

Technická univerzita v Liberci
FAKULTA STROJNÍ
Katedra materiálů

DISERTAČNÍ PRÁCE

K získání akademicko - vědeckého titulu doktora v oboru

STROJÍRENSKÁ TECHNOLOGIE

Ing. Martin Opa

Korozní a materiálové problémy v náročných a ekologicky
významných prostředích

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146071333

Školitel: Doc. Ing. Karel Daďourek CSc., TUL

Liberec

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Univerzitní knihovna
Varoněžská 1329, Liberec 1
PSC 461 17

Leden 2000

olr. tat. graf

U334

KH7
1302, 46 s. přeb.
1 vol. přeb. - CD Rom

Poděkování

Nejprve bych chtěl poděkovat Ing. V. Mojžíšovi, Prof. Ing. V. Číhalovi CSc., Ing. M. Březinovi a Petře Líbalové, bez nichž by tato práce jen těžko vznikla. Můj dík patří také všem pracovníkům Státního výzkumného ústavu ochrany materiálů v Praze na Jenerálce a vedení firmy HC electronics s.r.o. za poskytnutou technickou podporu. Dále bych rád poděkoval Ing. J. Macákovi CSc. a celému osazenstvu Ústavu energetiky na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Za dobré rady děkuji Ing. J. Dobříckému CSc. a R. Gottsteinovi z dnes již neexistujícího oddělení metalurgie v ZVU a.s. V neposlední řadě bych poděkoval Doc. Ing. K. Daďourkovi CSc., Doc. Ing. P. Loudovi CSc., Prof. Kratochvilovi a všem zaměstnancům Katedry materiálů TUL. Na závěr ještě jedno poděkování paní Ing. Beránkové z firmy Tedico se sídlem v Chomutově.

Summary:

The subject of this dissertation thesis was to analyse the wide spectrum of corrosion and material problems in exacting and ecological important environments, first of all in flue gas desulphurisation (FGD) systems in power stations combustion fossil fuels.

There exists evidence that sulphur dioxide, produced by combustion of coal, forms toxic substances that are dangerous to the living environment.

Large part of this paper is about application of unique corrosion probes installed in flue gas ducts in power stations. The corrosion probes are welded together from the sample tubes of stainless steels and nickel alloys. These materials could be used for construction of the FGD, heating plants, refuse incinerating plants and others.

The one of corrosion problems in FGD systems is intergranular attack which often occurs in heat influenced areas of welds. For the non-destructive testing of resistance to intergranular corrosion is suitable EPR test method.

The Electrochemical Potentiokinetic Reactivation method is used for measuring of the degree of sensitisation to intergranular corrosion of stainless steels and nickel alloys now.

This thesis includes some results of EPR tests a suitable materials for corrosion control in FGD units.

In the experimental part of this work was implemented two head intentions:

The first intention of this work was to set up program for the calculation thermic and temperature conditions on corrosion probes.

The second intention was to extend the EPR method for the group of nickel alloys.

Anotace:

Předložená disertační práce se zabývá širokým spektrem korozních materiálových problémů v náročných a ekologicky významných prostředích, především v odsiřovacích zařízeních tepelných elektráren spalujících fosilní paliva.

Existují důkazy o tom, že oxid siřičitý produkovaný při spalování uhlí vytváří toxické substance, které jsou nebezpečné životnímu prostředí.

Velká část této studie byla věnována aplikaci speciálních korozních sond instalovaných ve spalínovodech tepelných elektráren. Korozní sondy jsou posvářeny ze vzorků trubek z korozivzdorných ocelí a niklových slitin. Tyto materiály by se mohly používat v konstrukcích odsiřovacích zařízení, tepláren, spaloven odpadů a podobných provozů.

Jedním z korozních problémů v odsiřovacích zařízeních je mezikrystalová koroze, které se často vyskytuje v teplem ovlivněných oblastech svarových spojů. Pro testování odolnosti vůči mezikrystalové korozi bez porušení je vhodná EPR metoda.

Elektrochemická potenciokinetická reaktivační metoda je používána pro měření stupně zcitlivění k mezikrystalové korozi v korozivzdorných ocelích a nyní i v niklových slitinách.

Disertační práce obsahuje výsledky EPR testů materiálů vhodných pro korozní ochranu v jednotkách odsiřovacích zařízení.

V experimentální části jsou uskutečněny dva hlavní záměry této práce:

Prvním záměrem práce bylo sestavit program pro výpočet aktuálních tepelných a teplotních poměrů na korozní sondě.

Druhým záměrem bylo rozšíření EPR metody pro skupinu niklových slitin.

OBSAH:

Seznam použitých veličin a značek	1
Úvod	3

Teoretická část:

1. Podmínky v FGD	5
2. Znečišťující látky ve spalínách - rosný bod	6
3. Koroze pod rosným bodem	9
4. Druhy korozního napadení v odsiřovacích zařízeních	12
4.1 Celková - rovnoměrná koroze pod rosným bodem	12
4.2 Důlková koroze (bodová koroze, pitting)	12
4.3 Štěrbinová koroze	13
4.4 Korozní praskání (pod napětím)	13
4.5 Mezikrystalová koroze	14
4.6 Korozní únava	16
4.7 Erozní koroze	16
4.8 Galvanická koroze	16
5. Pasivita	17
6. Korozní chování kovových materiálů v odsiřovacích zařízeních	18
6.1 Uhlíkové oceli a nízkolegované oceli	18
6.2 Martensitické a feritické oceli	18
6.3 Austenitické oceli	18
6.4 Feriticko-austenitické (duplexní) korozivzdorné oceli	19
6.5 Titan a jeho slitiny	19
6.6 Nikl a jeho slitiny	20
6.6.1 Alloy C-276 (Nicrofer 5716 hMoW) Hastelloy C-276	22
6.6.2 Alloy 625 (Nicrofer 6020 hMo) Inconel 625	22
6.6.3 Alloy 825 (Nicrofer 4221) Incolloy 825	23
6.6.4 Alloy 59 (Nicrofer 5923 hMo)	23
6.6.5 Alloy 31 (Nicrofer 3127 hMo)	24
7. Teorie zcitlivění hranic zrn vůči mezikrystalové korozi	25
7.1 Teorie ochuzení	25
7.2 Teorie pnutí	25
7.3 Teorie mikročlánků	25
8. Vliv různých faktorů na mezikrystalovou korozi	25
8.1 Vliv chemického složení	26
8.2 Vliv tepelného ovlivnění	27
8.3 Vliv dalších faktorů	28
9. Prevence mezikrystalové koroze	28
10. Zkoušky odolnosti proti mezikrystalové korozi	29
10.1 Straussova zkouška	29
10.2 Huey test	29
10.3 Streicherův test	30
10.4 Zkouška v kyselině chlorovodíkové	31
11. Elektrochemické metody hodnocení odolnosti proti korozi	32
12. Princip potenciostatu	33
13. Potenciokinetická polarizační křivka	33

14. Vliv slitinových prvků na tvar polarizační křivky	36
13.1 Vliv chromu	36
13.2 Vliv niklu	36
13.3 Vliv molybdenu a dalších prvků	37
15. Elektrochemické potenciokinetické reaktivační testy pro kontrolu svarových spojů ...	37
16. Princip elektrochemické potenciokinetické reaktivační metody	37
17. Popis EPR testu	39
18. Kovové materiály používané pro korozní ochranu a simulace podmínek jejich funkce v odsiřovacích zařízeních	41
18.1 Oblasti použití korozivzdorných niklových slitin v FGD	41
18.2 Vliv kyseliny sírové	41
18.3 Vliv iontů těžkých kovů	43
18.4 Působení kyslíku a roztoků kyseliny sírové	45
18.5 Vliv halogenidových iontů	45
19. Použití kovových materiálů pro odsiřovací zařízení z pohledu zpracovatelnosti	48
20. Koncept tapetování - tenkostěnného vykládání	51
21. Použití plátovaných materiálů	53

Experimentální část:

22. Koncepce a úpravy korozních sond	55
23. Použité přídavné svařovací materiály, výroba a instalace sondy	58
24. Chemické složení spalin	61
25. Výpočet aktuálních tepelných a teplotních poměrů na sondě	63
26. Popis programu	63
26.1 Výpočtová (vysvětlovací)část	65
26.2 Programová část	67
26.3 Část grafického znázornění průběhů teplot po délce sondy	68
27. Program pro výpočet teplotních a tepelných poměrů na korozní sondě	68
28. Vliv objemového průtoku chladicí vody	90

Laboratorní oddíl experimentální části disertační práce:

29. Přehled materiálů zkoušených v laboratorních podmínkách	92
30. Vhodná tepelná ovlivnění	93
30.1 Určení velikosti zrna	97
31. Podmínky a postup měření při EPR testu	97
32. Volba chemického složení elektrolytu	98
33. Opakovatelnost EPR testu na jednom místě vzorku	99
34. Potenciostat a spolupracující zařízení	100
35. Korozní cela	100
36. Výpočet plochy hranic zrn	102
37. Výpočet reaktivačního poměru při DL-EPR testu	102
38. Popis tabulek s údaji z měření	103
39. Diskuse výsledků	105
39.1 Výsledky z korozních sond	105
39.2 Výsledky potenciokinetických měření	107
40. Nástin ekonomického řešení	112
41. Závěr	115

42. Seznam použité literatury	117
43. Seznam příloh	120
Přílohy	

Seznam použitých veličin a značek

(Přehled veličin a jejich jednotek)

Označení	Název	Jednotka
A	Tažnost	[%]
A _S	Ohraničená měřená plocha vzorku (vymezená PTFE těsněním)	[cm ²]
C	Konstanta kritériální rovnice	[1]
D	Průměr segmentu	[m]
F	Faradayova konstanta ($F = 96484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)	[coulomb · mol ⁻¹]
G	Číslo velikosti zrna	[1]
G	Hmotnostní průtok	[kg · s ⁻¹]
HB10	Jednotka tvrdosti dle Brinella	[N/mm ²]
I	Elektrický proud	[A]
i	Entalpie	[J · kg ⁻¹]
J _p	Kritická pasivační proudová hustota	[A/cm ²]
J _r	Maximální proudová hustota na reaktivační větvi	[A/cm ²]
(J _r /J _p)	Reaktivační poměr	[1]
(J _r /J _p) _{GBA}	Reaktivační poměr	[1]
k	Součinitel přestupu tepla	[W · m ⁻¹ · K ⁻¹]
L	Délka segmentu	[m]
M	Atomová nebo molekulová hmotnost látky	[g · mol ⁻¹]
m	Konstanta kritériální rovnice	[1]
m	Množství zreagované látky	[g]
m	Počet zrn na mm ²	[1/mm ²]
n	Konstanta kritériální rovnice	[1]
n	Mocnoství zreagované látky (množství vyměněných elektronů během elektrodové reakce)	[1]
Nu	Nusseltovo číslo	[1]
O	Objemový průtok	[m ³ · s ⁻¹]
P	Plocha průřezu spalinovodu	[m ²]
Pr	Prandtlovo číslo	[1]
Q	Tepelný tok nebo teplený výkon	[W]
Q _p	Pasivační náboj	[coulomb]
Q	Prošlý elektrický náboj	[coulomb]
Q _r	Reaktivační náboj	[coulomb]
(Q _r /Q _p)	Reaktivační poměr	[1]
(Q _r /Q _p) _{GBA}	Reaktivační poměr	[1]
Re	Reynoldsovo číslo	[1]
R _m	Mez pevnosti v tahu	[MPa]
R _{p0,2}	Mez pružnosti v tahu (při 0,2 % trvalé deformace)	[MPa]
rv	Rychlost chladicí vody	[m · s ⁻¹]
rw	Rychlost spalin	[m · s ⁻¹]
S _A	Plocha hranice zrna	[mm ² nebo cm ²]
s	Tloušťka stěny segmentu	[m]
t	Čas	[s]

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Seznam použitých značek	Strana 2
-------------------------	---	-------------

Označení	Název	Jednotka
t	Teplota	[°C]
T	Teplota	[K]
α	Součinitel přestupu tepla	$[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$
λ	Součinitel tepelné vodivosti	$[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$
ρ	Hustota	$[kg \cdot m^{-3}]$

Značka/Zkratka	Popis
EPR test (metoda)	elektrochemický(-á) potenciokinetický(-á) reaktivační test (metoda)
FGD	flue gas desulphurisation - systems odsíření kouřových plynů
MAG	způsob svařování tavnou kovovou elektrodou v ochranné aktivní atmosféře
MIG	způsob svařování tavnou kovovou elektrodou v ochranné inertní atmosféře
ROS	ruční obloukové svařování
UTP	značka výrobce svařovacích přídavných materiálů firmy UTP
WIG, TIG	způsob svařování netavnou wolframovou elektrodou v ochranné inertní atmosféře

Název slitiny Alloy C-276 je příkladem zažitého označení výrobců niklových slitin.

Cronifer a Nicrofer jsou obchodní značky společnosti Krupp-VDM AG.

Sanicro je obchodní značka společnosti Sandvik Steel AB.

Hastelloy je obchodní značka společnosti Haynes International, Inc.

U ocelí označených pouze číslem (např. 304) nebo písmeny a číslem (např. Type 316L) se jedná o americké označení dle AISI.

Uranus je obchodní značka firmy Creusot Loire Ind.

W.Nr. 1.4462 je příkladem označení slitiny dle německé normy (Werkstoff Nummer).

25.22.2.LMn je příkladem označení přídavných svařovacích materiálů společnosti Sandvik Steel AB.

2RE69, SAF 2205 a SAF 2507 jsou označení materiálů společnosti Sandvik Steel AB.

254SMO a 654SMO jsou označení materiálů firmy Avesta Sheffield AB.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Úvod	Strana 3
-------------------------	--------------------------	-------------

Úvod

Při posuzování všech průmyslových procesů je v dnešní době nejdůležitějším ekologické hledisko. Ve sdělovacích prostředcích jsou nyní na denním pořádku neustálé spory o budoucnosti jaderných elektráren v České republice. Bylo již sice rozhodnuto o dostavbě jaderné elektrárny Temelín, ale termín dokončení je stále ještě v nedohlednu. A tak v současnosti nezbyvá nic jiného, než se věnovat zdokonalování stávajících tepelných elektráren, především jejich odsíření.

Odsiřovací zařízení jsou velmi komplikované a korozně exponované systémy.

Jedním z jejich hlavních problémů je koroze vznikající prostřednictvím kondenzace kyseliny sirové, chlorovodíkové a dalších látek ze spalin při jejich odsířování v různých částech systému.

Hlavními motivy pro tvorbu disertační práce byly:

- nízká životnost stávajících ochranných vrstev použitých v odsiřovacích zařízeních
- získání dokonalejšího popisu tepelných a teplotních poměrů na sondách instalovaných v elektrárnách
- lepší poznání korozních vlastností některých zástupců niklových slitin
- zdokonalení a rozšíření elektrochemické potenciokinetické reaktivační metody na oblast niklových slitin

Tato práce se dotýká mé diplomové práce, v níž jsem navrhoval korozní sondu a prověřoval materiály pro použití v prostředí plyných spalin odsiřovacích zařízení.

Vybranými materiály byly především korozivzdorné niklové slitiny a vysokolegované oceli.

Sondy byly navrženy pro sledování průběhu koroze pod rosným bodem při působení plyných spalin na korozivzdorné materiály. Jsou již používány v odsiřovacích zařízeních elektráren Mělník, Počerady a Prunéřov. Podmínky činnosti sond byly proti původnímu návrhu poněkud pozměněny. Proto byl zpracován program pro nový opravný výpočet tepelných a teplotních parametrů sond pro ověření jejich funkčnosti a možnosti jejich případného použití dalšími uživateli. Korozní sondy jsou nyní koncipovány jako U-trubice umístěné do proudu spalin a zevnitř jsou chlazené vodou. Chlazení je nutné k dosažení rosných bodů jednotlivých kyselin na povrchu sondy. Kondenzací kyselin ze spalin získáme podmínky poměrně přesně odpovídající korozně nejexponovanějším místům daného odsiřovacího zařízení. Sonda je složena z jednotlivých posvářených vzorků trubek zkoušených materiálů, což je asi nejmarkantnějším rozdílem oproti původnímu návrhu [55].

Korozní napadení vzorků se kontrolují po určitých časových intervalech a zaznamenávají se. Účelem takových pozorování je výběr nejvhodnějšího korozivzdorného materiálu, který bude možno použít pro vyložení (slabým plechem - tzv. tapetování) uvnitř ocelové konstrukce nebo na vytvoření konstrukce odsiřovacího zařízení z plátovaných plechů. Takový materiál bude možné použít i pro konstrukci korozně nejnamáhanějších dílů.

Výsledkem korozních testů s použitím korozních sond by v budoucnosti měla být materiálová koncepce vztahená ke konkrétnímu typu chemického složení hnědého uhlí spalovaného v určité elektrárně. Tyto výsledky jsou využitelné nejen pro FGD systémy, ale i pro podobná prostředí, jakými jsou teplárny, spalovny odpadů atd.

Při spojování jednotlivých dílů a dalších součástí svařováním dochází k procesu tepelného ovlivnění materiálu. Tepelné ovlivnění často vede k procesu tepelného zcitlivění vůči mezi-krytalové korozi.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Úvod	Strana 4
-------------------------	--------------------------	-------------

Dále je zde podrobně rozebrána problematika EPR testu vysokolegovaných korozivzdorných slitin, teorii citlivění vůči mezikrystalové korozi a způsoby vzniku jednotlivých korozních napadení v prostředí odsiřovacích zařízení.

Hlavní částí práce je výzkum korozivzdorných materiálů v laboratorních podmínkách prostřednictvím EPR testu. Elektrochemický potenciokinetický reaktivační test je vhodný pro hodnocení vlivu tepelného ovlivnění na mezikrystalovou a jiné druhy místní koroze, které se často vyskytují u svarových spojů používaných při výrobě odsiřovacích zařízení. Byl navržen pro kontrolu korozní odolnosti kovových materiálů bez porušení. Je třeba upozornit čtenáře, že pojem potenciokinetický a potenciodynamický znamená totéž, tento termín se odvíjí od toho, v které zemi se EPR test používá.

Součástí práce byla také konstrukce a výroba nové korozní cely, navržení a vyzkoušení nového chemického složení zkušebních roztoků pro EPR metodu a sestavení přesného postupu pro testování niklových slitin.

Předložená práce si klade tyto cíle:

- seznámit s problematikou koroze v odsiřovacích zařízeních (FGD - Flue Gas Desulphurisation - systems)
- vybrat a popsat materiály vhodné pro FGD
- seznámit s možnostmi protikorozní ochrany v systémech FGD
- vytvořit program pro určení průběhů teplot na povrchu korozní sondy
- vyvinout a popsat vhodné postupy pro EPR testování niklových slitin
- podrobit vybrané niklové slitiny EPR testům

Tato práce se věnuje především problematice niklových slitin, nezahrnuje používání slitin titanu a nekovových materiálů v FGD systémech. Předem je třeba zdůraznit, že EPR testy nebyly prováděny za účelem kompletního otestování náchylnosti vybraných niklových slitin k mezikrystalové korozi. Takový krok by byl velice časově náročný a jistě by nebyl vhodný jako hlavní náplň disertační práce. Důležitějším cílem bylo vyvinutí vhodného chemického složení zkušebních elektrolytů.

1. Podmínky v FGD

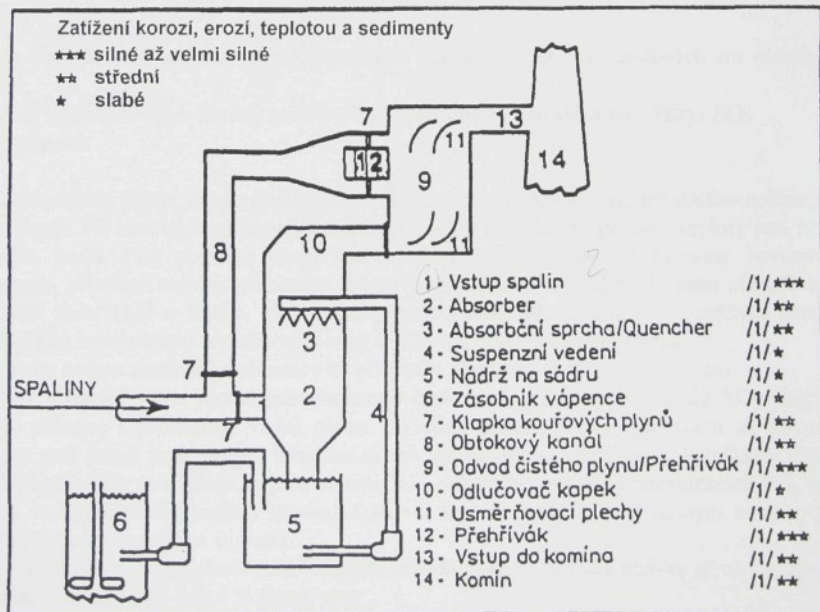
Složení plyných spalin je ovlivněno složením paliva a množstvím vzduchu použitého při spalování. Hlavní složky plyných spalin jsou vodní pára, kyslík uhlíčitý, dusík, přebytečný kyslík a při nedokonalém spalování kyslík uhelnatý. Podle použitého druhu uhlí obsahují spaliny z tepelných elektráren různá množství oxidu siřičitého a sirového, v menší míře anionty fluoru a chlóru. Vodní pára představuje podstatně agresivnější prostředí, než vzduch nebo kyslík uhlíčitý. V praxi často nejde o působení přesně definovaného plynného prostředí, ale o působení média s v čase proměnným chemickým složením, které neobsahuje jen plynnou fázi, ale i částčky pevné (popel, saze, apod.).

Korozní účinek vlastní plynné fáze zplodin hoření závisí na tom, v jakém množství obsahuje palivo síru, která ve spalínách oxiduje vždy na oxid siřičitý a v malé míře na oxid sirový.

Odsíření spalin je odstranění oxidačních produktů síry stejně jako doprovodných plynů HCl/HF chemickým vypíráním, tyto látky se do spalin dostávají z takových paliv, jako jsou kamenné uhlí, hnědé uhlí, olej.

Dle použitého systému se vypírací zařízení dají rozdělit na způsob vypírání s regenerací pracího roztoku, na sprchovací absorpční způsob a způsob vypírání bez regenerace pracího roztoku. Zatímco se ekologicky účelný proces s regenerací pracího roztoku vzhledem k provozním obtížím používá jen omezeně, nachází způsob bez regenerace - „mokrá nebo polosuchá vápená vypírka“ - široké uplatnění na cca 90 % budovaných systémech FGD.

Každý z těchto typů umožňuje dalších asi 200 různých variant (Obr. 1.1).

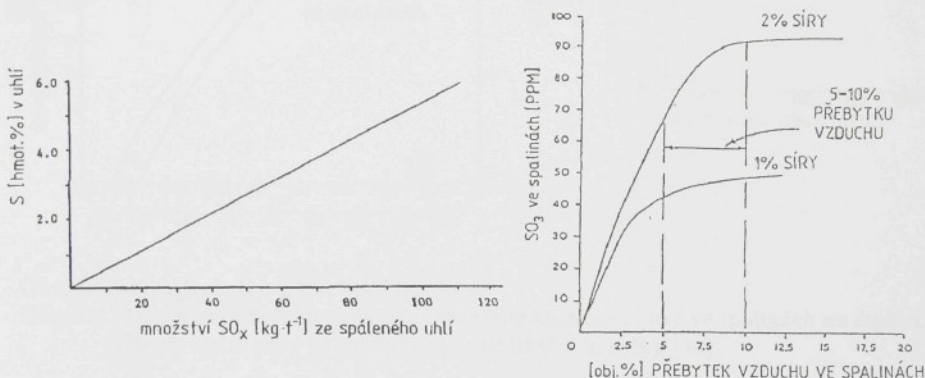


Obr. 1.1 Schematické znázornění zařízení na odsířování kouřových plynů (FGD) na základě alkalické sprchovací absorpční vypírky [16]

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 6
-------------------------	-------------------------------------	-------------

2. Znečišťující látky ve spalínách - rosný bod

Fosilní paliva obsahují podstatné množství síry a dalších nečistot. Síra reaguje s kyslíkem ve vzduchu nebo s oxidačními činidly za vzniku oxidu siřičitého (SO_2) (**Obr. 2.1**) a částečně oxidu sirového (SO_3) (**Obr. 2.2**). V případě uhlí se 1 - 3 % SO_2 zoxidují na SO_3 . Na oxidaci SO_2 na SO_3 má významný vliv relativní vlhkost. V chemickém průmyslu je výroba SO_3 podmíněna katalyzátorem, kterým je oxid vanadičny nebo platina, ale vodní pára může také posloužit stejnému účelu; při vyšší vlhkosti se vyskytuje ve spalínách více SO_3 .



Obr. 2.1 a 2.2 [10]

Zleva obr. 2.1 Závislost vyprodukovaného množství SO_x ve spalínách na obsahu síry v uhlí;

obráz. 2.2 Výsledek vlivu změny množství přebytkového vzduchu na výskyt SO_3 ve spalínách

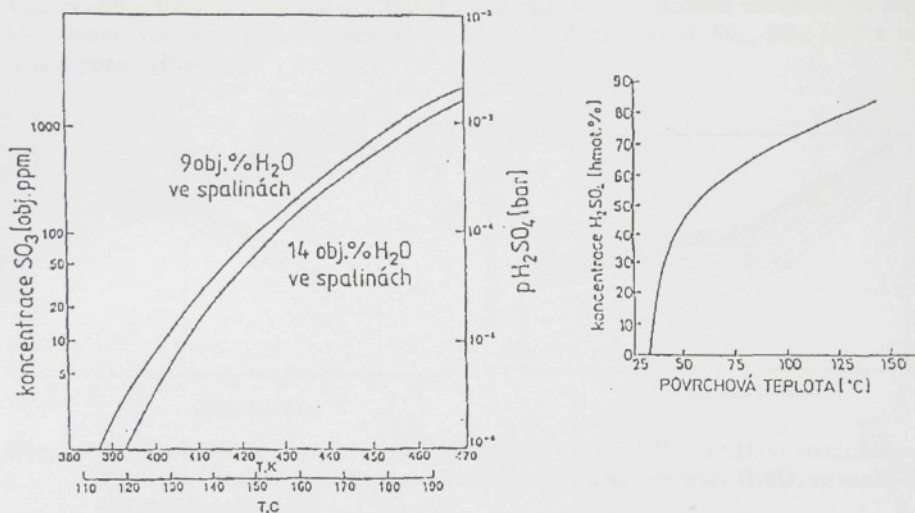
Při ochlazování plynu, obsahujícího SO_3 a H_2O , vznikají páry H_2SO_4 jež dalším ochlazováním kondenzují. Při tom ke kondenzaci jednotlivých látek dochází při poklesu teploty pod hodnotu rosného bodu. Pod pojmem rosný bod bývá označeno místo ve fázovém rovnovážném diagramu, při němž nastává při daném tlaku rovnovážná kondenzace. V tomto případě se musí parciální tlaky H_2O a H_2SO_4 v plynném proudu rovnat příslušným rovnovážným parciálním tlakům nad kondenzující kyselinou. Rosný bod je též určen složením plynu.

Prakticky ovšem nastává kondenzace až při jistém přesycení pod rosným bodem.

Spaliny obsahují velmi jemné submikronové částice až jednotlivé molekuly SO_3 , které jsou pevně svázané s přítomnou vodní párou. Kyselina zůstane v plynném stavu až do poklesu teploty pod rosný bod; potom kyselina sírová kondenzuje, zvláště na chladnějších plochách. Rosný bod spalin se zvyšuje za přítomnosti SO_3 , dokonce v malých koncentracích SO_3 ve spojení s vodou vytváří kyselinu sírovou a jsou-li teploty zařízení pod rosným bodem, potom nastane koroze kyselinou sírovou.

Nebezpečí spojené s účinkem rosného bodu obvykle začíná, jestliže palivo, ať už kapalné nebo plynné, obsahuje více než 1 % hmot. síry.

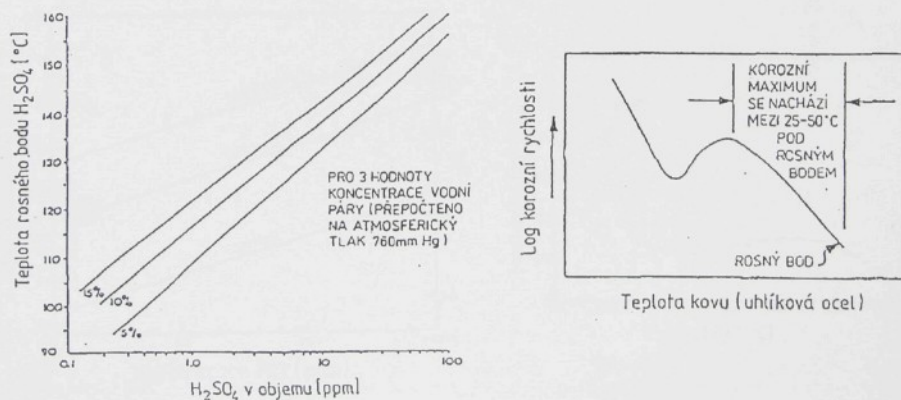
Velmi malé koncentrace SO_3 mohou překvapivě způsobit vysoké rosné body kyseliny (**Obr. 2.3**) a věst ke korozi při vyšších teplotách. Při množství 1 ppm SO_3 se rosný bod nachází asi na 110 °C. Rovnovážná koncentrace kondenzující kyseliny je přímo závislá na teplotě povrchu a mění se od 50 - 80 % při 80 °C až k 80 - 90 % při 150 °C (**Obr. 2.4**).



Obr. 2.3 Křivky rosných bodů kyseliny sírové

Obr. 2.4 Průběh závislosti koncentrace vyloučené kyseliny sírové ve spalínách na teplotě (Obsah vodní páry ve spalínách je přibližně 8 hm. %) [10]

Nížší teplota spalin může v FGD způsobit závažné problémy následkem koroze výměníků tepla. Proto je snahou získat zpět co nejvíce tepla ze spalin, ale bez snížení jejich teploty k rosnému bodu nebo níž (Obr. 2.5, Obr. 2.6).

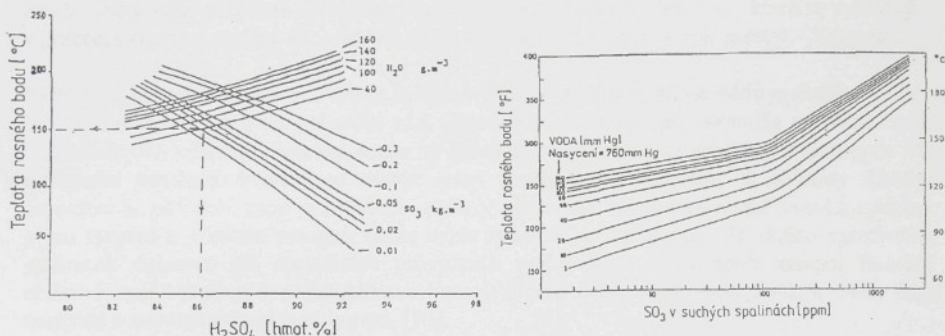


Obr. 2.5 Závislost mezi teplotou rosného bodu a obsahem H_2SO_4 v objemu spalin

Obr. 2.6 Rychlost koroze jako funkce teploty [10]

Toto je v praxi obtížné z důvodu značné změny rosného bodu při měnícím se obsahu SO_3 . Dalším problémem je správné měření teploty rosného bodu: byly zjištěny rozdíly až 50 °C

mezi výsledky dosaženými metodou elektrické vodivosti a kondenzačními metodami při nízkém obsahu SO_3 . Rosný bod kyseliny sírové závisí na složení spalin: SO_2 , SO_3 , H_2O a na obsahu popelu (**Obr. 2.7**).



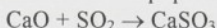
Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 9
-------------------------	-------------------------------------	-------------

Nejobvyklejší technologie odsíření spalin je založena na zkrápění plynu obsahujícího SO_2 vápennou nebo vápencovou suspenzí. V určitých oblastech pračky je neutralizační reakce pouze částečná a vede k místní tvorbě kyseliny sírové, která ve spojení s chloridy nebo fluoridy z uhlí nebo z vody suspenze vytváří agresivní prostředí. Typické podmínky, které se vyskytují v pračce, jsou tyto: teplota $40 - 70^\circ \text{C}$, pH 3 - 5, Cl^- asi 0,1 - 0,5 % a F⁻ mezi 0 - 500 ppm.

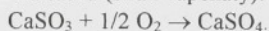
Nebezpečí koroze v pračce se zvyšuje zvláště v případech, kdy rychlost médií je nízká. V těchto oblastech se může pH snížit na 1 (0) a koncentrace chloridů se může zvýšit až na 10 %; jestliže uhlí obsahuje fluoridy, může se obsah fluoridů zvýšit až na několik tisíc ppm. Při odstranění kotelního kamene se roztok stává kyselějším a bohatším na chloridy. Dalším aspektem je odolnost proti opotřebení slitin v některých oblastech, neboť vysoká rychlost plynu spojená s účinkem pevných částic může způsobit erozní korozi. Za těchto agresivních podmínek dokonce při normálních provozních podmínkách a za nepřítomnosti fluoridů uhlíková ocel koroduje a nízkouhlíkové korozivzdorné oceli, např. typu 304L a 316L jsou náchylné k celkové nebo místní korozi. [10]

3. Koroze pod rosným bodem

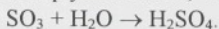
Zjednodušeně můžeme proces mokrého odsířování popsat dle rovnic:



Jedná-li se o postup s výrobou sádry, přibývá rovnice pro oxidaci siřičitanu vápenatého na sádro (síran vápenatý):



V odsířovacích zařízeních existuje mnoho dalších reakcí, které mohou vést ke koroznímu poškození. V pořadí škodlivých vlivů na každý materiál stojí tvorba kondenzátu z kouřových plynů (podkročením teploty rosného bodu) na prvním místě. Síra, přítomná v palivu, se přemění působením kyslíku, obsaženého ve vzduchu za silně exotermní reakce na oxid siřičitý (SO_2). Dále v malém podílu vzniká oxid sírový (SO_3), přičemž rovnováha SO_2/SO_3 je posunována výrazně na stranu SO_2 , jakožto konečného produktu se značným vývojem tepla. Při cca 600°C začíná termický rozpad SO_3 na SO_2 , což podíl SO_3 dále silně omezuje. Ale i přes tento jev, je obsah SO_3 dostatečný, aby docházelo mezi jen ve stopách se vyskytujícím SO_3 a vodní párou přítomnou v surovém plynu k reakci, vedoucí až ke vzniku kyseliny sírové:



Vzhledem k velmi malému výchozímu množství SO_3 obsahuje také kouřový plyn jen malá množství plynné kyseliny sírové (H_2SO_4) (od 1 do 15 objemových ppm). Při ochlazování surového plynu začínají různé plynné součásti kondenzovat (teplota rosného bodu).

Ve spalinách tepelných elektráren jsou dle chemického složení použitého uhlí obsaženy kyselina sírová, kyselina siřičitá, kyselina dusičná, chlorovodík a fluorovodík stejně jako vodní pára. Z nich má nejvyšší rosný bod kyselina sírová, takže hovoříme-li o rosném bodu spalin, rozumí se jím především rosný bod kyseliny sírové. Ta kondenzuje při ochlazování surového plynu z nejvyšších teplot jako první při obvyklých parciálních tlacích kyseliny sírové od 10^{-6} až 10^{-5} barů a vodní páry od 0,02 až 0,5 barů. Praktickými měřeními byl zjištěn rosný bod při $100 - 150^\circ \text{C}$, max. 180°C . Následkem extrémního rozdílu mezi bodem varu vody ($\text{TS} = 100^\circ \text{C}$) a kyseliny sírové ($\text{TS} = 338^\circ \text{C}$) dochází při varu a kondenzaci k oddělení obou složek.

Pro kondenzaci za podmínek dosažení rosného bodu to znamená, že i při velmi malých koncentracích kyseliny sírové ve spalinách dojde k vysoké koncentraci kyseliny sírové v kondenzátu. Hmotnostní podíl kyseliny sírové v kondenzátu se pohybuje v rozmezí 65 - 95 %.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 10
-------------------------	-------------------------------------	--------------

Vysoce koncentrovaná kyselina sírová velmi podstatně ovlivňuje volbu možného použití materiálu. Také obrácený proces, tzn. ohřev studeného, kondenzovaným filmem pokrytého povrchu, vede k extrémním koncentracím kyseliny sírové.

Faktorem určujícím stálost kovového materiálu v podmínkách FGD je tedy jeho odolnost v kontaktu s kyselinou sírovou. Při malém podkročení rosného bodu je vyloučené množství kyseliny sírové nízké, teprve po dalším trvalém ochlazování se její množství v kondenzátu výrazně zvyšuje. Při existenci koncentrované kyseliny a při vysoké teplotě dochází k silné korozi, jak schematicky vysvětluje **Obr. 2.6**. Na základě tohoto diagramu var/rosný bod v systému voda/kyselina sírová však dojde ke zředění kyseliny sírové současně vznikající vodou, takže korozní napadení vysokolegovaných materiálů, tzn. zpravidla s vysokým obsahem niklu, legovaných chromem a molybdenem, se opět snižuje. Lze předpokládat, že maximum agresivity vznikajícího kondenzátu kyseliny sírové leží mezi 25 - 50 ° C pod určeným rosným bodem.

Další přídavné korozní zatížení vzniká vlivem halogenidů (chloridů a fluoridů), které mohou být přítomny jako doprovodné látky ve fosilních palivech (hlušina/soli), ale také použitím vodní suspence ze znečištěné přírodní vody a výchozích produktů samotného odsiřování.

Následkem vysoké rychlosti konverze chlorovodíku (HCl) eventuálně fluorovodíku (HF) s vápencem tvoří se chlorid vápenatý (CaCl_2) a fluorid vápenatý (CaF_2). Chlorid vápenatý disociuje na vápenaté ionty a odpovídající množství chloridových iontů, zatímco fluorid vápenatý zůstává v absorpční suspenzi větším dílem nerozpustný a ihned vypadává. Zatímco množství chloridových iontů získaných jednak ze spalovacího procesu z uhlí, jednak z vody použité pro vápenou suspenzi, se pohybuje kolem hodnoty 1 - 5 % v absorberu, je obsah fluoridových iontů ohraničen množstvím 0,02 %.

Vedle nebezpečí koroze korozivzdorných ocelí v kyselině sírové v aktivním stavu přichází v úvahu také možnost místního korozního napadení v kyselých až neutrálních roztocích, obsahujících chloridové ionty. Také těžké kovy, resp. jejich oxidy a nitráty mohou změnit chemismus prostředí nastavením vysokého redoxpotenciálu. Agresivitu prostředí můžeme volbou přísad k palivu a řízením spalovacího procesu ovlivňovat jen velmi omezeně. Pouze regulací hodnoty pH, omezováním teploty a kontrolou jakosti vody lze ovlivňovat agresivitu prostředí v FGD a tím i životnost použitých konstrukčních materiálů.

Tabulka 3.1 Objasnění příčin koroze na nízkolegovaných korozivzdorných ocelích, která je vyvolaná produkty spalování a provozními podmínkami [16]

Produkty spalování	Provozní podmínky	Objasnění koroze
oxid siřičitý	hodnota pH	důlková koroze
oxid sírový	teplota	štěrbinová koroze
chloridy	pevné látky	korozní praskání
fluoridy	kondenzace kyseliny	mezikrystalová kor.
dusičnany	příprava vody	erozní koroze
oxidy těžkých kovů	rychlost proudění	plošná koroze

V **Tab. 3.1** jsou tyto ovlivňující faktory sumárně seřazeny a je popsáno jejich korozní působení na kovové materiály. Kovové materiály, a to zejména takové, u kterých dochází i k ochraně povrchu pasivací, např. korozivzdorné oceli a niklové slitiny, mohou být podle toho poškozeny lokální korozi, jako např. důlkovou a šterbinovou korozi, mezikrystalovou korozi a korozním praskáním. Erozní poškození otěrem pevnými částicemi, kontaktní koroze a šterbiny jsou dalšími příčinami předčasného vyřazení nevhodně zvolených materiálů z činnosti.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 11
-------------------------	-------------------------------------	--------------

Kromě reakčních mechanismů působí dále specifické rozdíly v palivech. U elektráren spalujících hnědé uhlí dostáváme na zák-ladě jiné výhřevnosti a dalších doprovodných látek v hnědém uhlí teplotu vstupu surových plynů od 170 do 230 ° C na rozdíl od odsiřovacích zařízení u elektráren na spalování kamenného uhlí, jejichž surové plyny mají na vstupu do absorberu asi 130 až 160 ° C.

Je zřejmé, že u obou paliv existuje velké materiálové zatížení, nejen teplotní, nýbrž také chemické. Ze srovnání elektráren na spalování kamenného a hnědého uhlí vyplývá dále, že teplota ve spodní části pračky v případě spalování hnědého uhlí je 65 až 70 ° C a leží o 20 ° C výše než pro kamenné uhlí, kde je 45 až 50 ° C. V absorberu se pak kyselost prostředí nastavuje pufrovacím systémem na konstantní hodnotu.

Při prevenci koroze v jednotkách odsíření spalin se používá následující:

- kovové materiály: plnostěnné nebo plátované plechy z korozivzdorných ocelí a slitin,
- "tapetování" - vyložení tenkými korozivzdornými materiály,
- organické nebo minerální povlaky: pryže, polymery, beton, cihly, keramika,
- zdvojené lamináty (termoset/termoset, termoset/termoplast),
- vláknité vyztužené plasty nebo skelné lamináty.

Materiály na organické bázi, např. pogumování, trpí velkým rozsahem možného poškození následkem permeace vodní páry. Po vyprání kouřových plynů, tj. v části s čistým plynem, liší se elektrárny na hnědé a na kamenné uhlí tím, že zařízení na odsiřování spalin z kamenného uhlí vykazují vysokou úroveň odloučení kapek s odlučováním velkého množství pevných látek, zejména ve svislém směru kanálů čistého plynu.

Odsiřování spalin hnědého uhlí je oproti tomu poměrně čisté, ale vykazuje podle způsobů provozu a izolačního systému mohutnou tvorbu kondenzátu.

Voda používaná pro přípravu skrápěcích roztoků a uhlí jsou dva základní zdroje pro zavedení chloridů do systému. Při použití normální říční vody se chloridy mohou pohybovat v rozsahu od 10 do více než 100 ppm. Jestliže by měla být použita voda z jiných zdrojů, jako je odtahová voda z chladicích věží nebo voda z poloslaných zdrojů, mohou být chloridy přítomny dokonce i ve větších množstvích.

Recirkulace skrápěcích roztoků v systému uzavřeném do smyčky může zapříčinit koncentraci chloridů až 50 000 ppm neboli 5 %. Chloridové ionty v pracím roztoku mají tendenci snižovat pH roztoku (při konstantním stechiometrickém poměru vápence) a následně způsobit snížení účinnosti odstraňování SO₂. Výběr materiálů je těsně spjat s typem procesu a podmínkami systému odsíření spalin.

Hodnoty pH 2 nejsou neobvyklé. Agresivita prostředí v FGD bude proto určována zejména rovnováhou mezi kyselinou sirovou, siřičitou, síranem a siřičitanem vápenatým a dále chloridy a fluoridy v každé vazební formě [16].

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 12
-------------------------	-------------------------------------	--------------

4. Druhy korozního napadení v odsiřovacích zařízeních

Látky obsažené ve spalínách reagují s absorpční směsí, popř. chladicí vodou za vzniku velmi korozně agresivního prostředí, což je problémem zvláště v pračce, ve vstupních a výstupních kanálech popř. vyložení komínu.

Počátky odsiřování spalin byly poznamenány chybným provozem a značným počtem defektů materiálů, které se vyskytly z důvodu nedostatečných znalostí náročnosti a komplexnosti podmínek v korozním prostředí FGD. Z důvodu finanční náročnosti je velmi závažný výběr míst, ve kterých by se měli používat vysokolegované materiály. Pro poznání reakcí korozivzdorných ocelí a niklových slitin, zvláště při mokrych podmínkách v jednotkách odsiřování spalin, potřebujeme znát nejen typy koroze, které se mohou vyskytnout, ale také metody prověřující odolnost materiálů vůči nim.

4.1 Celková - rovnoměrná koroze pod rosným bodem

Znalost rychlosti rovnoměrné všeobecné koroze (vyjádřené buď v $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ nebo mm za rok) dovoluje projektantovi odhadnout dobu životnosti zařízení. **Rovnoměrná koroze je nejméně nebezpečná** forma koroze, zvláště když jsou zvoleny materiály s dostatečně nízkou korozní rychlostí. Avšak u některých kritických částí zařízení, jako je vstupní kouřovod, sedla ventilů nebo tenký drát odlučovače kapek, je nutné použít slitiny s vysokým stupněm odolnosti jak k celkové, tak i k místním druhům koroze.

Velmi důležité je monitorování stavu korozního napadení během provozu s kontrolou při odstavení zařízení. To dovoluje, pokud je třeba, podniknout ochranná opatření a zabránit tak rozsáhlým poškozením. Vhodnými opatřeními jsou např. snížení koncentrace chloridů, změna zdroje vody, nastavení hodnot pH suspenze směrem k zásaditosti atd.

Průměrné korozní rychlosti celkové koroze velmi silně závisí na koncentraci kyseliny sírové v kondenzátu, teplotě a místních poměrech z hlediska např. rychlosti proudění, přítomnosti dalších látek a tvorby úsad.

4.2 Důlková koroze (bodová koroze, pitting)

Velmi vážným problémem je v určitých místech jednotek odsiřování spalin místní důlková koroze - pitting. K vytvoření důlků na kovovém povrchu může přispět několik faktorů. Jedním z nich může být nehomogenita chemického složení materiálu, sraženiny, precipitáty a vměstky, místní snížení obsahu chromu nebo molybdenu atd. Dále se na tomto jevu mohou podílet porušení ochranného pasivního filmu. Růst důlku může být rozdělen do dvou stadií.

Fáze tvorby zárodku se nazývá nukleační a je následována růstem důlku, přičemž jsou obě fáze závislé na teplotě. Doba nukleace zárodku závisí na koncentraci halogenidů v roztoku: čím větší je koncentrace halogenidů, tím kratší je doba tvorby zárodku. Všeobecně platí, že čím větší je počet počátečních důlků, tím je menší jejich hloubka. Bylo zjištěno, že místní prostředí v oblasti uvnitř důlku se stává kyselým (bylo změřeno pH 1) z důvodu migrace chloridových iontů

do důlku a hydrolyzy kovových iontů na nerozpustné hydroxidy.

Rychlost pronikání důlku závisí na mnoha faktorech, jako je teplota, koncentrace kyslíku nebo dalších oxidačních látek, poměr ploch bodů a okolního povrchu a na přístupu čerstvého roztoku k prostoru důlku. Rychlost růstu důlku je větší s rostoucím poměrem plochy pasivního povrchu k ploše důlků. Míchání nebo velký průtok korozního roztoku mohou někdy vymýtit

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 13
-------------------------	-------------------------------------	--------------

elektrolyt z důlku a způsobit tak opětovnou pasivaci důlku a zastavení jeho růstu; tento jev je dokumentován praktickými zkušenostmi z provozu praček.

V posledních letech jsou údaje zkoušek důlkové koroze stále více vztahovány ke kritické teplotě (CPT), nebo kritické hodnotě pH a nebo k tzv. „indexu nebo ekvivalentu odolnosti“, vycházejícího z chemického složení materiálu, jež představují stupeň odolnosti vůči důlkové korozi. Odolnost k důlkové korozi může být určena pomocí jednoduchých chemických metod, při nichž jsou vzorky vystaveny dlouhodobým ponorným zkouškám. Médium, v němž se materiál nachází při provozních podmínkách, může být použito jako zkušební prostředí. Jiná média obsahující Cl^- , F^- , Br^- nebo I^- , nebo roztoky chloridu železitého a chloridu sodného (eventuelně s přísadkou oxidizačních činidel) se často používají v laboratoři pro srovnání odolnosti materiálů vůči důlkové korozi.

Pro lepší popis chování kovových materiálů při důlkové korozi lze s výhodou využít elektrochemických zkušebních metod. Při nich se určuje tzv. potenciál důlkové koroze (depasivační potenciál nebo potenciál průrazu), dále pak repasivační potenciál, popř. ochranný potenciál, pod nímž již nemůže docházet k iniciaci bodové koroze. Čím vyšší jsou tyto potenciály, tím větší je odolnost vůči důlkové korozi.

4.3 Štěrbínová koroze

Při nízkých rychlostech proudění, v uzavřených prostorách tvořících štěrby a při tvorbě nánosů na materiálech se mohou vytvořit podmínky pro vznik a rozvoj štěrbinové koroze.

Vznik štěrbinové koroze může být zapříčiněn nedostatkem kyslíku ve štěrbině, nábojem kovových iontů a transportem záporně nabitých chloridových iontů do oblasti štěrby a hydrolyzou kovových chloridů vedoucí ke snižování pH ve štěrbině. Napadení někdy iniciuje i tvorba důlků, které se pak rozrostou ve štěrbinu nebo i celkovou korozi v oblasti štěrby.

Napadení štěrbinovou korozi často pokračuje při odstávce zařízení, není-li ze štěrby agresivní medium dostatečně vypláchnuto.

Štěrbínová koroze se vyskytuje v místech s již zmíněnými úsadami, jako jsou příruby, u spojů trubkovnice - trubka, nevhodně použitým těsněním z azbestu nebo organických materiálů.

Pro vznik štěrbinové koroze je vedle činitelů významných pro napadení bodovou korozi ještě významným kritický rozměr štěrby.

Pro určení odolnosti proti štěrbinové korozi jsou do otvorů ve vzorcích typických rozměrů umístěny šrouby. Šrouby tlačí na jeden nebo dva teflonové disky známou silou. Mezi disky a vzorkem jsou stejně velké štěrby, jak je uvedeno v ASTM G-28. Přesná velikost mezery pro prasklinu je kritická pro výskyt štěrbinové koroze. Zkouška se provádí ve vodném roztoku 10 % FeCl_3 po dobu 24 hodin nebo ve skutečném provozním médiu po delší období. Kritické teploty štěrbinové koroze jsou o více než 20 °C nižší v porovnání s kritickými teplotami pro důlkovou korozi. Odolnost proti štěrbinové korozi má tedy vztah k odolnosti proti důlkové korozi.

4.4 Korozní praskání (pod napětím)

Korozní praskání jako kombinovaný korozně-mechanický děj za působení tahového napětí a koroze ve specifických podmínkách může vést až ke křehkému lomu. Tahová napětí jsou buď zbytková vnitřní napětí v kovu, vnější zavedené napětí nebo kombinace obou. Vnitřní napětí jsou vyvolána operacemi zpracování, jako je tváření za studena, ohýbání, stříhání, ražení, svařování a chlazení z vysokých teplot. Povrchová tahová napětí blízka mezi kluzu jsou nezbytná pro vznik korozního praskání pod napětím (SCC); avšak je známo, že poruchy vlivem

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 14
-------------------------	-------------------------------------	--------------

korozního praskání pod napětím se vyskytují při nižších namáháních. Austenitické korozivzdorné oceli mohou být náchylné ke koroznímu praskání v neutrálním a kyselém roztoku chloridů většinou při teplotách nad 60 °C. Defekty tohoto typu mají obvykle transkrystalický charakter s typickým rozvětčováním.

Ke koroznímu praskání často dochází v prostředích obsahujících relativně malá množství chloridů, především při podmínkách vhodných pro vysolování a tvorbu sedimentů na horkých stěnách nebo ve šterbinách.

V podmínkách odsiřovacích zařízení vznikající úsady na kovech zabráňují pasivaci a oblasti pod těmito úsadami jsou citlivé k iniciaci korozního praskání. S tímto jevem se můžeme setkat například ve výměnících tepla, kde je dostatečná teplota a možnost hromadění agresivních látek, především v oblasti trubek ohříváče, kde jak prostředí, tak teplota, jsou značně odlišné od podmínek v pračce. Trubky upevněné zaválcováním do trubkovnic výměníků tepla mohou skýtat ideální podmínky pro korozní praskání.

Korozní praskání se také může vyskytnout na přírubových spojích, jestliže jsou použity takové materiály těsnění, jako je azbest, který tam slouží jako knot pro přenesení roztoku do spoje a tím k vytvoření podmínky stagnace. Tato podmínka se také může vyskytnout u nepropustných těsnících materiálů, jako je plast, jestliže roztok může proniknout do spoje.

Etapy, které podmiňují korozní praskání, zahrnují spotřebování kyslíku, tvorbu kladně nabitých kovových iontů, transport záporně nabitých chloridových iontů do praskliny a hydrolyzu kovových chloridů. Napadení začíná někdy vytvořením důlků, které se potom rozšíří na prasklinu a na napadení v oblasti trhlín.

Za podmínek nízké rychlosti průtoku se mohou vytvářet úsady a produkovat korozní praskání. Je důležité vyhnout se nízkým rychlostem průtoku v pračkách. Korozní napadení se všeobecně zvyšuje tam, kde nejsou zbytky agresivního média vypuštěny z prostorů kapes při odstavení provozu. Jestliže se v těchto místech vyskytne také vyšší teplota, dojde ke zvýšení koncentrace a normálně pouze mírně agresivní médium se stává místně velmi agresivním.

O celkové odolnosti proti koroznímu praskání rozhoduje nejen teplota a obsah chloridů, ale i elektrochemický potenciál, složení materiálů a napěťový stav.

Obecně můžeme prohlásit, že zvyšující se obsah niklu a molybdenu ve slitinách železa s chromem a niklem velmi zlepšuje odolnost jak proti důlkové korozi, tak proti koroznímu praskání v prostředí kyselého chloridu, jako jsou jednotky odsíření spalín.

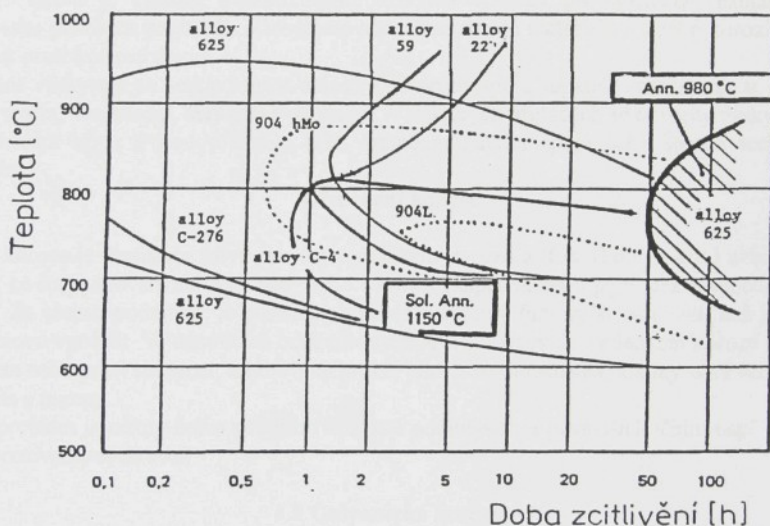
Urychlené laboratorní zkoušky se provádějí za účelem zjištění chování slitin při korozním praskání pod napětím. Vzorky jsou vystaveny médiu značně agresivnějšímu, než je v provozu (vyšší koncentrace, vyšší teplota). Na vzorky je aplikováno mechanické zatížení pomocí konstantního ohybového namáhání, konstantního tahového napětí, nebo zatěžování s konstantní rychlostí deformace. Výsledky jsou vyjádřeny jako doba do první trhliny (pro vzorky ve tvaru ohnutého nosníku) nebo doba do zlomu jako funkce mechanického zatížení. Zásadou je, aby typ a rozsah trhlín byl určen metalografickým rozbořem.

Zvláště přísnou zkouškou pro posouzení odolnosti materiálu proti koroznímu praskání je kapková vypařovací zkouška (drop evaporation test), při níž probíhá odpařování 0,1 M NaCl vodného roztoku na povrchu ohříváného vzorku. Při této zkoušce se uplatňuje i nízkocyklová únava při periodickém ochlazování povrchu kapkou studeného roztoku.

4.5 Mezikrystalová koroze

Nevhodné tepelné zpracování nebo svařování korozivzdorných ocelí a slitin může vytvořit strukturu, kde hranice zrn mají sníženou korozní odolnost vzhledem k prostředí v jednotkách odsíření spalín. Výrobci korozivzdorných materiálů je dodávají ve stavu po rozpouštěcím

žihání, při němž byly zpracovány v teplotním rozmezí 1000 - 1150 °C, drženy při této teplotě po určité časové období v závislosti na tloušťce a potom rychle zchlazeny. Toto zpracování zajišťuje, že uhlík a legující prvky zůstanou v tuhém roztoku. Jsou-li tyto homogenní tuhé roztoky následně ovlivněny v oblasti kritických teplot v rozmezí 400 - 900 °C po dostatečně dlouhou dobu, která je ve vztahu k obsahu uhlíku a dalším slitinovým prvkům, uhlík popř. dusík se sloučí s chromem a vyloučí se jako komplexní karbidy popř. nitridy bohaté na chrom, především na hranicích zrn; slitina se potom nachází v tak zvaném zcitlivěném stavu. To vede k ochuzení oblasti hranic zrn o chrom nebo molybden (vstupuje do komplexních karbidů nebo tvoří fáze bohaté na molybden) podstatně snižuje korozní odolnost a má za následek náchylnost k mezikrystalové korozi. Precipitace molybdenem bohatých intermetalických fází může v některých případech vyvolat citlivost k místním druhům koroze. Existují standardní postupy pro zkoušení odolnosti proti mezikrystalové korozi vyvinuté původně pro korozivzdorné oceli, ale použitelné také pro niklové slitiny: Standardní Strauss-Hadfieldův test, Streicher test, Huey test. Tyto zkoušky jsou popsány detailně ve standardech ISO, ASTM, DIN, ČSN atd. [10]



Obr. 4.1 Souhrnný diagram TTS pro porovnání niklových slitin zkoušených v roztoku $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (zkouška dle Streichera) a korozivzdorných ocelí v roztoku $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{Cu}$ (Straussův-Hadfieldův test) [10]

Při těchto zkouškách jsou zcitlivěné nebo svařené vzorky vystaveny specifickému médiu při varu, určí se jejich ztráta hmotnosti a porovná se s hodnotou u vzorku po rozpouštěcím žihání. Pro určení mezikrystalového napadení jsou zkušební vzorky také ohýbány a zkoumány vizuálně nebo pod mikroskopem.

Výsledky zkoušek jsou zakreslovány do grafů čas-teplota-zcitlivění (TTS), které upozorňují na ovlivnění odolnosti korozivzdorných slitin při tepelném zpracování a svařování. Příklad TTS diagramu je znázorněn na obrázku 4.1.

Na vodorovné ose je vyneseno čas, resp. logaritmus času a na svislé ose teplota. V diagramu jsou vyneseny křivky obvykle tvaru písmene C (odtud název C-křivky, nebo také Rollansonovy

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 16
-------------------------	-------------------------------------	--------------

křivky). Orientace v grafu je velmi jednoduchá. Při postupu rovnoběžně s osou čas z leva doprava při určité konstantní teplotě, by měla být možnost vzniku mezikrystalové koroze vyloučena do okamžiku než se narazí na C-křivku. Po překročení C-křivky je pravděpodobný výskyt mezikrystalové koroze. To znamená, že čím větší je vzdálenost křivky od svislé osy, tím větší je odolnost slitiny vůči tepelnému ovlivnění.

S ohledem na komponenty jednotek odsíření spalín je důležité poznamenat, že slitina C-276 může být snadno zcitlivěna. Tento diagram uvádí výhodnější slitiny, které mohou být vystaveny kritickým teplotám 450 - 950 °C po delší dobu, předtím než by mohl být očekáván výskyt citlivosti. Elektrochemická potenciokinetická reaktivační metoda (EPR) nalezla široké uplatnění pro nedestruktivní kontrolu stupně zcitlivění daného materiálu, jak po výrobě, tepelném zpracování i svaření. Technika EPR může nalézt uplatnění pro různé typy korozi-vzdorných ocelí i slitin.

4.6 Korozní únava

Korozní únava je korozní poškození, ke kterému dochází při cyklickém namáhání za současného působení prostředí. Náhylnost korozivzdorných materiálů k místní korozi snižuje odolnost proti korozní únavě.

S častým výskytem se setkáváme v oblasti svarových spojů lopatek ventilátorů, u uzávěrů kanálů spalín, dmychadel, čerpadel a míchadel. V některých případech se poruchy vyskytly ve svarovém kovu a jsou přičítány také špatnému návrhu spoje nebo špatné technologii svařování.

4.7 Erozní koroze

Erozní koroze je destrukce kovu spojeným účinkem koroze a tření (kov na kov) nebo abraze (roztok se suspendovanými částicemi) nebo kavitací (kapalina nebo plyn, bez suspendovaných částic). Za těchto podmínek je poškozen pasivní ochranný film vyšší rychlostí, než jakou se může znovu vytvořit. V jednotkách odsíření spalín je eroze obvykle výsledkem koroze a abraze popílkem nebo prací suspenzí; u takových prvků, jako jsou dmychadla, klapky, sací ventilátory, míchadla a pumpy.

Tento problém je někdy řešen použitím korozně odolnějších a pevnějších slitin, např. duplex-ních korozivzdorných ocelí.

4.8 Galvanická koroze

Všechny slitiny s obsahem chromu, niklu, molybdenu a železa, které mají uspokojivou odolnost při podmínkách v absorberech jednotek odsíření spalín ve svých pasivních stavech, jsou velmi těsně seskupeny do blízké potenciálové oblasti galvanické řady kovů. Z tohoto důvodu galvanická koroze mezi slitinami není příliš velkým problémem. Avšak uhlíková ocel by korodovala vyšší rychlostí, kdyby byla v kontaktu s více korozně odolnou (ušlechtilou) slitinou. Na druhé straně je dobrým zvykem oddělit příruby vyrobené z korozně odolných slitin od grafitového těsnění a nebo od příruby z uhlíkové oceli pokryté plastem, neboť toto opatření minimalizuje možnost aktivace korozivzdorné slitiny. [9 a 10]

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 17
-------------------------	-------------------------------------	--------------

5. Pasivita

Nejdůležitějším chemicko-fyzikálním jevem pro korozní odolnost materiálu je jeho schopnost přecházet do pasivního stavu a setrvat v něm.

Pasivitu lze definovat jako stav korozní odolnosti kovu nebo slitiny (v podmínkách, v nichž by se z termodynamického hlediska jevily velmi reaktivními), vyvolaný značným zpomalením anodového děje.

Byly navrženy dvě teorie popisující příčinu velmi účinného snížení korozní rychlosti při přechodu do pasivního stavu. Základem těchto teorií je vytvoření bariéry mezi kovem a prostředím. Tato bariera zpomaluje jejich vzájemné reakce.

