

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B0715A270013 – Strojní inženýrství

Studijní specializace: Strojírenské materiály a technologie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Mikrobiální koroze Al slitin

Autor: Jiří Mikeska

Vedoucí práce: Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.

Akademický rok 2020/2021

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Jiří MIKESKA**
Osobní číslo: **S19B0571P**
Studijní program: **B0715A270013 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenské materiály a technologie**
Téma práce: **Mikrobiální koroze Al slitin**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Koroze Al slitin
2. Mikrobiální koroze kovových materiálů
3. Metodika laboratorního testování mikrobiální koroze
4. Příprava vzorků
5. Korozní testování a vyhodnocení
6. Diskuze výsledků a závěr

Rozsah bakalářské práce: **30-40 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

JONES, D.A., *Principles and prevention of corrosion.*, Prentice Hall, New York 1996

REVIE, W., R., *Corrosion and Corrosion Control*, Willey Interscience 2008, ISBN: 978-0-471-73279-2

JAVAHERDASHTI, R., *Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight.*, Springer Science & Business Media, 2008, ISBN 184800074X

Multimediální výukový projekt Korozní inženýrství. [online] [cit 24-9-2014].,
http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/s_iproje.htm

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Kateřina Nová**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání bakalářské práce: **6. října 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **28. května 2021**



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan



Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž, IWE
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

V Plzni dne:

.....

podpis autora

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Mikeska	Jméno Jiří	
STUDIJNÍ PROGRAM	B0715A270013 – Strojní inženýrství		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Ing. ChochoLATý Ph.D.	Jméno Ondřej	
PRACOVÍŠTĚ	ZČU – FST – KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Mikrobiální koroze Al slitin		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2021
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	44	TEXTOVÁ ČÁST	32	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Cílem práce bylo otestovat a vyhodnotit odolnost hliníkových slitin proti mikrobiální korozi. K testování bylo použito vlastní testovací zařízení. Teoretická část se zaměřuje na korozi hliníkových slitin, mikrobiální korozi a metodiku laboratorního testování mikrobiální koroze. V praktické části se zkoumá odolnost různých hliníkových slitin proti mikrobiální korozi.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	Koroze, mikrobiální koroze, hliník, slitiny hliníku, kvasinky, kvašení, anaerobní proces

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Mikeska	Name Jiří		
STUDY PROGRAMME	B0715A270013 – Mechanical Engineering			
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Chocholatý Ph.D.	Name Ondřej		
INSTITUTION	ZČU – FST - KKS			
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable	
TITLE OF THE WORK	Microbial corrosion of Al alloys			

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2021
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	44	TEXT PART	32	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The goal of this thesis was to test and give results about resistance of aluminium alloys against microbiologically influenced corrosion. Own testing device was used for testing. The theoretical part focuses on corrosion of aluminium alloys, microbiologically influenced corrosion and methodology of microbiologically influenced corrosion testing. In the practical part, resistance against MIC of different aluminium alloys were tested.
KEY WORDS	Corrosion, microbiologically influenced corrosion, aluminium, aluminium alloys, yeast, fermentation, anaerobic process

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval panu Ing. Ondřeji Chocholatému, Ph.D. za odborné vedení při vypracování mé práce a za pomoc při vykonávání experimentu, dále za veškerý čas a cenné rady, které vedly k úspěšnému vyřešení problému. Dále bych rád poděkoval paní konzultantce Ing. Kateřině Nové Ph.D. a panu Ing. Petru Benešovi Ph.D. za provedení tahových zkoušek.

V neposlední řadě děkuji rodině a všem blízkým za podporu.

Obsah

1. Úvod	9
2. Koroze Al slitin	10
2.1. Hliník a jeho slitiny.....	10
2.1.1. Slitiny hliníku pro tváření	10
2.1.1.1. Vytvrditelné tvářené hliníkové slitiny	11
2.1.1.2. Nevytvrditelné tvářené hliníkové slitiny.....	12
2.1.2. Slévárenské slitiny hliníku	12
2.2. Druhy koroze Al slitin	14
2.2.1. Rovnoměrná koroze	14
2.2.2. Galvanická koroze.....	14
2.2.3. Bodová koroze.....	15
2.2.4. Koroze po vrstvách.....	15
2.2.5. Korozní praskání	16
2.3. Vlivy prostředí na korozi hliníku	16
2.3.1. Voda a vodní páry	16
2.3.2. Atmosféra	16
2.3.3. Půda.....	17
2.4. Plátování Al slitin.....	17
3. Mikrobiální koroze kovových materiálů.....	18
3.1. Místa vzniku MIC.....	18
3.2. Metabolismus mikrobů	19
3.3. Mechanismy MIC	19
3.3.1. Tvorba organických a anorganických kyselin.....	19
3.3.2. Anaerobní tvorba sulfidů.....	20
3.3.3. Vnášení nových redox reakcí	20
3.3.4. Vznik kyslíkových nebo chemických koncentračních článků	20
3.4. MIC kovů.....	21
3.4.1. Železo a uhlíkové oceli	21
3.4.2. Korozivzdorné oceli	22
3.4.3. Hliník a jeho slitiny	22
3.4.4. Měď a její slitiny	22
3.5. Mikroorganismy způsobující MIC.....	23
3.6. Kvasinky.....	23

3.6.1.	Kvašení.....	23
3.6.2.	Druhy kvašení	24
3.7.	Prevence MIC	24
4.	Metodika laboratorního testování mikrobiální koroze	25
4.1.	Monitorování MIC	25
4.2.	Měření MIC.....	25
4.3.	Kumulativní měření ztrát	25
4.3.1.	Kupony k rozpoznání ztráty hmotnosti	26
4.3.2.	Měření elektrického odporu	26
4.3.3.	Měření tloušťky ultrazvukem.....	26
4.4.	Měření míry intenzity procesu koroze.....	26
4.4.1.	Měření lineárního polarizačního odporu	26
4.4.2.	Analýza harmonických zkreslení	27
4.4.3.	Měření elektrochemického šumu	27
4.4.4.	Stanovení vlastní impedance	27
5.	Příprava vzorků.....	28
5.1.	Použité materiály	28
5.1.1.	EN AW-2024 ve stavu T3	28
5.1.2.	EN AW-5083 ve stavu H111	28
5.1.3.	EN AW-6082 ve stavu O	29
5.1.4.	EN AW-7075 ve stavu T6.....	29
5.2.	Testovací vzorky	30
5.3.	Korozní prostředí	31
5.4.	Zařízení pro testování koroze	32
6.	Korozní testování a vyhodnocení.....	33
6.1.	Vizuální vyhodnocení výsledků	33
6.2.	Metoda kuponů k rozpoznání ztráty hmotnosti	34
6.2.1.	Změny hmotnosti s odchylkami	34
6.2.2.	Procentuální úbytek hmotnosti.....	36
6.3.	Porovnání výsledků vizuální metody a metody kuponů k rozpoznání ztráty hmotnosti.....	37
6.4.	Změny mechanických vlastností.....	37
7.	Diskuze výsledků a závěr	39
8.	Seznam použité literatury.....	40

Použité symboly a znaky

MIC – mikrobiální koroze

FCC – kubická plošně středěná mřížka

SRB – sulfát-redukující bakterie

SOB – sulfát-oxidující bakterie

i_{corr} – korozní proud

R_p – polarizační odpor

B – Stern-Gearyho konstanta

LPR – lineární polarizační odpor

HDA – analýza harmonických zkreslení

ECN – měření elektrochemického šumu

R_m – mez pevnosti materiálu

$R_{p0,2}$ – smluvní mez kluzu

A – tažnost

Δm_3 – změna hmotnosti vzorku 3

$m_{3\text{poč}}$ – počáteční hmotnost vzorku 3

$m_{3\text{konc}}$ – koncová hmotnost vzorku 3

Δ^{\odot} – průměrná změna hmotnosti

Δ^{\odot} – odchylka změn hmotnosti

Δ^{\odot} – absolutní odchylka měření

\odot – relativní průměrná odchylka měření

\odot – celková změna hmotnosti včetně odchylek

\odot - procentuální úbytek hmotnosti

1. Úvod

Ačkoliv jsou mikroorganismy pouhým okem neviditelné, vyskytují se takřka všude. Člověka provází po celou dobu jeho existence a ve většině případů působí negativně. Kladně působí například při rozkladu plastů v přírodě.

Je velmi důležité si uvědomit, jak velký ekonomický dopad mají mikroorganismy na dění okolo nás. Mikrobiální koroze (MIC) může být až 1000x agresivnější než běžná koroze a z hlediska světové ekonomiky stojí za takřka 50 % z celkových nákladů na prevenci a ošetření koroze. [1]

Po celém světě se náklady na mikrobiální korozi pohybují ve výši několika miliard. Například v USA byly škody způsobené MIC za rok 1968 vyčísleny přibližně na miliardu amerických dolarů. V roce 1972 způsobila MIC dohromady 77 % všech poruch v naftařském průmyslu. Cena oprav těchto poruch činila 500–2000 milionů dolarů. Británii vyšly podobné poruchy během šedesátých let na 20-300 milionů liber. [2]

Jelikož se náklady na mikrobiální korozi pohybují v řádech miliard ročně, jedná se o téma, kterým má smysl se zabývat. Preventivními kontrolami a dalšími druhy prevence lze snížit riziko vzniku MIC a tím zároveň prodloužit životnost strojních součástí, které jsou náchylné k mikrobiální korozi.

2. Koroze Al slitin

2.1. Hliník a jeho slitiny

Hliník je z hlediska roční světové spotřeby nejdůležitější neželezný kov. V přístupné části zemské kůry se vyskytuje v množství 8 % a v tomto ohledu je tak na třetím místě za kyslíkem a křemíkem. V přírodě je hliník velmi rozšířen ve sloučeninách. Nachází se například v hlíně, živci, kaolinu, kryolitu, nikdy však jako ryzí. Vůbec nejčastěji se hliník v přírodě nachází ve formě bauxitu (oxid hlinitý – Al_2O_3), který je také nejběžnější surovinou pro jeho výrobu. V posledních letech začala výroba a spotřeba hliníku rapidně stoupat, a to především díky jeho fyzikálním, chemickým a mechanickým vlastnostem. [3, 4, 5]

Hliník (chemická značka Al, latinsky Aluminium) je velmi lehký (hustota hliníku $\rho = 2,690 \text{ g/cm}^3$) stříbrno-bílý kov s atomovým číslem 13, elektronovou konfigurací $[Ne] 3s^2 3p^1$ a relativní atomovou hmotností 26,9815. Má kubickou plošně středěnou mřížku (FCC). [6, 7]

Hliník je velmi dobrým elektrickým a tepelným vodičem (lepší jsou jen Au, Cu a Ag), proto je velmi často používán v elektrotechnice. Velikou výhodou čistého hliníku je odolnost proti korozi na vzduchu a ve vodě, což je zapříčiněno tvorbou slabé vrstvy oxidu v případě vzduchu, respektive hydroxidu v případě vody. [6]

Vhodnou kombinací fyzikálních, chemických, mechanických a technologických vlastností a přesným chemickým složením lze vytvořit slitiny hliníku s lepším poměrem pevnosti k hustotě, než je tomu tak u ocelí (hustota hliníku je přibližně třikrát menší než hustota oceli). Slitiny hliníku, které neobsahují měď, odolávají velmi dobře korozi v atmosféře a kyselém prostředí. Naopak odolnost slitin hliníku proti alkalickým látkám je malá. [6, 8]

Nedostatkem slitin hliníku je nízká tvrdost, což se odráží v malé odolnosti vůči zhmoždění povrchu zpracovaného materiálu, obtížném třískovém obrábění a mechanickém leštění, kdy se materiál „maže“. [8]

Slitiny hliníku lze dělit podle různých kritérií. Nejčastěji podle způsobu zpracování na slitiny pro tváření a slitiny slévárenské. [8]

2.1.1. Slitiny hliníku pro tváření

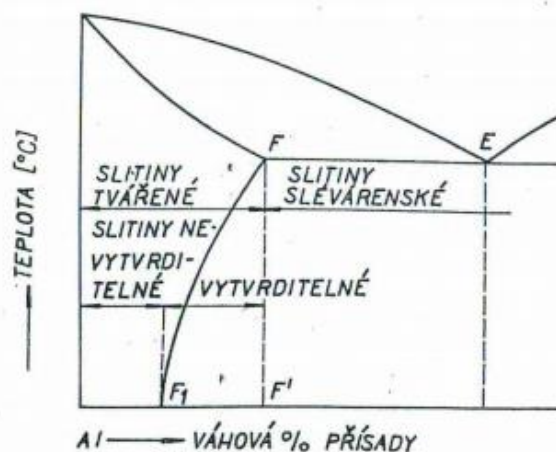
Označení podle ČSN EN 573 – 1, 2, 3:

Tab. 2.1. – Rozdělení slitin hliníku pro tváření [6]

Řada 1000 - Al min 99%	Řada 2000 - AlCu	Řada 3000 - AlMn	Řada 4000 - AlSi
Řada 5000 - AlMg	Řada 6000 - AlMgSi	Řada 7000 - AlZn	Řada 8000 - Al + různé

Tvářené slitiny hliníku jsou označeny písmeny AW, po kterých následuje konkrétní čtyřčíslí, v němž první číslice označuje řadu (např. AW-2024).

