

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

REAKTIVITA A ÚPRAVA VLASTNOSTÍ KOVOVÝCH MATERIÁLŮ

REACTIVITY AND CONTROL OF PROPERTIES OF METALLIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAN KOUBA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0428/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Jan Kouba	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů

Zadání bakalářské práce:

Student zpracuje ucelené pojednání na některé z témat současné problematiky chemie kovových materiálů a práci doplní menší avšak řádně zdokumentovanou experimentální prací.

Student si zvolí po konzultaci s vedoucím dle svého zájmu nejlépe z následujících okruhů:

- 1) moderní hořčíkové slitiny
- 2) korozivzdorné oceli
- 3) Pasivace konverzními povlaky
- 4) Přesné metody analýzy fázového a chemického složení
- 5) hodnocení korozní odolnosti
- 6) vysokoteplotní oxidace v agresivním prostředí
- 7) povrchové úpravy neželezných kovů

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jan Kouba
Student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá vlastnostmi hliníkových slitin pro konstrukční užití v leteckém průmyslu, konkrétně slitinou 2024. Nejprve je shrnuta obecná problematika metalurgie hliníkových slitin a jejich základních vlastností. Dále jsou komentována specifika slitiny 2024. Následuje stručný souhrn anorganické chemie hliníku a jeho sloučenin. Další částí je úvod do teorie koroze a jejího popisu v konkrétních případech. V rešeršní části jsou shrnuty výsledky současného výzkumu v oblasti koroze hliníkových slitin, některé detaily ohledně analýzy korozních produktů a dále také publikované výsledky týkající se reaktivity chlornanu sodného, jakožto látky klíčové pro experimentální část práce.

V experimentální části je posuzován vliv teploty roztoku chlornanu sodného na korozi slitiny 2024-T61 plátované technicky čistým hliníkem.

ABSTRACT

This study deals with properties of aluminum alloys that are used in aerospace industry, particularly with alloy 2024. In introduction, the fundamental questions of metallurgy of aluminum alloys and their basic properties are summarized. Then the specific parameters of alloy 2024 are commented. It is followed by short summary of aluminum inorganic chemistry and chemistry of its compounds. Next chapter is an introduction to corrosion and description of its particular forms. The following section sets out a summary of results of recent research in the field of aluminum alloys corrosion, some details about corrosion product analysis and published results concerning hypochlorites, what is the key substance in experimental part.

The experimental part is focused on the influence of temperature of sodium hypochlorite solution on corrosion of Al 2024-T61, clad by pure aluminum.

KLÍČOVÁ SLOVA

koroze, hliník, hliníkové slitiny, chlornany

KEYWORDS

corrosion, aluminium, aluminium alloys, hypochlorites

KOUBA, J. *Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 56 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. 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 studenta

Touto cestou bych rád poděkoval zejména panu Ing. Martinu Zmrzlému, Ph.D. za velkou trpělivost, vstřícnost a obětovaný čas při vedení této bakalářské práce.

OBSAH

OBSAH.....	5
ÚVOD.....	7
TEORETICKÁ ČÁST	8
1 Hliník a jeho slitiny.....	8
1.1 Úvod.....	8
1.2 Charakteristické vlastnosti hliníku.....	8
1.2.1 Nízká měrná hmotnost	8
1.2.2 Tepelná vodivost.....	8
1.2.3 Elektrická vodivost	8
1.2.4 Rozmanitost hliníkových slitin	9
1.2.5 Korozní odolnost.....	9
1.2.6 Recyklace hliníkových slitin.....	9
2 Metalurgie hliníkových slitin.....	9
2.1 Chemické složení slitin hliníku.....	9
2.1.1 Hlavní prvek	9
2.1.2 Hlavní přísadové prvky.....	10
2.1.3 Vedlejší přísadové prvky (aditiva).....	10
2.1.4 Doprovodné prvky	10
2.2 Rozdělení hliníkových slitin	11
3 Slitina Al 2024	12
3.1 Použití slitiny	12
3.2 Metalurgie Al 2024	12
3.2.1 Složení slitiny	12
3.2.2 Vliv hlavního přísadového prvku	13
3.2.3 Vliv vedlejších přísadových prvků	13
3.2.4 Označení slitiny	14
3.2.5 Rovnovážný fázový diagram systému Al-Cu-Mg	15
4 Chemické vlastnosti a reaktivita hliníku.....	15
4.1 Struktura hliníku	15
4.2 Chemická reaktivita	15
4.2.1 Halogenidy hlinité.....	16
4.2.2 Oxidy a hydroxidy	17

4.2.3	Korozní odolnost.....	18
5	Koroze.....	19
5.1	Definice.....	19
5.2	Základy elektrochemické koroze	19
5.3	Elementární elektrochemické reakce koroze	21
5.4	Polarizace.....	22
5.5	Elektroodvový potenciál	24
5.5.1	Korozní potenciál.....	25
5.6	Druhy koroze	25
5.6.1	Rovnoměrná koroze.....	25
5.6.2	Důlková koroze.....	25
5.6.3	Transkrystalická a interkrystalická koroze.....	26
6	Výsledky současného výzkumu.....	27
6.1	Závěr ze současných poznatků výzkumu.....	33
	CÍLE PRÁCE.....	34
	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
7	Materiálově-technická část	35
7.1	Instrumentace.....	35
7.2	Materiál a chemikálie.....	35
7.2.1	Materiál	35
7.2.2	Korozní prostředí	37
7.2.3	Čistící roztok.....	37
7.2.4	Leptadlo	37
7.3	Provedení experimentu	37
7.3.1	Příprava vzorku.....	37
7.3.2	Čištění vzorků	38
7.3.3	Metalografie.....	38
	VÝSLEDKY A DISKUSE	39
	Analýza korozních produktů.....	49
	ZÁVĚR	50
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	51
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	55
	SEZNAM PŘÍLOH.....	56

ÚVOD

Přestože patří hliník mezi nejrozšířenější prvky na Zemi (8,3 hm. %) a je znám již od starověku (využití $KAl(SO_4)_2$ v lékařství), počátky jeho průmyslového využívání lze datovat až od počátku 19. století. Hlavní překážkou byla velmi vysoká stabilita oxidu hlinitého ($\Delta G = -1\,582\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). [1]

Základní surovinou pro výrobu hliníku je *bauxit*, což je minerál vzniklý vyluhováním křemene i dalších kovů z hlinitokřemičitanů. Byl objeven v roce 1821 poblíž Le Baux ve Francii, odkud je odvozeno i jeho jméno. Jedná se o oxid-hydroxid hlinitý s oxidem křemičitým a oxidem železitým, který mu dává typické červenohnědé zbarvení. Průmyslově používaný bauxit má obsah Al_2O_3 40–60 %. Jeho zásoby jsou odhadovány v řádech miliard tun. [2]

Poprvé byl znečištěný hliník izolován již v roce 1825, první průmyslová technologie byla navržena v roce 1854 redukcí sodíkem. Cena hliníku však byla tak vysoká, že jej nebylo možné průmyslově využít. Až zlevnění elektrické energie po konstrukci dynama a využití principu elektrolýzy oxidu hlinitého z taveniny kryolitu ($Na_3[AlF_6]$), která byla objevena v roce 1886, umožnilo masovější rozšíření výroby. V roce 1893 překročila výroba 1 000 tun a dále roste. [1] V roce 2009 byla výroba hliníku 23,399 mil. tun. [3]

TEORETICKÁ ČÁST

1 HLINÍK A JEHO SLITINY

1.1 Úvod

Čistý hliník je stříbrně bílý kov s mnoha výhodnými vlastnostmi: je lehký, netoxický, příjemného vzhledu a lze u něj dosáhnout vysokého lesku. Má velkou tepelnou a elektrickou vodivost, výbornou odolnost proti korozi, je nemagnetický, nejiskří, v tvárnosti stojí hned za zlatem a v tažnosti je šestý. Mnohé z jeho slitin mají vysokou mechanickou pevnost a jsou pevné i v tahu. [2]

1.2 Charakteristické vlastnosti hliníku

Hliník a jeho slitiny mají spoustu uživatelských vlastností, které jej předurčují pro široké spektrum aplikací, jako jsou například doprava, energetika nebo stavitelství. Díky těmto vlastnostem je nejpoužívanějším neželezným kovem. [2]

1.2.1 Nízká měrná hmotnost

Hustota hliníkových slitin se pohybuje v rozmezí $2670\text{--}2810\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, což je asi třetinová hodnota v porovnání s oceli. Praxe ukazuje, že konstrukce podobných mechanických vlastností vyrobená z hliníkové slitiny může být až o 50 % lehčí, než stejná konstrukce vyrobená z oceli. Přitom jsou zohledněny rozdíly vlastností mezi oběma materiály (mez pevnosti atd.). Tohoto aspektu je využíváno zejména v dopravě (konstrukce letadel, vysokorychlostních vlaků), v mechanizaci (těla robotů), nebo vedení elektrického proudu (vodič vyrobený ze slitiny 1370 má při stejné vodivosti poloviční hmotnost než vodič z mědi). [2]

1.2.2 Tepelná vodivost

Čistý hliník je velmi dobrým vodičem tepla ($\lambda = 237\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), dosahuje 60 % tepelné vodivosti mědi. Tepelná vodivost hliníkových slitin závisí na složení i technologických úpravách. Hliníkové slitiny nalezneme ve výměnících kondenzačních kotlů, chladičích automobilů, klimatizacích, nebo jako pasivní chladiče ve výpočetní technice. [1]

1.2.3 Elektrická vodivost

Hliník dosahuje přibližně 70 % hodnoty elektrické vodivosti mědi (hliník $\rho_{el}^0 = 2,36\cdot 10^{-8}\Omega\cdot\text{m}$, měď $\rho_{el}^0 = 1,63\cdot 10^{-8}\Omega\cdot\text{m}$). [4] Díky tomu nalézá široké uplatnění v oblasti energetiky. Vodiče z hliníku a jeho slitin jsou rozšířeny po celém světě. Uplatnění nacházejí i hliníkové tyče a trubky. Ty jsou používány v rozvodnách vysokého napětí. U všech slitin platí, že jejich vodivost je nižší než vodivost čistého hliníku. [1]

1.2.4 Rozmanitost hliníkových slitin

Hliníkové slitiny můžeme rozdělit do 8 skupin (tříd). Dohromady mají široké spektrum vlastností a použití. Pokračující rozvoj metalurgie hliníku poskytl slitiny s unikátními vlastnostmi, které jsou vhodné pro velké množství aplikací, jak obvyklých, tak velmi specifických. [1]

1.2.5 Korozní odolnost

Hliníkové slitiny tříd 1000, 3000, 5000, 6000 a 8000 mají výbornou odolnost proti atmosférické korozi. Mezi výhody korozních vlastností hliníku patří dlouhá životnost výrobků, a to i bez povrchových úprav jakými jsou například nátěry. Hliník je tedy vhodné použít například v místech, kde je obtížné pravidelné obnovování nátěrů (např. střechy domů). Navíc absence dalších povrchových úprav snižuje z dlouhodobého hlediska celkové náklady na danou aplikaci, přestože pořizovací cena bývá mnohdy vyšší (použití hliníkových dopravních značení). Další specifikaci korozních vlastností hliníkových slitin podle tříd se věnuje kapitola 2.2. [1]

Korozní produkty koroze hliníku bývají bílé. Tohoto využívá např. textilní průmysl, kdy koroze zařízení neznehodnocuje výsledný výrobek, jako například rez. Konečně pasivace povrchové vrstvy pomáhá zachovávat optické vlastnosti produktu, zejména jeho vzhled (dárkové balení luxusních výrobků, dekorace budov). [1]

1.2.6 Recyklace hliníkových slitin

Recyklace hliníku je velmi zajímavá, zejména z pohledu energie a ekonomiky. Přetavení hliníkové slitiny vyžaduje pouze 5 % energie, jež je potřeba k získání hliníku z rudy. Rovněž zkušenosti se sběrem odpadu ukazují, že hliníkový šrot se vykupuje za mnohem vyšší cenu než například šrot železný. Nejvíce hliníku je recyklováno z oblastí stavebnictví a dopravy. Podíl recyklovaných hliníkových slitin k produkci čistého hliníku stále roste. V současné době se pohybuje kolem 30 %. [1]

2 METALURGIE HLINÍKOVÝCH SLITIN

Pro konstrukční účely jsou vlastnosti čistého hliníku nevyhovující. Proto se pro výrobu odlitků používají slitiny hliníku. Přísadové prvky zvyšují mechanické a zlepšují zpracovatelské vlastnosti. Výsledné vlastnosti slitiny jsou dány kombinací a množstvím přísadových prvků. [5]

2.1 Chemické složení slitin hliníku

Slitiny obsahují:

- základní prvek
- hlavní přísadové prvky
- vedlejší přísadové prvky
- doprovodné prvky

2.1.1 Hlavní prvek

Hlavní prvek určuje druh slitiny – u hliníkových slitin je jím hliník. [5]

2.1.2 Hlavní přísadové prvky

Určují základní vlastnosti slitiny příslušící k dané třídě. Jejich množství bývá po základním prvku druhé nejvyšší. U **tvářených** slitin se jejich obsah pohybuje v rozmezí 1–7 hm. %, vyšší koncentrace, do 20 % v případě křemíku, se používá u slitin určených k lití. [1, 5]

Metalurgie průmyslových slitin je založena na šesti třídách¹ (za třídu 1000 se považuje čistý hliník) [1]

- hliník – měď
- hliník – mangan
- hliník – křemík (s přídavkem nebo bez přídavku hořčíku)
- hliník – hořčík
- hliník – hořčík – křemík
- hliník – zinek (s přídavkem nebo bez přídavku mědi)

2.1.3 Vedlejší přísadové prvky (aditiva)

Jsou to takové elementy, které jsou přidávány do slitiny za účelem zlepšení jejich vlastností. Často jich bývá více a jejich obsah je nižší než hlavních přísadových prvků, zpravidla méně než 1 %. Aditivity mohou být i všechny hlavní přísadové prvky.

Častými aditivity jsou chrom a mangan (zlepšující svařitelnost), nikl (zvyšuje odolnost za vyšších teplot), titan (zjemňuje strukturu slitiny), beryllium, zirkonium, olovo (lepší zpracovatelské vlastnosti) atd. [1]

2.1.4 Doprovodné prvky

Jako doprovodné prvky se označují takové prvky, které nebyly do slitiny přidány úmyslně. Při překročení určité koncentrace zhoršují vlastnosti slitiny, a jsou považovány za nečistoty. Působí tak, že nepříznivě ovlivňují vlastnosti základního kovu, v němž jsou rozpuštěny, nebo tvoří samostatné fáze, které mají negativní vliv na vlastnosti slitiny. [5] Obsah doprovodných prvků bývá charakteristický pro každou slitinu od několika ppm pro čistý hliník (slitina 1199) až po koncentraci 1000–2000 ppm pro tvářené slitiny. U slitin pro lití je tolerance ještě vyšší. [1]

Zdrojem doprovodných prvků jsou zejména vsázkové suroviny. Případně se do slitiny dostávají z náradí nebo vyzdívky. Velkým zdrojem nečistot bývá přetavovaný šrot. U doprovodných prvků je velký problém s jejich odstraňováním. Často je nelze ve

¹ **Značení slitin** je závislé na hlavních přísadových prvcích. Pro tvářené slitiny se používá systém AA (Aluminium Association) založený na čtyřciferném čísle. Toto značení bylo převzato European Standard EN 573, které je založené na dvou různých značeních.

-první systém, numerický (příklad EN AW-3003)

-druhý systém, založený na chemických značkách v hranaté závorce (příklad [AlMn1Cu])

Formálně, ačkoliv to není v souladu s normou EN 573, se často používá kombinace. Příkladem kompletního označení zmíněné tvářené slitiny je: EN AW-3003 [AlMn1Cu].

slévárnách vůbec odstranit a snižování jejich koncentrace je realizováno ředěním pomocí čistých surovin. [5]

Do některých slitin se přidávají i takové prvky, které se u jiných považují za nečistotu. Například měď v siluminu zvyšuje pevnost a zlepšuje obrobiteľnosť. Pro tyto účely se používá jako přísadový prvek. Na druhé straně měď zhoršuje odolnost proti korozi a je nepřijatelná ve slitinách pro potravinářské účely. [5]

2.2 Rozdělení hliníkových slitin

Tabulka 1: Rozdělení hliníkových slitin

Třída Specifikace a korozní vlastnosti

1xxx Technicky čistý Al (< 1% dalších prvků) má dobré vlastnosti, s výjimkou omezené pevnosti. Používá se na chemická zařízení, reflektory, tepelné výměníky, budovy, dekorace. [2]

Korozní odolnost slitin třídy 1xxx je poměrně vysoká. Odolnost se mírně snižuje s rostoucím podílem dalších prvků ve slitině. Nejvíce bývají zastoupeny železo, křemík, měď. [6]

2xxx Slitiny s mědí (asi 5 hm. %), tzv. duraly mají výbornou pevnost a obrobiteľnosť, avšak omezenou odolnost proti korozi. Používají se v aplikacích, kde je potřeba velká pevnost při malé hmotnosti, například jako součásti letadel. [2]

Elektrochemický efekt na korozi je u tohoto typu slitin silnější než u ostatních tříd. Je to dáno rozdíly elektrochemických potenciálů, způsobenými nerovnoměrnostmi koncentrace mědi v tuhém roztoku. Proto není rozhodujícím faktorem rostoucí obsah mědi v tuhém roztoku, ale vznik galvanických článků tvořených drobnými fázemi nebo filmy vyskytujícími se na povrchu slitiny. [6]

3xxx Slitiny s manganem (asi 1,2 hm. %) jsou středně pevné, výborně zpracovatelné. Používají se na potřeby pro domácnost, tepelné výměníky, zásobní nádrže, rolety, nábytek, značení na dálnicích, krytiny, panely atd. [2]

Slitiny třídy 3xxx mají velmi vysokou korozní odolnost. Mangan obsažený v tuhém roztoku hliníku tvoří submikroskopické částice precipitující ve větší částice $Al_6(Mn, Fe)$ nebo $Al_{12}(Mn, Fe)_3Si$, které mají korozní potenciál podobný jako tuhý roztok matrice. Korozní odolnost této třídy může narušit vyšší obsah mědi (větší než 5 hm%) a větší množství nečistot. [6]

4xxx Slitiny s křemíkem (≤ 12 hm. %) mají nízkou teplotu tání a koeficient roztažnosti. Používají se na odlévání a jako pomocný materiál při svařování a pájení. Snadno se oxidují a zabarvují šedě. [2]

5xxx Slitiny s hořčíkem (0,3–5 hm. %) jsou pevné, dobře se svařují, nekorodují působením mořské vody. Užívají se na zdobení a dekorace, pouliční svítlny, lodě, čluny, mrazicí nádoby, dělové lafety a části jeřábů. [2]

6xxx Slitiny Mg/Si jsou dobře zpracovatelné s vysokou odolností proti korozi. Používají se ve stavebnictví, zařízeních pro přepravu, na mosty, zábradlí a svařované konstrukce. [2]

7xxx Slitiny se zinkem (3–8 hm. %) a hořčíkem ohřátím a stárnutím získávají vysokou pevnost. Používají se na letecké konstrukce, zařízení pro přepravu a na zařízení, u kterých je vyžadována velká pevnost při malé hmotnosti. [2]

Odolnost proti korozi slitin třídy 7xxx, které neobsahují měď, je dobrá v porovnání s 3xxx, 5xxx, 6xxx. Slitiny třídy 7xxx obsahující měď, jako třeba 7049, 7050, 7075 a 7178, mají nižší odolnost s porovnání se stejnými slitinami, které měď neobsahují. Všechny slitiny třídy 7xxx mají vyšší korozní odolnost než slitiny třídy 2xxx, ale menší než tvářené slitiny ostatních tříd. [6]

3 SLITINA Al 2024

3.1 Použití slitiny

Slitiny této série jsou vybírány pro aplikace, kde jsou kladeny vysoké nároky na pevnost, zároveň je ale vyžadována nízká hmotnost konstrukce. Hliníkové slitiny třídy 2xxx jsou používány zejména pro kostry letadel, kola automobilů, veterinární a ortopedické dlahy. [7]

Prvky s nízkým bodem tání, jako olovo anebo bismut, usnadňují zpracování těchto slitin. Ty se tak stávají vhodnějšími pro aplikace, které vyžadují další strojní opracování (např. šrouby). [7]

3.2 Metalurgie Al 2024

3.2.1 Složení slitiny

Normované složení slitiny je uvedeno v tabulce 2. Je třeba podotknout, že se jedná o mezní hodnoty obsahu, jichž daný prvek může ve slitině dosahovat.

