



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV HUMINOVÝCH KYSELIN NA KOROZNÍ CHOVÁNÍ NÍZKOUHLÍKOVÉ OCELI

INFLUENCE OF HUMIC ACIDS ON THE CORROSION BEHAVIOR OF LOW CARBON STEEL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTERS'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Horák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1763/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Tomáš Horák**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Vliv huminových kyselin na korozní chování nízkouhlíkové oceli

Zadání diplomové práce:

Zjistit a posoudit vliv huminových kyselin na korozní chování nízkouhlíkové oceli. Korozní testy budou provedeny v přítomnosti NaCl při různém pH.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Tomáš Horák
student

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
Děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá vlivem lignitické huminové kyseliny na korozní chování nízkouhlíkové oceli S235JR v prostředí 0,1 M NaCl při třech různých pH (5, 7 a 9). Huminová kyselina byla frakcionována na tři rozpustné frakce při pH 5, 7 a 9. Korozní chování bylo studováno pomocí potenciodynamické polarizace, elektrochemické impedanční spektroskopie a ponorových zkoušek. Před a po korozi byly provedené povrchové analýzy nízkouhlíkové oceli a analýzy korozních prostředí. Výsledky ukázaly, že huminová kyselina má negativní dopad na korozi nízkouhlíkové oceli v porovnání s 0,1 M NaCl, neboť v její přítomnosti dochází k urychlení korozní rychlosti. Tento negativní efekt byl připsán vzniku komplexů huminových kyselin s uvolněnými ionty železa. Hlavním korozním produktem na povrchu nízkouhlíkové oceli po expozici 0,1 M NaCl byl magnetit. Přítomnost huminové kyseliny v 0,1 M NaCl způsobila, že vznikaly korozní produkty tvořené především lepidokrokitem. V předložené práci byl také navržený mechanismus, který se snaží objasnit vznik korozních produktů a vliv huminových kyselin na korozní chování.

KLÍČOVÁ SLOVA

Koroze, nízkouhlíková ocel, huminová kyselina, chloridy

ABSTRACT

This diploma thesis deals with influence of humic acid from lignite on corrosion behavior of low carbon steel S235JR in the environment of 0,1 M NaCl at three different pH values (5, 7 and 9). Humic acid was fractionated into three soluble fractions at pH 5, 7 and 9. Corrosion behavior was studied by potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and immersion tests. Surface analysis of low carbon steel was carried out before and after corrosion tests as well as analysis of corrosion medium. The results show that humic acid has negative effect on corrosion of low carbon steel in comparison with 0,1 M NaCl solution, because in presence of humic acid, the corrosion rate is higher. The negative effect was attributed to the formation of complexes of humic acid with released iron ions. The main corrosion product on the surface of low carbon steel after exposure to the 0,1 M NaCl was magnetite. Presence of humic acid in 0,1 M NaCl caused formation of lepidocrocite as main corrosion product. Potential mechanism that is trying to clarify the formation of corrosion products and influence of humic acid on corrosion behavior is discussed in this thesis.

KEY WORDS

Corrosion, low carbon steel, humic acid, chlorides

HORÁK, Tomáš. *Vliv huminových kyselin na korozní chování nízkouhlikové oceli*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139365>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Leoš Doskočil.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma *Vliv huminových kyselin na korozní chování nízkouhlikové oceli* vypracoval samostatně pod vedením Ing. Leoše Doskočila, Ph.D., s využitím uvedených zdrojů a literatury, které jsem při tvorbě této práce citoval správně a úplně. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Leoši Doskočilovi, Ph.D. za cenné rady, příspěvky k tématu, vstřícnost a pomoc při zpracování práce včetně obohacení o dodatečné informace k danému tématu. Dále bych rád poděkoval Ing. Vojtěchu Enevovi, Ph.D. za poskytnutí FTIR spekter, Ing. Jiřímu Másílkovi, Ph.D. za poskytnutí XRD spekter, Ing. Michalu Kalinovi, Ph.D. za poskytnutí PSD analýzy, Ing. Martinu Buchtíkovi, Ph.D. za SEM-EDS analýzu a Ing. Jaromíru Pořízkovi, Ph.D. za iontovou analýzu (ICP-OES).

OBSAH

1	ÚVOD.....	9
2	HUMINOVÉ LÁTKY.....	10
	2.1 Huminové a fulvinové kyseliny.....	10
	2.2 Interakce huminových a fulvinových kyselin s ionty železa.....	12
3	ŽELEZO A OCELI.....	16
	3.1 Ocel.....	16
	3.2 Oxidace železa.....	18
	3.2.1 Oxidace v nepřítomnosti kyslíku.....	18
	3.2.2 Oxidace v přítomnosti kyslíku.....	19
	3.3 Efekt adsorpce aniontů na mechanismus oxidace.....	19
	3.4 Pasivace železa.....	19
	3.4.1 Neoxidová pasivace.....	19
	3.5 Katodické reakce.....	20
	3.5.1 Vyvíjení vodíku.....	20
	3.5.2 Redukce kyslíku.....	20
4	KOROZE.....	22
	4.1 Produkty koroze oceli.....	22
	4.2 Koroze oceli ve vodě.....	23
	4.2.1 Koroze v přírodních vodách.....	25
	4.2.2 Koroze v procesních vodách.....	26
	4.3 Půdní koroze.....	26
	4.3.1 Koroze oceli v půdě.....	28
	4.4 Koroze v přítomnosti organických látek.....	29
5	VLIV HUMINOVÝCH LÁTEK NA KOROZI.....	31
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	33
	6.1 Ocel EN 10027-1 S235JR.....	33

6.2	Leptání nízkouhlíkové oceli.....	33
6.3	Extrakce HK z jihomoravského lignitu.....	33
6.4	Frakcionace huminové kyseliny dle pH.....	34
6.5	Korozní prostředí	34
6.6	Analýza celkového obsahu organického uhlíku (TOC).....	34
6.7	Ponorové testy.....	34
6.8	UV-Vis spektrometrie	35
6.9	FTIR spektrometrie	35
6.10	Potenciodynamická polarizace.....	35
6.11	Elektrochemická impedanční spektroskopie.....	36
6.12	Rentgenová difrakce	36
6.13	Velikost částic přístrojem Zetasizer Nano ZS.....	36
6.14	SEM-EDS.....	36
6.15	ICP-OES.....	36
7	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	37
7.1	Mikrostruktura a složení oceli EN 10027-1 S235JR	37
7.2	Charakterizace huminových kyselin	38
7.2.1	Analýza celkového organického uhlíku (TOC).....	38
7.2.2	UV-Vis spektrometrie.....	38
7.2.3	FTIR spektrometrie.....	39
7.3	Potenciodynamická polarizace.....	40
7.4	Elektrochemická impedanční spektroskopie.....	44
7.4.1	Vyhodnocení EIS dat u roztoků s počátečním pH 5	46
7.4.2	Vyhodnocení EIS dat u roztoků s počátečním pH 7	48
7.4.3	Vyhodnocení EIS dat u roztoků s počátečním pH 9	49
7.5	Ponorové testy.....	50
7.5.1	Makroskopická a mikroskopická analýza povrchu oceli.....	51

7.5.2	XRD analýza korozních produktů	68
7.5.3	Analýza korozního prostředí.....	69
7.6	Návrh mechanismu koroze	77
8	ZÁVĚR.....	80
9	LITERATURA	81
10	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	87

1 ÚVOD

Huminové látky jsou organické supramolekulární agregáty malých heterogenních molekul s vysokým obsahem polárních funkčních skupin (převážně fenolové a karboxylové skupiny). Tyto látky jsou přírodního charakteru a vznikají biologickým a chemickým rozkladem organické hmoty. Jsou běžnou součástí hydrosféry a pedosféry, čímž dochází k jejich častým interakcím s kovovými materiály.

V půdách se využívají oceli jako trubky pro rozvod vody, součásti konstrukcí atd. Ve vodách jsou oceli používány převážně pro konstrukční účely (hráze, mola, mosty atd.). Tyto materiály mohou podléhat korozi působením řady anorganických iontů jako jsou chloridy. Avšak s ohledem na přirozený výskyt organických látek, z nichž významné místo zaujímají huminové kyseliny, je žádoucí zaměřit se i na jejich vliv na korozi oceli.

Z tohoto důvodu se práce zabývá studiem vlivu huminové kyseliny na korozní chování nízkouhlíkové oceli. Huminová kyselina izolovaná z jihomoravského lignitu byla frakcionovaná podle pH na tři rozpustné frakce při hodnotách pH 5, 7 a 9. Korozní testy byly provedeny v 0,1 M NaCl obsahujícím různou koncentraci huminové kyseliny při počátečním pH 5, 7 a 9, pomocí potenciodynamické polarizace, elektrochemické impedanční spektroskopie a ponorových testů. Vzorky korozního prostředí byly v průběhu a po ukončení ponorových testů analyzovány pomocí řady metod (např. stanovení iontů, velikosti částic atd.). Vzorky oceli byly po ukončení ponorových testů podrobeny povrchové analýze, která zahrnovala určení morfologie a chemického složení korozních produktů.

2 HUMINOVÉ LÁTKY

Huminové látky jsou přírodní organické sloučeniny, které nejčastěji vznikají biologickým a chemickým rozkladem organické hmoty (tj. zbytků rostlinných a živočišných těl), dále pak syntetickou činností mikroorganismů. Proces vedoucí ke vzniku huminových látek se označuje jako humifikace [1–3]. Huminové látky jsou v přírodě obsaženy od stopových množství (písky, jíly), přes jednotky procent (půdy) až k desítkám procent (hnědé uhlí, rašelina). Nejperspektivnějším zdrojem pro širší využití huminových látek se tedy jeví uhlí (lignit, leonardit a oxyhumolit) a rašelina. Různé odborné publikace se shodují, že celkový obsah uhlíku ve formě huminových látek je až $6 \cdot 10^{12}$ tun, což je ve srovnání s celkovým obsahem organického uhlíku v živých organismech ($7 \cdot 10^{11}$ tun) téměř desetkrát více [1, 3–4]. Díky jejich amfifilním vlastnostem jsou huminové látky také přírodními surfaktanty (snižují povrchové napětí vody) [5].

Huminové látky se obecně dělí do tří kategorií na základě jejich rozpustnosti v určité oblasti pH [1, 3, 6]:

- *fulvinové kyseliny* jsou rozpustné v celém rozsahu pH,
- *huminové kyseliny* jsou rozpustné v alkalickém prostředí,
- *huminy* jsou nerozpustné v celém rozsahu pH.

2.1 Huminové a fulvinové kyseliny

Huminové kyseliny mají největší zastoupení z huminových látek. Představují zhruba 50 % celkového obsahu huminových látek v půdách. V půdě se výskyt huminových kyselin pohybuje řádově v jednotkách procent. Jedním z nejbohatších zdrojů huminových kyselin je lignit (hnědé uhlí), v němž se jejich obsah pohybuje řádově v desítkách procent. Huminové kyseliny jsou organické látky, které jsou v současné době chápány především jako supramolekulární agregáty relativně malých heterogenních molekul, které jsou stabilizované hydrofobními interakcemi, vodíkovými můstky a van der Waalsovými silami. Stavební bloky supramolekulární struktury mohou být tvořeny např. aromatickými fragmenty ligninu, alifatickými kyselinami, případně peptidy nebo polysacharidy. Z hlediska prvkového složení má největší podíl uhlík, kyslík a vodík. Minoritní jsou pak dusík spolu se sírou. V huminových kyselinách se kyslík nachází primárně ve funkčních skupinách jako karboxylové kyseliny, ethery, hydroxyly, fenoly, chinony, karbonyly, estery atd. Dusík se nejčastěji vyskytuje ve formě aminové a pyrrolové skupiny a síra se zde nachází ve formě sulfidů, sulfoxidů a sulfonů [3, 7].

Fulvinové kyseliny jsou, na rozdíl od huminových kyselin, rozpustné v celém rozsahu pH. To tedy nasvědčuje tomu, že fulvinové kyseliny obsahují větší množství karboxylových a hydroxylových skupin. To je v souladu s hodnotou atomového poměru O/C, který u fulvinových kyselin činí 0,64–1,00, zatímco u huminových kyselin se pohybuje v rozmezí 0,42–0,66. Obsah dusíku je naopak vyšší u huminových kyselin. Atomový poměr O/C poukazuje na kyselost, kdy fulvinové kyseliny mají kyselost 6,2–12,3 meq·g⁻¹ a huminové kyseliny 5,9–8,9 meq·g⁻¹ [8].

Molární hmotnost fulvinových i huminových kyselin je obtížné určit. Je tomu tak z toho důvodu, že složení daných kyselin se liší v závislosti na původním materiálu, ze kterého byly kyseliny extrahovány. Jejich molární hmotnost se však většinou pohybuje v případě fulvinových kyselin 1–18 kDa a u huminových kyselin 5–100 kDa. Dále při zkoumání složení bylo zjištěno, že fulvinové kyseliny mohou obsahovat větší podíl polysacharidů [9, 10]. Oproti fulvinovým kyselinám jsou huminové kyseliny více aromatické [8].

Huminové a fulvinové kyseliny mohou být také popsány jako polyanionty. V závislosti na pH a iontové síle mohou měnit intermolekulární interakce a konformace molekul huminových a fulvinových kyselin. Na chemické chování daných látek mají největší vliv karboxylové a fenolové funkční skupiny. V kyselém pH ($\text{pH} \geq 3$) se iniciuje disociace protonů karboxylových skupin, zatímco v alkalickém pH ($\text{pH} \geq 8$) počíná disociace fenolových skupin. Od pH 5,5 jsou téměř veškeré karboxylové skupiny disociovány a molekuly huminových a fulvinových kyselin budou mít významný záporný náboj. Při zvyšujícím se pH jsou obě skupiny negativně nabitě, což předpokládá více otevřenou konfiguraci a způsobuje repulzi mezi molekulami. Positivní náboje mohou nést amino skupiny, které jsou však méně zastoupené v molekulách huminových a fulvinových kyselin [5].

Díky dobrým sorpčním vlastnostem nacházejí huminové kyseliny využití v zemědělství, např. při zadržování vody a živin v půdě. Jsou schopny vázat organické polutanty, a dají se tak využít při odstraňování kontaminantů z vody, půdy a kalů [3, 11, 12]. Huminové kyseliny slouží mimo jiné jako zdroj a uložisko živin (lepší příjem S, N, Zn a P) pro rostliny. Dokážou stimulovat růst rostlin, udržet určitou hodnotu pH půdy, regulovat biologickou aktivitu půdy, odstranit toxiny z půd, rozpouštět minerály, zlepšovat půdní strukturu [3, 12, 13]. Dále lze huminové kyseliny využít jako chemoterapeutika, neboť vykazují antivirové, antimikrobiální, protizánětlivé a antikoagulační vlastnosti [3, 11, 12].

Fulvinové kyseliny hrají významnou roli v transportu kovových iontů, čímž ovlivňují jejich distribuci, toxicitu a biologickou dostupnost v půdě. Díky rozpustnosti v celém rozsahu pH a vyššímu obsahu kyslíkatých skupin jsou tyto látky nejvíce reaktivní a hydrofilní ze všech

huminových látek [10]. Díky své rozpustnosti v celém rozsahu pH jsou primárně obsaženy ve vodách [5].

2.2 Interakce huminových a fulvinových kyselin s ionty železa

Organické látky mohou mít inhibiční efekt na korozi díky jejich elektrostatickým a sterickým vlastnostem. Karboxylové skupiny mohou působit jako akceptory elektronů, ale zároveň i jako donory. Huminové i fulvinové kyseliny obsahují převážně karboxylové skupiny, takže jejich inhibiční chování je možné předpokládat [14].

Oxidy železa jsou hlavními produkty koroze ocelí, proto je důležité studovat schopnost adsorpce huminových látek na tyto produkty. Tímto způsobem by huminové látky mohly ovlivnit průběh koroze. V případě absence substrátu (sloučenin železa) se nemají kam huminové kyseliny adsorbovat a dochází k jejich migraci, a zadržení na jednom místě je tak nepravděpodobné. Huminové látky pokrývající povrch oxidů železa, mohou také adsorbovat další látky z roztoku jako např. U^{IV} , Cu a organické látky (antracen, dibenzothiofen a karbazol) [12].

Ko a spol. zkoumal adsorpci huminových i fulvinových kyselin na hematit (Fe_2O_3) při různých hodnotách pH. Při pH 7 (povrch je nabitý kladně), při pH 9,2 (povrch je neutrálně nabitý) a při pH 11 (povrch se záporným nábojem). Při pH 11 docházelo k repulzi mezi huminovými a fulvinovými kyselinami a povrchem, a tudíž byla adsorpce nižší než v případě pH 7. Avšak i přes repulzi byly huminové a fulvinové kyseliny podstatně adsorbovány na povrch hematitu. Dále bylo zjištěno, že přednostně se adsorbují vysokomolekulární huminové kyseliny, zatímco některé nízkomolekulární fulvinové kyseliny se neadsorbovaly [8, 15]. K podobnému závěru došli Vermeer a spol., kteří zjistili, že adsorpce probíhá pomocí elektrostatického přitahování, zatímco při vysokém pH, při kterém je povrch záporně nabit dochází k repulzi a inhibici adsorpce [8, 44].

Kang a Xing zjistili, že mezi nízkomolekulárními huminovými kyselinami a povrchem goethitu ($\alpha-FeOOH$) je vyšší afinita. Nejprve tedy dojde k adsorpci nízkomolekulárních huminových kyselin na povrch goethitu, následně adsorbované nízkomolekulární huminové kyseliny vytváří hydrofobní adsorpční pozice pro adsorpci vysokomolekulárních huminových kyselin [8, 45].

Naopak Weng a spol. uvádí, že huminové kyseliny se na goethit adsorbují rychleji než fulvinové kyseliny, což naznačuje preferenční adsorpci vysokomolekulárních molekul. Avšak při porovnání adsorbovaných molekul bylo zjištěno, že fulvinové kyseliny se adsorbují

blíže k povrchu goethitu, což značí vyšší elektrostatickou interakci mezi nízkomolekulárními molekulami a povrchem goethitu [8, 46].

Fan a spol. zkoumali adsorpci a desorpci huminových kyselin na nano-magnetitu (Fe_3O_4). Podobně jak bylo uvedeno výše, tak adsorpce byla velmi závislá na pH. Při kyselých podmínkách byla upřednostňována adsorpce, a při zásaditém pH docházelo spíše k desorpci. Dále zkoumali vliv různých kationtů a aniontů obsažených v roztoku na adsorpci. K největší adsorpci docházelo v přítomnosti Mg^{2+} a Ca^{2+} , zatímco k desorpci docházelo v přítomnosti fosfátů [8, 47].

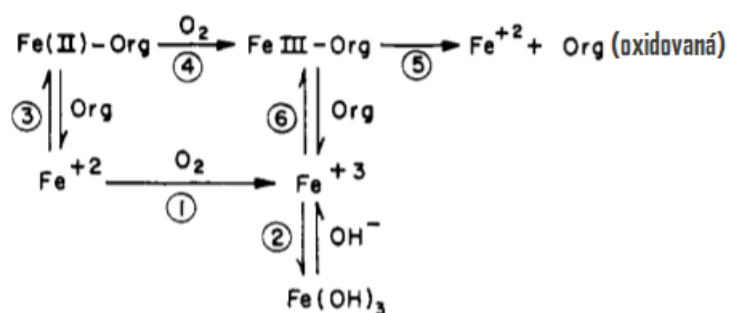
Huminové kyseliny jsou aniontový polyelektrolyt, který je negativně nabitý skoro v celém rozsahu pH. Z toho důvodu může docházet k elektrostatické interakci, výměně ligandu, vzniku můstků prostřednictvím kationtů, vzniku vodíkových vazeb, hydrofobním interakcím a van der Waalsovým interakcím. Adsorpce přes výměnu ligandu je nejčastějším mechanismem, skrze proces výměny mezi hydroxylovými skupinami na povrchu a funkčními skupinami na molekulách huminových kyselin (karboxylové a hydroxylové skupiny). Je obecně známo, že adsorpční maximum v případě huminových kyselin nastává okolo hodnoty pH 4 [8].

S rostoucí iontovou silou roste adsorpce huminových kyselin na magnetit a hematit, u fulvinových kyselin na goethit. Pokles v adsorpci s rostoucím pH u huminových kyselin naznačuje, že elektrostatické interakce hrají v adsorpci významnou roli. S rostoucím pH se povrch oxidů železa nabíjí záporně, čímž odpuzuje záporně nabitě huminové kyseliny. Avšak růst adsorpce s rostoucí iontovou silou naznačuje, že mezi huminovými kyselinami a povrchem substrátu je silná interakce, což indikuje, že k adsorpci nedochází pouze vlivem elektrostatických interakcí. To může podporovat teorii, že adsorpce probíhá výměnou ligandu, navíc s rostoucí iontovou silou klesá rozpustnost huminových kyselin, což může vyústit v tvorbě sraženin na povrchu substrátu. Rostoucí iontová síla má také za následek snížení velikosti molekul huminových kyselin, čímž dochází k vyšší adsorpci (zvýšení adsorpčního povrchu) [8].

Ionty železa tvoří s huminovými kyselinami komplexy zvané humáty železa. Tvorba humátů probíhá zvláště v zásaditém pH. Mezi ionty železa a huminovými kyselinami vznikají nejčastěji nesespecifické coulombické interakce anebo probíhají komplexotvorné reakce, vedoucí ke změně potenciální gibbsovy energie. Při alkalickém pH dochází k větvení makromolekul huminových kyselin přes Fe-hydrolyzované látky. Dále pak dochází k rekonformaci řetězců huminových kyselin okolo ligandu a kolizi destabilizovaných huminových kyselin [16].

V zásaditém prostředí dochází k ionizaci karboxylových i fenolových skupin. Železité ionty tak mohou interagovat s karboxylovými i fenolovými skupinami. Obsah železa v takovém humátu činí více jak 2 %. Takto připravený Fe^{3+} humát je stabilní v širokém rozsahu pH [16].

Železnaté ionty jsou z termodynamického i kinetického hlediska schopny tvořit komplexy s organickými látkami, čímž získávají odolnost vůči oxidaci na Fe^{3+} v přítomnosti kyslíku. Na Obr. 1 je znázorněno reakční schéma železa v přítomnosti organických látek a kyslíku. V případě nízké koncentrace rozpuštěných organických látek a vysoké koncentrace kyslíku jsou Fe^{2+} ionty snadno oxidovány na Fe^{3+} ve formě $\text{Fe}(\text{OH})_3$, který je nerozpustný ve vodě (reakce 1 a 2 z Obr. 1). V případě vysoké koncentrace organických látek, pak komplexotvorná reakce 3 konkuruje oxidační reakci (reakce 2). To, která reakce bude upřednostněna silně závisí na pH roztoku a charakteru organických látek. Oxidace železnatých iontů, které jsou součástí komplexu (reakce 4) je velmi pomalá (dle studií může trvat i několik dní, než se významné množství oxiduje na železité ionty) a vede k tvorbě komplexu obsahujícího železité ionty. Železité komplexy jsou však méně stálé a dochází k redukci organickými látkami na Fe^{2+} ionty a zoxidované organické látky (reakce 5). Železnaté ionty se pak znovu účastní cyklu. Oxidované organické látky se také mohou účastnit tvorby komplexů, a to do doby, než jsou oxidovány do inertní formy. Rychlost reakce 5 je silně závislá na charakteru organických látek tvořící komplex s Fe^{3+} ionty. Dále také může docházet k rozpadnutí komplexu a opětovné tvorbě $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (reakce 6 a 2). Avšak rychlost tohoto rozpadu a následné tvorby hydroxidu je opět velmi závislá na pH roztoku a podstatě organických látek [17].



Obr. 1: Reakční schéma popisující chování železa v přítomnosti organických látek a kyslíku, vertikálně jsou reakce komplexotvorné a horizontálně reakce redoxní [17].

Colombo a spol. studovali vliv huminových kyselin na chloristan železnatý ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$) při oxidačních podmínkách. V případě absence huminových kyselin jsou stabilní goethit a maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Avšak při pH 5 a v přítomnosti velkého množství huminových kyselin, vzniká komplex mezi huminovými kyselinami a železem, který inhiboval tvorbu uspořádaných hydroxylových sloučenin a vyústil v tvorbu málo uspořádaného ferrihydritu. Při pH 8 docházelo k inhibici tvorby lepidokrokritu ($\gamma\text{-FeOOH}$) a goethitu (které při alkalickém pH

nejsou stabilní) a byla upřednostněna tvorba maghemitu. Lepidokrokit se však vytvořil při nízké koncentraci huminových kyselin. Dále pak bylo zjištěno, že adsorbované huminové kyseliny mění náboj povrchu magnetitu v závislosti na adsorbovaném množství. Huminové kyseliny neutralizovaly Fe-OH^{2+} skupiny pod pH 8, což znamená, že agregace částic magnetitu je možná pouze při nízké koncentraci huminových kyselin. Při vysoké koncentraci dochází ke kompletnímu pokrytí povrchu částic, čímž dochází k nabití povrchu negativním nábojem a vzniku stabilní koloidní disperze [18].

Kovács a spol. zkoumali leonarditové komplexy železa (humáty). Zjistili, že komplexy tvořené železnatými ionty podléhají oxidaci jak v roztoku, tak v pevném stavu. Rychlost oxidace byla měřena hned po přípravě a po 12 měsících, kdy počet Fe^{3+} iontů dvakrát vzrostl oproti hodnotě na počátku. Avšak nebylo potvrzeno, že by docházelo k tvorbě krystalických, magneticky orientovaných Fe^{3+} oxidů. To naznačuje, že leonardit (huminové kyseliny) může zabránit další krystalizaci Fe^{3+} oxidů a hydroxidů v slabě kyselém, případně neutrálním pH. Dosažené výsledky naznačují, že Fe^{3+} ionty tvoří komplexy přednostněji než Fe^{2+} . Je však nutné podotknout, že při mírně kyselém pH nedochází k tvorbě Fe^{3+} komplexů. Dále pak Fe^{3+} tvoří oligomerní formu $\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{LN})_z$ a krom komplexů se tvoří i významné množství amorfního $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [19].

Huminové a fulvinové kyseliny, které se nacházejí v půdě, se na goethit adsorbují samostatně koordinovanými hydroxylovými skupinami s hodnotou absorpce cca $100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. U rozpuštěných huminových i fulvinových kyselin dochází na goethitu k úplné adsorpci, avšak adsorbované kyseliny mohou být snadno desorbované vodou, sulfáty a nejmarkantněji fosfáty při pH 5,3. Adsorpce se tedy účastní hlavně hydroxylové a karboxylové skupiny. Na druhou stranu amino skupiny se adsorpce nikterak neúčastní [12].

3 ŽELEZO A OCELI

Železo je nejvýznamnějším technologickým kovem. Jeho roční světová produkce se pohybuje okolo hodnoty 750 milionů tun. Surové železo je měkké a tvárné s poměrně nízkou pevností. Teplota tání surového železa činí 1539 °C a jeho hustota je 7870 kg·m⁻³. Železo se vyskytuje ve dvou krystalických (alotropických) modifikacích, které jsou stálé za různých teplot (kubická plošně centrovaná a kubická prostorově centrovaná) [3, 20]:

- $t < 910$ °C – $\alpha(\text{Fe})$ – struktura kubická prostorově centrovaná (BCC).
- $t \in 910\text{--}1400$ °C – $\gamma(\text{Fe})$ – struktura kubická plošně centrovaná (FCC).
- $t \in 1400\text{--}1539$ °C – $\delta(\text{Fe})$ – struktura kubická prostorově centrovaná (BCC).

Významnou fyzikální vlastností u železa je jeho feromagnetické chování. Jeho Curieho teplota (teplota, při které dochází ke ztrátě magnetických vlastností) je rovna 760 °C [3, 20].

Surové železo se vyrábí redukcí železných rud uhlíkem ve formě koksu, což zapříčiňuje obsah různých prvků ve finálním produktu [3, 20]. Protože takto připravené surové železo není dostatečně pevné a obrobitelné, tak se zušlechťuje na ocel.

Ocel je možné definovat jako slitinu železa s uhlíkem (případně dalšími legujícími prvky) definovaného chemického složení, která je za tepla tvárná. Další způsob definice je, že se jedná o slitinu železa s obsahem uhlíku nižším, než je jeho maximální rozpustnost v austenitu (2,11 %) [3, 20].

Uhlík je při pokojové teplotě v oceli přítomen v metastabilní fázi karbidu železa (Fe_3C neboli cementitu). Železo tvoří s uhlíkem několik fází: austenit, cementit, ferit atd. Cementit je (jakožto karbid) tvrdá fáze, tudíž slitiny s větším obsahem uhlíku jsou tvrdší. Tuhý roztok uhlíku v $\alpha(\text{Fe})$ se nazývá α -ferit. Za vyšších teplot je stabilní tuhý roztok uhlíku v $\gamma(\text{Fe})$ a tuto fázi nazýváme γ -austenit. Při nejvyšších teplotách vzniká δ -ferit, což je tuhý roztok uhlíku v $\delta(\text{Fe})$. V běžné praxi je však ve slitině kombinace více fází najednou. V diagramu Fe- Fe_3C jsou patrné i oblasti společné koexistence dvou fází (např. $\alpha+\gamma$, $\alpha+\text{Fe}_3\text{C}$). Důležitým bodem v Fe- Fe_3C diagramu je bod jemuž náleží teplota 1147 °C a obsah uhlíku 2,11 %. Tento bod charakterizuje maximální rozpustnost uhlíku v γ -austenitu. Zároveň rozděluje slitiny železa s uhlíkem na litiny (vyšší obsah uhlíku) a oceli (nižší obsah uhlíku) [3, 20, 21].

3.1 Ocel

Oceli lze připravit zušlechťováním surového železa, nebo z výroby recyklovatelného železného šrotu. K tomuto účelu se nejčastěji využívá kyslíkový konvertor. Mechanické vlastnosti oceli jsou převážně řízeny obsahem uhlíku a dalších legujících prvků. Obsah uhlíku ovlivňuje zejména tvrdost a tažnost – s vyšším obsahem uhlíku roste tvrdost, ale tažnost klesá.

Připravená ocel obsahuje příměsové prvky z výroby. Jedná se zejména o mangan, síru, fosfor, křemík a měď [3, 20, 21]. V závislosti na využití rozlišujeme různé druhy ocelí. Příkladem mohou být automatové oceli, hlubokotažné oceli, nástrojové oceli atd. Nejběžnější jsou oceli konstrukční. Jedná se o materiály, které se používají na konstrukce mostů a další aplikace podléhající velkému namáhání [3, 20].

Obecně má proces výroby zanedbatelný vliv na korozní charakteristiku uhlíkové oceli. Samozřejmě je nutné uvažovat vliv prvků z výroby. Uvažujeme-li přídavek cca 0,2 % mědi může tento přídavek způsobit zdvojnásobení až ztrojnásobení rychlosti atmosférické koroze, v porovnání s ocelí bez mědi. Dále ocel s obsahem křemíku cca 0,2 % koroduje na vzduchu o cca 10 % pomaleji než stejná ocel s obsahem křemíku 0,02 % [3, 21].

Veškeré oceli obsahují při pokojové teplotě cementit (Fe_3C), který je metastabilní a rozkládá se na grafit a železo. Tato reakce je však u nízkouhlíkových ocelí velmi pomalá. Grafit se nejvíce formuje u šedých litin [22].

Při obsahu uhlíku pod 0,8 % dochází při eutektidní přeměně primárně k tvorbě feritu na hranicích zrn austenitu a při obsahu uhlíku nad 0,8 % dochází primárně k tvorbě cementitu. Dále vzniká perlit, s přibližným složením 88 % ferit a 12 % cementit. Ferit tvoří jednotná zrna, zatímco perlit je tvořen směsí feritu a cementitu ve formě lamel. Tato transformace z austenitu na ferit a perlit je řízena difuzí. Šířku lamel v perlitu určuje převážně rychlostí chlazení. V případě pomalého chlazení dojde k tvorbě širokých lamel a při rychlém chlazení jsou lamely úzké. Ferit jakožto fáze se projevuje nízkou mezí kluzu, takže výsledná pevnost oceli je závislá na povaze a rozestupu druhé fáze, tedy perlitu. Případně na dalších fázích v oceli přítomných [22].