Slitiny pro tváření můžeme dále dělit pomocí schopnosti zvýšit pevnost a tvrdost tepelným zpracováním – vytvrzováním. Tyto slitiny tedy můžeme dělit na vytvrditelné a nevytvrditelné. [8]



Obr. 2.1. – Vytvrditelné a nevytvrditelné slitiny hliníku [9]

2.1.1.1. Vytvrditelné tvářené hliníkové slitiny

Nejvýznamnějšími tvářenými slitinami hliníku, které vytvrzením získají výrazně lepší mechanické vlastnosti jsou slitiny Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu a Al-Li. [3]

Slitiny řady 2000 (Al-Cu, Al-Cu-Mg):

Slitiny hliníku a mědi (1-6 %) s menšími přísadami hořčíku (do 2 %) se obecně nazývají duraly. Mají sice o něco větší hustotu než čistý hliník, ale vykazují až pětikrát větší pevnost v tahu (R_m až 530 MPa) a jsou výrazně tvrdší. Jsou velmi snadno obrobitelné, ale špatně svařitelné. Kvůli přítomnosti mědi se také zhoršuje odolnost proti korozi, proto se duralové součástky, které jsou dlouhodobě vystaveny nepříznivým vlivům (voda, vzduch), plátují slabou vrstvou hliníku. Duraly se používají především v leteckém a automobilovém průmyslu, ale také například při výrobě sportovního náčiní. [8, 10]

Slitiny řady 6000 (Al-Mg-Si):

Přídavné prvky jsou obsaženy v maximálním množství 1,5 %. Jsou dobře tvářitelné za tepla, díky čemuž můžeme dosáhnout vysoké pevnosti (R_m až 350 MPa). Velmi dobře se svařují, jsou tvárné a využívají se hlavně v letectví, ve stavebnictví a v bytové architektuře. [10]

Slitiny řady 7000 (Al-Zn):

Hlavním legujícím prvkem je zinek, který se ve slitinách vyskytuje v množství 1-8 %. Za přítomnosti Mg (1-2 %) tyto slitiny po tepelném zpracování dosahují nejvyšších pevnostních vlastností ze všech hliníkových slitin. Při maximálních pevnostních vlastnostech mají slitiny špatnou odolnost vůči korozi. Tepelným zpracováním (přestárnutím) lze zvýšit korozní odolnost za cenu nižších hodnot pevnosti. Tyto slitiny se používají především v leteckém a automobilovém průmyslu. [6]

2.1.1.2. Nevytvrditelné tvářené hliníkové slitiny

U těchto slitin nelze mechanické vlastnosti vytvrzováním příliš zlepšovat. Dalšího zpevnění je možno dosáhnout pouze tvářením za studena. [3]

Slitiny řady 3000 (Al-Mn):

Mangan (kvůli špatné rozpustnosti v tuhém stavu v hliníku v maximálním množství 1,5 %) zvyšuje pevnost, tvárnost i odolnost proti korozi. Tyto slitiny se používají jako náhrada za čistý hliník tam, kde jsou požadavky na vyšší pevnost a dobrou chemickou stálost. [10]

Slitiny řady 5000 (Al-Mg):

Obsah hořčíku je omezen na 7-9 % a to z důvodu, že při větším množství Mg by docházelo ke zhoršení tvárnosti za tepla i za studena. Slitiny Al-Mg vykazují vysokou odolnost vůči korozi, zejména ve slané vodě a jsou používány především v potravinářském průmyslu, lodní dopravě, architektuře a v komponentech pro dopravu. [10, 6]

Typ	Slitina	Pevnost [N . mm ⁻²]	Významné vlastnosti	Hlavní použití
Nevytvrzovatelné	AlMn1	110 až 200	odolnost proti korozi	chemie, letectví
	AlMg3 AlMg5 AlMg7 AlMg2Mn1	200 až 400	dobrá odolnost proti korozi i mořské vodě, lešitelnost, dobré mechanické vlastnosti	potravinářství, chemie, stavba lodí
	AlMgSi0,5 AlMgSi1	110 až 200*) 280 až 330	snadná zpracovatelnost, schopnost povrchových úprav, dobrá el. vodivost	stavebnictví, elektrotechnika
	AlCu4Mg AlCu4Mg1	400 až 480	nebezpečí koroze, obtížné svařování	běžná slitina pro strojírenství a letectví
Vytvrzovatelné	AlCuMgPb	300 až 360	schopnost obrábění na automatech	běžné použití ve strojírenství
	AlCuNi	400 až 450	dobré mechanické vlastnosti i za zvýšených teplot	výkovky, písty, ojnice
	AlZn6MgCu AlZn6Mg2	450 až 550	velmi dobré mechanické vlastnosti i ve svarech, stálost na vzduchu, nebezpečí koroze za napětí	letectví, běžné konstrukce, dopravní prostředky, stavebnictví

Obr. 2.2. – Slitiny hliníku pro tvářením [10]

2.1.2. Slévárenské slitiny hliníku

Označení podle ČSN EN 1706.

Tab. 2.2. – Rozdělení slévárenských slitin hliníku [6]

Řada 10000 - Al minimálně 99%	Řada 20000 - AlCu	Řada 30000 - AlMn	Řada 40000 - AlSi
Řada 50000 - AlMg	Řada 60000 - AlMgSi	Řada 70000 - AlZn	Řada 80000 - Al + různé

Slévárenské slitiny jsou označeny dvojicí písmen AC, která je následována pětici čísel, které charakterizují určitou slitinu. První číslice určuje číslo řady (AC-43000).

Všechny slévárenské slitiny mohou obsahovat větší množství legujících prvků, než je tomu tak u slitin pro tvářením a zároveň je u nich povolen větší obsah nečistot. Mechanické hodnoty odlitků nedosahují hodnot tvářených výrobků a značně závisí na způsobu odlévání. Největší pevnost v tahu se pohybuje okolo 250 MPa. [10, 8]

Slitiny řady 20000 (Al-Cu):

Obvykle obsahují nikl a železo, jejichž sloučeniny s hliníkem disperzně zpevňují tuhý matriční roztok, ve kterém jsou nerozpustné. Hlavním nedostatkem všech slévárenských slitin obsahujících měď je špatná odolnost vůči korozi. Odlitky proto musí být povrchově kaleny. Používají se jako odlitky značně namáhané při vyšších teplotách (350 až 450 °C), např. hlavy válců a písty větších rozměrů. [8]

Slitiny řady 40000 (Al-Si):

Jsou to nejvýznamnější slévárenské slitiny hliníku. V kapalném stavu má Si v Al neomezenou rozpustnost, v tuhém stavu je však rozpustnost malá. Mimo binárních slitin AlSi jsou se často používají také slitiny s menšími přísadami Mg a Mn, které jsou vhodné k vytvrzování. Pokud se do slitin přidá měď, nikl nebo například chrom nebo kobalt, dostaneme slitiny, které mají dobré vlastnosti za vysokých teplot. Eutektické a nadeutektické slitiny tohoto složení jsou dnes používány téměř výhradně při výrobě motorových pístů všech rozměrů. Tyto slitiny se vyznačují velmi nízkou teplotní roztažností a dobrými kluznými vlastnostmi, které se zlepšují s obsahem křemíku. [10]

Slitiny řady 50000 (Al-Mg):

Slitiny hliníku a hořčíku mají ze všech slévárenských slitin hliníku nejvyšší měrnou pevnost a rázovou houževnatost. Jsou proto vhodné pro rázově namáhané odlitky s náhlými změnami průřezů. Díky hořčíku zároveň velmi dobře odolávají korozi a jejich obrobiteľnosť je lepší než u slitin Al-Si. Oxidace při tavení ovšem vede ke zhoršení slévárenských vlastností. Přidáním křemíku se zlepšuje zabíhavost, snižuje se sklon k tvorbě trhlin za tepla a zvyšuje se hustota odlitků. Ze slitin Al-Mg-Si se vyrábí odlitky mechanicky namáhané za vyšších teplot (žebrované hlavy válců) a odlitky vystavené povětrnostním vlivům (součásti vnitřní a vnější architektury, fotopřístroje). [8]

Slitina	Pevnost [N . mm ⁻²]	Tvrdość [HB]	Způsob odlévání (*)	Použití
AlSi7 AlSi10 AlSi13	140 až 240	50 až 85	P, K, T1	složité, tenkostěnné odlitky i značně namáhané
AlMgSi	150 až 200	55 až 80	P, K	odlitky pro chemický průmysl, odlitky pro potravinářský průmysl, armatury, dobrá leštitelnost
AlSi5Cu1 AlSi5Cu3	160 až 220	50 až 80	P, K, T	odlitky nepropustné pod tlakem
AlSi12NiCu	200 až 240	80 až 90	P, K	písty
AlMg5 AlMg9 AlMg11	160 až 280	55 až 95	P, K T P	všeobecné použití na odlitky s dobrou korozní odolností
AlCu8 AlCu7Si6	140 až 200	60 až 80	P, K	složité a namáhané odlitky
AlCu4NiMg	220 až 240	80 až 90	P, K	odlitky pro vyšší teploty, písty

*) P – písek
K – kokila
T – tlakové lití

Obr. 2.3. – Slévárenské slitiny hliníku [10]

2.2. Druhy koroze Al slitin

Korozí se obecně rozumí rozpad kovu nebo slitin chemickým a elektrochemickým působením okolního prostředí. Zhoršení vlastností materiálu v důsledku působení fyzikálních příčin není chápáno jako koroze, ale spíše jako eroze nebo opotřebení. [11]

Koroze je nežádoucí jev, což dokládá i její definice: „Koroze kovů je fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí, vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami“. [12]

Kov přechází během koroze do stabilnějšího stavu s nižší energií a s méně uspořádanou strukturou. Přeměňuje se na korozní produkty, které jsou svým složením i vzhledem podobné výchozí surovině pro výrobu kovu, tzv. rudě. Proto je také někdy koroze označována jako „metalurgie obráceně“. Koroze vždy začíná od povrchu kovu a postupuje podle druhu prostředí rychleji nebo pomaleji do hloubky materiálu. [12]

Podle způsobu šíření koroze lze rozlišit dva druhy koroze, korozi rovnoměrnou a korozi místní. [5]

2.2.1. Rovnoměrná koroze

Při rovnoměrné korozi je rovnoměrně rozrušován celý povrch. Zplodiny koroze jsou po celém povrchu a na všech místech je jejich množství stejné. Nejčastějším případem rovnoměrné koroze je atmosférická koroze. Při tomto druhu koroze dochází k rovnoměrnému zeslabování předmětu, rychlost koroze není příliš velká a nepředstavuje ani příliš velké nebezpečí, protože po určité době dochází v důsledku vzniku nerozpustné vrstvy oxidu k přerušení koroze. Podobně se chová i slitina hliníku při ponoření do silné kyseliny či zásady. Opět probíhá rovnoměrná koroze, ale rozdíl je v tom, že vrstva oxidu se rozpouští a koroze tak i nadále pokračuje. [5, 11, 13]

2.2.2. Galvanická koroze

Dochází k ní, pokud se hliník dostane do kontaktu s ušlechtlejším materiálem. Ušlechtlejší kov, který se chová jako katoda, koroduje pomaleji, než by korodoval sám. Méně ušlechtilý kov, který se stane anodou, naopak koroduje rychleji, než kdyby nebyl spojen s ušlechtilým kovem. [11, 12]

Z tohoto důvodu nemůže být nikdy hliník nebo slitina hliníku v kombinaci s mědí nebo slitinou mědi. V této souvislosti je zároveň nutné, aby hliník nepřišel do kontaktu s dešťovou vodou například z měděných okapů. Tato voda obsahuje malé množství rozpuštěných kationtů Cu^{2+} , které by urychlovaly korozi hliníku. [11]

Kombinace hliníku a oceli je uspokojivá, pokud není používána ve slané vodě. Ve sladkých vodách může být hliník anodou i katodou, v závislosti na rozdílném složení vody. [11]