První z teorií je adsorpční teorie a vysvětluje pasivitu jako jev spojený z adsorpcí některých látek z roztoku (zejména kyslíku) na povrchu kovu. Druhá teorie nazvaná teorie třetí fáze připisuje pasivitu tenké vrstvě sloučeniny (třetí fázi) tvořící se na povrchu kovu nebo slitiny.

S největší pravděpodobností neexistuje ostrá hranice mezi jevy adsorpčního charakteru a pasivity způsobené trojrozměrnou vrstvou třetí fáze, poněvadž oba jevy na sebe navazují.

Z hlediska protikorozní ochrany je pasivita velmi žádoucím jevem, protože vede ke zpomalení korozního děje v prostředích s oxidačním charakterem. Vznikající pasivní vrstva se do jisté míry zanedbatelnou rychlostí rozpouští, je však za podmínek příznivých k pasivaci neustále obnovována. Rovnováha mezi rozpouštěním a obnovováním vrstvy je vyjádřena rychlostí koroze v pasivním stavu. [9]

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 18
-------------------------	-------------------------------------	--------------

6. Korozní chování kovových materiálů v odsiřovacích zařízeních

6.1 Uhlíkové oceli a nízkolegované oceli

Uhlíkové oceli všeobecně nevykazují přiměřenou korozní odolnost v prostředí odsiřovacích zařízení založených na mokré metodě, a je proto nezbytné chránit je nějakým vyložení.

V suchých pračkách u elektráren se rychlosti koroze ve výstupním proudu plynu pohybují v rozsahu od asi 0,15 mm/rok až do kompletně zkorodovaného stavu (asi 10 mm/rok) v pračkách při použití vody. Koroze uhlíkové oceli je často nerovnoměrná se silnou důlkovou korozi nebo erozní korozi.

Nízkolegované oceli odolné proti atmosférické korozi (tj. Cor-Ten, Atmosfix) vytvářejí během vystavení atmosféře za příznivých podmínek stabilizovanou rez. Avšak zvýšená korozní odolnost těchto ocelí se neuplatní za podmínek, kdy je kov trvale vlhký; v tomto případě tyto oceli koroďují se stejnou rychlostí jako uhlíkové oceli. Oceli „Cor-Ten“ mohou být voleny pro suché prostředí s využitím jejich mechanických vlastností, ale ne v prostředích FGD obsahujících vlhkost a SO₂.

6.2 Martensitické a feritické oceli

Korozivzdorné martensitické a feritické a nebo martensiticko-austenitické oceli nejsou zvláště odolné vůči minerálním kyselinám, jako jsou kyselina siřičitá a sírová. Jakmile se jednou pasivní vrstva poškodí, nastane místní napadení a repasivace je obtížná. Superferitické korozivzdorné oceli např. s 28 % Cr a 2 - 4 % Mo nebo Ni jsou někdy používány, aby se předešlo chloridovému koroznímu praskání pod napětím. V některých méně agresivních prostředích praček jsou tyto oceli použitelné jako ekvivalent k austenitické korozivzdorné oceli typu 316 L, ale při použití v agresivnějších prostředích mohou být napadeny důlkovou korozi a korozním.

6.3 Austenitické oceli

Při většině podmínek, které se vyskytují v pračkách odsíření spalín bylo zjištěno, že austenitická korozivzdorná ocel typu 304 měla buď příliš vysokou rychlost koroze, nebo omezenou odolnost k místnímu napadení. Nebyla tedy považována za vhodný materiál pro konstrukci praček.

Austenitická korozivzdorná ocel typu 316, která obsahuje 2 - 3 % molybdenu, je materiálem, který má při některých podmínkách FGD ještě uspokojivou korozní odolnost. Aby se zabránilo mezikrystalové korozi svařovaných komponentů, je specifikován obsah stupeň uhlíku (0,03 max.). Maximální rychlost koroze při použití této oceli v FGD je obvykle 0,8 mm/rok, často se však vyskytuje bodová koroze nebo korozní praskání. Jestliže není provozní teplota udržována nad rosnými body kyselin, vyskytnou se korozní poruchy oceli 304 a 316 L jako celkové koroze, bodová koroze a korozní praskání.

Bylo zjištěno, že kondenzát vyloučený ze spalín je nesmírně agresivní. Korozní praskání pod napětím u austenitických korozivzdorných ocelí je možné přičíst nepříznivým podmínkám v roztocích chloridů. Ve většině prostředí obsahujících SO₂ byla korozivzdorná ocel typu 317L s obsahem 3 - 4 % molybdenu podstatně odolnější k místnímu napadení.

Avšak pozorování z různých instalací v FGD systémech ukazují, že při nejdrsnějších podmínkách nejenom 317 L, ale dokonce niklové slitiny a slitina 625 s (9 % molybdenu) byly napadeny značnou důlkovou korozi a korozním praskáním.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 19
-------------------------	-------------------------------------	--------------

6.4 Feriticko-austenitické (duplexní) korozivzdorné oceli

Duplexní korozivzdorné oceli, nejsou jednotným typem materiálu obsahují zhruba 50 % austenitu rovnoměrně rozděleného ve struktuře vedle feritu. Ferit přináší do této oceli vyšší pevnost a erozní odolnost, austenit přináší vyšší tažnost a houževnatost. Duplexní struktura je prospěšná svařitelnosti ve srovnání s plně feritickými oceli.

Korozní odolnost závisí na chemickém složení a také na rozdělení prvků mezi dvěma fázemi. Chrom a molybden jsou obohaceny ve feritické fázi. Předpokládá se, že Cr, Mo a N zvyšují odolnost proti důlkové korozi. Při kritičtějších podmínkách poskytuje přidání mědi velké zlepšení jak proti korozní, tak erozní odolnosti. Zkoušky korozního praskání prováděné na velkém počtu slitin na bázi niklu ukázaly, že měď je prospěšná proti porušení pasivních filmů u duplexních ocelí. Duplexní korozivzdorné oceli poskytují význačné řešení korozních problémů, které nastávají v jednotkách odsíření spalín.

Kromě krystalizátorů se také používají pro trubkové výměníky tepla a velké skladovací nádrže, potrubí velkých a malých průměrů svařované a v některých případech s přírubovými spoji. Kromě dobré korozní odolnosti je využíván také při návrhu aspekt vyšší meze kluzu duplexních korozivzdorných ocelí v porovnání s austenitickými oceli.

Pro odlitky a výkovky, např. pro ventilátory v zařízeních odsíření spalín, byly použity některé duplexní oceli vysoce legované Cr a Cu typu 03Cr26Cr5Mo3Cu2N. Měď a dusík zlepšují pevnost a tvrdost duplexních ocelí a také jejich korozní a erozní odolnost v suspenzích kyseliny sírové. Duplexní oceli obsahující měď se používají pro tělesa čerpadel a v kyselějších podmínkách (pH 2,5 - 4) a v chloridových roztocích, které obsahují 30 000 - 40 000 ppm Cl⁻. Bylo zjištěno, že duplexní oceli obsahující podstatné množství mědi odolávají koroznímu napadení horkou ředěnou kyselinou chlorovodíkovou.

Ve srovnání s austenitickými korozivzdornými oceli je schopnost roztažnosti feriticko-austenitických ocelí špatná. To je důvod, proč trubkovnice výměníku tepla nemohou být vyráběny z tohoto materiálu.

Z důvodu náchylnosti feritických materiálů s vysokým obsahem chromu na zkřehnutí při teplotě 475 °C, čemuž jsou vystaveny i duplexní oceli a svařovací materiál také, je jejich trvalý provoz omezen na maximální teplotu 250 °C. Dlouhodobější překročení teplot až na 280 °C a dokonce krátkodobé až na 300 °C nepovede ještě k trvalému zkřehnutí, neboť počáteční fáze tohoto procesu vyžaduje čas. Avšak čas překročení teploty musí být zaznamenán a celkově omezen.

Základním požadavkem pro uspokojivý provoz duplexních ocelí je vedle chemického složení dokonalá tvorba struktury. Precipitace intermetalických fází způsobená nesprávným pomalým chlazením z teploty rozpouštěcího žhání nebo neřízeným svařováním při výrobě povede nejen ke zhoršení mechanických vlastností, ale také k značnému oslabení odolnosti proti místní korozi

6.5 Titan a jeho slitiny

Pro vypořádání se s prostředím jednotek odsíření spalín a zvládnutí těžkých korozních problémů v oblasti pračky byly studovány vysoce korozně odolné materiály a mezi nimi titan a jeho slitiny. Korozní vlastnosti a odolnost titanu a jeho slitin jsou dány schopností vytvářet na povrchu v mnoha prostředích ochrannou pasivní vrstvu a to i v neoxidačních prostředích.

Titan je normálně vysoce odolný proti koncentrovaným procesním chloridovým prostředím, ale může být poškozen silnou korozi při nízkém pH (< 1,5), při přítomnosti fluoridových iontů.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 20
-------------------------	-------------------------------------	--------------

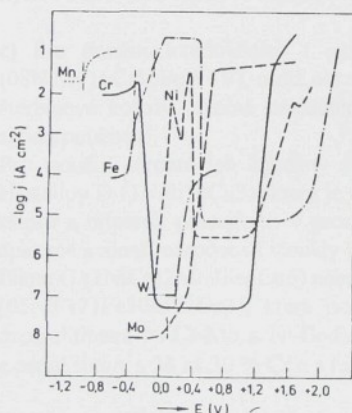
Dosud neexistují dostatečné provozní údaje a korozní výsledky na vysoce odolných titanových slitinách při podmínkách v pračkách. Titan a jeho slitiny jsou odolné vůči kombinovanému namáhání korozi a erozi. V roztocích chloridů a v mořské vodě, pro něž je k dispozici nejvíce údajů, je odolnost titanu více než řádově větší ve srovnání s korozivzdornými austenitickými oceli a slitinami niklu.

Významného vylepšení korozních vlastností titanu lze dosáhnout legováním ušlechtilými kovy platinou a paladiem ve velmi malých množstvích v rozmezí 0,1 až 0,2 %. Při kyselých úsadách ve zchlazovací zóně FGD je titan s přídavkem paladia (0,15 % Pd) pravděpodobně nejlepším kovem, který je zcela odolný místnímu napadení. „Tapetování“ (tenké vyložení) je slibnou výrobní technologií, která snižuje vysoké počáteční náklady při použití niklových a titanových slitin. [10 a 54]

6.6 Nikl a jeho slitiny

Běžně používaný nikl má čistotu nad 99 %, odolává korozi v oxidačním prostředí, pokud nemá porušen pasivační oxidický film. V redukčním prostředí je jeho korozní odolnost velmi dobrá. Stálost niklu je dána jeho elektrochemickou ušlechtilostí, i když za určitých podmínek u něj dochází k pasivaci oxidačního charakteru. Oxidační činidla obsažená v korozních prostředích korozi niklu spíše urychlují, neboť elektrochemická ušlechtilost niklu většinou zabraňuje procesu s vodíkovou depolarizací. Čistý nikl v měkkém stavu má střední pevnost, tvářením za studena lze jeho pevnost zvýšit asi 2,5 krát. U slitin niklu lze pevnost zvyšovat legováním, tvářením, tepelným zpracováním i kombinací těchto způsobů.

Veškeré nároky kladené na materiál pro FGD systémy dobře splňují právě korozivzdorné niklové slitiny. Korozivzdorné niklové slitiny jsou austenitickými slitinami s obsahem chromu nad 15 % zajišťujícím schopnost pasivace.



Obr. 6.1 Polarizační křivky Fe, Ni, Cr, Mo, W, Mn v roztoku H_2SO_4 , $c(H_2SO_4) = 0,5 \text{ mol} \cdot l^{-1}$, při $25^\circ C$ [9]

Při pohledu na potenciokinetické polarizační křivky Ni a Fe je zřejmé, proč jsou korozně odolnější slitiny Ni než Fe (obr. 6.1).

Z polarizačních křivek niklu a železa je patrné, že Ni má v celém rozsahu potenciálů nižší proudové hustoty, a tím i nižší korozní úbytky. Ni je znevýhodněn dřívějším přechodem do oblasti transpasivity.

Tyto jejich vlastnosti se více nebo méně promítají i do jejich slitin.

Niklové slitiny mají v porovnání s austenitickými korozivzdornými chromniklovými oceli vyšší pevnost. U tvářených niklových slitin s 30 % Mo dosahuje mez kluzu 290 až 390 MPa a s rostoucím obsahem Cr a Fe při současném snižování podílu Mo klesá k hodnotám běžným u vysoko-legovaných chromniklových ocelí. Pevnostní charakteristiky klesají s teplotou bez výrazného zlomu. Tyto slitiny se dají podle chemického složení rozdělit do čtyřech základních skupin:

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 21
-------------------------	-------------------------------------	--------------

a) Slitiny Ni-Cr-Fe

Tyto slitiny jsou kvůli zvýšení korozní odolnosti a ostatních vlastností modifikovány dalšími slitinovými prvky včetně molybdenu a mědi, ale jen několika procenty.

b) Slitiny Ni-Mo

V těchto slitinách dominuje jako hlavní slitinový prvek molybden, jehož obsah se pohybuje i okolo 30 %, z důvodu zvýšení korozní odolnosti v redukčních prostředích.

c) Slitiny Ni-Cr-Mo

Slitiny s více než 15 % molybdenu a chromu.

d) Slitiny Ni-Cu

e) Slitiny Ni-Fe

a) Do skupiny slitin na bázi Ni-Cr-Fe patří slitiny se středním a vysokým obsahem niklu s firemním označením Incoloy nebo Armco, které obsahují až 22 % Cr, 45 % Ni, popř. i titan nebo niob na stabilizaci uhlíku. V některých případech jsou modifikovány Mo a Cu, stejně jako korozivzdorné oceli. Vysoký obsah 60 až 67 % Ni a 15 až 22 % Cr mají slitiny typu Inconel 600 a 625, jež jsou modifikovány dalšími prvky, pro dosažení odolnosti proti koroznímu praskání v prostředí chloridů, zvýšení žárovzdornosti až do 1100 °C a zvýšení mechanických vlastností. Železo v těchto slitinách zpevňuje tuhý roztok.

Do této skupiny patří také slitiny schopné precipitačního vytvrzení, které jsou legovány Al a Ti i C, jako Inconel 718.

b) První vyvinutou slitinou typu Ni-Mo byl Hastelloy A (1NiMo20Fe20), který se dnes již z důvodu příliš velkého obsahu Fe nepoužívá.

Hastelloy B (05NiMo30Fe6) má snížený obsah železa, vyšší obsah Mo a zvýšenou odolnost v redukčních prostředích (HCl, H₂SO₄), u této slitiny byla uplatňována stabilizace vanadem (0,4 až 1,7 % V). Není vhodný pro oxidační prostředí, jako je kyselina dusičná, koncentrovaná kyselina sírová za tepla, roztoky s měďnatými a železitými ionty.

c) Pro použití v redukčních i oxidačních prostředích byla vyvinuta slitina Hastelloy C (08NiMo16Cr16FeW4V), u níž obsah molybdenu zajišťuje odolnost především proti bodové a štěrbinové korozi. V silně oxidačních podmínkách (koncentrovaná HNO₃) není možné tuto slitinu používat.

Pro použití v roztocích kyseliny sírové všech koncentrací a teplot byla vyvinuta slitina Hastelloy D (1NiSi10Cu3), která je určen pouze k lití. Je vhodný pro výrobu armatur, regenerátorů a odparek pracujících v prostředí kyseliny sírové při teplotách okolo bodu varu. Pro aplikace s menší náročností vznikly takové slitiny, jako Hastelloy F (05NiCr22Fe22Mo6Cu6), Illium G (1NiCr22Mo8Fe6Cu6) nebo Ni-o-nel

(05NiCr21Fe30Mo3Cu3), které jsou použitelné i v oxidačních prostředích. Tvoří přechod mezi slitinami Ni-Cr-Mo a Ni-Cr-Fe. Pro použití v roztocích oxidačních solí a směsí kyselin existují slitiny s 28 až 30 % Cr a s částečnou záměnou Mo za Cu, jako např. Illium 98.

d) Soustava niklu s mědí má neomezenou rozpustnost v tuhém stavu. První vyvinutá slitina tohoto typu je NiCu30 s asi 2/3 niklu a 1/3 mědi, dále obsahuje příměsi Fe, Mn, Al, Si, celkem do 5 %. Slitina NiCu30 tvoří základ řady tzv. Monelových kovů, které mají vysokou pevnost i dobrou korozní odolnost v celé řadě prostředí, především v redukčních s obsahem halogenů a jejich sloučenin. Korozní odolnost je dána vysokým obsahem niklu 63 až 68 %.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 22
-------------------------	-------------------------------------	--------------

Se zřetelem na mechanické vlastnosti do teplot až 420 °C, odolnost proti korozi a abrazi se široce uplatňují v energetických zařízeních zvláště přímořských států. Na rozdíl od ostatních slitin se u nich neobjevuje bodová koroze a mají vysokou odolnost proti korozní únavě. Monely mají dobré mechanické vlastnosti, zpevňují se tvářením za studena a obsahují-li hliník - slitina typu NiCu29Al3 (K-Monel), lze vytvrzováním dosáhnout pevnosti v rozsahu 500 až 1400 MPa. [9]

- e) Pro úplnost uvádím slitiny Ni-Fe, které byly vyvinuty pro jejich specifický součinitel délkové teplotní roztažnosti. Nejmenší součinitel teplotní roztažnosti má slitina s 36 % Ni (Nilo36). Vyšší obsahy niklu mají za následek větší teplotní délkovou roztažnost slitiny.

Dále jsou uvedeny poněkud nadnesené informace o korozní odolnosti, použití a chemickém složení vybraných niklových slitinách skupiny a) Ni-Cr-Fe a b) Ni-Cr-Mo získané z materiálových listů firmy Krupp VDM a z Internetového serveru společnosti Haynes International, Inc. Korozní vlastnosti dále popisovaných slitin a jejich vhodnost pro použití pro FGD systémy jsou rozebírány v experimentální části této práce.

6.6.1 Alloy C-276 (Nicrofer 5716 hMoW) Hastelloy C-276

Alloy C-276 je chrom-molybden-niklová slitina, obecně považovaná za mnohostranně korozně odolnou slitnu.

C-276 je vylepšená verze alloy C, u níž není nutné provádět rozpouštěcí žihání po svařování a je také mnohem lépe zpracovatelná. Má velmi dobrou odolnost proti místním druhům koroze v oxidačních i redukčních médiích. Dobře odolává mořské vodě a solným roztokům, výborně odolává důlkové korozi a koroznímu praskání za napětí. Jedna z mála slitin odolných vůči vlhkým plynům obsahujícím chloridy a chlornany. Vynikající odolnost vůči silným roztokům oxidujících solí, jako jsou chlorid železitý a měďnatý. Nenáchylná k precipitaci podél hranic zrn při podmínkách svařování (dle výrobce).

Vhodná pro použití v mnoha chemických procesech.

Použití:

Vařáky a bělicí linky v papírenském průmyslu; součásti vystavené působení kyselých plynů, součásti odsiřovacích zařízení, odpařovače, tepelné výměníky, filtry a mixery používané v prostředích s kyselinou sirovou; reaktory pro kyselinu sirovou, součásti pro organické procesy s použitím chloridů; součásti pro procesy s halogenidy nebo s kyselými katalyzátory.

Tab 6.6.1.0 Chemické složení Alloy C-276 [hm.%]:

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Co	Mo	W	V	P	S
min.		15	4,0					15,0	3,0	0,1		
max.	zbytek	16,5	7,0	0,010	1,0	0,08	2,5	17,0	4,5	0,3	0,015	0,010

6.6.2 Alloy 625 (Nicrofer 6020hMo) Inconel 625

Materiál s výbornou odolností vůči koroznímu praskání důlkové a šterbinové korozi. Vysoce odolný v široké oblasti organických a minerálních kyselin. S dobrou pevností za vysokých teplot. Výborné mechanické vlastnosti při extrémně nízkých a extrémně vysokých teplotách. Vynikající odolnost k důlkové, šterbinové a mezikrystalové korozi. Také celkově vzdorující

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 23
-------------------------	-------------------------------------	--------------

účinkům chloridů, které způsobují korozní praskání za napětí. Vysoká oxidační odolnost při teplotách do 1050 °C. Dobrá korozivzdornost v kyselinách, jako jsou dusičná, fosforečná, sírová a chlorovodíková, tak jako v alkalických látkách.

Použití:

Součásti vystavené působení mořské vody při působení vysokých mechanických napětí; součásti sloužící v plyných spalínách nebo v FGD; hrdla k zařízením na těžebních plošinách; zařízení produkující olej a plyn, u nichž se vyskytuje sirovodík a elementární síra při teplotách nad 150 °C; používá se při stavbě lodí a zařízení v přístavech.

Tab 6.6.2.0 Chemické složení Alloy 625 [hm.%]:

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Mo	Co	Ti	Al	Nb	P	S
min.		21,0					8,0				3,2		
max.	zbytek	23,0	3,0	0,025	0,40	0,040	10,0	1,0	0,40	0,40	3,8	0,010	0,010

6.6.3 Alloy 825 (Nicrofer 4221) Incolloy 825

Dobrá odolnost vůči koroznímu praskání za napětí. Celková odolnost v širokém rozsahu kyselých roztoků a v kyselině naftenové. Dobře vzdoruje korozi v kyselinách i alkaliích v oxidačních i redukčních podmínkách do přibližně 540 °C.

Prakticky imunní ke koroznímu praskání za napětí. Odolná proti chloridovým iontům.

Vylepšená rezistence k šterbinové a důlkové korozi vzhledem k tradičním korozivzdorným ocelím. Odolná ve velmi širokém rozsahu medií obsahujících kyseliny sírovou, siřičitou, fosforečnou, dusičnou a organické kyseliny, tak i alkalie, jako je hydroxid amonný. Resistentní v mořské vodě a ve vodných roztocích chloridů.

Použití:

Potrubí pro plyný SO₂, vařáky sběrového papíru v papírenských závodech; odpařovače, tepelné výměníky, filtry a mixery používané k výrobě kyseliny fosforečné; vzduchem chlazené tepelné výměníky pro výrobu LPG; mořskou vodou chlazené tepelné výměníky, pobřežní potrubní systémy. Takové součásti, jako jsou topné hady, nádrže, závěsy, koše a řetězy při moření v kyselině sírové.

Tab. 6.6.3.0 Chemické složení Alloy 825 [hm.%]:

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Mo	Al	Ti	P	S
min.	38,0	19,5					1,5	2,5		0,6		
max.	46,0	23,5	zbytek	0,025	1,0	0,5	3,0	3,5	0,2	1,2	0,020	0,010

6.6.4 Alloy 59 (Nicrofer 5923hMo)

Extrémně odolný v redukčních prostředích

Výborně odolný v oxidačních prostředích, má lepší korozní odolnost než Alloy 276

Vzhledem k ostatním materiálům třídy C má zlepšenou odolnost vůči mezikrystalové korozi.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 24
-------------------------	-------------------------------------	--------------

Použití:

Vařáky a bělicí linky v papírenském průmyslu ; součásti vystavené působení kyselých plynů; součásti odsiřovacích zařízení (skrubry - pračky plynů, přehříváky, odlučovače kapek, čerpadla, míchadla) ; odpařovače, tepelné výměníky, filtry; reaktory a chladiče pro kyselinu sírovou; procesy pro rafinaci zlata; vstupy do absorberů pro odsiřovací zařízení, které používají vápennou břečku; součásti procesů organické chemie vyžadující používání chloridů, zvláště kde je používána kyselina chlorovodíková; reaktory pro kyselinu octovou a anhydrid kyseliny octové

Tab. 6.6.3.0 Chemické složení Alloy 59 [hm.%]:

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Mo	Co	Al	P	S
min		22,0					15,0		0,1		
max	zbytek	24,0	1,5	0,010	0,5	0,10	16,0	0,3	0,4	0,015	0,005

6.6.5 Alloy 31 (Nicrofer 3127 hMo)

Alloy 31 je slitina železa, niku, chromu a molybdenu s přídavkem dusíku.

Byla navržena jako vyplnění mezery mezi existujícími supraustenitickými ocelmi a niklovými slitinami. Vynikající rezistance v kyselých prostředích i obsahujících halogenidy. Výborná odolnost vůči kyselině sírové i velmi koncentrované. Vynikající odolnost proti korozi a erozní korozi v mediích obsahujících kyselinu fosforečnou. Skvělá rezistence k místním druhům koroze i celkové korozi v bělicích mediích obsahujících oxid chloričitý. Snadno se zpracovává.

Použití:

FGD systémy; zařízení na zpracování sběrového i výrobu nového papíru; linky na výrobu kyseliny fosforečné; aplikace při syntéze esterů a organických kyselin; zařízení na výroba viskosity, na těžbu a rafinaci ropy, pro těžbu rud; tepelné výměníky pro mořskou vodu; rekuperátory kyselin. [6 a 29]

Tab. 6.6.5.0 Chemické složení Alloy 31 [hm.%]:

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Mo	N	P	S
min.	30,0	26,0					1,0	6,0	0,15		
max.	32,0	28,0	zbytek	0,015	2,0	0,3	1,4	7,0	0,25	0,020	0,010

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 25
-------------------------	-------------------------------------	--------------

7. Teorie zcitlivění hranic zrn vůči mezikrystalové korozi

V průmyslových podmínkách se mezikrystalové napadení vyskytuje velmi často u svařovaných konstrukcí a aparatur, zvláště tam, kde pro rozměrnost zařízení nelze provést dodatečné tepelné zpracování, což je právě případ odsiřovacích zařízení. Dále se tento druh napadení vyskytuje u zařízení z korozivzdorných a žárupevných ocelí, která jsou vystavena dlouhodobému působení zvýšených teplot.

Mezikrystalová koroze se objevuje především v tepelně ovlivněných oblastech svarového spoje, nebo po nevhodném tepelném zpracování v důsledku strukturních změn, které činí rozhraní zrn náchylným k přednostnímu koroznímu napadení. Nebezpečná oblast pro tepelné ovlivnění austenitických chromniklových ocelí leží v rozmezí 450 až 850 °C, pro austenitické niklové slitiny se tato oblast poněkud rozšiřuje směrem k vyšším teplotám 450 až 950 °C. Jistá doba setrvání na těchto teplotách vede k precipitaci karbidů či nitridů chromu po hranicích zrn. U feritických ocelí toto setrvání způsobuje i precipitaci sigma fáze.

Úloha precipitátů nové fáze po hranicích vysvětlována třemi teoriemi:

7.1 Teorie ochuzení

Intersticiálně rozpuštěný uhlík nebo dusík difunduje při zvýšených teplotách k hranicím zrn. Tento děj je rychlejší než difuze chromu. Následný vznik karbidů nebo nitridů chromu způsobuje ochuzení okolí hranic zrn o chrom. Náchylnost k mezikrystalové korozi je nutné přičíst prostorům ochuzeným o chrom ležícím mezi částicemi precipitátů a v jejich okolí. Tento proces snižuje schopnost pasivace rozhraní zrn a nastoluje podmínky příhodné pro vznik mezikrystalové koroze. Tato teorie je ze všech uvedených teorií nejpravděpodobnější a experimentálně prokázána.

7.2 Teorie pnutí

Podle teorie pnutí vznikají vnitřní pnutí v místech, kde se začíná vylučovat a postupně roste druhá fáze. Tím vznikají ve struktuře slitiny značné energetické rozdíly, jež se projevují nejen v rozdílných potenciálech, ale především v nižší polarizaci anodového děje v oblastech rozhraní zrn a tím posunu těchto oblastí směrem k aktivitě. Jinak řečeno, vede tento jev znovu k nedokonalé pasivaci hranic zrn.

7.3 Teorie mikročlánků

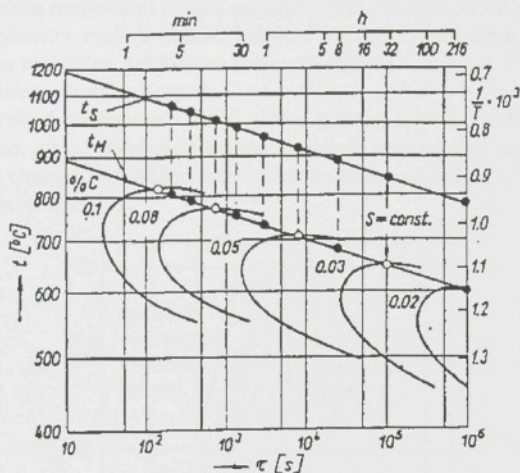
Tato teorie předpokládá vznik místního článku na hranici karbidu a základního kovu, jehož působením okolí karbidu značně koroduje. Přitom většinou ušlechtilější karbid zastává funkci katody a okolní méně ušlechtilý kov anody. Tato teorie je ale ještě méně pravděpodobnější než předcházející.

8. Vliv různých faktorů na mezikrystalovou korozi

O náchylnosti korozivzdorných slitin k mezikrystalové korozi rozhoduje především jejich chemického složení a tepelné zpracování. Kromě toho je korozní odolnost ovlivněna dalšími faktory, především velikostí zrna a tvářením za studena.

8.1 Vliv chemického složení

Citlivost korozivzdorných slitin k mezikrystalové korozi lze charakterizovat minimální dobou ohřevu v oblasti kritických teplot potřebnou k vyvolání náchylnosti. Na obrázku 7.1 je znázorněn vliv vzrůstajícího množství uhlíku v oceli na zkracující se dobu do zcitlivění vůči mezikrystalové korozi.



Obr. 8.1 Znázornění vlivu obsahu uhlíku na dobu do zcitlivění vůči mezikrystalové korozi v TTS diagramu pro ocel typu Cr18Ni9 ve standardním roztoku.

Čára t_M je spojnicí nejvyšších teplot výskytu mezikrystalové koroze pro jednotlivé obsahy uhlíku. Čára t_S odpovídá zhruba rozpustnosti uhlíku a austenitu (popř. spojnicí nejvyšších teplot existence karbidů chromu pro jednotlivé obsahy uhlíku) [10]

Nejkratší dobu do zcitlivění $\tau_{\min}$ lze vyjádřit jako funkci především těchto čtyřech parametrů: difuzního koeficientu, obsahu uhlíku a chromu a velikosti zrna.

$$\tau_{\min} = f(D, C, Cr, G)$$

Jelikož jsou pro určitou slitinu hodnoty C , Cr , G konstantní, lze při platnosti vztahu

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q/RT),$$

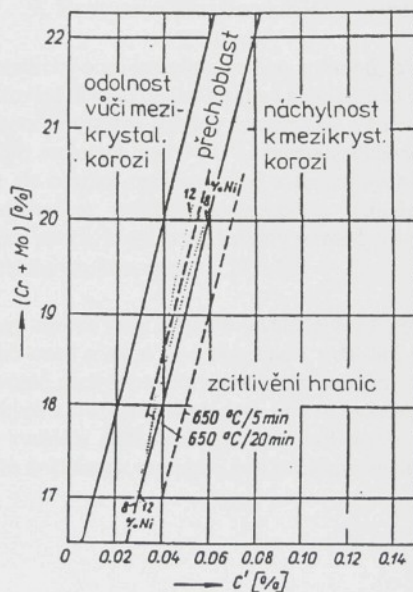
že $\log \tau_{\min}$ je úměrný převrácené hodnotě absolutní teploty, což umožní vypočítat aktivační energii Q reakce vzniku náchylnosti k mezikrystalové korozi. Z velikosti aktivačních energií lze určit řídící reakci tohoto procesu. Při aplikaci experimentálních hodnot byl v lit. [9] odvozen závěr, že při nižších teplotách je řídícím dějem difuze chromu, při vyšších teplotách difuze uhlíku. Z toho vyplývá, že při určitých teplotách přestává být slitina náchylná k mezikrystalové korozi k místním ochuzením o chrom již nedochází.

Zvětšováním obsahu Ni nad 10 hm. % dochází ke zvyšování vlivu uhlíku. Tento jev je postižen tzv. účinným obsahem uhlíku C' , který je možno vyjádřit vztahem:

$$C' = \%C + k_1(\%Ni - k_2),$$

konstanta k_2 zahrnuje vliv Cr a se zvětšujícím obsahem Cr se k_2 zvyšuje. Konstanta k_1 je rovna 0,002. Účinek křemíku se také přičítá k niklu. Naopak obsah molybdenu dovoluje vyšší kritický obsah uhlíku. Přísada molybdenu působí celkově velmi příznivě na odolnost vůči mezikrystalové korozi. Nevýhodou vyšších obsahů Mo je v některých případech tvorba intermetalických fází bohatých na molybden, jež jsou ve struktuře obtížně zjištělné, což také vede ke zcitlivění vůči lokálním druhům koroze.

Z předcházejícího vyplývá, že limit pro obsah uhlíku je těsně spjat s obsahem dalších legujících prvků, zvláště chromu, niklu, molybdenu a křemíku, jakož i titanu, wolframu a niobu u stabilizovaných ocelí. Vliv chromu, molybdenu a efektivního obsahu uhlíku na zcitlivění k mezikrystalové korozi je uveden na **obr. 8.2**



Obr. 8.2 Závislost výskytu mezikrystalové koroze u zcitlivěných ocelí na obsahu uhlíku a chromu. Odpovídá zcitlivění při 650 °C po dobu 1 hodiny a zkoušce ve standardním roztoku dle Strausse. Čárkované jsou vyznačeny linie pro kratší dobu zcitlivění. [10]

8.2 Vliv tepelného ovlivnění

Vznik tepelného ovlivnění a následného zcitlivění vůči mezikrystalové korozi při tepelném zpracování korozivzdorných slitin byl již dostatečně probrán.

Během tepelného ovlivnění dochází k precipitaci karbidů po hranicích zrn a vzniku spojitých pásem ochuzených o chrom.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 28
-------------------------	-------------------------------------	--------------

Při vyšších teplotách se zvyšuje rychlost difuze chromu, čímž se obsah chromu v zrna vyrovnává a slitina přestává být citlivá k mezikrystalové korozi, třebaže jsou v její struktuře nadále přítomny karbidy chromu. Při dalším zvyšování teploty až nad jejich rozpustnost v austenitu karbidy zmizí. Vedle samotné teploty žhání je neméně podstatná doba udržování slitiny na teplotě. Je důležité zdůraznit že při dlouhých dobách prodlevy na teplotě (žhání) se C-křivka uzavírá a obsah chromu se ve slitině začíná vyrovnávat.

8.3 Vliv dalších faktorů

Protože tváření za studena urychluje difuzní pochody a tedy i vylučování karbidů, posunuje tento technologický proces C-křivku v TTS diagramu ke kratším časům. Při krátkých dobách tepelného zcitlivování je vliv tváření za studena nepříznivý. Při delších dobách žhání se náchylnost k mezikrystalové korozi snižuje. S rostoucí velikostí zrna zpravidla náchylnost roste. [9 a 10]

9. Prevence mezikrystalové koroze

Pro korozivzdorné austenitické oceli je známo mnoho způsobů, jak čelit mezikrystalové korozi. Dnešní cesta vede k snižování obsahu uhlíku v slitině alespoň pod 0,03 % C. Dalším možným způsobem je vhodné tepelné zpracování, a to rozpouštěcí nebo stabilizační. Rozpuštění precipitátů při teplotách nad 900 °C odstraní ochuzení a převede uhlík zpět do tuhého roztoku, což je ale obtížně realizovatelné u rozměrných svařenců. Stále užívanějším způsobem je stabilizace titanem, wolframem, niobem a tantalem. Principem stabilizace je zavedení karbidotvorných prvků, které tvoří karbidy termodynamicky stabilnější než chrom a sníží tím účinný obsah uhlíku v tuhém roztoku. [9 a 10]

Ke vzniku mezikrystalové koroze vede především vylučování karbidů chromu na hranicích zrn, avšak u některých druhů ocelí a slitin se setkáváme i s dalšími strukturními změnami, které mohou být příčinou zvýšené náchylnosti ke strukturním druhům koroze. Je to například vznik sigma fáze u austenitických korozivzdorných ocelí i po rozpouštěcím žhání nebo u feritických chromových ocelí po rychlém ochlazení z oblasti kritických teplot. Při delších dobách tepelného ovlivnění může docházet k segregaci i na strukturních nehomogenitách uvnitř zrn.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 29
-------------------------	-------------------------------------	--------------

10. Zkoušky odolnosti proti mezikrystalové korozi

Korozní odolnost vůči všem jmenovaným druhům koroze je u vysokolegovaných ocelí a niklových slitin v tepelně neovlivněném stavu velmi dobrá. Ale při jejich tepelném ovlivnění, především při svařování, dochází k zvětšení jejich náchylnosti k mezikrystalové korozi podobně jako u běžných austenitických korozivzdorných ocelí. Proto byly vyvinuty testovací metody sloužící pro prověření náchylnosti takových materiálů k mezikrystalové korozi.

Nejznámějšími zkouškami odolnosti slitin proti mezikrystalové korozi jsou Straussova, Huey test a Streicherova zkouška. Všechny jmenované metody budou v této kapitole podrobněji popsány.

10.1 Straussova zkouška

Straussova zkouška je prováděna ve vroucím roztoku H_2SO_4 s přísadou CuSO_4 , případně i kovové mědi. Princip zkoušky spočívá v ustavení redox potenciálu roztoku v blízkosti aktivní oblasti, což jsou podmínky pro korozi ochuzené zóny mezikrystalovou korozi. Jeden litr základního vodného roztoku obsahuje 100 ml H_2SO_4 a 100 až 160g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Doba zkoušky je většinou 24 hodin, ale ve speciálních případech až 500 hodin.

Potenciál korozivzdorné oceli je shodný s potenciálem roztoku a pasivační potenciál hranic zrn na počátku zkoušky leží pod hodnotou tohoto potenciálu. S postupující mezikrystalovou korozi nastává redukce Cu^{2+} na Cu^+ a podle poměru $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ klesá redox potenciál roztoku. Oxidace Cu^+ zpět na Cu^{2+} kyslíkem ze vzduchu je nepatrná. Redox potenciál roztoku může klesnout až na hodnotu 0,35 V, kdy se na zkoušené chromniklové oceli začne vylučovat kovová měď, ale i při tomto potenciálu se zrno nachází v pasivním stavu a korodují jen zcitlivěle hranice zrn.

U chromniklových vysokolegovaných ocelí (nizkouhlikových a stabilizovaných) je třeba nižšího poklesu redox potenciálu než do 0,35 V, protože mají nižší hodnotu pasivačního potenciálu.

Aby se dosáhlo co nejnižší hodnoty redox potenciálu, a tím se zajistilo napadení i těchto ocelí, doporučuje se vařit v jedné nádobě současně několik vzorků s rozdílnou náchylností k mezikrystalové korozi, nebo se do roztoku přidává látka s redukční schopností, která usnadňuje zvýšení koncentrace Cu^{2+} , a to právě měděné piliny nebo zinkový prach. Tím se podstatně zkrátí doba zkoušky a zvýší její citlivost. S tímto opatřením je možné zkrátit dobu testu pro vysokolegované materiály i na 10 až 24 hodin.

Výskyt mezikrystalové koroze se zjistí ohybem vzorku ve střední části o 180° přes trn, jehož průměr odpovídá přibližně tloušťce zkoušených vzorků. Mezikrystalová koroze se přitom projeví příčnými trhlinami, které jsou podle rozsahu napadení jemné až hrubé. V krajním případě dojde při ohýbání k rozpadu vzorku. Dle velikosti trhlin se provádí vizuální pozorování pod lupou nebo metalografický rozbor.

10.2 Huey test

Huey test spočívá ve vaření vzorku v koncentrované 65 % HNO_3 . Byl navržen pro zkoušky vysoce odolných slitin. Zcitlivělé vzorky se před zkouškou váží na analytických vahách s přesností na 0,1mg. Vzorky se vaří v baňce opatřené prstovým v některých případech i zpětným chladičem.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 30
-------------------------	-------------------------------------	--------------

Zkouška probíhá v pěti 48 hodinových cyklech, přičemž se jejich doba počítá od počátku varu zkušebního prostředí. Po ukončení každého cyklu se vzorek zváží a provádí se výměna korozního média.

Vlivem oxidačních reakcí iontů Cr a Fe se redox potenciál roztoku během zkoušky mění (roste až na 1,3 V). Koroze v takovém případě probíhá v transpasivní oblasti a je zde asi 18krát zrychlena. Další příčinou zvyšování korozní rychlosti je rozpouštění karbidů chromu v transpasivní oblasti, a tím i zvyšování šestimocných iontů v roztoku.

Důležitým pravidlem je znovu dodržování správného poměru mezi objemem korozního média a plochou vzorku. Tento poměr je stanovený normou.

Mezikrystalová koroze se nakonec vyhodnocuje stanovením korozní rychlosti v g na m² za hodinu dle vzorce:

$$V_K = \frac{10^4 \cdot m}{F \cdot t}$$

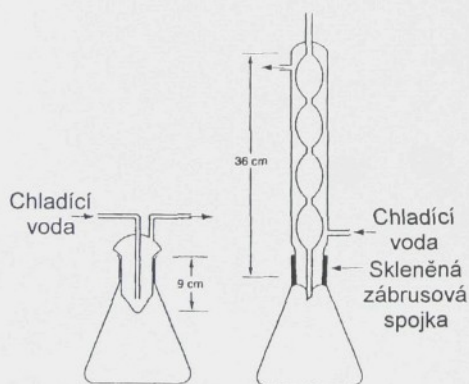
nebo v mm úbytku tloušťky za rok:

$$V_K = \frac{87600 \cdot m}{F \cdot q \cdot t} ,$$

kde V_K ... korozní rychlost, m ... úbytek hmotnosti v gramech, F ... povrch zkoušeného vzorku v cm², t ... doba zkoušky v hodinách, q ... hustota zkoušené slitiny v g·cm⁻³.

Zkoušce nevyhoví vzorky, jejichž korozní rychlost po libovolném cyklu překročí hodnotu stanovenou normou nebo dohodu mezi výrobcem a odběratelem.

Jak je patrné, je tato zkouška ještě pracnější než zkouška dle Strausse.



Obr. 10.1 Náčrt nejdůležitějších součástí aparatury pro vaření vzorků, vlevo je znázorněna Erlenmeyerova baňka s prstovým chladičem a vpravo se zpětným (Allihn) chladičem

10.3 Streicherův test

Podstata Streicherovy metody spočívá v expozici vzorků ve vroucím roztoku 50 % H₂SO₄ a 25 až 50 g·l⁻¹ Fe₂(SO₄)₃. Složení roztoku je upraveno tak, aby napadal pouze hranice zrn se sníženým obsahem chromu, sírán železitý v roztoku slouží jako inhibitor celkové koroze.

Var probíhá v Erlenmeyerově baňce se zpětným chladičem (obr. 10.1), používá se 600 ml roztoku pro vzorky s plochou 5 až 20 cm².

Mezikrystalová koroze v tomto roztoku probíhá podstatně rychleji než v HNO₃. Doba zkoušky je 120 hodin a napadení se hodnotí podle úbytků hmotnosti, změnou elektrického odporu nebo

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 31
-------------------------	-------------------------------------	--------------

metalograficky. K hodnocení hmotnosti se doporučuje zkoušet současně dva vzorky. Je-li poměr úbytku hmotnosti vzorku po rozpouštěcím žhání a vzorku tepelně zcitlivělého vyšší než 1,5 až 2, materiál je náchylný k mezikrystalové korozi.

Je možné použít i semikvantitativní hodnocení na základě ohybové zkoušky již po kratší době expozice 24 až 120 hodin. Tato zkouška není tak rozšířena jako dvě předcházející.

Počáteční potenciál vzorku oceli je identický s redox potenciálem roztoku 0,8 až 0,85 V a koroze je řízena rovnováhou mezi Fe^{3+} a Fe^{2+} . Při dostatečné koncentraci Fe^{3+} se udržuje potenciál v pasivní oblasti, snížili-li se tato koncentrace během koroze, klesne potenciál do aktivní oblasti a vzorek může korodovat v aktivní oblasti za vývoje vodíku. To je zcela opačné než u vlivu korozních produktů při Huey testu, kde vznikající Cr^{6+} posunuje korozní děj směrem do transpasivity.

10.4 Zkouška v kyselině chlorovodíkové

Princip zkoušky v kyselině chlorovodíkové spočívá ve vystavení vzorků působení vroucí 10 % HCl po dobu 24 hodin a hodnocení po ohybu přes trn dvojnásobného poloměru, než je tloušťka vzorku. Náchylnost k mezikrystalové korozi se zjišťuje při desetinásobném zvětšení.

Zkouška byla navržena pro sledování odolnosti niklových slitin vůči mezikrystalové korozi, která souvisí s tvorbou sigma fáze a fází bohatých na molybden a ochuzením jejich okolí především o molybden a není vhodná pro zkoušení slitin, u nichž vzniká mezikrystalová koroze ochuzením o chrom, ať již je vyvoláno vylučováním karbidů, nebo vznikem sigma fáze.

11. Elektrochemické metody hodnocení odolnosti proti korozi

Veškeré používané elektrochemické metody je možno rozdělit do dvou základních skupin.

Rozdělení se provádí dle řízené veličiny, kterou může být buď **potenciál** nebo **proud**.

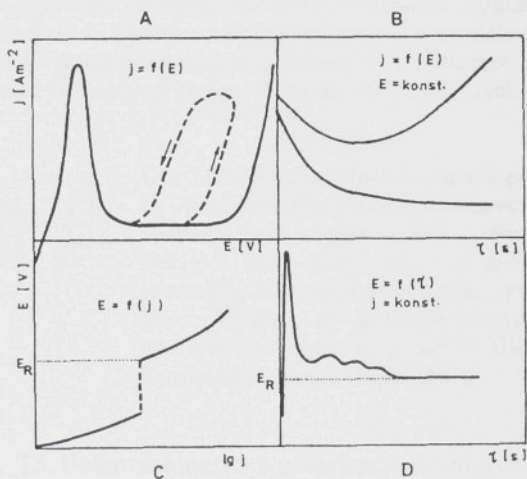
Do první skupiny je možné zařadit metody potenciokinetické (potenciodynamické) a potencio-statické. Při potenciokinetických metodách se zaznamenává závislost proudové hustoty na proměnném potenciálu. Na **obr. 11.1 A** je vedle polarizační křivky přerušovanou čarou znázorněn postup pro zkoušení bodové koroze, přičemž šipky udávají směr změny potenciálu při měření. Přerušovaná čára charakterizuje probití pasivní vrstvy a následnou repasivaci.

Při potencio-statické metodě se sleduje změna proudové hustoty v závislosti na čase při konstantním potenciálu. Vrchní křivka na **obr. 11.1 B** např. charakterizuje výskyt bodové koroze při určitém konstantním potenciálu. Na spodní k bodové korozi nedochází.

Druhou základní skupinou jsou metody, při nichž je řízenou veličinou je proud. U galvanodynamické metody se sleduje závislost hodnoty potenciálu na měnícím se proudu.

Při potenciálu E_R na **obr. 11.1 C** dochází k repasivaci materiálu napadeného bodovou korozi.

U galvanostatické metody se hodnotí závislost velikosti potenciálu na čase při konstantním proudu. Na **obr. 11.1 D** je opět znázorněn repasivační potenciál určený galvanostatickou metodou.[14]



Obr. 11.1 Grafické znázornění výstupů elektrochemických metod hodnocení odolnosti proti korozi [14]: A - metoda potenciokinetická (potenciodynamická)

B - metoda potencio-statická

C - metoda galvanodynamická

D - metoda galvanostatická

Samozřejmě, že u všech elektrochemických metod platí sdružený Faradayův zákon pro elektrolýzu, který popisuje hmotnostní úbytek látky v závislosti na prošlém náboji:

$$m = \frac{M}{n \cdot F} \cdot Q = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t \quad [\text{g}],$$

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 33
-------------------------	-------------------------------------	--------------

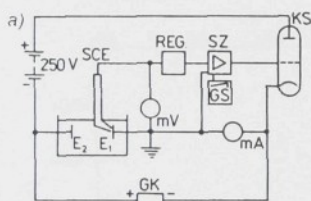
kde m je množství zreagované látky v gramech, M je atomová nebo molekulová hmotnost látky, Q je prošlý elektrický náboj v coulombech, I je proud v ampérech a t je čas v sekundách. Písmenem n je označeno mocnství zreagované látky (množství vyměněných elektronů během elektrodové reakce) a F je Faradayova konstanta. V tomto tvaru je zákon použitelný pouze pro elektrolýzu čistých kovů, ale ne pro slitiny více kovů [12].

Většina korozně-elektrochemických měření se provádí na zařízeních zvaných potenciostat či galvanostat, nebo na speciálních měřicích počítačových konzolích. Vlastní vzorek se vkládá do korozní cely a zapojuje se jako jedna z elektrod. Korozní cela se plní elektrolytem dle daného typu zkoušky. Při provozních měřeních funkci korozní cely a elektrolytu nahrazuje gel nebo porézní materiál napuštěný elektrolytem.

12. Princip potenciostatu

Zjednodušeně můžeme říci, že potenciostat je zařízení zkonstruované pro udržení jediného zvoleného potenciálu při elektrochemických dějích, to je v případě potenciostatických měření. Pro potenciokinetická měření je vhodné, aby byl potenciál plynule měněn.

Potenciostat (**obr. 12.1**) pracuje se systémem tří elektrod; elektrody ze zkoušené slitiny, platinové elektrody a referenční elektrody. Korozní proud protéká mezi zkoušenou a platinovou elektrodou a je řízen změnou potenciálového rozdílu mezi referenční a zkoušenou elektrodou. Tento rozdíl se vede na vstup zesilovače potenciostatu. Výstupní proud ze zesilovače protéká mezi zkoušenou a platinovou elektrodou. Změna potenciálu zkoušené elektrody vyvolá změnu výstupního proudu tekoucího mezi zkoušenou a platinovou elektrodou. Těchto měření se široce používá ke stanovení korozních charakteristik kovových materiálů ve zvoleném prostředí.



Obr 12.1 Základní blokové schéma potenciostatu [9]
 E_1 - pracovní měřená elektroda (vzorek), E_2 - pomocná elektroda (např. platinová), SCE - referenční kalomelová elektroda, REG - potenciometr pro nastavení žádaného potenciálu, SZ dvojstupňový stejnosměrný zesilovač, KS koncový stupeň, GS - generátor pilových kmitů pro záznam spojitých polarizačních křivek, GK - generátor konstantního proudu umožňující oboustrannou polarizaci.

13. Potenciokinetická polarizační křivka

Potenciokinetická polarizační křivka nám zobrazuje funkci změny proudové hustoty nebo proudu protékajícího mezi zkoušenou a platinovou elektrodou v závislosti na proměnném potenciálu. Změna potenciálu je určována rychlostí změny potenciálu v mV za sekundu nebo V za minutu. Tato křivka nám ukazuje součet dílčích proudových hustot anodového a katodového děje (**obr. 13.1**).

Poloha a tvar polarizační křivky závisí jak na složení elektrolytu a jeho teplotě, tak i na chemickém složení a struktuře vzorku korozivzdorných ocelí a slitin.

Je-li vzorek ve styku s korozní kapalinou a není-li připojen k žádnému zdroji elektrického napětí, ustaví se na něm potenciál (vůči referenční elektrodě), který se nazývá korozním potenciálem E_{cor} . Vzorek při potenciálu E_{cor} vykazuje na svém povrchu jak anodické, tak i katodické proudy, platí ale to, že jsou stejně velké, ale mají opačná znaménka, takže se

navenek nedá žádný proud naměřit. Vzorek je v rovnováze s prostředím i když přitom třeba viditelně koroduje. Potenciál E_{corr} je možno definovat jako potenciál, při němž je oxidační rychlost rovna rychlosti redukční.

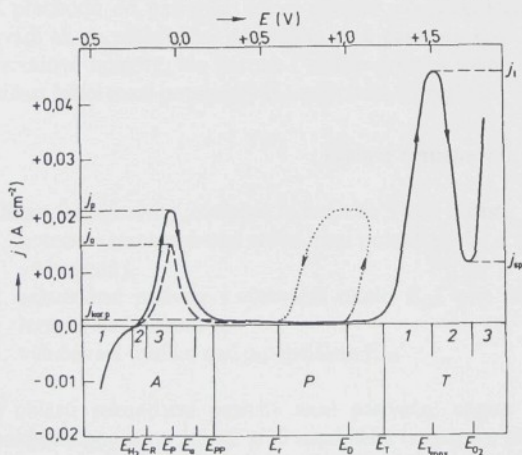
Jestliže se vzorek mírně zpolarizuje kladným směrem (bude více fungovat jako anoda, než by se choval při E_{corr}), zvýší se anodický proud na úkor proudu katodického. Polarizaci minimě použití zdroje napětí, kterým se vzorek donutí, přesunout se na potenciál jiný, než je jeho korozní potenciál v daném prostředí. Proud měřený v takovém případě je algebraickým součtem proudů anodických a katodických a představuje jejich rozdíl. Polarizujeme-li vzorek i nadále v kladném směru, stane se katodická složka zanedbatelnou vůči složce anodické a naopak. Polarizační křivka je vytvořena tak, že se vynášá proudová odezva v závislosti na vloženém potenciálu.

Potenciokinetická polarizační anodická křivka může poskytnout významné informace:

1. o možnosti pasivace vzorku v daném prostředí
2. o potenciálové oblasti, ve které vzorek setrvává v pasivním stavu
3. o korozní rychlosti v pasivní oblasti
4. o stálosti pasivní vrstvy
5. o mnoha dalších parametrech, dle přání hodnotitele.

Potenciokinetická polarizační měření mají význam v tom, že relativně rychle identifikují vhodné kombinace materiál-prostředí a předpoví, jak se materiál bude chovat při expozici v konkrétním korozním prostředí. Potenciokinetická metoda rychle určí, zda se materiál dokáže chránit proti účinkům agresivních prostředí.

Celkem lze na polarizační křivce rozeznat tři hlavní oblasti a několik menších částí spadajících do hlavních oblastí a jsou to oblast aktivity, pasivity a transpasivity.



Obr. 13.1 Polarizační křivka korozivzdorné oceli 05Cr18Ni9 :

E_{H_2} - potenciál přepětí vylučování vodíku

E_R - potenciál počátku anodového rozpouštění

E_P - pasivační potenciál

E_a - potenciál reaktivece

E_{PP} - potenciál plné pasivace

E_r - repasivační potenciál

E_D - depasivační potenciál

E_T - transpasivační potenciál

E_{Tmax} - potenciál, při němž je max. proud.hus. v transpasiv. stavu

E_{O_2} - potenciál vylučování kyslíku

Legenda:

A - oblast aktivity: 1 - vylučování vodíku pod E_{H_2} , 2 - imunita mezi E_{H_2} a E_R , 3 - oblast koroze v aktivním stavu mezi E_R a E_P , j_p - kritická pasivační proudová hustota,

P - oblast pasivity: $j_{kor,p}$ - korozní proudová hustota v pasivním stavu

T - oblast transpasivity: 1 - koroze v transpasivním stavu s maximální proudovou hustotou j_t , 2 - sekundární pasivita se snížením proudové hustoty na hodnotu j_{sp} , 3 - vylučování kyslíku nad potenciálem E_{O_2} .

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 35
-------------------------	-------------------------------------	--------------

(Křivka je zaznamenána při rychlosti změny potenciálu $dE/Dt = 6 \text{ V} \cdot \text{h}^{-1}$) ve vodném roztoku H_2SO_4 , ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) s vyznačením charakteristických oblastí. Přerušovanou čarou je vyznačeno porušení pasivního stavu, které je způsobeno výskytem důlkové koroze, tzn. reaktivace při normálním chodu a repasivace při zpětném chodu, čemuž odpovídají i vyznačené potenciály. [9]

Oblast aktivity - A

Tuto oblast je možné rozdělit na 3 menší oblasti:

1. vylučování vodíku - při potenciálech zápornějších než E_{H_2}
2. imunity - ležící mezi potenciály E_{H_2} a E_{R}
3. koroze v aktivním stavu - mezi E_{R} a E_{PP}

Při potenciálech nižších než E_{H_2} se na katodě redukují vodíkové ionty, vodík se vylučuje a ve formě bublinek uniká z elektrolytu.

V oblasti imunity nedochází ke korozi, rychlosti polarizační a depolarizační reakce si jsou rovny a hovoříme o odolnosti v aktivním stavu. K jejímu rozšíření dochází při posuvu obou hraničních potenciálů směrem od sebe. Tuto podmínku splňují kovy s vyšším vodíkovým přepětím a kovy elektrochemicky ušlechtlejší, jež jsou kovy vhodnými pro legování, kvůli zvýšení korozní odolnosti v aktivním stavu.

Nad potenciálem anodického rozpouštění E_{R} dochází ke korozi v aktivním stavu, jež je ze všech jmenovaných typů nejrychlejší.

Oblast pasivity - P

K přechodu do pasivního stavu dochází při překročení pasivačního potenciálu E_{P} , někde se uvádí až po překročení potenciálu plné pasivace E_{PP} . Tento jev je charakterizován poklesem proudové hustoty, ale koroze i nadále probíhá velmi nízkou rychlostí. Výhodné je, aby tato oblast ležící mezi potenciály E_{PP} a E_{T} byla co nejširší.

Oblast transpasivity - T

Oblast transpasivity je možné rozložit na 3 užší oblasti:

1. koroze v transpasivním stavu mezi potenciály E_{T} a E_{O_2} , která dosahuje maxima při proudové hustotě j_{t}
2. sekundární pasivity s výskytem okolo E_{O_2} , pro niž je charakteristické snížení proudové hustoty na hodnotu j_{sp}
3. vylučování kyslíku nad potenciálem E_{O_2}

V oblasti sekundární pasivity není pasivační vrstva tak dokonalá, proudová hustota zde poklesne pouze na 1/3 až 1/10 maximální hodnoty v transpasivním stavu. Další růst proudu je ovlivněn především vylučováním kyslíku. Ale vlastní korozní rychlost stoupá jen málo nad hodnotu v oblasti sekundární pasivity. U homogenních slitin s vyšším obsahem Cr je tento průběh křivky shodný ať se pohybujeme od záporných potenciálů ke kladným nebo naopak. [9]

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 36
-------------------------	-------------------------------------	--------------

14. Vliv slitinových prvků na tvar polarizační křivky

Veškeré běžně používané korozní zkoušky slouží většinou k popisu chování materiálu pouze v jednom korozním prostředí a jsou nepoužitelné pro výzkum vlivu jednotlivých legur na korozní chování slitiny.

Na polarizační křivce, jež je výsledkem testu v dostatečně agresivním prostředí se dá zachytit kvalita rezistence materiálu proti korozi, k čemuž slouží velikost proudu nebo proudové hustoty [mA/cm^2] a dále šířka jednotlivých oblastí měřená na ose potenciálů.

Pro co nejlepší korozní odolnost v aktivním stavu je vhodná co nejširší oblast imunity a položení potenciálu počátku anodického rozpouštění E_R co nejvíce ke kladným potenciálům.

Přechod materiálu do pasivního stavu je ovlivněn hlavně velikostí kritické proudové pasivační hustoty j_p , která by měla být co nejnižší, a hodnota potenciálu plně pasivace E_{pp} , jež by měla nabývat co možná nejzápornějších hodnot. Uvedené vlivy slitinových prvků byli odvozeny především pro korozivzdorné oceli, ale platí i pro niklové slitiny.

14.1 Vliv chromu

Pro korozivzdorné oceli a niklové slitiny je vysoce důležitý obsah chromu, který se výrazně projeví na snížení kritické pasivační proudové hustoty, již při koncentraci 12 až 20 %. Zužuje oblast aktivity. Nejzávažnějším účinkem chromu je snížení proudové hustoty v pasivní oblasti, což zlepšuje odolnost slitiny v pasivním stavu. Nevýhodou zvyšování obsahu chromu je zvýšení proudových hustot v transpasivní oblasti.

U niklových slitin se shodným obsahem chromu jako u korozivzdorných ocelí pozorujeme posuv potenciálu rozpouštění v aktivním stavu ke kladnějším hodnotám vůči korozivzdorným ocelím. A snížení proudových hodnot v pasivním stavu je méně výrazné než u korozivzdorných ocelí.

14.2 Vliv niklu

Ve slitině železa s niklem je ovlivnění tvaru polarizační křivky do obsahu 40 % Ni minimální. V ocelích s obsahem 9 až 23 % Ni a 18 % Cr nikl zvyšuje odolnost v aktivním stavu a posunuje potenciál E_R (anodického rozpouštění) na ušlechtlejší stranu. Znatelně neovlivňuje šířku oblasti imunity. Mírně zvyšuje kritickou pasivační proudovou hustotu.

14.3 Vliv molybdenu a dalších prvků

Molybden zvyšuje odolnost vůči silně agresivním činidlům. Zvyšuje korozní odolnost v aktivním stavu tím, že již při malých obsazích rozšiřuje oblast imunity a mírně posunuje potenciál anodického rozpouštění ke kladnějším hodnotám.

Molybden silně snižuje kritickou pasivační proudovou hustotu a proudovou hustotu v pasivním stavu a zlepšuje odolnost vůči chloridovým iontům a tím i proti bodové a šterbinové korozi.

U slitiny niklu s větším obsahem molybdenu či wolframu nastává posun potenciálu vylučování kyslíku před potenciál přechodu do transpasivity, podobně jako u čistého železa.

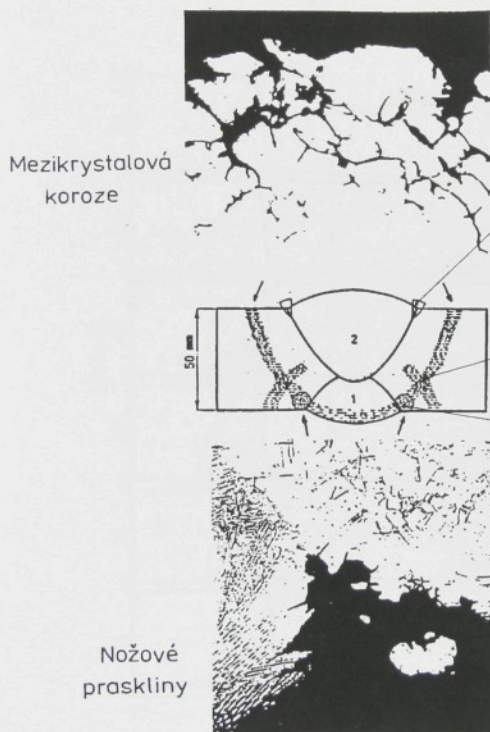
Měď zvyšuje korozní odolnost v aktivním stavu nejlépe při koncentraci mezi 1,5 až 2,0 %.

Křemík a titan, také snižují kritickou pasivační proudovou hustotu.

