

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
**FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: N2301      Strojní inženýrství  
Studijní obor: 3911T016      Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Vliv deformace na korozní vlastnosti materiálu

Autor:      **Bc. Michaela NOVÁKOVÁ**  
Vedoucí práce:      **Prof. Dr. Ing. Antonín KŘÍŽ**

Akademický rok 2015/2016

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michaela NOVÁKOVÁ**  
Osobní číslo: **S14N0092P**  
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**  
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**  
Název tématu: **Vliv deformace na korozní odolnost kovových materiálů**  
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Korozní vlastnosti kovů
2. Druhy koroze a zkoušení korozních vlastností
3. Metody zkoušení koroze způsobené deformací
4. Návrh experimentu a vhodného korozního testu
5. Vyhodnocení experimentů
6. Diskuze výsledků
7. Závěr

Rozsah grafických prací: fotodokumentace, obrázky

Rozsah kvalifikační práce: 50-60 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

- Jones, D. A.: Principles and prevention of corrosion. Prentice Hall, New York 1996
- Multimediální výukový projekt Korozní inženýrství. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni\\_inzenyrstvi\\_se/koroze/s\\_iproje.htm](http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/s_iproje.htm)
- Integrita povrchu ....
- Nazarov, A.; Thierry, D.: Application of Volta potential mapping to determine metal surface defects. Electrochimica Acta, 52 (2007), 7689 - 7696
- ASM Handbook, Corrosion: Fundamentals Testing and Protection, Volume 13A, 2003

Vedoucí diplomové práce:

**Doc. Dr. Ing. Antonín Kříž**

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant diplomové práce:

**Ing. Ondřej Chocholatý, Ph.D.**

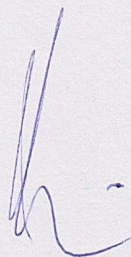
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání diplomové práce:

**21. září 2015**

Termín odevzdání diplomové práce:

**20. května 2016**



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.  
děkan



Doc. Dr. Ing. Antonín Kříž  
vedoucí katedry

V Plzni dne 22. září 2014

## **Prohlášení o autorství**

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

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

V Plzni dne: .....

.....  
podpis autora

## ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	Příjmení Nováková	Jméno Michaela		
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	3911T016 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“			
<b>VEDOUCÍ PRÁCE</b>	Příjmení (včetně titulů) Prof. Dr. Ing. Kříž	Jméno Antonín		
<b>PRACOVIŠTĚ</b>	ZČU - FST - KMM			
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	Nehodící se škrtněte	
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Vliv deformace na korozní vlastnosti materiálu			

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2016
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

### POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	52	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	52	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b>  <b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	<p>V rámci této diplomové práce je hodnocen vliv deformace na korozní vlastnosti materiálu. Cílem práce bylo pozorování změn korozních vlastností vlivem různých tahových napětí. Experimentální část je zaměřena na korozní vlastnosti oceli 1.4301 a titanu GRADE 2. Měření jsou prováděna potenciostatem, umožňující měření změny potenciálu časem i změnou elektrického proudu.</p>
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>  <b>ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</b>	<p>Koroze, deformace, zbytkové napětí, korozní vlastnosti, potenciostat</p>

## SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Nováková	Name Michaela	
<b>FIELD OF STUDY</b>	3911T016 „Materials Engineering and Engineering Metallurgy“		
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (Inclusive of Degrees) Prof. Dr. Ing. KRÍŽ	Name Antonín	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>DIPLOMA</b>	<b>BACHELOR</b>	Delete when not applicable
<b>TITLE OF THE WORK</b>	The influence of deformation on the corrosion properties of the material		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KMM	<b>SUBMITTED IN</b>	2016
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>	52	<b>TEXT PART</b>	52	<b>GRAPHICAL PART</b>	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	The diploma thesis discuss the influence of deformation on the corrosion properties of the material. The aim was monitoring of changes corrosion properties due to different tensile stresses. Experimental part was focused on corrosion propertios of steel 1.4301 and titanium. Experiment is executed by the potentiostat, which can measure potential changes over time and current.
<b>KEY WORDS</b>	Corrosion, deformation, residual stress, corrosion properties, potentiostat

## **Poděkování**

Na úvod bych velice ráda poděkovala Prof. Dr. Ing. Antonínu Křížovi za odborné vedení a cenné rady. Dále bych ráda poděkovala Ing. Ondřeji Chocholatému, Ph.D. za velmi cenné rady a konzultace během vlastního měření a vypracování diplomové práce.

Tato diplomová práce a provedené analýzy byly realizovány na základě řešení studentského projektu SGS – 2015-016 „Analýza povrchů konstrukčních celků a nástrojů metodou integrity povrchu a dopady na užité vlastnosti“.

## Obsah

1	Přehled použitých zkratk a symbolů.....	2
2	Úvod.....	3
3	Koroze materiálu.....	4
3.1	Druhy koroze.....	4
3.1.1	Dle typu napadení materiálu.....	4
3.1.2	Dle charakteru korozního děje.....	6
3.1.3	Dle korozního prostředí.....	10
3.2	Způsoby ochrany povrchů.....	11
3.2.1	Volba vhodného materiálu.....	12
3.2.2	Povlakování.....	14
3.2.3	Úprava prostředí.....	14
3.2.4	Ochrana konstrukčními úpravami.....	15
3.2.5	Elektrochemické ochrany.....	15
3.3	Korozní zkoušky.....	16
3.3.1	Expoziční korozní zkoušky.....	16
3.3.2	Elektrochemické zkoušky.....	17
4	Deformace materiálu a zbytkové napětí.....	20
4.1	Tahová deformace, tahová zkouška.....	20
4.2	Zbytková napětí.....	21
4.2.1	Vznik zbytkových napětí.....	21
4.2.2	Typy zbytkových napětí.....	21
5	Vliv deformace na korozní vlastnosti materiálů.....	22
5.1	Vliv deformace na interkrystalickou korozi.....	22
5.2	Vliv deformace na činnost galvanických článků.....	22
5.3	Vliv elastické deformace na korozní vlastnosti materiálu.....	23
5.4	Vliv plastické deformace na korozní vlastnosti materiálu.....	23
6	Vlastní cíle experimentu.....	24
7	Experimentální část.....	25
7.1	Experimentální materiál.....	25
7.1.1	Zkušební vzorky.....	25
7.1.2	Příprava materiálu.....	26
7.2	Experimentální zařízení.....	26
7.3	Korozní prostředí.....	27



8	Hodnocení vlivu deformace na korozní vlastnosti.....	28
8.1	Použitá zatížení zkušebních vzorků.....	28
8.2	Korozní vlastnosti oceli AISI 304 bez deformace.....	30
8.3	Korozní vlastnosti oceli AISI 304 s tažností 14,3 % od zatížení 30 kN.....	31
8.4	Korozní vlastnosti oceli AISI 304 s tažností do lomu 30,8 %.....	32
8.5	Porovnání naměřených korozních vlastností oceli AISI 304 .....	34
8.6	Korozní vlastnosti titanu GRADE 2 bez deformace .....	37
8.7	Korozní vlastnosti titanu GRADE 2 s tažností 4,7 % od zatížení 30 kN .....	38
8.8	Korozní vlastnosti titanu GRADE 2 s tažností do lomu 11,5 % .....	39
8.9	Porovnání naměřených korozních vlastností titanu GRADE 2.....	40
8.10	Měření zbytkových napětí oceli AISI 304 .....	43
8.11	Měření zbytkových napětí titanu GRADE 2.....	44
9	Diskuze výsledků .....	46
9.1	AISI 304 .....	46
9.2	Titan GRADE 2 .....	46
9.3	Porovnání AISI 304 a titanu .....	47
9.4	Měření zbytkových napětí oceli AISI 304.....	47
9.5	Měření zbytkových napětí titanu GRADE 2 .....	47
10	Závěr.....	48
11	Použitá literatura .....	49

## 1 Přehled použitých zkratk a symbolů

A – tažnost [%]

$R_p$  – polarizační odpor [ $\Omega$ ]

$\varepsilon$  – poměrné prodloužení [-]

$I_{\text{corr}}$  – korozní proud [mA]

$E_{\text{we}}$  – korozní potenciál [mV]

SCE – referenční saturovaná kalomelová elektroda

Ref – referenční elektroda

$E_{\text{corr}}$  – korozní potenciál [mV vs Ref]

## 2 Úvod

Koroze je nežádoucím typem porušování materiálu, s nímž se člověk potýká již od doby prvního využití kovů. Koroze je ovlivňována více faktory, mezi které se řadí např. typ korozního prostředí, teplota, konstrukční provedení, atd. Mimo již zmíněné faktory jsou korozní vlastnosti ovlivněny také vlivem deformace a tím vzniklého zbytkového napětí.

Tento vliv deformace na korozní vlastnosti je lidstvem chápán neméně dlouhou. Přitom již nepatrná elastická deformace způsobí vznik zbytkového napětí v materiálu a tím jsou již korozní vlastnosti ovlivňovány. Právě tento vliv je velice důležitý pro korozní vlastnosti materiálu a z tohoto důvodu se o působení deformace a zbytkového napětí bude zajímat tato diplomová práce.

Každý materiál během svého života podléhá neustále alespoň vlivu alespoň elastické deformace. Nejvýrazněji je deformace vnesena při počátečním zpracování a tváření, během kterého je získáván samotný tvar součásti, v tomto případě se jedná o deformaci plastickou. Vedle této deformace je do materiálu vnášeno také velké zbytkové napětí, díky němuž může následně docházet k dřívějšímu porušení materiálu vlivem této deformace. Z toho důvodu je důležité, aby byla zjištěna příčina tohoto korozního chování a mohl být tento vliv úspěšně odstraněn.

Teoretická část diplomové práce se zabývá teorií koroze, jejími typy, vznikem, ochranou proti korozi a korozními zkouškami. Následně je práce zaměřena na tahovou deformaci a zbytkové napětí způsobené deformací. Na závěr je popsán již prokázaný vliv elastické a plastické deformace na korozní vlastnosti materiálu.

Experimentální část se zabývá samotným experimentem. Nejprve jsou popsány použité zkušební materiály, přístroje a experimentální podmínky. Následně je již zkoumán samotný vliv deformace na korozní vlastnosti elektrochemickými metodami. Pro ověření základní myšlenky vlivu deformace a zbytkového napětí na korozní vlastnosti je hodnocena koroze ve vazbě na tyto sledované faktory.

### 3 Koroze materiálu

Význam slova koroze je odvozen od latinského slova corode, což v překladu znamená rozhlodávat. Koroze je jedním ze základních způsobů porušování povrchů. Jedná se o proces, při kterém dochází k samovolné vzájemné reakci mezi povrchem a okolním prostředím (nemusí se jednat pouze o oxidaci, se kterou je koroze často spojována). Tento proces má za následek postupné narušování materiálu, který může vést až k jeho znehodnocení. Znehodnocení materiálu se projevuje mnoha způsoby v závislosti na prostředí, druhu materiálu, jeho složení, struktuře a dalších vlastnostech. Jedná se např. o vizuální změny (změna barvy, lesku), o změny mechanických vlastností (změna pevnosti, tažnosti), nebo o rozměrové a hmotnostní změny vyvolané tvorbou korozních produktů způsobujících úbytek hmotnosti a zmenšení rozměrů. Ke korozi nedochází pouze u kovů a jejich slitin, ale také u anorganických materiálů (keramika, sklo), organických a dalších materiálů. Korozi je možno hodnotit z několika hledisek: [1, 4]

1. Dle typu napadení materiálu
2. Dle charakteru korozního děje
3. Dle korozního prostředí

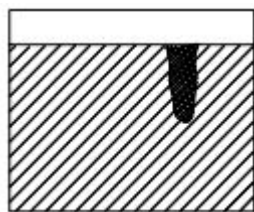
#### 3.1 Druhy koroze

##### 3.1.1 Dle typu napadení materiálu

U každého materiálu je koroze projevována různými způsoby záviselými na vlastnostech materiálu (složení, čistota, struktura), korozního prostředí a na podmínkách, při kterých ke korozi dochází (zvýšená teplota, napětí). Dle těchto vlastností je rozlišována rovnoměrná a nerovnoměrná koroze. Rovnoměrná koroze je vyznačována rovnoměrným přírůstkem korozních produktů na povrchu materiálu. Jedná se o nejpříjemnější formu koroze, jelikož k úbytku či narušování materiálu dochází rovnoměrně a díky tomu lze exponenciálně určit rychlost poškozování a tím i životnost součásti (viz. Obr. 1). Naopak nerovnoměrná koroze je vyznačována nerovnoměrným napadáním částí povrchu nebo vnitřku materiálu, případně pouze určitých částic materiálu. Je rozlišováno několik typů nerovnoměrné koroze. [1, 2]



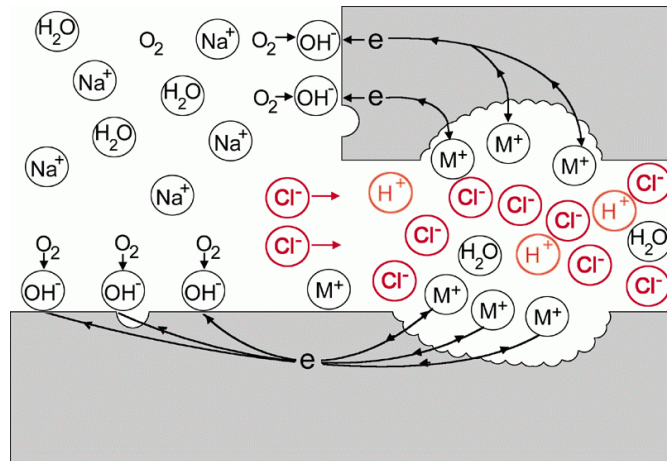
Obr. 1 Rovnoměrná koroze [6]



Obr. 2 Důlková koroze [6]

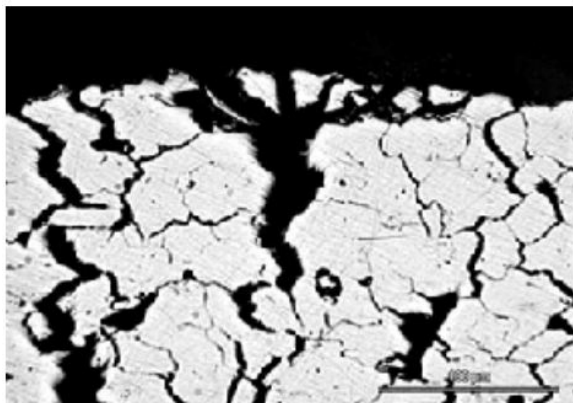
Pro dobře pasivovatelné materiály je charakteristická důlková nebo bodová koroze viditelná na Obr. 2. Tyto dva typy se od sebe liší poměrem průměru k hloubce porušení. Bodová koroze je vyznačována menším průměrem, než je hloubka porušení. U důlkové koroze je tento poměr obrácený. K této korozi nejčastěji dochází porušením tenké pasivační vrstvy na povrchu materiálu za přítomnosti oxidačního prostředí s dostatečným množstvím depasivujících iontů, nejčastěji chloridových iontů. [1, 2]

Dalším typem koroze je štěrbinová koroze. K té dochází v místech, kde je odděleno malé množství elektrolytu od zbytku elektrolytu, kterým jsou vodné roztoky. Velice náchylná jsou místa, kde dochází k usazování elektrolytu v netěsnostech konstrukce např. u šroubových spojů, u spojů plechů nýty nebo nespojitými svary, pod těsněním či podložkou. Rozměr štěrbin je často pod 10 μm. Takto malé rozměry umožňují vniknutí



Obr. 4 Schéma štěrbinové koroze [12]

elektrolytu, ale je zabráněno obnovování elektrolytu. Elektrolyt uvnitř štěrbin je katodickou reakcí zbavován kyslíku. Jak je kyslík spotřebován stává se vnitřní povrch štěrbin anodou oxidující složky kovu. Elektrony vzniklé touto reakcí jsou odváděny mimo štěrbinu na rozmezí elektrolyt/kov. Množství kationtů kovů ve štěrbině vzrůstá, což je kompenzováno migrací chloridových aniontů z roztoku do štěrbin. Tímto procesem dochází k chemické rovnováze, která po určité době společně s přebytkem kationtů kovů způsobí hydrolyzu vody. Touto reakcí je dosaženo okyselení roztoku, což vede ke zvýšení agresivity roztoku. Když je dosaženo mezních hodnot, dochází k nestabilnímu pasivnímu stavu a z vnitřku štěrbin se stává obětovaná anoda. Schéma tvorby štěrbinové koroze je na Obr. 4.[2, 3]



Obr. 3 Mezikrystalová koroze [6]

k porušení jednotlivých zrn. [1, 2]

Selektivní koroze je způsobena přednostním rozpouštěním jedné složky v materiálu. Nejznámějším příkladem tohoto porušení je odzinkování mosazi. Jelikož je zinek méně ušlechtilý kov, je více náchylný ke korozi. Dalším případem této koroze je selektivní rozpouštění železa v šedé litině, díky čemuž je vytvořena pórovitá struktura s horšími mechanickými vlastnostmi. [1, 2]

Interkrystalická koroze (Obr. 3) je způsobena snížením obsahu chromu na hranicích zrn korozivzdorných ocelí. Toto ochuzení může být způsobeno jejich ohřevem v rozmezí teplot 500 – 800 °C, při kterém dochází k precipitaci karbidů chromu. V oblastech se sníženým množstvím rozpuštěného chromu (substituční tuhý roztok) dochází k přednostní korozi. Interkrystalická koroze je velmi nebezpečná, jelikož nedochází ke změně vzhledu při nižší soudržnosti zrn a mechanických vlastnostech. V určitých případech je na interkrystalickou korozi navozena i koroze transkrystalická, kde dochází

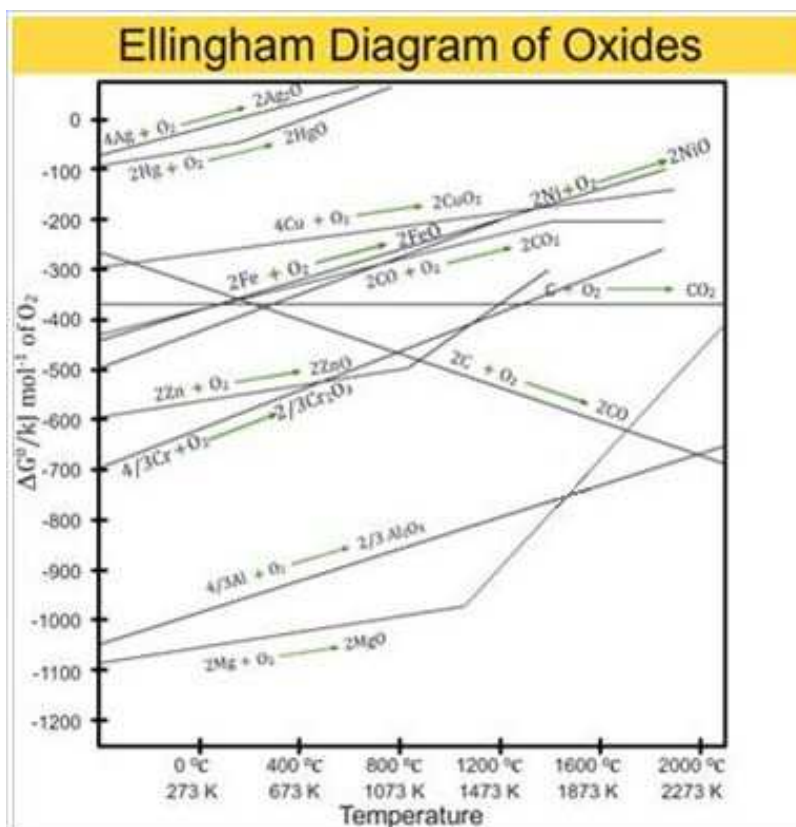
### 3.1.2 Dle charakteru korozního děje

Charakter korozního děje je dělen na chemickou (oxidačně – redukční reakce) a elektrochemickou korozi. Mezi těmito dvěma ději není pevná hranice, jelikož i elektrochemická koroze je zároveň korozi chemickou. Rozdíl spočívá v anonytější reagujících částic, přičemž se částice oxidovadla a kovu u elektrochemické koroze nemusí setkat, ale elektrony jsou vyměňovány elektricky vodivou fází. [1]

#### 3.1.2.1 Chemická koroze

Jedná se o korozi v oxidickém, redukčním prostředí nebo bezvodých kapalinách. Typickou vlastností tohoto druhu koroze je vytvoření vrstvy korozních produktů na povrchu materiálu. Tato vrstva korozních produktů má velký význam, jelikož na jejím růstu a jakosti je závislá možnost pronikání korozního prostředí k povrchu a tím i rychlost koroze. [2]

Pro termodynamický popis oxidační reakce je možné použít Ellinghamovy diagramy. Tyto diagramy neslouží pouze pro popis oxidace, ale jsou hojně využívány i v metalurgii pro odhad jednotlivých reakcí (např. redukci kovů z oxidů za vysokých teplot za pomoci vodíku nebo kyslíku) nebo pro popis sulfidů, chloridů, a jiných sloučenin. V diagramu je znázorněna závislost teploty na změně Gibsovy energie  $\Delta G$  za konstantní teploty a tlaku. Změna Gibsovy energie je charakterizována jako energie uvolněná při vytvoření jednoho molu oxidu. Na Obr. 5 je příklad Ellinghamova diagramu pro oxidy. [9]



Obr. 5 Příklad Ellinghamova diagramu [8]

### Koroze v oxidačním prostředí

V případě oxidace dochází ke ztrátě valenčních elektronů kovu, navýšení oxidačního čísla a vzniku kationtu kovu. Reakce je uvedena v rovnici:  $Me^0 \rightarrow Me^{z+} + ne^-$ . Touto reakcí je vytvořena korozní vrstva na povrchu materiálu. Mezi nejčastější příklady patří oxidace železa v prostředí obsahující kyslík. Reakce kovu s kyslíkem vede ke vzniku oxidů železa na povrchu materiálu. Tato oxidická vrstva na povrchu železa se nazývá rez. Ovšem ne vždy se oxidace vyznačuje nepříznivými účinky, jak je tomu u železa. V případě mědi nebo hliníku jsou na povrchu vytvářeny tenké vrstvy oxidů mající ochranné účinky, tzv. pasivační vrstva (viz. Kap. 1.1.2.2). [2]

Jak již bylo zmíněno, rychlost koroze kovů je závislá na vznikající vrstvě oxidů na povrchu. Napadení kovů tímto způsobem je hodnoceno Pilling – Bedworthovým číslem  $r_{PB}$ , které je vyjádřeno poměrem molárního objemu oxidu vytvořeného na povrchu  $V_o$  a atomovým objemem kovu  $V_{Me}$ . Pilling – Bedworthovo číslo je tedy dáno vztahem:  $r_{PB} = \frac{V_o}{V_{Me}}$ . Dle tohoto poměru jsou korozní děje v oxidujícím prostředí rozlišovány do dvou skupin s ohledem na vytvářející se vrstvu korozních produktů. [2]

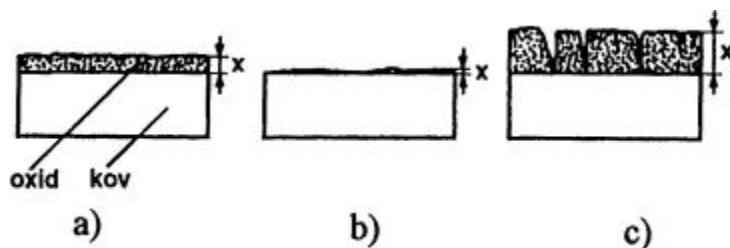
a)  $r_{PB} < 1$

Na povrchu materiálu je vytvářena nesouměrná tenká vrstva korozních produktů, která povrch kovu nechrání před přímým kontaktem s korozním prostředím. Rychlost koroze dosahuje vysokých rychlostí. Tento korozní průběh odpovídá např. alkalickým kovům (Li, K, Ba). [2]

b)  $r_{PB} \geq 1$

V tomto případě se na povrchu vytváří povrchová vrstva, která odděluje povrch materiálu od okolního prostředí. Tato vrstva je souvislá a celistvá po celém povrchu a je dosaženo zpomalení rychlosti koroze. Ke kontaktu kovu a prostředí dochází pouze difúzí. Tomuto mechanismu odpovídá např. měď, která se pokrývá vrstvou měďenky, nebo hliník, jenž se pokrývá vrstvou  $Al_2O_3$ . [2]

V případech, kdy poměr objemů  $r_{PB}$  dosáhne vysokých hodnot, je na povrchu vytvořena vrstva velké tloušťky, u které již dochází k praskání a odlupování a ztrácí tím své ochranné vlastnosti. Na Obr. 6 jsou uvedeny hodnoty  $r_{PB}$  pro některé kovy. [2]



Obr. 6 Typy vytvářejících se oxidových vrstev na povrchu kovu dle Pilling – Bedworthova čísla [2]

### Koroze v redukčním prostředí

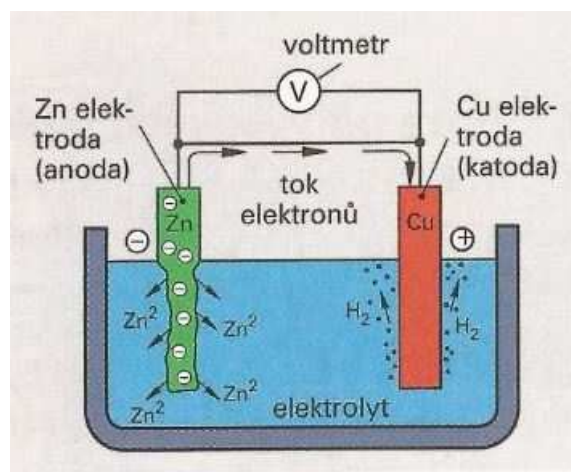
Oproti korozi v oxidačním prostředí u této koroze nevznikají korozní produkty. Koroze je způsobována difúzí složek redukujícího prostředí do materiálu. K této korozi dochází nejčastěji v prostředích obsahujících vodík, dusík nebo amoniak. Mezi nejčastější poruchy jsou řazeny vodíková křehkost a vodíková koroze. [1, 2]

K vodíkové křehkosti dochází při teplotách do 200°C. Vodík se disociuje na jednotlivé atomy. V této formě snadno difunduje do materiálu, kde dochází k jeho hromadění na strukturních poruchách a nerovnostech. V těchto místech dochází k jeho spojení na molekuly, kterým se zvětší objem a difúze molekul vodíku je již obtížná. Dochází tedy k jeho dalšímu hromadění, růstu prnutí vedoucímu až k praskání.

