

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B0715A270013 – Strojní inženýrství
Studijní specializace: Strojírenské materiály a technologie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Korozní odolnost a vzájemná kompatibilita materiálů používaných
v chladicím okruhu automobilu**

Autor: Matěj MACÁK
Vedoucí práce: Doc. Ing. Olga BLÁHOVÁ, Ph.D.

Akademický rok 2022/2023

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Matěj MACÁK**
Osobní číslo: **S19B0359P**
Studijní program: **B0715A270013 Strojní inženýrství**
Specializace: **Strojírenské materiály a technologie**
Téma práce: **Korozní odolnost a vzájemná kompatibilita materiálů používaných v chladícím okruhu automobilu**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Princip a dělení chladicího systému spalovacích motorů
2. Charakteristika termostatu
3. Materiály používané při konstrukci termostatu
4. Vybrané druhy koroze
5. Korozní testy
6. Řešení problematiky korozního napadení termostatu
7. Stanovení odolnosti materiálů proti galvanické korozi
8. Zjištění odolnosti jednotlivých materiálů v prostředí chladicí kapaliny
9. Závěr a diskuze

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

Seznam doporučené literatury:

VLK, František. Automobilová technická příručka. 1. vyd. Brno: František Vlk, 2003. 791 s.

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

BABOIAN, Robert. Corrosion Tests And Standards Application And Interpretation [online]. 2nd edition. Baltimore: ASTM International, 2005 [cit. 2022-11-10]. ISBN 0-8031-2098-2.

ČÍHAL, Vladimír. Korozivzdorné oceli a slitiny. Praha: Academia, 1999. Česká matice technická, č. spisu 471, roč. 104 (1999). ISBN 80-200-0671-0.

BARTONÍČEK, Robert. Volba materiálu a protikorozní ochrana v chemickém průmyslu. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1980.

Vedoucí bakalářské práce: **Doc. Ing. Olga Bláhová, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. David Aišman, Ph.D.**
Výzkumný a zkušební ústav Plzeň s.r.o.

Datum zadání bakalářské práce: **17. října 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **26. května 2023**

L.S.

Doc. Ing. Vladimír Duchek, Ph.D.
děkan

Doc. Ing. Josef Odehnal, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

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

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

V Plzni dne:

.....

podpis autora

ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Macák	Jméno Matěj	
STUDIJNÍ PROGRAM	B0715A270013 Strojní inženýrství		
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Bláhová, Ph.D.	Jméno Olga	
PRACOVÍŠTĚ	ZČU - FST – KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Korozní odolnost a vzájemná kompatibilita materiálů používaných v chladicím okruhu automobilu		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2023
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	54	TEXTOVÁ ČÁST	54	GRAFICKÁ ČÁST	0
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	Bakalářská práce se zabývá problematikou koroze materiálů pracujících v uzavřeném chladicím okruhu automobilu. Jedná se zejména o Cu a Al slitiny. Cílem práce je stanovit vzájemnou odolnost a kompatibilitu materiálů proti elektrochemické korozi a dále zjistit odolnost jednotlivých materiálů v prostředí chladicí kapaliny o různé koncentraci chladicího média a vody.
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	Koroze, selektivní koroze, termostat, korozní testy, chladicí kapalina, chladicí okruh automobilu

SUMMARY OF BACHELOR SHEET

AUTHOR	Surname Macák	Name Matěj	
STUDY PROGRAMME	B0715A270013 Mechanical Engineering		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Bláhová, Ph.D.	Name Olga	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Corrosion resistance and mutual compatibility of materials used in the automotive cooling circuit		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2023
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	54	TEXT PART	54	GRAPHICAL PART	0
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The bachelor thesis deals with the problem of corrosion of materials working in a closed car cooling circuit. It concerns mainly Cu and Al alloys. The aim of the thesis is to determine the mutual resistance and compatibility of materials against electrochemical corrosion and also to determine the resistance of individual materials in the environment of coolant of different concentration of coolant and water.
KEY WORDS	Corrosion, selective corrosion, thermostat, corrosion tests, coolant, car cooling circuit

Poděkování

Touto cestou bych chtěl poděkovat vedoucí bakalářské práce Doc. Ing. Olze Bláhové, Ph.D. a konzultantovi Ing. Davidu Aišmanovi, Ph.D. za rady a připomínky, které mi při realizaci této práce věnovali. Dále bych rád poděkoval pracovníkům firmy VZÚ Plzeň, kteří mi věnovali svůj čas a umožnili konzultovat praktickou část bakalářské práce.

Obsah

Zadání BP	2
Seznam obrázků	10
Seznam tabulek	11
Přehled použitých zkratk a symbolů.....	12
1 Úvod.....	13
2 Chladicí systém automobilu.....	14
2.1 Chladič.....	14
2.2 Ventilátor.....	15
2.3 Vyrovňovací nádobka.....	15
2.4 Chladicí kapalina.....	15
2.5 Inhibitory koroze chladicí kapaliny.....	16
3 Termostat.....	18
3.1 Parafinové termostaty.....	19
3.1.1 Parafinové vosky.....	19
3.2 Vlnovcové termostaty.....	20
3.3 Elektrické termostaty.....	20
4 Materiály prvků termostatu.....	21
4.1 Mosazi.....	21
4.2 Hliník.....	23
4.2.1 Slitiny hliníku.....	23
4.3 Korozivzdorné oceli.....	24
4.3.1 Typy korozivzdorných ocelí podle struktury.....	24
5 Koroze.....	26
5.1.1 Chemická koroze.....	26
5.1.2 Elektrochemická koroze.....	26
5.2 Typy koroze podle charakteru napadení.....	28
5.2.1 Selektivní koroze.....	28
5.2.2 Štěrbinová koroze.....	28
5.2.3 Mezikystalová koroze.....	29
5.2.4 Důlková koroze.....	29
5.2.5 Korozní praskání.....	29
6 Vybrané typy korozních činitelů v prostředí vody.....	30
6.1 Kyslík.....	30
6.2 Proudění kapaliny.....	30

6.3	Teplota	31
6.4	Glykoly	31
7	Korozní testy	32
7.1	Testování v solné komoře	32
7.2	Testování ponořením	33
7.3	Příprava vzorků	33
7.4	Měření pH	34
7.5	Vyhodnocení vzorků	34
7.5.1	Vizuální a optické hodnocení vzorků po zkušebním test	35
7.5.2	Metalografické hodnocení	35
7.5.3	Změna hmotnosti	35
7.5.4	Rychlost koroze	35
7.6	Volba vhodného materiálu na základě výsledků korozních testů	36
8	Experimentální část	37
8.1	Materiál a zkušební vzorky	37
8.2	Rozbor dodaného sensorového prvku s trhlinou	38
8.2.1	Mikrostrukturní analýza	39
8.2.2	Měření mikrotvrdosti	42
8.3	Oxidační testy	44
8.3.1	EDX mikroanalýza povrchu vzorku	45
8.3.2	Metalografické rozborů příčného řezu vzorků	49
8.3.3	Oxidační testy v chladicí kapalině při teplotě 95 °C	52
8.4	Korozní zkoušky pomocí solné mlhy	54
8.4.1	Referenční vzorky RE1-RE4	54
8.4.2	Vzorky C1-C4 a A1-A4	56
9	Diskuse výsledků a závěr	61
	Seznam použitých zdrojů	63

Seznam obrázků

Obr. 1: Kapalinové chlazení s nuceným oběhem [2]	14
Obr. 2: Teplota zamrznutí směsi vody a etylenglykolu [4].....	16
Obr. 3: Teplota varu směsi vody a etylenglykolu [4].....	16
Obr. 4: Schéma termostatu [2]	18
Obr. 5: Vnitřní část termostatu [8]	19
Obr. 6: Rovnovážný diagram Cu – Zn [12]	22
Obr. 7: Vliv obsahu Zn na mechanické vlastnosti heterogenní mosazi [14].....	22
Obr. 8: Rovnovážný diagram Al – M s částečnou rozpustností [13]	24
Obr. 9: Schaefflerův-Delongův diagram [17]	25
Obr. 10: Elektrická dvojvrstva [19].....	27
Obr. 11: Závislost koroze na obsahu kyslíku v roztoku u pasivovatelných kovů [19]	30
Obr. 12: Vliv rozpuštěného kyslíku ve vodě na rychlost koroze za různých teplot [25]	31
Obr. 13: Vliv pH na rychlost koroze [19]	34
Obr. 14: Mosazný plášť s víčkem a pístem z nerezové oceli	38
Obr. 15: Mosazný plášť s víčkem, pístem a ventilem	38
Obr. 16: Mosazný plášť	38
Obr. 17: Hliníkový prvek s pístem	38
Obr. 18: Plášť termostatu s podélnou trhlinou vz. CP.....	39
Obr. 19: Lomová plocha vz. CP	39
Obr. 20: Mirostruktura vz. CP vodícího prvku a pláště (zv. 100x).....	40
Obr. 21: Mirostruktura vz. CP vodícího prvku a pláště (zv. 500x).....	41
Obr. 22: Trhlina na vodícím prvku vz. CP (zv. 200x)	41
Obr. 23: Podélný řez termostatem vz. CP	42
Obr. 24: Lokality změřené mikrotvrdosti vz. CP	43
Obr. 25: Povrch vzorku CV7 (zv. 1000x)	46
Obr. 26: Povrch vzorku CV7 (zv. 2000x)	47
Obr. 27: Povrch vzorku CV8 (zv. 2000x)	48
Obr. 28: Povrch vzorku CV9 (zv. 2000x)	49
Obr. 29: Naměřené hodnoty oxidační vrstvy vzorku CV7 (zv. 500x)	50
Obr. 30: Naměřené hodnoty oxidační vrstvy vzorku CV7 (zv. 500x)	50
Obr. 31: Povrch vzorku CV7 (zv. 500x)	51
Obr. 32: Selektivní koroze CV7 (zv. 100x)	51
Obr. 33: Selektivní koroze CV7 (zv. 500x)	52
Obr. 34: Řez termostatem s vyznačenými místy měření tloušťky oxidické vrstvy vz. CV10 .	53

Obr. 35: Vzorky RE1-RE4 po ukončení zkoušky solnou mlhou	56
Obr. 36: Mosazný plášť vz. C1 a C2 s hliníkovým prvkem vz. A1 a A2 po korozní zkoušce	57
Obr. 37: Mechanicky očištěný mosazný plášť vz. C1 a C2 se stopami selektivní koroze	57
Obr. 38: IČ spektrum korozních produktů na vz. A1, A2, C1 a C2	57
Obr. 39: Selektivní koroze na dotykové ploše mosazného pláště vz. C1 (zv. 500x)	58
Obr. 40: Vz. A1 napadený korozi	59
Obr. 41: Důlková koroze na povrchu vz. A1(zv. 100x)	59
Obr. 42: Mezikrystalová koroze vz. A1(zv. 200x)	60

Seznam tabulek

Tab. 1: Fyzikální vlastnosti alkanů [9]	20
Tab. 2: Beketova řada kovů [19]	27
Tab. 3: Vliv rychlosti proudění na korozi [26]	31
Tab. 4: Ekvivalence doby expozice vzorku v solné komoře a v přirozeném prostředí [31]	33
Tab. 5: Přípustný hmotnostní úbytek referenčních vzorků [36]	35
Tab. 6: Popis zkušebních vzorků	37
Tab. 7: Naměřené hodnoty HV _{0,2} vz. CP	43
Tab. 8: Oxidační zkoušky při zvýšené teplotě po 5 týdnech vz. CV1-CV9	44
Tab. 9: Elementární složení vzorku CV7 v % hm.	46
Tab. 10: Elementární složení vzorku CV8 v % hm.	47
Tab. 11: Elementární složení vzorku CV9 v % hm.	48
Tab. 12: Naměřené tloušťky oxidické vrstvy vz. CV7-CV9	49
Tab. 13: Tloušťky oxidické vrstvy vzorků vystavených chladicí kapalině při teplotě 95 °C ..	53
Tab. 14: Změřené hodnoty referenčních vzorků	55
Tab. 15: Naměřené a vypočtené hodnoty referenčních vzorků	55
Tab. 16: Naměřené hodnoty mosazných plášťů termostatu vz. C1 a C2	58

Přehled použitých zkratk a symbolů

AASS	Solní mlha s kyselinou octovou (Acetic Acid Salt Spray)
CASS	Solní mlha s kyselinou octovou s přidávkou chloridu měďnatého (Copper Accelerated Acetic Acid Salt Spray)
Cr _{ek}	Chromový ekvivalent
ČSN	Česká technická norma
EDX	Energiově disperzní elektronová mikroanalýza (Energy Dispersive Analysis of X-rays)
EN	Evropská norma
EU	Evropská unie
FST	Fakulta strojní
FCC	Kubická plošně centrovaná mřížka
HV0,2	Zkouška tvrdosti podle Vickerse při nízkém zatížení
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci
IČ	Infračervená spektroskopie
KMM	Katedra materiálu a strojírenské metalurgie
NSS	Neutrální solní mlha (Neutral Salt Spray)
Ni _{ek}	Niklový ekvivalent
OAT	Inhibitory koroze na bázi organických kyselin a jejich solí (the Organic Anion Transporter)
pH	Potenciál vodíku (Potential of Hydrogen)
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscope)
VZÚ	Výzkumný a zkušební ústav
ZČU	Západočeská univerzita v Plzni

1 Úvod

Chladicí systém je nedílnou součástí každého automobilu. Jeho úkolem je rychlé dosažení provozní teploty, optimální pro správnou funkci všech součástí spalovacího motoru, které jsou tepelně zatížené při spalování paliva.

Optimální pracovní teplota je taková, při které jednak nedochází k nadměrné nebo nerovnoměrné tepelné roztažnosti komponent spalovacího motoru (kdy by hrozilo např. zadření pístu ve válci) a jednak, na straně druhé, motor nepracuje v podchlazeném stavu. V takovém případě hrozí, že mazací olej nedosáhne potřebné viskozity, a tedy ani potřebné vrstvy mazacího olejového filmu, která by zaručila kapalinné tření a chránila součásti motoru před nežádoucím opotřebením. Dalším negativním jevem podchlazeného motoru může být i zvýšená hodnota emisí skleníkových plynů, které vznikají při nedokonalém odpaření paliva ze stěn válce před zážehem, když nedosahuje motor pracovní teploty.

Základní komponentou chladicího systému, která slouží k rychlému dosažení a udržení optimální provozní teploty motoru je termostat.

Princip termostatů s pracovním elementem na bázi vosků byl vyvinut již v třicátých letech minulého století a od té doby neprošel významnou proměnou. Současný stav poznání však umožňuje implementovat nejnovější poznatky.

Výhodami termostatů pracujících na tomto principu jsou:

- čistě mechanická funkce bez nutnosti elektrického napájení
- vysoká odolnost proti vnějším teplotám
- plynulý chod
- velký rozsah pracovních teplot

Přestože uvedený princip vykazuje řadu výhod, lze s využitím moderních prostředků vědy a výzkumu dosáhnout řady vylepšení, jakými mohou být:

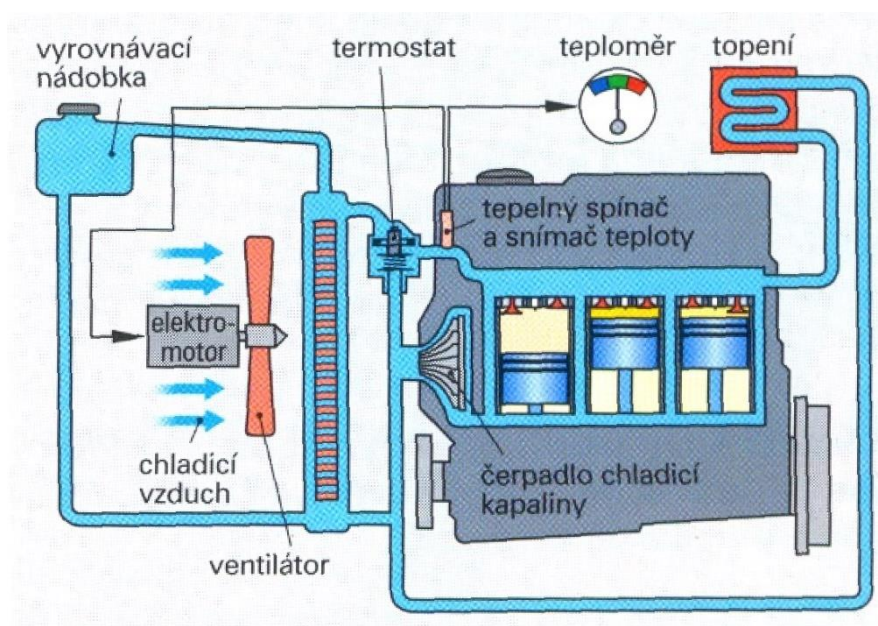
- vyšší odolnost nutná pro moderní motory pracující při vyšších zátěžích
- zvýšení korozní odolnosti
- minimalizace teplotní hystereze
- vyhovění aktuálním požadavkům z hlediska udržitelnosti ve všech aspektech
- vývoj pokročilého elementu pro budoucí zapojení řídicí logiky pro automobilové termostaty s predikčním chováním

V chladicích soustavách způsobuje koroze dva problémy. Prvním je kompletní selhání zařízení, typicky prokorodování stěny potrubí a únik chladicího média. To je vždy doprovázeno nákladnou opravou, navíc může vlivem krátkodobého zvýšení teploty dojít k poškození dalších komponent motoru a v nejhorším případě i k jeho zničení. Druhým problémem je snížená účinnost v důsledku ztráty přenosu tepla – důsledek znečištění výměníku tepla způsobeného hromaděním produktů koroze [1].

Cílem předkládané bakalářské práce, vypracované ve spolupráci s firmou VZÚ Plzeň, je experimentální zjištění příčiny praskání a korozní odolnosti stávajících materiálů termostatu chladicího systému automobilu vystavenému koroznímu prostředí chladicí kapaliny. Bakalářská práce se dále zabývá případnou náhradou za korozivzdornější a ekonomicky výhodnější materiály zmiňovaného termostatu. Pro tento účel bylo provedeno několik korozních testů s cílem určit korozní odolnost a kompatibilitu nově zvažovaných materiálů.

2 Chladicí systém automobilu

Nejjednodušší způsob chlazení, používaný často i u menších motocyklů, je pomocí proudícího vzduchu, který obtéká odkrytý blok motoru. Převážná část motorů je však chlazená kapalinou dopravovanou pomocí čerpadla (chlazení s nuceným oběhem) nebo pomocí rozdílné hustoty (samočinné chlazení) potrubním kanálem do dutin, kterými chladicí kapalina obtéká stěny válců (Obr. 1). Předané teplo generované motorem odvádí chladicí kapalina do tepelného výměníku, který je ochlazován proudícím vzduchem. Poté se kapalina vrací do motoru a celý cyklus se opakuje [1; 2].



Obr. 1: Kapalinové chlazení s nuceným oběhem [2]

Typický chladicí okruh automobilu sestává z:

- chladiče
- ventilátoru
- chladicí kapaliny s přísadami
- čerpadla chladicí kapaliny
- vyrovnávací nádobky
- termostatu

2.1 Chladič

Chladič musí zajistit dostatečný odvod tepla přijatého chladicí kapalinou z motoru a předat ho do proudícího vzduchu okolo chladiče. Rozlišujeme chladiče se spádovým nebo příčným průtokem. Kapalina vtéká u chladiče se spádovým průtokem vstupním hrdlem do chladiče shora do tzv. horní komory a dále trubkami, na nichž jsou nasazena zvlněná žebra, do spodní komory, přičemž se postupně snižuje teplota chladicí kapaliny a její hustota narůstá. Je snaha dosáhnout co největší teplosměnné plochy, aby mohl proudící vzduch odebírat velké množství tepla kapalině. Chladiče s příčným průtokem nemusejí být tak vysoké (jsou až o 40 % menší, než chladiče se spádovým průtokem), a jsou tedy pro svou velikost vhodné do osobních automobilů. Ohřátá kapalina vstupuje do chladiče na jedné straně, v chladicí mříži se postupně ochlazuje a z druhé strany chladicí mříže je kapalina odváděna [1; 2].

2.2 Ventilátor

Rychlost proudícího vzduchu nemusí být při pomalejší jízdě s běžícím motorem vždy dostačující pro odvádění přebytečného tepla z chladiče. Spuštění ventilátoru je tedy automatické na základě indikace zvýšené teploty kapaliny v chladicím okruhu [2].

2.3 Vyrovnávací nádobka

Vyrovnávací nádobka kompenzuje objemové změny vzniklé měnící se teplotou chladicí kapaliny a zajišťuje její klidnou cirkulaci. Její součástí je i přetlakový a podtlakový ventil, které zajistí zachování provozního přetlaku [2].

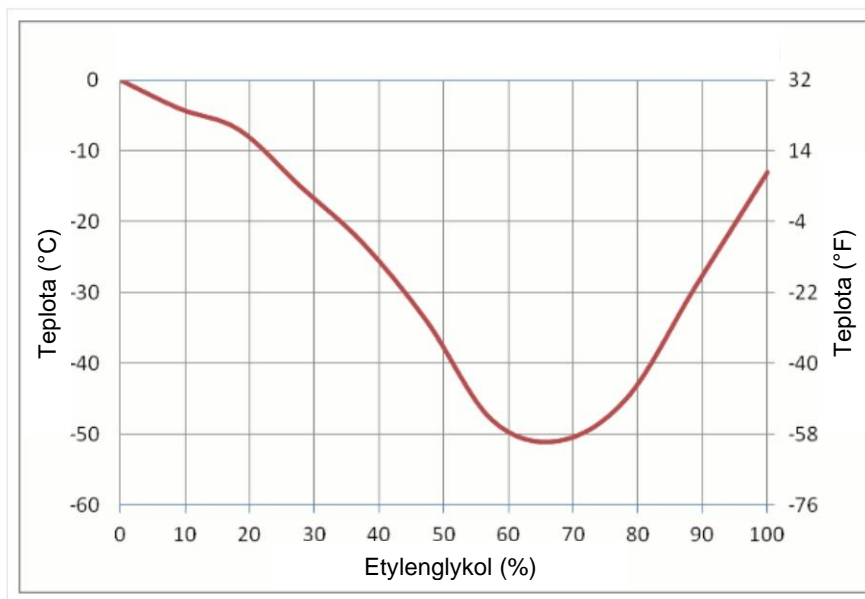
2.4 Chladicí kapalina

Jednou z nejpoužívanějších chladicích kapalin je voda s přísadami, zejména z důvodu její příznivé tepelné kapacity ($4,187 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), a tedy jejím velmi dobrým chladicím účinkům.

