



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV HUMINOVÝCH KYSELIN NA KOROZI OCELI

EFFECT OF HUMIC ACID ON THE CORROSION OF CARBON STEEL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Horák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1468/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Tomáš Horák**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Vliv huminových kyselin na korozi oceli

Zadání bakalářské práce:

Práce se bude zabývat vlivem huminových kyselin na korozi oceli ve vodném prostředí. Budou provedeny potenciodynamické testy a elektrochemická impedanční spektrometrie. Následně budou charakterizovány korozní produkty.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22. 5. 2020

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



Tomáš Horák
Student



Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.
Vedoucí práce



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



prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan

V Brně, dne 31. 1. 2020

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá vlivem huminových kyselin na korozi oceli ČSN 12020. Za tímto účelem byly provedeny potenciodynamické testy a elektrochemická impedanční spektrometrie (EIS) ve výluzích huminových kyselin, které pocházely z jihomoravského lignitu. Výsledky naznačují, že zpočátku je koroze huminovými kyselinami podporována, ale po delší době (asi 98 hod) se uplatňuje inhibiční efekt díky adsorpci huminových kyselin na korozní produkty. Adsorpční účinnost huminových kyselin na povrchu korozních produktů byla okolo 30 %. Výsledky taktéž naznačují, že přítomnost huminových kyselin může mít vliv na charakter složení korozních produktů oceli.

ABSTRACT

Bachelor thesis deals with influence of humic acids on corrosion of ČSN 12020 steel. For this purpose, potentiodynamic tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in leaches of humic acids, isolated from South Moravian lignite were executed. Results suggest that corrosion is initially promoted by humic acids, but after a longer time (about 98 hours) an inhibitory effect is exerted due to the adsorption of humic acids on the corrosion products. Adsorption efficiency of humic acids on surface of corrosion products was about 30 %. Results also suggest that the presence of humic acids may influence the composition of corrosion products of the steel.

KLÍČOVÁ SLOVA

Huminová kyselina, koroze, ocel

KEY WORDS

Humic acid, corrosion, steel

HORÁK, Tomáš. *Vliv huminových kyselin na korozi oceli*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/120205>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Leoš Doskočil.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Leoši Doskočilovi, Ph.D. za jeho cenné rady během konzultací, vstřícnost, pomoc při zpracovávání této práce a poskytnutí dalších zajímavostí k tématu práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Vojtěchu Enevovi, Ph.D. za poskytnutí FTIR spekter huminových kyselin a Ing. Lukáši Kalinovi, Ph.D. za poskytnutí XPS spekter korozních produktů.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	HUMINOVÉ LÁTKY	8
2.1	Dělení huminových látek	8
2.2	Huminové kyseliny	8
2.3	Využití huminových látek a kyselin.....	9
3	ŽELEZO A OCELI	10
3.1	Oxidace železa	11
3.1.1	Oxidace v nepřítomnosti kyslíku	11
3.1.2	Oxidace v přítomnosti kyslíku.....	12
3.2	Efekt adsorpce aniontů na mechanismus oxidace.....	12
3.3	Pasivace železa.....	13
3.3.1	Neoxidová pasivace	13
3.4	Katodické reakce.....	13
3.4.1	Vyvíjení vodíku	13
3.4.2	Redukce kyslíku.....	13
4	KOROZE	15
4.1	Druhy koroze	15
4.2	Půdní koroze	17
4.3	Koroze ve vodě	19
4.4	Termodynamické základy koroze	20
4.5	Kinetika koroze	20
4.6	Elektrochemická impedanční spektroskopie.....	22
5	SOUČASNÝ VÝZKUM	24
6	CÍL PRÁCE.....	26
7	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
7.1	Ocel ČSN 12020	27
7.2	Příprava vzorku.....	27

7.3	Výluhy huminových látek	27
7.4	UV-Vis spektrometrie	28
7.5	FTIR spektrometrie	28
7.6	Potenciodynamické měření	28
7.7	Elektrochemická impedanční spektroskopie.....	28
7.8	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie	29
7.9	SEM-EDS	29
8	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	30
8.1	Struktura oceli ČSN 12020	30
8.2	UV-Vis spektrometrie	30
8.3	FTIR.....	31
8.3.1	Spektrum rozpuštěné huminové kyseliny	31
8.4	Potenciodynamické měření	32
8.5	Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)	34
8.6	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	38
8.7	SEM/EDS.....	41
8.7.1	Roztok huminové kyseliny	41
8.7.2	Směs huminové kyseliny a 0,02 M roztoku NaCl	42
8.7.3	0,02 M roztoku NaCl	44
9	ZÁVĚR.....	47
10	LITERATURA	48
11	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	52

1 ÚVOD

Huminové látky jsou organické přírodní látky, které se nacházejí jak ve vodách, tak v půdách. Z huminových látek největší podíl tvoří huminové kyseliny. Tyto látky se často používají v zemědělství jako hnojiva, protože mají pozitivní efekt na vlastnosti půdy (např. dobře zadržují vodu přes vodíkové můstky) a výnosy rostlin (zdroje živin pro rostliny) [1,2].

Zvýšený zájem o tyto organická hnojiva může být spojený s nárůstem koncentrace huminových kyselin v půdě a ve vodách, kde mohou mimo jiné interagovat s kovovými materiály jako např. s oceli. Oceli jsou současně nejpoužívanější kovové materiály pro jejich pevnost, otěruvzdornost a tažnost. Z důvodu zlepšení vlastností základních konstrukčních ocelí se oceli legují v závislosti na tom, jakých vlastností chceme dosáhnout. V této práci je použita klasická konstrukční ocel ČSN 12020. Oceli se běžně používají v půdách i ve vodách nejčastěji jako potrubí. Mohou se však využívat pro zhotovení různých zařízení a součástí jako v případě skladovacích tanků, pump, lodí, kotvení, přehrad apod.

Koroze je nejdůležitější degradační faktor u kovů. Koroze v půdě je velmi závislá na složení dané půdy tzn. obsah iontů, vlhkost půdy, difuze kyslíku v půdě a obsahu organických látek, které bývají často přehlíženy. Je tudíž důležité pochopit, jak tyto látky ovlivňují korozi. Tyto látky, jak bylo uvedeno výše, se nacházejí jak v půdách, tak ve vodách, a tudíž jimi mohou být korozně ovlivněny veškeré kovové součástky, které se v daných prostředích nacházejí. Největší vliv mají tyto látky právě na kovové součástky, které jsou v zemi nebo ve vodě na stálo (trubky, části přehrad atd.). Dále se také dostávají často do kontaktu se zemědělskými stroji.

Tato práce se zabývá studiem koroze oceli vlivem huminových kyselin. Pomocí potenciodynamických testů byla zkoumána koroze oceli v přítomnosti huminových kyselin. Dále pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie byly odhaleny korozní procesy na vzorcích po vystavení huminovým kyselinám. Poté byly odhaleny funkční skupiny huminových kyselin pomocí infračervené spektroskopie s Furierovou transformací. Následně byly vyhodnoceny korozní produkty pomocí XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie). Nakonec byly vzorky vyleštěny, naleptány a vyfoceny na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM).

2 HUMINOVÉ LÁTKY

Jedná se o přírodní organické sloučeniny, které nejčastěji vznikají biologickým a chemickým rozkladem organické hmoty (tj. zbytků rostlinných a živočišných těl), dále pak syntetickou činností mikroorganismů. Tomuto procesu se obecně říká humifikace [3,4]. Obsah huminových látek v přírodě se pohybuje od stopových množství (písky, jíly), přes jednotky procent (půdy) až k desítkám procent (hnědé uhlí). Nejlepším zdrojem pro studium a využití huminových látek je hnědé uhlí (lignit, leonardit a oxyhumolit) a rašelina, protože obsahují mimořádně velké množství těchto látek. V různých odborných publikacích je uvedeno, že celkový obsah uhlíku ve formě huminových látek je až $6 \cdot 10^{12}$ tun, což je ve srovnání s celkovým obsahem organického uhlíku v živých organismech ($7 \cdot 10^{11}$ tun) téměř desetkrát více [3,5].

2.1 Dělení huminových látek

První rozdělení huminových látek bylo předloženo v roce 1839 švédským chemikem Berzelieusem, který tyto látky rozdělil do tří kategorií na základě jejich rozpustnosti v určité oblasti pH [3,6]:

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

2.2 Huminové kyseliny

Huminové kyseliny představují zhruba 50 % celkového obsahu huminových látek v půdách. V půdě se huminové kyseliny vyskytují řádově v jednotkách procent. Nejbohatším zdrojem huminových kyselin je lignit, v němž se jejich obsah pohybuje řádově v desítkách procent. Jedná se o organické látky, které jsou v současné době chápány především jako supramolekulární agregáty relativně malých heterogenních molekul, které jsou stabilizované hydrofobními interakcemi, vodíkovými můstky a vlivem van der Waalsových sil. Stavební bloky supramolekulární struktury mohou být tvořeny např. aromatickými fragmenty ligninu, alifatickými kyselinami, případně peptidy nebo polysacharidy. Z hlediska elementárního složení má největší podíl uhlík, kyslík a vodík. Minoritní podíl zaujímá dusík spolu se sírou. Dosud provedenými výzkumy bylo potvrzeno, že se v huminových kyselinách nachází kyslíkaté funkční skupiny jako například karboxylové kyseliny, ethery, hydroxyly, fenoly, chinony, karbonyly, estery atd. Z dusíkatých funkčních skupin jsou to převážně aminové a pyrrolové skupiny a síra se zde nachází ve formě sulfidů, sulfoxidů a sulfonů [7].

2.3 Využití huminových látek a kyselin

Huminové látky mají široké uplatnění v množství oborů lidské činnosti (zemědělství, průmysl nebo jiná spotřebitelská odvětví). Jakožto jedna z dominantních složek lignitu jimi je plýtváno v energetickém průmyslu, kde se lignit využívá jako topný materiál. Avšak v důsledku nepříznivého dopadu na životní prostředí je v současné době proces spalování uhlí v tepelných elektrárnách spíše omezován a nahrazován vhodnějšími alternativami. Proto je snahou mnoha vědeckých skupin nalézt jiné neenergetické uplatnění uhlí. Jedním z nich je právě využití huminových kyselin v uhlí [3].