Dalším typem je vodíková koroze. Toto porušování vzniká při vyšších teplotách okolo 550°C reakcí rozpuštěného vodíku s karbidem železa v ocelích:  $Fe_3C + 2H \rightarrow 3Fe + CH_4$ . Z rovnice je patrné, že reakcí vzniká methan, jenž má větší objem než vodík. Dochází k jeho hromadění na nerovnostech a hranicích zrn, čímž způsobuje velké tlaky v oceli. Tento proces může vést ke vzniku trhlin, či pórům ve struktuře.

### 3.1.2.2 Elektrochemická koroze

V tomto případě neprobíhá koroze čistě stykem materiálu s korozním prostředím, ale k přenosu elektronů dochází bez vzájemného kontaktu za pomoci elektricky vodivého roztoku – elektrolytu. Jedná se zejména o roztoky solí, kyselin a zásad ve vodním prostředí. Při elektrochemické korozi vždy dochází ke dvěma reakcím současně, a to ke katodické a k anodické reakci. Celý systém je složen z anody, na které dochází k oxidaci kovu, tedy z přenesení iontů kovu z anody do elektrolytu, zatímco elektrony jsou ponechány v kovu. Na katodě dochází k redukci kyslíku, vylučování vodíku do elektrolytu a spotřebě elektronů. Princip elektrochemické reakce je dobře patrný např. na galvanickém článku viz Obr. 7. [1, 2, 10]



Obr. 7 Schéma elektrochemické koroze [5]

Reakce vznikající mezi elektrodou a elektrolytem způsobují záporné nabití kovu a kladné nabití elektrolytu. Následkem tohoto rozdílu vzniká mezi elektrodou a elektrolytem určitý potenciální rozdíl. Tento rozdíl je daný rovnovážným potenciálem  $E_r$  a standardním potenciálem  $E_0$ . Rovnovážený potenciál  $E_r$  je v případě rovnovážného děje podle rovnice  $Me^0 \rightarrow Me^{z+} + ne^-$  možno vypočítat pomocí rovnice (1): [10]

$$E_r = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{[M^{z+}]} \quad (1)$$

R...molární plynová konstanta

T...absolutní teplota

z...počet vyměněných elektronů při elektrochemické reakci

F...Faradayova konstanta

$M^{z+}$  ...koncentrace iontů kovu v roztoku

Srovnáním potenciálu kovu vůči referenční elektrodě je získán elektrodový potenciál. Podobným postupem je získán standardní rovnovážný potenciál  $E_0$ , jenž je získán měřením vůči standardní vodíkové elektrodě (rovnovážný potenciál byl smluvně stanoven pro všechny teploty nulový). Standardní potenciál určuje ušlechtilost kovů, která reprezentuje schopnost



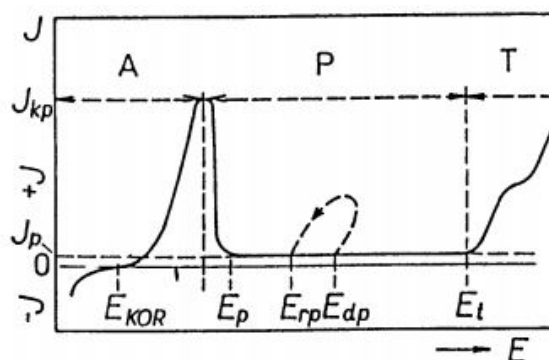
kovu přecházet do iontového stavu a uvolňovat elektrony. Ušlechtilost kovů je z hlediska koroze velmi důležitá, jelikož popisuje náchylnost kovu ke korozi. Každý kov je vyznačován jinou ušlechtilostí. Jejich hodnoty byly v 19. století seřazeny ruským fyzikálním chemikem Nikolajevem Nikolajevičem Beketovem do řady, dle kterého je pojmenována jako Beketova řada. Nejnížší korozní odolnosti dosahují materiály s nejnižší ušlechtilostí (s nejvyšší zápornou hodnotou), naopak nejvyšší korozní odolností se vyznačují nejušlechtlejší kovy (nejvyšší kladná hodnota) v čele se zlatem, jenž má hodnotu potenciálu  $E_0 = 1,36$  V. Hodnoty standardních potenciálů některých kovů při 20 °C je možné vidět v Tab. 1. [2, 10]

kov	potenciál / V /	kov	potenciál /V/
Sodík	- 2,71	Cín	- 0,14
Hořčík	- 1,55	Olovo	- 0,12
Hliník	- 1,33	Vodík	0,00
Zinek	- 0,76	Antimon	+ 0,20
Chrom	- 0,56	Měď	+ 0,34
Železo	- 0,44	Stříbro	+ 0,80
Kadmium	- 0,40	Rtuť	+ 0,86
Kobalt	- 0,29	Zlato	+ 1,36
Nikl	- 0,23		

Tab. 1 Hodnoty standardních potenciálů [12]

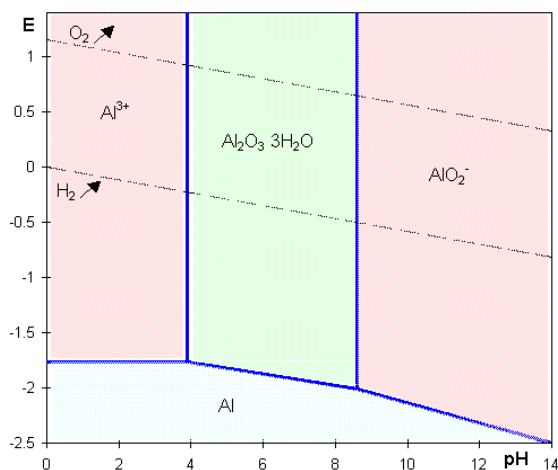
Použití ušlechtilosti kovů k odhadu korozní odolnosti ovšem není vždy použitelné v provozních podmínkách. Ušlechtilost kovů, tedy standardní rovnovážný potenciál, odpovídá pouze rovnováze s vlastními ionty v roztoku. Ty jsou ovšem v provozních roztocích přítomny pouze v malém množství a požadovaná rovnováha není dosahována. Další nevýhodou Beketovy řady je nezahrnutí vzniku korozních produktů. [10]

Tvorba korozních produktů se může vyznačovat i ochranným charakterem. Mezi kovem a korozním prostředím je vytvořena tenká vrstva oxidu (hydroxidu), která korozi zpomalí nebo v některých případech i zastaví. V těchto případech dojde ke vzniku nové soustavy korozní prostředí – oxid, přičemž oxid má vyšší standardní potenciál, tudíž méně podléhá korozi. Tato reakce je nazývána pasivací. Schopnost pasivace vlastní mnoho kovů např. železo ( $Fe(OH)_2$ ), hliník ( $Al_2O_3$ ), titan, měď a další. Z důvodu vzniku pasivní vrstvy, která má vyšší ušlechtilost než samotný kov, se řada znázorňující korozní odolnost částečně liší od Beketovy řady. Některé méně ušlechtilé kovy (titan, hliník) mohou dosahovat velmi dobré korozní odolnosti i s nízkou ušlechtilostí. [2]



Obr. 8 Polarizační křivka korozivzdorné ocele [2]

Informace o pasivitě lze získat z polarizačních křivek. Jedná se o závislost potenciálu na proudu. Na Obr. 8 je ukázána polarizační křivka pro korozivzdornou ocel. Diagram je rozdělen do čtyř oblastí. Oblast A popisuje rozpouštění kovu, při dosažení  $E_p$  je dosaženo pasivního potenciálu a je vytvořena pasivní vrstva. Následuje oblast pasivity P a oblast transpasivity T, ve které je kov rozpouštěn za vzniku vyšších oxidů. [2]



Obr. 9 Příklad Pourbaixova diagramu pro hliník [9]

je vytvářena pasivní vrstva oxidu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [10]

### 3.1.3 Dle korozního prostředí

#### 3.1.3.1 Korozie v atmosféře

Jedná se o nejčastější druh koroze. Atmosféře je vystaveno okolo 80% všech konstrukcí a materiálů. Hlavním principem atmosférické koroze je elektrochemická koroze, jelikož ke korozi dochází převážně stykem vlhkosti vzduchu s povrchem materiálů. K této formě koroze dochází v případě, že při 20°C se vlhkost vzduchu pohybuje v rozmezí 60 – 80 % (tzv. nadkritická vlhkost). Díky vyšší vlhkosti, je vytvořena dostatečná vrstva elektrolytu na povrchu materiálu a dochází ke korozi. V případě nižších vlhkostí je korozní rychlost velmi pomalá a pro většinu konstrukcí zcela zanedbatelná. [2, 3]

Atmosférická koroze je vyjádřena tzv. dobou ovlhčení. Jedná se o dobu, při které je konstrukce pokryta kapalným elektrolytem. V českých zemích se doba ovlhčení pohybuje mezi 3200 – 4000 h/rok. Na rychlost koroze výrazně působí kromě hodnoty vlhkosti, také složky přítomné v atmosféře. Nejvýraznější vliv má přítomnost oxidu siřičitého. S rostoucím množstvím oxidu siřičitého se výrazně navyšuje korozní rychlost. Kromě oxidu siřičitého je korozní rychlost ovlivněna dalšími složkami. Mezi ty patří chloridy, tuhé složky (prach, popílek) mající erozivní účinek, amoniak, oxidy dusíky a další složky vznikající průmyslovou výrobou. [2, 3]

#### 3.1.3.2 Korozie ve vodách

Nejrozšířenější druh koroze v kapalinách, ke kterému dochází nejen v čistých vodách, ale zejména ve vodných roztocích obsahující různé látky, dostávající se do vody z okolního prostředí. Vodní prostředí lze obecně rozdělit na přírodní a průmyslové vody. Přírodní vody jsou dále děleny na sladké, mořské, brakické, což jsou sladké vody znečištěné mořskou vodou a minerální. Průmyslové vody jsou děleny na vody pro energetické účely, chladicí, technologické a odpadní. Průmyslové vody jsou nejvíce ovlivněny přidanými látkami, které jsou přidávány buď úmyslně, nebo se do vody dostávají během výroby. Nejvýznamnějšími příměsmi ve vodě jsou plyny, zvláště kyslík, soli, organické látky nebo mikroorganismy. Velkým vlivem na korozní rychlost ve vodném prostředí přispívá i vysoká teplota, pH prostředí nebo přítomnost tuhých částic. [2, 3]

Nejvýznamnějším korozním činitelem ve vodném prostředí je kyslík. Kyslík může působit dvěma mechanismy, buď způsobuje korozi, nebo naopak vytváří na povrchu oxidy, které materiál chrání. Voda je vhodný elektrolyt, a proto ve vodném prostředí dochází z převážné většiny k elektrochemické korozi. Vodné prostředí ovšem obsahuje i jiné činitele, které mohou způsobovat chemickou, mikrobiální korozi nebo jiný typ opotřebení. [2, 3]

### **3.1.3.3 Koroze v plynech**

K této korozi dochází působením plynného prostředí na povrch materiálu za vzniku chemických sloučenin. Jedná se o chemickou korozi, která je blíže popsána v Kap. 3.1.2.1.

### **3.1.3.4 Koroze v půdách**

Jedná se o zvláštní případ převážně elektrochemické koroze, jelikož elektrolyt je rozmístěn v půdě, ve které dochází ke smísení kapalných, plynných i tuhých složek. Nejpodstatnější z hlediska koroze je kapalná složka obsahující vodný roztok o různých koncentracích a složeních. Vodné roztoky obsahují směsi plynů, zvláště kyslík, dusík a oxid uhličitý. S rostoucím množstvím rozpuštěných solí v elektrolytu roste množství elektrolytu v půdě, jelikož dochází k zadržování vody a roste vodivost půdy, čímž dochází ke vzniku makročlánků. Dalším důležitým hlediskem je schopnost půdy vázat vodu. Propustné půdy mají obecně mnohem nižší agresivitu, než půdy vázající vodu např. jíly. [2, 3]

### **3.1.3.5 Mikrobiální koroze**

V tomto případě je koroze způsobována přítomností mikroorganismů. Mikroorganismy se vyskytují ve všech přírodních vodných prostředích. Některé jsou viditelné pouhým okem (makroorganismy) nebo jsou pro lidský zrak příliš malé (mikroorganismy). Tyto organismy přítomné ve vodných roztocích jsou postupně usazovány na povrchu materiálu. K tomuto usazování přispívají i různé nerovnosti na povrchu materiálu. Usazováním dochází k vytváření vrstvy mikroorganismů na povrchu tzv. biofilmu. Ke korozi dochází hlavně v důsledku dvou základních procesů, chemické změny prostředí a fyzikální změny na rozhraní kov – prostředí. V prvním případě jsou mikroorganismy využívány produkty korozních reakcí, např. schopnost aerobních bakterií redukovat sulfáty, nebo vylučování agresivních látek (např. sulfanů) mikroorganismy. Ke změně fyzikálních vlastností na rozhraní povrchu a prostředí dochází již samotným vytvořením biofilmu, což vede ke vzniku koncentračního mikročlánku. [2, 3]

### **3.1.3.6 Koroze v lidském těle**

Tekutiny v lidském těle jsou velice silným elektrolytem obsahující mnoho látek podporující korozi. Takovou podporující látkou je např. chlor. Další negativní vlastností tělních tekutin je oxidační schopnost, která se s rostoucí teplotou (např. při horečce) zvyšuje. Korozi nejvíce podléhají kovové materiály, použité na kloubní náhrady, fixace zlomenin nebo na zubní výplně. Na volbu materiálu jsou kladeny vysoké nároky a velice snadno dochází ke tvorbě korozních článků. Nejznámějším případem je kombinace amalgámové zubní výplně a hliníkového příboru nebo fólie v ústech. [2]

## **3.2 Způsoby ochrany povrchů**

Koroze je nežádoucí jev, kterému se většina konstruktérů a technologů snaží předejít. Je několik způsobů jak materiál ochránit, z velké části jsou různé způsoby kombinovány pro docílení nejvhodnějších podmínek. Pro zamezení nebo zpomalení koroze jsou voleny

vhodné materiály a povrchové úpravy, je upravováno prostředí, jsou voleny vhodná konstrukční řešení a technologie výroby nebo mohou být materiály chráněny dočasnými či elektrochemickými ochranami.

### 3.2.1 Volba vhodného materiálu

Každý materiál má za stejných podmínek různé mechanické a fyzikální vlastnosti. Z toho důvodu je velmi důležité při volbě materiálu znát jeho vlastnosti a chování za různých podmínek a v různých prostředích. S ohledem na korozní vlastnosti se rozlišují dva základní typy odolnosti materiálu a to materiály, které se nevyznačují změnou funkčních a vzhledových vlastností po celou životnost a materiály, u kterých je viditelný určitý stupeň degradace bez narušení funkce součásti. Při volbě materiálu je také důležitá ekonomická stránka volby materiálu. Je možné upřednostnit levnější materiál s nižší korozní odolností před materiálem za vyšší cenu, ale vyznačující se delší životností nebo naopak. Velice důležité je přihlídnutí k faktu, že levnější materiál bude mít nižší životnost a bude tedy požadována jeho častější výměna. Z toho důvodu mohou mnohdy náklady na první pohled levnějšího materiálu předčít náklady u materiálu s vyšší životností. [2, 3]

Volba materiálu je tedy závislá na mnoha kriteriích a to na teplotě a chemickém složení pracovního prostředí, intervalu působení prostředí, mechanickém působení prostředí, napětím v materiálu, namáháním konstrukce, vibracemi a nárazy. Nejvíce využívanými konstrukčními materiály jsou kovové materiály, zvláště slitina železa a uhlíku – ocel. Další možností mohou být neželezné kovy vyznačující se obecně vysokou korozní odolností jako je měď, hliník, titan nebo nekovové materiály (plasty, sklo, keramika). [2, 3]

#### 3.2.1.1 Nelegované a nízkolegované oceli

Tyto ocele obsahující do 0,6 % C a 2 – 3 % legur jsou jedním z nejpoužívanějších konstrukčních materiálů. Nelegované a nízkolegované oceli se vyznačují ve většině prostředí nižší korozní odolností. Korozní odolnost je navyšována protikorozními povlaky a nátěry. V atmosférickém prostředí a suchém vzduchu nemusí být tyto oceli chráněny povlakem. Korozní rychlost v atmosférickém prostředí se pohybuje v rozmezí 30 – 80  $\mu\text{m}/\text{rok}$ . Obsah legur, zvláště mědi a chromu, korozní odolnost zvyšují. [2, 3]

Ve vodných prostředích je korozní rychlost nelegovaných a nízkolegovaných ocelí vyšší a to v rozmezí 100 – 800  $\mu\text{m}/\text{rok}$ . Koroze je závislá na pH prostředí, které způsobuje buď vodíkovou, nebo kyslíkovou depolarizaci. Koroze je kromě chemického složení prostředí závislá také na teplotě, nebo proudění prostředí. Ve vodném prostředí s teplotou vyšší než 100 °C dochází k tvorbě magnetitové vrstvy na povrchu součásti, která má významný ochranný charakter, díky kterému je rychlost koroze zpomalena. Ovšem tato vrstvička je mnohdy narušována erozivními účinky prostředí a rychlost koroze se v těchto případech pohybuje v řádu 1 – 1,5  $\text{mm}/\text{rok}$ . Podobné korozní rychlosti je dosahováno i v půdním prostředí, kde se rychlost koroze může vyšplhat až na 3  $\mu\text{m}/\text{rok}$ . [3]

V kyselém prostředí dochází k velice rychlému porušování součásti. Výjimku tvoří kyselina sírová a dusičná, ve kterých je na povrchu tvořena tenká pasivační vrstva. V přítomnosti alkalického prostředí jsou stále uhlíkové oceli, které na povrchu vytvářejí vrstvu hydroxidů stálou až do vyšších koncentrací, např. 50 % NaOH. [2, 3]

#### 3.2.1.2 Legované korozivzdorné oceli

Přidáním legur do ocelí jsou výrazně ovlivňovány jejich vlastnosti. Korozní odolnost je nejvíce navyšována přísadou chromu. Ten by měl být v tuhém roztoku přítomen minimálně

v 12 %. Přítomnost chromu v tuhém roztoku zaručuje vytváření ochranné pasivační vrstvy na povrchu. Navýšení množství chromu na 17 – 20 % v tuhém roztoku vede ke stabilizaci pasivační vrstvy. Při vysokém obsahu chromu nad 29 % dochází ke zhoršení mechanických vlastností, zpracovatelnosti a svařitelnosti. Z toho důvodu jsou do ocelí přidávány i jiné legury. Nikl zvyšuje korozní odolnost v redukcujících korozních prostředích, a to zejména v silných anorganických kyselinách. Při obsahu niklu nad 10 % také výrazně snižuje náchylnost ke koroznímu praskání. Molybden v kombinaci s chlorem zlepšuje vlastnosti pasivační vrstvy, zejména v prostředích obsahujících chloridové ionty. Mimoto zlepšuje odolnost proti důlkové a štěrbinové korozi. [2, 3]

Korozivzdorné oceli se dělí do dvou základních skupin dle jejich struktury na feritické a austenitické. Feritické oceli jsou nejjednodušším a nejstarším typem korozivzdorných ocelí. Přísada chromu stabilizuje feritickou matici. Feritické oceli jsou dvojího typu, oceli s nízkým obsahem uhlíku okolo 0,1 % C, které nejsou tepelně zpracovatelné a oceli s vyšším obsahem uhlíku, které lze tepelně zpracovat kalením a popouštěním, čímž je získána martenzitická struktura. Feritické oceli jsou dobře odolné v korozním prostředí, v neutrálních roztocích solí nebo v kyselinách s oxidačním charakterem, naopak hůře odolávají v alkalickém prostředí. Nevýhodou těchto ocelí je horší tvařitelnost a svařitelnost. Dále je třeba dbát na zamezení vzniku karbidu chromu. Při teplotách 500 – 600 °C může docházet k vytváření jejich karbidů. Tím dochází ke snížení množství chromu na hranicích zrn a ke vzniku interkystalické koroze v důsledku snížené korozní odolnosti na hranicích zrn. [2, 3]