Tabulka 2: Složení slitiny Al 2024 [8]

prvek	obsah prvků
Měď	3,8–4,9 hm. %
Hořčík	1,2–1,8 hm. %
Mangan	0,3–0,9 hm. %
Křemík	méně než 0,5 hm. %
Železo	méně než 0,5 hm. %
Zinek	méně než 0,25 hm. %
Titan	méně než 0,15 hm. %
Chrom	méně než 0,10 hm. %
Doprovodné prvky	každý méně než 0,05 hm. % celkem méně než 0,15 hm. %
Hliník	zbytek

3.2.2 Vliv hlavního přísadového prvku

Zvláštní důležitost má legování **mědi** (obvykle v rozsahu 3–6 hm. %, někdy i více). Při normální teplotě se rozpustí v hliníku pouze 0,1 hm. % mědi a toto množství má jen malý vliv na změnu vlastností hliníku. Rozpustnost s teplotou vzrůstá až k maximum 5,65 hm. % mědi při teplotě 548 °C. Když se slitina rychle ochladí pod teplotu 65 °C, zůstává měď v metastabilním tuhém roztoku a slitina je snadno zpracovatelná. Dalším stárnutím tvarovaného materiálu žíháním při 100–150 °C po dobu několika minut vznikají ve slitině Guinierovy-Prestonovy zóny a materiál tvrdne. Tyto zóny mají tvar disků o tloušťce asi 4 atomů a průměru asi 100 atomů, s obsahem mědi vyšším než v matici. Tyto zóny se souvisle síťovitě rozrůstají v hostující struktuře ve směrech rovin (100), nikoli však ve třetím rozměru. Tím se ve struktuře vyvolává souvislé pnutí, které je příčinou vytvrzení slitiny. [7]

Přítomnost mědi má však velmi špatný vliv na odolnost proti korozi. Oblasti s vyšší koncentrací mědi mají vyšší korozní potenciál, a tím dochází ve slitině ke vzniku mikročlánků, a dochází tak ke galvanické korozi. Hliníkové slitiny obsahující větší množství mědi jsou méně odolné proti důlkové korozi, interkrystalické korozi a korozi pod napětím. [7]

Do 12 hm. % mědi pevnost slitiny roste díky precipitačnímu vytvrzování. Vytvrzování je způsobováno precipitací intermetalických fází Al_2Cu nebo Al_2CuMg (v přítomnosti hořčíku) během stárnutí. Nad 12 hm. % mědi se slitina stává křehkou. [7]

Měď zlepšuje únavové vlastnosti, mechanické vlastnosti za vysokých teplot a zpracovatelnost. Nízký obsah mědi, jako je u slitin 2024 a 2014, je vyžadován dopravním průmyslem. Tyto slitiny jsou dostatečně tvárné, bodově svařitelné a mají dobrou korozní odolnost (v porovnání se slitinami s ještě vyšším obsahem mědi). Při případném vypalování laku dochází zároveň k tepelnému zpracování slitiny, a tím k dosažení jeho finálních vlastností. [7]

3.2.3 Vliv vedlejších přísadových prvků

Vanad, zirkon a titan zvyšují teplotu rekrytalizace u slitin obsahujících měď, a tak udržují jejich vlastnosti i za zvýšených teplot. Dále usnadňují zpracování, zlepšují slévárenské vlastnosti a svařitelnost. [7]

Hořčík má značný efekt na pevnost slitiny 2024 v tahu. Pevnost v tahu roste se zvyšujícím se obsahem hořčíku a manganu. Přítomnost **manganu** snižuje tvárnost slitiny, a proto se přidává maximálně do obsahu 1 hm. %. Mangan rovněž zvyšuje teplotu rekrytalizace, a pomáhá tak zachovávat vlastnosti i za vysokých teplot, usnadňuje zpracování a zlepšuje slévárenské vlastnosti. [7]

Železo bývá v mědi-hliníkových slitinách do obsahu 0,5 hm. %. Při tepelném zpracování snižuje pevnost v tahu. Železo ve větším nadbytku totiž není vázáno **křemíkem** do tuhého roztoku α -Fe-Si. Železo je potom vázáno do formy Cu_2FeAl_7 , a snižuje tak příspěvek mědi při tepelném zpracování. Železo je přidáváno do slitin hliník-měď-nikl pro zvýšení pevnosti při zvýšených teplotách. Zlepšení vlastností je způsobeno zjemněním zrn. [7]

Nikl zlepšuje pevnost a tvrdost ve slitinách typu hliník-měď-hořčík při zvýšených teplotách, ačkoli přídavek okolo 0,5 hm. % niklu snižuje pevnost tepelně zpracovaných slitin za pokojové teploty. Nikl rovněž omezuje tepelnou roztažnost materiálu. [7]

Stříbro i ve stopovém množství značně zvyšuje pevnost tepelně zpracovávaných slitin. [7]

Kadmium je nízkotající prvek. Do obsahu 0,3 hm. % urychluje precipitační zpevnění, zvyšuje pevnost a korozní odolnost. [7]

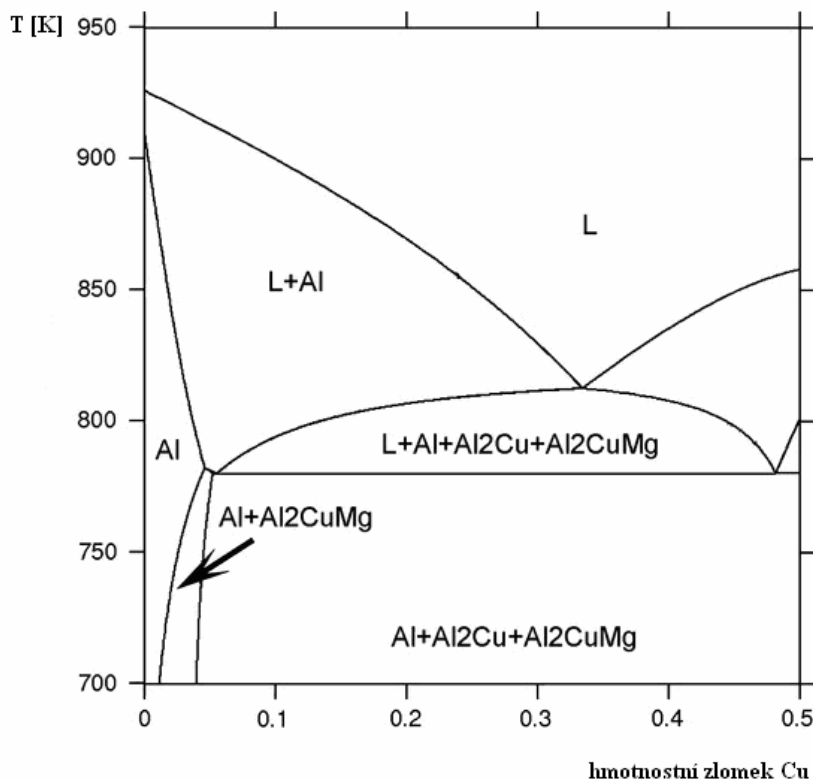
3.2.4 Označení slitiny

Tabulka 3: Značení slitin v národních normách [9]

Norma	Stát	Materiál	Číslo materiálu
ASTM B209M	US	2024	A92024
BS 1470	GB	2024	
ČSN 424203	CZ	AlCu4Mg1	424203
DIN 1725 T.1	D	AlCuMg2	3.1355
EN 2318		AL-P2024	P2024
EN 573-3		AW-AlCu4Mg1	AW-2024
ISO 209-1		AlCu4Mg1	
ONZ 424203	CZ	AlCu4Mg1	Z424203

3.2.5 Rovnovážný fázový diagram systému Al-Cu-Mg

Na obrázku 1 je znázorněn řez rovnovážným ternárním fázovým diagramem Al-Cu-Mg, který zachycuje složení námi zkoumaných slitin. [10]



Obrázek 1: Vertikální řez ternárním diagramem systému Al-Cu-Mg s konstantním obsahem hořčíku 1,5 hm. %. [10]

4 CHEMICKÉ VLASTNOSTI A REAKTIVITA HLINÍKU

4.1 Struktura hliníku

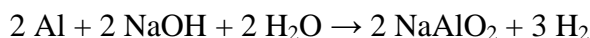
Prvek hliník řadíme mezi kovy. V periodické soustavě prvků jej nalezneme v 13. skupině. Jeho atomové číslo je 13. Lichému atomovému číslu odpovídá pouze jeden stabilní izotop. Elektronová konfigurace hliníku je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, zkrácená elektronová konfigurace podle předchozího vzácného plynu je $[\text{He}] 3s^2 3p^1$. [2]

Struktura hliníku odpovídá kubické plošně centrované mřížce (FCC). Každý atom hliníku je obklopen 12 nejbližšími sousedy ve vzdálenosti 286 pm. [2]

4.2 Chemická reaktivita

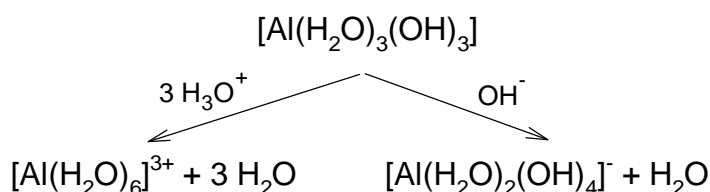
Kovy 13. skupiny jsou reaktivní při ne příliš vysokých teplotách. Hliník reaguje nejvíce s nekovy, se kterými poskytuje po zahřátí sloučeniny, jako AlN , Al_2S_3 , AlX_3 (kde X je halogen) atd. Tvoří sloučeniny s kovy všech skupin periodické soustavy. Pro velkou afinitu ke kyslíku se používá jako redukční činidlo. Jemný práškový hliník ve styku s tekutým kyslíkem exploduje, zatímco u běžných vzorků kovu zamezuje souvislý ochranný film oxidu znatelné reakci s kyslíkem, vodou a zředěnými kyselinami.

Amalgamací se rtutí nebo stykem s určitými roztoky solí elektro pozitivních prvků se film poruší, a tím se umožní další reakce. Hliník se snadno rozpouští v horké i studené koncentrované kyselině chlorovodíkové a ve vodném roztoku NaOH nebo KOH při normální teplotě za uvolnění vodíku. [2]



Je pravděpodobné, že v roztoku se nachází hydratovaný tetrahydroxohlinitanový anion $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$ nebo diaqua-tetrahydroxohlinitanový anion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ je amfoterní, tvoří hlinité soli a hlinitany. Čerstvě vysrážený hydroxid je snadno rozpustný v kyselinách a hydroxidech.



V těchto sloučeninách se předpokládá, že Al má koordinační číslo 6.

Sloučeniny hliníku se slabými kyselinami podléhají snadno hydrolyze. [2]

4.2.1 Halogenidy hlinité

AlF_3 se připravuje reakcí Al_2O_3 s plynným HF za teploty 700 °C. Ostatní trihalogenidy se vyrábějí přímým exotermickým sloučením prvků. AlF_3 je důležitý pro průmyslovou výrobu kovového hliníku. AlCl_3 nachází velké uplatnění jako katalyzátor při Friedel-Craftsových syntézách. [2]

Tabulka 4: Vlastnosti krystalických AlX_3 (kde X je halogen) [2]

Vlastnost	AlF_3	AlCl_3	AlBr_3	AlI_3
teplota tání [°C]	1 290	192,4	97,8	189,4
sublimační teplota (101,32 kPa) [°C]	1 272	180	256	382
ΔH_{sl}° [kJ · mol ⁻¹]	1 498	707	527	310

4.2.2 Oxidy a hydroxidy

Tabulka 5: Hlavní strukturní typy oxidu a hydroxidu hlinitého [2]

Vzorec	Název minerálu	Idealizovaná struktura
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Korund	Těsné hexagonální uspořádání O s Al ve dvou třetinách dutin oktaedrické sítě
$\alpha\text{-AlO(OH)}$	Diaspor	Těsné hexagonální uspořádání O (OH) s řetězcí oktaedrů uspořádaných do vrstev se spojenými vodíkovými vazbami a Al v mezerách krystalové mřížky.
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	Bayerit	Těsné hexagonální uspořádání OH s Al ve dvou třetinách oktaedrické sítě.
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	Těsné krychlové (FCC) uspořádání O porušeného spinelu s Al v $2\frac{1}{3}$ z 10 oktaedrických a 8 tetraedrických poloh.
$\gamma\text{-AlO(OH)}$	Böhmit	Těsné uspořádání O (OH) uvnitř vrstev; podrobnosti neurčité
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Gibbsit (Hydrargillit)	Těsné krychlové (FCC) uspořádání OH uvnitř vrstev hranou spojených Al(OH)_6 ; oktaedry jsou vertikálně spojeny vodíkovými vazbami.

Strukturní vztahy mezi krystalovými formami oxidu a hydroxidu hlinitého jsou velmi složité. Mají ovšem velký technologický význam. Hlavní strukturní typy jsou uvedeny v tabulce 5. Jsou známy i různé sloučeniny přechodných a příbuzných struktur. Největší technologický význam má Al_2O_3 označovaný jako korund nebo smirek, což je zrnitá forma korundu. Je velmi tvrdý (9. stupeň na Moohsově stupnici), má vysoký bod tání ($2\,045\text{ °C}$), je netěkavý (tlak nasycených par – $0,101\text{ Pa}$ při $1\,950\text{ °C}$), chemicky netečný s výbornými elektroizolačními vlastnostmi. Používá se pro výrobu kovového hliníku a jako brusný materiál nebo materiál na žárovzdorné hmoty a keramiku. Krystaly zbarvené nečistotami iontů kovů jsou ceněny jako drahokamy. Čistý $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se připravuje průmyslově žháním Al(OH)_3 nebo AlO(OH) za vysokých teplot (přibližně $1\,200\text{ °C}$). Má romboedrickou krystalovou strukturu s nejtěsnějším šesterečným uspořádáním iontů kyslíku s ionty Al ve $\frac{2}{3}$ oktaedrických poloh. [2]

Druhou modifikací oxidu hlinitého je méně kompaktní kubický $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, který vzniká dehydratací gibbsitu $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ nebo böhmitu $\gamma\text{-AlO(OH)}$ za nižší teploty ($< 450\text{ °C}$). Má defektní strukturu spinelového typu (minerál spinel má vzorec MgAl_2O_4). Tato struktura tvoří základ tzv. aktivovaného oxidu hlinitého a postupnou dehydratací v γ -řadě dostaneme minerál s otevřenou strukturou, velmi cennou jako katalyzátor, katalyzátorový nosič, měnič iontů a jako chromatografické médium. Kalcinací $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nad $1\,000\text{ °C}$ přechází nevratně na velmi stabilní a kompaktní α -formu ($\Delta H_{\text{trans}} = -20\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). [2]

Jinou možností výskytu formy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ je ochranná vrstvička povrchu kovového Al. Má defektní strukturu typu NaCl s atomy Al obsazující dvě třetiny oktaedrických mezer v plošně centrované krychlové oxidové mřížce. [2]

Diaspor $\alpha\text{-AlO(OH)}$ je stálý v teplotním intervalu 280 až 450 °C a lze jej získat hydrolytickým zpracováním böhmitu $\gamma\text{-AlO(OH)}$ s $0,4\%$ NaOH za teploty 380 °C při tlaku $50,66\text{ MPa}$. Krystalický böhmít lze snadno připravit zahříváním amorfni, gelovité,

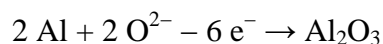
bílé sraženiny, která vznikne přidáním vodného roztoku amoniaku do chladného roztoku soli hlinité. Základní struktura nejtěsnějšího šesterečného uložení zaručuje, že diaspor dehydratuje přímo na α -AlO(OH) se stejným základním šesterečným uložení atomů kyslíku. Tím se liší od struktury γ -AlO(OH). Dehydratace až do teploty 450 °C pokračuje postupně přes řadu fází až ke křichlovému γ -Al₂O₃. Jak bylo uvedeno dříve, nelze (hexagonální) α strukturu získat bez velkého přeskupení mřížky při teplotě 1 100–1 200 °C. [2]

Bayerit α -Al(OH)₃ lze připravit srážením pomocí CO₂ z alkalických roztoků tetrahydroxohlinitanů rychlým srážením. [2]

Gibbsit (hydrargillit) γ -Al(OH)₃ je stářejší formou a připravuje se pomalým srážením z teplých alkalických roztoků nebo vyluhováním α -formy ve vodném roztoku hlinitanu sodného při 80 °C. Gibbsit lze dehydratovat na böhmit při 100 °C a na bezvodý γ -Al₂O₃, zatímco k vytvoření α -Al₂O₃ je zapotřebí teploty nad 1 000 °C (viz. výše). [2]

4.2.3 Korozní odolnost

Hliník odolává korozi nikoliv pro své postavení v elektrochemické řadě, ale rychlou tvorbou souvislé povrchové vrstvičky oxidu hlinitého. Nebezpečí koroze je při styku s grafitem, železem, niklem, mědí, stříbrem nebo olovem. Při styku s ocelí, zinkem a kadmíem závisí korozní odolnost především na hodnotě pH. Dobrou korozní odolnost lze uměle zvýšit zesílením vrstvičky oxidu hlinitého anodickou oxidací kovu. Hliník se ponoří do 10–15% H₂SO₄, spojí se s kladným pólem zdroje napětí, a tak se začne vytvářet vrstva oxidu hlinitého. [2]



Vrstvička o tloušťce 10 až 20 μm výborně chrání kov v oblasti pH 4,5 až 8,7 a je též postačující pro použití hliníku ve stavebnictví. Silnější vrstvička (50 až 100 μm) chrání kov i proti otěru. Vrstvičku oxidu lze barvit vhodnými organickými i anorganickými sloučeninami a nanesením fotocitlivé vrstvy lze užít pro fotografii. [2]

5 KOROZE

5.1 Definice

Koroze je zhoršení vlastností kovů vlivem působení okolního prostředí: vzduchu, vody, různých roztoků, organických prostředí atd. [1]

Korozní děje probíhají spontánně, nelze je řídit, pouze je můžeme ovlivňovat (např. zpomalit). Korozními produkty jsou nejčastěji oxidy kovů. Povaha korozních produktů je zpravidla taková, že nezamezuje dalšímu postupu koroze. [1]

Pokud korozní produkty tvoří na povrchu materiálu vrstvu, jež zamezuje postupu koroze, jedná se o pasivaci. O tom, zda-li budou mít korozní produkty funkci pasivační vrstvy, rozhoduje z velké části porovnání jejich hustoty s hustotou (měrnou hmotností) korodovaného materiálu. [1]

Dříve byl termín „oxidace“ častěji používán pro popis toho, co dnes běžně nazýváme korozí. To i přesto, že tento výraz byl správný, neboť koroze je též elektrochemický děj, při němž často dochází k přechodu kovu v jeho oxid, v jakém se nachází ve svém nerostu. [1]

5.2 Základy elektrochemické koroze

Koroze kovů je zapříčiněna reakcí mezi kovem (nebo slitinou) a vodným prostředím, ve kterém se nalézá. Je to složitý elektrochemický proces odvíjející se od atomové struktury látek. [1]

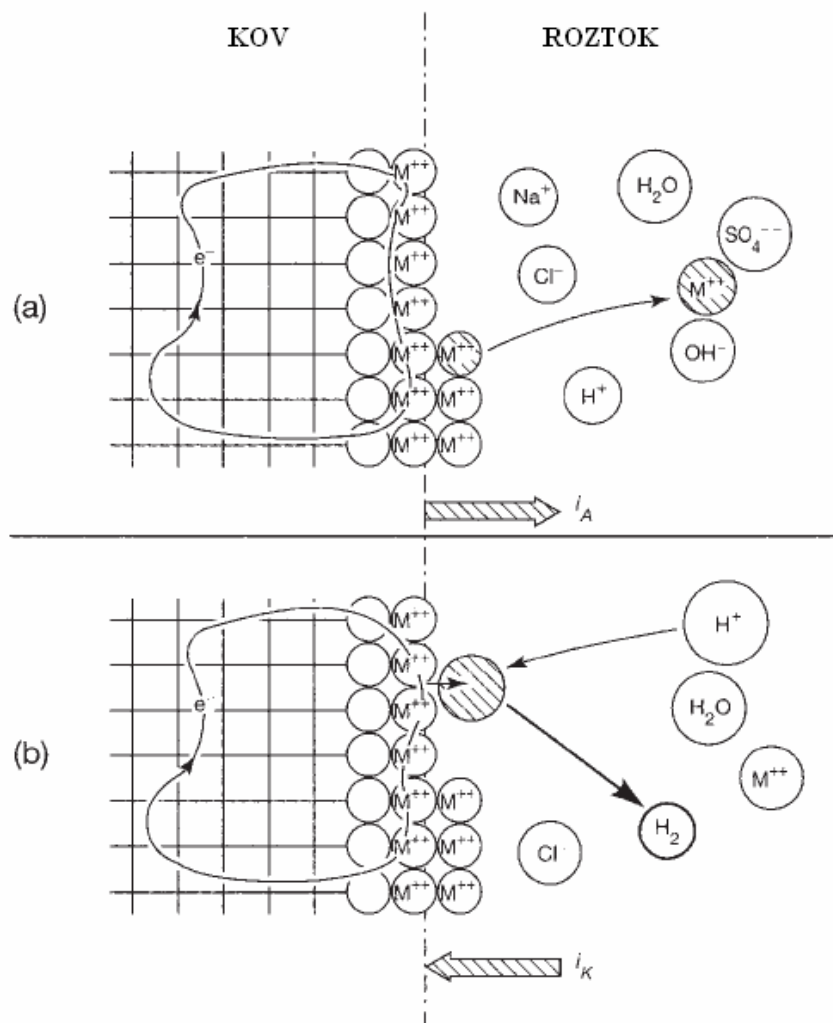
Látky jsou tvořeny z částic nesoucích náboj (iontů a elektronů) a z částic navenek elektricky neutrálních, atomů a molekul. U kovů nalézáme specifický druh vazby, která je nazývána vazbou kovovou. Právě kovy mají tu zvláštnost, že nemají „vlastní“ vazebné elektrony, ale jejich elektrony jsou delokalizovány. [1]

Vytvářejí tzv. elektronový plyn. Ten je příčinou elektrické vodivosti kovů. [1]

V roztoku najdeme tyto druhy částic:

- kladné ionty (kationty) a záporné ionty (anionty)
- neutrální částice, jako voda a další nedisociované částice

Na rozhraní mezi kovem a roztokem dochází k přenosu elektrického náboje prostřednictvím elektrochemické reakce. [1]



Obrázek 2: Elektrochemické reakce na rozhraní kov – roztok. [1]

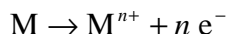
- Atom kovu je oxidován a kation M^{n+} se uvolňuje do roztoku. To je příčinou pohybu elektronů v rámci kovu ve směru roztok \rightarrow kov. Výsledný anodický oxidační proud i_a teče z kovu do roztoku. V kovu se hromadí elektrony. [1]
- Ionty nebo molekuly v kapalně fázi jsou redukovány. Ubírají elektrony z kovu a jsou přetvářeny na jiné chemické látky. To je příčinou pohybu elektronů ve směru kov \rightarrow roztok. Výsledný katodický proud i_k teče z roztoku do kovu. [1]

Elektrony reagují na rozhraní kov – roztok. Do roztoku samostatně nepronikají. [1]

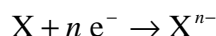
5.3 Elementární elektrochemické reakce koroze

Koroze kovu je výsledkem dvou současně probíhajících elektrochemických reakcí, které jsou v rovnováze:

- oxidace kovu následkem ztráty elektronů, výsledkem je anodický proud i_k ve směru kov \rightarrow roztok



- redukce částic přítomných ve vodném roztoku, výsledkem je katodický proud i_a ve směru roztok \rightarrow kov



Povrch, na kterém probíhá oxidace, je nazýván *anoda* a je nositelem kladného náboje. Povrch, na němž probíhá redukce, je nazýván *katoda* a je nositelem záporného náboje. [I]

Mimo připojení na zdroj je kov elektricky neutrální, to znamená, že elektrické proudy jsou v rovnováze.