Huminové kyseliny mají dobré sorpční vlastnosti, a proto se užívají v zemědělství pro zadržování vody v půdě. Dále mají schopnost vázat organické polutanty, a tudíž se využívají při odstraňování kontaminantů z vody, půdy a kalů [1]. Dále slouží huminové kyseliny jako zdroj a uložisko živin (lepší příjem S, N, Zn a P) pro rostliny. Dokáží stimulovat jejich růst, udržet určitou hodnotu pH, stimulovat biologickou aktivitu půdy, odstraňují toxiny z půd, rozpouští minerály, zlepšují půdní strukturu [2]. Je známo, že huminové kyseliny hrají zásadní roli i jako chemoterapeutika a vykazují antivirové, antimikrobiální, protizánětlivé a antikoagulační vlastnosti [1].

3 ŽELEZO A OCELI

Železo je nejvýznamnějším technickým kovem. Roční produkce na světě činí cca 750 milionů tun. Čisté železo je měkký, tvárný kov s poměrně nízkou pevností. Jeho teplota tání činí 1539 °C a jeho hustota je 7870 kg·m⁻³. Železo se v závislosti na teplotě vyskytuje ve dvou krystalických (alotropických) modifikacích (kubická plošně centrovaná a kubická prostorově centrovaná) [8]:

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

Z fyzikálních vlastností je u železa významné jeho feromagnetické chování. Železo ztrácí feromagnetické vlastnosti při Curieho teplotě (760 °C) [8].

Železo se vyrábí redukcí železných rud pomocí uhlíku ve formě koksu. Z tohoto důvodu obsahuje výsledné surové železo i jiné prvky [8]. Avšak surové železo, které vychází z vysoké pece, nemá dostatečnou pevnost a obrobitelnost, a proto se zušlechťuje na ocel.

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

Uhlík, nacházející se vedle železa v oceli, se při pokojové teplotě vyskytuje jakožto karbid železa (Fe_3C neboli cementit). Tato fáze je metastabilní. Železo tvoří s uhlíkem několik fází: austenit, cementit, ferit atd. Cementit je tvrdá fáze, tudíž slitiny s větším obsahem uhlíku jsou tvrdší. Tuhý roztok uhlíku v $\alpha(\text{Fe})$ se nazývá α -ferit. Za vyšších teplot je stabilní tuhý roztok uhlíku v $\gamma(\text{Fe})$ a tuto fázi nazýváme γ -austenit. Při nejvyšších teplotách vzniká δ -ferit, což je tuhý roztok uhlíku v $\delta(\text{Fe})$. V běžné praxi se však objevuje více fází najednou. V diagramu Fe- Fe_3C jsou patrné i oblasti společné koexistence dvou fází (např. $\alpha+\gamma$, $\alpha+\text{Fe}_3\text{C}$). Důležitým bodem v Fe- Fe_3C diagramu je bod jemuž náleží teplota 1147 °C a obsah uhlíku 2,11 %. Tento bod charakterizuje maximální rozpustnost uhlíku v γ -austenitu. Zároveň rozděluje slitiny železa s uhlíkem na litiny (vyšší obsah uhlíku) a oceli (nižší obsah uhlíku) [8,9].

Oceli se vyrábějí hlavně zkujňováním surového železa, nebo z recyklovatelného železného šrotu. Nejpoužívanějším zařízením na výrobu oceli je kyslíkový konvertor. Mechanické vlastnosti oceli jsou ovlivněny převážně obsahem uhlíku, ale také obsahem legujících prvků. Například s vyšším obsahem uhlíku roste tvrdost, ale klesá tažnost. Oceli obsahují i jiné kovy, které v ní zůstaly během výroby. Jsou to například mangan, síra, fosfor, křemík a měď [8,9].

V praxi se používají různé druhy ocelí dle jejich využití. Příkladem mohou být automatové oceli, hlubokotažné oceli, nástrojové oceli atd. Nejběžnější jsou však konstrukční oceli. Jedná se o materiály, které se používají na konstrukce mostů atd. [8].

V této práci byla použita ocel ČSN 12020. Jedná se o konstrukční ocel určenou k chemicko-tepelnému zpracování (cementování). Po kalení se vyznačuje střední pevností v jádře. Obsah uhlíku činí cca 0,15 %. Tato ocel není vhodná ke galvanickému pokovování. Podle druhu a rozměru polotovaru je svařitelnost zaručena. Ocel je používána na méně namáhavé součásti jako například ozubená kola, vložky, řetězová kola, pouzdra, váčkové hřídele. Dále nachází využití pro záchytné zvony a trny pro naftový průmysl. A v žíhaném stavu ji lze využít k výrobě háků jeřábů, výtahů apod. [10].

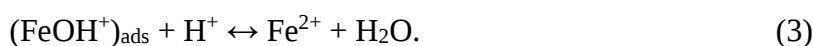
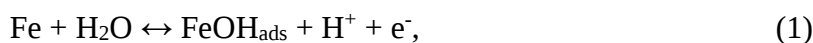
Obecně proces výroby nemá skoro žádný vliv na korozní charakteristiku uhlíkaté oceli. Samozřejmě je zde vliv kovů, které zůstaly z výroby. Například přídavek cca 0,2 % mědi může způsobit zdvojnásobení až ztrojnásobení rychlosti atmosférické koroze, v porovnání s ocelí bez mědi. Dále ocel s obsahem křemíku cca 0,2 % koroduje na vzduchu o cca 10 % pomaleji než stejná ocel s obsahem křemíku 0,02 % [9].

3.1 Oxidace železa

K anodické oxidaci železa dochází jak v přítomnosti, tak i v nepřítomnosti kyslíku. Významný vliv na rychlost, rozsah a produkty koroze má pH prostředí, ve kterém se železo nachází [9].

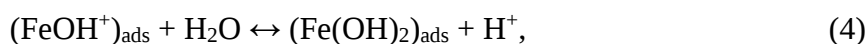
3.1.1 Oxidace v nepřítomnosti kyslíku

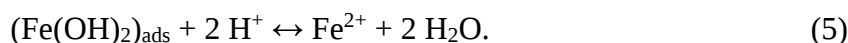
Mechanismus anodické oxidace železa je kromě pH, závislý významně také na dalších faktorech, zahrnující například ionty nacházející se v roztoku. Nicméně, běžně jsou akceptovány následující kroky pro mechanismus v nepřítomnosti kyslíku. Pro železo při $\text{pH} < 4$ platí [9]:



Adsorpce vody na povrch železa je spojena s prvním transportovaným elektronem, kdy vzniká přechodný intermediát (FeOH_{ads}). Transfer druhého elektronu vede ke vzniku stabilního Fe^{2+} oxidovaného stavu. Tato reakce (2) určuje rychlost oxidace [9].

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

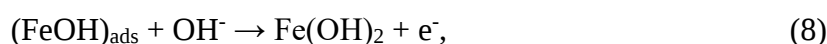
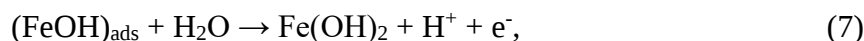




Sumární rovnice je v těchto dvou případech stejná [9]:



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



V případě silně alkalického prostředí, může dojít k chemickému rozpuštění hydroxidu železnatého na $(\text{HFeO}_2)^-$, který je v rovnováze s $(\text{FeO}_2)^{2-}$ [9]:



3.1.2 Oxidace v přítomnosti kyslíku

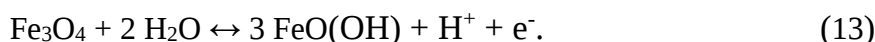
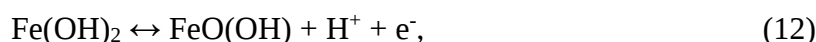
V přítomnosti rozpuštěného kyslíku jsou železnaté ionty nestabilní, a tak dochází k oxidaci na ionty železité. Tyto ionty mají nižší rozpustnost a mohou být vysráženy za vzniku typických korozních produktů (rez).

Za neutrálních, popřípadě kyselých podmínek jsou železnaté soli oxidovány rozpuštěným kyslíkem za vzniku oxidu-hydroxidu železitého [9]:



Tyto podmínky vedou ke vzniku klasického hnědého vzhledu rzi, která může omezit další průběh koroze na oceli [9].

V alkalickém prostředí ($\text{pH} > 9$) pasivační vrstva (hydroxid železnatý a magnetit) je také citlivá na oxidaci na oxid-hydroxid železitý [9]:



Avšak v tomto případě je reakce v pevné fázi a železo zůstává pasivováno. Výhodou je, že oxid-hydroxid železitý má lepší rozsah termodynamické stability. Je třeba dbát na to, že se jedná o vratné reakce, a tudíž je pasivační vrstva nestabilní pro elektrochemickou redukci [9].

3.2 Efekt adsorpce aniontů na mechanismus oxidace

Klíčový krok anodické oxidace železa je spojený s adsorpcí vody neboli hydroxylových iontů, proto přítomnost dalších aniontů, může vést k vzájemné kompetici a ovlivnění koncentrace $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ (a tím také rychlosti koroze). Příkladem takových aniontů jsou

halogenidy (zvláště chloridy), které většinou působí agresivně a zvyšují rychlost koroze ocelí [9].

3.3 Pasivace železa

Pasivace je schopnost kovu tvořit na svém povrchu oxid (za vhodných podmínek potenciálu a pH), který chrání samotný kov před vnějšími vlivy. Pasivační oxid železa je termodynamicky stabilní za vysokých potenciálů, avšak během korozního procesu se může sám účastnit jakožto katodický reaktant. Proto je pasivační vrstva železa méně stálá než například v případě hliníku. Předpokládá se, že hlavní oxidy tvořící tuto vrstvu jsou Fe_3O_4 s pokrytím $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, avšak skutečné složení pasivačního filmu je stále předmětem diskuze [9].