Austenitické oceli mají tu výhodu, že je lze použít i v aktivním stavu. Hlavním legujícím prvkem je opět chrom. Dále se do ocelí přidává nikl, který je možné nahradit manganem. Nevýhodou je náchylnost oceli k mezikystalové korozi. To lze ovšem ovlivnit snížením obsahu uhlíku, nebo přísadou legur s vyšší afinitou k uhlíku než má chrom. V přírodních podmínkách, kromě mořské vody způsobující bodovou korozi, má dobrou korozní odolnost. Zároveň v alkalickém prostředí a ve většině kyselin se také vyznačují velmi dobrou korozní odolností. Ke korozi dochází v kyselině sírové. Ocel se dostává do aktivního stavu a koroze se zrychlí. V kyselině dusičné dochází ke korozi i v pasivním stavu. [2, 3]

### 3.2.1.3 Neželezné kovy

Kromě železných kovů a slitin, se používají i jiné neželezné kovy a jejich slitiny. Jedním z vhodných neželezných konstrukčních materiálů je měď. Kromě dobrých korozních vlastností má také vhodné technologické vlastnosti (tepelná vodivost, zpracovatelnost). V případě plošného napadení povrchu mědi dochází ke vzniku rovnoměrné koroze. Vysoká korozní odolnost mědi je dána zejména její schopností tvořit oxidy na povrchu, zvláště oxid měďný a po dosažení určité tloušťky i oxid měďnatý. Častá je také vrstva osahující hliník vznikající na povrchu slitiny mědi s hliníkem. Vody obsahující vyšší množství soli může u mosazí způsobit odzinkování. S přísadou legur v mědi roste její náchylnost ke koroznímu praskání. To je zvláště nebezpečné u mosazí s obsahem zinku pod 15 %. [2, 3]

Dalším často používaným kovem je hliník. Korozní odolnost hliníku je dána jeho schopností se pasivovat vrstvou  $Al_2O_3$ . Pasivací se vyznačuje i titan a titanové slitiny, které se pokrývají zejména vrstvou  $TiO_2$ . Titan se vyznačuje velice dobrou korozní odolností v různých prostředích, např. v roztocích halogenidů, oxidujících kyselinách nebo v případě slitiny obsahující palladium i v redukcujících kyselinách. [3]

### 3.2.2 Povlakování

Z hlediska konstrukce je velice důležitá volba vhodného materiálu. Výrazné požadavky jsou kladeny na správné mechanické a fyzikální vlastnosti materiálu. Mnohdy je ovšem technologickým postupem vedoucím k dosažení těchto požadavků, snížena korozní odolnost. Ideální volbou pro zachování mechanických požadavků a zároveň vyhovující korozní odolností jsou protikorozní a ochranné povlaky a vrstvy. Kromě korozní odolnosti se povlaky vyznačují i řadou jiných vlastností jako např. odolnost proti otěru a opotřebení, zvyšují únavové vlastnosti, tvrdost, ovlivňují magnetické a elektrické vlastnosti nebo se vyznačují různými optickými vlastnostmi. [2, 3]

Nejčastějším způsobem ochrany je tzv. bariérový mechanismus. Jedná se o nejjednodušší způsob ochrany. Na povrchu je vytvořena vrstva, která brání přístupu korozního prostředí k povrchu kovu, nebo tento přístup zpomaluje. Bariérová ochrana je vhodná do prostředí, kde nedochází k mechanickému porušení povlaku, nebo k porušení jeho soudržnosti. Nevýhodou těchto povlaků je přítomnost pórů v povlaku. Jejich množství je závislé na technologii nanášení a počtu nanesených vrstev. [2, 3]

Dalším ochranným mechanismem povlaků je elektrochemický mechanismus. K tomu dochází v případě povlaků obsahující nad 90% práškového zinku. Povlak chrání galvanickým principem, často v kombinaci s bariérovým mechanismem, vznikajícím korozními produkty. [2, 3]

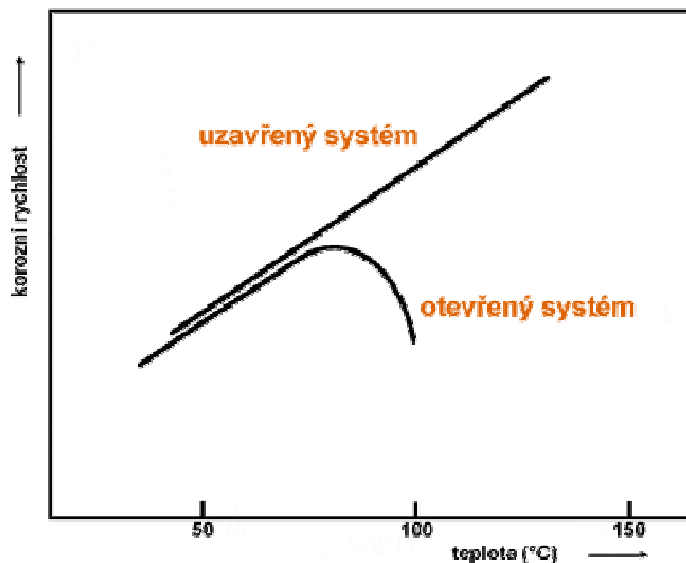
Posledním ochranným účinkem je inhibiční účinek, při kterém dochází ke tvorbě prostředí, výrazně zpomalujícího korozi, na rozhraní kov – povlak. Dříve byly jako inhibitory používány sloučeniny olova, ale ty byly z ekologických důvodů postupně nahrazovány fosforečnany. [2, 3]

### 3.2.3 Úprava prostředí

Korozní rychlost je silně závislá na prostředí, kterému je materiál vystaven. Z těchto důvodů je důležité do protikorozní ochrany zahrnout i úpravu prostředí, díky které je snížena agresivita prostředí. Toho se je možné docílit třemi způsoby: odstraněním korozních činitelů, změnou fyzikálních parametrů prostředí nebo přidáním látek zpomalujících korozní rychlost tzv. inhibitory. [3]

Odstranění agresivních látek je možné v případě, že nebezpečné látky nejsou potřebné pro provozní činnost a zároveň jejich odstranění nebude hodně nákladné. Do této úpravy prostředí patří např. udržování relativní vlhkosti v atmosféře pod kritickou hodnotou 60 %. Nejčastěji je vlhkost udržována vysoušením, dostatečným větráním, použitím vysoušedel, zabráněním kondenzace atd. Dalším častým případem je odstranění kyslíku. Toho je docíleno buď chemickými metodami (vazbou na jiné chemické sloučeniny např. hydrazin, nebo siřičitany) nebo fyzikálními metodami (var, vakuování, probublávání inertním plynem). V případech hrozící bodové koroze nebo korozního praskání korozivzdorných ocelí jsou odstraňovány zejména chloridy. Důležitým korozním činitelem je také přítomnost elektrolytu. Z toho důvodu je snaha o snížení množství elektrolytu např. odstraněním nebo snížením vlhkosti. Kromě elektrolytu jsou nebezpečné i tuhé částice obsažené v prostředí, které vedou k erozivnímu napadení. [2, 3]

Mimo odstranění samotných činitelů, mohou korozní rychlost ovlivňovat i samotné fyzikální podmínky jako teplota nebo rychlost proudění prostředí. Již při snížení teploty o 10 – 30 °C vede k dvojnásobnému snížení korozní rychlosti a v případě dosažení teploty vhodné pro tvorbu pasivační vrstvy vede k mnohem výraznějšímu zpomalení koroze. Jsou ovšem i případy, kde je korozní rychlost snížena naopak navýšením teploty. Jedná se zejména o otevřené systémy, kde při teplotě nad 60 °C dochází k výraznému poklesu rychlosti koroze v důsledku snížení rychlosti rozpustnosti kyslíku. Rychlost koroze v uzavřeném a v otevřeném systému v závislosti na teplotě je patrná na Obr. 10. Kromě tohoto vede zvyšování teploty ke snižování relativní vlhkosti vzduchu. [2, 3]



Obr. 10 Závislost korozní rychlosti na teplotě v otevřeném a uzavřeném systému [3]

Snížením rychlosti proudění je dosaženo omezení erozivního napadení a zpomalení přísunu agresivních látek. Naopak v případech, kdy jsou prouděním přenášeny pasivující látky, je výhodné zvýšení rychlosti proudění. [3]

Posledním způsobem úpravy prostředí je přidání inhibitoru, což je látka měnící vlastnosti na rozhraní kov – prostředí. Principem inhibitoru je zabránění anodického nebo katodického děje, v některých případech obou najednou. Účinkem inhibitorů je vytvoření vhodných podmínek pro pasivaci kovů. Ochranný film na povrchu vzniká reakcí kovu s inhibitorem za přítomnosti korozního prostředí. V reálném provozu jsou využívány směsi inhibitorů, jelikož konstrukce zařízení jsou skládána z více materiálů a každý materiál vyžaduje jiné inhibitory. [2, 3]

### 3.2.4 Ochrana konstrukčními úpravami

Dalším důležitým faktorem při protikorozní ochraně je návrh vhodné konstrukce. Během návrhování je třeba brát ohledy na zkrácení doby styku korozního prostředí s konstrukcí (zamezit zadržování korozního prostředí, vyhnout se ostrým rohům a koutům). Dalším způsobem konstrukčních úprav je zrovnoměření podmínek (zamezení vzniku makročlánků) nebo usměrnění proudění korozního prostředí. [3]

Mimo samotné konstrukce je také důležitá volba správného technologického postupu. Velice náchylné ke korozi mohou být oblasti svarů, u kterých dochází k výraznému ovlivnění okolního materiálu, vzniku vnitřního napětí, případně při použití jiného svarového kovu ke vzniku makročlánků. Mimo svarové konstrukce je třeba dbát na výrobní postupy, zejména na tváření a tepelné zpracování, které způsobují zbytková napětí v konstrukci. [3]

### 3.2.5 Elektrochemické ochrany

Jsou rozeznávány dva typy elektrochemických ochrany a to katodická a anodická protikorozní ochranu. V případě katodické ochrany se jedná o tzv. obětovanou anodu. Ta je vodivě spojena

s chráněným materiálem. Následně začne docházet k jejímu rozpouštění, přičemž rozpouštění katodického kovu je zastaveno. Nejčastěji je využíváno kovů s nižší ušlechtilostí, jako jsou zinek, hořčík nebo hliník. [2, 3]

Anodickou ochranu lze použít v případě pasivovatelných kovů, u kterých je polarizací možné obnovit pasivační vrstvu porušovanou korozním prostředím. Tato metoda je prováděna buď vodivým spojením s ušlechtilejším kovem, nebo spojením s vnějším zdrojem napětí, v případě anodického zapojení chráněného kovu, čímž se materiál posune do oblasti pasivity. [2, 3]

### **3.3 Korozní zkoušky**

Korozní zkoušky jsou experimentální činností vedoucí k získání informací o korozi. Jsou prováděny v laboratorním prostředí nebo v provozu. Provozní zkoušky jsou prováděny na částech konstrukcí, či na celých konstrukčních zařízeních dlouhodobě a bez urychlení. Laboratorní zkoušky slouží ke koroznímu zkoušení zvláště malých vzorků za přesně daných podmínek. Výhodou laboratorních zkoušek je možnost zrychlených korozních zkoušek. V tomto případě je zvýrazněn hlavní faktor agresivity prostředí, za předpokladu že korozní děj není pozměněn. [3, 12]

Další způsob dělení korozních zkoušek je na expoziční a elektrochemické. U expozičních zkoušek jsou vzorky vystaveny působení korozního prostředí. V případě elektrochemických zkoušek je využívána závislost korozního potenciálu na průchozím proudu přes kovový povrch a jejich časová závislost.

#### **3.3.1 Expoziční korozní zkoušky**

##### **3.3.1.1 Dlouhodobá atmosférická zkouška**

Dlouhodobé vystavení vzorků atmosférickým podmínkám co nejpodobnějších provozním podmínkám, kterým bude výrobek vystaven. Pro prostředí je děleno do pěti stupňů dle jeho agresivity. Jedná se o zkoušky delší než 6 měsíců, ideálně 3 roky. [12]

##### **3.3.1.2 Zkouška úplným ponorem**

Jedná se o jednu z nejjednodušších korozních zkoušek. Vzorky přesně daných rozměrů jsou pověšeny na nevodivý materiál (např. sklo) a následně vloženy do zkušební nádoby obsahující příslušné korozní prostředí. Je třeba dodržet jednotlivé vzdálenosti vzorků mezi sebou, od dna a od stěn. Další podmínkou je použití vždy jen jednoho materiálu během zkoušky. Doba expozice se pohybuje od 4 do 32 dnů. [12]

##### **3.3.1.3 Zkouška v korozní komoře**

Jedná se o zkoušky solnou mlhou, které se řídí dle normy ČSN EN ISO 9227. Provádí se ve třech atmosférách a to v mlze neutrálního roztoku chloridu sodného, okyseleného chloridu sodného nebo okyseleného chloridu sodného a chloridu měďnatého. Pro zkoušku jsou sestaveny speciální komory zajišťující rovnoměrné a homogenní podmínky distribuce solné mlhy. Zároveň je komora konstruována tak, aby kondenzující kapky roztoku nestékaly po vzorcích. Doba průběhu zkoušky se pohybuje dle požadavků od 2 do 1000 hodin. [12]

##### **3.3.1.4 Zkouška v kondenzační komoře**

V kondenzační komoře jsou vzorky vystaveny atmosférické korozi v podobě kondenzace vodní páry za zvýšené teploty, případně za přítomnosti oxidu siřičitého. Zkušební komora



není normována, ovšem materiál nesmí korodovat a zkondenzovaná voda nesmí stékat ze stěn na vzorky. Teplota uvnitř zkušební komory je  $35\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  a relativní vlhkost je 100 %. [12]

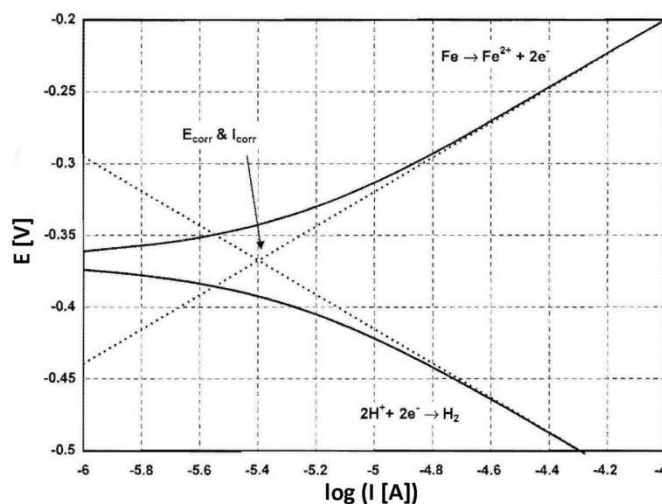
### 3.3.2 Elektrochemické zkoušky

Jak již bylo napsáno, elektrochemické zkoušky jsou založeny na časových změnách závislosti korozního potenciálu a proudu procházejícího kovovým povrchem. Zkoušky probíhají v korozním prostředí a na jejich základě je možné získat informace o rychlosti koroze a náchylnosti k určitému typu napadení. Základní veličinou u elektrochemických zkoušek je samovolný korozní potenciál, což je měřitelné napětí vůči srovnávací elektrodě. Průchodem proudu vzorkem je korozní potenciál měněn a je možné získat informace o rychlosti koroze, pasivovatelnosti kovu, nebo potenciálové podmínky použití. [3, 12]

Základním přístrojem pro elektrochemické zkoušky je potenciostat. Tímto přístrojem jsou získány polarizační křivky popisující závislost proudové hustoty  $J$  na elektrodovém potenciálu  $E$ . Proudovou hustotou je rozuměno množství náboje prošlého rozhraním kov – elektrolyt o jednotkové ploše za jednotku času. [3]

#### 3.3.2.1 Potenciodynamická zkouška

V případě vzorků bez povrchových úprav a elektrolytu s dobrou elektrickou vodivostí je využívána potenciodynamická zkouška. Při této zkoušce je měřena závislost proudové hustoty na potenciálu zkušebního vzorku vůči referenční metodě. Elektroodový potenciál se postupně mění anodickým nebo katodickým směrem, čímž je docíleno anodického příp. katodického chování vzorku. Při experimentu je tato závislost znázorněna pomocí potenciodynamických polarizačních křivek. Příklad polarizační křivky železa je na Obr. 11. [12]



Obr. 11 Příklad polarizační křivky železa [12]

#### 3.3.2.2 Potenciostatická zkouška

Během této zkoušky je opět měřena závislost proudové hustoty na elektrodovém potenciálu. Rozdíl od předchozí zkoušky je v udržování konstantního elektrodového potenciálu. [12]

#### 3.3.2.3 Galvanostatická zkouška

Zkouška určuje závislost proudové hustoty na elektrodovém potenciálu za konstantní proudové hustoty. Výsledkem zkoušky je časová závislost elektrodového potenciálu, který se mění s polarizací vzorku. Hodnota ustálení potenciálu vzorku odpovídá polarizaci vzorku. [12]

#### 3.3.2.4 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Na rozdíl od předchozích metod je v tomto případě signál vybuzen střídavým napětím o frekvenci od 0,05 Hz – 10 kHz. Vysoké frekvence umožňují měřit vodivost vzorků a nízké

měřit polarizační odpor koroze, což umožňuje měřit i v elektrolytech s nízkou vodivostí. Další výhodou také je možnost měření vzorků vytvářejících pasivační vrstvu s vysokým polarizačním odporem. [3]

### 3.3.2.5 Měření polarizačního odporu

Tato elektrochemická zkouška je nevhodná do prostředí s nízkou iontovou vodivostí. Čidla zkonstruovaná ze dvou nebo tří elektrod hodnotí korozní poškození sledováním polarizačního odporu  $R_p$ . Zkušební vzorek je zapojen jako jedna elektroda a skokovou změnou proudu (příp. potenciálu) je polarizován. Následná proudová nebo potenciálová odezva je sledována, čímž jsou získány informace o okamžité korozní odolnosti vzorku. [12]

Měření probíhá průchodem proudu přes povrch vzorku v elektrolytu. Tímto průchodem dochází ke změnám potenciálu  $E$  v rozsahu  $\pm 20$  mV. Dochází k anodickému a katodickému ději, jejichž rychlost lze vypočítat dle vztahů (2) a (3):

$$j_k = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu}{b_k}\right) \quad (2)$$

$$j_a = -j_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu}{b_a}\right) \quad (3)$$

$J_0$ ... výměnná proudová hustota

$\mu$ ... napětí

$b_a, b_k$ ... konstanty

Zároveň je důležité dodržení podmínky elektroneutality (4):

$$j_k + j_a = 0 \quad (4)$$

Tato podmínka propojuje rychlosti katodického a anodického děje. Potenciál  $E$  je posunut na hodnotu vyrovnávající rychlosti těchto dějů. Pro vyjádření rychlosti elektrodové reakce je potřebné vyjádřit potenciál ve formě předpětí dle následujícího vztahu (5):

$$\mu = E - E_r \quad (5)$$

Rychlost elektrodové reakce v závislosti na potenciálu je poté popsána Butler – Volmerovo rovnicí (6): [13]

$$j = j_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{\mu}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\mu}{b_k}\right) \right] \quad (6)$$

Grafickým vyjádřením závislosti proudové hustoty na potenciálu jsou polarizační křivky. Z polarizačních křivek je následně určován polarizační odpor. Ten je dán předpisem říkajícím, že střední část polarizační křivky daného korozního systému je lineární v nejbližším okolí korozního potenciálu o hodnotě (7):

$$\mu = E - E_r = \pm 10 \text{ mV} \quad (7)$$

Zároveň protíná osu nulové proudové hustoty pod určitým úhlem. Z toho předpisu je poté odvozen vztah (8) pro polarizační odpor, odpovídající převrácené hodnotě směrnice přímky lineární extrapolace:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta J} \quad (8)$$

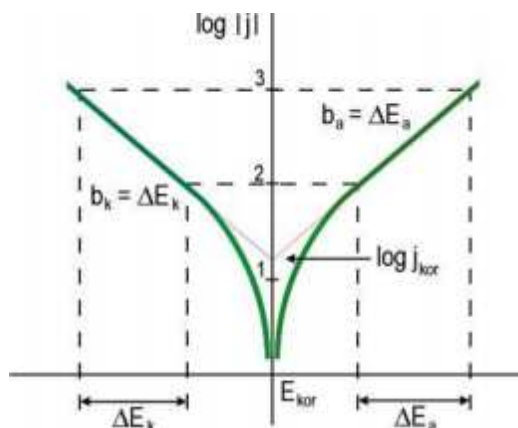
Následně je možné vypočítat korozní proudovou hustotu  $J_{kor}$  dle vzorce (9):

$$j_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (9)$$

kde 
$$B = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3 \cdot (b_a + b_k)} \quad (10)$$

$b_a, b_k \dots$  Tafelovské směrnice [13]

Tafelovy směrnice popisují obtížnost průběhu anodického nebo katodického děje. Jsou určovány z polarizační křivky. K odečtení Tafelových směrnice je potřebná vyšší polarizace, než je tomu u měření polarizačního odporu. Je požadována polarizace větší než 100 mV. Tím je docílena minimalizace anodického nebo katodického děje pro umožnění odečtení Tafelových směrnice z anodické příp. katodické části polarizační křivky. Z naměřených hodnot lze následně přímo určit proudovou hustotu a určit



Obr. 12 Příklad určování Tafelových směrnice [13]

směrnice, odpovídající polarizace potřebné pro navýšení proudové hustoty. Učení Tafelových směrnice je patrné na Obr. 12. [13]

Pro výpočet polarizačního odporu potenciodynamickou polarizací je nutné dodržet několik podmínek. Mezi ty patří požadované rovnoměrné korozní napadení, korozní potenciál je stálý nebo s malými změnami, korozní mechanismus se nemění, jedinou anodickou reakcí je korozní rychlost a ohmický odpor je dodržován nižší než polarizační. [13]

## 4 Deformace materiálu a zbytkové napětí

Během silového namáhání tělesa dochází ke změnám jeho tvaru. Tato změna je nazývána deformací. Jsou základní dva typy deformací vratná (elastická) a nevratná (plastická). Při elastické deformaci dojde po odstranění silového zatížení k návratu tělesa do jeho původního tvaru a rozměrů zatímco plastická deformace přetrvává i po odeznění silového účinku. Dle typu namáhání jsou rozeznávány rozdílné typy deformací. Mezi nejčastější typy namáhání patří tahové, tlakové, v krutu nebo v ohybu. Ovšem v rámci této práce bude dále zmiňována pouze deformace tahem (příp. tlakem).

Deformací materiálu také dochází ke vzniku zbytkového napětí. Toto napětí budí zejména elastická deformace. Při plastické deformaci dochází jak ke vzniku zbytkových napětí tak zároveň i k jejich uvolnění, které může vyústit až ke vzniku trhlin.

### 4.1 Tahová deformace, tahová zkouška

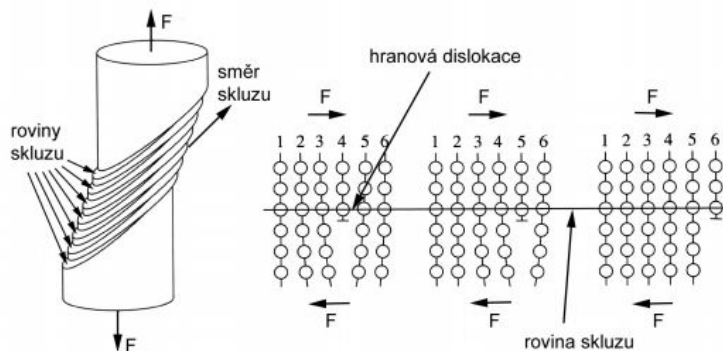
Tahovou deformací je označována deformace, při které silové účinky působí ve středu průřezu tělesa a způsobují jeho vzájemné prodlužování a zužování. Tahové namáhání zkušebních tyčí konstantní silou se nazývá tahová zkouška a patří mezi nejpoužívanější zkušební metody materiálů. Tahovou zkouškou jsou získány důležité informace o mechanických vlastnostech materiálu, mezi které se řadí zejména mez kluzu  $R_e$ , mez pevnosti v tahu  $R_m$ , tažnost  $A$  nebo Youngův modul pružnosti  $E$ .