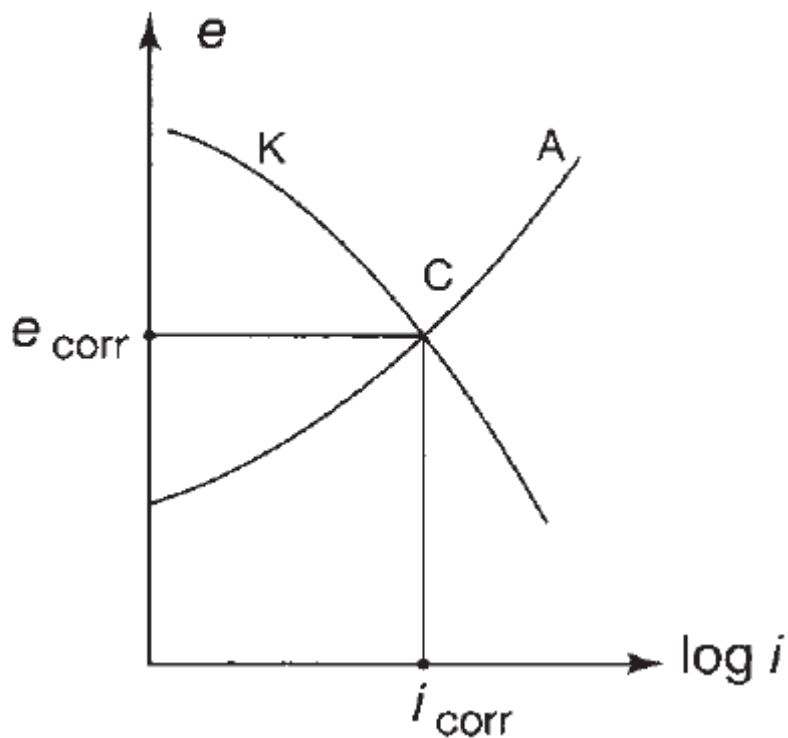
$$\sum i_a = \sum i_k$$

Výsledek elektrochemických reakcí je závislý na rozdílu potenciálů mezi kovem a roztokem. Kinetika těchto reakcí je vyjadřována závislostí mezi potenciálem e a rychlostí reakce související s intenzitou elektrického proudu i . Při ponoření elektrod do roztoku se reakce rozběhnou zároveň. Při korozi tvoří tento systém elektrický člunek. Do kovu ale ani do roztoku neprochází elektrický proud. To znamená, že anodický i katodický proud jsou v rovnováze. Bod ležící na průsečíku dvou polarizačních křivek (viz. obrázek 3) definuje korozní potenciál e_{corr} a intenzitu koroze i_{corr} . Je tedy možné aplikovat Faradayův zákon:

$$m = \frac{1}{96\,500} \cdot \frac{A}{n} I \cdot t,$$

kde m je hmotnost [g], A je relativní atomová hmotnost daného kovu [$g \cdot mol^{-1}$], n je počet vyměněných elektronů, I je elektrický proud, zde i_{corr} [A] a t je čas [s]. [I]

i_{corr} může být vypočítáno pro danou hodnotu napětí pro libovolný čas, ovšem pouze v případě, že se jedná o rovnoměrnou korozi. Tzv. polarizační křivky mohou být experimentálně získány měřením, kdy měníme napětí nebo proud a měřením závislé veličiny. [I]

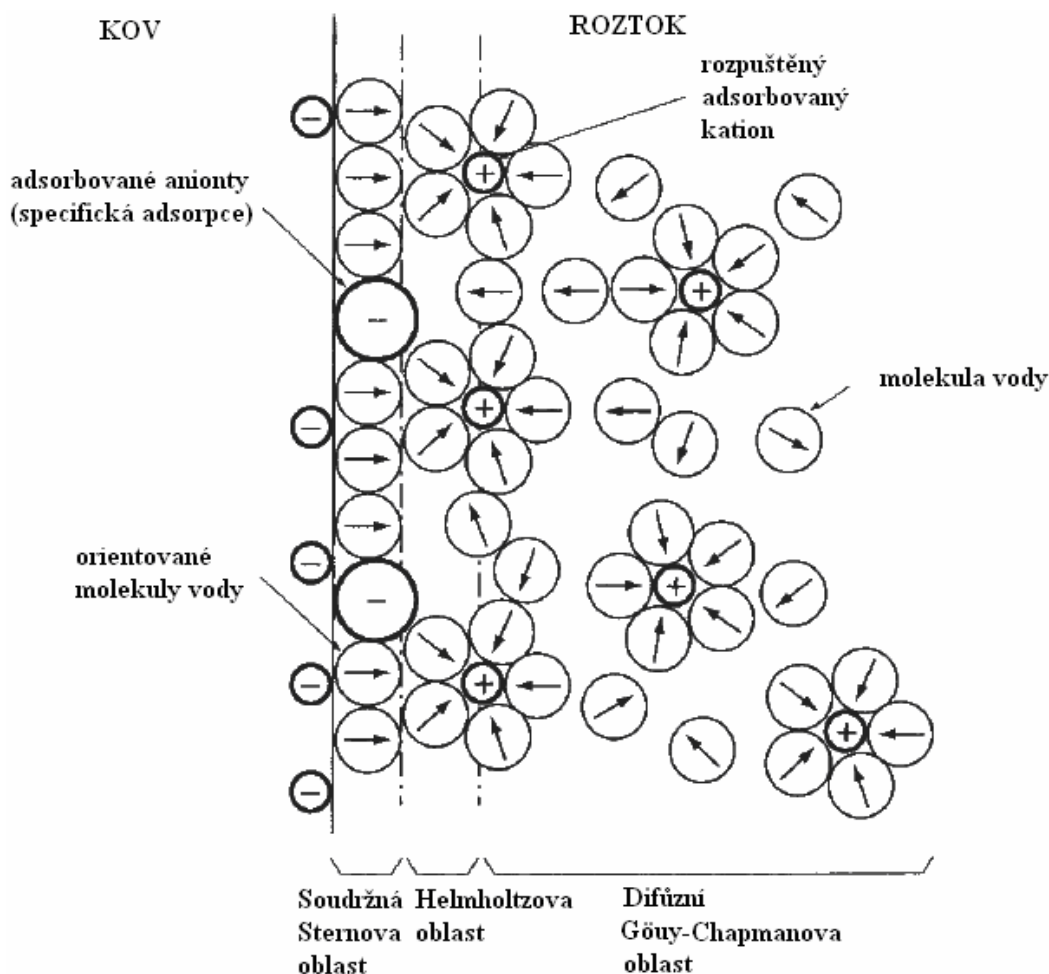


Obrázek 3: Anodická (A) a katodická (K) polarizační křivka

5.4 Polarizace

Ponořením kovu do kapaliny vznikají odchylky v uspořádání iontů a molekul a změny rozložení náboje v elektrické dvojvrstvě. Pro zachování elektroneutrality se snaží částice v roztoku (ty nejbližší povrchu) kompenzovat elektrický náboj na povrchu kovu. Vznikají tak vrstvy se specifickým chováním:

- Sternova vrstva – je široká pouze několik desítek nm, tvořená molekulami a tzv. specificky adsorbovanými částicemi, kterými jsou převážně ionty malých průměrů, např. chloridy.
- Helmholtzova oblast – zde dochází k rozpouštění (částice (kationty kovů) jsou obklopeny dipóly vody).
- Gouy-Chapmanova oblast – jejíž šířka závisí na iontové síle roztoku. [1]



Obrázek 4: Elektrické jevy na fázových rozhraních

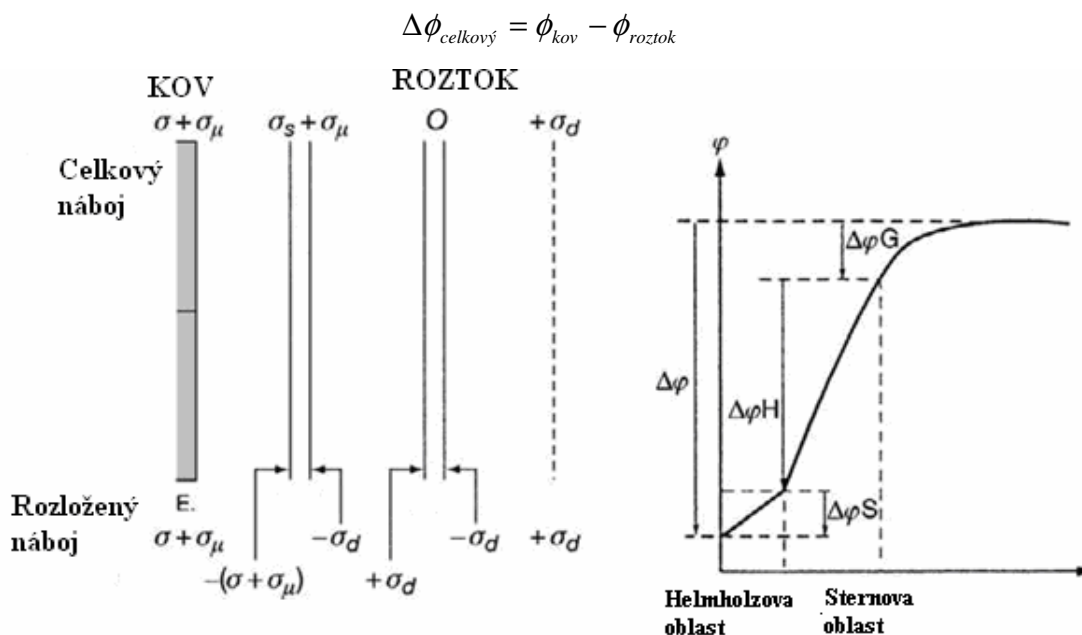
Aby mohla být částice X redukována, je potřeba, aby se přiblížila k povrchu kovu. Na druhou stranu kation M^{n+} se musí od povrchu kovu vzdálit. Některé jevy zvyšují odpor pohybu iontů v roztoku (odpor difúzi kyslíku) nebo zpomalují oxidaci na anodě (nebo redukcii na katodě), protože povrch elektrody (kovu) ovlivňují například korozní produkty nebo inhibitory. [1]

Toto opoždění chemických reakcí nazýváme polarizací. To znamená, že reakce se obtížně ustavuje do rovnováhy (z termodynamického hlediska), a tím snižuje i rychlost koroze. Polarizaci nazýváme anodickou, pokud ke zpoždění dochází na anodě, katodickou pokud na katodě. [1]

Koroze může být ale i urychlena, pokud je například rovnováha oxidace kovu posunována ve prospěch produktů. To může být důsledkem vloženého vnějšího napětí nebo také leptadly. [1]

5.5 Elektrodotový potenciál

Stavbu rozhraní kov-roztok si můžeme představit jako řadu kondenzátorů s náboji rozloženými do několika úrovní: povrch kovu – Sternova soudržná oblast – Helmholtzova oblast – difúzní Gouy-Chapmanova oblast. Důsledkem toho je rozdíl potenciálu mezi kovem a roztokem. Tento rozdíl je nazýván „absolutní potenciál“ kovu a zohledňuje povahu roztoku. [1]



Obrázek 5: Náboje a potenciály na fázových rozhraních

Potenciál E [V] kovové elektrody v roztoku má charakter termodynamické veličiny a je závislý na změně Gibbsovy energie ΔG [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] při průběhu příslušné elektrochemické reakce. Pomocí této veličiny ukážeme odvození Nernstovy rovnice:

$$-\Delta G = zFE$$

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \log K$$

$$K = \frac{a_M}{a_{M^{n+}}}$$

a_M (aktivita kovu v pevném stavu) je jednotková.

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} + \frac{RT}{nF} \log a_{M^{n+}}$$

$$E_0 = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log a_{M^{n+}}$$

Elektrodotový potenciál má zásadní význam pro průběh elektrodotové reakce. Pro každou rovnováhu elektrochemické reakce existuje její rovnovážný potenciál E_r . Je-li potenciál elektrody $E = E_r$, je reakce v rovnováze, tedy jako by zdánlivě neprobíhala. Je-li však

potenciál elektrody rozdílný od rovnovážného $E - E_r = \eta \neq 0$, vzniká přepětí η [V] a reakce může probíhat, a to buď ve směru oxidace ($\eta > 0$, elektroda má kladnější potenciál než E_r), nebo ve směru redukce, je-li $\eta < 0$. Přepětí charakterizuje také hnací sílu reakce. [1, 11]

Potenciálový rozdíl mezi jednotlivou elektrodou a roztokem není přímo měřitelný. Měří se tedy elektromotorické napětí galvanického článku, kde jednou elektrodou je sledovaná elektroda, a další je tzv. referenční, jejíž potenciál není závislý na povaze elektrolytu. Jako referenční elektrody se používají elektroda vodíková, kalomelová nebo argentschloridová. [1, 11]

5.5.1 Korozní potenciál

Hodnota standardního elektrodového potenciálu je veličina teoretického významu. Neuvažuje vlivy reálných podmínek, jako jsou depolarizační reakce, vznik pasivace aj. Pro zjištění hodnoty korozního potenciálu se používají charakteristická prostředí, například roztoky solí. Setkáváme se ale i s metodami, kde je kov vystaven působení prostředí přímo odebraného v místě předpokládaného umístění výrobku (např. mořská voda). [1]

5.6 Druhy koroze

U hliníku se mohou vyskytovat různé druhy koroze. Některé lze spatřit již pouhým okem, ke zjištění jiných je potřeba použít složitějších metod. Druhy koroze závisí na faktorech, jakými jsou druh slitiny, prostředí nebo podmínky použití. [1]

5.6.1 Rovnoměrná koroze

Tento typ koroze tvoří velké množství důlků velmi malých průměrů, v řádech mikrometrů. Výsledkem jsou rovnoměrné ztráty materiálu z povrchu. Někdy může koroze postupovat skutečně zcela rovnoměrně, bez pozorovatelných důlků. [1]

U hliníku je tento typ koroze častý ve velmi kyselých, nebo naopak velmi alkalických prostředích, v nichž dochází k rozpouštění filmu tvořeného oxidy. Tedy rychlost rozpouštění této vrstvy je rychlejší než rychlost její tvorby. [1]

Rychlost rozpouštění se běžně pohybuje od několika mikrometrů za rok až po několik milimetrů za rok, v závislosti na povaze kyseliny nebo báze. Vhodný inhibitor může tuto rychlost snížit. Například křemičitan sodný velmi snižuje rozpustnost hliníku v zásaditém prostředí. [1]

Rychlost rovnoměrné koroze lze nejjednodušji měřit dle hmotnostního úbytku nebo dle množství uvolněného vodíku. [1]

5.6.2 Důlková koroze

Tato nerovnoměrná forma koroze je charakteristická tvořením dutinek nepravidelných tvarů při povrchu kovu. Jejich průměr i hloubka závisí na několika parametrech souvisejících s kovem, prostředím i způsobem údržby. [1]

Hliník je náchylný k důlkové korozi v prostředích s hodnotami pH blízkými neutrálním roztokům. Tyto hodnoty pH ovšem provází téměř všechna přirozená prostředí, jakými jsou povrchová voda, mořská voda nebo vlhký vzduch. [1]

Narozdíl od jiných kovů lze důlkovou korozi hliníku odhalit pouhým okem. Důlky jsou totiž pokryty bílými objemnými želatinovitými produkty, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Tyto produkty jsou mnohem větší než objem vzniklé dutinky. [1]

Důlková koroze se vyskytuje, když je kov vystaven neustálému nebo i přerušovanému kontaktu s vodným prostředím (slaná voda, déšť, vlhkost). Zkušenosti ukazují, že se důlková koroze objevuje vždy již během prvních týdnů po vystavení zmíněným vlivům. [1]

Důlková koroze je velmi složitý jev. Ještě dnes nejsou mechanismy zcela pochopeny, navzdory tomu, že se v posledních 80 letech na toto téma objevilo velké množství publikací a studií. Co je dobře známé, jsou podmínky, za kterých důlková koroze vzniká a rozvíjí se, a jak ji zpomalit. Proto je dnes stárnutí zařízení rychlejší než důlková koroze, která ničí většinu zařízení vystavených vlhkému prostředí. [1]

5.6.3 Transkrystalická a interkrystalická koroze

V kovu na hranici zrn se koroze může šířit dvěma způsoby:

- rozvíjí se ve všech směrech: nepřímo ovlivňuje všechny metalurgické součásti, jedná se o neselektivní druh koroze. Je nazývána transkrystalickou korozí, protože se šíří objemem zrn. [1]
- šíření se drží nejvýhodnějšího směru: koroze se šíří na hranicích zrn. Na rozdíl od transkrystalické koroze interkrystalická koroze zasahuje pouze velmi malé množství kovu. Proto hmotnostní úbytek není směrodatným údajem pro odhalení tohoto druhu koroze. Tento druh koroze nelze rozpoznat pouhým okem, ale je nutné použít pozorování pod mikroskopem s alespoň 50násobným zvětšením. Když pronikne do větší hloubky kovu, může interkrystalická koroze vést ke zhoršení mechanických vlastností. Může dojít i k přetržení součásti. [1]

6 VÝSLEDKY SOUČASNÉHO VÝZKUMU

A. Boag a kol. ve své práci sledovali pomocí SVE (scanning vibrating electrode) a rentgenové emisní spektroskopie důlkovou korozi u slitiny AA 2024-T3 v neutrálním prostředí roztoku NaCl o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. [12] Měřili proudovou hustotu mezi intermetalickými fázemi a okolím tvořeným tuhým roztokem hliníku. Výsledek jejich měření je, že anodický rozpouštěcí potenciál fází se značně liší, a dochází tak k nárůstu lokální elektrochemické aktivity. Ukázalo se, že iniciace důlkové koroze chloridy je přednostně realizována na místech s vyšší hustotou intermetalických fází.

A. Hughes a kol. sledovali průběh koroze 2024 po ponoření do roztoku NaCl o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pomocí SEM (scanning electron microscopy) a PIXE (particle induced X-ray emission). [13] V čase do 5 minut prstence korozních produktů o průměru 100–200 μm tvořily kopule, v nichž byla větší koncentrace chloridů než v okolí, a tak reprezentují místa anodického napadání. S rostoucím časem došlo k napadání hranic zrn právě pod těmito prstenci. Analýza PIXE ukázala, že v oblasti prstenců je největší výskyt intermetalických fází.

Y. Liu a kol. měřili anodickou potenciodynamickou polarizaci modelové fáze: Al-Cu₂₀-Mg₂₀. [14] Vrstva podobná S-fázi u hliníkové slitiny 2024 byla vytvořena magnetronovým naprašováním. Pro vytvoření korozního prostředí byl použit roztok pentaboritanu amonného a roztoky hydroxidu sodného. Ke vzorku byl přiváděn kyslík. Rozpouštěcí potenciál slitiny se pohyboval kolem hodnoty -550mV (SCE). Za těchto podmínek je měď oxidována do stavu Cu^{I} buď přímo (na rozhraní slitina/povrchový film), nebo prostřednictvím vzniku nanočástic mědi z vrstev bohatších na měď.

R. Girlli a kol. se v práci zaměřila na roli intermetalických fází při důlkové korozi Al 2219. [15] Intermetalické fáze byly zkoumány metodami AES (atomic emission spectroscopy), SAM (scanning Auger microscopy) a EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy). Bylo pozorováno jejich chování v 3,5% roztoku NaCl v závislosti na čase. Výsledky byly posuzovány ve vztahu k hliníkové matici. Výsledky ukázaly, že korozní produkty bohaté na hliník a kyslík se hromadily kolem intermetalických fází. Železo se v intermetalikách zcela rozpustilo. Nerozpustné korozní produkty chloridu měďnatého zůstávaly přímo na hranicích intermetalických fází. Po 32 hodinách byly i velké částice intermetalik zcela rozpuštěny.

K. D. Ralston a kol. studovali úlohu nanostrukturních částic Al-Cu-Mg při důlkové korozi. [16] Na slitinu působili roztokem NaCl o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, přičemž sledovali elektromotorické napětí (SCE). Struktura byla charakterizována pomocí HRSTEM (high-resolutionscanning transmission electron microscopy) a APT (atom probe tomography). Výsledky ukázaly, že nejmenší zrna, která jsou v sekundárních tuhých fázích (cca 3 nm), nejsou náchylná k iniciaci důlkové koroze.

F. Viejo a kol. zkoumali souvislost mezi mikrostrukturou a korozními vlastnostmi hliníkové slitiny AA 2050-T8 po přetavení povrchu excimerem laserem. [17] Povrch po této úpravě je z větší části bez precipitátů. Mikrostruktura a korozní odolnost povrchu je závislá především na počtu laserových pulzů. Vyšší počet pulzů vytvoří silnější vrstvu, ta je ovšem pórovitější. Přesto úprava LSM (laser surface melting) zvýší

korozní odolnost oproti odolnosti slitiny s neupraveným povrchem vlivem vytvoření kompaktnější struktury a snížení počtu precipitátů.

Ch. Blanc a kol. zkoumali chování slitiny 2024 v roztoku síranů. Zaměřili se na vliv hrubých intermetalických fází Al_2CuMg na korozní odolnost. [18] Modelová slitina byla vytvořena hliníkovou maticí a fází Al_2CuMg syntetizovanou magnetronovým naprašováním. Byly měřeny elektrochemické veličiny. Výsledkem jejich práce je, že korozní odolnost je v katodické oblasti závislá na daném intermetaliku, zatímco v anodickém pásmu je chování podobné matici. V přítomnosti chloridů byla prokázána souvislost mezi přítomností intermetalik a náchylností k důlkové korozi. Dalším výsledkem práce je zjištění, že chemické složení pasivačního filmu na povrchu slitiny souvisí s elektrochemickými vlastnostmi matrice a fáze Al_2CuMg .

Y. Shi a kol. zkoumali elektrochemické chování slitiny 2024-T3 v podmínkách umělého kyselého deště při cyklickém ději vlhčení/sušení. [19] Roztok kyselého deště tvořila směs solí o nízkých koncentracích. Měření ukázalo, že rychlost koroze je rychlejší ve fázi vlhčení než ve fázi sušení. SEM (scanning electron microscopy) analýza ukázala, že odolnost vůči korozi slitiny 2024 roste s klesající koncentrací H_3O^+ v roztoku. Ze získaného trojrozměrného grafu je patrná oblast rovnováhy mezi důlkovou korozi a difúzním procesem. Difúze kationtů vrstvou korozních produktů je řídicím faktorem rychlosti koroze. Iniciace dalších důlků přebírá většinu energie korozního děje.