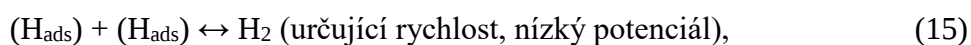
3.3.1 Neoxidová pasivace

Kromě pasivační vrstvy tvořené oxidy, která je nejdůležitější, mohou také existovat filmy tvořené sulfidy, chloridy apod. Například v sulfidickém prostředí se tvoří sulfid železa, tato pasivační vrstva se však svými vlastnostmi velmi liší od oxidové vrstvy [9].

3.4 Katodické reakce

3.4.1 Vytvoření vodíku

Vytvoření vodíku je jedním z nejprostudovanějších elektrochemických procesů díky svému technologickému významu, ale také díky relativní jednoduchosti sledování procesu. Mechanismus vývoje vodíku na železné katodě zahrnuje počáteční vybití vodíkových iontů na povrchu kovu, který vede k adsorpci atomů vodíku. Poté následuje reakce, jež určuje rychlost procesu. Touto reakcí může být například chemická desorpce adsorbovaného vodíku (15) nebo při vysokých potenciálech elektrochemická desorpce (16) [9]:

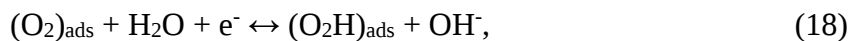


3.4.2 Redukce kyslíku

Tato reakce je důležitá zejména pro zásaditá a neutrální až mírně kyselá prostředí s obsahem kyslíku. Při těchto podmínkách vystupuje kyslík jakožto dominantní katodický reaktant. Redukce vodíku je dvou elektronový proces. Avšak mechanismus redukce rozpuštěného kyslíku je vnitřně více komplexní kvůli potřebě přenést až 4 elektrony. [9].

Průběh redukce kyslíku se liší podle toho, zda je železo pasivováno (proces redukce probíhá na oxidu nebo hydroxidu) či nikoliv. Akceptovaný reakční mechanismus, v případě pasivovaného železa, zahrnuje rychlost určující adsorpci kyslíku následovanou postupnou

redukci adsorbovaného intermediátu. Prvně na adsorbovaný superoxid (O_2H), poté na peroxidový ion (O_2H^-). Ten okamžitě ve vodě reaguje za vzniku peroxidu vodíku a následně se zredukuje na hydroxid [9]:



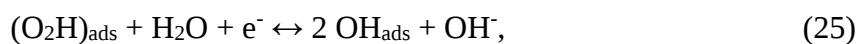
Celková reakce je tedy [9]:



U nepasivovaného železa se netvoří žádný peroxid vodíku a kinetika redukce je výrazně pomalejší. V tomto případě jsou redukovány intermediáty adsorbované látky na povrchu kovu. Rychlost určujícím dějem je zde rychlost adsorpce a redukce kyslíku na adsorbovaný superoxidový iont (O_2^-) [9]:



Po tomto kroku není úplně jasné, jak probíhá další redukce. Jisté však je, že zahrnuje postupnou redukci adsorbovaného peroxidového intermediátu na hydroxid [9]:



4 KOROZE

Koroze kovů je fyzikálně-chemická interakce mezi kovem a prostředím, jejímž výsledkem je trvalá chemická změna kovu, kterou se mění jeho chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti [11]. Může probíhat v atmosféře nebo jiných plynech, ve vodě ale i jiných kapalinách, půdách a různých chemických látkách, které jsou s kovem ve styku. Škody způsobené korozi jsou významné a odhadují se na cca 3 % roční produkce oceli [12].

4.1 Druhy koroze

Koroze má různé formy a rozlišuje se podle různých hledisek [12,13]:

- **Podle vnitřního mechanismu** na korozi chemickou a elektrochemickou.
- **Podle druhu korozního prostředí** na korozi atmosférickou, v kapalinách, půdní, různými chemickými látkami.
- **Podle kombinace s vnějšími činiteli** na korozi při mechanickém namáhání, při únavě materiálu, vibrační korozi, korozní praskání a korozi bludnými proudy.
- **Podle rozsahu korozního napadení** na korozi rovnoměrnou a nerovnoměrnou.

S ohledem na publikaci [14] lze pokládat za účelné dělení koroze kovů v elektrolytech na korozi plošnou a osm nerovnoměrných druhů (viz níže). Plošná koroze je charakterizována tím, že probíhá na povrchu kovu plošně, to znamená, že na jakémkoliv místě povrchu ubude za stejnou dobu přibližně stejné množství kovu. Plošná koroze se vyskytuje v korozních systémech, v nichž je kovový povrch i okolní prostředí víceméně homogenní (koncentrace a teploty všech složek jsou na vzájemném rozhraní prostředí/kov vyrovnané). Nerovnoměrné koroze lze dělit následovně [14]:

- **Koroze působením galvanických makročlánků:** míra nerovnoměrnosti tohoto druhu koroze je závislá na geometrickém uspořádání a vodivosti elektrolytu. Pakliže jsou vzdálenosti mezi anodickým a katodickým povrchem všude stejné, pak by účinek pro každý z povrchů byl stejný. Tento druh dělíme na *bimetalickou korozi* (urychlení koroze kovu v důsledku elektrického kontaktu s ušlechtlejším kovem nebo i nekovovým vodičem v elektrolytu) a *korozi v důsledku koncentračních článků* (vzniká, pokud je povrch kovu v kontaktu s nehomogenním korozním prostředím).
- **Štěrbínová koroze:** je druh korozního napadení, ke kterému dochází v místech, kde je malé množství elektrolytu částečně odděleno od velkého objemu vnějšího elektrolytu. Tyto polouzavřené prostory (štěrbiny), jsou například mezi dvěma plechy spojenými nýty, nespojitými sváry, ve šroubových spojích, pod podložkami,

pod těsněním atd. Výchozím stavem vnitřního i vnějšího kovového povrchu je před vznikem štěrbinové koroze pasivita.

- **Bodová koroze:** jedná se o lokální napadení jinak odolného pasivního povrchu korozivzdorných ocelí nebo hliníku a jeho slitin vznikající za přítomnosti látek lokálně porušujících pasivační vrstvu. Touto formou koroze vznikají v povrchu různě hluboké důlky často s velice úzkým hrdlem. Mechanismus bodové koroze je v podstatě shodný s mechanismem štěrbinové koroze, s tím rozdílem, že zárodek „štěrbiny“ vzniká samovolně na volném povrchu pasivního kovu. K iniciaci bodové koroze je zapotřebí dostatečná oxidační schopnost prostředí a přítomnost depasivujících iontů, nejčastěji chloridů.
- **Mezikrystalová koroze:** je formou nerovnoměrného korozního napadení způsobeného u korozivzdorných ocelí snížením obsahu chromu v bezprostřední blízkosti hranic zrn, pod hranici snadné pasivovatelnosti. Lokální snížení obsahu chromu v korozivzdorných ocelích pod hranici snadné pasivovatelnosti (12 %), vzniká precipitací karbidů s vysokým obsahem chromu na hranicích zrn při ohřevu v kritické teplotní oblasti, např. při svařování. Nožová koroze je druhem mezikrystalové koroze stabilizovaných korozivzdorných ocelí.
- **Selektivní koroze:** je přednostní rozpuštění některé ze složek slitiny, jejíž přítomnost je v kovu žádoucí. Častým příkladem je odzinkování mosazi.
- **Praskání vyvolané prostředím:** je kombinované působení tahového namáhání a korozního prostředí na kov. Korozní praskání vzniká při statickém zatížení (včetně vnitřního pnutí) ve specifickém korozním prostředí, a je charakterizováno snížením deformační práce nutné k porušení materiálu oproti namáhání v inertním prostředí.
- **Erozní koroze:** vzniká v rychle proudícím prostředí a příčinou je velmi často zvýšení korozní rychlosti erozním porušováním pasivní nebo jiné ochranné vrstvy, která v mírně proudícím prostředí chrání kovový povrch před intenzivním aktivním rozpouštěním.
- **Poškození vodíkem:** jedná se o kontakt kovového materiálu s vodíkem. Při teplotách pod 100 °C vzniká vodík na povrchu kovu hlavně katodickou korozní reakcí a vstupuje do oceli v atomární formě. Vznik atomárního vodíku na povrchu kovu je také možný ve vodných elektrolytech při katodické polarizaci povrchu. Rekombinace difundujícího atomárního vodíku v místech povrchu struktury kovu, nejčastěji oceli, má za následek vznik velkých vnitřních tlaků (desítky až stovky MPa), které i bez přítomnosti vnějšího

napětíového namáhání vedou k mechanickému porušení (tzv. vodíkové puchýře). Negativní účinky atomárního vodíku se také projevují vodíkovou křehkostí, tj. ztrátou pevnosti mechanicky nezátížených kovových materiálů.

4.2 Půdní koroze

Faktory zapříčiňující půdní korozi jsou vlhkost půdy a přítomnost solí v půdách. Další možností je koroze tzv. bludnými proudy, v podstatě se jedná o špatně izolované vodiče. V místě, kde proud vstupuje, se vytváří katodové pásmo a v místě, kde vystupuje, vzniká pásmo anodové (např. koleje) [15].