Z popsaných jevů a vlastností vyplývá, že vliv jednotlivých prvků ve slitině silně závisí na potenciálu a kladný vliv v jedné oblasti se může změnit na záporný v jiné potenciálové oblasti. [9]

15. Elektrochemické potenciokinetické reaktivační testy pro kontrolu svarových spojů

Pro citlivé odlišení jednotlivých stupňů tepelného ovlivnění a současné stanovení náchylnosti materiálu k mezikystalové korozi je vhodná elektrochemická potenciokinetická reaktivační metoda. EPR metoda je schopná zachytit i nejmenější tepelné zcitlivění korozivzdorných ocelí a slitin. EPR metoda je vhodná pro zkoušení odolnosti svarového spoje proti mezikystalové korozi. Svarové spoje jsou nejvíce používaným způsobem pro spojování plechů v FGD systémech. Mezikystalová koroze se může projevit ve třech místech svarového spoje v závislosti na jakosti základního materiálu, přídavného materiálu a způsobu svařování. (obr. 15.1)



Obr. 15.1 Zóny výskytu mezikystalové koroze ve svarovém spoji austenitických korozivzdorných ocelí a slitinách [10]
(1 - první svar, 2 - druhý svar)

trhlinová korozní zóna, častá u titanem stabilizovaných ocelí v oxidačních prostředích

v základním kovu v kritickém odstupu od natavené oblasti

v základním kovu bezprostředně přiléhajícím k natavenému kovu

16. Princip elektrochemické potenciokinetické reaktivační metody

Tato metoda je založena na polarizaci vzorku spojitou změnou potenciálu vůči srovnávací elektrodě. Polarizace probíhá od potenciálu vylučování vodíku až do oblasti pasivity a zpět a to v určitém zvoleném prostředí a při určité rychlosti změny potenciálu.

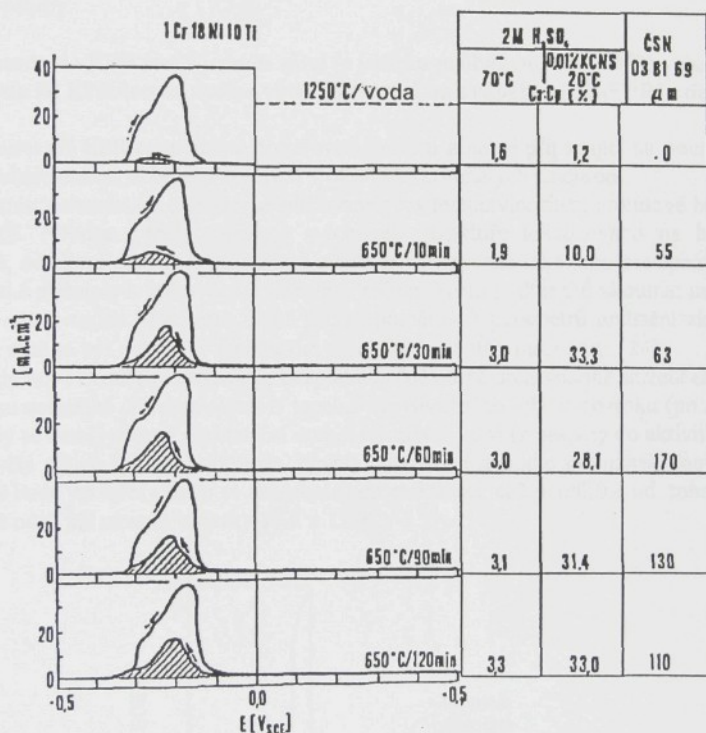
Změny proudových hustot jsou měřeny vůči pomocné elektrodě a představují chování zkoušené oceli z hlediska její korozní odolnosti. Při porovnání vzestupné a sestupné polarizační křivky je možné podle vzájemného poměru velikostí oblastí aktivit posoudit sklon zkoušené

slitiny k mezikrystalové korozi. Z tohoto důvodu je vhodné měřit vedle proudových hustot velikost prošlého elektrického náboje a vyjádřit jej v coulombech.

Elektrochemický potenciokinetický reaktivační test je metodou dostatečně citlivou, spolehlivou, nedestruktivní a univerzální. Pro přípravu vzorku postačuje pouze broušení jako při přípravě metalografického vzorku.

Tato metoda byla nejprve vyvinuta pro austenitické korozivzdorné oceli, ale nyní je upravena i pro další korozivzdorné slitiny.

Při různých chemických procesech může dojít k porušení pasivní vrstvy. Test je založen na schopnosti materiálu po umělém porušení pasivní vrstvy (např. polarizaci do počátku transpasivity), tuto vrstvu opět obnovit a podržet si ji. Vznik kompaktní vrstvy je podmíněn přítomností dostatečného množství chromu nejen po celé ploše zrna, ale i na jeho hranicích.



Obr. 16.1 Výsledky EPR testu ve vodném roztoku H_2SO_4 ($c(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot l^{-1}$) při $70^\circ C$ a v roztoku s přidavkem 0,01 % KSCN při $20^\circ C$ (tomuto roztoku odpovídají polarizační křivky) v porovnání s hloubkou průniku mezikrystalové koroze po standardní zkoušce dle ČSN 038169 pro austenitickou chromniklovou ocel nedostatečně stabilizovanou titanem. [9]

Při zkoušce se ve vhodném elektrolytu a při vhodném potenciálu vloženém z vnějšího zdroje vytváří pasivní vrstva, jejíž charakter závisí na chemickém složení základního tuhého roztoku a na složení elektrolytu, v menší míře na dalších změnách a pnutích vzniklých strukturními přeměnami. Hranice zrn, zcitlivělé v důsledku precipitací karbidů chromu v průběhu tepelného

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 39
-------------------------	-------------------------------------	--------------

ovlivnění se v oblasti pasivity pokrývají nedokonalou pasivní vrstvou. Při reaktivaci se hranice zrn přednostně aktivují, zatímco vrstva na tuhém roztoku s dostatečným obsahem chromu se při vhodně volených podmínkách měření neporuší, popř. její rozpouštění se projeví na polarizační křivce pouze malým podílem. Vliv zvětšujícího se tepelného ovlivnění na chromniklovou ocel stabilizovanou titanem je názorně zachycen na **obr. 16.1**. Nárůst reaktivity je v obrázku vyznačen vyšrafovanou plochou. Pasivační náboj je prezentován celkovou plochou (včetně vyšrafované plochy) pod vyšší a téměř tvarově konstantní křivkou.

17. Popis EPR testu

EPR test je prováděn potenciokinetickými přechody z pasivní nebo transpasivní oblasti elektrochemických potenciálů do aktivní oblasti v procesech zmiňovaných jako reaktivační a to dvěma postupy:

Metoda A: EPR test s jednou větví (s jedním průběhem) (SL-EPR) - single loop

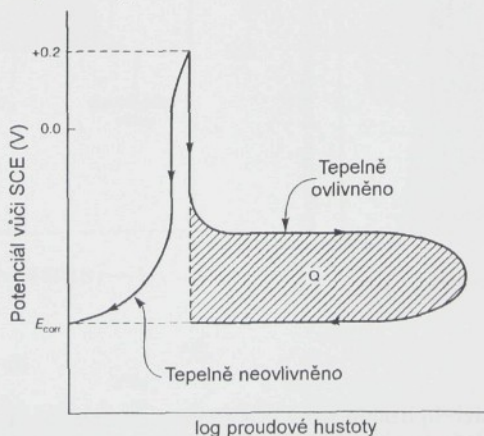
Metoda B: EPR test se dvěma větvemi (se dvěma průběhy) (DL-EPR) - double loop

Potenciostat při EPR testu snímá proudovou hustotu a náboj připadající na povrch materiálu, jenž obsahuje oblasti ochuzené o chrom v okolí částic bohatých na chrom.

Koroze míst ochuzených o chrom je zjišťována prostřednictvím růstu proudové hustoty během reaktivity. Nejvíce z těchto míst je v zcitlivělé struktuře lokalizováno na hranicích zrn. Nicméně, oddělené částice lokalizované uvnitř zrn (nazývané také jako precipitáty uvnitř zrn) budou také přispívat k celkovému měřenému náboji. Proto je důležité zkoumat mikrostruktury slitin po absolvování EPR testu, kvůli určení poměrných parametrů umístění zkorodovaných míst, jež mohou být ovlivněny množstvím precipitátů uvnitř a mezi zrny. [24]

Pro každý nově zkoušený materiál je bezpodmínečně nutné určit vhodné složení elektrolytu, za účelem optimální citlivosti testu. U tepelně neovlivněného tuhého roztoku (po rozpouštěcím žihání) by se neměl objevit reaktivační vrchol na zpětné větvi (z pasivity do aktivity).

Nezcitlivělá slitina (po rozpouštěcím žihání) polarizovaná podle podmínek daných testovací metodou bude vytvářet křivku se zanedbatelnou reaktivací, což je odlišné od toho co vykazuje zcitlivělá ocel, jak ukazují obrázky **17.1 a 17.2**.



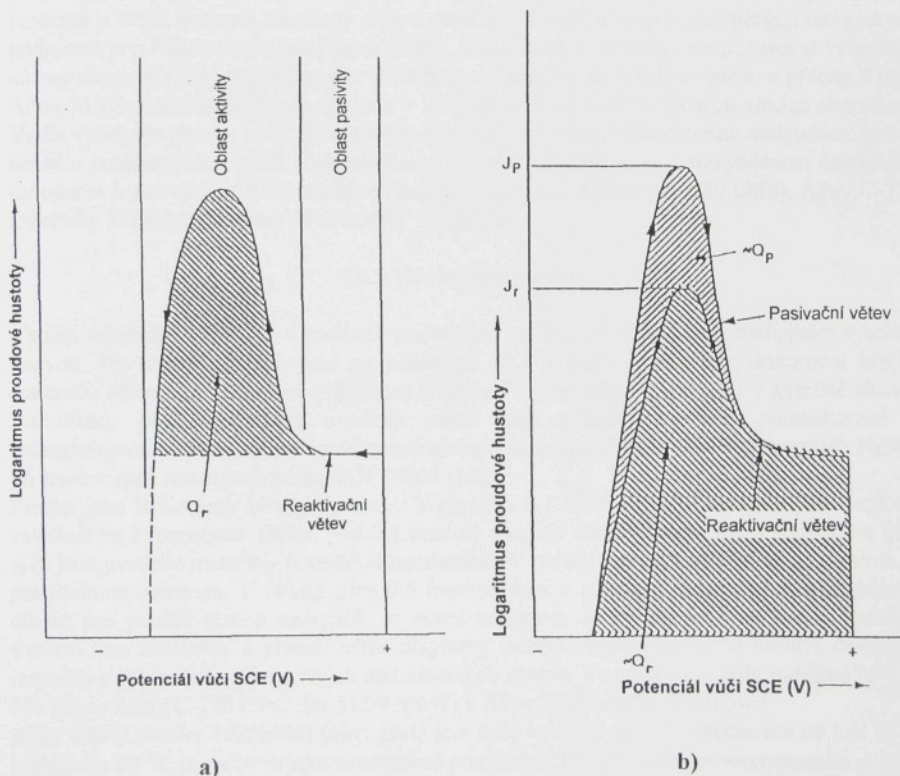
Obr. 17.1 Porovnání reaktivačních křivek tepelně ovlivněné a neovlivněné slitiny [31]

Většinou jsou EPR křivky zakresleny v semilogaritmických souřadnicích, protože se hodnoty proudu během měření polarizační křivky mění o několik řádů, vynáší se obvykle logaritmus proudu (resp. proudové hustoty) vůči potenciálu. Na **obr. 17.1** jsou křivky znázorněné v zaměněném systému os, **který je používán především v USA**. Takže na vodorovné ose je v logaritmických souřadnicích vynesena závislá proměnná - proudová hustota a na svislé ose je vynášen potenciál. V tomto souřadném systému jsou znázorňovány všechny výsledky měření v této práci, protože obě používané měřicí aparatury byly vyrobeny firmou EG&G Princeton Applied Research z USA a záměna souřadného systému za evropský u nich nebyla možná.

Reaktivační křivka zcitlivělé slitiny má podobný tvar jako polarizační křivka vytvořená během aktivace. Takové výsledky testu jsou snadno reprodukovatelné, stejně jako složení roztoku, rychlost změny potenciálu, teplota, metoda odřiznutí a broušení vzorku, jež jsou bezpečně dodržitelné.

Na nezcitlivělých materiálech zůstává pasivační vrstva v použitém zkušebním rozsahu potenciálů v podstatě nedotčená a tvar křivky je plošší než u křivky pro zcitlivělý materiál.

SL-EPR test je významně ovlivněn kvalitou povrchu, jeho úpravou před zkouškou. Pro DL-EPR test nehraje povrchová úprava takovou roli, protože první průběh tzv. standardizuje povrch. Tato testovací metoda je také přesnější a mnohem více využívaná než SL-EPR test.



Obr. 17.2 a) - znázornění průchodu reaktivační větve oblasti pasivity a následně oblasti aktivity při SL-EPR testu tepelně zcitlivělého vzorku; b)- v druhém diagramu je znázornění ploch pod jednotlivými větvemi při DL-EPR testu [24]

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 41
-------------------------	-------------------------------------	--------------

18. Kovové materiály používané pro korozní ochranu a simulace podmínek jejich funkce v odsiřovacích zařízeních

Z předchozích vysvětlení vyplývá, že konstrukční materiály, použité k ochraně součástí v obo-ru čištění kouřových plynů jsou podrobovány extrémnímu koroznímu namáhání. Jsou zde zároveň možná napadení kyselinami sírovou, chlorovodíkovou a fluorovodíkovou, stejně jako kyselými a halogenidy obsahujícími roztoky při poměrně vysokých teplotách a současném erozním působení pevných látek a usazenin. V chemickém průmyslu se v oblasti takovýchto korozních podmínek s úspěchem používá již po desetiletí vysokolegovaných korozivzdorných ocelí a slitin na bázi niklu, které jsou počítány ve třídě kovových materiálů ke spontánně se pasivujícím slitinám.

18.1 Oblasti použití korozivzdorných ocelí a niklových slitin v FGD

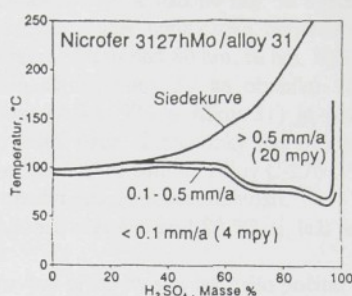
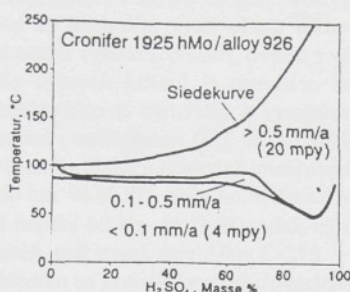
Podle dřívějších fází výkladů o FGD bylo na základě zkušeností z USA hojně používáno pro elektrárny na černé uhlí oceli 316L, 317LM a 904L. Tyto tři materiály jsou při běžném nasazení u FGD korozně ohroženy a jsou dnes na základě částečně zpřísněných technických podmínek pro FGD nasazovány jenom zřídka. V současné době začínáme pozorovat výraznější nástup materiálů Alloy 926 (Cronifer 1925 hMo - chemické složení je uvedeno v příloze VII) a Alloy 31 (Nicrofer 3127hMo), zejména v slabě až středně silně zatížených zónách absorberu. Vedle vysokého obsahu niklu obsahují tyto materiály zřetelně zvýšený obsah molybdenu, než je běžné u nerezavějících ocelí. Vysoké obsahy chromu zajišťují spolu s molybdenem dostačující schopnost k pasivaci. V FGD nacházejí použití: Alloy 625 (Nicrofer 6020 hMo), Alloy C-276 (Nicrofer 5716hMo) a Alloy 59 (Nicrofer 5923hMo)

18.2 Vliv kyseliny sírové

Využití materiálů v FGD je v podstatě podmíněno stálostí proti mediím, obsahujícím kyselinu sírovou. Na tomto základě jsou na obrázcích **18.1** a **18.2** znázorněny isokorozní křivky materiálů Alloy 926 (Cronifer 1925hMo) a Alloy 31 (Nicrofer 3127hMo) v kyselině sírové. Na těchto přehledech jsou uvedeny mezní linie stálosti ve slabě promíchávané a provzdušňované kyselině sírové v koncentračním rozsahu od 0 do 100 % hmotnostních H_2SO_4 při ponorových zkouškách podle DIN 50905 [16].

Přitom jsou isokorozní křivky vyneseny v rozsahu 0,1 mm/rok a 0,5 mm/rok jako teplotní závislost na koncentraci. Oblast pod 0,1 mm/rok ukazuje místa koncentrace a teploty, ve kterých jsou uvedené materiály použitelné neomezeně. V oblasti mezi 0,1 mm/rok a 0,5 mm/rok je použitelnost omezena. V oblasti přes 0,5 mm/rok není v podstatě žádný rozumný technický důvod pro použití těchto materiálů. Je nutné zdůraznit, že se zde jedná o čistou kyselinu sírovou bez znečištění a přísad, takže diagramy mohou sloužit pro první hrubou orientaci, respektive pro zařazení do určitých materiálových skupin. To platí i pro dále uváděné Ni-Cr-Mo slitiny Alloy C-276 (Nicrofer 5716hMoW) a Alloy 59 (Nicrofer 5923hMo).

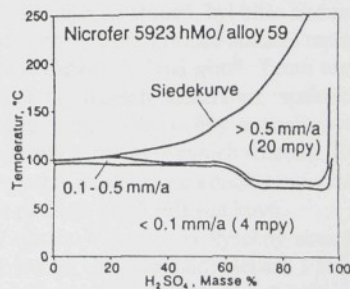
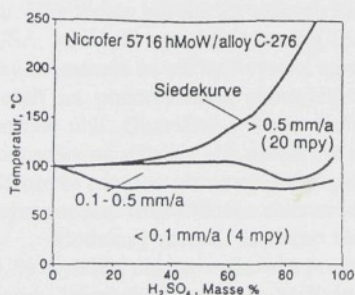
Alloy 926 (Cronifer 1925hMo) (**obr. 18.1**) je v čisté kyselině sírové koncentrace 60 hm. % a teplotě do 80 °C označován jako neomezeně použitelný. Přitom je oblast neomezeného použití (0,1 mm/rok) od oblastí neúčelného použití tohoto určitého materiálu oddělena jen velmi úzkým rozmezím. V prvním přiblížení probíhají tyto linie téměř identicky, takže se od úzké teplotní hranice při 80 °C nechá počítat s 60 % hm. kyseliny sírové. Od 60 % do 90 % hm. H_2SO_4 probíhá tato linie na zhruba 50 °C.



Obr. 18.1 a 18.2 Isokorozní diagramy materiálů Alloy 926 (Cronifer 1925 hMo) a Alloy 31 (Nicrofer 3127hMo) v kyselině sírové, rychlost úbytku tloušťky plechu v mm/rok [mm/a] je vypočítána z ponorových zkoušek nejméně po 120 hod. Siedekurve = křivka varu [16]

Materiál Alloy 31 (Nicrofer 3127hMo) vykazuje podle obr. 18.2 při těchže stejných podmínkách paralelní posun isokorozní linie od středu o asi 20 °C směrem nahoru. Při koncentraci kyseliny sírové větší než 30 hm.% při dosažení bodu varu při atmosférickém tlaku bude překročena linie neomezené životnosti. V oblasti nad 60 hm. % kyseliny sírové klesá hranice zřetelně k nižším teplotám, při 80 hm. % kys. sírové leží ale těsně nad 80 °C. Materiál Alloy 31 (Nicrofer 3127hMo) vykazuje podle obr. 18.2 při těchže stejných podmínkách paralelní posun isokorozní linie od středu o asi 20 °C směrem nahoru. Při koncentraci kyseliny sírové větší než 30 hm.% při dosažení bodu varu při atmosférickém tlaku bude překročena linie neomezené životnosti.

V oblasti nad 60 hm. % kyseliny sírové klesá hranice zřetelně k nižším teplotám, při 80 hm. % kys. sírové leží ale těsně nad 80 °C.



Obr. 18.3 a 18.4 Isokorozní diagram pro slitinu Alloy C-276 (Nicrofer 5716hMo) a pro Alloy 59 (Nicrofer 5923hMo) v kyselině sírové, rychlost úbytku v mm/rok [mm/a] je vypočítána z ponorových zkoušek min. po 120 hod. [16]

Isokorozní diagram Alloy C-276 (Nicrofer 5716hMo) uvedený na obr. 18.3 vykazuje pro oblast 5 až 70 hm. % kyseliny sírové výrazné oddělení oblasti s plnou stálostí (0,1 mm/a) od nestálé (0,5 mm/rok). Dosažení hranice absolutní stálosti (0,5 mm/rok) je ale ve srovnání se

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 43
-------------------------	-------------------------------------	--------------

slitinou Alloy 31 až po 60 hm. % kyseliny sírové identické. Teprve nad 60 hm. % kyseliny sírové se projevuje vyšší obsah niklu natolik pozitivně, že oblast neomezené odolnosti je posunuta k vyšším teplotám, ovšem s výjimkou koncentrační oblasti nad 80 hm. % H_2SO_4 . Podle stejných kritérií je proveden isokorozní diagram slitiny Alloy 59 na obrázku 18.4. Podobně jako u materiálů s vysokým obsahem chromu (Alloy 926 a Alloy 31) je oblast omezené použitelnosti (0,1 až 0,5 mm/rok) vymezena velmi úzce. Tento úzký pás omezené odolnosti probíhá u posledně jmenovaného materiálu, ve srovnání se slitinou Alloy C-276 po 60 hm. % H_2SO_4 asi v horní třetině vyšetřovaného rozsahu omezené použitelnosti. Nad hranici 60 hm. % H_2SO_4 však klesá linie nepoužitelnosti zřetelně pod 80 °C, tj. leží ještě hlouběji, než stejná linie Alloy C-276.

S ohledem na podmínky v odsiřovacích zařízeních kouřových plynů by se však mělo počítat s následující ovlivněním vztahů mezi hodnotou pH a koncentrací:

$$2 \text{ hm. \% } H_2SO_4 = \text{pH cca} + 0,4$$

$$5 \text{ hm. \% } H_2SO_4 = \text{pH cca} - 0,02$$

$$10 \text{ hm. \% } H_2SO_4 = \text{pH cca} - 0,4$$

Připustná hodnota pH při měření v absorberu v zařízeních na odsiřování kouřových plynů kolísá mezi 7 až 4 pH. Tyto hodnoty pH, platící pro absorpční zóny, zobrazují tedy extrémně naředěný, vodný roztok kyseliny sírové a pro takový neplatí běžné izokorozní diagramy.

Ale v zónách tvorby kondenzátu leží koncentrace kyseliny sírové v běžném rozsahu zobrazení isokorozního diagramu. Tento způsob posouzení slouží k první orientaci při volbě materiálu v těch oblastech FGD, kde dochází ke kondenzaci minimálně středně koncentrované kyseliny sírové. [16]

18.3 Vliv iontů těžkých kovů:

V kondenzátech z elektráren, spalujících fosilní paliva jsou přítomny, jakožto doprovodné látky vždy také ionty těžkých kovů. Kontaktem silně kyselého kondenzátu s prostou uhlíkovou ocelí, např. v kanálech pro surové plyny, přestupuje následně mnoho železných iontů do kondenzátu. Vliv těchto působících těžkých kovů, oxidovaných na nejvyšší stupeň, byl blíže zkoumán v USA, kde byla vyvinuta zkouška (nenormovaný test) pro zjištění kritické lokální teploty, který se jmenuje na základě vysoké agresivity a sytě zelené barvy - "zelená smrt". Tento test je založen na pozorováních, provedených na odsiřovacích systémech elektráren, spalujících kamenné uhlí. Obzvláště v koncových částech elektráren jsou zachycovány a analyzovány kondenzáty na stěnách, aby mohla být určena podstata těchto velmi agresivních roztoků. Bylo zjištěno, že zde jsou přítomny roztoky kyseliny sírové ve velmi široké škále koncentrací s měřitelným podílem rozpuštěného chlorovodíku stejně jako s podílem iontů těžkých kovů.

Modelový roztok, na tomto základě stanovený obsahuje 7 obj. % kyseliny sírové, 3 obj. % kyseliny chlorovodíkové a pro zostření účinku 1 hm. % chloridu měďnatého a 1 hm. % chloridu železitého. Roztok je využíván pro určení kritické teploty pro důlkovou a štěrbinovou korozi slitin na bázi niklu nasazením materiálůvých vzorků při definované počáteční (startovací) teplotě a krokovým postupem zvyšovanou teplotou o 5 °C po uplynutí každých 24 hodin. Kritická teplota důlkové nebo štěrbinové koroze je ta hodnota, při níž je některý uvedený druh lokální koroze zřetelně prvně pozorovatelný. Pro osvětlení vlivu iontů těžkých kovů na agresivitu naředěných roztoků kyseliny sírové a solné jsou na obr. 18.5 znázorněny výsledky testů ve třech roztocích zvoleného složení:

Roztok 1:

7 obj. % H_2SO_4 , 3 obj. % HCl , 0 % CuCl_2 , 0 % FeCl_3

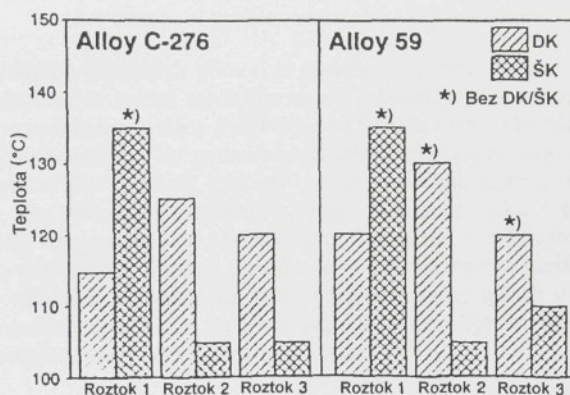
Roztok 2:

7 obj. % H_2SO_4 , 3 obj. % HCl , 0,1 hm. % CuCl_2 , 0,1 hm. % FeCl_3

Roztok 3 (Zelená smrt):

7 obj. % H_2SO_4 , 3 obj. % HCl , 1 hm. % CuCl_2 , 1 hm. % FeCl_3

Zatímco u redukčně působícího roztoku 1 bez příměsí iontů těžkých kovů až do 135 °C nevzniká podle očekávání u žádné z obou slitin na bázi niklu ani důlková, ani šterbinová koroze, u roztoku s obsahem jenom 0,1 hm. % FeCl_3 a 0,1 hm. % CuCl_2 najdeme důlkovou korozi již od $T = 125$ °C a šterbinovou od 105 °C - na slitině Alloy C-276. [16]



Obr. 18.5 Znázornění výsledků zkoušek ve 3 typech již zmiňovaných roztoků s obsahem iontů těžkých kovů ($\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$). DK - důlková koroze, ŠK - šterbinová koroze, u vzorků s *) se daný druh koroze nevyskytuje. [16]

Pro slitinu Alloy 59 platí podle obr. 18.5 to samé, je však o cca 5 °C posunuta k vyšším teplotám startu jak důlkové, tak šterbinové koroze. U roztoku č. 2 není pozorována žádná důlková koroze do 130 °C, zatímco při už 105 °C vzniká šterbinová koroze. Originální roztok č. 3 s 1 hm. % CuCl_2 i FeCl_3 vyvolává u Alloy C-276 od 115 °C do 120 °C důlkovou korozi a podle očekávání u teplot o 15 °C nižších také šterbinovou korozi. Slitina Alloy 59 zůstává až po 110 °C prostá veškerého lokálního korozního napadení a teprve potom se ojediněle objevuje šterbinová koroze, důlková koroze nebyla pozorována.

Tímto relativně časově krátkým testem byla testována také odpovídající svarová spojení. Tabulka 18.1.0 ukazuje na příkladu slitiny Alloy 59 (Nicrofer 5923hMo), že v mezích pásma rozptylu tohoto testu (± 5 °C) a u prakticky používaných metod svařování, tj. u svařů wolframovou elektrodou pod argonem (= WIG), plasmovým bodováním a ručním obloukovým svařováním (=ROS), nedochází k újmě na všeobecně dobré korozní odolnosti výše uvedených slitin.

Jedině v případě plazmového bodového svařování bez přídavného materiálu se jeví kritická teplota šterbinové koroze (KST) v oblasti kořene svaru o něco níže oproti nesvařenému materiálu. Zde je tedy nutný dostatečně zvýšený legovací základ (Cr+Mo) ve svarovém kovu, aby spoj odolal agresivnímu působení iontů těžkých kovů v roztoku.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 45
-------------------------	-------------------------------------	--------------

Tab. 18.1.0 [16] Vliv typu svařování na kritické teploty důlkové a štěrbínové koroze
(Zkouška v roztoku č. 3 „zelená smrt“) KLT - kritická teplota bodové koroze
KST - kritická teplota štěrbínové koroze
ROS - ruční obloukové svařování

Alloy 59		Způsob svařování		
Stav	Nesvařeno	WIG	Plazmou	ROS
KLT [°C]	120	> 120	> 120	> 120
KST [°C]	> 120	> 120	115 (kořen)	> 120 (kořen)

18.4 Působení kyslíku a roztoků kyseliny sírové:

Vliv různých oxidačně působících příměsí je podmíněn technickou úrovní zařízení (účinnosti odsiřování). K docelení co možná největšího stupně odstranění SO_2 se používá absorpční suspenze s převahou vzdušného kyslíku. Podíl SO_2 je z proudu spalin odstraňován tvorbou nerozpustné sádry. Přítomnost kyslíku podmiňuje podobně jako přítomnost iontů těžkých kovů zvýšení redox-potenciálu prostředí. Lokální korozní napadání, zejména u nevhodně legovaných materiálů, tím může být drasticky zvýšeno. Nebezpečí lokální koroze dále stoupá, zejména v zónách, kde jsou kladeny překážky proudění spalin. K takovým patří mrtvé prostory, které mohou vzniknout konstrukcí, stejně jako zóny s extrémním štěrbínovým účinkem, jež jsou vytvořeny těsnicími materiály, ale také v místech pevně lpících úsad, vznikajících při používání vápencových absorbentů. Na tomto základě by měly být zkoušky materiálů pro FGD prováděny s roztokem syčeným kyslíkem nebo vzduchem.

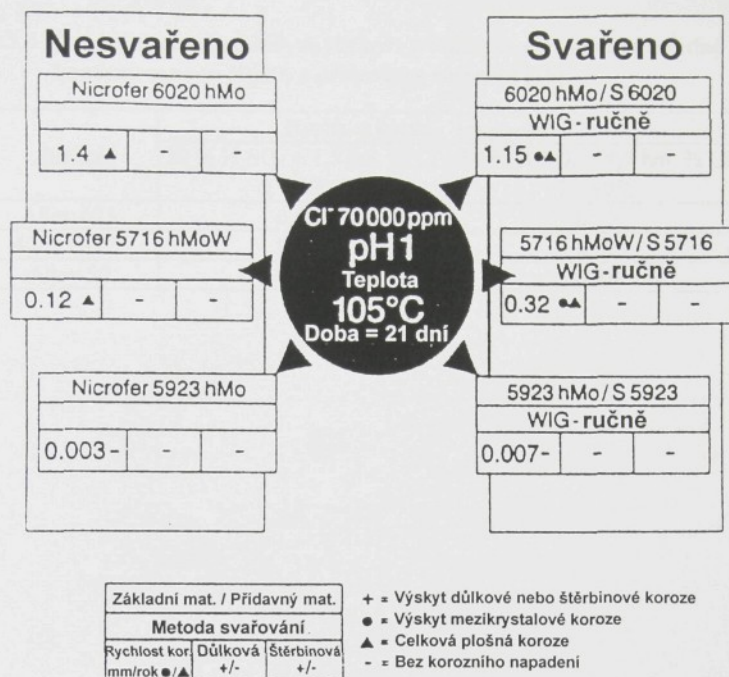
18.5 Vliv halogenidových iontů:

Diferenciace niklových slitin dle odolnosti vůči místním druhům koroze způsobeným působením halogenidových iontů orientovaná na praxi v FGD je možná při použití zkoušky, v níž figurují chloridy-pH-teplota. Zkouška probíhá v roztoku s koncentrací Cl^- 7 hm. % s kyselostí pH = 1 při teplotě 105 °C. Tato laboratorní zkouška může po době nejméně 20 dnů vypovídat o chování kovových materiálů v zóně vstupu surového plynu přímo před absorberem kalu a částečně vypovídat o poměrech ve výstupním kanále čistého plynu v čáře vylučování kapek a usazenin. Výsledky jsou znázorněny na obr. 18.6.

Zatímco materiál Alloy 59 (Nicrofer 5923 hMo) jak v nesvařeném, tak také ve stavu po svaření ručně metodou WIG vykazuje rovnoměrné úbytky plošné koroze 0,01 mm/rok při nepřítomnosti lokální koroze, je materiál Alloy 625 (Nicrofer 6020hMo) při stejných podmínkách postižen úbytkem až 1,4 mm/rok. Základní materiál Alloy C-276 (Nicrofer 5715hMoW) doznal úbytku 0,12 mm/rok, který se po svaření zvýšil až na 0,3 mm/rok. Při použití tohoto materiálu při popsáných podmínkách je tedy na místě učinit přísná opatření, týkající se kvality svařečských prací.

Z toho jasně vyplývá, že materiál Alloy 625 (Nicrofer 6020hMo) v převážně se vyskytujících podmínkách FGD nevyhovuje pro tenké vyložení, které by zabezpečovalo jistotu dlouholeté ochrany. Alloy 59 (Nicrofer 5923hMo) vykazuje stálost bez výskytu lokální koroze po dlouhou dobu při extrémních podmínkách u FGD. V tabulce 18.2.0 je uvedeno korozní chování Alloy 59 (Nicrofer 5923hMo) při použití běžných svařovacích postupů

Hranice použitelnosti vysokolegovaných slitin na bázi niklu jsou zřetelné, vezmeme-li v úvahu následující příklady.



Obr. 18.6 Výsledky zkoušek korozního chování Ni-Cr-Mo slitin ve zředěném roztoku kyseliny sírové s přídavkem 7 % chloridů. Zkoušky byly provedeny v laboratořích firmy Krupp-VDM AG. [16]

Tab. 18.2.0 Vliv různých způsobů svařování na korozní chování Alloy 59 ve vodném roztoku H₂SO₄ s přídavkem 7 hm. % Cl⁻ s pH = 1, 21 dní vařeno při 105 °C [16]

Alloy 59		Způsob svařování		
Stav	Nesvařeno	WIG	Plazmou	ROS
rychl.koroze mm/rok	0,003	0,007	0,003	0,002
lokální koroze	ne	ne	ne	ne

V tabulce 18.3.0 jsou korozní údaje 3 materiálů: Alloy 625, Alloy C-276 a Alloy 59 ve dvou simulovaných zkušebních roztocích, jaké přicházejí v úvahu při vzniku kondenzátu v FGD. Zatímco při 20 % kyselině sírové s 1,5 % přídavkem chloridu při 80 °C je dokumentována ještě velmi dobrá odolnost, stoupne-li však při stejném obsahu chloridu obsah H₂SO₄ na 50 %, pak tato hranice odolnosti je překročena již při 50 °C. Pro praxi v oboru odšívování to znamená, že např. ve vstupní vlhko-suché zóně absorberu elektrárny spalující hnědé uhlí, při kontinuálním výskytu kondenzátu se 20 % hm. kyseliny sírové a 1,5 % chloridových znečištění mohou celokovové součásti z niklových slitin přežít. Avšak když na základě vestavby systému přestupu tepla (např. GAVO), měničho teplotní poměry v kanále surového plynu, musíme počítat s cyklickým zatížením horké, padesátiprocentní kyseliny sírové a vyskytnou se dřívější fáze kondenzace, potom je třeba počítat u niklových slitin s přídavky na tloušťku.

Tab. 18.3.0 Korozní chování niklových slitin ve 2 vodných roztocích se středně koncentrovanou H_2SO_4 s přídavkem chloridů [16]

Slitina	Rychlost koroze [mm/rok]	
	20 % H_2SO_4 + 1,5 hm. % Cl^-	50 % H_2SO_4 + 1,5 hm. % Cl^-
	T= 50°C	T= 80°C
Alloy 625	0,003	0,75
Alloy C-276	0,007	0,42
Alloy 59	0,003	0,38

19. Použití kovových materiálů pro odsiřovací zařízení z pohledu zpracovatelnosti

Volba korozivzdorného materiálu, ať již k výrobě celé součásti nebo pouze k vyložení, pro danou zónu odsiřovacího zařízení je velmi obtížným krokem. Výběr korozivzdorných ocelí a slitin bude záviset na kyselosti a koncentraci iontů Cl^- a F^- v daném místě. Pro takové vytvořily dodavatelé materiálů na základě laboratorních a provozních zkoušek orientační tabulky usnadňující volbu materiálu.

Nicméně definitivní materiálová volba je na základě dohody mezi výrobcem materiálů a konstruktérem zařízení, neboť je třeba vzít v úvahu mnoho dalších parametrů jako obsah pevných částic (při usazování), rychlosti proudů spalin, provozní teploty, způsob konstrukce a způsob provozování zařízení.

Shrnutí všech zkušeností pro možnosti a meze uplatnění slitin na bázi niklu a vysokolegovaných ocelí v teplotním rozsahu od 50 do 70 °C pro systémy mokrého odsiřování kouřových plynů je schematicky uvedeno na obrázku 19.1.

Kyselost pH	ppm Halogenidy (Cl + F)	neutrální až slabě kyselé		kyselé		velmi kyselé	
		6.5	4.5	3.0	2.0	1.5	1.0
nízký	> 100	Nirosta*4435 1812LC ČSN 17350		Nirosta*4439 1713LCN			
	< 500						
mírný	> 1000			Nirosta*4539 Alloy 904L			
	< 5000						
vysoký	> 10000			Cronifer 1925 hMo Alloy 926			
	< 50000						
velmi vysoký	> 100000			Nicrofer 6020 hMo Alloy 625			
	< 200000						
				Nicrofer 5716 hMoW Alloy C-276			
				Nicrofer 5923 hMo Alloy 59			

Obr. 19.1 Rozmezí použití niklových slitin a vysokolegovaných speciálních ocelí pro odsiřování kouřových plynů (FGD) v teplotním rozsahu od 50 do 70 °C. Vodorovně je uvedena kyselost korozního prostředí a svisle obsah Cl^- a F^- v prostředí. [16]

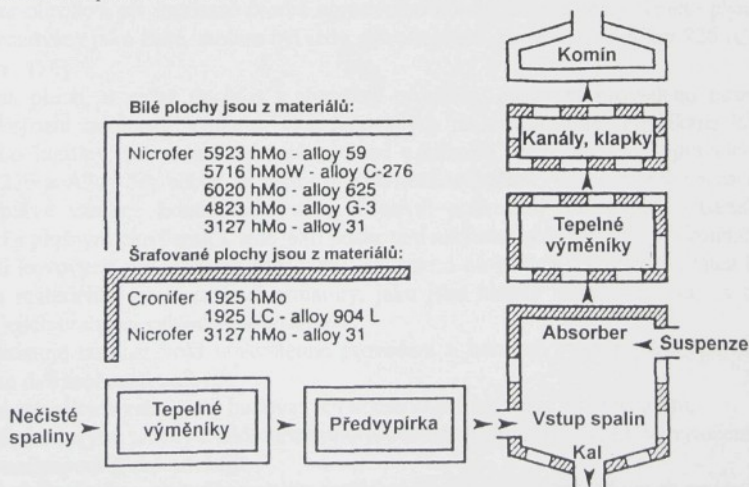
Podobnou studii, která je uvedena v tabulce 19.1.0, realizovala i společnost NiDI pro řadu slitin amerických výrobců s podobnými výsledky. Chemická složení uvedených slitin jsou uvedena v příloze VII.

Tato dvojrozměrná znázornění nejsou vhodná jako jediné rozhodující vodítko při korozním dimenzování komponentů FGD. Nicméně dává dobrý náhled na problematiku výběru materiálu dle dominantních parametrů. Poskytuje pouze zjednodušený pohled na širokou škálu zatěžovacích podmínek a slouží jediné k orientaci při řešení problémů mezi konečným provozovatelem odsiřování, konstruktéry aparátu a dodavatelem komponentů.

		slabá		střední		silná		velmi silná	
	Chlorides ppm	100	500	1,000	5,000	10,000	50,000	100,000	200,000
slabá	pH 6.5	Type 316L	Type 316L	Type 316L	Type 317LM	Alloy 904L	Alloy G3	Alloy G3	Alloy 625
střední	pH 4.5	Type 316L	Type 316L	Type 317LM	Alloy 904L	Alloy G3	Alloy G3	Alloy 625	Alloy 625
silná	pH 2.0	Type 317 LM	Type 317 LM	Alloy 904L	Alloy G3	Alloy G3	Alloy G3	Alloy 625	Alloy C276
velmi silná	pH 1.0	Alloy 904L	Alloy 904L	Alloy G3	Alloy G3	Alloy G3	Alloy 625	Alloy C276	Alloy C22

Tab. 19.1.0 Srovnání použitelnosti korozivzdorných ocelí a niklových slitin v FGD; svle je vynesena jeho kyselost a vodorovně koncentrace chloridů. [29]

Korozivzdorné oceli typu 1812LC (ČSN 17350, W.Nr.1.4435) až po Alloy 904L (1925LC, W.Nr.1.4539) jsou, zjednodušeně řešeno, při teplotách do 70 °C použitelné v oblasti nad odlučovačem kapek, event. na výpusti čistého plynu z absorberu, tzn. v neutrální nebo slabě kyselé oblasti, kde je koncentrace chloridových iontů hodně pod 0,5 %. Pracovní rozsah slitin s 6-ti procenty Mo, typ Alloy 926 (Cronifer 1925hMo) i Alloy 31 (Nicrofer 3127hMo), začíná u slabě kyselých a sahá až k silně kyselým roztokům se středním znečištěním chlorido-vými ionty. Slitiny na bázi niklu nalézají použití zpravidla při chloridových koncentracích nad 5 % a v kyselých až silně kyselých podmínkách a při teplotním převýšení 70 °C. Toto hrubě schematické rozřídění, jež je obohacené o informace o chování jednotlivých materiálů za určitých podmínek, vede k vývoji materiálové koncepce pro zařízení na odsiřování kouřových plynů mokrou skrápěcí metodou.



Obr. 19.2 Materiálová koncepce celkové konstrukce odsiřovacího zařízení [16]

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 50
-------------------------	-------------------------------------	--------------

Na obrázku 19.2 je znázorněno použití korozivzdorných slitin na výrobu jednotlivých dílů FGD. Pro dílce, u nichž je nutno počítat s vysokou agresivitou procházejícího media, jsou vybrány niklové slitiny. Systémy přestupu tepla stejně jako předvypírka jsou zpravidla korozně zatíženy kondenzátem a musí být tudíž zhotoveny z vysoce odolných materiálů. V posledních letech se zde uplatnilo hromadné používání materiálu Alloy C-276 (Nicrofer 5716hMoW) a Alloy 59 (Nicroferu 5923hMo). U absorberu musí být vstup spalín osazen také těmito materiály. Jestliže je v kalové části absorberu stabilní chemický systém s hodnotou pH v rozmezích 4 až 6,5 a prostředí má přiměřenou agresivitu, mohou se zde využít materiály Alloy 625 (Nicrofer 6020hMo) a při exaktních znalostech provozních podmínek dokonce i Alloy 31 (Nicrofer 3127hMo).

Předpokladem pro užití posledně jmenovaného materiálu je nepřítomnost sádrových usazenin. V případech pochybností je lépe osadit kalovou oblast absorberu materiálem Alloy 59 (Nicrofer 5923hMo), třeba i v plátovaném provedení. V přechodové zóně od vstupu kouřového plynu k fázovému rozhraní kalu musí být určitá místa zesílena materiálem Alloy 59 (Nicrofer 5923hMo) nebo Alloy C-276 (Nicroferem 5716hMoW). To platí také pro trysky zkrápěcího chladiče až po přechod do absorpční oblasti. První absorpční roviny, tj. první polohy tryskacích trubek nad zkrápěcím chladičem, mohou být osazeny materiálem Alloy 31 (Nicrofer 3127hMo) a vrchní zóny protiproudového absorberu provedeny ze slitin Alloy 926 (Cronifer 1925hMo).

Hlava absorberu může být podle efektivnosti odlučovače kapek z oceli 1713LCN (Nirosta 4439). Systém předávající teplo sdružený se vstupem surového plynu musí být proveden, stejně jako i v části čistého plynu z niklové slitiny typu Alloy C-276 (5716hMoW) nebo ze slitin s ještě vyšší legovací základnou. U provedení spoje odvodu čistého plynu do komína musíme rozlišovat mezi elektrárnou na černé a na hnědé uhlí. Zatímco zpravidla u elektráren spalujících hnědé uhlí jsou kanály systému přestupu tepla čisté, a netvoří se v nich žádné připečeniny, je situace u elektráren na černé uhlí právě opačná. Obzvláště když tepelné výměníky a odlučovače kapek nepracují dost efektivně nebo nejsou dostatečně oplachovány, dochází u elektráren na černé uhlí k tvorbě dost silných usazenin.

Především na místech porušení proudění odvislých od druhu konstrukce dochází k extrémnímu koroznímu ohrožení při současné tvorbě agresivního kondenzátu. Kanály čistého plynu, které jsou provozovány jako čisté, mohou být tedy, dle okolností, provedeny z Alloy 926 (Croniferu 1925hMo). [16]

U svislých ploch, u nichž dochází k přerušení proudění, musí být provedeno odpovídající zvýšení korozní odolnosti využitím více legovaných niklových slitin. Povlékané komínové roury nebo komíny, provedené jako plnostěnné z jednoho kovu, vyžadují zpravidla použití Alloy C-276 a Alloy 59, neboť se nikdy přesně nedá vypočítat, kde v závislosti na okolním klimatu právě vznikne kondenzační zóna. Masivní poškození nátěrových systémů (nátěr pryskyřicí s plošným plnidlem), stejně jako poškození nechráněných betonových komínů vede k aplikaci kovových materiálů na bázi niklu, chromu a molybdenu. Pozornost musí být také věnována materiálům pro uzavírací armatury, jako jsou klapky nebo šoupátka, a to podle způsobu jejich umístění vzhledem k proudu.

Jestliže existuje nutnost volit tenkostěnné provedení z korozně vysoce odolných materiálů, máme tyto dvě možnosti volby:

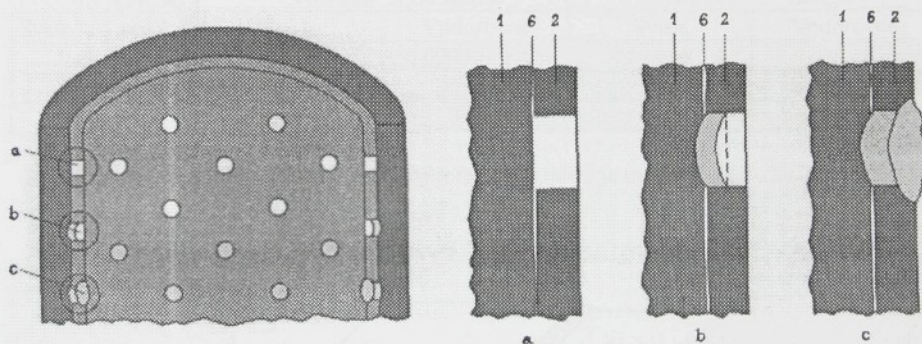
- Vyložení stávajících nebo nově budovaných konstrukcí z uhlíkové oceli tenkými, velkoformátovými plechy z nikl-chrom-molybdenových slitin (tzv. košilové vyložení, nebo wallpapering-tapetování).
- Použití explozivního nebo válcovaného naplátování vysoce korozně odolných materiálů.

20. Koncept tapetování - tenkostěnného vykládání

Pro velmi malé tloušťky vyložení, zpravidla 1,6 až 2,0 mm mohou být použity jen velmi kvalitní, vysoce korozivzdorné materiály. Širokého uplatnění zde dosahuje právě Alloy C-276 (Nicrofer 5716hMoW). Přechod na slitinu Alloy 59 (Nicrofer 5923hMo) spojuje vynikající korozní odolnost s dobrou technologickou zpracovatelností, zejména při upevňování tenkých listů svařováním. Pro volbu a použití korozně spolehlivého vyložení s dlouhou životností pro velkoobjemové komponenty (kanály, absorber, komíny) platí šest zásadních kroků:

1. Specifikace velkoformátového plechu, např. 8 x 2,5 m a minimalizaci svařovacích nákladů a tím zpracovatelské ceny.
2. Zjištění svařovacích parametrů, volba svařečů a zařízení po domluvě s výrobcem polotovárů.
3. Příprava plechů podle rozvinů součástí daných konstruktérem, až po stavební zhotovení na staveništi, tj. stříhání, děrování a předběžné vytvarování.
4. Nanešení tenkých plechů stehovými a bodovými svary na hranách na plochy.
5. Uzavření přesahů těsnostními svary.
6. Kontrola všech těsnostních svarů kapilární zkouškou a vakuovou těsnostní zkouškou.

K rychlému upevňování velkoplošných plechů byl vyvinut optimalizovaný systém bodového děrového svařování s redukcí (**obr. 20.1 a 20.2**). Tato technika spočívá na mechanicky pevném spojení dvouvrstvým nanášecím swarem ve dříve vystřižených dírách v jednom pracovním pochodu. Dvouvrstvý svar se provádí za účelem větší chemické homogenity svarového kovu, protože v první vrstvě spoje dochází k většímu naředění svarového kovu základním ocelovým materiálem, a tím ke snížení korozní odolnosti spoje.



Obr. 20.1 Připevňování tapety pomocí děrového svaru se znázorněním jednotlivých fází tvorby spoje: a) vystřižená díra; b) vytvoření svarového spoje tapety se základním materiálem (uhlíkovou konstrukční ocelí) ; c) zakrytí svarového spoje druhou vrstvou svaru; 1 - základní materiál; 2 - tapetovaný materiál; 6 - vzduchová mezivrstva [21]

Důležitou vlastností děrových svarů je právě jejich korozní odolnost v pracovním prostředí FGD, proto byly vyvinuty simulační roztoky pro navození podobných podmínek jako jsou na vstupu surového plynu, předvypírce a v tepelných výměnících.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 52
-------------------------	-------------------------------------	--------------

Pro přiblížení reálným podmínkám v FGD byly navrženy na základě provozních zkušeností simulační roztoky A až C. Tyto modelové roztoky jsou vhodné k tomu, aby se v přijatelném časovém úseku (max. 3 x 30 dní) oddělily korozně stálé svary od nestálých (tj. svary materiálů s vysokým obsahem Ni, Cr a Mo). Chemické složení těchto simulačních korozních roztoků je následující:

- Prostředí A

pH 1 (H_2SO_4), 3 % Cl^- , 0,05 % F^- + 15 % FGD sádry (znečištěný CaSO_4)

- Prostředí B

pH 1 (H_2SO_4), 7 % Cl^- , 0,01 % F^- + 15 % FGD sádry (znečištěný CaSO_4)

- Prostředí C

pH 1 (H_2SO_4), 15 % Cl^- , 0,01 % F^- + 15 % FGD sádry (znečištěný CaSO_4)

Výsledky zkoušek vzorků s 10 až 15 %ním podílem svarového švu jsou uvedeny v tab. 20.1.0. Zkoušky byly prováděny 30-denní expozicí v simulačních roztocích A a B při 80 °C nezávisle na poloze svaru. Výsledky byly na spodní mezi citlivosti měření. Naměřené korozní rychlosti byly pod 0,005 mm/rok a bez lokální koroze.

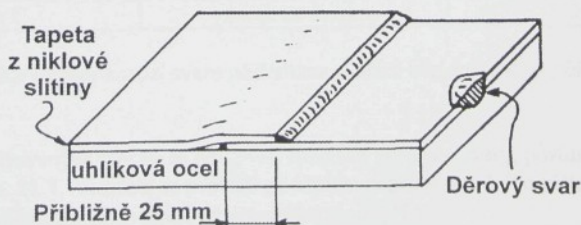
Použití agresivnějšího Roztoku C obohaceného chloridy vedlo sice k slabě zvýšené rychlosti koroze, avšak zřetelně pod 0,1 mm/rok pro oba materiály. [16]

Tabulka 20.1.0 [16]: Zkouška korozního chování Nicroferu 5716hMoW a Nicroferu 5923hMo po svaření děrovým-bodovým způsobem. Způsoby svařování: MIG-nanášení, dvouvrstvě do připravených děr, zkoušky 30 dní, 80 °C, korozní úbytek v mm/rok:

Způsob svařování MIG	Impulsní obloukové	Jiskrové	Impulsní obloukové	Jiskrové
Základní materiál	Nicrofer 5716hMoW		Nicrofer 5923hMo	
Přídavný materiál	Nicrofer S5923hMo		Nicrofer S5923hMo	
Svařovací poloha	Svisle	Vodorovně	Svisle	Vodorovně
Roztok A	0,0007-0,0008	0,0007-0,0008	0,0008	0,001
Roztok B	0,002	0,002	0,001	0,001-0,01
Roztok C	0,05-0,07	0,05-0,06	0,02	0,03-0,04

Chemické složení přídavného materiálu Nicrofer S5923hMo je uvedeno v tab. 20.2.0

Svary pro tapetování



Obr. 20.2 Náčrt způsobu spojování plechů při tapetování [20]

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Teoretická část	Strana 53
-------------------------	-------------------------------------	--------------

Tab. 20.2.0 Chemické složení přidavného svařovacího materiálu Nicrofer S5923hMo:

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Mo	Co	Al	Ti	Ni
min		22,0					-	15,0		0,1	-	-
max	zbytek	24,0	1,5	0,010	0,5	0,10	-	16,5	0,3	0,4	-	-

21. Použití plátovaných materiálů

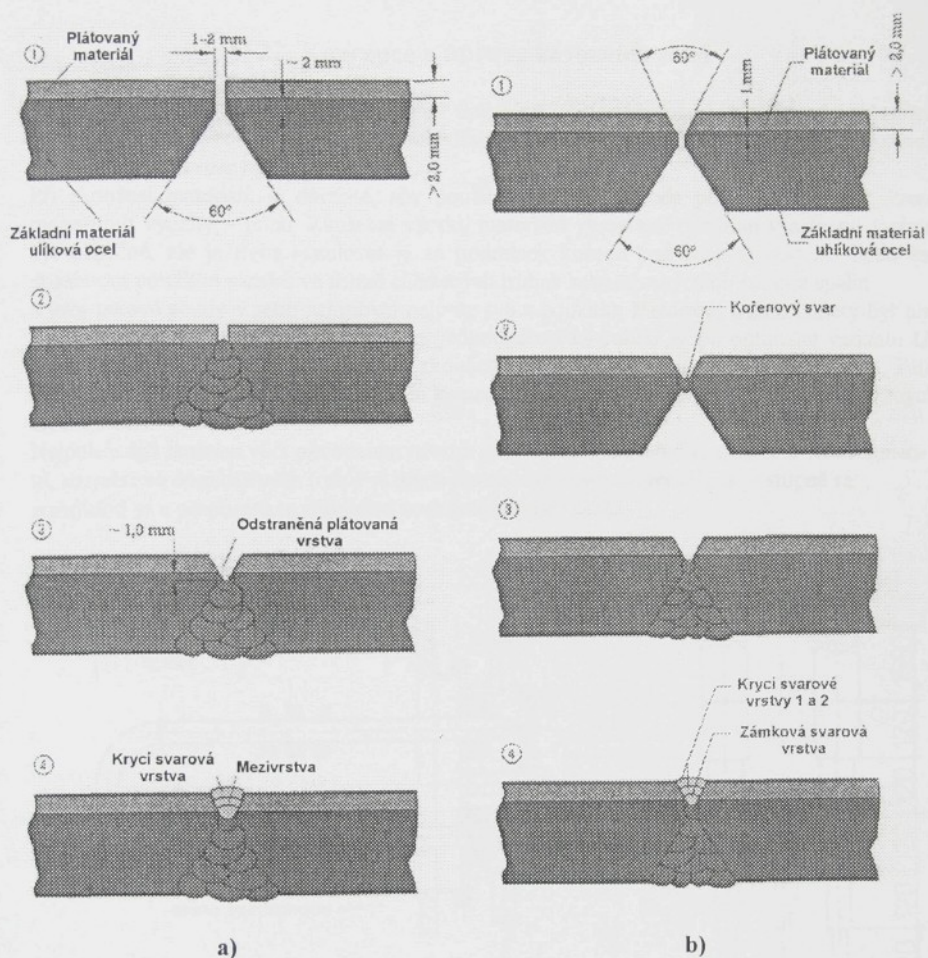
Zatímco se tapetování (tenkostěnné vykládání) nejlépe hodí k ochraně již stávajících konstrukcí FGD, při nové výstavbě absorberů a kanálů se častěji využívají plátované materiály. Ty se vyrábějí buď jako plátované válcováním nebo explosivně plátované (plátování výbuchem). Praxi se blíží simulace zkoušky mají též zde plnou použitelnost, zejména pro slitinu Alloy 625 (Nicrofer 6020hMo). Vedle plátování výbuchem se zejména dříve uplatňovalo plátování válcováním. V tabulce 21.1.0 jsou výsledky korozních zkoušek Alloy C-276 Nicroferu 5716hMoW v naplátovaném stavu v prostředích A a C, při teplotě 80 °C po 30-ti denní expozici s umělým provzdušněním. Korozní rychlost na nesvařených vzorcích v obou mediích byla pod 0,1 mm/rok. Na svařených vzorcích jsou stejné výsledky s výjimkou jednoho, neodborně připraveného vzorku, kde se následkem lokální koroze zvýšil úbytek. Použití tohoto materiálu prokázalo dobré výsledky jak při spalování černého, tak i hnědého uhlí. Provedení z Alloy C-276 např. v FGD u elektrárny na spalování černého uhlí potvrzuje, že na pozici těsně nad první rovinou trysek ve sprchovém chladiči při teplotě cca 60 °C a obsahu chloridů nad 20 %, pH kolísající mezi 2 a 5 po 300 dnech provozu nebyl pozorován měřitelný úbytek. Podobné výsledky byly prokázány v kanálech čistého plynu při spalování hnědého uhlí po 1 roce provozu.

Tab. 21.1.0: Korozní chování Nicroferu 5716hMoW - plátované provedení v simulačním roztoku FGD
roztok A : 3% Cl⁻ + 0,05 F⁻ + 15% FGD sádry, pH=1 (H₂SO₄)
roztok C: 15% Cl⁻ + 0,01% F⁻ + 15% FGD sádry, pH=1 (H₂SO₄)
Doba zkoušky: 30 dnů, teplota 80 °C, provzdušněno a mícháno [16]

Prostředí	Vzorek	Korozní rychlost [mm/rok]
roztok A	naplátovaný materiál	max. 0,016
roztok A	vzorek se svarem	max 0,040
roztok C	naplátovaný materiál	max. 0,042
roztok C	vzorek se svarem	0,1 (*)

(*) Zvýšení úbytku lokální koroze svaru následkem svaření bez správného přidavného materiálu.

Pro spojování plátovaných plechů se používají speciální vrstvené svary, postup jejich tvorby je znázorněn na obr. 21.1. Vrstvení se provádí za účelem nepromísení kovů plátované vrstvy se základním materiálem a snížení prnutí ve svarovém spoji. [16]



Obr. 21.1 Znáznornění 2 způsobů spojování plátovaných plechů svařováním pomocí:
a) speciálního vrstveného v-svaru
b) speciálního vrstveného x-svaru [21]

Experimentální část:

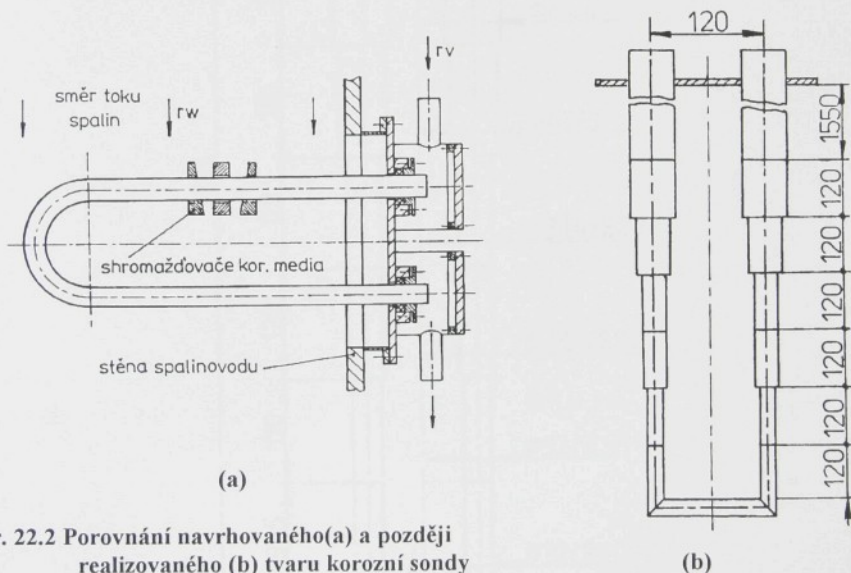
22. Koncepce a úpravy korozních sond

Testování slitin o rozdílném chemickém složení v různě korozně namáhaných oblastech odsiřovacího zařízení a výběr nejvhodnějšího materiálu vyžaduje zkoušky v provozních podmínkách pod rosným bodem spalín.

Při zkoušení materiálů je důležité, aby použitá zkušební metoda poskytla výsledky, které mohou být využity v praxi. Zkušební vzorky materiálů vystavené účinkům v zařízení mohou být užitečné, ale je třeba instalovat je za podmínek koroze pod rosným bodem. Toho lze dosáhnout použitím vzorků ve formě chlazených trubek zabudovaných do proudu spalín.

Vývoj takové sondy v sobě zahrnoval nejprve typ s použitím Fieldovy trubice, který byl pro nevhodné teplotní poměry zamítnut, přes jednoduchou U-trubku až po optimální variantu U-trubice složené z jednotlivých segmentů zkoušených materiálů chlazenou procesní vodou. Tato varianta byla také vybrána s přihlédnutím k rozdílným podmínkám umístění sond ve vybraných elektrárnách.

