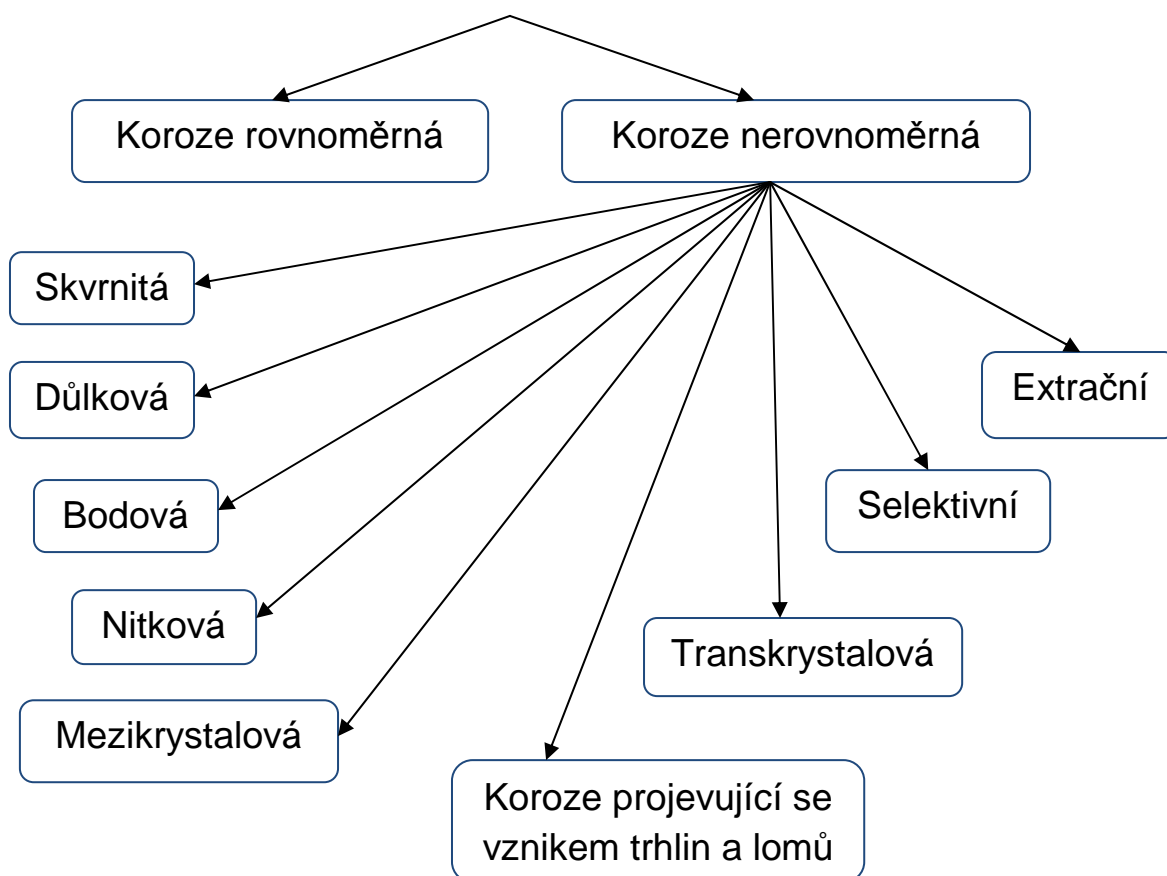
Atmosférická koroze je jedním z nejrozšířenějších druhů koroze. Aby mohlo dojít ke korozi je nutno nastolit podmínky – dostatečné vlhkosti atmosféry, proto aby na povrchu kovu vnikla vrstvička elektrolytu, která má za následek vznik koroze [4].

Koroze bludnými proudy je spojena převážně s korozi v půdách. Koroze v půdách probíhá za specifických podmínek – průtok stejnosměrného elektrického proudu od vnějších zdrojů k částem kovových konstrukcí uložených v půdě [4].

Koroze ve vodných roztocích elektrolytů mohou být povahy kyselé, neutrální nebo alkalické. Kyselost rozpouští v mnoha případech ochranné vrstvy a spolu s vodíkovou depolarizací, vzniká intenzivní korozní napadení. Koroze v neutrálních roztocích nemůže za normálních podmínek probíhat, není-li v roztoku rozpuštěn kyslík nebo dostatečné množství hydroxidů. Korozní působení alkalických roztoků je závislá na možnosti vzniku komplexních iontů [4].

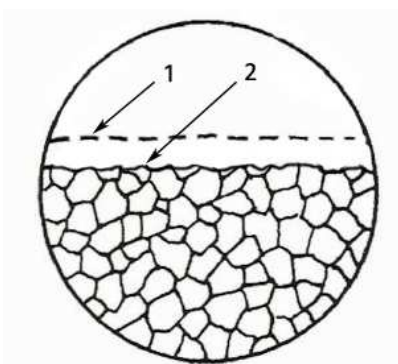
Koroze v taveninách louhů a solí je velice agresivní typ prostředí, působí-li hlavně za vysokých teplot [4].

Podle povahy korozního napadení se koroze dělí [4]:



Rovnoměrná koroze je způsobena rovnoměrným napadením celého povrchu. Dochází k němu např. tehdy, když kovy nemají ochranné povlaky a je umožněna

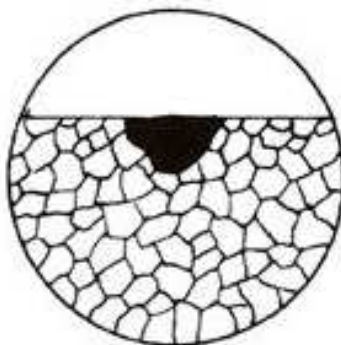
stejně rovnoměrná difúze v celém fázovém rozhraní nebo vznikají rozpustné korozivní zplodiny (obr. 3.1) [5].



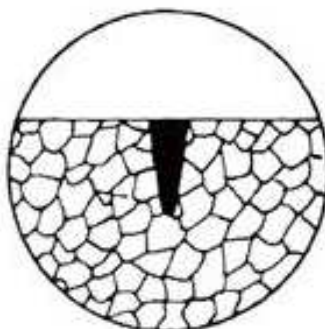
Obr. 3.1 Rovnoměrná koroze, 1 – původní povrch, 2 – povrch po napadení [5]

Nerovnoměrná koroze vzniká následkem rozdílných vlastností kovů, složení prostředí, složení korozivních zplodin, různé rychlosti transportu složek prostředí i zplodin v různých částech povrchu [4].

Důlkové a bodové napadení vzniká v místech zvýšené korozní aktivity, kdy vznikají epicentra. Tato místa jsou významná svoji strukturální nestejnorodostí. Rozdíl je v tom, že bodová koroze zasahuje výrazněji do větší hloubky a naopak důlková zasahuje výrazněji do šířky (obr. 3.2 a 3.3) [4, 5].



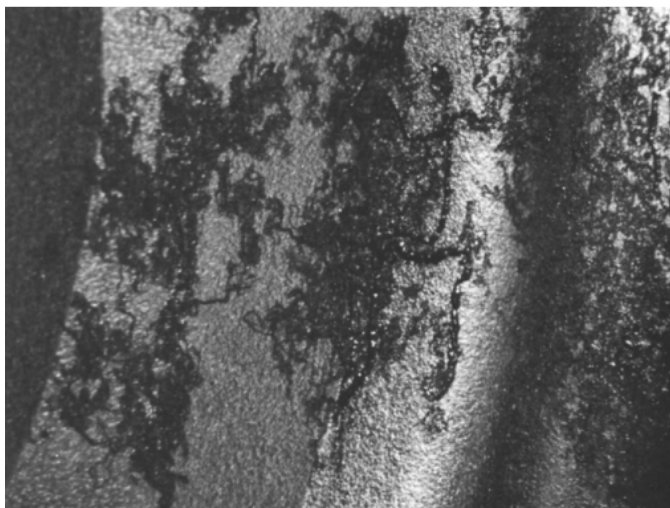
Obr. 3.2 Nerovnoměrná koroze důlková [5]



Obr. 3.3 Nerovnoměrná koroze bodová [5]

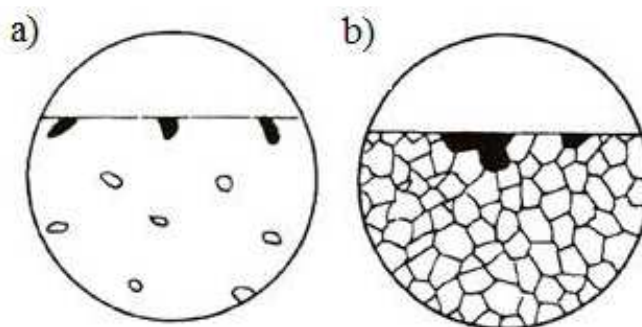
Skvrnitá koroze je nacházena tehdy, když vnikají mělké skvrny, které nezasahují do větší hloubky kovu [4].

Nitkové napadení je zvláštní forma napadení. Probíhá přednostně pod vrstvou organických povlaků. Jeho příčinou vzniku jsou ojedinělé póry v ochranném povlaku. Napadení má tvar tenkých nitek. Jestliže vzniká poměrně malé množství korozních produktů, pak dochází k odtrhování povlaku od povrchu v místě s nejmenší soudržností. Ale při větších množstvích korozních produktů, je kov pod povlakem napadán ve větší ploše a tvoří se puchýře (obr. 3.4) [4, 6].



Obr. 3.4 Nerovnoměrná koroze nitková [6]

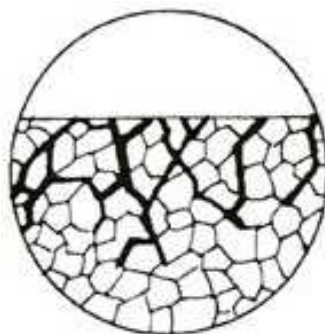
Selektivní napadení se vyskytuje u slitin s dvou a více fázovou strukturou, kdy jednotlivé fáze mají odlišnou korozní odolnost. Selektivně mohou být napadeny i fáze pod povrchem (spojitost fází, difuzní korozivní prostředí), jednotlivá zrna, jedna fáze ve struktuře, pásma vměstků či precipitátů a další (obr. 3.5) [4, 5].



Obr. 3.5 Selektivní koroze a) napadena jedna fáze, více-fázových struktur, b) napadení jednotlivých zrn struktury [5]

Extrakční korozí rozumíme stav, kdy je napadena převážně jen jedna chemická složka slitiny. Je charakteristické, že v místě napadení vzniká koncentrační spád mezi chemickými složkami slitiny. Napadení může být po celém povrchu rovnoměrné a proniká do hloubky, nebo může být místní a vytvářet důlky apod. [4].

Mezikrystalová koroze se nejčastěji vyskytuje u materiálů, u kterých došlo k tepelnému zpracování (svařování apod.), nebo ke změnám struktury na hranicích zrn. Koroze probíhá výhradně podél hranic zrn a do poměrně velké hloubky, kdy dojde k porušení soudržnosti a slitina ztrácí svoje mechanické vlastnosti. Při současném působení koroze a mechanických vlivů dojde k mezikrystalovému koroznímu praskání (obr. 3.6) [4,5].



Obr. 3.6 Mezikrystalová koroze [5]

Transkrystalová koroze probíhá napříč zrn. A pokud je korozní proces spojen s mechanickým namáháním dojde k transkrystalovému koroznímu praskání [4].

3.2 KOROZE ELEKTROCHEMICKÁ

Korozi elektrochemickou rozumíme souhrn elektrochemických reakcí mezi kovem a okolním disociovaným agresivním prostředím, jejichž výsledkem je rozrušení kovu. [4]

3.2.1 MECHANISMUS ELEKTROCHEMICKÉ KOROZE

Elektrochemická koroze probíhá v elektricky vodivém prostředí – v elektrolytu, nejčastěji ve vodě, vlhké atmosféře a půdě [5]. Základní příčinou tedy je termodynamická nestabilita kovu v korozním prostředí. Při ponoření kovu do vodného prostředí, se kov stává elektrodou. Potenciál E [V] kovové elektrody má charakter termodynamické veličiny a je závislý na změně Gibbsovy energie ΔG [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] v průběhu elektrodové reakce:

$$-\Delta G = z.F.E \quad (1)$$

kde z oxidační číslo vznikajícího kovového iontu (počet nábojů vyměněných v reakci), F je Faradayova konstanta [$96494 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$] [5, 7].

Pro každou rovnováhu elektrochemické reakce existuje její rovnovážný potenciál E_r [V]. Je-li hodnota potenciálu E rovna hodnotě potenciálu rovnovážného E_r , pak je reakce v rovnováze (probíhá oběma směry shodnou rychlostí) [7].

Rovnovážný potenciál E_r kovu závisí na jeho elektrochemické (termodynamické) ušlechtilosti, vyjádřené standardním potenciálem E° a na aktivitě iontů kovu přítomných v roztoku podle **Nernstova** vztahu:

$$E_r = E^\circ + \frac{R \cdot T}{2,2303 \cdot z \cdot F} \cdot \log a_{Me}^{z+} \quad (2)$$

kde R je molární plynová konstanta [$8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$], T teplota (K) a_{Me}^{z+} aktivita kovových iontů v roztoku [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]. Ale je-li potenciál elektrody E rozdílný od hodnoty rovnovážného potenciálu E_r , pak jejich rozdíl

$$\eta = E - E_r \quad (3)$$

kde η je přepětí [V], určuje směr reakce následovně:

je-li $\eta > 0$ reakce probíhá ve směru oxidace

$\eta < 0$ reakce probíhá ve směru redukce

Potenciálový rozdíl, vyjádřený hodnotou přepětí η , současně charakterizuje hnací sílu příslušné korozní reakce [7].