Externí půdní korozi způsobuje množství faktorů. Tyto faktory většinou zahrnují pH, vlhkost, typ půdy, rezistivita, přítomnost anaerobních bakterií, teplota, dobu trvání expozice. Vliv pH je u půdy stále nezodpovězenou otázkou, výzkumy byly prováděny jak na simulovaných, tak na reálných půdních vzorcích, avšak výsledky nebyly jednoznačné. Zatím tedy neexistuje žádná přímá souvislost mezi pH a rychlostí koroze v půdách. Simulované (umělé) podmínky byly měřeny ve formě roztoků, takže neodpovídaly realitě. Tento faktor je tedy nutné dále a hlouběji studovat na reálných i simulovaných vzorcích po delší dobu. Vlhkost hraje významnou roli v oblasti půdní koroze, ale pouze do limitního bodu, kdy dochází k poklesu rychlosti koroze. Vezmeme-li v úvahu závislost rychlosti koroze na procentuální vlhkosti v půdě, bude rychlost koroze stoupat na maximum (tzv. kritický bod vlhkosti) a následně začne klesat. Kritický bod vlhkosti nepředstavuje fixní hodnotu, neboť závisí na typu kovového materiálu, typu půdy, korozním prostředí, čase atd. Rezistivita půdy se udává v $\Omega \cdot \text{cm}$. Experimentálně bylo zjištěno, že půdy s odporem okolo $700 \Omega \cdot \text{cm}$ mají velký vliv na korozi, zatímco půdy s vysokým odporem (nad $10000 \Omega \cdot \text{cm}$) korodují méně. Rozpuštěný kyslík v půdách a jeho vztah ke korozi není dost prozkoumaný z důvodu obtížnosti měření koncentrace kyslíku v půdě. Nicméně bylo zjištěno, že vysoká koncentrace kyslíku má vliv na rychlost koroze pouze za přítomnosti vlhkosti. Většina výzkumů vlivu teploty na půdní korozi byla prováděna spíše s ohledem na teplotu uvnitř kovového materiálu, a ne na vnější (půdní) teplotu. Dle výzkumů prováděných v laboratořích bylo zjištěno, že se zvyšující se teplotou roste i rychlost koroze. Vliv velikosti půdních částic na korozi je takový, že čím menší jsou částice, tím rychlejší je koroze. Vliv doby expozice je pro každý materiál jiný v závislosti na použité půdě. Rychlost koroze se v čase může měnit, může vznikat pasivační vrstva nebo naopak se může pasivační vrstva rozrušovat.

U bakterií je koroze způsobena usazením bakterie na povrch kovu a vytvořením biofilmu, který degraduje kovový povrch změnou fyzikálních a chemických charakteristik kvůli

biochemickým aktivitám bakterií spojených s jejich metabolismem, velikostí a reprodukovatelností. Tudiž vliv na rychlost koroze je závislý na tom, jaké bakterie se v půdě nacházejí a na tom, jak na daný kov budou působit [16].

K upřesnění modelu koroze v půdách, je nutné pochopit elektrochemické procesy, které probíhají na povrchu kovu, zejména vývoj anodického a katodického povrchu a rychlosti reakce na těchto površích. Tedy jak vývoj pasivační vrstvy může ovlivnit elektrochemickou aktivitu (jde tedy o kontrolu difuze kyslíku ke katodickému povrchu). Je důležité pochopit jak transportní vlastnosti půdy a chemická interakce v půdě ovlivňuje vlhkost, přístup kyslíku a koncentraci rozpuštěných látek na povrchu oceli a jak jsou tyto vlivy ovlivněny makro-prostředím. Makro-prostředí může zahrnovat faktory terénu, polohy vodní hladiny a klimatické faktory (déšť či teplota). Pak by více stupňový model koroze železných kovů v půdách musel zahrnovat pět úrovní: anodickou/katodickou aktivitu, pasivační vrstvu, vlhkost, dynamiku půdy a makro-prostředí [17]:

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

2. Pasivace – dopad korozních produktů na rychlosti koroze u železných kovů je komplexní a závisí na podstatě pasivační vrstvy. Některé oxidy železa mají tendenci tvořit husté, porézní vrstvy, které mohou mít několik efektů. Například mohou působit jako difuzní bariéra pro kyslík, ale také mohou působit jako redukční činidla pro kyslík, kdy se Fe^{2+} oxiduje na Fe^{3+} a kyslík se redukuje na FeOOH (oxid-hydroxid železitý) a tudíž je rychlost této redukce výrazně zvýšena s podstatně sníženou funkčností jakožto difuzní bariéra.

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

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

5. Makro-prostředí – potřebuje definovat hydraulické, půdní a klimatické prostředí, tedy terénní faktory, polohu vodní hladiny (a její dopad na pohyb vody a vlhkost půdy v půdních profilech), kritické půdní parametry (chemie, porozita, struktura a pole kapacity) a klimatické faktory (déšť a teplota).

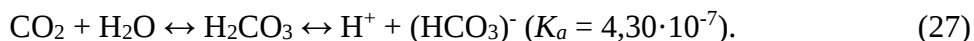
Závislost lokální koroze (pitting) na klimatických a půdních podmínkách se liší od klasické lokální koroze upřednostňované u půd s nízkou vlhkostí. Dále studie dokazují, že s rostoucím časem dochází k poklesu rychlosti koroze, což je nejspíše způsobeno pasivací kovu [17].

4.3 Koroze ve vodě

Hlavními faktory ovlivňujícími korozi ve vodě jsou přítomnost rozpuštěných plynů (kyslík a CO₂), rozpuštěných pevných látek (které ovlivňují pH, vodivost a tvrdost vody), organických látek (detergenty atd.) a přítomnost mikroorganismů [9].

Kyslík je hlavním rozpuštěným plynem ve vodě a při pH > 3 je hlavním katodickým reaktantem. Rychlost koroze závisí na koncentraci kyslíku (s vyšší koncentrací se zvýší rychlost koroze) a na rychlosti transferu kyslíku (opět s rychlejším transferem bude ocel korodovat rychleji). Proto se vždy přísně kontroluje koncentrace kyslíku [9].

Dalším ve vodě rozpuštěným plynem je CO₂, který ovlivňuje hlavně pH vody [9]:



Většina přírodních neslaných vod, které jsou vystaveny vzduchu, jsou kyselé právě z důvodu této reakce (27) [9].

Effekt rozpuštěných látek je komplexní. Anorganické soli (hlavně chloridy a sírany) korozi podporují, protože zvyšují vodivost vody, čímž usnadní průběh elektrochemické reakce (zrychlením transportu iontů). Alkalické vody jsou méně agresivní než kyselé a neutrální. Bohužel, při pH hodnotách, u kterých dochází k nedostatečné pasivaci, existuje vysoké riziko důlkové koroze, a to i když je rychlost koroze nízká. Nejdůležitější vlastností rozpuštěných pevných látek ve sladkých vodách je, zda vedou k depozici ochranné vrstvy (snížení korozního procesu). Tvorba ochranné vrstvy je závislá hlavně na rovnováze mezi uhličitánem vápenatým, hydrogenuhličitánem vápenatým a oxidem uhličitým [9].

Dalším důležitým faktorem koroze ve vodě je, že většina přírodních vod je znečištěných. Obsahují určité množství organické hmoty. Část mrtvé organické hmoty může způsobit kyselost vody, a tudíž zrychlit korozi. Většinou však mají vyšší vliv na korozi živé organismy (zvyšují koncentraci rozpuštěných plynů). V přírodních znečištěných mořských a sladkých vodách mohou růst řasy, které zvyšují koncentraci rozpuštěného kyslíku ve vodě [9].

Larson na základě svých dlouhodobých experimentů zavedl klasifikaci vod pro korozi oceli v závislosti na pH, koncentraci rozpuštěného kyslíku a rozpuštěných solí. Tato klasifikace však nezohledňuje korozi způsobenou mikroorganismy ani organickými látkami (včetně huminových látek). V praxi je však přinejmenším efekt mikroorganismů všudypřítomný a nezanedbatelný. Z toho důvodu je nutné vodu průběžně pročišťovat [9].

Hlavní využití nechráněné oceli ve vodě je na obložení podél břehů řek, mořské stěny, doky a přístavy, konstrukční pilíře atd. Zejména u systémů řek s nízkou slaností je nechráněna ocel často používána na tvorbu obložení s dostatečnou životností. S vyšší vodivostí slaných vod přichází možnost využití katodické ochrany. Návrhy se však stále snaží počítat s nechráněnou ocelí. A čím dál více se používají tenčí a tvrdší oceli což redukuje celkový čas perforace. Rychlost koroze oceli ve vodách se také odvíjí od její hloubky pod povrchem hladiny. Např. v důsledku rozdílné koncentrace kyslíku korozní zóna bude v místě s nejnižší koncentrací kyslíku (anoda je lokalizována mimo oblasti s vyšším obsahem kyslíku) [9].

4.4 Termodynamické základy koroze

Gibbsova energie látky G [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] je určena aktivitou a standardní volnou energií dané látky podle rovnice [18,19]:

$$G = G^0 + RT \cdot \ln a, \quad (28)$$

kde G^0 je standardní Gibbsova energie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), a je aktivita [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$] a T je absolutní teplota [K]. Pakliže je uvažována obecná rovnice chemické reakce [18,19]:



kde velká písmena reprezentují látky a malá písmena stechiometrické koeficienty, pak změna Gibbsovy energie ΔG udává tendenci této reakce k průběhu. Její hodnota je rozdílem Gibbsovy energie produktů a reaktantů (nezávisí na průběhu, což znamená, že se jedná o stavovou veličinu). Výsledný vztah pro ΔG proto může být zapsán ve tvaru [18,19]:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}. \quad (30)$$

Jestliže $\Delta G < 0$, bude reakce probíhat samovolně ve směru produktů. Dojde-li k rovnovážnému stavu, pak je ΔG rovno nule [18,19].

4.5 Kinetika koroze

Termodynamika udává tendenci kovu ke korozi, ale neposkytuje informace o tom, jak rychle bude děj probíhat. Kinetika elektrochemických reakcí slouží k určování rychlosti koroze kovu vystaveného koroznímu prostředí. Rychlost elektrochemické reakce obecně velmi silně závisí na pohybu elektronů přes mezifázovou oblast [19,20].