Nízkouhlíkové oceli obsahují do 0,25 % uhlíku a 0,3–0,6 % manganu. Jedná se o křehké oceli, s vysokou tvářitelností a jsou používány ve formě plechů případně pásů. Z hlediska struktury se jedná především o feritické, perlitické (nebo jejich kombinace) případně austenitické oceli. Výjimkou zde mohou být oceli martenzitické, které se vyrábějí prudkým zchlazením austenitických ocelí. Tyto oceli jsou využívány pro jejich pevnost a magnetické vlastnosti. Avšak rozsah jejich použití je malý, protože jsou málo kujné. Nízkouhlíkové oceli se nepřilíš často legují, a nazývají se čistými ocelmi. Obsah legujících prvků u takovýchto ocelí je do 2 %. Čistý ferit je měkký a tvárný. Ferit může být zpevněn v tuhém roztoku buď intersticií (uhlík, dusík a fosfor) nebo substitucí (křemík a mangan). Křemík a mangan jsou vždy přítomny z výrobních procesů v množství 0,3–0,5 %, poskytující feritu zpevnění tvorbou tuhého roztoku. Fosfor také zvyšuje pevnost tvorbou tuhého roztoku, ale nepřidává se do ocelí

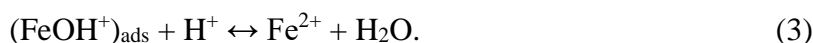
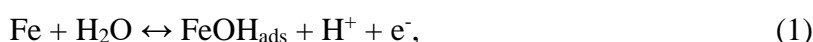
z důvodu snižování houževnatosti. Uhlík a dusík mají co se pevnosti týče nejlepší výsledky, avšak jejich použití je omezeno jejich rozpustností ve feritu [22].

3.2 Oxidace železa

K anodické oxidaci železa dochází v přítomnosti i nepřítomnosti kyslíku. Velmi významný vliv na rychlost, rozsah a produkty koroze má pH prostředí, ve kterém se železo nachází [3, 21].

3.2.1 Oxidace v nepřítomnosti kyslíku

Mechanismus anodické oxidace železa je vyjma pH, závislý i na dalších faktorech, mezi něž patří např. obsah iontů nacházejících se v roztoku. Při nepřítomnosti kyslíku probíhá koroze následujícím mechanismem. Pro železo při $\text{pH} < 4$ tak platí reakce 1–3 [3, 21]:



Adsorpce vody na povrch železa je spojena s prvním transportovaným elektronem, kdy vzniká přechodný intermediát (FeOH_{ads}). Transfer druhého elektronu vede ke vzniku stabilního Fe^{2+} oxidovaného stavu. Tato reakce (2) určuje rychlost oxidace [3, 21].

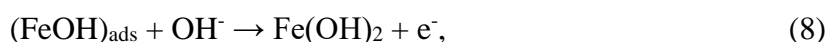
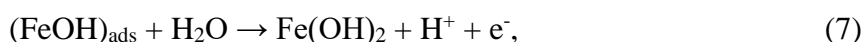
V okolí neutrální oblasti ($4 < \text{pH} < 9$) je mechanismus shodný pouze do reakčního kroku (2), poté pokračuje tímto způsobem (4–5) [3, 21]:



Sumární rovnice je v těchto dvou případech stejná (6) [3, 21]:



V alkalických roztocích ($\text{pH} > 9$), v nepřítomnosti kyslíku dochází po reakci (4) k pasivaci. Jakožto produkt pasivace se tvoří hydroxid železnatý ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), který se následně oxiduje na magnetit (7–9) [3, 21]:



V případě silně alkalického prostředí, může dojít k chemickému rozpuštění hydroxidu železnatého na $(\text{HFeO}_2)^-$, jež je v rovnováze s $(\text{FeO}_2)^{2-}$ (10) [3, 21]:



3.2.2 Oxidace v přítomnosti kyslíku

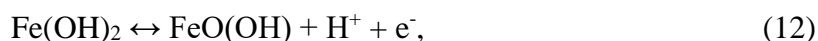
Při přítomnosti rozpuštěného kyslíku jsou železnaté ionty nestabilní. Dochází k jejich oxidaci na ionty železité, které mají nižší rozpustnost a mohou tak být vysráženy za vzniku typických korozních produktů (rez) [3, 21].

Za neutrálních, případně kyselých podmínek jsou železnaté soli oxidovány rozpuštěným kyslíkem za vzniku oxidu-hydroxidu železitého (11) [3, 21]:



Tyto podmínky pak vedou ke vzniku klasického hnědého vzhledu rzi, jež ovšem může omezit další průběh koroze [3, 21].

V alkalickém prostředí ($\text{pH} > 9$) je pasivační vrstva (hydroxid železnatý a magnetit) citlivá k oxidaci na oxid-hydroxid železitý (12–13) [3, 21]:



V tomto případě nicméně probíhá reakce v pevné fázi a železo pak zůstává pasivováno. Vznikající oxid-hydroxid železitý má lepší rozsah termodynamické stability. Je však třeba dbát na to, že se jedná o vratnou reakci, kdy je vznikající pasivační vrstva nestabilní [3, 21].

3.3 Efekt adsorpce aniontů na mechanismus oxidace

Klíčový krok anodické oxidace železa je spojený s adsorpcí vody (hydroxylových iontů). Přítomnost dalších aniontů, může vést ke vzájemné kompetici a ovlivnění koncentrace $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ a tím i rychlosti koroze. Příkladem takových aniontů jsou halogenidy (zvláště chloridy), které většinou působí agresivně a zvyšují tak rychlost koroze [3, 21].

3.4 Pasivace železa

Pasivace je schopnost kovu tvořit za vhodných podmínek na svém povrchu ochrannou vrstvu oxidu kovu. Vrstva oxidu železa je termodynamicky stabilní za vysokých potenciálů, ale během korozního procesu se může sama účastnit koroze v roli katodického reaktantu. Z tohoto důvodu je pasivační vrstva železa méně stálá. Předpokládá se, že hlavní oxidy tvořící tuto vrstvu jsou Fe_3O_4 s pokrytím $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, avšak skutečné složení vrstvy je stále předmětem diskuse [3, 21].

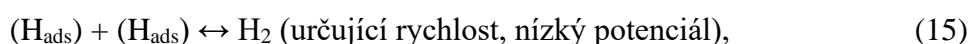
3.4.1 Neoxidová pasivace

Kromě pasivační vrstvy tvořené oxidy, která je nejdůležitější, mohou existovat i filmy (vrstvy) tvořené sulfidy, chloridy apod. V sulfidickém prostředí se tvoří pasivační vrstva ze sulfidu železa, která se však svými vlastnostmi od oxidové vrstvy výrazně liší [3, 21].

3.5 Katodické reakce

3.5.1 Vyvíjení vodíku

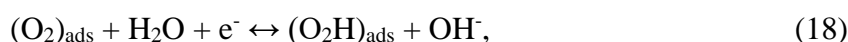
Vyvíjení vodíku je jedním z nejprostudovanějších elektrochemických procesů nejen díky technologickému významu, ale i relativní jednoduchosti sledování procesu. Mechanismus vývoje vodíku na železné katodě zahrnuje počáteční vybití vodíkových iontů na povrchu kovu. Tento proces vede k adsorpci atomů vodíku. Následuje reakce, jež určuje rychlost procesu. Touto reakcí může být chemická desorpce adsorbovaného vodíku (15) nebo při vysokých potenciálech elektrochemická desorpce (16) [3, 21]:



3.5.2 Redukce kyslíku

Tato reakce je důležitá především pro zásaditá, neutrální až mírně kyselá prostředí s obsahem kyslíku. Při těchto podmínkách vystupuje kyslík jakožto dominantní katodický reaktant. Redukce vodíku je dvou elektronový proces. Nicméně mechanismus redukce rozpuštěného kyslíku je vnitřně více komplexní kvůli potřebě přenést až 4 elektrony [3, 21].

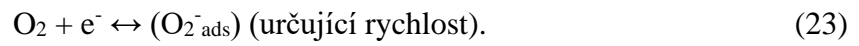
Průběh redukce kyslíku se liší v závislosti na tom, zda je železo pasivováno (proces redukce probíhá na oxidu nebo hydroxidu) či nikoliv. Akceptovaný reakční mechanismus, v případě pasivovaného železa, zahrnuje rychlost určující adsorpci kyslíku následovanou postupnou redukcí adsorbovaného intermediátu nejdříve adsorbovaný superoxid (O_2H), poté na peroxidový ion (O_2H^-). Peroxidový ion ve vodě okamžitě reaguje za vzniku peroxidu vodíku, a následně se zredukuje na hydroxid [3, 21]:



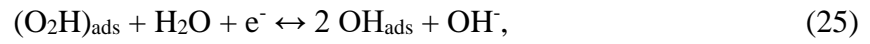
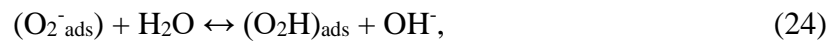
Sumární mechanismus reakce tak lze vyjádřit následovně [3, 21]:



U nepasivovaného železa nedochází k tvorbě peroxidu vodíku a kinetika redukce je tak výrazně pomalejší. Redukované intermediáty adsorbované látky jsou na povrchu kovu. Rychlost určujícím dějem je rychlost adsorpce a redukce kyslíku na adsorbovaný superoxidový ion (O_2^-) [3, 21]:



Není zcela jasné, jak probíhá další redukce. Je ovšem potvrzeno, že další proces zahrnuje postupnou redukci adsorbovaného peroxidového intermediátu na hydroxid [3, 21]:



4 KOROZE

Korozi kovů lze popsat jako fyzikálně-chemickou interakci mezi kovem a prostředím, jejímž výsledkem je trvalá chemická změna kovu. Tyto interakce následně výrazně ovlivňují chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti [3, 23].

Koroze může probíhat v atmosféře, plynech, ve vodě ale i jiných kapalinách, půdách a různých chemických látkách, které jsou s kovem ve styku. Korozí způsobené škody jsou významné a odhadují se na cca 3–5 % roční produkce oceli [3, 24].

4.1 Produkty koroze oceli

Pro správný popis mechanismu adsorpce organických látek, případně popis napadání ocelí, je nutné znát morfologii a složení korozních produktů oceli. Samozřejmě to, o jaký korozní produkt se jedná určují především podmínky, při kterých ke korozi dochází. Při působení pH většího než 7 dojde nejpravděpodobněji k přednostní tvorbě magnetitu. Hematit se ve vodných korozních prostředích vyskytuje převážně při teplotě vyšší než 250 °C. Goethit, jakožto velmi termodynamicky stabilní oxid, vzniká primárně jako sraženina, ale může vzniknout také transformací jiných korozních produktů. Může vznikat například transformací lepidokrokitu (jak v mírných, tak tropických podmínkách) a v případě vysokého obsahu Fe^{2+} , přechází na magnetit. Dále je možný vznik akaganeitu (viz níže), který primárně vzniká v přítomnosti chloridových iontů, tudíž převážně v mořských vodách. V případě, že vzniká více produktů a jsou přítomny jak Fe^{2+} , tak Fe^{3+} ionty, pak oxidy s železnatými ionty budou ve vnitřní vrstvě pokryty oxidy s železitými ionty [12].

V případě koroze potrubí pro dopravu pitné vody jsou pak nejčastěji se vyskytujícími korozními produkty magnetit, lepidokrokite a goethit [25].

Prvním zmíněným produktem byl goethit ($\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$), který se nachází především ve formě krystalických jehliček. Délka jehliček se pohybuje od desítek nanometrů po jednotky mikrometrů. Z hlediska mřížky se jedná o rombický systém, který se vyznačuje prizmatickými, pinakoidálními a bipyramidickými krystalovými tvary. U těchto krystalů dochází velmi často ke dvojčatění [12].

Dalším zmíněným produktem byl lepidokrokite ($\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O(OH)}$), který z morfologického hlediska tvoří lamely, případně destičky. Dalším možným, ale ne příliš rozšířeným tvarem jsou vlákna. Opět se jedná o rombický systém vyznačující se prizmatickými, pinakoidálními a bipyramidickými krystalovými tvary. U těchto krystalů není pozorováno dvojčatění [12].

Akaganeit je oxid-hydroxid železitý s obsahem chloridu. Vyskytuje se ve dvou základních morfologiích a sice ve formě větvenovitých a tyčinkovitých útvarů. Délka krystalů málokdy

přesahuje 500 nm. Jedná se o monoklinický systém s převážně prizmatickými krystalovými tvary. Vřetenová morfologie je většinou dvojčatěna, zatímco u tyčinek dochází ke vzniku taktoidů [12].

Dalším produktem může být ferrihydrit ($\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$), který je charakteristický malou velikostí krystalů a nízkým uspořádáním. Jedná se o sférické částice o velikosti 4–6 nm. Jedná se o trigonální systém [12].

Jedním z nejčastějších produktů je hematit neboli oxid železitý (Fe_2O_3), jehož nejčastější morfologií jsou rhomboedry, destičky nebo oblé tvary. Destičky bývají tenké a oblé. Jedná se opět o trigonální soustavu, zde hlavně s romboedrickými, prizmatickými a pinakoidálními krystalovými tvary. Dochází zde ke dvojčatění [12].

Magnetit je dalším možným produktem, jedná se o oxid železnato-železitý (Fe_3O_4) s morfologií oktaedrickou. Jedná se o kubický systém. Je zde také možnost dvojčatění [12].

4.2 Koroze oceli ve vodě

V případě, že se ve vodě o pH nižším než 9 nenachází žádné inhibiční látky, pak se oceli nepasivují. Tudiž za takovýchto podmínek dochází ke korozi ocelí. V případě, že se ocel bude nacházet ve vysoce vodivém prostředí (např. mořská voda), pak dojde k celkovému zkorodování a zdrsnění povrchu. Koroze ve slaných vodách je o to horší, pokud ocel obsahuje sekundární sulfidické fáze, kteréžto rozrušují povrch oceli. Tyto fáze jsou v malém množství přítomné po výrobě ve všech ocelích. V případě, že se ve vodě nachází také sulfidy, pak může dojít k tvorbě sulfidické vrstvy, což vyústí v povrchovou elektrochemickou heterogenitu. Tato heterogenita pak způsobí rychlou a nerovnoměrnou ztrátu tloušťky povrchu. V nízko vodivých prostředích, jakožto jsou sladké vody, je odpor vysoký, a tudíž anodové a katodové separace jsou potlačeny. Tím však dochází ke vzniku lokální koroze, jejímž výsledkem je vznik lokálních výčnělků. Hojně zde také dochází k pittingu, avšak mechanismus silně závisí na obsahu kyslíku ve vodě. I v těchto podmínkách dochází ke zdrsnění povrchu. [22].

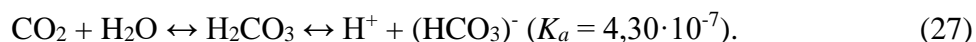
V případě, že se v materiálu, případně v prostředí nachází rozdíly v koncentraci elektrochemicky aktivních látek, pak bude docházet ke korozi. U vodních prostředí jde převážně o rozpuštěný kyslík, jehož koncentrace se s hloubkou mění. Tento druh koroze se označuje jako koncentrační článek. Dochází tedy ke vzniku katody v místě o vyšší koncentraci kyslíku a anody v místě o nižší koncentraci kyslíku. Tento druh koroze se může projevat také v půdě [22].

U alkalického pH, při kterém se oceli pasivují, dochází k pittingu a šterbinové korozi. Dochází tedy k lokálnímu porušení pasivační vrstvy. To kde a jaký druh koroze bude probíhat

záleží hlavně na lokální tloušťce pasivační vrstvy a na složení vody. U čistého železa za použití halogenidů (Cl^- , Br^- atd.) nedochází k reakci mezi pasivační vrstvou a halogenidy. Zatímco u korozivzdorných ocelí, reaguje pasivační vrstva s halogenidy. Pasivační vrstva tvořena na železe je tudíž velmi stabilní v porovnání s pasivační vrstvou slitin Fe–Cr, která se mění s časem a prostředím. Avšak oxidy železa jsou velmi nestále při redukčním rozpouštění, a proto se Fe–Cr slitiny (kde oxidy chromu nepodléhají redukčnímu rozpouštění) používají jakožto korozivzdorné oceli. Pittingu brání přítomnost alternativních aniontů, jako jsou nitráty, sulfáty a hydroxidy). K pittingu tedy dochází pouze v přítomnosti chloridů, případně dalších aniontů při překročení kritických hodnot pH, teploty, koncentrace a prostředí. K pittingu také dochází, pokud je pasivační vrstva složena ze sulfidů, hlavně mackinawit (FeS_{1-x}). Sulfidické filmy jsou neodmyslitelně nestálé při oxidaci. Dochází k rozrušování vrstvy, kde vrstva působí jako katoda a odkrytý povrch kovu jako anoda což vyústí v lokální pitting. Pitting a štěrbínová koroze závisejí na lokálním vývoji chemické heterogenity na povrchu substrátu. Tyto koroze se vyskytují převážně ve stojatých vodách, kde často dochází ke vzniku heterogenit na povrchu substrátu [22].

Na korozi ve vodě má vliv mnoho faktorů. Jedním z nich je složení vody, pomocí něhož jsme schopni určit rychlost a rozsah koroze na oceli. Dalšími důležitými faktory jsou obsah rozpuštěných plynů (primárně kyslík a oxid uhličitý), původ a obsah rozpuštěných pevných látek (které mají vliv na elektrickou vodivost, pH a tvrdost vody), přítomnost organických látek (detergenty, oleje, odpady atd.) a přítomnost mikroorganismů (bakterie, řasy a houby) [22].

Kyslík je jedním nejdůležitějších rozpuštěných plynů ve vodě. Při pH větším než 3 se jedná o hlavní katodický reaktant koroze. Ve vodách s pH okolo 7 je rozpuštěný kyslík potřebný pro tvorbu znatelné koroze oceli. Vyšší koncentraci kyslíku lze zajistit zvýšením jeho koncentrace ve vodě nebo zvýšením proudění. Tím však dojde ke zvýšení korozní rychlosti. Proto je koncentrace kyslíku důkladně sledována v každém vodním prostředí, kde se používají ocelové součásti. Rozpuštěný oxid uhličitý ovlivňuje hlavně pH vody pomocí reakce [22]:



Z důvodu této reakce (27) se pH většiny sladkých vod (vystavených atmosféře) pohybuje v kyselých hodnotách. Jakékoliv změny v koncentraci rozpuštěného oxidu uhličitého se projeví změnou pH, čímž dojde ke změně procesů na pH závislých. U neutrálních vod tento efekt nebude ovlivňovat korozi přímo. Avšak změna pH může zapříčinit změnu stability protekční vrstvy. Například u vápencových vrstev dojde s klesající hodnotou pH k jejich rozpouštění. V mořských vodách (salinita cca 3 %) při tlaku 101 325 Pa bude oxid uhličitý podstatně zvyšovat korozní rychlost. V takovýchto podmínkách při pH okolo tří bude hlavní

katodickou reakcí vývoj vodíku. Avšak při této hodnotě pH je koncentrace H^+ iontů relativně nízká (cca 10^{-3} M). Vodíkové kationty vznikají disociací kyseliny uhličitě (27) a okamžitě přiléhají ke katodě. Tím pádem je vývoj vodíku kontrolovaný difuzí kyseliny uhličitě ke katodě [22].

Popis efektu rozpuštěných pevných látek je velmi komplexní. Rozpuštěné anorganické soli jako chloridy a sulfidy korozi urychlují, protože zvyšují vodivost vody. Alkalické vody jsou méně agresivní než vody kyselé a neutrální. V alkalickém prostředí je možné korozi kontrolovat (pouze v uzavřeném systému) pomocí odpovídající úpravy vody. Úpravou se rozumí například přidání inhibitorů, zalkalizování vody nebo pasivací kovu. Při nevyhovující hodnotě pH dochází ke vzniku nedokonalé pasivační vrstvy a může tak docházet k pittingu. Nejdůležitější vlastností rozpuštěných pevných látek je, zda vedou k depozici ochranné vrstvy, a tudíž překáží další korozi. To bývá rozhodnuto na základě rovnovážné škály mezi uhličitánem vápenatým, hydrogenuhličitánem vápenatým a oxidem uhličitým. U tvrdých vod bude jednodušší tvorba ochranné vrstvy, a také jsou méně agresivní. U měkkých vod lze jejich korozní chování snížit přidáním vápenného mléka (hydroxidu vápenatého). Takovýchto rovnovážných škál popisujících rozpuštěné pevné látky ve vodě a jejich chování vůči korozi je několik [22].

Většina přírodních vod není sterilní, a proto je nutné popsat vliv mikroorganismů na korozi. Vody obsahují jak živou, tak mrtvou organickou hmotu. Některé mrtvé organické hmoty, například zbytky z řas, mohou zvyšovat rychlost koroze tím, že posouvají pH vody ke kyselým hodnotám. Avšak většinou mají živé organismy větší vliv na korozi. Přírodní mořské vody jsou většinou znečištěné a v sladkých vodách mohou růst řasy [22].

4.2.1 Koroze v přírodních vodách

Jak již bylo zmíněno výše, tak koroze oceli ve vodě je ovlivněna složením vody, obsahem kyslíku a rychlostí proudění. V praxi se častou používají oceli, které tvorbou korozních produktů brání další korozi. Avšak v některých případech se používají i nechráněné oceli, u kterých je koroze dovolena případně žádána (pro design). K těmto případům spadá potrubí pro dopravu pitné vody, potrubí pro požární ochranu a oceli pro podpěrné účely (mola, břehy řek atd.) [22].

Jak bylo uvedeno výše, tak pro dopravu pitné vody se používají trubky, pumpy a ventily z nechráněné oceli nebo litiny. Dále pro požární ochranu a podpěrné struktury. Nejčastějšími problémy potrubí pro pitnou vodu jsou mikroorganismy, které ovlivňují pitné vlastnosti vody a teprve poté je to koroze potrubí. Z toho důvodu je třeba potrubí pročišťovat, aby se zabránilo

usazování mikroorganismů v potrubí. V dnešní době jsou však ocelová, případně litinová, potrubí nahrazena plastovými [22].

Proto nejvyšší využití mají nechráněné oceli jako oporné konstrukce v přírodních vodách. U sladkých vod se tyto oceli používají často, protože díky nízké salinitě vody mají dostatečnou životnost. U slaných vod, kde se očekává vyšší vodivost, může docházet ke tvorbě katodické ochrany. I přes to se ale počítá s tím, že koroze bude probíhat. Avšak s postupující dobou je snaha o výrobu užších a pevnějších ocelí, čímž klesá jejich doba perforace. Tento problém způsobují bakterie, které na povrchu oceli tvoří biofilmy složené ze síru oxidujících a redukujících bakterií. Aby se předcházelo tomuto problému, tak se oceli katodicky ochraňují [22].

4.2.2 Koroze v procesních vodách

Tyto vody obsahují více látek než vody pitné, a tudíž je jejich korozní chování odlišné. Jedná se o užitkové vody, které se používají na chlazení a ohřev atd. principy kontrolující korozi jsou již známy. Ve vodách používaných k chlazení se klade velký důraz na kontrolu mikroorganismů. Pokud se používají vody s nízkou koncentrací kyslíku, pak korozi ovlivňují anaerobní mikroorganismy. K těm patří síru redukující bakterie, které produkují sulfidy, jež poté způsobují pitting. Přítomnost bakterií, které redukují dusitany a dusičnany je nežádoucí u systémů, kde se dusitany nacházejí jako inhibitory koroze. Dále mohou být problémové bakterie, které oxidují železo tím, že oxidují železnaté ionty na železité a dojde ke zvýšení tvorby produktů rzi [22].

4.3 Půdní koroze

Mezi hlavní faktory zapříčiňující půdní korozi patří vlhkost půdy a přítomnost solí v půdách. Další možností koroze je koroze tzv. bludnými proudy, která je způsobena špatně izolovanými vodiči. V místě, kde proud vstupuje, se tvoří katodové pásmo a v místě, kde vystupuje, vzniká pásmo anodové (takováto koroze se vyskytuje např. u vedení kolejí) [3, 26].

Dalšími faktory ovlivňující půdní korozi jsou pH, vlhkost, typ půdy, rezistivita, přítomnost anaerobních bakterií, teplota, nebo doba trvání expozice. Otázka vlivu pH na půdní korozi není stále dostatečně prozkoumána. K vymezení vlivu pH na půdní korozi vzniklo množství výzkumů, které byly prováděny jak v simulovaných, tak reálných půdních vzorcích, výsledky však stále nejsou jednoznačné. Simulované podmínky byly měřeny na vzorcích ve formě roztoků. Vliv pH je tedy nutné hlouběji prostudovat na reálných i simulovaných vzorcích při dlouhodobějších testech [3, 26].

Vlhkost hraje významnou roli v oblasti půdní koroze, ale pouze do limitního bodu, kdy dochází k poklesu rychlosti koroze. Vezmeme-li v úvahu závislost rychlosti koroze na procentuální vlhkosti v půdě, bude rychlost koroze stoupat na tzv. kritický bod vlhkosti, kdy začne rychlost koroze opět klesat. Kritický bod vlhkosti nemá fixní hodnotu, protože závisí na typu kovového materiálu, typu půdy, korozním prostředí, čase atd. [3, 26, 27].

Nezanedbatelný je i vliv rezistivity půdy na rychlost koroze. Rezistivita půdy se udává v $\Omega \cdot \text{cm}$. Experimentálně bylo zjištěno, že půdy s odporem okolo $700 \Omega \cdot \text{cm}$ mají na rozdíl od půdy s vysokým odporem nad $10000 \Omega \cdot \text{cm}$ vysokou rychlost koroze.

Vliv rozpuštěného kyslíku na korozi není dost prozkoumaný z důvodu obtížnosti měření koncentrace kyslíku v půdě. Nicméně bylo zjištěno, že vysoká koncentrace kyslíku má vliv na rychlost koroze pouze v přítomnosti vlhkosti.

Většina výzkumů vlivu teploty na půdní korozi byla prováděna spíše s ohledem na teplotu uvnitř kovového materiálu, a ne na vnější (půdní) teplotu. Dle výzkumů prováděných v laboratořích bylo zjištěno, že se zvyšující se teplotou roste i rychlost koroze.

Vliv na korozi má i distribuce velikosti půdních částic, kdy čím menší jsou částice, tím rychlejší je průběh koroze. Vliv doby expozice je pro každý materiál odlišný v závislosti na použité půdě. Rychlost koroze se v čase může měnit, vlivem vzniku pasivační vrstvy nebo naopak vlivem jejího rozrušování [3, 27, 28].

U půdních bakterií je koroze způsobena jejich usazením na povrch kovu a vytvořením biofilmu, který degraduje kovový povrch změnou fyzikálních a chemických charakteristik. Ty jsou vlivem biochemických aktivit bakterií spojených s jejich metabolismem, velikostí a reprodukovatelností. Může tak docházet k rozličným výsledkům měření [3, 27].

K upřesnění modelu koroze v půdách, je nutné pochopit elektrochemické procesy, které probíhají na povrchu kovu. Mezi tyto procesy patří vývoj anodického a katodického povrchu a rychlosti reakce na těchto površích. Analyzován je vývoj pasivační vrstvy, který ovlivňuje elektrochemickou aktivitu (kontrola difuze kyslíku ke katodickému povrchu). Je důležité pochopit jak transportní vlastnosti půdy a chemická interakce v půdě ovlivňuje vlhkost, přístup kyslíku a koncentraci rozpuštěných látek na povrchu oceli a jak jsou tyto vlivy ovlivněny makro-prostředím. Makro-prostředí může zahrnovat faktory terénu, polohy vodní hladiny a klimatické faktory (déšť, teplota). Vzniklý vícestupňový model koroze železných kovů v půdách tak musí zahrnovat pět úrovní: anodickou/katodickou aktivitu, pasivační vrstvu, vlhkost, dynamiku půdy a makro-prostředí [3, 28].

1. Anodická/katodická aktivita – základní faktory ovlivňující anodické a katodické procesy. Jejich pozice a rychlost by měly být stejné jak u půdní koroze, tak u dalších korozních prostředí, kde je železný kov subjektem koroze.

2. Pasivace – vliv korozních produktů na rychlosti koroze u železných kovů je komplexní a závisí na podstatě pasivační vrstvy. Některé oxidy železa mají tendenci tvořit porézní vrstvy, které mohou působit jako difuzní bariéra pro kyslík, nebo jako redukční činidla pro kyslík. V tomto případě se Fe^{2+} oxiduje na Fe^{3+} a kyslík se redukuje na FeOOH (oxid-hydroxid železitý) a tudíž je rychlost redukce výrazně zvýšena. Způsobuje sníženou funkci difuzní bariéry.

3. Vlhkost – na rozhraní kov/půda se vytvoří konkrétní útvar (např. kapka na povrchu kovu). Tento útvar není odlišný od toho, který se tvoří při atmosférické korozi a byl modelován Evansem. Dle tohoto modelu je redukce kyslíku preferovanější na okrajích kapky, kdy může kyslík snadno difundovat k povrchu kovu, což vede k pasivaci v tomto místě, a tudíž dochází v centru kapky ke vzniku anodické aktivity.

4. Dynamika půdy – kontroluje obsah vlhkosti, která se vyvíjí s hloubkou, difuzí kyslíku a difuzí rozpuštěných látek na rozhraní kov/půda. Je důležité zohlednit neideální chování, například makropóry, které mohou mít vážný dopad na obsah vlhkosti a rozpuštěných látek na rozhraní.

5. Makro-prostředí – vyžaduje zohlednit hydraulické, půdní a klimatické podmínky, tedy terénní faktory, polohu vodní hladiny (a její dopad na pohyb vody a vlhkost půdy v půdních profilech), kritické půdní parametry (složení, porozita, struktura a kapacita půdy) a klimatické faktory (déšť a teplota).

Závislost lokální koroze (pitting) na klimatických a půdních podmínkách se liší od klasické lokální koroze upřednostňované u půd s nízkou vlhkostí. Studie dokazují, že s rostoucím časem dochází k poklesu rychlosti koroze, což je nejspíše způsobeno pasivací kovu [3, 28].

Všeobecně jsou půdy s vysokým odporem (suché, písčité nebo vápenaté) nízko korozivní. Na druhé straně jsou pak půdy slané a jílovité, které jsou vysoce vodivé, a tudíž velmi korozivní. Dále také záleží na hloubce, v jaké se ocel nachází, a hlavně na vlhkosti dané půdy. Hloubka jako taková nemá konstantní efekt na korozi, protože složení půdy v jedné hloubce silně závisí na ročním období, srážkách v dané oblasti atd. [22].

4.3.1 Koroze oceli v půdě

Nechráněné oceli se často používají v konstrukcích jako pilíře v základech. Nechráněné jsou proto, že při pokládání a abrazivních pracích na základech by došlo ke porušení povlaku.

Všeobecně by půdy neměly obsahovat velké množství kyslíku, a tudíž rychlost koroze by měla být nízká. Rychlost koroze ocelí v půdách se obvykle pohybuje v desítkách $\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$. Rozdíl byl pozorován u půd poblíž vod, kde došlo až ke zdvojnásobení korozní rychlosti, ale i tak se jedná o nízké hodnoty. Trubky uložené do půdy se většinou katodicky ošetřují [22].

4.4 Koroze v přítomnosti organických látek

Vliv organických látek na korozi kovů může být významný [12]. Dochází k jejich adsorpci na povrch, čímž výrazně ovlivňují rychlost koroze. Dále pak pomocí reakcí s povrchem mohou napomáhat korozi. Tento vliv je neopomenutelný, protože organické látky se nacházejí jak v půdě, tak i ve vodě. Ve vodách jsou tyto látky plně rozpuštěny, a tudíž jejich korozní vliv je znatelnější než těch v půdě. Organické látky mohou podporovat korozi pomocí chemických reakcí, avšak jejich adsorpce na povrch korozních produktů je rychlejší, a tak korozi spíše inhibují. Tudíž působí spíše inhibičně tvorbou adsorbované vrstvy. Primárně se adsorbují na korozní produkty v závislosti na pH a na složení korozních produktů. Závislost adsorpce organických látek na pH je pro každou organickou látku jiná, protože se v různých hodnotách pH chovají jinak. Pro různé organické látky existuje určitá hodnota nebo interval hodnot pH, při kterých dojde k adsorpci. Aromatické látky s vyšším počtem karboxylových, případně fenolových skupiny mají dobrou adsorpční schopnost na hematitu (Fe_2O_3) v intervalu pH 3–9. K poklesu adsorpce může dojít, pokud karboxylové skupiny sousedí s fenolovými skupinami. Adsorpce organických látek na oxidy železa je nejčastěji popisována Langmuírovou izotermou [12].

