Univerzita Pardubice Dopravní fakulta Jana Pernera

Strukturní stabilita svarových spojů antikorozních ocelí Bc. Pavel Horčička

> Diplomová práce 2011

Univerzita Pardubice Dopravní fakulta Jana Pernera Akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	Bc. Pavel HORČIČKA
Osobní číslo:	D09872
Studijní program:	N3708 Dopravní inženýrství a spoje
Studijní obor:	Dopravní prostředky-Silniční vozidla
Název tématu:	Strukturní stabilita svarových spojů antikorozních ocelí
Zadávající katedra:	Katedra dopravních prostředků a diagnostiky

Zásady pro vypracování:

1. Základní sortiment antikorozních ocelí, aplikace v dopravní technice.

2. Strukturní stabilita antikorozních ocelí; mechanizmy korozního poškození v závislosti na provozních podmínkách nestabilizovaných ocelí.

3. Rozbor problematiky strukturně heterogenních svarových spojů vysokolegovaných ocelí; vlivy na korozní odolnost spoje.

4. Identifikace korozního mechanizmu svarových spojů testovaných kombinací antikorozních ocelí.

5. Experimentální studium vlivu vybraného mechanizmu destabilizace oceli na mechanické par metry oceli.

Rozsah grafických prací: Rozsah pracovní zprávy: Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. V. Čihal, V.: Korozivzdorné oceli a slitiny

2. V. Čihal, V.: Mezikrystalová koroze ocelí a slitin, SNTL 1984

3. Podrábský, T.-Fremunt, P.: Konstrukční oceli, CERM Brno, 1996, ISBN 80-85867-95-8

4. Hrivňák, I. Teória zvariteľnosti kovov a zliatin, VEDA, Bratislava 1989, ISBN 80-224-0016-5

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Eva Schmidová, Ph.D. Katedra mechaniky, materiálů a částí strojů

Datum zadání diplomové práce: Termín odevzdání diplomové práce:

25. února 2011 23. května 2011

L.S.

prof. Ing. Bohumil Culek, CSc. děkan

V Pardubicích dne 25. února 2011

Ing. Ivo Šefčík, Ph.D. vedoucí katedry

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích 11. května 2011

Bc. Pavel Horčička

Poděkování

Děkuji vedoucí diplomové práce, paní doc. Ing. Evě Schmidové, Ph.D. za cenné informace a připomínky, které mi poskytla během zpracovávání mé diplomové práce a samozřejmě za čas, který se mnou strávila. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Pavlu Švandovi, Ph.D. za jeho pomoc v laboratoři při trhacích zkouškách. Velké poděkování patří mojí manželce Aleně, která byla po celou dobu mého studia vždy při mně a mým rodičům za jejich trpělivost a podporu během i mimo studia.

V Pardubicích dne 11. května 2011

Bc. Pavel Horčička

Anotace

Tato práce se zabývá korozivzdornými ocelemi se zaměřením na feritické nestabilizované oceli. Na začátku práce je pojednáno i o ostatních druzích korozivzdorných ocelí používaných v průmyslu. V teoretické části se dále věnuji vlivu chemického složení na výslednou strukturu svarového spoje. Dále jsou představeny typy koroze, které ovlivňují svařované feritické oceli. Je řešena problematika svarových spojů z hlediska struktury a aspekty ovlivňující korozní odolnost svarového spoje. V experimentálním hodnocení koroze se věnuji strukturním změnám vlivem svařování a následným změnám mechanizmu korozního poškození. Dále je v práci hodnocen vliv korozního poškození na mechanické parametry oceli.

Klíčová slova

Koroze, ocel, korozivzdorná ocel, svar, korozní zkoušky.

Summary

The work deals with the resisting steels and their focusing on the ferritic unstabilized steels. Other types of the resisting steels used in the industry are described in the beginning of the work. Theoretical part focuses on the influence of the chemical structure on the final structure of the weld joints. The types of corrosion that influence the weld ferritic steels are also introduced. There is also solved the issues of the weld joints from point of view of the structure and aspects influencing the corrosion resistance of weld joint. The experiment part contains the valuation of corrosion and structural mechanisms forming by the influence of welding and resultant changes of mechanism of corrosion damage. Then the influence of the corrosion damage on mechanical parameter of steel is valuated.

Key words

Corrosion, steel, resisting steel, weld, corrosion testing.

OBSAH

Ú	VOD		8
1	KOR	OZIVZDORNÉ OCELI	9
	1.1	Základní členění antikorozních ocelí	9
	1.2	Martenzitické oceli	. 11
	1.3	Feritické a semiferitické oceli	. 12
	1.4	Austenitické oceli	. 14
2	VLIV	CHEMICKÉHO SLOŽENÍ NA STRUKTURU SVAROVÉHO SPOJE	. 16
3	KOR	OZNÍ ODOLNOST SVAROVÝCH SPOJŮ ANTIKOROZNÍCH OCELÍ	. 20
	3.1	Pasivace	. 21
	3.2	Galvanická koroze	. 21
	3.3	Interkrystalická koroze	. 22
	3.4	Nožová koroze svarů stabilizovaných ocelí	. 29
	3.5	Koroze pod napětím	. 29
	3.6	Koroze za zvýšených teplot	. 32
	3.7	Vznik sigma fáze	. 32
4	EXPE	ERIMENTÁLNÍ HODNOCENÍ KOROZE	. 35
	4.1	Aplikovaný materiál, příprava vzorků	. 35
	4.2	Metodika experimentů	. 37
	4.3	Vyhodnocení	. 39
5	ROZI	3OR STRUKTURNÍCH ZMĚN	. 47
6	HOD	NOCENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	. 52
	6.1	Vliv korozního poškození na mechanickou únosnost spojů	. 54
7	ZÁVI	ĚR	. 58
S	EZNAN	1 POUŽITÉ LITERATURY	. 60
P	ŘÍLOH	Υ	. 61
S	EZNAN	1 OBRÁZKŮ	. 68
S	EZNAN	1 TABULEK	. 70
S	EZNAN	1 GRAFŮ	. 71

ÚVOD

V dnešní době korozivzdorné oceli nacházejí stále více své uplatnění v mnoha oborech. Použití těchto ocelí je výhodné především z ekonomických důvodů. Přestože se jedná o korozivzdorné oceli, je nutné s nimi správně zacházet (např. skladování, tepelné zpracování, technologie svařování). Korozivzdorné oceli mají dobrou odolnost vůči korozi, problém ovšem nastává při svařování, kdy dochází ke změně struktury materiálu a problémům korozního napadení (např. bodová, mezikrystalová, selektivní koroze).

Vlastní ochranu proti korozi obstarává vedoucí prvek chróm. Feritické oceli ale vlivem svařování mají tendenci k mezikrystalové korozi. Vznikají karbidy chrómu na hranicích zrn, to způsobuje pokles aktivního chrómu a tedy i pasivační schopnosti v okolí hranic zrn. Tím je velmi snížena korozní odolnost i mechanické vlastnosti materiálu. Ve své práci sleduji, jak vzájemně souvisí rozsah korozního poškození materiálu, mechanizmus koroze a mechanické parametry materiálu. Zároveň je studována struktura materiálu s ohledem na změny, ke kterým došlo vlivem svařování.

Aktuálním předmětem výzkumu v dané oblasti jsou otázky optimálních postupů mikrolegování korozivzdorných ocelí pro zabezpečení jejich stabilizace za podmínek zvýšeného tepelného působení, tj. kupř. svařování. V teoretické části je proto věnována zvýšená pozornost vlivů stabilizačních prvků, principům jejich působení a limitům podílům prvků.

Oproti tomu v experimentální části se věnuji již jen nestabilizovaným feritickým ocelím, kde studuji vliv svarového cyklu na strukturu svarového spoje. Současně je hodnoceno působení různých pigmentovaných nátěrů a mechanické parametry ocelí. V závěru je zhodnocení, jak samotné svařování ovlivňuje korozní odolnost a tím i užitné vlastnosti (včetně pevnosti) těchto materiálů.

1 KOROZIVZDORNÉ OCELI

[8] Nerezavějící oceli jsou charakteristické svou pasivitou, což je schopnost tvorby ochranné vrstvy, která se samovolně obnovuje při poškození. Tyto oceli obsahují minimálně 10,5 % chrómu a v porovnání s nelegovanými ocelemi vykazují výrazně lepší odolnost proti korozi. Vyšší obsahy chrómu a další podíly legujících prvků, jako např. nikl a molybden korozní odolnost dále zvyšují. Kromě toho je možné dolegovávat ještě některými jinými prvky, které pozitivně ovlivňují další vlastnosti, např.:

- niob (Nb), titan (Ti) odolnost proti mezikrystalové korozi,
- dusík (N) pevnost, korozní odolnost,
- síra (S) obrobitelnost.

1.1 Základní členění antikorozních ocelí [4]

1.1.1 Dle chemického složení

- oceli chrómové
- oceli chrómniklové
- oceli chrómnikl molybdenové
- oceli chromomanganové

1.1.2 Dle majoritní fáze

- martenzitické
- feritické
- duplexní
- austenitické

Struktura	Hlavní legující prvky
martenzitická	Cr, C nebo Ni
feritická	Cr
austeniticko – feritická	Cr, Ni, Mo (vyšší obsahy chrómu a nižší obsahy Ni než u austenitických ocelí)
austenitická	Cr, Ni, Mo

[8] V tabulce 1 je přehled korozivzdorných ocelí podle hlavních legujících prvků.

Tab. 1 Skupiny korozivzdorných ocelí dle chemického složení [8]

Jednotlivé druhy ocelí jsou označovány symboly (dle ČSN EN 10027-1) nebo materiálovými čísly (dle ČSN EN 10027-2). Vzhledem k jejich krátkosti se právě u korozivzdorných ocelí dává přednost materiálovým číslům. Význam materiálových čísel je uveden v tabulce 2.

ך 1.40:	Cr appli $q < 2.5.9$ / Ni	bez Mo, Nb, nebo Ti
1.41: 5	CI-ocell $S < 2,5\%$ NI	s Mo, bez Nb nebo Ti
ר 1.43:	$C_{\rm r}$ applies > 2.5 % Ni	bez Mo, Nb, nebo Ti
1.44: }	CI-ocell $S \ge 2,5.70$ INI	s Mo, bez Nb nebo Ti
ן 1.45:	Qaali Cr. Cr.Ni. naho Cr.NiMo oo zuléčtními přísad	ami (Cu Nh Ti)
1.46: }	Ocen CI, CINI – nebo CININIo se zviastnini prisad	ann (Cu, No, 11,)

Tab. 2 Význam materiálových čísel pro korozivzdorné oceli [8]

V příloze 2 je uvedena tabulka obsahující chemické složení nejdůležitějších normovaných válcovaných a kovaných ocelí, mezi které patří i ocel 1.4016 použita v mé práci.

1.2 Martenzitické oceli

[6] oceli s obsahem 12-18 % Cr a od 0,1 % C (viz obr. 1)



Obr. 1 Struktura martenzitické oceli [8]

Tyto oceli tuhnou jako delta feritické, ale v průběhu ochlazování se kompletně transformují na austenit. Při dostatečně pomalém ochlazování se uplatní fázová změna na alfa-ferit; v případě rychlejšího ochlazení, jako v případě ochlazování po svařování, se austenit transformuje na martenzit.

U martenzitických antikorozních ocelí je jistá tendence ke vzniku trhlin v souvislosti s formováním martenzitu za spolupůsobení vodíku, kdy principielně způsobí stejný mechanizmus vzniku i rozvoje trhlin jako "studené trhliny" u nelegovaných ocelí. Toto riziko stoupá s obsahem uhlíku, tj. úměrně tvrdosti chrómové martenzitické oceli (vliv uhlíku na tvrdost oceli je uveden v tabulce 3 a 4), proto tento typ antikorozních ocelí nad cca 0,25 - 0,3 % C není běžně svařitelný, resp. vyžaduje předehřev na cca 250 °C a temperování po svařování.

Tento problém řeší skupina martenzitických nerezových ocelí kdy se role uhlíku ujímá nikl (např. 1.4313); v případě obsahu niklu nad cca 4 % a uhlíku pod 0,06 % (a přísné limitaci nečistot – As, Sn, Sb max. 0,005 %; N max. 0,025 %) není potřeba předehřev při svařování.

obsah uhlíku v hmotnostních %	tvrdost HRC
0,10	40
0,15	46
0,20	50
0,25	53
0,40	56
0,70	58
1,00	60

Tab. 3 Vliv obsahu uhlíku na tvrdost martenzitických korozivzdorných ocelí dle HRC [8]

obsah uhlíku v hmotnostních %	Tvrdost HV
0,068	364
0,133	462
0,206	480

Tab. 4 Vliv obsahu uhlíku na tvrdost martenzitických korozivzdorných ocelí dle HV [8]

Schopnost zakalení při tom zůstává zachována, aniž by se projevovaly nepříznivé účinky zvýšeného obsahu uhlíku (vylučování karbidů, vysoký nárůst tvrdostí). Odolnost proti korozi se ještě zvyšuje přídavkem molybdenu (1.4418) případně vhodnou úpravou povrchu, jakého se dosahuje následným mořením nebo jemným broušením a leštěním.

Použití: sedla ventilů

1.3 Feritické a semiferitické oceli



Obr. 2 Struktura feritické oceli [8]

[6] V podstatě delta feritické oceli obsahující dostatek chrómu pro zamezení vzniku austenitu (viz obr. 2); jsou plně feritické v celém rozsahu teplot.