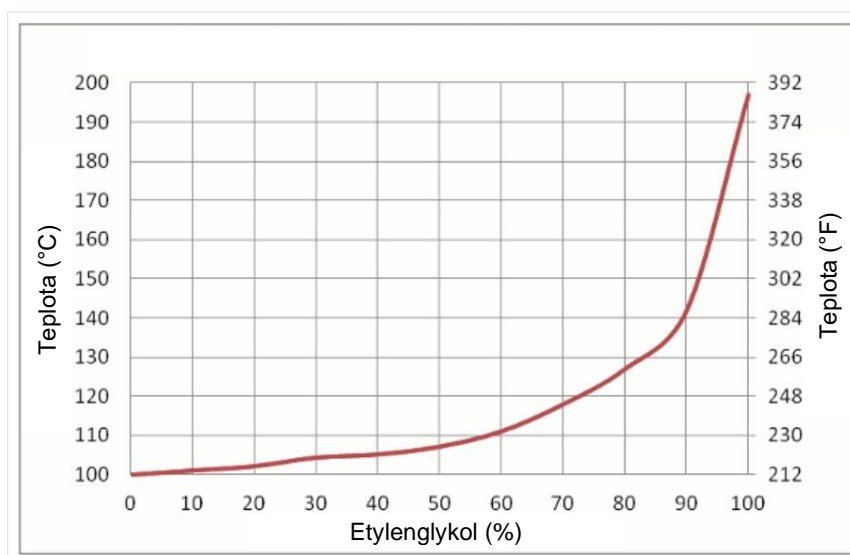
Aby chladicí kapalina plnila dlouhodobou funkci přenosu tepla, musí splňovat několik požadavků. Motor i při nízkých otáčkách produkuje velké množství tepla, kdy teplota spalin běžně dosahuje přes $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Vysoké teploty tedy vylučují použití běžné vody bez chemické úpravy, protože by docházelo k vypaření. Naopak při nízkých teplotách si musí zachovávat dostatečnou tekutost. Z kapaliny se nesmí uvolňovat soli nebo usazeniny, které by mohly při dlouhodobém používání zamezit průtočnost chladicí kapaliny v okruhu nebo jinak poškodit motor. Dále by měla zabránit koroznímu napadení kovových součástí v chladicím okruhu a musí být i chemicky stálá a nereagovat s ostatními materiály [3; 4].

Velmi rozšířenou chladicí kapalinou je voda s přísadami. Alkoholy v kombinaci s vodou umožňují účinně snížit bod mrazu na požadovanou hodnotu. Konkrétně se jedná o metylalkohol, ale jeho užívání přináší rizika, a proto se v dnešní době na příměs do chladicí kapaliny nepoužívá. Je to těkavá a hořlavá látka, která má velmi nízký bod varu a její páry mohou být toxické pro člověka při větší koncentraci. Od 30. let 20. století je základní přísadou v nemrznoucí chladicí kapalině glykol, nejčastěji se jedná o etylenglykol. Do té doby byly automobily chlazeny směsí vody a metylalkoholu, který má nižší bod tuhnutí, než samotná voda, nicméně působí korozivně na kovové součásti. Etylenglykol, v průmyslu spíše známější pod názvem Fridex, je alkohol se dvěma – OH skupinami (diol). Etylenglykole je v čisté formě bezbarvá jedovatá kapalina bez zápachu s nasládlou chutí. V chladicím okruhu se používá ředěný s destilovanou vodou v určitém poměru podle klimatických podmínek. Chladicí kapalina v České republice je nejčastěji dostupná v minimálním poměru 60% vody a 40 % etylenglykolu. Přidání etylenglykolu snižuje kapalině přestup tepla, ale ochrana před zamrznutím vody je nezbytná. Při 50 % koncentraci se dosáhne zvýšení bodu varu chladicí kapaliny o $9 \text{ }^\circ\text{C}$. Etylenglykol dále zajišťuje chemickou stálost. Glykoly nejsou v kapalném stavu agresivní k většině anorganických materiálů [4; 5].

Chladicí kapalina s etylenglykolem může odolávat teplotám hluboko pod bodem mrazu. Maximálně lze však dosáhnout teploty $-51 \text{ }^\circ\text{C}$ a to při koncentraci přibližně 68 % etylenglykolu a 32 % destilované vody. Vyšší koncentrace se nedoporučuje, protože překročení této hranice vede k rapidnímu zvýšení bodu tuhnutí. Vodou neředěná chladicí kapalina zamrzne při teplotě $-13 \text{ }^\circ\text{C}$ (Obr.2). Samotný etylenglykol má poměrně vysoký bod varu $197 \text{ }^\circ\text{C}$, který postupně klesá se zvyšujícím se koncentrací destilované vody (Obr. 3).



Obr. 2: Teplota zamrznutí směsi vody a etylenglykolu [4]



Obr. 3: Teplota varu směsi vody a etylenglykolu [4]

Můžeme se setkat i s chladicími kapalinami na bázi propylenglykolu, který má menší úroveň toxicity než používanější etylenglykol. Je však cenově nákladnější a jeho fyzikálně-chemické vlastnosti nedosahují takových hodnot jako u etylenglykolu [3; 4].

2.5 Inhibitory koroze chladicí kapaliny

Kovové součásti chladicího okruhu automobilového motoru jsou vyrobené z různých lehkých materiálů, nejčastěji slitiny hliníku a hořčíku kvůli snaze snížit spotřebu paliva. Tyto slitiny jsou však náchylné na některé druhy koroze, které v konečném důsledku mohou narušovat přestup tepla nebo zapříčinit úniky chladicí kapaliny z chladicího okruhu automobilu. Proto se musí do chladicí kapaliny přidávat tzv. inhibitory, které mají zajistit, aby k této

degradaci materiálu nedocházelo. Inhibitory jsou postupně spotřebovávány při vzniku produktů koroze, a proto je nutné je pravidelně doplňovat do chladicí kapaliny [6].

Inhibitory v chladicí kapalině můžeme rozdělit do dvou skupin: tradiční inhibitory a OAT inhibitory.

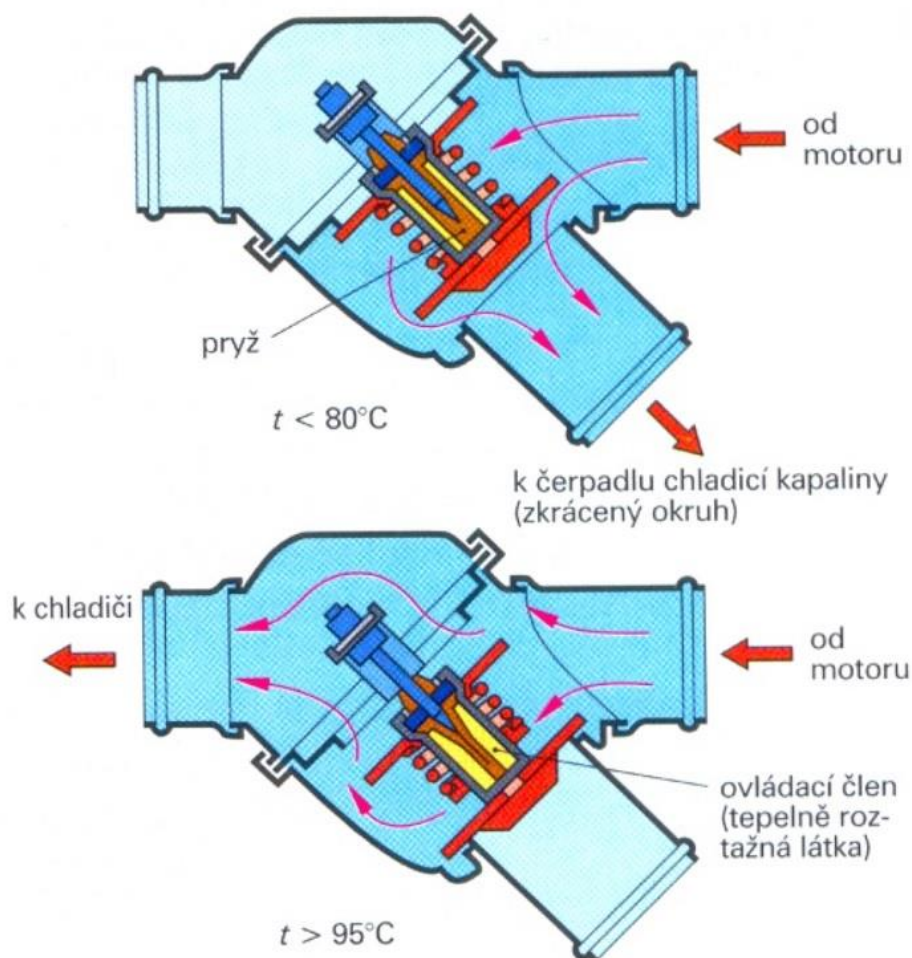
Tradiční inhibitory obsahují silikáty anebo fosfáty, které se však v EU nesmějí používat, protože mohou způsobovat nerovnováhu ve vodním ekosystému. Silikátové inhibitory se ve chladicích kapalinách snadno rozpouštějí a v přítomnosti oxidů vytvářejí křemičité oxidy, které vytvářejí ochrannou vrstvu silikagelu. Nevýhodou může být krátká životnost pasivační vrstvy, a tedy nutnost měnit chladicí kapalinu, obvykle každé dva roky [4; 6].

OAT inhibitory jsou chladiva na bázi organických přísad jako jsou karboxyláty, které poskytnou pasivační vrstvu pouze na místech, kde existuje potenciál koroze. Největší výhodou OAT inhibitorů, ve srovnání s tradičními inhibitory, je jejich dlouhodobá životnost. Oproti jiným inhibitorům karboxyláty zajišťují ochranu před korozí hliníkových a hořčíkových slitin, ze kterých je ve většině případů blok motoru vyrobený [6].

3 Termostat

Obecně je termostat (z řeckého *thermos* – teplo, a *stasis* – trvání) technické zařízení, které snímá teplotu uzavřeného systému a přizpůsobuje se tak, aby se teplota na požadovaném nastaveném rozmezí udržela.

Termostaty regulují teplotu chladicí kapaliny, a tedy i teplotu spalovacího motoru, který kapalině teplo předává a zajišťují co nejrychlejší ohřátí studeného motoru a udržení požadované pracovní teploty chladicí kapaliny i motoru. V případě, kdy motor a chladicí kapalina na výstupu motoru nejsou dostatečně zahřáté, ventil termostatu uzavře okruh do chladiče a chladicí kapalina je nucena protékat zkráceným okruhem k čerpadlu tzv. by – pass smyčkou přes vnitřní část bloku motoru. Při dosažení provozní teploty, která je předem definovaná pro systém (podle pracovního prvku 80 až 110 °C), se ventil začne expanzí pracovního prvku otevírat a odvádět kapalinu do chladiče kde předává přebytečné teplo okolí (Obr. 4) [2; 7].



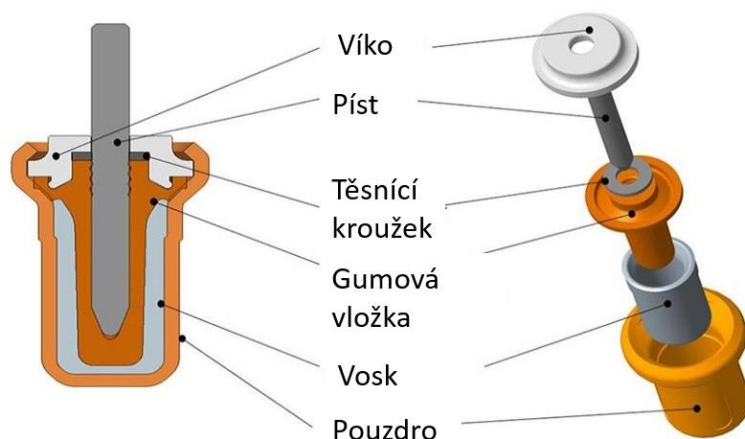
Obr. 4: Schéma termostatu [2]

3.1 Parafínové termostaty

Parafínový termostat se skládá z uzavřeného a utěsněného kovového pouzdra, ve kterém je uložen píst v gumové vložce (Obr. 5). Pouzdro je naplněno voskovým prvkem (parafínem), který je citlivý na změnu teploty.

Pokud je motor studený a nedosáhne se pracovní teploty, tak ventil zůstane zavřený. V opačném případě, kdy se teplota přibližuje pracovní hodnotě (85–95 °C), voskový prvek začne přecházet z pevného do kapalného skupenství. Tento proces je doprovázený nárůstem objemu pracovní voskové látky a dochází tak k přeměně tepelné na mechanickou energii. Píst, který nemá dostatek prostoru se začne vysouvat a pohyb pouzdra vůči pístu stlačuje pružinu, která doposud držela ventil chladicího okruhu uzavřený. Posouvající se pouzdro postupně otevírá ventil a část chladicí kapaliny může proudit do chladicího systému (Obr. 4). Při vysokém nárůstu teploty dojde k maximálnímu vysunutí pístu a veškerá chladicí kapalina může cirkulovat přes chladič a zde odvádí své teplo okolí. Při menší zátěži motoru začne teplota chladicí kapaliny, a tedy i pracovní látky klesat. Vosk uvnitř pouzdra se smršťuje, zmenšuje svůj objem a pružina zatlačuje píst zpátky do pouzdra. Komprese pracovní látky je doprovázena uzavíráním ventilu a chladicí kapalině je umožněno proudit opět přes by-pass smyčku.

Takové termostaty se řídí podle aktuální teploty chladicí kapaliny, která jimi protéká tzn. že nesnímají aktuální teplotu motoru a ta může být za určitých klimatických podmínek vyšší [7].



Obr. 5: Vnitřní část termostatu [8]

3.1.1 Parafínové vosky

Jsou to směsi alkanů, vytvářející v pevném skupenství uhlíkové řetězce s obecným vzorcem C_nH_{2n+2} (n – počet atomů uhlíku v uhlovodíku), které se získávají z ropy a za správných podmínek se shlukují a vznikají pevné vosky. Aby tvořily pevné skupenství, musí alkyly v molekule obsahovat alespoň 18 atomů uhlíku (Tab. 1) [9; 10].

Tab. 1: Fyzikální vlastnosti alkanů [9]

Alkan	Molekulový vzorec	Teplota tání [°C]	Teplota varu [°C]
Oktadekan	$C_{18}H_{38}$	28	317,4
Ikosan	$C_{20}H_{42}$	36,4	345,1
Pentadekan	$C_{25}H_{52}$	53,3	259
Triakontan	$C_{30}H_{62}$	66	304
Tetrakontan	$C_{40}H_{82}$	81,4	-
Pentakontan	$C_{50}H_{102}$	92,1	421
Hektan	$C_{100}H_{202}$	115,3	-

Parafinové vosky se nejčastěji používají na výrobu svíček, impregnaci materiálů nebo v kosmetickém průmyslu. Parafinové vosky se vyznačují tím, že mají poměrně vysokou hodnotu měrné tepelné kapacity a měrného skupenského tepla tání. Proto jsou vhodné na fázové přeměny, kde se využívá jejich tepelné roztažnosti právě např. v termostatech [10].

3.2 Vlnovcové termostaty

Prvním zařízením, sloužícím k regulaci tepla v chladicích systémech byl měchový neboli vlnovcový termostat, který byl vynalezen na začátku 20. století. Nejprve našel uplatnění v topných systémech domácnosti, ve 20. letech byl však už používán i k ovládní uzávěrů chladičů v automobilech. O deset let později sloužil i k přímé regulaci chladicí kapaliny ve spalovacích motorech.

Vnitřek mosazného nebo bronzového pouzdra ve tvaru vlnovce je naplněn lihem nebo těžkavým olejem. Po dosažení takové teploty, při které dochází k odpaření těžké látky uvnitř termostatu se zvýší vnitřní tlak, čímž se roztáhne měch, který otevře průchod chladiče a uzavře obtok. Při poklesu teploty pracovní kapalina opět zkondenzuje, tím se vytvoří podtlak, který měch stáhne a ventil se tak uzavře [11].

3.3 Elektrické termostaty

Při středních nebo nízkých otáčkách motoru pracují na stejném principu jako mechanické termostaty plněné parafinovým voskem, s tím rozdílem, že spínají při vyšším teplotním rozsahu. Voskový prvek vlivem tepelné roztažnosti mění svůj objem až při teplotách přesahující 100 °C. Tím se dosáhne efektivnějšího procesu spalování, vyšší teplota zajišťuje menší viskozitu mazacího oleje a snižuje třecí ztráty.

Při zvýšeném zatížení motoru by však při tomto teplotním rozsahu nedocházelo ke spínání termostatu včas a hrozilo by riziko přehřátí motoru. Když jsou takové podmínky detekované řídicí jednotkou automobilu, elektronicky se aktivuje topné těleso simulující zvýšenou teplotu, které působí na voskový prvek v termostatu. Termostat se otevře dříve a teplota chladicí kapaliny tak nepřesáhne 85 °C [7; 8].

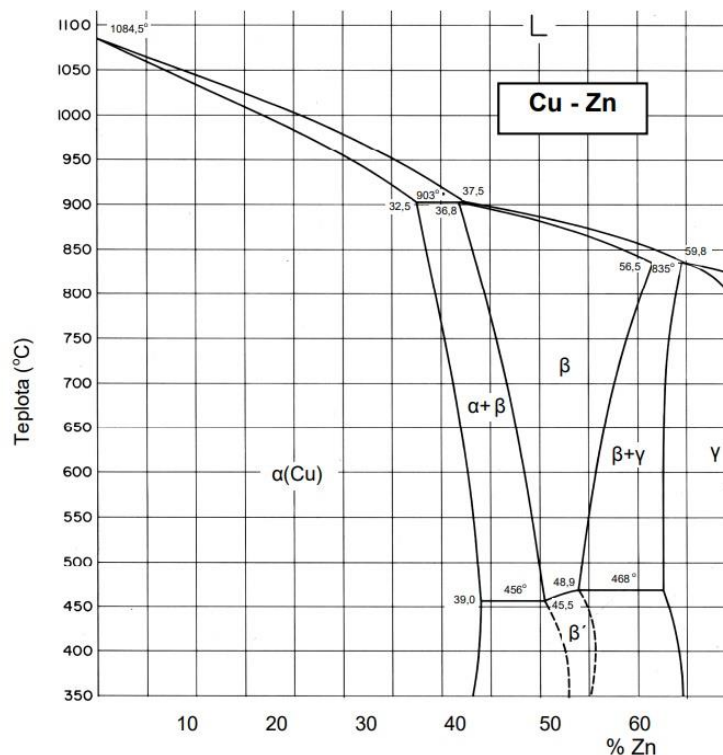
4 Materiály prvků termostatu

Materiály používané pro výrobu komponent automobilových termostatů musejí zaručovat mechanickou odolnost, vysokou účinnost, požadovanou životnost a v dnešní době je také kladen důraz na ekologický dopad. Materiály musí odolávat vysokým teplotám při velikých tlacích vzniklých při expanzi voskového prvku uvnitř termostatu a zároveň zajistit dostatečný přestup tepla z chladicí kapaliny na expanzní prvek. Vnější povrchy komponent termostatů jsou zase vystaveny koroznímu prostředí chladicí kapaliny. Kombinace těchto vnějších vlivů může mít fatální následky na správnou funkci termostatů.

4.1 Mosazi

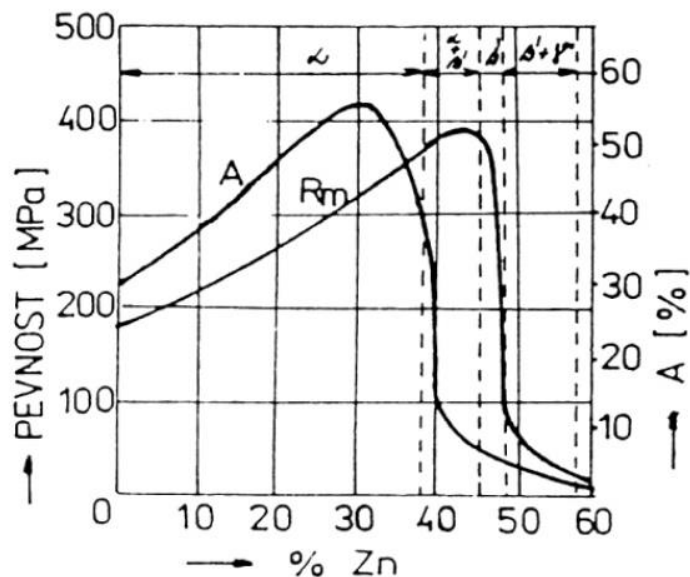
Mosaz je neželezná slitina mědi se zinkem, které spolu tvoří při menší koncentraci zinku substituční tuhý roztok α (Obr. 6). Rozpustnost zinku v tuhém roztoku nejprve narůstá s klesající teplotou a maximální hodnoty dosáhne při teplotě 456 °C, kdy se v tuhém roztoku rozpustí 39 % zinku a poté klesá na 33 %. Substituční tuhý roztok α , stejně jako měď má kubicky plošně centrované atomy v FCC mřížce, zatímco zinek má hexagonální mřížku. Rozdílné krystalografické mřížky omezují rozpustnost v primárních tuhých roztocích a mezi nimi vzniká několik intermediálních fází způsobujících tvrdost a křehkost. Stejně jako u mědi je i mikrostruktura tuhého roztoku α po tváření a žíhání tvořena polyedrickými zrny s dvojčaty [12; 13].

Dvoufázová slitina vzniká při koncentraci 32,5-36 % Zn a při vyšších teplotách se objevuje houževnatá fáze β . Nicméně při poklesu teploty v rozmezí 468-456 °C se fáze transformuje na fázi β' , která je křehká. Při dalším zvyšování obsahu zinku vznikají i další intermediální fáze γ a ϵ , avšak slitiny obsahující tyto fáze nenacházejí v praxi příliš velké uplatnění z důvodu vysoké křehkosti. Proto mosazi určené pro konstrukční materiály obsahují minimálně 55 % Cu [12; 13].



Obr. 6: Rovnovázný diagram Cu – Zn [12]

Se zvyšujícím obsahem zinku se mez pevnosti a tažnost slitiny nejdříve zvyšuje a poté rapidně klesá na nízké hodnoty (Obr. 7). Při koncentraci 32,5 % Zn nabývá tažnost největších hodnot a mez pevnosti dosahuje maxima u dvojfázové slitiny $\alpha+\beta'$ při 45 % Zn. Některé mosazi obsahují další prvky pro zlepšení svých vlastností např. Al, Si, Ni nebo Pb. Olovo nepříznivě ovlivňuje tvárnost, avšak jeho malé množství ve slitině 1–2 % zlepšuje obrobitelnost [13].



