

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

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

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Mikrobiální koroze kovů

Autor: **Bc. Pavel Michálek**

Vedoucí práce: **Ing. Ondřej Chocholatý, PhD.**

Akademický rok 2018/2019

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojí

Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Pavel MICHÁLEK
Osobní číslo: S17N0103P
Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie
Téma práce: Mikrobiální koroze kovů.
Zadávající katedra: Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Zásady pro vypracování

1. Koroze.
2. Mikrobiální koroze kovových materiálů.
3. Metodika laboratorního testování mikrobiální koroze.
4. Návrh a stavba testovacího zařízení.
5. Příprava vzorků.
6. Korozní testování a vyhodnocení.
7. Diskuze výsledků a závěr.

Rozsah diplomové práce: 50-60 stran
Rozsah grafických prací: fotodokumentace, obrázky
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam doporučené literatury:

Multimediální výukový projekt Korozní inženýrství. [online] [cit 24-9-2014]. http://old.uscht.cz/met/stranky/uyuka/labco/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/s_

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

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

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

Vedoucí diplomové práce: Ing. Ondřej Chochoolatý, Ph.D.
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant diplomové práce: Doc. Ing. Petr Duchek, CSc.
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání diplomové práce: 5. října 2018
Termín odevzdání diplomové práce: 24. května 2019

V Plzni dne 30. října 2018

Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan



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

Prohlášení o autorství

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

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

V Plzni dne: 24. května 2019

.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Michálek	Jméno Pavel	
STUDIJNÍ OBOR	Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Ing. Chocholatý, PhD.	Jméno Ondřej	
PRACOVISTĚ	ZČU - FST - KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Mikrobiální koroze kovů		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2019
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	90	TEXTOVÁ ČÁST	83	GRAFICKÁ ČÁST	0
STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)	<p>Cílem této práce je sestavit zařízení pro testování mikrobiální koroze a dále zjistit, zda mikrobiální koroze mohla porušit trubku z pivovarského zařízení.</p> <p>Teoretická část popisuje korozi, mikrobiální korozi, příčiny, mechanismy a činitele jejího vzniku, způsoby ochrany a laboratorního testování.</p> <p>V experimentální části se práce zabývá zjišťováním korozní odolnosti vybraných materiálů pomocí metody elektrochemické impedanční spektroskopie a metody elektrochemického šumu. Korozní odolnost je vyhodnocena z Nyquistova diagramu.</p>				
ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY					
KLÍČOVÁ SLOVA	<p>Koroze, mikrobiální koroze, sulfátredukující bakterie, anaerobní proces, biofilm, kvasinky, elektrochemická impedanční spektroskopie, elektrochemický šum, korozní odolnost, Nyquistův diagram</p>				
ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE					

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Michálek	Name Pavel	
FIELD OF STUDY	Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Ing. Chocholatý, PhD.	Name Ondřej	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Microbial corrosion of metals		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	Material Science and Technology	SUBMITTED IN	2019
----------------	------------------------	-------------------	---------------------------------	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	90	TEXT PART	83	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	<p>The goal of this thesis is to construct the device for microbial corrosion testing and to find out if microbial corrosion could break the brewery tube.</p> <p>The theoretical part describes corrosion, causes, mechanisms and factors of its origin, way of protection and laboratory testing.</p> <p>The experimental part contains the detection of corrosion resistance of selected materials by electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise method. The corrosion resistance is evaluated by Nyquist impedance.</p>
KEY WORDS	<p>Corrosion, microbial corrosion, sulfate-reducing bacteria, anaerobic proces, biofilm, yeast, electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise, corrosion resistance, Nyquist impedance</p>

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu své bakalářské práce, panu Ing. Ondřeji Chocholatému, PhD., a to především za odborné vedení, za pomoc a rady, dále za veškerý čas a trpělivost, což mi pomohlo k vyřešení zadaného problému. Taktéž bych chtěl poděkovat i konzultantovi práce panu Doc. Ing. Petru Duchkovi, CSc., a v neposlední řadě rovněž panu Ehsanu Saebnoorimu za množství cenných rad a informací nutných pro uskutečnění experimentu.

Následně děkuji rodičům a všem svým blízkým za podporu.

Pavel Michálek

Obsah

1. Úvod.....	11
2. Koroze	12
2.1. Charakter korozního děje.....	13
2.1.1. Koroze chemická	13
2.1.2. Koroze elektrochemická	14
2.2. Korozní prostředí.....	15
2.2.1. Koroze v atmosféře	15
2.2.2. Koroze ve vodách	15
2.2.3. Koroze v plynech	15
2.2.4. Koroze v půdách.....	15
2.3. Druhy korozního napadení.....	16
2.3.1. Rovnoměrná (plošná) koroze	16
2.3.2. Štěrbinová koroze	16
2.3.3. Bodová a důlková koroze	17
2.3.4. Mezikrystalová koroze	17
2.3.5. Selektivní koroze	18
3. Mikrobiální koroze kovových materiálů.....	19
3.1. Materiály podléhající MIC.....	19
3.1.1. MIC uhlíkových a nízkolegovaných ocelí a litiny	19
3.1.2. MIC austenitických korozivzdorných ocelí	20
3.1.3. MIC hliníku a jeho slitin.....	20
3.1.4. MIC mědi, niklu a jejich slitin	20
3.2. Prostředí vzniku MIC.....	20
3.3. Mechanismy vzniku mikrobiální koroze	23
3.3.1. Aerobní a anaerobní koroze	23
3.3.2. Biofilm	24
3.4. Mikroorganismy způsobující MIC.....	26
3.5. Sulfátredukující bakterie.....	27
3.5.1. Popis a vlastnosti sulfátredukujících bakterií.....	28
3.5.2. Klasifikace sulfátredukujících bakterií.....	30
3.5.3. Využití SRB	33
3.6. Kvasinky.....	34
3.6.1. Struktura kvasinkové buňky	34
3.6.2. Metabolismus kvasinek.....	36
3.6.3. Význam kvasinek.....	36
3.6.4. Pivovarské kvasinky	36
3.6.4.1. Kvasinky pro svrchní kvašení	37
3.6.4.2. Kvasinky pro spodní kvašení	39
4. Metodika laboratorního testování mikrobiální koroze	40
4.1. Hodnocení rizika MIC a opatření k jejímu omezení.....	40

4.1.1.	Rozpoznání MIC	40
4.1.2.	Prevence vzniku MIC.....	40
4.1.3.	Monitorování koroze	41
4.2.	Laboratorní testování mikrobiální koroze	41
4.2.1.	Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)	43
4.2.2.	Měření elektrochemického šumu	43
5.	Návrh a stavba testovacího zařízení	44
5.1.	Cíl experimentu	44
5.2.	Testovací zařízení	45
6.	Příprava vzorků.....	49
6.1.	Materiály použité pro experiment.....	49
6.1.1.	Ocel AISI 304	49
6.1.1.1.	Chemické složení	49
6.1.1.2.	Základní vlastnosti	49
6.1.1.3.	Odolnost proti korozi.....	50
6.1.1.4.	Použití.....	50
6.1.2.	Ocel AISI 316	51
6.1.2.1.	Chemické složení	51
6.1.2.2.	Základní vlastnosti	51
6.1.2.3.	Odolnost proti korozi.....	51
6.1.2.4.	Použití.....	51
6.1.3.	Ocel AISI 316 L.....	52
6.1.3.1.	Chemické složení	52
6.1.3.2.	Základní vlastnosti	52
6.1.3.3.	Odolnost proti korozi.....	53
6.1.3.4.	Použití.....	53
6.1.4.	Měď.....	54
6.1.4.1.	Základní vlastnosti	54
6.1.4.2.	Odolnost proti korozi.....	54
6.1.4.3.	Použití.....	54
6.2.	Vzorky pro testování.....	55
6.3.	Příprava korozního prostředí.....	57
6.4.	Zařízení pro zjištění korozního napadení	59
6.5.	Metody měření.....	59
6.5.1.	Elektrochemická impedanční spektroskopie	59
6.5.2.	Měření elektrochemického šumu	62
7.	Korozní testování a vyhodnocení.....	64
7.1.	Výsledky měření EIS – první část experimentu	64
7.1.1.	Ocel AISI 304	64
7.1.2.	Ocel AISI 316	67
7.1.3.	Ocel AISI 316L	69
7.1.4.	Měď.....	71

7.2.	Výsledky měření EIS – druhá část experimentu	73
7.2.1.	Ocel AISI 304	73
7.2.2.	Ocel AISI 316	75
7.2.3.	Ocel AISI 316L	77
7.2.4.	Měď.....	79
7.3.	Měření elektrochemického šumu (ENM)	81
7.3.1.	První část experimentu	81
7.3.2.	Druhá část experimentu	82
7.4.	Zjišťování výskytu kvasinek v roztoku	83
7.5.	Zjišťování výskytu kvasinek na zkušebních vzorcích	83
8.	Diskuse výsledků	85
8.1.	Vyhodnocení a porovnání výsledků elektrochemické impedanční spektroskopie	85
8.2.	Vyhodnocení a porovnání výsledků metody elektrochemického šumu	87
9.	Závěr	87
10.	Použitá literatura a internetové zdroje.....	88

Seznam symbolů a zkratek

r_{PB} – Pilling-Bedwordovo číslo [–]

V_o – molární objem oxidu korozního produktu [$m^3 \cdot mol^{-1}$]

V_{Me} – atomární objem kovu [$m^3 \cdot mol^{-1}$]

pH – vodíkový potenciál (potential of hydrogen)

MIC – mikrobiální koroze

SRB – sulfátredukující bakterie

DNA – deoxyribonukleová kyselina

EIS – elektrochemická impedanční spektroskopie

Z – impedance [Ω]

R – ohmický odpor [Ω]

C – kapacitance [Ω]

L – indukance [Ω]

U – elektrické napětí [V]

I – elektrický proud [A]

X – reaktance [Ω]

φ - fázový posun [rad]

ENM – metoda elektrochemického šumu

WE – pracovní elektroda

RE – referenční elektroda

R_n – šumový odpor [Ω]

1. Úvod

Mikroby zapříčiněná koroze je zodpovědná za cca 20 % celkových nákladů způsobených korozním napadením, je tedy pádný důvod se touto formou degradace materiálu zabývat. [1]

Mikrobiální korozi je třeba věnovat zvýšenou pozornost zejména proto, že má závažný ekonomický dopad. Například náklady spojené s mikrobiální korozí byly již v roce 1968 v USA vyčísleny na miliardu USD. V roce 1972 bylo odhadnuto, že mikroby způsobily až 77 % poruch v naftařském průmyslu a škoda na potrubí dosáhla 0,5 až 2 miliardy dolarů. Ve Velké Británii v šedesátých letech podobné poruchy způsobily škody 20 až 300 miliónů liber. [1]

Zhodnocení závažnosti a analýza korozního procesu mikrobiální koroze není jednoduchý proces. Korozní děj je ovlivňován mnoha faktory, a tudíž je obtížné získat podklady z přesně definovaných podmínek. Studium degradačních procesů tohoto druhu je třeba se věnovat komplexně z hlediska různých materiálů a prostředí. [4]

2. Koroze

Koroze rozumíme chemické nebo elektrochemické porušování materiálu, které probíhá v kapalném nebo plynném prostředí. Jedná se o heterogenní reakci kovů či slitin, při níž přecházejí do oksličeného stavu. [4], [26]

Oxidace v širším slova smyslu je taková reakce, při níž kov ztrácí elektrony. [4], [26]

Většina kovů a slitin využívaných v technické praxi je nestálá a přechází samovolně do oxidovaného stavu různé míry. Tento přechod je charakterizován snížením volné entalpie soustavy. Změna volné entalpie (neboli termodynamický či chemický potenciál), což je rozdíl chemických potenciálů konečných a výchozích látek systému, představuje veškerou energii, kterou 1 mol sloučeniny přijme z okolí, resp. odevzdá do okolí při svém vzniku za konstantní teploty a tlaku. Změna volné entalpie zpravidla závisí na teplotě. [4], [26]

Koroze kovů je proces nežádoucí, což vyplývá již z její definice: „Koroze kovů je fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí, vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami“. [4], [26]

Koroze způsobuje snížení užitečných vlastností výrobků z kovových materiálů, především dochází ke zhoršení mechanických vlastností, přestupu tepla a estetických vlastností (vzhledu výrobku). Účinky korozního napadení mohou vést k úplné ztrátě funkce součásti a porušení integrity kovu. [4], [26]

Ve většině případů nelze korozi zcela potlačit. Proto je zaveden pojem *přijatelná korozní rychlost*, to znamená taková povolená intenzita koroze, kdy je možné konkrétní materiál exponovat v daném prostředí bez nepříjemných změn užitečných vlastností výrobku a rovněž bez vlivu na okolní prostředí. [11]

Hodnota přijatelné korozní rychlosti závisí především na požadované životnosti výrobku, to znamená na době, po kterou má výrobek plnit svoji funkci. Dále je nutno brát v úvahu rovněž maximální hranice znečištění prostředí korozními produkty. [11]

V odborné literatuře bývá udávána hraniční hodnota korozní rychlosti 0,1 mm za rok. Tato hodnota se týká plošné koroze u výrobků s životností 10 až 20 let při běžném průmyslovém provozu. Neplatí už pro kovy dlouhodobě vystavené působení atmosféry nebo vody, pro kovové výztuže betonu nebo kovy v lidském těle (např. kloubní a zubní náhrady). Obecně lze říci, že přijatelná korozní rychlost se pohybuje podle působícího prostředí v rozmezí 0,1 μm až 0,1 mm za rok. [11]

Koroze nenapadá pouze kovy a jejich slitiny, ale týká se i mnoha anorganických materiálů (keramika, sklo) i materiálů organických (pryž, některé druhy plastů). [11]

Korozi je možné zkoumat z kvalitativního nebo kvantitativního hlediska:

- kvalitativní hledisko - vzhled, barva, lesk...,
- kvantitativní hledisko - změna hmotnosti a rozměru materiálu, hloubka průniku korozního napadení, změna mechanických vlastností, změna elektrických vlastností, množství absorbovaného nebo uvolněného plynu, ... [12]

Korozi lze dále dělit podle:

- charakteru korozního děje,
- korozního prostředí,
- druhu korozního napadení,
- činitele, který má rozhodující vliv na korozní napadení nebo korozní děj. [13], [15]

2.1. Charakter korozního děje

Podle charakteru korozního děje lze korozi dělit na chemickou (což je oxidačně–redukční děj) a elektrochemickou. Hranici mezi nimi není možné přesně stanovit, neboť elektrochemická koroze je současně korozi chemickou. [13]

2.1.1. Koroze chemická

Chemická koroze probíhá v plynných prostředích redukčního nebo oxidačního charakteru nebo v nevodivých kapalných prostředích (to jsou bezvodé organické kapaliny). [13]

Pro chemickou korozi je typický vznik vrstvy korozních produktů na povrchu materiálu. Tyto vrstvy jsou tvořeny hlavně oxidy daného kovu (kovů), ale může se jednat i o uhličitany, chloridy, sírany atd. [13]

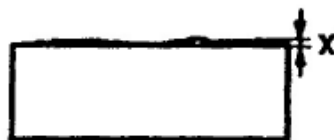
V oxidačních prostředích se k hodnocení napadení kovu chemickou korozi používá Pilling-Bedwordovo číslo:

$$r_{PB} = \frac{V_O}{V_{Me}}, \quad (1)$$

kde: V_O ... molární objem oxidu korozního produktu,

V_{Me} ... atomární objem kovu. [13]

Je-li $r_{PB} < 1$, tzn. produkty koroze mají menší molární objem než je atomární objem kovu, pak se na povrchu kovu vytvoří tenká nesouvislá vrstva oxidů. To se objevuje např. u alkalických kovů (Li, Ba, Sr, K) – viz *Obr. 1*. [13]

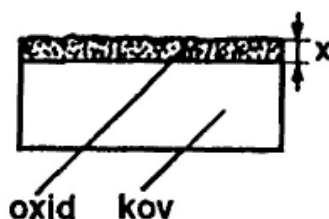


Obr. 1 Tenká nesouvislá

oxidická vrstva při $r_{PB} < 1$

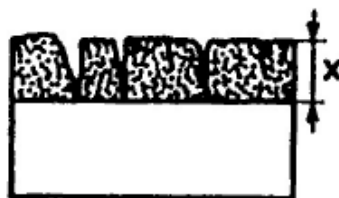
[13]

Pokud je $r_{PB} = 1$, popř. mírně větší než 1, vznikne souvislá povrchová vrstva s dobrými ochrannými vlastnostmi. To je případ většiny kovů, které se používají v technické praxi – viz Obr. 2. [13]



Obr. 2 Souvislá oxidická vrstva při $r_{PB} = 1$, popř. mírně větším než 1 [13]

Jestliže by r_{PB} bylo výrazně vyšší než 1, dojde ke vzniku vrstvy větší tloušťky, která praská a odlupuje se, a kov již nechrání – viz Obr. 3. [13]



Obr. 3 Praskající a odlupující se oxidická vrstva při r_{PB} výrazně větším než 1 [13]

V prostředích redukčních plynů na povrchu korozní produkty nevznikají, redukující plyny difundují do kovu. Příkladem je působení vodíku na ocel: to způsobuje vodíkovou korozi (vodík reaguje s uhlíkem v oceli, čímž dochází ke změně chemického složení materiálu) a dále dochází k vodíkovému křehnutí (vodík difunduje do oceli, hromadí se na fázových rozhraních a snižuje energii hranic zrn). [13], [15]

2.1.2. Koroze elektrochemická

Elektrochemická koroze vzniká při styku kovů s elektrolytem (tím jsou roztoky kyselin, zásad a solí). Při tomto druhu koroze probíhá současně anodická a katodická reakce. Elektrony uvolňované anodickou reakcí, při níž dochází ke korozi (oxidaci kovu), jsou spotřebovávány reakcí katodickou. [13], [15]

Rychlost koroze je dána druhem kovu: nejmenší korozní odolnost mají kovy elektronegativní (tzn. ty, co mají velký negativní potenciál). jedná se o kovy chemicky málo ušlechtilé, např. Na, Si, Al, Zn, Cr, Fe, Cd atd. [13], [15]

Dalšími vlivy ovlivňujícími korozi jsou stav povrchu kovu, druh elektrolytu, jeho koncentrace, teplota atd. [13], [15]

V některých případech se na povrchu kovu objeví ochranná vrstva oxidu – koroze se může zmírnit nebo zastavit – kov je tzv. pasivován. K tomu dochází kupříkladu u železa, chromu, niklu, titanu hliníku a dalších kovů. [13], [15]

2.2. Korozní prostředí

2.2.1. Koroze v atmosféře

Koroze v atmosféře (atmosférická koroze) je nejčastějším typem korozního napadení. Z hlediska charakteru korozního děje se jedná o korozi elektrochemickou, která vzniká stykem povrchu materiálu se vzdušnou vlhkostí. Aby na povrchu materiálu vznikla dostatečná vrstva elektrolytu a došlo ke korozi, musí být splněny určité podmínky – při 20°C se vlhkost vzduchu musí pohybovat v rozmezí 60 až 80 %. Jestliže je vlhkost vzduchu nižší, je korozní rychlost velmi malá, tudíž z praktického hlediska zanedbatelná. [13], [15]

Korozní rychlost při atmosférické korozi ovlivňují i sloučeniny obsažené ve vzduchu; výrazně ji zvyšuje přítomnost oxidu siřičitého a dále pak chloridy či oxidy dusíku. Prach a popílek mají erozivní účinek. [13], [15]

2.2.2. Koroze ve vodách

Voda je vhodný elektrolyt, proto ve vodě dochází k elektrochemické korozi. Vznik koroze ve vodě nejvíce ovlivňuje přítomnost kyslíku, který může působit dvěma způsoby: buď zapříčiní korozi, nebo na povrchu materiálu vytvoří ochrannou vrstvu oxidů. To je dáno především typem materiálu. K zvyšování korozní rychlosti ve vodním prostředí přispívají rovněž ostatní plyny, soli, organické látky i mikroorganismy, dále teplota a pH vody a přítomnost tuhých částic. [13], [15]

2.2.3. Koroze v plynech

Koroze v plynech je koroze chemickou, neboť k ní dochází působením plynného prostředí na povrch materiálu. Na povrchu materiálu vznikají oxidy a další chemické sloučeniny. Na korozní rychlost má největší vliv teplota a tlak plynů. [13], [15]

2.2.4. Koroze v půdách

Koroze vznikající v půdách je převážně elektrochemická koroze. [13], [15]

Půda je směsí tuhých, kapalných a plynných složek. Největší význam pro vznik koroze má kapalná složka (vodný roztok), která funguje jako elektrolyt. Obsahuje především kyslík, dusík a oxid uhličitý. Množství rozpuštěných solí v tomto vodném roztoku ovlivňuje obsah

elektrolytu v půdě, protože díky solím dochází k zadržování vody a zvyšování vodivosti půdy. Tím vznikají makročlánky. [13], [15]

Dalším faktorem, ovlivňujícím korozní rychlost, je propustnost půdy – v propustných půdách je korozní rychlost nižší než např. v půdách jílovitých. [13], [15]

2.3. Druhy korozního napadení

2.3.1. Rovnoměrná (plošná) koroze

Tato koroze probíhá po celém exponovaném povrchu kovu přibližně stejnou rychlostí, časem se obvykle zpomaluje (viz Obr. 4). Jedná se o nejpříznivější druh koroze – lze ji dobře vyhodnotit, stanovit korozní rychlost a tím i úbytek materiálu za určitý časový úsek. [13], [15]



Obr. 4 Napadení oceli rovnoměrnou korozi [16]

2.3.2. Štěrbínová koroze

Štěrbínová koroze je korozi lokalizovanou, vzniká v mezerách mezi dvěma povrchy, z nichž jeden je kovový, druhý může být rovněž kovový či nekovový. Tato situace nastává v případě konstrukčních štěrbin, v závitových spojích, v pórech svarů, u lemových a nýtovaných spojů, pod těsnícími plochami u spojů a ucpávek atd. – viz Obr. 5. Podmínky pro vznik tohoto druhu koroze jsou vytvořeny místními rozdíly v koncentraci kyslíku. [12]

Štěrbínový efekt se projevuje i v trhlinách a dalších necelistvostech materiálu (póry, přeložky), které ústí na povrch. Je provázen celou řadou dalších druhů koroze, jako je korozní praskání, korozní únava, mezikrystalová a bodová koroze. [12]



Obr. 5 Štěrbínová koroze oceli vzniklá pod těsněním [17]

2.3.3. Bodová a důlková koroze

Rozdíl mezi bodovou a důlkovou korozi je dán hloubkou a šířkou vzniklého korozního napadení - při důlkovém napadení je průměr důlku větší než jeho hloubka, u bodového napadení je tomu naopak. [12], [15]

Jedná se o lokalizovaný korozní děj, při kterém vznikají na kovovém povrchu body, resp. důlky, okolní povrch zůstává bez zjevného napadení. Tento druh napadení se objevuje u snadno pasivovatelných kovů, typický je nejen pro korozivzdorné oceli a hliník, ale i železo, chrom, nikl a měď. Dochází k porušení pasivní vrstvy, zejména v prostředí obsahujícím ionty Cl^- , chromáty nebo kyslík. Tato koroze je velmi nebezpečná, může způsobit proděravění i tlustých stěn (viz Obr. 6). [12], [15]



Obr. 6 Bodové napadení trubky z korozivzdorné oceli [17]

2.3.4. Mezikrystalová koroze

Jedná se o velmi nebezpečný druh koroze, neboť není vizuálně znatelný. Vzniká zejména u korozivzdorných ocelí po tepelném zpracování, kdy při ohřevu na 500 až 800°C dochází k precipitaci karbidů chromu, a tím ke snížení obsahu chromu na hranicích zrn. V oblastech s nižším obsahem chromu vzniká koroze rychleji (viz Obr. 7). [13], [15]

Mezikrystalová koroze může v určitých případech navodit i korozi transkrystalickou, při níž dochází k porušení jednotlivých zrn. [13], [15]



Obr. 7 Mezikrystalová koroze [17]

2.3.5. Selektivní koroze

Tento druh koroze se vyskytuje u slitin. Při tomto ději se přednostně rozpouští jedna ze složek slitiny. Typickým příkladem je odzinkování mosazi – zinek je méně ušlechtilý kov než měď a proto je náchylnější ke korozi. Jeho úbytek vede ke zhoršení mechanických vlastností mosazi – viz *Obr. 8.* [13], [15]



Obr. 8 Lokální odzinkování mosazi ve vodě – příčný řez [17]

3. Mikrobiální koroze kovových materiálů

Mikrobiální koroze (MIC) je druh koroze, která je vyvolána živými organismy. Nejčastěji se jedná o bakterie, ale mohou to být i řasy, plísně, měkkýši nebo houby. [27]

3.1. Materiály podléhající MIC

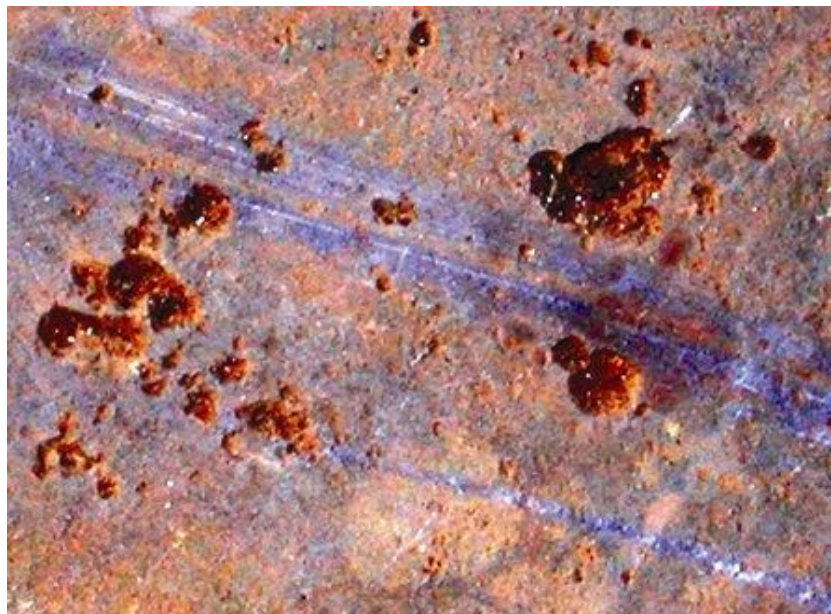
MIC napadá většinu kovů, včetně železa, mědi, niklu, hliníku a jejich slitin. Poškozeno tedy může být velké množství běžně používaných konstrukčních materiálů, oceli uhlíkové, nízkolegované i korozivzdorné. Obecně odolným proti MIC se jeví pouze titan a jeho slitiny. [2]

Mikrobiální koroze způsobuje rovněž degradaci nekovových materiálů, jakými jsou například polymery, ale může napadat i kompozity, beton, dřevo, sklo a kámen. [2]

3.1.1. MIC uhlíkových a nízkolegovaných ocelí a litiny

Pro MIC těchto materiálů je typické, že se vyskytují lokalizovaná napadení velmi podobná pittingu – viz Obr. 9. Dalším znakem je i to, že se na povrchu oceli vytváří vrstva sulfidů FeS a objevuje se sirovodíkový zápach. [3]

U šedé litiny vzniká tzv. grafitizace, kdy dochází k selektivnímu vyloučení feritu a zůstávají pouze lupínky grafitu. [3]



Obr. 9 Pitting jako výsledek působení mikrobiální koroze na dně zásobníku pro surovou ropu po 18 letech provozu [5]

3.1.2. MIC austenitických korozivzdorných ocelí

Korozivzdorné oceli se často používají u nádrží anebo potrubí v jaderných elektrárnách nebo v chemickém průmyslu. Zde se může MIC vyskytnout u nových zařízení, pokud je zkouška těsnosti prováděna neupravovanou vodou z řek či studní, a tato voda je ponechána v potrubí delší dobu ve stagnujícím stavu. Totéž může nastat i u zařízení, která jsou již v provozu, a to během odstávek. [2]

Pro odstranění možnosti vzniku MIC je nutné používat buď demineralizovanou vodu zbavenou všech iontově rozpustných látek a křemíku, nebo vysoce čistý parní kondenzát. Pokud to není možné a musí se použít voda z přírodních zdrojů, je nutné ji přefiltrovat a chlorovat. Pak se zařízení musí vytříit a vysušit hned, jak je to možné, nejlépe do 3 až 5 dní po zkoušce. [3]

Odolnost těchto ocelí proti MIC v mořské vodě roste se zvyšujícím se obsahem prvků odolávajících pittingu a šterbinové korozi (Cr, Ni, Mo). Tak například ocel 1.4306 (17 249, s obsahem max. 20 % Cr a 12 % Ni) je náchylná k MIC, zatímco oceli 1.4563 (obsah 27 % Cr, 31 % Ni a 3,5 % Mo) nebo 1.4547 (obsahující až 20,5 % Cr, 18,5 % Ni a 7 % Mo) jsou považovány za odolné proti působení MIC v mořské vodě. [3]

3.1.3. MIC hliníku a jeho slitin

Problém MIC u hliníku a hliníkových slitin se projevuje zejména u letadel používajících kerosin. Za letu ve velkých výškách se výrazně mění teploty a tím dochází ke kontaminaci paliva vodou. K napadení dochází pod mikrobiálními nánosy v místech, kde se nachází rozhraní mezi palivem a vodou. Hlavní příčinou napadení jsou především bakterie *Cladosporium resinae*. Tyto mikroby produkují různé organické kyseliny, jejichž pH může být i nižší než 3 a těmi jsou metabolizovány některé složky paliva a vytvářejí se usazeniny, pod nimiž se mohou vyskytovat i aktivní sulfát redukující bakterie. [3], [6]

Prevencí tohoto typu MIC je časté čištění nádrží, jejich natírání ochrannými povlaky nebo přidáváním biocidů do paliv. [3], [6]

3.1.4. MIC mědi, niklu a jejich slitin

U mědi a jejích slitin mohou způsobovat MIC jen ty bakterie, které jsou imunní proti působení měďnatých iontů. Bakteriální sliz vzniká tehdy, jestliže se v zařízeních vyskytuje říční voda. To se týká nejvíce slitin mědi s niklem a hliníkových mosazí. Pokud jsou bakterie živé, MIC nevzniká, zhoršuje se pouze přestup tepla. Po jejich odumření se začnou rozkládat organické látky za vzniku sulfidů, které vyvolávají korozi měděných slitin. Může se také začít mikrobiálně vytvářet čpavek NH_3 , který způsobuje korozní praskání. [3]

3.2. Prostředí vzniku MIC

Pro uchycení bakterií je vhodná přítomnost vody. Stačí, aby se zde voda nacházela pouze občas, zvláště výhodná pro bakterie je voda stojatá nebo mírně proudící. [3]

Objevuje se rovněž v místech s vlhkou, bahnitou či jílovitou zeminou. [2]

Existují ovšem i mikroorganismy, které přežívají a dokonce se množí za velmi nepříznivých podmínek, jakými jsou nedostatek nebo naprostá nepřítomnost světla, nedostatek kyslíku nebo vysoká slanost prostředí. Snáší teploty od -17°C do 113°C a pH od 0 do 12. [3]

Nejčastější místa výskytu mikrobiální koroze jsou vodou chlazené výměníky tepla, kde není chladicí voda patřičně upravována, dále potrubí se stojící nebo pomalu proudící vodou, zvláště při poklesu tlaku a průtoku potrubím, či potrubí, které přichází do styku s určitými druhy půdy. Objevuje se i ve skladovacích nádržích, pokud z nich není řádně vypuštěna voda (například po zkouškách těsnosti) nebo v požárních systémech – viz *Obr. 10*. [2], [3]

Velmi nebezpečné mohou být u potrubí tranzitního plynovodu nebo u kontejnerů nukleárního odpadu v hlubinných úložištích. [1]

Experimentálně bylo prokázáno, že u zařízení uložených pod zemí mají na rozvoj MIC vliv zejména následující faktory:

- přítomnost, popř. nepřítomnost sulfátredukujících bakterií,
- elektrický odpor půdy,
- redox potenciál půdy,
- zavodnění půdy.