J. Kang a kol. sledovali iniciaci důlkové koroze kolem svarů FSW (friction stir welding) na slitině 2024. [20] Pro vytvoření korozních podmínek byl použit roztok EXCO [NaCl ($c = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) + KNO_3 ($c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) + HNO_3 ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) s pH upraveným na hodnotu 4,0 pomocí přídatku 70% HNO_3]. Pomocí SEM (scanning electron microscopy) zjistili, že ve svarech po FSW jsou jemné intermetalické fáze (Al-Cu-Mg) a Al-Cu-Fe-Mn-(Si), nerovnoměrně rozmístěné po svaru i slitině. Závěrem jejich práce je, že příčinou koroze je velký rozdíl mezi potenciály u tuhého roztoku hliníku a intermetaliky. Korozní odolnost lze zlepšit upravením parametrů sváření.

W. Xu, H. Liu a H. Zhu se ve své práci zaměřili na důlkovou korozi u silně plátovaných FSW (friction stir welding) svarů. [21] Pozorovali důlkovou korozi na různých místech svaru (vrch, střed, spodek) vytvořeném při různých rychlostech po působení 3,5% NaCl. Zjistili, že se materiál pasivuje. Na vrchu byl vyšší korozní potenciál ve srovnání se středem a spodkem. Dalším výsledkem jejich experimentu je, že s rostoucí rychlostí posunu a se zvyšujícími se otáčkami korozní odolnost klesá.

G. Hénaff, F. Menan a G. Odemer zkoumali časovou závislost postupu trhlin ve slitinách třídy 2xxx při únavové korozi. [22] První část se zabývá únavovou korozi slitiny 2024 v 3,5% roztoku NaCl. Druhá část odolností proti únavové korozi za zvýšené teploty. Snažili se nalézt závislost mezi výsledky měření a fraktografickými znaky ve vztahu k rychlosti postupu prasklin. Zjistili, že v naprosté většině probíhá koroze jako interkrystalická. Interkrystalická koroze je spojována s únavou materiálu. Experiment neprokázal, že by interkrystalická koroze probíhala rychleji než iniciace koroze transkrystalické. Je ale často identifikována jako dodatečný mechanismus vyskytující se během růstu poruchy. Práce slouží zejména jako poznatek k aplikování matematických modelů propagace únavové koroze.

K. van der Walde a B. M. Hillberry věnovali pozornost únavové korozi, jejímu počátku a postupu. [23] Zjistili, že únavová koroze se objevuje okamžitě po započítí cyklické zátěže. Byla objevena u všech vzorků (z letadel), které byly pouze v 10% své „safe life“ životnosti (výpočtová pevnostní koncepce vycházející ze znalostí provozních zatížení se zahrnutím vlivu reálných podmínek). Zjistili, že v několika místech se korozní praskání vyvinulo z důlkové koroze.

G. H. Koch a S. E. Styborski ve své práci pozorovali korozi v oblasti trupu (Al 2024-T6 a Al 7178-T6) a náběžných hran křídel (Al 7178-T6) u tankovacího letounu KC-135. [24] Vytvořili dvou- a trojrozměrné metalografické snímky vytvořené metodou kolmých výbrusů. (LOM – light optical microscopy; SEM – scanning electron microscopy), z nichž charakterizovali druh koroze a hodnotili rozsah poškození. Byly identifikovány různé formy koroze, které souvisejí s polohou na letadle a s mikrostrukturou slitiny. Mikrostrukturní a elektrochemické zkoušky byly za účelem pochopení rozložení a typu koroze provedeny na úhlové spoje.

N. D. Alexopoulos a P. Papanikos studovali vliv koroze na mechanické vlastnosti letecké slitiny Al 2024. [25] Jako korozní prostředí použili roztok EXCO [NaCl ($c = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) + KNO₃ ($c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) + HNO₃ ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) s pH upraveným na hodnotu 4,0 pomocí přídavku 70% HNO₃]. Zjistili, že pevnost v tahu klesala s rostoucí dobou expozice. Klesá také rázová houževnatost zapříčiněná křehnutím způsobeným absorbováním vodíku. Další pokles rázové houževnatosti při rostoucí době expozice je spjat se zmenšením tloušťky materiálu, díky vrstvě korozních produktů na povrchu. Tato zjištění byla zpracována do matematických modelů.

K. Jones a kol. zkoumali vliv koroze materiálu na rázovou houževnatost. [26] Do vzorku byl udělán vryp. Pak byl vzorek vystaven působení korozního prostředí, aby došlo k vytvoření přirozené sítě trhlin. Pozorování byla prováděna pomocí SEM (scanning electron microscopy) TEM (transmission electron microscopy) a SLAM (scanning laser acoustic microscopy). Nukleace trhliny byla sledována a zaznamenána.

Výsledky jsou prezentovány formou křivek $\frac{d a}{d N} = f(\Delta K)$.

N. D. Alexopoulos studoval vliv koroze na mechanické vlastnosti slitiny Al 2024 s různým tepelným zpracováním. [27] Ve své práci se věnoval slitině 2024-T3 s optimálním časem stárnutí (PA – peak ageing) a přestárnutí (OA – over ageing). Pro korozní prostředí byl použit roztok EXCO [NaCl ($c = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) + KNO₃ ($c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) + HNO₃ ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) s pH upraveným na hodnotu 4,0 pomocí přídavku 70% HNO₃]. Výsledky prokázaly, že stárnutí materiálu v součinnosti s korozi ovlivňuje mechanické vlastnosti.

H. Kamotsi a kol. pozorovali korozi z pohledu vodíkového křehnutí u hliníkové slitiny 2024. [28] Zjistili, že poškození začíná jako důlková koroze a přechází ke korozi intergranulární a k odlupování částic. Vodík uvolněný při takové korozi bývá zachycován do struktury kovu. Teplota a prudkost zahřívání napovídá o mikrostruktuře „vodíkových pastí“. Odstranění korozní vrstvy vede k obnovení hodnoty meze kluzu a částečnému zlepšení kujnosti. K úplnému obnovení kujnosti je nutno materiál přezíhat.

P.V. Petroyiannis a, Sp.G. Pantelakis a G.N. Haidemenopoulos hledali odpověď na otázku, jestli může plátování hliníkem na malé oblasti ochránit vzorek proti korozi a

vodíkovému křehnutí. [29] Pro vyhodnocení byly použity tahové zkoušky na vzorcích, kde byla plátována jak část vzorku, tak vzorek celý. K pochopení procesu byla využita rovněž metalografická a fraktografická analýza. Koroze probíhala v roztoku EXCO [NaCl ($c = 4,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) + KNO_3 ($c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) + HNO_3 ($c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) s pH upraveným na hodnotu 4,0 pomocí přídatku 70% HNO_3]. Výzkum ukázal, že u materiálu chráněného čistým hliníkem nedošlo ke změně mechanických vlastností ani po 96hodinové expozici. I při oplátování 30 % povrchu se ukázala ochrana jako dostačující.

H. Ding a kol. zkoumali tření a opotřebení vrstvy Al_2O_3 na povrchu slitiny 2024 při styku s kuličkou z korozivzdorné oceli při teplotě 440 °C. [30] Jejich experiment probíhal v prostředí destilované vody, dešťové vody a mořské vody. Měnilo se zatížení vzorku i frekvence pohybu. Výsledkem jejich pozorování je, že druh kapaliny značně ovlivňuje třecí koeficient. Největší úbytek vrstvy byl u destilované vody při nízké frekvenci. U mořské vody docházelo k úbytku vrstev díky korozi, u dešťové vody díky tuhým částicím.

K. B. Deshpande měřil rychlost koroze dvěma odlišnými metodami. [31] Pomocí SVET (scanning vibrating electrode technique) a pomocí ponorové zkoušky měřil rychlost koroze dvojic AE44 (Mg slitina) – válcovaná ocel a AE44 – AA6063 (Al slitina). Výsledky obou metod se shodovaly. Rychlost koroze dvojice AE44 – válcovaná ocel byla přibližně 5krát vyšší než u dvojice AE44 – AA6063.

M. Mokaddem a kol. představili, jak lze využít AES (atomic emission spectroscopy) ke sledování rozpouštění hliníku a jeho slitin v roztoku obsahujícím NaCl ($30 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). [32] Katodické rozpouštění hliníku lze snadno pozorovat, rychlost je úměrná procházejícímu katodickému proudu. Výsledky mohou být odvozeny také ze zvyšování pH z redukce vody a kyslíku. Celkový účinek můžeme sledovat na rozpouštění hořčíku obsaženého ve slitině. Ta nejprve roste s rostoucím katodickým proudem. Vysoký katodický proud pak klesá následkem vzrůstu pH a vznikem nerozpustné sraženiny $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Takové měření je v souladu s modelem selektivního rozpouštění Mg v intermetalikách. Pro kvantitativní měření nelze použít rozpustnost mědi, neboť se dobře nerozpouští a částice nelze převést do aerosolu pro vznik plazmatu. Domnívají se, že lze v současnosti analyzovat jen zlomek takových částic.

N.J. Laycock, J. Stewart a R. C. Newman ve své práci zkoumali různé modely hodnocení iniciace důlkové koroze u korozivzdorných ocelí. [33] Pro korozi oceli 316L byl použit roztok NaCl ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) s NaClO jako oxidovadlem. Byly použity modely (1) pasivní rozpouštění vedoucí k postupnému okyselování a poruchám, (2) zahrnutí rozpouštění vedoucí k hromadění thiosíranu a podpoře poruch povrchu, (3) IR analýza (IR spectroscopy) během tvorby trhlin (4) stabilizace metastabilních důlků uzavřením štěrbinové geometrie.

A. Neville, T. Hodgkiess a X. Destriau zkoumali iniciaci a propagaci důlkové koroze na korozivzdorných ocelích v mořské vodě obsahující vysoké koncentrace desinfekčních činidel. [34] Chlorace byla prováděna elektrolytickou produkcí chloru nebo přídatkem NaClO . Voda obsahující NaClO napadala obě oceli (USN S31603 i UNS S32760) Ocel UNS S32760 vykazovala lepší odolnost proti důlkové korozi v prostředí s vysokou koncentrací chloru. Koroze u austenitické oceli probíhala především intergranulárně.

Vysoká koncentrace chloru byla v nánosech CaCO_3 a $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Svary na UNS S32760 nebyly ke korozi náchylnější při koncentraci do 500–600 ppm Cl_2 .

K. Yokoyama a kol. se zabývali lomem nikel-titanových superelastických slitin v roztoku chlornanu sodného. [35] Sledovali lom slitiny v roztoku NaClO o různých koncentracích, která byla namáhána v tahu. Čas potřebný k přetržení byl nižší, pokud byla překročena hranice namáhání pro martensitickou transformaci. K přetržení došlo v krátkém čase, i když byla koncentrace chlornanu sodného nízká. Ukázalo se, že trhání souvisí zejména s rozpouštěním niklu do roztoku.

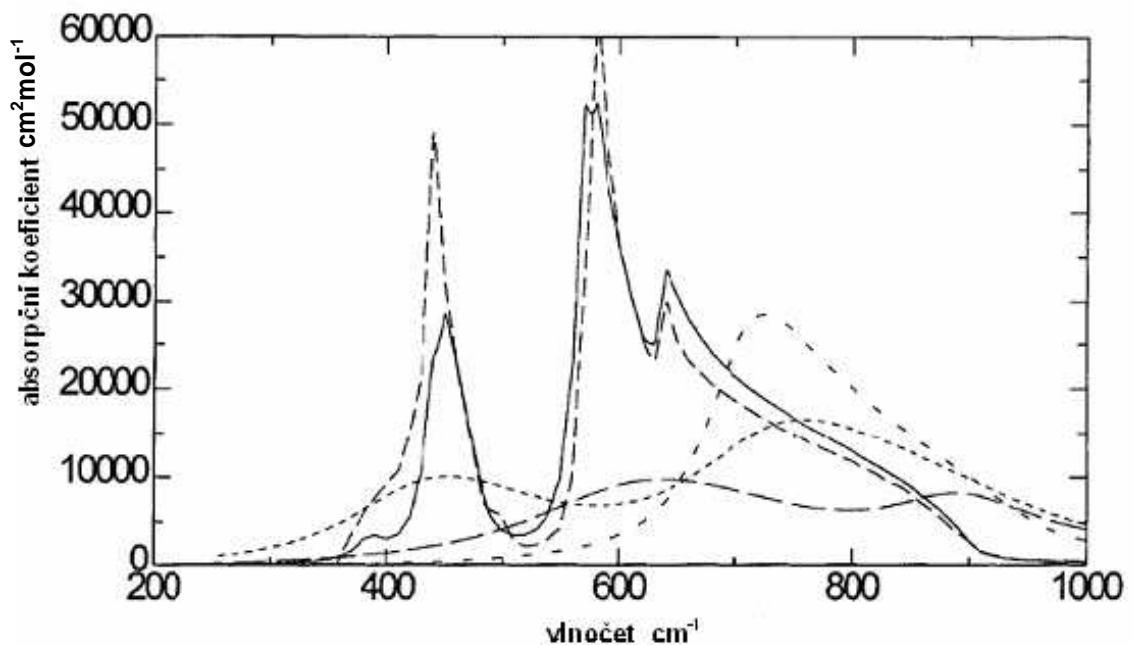
C.A. Baah a J. I. Baah sledovali korozi odtokového sítka ve dřezu (304L korozivzdorná ocel-chromovaná; mosaz), kde se zachytává roztok chlornanu sodného. [36] Výsledkem jejich pozorování bylo, že u chromované části se objevila důlková koroze. Dále na chromované vrstvě došlo k odlupování, což vedlo k rovnoměrné korozi povrchu.

J. Liu a kol. ve studii zkoumá efekt nitridace povrchů na korozní odolnost komerčních dentálních Ni-Ti slitin, které byly vystaveny účinkům 5,25% NaClO . [37] Ukázalo se, že připravené vrstvy TiN zvyšují korozní odolnost. Byly použity nitridace za různých teplot. Ukázalo se, že pro zubní lékařství bude nejvhodnější povrch vzniklý nitridací při 250 °C.

F. Kodera, M. Umeda a A. Yamada věnovali pozornost kinetice oxidace chlornanů na platinové elektrodě v alkalickém roztoku. [38] Kinetické parametry anodické oxidace byly zkoumány voltametriky. Byla nalezena velikost kinetické konstanty na povrchu elektrody $(5,0\text{--}8,1) \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Při nízké koncentraci Cl^- (do 4,0 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) byl oxidační proud závislý na koncentraci na katodicky polarizované elektrodě, zatímco se stával nezávislý na anodické polarizaci.

D. D. N. Singh a kol. ve své práci studovali inhibiční a polarizační vlastnosti močoviny a jejich derivátů v souvislosti s korozi technicky čistého hliníku (1060) v 20% HNO_3 . [39] Polarizační experimenty byly měřeny pomocí potenciostatické metody při různých teplotách. Všechny deriváty, kromě čisté močoviny, se při koncentraci nad 300 ppm projeví jako katodické depolarizátory → urychlovaly korozi.

C. A. Melendres, S. Van Gils a H. Terryn pracovali na kvantitativnímu popisu anodických oxidických vrstev na povrchu hliníku. [40] Pro analýzu použili IRSE (infrared spectroscopic ellipsometry), výstup viz. obrázek. 6. Procentní obsah (mol. % nebo hm. %) každé ze složek je vypočítán z porovnávání hodnot absorpčních koeficientů pro čisté složky. Metoda ukazuje strukturu oxidické vrstvy na elektrolyticky leštěném hliníku a anodickou tvorbu pasivní vrstvy. Na obou površích byl nejprve nalezen amorfni Al_2O_3 . Zatímco pasivační vrstva byla zcela bez vody, vrstva na elektrolyticky leštěném hliníku obsahovala 25 hm. % vody. Hydratací obou typů vrstvy ve vařící vodě dojde k tvorbě pseudoböhmitu $\text{AlO}(\text{OH})$. Oxidické sloučeniny hliníku jsou zmíněny v kapitole 0.



Obrázek 6: Absorpční koeficienty různých forem Al_2O_3 ; jednoduchý krystal Al_2O_3 (—), Al_2O_3 polykrystalická keramika (--), amorfní Al_2O_3 (···), vzorek anodizovaný 120 V ze současné práce (- - -) elektrolyticky leštěný vzorek ze současné práce(—).

J. Zhao a kol. ve své práci zkoumali vliv chromanových konverzních povrchů CCCS (chromate conversion coatings) a chromanů v roztoku na korozi slitiny 2024-T3 a na technicky čistý hliník několika technikami. [41] Pro analýzu využili Ramanovu spektroskopii. Výzkum ukázal, že oxidy CCCs jsou spektroskopicky shodné se směsí synteticky připravených oxidů $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$. Rychlost uvolňování chromanů z CCCs se snižovala s rostoucí dobou stárnutí povrchu na vzduchu. Chromany uvolněné z CCCs byly nalezeny v blízkosti neošetřeného povrchu, a zvyšovaly tak jeho korozní odolnost. Neošetřený povrch 2024 vystavený roztoku chloridů obsahujícího rovněž nízkou koncentraci chromanů vykazoval vyšší korozní odolnost. Rychlost růstu důlků v tenkém hliníkové vrstvě byla snížena pouze při přítomnosti velkého množství chromanů v roztoku. Chromany působící na již vzniklou pasivační vrstvu tvoří větší překážku pro přenos, tím mají nepřímý efekt na rychlost anodického rozpouštění.

V. Montarlier a kol. chtěli nahradit anodickou vrstvu na hliníkové slitině 2024 vzniklou působením kyseliny chromové vrstvou vzniklou působením kyseliny sírové a inhibitory (molybdenany nebo manganistany). Pak zkoumali pomocí EIS (electrochemical impedance spectroscopy) vzájemný vztah mezi účinkem NaCl a morfologií nově vzniklých anodických vrstev. [42] Anodická vrstva obsahující molybdenan vykazovala podobné vlastnosti jako vrstva vzniklá působením kyseliny sírové bez inhibitorů. U vrstvy obsahující manganistan došlo ke změně morfologie. Došlo ke zvětšení vrstvy a zmenšení její porozity. Tato anodická vrstva ukázala nejlepší protikorozní chování.

6.1 Závěr ze současných poznatků výzkumu

Rešerše ukázala, že v současné době je v oblasti hliníkových slitin zaměřena velká pozornost na vztah mezi mikrostrukturou slitiny a jejími korozními vlastnostmi. Další významná část výzkumu je věnována vlivu koroze na mechanické vlastnosti materiálů. Pozornost je soustředěna zejména na slitiny, které jsou využívány při konstrukci letadel. Několik prací je zaměřeno na vývoj nových ochranných povrchů nebo sledování vlastností stávajících.

Z článků vyplývá, že pro stanovení korozního potenciálu je velmi často využíván roztok 3,5% NaCl nebo roztok EXCO, který je směsí chloridu sodného, dusičnanu draselného a kyseliny dusičné. Pro vyhodnocení je nejčastěji používána metoda SEM (scanning electron microscopy), často ve spojení s dalšími metodami.

Zajímavým zjištěním bylo, že se v současné době nikdo nezabývá studiem interakce chlornanů s hliníkovými slitinami, přestože je jejich použití rozšířené (levný desinfekční přípravek), a jak bylo dokázáno v experimentální části, účinky na hliníkové materiály jsou velmi destruktivní.

CÍLE PRÁCE

Práce si klade za cíl podat komplexní popis korozních vlastností hliníkových slitin, včetně specifik slitin duralového typu 2024. Konkrétní úkoly lze shrnout následovně:

- Rešerše směřující ke zjištění současného stavu výzkumu koroze hliníkových slitin
- Vlastní charakterizace materiálu užitého pro konstrukci letadel
- Pozorování korozního chování daného materiálu v podmínkách běžné údržby

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7 MATERIÁLOVĚ-TECHNICKÁ ČÁST

7.1 Instrumentace

lis	MTH – Standard 30
bruska	MTH – Kompakt 1001
LOM	Carl Zeiss Jena – NEOPHOT 21
IČ spektroskop	Thermo Scientific – Nicolet iS10
fotoaparát	Olympus C-3000 ZOOM Konica Minolta DiMAGE Z5 Canon PowerShot A 550

7.2 Materiál a chemikálie

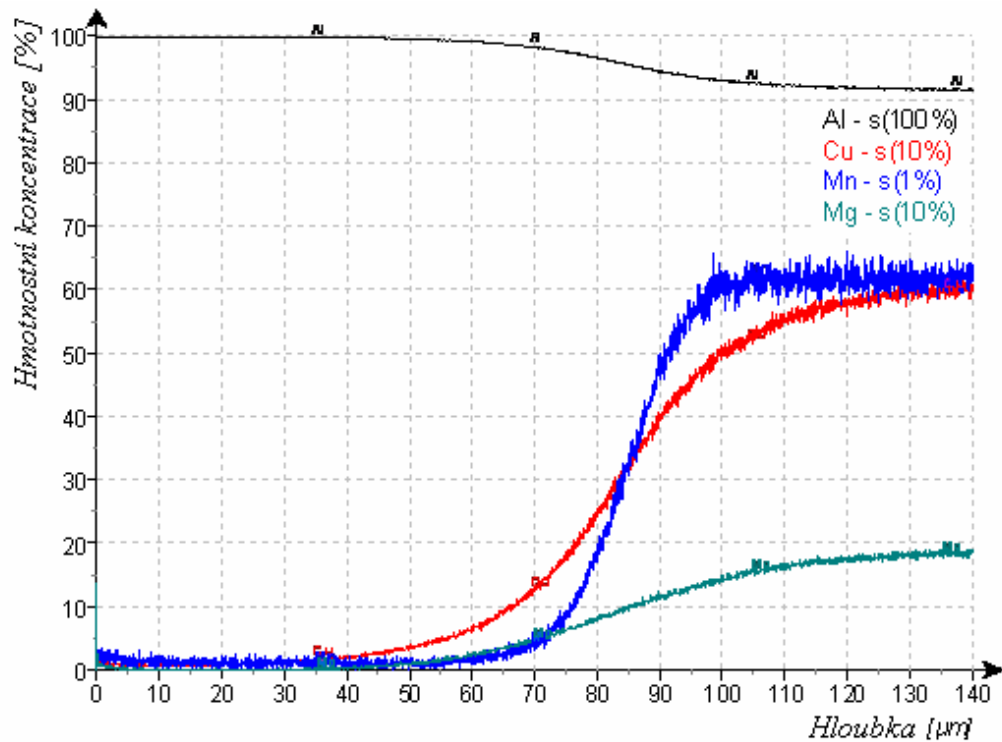
7.2.1 Materiál

Zkoumaným materiálem byla slitina Al 2024-T61 (složení viz. tabulka 6) plátovaná technicky čistým hliníkem.