[4] Feritické oceli se člení do dvou podskupin:

- s obsahem asi 11 až 13 % Cr

- s obsahem asi 17 % Cr

[8] Mechanické vlastnosti feritických ocelí (viz příloha 3) předpokládají jemnozrnou strukturu, které se dosahuje příslušným tepelným zpracováním těchto ocelí. V důsledku relativně nízkého obsahu chrómu je korozní odolnost 11-12 %-ních chrómových ocelí (1.4003, 1.4512) omezena např. jen na atmosférické podmínky nebo na vodnatá média, takže tyto oceli jsou zařazovány také jako "korozně málo aktivní". U 17 %-ních chrómových ocelí se díky vyššímu obsahu chrómu dosahuje vyšší odolnosti proti korozi. Dolegováním asi 1 % molybdenu se může odolnost proti korozi ještě zvýšit.

Zvláštní předností feritických korozivzdorných ocelí je to, že v protikladu k austenitickým CrNi ocelím vynikají vysokou odolností proti transkrystalové korozi při mechanickém napětí.

[6] U čistě feritických ocelí zabezpečuje jejich chemické složení stabilní feritickokarbidickou strukturu v celém rozsahu teplot při svařování. V sortimentu nerezových ocelí jsou prezentovány legujícími skupinami s obsahem až do 30 % chrómu při obsahu uhlíku až 0,3 %. Obdobně jako semi-feritické oceli jsou v důsledku absence fázových změn při ohřevu i ochlazování náchylné k zhrubnutí zrna při vysokých teplotách. Jako limitující degradační mechanizmus v souvislosti se svařováním lze uvést především tendenci k mezikrystalové korozi. (podrobněji v kapitole 3.3). Odolnost proti zcitlivění k interkrystalické korozi stoupá s klesajícím obsahem uhlíku, tato degradace je stále možná i u obsahů na úrovni cca 0,01 %. Na potlačení procesu je nutno snížit obsah uhlíku pod 0,002 % C, což je technologicky obtížně proveditelné. Proto se ocel leguje titanem nebo niobem. Ty působí jako karbidotvorné prvky, které na sebe váží uhlík a ocel je tak stálá i po svařování bez doplňkového tepelného zpracování.

Konkrétní sortiment semiferitických ocelí i jejich svařitelnost jsou dané stanoveným minimálním obsahem chrómu při daném obsahu uhlíku. Např. nejběžnější semi-feritické oceli mají obsah chrómu 16-18 % při uhlíku 0,05 až 0,25 %; ve srovnání s 13% -ní chrómovou martenzitickou ocelí mají lepší korozní odolnost.

Poškození spoje často není spojeno pouze se ztrátou pasivace, difůze uhlíku může mít souběžně za následek fázovou změnu v oblasti uhlíkem obohacených hranic zrn. Proces tak podporuje degradaci spojenou s transformací na martenzit po hranicích zhrublých zrn feritu.

Výhody: korozní a žárová odolnost Nevýhody: nízká houževnatost a citlivost na vruby

Použití: výfuková zařízení, kostry autobusů

1.4 Austenitické oceli

[8] Austenitické CrNi oceli s 8 % Ni zahrnují příznivou kombinaci zpracovatelnosti, mechanických vlastností a odolnosti proti korozi. Jsou proto výhodné pro mnoho účelů a použití a jsou tak nejvýznamnější skupinou korozivzdorných ocelí.

Jak u feritických, tak i u austenitických ocelí je pro dosažení dobrých technologických vlastností nezbytná jemnozrná struktura.

[6] Souvislosti s jejich svařitelností jsou dále ve srovnání se zbývajícími typy antikorozních ocelí typické:

jejich plastická kapacita je podstatně vyšší; austenitické oceli si zachovávají plastické vlastnosti za nízkých teplot

jsou schopné vysokého deformačního zpevnění, obecně bez tendence ke křehkému lomovému chování

 při absenci deformačního zpevnění, nebo jiného zpevňujícího procesu nevykazují mez kluzu ve standardním smyslu, jsou mírně deformované působením mechanizmu creepu při pokojových teplotách

svým složením a strukturou dosahují podstatně vyšší tepelné stability mechanických ale i korozních vlastností,

Jejich specifické vlastnosti umožňují svařování bez předehřevu, většinou rovněž bez tepelného zpracování po svařování, při dosažení porovnatelných vlastností svarového kovu i ovlivněných oblastí se základním materiálem. Tyto výsledky jsou dosažitelné pouze

za předpokladu správné volby přídavného materiálu a svarového procesu, který respektuje svařovací metalurgii a provozní nároky daného typu austenitické oceli.

Obsah chrómu je obecně nad 16%, obsah niklu a manganu je dostatečný na stabilizaci austenitické struktury při pokojových teplotách, resp. po rychlém ochlazení z vyšších teplot.

Sortiment austenitických ocelí je velice široký; za nejvíce používanou lze označit ocel legující skupiny 18/10, při obsahu uhlíku do 0,1 %.

2 VLIV CHEMICKÉHO SLOŽENÍ NA STRUKTURU SVAROVÉHO SPOJE

Vliv chemických prvků (Cr, Ti, Mo, Nb) na svařitelnost a korozní odolnost ocelí je zobrazen na obr. 3.



Obr. 3 Vliv legujících prvků na vlastnosti ocelí [8]

[6] Z dalších, běžně se vyskytujících legujících, popř. minoritních doprovodních prvků v austenitických ocelích má na strukturu svarového kovu, tím i na náchylnost ke specifickým vadám svarového kovu vliv:

<u>Dusík</u>, který může být přítomný až do obsahu 0,07 % jako minoritní prvek. Jak legující prvek působí jako náhrada niklu nebo pro zvýšení mechanických parametrů Cr/Ni ocelí; v druhém případě hraje roli obdobnou jako uhlík, bez doprovodných nevýhod co se týče tendence tvorby karbidů.

<u>Mangan</u>, jako austenitotvorný prvek rovněž částečně nahrazuje nikl, rovněž zlepšuje svařitelnost austenitických ocelí.

<u>Měď</u> má ve srovnání s manganem slabší austenitotvorný efekt. Zlepšuje korozní odolnost v určitých prostředích a zvyšuje creepovou odolnost tohoto typu ocelí.

Ve skupině feritotvorných ocelí se vyskytují vedle chrómu prvky:

<u>Křemík</u>, v množstvích obvykle pod 1 % působí pozitivně na odolnost proti korozi pod napětím.

<u>Molybden</u> zvyšuje odolnost zejména proti bodové korozi, rovněž pevnost při vysokých teplotách.

Obdobně <u>olovo</u> zvyšuje stabilitu mechanických parametrů se zvyšováním teploty.

<u>Titan a niob</u> jsou používané pro zabránění zcitlivění austenitických nerezových ocelí k mezikrystalické korozi. Dále zvyšují creepovou odolnost při vyšších teplotách.

Souhrnný účinek prvků přítomných ve svarovém kovu ve vzájemném poměru feritotvorných vs. austenitotvorných prvků první vyjádřil formou diagramu A.C.Schaeffler (obr. 4). Umožňuje predikci mikrostruktury svarového kovu, resp. podíl delta-feritu ve svarovém kovu, který má podstatný vliv ke specifických defektům ve svarovém kovu. Jedná se zejména o tendenci k sigma fázi, vliv na svařování a korozní odolnost. Rovnice 1 resp. 2 udávají chrómový, resp niklový ekvivalent použitý v A. C. Schaefflerově diagramu.

$$Cr_E = Cr + Mo + 1,5Si + 0,5Nb + 2Ti [\%]$$
 (1)

$$Ni_{E} = Ni + 0.5Mn + 30C + 30(N - 0.05) [\%]$$
(2)

Diagram není omezen na austenitické oceli, jeho závislosti platí rovněž u zbývajících typů zde uváděných antikorozních ocelí, tj. martenzitických, martenziticko-feritických až čistě feritických. Má dále uplatnění při odhadu struktury pod vlivem rozdílné úrovně promíšení u heterogenních svarových spojů.



Obr. 4 Schaefflerův diagram [6]

Do diagramu lze zahrnout další prvky. Např. do niklového ekvivalentu měď s koeficientem cca 0,6; do chrómového ekvivalentu olovo s koeficientem 0,5, titan s koeficientem 2-5.

Reálně je obsah feritu redukován rychlosti ochlazování, s potřebnou přesností lze tyto postupy použít pro odhad tvorby delta feritu za stejných technologických podmínek.

Pro predikci delta feritu byl diagram několikrát upřesněn, např. pod označením diagram WRC-1992.

Udržování delta feritu ve stanovených limitech je nevyhnutelné pro dosažení jistého kompromisu mezi svařitelností a provozními vlastnostmi svaru.

Procesy potlačující náchylnost ke vzniku horkých trhlin jsou v tepelně ovlivněné oblasti (TOO) principielně stejné jako ve svarovém kovu. Je dostatečné, že základní materiál má tendenci ke tvorbě delta feritu řádově několika procent, nebo je potřeba dostatečné čistoty a zachování limitů diskutovaných legujících prvků, resp. jejich poměrů.

Pokud má základní materiál chemickou podstatu odpovídající nad 7-8 % delta feritu, tepelný svarový cyklus formuje malé ostrůvky delta feritu na hranicích zrn v tepelně ovlivněné zóně v blízkosti fúzní linie; tento strukturní efekt "přerozdělení feritu" u oceli 1.4016 dokumentuje obr. 5. Mechanizmus formování tohoto intergranulárního feritu je podobný mechanizmu jeho krystalizace na fúzní zóně, tj. je zcela odlišný od efektu segregace během tuhnutí.



Obr. 5 Přerozdělení delta feritu v TOO (zvětšeno 1000 x) [6]

3 KOROZNÍ ODOLNOST SVAROVÝCH SPOJŮ ANTIKOROZNÍCH OCELÍ

[8] Odolnost korozivzdorných ocelí proti agresivním mediím bez nutnosti povrchových úprav je dána jejich schopností pasivace. Tato pasivace je dána přilegováním minimálně 10,5 % Cr. Při mechanickém poškození pasivní vrstvy se opět spontánně obnovuje.

[2] Vztahy mezi charakteristikami svaru a korozními jevy lze souhrnně vyjádřit dle schématu na obr. 6.

[6] Vlastní korozní odolnost je závislá v prvé řadě na chemickém složení oceli, jakosti povrchu a struktuře.

Tepelně ovlivněná oblast a svarový kov představuje strukturní a často i chemickou nehomogenitu spoje, která může významně snížit korozní odolnost. Dále budou prezentovány nejčastěji se uplatňující mechanizmy korozního poškození při zaměření na vliv svařování.



Obr. 6 Vztahy mezi korozí a charakteristikou svaru. [2]

3.1 Pasivace

[7] Pasivační vrstva představuje tenký film korozních zplodin na povrchu kovu, mění jeho potenciál a poskytuje mu určitý druh ochrany. Tento jev se nazývá pasivita. Když kov koroduje, přechází jeho kationty do roztoku, nebo se na něm přímo vytváří pasivní vrstva.

V silně oxidačním elektrolytu nebo při dostatečně vysoké anodické proudové hustotě se může anoda pasivovat. Vytvoří se na ní souvislá nepórovitá pasivační vrstva, která brání kovům přecházet do roztoku a rychlost koroze klesá.

U korozivzdorných ocelí přispívá chróm k pasivitě železa vzhledem k silné tendenci absorbovat elektrony. Chróm s pěti volnými místy v hladině 3d může absorbovat 5 elektronů pocházejících z hladiny 3d atomu železa, tzv. pasivovat 5 atomů tohoto kovu. Tento poměr odpovídá 15,7 % chrómu, což je celkem v dobré shodě s minimálním obsahem chrómu, který dává korozivzdorným ocelím uspokojivou korozní odolnost.

3.2 Galvanická koroze

[6] Korozní proces odpovídá obecně známým podmínkám, kdy u dvou částí výrobku, rozdílných v chemickém složení, popř. pouze ve struktuře v elektrolytu. Koroznímu poškození podléhá oblast anody; poškození se zvyšuje s proudovou hustotou, tj. s redukcí plochy anodické oblasti v poměru s plochou katodické oblasti.

Svarový kov má podstatně menší plochu povrchu ve srovnání se zbytkem spoje, pro zamezení tohoto poškození je proto podstatné, aby se nestal anodou. Toho se dosáhne nejčastěji použitím přídavného materiálu s chemickým složením blízkým svařované oceli, popř. s mírně navýšeným obsahem chrómu pro kompenzaci rozdílu mikrostruktury. Elektrochemické rozpouštění je tak potlačeno, nebo přesunuto na základní materiál, kde je konečný efekt redukován velkou plochou ve srovnání se svarovým kovem.

U svarů ocelí s austeniticko-feritickou strukturou rozdíly v chemickém složení mezi mikroobjemy austenitu a feritu můžou podporovat formování lokálních galvanických článků (obr. 7). Toto vede k limitaci obsahu delta feritu v některých aplikacích.

Přítomnost svarů může dále způsobit vznik galvanických článků nepřímo. Např. oxidické vrstvy, vznikající na svarovém kovu a přilehlé oblasti může způsobit anodický pól na svarovém kovu dokonce v případech, kde není chemický rozdíl mezi svarovém

kovem a základním materiálem. Situace vzniká pouze na základě vlastní elektrochemické charakteristiky oxidů. Navíc, přítomnost pórů nebo trhlin v oxidické vrstvě vede ke kumulaci korozních produktů v nespojitostech a následně změnám potenciálů v okolí.

Oxidickou vrstvu po svařování je proto nutno odstranit mechanickou nebo chemickou cestou.