Obr. 7: Vliv obsahu Zn na mechanické vlastnosti heterogenní mosazi [14]

4.2 Hliník

Hliník krystalizuje v krychlové plošně středěné soustavě (FCC) a má tedy dobré plastické vlastnosti za tepla i za studena. K největším přednostem hliníku patří velká tepelná a elektrická vodivost, a proto nachází uplatnění především v elektrotechnice nebo v potravinářském průmyslu pro svou dobrou korozní odolnost a zdravotní nezávadnost. Hliník je prvek, který snadno oxiduje, nicméně si zachovává svoji stálost v důsledku vytvoření ochranné oxidické vrstvy. Velká část hliníku se používá na výrobu slitin, neboť čistý hliník má špatné mechanické vlastnosti. Přidáním přísadových prvků do slitiny narůstá pevnost a mechanické vlastnosti. [13].

4.2.1 Slitiny hliníku

Nejdůležitější je však uplatnění hliníku ve formě slitin, který tvoří společně s přísadovými prvky tuhé roztoky. Nízká měrná hmotnost zůstává u slitin hliníku zachována, přesto mají oproti čistému hliníku větší pevnost vyloučením tvrdých fází nebo výskytem prvků v tuhých fázích. Korozní odolnost však mohou některé přísadové prvky negativně ovlivňovat. Mezi ně patří železo s mědí, naopak pozitivní vliv má zinek, křemík, nikl nebo mangan. Takovéto slitiny díky svým vlastnostem jsou ideální volbou materiálu pro letecký a automobilový průmysl. Podle způsobu výroby rozdělujeme slitiny hliníku na slévárenské a ke tváření (Obr. 8) [13].

4.2.1.1 Hliníkové slitiny ke tváření

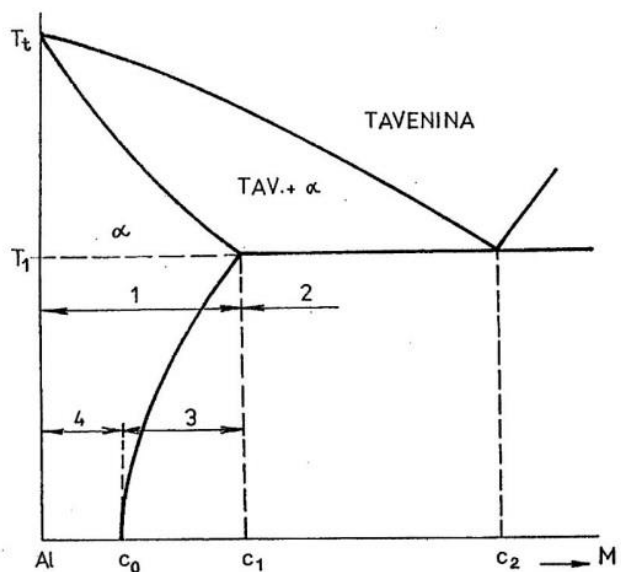
Obsah přísadových prvků zpravidla nepřesahuje 10 %, což je taková koncentrace, kdy v mikrostruktuře dominuje tuhý roztok α . Slitiny hliníku s vyšším obsahem legujících prvků jsou méně tvárné, a proto se ke tváření nehodí.

- **Slitiny Al-Cu-Mg** – Nejpoužívanější slitiny, známé pod názvem duraly, obsahují 4 % Cu a 0,5 % Mg. Měď má ve slitině dobrou rozpustnost a velmi dobré zpevňovací vlastnosti. Pevnost narůstá s obsahem hořčíku nebo manganu, potom se slitiny nazývají superduraly.
- **Slitiny Al-Mg** – Nejčastěji se používají u součástí, kde se požaduje vysoká korozní odolnost. Vytvrzováním by se snížila korozní odolnost, a tak se zpevňují tvářením.

4.2.1.2 Slévárenské slitiny hliníku

Oproti hliníkovým slitinám vhodným k tváření obsahují větší množství legujících prvků a vznikají slitiny až o eutektickém složení, které mají nejlepší slévárenské vlastnosti. Při krystalizaci se vytváří heterogenní struktura. Segregáty vedou ke zpevnění, zvyšují tvrdost, ale zhoršují tvaritelnost. Nejvýznamnější přísadou ve slévárenských slitinách je křemík. Tyto slitiny se pak nazývají siluminy [12; 13].

- **Slitiny Al-Si** – Takové slitiny jsou nazývané jako siluminy. Podle obsahu křemíku rozlišujeme slitiny podeutektické (do 12 % Si), eutektické (12 %) a nadeutektické (nad 12 %). Siluminy vynikají dobrou zabíhavostí a malou lineární smrštivostí. Nejčastěji nachází uplatnění pro bloky motorů, skříní nebo pístů, kde je potřeba nízká hmotnost a dobrá korozní odolnost.
- **Slitiny Al-Cu** – Měď zhoršuje korozní odolnost slitiny, proto je nutné opatřit povrch ochrannými vrstvami. Používají se u součástí, které jsou vystaveny většímu mechanickému namáhání při vyšších teplotách.



1 - slitiny tvářené, 2 - slitiny slévarenské, 3 - slitiny vytvrditelné, 4 - slitiny nevytvrditelné

Obr. 8: Rovnovážný diagram Al – M s částečnou rozpustností [13]

4.3 Korozivzdorné oceli

Jsou to takové oceli, které odolávají korozi za zvýšených nebo obvyklých teplot a ponechávají si své mechanické vlastnosti. Aby bylo možné považovat ocel za korozivzdornou, musí obsahovat minimálně 12 % chromu, běžně se vyskytuje v rozmezí 12 % – 30 %. Dostatečné množství chromu v oceli zajistí na jejím hladkém povrchu v oxidačním prostředí pevnou vrstvu oxidu chromitého, který se i při poškození ochranného filmu při kontaktu s kyslíkem neustále obnovuje a prodlužuje životnost materiálu. Pasivní vrstva je velmi tenká (5×10^{-6} mm), ale odolná a stabilní, takže ocel nereaguje s okolní atmosférou. Odolnost a stabilita pasivní vrstvy lze zlepšit zvýšením obsahu chromu nebo jiných legujících prvků. Podle přidávaných přísad v oceli a podle jejich struktury rozeznáváme několik kategorií korozivzdorných ocelí, které se odlišují svou pevností, odolností proti koroznímu napadení a také typem koroze [15; 16].

4.3.1 Typy korozivzdorných ocelí podle struktury

- Feritické – Obsah chromu může dosáhnout až 26 %, zatímco uhlík nepřekračuje 0,1 %. Vynikají vysokou odolností proti korozi a koroznímu praskání, která vzrůstá s navyšováním obsahu chromu. Dolegováním 1 % molybdenu se tato odolnost ještě zvyšuje.
- Austenitické – Obsahují větší množství legujících prvků než oceli s feritickou strukturou. Legující prvky jako jsou Ni, Mn, N a Cr v oceli vedou k příznivým mechanickým vlastnostem, odolnosti proti korozi a dobré zpracovatelnosti.
- Martenzitické – Oproti předchozím strukturám jsou tvořeny vyšším obsahem uhlíku, v rozmezí 0,1 – 1,5 %. Vyšší pevnosti lze tedy dosáhnout kromě tváření za studena i tepelným zpracováním tzn. zakalením a následným popouštěním. Chrom se v oceli vyskytuje do 18 %.
- Dvoufázové – Tzv. duplexní oceli jsou kombinací fází austenitu a feritu nebo feritu a martenzitu, přičemž rozšířenější oceli jsou první zmiňované. Austeniticko – feritické

oceli se díky feritu vyznačují až dvakrát vyšší pevností než jednofázové austenitické oceli při ponechání dostatečné houževnatosti. Hodnoty chromu nepřesahují 27 %. Vynikají zvýšenou odolností proti korozi i při zvýšených teplotách.

- Precipitačně vytvrditelné – Zpevněním fáze intermetalickými precipitáty Nb, Al, Mo, V nebo Ti lze dosáhnout lepších mechanických vlastností [15].

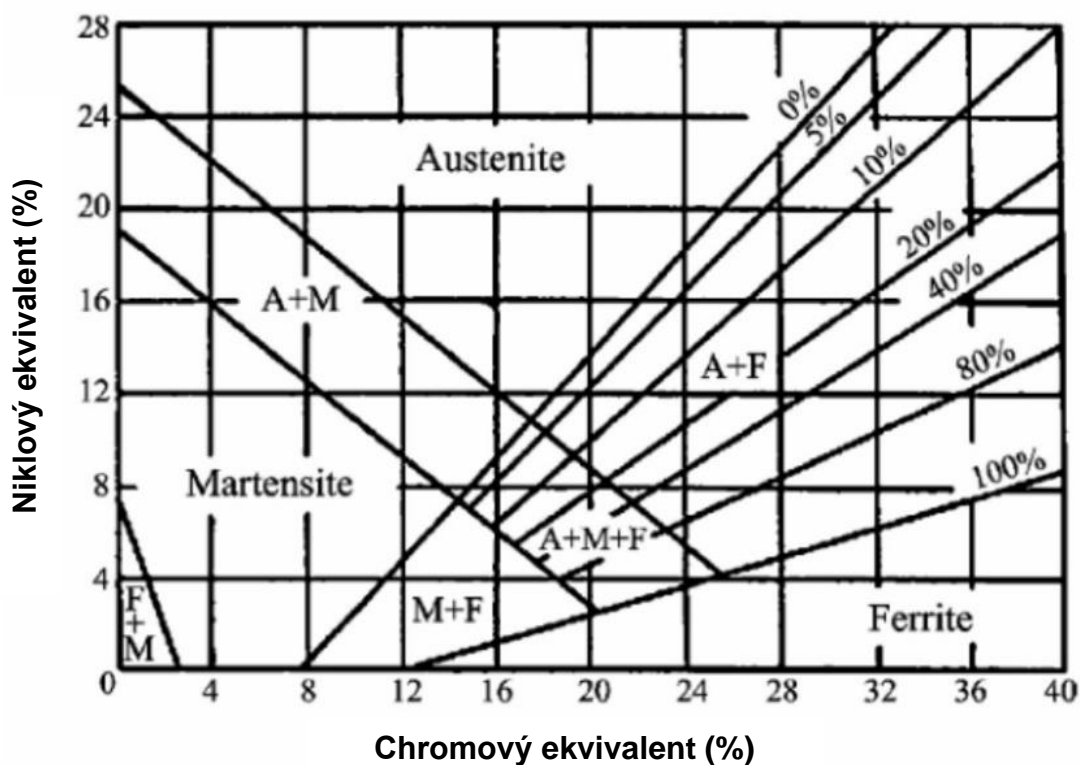
Chromový a niklový ekvivalenty, které se vypočítají podle vztahů (1) a (2) umožňují vyjádřit v Schaefflerově-Delongově diagramu vliv legujících prvků na výslednou strukturu korozivzdorných ocelí (Obr. 9).

Chromový ekvivalent

$$Cr_{ek} [\%] = Cr + Mo + 0,5 W + V + 1,5 Si + 0,5 Nb + Ti \quad (1)$$

Niklový ekvivalent

$$Ni_{ek} [\%] = Ni + 30 C + 0,5 Mn \quad (2)$$



Obr. 9: Schaefflerův-Delongův diagram [17]

5 Koroze

Pod pojmem koroze si lze představit samovolné nenávratné a nežádoucí znehodnocování materiálů chemickými a fyzikálně chemickým působením okolního agresivního prostředí, které je v kontaktu s materiálem.

Korozní mechanismy můžeme rozdělit do dvou konkrétních typů koroze:

- chemická;
- elektrochemická;

5.1.1 Chemická koroze

Je to druh koroze, která probíhá v elektricky nevodivém prostředí bez výskytu elektrolytu, tedy v oxidačním a redukčním prostředí nebo kapalině neobsahující vodu. Zpravidla se jedná o plynné prostředí za zvýšených teplot, bez vzdušné vlhkosti nebo nevodivé kapalně prostředí.

- Koroze v oxidujících plynech – nejčastěji se vyskytuje za zvýšené teploty v prostředí obsahující oxidační plyny jako jsou O_2 , CO_2 , SO , SO_2 reagující s kovovým materiálem. Korozní produkty vytváří na povrchu kovového materiálu nepropustnou oxidickou vrstvu oddělující povrch od okolního prostředí, která může u vybraných materiálů (např. Cu, Cr, Al, Zn) zpomalovat korozi.
- Koroze v redukujících plynech – korozní produkty nemusí být nikterak viditelné nebo detekované na povrchu kovu. Materiál je rozrušován difundujícími prvky o malé atomární velikosti (vodík), které pronikají do kovové mřížky materiálu. Vodík reaguje v oceli s uhlíkem za vzniku metanu, jehož molekuly se na hranicích kumulují a snižují mechanické vlastnosti [18].

5.1.2 Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze probíhá za přítomnosti elektrolytu, tedy v roztoku, který vede elektrický proud. Elektrolytem může být jakákoliv pevná nebo kapalná fáze, která je však iontově vodivá. Systém musí mít alespoň dvě elektrody, aby mezi nimi procházel proud přes elektrolyt a vznikl tzv. elektrochemický článek. Přirozený průchod proudu mezi elektrodami tvoří galvanický nebo koncentrační článek.

Přenašeči elektrického proudu v elektrolytu jsou ionty a v elektrodě elektrony, jejichž pohyb v elektrolytu je umožněn difuzí, konvekcí nebo migrací. Při transportu kladných a záporných nábojů musí být jejich množství v elektrolytu stejné, platí tedy tzv. podmínka neutrality. Pouze na fázovém rozhraní elektrolyt – elektroda je přebytečná část částic na straně elektrolytu kompenzována částicemi o stejném náboji na povrchu elektrody a vzniká tzv. elektrická dvovrstva (Obr. 10).



Neušlechtilý kov ($E^{\circ} < 0 \text{ V}$)

Ušlechtilý kov ($E^{\circ} > 0 \text{ V}$)

Obr. 10: Elektrická dvojvrstva [19]

Reakce, při které se elektrony přivádí do soustavy se nazývá redukce a probíhá na elektrodě zvané katoda. Oxidační reakce probíhá na anodě a elektrony se odvádí ze soustavy, tím nastává vlastní koroze kovového materiálu. Vytvořená soustava elektrod tvoří v elektrolytu elektrochemický článek, ve kterém může procházet proud. Anodické a katodické reakce mohou i nemusí v závislosti na prostředí probíhat společně. Pokud elektrodami neprochází proud, obě reakce jsou na sebe vázány a probíhají stejnou rychlostí. Jestliže anodová reakce je zdrojem elektronů, pak katodová reakce musí stejný počet elektronů spotřebovat. Jinými slovy spotřebované elektrony při redukci jsou nejdříve uvolněny oxidací. Jen tak může děj pokračovat. Při průchodu proudu dochází na elektrodách k polarizaci, tzn. že potenciály nabývají jiných hodnot, než je ta rovnovážná a vzniká přepětí. Elektroda, která změnila potenciál k vyšším hodnotám se stane anodou a podléhá oxidaci. Katodou se stane druhá elektroda, na které převládá redukční reakce [18].

5.1.2.1 Ušlechtilost kovů

Jednotlivé kovy můžeme seřadit do Beketovy řady (Tab. 2) podle jejich hodnot standardního potenciálu, který určuje termodynamickou stabilitu kovu. Ušlechtilejší kovy s kladným standardním potenciálem se nazývají elektropozitivní kovy, které mají horší sklony k ionizaci, a tedy i k oxidaci a neušlechtilé kovy (elektronegativní) mají záporný potenciál [20].

Tab. 2: Beketova řada kovů [20]

prvek	Li	Cs	Rb	K	Ra	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Sc	Be	Al
$\frac{E^{\circ}}{\text{V}}$	-3,04	-3,03	-2,98	-2,93	-2,91	-2,91	-2,9	-2,87	-2,71	-2,37	-2,08	-1,85	-1,66
prvek	Ti	Mn	V	Zn	Cr	Ga	Fe	Cd	In	Tl	Co	Ni	Sn
$\frac{E^{\circ}}{\text{V}}$	-1,63	-1,18	-0,87	-0,76	-0,74	-0,56	-0,44	-0,4	-0,34	-0,34	-0,28	-0,25	-0,13
prvek	Pb	Fe	H	Bi	Ru	Cu	W	Os	Ag	Hg	Ir	Pt	Au
$\frac{E^{\circ}}{\text{V}}$	-0,13	-0,04	0	0,2	0,3	0,34	0,68	0,69	0,799	0,851	1,16	1,188	1,52

5.1.2.2 Koncentrační článek

Koncentrační článek vzniká, když je kovový materiál v kontaktu s prostředím o různých koncentracích. Nejčastěji se vyskytuje v roztocích, kde vlivem nedostatečného proudění elektrolytu, vznikají místa s menším obsahem rozpuštěného kyslíku. Tyto místa se okyselují, klesá jejich pH a jsou přednostně rozpouštěné [18].

5.2 Typy koroze podle charakteru napadení

Podle rozsahu se v praxi můžeme setkat s korozním napadením, při kterém dochází k plošné degradaci materiálu tzv. rovnoměrné korozi.

Korozní napadení v technické praxi dále představuje rozsáhlou škálu speciálních typů koroze, vznikajících účinkem okolního prostředí zejména na povrch materiálu, které jsou specifickým typem nerovnoměrné koroze. Ty jsou považovány za nebezpečnější, neboť nejsou vždy zcela viditelné, přičemž mohou značně ovlivnit životnost součásti.

5.2.1 Selektivní koroze

V místě korozního napadení je slitina přednostně ochuzována o méně ušlechtilý kov a dochází ke změnám krystalové mřížky, a to má za následek změnu mechanických vlastností. Typickým příkladem selektivní koroze je odzinkování u mosazi, odcínování u cínových bronzů nebo rozpouštění austenitické fáze u duplexních ocelí. V případě mosazi je prvním mechanismem selektivní rozpouštění zinku a zanechání ušlechtilejší mědi, a ve druhém dochází k rozpouštění mědi a zinku a později se měď pokovuje z roztoku. Záleží na velikosti oxidačního působení. V silnějším oxidačním prostředí dochází k rozpouštění obou kovů, zatímco ve slabším dochází k pomalému odzinkování. Homogenní odzinkování způsobují slabě kyselá kapalná prostředí s pokojovou teplotou a malým množstvím solí. Vody se zvýšenou teplotou a vysokým obsahem solí vedou k lokální korozi [21; 22; 23].

Proti selektivní korozi je možné použít několik opatření, které riziko snižují: omezit přístup kyslíku a zredukovat oxidační schopnosti, zavést katodickou ochranu nebo, v případě mosazi, lze použít slitinu s obsahem zinku do 15 %, která nepodléhá odzinkování [21].

5.2.2 Štěrbinová koroze

Nastává tam, kde je stojatý vodný roztok oddělený od zbytku elektrolytu v kontaktu s dvěma materiály, mezi kterými je úzká štěrbinová mezera o velikost do 10 μm . Elektrolyt o různé koncentraci iontů vně a uvnitř štěrbin vytváří koncentrační článek s anodovou oblastí rozpouštění na kraji štěrbin. Rozměry štěrbin jsou tak malé, že mohou zabraňovat i promíchávání elektrolytu s kyslíkem, který se ve štěrbině rychle spotřebovává katodickou reakcí. Katodická reakce uvnitř štěrbin pak nemůže probíhat, a tak pokračuje v místech, kde může kyslík difundovat do kovu, kdežto anodická reakce pokračuje uvnitř štěrbin a rozpouští kov. Elektrolyt se v blízkosti anody okyseluje a klesá jeho pH. Kov uvnitř štěrbin je vystaven nízkému pH a vysoké koncentraci chloridových iontů, které oba napomáhají rychlé korozi. Takto vzniklý koncentrační článek omezuje korozi pouze na štěrbinu. To je typické obzvláště pro kovové materiály schopné vytvořit pasivační vrstvu jako jsou korozivzdorné oceli. Tento typ koroze se nejčastěji vyskytuje v pórech svarů, plochy pod těsněním, pod povlaky nebo pod korozními produkty [24; 25].

5.2.3 Mezikrystalová koroze

K mezikrystalové korozi dochází primárně na hranici zrn a podél jejich rozhraní s nepatrným napadením přilehlých zrn. Nejčastěji se projevuje zejména u austenitických korozivzdorných ocelí, slitin hliníku a niklu. Zrna mají oproti hranicím jiné chemické složení a vzniká chemická nehomogenita vlivem ochuzení legujících prvků na této hranici. Při zvýšené teplotě způsobené svařováním nebo tepelném zpracování dochází v tepelně ovlivněné oblasti k precipitaci karbidů chromu $Cr_{23}C_6$ a k ochuzení až vyčerpání požadovaného množství chromu pro pasivaci. Ochuzené hranice jsou anody, zatímco zrna působí jako katody. Koroze působí na materiál nerovnoměrně a nezasahuje celý povrch materiálu. Tím, jak postupně koroze proniká po hranici zrn do hloubky, ztrácí ovlivněná zrna soudržnost a současně dochází k poklesu houževnatosti a pevnosti slitiny [24].

Nejčastější příčinou mezikrystalové koroze je důsledek nesprávného tepelného zpracování, tedy překročení nebo volba nevhodného materiálu bez stabilizačních prvků např. Ti nebo Nb, které vytváří stabilnější karbidy. Další způsob, který vede k omezení mezikrystalové koroze je snížení obsahu uhlíku zmírňující výskyt nežádoucích karbidů $Cr_{23}C_6$ [21].

5.2.4 Důlková koroze

Nazývá se taky jako koroze skvrnitá a je charakterizována jako nerovnoměrné místní napadení povrchu o malé hloubce ke své šířce a tento poměr zůstává zachována i při dalším průběhu koroze. V takto vytvořených důlcích vzniká okyselené prostředí, které urychluje samotnou korozi [24].

5.2.5 Korozní praskání

Ke koroznímu praskání dochází při kombinaci korozního prostředí a statického napětí mechanických vlivů. Může k němu docházet i bez vlivu vnějšího mechanického namáhání, a to působením zbytkového napětí vzniklým v důsledku předchozího zpracování (např. svařováním, tepelným zpracováním, obráběním nebo tvářením za studena). Ve struktuře kovového materiálu vznikají buď transkrystalické, interkrystalické nebo smíšené trhliny kolmé na směr tahového napětí, které jsou často iniciovány jakoukoliv nerovností na povrchu pasivační vrstvy. Tyto povrchové defekty např. důlková koroze mohou způsobit koncentraci napětí a zapříčinit lom. Trajektorie trhliny závisí na struktuře kovového materiálu a na okolním prostředí. Čím je materiál homogennější a má jemnější strukturu, tím je větší odolnost vůči koroznímu praskání. Účinná ochrana proti koroznímu praskání spočívá v odstranění pnutí žiháním či brokováním, tj. otryskáváním kulovitým materiálem vysokými rychlostmi nebo snížení tahového napětí v konstrukci. Dalším řešením je přidání inhibitorů do systému. V případě, že nelze snížit vnitřní pnutí tepelným zpracováním, je nutné odstranit korozivní prostředí [21; 26].