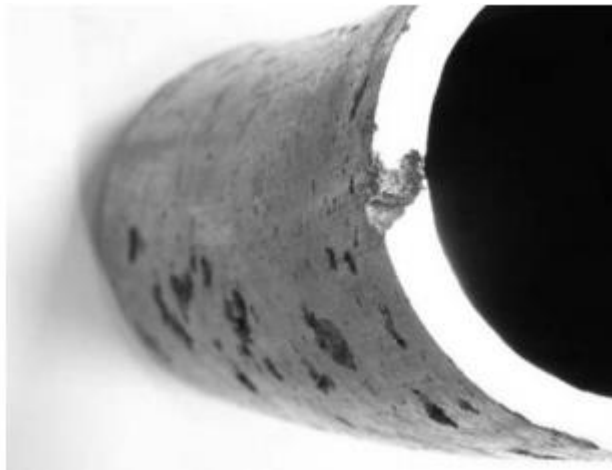
Dříve se v kombinaci s hliníkem používalo kadmium, které má nejbližší potenciál k hliníku, ale kadmium je nyní považováno za toxický prvek, a tak je většina součástí z kadmia ve velké části států zakázána. [11]

2.2.3. Bodová koroze

Bodová koroze je lokální napadení jinak odolného povrchu hliníku a jeho slitiny za přítomnosti látek, které porušují pasivní vrstvu. Na povrchu se vytvářejí hluboké důlky často s poměrně úzkým hrdlem, ale okolní povrch zůstává bez porušení. [12, 14]

Bodová koroze hliníku vzniká nejčastěji kvůli konkurenci hydroxidových a chloridových iontů u povrchu. Chloridové ionty pasivní vrstvu narušují, hydroxidové naopak pasivní vrstvu vytvářejí. Lokálním porušením pasivní vrstvy dochází k bodovému napadení. Mechanismus bodové koroze je téměř shodný s mechanismem štěrbinové koroze, s tím rozdílem, že zárodek štěrbinového děje vzniká samovolně na volném povrchu pasivního kovu. K iniciaci bodové koroze je zapotřebí dostatečná oxidační schopnost prostředí a přítomnost chloridových iontů. Mimo chloridové ionty mohou porušení pasivní vrstvy způsobit i ionty mědi a rtuti, které cementují na povrchu. [12, 14]

Ochranou před bodovou korozi je především volba vhodného, odolného materiálu s dobrou schopností se pasivovat. [12]



Obr. 2.4. – Bodová koroze hliníku [14]

2.2.4. Koroze po vrstvách

Koroze po vrstvách, v případě hliníku tzv. exfoliace je druh lokální koroze, která se může vyskytovat například u válcovaných a lisovaných výrobků z hliníkových slitin. Je charakterizována větším působením korozního prostředí podél směru tváření než do hloubky. Důsledkem koroze po vrstvách je postupné odlupování vrstev materiálu. Dopady exfoliace se dají zmírnit správným tepelným zpracováním. [5, 11]



Obr. 2.5. – Koroze duralu po vrstvách [12]

2.2.5. Korozní praskání

Korozní praskání vzniká během statického namáhání materiálu ve specifickém prostředí a je charakterizováno snížením deformační práce nutné k porušení materiálu oproti namáhání v inertním prostředí. Trhliny vycházejí z místa lokálního porušení pasivní vrstvy a šíří se ve struktuře kovu buď po hranicích zrn nebo napříč zrna. [12]

Čistý hliník je imunní vůči koroznímu praskání. Pokud ale vystavíme duralovou slitinu napětí ve vlhkém prostředí, může popraskat podél hranic zrn. Tepelné zpracování také zvyšuje pravděpodobnost korozního praskání u duralů. [11]

Slitiny hliníku legované hořčíkem mají zvýšenou náchylnost ke koroznímu praskání, především pokud je hořčík obsažen ve větším množství než 4,5 %. Pro komponenty v automobilovém průmyslu je doporučeno používat hliníkové slitiny s maximálně 3 % hořčíku, jelikož je slitina vystavována dlouhým časovým úsekům při teplotě přesahující 75 °C. [11]

K náchylnosti ke koroznímu ve vlhkém prostředí přispívá také vyšší obsah zinku (4–20 %). A například stopy H₂O, obsažené v oxidační vrstvě, mohou zapříčinit korozní praskání. [11]

2.3. Vlivy prostředí na korozi hliníku

2.3.1. Voda a vodní páry

Destilovaná voda při různých teplotách na hliník nepůsobí. Stejně je tomu tak i u dešťové vody, pokud neobsahuje CO₂, SO₂ nebo jiné plyny ze znečištěné atmosféry průmyslových oblastí. Vysoce kyselé nebo zásadité vody mohou vyvolat korozi. Minerální vody mohou na hliníkové slitiny působit negativně, především pokud obsahují anionty chlóru nebo kationty těžkých kovů. [4]

Mořská voda způsobuje korozi, ale v menším množství než u ostatních kovů kromě titanu. Působení mořské vody je ovšem silnější, pokud obsahuje CO₂. [5]

Suchá přehřátá pára na hliník nepůsobí, ale při velké rychlosti proudění může dojít k erozi. Mimo to je nutné počítat s korozi v páře, která obsahuje kapky vody. [5]

2.3.2. Atmosféra

Většina slitin hliníku, které neobsahují Zn, Cu nebo Ni, je odolná vůči korozi. V mírně agresivních atmosférách se na jejich povrchu tvoří pasivní, elektricky nevodivá korozní vrstva. V silně znečištěných atmosférách může probíhat mělká bodová koroze, která ani po delším časovém úseku nepronikne hlouběji do materiálu. [4]

Na kinetiku atmosférické koroze má vliv především chemické složení Al slitin. Korozní odolnost snižuje hlavně měď, o něco méně nepříznivě působí zinek. [4]

V silně znečištěném prostředí jsou slitiny hliníku se zinkem náchylné ke koroznímu praskání a ke korozi po vrstvách. Slitiny typu AlCuMg jsou méně odolné než čistý Al a slitiny bez obsahu těžkých kovů, přesto ale patří k vysoce odolným materiálům v agresivních atmosférách. [4]

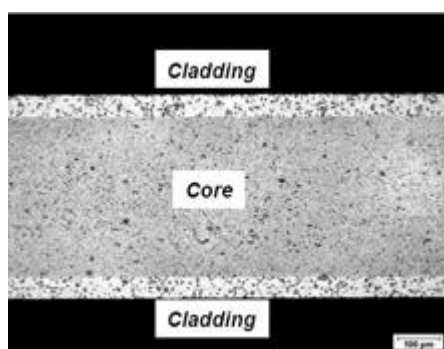
2.3.3. Půda

Korozi hliníkových slitin v půdě ovlivňuje především složení půdního výluhu. Veliký vliv má především pH a výskyt kationtů a aniontů půdního elektrolytu. Ze škodlivých iontů se v půdě vyskytují nejčastěji chloridy, které zvyšují nebezpečí bodové koroze. Bodová koroze je pravděpodobnější v hlinitých a těžkých jílovitých půdách bez rovnoměrného přístupu kyslíku. [4]

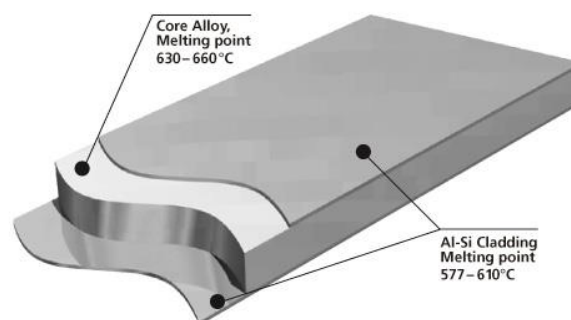
Rychlost průniku bodové koroze u hliníkových slitin se s postupem času snižuje. Tlustší stěny potrubí z Al slitin proto nemusí být po počátečním napadení nevyhovující. [4]

2.4. Plátování Al slitin

Čistý hliník je měkký, ne příliš pevný kov. Pro zvýšení mechanických vlastností se hliník leguje jinými prvky, což ale často snižuje odolnost vůči korozi. Abychom využili dobrou korozní odolnost čistého hliníku, pokrývají se vysokopevnostní slitiny hliníku z jedné nebo z obou stran slabou vrstvou čistého hliníku nebo slabou vrstvou hliníkové slitiny s vyšší korozní odolností. Tloušťka této vrstvy je většinou 5-10 % z tloušťky pokrývaného materiálu. Tato kombinace se nazývá plátování. Plátování poskytuje katodickou ochranu slitin podobně jako je tomu při zinkování ocelí. Navíc vrstva hliníku chrání slitinu před mezikrystalovou korozi a korozním praskáním, a to především při namáhání za vysokých teplot. [11]



Obr. 2.6. – příčný průřez plátovaného plechu [15]



Obr. 2.7. – Plátovaný plech [15]

3. Mikrobiální koroze kovových materiálů

Mikrobiální koroze (MIC) je druh koroze, který je způsoben mikroorganismy (pojmem mikroorganismy se obecně rozumí organismy, které nejsou viditelné samotným lidským okem), jako jsou například bakterie, řasy anebo houby. Často bývá doprovázena přítomností hlízovitých výstupků (tuberkulí) a slizovitými organickými povlaky. [11, 16]

MIC může způsobit mnohé další druhy koroze, například korozi bodovou, korozní praskání a zesílenou galvanickou korozi. [11]

3.1. Místa vzniku MIC

MIC obvykle vzniká za přítomnosti vodného prostředí nebo v prostředí, ve kterém se voda alespoň občas vyskytuje. Nejprůzračnějším prostředím pro MIC je voda stojatá nebo pomalu proudící voda. V takových podmínkách se mikroorganismy nejlépe uchytí a poté i nejlépe rostou. MIC podléhají takřka všechny slitiny s výjimkou titanových a některých chromniklových slitin. [16]

Existují ovšem i mikroorganismy, které jsou schopné přežít, a i dále růst za velmi nepříznivých podmínek. Mezi nepříznivé podmínky patří nedostatek kyslíku, světla, vysoká salinita, pH v rozmezí od 0-3 a 9-12 a velmi nízké teploty (např. -17 °C) nebo vysoké teploty (113 °C). Mikroorganismy se živí látkami anorganickými (např. síra, čpavek, sirovodík) nebo organickými (uhlovodíky, organické kyseliny atp.). Kromě toho je pro růst všech organismů nutný zdroj uhlíku, fosforu a dusíku. [16]

Pokud je systém v důsledku netěsností znečištěn např. sirovodíkem nebo uhlovodíky, může dojít k rozsáhlému rozvoji napadení materiálu. [16]

Mikrobiální koroze nejčastěji vzniká ve výměnících tepla, v odloučené vodě na dně skladovacích nádrží (tanků), v potrubí se stojící nebo pomalu proudící vodou nebo v potrubí, které je v kontaktu s některými typy půd. Vodou chlazené výměníky tepla a skladovací tanky bývají biologicky napadeny, pokud není voda patřičně upravována. MIC může také vzniknout po špatném odvedení vody po vodní zkoušce těsnosti např. u nádrží. [16]

Tab. 3.1. – Přehled rizikových prostředí pro MIC [16]

Odvětví	Problematické oblasti
Chemický průmysl	přirubové spoje, nerezové nádrže, potrubí zejména v okolí svarových spojů
Energetika	potrubí a nádrže z nerezových ocelí a uhlíkových ocelí; Cu-Ni, nerezová, mosazná a Al-bronzová potrubí a trubky chladící vody, zvláště během stavby a odstávek
Těžba ropy a plynu	v zakonzervovaných nebo vodou zaplavených systémech, v systémech pro manipulaci s ropou a plynem, zvláště za přítomnosti SRB produkujících sulfidy
Skladování pohonných hmot	nádrže a potrubí na naftu, benzín a hlavně bionaftu
Potrubí uložená pod zemí	potrubí uložená ve vodou nasycené půdě jílovitého typu s přibližně neutrálním pH
Úprava vody	výměníky tepla a otrubí
Čištění a odvádění odpadních vod	betonové a železobetonové konstrukce
Údržba silnic a dálnic	potrubí v propustech
Budovy a kamenné stavby	starověké i moderní vápence, mramory, pískovce, žuly, malty
Průmysl papíru a celulózy	surové, procesní a chladící vodní systémy, hlavové zásobníky strojů na výrobu papíru
Hydraulické systémy	zvýšená korozivita hydraulických kapalin obsahujících vodu
Systémy požární ochrany	dírkové netěsnosti v potrubním systému; ucpaná potrubí a kropicí hlavy
Letectví	hliníkové nádrže na palivo umístěné v křídlech a nádrže na skladování paliva
Strojírnoství	zvýšená koroze degradovanými obráběcími oleji a emulzemi

3.2. Metabolismus mikrobů

Většina mikroorganismů uplatňujících se při MIC ovlivňuje korozní elektrochemické reakce díky chemickým sloučeninám sloužícím k jejich potravě. [2]