Půdy, které mají nižší měrný odpor než $2000\ \Omega$ a současně redoxní potenciál (přepočtený na pH7) zápornější než $400\ \text{mV}$ při obsahu vody více než 20 %, jsou agresivní. [3]



Obr. 10 Regulace potrubí a přírubové spoje zasažené MIC [3]

Obor	Riziková zařízení
Chemický průmysl	Nerezové nádrže, potrubí, přírubové spoje, zejména v okolí svarových spojů po zkouškách přírodní říční nebo studniční vodou
Energetika – jaderná, vodní, fosilních paliv, geotermální	Potrubí a nádrže z uhlíkových a nerezových ocelí, slitin Cu-Ni, mosazi, hliníkových bronzů, trubky chladicí vody, zejména během stavby, vodních zkoušek a odstávek
Těžba ropy a plynu na pobřeží a na moři	V zakonzervovaných nebo vodou zaplavených systémech, v systémech po manipulaci s ropou a plynem
Skladování pohonných hmot	Nádrže a potrubí na benzín, naftu a hlavně bionaftu
Potrubí uložená pod zemí	Potrubí uložená ve vodou nasycené půdě jílovitého charakteru, kde $pH \approx 7$, s rozkládajícími se organickými látkami
Úpravy vody	Potrubí a výměníky tepla
Čištění a odvod odpadních vod	Betonové a železobetonové konstrukce
Hydraulické systémy	Zašpinění a koroze filtrů, korozivita hydraulických kapalin obsahujících vodu
Systémy požární ochrany	Dírkové netěsnosti v potrubním systému, ucpání potrubí, proudnic a kropicích hlav
Letectví	Hliníkové nádrže v křídlech letadla, nádrže na skladování paliva
Strojírenství	Koroze degradovanými obráběcími oleji a emulzemi
Údržba silnic	Potrubí v propustech
Budovy a kamenné stavby	Starověké i současné vápence, mramory, pískovce, žuly, malty
Průmysl papíru a celulózy	Surové, procesní a chladicí vodní systémy, zásobníky strojů na výrobu papíru, sací válce

Tab. 1 Nejčastější místa výskytu mikrobiální koroze [6]

3.3. Mechanismy vzniku mikrobiální koroze

3.3.1. Aerobní a anaerobní koroze

Bakterie samy o sobě korozi nezpůsobují, ale účastní se korozních dějů a některé tyto děje výrazně podporují. Vliv bakterií na korozi je dán především vnějšími podmínkami. [1]

Korozi železných kovů je možno rozdělit do dvou skupin:

Koroze aerobní, což je koroze za účasti kyslíku. Je známa již odnepaměti jako běžné rezavění železných slitin. [1]

Je to elektrochemický proces, kdy na povrchu železa vzniká lokální elektrický článek. Na anodě tohoto článku se rozpouští železo a vzniká Fe^{2+} a poté též Fe^{3+} , a současně se na katodě redukuje kyslík za rozkladu vody a vzniku OH^- . Pokud tento děj probíhá v čisté vodě, jsou anoda i katoda blízko sebe, oxidy železa a hydroxid železnatý se usazují na povrchu kovu, tvoří souvislou vrstvu a zabraňují další korozi. Ve znečištěné vodě jsou přítomny soli, které vytvářejí elektrolyt, a anoda s katodou mohou být od sebe značně vzdáleny. Hydroxid železnatý se vylučuje jako porézní usazenina, která nebrání přístupu kyslíku ani vzniku další koroze. [1]

Nad místem koroze se mohou vytvářet hrbolky, které praskají, tím je znovu možný přísun kyslíku k jádru a prohlubování koroze. Vznikají důlky, dutiny – tzv. pitting – což je velmi nebezpečný jev, viz Obr. 11. [1]

Při MIC se na povrchu kovu vytváří aerobní biofilm. Ten může korozi buď zpomalovat, protože zabraňuje přístupu kyslíku, nebo zrychlovat, neboť kyselé produkty mikrobiálního metabolismu mohou podpořit vznik elektrických článků. [1]



Obr. 11 Vznik pittingu při aerobní korozi [1]

Koroze anaerobní, to je bez přítomnosti a účasti kyslíku. Tento druh koroze byl objeven až roku 1934 a může nastat právě v případě mikrobiální koroze. Anaerobní koroze je nejnebezpečnějším typem MIC. [1]

Anaerobní korozi rozlišujeme dále jako abiotickou anaerobní koroze a korozi pod anaerobním biofilmem. [1]

Abiotická anaerobní koroze, při níž je přítomen sulfan (sirovodík, H_2S). Anodickou reakcí vznikají sulfidy železa, na katodě vodík a HS^- . Některé sulfidy železa mohou tvořit ochrannou protikorozi vrstvu, a korozi zpomalovat. Kromě plošného charakteru této koroze mohou vznikat též hrubky jako v případě koroze aerobní. Rychlost anaerobní abiotické koroze je dána pH prostředí; nejrychlejší je při pH 6,5 až 8,8, při nižším nebo vyšším pH se vylučují více ochranné sulfidy a korozi rychlost se zpomaluje. [1]

Při mechanismu abiotické anaerobní koroze se neuplatňují mikroby, ale pro proces mikrobiální koroze kovů je důležitý. [1]

Koroze pod anaerobním biofilmem vzniká za přítomnosti sulfát redukujících bakterií (SRB), které produkují biofilm s vysokou koncentrací sulfanu. Metabolismus SRB vytváří i sekundární produkty, ale ty nevytvářejí ochranný povlak, naopak již vytvořený povlak poškozují. [1]

Oba typy koroze – aerobní a anaerobní – mohou díky různorodým prostředím koexistovat a vzájemně se podporovat. Střídání aerobních a anaerobních podmínek výrazně urychluje korozi. [1], [27]

Rychlost koroze je také podstatně vyšší, jestliže je v prostředí přítomen současně kyslík a sulfan, než když se vyskytují jednotlivě. [1], [27]

3.3.2. Biofilm

Biofilm má výrazný význam pro vznik mikrobiální koroze. Jedná se o společenství bakterií a dalších (vyšších) organismů, které na povrchu materiálu vytvářejí tenký povlak. [1]

Biofilm neboli sliz je vlastně mimobuněčná polymerní a polysacharidová hmota vytvářená mikroby. Vzniká tak, že volně plovoucí mikroorganismy se začnou zachycovat na povrchu materiálu a produkovat sliz. Časem se ve slizu vytvářejí mikrokolonie propojené spleť kanálků. Sliz slouží k uchycování mikroorganismů na povrchu materiálu, je zdrojem a zásobárnou jejich potravy a současně je chrání před účinky vnějšího prostředí, zejména před biocidy používanými k ochraně kovů před MIC. [2]

Podmínkou vzniku biofilmu je přítomnost vody, živin a kyslíku nebo jiného příjemce elektronů. [27]

K povrchu bakterie přilnou polysacharidovými vlákny nebo fimbriemi (to jsou vlasovité útvary na povrchu bakterií). Zároveň přilnou i jedna ke druhé. V horní vrstvě biofilmu bývá zpravidla přítomen kyslík, spodní vrstvy jsou bez kyslíku. Prvotně je tedy biofilm osídlen bakteriemi aerobními, vznik spodní bezkyslíkaté vrstvy umožňuje sekundární osídlení bakteriemi anaerobními. [3], [27]

Uvnitř biofilmu probíhají metabolické procesy a rovněž boj o živiny. [3], [27]

Příkladem biofilmu je třeba zubní plak – a zubní kaz, jehož vznik je podporován zubním plakem, lze považovat za mikrobiální korozi. [1]

Biofilm je heterogenní. Nejprve se objeví tenká vrstvička mikroorganismů, která v závislosti na vnějších podmínkách, zejména na rychlosti proudění kapaliny, může dosáhnout tloušťky 10 až 100 μm a pokrývat od 20 % až do více než 90 % povrchu materiálu. Biofilm obsahuje kromě mikroorganismů i produkty jejich metabolismu, vnější odpadní látky a produkty probíhající koroze. V některých případech mikroorganismy (bakterie, řasy, houby) nevytvářejí souvislý povlak, ale shlukují se do oddělených kolonií. [2], [27]

Bakterie se snadno a rychle pohybují, tudíž mohou měnit svoji pozici podle množství potravy na daném místě nebo podle jiných vnějších podmínek. Také jejich rozmnožování je velmi rychlé; za příznivých podmínek se počet bakterií zdvojnásobí za dobu kratší než 20 minut. [2], [27]

Některé mikroorganismy mají schopnost tvořit spory čili výtrusy, které přežívají v extrémních podmínkách, jako např. sucho, chlad či naopak vysoké teploty blízké se bodu varu. Obnoví-li se optimální podmínky prostředí, dojde díky výtrusům k dalšímu rozmnožování. [2], [27]

Velké organismy, jakými jsou například korýši svijonožci, se na materiálu usazují jednotlivě a trvá řádově roky, než vytvoří souvislý povlak. Tito jednotlivci vytvářejí kyslíkové koncentrační články. Povrch materiálu, který je zakrytý skořápkou korýše, je chráněn před kyslíkem rozpuštěným ve vodě. Stává se anodickým místem a pod skořápkou vzniká šterbinová koroze. Ke koroznímu napadení však dochází až po uhynutí živočicha. [27]

Takto bývají napadeny zejména korozivzdorné oceli, hliník a jeho slitiny, v menším rozsahu i uhlíkové a nízkolegované oceli. [2]



Obr. 12 Biofilm v protipožárním systému zasazeném MIC [3]

Nejnebezpečnějším typem mikrobiální koroze je anaerobní koroze pod biofilmem za účasti sulfátredukujících bakterií.

3.4. Mikroorganismy způsobující MIC

Při mikrobiální korozi se nejčastěji uplatňují následující mikroorganismy (viz Tabulka 2)

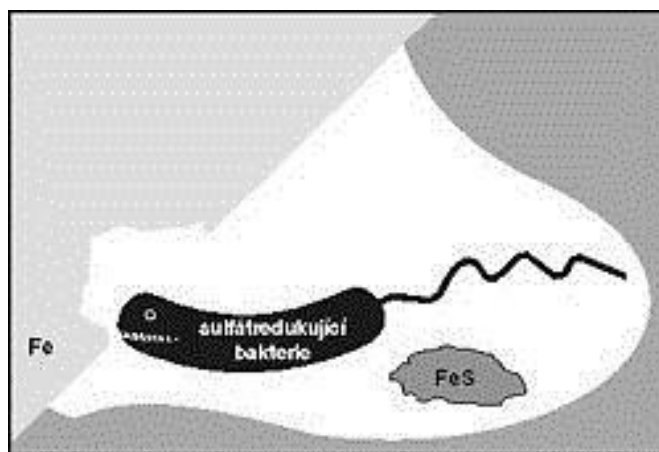
Rod, popř. druh	Vyskytuje se v rozmezí pH	Vyskytuje se v rozmezí teplot [°C]	Požadavky na kyslík	Napadané kovy	Mechanismus působení
Bakterie					
<i>Desulfovibrio</i> – nejčastější <i>D. desulfuricans</i>	4 – 8	10 – 40	anaerobní	Fe, ocel, nerezová ocel, Cu, Al, Zn a jejich slitiny	Využívá H ₂ k redukci SO ₄ ²⁻ na S ²⁻ a H ₂ S, vytváří sulfidické povlaky
<i>Desulfotomoculum</i> – nejčastější <i>D. nigrificans</i> , známá jako <i>Clostridium</i>	6 – 8	10 – 40 (některé druhy 45 – 75)	anaerobní	Fe, ocel, nerezová ocel	Redukují SO ₄ ²⁻ na S ²⁻ a H ₂ S, vytváří spory
<i>Desulfomonas</i>	–	10 – 40	anaerobní	Fe, ocel	Redukují SO ₄ ²⁻ na S ²⁻ a H ₂ S
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	0,5 – 8	10 – 40	aerobní	Fe, ocel, Cu slitiny, beton	Oxidují síru a sulfidy na H ₂ SO ₄ , poškozují ochranné povlaky
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	1 – 7	10 – 40	aerobní	Fe, ocel	Oxiduje Fe ²⁺ na Fe ³⁺
<i>Gallionella</i>	7 – 10	20 – 40	aerobní	Fe, ocel, nerezová ocel	Oxiduje Fe ²⁺ na Fe ³⁺ a Mn ²⁺ na Mn ³⁺ , podněcuje tvorbu tuberkulí
<i>Siderocapsa</i> – např. <i>S. treubii</i>	není známo	není známo	stačí málo kyslíku	Fe a uhlíková ocel	Oxiduje železo
<i>Leptothrix</i>	6,5 – 9	10 – 35	aerobní	Fe, ocel	Oxiduje Fe ²⁺ na Fe ³⁺ a Mn ²⁺ na Mn ³⁺
<i>Sphaerotilus</i> (speciálně <i>S. natans</i>)	7 – 10	20 – 40	aerobní	Fe, ocel, nerezová ocel (hliníkové slitiny)	Oxiduje Fe ²⁺ na Fe ³⁺ a Mn ²⁺ na Mn ³⁺ , podněcuje tvorbu tuberkulí
<i>Pseudomonas</i> (speciálně <i>P. aeruginosa</i>)	4 – 9 (4 – 8)	20 – 40	aerobní	Fe, ocel, nerezová ocel (hliníkové slitiny)	Některé kmeny redukují Fe ³⁺ na Fe ²⁺
Houby					
<i>Cladosporium resinae</i>	3 – 7	10 – 45 (nejlépe 30 – 35)	–	hliníkové slitiny	Produkuje organické kyseliny

Tabulka 2 Přehled nejčastějších mikroorganismů způsobujících MIC [6]

3.5. Sulfátredukující bakterie

Do skupiny sulfátredukujících bakterií (SRB) patří mnoho velmi různorodých druhů bakterií, zejména z říše *Eubacteria*, některé i z říše *Archaea*. Mají různorodý vzhled, vyskytují se jako koky (kulovité bakterie), tyčinky, vibria (zakřivené tyčinky, k pohybu používají bičík) či spirály. [1]

Tyto bakterie, zjednodušeně řečeno, „dýchají“ místo kyslíku sulfáty, některé též nitráty a některé možná i fosfáty. Jako živiny a donory elektronů používají různé organické látky: cukry, uhlovodíky, alkoholy, organické kyseliny, aminokyseliny, a rovněž některé látky anorganické. Určité druhy SRB obsahují enzym hydrogenázu, ta jim umožňuje přijímat jako výživu pouze vodík a oxid uhličitý. Některé SRB dokážou částečně využívat kyslík, některé jsou vůči nízké koncentraci tolerantní, ale pro většinu je jedem. [1]



Obr. 13 Zjednodušený pohled na SRB a jeho „činnost“ [1]

Výskyt sulfátredukujících bakterií v přírodě je hojný; lze je najít v půdách, vodách, hlavně pak v usazeninách na dně slaných i sladkých vod nebo v naplaveninách. [2]

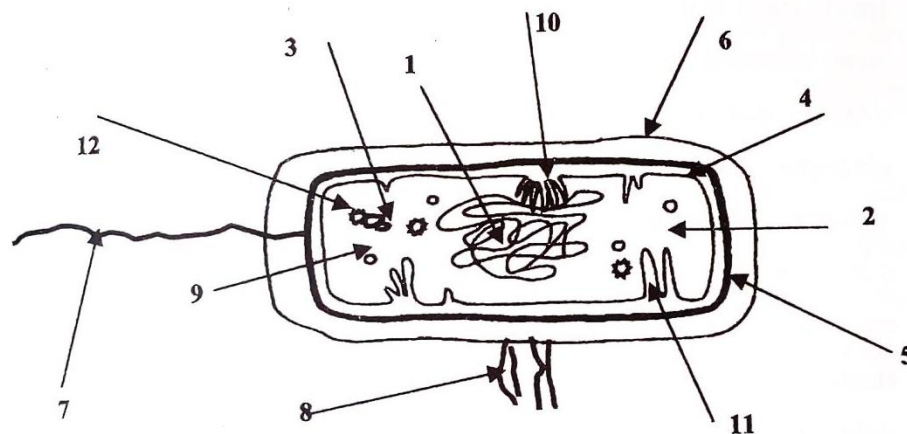
V přírodě hrají důležitou úlohu – jsou totiž nezastupitelnými účastníky přírodního koloběhu síry. [2]

Vyskytují se rovněž ve vyšších organismech – v tělech živočichů i lidí. Asi polovina lidské populace je má v mezizubních prostorách dutiny ústní a v tlustém střevě, kde mohou způsobit nebezpečná onemocnění – ulcerózní kolitidu (chronické onemocnění střevní sliznice). [1]

Při přemnožení ve vodách mohou zamořit vodu i její okolí nadbytkem sulfanu, který je toxický, a způsobit úhyn vodních živočichů a rostlin. [1]

3.5.1. Popis a vlastnosti sulfátredukujících bakterií

Veškeré dosud provedené studie SRB poukazují na velkou různorodost morfologických, fyziologických, biochemických a genetických vlastností SRB.



Obr. 14 Schéma bakteriální buňky [7]

1 – chromozom, 2 – cytoplazma, 3 – ribozomy, 4 – cytoplazmatická membrána, 5 – buněčná stěna, 6 – pouzdro, 7 – bičík, 8 – fimbrie neboli pilusy, 9 – buněčné inkluze, 10 – mezozómy, 11 – chromatofory, 12 – plazmidy

Vysvětlení odborné terminologie k Obr. 14:

Chromozom – DNA bakterií se nachází volně v cytoplazmě, není obalena membránou, proto nehovoříme o jádře. Je tvořena jedním kruhovým chromozomem. [8]

Cytoplazma – koloidní roztok zaplňující zcela prostor bakteriální buňky, probíhají zde základní životní pochody buňky – metabolismus. [8]

Ribozomy – malá tělíska, skládající se ze 3 molekul RNA a 55 molekul bílkovin. Slouží k výrobě proteinů. [8]

Cytoplazmatická membrána – odděluje cytoplazmu od ostatního prostředí. Udržuje vnitřní prostředí v buňce, reguluje tok mezi vnějším a vnitřním prostředím. Živiny pronikají skrz membránu pomocí speciálních transportních proteinů. [8]

Buněčná stěna – na povrchu buňky, dává buňce tvar, chrání ji před mechanickým poškozením, zářením, vyschnutím a chemickým poškozením. Reguluje tlak uvnitř buňky. Podle tloušťky buněčné stěny rozdělujeme bakterie na grampozitivní a gramnegativní.

Grammopozitivní bakterie mají tloušťku buněčné stěny asi 20 nm, a ta je tvořena silnou vrstvou peptidoglykanu. Název vznikl z toho, že Grammovým barvením krystalovou violetí se tyto buňky barví modrofialově, Grammnegativní bakterie mají stěnu tvořenou vnější membránou a tenkou vrstvou peptidoglykanu, jejíž tloušťka je okolo 15 nm. Grammovým barvením se tyto bakterie zbarví růžově. [8]

Pouzdro – neboli bakteriální stěna. Je tvořena více vrstvami, je to jakýsi „vnější obal“ bakterií. U patogenních bakterií chrání bakterii před protilátkami napadeného organismu. [8]

Bičík – pouze u některých bakterií, umožňuje jim pohyb. Bývá delší než samotná bakterie, až 20 μm . [8]

Fimbrie, pilusy – krátká, jemná, rovná vlákna vycházející z bakterie všemi směry, jsou velmi křehká, neustále dochází k tvorbě nových fimbrií. Slouží bakterii pro přichycení k hostiteli a pro přilnutí bakterií navzájem. [8]

Buněčné inkluze – obsahují zásobní látky pro bakterie (glykogen, fosfáty, lipidy) [8]

Mezozomy – místa, kde je chromozom uchycen k cytoplazmatické membráně [8]

Chromatofory – mají tvar měchýřku, obsahují pigmenty, které vážou světlo (bakteriochlorofyl, karotenoidy) [8]

Plazmidy – kromě běžné DNA mohou obsahovat bakterie ještě „přídavnou“ DNA ve formě kulovitých molekul, mnohonásobně menších, než je chromozom – to jsou plazmidy, Buňka je mít nemusí, nejsou pro ni životně důležité. Kódují například rezistence bakterií, jejich toxicitu apod. [8]

Většina SRB je gramnegativní, kromě rodu *Desulfotomaculum*, které jsou grammopozitivní. Navíc tento rod jako jediný rod SRB tvoří endospory, které mají čočkovitý tvar. SRB jsou striktně anaerobní. Optimální růstové hodnoty jsou při pH 6,5 až 7,3 a teplotách 30 až 37°C (pro mezofilní druhy) a 50 až 70°C pro termofilní druhy. [7]

Základním metabolickým procesem SRB jsou bioenergetické procesy, které souvisí s anaerobní respirací. Obecně lze říci, že anaerobní respirace je proces, při kterém dochází k oxidaci organického substrátu přenosem vodíku a elektronů na kyslík vázaný v molekule anorganické látky. Konkrétně u SRB je organickým substrátem (a současně donorem vodíku a elektronů) nejčastěji laktát, acetát, metanol, etanol, glycerol, aceton, nižší mastné kyseliny a dokonce i plynný vodík. Akceptorem jsou obvykle sírany (SO_4^{2-}), někdy to mohou být i siřičitany (SO_3^{2-}), popřípadě tiosírany ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Proto se celý tento proces nazývá anaerobní respirace síranů neboli desulfatace anebo též anaerobní redukce síranů. [7]



Tento děj je typický pro rody *Desulfovibrio* a *Desulfotomaculum*. Nejedná se o alternativu aerobní respirace, je to zvláštní dýchací proces. [7]

Anaerobní respirace síranů není jediný proces, kterým SRB získávají energii. Je dokázáno, že mohou existovat i bez síranů a to tehdy jestliže fermentují etanol nebo laktát. Produktem tohoto metabolismu je acetát a plynný vodík. [7]



3.5.2. Klasifikace sulfátredukujících bakterií

První písemná zmínka o bakteriích, které jsou schopné redukovat sírany bez přítomnosti kyslíku za produkce H_2S , byla v roce 1895. Tyto bakterie popsal M. W. Beijerinck a nazval je *Spirillum desulfuricans*. V roce 1936 Kluver a van Niel tyto bakterie nazvali jako rod *Desulfovibrio*. [7]

V 60. letech 20. století se této problematice věnovali Saunders, Campbell a Postgate. Zjistili, že tyto bakterie mají nenahraditelnou funkci v průběhu procesů v anaerobních zónách vody a půdy. Přestože zkoumané bakterie mají rozdílnou stavbu (morfologii) a různé nároky na substrát, mají jednu společnou vlastnost: schopnost redukovat sulfáty za anaerobních podmínek. Díky této vlastnosti je nazvali sulfátredukující bakterie (SRB), což je název používaný dosud. V roce 1965 provedli první klasifikaci SRB – viz *Tabulka 3*. [7]

Rod bakterií	<i>Desulfovibrio</i>	<i>Desulfotomaculum</i>
Tvorba spor	ne	ano
Morfologie	malá vibria nebo delší spirály	mírně zakřivené nebo rovné tyčinky se zaoblenými konci
Enzymy	desulfoviridin, cytochrom	cytochrom
Zabarvení podle Gramma	grammnegativní	grammpozitivní

Tabulka 3 Původní klasifikace SRB (dle Campbella a Postgatea. 1965) [7]

Prvotní klasifikace SRB byla několikrát přepracována, v současnosti se používá klasifikace podle Castra a kol. z roku 2000. Ve zkrácené formě je uvedena v *Tabulce 4*.

Rod	Morfologie	Bičíky
I. Grammnegativní, mezofilní a nesporující SRB		
<i>Desulfovibrio</i>	vibria	ano
<i>Desulfomicrobium</i>	oválné tyčinky/rovné tyčinky	ano/ne
<i>Desulfobulbus</i>	oválné tyčinky/rovné tyčinky	ne/ano
<i>Desulfobacter</i>	vibria	ano i ne
<i>Desulfobacterium</i>	oválné tyčinky	ano i ne
<i>Desulfococcus</i>	okrouhlé koky/oválné koky	ne/ano
<i>Desulfocarcina</i>	oválné tyčinky/koky v agregátech	ano/ne
<i>Desulfomonile</i>	rovné tyčinky	ne
<i>Desulfonema</i>	vlákna	skluz
<i>Desulfomonas</i>	rovné tyčinky	ne
II. Grammpozitivní, sporující, mezofilní a termofilní SRB		
<i>Desulfotomaculum</i>	rovné tyčinky/zakřivené tyčinky	ano
III. Grammnegativní, termofilní a nesporující SRB		
<i>Thermodesulfobacterium</i>	vibria/rovné tyčinky	ne/ano
IV. Grammnegativní, termofilní a nesporující Archea SRB		
<i>Archaeoglobus</i>	koky	ano i ne

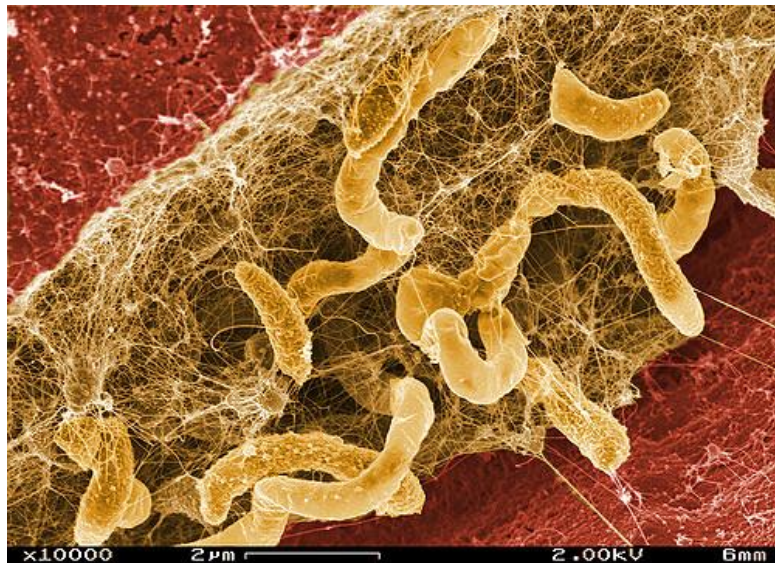
Tabulka 4 Zkrácená forma současné klasifikace SRB (dle Castra a kol., 2000) [7]

Jednotlivé rody SRB, uvedené v Tabulce 4, se dále dělí na druhy. Každý druh má svoje typické vlastnosti. V Tabulce 5 jsou jako příklad uvedeny druhy rodu *Desulfovibrio* a jejich charakteristické vlastnosti.

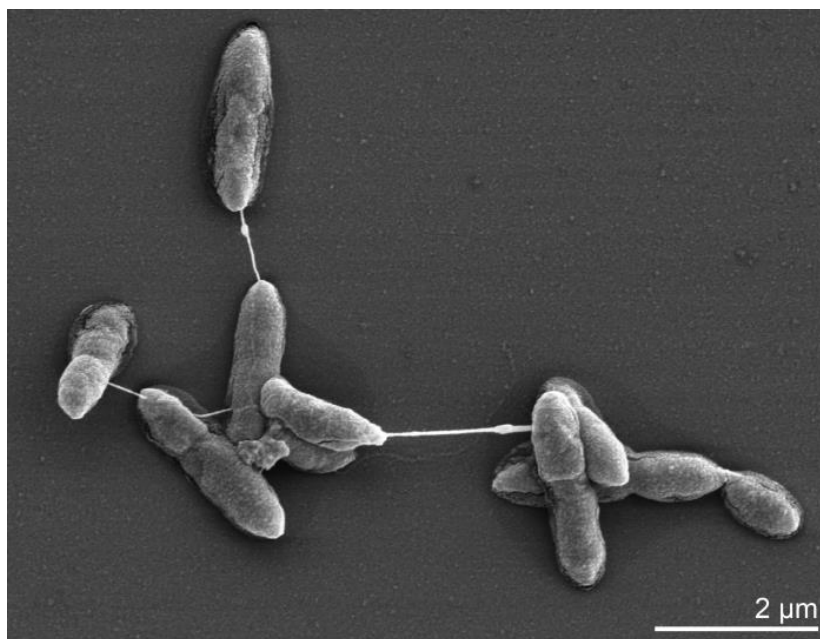
Název druhu	<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> (viz Obr. 15)	<i>Desulfovibrio vulgaris</i>	<i>Desulfovibrio baculatum</i> (viz Obr. 16)	<i>Desulfovibrio gigas</i>
Morfologie	vibrio	vibrio	paličky	spirelas
Šířka [μm]	0,5 – 1,0	0,5 – 1,0	0,6	1,2 – 1,5
Délka [μm]	3,5 – 5,0	3,5 – 5,0	1,3	5,0 – 10,0
Bičík	ano	ano	ano	ne
Optimál. t. [$^{\circ}\text{C}$]	34 – 37	34 – 37	41	40

Tabulka 5 Porovnání vlastností některých druhů rodu *Desulfovibrio* [7]

Neustále pokračuje výzkum nových druhů SRB, například v roce 2000 byl v Mexiku izolován druh *Desulfovibrio mexicanus*, který se nacházel v reaktoru na zpracování odpadních vod z výroby sýrů. [7]



Obr. 15 *Desulfovibrio desulfuricans* s biofilmem – zvětšeno 10000× [9]



Obr. 16 *Desulfomicrobium baculatum*, snímek z řádkovacího elektronového mikroskopu [10]

Společenství různých druhů mikroorganismů jsou schopná díky svým metabolickým procesům rozkládat organické látky na anorganické a opačně. Tím pomáhají koloběhu prvků v přírodě. Jedním z nejstarších a nejrozšířenějších biologických procesů je koloběh síry a jejích sloučenin v biosféře, který zajišťují právě SRB. [7]

3.5.3. Využití SRB

„Mikroorganismy samy o sobě nejsou ani dobré ani špatné, záleží na okolnostech.“

John R. Postgate

Toto platí i pro SRB, které lze pozitivně využít v oblasti eliminace negativních vlivů průmyslu na životní prostředí, přičemž se využívá přirozených biologických aktivit SRB, což se týká především vod. SRB se mohou využívat zejména v následujících procesech:

- Odstraňování těžkých kovů z průmyslových odpadních vod (nejčastěji odstraňování Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn, Pb, Mn, As, atd.). Při odstraňování těžkých kovů nedochází pouze k detoxikaci vod, ale i ke získání kovových prvků. [7]
- Odstraňování síranů z odpadních vod, kdy SRB oxidují nezreagovaný sulfan na elementární síru. Vysoká koncentrace síranů ve vodě ovlivňuje chuť vody a může mít na lidské zažívání projímavé účinky. [7]
- Výroba síry a kyseliny sírové z odpadních vod, konkrétně z kalu, který vzniká při čištění odpadních vod s vysokým obsahem organické hmoty (např. komunální odpadní vody, vody z výroby kvasnic, masozpracujících kombinátů, mlékáren) [7]
- Odstraňování síry z nafty, benzínu a uhlí [7]

3.6. Kvasinky

Dalšími významnými mikroorganismy pro vznik mikrobiální koroze jsou kvasinky.