Rovnovážný potenciál oxidačně – redukční reakce je vyjádřený **Nernstovým – Petersovým** vztahem:

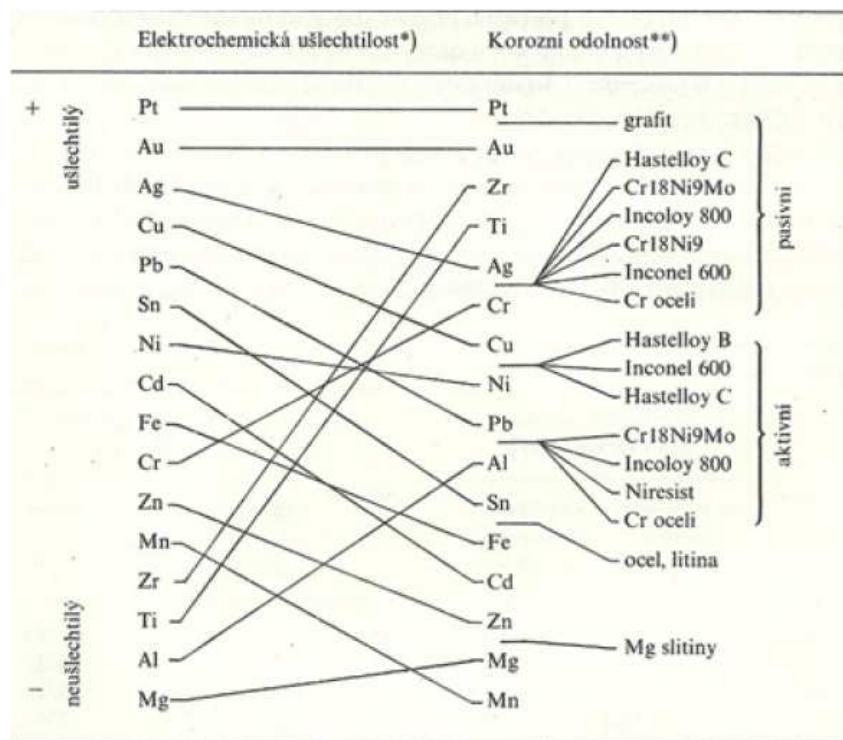
$$E_r = E^\circ + \frac{R \cdot T}{2,2303 \cdot z \cdot F} \cdot \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (4)$$

Kde v logaritmickém členu je poměr aktivit oxidované (a_{ox}) a redukované formy (a_{red}) reagujících látek. V tabulce 3.1 jsou uvedeny hodnoty standardních potenciálů některých redox systémů teoreticky možných při korozi kovů ve vodném prostředí [7].

<i>Kov</i>	<i>Elektrodová reakce</i>	<i>E° [V]</i>
Hořčík	Mg → Mg ²⁺ + 2 e	-2,37
Niob	Nb → Nb ³⁺ + 3 e	-1,86
Hliník	Al → Al ³⁺ + 3 e	-1,66
Titan	Ti → Ti ³⁺ + 3 e	-1,21
Vanad	V → V ²⁺ + 2 e	-1,18
Mangan	Mn → Mn ²⁺ + 2 e	-1,18
Zinek	Zn → Zn ²⁺ + 2 e	-0,76
Chrom	Cr → Cr ³⁺ + 3 e	-0,74
Železo	Fe → Fe ²⁺ + 2 e	-0,44
Kadmium	Cd → Cd ²⁺ + 2 e	-0,40
Nikl	Ni → Ni ²⁺ + 2 e	-0,25
Molybden	Mo → Mo ³⁺ + 3 e	-0,20
Cín	Sn → Sn ²⁺ + 2 e	-0,14
Železo	Fe → Fe ³⁺ + 3 e	-0,04
Měď	Cu → Cu ²⁺ + 2 e	+0,34
Měď	Cu → Cu ⁺ + e	+0,52
Stříbro	Ag → Ag ⁺ + e	+0,80
Platina	Pt → Pt ³⁺ + 3 e	+1,19
Zlato	Au → Au ⁺ + e	+1,68

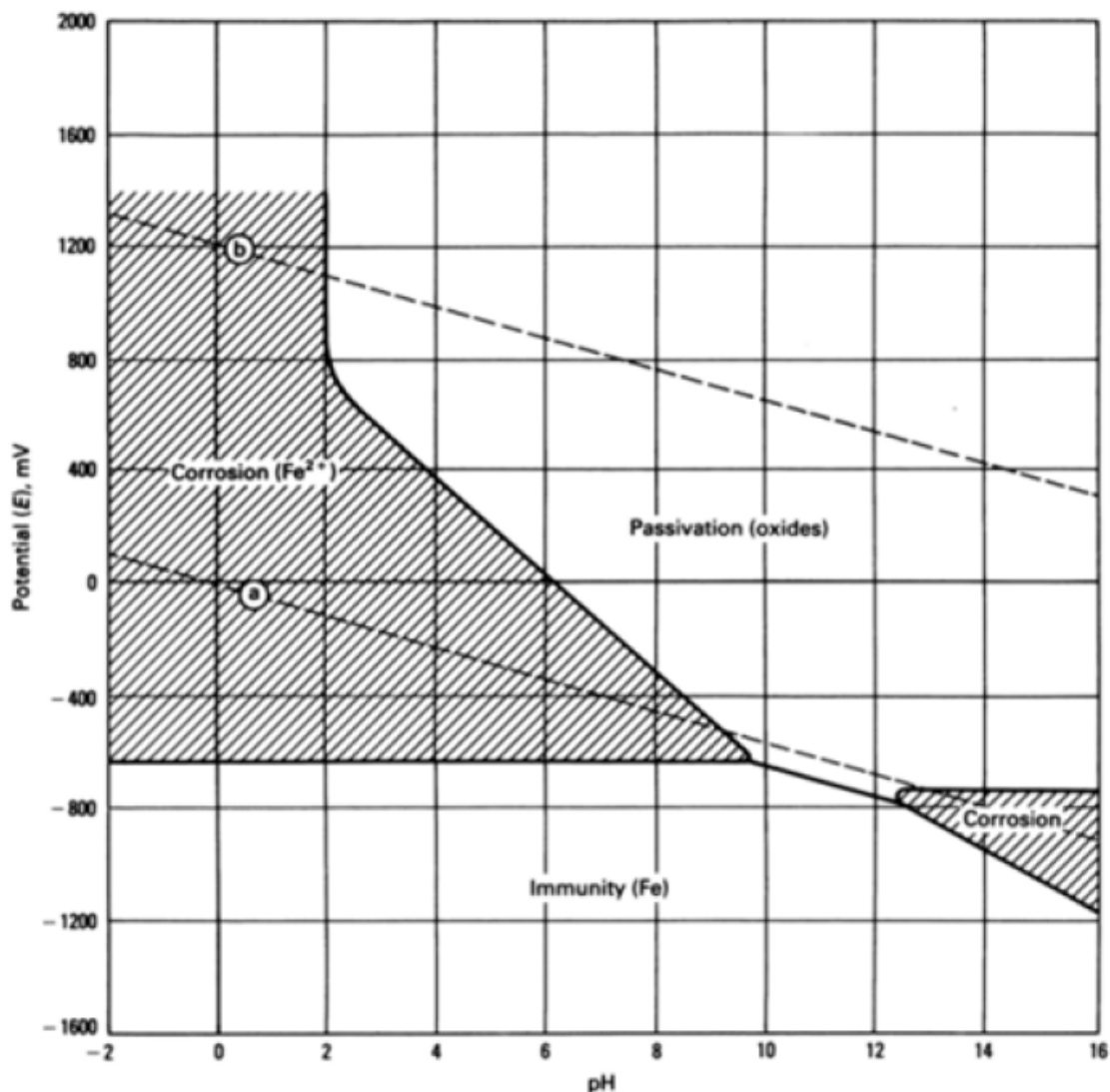
Tabulka 3.1 Standardní potenciály E° vybraných redox systémů [3]

Kovy, které mají elektrodový potencional v rozmezí od - 3,0 V až - 0,4 V jsou neušlechtilé, vyznačující se zvýšenou termodynamickou nestabilitou. V rozmezí - 0,4 V až 0 V jsou kovy stabilní a v rozmezí hodnot 0 V až + 0,8 V jsou polo ušlechtilé kovy (mají zvýšenou termodynamickou odolnost). S postupným vzrůstem hodnoty elektrodového potenciálu k pozitivním hodnotám jsou kovy s vysokou stabilitou – ušlechtilé (0,8 V až 1,2V) a při hodnotách větší jak 1,5 V jsou kovy zcela termodynamicky stabilní [7]. Tyto termodynamické hodnoty dávají první údaje o pravděpodobnosti koroze, ale ještě nic neříkají o skutečné rychlosti koroze. V mnoha případech vzniká během korozního napadení nová fáze – korozní zplodina, která má značný vliv jak na charakter, tak i na rychlost korozního napadení (tabulka 3.2) [8].



Tabulka 3.2 Srovnání elektrochemické ušlechtilosti a průměrné korozní odolnosti kovů a některých slitin [8]

Pro určení hranic termodynamicky možného průběhu elektrochemické koroze kovů (a řešení některých dalších otázek) je možno použít diagram E-pH, formulovaný **Marcelem Pourbaixem**. Diagram pro systém kov-voda představuje závislost vratných elektrodových potenciálů na pH roztoku pro odpovídající rovnováhy za spolupůsobení elektronů (vodorovné čáry), elektronů a iontů H^+ nebo OH^- (skloněné čáry), nebo za účasti iontů H^+ nebo OH^- (svislé čáry), ale bez spolupůsobení elektronů (pH hydratace). Na obr. 3.7 jsou vyznačeny oblasti vymezené teoreticky odvozenými rovnovážnými čarami, jejichž poloha často závisí nejen na aktivitě H^+ , ale i druhých iontů, které se zúčastní redukčního rovnovážného pochodu v roztoku. V tomto případě místo jedné čáry se v diagramu objeví soustava čar, z nichž každá odpovídá určité aktivitě příslušných iontů (vyjádřené logaritmem aktivity). Vyznačené oblasti přísluší některé termodynamicky stabilní sloučenině odpovídajícího kovu, kdy oblast ve spodní části diagramu odpovídá kovovému stavu. Dále jsou vyznačené oblasti stabilní, kdy nedochází ke korozi. V oblasti v levé části dochází ke korozi a střední oblast odpovídají tuhým korozním zplodinám hydroxidů, eventuálně-oxidů kovu termodynamicky stabilním. Kovy jsou za těchto podmínek termodynamicky nestabilní, ale pokrývají se ochrannými vrstvičkami, které brzdí další průběh koroze. V nevelkých oblastech na pravé straně diagramu (popř. při vysokých hodnotách pH a potenciálu) vznikají termodynamicky nestálé sloučeniny kovu v podobě snadno rozpustných aniontů, čímž vznikají podmínky pro zvýšenou rychlost koroze. Čáry (a) a (b) přísluší elektrochemické rovnováze vody s produkty její redukce – vodíkem a oxidace – kyslíkem. Oblast mezi těmito čarami je oblastí stability vody [6, 8].



Obr 3.7 Pourbaixův diagram potenciál kovu - pH prostředí pro železo ve vodě [6]
Corrosion – koroze, Passivation (oxides) – pasivace oxidů, Immunity – imunita

Je zřejmé, že vlivem sklonu některých kovů k pasivaci je sice jejich koroze teoreticky možná, ale přesto neodpovídá zařazení podle elektrochemické ušlechtilosti. Proto údaje o termodynamické stabilitě kovu jsou významné především v těch případech, kdy je znám stupeň náklonnosti kovu se v korozním prostředí pasivovat - stát se stabilním. To je jedna z klíčových charakteristik složitosti a mnohotvárnosti korozních procesů. Materiálová rozmanitost a široké spektrum korozních prostředí vytváří korozní systémy, u kterých tato předpověď je obtížná a je nezbytné korozní chování kovu v těchto systémech posuzovat pouze experimentálně [4].

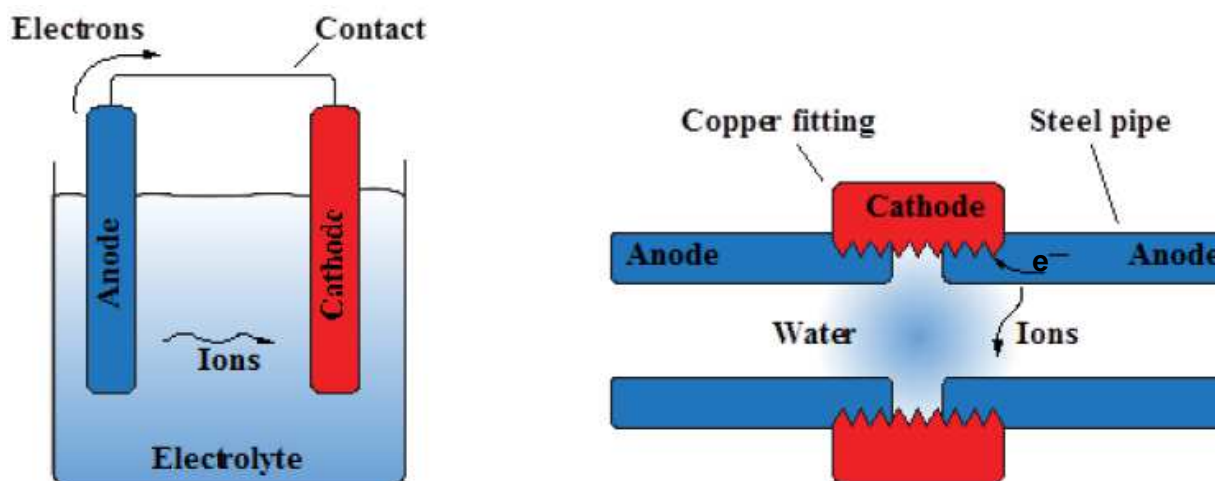
3.2.2 KOROZNÍ ČLÁNEK A KINETIKA REAKCE

Elektrochemická koroze může probíhat jen za určitých podmínek, za přítomnosti tzv. galvanického (korozního) článku, jehož činností je podmíněn průběh korozního pochodu. V nejjednodušším případě vzniká korozní článek mezi dvěma elektrodami, ale obvyklé dochází ke koroznímu článku v soustavě katod a anod. Podle velikosti vniklých korozních článků lze tyto dělit na :

1. Makročlánky - korozní články makroskopických rozměrů (např. šroub ve vodě).
2. Mikročlánky – korozní články mikroskopických rozměrů (např. v oceli ferit a cementit)
3. Submikročlánek - vyznačuje se výskytem silových polí okolo dislokací, vakancí, atd.

Anodická a katodická místa mohou nabýt různých povah: existence různých fází ve slitinách, vměstky, zaválcované nečistoty, heterogenní deformace, vnitřní pnutí (deformace po kování) nebo poškozená místa povlaků (póry) [4].