Výrazná většina mikroorganismů vytváří mimobuněčnou polymerní polysacharidovou hmotu označovanou jako sliz nebo biofilm. Biofilm vzniká tak, že se volně plovoucí mikroorganismy zachytí pomocí polysacharidových vláken (fimbrií) k povrchu kovu a následně začnou produkovat sliz. Biofilm je následně složen z kuželovitých mikrokolonií propojených sítí kanálků. Biofilm je elastický, ale pokud se nachází v podmínkách, které jsou pro stálost biofilmu nepříznivé, může dojít k odtrhnutí jednotlivých mikroorganismů. [2, 16]

Sliz slouží pro přichycení mikrobů k povrchu kovu a zároveň k zachycování a koncentraci živin. Zároveň slouží jako ochrana před toxickými biocidy, které jsou používány k zamezení MIC. V neposlední řadě slouží k zachytávání iontů těžkých kovů poblíž povrchu a funguje také jako bariéra proti difúzi chemických látek. Uvnitř biofilmu probíhá látková výměna a soutěž o živiny. [2, 16]

Základem biofilmu je vrstva mikroorganismů uložených v mimobuněčné polymerní hmotě. V závislosti na rychlosti proudění kapaliny bývá tloušťka základní vrstvy 10–100 μm . Na této vrstvě vzniká vrstva se sloupcovitou strukturou, která svými výběžky zasahuje do hlavního proudu kapaliny. Skrze kanálky sloupcovité struktury může pronikat voda dovnitř biofilmu. [16]

3.3. Mechanismy MIC

Při MIC nedochází k výskytu žádných nových typů korozního napadení, dochází pouze k ovlivnění výskytu běžně existujících typů koroze. Nejběžnějším účinkem MIC je snadnější vyvolání lokální koroze. Ve vodě stejného chemického složení, která by ovšem neobsahovala biofilm, by došlo ke korozi výrazně později. Tento jev nastává důsledkem heterogenity biofilmu, která naopak vede k odlišnosti chemického složení prostředí podél povrchu kovu. [16]

Biologické vlivy můžeme rozdělit do čtyř skupin:

1. Tvorba organických a anorganických kyselin, jako vedlejší metabolických produktů
2. Tvorba sulfidů za bezkyslíkatých podmínek
3. Vnášení nových redox reakcí
4. Vznik kyslíkatých a chemických koncentračních článků

3.3.1. Tvorba organických a anorganických kyselin

Bakterie, které oxidují síru, produkují výrazné množství H_2SO_4 , což je minerální kyselina, která s příslušným snížením pH silně napadá řadu kovů. Jiné druhy bakterií mohou produkovat organické kyseliny, např. kyselinu octovou, citronovou, jantarovou, mléčnou apod.), které mohou následně silně korodovat povrch. Kyseliny mohou zároveň způsobit narušení ochranné povlakové vrstvy. Zplodiny vzniklé při porušování povrchu mohou sloužit jako potrava pro bakterie produkující kyseliny a tím pádem může dojít k urychlení koroze. [16]

Organické kyseliny tvořené houbami mohou způsobit bodovou korozi u uhlíkových ocelí a hliníkových skladovacích zařízení. Bakteriální rozklad organických látek ve slizu se zároveň může projevit vznikem čpavku a sulfidů. Čpavek je příčinou korozního praskání slitin mědi a sulfidy mají za následek urychlení lokální i rovnoměrné koroze u slitin mědi a ocelí. [16]

3.3.2. Anaerobní tvorba sulfidů

Ukázkovým případem tohoto procesu je koroze železa a uhlíkové oceli v anaerobních podmínkách za přítomnosti SRB. Podle původního mechanismu, který byl navržen k vysvětlení tohoto typu koroze, pohlcují SRB atomární vodík přítomný na povrchu kovu. Základním předpokladem je, že vodík, který je bakteriemi pohlcen, je potom využit k redukci síranů na sulfidy. Podle této myšlenky dochází k odstraňování vodíku bakteriemi v ději, který je označován jako katodická depolarizace. [16]

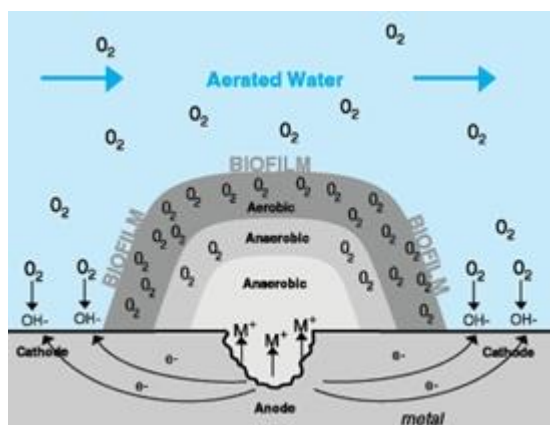
V současné době se ovšem dospělo k tvrzení, že tento mechanismus hraje v procesu koroze významnou roli, ale je zároveň doplněn dalšími. Ukázalo se, že sulfid železa (FeS) má v případě, kdy je souvislý, ochrannou protikorozní funkci. Pokud však dojde k porušení vrstvy FeS, začne docházet ke galvanické korozi. Bakterie tak v podstatě vytvářejí z neškodného prostředí agresivní, ve kterém dochází k rychlé korozi oceli. [16]

3.3.3. Vnášení nových redox reakcí

V biofilmech dochází k nahromadění iontů těžkých kovů, manganu a železa v koncentracích, které značně převyšují koncentraci v hlavním objemu prostředí. Díky těmto iontům jsou nové redoxní reakce dostupné pro korozní procesy, především pro katodickou reakci. [16]

3.3.4. Vznik kyslíkových nebo chemických koncentračních článků

Pokud není biofilm souvislý, mohou v něm vznikat koncentrační (galvanické) makročlánky. Vodík a kyslík jsou důležité, jak pro řízení korozního děje, tak pro metabolismus bakterií. Biofilm může být jak původcem obou prvků, tak i místem pro jejich uložení. Biofilm pokrývá povrch kovu jen místy (ve skvrnách), takže dochází ke vzniku kyslíkových, či jiných chemických koncentračních článků. V provzdušněných prostředích může být povrch kovu pod sloupcovitou strukturou biofilmu v kontaktu s okysličeným elektrolytem. Tyto oblasti, které mají relativně vysokou koncentraci kyslíku uvnitř biofilmu, působí katodicky vůči oblastem, kde je koncentrace kyslíku menší. Povrch kovu pod kolonií mikrobů je o kyslík ochuzen důsledkem jeho spotřeby při metabolismu. Kyslík není možné doplňovat z hlavního objemu elektrolytu v postačujícím množství ze dvou hlavních důvodů. Za prvé kvůli tomu, že je kyslík, který pronikne do biofilmu, ihned spotřebován při metabolismu a za druhé kvůli tomu, že je difúze kyslíku bržděna bariérovým účinkem biofilmu. [16]



Obr. 3.1. – Schéma vzniku důlku a tuberkule jako důsledku existence kyslíkového koncentračního článku [16]

Anodické místo se nachází pod kolonií bakterií, kde následně dochází ke vzniku důlku, jak je naznačeno na obrázku 3.1. Růstem důlku dochází k rozpouštění železa podle anodické reakce: [16]

(1)

Katodická reakce je představena redukcí rozpouštěného kyslíku uvnitř důlku za vzniku OH iontů podle rovnice: [16]

(2)

Produktem koroze je nerozpustný hydroxid železnatý, který vzniká podle rovnice: [16]

(3)

Pokud k výše popsanému ději dochází současně za výskytu bakterií, které jsou schopné oxidovat železnaté ionty (Fe^{2+}) na železité (Fe^{3+}), je průběh koroze ještě urychlen, protože k odstranění železnatých iontů dochází ihned po jejich vzniku. Ze železitých iontů vzniká hydroxid železitý ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), díky němuž dochází ke zrychlenému růstu tuberkulí, což vede k ucpání potrubí. [16]

Jestliže prostředí navíc obsahuje i chloridy Cl^- , může se elektrolyt v tuberkuli stát velmi kyselým. Chloridy se slučují se železitými ionty, které jsou produktem koroze způsobené výskytem bakterií, a uvnitř tuberkule tak dochází ke vzniku roztoku vysoce korozivního kyselého chloridu železitého. Chlorid železitý způsobuje intenzivní bodovou korozi potrubí, které je vyrobeno z korozivzdorné oceli. [16]

Dalším příkladem chemického koncentračního článku je článek, který vzniká v oblastech s vysokým obsahem manganu a sulfidů. Kdykoliv dojde uvnitř biofilmu k současné mikrobiální redukcí síranů a k depozici manganu, nastane pravděpodobně vytvoření diferenčního potenciálového článku na povrchu kovu. Povrch pod sulfidem se chová anodicky, naopak oblast pod manganem je katodická. Vznik článku vede k lokalizované korozi. [16]

3.4. MIC kovů

3.4.1. Železo a uhlíkové oceli

Korozi železných kovů lze rozdělit na aerobní (za účasti kyslíku) a anaerobní (bez účasti kyslíku). Oba typy se ovšem mohou v různých podmínkách vyskytovat společně a navzájem se podporovat. [2]

Anaerobní koroze

Železo a uhlíkové oceli mají v odvdzdušených neutrálních vodách většinou vysokou odolnost vůči korozi. V nasycených půdách a v odvdzdušených chladících vodách se ovšem zvyšuje nebezpečí mikrobiální koroze způsobené bakteriemi, které ke svému růstu nepotřebují kyslík. Mezi tyto bakterie patří již zmíněné sulfát-redukující bakterie (SRB). Anaerobní koroze se projevuje vrstvou FeS na povrchu a sirovodíkovým zápachem. Téměř vždy se anaerobní projevuje jako lokalizované napadení podobné bodové korozi. U šedé litiny se projevuje tzv. grafitizací, kdy dochází k selektivní korozi feritu a zůstává pouze lupínkový grafit. [13, 16]

Aerobní koroze

Sulfát-oxidující bakterie (SOB) mohou plnit mnoho funkcí. Patří mezi ně oxidace síry a železa, tvorba kyselina sírové a slizu. Vzhledem ke korozi je však nejdůležitější produkce vrstvy slizu, pod kterou vzniká anaerobní prostředí, které umožňuje výskyt a růst SRB. Napadení může být jak lokální, tak rovnoměrné. [13]

3.4.2. Korozivzdorné oceli

Nádrže a potrubí vyrobené z korozivzdorných ocelí se často používají v chemickém a jaderném průmyslu. K MIC u nich může dojít, pokud je vodní zkouška prováděna neupravenou říční vodou nebo studniční vodou, která je v zařízení ponechána po delší dobu. Podobná situace nastává i u starších zařízení během odstávek. Bodová koroze může být v tomto případě doprovázena chloridovým korozním praskáním. [16]

Problému MIC korozivzdorných ocelí se dá předejít především použitím vhodné vody při vodních zkouškách. Pro zkoušku by měla být použita buď demineralizovaná voda nebo parní kondenzát vysoké čistoty. Po provedení zkoušky by měla být voda vypuštěna a zbytky vody vysušeny hned, jak je to možné. [16]

MIC korozivzdorných ocelí může být často pozorována také v oblasti svarů. K napadení poté může dojít přímo ve svaru nebo v tepelně ovlivněné oblasti. [13]

3.4.3. Hliník a jeho slitiny

MIC hliníku a jeho slitin se nejvíce projevuje v letectví. Palivové nádrže integrované do křídel jsou u letadel, které používají kerosin, často napadány bodovou korozí. Za letu dochází ke změně teplot, což vede ke kontaminaci paliva vodou. K napadení dochází ve vodní fázi pod nánosy mikroorganismů na rozhraní palivo – voda. Mikroorganismy tvoří buď v tzv. bahno nebo rostou do tvaru tuberkulí. Za hlavní příčinu napadení jsou považovány mikroorganismy *Cladosporium resinae*, které vytvářejí různé organické kyseliny a metabolizují určité složky paliva. Společně s organismy produkujícími sliz mohou tyto organismy vytvářet nánosy, pod kterými se mohou vyskytovat SRB. [16]

MIC lze omezit kombinací menšího obsahu vody v palivu a přísady biocidů. Dále lze použít ochranné povlaky a část nádrží čistit a provádět preventivní kontroly. [16]

3.4.4. Měď a její slitiny

Měďnaté ionty jsou pro živé organismy toxické, což ale neznamená, že jsou slitiny mědi imunní vůči MIC. Znamená to pouze, že MIC může být způsobena pouze mikroorganismy s vysokou tolerancí vůči působení měďnatých iontů. MIC měděných slitin je zapříčiněna produkcí korozivních látek jako jsou CO_2 , H_2S , NH_3 . Mezi další původce MIC u mědi a jejích slitin patří organické a minerální kyseliny. [16]