Pakliže je rychlost reakce limitována aktivačním přepětím, pak je pro takové systémy vztah mezi proudovou hustotou a přepětím dán Butler–Volmerovou rovnicí. Jestliže je přepětí nulové, pak odpovídá rychlosti anodického a katodického elektrodového děje výměnná proudová hustota i_0 . Informaci o tom, jaká část práce $nF\eta$ se v případě vloženého přepětí

využije pro aktivační děj dané elektrodové reakce, poskytuje koeficient přenosu náboje α [18,19]:

$$i = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - i_0 \cdot e^{\frac{(\alpha-1)n F \eta}{RT}}, \quad (31)$$

kde i je proudová hustota [$A \cdot m^{-2}$], i_0 je výměnná proudová hustota [$A \cdot m^{-2}$], α je koeficient přenosu náboje, T je absolutní teplota [K], n je počet elektronů, které se účastní reakce, F je Faradayova konstanta, R je univerzální plynová konstanta a η je přepětí podle vztahu:

$$\eta = E - E_{rov}, \quad (32)$$

kde E je elektrodový potenciál [V], E_{rov} rovnovážný potenciál [V] [18,19].

Pro dostatečně velké hodnoty anodické polarizace z rovnovážného potenciálu (přepětí $\eta_a > \sim 50$ mV) je člen rovnice (31) se záporným znaménkem zanedbatelný a vztah se zjednoduší na [18,19]:

$$i = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}}. \quad (33)$$

Ze vztahu (33) vychází Tafelovy rovnice:

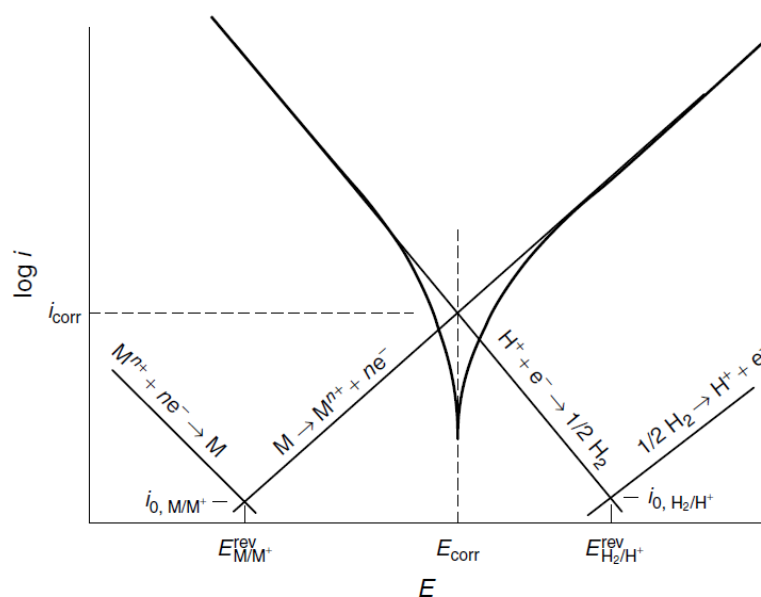
$$\eta_a = b_a \cdot \log\left(\frac{|i|}{i_0}\right), \quad (34)$$

$$\eta_c = -b_c \cdot \log\left(\frac{|i|}{i_0}\right), \quad (35)$$

kde $b_a = 2,3RT/\alpha nF$ a $b_c = 2,3RT/(1-\alpha)nF$ jsou Tafelovy směrnice [18,19].

V průběhu korozního neboli oxidačního procesu je na povrchu elektrody spřažena jak katodická, tak i anodická reakce za specifické, tzv. korozní proudové hustoty označované jako i_{corr} . Pakliže máme ustálený stav, pak je korozní proudová hustota rovna anodické (resp. opačné hodnotě katodické) proudové hustotě a elektroda má korozní (volný, klidový) potenciál E_{corr} . Tento korozní potenciál je tedy smíšený potenciál, a jeho hodnota tudíž závisí na rychlosti anodických i katodických reakcí [19,20].

Zmíněný proces je zobrazen na semilogaritmickeém i - E diagramu (Obr. 1). V tomto diagramu jsou zobrazeny Tafelovy přímky anodické i katodické reakce kovu a vodíku. Průsečík anodické přímky kovu a katodické přímky vodíku pak určuje korozní potenciál a korozní proudovou hustotu [18,19].



Obr. 1: Korozní diagram za předpokladu vodíku jako jediného oxidačního činidla [18,19].

Tyto křivky jsou nejčastěji měřeny potenciodynamickou polarizací. Při této metodě se postupně mění potenciál vzorku umístěného v korozním prostředí pomocí potenciostatu a měří se proudová odezva mezi vzorkem a pomocnou elektrodou. Fitováním na základě Tafelovy metody se poté získají hodnoty i_{corr} a E_{corr} [19,21].

Dále je možné přepočítat i_{corr} na rychlost úbytku materiálu v_{corr} [$\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}$] podle vztahu:

$$v_{corr} = \frac{C \cdot M \cdot i_{corr}}{n \cdot F \cdot \rho}, \quad (36)$$

kde C je konstanta zahrnující převod jednotek ($315,7$ v případě, že je i_{corr} v jednotkách $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), M je molární hmotnost [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$], ρ je hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], n je počet elektronů, které se účastní reakce, F je Faradayova konstanta [18,19].

4.6 Elektrochemická impedanční spektroskopie

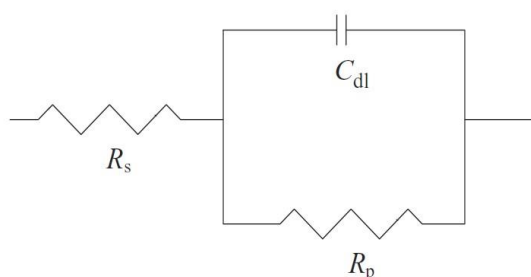
Elektrochemické metody, které jsou založeny na střídavém napětí, mohou být použity ke zkoumání korozních mechanismů a ke stanovení efektivity metod omezení koroze (inhibice a povrchové úpravy). V obvodu se střídavým proudem je faktorem úměrnosti mezi napětím a proudem impedance. Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) analyzuje impedanci korodujícího kovu pomocí frekvenční funkce. Na vzorek (elektrodu) je přiváděn sinusoidní potenciál v několika frekvencích ω . Pro každou frekvenci je průběh měřené proudové hustoty posunutý oproti vkládanému signálu o určitý fázový úhel θ , který závisí na parametrech rozhraní mezi vzorkem a korozním prostředím. Elektrochemická impedance $Z(\omega)$ udává závislost proudové odezvy na napěťový signál podle vztahu [19,21]:

$$Z(\omega) = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)}{i_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \theta)}, \quad (37)$$

kde E_0 je amplituda napětí a i_0 je amplituda proudové hustoty.

Odpověď elektrody na střídavý potenciál proměnlivé frekvence je v EIS popisována na základě elektrického obvodu modelujícího rozhraní elektroda/elektrolyt. Model pro charakterizaci rozhraní kov/roztok zahrnuje tři základní parametry; R_s – odpor roztoku, C_{dl} – kapacita elektrické dvojvrstvy a R_p – polarizační odpor. Impedanci takového obvodu (Obr. 2) popisuje vztah [19,22]:

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j \cdot \omega \cdot C_{dl}}. \quad (38)$$



Obr. 2: Zjednodušený ekvivalentní obvod používaný k symbolizaci elektrochemického rozhraní [19,21]

Pro vysoké frekvence se kondenzátor chová jako vodič a impedance je rovna odporu roztoku, zatímco pro frekvence blíží se nule se kondenzátor chová jako izolant a impedance je součtem odporu roztoku a polarizačního odporu. U frekvencí mezi těmito dvěma extrémy vznikne v komplexní rovině půlkruh. Pro frekvenci f_0 při které je imaginární část rovnice (39) rovna reálné části, se může psát [19,22]:

$$C_{dl} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_p \cdot f_0}. \quad (39)$$

Hodnoty získané měřením impedance se běžně zobrazují v Nyquistově diagramu jako závislost imaginární části impedance na reálné části, nebo v Bodeova diagramu jako závislost dekadického logaritmu absolutní hodnoty impedance na dekadickém logaritmu frekvence [19,22].

5 SOUČASNÝ VÝZKUM

Huminové látky jsou stále předmětem intenzivního výzkumu – zvláště co se týče jejich charakterizace, reaktivity, interakce s prostředím a využití. Interakci huminových kyselin, jakožto výrazné organické složce půd, s kovovými materiály byla doposud věnována minimální pozornost. Výzkum vlivu huminových kyselin na korozi oceli byl doposud popsán pouze ve dvou článcích [23,24]. Ve článku [23] byla studována koroze oceli API 5LX65 v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku Na_2SO_4 s přidavkem huminových kyselin nebo fulvinových kyselin izolovaných z rašeliništní půdy. V druhém článku [24] byla zkoumána koroze oceli ve vodě pocházející z jezera s obsahem huminových kyselin. V článku [23] bylo zjištěno, že huminové kyseliny narušují pasivační vrstvu oceli a iniciují bodovou korozi. V článku [23] bylo zjištěno, že fulvinové kyseliny stabilizují pasivní vrstvu, a tudíž zabraňují lokálnímu napadení oceli. Jak ukázala cyklická voltametrie, je tomu tak kvůli konstantnímu pasivačnímu proudu, a tudíž docházelo k pasivaci oceli. Zatímco huminové kyseliny způsobují zvýšení rozpouštěcího proudu, tudíž přispívají ke korozi. Funkční skupiny, které jsou za to nejvíce zodpovědné, jsou aminy, fenoly a benzoové skupiny [23]. Z článku [24] vyplývá, že huminové kyseliny urychlují korozi z toho důvodu, že podporují anodickou reakci oceli. Dále bylo v této práci zjištěno, že korozní produkty (Fe_2O_3 , $\alpha\text{-FeOOH}$, a $\beta\text{-FeOOH}$) reagují s huminovými kyselinami za tvorby komplexů, avšak tyto komplexy mají velmi slabé vazebné síly, a tudíž je velmi jednoduché je odstranit. Jak vyplývá z EIS Nyquistovova diagramu po přidání huminových kyselin, se zde ve vyšších frekvencích nachází dvě kapacitní smyčky s Warburgovou impedancí při nižších frekvencích. Tento jev nastal jako důsledek silné vrstvy korozních produktů na povrchu oceli. Což také značí, že huminové kyseliny mají schopnost adsorbovat se na povrch oceli a vytvářet komplexy, které jsou více zastoupeny než produkty čisté koroze. Do jisté míry tyto komplexy chrání ocel před korozí, ale problémem je jejich slabá vazebná síla s ocelí. Tato vrstva byla snadno odstraněna proudovým čištěním [24].