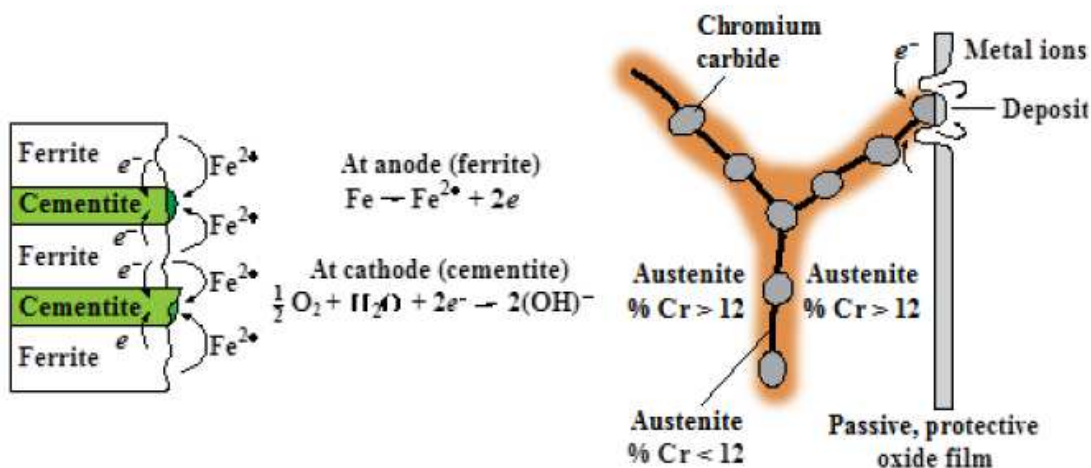
Ponoří-li se dva (termodynamicky) různé kovy do vodivého prostředí, dochází u obou nezávisle ke koroznímu procesu za tvorby korozních produktů. Příkladem je vznik elektrochemického článku mezi ocelovou vodovodní trubkou a měděnou fitinkou, kdy elektronegativnější kov bude korodovat, zatímco druhý kov zůstane beze změny (obr. 3.8) [2].



Obr. 3.8 Elektrochemický článek [2]

Electrons – elektrony, Contact – kontakt, Anode – anoda, Cathode – katoda, Ions – ionty, Electrolyte – elektrolýt, Copper fitting – měděná fitinka, Steel pipe – ocelová vodovodní trubka, Water - voda

V rozměrech menších, jak při makroskopickém pohled, lze popsat mechanismus elektrochemické koroze analogicky (obr. 3.9) [2].



Obr. 3.9 Mikrokorozie [2]

Ferrite – ferit, Cementite – cementit, At anode – na anodě, At cathode – na katodě, Chromium karbide - karbid chromu, Metal ions – ionty kovu, Deposit – povlak, Passive – pasivní, protection – ochrana, Austenite - austenit

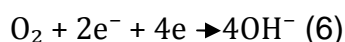
Současná teorie elektrochemické korozí vychází z představ iniciace a průběhu korozního procesu heterogenně elektrochemicky, i když na kovový povrch lze v roztoku elektrolytu pohlížet jako na zcela homogenní elektrodu. Současná teorie lokálních článků, založená De la Rivem a dále rozpracovaná především Akimorovem a Kolotyrkinem, objasňuje ve své současné podobě podstatu procesu elektrochemické korozí pomocí povrchové (včetně strukturní) heterogenity povrchu korodujících kovů.

Ke korozí tak dochází především díky rozdělení povrchu na anodická a katodická místa, tvořící mikroskopický článek a to za přítomnosti elektrolytu. Přitom heterogenitou nemusí být jen odlišnost ušlechtilosti kovů, ale i jiné formy energetického rozdílu jako jsou chemické složení, struktura materiálu, nečistoty a nežádoucí příměsi, jakost povrchu a konstrukční uspořádání [7].

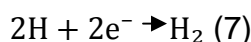
Každá korozní reakce se skládá z anodického děje (oxidace kovu):



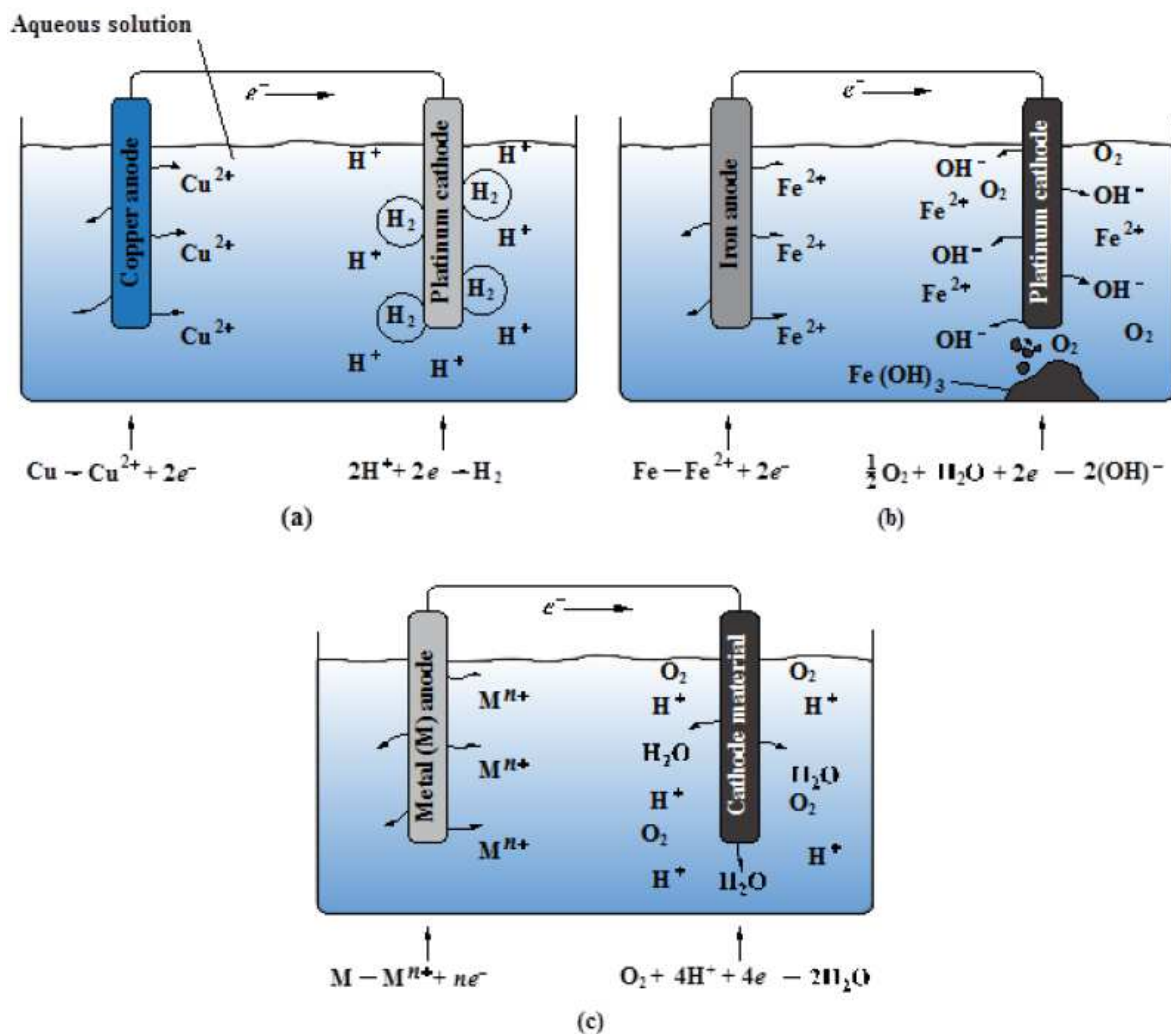
kdy anoda poskytuje elektrony (koroduje) a z katodického děje (redukce depolarizátoru), která se dělí na kyslíkovou depolarizaci:



a na vodíkovou depolarizaci:



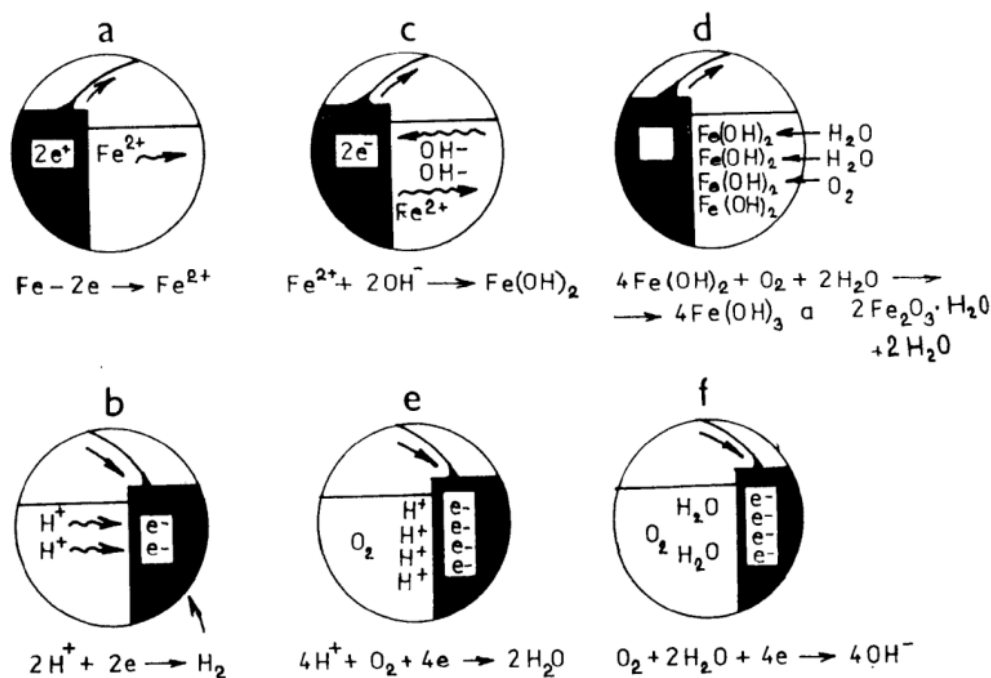
Katoda obdrží elektrony od anody a vytváří na katodě produkty. Anoda a katoda musí být elektricky spojené, většinou nějakým fyzickým kontaktem anebo kapalinou, která je vodivá (obr. 3.10) [2].



Obr. 3.10 Anodická a katodická reakce [2]

Aqueous solution – vodný roztok, Copper anode – měděná anoda, Platinum cathode – platinová katoda, Iron anode – železná anoda, Metal anode – kovová anoda

U koroze železa ve vodném prostředí, dojde k přeměně železa na železnaté ionty při ztrátě 2 elektronů (na anodě). Pokud koroze probíhá v kyselém prostředí, dochází k rozpuštění železa za současného přechodu vodíkových kationtů po asimilaci elektronů na vodík. Koroze probíhá takzvanou vodíkovou depolarizací (obr. 3.8 a, b). V neutrálním prostředí dochází po změně železa na železnaté ionty k jejich další reakci s hydroxylovými ionty na hydroxid železnatý (obr. 3.8 c) a následnou reakcí s kyslíkem rozpuštěným ve vodě na rez (obr. 3.8 d). Katodickou reakcí v tomto prostředí asimilují 4 uvolněné elektrony (obr. 3.8 e), kdy reakcí kyslíku a vody vznikají podle podmínek např. hydroxylové ionty (kyslíková depolarizace) (obr. 3.11 f) [7].



Obr. 3.11 Koroze železa, a- aktivní rozpouštění Fe, b – vodíková depolarizace, c – přechod iontů Fe^{2+} na hydroxid železa, d – přechod hydroxidu železa na rez, e, f – dvě stádia kyslíkové depolarizace [7]

Úvaha o kinetice elektrochemické koroze odpovídá účinku elektrickému proudu ve smyslu Faradayova zákona – Rychlost reakce je tedy dána:

$$\frac{m}{\tau} = \frac{M}{z.F} \cdot I \quad (8)$$

kde $\frac{m}{\tau}$ je rychlost reakce, vyjádřená jako hmotnostní změna zkorodovaného kovu m za čas τ [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$], I je proud [A], M je molární hmotnost atomu kovu [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$], z je počet elementárních nábojů nesených ionty kovu, F je Faradayova konstanta. Proud vztážený na plochu povrchu kovu je proudová hustota J [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$]. Celková rychlost reakce je přímo úměrná proudové hustotě. Přepětí η pak charakterizuje hnací sílu korozního procesu. Pak proudová hustota pro anodický děj bude:

$$J_A = J_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha.z.F}{2,3.R.T} \cdot \eta\right) \quad (9)$$

a pro katodický děj:

$$J_K = -J_0 \cdot \exp\left[-\frac{(1-\alpha).z.F}{2,3.R.T} \cdot \eta\right] \quad (10)$$

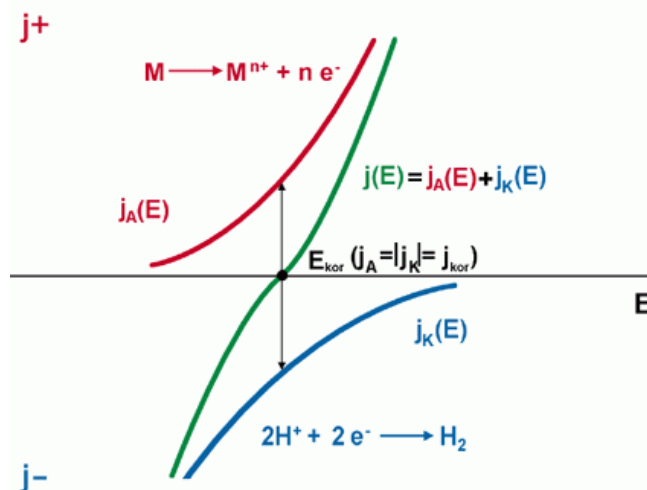
kde J_A a J_K jsou anodické a katodické proudové hustoty [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$], J_0 je výměnná proudová hustota, charakterizující rychlost dílčího děje [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$] a α je koeficient přenosu náboje. Obě dvě reakce, jak katodická tak i anodická, probíhají dle rovnic (9) a (10). Při tom musí splňovat podmínku elektroneutality (součet proudových hustot je roven nule) a oba dva děje jsou na sebe vázány [7].

$$J_A + J_K = 0 \quad (11)$$

Tato podmínka vysvětluje, proč se jedná o **spřážené děje**. Přitom se potenciál E ustaví na hodnotu korozního potenciálu E_{kor} . Vyjádřením potenciálu E ve formě přepětí η pomocí rovnic (3), (9) a (10) se získá **Butlerova-Volmerova** rovnice, popisující rychlost elektrodové reakce vyjádřenou proudovou hustotou J na potenciálu E [7].

$$J = J_0 \cdot \left[\exp \left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right) \right] \quad (12)$$

Grafickým vyjádřením vzájemných vztahů mezi potenciálem E a rychlostí koroze vyjádřené proudovou hustotou, je polarizační křivka, též zvaná **Evansův diagram**, kde na obr. 3.12 je vyjádřen anodický děj (ionizace kovu) – červená křivka a katodického děje (redukce depolarizátoru) – modrá křivka, mezi nimi je výsledná polarizační křivka, která je v souladu s rovnicí (12) charakterizována vždy pro každou hodnotu potenciálu E určitou hodnotu proudové hustoty J [7, 10].