U trubek, které jsou vyrobeny ze slitin mědi je zcela běžné, že je jejich vnitřní povrch pokryt vrstvou slizu. Pokud jsou bakterie uvnitř trubek živé, způsobují pouze snížení přestupu tepla. Pokud ovšem odumřou, začnou se díky rozkladu organických látek vytvářet sulfidy, které vůči měděným slitinám působí negativně. Při tvorbě NH_3 může docházet k vyvolání korozního praskání. [16]

3.5. Mikroorganismy způsobující MIC

Jak už bylo zmíněno v kapitole 3., mikrobiální koroze je způsobována mikroorganismy, což jsou organismy, které nejsou viditelné lidským okem. Mezi původce mikrobiální koroze tedy patří například bakterie, houby, řasy nebo kvasinky. Mikroorganismy osidlují povrch kovu nerovnoměrně, tvoří oddělené kolonie nebo souvislý biofilm, ve kterém je však rozložení mikroorganismů extrémně nehomogenní. [16]

Bakterie dosahují nejčastěji délky 0,1 – 5 μm a šířky 3 μm. Mohou se snadno pohybovat, a tak se rychle přesouvají z místa s nedostatkem potravy do místa s dostatkem. Rozmnožování bakterií je velmi rychlý proces. Při dobrých podmínkách se jejich počet zdvojnásobí každých 20 minut (proces ale může trvat i kratší dobu). Ideálními podmínkami pro růst bakterií je teplota 15-45 °C a pH 6–8. [16]

Mezi nejvýznamnější bakterie způsobující MIC patří tzv. SRB (sulphate reducing bacteria). Jejich nejdůležitějším zástupcem je *Desulfovibrio desulfuricans*. Tyto bakterie se uplatňují nejčastěji při korozi železných slitin v různých prostředích. SRB jsou tradičně považovány za anaerobní, ale i přesto jsou známy případy, kdy jejich působením dochází ke korozi i v aerobních prostředích. K tomuto jevu dochází tehdy, vytváří-li mikroorganismy ve vnější sloupcovité části biofilmu potravu potřebnou pro růst SRB, které se nacházejí na povrchu kovu. [11, 16]

Tab. 3.2. – Některé mikroorganismy způsobující MIC [16]

Rod nebo druh	Rozmezí pH	Rozmezí teplot [°C]	Požadavky na kyslík	Ovlivněné kovy	Působení
Bakterie					
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	4 - 8	10 - 40	anaerobní	Fe, ocel, nerez, Al, Zn, Cu	Vytáří sulfidické filmy
<i>Desulfotomoculum nigrificans</i>	6 - 8	10 - 40	anaerobní	Fe, ocel, nerez	Redukují SO_4^{2-} na S^{2-} a H_2S
<i>Desulfomonos</i>	-	10 - 40	anaerobní	Fe, ocel	Redukují SO_4^{2-} na S^{2-} a H_2S
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	0,5 - 8	10 - 40	aerobní	Fe, ocel, Cu slitiny, beton	Oxiduje síru a sulfidy na H_2SO_4
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	1 - 7	10 - 40	aerobní	Fe, ocel	Oxiduje Fe^{2+} na Fe^{3+}
<i>Gallionello</i>	7 - 10	20 - 40	aerobní	Fe, ocel, nerez	Oxiduje Fe^{2+} na Fe^{3+} a Mn^{2+} na Mn^{3+}
<i>Siderocapsa treubi</i>	není známo	není známo	nízký kyslík	Fe, uhlíková ocel	Oxiduje železo
<i>Leptothrix</i>	6,5 - 9	10 - 35	aerobní	Fe, ocel	Oxiduje Fe^{2+} na Fe^{3+} a Mn^{2+} na Mn^{3+}
<i>Sphaerotilus</i>	7 - 10	20 - 40	aerobní	Fe, ocel, nerez	Oxiduje Fe^{2+} na Fe^{3+} a Mn^{2+} na Mn^{3+}
<i>S. natans</i>	-	-	-	Hliníkové slitiny	-
<i>Pseudomonas</i>	4 - 9	20 - 40	aerobní	Fe, ocel, nerez	Redukují Fe^{3+} na Fe^{2+}
<i>P. oeruginosa</i>	4 - 8	20 - 40	aerobní	Hliníkové slitiny	-
Houby					
<i>Cladosporium resinae</i>	3 - 7	10 - 45	-	Hliníkové slitiny	Produkuje organické kyseliny

Jelikož jsou kvasinky pro tuto bakalářskou práci velmi důležité, dovolil jsem si jim věnovat celou podkapitolu.

3.6. Kvasinky

Už v roce 1876 byla vydána publikace o výrobě piva pomocí kvasinek. Kvasinky se obecně řadí mezi houby. European Brewery Convention popisuje pivovarské kvasinky jakou kulturní kvasinky používané k produkci piv spodně a svrchně kvašených. Pojem pivovarské kvasinky ovšem zahrnuje více než tisícovku různých druhů. [17]

3.6.1. Kvašení

Jedná se o anaerobní proces, při kterém se buňky během oxidace obohacují o energii sacharidů. V podstatě to znamená, že kvasinky mění glukózu na ethyl-alkohol a oxid uhličitý bez přístupu vzduchu. [17]

Samotný proces kvašení spočívá v tom, že se kvasinky rozmnožují pučením a jejich počet tak exponenciálně roste. Výsledek kvašení ovlivňuje především koncentrace a aktivita kvasinek. Kvašení může být narušeno vlivy, které se souhrnně nazývají stresové faktory. Mezi ně se řadí náhlé změny teplot, tlaku a nevhodná hodnota pH. [17]

Proces kvašení lze rozdělit do dvou částí. V prvním z nich (hlavní kvašení) kvasinky zkvasí podstatnou část využitelných látek a podstatná část kvasnic se oddělí v závislosti na druhu kvašení. U svrchního kvašení se kvasnice vyplaví na hladině, u spodního kvašení se usadí na dně. Během druhé části probíhá dokvašování a ležení piva. Tato fáze probíhá pod mírným tlakem, pivo se číří, následně sytí oxidem uhličitým a získává rovnováhu. [17]

3.6.2. Druhy kvašení

Podle druhu kvašení můžeme dělit piva na tři druhy – svrchně, spodně a spontánně kvašená piva. [17]

Spontánní kvašení

Jedná se o historický způsob kvašení piva. Kvašení probíhá díky vzduchu a díky usazeninám z minulých várek. Tato technologie je velmi náročná, neboť prostředí pro kvašení se buduje několik let. [17]

Spodní kvašení

Spodní kvašení probíhá za teplot v rozmezí 7–15 °C během sedmi až dvanácti dnů. Ke spodnímu kvašení jsou využívány kvasinky typu *Saccharomyces cerevisiae subsp. Uvarum*. [17]

Svrchní kvašení

Kvašení tohoto druhu probíhá po dobu dvou až osmi dnů při teplotách mezi 18-22 °C. Při svrchním kvašení se používají kvasinky typu *Saccharomyces cerevisiae subsp. Cerevisce*. [17]

3.7. Prevence MIC

Je mnohem jednodušší předcházet vzniku MIC než zastavovat rozběhnutý proces koroze. Nejdůležitějším faktorem je udržovat čistý systém po celou dobu provozu. Proces koroze může začít už bezprostředně po výrobě, kdy se provádí zkouška těsnosti. Jak už bylo popsáno v kapitole 3.3.2, záleží hlavně na druhu použité vody a správném odvodu vody. [16]

Po uvedení systému do provozu spočívá úspěšná prevence především v udržení čistoty v celém systému. Je totiž mnohem jednodušší bránit rozmnožování mikroorganismům rozptýlených v médiu, než když jsou skryty pod biofilmem. [16]

Způsobů, jak udržet systémy čisté, je mnoho. Liší se vzhledem k použitým materiálům, pracovním prostředím, ekonomii provozu a podmínkám pracovního cyklu. Mezi nejběžnější způsoby ochrany patří katodická ochrana, povlaky a biocidy. [16]

4. Metodika laboratorního testování mikrobiální koroze

4.1. Monitorování MIC

Abychom se v praxi vyvarovali MIC, je nutné provádět pravidelné kontroly. Ty z počátku spočívaly především ve zjišťování počtu mikrobů na jednotku objemu vody odebrané ze systému. Tento postup má ovšem nevýhodu v tom, že neumožňuje postihnout ovlivnění MIC mikroorganismy v biofilmu na rozhraní s kovem, kde reálně probíhá koroze. [16]

Účinný monitoring MIC by měl proto zahrnovat:

- Zjišťování počtu bakterií usazených na povrchu kovu
- Přímé pozorování struktury biofilmu pomocí elektronové a světelné mikroskopie
- Identifikace bakterií ve vodě i v biofilmu
- Chemická analýza povrchu kovu
- Hodnocení morfologie případného korozního napadení
- Elektrochemická korozní měření
- Měření kvality vody a redoxního potenciálu [16]

4.2. Měření MIC

Podléhá-li kovový materiál korozi, můžeme kromě jeho úbytků pozorovat také míru a intenzitu koroze. Metody pozorování koroze je možné použít takřka pro všechny kovové materiály. Při sledování vlivu koroze lze postupovat dvěma různými způsoby. Zkorodovaný materiál můžeme podrobit analýze po jeho odstranění ze zařízení nebo je možné korozi pozorovat průběžně – on-line. [18, 19]

Pokud budeme provádět analýzu koroze až po jejím odhalení, dostaneme pouze omezený užitek. Daleko užitečnější jsou údaje získané v reálném čase průběžným měřením. V současné době jsou již k dispozici i on-line metody, které mohou rozpoznat sklon ke vzniku lokálních poruch, díky čemuž lze včas přijmout účinná opatření. [18]

Při výběru metody měření koroze lze volit ze dvou principiálně odlišných skupin:

- Kumulativní měření ztrát
- Měření míry intenzity procesu koroze [18]

4.3. Kumulativní měření ztrát

Jedná se o off-line měření koroze. Kumulativní měření ztrát nám poskytuje informace o celkové míře koroze materiálu. [18]

Do této skupiny spadají tyto metody:

- Kupony k rozpoznání ztráty hmotnosti
- Měření elektrického odporu
- Aktivace tenké vrstvy
- Metoda označování polí
- Měření tloušťky ultrazvukem
- Další nedestruktivní metody (radiografie) [18]

4.3.1. Kupony k rozpoznání ztráty hmotnosti

Úbytek materiálu se zjišťuje na zkušebních tělíscích, které jsou vyrobeny z materiálu, u kterého potřebujeme otestovat korozní odolnost. Tělíska se zváží před vložením do systému a následně znovu po jeho vytažení. Obvykle by se tělíska měla analyzovat po 90 dnech, ale ne vždy tomu tak je. Tělíska neposkytují možnost sběru dat, takže údaje jsou čistě historické a udávají jen průměrnou míru koroze. [20]

4.3.2. Měření elektrického odporu

Měření odporu je podobné metodě se zkušebními tělísky (kupony). Při měření odporu je proces vystaven vodič nebo sonda, u které známe počáteční odpor. S průběhem koroze se jejich odpor zvyšuje. Změna odporu se měří a poté je interpretována ve smyslu, kolik materiálu zbývá. [20]

4.3.3. Měření tloušťky ultrazvukem

Ultrazvukové zkoumání využívá neslyšitelné zvukové vlny. Měřením toho, jak dlouho trvá, než signál projde od zařízení k materiálu a zpět do zařízení, lze měřit úbytek materiálu (korozi). Každé měření se musí vztahovat k dřívějšímu datovému bodu. [20]

4.4. Měření míry intenzity procesu koroze

Tento druh měření je většinou průběžný (on-line). Výsledky měření poskytují informace o rychlosti a intenzitě probíhající koroze, nikoliv o okamžité míře zkorodovanosti. [18]

Nejběžněji používanou metodou z této skupiny je měření lineárního polarizačního odporu (LPR). V posledních letech došlo k rozvoji i dalších postupů, např. analýzy harmonických zkreslení (HDA) a měření elektrochemického šumu (ECN). [18]

Tyto metody vykazují výsledky v mnohem kratším čase, než je tomu u měření kumulativních ztrát a zároveň mají i lepší rozlišení. Jejich společným základem je měření elektrického proudu nebo napětí, které vznikají jako důsledky korozních procesů, a udávají tak intenzitu korozní aktivity na rozhraní mezi zkoumaným materiálem a prostředím. Jednotlivá měření probíhají v řádech minut a naměřené hodnoty odpovídají intenzitě procesu koroze. [18]

4.4.1. Měření lineárního polarizačního odporu

Pomocí LPR může být měřen tzv. korozní proud, který je implikací procesu koroze a jeho velikost koresponduje s mírou ztraceného kovu. Je-li koroze ustálený stav, je vztah mezi korozním proudem a polarizačním odporem dán Stern-Gearyho vzorcem:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

kde R_p je polarizační odpor (W), B je Stern-Gearyho konstanta (V) a i_{corr} je korozní proud. [18]