Záznamem tahové zkoušky je tahový diagram pracovní (závislost napětí  $\sigma$  na deformaci  $\varepsilon$ ). Napětí v diagramu je dáno velikostí síly vztažené na původní plochu zkušební vzorku. Jedná se o smluvní hodnoty, jelikož průřez vzorku je tahovým namáháním zmenšován, tudíž skutečné hodnoty napětí jsou větší. Tahový diagram také rozlišuje oblasti elastické a plastické deformace. V případě elastické deformace dochází jen k nepatrnému vychýlení atomů ze své roviny. Jedná se o lineární závislost napětí na deformaci popsanou Hookovým zákonem (11): [14]

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (11)$$

Nad lineární oblastí již dochází k trvalé deformaci. Nárůst napětí je zmenšen vlivem zvětšení deformace. Plastická deformace je způsobena skluzovým mechanismem. V každém materiálu je přítomné určité množství mřížkových poruch. Základní mřížkovou poruchu mající velký vliv na skluz je čárová porucha – dislokace. Právě pohyb dislokací způsobuje skluzový mechanismus. Dislokace jsou působením vnějších sil uvedeny do pohybu ve směru

nejpříznivěji orientované skluzové roviny. Skluzová rovina je ta rovina, která je nejhustěji obsazena atomy. Dostane – li se dislokace až na povrch materiálu je vytvořen stupeň. Vystoupáním velkého počtu dislokací dochází k tvorbě makroskopické deformace. Schéma



Obr. 13 Schéma skluzového mechanismu [14]

plastické deformace skluzovým mechanismem je patrné na Obr. 13. Při pohybu dislokací

dochází jen k lokálnímu porušení vazeb v těsném okolí dislokací. Tento mechanismus vykazuje nižší Gibsovu energii, než by bylo třeba v případě hromadného porušení vazeb podél skluzové roviny. Hranice zrn, vměstky, a jiné nečistoty a vady ve struktuře zabraňují pohybu dislokací, což vede k navýšení napětí pro uvedení dislokace opět do pohybu a dochází ke zpevňování materiálu. Z toho důvodu není diagram závislosti napětí na deformaci plynulý, ale obsahuje nepatrné výchyly znázorňující navýšení napětí s následným poklesem napětí po uvolnění dislokací. [14, 15]

## 4.2 Zbytková napětí

Působením vnějších sil na těleso je v tělese vytvářeno napětí, které je částečně odstraněno po odeznění silového namáhání. Ovšem určitá část napětí již v tělese zůstane i bez vnějšího zatížení. Toto napětí se nazývá zbytkovým napětím. Vyskytuje se prakticky ve všech materiálech a jeho hodnota závisí na mnoha faktorech. Zbytkové napětí může vznikat od dislokací, intersticií a substitucí. K jeho vzniku dochází v momentě vyosení atomu ze svého uzlového bodu.

### 4.2.1 Vznik zbytkových napětí

Zbytkové napětí není důsledkem pouze deformace materiálu, ale může vznikat mnoha mechanismy. Mnohdy jsou jednotlivé mechanismy kombinovány a společně působí na vznik zbytkových napětí. Základními mechanismy vzniku zbytkových napětí jsou:

- Plastické deformace při nerovnoměrném zpracování materiálu (tváření za studena, obrábění,...)
- Tepelná deformace při nerovnoměrném ohřevu materiálu (tepelné zpracování, slévání,...). Do této kategorie je možné zařadit i svařování, při kterém vznikají, dle typu svařování, výrazná zbytková napětí.
- Změny objemu materiálu v důsledku chemických a strukturních změn (fázové přeměny při tepelném nebo chemicko – tepelném zpracování)
- Změnami fyzikálních vlastností jednotlivých vrstev u povlakovaných materiálů
- Nepřesnosti v konstrukčním uspořádání [16]

### 4.2.2 Typy zbytkových napětí

Průměrná hodnota zbytkového napětí je v celém systému nulová. Ovšem závisí na velikosti objemu, ve kterém k tomuto vyrovnání dojde. Dle tohoto objemu jsou zbytková napětí dělena na:

#### a) Zbytková napětí I. druhu (makroskopická)

Jedná se o přibližně homogenní napětí větších objemů přes několik zrn. Napětí bylo způsobeno vnějším zatížením materiálu a jsou ovlivněny makroskopické vlastnosti materiálu. Tato napětí jsou doprovázena makroskopickou změnou tvaru. [16]

#### b) Zbytková napětí II. druhu (mikroskopická)

Tato napětí je přibližně homogenní v oblastech odpovídajících přibližně velikosti zrna, ve kterých jsou také vyrovnány. Těmito napětími nemusí dojít ze vzniku makroskopické deformace materiálu. [16]

#### c) Zbytková napětí III. druhu (submikroskopická)

Nehomogenní zbytkové napětí v oblasti několika atomárních vzdáleností. Je způsobeno výskytem a nahromaděním dislokací nebo jiných strukturních poruch. Tímto napětím nedochází k žádným tvarovým změnám. [16]

## 5 Vliv deformace na korozní vlastnosti materiálů

Vliv deformace na korozní vlastnosti materiálu je z technického hlediska velice důležitý, jelikož již při samotném zpracování materiálu (tváření za studena, řezání, broušení, tvarování) nebo během provozu je materiál plasticky či elasticky deformován. Deformací materiálu dochází k vnesení určitých napětí do materiálu, která mohou částečně v materiálu i zůstat. Mimo jiné dochází také ke změně vnitřní energie a ke změně uskupení mřížkových poruch. Vliv deformace se může na korozních vlastnostech projevit několika mechanismy. Nejčastějšími mechanismy jsou změna dominantního faktoru koroze nebo změna charakteru korozního napadení. [17]

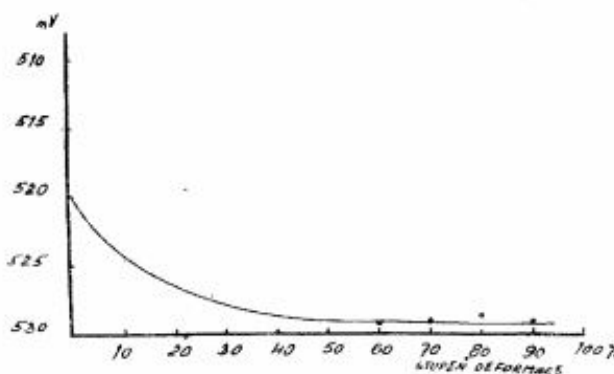
Ucelená teorie popisující vliv deformace na korozní vlastnosti ještě nebyla vypracována, ale existuje již mnoho článků, zabývajících se tímto tématem. Ovšem výsledky provedených experimentů nejsou zcela jednoznačné. Mnoho experimentů prokázalo, že s rostoucí deformací dochází ke snížení korozní odolnosti, ovšem některé studie prokazují nízkou korozní odolnost u malých deformací, zatímco velké deformace korozní odolnost zvyšují. [17, 18]

### 5.1 Vliv deformace na interkrystalickou korozi

Bylo prokázáno, že se zvyšující deformací se odolnost proti korozi snižuje a materiál se stává náchylnějším, zvláště k interkrystalické korozi. To je způsobeno nerovnoměrným rozložením poruch krystalových mřížek způsobených deformací. Během deformace dochází k nerovnoměrnému deformování jednotlivých zrn. Zatímco některá jsou deformována plasticky, jiná se deformují pouze elasticky a po odstranění zatížení zůstává v jednotlivých zrnech zbytkové napětí, lokalizované do mikroskopické oblasti zrna. Dochází k navýšení vnitřní energie, která ovšem není rovnoměrně rozložena, jelikož je soustředěna do oblastí mřížkových poruch. Ty jsou z důvodu nejmenší energetické náročnosti hromaděny na hranicích zrn. Tento přírůstek vnitřní energie po hranicích zrn nepříznivě ovlivňuje interkrystalickou korozi. [17]

### 5.2 Vliv deformace na činnost galvanických článků

Mnoha výzkumy byla dokázána závislost mezi deformací a korozním potenciálem. Na Obr. 14 je tato závislost znázorněna. Z grafu je patrné, že s rostoucím stupněm deformace dochází k poklesu elektrochemického potenciálu a materiál se stává méně ušlechtilým. [17]



Obr. 14 Vliv stupně deformace na elektrochemický potenciál hliníku [17]

Ovšem změna elektrochemického potenciálu není jediným mechanismem

ovlivňující činnost galvanických článků. Dalším faktorem je popraskání pasivační vrstvy deformací. To může ovlivnit korozi dvěma způsoby. V případě převládajícího anodického jevu dojde deformací k nárůstu povrchu anod a tím je navýšena korozní rychlost. Ovšem v případě převládající katodické reakce jsou katody deformací zmenšeny a korozní rychlost je naopak zpomalena. [17]

V případě vytvoření trhlin dochází k nárůstu povrchu materiálu. Tím je zvětšena plocha, která je ve styku s korozním prostředím a dochází ke zvětšení sklonu ke korozi. Posledním faktorem ovlivňující činnost galvanických článků je zmenšení galvanických mikročlánků deformací, čímž dojde k následnému snížení vnitřního odporu. [17]

### **5.3 Vliv elastické deformace na korozní vlastnosti materiálu**

Koroze během elastické deformace prokazuje nelineární chování v závislosti na velikosti působícího napětí. Dle výše napětí je korozní chování za elastické deformace rozděleno na dva rozdílné mechanismy. Z počátku dochází k ovlivnění energetického stavu a anodických polarizačních vlastností kovového povrchu. S rostoucí energií dochází následně i k pohybu povrchových dislokací. [18]

Nejprve dochází ke vzrůstu povrchové energie. Rostoucí povrchová energie usnadňuje pokrytí povrchu korozním prostředím. Tím je na povrchu materiálu vytvářen tenký film podporující elektrochemickou korozi. Film je na povrchu vytvářen až do hodnoty kritického napětí, nad jehož hodnotou dochází k rozrušení vztahu mezi mechanickým namáháním a elektrochemickým dějem. [18]

V oblasti zatížení mezi kritickou hodnotou a mezí kluzu je vyvolán pohyb povrchových mřížkových poruch a to zejména dislokací. Tyto dva mechanismy se navzájem ovlivňují a uplatňují rozdílné pozice v závislosti korozních vlastností na elastické deformaci. V oblasti od nulového zatížení do kritické hodnoty je nízká energie pro uvedení dislokací do pohybu. Tím dochází k mikroplastické deformaci, která snižuje anodické rozpouštění. [18]

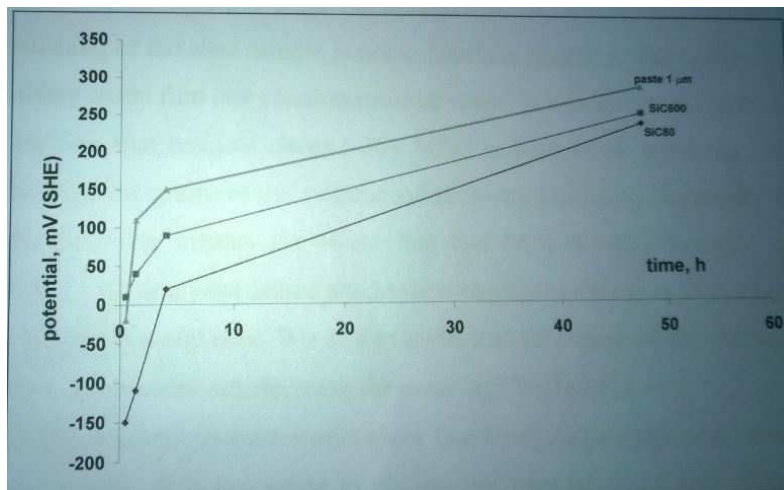
### **5.4 Vliv plastické deformace na korozní vlastnosti materiálu**

Vliv deformace na korozní vlastnosti materiálů je zcela zjevný děj. Již řada studií prokázala narůstající korozní porušení s rostoucí deformací povrchu, ovšem stále není dostatečně objasněno, proč se tomu děje. Meng a kol. ve své práci prokázali, že v drážce vzniklé poškrábáním je zvýšena elektrochemická aktivita a tím i samotná koroze, což následně vede ke vzniku trhliny na dně drážky. [19]

Mezi nejpravděpodobnější teorie snížení korozní odolnosti při tahovém zatěžování patří praskání pasivační vrstvy působením zatížení. To vyvolává lokální aktivace pasivační vrstvy, čímž vzrůstá počet defektů (vakancí) ve vrstvě. Mimo praskání pasivační vrstvy jsou také tahový napětím uvedeny do pohybu dislokace. Ty se pohybují cestou nejmenší energetické náročnosti, tudíž k povrchu. Vzniklá prázdná místa v krystalové mřížce mají nízkou pasivační schopnost a nízký potenciál. Nízký potenciál v tahově namáhaných oblastech zároveň vykazuje nízkou pasivační schopnost v kyselém prostředí, což může být vysvětleno vznikem nových dislokací, které brzdí pasivační účinky. Dislokace mění lokální energii elektronů a způsobují povrchové dipólové momenty. [20, 21]

Další teorií podporující větší náchylnost ke korozi je snížení povrchového potenciálu mechanickým namáháním. Plastická deformace je schopná výrazného snížení povrchového potenciálu elektronů, což způsobuje tok elektronů z okolí do namáhané oblasti. To má za následek vznik negativního potenciálu v této oblasti. [21]

Snížení korozní odolnosti způsobují i tradiční způsoby úpravy povrchu jako je leštění. Leštění je častý dokončovací proces, kterým je získán dekorativní lesklý povrch součásti. Ovšem už méně známý fakt je, že i nepatrné zpracování snižuje korozní odolnost materiálu. Leštěním je odstraněna pasivační vrstva a zároveň je do materiálu vneseno zbytkové napětí způsobené deformací povrchových zrn. Toto napětí uvádí do pohybu dislokace, které se začnou formovat na povrchu materiálu. Tím vznikají změny mřížkových parametrů, formováním dislokací se zvyšuje drsnost povrchu a klesá potenciál. Což vede k nižší korozní odolnosti. S rostoucí drsností použitého papíru je dosahováno nižšího potenciálu. Při použití SiC papíru o zrnitosti 80 bylo u oceli 301SS dosažení potenciálu o hodnotě -150 mV. Na Obr. 15 je patrné, že je potenciál vzniklý leštěním přibližně po 2 dnech navrácen na svou původní hodnotu. [21]



Obr. 15 Závislost povrchového potenciálu po leštění na čase [21]

## 6 Vlastní cíle experimentu

Experimentální část byla zaměřena na vlastní hodnocení chování korozních vlastností materiálu. Jako materiál byl použit plech z nelegované uhlíkové ocele, korozivzdorné ocele a titanu. Z každého materiálu bylo připraveno několik vzorků, do kterých byla na univerzálním tahovém stroji Zwick/Roell Z005 vneseno určité tahové prodloužení. Následně byl na vzorcích elektrochemickými zkouškami hodnocen polarizační odpor a korozní rychlost. Ze získaných výsledků byl následně vyhodnocen vliv prodloužení na korozní vlastnosti materiálu.

Cílem experimentu bylo prokázání vlivu tahového prodloužení na korozní vlastnosti. Dalším cílem je posouzení vlivu zbytkového napětí na korozních vlastnostech oceli AISI 304 a titanu.



## 7 Experimentální část

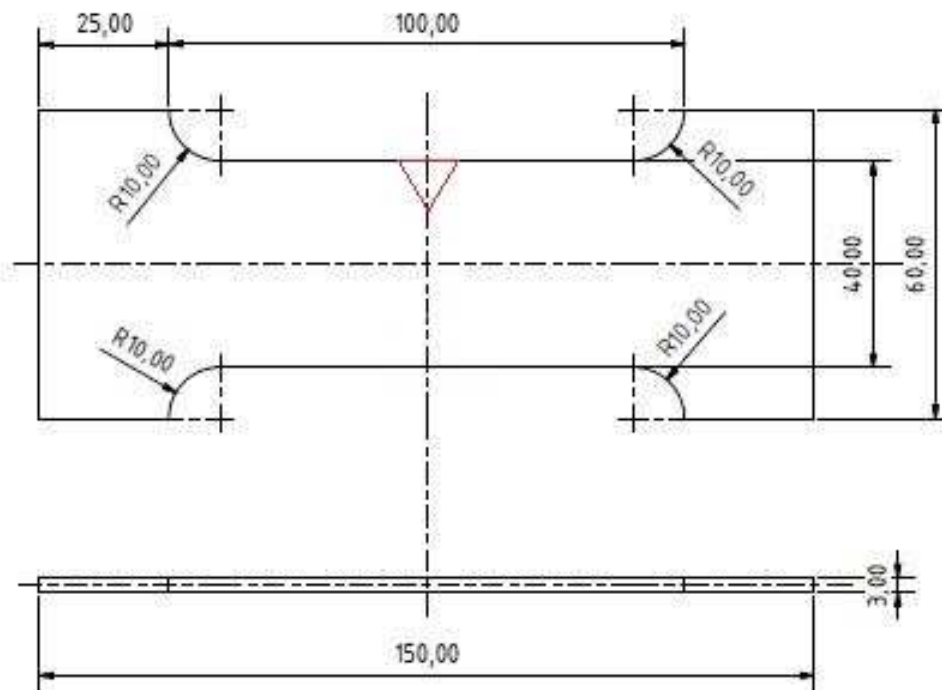
### 7.1 Experimentální materiál

Pro experimentální část byl zvolen komerčně čistý titan GRADE 2 a ocel AISI 304 (X5CrNi 18 – 10) dle ČSN. Titanová slitina Grade 2 je nejčastěji používaná titanová slitina v průmyslových aplikacích. Mez kluzu se pohybuje v rozmezí 350 ÷ 450 MPa a mez pevnosti v tahu dosahuje 485 MPa. Dále se vyznačuje vysokou korozní odolností v oxidačním, částečně i v redukčním prostředí a v prostředích obsahující chloridy.

V případě oceli AISI 304 se jedná o austenitickou chrom niklovou korozivzdornou ocel. Mez pevnosti v tahu je v rozmezí 520 ÷ 720 MPa. Tato ocel nachází využití v běžných oblastech jako je gastronomie, vodárny, interní či externí architektura, atd. Vykazuje dobrou korozní odolnost ve vodném prostředí, slabých alkáliích a kyselinách, průmyslových a velkoměstských atmosférách. V chloridovém prostředí je náchylná k bodové korozi. V případě tepelného ovlivnění je náchylná k interkystalické korozi.

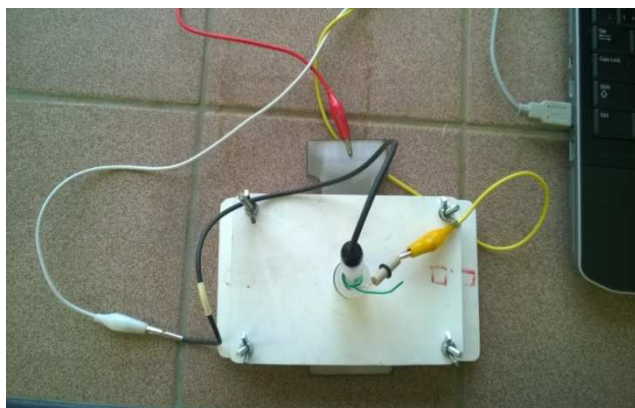
#### 7.1.1 Zkušební vzorky

Pro experiment byly vyrobeny vzorky dle schématu na Obr. 16. Vzorky byly navrženy s ohledem na potřebnou plochu pro měření potenciostatem, která zaujímá 177 mm<sup>2</sup>. Na výpalky byly použity plechy o tloušťce 2 mm v případě oceli a 3 mm v případě titanu. Výpalky z titanu musely být následně opatřeny vrubem o hloubce 10 mm, pro lokalizaci deformace do středu vzorku. Vrub je na Obr. 16 vyznačený červeně.



Obr. 16 Schéma zkušebních vzorků

### 7.1.2 Příprava materiálu



Obr. 17 Upínací přípravek pro elektrochemické zkoušky

Materiál byl použit ve formě plechů, ze kterých byly následně vyrobeny zkušební vzorky dle přiloženého výkresu. Vzorky z oceli AISI 304 byly vyrobeny s využitím plazmy ve firmě „Přesné výpalky z plechu Ing. Šlechta“. Plech z titanové slitiny byl vyroben firmou Balsen s.r.o. Vzorky byly před měřením očištěny a odmaštěny etanolem a ručně obroušeny brusným papírem o zrnitosti 600. Následně byly upnuty do upínacího přípravku (viz Obr. 17) a zapojeny k potenciostatu.

## 7.2 Experimentální zařízení

Pro experiment byl použit potenciostat SP – 150 od společnosti Bio logic, na Obr. 18. Jedná se o univerzální potenciostat použitelný ve všech oblastech elektrochemie, jako je hodnocení koroze, povlaků nebo energie povrchů. Jeho základní vlastnosti jsou sepsány v Tab. 2. Měření je zaznamenáváno v programu EClab, ve kterém jsou získané výsledky vyhodnocovány.



Obr. 18 Potenciostat SP – 150 [22]

Pro nastavení programu bylo třeba zjistit hodnoty ekvivalentní hmotnosti  $EW$  a hustoty  $\rho$  titanu a oceli. Jako ekvivalentní hmotnost titanové slitiny GRADE 2 ( $EW_{\text{titan}}$ ) je 14 g a hustota  $\rho_{\text{titan}}$  je rovna  $4,5 \text{ g.cm}^{-3}$ . V případě oceli AISI 304 je ekvivalentní hmotnost ( $EW_{\text{ocel}}$ ) vypočtena v závislosti na jejím složení. Výsledná ekvivalentní hmotnost poté byla  $26,054 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Základní parametry potenciostatu SP - 150

<b>Proudový rozsah</b>	10 $\mu\text{A}$ až 800 mA
<b>Rozsah</b>	$\pm 20 \text{ V}$
<b>Řídící napětí</b>	$\pm 10 \text{ V}$
<b>Rozlišení napětí</b>	5 mV EIS měření 10 $\mu\text{Hz}$ - 1 MHz
<b>Proudové rozlišení</b>	760 pA

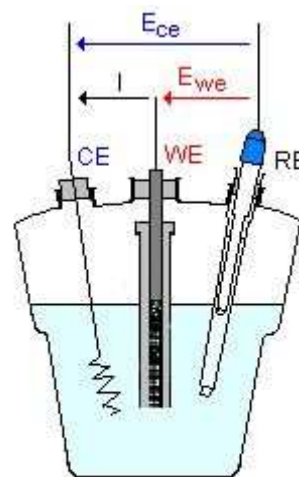
Tab. 2 Základní vlastnosti potenciostatu SP – 150 [22]

Schéma zapojení potenciostatu je na Obr. 19. Vzorek je zapojen jako pracovní elektroda WE. Jako referenční elektroda RE je použita kalomelová elektroda. Kalomelová elektroda je složena z roztoku chloridu draselného, ve kterém je ponořena rtuť pokrytá chloridem rtuťnatým. Vše je uloženo ve skleněné baňce uzavřené gumovou čepičkou, zabráňující výtoku a vysychání. Jako protielektroda CE je použit platinový drátek, přes který je do elektrolytu pouštěn proud způsobující změnu napětí mezi vzorkem a kalomelovou elektrodou. Vše je umístěno v upínacím přípravku a ponořeno v elektrolytu. [23]

Zkušební vzorky byly trhány a prodlužovány na univerzálním trhacím stroji DMG disponujícím maximální silou 500 kN. Trhací stroj je vyobrazen na Obr. 20. [24]

### 7.3 Korozní prostředí

Jako korozní prostředí byl zvolen 3,5% roztok NaCl. Tento roztok byl připraven smícháním 350 g NaCl s 10 l demineralizované vody. Byla požadována neutrální hodnota pH, která byla posouzena indikátorovými pH papírky. Výsledná hodnota odpovídala 7 pH, což je hodnota odpovídající neutrálnímu pH.