Kvasinky jsou organismy hojně rozšířené v přírodě. Jedná se o jednobuněčné, pouhým okem neviditelné mikroorganismy, které se nacházejí všude tam, kde se objevují cukerné roztoky. Přenášejí se z místa vzduchem nebo vodou, a pokud přijdou do styku s cukernatým roztokem, způsobí jeho samovolné kvašení. V dřívějších dobách bylo samovolné kvašení hojně využíváno např. při výrobě medoviny, vína nebo piva. V dnešní době je jeho použití spíše výjimečné a většina kvasných procesů probíhá kvašením řízeným. [19]

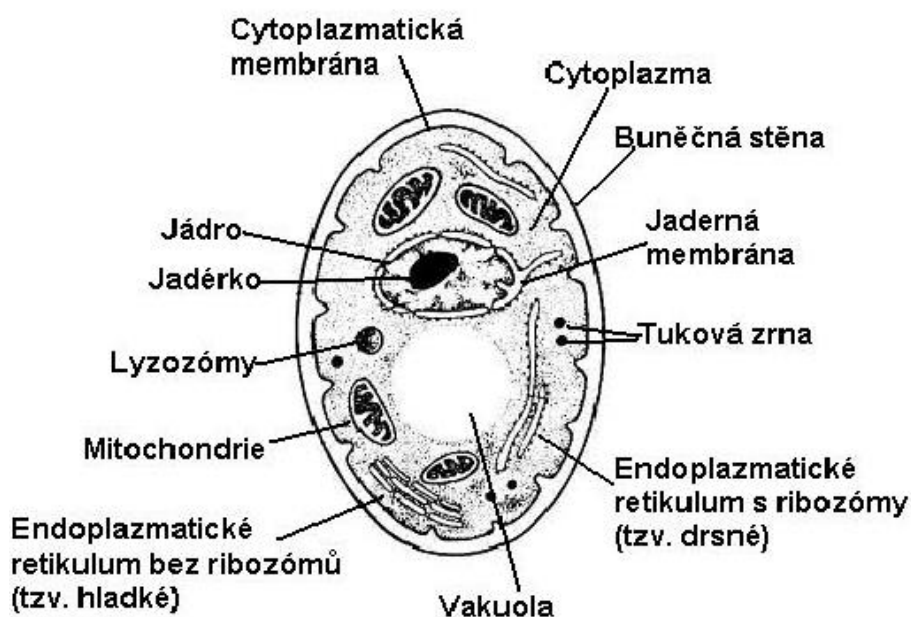
Kvasinky, které jsou záměrně pěstované pro různé upotřebení, se nazývají kulturní kvasinky, ostatní pak kvasinky divoké. V každém oboru se používají jiné typy kvasinek se specifickými vlastnostmi. Kulturní kvasinky z jiného oboru nejsou vítány a jsou považovány za infekci (např. lihovarské kvasinky při výrobě piva). [19]

Tvarově i velikostí jsou jednotlivé druhy kvasinek velmi různorodé. [19]

3.6.1. Struktura kvasinkové buňky

Kvasinky patří mezi heterotrofní organismy eukaryotního typu. Z biologického hlediska jsou zařazeny do nadříše *Eukaryota*, říše *Fungi* (Houby), podle způsobu rozmnožování patří buď do třídy *Ascomycetes* (Vřeckovýtrusné houby) nebo *Basidlomycota* (Stopkovýtrusné houby). Protože zkvašují cukry, jsou řazeny do rodu *Saccharomyces*. Nejsou schopny fotosyntézy. [19], [21]

Buňka kvasinky se skládá z těchto základních částí - viz Obr. 17:



Obr. 17 Stavba buňky kvasinky [20]

Vysvětlení odborné terminologie k *Obr. 17*:

Buněčná stěna kvasinky je pevná, odolná a elastická, o tloušťce 100 až 400 nm. Má několik funkcí – určuje tvar kvasinky, chrání buňku proti vnějším nepříznivým vlivům a propouští dovnitř buňky pouze malé molekuly. Je tvořena převážně polysacharidy, které jsou ve formě spleti vláken a jsou vyplněné proteiny. Buněčná stěna kvasinek je svou stavbou odlišná od buněčné stěny rostlin a bakterií. [21]

Cytoplazmatická membrána je složená z lipidů a proteinů. Je velmi tenká, její tloušťka je asi 8 nm. Umožňuje buňce příjem látek, ale současně i transport látek z buňky do vnějšího prostředí. [20]

Endoplazmatické retikulum – drsné endoplazmatické retikulum má zrnitý povrch díky vazbám s ribozómy, hladké je bez přítomnosti ribozómů. Je místem syntézy bílkovin. [21]

Mitochondrie – jejich funkce spočívá v přeměně energie uvolněné oxidací na energii vázanou pomocí respiračního řetězce. Jejich tvar, struktura a počet je ovlivňován mnoha faktory, např. fyziologickým stavem buňky nebo fází jejího buněčného vývoje. [21]

Vakuola – buňka kvasinky obsahuje zpravidla jednu velkou vakuolu, ale v počáteční fázi svého vývoje má i větší počet malých vakuol, které postupem času splynou v jednu. Vakuola je prostorem pro shromažďování buněčných rezerv. [21]

Cytoplazma – podobně jako u bakterií vyplňuje buňku, ve které probíhají veškeré metabolické pochody buňky. [21]

Jaderná membrána se skládá ze dvou vrstev, mezi nimiž je prostor s polotekutým obsahem. Prostřednictvím jaderné membrány „komunikuje“ jádro s cytoplazmou, především s organelami nacházejícími se v ní. [21]

Jádro je velmi důležitou součástí buňky. Má kulovitý tvar a jeho velikost je dána velikostí kvasinky – v průměru má jádro okolo 1,5 μm . Uvnitř jádra se nachází jadérko, které obsahuje mimo jiné DNA. [21]

Velikost buňky kvasinek se pohybuje od 3 do 15 μm , je dána jejich druhem a způsobem kultivace. Tvar buňky závisí zejména na způsobu jejich rozmnožování – to může být buď rozmnožování pučením, nebo dělením. [22]

Některé kvasinky mohou mít i buněčné pouzdro. Opouzdřené buňky jsou schopné vytvářet buněčné kolonie. Vzhled kolonií je různý, závisí opět na rodu a druhu kvasinek, ale i na vnějších podmínkách (teplota, vlhkost, množství živin apod.). Kolonie jsou podle tvaru a struktury označovány jako drsné, hladké a slizovité. [22]

3.6.2. Metabolismus kvasinek

Metabolismem se rozumí souhrn látkových přeměn buňky. Ty se odehrávají nejen v samotných kvasinkových buňkách, ale i v prostředí, v němž kvasinky rostou a množí se. [22]

Kvasinky jsou charakteristické tím, že intenzita jejich metabolismu je velice ovlivněna vnějšími podmínkami. Nastanou-li příznivé podmínky, tzn. je dosažena vhodná teplota a pH okolí a dostatečný přísun živin, dochází k intenzivnímu metabolismu a rychlému množení buněčné hmoty – ta se za optimálních podmínek může zdvojnásobit již za 2 hodiny. [22]

Zdrojem uhlíku a energie pro kvasinky jsou především monosacharidy a disacharidy, v menším množství pak polysacharidy a další látky (glycerol, etanol, metanol aj.). Metabolismus probíhá v cytoplazmě kvasinkové buňky. Produktem metabolismu kvasinek jsou především CO₂, etanol a H⁺, dále i glycerol, acetát a další. Množství jednotlivých produktů lze ovlivnit kultivačními podmínkami. [22]

3.6.3. Význam kvasinek

Kvasinky bývají nazývány „nejstarším domestikovaným organismem“, který je již po několik tisíciletí využíván k výrobě alkoholických nápojů a pekařských produktů.

V současnosti jsou jedněmi z celosvětově průmyslově nejvyužívanějších organismů, bez kterých se neobejde potravinářský ani farmaceutický průmysl. Mohou sloužit v některých oblastech vědy jako biologické modelové systémy při studiu metabolismu nebo genetiky buněk. Kromě tradičních technologií se stále více uplatňují i při výrobě organických kyselin a vitamínů, geneticky modifikované kvasinky se využívají pro výrobu farmakologických preparátů jak pro prevenci, tak i léčbu nemocí. [22]

V potravinářském průmyslu jsou využívány čtyři základní typy kvasinek:

- kvasinky pivovarské,
- kvasinky vinařské,
- kvasinky pekařské,
- kvasinky lihovarské.

Existují ovšem i kvasinky patogenní. Patogenních rodů je mezi kvasinkami velmi málo a jedná se především o potenciální patogeny, které vyvolávají onemocnění oslabeného organismu. Tyto kvasinky bývají většinou přirozenou součástí běžné mikroflóry kůže nebo sliznic, ale u pacientů se sníženou imunitou, zejména u lidí s AIDS, transplantovaných nebo onkologických pacientů mohou způsobovat vážné problémy. Léčba onemocnění vyvolaných kvasinkami je obvykle dlouhodobá, neboť antibiotika jsou neúčinná. [22]

Protože v experimentální části se budou používat pivovarské kvasinky, bude následující kapitola věnována jejich charakteristice a využití.

3.6.4. Pivovarské kvasinky

Kulturní pivovarské kvasinky patří k nejprobádanějším mikroorganismům vůbec. Jsou větší než kvasinky divoké, mají většinou kulatý, mírně oválný nebo vejčitý tvar, délky 8 až 11 μm a šířky 6 až 8 μm . Tvar a velikost buněk závisí na jejich fyziologickém stavu a stáří. [19]

Vlastnosti pivovarských kvasnic mají rozhodující vliv nejen na průběh kvašení, ale i na konečnou kvalitu piva, zejména chuť a trvanlivost. Téměř každý pivovar má svůj vyzkoušený typ kvasnic, který jen zřídka mění. [19]

Poznámka: Název „kvasnice“ je technologický výraz pro hmotu tvořenou kvasničnými buňkami (kvasinkami). [19]

Požadavky na kvasnice jsou:

- čistota – kvasnice nesmí být infikovány divokými kvasinkami, jinými kmeny kvasinek, mléčnými bakteriemi ani dalšími škodlivými mikroorganismy,
- dobrý fyziologický stav kvasnic – vyžaduje se převážná část zdravých a mladých kvasinkových buněk, jen nepatrný podíl buněk mrtvých,
- vysoká vitalita – ta zajistí kvašení okamžitě po nasazení a stejnoměrné prokvašování,
- udržení charakteristických vlastností po dlouhou dobu, takže mohou být několikrát po sobě bez problémů nasazeny. [19]

V pivovarství jsou známy dva druhy kvasinek: kvasinky pro svrchní kvašení a kvasinky pro spodní kvašení.

Původně se nesledovalo, zda kvasinky klesají ke dnu nebo naopak stoupají na povrch. Postupem času se ukázalo, že v teplém prostředí dochází snadněji ke svrchnímu kvašení, ve studeném prostředí ke kvašení spodnímu. Svrchní i spodní kvašení je anaerobní proces. [19]

3.6.4.1. Kvasinky pro svrchní kvašení

Kvasinky pro svrchní kvašení kvasí při teplotách 10 až 25°C a neusazují se na dně. Jsou rozptýleny v celém objemu tekutiny, která je díky nim mléčně zakalena. Při kvašení jsou vynášeny k povrchu, kde vytvářejí hustou vrstvu – viz Obr. 18. Ta musí být včas odstraněna, aby nezasychala a neklesala ke dnu. Kvašení probíhá velmi rychle, což je způsobeno vyššími teplotami kvasného procesu. Kvašení je ukončeno během dvou až tří dní. [19]

Těchto kvasinek se využívá k výrobě bílých pšeničných piv. V Anglii je používají při výrobě piv typu Ale a speciálních Porterů nebo Stoutů. Porter a Stout jsou tmavá hluboce prokvašená piva. [19]

Ke kvasinkám svrchního kvašení patří i kvasinky lihovarské a pekařské. [19]



Obr. 18 Svrchní kvašení [23]

Svrchní kvašení bylo používáno dříve než spodní, v současnosti se používá jen v Anglii, Irsku, Belgii, severním Německu a části Francie. [24]

Nejčastějšími druhy kvasinek pro svrchní kvašení jsou:

- *Saccharomyces cerevisiae* – typická kvasinka pro svrchní kvašení, nevytváří téměř žádné vločky, na svrchu mladiny tvoří velmi pevnou pěnu. [24]
- German Hefeweizen Yeast – tento kmen kvasinek dodává pivu typickou pšeničnou chuť s náznakem citrusů a meruněk. Piva Hefeweizens jsou lehce chmelená s nízkou hořkostí. Optimální teplota kvašení se pohybuje mezi 19 a 21°C. [24]
- British Ale Yeast – z těchto kvasinek se vyrábějí anglická piva typu Bitter Ale, Pale Ale a Brown. Chuť mají silnou sladovou. Optimální teplota kvašení je 18 až 21°C. [24]
- With Ale Yeast – belgický kmen kvasinek k výrobě piva Wit, které má slabě banánové, koriandrové nebo hřebíčkové aroma. Kvasí při teplotě 19 až 23°C. [24]
- Trappist Ale Yeast – pro belgická piva Ale a Dubbles s ovocnou chutí a švestkovým aroma. Kvasí při 18 až 22°C. [24]
- Dry English Ale Yeast – kmen kvasinek pro výrobu silných hluboce prokvašených piv, s obsahem alkoholu až 10%. Optimální teplota kvašení 18 až 21°C. [24]
- Irish Ale Yeast – pro irská piva s příjemným ovocným podtónem. Teplota kvašení 18 až 20°C. [24]
- Belgian Ale Yeast – univerzální kvasinky pro mnoho druhů belgických piv, jako například Red a belgický Brown Ale. Tato piva mají silně kořeněnou chuť. Teplota kvašení je 20 až 26°C. [24]

3.6.4.2. *Kvasinky pro spodní kvašení*

Kvasinky pro spodní kvašení kvasí dobře při nižších teplotách (5 až 10°C). Podle stupňovitosti piva trvá kvašení 8 až 14 dní. Kvasinky se při kvašení shlukují (vločkují) a klesají ke dnu (sedimentují), tudíž ke konci kvašení je na dně kádě sedlina, která se po stáhnutí piva propláchnou studenou vodou – a tím jsou kvasinky připraveny pro další použití. [19]

Oproti svrchním kvasinkám lépe udržují své charakteristické vlastnosti. [19]

Spodně kvašená piva se začala vařit v první polovině 19. století v Bavorsku, Rakousku a Čechách. V současné době se u nás vyrábí veškerá piva spodním kvašením. Spodně kvašená piva mohou být světlá i tmavá s různou stupňovitostí. [19]



Obr. 19 Spodní kvašení [25]

Nejpoužívanějšími kvasinkami pro spodní kvašení jsou:

- *Saccharomyces carlsbergensis* – nejčastěji používaný druh kvasinek, mohou mít kulovitý i oválný tvar. Dobře prokvašují pivo a dávají mu i dobrou chuť. [24]
- *Saccharomyces pastorianus* – pro svůj růst potřebuje tato kvasinka prostředí s velkým množstvím živin, hlavně cukrů a aminokyselin a teplotu 6 až 12°C. Vytváří pěnu na dně sladiny. Protože zpracovává větší množství cukru, mají piva ostřejší chuť. [24]
- Old Czech Lager Yeast – kvasinky českého typu, používané k výrobě klasických českých ležáků. Teplota kvašení je 8 až 12°C. [24]
- Bock Lager – německý kmen kvasinek, vhodné teploty kvašení jsou 9 až 19°C. Používá se při výrobě piva Bock a Doppelbock. [24]
- Lager Yeast – opět kvasinky německého původu s optimální teplotou kvašení 10 až 14°C. Pivo má vyváženou a čistou chuť. Tento kmen kvasinek se používá ve většině pivovarů v ČR. [24]

4. Metodika laboratorního testování mikrobiální koroze

4.1. Hodnocení rizika MIC a opatření k jejímu omezení

4.1.1. Rozpoznání MIC

Pro zařízení uložená v zemi je důležité složení zeminy a z toho plynoucí její agresivita. Koroze bývá častěji pozorována v místech s vlhkou až bahnitou, popř. jílovitou zeminou, která obsahuje také větší množství organických příměsí. [1]

Při odkrytí nebo otevření zařízení napadených MIC je charakteristický zápach po sulfanu a dalších produktech metabolismu SRB. Místa zasažená MIC jsou často pokryta krustami zplodin, které bývají vyplněny černou páchnoucí mazlavou hmotou, v částech s pokročilou korozí se objevují lesklé důlky, jejichž okolí může být rovněž lesklé nebo korodující. [1]

Významným důkazem existence MIC je zvýšená koncentrace SRB v korozních produktech, v okolní vodě či zemině a rovněž vyšší koncentrace sulfidů a ojediněle i fosfidů. Např. v zemině v okolí potrubí, které nebylo zasaženo MIC, se nacházelo cca 100 sulfátredukujících bakterií na 1 cm³ půdy, zatímco v okolí potrubí poškozeného MIC to bylo 10³ až 10⁵ těchto bakterií. [1]

4.1.2. Prevence vzniku MIC

Je zřejmé, že je lepší, jednodušší a ekonomicky výhodnější předcházet vzniku MIC, nežli řešit její následky.

Pro prevenci je nejdůležitější čistota systému. [3]

Bezprostředně po výrobě jsou zařízení jako potrubí, kotle, zásobníky vody atd. vystaveny styku s neupravenou vodou při hydrostatické zkoušce těsnosti. Je proto nutné buď používat vodu upravenou nebo po zkoušce neupravenou vodou zařízení důkladně vysušit. Další možností je použití biocidů, což jsou látky určené k hubení, tlumení nebo omezení růstu organismů. Jejich používání je dáno legislativou. [3]

Pokud existuje riziko vzniku MIC při provozu, je nutno opět dodržovat čistotu (je-li to možné) a zabránit vzniku nánosů a biofilmu. To lze zajistit například povrchovými úpravami (povlaky), katodickou ochranou nebo opět použitím biocidů. [3]

Dalšími opatřeními pro zabránění vzniku MIC jsou materiálové úpravy jednotlivých komponentů, konstrukční úpravy či zajištění okolního prostředí. Například:

- Nahrazení ocelových a litinových dílů nekorodujícími materiály, jako jsou třeba laminát, PVC, PE apod.
- Vytvoření neagresivního prostředí, což je důležité zejména u trub zakopaných v zemi. Okolí potrubí se zasypává štěrkem nebo pískem bez jílu, tím dochází

k odvodnění a prokysličení zeminy, což je nevhodné prostředí pro vznik SRB. V uzavřených průmyslových systémech je vhodné alkalizování prostředí či použití biocidů.

- Použití katodické ochrany se záporným potenciálem -0.95 V nebo i nižším, s Cu nebo CuSO_4 elektrodou. Zde ovšem nastává riziko vodíkového praskání nebo vzniku puchýřů.
- Použití povrchové úpravy – bariérové povlaky, inhibitory koroze. [3], [6]

4.1.3. Monitorování koroze

Monitorování koroze je nezbytně nutné k tomu, aby mohla být MIC úspěšně potlačována. [3], [6]

Původně monitorování MIC spočívalo v odebrání vzorků vody nebo půdy, zjišťování počtu SRB na jednotku objemu, dále v korozním měření nebo zjišťování korozního úbytku materiálu. Nevýhodou této metody je, že již neumožňuje postihnout příčiny vzniku MIC a korozi zabránit, neboť koroze již probíhá. [3], [6]

Monitoring by měl zjišťovat nejen počet bakterií na povrchu kovu, ale i pozorování biofilmu pomocí světelné nebo elektronové mikroskopie, identifikaci bakterií jak v okolí, tak i v biofilmu, chemickou analýzu biofilmu i korozních produktů, hodnocení případného korozního napadení, měření koroze elektrochemickými metodami, a dále měření kvality vody, vlhkosti půdy, redox potenciálu atd. [3], [6]

Tak lze účinně ovlivnit MIC. [3], [6]

4.2. Laboratorní testování mikrobiální koroze

U materiálu podléhajícímu korozi lze zjišťovat nejen jeho úbytky způsobené korozi, ale i korozní rychlost. Metody monitorující korozi jsou vhodné nejen pro všechny typy oceli, ale i pro slitiny niklu, mědi, titanu a dalších kovů. [18], [26]

Sledování koroze lze uskutečnit následujícími způsoby:

- Podrobit analýze již zkorodovaný materiál po jeho odstranění ze zařízení, což přináší pouze omezený efekt.
- Sledovat korozi průběžně (on-line) pomocí provozních zkoušek – těmito metodami je možné stanovit například náchylnost některých míst k bodové korozi. Tato měření dávají spolehlivé výsledky, neboť zkoušený materiál je vystaven skutečnému koroznímu prostředí. Nevýhodou je dlouhá zkušební doba a problémy spojené s monitorováním – např. umístění vzorků, pravidelnost sledování atd.
- Provést laboratorní zkoušky na malých vzorcích za přesně stanovených podmínek. Jejich výhodou je možnost urychlení korozního děje. Zkoušky jsou normovány, proto lze snadno porovnávat jednotlivé výsledky. [18]

Návrh vhodné metody je určen zejména typem koroze, na níž se monitorování zaměřuje (např. celková koroze, místní poruchy apod.). Dále je nutno brát v potaz i prostředí v místě expozice materiálu, popř. důvod zjišťování koroze. [18], [26]

Zkoušky podle charakteru lze dělit na:

- kumulativní měření ztrát – retrospektivní - poskytuje informace o souhrnných škodách již způsobených korozi, mezi něž patří následující metody:
 - kupony k rozpoznání ztráty hmotnosti,
 - měření elektrického odporu,
 - aktivace tenké vrstvy,
 - metoda označování polí,
 - měření tloušťky ultrazvukem,
 - další nedestruktivní metody (např. radiografie). [18]
- měření míry intenzity procesu koroze - většinou průběžná měření - poskytují informace o rychlosti a intenzitě probíhající koroze. [18]

Další možnost dělení korozních zkoušek:

- Zkoušky expoziční
 - dlouhodobá atmosférická zkouška,
 - zkouška úplným ponorem,
 - zkouška v korozní komoře,
 - zkouška v kondenzační komoře. [14]
- Zkoušky elektrochemické – zkoumají časovou závislost mezi korozním potenciálem a proudem, který prochází povrchem materiálu. Umožňují zjistit korozní rychlost a náchylnost materiálu k určitému typu korozního napadení. Probíhají v prostředí identickém se skutečným korozním prostředím. Měřicím přístrojem je potenciostat, pomocí něhož se zjišťují hodnoty základní veličiny těchto zkoušek, zejména hodnota samovolného elektrochemického potenciálu. To je napětí mezi vzorkem a srovnávací elektrodou. Při průchodu proudu vzorkem dochází právě ke změnám samovolného elektrochemického potenciálu, a díky nim je možné určit rychlost koroze. [15], [14]. Mezi elektrochemické zkoušky patří:
 - potenciodynamická zkouška,
 - potenciostatická zkouška,
 - galvanostatická zkouška,
 - elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS),
 - měření polarizačního odporu a další. [14]

Zkoušky, které budou využity v experimentu:

4.2.1. Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemická impedanční spektroskopie umožňuje stanovit vlastní impedanci korodujícího kovu. Měří se frekvenční závislost impedance – frekvence bývá zpravidla v rozsahu od 1 mHz do 100 kHz. Při vysokých frekvencích je měřena vodivost vzorku, při nízkých polarizační odpor koroze. Tato metoda umožňuje měření i v elektrolytech s nízkou vodivostí a dále měření vzorků vytvářejících pasivační vrstvu s vysokým polarizačním odporem. [18]

4.2.2. Měření elektrochemického šumu

Tato metoda je vhodná zejména pro měření typu a intenzity lokálních korozních jevů, jako například bodové, důlkové či štěrbinové koroze, dále pro zjišťování korozní únavy nebo korozního praskání. Pomocí ostatních metod by toto měření bylo problematické, neboť většina z nich předpokládá, že koroze je ustálený proces. U případů lokální koroze se ale jedná o procesy nestabilní. [18]

V tomto případě měření není nutno aplikovat žádné vnější buzení. Elektrochemický šum je dán odchylkami (fluktuací) signálu elektrochemického potenciálu a korozního proudu, které jsou generovány korodujícím kovem. Každý typ koroze je doprovázen šumem s jinými vlastnostmi – má charakteristické hodnoty amplitud a dalších veličin (šikmost, špičatost). [18]

5. Návrh a stavba testovacího zařízení

5.1. Cíl experimentu

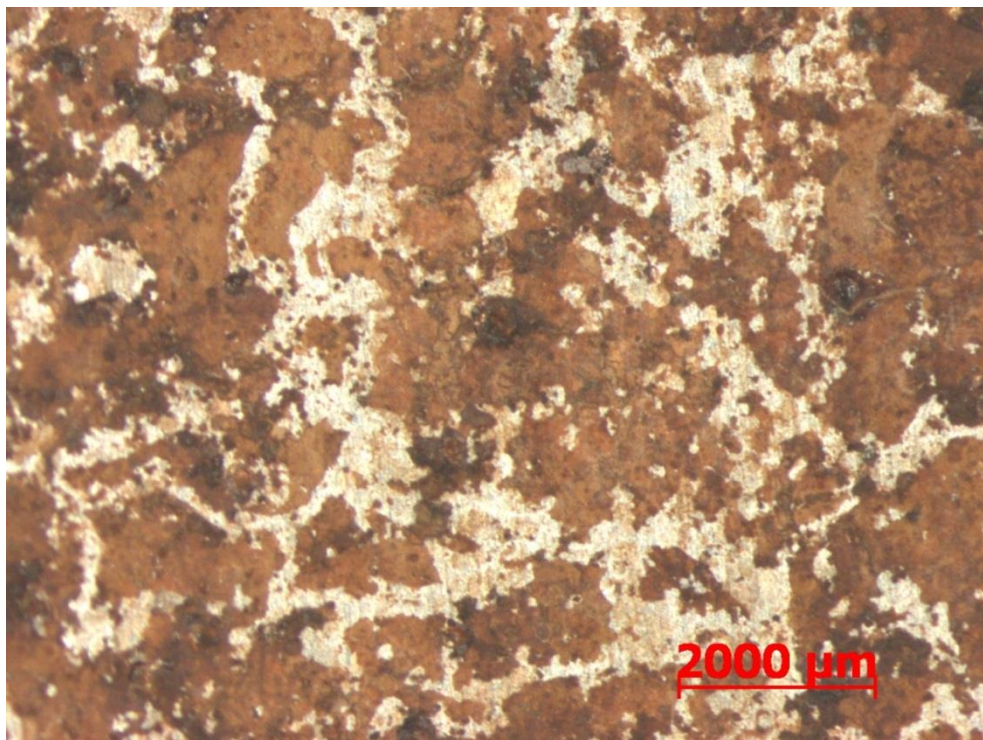
Tento experiment zkoumá účinky mikrobiální koroze na vzorky zkušebních materiálů.

Pro experiment je nutné sestavit zařízení pro kultivaci mikroorganismů a stanovit vhodnou metodu měření korozního napadení.

Experiment vychází z problematiky trubky pivovarského zařízení z oceli AISI 316L, která po velmi krátké době provozu (cca 1 měsíc), vzkazovala známky výrazné bodové koroze (viz obr. 20 a obr. 21). Cílem experimentu je zjistit, zda na tuto korozi mají vliv kvasinky používané v procesu výroby piva.