Stern-Gearyho konstanta nemá univerzální hodnotu. Je závislá na elektrochemickém mechanismu koroze a na velikosti plochy, na které koroze probíhá a je tedy nutné ji určit pro každý případ zvlášť. [18]

Při měření dochází k přivedení malého napětí o nízké frekvenci na měřicí elektrody a následně je měřen vyvolaný proud. Ze získané hodnoty korozního proudu lze určit rychlost jakou koroze postupuje a z proudové hustoty je možné určit i absolutní údaje o míře zkorodovanosti materiálu. [18]

4.4.2. Analýza harmonických zkreslení

HDA je založena na aproximaci koroze jako procesu, který probíhá v ustáleném stavu a zároveň je při ní aplikován poněkud komplikovanější matematický přístup než u metody LPR. Pokud má budící napětí tvar sinusoidy, je možné určit hustotu korozního proudu pouze z první, druhé a třetí harmonické složky proudové odezvy bez znalosti jakýchkoliv dalších parametrů. Pomocí HDA lze určit hodnoty korozního proudu, charakteristické korozní koeficienty a také Stern-Gearyho konstantu. [18]

4.4.3. Měření elektrochemického šumu

Metoda ECN byla vyvinuta zejména pro měření typu a intenzity lokálních korozních dějů, jako jsou např. bodová, důlková, štěrbinová koroze, korozní praskání, korozní únava atd. ECN je nejčastěji používána tehdy, přestávají-li být korozní procesy ustálené, stávají se nestabilními a riziko vzniku bodové koroze je vysoké. [18]

Elektrochemický šum je kolísání signálu elektrochemického potenciálu a korozního proudu. Kolísání je generované korodujícím kovem, přičemž každý typ koroze je doprovázen šumem s různými specifickými vlastnostmi. Každý kov má nejen své charakteristické hodnoty amplitud, ale i rozdílné statistické vlastnosti. [18]

4.4.4. Stanovení vlastní impedance

Pomocí této metody se měří frekvenční závislost impedance (1 mHz až 100 kHz). Měření je poměrně časově náročné, což neumožňuje použití této metody tam, kde jsou požadovány výsledky měření v reálném čase. Pro zrychlení procesu měření a získání informace z několika frekvencí současně je možné použít buzení pseudonáhodným šumem a následné výsledky analyzovat pomocí Fourierovy transformace. Tento postup však není vždy spolehlivý. Problémy při měření bývají zároveň způsobovány šumem pocházejícím z jiných chemických procesů probíhajících na sondě. [18]

5. Příprava vzorků

5.1. Použité materiály

Pro experiment bylo použito 8 různých hliníkových slitin – slitina EN AW-2024 ve čtyřech různých stavech, slitina EN AW-5083, slitina EN AW-6082 ve dvou různých stavech a slitina EN AW-7075.

5.1.1. EN AW-2024 ve stavu T3

Je jednou z nejvýznamnější hliníkových slitin. Patří do řady 2000, což jsou slitiny hliníku a mědi, známější pod obchodním názvem duraly. Slitina se dá vytvářet ohřevem na teplotu tání, následným ochlazením ve vodě a stárnutím. Kvůli přítomnosti mědi nemá příliš dobrou korozní odolnost. Slitina má dobrou obrobitelnost, leštitelnost, ale není vhodná ke svařování. [21]

Stav T3 – po rozpouštěcím žíhání, tváření za studena a přirozeném stárnutí

Tab. 5.1. – Chemické složení slitiny EN AW-2024 (v hm%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0,175	0,32	4,321	0,484	1,403	0,012	0,024	0,016	93,205

Slitinu EN AW-2024 jsme dalším tepelným zpracováním upravili:

Tab. 5.2. – Mechanické vlastnosti vybraných slitin hliníku

Označení	Režim kalení (chlazení ve vodě)	Popouštění (chlazení na vzduchu)	R _m [Mpa]	R _{p0,2} [Mpa]	Tažnost [%]	Označení
2024	-	-	462	348	18,6	T3
2024AT	495 °C - 1 hodina	20 °C - 5 dní	451	286	16,3	T4
2024BT	495 °C - 1 hodina	190 °C - 9 hodin	413	353	6,2	T6
2024XT	495 °C - 1 hodina	190 °C - 16 hodin	397	322	5,3	T7

Slitina EN AW 2024 je nejpoužívanější slitinou ke tváření. Používá se v automobilovém a leteckém průmyslu na součásti, které pracují za běžných teplot. Dále se používá na výrobu vědeckých nástrojů, veterinárních a ortopedických výtuh a pro nýtování. [21]

5.1.2. EN AW-5083 ve stavu H111

Tato slitina s hořčíkem má výjimečný výkon v extrémních prostředích. Má vysokou odolnost vůči působení mořské vody a vůči průmyslovým chemickým prostředím. Zachovává si mimořádnou pevnost i po svařování a má nejvyšší pevnost ze slitin, které nejsou tepelně zpracovatelné. Díky přítomnosti hořčíku vyniká korozní odolností. [22]

Stav H111 – žíhaný a mírně deformačně zpevněný během operací jako je vypínání nebo rovnání

Tab. 5.3. – Chemické složení slitiny EN AW-5083 (v hm%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0,202	0,331	0,047	0,529	4,242	0,155	0,024	0,022	94,41

Tab. 5.4. – Mechanické vlastnosti slitiny EN AW-5083

Označení	Režim kalení (chlazení ve vodě)	Popouštění (chlazení na vzduchu)	R _m [Mpa]	R _{p0,2} [Mpa]	Tažnost [-]	Označení
5083	-	-	293	145	18,5	-

Z důvodu vysoké korozní odolnosti vůči mořské vodě je hojně používána ke stavbě lodních konstrukcí a v chemickém a potravinářském průmyslu. Dále je používána k výrobě hydraulických trubek, kuchyňských skříněk, malých lodí, domácích mrazáků, krabic na mléko, trubek v letadlech a při výrobě běžných součástek z plechů. [22]

5.1.3. EN AW-6082 ve stavu O

Tato slitina hliníku s hořčíkem a křemíkem je středně pevná slitina s vynikající odolností proti korozi. Má velmi dobrou svařitelnost, ale pevnost v oblasti svaru klesá. Dá se eloxovat, dobře obrábět a leštit, má velmi dobrou odolnost vůči korozi. Z hlediska pevnosti je důležité množství intermetalické fáze MgSi, díky které je tato slitina tepelně zpracovatelná. [23]

Stav O – žíhaný

Tab. 5.5. – Chemické složení slitiny EN AW-6082 (v hm%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0,954	0,286	0,016	0,51	0,914	0,022	0,011	0,019	97,2

Tab. 5.6. – Mechanické vlastnosti slitiny EN AW-6082

Označení	Režim kalení (chlazení ve vodě)	Popouštění (chlazení na vzduchu)	R _m [Mpa]	R _{p0,2} [Mpa]	Tažnost [%]	Označení
6082	-	-	105	48,9	34,7	-
6082T	-	-	315	290	6,6	-

Poživá se v konstrukcích s vyšší pevností zejména v železničních vozech, rámech kamionů, mostů, kol a kotlů. Vzhledem k velmi dobré korozní odolnosti je používána při stavbě lodí a v námořním průmyslu. [23]

5.1.4. EN AW-7075 ve stavu T6

Slitina hliníku se zinkem nemá příliš dobrou korozní odolnost a svařitelnost. Pokud je navíc ve slitině vyšší obsah mědi, odolnost vůči atmosférické korozi dále klesá a zvyšuje se náchylnost k vrubům. Je ale velmi dobře obrobitelná a lešitelná. [24]

Stav T6 – po rozpouštěcím žíhání a umělém stárnutí

Tab. 5.7. – Chemické složení slitiny EN AW-7075 (v hm%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0,082	0,133	1,695	0,033	2,583	0,181	5,85	0,045	89,34

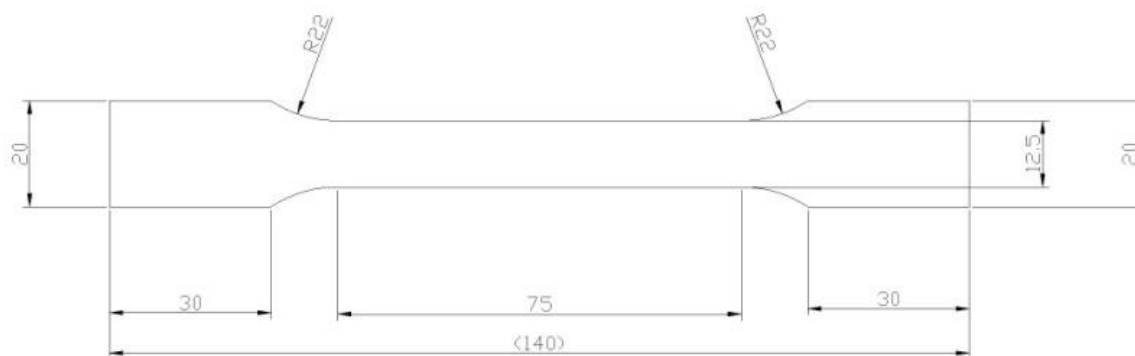
Tab. 5.8. – Mechanické vlastnosti slitiny EN AW-7075

Označení	Režim kalení (chlazení ve vodě)	Popouštění (chlazení na vzduchu)	R_m [Mpa]	$R_{p0,2}$ [Mpa]	Tažnost [-]	Označení
7075	-	-	583	519	13,4	-

Používá se zejména tam, kde je vyžadována kombinace vysoké tvrdosti a nízké hmotnosti, např. nárazníky automobilů. Dále se používá k výrobě ozubených kol a hřídelů, šnekových převodů, částí raket a v kosmonautice. [24]

5.2. Testovací vzorky

Jako vzorky byly použity malé zkušební plíšky. Rozměry plíšku jsou vyznačeny na obrázku 5.1. Od každé slitiny jsme použili 3 různé plíšky pro přesnější vyhodnocení korozního napadení.



Obr. 5.1. – Rozměry zkušebních vzorků

Tab. 5.9. – Hmotnosti vzorků

	Hmotnost [g]		
	Číslo vzorku		
Slitina	3	4	5
EN AW-2024	13,2458	13,8125	13,8075
EN AW-2024AT	13,3485	13,2250	13,5567
EN AW-2024BT	14,2468	14,3139	14,2555
EN AW-2024XT	13,3929	13,4114	13,3341
EN AW-5083	13,0209	13,0384	12,9888
EN AW-6082	13,1137	13,1380	13,1856
EN AW-6082T	13,5022	13,5454	13,5772
EN AW-7075	14,0608	14,0643	13,9453

5.3. Korozní prostředí

Pro testování mikrobiální koroze vybraných hliníkových slitin byl jako korozní prostředí zvolen roztok kvasícího piva, který obsahoval živé kvasinky.

Na úvod přípravy korozního prostředí bylo důležité zjistit informace o množení pivních kvasnic. Tento proces je velmi výhodný, a to především z toho hlediska, že se takto dostaneme k velice kvalitním pivovarským kvasnicím, které tímto způsobem získáme levněji než při nákupu sušených kvasnic. [množení]

Základem bylo vybrat pro množení kvasnic pivo, které je označené jako kvasnicové, v ideálním případě by pivo mělo být nefiltrované. Tento druh piv obsahuje dostatečné množství pivních kvasinek pro jejich následné množení. [množení]

Postup pro výrobu korozního prostředí byl následující:

- 1) Pivo necháme vychladit a ustálit. Mezitím připravíme roztok vody a cukru v poměru 10:1.
- 2) Pivo otevřeme a po vydesinfikování hrdla opatrně odlijeme většinu piva do sklenice. Ke množení kvasinek nám postačí 100 ml piva ze dna láhve. Při tomto kroku je velmi důležité, abychom v láhvi od piva zanechali co možná nejvíce pivních kvasinek, které jsou usazeny u dna.
- 3) Do připravené nádoby přelijeme zbytek piva z láhve a smícháme ho s připravenou slazenou vodou a zamícháme. Nádobu uzavřeme, abychom zamezili přístupu vzduchu.
- 4) Po zhruba 2 dnech by mělo dojít k vytvoření vrstvy kvasnic, jejichž množství by mělo být pro pokus dostačující. V případě malého množství kvasnic necháme roztok kvasit další 2-3 dny, dokud nebude množství kvasnic vyhovující. [množení]

5.4. Zařízení pro testování koroze

Zařízením pro měření koroze bylo akvárium o rozměrech 15x25x21, které naplněno roztokem sladké vody a piva přibližně do $\frac{3}{4}$ hloubky. U dna byl připevněn polystyren, do kterého byly vyrobeny zářezy, do nichž se následně zasunuly vzorky.