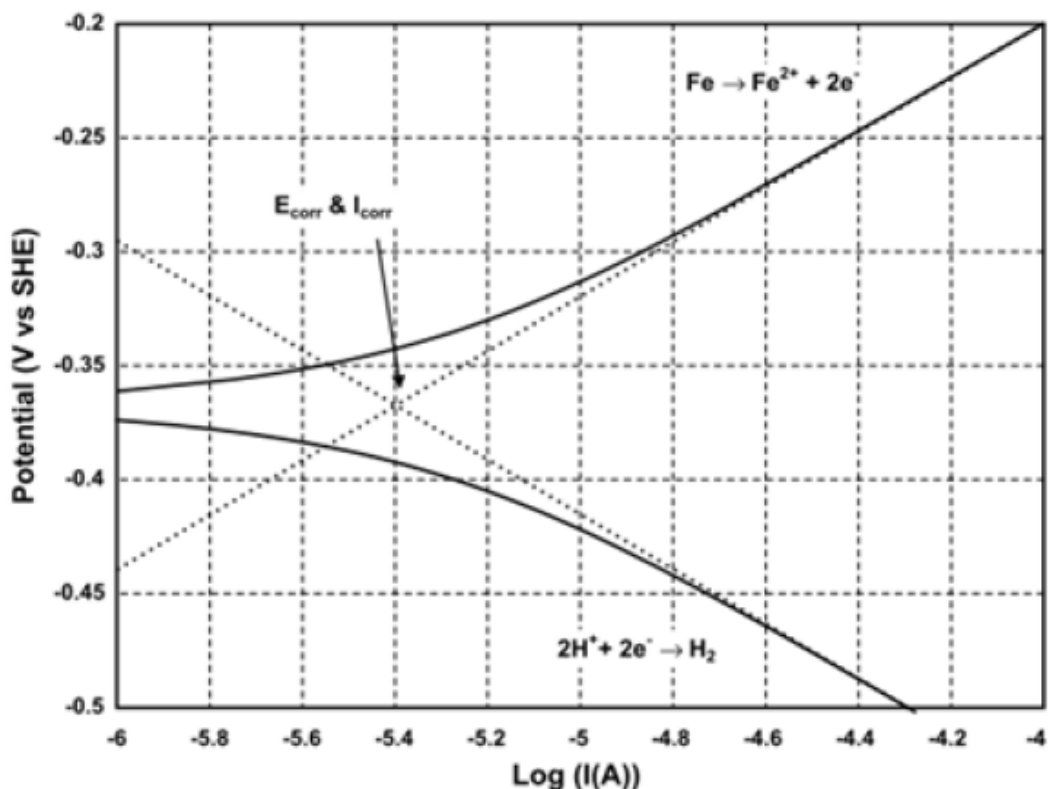


Obr. 3.12 Evansův diagram [9]

Korozní potenciál E_{kor} systému se ustaví na hodnotě, kdy platí

$$J_a = - J_k = J_{kor} \quad (13)$$

Tedy na hodnotě korozní proudové hustoty J_{kor} [$A \cdot m^{-2}$] [7, 10]. Většinou se matematicky převádí polarizační křivky na korozní diagram (závislost $J=f(E)$), kde se pomocí **Tafelových přímk** graficky stanoví E_{kor} a J_{kor} (obr. 3.13) [10].



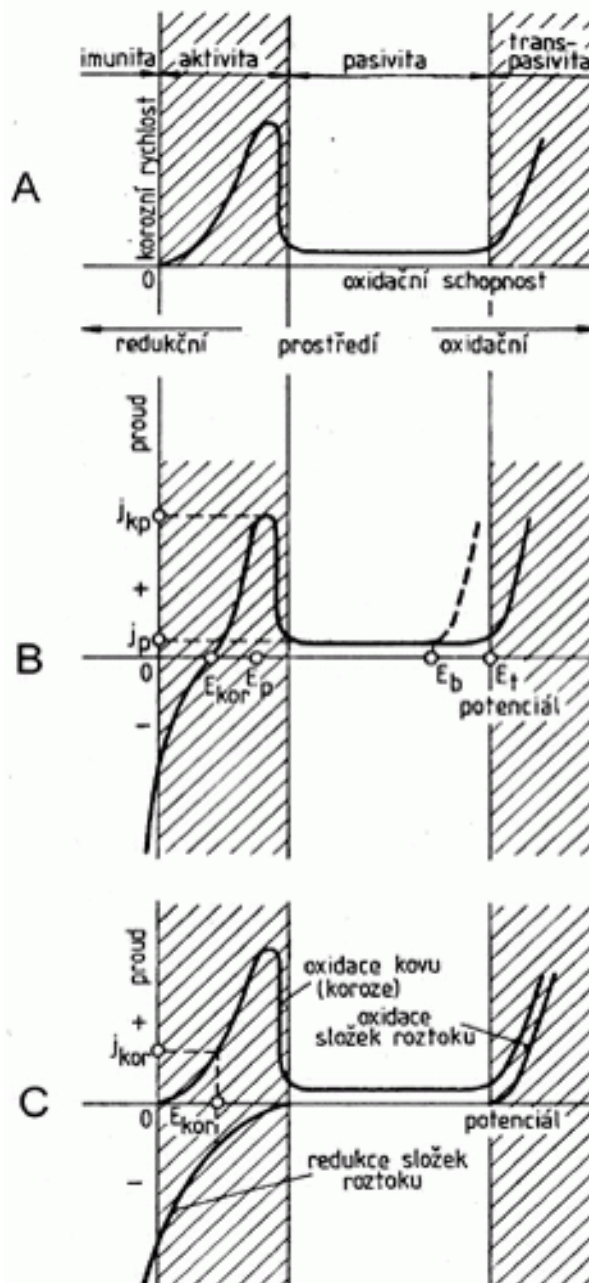
Obr. 3.13 Korozní diagram $\log |I| = f(E)$ [10]
 Potential (V vs SHE) – potenciál (napětí proti standardní vodíkové elektrodě), E_{corr} – hodnota korozního potenciálu, I_{corr} – hodnota korozního proudu

3.2.3 PASIVITA

Vznikne-li při korozním ději na povrchu stabilní ochranná vrstva, pak se hovoří o pasivitě. Pasivita je stav poměrně vysoké korozní odolnosti materiálu způsobený zbrzděním anodového děje ionizací kovu v určité potenciálové oblasti, kdy kov nekoroduje [1]. Existují v podstatě dvě teorie vysvětlující příčinu velmi účinného snížení koroze jako bariéru, vytvořenou mezi kovem a prostředím, kdy dojde ke zpomalení jejich vzájemných reakcí. Absorpční teorie vysvětluje pasivitu jako jev spojený s absorpcí některých látek z roztoku (zejména kyslíku) na povrchu kovu. Druhá teorie připisuje pasivitu tenké vrstvičce (nové fázi) na povrchu [8].

Pasivita kovů je z hlediska protikorozní ochrany jevem velice vítaným, protože vede ke zpomalení korozního děje s oxidačním charakterem. To znamená, že i při pokrytí kovu vrstvičkou velmi odolné zplodiny, nedochází ke korozi [8].

Velmi dobře lze přechod kovu do pasivního stavu určit z anodové polarizační křivky. Všechny základní kovy mají více či méně schopnost pasivace. Technicky nejvýznamnější je přísada chromu (Cr), kdy od 12% se projeví ve snížení kritické pasivační proudové hustoty a rozšíření oblasti pasivity k původně aktivní oblasti (čistý chrom). Typický průběh polarizační křivky anodového děje je na obr. 3.14, který je poměrně jednoduché naměřit pomocí potenciostatu [8].



Obr. 3.14 Diagram A vyjadřuje závislost korozní rychlosti pasivovatelného kovu na oxidačních schopnostech prostředí, B vyjadřuje závislost proudové hustoty na potenciálu a C vyjadřuje dílčí děje ovlivňující průběh polarizační křivky [9]

Anodová proudová hustota v oblasti aktivity se zvětšuje s rostoucím kladným potenciálem (přepětím). Dalším zvýšením potenciálu proudová hustota klesá a při překročení pasivačního potenciálu E_p přechází materiál do pasivního stavu. Jako pasivační potenciál bývá také označován potenciál maxima koroze v aktivním stavu nebo potenciál, po jehož překročení již převládá reakce vedoucí k pasivaci. Z hlediska rozdělení korozních oblastí je vhodné klást pasivační potenciál do oblasti, kdy materiál přestává korodovat nebo začíná korodovat při aktivaci. V pasivní oblasti je děj zpravidla konstantní a měří se hodnota korozní proudové hustoty v pasivním stavu $j_{kor,p}$. Při dalším zvyšování potenciálu se buď přeskočí oblast stability pasivního stavu a anodový děj se urychlí (v transpasivní oblasti – E_T , transpasivační

potenciál) nebo dosáhne potenciálu vylučování kyslíku a vzrůstu proudu, což odpovídá reakci, kdy se materiál již reakce nezúčastní.

Naopak při poklesu potenciálu z hodnoty pasivity přestává být často materiál po překročení reaktivního potenciálu E_a pasivní – reaktivuje se a anodový děj se opět urychlí. Potenciál reaktivace E_a nebývá shodný s pasivačním potenciálem. Stav pasivity je omezen pouze na určitou oblast potenciálů, závislou na povaze materiálu a na prostředí. Kritická pasivační proudová hustota je významnou kinetickou veličinou, charakterizující schopnost materiálu přecházet do pasivního stavu a její určení je jedním z hlavních bodů určování podmínek vedoucích k pasivitě [8].

3.3 GRAFITICKÉ LITINY

Základní rozdělení litin vychází ze strukturního hlediska, podle kterého rozlišujeme litiny s cementitickým eutektikem (bílé litiny) a s grafitickým eutektikem (litiny s lupínkovým, kuličkovým a červíkovitým grafitem). Ke grafitickým litinám dále náleží i temperovaná litina, u níž grafit vzniká rozkladem cementitu v tuhém stavu. Za přechodový typ lze považovat tvrzenou litinu [11].

3.3.1 LITINA S LUPÍNKOVÝM GRAFITEM

Nejčastěji se její chemické složení pohybuje okolo 2,5 až 3,5% C, do 3,5% Si, 0,4 až 0,8% Mn, 0,2 až 1,2% P a 0,08 až 0,12% S. Litina s lupínkovým grafitem, byla dříve známá jako šedá litina. Ve struktuře má obsažen lupínkový (lamelární) grafit, uložený v kovové matici, která obsahuje ferit, perlit nebo jejich směs. S porovnáním s ostatními litinami má nejhorší plastické vlastnosti (téměř žádnou tažnost), protože se na ostrých hranách lupínek koncentruje napětí. Na druhé straně má výrazné tlumící schopnosti vůči vibracím a nižší citlivost na účinek vrubů. Navíc má velmi dobré slévárenské vlastnosti (zabíhavost) a tepelnou vodivost [10, 11].

3.3.2 KOROZNÍ NAPADENÍ LITINY S LUPÍNKOVÝM GRAFITEM

Selektivní napadení. Je pozorováno v relativně mírných prostředích, kde je napadena jediná složka. Grafit je katodou a matrice je anodou. Pozorováno pouze u litiny s lupínkovým grafitem, je známo i pod názvem spongióza (houbovitost) [10].

Třecí koroze - opotřebení. Litina s lupínkovým grafitem má poměrně dobrou odolnost vůči třecímu opotřebení. Její samomazné schopnosti a poměr její pevnosti (tvrdoosti) k dalším materiálům, se využívá např. pro ventilová těsnění, atd. [10].

Důlková a štěrbinová koroze. Podmínky, které jsou příznivé pro vznik této koroze, jsou rozpuštěné chloridy a přítomnost, štěrbin a jiných útvarů. Důlková koroze byla popsána v takových prostředích jako je zředěný alkylaryl sulfonát, chlorid antimonyty a v klidné mořské vodě. Legující prvky, jakými jsou nikl, křemík, chróm a molybden, zvyšují korozní odolnost před důlkovou a štěrbinovou korozí [10].

Mezikystalová koroze. Jediná zmínka o mezikystalovém napadení čisté litiny je v dusičnanu amonném [10].

Erozivní napadení. Tekutina sama nebo v kombinaci s pevnými částicemi může způsobit erozivní napadení litin. Jsou známa dvě řešení, jak chránit litinu před erozí. Za prvé je to zvýšení tvrdosti litiny skrze zpevnění nebo fázovou transformaci (vynucené zvýšení pevnosti). Za druhé se odolnost litiny před erozí zvýší lepší vnitřní korozní odolností přidáním niklu. Výsledná austenitická niklová litina má podobnou tvrdost, ale lepší erozní odolnost [10].

Koroze pod napětím. Je pozorována v litinách v jistých kombinacích prostředí a napětí. Je to vážný problém, protože nelegované litiny mají podobnou korozní odolnost jako obyčejné oceli. Prostředí, která jsou nebezpečná pro litiny, jsou hydroxid sodný, dusičnan sodný, dusičnan vápenatý, slaná voda, kyselina sírová a jiné [10].

3.4 METODY ZKOUŠENÍ KOROZE

Korozní zkoušky se používají pro získání objektivních hodnot, které by dovolily dostatečně přesně stanovit charakter a rychlost koroze. Proto je při výběru zkoušky nutno uvážit, co nám poskytne. Jednotlivé typy zkoušek mohou poskytnout množství údajů potřebných pro požadovanou předpověď korozního chování a liší se vlastní technikou provádění. Přesnost stanovení je závislá na formě a intenzitě korozního poškození a je ovlivněna citlivostí vyhodnocovacích metod (stanovení hmotnosti, rozměru a další) [3].

Korozní zkoušky se rozdělují podle způsobu provedení [4]:

- 1) zkoušky laboratorní (malé vzorky a malé objemy korozního prostředí, v dobře definovaných podmínkách – výzkumná činnost, přejímací zkoušky)
- 2) zkoušky v provozních nebo přírodních podmínkách

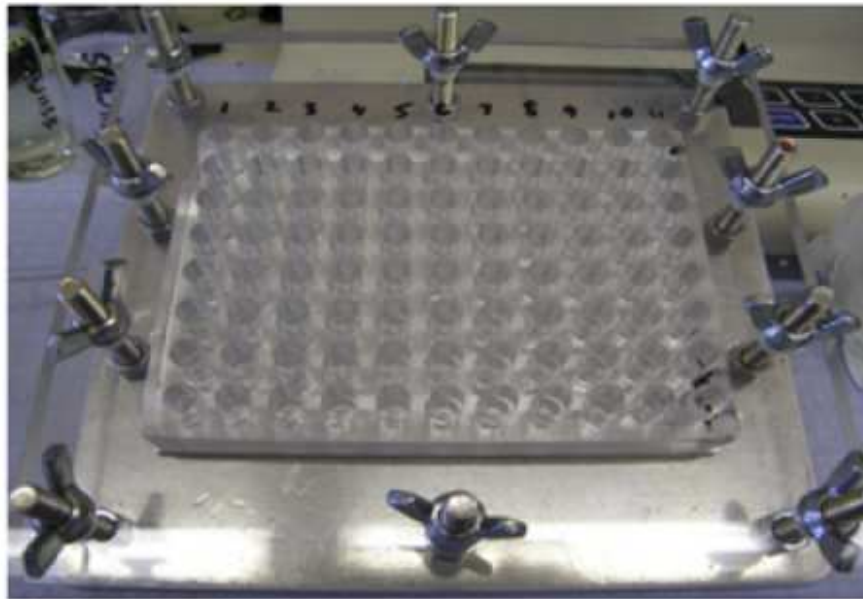
3.4.1 ZKOUŠKY LABORATORNÍ

Napodobují praktické použití kovu nebo podmínky, za nichž přirozeně probíhá korozní děj. Ve většině případů bývají krátkodobé a dávají spolehlivé výsledky. V podstatě se dělí na [4]:

- a) zkoušky napodobující, při nichž se pracuje za stejných podmínek, jako probíhá přirozený korozní děj, důraz kladen na druh konstrukčního materiálu a korozního prostředí
- b) zkoušky urychlené, při kterých se sledují korozní faktory za uměle vytvořených podmínek, umožňujících zvýšení korozní rychlosti (zvýšením rychlosti pohybu korozního prostředí, zvýšením teploty prostředí, sycením prostředí kyslíkem, apod.), mají předběžný nebo srovnávací charakter
- c) nepřímé zkoušky, které umožňují usuzovat na korozní odolnost ochranného povlaku z některých fyzikálních nebo chemických vlastností materiálu
- d) cyklické zkoušky, při nichž se střídají různá korozní prostředí a faktory

Existuje velké množství laboratorních zkoušek, jako zkoušky v kapalinách (ponor, poloponor), zkoušky v parách a další.