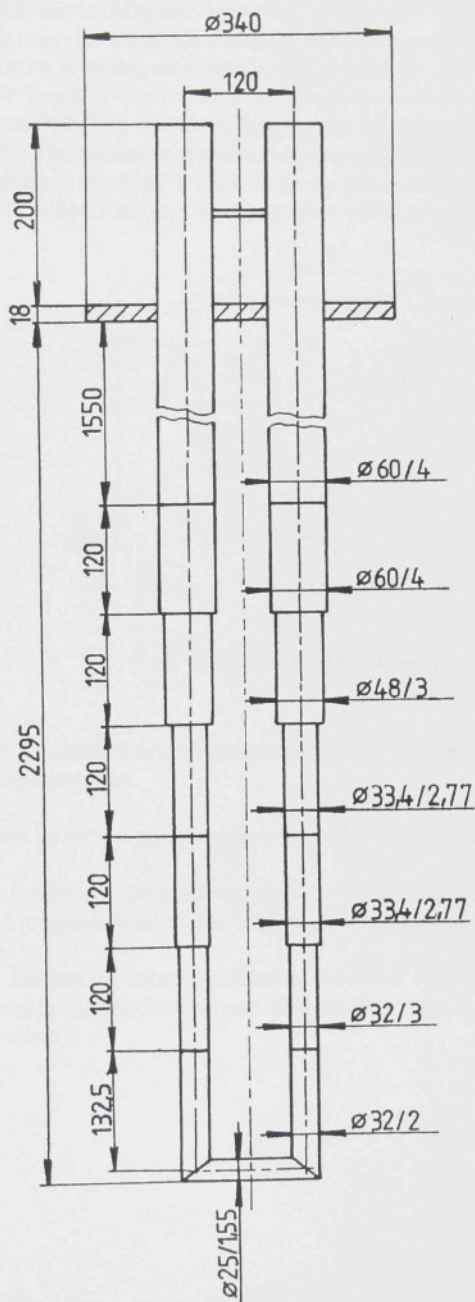
Nejdůležitější změnou vůči původnímu návrhu je sestavení zkušební U-trubice z více segmentů, rozměrově dosažitelných trub z různých korozivzdorných materiálů, s postupně se zužujícími se a po obratu rozšiřujícími se průměry (obr. 22.2).



Obr. 22.2 Porovnání navrhovaného(a) a později realizovaného (b) tvaru korozní sondy

Korozní sonda je sestavena ze segmentů trubek vysokolegovaných materiálů tuzemských i zahraničních (tab. 22.1.0 a obr. 23.1), s rozdílnou tloušťkou stěny a různými průměry (ϕ 19 až 60 mm) vzájemně spojených svarovými spoji s využitím vhodných přídavných materiálů.

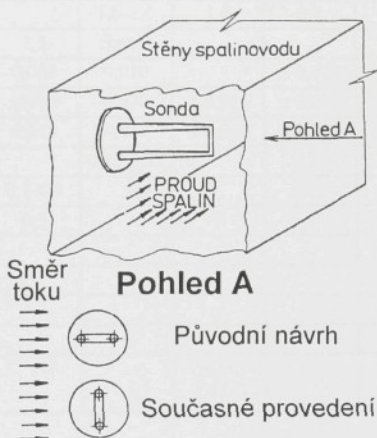
Z náčrtů sond 22.1 (a) a (b) je možné si udělat obrázek o provedených konstrukčních změnách mezi původním řešením korozní sondy [55] a později realizovaným na elektrárnách. Tyto změny byly provedeny z důvodu prostorové a finanční náročnosti. I na inovovaných sondách



Obr. 22.2 Náčrsk korozní sondy „C“ se zakótovanými základními rozměry

byly použity pozměněné shromažďovače korozního media, jež nejsou na náčrtu 22.1 (b) zakresleny a slouží pro testování odolnosti materiálu vůči šterbinové korozi. Podobný systém sledování šterbinové koroze je popisován v normě ASTM G 78-89.

Z hlediska výpočtu sdílení tepla je velmi zásadní změnou úprava obtékání sond proudem spalin, která je znázorněná na následujícím obrázku. Tato úprava spočívá v pootočení sondy v místě uchycení příruby o 90°. Tím vzniknou příznivé podmínky pro souměrné korozní namáhání obou větví sondy a zlepši se vypovídací schopnost sondy pro vyhodnocování korozního napadení, ale odstraníme tím výhodu aerodynamicky stíněné větve s vyšším výskytem korozního media.



Obr. 22.3 Znázornění prostorové orientace korozní sondy v proudě spalin a vzhledem ke stěnám spalínovodu.

Většina sond je vzhledem ke stěnám spalínovodu orientována vodorovně, jak je znázorněno na obrázku 22.3.

Regulací průtokového množství chladicího vody je ovlivňována teplota vnější stěny korozní sondy tak, aby byla pod rosným bodem spalin. Teplota je kontrolována termočlánky ve stěnách sondy a je registrována.

Pro možné porovnání korozní odolnosti zkušebních materiálů včetně svarových spojů jsou sondy v elektrárnách zabudovány podle možnosti před pračkou surových spalin a za odsiřovacím zařízením před komínem.

Tabulka 22.1.0 Chemická složení slitin použitých na sondě „C“ v elektrárně Prunéřov:

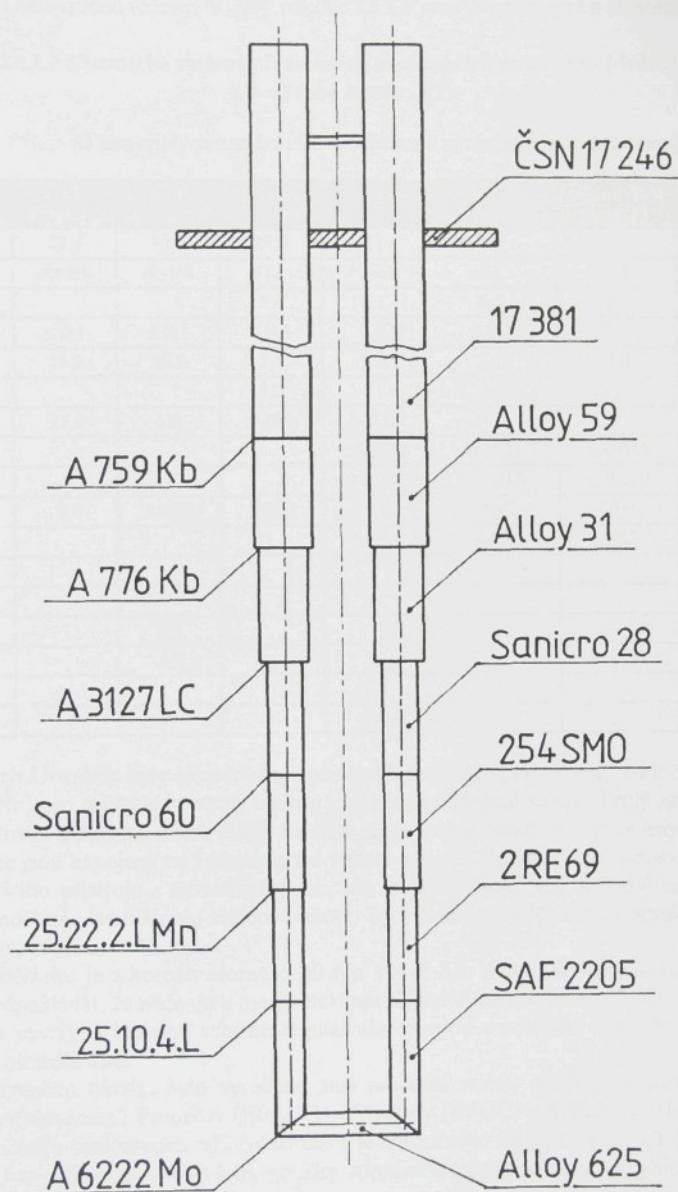
Vzorek Složka	ČSN 17246	VN 417381 17381	Alloy 59	Alloy 31	Sanicro 28	Sandvik 254SMO	Sandvik 2RE69	SAF 2205	Alloy 625
Cr	17,0-20,0	21,0-23,0	22,0-24,0	26,0-28,0	27	20	25	22	21,0-32,0
Ni	8,0-11,0	4,5-6,5	zbytek	30,0-32,0	31	18	22	5,5	Zbytek
Mn	≤ 2,0	≤ 2,0	0,5	2,0	≤ 2,0	≤ 1,0	≤ 1,7	≤ 2,0	0,40
Si	≤ 1,0	≤ 1,0	0,10	0,3	≤ 0,7	≤ 1,0	≤ 0,4	≤ 1,0	0,40
Mo	-	2,5-3,5	15,0-16,5		3,5	6,1	2,1	3,0	8,0-10,0
Cu				1,0-1,4	1,0	0,7			
Fe			1,5	zbytek					3,0
S	0,03	≤ 0,02	0,005	0,010		≤ 0,010	≤ 0,010	≤ 0,02	0,010
P	0,045	≤ 0,035	0,015	0,020	≤ 0,025	≤ 0,030	≤ 0,015	≤ 0,03	0,010
C	≤ 0,12	≤ 0,03	0,010	0,015	≤ 0,020	≤ 0,020	≤ 0,020	≤ 0,03	0,025
N		0,1-0,2		0,15-0,25		0,20	0,12	0,14	
Al	-		0,1-0,4						
Co			0,3						
V									1,0
W	-								
Ti	< 5°C								0,40
Nb/Ta									3,2-3,8
Další označ.	W.Nr. 1.4541	W.Nr. 1.4462			W.Nr. 1.4563		W.Nr. 1.4466	W.Nr. 1.4462	

23. Použité přídavné svařovací materiály, výroba a instalace sondy

Jednotlivé segmenty U-trubky jsou spojeny s použitím koutových a I (π) svarů vytvořených metodou svařování v ochranné atmosféře WIG. Typ svaru je volen dle průměru a tloušťky spojovaných trubek. Přídavný materiál byl volen s ohledem na elektrochemickou ušlechtilost jednotlivých svařovaných materiálů. Pro zamezení vzniku korozního článku je nutné, aby měl svařový kov nejlépe shodné chemické složení jako materiál svařovaný. Z metalurgických důvodů je lepší aby přídavný materiál měl obsah jednotlivých legur větší než základní materiál, protože při svařování dochází k jejich propalu.

Tab. 23.1.0 Vhodné přídavné materiály pro základní materiály použité na sondě „C“:

Přídavný materiál	Svařovaný materiál
UTP A 759 Kb	Alloy C-4, C-22
UTP A 776 Kb	Alloy C-276
UTP A 3127 LC	Alloy 31
Sanicro 60	Sandvik 254 SMO
(Sandvik) 25.22.2.LMn	2RE69
(Sandvik) 25.10.4.L	SAF 2207 a 2205
UTP A 6222Mo	Alloy 625
A 068 HH	Sanicro 71/72



Obr. 23.1 Náčrtek korozní sondy (M1:6) s označením použitých materiálů trubek a
přídavných materiálů pro svařování

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část	Strana 60
-------------------------	---	--------------

V tabulce 23.1.0 jsou uvedeny označení přídavných materiálů spolu se základními materiály, pro něž jsou od výrobců určeny. V další tabulce 23.2.0 jsou uvedeny jejich chemická složení.

Tabulka 23.2.0 Chemická složení přídavných svařovacích materiálů (drátů) použitých při výrobě sondy „C“:

Přídavné materiály pro svařování v ochranné atmosféře (pod argonem)

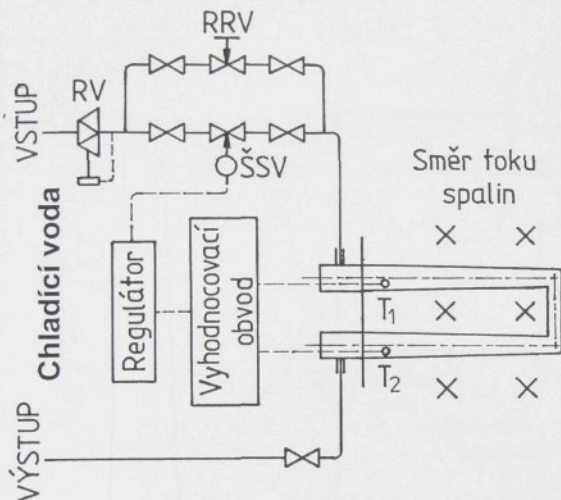
Svař.mat. Složení	UTP A 759 Kb	UTP A 776 Kb	UTP A 3127 LC	Sanicro 60	(Sandvik) 25.22.2.LMn	(Sandvik) 25.10.4.L	UTP A 6222 Mo
Cr	22,5	16,0	27,0	22	25	25	22,0
Ni	zbytek	zbytek	31,0	> 60,0	22	9,5	zbytek
Mn			1,5	0,1	4,5	0,4	
Si	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,3	0,3	≤ 0,2	0,3	≤ 0,2
Mo	15,5	16,0	3,5	9,0	2,1	4,0	9,0
Cu			1,0				
Fe	≤ 1,0	6,0	zbytek	≤ 1,0			1,0
S				≤ 0,010	≤ 0,015	≤ 0,015	
P				≤ 0,015	≤ 0,015	≤ 0,020	
C	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
N					0,13	0,25	
Al							
Co							
V		0,2					
W		3,5					
Ti				0,2			
Nb				3,5			3,5

Do hotových U-trubek byly zabudovány speciálně vyrobené oplášťované termočlánky typu E (NiCr- CuNi) pro zajištění kontroly teploty vnější stěny korozní sondy. Teplý spoj termočlánku byl zhotoven izolovaně mimo plášť. Studené spoje termočlánků jsou vyvedeny do rozvodné krabice, kde jsou napojeny na kompenzační vedení typu E. Kompenzační vedení umožní propojení měřicího přístroje s termočlánky tak, aby byl odstraněn vliv kolísání teploty v okolí vedení termočlánku na hodnotu měřené teploty. Spoj pláště termočlánku se sondou byl proveden stříbrnou pájkou.

Plášť termočlánku je z korozivzdorné oceli typ 304-E-Mo a je vyveden chladicím okruhem, kde lze předpokládat, že nedojde k mechanickému případně koroznímu poškození. Pro chladicí okruh bylo navrženo blokové schéma regulačního obvodu s použitím škrticího servoventilu, které je na obrázku 23.2.

Podle upraveného návrhu bylo vyrobeno šest procesní vodou chlazených sond, které byly umístěny v elektrárnách Pruněřov (EPRU 1), Počeraď (EPOČ) a Mělník (EMĚ 2). Umístění korozních sond v odsiřovací zařízení EPRU 1 je znázorněno na schématu 23.3. K zabudování korozních sond do spalínovodu byly použity stávající kontrolní otvory, do jejichž rámů byly příruby sond zasazeny.

Každá ze sond je opatřena přírubou, která rozměrově odpovídá danému otvoru v konkrétním místě a uchycení příruby je provedeno speciálně vyrobenými svěrkami. Sondy jsou napojeny na stávající rozvody chladicí vody. Přívod vody k sondám, které jsou umístěny mimo objekt na venkovních kouřovodech, bylo nutno zaizolovat proti zamrznutím běžným způsobem.



Obr. 23.2 Blokové schéma chladicího okruhu s regulačním obvodem:

(Směr toku spalin je vyznačen jakoby kolmo na rovinu papíru)

T_1 a T_2 ... termočlánky

RV regulátor tlaku udržující konstantní tlak za redukci

RRV ... ruční regulační ventil

ŠSV ... škrtící servoventil

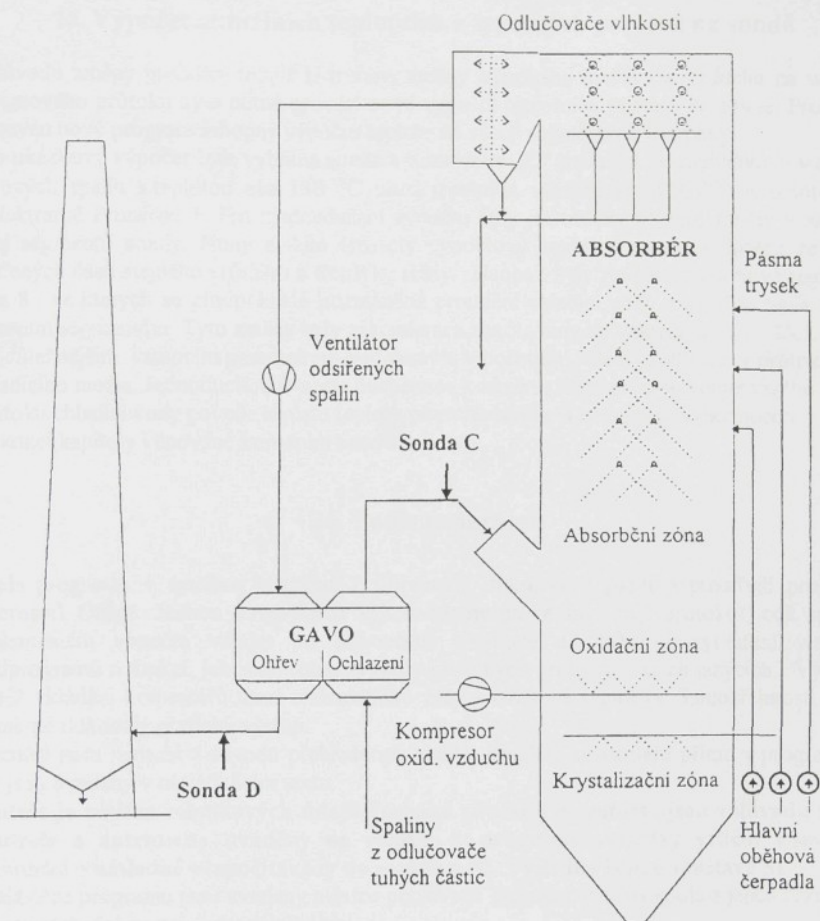
$\bowtie$... uzavírací armatury

24. Chemické složení spalin

Chemické složení spalin je měřeno mezi tepelným výměníkem (tzv. GAVO [43], systém Ljungström, tab.2220a) a absorberem, kde je umístěna sonda s označením „C“. V tomto místě je průřez kanálu 3400×4500 a při teplotě spalin cca 130°C normální objemový průtok spalin činí 429000 až $600000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Při vnitřním tlaku ve spalinovodu cca 750 torr bylo naměřeno toto chemické složení spalin:

Tab. 24.1.0 Tabulka chemického složení spalin před vstupem do absorberu v elektrárně Pruněřov 1:

Látka / Prvek	Obsah ve spalinách
CO_2	9,75 obj. %
SO_2	7630 mg/Nm^3
SO_3	140 mg/Nm^3
N_2	69,10 obj. %
O_2	7,44 obj. %
H_2O	13,43 obj. %
F ⁻ , Cl ⁻ , popílek	Neměřeno



Obr.23.3 Schematické znázornění umístění korozních sond v odsiřovacím zařízení elektrárny Pruněrov 1

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část	Strana 63
-------------------------	---	--------------

25. Výpočet aktuálních teplotních a tepelných poměrů na sondě

Z důvodu změny proudění uvnitř U-trubky, změny chladicího media (ze vzduchu na vodu) i objemového průtoku bylo nutné provést nové výpočty teplotních poměrů na sondě. Proto byl sestaven nový program schopný výpočtu teploty na všech segmentech U-trubky.

Pro ukázkový výpočet byla vybrána sonda s označením „C“ pracující ve spalínovodu v oblasti surových spalín s teplotou cca 130 °C mezi tepelným výměníkem (GAVO) a absorberem v elektrárně Prunéřov 1. Pro zjednodušení výpočtu byly provedeny některé změny v označování segmentů sondy. Nultý a také čtrnáctý výpočtový segment sondy je složen ze dvou svařených částí stejného průměru a tloušťky stěny. Naopak byly zavedeny dva nové segmenty 6. a 8., ve kterých se předpokládá pozměněné proudění chladicí vody a přestup tepla oproti ostatním segmentům. Tyto změny byly zakresleny a zakótovány do nákresu na **obr. 25.1**. Nejdůležitějším vstupním parametrem sledovaným v početním řešení je objemový průtok chladicího media. Jednoduchou úvahou dospějeme k závěru, že zmenšování objemového průtoku chladicí vody povede k růstu teploty povrchu sondy. Tento jev je vyhodnocen na konci kapitoly věnované korozním sondám.

26. Popis programu

Zápis programu v systému Mathcad 7 připomíná dokumenty psané v prostředí programů Microsoft Office. Jednou z největších výhod Mathcadu je tzv. živý protokol, což spočívá v okamžitém výpočtu vztahu po dokončení editace a možnosti vytváření vlastních podprogramů a funkcí, jak jsme tomu zvyklí v klasických programovacích jazycích. Výhodné je též vkládání komentářů mezi matematické vztahy (textové regiony). Samozřejmostí je též poměrně dokonalý grafický výstup.

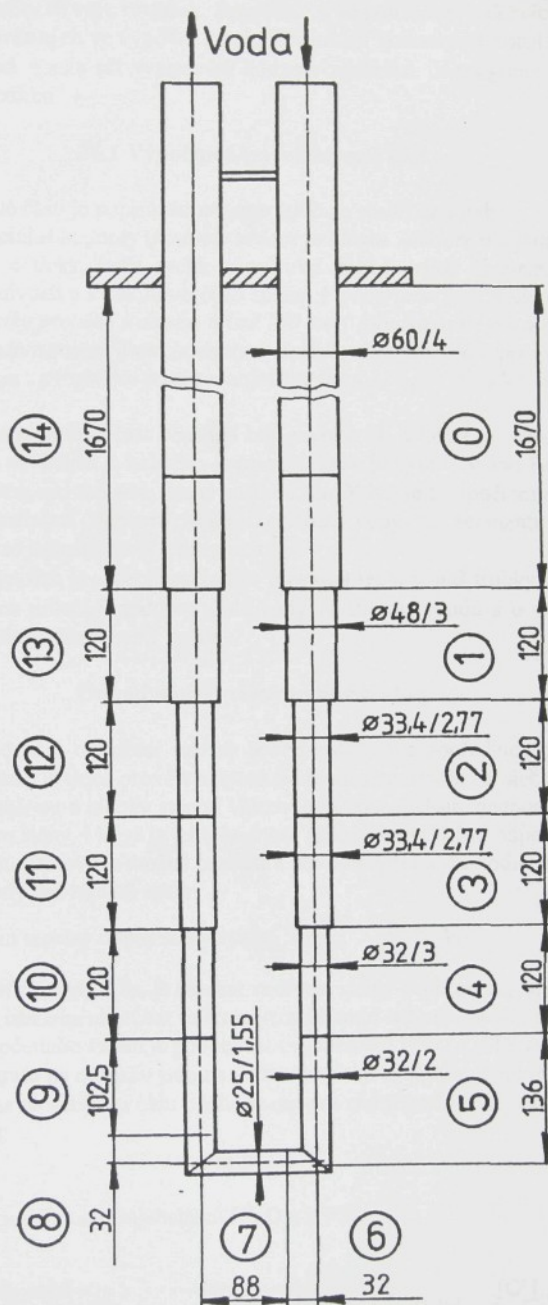
Bohužel jsem nemohl z důvodu přehlednosti uvádět všechny komentáře přímo v programu, a tak jsou uvedeny v následujícím textu.

Protože je většina tabulkových údajů čerpána ze starší literatury, jsou z důvodu snazší kontroly a autenticity uváděny na vstupu do programu rozměry veličin v soustavě technické a následně přepočítávány do soustavy SI. Výsledky jsou v soustavě SI.

V hlavičce programu jsou uvedeny nejvíce používané fyzikální veličiny spolu s jejich rozměry a meze pro podobnostní (kriteriální) čísla.

Program jsem rozdělil do třech hlavních částí a to na:

1. **Část výpočtovou (vysvětlovací)** – část, ve které je prostřednictvím komentářů vysvětlován postup tepelného a teplotního výpočtu pro jeden segment sondy (nultý segment) krok po kroku. *Při této příležitosti je nutné upozornit, že byla zachována zvyklostí programátorů v Mathcadu a tak naprostá většina indexů a programových kroků nezačíná od jedné ale od nuly !!!*
2. **Část programovou** – část, v níž jsou uvedeny programy pro výpočet tepelných poměrů pro každý jednotlivý segment sondy.
3. **Část grafického znázornění průběhů teplot** – znázornění průběhů teplot na sondě vynesných v závislosti na délce sondy. *(Průběh teploty v místě napojení segmentů na skutečné sondě neprobíhá skokem, ale má také tvar určité exponenciály, jejíž matematické vyjádření je velice obtížné.)*



Obr. 25.1 Náčrso korozní sondy „C“ se zakótováním rozměrů segmentů (M 1:6)

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část	Strana 65
-------------------------	---	--------------

V programu jsou použity tři typy rovnic. Rovnítko := se používá pro definici všech matematických vztahů a proměnných ve výpočtu a pro přiřazování hodnoty ke konstantám. Obyčejné rovnítko = se používá pouze při vypisování hodnoty výsledků. V programové části zastává funkci rovnítka „přiřaditko“ ←.

26.1 Výpočtová (vysvětlovací) část

Na počátku výpočtové části je popisován *přestup tepla* ze spalín na sondu.

Je nutné převést **normální** hodnoty (*hodnoty určené při tlaku 760 torr a teplotě 273,15 K*) na aktuální teploty a tlaky, určit rychlost průtoku spalín, jejich kinematickou viskozitu, součinitel tepelné vodivosti a Prandtlovo číslo spalín. *V programu jsou hodnoty těchto veličin uvedeny formou tabulky pro tlak v daném místě 750 torr, tabulka musí mít v Mathcadu formu matice. Pomocí podprogramu jsou hodnoty z tabulky lineárně interpolovány dle teploty spalín. Tento postup je v programu použit mnohokrát po sobě i pro chladicí vodu a nebude již dál znovu popisován.*

Jak výpočtová, tak programová část obsahují tzv. *nultý krok*, v němž je odhadována výstupní teplota chladicí vody vytékající z každého segmentu. Dále je vypočítáváno Reynoldsovo číslo $Re_{spalín}$ a součinitel přestupu tepla ze strany spalín α_{vne} . Když se s výpočtem nacházíme *uvnitř trubky* je třeba odhadnout výstupní teplotu chladicí vody ze segmentu. Zjednodušující předpoklady pro odhad jsou uvedeny v programu!

Důležitým krokem výpočtu je určení součinitele přestupu tepla uvnitř trubky označeného α_{ut} . Výpočet α_{ut} závisí na určení Prandtlova čísla vody ve středu proudu a u stěny, jemuž musí předcházet odhad teploty stěny uvnitř trubky.

Odhad teploty stěny uvnitř trubky

Tomuto odhadu předchází odvození vztahů pro transformace souřadnic, které je uvedeno v příloze **XII**. Pro odhad je třeba provést některá zjednodušení. Prvním z nich předpokládá sdílení pouze rovinnou stěnou a nikoliv stěnou válcového tvaru. Dalším zjednodušením je zanedbání tepelného odporu stěny, i když je jeho hodnota řádově ve velikosti odporu přestupu tepla z trubky do vody. Tuto úpravu je možné provést z důvodu zjištění, že hodnota teploty stěny je vždy blíže teplotě vody než teplotě spalín.

Pro odhad je zanedbán tepelný odpor stěny $resist_c = \frac{s_0}{\lambda_{sc}} \quad [m^2 \cdot K \cdot W^{-1}]$,

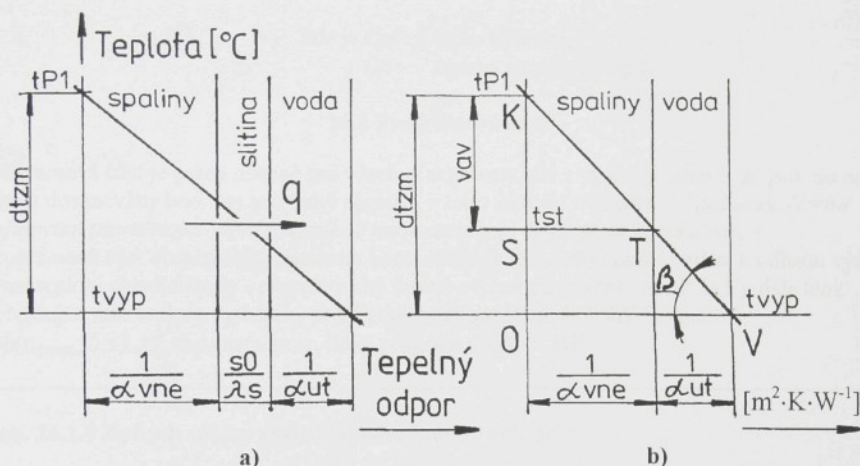
kde s_0 označuje tloušťku stěny a λ_{sc} je tepelná vodivost stěny. Další postup spočívá v graficko-početním řešení a následném určení velikosti rozdílu mezi teplotou spalín a teplotou stěny. Základem graficko-početního řešení je podobnost trojúhelníků KVO a KTS znázorněná na obrázku **26.1**. V grafu na obrázku jsou na vodorovné ose vynášeny **tepelné odpory**. Podobnost je založena na velikosti úhlu β jehož tangenta charakterizuje tepelný tok soustavou spaliny - stěna - voda:

$$\operatorname{tg} \beta \equiv q$$

Závislost plynoucí z podobnosti trojúhelníků KVO a KTS:

$$\frac{\frac{dtz_{m_c}}{\frac{1}{\alpha_{vne}} + \frac{1}{\alpha_{ut_c}}}}{\frac{1}{\alpha_{vne}}} = \frac{vav_c}{\frac{1}{\alpha_{vne}}} = \operatorname{tg} \beta \quad vav_c = \frac{dtz_{m_c}}{\frac{1}{\alpha_{vne}} + \frac{1}{\alpha_{ut_c}}} \cdot \frac{1}{\alpha_{vne}} \quad [C^\circ]$$

Pro další výpočet se provádí pouze jeden upřesňující krok určení Nusseltova čísla.



b) po zjednodušení - zanedbáme parametry stěny

tP1 - teplota spalín; tst - teplota stěny (střední) v počítaném úseku délky; tvyp - teplota vody; dtzm - střední logaritmický teplotní spád; vav - rozdíl mezi teplotou spalín a střední teplotou stěny;

$$\frac{1}{\alpha_{\text{gne}}} \dots \text{tepelný přestupní odpor spalin}; \quad \frac{1}{\alpha_{\text{aut}}} \dots \text{tepelný přestupní odpor chladicí vody}$$

Nejdůležitějším z předpokladů je, že teplo z rozdílu entalpií na výstupu a vstupu do segmentu je rovno teplu sdílením skrze stěnu trubky:

$$Q_{s0} = G \cdot (\dot{i}_{vy\text{stup}} - \dot{i}_{v\text{stup}}) ,$$

kde je Q_{s0} ... teplo sdílením,

 G ... hmotnostní průtok vody, $i_{\text{výstup}} \dots$ entalpie na výstupu, $i_{\text{vstup}} \dots$ entalpie na vstupu,

Po odhadu výstupní teploty následuje *upřesnění výstupní teploty* a hodnot charakteristických veličin, pomocí jednoduchého iteračního postupu, v němž je využit princip typování hodnoty s nejmenší chybou z řady indexovaných proměnných.

Iterace probíhá tak, že od nejvyšší možné výstupní teploty, která je teplotou odhadnutou se odečítá v jednotlivých krocích stále stejná hodnota, v našem případě je to $0,001\text{ }^{\circ}\text{C}$,

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část	Strana 67
-------------------------	---	--------------

tím vznikne řada postupně se snižujících výstupních teplot, pro něž je prováděn upřesňující výpočet. Nejpřesnější výstupní teplotě odpovídá nejmenší hodnota chyby v programu označené Chyba1:

$$\text{Chyba1} = 100 - (Q_{st}/Q_e) \cdot 100 \quad [\%],$$

kde je Q_{st} ... teplo sdílením,

Q_e ... teplo z rozdílu entalpií.

26.2 Programová část

Programová část je psána obecně pro všechny segmenty, ale z výpisu je patrné, že jsou do ní znovu dosazovány hodnoty pro nultý segment z toho důvodu, že *Mathcad požaduje číselné definování proměnných před jakýmkoli matematickými operacemi s proměnnými*.

Programová část obsahuje jen minimum komentářů. Je zde znovu blok sloužící k odhadu výstupní teploty chladicí vody - prezentovaný funkcí s třemi parametry $\text{odh}(tZ, D, L)$, dále blok upřesňující tuto teplotu vyjádřený prostřednictvím poněkud složitější funkce

$\text{sub}(t_{\text{výstup}}, D, s, L, tZ, \epsilon_{kp}, j, \text{err})$ a tzv. řidič program s funkcí SG.

Tab. 26.1.0 Způsob zápisu výsledných hodnot do vektoru:

Rádek vektoru	Označení	Proměnná	Rozměr
0	D	vnější průměr segmentu	[mm]
1	s	tloušťka stěny segmentu	[mm]
2	L	délka segmentu	[mm]
3	tZ	teplota vody na vstupu do segmentu	[°C]
4	tvyp	teplota vody na výstupu ze segmentu	[°C]
5	α_{vnep}	součinitel přestupu vně segmentu	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
6	kLp	součinitel prostupu tepla stěnou segmentu	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
7	mv	převrácená hodnota vodní hodnoty	[K·W ⁻¹]
8	Qstp	teplo odebrané sdílením do segmentu	[W]
9	rvp	rychlost proudění vody segmentem	[m·s ⁻¹]
10	Remp	Reynoldsovo číslo proudění vody	[1]
11	sd	číslo kroku, při němž byla ukončena iterace	[1]
12	Chyba1p	chyba při posledním iteračním kroku	[%]
13	α_{utp}	součinitel přestupu tepla uvnitř segmentu	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]

Protože jsou oba bloky (odhadovací i upřesňující) definovány spolu s udáním rozměrů jednotlivých segmentů před řidičím programem, může je řidič program jednoduše využívat, jako více-parametrické funkce, postupně pro výpočty na všech segmentech. Řidič program načítá z matice s názvem TRUBKY rozměry segmentů, pro které následně s použitím předchozích bloků programové části vypočítává výstupní teploty a ostatní hodnoty jednotlivých segmentů. Ze zápisu odhadovacího i upřesňujícího bloku je zřejmé, že jsou významově téměř shodné s vysvětlovací (výpočtovou) částí. Dokonce i dosazované hodnoty jsou znovu hodnotami pro nultý krok na 0-tém segmentu. Proměnné používané v programové části jsou shodné

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část	Strana 68
-------------------------	---	--------------

s proměnnými ve výpočtové č., ale navíc mají na konci názvu písmen **p**, jež označuje danou část, např. Nu a Nup.

Před upřesňujícím programem je nutné nastavit hodnoty proměnných používaných při iteraci: end - konečný počet iteračních kroků, err - velikost iterační chyby, jež vyhovuje zaběhlým konvencím a zároveň výpočtům na všech segmentech.

Iterace je přerušena po dosažení nejmenší chyby, podobně jak je tomu ve výpočtové části.

Výstup z upřesňujícího bloku je realizován ve formě vektoru, jež je pod označením SG s indexem segmentu exportován řídicím programem dál.

Pořadí, označení, veličina a její rozměr odpovídající hodnotám ve výsledném vektoru SG jsou zapsány formou tabulky 26.1.0.

26.3 Část grafického znázornění průběhů teplot po délce sondy

Pro grafické vyjádření je důležité, aby všechny znázorňované průběhy teplot byly funkcí jedné proměnné, kterou je délka sondy. Ta je kvůli sestavení grafu krokována po 1 mm, což je dostatečně jemný krok. Nacházejí se zde také dva pomocné programy. Prvním z nich je j(delk), jež určuje na kterém segmentu sondy právě krokování probíhá a zároveň slouží ke zpětnému načítání hodnot charakteristických pro daný segment z výsledných vektorů SG.

Druhý program generuje proměnnou len(delk), která je vždy používána v exponentu vykreslujících funkcí. Funkce len(delk) je vytvořena tak, aby krokování každého dalšího nového segmentu začínalo vždy od nuly.

Kromě grafu závislosti teploty na délce sondy je pod ním umístěn výřez z tohoto grafu. Výřez charakterizuje změny teplot na jednotlivých segmentech ve zvětšení na úseku o délce od 1,6 do 3,1 m a v menším teplotním rozsahu.

Z grafu je patrný poměrně značný rozdíl mezi teplotami povrchu sondy vypočtenými a teplotami naměřenými na sondě „C“ v EPRU 1, jež jsou vyšší. Tento jev můžeme spolehlivě objasnit vznikem kondenzátu a následných úsad na povrchu sondy (na straně spalín), což vede ke snížení součinitele prostupu tepla k_{Lp} a následným růstem povrchové teploty.

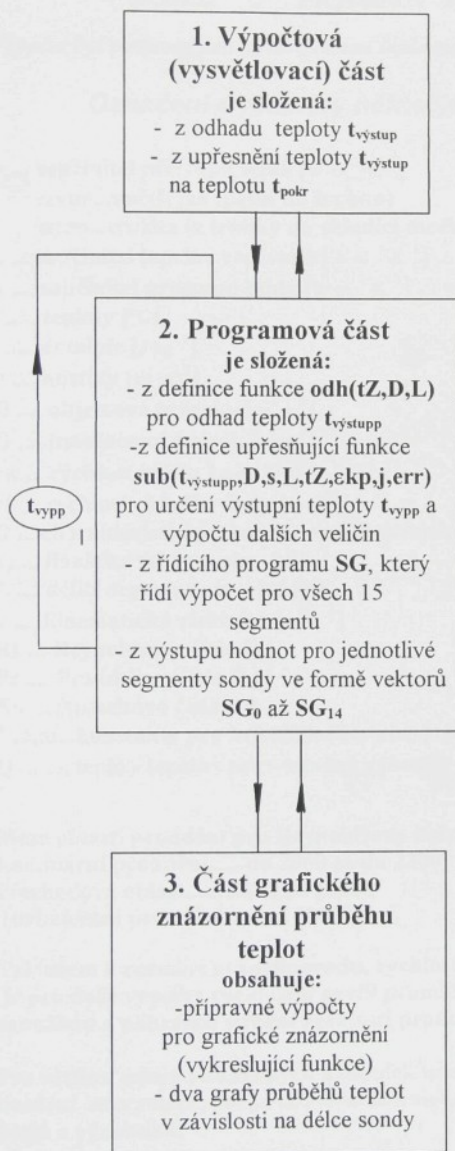
Uvnitř sondy by neměly úsady vznikat, protože je pro chlazení používána tzv. chladicí voda. Z důvodu složitosti matematického popisu přestupu tepla v napojení segmentů, jež byl zanedbán, může také dojít ke zkreslení výpočtové teploty. V literatuře [7] se v podobných místech uvádí zvýšení místního součinitele přestupu tepla uvnitř trubky tři až čtyři krát. V programu bylo také zanedbáno určení korekčního součinitele ψ pro výpočet středního teplotního rozdílu (středního logaritmického spádu) dle [8] postup B14, protože se ψ pro dané podmínky vždy blíží k jedné. ψ zohledňuje způsob vzájemné vedení médií ve výměníku, neboť i tyto sondy jsou výměníkem.

27. Program pro výpočet teplotních a tepelných poměrů na korozní sondě

Uvedený program je sestaven pro sondu „C“ s objemovým průtokem chladicí vody $O = 0,0001 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Zjednodušené blokové schéma funkce programu je uvedeno na obrázku 27.1.

Schéma není klasickým vývojovým diagramem, protože tento způsob popisu není příliš vhodný pro popis programů v systému Mathcad. Vlastní program má v sobě pro větší přehlednost obsažené náznaky vývojových diagramů, realizované pomocí svislých čar spojujících např. začátek a konec programového cyklu. Toto čárové propojení jednotlivých vztahů způsobuje, bohužel, problémy při stránkování výpisu programu. Z důvodu snazší kontroly je tedy vztah pro výpočet Nusseltova čísla, který je rozdělený na stranách 81 a 82 zvýrazněn ve výpočtové (vysvětlovací) části zářmováním na straně 76.

Blokové schéma funkce programu



Ukázkový výpočet, na jeho konci je vypočítána výstupní teplota chladící vody z nultého segmentu sondy t_{pokr} .

Programová část využívá některé funkce a hodnoty z tabulek, které jsou umístěny ve výpočtové části.

Výstupní teplota chladící vody ze segmentu je teplotou chladící vody na vstupu do nového segmentu.

Řídící program 15-krát opakuje výpočty obsažené ve funkcích $odh(tZ, D, L)$ a $sub(t_{vystup}, D, s, L, tZ, \epsilon_{kp}, j, err)$ zvláště pro každý segment. (Výpočet pro nultý segment je v programové části zopakován.)

Část grafického znázornění načítá výsledné hodnoty z vektorů SG , které jsou dále používány pro vykreslující funkce.

Obr. 27.1 Zjednodušené blokové schéma funkce programu pro výpočet teplotních a tepelných poměrů na korozní sondě

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část - Program	Strana 70
-------------------------	---	--------------

Program v systému Mathcad 7.0 Professional

*** SONDA "C" PRUNÉŘOV $O = 0.0001 \text{ [m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ ***

Výpočet byl sestaven pro kovově čistou teplosměnnou plochu bez nánosů a kondenzátů!

Označení a rozměry některých důležitých veličin

α ... součinitel přestupu tepla [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]

α_{vne} ...vnější (ze spalín na trubku)

α_{tru} ...trubka (z trubky na chladicí medium)

λ ... součinitel tepelné vodivosti [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] ... ve výpočtu je označen λ_{lam}

k součinitel prostupu tepla [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] ... ve výpočtu je označen k_L

t teploty [$^{\circ}\text{C}$]

i entalpie [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$]

ρ hustoty [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

O objemové průtoky [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]

G hmotnostní průtok [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]

rw ... rychlost spalín [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

rv ... rychlost chladicí vody [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

D ... charakteristický rozměr - vnější průměr trubky [m]

s tloušťka stěny trubky [m]

L délka segmentu trubky [m]

ν kinematická viskozita [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

Re ... Reynoldsovo číslo [1]

Pr Prandtlovo číslo [1]

Nu ... Nusseltovo číslo [1]

C, n, m ...konstanty pro kritériální rovnice [1]

Q teplo - tepelný tok - tepelný výkon [$\text{J} \cdot \text{s}^{-1} = \text{W}$]

Meze oblastí proudění pro Reynoldsova čísla v trubce nebo kanále:

Laminární proudění.....do 2000 až do 2300

Přechodová oblast.....2000 až 10000

Turbulentní proudění....nad 10000

Vzhledem k rozměrům spalínovodu, rychlosti a charakteru proudění spalín je pro další výpočet rychlostní profil proudění spalín ve spalínovodu zanedbán a nahrazen střední rychlostí proudění ve spalínovodu.

Pro většinu údajů získávaných z tabulek uvedených v programu je použita lineární interpolace, což je obvyklá technická praxe při tepelných výpočtech kotlů a výměníků.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část - Program	Strana 71
-------------------------	---	--------------

1. Část výpočtová (vysvětlovací)

Přestup tepla ze spalín na trubku

Pro určující teplotu a tlak

$$tP1 = 130 \text{ } [^{\circ}\text{C}] \quad pP1 = 750 \text{ } [\text{torr}]$$

Normální objemový průtok spalín za hodinu

$$O_h = 514500 \text{ } [\text{N m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$$

Pojmem "Normální" označujeme všechny veličiny, které jsou vztaženy k normálnímu stavu (760 torr, 0°C), označujeme je velkým písmenem "N", např. $[\text{N m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$.

Normální objemový průtok spalín za sekundu

$$O_n = \frac{O_h}{3600} \text{ } [\text{N m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$$

Skutečný objemový průtok za sekundu

$$O_s = O_n \cdot \frac{tP1 + 273.15}{273.15} \cdot \frac{760}{pP1} \text{ } [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$$

Plocha průřezu spalinovodu

$$P = 3.4 \cdot 4.5 \quad P = 15.3 \text{ } [\text{m}^2]$$

Změnu plochy průřezu spalinovodu vzniklou instalací sondy zanedbáme, protože velikost sondy je oproti průřezu spalinovodu velmi malá.

Rychlost průtoku spalín

$$rw = \frac{O_s}{P} \quad rw = 13.97041 \text{ } [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Pro určující teplotu a objemový podíl vody ve spalinách $wH_2O = 0,1343$ určíme v, λ, Pr dle *2 str.13-14,170*

Součinitele vztažené k určující teplotě $tP1 = 130 \text{ } [^{\circ}\text{C}]$ $Mv = 1.00$ $M\lambda = 1.005$ $MPr = 1.01$

Součinitele se určují z grafu pro každou teplotu zvlášť !!!

Tabulkové hodnoty:

$v \cdot 10^6$	λ	Pr	t
11.9	1.96	0.74	0°C
20.8	2.69	0.70	100°C
31.6	3.45	0.67	200°C

Rozměry hodnot v tabulce SPALINY:

$$v \cdot 10^6 \text{ } [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$$

$$\lambda \text{ } [\text{kcal} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$Pr \text{ } [1]$$

Program pro nastavení hodnot spalín v, λ, Pr dle teploty spalín $tP1$:

$$tP1 = 130 \quad rows1 = 2 \quad columns1 = 2$$

$$sv(tP1, SPALINY, columns1) := \begin{cases} \text{for } g \in 0..columns1 \\ \quad \text{for } f \in 0..rows1 \\ \quad \quad d := SPALINY_{f,g} \\ \quad \quad h := SPALINY_{(f+1),g} \\ \quad \quad td := f \cdot 100 \\ \quad \quad \text{break if } (td < tP1) \cdot (tP1 < td + 100) \\ \quad d + \frac{h-d}{100} \cdot (tP1 - td) \end{cases}$$

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část - Program	Strana 72
-------------------------	---	--------------

$$v_{\text{spalin}} = Mv \cdot sv(tP1, SPALINY, 0) \cdot 10^{-6}$$

$$v_{\text{spalin}} = 0.00002 \quad [m^2 \cdot s^{-1}]$$

$$\lambda_{\text{spalin}} = M\lambda \cdot sv(tP1, SPALINY, 1) \cdot 10^{-2} \cdot 1.163$$

$$\lambda_{\text{spalin}} = 0.03411 \quad [W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$$

$$Pr_{\text{spalin}} = MPr \cdot sv(tP1, SPALINY, 2)$$

$$Pr_{\text{spalin}} = 0.69791 \quad [1]$$

Rozměry nultého elementu U-trubky:

$$D0 = 0.060 [mm]$$

$$s0 = 0.004 [mm]$$

$$L0 = 1.670 [mm]$$

Teplota chladicí vody:

$$tZ0 = 17.5 [^{\circ}C]$$

Kolmé proudění na osamocený válec dle *1 str.154-157*

$$Re_{\text{spalin}} = \frac{rw \cdot D0}{v_{\text{spalin}}}$$

$$Re_{\text{spalin}} = 34867.91854 \quad [1]$$

Re nad 10000 charakterizuje turbulentní proudění, dle Re zvolíme C,m,n

Výpočet součinitele přestupu tepla ze strany spalin dle *1 str.154-157*:

Podle Re spalin zadej koeficienty C,m,n:

$$C = 0.22$$

$$m = 0.6$$

$$n = 0.35$$

$$\alpha_{\text{vne}} = \frac{\lambda_{\text{spalin}}}{D0} \cdot C \cdot (Pr_{\text{spalin}})^n \cdot Re_{\text{spalin}}^m$$

$$\alpha_{\text{vne}} = 58.59869 \quad [W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$$

Poměry uvnitř trubky - voda

ODHAD - Nástřel výstupní teploty ... tvys

Zjednodušující předpoklady pro ODHAD:

- zanedbáváme prostup tepla stěnou = nulová tloušťka stěny
- předané teplo ze sdílení je maximální možné, spočtené pro případ, že teplota chladicího média na výstupu je rovna teplotě na vstupu
- spočtená teplota z rozdílu entalpií je maximální možná teplota, přičemž další iterované tvys se budou stále snižovat

Odhad sdíleného tepla ...Qs0

$$Qs0 = \alpha_{\text{vne}} \cdot (tP1 - tZ0) \cdot \pi \cdot D0 \cdot L0$$

$$Qs0 = 2075.19075 \quad [W]$$

Teplo sdílením = tepla z rozdílu entalpií

Zadej objemový průtok vody:

$$O = 0.0001 \quad [m^3 \cdot s^{-1}]$$

Pro vstupní teplotu chladicí vody určíme její hustotu a tzv. střední entalpii dle *2 str.205 tab.24* (hodnoty v tabulce ENTALPIE jsou odstupňovány dle teploty od 0 do 90 °C po 10 °C):

$$\begin{array}{l}
 \text{ENTALPIE} = \begin{array}{cc} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] & [\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1}] \\ \hline 999.84 & 0.1 \\ 999.70 & 10.1 \\ 998.20 & 20.1 \\ 995.60 & 30.1 \\ 992.20 & 40.1 \\ 988.00 & 50.1 \\ 983.20 & 60.1 \\ 977.80 & 70.1 \\ 971.80 & 80.1 \\ 965.30 & 90.1 \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{rows2} = 9 \quad \text{cols2} = 1 \\
 \text{xv}(\text{tZ0}, \text{ENTALPIE}, \text{cols2}) = \begin{array}{l} \text{for } c \in 0 \dots \text{cols2} \\ \quad \text{for } f \in 0 \dots \text{rows2} \\ \quad \quad d \leftarrow \text{ENTALPIE}_{f,c} \\ \quad \quad h \leftarrow \text{ENTALPIE}_{(f+1),c} \\ \quad \quad \text{td} \leftarrow f \cdot 10 \\ \quad \quad \text{break if } (\text{td} \leq \text{tZ0}) \cdot (\text{tZ0} \leq \text{td} + 10) \\ \quad \quad d + \frac{h-d}{10} \cdot (\text{tZ0} - \text{td}) \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \rho_{\text{vstup}} = \text{xv}(\text{tZ0}, \text{ENTALPIE}, 0) \quad \rho_{\text{vstup}} = 998.575 \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] \\
 i_{\text{vstup}} = \text{xv}(\text{tZ0}, \text{ENTALPIE}, 1) \cdot 4186.8 \quad i_{\text{vstup}} = 73687.68 \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]
 \end{array}$$

Hmotnostní průtok vody: $G = O \cdot \rho_{\text{vstup}} \quad [\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}]$

Výpočet entalpie vody na výstupu:

$$\begin{array}{l}
 i_{\text{výstup}} = \frac{Q_{s0}}{G} + i_{\text{vstup}} \\
 i_{\text{výstup}} = 94469.20113 \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]
 \end{array}$$

Program pro určení teploty vody na výstupu, z entalpie vody na výstupu dle *2 str.205 tab.24*:

$$\begin{array}{l}
 \text{rows3} = 9 \quad \text{columns3} = 1 \\
 \text{ev}(\text{ENTALPIE}, \text{columns3}) = \begin{array}{l} \text{for } f \in 0 \dots \text{rows3} \\ \quad \text{ed} \leftarrow \text{ENTALPIE}_{f,1} \cdot 4186.8 \\ \quad \text{eh} \leftarrow \text{ENTALPIE}_{(f+1),1} \cdot 4186.8 \\ \quad \text{td} \leftarrow f \cdot 10 \\ \quad \text{break if } (\text{ed} \leq i_{\text{výstup}}) \cdot (i_{\text{výstup}} \leq \text{eh}) \\ \quad \text{td} + \frac{10}{(\text{eh} - \text{ed})} \cdot (i_{\text{výstup}} - \text{ed}) \end{array} \\
 t_{\text{výstup}} = \text{ev}(\text{ENTALPIE}, 1)
 \end{array}$$

Odhadnutá teplota chladicí vody na výstupu z nultého elementu:

$$t_{\text{výstup}} = 22.464 \quad [^{\circ}\text{C}]$$

Další část výpočtu slouží k upřesnění výstupní teploty chladicí vody z nultého segmentu a výpočtu hodnot charakteristických veličin, je zde využit postup typování s indexovanými proměnnými.

Začátek upřesňování !!! Začátek upřesňování !!! Začátek upřesňování !!!

Nastavení počtu kroků iterace c:

$$c = 0,1..35$$

Nastavení pomocných proměnných pro snižování teploty:

$$\text{har} = 0.03 \text{ } [^{\circ}\text{C}] \quad \text{mor} = 0.03 \text{ } [^{\circ}\text{C}]$$

Nastavení výpočtové výstupní teploty pro jednotlivé kroky iterace

$$\text{tvyp}_c = (t_{\text{výstup}} + \text{mor}) - \text{har} \cdot c \text{ } [^{\circ}\text{C}]$$

Určení hustoty vody a entalpie pro výpočtovou výstupní teplotu tvyp dle *2 str.205 tab.24*:

$$\text{rows4} = 9 \quad \text{columns4} = 1$$

$$\text{cv}(\text{ENTALPIE}, \text{columns4}, c) = \begin{cases} \text{for } g \in 0.. \text{columns4} \\ \quad \text{for } f \in 0.. \text{rows4} \\ \quad \quad d \leftarrow \text{ENTALPIE}_{f,g} \\ \quad \quad h \leftarrow \text{ENTALPIE}_{(f+1),g} \\ \quad \quad \text{td} \leftarrow f \cdot 10 \\ \quad \quad \text{break if } (t_{\text{výstup}} \leq \text{tvyp}_c) \cdot (t_{\text{výstup}} \leq \text{td} + 10) \\ \quad \quad d \leftarrow \frac{h - d}{10} \cdot (t_{\text{výstup}} - \text{td}) \end{cases}$$

$$\rho_{\text{výstup}_c} = \text{cv}(\text{ENTALPIE}, 0, c) \quad i_{\text{výstup}_c} = \text{cv}(\text{ENTALPIE}, 1, c) \cdot 4186.8 \text{ } [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

Výpočet tepla z rozdílu entalpií vody na výstupu a vstupu:

$$Q_{e_c} = G \cdot (i_{\text{výstup}_c} - i_{\text{vstup}}) \text{ } [\text{W}]$$

Výpočet středního logaritmického teplotního spádu dle *3 str.245-248*

$$\sigma_1 = t_{P1} - t_{Z0}$$

$$\sigma_1 = 112.5 \text{ } [^{\circ}\text{C}]$$

$$\text{dtm}_c = t_{P1} - \text{tvyp}_c \text{ } [^{\circ}\text{C}]$$

$$\text{dtzm}_c = \left[\frac{\sigma_1 - \text{dtm}_c}{\ln \left(\frac{\sigma_1}{\text{dtm}_c} \right)} \right] \text{ } [^{\circ}\text{C}]$$

Výpočet určující teploty dle *3 str.250*

$$t_{\text{urm}_c} = t_{P1} - \text{dtzm}_c \text{ } [^{\circ}\text{C}]$$

Určení kinematické viskozity, Prandtlova čísla a součinitele tepelné vodivosti vody pro výpočtovou výstupní teplotu vody dle * 5 * (hodnoty jsou odstupňovány dle teploty od 0 do 90 °C po 10 °C):

$v \cdot 10^6$	Pr	λ	
1.790	13.70	0.474	rows5 = 9 columns5 = 2
1.300	9.52	0.494	vv(VODA, columns5, c) =
1.000	7.00	0.515	for g = 0.. columns5
0.806	5.41	0.531	for f = 0.. rows5
0.659	4.30	0.545	d = VODA _{f,g}
0.556	3.54	0.557	h = VODA _{(f+1),g}
0.478	2.98	0.557	td = f-10
0.415	2.55	0.574	break if (td ≤ tvyp _c) · (tvyp _c ≤ td + 10)
0.365	2.21	0.580	d + $\frac{h-d}{10} \cdot (tvyp_c - td)$
0.326	1.95	0.585	

Rozměry hodnot v tabulce:

$v \cdot 10^6$ [m² · s⁻¹]

Pr [1]

λ [kcal · m⁻¹ · h⁻¹ · K⁻¹]

$$v_c = vv(VODA, 0, c) \cdot 10^6 \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{]}$$

$$Pr_c = vv(VODA, 1, c) \quad [1]$$

$$\lambda_c = (vv(VODA, 2, c)) \cdot 1.16 \text{ [W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{]}$$

Výpočet rychlosti proudu vody v kruhovém kanále:

$$rv_c = \frac{O}{\pi \cdot \left[\frac{(D0 - 2 \cdot s0)^2}{4} \right]} \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$$

Výpočet Reynoldsova čísla:

$$Rem_c = \frac{rv_c \cdot (D0 - 2 \cdot s0)}{v_c} \quad [1]$$

Odhad Nusseltova čísla dle *4 str. 44-46* při podmínce rovnosti Prandtlova čísla u stěny a Prandtlova čísla ve středu vodního proudu:

Součinitele pro výpočet Nusseltova čísla (empirické vztahy):

$$x5_c = \frac{1}{8} \cdot (1.82 \cdot \log(Rem_c) - 1.64)^2 \quad [1]$$

$$y1_c = \frac{D0 - 2 \cdot s0}{L0} \quad [1] \quad (\text{Zohledňuje vliv nátoky vody do trubky.})$$

$$Pr1S_c = Pr_c \quad [1] \quad (\text{Pouze pro odhad - neznám střední teplotu stěny})$$

$$y2_c = \left(\frac{Pr_c}{Pr1S_c} \right) \quad [1] \quad (\text{Zohledňuje změnu látkových vlastností kapaliny v mezni vrstvě.})$$

$$Nu_c = \frac{x5_c \cdot (Rem_c - 1000) \cdot Pr_c}{1 + 12.7 \cdot \sqrt{x5_c} \cdot \left[(Pr_c)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]} \cdot \left[1 + (y1_c)^{\frac{2}{3}} \right] \cdot y2_c \text{ [1 J]}$$

Odhad součinitele přestupu tepla při přechodovém a turbulentním proudění dle *str.1 str.154*:

$$\alpha_{ut_c} = \frac{Nu_c \cdot \lambda_c}{(D0 - 2 \cdot s0)} \text{ [W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \text{ J]}$$

Odhad střední teploty stěny (zanedbána tloušťka stěny a tepelná vodivost stěny):

$$vav_c = \frac{dtzm_c}{\left(\frac{1}{\alpha_{vne}} + \frac{1}{\alpha_{ut_c}} \right)} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{vne}} \right) \text{ [}^\circ\text{C J]}$$

$$tst_c = tP1 - vav_c \text{ [}^\circ\text{C J]}$$

Nastavení Prandtlva čísla vody u stěny podle střední teploty stěny dle * 5 *:

rows5 = 9

$$vs(VODA, columns5, c) = \begin{cases} \text{for } f \in 0..rows5 \\ \left| \begin{array}{l} d \leftarrow VODA_{f,1} \\ h \leftarrow VODA_{(f+1),1} \\ td \leftarrow f \cdot 10 \\ \text{break if } (td \leq tst_c) \cdot (tst_c \leq td + 10) \\ d + \frac{h-d}{10} \cdot (tst_c - td) \end{array} \right. \end{cases}$$

$$Pr1S_c = vs(VODA, 1, c) \text{ [1 J]}$$

Výpočet Nusseltova čísla - upřesnění :

$$y2_c = \left(\frac{Pr_c}{Pr1S_c} \right) \text{ [1 J]}$$

$$Nu_c = \frac{x5_c \cdot (Rem_c - 1000) \cdot Pr_c}{1 + 12.7 \cdot \sqrt{x5_c} \cdot \left[(Pr_c)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]} \cdot \left[1 + (y1_c)^{\frac{2}{3}} \right] \cdot y2_c \text{ [1 J]}$$

Výpočet součinitele přestupu tepla dle *str.1 str.154*:

$$\alpha_{ut_c} = \frac{Nu_c \cdot \lambda_c}{(D0 - 2 \cdot s0)} \text{ [W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \text{ J]}$$

Pro t_{st} - odhadnutou teplotu stěny určíme λ_s - součinitel tepelné vodivosti slitiny dle * 6 * (v tabulce ALLOY jsou uvedeny aritmetické průměry λ_s všech použitých materiálů pro uvedené teploty, λ_s je určována lineární interpolací):

$$\text{ALLOY} = \begin{bmatrix} 10.2 & 0^\circ\text{C} \\ 12.0 & 100^\circ\text{C} \\ 13.7 & 200^\circ\text{C} \end{bmatrix} \quad \text{Lamal}(t_{st}, \text{ALLOY}, c) = \begin{cases} \text{for } u \in 0.. \text{last}(\text{ALLOY}) \\ d \leftarrow \text{ALLOY}_u \\ h \leftarrow \text{ALLOY}_{u+1} \\ td \leftarrow u \cdot 100 \\ \text{break if } (td \leq t_{st}_c) \cdot (t_{st}_c \leq td + 100) \\ d \leftarrow \frac{d - h}{100} \cdot (t_{st}_c - td) \end{cases}$$

$$\lambda_{s_c} = \text{Lamal}(t_{st}, \text{ALLOY}, c) \quad [W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$$

Součinitel prostupu tepla k_L vztažený na 1 m trubky dle *1 str.41*

$$k_{L_c} = \frac{\pi}{\frac{l}{\alpha_{vne} \cdot D_0} + \frac{l}{2 \cdot \lambda_{s_c}} \cdot \ln\left(\frac{D_0}{D_0 - 2 \cdot s_0}\right) + \frac{l}{\alpha_{ut_c} \cdot (D_0 - 2 \cdot s_0)}} \quad [W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$$

Tépo odebrané sdílením do trubky ... Q_{st}

$$Q_{st_c} = k_{L_c} \cdot dt_{zm_c} \cdot L_0 \quad [W] \quad \text{dle *1 str.41*}$$

Vyjádření vodní hodnoty chladicí vody a její převrácené hodnoty *dle 3 str.245-249* (Tetno údaj se vypočítává pro každý segment a používá se až v části grafického znázornění pro vykreslující funkce $t_V(\text{delk})$ a $t_N(\text{delk})$.)

$$wv_c = \frac{Q_{st_c}}{(t_{vp_c} - t_{z0})} \quad [W \cdot K^{-1}] \quad mv_c = \frac{1}{wv_c} \quad [K \cdot W^{-1}]$$

Výpočet iterační chyby:

$$\text{Chyba}_{L_c} = 100 - \left| \frac{Q_{st_c}}{Q_{e_c}} \right| \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{připustná chyba} < 4 \%$$