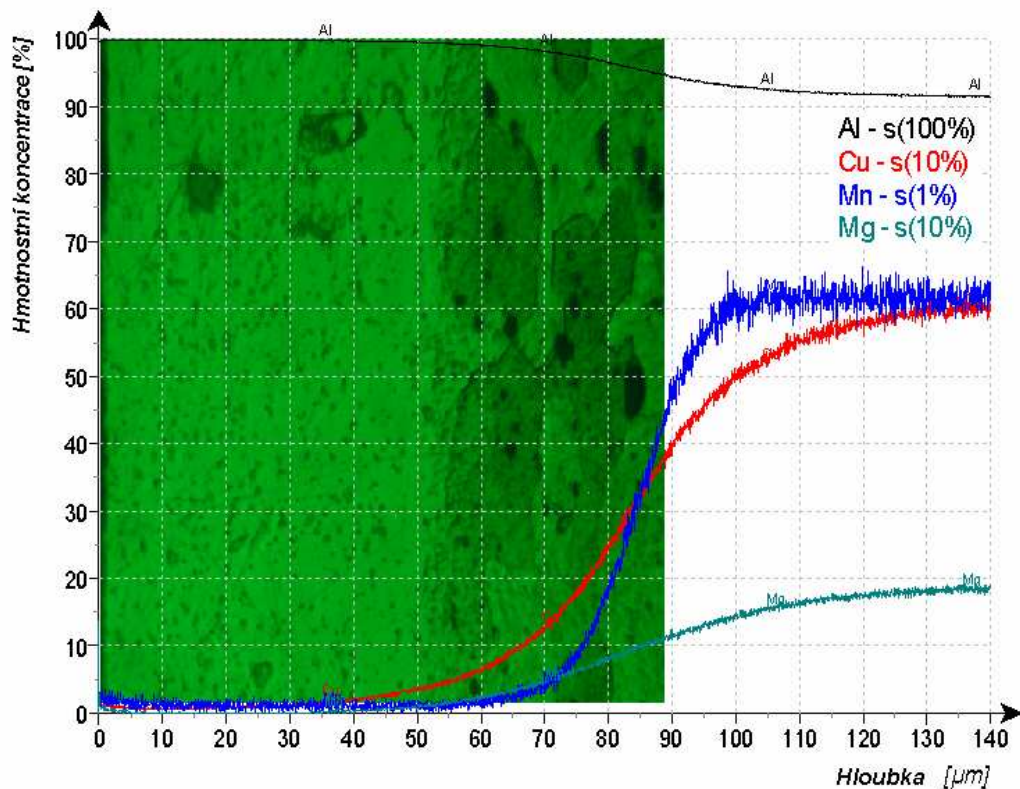
Tabulka 6: Složení slitiny Al 2024-T61 použité pro experiment

Označ. vzorku	Prvek [hm. %]											
	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Sn	Cr	Ca	Ni	Pb
Plech - povrch	0,01	0,01	0,00	0,20	0,12	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Plech - střed	4,40	1,69	0,44	0,21	0,19	0,03	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00

Pozn: složení převzato z analýzy FSI-VUT na přístroji Spectrumat GDS 750.



Obrázek 7: Koncentrační profil zkoumaného materiálu získaný metodou GDOS. Je dobře patrné, že do hloubky cca 50 μm zasahuje svrchní plát čistého hliníku.



Obrázek 8: Ilustrace koncentračních profilů uvedených na obrázku 7 provedená superpozicí se snímkem metalografického výbrusu.

7.2.2 Korozní prostředí

Komerční desinfekční přípravek – zředěný roztok chlornanu sodného stabilizovaný v roztoku hydroxidu sodného.

Složení korozního prostředí

Chlornan sodný < 5 hm. %

Hydroxid sodný < 1 hm. %

pH roztoku udávané výrobcem 10,6 (1% roztok)

7.2.3 Čisticí roztok

Čisticí roztok pro odstranění korozních produktů byl připraven podle normy ČSN ISO 8407. [43]

Složení čisticího roztoku

50 cm³ kyseliny fosforečné (H₃PO₄, ρ = 1,69 g · cm⁻³), 20 g oxidu chromového, doplněno destilovanou vodou na objem 1 000 cm³.

7.2.4 Leptadlo

Pro leptání vzorků připravených pro vyhodnocení na světelném mikroskopu bylo použito **Kellerovo leptadlo** se zvýšeným obsahem kyseliny dusičné.

Základní složení Kellerova leptadla

2 cm³ konc. HF, 3 cm³ konc. HCl, 5 cm³ konc. HNO₃, doplněno destilovanou vodou na objem 200 cm³.

Pozn.: Do roztoku v Petriho misce (objem přibližně 5 cm³) bylo těsně před aplikací leptacího roztoku přidáno několik kapek konc. HNO₃.

7.3 Provedení experimentu

7.3.1 Příprava vzorku

Ze vzorku plechu Al 2024-T61 o rozměrech 100 x 150 mm, dodaného k pozorování, byly pro potřebu metalografických zkoušek lupínkovou pilkou vyříznuty vzorky o rozměrech přibližně 2 x 2 cm. Ty byly jednotlivě odmaštěny pomocí průmyslového odmašťovačla STAR T (ředění 1:1) a zváženy.

Koroznímu prostředí byly vystaveny dva vzorky. U dalšího vzorku byl analyzován původní stav bez napadení korozi.

Tabulka 7: Historie zkoumaných vzorků

Vzorek	Činidlo	Ředění	Teplota	Doba expozice
1	není	není	laboratorní (21,5 °C)	není
2	desinfekční přípravek	neředěno	laboratorní (21,5 °C)	1 h v roztoku + 23 h volně na vzduchu
3	desinfekční přípravek	neředěno	50 ± 2 °C	1 h v roztoku + 23 h volně na vzduchu

Suspenze korozních produktů byla odfiltrována za sníženého tlaku. Filtrační koláč byl vysušen při laboratorní teplotě, čirý filtrát růžové barvy byl ponechán k volné krystalizaci. Získané vzorky byly následně analyzovány infračervenou spektroskopií. (viz. Analýza korozních produktů)

7.3.2 Čištění vzorků

Vzorky byly čištěny roztokem (viz. Čisticí roztok 7.2.3) dle normy ČSN ISO 8407. [43] Každý vzorek byl v roztoku ve vertikální poloze po dobu 10 minut při teplotě 80–100 °C.

7.3.3 Metalografie

Vzorem pro metalografickou zkoušku byla norma ČSN 03 8137 [44] o metalografickém vyhodnocení korozního napadení. Vzorky byly pomocí lupínkové pilky zmenšeny na rozměry přibližně 2 x 1 cm.

Každý byl poté horizontálně zalisován do lisovací hmoty Bakelit (černý, osévaný) na lisu MTH-Standard 30.

Poté byly pomocí zámečnické brusky obroušeny hrany tablety. V dalším kroku byly vzorky broušeny na brusce MTH-Kompakt 1001 SiC papíry (Hermes) o hrubostech 60, 280, 800, 1200 (vzorky 2 a 3 ještě na SiC papíru hrubosti 2500).

Vzorky byly leštěny na semišovém leštícím kotouči (Leco) pomocí diamantové pasty 0,7 μm (Urdiamant).

Vyleštěné vzorky byly naleptány leptadlem (viz. Leptadlo 7.2.4). Vzorky byly leptány do zvýraznění hranic zrn. Celková doba leptání pro každý vzorek nepřesáhla 12 sekund.

Nakonec byly analyzovány na optickém mikroskopu Carl Zeiss Jena – NEOPHOT 21 při zvětšení 400krát a 1 000krát. Výsledky byly zdokumentovány fotoaparátem Olympus C-3000 ZOOM.

8 VÝSLEDKY A DISKUSE

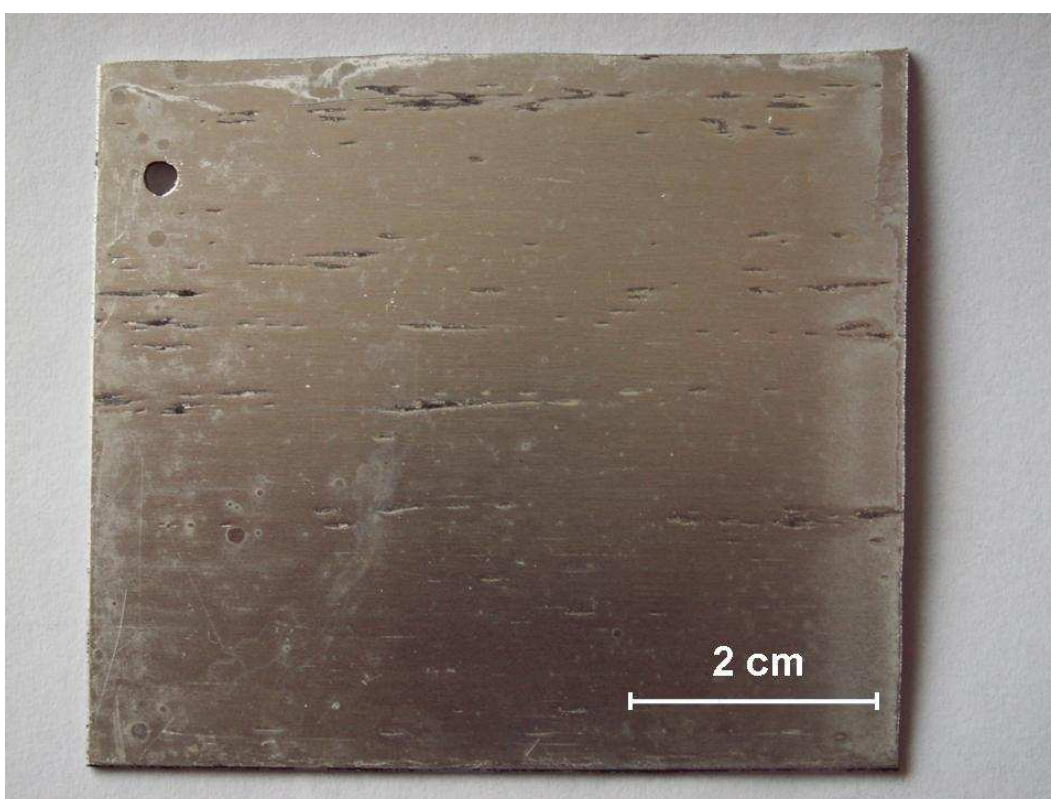
V experimentální části byly dodané vzorky nejprve podrobeny metalografické analýze. Na obrázku 13 je zobrazena struktura materiálu, který tvoří krystalická zrna tuhého roztoku α -Al (různé odstíny jsou zapříčiněny rozdílnou orientací zrn) a intermetalika, která se na obrázku jeví jako tmavá místa. Při vyšším zvětšení (obrázek 14) je v detailu struktury vidět, že intermetalika jsou dvojího typu. Zrna intermetalik kulovitěho tvaru obsahují fázi Al_2Cu . Zrna diskovitého tvaru jsou fázemi Al-Cu-Fe-Mn. Tato zrna obsahují vyšší koncentrace železa a manganu než mědi.

Vzorky byly při ponorové zkoušce vystaveny koroznímu prostředí komerčního desinfekčního přípravku za různých teplot. Na vzorku exponovaném za laboratorní teploty došlo k viditelné korozi v makroskopickém měřítku (obrázek 10), zejména v místech defektů. Přítomnost defektů v ochranné hliníkové vrstvě byla jednoznačně prokázána při metalografické zkoušce, jak lze vidět na obrázku 15 (v detailu obrázek 16). Defekty, i když menších rozměrů, byly pravděpodobně přítomny v celém objemu povrchu, jak pozorujeme na obrázcích 17 a 18. Protože byla zjištěna nerovnoměrná tloušťka ochranné vrstvy na různých stranách materiálu, bylo předpokládáno, že iniciace koroze je v místech, kde došlo k předchozímu mechanickému poškození, neboť koroze byla patrná zejména na jedné straně vzorku 2. Škrábance jsou však orientovány nerovnoměrně (jak lze vidět na obrázku 9), zatímco na obrázku 10 je dobře viditelné, že koroze je patrná pouze v jednom směru, což dokazuje, že příčinou není mechanické poškození vrstvy, ale vznik strukturních defektů již během technologického zpracování. Koroze přednostně probíhající v místě velkého lokálního defektu je zachycena na obrázku 21 a v detailu 22. Z celkového pohledu můžeme s jistotou tvrdit, že mechanismus koroze není rovnoměrný. Dokazují to obrázky 19 a 20. Lze na nich pozorovat velké lokální úbytky hliníkové ochranné vrstvy.

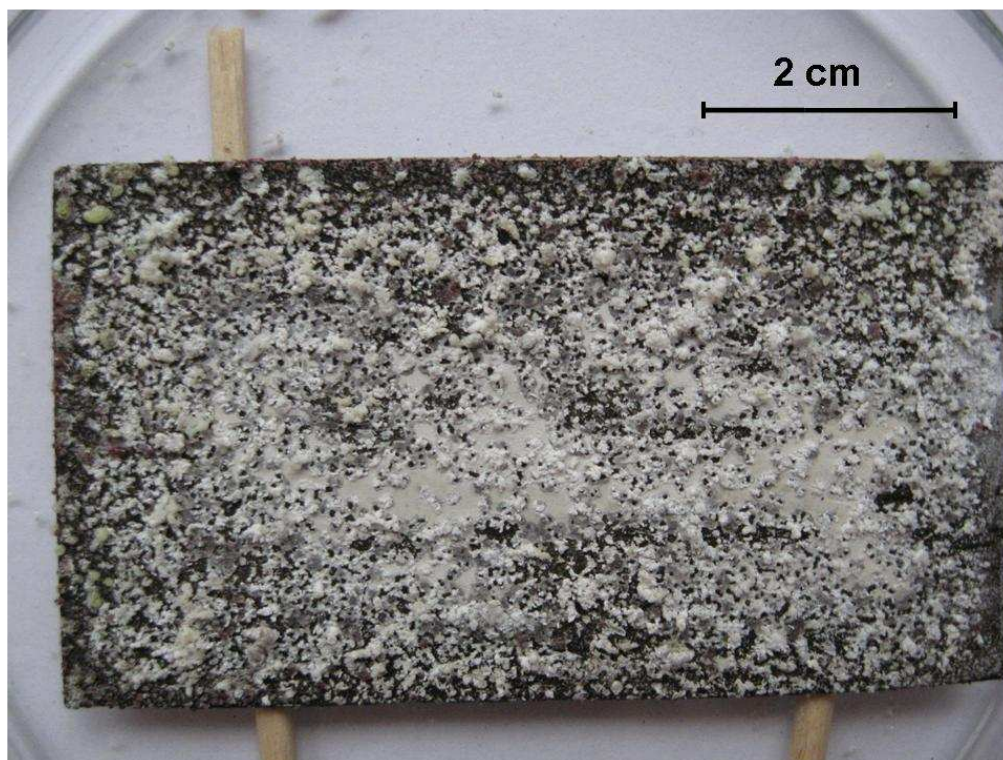
Vzorek 3 byl ponořen do korozního roztoku při teplotě 50 °C. Krátce po ponoření byl pozorovatelný vznik velkých bublin plynu, pravděpodobně vodíku. Přibližně po 45 minutách došlo dokonce ke změně barvy roztoku ze žluté na růžovou. Tato barevná změna se u mírnějších podmínek neprojevila. Může být vysloven předpoklad, že zde došlo k oxidaci manganu přítomného ve slitině působením chlornanů až do vzniku manganistanových aniontů. Pro dokázání nebo vyvrácení tohoto jevu byl filtrát (obrázek 12) i filtrační koláč získaný filtrací suspenze korozních produktů podroben analýze infračervenou spektroskopií. Již po volné krystalizaci je na základě morfologie krystalitů patrné, že filtrát obsahuje nejméně dvě krystalické fáze. Vzhled povrchu vzorku po ukončení experimentu (viz. obrázek 11) prozrazuje, že došlo k úplnému odstranění ochranné vrstvy. Na obrázcích 23 a 24 je zřetelně vidět, že ochranný povrch zcela zkorodoval. Tím byla koroze ještě urychlena, neboť dural je na korozi mnohem náchylnější v důsledku efektu galvanické koroze mezi jednotlivými fázemi. Je tedy pravděpodobné, že výše zmíněná barevná přeměna proběhla až v okamžiku, kdy došlo k odstranění ochranné vrstvy a korozní roztok začal ve větší míře napadat dural, jenž obsahuje i mangan.



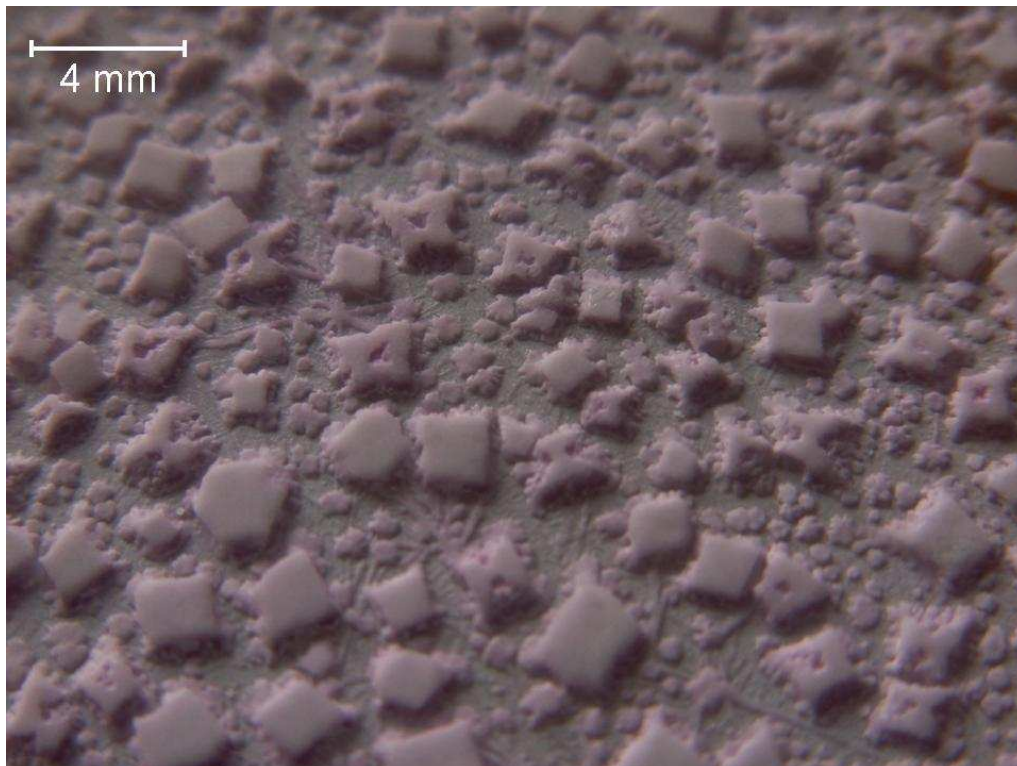
Obrázek 9: Původní stav plechu Al 2024-T61 s hliníkovým povlakem.



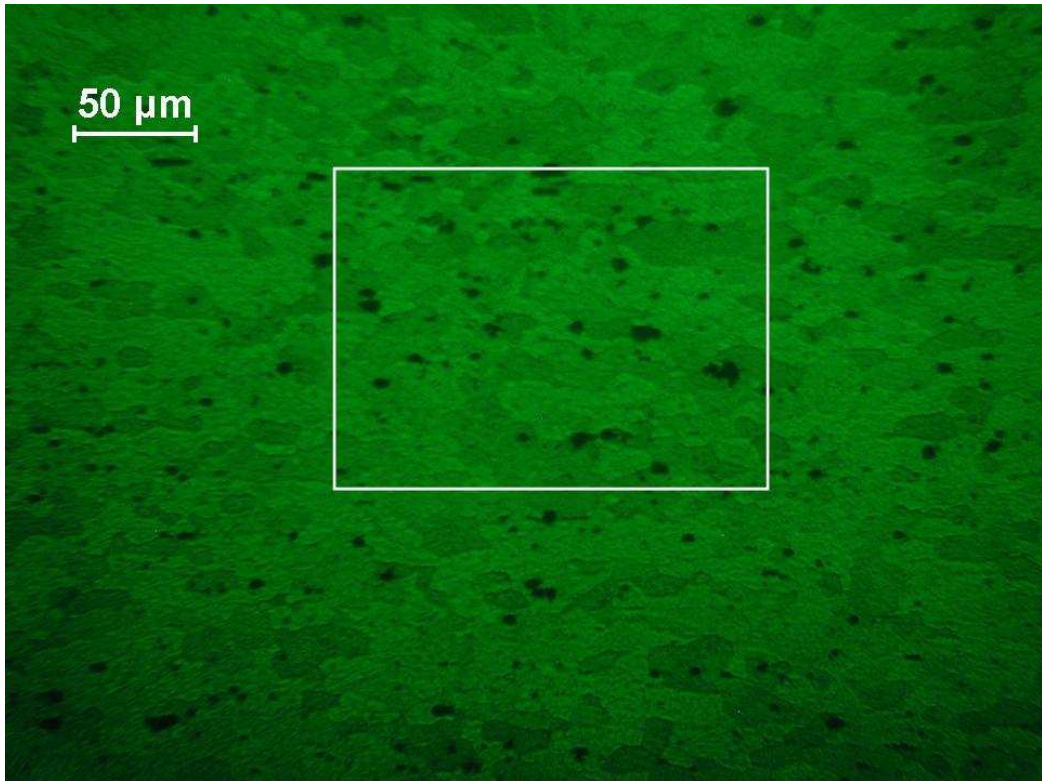
Obrázek 10: Plech slitiny Al 2024-T61 napadený desinfekčním přípravkem s obsahem chlornanů. Roztok přípravku neředěný, ponorová zkouška o trvání 1 hodiny při laboratorní teplotě (21,5 °C), 23 hodin vzorek ponechán volně na vzduchu.