Také jsou vyvíjeny nové metody, jak stanovit korozní poškození, za krátký čas. Za zmínku stojí uvést příklad nové vysoce výkonné metody stanovení koroze, která byla vyvinuta v Nizozemí. Je to metoda, kdy se sestaví jednoduchá zkušební sestava (obr. 3.15).



Obr. 3.15 Zkušební sestava [12]

Experimentální sestava pohled shora. Mřížka děr 8 x 11 o průměru 6 mm v 10 mm tlusté polykarbonátové desce, je sesvorkována k 10 mm silné polydimethylsiloxanové desce, obsahující identický rastr děr. Obě vrstvy jsou položeny na povrch zkoušeného hliníkového plechu AA2024-T3. Celá sestava je připevněna šrouby ke kovové základové desce.

Korozní prostředí se aplikuje do děr v polykarbonátové desce a nechá se působit. Potom jsou pořízeny 2 fotografie při různém osvětlení, následně se graficky upraví, provede se jednoduchá softwarová analýza. Na základě průměrného jasů se vyhodnotí korozivní napadení. Tato metoda poskytuje slibné výsledky v porovnání se standardní ponornou metodou [12].

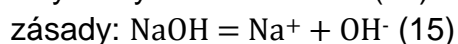
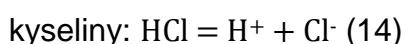
3.4.2 NÁVRH EXPERIMENTU

Pro řešení problému možné příčiny koroze sklářských forem bylo rozhodnuto provést zkoušku v prostředí, které by co nejlépe odpovídalo realitě na místě uložení forem. Z informací, které byly poskytnuté firmou, vyplývá, že formy byly uskladněny v suché velkoprostorové hale. Přesnou vzdálenost uskladněných sklářských forem od místa poškození vodovodního potrubí neznáme. Stejně tak neznáme, zda formy byly smáčeny trvale nebo přerušovaně. Voda v potrubí byla v kvalitě vody pitné.

V úvahu připadaly tři simulace – ponor, poloponor nebo pod sprchou. Z předchozích možností bylo rozhodnuto provést zkoušku pod sprchou, protože tak pravděpodobně probíhalo korozivní napadení.

3.4.3 PRINCIP MĚŘENÍ PH

Hodnota pH je podstatným parametrem, charakterizující korozní prostředí. Pokud máme nulové informace o korozivním prostředí, musíme svoje výsledky vztahovat k charakteristikám prostředí, které máme k dispozici. Hodnota pH je bezrozměrná jednotka, která popisuje stupeň kyselosti. Stupeň kyselosti je koncentrace vodíkových iontů H^+ , rozpuštěných dodanou látkou. Kyseliny se rozpouštějí ve vodě za tvorby H^+ iontů a zásady za tvorby OH^- iontů. Příkladem rovnic rozpustnosti jsou:



Potom pH je definováno jako:

$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (16),$$

kde a je aktivita. Z toho vyplývá, že pH rovnající se 1 je 0.1 mol/L. Stupnice pH sahá od 0 do 14, kde neutrální látky mají $pH = 7$, kyselé < 7 a alkalické > 7 [13].

Přesné měření pH se měří pomocí potenciometricky, kdy rozdíl mezi potenciálem pH elektrody a referenční elektrody je funkcí měřeného roztoku a jeho teploty. Když dosadíme do Nernstovy rovnice (2) rovnici pro pH elektrody, pak dostaneme rovnici [13]:

$$E = E_0 + 2,3. R.T/F.\log(a_{H^+}) \rightarrow E = E_0 - 2,3. R.T/F.pH \quad (17)$$

Před použitím pH sondy se musí kalibrovat. Používají se pufrы o předem známém pH. Před vlastním měřením se očistí elektroda a změří teplota. Po měření se provede teplotní kompenzace [13].

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 POŽADAVKY NA EXPERIMENT.

V této části bylo postupováno dle všeobecných zásad korozních zkoušek, jak vyplývá z normy ČSN ISO 11845. Korozní zkouška byla prováděná jako srovnávací za daných definovaných podmínek, z nichž nejdůležitější jsou [14]:

1. plocha u každého vzorku z litého materiálu má být nejméně 50 cm²
2. použít nejméně tři vzorků
3. kvalita povrchu obou porovnávaných sad vzorků má být stejná
4. tvar vzorků u obou sad má být shodný
5. chemické složení korozního prostředí má být definováno, u vodních roztoků má se uvést pH
6. vzorek má být vystaven prostředím celým povrchem
7. směr proudu je kolmý na vzorek
8. zavěšení nesmí být vodivé
9. dostatečná vzdálenost mezi vzorky

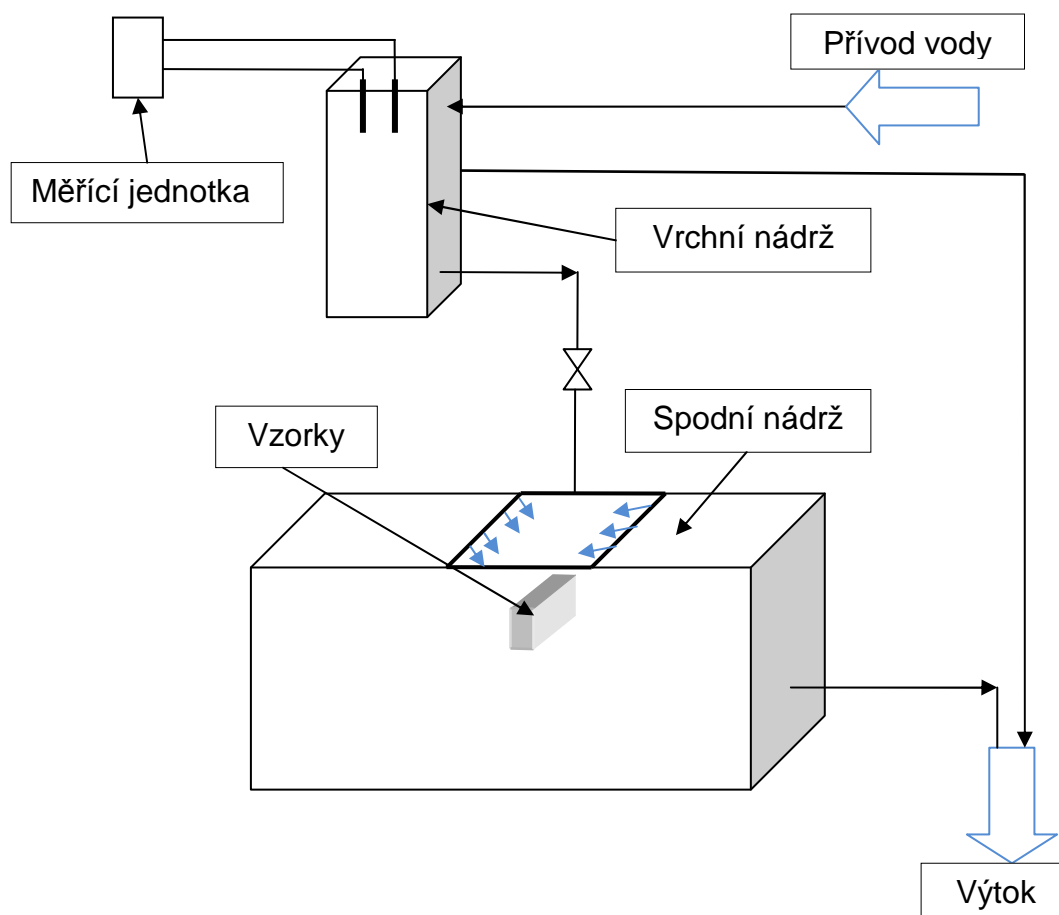
Z výše uvedených parametrů je možné splnit jen některé:

1. splněno- plocha vzorků je přibližně 50 cm²
2. splněno – zvoleno 3 vzorků
3. neznámé výchozí kvalitu povrchu u poškozené formy, pro porovnávací experiment budeme uvažovat z hlediska koroze nejméně příznivý případ, tj. povrch hladký, leštěný
4. nelze splnit – tvar formy je relativně složitý, zvolen tvar vzorků plochý
5. neznáme chemické složení původního korozního prostředí, víme jen, že se jednalo o pitnou vodu. Jako korozní prostředí je zvolena pitná voda bez úpravy z vodovodu.
6. nebude splněno – neznáme intenzitu ovlhčení v místě vzniku škody. Zvoleno varianta skrápění malými proudy korozními prostředí.
7. splněno
8. splněno – použity plastové pásky
9. splněno

Korozní zkouška – pod sprchou byla sestavena tak, aby co nejvíce napodobovala podmínky vzniku korozního napadení v místě uskladnění za předpokladu, že formy byly skrápěny vodou ve formě kapek, popřípadě drobných samostatných proudů. Proto, aby mohla proběhnout simulace napadení, byly zabezpečeny tyto podmínky:

- korozní médium je pitná voda z vodovodního traktu, bez jakékoliv úpravy, protože v místě uskladnění došlo k prasknutí tamějšího rozvodu pitné vody
- korozní zkouška probíhá po dobu 48 hodin, protože víme, že tak dlouho působilo korozní médium na sklářské formy

Na obr. 4.1 je vidět sestava, která napodobuje tyto podmínky.



Obr. 4.1 Korozní zkouška pod sprchou

Korozní sestava byla složena z 2 nádrží, systému hadic a celá byla umístěna v digestoři, tak aby bylo zachováno stabilní prostředí. Vrchní nádrž měla za úkol udržení stabilního výšky hladiny a tím i tlaku vody v aparatuře. Voda do ní byla neustále přiváděna (po dobu experimentu) a její přebytek byl odváděn přepadem, který byl veden do odpadu. Ve vrchní nádobě bylo umístěné teplotní čidlo a pH sonda.

Do spodní nádoby byla pod tlakem z vrchní nádoby odváděna voda, která pak skrz dírky o průměru 1 mm, vyvrtané ve dvou PVC hadicích, zkrápěla vzorky ze dvou stran. Ve spodní nádrži byly pomocí polyethylenových zatrhávacích pásek zavěšeny vzorky, které byly proti nežádoucímu pohybu zajištěny zasunutím mezi dvě napnuté PE struny. Spodní nádrž byla také opatřena přepadem pro odvod použité vody a tak byl zajištěna její stálá cirkulace vody.

Dále do korozní sestavy patřila měřicí jednotka (datalogger) systému ALMEMO-2990-3S od firmy Ahlborn, která shromažďovala informace z teplotního čidla a pH sondy po celou dobu experimentu. Teplotní čidlo byl termočlánek typu K a pH sonda byla typu PHEN012SL od výrobce PROMINENT.

Materiál formy byla litina s lupínkovým grafitem s feritickou maticí. Z formy bylo metalografickou pilou Leco MSX-250 odřezáno pět vzorků. Dva ze vzorků byly určeny pro charakterizaci hloubky korozního napadení, vzniklého v místě uskladnění. Zbylé 3 vzorky byly opatřeny otvorem, aby je šlo uchytit v korozní aparatuře.

Vzorky pro korozní experiment byly potom broušeny a leštěny s využitím přístroje Struers ABRAMIN. Experimentální vzorky nebyly naleptány ale pouze vyleštěny diamantovou pastou zrnitosti 6 μm .

Pro lepší orientaci jsou vzorky označeny jako A, B, C, D a E, kde vzorky D a E jsou srovnávací (vystihují velikost poškození ve skladu forem) a ostatní vzorky jsou označené podle umístění v aparatuře (viz příloha obr. P1.2).

4.2 VLASTNÍ EXPERIMENT

Ještě než pokus proběhl tak byla změřena teplota v digestoři, která se pohybovala v mezích 18°C až 20°C a byl změřen průměrný průtok kapaliny korozní aparaturou (tab. 4.1).

Tab. 4.1 Měření průměrné rychlosti kapaliny

Objem kapaliny	0,565 l	0,630 l	0,600 l
Čas	0,363 min	0,433 min	0,399 min
Rychlost	1,56 l / min	1,45 l / min	1,50 l / min
Průměrná rychlost	1,50 l / min		

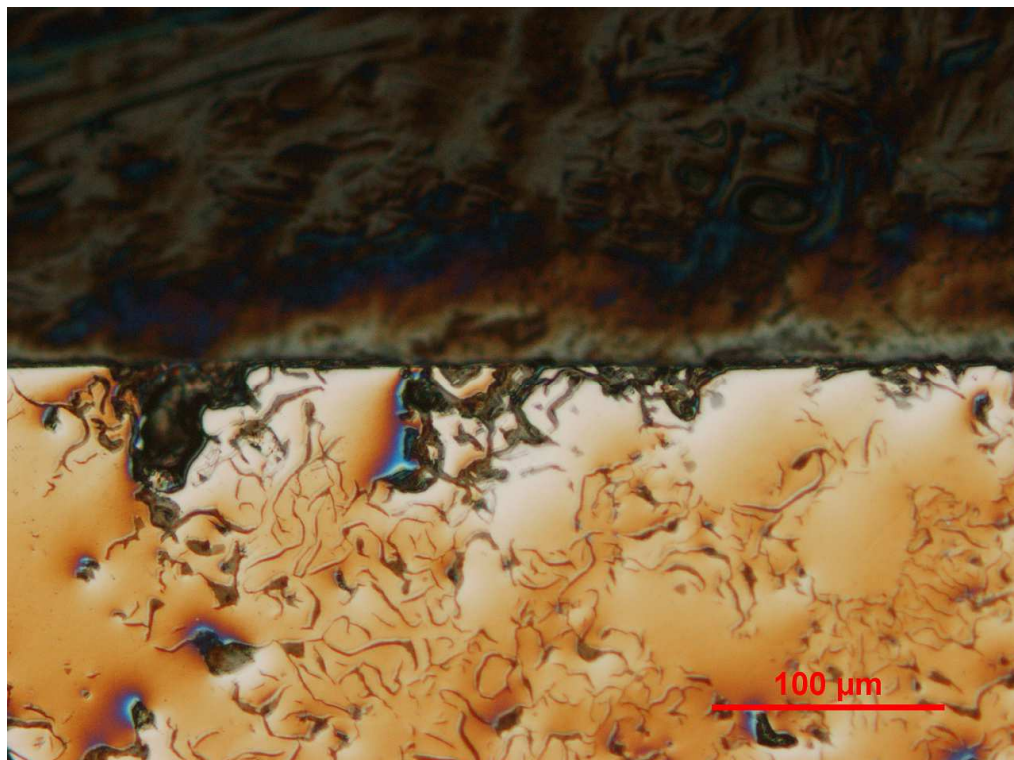
Poté byla kalibrována pH sonda pomocí pufrů s pH 7 a 4 a spolu s teplotním čidlem byla umístěna do vrchní nádoby.