V článku [25] Umoren a spol. se zabývali vlivem huminových kyselin extrahovaných z odpadních produktů dobytka a drůbeže na hliníkové slitině (3SR) v alkalickém prostředí. Pomocí gravimetrických a potenciodynamických polarizačních metod bylo zjištěno, že huminové kyseliny jsou dobrým inhibitorem koroze pro hliník v alkalickém prostředí. Efektivita inhibice rostla s koncentrací huminových kyselin, ale klesala s rostoucí teplotou. Pomocí potenciodynamické polarizace bylo dále zjištěno, že huminové kyseliny lze charakterizovat jako směsné inhibitory podléhající katodické kontrole. Dále bylo zjištěno, že inhibice hliníkové slitiny byla způsobena adsorpcí inhibičních složek na povrch slitiny, přičemž bylo zjištěno, že adsorpci lze popsat Langmuirovou adsorpční izotermou [25].

Alfantazi a Soriano [26] zkoumali vliv huminové kyseliny na korozi galvanizované oceli (pozinkované) a bylo pozorováno, že huminová kyselina tvoří tenkou vrstvu, která zabraňuje další korozi.

6 CÍL PRÁCE

Práce se bude zabývat vlivem huminových kyselin na korozi oceli ve vodném prostředí. Budou provedeny potenciodynamické testy a elektrochemická impedanční spektrometrie. Následně budou charakterizovány korozní produkty.

7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7.1 Ocel ČSN 12020

Na experimenty byla použita ocel ČSN 12020, jejíž složení je uvedeno v Tab. 1.

Tab. 1: Prvkové složení používané oceli poskytnuté výrobcem

Prvek	C	Si	Mn	P	S
hm. %	0,1490	0,2380	0,3680	0,0110	0,0171

Dále byla určena struktura oceli. Bylo tak provedeno pomocí světelného mikroskopu Axio Observer Z1M. Struktura byla zjišťována jak v příčném, tak podélném řezu. Vzorky byly nařezány pomocí pily Discotom-6 a poté zalisovány pomocí lisovacího přístroje CitoPress-10. Dále byly vzorky broušeny na automatické brusce Tegramin-25 pomocí kotouče SiC o zrnitosti $320 \text{ zrn} \cdot \text{cm}^{-2}$ a poté $1200 \text{ zrn} \cdot \text{cm}^{-2}$. Poté byly vzorky vyleštěny pomocí diamantové pasty $3 \mu\text{m}$ a $1 \mu\text{m}$ a na doleštění bylo využito OP-S suspenze s SiO_2 částicemi o velikosti $0,03 \mu\text{m}$. Nakonec byly vzorky leptány pomocí 2% roztoku Nitalu (2 cm^3 konc. HNO_3 a $98 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}$).

7.2 Příprava vzorku

Ocelová tyč o průměru 15 mm byla nařezána na menší vzorky o tloušťce asi 5 mm pomocí metalografické pily Discotom-6. Nařezané vzorky byly opláchnuty destilovanou vodou, ethanolem a vysušeny. Poté byly uschovány do sáčku na pozdější měření.

Vzorek byl před měřením vždy broušen na manuální brusce Kompakt 1031 (MTH Hrazdil), aby se docílilo předem definované drsnosti a došlo k odstranění nečistot. Na základě literární rešerše [27] byly vzorky nejprve broušeny na kotouči SiC o zrnitosti $220 \text{ zrn} \cdot \text{cm}^{-2}$ a poté na SiC kotouči o zrnitosti $1200 \text{ zrn} \cdot \text{cm}^{-2}$. Při prvním broušení byl povrch vzorku upraven z obou stran včetně obvodové plochy, kdežto při druhém kroku byla upravena jen ta, která byla určena pro elektrochemická měření. Vzorky byly mezi jednotlivými kroky oplachovány vodou, ethanolem a osušeny proudem vzduchu.

7.3 Výluhy huminových látek

Výluh huminové kyseliny byl získán třídenním loužením 2 g huminové kyseliny ve 2 l ultračisté vody. Použitá huminová kyselina byla izolována z jihomoravského lignitu podle postupu uvedeného v literatuře [7]. Pevné částice byly odděleny centrifugací a supernatant přefiltrován přes filtr ($0,45 \mu\text{m}$). Filtrát obsahující rozpuštěný podíl huminových kyselin byl uložen do lednice, a posléze sloužil jako zásobní roztok pro přípravu roztoků pro korozní testy.

7.4 UV-Vis spektrometrie

Byly připraveny kalibrační roztoky o koncentracích 0,05; 0,4; 1 a 2 mg·dm⁻³. Tyto roztoky huminových kyselin byly změřeny na UV/Vis spektrometru Hitachi U3900H v rozmezí vlnových délek 200–900 nm v křemenné kyvetě SUPRASIL® s optickou dráhou 1 cm.

7.5 FTIR spektrometrie

Výluh huminové kyseliny (včetně původní huminové kyseliny) byl analyzován FTIR spektrometrií v modu ATR. FTIR spektra byla měřena na spektrometru Nicolet iS50 v rozmezí vlnočtů 4000–400 cm⁻¹ se spektrálním rozlišením 4 cm⁻¹ a s celkovým počtem akumulovaných záznamů 256.

7.6 Potenciodynamické měření

Potenciodynamické měření bylo měřeno na potenciostatu VSP-300 od firmy Bio-Logic. Z výluhu huminové kyseliny byly připraveny roztoky v 0,02 mol·dm⁻³ NaCl o koncentracích huminové kyseliny 3,2; 1,3; 0,9 a 0 mg·dm⁻³. Rovněž byla koroze sledována ve výluhu huminové kyseliny bez NaCl.

Vzorek oceli byl uchycen do korozní cely, která byla posléze naplněna korozním roztokem (250 cm³). Poté byla vnořena referenční nasycená kalomelová elektroda a cela byla zapojena jako tříelektrodové zapojení – vzorek a pomocná elektroda (platinová mřížka). Dále byl spuštěn software a proběhlo měření ustáleného napětí (po dobu 30 min). Byla nastavena korekce na potenciálový spád v důsledku odporu roztoku. Následně došlo k samotnému potenciodynamickému měření, kdy bylo měřeno v rozsahu vždy -200 mV až +200 mV. Výsledkem byl graf závislosti $\log i_{corr} = f(E_{corr})$. Tyto grafy byly posléze vyhodnoceny na základě Tafelovy rovnice.

7.7 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemická impedanční spektroskopie byla měřena na přístroji VSP-300 od firmy Bio-Logic. Vzorek byl podobně jako v případě potenciodynamické polarizace uchycen do korozní cely, která byla naplněna korozním roztokem (250 cm³). Poté byla vnořena referenční nasycená kalomelová elektroda (v Lugginově kapiláře) a v korozní cele byla umístěna platinová mřížka jako pomocná elektroda. Jako korozní roztok složil výluh huminové kyseliny s a bez 0,02 mol·dm⁻³ NaCl a pak samotný roztok 0,02 mol·dm⁻³ NaCl. Měření byla provedena v časových intervalech: 5 min, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 96 a 168 hod. Zvolený rozsah frekvencí byl 100 kHz až 4 mHz. Bylo zvoleno 5 bodů na dekádu a amplituda 20 mV.

7.8 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Za účelem určení složení korozních produktů na povrchu vzorků byla použita rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). Pro tuto metodu bylo využito přístroje Kratos AXIS Ultra DLD spektrometr s využitím monochromatického Al K α zdroje operujícím při 150 W (10 mA, 15 kV). Spektra s vysokým rozlišením byla získána použitím oblasti analýzy 300 $\mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$ a 20 eV s krokem 0,1 eV. V komoře, kde probíhalo měření, byl udržován tlak nižší než $2 \cdot 10^{-7}$ Pa. Pro analýzu byl využit systém neutralizace náboje. Pro analýzu byl použit software CasaXPS software.

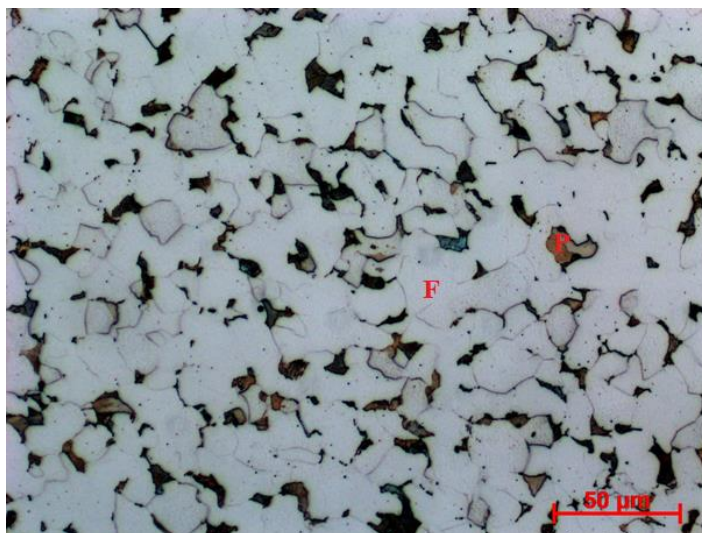
7.9 SEM-EDS

Za účelem analýzy povrchu a určení složení korozních produktů vzorků byla provedena mikroskopická a prvková analýza. Pro tento účel byl využit elektronový rastrovací mikroskop ZEISS EVO LS10 a EDS analýza s využitím softwaru AZtec. Vzorky byly před analýzou pozlaceny z důvodu nevodivosti korozních produktů. Kalibrace pro prvkovou analýzu byla provedena na monokrystal křemíku.