Výpis charakteristických vypočtených hodnot pro jednotlivé kroky iterace:

c	tvyp _c	Chyba _c	Qst _c	Qe _c	tst _c	cut _c	kL _c
0	22.494	19.5098	1680.42063	2087.73325	42.47494	366.73932	9.14894
1	22.464	19.01185	1680.65857	2075.19075	42.47558	366.74678	9.14897
2	22.434	18.50785	1680.89639	2062.64825	42.47623	366.75412	9.149
3	22.404	17.99769	1681.1341	2050.10574	42.47689	366.76131	9.14902
4	22.374	17.48125	1681.37169	2037.56324	42.47756	366.76836	9.14905
5	22.344	16.95842	1681.60916	2025.02074	42.47824	366.77528	9.14908
6	22.314	16.42908	1681.84652	2012.47824	42.47893	366.78206	9.1491
7	22.284	15.89311	1682.08376	1999.93574	42.47964	366.7887	9.14913
8	22.254	15.35038	1682.32088	1987.39324	42.48036	366.79521	9.14915
9	22.224	14.80076	1682.55789	1974.85074	42.48108	366.80158	9.14918
10	22.194	14.24412	1682.79478	1962.30823	42.48182	366.80781	9.1492
11	22.164	13.68032	1683.03156	1949.76573	42.48257	366.81391	9.14923
12	22.134	13.10923	1683.26823	1937.22323	42.48333	366.81987	9.14925
13	22.104	12.5307	1683.50477	1924.68073	42.4841	366.8257	9.14927
14	22.074	11.94459	1683.74121	1912.13823	42.48489	366.83139	9.14929
15	22.044	11.35074	1683.97753	1899.59573	42.48568	366.83695	9.14931
16	22.014	10.74901	1684.21373	1887.05323	42.48649	366.84237	9.14934
17	21.984	10.13923	1684.44982	1874.51072	42.48731	366.84766	9.14936
18	21.954	9.52124	1684.6858	1861.96822	42.48814	366.85281	9.14938
19	21.924	8.89487	1684.92166	1849.42572	42.48898	366.85783	9.1494
20	21.894	8.25996	1685.15741	1836.88322	42.48983	366.86271	9.14941
21	21.864	7.61632	1685.39304	1824.34072	42.49069	366.86747	9.14943
22	21.834	6.96378	1685.62856	1811.79822	42.49156	366.87208	9.14945
23	21.804	6.30215	1685.86397	1799.25572	42.49245	366.87657	9.14947
24	21.774	5.63123	1686.09926	1786.71321	42.49335	366.88092	9.14948
25	21.744	4.95084	1686.33444	1774.17071	42.49425	366.88514	9.1495
26	21.714	4.26076	1686.56951	1761.62821	42.49517	366.88923	9.14952
27	21.684	3.56079	1686.80447	1749.08571	42.4961	366.89319	9.14953
28	21.654	2.85072	1687.03931	1736.54321	42.49704	366.89701	9.14955
29	21.624	2.13032	1687.27404	1724.00071	42.498	366.90071	9.14956
30	21.594	1.39937	1687.50865	1711.45821	42.49896	366.90427	9.14957
31	21.564	0.65763	1687.74316	1698.9157	42.49994	366.9077	9.14959
32	21.534	-0.09514	1687.97755	1686.3732	42.50093	366.911	9.1496
33	21.504	-0.85917	1688.21183	1673.8307	42.50192	366.91417	9.14961
34	21.474	-1.63474	1688.446	1661.2882	42.50293	366.91721	9.14963
35	21.444	-2.42211	1688.68006	1648.7457	42.50396	366.92012	9.14964

Funkce sloužící k určení výstupní teploty, které odpovídá nejmenší nezáporné hodnotě chyby "Chyba1":

$$zz_c = \text{until}(\text{Chyba1}_c, \text{tvyp}_c)$$

$$\text{krok} = \text{last}(zz) \quad [1]$$

$$t_{\text{pokr}} = (t_{\text{výstup}} + \text{mor}) - \text{har} \cdot (\text{krok} - 1)$$

Výsledek- t_{pokr} - výstupní teplota na výstupu z 0. segmentu:

$$t_{\text{pokr}} = 21.564 \quad [^{\circ}\text{C}]$$

2. Část programová

Nastavení rozměrů a počáteční teploty chladicí vody na vstupu
do 0. segmentu:

$$D = D_0$$

$$s = s_0$$

$$L = L_0$$

$$tZ_0 = 17.5 \quad [^{\circ}\text{C}]$$

$$tZ = tZ_0$$

Program pro odhad výstupní teploty chladicí vody ze segmentů sondy:

```

odh(tZ,D,L) :=
  C ← 0.22
  m ← 0.6
  n ← 0.35
  rows6 ← 9

  Respalin ←  $\frac{rw \cdot D}{v_{spalin}}$ 

   $\alpha v_{nep} \leftarrow \frac{\lambda_{spalin}}{D} \cdot C \cdot (Pr_{spalin})^n \cdot (Re_{spalin})^m$ 

  Qs0p ←  $\alpha v_{nep} \cdot (tP_1 - tZ) \cdot \pi \cdot D \cdot L$ 

   $\rho_{vstup} \leftarrow$  for f ∈ 0..rows2
    d ← ENTALPIEf,0
    h ← ENTALPIE(f+1),0
    td ← f·10
    break if (td ≤ tZ) · (tZ ≤ td + 10)
     $d + \frac{h - d}{10} \cdot (tZ - td)$ 

   $i_{vstup} \leftarrow$  for f ∈ 0..rows2
    d ← ENTALPIEf,1
    h ← ENTALPIE(f+1),1
    td ← f·10
    break if (td ≤ tZ) · (tZ ≤ td + 10)
     $\left[ d + \frac{h - d}{10} \cdot (tZ - td) \right] \cdot 4186.8$ 

  Gp ← O ·  $\rho_{vstup}$ 

   $i_{výstup} \leftarrow \frac{Qs0p}{Gp} + i_{vstup}$ 

   $t_{výstup} \leftarrow$  for f ∈ 0..rows6
    ed ← ENTALPIEf,1 · 4186.8
    eh ← ENTALPIE(f+1),1 · 4186.8
    td ← f·10
    break if (ed ≤ ivýstup) · (ivýstup ≤ eh)
     $td + \frac{10}{(eh - ed)} \cdot (i_{výstup} - ed)$ 

  tvýstup

```

$$t_{\text{výstup}} = \text{odh}(tZ, D, L) \quad [^{\circ}\text{C}]$$

Porovnání odhadnuté teploty z programové a výpočtové části:

$$t_{\text{výstup}} = 22.46358 \quad [^{\circ}\text{C}] \quad t_{\text{výstup}} = 22.46358 \quad [^{\circ}\text{C}]$$

Program sloužící k upřesnění výstupní teploty chladicí vody z daného segmentu a výpočtu hodnot charakteristických veličin:

Přestavení iteračního kroku z důvodu zpřesnění výsledných hodnot :

$$\text{har} = 0.03 \quad \text{har} = 0.001$$

$$\text{mor} = 0.03 \quad \text{mor} = 0.001$$

Nastavení počtu "iteračních" kroků v "end": $\text{end} = 1000$

Nastavení velikosti "iterační chyby" v "err": $\text{err} = 0.1 [\%]$

Součinitel pro opravu na zakřivení potrubí "ekp": $\text{ekp} = 1$

Nastavení počítadla pro registraci aktuálního segmentu "j": $j = 0$

$$\text{sub}(t_{\text{výstup}}, D, s, L, tZ, \text{ekp}, j, \text{err}) = \left| \begin{array}{l} \text{Re}_{\text{spalin}} \leftarrow \frac{rw \cdot D}{v_{\text{spalin}}} \\ \alpha_{\text{vnep}} \leftarrow \frac{\lambda_{\text{spalin}}}{D} \cdot C \cdot (\text{Pr}_{\text{spalin}})^n \cdot (\text{Re}_{\text{spalin}})^m \\ Q_{\text{sp}} \leftarrow \alpha_{\text{vnep}} \cdot (tP1 - tZ) \cdot \pi \cdot D \cdot L \\ \rho_{\text{vstup}} \leftarrow \text{xv}(tZ, \text{ENTALPIE}, 0) \\ i_{\text{vstup}} \leftarrow \text{xv}(tZ, \text{ENTALPIE}, 1) \cdot 4186.8 \\ Gp \leftarrow O \cdot \rho_{\text{vstup}} \\ \text{for } sd \in 0, 1 \dots \text{end} \\ \quad \left| \begin{array}{l} \text{tvyp} \leftarrow (t_{\text{výstup}} + \text{mor}) - \text{har} \cdot sd \\ \rho_{\text{výstup}} \leftarrow \text{for } f \in 0 \dots \text{rows4} \\ \quad \left| \begin{array}{l} d \leftarrow \text{ENTALPIE}_{f,0} \\ h \leftarrow \text{ENTALPIE}_{(f+1),0} \\ td \leftarrow f \cdot 10 \\ \text{break if } (td \leq \text{tvyp}) \cdot (\text{tvyp} \leq td + 10) \\ d + \frac{h - d}{10} \cdot (\text{tvyp} - td) \end{array} \right. \\ i_{\text{výstup}} \leftarrow \text{for } f \in 0 \dots \text{rows4} \\ \quad \left| \begin{array}{l} d \leftarrow \text{ENTALPIE}_{f,1} \\ h \leftarrow \text{ENTALPIE}_{(f+1),1} \\ td \leftarrow f \cdot 10 \\ \text{break if } (td \leq \text{tvyp}) \cdot (\text{tvyp} \leq td + 10) \\ \left[d + \frac{h - d}{10} \cdot (\text{tvyp} - td) \right] \cdot 4186.8 \end{array} \right. \\ Q_{\text{ep}} \quad Gp \cdot i \end{array} \right. \end{array} \right.$$

```

Qep ← Gp · (i výstup - i vstup)
dtmp ← tP1 - tvyp
σ1p ← tP1 - tZ
dtzmp ←  $\frac{(\sigma1p - dtmp)}{\ln\left(\frac{\sigma1p}{dtmp}\right)}$ 
turmp ← tP1 - dtzmp
vp ← for f ∈ 0..rows5
    d ← VODAf,0
    h ← VODA(f+1),0
    td ← f · 10
    break if (td ≤ tvyp) · (tvyp ≤ td + 10)
     $\left[ d + \frac{h - d}{10} \cdot (tvyp - td) \right] \cdot 10^{-6}$ 
Prp ← for f ∈ 0..rows5
    d ← VODAf,1
    h ← VODA(f+1),1
    td ← f · 10
    break if (td ≤ tvyp) · (tvyp ≤ td + 10)
     $\left[ d + \frac{h - d}{10} \cdot (tvyp - td) \right]$ 
λp ← for f ∈ 0..rows5
    d ← VODAf,2
    h ← VODA(f+1),2
    td ← f · 10
    break if (td ≤ tvyp) · (tvyp ≤ td + 10)
     $\left[ d + \frac{h - d}{10} \cdot (tvyp - td) \right] \cdot 1.163$ 
O
rvp ←  $\frac{O}{\pi \cdot \left[ \frac{(D - 2 \cdot s)^2}{4} \right]}$ 
Remp ←  $\frac{rvp \cdot (D - 2 \cdot s)}{vp}$ 
x5p ←  $\left( \frac{1}{8} \right) \cdot (1.82 \cdot \log(Remp) - 1.64)^{-2}$ 
y1p ←  $\frac{D - 2 \cdot s}{L}$ 
Pr1Sp ← Prp
y2pz ←  $\frac{Prp}{Pr1Sp}$ 
Nup ← x5p · (Remp - 1000) · Prp ·  $\left[ 1 - \frac{2}{(y1p)^3} \right] y2pz$ 

```



```

Nup ←  $\frac{x5p \cdot (Remp - 1000) \cdot Prp}{\left[ 1 + 12.7 \cdot \sqrt{x5p \cdot \left( \frac{2}{(Prp)^3 - 1} \right)} \right]} \cdot [1 + (y1p)^3] \cdot y2pz$ 
autp ←  $\frac{Nup \cdot \lambda p}{(D - 2 \cdot s)}$ 
vavp ←  $\frac{dtzmp}{\left( \frac{1}{\alpha vnep} + \frac{1}{\alpha utp} \right)} \cdot \left( \frac{1}{\alpha vnep} \right)$ 
tstp ← tP1 - vavp
Pr1Sp ← for f ∈ 0..rows5
    | d ← VODAf,1
    | h ← VODA(f+1),1
    | td ← f · 10
    | break if (td ≤ tstp) · (tstp ≤ td + 10)
    |  $d + \frac{h - d}{10} \cdot (tstp - td)$ 
tsstp ← tstp
λsp ← for u ∈ 0..last(ALLOY)
    | d ← ALLOYu
    | h ← ALLOYu+1
    | td ← u · 100
    | break if (td ≤ tsstp) · (tsstp ≤ td + 100)
    |  $d - \frac{d - h}{100} \cdot (tsstp - td)$ 
y2p ←  $\frac{Prp}{Pr1Sp}$ 
Nup ←  $\frac{x5p \cdot (Remp - 1000) \cdot Prp}{\left[ 1 + 12.7 \cdot \sqrt{x5p \cdot \left( \frac{2}{(Prp)^3 - 1} \right)} \right]} \cdot [1 + (y1p)^{\frac{2}{3}}] \cdot y2p$ 
aup ←  $\frac{Nup \cdot \lambda p}{(D - 2 \cdot s)}$ 
autp ← aup · ekp
kLp ←  $\frac{\pi}{\frac{1}{\alpha vnep \cdot D} + \frac{1}{2 \cdot \lambda sp} \cdot \ln \left( \frac{D}{D - 2 \cdot s} \right) + \frac{1}{\alpha utp \cdot (D - 2 \cdot s)}}$ 
Qstp ← kLp · dtzmp · L
WVp ←  $\frac{Qstp}{(tvyp - tZ)}$ 
mvp ←  $\frac{1}{WVp}$ 
Chyb1p ←  $100 - \left| \frac{Qstp}{Qep} \right| \cdot 100$ 
break if Chyb1p < err

```

	α_{vnep}
	kLp
	tvyp
	Qstp
	Chyba1p
VÝSTUPP←	D
	s
	L
	tZ
	tvyp
	α_{vnep}
	kLp
	mvp
	Qstp
	rvp
	Remp
	sd
	Chyba1p
	α_{utp}

Tabulka "TRUBKY" obsahuje rozměry všech 15 segmentů sondy udané v mm. Údaje jsou uspořádány do sloupců - vnější průměr D [mm]

- tloušťka stěny s [mm]

- délka segmentu L [mm]

- číslo segmentu [1]

V programu není uvažováno vedení tepla axiálně stěnou trubky v zúženích (rozšířeních) v místech napojení trubek sondy, z důvodu velmi obtížného matematického vyjádření daného jevu.

TRUBKY =	60	4	1670	0
	48	3	120	1
	33.4	2.77	120	2
	33.4	2.77	120	3
	32	3	120	4
	32	2	136	5
	25	1.55	32	6
	25	1.55	88	7
	32	2	32	8
	32	2	102.5	9
	32	3	120	10
	33.4	2.77	120	11
	33.4	2.77	120	12
	48	3	120	13
	60	4	1670	14

Pro zakřivené části potrubí platí dle *1 str.127*:

$$Re_{krit} = 2300 + 10500 (2)^{0.3} \quad Re_{krit} = 15227.01634$$

Opravný součinitel na zakřivení potrubí pro součinitele přestupu tepla uvnitř trubky α_{utp} :

$$e_k = 1 + 1.8 \cdot 2 \quad e_k = 4.6$$

Hlavní program řídící výpočty na jednotlivých segmentech sondy, dosazuje opravné součinitele a hodnoty přípustných chyb pro jednotlivé segmenty:

SG = tZ - tZ0

for j = 0, 1 .. 14

Nastavení počtu kroků dle množství segmentů

ε_{kp} ← 1

D ← TRUBKY_{j,0} · 10⁻³

s ← TRUBKY_{j,1} · 10⁻³

L ← TRUBKY_{j,2} · 10⁻³

Zde se načítají a přepočítávají hodnoty z matice TRUBKY pro jednotlivé kroky výpočtu.

t_{výstup_j} ← odh(tZ, D, L)

Zde se využívá předem nadefinovaná funkce (program) pro odhad výstupní teploty s parametry (tZ, D, L).

ε_{kp} ← ε_k if j = 6

ε_{kp} ← ε_k if j = 8

err ← 0.1 if j = 0

err ← 0.1 if j = 1

err ← 0.1 if j = 2

err ← 0.15 if j = 3

err ← 0.1 if j = 4

err ← 0.2 if j = 5

err ← 0.2 if j = 6

err ← 0.1 if j = 7

err ← 0.3 if j = 8

err ← 0.1 if j = 9

err ← 0.2 if j = 10

err ← 0.1 if j = 11

err ← 0.2 if j = 12

err ← 0.2 if j = 13

err ← 0.1 if j = 14

Změnou proměnné err se nastavuje hodnota přípustné chyby pro jednotlivé segmenty z důvodu co největší přesnosti výpočtu.

mezi_j ← sub(t_{výstup_j}, D, s, L, tZ, ε_{kp}, j, err)

Zde se využívá předem nadefinovaná funkce (program) pro upřesnění výstupní teploty a zároveň jsou do ní distribuovány proměnné

tvypK ← (mezi_j)₄

$$\begin{bmatrix} (mezi_j)_0 \\ (mezi_j)_1 \\ (mezi_j)_2 \\ (mezi_j)_3 \\ (mezi_j)_4 \\ (mezi_j)_5 \\ (mezi_j)_6 \\ (mezi_j)_7 \end{bmatrix}$$

prom_j ← (mezi_j)

Zde dochází k plnění výstupní matice.

j	(mezi) _j ₇
	(mezi) _j ₈
	(mezi) _j ₉
	(mezi) _j ₁₀
	(mezi) _j ₁₁
	(mezi) _j ₁₂
	(mezi) _j ₁₃
tZ ←	tvypK
prom	

Výstup pro jednotlivé segmenty sondy ve formě vektorů:

Legenda:	Řádek	Označení	Proměnná	Rozměr
	0	D	vnější průměr segmentu	[mm]
	1	s	tloušťka stěny segmentu	[mm]
	2	L	délka segmentu	[mm]
	3	tZ	teplota vody na vstupu do segmentu	[°C]
	4	tvyp	teplota vody na výstupu ze segmentu	[°C]
	5	α _{vnep}	součinitel přestupu vně segmentu	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]
	6	k _{Lp}	součinitel prostupu tepla stěnou segmentu	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
	7	mvp	převrácená hodnota vodní hodnoty vody	[K/W]
	8	Q _{stp}	teplo odebrané sdílením do segmentu	[W]
	9	rvp	rychlost proudění vody segmentem	[m/s]
	10	Remp	Reynoldsovo číslo proudění vody	[1]
	11	sd	číslo kroku, při němž byla ukončena iterace	[1]
	12	Chyba _{1p}	chyba při posledním iteračním kroku	[%]
	13	α _{utp}	součinitel přestupu tepla uvnitř segmentu	[W·m ⁻² ·K ⁻¹]

SG ₀ =	0.06	SG ₁ =	0.048	SG ₂ =	0.0334	SG ₃ =	0.0334	SG ₄ =	0.032
	0.004		0.003		0.0028		0.0028		0.003
	1.67		0.12		0.12		0.12		0.12
	17.5		21.5406		21.8417		22.1479		22.4531
	21.5406		21.8417		22.1479		22.4531		22.7575
	58.5987		73.2484		105.2671		105.2671		109.8725
	9.1496		9.683		9.8754		9.8776		9.876
	0.0024		0.0024		0.0024		0.0024		0.0024
	1687.9229		125.8507		127.9913		127.6569		127.2758
	0.0471		0.0722		0.164		0.164		0.1883
	2523.9722		3143.8494		4768.8488		4798.5002		5173.848
	924		44		38		38		38
	0.0815		-0.0433		-0.0676		-0.1229		-0.1408
	366.9102		703.1179		1420.0416		1423.7637		1600.3977

0	0.032	0	0.025	0	0.025	0	0.032	0	0.032
1	0.002	1	0.00155	1	0.00155	1	0.002	1	0.002
2	0.136	2	0.032	2	0.088	2	0.032	2	0.1025
3	22.75745	3	23.1042	3	23.19168	3	23.4193	3	23.50652
4	23.1042	4	23.19168	4	23.4193	4	23.50652	4	23.76728
5	109.87254	5	140.63686	5	140.63686	5	109.87254	5	109.87254
6	9.94116	6	10.68074	6	10.11703	6	10.65943	6	9.97951
7	0.0024	7	0.0024	7	0.0024	7	0.0024	7	0.0024
8	144.75714	8	36.52028	8	94.98992	8	36.33998	8	108.7987
9	0.1624	9	0.26547	9	0.26547	9	0.1624	9	0.1624
10	4838.6767	10	6197.628	10	6226.94022	10	4879.19936	10	4905.82787
11	40	11	4	11	22	11	4	11	29
12	0.03816	12	0.02801	12	0.06303	12	0.21763	12	0.07266
13	1405.5895	13	12888.74226	13	2288.99217	13	8729.30477	13	1476.07289

0	0.032	0	0.0334	0	0.0334	0	0.048	0	0.06
1	0.003	1	0.0028	1	0.0028	1	0.003	1	0.004
2	0.12	2	0.12	2	0.12	2	0.12	2	1.67
3	23.7673	3	24.0685	3	24.3689	3	24.6693	3	24.9627
4	24.0685	4	24.3689	4	24.6693	4	24.9627	4	28.7658
5	109.8725	5	105.2671	5	105.2671	5	73.2484	5	58.5987
6	9.8844	6	9.8907	6	9.8927	6	9.7171	6	9.2091
7	0.0024	7	0.0024	7	0.0024	7	0.0024	7	0.0024
8	125.8271	8	125.55	8	125.2187	8	122.6499	8	1585.9611
9	0.1883	9	0.164	9	0.164	9	0.0722	9	0.0471
10	5316.7218	10	4993.350	10	5025.3484	10	3354.4814	10	2950.245
11	37	11	37	11	36	11	42	11	840
12	-0.0392	12	-0.1359	12	0.1448	12	-0.1234	12	0.0872
13	1617.4418	13	1446.794	13	1450.3356	13	727.1115	13	382.8714

3. Část grafického znázornění průběhů teplot

Přípravné výpočty pro grafické znázornění průběhů teplot:

Kontrolní zjištění celkové délky sondy:

$$l_{kj} = \sum_{j=0}^{14} (SG_j)_2 \quad l_{kj} = 4.6905 [m]$$

Nastavení kroku "delk" po celé délce sondy přes všechny segmenty:

$$\text{delk} = 0,0001 \dots 4.6905 [m]$$

Zjištění indexu segmentu, jež je právě krokován a následné načtení jeho charakteristických hodnot důležitých pro grafické vyjádření:

$j(\text{delk}) =$	0 if $\text{delk} \leq 1.67$	$[1]$	
	1 if $(\text{delk} > 1.67) \cdot (\text{delk} \leq 1.79)$		
	2 if $(\text{delk} > 1.79) \cdot (\text{delk} \leq 1.91)$	$D(\text{delk}) = (SG_{j(\text{delk})})_0$	$[m]$
	3 if $(\text{delk} > 1.91) \cdot (\text{delk} \leq 2.03)$		
	4 if $(\text{delk} > 2.03) \cdot (\text{delk} \leq 2.15)$	$L(\text{delk}) = (SG_{j(\text{delk})})_2$	$[m]$
	5 if $(\text{delk} > 2.15) \cdot (\text{delk} \leq 2.286)$		
	6 if $(\text{delk} > 2.286) \cdot (\text{delk} \leq 2.318)$	$tZ(\text{delk}) = (SG_{j(\text{delk})})_3$	$[^{\circ}C]$
	7 if $(\text{delk} > 2.318) \cdot (\text{delk} \leq 2.406)$		
	8 if $(\text{delk} > 2.406) \cdot (\text{delk} \leq 2.438)$	$\alpha_{\text{vneK}}(\text{delk}) = (SG_{j(\text{delk})})_5$	$[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$
	9 if $(\text{delk} > 2.438) \cdot (\text{delk} \leq 2.5405)$		
	10 if $(\text{delk} > 2.5405) \cdot (\text{delk} \leq 2.6605)$	$kLK(\text{delk}) = (SG_{j(\text{delk})})_6$	$[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$
	11 if $(\text{delk} > 2.6605) \cdot (\text{delk} \leq 2.7805)$		
	12 if $(\text{delk} > 2.7805) \cdot (\text{delk} \leq 2.9005)$	$mvp(\text{delk}) = (SG_{j(\text{delk})})_7$	$[K \cdot W^{-1}]$
	13 if $(\text{delk} > 2.9005) \cdot (\text{delk} \leq 3.0205)$		
	14 if $\text{delk} > 3.0205$		

Nastavení kroku "len(delk)" po jednotlivých segmentech sondy: (krokování každého segmentu musí začínat od nuly a končit při dané délce délce segmentu "L".)

$\text{len}(\text{delk}) =$	delk if $\text{delk} \leq 1.67$	$[m]$
	$(\text{delk} - 1.67)$ if $(\text{delk} > 1.67)$	
	$(\text{delk} - 1.79)$ if $(\text{delk} > 1.79)$	
	$(\text{delk} - 1.91)$ if $(\text{delk} > 1.91)$	
	$(\text{delk} - 2.03)$ if $(\text{delk} > 2.03)$	
	$(\text{delk} - 2.15)$ if $(\text{delk} > 2.15)$	
	$(\text{delk} - 2.286)$ if $(\text{delk} > 2.286)$	
	$(\text{delk} - 2.318)$ if $(\text{delk} > 2.318)$	
	$(\text{delk} - 2.406)$ if $(\text{delk} > 2.406)$	
	$(\text{delk} - 2.438)$ if $(\text{delk} > 2.438)$	
	$(\text{delk} - 2.5405)$ if $(\text{delk} > 2.5405)$	
	$(\text{delk} - 2.6605)$ if $(\text{delk} > 2.6605)$	
	$(\text{delk} - 2.7805)$ if $(\text{delk} > 2.7805)$	
	$(\text{delk} - 2.9005)$ if $(\text{delk} > 2.9005)$	
	$(\text{delk} - 3.0205)$ if $(\text{delk} > 3.0205)$	

Vyjádření funkcí, jež do grafu vykreslují průběhy teplot v závislosti na délce sondy *dle 3 str.245-249*:

tP - Teplota spalin (po celé délce konstantní):

$$tP(\text{delk}) = tP1 \quad [^{\circ}\text{C}]$$

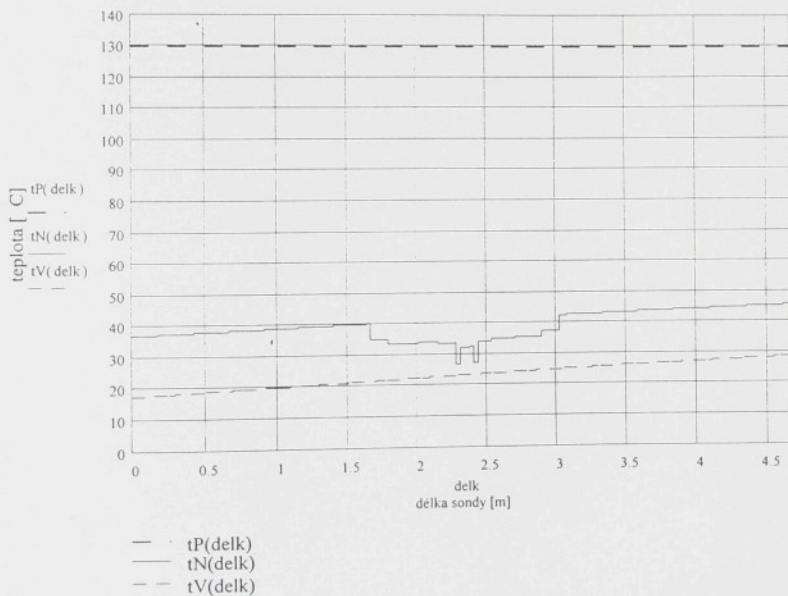
tV(delk) - Průběh teploty chladicí vody:

$$tV(\text{delk}) = tP1 - \left[(tP1 - tZ(\text{delk})) \cdot e^{-mvP(\text{delk}) \cdot kLK(\text{delk}) \cdot len(\text{delk})} \right] \quad [^{\circ}\text{C}]$$

tN(delk) - Průběh teploty povrchů sondy:

$$tN(\text{delk}) = tP1 - \left[kLK(\text{delk}) \cdot \frac{(tP1 - tZ(\text{delk})) \cdot e^{-mvP(\text{delk}) \cdot kLK(\text{delk}) \cdot len(\text{delk})}}{\pi} \right] \cdot \frac{1}{\alpha vneK(\text{delk}) \cdot D(\text{delk})} \quad [^{\circ}\text{C}]$$

Grafické znázornění průběhů teplot v závislosti na délce sondy:



Legenda:

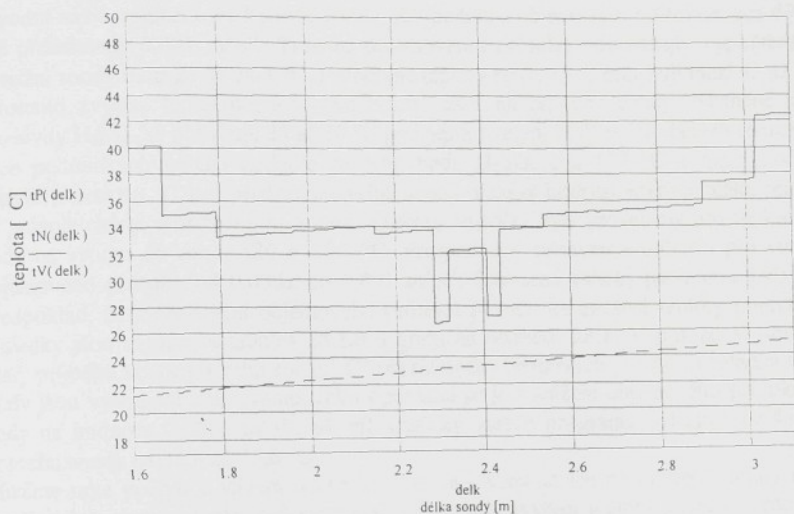
tP(delk) - konstantní teplota spalin
tN(delk) - průběh teploty na povrchu
tV(delk) - průběh teploty chladicí vody

tN(delk) - Teplota povrchu sondy:

Na vstupu: $tN(0) = 36.81082 \quad [^{\circ}\text{C}]$

Na výstupu: $tN(4.6905) = 45.59769 \quad [^{\circ}\text{C}]$

Znázornění průběhů teplot ve zvětšení (výřez z grafu):



28. Vliv objemového průtoku chladicí vody

Původní návrh segmentové korozní sondy „C“ počítal s objemovým průtokem cca $60 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, což představuje $0,001 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Tomuto objemovému průtoku odpovídají vypočtené teploty povrchu sondy mezi 23 až $24,3^\circ\text{C}$. Naměřené teploty povrchu se pohybují mezi 43 až 60°C , k tomuto zvýšení teplot došlo vlivem tvorby úsad na povrchu sondy. Nicméně maximum agresivity H_2SO_4 se pohybuje 25 až 50°C pod jejím rosným bodem. Při daných termodynamických podmínkách v FGD hodnota rosného bodu H_2SO_4 činí 120°C a rosný bod HCl se nachází kolem 60°C , což představuje velmi široký teplotní interval, který je těžko realizovatelný jednoduchými prostředky na sondě. Všechny výpočty byly provedeny pro teplotu chladicí vody na vstupu do sondy $t_{Z0} = 17,5^\circ\text{C}$. Program byl sestaven a odladen pro více hodnot objemového průtoku od 0,0001 do $0,001 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Změnami tohoto parametru byla potvrzen předpoklad, že zmenšování objemového průtoku povede ke zvýšení teploty povrchu sondy; výsledky jsou zapsány v tabulce 28.1.0 a grafu na obrázku 28.1. V příloze V jsou uvedeny grafy průběhů teplot povrchu sondy „C“ při různých objemových průtocích chladicí vody, tyto grafy jsou výstupem z programu. Jako optimální se jeví snížení objemového průtoku chladicí vody na hodnotu $0,0001 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, při níž grafický výstup programu vykazuje zvýšení teploty povrchu sondy na 36,8 až $45,6^\circ\text{C}$.

Musíme také počítat s vlivem porézních usazenin vznikajících na povrchu sondy na snížení součinitele prostupu tepla, což má za následek další zvýšení teploty povrchu sondy. Snížení objemového průtoku i výskyt úsad na povrchu povedou k posunu teplot povrchu sondy blíže k teplotnímu intervalu maximální agresivity H_2SO_4 i rosnému bodu HCl . Tato úprava má přispět ke zvýšení agresivity zkondenzovaného korozního média na povrch sondy, a tím ke zkrácení doby korozní zkoušky.

V tab. 28.1.0 a obr. 28.1 jsou uvedeny teploty pro objemový průtok $0,00005 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, ale jsou to hodnoty pouze přibližné, protože při tomto průtoku již byla podkročena hranice přechodového charakteru proudění vody v kruhovém kanálu. V určitých segmentech byla podkročena hodnota $\text{Re} = 2320$, proudění tedy neprobíhá v přechodové oblasti. Pro správné řešení by bylo nutné upravit výpočet pro oblast laminárního proudění.

Podle [4] by bylo po přechodu do laminární oblasti upravit odhad a výpočet Nusseltova čísla ve všech fázích výpočtu dle vztahu:

$$\text{Nu}_c = \left[\frac{0,19 \cdot (\text{Re}_{l_c} \cdot \text{Pr}_{l_c} \cdot y_{1_c})^{0,8}}{1 + 0,117 \cdot (\text{Re}_{l_c} \cdot \text{Pr}_{l_c} \cdot y_{1_c})^{0,467}} + 3,65 \right] \cdot y_{2_c}$$

kde

y_{1_c} ... zohledňuje vliv nátok pracovní látky do trubky
 d_{1_c} ... světlost trubky (segmentu)

$$y_{1_c} = \frac{d_{1_c}}{l_{t_c}} = \frac{D0 - 2 \cdot s0}{L0}$$

l_{t_c} ... délka trubky, na niž dochází ke sdílení tepla

y_{2_c} ... zohledňuje změnu látkových vlastností kapaliny v mezí vrstvě (bez ohledu na směr tepelného toku)

$$y_{2_c} = \left(\frac{\text{Pr}_{l_c}}{\text{Pr}_{1S_c}} \right)^{0,11}$$

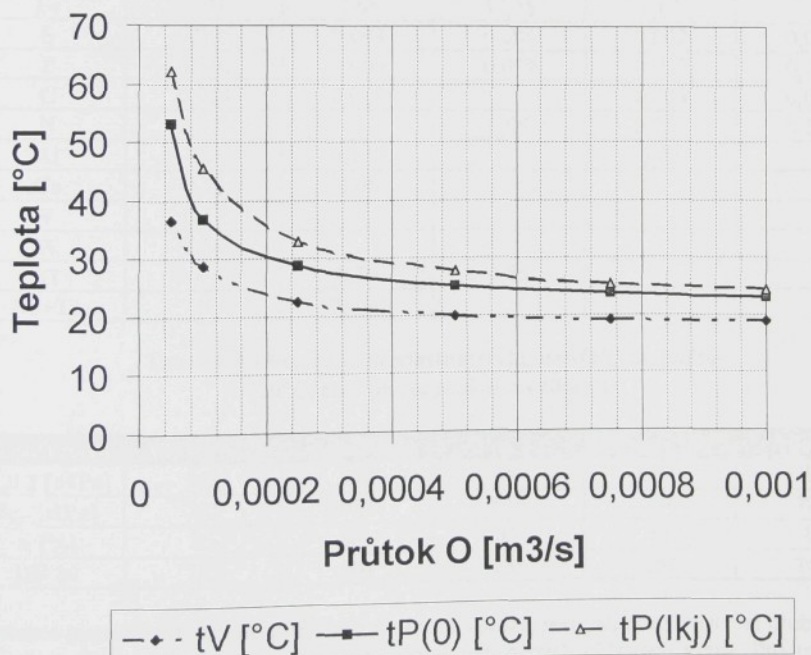
Pr_{l_c} ... hodnota Prandtlva čísla uprostřed proudu
 Pr_{1S_c} ... hodnota Prandtlva čísla u stěny trubky

Tab. 28.1.0 Číselné vyjádření závislosti teplot sondy na objemovém průtoku chladicí vody:

$O \text{ [m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$	$tV(\text{lk}) \text{ [}^\circ\text{C}]$	$tP(0) \text{ [}^\circ\text{C}]$	$tP(\text{lk}) \text{ [}^\circ\text{C}]$
0,001	18,8222	23,09914	24,34421
0,00075	19,247	23,86289	25,49432
0,0005	20,0847	25,25053	27,61537
0,00025	22,473	28,69761	32,90893
0,0001	28,7658	36,81082	45,59769
0,00005	36,4882	53,27363	62,19008

Označení jednotlivých proměnných v tabulce a grafu:

- $O \text{ [m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ objemový průtok chladicí vody
 $tV(\text{lk}) \text{ [}^\circ\text{C}]$ teplota chladicí vody na výstupu ze sondy
 $tP(0) \text{ [}^\circ\text{C}]$ teplota povrchu na vstupu
 $tP(\text{lk}) \text{ [}^\circ\text{C}]$ teplota povrchu na výstupu ze sondy.

Obr. 28.1 Graf závislosti teploty vody - tV , teploty povrchu na vstupu - $tP(0)$ a teploty povrchu na výstupu - $tP(\text{lk})$ na objemovém průtoku chladicí vody.

Laboratorní oddíl experimentální části disertační práce:

29. Přehled materiálů zkoušených v laboratorních podmínkách

Jak již bylo předesláno předmětem laboratorních korozních zkoušek byly niklové slitiny. Niže je popsáno přesné chemické složení vzorků slitin a v druhé tabulce jsou uvedeny hlavní mechanické charakteristiky. Udané hodnoty byly naměřeny v laboratořích VŠB v Ostravě.

Tab. 29.1.0 Chemická analýza zkoušených materiálů
[hm. %, stav po rozpouštěcím žhání (1150°C, 30 min.):]

Složka/Vzorek	Alloy C-276	Alloy 625	Alloy 825	Alloy 59	Alloy 31
Cr	15,95	22,20	22,45	22,50	26,90
Ni	57,3	59,75	39,40	60,10	31,30
Mn	0,42	0,07	0,76	0,15	1,61
Si	0,05	0,09	0,31	0,04	0,28
Mo	16,10	9,20	3,22	15,80	6,40
Cu	0,07		1,86		1,31
Fe	6,07	4,65	30,75	0,85	
S	0,005	0,003	0,005	0,002	0,002
P	0,006	0,006	0,009	0,002	0,015
C	0,004	0,019		0,004	0,009
N			0,08	0,250	0,199
Al		0,140		0,03	
Co	0,18	0,06			
V	0,17				
W	3,36				
Ti		0,20	0,80		
Nb+Ta		3,450			

Tab. 29.2.0 Mechanické vlastnosti zkoušených materiálů
[20°C, stav po rozpouštěcím žhání]:

Vlast./Vzorek	Alloy C-276	Alloy 625	Alloy 825	Alloy 59	Alloy 31
R _{p0,2} [MPa]	363	522	297	381	391
R _m [MPa]	755	927	638	746	727
A [%]	65	34	47	55	48
HB 10	165	204	155	153	163

U těchto materiálů není ani tak problémem celková koroze, jako napadení místními druhy koroze, především mezikrystalovou korozi v tepelně ovlivněných oblastech svarů. Pro testování sklonu materiálu k mezikrystalové korozi slouží vedle standardních zkoušek elektrochemické metody, hlavně elektrochemická potenciokinetická reaktivační metoda, která již byla probírána v teoretické části.

30. Vhodná tepelná ovlivnění

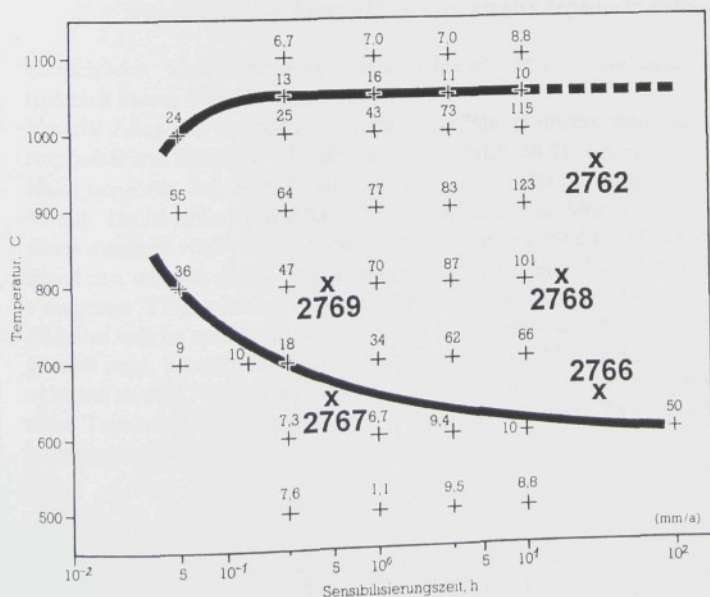
Kvůli obtížnému zajišťování vzorků některých materiálů a hlavně velké časové náročnosti byla množina vzorků od jednoho typu materiálu omezena na 5 až 7 vzorků, rozmístěných v charakteristických místech diagramu čas - teplota - zcitlivění (TTS).

Velkým problémem byla volba optimálních teplot pro zcitlivování použitých materiálů, protože jejich materiálové listy neposkytovaly dostatečně přesné diagramy čas-teplota-zcitlivění. Přesné údaje o pásmech časů a teplot, při nichž dochází k vylučování fází bohatých na molybden, nebyly uvedeny v žádné z dostupných publikací. Následující tabulka pro vylučování karbidů chromu a fází bohatých na molybden po hranicích zrn je sestavena z hodnot získaných z materiálových listů. V tabulce jsou uvedeny také údaje pro podmínky vhodné pro vyloučení fází bohatých na molybden pro slitiny, u nichž má tento jev praktický význam.

Všechny vzorky byly dodány ve stavu po rozpouštěcím žhání (1150 °C, 30 min., voda).

Tepelné ovlivnění bylo provedeno ve velmi malé laboratorní kelímkové pice, takže unikání zplyněných slitinových prvků do okolí bylo jistě velmi malé. Toto zpracování bylo realizováno rychlým ohřevem na požadovanou teplotu, s předepsanou výdrží na teplotě a následným rychlým ochlazením na vzduchu.

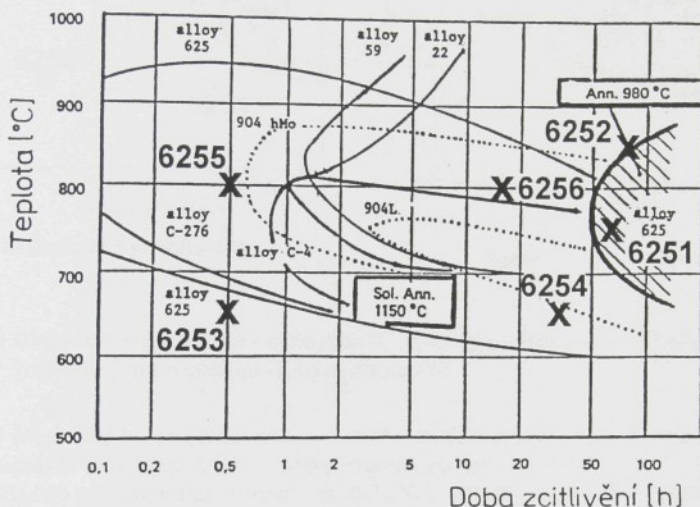
Pro určení charakteristických míst v diagramu čas - teplota - zcitlivění byly použity materiálové listy firmy Krupp VDM AG [6]. Bohužel diagramy v nich obsažené nejsou příliš přesné, mají spíš orientační charakter, o čemž vypovídají měřítka některých z nich. Je jasné že firmy vyrábějící niklové slitiny nemohou tyto grafy poskytovat v dostatečné přesnosti, protože pro konstrukci těchto diagramů používají výsledky získané z testů pro stanovení náchylnosti materiálu k mezikrystalové korozi jako je test Streicherův (ASTM G-28, Metoda A). Tento test je schopný určení možnosti výskytu mezikrystalové koroze výpočtem z hmotnostního úbytku a napadené plochy materiálu vzorku při vaření v roztoku síranu železitého a kyseliny sirové.



Obr. 30.1
Diagram TTS
pro Alloy C-276
[6]:
+ (křížkem) jsou
označeny korozní
úbytky v mm/rok
při daných
parametrech tepel-
ného zpracování a
v podmínkách
Streicherova testu.
X - označuje
parametry tepelné-
ho ovlivnění
vzorků.

Doba zkoušky je buď 24 nebo 120 hodin. Na podobném principu byly již vyvinuty přesnější metody k určení náchylnosti k mezikrystalové korozi.

Materiál Alloy C-276 (Hastelloy C-276, Nicrofer 5716hMoW) je ze všech zkoušených slitin nejnáchylnější k tepelnému zcitlivění vůči mezikrystalové korozi, o čemž svědčí časy, které dle TTS diagramu (obr. 30.1) při 800 a 1000 °C činí asi 2,5 min. Při těchto teplotách se již jistě nejedná o vznik karbidů chromu typu Me_{23}C_6 , ale vznikají zde i komplexní sloučeniny bohaté



Obr. 30.2 Souhrnný diagram TTS v němž jsou zaneseny dvě oblasti výskytu mezikrystalové koroze pro Alloy 625; X - parametry tepelného ovlivnění vzorků. [10]

na molybden. Charakteristické ochuzení hranic zrn o chrom nastává především při nižších teplotách kolem 650 °C a časech cca 30 min.

Materiál Alloy 625 byl před tepelným ovlivněním podroben stejně jako ostatní niklové slitiny rozpouštěcímu žihání. V TTS diagramu [10] (obr. 30.2) je oblast připadající na tento způsob žihání označena Sol. Ann. (= solution annealing) 1150 °C, tedy vyžhání na 1150 °C po dobu 30 min. Druhá oblast pro Alloy 625 je označena Ann. 980 °C, tento způsob žihání zaručuje slitině mnohem větší odolnost vůči zcitlivění k mezikrystalové korozi než klasické rozpouštěcí žihání pro niklové slitiny. Pod názvem žihání na měkko bylo žihání na 980 °C vyznačeno i v diagramu TTS uvedeném v materiálových listech Krupp-VDM AG (obr. 30.3 a)). Název žihání na měkko není příliš vhodný, jedná se zde spíše o období stabilizačního žihání, které se provádí např. u ocelí stabilizovaných titanem. Z pohledu Streicherova testu se jeví Alloy 625 vyžháná na 980 °C jako nejodolnější vůči tepelnému zcitlivění ze všech zkoušených niklových slitin. Tepelné ovlivnění vzorků bylo voleno tak, aby se zachytila případná dřívější náchylnost k mezikrystalové korozi.

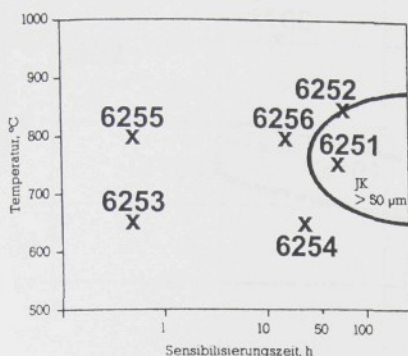


Diagram TTS pro Alloy 625

a)

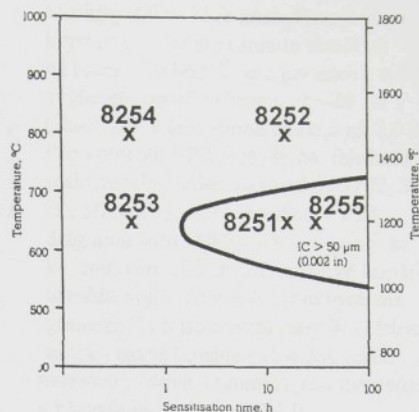
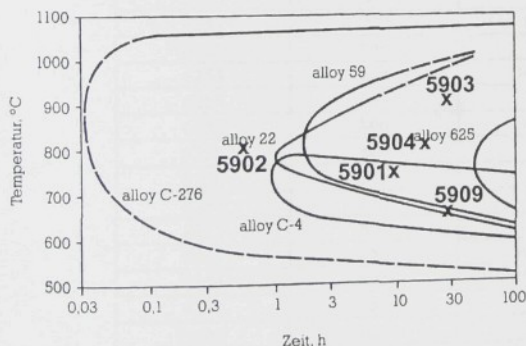


Diagram TTS pro Alloy 825

b)

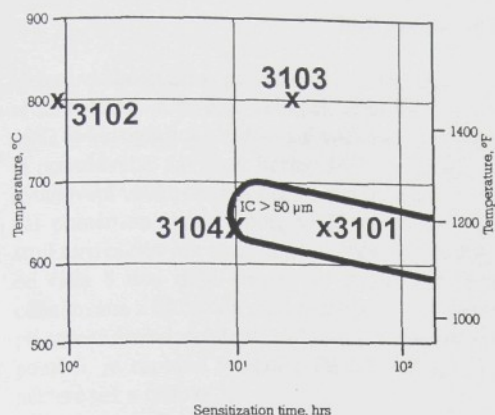
Obr. 30.3 Diagramy čas - teplota - zcitlivění; X - označuje parametry tepelného ovlivnění jednotlivých vzorků označených číslem [6]

Alloy 825 (obr. 30.3 b)) je dle Streicherova testu v časech do jedné hodiny spolehlivě tepelně neovlivnitelná. U této slitiny byly 2 vzorky exponovány při teplotě 800 °C, i když se příliš nepředpokládalo vyloučení fází bohatých na molybden, protože jeho obsah je mezi 2,5 až 3,5 hm. %.



Obr. 30.4 Souhrnný diagram TTS, v němž je vyznačena C-křivka pro Alloy 59 (Tento diagram je součástí materiálového listu pro Nicrofer 5923hMo [6].) X - označuje parametry tepelného ovlivnění vzorků

Alloy 59 je považována za modernějšího zástupce za Alloy C-276, o čemž svědčí i její mnohem menší náchylnost k tepelnému ovlivnění, viz. obr. 30.4. představuje doba mírně přesahující 1 hodinu. Toto vylepšení bylo způsobeno zvýšeným obsahem chromu, jenž může být použit pro vznik karbidů chromu ve slitině. Z důvodu vysokého obsahu molybdenu byly i zde provedeny zkoušky vzorků, jež byly tepelně zcitlivěny při teplotách 800 a 900 °C.



U slitiny Alloy 31 je náchylnost k mezi-krytalové korozi posunuta téměř až na hranici 10 hod. Tento jev znovu svědčí zvýšeném obsahu chromu 26-28 %. Obsah Mo v této slitině činí 6,0 až 7,0 %. Pro kontrolu EPR metody na falešnou reaktivaci byl jeden ze vzorků (3102, 800 °C, 30 min) umístěn do oblasti TTS diagramu (obr. 30.5), v níž je jasné, že ke zcitlivění vůči mezikrytalové korozi nemůže dojít. Ve všech uváděných diagramech TTS jsou vyznačeny X a číslem vzorku různá tepelná ovlivnění, jejich parametry (doba a teplota) jsou uvedeny v následující tabulce 30.1.0.

Obr. 30.5 Diagram TTS pro Alloy 31 [6]

Tabulka 30.1.0 Označení tepelně ovlivněných vzorků:

Označ. vzorku	Teplota [°C]	Doba zcitlivění	Velikost zrna
2760	bez	bez	3
2762	900	30 h	2-3
2766	650	30 h	2
2767	650	30 min	2-3
2768	800	15 h	2-3
2769	800	30 min	2-3
6250	bez	bez	7
6251	750	60 h	6-7
6252	850	72 h	6-7
6253	650	30 min	7
6254	650	30 h	6
6255	800	30min	7
6256	800	15h	7
8250	bez	bez	6-7
8251	650	15 h	6
8252	800	15 h	6-7
8253	650	30 min	6-7
8254	800	30 min	6-7
8255	650	30 h	6
5900	bez	bez	3-4
5901	750	10 h	3
5902	800	30 min	3-4
5903	800	15 h	3
5904	650	20h	3-4
5909	650	30h	3
3100	bez	bez	3
3101	650	30 h	3
3102	800	30 min	3
3103	800	15 h	2-3
3104	650	10h	3

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část	Strana 97
-------------------------	---	--------------

30.1 Určení velikosti zrna:

Určení velikosti zrna pro všechny vzorky bylo provedeno po naleptání struktury po absolvování EPR-testu. K popisu velikosti zrna byla použita srovnávací metoda dle normy ISO 643-1983 (Mikrografické zjišťování velikosti zrna u feritických nebo austenitických ocelí) [25], což je požadováno návrhem normy ISO pro EPR testy [24]. Při porovnání normy ČSN 420462 (Stanovení velikosti zrna ocelí a neželezných kovů) [23] s normou ISO 643 je možné konstatovat poměrnou shodu obou publikací ve srovnávací metodě. Norma ISO pro austenitickou strukturu niklových slitin končí u čísla velikosti zrna 8. Norma ČSN (etalon C) má navíc od čísla 8 dva další stupně do deseti pro popis jemnějších struktur. Velikost zrna byla odhadována z fotografií zhotovených na metalografickém mikroskopu Zeiss Neophot 31 při stonásobném zvětšení. Velikost zrna zkoušených slitin se používá při výpočtu reaktivačních poměrů, je zapsána v tabulce 30.1.0. Fotografie struktur vzorků jsou v příloze **CD-ROM1**, některé též v příloze **X**.

31. Podmínky a postup měření při EPR testu

EPR test slouží pro vyhodnocování citlivosti materiálů především vůči mezikrystalové korozi. Tato metoda je vhodná spíše pro porovnávání vzorků s různým tepelným ovlivněním tuhých roztoků obsahujících chrom mezi sebou, než pro porovnávání odolnosti jednotlivých materiálů proti mezikrystalové korozi, ale i to je možné.

Všechny experimenty byly prováděny metodou **DL-EPR** testu (**Metoda B**: EPR test se dvěma větvemi (se dvěma průběhy) - double loop).

U EPR testu je zažité používat pro zvýšení agresivity elektrolytu jeho ohřev (např. i na 50 °C). V rámci co největšího zjednodušení a zachování stejné vypovídací hodnoty metody byla měření koncipována tak, aby byl elektrolyt dost agresivní sám o sobě a nebylo nutné provádět ohřev elektrolytu, a všechna měření probíhala za pokojové teploty.

Všechny uváděné potenciály jsou měřené vůči kalomelové elektrodě (SCE), která má vůči smluvní vodíkové elektrodě s nulovým potenciálem napětí $E_{SCE} = +0,2415 \text{ V}$.

Vzorky pro EPR test se připravují broušením při drsnosti brusných papírů 200, 400 a 600, popřípadě 800 grit. Po vybroušení se provádí odmaštění nejlépe toluenem.

Po upnutí vzorku do cely a doplnění elektrolytu je třeba provést kontrolu stálosti korozního potenciálu, který se před měřením může v čase měnit kolem jisté hodnoty s tolerancí $\pm 1 \text{ mV}$.

Při korozním potenciálu musí být hodnota proudové hustoty na nule, tzn., že soustavou neprotéká žádný proud.

Před každým měřením je vhodné provést standardizaci povrchu, což bylo realizováno postupnou změnou potenciálu od +0,4 V do -0,7 V se zvýšenou rychlostí změny potenciálu $12 \text{ V}\cdot\text{h}^{-1}$ ($3,33 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). Standardizace povrchu se provádí za účelem zlepšení homogenity a očištění povrchu. Po absolvování této procedury je znovu nutné zkontrolovat, zda-li se nachází korozní potenciál v běžných mezích pro danou slitinu a nekolísá, potom může být provedeno vlastní měření s rychlostí změny potenciálu $6 \text{ V}\cdot\text{h}^{-1}$ ($1,67 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Výsledek EPR testu je složen ze dvou polarizačních křivek (větví nebo chcete-li částí).

Pasivační průběh (první větev) byl nastaven v rozmezí -0,7 V až 0,4 V, bez časové prodlevy následuje běh opačný - reaktivační (druhá větev) v rozmezí od 0,4 V do -0,7 V.

V určení mezi se vycházelo z EPR testů korozivzdorných ocelí (-0,7 až 0,5 V), ale niklové slitiny mají větší obsah molybdenu, který způsobuje dřívější přechod materiálu do transpasivního stavu, což je v našem případě nežádoucí z důvodu většího porušení pasivního filmu. Během polarizace od záporných potenciálů ke kladným dochází někdy v oblasti transpasivity

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část	Strana 98
-------------------------	---	--------------

k oxidaci složek obsažených v roztoku, jež se potom při zpětném chodu redukuje, což způsobuje neobvyklé poklesy proudové hustoty. Na reaktivační větvi polarizační křivky se poklesy projevují formou nezvyklých vrcholů, protože na osu proudových hustot jsou hodnoty vynášeny v logaritmických souřadnicích. Proto byla horní mez měření snížena na +0,4 V.

32. Volba chemického složení elektrolytu

Důležitým krokem na počátku testování je volba vhodného chemického složení elektrolytu, jež by svou agresivitou nezpůsobil vznik reaktivačního vrcholu u tepelně neovlivněného materiálu, tzn. nezpůsobil vznik falešného reaktivačního vrcholu u materiálu po rozpouštění žihání. Ale zároveň musí být dost agresivní, aby dokázal postihnout i velmi malé rozdíly v ochuzení hranic zrn o chrom. Dalším požadavkem na roztok je jeho schopnost eliminovat vznik důlkové koroze.

Pro EPR testy většiny korozivzdorných ocelí a slitin je mimo destilované vody základní složkou elektrolytu kyselina sírová. Zvětšováním její koncentrace, nejen že snižujeme pH, ale dochází také k nárůstu agresivity roztoku. Další důležitou složkou, jež také slouží pro zvyšování agresivity elektrolytu, je kyselina chlorovodíková. Kyselina chlorovodíková se v roztoku disociuje na H_3O^+ a Cl^- . Schopnost aniontů chloru způsobovat důlkovou korozi je v tomto případě zablokována tzv. kompetitivní adsorpcí. To znamená, že přebytek síranů vzniklých disociací H_2SO_4 působí na Cl^- , který nemůže reagovat s povrchem kovů. Další inhibiční účinek vůči důlkové korozi má i pokojová teplota elektrolytu (cca 22° C).

Zlepšení schopnosti roztoku rozlišovat jednotlivé stavy materiálu, lze docílit přidáním velmi malého množství thiokyanatanu draselného (KSCN). Tento prostředek slouží jako komplexotvorné činidlo pro aktivaci hranic zrn - depasivaci.

V současnosti je již dobře zpracována metodika a složení roztoků pro EPR testy běžných korozivzdorných ocelí, problémy však nastávají při zkouškách nových materiálů, včetně niklových slitin. Na toto téma bylo zatím ve světě publikováno poměrně málo informací.

EPR testy niklových slitin jsou málo probádanou oblastí a jednou z mála publikací, jež se dala o tomto oboru získat, byla práce [30], která posloužila jako inspirace při vývoji chemického složení elektrolytu. V práci byly popsány EPR testy pouze 3 typů materiálů, jejichž označení spolu s chemickým složením jsou uvedeny v tabulce:

Tabulka 32.1.0 Chemické složení korozivzdorných materiálů podle [30]:

Označení / Složení	C	Ni	Cr	Fe	Mo	Cu	Si	Mn	W	Co	P	S
Z6 NCDU 25.20.04-M	0,013	26,4	19,3	46,9	4,28	1,75	0,80	0,34	-	-	0,022	0,001
Z2 NCDU 25.20.04-M	0,016	25,7	18,6	48,5	3,80	1,78	0,61	0,73			0,013	0,006
NC16D16Fe5W5-M	0,019	Zbyt.	15,8	4,05	15,9	-	0,35	0,39	4,23	0,09	<0,01	<0,01

Z udaných chemických složení je nejbližší ke zkoušeným slitinám materiál NC16D16Fe5W5-M. V další tabulce jsou chemická složení elektrolytů dle práce [30]:

Tab. 32.2.0 Složení testovacích vodných roztoků pro uvedené materiály [30]:

Označení / Složení elektrolytu:	H_2SO_4 [hm. %]	HCl [hm. %]
Z6 NCDU 25.20.04-M	33	0,3
Z2 NCDU 25.20.04-M	33	0,3
NC16D16Fe5W5-M	22	10,0

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část	Strana 99
-------------------------	---	--------------

Bohužel pro zjištění určitých relací mezi obsahem jednotlivých legur ve slitině a obsahem kyselin např. H_2SO_4 v roztoku bylo uvedeno v práci [30] velmi málo dat.

Nicméně byl zjištěn poznatek, že zvětšující se obsah kyseliny chlorovodíkové má do jisté míry příznivý vliv na nárůst kritické pasivační proudové hustoty, což je příznivé pro odlišení jednotlivých stupňů tepelného zcitlivění. V chemických složeních výsledných roztoků uvedených v práci [30] není použito KSCN jako tzv. depasivátoru - aktivátoru.

Z důvodu co nejjednoduššího měření bylo nutné sestavit dostatečně agresivní elektrolyt, aby vlastní EPR test mohl probíhat za pokojové teploty a vyloučila se nutnost ohřevu elektrolytu. Při sestavování chemického složení elektrolytu bylo postupováno ryze empiricky. Po mnoha pokusech a omylech byly vyvinuty testovací elektrolyty, jejichž označení, složení a použití uvádím v tabulce 32.3.0:

Tabulka 32.3.0 Označení, složení a použití vyvinutých testovacích elektrolytů:

Označení roztoku	H_2SO_4 [hm. %]	HCl [hm. %]	KSCN [hm. %]	Testovaný mat.
A	31,2	7,3	bez	Alloy 625
A1	31,2	7,3	0,07	Alloy C-276
A2	31,2	7,3	0,14	Alloy 59
B	19,3	9,0	bez	Alloy 31
N	22,5	1,9	bez	Alloy 825

Výhodou elektrolytů typu A je jejich chemická příbuznost, liší se pouze obsahem thiokyanatanu draselného. Chemická příbuznost elektrolytů usnadňuje jejich přípravu. Roztoky A1 a A2 vzniknou pouze jiným nadávkováním KSCN do roztoku A.

U všech uvedených vodných roztoků je zaručen spolehlivě detekovatelný nezcitlivělý stav, tzn. že na reaktivační větvi polarizační křivky se nevyskytuje reaktivační vrchol.

33. Opakovatelnost EPR testu na jednom místě vzorku

Následný průběh testu na jednom místě několikrát za sebou bez zkreslení měřených hodnoti pravděpodobně závisí na tom, jaké množství kationtů kovů bylo uvolněno při předcházejícím testu. Při větší koncentraci nikelnatých kationtů v roztoku vznikají nikelnaté soli, které zbarvují elektrolyt do žlutozelená. Předpokládám, že se bude jednat o reakci, při které kationty Ni^{2+} , jež se do roztoku dostávají oxidací pracovní elektrody, reagují se síranovými anionty. Síranové anionty vznikly v roztoku disociací kyseliny sírové:

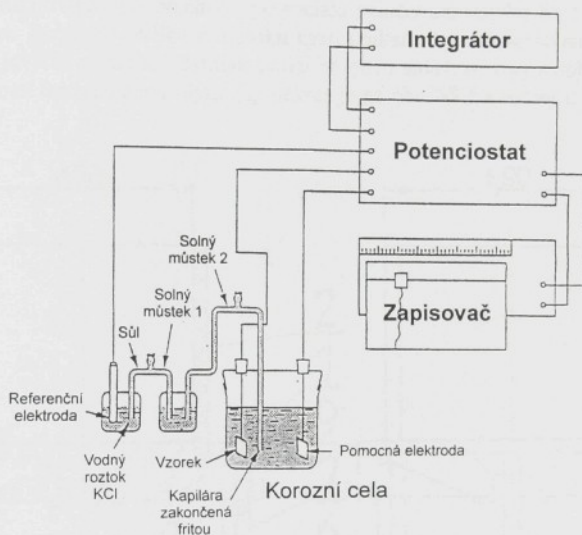


za vzniku soli síranu nikelnatého: $\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NiSO}_4$.