Huminové kyseliny jsou velmi reaktivní, jejich adsorpci na povrch oxidů železa dosahují vyšší stability. Při pozorování adsorpce huminových látek získaných z vodních zdrojů, byla sledována adsorpce na goethitu ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), ferrihydritu a hematitu při hodnotě pH okolo 7. Nasycení huminovými látkami na těchto oxidech se pak pohybovalo v desítkách až stovkách $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Adsorpci huminových látek na železné oxidy také ovlivňuje koncentrace hořečnatých a vápenatých iontů (s klesající koncentrací se zvyšuje adsorpce). Lze očekávat, že vzhledem ke kyselému charakteru huminových látek je jejich adsorpce účinnější při nízkých hodnotách pH [12]. U organických látek je důležitým faktorem adsorpce to, zda jsou hydrofilní či hydrofobní. V případě hydrofilních skupin jako fenolové, karboxylové atd. se očekává rychlá adsorpce na oxidy železa a tvorba ochranného filmu [29].

U půdního vzorku byla pozorována adsorpce na goethitu prostřednictvím hydroxylové skupiny s hodnotou nasycení pohybující se okolo $100 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Vzhledem ke kyselému charakteru fulvinových a huminových kyseliny bylo pozorováno, že s rostoucím pH se jejich

adsorpce na goethitu snižuje. Huminové i fulvinové kyseliny jsou dobře adsorbovatelné při nízkém pH. Fulvinové kyseliny jsou menší molekuly, a tudíž lépe difundují k povrchu korozních produktů. Avšak síla jejich adsorpce na povrch korozních produktů je srovnatelná s huminovými kyselinami [12]. U půdních organických látek velmi závisí na jejich složení, některé (huminové kyseliny) jsou schopny velmi rychle a jednoduše tvořit tenké filmy, které působí inhibičně vůči korozi a jiné (dextrosa a kyselina citrónová netvoří filmy, ale pouze lokálně povlaky. Závisí také na koncentraci, u většiny organických látek včetně huminových převažuje trend, že s klesající koncentrací dochází k urychlení koroze [30].

U huminových kyselin byla pozorována rychlá (difuzně kontrolovaná) a silná adsorpce na hematitu, zatímco u fulvinových kyselin adsorbovaných na Fe^{3+} oxidech proběhla fotodesorpce ve vodných roztocích ozářením světlem o vlnové délce 546 nm [12].

5 VLIV HUMINOVÝCH LÁTEK NA KOROZI

Huminové látky jsou předmětem intenzivního výzkumu. Zkoumaná je především jejich struktura a složení, reaktivita, interakce s okolním prostředím a aplikační potenciál. Interakci huminových kyselin, jakožto výrazné organické složky půd, s kovovými materiály byla doposud věnována minimální pozornost z hlediska jejich vlivu na korozi kovových materiálů. Dopad huminových kyselin na korozi oceli byl doposud popsán pouze v několika málo článcích [3, 31, 32]. Dick a kol. [3, 31] studovali korozi oceli API 5LX65 v 0,01 mol·dm⁻³ roztoku Na₂SO₄ s přidavkem huminových nebo fulvinových kyselin izolovaných z rašeliništní půdy. V druhém článku [3, 32] byla zkoumána koroze oceli ve vodě pocházející z jezera s obsahem huminových kyselin. Autoři v obou článcích [3, 31, 32] shodně zjistili, že huminové kyseliny narušují pasivační vrstvu oceli a iniciují bodovou korozi. Dále autoři [3, 31] uvádí, že fulvinové kyseliny v jejich pracích stabilizovaly pasivní vrstvu, a tudíž bránily lokálnímu napadení oceli [3, 31].

Autoři článků [3, 31, 32] dospěli k závěru, že huminové kyseliny urychlují korozi podporou anodické reakce oceli, a nikoliv katodické reakce. Autoři dále uvádí, že huminové kyseliny se adsorbují na vytvořené korozní produkty (Fe₂O₃, α-FeOOH, a β-FeOOH) na povrchu oceli a tvoří tak ochrannou vrstvu před okolním prostředím. Tyto vrstvy mají ovšem špatnou adhezi a lze je snadno odstranit [3, 32].

V článku [37] popisují Doskočil a kol. korozi nízkouhlíkové oceli v roztoku 0,02 M chloridu sodného obsahující vodný výluh huminové kyseliny, která byla předtím izolovaná z jihomoravského lignitu. Pomocí potenciodynamických testů bylo zjištěno, že huminová kyselina podporuje korozi, zatímco v případě metody EIS byl zjištěn opak. Autoři uvádí, že při krátkodobých potenciodynamických testech nemá huminová kyselina dostatek času na tvorbu výrazné adsorpční vrstvy na povrchu korozních produktů oceli na rozdíl od metody EIS, která probíhala po dobu jednoho týdne a během této doby se mohl projevit pozitivní efekt adsorpce huminové kyseliny způsobující inhibici koroze.

Někteří autoři sledovali vliv huminových kyselin na jiné kovové materiály.

V článku [3, 33] se Umoren a kol. zabývali vlivem huminových kyselin extrahovaných z odpadních produktů dobytka a drůbeže na hliníkové slitině (3SR) v alkalickém prostředí. Pomocí gravimetrických a potenciodynamických polarizačních metod autoři prokázali, že huminové kyseliny jsou dobrým inhibitorem koroze pro hliník v alkalickém prostředí. Efektivita inhibice rostla s koncentrací huminových kyselin, ale zároveň klesala s rostoucí teplotou. Pomocí potenciodynamické polarizace bylo dále zjištěno, že huminové kyseliny

lze popsat jako směsné inhibitory. Dále autoři uvádí, že inhibice hliníkové slitiny byla způsobena adsorpcí složek huminové kyseliny na povrch slitiny.

Alfantazi a Soriano [3, 34] zkoumali ve své práci vliv huminové kyseliny na korozi galvanizované oceli (pozinkované). Bylo pozorováno, že huminová kyselina se adsorbuje na korozních produktech na povrchu galvanizované oceli a tvoří tenkou vrstvu bránící další korozi.

Doskočil a kol. [38] také studovali roli huminové kyseliny na korozi hořčíkové slitiny AZ31. Huminová kyselina byla izolována z jihomoravského lignitu. Korozní prostředí pro hořčíkovou slitinu bylo tvořeno 3,5% roztokem NaCl rozpuštěnou huminovou kyselinou při pH 5, 7 a 9. Pro pozorování vlivu huminové kyseliny na korozi hořčíkové slitiny bylo použito potenciodynamických testů. Při pH 7 pozorovali autoři až čtyřnásobný nárůst korozní rychlosti než v případě ostatních dvou roztoků s pH 5 a 9. Zhoršení koroze AZ31 vysvětlili autoři tvorbou komplexů mezi huminovou kyselinou a Mg^{2+} ionty, přičemž při pH 7 předpokládali tvorbu stabilnějších komplexů. Dále bylo zjištěno, že přítomnost huminové kyseliny podporovala tvorbu nanočástic $Mg(OH)_2$ na povrchu AZ31.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Ocel EN 10027-1 S235JR

V této práci byla používána nízkouhlíková ocel S235JR, jejíž složení podle dodavatele je uvedené v Tab. 1. Ocel ve formě tyče o průměru 15 mm byla nařezána na plátky o tloušťce cca 5 mm použitím pily Discotom-6.

Tab. 1: Prvkové složení použité oceli S235JR

Prvek	C	Si	Mn	P	S
hm. %	0–0,17	0,14–0,25	0–1,4	0–0,035	0–0,035

Povrch (kolmo k podélné ose tyče) nařezaných plátků ocelí byl vždy před korozními testy upraven broušením. K broušení byla využita ruční bruska Kompakt 1031 (MTH Hrazdil) s brusnými papíry o zrnitosti zrn 600, 800 a 1200 $\text{zrn}\cdot\text{cm}^{-2}$. Po každém broušení byl vzorek opláchnut demineralizovanou vodou, ethanolem. Nakonec byly osušeny v proudu horkého vzduchu.

6.2 Leptání nízkouhlíkové oceli

Mikrostruktura oceli byla sledována na vzorcích, které byly nařezány v příčném a podélném řezu ocelové tyče. K nařezání vzorků byla použita pila Discotom-6. Následně byly vzorky zalisovány pomocí lisu CitoPress-10. Dále byly vzorky broušeny a leštěny na automatické brusce Tegamin-25. Zrnitost SiC kotoučů činila 320, 600, 800, 1200 a 2500 $\text{zrn}\cdot\text{cm}^{-2}$, leštěny byly pomocí diamantových past o velikosti částic 3 μm a 1 μm , následovalo doleštění s využitím OP-S suspenze s velikostí SiO_2 částic 0,03 μm . Posledním krokem bylo leptání, kde bylo využito 2% roztoku Nitalu (1 cm^3 konc. HNO_3 a 49 cm^3 demineralizované vody).

Mikrostruktura byla pozorována světelným mikroskopem Axio Observer Z1M a elektronovým rastrovacím mikroskopem ZEISS EVO LS10.

6.3 Extrakce HK z jihomoravského lignitu

Práškový jihomoravský lignit (frakce pod 2 mm, důl Mikulčice) byl v množství 5 g nasypáný do 1 dm^3 0,1 M roztoku NaOH. Suspenze byla míchána na rotační míchače po dobu jedné hodiny. Následně byl oddělen pevný podíl od kapalně fáze odstředěním ($4000 \times g$ po dobu 30 min). Supernatant byl následně slit a přefiltrován za sníženého tlaku přes filtrační membránu (acetát celulózy) s velikostí pórů 45 μm [35].

Alkalický roztok byl okyselen přidávkou koncentrované HCl na hodnotu $\text{pH} < 2$. Takto připravený roztok byl ponechán přes noc na rotační třepače. Následně byla suspenze opět odstředěna a roztok nad vysráženou HK byl odlitý. Vysrážená HK byla opět rozpuštěna v 0,1 M roztoku KOH a do směsi bylo přisypáno 11 g KCl. Tento krok byl nutný z hlediska

purifikace HK od huminů a dalších nerozpustných organických podílů. Takto připravená směs byla třepána po dobu 2 hod a následně odstředěna. Oddělený supernatant, tedy zásaditý roztok HK byl okyselen koncentrovanou HCl na hodnotu pH 1. Vytvořená suspenze HK byla ponechána na třepačce přes noc.

Druhý den vysrážená HK byla odstředěna a promyta 1 dm³ roztoku, který obsahoval 20 cm³ koncentrované HF a 20 cm³ koncentrované HCl. Směs byla ponechána na třepačce po dobu 10 dní. Po uplynutí této doby byla HK centrifugována po dobu 30 min při zatížení 4000 × g. Následně byla HK vložena do dialyzačních membrán (10 kDa), které byly vloženy v ultračisté vodě, po dobu cca 30 dní. Konec dialýzy nastal v momentě, kdy ve vodě nebyly obsaženy chloridy, jejichž přítomnost byla detekována roztokem AgNO₃. Dialyzovaná HK byla zamrazena v lyofilizačních baňkách (které byly umístěny na rotační odparce a ponořené do ethanolové lázně) a následně lyofilizovány na lyofilizátoru do úplného vysušení [35].

6.4 Frakcionace huminové kyseliny dle pH

Izolovaná HK (0,1 g) byla rozpuštěna v 1 dm³ 0,1 M NaOH s 0,1 M NaCl za stálého míchání přes noc. Huminová kyselina byla následně frakciována snížením pH na 9, přičemž hodnota pH byla průběžně kontrolována. Následující den byla tato HK přefiltrována přes filtr o velikosti pórů 0,45 μm, aby se oddělil nerozpuštěný podíl HK. Tímto způsobem byla získána frakce HK při pH 9 v 0,1 M NaCl (HK9). Stejným postupem byly získány frakce HK při pH 7 (HK7) a frakce při pH 5 (HK5) [36].

6.5 Korozní prostředí

Korozní testy byly realizované v prostředí 0,1 M NaCl s a bez HK s počátečním pH 5, 7 a 9. Koncentrace frakcionované HK byla 10, 25 a 50 mg·dm⁻³ (vztaženo na TOC).

V případě měření elektrochemické impedanční spektroskopie byly použity pouze koncentrace 10 a 25 mg·dm⁻³ frakcionované HK při pH 5, 7 a 9.

6.6 Analýza celkového obsahu organického uhlíku (TOC)

Celkový obsah organického uhlíku (TOC) byl stanovený pro připravené frakce HK při pH 5, 7 a 9. Analýza TOC byla provedena v soukromé akreditované laboratoři LABTECH pomocí přístroje Shimadzu TOC 5000A dle normy ČSN EN 1484. Výsledky jsou shrnuté v Tab. 2.

6.7 Ponorové testy

Ponorové testy byly provedené v korozních celách o objemu 200 cm³ a vystavená plocha oceli činila přibližně 1 cm². Testy byly provedené pro roztoky 0, 10 a 25 mg·dm⁻³ HK v 0,1 M NaCl při počátečním pH 5, 7 a 9. V pravidelných časových intervalech (0, 1, 2, 4, 8, 24, 48, 96

a 168 h) byly změřeny vodivost a pH roztoků v korozních celách. Rovněž byly vizuálně pozorované změny povrchu oceli. Po ukončení ponorových testů byly vzorky oceli analyzované pomocí světelného mikroskopu, SEM-EDS, XRD a FTIR. V časových intervalech 8, 24, 96 a 168 h byl odebraný alikvotní podíl (5 cm^3) korozního prostředí, který byl následně analyzován využitím metod UV-Vis, ICP-OES pro stanovení obsahu železa a využitím přístroje Zetasizer Nano ZS byla změřena distribuce velikosti částic (PSD).

6.8 UV-Vis spektrometrie

Roztoky HK před a po korozi (aliquotní podíl odebraný z ponorových testů v časech 8, 24, 96 a 168 h) byly analyzovány na UV/Vis spektrometru Hitachi U3900H v rozmezí vlnových délek 200–800 nm v křemenné kyvetě SUPRASIL® s optickou dráhou 1 cm.

6.9 FTIR spektrometrie

Huminová kyselina, frakcionovaná HK při pH 5, 7 a 9 a vybrané korozní produkty na ocelích po ukončení ponorových testů byly analyzovány FTIR spektrometrií. Kapalné roztoky byly vysušeny v sušárně při $50 \text{ }^\circ\text{C}$ přes noc. Spektrometrie byla použita v modu ATR s germaniovým krystalem. Bylo využito spektrometru Nicolet iS50 v rozmezí vlnočtů $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ se spektrálním rozlišením 4 cm^{-1} a s celkovým počtem akumulovaných záznamů 256.

6.10 Potenciodynamická polarizace

Potenciodynamická polarizace byla měřena na potenciostatu VSP-300 (Bio-Logic). Testy byly provedeny pro nízkouhlíkovou ocel v prostředí $0,1 \text{ M NaCl}$ s a bez frakcionované HK ($0, 10, 25$ a $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) při pH 5, 7 a 9.

Vzorek oceli byl uchycen do korozní cely, která byla naplněna korozním roztokem (200 cm^3). Plocha oceli, která byla exponovaná koroznímu prostředí, byla cca 1 cm^2 . Potenciodynamická polarizace probíhala v tříelektrodovém zapojení: Zbroušená ocel (pracovní elektroda), nasycená kalomelová elektroda v Lugginově kapiláře (referenční elektroda) a platinová mřížka (pomocná elektroda).

Na základě předběžných testů bylo určeno, že klidový potenciál se ustanovil po 16 h pro nízkouhlíkovou ocel v daných korozních prostředích. Potenciodynamická polarizace byla měřena v potenciálovém rozsahu -350 mV až $+500 \text{ mV}$ s rychlostí $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ po ustálení potenciálu (16 h).

6.11 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie byla měřena na potenciostatu VSP-300 (Bio-Logic) pro nízkouhlíkovou ocel v prostředí 0,1 M NaCl s a bez frakcionované HK (10 a 25 mg·dm⁻³) při počátečním pH 5, 7 a 9.

Uspořádání experimentu bylo shodné s uspořádáním u potenciodynamických testů. Měření probíhalo ve frekvenčním rozsahu 100 kHz až 4 mHz. Bylo zvoleno 10 bodů na dekádu a amplituda budícího signálu byla rovna 10 mV. Měření byla provedena v časových intervalech: 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96 a 168 hod.

6.12 Rentgenová difrakce

Měření rentgenové difrakce (XRD) bylo provedeno na rentgenovém difrakčním spektrometru Empyrean (Pananalytical) s Cu anodou ($K_{\alpha 1} = 1,5406$ nm, $K_{\alpha 2} = 1,5444$ nm) a velikost kroku činila 0,0131 °. Měření bylo provedeno při laboratorní teplotě.

6.13 Velikost částic přístrojem Zetasizer Nano ZS

Stanovení velikosti částic bylo provedeno na přístroji Zetasizer Nano ZS od firmy Malvern Instruments. Velikost částic byla měřena u roztoků získaných z ponorových testů. Tyto roztoky obsahovaly HK o koncentraci 10 a 25 mg·dm⁻³ při počátečním pH 5, 7 a 9. V průběhu měření (v časech 8, 24, 96 a 168 h) bylo použito vždy přibližně 1,5 cm³ roztoku.

6.14 SEM-EDS

Za účelem analýzy povrchu a určení prvkového složení korozních produktů na vzorcích, byla provedena analýza použitím rastrovacího elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS10 s EDS analyzátozem s využitím softwaru AZtec. Kalibrace pro prvkovou analýzu byla provedena na monokrystal křemíku.

6.15 ICP-OES

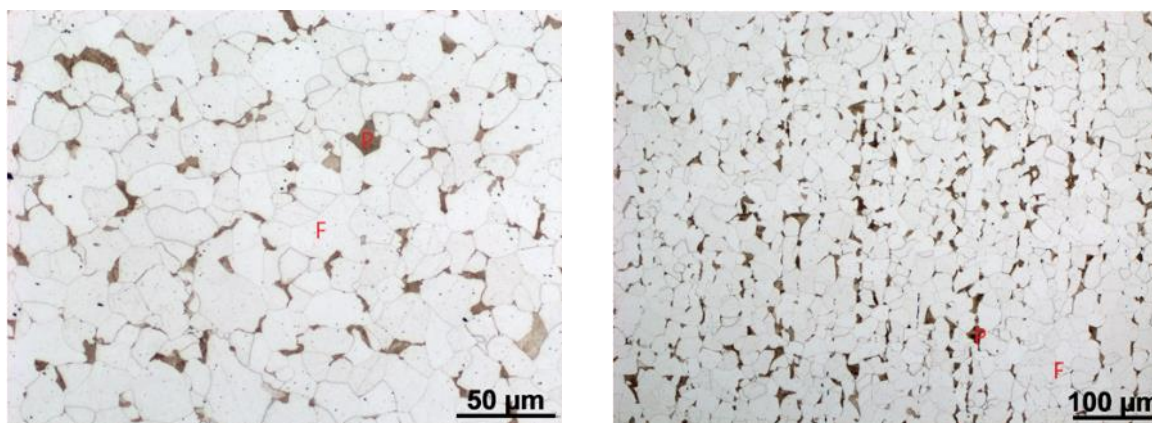
Analýza množství iontů železa byla provedena pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, Horiba Ultima 2, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA USA). Obsah železa byl stanoven v roztocích získaných z ponorových testů v časových intervalech 0, 8, 24, 96 a 168 h. Jednalo se o roztok 0,1 M NaCl s a bez HK o koncentracích 10 a 25 mg·dm⁻³.

7 VÝSLEDKY A DISKUSE

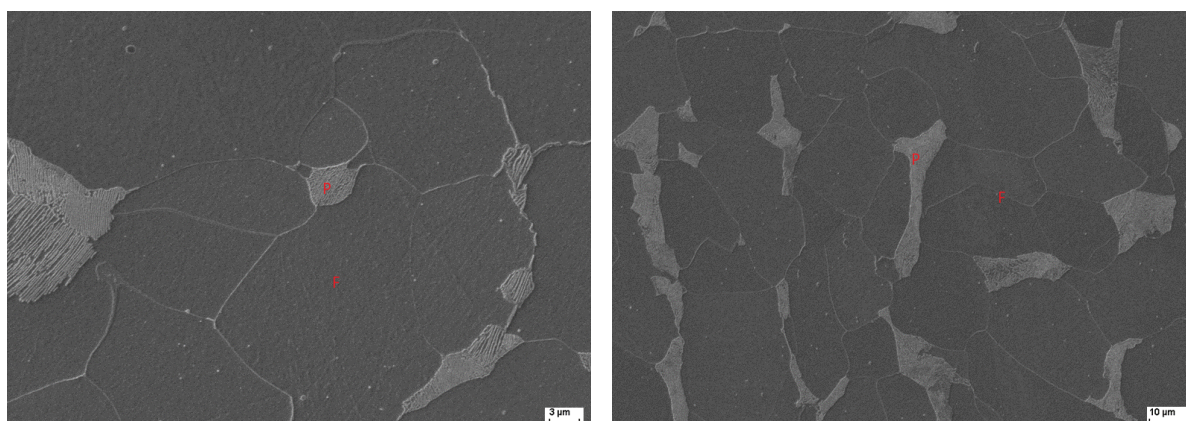
7.1 Mikrostruktura a složení oceli EN 10027-1 S235JR

Naleptané vzorky oceli byly zkoumané z plochy a z podélného řezu použitím světelné a elektronové mikroskopie. Snímky pořízené světelnou mikroskopií (Obr. 2) zřetelně ukazují, že se jedná o feriticko-perlitickou ocel, přičemž u vzorku z podélného řezu lze pozorovat řádkovitou strukturu perlitu, která byla způsobená technologií výroby. Dále je patrná z Obr. 3, střídavá lamelární struktura feritu a cementitu ve fázi perlitu.

Pomocí SEM EDS analýzy bylo určeno prvkové složení oceli. Z důvodu použití uhlíkové pásky (pro zajištění vodivosti vzorku) byl uhlík z EDS spektra odstraněn. Analýzou oceli byla odhalena přítomnost dvou minoritních prvků: manganu (0,83 hm.%) a křemíku (0,18 hm.%). Jejich obsah odpovídá chemickému složení, které deklaruje výrobce (viz Tab. 1).



Obr. 2: Příčný (vlevo) a podélný (vpravo) řez vzorkem oceli EN 10027-1 S235JR pořízený pomocí světelného mikroskopu při zvětšení 500× (vlevo) a 200× (vpravo), kde F značí ferit a P perlit



Obr. 3: Příčný (vlevo) a podélný (vpravo) řez vzorkem oceli EN 10027-1 S235JR pořízený pomocí elektronového mikroskopu při zvětšení 5000× (vlevo) a 2000× (vpravo), kde F značí ferit a P perlit

7.2 Charakterizace huminových kyselin

Charakterizace jednotlivých frakcí HK byla provedena stanovením celkového obsahu organického uhlíku (TOC), UV-Vis spektroskopii a FTIR spektrometrií.

7.2.1 Analýza celkového organického uhlíku (TOC)

Celkový obsah organického uhlíku (TOC) byl stanoven pro připravené frakce HK při pH 5, 7 a 9. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 2. Obsah uhlíku v HK9 a HK7 byl velmi podobný, přičemž nepatrně nižší byl u vzorku HK7. Nejnižší obsah uhlíku byl zjištěn u HK5. Tyto výsledky jsou v souladu s teorií, neboť se snižujícím se pH klesá i rozpustnost HK. Při pH 5 je rozpustnost HK mnohem nižší než při pH 9, proto HK5 měla nejnižší hodnotu obsahu organického uhlíku.

Tab. 2: Koncentrace HK v závislosti na pH zjištěny pomocí TOC analýzy

Roztok HK	Koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
HK5	52
HK7	60
HK9	62

7.2.2 UV-Vis spektrometrie

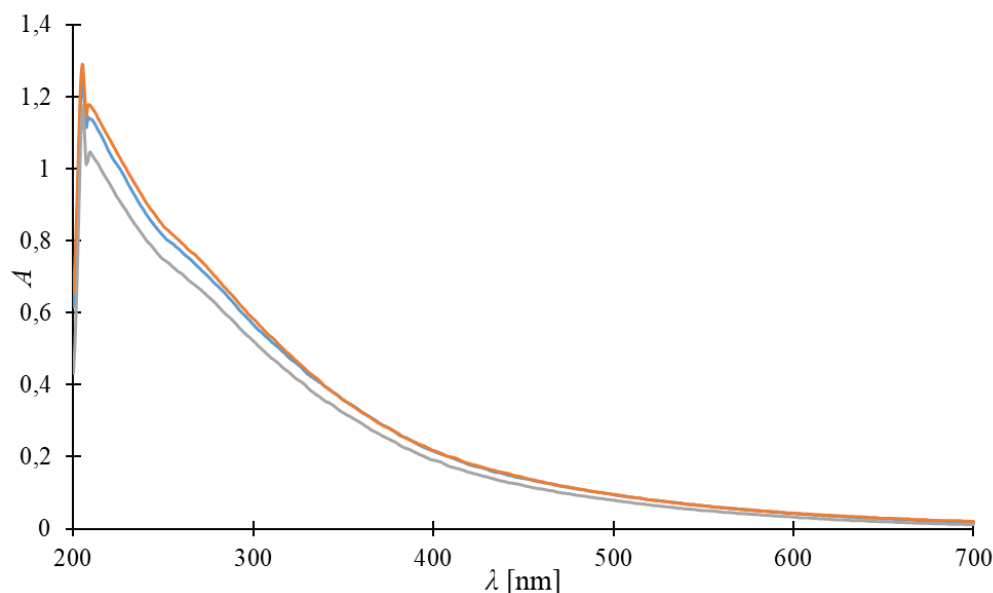
UV-Vis spektra frakcionovaných HK jsou uvedena na Obr. 4. Spektra jsou charakterizována exponenciálním poklesem s rostoucí hodnotou vlnové délky. Jak je patrné, spektra se vzájemně nelišily. Pro hlubší analýzu HK na základě UV-Vis spektrometrie byly využity absorpční koeficienty (E_2/E_3 , E_2/E_4 , E_{254}/E_{410} , E_4/E_6 a E_{ET}/E_{Bz}), které jsou shrnuté v Tab. 3. Tyto parametry byly vypočteny jako poměry absorpcí při definovaných vlnových délkách dle literatury [1]. Dle literatury [1, 41] hodnota E_{ET}/E_{Bz} určuje, zda jsou na aromatickém jádře substituované polární či alifatické skupiny. Pokud je hodnota nízká znamená to, že aromatická jádra jsou substituována převážně hydrofobními skupinami, zatímco vyšší hodnoty indikují hydrofilní substituenty. Absorpční koeficienty E_2/E_3 , E_2/E_4 , E_{254}/E_{410} , E_4/E_6 vypovídají o molekulové hmotnosti a aromaticitě HK. Člen E_4/E_6 je označován jako humifikační index a klesá s molekulovou hmotností HK a je závislý na pH [1, 42]. Absorpční koeficienty E_2/E_4 a E_{254}/E_{410} slouží podobně jako člen E_4/E_6 k popisu molekulové hmotnosti HK. Poměr E_2/E_3 indikuje aromaticitu, kdy s rostoucí aromaticitou je jeho hodnota nižší [1].

Vypočtené hodnoty E_{ET}/E_{Bz} naznačují, že výskyt funkčních skupin na aromátech byl pro jednotlivé frakce stejný. Parametr E_2/E_3 naznačuje, že v případě HK5 byla nepatrně vyšší aromaticita než v případě HK7 a HK9. To lze interpretovat tak, že při vyšším pH se preferenčně rozpustily molekuly tvořené alifatickými řetězci, aniž by došlo k významné změně distribuce

kyslíkatých funkčních skupin mezi jednotlivými frakcemi (jak vyplývá z neměnné hodnoty E_{ET}/E_{Bz}). Z hodnot absorpčních koeficientů E_4/E_6 , E_2/E_4 a E_{254}/E_{410} plyne, že nejvyšší molekulovou hmotnost měla frakce HK9, zatímco u frakce HK5 byla molekulová hmotnost nejnižší. Tato skutečnost může být vysvětlena z hlediska stínění nábojů na řetězcích molekul HK, neboť s nižším pH klesá disociace funkčních skupin, a tedy v menší míře se uplatňují odpuzivé síly mezi záporně nabitými řetězci.

Tab. 3: Vypočtené hodnoty absorpčních koeficientů pro vzorky HK

	HK5	HK7	HK9
E_2/E_3	2,62	2,73	2,70
E_2/E_4	5,94	6,21	6,42
E_{254}/E_{410}	4,02	4,15	4,24
E_4/E_6	5,04	4,96	5,94
E_{ET}/E_{Bz}	0,77	0,76	0,77

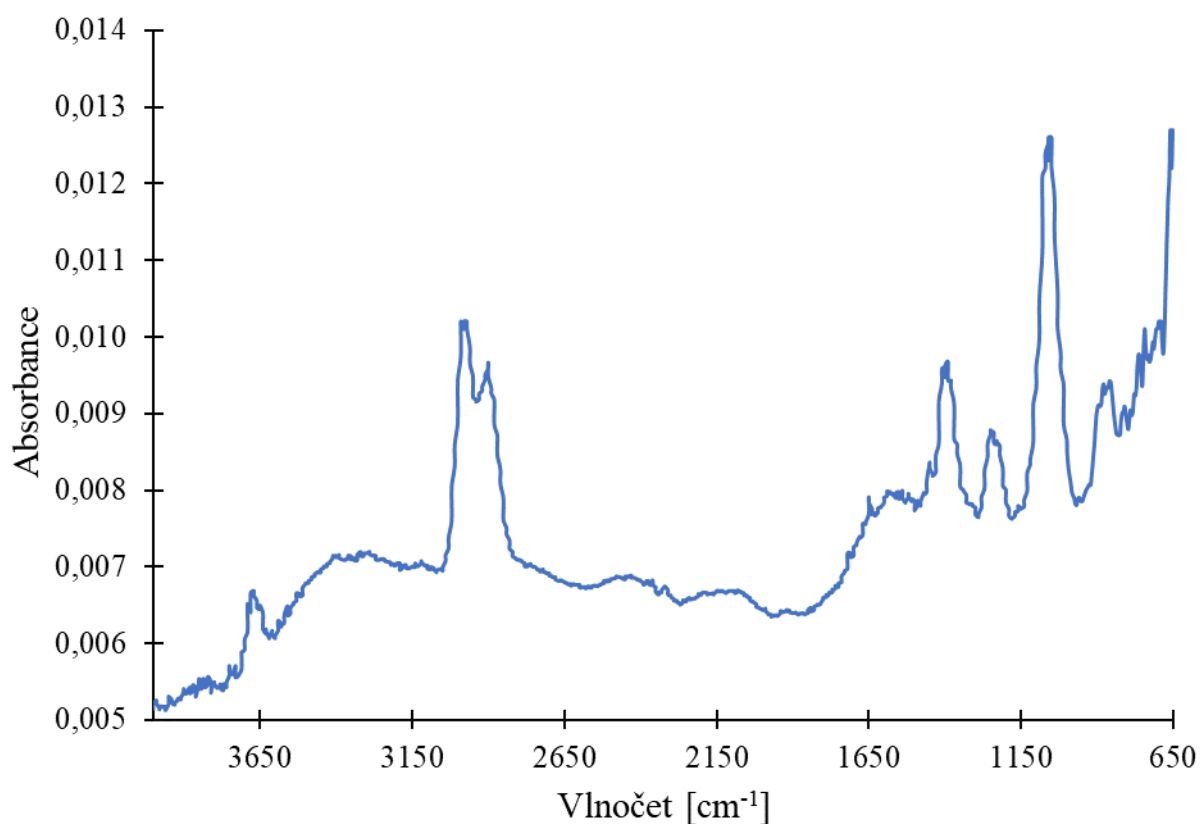


Obr. 4: UV-Vis spektrum roztoků frakcí HK při pH 5, 7 a 9 o koncentraci $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ v 0,1 M NaCl, pH 5 – oranžová, pH 7 – modrá a pH 9 je šedá

7.2.3 FTIR spektrometrie

Pro identifikaci funkčních skupin obsažených v izolované HK bylo využito FTIR spektrometrie. Spektrum HK je uvedeno na Obr. 5, které je mírně ovlivněné přítomností NaCl díky jeho hydroskopičnosti. První zřetelný pás se nachází v oblasti 3660 cm^{-1} a nejspíše odpovídá hydroskopicky vázané vodě. Pásky nacházející se v oblasti $3390\text{--}3270$ mohou být připsané hydroxylovým skupinám. Další pás se nachází v oblasti 2970 cm^{-1} , tento pás je přisuzován asymetrickým vibracím alifatických uhlovodíků. Tento pás je zdvojen s pásem nacházejícím se v oblasti 2900 cm^{-1} , který odpovídá symetrickým vibracím alifatických

uhlovodíků. Dále výraznější raménko je patrné v oblasti 1650 cm^{-1} , které je přisuzováno aromatickým skupinám, případně může být přisuzováno přítomnosti karboxylátů. V oblasti 1580 cm^{-1} bylo pozorováno ramínko, které odpovídá taktéž C=C vazbám v aromátech. Dále bylo pozorováno raménko v oblasti 1450 cm^{-1} , které je přisuzováno deformačním vibracím methyl a methylenových skupin. V oblasti 1380 cm^{-1} se nacházel již výrazný pás, který lze připsat methyl skupinám na aromátech, případně jej lze přisoudit karboxylátům. Dále v oblasti 1250 cm^{-1} se nacházel pás, který byl připsán C-O skupinám v aryl etherech. V oblasti 1130 cm^{-1} bylo pozorováno raménko, které odpovídá fenolům a etherům. Dále pak v oblasti 1050 cm^{-1} se nacházel výrazný absorpční pás, který je přisuzován alkoholům. Oblast $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ je přisuzována mimorovinným vibracím aromátů [39, 40].