Pak proběhl celý experiment po dobu 48 hodin, kdy v průběhu experimentu byla zaznamenávána teplota a pH s periodou 2 min. Po uběhnutí doby experimentu byly vzorky vyjmuty, omyty pitnou vodou a osušeny. Dále byly vzorky rozříznuty a označeny (viz příloha obr. P1.3). Pak byly rozříznuté vzorečky A, B, C (v korodovaném stavu) a vzorky D a E zalisovány v metalografickém lisu Leco PR-4X a posléze byly poloautomaticky broušeny a leštěny na přístroji Struers DAP-7 s hlavou Pedemin-2, kdy jejich závěrečné leštění proběhlo na 1 μm diamantové pastě.

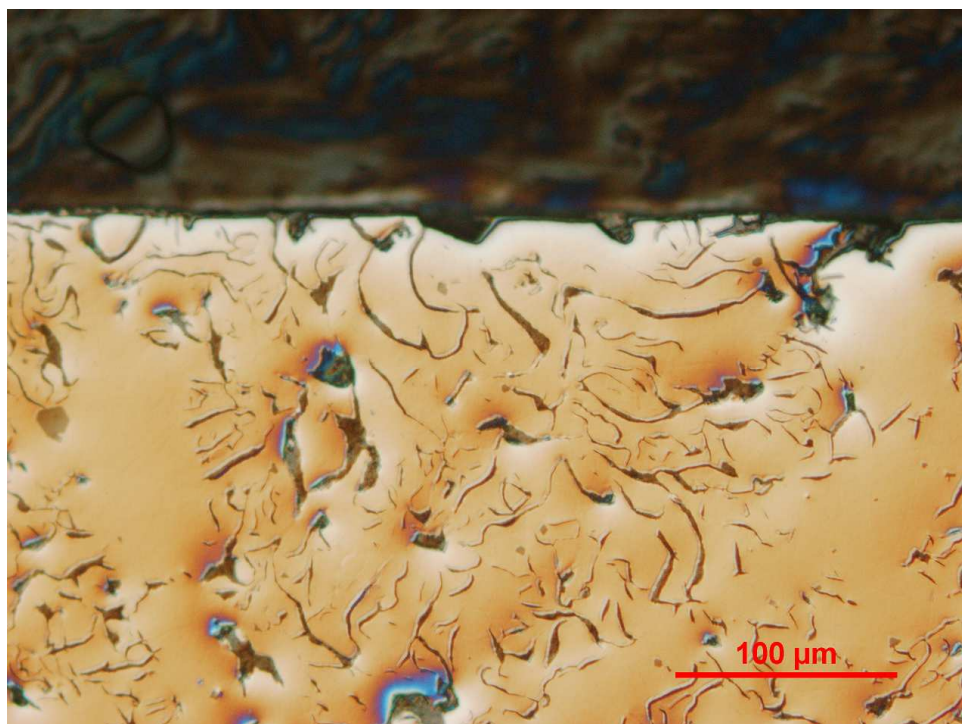
Připravené vzorky byly vkládány do mikroskopu OLYMPUS GX51a při snímání kamerou NIKON DS-Fi1 byly postupně v programu NIS elements AR změřeny hloubky průniků a byly identifikovány typy korozního poškození. Měření hloubky korozního průniku probíhalo při zvětšení 200 x a šířce zorného pole 437,6 μm , kdy bylo v každém navazujícím zorném poli vyhledáno místo s maximální hloubkou průniku a jeho hloubka změřena. Pro lepší odlišení korozních produktů od grafitu bylo použito režimu zobrazení pomocí diferenciálního interferenčního kontrastu.

4.3 TYP KOROZNÍHO NAPADENÍ, KVANTITATIVNÍ ZHODNOCENÍ

Pomocí metalografického vyhodnocení dle normy ČSN 03 8137 byly určeny typy korozního napadení, tvary a rozmístění korozního napadení, porovnáním vzorků s odpovídajícími schémata [15]. Bylo nalezeno nerovnoměrní selektivní napadení (obr. 4.2), dále se na metalografickém výbrusu objevovala důlková a bodová koroze, rovněž nerovnoměrně rozmístěná (obr. 4.3).

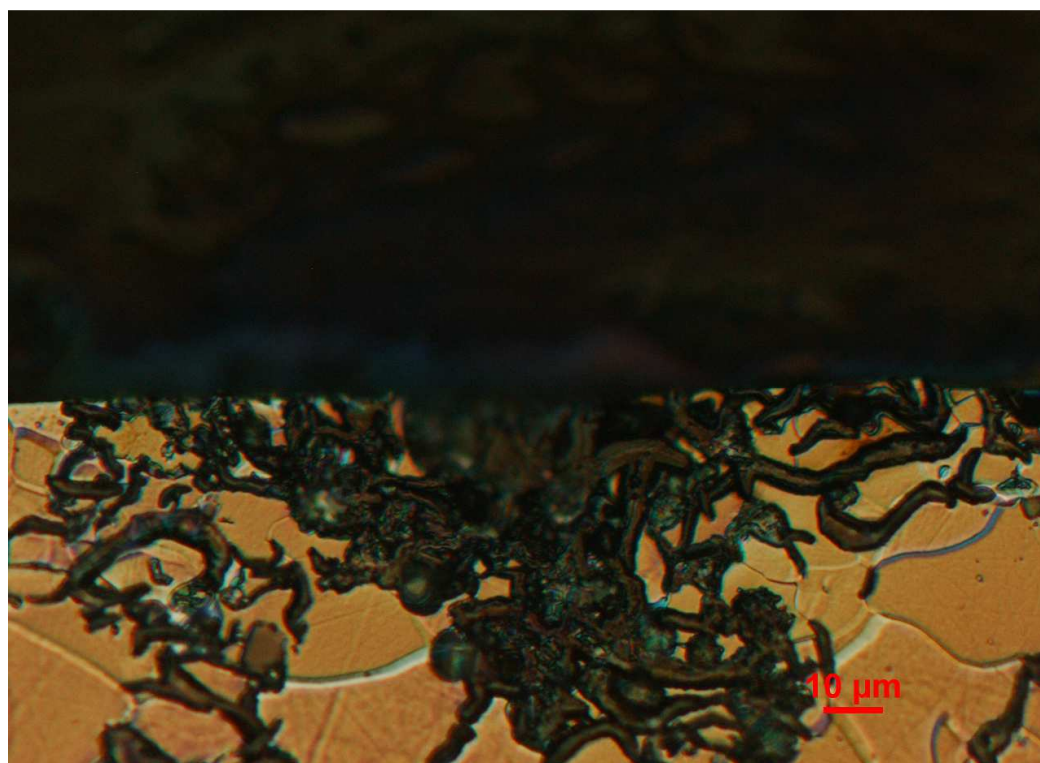


Obr. 4.2 Selektivní napadení, 200x



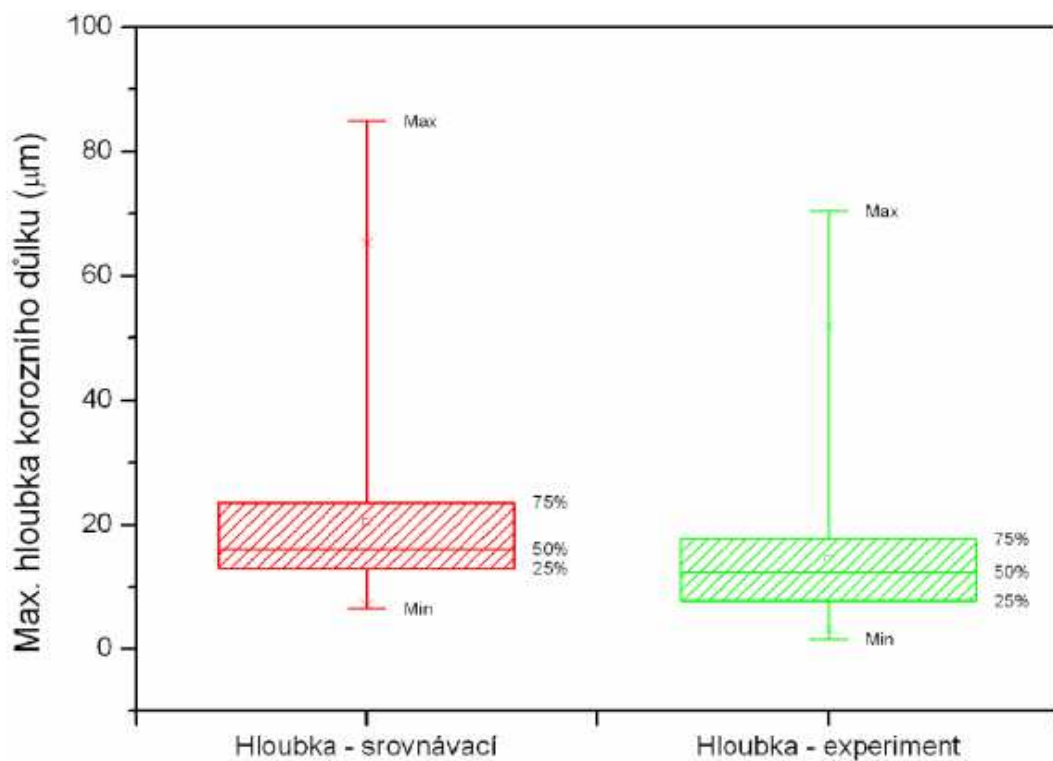
Obr. 4.3 Důlková koroze, 200x

Pro lepší zvýraznění korozního napadení byl metalografický vzorek A-pohled 1, polovina a (obr. 4.4) naleptána Nitalelem 2%. Postupovalo se dle normy ČSN ISO 8407 [18].



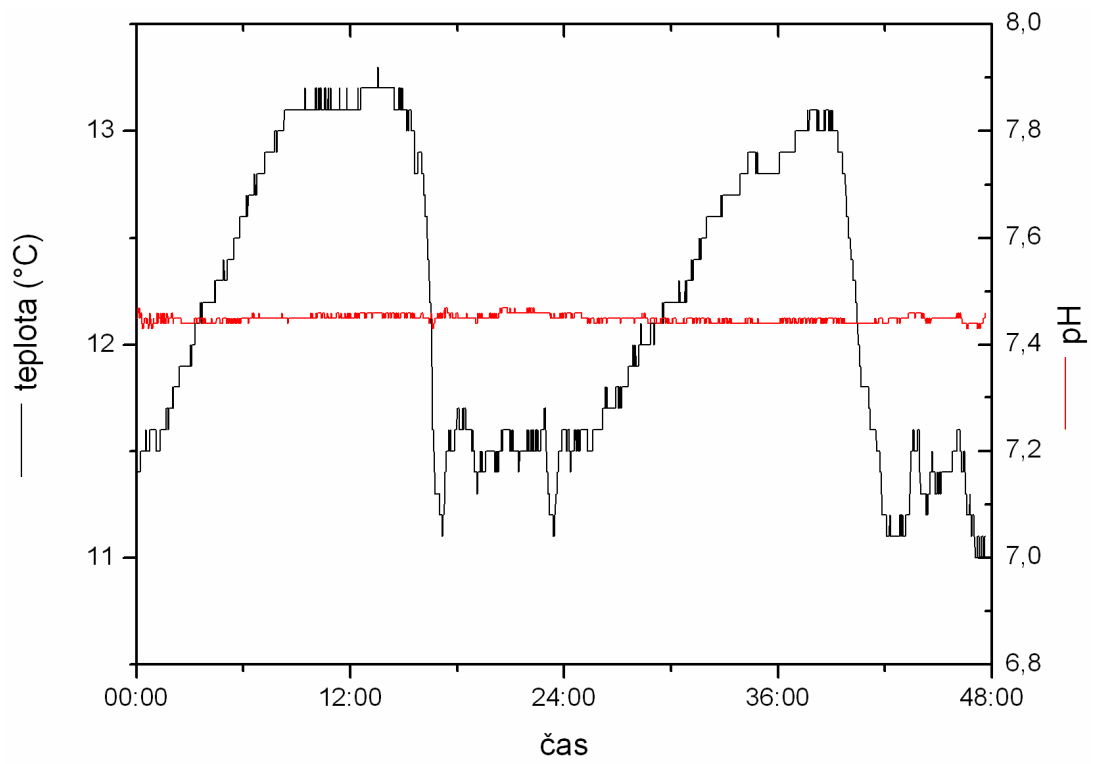
Obr. 4.4 Naleptaný vzorek, detail selektivního napadení, 500x

Kvantitativní zhodnocení naměřených dat je na obr. 4.5. Z BoxPlotu vyplývá, že oba soubory (srovnávací a experimentální) mají normální tj. Gaussovo rozdělení. Rozptyl hodnot obou souborů se významně liší stejně tak i medián. Medián srovnávacího souboru je vyšší než souboru experimentálního. Všechny testy byly dělány na hladině významnosti 0,05.



Obr. 4.5 Diagram BoxPlot porovnávající rozložení souborů z měřených hloubek korozního napadení u srovnávacích a experimentálních vzorků

Na obr. 4.6 je zobrazen průběh naměřených teplot a pH hodnot. Teplota ($^{\circ}\text{C}$) byla měřena na vstupu do aparatury a její cyklické změny odpovídají změnám odběru pitné vody ve vodovodním řadu v průběhu 24 hodin. Stupeň kyselosti pH korozivního prostředí byl měřen taktéž na vstupu do aparatury. V průběhu naměřených hodnot vyplývá, že jeho průběh byl konstantní se střední hodnotou pH 7,42, což odpovídá mírně alkalickému prostředí.