Korozní praskání mosazi

Tzv. sezónní praskání je typické pro mosazné materiály. Poprvé bylo zdokumentováno u mosazných nábojnic, které byly korozním praskáním znehodnoceny. Tvářené mosazné nábojnice s vnitřním pnutím byly vystaveny koroznímu prostředí vlhké atmosféry za výskytu amoniakálních par, které rozpouští ochranné vrstvy mosazi a vystavují materiál další korozi. Při porušení pasivační vrstvy může nastat selektivní segregace Zn v oblasti špičky trhliny nebo podél hranic zrn. Hlavním důvodem praskání mosazi v korozním prostředí je působení vnitřního pnutí vzniklé např. při tvářením za studena.

6 Vybrané typy korozních činitelů v prostředí vody

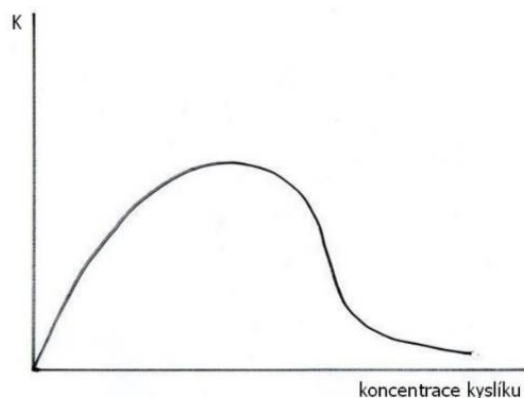
Převládajícím degradačním procesem ve vodním prostředí je elektrochemický mechanismus. Kovové materiály vystavené působení chemicky čisté vody bez kyslíku v zásadě nekorodují, protože neprobíhá žádná korozní reakce. Za ty jsou odpovědné látky a příměsi, které voda v různém množství obsahuje. Největší vliv na rychlost koroze mají kyslík, soli, organické látky nebo mikroorganismy [27].

6.1 Kyslík

Kyslík má ze všech plynných nečistot největší vliv na proces koroze. Umožňuje katodické reakce, které způsobují rozpouštění kovových materiálů.

Vlivem nerovnoměrného přísunu kyslíku na povrchy kovů vznikají korozní koncentrační články, tedy místa s rozdílnou koncentrací elektrolytu. Místa s nižším provzdušením jsou přednostně rozpouštěná. Pro představu: železo koroduje při pokojové teplotě v neprovzdušeném prostředí s úbytkem vrstvy 0,005 mm za rok, v provzdušeném prostředí je v počátcích ztráta materiálu 100x větší, přibližně 0,5 mm za rok. Vytvořená korozní vrstva však brání difuznímu přístupu kyslíku a ta později zpomaluje korozní děje. S rostoucím obsahem kyslíku rychlost koroze železa nejprve roste až dosáhne maxima. S dalším nárůstem obsahu kyslíku však rychlost koroze klesá, až se ustálí na nižších hodnotách (Obr. 11).

Dostatečné množství kyslíku ve vodě, může podporovat vytvoření pasivačních vrstev zmírňující korozi. Rozpustnost kyslíku ve vodě závisí zejména na tlaku a teplotě okolního prostředí. Nárůst teploty má za následek snížení rozpustnosti kyslíku ve vodě. Vzduchové bublinky usazující se na stěnách kovů vytváří korozní články vlivem rozdílného provzdušnění [25; 27].



Obr. 11: Závislost koroze na obsahu kyslíku v roztoku u pasivovatelných kovů [19]

6.2 Proudění kapaliny

Korozní děje se pohybem prostředí obvykle urychlují, protože se povrch zásobuje reakčními složkami. V případě turbulentního proudění je koroze mnohonásobně intenzivnější než v klidném prostředí. V provzdušené vodě z důvodu dostatečného přísunu kyslíku dochází k vytvoření ochranné pasivní vrstvy, která chrání kovový materiál před korozním napadením. Některá prostředí však neumožňují takovou pasivaci ani při turbulentním proudění. Zpravidla se jedná o vody s velkým obsahem chloridů např. mořská voda.

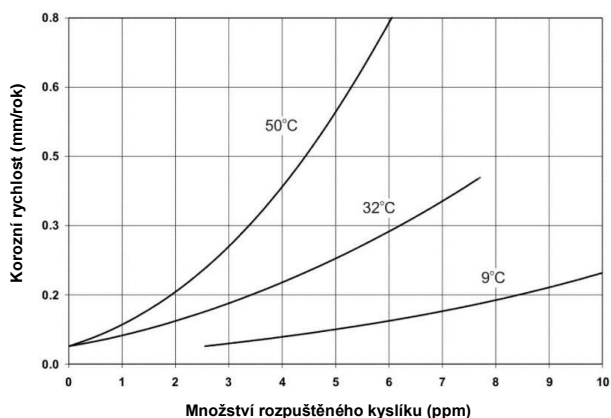
Druh a velikost korozního napadení je také z části ovlivněn rychlostí proudění (Tab. 3). Rovnoměrná koroze vzniká přednostně při větších rychlostech proudění elektrolytu a může docházet i k mechanickému odírání vrstvy tzv. degradaci materiálu vlivem eroze, při kterém se korozní produkty odplavují, zatímco bodovou korozi koroduje materiál vystavený pomalému proudění [25; 27].

Tab. 3: Vliv rychlosti proudění na korozi [27]

Rychlost proudění [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]	Důsledek
0–1,5	Přísunem kyslíku vzniká koroze
1,5–5	Dalším přísunem kyslíku vzniká pasivační vrstva
5–7	Koroze zesiluje, počátek eroze
> 7	Plošně rovnoměrná koroze, nevniká ochranná vrstva

6.3 Teplota

Teplota okolního prostředí ovlivňuje kinetiku oxidace, nejvíce především urychlení elektrochemické koroze (katodické a anodické reakce). Vyšší teplota však umožňuje snížit rozpustnost kyslíku a jiných složek vody (Obr. 12). V uzavřených systémech nedochází k odplynění a rychlost koroze roste lineárně v závislosti na rostoucí teplotě. Kyslík nemůže unikát a účastní se korozních procesů. Oproti tomu v otevřených systémech rychlost koroze stoupá jen do 80 °C. Pak lze pozorovat pokles korozní rychlosti z důvodu snížení rozpustnosti kyslíku ve vodě [27].



Obr. 12: Vliv rozpuštěného kyslíku ve vodě na rychlost koroze za různých teplot [25]

6.4 Glykoly

Za normálních podmínek při pokojové teplotě nepůsobí glykoly agresivně na většinu materiálů, jako je např. hliník nebo měď. Koroze těchto materiálů v glykolech a jeho příměsích s vodou za pokojové teploty je velmi podobná koroznímu napadení v čisté vodě. Korozní odolnost mědi v glykolech klesá s teplotou varu, naopak hliník odolává i při vyšších teplotách. Z velké části agresivita glykolu a vodných roztoků závisí na velikosti hodnoty pH. Kyselejší roztoky s nižší hodnotou pH jsou agresivnější a koroze působí silněji [27].

7 Korozní testy

Přestože chování materiálů v korozním prostředí lze v současné době do určité míry předvídat, většinu informací o korozním napadení je stále potřeba získávat experimentálně metodou korozních testů. Neexistuje žádná univerzální zkouška, neboť každá zkouška se zaměřuje na specifický problém. Zkouška závisí na typu korozního systému (materiál, prostředí nebo samotný typ koroze). Podle prostředí a doby testování rozlišujeme dvě skupiny korozních zkoušek:

- zkoušky laboratorní;
- zkoušky provozní;

Korozní zkoušky, které probíhají v laboratorním prostředí se nazývají laboratorní, kde se pracuje s malým počtem malých vzorků. Doba trvání zkoušky je obvykle krátká (dny, týdny nebo měsíce) a modeluje klíčové prvky korozního prostředí. Zkoušky jsou obvykle standardizované a výsledky lze poměrně snadno vzájemně porovnávat.

Při provozních zkouškách jsou vzorky materiálů vystaveny dlouhodobě skutečnému korozivnímu prostředí (vzduch, půda, mořská voda, průmyslové prostředí) po dobu i několika let, a tedy poskytují spolehlivější výsledky než zkoušky laboratorní [28].

7.1 Testování v solné komoře

Zkouška se provádí dle normy ČSN ISO 9227. Cyklické zkoušky solnou mlhou v komorách umožňují simulovat různé typy agresivního prostředí, např. mořské atmosféry za různých podmínek teploty nebo vlhkosti. Tyto urychlené korozní testy jsou navrženy ke kontrole korozní odolnosti kovových materiálů nebo pro posouzení odolnosti anorganických a organických ochranných vrstev, jako jsou korozní nátěry, nástřiky a povrchové úpravy vůči jejich defektům a pórům. V reálných podmínkách je materiál většinou vystaven odlišným prostředím, které se mohou značně lišit od simulovaného prostředí v solné komoře, proto je nutné výsledky brát pouze jako informativní o korozní odolnosti zkoumaných vzorků.

Roztok slané vody s upraveným pH v definovaném rozmezí je za pomoci stlačeného vzduchu rozprašován tryskami do uzavřeného prostředí komory a vytváří agresivní prostředí, které obklopuje zkoumané vzorky. Mlha poskytuje kontinuální a rovnoměrný přísun korozního prostředí na testované plochy. Podle korozní odolnosti vzorků, může test v solné komoře trvat od desítek až do tisíců hodin [29; 30].

Rozlišujeme tři druhy standardizovaných solných roztoků:

- Neutrální solná mlha (NSS) – Nejpoužívanější solný roztok, který je směsí demineralizované vody s koncentrací 5 % chloridu sodného, kdy hodnota pH je v rozmezí 6,5 až 7,2 měřená při teplotě 25 °C. Naměřené hodnoty však mohou kolísat společně se změnami teploty roztoku a s úbytkem oxidu uhličitého. Testy probíhají při konstantní teplotě 35 °C. Nejčastěji se používá pro železné kovy nebo pro slitiny hliníku, mědi, hořčíku a titanu.
- Solný sprej s kyselinou octovou (AASS) – Potřebné množství kyseliny octové přidané do neutrální roztoku chloridu sodného sníží pH na rozmezí 3,1 až 3,3. Používá se pro železné kovy.
- Solný sprej s dostatečným množstvím dihydrátu chloridu měďnatého (CASS) – Nejčastěji se používá k testování odolnosti polymerních, zinkových nebo kadmiových povlaků proti koroznímu napadení. Koncentrace chloridu měďnatého by měla odpovídat $0,205 \pm 0,015$ na 1 litr. Zkušební test probíhá při zvýšené teplotě 50 °C [31].

Norma pro vyhodnocení korozní odolnosti vzorků testovaných v solné komoře bohužel nepracuje s pojmy jako vyhověl/nehověl. Je však možné přibližně odhadnout ekvivalentní dobu všech roztoků v solné komoře, která odpovídá podobnému koroznímu poškození zkoumané součásti v reálných podmínkách v přírodním prostředí. Jedná se ale pouze o informativní přepočty, který nelze brát doslova. Teoretické převody konkrétní doby testu v solné komoře pro různé roztoky na počet let v přírodním prostředí jsou zobrazeny v tabulce (Tab. 4) [32].

Tab. 4: Ekvivalence doby expozice vzorku v solné komoře a v přirozeném prostředí [32]

Expozice solných roztoků po dobu 24 hodin	Přepočty na počet let
Neutrální test solné mlhy	1
Test solným sprejem s kyselinou octovou	3
Test solným sprejem s kyselinou octovou zrychlený Cu	8

7.2 Testování ponořením

Korozní ponorové testy jsou velmi jednoduchým a levným způsobem testování korozní odolnosti kovových materiálů. Ponorové testy dělíme na dva druhy. V první variantě je zkoušený vzorek vystaven kapalnému koroznímu prostředí a v pravidelných časových intervalech je vyjmut z roztoku, opláchnut demineralizovanou vodou a následně osušen. Po každém přerušení testu je vzorek kontrolován a veškeré barevné změny či povrchové vady jsou zdokumentovány před dalším navrácením vzorku do roztoku. Při druhém způsobu je vzorek vystaven koroznímu prostředí po celou dobu testu. Vzorky jsou před testem a po něm vážené na analytické váze a vyhodnocuje se hmotnostní úbytek materiálu vlivem působení agresivního prostředí. Zjišťuje se, v jakém množství dojde ke zkorodování testovaného materiálu v závislosti na čase [33].

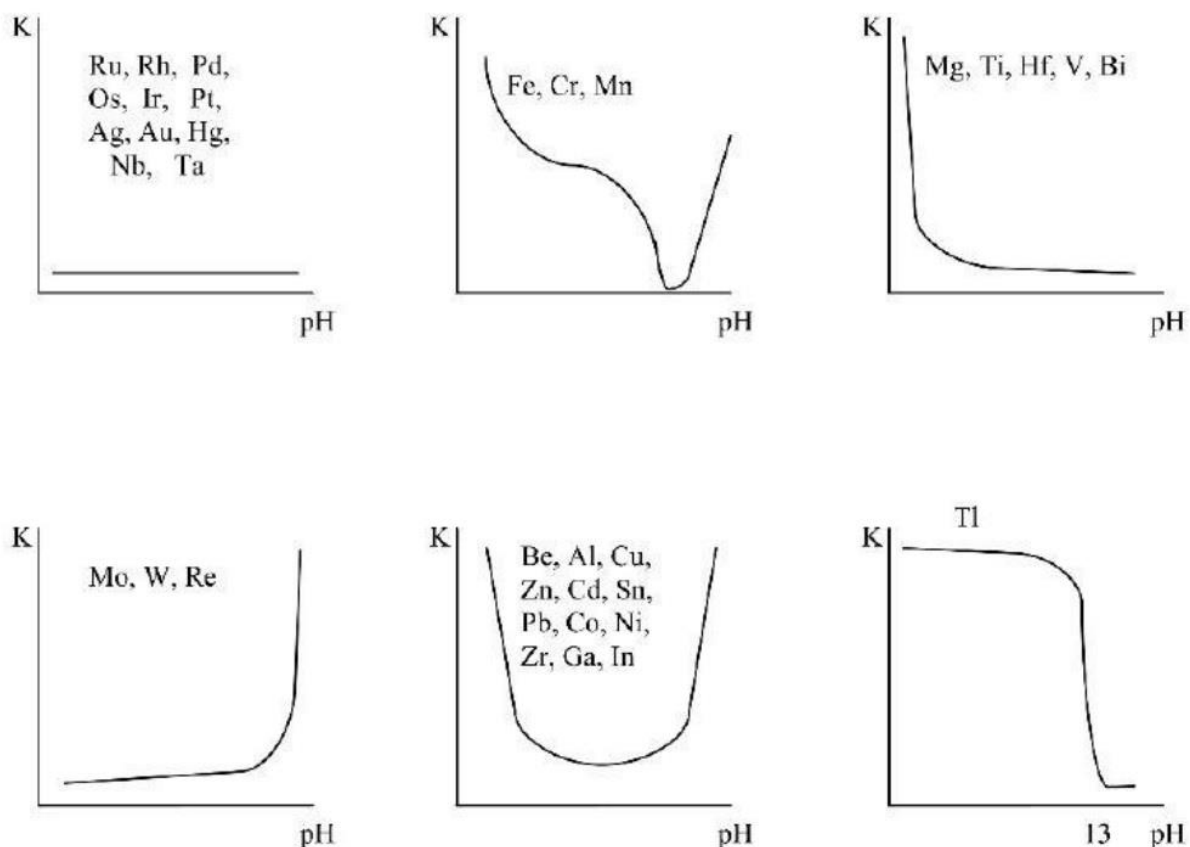
7.3 Příprava vzorků

Před jakoukoliv korozní zkouškou musí být zkoumaný materiál důkladně očištěn, odmaštěn a v případě vzorků opatřených povlakem je nutné zkontrolovat, zda není nijak poškozena ochranná vrstva, např. póry nebo defekty vzniklé při vyřezávání vzorků. Hrany takto vyřiznutého vzorku musí být ošetřeny ochrannou vrstvou např. nepropustným nátěrem, který odolává daným korozním podmínkám. Vzorky a jejich veškeré úpravy jsou zdokumentovány a v neposlední řadě jsou zváženy. Poté jsou vzorky vhodně umístěny na konkrétní korozní test, tzn. zvolit správný sklon a uspořádání tak, aby nedocházelo ke kontaminaci s jinými vzorky či okolním prostředím. Nutná je také opatrná manipulace se vzorky, aby nedocházelo k jejich opětovnému zamaštění.

Zpravidla platí, že větší vzorky jsou vhodnější pro vyhodnocení nerovnoměrné koroze. Norma však nepředepisuje velikost vzorků ani přesný tvar. V případě solné komory je nutné ověřit, že je komora funkční a má nastavené správné parametry. K tomu slouží tzv. referenční vzorky o rozměrech 150 mm × 70 mm × 1 mm u kterých se zjišťuje, zda dojde k předepsanému hmotnostnímu úbytku materiálu, který určuje norma. V případě nevyhovujících výsledků hmotnostních úbytků referenčních vzorků nelze zkoušku v solné komoře zahájit [28].

7.4 Měření pH

Hodnota pH se pohybuje u vodných roztoků v rozmezí 0–14 a dává informaci, zda je roztok kyselý, neutrální nebo zásaditý. Určuje koncentraci hydroxidových a vodíkových iontů, které jsou v případě neutrálního roztoku (pH 7) v rovnováze. Kyselé roztoky se pohybují v oblastech pH do hodnoty 7 a zásaditá oblast nastává při vyšších hodnotách pH 7. Sledování hodnoty pH v roztoku během korozních testů je velmi důležité, protože ovlivňuje průběh katodické i anodické reakce a rozpustnost korozních produktů. Rychlost koroze v závislosti na hodnotě pH roztoku pro různé kovy je zobrazena na obrázku (Obr. 13) [34; 19].



Obr. 13: Vliv pH na rychlost koroze [19]

Podle požadované přesnosti změřené hodnoty pH rozlišujeme tzv. orientační měření využívající indikátorový papírek, obsahující chemické látky, např. fenolftalein, který v důsledku chemických reakcí mění svoji barvu. Pro přesnější měření se používají pH metry, kterými se provádí tzv. potenciometrické měření pH využívající elektrochemický princip [34].

7.5 Vyhodnocení vzorků

Způsob vyhodnocení korozní odolnosti po zkouškách provozních i laboratorních se vybírá podle účelu a funkce výrobku, průběhu a typu korozního napadení. Pro nejlepší posouzení korozní odolnosti vypovídají vlastnosti, které lze určit kvantitativně, tzn. hmotnostní úbytek korozních produktů nebo hloubka korozního napadení, ze kterých lze určit rychlost koroze.

7.5.1 Vizuální a optické hodnocení vzorků po zkušebním test

Vizuální kontrola je velmi jednoduchá základní, levná a rychlá metoda kontroly jakosti zkoušeného materiálu. Kontroluje se vzhled, lesk, změnu odstínu, pozorují se trhliny, praskliny nebo puchýře a celková optická nestejnorodost oproti vzorku před expozicí zkušebního testu. Vizuální kontrola se provádí před i po očištění zkoušené komponenty od korozních produktů. Při odstranění korozních produktů se postupuje podle normy ČSN EN ISO 8407, podle které se nejprve aplikuje mechanické čištění pod tekoucí vodou nebo pomocí kartáče [35].

V případě, že nedojde k odstranění všech korozních zplodin, využívá se dalších čistících metod:

- chemické;
- elektrolytické;

Po odstranění korozních produktů se hodnocení provede buď mikroskopicky nebo pouhým okem.

7.5.2 Metalografické hodnocení

Podle předchozích vizuálních zkoušek se zvolí nejvhodnější plocha pro odebrání tří vzorků z různých míst. Vybírá se z míst s největším korozním napadením, další vzorek je odebrán z nenapadené části a poslední na přechodu mezi těmito místy. Zkoumaná plocha pro metalografický výbrus se vybírá tak, aby byla kolmá na zkorodovaný povrch a bylo možné určit hloubku korozního napadení. Hodnocení metalografického výbrusu se provádí před a po naleptání za použití optických mikroskopů. Pomocí metalografického hodnocení korozního napadení, lze určit druhy, tvar a rozmístění koroze [35].

7.5.3 Změna hmotnosti

Při rovnoměrné korozi se v laboratorních podmínkách často aplikuje hmotnostní změna vzorku, tedy před a po expozici po odstranění všech korozních produktů mechanickým a chemickým čištěním. Vyhodnocení hmotnostního úbytku korozních produktů slouží k určení časové závislosti koroze. Pro ověřování korozní agresivity solné komory se využívá tzv. referenčních vzorků, na kterých se pozoruje hmotnostní úbytek. Přípustné hodnoty hmotnostní úbytků referenčních vzorků jsou zobrazeny v Tab. 5 [35; 36].

Tab. 5: Přípustný hmotnostní úbytek referenčních vzorků [36]

Zkušební metoda	Doba trvání zkoušky [h]	Přípustné rozmezí hmotnostních úbytků zinkových referenčních vzorků [g/m ²]	Přípustné rozmezí hmotnostních úbytků ocelových referenčních vzorků [g/m ²]
NSS	48	50 ± 25	70 ± 20
AASS	24	30 ± 15	40 ± 10
CASS	24	50 ± 20	55 ± 15

7.5.4 Rychlost koroze

Ke stanovení korozní rychlosti se využívá hmotnostní úbytek korozních produktů, který se vypočítá podle rovnice (3) nebo, v případě rovnoměrné koroze, z hodnoty ztenčení vzorku po

expozici korozního testu (4). Výsledkem je hmotnostní úbytek K [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$] nebo rozměrový úbytek U [mm] za jeden rok.

Pro výpočet hmotnostního úbytku K se počítá s plochami vzorku, které jsou větší než 5 % z celkového rozměru zkoumaného vzorku. Pokud je plocha vzorku menší, neuvažuje se ve výpočtech. Proto např. u plechů s tloušťkou do 4 mm lze strany vzorku ve výpočtu zanedbat [35].

$$K = \frac{V}{P} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (3)$$

$$U = \frac{K}{\rho} [\text{mm}] \quad (4)$$

Podle rovnice (5) a (6) lze stanovit rychlost koroze nejčastěji vztaženou na roky:

$$v_k = \frac{K}{t} \cdot \text{počet hodin provozu v korozním prostředí za rok} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}] \quad (5)$$

$$v_k = \frac{U}{t} \cdot \text{počet hodin provozu v korozním prostředí za rok} [\text{m} \cdot \text{rok}^{-1}] \quad (6)$$

kde

v_k – rychlost koroze [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}$] nebo [$\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}$]

K – hmotnostní korozní úbytek [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$]

t – doba expozice při zkoušce [hod.]