Častou příčinou korozního poškození je nedokonalé odstranění těchto oxidů, především komplikované členitostí spoje, nebo jak bylo uvedeno v souvislosti s výskytem nespojitostí ve spoji. Především v povrchových trhlinách nedochází k obnově pasivační vrstvy, dochází k difúzi rozpuštěného kyslíku a akumulaci korozních produktů.



Obr. 7 Lokální galvanický článek. [6]

3.3 Interkrystalická koroze

[1] Jedním z vážných problémů, limitujících životnost feritických i austenitických korozivzdorných ocelí, je jejich citlivost k mezikrystalové korozi po svařování.
[6] Mezikrystalová koroze, související s vylučováním karbidů chrómu na hranicích zrn, závisí na velkém počtu činitelů. Konkrétní efekty strukturní nestability se vztahují k vybraným typům materiálů a zjištěné procesy jsou výrazně ovlivněné nejenom konkrétním chemickým složením, ale i tepelnou dotací, tj. aplikovanou technologií

svařování. Přitom analytická predikce stability oceli při působení tepelného a napěťového cyklu vlivem svařování je problematická. Kinetika probíhajících dějů je značně závislá na vnitřní homogenitě oceli, stavu struktury, zbytkovém napětí po tváření apod.

3.3.1 Feritické a semiferitické oceli

[6] Principielním zdrojem korozního poškození je precipitace karbidů typu $(Cr,Fe)_{23}C_6$ na hranicích zrn v pásmu zhrubnutí feritu a související ochuzení o chróm v okolí hranic zrn.

U feritických a semiferitických ocelí připadá v závislosti na chemickém složení v úvahu jako následek difuzního přerozdělení uhlíku částečné formování austenitu po hranicích zrna. Martenzit, vznikající z tohoto austenitu při ochlazování je ochuzený o chróm a obohacení uhlíkem, tj. má podstatně nižší korozní odolnost. Alternativně tento austenit může vést při ochlazování k precipitaci karbidů.

Jiný, častěji pozorovaný mechanizmus ztráty korozní odolnosti, je účinný bez formování austenitu po hranicích zrna. Zcitlivění je vyvoláno přímo formováním karbidů, resp. karbonitridů na hranicích feritických zrn.

Ve srovnání s austenitickými ocelemi zde působí především absence niklu (v jeho funkci snížení difúzní rychlosti intersticí), tj. difúze uhlíku a dusíku je mnohem rychlejší. Navíc rozpustnost uvedených prvků je ve feritu podstatně nižší.

Náchylnost <u>nestabilizovaných typů feritických ocelí</u> k mezikrystalové korozi vyplývá z tendence vzniku $(Cr)_{23}C_6$ vs. $(Cr)_2$ N. Karbidy se tvoří nejdříve na hranicích zrn (popř. na rozhraní fází), následně hranic dvojčat, se značnou časovou prodlevou na dislokacích. Bez vlivu stabilizačních prvků je kinetika vzniku uvedených fází především pod vlivem teploty a obsahu uhlíku. Když vyjdeme z teoretického předpokladu, že všechen uhlík tvoří karbid, koncentrace chrómu v tuhém roztoku klesne zhruba na 14,5 % z původních cca 16 % Cr. To vede přibližně ke zdvojnásobení korozní rychlosti (kupř. v roztoku H_2SO_4 se síranem železitým). Protože ochuzení kolem precipitátů je podstatně vyšší, je i rozdíl v korozních rychlostech – tj. reálné zcitlivění oceli je podstatně výraznější.

Pro chrómové ocelí s nízkými obsahy uhlíku je charakteristické vylučování nitridů chrómu Cr₂N na rozhraní zrn nad 400 °C (při teplotách okolo 600 °C i na dislokacích a

v okolí vměstků v zrnech). Ty mohou vyvolat náchylnost k mezikrystalové korozi při ohřevu nebo pomalém ochlazování v rozmezí teplot cca 400 až 600 °C.

Na obr. 8 jsou dokumentovány následky strukturní degradace v tepelně ovlivněné zóně oceli 1.4016. Zjištěn byl vznik a degradační vliv obou výše uvedených fází - karbidů i nitridů. Relativně pomalé ochlazování přes kritické teploty zde vedlo k silnému rozvětvování precipitátů typu (Cr,Fe)₂₃C₆ především v podhousenkové vrstvě - odpovídá I. pásmu povrchového poškození (obr. 8). Použité parametry svařování zde vedly ke vzniku téměř souvislého karbidického síťoví.

U předmětné oceli byla dále zjištěna distribuce nitridů chrómu, konkrétně na rozhraní tepelně ovlivněné oblasti a neovlivněného základního materiálu (oblast 2 na obr. 8 a 9). Vznik této fáze způsobil intenzivní interkrystalické poškození povrchové vrstvy.



Obr. 8 Pásma interkrystalického poškození [6]



Obr. 9 Dekoheze zrn na rozhraní TOO a neovlivněného základního materiálu – oblast 2 (zvětšeno 1000x) [6]

U oceli 1.4016 ani rychlé ochlazení z kritických teplot (420 – 920 °C) nezabránilo vylučování karbidů a nitridů bohatých na chróm. To vymezuje možnosti použití rozpouštěcího žíhání, naopak zlepšuje možnost odstranění ochuzení o Cr žíháním při 760 °C. K rozpouštění (Me)₂₃C₆, které jsou vždy přítomné v žíhané oceli, dochází při 900-1050 °C.

[5] Strukturní nestabilita vedla zároveň k dekohezi po hranicích zrn ještě ve stavu před korozním poškozením, tj. ke kritickému poklesu mechanických parametrů, typicky degradovaných v tepelně ovlivněné oblasti tohoto typu ocelí.

[6] U stabilizovaných ocelí je zlepšení svařitelnosti – omezení hrubnutí zrna a celková stabilizace – řešené přísadou titanu, niobu, popř. jejich kombinací. Obsah Ti se doporučuje nad 8x (%C+%N); přebytek vede ke vzniku intermetalických fází a zvyšuje tranzitní teplotu. Stabilizace Ti má omezení zejména pro vysoce oxidační prostředí – z důvodu přednostního napadení karbidů titanu v silně oxidačních kyselinách.

Výchozí struktura titanem stabilizované oceli 1.4510 je dokumentována na obr. 10, evidentní je velice jemná řádková disperze karbidů, bez tendence vylučování po hranicích zrn. Jako typický lze označit výskyt TiN, popř. sulfidů Ti₂S, často s komplexně-oxidickým jádrem. V tepelně ovlivněné oblasti svarového spoje rovněž u tohoto typu ocelí dochází k intenzivnímu zhrubnutí feritického zrna, s částečnou disperzí sekundárních fází. Jejich produkce je reakcí na rozdíly tepelné stability původně vyloučených karbidů a nitridů v průběhu tepelného cyklu svařování a může významně ovlivnit korozní odolnost zejména v prostředí s obsahem chloridů.



Obr. 10 Struktura neovlivněné oceli 1.4510 [6]

U stabilizovaných ocelí dochází k precipitaci velice jemných karbidů, bez intenzivní difůze uhlíku na hranice zrn. Jemnou disperzi karbidů evidujeme především v pásmu bezprostřeně navazujícím na linii ztavení, tj. vrstvě zhrubnutí zrna. Tento výskyt karbidů byl ale plošný, bez podstatné vazby na hranice zhrubnutého feritického zrna v ovlivněném pásmu. Jejich distribuce reaguje na efekt migrace hranic zrn a především vzniku subzrn, v souvislosti s relaxací vnitřního napětí na svarovém rozhraní – viz obr. 11. Ve srovnání s nestabilizovanými typy ocelí nedochází k podstatnému ovlivnění korozní odolnosti této vrstvy. Titan účinně omezuje tvorbu spojitého síťoví karbidů chrómu na rozhraní zrn v kritické oblasti teplot a ochuzení o aktivní chrom v jejich okolí.



Obr. 11 Distribuce karbidů Cr u linie ztavení (zv. 500x) [6]

Tyto stabilizační prvky (Ti, Nb, V) mají ve srovnání s chrómem vyšší afinitu k uhlíku a tvoří karbidy. Jejich tvorbou dochází k vazbě uhlíku v interiéru zrna a redukci interkrystalické koroze. Intermetalická fáze σ má rovněž degradující vliv při výskytu na hranicích zrna, především na creepovou odolnost.

Vznik delta-feritu, popř. teplem vyvolané změny jeho morfologie a oblastí vyloučení je problematický ve vlivu na únavové vlastnosti austenitických ocelí.

Na tendenci k interkrystalické korozi, resp. ztrátu pasivačních schopností, má vedle výšky a doby tepelné expozice vliv rovněž velikost zrna a stupeň deformace. Tyto parametry jsou proto vlivnými faktory rovněž v souvislosti se svařitelností ocelí, kde můžou podstatně ovlivnit výsledné vlastnosti tepelně ovlivněné zóny materiálu za jinak přesně vymezených technologických podmínek.

3.3.2 Austenitické oceli

[6] Zcitlivění austenitických ocelí, způsobené precipitace karbidů chrómu, probíhá v intervalu 500-800 °C. Difúze chrómu v austenitu je zde relativně pomalá a proces vede k vyčerpání chrómu obdobně jako u předešlých typů ocelí. Se zvyšující se teplotou klesá doba ohřevu, nutná ke ztrátě korozní odolnosti vrstvy, zcitlivění u reálných svarových spojů se tedy projevuje v určité vzdálenosti od linie spoje, která je ohřátá během svařování na kritickou teplotu po dostatečně dlouhý čas. Mezi touto zónou a svarovým kovem je pásmo, kde dochází k ohřevu na vyšší teplotu, bez precipitace karbidů, popř. kde je difúze chrómu dostatečně rychlá pro zamezení jeho kritického poklesu.

Korozní odolnost může být obnovena tepelným zpracováním při teplotách v intervalu 900-1150 °C, následovaným rychlým ochlazením. Toto zpracování odstraňuje lokální odčerpání chrómu a rozpouští precipitované karbidy; rychlé ochlazení zabraňuje jejich opětovné precipitaci.

V kontrastu s 17 % chrómovými ocelemi je tepelný rozsah nad intervalem zcitlivění oceli. Následkem toho je nemožné obnovit korozní odolnost spoje lokálním ohřevem, protože bude mít efekt pouze v posuvu zcitlivěné zóny směrem od spoje.

Prakticky se proto uplatňují pouze opatření k omezení mechanizmu zcitlivění. Kupř. u ocelí 18/10 je dostatečná limitace uhlíku pod 0,04 % při svařování materiálu tloušťky

do 5 mm. Obdobně jako u feritických ocelí se rovněž uplatňuje stabilizace titanem, popř. niobem. Oba tyto prvky mají schopnost formování stabilních karbidů, popř. karbonitridů při zvýšených teplotách, tj. při dostatečném obsahu v ocelí vázat intersticiální prvky. Potřebný obsah titanu je 4-5 násobek obsahu uhlíku, u niobu se používá 8-10 násobek obsahu uhlíku.

Deformace za studena austenitických ocelí zvyšuje odolnost k interkrystalické korozi; důvodem je zvýšení ploch pro možnou precipitaci karbidů, tj. skluzové roviny a roviny dvojčatění. Lokalizované vyčerpání chrómu je méně intenzivní, naopak stabilizace difúzí chrómu je rychlejší. Situaci v tepelně ovlivněné oblasti komplikují rozdíly ve výšce tepelného ovlivnění. Ve vrstvě ohřáté pod rekrystalizační teplotu dochází vlivem tváření za studena k redukci zcitlivění uvedeným mechanizmem. V regionu vyhřátém nad rekrystalizační teplotu, karbidy částečně precipitují na hranicích zrn, dvojčatových rovinách i skluzových rovinách v periodě náběhu teploty svarového cyklu. Následně probíhá rekrystalizace, a pokud je obsah volného uhlíku dostatečný, karbidy precipitují na hranicích rekrystalizované struktury v průběhu ochlazovací části svarového cyklu, popř. během depozice dalších vrstev svarového kovu.

Austeniticko-feritická struktura po svařování je podstatně méně náchylná k interkrystalické korozi než plně austenitická ocel. Pozitivně zde působí navýšení možných ploch pro precipitaci existencí další fáze, rovněž vyšší difúzní rychlost chrómu v této fázi.

Působení dusíku na korozní odolnost zejména u svarových spojů není jednoznačný. V daném případě – u oceli stabilizované titanem – se projevil nepříznivě, v souvislosti s jeho vlivem na vazbu především s titanem, tj. snížením jeho stabilizačního účinku. Přitom nitridy titanu jsou při vyšších teplotách podstatně stabilnější než karbidy. Účinnost stabilizace pak závisí na obsahu titanu a na době a teplotě ohřevu při svařování – karbidy TiC (obdobně jako NbC) se za vysokých teplot rozpouštějí. K rozpouštění dochází nad cca 1 200 °C, při této teplotě zůstávají nitridy stabilní, často v sobě rozpouštějí jistý podíl karbidů.

Přehřátí vlivem svarového cyklu vede vedle zhrubnutí zrna k destabilizaci oceli a vzniku TiO, pod lokálním vlivem produktů rozpouštěné fáze TiC.

Celý proces degradačního mechanizmu je podmíněn zvýšením difuzivity uhlíku, jeho přerozdělením a vznikem karbidů titanu. To přináší značný pokles stability fází na

hranicích zrna a v procesu svařování dochází k následnému vzniku oxidických fází. V interiéru dochází ke vzniku deskovitých útvarů, ty v případě dosažení hranic zrn narůstají do prostorových útvarů. K dekohezi zrn tak dochází "synergickým" efektem, za spolupůsobení vzniku oxidů na hranicích zrna a změnou kinetiky i morfologie růstu fází titanu.