Obr. 5.2. – Boční pohled na testovací zařízení se vzorky



Obr. 5.3. – Pohled shora na testovací zařízení

6. Korozní testování a vyhodnocení

Proces koroze vybraných hliníkových slitin za přítomnosti kvasinek probíhal po dobu 10 dní. Během této doby docházelo pouze k průběžné vizuální kontrole postupu koroze.

Vyhodnocení se provádělo až po vyjmutí vzorků a k měření účinku koroze byla použita metoda kuponů k rozpoznání ztráty hmotnosti.

U zkorodovaných vzorků byla následně zkoumána vizuální stránka, hmotnostní úbytek a na závěr přesné tahové zkoušky pro zjištění změn mechanických vlastností jednotlivých vzorků.

6.1. Vizuální vyhodnocení výsledků

Po ukončení procesu byly všechny vzorky opatrně opláchnuty, a následně důkladně vysušeny. Cílem této části pokusu bylo zhodnocení míry změny vzhledu jednotlivých slitin po skončení koroze.

Předpokladem bylo, že nejméně napadenou slitinou bude slitina EN AW-5083, jelikož se hojně používá v potravinářství. Množství jejího napadení by proto mělo být nejmenší jak vizuálně, tak i vzhledem k hmotnostnímu úbytku.

Naopak nejvíce zasaženou by měla být slitina EN AW-2024, která není obecně moc odolná vůči korozi.



Obr. 6.1. a 6.2.– Slitiny EN AW-2024BT a EN AW-5083 po korozi

Slitiny jsem v další fázi pozorování vzestupně seřadil v tabulce 6.1. podle míry vizuálního napadení, kde číslo 1 značí nejmenší napadení a číslo 8 značí největší zasažení.

Tab. 6.1. – Vizuální zhodnocení míry napadení jednotlivých slitin

1	EN AW-5083
2	EN AW-6082
3	EN AW-2024
4	EN AW-7075
5	EN AW-6082T
6	EN AW-2024XT
7	EN AW-2024BT
8	EN AW-2024AT

6.2. Metoda kuponů k rozpoznání ztráty hmotnosti

Pro vyhodnocení postupu koroze touto metodou bylo důležité přesně (na 4 desetinná místa) zvážit vzorky před vložením do korozního prostředí a následně po jejich vyjmutí.

Následně byly naměřené hodnoty vzájemně porovnány a byly početně určeny změny hmotnosti s odchylkami a procentuální úbytek hmotnosti.



Obr. 6.2. – Váha použitá k vážení vzorků

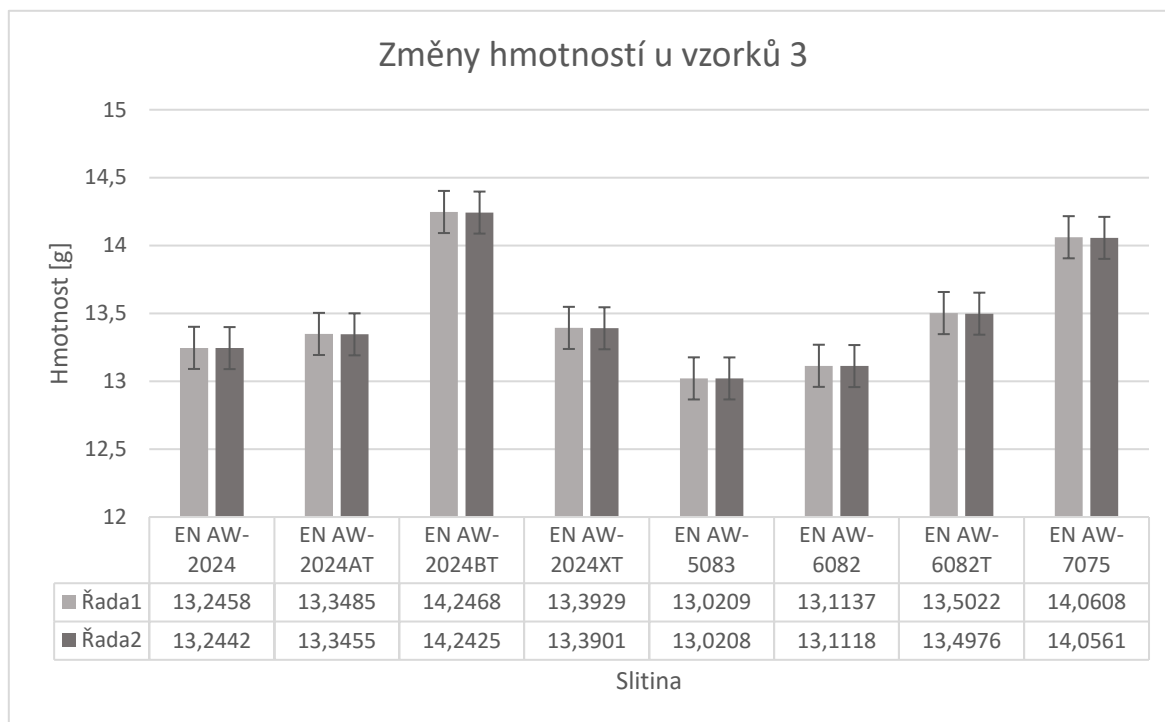
6.2.1. Změny hmotnosti s odchylkami

Tab. 6.2. – Hmotnosti vzorků na konci testování

	Hmotnost [g]		
	Číslo vzorku		
Slitina	3	4	5
EN AW-2024	13,2442	13,8113	13,8051
EN AW-2024AT	13,3455	13,2232	13,5331
EN AW-2024BT	14,2425	14,3093	14,2520
EN AW-2024XT	13,3901	13,4083	13,3307
EN AW-5083	13,0208	13,0381	12,9856
EN AW-6082	13,1118	13,1356	13,1829
EN AW-6082T	13,4976	13,5418	13,5729
EN AW-7075	14,0561	14,0612	13,9416

Tab. 6.3. – Rozdíl hmotností na konci testování

	Rozdíl hmotnosti [g]		
	Číslo vzorku		
Slitina	3	4	5
EN AW-2024	0,0016	0,0012	0,0024
EN AW-2024AT	0,0030	0,0018	0,0236
EN AW-2024BT	0,0043	0,0046	0,0035
EN AW-2024XT	0,0028	0,0031	0,0034
EN AW-5083	0,0001	0,0003	0,0032
EN AW-6082	0,0019	0,0024	0,0027
EN AW-6082T	0,0046	0,0036	0,0043
EN AW-7075	0,0047	0,0031	0,0037



Graf 6.1. – Změny hmotností u vzorků 3 pro všechny slitiny

Jako první bylo nutné spočítat rozdíl počáteční a koncové hmotnosti vzorku. Výpočet byl proveden pro všechny vzorky všech slitin. Pro názornost je uveden výpočet pro slitinu EN AW-2024, u zbylých vzorků byl výpočet proveden analogicky.

Rozdíl hmotností:

Å

Průměrná změna hmotnosti:

Odchylka jednotlivých změn hmotnosti:

Absolutní odchylka měření:

Relativní průměrná odchylka měření:

Změna hmotnosti slitiny EN AW-2024:

Ú

Tab. 6.4. – Změna hmotnosti jednotlivých slitin

Slitina	Změna hmotnosti	Absolutní odchylka	Relativní chyba
EN AW-2024	0,00173	0,00044	25,4%
EN AW-2024AT	0,00947	0,00942	99,5%
EN AW-2024BT	0,00413	0,00042	10,2%
EN AW-2024XT	0,00340	0,00020	5,9%
EN AW-5083	0,00120	0,00133	110,8%
EN AW-6082	0,00233	0,00029	12,4%
EN AW-6082T	0,00417	0,00038	9,1%
EN AW-7075	0,00383	0,00058	15,1%

Velká relativní chyba je způsobena rozdíly ve změnách hmotnosti jednotlivých slitin. To mohlo být zapříčiněno jejich polohou v akváriu, jelikož se na některých místech začala vytvářet během kvašení plíseň, která mohla v některých místech urychlit korozi.

Dalším možným důvodem odlišných hodnot u stejných slitin je fakt, že se polystyren se vzorky během měření částečně vynořil, takže ne všechny vzorky byly poté potopeny stejně.

6.2.2. Procentuální úbytek hmotnosti

V následujících krocích bude naznačen postup výpočtu procentuálního úbytku hmotnosti pro slitinu EN AW-2024 – vzorek 3. U ostatních slitin a jejich vzorků se postupovalo analogicky.

Rozdíl hmotností:

Å

Procentuální úbytek hmotnosti:

Å

Tab. 6.5. – Procentuální úbytek hmotnosti

	Rozdíl hmotnosti [g]		
	Číslo vzorku		
Slitina	3	4	5
EN AW-2024	0,0121%	0,0087%	0,0174%
EN AW-2024AT	0,0225%	0,0136%	0,1741%
EN AW-2024BT	0,0302%	0,0321%	0,0246%
EN AW-2024XT	0,0209%	0,0231%	0,0255%
EN AW-5083	0,0008%	0,0023%	0,0246%
EN AW-6082	0,0145%	0,0183%	0,0205%
EN AW-6082T	0,0341%	0,0266%	0,0317%
EN AW-7075	0,0334%	0,0220%	0,0265%

Pro procentuální úbytek platí stejné vyhodnocení jako pro hmotnostní úbytek, jelikož spolu jejich výpočty úzce souvisí a objevují se v nich stejné veličiny.

6.3. Porovnání výsledků vizuální metody a metody kuponů k rozpoznání ztráty hmotnosti

Výsledky vizuální kontroly a početní kontroly se lišily pouze minimálně. Jednalo se jen o zanedbatelné rozdíly, jelikož rozdíl v pořadí jednotlivých slitin se u obou metod lišil maximálně o 2 příčky. U hmotnostních ztrát byly navíc jednotlivé změny hmotností velmi podobné (mezi některými byl rozdíl jen v jednotkách sta tisícín gramu).

Tab. 6.6. – Porovnání obou metod měření

Pořadí	Vizuální kontrola	Hmotnostní ztráty
1	EN AW-5083	EN AW-5083
2	EN AW-6082	EN AW-2024
3	EN AW-2024	EN AW-6082
4	EN AW-7075	EN AW-2024XT
5	EN AW-6082T	EN AW-7075
6	EN AW-2024XT	EN AW-2024BT
7	EN AW-2024BT	EN AW-6082T
8	EN AW-2024AT	EN AW-2024AT

6.4. Změny mechanických vlastností

Při porovnávání změn mechanických vlastností jednotlivých slitin se u původní hodnoty meze pevnosti (R_m), meze kluzu ($R_{p0,2}$) a tažnosti (A) vycházelo z měření, které bylo provedeno při jednom z projektů na Katedře materiálu a strojírenské metalurgie FST ZČU.

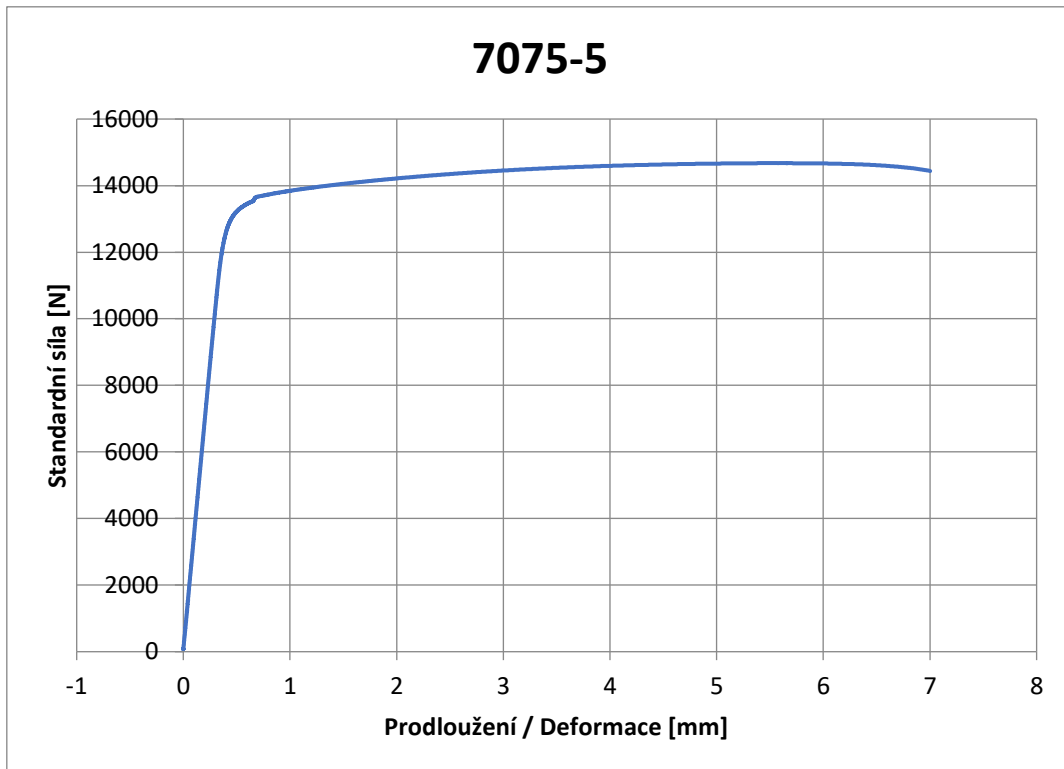
Tab. 6.7. – Mechanické vlastnosti vzorků před korozi