Obr. 20 Korozní napadení trubky pro pivovarské zařízení z oceli AISI 316L



Obr. 21 Výrazná bodová koroze na vnitřní stěně trubky z oceli AISI 316L pod stereolupou

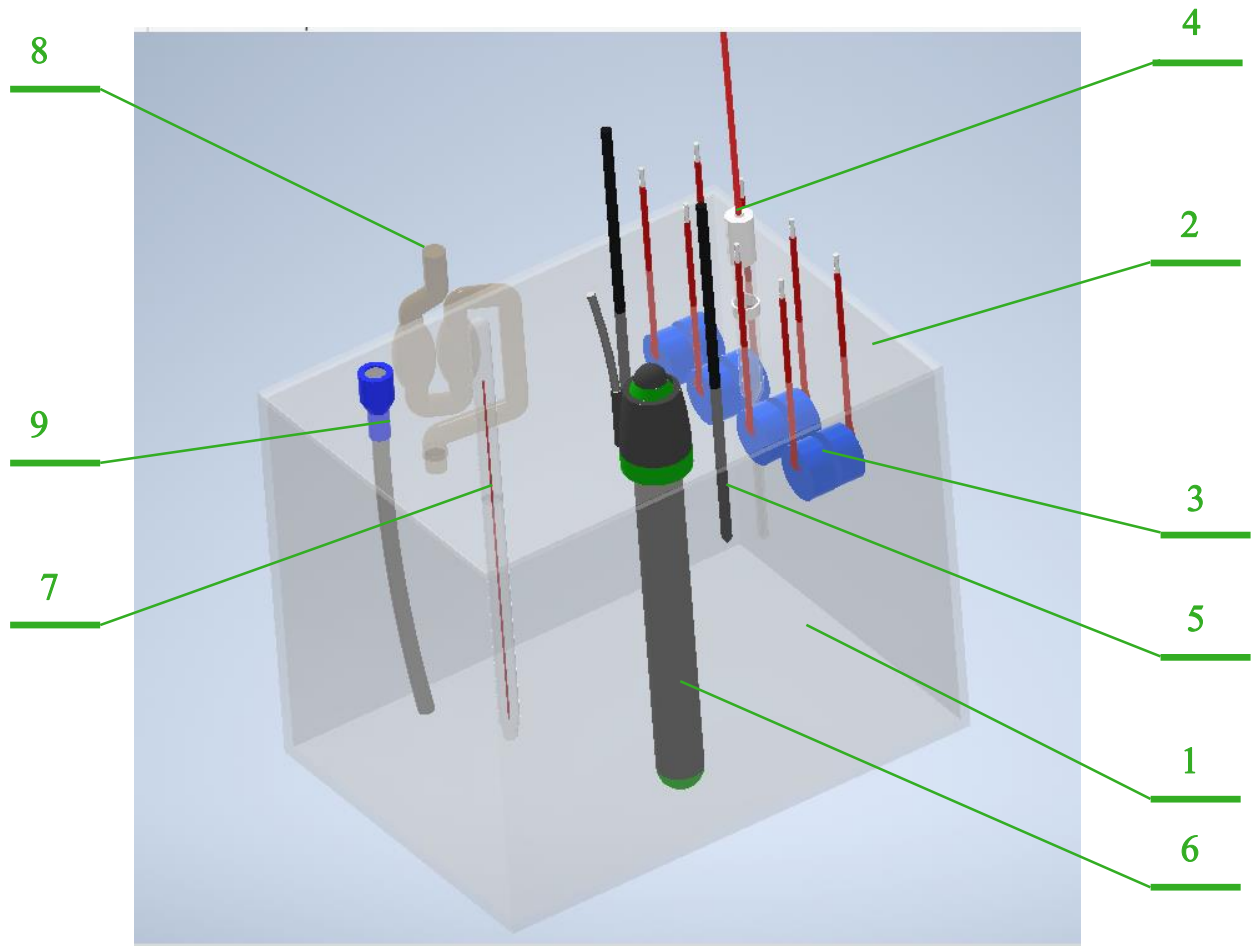
5.2. Testovací zařízení

Pro experiment bylo nutno navrhnout a sestavit zařízení pro kultivaci mikroorganismů a hodnocení korozního napadení vzorků.

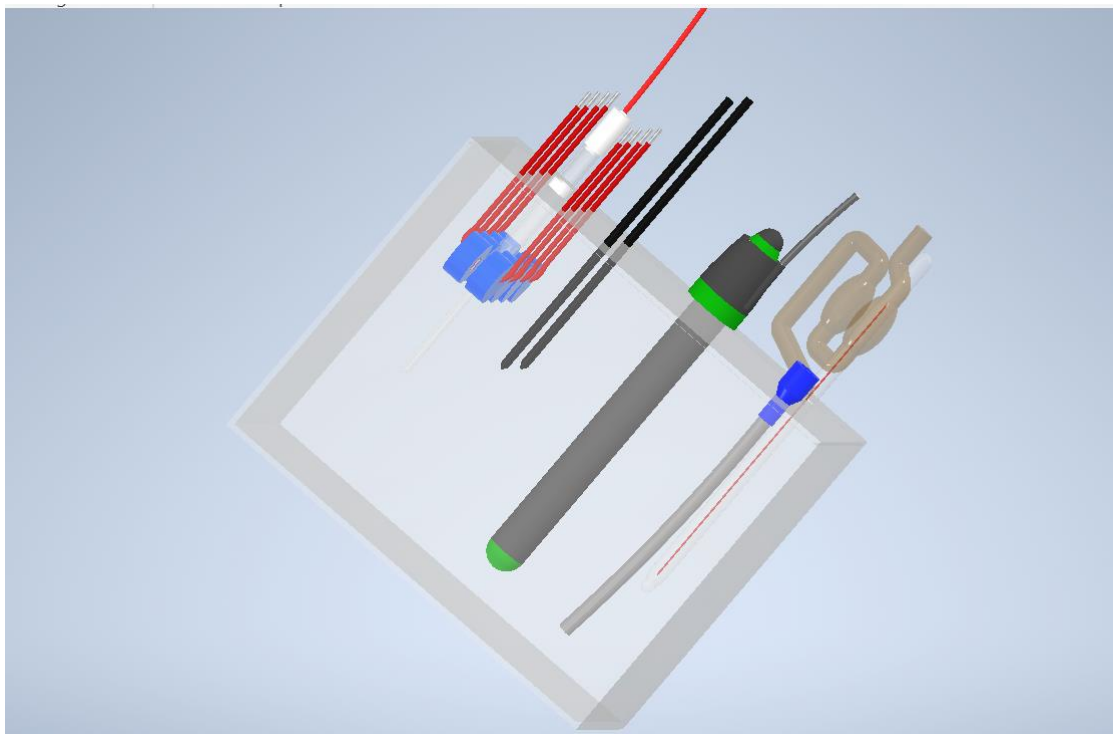
První podmínkou bylo co možná největší zamezení přístupu vzduchu, neboť kvasinky vyžadují anaerobní prostředí.

Základní částí zařízení je skleněná nádrž o rozměrech 250×180×200 mm (viz pozice 1 na obr. 22), která je přikryta plastovým krytem s vyvrtanými otvory pro zavedení dalších komponent (viz pozice 2 na obr. 22). Těmi jsou:

- vzorky materiálu – od každého druhu materiálu 2 kusy (viz pozice 3 na obr. 22),
- kalomelová elektroda (viz pozice 4 na obr. 22),
- dvě grafitové elektrody (viz pozice 5 na obr. 22),
- termostat – jedná se o termostat pro akvaristy, udržuje v nádrži konstantní teplotu 19°C, která vhodná pro množení kvasinek (viz pozice 6 na obr. 22),
- teploměr (viz pozice 7 na obr. 22),
- výfuk pro odvzdušnění (viz pozice 8 na obr. 22),
- hadička pro odběr vzorků, k níž se připojí injekční stříkačka tzv. „žaneta“, kterou jsou vzorky odsávány (viz pozice 9 na obr. 22), a dále viz Obr.23 až 25.



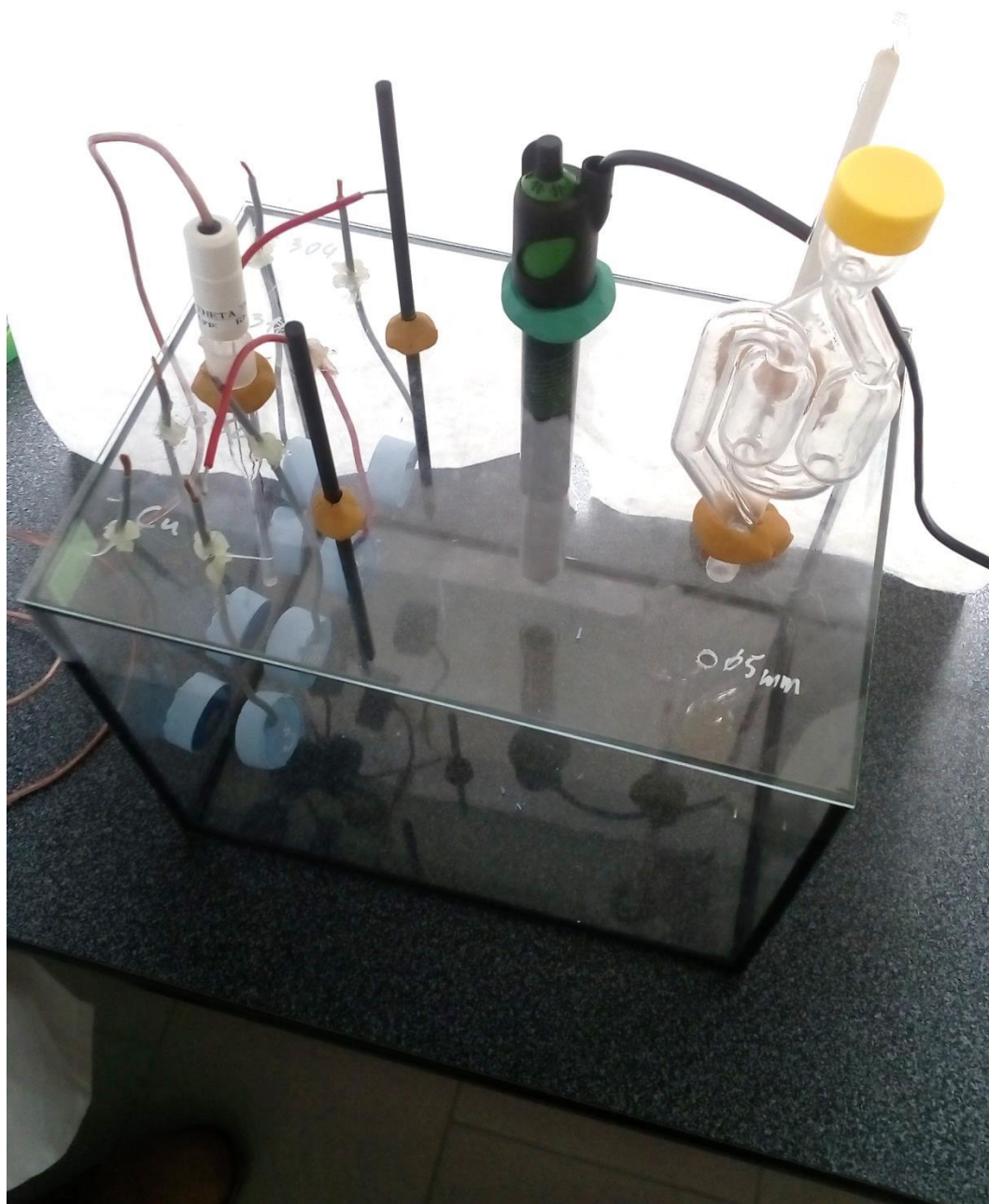
Obr. 22 Model zařízení pro experiment. Vytvořeno v programu Autodesk Inventor Professional 2020



Obr. 23 Jiný pohled na model zařízení pro experiment. Vytvořeno v programu Autodesk Inventor Professional 2020



Obr. 24 Zařízení pro experiment.



Obr. 25 Zařízení pro experiment – pohled shora.

6. Příprava vzorků

6.1. Materiály použité pro experiment

Jako materiály pro experiment byla použita již výše zmíněná ocel AISI 316L, dále oceli AISI 304 a AISI 316 a měď. U těchto materiálů byl po nařezání vzorků prvotně proveden metalografický výbrus, který byl zkoumán pod světelným mikroskopem (viz Obr. 26, Obr. 27, Obr. 28 a Obr. 29).

6.1.1. Ocel AISI 304

Chromniklová austenitická ocel, nejrozšířenější a nejčastěji používaná korozivzdorná ocel na trhu.

Ekvivalentní označení: 1.4301, 17 240, X5CrNi18-10, hovorově nazývaná „potravinářská“.

6.1.1.1. Chemické složení

C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P
max. 0,07	max. 2,0	max. 1,0	17÷20	9÷11,5	max. 0,030	max. 0,045

Tabulka 6 Chemické složení oceli AISI 304 [v hm. %] [29]

6.1.1.2. Základní vlastnosti

- dobře svařitelná (díky nízkému obsahu uhlíku), ale v oblasti svaru náchylná k mezikrystalické korozi,
- velmi dobrá tažnost za studena, dobře se ohýbá a ohraňuje, při tváření se může zpevňovat,
- velmi dobře leštitelná,
- odolává teplotám do 300÷350°C,
- špatná obrobitelnost, obrábět se dá za použití ostře nabroušených nástrojů,
- odolná vůči vodě, vodní páře, vlhkosti vzduchu, jedlým kyselinám a slabým organickým i anorganickým kyselinám,
- odolává povětrnostním vlivům (mimo přímořských oblastí nebo mimo prostředí, kde je vyšší koncentrace agresivních chemických látek),
- nekalitelná,
- nemagnetická (pouze u silnějších profilů může být zbytkový magnetismus). [28], [29]

6.1.1.3. *Odolnost proti korozi*

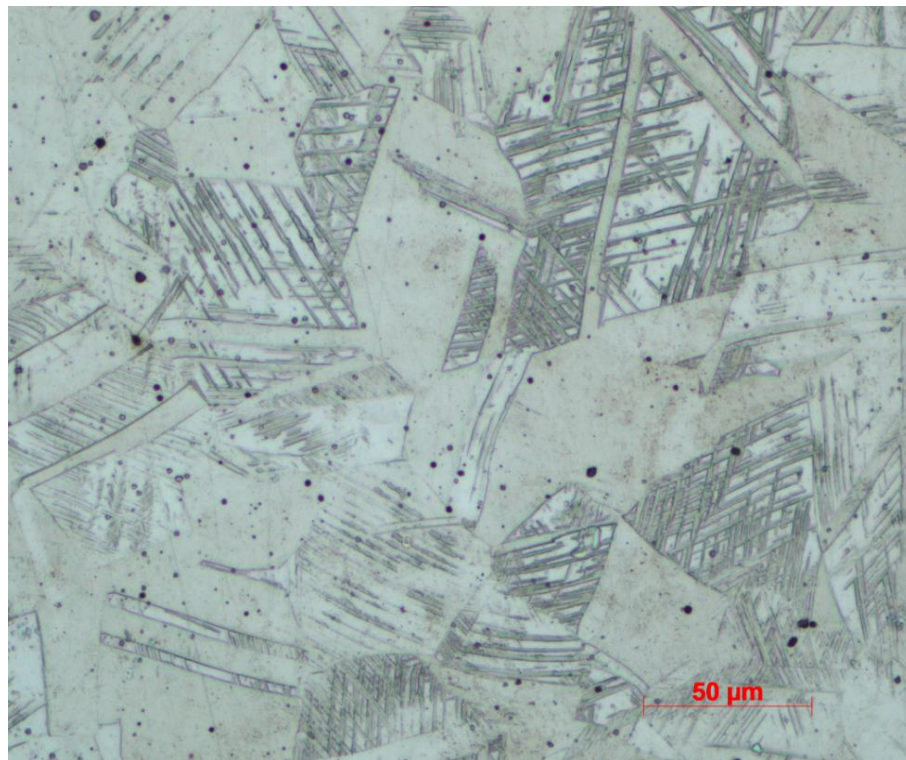
Odolnost proti plošné korozi: odolává kyselině dusičné, slabším roztokům organických kyselin. Odolnost proti plošné korozi lze zvýšit leštěním. Tvářením za studena se odolnost proti korozi mírně snižuje. [29]

Odolnost proti mezikrystalické korozi: při aplikaci svaru v silném korozním prostředí je nutné přežít celou součást s následným ochlazením na vzduchu. [29]

6.1.1.4. *Použití*

Má široké spektrum použití. Používá se v potravinářském průmyslu, chemickém průmyslu (vhodná pro veškerá chemická zařízení včetně tlakových nádob), mlékárenském průmyslu, pivovarnickém průmyslu, ve vinařském průmyslu i ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu. [29]

Má velký význam i v architektuře a designu. Používá se rovněž pro konstrukce motorových vozidel, pro předměty a zařízení domácnosti, zdravotnická zařízení a nástroje (včetně chirurgických), výrobu uměleckých předmětů a šperků, výrobu kuchyňských spotřebičů a vybavení, pro součásti výčepních zařízení. [28], [29]



Obr. 26 Vzorek oceli AISI 304, zvětšeno 500 \times , leptáno 150 s v roztoku 1 ml HCl, 9 ml 4% picralu a 10 ml 5% nitalu

6.1.2. Ocel AISI 316

Chromniklmolybdenová austenitická korozivzdorná ocel. Ekvivalentní označení: 1.4401, 17 346, X5CrNiMo17-12-2.

6.1.2.1. Chemické složení

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S
max. 0,07	max. 2,00	max. 1,00	16,5÷18,5	10,5÷13,5	2,00÷2,50	max. 0,045	max. 0,030

Tabulka 7 Chemické složení oceli AISI 316 [v hm. %] [30]

6.1.2.2. Základní vlastnosti

- chováním při svařování podobná oceli AISI 304, svařitelnost zaručena, k vyloučení mezikrystalické koroze se doporučuje po svařování provést rozpouštěcí žihání,
- vysoká odolnost proti kyslíku, dokonce i v oblasti svaru,
- špatná obrobitelnost, stejně jako u oceli AISI 304,
- stabilní do teploty 650°C. [28], [30]

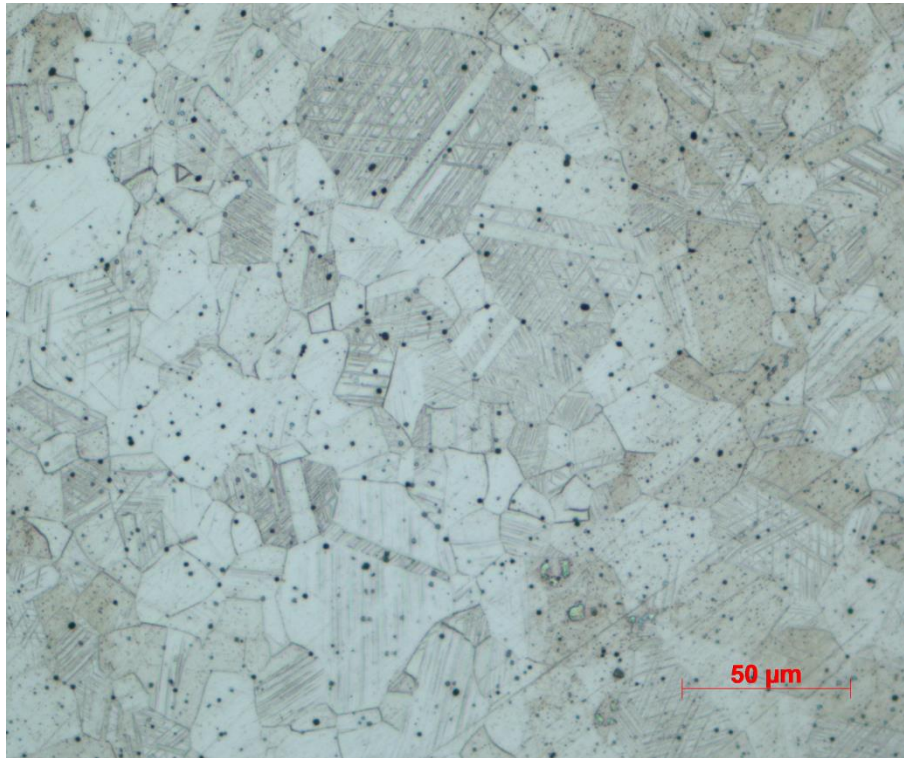
6.1.2.3. Odolnost proti korozi

Odolnost proti plošné korozi: má zvýšenou schopnost pasivace i vyšší odolnost proti korozi v aktivním stavu, odolává kyselině sírové, fosforečné a dalším anorganickým kyselinám i agresivním prostředím.

Odolnost proti mezikrystalové korozi: při aplikaci svaru v silnějším korozním prostředí nutno po svaření přezíhat celou svařovanou součást, spoje z plechů do tloušťky 6 mm musí vyhovovat zkoušce podle ČSN ve stavu po svaření bez dalšího zcitlivění. [30]

6.1.2.4. Použití

Používá se pro zařízení v chemickém, farmaceutickém, textilním a potravinářském průmyslu, a to pro zařízení běžná i pro tlakové nádoby. Používá se tehdy, požaduje-li se zvýšená korozní odolnost v aktivním stavu, nebo jestliže se v korozním prostředí vyskytují ionty halogenních prvků. Vhodná je zejména pro prostředí, kde nehrozí nebezpečí mezikrystalové koroze v průběhu dlouhodobé expozice. Další možnost použití pro energetická zařízení (do teploty 650°C). [28], [30]



Obr. 27 Vzorek oceli AISI 316, zvětšeno 500 \times , leptáno 90 s v roztoku 1 ml HCl, 9 ml 4% picralu a 10 ml 5% nitalu

6.1.3. Ocel AISI 316 L

Chromniklmolybdenová austenitická korozivzdorná a kyselinovzdorná ocel s nízkým obsahem uhlíku. [31]

Ekvivalentní označení: 1.4404, 17 349, X2CrNiMo17-12-2/ X2CrNiMo17-13-2.

6.1.3.1. Chemické složení

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S
max. 0,03	max. 2,00	max. 1,00	16,5÷18,5	11÷14	2,00÷2,50	max. 0,045	max. 0,030

Tabulka 8 Chemické složení oceli AISI 316L [v hm. %] [31]

6.1.3.2. Základní vlastnosti

- vysoce odolná proti koncentrovaným kyselinám organickým i anorganickým, při nižší koncentraci a střední úrovni teplot,
- má výrazně zvýšenou odolnost proti všem typům koroze, ale v roztocích chlóru má mírný sklon k důlkové korozi,
- velmi dobře svařitelná, po svařování si zachovává svou vysokou odolnost proti mezikrystalové korozi,

- lešitelná,
- velice dobré mechanické vlastnosti při lisování, ohýbání a tažení,
- lepší obrobiteľnosť než u AISI 316. [28], [31]

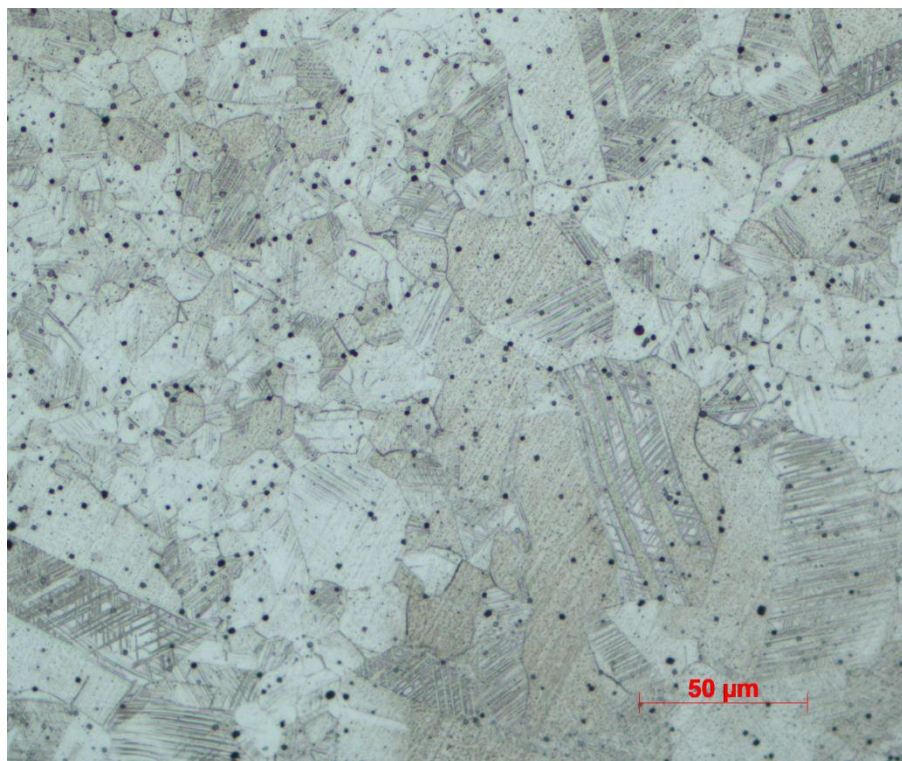
6.1.3.3. Odolnosť proti korozi

Odolnosť proti plošnej korozi: Po rozpoušťacím žihání odoláva radě agresivních činidel, zejména kyselině sírové a fosforečné (co se týká plošné koroze, je zcela srovnatelná s ocelí AISI 316, ale je méně náchylná k nožové korozi). [31]

Odolnosť proti mezikrystalové korozi: je zaručena podle ČSN 03 8169. Při delším setrvání v silně agresivních prostředích nelze nad teplotou 450°C mezikrystalové napadení vyloučit. [31]

6.1.3.4. Použití

Pro tlakové nádoby v chemickém, farmaceutickém, textilním a potravinářském průmyslu, zejména tam, kde se vyžaduje zvýšená odolnosť proti neoxidujícím kyselinám. Pro svařované díly, které mají odolávat mezikrystalové korozi a nelze je po svaření žihat. Vhodná na součásti, které se mají leštit na vysoký lesk. Dále vhodná v zařízeních pro styk s mořskou vodou, pro výrobu bazénových doplňků a technologií. [31]



Obr. 28 Vzorek oceli AISI 316L, zvětšeno 500×, leptáno 90 s v roztoku 1 ml HCl, 9 ml 4% picralu a 10 ml 5% nitalu

6.1.4. Měď

Měď (a také její slitiny) patří k nejuniverzálnějším technickým kovům. Kombinace vlastností mědi ji činí vhodným materiálem pro široké použití.

Měď tvářená pro všeobecné účely (dle bývalé normy ČSN 42 3000) má čistotu 99,95 %, nebo (dle ČSN 42 3004) 99,75 %.

6.1.4.1. Základní vlastnosti

- vysoká elektrická vodivost – po stříbře největší ze všech kovů, klesá s množstvím nečistot (zejména P, S)
- vysoká tepelná vodivost,
- výborné kluzné vlastnosti,
- velmi dobrá tvárnost,
- špatná slévatelnost čisté mědi,
- dobrá svařitelnost. [32]

6.1.4.2. Odolnost proti korozi

Měď má dobrou korozní odolnost proti elektrochemické korozi, neboť její elektrochemický potenciál je kladný (+0,34 V). Je rovněž odolná proti atmosférické korozi – pasivuje, pokrývá se vrstvou měděnky ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$). Odolává působení roztoků kyselin, které nejsou oxidačního charakteru (např. HCl, HF) a nejsou provzdušněny. Nepříznivě na ni působí volný chlór, amoniak a sirné sloučeniny. Měď je náchylná k vodíkové nemoci tehdy, obsahuje-li více než 0,03 % kyslíku. [33]

6.1.4.3. Použití

Kromě elektrotechnického průmyslu a klempířství (střechy, okapy) se měď velmi často využívá pro zařízení v chemickém a potravinářském průmyslu. [33]



Obr. 29 Vzorek mědi, zvětšeno 500 \times , leptáno 40 s v roztoku 30 ml HCl, 10 g FeCl₃ a 120 ml etanolu

6.2. Vzorky pro testování

Jednotlivé vzorky byly nařezány z tyčového materiálu kruhového průřezu následujících rozměrů:

Materiál	Průměr tyče[mm]	Průřez [mm ²]
měď	10	78,54
AISI 304	10	78,54
AISI 316	10	78,54
AISI 316L	8	50,27

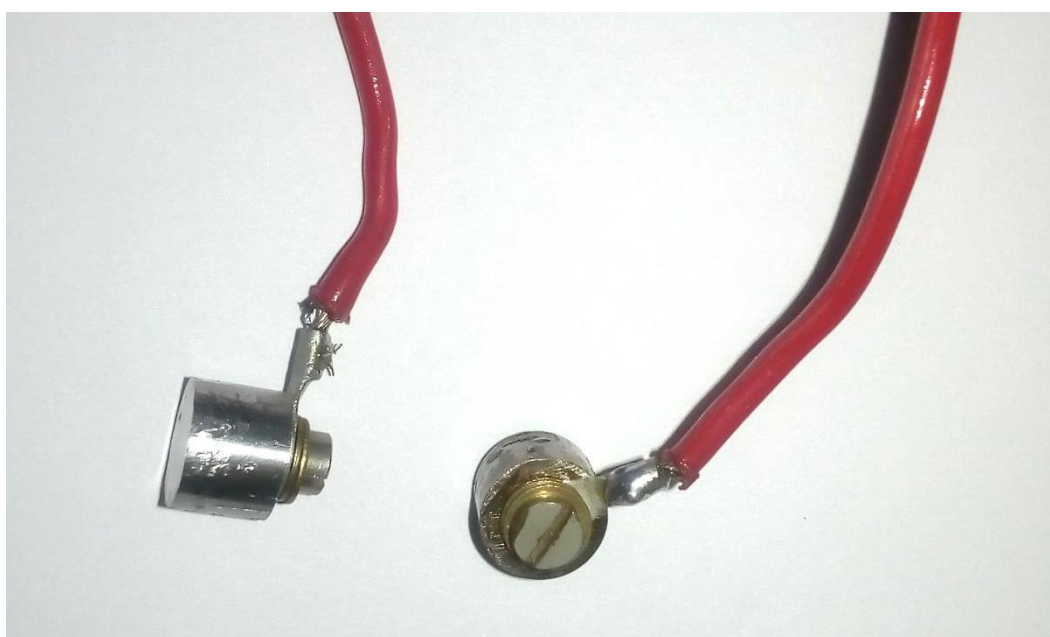
Tabulka 9 Rozměry polotovarů pro přípravu vzorků

Na vzorky bylo nutné připevnit kabely, aby se vzorky mohly umístit do testovacího zařízení a rovněž připojit k potenciostatu.

Původní návrh byl kabely ke vzorkům připájet. To se zdařilo pouze u mědi (viz obr. 30). Ke vzorkům z korozi-vzdorné oceli pájka nepřilnula, proto do nich byl vyvrtán otvor a v něm vyroben závit M2. Kabely byly k těmto vzorkům připevněny šroubem procházejícím skrz očko drátu (viz obr. 31).



Obr. 30 Kabel připojený pájením cínovou pájkou ke vzorku z mědi



Obr. 31 Kabely připevněné šroubem ke vzorkům z korozivzdorné oceli

Poté byly vzorky za studena zalaty do hmoty Dentacryl (methylmetakrylátová pryskyřice) – viz obr. 32, čímž byl vymezen povrch, který bude exponován v korozním prostředí. Tím lze snadno určit velikost zkoumané plochy a zjistit míru korozního napadení.

Po zalití vzorků byla jejich čelní kruhová plocha postupně přebroušena brusnými papíry o různých drsnostech – počínaje 80, konče 600. Tato povrchová úprava je dostačující pro korozní zkoušky. [34]



Obr. 32. Vzorek zalitý do hmoty Dentacryl s vybroušenou kruhovou plochou

6.3. Příprava korozního prostředí

Jako prostředí pro vznik mikrobiální koroze byly zvoleny kvasinky SafAle US-05. Jsou to kvasnice anglického kmene určené pro svrchní kvašení. Užívají se pro americká piva typu Ale's, jsou zřejmě nejoblíbenějšími kvasnicemi pro výrobu piv typu India Pale Ale.