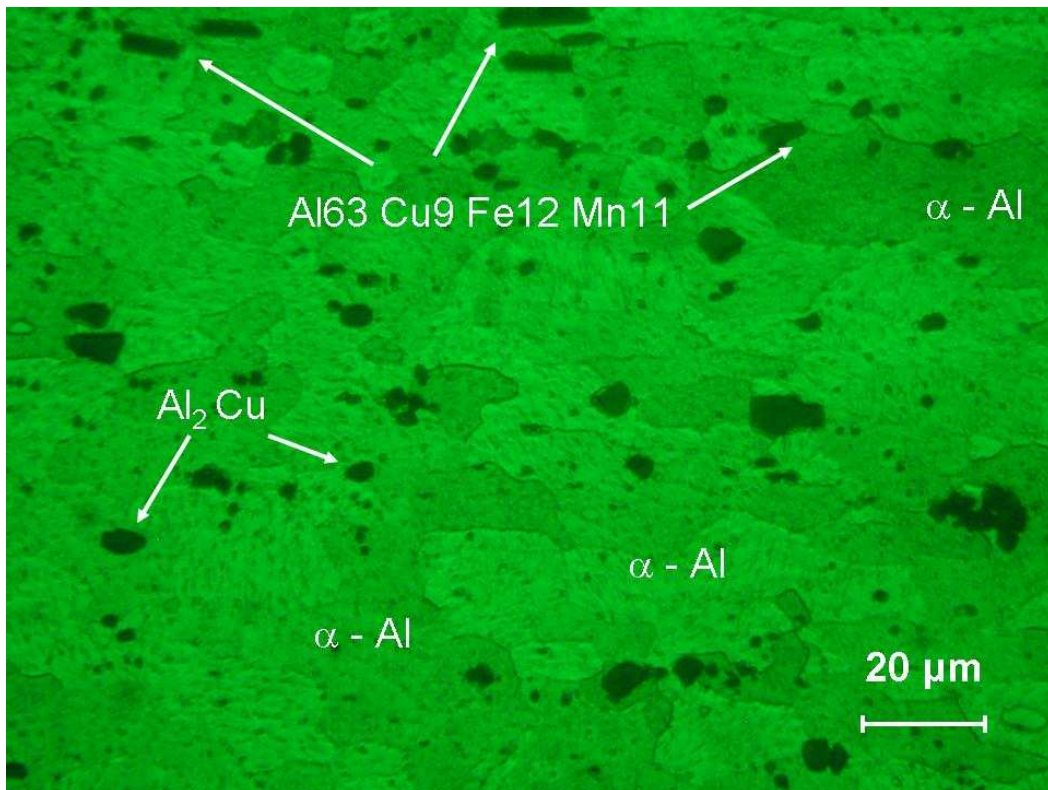
Obrázek 11: Plech slitiny Al 2024-T61 napadený desinfekčním přípravkem s obsahem chlornanů. Roztok přípravku neředěný, ponorová zkouška o trvání 1 hodiny při teplotě (50 ± 2 °C), 23 hodin vzorek ponechán volně na vzduchu.



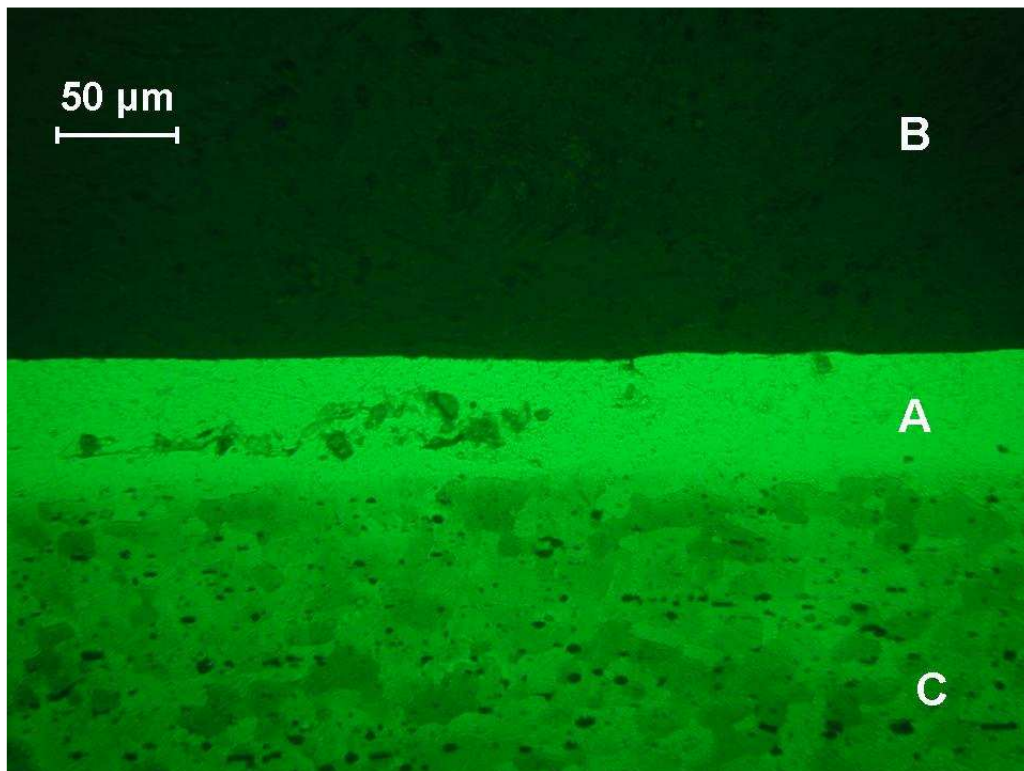
Obrázek 12: Filtrát suspenze korozních produktů vzorku č.3 (viz. obrázek 11) volně krystalizovaný. Na vzorku jsou patrné dvě fáze. Pravděpodobnou příčinou zbarvení je oxidace manganu přítomná ve slitině až na manganistan vlivem chlornanů obsažených v desinfekčním přípravku.



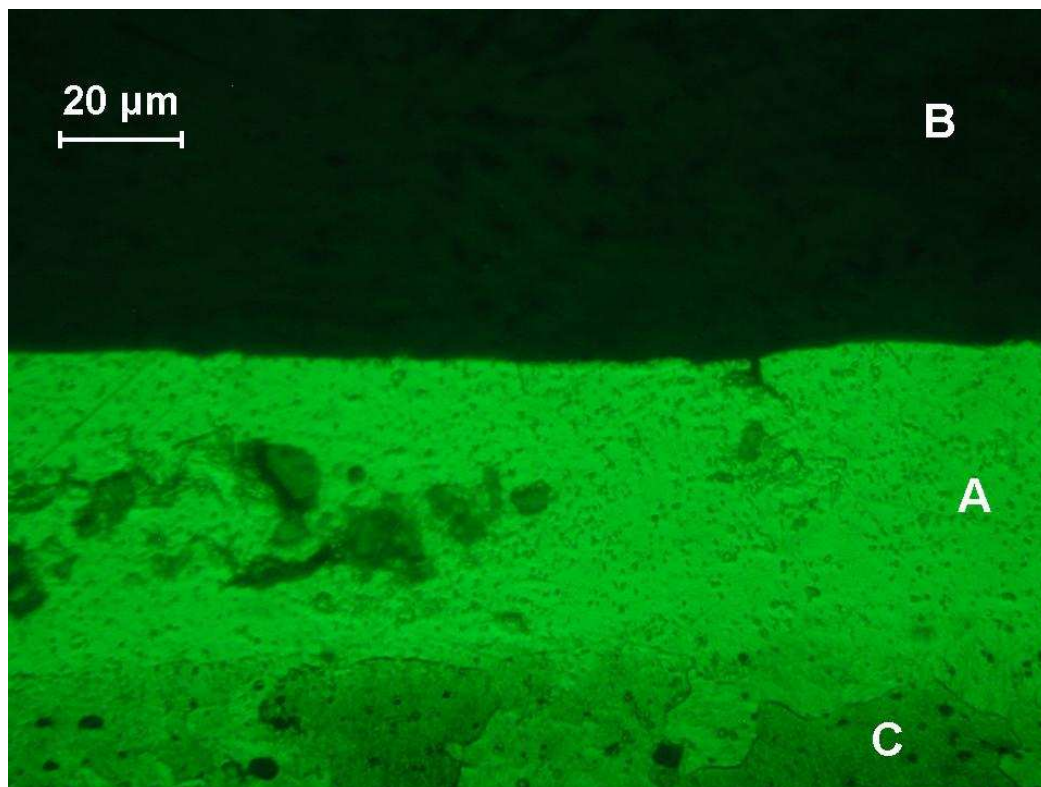
Obrázek 13: Struktura původního stavu slitiny Al 2024-T61 (LOM zvětšeno 400krát). Detail viz. obrázek 14.



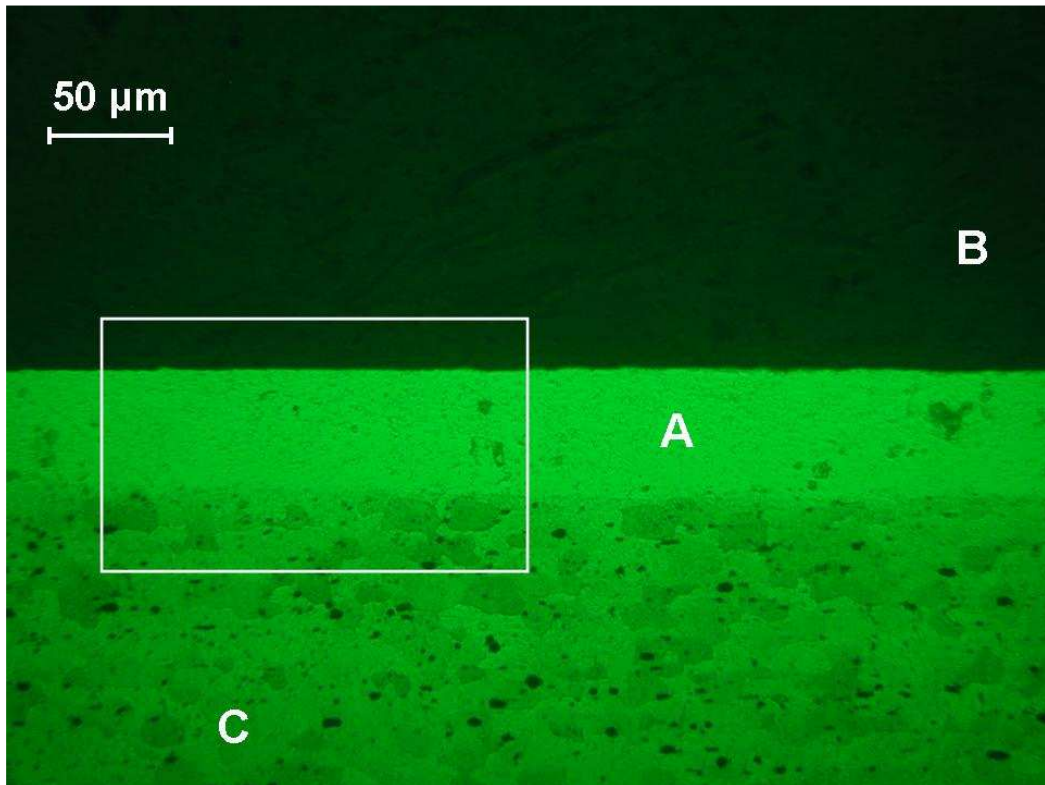
Obrázek 14: Detail struktury slitiny Al 2024-T61 (LOM, zvětšeno 1 000krát). Na obrázku jsou popsány oblasti tuhého roztoku (příčinou různých odstínů je různá orientace krystalů), fáze Al_2Cu (kulatá intermetalika) a fáze $\text{Al}_{63}\text{Cu}_9\text{Fe}_{12}\text{Mn}_{11}$ (obdélníková intermetalika).



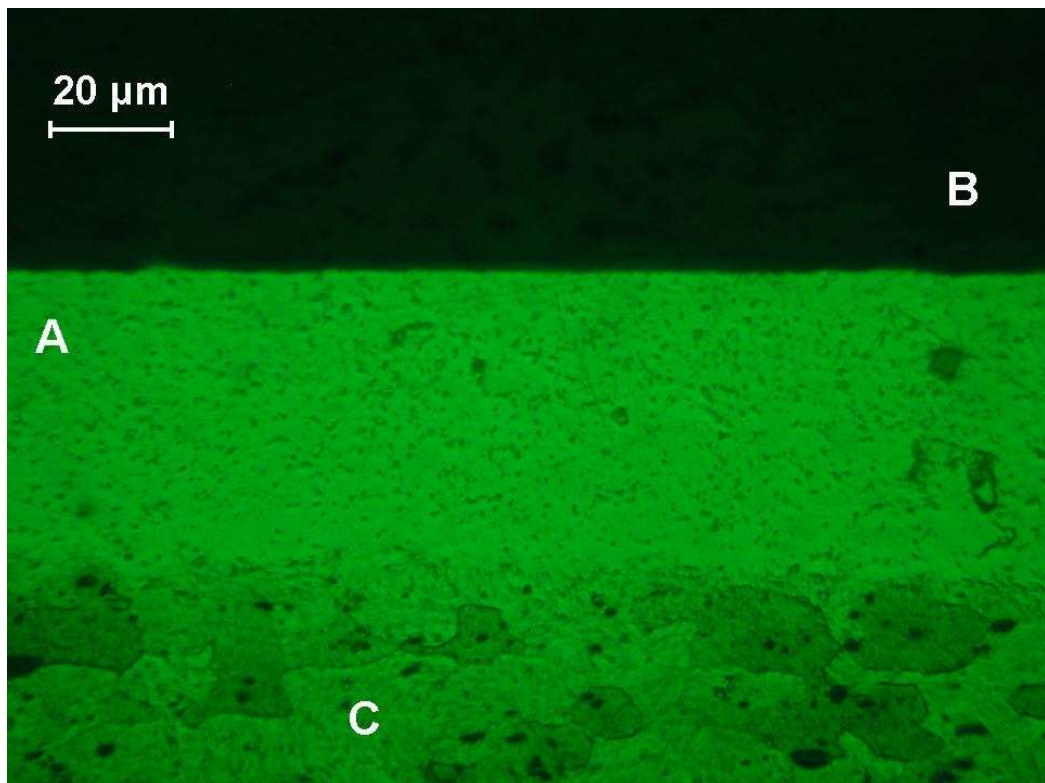
Obrázek 15: Původní stav povrchu vzorku I (LOM, zvětšeno 400krát). Na obrázku je patrný defekt ve vrstvě čistého hliníku (A), (B) lisovací hmota Bakelit, (C) slitina Al 2024-T61. Detail viz. obrázek 16.



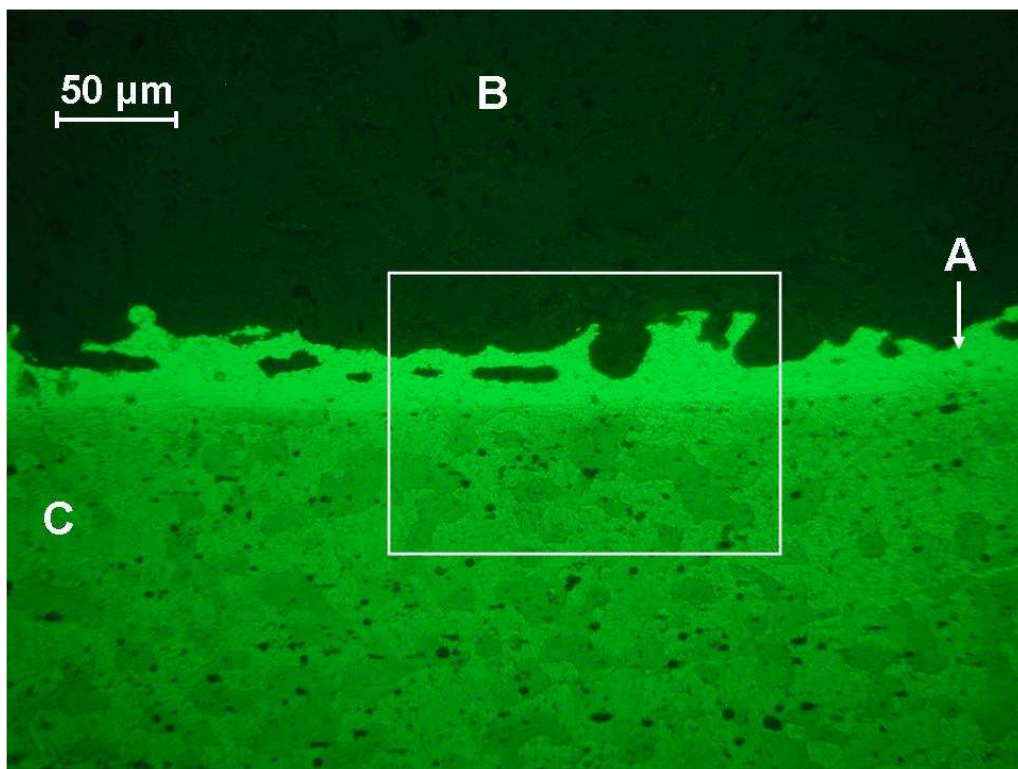
Obrázek 16: Detail obrázku 15. Původní stav povrchu povrchu vzorku I (LOM, zvětšeno 1 000krát). Na obrázku je patrný defekt ve vrstvě čistého hliníku (A), (B) lisovací hmota Bakelit, (C) slitina Al 2024-T61.



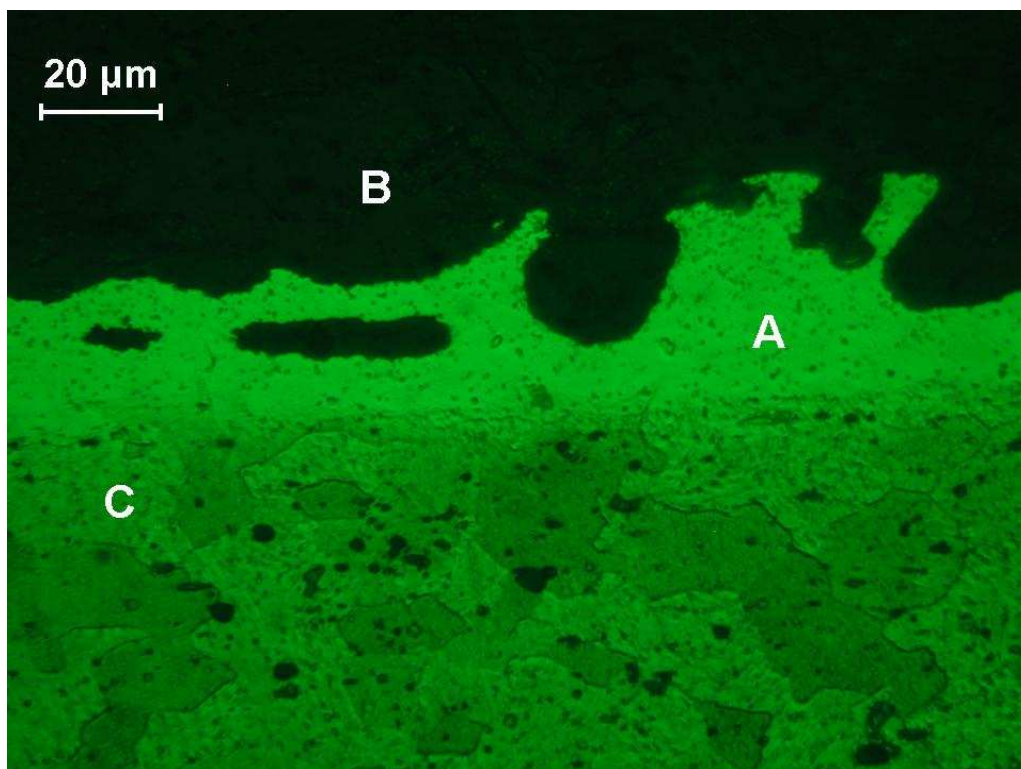
Obrázek 17: Původní stav povrchu vzorku I (LOM, zvětšeno 400krát). (A) vrstva čistého hliníku, (B) lisovací hmota Bakelit, (C) slitina Al 2024-T61. Detail viz. obrázek 18.



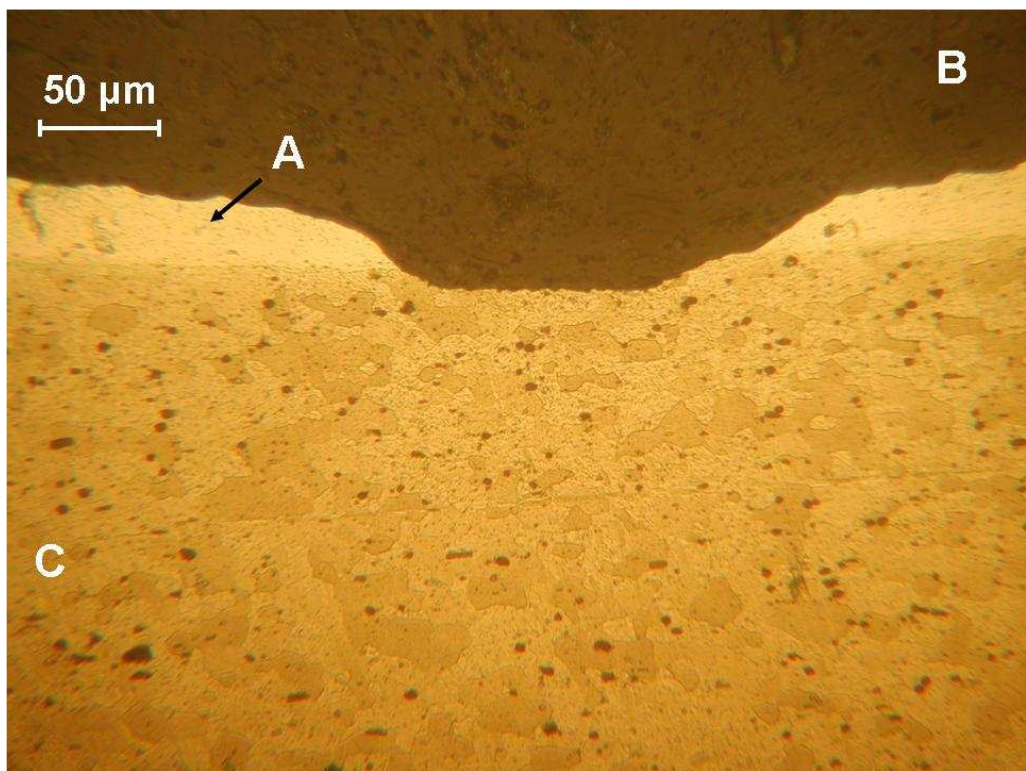
Obrázek 18: Detail obrázku 17. Původní stav povrchu vzorku I (LOM, zvětšeno 1 000krát). (A) vrstva čistého hliníku, (B) lisovací hmota Bakelit, (C) slitina Al 2024-T61.