Obr. 5: FTIR spektrum pro izolovanou HK7

7.3 Potenciodynamická polarizace

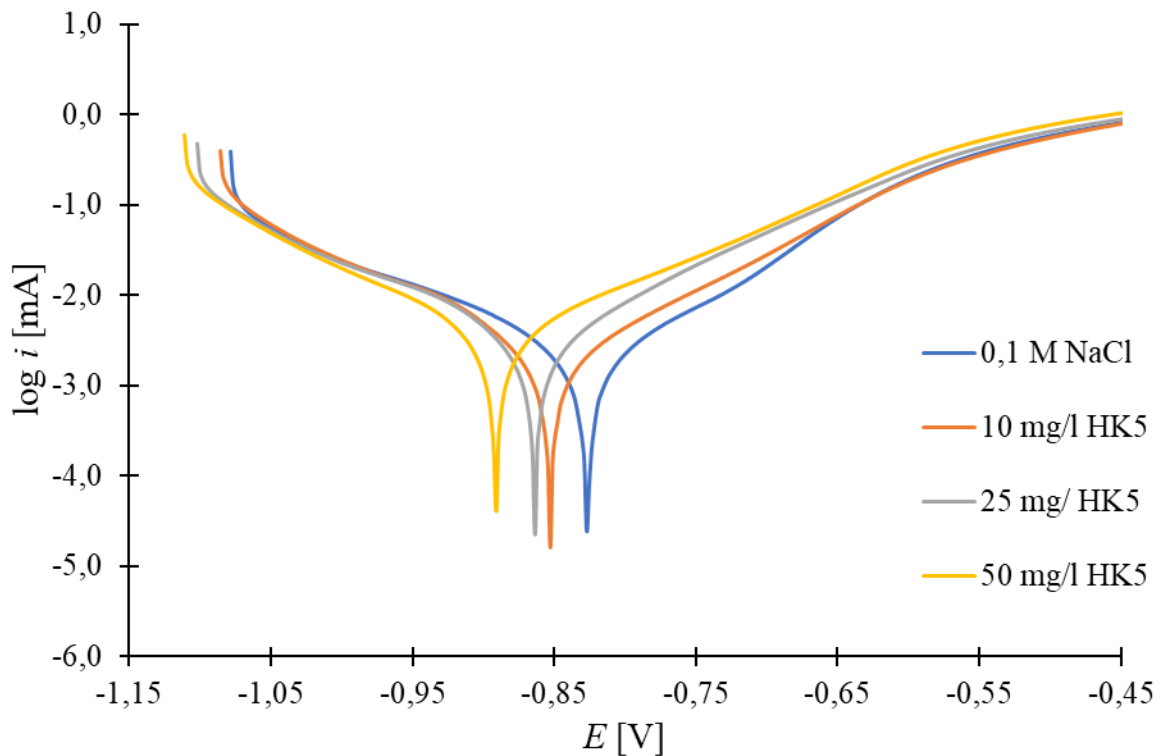
Potenciodynamická polarizace byla provedena pro nízkouhlíkovou ocel v prostředí 0,1 M NaCl s a bez frakcionované HK (10, 25 a $50\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) při počátečním pH 5, 7 a 9. Výstupem měření byly potenciodynamické křivky $\log i = f(E)$, které jsou uvedeny na Obr. 6–Obr. 8. Vypočtené korozní parametry (E_{cor} a i_{cor}) jsou shrnuty v Tab. 4.

Tab. 4: Hodnoty korozního potenciálu [V] a korozní proudové hustoty [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] naměřené pomocí potenciodynamických testů

c_{HK} [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]	pH 5		pH 7		pH 9	
	E_{cor}	i_{cor}	E_{cor}	i_{cor}	E_{cor}	i_{cor}
0	-0,82	1,61	-0,82	1,18	-0,86	1,17
10	-0,85	1,76	-0,81	2,98	-0,86	1,25
25	-0,86	3,28	-0,87	2,67	-0,87	1,09
50	-0,89	3,16	-0,85	2,90	-0,90	2,35

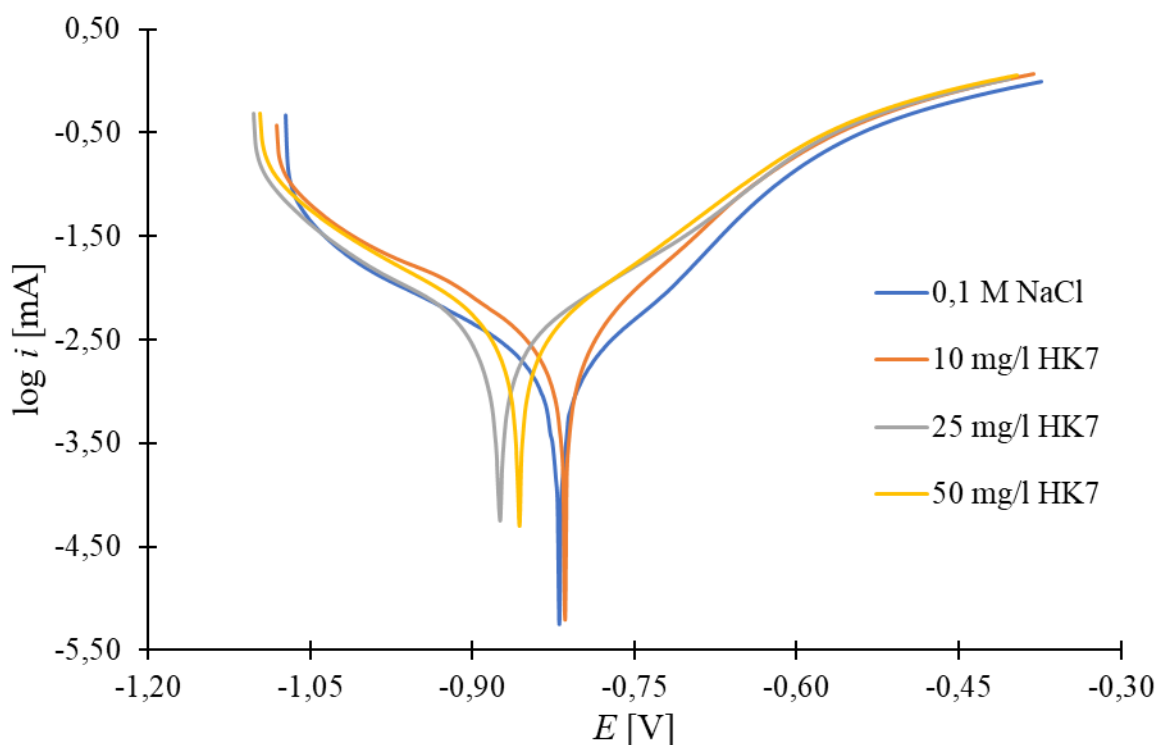
Výsledky potenciodynamické zkoušky ukazují, že HK v 0,1 M NaCl při pH 5 zvýšila korozní proudovou hustotu, přičemž tento nárůst je výrazný až při vyšší koncentraci (od 25 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Zvýšení koncentrace HK z 25 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ na 50 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ vedlo k zanedbatelnému zhoršení korozní rychlosti. Stejně tak nízká koncentrace HK nepatrně urychlila korozi v porovnání s 0,1 M NaCl. Negativní vliv HK na korozi nízkouhlíkové oceli se také projevil negativnějšími hodnotami korozního potenciálu v porovnání s korozním potenciálem v 0,1 M NaCl.

Potenciodynamická křivka pro 0,1 M NaCl na rozdíl od těch ostatních, které jsou uvedené na Obr. 6, ukazuje, že korozní proud v anodické oblasti s rostoucím polarizačním potenciálem mírně změnil směrnici. Toto chování může být připsáno přirozené pasivaci povrchu oceli, která může být narušována interakcí s chloridy. Avšak v přítomnosti HK je pasivace oceli značně omezená ve prospěch tvorby stabilních komplexů s ionty železa. Tímto způsobem také může HK napomáhat urychlení koroze oceli.



Obr. 6: Potenciodynamická křivka (závislost $\log i = f(E)$) vztažena vůči kalomelové elektrodě pro měření roztoků pH 5

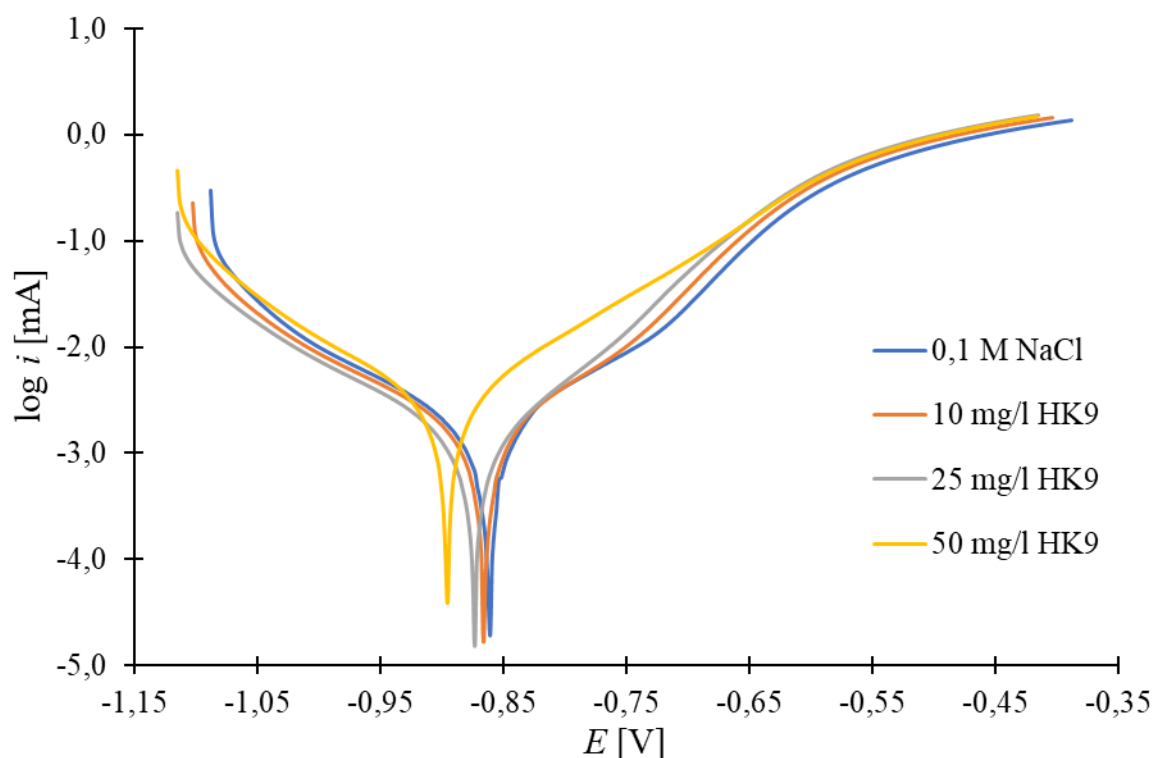
Přítomnost HK způsobila také rychlejší korozi nízkouhlíkové oceli v 0,1 M NaCl při pH 7. Tento nárůst byl asi dvojnásobný po přidavku 10 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK do 0,1 M NaCl. Zvýšení koncentrace HK z 10 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ na 50 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ měl jen nepatrný vliv na hodnotu korozní proudové hustoty (z 2,33 na 2,88 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Negativní vliv HK7 na korozi oceli je také manifestovaný zápornější hodnotou korozního potenciálu v porovnání s 0,1 M NaCl. Nicméně, hodnota E_{cor} při 10 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK byla téměř shodná jako v případě 0,1 M NaCl. Tvar potenciodynamických křivek se vlivem HK nezměnil, což naznačuje, že nedošlo k ovlivnění mechanismu koroze oceli. Na rozdíl od koroze v prostředí s počátečním pH 5 není na potenciodynamické křivce 0,1 M NaCl při pH 7 patrná změna směrnice (Obr. 7).



Obr. 7: Potenciodynamická křivka (závislost $\log i = f(E)$) vztažena vůči kalomelové elektrodě pro měření roztoků pH 7

Při pH 9 byl dopad HK na korozi nízkouhlíkové oceli výrazný až při vyšší koncentraci ($25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Výsledky naznačují, že se zvyšující se koncentrací HK9 dochází ke zhoršení koroze, třebaže pro koncentraci $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK9 byla obdržena hodnota i_{cor} téměř shodná s hodnotou pro 0,1 M NaCl. Negativní vliv HK při počátečním pH 9 na nízkouhlíkovou ocel byl také podpořený hodnotami E_{cor} , které byly zápornější s rostoucí koncentrací HK9.

Potenciodynamické křivky uvedené na Obr. 8 vykazují změnu směrnice v anodické oblasti. Tato změna trendu je nejvýraznější v případě roztoku 0,1 M NaCl a s rostoucí koncentrací HK je méně výrazná. Při nejvyšší koncentraci HK ($50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) byla křivka bez změny směrnice s rostoucím polarizačním potenciálem. To může naznačovat, že přídavek HK limituje tvorbu stabilní pasivační vrstvy.



Obr. 8: Potenciodynamická křivka (závislost $\log i = f(E)$) vztažena vůči kalomelové elektrodě pro měření roztoků pH 9

Z těchto výsledků (viz Tab. 4) vyplývá, že HK urychluje korozi nízkouhlíkové oceli, což koresponduje s dřívějšími výsledky Dicka a Rodriguese [31] a Doskočila a kol. [37]. Hlavní příčina tohoto chování zřejmě souvisí se schopností HK tvořit stabilní komplexy železa, které se tvoří na úkor korozních produktů, které by mohly působit jako bariéra proti přístupu korozního prostředí k povrchu nízkouhlíkové oceli.

7.4 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie je metoda, díky níž bylo možno lépe určit korozní procesy, které během koroze probíhaly. Pro tyto účely byly zvoleny tři elektrochemické ekvivalentní obvody (dále jen obvody), kterými byly Nyquistovy diagramy fitovány. Důvodem zvolení více obvodů byla různorodost v chování korozního systému během časů měření. Nyquistovy diagramy mající půlkružnicový tvar křivek byly proloženy jednoduchým obvodem Randlesovy cely (viz model A v Tab. 5). Model B (viz Tab. 5), obsahující prvek indukčnosti, byl aplikovaný na Nyquistovy křivky, u kterých se objevila indukce při nízkých frekvencích. Tento model byl většinou použit pro roztoky obsahující HK. Poslední typ obvodu (model C, Tab. 5) byl použit pro EIS data, u kterých byl při nízkých frekvencích pozorován počátek nejspíše další kapacitní smyčky. To se projevilo počínajícím druhým obloukem.

Model A se skládá z odporu roztoku (R_1), z členu konstantního fázového posunu (Q_2), charakterizujícího elektrickou dvojvrstvou mezi elektrolytem a povrchem oceli, a z odporu proti přenosu náboje (R_2). V modelu je použitý prvek konstantního fázového posunu (CPE) místo kapacity, z důvodu lepší reflexe neidealit (např. nerovnost) povrchu elektrody. Pro impedanci CPE (Z_{CPE}) platí vztah (28) [49]:

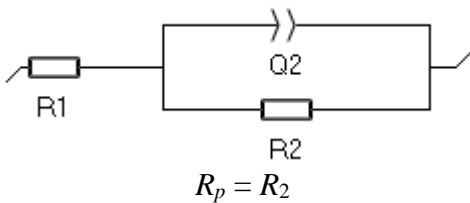
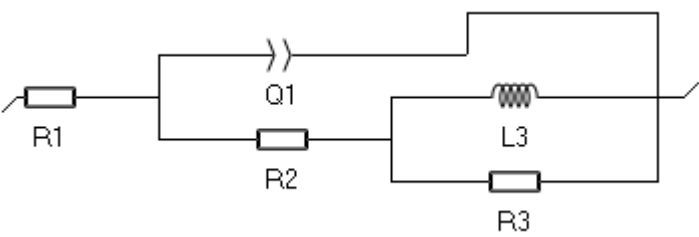
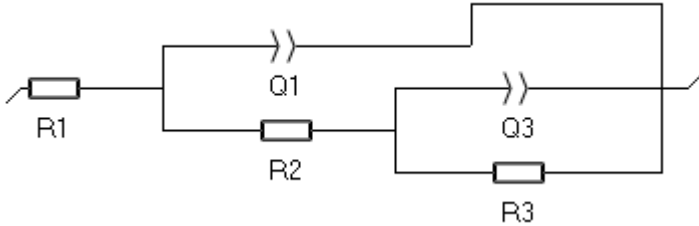
$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y} \cdot (i \cdot \omega)^a, \quad (28)$$

kde Y je velikost CPE, ω je úhlová frekvence, i je imaginární jednotka ($i^2 = -1$) a a je koeficient popisující odchylku od ideality v rozmezí 0 až 1. Je-li $a = 1$, pak CPE odpovídá ideálnímu kapacitoru. Čím je naopak hodnota a nižší, tím více lze předpokládat nerovný povrch [49].

Model B se skládá z odporu roztoku (R_1), prvku CPE dvojné vrstvy (mezi korozními produkty a elektrolytem) paralelně propojeného s odporem (R_2), který je sériově spojený s paralelně uspořádanou větví indukčnosti (L_3) a jejího odporu (R_3). Výskyt indukční smyčky může souviset s probíhající adsorpcí iontů. Někteří autoři poukazují, že indukčnost je vyvolána bodovou korozi (pitting). Dalším vysvětlením indukční smyčky může být urychlení anodického rozpouštění. Poslední model C je shodný s předchozím modelem B s tím rozdílem, že místo indukčnosti L_3 se vyskytuje prvek Q_3 , který souvisí s CPE elektrické dvojvrstvy při povrchu oceli [49].

Korozní odolnost byla hodnocena dle polarizačního odporu (R_p), který byl vypočten na základě doporučení King a kol. [43]. Vztahy pro výpočet R_p jsou uvedené v Tab. 5 u jednotlivých obvodů.

Tab. 5: Zvolené obvody pro fitování EIS dat

Model	Elektrochemický ekvivalentní obvod	Obvodové prvky
A	 <p style="text-align: center;">$R_p = R_2$</p>	<p>R_1 – odpor roztoku Q_2 – CPE dvojvrstvy R_2 – polarizační odpor vzorku oceli</p>
B	 <p style="text-align: center;">$R_p = R_2 + R_3$</p>	<p>R_1 – odpor roztoku Q_1 – CPE korozních produktů R_2 – odpor korozních produktů L_3 – indukance R_3 – polarizační odpor vzorku oceli</p>
C	 <p style="text-align: center;">$R_p = R_2 + R_3$</p>	<p>R_1 – odpor roztoku Q_1 – CPE korozních produktů R_2 – odpor korozních produktů Q_3 – CPE dvojvrstvy R_3 – polarizační odpor vzorku oceli</p>

7.4.1 Vyhodnocení EIS dat u roztoků s počátečním pH 5

Korozní odolnost vzorku je vyjádřena pomocí polarizačního odporu (R_p). Přičemž s rostoucím polarizačním odporem roste i odolnost vůči korozi. Jak je patrné z Tab. 6, přídavek HK5 snižoval korozní odolnost oceli v porovnání s 0,1 M NaCl. Hodnoty R_p obdržené na začátku expozice naznačují, že nejnižších hodnot R_p bylo dosaženo v prostředí s nejvyšším množstvím HK5 ($25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), což je možné vysvětlit tím, že docházelo ke komplexaci uvolněných iontů železa. Tím došlo k ovlivnění anodické reakce směrem k dalšímu rozpouštění oceli. V ostatních korozních prostředích mohlo docházet k tvorbě stabilních korozních produktů s různou variabilitou a efektivitou. Po 16 h byly hodnoty R_p velmi podobné pro korozní prostředí obohacená o HK5 bez ohledu na koncentraci. Podobně tomu bylo také pro 0,1 M NaCl po 48 h, kdy hodnoty R_p výrazně klesly a byly srovnatelné s hodnotami pro korozní prostředí s HK5. Nicméně, hodnoty R_p byly v případě 0,1 M NaCl stále vyšší než ty zjištěné pro prostředí s HK5. Toto pozorování je v souladu s výsledky naměřenými potenciodynamickou polarizací.

Tab. 6: Naměřená data pro Nyquistovy diagramy pro vzorky vystavené korozním prostředím o počátečním pH 5, horní indexy u časů naznačují zvolený model pro daný čas

	t [h]	R_1 [Ω]	Q_1 [$F \cdot s^{(a-1)}$]	a_1 [-]	R_2 [Ω]	Q_3 [$F \cdot s^{(a-1)}$]	a_3 [-]	R_3 [Ω]	L_3 [H]	R_p [Ω]
0,1 M NaCl	1 ^A	135,7	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,87	1059,0	-	-	-	-	1059,0
	2 ^A	134,7	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,85	1082,0	-	-	-	-	1082,0
	4 ^B	129,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,76	1416,0	-	-	753,3	959,0	2169,3
	8 ^C	127,7	$6,2 \cdot 10^{-4}$	0,76	590,6	$1,4 \cdot 10^{-4}$	1,00	1077,0	-	1667,6
	16 ^C	130,5	$7,9 \cdot 10^{-4}$	0,73	1599,0	$3,5 \cdot 10^{-2}$	0,96	7548,0	-	9147,0
	24 ^C	133,5	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,73	94,5	$5,3 \cdot 10^{-3}$	0,27	3663,0	-	3757,5
	48 ^C	122,7	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,71	215,9	$7,4 \cdot 10^{-4}$	0,95	791,2	-	1007,1
	96 ^C	110,4	$6,1 \cdot 10^{-4}$	1,00	34,8	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,71	1543,0	-	1577,8
	168 ^C	97,2	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,74	171,2	$6,2 \cdot 10^{-4}$	0,75	2899,0	-	3070,2
	10 mg·dm ⁻³ HK5	1 ^B	138,6	$5,8 \cdot 10^{-4}$	0,82	1118,0	-	-	264,4	466,5
2 ^B		136,5	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,77	2287,0	-	-	513,2	1677,0	5186,0
4 ^B		144,2	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,78	3601,0	-	-	916,6	3425,0	4517,6
8 ^C		153,1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,85	486,3	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,80	4065,0	-	4551,3
16 ^C		140,7	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,84	235,0	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,80	764,4	-	999,4
24 ^C		120,3	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,79	893,1	$6,3 \cdot 10^{-4}$	0,99	263,1	-	1156,2
48 ^C		114,1	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,81	52,0	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,59	808,0	-	860,0
96 ^C		109,8	$2,4 \cdot 10^{-4}$	1,00	30,2	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,71	939,9	-	970,1
168 ^C		24,6	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,57	87,6	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,69	1264,0	-	1351,6
25 mg·dm ⁻³ HK5		1 ^A	156,2	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,84	1498,0	-	-	-	-
	2 ^A	159,7	$6,8 \cdot 10^{-4}$	0,83	1489,0	-	-	-	-	1489,0
	4 ^A	165,4	$5,8 \cdot 10^{-4}$	0,83	1506,0	-	-	-	-	1506,0
	8 ^A	163,7	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,81	1694,0	-	-	-	-	1694,0
	16 ^A	150,6	$5,2 \cdot 10^{-4}$	0,79	1068,0	-	-	-	-	1068,0
	24 ^A	127,1	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,78	1265,0	-	-	-	-	1265,0
	48 ^C	119,3	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0,73	1327,0	$8,9 \cdot 10^{-3}$	1,00	7,3	-	1334,3
	96 ^C	107,7	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,67	917,8	$1,8 \cdot 10^{-1}$	1,00	255,6	-	1173,4
	168 ^C	96,2	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,67	774,3	$2,9 \cdot 10^{-1}$	1,00	901,3	-	1675,6

Korozní chování v jednotlivých prostředích bylo možné popsat alespoň dvěma modely, což naznačuje, že koroze probíhala alespoň dvěma odlišnými mechanismy. Pro zkoumaná prostředí bylo charakteristické, že při vyšších časech bylo možné korozi oceli popsat modelem C, který odráží mechanismus tvorby povlaku. Tomuto procesu předcházela elektrochemická reakce (rozpuštění oceli), jak jej popisuje model A, která je doprovázena adsorpcí iontů (např. OH⁻, Cl⁻, Fe²⁺ atd.). Tato adsorpce mohla být zaznamenána indukční smyčkou při nízkých frekvencích na Nyquistových křivkách (viz model B).

Ačkoliv se vytvořil na povrchu oceli povlak korozních produktů, hodnoty R_p dále klesaly i při vyšších časech expozice. Tento pokles může indikovat, že povlak nebyl efektivní

z hlediska zamezení vstupu korozního prostředí k povrchu oceli. To je v souladu s povrchovou analýzou.

7.4.2 Vyhodnocení EIS dat u roztoků s počátečním pH 7

Hodnoty R_p ukazují (viz Tab. 7), že přítomnost HK7 (podobně jako HK5) urychlila korozi nízkouhlíkové oceli v porovnání s korozním prostředím 0,1 M NaCl při počátečním pH 7. Zpočátku docházelo k degradaci oceli provázené rozpouštěním železa a současně k tvorbě korozních produktů, které postupně zvyšovaly korozní odolnost. Z hodnot R_p je zřejmé, že korozní odolnost byla v přítomnosti HK7 nižší, neboť uvolněné ionty železa se spotřebovávaly na komplexaci místo na tvorbu stabilních a efektivních korozních produktů. Efektivitou korozních produktů je zdůrazněno, že rozdílné hodnoty R_p také mohou být interpretované tak, že docházelo k tvorbě korozních produktů, které hůře chránily povrch oceli před další korozi. Povrchové analýzy totiž naznačují, že magnetit poskytoval lepší ochranu než lepidokrokit.

Na počátku korozního procesu (do 16 h) byly hodnoty R_p prakticky stejné pro obě koncentrace HK7. Později bylo pozorováno, že korozní rezistence pro 25 mg·dm⁻³ HK7 výrazněji převýšila hodnoty R_p při nižší koncentraci HK7. Nicméně, hodnoty R_p pro 0,1 M NaCl byly stále nejvyšší a spíše charakterizované trendem růstu R_p . Toto pozorování může být opět připsané stabilitě a efektivitě vytvořených korozních produktů.

Tab. 7: Naměřená data pro Nyquistovy diagramy pro vzorky vystavené korozním prostředím o počátečním pH 7, horní indexy u časů naznačují zvolený model pro daný čas

	t [h]	R_1 [Ω]	Q_1 [$F \cdot s^{(a-1)}$]	a_1 [-]	R_2 [Ω]	Q_3 [$F \cdot s^{(a-1)}$]	a_3 [-]	R_3 [Ω]	L_3 [H]	R_p [Ω]
0,1 M NaCl	1 ^A	141,0	$8,7 \cdot 10^{-4}$	0,84	1131,0	-	-	-	-	1131,0
	2 ^A	138,8	$8,6 \cdot 10^{-4}$	0,83	1292,0	-	-	-	-	1292,0
	4 ^A	138,0	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,82	1614,0	-	-	-	-	1614,0
	8 ^A	139,8	$6,4 \cdot 10^{-4}$	0,79	2549,0	-	-	-	-	2549,0
	16 ^A	139,2	$7,6 \cdot 10^{-4}$	0,76	2014,0	-	-	-	-	2014,0
	24 ^A	132,8	$9,1 \cdot 10^{-4}$	0,75	1730,0	-	-	-	-	1730,0
	48 ^A	127,8	$9,0 \cdot 10^{-4}$	0,73	2879,0	-	-	-	-	2879,0
	96 ^A	121,8	$9,1 \cdot 10^{-4}$	0,71	3412,0	-	-	-	-	3412,0
	168 ^A	114,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,71	2813,0	-	-	-	-	2813,0
10 mg/l HK7	1 ^B	137,1	$8,7 \cdot 10^{-4}$	0,84	752,6	-	-	310,4	0,3	1063,0
	2 ^B	131,0	$7,2 \cdot 10^{-4}$	0,76	802,3	-	-	241,8	467,6	1044,1
	4 ^B	127,7	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,77	889,1	-	-	180,5	287,9	1069,6
	8 ^C	128,7	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,80	1075,0	$7,0 \cdot 10^{-4}$	0,98	225,1	-	1300,1
	16 ^C	126,6	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,74	515,7	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,94	623,1	-	1138,8
	24 ^C	122,5	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,48	0,3	$5,8 \cdot 10^{-4}$	0,78	1104,0	-	1104,3
	48 ^C	117,5	$8,9 \cdot 10^{-4}$	0,77	73,7	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,42	857,1	-	930,8
	96 ^C	117,1	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,69	870,1	$1,8 \cdot 10^{-1}$	1,00	938,0	-	1808,1
	168 ^C	103,8	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,61	291,4	$6,8 \cdot 10^{-4}$	1,00	546,5	-	837,9
25 mg/l HK7	1 ^B	128,8	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,87	813,6	-	-	288,7	0,2	1102,3
	2 ^B	124,2	$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,83	830,8	-	-	205,8	497,2	1036,6
	4 ^B	126,5	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,87	1019,0	-	-	221,7	0,3	1240,7
	8 ^B	123,4	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,83	1090,0	-	-	158,7	335,1	1248,7
	16 ^C	12,5	$3,8 \cdot 10^{-6}$	0,59	112,9	$4,8 \cdot 10^{-4}$	0,80	1157,0	-	1269,9
	24 ^C	114,1	$7,3 \cdot 10^{-4}$	0,69	971,4	$5,9 \cdot 10^{-2}$	0,90	637,2	-	1608,6
	48 ^C	110,9	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,68	836,4	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,71	1595,0	-	2431,4
	96 ^C	64,3	$9,9 \cdot 10^{-4}$	0,12	52,5	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,72	2158,0	-	2210,5
	168 ^C	101,0	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,68	711,2	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,54	1142,0	-	1853,2

7.4.3 Vyhodnocení EIS dat u roztoků s počátečním pH 9

Hodnoty R_p při nižších časech ukazují (viz Tab. 8), že korozní odolnost ve všech prostředích rostla. Nejvyšších hodnot R_p bylo dosaženo v prostředí 0,1 M NaCl. Avšak po 16 h od zahájení korozního testu byl zaznamenán pokles R_p pro 0,1 M NaCl, zatímco v případě korozního prostředí obsahující HK9 byl stále pozorován růst R_p až do 24 h (koncentrace $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK9), resp. 48 h (koncentrace $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK9). Poté následoval pokles korozní odolnosti (zvláště u nižší koncentrace HK9), avšak data naznačují, že korozní odolnost nízkouhlíkové oceli v přítomnosti HK9 byla spíše vyšší než v 0,1 M NaCl. Toto chování při vyšších časech od zahájení expozice může být interpretované s ohledem na pokles pH z počáteční hodnoty 9

na nižší pH okolo 7. Tento pokles může být spojený s nižší mírou tvorby korozních produktů, neboť v alkalickém prostředí dochází k přirozené pasivaci povrchu oceli. Dále lze předpokládat, že snížením pH se mírně snížila rozpustnost frakce HK9, což se mohlo projevit snížením komplexotvorných vlastností HK9 a případnou depozicí nerozpuštěné frakce HK9 na povrch korozních produktů.