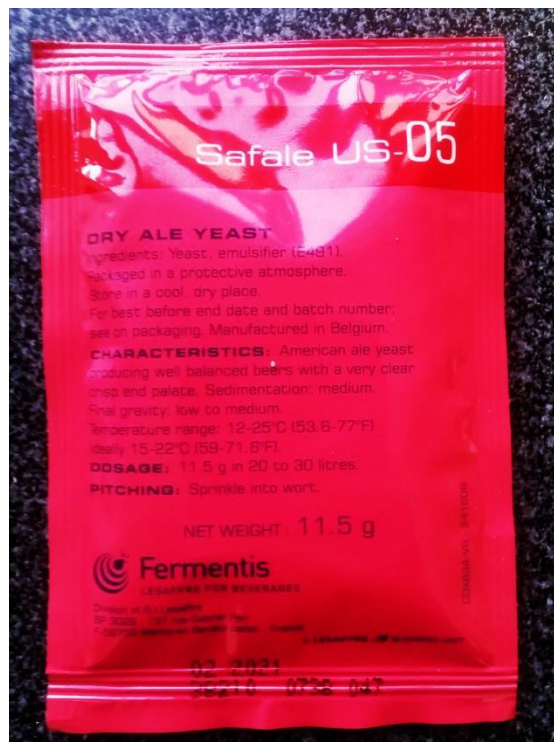
Mají nízkou až střední sedimentaci a vysoké prokvašení. Teplota kvašení je 16°C až 22°C.

Jsou dodávány jako sušené aktivní kvasinky.

Sušené pivovarské kvasinky obsahují méně než 7 % vody. Při výrobě se velmi dbá na čistotu, aby nebyly kontaminovány jinými kvasinkami nebo bakteriemi. Sušené kvasnice se skladují při teplotě 4°C až 8°C. Jejich největší výhodou oproti tekutým nebo lisovaným kvasnicím je nízké nebezpečí kontaminace mladiny nebo piva, stabilita a stálá kvalita. Při použití kvalitních sušených kvasnic je zaručeno spolehlivé kvašení. [35]

Proto byly zvoleny pro tento experiment.

Obr. 33 Balení sušených pivovarských kvasnic SafAle US-05





Obr. 34 Sušené pivovarské kvasnice (pro porovnání velikosti jsou na čtverečkováném papíře o rozměru čtverečků 5 × 5 mm)

S kvasinkami SafAle US-05 proběhly dva experimenty.

První probíhal v prostředí vytvořeném z 5 litrů demi vody, ve které bylo rozpuštěno 650 g dextrózy, která byla výživou kvasinek, a přidáno cca polovina balení kvasinek (hmotnost celého balení je 11,5 g).

Prostředí pro druhý experiment bylo tvořeno opět 5 litry vody, výživu pro kvasinky představovalo 0,8 litru pivního koncentrátu zn. Better Brew, a byly dodány zbývající kvasinky z balení.

Kvašení probíhalo při 19°C.

Obr. 35 Balení pivního koncentrátu zn. Better Brew [36]



6.4. Zařízení pro zjištění korozního napadení

Průběh koroze byl měřen na potenciostatu SP-150 od společnosti Bio Logic (viz Obr. 36). Je to univerzální potenciostat použitelný v mnoha oblastech elektrochemie, umožňuje měření celé řady elektrochemických technik pro sledování koroze (stejnoseměrných i šumových), stanovení mechanismu korozního napadení a je na něm možné realizovat rychlé korozní zkoušky. [11], [38]

Výsledky měření jsou vyhodnocovány v programu EClab.



Obr. 36 Potenciostat SP-150 [37]

6.5. Metody měření

Ke zjišťování korozního napadení byla prováděna Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) a měření elektrochemického šumu.

6.5.1. Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie je velmi citlivou experimentální metodou, která umožňuje stanovit elektrické parametry elektrochemického systému. Tímto systémem může být kov v korozním prostředí. [39], [40]

Elektrochemický systém je rušen periodickým signálem sinusového tvaru s malou amplitudou, poté je měřena impedance Z v závislosti na frekvenci f . [39], [40]

Frekvence budícího signálu mohou mít široký rozsah, od 10^{-6} až po 10^6 Hz, což je výhodné při měření dějů s odlišnou kinetikou – lze tak stanovit nejen charakter rychlých elektrodových dějů jako je například přenos náboje, ale i dějů pomalých, kterými mohou být kupříkladu difuzní děje. [39], [40]

Impedance bývá nazývána jako „zobecněný odpor“. Je to jedna ze základních vlastností, která je nutná pro analýzu střídavého elektrického obvodu. [39], [40]

V elektrotechnice jsou definovány tři základní složky popisující chování systému vystaveného účinkům střídavého elektrického pole:

- ohmický odpor – označuje se R,
- kapacitance – označuje se C, způsobuje v obvodech fázový posuv mezi proudem a napětím (napětí se zpožďuje za proudem),
- indukance – označuje se L, způsobuje v obvodech fázový posuv mezi proudem a napětím (napětí předchází proud). [39], [40]

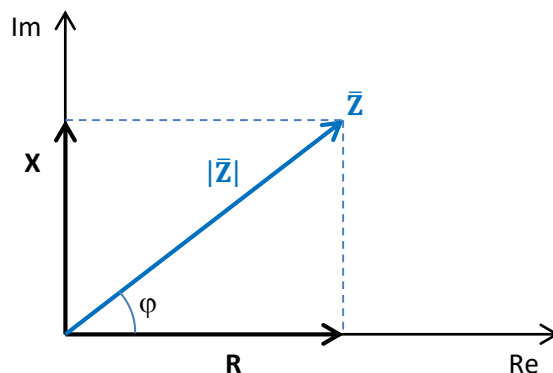
Účinek ohmického odporu se projevuje velikostí amplitudy odpovědi systému na vstupní budící signál. Kapacitance a indukance (souhrnně nazývány jako reaktance – označuje se X) způsobují fázový posuv odpovědi vzhledem k budícímu signálu. [39], [40]

Impedance je komplexní veličina – má složku reálnou a imaginární. Značí se jako vektor \bar{Z} , jednotkou jsou ohmy $[\Omega]$. [39], [40]

$$\bar{Z} = \frac{\bar{U}}{\bar{I}} \quad (4),$$

kde: \bar{U} ... napětí [V]

\bar{I} ... proud [A], napětí a proud jsou fázory. [40]



Obr. 37 Zobrazení impedance v komplexní rovině [40]

$$\bar{Z} = R + jX = \bar{Z} \cos \varphi + j\bar{Z} \sin \varphi \quad (5)$$

$$\bar{Z} = |\bar{Z}|e^{j\varphi} \quad (6),$$

kde φ ... fázový posuv

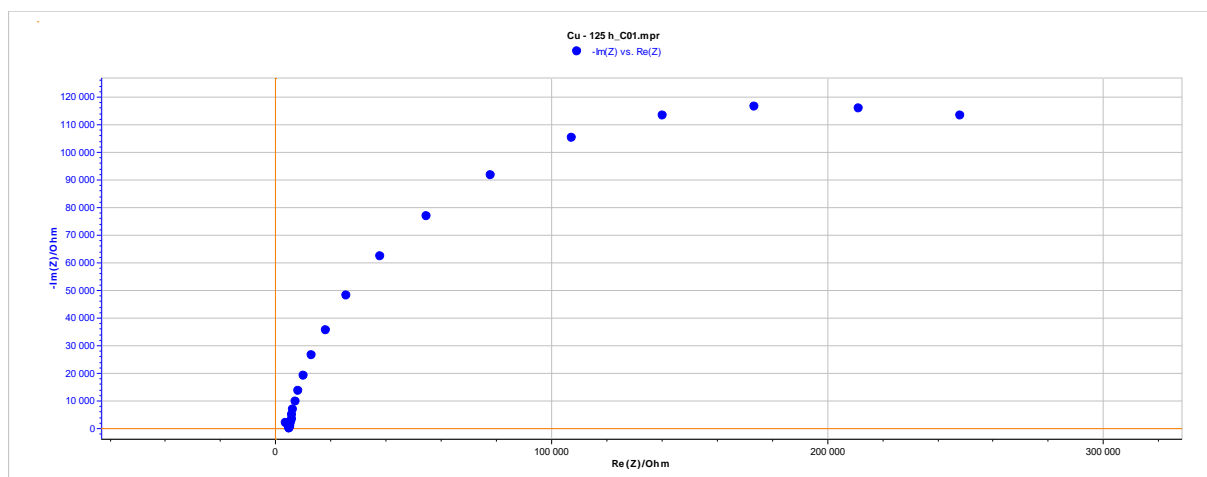
Absolutní hodnota impedance (velikost vektoru):

$$|\bar{Z}| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (7) \quad [40]$$

Je nutné, aby byla zvolena taková amplituda, při níž je odezva systému lineární – tudíž aby nedocházelo k nevratným změnám na povrchu zkoumaného materiálu. To představuje kompromis mezi použitím vysoké amplitudy, která minimalizuje šum v impedanční odezvě, a použitím malé amplitudy, díky níž lze potlačit nelineární odezvu. [39]

Výsledkem měření je impedanční spektrum. Zpravidla se užívá dvou grafů impedančního spektra: Nyquistův diagram, který je zobrazený v komplexní rovině nebo Bodeho diagram v semilogaritmických souřadnicích. [39]

Nyquistův diagram je grafem závislosti imaginární složky impedance na složce reálné, Bodeho diagram představuje graf závislosti absolutní hodnoty impedance na frekvenci. [39]

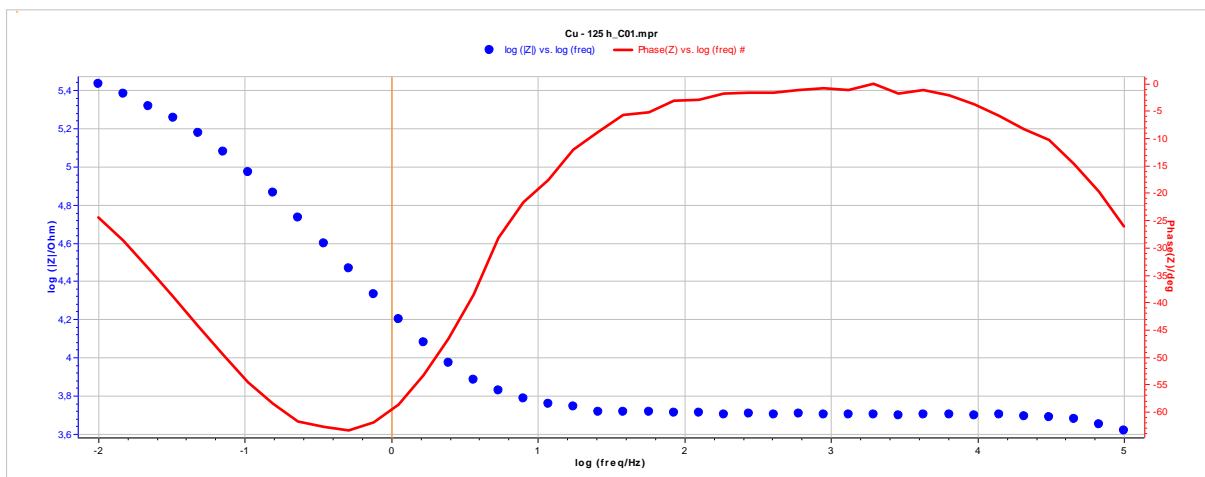


Obr. 38 Ukázka Nyquistova diagramu (zpracováno v programu EC-Lab)

Jak bylo uvedeno výše, v Nyquistově diagramu se na osu x vynášejí hodnoty reálné složky impedance, na osu y hodnoty imaginární složky impedance. Není na něm uvedena informace o frekvenci. [42]

Body, které vzniknou vynesemím jednotlivých složek impedance, tvoří půlkruh (v případě Obr. 38 pouze část půlkruhu – což platí i pro ostatní měření tohoto experimentu). Změna vodivosti způsobuje posun půlkruhu ve směru osy x. Změna kapacity se projeví změnou rozložení bodů po půlkružnici a změna odporu mění průměr půlkružnice. [42]

V Nyquistově diagramu je možné porovnávat korozní odolnost materiálů. Platí, že čím je větší průměr půlkružnice, tím je větší odpor k přenosu náboje a tudíž můžeme očekávat i vyšší korozní odolnost materiálu. [42]



Obr. 39 Ukázka Bodeho diagramu (zpracováno v programu EC-Lab)

Elektrické vlastnosti systému se stanoví aproximací neboli fitováním pomocí modelu ekvivalentního obvodu. Prvky v tomto obvodu jsou ohmický odpor, kapacitance a induktance. [39]

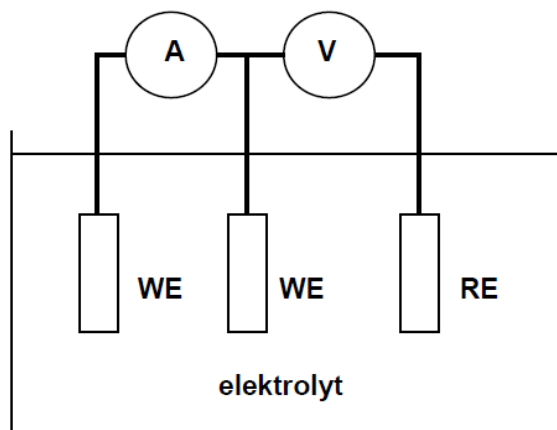
Jednoduchou korozní reakci modeluje zjednodušený Randlesův obvod, kde je simulován odpor elektrolytu sériově zapojen s paralelním zapojením odporu přenosu náboje a kapacitou elektrického rozhraní mezi kovem a elektrolytem. [39]

6.5.2. Měření elektrochemického šumu

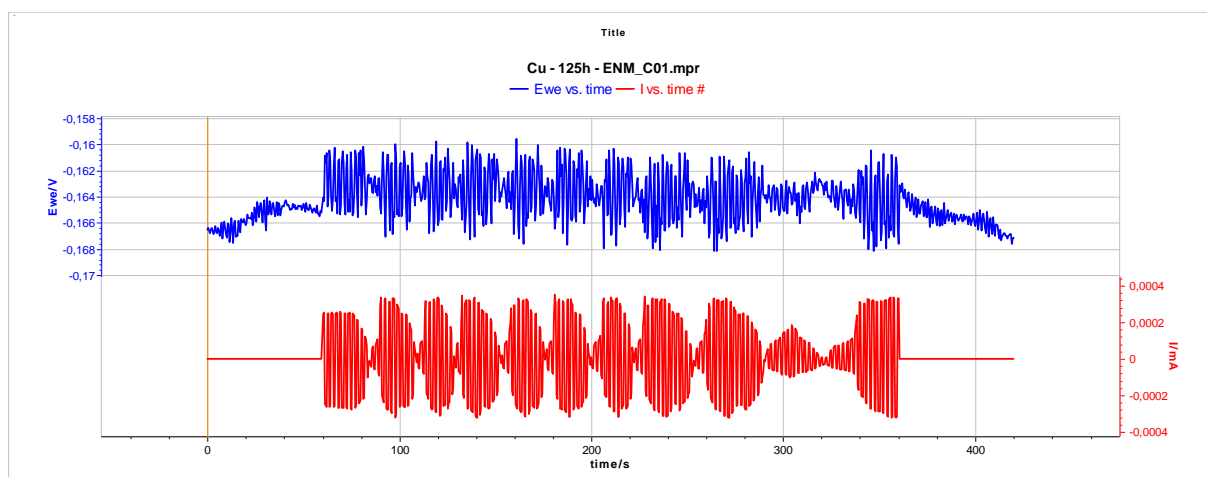
Elektrochemický šum lze chápat jako nepravidelné změny signálu elektrochemického potenciálu a korozního proudu, který je generován korodujícím kovem. Tento korozní proud ukazuje přímo na rychlost korozních reakcí. [41]

Charakter elektrochemického šumu je dán typem koroze. [41]

Potenciostat byl zapojen v uspořádání WE – WE – RE, kde WE je pracovní elektroda vyrobená z měřeného kovu a RE je referenční kalomelová elektroda. Pracovní elektrody jsou symetrické – stejně velké (viz Obr. 40). Takové zapojení umožňuje současné měření šumu potenciálu a korozního proudu. Je vhodné ke sledování koroze za provozu nebo při studiu speciálních případů koroze (např. sledování korozních únavových trhlin nebo náchylnosti ke koroznímu praskání). [41]



Obr. 40 Zapojení elektrod potenciostatu [41]



Obr. 41 Ukázka grafu při měření elektrochemického šumu (zpracováno v programu EC-Lab). Modré křivky zobrazují šum potenciálu v závislosti na čase, červené korozního proudu na čase

7. Korozní testování a vyhodnocení

Experiment probíhal ve dvou fázích, každá trvala 168 hodin (1 týden).

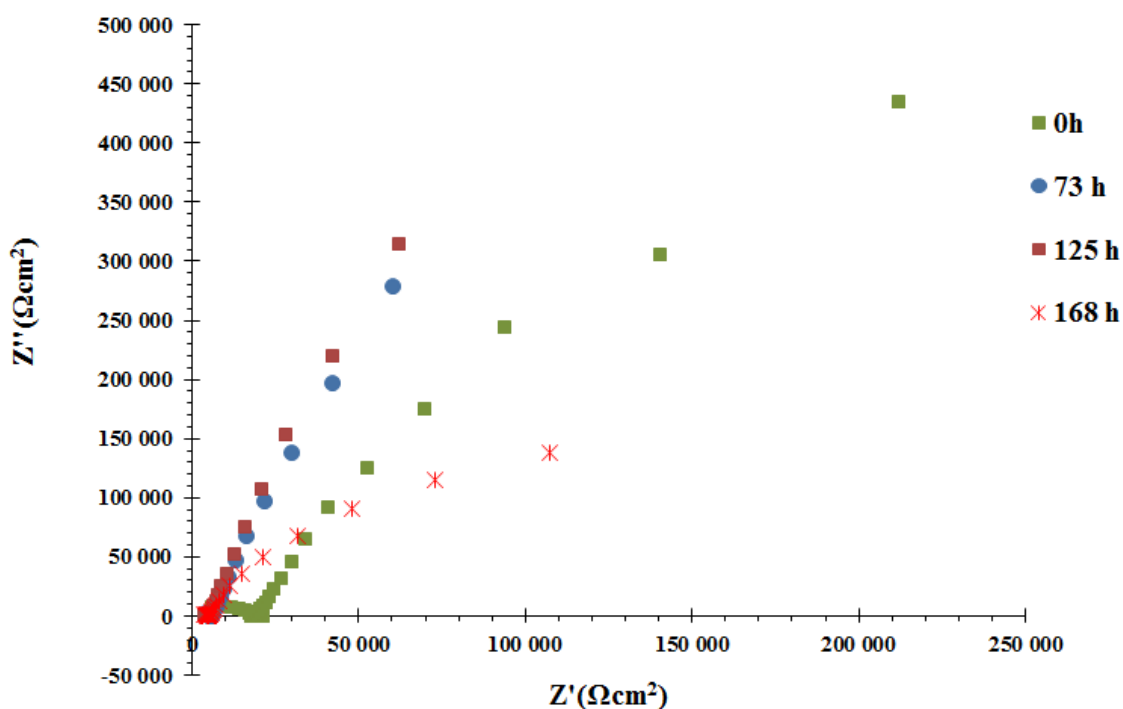
V první části byly hodnoty na vzorcích měřeny přibližně obden, tzn. v čase 0 hodin, 73 hodin, 125 hodin a 168 hodin, celkem tedy 4 měření. V druhé části byly vzorky podrobeny dennímu měření (s výjimkou víkendu), což bylo v čase 0 hodin, 21 hodin, 49 hodin, 77 hodin, 96 hodin a 168 hodin, celkem 6 měření.

U všech měření bylo prováděno jak měření pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie, tak i zjišťování elektrochemického šumu.

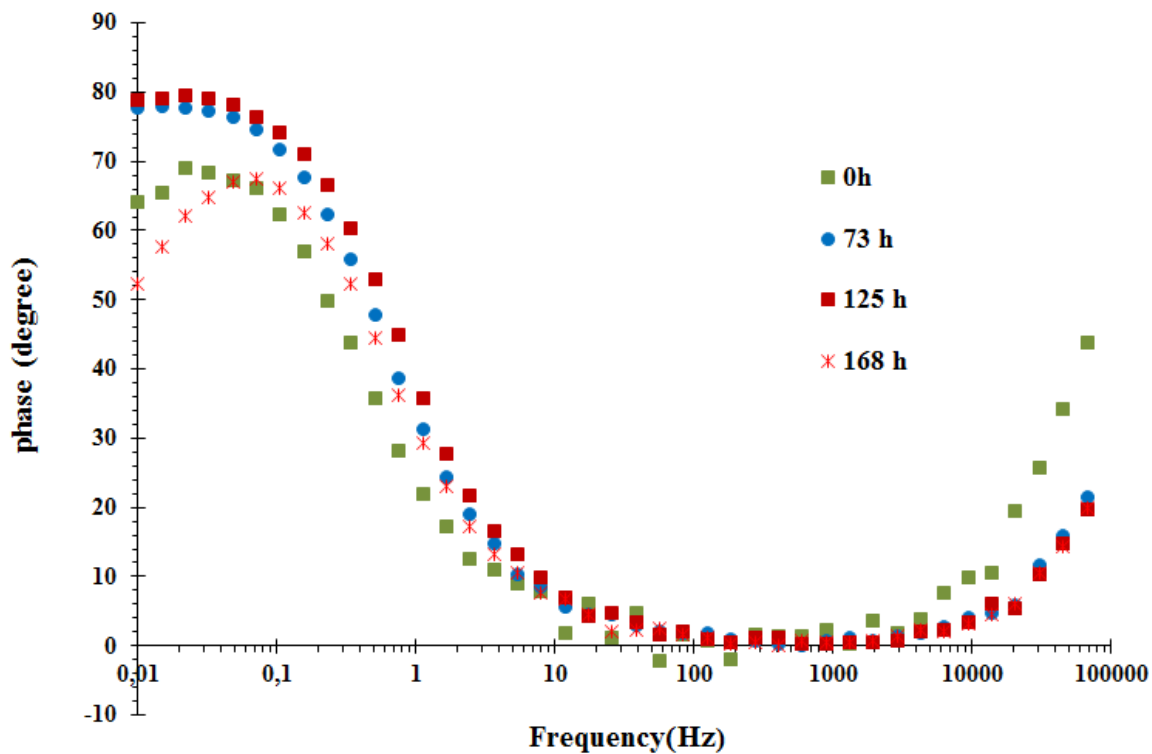
Pro vyhodnocení výsledků měření bude využívána především metoda EIS, ukazatele korozní odolnosti budou odečítány z Nyquistova diagramu.

7.1. Výsledky měření EIS – první část experimentu

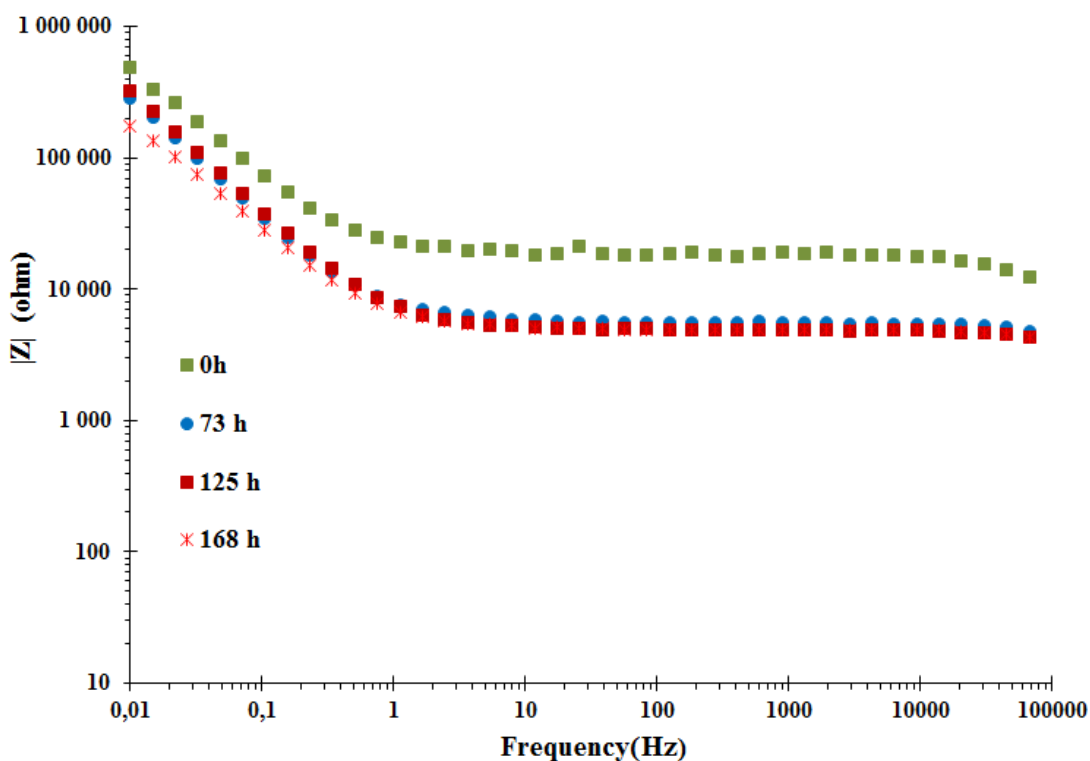
7.1.1. Ocel AISI 304



Obr. 42 Nyquistův diagram pro ocel AISI 304 – první experiment

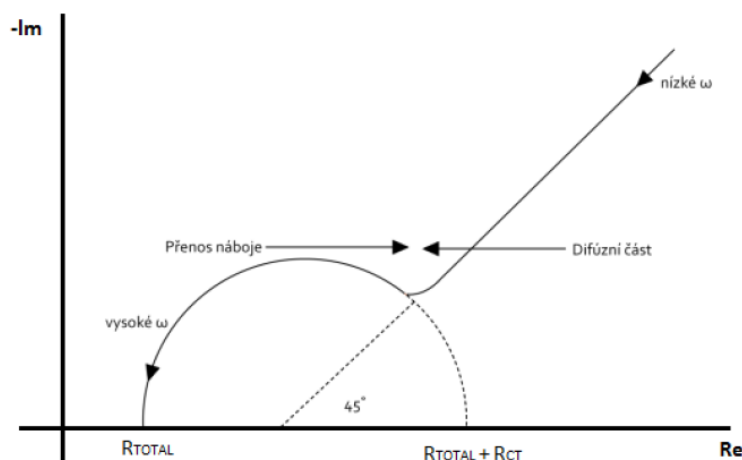


Obr. 43 Bodeho diagram pro ocel AISI 304, závislost fázového posunu na frekvenci – první experiment



Obr. 44 Bodeho diagram pro ocel AISI 304, závislost impedance na frekvenci – první experiment

V čase 0 hodin je viditelný průběh grafu po malé půlkružnici, na níž navazuje půlkružnice další, jejíž spodní část lze nahradit přímkou. To odpovídá situaci na *Obr. 45*:



Obr. 45 Nyquistův diagram, složený ze dvou částí [42]

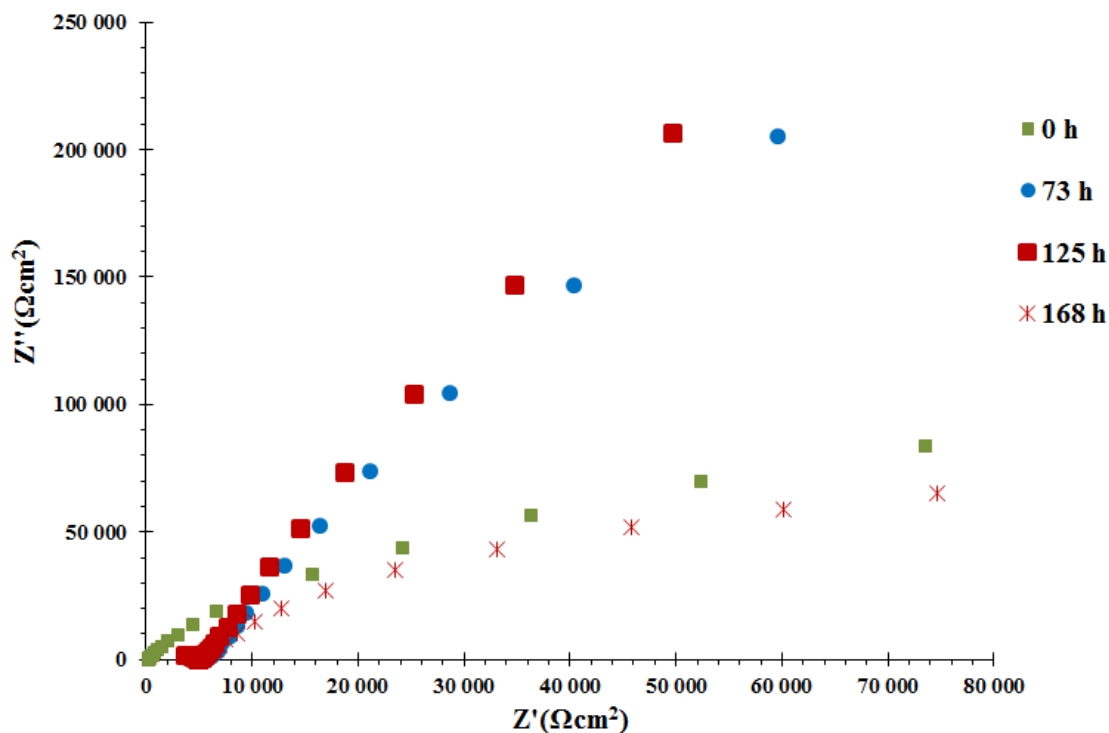
Toto rozložení znamená, že v půlkruhové části docházelo především k přenosu elektrického náboje přes dvojvrstvu, která vzniká v okolí elektrody (v našem případě vzorku) a je tvořena ionty. Na jedné straně jsou to ionty kladně nabitě, na druhé nabitě záporně. Náboje přecházejí přes dvojvrstvu, avšak tento přechod je zpomalován výměnou elektronů mezi ionty a elektrodou. Tato část diagramu je pozorovatelná na vyšších frekvencích. [42]

Přímková část je pozorovatelná na nižších frekvencích a ukazuje na možnost difúzních pochodů. [42]

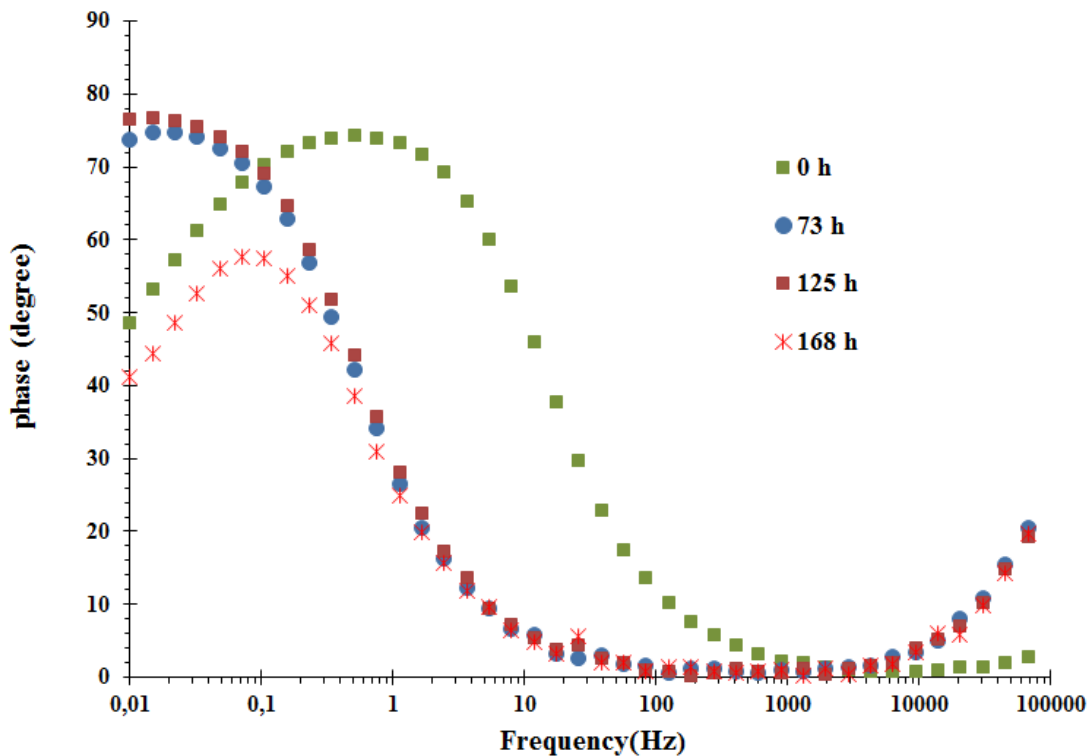
V diagramu je více zastoupena přímková část, to znamená, že k přenosu náboje dochází rychleji. Pokud by byla větší část půlkruhová, nastal by pomalejší přenos náboje (např. u málo vodivých roztoků). [42]

Zvýšení hodnoty korozní odolnosti (zvětšení poloměru půlkružnice) nastává v čase 73 hodin, svého maxima dosahuje v čase 125 hodin. V čase 168 hodin je viditelný výrazný pokles korozní odolnosti.