Degradace vzniká ovlivněním v rozmezí 450-800 °C, tento typ koroze není vázán na zcitlivění vylučováním karbidů a nitridů chromu a podléhají mu obecně oceli s velice nízkým obsahem uhlíku (popř. stabilizované oceli). Zesílení tohoto druhu koroze lze často pozorovat za přítomnosti fáze (včetně karbidů) s vysokým obsahem chrómu (příp. Mo) - nebo za přítomnosti dendritických karbidů titanu u přehřáté stabilizované oceli. Oxidační rozpouštění karbidů titanu urychluje korozi - projeví se s poklesem Ph roztoku a částečnou depasivací oceli – spotřebování kyslíku z pasivní vrstvy přiléhající ke karbidu při jeho oxidaci.

3.4 Nožová koroze svarů stabilizovaných ocelí

[6] Má následující specifické znaky:

Objevuje se především u austenitických, chrómoniklových ocelí, stabilizovaných proti mezikrystalické korozi titanem nebo niobem. Objevuje se v koncentrované kyselině dusičné. Působí v úzké zóně na rozhraní základní materiál – svarový kov. Mechanizmus vzniku je omezen na oblast ohřevu na teploty v blízkosti intervalu likvidus-solidus, kde následuje rychlé ochlazení. Na hranicích zrn se při tomto ohřevu začíná tvořit tekutá fáze, značně obohacená uhlíkem (zároveň titanem nebo niobem). Při rychlém ochlazení, toto obohacení se na hranicích zrn zachovává, a tvoří se eutektické formy velice jemných precipitátů. Tyto precipitáty jsou na bázi karbidů titanu, obsahujících malé množství chrómu, železa a dusíku. Tyto karbidy jsou rozpouštěny kyselinou dusičnou; rozpuštění je ulehčeno rozvětvenou morfologií částic.

Mechanizmus nožové koroze je tedy zcela odlišný od mezikrystalové koroze a neumožňuje obnovení korozní odolnosti tepelným zpracováním.

3.5 Koroze pod napětím

[6] Vyskytuje se zejména u austenitických antikorozních ocelí pod vlivem tahových napětí v prostředí chloridů. Poškození má transkrystalický charakter a může vést k rapidní destrukci oceli bez hmotnostních ztrát materiálu. Degradace není specifická pouze pro svarové spoje, svařování ale může hrát nepřímou roli tvorbou zbytkových napětí, které zvyšují vliv nominálního zatížení. Urychlující roli má přítomnost rozpuštěného kyslíku.

[3] Nerovnosti na povrchu mohou způsobovat lokalizaci namáhání – tahové namáhání je v tomto místě větší. Proto často souvisí vznik trhliny s místem štěrbinové nebo bodové koroze.

Značný vliv má stav napjatosti povrchových vrstev, tj. vhodné jsou ukončovací operace, vedoucí k tlakovým zbytkovým napětím. Pozitivní roli u austenitických ocelí má dále kupř. martenzitická transformace deformací za studena, a u svarového kovu především podíl delta feritu.

Feritické a martenzitické oceli se vyznačují vyšší odolností proti transkrystalické korozi pod napětím.

3.5.1 Degradace mechanických parametrů

Pro svarový kov austenitických antikorozních ocelí, kdy základní materiál je ve stavu po rozpouštěcím žíhání, je charakteristické zvýšení pevnosti a redukce plasticity. Zdrojem této změny je skutečnost, že svarový kov je místem kumulace zbytkových napětí; tendence uvolnění mikroplastickou deformací vede k typickým procesům zpevnění austenitu. Druhým spolupůsobícím mechanizmem zpevnění svarového kovu je formování delta feritu v specifických podmínkách jeho ochlazování.

Zvýšení statické pevnosti je doprovázeno snížením houževnatosti, resp. dynamické odolnosti svarového kovu. Po následném tepelném zpracování – rozpouštěcím žíhání, je podíl delta feritu a zároveň zbytkových napětí po svařování významně redukován. Dochází tak k eliminaci obou efektů – rázová pevnost se zvyšuje a statická pevnost se přiblíží základnímu materiálu. V závislosti na technologii svařování (kupř. u automatického TIG) může být především dynamická pevnost ovlivněna vnitřní stavbou svarového kovu, popř. geometrií jednotlivých housenek. Orientace licí struktury zde vede k lomům podél osy spoje, tj. středem svarového kovu, kdy se spojují degradační efekty usměrněného tuhnutí podle solidifikační fronty a kumulace nečistot, resp. nízkopevných fází po hranicích licí stavby. V tomto případě se nemůžou uplatnit uvedené pozitivní procesy ve svarovém kovu a výsledkem je defektní lomové chování.

V <u>tepelně ovlivněné zóně</u> podléhá změně mechanických parametrů především pásmo u linie ztavení, kde zhrubnutí zrna vede ke snížení pevnosti, především při nižších hladinách deformace. Na celkovém poklesu pevnosti svarového spoje se to neprojeví za předpokladu dostatečně úzké zóny odpevnění; preferenční deformace v tomto pásmu odpevnění má kupř. u statické tahové zkoušky za následek rychlý nástup procesů deformačního zpevnění v této vrstvě, takže dosáhne pevnosti okolní oblasti již v prvních stadiích zatěžování.

V části ovlivněné oblasti dochází k rekrystalizaci deformačně zpevněné struktury polotovarů po tváření za studena. Pevnostní i deformační charakteristiky se zde dostávají na úroveň po rozpouštěcím žíhání. Rovněž tento efekt v praxi nezpůsobuje podstatné snížení pevnosti celých svarových spojů; při následném zatížení se účinně uplatňují výše uvedené procesy.

Významným degradačním mechanizmem pevnostních parametrů je tvorba karbidů po hranicích austenitických zrn, možná jak ve svarovém kovu, tak v ovlivněném pásmu. Jedná se o důsledek strukturní nestability, difúze uhlíku z interiéru na hranice zrn.

Austenit daného typu chrómniklových ocelí může blízko teploty tání rozpustit až 0,4 % C. S klesající teplotou se rozpustnost uhlíku v austenitu pronikavě zmenšuje, ale rychlým ochlazením oceli lze uhlík udržet v tuhém roztoku v austenitu, který je pak pod teplotami asi 350 až 400 °C přechlazený a neomezeně dlouho stálý.

Předpokladem k vyloučení karbidů z austenitu přesyceného uhlíkem je difúze uhlíku, začínající znatelně až asi nad 400 °C. V rozmezí 500 až 800 °C je rozpustnost uhlíku v austenitu velmi malá, proto je zde nejvyšší pravděpodobnost vyloučení karbidů, přičemž rychlost ochlazování pak nemá vliv. Konkrétně ohřev při uvedených kritických teplotních intervalech vede k vylučování podvojných karbidů (Cr, Fe)₂₃C₆, v případě přítomnosti dalších karbidotvorných prvků vznikají komplexní karbidy, obsahující též molybden, wolfram, vanad, nebo karbid titanu TiC či niobu NbC; nikl sám karbidy netvoří, ale komplexní karbidy mohou obsahovat i trochu niklu.

Reálné podmínky krystalizace při dodatečném ohřevu proto mohou vést k negativnímu ovlivnění jakosti austenitické oceli. Ocel s významnějším obsahem karbidů na hranicích austenitických zrn má sníženou houževnatost a podléhá mezikrystalové korozi (pouze v agresivnějších roztocích).

Strukturní nestabilita spojů u austenitických ocelí v podstatné míře rozhoduje o degradaci mechanických, popřípadě korozních vlastností typicky v případech, kde jsou materiály podrobovány provozní expozici za zvýšených teplot, nebo pokud jsou podrobovány tepelnému zpracování po svařování navaření. I v případech, když tyto expozice není nutno uvažovat, jistý nepříznivý efekt může představovat například případné nutné opravy v provozu za dané teploty předehřevu, nebo u vícevrstvých návarů.

3.6 Koroze za zvýšených teplot

[6] Pro vysokou stabilitu mechanických parametrů při vysokých teplotách mají austenitické oceli široké uplatnění ve vysokoteplotních aplikacích. Jedná se o oceli typu 18/10, legované na zvýšení creepové odolnosti (nejčastěji Nb, Ti, Mo, W, Co apod.), a výše legované skupiny.

Z hlediska vyskytujících se degradačním mechanizmů nutno u svařování sledovat zejména tendence k formování sigma fáze (podrobněji kap. 3.7). I když degradační vliv výskytu sigma fáze je u svarových spojů především v poklesu houževnatosti svarového kovu, tj. u parametru, který není u vysokoteplotních aplikací pro provozní odolnost svarů stěžejní, sleduje se zejména při možných rázových teplotních změnách.

3.7 Vznik sigma fáze

Jedná se o tvrdou, křehkou intermetalickou fázi, typicky vznikající u chromových feritických ocelí, kde snižuje plasticitu i dynamickou odolnost svarových spojů.

Samotná fáze obsahuje cca 45 % Cr, a v chromových ocelích se tvoří nad 22 % Cr při teplotách nad 550 °C. Její vznik je spojen s difuzí chrómu, pod tuto teplotu je její vznik rovněž možný, při podstatně delších dobách ohřevu. Se zvyšováním teploty nad cca 820 °C dochází k rozpouštění fáze, se zvyšujícím se obsahem chrómu v oceli její tepelná stabilita stoupá. Její vznik může být doprovázen tvorbou karbidů. Další legující prvky ovlivňují pásmo stability sigma fáze; u tohoto typu ocelí má tento vliv především křemík, přidávaný do těchto ocelí za účelem jejich odolnosti proti oxidaci za vyšších teplot. Křemík podstatně rozšiřuje pásmo tvorby sigma fáze k vyšším teplotám, a co je

podstatné, zejména vzhledem ke svařitelnosti poměrně širokého rozsahu běžných feritických ocelí – k nižším obsahům chrómu.

Významnější problém představuje výskyt sigma fáze u austenitických ocelí, kde je formování fáze celkově výsledkem kombinace konkrétních termálních, chemických a strukturních okolností.

Z hlediska chemického složení je precipitace sigma fáze podmíněna již uvedeným lokálním zvýšením chrómu; v austenitických ocelích musí lokální koncentrace přesáhnout 20 % (bez uvažování dalších ferititvorných prvků), které proces významně urychlují. Obsah křemíku a molybdenu zvyšuje rozsah teplot, do kterých je fáze stabilní. V této intermetalické sloučenině byla v řadě prací zjištěna přítomnost prakticky všech v dané oceli se vyskytujících ferititvorných prvků, takže jejich difúzní poměr hraje v jejich formování důležitou roli. Tendenci tvorby sigma fáze snižuje přítomnost uhlíku a niklu. U uhlíku se jedná o proces formování komplexních karbidů a následně omezení vlivu prvků, které se podílejí na tvorbě této fáze. Nikl naopak zpomaluje jejich difuzi v austenitu; u manganu je v této souvislosti specifické, že má na formování sigma fáze stejný vliv jako ferititvorné prvky.

Ze strukturních podmínek v souvislosti s tendencí tvorby sigma fáze je vlivný především obsah δ -feritu v rychleji ochlazovaných oblastech. Segregace v průběhu rychlého ochlazování může lokálně zvýšit vliv feritotvorných prvků a umožnit formování sigma fáze bez nevyhnutelné difuze. Segregace je účinná především u austeniticko-feritických ocelích; ferit těchto ocelí má vždy vyšší obsah chrómu než austenit a může tak být zdrojem uvedené σ -fáze přeměnou feritu na směs fáze σ s austenitem. Mimoto difúzní rychlosti jsou v delta feritu vyšší, což urychluje formování fáze. Přitom litá ocel má vyšší podíl feritu ve srovnání s ocelí tvářenou stejného složení, proto může být svarový kov náchylnější k jejímu vylučování. U více vrstvých návarů má vliv opakovaný ohřev postupně kladených vrstev svarového kovu. Ferit, vyskytující se v prvních vrstvách návarů transformuje na sigma fázi (viz obr. 12) následným ohřevem při navařování dalších vrstev.



SIGMA FÁZE

Obr. 12 Vznik sigma fáze v souvislosti s výskytem delta-feritu v austenitu [6]

V čistě austenitických ocelích tvoří zárodky k vylučování σ-fáze vyloučené karbidy, podmínkou je ale vyšší obsah chromu (kupř. oceli typu 25/20). Zde tvoří nepravidelně tvarované ostrůvky na hranicích zrn, v interiéru zrn mají acikulární formu.

4 EXPERIMENTÁLNÍ HODNOCENÍ KOROZE

Metodika hodnocení byla založena na urychlených korozních zkouškách a různých postupech hodnocení. Vzorky byly hodnoceny dle norem, v některých případech zjednodušeny a v případě stanovení mechanizmu koroze rozšířeny o podrobnější metalografické hodnocení.

Před vložením do korozní komory byly vzorky opatřeny různými typy nátěrů (Butrol, chroman, fosforečnan Zn, Zn). Jako pojivo byl použil alkyd nebo epoxid.

Úlohou experimentu bylo:

- 1) identifikovat korozní mechanizmus svarových spojů
- 2) vliv mechanizmu destabilizace oceli na mechanické parametry oceli

4.1 Aplikovaný materiál, příprava vzorků

Při experimentu byla použita korozivzdorná feritická nestabilizovaná ocel 1.4016, chemického složení viz tab.5

Označení podle DIN	C [%]	Cr [%]
X6Cr17	\le 0,08	16,0/18,0

Tab. 5 Chemické složení oceli 1.4016 [8]

Korozním zkouškám byly podrobeny vzorky:

- 15 plechový desek o rozměrech 100 x 150 mm, tloušťka 1,5 mm
- uprostřed po délce svařeny metodou MIG v ochranné atmosféře Ar
- opatřeny oboustranně nátěry (viz tabulka 6)

Vlastní přípravu vzorků, opatření nátěry a vyhodnocení korozní odolnosti provedl kolektiv prof. Ing. Petra Kalendy, CSc. z fakulty chemicko-technologické, pracoviště Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek.