Obr. 19 Schéma zapojení tříelektrodovým systémem [22]



Obr. 20 Univerzální trhací stroj DMG [24]

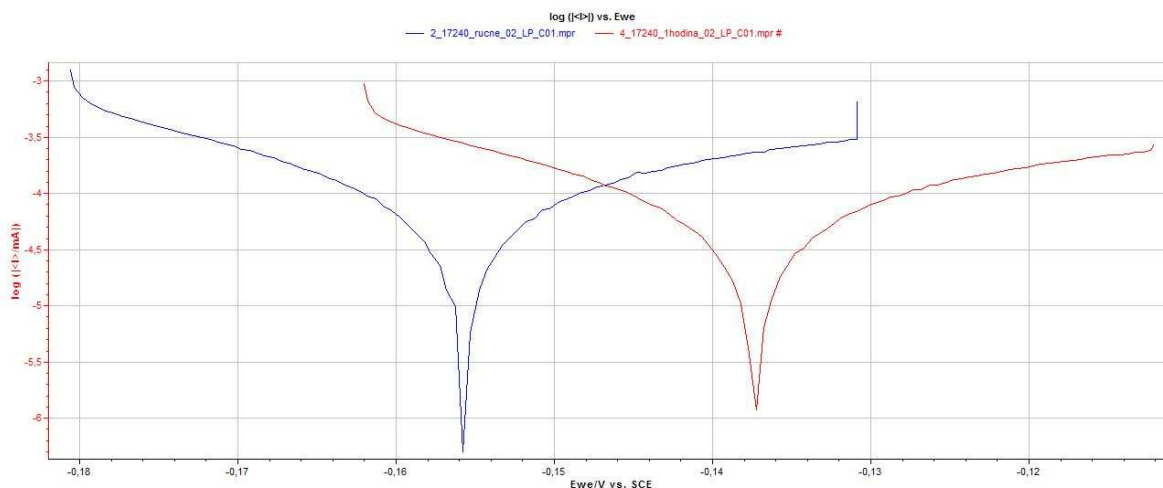
## 8 Hodnocení vlivu deformace na korozní vlastnosti

Pro posouzení vlivu deformace na korozní vlastnosti oceli AISI 304 a titanové slitiny GRADE 2 byly měřeny zkušební vzorky bez deformace, deformované zatěžovací silou v rozmezí 29 - 30 kN při rychlosti zatěžování 12,5 mm.min<sup>-1</sup> a vzorky zatížené maximální zatěžovací silou při přetržení vzorků.

Zkušební vzorky jsou před vlastním měřením obroušeny brusným papírem o zrnitosti 600. Tím byla odstraněna nestejnorodá vrstva oxidů na povrchu materiálu. V případě deformovaných zkušebních vzorků jsou vzorky broušeny před deformací i těsně před vlastním měřením, jelikož doba mezi broušením, natažením a vlastním měřením byla v rozmezí 30 – 120 minut. Jak je patrné z Tab. 3., již po 60 minutách dochází ke vzniku pasivační vrstvy, která zvyšuje korozní vlastnosti. To je dokázáno také na Obr. 21, na kterém se nachází porovnání polarizačních křivek ihned po broušení (modrá křivka) a 60 minut po broušení (červená křivka).

Čas [min]	R <sub>p</sub> [Ω]	R <sub>p</sub> [Ω.cm <sup>2</sup> ]	E <sub>cor</sub> [mV vs Ref]	I <sub>cor</sub> [μA]	Kor. rychl. [μm/rok]
1	71 312	126222,24	-155,516	0,366	0,385
60	87 505	154883,85	-136,828	0,298	0,368

Tab. 3 Porovnání korozních vlastností oceli AISI 304 ihned po broušení a po 60 minutách



Obr. 21 Porovnání polarizačních křivek oceli AISI 304 ihned po broušení a po 60 minutách

### 8.1 Použitá zatížení zkušebních vzorků

Tři zkušební vzorky od každého materiálu byly měřeny bez zatížení. Maximálnímu a částečnému prodloužení byly vystaveny vždy tři vzorky od obou materiálů. Parametry zatížení oceli AISI 304 jsou uvedeny v Tab. 4.

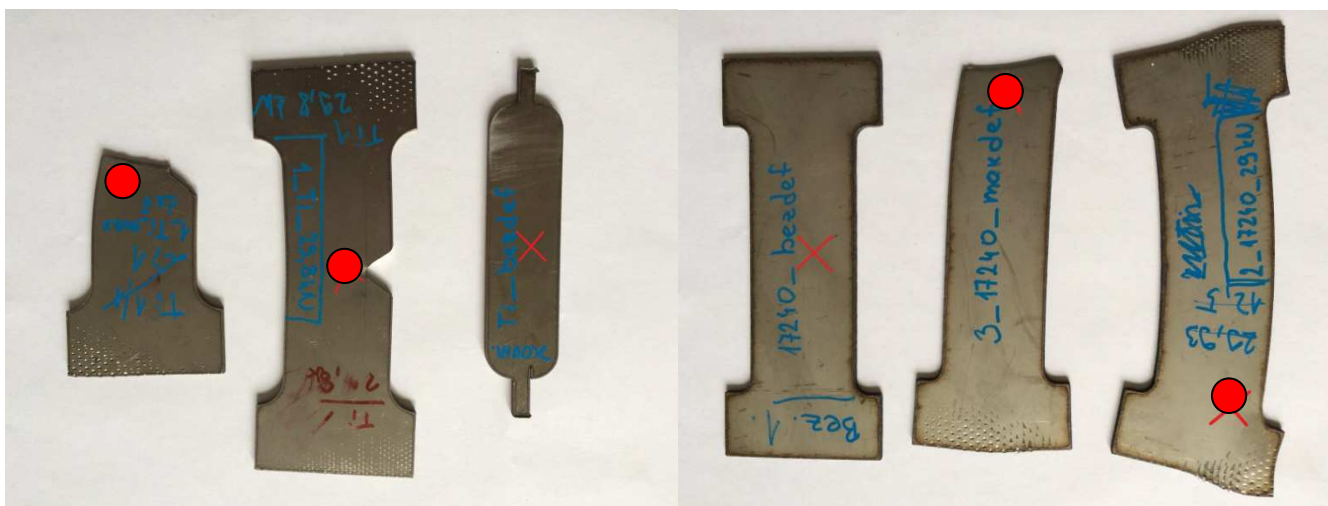
V následující Tab. 5 jsou zaznamenány zatěžovací stavy a deformace titanu GRADE 2.

Číslo vzorku	$l_0$ [mm]	Maximální napětí v tahu [MPa]	Prodloužení $\Delta l$ [mm]	Poměrné prodloužení [-]	Průměrná tažnost [%]
4	100	371	14	0,14	14,3
5	100	374,125	14	0,14	
6	100	374,625	15	0,15	
7	100	463	30	0,3	30,8
8	100	522	31,5	0,315	
9	100	474,5	31	0,31	

Tab. 4 Deformace vyjádřená průměrnou tažností oceli AISI 304

Číslo vzorku	$l_0$ [mm]	Maximální napětí [MPa]	Prodloužení $\Delta l$ [mm]	Poměrné prodloužení [-]	Průměrná tažnost [%]
4	100	331,4	3	0,03	4,7
5	100	331,6	5	0,05	
6	100	333	6	0,06	
7	100	440	12	0,12	11,5
8	100	446	11,5	0,115	
9	100	442	11	0,11	

Tab. 5 Deformace vyjádřená průměrnou tažností pro titan GRADE 2



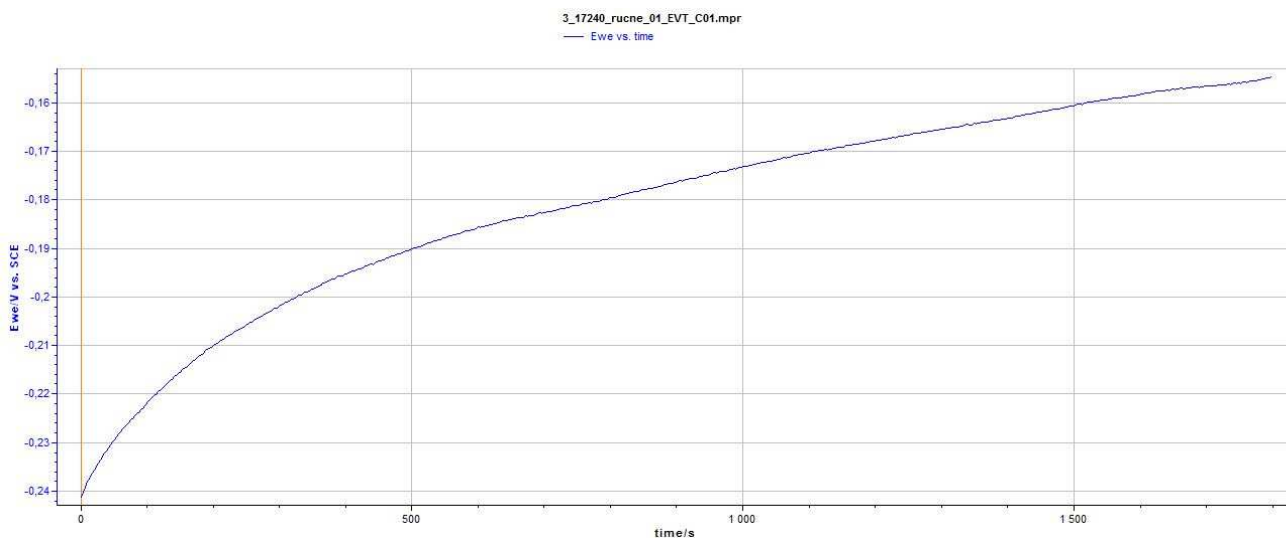
Obr. 22 Zkušební vzorky titanu s vyznačenými místy měření

Obr. 23 Zkušební vzorky oceli AISI 304 s vyznačenými místy měření

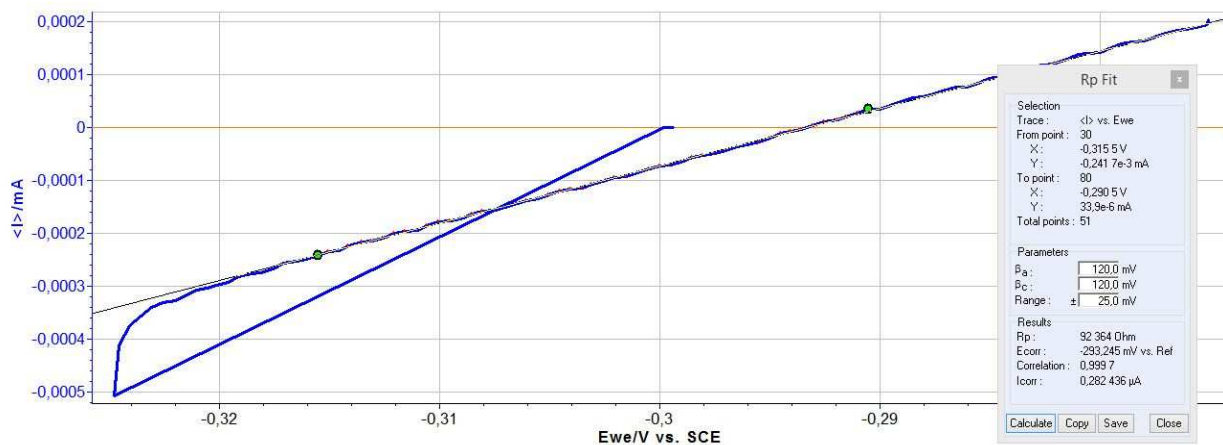
Na Obr. 22 a Obr. 23 jsou vyobrazeny zkušební vzorky s vyznačenými místy, na kterých bylo prováděno měření. K těmto místům jsou vztaheny vypočtené tažnosti částečně prodloužených zkušebních vzorků a zcela přetržených zkušebních vzorků.

## 8.2 Korozní vlastnosti oceli AISI 304 bez deformace

Nejprve byla provedena tři měření zkušebních vzorků bez deformace. Jako první byl měřen samovolný elektrochemický potenciál. Během tohoto měření docházelo k ustalování elektrochemického potenciálu vůči referenční elektrodě. Na základě zkušebních měření bylo toto ustalování zvoleno 30 min. Na Obr. 25 je vyobrazen graf ustalování zkušební vzorku číslo 3. Horizontální osa reprezentuje čas měření ve vteřinách a vertikální osa reprezentuje ustálení elektrochemického potenciálu vůči referenční kalomelové elektrodě.



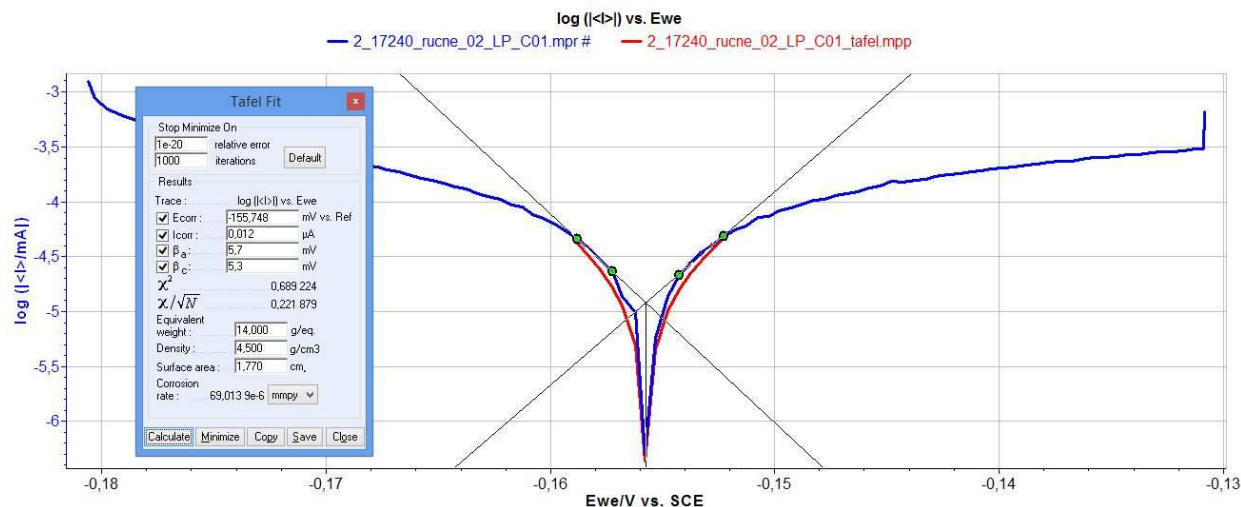
Obr. 25 Křivka ustálení elektrochemického potenciálu vůči referenční elektrodě zkušební vzorku 2



Obr. 24 Graf závislosti elektrochemického potenciálu vůči elektrickému proudu zkušební vzorku 2 s vyznačeným výpočtem polarizačního odporu

Na následujícím Obr. 24 je vyobrazen graf závislosti elektrochemického potenciálu na procházejícím elektrickém proudu. Jedná se o křivky získané lineární polarizací. Během této zkoušky je skokovou změnou proudu vybuzena změna elektrochemického potenciálu. Zaznamenáním této změny jsou získány křivky, ze kterých je možné vypočítat hodnoty polarizačního odporu, elektrochemického potenciálu a korozního proudu. Na Obr. 26 je znázorněn graf závislosti elektrochemického potenciálu a proudu v logaritmických hodnotách

zkušební vzorku 2 (modrá barva). Z tohoto grafu je možné použitím táfelových směrnic (červená barva) vypočítat korozní rychlosti měřených materiálů.



Obr. 26 Graf závislosti elektrochemického potenciálu a proudu v logaritických hodnotách zkušební vzorku s vyznačeným výpočtem korozní rychlosti pomocí Tafelových směrnic

V následující tabulce jsou sepsány výsledky jednotlivých měření. Jak je z Tab. 6 patrné, průměrná hodnota polarizačního odporu zkušební vzorku bez deformace je 71 221  $\Omega$ , hodnota potenciálu je - 154,66 mV vůči referenční elektrodě a průměrná korozní rychlost je 0,38  $\mu\text{m}/\text{rok}$ .

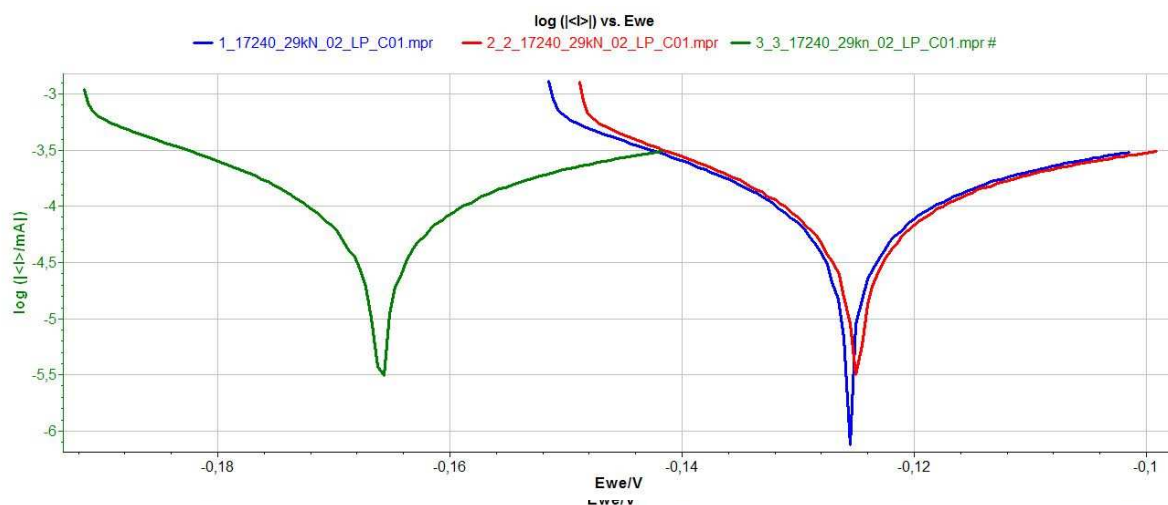
BEZ DEFORMACE					
Měření	Rp [ $\Omega$ ]	Rp [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	Ecor [mV vs Ref]	Icor [ $\mu\text{A}$ ]	Kor. rychl. [ $\mu\text{m}/\text{rok}$ ]
1	73 928	130852,56	-155,33	0,353	0,33
2	71 312	126222,24	-155,516	0,366	0,385
3	68423	121108,71	-153,138	0,381	0,414
<b>Průměr</b>	<b>71 221</b>	<b>126061,17</b>	<b>-154,66</b>	<b>0,37</b>	<b>0,38</b>

Tab. 6 Výsledky měření zkušebních vzorků z oceli AISI 304 bez deformace

### 8.3 Korozní vlastnosti oceli AISI 304 s tažností 14,3 % od zatížení 30 kN

Na Obr. 27 jsou vyobrazeny křivky závislosti elektrochemického potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků s průměrnou tažností 14,3 %. Modrá křivka znázorňuje zkušební vzorek 4, červená vyobrazuje zkušební vzorek 5 a zelená zkušební vzorek 6.

Na Obr. 28 jsou tyto křivky znázorněny v logaritických souřadnicích, ze kterých jsou následně vypočteny hodnoty korozních rychlostí. Opět modrá křivka znázorňuje zkušební vzorek 4, červená vyobrazuje zkušební vzorek 5 a zelená vzorek 6.



Obr. 28 Graf závislosti korozního potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků 4 - 6 z oceli AISI 304 v logaritmických souřadnicích

V následující Tab. 7 jsou sepsány výsledky jednotlivých měření zkušebních vzorků s tažností 14,3 %. Jak je z tabulky patrné, průměrná hodnota polarizačního odporu zkušebního vzorku bez deformace je 64 721  $\Omega$ , hodnota potenciálu je -138,01 mV vůči referenční elektrodě a průměrná korozní rychlost je 0,488  $\mu\text{m}/\text{rok}$ .

Průměrná tažnost 14,3 %					
Měření	Rp [ $\Omega$ ]	Rp [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	Ecor [mV vs Ref]	Icor [ $\mu\text{A}$ ]	Kor. rychl. [ $\mu\text{m}/\text{rok}$ ]
4	64 000	113280	-125,07	0,408	0,478
5	66 296	117343,92	-123,79	0,394	0,49
6	63 868	113046,36	-165,16	0,402	0,496
<b>Průměr</b>	<b>64 721</b>	<b>114556,76</b>	<b>-138,01</b>	<b>0,401</b>	<b>0,488</b>

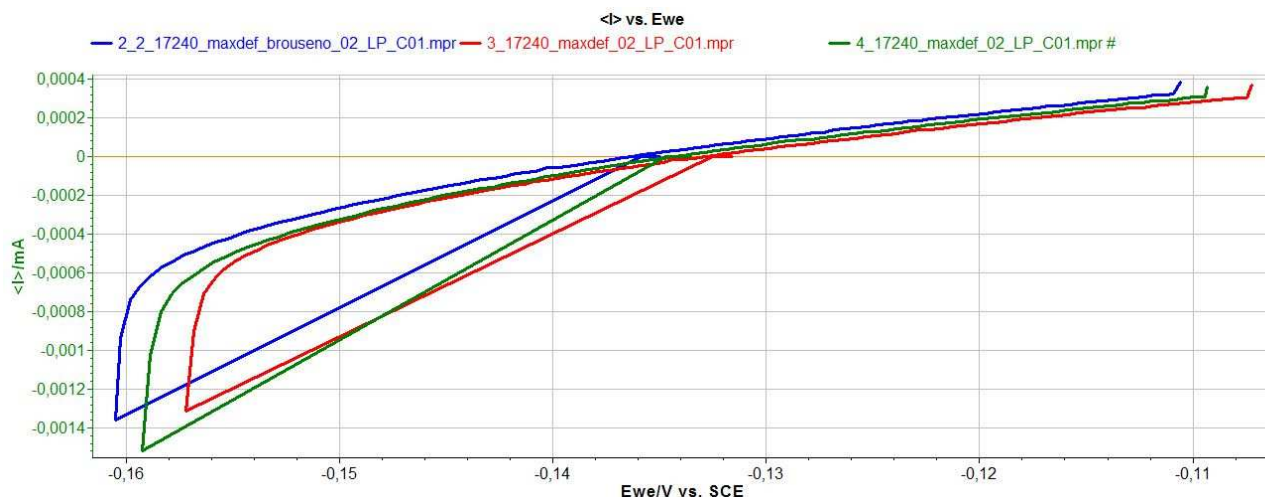
Tab. 7 Hodnoty korozních vlastností zkušebních vzorků s tažností 14,3 %

#### 8.4 Korozní vlastnosti oceli AISI 304 s tažností do lomu 30,8 %

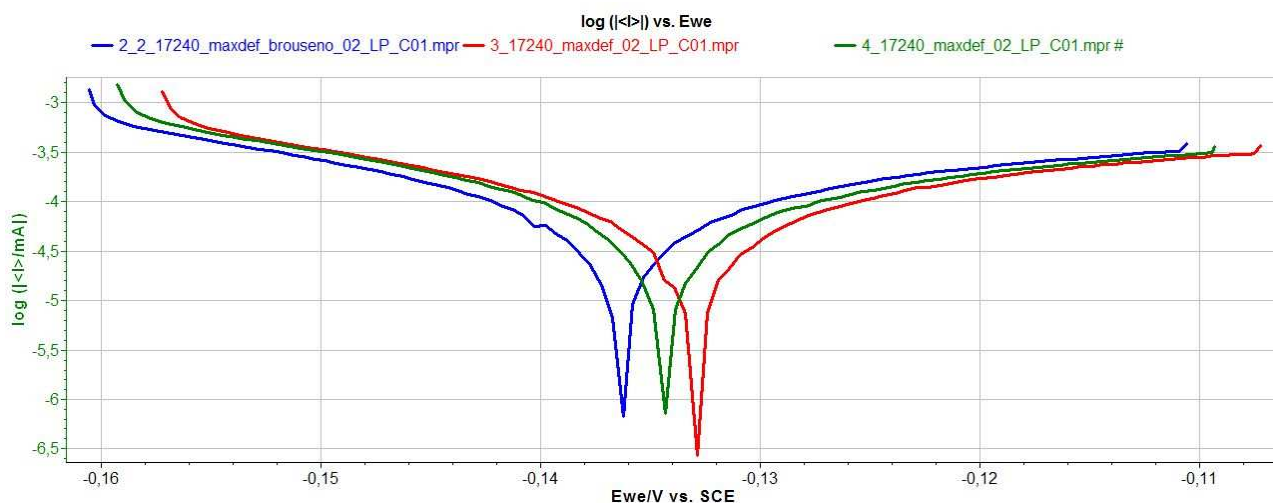
Na Obr. 29 jsou vyobrazeny křivky závislosti elektrochemického potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků s tažností 30,8 %. Modrá křivka znázorňuje zkušební vzorek 7, červená vyobrazuje zkušební vzorek 8 a zelená vzorek 9.