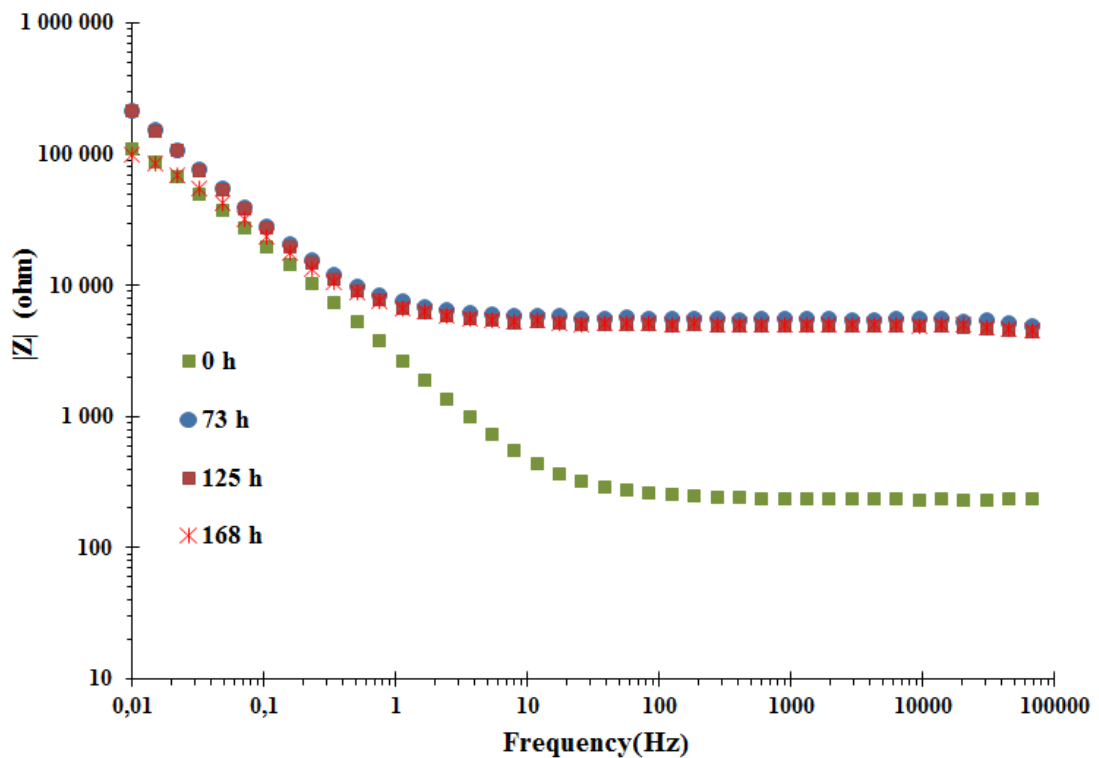
7.1.2. Ocel AISI 316



Obr. 46 Nyquistův diagram pro ocel AISI 316 – první experiment



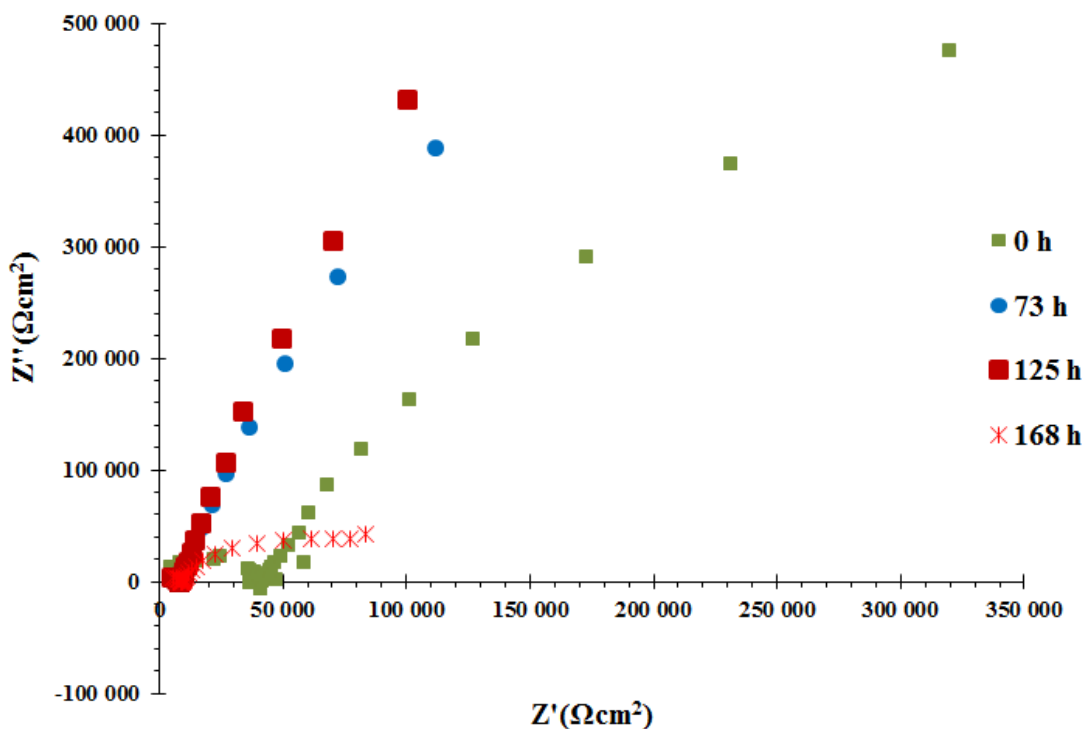
Obr. 47 Bodeho diagram pro ocel AISI 316, závislost fázového posunu na frekvenci – první experiment



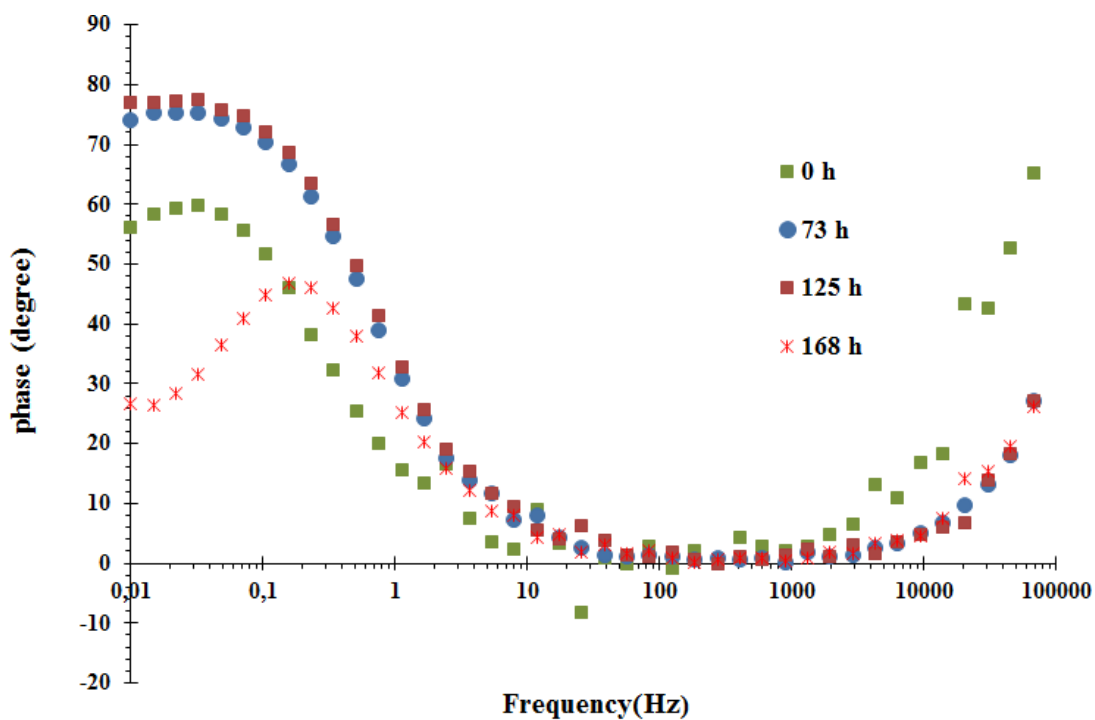
Obr. 48 Bodeho diagram pro ocel AISI 316, závislost impedance na frekvenci – první experiment

Ocel AISI 316 vykazuje v čase 0 hodin nízkou korozivzdornou odolnost, která stoupá pro čas 73 hodin. V čase 125 hodin je viditelný opět náznak velmi malé půlkružnice a z ní následující přímkou. V čase 168 hodin nastává výrazný pokles korozivzdornosti, a to na hodnotu ještě o něco nižší, než byla hodnota v čase 0.

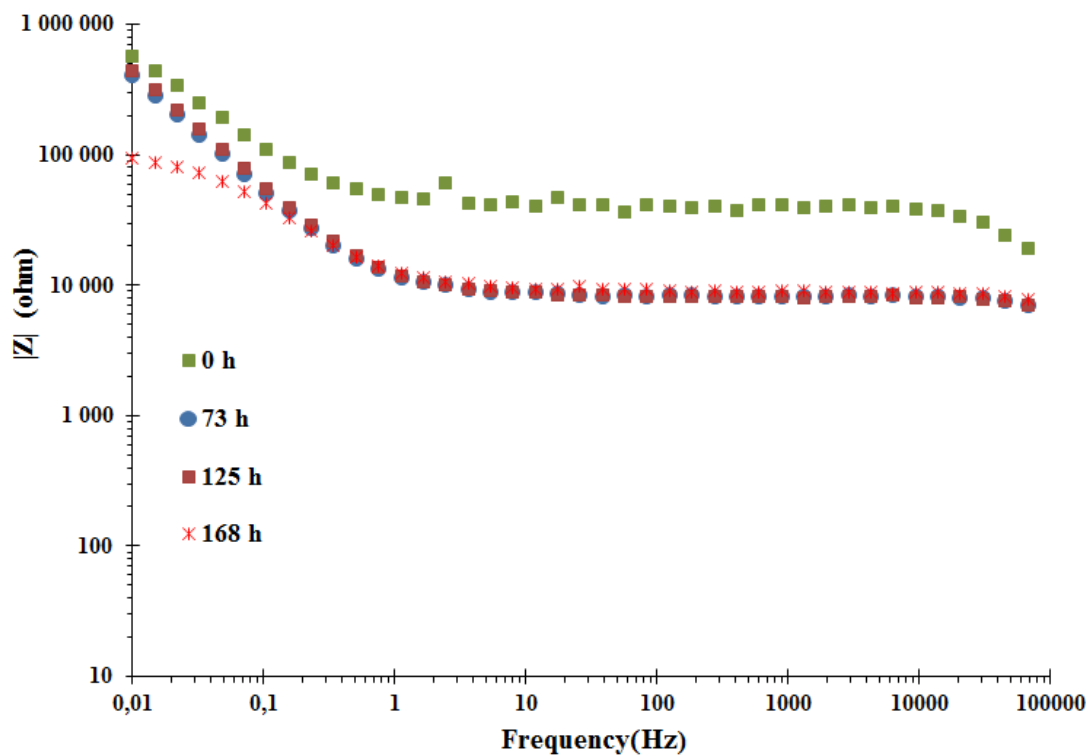
7.1.3. Ocel AISI 316L



Obr. 49 Nyquistův diagram pro ocel AISI 316L – první experiment



Obr. 50 Bodeho diagram pro ocel AISI 316L, závislost fázového posunu na frekvenci – první experiment

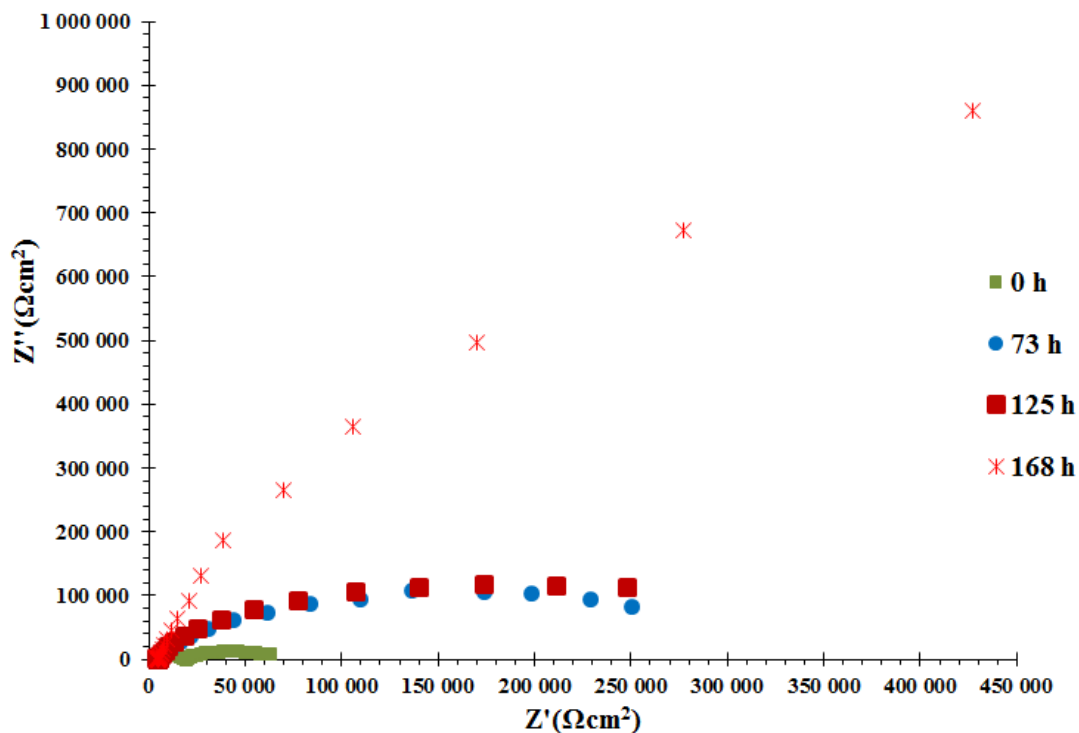


Obr. 51 Bodeho diagram pro ocel AISI 316L, závislost impedance na frekvenci – první experiment

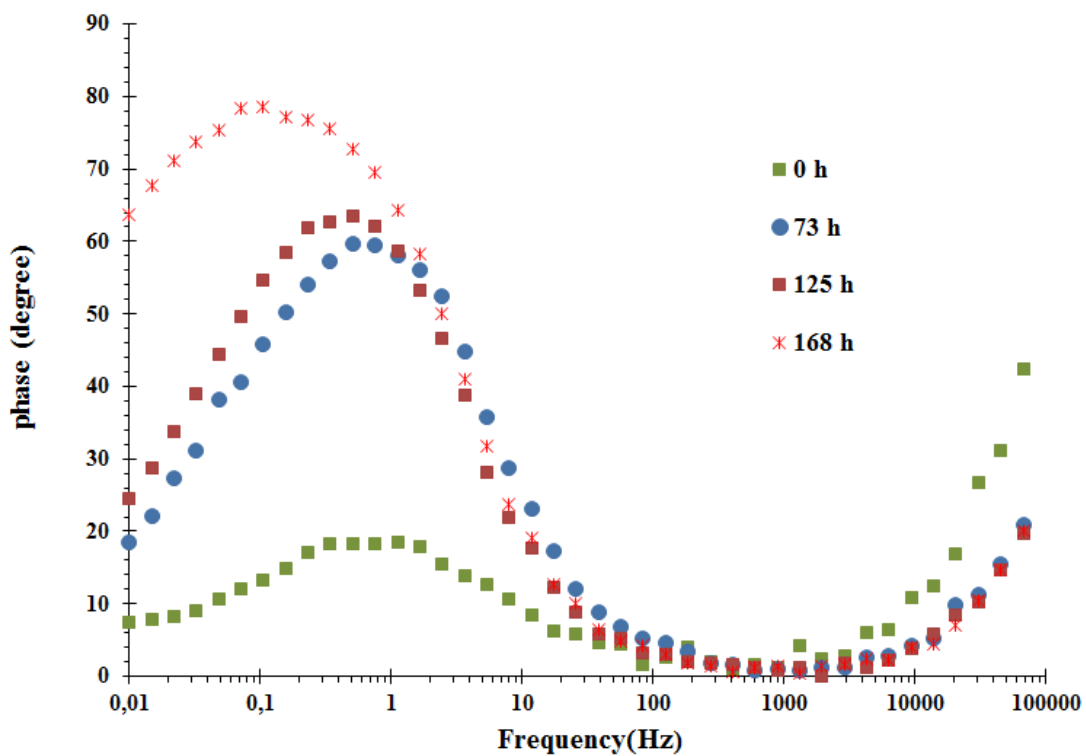
Ocel AISI 316L vykazuje podobné chování jako AISI 304 – to znamená v čase 0 hodin se opět objevuje malá půlkružnice a na ní navazuje další křivka, kterou lze ve spodní části nahradit přímkou. Následuje zvýšení korozní odolnosti, největší je opět v čase 125 hodin.

Na rozdíl od AISI 304 je u AISI 316L velmi výrazný pokles pro hodnotu měření v čase 168 hodin – nejenom velmi nízké hodnoty imaginární složky impedance, ale rovněž velmi nízké hodnoty složky reálné.

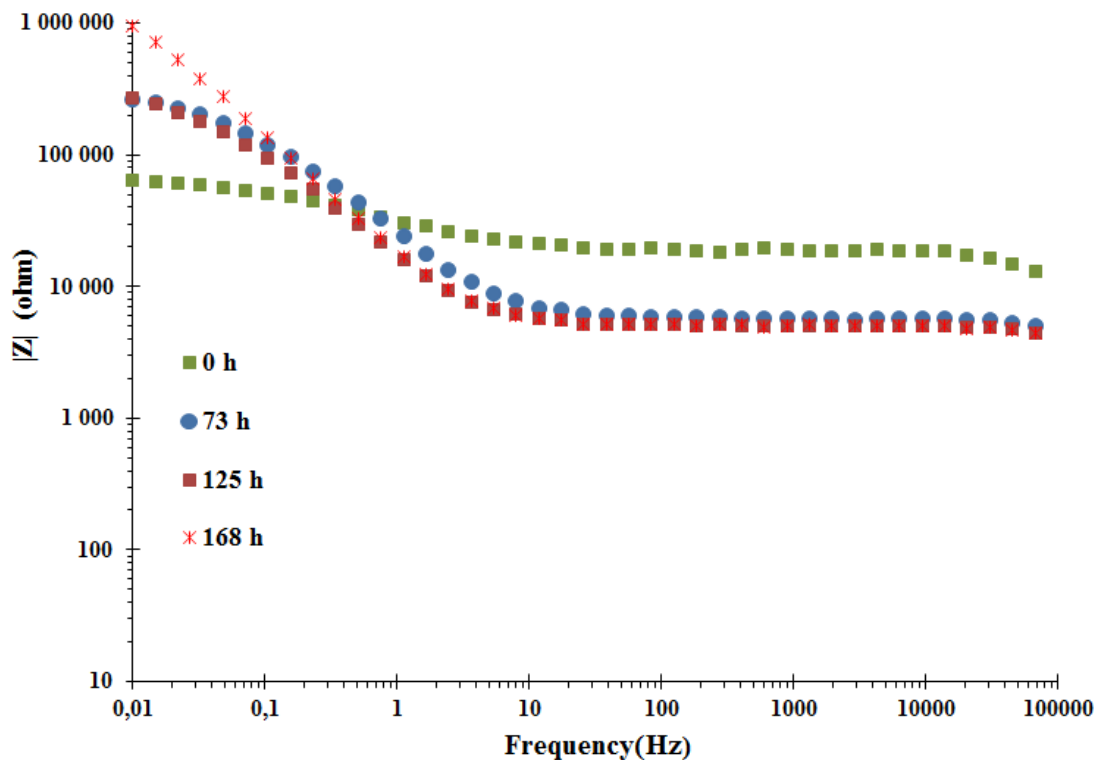
7.1.4. Měď



Obr. 52 Nyquistův diagram pro měď – první experiment



Obr. 53 Bodeho diagram pro měď, závislost fázového posunu na frekvenci – první experiment



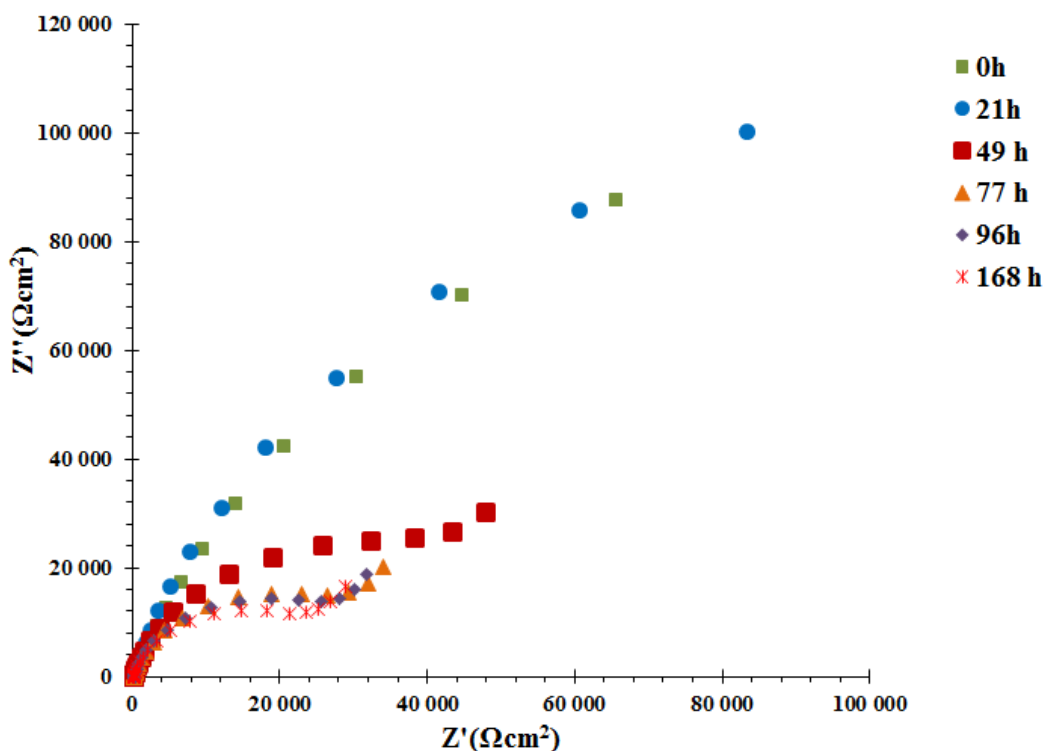
Obr. 54 Bodeho diagram pro měď, závislost impedance na frekvenci – první experiment

Měď vykazovala naprosto odlišné chování než korozivzdorné oceli.

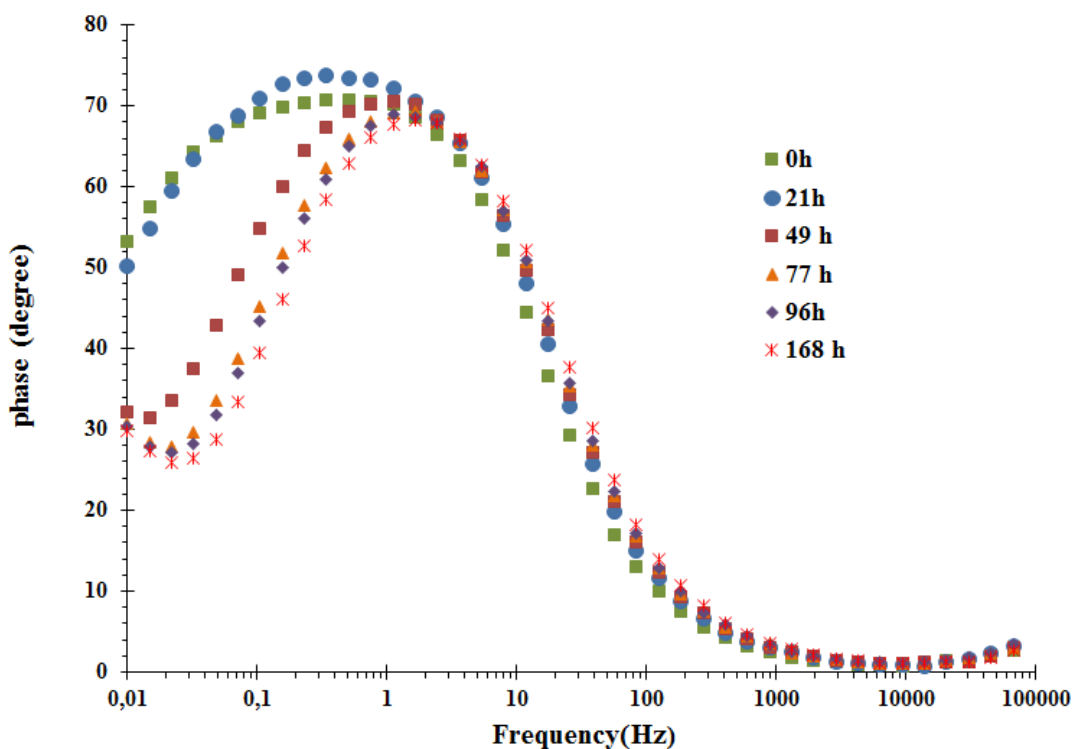
V čase 0 hodin Nyquistův diagram zaznamenal malou půlkružnici – to znamená malou korozní odolnost. Ta se zvyšovala s časem, svého maxima dosáhla v čase 168 hodin. Maximální hodnoty reálné i imaginární složky impedance byly několikrát vyšší než maxima u korozivzdorných ocelí.