Tab. 8: Naměřená data pro Nyquistovy diagramy pro vzorky vystavené korozním prostředím o počátečním pH 9, horní indexy u časů označují zvolený model pro daný čas

	t [h]	R_1 [Ω]	Q_1 [$F \cdot s^{(a-1)}$]	a_1 [-]	R_2 [Ω]	Q_3 [$F \cdot s^{(a-1)}$]	a_3 [-]	R_3 [Ω]	L_3 [H]	R_p [Ω]
0,1 M NaCl	1 ^B	135,7	$9,3 \cdot 10^{-4}$	0,78	1067,0	-	-	268,8	444,9	1335,8
	2 ^B	136,0	$9,0 \cdot 10^{-4}$	0,75	1360,0	-	-	442,2	812,1	1802,2
	4 ^B	135,4	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,73	1827,0	-	-	373,3	882,4	2200,3
	8 ^C	136,2	$5,2 \cdot 10^{-4}$	0,74	1928,0	$6,4 \cdot 10^{-2}$	1,00	3410,0	-	5338,0
	16 ^C	131,5	$6,8 \cdot 10^{-4}$	0,74	1416,0	$4,8 \cdot 10^{-2}$	0,95	1715,0	-	3131,0
	24 ^C	122,2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,59	2604,0	$8,1 \cdot 10^{-2}$	1,00	363,6	-	2967,6
	48 ^C	120,8	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,91	31,7	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,67	2350,0	-	2381,7
	96 ^C	115,8	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,70	90,1	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,74	1736,0	-	1826,1
	168 ^C	108,3	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,71	328,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,90	1119,0	-	1447,0
10 mg/l HK9	1 ^B	138,2	$6,1 \cdot 10^{-4}$	0,77	917,8	-	-	247,6	422,3	1165,4
	2 ^B	137,6	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,77	1144,0	-	-	332,8	598,1	1476,8
	4 ^B	136,3	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,78	1383,0	-	-	285,1	459,4	1668,1
	8 ^B	136,4	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,78	1575,0	-	-	253,5	306,5	1828,5
	16 ^B	146,1	$4,1 \cdot 10^{-4}$	0,79	2231,0	-	-	75,6	205,5	2306,6
	24 ^B	122,6	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,76	2809,0	-	-	1366,0	227,3	4175,0
	48 ^C	115,1	$9,1 \cdot 10^{-4}$	0,66	96,3	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,59	2832,0	-	2928,3
	96 ^C	109,4	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,59	1002,0	$4,1 \cdot 10^{-2}$	1,00	482,5	-	1484,5
	168 ^C	101,6	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,67	150,6	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,25	6430,0	-	6580,6
25 mg/l HK9	1 ^B	134,1	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,81	755,1	-	-	203,1	305,8	958,2
	2 ^B	131,9	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,50	883,5	-	-	230,0	416,8	1113,5
	4 ^B	129,8	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,80	1129,0	-	-	220,5	395,6	1349,5
	8 ^B	129,4	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,80	1410,0	-	-	37,8	0,1	1447,8
	16 ^C	117,6	$5,6 \cdot 10^{-4}$	0,73	1569,0	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,74	1091,0	-	2660,0
	24 ^C	121,4	$6,6 \cdot 10^{-4}$	0,68	2099,0	$3,8 \cdot 10^{-2}$	0,92	956,0	-	3055,0
	48 ^C	117,4	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,69	1165,0	$1,7 \cdot 10^{-1}$	1,00	3316,0	-	4481,0
	96 ^C	121,4	$6,6 \cdot 10^{-4}$	0,68	2099,0	$3,8 \cdot 10^{-2}$	0,92	956,0	-	3055,0
	168 ^C	117,4	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,69	1165,0	$1,7 \cdot 10^{-1}$	1,00	3316,0	-	4481,0

7.5 Ponorové testy

V průběhu ponorových testů byly v daných časových intervalech provedeny analýzy korozního prostředí (PSD, ICP-OES a měření pH a konduktivity). Po ukončení testů byly vyjmuty vzorky oceli a po oplachu a vysušení byly vyfoceny pomocí světelného mikroskopu.

Následně byly vzorky foceny na elektronovém rastrovacím mikroskopu a následně analyzovány korozní produkty pomocí SEM-EDS a XRD analýz.

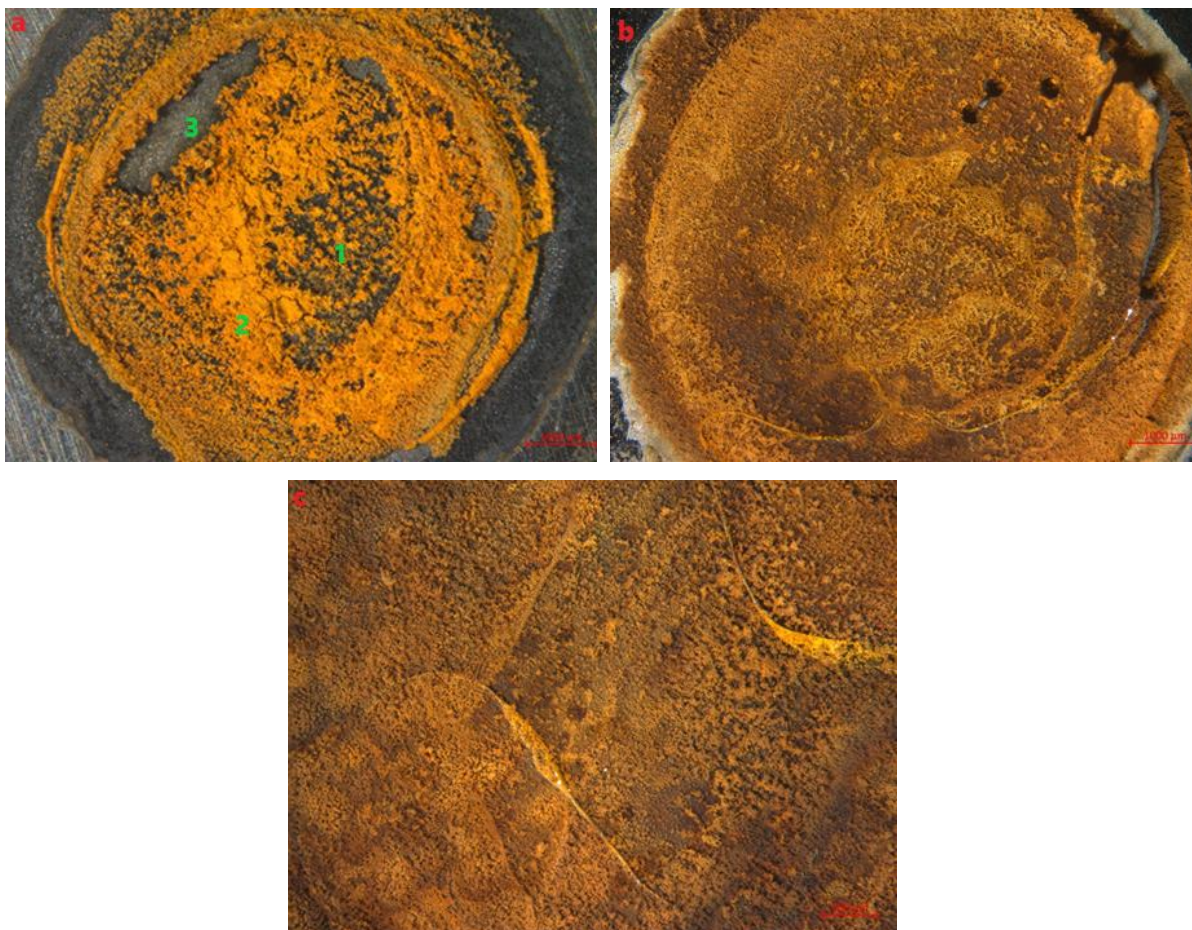
7.5.1 Makroskopická a mikroskopická analýza povrchu oceli

Analýza povrchu oceli byla provedena pomocí světelné a elektronové mikroskopie. Pomocí světelné mikroskopie byly foceny hlavně korozní produkty a jejich zbarvení, zatímco elektronové mikroskopie bylo využito za účelem odhalení struktury a složení korozních produktů.

7.5.1.1 Vzorky vystavené roztokům o počátečním pH 5

Na Obr. 9 jsou uvedeny snímky povrchu ocelí po ukončení ponorových testů při pH 5. Ocel korodována v 0,1 M roztoku NaCl měla oranžový až světle hnědý povrch a převážně na okraji (v místě styku vzorku s těsněním v korozní cele) byl povrch černý. Pomocí XRD a SEM-EDS analýz bylo následně určeno, že se jedná o magnetit (černý povrch) a lepidokrokit, případně goethit, (oranžový až světle hnědý povrch). V přítomnosti HK (10 a 25 mg·dm⁻³) byl na povrchu oceli oranžový až nahnědlý povlak, který měl špatnou adhezi k povrchu oceli. Tento povlak se začal odlupovat z povrchu oceli při oplachu nebo sušení proudem vzduchu po vyjmutí z korozního prostředí ponorové zkoušky (viz Obr. 9). Povlak byl tvořen jemnými krystalky, čímž byl umožněn stálý kontakt povrchu oceli s korozním prostředím. Pomocí spektrometrických analýz bylo následně určeno, že korozním produktem byl lepidokrokit (a v malé míře stabilnější goethit).

Kromě barevného kontrastu mezi povrhem oceli v roztoku NaCl a v roztoku s obsahem HK bylo také pozorovatelné, že povrch oceli v přítomnosti HK (bez ohledu na koncentraci) byl kompletně pokrytý souvislou vrstvou korozních produktů na rozdíl od povrchu korodujícího v 0,1 M NaCl. Během ponorových testů bylo pozorované, že během první hodiny se tvořily na povrchu oceli černé oblasti. Během 24 h bylo možné vidět na povrchu vzorků vrstvu korozních produktů, které ještě kompletně nepokrývaly ocel. Taktéž bylo možné pozorovat, že na povrchu oceli v 0,1 M NaCl se objevovaly černé oblasti, které v průběhu času hnědly. Avšak v případě ocelí vystavených koroznímu prostředí s obsahem HK bylo také vidět, že na povrchu oceli se objevovaly nejen černé oblasti, ale také hnědé plochy, které se v mnoha případech tvořily přímo na povrchu oceli (čili nepřekrývaly původní černé oblasti).

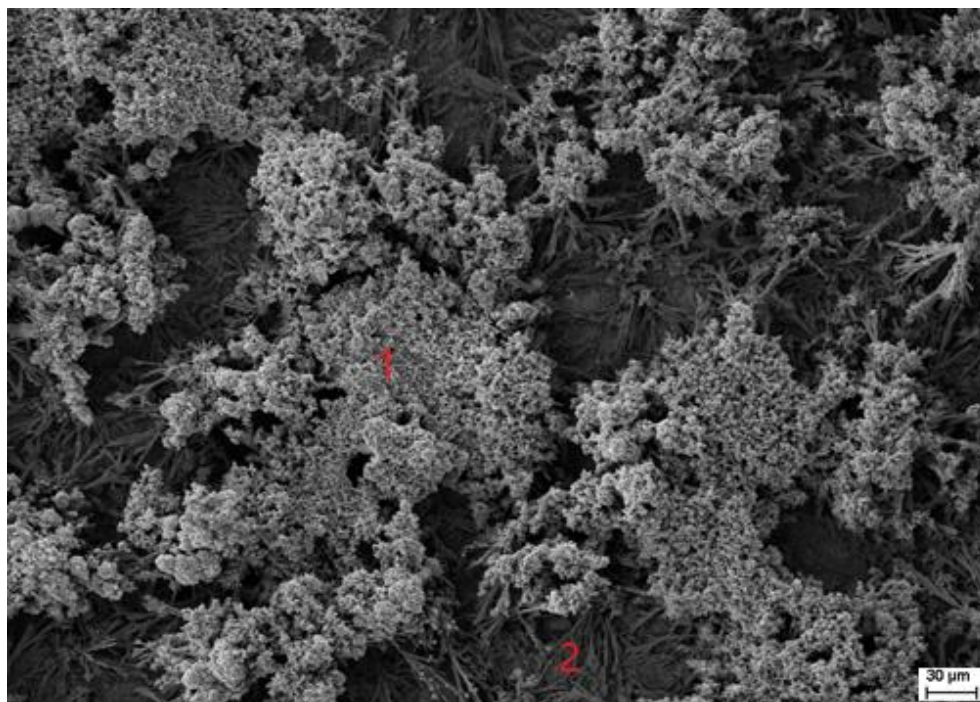


Obr. 9: Snímky vzorků oceli pro ponorové testy při počátečním pH 5, (a) 0,1 M NaCl, (b) $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK5 a (c) $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK5 s vyznačenými pozicemi SEM-EDS analýzy

Následně byly vzorky foceny pomocí elektronového mikroskopu, za účelem odhalení bližší struktury korozních produktů. Následně bylo pomocí SEM-EDS určeno složení ve zvolených oblastech.

Povrchová analýza korodované oceli v 0,1 M NaCl ukázala, že oranžově zbarvené krystalky (viz pozice 2 na Obr. 9a) jsou tvořené shlukem jemných krystalků (viz Obr. 10, pozice 1), jejichž detail je zobrazený na Obr. 11. Prvková analýza ukázala, že atomový poměr O/Fe je 2,2, což odpovídá složení FeOOH, u kterého je dle chemického vzorce atomový poměr O/Fe = 2. Na základě XRD a EDS analýz jsou tyto krystalky připisány lepidokrokitu (γ -FeOOH) a/nebo goethitu (α -FeOOH). Na Obr. 10 v pozici 2 se nachází také další útvary, které jsou zčásti překryté lepidokrokitem. Prvková analýza pozice 2 ukázala, že O/Fe odpovídá hodnotě 1,5, což by naznačovalo, že se jedná o Fe₂O₃ (z chemického vzorce vyplývá, že jeho atomový poměr O/Fe je roven 1,5). Avšak s ohledem na analýzu XRD, která prokázala přítomnost jen magnetitu, lepidokrokitu a goethitu, jsou krystaly přisuzovány magnetitu Fe₃O₄, který

dle chemického vzorce má hodnotu atomového poměru O/Fe rovnu 1,3. Detail těchto útvarů je zobrazen na Obr. 12.



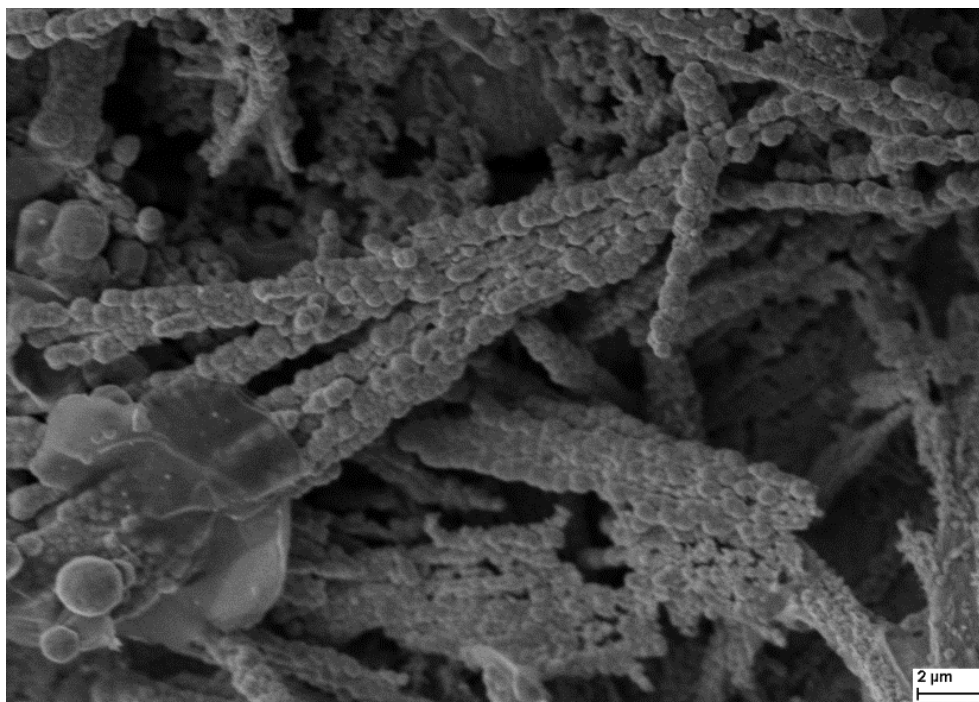
Obr. 10: Snímek korozních produktů vzorku vystavenému 0,1 M roztoku NaCl (pozice 1 na Obr. 9a) s vyznačenými oblastmi analýzy EDS, zvětšení 500×

Tab. 9: EDS analýza vyznačených oblastí z Obr. 10

Prvek	Oblast 1		Oblast 2	
	w [%]	At. poměr [%]	w [%]	At. poměr [%]
O	37,91	67,60	29,30	58,60
Cl	2,33	1,88	1,65	1,54
Fe	59,75	30,52	69,05	39,86

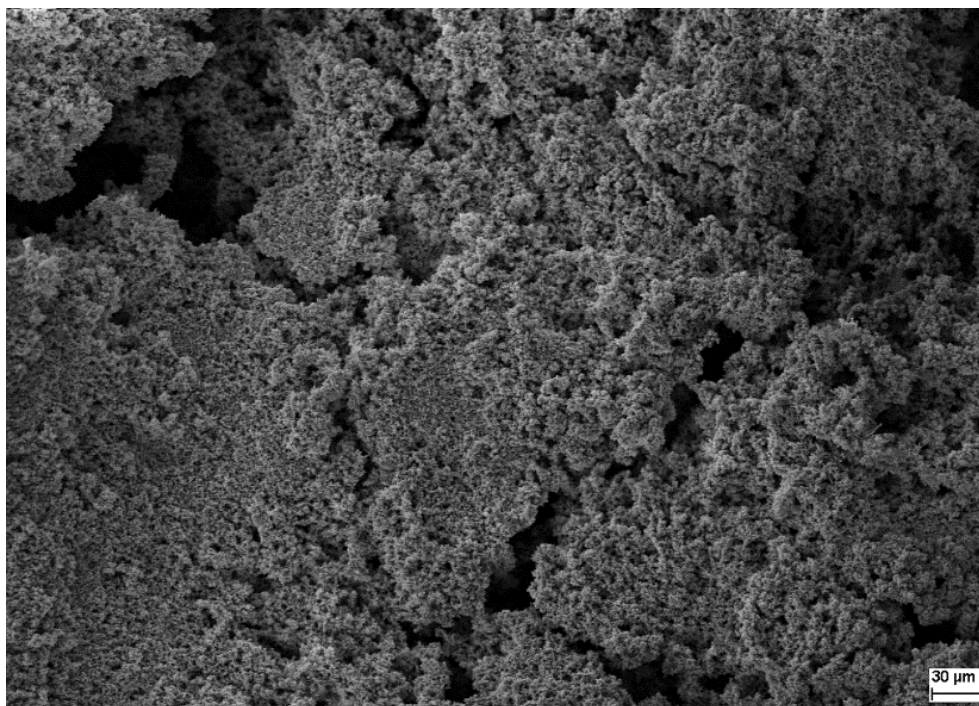


Obr. 11: Detailní snímek korozních produktů z Obr. 10, oblast 1, zvětšení 10000×



Obr. 12: Detailní snímek korozních produktů z Obr. 10, oblast, zvětšení 10000×

Oranžově zbarvená oblast (pozice 2 na Obr. 9a) je ukázána na Obr. 13. Hustá vrstva jemných krystalků je podobná krystalům pozorovaným na Obr. 11. Zjištěný atomový poměr O/Fe činí 2, proto je tato oblast připsána lepidokrokitu a/nebo goethitu.

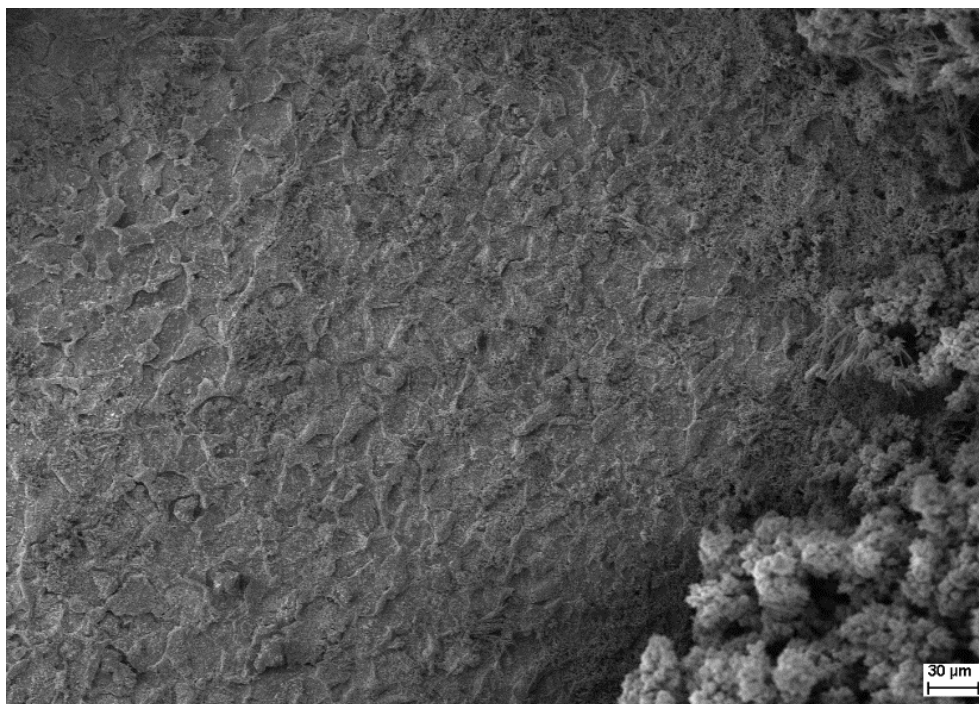


Obr. 13: Snímek korozních produktů v pozici 2 na Obr. 9a, zvětšení 500×

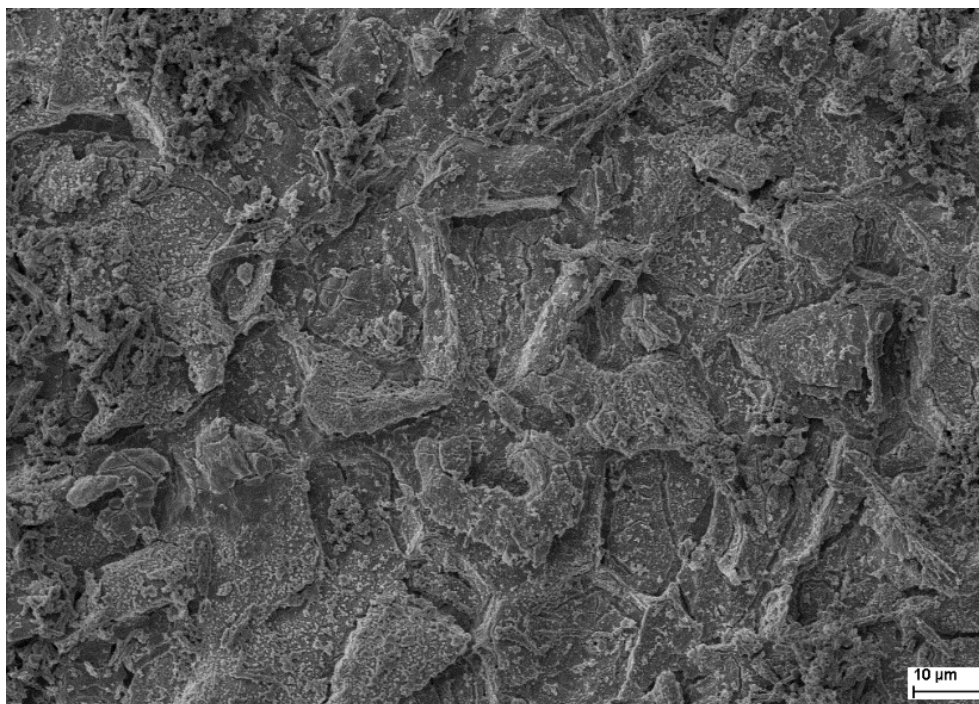
Pozornost taktéž byla zaměřena na analýzu nepokryté oblasti (pozice 3 na Obr. 9a). Morfologie odhalila přednostně korodovaná zrna feritu a korozi viditelně méně ovlivněná zrna perlitu (viz Obr. 14). Detail (viz Obr. 15) ukázal, že povrch oceli byl členitý v důsledku koroze. Chemické složení uvedené v Tab. 10 ukázalo, že povrch je tvořený zoxidovaným železem s poměrem O/Fe 1,3, což naznačuje, že povrch mohl být pokrytý tenkým filmem magnetitu. Složení taktéž ukázalo, že na oceli zůstal NaCl z korozního prostředí.

Tab. 10: EDS analýza nepokryté oblasti vzorku oceli

Prvek	w [%]	At. poměr [%]
C	4,81	12,14
O	21,63	40,99
Na	4,86	6,41
Si	0,28	0,30
Cl	7,93	6,78
Fe	59,15	32,11



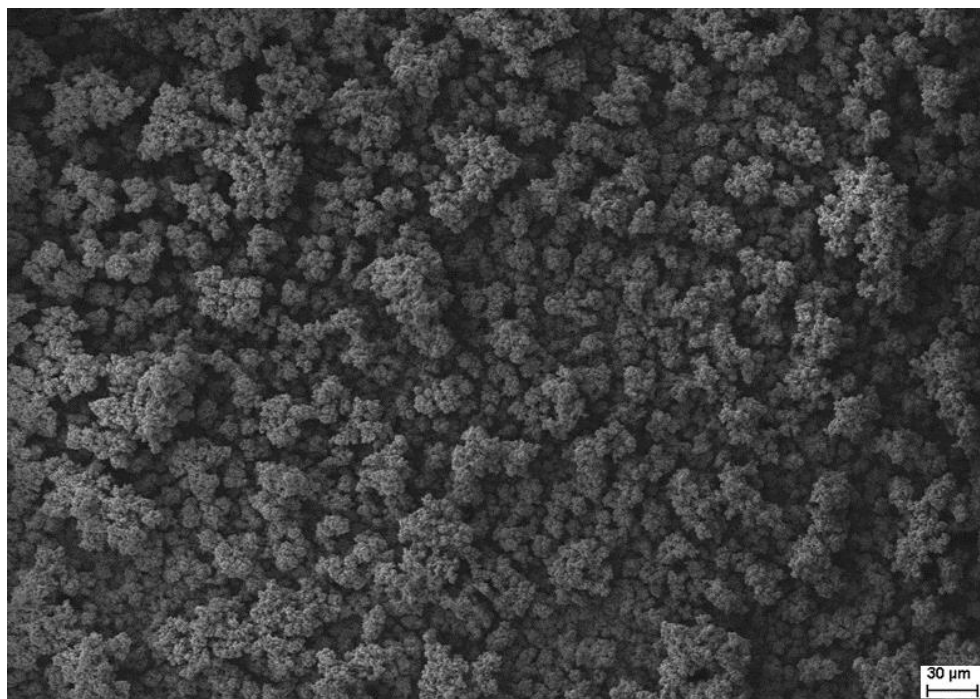
Obr. 14: Snímek nepokryté oblasti vzorku v pozici 3 na Obr. 9a, zvětšení 500×



Obr. 15: Detailní snímek nepokryté oblasti vzorku v pozici 3 na Obr. 9a, zvětšení 2000×

Morfologie povlaků vystavených prostředím obsahujících HK5 (bez ohledu na koncentraci) byla stejná. Jako příklad byl vybrán snímek korozních produktů na vzorku oceli vystavenému $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK5. Morfologie korozních produktů je uvedena na Obr. 16 a shoduje se s tou, která byla pozorována už na oceli v 0,1 M NaCl. Prvkové složení uvedené v Tab. 11 odhalilo,

že atomový poměr O/Fe je 2,2, což opět odpovídá γ -FeOOH (lepidokrokitu), případně α -FeOOH (goethitu).



Obr. 16: Snímek korozních produktů vzorku vystaveného roztoku, který obsahoval $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK5, analýza EDS proběhla na celé ploše snímku, zvětšení $500\times$

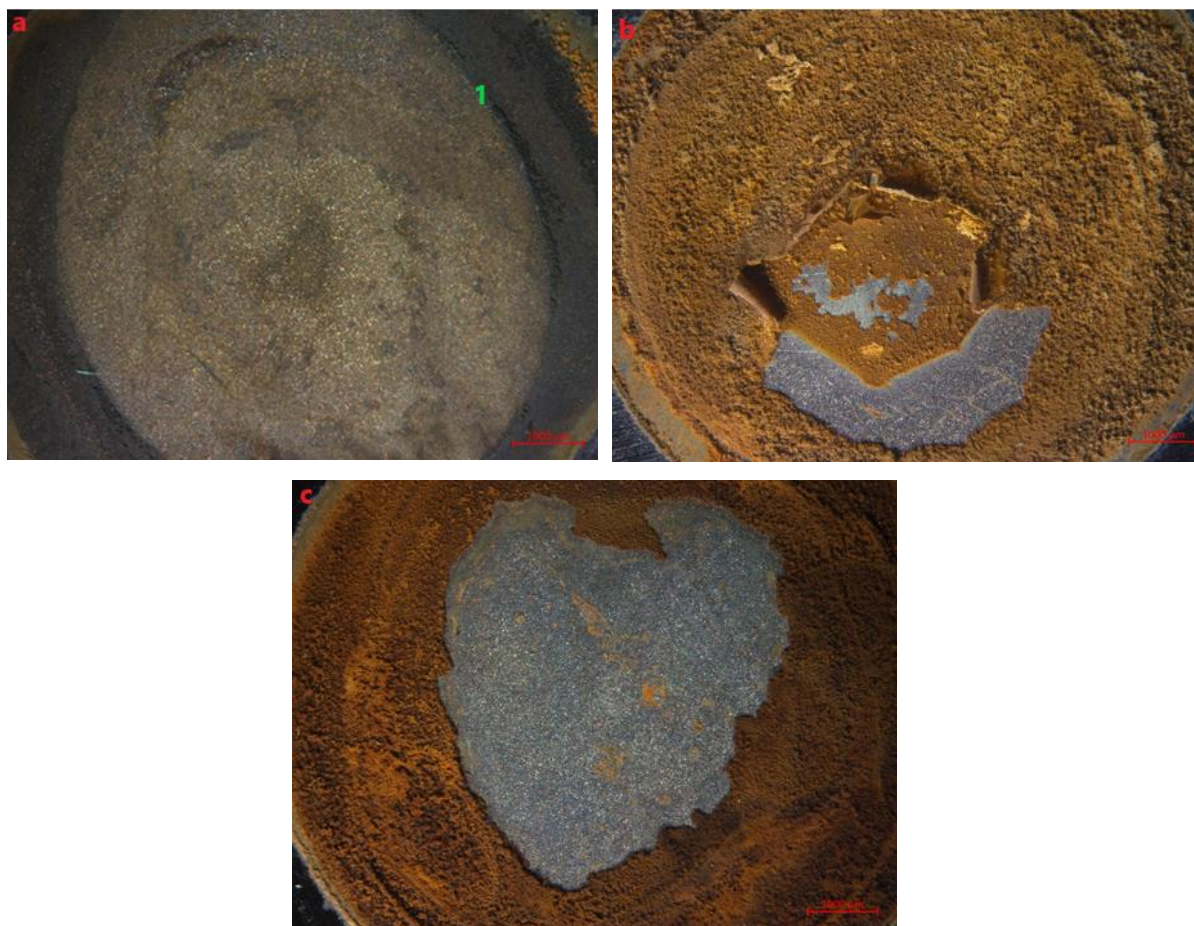
Tab. 11: EDS analýza vyznačených oblastí z Obr. 16

Prvek	w [%]	At. poměr [%]
C	15,04	29,16
O	32,53	48,00
Fe	51,50	22,14
Cl	0,93	0,70

7.5.1.2 Vzorky vystavené roztokům o počátečním pH 7

Povrchy ocelí po ukončení ponorových zkoušek při pH 7 jsou na Obr. 17. Korodovaná ocel v 0,1 M NaCl měla černý až tmavě hnědý povrch, přičemž zřetelně černá oblast s větší vrstvou korozních produktů se nacházela na okraji (oblast styku vzorku a těsnění). Následné analýzy ukázaly, že tento produkt lze připsat výskytu magnetitu. Střed plochy měl světle hnědý odstín, což by mohlo signalizovat počínající tvorbu jiných korozních produktů jako např. lepidokrokitu, které byly světle hnědé. Povrch oceli po korozi v přítomnosti HK (10 a $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) byl kompletně potažený světle až tmavě hnědým povlakem, který se vyznačoval velmi špatnou adhezí k povrchu oceli (podobně jako v případě vzorků při pH 5). Povrch povlaku byl tvořený zřetelně viditelnými shluky jemných krystalků, které netvořily hustou vrstvu (viz Obr. 17). To naznačuje špatnou korozní odolnost v důsledku snadného

proniknutí korozního prostředí k povrchu oceli. Spektrometrické analýzy korozních produktů ukázaly, že povlak byl tvořený lepidokrokitem a stabilnějším goethitem, viz níže. Viditelný povrch oceli na Obr. 17b–c byl odhalený odloupenutím povlaku, jak bylo popsáno výše. Povrch oceli pod povlakem se vyznačoval hladkým povrchem bez zvláštních nerovností, které by byly způsobené korozi.