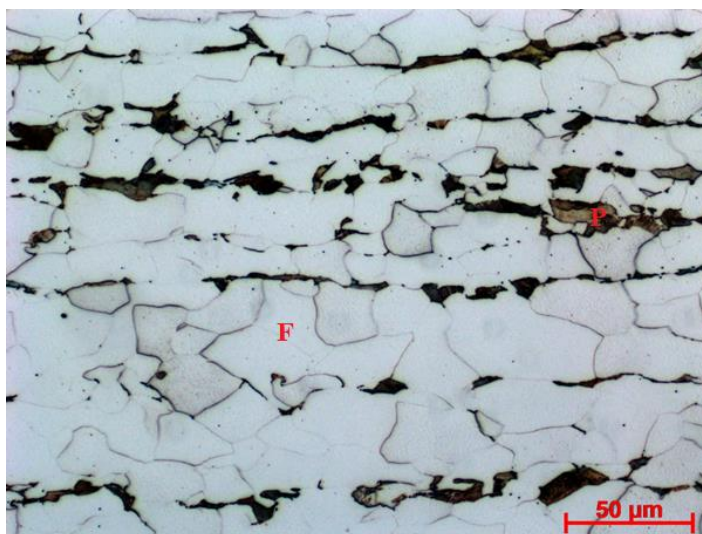
8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Struktura oceli ČSN 12020

Na základě snímků pořízených po leptání vzorků oceli ČSN 12020 se jedná o feriticko-perlitickou strukturu, jak je patrné z Obr. 3. Na podélném řezu (Obr. 4) lze navíc pozorovat řádkovitost perlitických zrn vzniklou technologií výroby.



Obr. 3: Struktura plochy vzorku oceli ČSN 12020, kde F značí ferit a P perlit

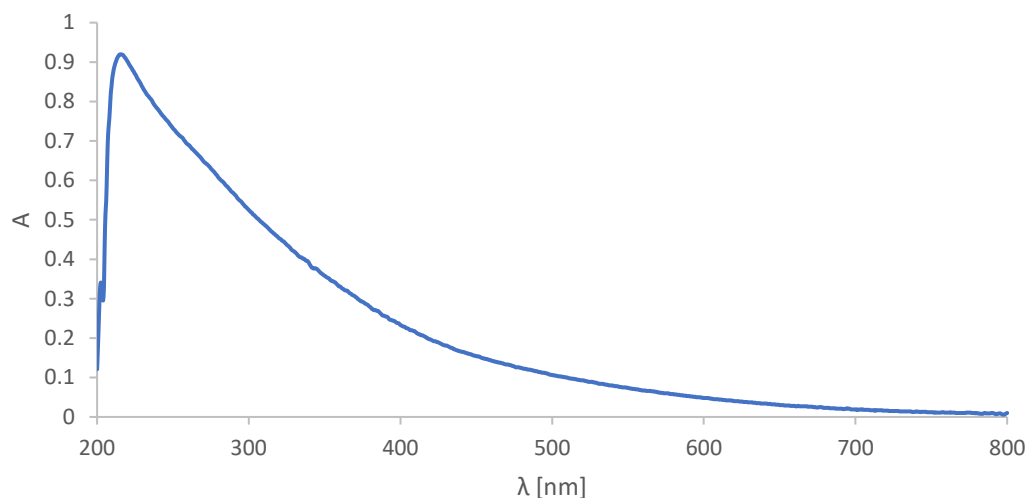


Obr. 4: Struktura průřezu vzorku oceli ČSN 12020, kde F značí ferit a P perlit

8.2 UV-Vis spektrometrie

Absorpční spektrum připraveného výluhu má exponenciální průběh bez zjevného maxima nebo minima, jak je známo u huminových kyselin [28]. Při detailnějším pohledu lze pozorovat malé maximum při 203 nm, které dle Korshina a spol. [29] indikuje benzenoidní skupiny. UV-Vis spektrometrie byla využita nejen k charakterizaci výluhu, ale také ke stanovení obsahu

huminových kyselin. Pro kvantifikaci byla zvolena absorbance při 253 nm s ohledem na literární rešerši [29]. Na základě kalibrační křivky bylo zjištěno, že zásobní roztok připraveného výluhu obsahoval $3,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ huminových látek.



Obr. 5: Závislosti absorbance na vlnové délce pro koncentrovaný výluh huminové kyseliny

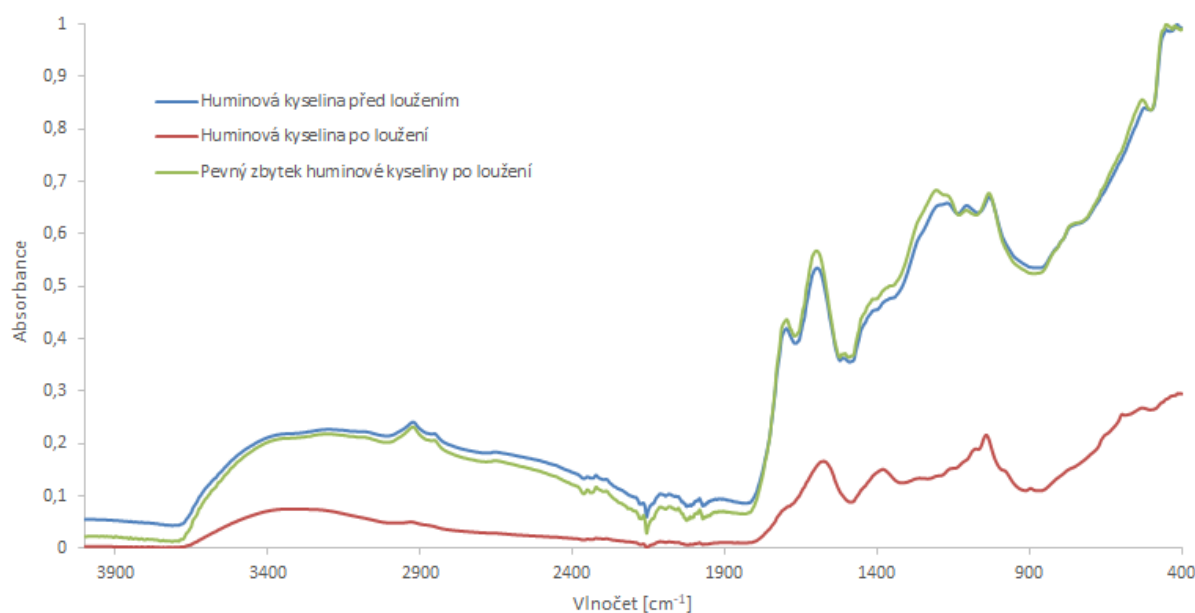
8.3 FTIR

8.3.1 Spektrum rozpuštěné huminové kyseliny

U huminové kyseliny bylo provedeno FTIR měření pro identifikaci funkčních skupin. První absorpční pás se nachází v oblasti $3374\text{--}3213 \text{ cm}^{-1}$ a je přisuzován hydroxylovým skupinám. Pásy v oblasti 2905 cm^{-1} jsou přisuzovány asymetrickým vibracím alifatických uhlovodíků a 2840 cm^{-1} jsou přisuzovány symetrickým vibracím alifatických uhlovodíků. Dále v oblasti $2370\text{--}1900 \text{ cm}^{-1}$ lze pozorovat rušivý efekt vzdušné vlhkosti a CO_2 . Dále lze pozorovat pás 1564 cm^{-1} , který je přisuzován aromátům ($\text{C}=\text{C}$ vazby). Další ramínko je pozorováno v oblasti 1457 cm^{-1} a patří deformačním vibracím methylových a methylenových skupin. Pás 1369 cm^{-1} může být připsán methyl skupinám vázaným na aromáty, ale také symetrickým vibracím karboxylátů, neboť se jedná o výrazně intenzivnější pás v porovnání s pásy 2905 a 2840 cm^{-1} . Intenzita pásu 1369 cm^{-1} by byla tedy obtížně vysvětlitelná jen přítomností methyl skupin. Přítomnost karboxylátů také nasvědčuje nepatrný pás karboxylových kyselin při 1700 cm^{-1} . Karboxyláty mohly totiž vzniknout interakcí rozpuštěného anorganického podílu s karboxylovými skupinami. Rovněž nelze vyloučit, že pás 1564 cm^{-1} je ovlivněn asymetrickými vibracemi karboxylátů. Dále pozorujeme opět méně intenzivní pás 1262 cm^{-1} , který lze připsat C-O skupinám v aryl etherech. Pás 1198 cm^{-1} a 1154 cm^{-1} patří valenčním vibracím C-O skupin fenolů a etherů. Pás 1094 cm^{-1} odpovídá sekundárním alkoholům.

Pás 1037 cm^{-1} odpovídá primárním alkoholům. Pásky v rozmezí $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ odpovídají mimo rovinným deformačním pásům aromátů [30].

Rozdíl mezi spektry rozpuštěné huminové kyseliny a huminové kyseliny před loužením a pevného zbytku po loužení je minimální, a tudíž loužení má minimální dopad na složení výsledné huminové kyseliny. Jejich hlavní rozdíly lze pozorovat v oblasti $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, která náleží vibracím etherů a alkoholů. Pásky a ramínka jsou v případě rozpuštěné huminové kyseliny lépe rozlišitelné. Navíc lze pozorovat ramínko 1512 cm^{-1} , které bývá v literatuře připisováno ligninu [31].