Vzorek		Slitina							
		EN AW-2024	EN AW-2024AT	EN AW-2024BT	EN AW-2024XT	EN AW-5083	EN AW-6082	EN AW-6082T	EN AW-7075
3	R_m [Mpa]	462	451	413	397	293	105	315	583
	$R_{p0,2}$ [Mpa]	348	286	353	322	145	48,9	290	519
	A [-]	18,6	16,3	6,2	5,3	18,5	34,7	6,6	13,4
4	R_m [Mpa]	462	451	413	397	293	105	315	583
	$R_{p0,2}$ [Mpa]	348	286	353	322	145	48,9	290	519
	A [-]	18,6	16,3	6,2	5,3	18,5	34,7	6,6	13,4
5	R_m [Mpa]	462	451	413	397	293	105	315	583
	$R_{p0,2}$ [Mpa]	348	286	353	322	145	48,9	290	519
	A [-]	18,6	16,3	6,2	5,3	18,5	34,7	6,6	13,4

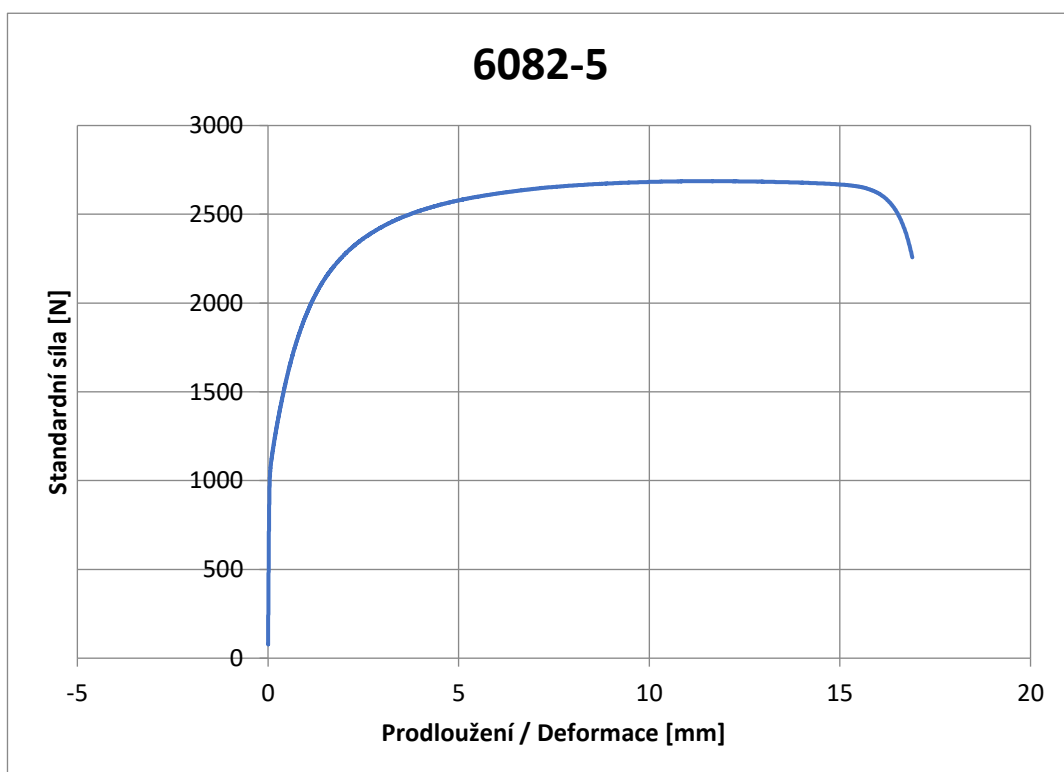
Tab. 6.8. – Mechanické vlastnosti vzorků po korozi

Vzorek		Slitina							
		EN AW-2024	EN AW-2024AT	EN AW-2024BT	EN AW-2024XT	EN AW-5083	EN AW-6082	EN AW-6082T	EN AW-7075
3	R_m [Mpa]	470	425	412	387	290	104	310	582
	$R_{p0,2}$ [Mpa]	340	275	343	318	142	46	286	520
	A [-]	20,1	15,7	6,1	4,7	15,5	38,4	9,5	12,4
4	R_m [Mpa]	472	445	414	387	291	106	311	585
	$R_{p0,2}$ [Mpa]	341	286	349	316	143	47	287	523
	A [-]	17,9	16,1	5,4	5,1	19,2	34,7	6,3	13,2
5	R_m [Mpa]	488	451	411	396	289	110	312	583
	$R_{p0,2}$ [Mpa]	348	285	347	325	141	48	287	522
	A [-]	17,7	20,2	4,7	5	17,6	33,7	6,7	13,2

Po ukončení experimentu došlo jen k malým změnám vlastností, což koresponduje s krátkou dobou testování. Pokud by byly vzorky vystaveny koroznímu prostředí po delší dobu, mohlo dojít k větším rozdílům ve vlastnostech jednotlivých slitin.



Graf 6.2. – Pracovní diagram pro slitinu EN AW-7075, vzorek 5



Graf 6.3. – Pracovní diagram pro slitinu EN AW-6082, vzorek 5

7. Diskuze výsledků a závěr

Směrodatným údajem pro vyhodnocení výsledků je změna hmotnosti jednotlivých vzorků. Vizuální kontrola sloužila jen jako vedlejší ukazatel, který neměl takový význam.

Změna mechanických vlastností nám ukázala důležité, ale možná částečně zkreslené výsledky. Jelikož byly jako původní hodnoty před korozi brány ty, které byly měřeny více než rok před provedením experimentu, mohlo již dojít vlivem stárnutí hliníku ke změně pevnosti a tažnosti.

Různé slitiny měly po skončení procesu koroze rozdílné výsledky, našly se ovšem i takové, u kterých se výsledky takřka shodovaly. Nejlépe z experimentu vyšla slitina EN AW-5083, což se shodovalo i s předpokladem, naopak nejvíce náchylná ke korozi je slitina EN AW-2024AT, což se také setkalo s očekáváním, že jedna za slitin třídy 2000 bude mít nejmenší korozní odolnost.

Z výsledků lze usoudit, že většina hliníkových je alespoň v malé míře náchylná k mikrobiální korozi způsobené kvasinkami.

Například u hliníkové slitin EN AW-5083 ovšem došlo (u dvou vzorků ze tří testovaných) jen k malému hmotnostnímu úbytku. Jak už bylo zmíněno dříve v kapitole 5.1.3, slitina EN AW-5,83 má velmi dobrou korozní odolnost, což platí i pro odolnost proti MIC.

8. Seznam použité literatury

- [1] Řešení mikrobiální kontaminace. In: *NCHEurope* [online]. Praha, 2019 [cit. 2020-12-9]. Dostupné z: <https://www.ncheurope.com/cz/solutions/chem-aqua/řešení-mikrobiální-kontaminace>
- [2] JULÁK, Jaroslav. Mikrobiální koroze kovů. In: *Vesmír* [online]. 2001, 5. 4. 2001, 80(4), 206–208. ISSN 1214-4029. [cit. 2020-12-9]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2001/cislo-4/mikrobiální-koroze-kovu.html>
- [3] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7080-600-1
- [4] MICHNA, Štěpán et al. *Encyklopedie hliníku*. Prešov: Adin, 2005. ISBN 80-89041-88-4
- [5] KOLEKTIV ČESKOSLOVENSKÝCH, MAĎARSKÝCH, NĚMECKÝCH A POLSKÝCH AUTORŮ. *Průručka o hliníku* [online]. 1. vyd. Praha: SNTL, 1969. Dostupné z: <https://ndk.cz/uuid/uuid:57cd00f0-6360-11e3-bc9f-5ef3fc9bb22f>
- [6] KRÍŽ, Antonín. *Hliník a jeho slitiny* [online]. Plzeň: 2015 [cit. 2020-12-9]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/10192980-Hlinik-a-jeho-slitiny.html>
- [7] Hliník. In: *Periodická tabulka* [online]. 2019 [cit. 2020-12-9]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/13.html>
- [8] PTÁČEK, Luděk et al. *Nauka o materiálu*. 2. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3
- [9] SODOMKA, Jaromír. *Hliník a jeho slitiny v kontinuitě času* [online]. Praha: ČVUT – Fakulta dopravní. [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: https://www.fd.cvut.cz/personal/sodomjar/Hlinik_a_jeho_slitiny.pdf
- [10] PLUHAŘ, Jaroslav, KORRITA, Josef. *Strojírenské materiály*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1977. ISBN 04-212-77
- [11] REVIE, R., Winston. *Corrosion and Corrosion Control*. 4. vyd. Willey Interscience: 2008. ISBN 978-0-471-73279-2
- [12] NOVÁK, Pavel. *Koroze kovů* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [cit. 2020-12-10] Dostupné z: <https://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Koroze%20kovů.pdf?redirected>

[13] JONES, A. Denny. *Principles and prevention of corrosion*. 2. vyd. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1996. ISBN 0-13-359993-0

[14] NOVÁK, Pavel. Druhy koroze kovů. In: *Koroze a ochrana materiálu* [online]. 2005, 49(4), 75-82. ISSN 1804-1213 [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KPU/koroze%20druhy%20vscht.PDF

[15] CLADDING ALLOYS. In: *Aluminium-brazing* [online]. 29. 9. 2010 [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://www.aluminium-brazing.com/2010/09/29/cladding-alloys/>

[16] PITTER, Jaroslav. Mikrobiální koroze – příčiny a formy napadení. In: *Strojárstvo/Strojírnickví: Strojárstvo Extra* [online]. 2018, 1, [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://www.engineering.sk/strojirstvo-extra/3442-mikrobiologicka-koroze-priciny-a-formy-napadeni>

[17] Kvasnice, kvašení a jeho druhy. In: *Pivní klenoty* [online]. [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <http://www.pivniklenoty.cz/vse-o-pivu/zajimavosti-o-pivu/kvasnice-kvaseni-a-jeho-druhy/>

[18] BURYAN, Petr. Měření korozních dějů. In: *Automa – časopis pro automatizační techniku*. [online]. 2006, 08. [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: https://automa.cz/cz/casopis-clanky/mereni-koroznich-deju-2006_08_31311_923/

[19] STOULIL, Jan. Mikrobiální koroze kovových materiálů v hlubinném úložišti radioaktivního odpadu. In: *Koroze a ochrana materiálů* [online]. 2016, 60(2), 59-67 [cit. 2020-12-10]. ISSN 1804-1213. Dostupné z: <https://docplayer.cz/36801455-Mikrobialni-koroze-kovovych-materialu-v-hlubinnem-ulozisti-radioaktivniho-odpadu.html>

[20] MCELROY, Michael, BARBOUR, Kristen. Pracujte s korozi jako s regulovanou veličinou. In: *Řízení a údržba průmyslového podniku* [online]. 17. 9. 2011 [cit. 2020-12-10]. ISSN 1803-4535. Dostupné z: <http://udrzbapodniku.cz/hlavni-menu/artiky/artiky/article/pracujte-s-korozi-jako-s-regulovanou-velicinou/>

[21] Slitina EN AW-2024 (AlCu4Mg1). In: *Seznam hliníkových slitin* [online]. 2019 [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://proal.cz/hlinik/slitiny-hliniku/en-aw-2024/>

[22] Slitina EN AW-5083 (AlMg4,5Mn0,7). In: *Seznam hliníkových slitin* [online]. 2019 [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://proal.cz/hlinik/slitiny-hliniku/en-aw-5083/>

[23] Slitina EN AW-6082 (AlSi1MgMn). In: *Seznam hliníkových slitin* [online]. 2019 [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://proal.cz/hlinik/slitiny-hliniku/en-aw-6082/>

[24] Slitina EN AW-7075 (AlZn5,5MgCu). In: *Seznam hliníkových slitin* [online]. 2019 [cit. 2020-12-10]. Dostupné z: <https://proal.cz/hlinik/slitiny-hliniku/en-aw-7075/>

[25] Množení pivních kvasnic. In: *Domácí pivovárek Biohazard* [online]. 2010 [cit. 2021-15-05]. Dostupné z: <https://domacipivovar.webnode.cz/vse-o-vareni-piva/mnozeni-pivnich-kvasnic/>