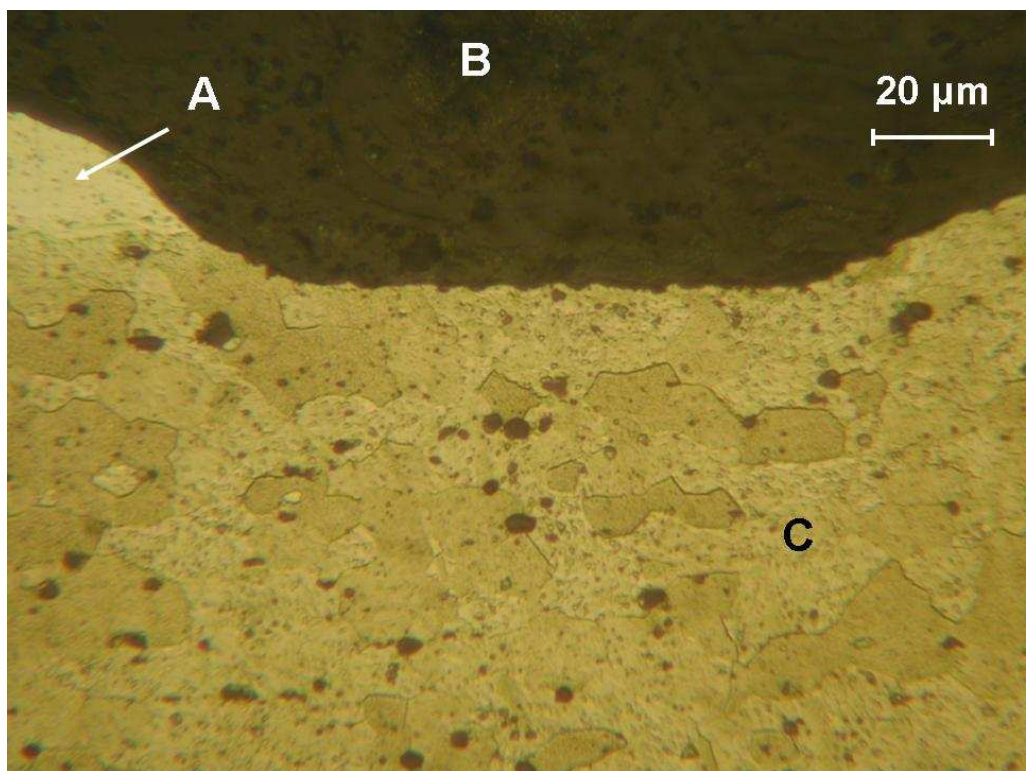
Obrázek 19: Vzorek 2 s povrchem po napadení korozním roztokem při laboratorní teplotě. (LOM, zvětšeno 400krát). (A) vrstva čistého hliníku, (B) lisovací hmota Bakelit, (C) slitina Al 2024-T61. Detail viz. obrázek 20.



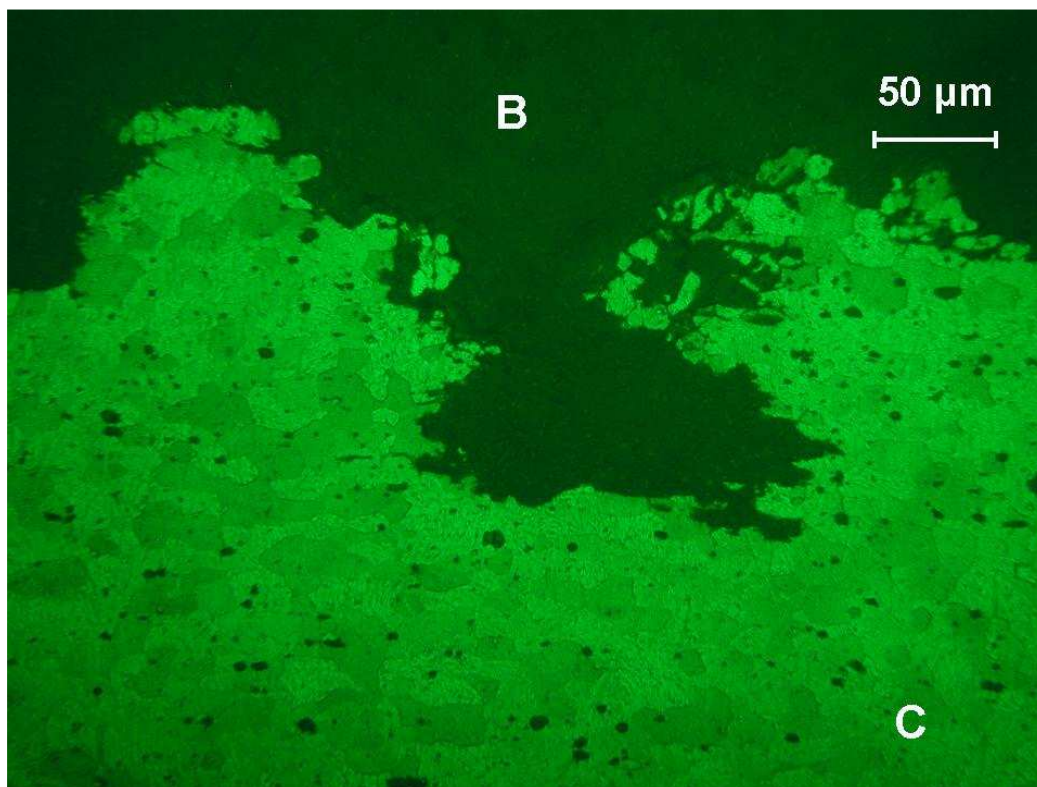
Obrázek 20: Detail obrázku 19. Vzorek 2 s povrchem po napadení korozním roztokem při laboratorní teplotě. (LOM, zvětšeno 1 000krát). (A) vrstva čistého hliníku, (B) lisovací hmota Bakelit, (C) slitina Al 2024-T61.



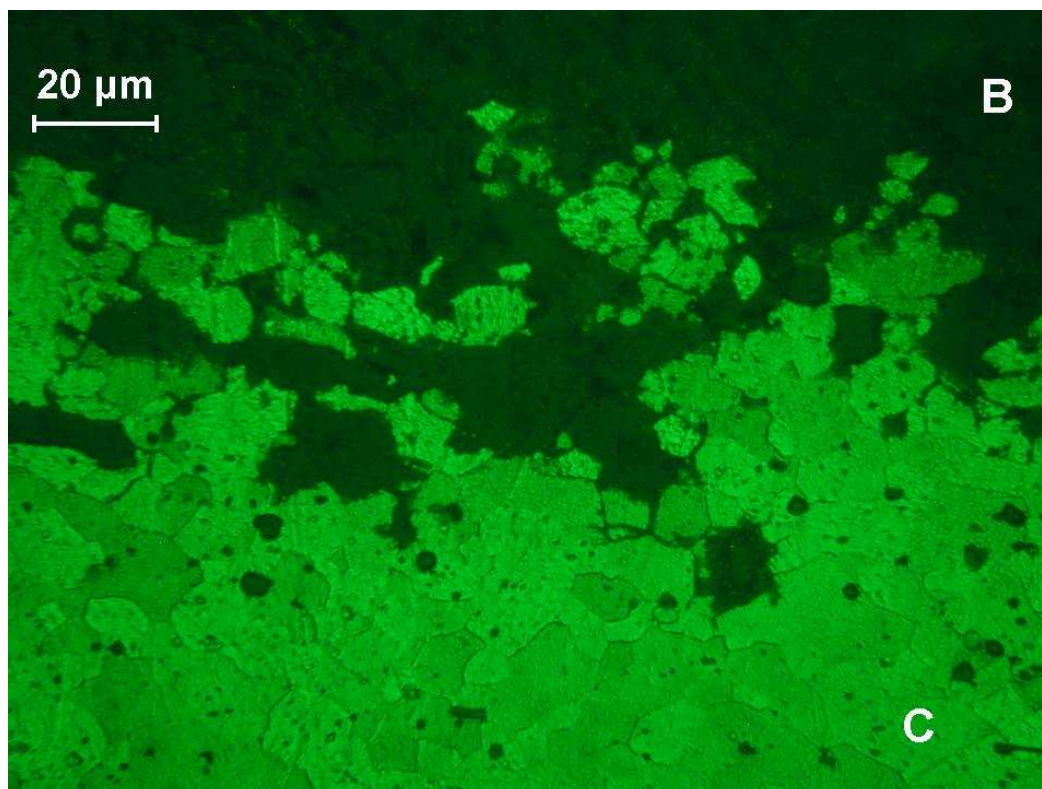
Obrázek 21: Vzorek 2 s povrchem po napadení korozním roztokem při laboratorní teplotě. (LOM, zvětšeno 400krát). (A) vrstva čistého hliníku, (B) lisovací hmota Bakelit, (C) slitina Al 2024-T61. Detail viz. obr.22



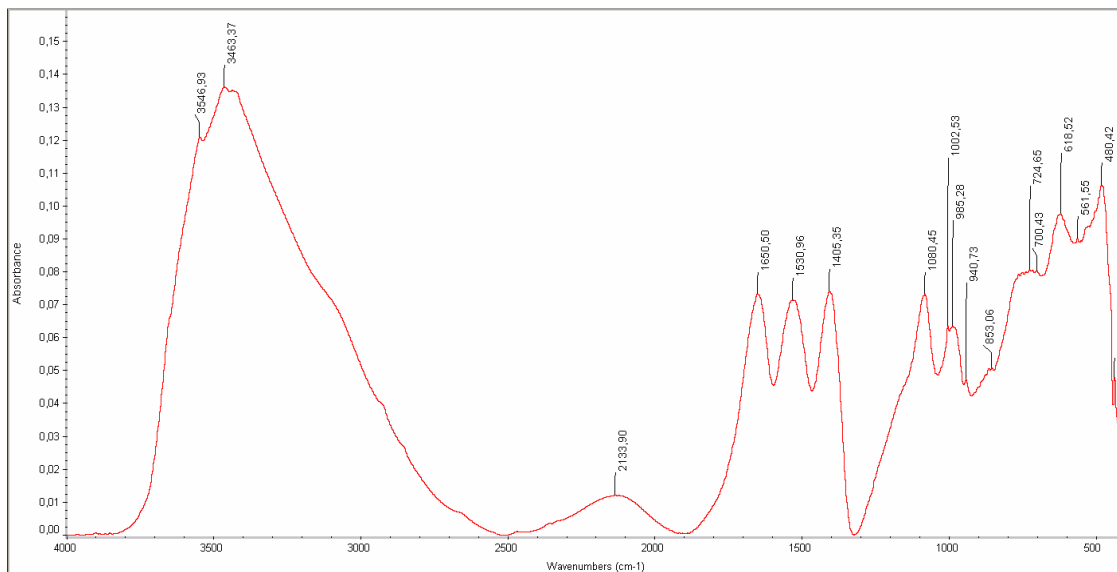
Obrázek 22: Detail obrázku 21. Vzorek 2 s povrchem po napadení korozním roztokem při laboratorní teplotě. (LOM, zvětšeno 1 000krát). (A) vrstva čistého hliníku, (B) lisovací hmota Bakelit, (C) slitina Al 2024-T61.



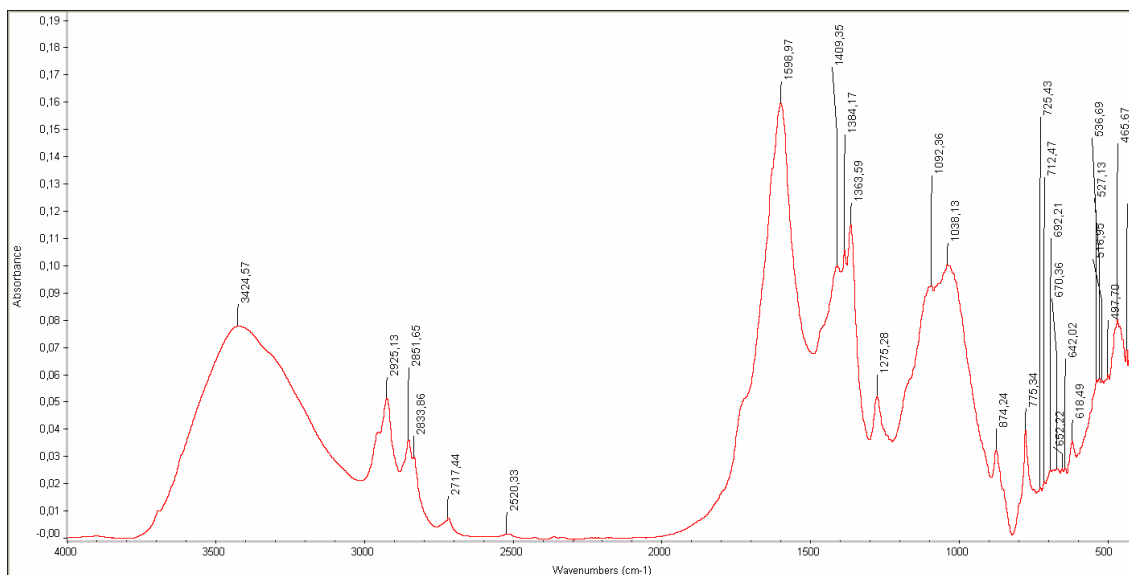
Obrázek 23: Vzorek 3 s povrchem po napadení korozním roztokem při teplotě 50 ± 2 °C. (LOM, zvětšeno 400krát). (B) lisovací hmota Bakelit, (C) slitina Al 2024-T61.



Obrázek 24: Detailní pohled na vzorek 3 s povrchem po napadení korozním roztokem při teplotě 50 ± 2 °C. (LOM, zvětšeno 1 000krát). (B) lisovací hmota Bakelit, (C) slitina Al 2024-T61.



Obrázek 25: Spektrum korozních produktů vzorku 3 z IČ spektrometrie s korekcí základní linie.



Obrázek 26: Spektrum korozních produktů odebraných z konstrukční části letounu napadeného při přirozených korozních podmínkách s korekcí základní linie.

Analýza korozních produktů

Korozní produkty získané z filtračního koláče suspenze ze vzorku **3** byly předány k analýze na IČ spektroskopii. Získané spektrum je na obrázku 25. Toto spektrum bylo porovnáváno se spektrem získaným z IČ spektroskopické analýzy korozních produktů konstrukčního dílu letadla napadeného při přirozených korozních podmínkách (obrázek 26). Porovnáním absorpčních pásů (dále jen AP s uvedením vlnočtu [cm^{-1}]) získáme představu rozdílu složení a morfologie korozních produktů při přirozených podmínkách a koroze vyvolané použitým korozním roztokem.

Můžeme zcela jistě tvrdit, že vibrace s AP 2 134 se vyskytují pouze v našem experimentu, zatímco u korozních produktů z letadla se nevyskytují. Vibrace s AP 1 650 se vyskytují v našem vzorku v mnohem vyšší koncentraci než ve vzorku pro srovnání. V porovnání se vzorkem **3** zcela u dílu z letadla přebývají vibrace s AP 1 599. Naopak je tomu u vibrací s AP 1 530, které se vyskytují jen ve vzorku **3**. Vibrace s AP 1 405 (1 409) se vyskytují v obou porovnávaných vzorcích.

ZÁVĚR

V současné době pro vyhodnocení výsledků strukturního složení a korozního napadení hliníkových slitin vedle klasické metalografie (s použitím LOM) převládá skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Experimenty jsou založeny zpravidla na zkoumání poškození vlivem mechanického namáhání nebo pozorování chování materiálů v korozních roztocích (různě koncentrované roztoky NaCl nebo roztok EXCO).

V experimentální části se nám podařilo nalézt optimální postup pro metalografické vyhodnocení slitiny Al 2024. U dvou vzorků byla pozorována koroze způsobená komerčním desinfekčním přípravkem za různých teplot. Výsledky experimentu byly podrobeny metalografickému rozboru, kde byl sledován rozsah a povaha koroze. Zvláštní pozornost byla přikládána pozorování vlivu korozního prostředí na povrchovou ochrannou vrstvu tvořenou technicky čistým hliníkem.

U této vrstvy byla zjištěna přítomnost defektů, jež zvyšovaly rychlost koroze. Ukázalo se, že po proniknutí prostředí přes ochrannou vrstvu dochází k prudké a nekontrolovatelné korozi slitiny Al 2024-T61.

Analýza infračervenou spektroskopií prokázala ve vzorku vystavenému působení komerčního desinfekčního přípravku signály s AP 2 134, AP 1 650. Naopak ve vzorku pocházejícího z dílu letadla vystaveného během provozu přirozenému koroznímu prostředí byly nalezeny signály s AP 1 599, které u laboratorního vzorku nalezeny nebyly. Společné byly výrazné vibrace s AP 1 405 (1 409).

Z uvedeného plyne jednoznačný závěr, že námi navržený model korozního prostředí byl sice z větší části obdobný reálným podmínkám, nicméně výsledky infračervené spektroskopie jednoznačně vyloučily přímý vliv sanitálních prostředků na vznik katastrofálních důsledků koroze, které stály za vznikem v praxi pozorovaných problémů.

S ohledem na výše uvedené výsledky v konfrontaci s cíli práce lze konstatovat, že zadání práce bylo splněno v plném rozsahu.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] VARGEL, Christian. *Corrosion of Aluminium*. Paris : Dunod, 2004. 615 s. Dostupné z WWW: <http://www.knovel.com/web/portal/browse/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=2181>. ISBN 0080444954.
- [2] GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. *Chemie prvků*. Praha : Informatorium, 1993. 1635 s. ISBN 80-85427-38-9.
- [3] *Internacional Aluminium Institute* [online]. 2010-02-22 [cit. 2010-03-05]. Primary Aluminium Production. Dostupné z WWW: <http://stats.world-aluminium.org/iai/stats_new/formServer.asp?form=1>.
- [4] VOHLÍDAL, Jiří; JULÁK, Alois; ŠTULÍK, Karel. *Chemické a analytické tabulky*. Praha : Grada Publishing, 1999. 652 s. ISBN 80-7169-855-5.
- [5] ROUČKA, Jaromír. *Metallurgie neželezných slitin*. Brno : Akademické nakladatelství CERM, 2004. 148 s. ISBN 80-214-2790-6.
- [6] *www.alibaba.com* [online]. 2009-09-20 [cit. 2010-04-26]. Metals Knowledge: Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. Dostupné z WWW: <<http://news.alibaba.com/article/detail/metalworking/100187165-1-metals-knowledge%253A-corrosion-aluminum-aluminum.html>>.
- [7] *Http://aluminium.matter.org.uk* [online]. c2001 [cit. 2010-05-12]. AluMATTER. Dostupné z WWW: <<http://aluminium.matter.org.uk/content/html/eng/default.asp?catid=214&pageid=2144417081>>.
- [8] *Http://www.aerospacemetals.com* [online]. 2003 [cit. 2010-05-12]. ASM Material Data Sheet. Dostupné z WWW: <<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA2024T3>>.
- [9] *Http://cesar.fme.vutbr.cz/* [online]. 2004 [cit. 2010-05-12]. Materiálový výzkum v České republice. Dostupné z WWW: <<http://cesar.fme.vutbr.cz/informace/nezelezo/At29.htm>>.
- [10] *Http://www.springerimages.com* [online]. c2010 [cit. 2010-05-12]. SpringerImages. Dostupné z WWW: <http://www.springerimages.com/img/Images/Springer/PUB=Springer_US-Boston/JOU=11661/VOL=2007.38/ISU=1/ART=2006_9042/MediaObjects/MEDIUM_11661_2006_9042_Fig3_HTML.jpg>
- [11] ČERNÝ, Miroslav. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Vyd. 1. Praha : SNTL, 1984. 264 s.
- [12] BOAG, A, et al. Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment. *Corrosion Science*. January 2010, vol.52, Issue1.
- [13] HUGHES, A, et al. You are entitled to access the full text of this document Co-operative corrosion phenomena. *Corrosion Science*. March 2010, Volume 52, Issue 3.

- [14] LIU, Y., et al. Anodic behaviour of a model second phase: Al–20at.%Mg–20at.%Cu. *Corrosion Science*. May 2006, Volume 48, Issue 5, s. Pages 1225-1248.
- [15] GRILLI, R., et al. Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to 3,5% NaCl solution. *Corrosion Science*. 1 May 2010, In Press, Accepted Manuscript .
- [16] RALSTON, K. D., et al. You are not entitled to access the full text of this document Role of nanostructure in pitting of Al–Cu–Mg alloys. *Electrochimica Acta* [online]. 6 February 2010, In Press, Corrected Proof.
- [17] VIEJO, J., et al. Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminium alloy after excimer laser surface melting. *Corrosion Science*. June 2010, Volume 52, Issue 6, s. Pages 2179-2187.
- [18] BLANC, Ch., et al. Modelling the corrosion behaviour of Al₂CuMg coarse particles in copper-rich aluminium alloys. *Corrosion Science*. November 2006, Volume 47, Issue 11, s. 3838-3851.
- [19] SHI, Y., et al. Electrochemical noise study on 2024-T3 Aluminum alloy corrosion in simulated acid rain under cyclic wet–dry condition. *Electrochimica Acta*. 15 June 2006, Volume 51, Issue 23, s. Pages 4977-4986.
- [20] KANG, J, et al. In-situ investigation on the pitting corrosion behavior of friction stir welded joint of AA2024-T3 aluminium alloy. *Corrosion Science*. February 2010, Volume 52, Issue 2.
- [21] XU, W.; LIU, J.; ZHU, H. Pitting corrosion of friction stir welded aluminum alloy thick plate in alkaline chloride solution. *Electrochimica Acta*. March 2010, Volume 55, Issue 8, s. Pages 2918-2923.
- [22] HÉNAFF, G.; MENAN, F.; ODEME, G. Influence of corrosion and creep on intergranular fatigue crack path in 2XXX aluminium alloys. *Engineering Fracture Mechanics*. 1 April 2010, In Press, Corrected Proof.
- [23] VAN DER WALDE, K.; HILLBERRY, B. M. Initiation and shape development of corrosion-nucleated fatigue cracking. *International Journal of Fatigue*. July 2007, Volume 29, Issue 7, s. Pages 1269-1281.
- [24] KOCH, G. H.; STYBORSKI, S. E. AFRL-VA-WP-TR-2002-3032 : CORROSION MORPHOLOGY IN LAP JOINTS. Technical Reports [online]. 1. June 2000, , [cit. 2010-05-19]. Dostupný z WWW: <<http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA407945&Location=U2&doc=GetTRDoc.pdf>>.
- [25] ALEXOPOULOS, N. D.; PAPANIKOS, P. Experimental and theoretical studies of corrosion-induced mechanical properties degradation of aircraft 2024 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering*. 20 December 2008, Volume 498, Issue 1-2, s. Pages 248-257
- [26] ALEXOPOULOS, N. D. On the corrosion-induced mechanical degradation for different artificial aging conditions of 2024 aluminum alloy. *Materials Science and Engineering*. 15 September 2009, Volume 520, Issue 1-2, s. Pages 40-48.