U – rozměrový korozní úbytek [mm]

V – hmotnostní úbytek materiálu [g]

P – plocha vzorku [m^2]

ρ – hustota materiálu [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

7.6 Volba vhodného materiálu na základě výsledků korozních testů

Při správné volbě materiálů se snižuje riziko výskytu koroze, a přispívá se i k minimalizování spotřeby materiálů a nákladů na nutné opravy. Abychom mohli zvolit vhodný materiál a určit jeho životnost v daném agresivním prostředí, je nutné znát rychlost koroze za určitý čas, tzn. hloubku koroze nebo hmotnostní úbytek a extrapolovat výsledky na delší časové období, než probíhal samotný test.

Korozní zkoušky umožňují porovnávat odolnost materiálů nebo kombinaci materiálů v agresivním prostředí pro zařízení, které bude pracovat v obdobném prostředí. Může se stát, že z ekonomických důvodů nelze vybrat materiál pro danou komponentu s největší korozní odolností, která by nevykazovala žádné korozní napadení a úbytky. Je tedy možné, že v případě, kdy dokážeme určit rychlost rovnoměrné koroze materiálu dané komponenty na požadované období životnosti, můžeme použít tyto znalosti při konstrukci a korozi kompenzovat přidáním materiálu [37].

8 Experimentální část

Experimentální část BP, která byla realizována ve spolupráci s firmou VZÚ Plzeň, se zabývá korozními testy a zjištěním příčiny praskání materiálů konkrétních typů prvků termostatu dodaného firmou vyrábějící automobilové díly. Hlavním cílem experimentů byla volba vhodnějšího materiálu (optimalizace) pro vodící víčka termostatů, případně pak celého pláště termostatu. Stávající mosazná víčka se vyrábějí s příměsí olova, avšak celkově dnešní trend spěje k jeho omezování. Pro tento účel byly provedeny korozní zkoušky v solné mlze roztoku chloridu sodného s demineralizovanou vodou.

Byla testována korozní odolnost stávajících termostatů a také vzájemná kompatibilita zvažované kombinace materiálů mosaz-hliník a korozivzdorná ocel. Dalším cílem experimentů bylo zjištění, zda dlouhodobé působení chladicí kapaliny, destilované vody a vzduchu při zvýšených odlišných teplotách působí korozivně, zejména pak pro kombinace chladicí kapaliny a destilované vody v určitém poměru.

8.1 Materiál a zkušební vzorky

K analýze byl zaslán jeden hliníkový typ a tři mosazné typy segmentů termostatu z blíže nespecifikovaného materiálu (Obr. 14 až Obr. 17). Společně s nimi byly zaslány informace o nejčastějších defektech a deformacích prvků termostatů po různých hodinách provozu. Dále bylo pracováno s ocelovými tzv. referenčními vzorky, které byly použity na ověření funkčnosti korozního testu. Označení a popis vzorků je zobrazeno v Tab. 6. Vzorky se stejným označením, ale jiným číslem jsou identické.

Tab. 6: Popis zkušebních vzorků

Popis vzorku	Označení vzorku	Stav	Počet	Obrázek
Mosazný plášť s víčkem a pístem z nerezové oceli	CP	Poškozený	1	Obr. 14
Mosazný plášť s víčkem, pístem a ventilem	CV1-CV14	Nový	14	Obr. 15
Mosazný plášť	C1-C4	Nový	4	Obr. 16
Hliníkový prvek s pístem	A1-A4	Nový	4	Obr. 17
Referenční vzorky	RE1-RE4		4	



Obr. 14: Mosazný plášť s víčkem a pístem z nerezové oceli



Obr. 15: Mosazný plášť s víčkem, pístem a ventilem



Obr. 16: Mosazný plášť



Obr. 17: Hliníkový prvek s pístem

8.2 Rozbor dodaného sensorového prvku s trhlinou

Německou firmou vyrábějící automobilové díly byl k materiálovému rozboru dodán vzorek s defektem po několikahodinovém pracovním cyklu. Dodaný vzorek obsahoval plášť sensorového prvku z nespécifikovaného typu mosazi s podélnou trhlinou na vnější straně pláště, přičemž doba provozu nebyla blíže upřesněna (Obr. 18).

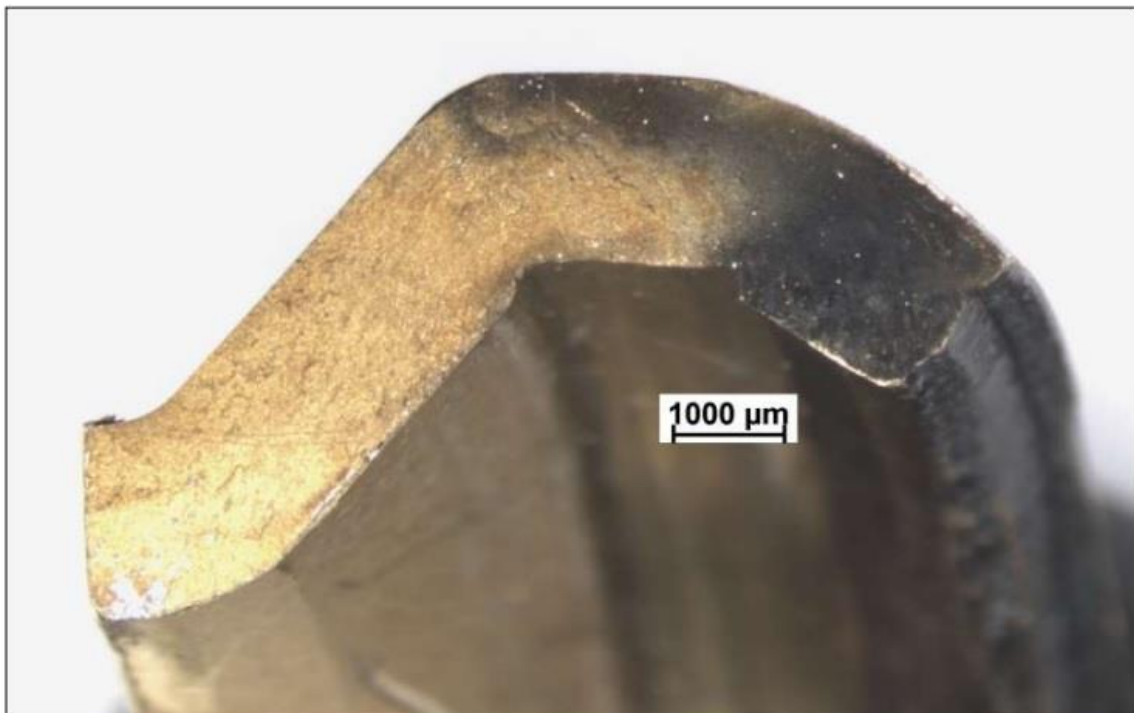
Nejprve byl sensorový prvek termostatu zkoumán pod lupou, zda se na jeho povrchu nenachází další defekty. Na jeho povrchu byly pozorovány šedivé skvrny vosku, které pravděpodobně pronikali nežádoucím prostorem vzniklým při vytvoření trhliny.

Pro další rozbor a zkoumání dodaného vzorku byl sensorový prvek v ose rozříznut, tak aby bylo možné zhotovit metalografický výbrus a provést pozorování na světelném mikroskopu. Vlivem zbytkových vnitřních napětí však došlo při řezání na rozbrušovací pile k dolomení vzorku. V oblasti lomové plochy byl po odstranění zbytků vosku pozorován zčernalý povrch způsobený přítomností oxidů mědi (Obr. 19). Vzhledem k různému stupni oxidace lomové plochy, lze předpokládat, že se trhlina šířila v cyklech celou tloušťkou stěny součásti.

Na připraveném metalografickém výbrusu byl dále proveden rozbor mikrostruktury a měření mikrotvrdosti HV0,2.



Obr. 18: Plášť termostatu s podélnou trhlinou vz. CP



Obr. 19: Lomová plocha vz. CP

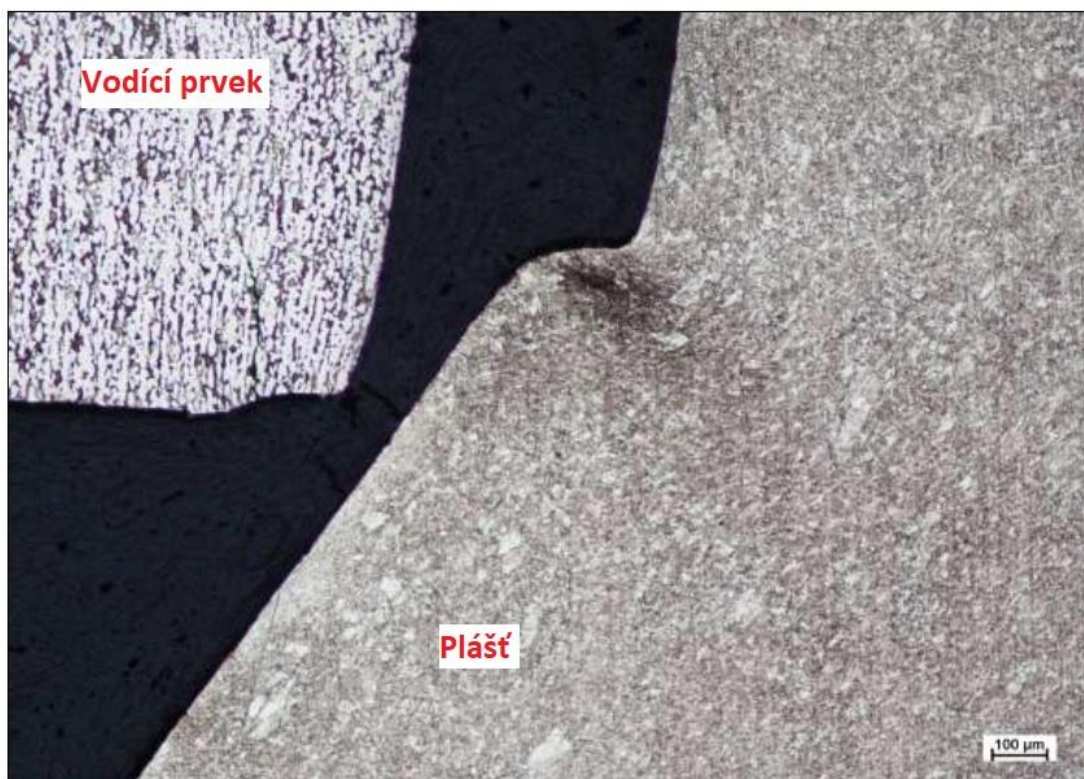
8.2.1 Mikrostrukturní analýza

Po metalografickém výbrusu byla struktura zviditelněna leptacím činidlem o složení chlorid železitý (10 g), HCl (25 ml) a destilovaná voda (25 ml). Porovnáním naleptaných povrchů pláště a vodícího prvku (víčka) termostatu (Obr. 20) lze zřetelně rozpoznat odlišující se mikrostruktury. Materiál pláště vykazuje silně heterogenní mikrostrukturu tvořenou

jemnozrnnou směsí zrn fází α a β . Materiál byl silně protvářen zejména v místech ohybů věnce obepínajícího mosazný díl usměrňující pohyb ocelového pístu. Tato místa jsou dobře rozpoznatelná odlišnou leptatelností od okolní mikrostruktury zkoumaného vzorku. Hluběji pod povrchem jsou zrna větší, nicméně dosahují velikosti maximálně do 10 μm (Obr. 21). Nejvíce protvářená místa jsou v obrázku označena modrými šipkami (Obr. 23).

Při dalším pozorování vodícího prvku pod mikroskopem byly objeveny další přítomné trhlinky, které se šířily převážně interkrystalicky po hranicích zrn a po mezifázovém rozhraní (Obr. 22). Místa pozorovaných trhlinek jsou na obrázku označeny červenými šipkami (Obr. 23). Protože se jedná o náhodně vybraný řez, lze tedy předpokládat, že se ve vodícím prvku pístu vyskytuje více takových trhlinek.

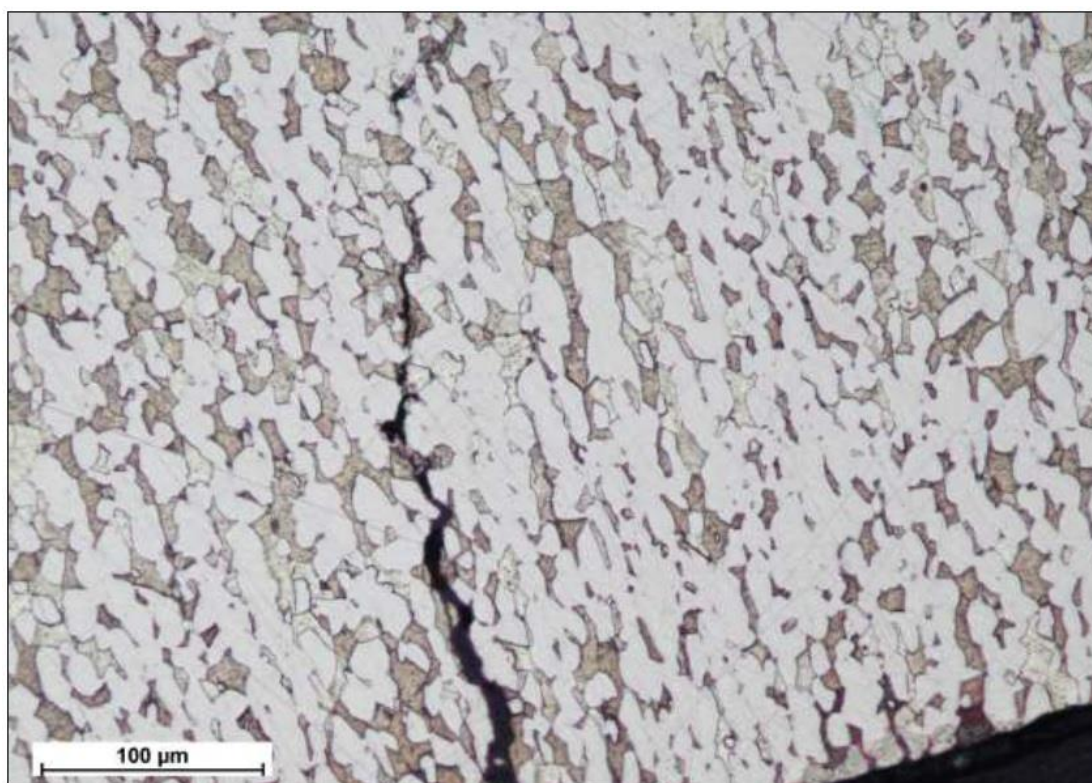
Mikrostruktura materiálu vodícího prvku je tvořena fází α a β fází. Velikost zrn α fáze je od 20 μm do 70 μm , zrna β fáze jsou jemnější. Struktura je opět v místech ohybu silně protvářena.



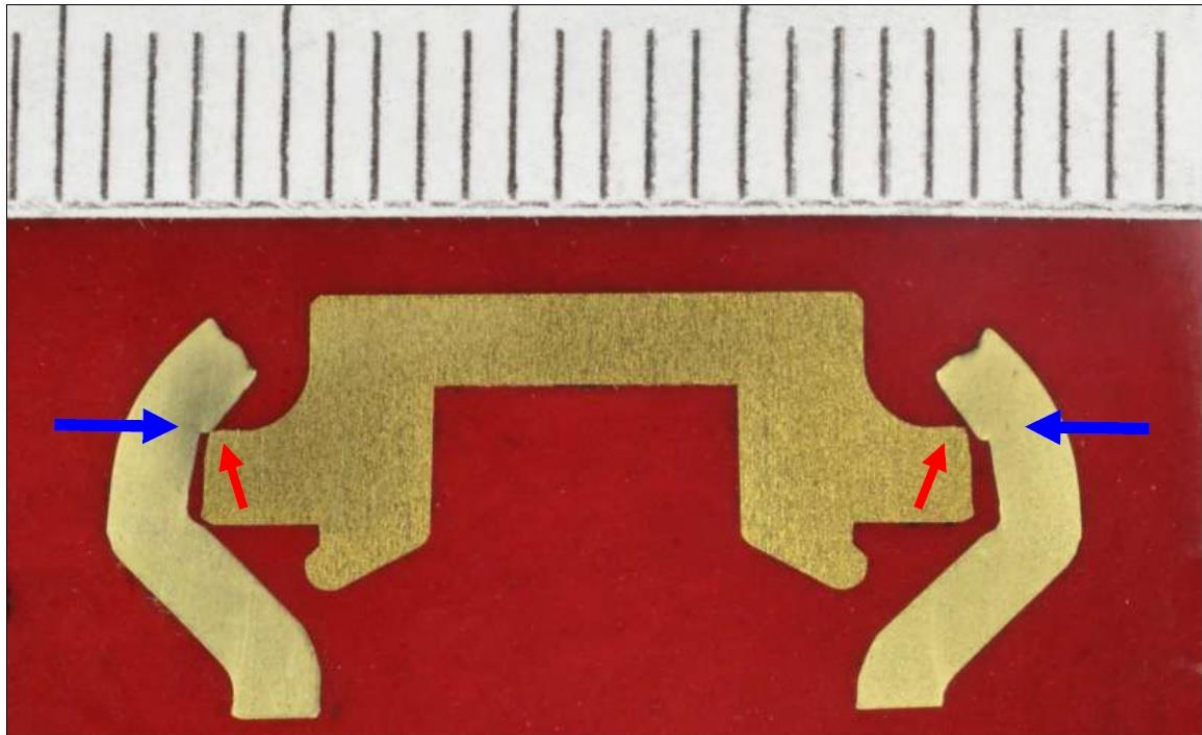
Obr. 20: Mikrostruktura vodícího prvku a pláště vz. CP (zv. 100x)



Obr. 21: Mikrostruktura pláště vz. CP (zv. 500x)



Obr. 22: Trhlina na vodícím prvku vz. CP (zv. 200x)



Obr. 23: Podélný řez termostatem vz. CP

8.2.2 Měření mikrotvrdoti

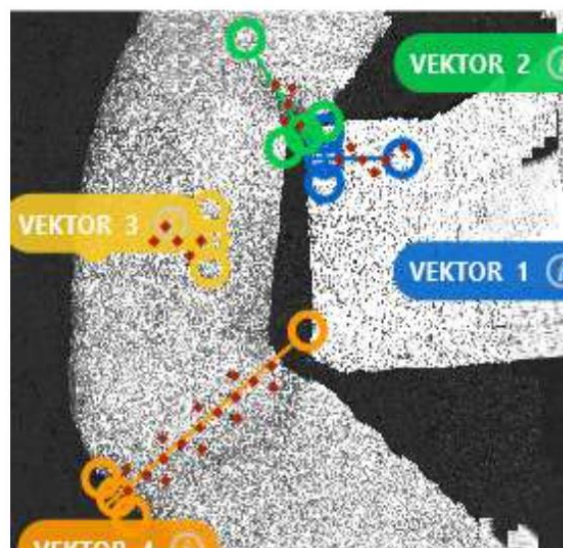
Na podélném řezu vzorku CP použitým pro sledování struktury byla ve vybraných lokalitách vodícího prvku a pláště změřena mikrotvrdot $HV_{0,2}$ (měření mikrotvrdoti při nízkém zatížení, tzn. nominální hodnota zkušebního zatížení je 1,964 N). Měřené lokality byly zvoleny v nejvíce protvářených místech ohybů a v jejich blízkosti (Obr. 24). Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce (Tab. 7).

První série měření (vektor 1) byla provedena u vodícího dílu v oblasti nalezené trhliny. Směrem od povrchu do vnitřku (hloubka 0,7 mm) mikrotvrdot klesá z hodnot 160 $HV_{0,2}$ na 150 $HV_{0,2}$. Druhé měření (vektor 2) bylo provedeno u pláště v místě hrany vnitřního ohybu. Směrem od povrchu mikrotvrdot postupně klesá z 220 $HV_{0,2}$ na hodnoty 200 $HV_{0,2}$ (hloubka 0,5 mm). Třetí měření (vektor 3) bylo provedeno ve středu stěny pláště v místě jeho maximálního průměru. I na relativně krátké vzdálenosti se tvrdost postupně mění z hodnot 200 $HV_{0,2}$ na 120 $HV_{0,2}$. Čtvrté měření (vektor 4) bylo provedeno napříč stěnou pláště v místě jeho ohybu. V tomto případě byly maximální hodnoty ve středu stěny (okolo 170 $HV_{0,2}$), u vnějšího povrchu dosahovaly hodnot okolo 155 $HV_{0,2}$ a u vnitřního okolo 135 $HV_{0,2}$.

Rozložení mechanických vlastností ve stěně pláště je velmi nerovnoměrné. V nejvíce zdeformovaných místech se blíží hodnotám 220 $HV_{0,2}$; většinou leží v intervalu (140 až 160) $HV_{0,2}$.

Tab. 7: Naměřené hodnoty HV_{0,2} vz. CP

Vektor	Vtisk #	Vzdálenost	Tvrдость
1	1	0,1235 mm	157 HV
	2	0,2253 mm	154 HV
	3	0,3249 mm	158 HV
	4	0,4253 mm	148 HV
	5	0,5259 mm	152 HV
	6	0,6791 mm	149 HV
2	1	0,0781 mm	219 HV
	2	0,1779 mm	208 HV
	3	0,2785 mm	220 HV
	4	0,3783 mm	200 HV
3	5	0,4788 mm	201 HV
	1	0,0745 mm	145 HV
	2	0,1743 mm	140 HV
	3	0,2746 mm	142 HV
	4	0,3747 mm	134 HV
	5	0,4740 mm	124 HV
4	1	0,1132 mm	156 HV
	2	0,2131 mm	155 HV
	3	0,3141 mm	156 HV
	4	0,4138 mm	147 HV
	5	0,5140 mm	157 HV
	6	0,6140 mm	165 HV
	7	0,7140 mm	153 HV
	8	0,8145 mm	161 HV
	9	0,9141 mm	168 HV
	10	1,0133 mm	165 HV
	11	1,1147 mm	154 HV
	12	1,2144 mm	163 HV
	13	1,3140 mm	143 HV
	14	1,4149 mm	146 HV
	15	1,5145 mm	131 HV
	16	1,6133 mm	144 HV
	17	1,7140 mm	132 HV



Obr. 24: Lokality změřené mikrotvrđosti vz. CP

8.3 Oxidační testy

Cílem oxidačních zkoušek termostatů bylo posouzení korozivního vlivu dlouhodobého působení chladicí kapaliny, destilované vody a vzduchu, zejména o koncentraci mimo rozsah doporučení výrobce a při zvýšených teplotách na použitý typ mosazi stávajících termostatů.