Na Obr. 30 jsou tyto křivky znázorněny v logaritmických souřadnicích, ze kterých jsou následně vypočteny hodnoty korozních rychlostí. Opět modrá křivka znázorňuje zkušební vzorek 7, červená vyobrazuje zkušební vzorek 8 a zelená vzorek 9.





Obr. 29 Graf závislosti korozního potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků 7 – 9 z oceli AISI 304



Obr. 30 Graf závislosti korozního potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků 7 - 9 z oceli AISI 304 v logaritmických souřadnicích

V následující Tab. 8 jsou shrnuty naměřené hodnoty korozních vlastností přetržených zkušebních vzorků 7 – 9 s tažností 30,8 %. Průměrná hodnota polarizačního odporu je 63 307  $\Omega$ , průměrná hodnota korozního potenciálu je -134,01 mV vůči referenční elektrodě a korozní rychlost je 0,492  $\mu\text{m}/\text{rok}$ .

Zkušební vzorky s tažností 30,8 %					
Měření	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$E_{cor}$ [mV vs Ref]	$I_{cor}$ [ $\mu\text{A}$ ]	Kor. rychl. [ $\mu\text{m}/\text{rok}$ ]
7	64 342	113885,34	-136,023	0,397	0,509
8	64 000	113280	-132,541	0,381	0,478
9	61 580	108996,6	-133,479	0,392	0,49
<b>Průměr</b>	<b>63 307</b>	<b>112053,98</b>	<b>-134,014</b>	<b>0,390</b>	<b>0,492</b>

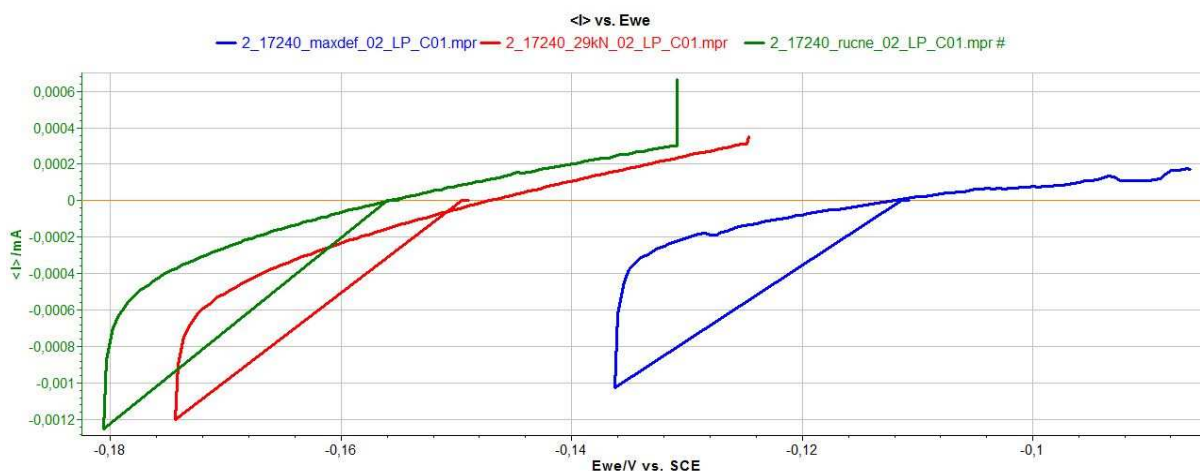
Tab. 8 Hodnoty korozních vlastností zkušebních vzorků s tažností 30,8 %

## 8.5 Porovnání naměřených korozních vlastností oceli AISI 304

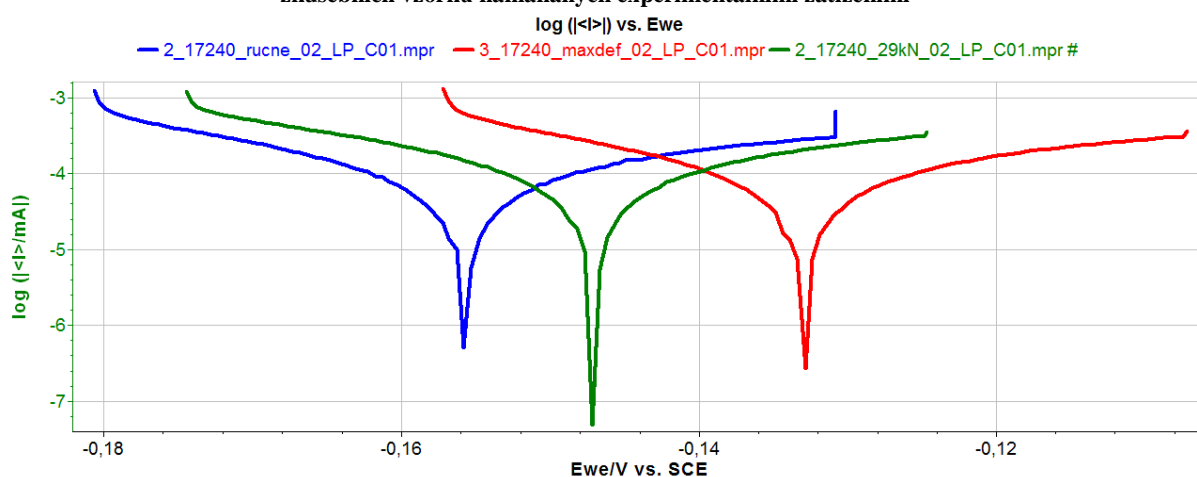
Na Obr. 31 jsou vyobrazeny křivky závislosti korozního potenciálu na průchodném proudu pro všechny zkušební deformace. Modrá křivka symbolizuje zkušební vzorek bez deformace, červená zkušební vzorek s tažností 14,3 % a zelená zkušební vzorek s tažností 30,8 %. Tato závislost je na Obr. 32 vyobrazena v logaritmických hodnotách. Průměrné hodnoty korozních vlastností jsou sepsány v Tab. 9.

A [%]	R <sub>p</sub> [Ω]	R <sub>p</sub> [Ω.cm <sup>2</sup> ]	E <sub>cor</sub> [mV vs Ref]	I <sub>cor</sub> [μA]	Kor. rychl. [μm/rok]
0	71 221	126061,17	-154,66	0,37	0,38
14,6	64 721	114556,76	-138,009	0,401	0,488
30,8	63 307	112053,98	-134,014	0,39	0,492

Tab. 9 Porovnání průměrných hodnot korozních vlastností zkušebních vzorků z oceli AISI 304

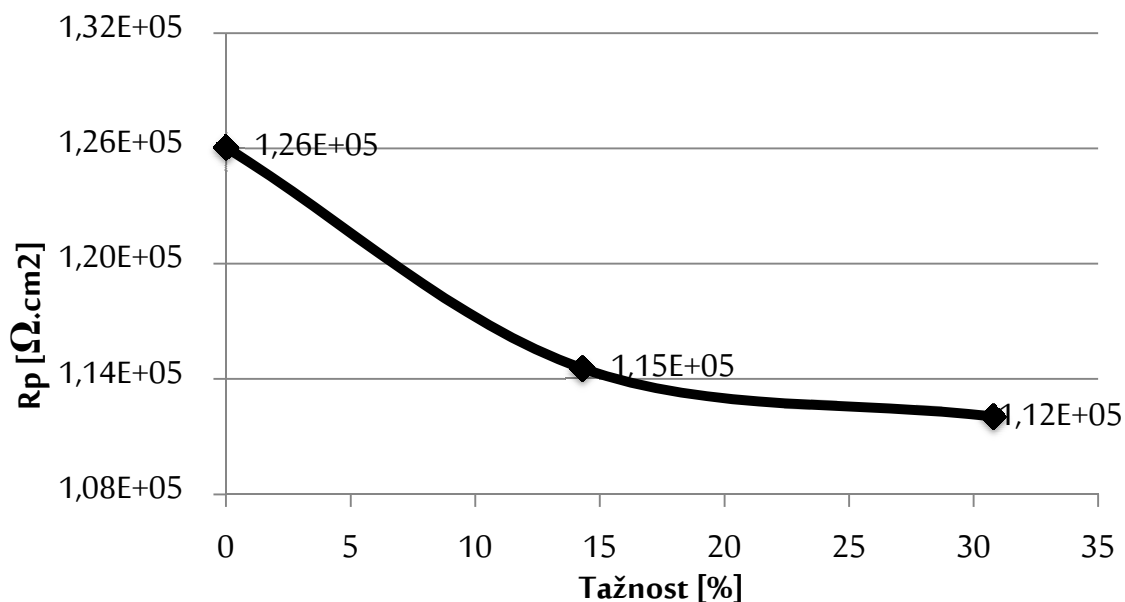


Obr. 31 Porovnání závislosti korozního potenciálu na procházejícím elektrickém proudu v logaritmických hodnotách zkušebních vzorků namáhaných experimentálními zatíženími



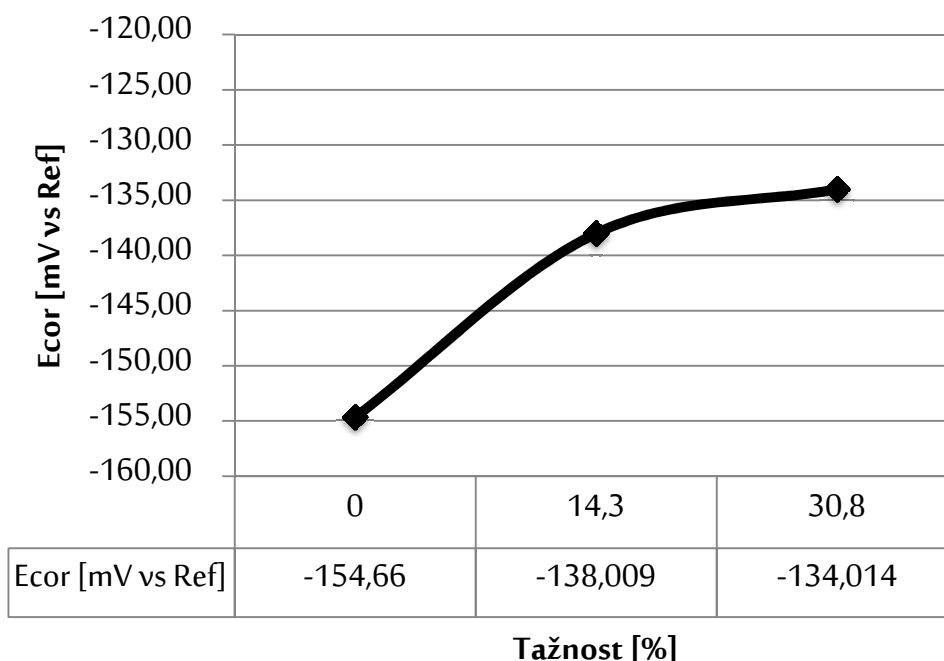
Obr. 32 Porovnání závislosti korozního potenciálu na procházejícím elektrickém proudu zkušebních vzorků se zkoušenými deformacemi

Na následujících grafech jsou zobrazeny nejdůležitější závislosti korozních vlastností na tažnosti. Na Graf 1 je patrná závislost polarizačního odporu na poměrném prodloužení. Je zde graficky znázorněný pokles hodnoty polarizačního odporu na rostoucí deformaci materiálu.

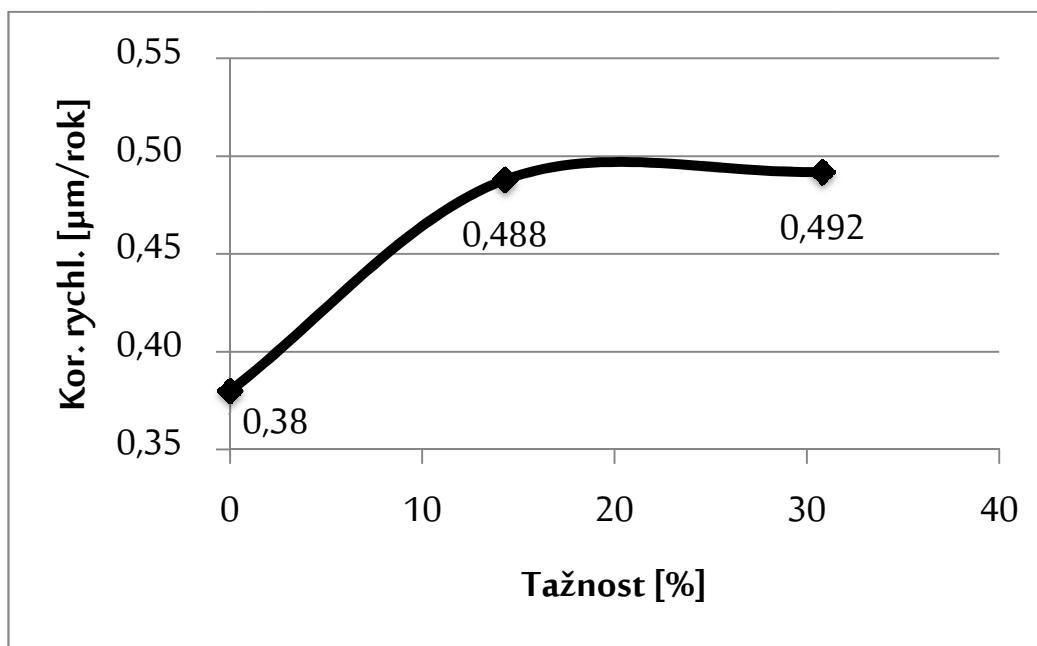


Graf 1 Závislost polarizačního odporu na tažnosti oceli AISI 304

Na klesající polarizační odpor navazuje rostoucí korozní rychlost s rostoucí tažností, která je zobrazena na Graf 3. Zároveň s rostoucí tažností roste korozní potenciál (Viz. Graf 2).



Graf 2 Závislost korozního potenciálu na tažnosti oceli AISI 304

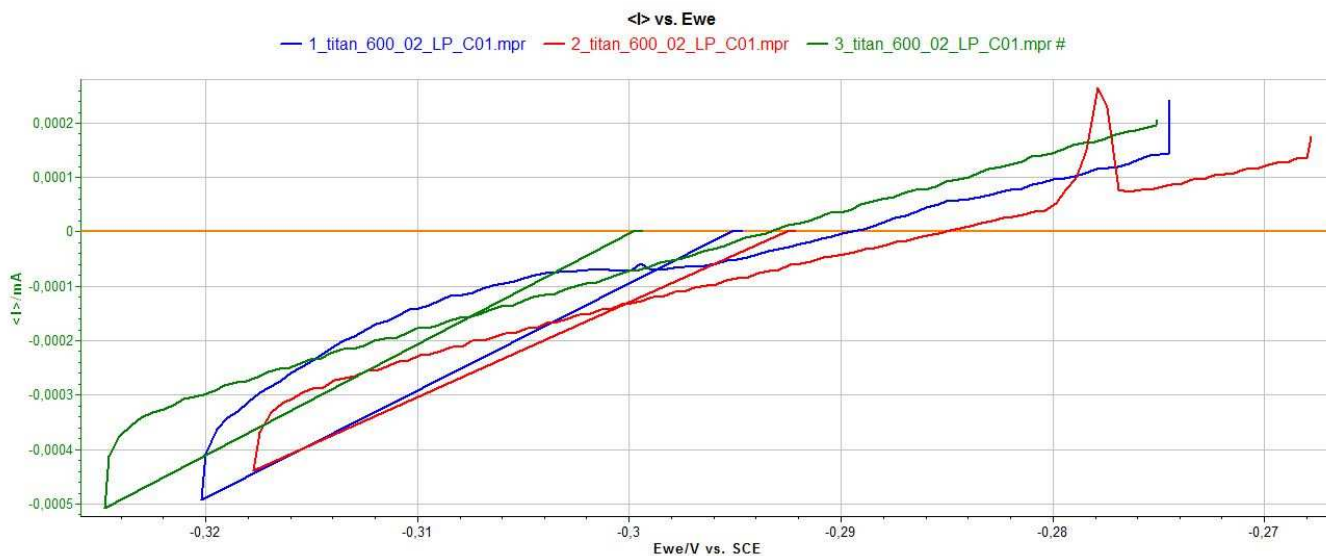


Graf 3 Závislost korozní rychlosti na tažnosti oceli AISI 304

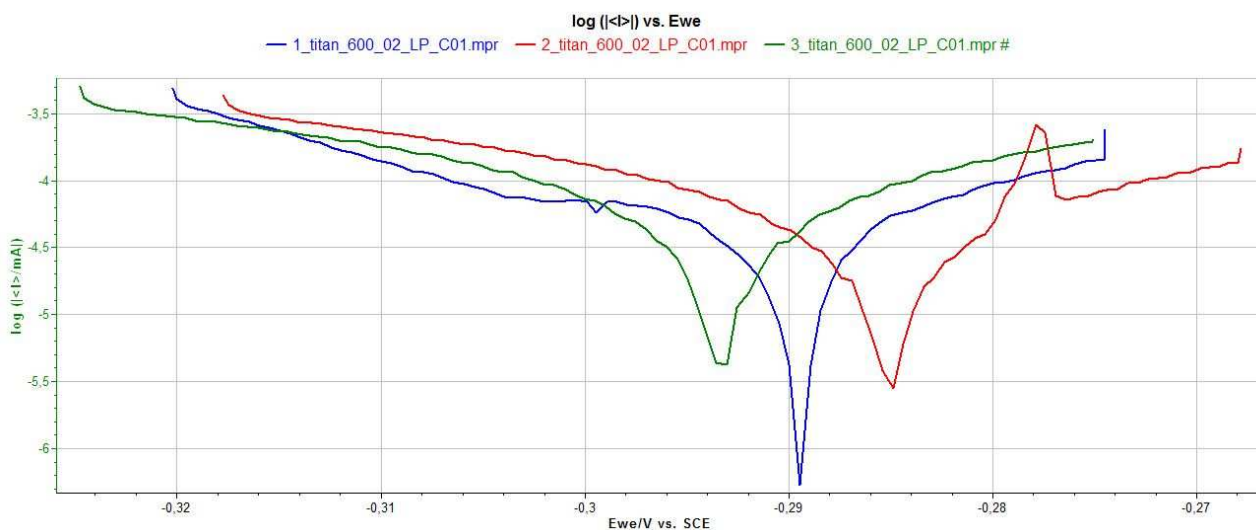
## 8.6 Korozní vlastnosti titanu GRADE 2 bez deformace

Na Obr. 33 jsou vyobrazeny křivky závislosti elektrochemického potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků bez deformace. Modrá křivka představuje zkušební vzorek 1, červená vyobrazuje zkušební vzorek 2 a zelená zkušební vzorek 3. Z těchto grafů byly vypočteny hodnoty polarizačního odporu  $R_p$ , korozního potenciálu  $E_{corr}$  a korozního proudu  $I_{corr}$ .

Na Obr. 34 jsou tyto křivky znázorněny v logaritmických souřadnicích, ze kterých jsou následně vypočteny hodnoty korozních rychlostí. Opět modrá křivka znázorňuje zkušební vzorek 1, červená vyobrazuje zkušební vzorek 2 a zelená vzorek 3.