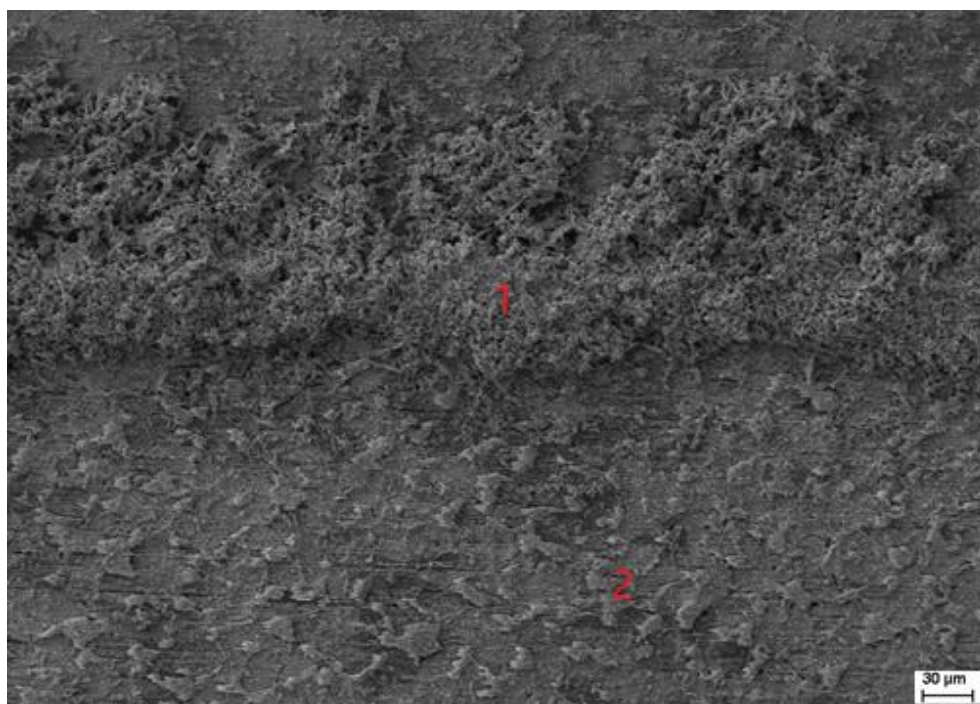
Obr. 17: Snímky vzorků oceli pro ponorové testy při počátečním pH 7, (a) 0,1 M NaCl, (b) $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK7 a (c) $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK7. Na snímcích b a c je odhalena plocha oceli, což bylo způsobeno odloupenutím povlaku po vyjmutí vzorku z korozního prostředí.

S vyznačenou pozicí SEM-EDS analýzy

Následně byly vzorky opět foceny pomocí SEM z důvodu odhalení bližší struktury korozních produktů a následně byla provedena SEM-EDS analýza za účelem určení složení korozních produktů.

Ze snímku (Obr. 18) je patrné, že oblast 1 je vrstva korozních produktů oceli s morfologií velmi podobnou jako v případě vzorku vystavenému 0,1 M NaCl s počátečním pH 5. Složením, dle atomového poměru $\text{O}/\text{Fe} = 1,5$, odpovídají korozní produkty nejspíše Fe_2O_3 (hematitu), avšak s ohledem na XRD analýzy je složení korozních produktů připsáno magnetitu (Fe_3O_4).

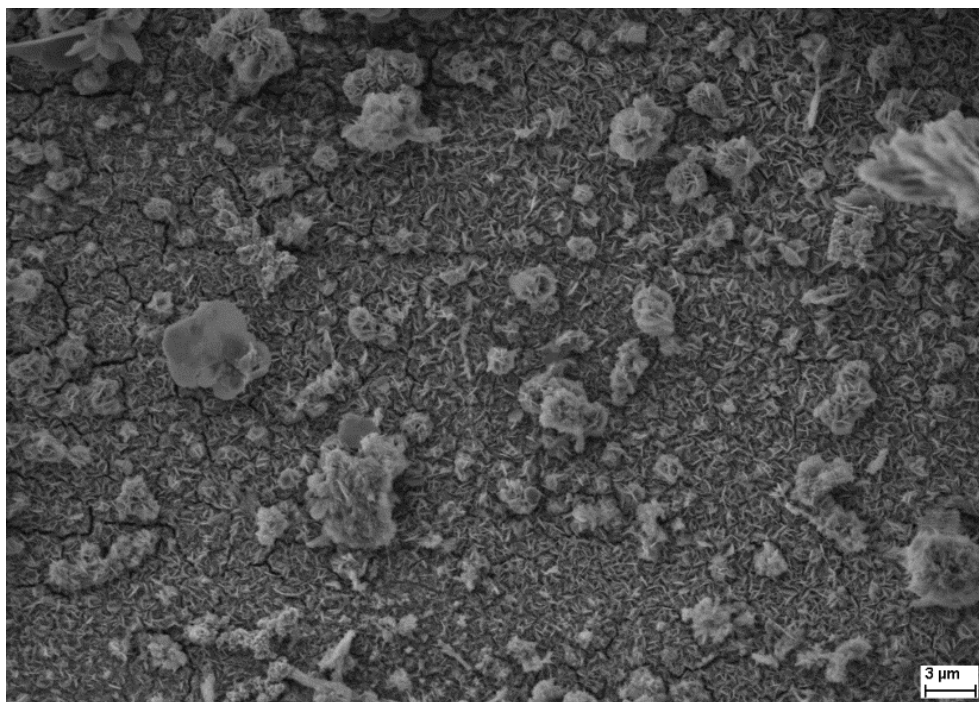
Zatímco oblast 2 byla primárně charakterizována odhalenou mikrostrukturou oceli, neboť jsou zřetelně viditelná zrna perlitu a přednostně korodovaná zrna feritu. V této oblasti bylo možné také pozorovat jemné krystalky (Obr. 19), které svým tvarem odpovídaly lepidokrokitu, případně goethitu, jak bylo již pozorováno na Obr. 11. Jejich výskyt může být vysvětlen nahnědlým odstínem středu plochy, jak bylo dříve popsáno při makroskopické analýze.



Obr. 18: Snímek korozních produktů vzorku vystavenému 0,1 M roztoku NaCl s vyznačenými oblastmi analýzy EDS, zvětšení 500×

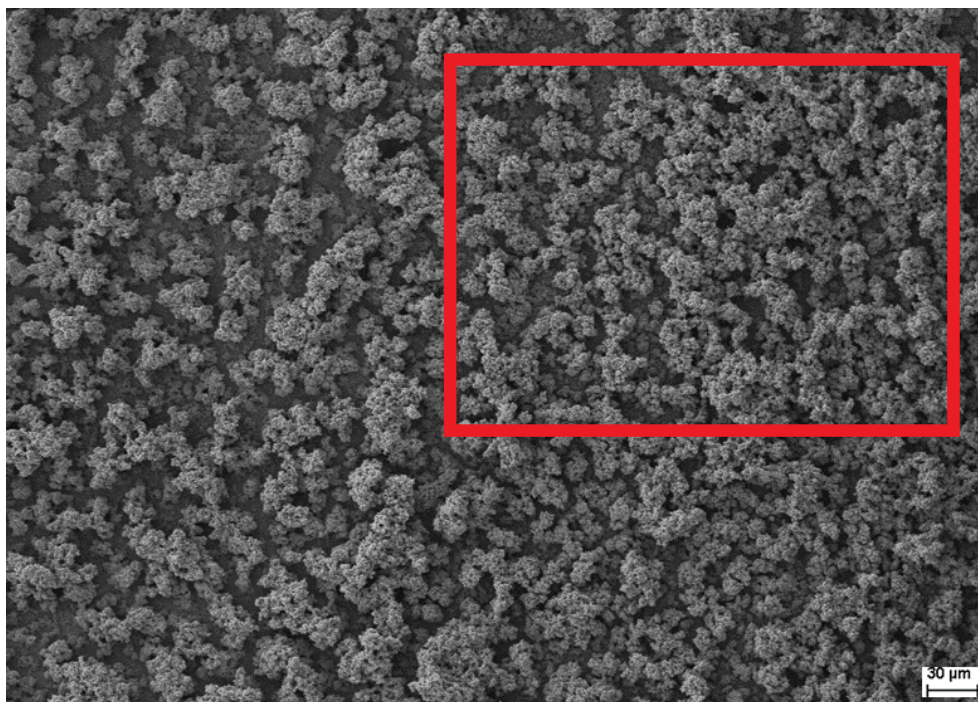
Tab. 12: EDS analýza vyznačených oblastí z Obr. 18

Prvek	Oblast 1		Oblast 2	
	w [%]	At. poměr [%]	w [%]	At. poměr [%]
C	-	-	8,99	24,33
O	29,99	59,79	11,58	24,33
Fe	70,01	40,21	79,43	51,34



Obr. 19: Detailní snímek korozních produktů (pozice 1 na Obr. 17a) , zvětšení 5000×

V případě povrchu oceli korodovaného v prostředí obohaceném o HK7 byly opět pozorovány jemné krystalky, které byly připsány lepidokrokitu a v menší míře goethitu. Ilustrativní snímek je uveden na Obr. 20 a je pro koncentraci $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK7. Atomový poměr O/Fe byl roven 2, což tedy potvrzuje přítomnosti FeOOH (lepidokrokitu a/nebo goethitu). Jak je dále patrné z Tab. 13, tak se mezi detekovanými prvky nacházely i sodík a chlor, což mohly být pozůstatky z korozního média, které se uchovaly v pórech mezi korozními produkty. Vysoké zastoupení uhlíku by mohla naznačovat adsorpci HK7, avšak to není možné spolehlivě doložit na základě prvkové analýzy, neboť vysoké zastoupení uhlíku bylo také detekováno na povrchu oceli v prostředí 0,1 M NaCl (viz Tab. 12), kde přítomnost huminové kyseliny nelze uvažovat. Výskyt uhlíku může souviset s vnější depozicí uhlíkatých látek během skladování nebo manipulace vzorků.



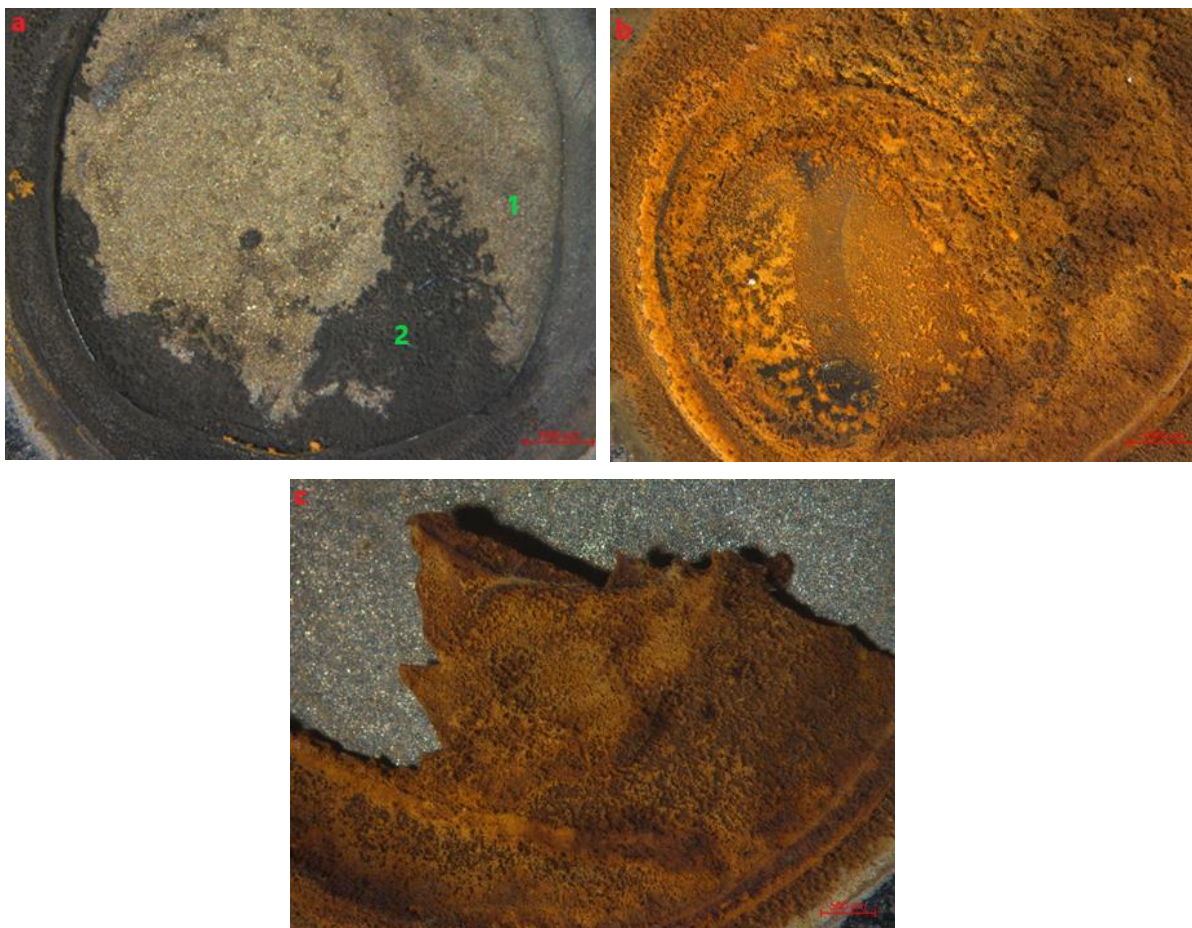
Obr. 20: Snímek korozních produktů vzorku vystavenému roztoku, který obsahoval $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK s vyznačenou oblastí analýzy EDS, zvětšení $500\times$

Tab. 13: EDS analýza vyznačených oblastí z Obr. 20

Prvek	w [%]	At. poměr [%]
C	12,16	24,66
O	30,93	47,73
Fe	51,69	23,19
Cl	3,12	2,25
Na	2,10	2,17

7.5.1.3 Vzorky vystavené roztokům o počátečním pH 9

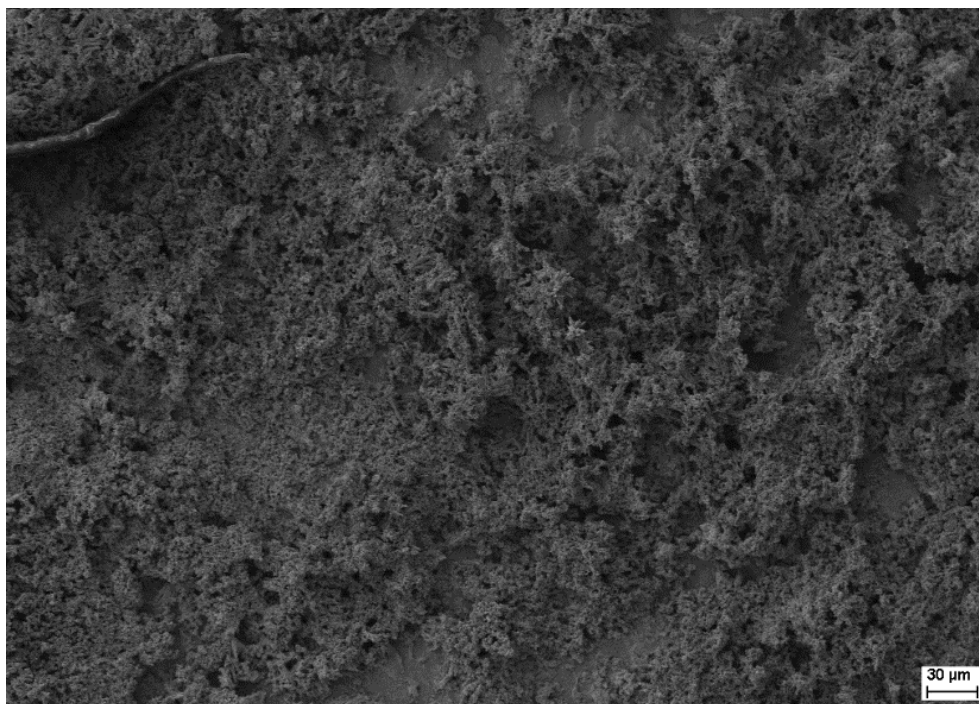
Snímky korozních produktů na povrchu oceli pro vzorky vystavené roztokům při pH 9 jsou uvedeny na Obr. 21. Povrch ocelí po ponorových testech je velmi podobný s povrchy u roztoků s počátečním pH 5. Pro 0,1 M NaCl je povrch opět tmavě hnědý a po okrajích černý. Na okrajích (černá oblast) byla vrstva širší. Pomocí analýz, které byly následně provedeny bylo určeno, že se jedná o magnetit. Po přidání HK (10 a $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) byl povrch oceli oranžový a světle až tmavě hnědý. Podobně jako v předešlých případech, byly korozní produkty málo adhezivní vůči povrchu oceli. Po vyjmutí vzorku a následném oplachu a sušení, se opět část korozních produktů sloupala. Povrch povlaků zde byl opět tvořen zřetelně viditelnými shluky jemných krystalků, které způsobily proniknutí korozního prostředí k povrchu oceli, a tím zhoršení korozní odolnosti. Spektrometrické analýzy korozních produktů prokázaly, že povlak byl tvořen lepidokrokitem a v menším množství stabilnějším goethitem.



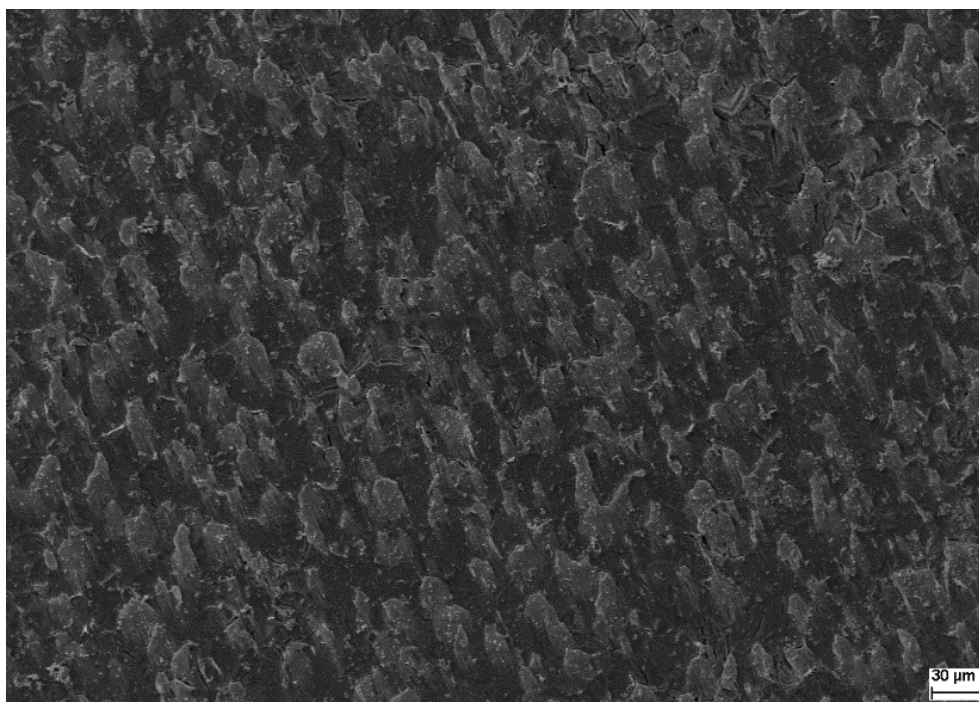
Obr. 21: Snímky vzorků oceli pro ponorové testy při počátečním pH 9, (a) 0,1 M NaCl, (b) $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK9 a (c) $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK9 s vyznačenými pozicemi SEM-EDS analýzy

Následně byly vzorky foceny pomocí SEM z důvodu odhalení bližší struktury korozních produktů a následně byla provedena SEM-EDS analýza za účelem určení složení korozních produktů.

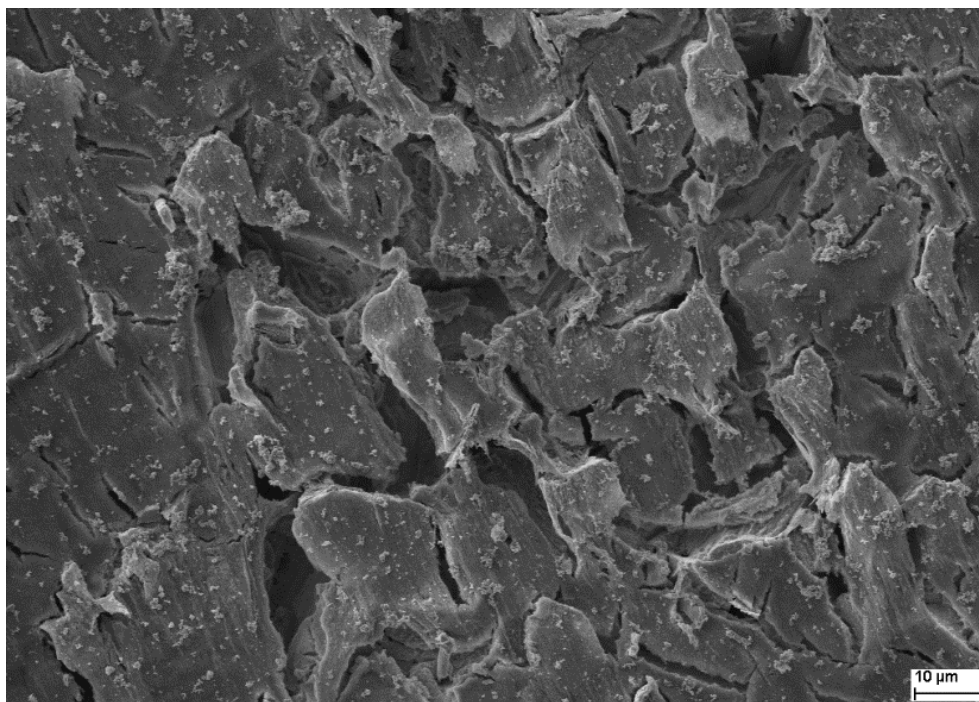
Povrch oceli vystavený 0,1 M NaCl při pH 9 měl velmi podobnou morfologii a složení (viz Obr. 22) jako v případě pH 7. Pozice 1 na Obr. 21a odhalila mikrostrukturu oceli, přičemž bylo možné místy pozorovat degradaci po hranicích zrn feritu (viz detailní snímek Obr. 24). Dále pak bylo možné pozorovat povrch pokrytý útvary tvořenými shluky kulovitých částic, které byly vidět také v pozici 2 jako dominující krystaly, viz Obr. 23.



Obr. 22: Morfologie korozních produktů u vzorku vystavenému 0,1 M NaCl, zvětšení 500×

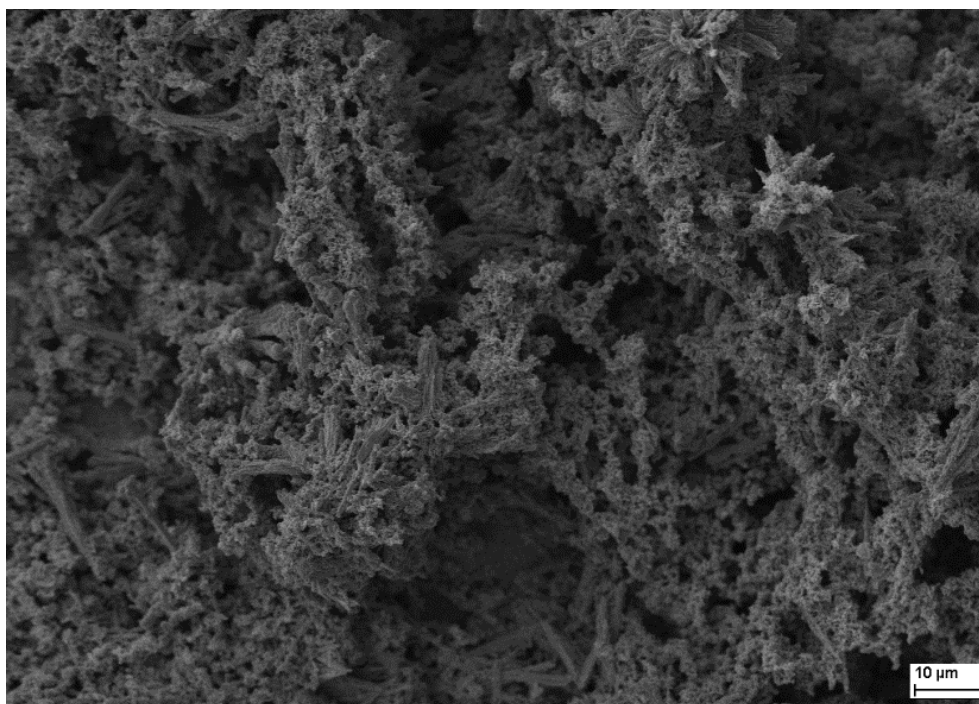


Obr. 23: Snímek povrchu oceli v pozici 1 na Obr. 21a, zvětšení 500×

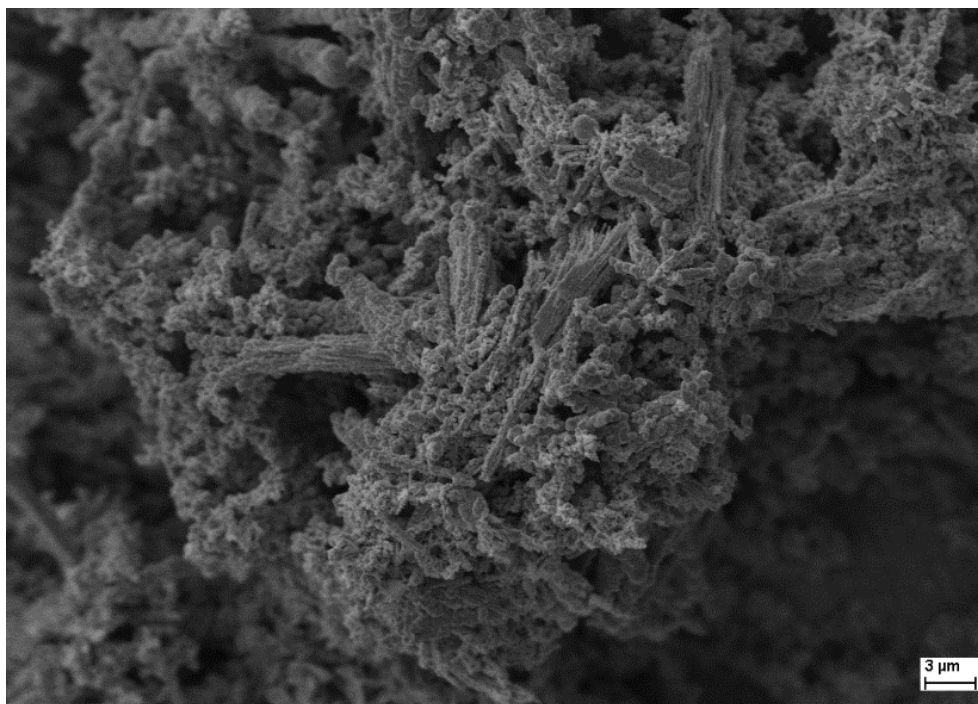


Obr. 24: Detailní snímek povrchu vzorku oceli v pozici 1 na Obr. 21a, zvětšení 2000×

Pozice 2 byla tvořena krystalky (viz Obr. 25), které jak vyplývá z Tab. 14 měly atomový poměr O/Fe roven 1,5. Opět tedy s ohledem na XRD analýzu, jsou tyto krystalky připsány magnetitu. Jak ukazuje také detailní snímek, krystaly byly opět podobné těm, které byly pozorované již na povrchu oceli po korozi v 0,1 M NaCl při pH 5.



Obr. 25: Snímek korozních produktů v pozici 2 na Obr. 21a, zvětšení 2000×



Obr. 26: Detailní snímek korozních produktů magnetitu v pozici 2 na Obr. 21a, zvětšení 5000×

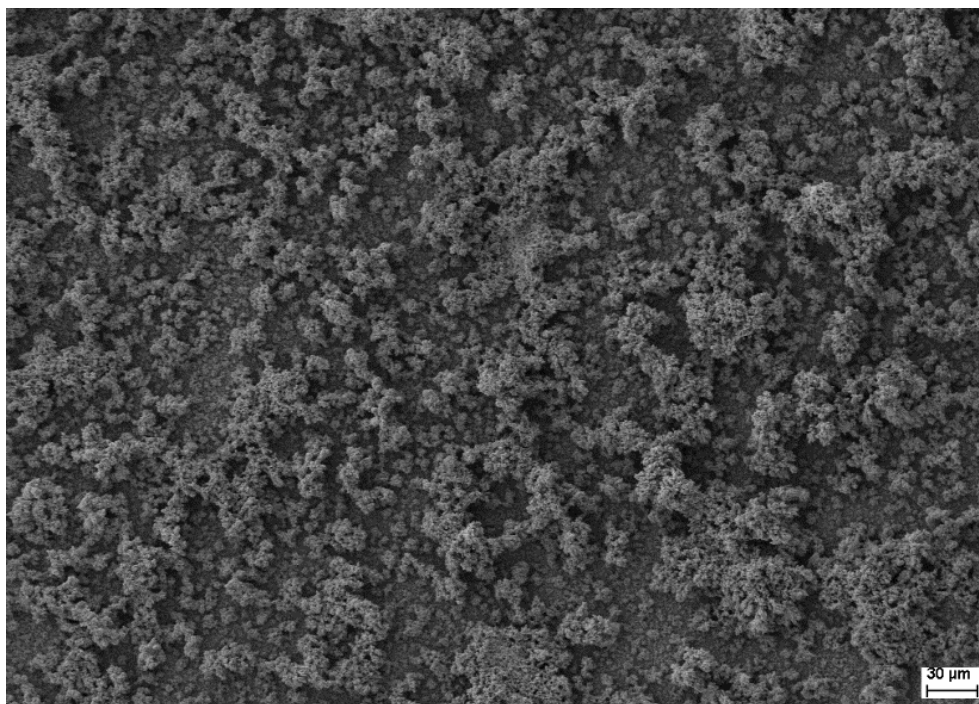
Tab. 14: EDS analýza pozice 2 na Obr. 21a

Prvek	w [%]	At. poměr [%]
C	2,34	5,72
O	28,82	55,74
Fe	68,24	37,97
Cl	0,60	0,57

Morfologie povrchu oceli v přítomnosti HK9 byla shodná bez ohledu na koncentraci s předešlými případy (HK5 a HK7). Na Obr. 27 je vidět povrch oceli po korozi v prostředí obsahujícím $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ HK9. Složení oblasti z tohoto snímku je uvedeno v Tab. 15. Atomový poměr O/Fe je v tomto případě roven 2,11, což opět odpovídá chemickému složení korozních produktů FeOOH (lepidokrokitu, případně goethitu).