Termostaty byly umístěny do nádob a ponechány při zvýšených teplotách po dobu 4-5 týdnů (v závislosti na průběhu a výsledcích testu). Vzorky byly kontrolovány jednou týdně, kdy byly vyjmuty z média, omyty destilovanou vodou, vysušeny a vyfotografovány, aby bylo možné pozorovat postupné změny v průběhu času. Poprvé byly testy provedeny při teplotách 80, 100 a 120 °C (Tab. 8). Vzorky byly umístěny do následujících médií: chladicí kapalina (100 %), destilovaná voda (100 %) a vzduch.

Vzhledem k tomu, že nebylo možné kvantifikovat povrchové změny mosazných prvků, bylo pozorování provedeno pomocí elektronového mikroskopu. Ke stanovení korozních produktů byla použita elektronová mikroanalýza (EDX).

U vzorků umístěných na vzduchu při zvýšené teplotě nebyly vizuálně pozorovány žádné významné změny barvy a ani pod lupou nebyly pozorovány korozní produkty, proto nebyla tato varianta dále testována.

Destilovaná voda působila na mosazný prvek velmi korozivně, proto bylo dále zjišťováno, jaká koncentrace chladicího média potlačuje korozní působení vody. Naopak na prvcích z korozivzdorné oceli nebyly pozorovány žádné korozní produkty ani další jiné defekty.

Tab. 8: Oxidační zkoušky při zvýšené teplotě po 5 týdnech vz. CV1-CV9

	Destilovaná voda	Chladicí kapalina	Vzduch
80 C°			
	Vz. CV1	Vz. CV2	Vz. CV3

100 C°			
	Vz. CV4	Vz. CV5	Vz. CV6
120 C°			
	Vz. CV7	Vz. CV8	Vz. CV9

Výstupem oxidačních testů byla analýza korozních produktů na povrchu termostatů vyrobených z mosazi. Byla provedena analýza tří termostatů označených jako vzorek CV7, CV8 a CV9, které byly uloženy v různých médiích při teplotě 120 °C, na nichž se podle vizuální inspekce předpokládalo největší korozní napadení. Vzorek CV7 byl vystaven působení destilované vody. Vzorek CV8 byl vystaven působení chladicí kapaliny a vzorek CV9 byl vystaven působení vzduchu.

8.3.1 EDX mikroanalýza povrchu vzorku

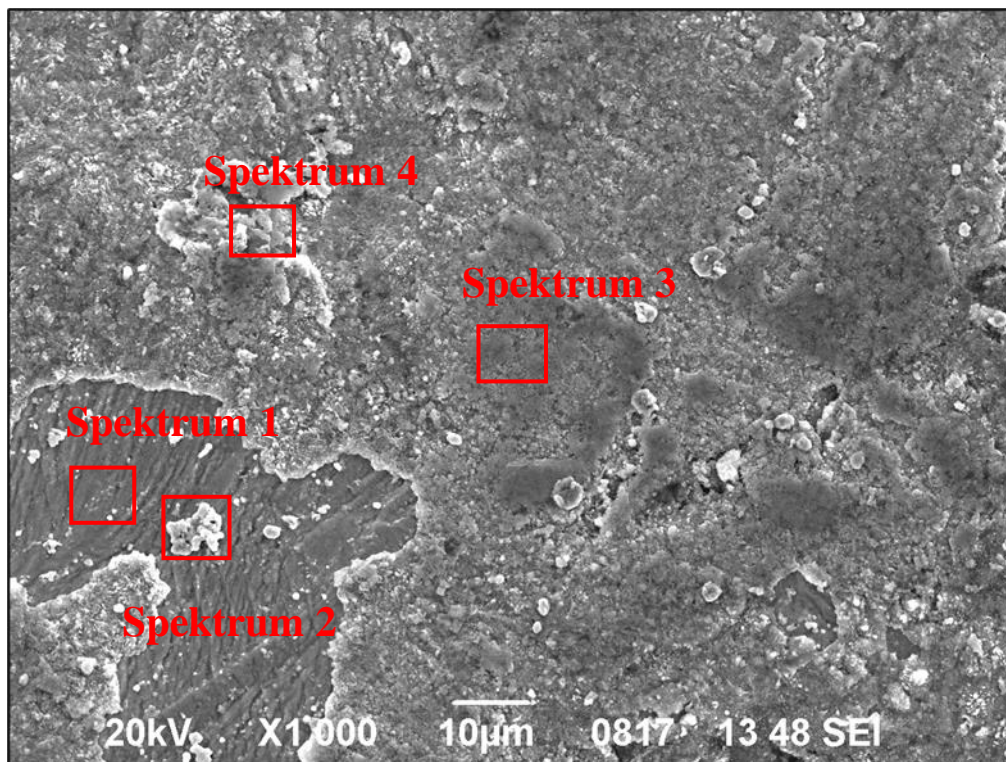
Povrch byl pozorován pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM). Ke stanovení prvkového složení korozních produktů byla použita EDX ve spolupráci s výzkumným pracovníkem firmy VZÚ Plzeň Ing. Josefem Duliškovičem. Vybrané oblasti lokální mikroanalýzy jsou zobrazeny na Obr. 25 až Obr. 28. Všechny vzorky byly před pozorováním v SEM vyčištěny v ultrazvukové čističce v acetonu a denaturovaném lihu.

8.3.1.1 Vzorek CV7

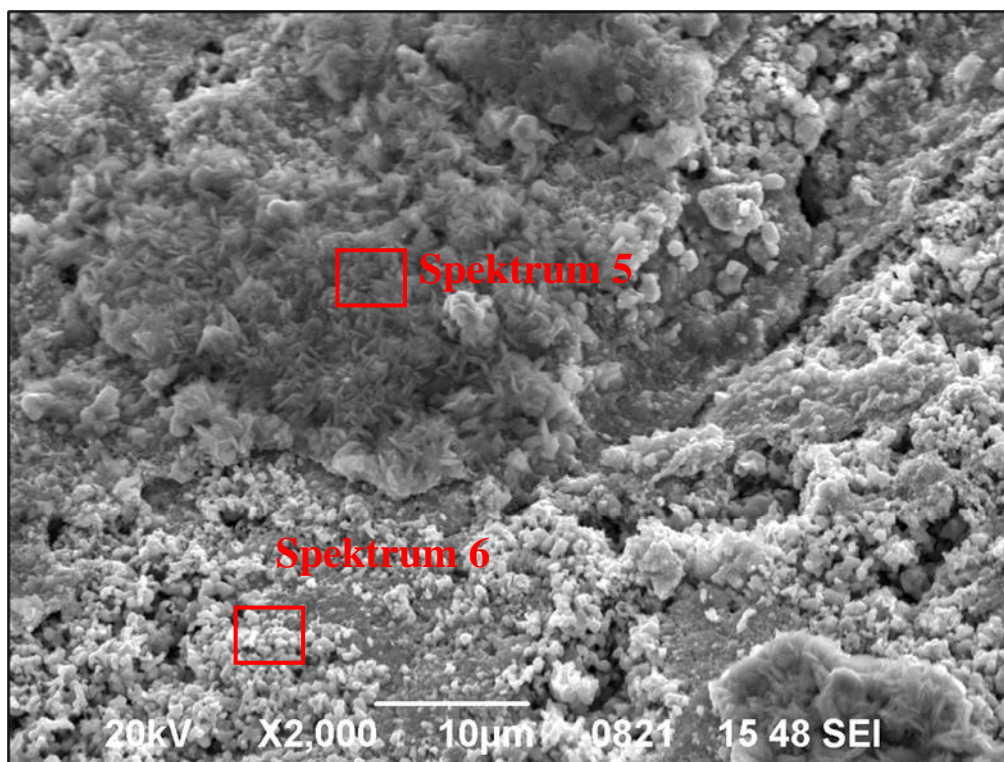
Na povrchu vzorku CV7 byla pozorována korozní vrstva, která se na některých místech odlupovala od povrchu (Obr. 25). Dále byly pozorovány jehlicovité korozní produkty (Obr. 26). Tyto jehličky jsou tvořeny oxidy mědi a zinku. Prvkové složení jehliček odpovídá spektrům 5 a 6 v Tab. 9. Výsledky EDX analýzy jsou uvedeny v Tab. 9.

Tab. 9: Elementární složení vzorku CV7 v % hm.

Spektrum	C	O	Na	Mg	Si	S	Fe	Cu	Zn	Pb
Spektrum 1	11,60	4,20	1,82	0,00	0,00	0,28	0,00	48,86	32,90	0,34
Spektrum 2	6,31	5,02	2,48	0,00	0,08	0,22	0,13	47,40	37,79	0,58
Spektrum 3	8,77	8,51	3,21	0,00	0,00	0,26	0,00	31,01	47,59	0,65
Spektrum 4	1,50	6,96	0,70	3,10	3,03	0,17	0,76	46,61	36,23	0,95
Spektrum 5	9,26	19,86	4,51	0,00	6,20	0,40	0,32	21,46	33,83	4,15
Spektrum 6	4,30	0,76	1,34	0,00	0,00	0,22	0,14	87,13	5,61	0,49



Obr. 25: Povrch vzorku CV7 (zv. 1000x)



Obr. 26: Povrch vzorku CV7 (zv. 2000x)

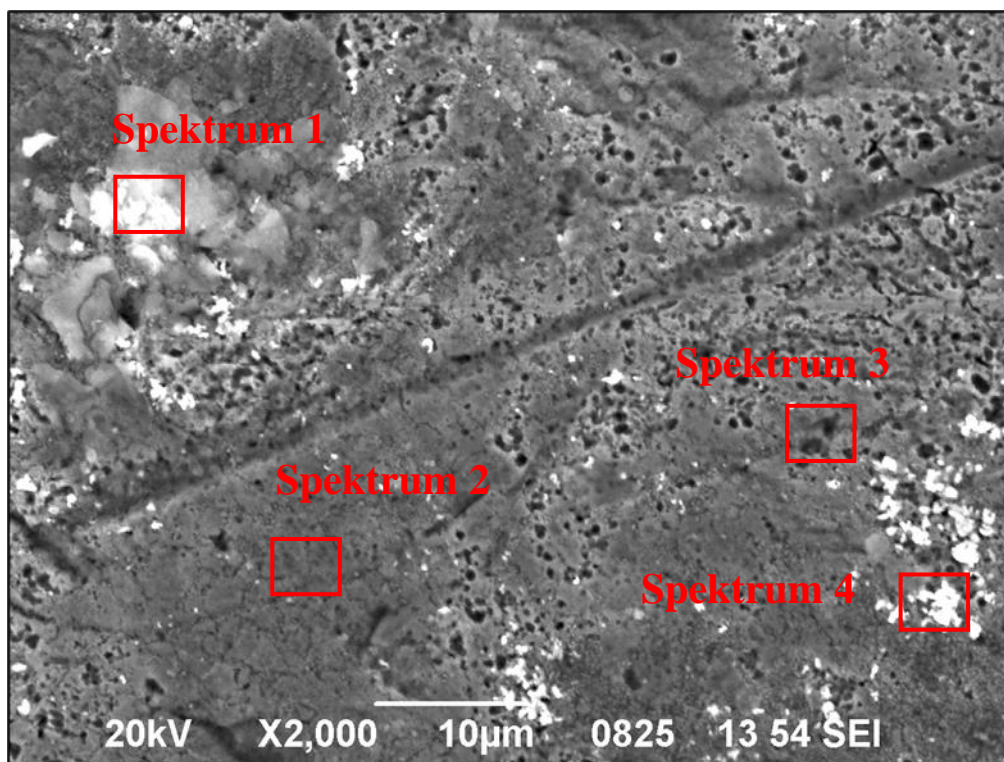
8.3.1.2 Vzorek CV8

Vzorek CV8 byl testován v prostředí chladicí kapaliny, na jehož povrchu byly pozorovány korozní důlky (Obr. 27). Po celém povrchu bylo naměřeno velké procento uhlíku. To může být způsobeno buď chladicí kapalinou, která je s největší pravděpodobností organického původu, nebo vzorky byly čištěny v acetonu a denaturovaném lihu. Protože ve všech spektrech bylo naměřeno malé procento kyslíku, lze předpokládat, že na povrchu nevznikly žádné korozní produkty z oxidů mědi a zinku.

Výsledky analýzy EDX jsou uvedeny v Tab. 10.

Tab. 10: Elementární složení vzorku CV8 v % hm.

Spektrum	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn
Spektrum 1	39,66	6,80	0,22	0,21	0,45	0,29	0,12	0,16	0,26	0,71	43,88	7,24
Spektrum 2	29,99	2,15	0,06	0,00	0,19	0,07	0,05	0,09	0,08	0,08	44,38	22,86
Spektrum 3	34,79	2,49	0,10	0,00	0,17	0,10	0,00	0,03	0,09	0,10	42,23	19,90
Spektrum 4	20,83	1,46	0,10	0,10	0,11	0,14	0,05	0,00	0,00	0,00	67,82	9,39



Obr. 27: Povrch vzorku CV8 (zv. 2000x)

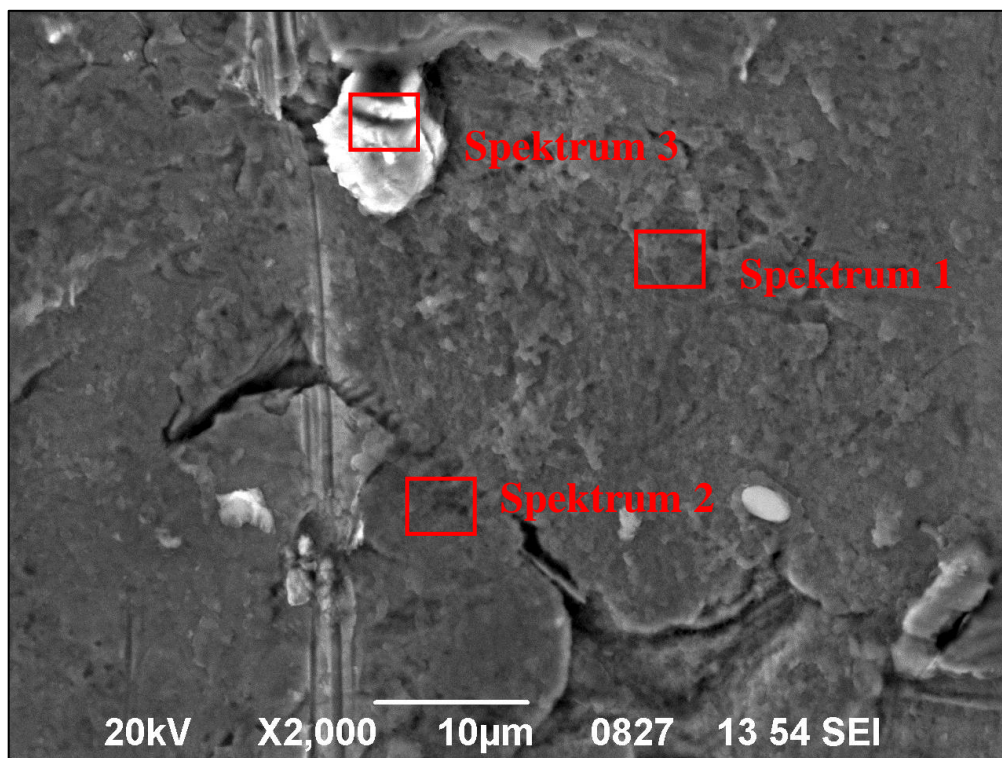
8.3.1.3 Vzorek CV9

U vzorku CV9, který byl testován na vzduchu, bylo pozorováno pouze malé množství korozních důlků (Obr. 28). Stejně jako u vzorku CV7 bylo ve všech spektrech naměřeno malé procento kyslíku. Ani v tomto případě nedošlo k výrazné tvorbě korozních produktů, které by vznikaly z oxidů mědi a zinku. Ve všech spektrech byl, obdobně jako u vzorku CV7, naměřen vysoký obsah uhlíku. Pravděpodobným důvodem je, že vzorky byly přečištěny v acetonu a denaturovaném lihu. Na druhé straně analýza EDX vždy nadhodnocuje obsah uhlíku.

Výsledky analýzy EDX jsou uvedeny v Tab. 11.

Tab. 11: Elementární složení vzorku CV9 v % hm.

Spektrum	C	O	Mg	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Zn
Spektrum 1	28,51	2,80	0,00	0,20	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	44,14	24,08
Spektrum 2	37,64	4,21	0,43	0,79	0,06	0,36	0,04	0,00	0,07	36,89	19,51
Spektrum 3	38,80	5,26	0,10	0,52	0,12	0,65	0,11	0,00	0,20	35,70	18,53



Obr. 28: Povrch vzorku CV9 (zv. 2000x)

8.3.2 Metalografické rozbory příčného řezu vzorků

Po analýze povrchu byl na vzorku proveden příčný řez, ze kterého byl následně proveden metalografický rozbor. U každého vzorku bylo změřeno 15 hodnot hloubky vrstvy oxidu. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tab. 12.

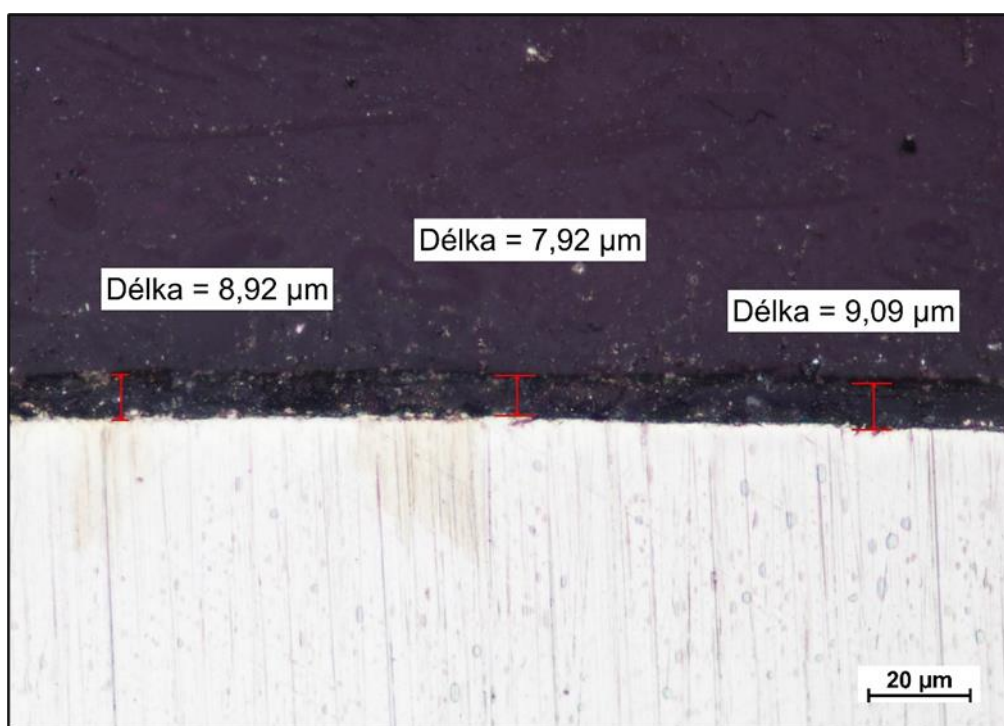
U vzorku CV7 byla naměřena průměrná hloubka vrstvy oxidu $10,51 \pm 5,06 \mu\text{m}$ (Obr. 29 až Obr. 30). V některých místech povrchu mosazného pláště nebyla pozorována žádná vrstva oxidů (Obr. 31). V místě zúžení byla pozorována lokální selektivní koroze až do hloubky $130 \mu\text{m}$. Lokální korozní napadení bylo pravděpodobně podpořeno deformací materiálu, ke které došlo při kalibraci termostatu ve výrobě (Obr. 32 a Obr. 33).

U vzorku CV8 byla naměřena průměrná tloušťka vrstvy oxidu $12,90 \mu\text{m}$. Stejně jako u vzorku CV7 se vyskytly oblasti, kde nebyla pozorována žádná vrstva oxidu. Oblasti lokálního korozního napadení selektivní koroze nebyly u tohoto vzorku pozorovány.

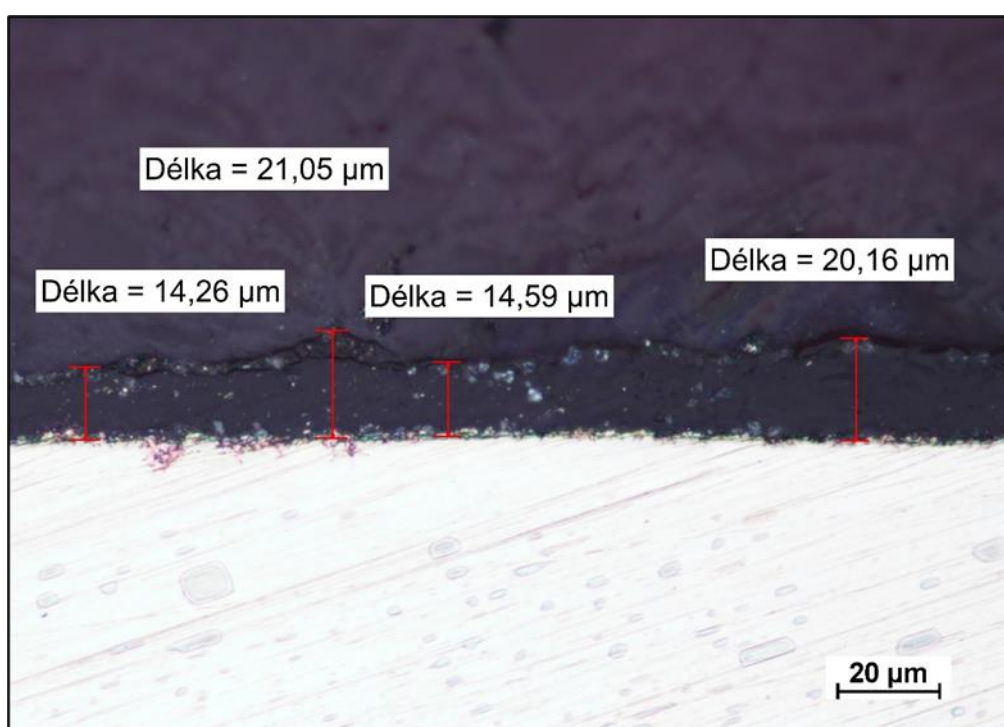
U vzorku CV9 byla naměřena průměrná tloušťka vrstvy oxidu $9,73 \mu\text{m}$. Vzorky CV8 a CV9 byly svým nerovnoměrným korozním napadením velmi podobné. I u vzorku CV8 se vyskytly oblasti bez vrstvy oxidu a bez oblastí lokálního korozního napadení.