Obr. 13 Výřez vzorků pro experiment

Pro vlastní experiment bylo nutné původní plechové desky rozdělit na části "A", "B", "C" (viz obr. 13), které se použily při jednotlivých postupech analýz.

Vzorek

- A určeno pro analýzu poškození vlivem vrypu
- B analýza poškození vlivem svaru tepelně ovlivněné oblasti (TOO)
- C určení mechanických vlastností (trhací zkouška)

Experimentu bylo podrobeno všech 15 vzorků. V první fázi došlo k jejich mechanickému dělení bez tepelného ovlivnění (schéma dělení viz obr. 13). Poté vzorky "B" obsahující svar a vryp byly jednotlivě preparovány a připraveny výbrusy. Nejprve jsem zkoušel vzorky zamáčknout do 2-složkového epoxidu umístěného ve formě, ale pozdějším leštění bylo zjištěno, že vlivem velké tvrdosti tmelu docházelo k podleštění základního materiálu, takže vzorek nebyl hodnotitelný. Jako vhodnější materiál pro preparaci se jevil Dentakryl pro jeho menší tvrdost po zatvrdnutí. U tohoto materiálu se ale objevil problém s nízkou viskozitou, kdy bylo obtížné udržet vzorek v kolmém směru k podložce než dojde k zatuhnutí. Z předchozích dvou postupů jsem zjistil, že nejvhodnější k ustanovení vzorku do přesné polohy bude použití slabé vrstvy 2-složkového epoxidu na spodní části formy a zbytek se dolije Dentakrylem. Stejný

postup jsem použil pro zalití vzorků "A". Po vytvrdnutí hmoty následovalo broušení za mokra a leštění. U vzorků "B" obsahující svar a vryp byla snaha, aby v poslední fázi broušení se vryp nacházel v těsné blízkosti svaru k určení jeho vlivu. To se ukázalo jako neproveditelné, protože nebylo možné docílit jednotnou polohu v nerovnoměrné tepelně ovlivněné oblasti. Z tohoto důvodu vliv vrypu nebyl hodnocen. Na vybroušených vzorcích v příčných výbrusech byla zkoumána hloubka korozního poškození metalograficky v neleptaném stavu. Následovalo leptání dle Vilella-Bain, kde již bylo možné pozorovat mechanismus koroze a strukturní závislosti.

4.2 Metodika experimentů

Korozní zkouška probíhala v korozní komoře po dobu 7 000 hod za použití korozního média:

- $I. SO_2$
- II. NaCl

Testované varianty nátěrů jsou zobrazeny v tab.6; vzorky byly uloženy v nosiči z důvodu zabezpečení proti ztečení korozních zplodin na jiný vzorek (viz obr.14)

Číslo	Korozní	Pojivo	Nátěr
vzorku	médium	-	
1	NaCl	alkyd	Butrol
2	SO ₂	alkyd	Butrol
3	NaCl	alkyd	Fosfát - fosforečnan Zn
4	SO ₂	alkyd	Fosfát - fosforečnan Zn
5	NaCl	alkyd	Chroman - CrO ₄ ²⁻
6	SO ₂	alkyd	Chroman - CrO ₄ ²⁻
7	NaCl	alkyd	
8	SO ₂	alkyd	
9	NaCl	epoxid	Zn
10	SO_2	epoxid	Zn
11	NaCl	epoxid	Butrol
12	SO ₂	epoxid	Butrol
13	ref. vzorek		
14	SO ₂	epoxid	Chroman - CrO ₄ ²⁻
15	NaCl	epoxid	Chroman - CrO ₄ ²⁻

Tab. 6 Přehled nátěrů na deskách

Vzorky č.7 a 8 nebyly hodnoceny z důvodu ztečení nátěrové hmoty, vzorek č.13 je referenční.

Vzorky po vytažení z korozní komory na stojanu jsou zobrazeny na obr. 14



Obr. 14 Vzorky po vytažení korozní komory

Etapy hodnocení:

- 1) korozní zkoušky
- 2) celkový rozsah koroze vizuální zhodnocení
- makroskopické hodnocení hloubky korozního poškození měření na neleptaných výbrusech obrazovou analýzou
- 4) analýzy strukturních změn vlivem svařování metalograficky
- 5) mechanismus koroze metalograficky v příčných řezech:
 - 5.1) makroskopicky dosah TOO, celkový tvar spoje
 - 5.2) mikroskopicky tvar zrna, fáze
- 6) statika (trhací zkoušky)
- vliv na lomové chování fraktografie lomových ploch po statické zkoušce

Použitá zařízení:

- zařízení pro povlakování Au SC 7620 Quorum
- korozní komora S400 Liebisch kombinovaná komora s atmosférou solné mlhy a kondenzací vlhkosti
- rastrovací elektronový mikroskop TESCAN VEGA 5130SB
- mikroanalyzátor EDX Bruker Quantanax 200
- světelný metalografický mikroskop Neophot 32
- elektromechanický zkušební trhací stroj ZD 10/90

4.3 Vyhodnocení

Po vytažení vzorků z korozní komory jsem provedl vstupní hodnocení vzorků – vizuální.









Na obrázku 15 je vzorek č.2, který dle vizuálního hodnocení dopadl nejhůře a byl ohodnocen stupněm 4. (Použito bylo číselné hodnocení intenzity korozního poškození 1-5, přičemž 1 vyjadřuje vzorek bez jakéhokoliv poškození a stupeň 5 představuje korozi po celé ploše vzorku). Vzorek číslo 13 na obr. 16 je referenční (nebyl podroben korozní zkoušce) a slouží k porovnání s ostatními vzorky.

Kompletní výsledky vizuálního hodnocení jsou v tab. 7 a vzorky zobrazeny v příloze 1.



Obr. 17 vzorek 5

Obr. 18 vzorek č.6

Na obrázcích č. 17 a 18 jsou zobrazeny vzorky pokryté stejným typem nátěru (chroman). V prvém případě však jako korozní médium působí NaCl, u druhého pak SO₂. Dle vizuálního hodnocení těchto dvou vzorků lze říci, že agresivnější účinkem působí SO2. To se potvrdilo i dalším porovnáním vzorků.

Dalším zkoumáním jsem zjistil, že na korozní poškození mělo i vliv umístění v korozní komoře. Plechové desky byly v nosiči umístěny šikmo, proto dopadající korozní médium mělo větší poškozující účinek na stranu otočenou tímto směrem.

Číslo	Druh		Vizuální	Varana na disladu (Korozo v žozu [0]		Korozeve svaru		
vzorku	koroze		hodnocení	Koroze po	ukladu [9]	Koloze v lezu [9]		[9]		
	тоо	714		ASTM	Hodnotící	ASTM	Hodnotící	ASTM	Hodnotící	Celková
	100	ZIM		[%]	číslo	[%]	číslo	[%]	číslo	účinnost [9]
1A	selekt	-	1	0	100	0	100	0	100	100
1B	selekt	plošná	2							
2A	selekt	plošná	2	0	100	0-0,5	90	0	100	96
2B	selekt	důlková	4							
3A	selekt	-	1							
3B	selekt	-	1	0	100	0	100	0	100	100
4A	selekt	-	1-							
4B	selekt	-	1	0,1	95	0-0,5	90	0	100	95
5A	selekt	plošná	2							
5B	selekt	plošná	1	0	100	0	100	0	100	100
6A	selekt	-	1	0	100	0-0,5	90	0	100	96
6B	selekt	plošná	4							
9A	selekt	plošná	1							
9B	selekt	plošná	1	0	100	0	100	0	100	100
10A	selekt	-	1							
10B	selekt	-	1	0	100	0	100	0	100	100
11A	selekt	důlková	1							
11B	selekt	důlková	3	0	100	0	100	0	100	100
12A	selekt	důlková	2-3							
12B	selekt	důlková	3-4	0	100	0-0,5	90	>16	0	63
13A	-	-	1							
13B	-	-	1							
14A	selekt	důlková	3							
14B	selekt	důlková	2	1	80	0-0,5	90	0,5-1	80	83
15A	selekt	plošná	1-							
15B	selekt	plošná	3	0	100	0-0,5	90	0-0,5	90	93

Tab. 7 Hodnocení vzorků

Při experimentu jsem pracoval se všemi vzorky a podrobil je všem etapám hodnocení (viz kapitola 4.2). Dále budu podrobně prezentovat vzorek č.2. Ten dosáhl nejhorších hodnocení (včetně pevnostních parametrů – viz kapitola 6).

Hodnocení hloubky korozního poškození obrazovou analýzou

Stav poškození vzorku č.2 (obr. 19) s výskytem důlkové koroze (hloubka korozního napadení je menší nebo stejná než je průměr důlku). Napadení lze charakterizovat jako rovnoměrně rozložené po jedné straně vzorku v základním materiálu.

Na obr. 20 je zobrazeno největší poškození z celého vzorku o hloubce 325,3 µm.



Obr. 19 Důlková koroze (zvětšeno 25x)



Obr.20 Důlková koroze v základním materiálu (zvětšeno 25x)

Strukturní změny vlivem svařování [2]

Feritická ocel použitá v mém experimentu s 16 – 18% Cr se řadí mezi tzv. poloferitické, které mohou po ochlazení z teploty nad 1000 °C vykazovat smíšenou feriticko-martenzitickou strukturu. Vykazují ve svaru pokles tažnosti v tepelně ovlivněné oblasti ohřáté na teplotu zhruba nad 1000 °C.

Zároveň při ohřátí nad 1000 °C je tato ocel náchylná k mezikrystalové korozi, a to i po rychlém ochlazení, které u austenitických ocelí zabrání vyvolání citlivosti hranic zrn ke korozi. Aby se zúžila oblast růstu zrn, je třeba při svařování použít co nejmenšího tepelného příkonu. Vhodné je používat mírného předehřevu, aby se oblast spoje dostala nad přechodovou teplotu houževnatého ke křehkému lomu. Nutnost použít předehřev závisí na chemickém složení oceli, na tloušťce svařovaných dílců, na požadovaných mechanických vlastnostech a na tuhosti svařovaného uzlu. Mezivrstvová teplota by též neměla převyšovat teplotu předehřevu. Ohřev svařovaného celku nebo i místní ohřev omezený na tepelně ovlivněnou oblast na 750 až 580 °C (30 až 60 min) s rychlým ochlazením, dovoluje regeneraci zasažené oblasti a obzvláště potlačení náchylnosti k mezikrystalové korozi.





[6] V tepelně ovlivněné oblasti materiálu, kde dochází k ohřevu nad teploty 850-900 °C, spadá do pásma dvoufázové feriticko-austenitické oblasti diagramu. Austenit tvoří relativně jemné a rovnoměrně distribuované ostrůvky a může být ve srovnání s feritickými objemy částečně ochuzený o chróm. Při zrychleném ochlazování v dosahu reaustenitizace při svařování může austenitická složka transformovat na martenzit, při mírném zhrubnutí zrna. Výslednou strukturu tak tvoří martenzit, ferit a karbidy.

Při svařování při teplotách nad 1350 °C dochází k intenzivnímu růstu zrna. I když následující ochlazení vede částečně k formování austenitu, kterého podíl narůstá do cca 1100 °C, austenitická fáze, vznikající z delta feritu, se může následně redukovat zpětnou přeměnou na alfa-ferit. Tento mechanizmus tedy nemodifikuje hranice zrn feritické struktury v plném dosahu. Hrubozrnná struktura, formována při velice vysokých teplotách, není potlačena následujícími procesy fázové transformace při ochlazování, obvyklých u nízkolegovaných ocelí.

Během rychlého ochlazování je austenit přednostně formován na hranicích zhrublých zrn. Jedná se o nestabilní austenit. Jeho plné potlačení není reálné ani při vysokých rychlostech ochlazování. Ochlazením na pokojovou teplotu se austenitická složka transformuje na martenzit.

Fázovým složením se toto pásmo, ohřáté do plně feritického pásma, principielně neliší od svarového kovu. Odlišnost je v morfologií zrn, lemovaných kontrastní martenzitickou fází, tj. v rozdílu vyloučení martenzitu po hranicích kolumnární stavby svarového kovu vs. po hranicích rovnoosých zrn tepelně ovlivněného pásma.

Následkem růstu zrna dochází ke snížení houževnatosti a vrubové citlivosti.

<u>mikro – nelept – rozsah koroze ve větším rozlišení, mechanizmus koroze</u> (bez hodnocení strukturní závislosti)



Obr.22 Bodová koroze (zvětšeno 250x)

Bodová koroze (obr. 22) vzniká právě v prostředích obsahujících soli, kdy ionty halogenů snadno pronikají pasivním filmem. K napadení kovu dochází v místech se slabším

(poškozeným) korozním nátěrem. Vznik důlků je nebezpečný z důvodu koncentrace napětí – nebezpečí u dynamicky namáhaných součástí.



mikro lept --- mechanizmus koroze

Obr.23 Detail selektivní koroze (zvětšeno 1000x)

Zviditelnění struktury na leptaných metalografických vzorcích (obr. 23 a 24) umožnilo rozlišení fází s různou intenzitou korozního poškození po korozních zkouškách. Z výsledků vyplývá, že bez podstatného vlivu použitého ochranného nátěru, v případech, kde došlo k významnějšímu poškození materiálu v tepelně ovlivněné oblasti, bylo zjištěno poškození mechanizmem selektivní koroze. Konkrétně byla zjištěna přednostní koroze feritické fáze, řádky martenzitu podléhaly korozi omezeně. Důsledkem tohoto rozdílu korozní odolnosti fází tak lokálně docházelo k efektu podpovrchové koroze, tj. v situacích, kde bezprostředně v povrchové vrstvě dominovala martenzitická fáze.