Obr. 4.6 Záznam měřených veličin v průběhu experimentu

5. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Metalografickým rozbohem byl zjišťován typ napadení a hloubka napadení u srovnávacích a experimentálních vzorků. Byly určeny tři typy napadení, které se vyskytovaly u obou druhů vzorků v podstatě se stejnou četností:

- selektivní – na převážné míře povrchu
- důlková koroze – v nepodstatné míře
- bodová koroze – v zanedbatelné míře

Koroze tedy probíhala téměř výlučně na rozhraní grafitického lupínku a feritické matrice, ojediněle bylo zaznamenáno důlkové či bodové korozní napadení.

Hloubka napadení u srovnávacích vzorků se pohybovala od 12 μm do 23 μm a u experimentálních vzorků od 7 μm do 18 μm . Porovnáním souboru dat ze srovnávacích a experimentálních vzorků statistickou metodou (obr. 4.5), bylo zjištěno:

- rozdělení souborů dat ze srovnávacích a experimentálních vzorků se významně neliší od normálního rozdělení (Gaussova)
- rozptyl hodnot srovnávacích a experimentálních vzorků se významně liší
- medián souborů dat srovnávacích a experimentálních vzorků se významně liší na hladině významnosti 0,05

Medián maximální hloubky korozních důlků u srovnávacích vzorků byl 20,49 μm a u experimentálních vzorků činila 14,57 μm . Z uvedených hodnot vyplývá průměrná rychlost průniku koroze u srovnávacích vzorků 0,427 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ a u experimentálních vzorků činila 0,304 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Pokud uvážíme rychlost korozního průniku zjištěnou na experimentálních vzorcích a vypočteme čas potřebný pro dosažení hloubky korozního průniku zjištěné na srovnávacích vzorcích, vychází tento čas o délce o 67,74 hodin.

Při srovnání mediánů souboru dat ze srovnávacích a experimentálních vzorků sice jednoznačně vyplývá, že dosažená hloubka korozního průniku v rámci experimentu je nižší než u srovnávacích vzorků, nicméně při hodnocení tohoto rozdílu je třeba vzít v úvahu následující faktory:

- Výchozí kvalita povrchu experimentálních vzorků je pravděpodobně vyšší, než tomu bylo u dotčených forem ve skladě. Obecně platí, že povrch s nižší drsností hůře koroduje.
- Velikost a četnost lupínku grafitu se mezi srovnávacími a experimentálními vzorky liší – u srovnávacích vzorků je v blízkosti exponovaného povrchu přítomno velké množství grafitických lupínků, kdežto u vzorků experimentálních je to menší množství hrubších částic.
- Dále je možné, že voda unikající s porušeného vodovodu ve skladu forem, měla jinou hodnotu pH a tedy mohla být korozně agresivnější.

6. ZÁVĚR

Druh korozního poškození se u srovnávacích a u experimentálních vzorků shoduje. Maximální hloubka korozního průniku, zjištěná při korozní zkoušce pod sprchou, je nižší než hloubka korozního průniku pozorovaná u poškozených forem.

K e koroznímu poškození sklářských forem v pozorovaném rozsahu by za podmínek, které byly nastaveny při korozní zkoušce, bylo třeba 67,4 hodin tj. 2,8 dne, za předpokladu lineární závislosti hloubky korozního průniku na čase.

U celkového hodnocení musíme zpětně uvážit specifické podmínky vzniku koroze – roční období (teplota, vlhkost), vzdálenost místa uložení forem od místa poškození vodovodního potrubí tj. typ smáčení.

Výsledek korozního experimentu lze interpretovat dvěma způsoby:

- Kvalita povrchu forem ve skladu byla výrazně odlišná od kvality povrchu experimentálních vzorků – pravděpodobně byl jejich povrch drsnější, což by usnadnilo iniciaci korozního napadení;
- nebo byly poškozené formy korozním prostředím smáčeny intenzivněji.

7. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-32.
- [2] ASKELAND, Donald R. *The Science and engineering of materials: sixth edition*. International Ed. Mason, OH: Cengage Learning, 2010, p. cm. ISBN 04-956-6802-8.
- [3] BARTONÍČEK, Robert. *Navrhování protikorozní ochrany.: sixth edition*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1980, 287 s. ISBN L16-B3-IV-41/61890.
- [4] HRSTKA, Jan. *Koroze a povrchová úprava kovů: sixth edition*. 1. vyd. Brno: VUT, 1973, 208 s. ISBN L16-B3-IV-41/61890.
- [5] *Ústav materiálových věd a inženýrství* [online]. 2012 [cit. 2012]. Dostupné z WWW:
<<http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/oporakoroze4/k2.html#2>>
- [6] *ASM HANDBOOK Volume 13A. Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, 2003, 2597 s.
- [7] HRUBÝ, Vojtěch - TULKA, Jaromír. *Koroze a ochrana materiálů*. Brno: Vojenská Akademie Brno, 1997, 140 s.
- [8] ČÍHAL, Vladimír. *Mezikrystalová koroze ocelí a slitin*. 2. přep. a doplň. vyd. Praha: SNTL, 1978, 406 s. ISBN L14-B3-III-31f/41743.
- [9] *Vysoká Škola Chemicko-Technologická v Praze* [online]. 2012 [cit. 2012]. Dostupné z:
<http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/index.htm>
- [10] ROBERGE, Pierre R. *Handbook of corrosion engineering*. 2. přep. a doplň. vyd. New York: McGraw-Hill, 2000, xi, 1139 s. ISBN 00-707-6516-2.
- [11] DORAZIL, Eduard. *Kovové materiály*. Brno: VUT Rektorát v Brně, 1990, 249 s.
- [12] WHITE, P. A., et. *A new high-throughput method for corrosion testing*. [online]. 2012 [cit. 2012]. Dostupné z WWW: <www.elsevier.com/locate/corsci>
- [13] *Princip měření pH: Seminář Mettler Toledo* [online]. 2010 [cit. 2012]. Dostupné z: <http://cs.mt.com/dam/mt_ext_files/Event/Event/8/princip_m_eni_ph.pdf>. 61 s.
- [14] ČSN ISO 11845. *Koroze kovů a slitin: Všeobecné zásady pro korozní zkoušky*. Praha: Český normalizační institut, 1997, 7 s.

- [15] ČSN 03 8137. *Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky. Metalografické vyhodnocování korozního napadení.* Praha: Český normalizační institut, 1989, 19 s.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	[-]	koeficient náboje
η	[V]	přepětí
a, $a_{\frac{z^+}{Me}}$, a_{ox} , a_{red}	[mol.l ⁻¹ , mol.dm ⁻³]	aktivita látky, aktivita kovových iontů, aktivita oxidované látky, aktivita redukované látky
E, E _r , E°	[V]	elektrochemický potenciál, rovnovážný potencionál, standardní potencionál
F	[C.mol ⁻¹]	Faradayův náboj (96484 C)
G	[J]	volná Gibbsova entalpie
I	[A]	elektrický proud
J, J _A , J _K , J _O , J _{kor}	[A.m ⁻²]	proudová hustota, anodická proudová hustota, katodická proudová hustota, výměnná proudová hustota, korozní proudová hustota
M	[kg.mol ⁻¹]	molární hmotnost atomu kovu
m	[kg]	hmotnost
pH	[-]	kyselost; vodíkový exponent
R	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]	molární (univerzální) plynová konstanta (8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
T	[K]	teplota
t, τ	[s]	čas
V	[V]	napětí
z	[-]	oxidační číslo (počet nábojů ve výměnných reakcích)

9. SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1

Příloha 2

Příloha 3

Příloha 1

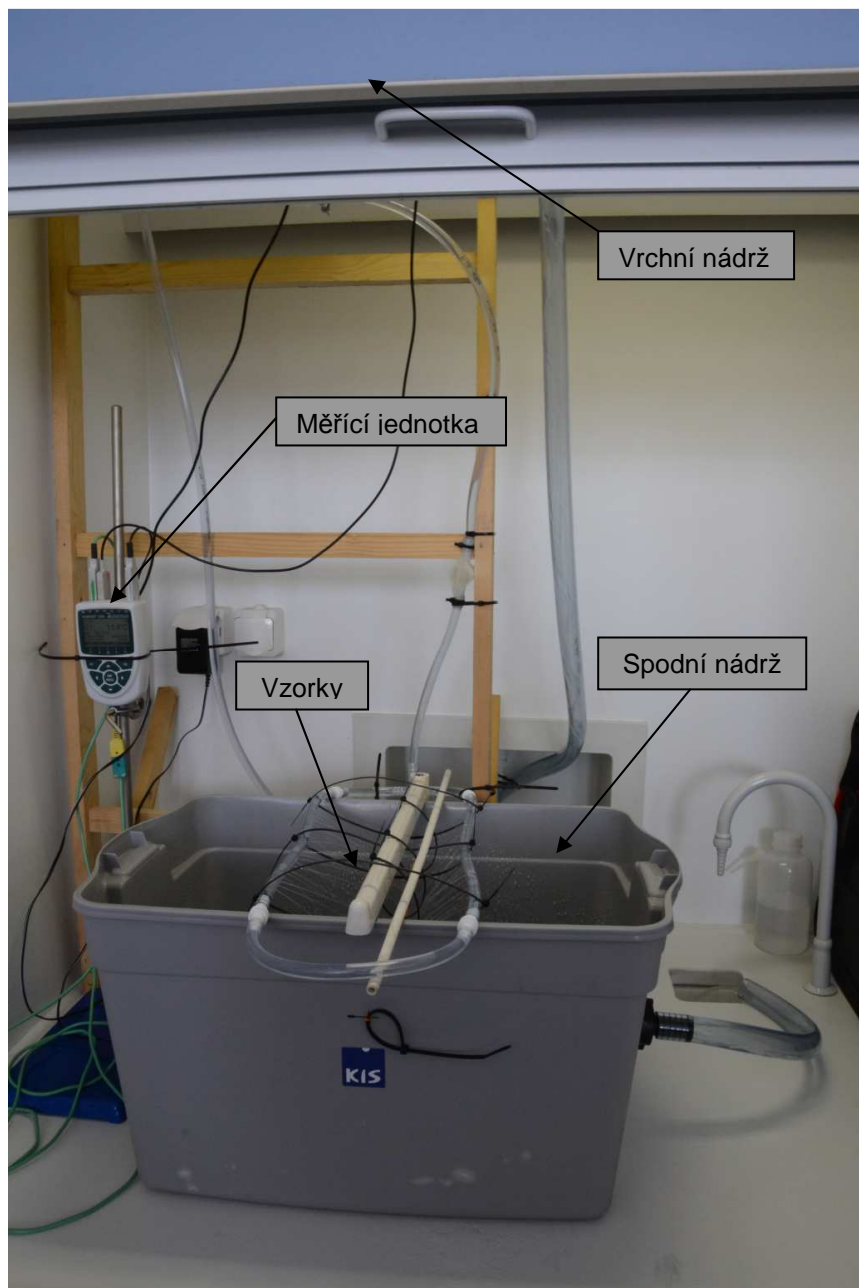


Obr. P1.1 Poškozená sklářská forma



Obr. P1.2 Detail poškození

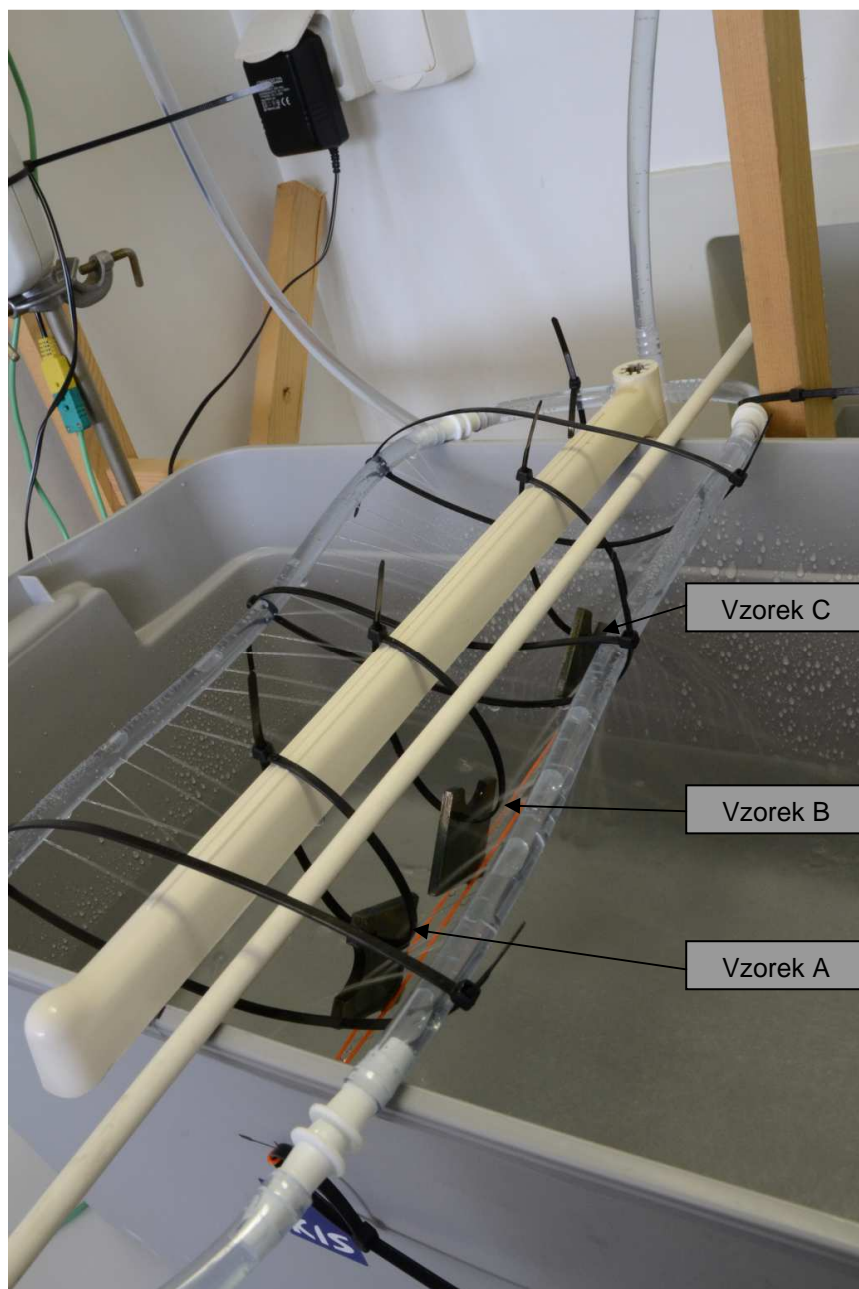
Příloha 2



Obr. P1.3 Korozní zkouška pod sprchou



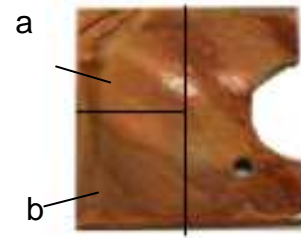
Obr. P1.4 Pohled na vrchní nádrž



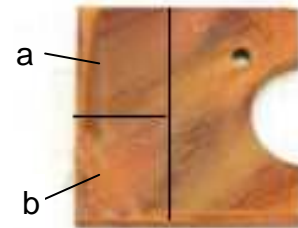
Obr. P1.5 Pohled 1 na uchycení experimentálních vzorků A, B a C