Tato reakce je pravděpodobnější než vznik chloridu nikelnatého, protože při srovnání rozpustnosti $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, která je při 0°C 63,4 g na 100g vody (při 20°C 118,2 g na 100g vody) a $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, jež je při 0°C 179,6 g na 100g vody (při 30°C 253,4 g na 100g vody), je evidentně jasné, že se z roztoku začne vylučovat látka s nižším součinitelem rozpustnosti [49]. Vlastní mechanismus vzniku nikelnaté soli je poměrně jednoduchý. Ionty rozptýlené v roztoku jsou uzavřeny v hydratačním obalu, jež je realizován pomocí slabých van der Waalsových vazeb. Pro vyloučení soli z roztoku je nutné, aby se opačně nabití ionty k sobě

přibližily na dostatečně malou vzdálenost, byl porušen jejich hydratační obal a přitáhly se k sobě. **Upozornění:** Pro přesné určení reaktivačních poměrů nedoporučuji opakovat EPR test na jednom místě vzorku více než **dvakrát!**

34. Potenciostat a spolupracující zařízení



Obr. 34.1 Schematické zapojení potenciostatu pro EPR test

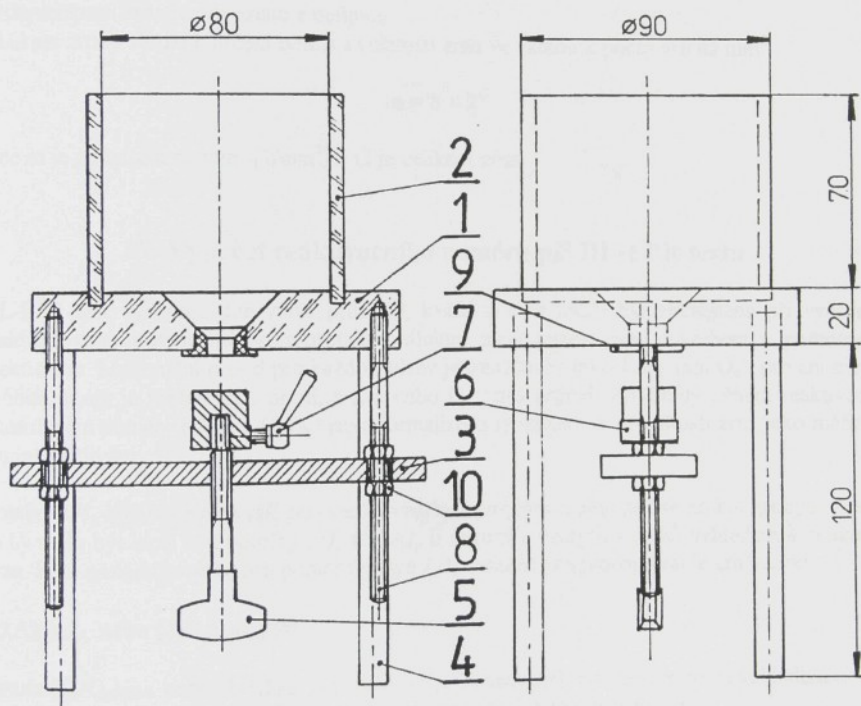
Na obrázku 34.1 je znázorněno blokové schéma pro EPR testy se zapojením klasických zařízení používaných pro elektrochemická měření.

Pro potenciokinetická měření byl použit korozní měřicí systém M350A vyrobený americkou firmou EG+G Princeton Applied Research. Z důvodu poruchy tohoto přístroje byla druhá část měření provedena na přístroji Potentiostat/Galvanostat MODEL 173 také od firmy EG+G Princeton Applied Research propojeným s počítačem Apple II s jehličkovou tiskárnou EPSON FX 80 (příloha II). Konstrukce prvního jmenovaného přístroje byla navržena speciálně pro měření v oblasti korozních výzkumů. Druhý přístroj je určen pro běžné typy elektrochemických měření. Tento potenciostat neumožňoval automatický obrát směru změny potenciálu, a tak musely být pasivační a reaktivační větve EPR testu měřeny samostatně.

35. Korozní cela

Ve SVÚOM se pro měření polarizačních křivek ocelí používala cela, k níž se vzorek upínal z boku. Tato cela byla opatřena výpustí elektrolytu otvorem ve dně, což je jistě velmi elegantní. Ale během jejího používání jsem se setkal se spoustou problémů. Návrh této cely je uveden v příloze III disertační práce. Při EPR měřeních vzorků z niklových slitin je nutné kvůli dosažení reaktivační slitiny použití elektrolytů s vysokou koncentrací H_2SO_4 a HCl . Pro takové měření není příliš vhodné používat cely pro zkoušení korozivzdorných ocelí.

Vznikají totiž nežádoucí jevy, jež se promítají do tvaru polarizačních křivek a zkresluje je. Jedním z takových jevů je štěrbinová koroze, která se u lépe uspořádané cely nevyskytuje. Dochází k ní těsně u ohraničení měřené plochy vzorku PTFE těsněním. I když je hrana dostatečně ostrá, vzniká u ní často štěrbinová nebo důlková koroze, která je způsobena nevhodnými geometrickými poměry cely (boční komůrky). U hrany má elektrolyt jistě jiné chemické složení (větší obsah chloridů a dalších chem. složek), což má za následek jiné elektrochemické podmínky, než které jsou na zbylé ploše vzorku. Dalším nevhodným jevem je ulpívání vodíku na povrchu při přechodu potenciálu vylučování vodíku při katodické redukci oxidických vrstev. Bublínky vodíku z roztoku musí unikát, aby nezmenšovali plochu vzorku. Tyto nepříznivé jevy se podařilo odstranit použitím nově navržené cely s upínáním vzorku na dno cely s možností míchání elektrolytu, její náčrtek je na obr. 35.1 a fotografie cely jsou umístěny v příloze IV.



Obr. 35.1 Náčrtek nové korozní cely s upínáním vzorku ze spodu:

- 1 - základní deska z PMMA
- 2 - válcová stěna s PMMA
- 3 - opěrná deska pro upínání (Al-slitina)
- 4 - nožičky (mosaz)
- 5 - upínací šroub (korozi-vzdorná ocel)

- 6 - upínací hlavice (Al-slitina)
- 7 - pomocný kontakt (Al-slitina)
- 8 - stavěcí šrouby (mosaz)
- 9 - výměnné těsnění z PTFE
- 10 - matice (mosaz)

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část	Strana 102
-------------------------	---	---------------

36. Výpočet plochy hranic zrn

Pro stanovení normalizovaného reaktivačního poměru dle návrhu normy ISO/TC156/WG9 N 120 [24] je důležité znát velikost zrna. Velikost austenitického zrna každého vzorku je uvedena v tabulce **30.1.0** a v tabulkách s údaji z potenciokinetických měření.

Velikost zrna je využívána pro určení plochy hranic zrn:

$$S_A = \text{Plocha hranic zrn na jednotku plochy vzorku} = 4 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{2^{G+1}} \left[\frac{\text{mm}^2}{\text{mm}^2} \right] \text{ nebo } \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^2} \right]$$

G = Číslo velikosti zrna (dle normy ISO 643 -1983)

Číslo velikosti zrna je odvozeno z definice:

Velikost zrna - slouží k určení poměru velikosti zrna ve vztahu k počtu zrn na mm^2 .

$$m = 8 \times 2^G$$

Kde m je počet zrn na mm^2 [$1/\text{mm}^2$] a G je velikost zrna.

37. Výpočet reaktivačního poměru při DL-EPR testu

DL-EPR test vyžaduje dvě větve průběhu, každá z nich může být zakreslena při vynesení elektrodového potenciálu proti proudu běžícímu mezi testovaným povrchem a pomocnou elektrodou. Maximální proud pro každou větev je označován jako J_p a náboj Q_p , pro anodický průběh, který je měřen jako první, a J_r a nebo Q_r , pro průběh vytvořený během reaktivace. Reaktivační poměry (J_r/J_p a Q_r/Q_p) jsou normalizovány vzhledem k velikosti zrna jako měřítka stupně zcitlivění.

Poměry J_r/J_p a Q_r/Q_p jsou vyšší při použití vzorku s jemným zrnem než se zrnem hrubým. Tedy to by mělo být lepší než poměry J_r/J_p a Q_r/Q_p u normalizovaných vzorků vzhledem k velikosti zrna. Dále následuje výraz pro poměr Q_r/Q_p a J_r/J_p vztažený na plochu hranic zrn vzorku.

$(Q_r/Q_p)_{GBA}$ nebo $(J_r/J_p)_{GBA}$ [24]

Poměr $(Q_r/Q_p)_{GBA}$ nebo $(J_r/J_p)_{GBA}$ je poměrem Q_r/Q_p nebo J_r/J_p normalizovaným vzhledem k rozměru zrna, vyjádřený vzhledem k ploše hranic zrn, jak je uvedeno níže:

$$(Q_r / Q_p)_{GBA} = \frac{\frac{Q_r}{S_{GBA}}}{\frac{Q_p}{A_S}} = \frac{\frac{Q_r}{A_S \cdot S_A}}{\frac{Q_p}{A_S}} = \frac{Q_r}{Q_p \cdot S_A} \quad (1)$$

$$(J_r / J_p)_{GBA} = \frac{J_r}{J_p \cdot S_A} \quad (2)$$

$$S_A = \text{plocha hranic zrn na jednotku plochy vzorku} = 4 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{2^{G+1}} \quad [\text{mm}^2/\text{mm}^2]$$

$$(J_r / J_p)_{GBA} = \frac{J_r}{J_p \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{2^{G+1}}} \quad [1] \quad (4)$$

Označení měření je uvedeno v prvním sloupci, v druhém je teplota citlivěni ve °C, v třetím doba citlivěni v minutách nebo hodinách. Výskyt reaktivačního vrcholu (piku) je uveden ve čtvrtém sloupci, tento parametr je posuzován pouze opticky ze vzhledu polarizační křivky po měření. Dále je pro lepší orientaci uváděna hodnota rovnovážného potenciálu při měření z katodické do anodické oblasti (pasivační větev křivky). Následná hodnota charakterizuje prošlý proud - náboj Q_p ve směru od záporných ke kladným potenciálům (první větev - **pasivační větev**) uvedený buďto v coulombech nebo v milicoulombech na centimetr čtverečný podle použité měřicí aparatury. V sedmém sloupci je hodnota náboje Q_r v opačném směru (**reaktivační větev**). Je důležité zdůraznit, že **integrační meze** pro určení velikosti náboje pod pasivační (anodickou) větví křivky jsou nastaveny od prvního rovnovážného potenciálu do pasivační (anodické) oblasti (druhá větev - reaktivace). Pro reaktivační větev jsou od potenciálu obratu do rovnovážného potenciálu (vertex potential). Pro reaktivační větev jsou od potenciálu obratu do rovnovážného potenciálu (vertex potential). Jednoduchý reaktivační poměr Q_r/Q_p je uveden v osmém sloupci. Dále je zapsáno číslo velikosti austenitického zrna. V posledním sloupci je reaktivační poměr v němž je zohledněna velikost plochy hranic zrn dle návrhu normy ISO/TC156/WG9 N 120 [24].

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část	Strana 104
-------------------------	---	---------------

Vzhledem k malému počtu měření realizovaných na jednom vzorku nemá význam provádět statistické vyhodnocení výsledných reaktivačních poměrů.

Tabulky s výsledky EPR testů jsou uvedeny v příloze I, nejsou v nich uvedeny velikosti testovaných ploch vzorků (ohraničené PTFE těsněním), protože tento rozměr byl u všech vzorků stejný: $A_S = 0,754 \text{ cm}^2$.

Thloušťky zkoušených plechů z niklových slitin se pohybovaly od 2 do 5 mm.

Všechny výsledky uvedené v tabulkách v příloze I jsou získány z polarizačních křivek, které jsou umístěné v souborech s formátem PCX v adresáři KRIVKY na kompaktním disku s označením CD-ROM 1. Tento kompaktní disk je ve formátu osobních počítačů kompatibilních se standardem IBM PC. Označení souborů v adresáři je stejné jako označení jednotlivých měření uvedených v tabulkách výsledků měření. Na disku CD-ROM 1 je také umístěn adresář STRUKTURY, v němž jsou umístěny soubory s fotografiemi naleptaných struktur vzorků niklových slitin ve formátu JPG. Tyto fotografie jsou získané po naleptání, které vzniklo během EPR testu. Označení fotografií je opět shodné s měřeními, ale jsou v něm obsaženy dvě značky navíc. První z nich je písmeno F, jež určuje, že jde o fotografii, druhou je číslo. Číslo 1 napovídá, že fotografie byla pořízena při 100-násobném zvětšení. Číslem 5 je označeno 500-násobné zvětšení. V adresáři STRUKTURY je obsažen podadresář LEPT v němž jsou soubory s fotografiemi vzorků Alloy 625 získané při 500-násobném zvětšení. Tyto vzorky byly naleptané v 10 % vodném roztoku kyseliny šťavelové s 1 %-ním přídavkem kyseliny pikrové.

Výsledky EPR měření na potenciostatu EG+G M350A jsou zaznamenány do tří grafů. V prvním grafu jsou vyneseny obě křivky naměřené při EPR testu. V následujících dvou grafech jsou vždy uvedeny v pravém sloupci s označením COUL hodnoty prošlých nábojů v coulomech. Prošli náboj je prezentován plochou pod polarizační křivkou. V druhém grafu je umístěn anodický průběh měření (pasivační větev). Na třetím je průběh při chodu z pasivní do aktivní oblasti (reaktivační větev).

Výsledky měření realizovaných na potenciostatu EG+G 173 s počítačem Apple II jsou uspořádány do grafů umístěných vedle sebe. Vpravo je anodický průběh, vlevo je reaktivační průběh. Chybí zde graf se současným zápisem průběhů obou křivek. Pod každým z grafů je umístěn výpis s hodnotami parametrů měření. Pod označením RESULTS jsou zapsány integrační meze, tzn. hodnoty rovnovážných potenciálů a potenciálu obratu. Dále následuje hodnota prošlého náboje uvedená v coulomech na cm^2 .

39. Diskuse výsledků

39.1 Výsledky z korozních sond

Při posuzování výsledků sledování korozních účinků prostředí v odsiřovacích zařízeních na materiály použité v trubkových korozních sondách se mohou vyskytnout pochybnosti o dostatečné vypovídací schopnosti tohoto způsobu testování. Trubky použité na korozních sondách se vyrábějí jinou technologií než plechy používané pro korozní ochranu vyložení. Avšak zkoušky vzorků z plechů bez chlazení pro dosažení teplot pod rosným bodem nebudou zcela reprezentovat podmínky na mnohých místech FGD.

U austenitických materiálů je korozní odolnost nejvíce ovlivněna homogenitou struktury, která je u trubek i plechů po rozpouštěcím žhání stejná. Většina materiálů použitých na sondě má austenitickou strukturu kromě dvou, korozivzdorná dvoufázová feriticko-austenitická ocel 17381 (VN 41 7381, W.Nr. 1.4462) je českým ekvivalentem duplexní korozivzdorné oceli Sandvik SAF 2205. Obě korozivzdorné oceli byly použity při konstrukci korozní sondy „C“. Princip konstrukce sond používaných na dalších místech tepelných elektráren se od sondy „C“ neliší, pouze jsou v některých případech použity vzorky jiných materiálů s jinými rozměry. Celkem bylo instalováno v FGD systémech tepelných elektráren šest korozních sond ve formě vodou chlazených U-trubic po dvou kusech na každé z elektráren Mělník II (Sondy A a B), Pruněřov I (Sondy C a D) a Počerady (Sondy E a F).

Z dosud provedených hodnocení vzorků korozivzdorných ocelí a slitin, které jsou součástí mi korozních sond, vyplývají následující dílčí závěry:

- vodou chlazené korozní sondy splňují podmínky koroze pod rosným bodem spalin a dovo-lují posoudit chování korozivzdorných materiálů v odsiřovacích zařízeních.
- ve všech místech odsiřovacích zařízení, ve kterých jsou nasazeny a provozovány korozní sondy jsou vysoce agresivní prostředí.
- agresivita prostředí v FGD podle jeho pH, obsahu halogenidů a oxidační schopnosti (redox potenciálu) vyžaduje dostatečné legování korozivzdorných materiálů chromem a molybdenem. (Vzorky oceli s nízkým obsahem chromu, nebo s nízkým obsahem molybdenu ale také slitiny bez chromu s vysokým obsahem molybdenu vykazují v průběhu doby zkouše-ní zvyšující se korozní napadení.)
- neméně významnou skutečností je pozorované zesílení korozního napadení svarových spo-jů, především pak tepelně ovlivněných oblastí svarových oblastí materiálů. Jak vyplývá z hodnocení tepelně ovlivněných oblastí svarových spojů, nelze vyloučit naleptání ani u niklových slitin.
- výsledky vizuálního hodnocení korozního napadení povrchů sondy „C“ jsou uvedeny v příloze VI. Vizuální kontroly s fotografickou dokumentací byly prováděny při odstávkách odsiřovacího zařízení EPRU 1 při vyjmutí sondy ze spalinovodu a po očištění jejího povr-chu od usazenin. (Před hodnocením byla sonda očištěna od silných nelpících nánosů tlakovou vodou.) Fotografie korozní sondy „C“ a jejich exponovaných povrchů jsou umís-těny v příloze XI.

Přes dosažení korozních podmínek pod rosným bodem spalin nelze u některých vzorků vysokolegovaných korozivzdorných ocelí a niklových slitin (především u Alloy C-276, Alloy 59, Alloy 625) ani po uplynutí doby 30 měsíců od instalace dostatečně rozlišit jejich korozní odolnost. Proto bude pro dosažení optimálního rozlišení korozní odolnosti těchto materiálů nutné prodloužit dobu expozice sond.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část	Strana 106
-------------------------	---	---------------

Další opatření pro efektivnější využití korozních sond by mělo vést k vytvoření podmínek ke zvýšení agresivity kondenzátu a tím i účinnosti korozního testu.

Pro tento účel byl sestaven program pro přesnější výpočet tepelných a teplotních poměrů na korozních sondách, který byl dále použit pro optimalizaci objemového průtoku chladicí vody, což vedlo ke změně teplot povrchů sondy.

Za předmět tepelných a teplotních výpočtů byla zvolena sonda „C“ umístěná mezi tepelným výměníkem (GAVO) a pračkou spalin. V této oblasti FGD mají spaliny teplotu cca 130 °C.

Kolisání teplot spalin v kouřovodu FGD způsobuje kondenzaci jak kyseliny sírové, tak i kyseliny chlorovodíkové, což způsobuje zvýšení agresivity kondenzátu. Pro lepší postižení tohoto jevu je výhodné, aby se rozsah teplot povrchů sondy co nejvíce blížil rosným bodům obou kyselin, tím se zvýší pravděpodobnost obsahu obou kyselin v kondenzátu.

V podmínkách FGD se maximum agresivity kyseliny sírové pohybuje mezi 25 až 50 °C pod jejím rosným bodem, který je 120 °C. Rosný bod HCl se pohybuje kolem 60 °C, což představuje velmi široký teplotní interval, který je jen těžko realizovatelný jednoduchými prostředky na sondě. Pro všechny výpočty byla zvolena počáteční teplota chladicí vody na vstupu do sondy $t_{Z0} = 17,5$ °C.

Při zachování všech podmínek popsaných ve výpočtu se jako optimální jeví objemový průtok chladicí vody $0,0001 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Grafický výstup programu vykazuje pro objemový průtok $0,0001 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ průběh teplot povrchu sondy mezi 36,8 až 45,6 °C. Vezmeme-li v úvahu vliv poréznych úsad ulpívajících na povrchu sondy, což je jev neodbouratelný, můžeme konstatovat, že se teploty povrchu sondy více blíží bodu maximální agresivity H_2SO_4 i rosnému bodu HCl.

Pro zkrácení doby korozního testu bylo navrženo snížení objemového průtoku chladicí vody i pro ostatní korozní sondy.

Výpočet teploty povrchu sondy byl sestaven v systému Mathcad 7.0 Professional. Mathcad se stal celosvětovým standardem pro běžné technické výpočty, nabízí možnosti přímého propojení s programy Autocad, Microsoft Excel, Matlab a dalšími. Velkou výhodou této verze Matcadu je snadné programování vztahů, jež se ve výpočtu často opakují. Úkolem zápisu byla co největší přehlednost programových kroků, a z toho důvodu byl na začátek programu umístěn vysvětlovací výpočet, v němž je popsán postup výpočtu, protože v programové části je na dodatečné komentáře, odkazy a vysvětlování velmi málo místa.

Nemá význam porovnávat výsledky dosažené na korozních sondách v FGD s výsledky EPR testů, protože při EPR testu je zkoušena náchylnost uměle zcitlivělého vzorku pouze k mezikrystalové korozi v podmínkách nenapodobujících podmínky v FGD. Tento test má význam pro ověření odolnosti svařovaných materiálů a svarových spojů vůči mezikrystalové korozi.

V příloze VI jsou uvedeny výsledky vizuálních hodnocení povrchu sondy „C“. Jako celkově korozně nejodolnější vzorky materiálů se po třech kontrolách sondy „C“ jeví Alloy 59 i Alloy 625. Velmi dobré výsledky na nechlazených sondách „G“ instalovaných v FGD systému elektrárny Počerady vykázaly vzorky plechu z Alloy C-276; v době výroby sond nebylo možné získat vzorky trubek z této slitiny.

Na některých fotografiích v příloze XI jsou vidět shromažďovače korozního media, které slouží k vytvoření podmínek pro vznik štěrbínové koroze. Na fotografii obr. XI.1 je celkový pohled na sondu „C“, na obr. XI.2 je napadení Alloy 31 bodovou korozí, korozní důlky jsou uspořádány řádkovitě a rovnoběžně s osou trubky. Obrázek XI.3 zachycuje detail podkorodovaného svarového spoje SAF 2205 a materiálu Alloy 625. Silně korozně napadený povrch s hluboce naleptanými brázdami vedoucími rovnoběžně s osou je při daných podmínkách charakteristický pro SAF 2205 (obr. XI.4). Na obrázku XI.5 je svarový spoj mezi materiály SAF 2205 a 2RE69, který je silně korozně poškozen. Velmi silná celková koroze se vyskytuje rovněž u materiálu 2RE69. Na obr. XI.6 je místo korozně porušeného svarového

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Experimentální část	Strana 107
-------------------------	---	---------------

spoje mezi materiály Sanicro 28 a 254 SMO, jsou zde patrné korozní trhliny kolmé k rozhraní svarový kov - základní materiál a výrazná důlková koroze ve svarovém kovu.

Dle výsledků vizuálních hodnocení na korozní sondě „C“ a dalších sondách je možné ze skupiny vhodných materiálů pro FGD vyloučit korozivzdorné oceli ČSN 17246, 17381, Sandvik 2RE69 a SAF 2205.

Výsledkem korozních testů s použitím korozních sond by v budoucnosti měla být materiálová koncepce vztažená ke konkrétnímu typu chemického složení hnědého uhlí spalovaného v určité elektrárně a k lokalizaci v odsiřovacím zařízení.

39.2 Výsledky potenciokinetických měření

Je třeba zopakovat, že EPR testy nebyly prováděny za účelem otestování celé oblasti náchylnosti k mezikrystalové korozi jednotlivých niklových slitin. Hlavním úkolem této části disertační práce bylo rozšíření použitelnosti EPR metody na skupinu niklových slitin. Důležitým cílem bylo sestavení vhodného chemického složení zkušebního elektrolytu. Tato činnost byla společně s vlastním měřením časově nejnáročnější. Pro porovnání složení a účinků vyvinutých testovacích elektrolytů s jinými podobnými pro stejné účely nebyla žádná příležitost, protože na toto téma nejsou téměř žádné publikace ani informace na Internetu. EPR metoda nesimuluje korozní podmínky v FGD, a proto nemá smysl používat maximálních hodnot proudových hustot odečtených z polarizačních křivek pro výpočet korozní rychlosti rovnoměrné koroze.

Z výsledků měření uvedených v tabulkách EPR testů pro jednotlivé materiály (**příloha I**) a z polarizačních křivek (**příloha CD-ROM 1**) je jasné, že EPR metoda je vhodná i pro niklové slitiny, a to pro hodnocení jejich náchylnosti k mezikrystalové korozi.

Kritériem reaktivace pro realizovaná měření byla hladkost křivky, což není příliš přesné měřítoko, protože u austenitických ocelí bývá povoleno drobné vyklenutí reaktivační větve směrem k reaktivaci pro charakterizaci tepelně nezcitlivělého materiálu. Tento jev se také vyskytoval u některých měření nezcitlivělých niklových slitin, to svědčí o velké citlivosti EPR metody.

EPR test postihne i drobné strukturní nehomogenity, jež ještě nemají vliv na odolnost vůči mezikrystalové korozi.

Vhodnější podmínkou hodnocení reaktivace pro danou skupinu materiálů by byla volba přesné hodnoty reaktivačního poměru $(Q_r/Q_p)_{GBA}$, jež by určovala mez pro náchylnost materiálu k mezikrystalové korozi. Pro stanovení takového kritéria by bylo nutné provést mnohem více měření než bylo realizováno. Vzhledem k malému počtu měření realizovaných na jednom vzorku nemělo význam provádět statistické vyhodnocení výsledných reaktivačních poměrů.

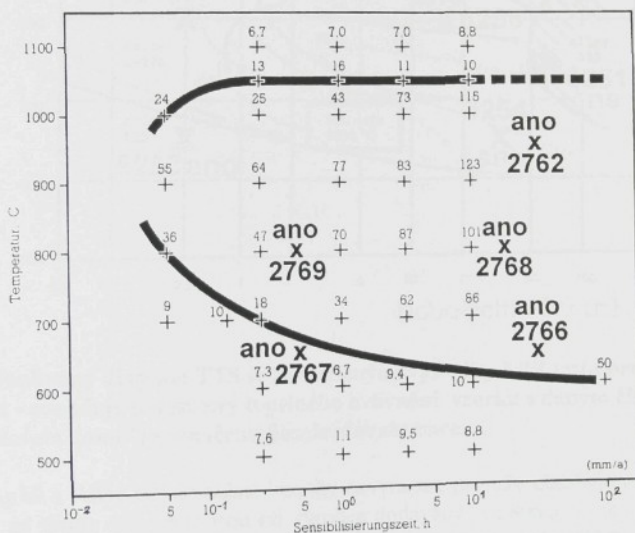
Velkou výhodou EPR metody oproti běžným metodám zkoušení odolnosti proti mezikrystalové korozi (kapitola 10.) je její nenáročnost, ať již na čas, spotřebu elektrické energie, nebo spotřebovaných chemikálií. Naměření jedné křivky DL-EPR metodou s rychlostí polarizace $6 \text{ V} \cdot \text{h}^{-1}$ trvá cca 1,5 hodiny i s upnutím vzorku a doplněním elektrolytu. EPR zkoušky korozně vysoce odolných materiálů se provádí i za zvýšených teplot elektrolytu. Realizované EPR testy niklových slitin byly prováděny za pokojové teploty lázně, což musí být kompenzováno zvýšenou agresivitou elektrolytu. Toto opatření přináší úsporu elektrické energie a času potřebného na topení. Pro jedno měření se spotřebuje 35 až 50 ml zkušebního roztoku.

Uvedené parametry EPR metody svědčí o její ekonomické výhodnosti. Jedinou nevýhodou EPR testů je pořizovací cena moderního počítačového potenciostatu; tento problém se dá částečně řešit použitím starších typů potenciostatů bez integrátorů a jejich propojením přes univerzální měřicí kartu (s vhodným programovým vybavením) s personálním počítačem.

Integraci ploch pod naměřenými polarizačními křivkami je možno provést v libovolném tomu schopném programu (Mathcad, Excel).

Reaktivační poměr byl u všech křivek vyjadřován prostřednictvím prošlých nábojů $(Q_r/Q_p)_{GBA}$, které jsou vztaženy na plochu hranic zrn. Tedy pomocí poměrů ploch pod anodickou (pasivační) a reaktivační křivkou. Toto vyjádření lépe postihuje podstatu jevu pasivace i reaktivace, protože popisuje celý průběh tohoto jevu (proporce křivky) narozdíl od vyjádření pomocí pasivačních proudových hustot. Poměr $(J_r/J_p)_{GBA}$ udává pouze podíl maximálních proudových hustot, ale neříká nic o šířce oblasti kolem tohoto vrcholu ani o tvaru křivky. V integrálu z průběhu křivky jsou prezentovány i její proporce v celém rozmezí mezi integračními mezemi. Integračními mezemi byly v našem případě korozní potenciál a potenciál obratu (vertrex potential) pro pasivační větev, potenciál obratu a korozní potenciál pro reaktivační větev. Je nutné zopakovat, že křivky uváděné v TTS diagramech jsou sestavovány většinou pomocí ponorového Streicherova testu, který je metodou méně citlivou než je EPR test, což se prokázalo např.

u vzorků Alloy C-276 a Alloy 59 s parametry tepelného ovlivnění ležícími těsně u C-křivky.



Obr. 39.1 Diagram TTS pro Alloy C-276 se zakreslenými výsledky EPR testů
(x - označuje parametry tepelného ovlivnění vzorku s daným číslem).
Slovem „ano“ je označeno dosažení reaktivace.

Příklady polarizačních křivek získaných z EPR testů všech realizovaných tepelných ovlivnění materiálu Alloy C-276 jsou zobrazeny v příloze VIII.

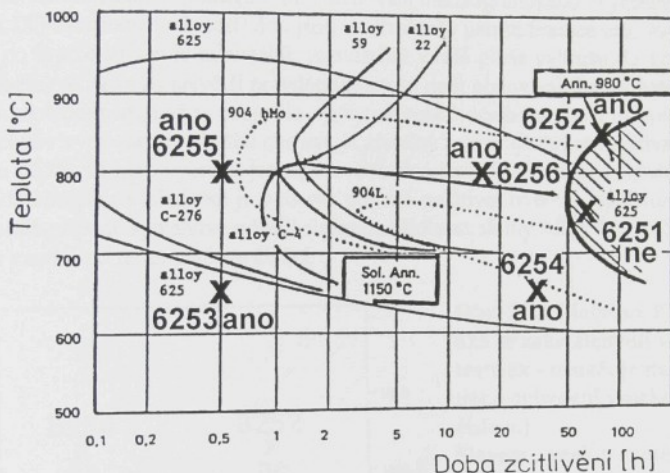
Charakteristickým rysem vzorků Alloy C-276 je rozšířená obast imunity způsobená, oproti ostatním zástupcům zkoušených slitin, zvýšeným obsahem molybdenu. Nicméně se jedná o sli ostatním zástupcům zkoušených slitin, zvýšeným obsahem molybdenu. Nicméně se jedná o sli ostatním zástupcům zkoušených slitin, zvýšeným obsahem molybdenu. Na polarizačních křivkách se reaktivační vrchol vyskytuje již u vzorků žíhaných při 650 °C po dobu 30 min (vzorek 2767).

V TTS diagramu (obr 39.1) se body (x) charakterizující parametry vzorků 2766 a 2667 nacházejí v bezprostřední blízkosti C-křivky. I když je u vzorků 2766 a 2767 zapsáno „ano“, bude

náchylnost k mezikrystalové korozi vzhledem k ostatním vzorkům menší, o čemž svědčí velmi nízká hodnota reaktivačního poměru.

U vzorků tepelně ovlivněných při teplotách 800 a 900 °C (2762, 2768 a 2769) se zcitlivění vyskytuje z důvodu vzniku fází bohatých na molybden.

Přerušované čáry zakreslované jako tečny polarizačních křivek vytváří potenciostat EG+G 350A automaticky. Jedná se o tzv. Tafelovy diagramy, které se používají k určení korozní rychlosti při rovnoměrné korozi. V semilogaritmických souřadnicích představuje směrnice tečny vyjádřená ve voltech na dekádu proudu Tafelovu konstantu, která se používá pro určení korozního proudu a následně rychlosti rovnoměrné koroze. V případě EPR testů nemají Tafelovy diagramy žádný hlubší význam.



Obr. 39.2 Souhrnný diagram TTS se zakreslenými výsledky EPR testů pro Alloy 625
(x - označuje parametry tepelného ovlivnění vzorku s daným číslem).
Slovem „ano“ je označeno dosažení reaktivace.

U všech vzorků z Alloy 625 je oblast imunity nevýrazná, protože obsahuje pouze 9,2 hm. % Mo. Plechy ze slitiny Alloy 625 jsou od výrobce dodávány ve stavu po rozpouštěcím žhání (1150 °C, 30 min.). Pro experimentální ověření TTS diagramu (obr. 39.2) bylo ponecháno rozpouštěcí žhání a nebylo provedeno dodatečné stabilizační žhání na 980 °C. EPR testy potvrdily, že rozpouštěcí žhání, které se u slitiny Alloy 625 provádí za účelem dosažení homogenní struktury a lepší zpracovatelnosti, podstatně snížilo její odolnost vůči tepelnému zcitlivění k mezikrystalové korozi. Nyní je z výsledků EPR testů i z TTS diagramu (obr. 39.2), zcitlivění k mezikrystalové korozi. Nyní je z výsledků EPR testů i z TTS diagramu (obr. 39.2), zcitlivění k mezikrystalové korozi by v němž jsou tyto výsledky zakresleny, zřejmě, že vyšší odolnost vůči mezikrystalové korozi by měla Alloy 625 po žhání na 980 °C s ochlazením do vody. Při tomto typu žhání se přednostně vyloučí karbidy niobu s ohledem na větší chemickou afinitu k uhlíku, než má chrom. Niob zastává funkci stabilizátoru vázajícího uhlík.

Pro EPR zkoušky vzorků po žhání na 980 °C by bylo nutné zvolit agresivnější elektrolyt pravděpodobně typu A2 (kapitola 32.).

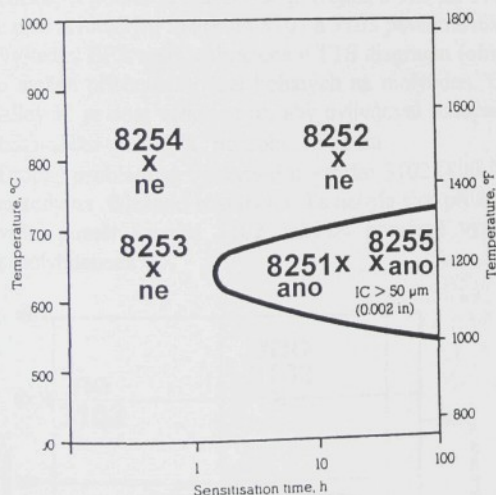
U Alloy 625 byl realizován metalografický rozbor dvěma způsoby. Jako u všech ostatních materiálů bylo i u Alloy 625 provedeno pozorování po naleptání vzniklém po EPR testu, především za účelem zjištění velikosti zrna (100-násobné zvětšení), což je dokumentováno

na fotografiích v příloze **CD-ROM 1 a X**.

Druhou metodou studia struktury bylo sledování při 500-násobném zvětšení po elektrochemickém naleptání v 10 % vodném roztoku kyseliny šťavelové s 1 %-ním přídavkem kyseliny pikrové. Fotografie struktur získaných touto metodou jsou v příloze **IX a CD-ROM 1**.

Při metalografickém sledování vzorku 6250 (nezcitlivělého) naleptaného druhou metodou nejsou ve struktuře patrné hranice zrn. Ale ve sledované ploše jsou vidět rovnoměrně rozmístěné drobounké částice (zřejmě karbidy niobu), jež nevyskytují hranice zrn.

U vzorku 6251 (750 °C, 60 hodin) se potvrdila domněnka, která předpokládá uzavírání C-křivky (**obr. 39.3**) po delších dobách žihání, dochází k vyrovnání obsahu chromu v zrnech. Dochází k difuzi chromu z center směrem k hranicím zrn. Tento jev je potvrzen nízkou hodnotou reaktivačního poměru. Při sledování metalografického výbrusu vzorku 6251 (**Příloha IX**) naleptaného 2. metodou jsou ve struktuře patrné hranice zrn, vyloučení karbidů chromu po hranicích zrn je minimální, rozmístěné v celé ploše výbrusu. U vzorků 6252 (850 °C, 72 hodin) se začíná s největší pravděpodobností opět objevovat fázová heterogenita vlivem bohatých molybdenem, což se projevilo výskytem reaktivačního vrcholu na polarizační křivce. Počínající vliv vyrovnávání obsahu chromu je zřetelný ze snižujícího se reaktivačního poměru u vzorku 6256, na jeho výbrusu jsou pozorovatelné karbidy chromu vyloučené po hranicích zrn. Nejdůležitějším výsledkem je v tomto případě pozitivní ověření spolehlivosti EPR testu, jenž v tomto případě spolehlivě odhalil sníženou odolnost slitiny Alloy 625 vůči mezikrystalové korozi u vzorků po rozpouštěcím žihání.



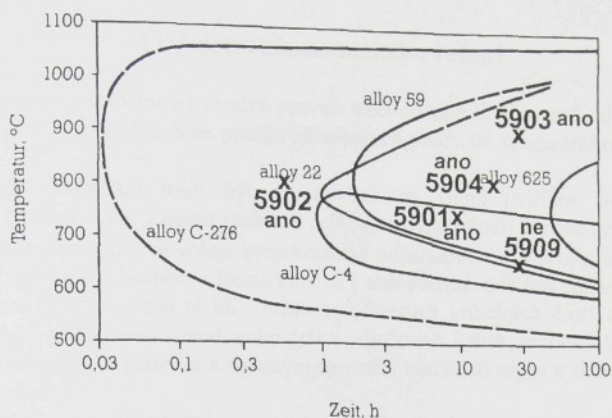
Obr. 39.3 Diagram TTS pro Alloy 825 se zakreslenými výsledky EPR testů (x - označuje parametry tepelného ovlivnění vzorku s daným číslem.)
Slovem „ano“ je označeno dosažení reaktivace.

Bez oblasti imunity jsou polarizační křivky slitiny Alloy 825, protože obsah Mo činí pouze 3,22 hm. %. Výsledky EPR testů pro Alloy 825 bez problémů souhlasí s křivkou uvedenou v TTS diagramu, což opět vede ke shodě s materiálovými listy a potvrzuje spolehlivost EPR metody.

Alloy 59 má zvýšený obsah Mo, což se také odráží v širší oblasti imunity jeho polarizační křivky. Citlivost EPR metody umožňuje zachytit tepelné zcitlivění vzorku 5902 (800 °C, 30 minut).

Pozitivní reaktivace vzorků 5903 a 5904, jejichž parametry tepelného ovlivnění leží uvnitř Rollansonovy křivky pro Alloy 59 (**obr. 39.4**), jsou zřejmě způsobené společným vlivem vyloučení karbidů chromu i fází obsahujících molybden.

Dobrá vypovídací schopnost EPR testu byla prokázána také u vzorku 5909 (650 °C, 30h), jehož parametry leží vně hranice C-křivky naměřené při Streicherově testu, tudíž nedošlo ke zcitlivění a hodnoty reaktivačních poměrů jsou nízké.

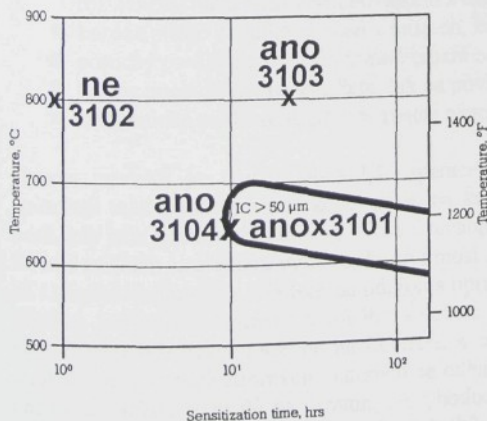


Obr. 39.4 Souhrnný diagram TTS se zakreslenými výsledky EPR testů pro Alloy 59 (x - označuje parametry tepelného ovlivnění vzorku s daným číslem.) Slovem „ano“ je označeno dosažení reaktivace.

Počínající pozitivní reaktivace je zřejmá u vzorku 3104, jeho reaktivační poměr má vzhledem k plně zcitlivěným vzorkům 3101 a 3103 poměrně nízkou hodnotu.

Výsledky EPR testů zobrazené v TTS diagramu (obr. 39.5) pro vzorek 3103 vypovídají o možné přítomnosti fázi bohatých na molybden. Obsah molybdenu 6,0 až 7,0 % ve slitině Alloy 31 je dost velký na to, aby ovlivňoval schopnost pasivace a následně repasivace vzorku zcitlivěného na 800 °C po dobu 15 hodin.

Drobný problém se vyskytl u vzorku 3102 (800 °C, 30 min) sloužícímu pro kontrolu EPR metody na falešnou reaktivaci. Ta nebyla sice při žádném z EPR měření prokázána, ale reaktivační poměr vzorku 3102 nabýval poměrně vysokých hodnot patrně také zásluhou fázi s molybdenem.



Obr. 39.5 Diagram TTS pro Alloy 31 se zakreslenými výsledky EPR testů (x - označuje parametry tepelného ovlivnění vzorku s daným číslem.) Slovem „ano“ je označeno dosažení reaktivace.

40. Nástin ekonomického řešení

Na závěr této práce pokládáme za vhodné provést ekonomické zhodnocení jednotlivých metod protikorozní ochrany se zřetelem na použití zkoušených materiálů v konstrukcích odsiřovacích zařízení.

Volba kovových materiálů musí být orientována na velmi rozdílné místní podmínky v jednotlivých částech FGD. Znalost rychlosti celkové (rovnoměrné) koroze (vyjádřené buď v $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ nebo mm za rok) dovoluje projektantovi odhadnout dobu životnosti. Rovnoměrná koroze je však nejméně nebezpečná forma koroze v absorbérech odsiřování spalin, zvláště jestliže korozní rychlost je dostatečně nízká. Avšak u některých kritických částí zařízení, jako je vstupní kouřovod, sedla ventilů nebo tenký drát v odlučovači kapek, výměník tepla a vstup do komínu, je požadován materiál s vysokým stupněm odolnosti nejen k celkové ale i k místním druhům koroze.

Volba konkrétních materiálů pro takto exponovaná místa by se měla odvíjet od výsledků přesných korozních měření v příslušných místech FGD.

V úvodu jsem předeslal, že se práce věnuje používání pouze „nadějných“ korozivzdorných kovových materiálů a ne plastických hmot a nátěrových hmot charakteru různých epoxidových a polyesterových pryskyřic a jejich použití ve formě vícevrstvého nátěru.

Porovnání kovových materiálů je možné například s nejvíce používaným materiálem pro korozi ochranu v odsiřovacích zařízeních kterým je pryž, ať již je to pryž chloroprénová, butylová, či fluoropryž.

Počáteční snahou projektantů bylo specifikovat materiály pro jednotlivé komponenty zařízení dle nejnižších prvotních nákladů. Uhlíková ocel pokrytá různými plastovými systémy, pogumování a komponenty vyrobené celé z plastů byly mezi některými z prvních výběrů. Ale provoz takto konstruovaných jednotek vedl k potížím, které mají za následek nadměrné náklady na údržbu a špatnou spolehlivost jednotky. Mezi potížemi, které se vyskytly lze uvést:

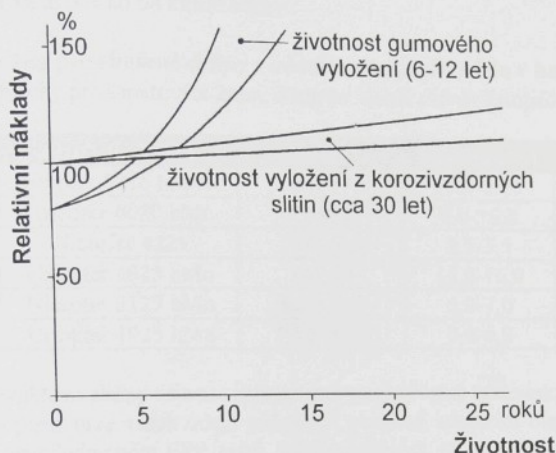
- odtrhávání povlaků z důvodu špatné přilnavosti jako důsledek nepřiměřené úpravy povrchu a nebo nesprávná aplikace, příčinou byl také rozdíl v koeficientu tepelné roztažnosti mezi plastovým povlakem a ocelí,
- koroze pláště z uhlíkové oceli v místech, kde byl povlak mechanicky poškozen,
- poruchy povlaku z důvodu špatné erozní odolnosti,
- tvorba puchýřů jak na vyložení, tak na povlaku z důvodu špatné přilnavosti,
- mechanické poškození, při odstranění nánosů pro zvýšení účinnosti provozu.

Oprava povlaků je značně obtížnější operace, než počáteční aplikace povlaku. Povlaky způsobují také obtíže při provádění změn na konstrukcích nebo opravách nádob z uhlíkové oceli, kdy jsou požadovány takové výrobní technologie, jako je svařování.

Ze zahraničních zkušeností vyplývá, že životnost gumového vyložení FGD se pohybuje mezi 6 až 12 roky, nelmuvě o nákladech na údržbu a opravy, které se v této době vyšplhají až na dvojnásobek pořizovací hodnoty takového vyložení. Velkou nevýhodou takového zařízení jsou také častější odstávky potřebné na kontrolu a opravy poškozených míst. Životnost zařízení s vyložení z korozivzdorných materiálů se odhaduje na 30 a více let, při přiměřeném ročním lineárním nárůstu nákladů na provoz. Nevýhodou kovové varianty vyložení, realizované buď tapetováním nebo použitím plátovaných plechů, jsou její vyšší pořizovací náklady. Veškeré popsané závislosti jsou znázorněny na obrázku 40.1, kde je na vodorovné ose vynesena čas a

na svislé relativní náklady vztažené na pořizovací cenu zařízení s vyložení z korozivzdorných kovových slitin.

Většina odsiřovacích zařízení se bude vzhledem k pořizovacím nákladům používat déle než již zmiňovaných 12 let, tedy i toto hodnotící hledisko hovoří pro výhodnost varianty s kovovým vyložením.



Obr. 40.1 Grafické porovnání nákladů na údržbu pryžového vyložení a vyložení z korozivzdorných slitin. [21]

Provést ekonomické porovnání výhodnosti aplikace jednotlivých niklových slitin pro tapetování, nebo dokonce použití na výrobu z plátovaných plechů, je úkolem velice obtížným. Tento úkol by byl tématem vhodným pro další disertační práci. Samozřejmě, že jsou možná jistá zjednodušení.

Určité správnou cestou je zúžení úvahy na standardní kruhový absorbér, jež by měl pro všechny varianty použití různých materiálů stejné, jak hlavní rozměry, tak i rozměry jednotlivých různě korozně namáhaných zón. Takový absorbér by pro jednotlivá řešení zůstal stále stejný a měnily by se pouze materiály pro vyložení. Tato myšlenka vede k dalšímu zjednodušení, které předpokládá použití stejných tloušťek materiálů, v našem případě i zvolení jedné metody pro vyložení, a to tapetování (wallpapering).

Tapetování má jednu nespornou výhodu. Po jistých úpravách můžeme tapetovat plochy, které byly původně určeny pro pogumování. Pro tapetování v systémech FGD se v dnešní době používají materiály s tloušťkou 1,6 a 2 mm.

Z hlediska lepší svařitelnosti je vhodné pro tapetování volit plech o tloušťce 2 mm. Po této úvaze dojdeme k závěru, že se úloha zjednodušila na pouhé porovnávání ceny 1 kg. Po této úvaze dojdeme k závěru, že se úloha zjednodušila na pouhé porovnávání ceny 1 kg. Po této úvaze dojdeme k závěru, že se úloha zjednodušila na pouhé porovnávání ceny 1 kg. Po této úvaze dojdeme k závěru, že se úloha zjednodušila na pouhé porovnávání ceny 1 kg.

Je samozřejmé, že cena použitých niklových slitin se odvíjí především od ceny základního materiálu Ni a důležité legury, kterou je Mo. Pro zajímavost uvádím, že se cena niklu na světových trzích v listopadu 1999 pohybovala mezi 8 až 14 DEM za kg. U slitiny Alloy 625 je cena také ovlivněna 3,2 až 3,8 hm. % niobu, který je legurou poměrně drahou, avšak s ohledem

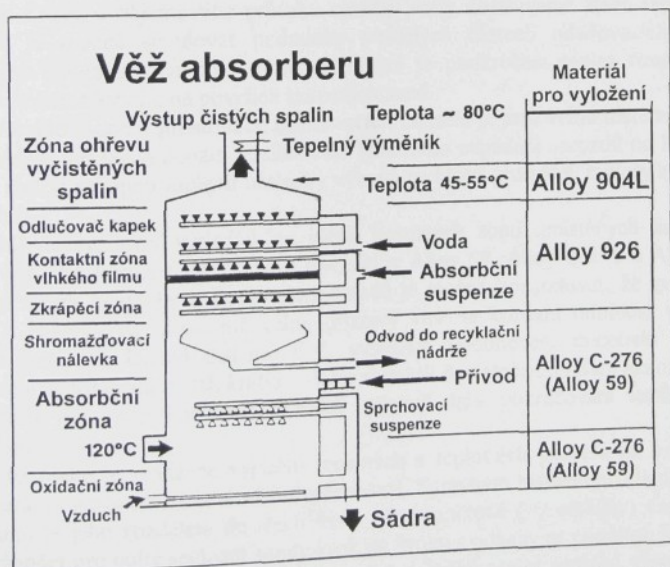
na odolnost především proti místním druhům koroze významnou. Ceny za 1 kg zkoušených niklových slitin od firmy Krupp-VDM AG v listopadu 1999 jsou uvedeny v následující tabulce 40.1.0. Nakonec je zde také uvedena cena Alloy 926 (Cronifer 1925 hMo), jež je materiálem často používaným pro vyložení FGD, ale jeho korozní charakteristiky nedosahují úrovně předcházejících slitin. Cena je samozřejmě ovlivněna odebraným množstvím, které by v našem případě činilo 5 tun 2mm plechů od každé slitiny.

Tab. 40.1.0 cen za 1kg pro zkušební slitiny s udáním obsahu Ni a Mo v hm. % (dodavatel: Krupp-VDM AG; plechy pro tapetování 2mm; 5 tun od každé slitiny; listopad 1999):

Ozn. dle AISI	Ozn. dle VDM	Ni [hm. %]	Mo [hm. %]	1 kg za ↓ DEM
Alloy C-276	Nicrofer 5716 hMoW	cca 57	15,0-17,0	38
Alloy 625	Nicrofer 6020 hMo	cca 60	8,0-10,0	40
Alloy 825	Nicrofer 4221	38,0-46,0	2,5-3,5	25
Alloy 59	Nicrofer 5923 hMo	cca 60	15,0-16,0	40
Alloy 31	Nicrofer 3127 hMo	30,0-32,0	6,0-7,0	27
Alloy 926	Cronifer 1925 hMo	24,5-25,5	6,0-6,8	21

Ani korozivzdorné niklové slitiny nejsou zcela imunní v agresivních podmínkách v absorbérech odšření spalín. Po porovnání všech údajů získaných z měření odolnosti materiálů vůči mezi-krytalové korozi prostřednictvím EPR testů, údajů získaných ze sledování korozních sond a literárních pramenů je možné sestavit pro různé korozně exponované části absorbéru návrh materiálového osazení.

Výsledkem porovnání všech údajů z této práce může být výběr slitin vhodných pro vyložení běžného absorbéru v FGD systému. Tento výběr je uveden v pravém sloupci na obrázku 40.2.



Obr. 40.2 Výběr materiálů pro vyložení věže absorberu (v závorce je uvedena dražší varianta vyložení)

41. Závěr

Předložená práce se zabývá korozními a materiálovými problémy v odsiřovacích zařízeních tepelných elektráren spalujících hnědé uhlí, přispívá k objasnění problematiky koroze pod rosným bodem kyselin obsažených v kouřových plynech. Věnuje se problematice používání materiálů vhodných pro korozní ochranu v FGD, jakými jsou vysokolegované korozivzdorné oceli a niklové slitiny. Poznatky publikované v této práci jsou aplikovatelné i pro prostředí tepláren, spaloven odpadů a podobných provozů, v nichž se setkáváme s korozi pod rosným bodem.

Agresivní podmínky, které se vyskytují v jednotkách odsíření spalin, mohou být přičteny na vrub vysoké koncentraci chloridů a nízké hodnotě pH roztoku. Přítomnost H_2SO_4 může vytvořit komplexní a nestabilní reakce, které urychlí místní napadení chloridy. Dalšími ovlivňujícími faktory jsou: složení kondenzátu, účinky rychlosti proudu spalin a tendence k tvorbě úsad. Takovým podmínkám dobře vzdorují právě niklové slitiny. Problémem jejich aplikace je vysoká cena, proto je nutné přesně volit formu řešení, která bude kompromisem mezi korozní expozicí dané součástí a její cenou. Prvotní náklady na jednotky vyložené niklovou slitinou budou obvykle větší než u jednotek, u nichž jsou použity plastové povlaky, nebo pryž a uhlíková ocel.

Tapetování je velmi výhodnou metodou a to především pro rekonstrukce stávajících odsiřovacích zařízení, zvláště při porovnání životnosti s cenou zastaralého řešení s použitím pryžových povlaků. Při konstrukcích nových FGD systémů může být výhodnější použít plátovaných plechů.

Pro otestování odolnosti niklových slitin ke koroznímu napadení pod rosným bodem v prostředí FGD systémů byly vyvinuty speciální korozní sondy. Tyto sondy jsou vlastně tepelnými výměníky složenými ze vzorků jednotlivých slitin, které jsou zkoušeny jako možná varianta pro vyložení. Změnou objemového průtoku chladicí vody dosahujeme změn teplot povrchu sondy, čímž je možné simulovat podmínky v různých částech odsiřovacích zařízení. Nejdůležitějším předpokladem pro správnou funkci je podkročení teplot rosných bodů a následné kondenzace kyselin na površích korozních sond.

Nasazení korozních sond v prostředích odsiřovacích zařízení je jistě velmi užitečnou metodou korozních bádání, při jejich použití je sledování korozního napadení narozdíl od laboratorních simulačních metod schopno zachytit následky výkyvů rychlosti proudění, teploty a chemického složení spalin.

Při porovnání dosavadních výsledků ze všech korozních sond umístěných na uvedených elektrárnách se jako korozně nejodolnější jeví slitiny Alloy 59, Alloy C-276 a Alloy 625, jež mají zvýšený obsah molybdenu. Podle předpokladů je možné konstatovat, že zvýšený obsah molybdenu a chromu ve slitině má velmi příznivý vliv na korozní odolnost v prostředích odsiřovacích zařízení. Dosud získané dílčí výsledky z hodnocení materiálů vystavených prostředí spalin neposkytují za tak krátkou dobu zkoušek dostatečné odlišení korozní odolnosti vzorků jednotlivých niklových slitin, a tudíž vyžadují další pokračování testů s použitím korozních sond.

Přínosem této práce je realizace výpočtu tepelných a teplotních poměrů na korozní sondě pomocí programu v systému Mathcad 7 Professional. Správným řešením pro lepší srozumitelnost programu je jeho rozdělení do třech částí. Ve výpočtové (vysvětlující) části je uveden ukázkový výpočet pro nultý segment sondy krok po kroku s odkazy na použitou literaturu. V části programové a v části grafického znázornění průběhů teplot probíhá vlastní výpočet a znázornění povrchových teplot pro všechny segmenty korozní sondy.

Mathcad si jistě zaslouží větší pozornost široké technické veřejnosti, ať již pro snadné ovládání a psaní programů, tak i pro jednoduché propojení s dalšími programy pracujícími pod systémem Windows.

U svarových spojů a materiálů používaných při výrobě odsiřovacích zařízení může EPR metoda zaručit odolnost slitin vůči mezikrystalové korozi.

Přínosem k metodice hodnocení možného zcitlivění a to i na hotových zařízeních je rozšíření použitelnosti elektrochemického potenciokinetického reaktivačního testu na oblast niklových slitin. Pro zkoušení odolnosti korozivzdorných slitin vůči mezikrystalové korozi má EPR test oproti běžným metodám (kapitola 10.) řadu výhod. EPR metoda je přesnější, popisuje chování slitiny ve zvolené škále potenciálů, spotřebuje méně vzorků, chemických látek a energie, což představuje značné finanční úspory. Pro běžné měření EPR test nutně nevyžaduje dodatečné metalografické hodnocení. Jedinou její nevýhodou je vyšší pořizovací cena měřicí aparatury a potřeba zkušeneho laboranta.

Stěžejním cílem práce bylo navržení vhodného chemického složení zkušebních elektrolytů (kapitola 32.). Po splnění tohoto záměru prokázala EPR metoda velkou spolehlivost i pro představitele některých skupin niklových slitin. Významným doplňujícím produktem této práce byla konstrukce nové korozní cely.

Pro další vývoj doporučuji ještě více rozvinout technologii EPR zkoušek niklových slitin, hlavně stanovit hraniční hodnoty reaktivačních poměrů $(Q_r/Q_p)_{GBA}$ pro lepší odlišení zcitlivěného stavu od stavu nezcitlivělého. Toto opatření požaduje realizaci velkého počtu zkoušek na všech typech niklových slitin. Předpokládám, že se mezí hodnoty reaktivačních poměrů budou dle chemického složení slitin odlišovat. A tudíž nebude možné stanovit pevné hodnoty mezních reaktivačních poměrů shodných pro celou skupinu niklových slitin. Následná úvaha vede k poznatku, že určitým parametrem tepelného ovlivnění určité slitiny bude odpovídat konkrétní hodnota reaktivačního poměru $(Q_r/Q_p)_{GBA}$, jež by mohla být uvedena ve speciálních tabulkách nebo v TTS diagramu.

Použití EPR metody v běžné technické praxi si vyžádá realizaci soustavného statistického sledování vzorků celé řady taveb niklových slitin a jejich svarových spojů.

Přes dosažení korozních podmínek pod rosným bodem kyselin obsažených ve spalínách nelze na vodou chlazených sondách u některých vzorků vysokolegovaných korozivzdorných ocelí a niklových slitin (především u Alloy C-276, Alloy 59, Alloy 625) dostatečně rozlišit jejich korozní odolnost.