Obr. 33 Graf závislosti korozního potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků 1 - 3 titanu GRADE 2



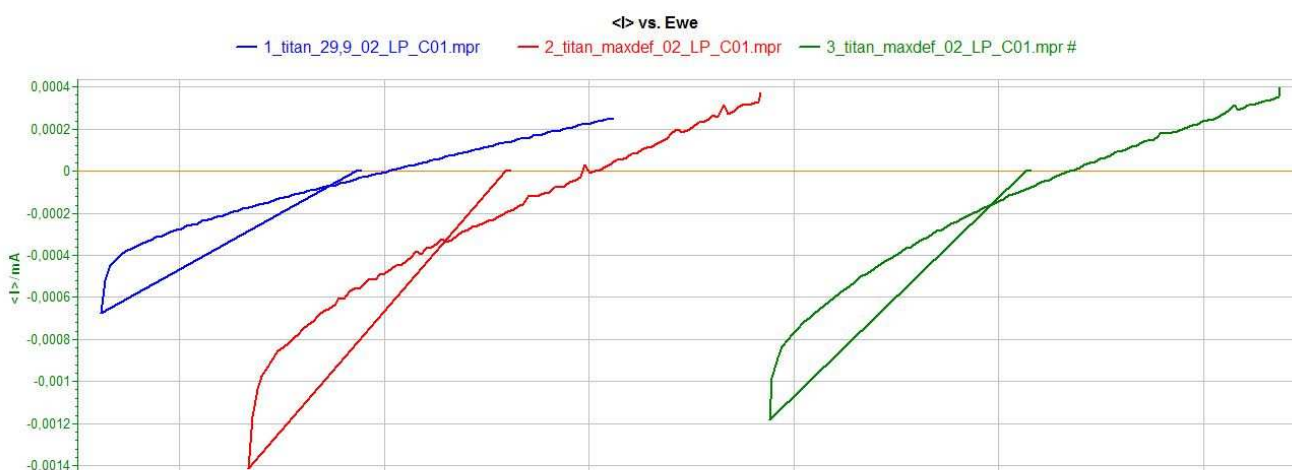
Obr. 34 Graf závislosti korozního potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků 1 - 3 z titanu GRADE 2 v logaritmických souřadnicích

Měření	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$E_{\text{cor}}$ [mV vs Ref]	$I_{\text{cor}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	Kor. rychl. [ $\mu\text{m}/\text{rok}$ ]
1	115 756	204888,12	-290,37	0,225	0,138
2	114 673	202971,21	-285,19	0,227	0,281
3	90000	159300	-293,30	0,287	0,373
<b>Průměr</b>	<b>106809,67</b>	<b>189053,11</b>	<b>-289,59</b>	<b>0,246</b>	<b>0,264</b>

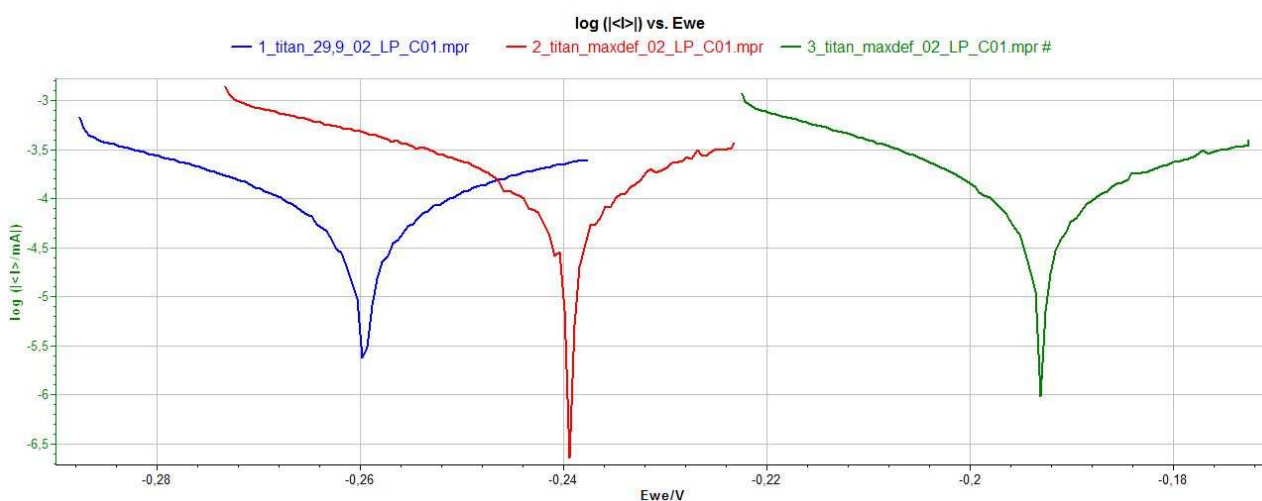
Tab. 10 Výsledky měření zkušebních vzorků z titanu GRADE 2 bez deformace

V Tab. 10 jsou sepsány hodnoty korozních vlastností naměřených u zkušebních vzorků bez deformace. Z tabulky plynou průměrné hodnoty polarizačního odporu  $R_p = 106\,809,67 \Omega$ , korozního potenciálu  $E_{\text{corr}} = -289,59 \text{ mV vs Ref}$  a korozní rychlosti, která je rovna  $0,264 \mu\text{m}/\text{rok}$ .

## 8.7 Korozní vlastnosti titanu GRADE 2 s tažností 4,7 % od zatížení 30 kN



Obr. 35 Graf závislosti korozního potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků 4 - 6 z titanu GRADE 2 s tažností 4,7 %



Obr. 36 Graf závislosti korozního potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků 4 - 6 z titanu GRADE 2 s tažností 4,7 % v logaritmických souřadnicích

Na Obr. 35 jsou zobrazeny křivky závislosti elektrochemického potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků s tažností 4,7 %. Modrá křivka představuje zkušební vzorek 4, červená vyobrazuje zkušební vzorek 5 a zelená zkušební vzorek 6. Z těchto grafů byly vypočteny hodnoty polarizačního odporu  $R_p$ , korozního potenciálu  $E_{corr}$  a korozního proudu  $I_{corr}$ .

Na Obr. 36 jsou tyto křivky znázorněny v logaritmických souřadnicích, ze kterých jsou následně vypočteny hodnoty korozních rychlostí. Modrá křivka opět znázorňuje zkušební vzorek 4, červená vyobrazuje zkušební vzorek 5 a zelená vzorek 6.

Měření	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$E_{cor}$ [mV vs Ref]	$I_{cor}$ [ $\mu\text{A}$ ]	Kor. rychl. [ $\mu\text{m}/\text{rok}$ ]
4	80 527	142532,79	-259,425	0,324	0,391
5	56 459	99932,43	-195,197	0,462	0,529
6	85826	151912,02	-265,182	0,304	0,488
<b>Průměr</b>	<b>74270,67</b>	<b>131459,08</b>	<b>-239,94</b>	<b>0,363</b>	<b>0,469</b>

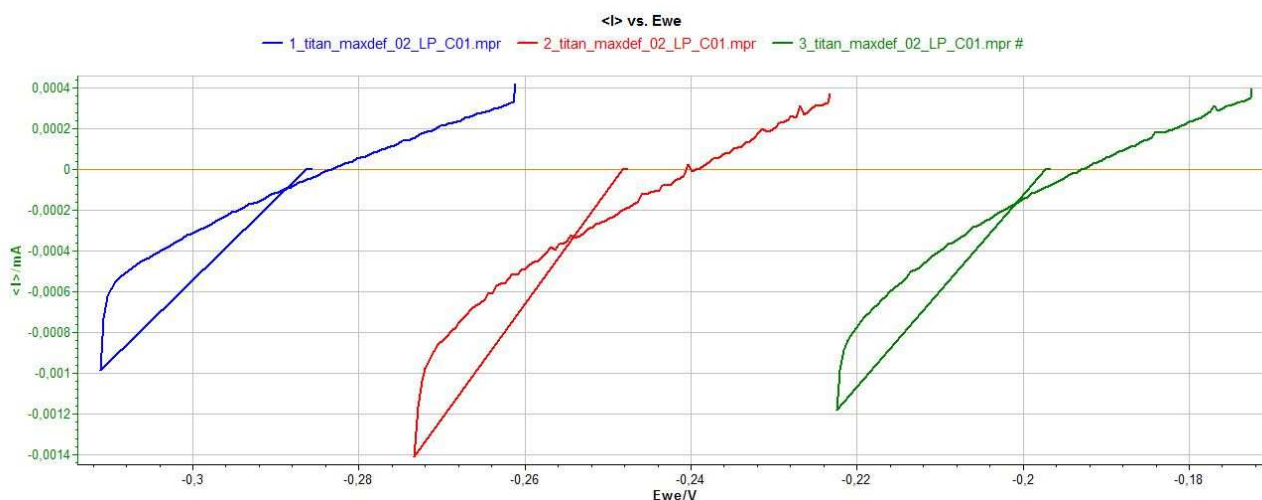
Tab. 11 Výsledky měření zkušebních vzorků z titanu GRADE 2 s tažností 4,7 %

V Tab. 11 jsou sepsány hodnoty korozních vlastností naměřených u zkušebních vzorků s tažností 4,7 %. Z tabulky plynou průměrné hodnoty polarizačního odporu  $R_p = 74240,67 \Omega$ , korozního potenciálu  $E_{corr} = -239,94 \text{ mV vs Ref}$  a korozní rychlosti je rovna  $0,469 \mu\text{m}/\text{rok}$ .

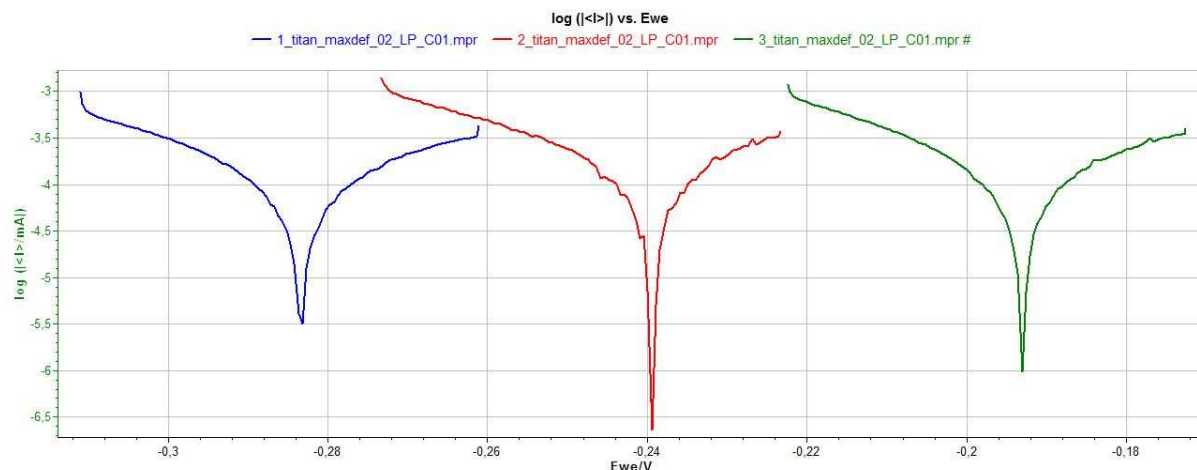
## 8.8 Korozní vlastnosti titanu GRADE 2 s tažností do lomu 11,5 %

Na Obr. 37 jsou zobrazeny křivky závislosti elektrochemického potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků s deformací vyjádřenou tažností 11,5 %. Modrá křivka představuje zkušební vzorek 7, červená vyobrazuje zkušební vzorek 8 a zelená zkušební vzorek 9. Z těchto grafů byly vypočteny hodnoty polarizačního odporu  $R_p$ , korozního potenciálu  $E_{corr}$  a korozního proudu  $I_{corr}$ .

Na Obr. 38 jsou tyto křivky znázorněny v logaritmických souřadnicích, ze kterých jsou následně vypočteny hodnoty korozních rychlostí. Modrá křivka opět znázorňuje zkušební vzorek 7, červená vyobrazuje zkušební vzorek 8 a zelená vzorek 9.



Obr. 37 Graf závislosti korozního potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků 7 - 9 z titanu GRADE 2 s tažností 11,5 %



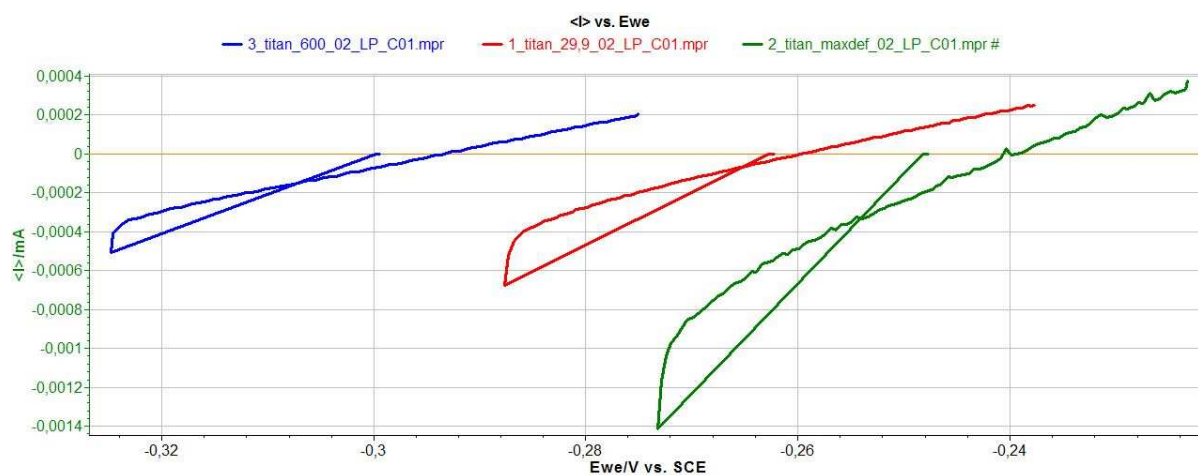
Obr. 38 Graf závislosti korozního potenciálu na procházejícím proudu zkušebních vzorků 7 - 9 z titanu GRADE 2 s tažností 11,5 % v logaritmických souřadnicích

V následující Tab. 12 jsou sepsány hodnoty korozních vlastností naměřené u zkušebních vzorků s tažností 11,5 %. Vypočtené hodnoty polarizačního odporu jsou  $R_p = 51\,631\ \Omega$ , korozního potenciálu  $E_{corr} = -238,30\ \text{mV vs Ref}$  a korozní rychlosti je rovna  $0,617\ \mu\text{m/rok}$ .

Měření	$R_p\ [\Omega]$	$R_p\ [\Omega.\text{cm}^2]$	$E_{cor}\ [\text{mV vs Ref}]$	$I_{cor}\ [\mu\text{A}]$	Kor. rychl. $[\mu\text{m/rok}]$
7	59 570	105438,9	-283,04	0,437	0,546
8	44 655	79039,35	-239,489	0,584	0,678
9	50668	89682,36	-192,382	0,514	0,627
<b>Průměr</b>	<b>51631,00</b>	<b>91386,87</b>	<b>-238,30</b>	<b>0,512</b>	<b>0,617</b>

Tab. 12 Výsledky měření zkušebních vzorků z titanu GRADE 2 s tažností 11,5 %

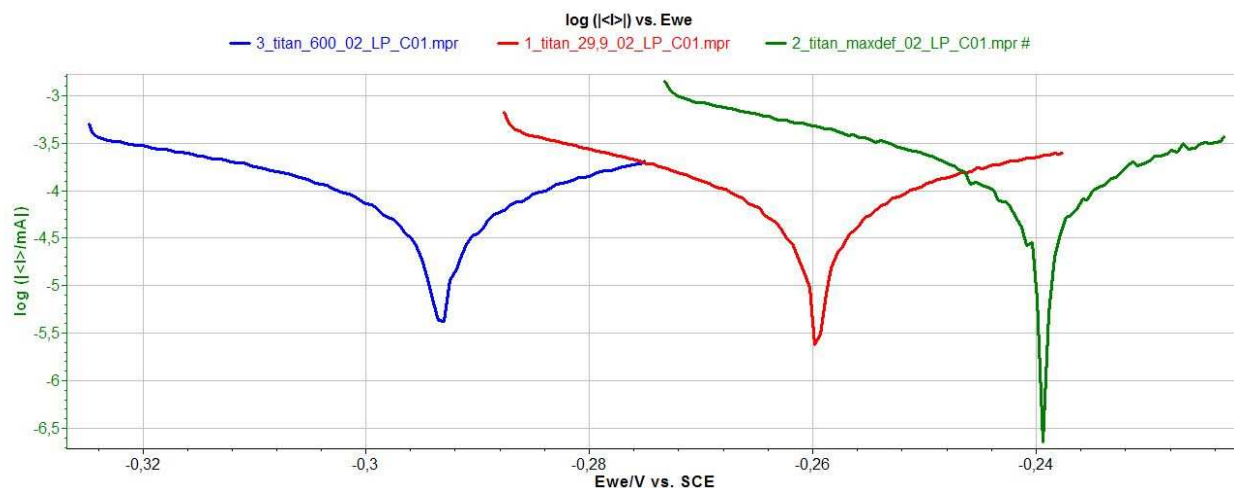
## 8.9 Porovnání naměřených korozních vlastností titanu GRADE 2



Obr. 39 Porovnání závislosti korozního potenciálu na procházejícím elektrickým proudu zkušebních vzorků z titanu s experimentálními zatíženími



Na Obr. 39 jsou vyobrazeny křivky závislosti korozního potenciálu na průchozím proudu pro všechny tři testované deformace. Modrá křivka představuje zkušební vzorek bez deformace, červená zkušební vzorek s tažností 4,7 % a zelená zkušební vzorek s tažností 11,5 %. Tato závislost je na Obr. 40 vyobrazena v logaritmicích hodnotách. Průměrné hodnoty korozních vlastností zkušebních vzorků s jednotlivými deformacemi jsou sepsány v Tab. 13.

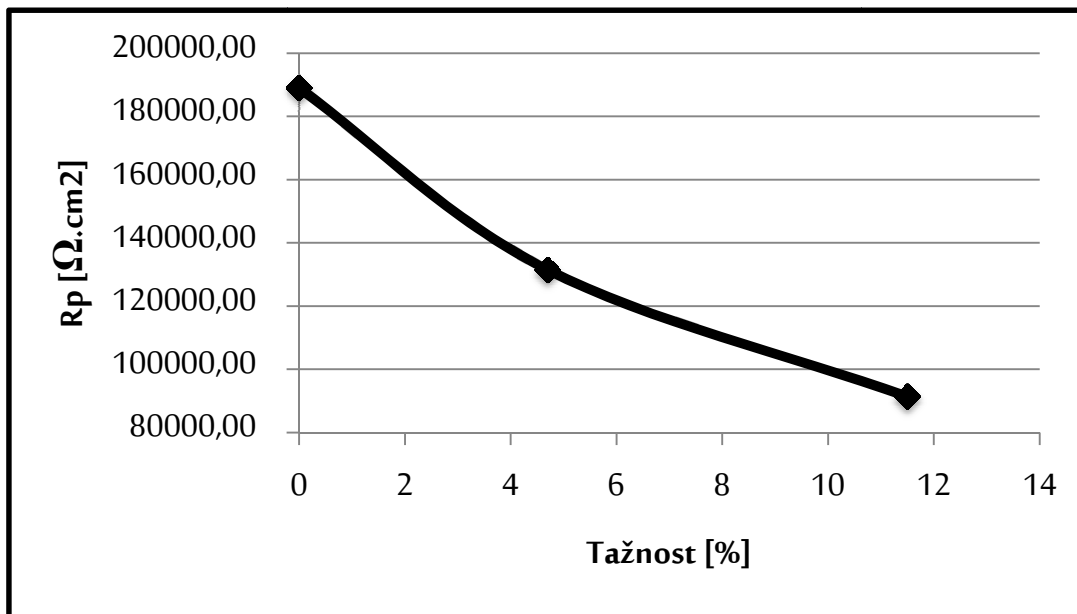


Obr. 40 Porovnání závislosti korozního potenciálu na procházejícím elektrickým proudu v logaritmicích hodnotách zkušebních vzorků z titanu namáhaných experimentálními zatíženími

A [%]	R <sub>p</sub> [Ω]	R <sub>p</sub> [Ω.cm <sup>2</sup> ]	E <sub>cor</sub> [mV vs Ref]	I <sub>cor</sub> [μA]	Kor. rychl. [μm/rok]
0	106809,67	189053,11	-289,59	0,246	0,264
4,7	74 271	131459,1	-239,94	0,363	0,469
11,5	51 631	91386,87	-238,3	0,512	0,617

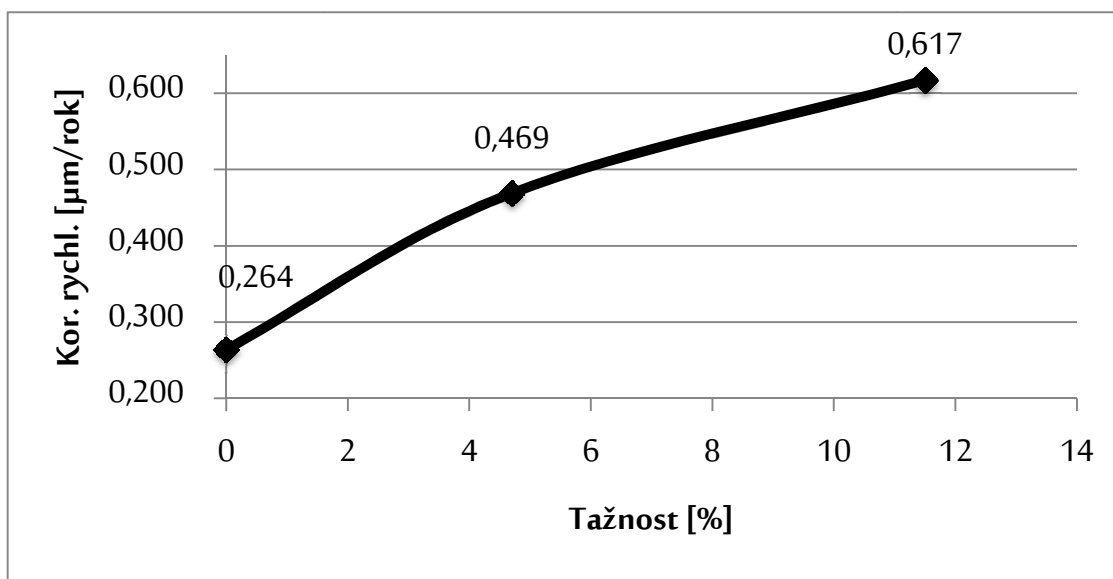
Tab. 13 Porovnání průměrných hodnot korozních vlastností zkušebních vzorků z titanu pro jednotlivé poměrné prodloužení

Na následujících grafech jsou zobrazeny nejdůležitější závislosti korozních vlastností na tažnosti A pro zkušební vzorky z titanu. Z Graf 4 je patrná závislost polarizačního odporu na tažnosti. Je zde graficky znázorněný pokles hodnoty polarizačního odporu na rostoucí deformaci materiálu.

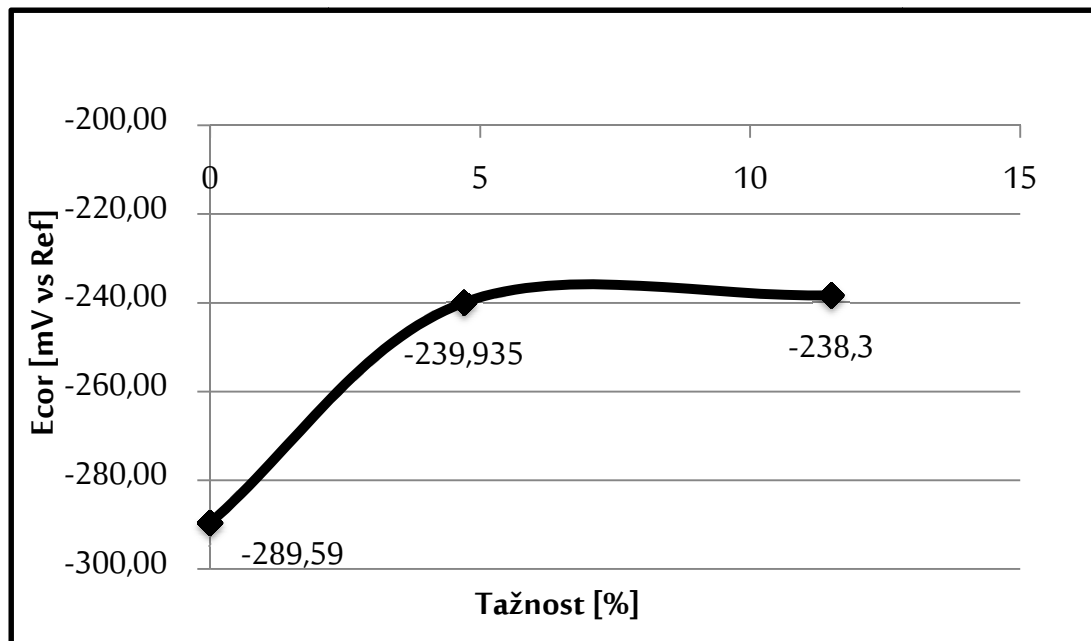


Graf 4 Závislost polarizačního odporu na tažnosti zkušebních vzorků z titanu GRADE 2

Korozní rychlost s rostoucím poměrným prodloužením roste, jak je patrné z Graf 5 Zároveň s rostoucím poměrným prodloužením roste také korozní potenciál (Viz. Graf 6).