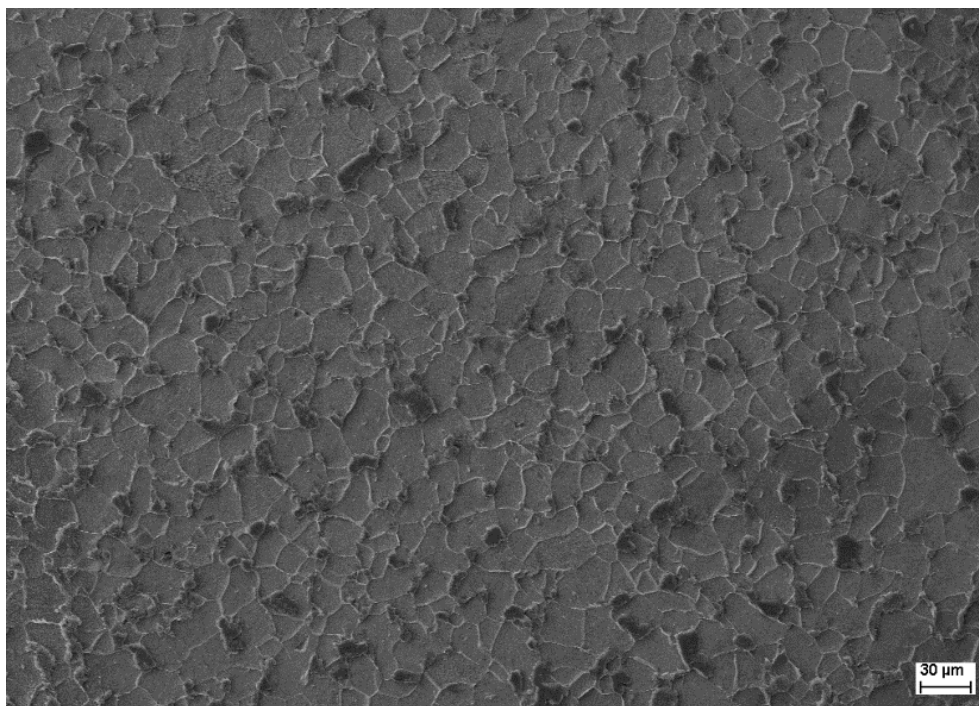
Tab. 15: EDS analýza oblasti na Obr. 27

Prvek	w [%]	At. poměr [%]
C	12,20	24,92
O	32,89	50,58
Si	0,36	0,30
Fe	54,19	23,93
Cl	0,36	0,27

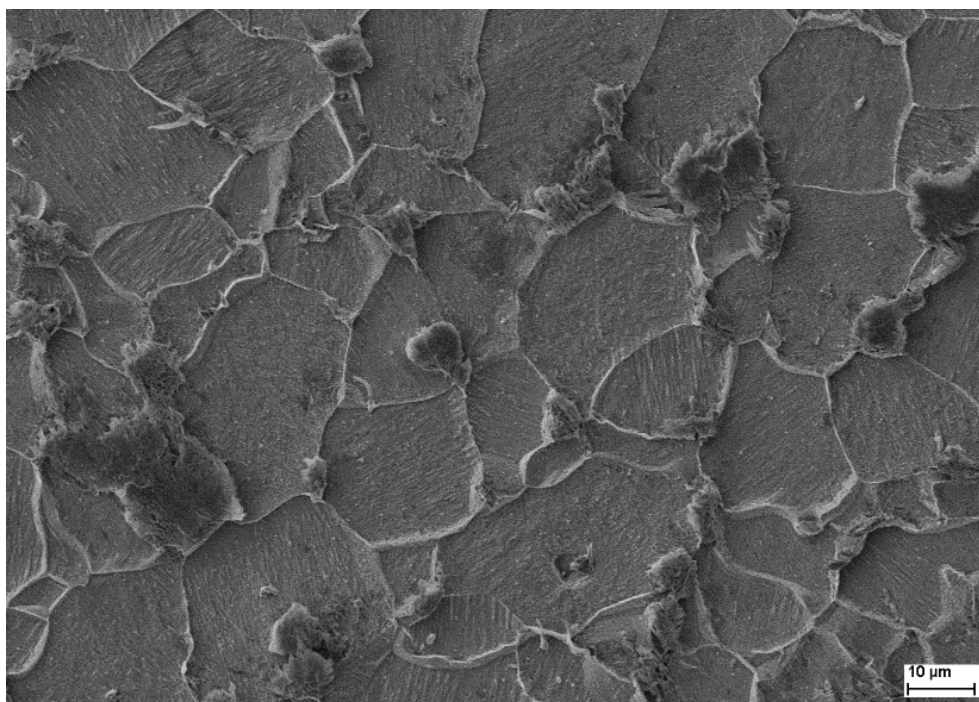


Obr. 27: Snímek povrchu oceli po korozi v přítomnosti HK9 o koncentraci $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$,
zvětšení $500\times$

Povrchová analýza byla rovněž provedena v oblasti, která se odkryla odstraněním povlaku. Byla zřetelně pozorována mikrostruktura oceli (viz Obr. 28) tvořená přednostně korodovanými zrnny feritu a korozi mírněji napadanými zrnny perlitu. Při detailnější analýze (Obr. 29) bylo možné pozorovat, že koroze v rámci feritických zrn neprobíhala rovnoměrně po celém zrně, ale po určitých rovinách. Došlo k odhalení skluzových pásů, které indikují deformaci materiálu z výroby.

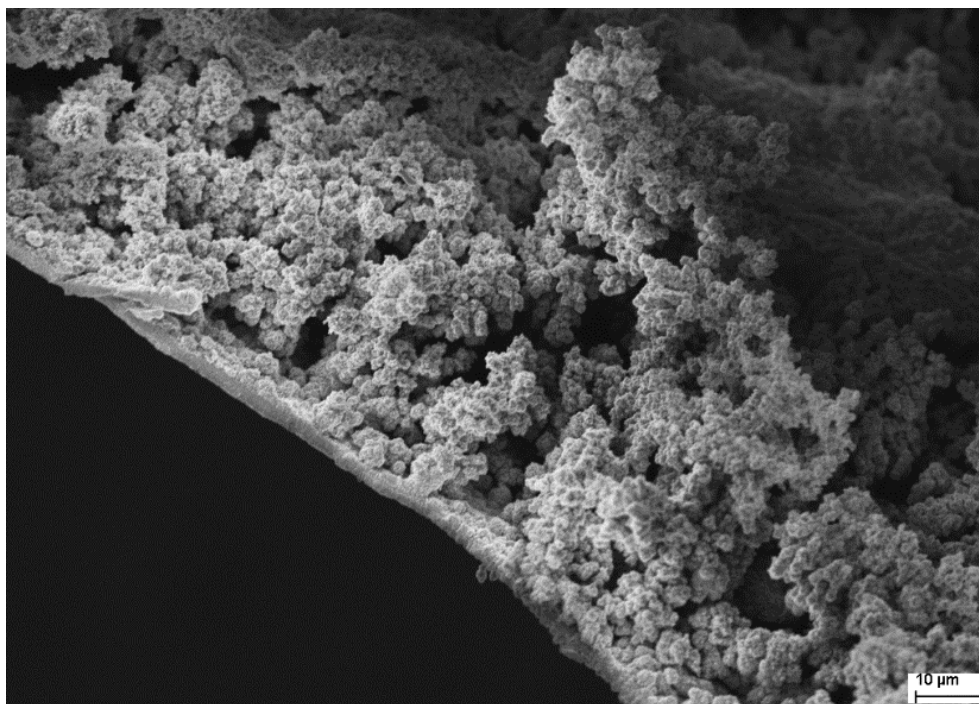


Obr. 28: Snímek oblasti odkryté po odstranění korozního povlaku, zvětšení 500×



Obr. 29: Detailní snímek odkryté oblasti s viditelnými skluzovými rovinami, zvětšení 2000×

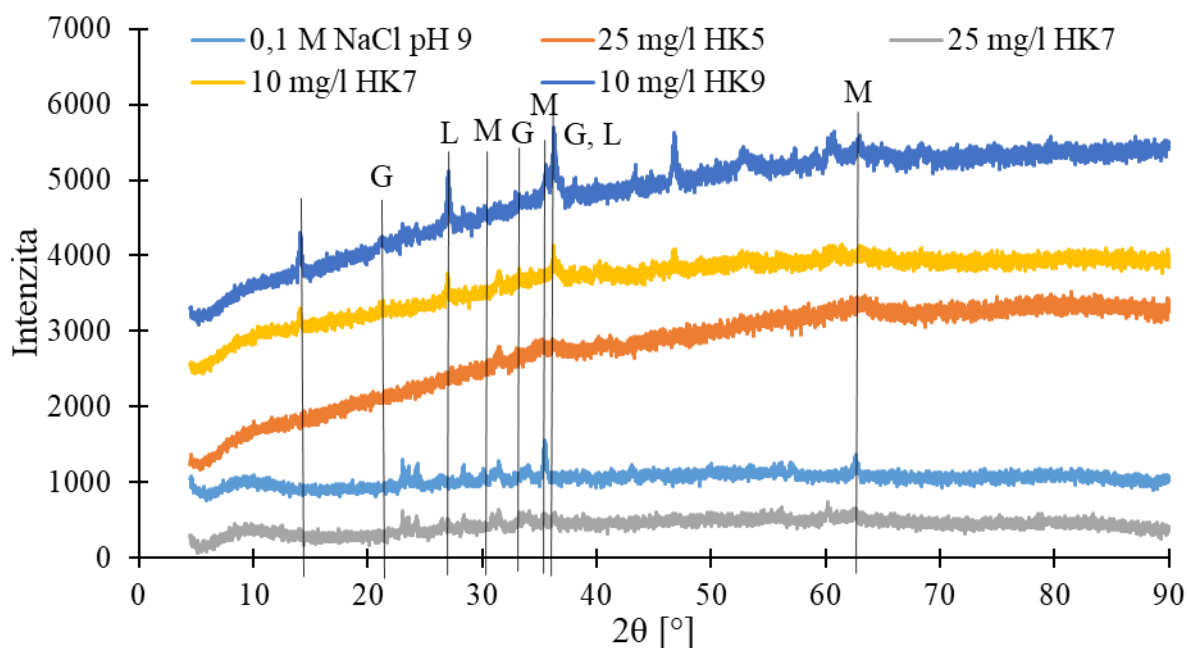
Na Obr. 30 je viditelné jemné uspořádání částic na kompaktní vrstvě tvořené lepidokrokitem a/nebo goethitem. Toto uspořádání naznačuje pórovitost a slabou soudržnost povlaku korozních produktů s ocelí.



Obr. 30: Snímek korozních produktů a jejich zřetelně jemná krystalická struktura, zvětšení 2000×

7.5.2 XRD analýza korozních produktů

Metodou XRD byla provedena analýza korozních produktů v jednotlivých prostředích po ukončení ponorových zkoušek. Obdržené výsledky jsou shrnuty v grafu na Obr. 31. Z grafu vyplývá, že pH nemělo vliv na chemické složení korozních produktů. V případě roztoků 0,1 M NaCl byl vždy přítomen dominantně magnetit Fe_3O_4 ($2\theta = 30,3^\circ$, $35,5^\circ$ a $62,7^\circ$, což koresponduje s literaturou [53]), který byl vizuálně pozorovaný jako černý povlak na povrchu oceli, viz výše. Přítomnost huminové kyseliny měla vliv na chemické složení vzniklých korozních produktů oceli, neboť primárně vznikal lepidokrokit $\gamma\text{-FeOOH}$ ($2\theta = 14,2^\circ$, $27,1^\circ$ a $36,5^\circ$, což koresponduje s literaturou [53]), který mohl přecházet na stabilnější goethit $\alpha\text{-FeOOH}$ ($2\theta = 21,2^\circ$, $33,2^\circ$ a $36,6^\circ$, což koresponduje s literaturou [54]). Goethit byl pozorovaný pouze u vzorků obsahujících huminovou kyselinu. Minoritně byl ve vzorcích po vystavení huminové kyselině zjištěn i magnetit. Koncentrační efekt huminových kyselin se neprojevil na morfologii ani na chemickém složení korozních produktů.



Obr. 31: XRD spektra korozních produktů pro vybrané vzorky, kde G značí goethit, L značí lepidokrokit a M značí magnetit

7.5.3 Analýza korozního prostředí

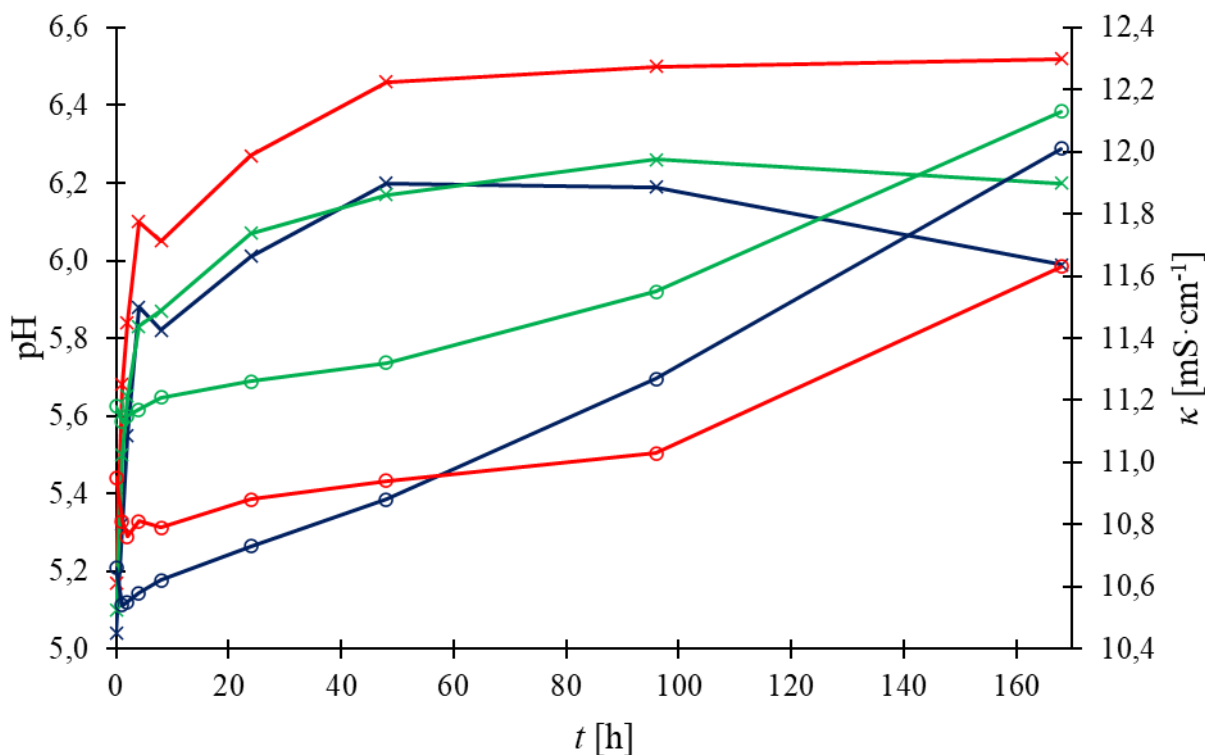
Analýza korozního prostředí byla provedena v určitých časových intervalech pomocí PSD, ICP-OES a průběžným měřením pH a konduktivity.

7.5.3.1 Korozní roztoky s počátečním pH 5

Ve vybraných časových intervalech byl sledován vývoj pH a konduktivity použitých roztoků (viz Obr. 32). Hodnoty pH od počátku testů do 4 h prudce vzrostly k hodnotám okolo 6, následně do 48 h rostly pomaleji k hodnotám okolo 6,2–6,5. Poté byly hodnoty přibližně konstantní, pouze v případě roztoků 0,1 M NaCl a 25 mg·dm⁻³ došlo mezi 96 h a 168 h k mírnému poklesu na pH 6 (0,1 M NaCl) a 6,2 (25 mg·dm⁻³). Na konci testu bylo nejvyšší pH pozorováno u roztoku 25 mg·dm⁻³, které činilo 6,5. Nejnižší pH vykazoval roztok 0,1 M NaCl, kde pH činilo 6. Převažující trend růstu pH, který byl zvláště markantní na počátku, může být vysvětlený spotřebou H⁺ iontů katodickou reakcí koroze. Variabilita pH mohla být způsobena mimo jiné okyselením roztoku rozpuštěním vzdušného CO₂.

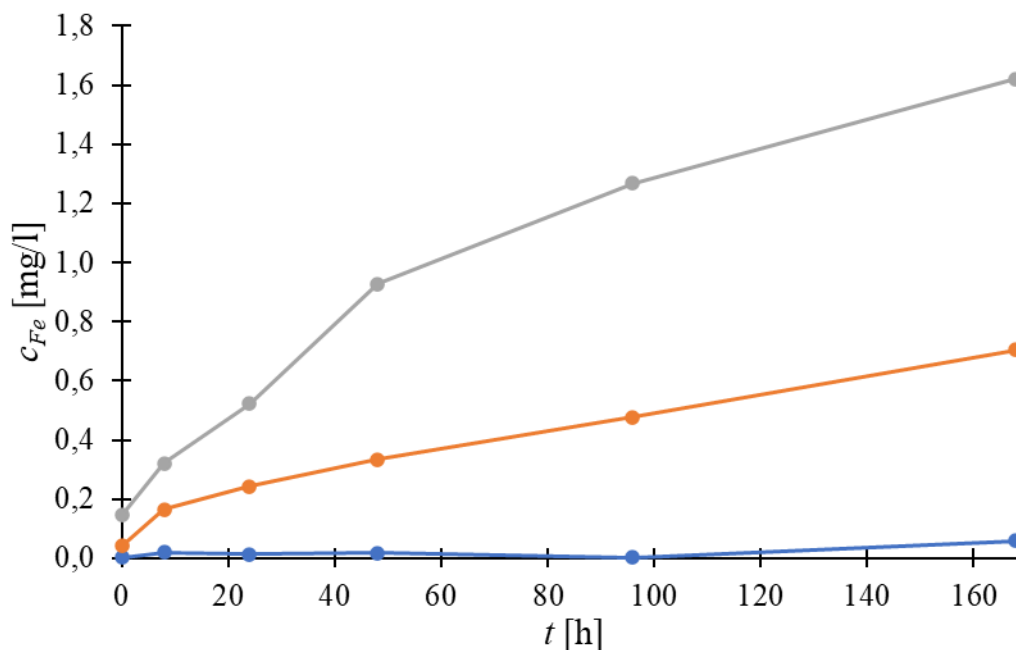
Konduktivita z počátku mírně klesala, ale po 4 h už pouze rostla. Tento krátkodobý pokles může souviset s počáteční dominantní spotřebou vodíkových kationtů. Růst konduktivity reflektoval množství rozpuštěného železa během koroze. Nejvyšší hodnotu konduktivity vykazoval roztok 25 mg·dm⁻³ a nejnižší hodnotu roztok 10 mg·dm⁻³. To koreluje s výsledky

potenciodynamických testů, kde roztok $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, neměl výrazný vliv na rychlost koroze oceli.



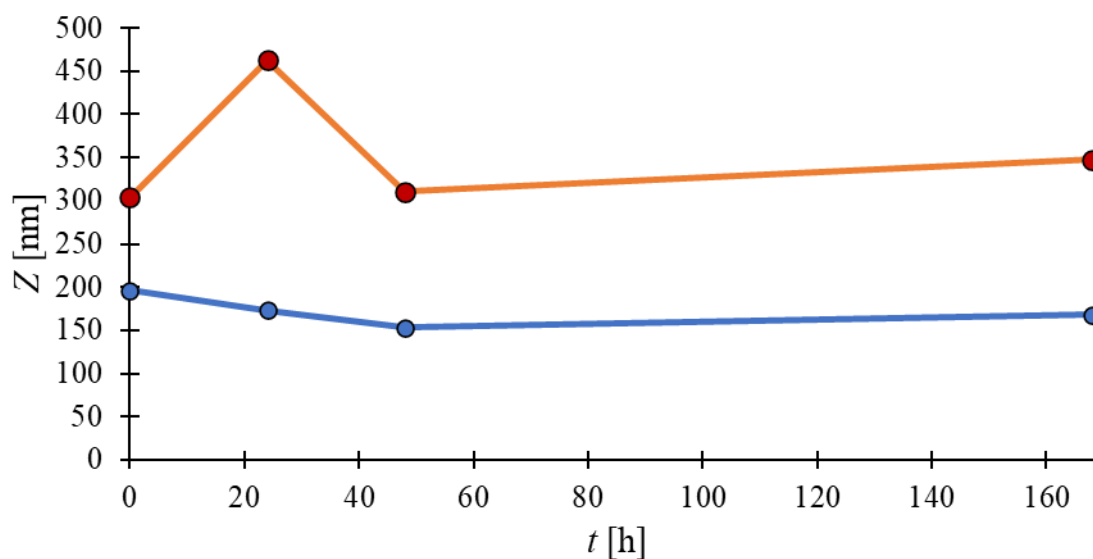
Obr. 32: Závislost pH a konduktivity na čase u ponorových testů při počátečním pH 5, kde křížky značí závislost pH a kolečka závislost vodivosti, modré křivky – 0,1 M NaCl, červené křivky – $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK5 a zelené křivky – $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK5

Byla sledována koncentrace uvolněného železa během ponorových testů. Tato závislost je uvedena na Obr. 33. Jak je ze závislosti patrné, tak v přítomnosti HK docházelo k uvolňování železa do roztoku ve větší míře než v případě 0,1 M NaCl. Po 168 h se v roztoku $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (šedá křivka) uvolnilo $1,621 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ železa a v případě roztoku $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (oranžová křivka) se uvolnilo $0,705 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Na počátku koroze docházelo u roztoku s vyšší koncentrací HK ke strmějšímu nárůstu koncentrace železa, což může indikovat korozní působení HK na ocel. Koncentrace rozpuštěného železa v 0,1 M NaCl (modrá křivka) byla maximálně do $0,06 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.



Obr. 33: Závislost koncentrace železa na čase pro roztoky o počátečním pH 5

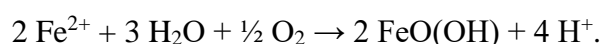
Na Obr. 34 je znázorněna závislost velikosti částic na čase koroze pro frakcionovanou HK5. Jak je ze závislosti zřejmé, tak u koncentrace HK5 $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ došlo k růstu částic během 24 h (z 304 nm na 463 nm). Následně pak (48 h) došlo k opětovnému poklesu velikosti na téměř původní hodnotu (311 nm) a po 168 h se velikost částic jen nepatrně zvýšila na 348 nm. V případě koncentrace HK5 $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ byly hodnoty již od počátku nižší. Původní velikost částic byla 197 nm a po 168 h klesla až k hodnotě 168 nm. Srovnáním hodnot velikosti částic před zahájením koroze a po jejím ukončení lze konstatovat, že korozní proces neměl zásadní dopad na velikost HK5, neboť průměrná velikost částic se prakticky nezměnila.



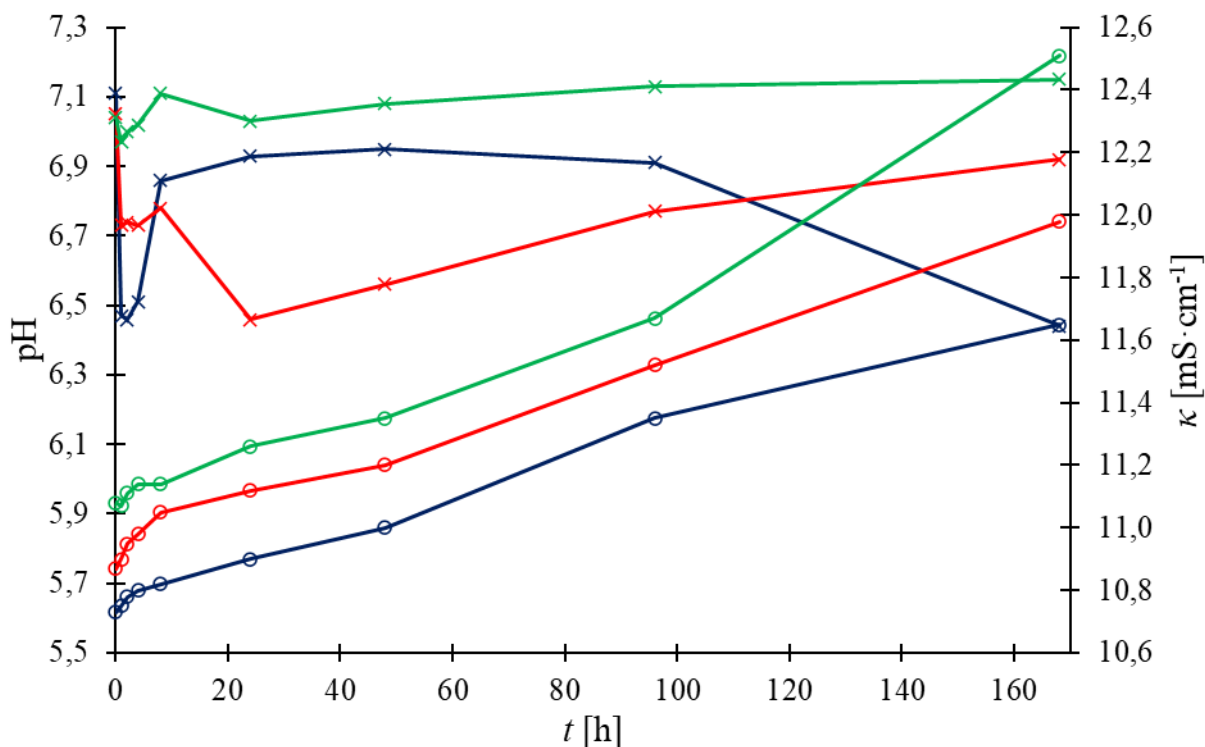
Obr. 34: Závislost průměrné velikosti částic (Z) na čase pro roztoky obsahující HK5, kde oranžová křivka $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK5 a modrá $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK5

7.5.3.2 Korozní roztoky o počátečním pH 7

Během koroze byl sledovaný vývoj pH a konduktivity, který je graficky vyneseny v závislosti na čase na Obr. 35. Hodnoty pH zpočátku mírně klesly pod hodnotu 7, přičemž nejvýraznější pokles až k hodnotě pH 6,5 byl pozorovaný pro 0,1 M NaCl a nejmenší snížení bylo v případě roztoku obsahujícího $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK. Pokles pH na počátku koroze může být vysvětlený reakcí (11), která popisuje vznik FeOOH, viz rovnice:

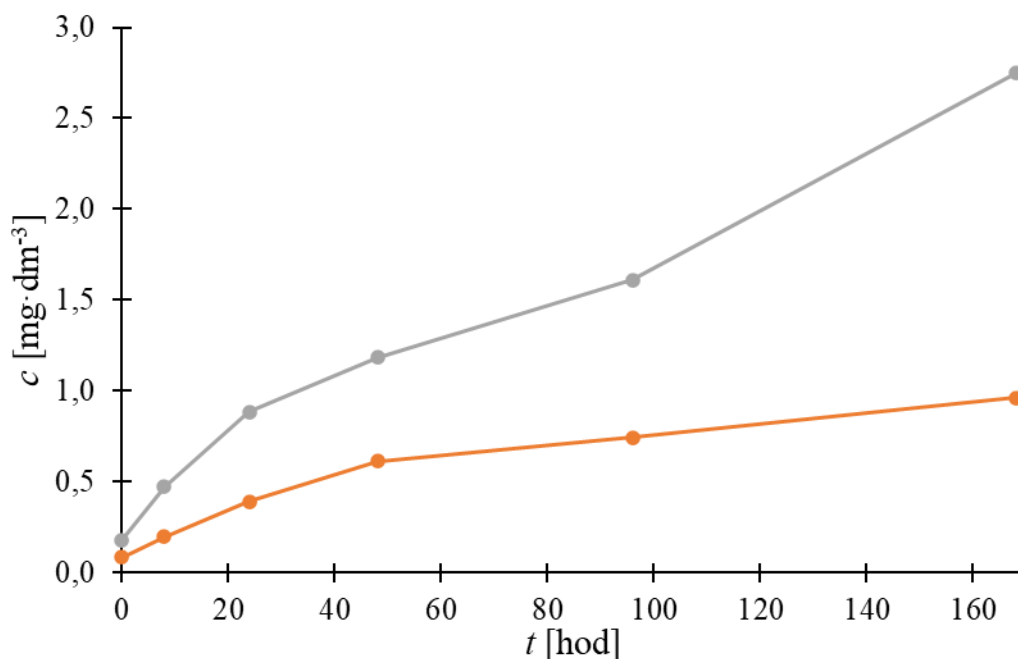


Výskyt lepidokrokritu mezi korozními produkty byl prokázán, a koroze (dle závislosti množství železa v čase, viz Obr. 36) do 24 h probíhala nejrychleji. Menší pokles v přítomnosti HK může být připsán pufracním účinkům HK. Na poklesu pH v případě 0,1 M NaCl se mohl zčásti také podílet rozpuštěný CO_2 . Po 8 h od koroze byl pozorovaný nárůst pH pro všechna korozní prostředí. Závislost konduktivity ukazuje, že nárůst byl nejrychlejší do 8 h a poté hodnoty rostly s téměř neměnnou směrnici. Tento růst konduktivity může indikovat míru rozpouštění Fe iontů. Porovnáním konduktivit se ukazuje, že nevyšší hodnoty byly pro roztok obsahující $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK a nejnižší pro 0,1 M NaCl. To je v souladu s pozorováním z potenciodynamické polarizace, že HK při pH 7 zhoršuje korozi nízkouhlíkové oceli.



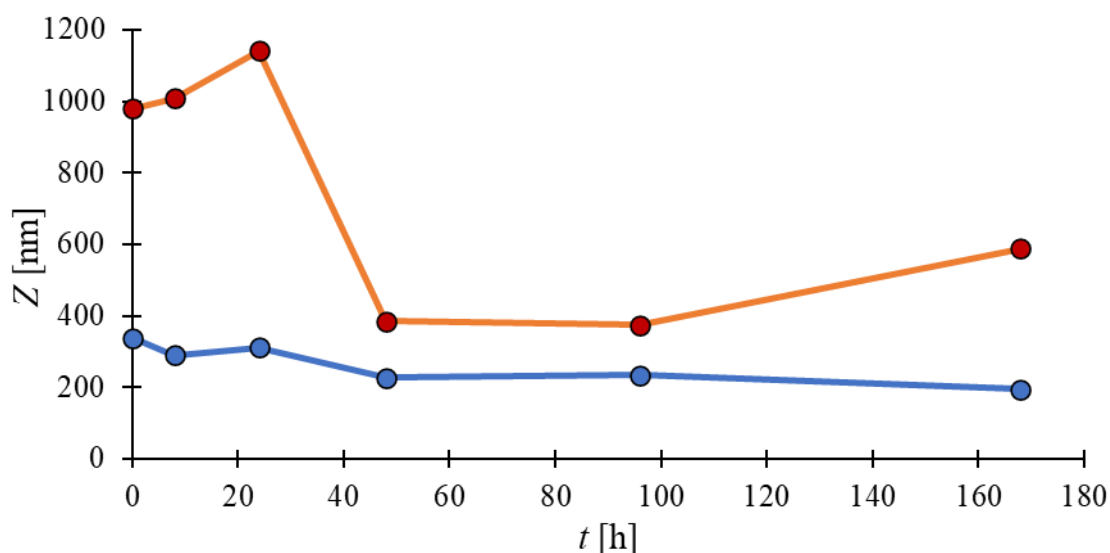
Obr. 35: Závislost pH a konduktivity na čase u ponorových testů při počátečním pH 7, kde křížky značí závislost pH a kolečka závislost vodivosti, modré křivky – 0,1 M NaCl, červené křivky – 10 mg·dm⁻³ HK7 a zelené křivky – 25 mg·dm⁻³ HK7

Na Obr. 36 je zobrazena koncentrace uvolněného železa během koroze. Po týdnu od koroze se rozpustilo 2,747 mg·dm⁻³ železa v přítomnosti HK o koncentraci 25 mg·dm⁻³ (šedá křivka) a 0,961 mg·dm⁻³ v přítomnosti HK o koncentraci 10 mg·dm⁻³ (oranžová křivka). Závislost ukazuje, že železo se rozpouštělo nejrychleji na počátku expozice asi do 24 h pro 25 mg·dm⁻³ HK a do 48 h pro 10 mg·dm⁻³ HK. V 0,1 M NaCl se rozpustilo pouze okolo 0,009 mg·dm⁻³ Fe.



Obr. 36: Závislost koncentrace železa na čase pro roztoky o počátečním pH 7

Na Obr. 37 je uvedena závislost velikosti částic HK7 na čase koroze. V případě obou roztoků obsahujících HK, došlo k prudkému poklesu velikosti po 48 h. Tento skok v případě roztoku obsahujícího $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK byl z hodnoty 1142 nm na 385 nm a v případě roztoku HK o koncentraci $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ byl tento skok z hodnoty 311 nm na 226 nm. Pokles velikosti lze vysvětlit svinutím struktur HK v důsledku interakcí s Fe ionty, což mohlo způsobit zeslabení elektrostatických odpuzivých sil mezi stejně nabitými funkčními skupinami.