Proto doporučuji prodloužit dobu zkoušek korozních sond v FGD systémech tepelných elektřárn právě s ohledem na materiály s vyšší korozní odolností.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Seznam použité literatury	Strana 117
-------------------------	---	---------------

42. Seznam použité literatury

- [1] - Kutateladze S. S. - Borišanskij V. M.: Příručka sdílení tepla, SNTL Praha 1962
- [2] - Kolektiv autorů: Teplovoj rasčet kotelnych agregatov (normativnyj metod) Energia Moskva 1973
- [3] - Michejev M. A. Základy sdílení tepla, Průmyslové vydavatelství, Praha 1952
- [4] - Němčanský J.: Směrnice pro projekční navrhování trubkových výměníků tepla VÚCHZ Brno 1989
- [5] - Kolektiv autorů: Teplovoj rasčet kotelnych agregatov (normativnyj metod) Energia Moskva 1957
- [6] - Materiálové listy firmy Krupp-VDM AG
- [7] - Šimonek J.: Sdílení tepla a přenos hmoty - Konvektivní přenos tepla v jednofázovém prostředí - Vynucená konvekce v kanálech Příl. Strojírenství, č.5, 1972
- [8] - Praktická rukověť energetika - Výpočet středního teplotního rozdílu u výměníků tepla oddíl B14, příloha časopisu Energetika
- [9] - Čihál V.: Mezikrystalová koroze ocelí a slitin, SNTL Praha 1984
- [10] - Čihál V.: Corrosion and corrosion control in flue gas desulphurisation systems, Cebelcor Bruxelles 1994
- [11] - Bartoniček R. a kol.: Koroze a protikorozi ochrana kovů, Academia Praha 1966
- [12] - Kreibich V. - Hoch K.: Koroze a technologie povrchových úprav, ČVUT Praha 1991
- [13] - Pospíšil R.: Antikorozi ocelí a žáruvzdorné oceli, SNTL Praha 1956
- [14] - Příbil E. a kol.: Korozivzdorné a žáruvzdorné oceli POLDI a jejich použití, I. a II. díl, SNTL Praha 1989
- [15] - Donndorf R. a kol.: Volba materiálů a protikorozi ochrana v chemickém průmyslu, SNTL Praha 1980
- [16] - Kirchheiner R.: Nickelwerkstoffe und hochlegierte Sonderedelstahle, publikace firmy Krupp-VDM AG 1993
- [17] - Materiálové listy firmy Avesta Sheffield AB
- [18] - Materiálové listy firmy Sandvik Steelv AB
- [19] - Katalogy svařovacích přídavných materiálů firmy UTP
- [20] - Harrington J. D. - Mathay W. L.: Nickel stainless steels and high-nickel alloys for flue gas desulphurization systems, NiDI Toronto Canada 1990
- [21] - Römer W.: Rauchgas-Entschwefelung, Krupp-VDM AG Werdohl 1992
- [22] - norma ČSN 03 8137 Metalografické vyhodnocování korozního napadení kovů, Vydavatelství ÚNM Praha 1984
- [23] - norma 42 0462 Stanovení velikosti zrna ocelí a neželezných kovů, Vydavatelství ÚNM Praha 1983
- [24] - návrh normy, 7. verze, ISO/TC156/WG9 N 120 Corrosion of metals and alloys - Method for electrochemical potentiokinetic reactivation test (Cihál's method)
- [25] - norma ISO 643 Steels - Micrographic determination of the ferritic or austenitic grain size, ISO Switzerland 1983
- [26] - norma ASTM G 28-85 Standard test methods of detecting susceptibility to intergranular attack in wrought nickel-rich chromium-bearing alloys, ASTM 1985
- [27] - norma ASTM G 78-89 Standard guide for crevice corrosion testing of iron-base and nickel-base stainless alloys in seawater and other chloride-containing aqueous environments, ASTM 1989

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Seznam použité literatury	Strana 118
-------------------------	---	---------------

- [28] - norma ASTM G 48-76 Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by the use of ferric chloride solution, ASTM 1980
- [29] - Materiálové listy společnosti INCO Alloys International, Inc.
- [30] - Cetre Y., Eichner P., Sibaud G., Scarabello J.M.: Développement de la technique EPR pour le contrôle de la structure de matériaux modulés, 3ème Colloque européen „Corrosion dans les usines chimiques et parachimiques“ CEFACOR-SCHI, Lyon, October 1997
- [31] - Jones D. A.: Principles and prevention of corrosion, Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, NJ, USA 1996
- [32] - Dudek P.: Mathcad - příručka pro uživatele, Grada a.s. Praha 1992
- [33] - Šleger V. - Vreclon P.: Mathsoft - Mathcad 7, Haar International s.r.o., Praha 1998
- [34] - Černoch S. a kol.: Strojně technická příručka, I. a II. díl, SNTL Praha 1977
- [35] - Gröbner P.: Koroze ocelí a litin v plynném prostředí za vysokých teplot, SNTL Praha 1964
- [36] - Magnin T. (ed.): Corrosion-Deformation-Interactions '96 in conjunction with EURO-CORR '96 Nice, France. European federation of corrosion Publication No.21 - The Institute of Materials, London 1997
- [37] - Yokota K. (ed.): Stainless steels '91, volume 1 and 2 of the International conference on stainless steels, Chiba June 1991, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo 1991
- [38] - Kuhn A.: Passivating stainless steel: Making a good material better, Metal finishing - June 1998, Elsevier Science Inc. 1998
- [39] - Kolektiv autorů: Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy, SPN Praha 1989
- [40] - Fiala J. - Bebr A. - Matoška Z.: Strojnické tabulky 1, Materiály pro strojnickou výrobu, SNTL Praha 1984
- [41] - Fiala J. - Šimonovský M.: Strojnické tabulky 2, Základní strojní prvky a součásti, SNTL Praha 1988
- [42] - norma ASTM 3 - 98 Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing, ASTM 1989
- [43] - Čermák J.: Spalovací zařízení a kotle, Část I., SNTL Praha 1955
- [44] - Košelev V.: Metalografické tabulky, Technicko-vědecké nakladatelství Praha 1952
- [45] - Kalčík J.: Technická termodynamika, Nakladatelství Československé Akademie věd Praha 1960
- [46] - Audouard J. P. - Soullignac P. - Dupouir F.: Special stainless steels for use in FGD systems, Sixth intern. seminar - AIRPOL '90 Louisville, Kentucky, USA Oct. 1990
- [47] - Ebara R.: Development of new corrosion resistant stainless steels for smokestacks, Mitsubishi Industries Ltd., Technical review 28, 1991
- [48] - Plant W.: Nickel stainless steels and high-nickel alloys for FGD systems, Werkstoffe und Korrosion 43, 1992
- [49] - Sýkora V. - Zátka V.: Příruční tabulky pro chemiky SNTL Praha 1960
- [50] - Černý V.: Laboratorní rozbor a měření provozu kotlen, ČVUT FS Praha 1977
- [51] - Kolektiv autorů: Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy, SNTL Praha 1979
- [52] - norma ASTM G 102 - 89 Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements, ASTM 1989

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Seznam použité literatury	Strana 119
-------------------------	---	---------------

- [53] - Hine F - Kenjiro K., Yamakawa K.: Localized Corrosion, Elsevier science publishers Ltd. Cambridge GB 1988
- [54] - Číhal V.: Korozivzdorné oceli a slitiny, Academia Praha 1999
- [55] - Opa M.: Korozní odolnost konstrukčních materiálů v horkých spalínách, Diplomová práce, TUL FS Liberec 1996
- [56] - Perelman V.I.: Malá chemická příručka, SNTL Praha 1954
- [57] - Sedláček V. - Králik F. - Šejnoha R.: Difúzní a precipitační procesy v kovových soustavách, Academia Praha 1968
- [58] - Timmins P.F.: Predictive corrosion and failure control in process operations, ASM 1996
- [59] - Rockel M.: Wallpapering ducts in nickel-steels and alloys to fight corrosion for global survival, Nickel 6, 1991
- [60] - Mathay W.L.: Flue gas deslphurisation. A global opportunity, Stainless steel Europe 4, Nov. 1992
- [61] - Sedriks A.J.: Corrosion of stainless steels, Wiley New York 1979
- [62] - Friend W.Z.: Corrosion of nickel-base alloys, Wiley New York 1980
- [63] - Working party on physiochemical methods of corrosion testing: Guidelines on electrochemical corrosion measurement, European federation of corrosion series, The Institute of Materials, London 1990
- [64] - Schweitzer P.A.: Corrosion engeneering handbook, Marcel Dekker New York 1996
- [65] - Strutt J.E.: Corrosion of stainless steels in 95 % and 98,5 % sulfuric acid, NACE Huston 1992
- [66] - Číhal V.: Advances in the potentiodynamic reactivation method, Mechanical behaviour of materials - IV, volume 2, The Society of Materials Science, Japan 1996
- [67] - Číhal V.: Potentiokinetic Reactivation method in testing stainless alloys, Metallurgy and foundry engineering, vol. 18, No. 2, 1992
- [68] - Altpeter E. - Kirchheiner R.: Behviour of some metallic materials in sulphuric acid, VDM report, No. 22, Werdohl, Germany, August 1994
- [69] - Kirchheiner R. - Römer W.: Corrosion-resistant materials for flue gas desulphurisation systems, VDM report, No. 18, Werdohl, Germany, March 1993
- [70] - Hoffmann T.: "Wallpaper" installation guielines and other fabrication procedures for FGD maintenance, repair and new construction with VDM high - performance nickel alloys, VDM report, No. 17, Werdohl, Germany, January 1992
- [71] - norma ČSN 03 8169 Zkoušení odolnosti korozivzdorných oceli proti mezikrystalové korozi, Vydavatelství ÚNM Praha 1967
- [72] - Středa I. - Sazima M. - Doubrava J.: Termomechanika, ČVUT Praha 1992
- [73] - Teoretické základy energetických zařízení (Tabulky a diagramy fyzikálních vlastnosti látek), VŠST v Liberci 1985
- [74] - Hyspecká L.: Teorie tepelného zpracování, VŠB Ostrava 1985
- [75] - Pluhař J. a kol.: Nauka o materiálech, SNTL Praha 1989
- [76] - Pluhař J., Puškár A., Koutský J., Macek K., Beneš V.: Fyzikální metalurgie a mezni stavy materiálů, SNTL Praha 1987
- [77] - Vacík J.: Fyzikální chemie, SNTL Praha 1986

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Seznam příloh	Strana 120
-------------------------	-----------------------------------	---------------

43. Seznam příloh

Příloha I - Tabulky s výsledky EPR testů

Příloha II - Fotografie měřicí aparatury

Příloha III - Návrh korozní cely SVÚOM

Příloha IV - Fotografie nové korozní cely

Příloha V - Průběhy teplot povrchu sondy „C“ při různých objemových průtocích chladicí vody:

Příloha V(a) $O = 0,001 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Příloha V(b) $O = 0,00075 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Příloha V(c) $O = 0,0005 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Příloha V(d) $O = 0,00025 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Příloha V(e) $O = 0,00005 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Příloha VI - Tabulka vizuálních hodnocení korozního napadení sondy „C“

Příloha VII - Další materiály používané pro korozní ochranu v FGD

Příloha VIII - Některé výsledné polarizační křivky z EPR testů

Příloha IX - Fotografie struktur vzorků Alloy 625

Příloha X - Fotografie naleptaných struktur po EPR testu

Příloha XI - Fotografie korozní sondy „C“ a jejích povrchů

Příloha XII - Odvození vztahů pro transformaci souřadnic

Příloha CD-ROM 1 - Kompaktní disk se záznamem všech polarizačních křivek (adresář KRIVKY) a naleptaných struktur ve 100 a 500-násobném zvětšení (adresář STRUKTURY).

39. Tabulky s výsledky EPR testů

Tabulka I.1.0 Výsledky EPR testů materiálu Alloy C-276

Vzorek	Tepl. zciti.	Doba zciti.	Reaktivace	Rovn. Pol.	Pasivač. v.	Reaktiv. v.	(Q_r/Q_p)	Velik. zrna	$(Q_r/Q_p)_{GBA}$
Coulombů Coulombů									
2760a	bez	bez	ne	-0,3	0,29	0,006	0,02069	3	1,293103
2760b	bez	bez	ne	-0,268	0,397	0,006	0,015113	3	0,944584
2760c	bez	bez	ne	-0,278	0,307	0,006	0,019544	3	1,221498
2760d	bez	bez	ne	-0,284	0,141	0,006	0,042553	3	2,659574
2762a	900	30h	ano	-0,23	1,011	0,491	0,485658	2,5	36,09673
2762b	900	30h	ano	-0,264	1,164	0,386	0,331615	2,5	24,64744
2762c	900	30h	ano	-0,26	0,613	0,332	0,541599	2,5	40,25456
2762d	900	30h	ano	-0,248	0,881	0,354	0,401816	2,5	29,86516
2766a	650	30h	ano	-0,332	0,356	0,006	0,016854	2	1,489691
2766b	650	30h	ano	-0,258	0,436	0,005	0,011468	2	1,013628
2766c	650	30h	ano	-0,222	0,379	0,005	0,013193	2	1,166073
2766d	650	30h	ano	-0,304	0,789	0,012	0,015209	2	1,344309
2766e	650	30h	ano	-0,296	0,498	0,006	0,012048	2	1,06492
2766f	650	30h	ano	-0,23	0,519	0,006	0,011561	2	1,021831
2767a	650	30min	ano	-0,32	0,319	0,006	0,018809	2,5	1,397971
2767b	650	30min	ano	-0,31	0,519	0,01	0,019268	2,5	1,432089
2767c	650	30min	ano	-0,316	0,477	0,007	0,014675	2,5	1,09073
2767d	650	30min	ano	-0,26	0,59	0,007	0,011864	2,5	0,881827
2768a	800	15h	ano	-0,3	0,397	0,104	0,261965	2,5	19,47065
2768b	800	15h	ano	-0,248	0,539	0,089	0,165121	2,5	12,27266
2768c	800	15h	ano	-0,298	0,462	0,059	0,127706	2,5	9,491778
2768d	800	15h	ano	-0,268	0,579	0,074	0,127807	2,5	9,49928
2769a	800	30min	ano	-0,288	4,374	2,192	0,501143	2,5	37,24769
2769b	800	30min	ano	-0,286	5,348	2,504	0,468212	2,5	34,8001
2769c	800	30min	ano	-0,31	5,42	2,848	0,525461	2,5	39,05514
2769d	800	30min	ano	-0,336	5,787	2,674	0,46207	2,5	34,34357

Tabulka I.2.0 Výsledky EPR testů materiálu Alloy 625

Vzorek	Tepl. zcift.	Doba zcift.	Reaktivace	Rovn. Pot.	Pasivač. v.	Reaktiv. v.	(Q_r/Q_a)	Velik. zrna	$(Q_r/Q_a)_{GBA}$
Coulombů Coulombů									
6250a	bez	bez	ne	-0,24	1,627	0,013	0,00799	7	0,124846
6250b	bez	bez	ne	-0,238	1,487	0,014	0,009415	7	0,147108
6250c	bez	bez	ne	-0,232	0,822	0,002	0,002433	7	0,038017
6250d	bez	bez	ne	-0,226	0,706	0,001	0,001416	7	0,022132
6251a	750	60h	ne	-0,186	1,288	0,003	0,002329	6,5	0,04328
6251b	750	60h	ne	-0,196	1,082	0,002	0,001848	6,5	0,034346
6251c	750	60h	ne	-0,218	0,858	0,002	0,002331	6,5	0,043313
6251d	750	60h	ne	-0,19	6,347	0,006	0,000945	6,5	0,017565
mC/cm ² mC/cm ²									
62521	850	72h	ano	-0,205	2370,13	372,14	0,157012	6,5	2,917506
62522	850	72h	ano	-0,212	2654,9	241,97	0,091141	6,5	1,693522
62524	850	72h	ano	-0,204	2284,98	165,45	0,072408	6,5	1,345432
62525	850	72h	ano	-0,213	2361,62	150,35	0,063664	6,5	1,182962
62531	650	30min	ano	-0,201	2125,02	50,02	0,023539	7	0,367791
62532	650	30min	ano	-0,156	1673,37	10,29	0,006149	7	0,096082
62533	650	30min	ano	-0,196	1634,25	65,32	0,039969	7	0,624522
62535	650	30min	ano	-0,202	1887,41	9,7	0,005139	7	0,080302
62536	650	30min	ano	-0,331	1617,38	7,62	0,004711	7	0,073614
62541	650	30h	ano	-0,2	2347,75	228,68	0,097404	6	2,152342
62542	650	30h	ano	-0,288	2300,63	129,78	0,056411	6	1,246511
62545	650	30h	ano	-0,203	1676,41	102,44	0,061107	6	1,350282
62546	650	30h	ano	-0,203	1761,17	77,92	0,044243	6	0,977648
62547	650	30h	ano	-0,204	1703,91	52,85	0,031017	6	0,685383
62551	800	30min	ano	-0,2	2046,31	105,13	0,051375	7	0,802741
62552	800	30min	ano	-0,124	1962,18	120,29	0,061304	7	0,957879
62553	800	30min	ano	-0,19	1920,99	56,94	0,029641	7	0,46314
62555	800	30min	ano	-0,208	1978,87	68,83	0,034782	7	0,543476
62557	800	30min	ano	-0,202	1584,64	40,57	0,025602	7	0,400032
62558	800	30min	ano	-0,228	1636,6	39,59	0,02419	7	0,377975
62562	800	15h	ano	-0,316	1939,31	9,46	0,004878	7	0,076219
62563	800	15h	ano	-0,26	1934,96	9,47	0,004894	7	0,076471
62565	800	15h	ano	-0,222	1665,27	7,24	0,004348	7	0,067932
62566	800	15h	ano	-0,218	1740,43	16,38	0,009411	7	0,147054
62567	800	15h	ano	-0,302	1763,3	9,08	0,005149	7	0,08046
62568	800	15h	ano	-0,26	1679,6	6,64	0,003953	7	0,061771

Tabulka I.3.0 Výsledek EPR testů materiálu Alloy 825

Vzorek	Tepl. zcift.	Doba zcift.	Reaktivace	Rovn. Pot.	Pasivač. v	Reaktiv. v.	(Q_r/Q_d)	Velik. zrna	$(Q_r/Q_d)_{GBA}$
					mC/cm ²	mC/cm ²			
82501	bez	bez	ne	-0,286	214,99	0,33	0,001535	6,5	0,028522
82503	bez	bez	ne	-0,24	82,09	0,21	0,002558	6,5	0,047534
82504	bez	bez	ne	-0,278	244,99	0,95	0,003878	6,5	0,072053
82505	bez	bez	ne	-0,299	249,07	1,18	0,004738	6,5	0,088032
82506	bez	bez	ne	-0,251	177,84	0,49	0,002755	6,5	0,051197
82511	650	15h	ano	-0,236	93,39	3,39	0,036299	6	0,802111
82512	650	15h	ano	-0,254	125,76	3,38	0,026877	6	0,593894
82513	650	15h	ano	-0,241	127,48	3,2	0,025102	6	0,554681
82514	650	15h	ano	-0,241	109,32	4,26	0,038968	6	0,861083
82515	650	15h	ano	-0,24	68,26	1,73	0,025344	6	0,560035
82516	650	15h	ano	-0,258	98,08	2,47	0,025184	6	0,556483
82517	650	15h	ano	-0,258	114,02	2,58	0,022628	6	0,500004
82521	800	15h	ne	-0,231	108,42	0,18	0,00166	6,5	0,030849
82522	800	15h	ne	-0,248	136,86	0,22	0,001607	6,5	0,029869
82523	800	15h	ne	-0,244	129,92	0,19	0,001462	6,5	0,027174
82524	800	15h	ne	-0,268	148,14	0,27	0,001823	6,5	0,033866
82525	800	15h	ne	-0,28	104,52	0,23	0,002201	6,5	0,040889
82526	800	15h	ne	-0,253	145,65	0,29	0,001991	6,5	0,036997
82527	800	15h	ne	-0,258	168,08	0,25	0,001487	6,5	0,027638
82531	650	30min	ne	-0,237	129,14	0,22	0,001704	6,5	0,031655
82532	650	30min	ne	-0,244	157,87	0,23	0,001457	6,5	0,027071
82533	650	30min	ne	-0,242	164,26	0,26	0,001583	6,5	0,029412
82534	650	30min	ne	-0,241	144,67	0,3	0,002074	6,5	0,038532
82535	650	30min	ne	-0,262	175,71	0,27	0,001537	6,5	0,028553
82536	650	30min	ne	-0,246	150,38	0,25	0,001662	6,5	0,030891
82541	800	30min	ne	-0,228	80,1	0,45	0,005618	6,5	0,10439
82542	800	30min	ne	-0,251	120,92	0,36	0,002977	6,5	0,05532
82543	800	30min	ne	-0,246	141,92	0,32	0,002255	6,5	0,041897
82544	800	30min	ne	-0,245	147,1	0,33	0,002243	6,5	0,041685
82545	800	30min	ne	-0,232	92,84	0,42	0,004524	6,5	0,08406
82546	800	30min	ne	-0,246	134,93	0,33	0,002446	6,5	0,045445
82547	800	30min	ne	-0,247	154,21	0,33	0,00214	6,5	0,039763
82551	650	30h	ano	-0,25	119,28	3,2	0,026828	6	0,592813
82552	650	30h	ano	-0,244	142,95	2,51	0,017559	6	0,387994
82553	650	30h	ano	-0,228	134,75	2,13	0,015807	6	0,34929
82554	650	30h	ano	-0,26	134,68	1,73	0,012845	6	0,283843
82555	650	30h	ano	-0,248	122,15	1,48	0,012116	6	0,267734
82556	650	30h	ano	-0,245	100,74	1,44	0,014294	6	0,315861

Tabulka I.4.0 Výsledky EPR testů vzorků materiálu Alloy 59

Vzorek	Tepł. zciti.	Doba zciti.	Reaktivace	Rovn. Pot.	Pasivač. v.	Reaktiv. v.	(Q_i/Q_a)	Velik. zrna	$(Q_i/Q_a)_{GEA}$
Coulombů Coulombů									
5900a	bez	bez	ne	-0,322	0,47	0,006	0,012766	3,5	0,670928
5900b	bez	bez	ne	-0,29	0,7	0,007	0,01	3,5	0,52556
5900c	bez	bez	ne	-0,31	0,353	0,007	0,01983	3,5	1,042187
5900d	bez	bez	ne	-0,262	0,457	0,006	0,013129	3,5	0,690013
5900e	bez	bez	ne	-0,292	1,001	0,013	0,012987	3,5	0,682546
5900f	bez	bez	ne	-0,172	0,512	0,009	0,017578	3,5	0,923836
mC/cm ² mC/cm ²									
5901a	750	10h	ano	-0,302	0,365	0,008	0,021918	3	1,369863
5901b	750	10h	ano	-0,278	0,812	0,054	0,066502	3	4,156404
5901c	750	10h	ano	-0,288	0,859	0,079	0,091967	3	5,747963
5901d	750	10h	ano	-0,312	0,905	0,031	0,034254	3	2,140884
5901e	750	10h	ano	-0,274	0,483	0,024	0,049689	3	3,10559
Coulombů Coulombů									
59011	750	10h	ano	-0,308	865,92	25,66	0,029633	3	1,852076
59012	750	10h	ano	-0,291	838,55	20,43	0,024363	3	1,522718
59013	750	10h	ano	-0,276	1050	22,2	0,021143	3	1,321429
59014	750	10h	ano	-0,253	1092,16	19,19	0,017571	3	1,098168
Coulombů Coulombů									
5902a	800	30min	ano	-0,282	0,156	0,006	0,038462	3,5	2,021386
5902b	800	30min	ano	-0,236	0,342	0,007	0,020468	3,5	1,075708
5902c	800	30min	ano	-0,24	0,281	0,006	0,021352	3,5	1,122193
5902d	800	30min	ano	-0,236	0,326	0,007	0,021472	3,5	1,128504
Coulombů Coulombů									
5903a	900	30h	ano	-0,272	0,763	0,072	0,094364	3	5,897772
5903b	900	30h	ano	-0,266	0,827	0,05	0,060459	3	3,778718
5903c	900	30h	ano	-0,222	0,709	0,053	0,074753	3	4,672073
5903d	900	30h	ano	-0,228	0,791	0,069	0,087231	3	5,45196
5903e	900	30h	ano	-0,24	0,387	0,032	0,082687	3	5,167959
5903f	900	30h	ano	-0,232	0,496	0,028	0,056452	3	3,528226
Coulombů Coulombů									
5904a	800	20h	ano	-0,276	0,75	0,059	0,078667	3,5	4,134407
5904b	800	20h	ano	-0,27	0,808	0,061	0,075495	3,5	3,96772
5904c	800	20h	ano	-0,256	0,369	0,027	0,073171	3,5	3,845563
5904d	800	20h	ano	-0,246	0,501	0,028	0,055888	3,5	2,937263
5904e	800	20h	ano	-0,274	1,019	0,07	0,068695	3,5	3,610326
5904f	800	20h	ano	-0,224	0,847	0,056	0,066116	3,5	3,474779
5904g	800	20h	ano	-0,238	0,948	0,055	0,058017	3,5	3,049137

Vzorek	Tepl. zciti	Doba zciti	Reaktivace	Rovný Pot.	Pasiv. v.	Reaktiv. v.	(Q/Q_p)	Velik. zrna	$(Q/Q_p)_{GBL}$
Coulombů Coulombů									
5909a	650	30h	ne	-0,308	0,453	0,006	0,013245	3	0,827815
5909b	650	30h	ne	-0,278	0,626	0,006	0,009585	3	0,599042
5909c	650	30h	ne	-0,282	0,315	0,006	0,019048	3	1,190476
5909d	650	30h	ne	-0,272	0,412	0,006	0,014563	3	0,910194
mC/cm ² mC/cm ²									
59091	650	30h	ne	-0,295	758,76	15,95	0,021021	3	1,313821
59095	650	30h	ne	-0,299	554,99	8,08	0,014559	3	0,909926
59096	650	30h	ne	-0,281	676,01	6,79	0,010044	3	0,627764

Tabulka I.5.0 Výsledky EPR testů materiálu Alloy 31

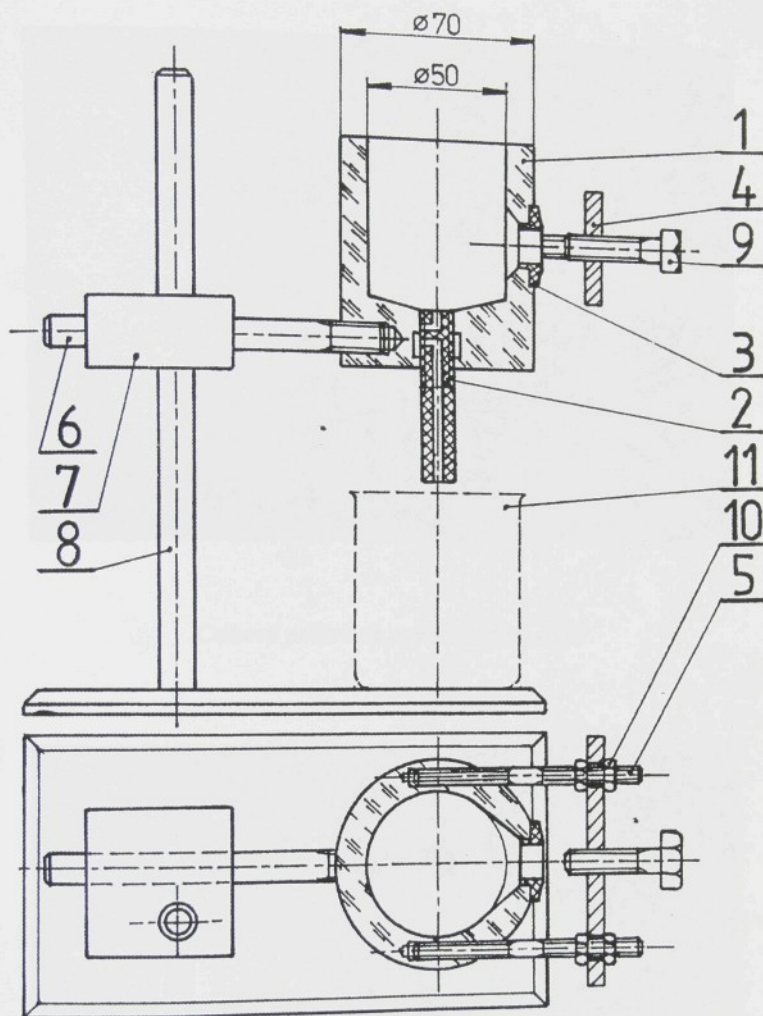
Vzorek	Tep. zciti.	Doba zciti.	Reaktivace	Rovn. Pot.	Pasivač v	Reaktiv. v.	(Q_r/Q_p)	Velik. zrna	$(Q_r/Q_p)_{GBA}$
					mC/cm ²	mC/cm ²			
31001	bez	bez	ne	-0,262	954,15	3,47	0,003637	3	0,227297
31002	bez	bez	ne	-0,266	829,09	2,66	0,003208	3	0,200521
31003	bez	bez	ne	-0,363	803,12	2,75	0,003424	3	0,214009
31004	bez	bez	ne	-0,258	721,99	2,77	0,003837	3	0,239789
31005	bez	bez	ne	-0,379	775,06	2,92	0,003767	3	0,235466
31007	bez	bez	ne	-0,333	752,09	2,29	0,003045	3	0,190303
31008	bez	bez	ne	-0,372	771,6	2,87	0,00372	3	0,232471
31009	bez	bez	ne	-0,372	765,08	2,7	0,003529	3	0,220565
Coulombů Coulombů									
3101a	650	30h	ano	-0,3	0,709	0,01	0,014104	3	0,881523
3101b	650	30h	ano	-0,3	0,77	0,008	0,01039	3	0,649351
3101c	650	30h	ano	-0,298	0,716	0,008	0,011173	3	0,698324
					mC/cm ²	mC/cm ²			
31011	650	30h	ano	-0,264	1080,95	20,85	0,019289	3	1,205537
31012	650	30h	ano	-0,325	981,16	18,17	0,018519	3	1,157431
31013	650	30h	ano	-0,266	857,21	15,82	0,018455	3	1,153451
31014	650	30h	ano	-0,271	890,45	14,9	0,016733	3	1,04582
31021	800	30min	ne	-0,187	20,5	0,96	0,046829	3	2,926829
31022	800	30min	ne	-0,188	21,27	0,68	0,03197	3	1,998119
31024	800	30min	ne	-0,206	16,53	0,82	0,049607	3	3,100423
31025	800	30min	ne	-0,188	21,16	0,72	0,034026	3	2,126654
31026	800	30min	ne	-0,189	20,75	0,72	0,034699	3	2,168675
31028	800	30min	ne	-0,187	20,38	0,66	0,032385	3	2,024043
31029	800	30min	ne	-0,192	20,38	0,69	0,033857	3	2,116045
3102A	800	30min	ne	-0,19	20,3	0,69	0,03399	3	2,124384
Coulombů Coulombů									
3103a	800	15h	ano	-0,3	1,251	0,882	0,705036	2,5	52,40211
3103b	800	15h	ano	-0,304	1,727	0,866	0,501448	2,5	37,27032
3103c	800	15h	ano	-0,306	1,372	0,867	0,631924	2,5	46,96805
3103d	800	15h	ano	-0,304	1,787	0,768	0,429771	2,5	31,94289
3104a	650	10h	ano	-0,306	1,204	0,012	0,009967	3	0,622924
3104b	650	10h	ano	-0,302	1,012	0,008	0,007905	3	0,494071
3104c	650	10h	ano	-0,306	0,76	0,007	0,009211	3	0,575658
3104d	650	10h	ano	-0,308	0,735	0,007	0,009524	3	0,595238



Celkový pohled na měřící aparaturu spolu s korozní celou pro EPR testy niklových slitin



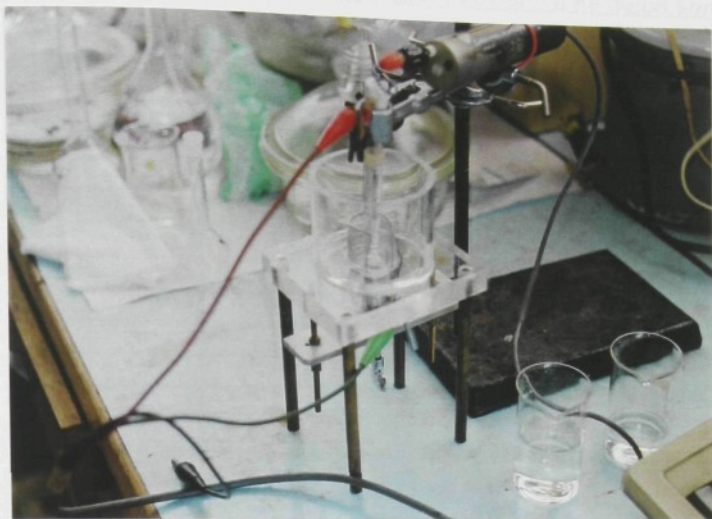
Detail měřící aparatury : Vlevo - počítač Apple II s monitorem
Vpravo - Potentiostat/Galvanostat MODEL 173 (EG+G)
a tiskárna EPSON FX 80



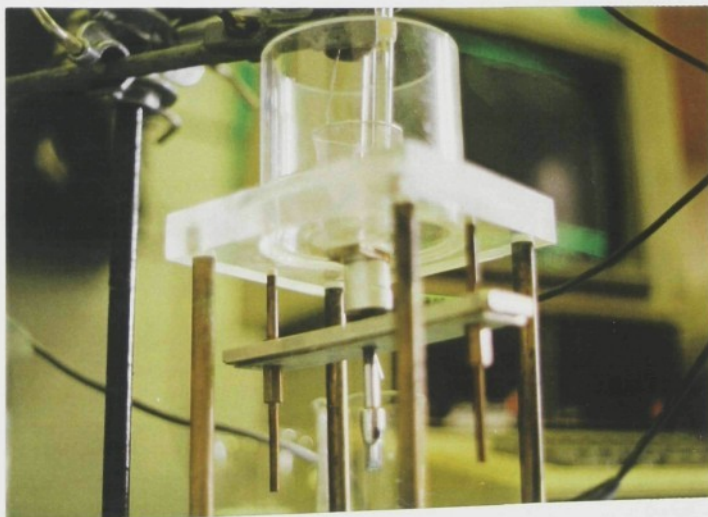
Nákres korozní cely s bočním upínáním vzorku a spodní výpustí elektrolytu, která byla navržena pracovníky SVÚOM:

- 1 - Nádobka (PMMA)
- 2 - Uzávěr (PMMA)
- 3 - Těsnění (PTFE)
- 4 - Opěrná deska (Al-slitina)
- 5 - Stavěcí šroub (Mosaz)
- 6 - Rameno (Ocel)

- 7 - Laboratorní klema (PE)
- 8 - Laboratorní stojan (Ocel)
- 9 - Upínací šroub (Mosaz)
- 10 - Matice (Mosaz)
- 11 - Laboratorní kádinka

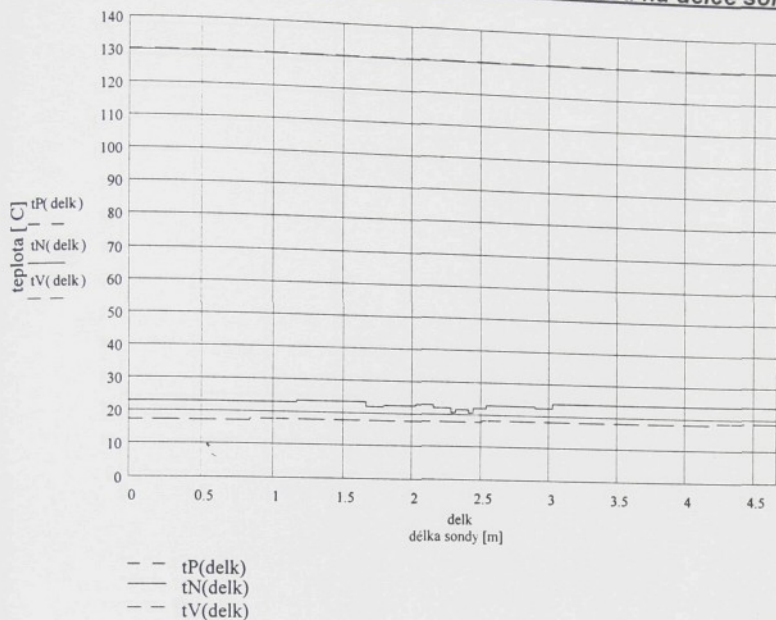


Celkový pohled na novou korozní celu



Pohled na upínání vzorku ke korozní cele

Grafické znázornění průběhů teplot v závislosti na délce sondy:



Legenda:

tP(delk) - konstantní teplota spalín
tN(delk) - průběh teploty na povrchu
tV(delk) - průběh teploty chladicí vody

Objemový průtok:

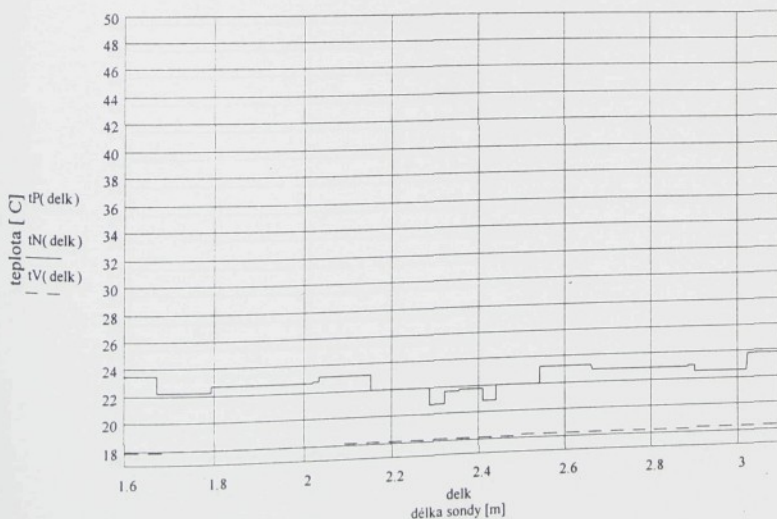
$$O = 0.001 \quad [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$$

tN(delk) - Teplota povrchu sondy:

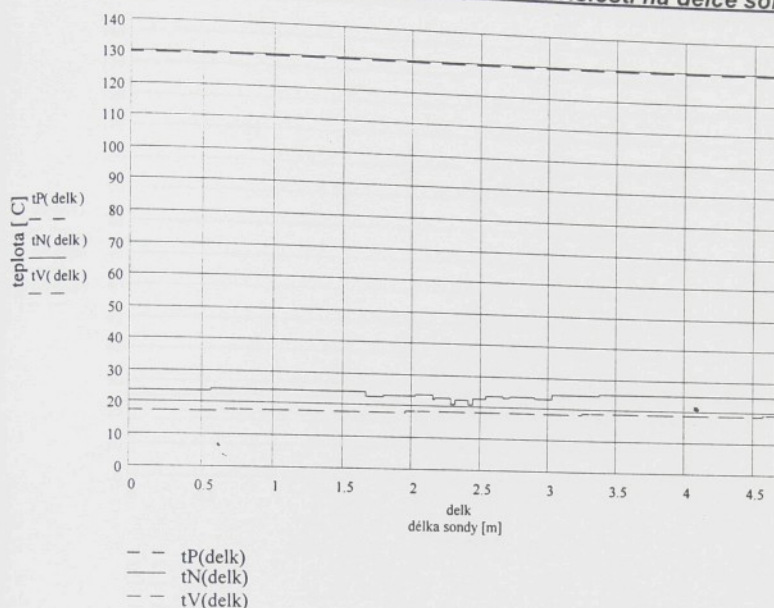
Na vstupu: $tN(0) = 23.09914 \text{ } [^{\circ}\text{C}]$

Na výstupu: $tN(4.6905) = 24.34421 \text{ } [^{\circ}\text{C}]$

Znázornění průběhů teplot ve zvětšení (výřez z grafu):



Grafické znázornění průběhů teplot v závislosti na délce sondy:



Legenda:

tP(delk) - konstantní teplota spalin
tN(delk) - průběh teploty na povrchu
tV(delk) - průběh teploty chladicí vody

Objemový průtok:

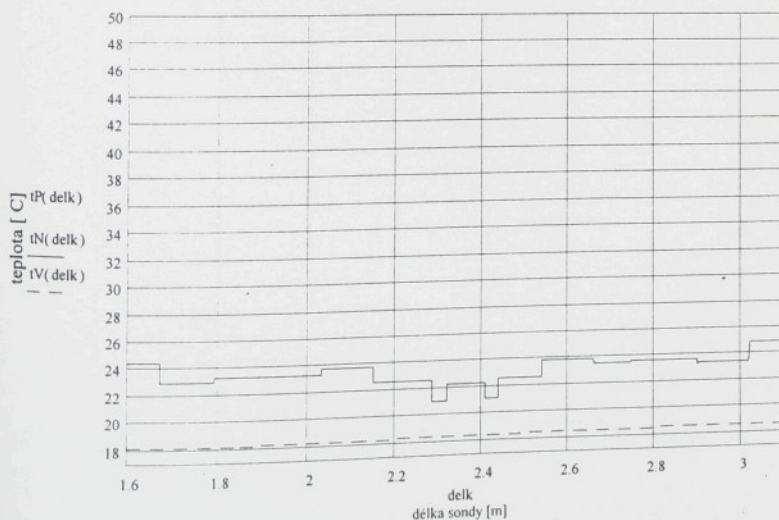
$$O = 0.00075 \text{ [m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$$

tN(delk) - Teplota povrchu sondy:

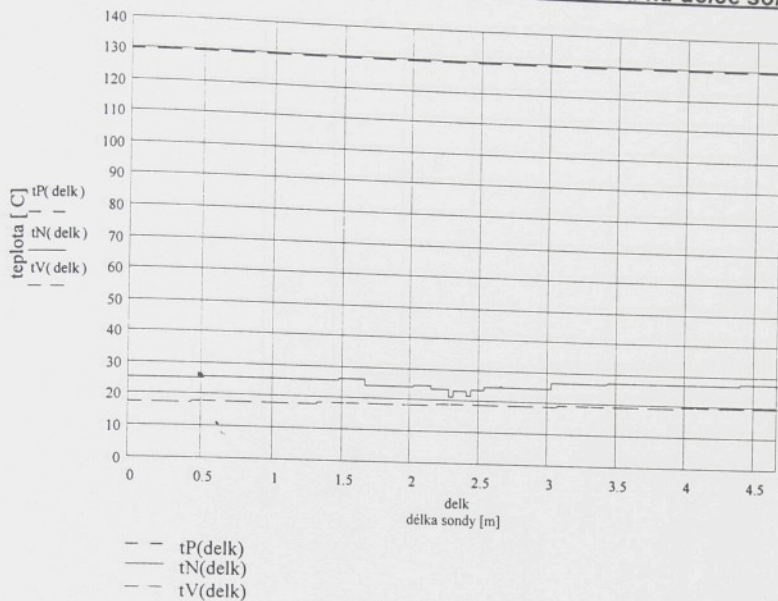
Na vstupu: $tN(0) = 23.86289 \text{ [}^\circ\text{C]}$

Na výstupu: $tN(4.6905) = 25.49432 \text{ [}^\circ\text{C]}$

Znázornění průběhů teplot ve zvětšení (výřez z grafu):



Grafické znázornění průběhů teplot v závislosti na délce sondy:



Legenda:

tP(delk) - konstantní teplota spalin
tN(delk) - průběh teploty na povrchu
tV(delk) - průběh teploty chladicí vody

Objemový průtok:

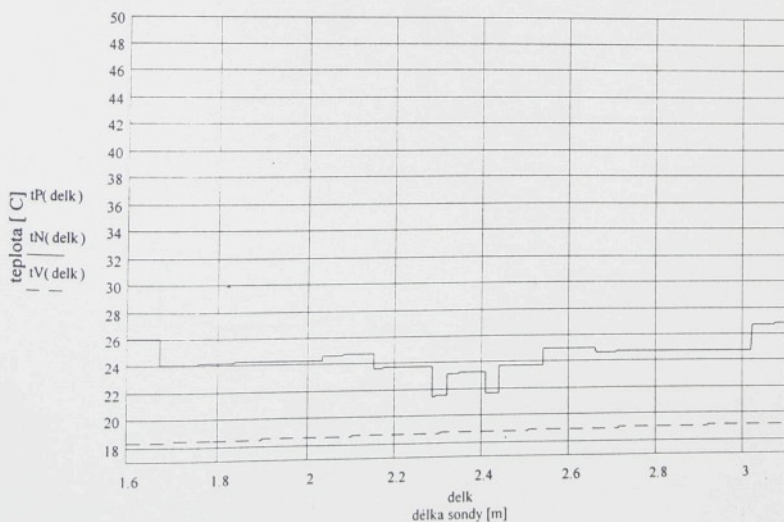
$$O = 0.0005 \text{ [m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$$

tN(delk) - Teplota povrchu sondy:

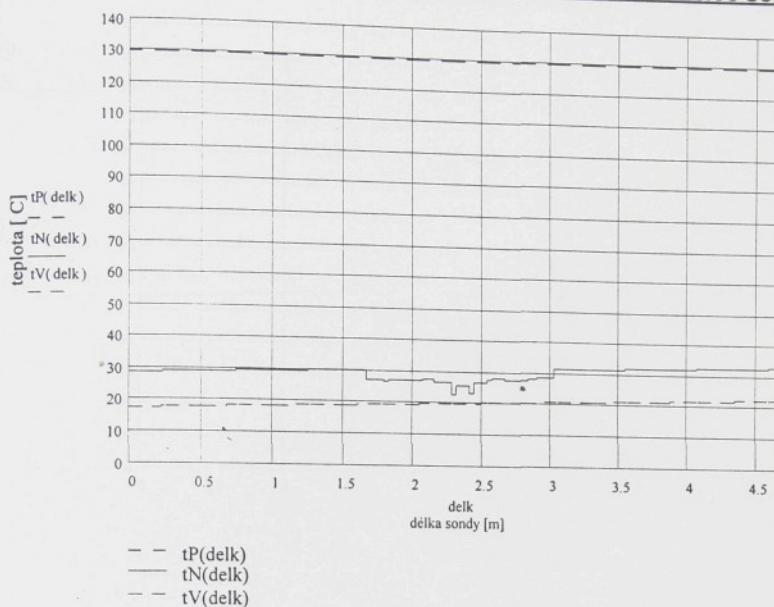
Na vstupu: $tN(0) = 25.25053 \text{ [}^\circ\text{C]}$

Na výstupu: $tN(4.6905) = 27.61537 \text{ [}^\circ\text{C]}$

Znázornění průběhů teplot ve zvětšení (výřez z grafu):



Grafické znázornění průběhů teplot v závislosti na délce sondy:



Legenda:

tP(delk) - konstantní teplota spalín
tN(delk) - průběh teploty na povrchu
tV(delk) - průběh teploty chladicí vody

Objemový průtok:

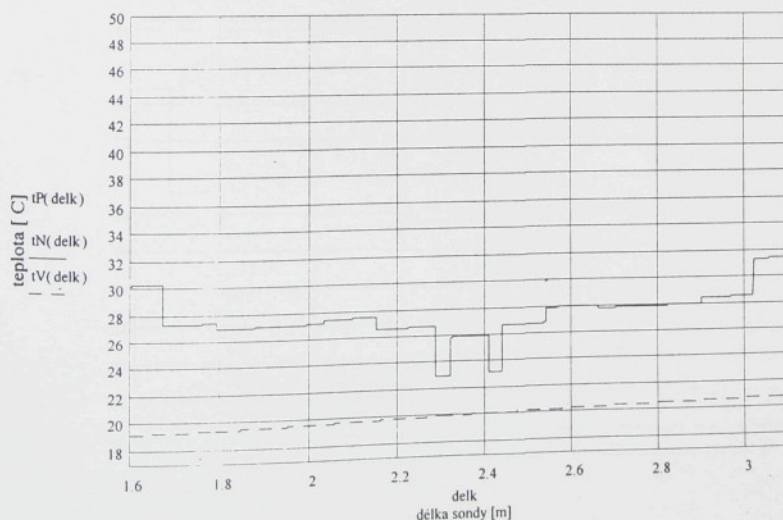
$$O = 0.00025 \text{ [m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$$

tN(delk) - Teplota povrchu sondy:

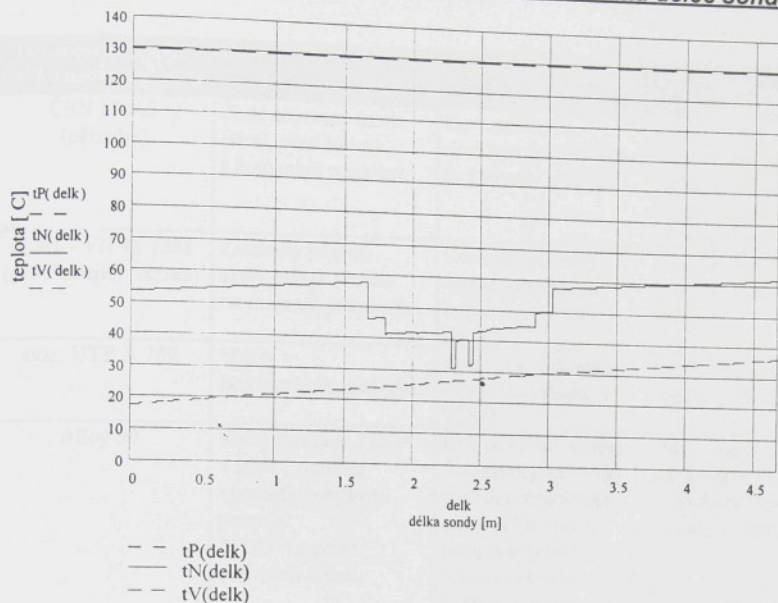
Na vstupu: $tN(0) = 28.69761 \text{ [}^\circ\text{C]}$

Na výstupu: $tN(4.6905) = 32.90893 \text{ [}^\circ\text{C]}$

Znázornění průběhů teplot ve zvětšení (výřez z grafu):



Grafické znázornění průběhů teplot v závislosti na délce sondy:



Legenda:

tP(delk) - konstantní teplota spalin
tN(delk) - průběh teploty na povrchu
tV(delk) - průběh teploty chladicí vody

Objemový průtok:

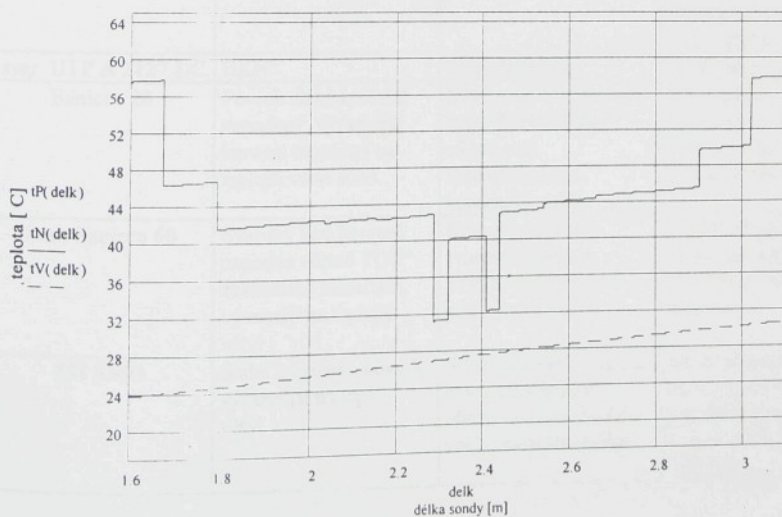
$$O = 0.00005 \text{ [m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$$

tN(delk) - Teplota povrchu sondy:

Na vstupu: $tN(0) = 53.27363 \text{ [}^\circ\text{C]}$

Na výstupu: $tN(4.6905) = 62.19008 \text{ [}^\circ\text{C]}$

Znázornění průběhů teplot ve zvětšení (výřez z grafu):



Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Přílohová část	Příloha VI
-------------------------	------------------------------------	---------------

Tabulka vizuálních hodnocení korozního napadení sondy „C“:

Označení materiálu vzorku nebo svar. spoje	Vizuální hodnocení		
	Ke 4. 11. 1997	Ke 31. 3. 1998	Ke 28. 4. 1999
ČSN 17246 (příruba)	Žluté zbarvená úsada (sira), silné nánosy s korozními produkty.	Červené nánosy, silné korozní produkty, pod nánosy je koroze.	Silně lpící černohnědé nánosy, místně žluté nánosy. Silné korozní napadení, svarový kov ze strany příruby podkorod.
17381 - VN 41 7381 (prodlužující trubka)	Zmatnělý povrch, slabý průnik koroze na rozhraní se swarem.	Červené, místně žlutozelené nánosy, korozně napadený povrch.	Silně korozně napadený povrch, výraznější na teplé větví.
svar: UTP A 759	*BKN = Bez korozního napadení	Průnik na rozhraní se swarem zasahující do TOO*.	Podkorodování svarového spoje ze strany 17 381.
Alloy 59	Slabé napadení TOO* v šířce 1 mm bez výrazného napadení povrchu. *TOO = tepelně ovlivněná oblast.	Červenohnědé nánosy. Pod nánosy naleptání povrchu, směrem ke svaru A759 místně naleptané plošky. Směrem ke svaru A 776 naleptané hrany svarového kovu.	Silně naleptaný povrch, důlkový reliéf, řádkovité uspořádání rovnoběžné s osou trubky.
svar: UTP A 776	BKN*	Naleptaný svarový kov.	Slabě naleptaný bez výraznějšího korozního napadení.
Alloy 31	Povrch slabě naleptán, výrazné naleptání TOO*.	Červenohnědé nánosy, silně naleptaný povrch.	Červenohnědé nánosy, silně naleptaný povrch, důlkový reliéf, řádkovité uspořádání rovnoběžné s osou trubky.
svar: UTP A 3127 LC	BKN*	Silně naleptaný	Silně naleptaný
Sanicro 28	Povrch slabě korozně napadený, výraznější korozní napadení na teplejší větví sond.	Silně naleptaný povrch, stopy šterbinového efektu pod shromažďovací korozního media.	Silně naleptaný povrch, výraznější na teplé větví, důlkový reliéf v řádkovitém uspořádání.
svar: Sanicro 60	Svarový kov korozně napaden včetně TOO* základního materiálu, výraznější na teplejší větví.	Korozní napadení svarového kovu a TOO*, oboustranně podkorodováno.	Silné podkorodování svarového spoje ze strany 254 SMO, výraznější na teplé větví.
254 SMO	Slabě napadený povrch, výraznější na teplé větví.	Silně naleptaný povrch, stopy šterbinového efektu pod shromažďo- vací korozního media.	Silně naleptaný povrch, důlkový reliéf, řádkovité uspořádání rovnoběžné s osou trubky zejména na teplé větví.

Martin Opa TUL - KMT	DISERTAČNÍ PRÁCE Přílohová část	Příloha VI
-------------------------	------------------------------------	---------------

Označení materiálu vzorku nebo svar. spoje	Vizuální hodnocení		
	Ke 4. 11. 1997	Ke 31. 3. 1998	Ke 28. 4. 1999
svar: 25.22.2.LMn	Korozní napadení svarového spoje s výrazným průnikem v TOO*, výrazněji na teplé větvi.	Koroze svarového kovu, oboustranné korozní napadení.	Výrazná koroze svarového kovu, podkorodování výraznější na teplé větvi.
2 RE 69	Silně zkorodovaný povrch s větší intenzitou na teplé větvi se zmenšením průměru trubky až o 1mm.	Silně zkorodovaný povrch, štěrbinový efekt pod shromažďovači korozního media.	Velmi silně zkorodovaný povrch, výraznější na teplé větvi, štěrbinový efekt pod shromažďovači korozního media.
svar: 25.10.4.L	Korozní napadení svarového spoje včetně TOO* základních materiálů	Koroze svarového kovu oboustranná, v TOO* napadení směrem k SAF 2205	Opravený svarový spoj velmi silně zkorodovaný, výraznější na teplé větvi.
SAF 2205	Modré zbarvení povrchu. Korozní napadení na studené větvi, výrazně po vlákněch dvoufázové struktury.	Silně korodovaný povrch, štěrbinový efekt pod shromažďovačem korozního media.	Silně korozně napadený povrch, zesílené hluboce vyleptané brázdy ve směru osy trubky, hlubší podkorodování.
svar: UTP A 6222 Mo	BKN*, podkorodován ze strany oceli SAF 2205.	podkorodovaný svarový kov ze strany SAF 2205	Silně podkorodovaný svar oboustranně u Alloy 625 perforace na rozhraní svarový kov-základní materiál.
Alloy 625	BKN*	Naleptaný povrch pod nánosy.	Silně naleptaný povrch, důlkový reliéf s řádkovitým uspořádáním rovnoběžné s osou trubky.

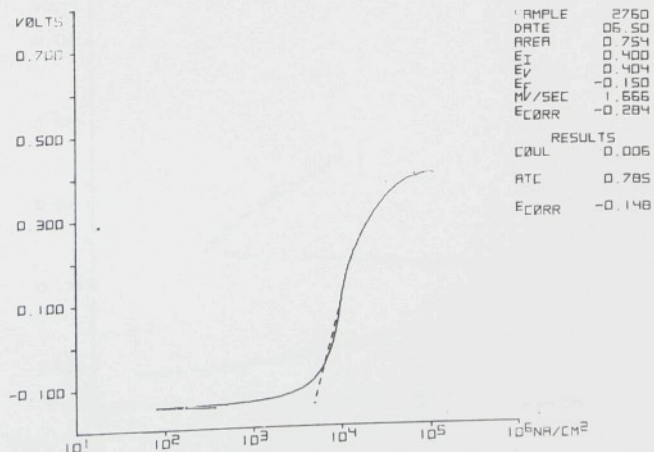
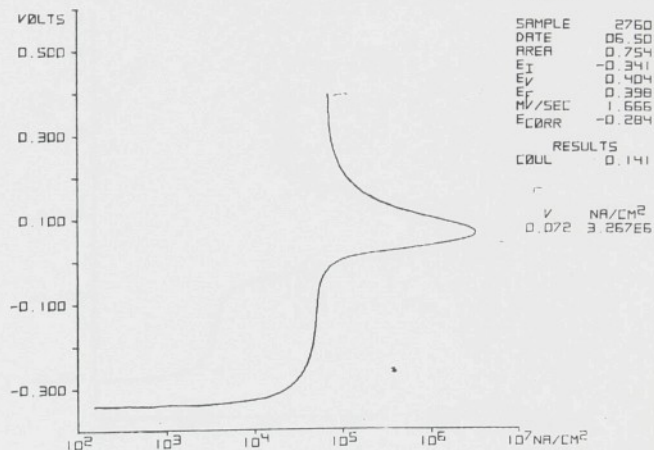
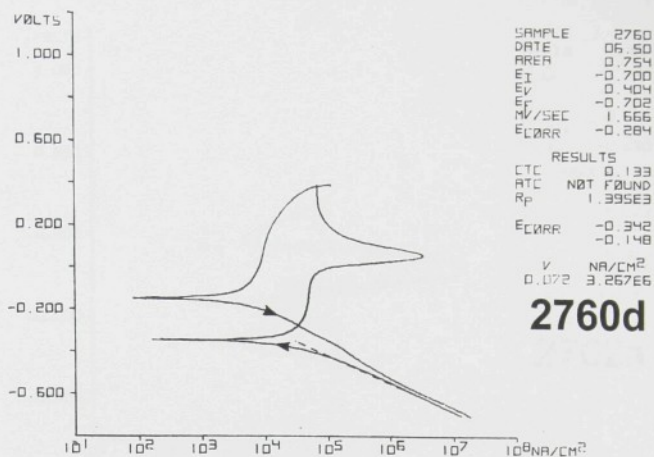
*BKN = Bez korozního napadení

*TTO = Tepelně ovlivněná oblast

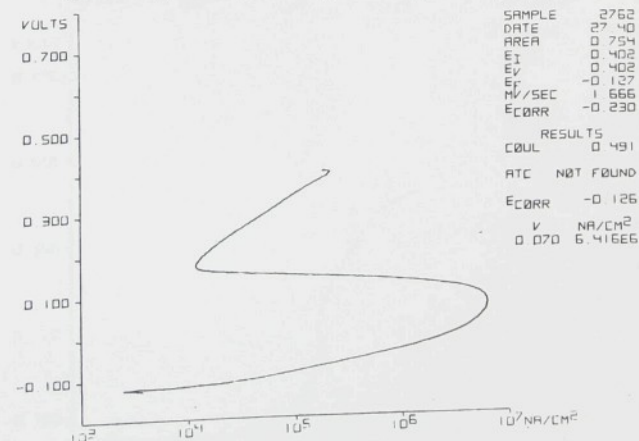
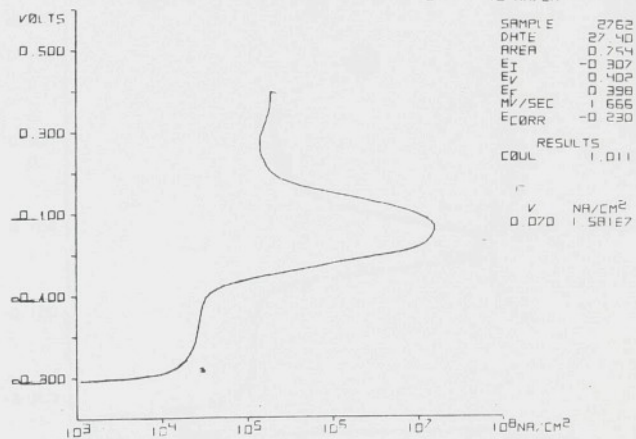
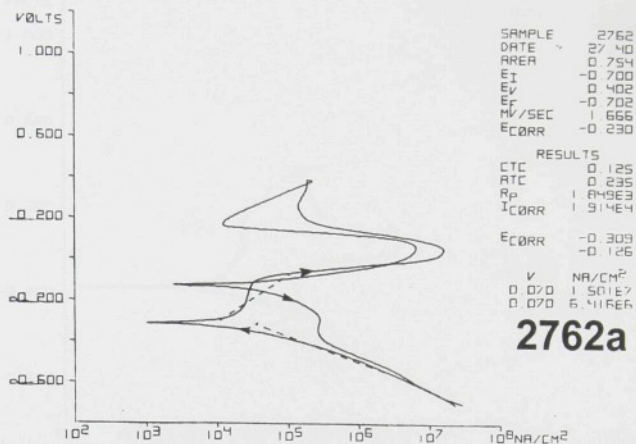
Tabulky chemických složení dalších korozivzdorných materiálů používaných pro konstrukce odsiřovacích zařízení:

Materiál Složení	Type 316L	Type 317 LM	Type 1713 LCN	Type 1812 LC	Alloy 904L	Alloy 926	Alloy G-3	Alloy C-22
Cr	16,0-18,0	19,0	18,0	16,5-18,5	19,0-23,0	20,0-21,0	21,5-23,5	22,0
Ni	10,0-14,0	16,0	13,0	12,0-15,0	23,0-28,0	24,5-25,5	zbytek	56,0
Mn	≤ 2,0			≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 0,50
Si	≤ 1,0			≤ 1,0	≤ 1,0	≤ 0,5	≤ 1,0	≤ 0,08
Mo	2,0-3,0	4,5	4,5	2,5-3,0	4,0-5,0	6,0-8,0	6,0-8,0	13,0
Cu					1,0-2,0	0,8-1,0	1,5-2,5	
Fe	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek	18,0-21,0	≤ 3,0
S				0,03	≤ 0,030	≤ 0,005	≤ 0,03	
P				0,045	≤ 0,045	≤ 0,030	≤ 0,04	
C	≤ 0,03	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,02	≤ 0,05	≤ 0,015	≤ 0,01
N		0,15	0,16			0,18-0,20		
Al				-				
Co							≤ 5	2,5
V								≤ 0,35
W				-			≤ 1,5	3,0
Ti				-				
Nb/Ta							Nb 0,2-0,5	
Další značení			W.Nr. 1.4439	ČSN 17350 1.4435	Cronifer 1925 LC	Cronifer 1925 hMo		

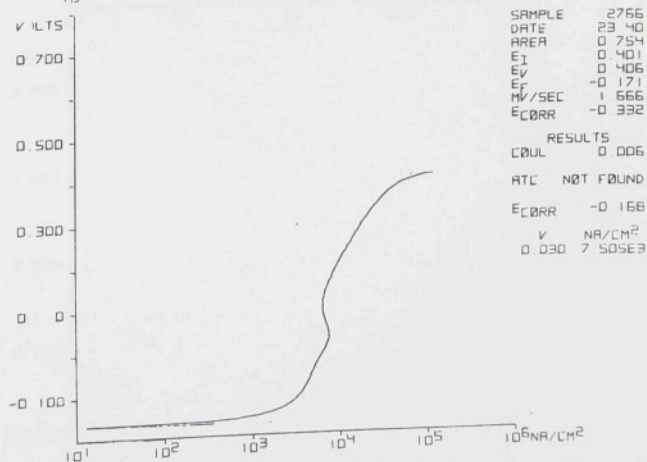
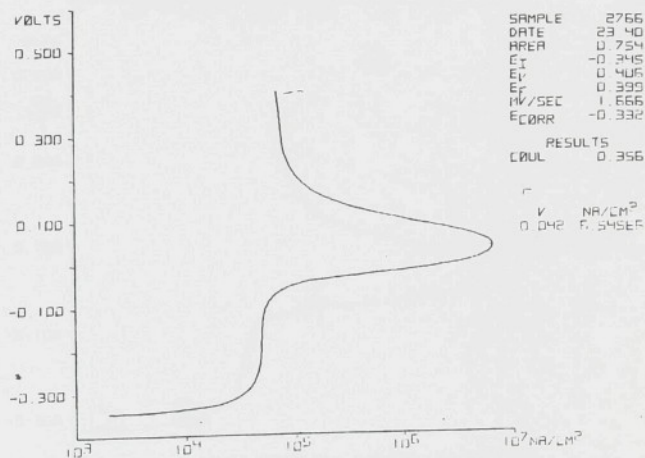
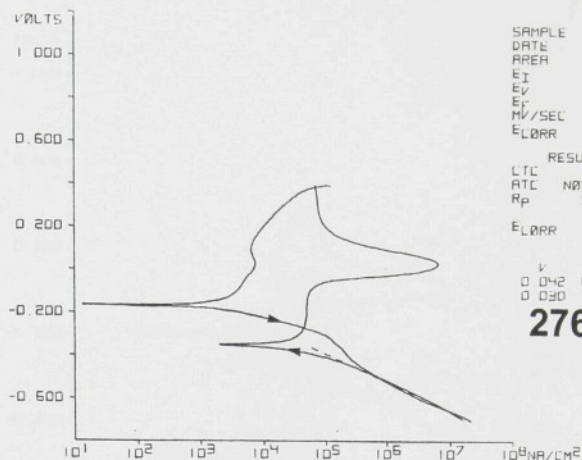
Materiál Složení	Alloy C-4	Alloy G-30	Alloy G	Uranus 26	Uranus SB8	Avesta 654 SMO	Sandvik SAF 2507	Sandvik 2RK65
Cr	14,5-17,5	28,0-31,5	23	21	26	24,0	25	19,5
Ni	zbytek	zbytek	zbytek	25	26	22,0	7	24,5
Mn	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,0	≤ 1,0			
Si	≤ 0,05	≤ 0,8	≤ 1,0	≤ 0,3	≤ 0,1			
Mo	14,0-17,0	4,0-6,0	6,5	6,5	5,0	7,3	4	4,1
Cu		1,0-2,4	1,0	1,0	1,5			
Fe	≤ 3,0	13,0-17,0	19,0					
S	≤ 0,010	≤ 0,02	≤ 0,03					
P	≤ 0,020	≤ 0,04	≤ 0,04					
C	≤ 0,009	≤ 0,03	≤ 0,05	≤ 0,01	≤ 0,01	0,01	≤ 0,03	≤ 0,02
N				0,2	0,3	0,5	0,3	
Al								
Co	2,0							
V								
W								
Ti	0,7							
Nb/Ta		0,3-1,5	2,1 Nb					
Další značení								