7.2. Výsledky měření EIS – druhá část experimentu

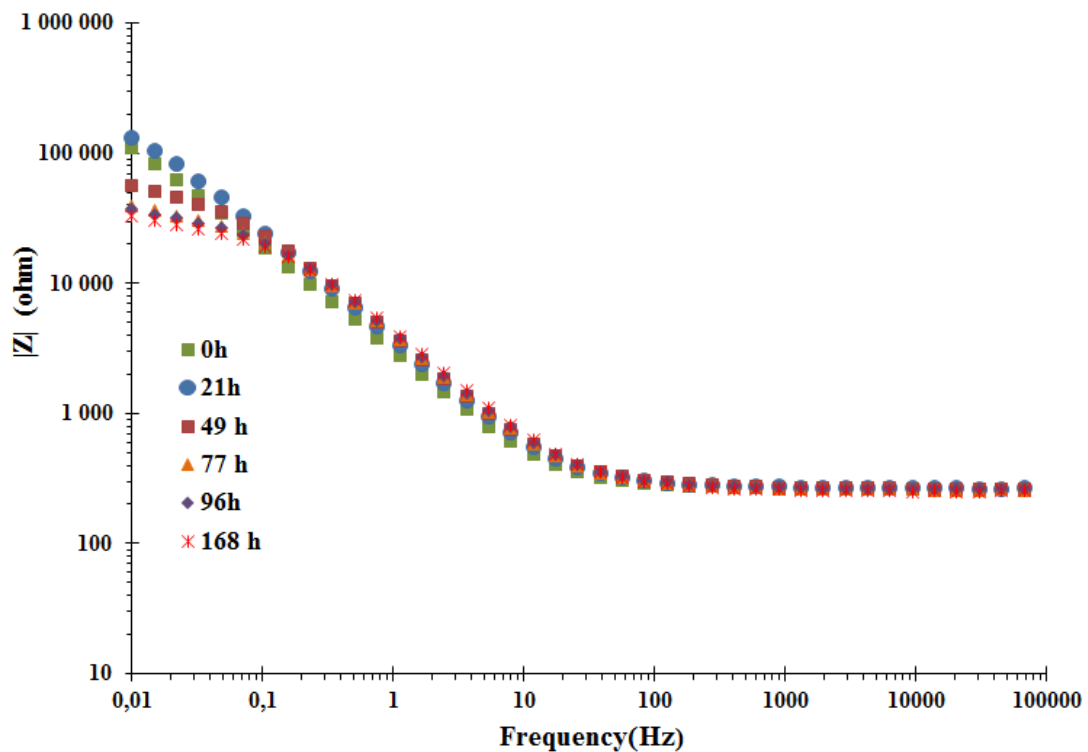
7.2.1. Ocel AISI 304



Obr. 55 Nyquistův diagram pro ocel AISI 304 – druhý experiment



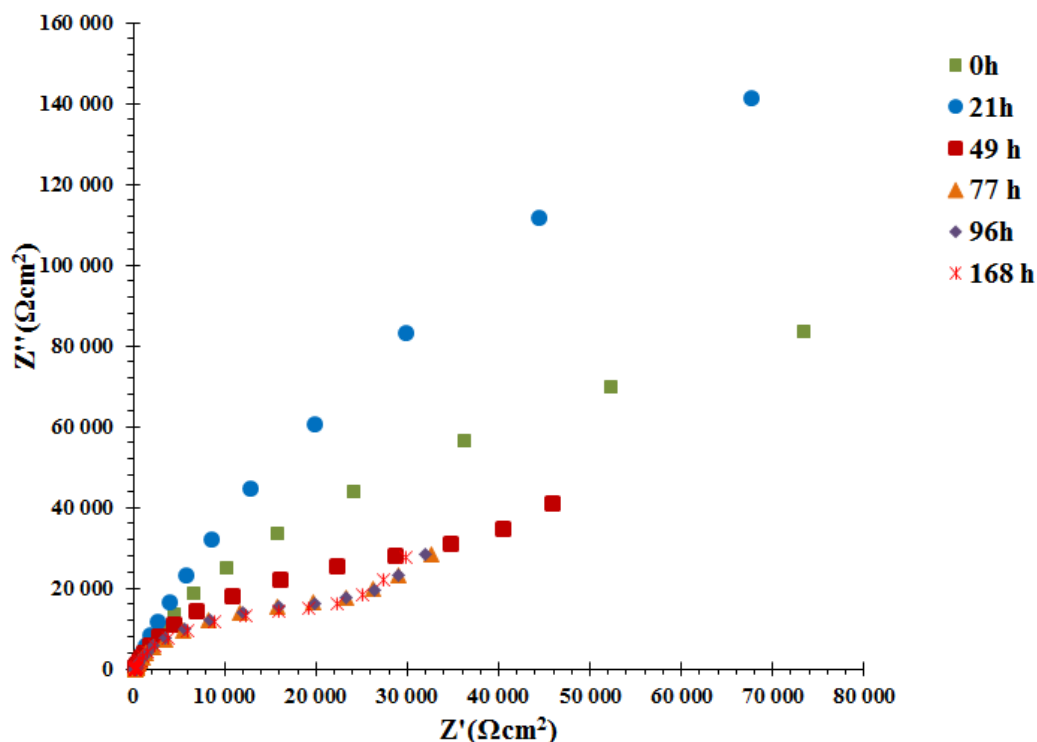
Obr. 56 Bodeho diagram pro ocel AISI 304, závislost fázového posunu na frekvenci – druhý experiment



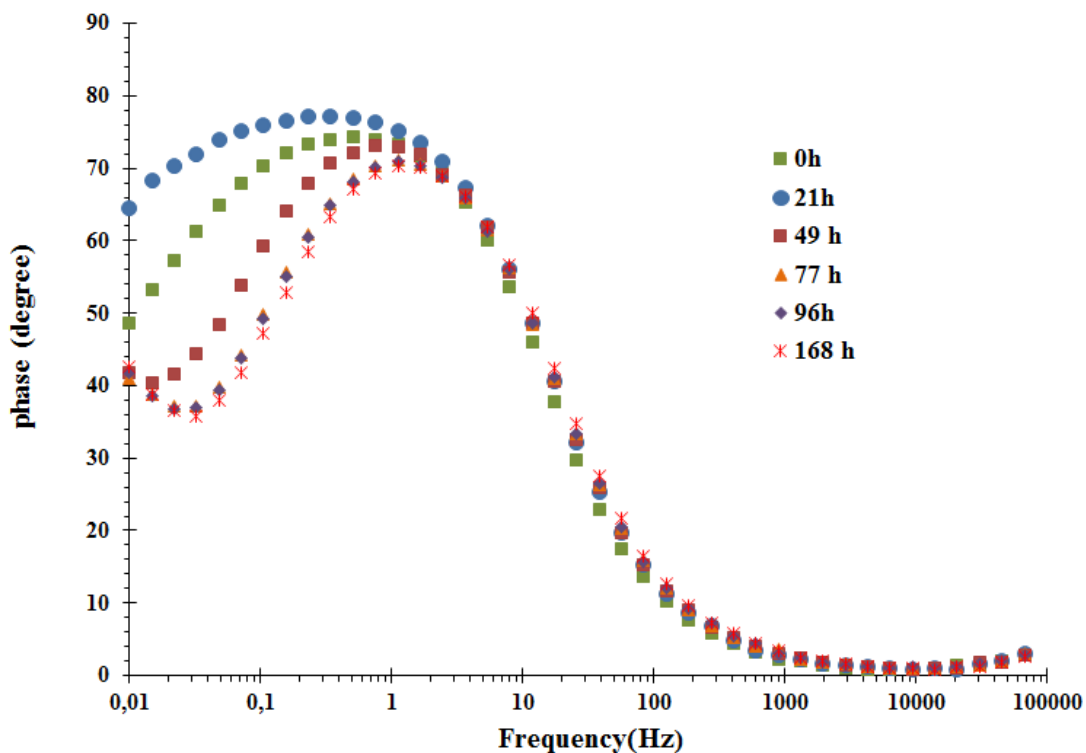
Obr. 57 Bodeho diagram pro ocel AISI 304, závislost impedance na frekvenci – druhý experiment

Ve druhém experimentu měla ocel AISI 304 poměrně vysokou korozní odolnost v čase 0, ta se ještě mírně zvýšila v čase 21 hodin. Pak následoval postupný pokles, nejnižších hodnot korozní odolnosti bylo dosaženo pro čas 168 hodin.

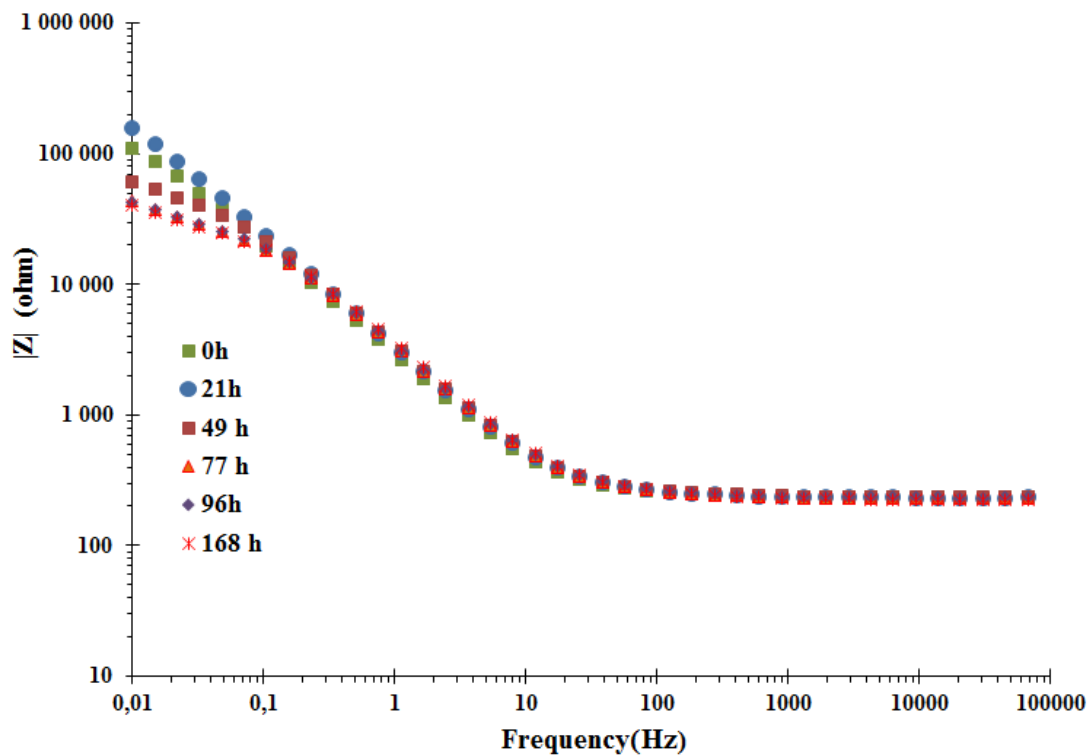
7.2.2. Ocel AISI 316



Obr. 58 Nyquistův diagram pro ocel AISI 316 – druhý experiment



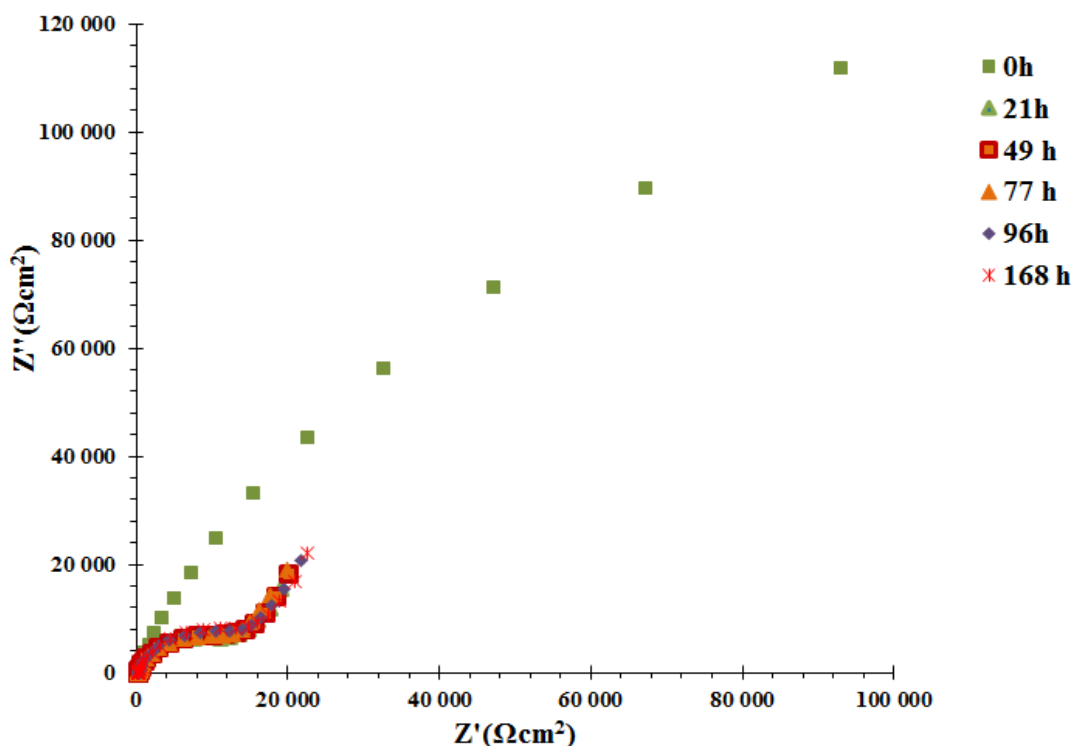
Obr. 59 Bodeho diagram pro ocel AISI 316, závislost fázového posunu na frekvenci – druhý experiment



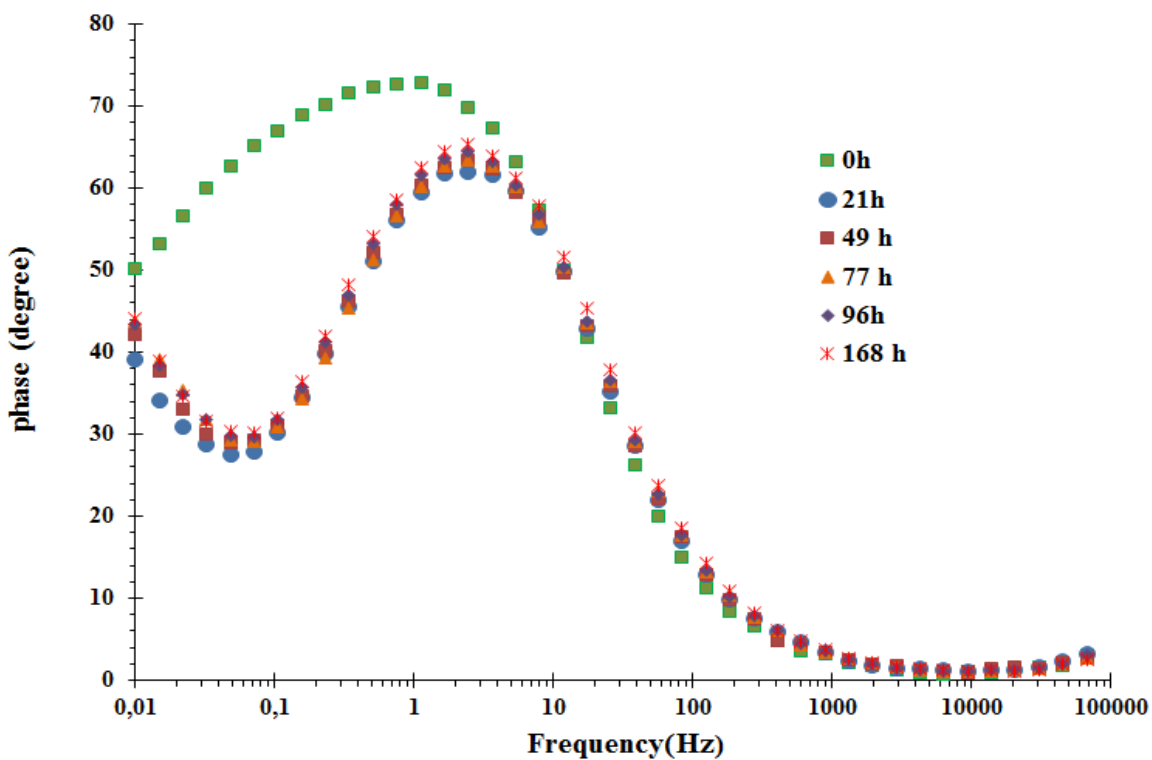
Obr. 60 Bodeho diagram pro ocel AISI 316, závislost impedance na frekvenci – druhý experiment

Ocel AISI 316 opět vykazovala zvýšení korozní odolnosti v čase 21 hodin, poté pokles. Pro čas 77, 96 a 168 hodin se grafy téměř nelišily – to znamená, že korozní odolnost zůstávala na stejné úrovni. Přestože její hodnota nebyla vysoká, je tato stagnace příznivým jevem.

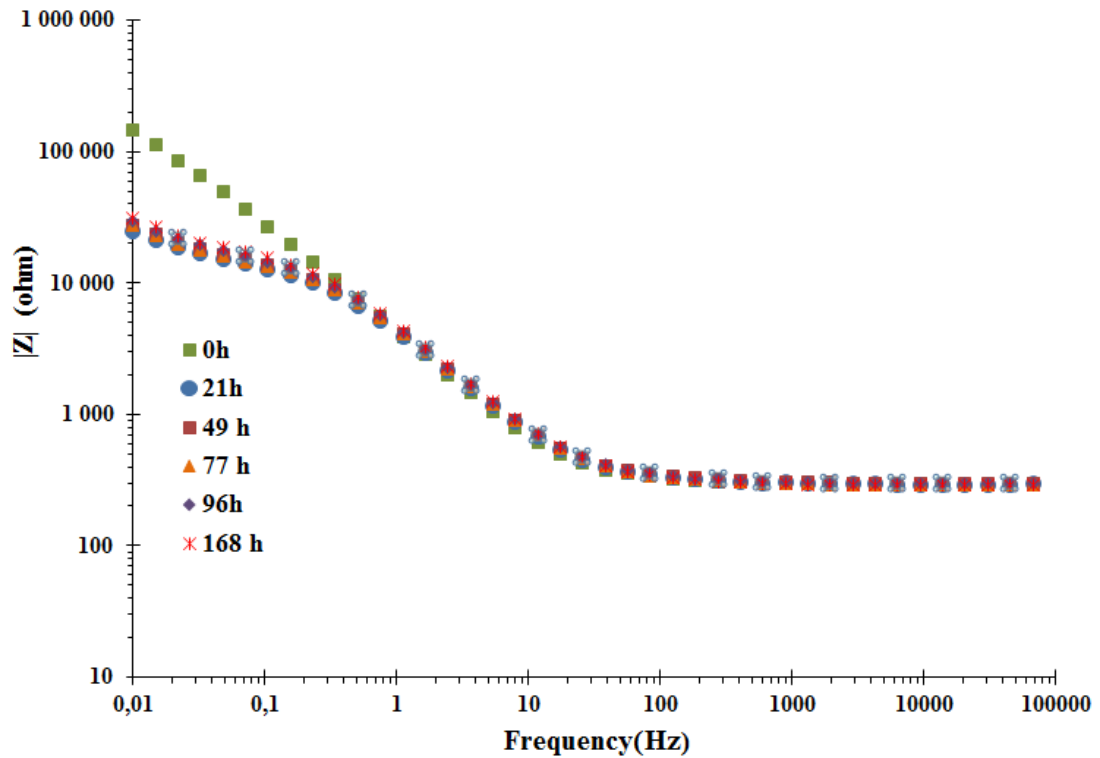
7.2.3. Ocel AISI 316L



Obr. 61 Nyquistův diagram pro ocel AISI 316L – druhý experiment



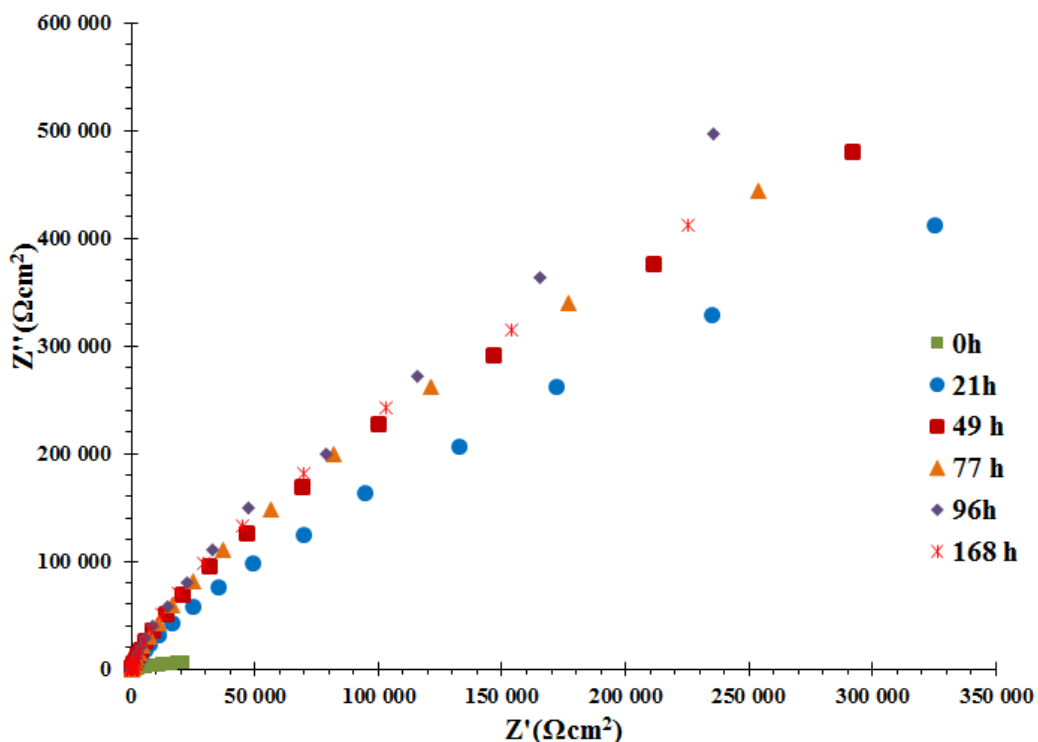
Obr. 62 Bodeho diagram pro ocel AISI 316L, závislost fázového posunu na frekvenci – druhý experiment



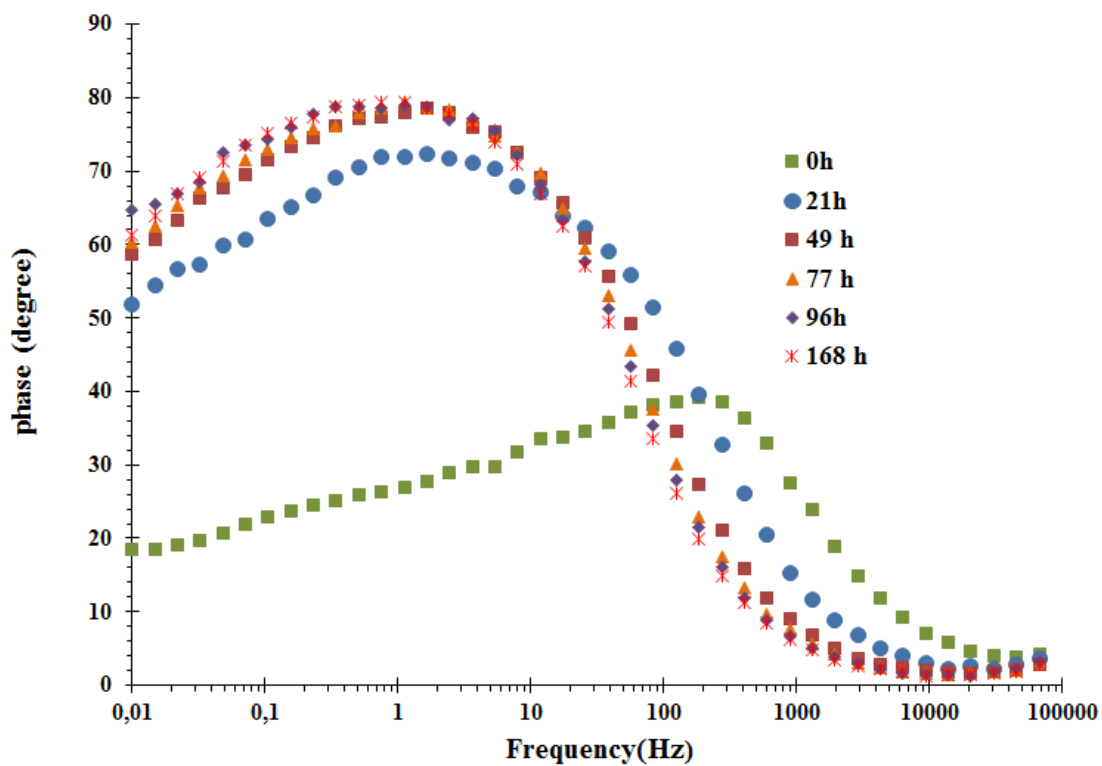
Obr. 63 Bodeho diagram pro ocel AISI 316L, závislost impedance na frekvenci – druhý experiment

Ocel AISI 316L vykazovala v čase 0 poměrně vysokou korozní odolnost, jejíž hodnota prudce klesla již v čase 21 hodin, a poté zůstala téměř nezměněna (grafy pro jednotlivé časy skoro splývají v jediný).

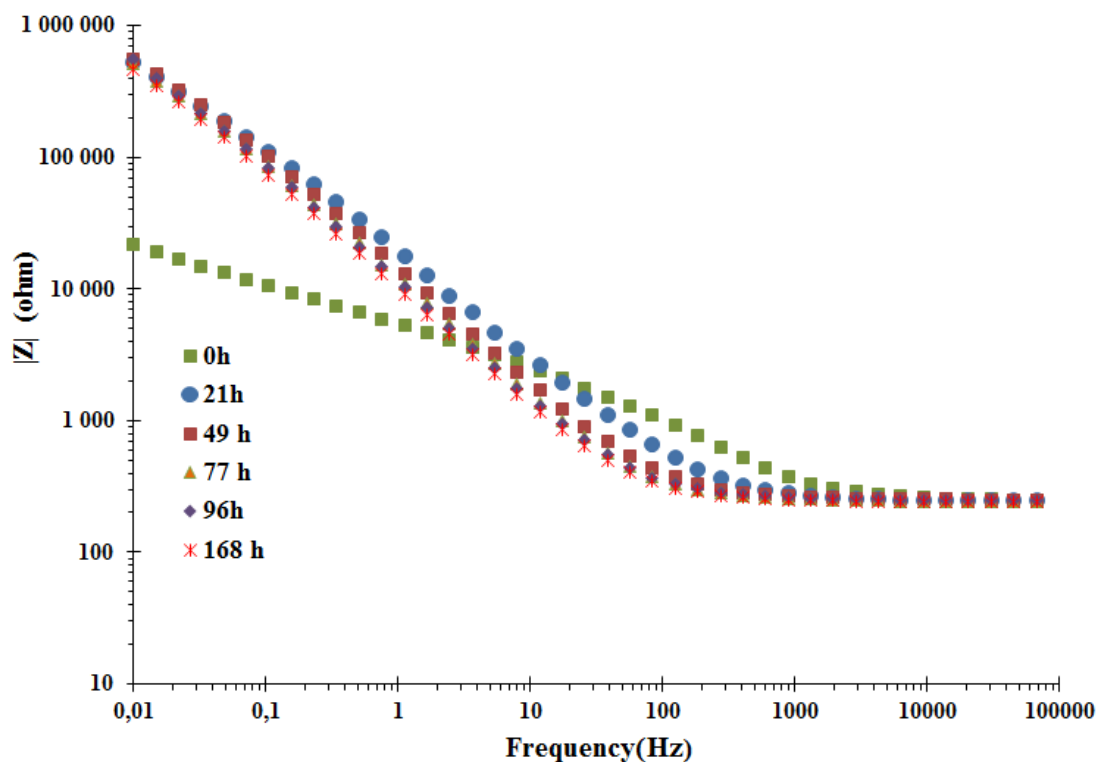
7.2.4. Měď



Obr. 64 Nyquistův diagram pro měď – druhý experiment



Obr. 65 Bodeho diagram pro ocel měď, závislost fázového posunu na frekvenci – druhý experiment



Obr. 66 Bodeho diagram pro měď, závislost impedance na frekvenci – druhý experiment

Měď se ve druhém experimentu chovala obdobně jako v prvním, to znamená, že na počátku měření vykazovala velmi nízké hodnoty korozní odolnosti, které se postupně zvyšovaly. V této části experimentu její korozní odolnost byla sice nejvyšší v čase 96 hodin, ale pokles v čase 168 h nebyl příliš výrazný.

V porovnání s první částí experimentu ovšem došlo k poklesu maximálních hodnot přibližně na polovinu – v první části experimentu bylo dosaženo maximální hodnoty imaginární složky impedance Z'' přibližně $900\,000\ \Omega\text{cm}^2$ a reálné složky Z' cca $450\,000\ \Omega\text{cm}^2$. Ve druhé části experimentu bylo $Z''\ \Omega\text{cm}^2$ asi $500\,000$ a Z' $250\,000\ \Omega\text{cm}^2$.

Rovněž nárůst byl rychlejší, zatímco v první části zpočátku korozní odolnost narůstala pomalu a k výraznému zvýšení došlo až v čase 168 hodin, v druhé části bylo výrazné zvýšení zaznamenáno již po 21 hodinách.

7.3. Měření elektrochemického šumu (ENM)

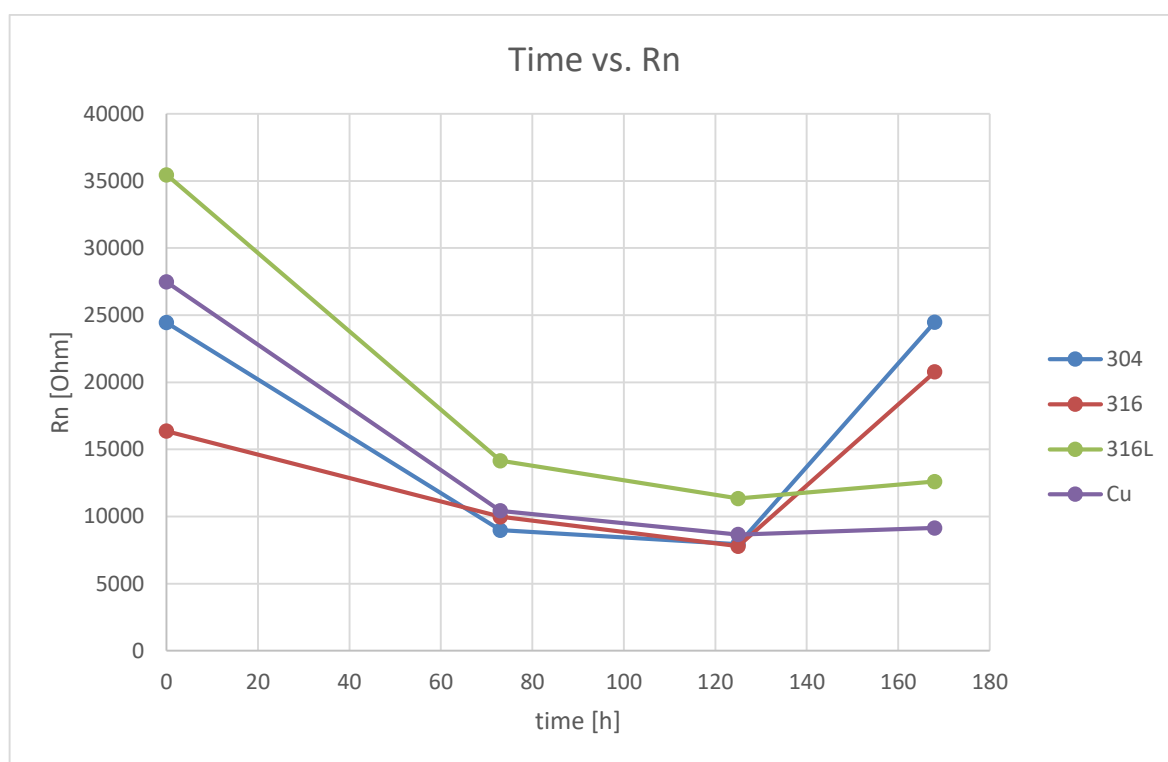
Současně s měřením elektrochemického impedančního spektra probíhalo též měření elektrochemického šumu (ENM). Tudíž i časy měření byly shodné s EIS. V první části experimentu proběhlo měření v časech 0 hodin, 73 hodin, 125 hodin a 168 hodin a v druhé části v časech 0 hodin, 21 hodin, 49 hodin, 77 hodin, 96 hodin a 168 hodin.

Byl změřen odpor R_n a z něho vyhodnocena korozní odolnost. Platí, že čím vyšší odpor, tím vyšší je i korozní odolnost.