Paradoxně tedy v podstatě "degradační" vliv svarového cyklu v TOO (fázová změna na martenzit doprovázená zhrubnutím zrna) měl lokálně pozitivní účinek na korozní odolnost alespoň ve smyslu omezení mechanizmu bodové koroze.



Obr. 24 Postup selektivní koroze (zvětšeno 2000x)

5 ROZBOR STRUKTURNÍCH ZMĚN

Podrobněji byly analyzovány ty strukturní efekty, které podle výše uvedených výsledků hodnocení korozního poškození a po metalografickém zkoumání iniciovaly zjištěný mechanizmus koroze.

Zjištěný mechanizmus koroze v tepelně ovlivněné oblasti byl dle výsledků provedených analýz (viz kap. 4) odlišný od koroze základního materiálu mimo dosah tepelného vlivu svařování. Tento rozdíl byl vyvolán strukturními změnami v oblasti tepelného ovlivnění.

Základní neovlivněný materiál je dokumentován na obr. 25



Obr. 25 Struktura neovlivněného materiálu oceli 1.4016

Obr. 26 prezentuje rovnovážný diagram pro 17% Cr. Při teplotě pod 850-900 °C je struktura tvořena z feritu (delta i alfa feritu) a karbidů (obr. 25)



Obr. 26 Vertikální řez rovnovážného diagramu Fe-C-Cr pro 17%Cr [6]

V tepelně ovlivněné oblasti materiálu, kde dochází k ohřevu nad tyto teploty, spadá do pásma dvoufázové feriticko-austenitické oblasti diagramu. Austenit tvoří relativně jemné a rovnoměrně distribuované ostrůvky a může být ve srovnání s feritickými objemy částečně ochuzený o chróm. Při zrychleném ochlazování v dosahu reaustenitizace při svařování může, jak již bylo uvedeno, austenitická složka transformovat na martenzit, při mírném zhrubnutí zrna. Výslednou strukturu tak tvoří martenzit, ferit a karbidy; tento strukturní vliv u daného materiálu dokumentuje obr. 27 - oblast "A".



Obr. 27 Obr. III.3 – TOO oceli 1.4016- Přídavný materiál jakosti 1.4370 (100x zvětšeno)

Jako další vliv ohřevu při svařování se uplatňuje fakt, že při ohřevu do plně feritické oblasti (nad 1350 °C) dochází k intenzivnímu růstu zrna. I když následující ochlazení vede částečně k formování austenitu, kterého podíl narůstá do cca 1100 °C, austenitická fáze, vznikající z delta feritu, se může následně redukovat zpětnou přeměnou na alfa-ferit. Tento mechanizmus tedy nemodifikuje hranice zrn feritické struktury v plném dosahu. Hrubozrnná struktura, formována při velice vysokých teplotách, není potlačena následujícími procesy fázové transformace při ochlazování, obvyklých u nízkolegovaných ocelí.

Během rychlého ochlazování je austenit formován přednostně na hranicích zhrublých zrn, popřípadě, právě v reakci na předchozí intenzivní zhrubnutí zrna, směrem dovnitř zrn v určitou krystalografickou orientací; vzniká struktura morfologicky odpovídající Widmanstättanově struktuře nelegovaných, nebo nízkolegovaných uhlíkových ocelí - obr. 27 - oblast "B". Jedná se o nestabilní austenit, kdy jeho množství závisí kromě složení oceli především na rychlosti ochlazování tohoto pásma; jeho plné potlačení není reálné ani při vysokých rychlostech ochlazování. Ochlazením na pokojové teploty austenitická složka transformuje na martenzit (obr 28 a 29).

Fázovým složením se toto pásmo, ohřáté do plně feritického pásma, principielně neliší od svarového kovu. Odlišnost je v morfologií zrn, lemovaných kontrastní martenzitickou fází, tj. v rozdílu vyloučení martenzitu po hranicích kolumnární stavby svarového kovu vs. po hranicích rovnoosých zrn tepelně ovlivněného pásma.

Jako eliminace velice intenzivního hrubnutí zrna v subvrstvě oceli, ohřáté nad cca 1350 °C, částečně působí výchozí plastické přetvoření oceli, které indukuje rekrystalizační mechanizmy, spojené se zjemněním zrna při následujícím opakovaném ohřevu. Tento mechanizmus představuje vlivný pozitivní moment u svařování. Teploty běžných postupů tváření za tepla těchto ocelí leží ve dvoufázové oblasti. Intersticiální uhlík i dusík rozšiřují oblast austenitu směrem k vyšším teplotám, nebo – při konstantní teplotě – redukci delta feritu ve dvoufázové oblasti.

Precipitáty na bázi uhlíku a dusíku jsou rovněž formovány, ale u těchto ocelí nemají vedoucí roli u uvedeného degradačního procesu. Jedná se o velice jemné precipitáty, které často lemují hranice subzrn v reakci na působící odpevňující mechanizmy v blízkosti linie ztavení, tj. v pásmu, kde jsou efekty, spojené s vnitřním napětím po svařování neintenzivnější.

Limitující u vedených typů nerezových ocelí jsou důsledky formování martenzitu, především v koincidenci s efekty na hranicích zhrublého feritického zrna. Vzhledem k obsahu uhlíku nevede proces často přímo k iniciaci trhlin, typický je výrazný pokles houževnatosti a vysoká vrubová citlivost takto zasažené oblasti.

Principielně stejný fenomén působí u fázových změn v tepelně ovlivněné vrstvě antikorozních ocelí typu. 13% Cr. Rozdílem je méně intenzivní zhrubnutí zrna (rovněž užší pásmo zhrubnutí), protože přechod do výlučně feritické oblasti probíhá při vyšších teplotách a oblast růstu zrna je omezeno.

Pro potlačení popsaného mechanizmu se prosazují minoritní legující prvky ovlivňující poměr fází vznikajících při vysokých teplotách ohřevu. Snížení obsahu austenitu (legováním feritotvornými prvky, kupř. 0,7 % Ti nebo 1,2 % Nb), tak omezuje možnosti transformace na martenzit během ochlazování po svařování. Mikrolegování na stejné bázi zároveň úspěšně potlačuje zhrubnutí zrna a tak snižuje citlivost oceli na kumulaci nečistot na hranicích zrn v pásmu přehřátí.

Druhou možností je podpora austenitu při vysokých teplotách, při obsahu austenitotvorných prvků v množství dostatečném pro jeho stabilitu při ochlazování ze svařovacích teplot je výslední struktura po svařování austeniticko-feritická.

Přítomnost vodíku zde má principielně stejný efekt jako u nelegovaných ocelí s vyšším obsahem uhlíku, tj. podporuje iniciaci trhlin při nízkých teplotách. Uplatňuje se proto

dodatečný ohřev pro řízenou difuzi vodíku se svarového kovu i teplem ovlivněného pásma po svařování.





Obr. 28 Detail pásma "B"

Obr. 29 Detail pásma "B"

Tepelný cyklus svařování snižuje korozní odolnost feritických a semiferitických ocelí (podrobněji na straně 43). Tyto typy antikorozních ocelí jsou po ohřevu nad cca 950°C citlivé k preferenční interkrystalické korozi. Odolnost proti zcitlivění k interkrystalické korozi stoupá s klesajícím obsahem uhlíku, tato degradace je stále možná i u obsahů na úrovni cca 0,01 %. Na potlačení procesu je nutno snížit obsah uhlíku pod 0,002 % C, což je technologicky obtížně proveditelné. Uplatňuje se stabilizace přidáním legujících prvků, především Ti a Nb.

Poškození spoje často není spojeno pouze se ztrátou pasivace, difúze uhlíku může mít souběžně za následek fázovou změnu v oblasti uhlíkem obohacených hranic zrn. Proces tak podporuje degradaci spojenou s transformací na martenzit po hranicích zhrublých zrn feritu.

6 HODNOCENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

Mechanické vlastnosti jednotlivých vzorků se zjišťovaly zkouškou tahem. Jednak jsme zjišťovali *pevnost v tahu* Rm, což je smluvní hodnota napětí daného podílem největší zatěžující síly F_m, kterou snese zkušební vzorek a původní průřez S₀ a *smluvní mez kluzu* Rp_{0,2}

Tab 8 udává přehled dosažených pevností při zkoušce tahem.

Číslo	Rm	Rp0,2
vzorku	[MPa]	[MPa]
1	433	292
2	424	286
3	433	296
4	469	317
5	459	311
6	424	286
7	465	313
8	435	295
9	465	309
10	461	315
11	472	312
12	428	287
13	467	323
14	468	314
15	436	298

Tab. 8 Pevnostní parametry oceli

Hodnoty z tabulky 8 jsou pro přehlednost uvedeny v grafu č. 1. V dalším grafu (viz graf č. 2) jsou porovnány meze kluzů jednotlivých vzorků a jsou seřazeny vzestupně. Nejnižší hodnoty dosáhl vzorek č.2., přestože z hlediska korozního hodnocení dosáhl hodnoty 96 ze 100. Z toho vyplývá, že ačkoliv vzorek nebyl příliš korozně napaden, došlo k rapidnímu snížení meze kluzu. Příčinou je vnesené teplo při svařování a s tím spojené změny ve struktuře materiálu – vzniká defektní interkrystalický lom (podrobněji viz fraktografie (6.1) Bylo zjištěno, že došlo k degradaci lomového chování; tento efekt byl pouze lokální, tj. omezen na relativně krátký úsek svarového spoje.



Graf 1 Mechanické parametry vzorků



Graf 2 Meze kluzu vzorků



Graf 3 Tahový diagram vzorků č. 2 a 13

Porovnáním námi sledovaného vzorku č. 2 s referenčním vzorkem č. 13 vyplývá změna mechanických parametrů vlivem svařování (viz kapitola 3.3.1). Zhrubnutí zrna má vliv na plasticitu materiálu, díky tomu má vzorek č.2 o polovinu menší schopnost deformačního prodloužení. Tento jev je nežádoucí z důvodu, že u konstrukce může bez předchozí deformace náhle dojít k celkové destrukci. Snižuje se zároveň rapidně schopnost akumulace energie do lomu.

6.1 Vliv korozního poškození na mechanickou únosnost spojů

Zkoušky statické pevnosti byly provedeny pro studium případného vlivu korozního poškození na pevnost.

V rámci hodnocení byl u dvou vzorků z hodnocené sady zjištěn vliv svařování a následného korozního poškození na lomové chování. U obou vzorků byly lomové plochy podrobeny fraktografickým analýzám. Hodnocení lomových ploch bylo zaměřeno na:

- popis mechanizmu lomu ve srovnání s charakterem lomu u zbývající sady vzorků,
- vliv jakosti povrchu v odpovídající oblasti materiálu (tj. především stavu korozního poškození),
- vliv strukturního stavu materiálu (v souvislosti zejména s dosahem tepelně ovlivněného pásma svarového spoje).

<u>U vzorku č.10</u> lomová plocha po statické zkoušce kopírovala přímo hranici ztavení, tj. rozhraní svarového kovu a tepelně ovlivněné zóny. Fraktograficky byl po celé ploše lomu identifikován štěpný transkrystalický mechanizmus lomu. U daného typu materiálu se jedná o defektní typ lomu; materiál je typický vysokou kapacitou k tvárnému poškození. Z rozborů tedy vyplývá, že došlo k extrémnímu poklesu plasticity materiálu.

Ze strukturních vlivů se na zkřehnutí materiálu v tomto pásmu svarového spoje podílí především zhrubnutí zrna, které bylo zjištěno metalografickými analýzami. Ze strukturního rozboru v tomto pásmu vyplynulo, že došlo k částečné překrystalizaci na martenzit. Vznik dvoufázové feriticko-martenzitické struktury podle výsledků analýz významně ovlivnilo mechanizmus korozního poškození. Tato strukturní změna může, jak bylo uvedeno (kap. 5), negativně ovlivnit rovněž lomové chování a tedy i pevnost spojů. Podle výsledků experimentů, provedených v rámci práce, zde martenzit nepředstavuje fázi, která přímo iniciuje štěpný lom. V kontrastu s obecnými předpoklady, mikroobjemy martenzitické struktury představovaly ojedinělé ostrůvky přechodového nebo tvárného lomu. Došlo ale k zvýšení vrubové citlivosti materiálu.

Fotodokumentace lomové plochy je na obr 30 a 31, evidentní je prakticky výlučně štěpný lom. Na povrchu, dokumentovaném na obr. 30, jsou viditelné zbytky antikorozního nátěru; na obr.31 je dokumentován částečný vliv poškození povrchu.



Obr. 30 Lomová plocha – vzorek č. 10

Obr. 31 Lomová plocha – vzorek č. 10

Důlková koroze obecně představuje výrazný koncentrační vrub, který se uplatňuje především u dynamického zatěžování. U statických zkoušek není tento vliv tak výrazně evidovatelný; důvodem je především skutečnost, že lom je u tohoto typu zkoušky iniciován

vždy ve středové oblasti testovaného průřezu a dále se rozvíjí směrem na volný povrch. Vliv povrchových vad (a tedy i korozního poškození) na mez kluzu je proto u statického zatěžování potlačen; uplatňuje se ale významně vliv na plasticitu testovaného průřezu.