Tab. 12: Naměřené tloušťky oxidické vrstvy vz. CV7-CV9

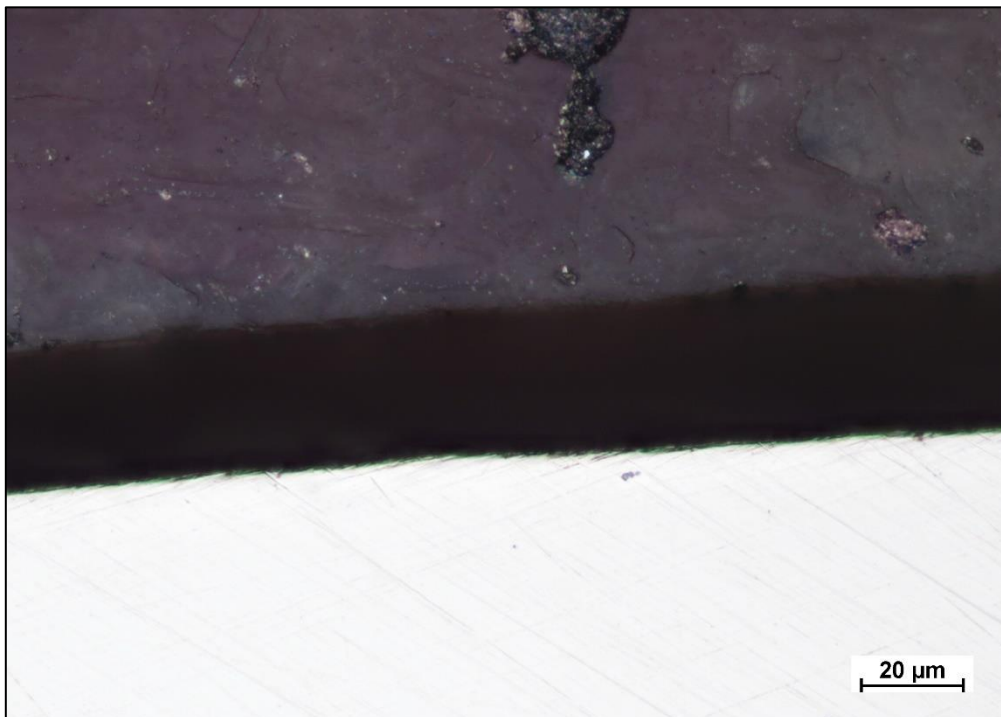
Číslo vzorku	Naměřené hodnoty															Průměr [µm]	Sm. odchylka [µm]
	[µm]																
CV7	8,92	7,92	9,09	6,72	5,15	4,23	4,21	7,87	11,70	12,64	9,08	14,26	21,05	14,59	20,16	10,51	5,06
CV8	11,12	12,95	17,53	36,09	26,51	27,18	6,97	6,52	6,51	7,37	5,63	8,26	6,61	6,45	7,74	12,90	9,24
CV9	10,32	12,09	9,08	14,75	19,30	20,88	3,64	3,36	3,53	5,22	5,13	4,49	11,26	15,05	7,80	9,73	5,58



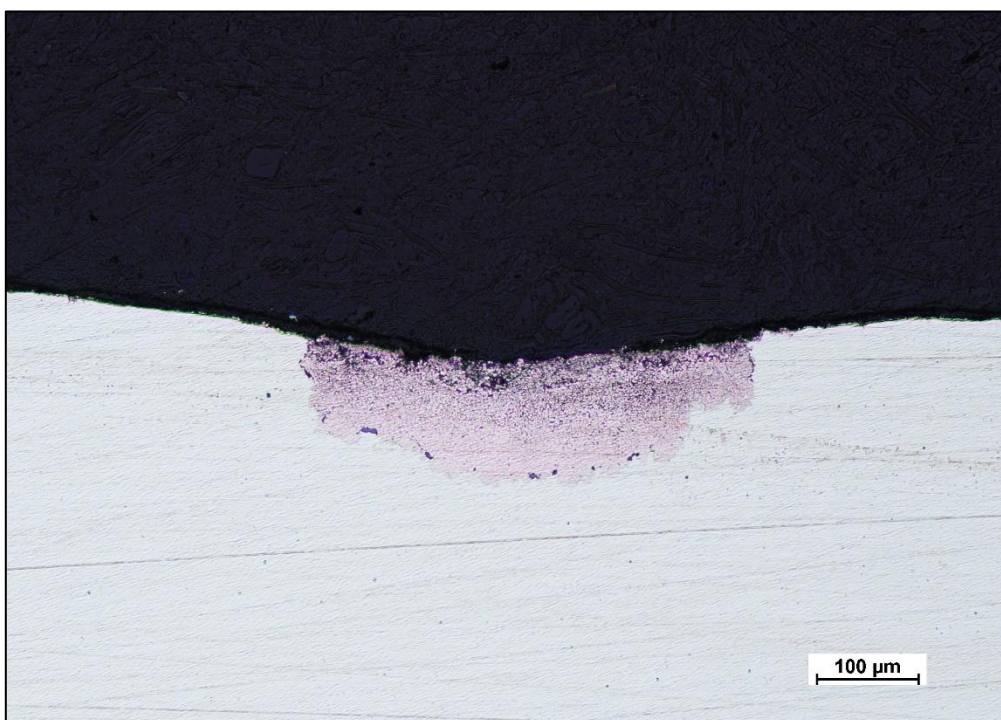
Obr. 29: Naměřené hodnoty oxidační vrstvy vzorku CV7 (zv. 500x)



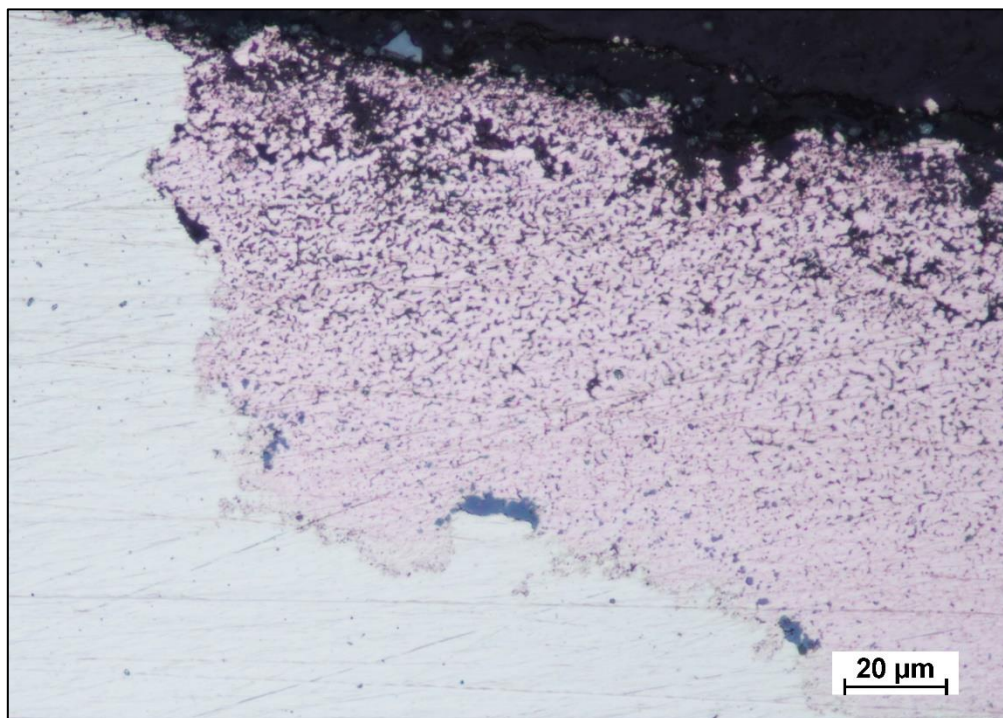
Obr. 30: Naměřené hodnoty oxidační vrstvy vzorku CV7 (zv. 500x)



Obr. 31: Povrch vzorku CV7 (zv. 500x)



Obr. 32: Selektivní koroze CV7 (zv. 100x)



Obr. 33: Selektivní koroze CV7 (zv. 500x)

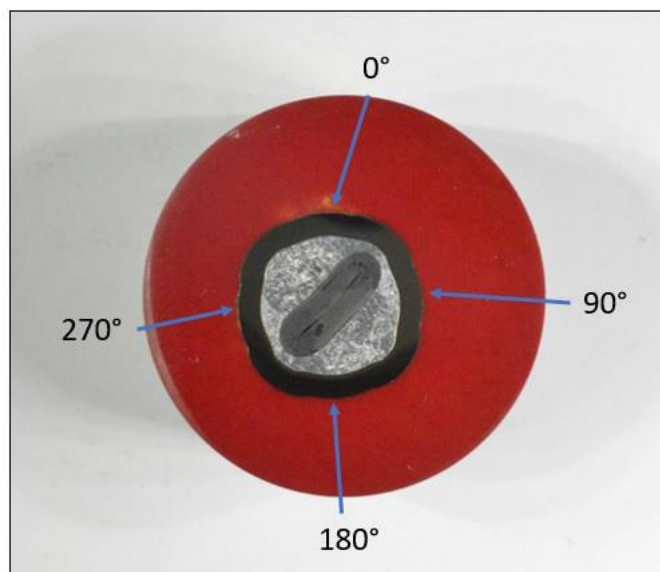
8.3.3 Oxidační testy v chladicí kapalině při teplotě 95 °C

K prověření korozní odolnosti mosazného materiálu v závislosti na obsahu vody v chladicí kapalině byla provedena další zkouška. Cílem bylo zjistit při jaké koncentraci vody bude korozní napadení největší, respektive nejmenší.

Vzorky CV10-CV14 byly umístěny do různých koncentrací (5, 10, 20, 30 a 40 %) chladicí kapaliny v destilované vodě. Opět byl proveden příčný řez a vzorky byly zality do zalévací hmoty. Měření bylo provedeno vždy na čtyřech místech na povrchu mosazného prvku, vždy pootočených o 90°, tak aby bylo možné určit rovnoměrnost oxidické vrstvy (Obr. 34).

Nejmenší naměřené průměrné hodnoty byly zjištěny na vzorku uloženém v destilované vodě s obsahem 10 % chladicí kapaliny. S dalším nárůstem obsahu chladicí kapaliny rostla překvapivě i oxidická vrstva a stávala se nerovnoměrnější. Zcela překvapivě byly korozivní účinky zjištěny i v koncentrovaném roztoku chladicí kapaliny na bázi glykolu, kdy docházelo k nerovnoměrné tloušťce oxidické vrstvy na povrchu mosazného elementu. Na pístech z korozivzdorné oceli nebyly pozorovány žádné korozní produkty ani další jiné defekty.

Naměřené hodnoty včetně jejich průměrných hodnot jsou uvedeny v tabulce (Tab. 13).



Obr. 34: Řez termostatem s vyznačenými místy měření tloušťky oxidické vrstvy vz. CV10

Tab. 13: Tloušťky oxidické vrstvy vzorků vystavených chladicí kapalině při teplotě 95 °C

Vzorek	Úhel	0°	90°	180°	270°
CV10 (5%)	Naměřené hodnoty [μm]	53,46	9,99	6,57	53,41
		42,04	11,36	6,14	38,79
		46,22	10,82	7,8	35,71
		50,12	9,93	6,71	36,52
	Směrodatná odchylka	4,27	0,60	0,61	7,19
	Průměr	47,96	10,53	6,81	41,11
CV11 (10%)	Naměřené hodnoty [μm]	4,49	3,58	6,68	4,38
		3,89	6,23	5,3	4,42
		4,11	5,16	4,93	4,66
		3,8	8,76	3,89	4,42
	Směrodatná odchylka	0,27	1,89	1,00	0,11
	Průměr	4,07	5,93	5,20	4,47
CV12 (20%)	Naměřené hodnoty [μm]	10,78	10,97	27,56	21,84
		12,08	9,03	28,47	22,39
		12,54	9,63	27,92	22,84
		11,42	9,95	27,12	23,71
	Směrodatná odchylka	0,67	0,70	0,49	0,68
	Průměr	11,71	9,90	27,77	22,70

CV13 (30%)	Naměřené hodnoty [μm]	15,75	22,49	13,46	12,77
		16,56	22,81	13,07	14,01
		15,96	24,32	14,46	10,48
		16,34	23,38	15,51	10,27
	Směrodatná odchylka	0,32	0,70	0,95	1,57
	Průměr	16,15	23,25	14,13	11,88
CV14 (40%)	Naměřené hodnoty [μm]	25,08	12,34	9,61	57,5
		23,94	12,62	9,77	64,93
		21,62	9,9	10,71	71,6
		21,63	13,77	9,57	78,56
	Směrodatná odchylka	1,50	1,41	0,47	7,81
	Průměr	23,07	12,16	9,92	68,15

8.4 Korozní zkoušky pomocí solné mlhy

Při návrhu volby nového materiálu vodícího prvku, byla po konzultaci se zákazníkem zvažována i možnost použití slitiny hliníku, která byla výrobcem termostatu užitá i pro výrobu jiných komponent. V případě vyhovujících mechanických a korozních vlastností právě této slitiny, v kombinaci s mosazným materiálem pláště, by odpadly komplikace s hledáním dodavatelů pro nový materiál a snížení ekonomických nákladů.

Jak již bylo uvedeno v odstavci 5.1.2.1, mají mosaz a hliník odlišné potenciály a lze tedy předpokládat, že při kontaktu těchto dvou materiálů vznikne galvanický článek, tedy riziko napadení korozi je vysoké. K ověření kompatibility materiálů posloužily zrychlené korozní zkoušky v solné komoře v solné mlze NSS.

8.4.1 Referenční vzorky RE1-RE4

Před samotným zahájením korozního testu byla ověřena agresivita prostředí solné komory pomocí referenčních vzorků (vz. RE1-RE4) metodou NSS. Na ověření byly použity čtyři vzorky o rozměrech 70 mm x 150 mm z materiálu 11 321, které byly zváženy na analytické váze. Následně, opláchnuté a odmaštěné vzorky, byly umístěny na různá místa solné komory pod úhlem 15° (norma požaduje 15°- 25°). Celková doba expozice byla 48 hodin bez přerušení při konstantní teplotě 35 °C. Poté byly vzorky z komory vyjmuty (Obr. 35), korozní produkty byly očištěny ze vzorků mechanicky kartáčem a zbylá koroze byla odstraněna chemickým mořením. Vzorky byly po očištění zváženy a zjištěné hodnoty porovnány s výslednými hodnotami před započítáním zkoušky (Tab. 14).

Tab. 14: Změřené hmotnosti referenčních vzorků

Vzorek	Změřené hodnoty před zkouškou [g]	Změřené hodnoty po zkoušce [g]
RE1	78,39	77,63
RE2	78,69	77,94
RE3	78,74	77,95
RE4	78,94	78,17

Následnými výpočty podle rovnice (7) bylo ověřeno, že hmotnostní úbytek materiálu referenčních vzorků (Tab. 15) vyhovuje normě ČSN EN ISO 9227 a odpovídá předepsaným rozmezím přípustných hmotnostních úbytků – viz (Tab. 5).

$$m_k = \frac{\Delta m_n}{P} \quad (7)$$

m_k – hmotnostní úbytek materiálu [g/m^2]

Δm_n – hmotnostní rozdíl naměřených hodnot před a po korozním testu [g]

P – plocha povrchu [m^2]

Tab. 15: Naměřené a vypočtené hodnoty referenčních vzorků

Vzorek	Hmotnostní rozdíl [g]	Celková plocha vzorku [m^2]	Hmotnostní úbytek materiálu [g/m^2]
RE 1	0,76	0,0105	72,9
RE 2	0,75	0,0105	71,8
RE 3	0,79	0,0105	75,1
RE 4	0,77	0,0105	73,8



Obr. 35: Vzorky RE1-RE4 po ukončení zkoušky solnou mlhou

8.4.2 Vzorky C1-C4 a A1-A4

Korozní zkoušky byly provedeny podle normy ČSN ISO 9227. Zkoušela se korozní odolnost jednotlivých dílů z různých materiálů, a to mosazi, slitiny hliníku a nerezové oceli a jejich kombinací, zejména uvažované kombinace mosaz-hliník. Kromě toho byla pro srovnání testována odolnost stávajících termostatů.

Vodný roztok chloridu sodného byl připraven pomocí demineralizované vody o vodivosti $18,4 \mu\text{S}/\text{cm}$ a k úpravě pH pomocí roztoku hydroxidu sodného. Bezprostředně po přípravě solného roztoku bylo naměřena pH metrem hodnota 6,34, která však neodpovídá normě připouštějící rozmezí 6,5-7,2. Roztok byl ponechán v klidu z důvodu ustálení teploty na pokojovou teplotu a poté bylo pH 50 litrů solného roztoku upraveno 3 ml hydroxidu sodného na přípustnou hodnotu 6,7.

Měření hodnoty pH se provedlo i po ukončení zkoušky ze zkondenzovaného solného roztoku do připravených sběrných nádob uvnitř solné komory. Hodnota pH může během testu kolísat a je nutné, aby i po ukončení testu setrvala v normou předepsaném rozmezí. V případě nevyhovujících naměřených hodnot by se test musel zopakovat.

Hliníková součást (vz. A1 a A2) s pístem z nerez ocele byla zapuštěna do mosazného pláště (vz. C1 a C2) tak, aby byly materiály v bezprostředním kontaktu a bylo umožněno otestovat jejich vzájemnou odolnost. Dále byly testovány hliníkové vzorky A3 a A4 a mosazný plášť C3 a C4 samostatně. Takto připravené vzorky byly rozmístěny po solné komoře.

Solný roztok se smíchal se vzduchem v trysce a nanesl se na vzorky ve formě solné mlhy. Zkoušky byly prováděny při konstantní teplotě $35 \text{ }^\circ\text{C}$ a trvaly nepřetržitě 90 hodin. Spotřeba solného roztoku odpovídala přibližně jednomu litru na hodinu provozu komory. Maximální kapacita zásobníku komory je cca 70 litrů, a proto bylo nutné druhý den zkoušky zásobník doplnit a opět upravit solný roztok.

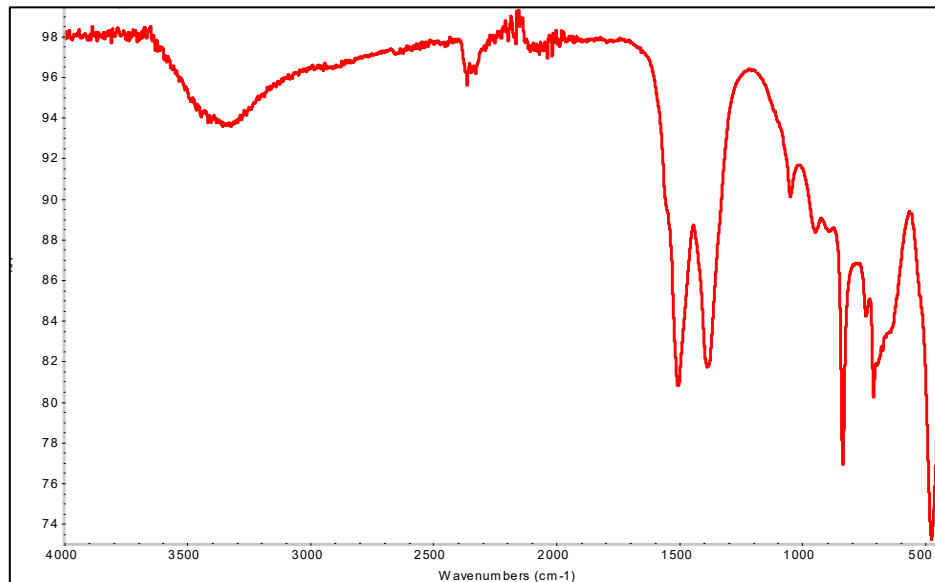
Po zkoušce byly vzorky opláchnuty vodou, aby se odstranily zbytky korozních produktů způsobených selektivní koroze, tedy odzinkování, a vzorky byly vyhodnoceny. Rovnoměrná vrstva bílých korozních produktů oxidů zinečnatého (Obr. 36), které byly pozorovány na vzorcích byly identifikovány pomocí IČ spektra (Obr. 38). Na mosazném prvku byla pozorovány oblasti s výraznými změnami barvy označené červenými šipkami (Obr. 37), tedy místa s dominantnějším projevem selektivní koroze. Selektivní koroze mosazi se minoritně nacházela v oblasti dotykových ploch mosazného a hliníkového elementu, tedy v místech, mezi kterými vznikla úzká štěrbinina. Na mosazném vzorku byl proveden podélný řez a metalografický výbrus tak, aby mohla být zkoumána místa s největším napadením selektivní koroze. Na světelném mikroskopu pak byl pozorován tento typ koroze ve značném množství do maximální hloubky 23,25 μm (Obr. 39).