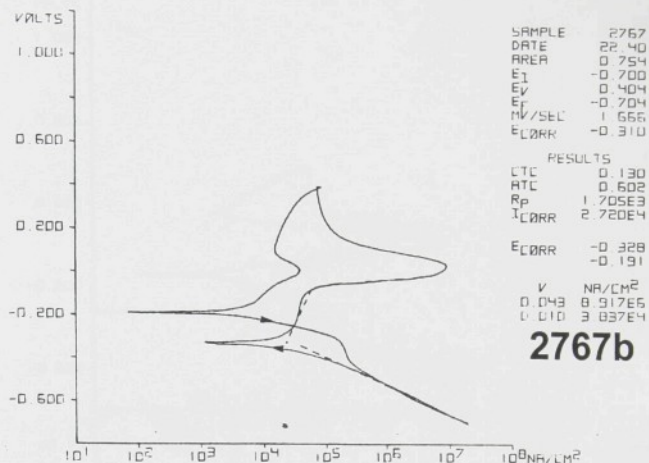
Obr. VIII.1
Alloy C-276
Nezcitlivěno



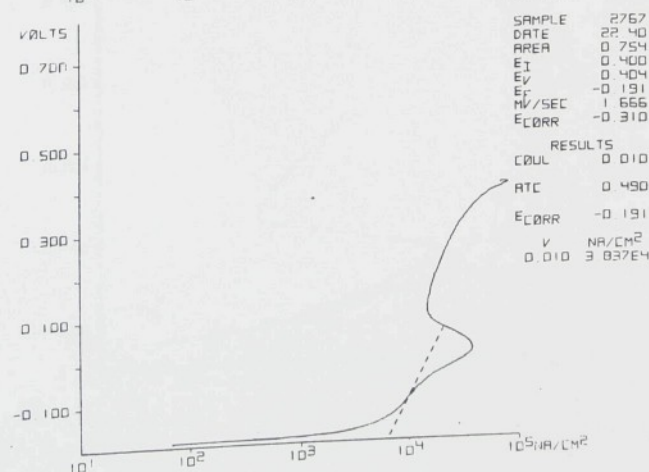
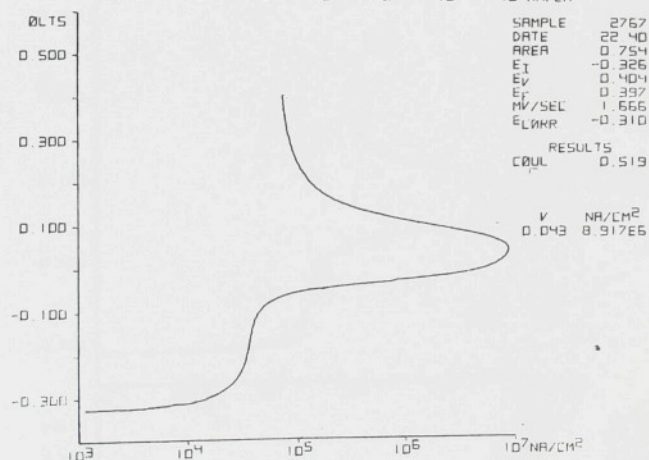
Obr. VIII.2
Alloy C-276
900 °C
30 hodin



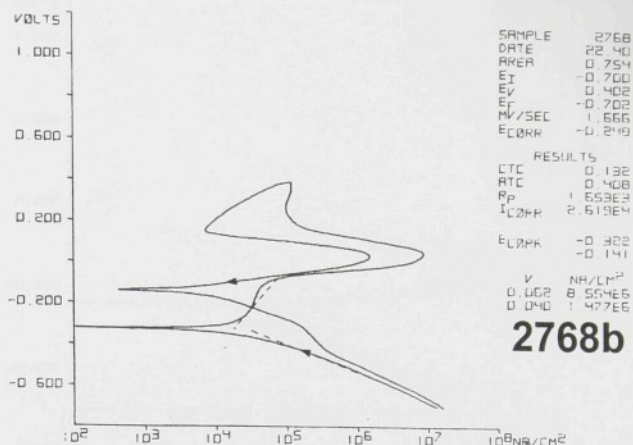
Obr. VIII.3
Alloy C-276
650 °C
30 hodin



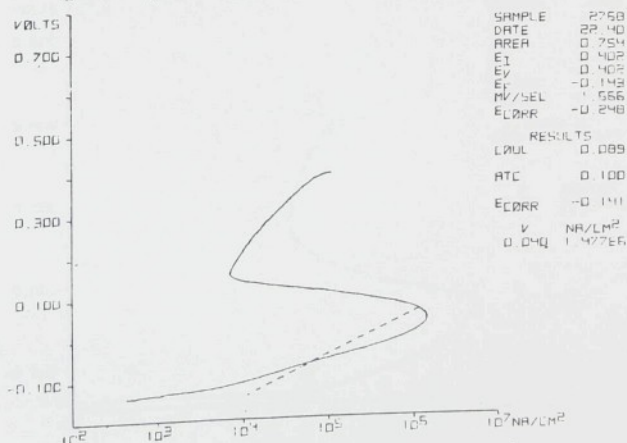
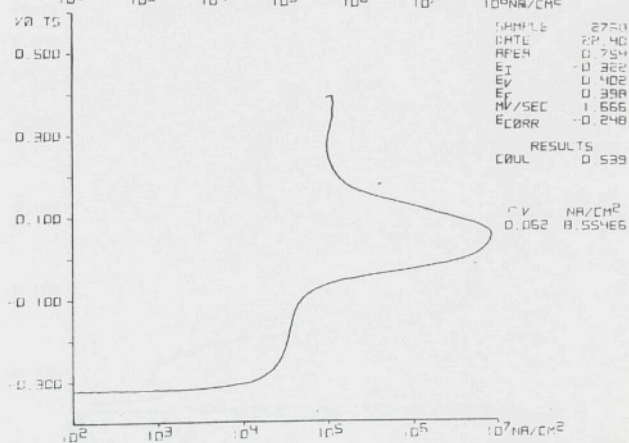
2767b



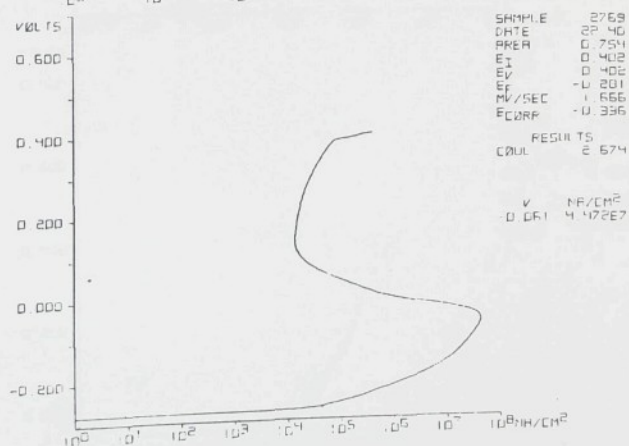
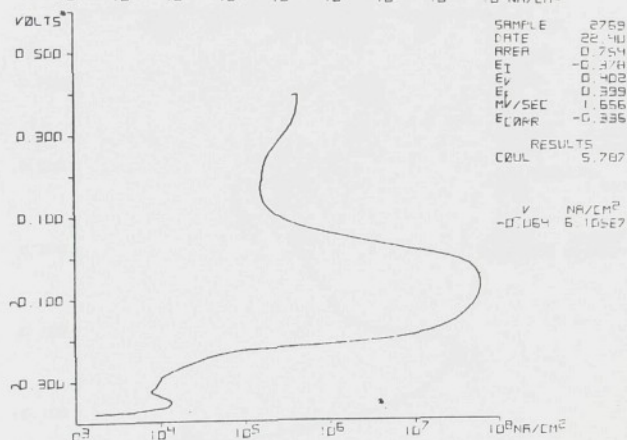
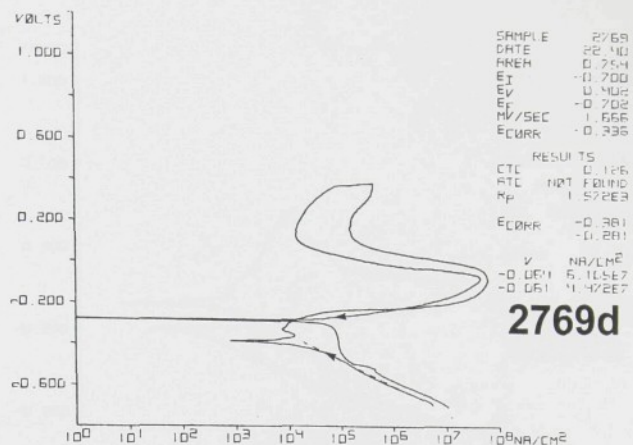
Obr. VIII.4
Alloy C-276
650 °C
30 minut



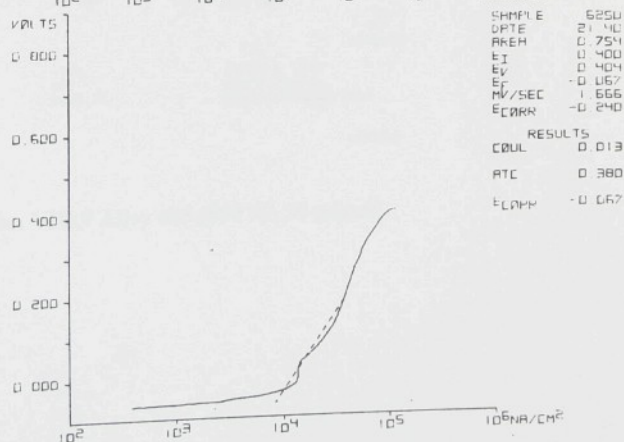
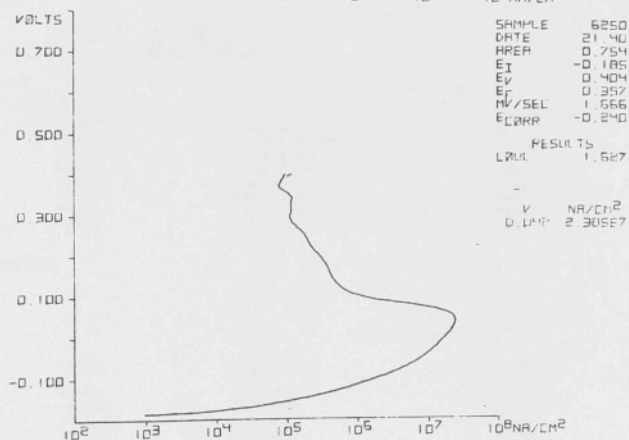
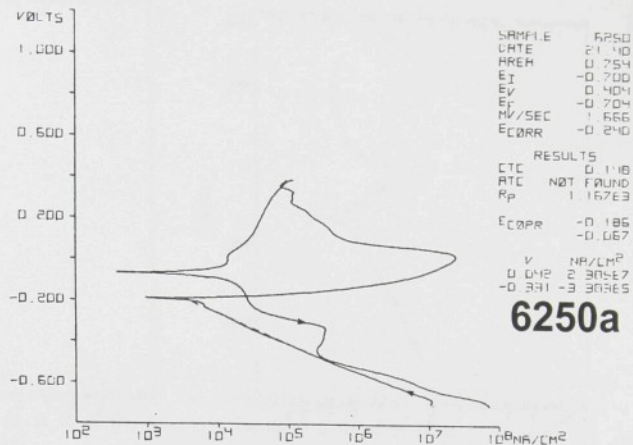
2768b



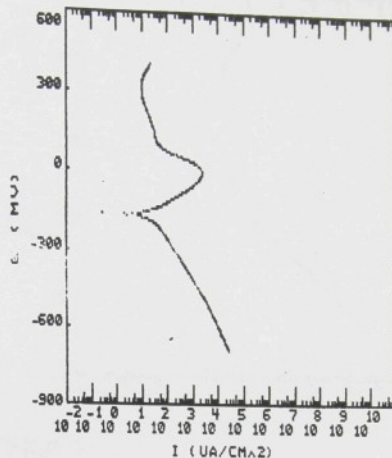
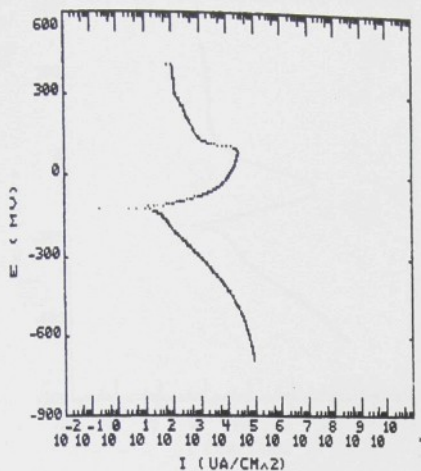
Obr. VIII.5
Alloy C-276
800 °C
15 hodin



Obr. VIII.6
Alloy C-276
800 °C
30 minut



Obr. VIII.7
Alloy 625
Nezcitlivěno



62533

RUN PARAMETERS

TECHNIQUE	REACTIVATION
ORIGINAL NAME	N62533
INITIAL E (MV)	-700 VS R
PASSIVATION T (S)	15
FINAL E (MV)	400 VS R
SCAN RATE (MV/S)	1.67
CONDITION E (MV)	PASS
CONDITION T (S)	PASS
INIT DELAY (MV/S OR S)	PASS

RUN PARAMETERS

TECHNIQUE	REACTIVATION
ORIGINAL NAME	R3
INITIAL E (MV)	400 VS R
PASSIVATION T (S)	15
FINAL E (MV)	-700 VS R
SCAN RATE (MV/S)	3.33
CONDITION E (MV)	PASS
CONDITION T (S)	PASS
INIT DELAY (MV/S OR S)	PASS

SAMPLE PARAMETERS

AREA (CMS^2)	.754
--------------	------

SAMPLE PARAMETERS

AREA (CMS^2)	.754
--------------	------

DATA SCALE

CORR	-196
UV/PT	2
DATA MAX	1E+10
DATA MIN	-68500
ABS MIN	.17
ABS MAX	1E+10

DATA SCALE

CORR	-144
UV/PT	2
DATA MAX	1E+10
DATA MIN	-19700
ABS MIN	.218
ABS MAX	1E+10

RESULTS

START E (MV)	-196
END E (MV)	400
MILLICOLUMBS/CM^2	1634.25

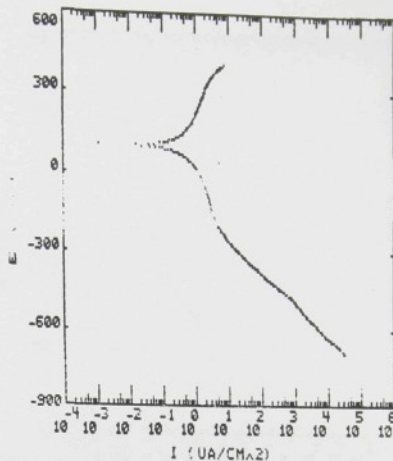
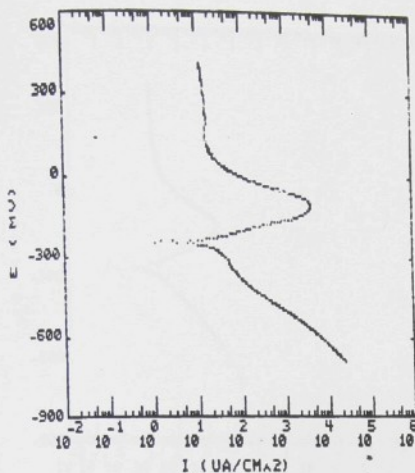
RESULTS

START E (MV)	-144
END E (MV)	400
MILLICOLUMBS/CM^2	65.32

LEGEND

LEGEND

Obr. VIII.8 Alloy 625 (650 °C, 30 minut)

**82501**

RUN PARAMETERS

TECHNIQUE	REACTIVATION
ORIGINAL NAME	NB2501
INITIAL E (MV)	-700 VS R
PASSIVATION T (S)	15
FINAL E (MV)	400 VS R
SCAN RATE (MV/S)	1.67
CONDITION E (MV)	PASS
CONDITION T (S)	PASS
INIT DELAY (MV/S OR S)	PASS

SAMPLE PARAMETERS

AREA (CMS ⁻²)	.754
---------------------------	------

DATA SCALE

ECORR	-286
MV/PT	2
DATA MAX	3130
DATA MIN	-18300
ABS MIN	.82
ABS MAX	18300

RESULTS

START E (MV)	-286
END E (MV)	400
MILICOULOMB/CM ²	214.99

LEGEND

RUN PARAMETERS

TECHNIQUE	REACTIVATION
ORIGINAL NAME	DB2501
INITIAL E (MV)	400 VS R
PASSIVATION T (S)	15
FINAL E (MV)	-700 VS R
SCAN RATE (MV/S)	1.67
CONDITION E (MV)	PASS
CONDITION T (S)	PASS
INIT DELAY (MV/S OR S)	PASS

SAMPLE PARAMETERS

AREA (CMS ⁻²)	.754
---------------------------	------

DATA SCALE

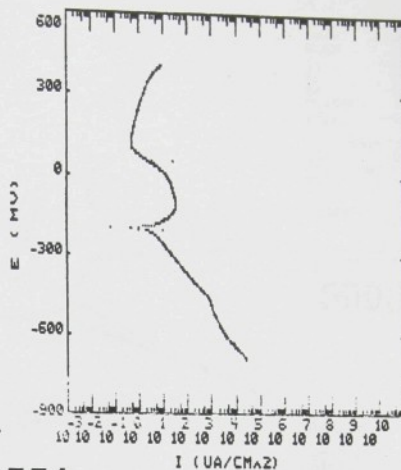
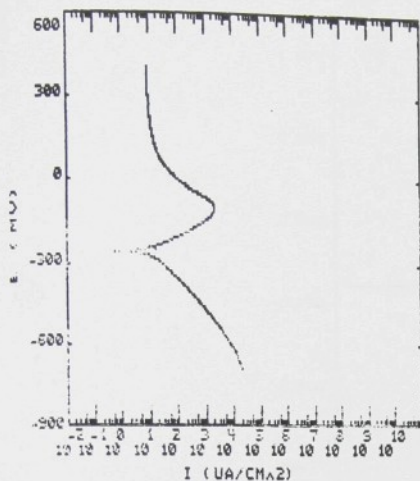
ECORR	54
MV/PT	2
DATA MAX	6.22
DATA MIN	-24700
ABS MIN	1E-03
ABS MAX	24700

RESULTS

START E (MV)	54
END E (MV)	400
MILICOULOMB/CM ²	.33

LEGEND

Obr. VIII.9 Alloy 825 Nezcitlivěno

**82551**

RUN PARAMETERS

TECHNIQUE
ORIGINAL NAME
INITIAL E (MV)
PASSIVATION T (S)
FINAL E (MV)
SCAN RATE (MV/S)
CONDITION E (MV)
CONDITION T (S)
INIT DELAY (MV/S OR S)

REACTIVATION
N82551
-700 VS R
15
400 VS R
1.67
PASS
PASS
PASS

SAMPLE PARAMETERS

AREA (CMS^2)

.754

DATA SCALE

ECORR
MV/PT
DATA MAX
DATA MIN
ABS MIN
ABS MAX

-250
2
1E+10
-15200
.442
1E+10

RESULTS

START E (MV)
END E (MV)
MILLCOULOMBS/CM^2

-250
400
119.28

LEGEND

RUN PARAMETERS

TECHNIQUE
ORIGINAL NAME
INITIAL E (MV)
PASSIVATION T (S)
FINAL E (MV)
SCAN RATE (MV/S)
CONDITION E (MV)
CONDITION T (S)
INIT DELAY (MV/S OR S)

REACTIVATION
D82551
400 VS R
15
-700 VS R
1.67
PASS
PASS
PASS

SAMPLE PARAMETERS

AREA (CMS^2)

.754

DATA SCALE

ECORR
MV/PT
DATA MAX
DATA MIN
ABS MIN
ABS MAX

-171
*2
1E+10
-21900
.049
1E+10

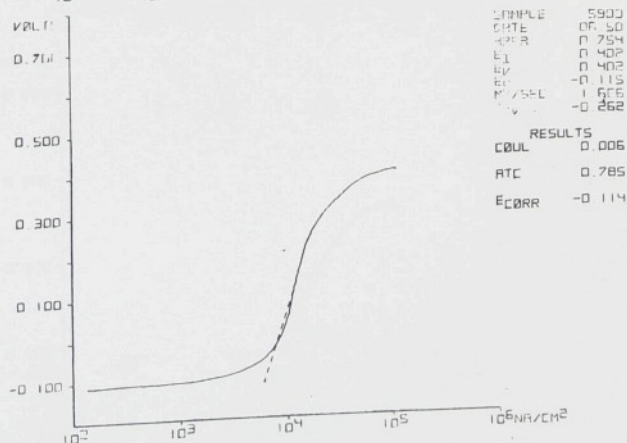
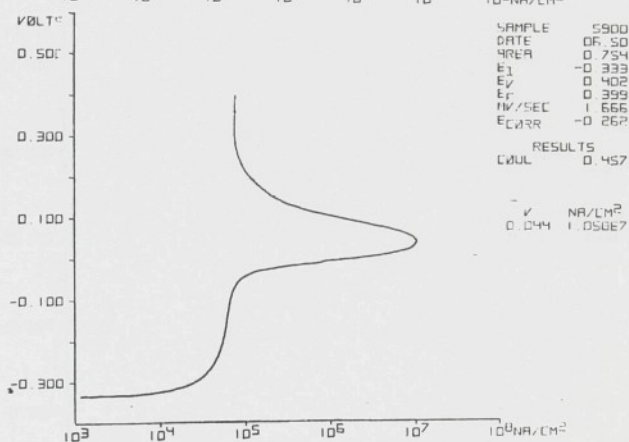
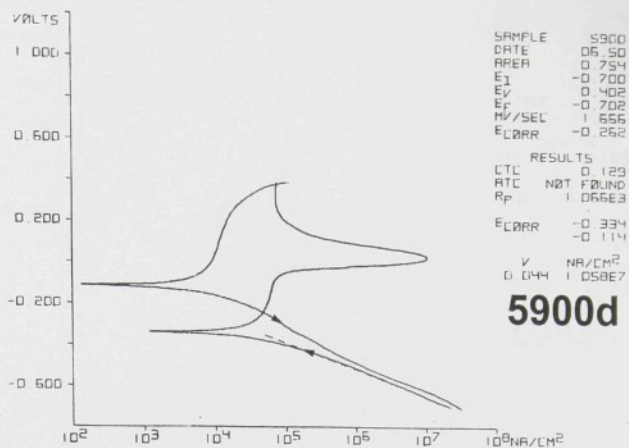
RESULTS

START E (MV)
END E (MV)
MILLCOULOMBS/CM^2

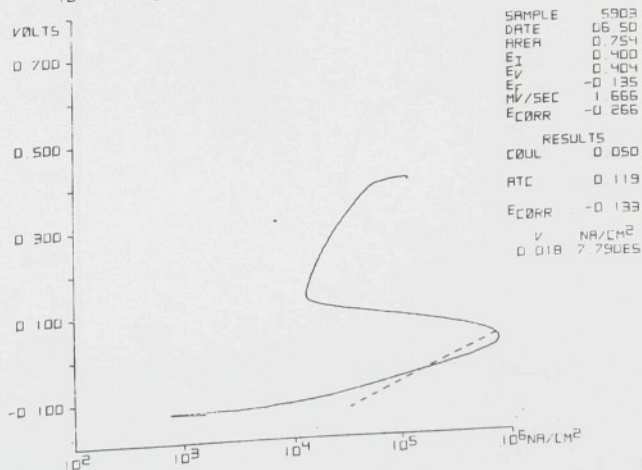
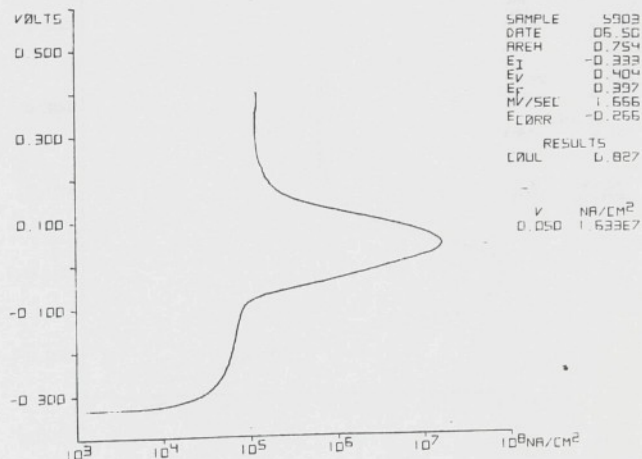
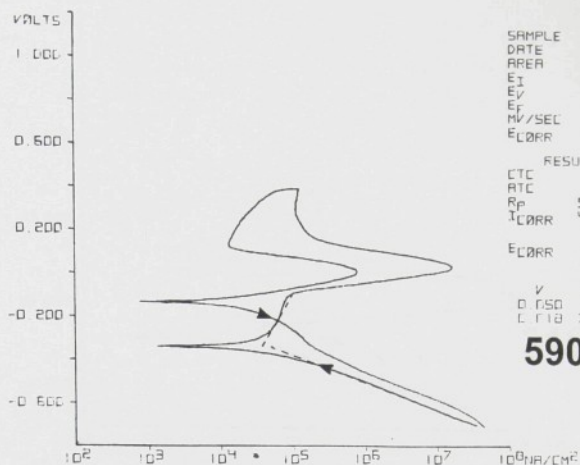
-202
400
3.2

LEGEND

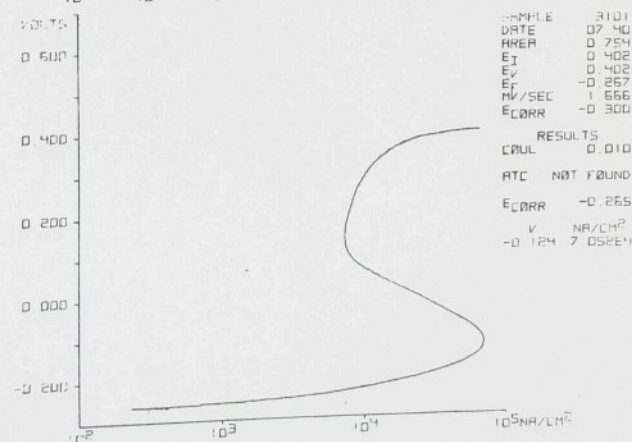
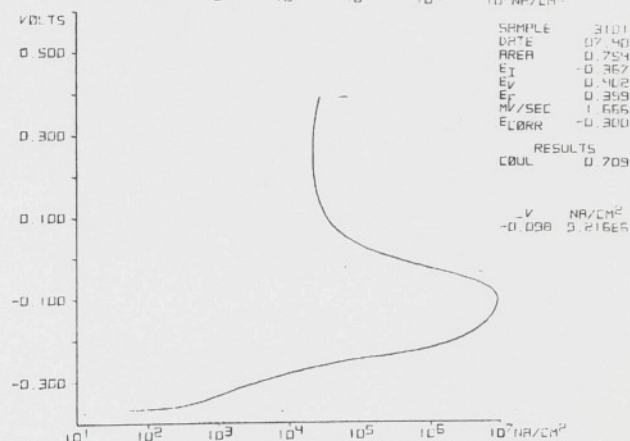
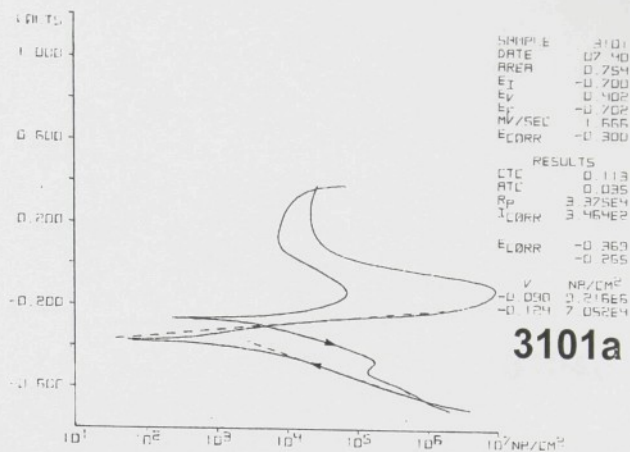
Obr. VIII.10 Alloy 825 (650 °C, 30 hodin)



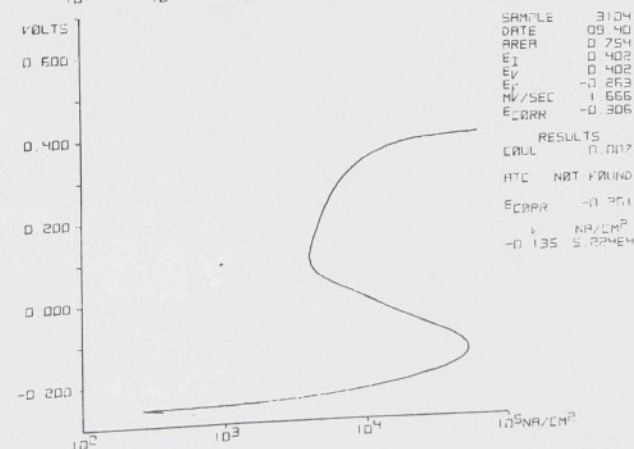
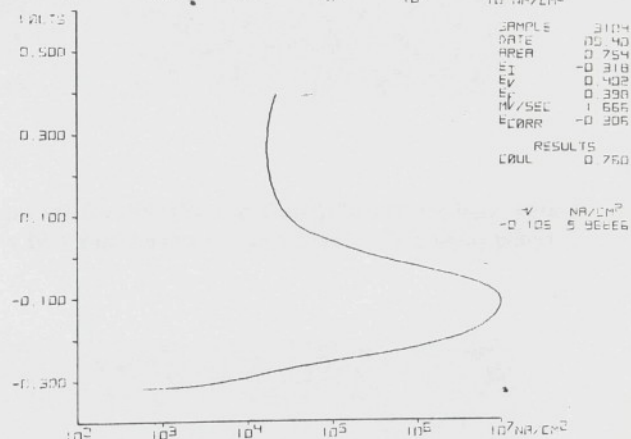
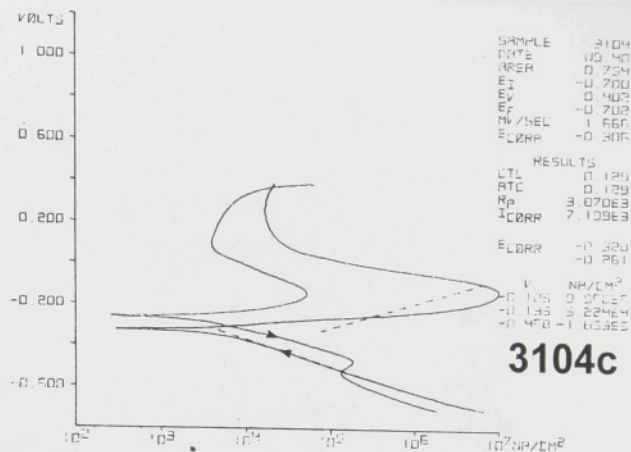
Obr. VIII.11
Alloy 59
Nezcitlivěno



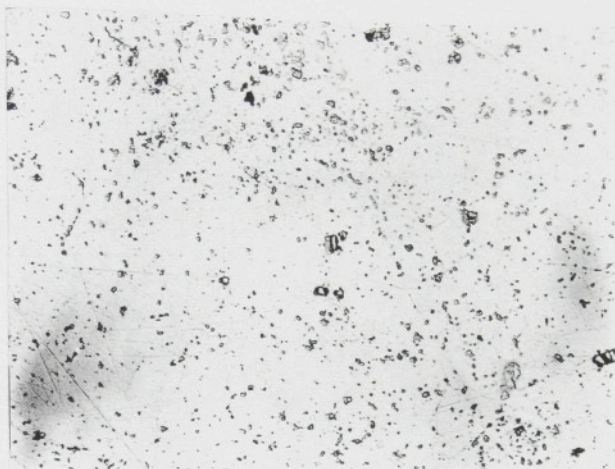
Obr. VIII.12
Alloy 59
900 °C
30 hodin



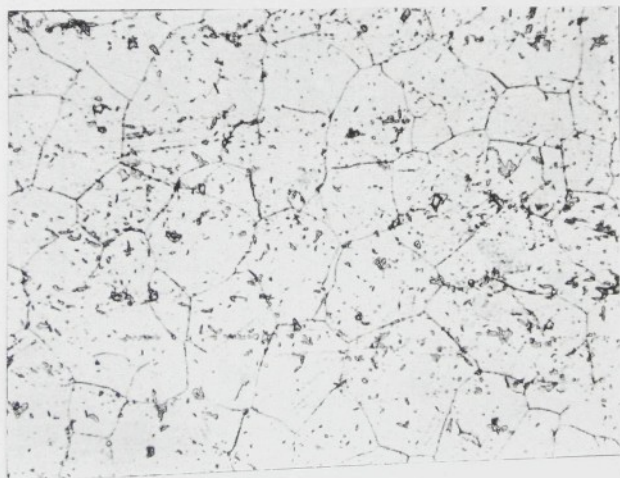
Obr. VIII.13
Alloy 31
650 °C
30 hodin



Obr. VIII.14
Alloy 31
650 °C
10 hodin



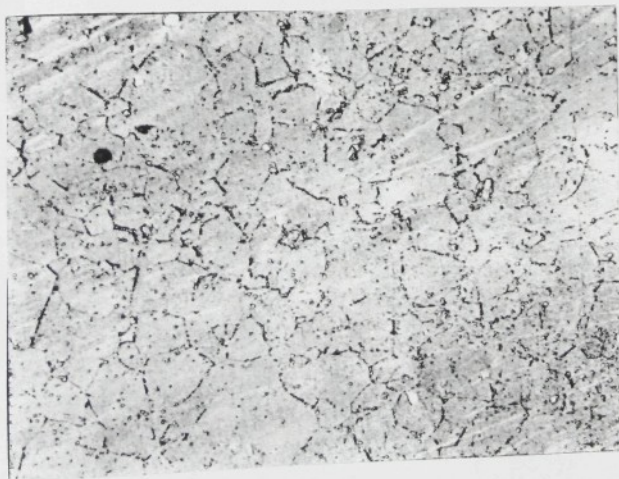
Obr. IX.1 Struktura vzorku 6250 (Nezcitlivěno), (500-krát zvětšeno, leptáno elektrochemicky v 10% roztoku kyseliny šťavelové s 1 % kyseliny pikrové)



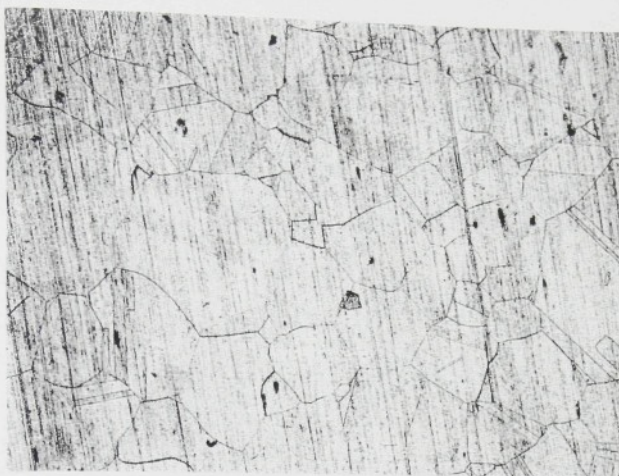
Obr. IX.2 Struktura vzorku 6251 (750 °C, 60 hodin), (500-krát zvětšeno, leptáno elektrochemicky v 10% roztoku kyseliny šťavelové s 1 % kyseliny pikrové)



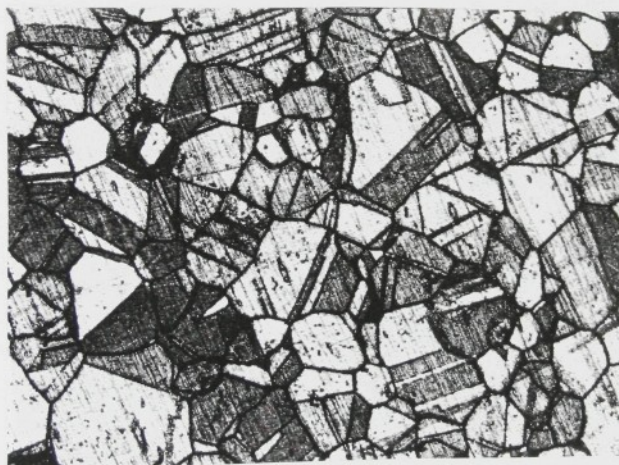
Obr. IX.3 Struktura vzorku 6252 (850 °C, 72 hodin), (500-krát zvětšeno, leptáno elektrochemicky v 10% roztoku kyseliny šťavelové s 1 % kyseliny pikrové)



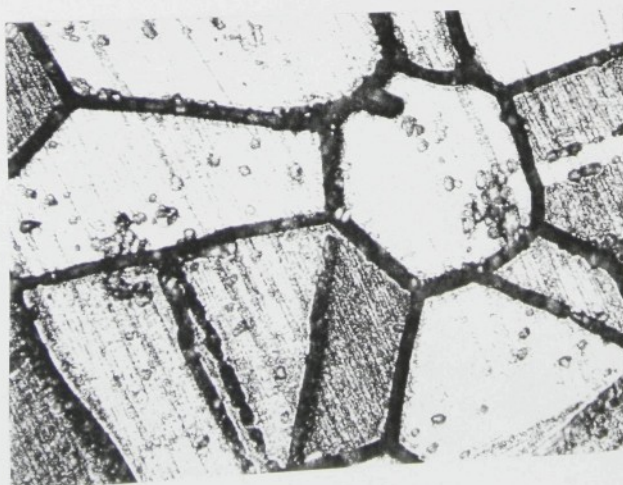
Obr. IX.4 Struktura vzorku 6256 (800 °C, 15 hodin), (500-krát zvětšeno, leptáno elektrochemicky v 10% roztoku kyseliny šťavelové s 1 % kyseliny pikrové)



Obr. X.1
Vzorek 2760
Nezcitlivěno
Zvětšeno
100-krát



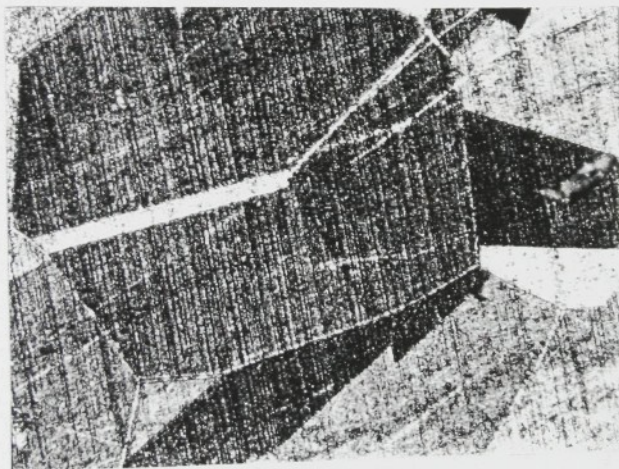
Obr. X.2
Vzorek 2762
(900 °C,
30 hodin)
Zvětšeno
100-krát



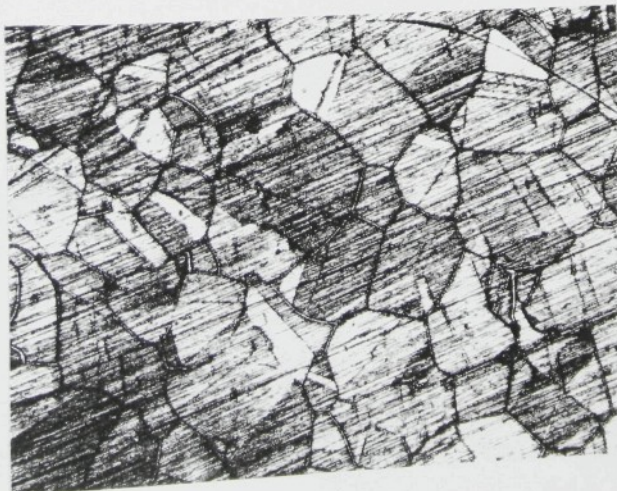
Obr. X.3
Vzorek 2762
(900 °C,
30 hodin)
Zvětšeno
500-krát



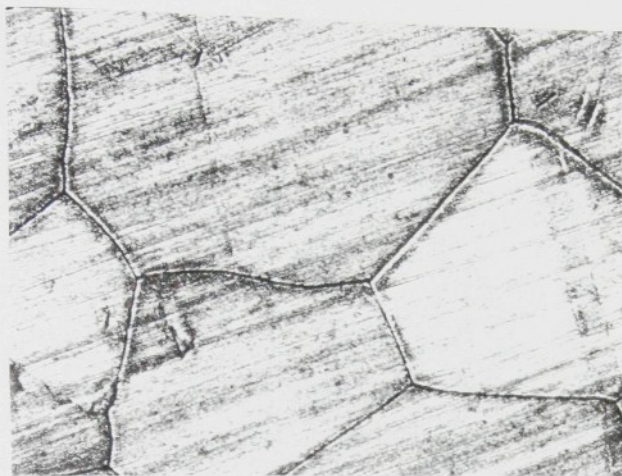
Obr. X.4
Vzorek 2766
(650 °C,
30 hodin)
Zvětšeno
100-krát



Obr. X.5
Vzorek 2766
(650 °C,
30 hodin)
Zvětšeno
500-krát



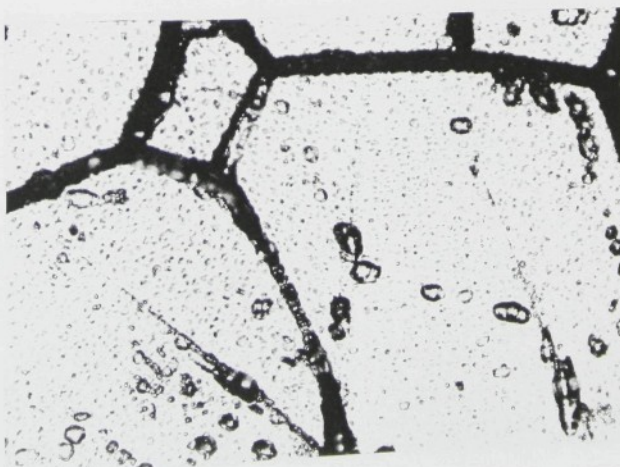
Obr. X.6
Vzorek 2768
(800 °C,
15 hodin)
Zvětšeno
100-krát



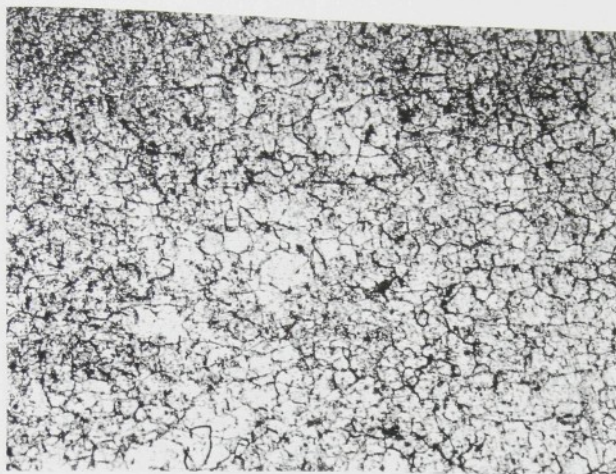
Obr. X.7
Vzorek 2768
(800 °C,
15 hodin)
Zvětšeno
500-krát



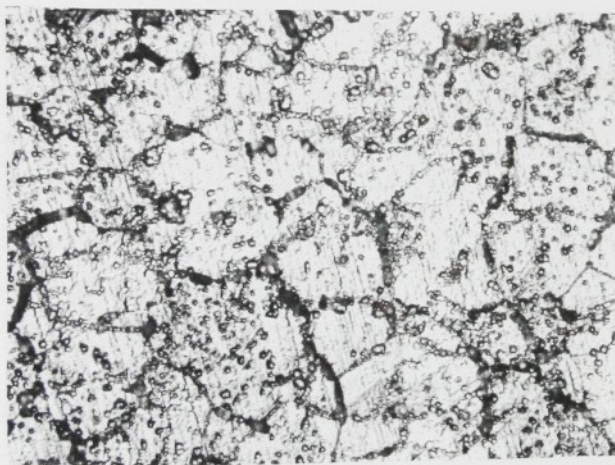
Obr. X.8
Vzorek 2769
(800 °C,
30 minut)
Zvětšeno
100-krát



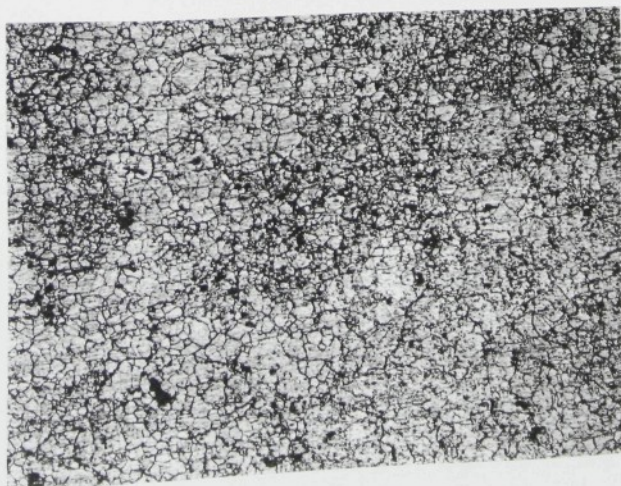
Obr. X.9
Vzorek 2769
(800 °C,
30 minut)
Zvětšeno
500-krát



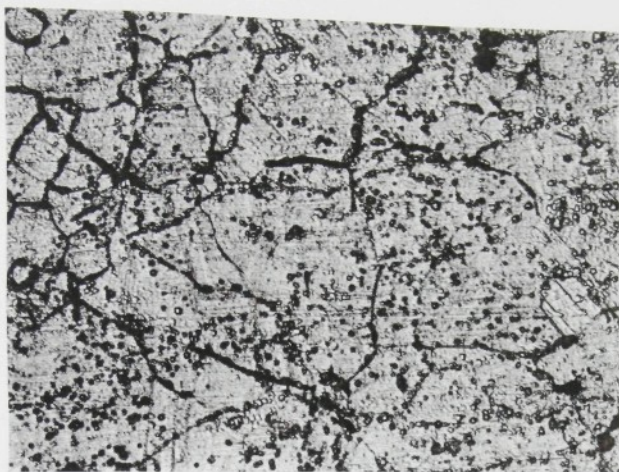
Obr. X.10
Vzorek 6254
(650 °C,
30 hodin)
Zvětšeno
100-krát



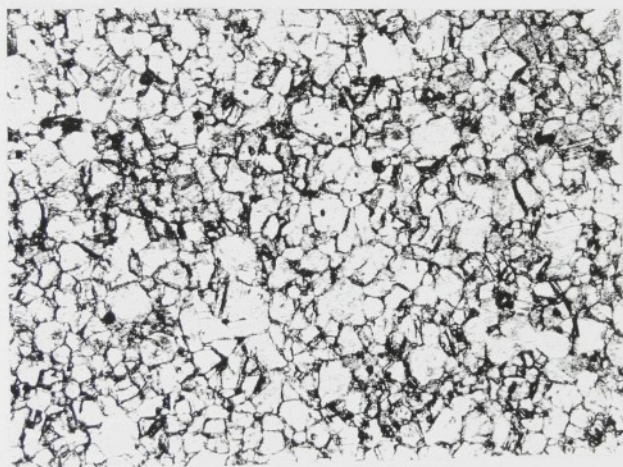
Obr. X.11
Vzorek 6254
(650 °C,
30 hodin)
Zvětšeno
500-krát



Obr. X.12
Vzorek 6255
(800 °C,
30 minut)
Zvětšeno
100-krát



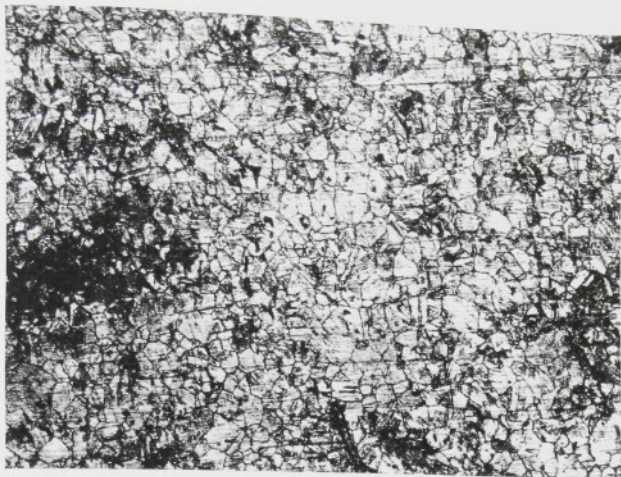
Obr. X.13
Vzorek 6255
(800 °C,
30 minut)
Zvětšeno
500-krát



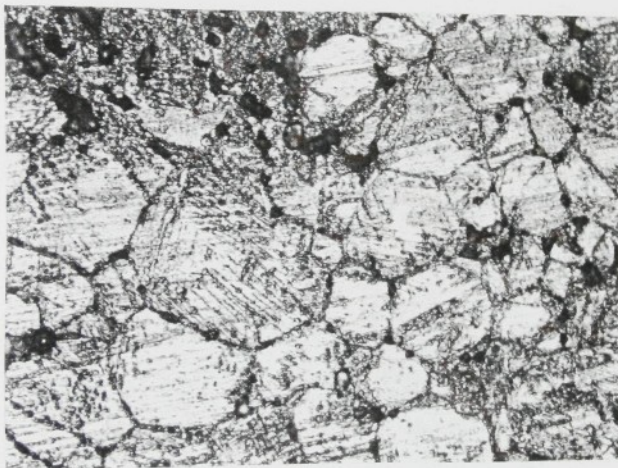
Obr. X.14
Vzorek 8250
Nezcitlivěno
Zvětšeno
100-krát



Obr. X.15
Vzorek 8250
Nezcitlivěno
Zvětšeno
500-krát



Obr. X.16
Vzorek 8252
(800 °C,
15 hodin)
Zvětšeno
100-krát



Obr. X.17
Vzorek 8252
(800 °C,
15 hodin)
Zvětšeno
500-krát



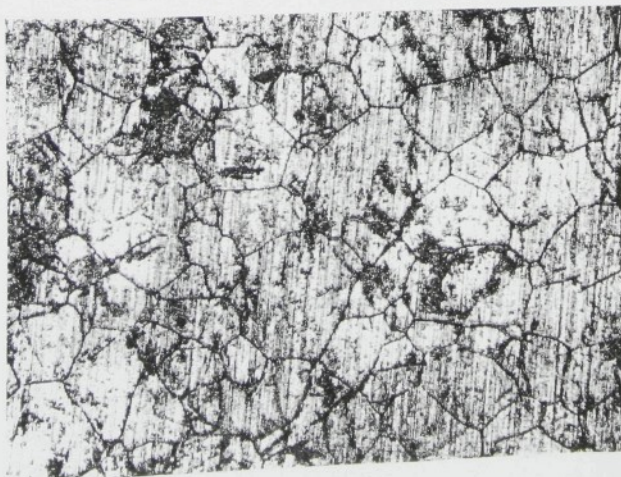
Obr. X.18
Vzorek 8255
(650 °C,
30 hodin)
Zvětšeno
100-krát



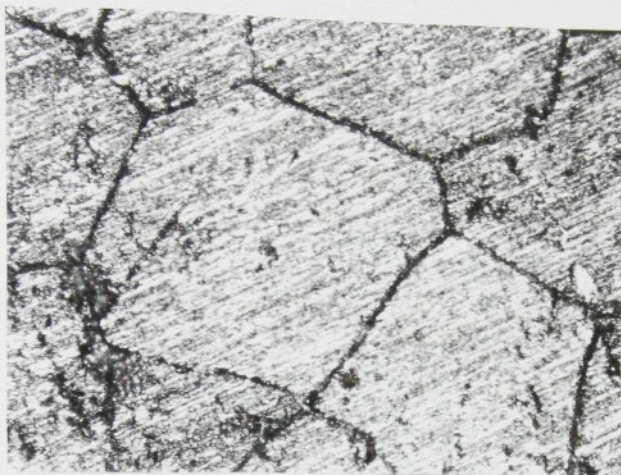
Obr. X.19
Vzorek 8255
(650 °C,
30 hodin)
Zvětšeno
500-krát



Obr. X.20
Vzorek 5900
Nezcitlivěno
Zvětšeno
100-krát



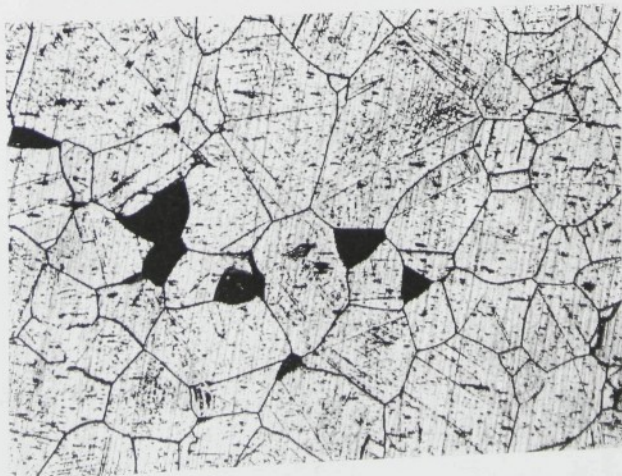
Obr. X.21
Vzorek 5903
(900 °C,
30 hodin)
Zvětšeno
100-krát



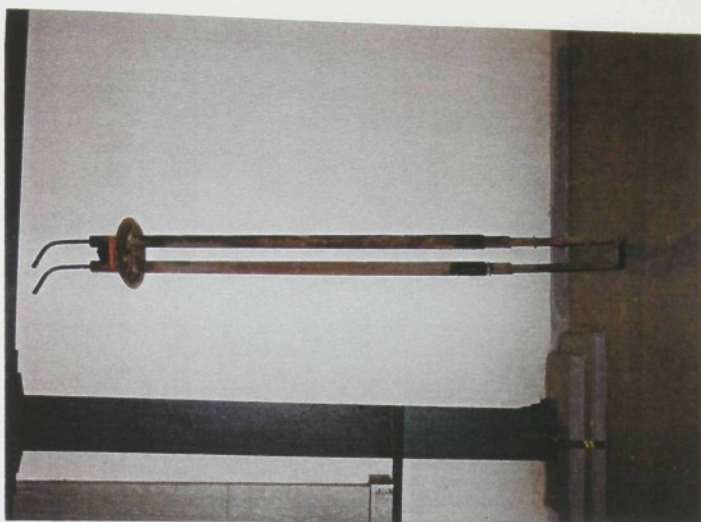
Obr. X.22
Vzorek 5903
(900 °C,
30 hodin)
Zvětšeno
500-krát



Obr. X.23
Vzorek 3100
Nezcitlivěno
Zvětšeno
100-krát



Obr. X.24
Vzorek 3103
(800 °C,
15 hodin)
Zvětšeno
100-krát



Obr. XI.1 Celkový pohled na sondu „C“



Obr. XI.2 Fotografie slitiny Alloy 31 napadené bodovou korozí



Obr. XI.3 Detail podkorodovaného svarového spoje materiálů SAF 2205 a Alloy 625



Obr. XI.4 Hluboce naleptané brázdy na materiálu SAF 2205



Obr. XI.5 Svarový spoj mezi materiály SAF 2205 a 2RE69

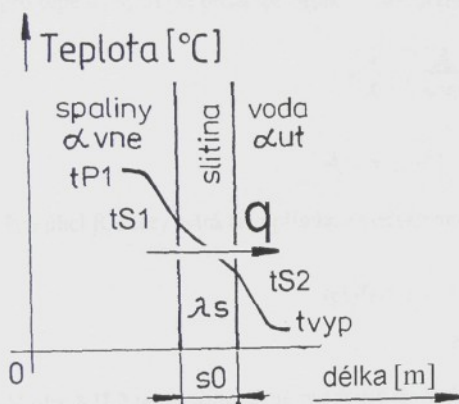


Obr. XI.6 Svarový spoj mezi materiály Sanicro 28 a 254 SMO

Odvození vztahů pro transformaci souřadnic

(Přípravná fáze pro odhad teploty stěny uvnitř trubky - kapitola 23.1)

Odvození je provedeno pro stejnorodou rovnou stěnu s tepelnou vodivostí λ_s a tloušťkou s_0 . V obrázku XII.1 jsou zakresleny poměry v okolí stěny. Na straně spalin je vynesena součinitel přestupu tepla α_{vne} , teplota spalin t_{P1} a teplota stěny na straně spalin t_{S1} . λ_s představuje součinitel tepelné vodivosti slitiny, z níž je vyrobena stěna o tloušťce s_0 . α_{ut} je součinitel přestupu tepla na straně vody, t_{S2} je teplota stěny na straně vody a t_{vyp} je výpočtová teplota chladicí vody. Velikosti přestupních součinitelů jsou určeny podmínkami stavu a pohybu tekutin. Teplota tekutin a stěny se mění pouze ve směru tepelného toku, který je v obrázku označen šipkou s písmenem q .

**Obr. XII.1 Grafické znázornění poměrů v okolí rovné stěny.**

Při řazení tepelných odporů za sebou se sobě rovnají tepelné toky:

$$q = q_1 = q_2 = q_3$$

Tepelný tok q lze pro jednotlivé části prostupu tepla rozepsat na dílčí toky q_1 , q_2 , q_3 :

$$q_1 = \alpha_{vne} \cdot (t_{P1} - t_{S1})$$

$$q_2 = \lambda_s \cdot (t_{S1} - t_{S2})$$

$$q_3 = \alpha_{ut} \cdot (t_{S2} - t_{vyp})$$

Z rovnic pro jednotlivé tepelné toky určíme dílčí teplotní spády. Jednotlivé tepelné toky můžeme zpětně nahradit tokem q .

$$t_{P1} - t_{S1} = q \cdot \frac{1}{\alpha_{vne}}$$

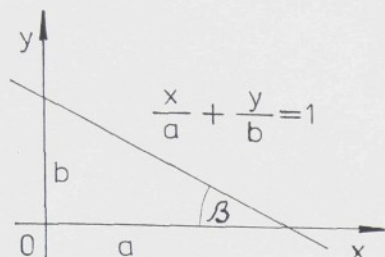
$$t_{S1} - t_{S2} = q \cdot \frac{s_0}{\lambda_s}$$

$$t_{S2} - t_{vyp} = q \cdot \frac{1}{\alpha_{ut}}$$

Sečtením těchto tří rovnic dostaneme celkový teplotní spád při průchodu tepla rovnou stěnou:

$$t_{P1} - t_{vyp} = q \cdot \left(\frac{1}{\alpha_{vne}} + \frac{s_0}{\lambda_s} + \frac{1}{\alpha_{ut}} \right)$$

Tohoto tvaru rovnice pro teplotní spád při prostupu tepla rovnou stěnou je možné použít při vyjádření rovnici přímky v úsekovém tvaru.



Obr. XII.2 Grafické znázornění úsekového tvaru rovnice přímky

Rovnice přímky v úsekovém tvaru (obr. XII.2):

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} = 1$$

Tento vztah je použitelný pro transformaci souřadnic vodorovné osy z obrázku XII.1. na grafické znázornění na obrázku XII.3. Úsekům a, b odpovídají níže zapsané části rovnice pro tepelný spád při prostupu tepla rovnou stěnou:

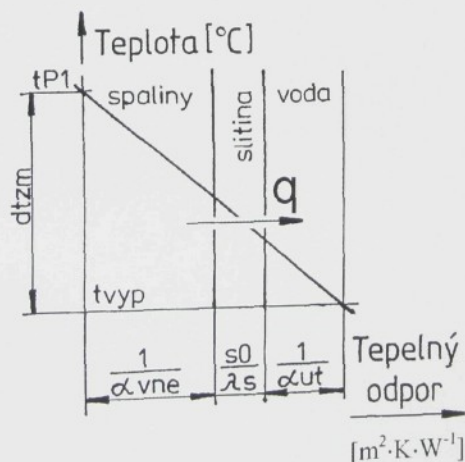
$$a = \frac{1}{k} = \left(\frac{1}{\alpha_{vne}} + \frac{s_0}{\lambda s} + \frac{1}{\alpha_{ut}} \right)$$

$$b = \Delta t = t_{P1} - t_{vyp}$$

Pro úhel β , který svírá tato přímka s vodorovnou osou platí vztah:

$$\operatorname{tg}(\beta) \cong q = \frac{t_{P1} - t_{vyp}}{\frac{1}{\alpha_{vne}} + \frac{s_0}{\lambda s} + \frac{1}{\alpha_{ut}}}$$

V obr. XII.3 je na vodorovné ose místo délky [m] vynášen tepelný odpor [$\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$], což je pro další graficko-početní řešení výhodnější. Na svislé ose je znovu vynesena teplota [$^{\circ}\text{C}$].



Obr. XII.3 Grafické znázornění výsledku transformace souřadnic. Na vodorovné ose je místo délky [m] vyneseno tepelný odpor [$\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$].