Graf 5 Závislost korozní rychlosti na tažnosti zkušebních vzorků z titanu GRADE 2

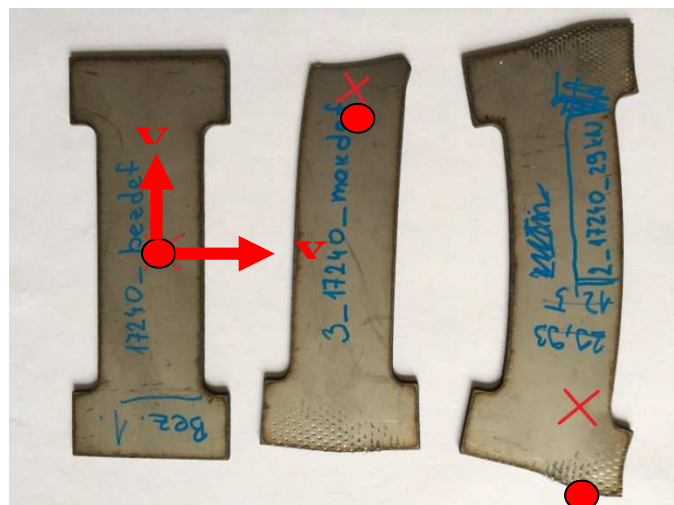


Graf 6 Závislost korozního potenciálu na tažnosti titanu

### 8.10 Měření zbytkových napětí oceli AISI 304

Měření zbytkových napětí bylo prováděno tenzometrickou analýzou. Při rentgenografickém určení makroskopických zbytkových napětí metodou „ $\sin^2\psi$ “ byly zkoumány roviny  $\{311\}$   $\gamma$ -Fe, kterým při použitím záření  $MnK\alpha$  odpovídá difrakční maximum  $2\theta \approx 152^\circ$ . Difrakční profily vzorků byly změřeny při sedmi náklonech vzorku odpovídajících hodnotám  $\sin^2\psi = 0; 0,2; 0,4; 0,6$  pro kladné i záporné hodnoty úhlu  $\psi$ .

Měření bylo prováděno u jednoho vzorku pro každou deformaci. Na následujícím Obr. 41 jsou znázorněny místa, ve kterých bylo měření prováděno. Měření bylo prováděno ve směru kolmém na prodlužování x a ve směru prodlužování y.

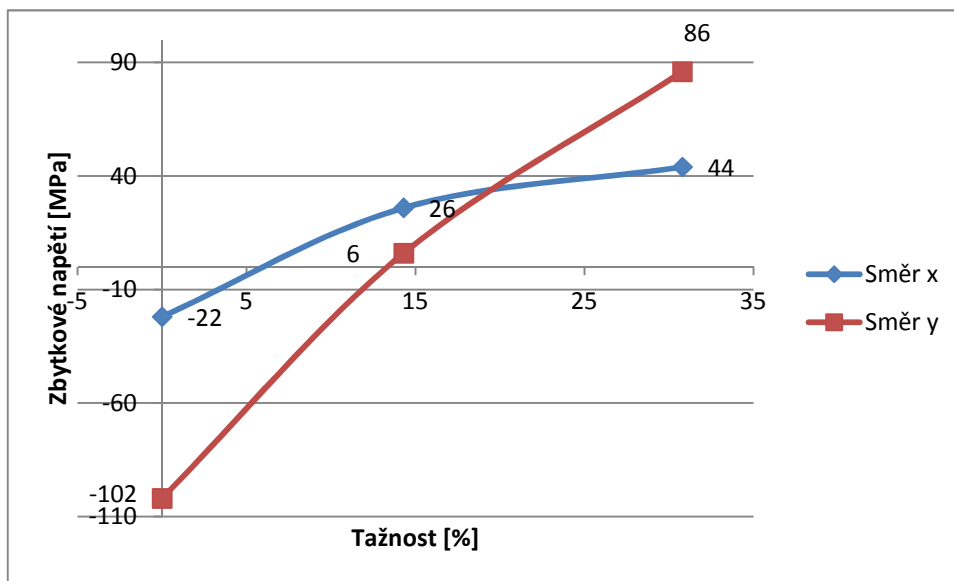


Obr. 41 Zkušební vzorky z oceli AISI 304 s vyznačenými místy měření zbytkových napětí

V Tab. 14 jsou shrnuty získané výsledky pro jednotlivé tažnosti. V Graf 7 jsou potom tyto závislosti graficky znázorněné.

Tažnost A [%]	0	14,3	30,8
Napětí ve směru x [MPa]	-22 ± 5	26±8	44±3
Napětí ve směru y [MPa]	-102 ±11	6±27	86±12

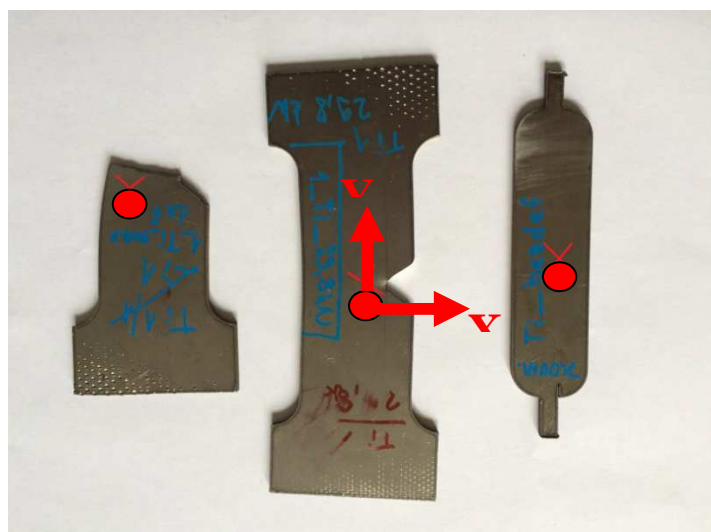
Tab. 14 Naměřené hodnoty zbytkových napětí pro ocel AISI 304



Graf 7 Závislost tažnosti na zbytkovém napětí pro ocel AISI 304

## 8.11 Měření zbytkových napětí titanu GRADE 2

Měření zbytkových napětí bylo prováděno také tenzometrickou analýzou. Při rentgenografickém určení makroskopických zbytkových napětí metodou „sin2ψ“ byly zkoumány roviny {213} α-Ti, kterým při použití záření CuKα odpovídá difrakční maximum  $2\theta \approx 140^\circ$ . Difrakční profily vzorků byly změřeny při sedmi náklonech vzorku odpovídajících hodnotám  $\sin 2\psi = 0; 0,2; 0,4; 0,6$  pro kladné i záporné hodnoty úhlu  $\psi$ . Velikost ozářené plochy při kolmém dopadu činí přibližně  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ .



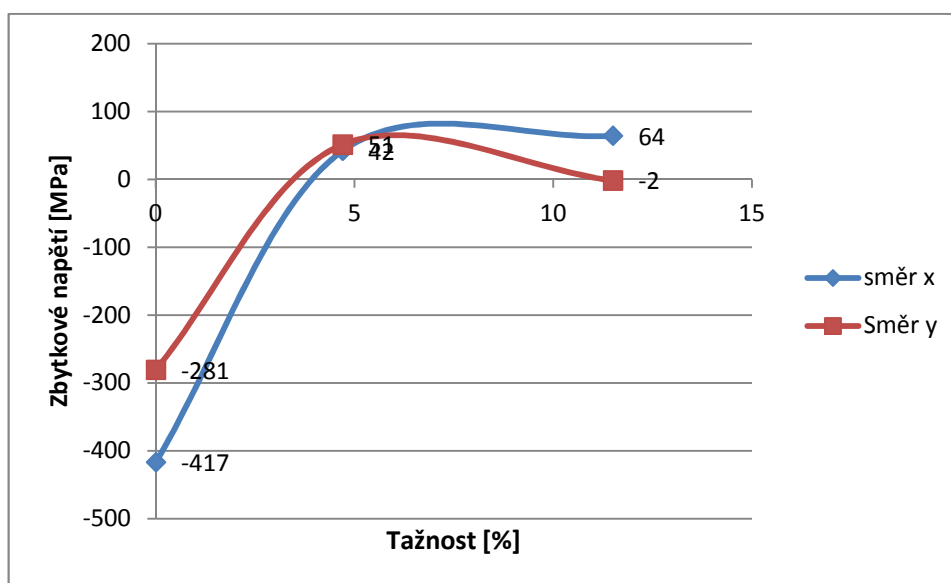
Obr. 42 Zkušební vzorky z titanu GRADE 2 s vyznačenými místy měření zbytkových napětí

Měření bylo prováděno stejně jako u oceli po jednom vzorku pro každou deformaci. Na následujícím Obr. 42 jsou znázorněna místa, ve kterých bylo měření prováděno.

V Tab. 14 jsou shrnuty získané výsledky pro jednotlivé tažnosti a v Graf 8 je graficky znázorněna změna vnitřního pnutí na tažnosti.

Tažnost A [%]	0	4,7	11,5
Napětí ve směru x [MPa]	-417 ±75	42±14	64±13
Napětí ve směru y [MPa]	-281 ±7	51±14	-2±17

Tab. 15 Naměřené hodnoty zbytkových napětí pro titan GRADE 2



Graf 8 Závislost tažnosti na zbytkovém napětí pro titan GRADE 2

## 9 Diskuze výsledků

Cílem této diplomové práce je zhodnocení vlivu deformace na korozní vlastnosti materiálu. Za tímto účelem byly pro experimentální část vybrány dva materiály, a to korozivzdorná ocel AISI 304 a komerčně čistý titan GRADE 2. Pro každý materiál bylo vybráno 9 vzorků. Z těchto vzorků byly tři měřeny bez deformace, 3 byly zatíženy tahovým napětím vyvolaným zatěžovací silou přibližně 30 kN a poslední tři vzorky byly zatíženy maximálním tahovým napětím. Na natažených zkušebních vzorcích bylo následně změřeno prodloužení, ze kterého byla vyjádřena deformace poměrným prodloužením.

Korozní vlastnosti byly měřeny potenciostatem, na kterém byly u každého vzorku prováděna dvě měření a to měření samovolného korozního potenciálu a lineární polarizace. Následně ze získaných křivek byly v programu EC-Lab vypočteny základní korozní vlastnosti, zejména polarizační odpor, korozní potenciál a rychlost koroze.

### 9.1 AISI 304

Všechny vzorky byly před měřením broušeny brusným papírem o zrnitosti 600, aby bylo zabráněno vlivu pasivační vrstvy na měřené hodnoty. Z naměřených hodnot pro zkušební vzorky bez deformace byla vypočtena průměrná hodnota polarizačního odporu  $R_p = 71\,221\ \Omega$ , korozního potenciálu  $E_{corr} = -154,66\ \text{mV vs Ref}$  a korozní rychlosti  $0,38\ \mu\text{m/rok}$ .

U vzorků zatížených silou okolo 30 kN byla vypočtena průměrná hodnota poměrného prodloužení  $\varepsilon = 0,143$ . Pro tyto vzorky byly zjištěny průměrné hodnoty polarizačního odporu  $R_p = 64\,721\ \Omega$ , korozního potenciálu  $E_{corr} = -138,009\ \text{mV vs Ref}$  a korozní rychlosti  $0,488\ \mu\text{m/rok}$ . Poslední vzorky byly na trhacím stroji přetrženy a průměrná hodnota poměrného prodloužení je  $\varepsilon = 0,308$ . Hodnota polarizačního odporu je  $R_p = 64\,721\ \Omega$ . Korozní potenciál je roven  $E_{corr} = -134,014\ \text{mV vs Ref}$  a korozní rychlosti  $0,492\ \mu\text{m/rok}$ .

Vzájemným porovnáním hodnot byly zjištěny závislosti polarizačního odporu, korozního potenciálu a korozní rychlosti na deformaci. Z toho jednoznačně vyplývá, že s rostoucí deformací dochází k poklesu polarizačního odporu, a korozního potenciálu což vede zároveň k nárůstu korozní rychlosti. Tyto hodnoty, zejména korozní rychlost, nejsou příliš výrazné.

### 9.2 Titan GRADE 2

Obdobně jako u oceli byly všechny vzorky před měřením broušeny brusným papírem o zrnitosti 600. Z naměřených hodnot pro zkušební vzorky bez deformace byla vypočtena průměrná hodnota polarizačního odporu  $R_p = 106809,67\ \Omega$ , korozního potenciálu  $E_{corr} = -289,59\ \text{mV vs Ref}$  a korozní rychlosti  $0,264\ \mu\text{m/rok}$ .

U vzorků z titanu bylo rovněž zvoleno zatížení silou přibližně 30 kN. Na natažených vzorcích bylo změřeno prodloužení, ze kterého je následně vypočtena průměrná hodnota poměrného prodloužení  $\varepsilon = 0,047$ . Pro tyto vzorky byly zjištěny průměrné hodnoty polarizačního odporu  $R_p = 74\,271\ \Omega$ , korozního potenciálu  $E_{corr} = -239,935\ \text{mV vs Ref}$  a korozní rychlosti  $0,469\ \mu\text{m/rok}$ . Poslední vzorky byly na trhacím stroji přetrženy a průměrná hodnota poměrného prodloužení je rovna  $\varepsilon = 0,115$ . Hodnota polarizačního odporu je  $R_p = 51\,631\ \Omega$ . Korozní potenciál je roven  $E_{corr} = -238,3\ \text{mV vs Ref}$  a korozní rychlosti  $0,617\ \mu\text{m/rok}$ .

Vzájemným porovnáním hodnot byly zjištěny závislosti polarizačního odporu, korozního potenciálu a korozní rychlosti na deformaci. Z toho vyplývá podobně jako

v předchozím případě, že s rostoucí deformací dochází k poklesu polarizačního odporu, a korozního potenciálu což vede zároveň k nárůstu korozní rychlosti.

### 9.3 Porovnání AISI 304 a titanu

U obou materiálů byla prokázána závislost korozních vlastností na deformaci. U zkušebních vzorků bez deformace vykazuje titan vyšší polarizační odpor a zároveň nižší korozní rychlost. Naopak ocel vykazuje v původním stavu vyšší korozní potenciál. Poměry mezi poměrnými prodlouženími jsou u oceli AISI 304 rovny 0,46 a u titanu GRADE 2 rovny 0,4. Tyto poměry mezi deformacemi lze pro porovnání materiálů považovat za přibližně stejné. U zkušebních vzorků naopak titan vykazuje větší změny korozních vlastností, zatímco u oceli AISI 304 došlo pouze k mírné změně těchto vlastností, zejména u korozní rychlosti, která u oceli vzrostla pouze o 0,11  $\mu\text{m}/\text{rok}$ . V případě titanu tento nárůst byl o 0,353  $\mu\text{m}/\text{rok}$ . Výrazný pokles je možné také pozorovat u polarizačního odporu. V případě oceli došlo k poklesu o 7 914  $\Omega$ , naopak u titanu taková změna je rovna 55 178,67  $\Omega$ .

### 9.4 Měření zbytkových napětí oceli AISI 304

U oceli bylo na třech vzorcích měřeno zbytkové napětí. Pro každou deformaci byl vybrán jeden vzorek. Měření bylo prováděno ve dvou směrech to ve směru prodlužování x a ve směru kolmém y. V obou směrech byl prokázán nárůst zbytkových napětí s tažností. Zároveň došlo i ke změně napětí. Zatímco u vzorku bez deformace bylo zjištěno tlakové napětí u natažených vzorků, toto napětí vzrostlo v tahové. V případě směru x tento nárůst byl z  $-22\pm 5$  MPa až na  $44\pm 3$  MPa pro vzorek s tažností 30,8 %.

### 9.5 Měření zbytkových napětí titanu GRADE 2

Podobně jako u oceli bylo provedeno měření zbytkových napětí pro tři vzorky od každé měřené deformace. Měření bylo prováděno ve směru prodlužování x a v kolmém směru y. Zatímco ve směru kolmém na prodlužování došlo k výraznému vzrůstu zbytkových napětí z  $-417\pm 7$  MPa na  $64\pm 13$  MPa u přetrženého vzorku, ve směru prodlužování byl tento nárůst patrný pouze u vzorku s tažností 4,7 % a to z  $-281\pm 7$  pro vzorek bez deformace na  $51\pm 14$  MPa. V případě měření zbytkových napětí u přetrženého vzorku, bylo naměřeno  $-2\pm 17$  MPa. Tento pokles zbytkového napětí je nejpravděpodobněji způsoben deformací a následným lomem, při kterém došlo k uvolnění tahových zbytkových napětí.

## 10 Závěr

Vliv deformace na korozní vlastnosti je velice zajímavé téma, jelikož materiál během celé své životnosti podléhá deformování, ať už během jeho výroby (ohýbání, tažení,...) nebo během jeho životnosti. Je známo, že v oblasti deformací dochází k dřívějšímu vzniku koroze, nebo ke změně charakteru korozního působení, což vede k pátrání příčiny tohoto vlivu.

V experimentální části byla hodnocena závislost korozních vlastností na tahovém zatížení. Jako experimentální zařízení byl použit potenciostat SP – 150, na kterém byly prováděny dvě elektrochemické zkoušky, měření samovolného korozního potenciálu a lineární polarizace. Zkušební vzorky byly nataženy na trhacím stroji DMG. Následná deformace byla popsána tažností.

Experimentem bylo prokázáno, že s rostoucí deformací dochází ke změně korozních vlastností. A to tak, že rostoucí deformací docházelo u obou experimentálních materiálů k poklesu polarizačního odporu a zároveň k nárůstu korozní rychlosti a korozního potenciálu. U zkušebních vzorků z titanu byla tato závislost prokazatelně výraznější než u korozivzdorné oceli.

Jelikož u všech zkušebních vzorků, byla vždy před samotným měřením odstraněna pasivační vrstva, nabízí se jako nejpravděpodobnější příčina tohoto chování, vznik zbytkových napětí v deformovaném materiálu. Vytvořením zbytkového napětí dojde k nárůstu vnitřní energie, čímž dochází ke vzniku nerovnovážného stavu materiálu. Tento nerovnovážený stav může být snižován korozním napadením. To ve sledovaném případě vede ke snížení korozních vlastností.

Pro ověření nárůstu vnitřního napětí bylo u zkušebních vzorků provedeno měření zbytkových napětí. Z naměřených výsledků bylo prokázáno, kromě jednoho zkušebního vzorku, že s rostoucím prodloužením dochází k nárůstu zbytkových napětí. Z těchto výsledků lze uvažovat, že rostoucí deformace má vliv na korozní vlastnosti materiálu a to zejména vzrůstem vnitřní energie, který je způsoben pohybem dislokací a nárůstem zbytkových napětí.



## 11 Použitá literatura

- [1] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000, 216 s. ISBN 80-7082-668-1.
- [2] Novák P., *Druhy koroze kovů*. Praha: Koroze a ochrana materiálu 49 (4) 75 - 82, 2005
- [3] Koroze kovů. *Korozní inženýrství* [online]. Praha: VŠCHT, 2002 [cit. 2015-11-28]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni\\_inzenyrstvi\\_se/koroze/](http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/)
- [4] KUDLÁČEK, Ivan: *Koroze* [online]. Praha: ČVUT [cit. 2015-11-28]. Dostupné z: [http://martin.feld.cvut.cz/~kudlacek/EKP/09\\_koroze.pdf](http://martin.feld.cvut.cz/~kudlacek/EKP/09_koroze.pdf) [5] Dostupné z: [http://uvp3d.cz/drtic/?page\\_id=2652](http://uvp3d.cz/drtic/?page_id=2652), 28. 11. 2015
- [6] *Koroze* [online]. Praha: České vysoké učení technické [cit. 2015-11-28]. Dostupné z: [http://www1.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/Ch\\_predn13-Ko.pdf](http://www1.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/Ch_predn13-Ko.pdf)
- [7] SCHULZ, M.: The Past, the Present and the Future of High Temperature Corrosion Research – an EFC View. *European federation of corrosion* [online]. Frankfurt nad Mohanem: ©DECHEMA, 2008 [cit. 2015-11-28]. Dostupné z: <http://efcweb.org/ppf.html>
- [8] Ellingham Diagram. *LearnNext* [online]. [cit. 2015-11-28]. Dostupné z: <http://www.learnnext.com/nextgurukul/wiki/concept/CBSE/XII/Chemistry/Ellingham-Diagram.htm>
- [9] Ellinghamovy diagramy. *LearnNext* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická [cit. 2015-11-28]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/ach/pub/ReseneUlohy-8D-Ellinghamovy\\_diagramy.pdf](http://old.vscht.cz/ach/pub/ReseneUlohy-8D-Ellinghamovy_diagramy.pdf)
- [10] NOVÁK, Pavel, KOUŘIL, Milan: Elektrochemická koroze kovů. *Koroze a degradace kovů* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická [cit. 2015-11-28]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/ach/pub/ReseneUlohy-8D-Ellinghamovy\\_diagramy.pdf](http://old.vscht.cz/ach/pub/ReseneUlohy-8D-Ellinghamovy_diagramy.pdf)
- [11] Loučka T., Janoš P., Vypovídací schopnost diagramů potenciál – pH a speciace iontů. Ústí nad labem: Chemické listy, 2013
- [12] Podklady pro výuku [online]. Brno: Ústav materiálových věd a inženýrství [cit. 2015-11-28]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/>
- [13] Stanovení korozní rychlosti elektrochemickými polarizačními metodami [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická [cit. 2015-11-28]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/document.php?docId=9567>
- [14] VOJTĚCH, Dalibor, NOVÁK, Pavel ml.: *Fyzikální degradace materiálů* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická [cit. 2015-11-28]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze\\_materialu\\_pro\\_restauratory/kadm/pdf/1\\_5.pdf](http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_5.pdf)
- [15] PLUHARĚ, Jaroslav. *Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálu: celostátní vysokoškolská učebnice pro strojní a hutní fakulty vysokých škol technických*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 418 s.
- [16] *Co jsou zbytková napětí* [online]. [cit. 2015-11-28]. Dostupné z: <http://msvantne.webnode.cz/news/co-jsou-zbytkova-napeti>

- [17] Dočkal C., *Příspěvek ke studiu mechanismu interkrystalické koroze duraluminia*. Ostrava: 1962
- [18] Ren Z.K, Zang S., Pang X.L., Gao K.W., *A novel observation of the interaction between the microelastic stress and electrochemical corrosion of low carbon steel in 3,5 wt% NaCl solution*. Beijing: ELSEVIER, 2012
- [19] Meng F., Han E.-H., Wang J., Zhang Z., Ke W., *Localised corrosion behavior of scratches on nicel base alloy 690TT*. Shanyeng: ELSEVIER, 2010
- [20] Craig B.D, *Fundamentals aspects of corrosion films in corrosion science*. New York: Plenum Press, 1991
- [21] Nazarov A., Vucko F., Casals N.F., *SKP study to elevate the stress in steel 301*. French corrosion institute
- [22] SP-150 Value Oriented Research Grade Potentiostat/Galvanostat. *BioLogic* [online]. [cit. 2015-11-28]. Dostupné z: <http://www.bio-logic.info/instruments/potentiostat-sp-150/>
- [23] Kalomelová elektroda. *Wikipedie* [online]. [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Kalomelov%C3%A1\\_elektroda](https://cs.wikipedia.org/wiki/Kalomelov%C3%A1_elektroda)
- [24] Mechanické vlastnosti. *Ateam* [online]. Plzeň: Západočeská univerzita [cit. 2016-04-26]. Dostupné z: <http://www.ateam.zcu.cz/mechvlast.html>