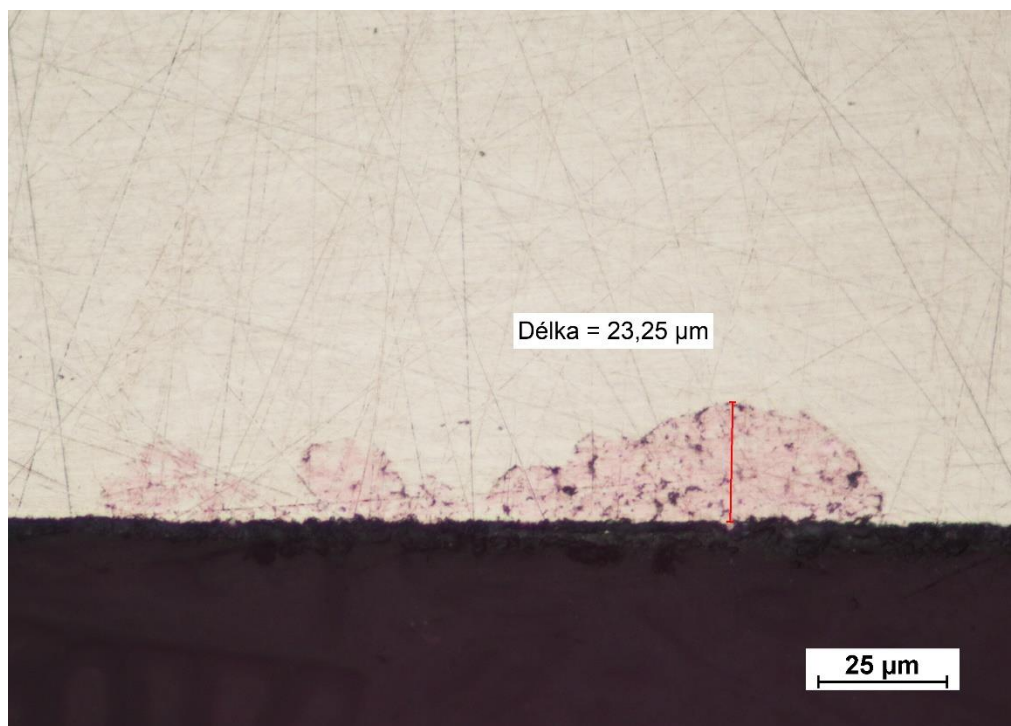
Obr. 37: Mechanicky očištěný mosazný plášť vz. C1 a C2 se stopami selektivní koroze



Obr. 36: Mosazný plášť vz. C1 a C2 s hliníkovým prvkem vz. A1 a A2 po korozní zkoušce



Obr. 38: IČ spektrum korozních produktů na vz. A1, A2, C1 a C2



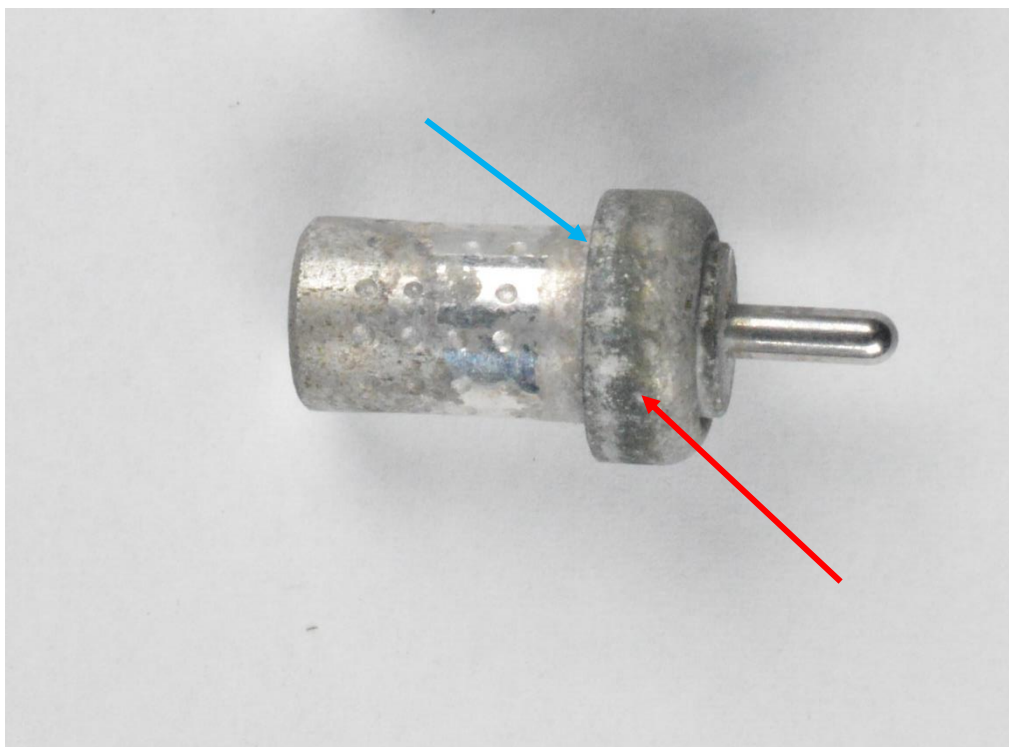
Obr. 39: Selektivní koroze na dotykové ploše mosazného pláště vz. C1 (zv. 500x)

Mosazné vzorky C1 a C2 byly zváženy před zkouškou a po zkoušce na analytické váze z důvodu určení hmotnostního úbytku korozních produktů. Zjištěné hodnoty jsou zobrazeny v Tab. 16.

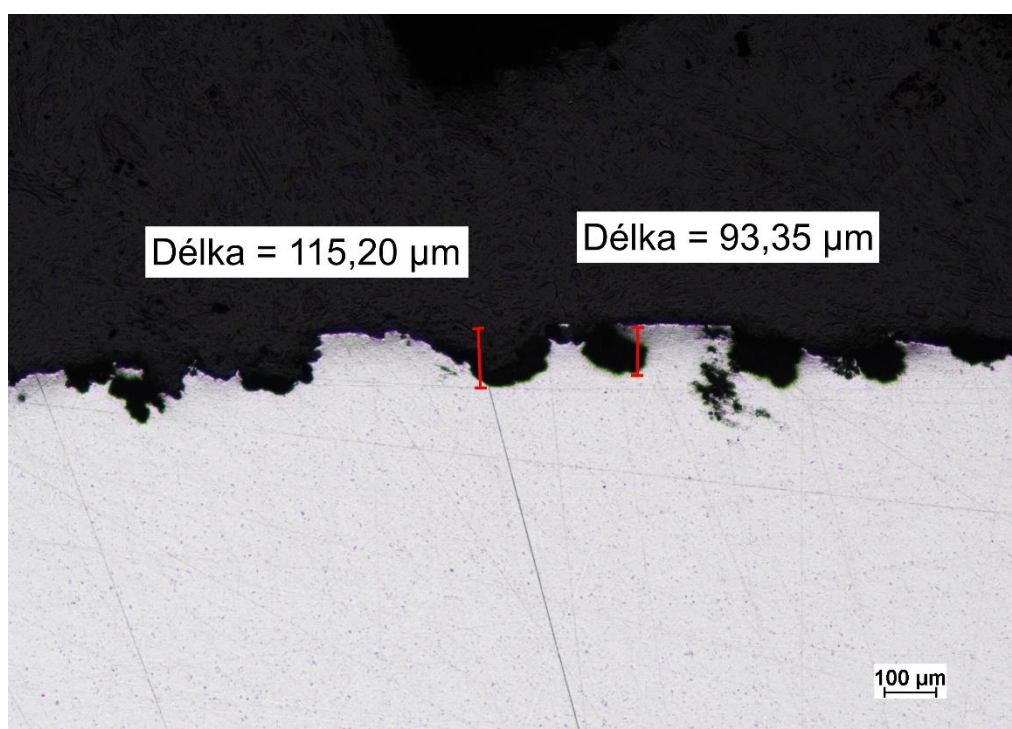
Tab. 16: Naměřené hodnoty mosazných plášťů termostatu vz. C1 a C2

Vzorek	Změřené hodnoty před zkouškou [g]	Změřené hodnoty po zkoušce [g]	Hmotnostní rozdíl [g]
C1	19,49	19,46	0,03
C2	19,51	19,45	0,06

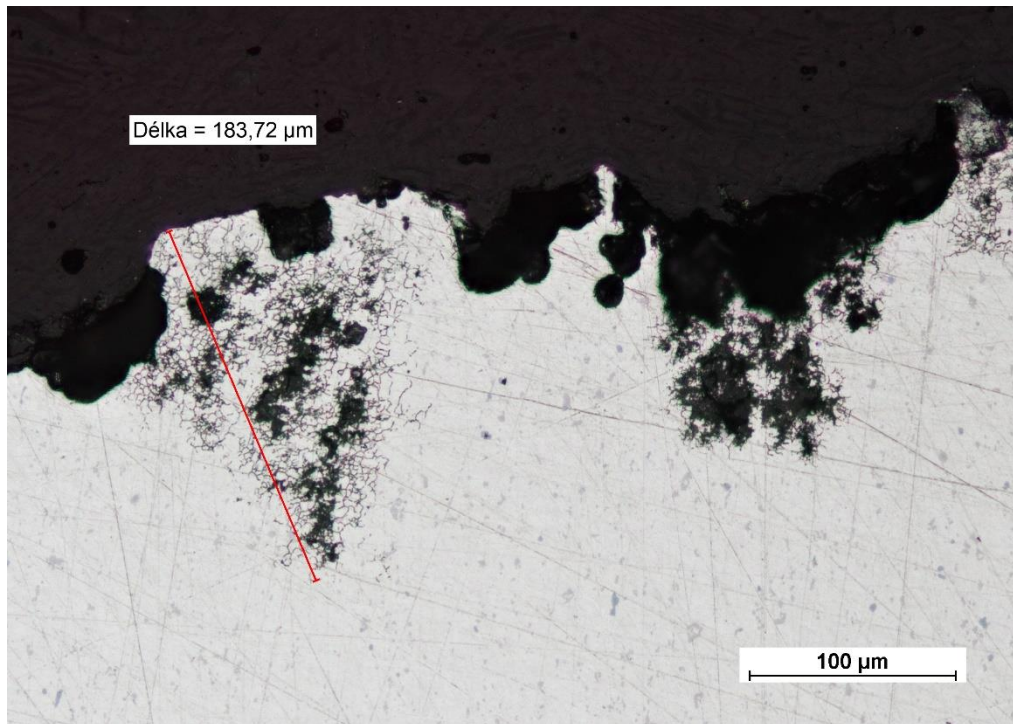
Hlava oblé hliníkové součásti (červená šipka) vz. A1, která byla vystavena nejvíce agresivnímu prostředí solné mlhy, byla napadena korozí (Obr. 40). Koroze se nacházela také na místě dotyku hlavy s mosazným pláštěm (modrá šipka). Zbylá část hliníkové součásti zapuštěná v mosazném pouzdře nevykazovala rozsáhlejší napadení korozí. Vzorek byl postupně odbrušován do místa s největším korozním napadením a následně byl proveden metalografický výbrus a zkoumání na světelném mikroskopu. Na povrchu byly pozorovány korozní důlky pronikající do hloubky až 115 μm, které se nachází rovnoměrně po celém obvodu hlavy hliníkové součásti (Obr. 41). V lokalizovaných místech byly některé hranice zrn napadeny a v těchto oblastech bylo zjištěno několik izolovaných mezikrystalových korozních zón (Obr. 42).



Obr. 40: Vz. A1 napadený korozi



Obr. 41: Důlková koroze na povrchu vz. A1(zv. 100x)



Obr. 42: Mezikrystalová koroze vz. A1(zv. 200x)

Obecně byla korozní odolnost jednotlivých samostatně uložených vzorků C3, C4, A3 a A4 na velmi dobré úrovni a nebyly na nich pozorovány významné korozní produkty, obzvlášť pak píst z korozivzdorné oceli, na kterém nebyly pozorovány žádné známky korozního napadení. U kombinace mosaz-hliník vzorků C1, C2, A1 a A2 však vznikl korozní článek, a zvláště menší hliníkové díly byly silně napadeny koroze. Proto se kombinace slitiny mosaz – hliník jeví jako nevhodná pro použití v jednom kuse snímacího prvku.

9 Diskuse výsledků a závěr

V první, rešeršní, části BP (kapitola 2) jsou stručně popsány hlavní části kapalinového chladicího okruhu spalovacího motoru. BP je primárně zaměřena na korozní odolnost termostatu v prostředí chladicího systému, a proto je větší část kapitoly 2 věnována přehledu chladicích kapalin s důrazem na korozní inhibitory v nich obsažené.

Další část BP (kapitoly 3 až 6) se zabývá samotnými termostaty, tedy jejich dělením, principem funkce a materiály, které se používají na jejich výrobu. Dále zde byly popsány vybrané druhy koroze, které se v prostředí chladicího systému automobilů mohou vyskytovat, zvláště pak v prostředí se zvýšenou teplotou.

Kapitola 7 shrnuje základní dělení a typy korozních testů. Jsou zde popsány i přípravné činnosti, které nesmějí chybět před zahájením testu. Z části je tato kapitola zaměřena i na různé způsoby vyhodnocení korozních testů.

Praktická část BP (kapitola 8) je zaměřena jednak na materiálový rozbor mosazného pláště termostatu s defektem, a především pak na korozní testy dodaných vzorků termostatů ve vodě a chladicím médiu o různé koncentraci. Velká pozornost je věnována i ověření kompatibility zvažovaného materiálu v agresivním prostředí solné komory.

Z metalografického rozboru dodaného mosazného dílu s trhlinou byla pozorována v nejvíce deformovaných místech ohybu nehomogenní mikrostruktura smíšených zrn fází α a β . Měřeními mikrotvrdoti byly zjištěny i heterogenní mechanické vlastnosti v téže oblasti, které odpovídaly i heterogenní struktuře. V nejvíce deformované části se mikrotvrdot blíží hodnotě 220 HV 0,2. Při přípravě vzorku na rozbrušovací pile byla zjištěno, že v mosazném plášti přetrvávají zbytková napětí, když došlo k dolomení vzorku. Pozorováním lomové plochy bylo zjištěno, že se trhlina šířila v cyklech, podle různé intenzity zoxidovaného povrchu. Lze tak předpokládat, že trhlina byla iniciována na vnitřní straně mosazného pláště, kde byl povrch lomové plochy nejvíce zčernalý, a následně se trhlina šířila na vnější povrch. Porušení nevykazuje znaky „čisté“ koroze pod napětím. Byla přítomna je jen jedna trhlina, která se prakticky nevětví. Není jasné, jaké korozní prostředí by mohlo působit a není vyloučený ani vznik trhliny mechanickým poškozením vzniklém např. během výroby nebo uskladnění. Při dalším pozorování vodícího prvku na světelném mikroskopu byly objeveny další trhlínky šířící se převážně interkrystalicky.

Cílem první etapy experimentů bylo stanovení korozní odolnosti vzorků mosazného pláště za zvýšených teplot, a to v prostředí chladicí vody, destilované vody a vzduchu po dobu 5 týdnů. Po absolvování 5týdenního cyklu byly vzorky nafoceny a podrobeny mikroanalýze povrchu EDX.

Při metalografickém hodnocení příčných řezů vzorků byla na všech vzorcích pozorována nehomogenní vrstva oxidů. Největší průměrná tloušťka vrstvy oxidu byla naměřena u vzorku CV8 (12,90 μm). U vzorku CV7 byla naměřena tloušťka vrstvy oxidu 10,51 μm a u vzorku CV9 9,73 μm . U vzorku CV7 byla rovněž pozorována oblast lokalizovaného korozního napadení selektivní koroze, která byla pravděpodobně podpořena deformací materiálu.

Následující oxidační test měl zjistit, při jaké koncentraci chladicí kapaliny a vody dojde k největšímu koroznímu napadení mosazného pláště při zvýšené teplotě 95 °C, která odpovídá pracovním podmínkám. Experiment překvapivě prokázal nejmenší korozní napadení, respektive nejmenší průměrnou tloušťku oxidické vrstvy při koncentraci 10 % chladicí kapaliny.

Pro ověření kompatibility materiálů v agresivním prostředí byla provedena zkouška na mosazných vzorcích C1, C2 a hliníkových vzorcích A1 a A2 solnou mlhou NSS v solné komoře trvající 90 hodin. Dle předpokladu se kombinace materiálů mosaz-hliník jeví jako nevhodná. Vzorek C1 a C2 byl napaden selektivní korozí, a to do značné hloubky v místě kontaktu s hliníkovým materiálem (vz. A1 a A2). Hliníková součást byla napadena korozí prakticky na celém povrchu. Naopak vzorky, které byly umístěny samostatně (C3, C4, A3, A4) nejevily žádné korozní napadení vzniklé vlivem korozního článku mezi dvěma různými materiály.

Vzhledem k neuspokojivým výsledkům korozních zkoušek, při zvažované kombinaci mosaz-hliník, bylo odstoupeno od testování kovových materiálů a začaly se brát v potaz materiály plastové, které splňovaly mechanické, ekonomické i ekologické vlastnosti. Bylo vytipováno několik materiálů s vyhovujícími vlastnostmi a po konzultaci se zákazníkem byl výběr zúžen. Testování mechanických vlastností a materiálový rozbor těchto plastů již není předmětem této bakalářské práce, avšak z již získaných výsledků a provedených měření lze předpokládat, jaké materiály jsou nevhodné pro použití na vodící prvek termostatu.

Seznam použitých zdrojů

- [1] VLK, František. *Automobilová technická příručka*. 1. vyd. Brno: František Vlk, 2003. ISBN 80-238-9681-4.
- [2] PEKÁREK, Stanislav. *Technologie oprav 1* [online]. 2016. Střední škola technická a zemědělská, NOVÝ JIČÍN [cit. 2022-12-05]. ISBN 978-80-88058-23-6.
- [3] LIMA, Joseph. *Manual on Selection and Use of Engine Coolants and Cooling System Chemicals* [online]. 4th Edition. Baltimore: American Society for Testing and Materials, 1989 [cit. 2022-12-05]. ISBN 0-8031-1265-3. Dostupné z: <https://bit.ly/3XZWMPd>
- [4] NATHYL, Cathy. Coolant / antifreeze. In: *Www.academia.edu* [online]. [cit. 2022-12-05]. Dostupné z: <https://bit.ly/3Y0WHLi>
- [5] History of coolants. In: *Dober.com* [online]. [cit. 2022-12-06]. Dostupné z: <https://www.dober.com/history-of-coolants>
- [6] *Inhibitory koroze a synergistická kombinace inhibitorů pro ochranu lehkých kovů v kapalinách přenášející teplo a motorových chladivech*. 12.12. 2001. CZ20011220A3. Uděleno 11.10. 1999. Zapsáno 12.12. 2001.
- [7] REINER, Tomáš. *Dvou-okruhový systém chlazení zážehového motoru* [online]. 2012 [cit. 2022-12-06]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/149167>. Diplomové práce.
- [8] Thermostats: In control. In: *Mpulse.mahle.com* [online]. [cit. 2022-12-06]. Dostupné z: <https://www.mpulse.mahle.com/en/article/guide-to-thermostats>
- [9] HAMID, Bidmus. *A thermal study of wax deposition from paraffinic mixtures* [online]. Calgary, 2003 [cit. 2022-12-06]. Dostupné z: <https://prism.ucalgary.ca/handle/1880/42905>. University of Calgary.
- [10] ŠEBEK, Jan. *Studium pasivní stabilizace teploty kompozitních stavebních materiálů* [online]. Brno, 2010 [cit. 2022-12-06]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/52>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Oldřich Zmeškal.
- [11] Bellows Thermostats. In: *Coolcatcorp.com* [online]. [cit. 2022-12-06]. Dostupné z: <https://www.coolcatcorp.com/thermostats/Bellows%20Thermostats.html>
- [12] ROUČKA, Jaromír. *Metalurgie neželezných slitin*. Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN 80-214-2790-6.
- [13] SKÁLOVÁ, Jana, Jaroslav KOUTSKÝ a Vladislav MOTYČKA. *Nauka o materiálech*. 4. vyd. V Plzni: Západočeská univerzita, 2010. ISBN 978-80-7043-874-9.
- [14] PÍŠEK, František. *Nauka o materiálu I: nauka o kovech*. Druhé rozšířené a zcela přepracované vydání. Praha: Československé akademie věd, 1973.
- [15] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Vyd. 1. Praha: Academia, 1999. Česká matice technická (Academia). ISBN 80-200-0671-0.

- [16] JANDERA, Michal. *Příručka pro navrhování konstrukcí z korozivzdorné oceli: 4. vydání*. Přeložil Michal JANDERA, přeložil Břetislav ŽIDLICKÝ, přeložil Marek ŠORF. V Praze: ČVUT v Praze, 2017. ISBN 978-80-01-06395-8.
- [17] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [18] HADARI, Jakub. *Faktory ovlivňující korozní odolnost lopatek parních turbín*. Plzeň, 2017. Bakalářská práce. ZČU.
- [19] NOSEK, Vladimír. *KOROZE A TECHNOLOGIE POVRCHOVÝCH ÚPRAV* [online]. In: . s. 30 [cit. 2023-03-26]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/kestaz/KMT_KPU_PR_03_CZE_Nosek_Faktory%20koroze_kovu.pdf
- [20] Beketovova řada kovů. In: [Http://fyzika.jreichl.com/](http://fyzika.jreichl.com/) [online]. [cit. 2022-12-06]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1702-beketovova-rada-kovu>
- [21] NOVÁK, Pavel. Korozie kovů. In: [Ukmki.vscht.cz](http://ukmki.vscht.cz) [online]. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [cit. 2022-12-05]. Dostupné z: <https://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Korozie%20kov%C5%AF.pdf?redirected>
- [22] AHMAD, Zaki. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Butterworth-Heinemann, 2006. ISBN 978-0-7506-5924-6.
- [23] Preventing and Treating the Dezincification of Brass. In: Canada.ca [online]. [cit. 2022-12-06]. Dostupné z: <https://bit.ly/3h7LhET>
- [24] ČERNÝ, Miroslav. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984.
- [25] Korozie v potrubních systémech. In: Tlakinfo.com [online]. [cit. 2022-12-06]. Dostupné z: <http://www.tlakinfo.com/t.py?t=2&i=1827&h=116>
- [26] THANAPALAN, Kary. *Engineering Failure Analysis* [online]. University of South Wales, 2020 [cit. 2022-12-06]. ISBN 978-1-78985-946-1.
- [27] DONNDORF, Rainer. *Volba materiálu a protikorozní ochrana v chemickém průmyslu*. 1. vyd. Přeložil Robert BARTONÍČEK. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1980.
- [28] GAJDOŠÍK, Miroslav. *Laboratorní korozní zkoušky kovových materiálů*. Brno, 2015. Bakalářská. MENDELOVA UNIVERZITA V BRNĚ AGRONOMICKÁ FAKULTA.
- [29] *ASTM B117-16: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*. 2016.
- [30] Urychlené korozní zkoušky. In: Www.technopark-kralupy.cz [online]. [cit. 2022-12-05]. Dostupné z: <https://www.technopark-kralupy.cz/urychlene-korozni-zkousky>
- [31] ISO 9227: How to conduct a salt spray test?. In: Labomat.eu [online]. [cit. 2022-12-06]. Dostupné z: <https://labomat.eu/gb/faq/613-iso-9227-how-to-conduct-a-salt-spray-test.html>
- [32] What are salt spray hours equivalent to in years. In: Plmesh [online]. [cit. 2023-03-27]. Dostupné z: <https://plmesh.com/cs/what-are-salt-spray-hours-equivalent-to-in-years/>
- [33] Corrosion Immersion Tests. In: *Corrosion doctors* [online]. [cit. 2023-04-01]. Dostupné z: <https://corrosion-doctors.org/TestingBasics/immersion.htm>

- [34] FORMÁNEK, Josef. *Podklady k principu měření hodnoty ph a vodivosti kapalin* [online]. In: . s. 8 [cit. 2023-03-26]. Dostupné z: <http://home.zcu.cz/~formanek/mmvvyuka/Data/ivk-mt-soubory/14-F.pdf>
- [35] *Experiment pro určení odolnosti proti korozi vybraných materiálů* [online]. [cit. 2023-03-26]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=156944
- [36] ČSN EN ISO 9227 (038132) *Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou*. 2012.
- [37] MORAVEC, Luděk. *Korozní zkoušky solnou mlhou*. Liberec, 1998. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [38] NOSEK, Vladimír. KOROZE A TECHNOLOGIE POVRCHOVÝCH ÚPRAV. : *Faktory koroze kovů* [online]. 30 [cit. 2023-03-26]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/kestaz/KMT_KPU_PR_03_CZE_Nosek_Factory%20koroze_kovu.pdf