Graf 4 Tahový diagram vzorků č.10 a 13

Z grafu 4 lze opět usoudit na sníženou plasticitu vzorku č.10 oproti referenčnímu vzorku č.13. Důsledkem je precipitace jemných karbidů (viz popis dále), došlo ke snížení houževnatosti materiálu a vznik interkrystalického lomu. Pevnost v tahu se prakticky neliší od referenčního vzorku.

Charakteristický vzhled povrchu v iniciačním stadiu důlkové koroze je dokumentován na obr. 32; na obr. 33 je detailní pohled do "interiéru" korozního důlku, po odstranění korozních zplodin. Viditelné jsou hranice feritických zrn a řádky karbidů, tj. typické strukturní efekty materiálu, pozorované mimo tepelně ovlivněnou oblast materiálu.



Obr. 32 Povrch s důlkovou korozí



Obr. 33 Detail korozního důlku

K defektnímu lomu při statické zkoušce došlo rovněž <u>u vzorku č.2.</u> V kontrastu s předešlým vzorkem lomová plocha kopírovala rozhraní tepelně ovlivněné oblasti a neovlivněného materiálu. Fraktografickou analýzou byl identifikován defektní interkrystalický lom – obr. 34. Viditelné jsou řádky karbidů, uvolněné při zkušebním zatěžování z matrice. Z podrobnějších rozborů povrchu zrn, uvolněných po statické zkoušce bylo zjištěno, že pokles kohezní pevnosti hranic zrn byl vyvolán precipitací velice jemných karbidů. Rovněž v tomto případě byla tedy statická únosnost materiálu degradována především procesy, spojenými se svařováním.

Pro srovnání je na obr. 35 prezentován vzhled lomové plochy mimo pásmo strukturní degradace a tedy i mimo oblast defektního lomu. Jedná se o výlučně tvárný mechanizmus lomu, který, jak bylo uvedeno, je typický pro daný typ materiálu. Určitá řádkovitost v morfologii střihových důlků tvárného lomu souvisí s procesem tváření plechu. V rámci výroby polotovaru došlo prakticky k plnému odstranění deformace feritických zrn rekrystalizací; zachovala se řádkovitost karbidů, která zde ovlivnila tvar střihových důlků.



Obr. 34 Defektní interkrystalický lom



Obr. 35 Lomová plocha mimo defektní lom

7 ZÁVĚR

Moje práce pojednává o feritických korozivzdorných ocelích, přičemž je experimentálně sledována závislost mezi korozní odolností a strukturními změnami svarového spoje, rovněž ve vlivu na mechanické vlastnosti. Součástí provedených experimentů bylo sledování ochranných účinků různých antikorozních nátěrů.

V úvodu je ve stručnosti pojednáno o jednotlivých druzích korozivzdorných ocelí. Každá ocel je charakteristická svým chemickým složením, čímž jsou určeny i její vlastnosti – odolnost proti korozi a mechanické parametry. Jednotlivé vzorky po korozních zkouškách jsem nejprve vizuálně ohodnotil dle stupně korozního napadení. Dále následovalo podrobnější zkoumání vzorků v neleptaném stavu, kdy jsem metalograficky v příčných výbrusech sledoval mechanismus koroze. Bylo zjištěno, že v základním materiálu se převážně vyskytovala bodová koroze, která zasahuje pod povrch materiálu, v ostatních případech plošná, bez podstatného rozvoje do hloubky materiálu. Bodová koroze představuje problém v případě dynamicky zatěžovaných součástí, kdy vrub je koncentrátor napětí a odtud dochází k iniciaci trhliny. Korozivzdorné oceli feritického typu jsou principielně náchylné ke ztrátě stability vlivem vneseného tepla při svařování. V extrémním případě dochází k vypadávání jednotlivých zrn, a tedy i výraznému poškozování povrchu bezprostředně po svařování, což omezuje i možnosti aplikací ochranných nátěrů.

Po naleptání vzorků byly hodnoceny strukturní změny vlivem svařování. V tepelně ovlivněné oblasti právě vlivem vyšších teplot vzniká martenzit a dochází k zhrubnutí a růstu zrna s důsledkem snižování houževnatosti materiálu. Jako ochrana proti zhrubnutí zrna a mezikrystalové korozi se doporučuje snížení tepelného příkonu při svařování a svařovat krátkým obloukem. Dále byla zjištěna selektivní koroze v těch případech, kde došlo k výraznějšímu poškození tepelně ovlivněné oblasti. V oblasti feritickomartenzitické přednostně korodovala feritická fáze a docházelo tak k podpovrchové korozi. Tento vyvolaný rozdíl v mechanizmu koroze má "pozitivní" účinek ve smyslu omezení bodové koroze, která je výraznějším koncentrátorem napětí.

V další části jsem podrobil všechny vzorky trhací zkoušce, při které se zjišťovala mez pevnosti a mez kluzu. Z výsledků vyplynula přímá souvislost mezi korozním poškozením vzorků, hodnoceným vizuálně a podle normativních postupů, a mechanickými vlastnostmi. Vliv struktury na lomové chování materiálu se zjišťoval fraktograficky. Při

analýze bylo zjištěno, že nejvýraznější vliv na lomové chování má postup svařování. Konkrétně právě zkušenosti svářeče mají největší vliv na jakost svaru, který určuje pevnostní parametry dané součásti. U dvou vzorků bylo fraktografickou analýzou zjištěno, že došlo k dekohezi zrn vyvolanou precipitací jemných karbidů. K odstranění problému nehomogenního svaru je vhodné použít plně automatizované postupy svařování, pokud je to možné. V případě ručního svařování u dynamicky namáhaných součástí je z bezpečnostních důvodů lépe svary zkontrolovat pomocí nedestruktivních metod (rentgen, ultrazvuk, vířivé proudy, magnetická metoda).

V případě požadavku na zaručené technické parametry se dnes používají nízkointersticiální feritické oceli – superferity, u nichž je omezeno křehnutí a vznik náchylnosti tepelně ovlivněných oblastí svarů k mezikrystalové korozi. Feritické oceli obsahující 20 – 30 % Cr poskytují vynikající tažnost i po zhrubnutí zrna.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- BADOO, N.R. (2008), "Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities", *Journal of Constructional Steel Research*, Vol. 64, Issue 11, pp. 1199-1206.
- [2] ČÍHAL, V. Korozivzdorné oceli a slitiny. Praha: Academia, 1999. 437 s. ISBN 80-200-0671-0

[3] KREIBICH, Viktor; HOCH, Karel. *Koroze a technologie povrchových úprav.* druhé vydání. Praha : České vysoké učení technické v Praze, 1991. Koroze pod napětím, s. 270.
 7219.

[4] MARTINEC, Jiří; ŠVEIDLER, Zdeněk ; JANOVEC, Jiří. Korozivzdorné materiály : Základní typy ocelí a doporučení pro jejich svařitelnost. *Svět svaru*. 2007, s. 2.

[5] SATHIYA P., ARAVINDAN S. and HAQ N. (2008), "Some experimental investigation on friction welded stainless steel joints", *Materials and Design*, No. 29, pp. 1099-1109.

[6] SCHMIDOVÁ E., ŠVANDA P., VESELÝ D., KALENDOVÁ A. Mechanism of degradation of stabilized corrosion-resistant steel during the welding cycle. Anti-Corrosion Methods and Materials, vol. 56, Number 4 2009, str. 206-217.(2009) ISSN 0003-5599

[7] *Koroze a ochrana materiálů,* učební text pro prezenční studium. Ústí nad Labem : Fakulta výrobních technologií a managementu Univerzity J. E. Purkyně.

[8] Korozivzdorné oceli - vlastnosti [online]. Brusel, Belgie : Euro Inox, 2002, 2010 [cit.
2011-03-19]. Dostupné z WWW: http://www.euro-

inox.org/pdf/map/StainlessSteelProperties_CZ.pdf>. ISBN 2-87997-082-2.

[9] hodnocení vzorků - Fakulta chemicko - technologická

PŘÍLOHY

Příloha č. 1 Přehled vzorků po vyndání z korozní komory.