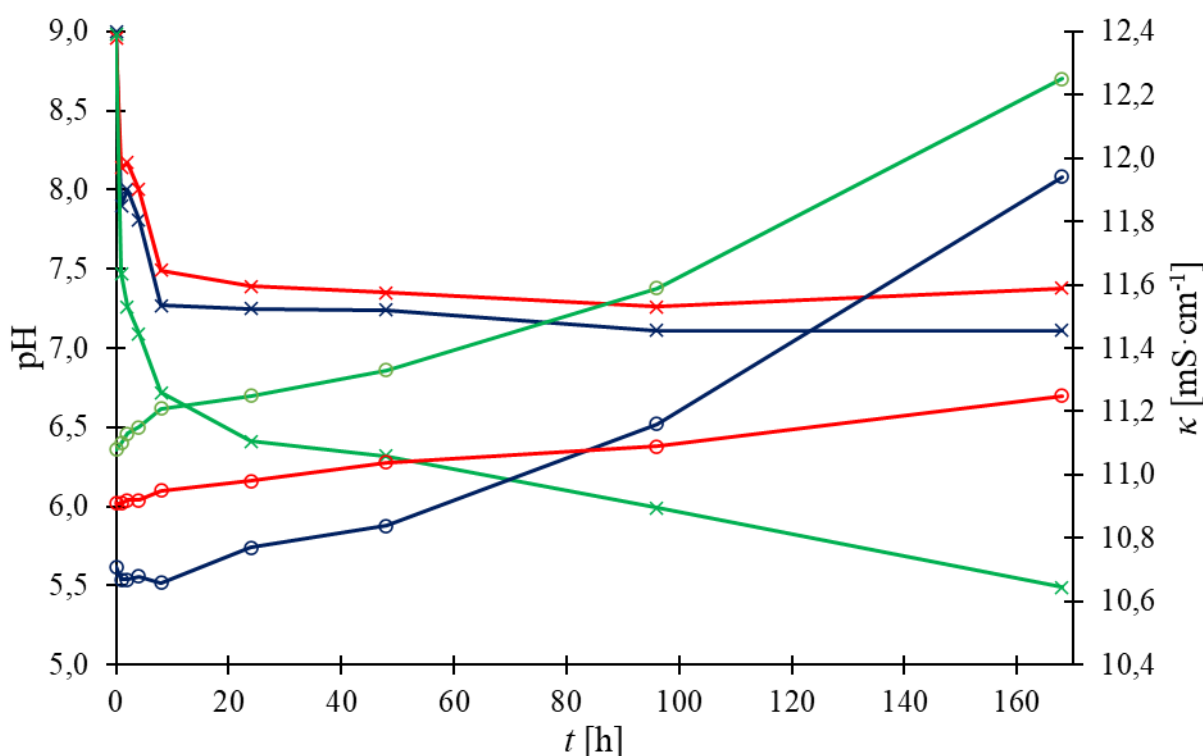
Obr. 37: Závislost průměrné velikosti částic na čase pro roztoky obsahující HK kyselinu při pH 7, kde oranžová křivka – $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK7 a modrá – $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK7

7.5.3.3 Korozní roztoky s počátečním pH 9

Opět byl během koroze pozorován vývoj pH a konduktivity, který je graficky vyneseno v závislosti na čase na Obr. 38. Hodnoty pH z počátku prudce klesly a v případě roztoků 0,1 M NaCl a 10 mg·dm⁻³ se po 8 h ustálily na zhruba konstantní hodnoty (cca 7,5). Pokles pH v tomto případě mohl být také způsobený přirozenou pasivací povrchu železa v alkalickém prostředí, kterou vyjadřuje rovnice (29) [48]:



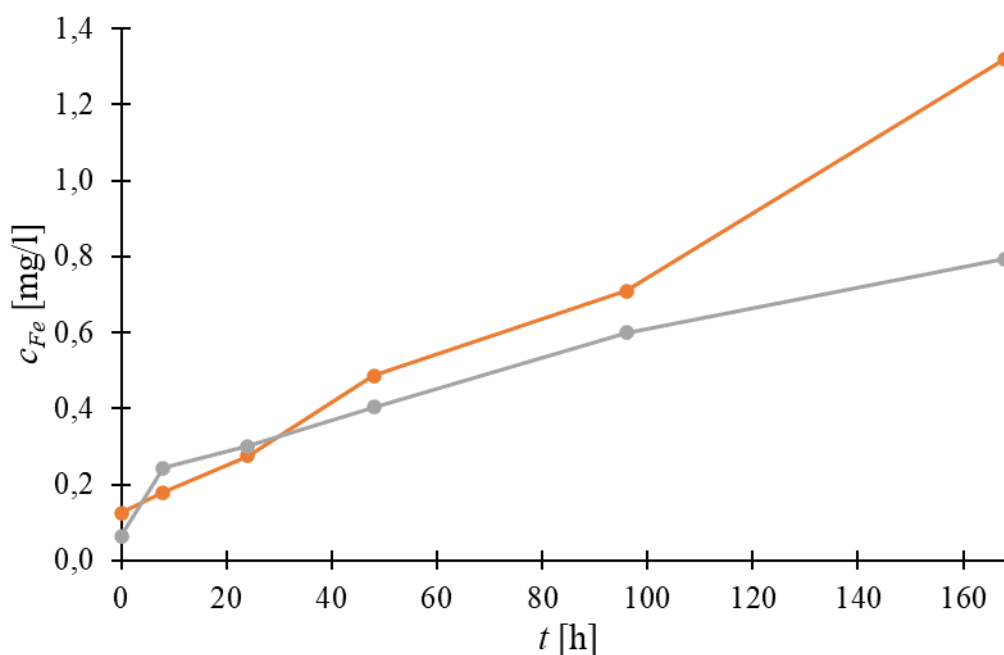
V případě roztoku 25 mg·dm⁻³ došlo po 8 h k mírnějšímu poklesu až na hodnotu pH 5,5. Snižování pH u roztoků obsahujících HK kyselinu mohlo být zapříčiněno náhradou železnatých iontů za ionty H⁺. V případě roztoku obsahujícího 0,1 M NaCl, mohlo k poklesu dojít z důvodu rozpuštěného CO₂. Závislost konduktivity zaznamenala nárůst u všech roztoků. Nejrychlejší nárůst byl v případě roztoků 0,1 M NaCl a 25 mg·dm⁻³ HK. V případě roztoku 10 mg·dm⁻³ HK byl růst pozvolný. Nejvyšší hodnota konduktivity byla naměřena u roztoku 25 mg·dm⁻³ HK (12,25) a nejnižší u roztoku 10 mg·dm⁻³ HK (11,25).



Obr. 38: Závislost pH a konduktivity na čase u ponorových testů pro počáteční pH 9, kde křížky značí závislost pH a kolečka závislost vodivosti, modré křivky – 0,1 M NaCl, červené křivky – 10 mg·dm⁻³ HK9 a zelené křivky – 25 mg·dm⁻³ HK9

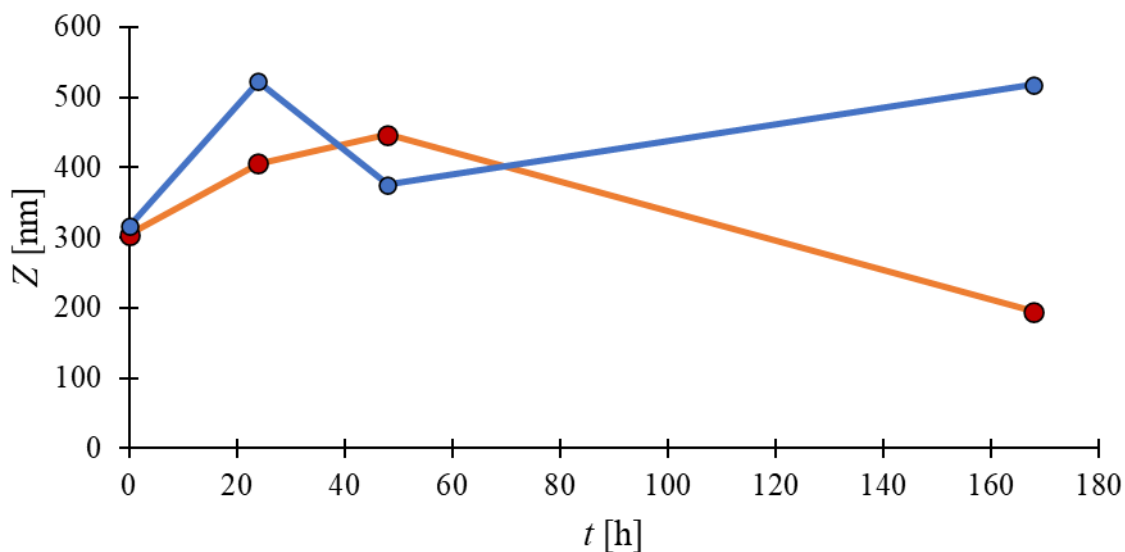
Na Obr. 39 je uvedena závislost koncentrace uvolněného železa na čase koroze. Jak je z grafu patrné, tak po 168 h korozního působení bylo rozpuštěno 0,793 mg·dm⁻³ železa

v přítomnosti $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (šedá křivka) HK9 a $1,320 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ železa v přítomnosti $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (oranžová křivka) HK9. V případě roztoku $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ došlo k prudkému vzrůstu do 8 h a poté byl růst koncentrace ustálený. Zatímco v případě roztoku $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ byla rychlost rozpouštění prakticky stejná po celou dobu koroze. U pH 9 byla vyšší koncentrace železa indikována na konci koroze u roztoku $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK9, což může naznačovat, že v zásaditém pH je koroze oceli pomalejší s rostoucí koncentrací HK. V případě roztoku $0,1 \text{ M NaCl}$ (modrá křivka) se hodnota koncentrace rozpuštěného železa pohybovala okolo hodnoty $0,004 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$.



Obr. 39: Závislost koncentrace železa na čase pro roztoky o počátečním pH 9

Závislost velikosti částic na čase koroze je uvedena na Obr. 40. Jak je ze závislosti patrné, tak v případě roztoku $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ docházelo k růstu velikosti částic až do 48 h (z 305 nm na 446 nm). Po 168 h došlo k prudkému poklesu na průměrnou hodnotu 194 nm. V případě roztoku $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ došlo po 8 h k prudkému nárůstu velikosti částic z 316 na 522 nm. Po 48 h však hodnota velikosti částic opět poklesla na hodnotu 376 nm. Po 168 h opět vzrostla hodnota průměrné velikosti částic na 518 nm. Avšak následně v případě roztoku $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ došlo k prudkému snížení velikosti částic, mohlo tedy dojít k zániku humátů a degradaci HK. V případě roztoku $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ byla hodnota po 168 h stále vyšší než původní a je možné tedy předpokládat, že část humátů, zůstala v roztoku.



Obr. 40: Závislost průměrné velikosti částic na čase pro roztoky obsahující HK9, kde oranžová křivka $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK9 a modrá $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ HK9

7.6 Návrh mechanismu koroze

Na základě obdržných výsledků je zde navržený mechanismus koroze nízkouhlíkové oceli v přítomnosti chloridových iontů ($0,1 \text{ M NaCl}$) a následně zohledněna přítomnost huminových kyselin.

Jako primární katodická reakce vystupovala redukce molekuly kyslíku na hydroxidový iont (30) [48]:

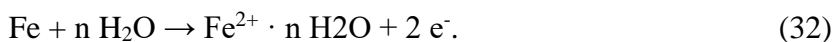


Vedle této reakce mohla probíhat v kyselém prostředí redukce H^+ iontů dle reakce (31) [3, 21]:



Tato reakce by mohla vysvětlit vzrůst pH pozorovaný během koroze nízkouhlíkové oceli v korozním prostředí s počátečním pH 5.

Elektrony potřebné pro redukční reakci byly výsledkem anodické reakce, jejíž mechanismus je uveden v rovnici 32 [48]:



Sumárně se rovnice 32 dá zapsat následujícím způsobem (33) [48]:



Uvolněné železnaté ionty interagovaly s hydroxidovými ionty, za vzniku hydroxidu železnatého (34) [48]:



Tato reakce mohla přirozeně probíhat zvláště při počátečním pH 9 a mohla být zodpovědná za počáteční zvýšení korozní odolnosti nízkouhlíkové oceli.

Song a kol. uvádí, že za nedostatečného přístupu kyslíku dochází k transformaci hydroxidu železnatého na magnetit Fe₃O₄, přičemž reakční mechanismus není stále objasněný [51].

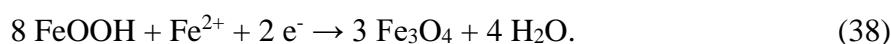
Za předpokladu, že hydroxid železnatý byl oxidovaný přítomným kyslíkem, pak další sled reakcí mohl probíhat přes hydroxid železitý (35) [48]:



Tato sloučenina v korozních produktech však nebyla zjištěna, což může souviset s jeho rychlou transformací na lepidokrokit γ -FeOOH. Z literatury je známo, že hydroxid železitý je nestabilní a velmi rychle se přeměňuje nejen na γ -FeOOH, ale také na Fe₂O₃ dle reakcí 36 a 37 [48]:

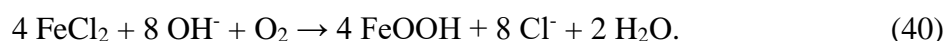


Lepidokrokit v přítomnosti dalších železnatých iontů reaguje za vzniku magnetitu (Fe₃O₄) (38) [48]:



Je tedy možné uvažovat, že pozorovaný magnetit v roztocích 0,1 M NaCl mohl vzniknout touto cestou přes Fe(OH)₂ a lepidokrokit.

Avšak v korozních prostředích byly přítomné rovněž chloridy, které dle literatury mají „katalytické“ účinky na vznik FeOOH produktů dle reakcí 39 a 40 [48]:

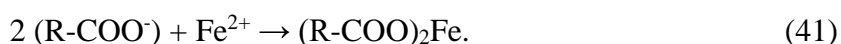


Vytvořený FeOOH mohl velmi rychle reagovat s dalšími uvolněnými železnatými ionty za vzniku magnetitu podle výše uvedené reakce (38). S ohledem na zastoupení chloridů v korozním prostředí a jejich předpokládanou větší adsorpci (v porovnání s OH⁻) k povrchu oceli [52]. Lze se domnívat, že magnetit vzniká především sledem reakcí 40 a 38.

K uvolňování Fe²⁺ iontů (tedy k anodické reakci) dochází primárně z feritické fáze oceli, a nikoliv z perlitu. To lze vysvětlit ve shodě s Wu a kol., že perlit má pozitivní korozní potenciál a ferit záporný, čímž dochází k tvorbě galvanického článku mezi feritem a cementitem (Fe₃C). To vede k akumulaci cementitu, který dále podporuje korozi [50].

Pokud korozní prostředí 0,1 M NaCl obsahovalo huminovou kyselinu, pak jako korozní produkty vznikaly hlavně lepidokrokit, případně goethit a v malém množství magnetit. Magnetit byl dominantním korozním produktem v prostředích složených jen z 0,1 M NaCl. Huminová kyselina díky přítomnosti kyslíkatých funkčních skupin (karboxylových a fenolových), z nichž se uplatňují především karboxylové skupiny, umožnila tvorbu stabilních

komplexních sloučenin s uvolněnými ionty železa, což lze vystihnout následujícím zápisem (41):



Tato interakce měla dopad na strukturu (např. velikost) molekul huminových kyselin, ale také na průběh koroze. S ohledem na komplexotvornou schopnost huminové kyseliny docházelo k vyčerpání železnatých iontů, které se tak nemohly podílet na tvorbě korozních produktů. Lze předpokládat, že vlivem přítomnosti huminové kyseliny vzniklo méně korozních produktů a docházelo k omezení transformace lepidokrokitu na magnetit, jak jej popisuje výše uvedená rovnice (38). Tímto lze vysvětlit pozorované rozdíly v povrchové analýze (morfologii a chemickém složení) nízkouhlíkové oceli v prostředí s a bez huminové kyseliny. Adsorpce huminové kyseliny na korozní produkty nebyla prokázána a ni vyloučená. Tato další možná role huminové kyseliny by mohla být předmětem dalšího studia.

8 ZÁVĚR

Huminová kyselina měla negativní vliv na korozi nízkouhlíkové oceli v 0,1 M NaCl při různém počátečním pH. Toto chování bylo vysvětleno vznikem komplexů huminové kyseliny s uvolněnými ionty železa. Komplexace vedla k vyčerpání iontů železa na úkor tvorby korozních produktů. V případě počátečního pH 9 bylo pouze v případě elektrochemické impedanční spektroskopie pozorováno zvýšení korozní odolnosti nízkouhlíkové oceli během dlouhodobé expozice v korozních prostředích obohacených o huminovou kyselinu. To mohlo souviset s poklesem pH, a tím spíše se snížením rozpustnosti huminové kyseliny.

Nízkouhlíková ocel vystavená 0,1 M NaCl při různých pH obsahovala na svém povrchu korozní produkty tvořené primárně z magnetitu (Fe_3O_4) a minoritně lepidokrokity ($\gamma\text{-FeOOH}$). V případě roztoků obohacených o huminovou kyselinu, nehledě na pH a koncentraci, byl hlavním korozním produktem lepidokrokit, který zčásti přecházel na stabilnější goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$). Magnetit byl povrchovou analýzou rovněž potvrzený v těchto vzorcích, ale byl zastoupen minoritně. Povrchová analýza také ukázala, že korozní produkty vytvořené na povrchu nízkouhlíkové oceli v přítomnosti huminové kyseliny se vyznačovaly špatnou soudržností a nedostatečnou adhezí k povrchu. Anodická reakce přednostně probíhala na feritické fázi, neboť perlit byl mnohem méně korozně napadený.

Výsledky ukázaly, že huminová kyselina ovlivnila korozní chování nízkouhlíkové oceli prostřednictvím komplexace s ionty železa, což vedlo ke zvýšení korozní rychlosti a k přednostní tvorbě lepidokrokity místo magnetitu. Na základě literární rešerše je předpokládáno, že jedna z reakčních cest vzniku magnetitu vedla rychlou reakcí lepidokrokity s ionty železa. Avšak s ohledem na úbytek železnatých iontů vlivem přítomnosti huminové kyseliny byla tato konverze omezena a korozní produkty tak byly převážně tvořené lepidokrokitem.

9 LITERATURA

- [1] ENEV, Vojtěch. *Spektrometrické metody pro výzkum huminových látek* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2016 [cit. 2022-04-17]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/51960>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martina Klučáková.
- [2] PICCOLO, A. Humus and Soil Conservation. In. *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Ed. A. Piccolo, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 225–264. ISBN 978-0-444-81516-3.
- [3] HORÁK, Tomáš. *Vliv huminových kyselin na korozi oceli*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/120205>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Leoš Doskočil.
- [4] VESELÁ, L., KUBAL, M., KOZLER, J., INNEMANOVÁ, P. Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy*. 2005, vol. 99, p. 711–717.
- [5] ARTIFON, Vanda, Eliete ZANARDI-LAMARDO a Gilberto FILLMANN, 2019. Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants. *Science of The Total Environment*. **649**, 1620-1635. ISSN 00489697. Dostupné z: [doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.385](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.385)
- [6] DEBANO, L.F, 2000. Water repellency in soils: a historical overview. *Journal of Hydrology*. **231-232**, 4-32. DOI: 10.1016/S0022-1694(00)00180-3. ISSN 00221694.
- [7] DOSKOČIL, Leoš, Jana BURDÍKOVÁ-SZEWIECZKOVÁ, Vojtěch ENEV, Lukáš KALINA a Jaromír WASSERBAUER, 2018. Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites. *Fuel*. **213**, 123-132. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.114. ISSN 00162361.
- [8] ISLAM, Md. Aminul, David W. MORTON, Bruce B. JOHNSON a Michael J. ANGOVE, 2020. Adsorption of humic and fulvic acids onto a range of adsorbents in aqueous systems, and their effect on the adsorption of other species: A review. *Separation and Purification Technology*. **247**. ISSN 13835866. Dostupné z: [doi:10.1016/j.seppur.2020.116949](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116949)
- [9] BLONDEAU, Roland, 1986. Comparison of soil humic and fulvic acids of similar molecular weight. *Organic Geochemistry*. **9**(1), 47-50. ISSN 01466380. Dostupné z: [doi:10.1016/0146-6380\(86\)90082-3](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90082-3)
- [10] DOS SANTOS, João Vitor, Laís Gomes FREGOLENTE, Stéphane MOUNIER, Houssam HAJJOUL, Odair Pastor FERREIRA, Altair Benedito MOREIRA a Márcia Cristina

- BISINOTI, 2020. Fulvic acids from Amazonian anthropogenic soils: Insight into the molecular composition and copper binding properties using fluorescence techniques. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **205**. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2020.111173
- [11] Saviour A. Umoren, Edu I. Inam, Aniekan A. Udoidiong, Ime B. Obot, Ubong M. Eduok & Kyoung-Woong Kim (2015) Humic Acid from Livestock Dung: Ecofriendly Corrosion Inhibitor for 3SR Aluminum Alloy in Alkaline Medium, *Chemical Engineering Communications*, 202:2, 206-216, DOI: [10.1080/00986445.2013.836635](https://doi.org/10.1080/00986445.2013.836635)
- [12] CORNELL, R. M. a U. SCHWERTMANN, 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Second Edition*. Second. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. ISBN 3-527-30274-3.
- [13] Zimmer, Gary and Lawrence Mayhew. "Humic Substances as Agronomic Inputs in Biological Agricultural Systems : a Review." (2004). Citováno 2022-04-17
- [14] RUPPERT, J., F. H. FRIMMEL, R. BAIER a H. BAUMANN, 2017. Investigation of corrosion rates with an electrochemical measuring cell in relation to the W 0 -factor according to DIN 50929-3 and the concentration of dissolved organic carbon (DOC). *Materials and Corrosion*. **68**(4), 476-482. ISSN 09475117. Dostupné z: doi:10.1002/maco.201609163
- [15] KO, Ilwon, Ju-Yong KIM a Kyoung-Woong KIM, 2015. *Adsorption properties of soil humic and fulvic acids by hematite*. **17**(2), 41-48. ISSN 0954-2299. Dostupné z: doi:10.3184/095422905782774928
- [16] CHASSAPIS, Konstantinos, Maria ROULIA a Georgia NIKA, 2010. Fe(III)-humate complexes from Megalopolis peaty lignite: A novel eco-friendly fertilizer. *Fuel*. **89**(7), 1480-1484. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2009.10.005
- [17] THEIS, Thomas L. a Philip C. SINGER, 1974. *Complexation of iron(II) by organic matter and its effect on iron(II) oxygenation*. **8**(6), 569-573. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es60091a008
- [18] COLOMBO, Claudio, Giuseppe PALUMBO, Vincenzo Michele SELLITTO, Hyen Goo CHO, Carmine AMALFITANO a Paola ADAMO, 2015. Stability of coprecipitated natural humic acid and ferrous iron under oxidative conditions. *Journal of Geochemical Exploration*. **151**, 50-56. ISSN 03756742. Dostupné z: doi:10.1016/j.gexplo.2015.01.003
- [19] KOVÁCS, Krisztina, Viktória CZECH, Ferenc FODOR, Adam SOLTI, Juan J. LUCENA, Sheila SANTOS-ROSELL a Lourdes HERNÁNDEZ-APAOLAZA, 2013. Characterization of Fe-Leonardite Complexes as Novel Natural Iron Fertilizers. *Journal of*

- Agricultural and Food Chemistry*. **61**(50), 12200-12210. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/jf404455y
- [20] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH, 2005. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. ISBN 80-708-0568-4.
- [21] J. A. RICHARDSON, Tony, Bob R A COTTIS, Rob LINDSAY, Stuart LYON, David J D SCANTLEBURY, Howard SCOTT a Mike GRAHAM, 2009. *Shreir's Corrosion*. 4. Elsevier Science. ISBN 9780444527882.
- [22] LYON, S.B., 2010. Corrosion of Carbon and Low Alloy Steels. *Shreir's Corrosion*. Elsevier, 2010, 1693-1736. ISBN 9780444527875. Dostupné z: doi:10.1016/B978-044452787-5.00190-6
- [23] HADZIMA, Branislav a Tatiana LIPTÁKOVÁ, 2008. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. Žilina: Žilinská univerzita. ISBN 978-80-8070-876-4.
- [24] HAZLINGER, Marián, Roman MORAVČÍK a Ľubomír ČAPLOVIČ, 2010. *Degradačné procesy a predikcia životnosti materiálov*. Bratislava: STU. ISBN 9788022733342.
- [25] ŚWIETLIK, Joanna, Urszula RACZYK-STANISŁAWIAK, Paweł PISZORA a Jacek NAWROCKI, 2012. Corrosion in drinking water pipes: The importance of green rusts. *Water Research*. **46**(1), 1-10. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2011.10.006
- [26] *Koroze* [online]. [cit. 2022-04-17]. Dostupné z: https://www.spszengrova.cz/wp-content/uploads/2020/04/ZAV1-Povrchove_upravy.pdf
- [27] Wasim, M., Shoaib, S., Mubarak, N.M. et al. *Environ Chem Lett* (2018) 16: 861. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0731-x>
- [28] COLE, I.S. a D. MARNEY, 2012. The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils. *Corrosion Science*. **56**, 5-16. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.12.001. ISSN 0010938X.
- [29] SHEN, Zhanhui, Shuzhan ZHANG, Xingyi DONG, Jialu SHI, Jing FAN a JianSheng LI, 2019. Inhibition effect of dissolved organic matter in secondary-treated municipal wastewater on corrosion of N80 carbon steel. *Water Supply*. **19**(6), 1653-1660. ISSN 1606-9749. Dostupné z: doi:10.2166/ws.2019.035
- [30] SORIANO, Claudia a Akram ALFANTAZI, 2016. Corrosion behavior of galvanized steel due to typical soil organics. *Construction and Building Materials*. **102**, 904-912. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.11.009

- [31] DICK, L. F. P. a L. M. RODRIGUES, 2006. Influence of Humic Substances on the Corrosion of the API 5LX65 Steel. *CORROSION* [online]. **62**(1), 35-43 [cit. 2019-02-09]. DOI: 10.5006/1.3278249. ISSN 0010-9312.
- [32] Li Jiang, Xuhui Mao, Jianfei Yu, Fuxing Gan, (2008) "Effect of humic acid on the corrosion behavior of carbon steel in natural freshwaters", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 55 Issue: 4, pp.204-207, <https://doi.org/10.1108/00035590810887709>
- [33] UMOREN, Saviour A., Edu I. INAM, Aniekan A. UDOIDIONG, Ime B. OBOT, Ubong M. EDUOK a Kyoung-Woong KIM, 2014. Humic Acid from Livestock Dung: Ecofriendly Corrosion Inhibitor for 3SR Aluminum Alloy in Alkaline Medium. *Chemical Engineering Communications*. **202**(2), 206-216. DOI: 10.1080/00986445.2013.836635. ISSN 0098-6445.
- [34] SORIANO, Claudia a Akram ALFANTAZI, 2016. Corrosion behavior of galvanized steel due to typical soil organics. *Construction and Building Materials*. **102**, 904-912. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.11.009. ISSN 09500618.
- [35] LIŠKOVÁ, Kateřina. *Využití metod izolace a frakcionace pro stanovení obsahu huminových látek v leonarditu* [online]. Brno, 2019 [cit. 2022-03-14]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/178414>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Vojtěch Enev.
- [36] BRIGANTE, Maximiliano, Graciela ZANINI a Marcelo AVENA, 2009. Effect of pH, anions and cations on the dissolution kinetics of humic acid particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **347**(1-3), 180-186. ISSN 09277757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2009.04.003
- [37] DOSKOČIL, Leoš, Tomáš HORÁK a Jiří HONČ. Corrosion of low-carbon steel in sodium chloride solution containing a water-soluble fraction of humic acid. 2021, 766-771. Dostupné z: doi:10.37904/metal.2021.4180
- [38] DOSKOČIL, Leoš, Jiří HONČ, Matěj BŘEZINA a Jaromír WASSERBAUER. *The Role of Humic Acid in the Corrosion of AZ31 Magnesium alloy*. 2021, 160-165. Dostupné z: doi:10.37904/nanocon.2021.4331
- [39] IBARRA, JoséV., Edgar MUÑOZ a Rafael MOLINER, 1996. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry*. **24**(6-7), 725-735. DOI: 10.1016/0146-6380(96)00063-0. ISSN 01466380.
- [40] PEURAVUORI, J., P. ŽBÁNKOVÁ a K. PIHLAJA, 2006. Aspects of structural features in lignite and lignite humic acids. *Fuel Processing Technology*. **87**(9), 829-839. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.05.003. ISSN 03783820.

- [41] KORSHIN, Gregory V., Chi-Wang LI a Mark M. BENJAMIN, 1997. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. *Water Research*. **31**(7), 1787-1795. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1354(97)00006-7
- [42] CHEN, Y., N. SENESI a M. SCHNITZER, 1977. Information Provided on Humic Substances by E4/E6 Ratios. *Soil Science Society of America Journal*. **41**(2), 352-358. ISSN 03615995. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj1977.03615995004100020037x
- [43] KING, A.D., N. BIRBILIS a J.R. SCULLY, 2014. Accurate Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study. *Electrochimica Acta*. **121**, 394-406. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2013.12.124
- [44] VERMEER, A. W. P., W. H. VAN RIEMSDIJK a L. K. KOOPAL, 1998. Adsorption of Humic Acid to Mineral Particles. 1. Specific and Electrostatic Interactions. *Langmuir*. **14**(10), 2810-2819. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la970624r
- [45] KANG, Seunghun a Baoshan XING. Humic Acid Fractionation upon Sequential Adsorption onto Goethite. *Langmuir* [online]. 2008, **24**(6), 2525-2531 [cit. 2022-04-28]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la702914q
- [46] WENG, Willem H. VAN RIEMSDIJK, Luuk K. KOOPAL a Tjisse HIEMSTRA. Adsorption of Humic Substances on Goethite: Comparison between Humic Acids and Fulvic Acids. *Environmental Science & Technology* [online]. 2006, **40**(24), 7494-7500 [cit. 2022-04-28]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es060777d
- [47] FAN, Jin, Fei LIU, Yandi HU a Jiawei CHEN. Effects of pH and ionic composition on sorption/desorption of natural organic matter on zero-valent iron and magnetite nanoparticles. *Water Science and Technology* [online]. 2015, **72**(2), 303-310 [cit. 2022-04-28]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2015.219
- [48] XIAO, Kui, Zhaoliang LI, Jialiang SONG, Ziheng BAI, Wei XUE, Junsheng WU a Chaofang DONG, 2021. Effect of Concentrations of Fe²⁺ and Fe³⁺ on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in Cl⁻ and SO₄²⁻ Aqueous Environments. *Metals and Materials International*. **27**(8), 2623-2633. ISSN 1598-9623. Dostupné z: doi:10.1007/s12540-019-00590-y
- [49] FELIU, Sebastián, 2020. Electrochemical Impedance Spectroscopy for the Measurement of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys: Brief Review and Challenges. *Metals*. **10**(6). ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met10060775

- [50] WU, Min, Shaohua ZHANG, Lifeng HOU, Huayun DU, Ming YIN, Pu YI, Baosheng LIU a Yinghui WEI, 2020. Corrosion behavior of carbon steel in chloride and bicarbonate ion-enriched and CO₂-saturated solutions. *Materials and Corrosion*. **71**(9), 1533-1546. ISSN 0947-5117. Dostupné z: doi:10.1002/maco.202011587
- [51] SONG, Yarong, Guangming JIANG, Ying CHEN, Peng ZHAO a Yimei TIAN, 2017. Effects of chloride ions on corrosion of ductile iron and carbon steel in soil environments. *Scientific Reports*. **7**(1). ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-017-07245-1
- [52] AMIN, Mohammed A., K.F. KHALED a Sahar A. FADL-ALLAH, 2010. Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions – Experimental and theoretical studies. *Corrosion Science*. **52**(1), 140-151. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2009.08.055
- [53] LIU, Airong, Jing LIU, Bingcai PAN a Wei-xian ZHANG, 2014. Formation of lepidocrocite (γ -FeOOH) from oxidation of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in oxygenated water. *RSC Adv*. **4**(101), 57377-57382. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C4RA08988J
- [54] MUNAGAPATI, Venkata Subbaiah a Dong-Su KIM, 2017. Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies for congo red adsorption using calcium alginate beads impregnated with nano-goethite. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **141**, 226-234. ISSN 01476513. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2017.03.036

10 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ATR	Zeslabená úplná refrakce (metoda FTIR)
A_{280}	Specifická hodnota absorpance při vlnové délce 280 nm
CPE (Q_2 , Q_3)	Konstantní fázový posun
ČSN	Česká technická norma
E_2/E_3	Poměr absorbancí při vlnových délkách 250 a 365 nm
E_2/E_4	Poměr absorbancí při vlnových délkách 265 a 465 nm
E_{254}/E_{410}	Poměr absorbancí při vlnových délkách 254 a 410 nm
E_4/E_6	Poměr absorbancí při vlnových délkách 465 a 665 nm
E_{ET}/E_{Bz}	Poměr absorbancí při vlnových délkách 253 a 220 nm
EDS	Energiově disperzní spektrometr
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
EN	Evropská norma
FTIR	Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací
g	Gravitační zrychlení [$m \cdot s^{-2}$]
HK	Huminová/é kyselina/y
HK5	Huminová kyselina frakciována při pH 5
HK7	Huminová kyselina frakciována při pH 7
HK9	Huminová kyselina frakciována při pH 9
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
kDa	Jednotka molekulové hmotnosti (kiloDalton)
L_3	Induktance
M	Jednotka koncentrace [$mol \cdot dm^{-3}$]
PSD	Particle Size Distribution (Distribuce velikosti částic)
R_1	Odpor roztoku
R_p (R_2 , R_3)	Polarizační odpor
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
$SUVA_{254}$	Specifická hodnota absorpance A_{254} nm
TOC	Celkový organický uhlík
XPS	Rentgenově fotoelektronová spektroskopie