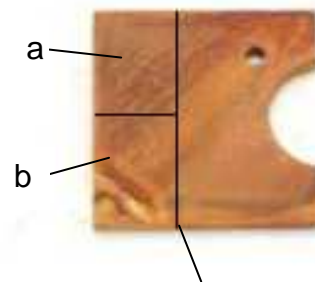
Pohled 1 – A vzorek



Pohled 1 – B vzorek



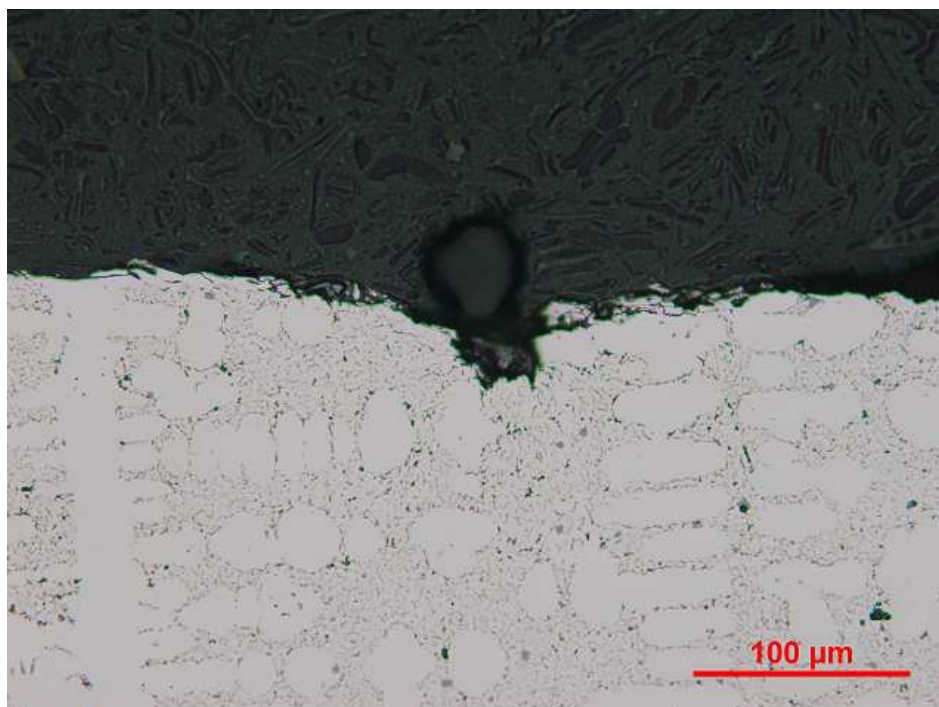
Pohled 1 - C vzorek



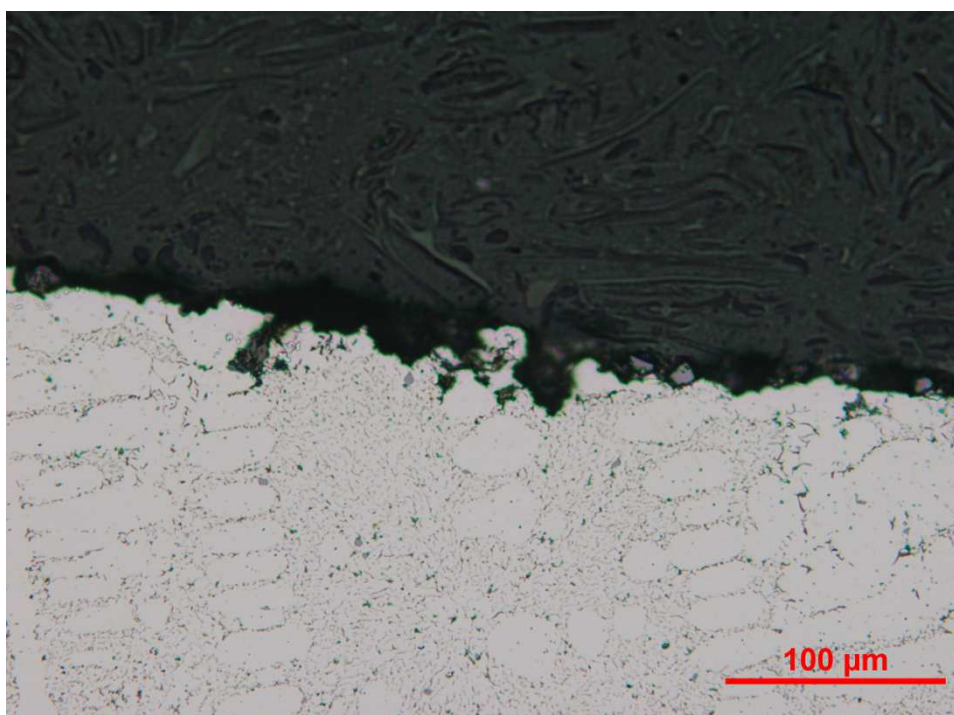
Provedené řezy

Obr. P1.6 Označení vzorků A, B a C

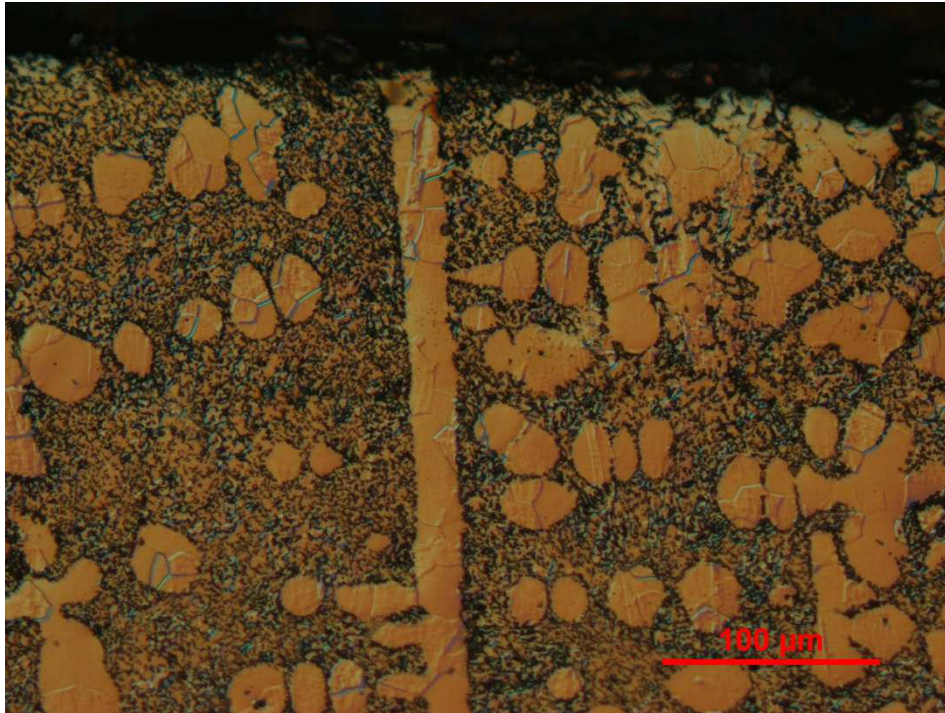
Příloha 3



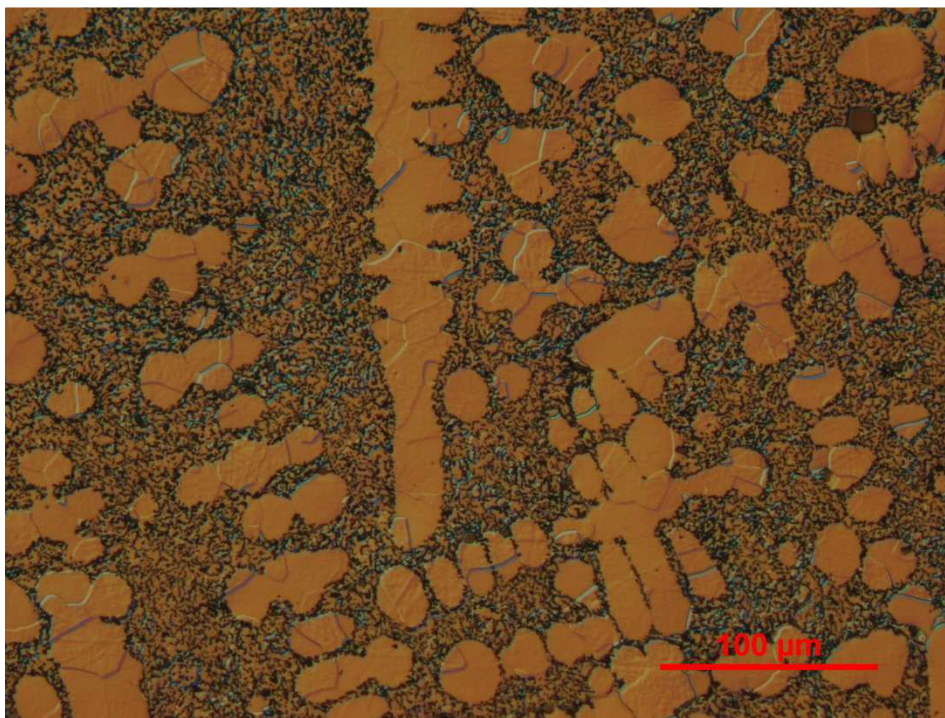
Obr. P1.7 Korozní stav srovnávacích vzorků, 200x



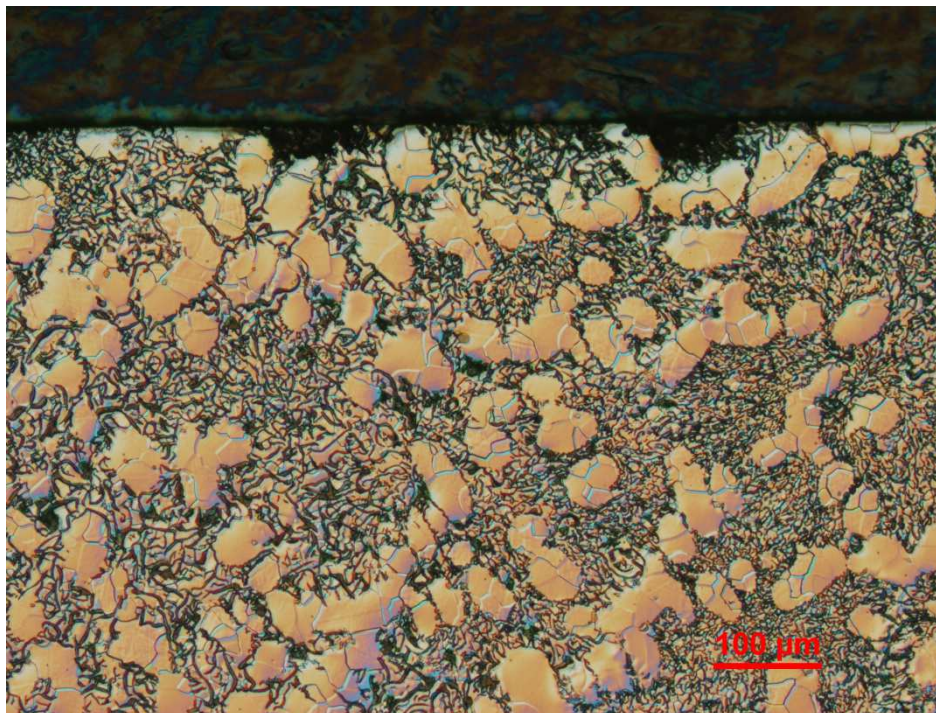
Obr. P1.8 Korozní stav srovnávacích vzorků, 200x



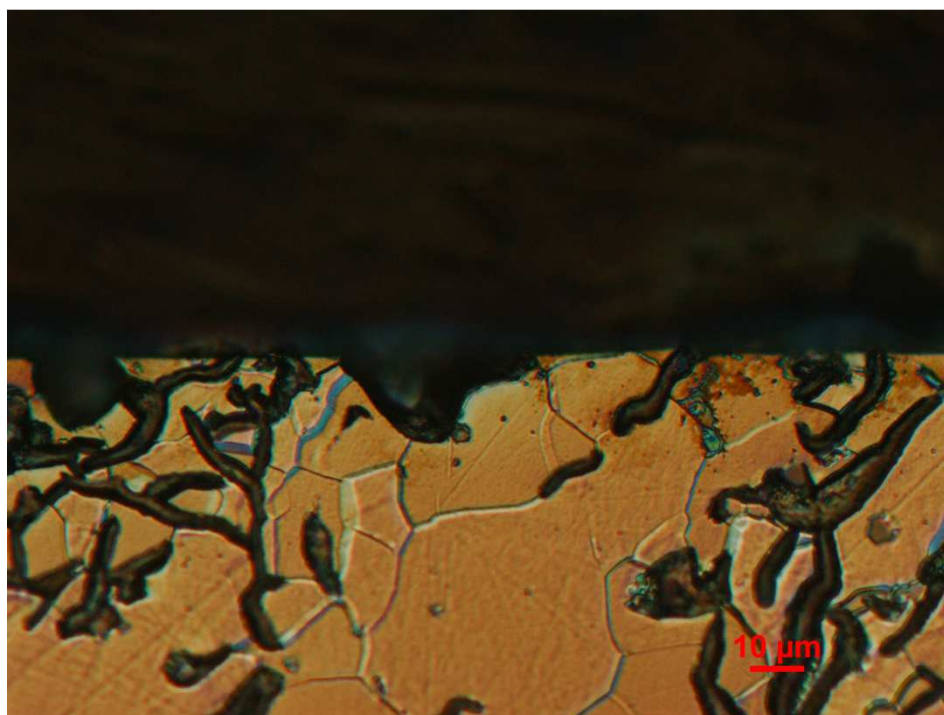
Obr. P1.9 Naleptaný stav srovnávacích vzorků, 200x



Obr. P1.10 Naleptaný stav srovnávacích vzorků, 200x



Obr. P1.11 Naleptaný vzorek A, pohled 1a, 200x



Obr. P1.12 Naleptaný vzorek A, pohled 1a, 500x