1A

1B





2A

2B





3A





4A

4B

















6B







8A

8B





9A





10A



11A



10B







12A

12B





13A



14A



15A







Označení		Non	ma					
podle DIN	Mat.	c	Cr	Mo	Ni	ostatní	EN 10	8800
	číslo						díl 2	dîl
			feritické	é a martema	itické oceli			
X2CrNi12	1.4003	<u><</u> 0,03	10,5/12,5		0,30/1,00	N <u>≪</u> 0,03	x	x
X2CrTi12	1.4512	₹0,03	10,5/12,5			Ti6x (C+N) bis 0,65	×	
X2Cr1117	1.4520	<u>40,025</u>	16,0/18,0	· · · · · ·		N_0,015TI0,30/0,60	x	
X12Cr13	1.4006	0,08/0,15	11,5/13,5		<u>(0,75</u>		×	1 2
X20Cr13	1,4021	0,16/0,25	12,0/14,0	0.0/1.2	(1.0		<u> </u>	1 3
X30Cr13	1.4120	0.26/0.35	12,0/14,0	0,9/1,5	<u>~1,0</u>			
X39Cr13	1.4031	0.36/0.42	12 5/14 5				Q .	1
X46Cr13	1.4034	0,43/0.50	12.5/14.5				2	
X50CrMoV15	1.4116	0.45/0.55	14,0/15,0	0,50/0,80		V0.10/0.20	×	
X55CrMo14	1.4110	0,48/0,60	13,0/15,0	0,50/0,80		V(0,15	- 28	- 0
X5CrNiMoTi15-2	1.4589	≤0,08	13,5/15,5	0,20/1,20	1,0/2,5	Ti0,3/0,5	1	
X3CrNiMo13-4	1.4313	<u><</u> 0,05	12,0/14,0	0,3/0,7	3,5/4,5	N20,02	×	2
X4CrNiMo16-5-1	1.4418	<0,06	15,0/17,0	0,80/1,50	4,0/6,0	N <u>x</u> 0,02	×	2
K6Cr17	1.4016	<0,08	16,0/18,0				×)
X6CrMo17-1	1.4113	<u><</u> 0,08	16,0/18,0	0,9/1,4			×	,
K3CrTi17	1.4510	₹0,05	16,0/18,0			Ti4x (C+N) +0,15-0,80	×	
K3CFND17	1.4511	10,05	16,0/18,0	0 20/0 /0		ND 12XC DIS 1,00	×	
X14CIM0517	1.4104	0,10/0,17	15,5/1/,5	0,20/0,60		P(0,04050,15/0,35		
X17CrN116.2	1.4105	0 12/0 22	15 0/17 0	0,20/0,60	1 5/2 5	P <u>1</u> 0,04050,1570,35		1 (
X39CrMo17-1	1 4122	0.33/0.45	15 5/17 5	0.8/1.3	(1.0		×	
X90CrMoV18	1.4112	0.85/0.95	17.0/19.0	0.9/1.3	24,0	V0.07/0.12	0	
X105CrMo17	1.4125	0.95/1.20	16.0/18.0	0.4/0.8		10101/0112		1 3
X2CrMoTi18-2	1.4521	(0.025	17.0/20.0	1.8/2.5		Ti4x (C+N) +0.15-0.80	×	°
	1000000				(N <u>⊴</u> 0,03		
			auster	niticko-feriti	cké oceli		- 25	
X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	<u><0,03</u>	21,0/23,0	2,5/3,5	4,5/6,5	N0,10/0,22	×	×
X2CrNiMoCuWN25-7-4	1.4501	<u>∢</u> 0,03	24,0/26,0	3,0/4,0	6,0/8,0	N0,20/0,30 Cu0,5/1,0	×	,
	I				ecoli	w0,5/1,0	1	
	1	r		lustennicke	ocen	70/20/0	1	_
X5CrNi18-10	1.4301	≤0,07	17,0/19,5		8,0/10,5	N_0,11	×	2
K4CrNi18-12	1.4303	₹0,06	17,0/19,0		11,0/13,0	N <u>@</u> 0,11	×	1 8
X8CrNIS18-9	1.4305	≤0,10	17,0/19,0		8,0/10,0	Pc0,045 S0,15/0,35	×	1
V0C-4010-11	1 4206	10.02	10 0/20 0		10.0/12.0	Ng0,11 Cug1,00		- s
X2CINI19-11	1,4300	10,03	17 5/10 5		8 0/10 0	No 11	1 0	1 (
X2CrNIN18-10	1.4311	10,03	17 0/19 5		8 5/11 5	NO 12/0 22	L Q	
X6CrNiTi18-10	1.4541	10.08	17.0/19.0		9.0/12.0	Ti5xC bis 0.70	l û	
X6CrNiNb18-10	1.4550	(0.08	17.0/19.0		9.0/12.0	Nb10xC bis 1.0	x	
X10CrNi18-8	1.4310	0.05/0.15	16,0/19,0	<0,80	6,0/9,5	N(0,11	×	
And the second of the local	1.4318	(0,03	16,5/18,5	1322,9433	6,0/8,0	N0,10/0,20	x	- 1
X2CrNIN18-7		1007	165/185	2.0/2.5	10,0/13,0	N <u>⊲</u> 0,11	×	
X2CrNIN18-7 X5CrNiMo17-12-2	1.4401	10,07	10,0/10,0		and the second se	AL-0. 4 4		
X2CrNIN18-7 X5CrNiMo17-12-2 X2CrNiMo17-12-2	1.4401 1.4404	<u><0,07</u> <0,03	16,5/18,5	2,0/2,5	10,0/13,0	N <u>9</u> 0,11	^	
X2CrNIN18-7 X5CrNIMo17-12-2 X2CrNIMo17-12-2 X6CrNIMoT117-12-2	1.4401 1.4404 1.4571	<u><</u> 0,07 <u><</u> 0,03 <u><</u> 0,08	16,5/18,5 16,5/18,5	2,0/2,5 2,0/2,5	10,0/13,0 10,5/13,5	Ng0,11 Ti5xC b is 0,70	x	8
X2CrNIN18-7 X5CrNIM017-12-2 X2CrNIM017-12-2 X6CrNIM0Ti17-12-2 X1CrNIM0Ti18-13-2	1.4401 1.4404 1.4571 1.4561	<u>≤</u> 0,07 <u>≤</u> 0,03 <u>≤</u> 0,08 <u>≤</u> 0,2	16,5/18,5 16,5/18,5 16,5/18,5 17,0/18,5	2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5	10,0/13,0 10,5/13,5 11,5/13,5	Ng0,11 Ti5xC b is 0,70 Ti0,40/0,60	Ŷ	
X2CrNIM18-7 X5CrNIM017-12-2 X2CrNIM017-12-2 X6CrNIM0T17-12-2 X1CrNIM0T118-13-2 X1CrNIM0N25-25-2	1.4401 1.4404 1.4571 1.4561 1.4465	(0,07 (0,03 (0,08 (0,2 (0,02	16,5/18,5 16,5/18,5 17,0/18,5 24,0/26,0	2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5	10,0/13,0 10,5/13,5 11,5/13,5 22,0/25,0	NO.11 Ti5xC bis 0,70 Ti0,40/0,60 N0,08/0,16	x	
X2CrNIM138-7 XSCrNIM017-12-2 X6CrNIM017-12-2 X6CrNIM0T17-12-2 X1CrNIM0T118-13-2 X1CrNIM0T18-13-2 X1CrNIM0N17-13-3 X2CrNIM0N17-13-3	1.4401 1.4404 1.4571 1.4561 1.4465 1.4429	(0,07 (0,03 (0,08 (0,2 (0,02 (0,02 (0,03)	16,5/18,5 16,5/18,5 17,0/18,5 24,0/26,0 16,5/18,5	2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5 2,5/3,0	10,0/13,0 10,5/13,5 11,5/13,5 22,0/25,0 11,0/14,0	N0,11 Ti5xC bis 0,70 Ti0,40/0,60 N0,08/0,16 N0,12/0,22	×	
X2CrNIN18-7 X5CrNIM017-12-2 X2CrNIM017-12-2 X1CrNIM0T117-12-2 X1CrNIM0T118-13-2 X1CrNIM0N25-25-2 X2CrNIM0N17-13-3 X2CrNIM018-14-3 X2CrNIM018-14-3 X2CrNIM018-14-3	1.4401 1.4404 1.4571 1.4561 1.4465 1.4429 1.4435	(0,07 (0,03 (0,08 (0,2 (0,02 (0,03 (0,03) (0,05	16,5/18,5 16,5/18,5 17,0/18,5 24,0/26,0 16,5/18,5 17,0/19,0	2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5 2,5/3,0 2,5/3,0 2,5/3,0	10,0/13,0 10,5/13,5 11,5/13,5 22,0/25,0 11,0/14,0 12,5/15,0	N0,11 Ti5xC b is 0,70 Ti0,40/0,60 N0,08/0,16 N0,12/0,22 N0,11	×	
X2CrNIM18-7 X5CrNIM017-12-2 X5CrNIM017-12-2 X6CrNIM017-12-2 X1CrNIM0T18-13-2 X1CrNIM0N125-25-2 X2CrNIM0N17-13-3 X2CrNIM017-13-3 X3CrNIM017-13-3 X3CrNIM017-13-3	1.4401 1.4571 1.4561 1.4465 1.4429 1.4435 1.4436 1.4436	<u>(0,07</u> <u>(0,03</u> <u>(0,08</u> <u>(0,02</u> <u>(0,03</u> <u>(0,05</u> <u>(0,07</u>)	16,5/18,5 16,5/18,5 17,0/18,5 24,0/26,0 16,5/18,5 17,0/19,0 16,5/18,5 23,0/26,0	2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5 2,5/3,0 2,5/3,0 2,5/3,0	10,0/13,0 10,5/13,5 11,5/13,5 22,0/25,0 11,0/14,0 12,5/15,0 10,5/13,0	N0,11 Ti5xC bis 0,70 Ti0,40/0,60 N0,08/0,16 N0,12/0,22 N0,11 N0,10 N0,30(0,50 Nb/0,15	×××××	
X2CrNiN18-7 X5CrNiM017-12-2 X5CrNiM017-12-2 X6CrNiM017-12-2 X1CrNiM0T18-13-2 X1CrNiM0N125-25-2 X2CrNiM0N17-13-3 X2CrNiM018-14-3 X3CrNiM017-13-3 X2CrNiM0N25-18-5-4 X2CrNiM0N17-13-5	1.4401 1.4404 1.4571 1.4561 1.4465 1.4429 1.4435 1.4436 1.4565	€0,07 €0,03 €0,08 €0,2 €0,02 €0,03 €0,03 €0,05 €0,03 €0,03	16,5/18,5 16,5/18,5 17,0/18,5 24,0/26,0 16,5/18,5 17,0/19,0 16,5/18,5 23,0/26,0 16,5/18,5	2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5 2,5/3,0 2,5/3,0 2,5/3,0 3,0/5,0 4,0/5,0	10,0/13,0 10,5/13,5 11,5/13,5 22,0/25,0 11,0/14,0 12,5/15,0 10,5/13,0 16,0/19,0 12,5/14,5	N0,11 Ti5xC bis 0,70 Ti0,40/0,60 N0,08/0,16 N0,12/0,22 N0,11 N0,30/0,50 Nb<0,15 Mn3.5/6 5	****	
X2CrNiN18-7 X5CrNiM017-12-2 X5CrNiM017-12-2 X6CrNiM017-12-2 X1CrNiM0N18-13-2 X1CrNiM0N18-13-3 X2CrNiM018-14-3 X3CrNiM018-14-3 X3CrNiM017-13-3 X2CrNiM017-13-5 X2CrNiM0N17-13-5 X1NiCrM0CuN25-20-5	1.4401 1.4404 1.4571 1.4561 1.4465 1.4429 1.4435 1.4436 1.4565 1.4439 1.4539	(0,07 (0,03 (0,08 (0,2 (0,02 (0,03 (0,03 (0,03 (0,03 (0,02)	16,5/18,5 16,5/18,5 17,0/18,5 24,0/26,0 16,5/18,5 17,0/19,0 16,5/18,5 23,0/26,0 16,5/18,5 19,0/21,0	2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5 2,5/3,0 2,5/3,0 2,5/3,0 3,0/5,0 4,0/5,0	10,0/13,0 10,5/13,5 11,5/13,5 22,0/25,0 11,0/14,0 12,5/15,0 10,5/13,0 16,0/19,0 12,5/14,5 24,0/26,0	N0,11 Ti5xC bis 0,70 Ti0,40/0,60 N0,08/0,16 N0,12/0,22 N0,11 N0,30/0,50 Nb<0,15 Mn3,5/6,5 N0,12/0,22	****	
X2CrNIN18-7 X5CrNIM017-12-2 X5CrNIM017-12-2 X1CrNIM017-12-2 X1CrNIM017-13-2 X1CrNIM0N25-25-2 X2CrNIM018-14-3 X2CrNIM018-14-3 X3CrNIM017-13-3 X2CrNIM017-13-5 X1NICrM0CuN25-20-5 X1NICrM0CuN25-20-7	1.4401 1.4404 1.4571 1.4561 1.4465 1.4429 1.4435 1.4436 1.4565 1.4439 1.4539 1.4539	0,07 0,08 0,02 0,03 0,02 0,03 0,03 0,03 0,03 0,03 0,03 0,03 0,03 0,03 0,03 0,03 0,03 0,03 0,03 0,02	16,5/18,5 16,5/18,5 17,0/18,5 24,0/26,0 16,5/18,5 17,0/19,0 16,5/18,5 23,0/26,0 16,5/18,5 19,0/21,0	2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5 2,0/2,5 2,5/3,0 2,5/3,0 2,5/3,0 3,0/5,0 4,0/5,0 4,0/5,0 6,0/7,0	10,0/13,0 10,5/13,5 11,5/13,5 22,0/25,0 11,0/14,0 12,5/15,0 10,5/13,0 12,5/14,5 24,0/26,0 24,0/26,0	N0,11 T5xC bis 0,70 Ti0,40/0,60 N0,08/0,16 N0,12/0,22 N0,11 N0,30/0,50 Nb<0,15 Mn3,5/6,5 N0,12/0,22 Cu1,2/2,0 N0.15	**	2

Příloha č. 2 Chemické složení vybraných korozivzdorných ocelí

Druh oceli		Tvar výrobku ¹⁾ Tloušťka nebo průměr mm max.		Mez 0,2% ²⁾ podélně napříč		Pevnost v tahu N/mm²	Tažnost ³⁾ % min.	Odolnost proti mezikrystalové korozi	
Zkratka	Materiál	Materiál		N/m	N/mm ² min.			v dodaném stavu	ve svařov. stavu
X2CrNi12	1.4003	1.4003 SV TV P D, T	6 12 25 100	280 280 250 260	320 320 280	450 / 650 450 / 650 450 / 650 450 / 600	20 20 18 20	ne	ne
X2CrTi12	1.4512	SV T.V.	6 12	210 210	220 220	380 / 560 380 / 560	25 25	ne	ne
X6Cr17	1.4016	SV TV P D, T	6 12 25 100	260 240 240 240	280 260 260	450 / 600 450 / 600 430 / 630 400 / 630	20 18 20 20	ano	ne
X3CrTi17	1.4510	SV TV	6 12	230 230	240 240	420 / 600 420 / 600	23 23	ano	ano
X3CrNb17		SV	6	230	240	420 / 600	23	ano	ano
X6CrMo17-1	1.4113	SV TV D, T	6 12 100	260 260 280	280 280	450 / 630 450 / 630 440 / 660	18 18 18	ano	ne

Legenda:

- 1) SV – za studena válcovaný pás; TV – za tepla válcovaný pás; P – plech; T – tyčová ocel; D – drát
- 2) u válcovaného drátu platí jen hodnoty pevnosti v tahu 3)
 - pro pás v tloušť ce $< 3 \text{ mm} \text{ A}_{80 \text{ mm}}$, jinak A₅

Příloha č. 3 Mechanické vlastnosti vybraných korozivzdorných feritických ocelí

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Struktura martenzitické oceli	. 11
Obr. 2 Struktura feritické oceli	. 12
Obr. 3 Vliv legujících prvků na vlastnosti ocelí	. 16
Obr. 4 Schaefflerův diagram	. 18
Obr. 5 Přerozdělení delta feritu v TOO	. 19
Obr. 6 Vztahy mezi korozí a charakteristikou svaru	. 20
Obr. 7 Lokální galvanický článek.	. 22
Obr. 8 Pásma interkrystalického poškození	. 24
Obr. 9 Dekoheze zrn na rozhraní TOO a neovlivněného základního materiálu	. 25
Obr. 10 Struktura neovlivněné oceli 1.4510	. 26
Obr. 11 Distribuce karbidů Cr u linie ztavení	. 26
Obr. 12 Vznik sigma fáze v souvislosti s výskytem delta-feritu v austenitu	. 34
Obr. 13 Výřez vzorků pro experiment	. 36
Obr. 14 Vzorky po vytažení korozní komory	. 38
Obr. 15 Vzorek č.2	. 39
Obr. 16 Vzorek č.13	. 39
Obr. 17 vzorek 5	. 40
Obr. 18 vzorek č.6	. 40
Obr. 19 Důlková koroze	. 42
Obr.20 Důlková koroze v základním materiálu	. 42
Obr.21 Zhrubnutí zrn v TOO	. 43
Obr.22 Bodová koroze	. 44
Obr.23 Detail selektivní koroze	. 45
Obr. 24 Postup selektivní koroze	. 46
Obr. 25 Struktura neovlivněného materiálu oceli 1.4016	. 47
Obr. 26 Vertikální řez rovnovážného diagramu Fe-C-Cr pro 17%Cr	. 48
Obr. 27 Obr. III.3 – TOO oceli 1.4016- Přídavný materiál jakosti 1.437	. 49
Obr. 28 Detail pásma "B"	. 51
Obr. 29 Detail pásma "B"	. 51
Obr. 30 Lomová plocha – vzorek č. 10	. 55
Obr. 31 Lomová plocha – vzorek č. 10	. 55

Obr. 32 Povrch s důlkovou korozí	56
Obr. 33 Detail korozního důlku	56
Obr. 34 Defektní interkrystalický lom	57
Obr. 35 Lomová plocha mimo defektní lom	57

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Skupiny korozivzdorných ocelí dle chemického složení	10
Tab. 2 Význam materiálových čísel pro korozivzdorné oceli	10
Tab. 3 Vliv obsahu uhlíku na tvrdost martenzitických korozivzdorných ocelí dle HRC.	12
Tab. 4 Vliv obsahu uhlíku na tvrdost martenzitických korozivzdorných ocelí dle HV	12
Tab. 5 Chemické složení oceli 1.4016	35
Tab. 6 Přehled nátěrů na deskách	37
Tab. 7 Hodnocení vzorků	41
Tab. 8 Pevnostní parametry oceli	52

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Mechanické parametry vzorků		
Graf 2 Meze kluzu vzorků	53	
Graf 3 Tahový diagram vzorků č. 2 a 13		
Graf 4 Tahový diagram vzorků č.10 a 13		