- [27] JONES, K., et al. Effect of prior corrosion on short crack behavior in 2024-T3 aluminum alloy. *Corrosion Science*. September 2008, Volume 50, Issue 9, s. Pages 2588-2595.
- [28] KAMOUTSI, H., et al. Corrosion-induced hydrogen embrittlement in aluminum alloy 2024. *Corrosion Science*. May 2006, Volume 48, Issue 5, s. 1209-1224.
- [29] PETROYANNIS, P. V.; PANTELAKIS, Sp. G.; HAIDEMENOPOULOS, G. N. Protective role of local Al cladding against corrosion damage and hydrogen embrittlement of 2024 aluminum alloy specimens. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*. September 2005, Volume 44, Issue 1, s. Pages 70-81.
- [30] DING, H, et al. Corrosion wear behaviors of micro-arc oxidation coating of Al₂O₃ on 2024Al in different aqueous environments at fretting contact. *Tribology International*. May-June 2010, Volume 43, Issues 5-6.
- [31] DESHPANDE, K. Experimental investigation of galvanic corrosion: Comparison between SVET and immersion techniques. *Corrosion Science*. Available online 27 April 2010, In Press, Accepted Manuscript.
- [32] MOKADDEM, M, et al. The anodic and cathodic dissolution of Al and Al–Cu–Mg alloy. *Electrochimica Acta*. 15 April 2010, Volume 55, Issues 11.
- [33] LAYCOCK, N. J.; STEWART, J.; NEWMAN, R. C. The initiation of crevice corrosion in stainless steels. *Corrosion Science*. October-November 1997, Volume 39, Issues 10-11.
- [34] NEVILLE, A; HODGKIESS, T; DESTRIAU, X. Initiation and propagation of localised corrosion on stainless steel in seawater containing high biocide concentrations. *Corrosion Science*. April-May 1998, Volume 40, Issues 4-5.
- [35] YOKOYAMA, K, et al. Fracture of nickel–titanium superelastic alloy in sodium hypochlorite solution. *Materials Science and Engineering A*. 25 March 2004, Volume 369, Issues 1-2.
- [36] BAAH, C. A.; BAAH, J. I. Corrosion of 304L stainless steel and chrome-plated drainage together with the ordinary black rubber and brass gaskets by stagnant solutions of sodium hypochlorite solutions. *Materials & Design*. 2007, Volume 28, Issues 9.
- [37] LIU, J, et al. Effect of nitriding surface treatment on the corrosion resistance of dental nickel–titanium files in 5.25% sodium hypochlorite solution. *Journal of Alloys and Compounds*. 5 May 2009, Volume 475, Issues 1-2.
- [38] KODERA, F.; UMEDA, M.; YAMADA, A. Kinetic parameters for anodic oxidation of hypochlorite ion on Pt and Pt oxide electrodes in alkaline solution. *Electrochimica Acta*. 15 November 2008, Volume 53, Issues 27.
- [39] SINGH, D.D.N., et al. Inhibition and polarization studies of some substituted urea compounds for corrosion of aluminium in nitric acid. *Electrochimica Acta*. August 1981, Volume 26, Issue 8.

- [40] MELENDRES, C. A.; VAN GILS, S.; TERRY, H. Toward a quantitative description of the anodic oxide films on aluminum. *Electrochemistry Communications*. December 2001, Volume 3, Issue 12.
- [41] ZHAO, J., et al. Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3. *Surface and Coatings Technology*. 22 May 2001, Volume 40, Issue 11.
- [42] MOUTARLIER, V., et al. EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species. *Corrosion Science*. April 2005, Volume 47, Issue 4, s. 937-951.
- [43] ČSN ISO 8407. *Koroze kovů a slitin - odstraňování korozních splodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám*. Praha : Český normalizační institut, 1994. 12 s.
- [44] ČSN 03 8137. *Kovy, slitiny a kovové povlaky - metalografické vyhodnocení korozního napadení*. Praha : Český normalizační institut, 1990. 20 s.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AA.....	aluminium association
AA 2024-T61	označení hliníkové slitiny
AES.....	atomic emission spectroscopy
Al 2024-T61.....	označení hliníkové slitiny
AP	absorpční pás
APT.....	atom probe tomography
CCCs.....	chromate conversion coatings
ČSN.....	Česká státní norma
EDX.....	energy dispersive X-ray spectroscopy
EIS	electrochemical impedance spectroscopy
EN	European standard
EXCO.....	standardizovaný korozní roztok
FCC.....	face centered cubic
FSI-VUT	fakulta strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně
FSW	friction stir welding
GDOS.....	glow discharge optical spectroscopy
HRSTEM.....	high-resolutionscanning transmission electron microscopy
IČ	infračervená
IR	infrared
IRSE.....	infrared spectroscopic ellipsometry
ISO.....	Internacional Organization for Standardization
LOM.....	light optical microscopy
LSM.....	laser surface melting
MTH.....	Material testing Hrazdil – metalografické přístroje a spotřební materiál
OA.....	ower ageing
PA	peak ageing
PIXE.....	particle induced X-ray emission
SAM.....	scaning Auger microscopy
SCE.....	saturated calomel electrode
SEM	scanning electron microscopy
SLAM	scanning laser acoustic microscopy
SVE.....	scanning vibrating electrode
SVET	scanning vibrating electrode technique
TEM.....	transmission electron microscopy

SEZNAM PŘÍLOH

1. Bezpečnostní list desinfekčního přípravku

BEZPEČNOSTNÍ LIST
(podle Nařízení ES č. 1907/2006)

Datum vydání: 21.5.2004

Datum revize: 4.8.2008

Strana: 2 z 5

Název výrobku:

SAVO ORIGINAL

4.4 Při zasažení očí : ihned vymývat min. 10 minut otevřené oči tekoucí vodou tak, aby se voda dostala i pod víčka.

4.5 Při požití : vypláchnout ústa pitnou vodou, potom vypít cca 0,2 – 0,5 l studené pitné vody. Zajistit rychlou lékařskou pomoc. Nevyvolávat zvracení.

5. OPATŘENÍ PRO HAŠENÍ POŽÁRU

5.1. Vhodná hasiva: pěnový nebo sněhový HP, vodní pěna, (resp. hasiva dle místa požáru)

5.2. Nevhodná hasiva: nejsou známa, při použití vody – riziko úniku do kanalizace a prostředí

5.3. Zvláštní nebezpečí: při požáru mohou vznikat dráždivé a korozivní plyny

5.4. Zvláštní ochranné prostředky pro hasiče: úplný ochranný oděv, ochrana dýchacích cest.

5.5 Další údaje: V případě vniknutí do kanalizace během hasebního zásahu je nutno postupovat v souladu s havarijními plány.

6. OPATŘENÍ V PŘÍPADĚ NÁHODNÉHO ÚNIKU

6.1. Bezpečnostní opatření na ochranu osob: dodržovat běžné podmínky hygieny práce, zamezení styku s kůží a s očima, používat osobní ochranné pomůcky.

6.2. Bezpečnostní opatření na ochranu životního prostředí: Zamezit nadměrné a nadbytečné kontaminaci vody a půdy, v případě úniku koncentrovaného přípravku do povrchové, spodní nebo odpadní vody uvědomit příslušné orgány – hasiče, policii, složky integrovaného záchranného systému, správce vodního toku (nebo kanalizace).

6.3 Doporučené metody čištění a zneškodnění: V případě úniku přípravku aplikovat vhodný sorbent (např. speciální sorbenty pro zachyt agresivních látek, popř. univerzální sorbenty, buničinu). Zajistit místo úniku proti vniknutí přípravku do vod a kanalizace, případně zajistit dostatečné zředění nadbytkem vody. Nasáklý sorpční materiál uložit do zvláštního uzavíratelného kontejneru pro sběr nebezpečného odpadu.

Další upozornění: při úniku se nesmí přípravek dostat do styku s kyselinami (riziko úniku toxického plynného chloru)

7. ZACHÁZENÍ A SKLADOVÁNÍ

7.1 Zacházení

7.1.1. Preventivní opatření pro bezpečné zacházení s látkou/přípravkem

Dodržovat běžné podmínky hygieny práce, po práci si umýt ruce vodou, popřípadě aplikovat reparační krém na pokožku. Nejíst, nepít a nekouřit při práci s přípravkem. Zamezit působení přípravku na nechráněnou pokožku a oči. Zamezit kontaktu přípravku s jinými látkami, především kyselého charakteru.

7.1.2. Preventivní opatření na ochranu životního prostředí

Zabraňovat nadbytečné kontaminaci prostředí. Skladovat a uchovávat v těsně uzavřených obalech.

7.1.3. Specifické požadavky nebo pravidla

Uvedeno v textu bezpečnostního listu a v instrukcích na etiketě přípravku.

7.2 Skladování

7.2.1. Podmínky pro bezpečné skladování

Skladovat v originálních dobře uzavřených obalech, odděleně od potravin a nápojů. Neskladovat na přímém slunečním světle a v blízkosti tepelných zdrojů. Teplota skladování : - 10 až +25°C.

7.3 Specifická použití : uvedeno na etiketě výrobku, popřípadě v další dokumentaci k výrobku a na www stránkách výrobce – Bochemie (www.bochemie.cz).

8. OMEZOVÁNÍ EXPOZICE / OSOBNÍ OCHRANNÉ PROSTŘEDKY

8.1 Limitní hodnoty expozice

Kontrolní parametry pro přípravek nejsou stanoveny v NV č. 361/2007 Sb., v platném znění. Ze složek přípravku jsou stanoveny kontrolní parametry pro hydroxid sodný, popřípadě pro chlor (uvolňovaný z přípravku).

Obsažená látka	Nejvyšší přípustná koncentrace NPK-P mg/m ³	Přípustný expoziční limit PEL v mg/m ³
Hydroxid sodný	1	2
Chlor	1,5	0,5

Limitní hodnoty ukazatelů biologických expozičních testů pro přípravek nebo jeho složky nejsou stanoveny (vyhl. č. 432/2003 Sb).

8.2. Omezování expozice

8.2.1. Omezování expozice pracovníků

Během práce s přípravkem nejíst, nepít a nekouřit a dodržovat podmínky hygieny práce. Při práci omezovat působení přípravku na nekrytou pokožku a na oči. Po skončení práce si důkladně umýt ruce a obličej vodou. Doporučena manipulace s přípravkem v dobře odsávaných prostorách.

BEZPEČNOSTNÍ LIST
(podle Nařízení ES č. 1907/2006)

Datum vydání: 21.5.2004

Datum revize: 4.8.2008

Strana: 3 z 5

Název výrobku:

SAVO ORIGINAL

Osobní ochranné prostředky

Ochrana dýchacích cest:	Při běžném užití není nutná.
Ochrana očí:	Při běžném užití není nutné, při manipulaci postupovat tak, aby nedošlo k vniknutí přípravku do oka.
Ochrana rukou:	Ochranné prostředky na ochranu rukou (pryžové rukavice)-doporučené.
Ochrana kůže:	Při běžném užití není nutné,

8.2.2. Omezování expozice životního prostředí

Dodržení podmínek manipulace a skladování, zajistit prostory proti únikům koncentrovaného přípravku do vodních toků, půdy a do kanalizace (dále viz podmínky pro manipulaci dle zákona č. 254/2001 Sb., o vodách).

9. FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI

9.1. Obecné informace

Vzhled : Čirý roztok s charakteristickým zápachem
Skupenství (při °C): Kapalné
Barva: Světle žlutý roztok
Zápach (vůně): Charakteristický „chlorový“ zápach

9.2. Informace důležité z hlediska ochrany zdraví, bezpečnosti a životního prostředí

Hodnota pH (při 20°C): 10,6 (1 % roztok)
Teplota (rozmezí teplot) tání (°C): -15 až -18
Teplota (rozmezí teplot) varu (°C): 97
Bod vzplanutí (°C): Nestanoven
Hořlavost: Nestanoveno, přípravek nehořlavý
Výbušné vlastnosti: Nevýbušný
Oxidační vlastnosti: Vykazuje slabé oxidační vlastnosti
Tenze par (při 183°C): 25 hPa (13% koncentrovaný roztok NaOCl)
Hustota (při 20°C): 1070 kg/m³
Rozpustnost :
ve vodě : roztok je neomezeně mísitelný
Rozdělovací koeficient n-oktanol/voda: Nestanoven
Viskozita: Nestanovena
Hustota par: Nestanovena
Rychlost odpařování: Nestanovena

9.3. Další informace

- Přípravek má bělicí účinky, může způsobit odbarvení barviv používaných pro barvení textilu

10. STÁLOST A REAKTIVITA

Při běžných podmínkách použití a skladování je stabilní (dodržení rozmezí teplot skladování, zajištění proti působení sálavého tepla a intenzivního slunečního záření, zamezení střídání teplot skladování).

10.1 Podmínky, kterých je třeba se vyvarovat: Zvýšená teplota, dlouhodobý vliv přímého slunečního záření, Zamezit protřepávání produktu – snižuje se jeho trvanlivost

10.2 Materiály, kterých je třeba se vyvarovat : silná oxidující činidla, kyseliny a látky kyselého povahy, čpavek.

10.3 Nebezpečné produkty rozkladu : chlor

11. TOXIKOLOGICKÉ INFORMACE

11.1 Popis příznaků expozice

Vdechováním - může podráždit dýchací ústrojí

Stykem s kůží – dráždí kůži, charakteristický pocitový stav – působení hydroxidu a zmýdelnatění vrchní vrstvy pokožky, způsobuje zarudnutí kůže, dermatitidy

Stykem s očima – dráždí oči, způsobuje zarudnutí oka, otoky

Požítím – bolesti břicha, nevolnost, zvracení, poškození sliznic zažívacího traktu. Při požití převažují dráždivé účinky nad toxickými účinky.

BEZPEČNOSTNÍ LIST
(podle Nařízení ES č. 1907/2006)

Datum vydání: 21.5.2004

Datum revize: 4.8.2008

Strana: 4 z 5

Název výrobku:

SAVO ORIGINAL

11. 2. Nebezpečné účinky pro zdraví

Akutní účinky

Nad toxickými účinky převládají žíravé účinky přípravku. Akutní toxicita : LD₅₀, orálně, potkan 5 800 mg/kg (koncentrovaný chlornan sodný)

Senzibilizace : nezjištěna

Toxicita po opakovaných dávkách: Nezjištěna

Účinky CMR (karcinogenita, mutagenita, toxicita pro reprodukci) : Nezjištěna

12. EKOLOGICKÉ INFORMACE

12.1 Ekotoxicita – pro přípravek nestanovena, stanovena pro koncentrovaný chlornan sodný)

- LC₅₀, 96 hod., ryby (mg.l⁻¹): 1,34
- EC₅₀, 48 hod., dafnie (mg.l⁻¹): 0,07 – 0,7
- IC₅₀, 72 hod., řasy (mg.l⁻¹): Neuvedena

12.2. Mobilita - Koncentrovaný i zředěný přípravek je mobilní ve vodním prostředí a představuje nebezpečí pro vodní prostředí a vodní organismy.

12.3. Persistence a rozložitelnost – Přípravek se rozkládá na chlorid sodný a vodu.

12.4. Bioakumulační potenciál - Nebyl stanoven.

12.5. Výsledky posouzení PBT – nebylo provedeno

12.6. Jiné nepříznivé účinky - Toxicita pro ostatní prostředí nebyla zjištěna. Únik velkého množství přípravku však může mít, vedle obsahu a působení chlornanu sodného, další nepříznivé účinky na okolní prostředí z důvodu zvýšení alkality.

13. POKYNY PRO ODSTRAŇOVÁNÍ

13.1. Možná nebezpečí při odstraňování látky nebo přípravku

Dle Katalogu odpadů se jedná o nebezpečný odpad : nebezpečná vlastnost – dráždivost (H4). Nutné použití předepsaných ochranných prostředků a zajištění prostoru manipulace a shromažďování odpadů proti únikům odpadu do prostředí.

13.2. Vhodné metody pro odstraňování látky nebo přípravku a znečištěného obalu

Doporučený způsob odstranění : malé množství přípravku aplikovat v souladu s požadavky, popř. spláchnout s velkým přebytkem vody do kanalizace. Větší množství přípravku : označený odpad předat k odstranění specializované firmě s oprávněním k této činnosti, popřípadě v rámci sběru nebezpečných odpadů v obcích. Absorpční materiál použitý pro sanaci likvidovat jako nebezpečný odpad. Obal je možno po důkladném vypláchnutí předat k recyklaci (PE).

13.3. Právní předpisy o odpadech

Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech v platném znění .

Jestliže se tento přípravek a jeho obal stanou odpadem, musí konečný uživatel přidělit odpovídající kód odpadu podle vyhlášky č. 381/2001Sb. v platném znění. Návrh zařazení odpadu : Podskupina 20 01 Složky z odděleného sběru –

Odpad 20 01 29* Detergenty obsahující nebezpečné látky

Návrh zařazení obalového odpadu (po odstranění zbytků přípravku) : 15 01 02 Plastové obaly

Nevyčištěné obaly se zbytky přípravku : 15 01 10* Obaly obsahující zbytky nebezpečných látek nebo obaly těmito látkami znečištěné

Zákon č. 477/2001 Sb. o obalech v platném znění.

14. INFORMACE PRO PŘEPRUVU

Nevztahuje se – přípravek není nebezpečným zbožím ve smyslu předpisů pro přepravu nebezpečného zboží.

BEZPEČNOSTNÍ LIST
(podle Nařízení ES č. 1907/2006)

Datum vydání: 21.5.2004

Datum revize: 4.8.2008

Strana: 5 z 5

Název výrobku:

SAVO ORIGINAL

15. INFORMACE O PŘEDPÍSECH

15.1. Informace uvedené na obalu (ve smyslu z.č. 356/2003 Sb. a Vyhlášky č. 232/2004 Sb.):

SAVO



Dráždivý

- R 31 Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami
R 36/38 Dráždí oči a kůži
S 2 Uchovávejte mimo dosah dětí
S 26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc
S 28 Při styku s kůží okamžitě omyjte velkým množstvím vody
S 46 Při požití okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc a ukažte tento obal nebo označení
S 50 Nesměšujte s jinými čistícími prostředky

Výrobce : Bochemie, a.s., Lidická 326, 735 95 Bohumín CZ Tel. č. +420 596 091 111

Pozor ! Nepoužívejte společně s jinými výrobky. Může uvolňovat nebezpečné plyny (chlor).

Další údaje na značení : Údaje požadované zákonem č. 120/2002 Sb., o biocidech, návod k použití, pokyny pro předlékařskou první pomoc, hmotnost, resp. objem.

15.2. Speciální ustanovení a právní předpisy na úrovni ČR :

Zákon č. 120/2002 Sb., o biocidech

Legislativa regulující jednotlivé oblasti ochrany životního prostředí a podmínky hygieny práce.

15.3. Speciální ustanovení a právní předpisy na úrovni EU : Nařízení č. 1907/2006 (REACH)

16. DALŠÍ INFORMACE

16.1. Seznam R-vět použitých v bezpečnostním listu:

- R 31 Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami
R 36/38 Dráždí oči a kůži
R 34 Způsobuje poleptání
R 35 Způsobuje těžké poleptání

16.2. Pokyny pro školení:

Pracovníci nakládající s přípravkem musí být poučeni o rizicích při manipulaci a o požadavcích na ochranu zdraví a ochranu životního prostředí (příslušná ustanovení Zákoníku práce, v aktuálním znění, např. §132 a následující).

16.3. Doporučená omezení použití :

Látka by neměla být použita pro žádný jiný účel než pro který je určena (viz. bod 1.2). Protože specifické podmínky použití látky se nacházejí mimo kontrolu dodavatele, je odpovědností uživatele, aby přizpůsobil předepsaná upozornění místním zákonům a nařízením. Bezpečnostní informace popisují výrobek z hlediska bezpečnostního a nemohou být považovány za technické informace o výrobku.

16.4. Bezpečnostní list byl zpracován :

BOCHEMIE a.s., Lidická 326, 735 95 Bohumín, Tel./Fax : 596 091 111/ 596 012 870; bochemie@bochemie.cz

Další informace o výrobku jsou uloženy v BOCHEMII a.s., popřípadě jsou uváděny na www stránkách Bochemie

16.5. Zdroje nejdůležitějších údajů :

Informace zde uvedené vycházejí z našich nejlepších znalostí a současné legislativy, především zákona č. 356/2003 Sb. vč. prováděcích předpisů. Bezpečnostní list byl dále zpracován na podkladě informací poskytnutých dodavateli jednotlivých složek přípravku a na základě údajů z veřejně přístupných databází.

Bezpečnostní list obsahuje údaje potřebné pro zajištění bezpečnosti a ochrany při práci a ochrany životního prostředí.

Uvedené údaje odpovídají současnému stavu vědomostí a zkušeností a jsou v souladu s platnými právními předpisy. Nemohou být považovány za záruku vhodnosti a použitelnosti výrobku pro konkrétní aplikaci.

16.6. Změny při revizi bezpečnostního listu : revize č. 1 provedena dne 3.1.2006, zahrnutí změny názvu výrobku (bod 1), dále zahrnutí legislativních změn a doplnění údajů v bodu 12, formální úpravy BL), revize č. 2 dne 23.5.2008 – bezpečnostní list byl přepracován podle přílohy II, Nařízení ES č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek (REACH), dále byly provedeny opravy formálních nesprávností a nepřesností v bezpečnostním listu. Revize č.3 dne 4.8.2008 oprava expozičních limitů pro chlor.