7.3.1. První část experimentu

čas [h]	R_n [Ω]			
	AISI 304	AISI 316	AISI 316L	Cu
0	24 442	16 363	35 453	27 468
73	8 983	9 982	14 154	10 419
125	7 039	7 786	11 338	8 659
168	24 484	20 773	12 607	9 143

Tabulka 10 Hodnoty odporu R_n naměřené v 1. části experimentu

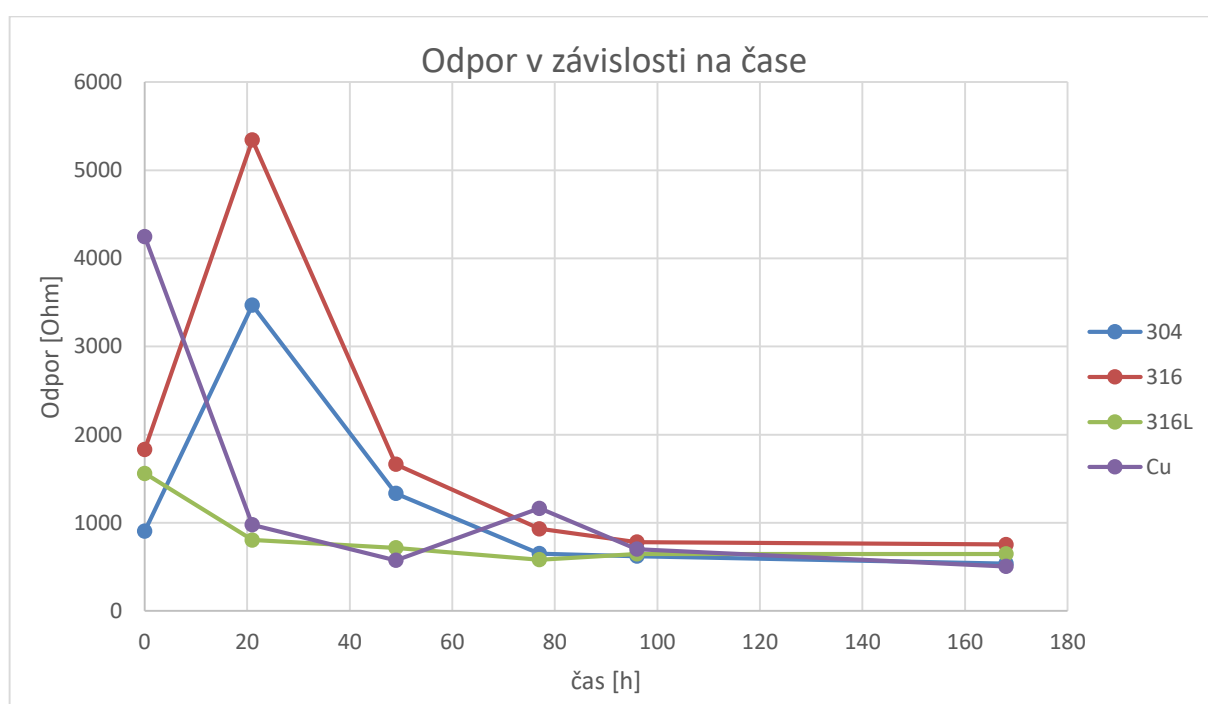


Obr. 67 Graf závislosti odporu R_n na čase v 1. části experimentu

7.3.2. Druhá část experimentu

čas [h]	R_n [Ω]			
	AISI 304	AISI 316	AISI 316L	Cu
0	906	1 833	1 561	4 246
21	3 469	5 342	806	977
49	1 334	1 664	716	575
77	650	932	581	1 164
96	621	782	648	701
168	539	754	648	506

Tabulka 11 Hodnoty odporu R_n naměřené v 2. části experimentu



Obr. 68 Graf závislosti odporu R_n na čase v 2. části experimentu

Ve druhé části experimentu se oceli chovaly podobně jako při měření EIS. To znamená, že při druhém měření hodnota korozní odolnosti výrazně stoupla, poté klesala. V první části experimentu se tato tendence neprokázala. Naopak, oceli AISI 304 a AISI 316 vykazovaly po 168 hodinách nejvyšší korozní odolnost.

Zcela odlišně než při EIS se v obou částech chovala měď – hodnota její korozní odolnosti postupně klesala.

Důvod tohoto chování není znám, při diskusích se nedošlo k žádnému logickému vysvětlení.

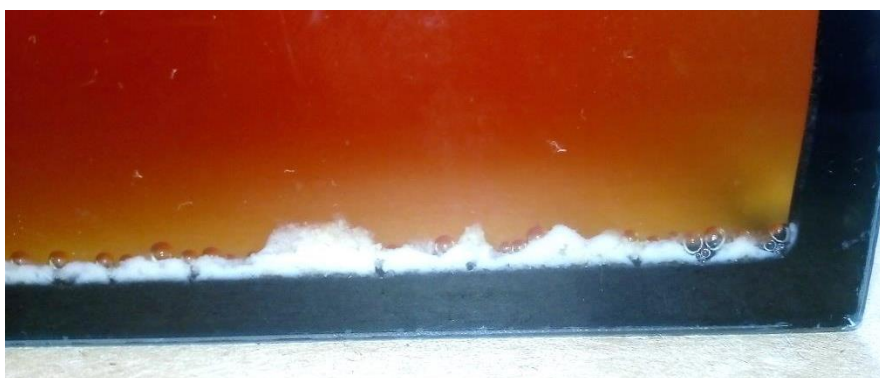
7.4. Zjišťování výskytu kvasinek v roztoku

Během 2. části experimentu byl po 24 hodinách (kromě víkendu) odebrán vzorek roztoku elektrolytu a po usazení kvasinek zjišťováno jejich procentuální zastoupení v odebraném objemu. Jedná se o orientační zjištění množství kvasinek a jejich množení v průběhu experimentu. Množství usazených kvasinek - viz *Tabulka 12*.

Čas od zahájení experimentu [h]	24	48	72	96	168
Množství kvasinek [%]	2,6	2,6	2,6	2,6	3,2

Tabulka 12 Množství kvasinek v roztoku [%]

K výraznému přírůstku množství kvasinek došlo mezi 96 a 168 hodinami (o víkendu).



Obr. 69 Kvasinky usazené na dně nádrže

7.5. Zjišťování výskytu kvasinek na zkušebních vzorcích

Zjišťování množství kvasinek na testovaných vzorcích bylo provedeno pomocí obrazové analýzy.

Jedná se spíše o orientační zjištění, neboť u některých vzorků bylo obtížné zjistit plochu obsazenou kvasinkami z důvodu barevné odlišnosti.

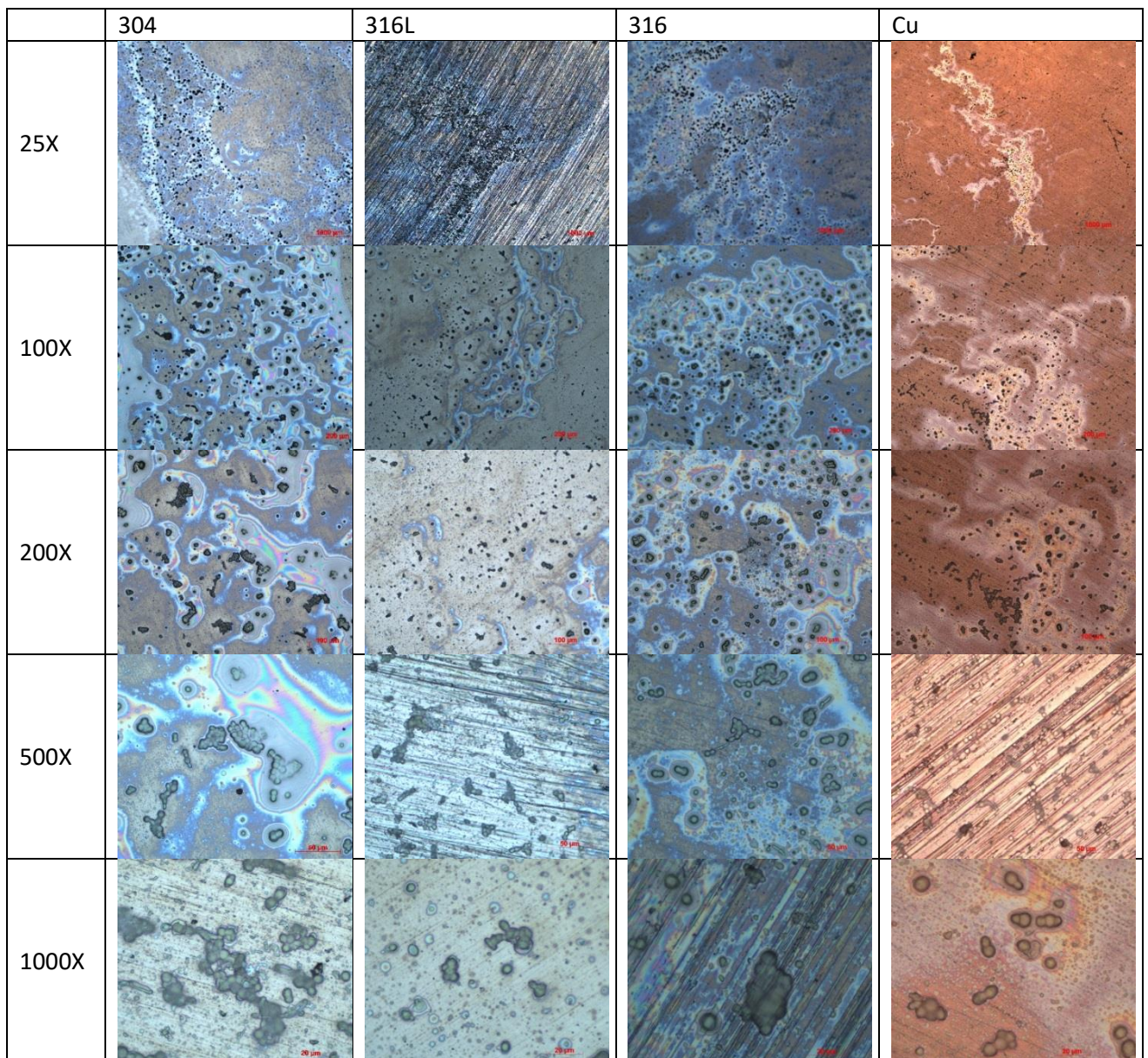
Měření bylo provedeno pro všechny zkoumané materiály na plochách broušených a leštěných. Výsledky obrazové analýzy - viz *Tabulka 13*.

Materiál	Plocha obsazená kvasinkami [%]	
	Broušeno	Leštěno
AISI 304	19,1	8,9
AISI 316	16,4	8,8
AISI 316L	15,0	9,0
Cu	13,9	9,3

Tabulka 13 Výsledky obrazové analýzy – plocha obsazená kvasinkami u jednotlivých materiálů

Z obrazové analýzy bylo zjištěno, že na hladším (tj. leštěném) povrchu se kvasinky hůře usazují než na povrchu hrubším (broušeném).

Po skončení experimentu byly všechny vzorky nafoceny pod světelným mikroskopem, a to ve zvětšení 25×, 100×, 200×, 500× a 1000×. Snímky jednotlivých materiálů po ukončení experimentu – viz Obr. 70.



Obr. 70 Snímky ze světelného mikroskopu jednotlivých materiálů s kvasinkami po ukončení experimentu ve zvětšení 25× až 1000×

8. Diskuse výsledků

Hlavní metodou pro vyhodnocení výsledků je metoda elektrochemické impedanční spektroskopie.

8.1. Vyhodnocení a porovnání výsledků elektrochemické impedanční spektroskopie

Jednotlivé materiály vykazovaly v obou částech experimentu velice podobné výsledky.

Korozivzdorné oceli AISI 304, AISI 316 i AISI 316L na počátku experimentu vykazovaly vcelku dobrou korozní odolnost. Ta se vždy při druhém měření zvýšila, v první části experimentu došlo k nepatrnému navýšení ještě při třetím měření. Poté korozní odolnost klesla výrazně pod hodnotu prvního měření.

Toto chování materiálu je možné odůvodnit vznikem pasivační vrstvy, která se u korozivzdorných ocelí při styku s agresivním prostředím vytváří. K pasivaci oceli přispívá jak změna pH prostředí, tak i změna potenciálu prostředí – což kvasinky mohou způsobit. Pasivační vrstva u korozivzdorných ocelí je oxidická – vzniká působením kyslíku nebo při chemických pochodech oxidačního charakteru. Nedostatek kyslíku pasivační vrstvu poškozuje.

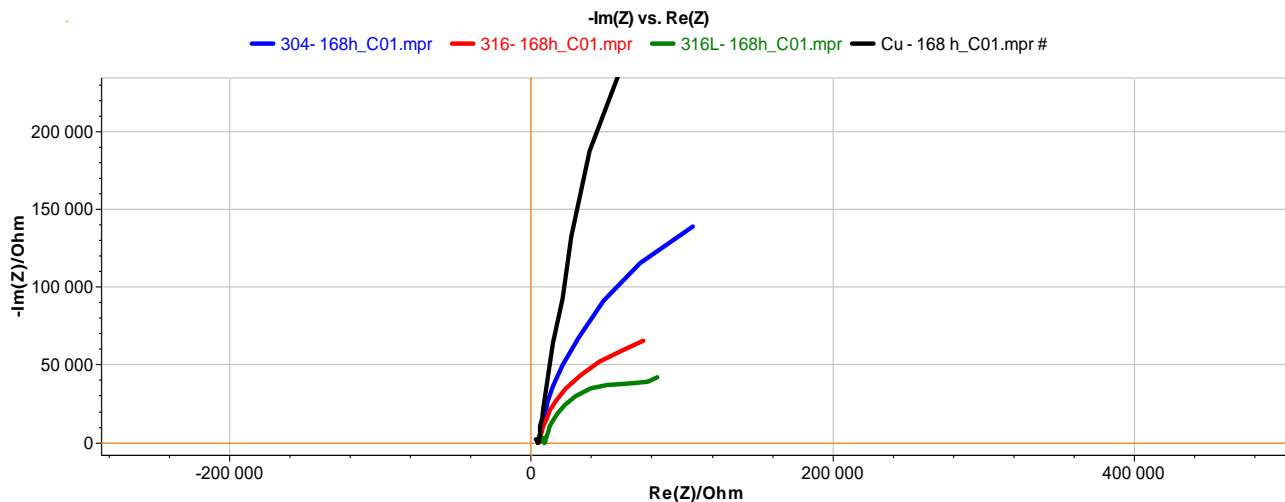
Při alkoholovém kvašení dochází ke spotřebování přítomného kyslíku kvasinkami, proto není možné obnovit pasivační vrstvu. [34]

Po určitém čase byla tudíž pasivační vrstva narušena metabolickými pochody kvasinek (anaerobní proces), takže přestala plnit svoji ochrannou funkci, a tudíž došlo k poklesu korozní odolnosti.

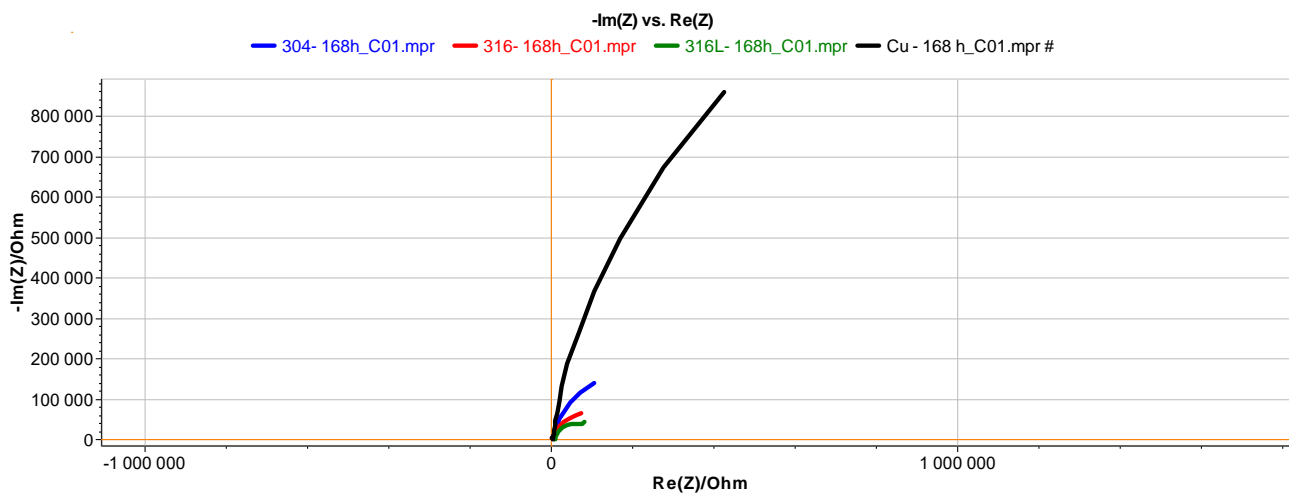
Chování mědi v prostředí mikrobiální koroze bylo opačné: na počátku měření byla korozní odolnost v porovnání s oceli velmi nízká, ale při každém dalším měření se zvyšovala. V druhé části experimentu sice došlo k mírnému poklesu při měření v čase 168 hodin, ale přesto je možno říci, že korozní odolnost měla stoupající tendenci. Korozní odolnost mědi byla v závěru experimentu mnohonásobně vyšší než korozní odolnost korozivzdorných ocelí AISI 304, AISI 316 a AISI 316L.

I u mědi vzniká pasivační vrstva, proto díky ní došlo k nárůstu korozní odolnosti. Měď je pro mikroorganismy toxická – což je vidět i na výsledcích obrazové analýzy (u broušených ploch je nejnižší výskyt kvasinek, u leštěných srovnatelný s oceli). Dále je vyšší korozní odolnost mědi dána tím, že se jedná o ušlechtilý kov. Ušlechtilé kovy jsou termodynamicky stabilní v čisté vodě. Tato vlastnost mědi umožňuje její praktické využití ve vodných roztocích. [34]

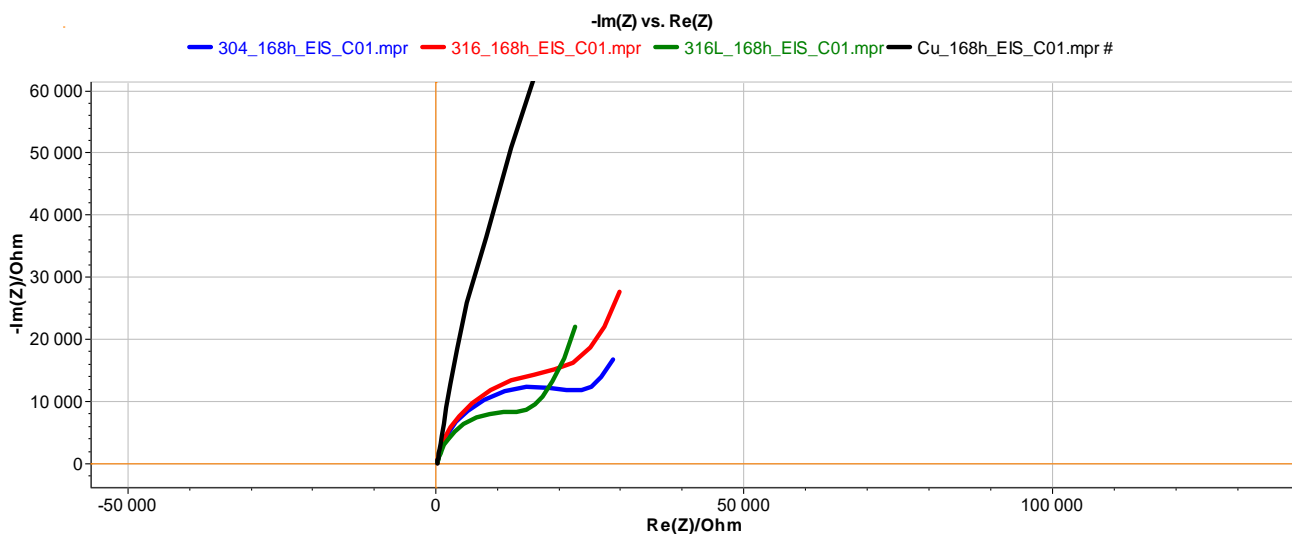
V grafech na *Obr. 71 až 73* je porovnání korozní odolnosti všech zkoušených materiálů po ukončení experimentu, tzn. po 168 hodinách. Jedná se o porovnání Nyquistových diagramů jednotlivých materiálů. Grafy byly vytvořeny v programu EC-Lab. Modrá křivka zobrazuje ocel AISI 304, červená AISI 316, zelená AISI 316L a černá měď.



Obr. 71 Porovnání korozní odolnosti materiálů v 1. části experimentu



Obr. 72 Porovnání korozní odolnosti materiálů v 1. části experimentu – pro představu, kolikrát je korozní odolnost mědi vyšší než korozní odolnost ocelí, je v grafu zobrazena celá křivka pro měď – jinak se jedná o tentýž graf jako na Obr. 67



Obr. 73 Porovnání korozní odolnosti materiálů v 2. části experimentu

Z grafů na Obr. 71 až 73 vyplývá, že nejlepší korozní odolnost vykazuje měď, a to mnohonásobně vyšší než oceli. Z ocelí vykazuje nejlepší výsledky AISI 304, nejhorší pak AISI 316L.

8.2. Vyhodnocení a porovnání výsledků metody elektrochemického šumu

Metoda elektrochemického šumu byla považována pouze za metodu doplňkovou, protože na pracovišti se jednalo o první zkušenost s touto metodou.

Ke shodě výsledků s EIS došlo ve třech případech, a to ve druhé části experimentu u ocelí AISI 304, AISI 316 a AISI 316L.

9. Závěr

Cílem experimentu bylo zjistit, zda pivovarské kvasinky mohou u oceli AISI 316L přispívat ke vzniku bodové koroze.

Pro realizaci experimentu bylo navrženo a úspěšně zprovozněno testovací zařízení a připraveny zkušební vzorky z materiálů AISI 304, AISI 316, AISI 316L a Cu.

Vzorky byly podrobeny testování metodou EIS a ENM.

Rozhodující pro zhodnocení korozní odolnosti materiálů byla metoda EIS, hodnocení proběhlo především podle výsledků vyhodnocených v Nyquistově diagramu.

U metody ENM byly výsledky ve 3 případech srovnatelné s metodou EIS, v případě mědi se výrazně lišily.

Nejlepší hodnoty korozní odolnosti ze všech zkoumaných materiálů vykazuje měď, a to několikanásobně vyšší, než je hodnota korozní odolnosti ocelí. Měď pasivuje a její pasivační vrstva odolává vlivu metabolismu kvasinek.

Je pravděpodobné, že trubka z pivovarského provozu byla napadena mikrobiální korozi způsobenou kvasinkami, neboť materiál AISI 316L vykazuje nejnižší hodnoty korozní odolnosti ze všech testovaných materiálů. Je rovněž možné, že v trubce nebylo dostatečné množství kyslíku k vytvoření pasivační vrstvy, proto došlo k rychlému koroznímu napadení. [34]

Z práce vyplývá doporučení, že trubky pro pivovarský provoz by bylo vhodné vyrábět z mědi, přestože tento materiál je ekonomicky náročnější a prvotní investice by byla vyšší.

Další možností je využít potravinářský plast. Tyto materiály jsou hygienické, odolné proti korozi, odolné rovněž proti kyselinám. Jsou rovněž odolné proti opotřebení, mají nízkou hmotnost a přijatelnou cenu. Jsou dodávány pod komerčními názvy jako například TECAFORM, TECAPET, TECAPEEK apod. [43]

10. Použitá literatura a internetové zdroje

- [1] JULÁK, Jaroslav. Mikrobilání koroze kovů. *Vesmír* [online]. 2001, 5. 4. 2001, **80**(4), 206-208. ISSN 1214-4029. [cit. 2018-10-28]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2001/cislo-4/mikrobiani-koroze-kovu.htm>
- [2] JACK, Thomas R. Biological Corrosion Failures. In: *ASM Handbook Volume 11: Failure Analysis and Prevention* [online]. Ohio, USA: ASM International, 2002, 1 - 11 [cit. 2018-10-28]. Dostupné z: www.asminternational.org
- [3] PITTER, Jaroslav. Mikrobiologická koroze - příčiny a formy napadení. *Strojářstvo/strojářství: Strojářstvo Extra* [online]. 2018, , 1 [cit. 2018-10-28]. Dostupné z: <https://www.engineering.sk/strojarsstvo-extra/3442-mikrobiologicka-koroze-priciny-a-formy-napadeni>
- [4] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Praha: Academia, nakladatelství AV ČR, 1999. ISBN 80-200-0671-0.
- [5] GROYSMAN, Alec. Koroze a ochrana proti korozi zásobníku na kapalná paliva. *MM Průmyslové spektrum* [online]. 2013, (5), 84 [cit. 2018-11-10]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/koroze-a-ochrana-proti-korozi-zasobniku-na-kapalna-paliva.html>
- [6] JONES, Denny A. *Principles and prevention of corrosion*. 2nd. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1996. ISBN 0-13-359993-0.
- [7] LUPTÁKOVÁ, Alena, KUŠNIEROVÁ, Mária, FEČKO, Peter. *Minerálne biotechnológie II.: Sulfuretum v prírode a v priemysle*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2002. ISBN 80-248-0114-0.
- [8] KLABAN, Vladimír. *Ilustrovaný mikrobiologický slovník*. Praha: Galen, 2005. ISBN 80-7262-341-9.
- [9] *Pacific Northwest National Laboratory - PNNL* [online]. [cit. 2018-11-22]. Dostupné z: <https://www.flickr.com/photos/pnnl/with/3659555383/>
- [10] *ResearchGate* [online]. 2018 [cit. 2018-11-23]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Scanning-electron-micrograph-of-D-baculum-XT-Manfred-Rohde-Helmholtz-Centre-for_fig2_49820679
- [11] NOVÁK, Pavel. *Koroze kovů* [online]. [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: <https://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Koroze%20kov%C5%AF.pdf?redirected>
- [12] KOLEKTIV AUTORŮ *Cvičení z fyzikální metalurgie a koroze kovů*. ÚKMKI VŠCHT Praha. [online]. 2002 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.yumpu.com/xx/document/view/34023958/ukazka>

- [13] KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000, **ISBN: 80-7082-668-1**.
- [14] NOVÁKOVÁ, M. *Vliv deformace na korozní vlastnosti materiálů*. Diplomová práce. Plzeň: ZČU, 2016.
- [15] MICHÁLEK, P. *Návrh materiálu oplachové vany chromovací linky*. Bakalářská práce. Plzeň: ZČU, 2017.
- [16] JANÍČKOVÁ, Petra. *Strojírenská technologie. Ochrana proti korozi.: Koroze, příčiny, druhy*. [online]. In: . [cit. 2019-05-10]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/3420054/>
- [17] *Multimediální výukový projekt Korozní inženýrství*. [online] [cit 2019-05-04]. http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/s_iproje.htm
- [18] BURYAN, Petr. *Měření korozních dějů*. Automa - časopis pro automatizační techniku. [online]. [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: http://automa.cz/cz/casopis-clanky/mereni-koroznich-deju-2006_08_31311_923/
- [19] HLAVÁČEK, František a kol. *Pivovarské kvasnice*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1958.
- [20] Eukaryotická buňka. *Míříme vysoko* [online]. 2007 [cit. 2019-05-20]. Dostupné z: <http://trpitele.blog.cz/0711/biologie>
- [21] BENDOVIÁ, O. – JANDEROVÁ, B. *Základy biologie kvasinek*. 1. vyd. Univerzita Karlova, Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1985.
- [22] KOPECKÁ, J. – MATOULKOVÁ, D. – NĚMEC, M.: *Kvasinky a jejich využití*. Kvasny Prum. 58, 2012, č. 11–12, s. 326–335. [online]. [cit. 2019-04-20]. Dostupné z:
- [23] Kvasnice, kvašení a jeho druhy. *Pivní klenoty* [online]. [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: <http://www.pivniklenoty.cz/vse-o-pivu/zajimavosti-o-pivu/kvasnice-kvaseni-a-jeho-druhy/>
- [24] Pivovarské kvasnice. *Výzkumný ústav pivovarský a sladařský* [online]. [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: <http://www.pivniklenoty.cz/vse-o-pivu/zajimavosti-o-pivu/kvasnice-kvaseni-a-jeho-druhy/>
- [25] Jak se vaří račinský Richard. *Ráčinský minipivovar* [online]. [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: <http://www.pivo-richard.cz/pivovar-racin/jak-se-vari-racinsky-richard.html>
- [26] REVIE, W., R., *Corrosion and Corrosion Control*. Willey Interscience: 2008, **ISBN: 978-0-471-73279-2**
- [27] JAVAHERDASHTI, R., *Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight*. Springer Science & Business Media, 2008, **ISBN: 184800074X**

- [28] Charakteristika korozivzdorných materiálů a základní informace o použití, zpracování, svařování a možné korozi. *Italinox* [online]. 2015 [cit. 2019-04-12]. Dostupné z: <https://www.italinox.cz/plechy/charakteristika-materialu/strana-2>
- [29] Materiálové listy. ČSN 41 7240 – Ocel 17 240
- [30] Materiálové listy. ČSN 41 7346 – Ocel 17 346
- [31] Materiálové listy. ČSN 41 7349 – Ocel 17 349
- [32] SKÁLOVÁ, J. *Nauka o materiálech*. 3. vyd.- dotisk. Plzeň: Západočeská univerzita, 2008, ISBN: 978-80-7043-444-0.
- [33] Materiálové listy. ČSN 42 3004 – Měď 42 3004
- [34] Ústní sdělení – Ing. Ondřej Chocholatý. PhD.
- [35] Kvasnice sušené svrchní. *Homerbrew Shop* [online]. 2019 [cit. 2019-04-12]. Dostupné z: <https://www.homebrewshop.cz/homebrew/kvasnice-susene-svrchni>
- [36] BB India Pale Ale. *Domáce pivo* [online]. 2019 [cit. 2019-04-12]. Dostupné z: <http://domace-pivo.sk/sk/bb-india-pale-ale.html>
- [37] CHOCHOLATÝ, O. *Prezentace Potencoistat*. 2015.
- [38] MICHÁLEK, P. *Návrh materiálu pro oplachovou vanu chromovací linky*. Bakalářská práce. Plzeň: ZČU, 2017.
- [39] Elektrochemická impedanční spektroskopie. *Enpedie* [online]. 2012 [cit. 2019-04-12]. Dostupné z: http://enpedie.cz/wiki/Elektrochemick%C3%A1_impedan%C4%8Dn%C3%AD_spektroskopie
- [40] *Stanovení kinetických parametrů pomocí metody elektrochemické impedanční spektroskopie* [online]. [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: https://vscht.cz/kat/download/lab_eis.pdf
- [41] VARNER, Miroslav. Sledování koroze kovů měřeními elektrochemického šumu a. *ČKD Blansko Strojírny, a. s. Blansko* [online]. [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: http://www.davar.cz/corfat/pdf/Sledovani_koroze_kovu_merenim.pdf
- [42] VRBOVÁ, Eva. *Charakterizace nanostrukturovaných zlatých elektrod modifikovaných biotinovým oligonukleotidem*. Bakalářská práce. Brno: VUT, 2013. [online]. [cit. 2017-05-01]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=68243
- [43] Řešení z plastů pro potravinářský průmysl. *Ensinger* [online]. 2019 [cit. 2019-05-20]. Dostupné z: <https://www.ensingerplastics.com/cs-cz/potravinarske-technologie>