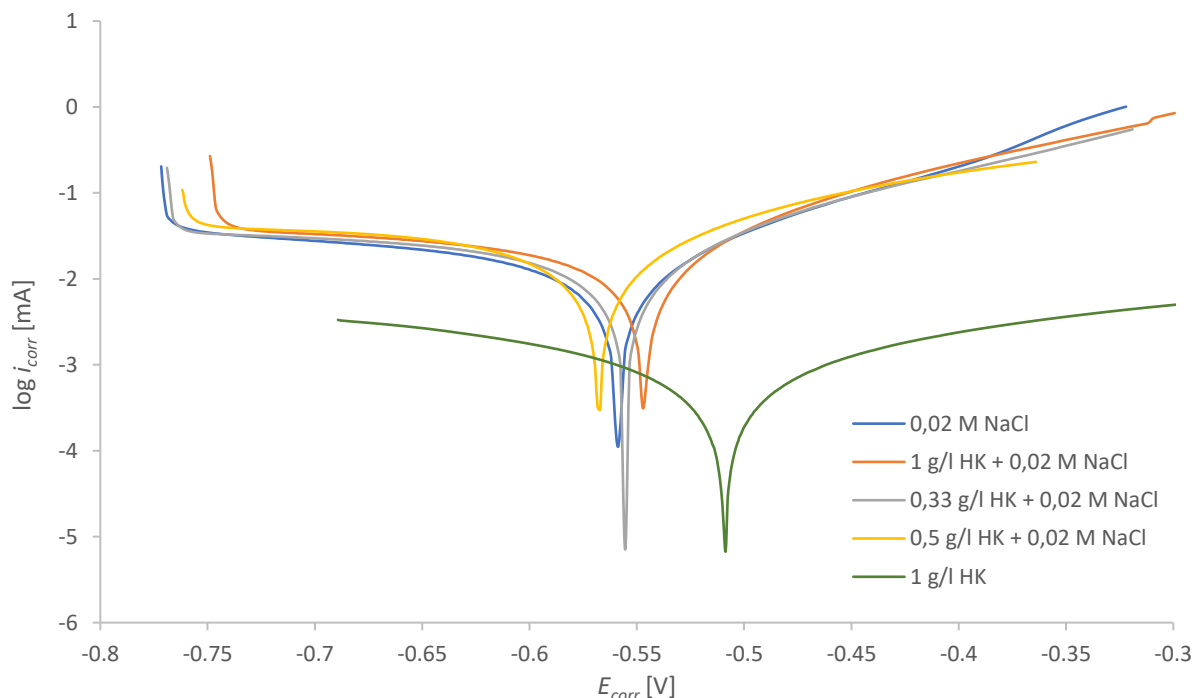


Obr. 6: FTIR spektrum pro výluh huminové kyseliny extrahované z jihomoravského lignitu (včetně huminové kyseliny před a po extrakci).

8.4 Potenciodynamické měření

Potenciodynamická měření byla provedena v pěti různých prostředích, a to v roztoku huminové kyseliny, $0,02\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztoku NaCl a v roztocích $0,02\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl s různou koncentrací huminových kyselin ($1,1\text{--}3,2\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Výstupem měření byla závislost $\log i_{\text{corr}} = f(E_{\text{corr}})$ viz Obr. 7. Zde lze vidět, jak se koroze oceli v jednotlivých prostředích liší. Nejvyšší hodnoty i_{corr} jsou u koncentrované huminové kyseliny ve směsi s NaCl a u poloviční koncentrace huminové kyseliny s NaCl. Zatímco nejnižší u samotné huminové kyseliny. Dále lze z grafu vypočítat, že v případě katodické křivky u všech roztoků s obsahem NaCl se pravděpodobně projevuje koncentrační polarizace v důsledku difuze kyslíku. Tab. 2 ukazuje, že s rostoucí koncentrací huminové kyseliny v elektrolytu se zvyšovalo i_{corr} , čímž

docházelo k urychlení koroze. Na základě výsledků potenciodynamické polarizace lze říci, že huminová kyselina nepůsobí jako inhibitor koroze. Ve srovnání se současným výzkumem, souhlasí zde zjištěné výsledky s tvrzením, že huminová kyselina působí korozně na oceli. Dick a Rodrigues [23] zkoumali vliv huminové a fulvinové kyseliny extrahované z rašeliništní půdy v $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku Na_2SO_4 na ocel API 5LX65. Korozní prostředí mělo neutrální pH a výsledky ukázaly, že huminové kyseliny podporují korozi oceli na rozdíl od fulvinových kyselin, u kterých byla pozorována inhibice koroze.



Obr. 7: Graf závislosti $\log i_{corr} = f(E_{corr})$, kde potenciál je vztažen vůči kalomelové elektrodě

Hodnoty korozního potenciálu s rostoucí koncentrací huminové kyseliny se posunují k více zápornému potenciálu. Tento posun poukazuje, že koroze bude probíhat snadněji v souladu s výsledky i_{corr} [32].

Pro lepší představu koroze oceli byla vypočítána rychlost koroze (Tab. 2) z proudové hustoty i_{corr} . K tomu bylo využito Faradayova zákona na základě znalosti povrchu elektrody (1 cm^2), hustoty železa ($7,874 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) a ekvivalentní hmotnosti (poměr molární hmotnosti železa a počtu vyměněných elektronů = $27,9225 \text{ g/eq.}$).

Za předpokladu, že huminové kyseliny se adsorbovaly během koroze, lze adsorpční účinnost (IE) vypočítat dle následujícího vztahu [33]:

$$IE = \left[\frac{i_{cor(c)} - i_{cor(c-1)}}{i_{cor(c)}} \right] \cdot 100 \quad (40)$$

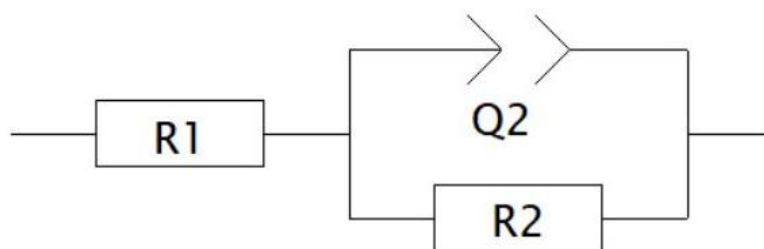
Hodnoty vypočtené adsorpční účinnosti byly nízké (pod 30 %) a jsou uvedeny v Tab. 2. Adsorpční účinnost bude dále diskutována v kapitole věnované výsledkům z elektrochemické impedanční spektrometrie.

Tab. 2: Porovnání naměřených hodnot v závislosti na koncentraci huminové kyseliny

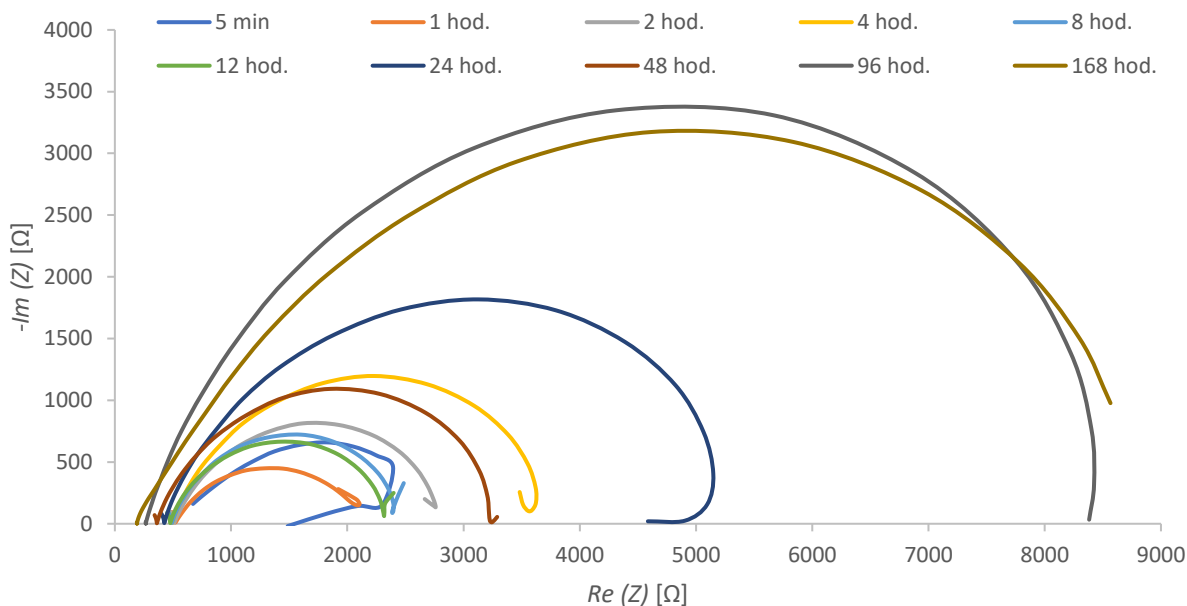
$c_{HK} [\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$E_{cor} [\text{mV}]$	$i_{cor} [\mu\text{A}]$	$v [\text{mm/rok}]$	Adsorpční účinnost (IE) [%]
0,00	-557,09	14,22	0,1690	0,00
0,33	-564,92	17,74	0,2172	19,81
0,50	-567,35	19,65	0,2406	27,60
1,00	-572,37	19,43	0,2380	26,80
1,00 (bez NaCl)	-508,86	0,74	0,0109	-

8.5 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) je metoda, která umožňuje porozumět korozním procesům. Získané Nyquistovy diagramy pro všechna prostředí mají jednu mírně zploštělou kapacitní smyčku s jednou kapacitní časovou konstantou. Na Obr. 9 jsou vidět Nyquistovy diagramy pro směs huminové kyseliny s $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztokem NaCl. Pro veškerá data bylo využito modelu Randlesovy cely, jenž je popsán elektrickým obvodem na Obr. 8. V tomto obvodu $R1$ popisuje odpor roztoku neboli odpor přenosu náboje v elektrolytu, $R2$ je odpor přenosu náboje v důsledku polarizace elektrody, jehož hodnota je tedy mírou přenosu elektronů přes povrch elektrody (a z toho důvodu se označuje také jako polarizační odpor R_p) a $Q2$ je konstantní fázový posun (CPE) na rozhraní elektroda-elektrolyt. Prvek CPE je použitý v elektrickém ekvivalentním obvodu namísto kondenzátoru dvojvrstvy, aby se zohlednila heterogenita elektrody. Heterogenita elektrody může být způsobena nerovností povrchu, nečistotami, dislokacemi, hranicemi po broušení, adsorpcí inhibitorů a vznikem porézních vrstev [27]. Matematický vztah pro impedanci CPE obsahuje frakční koeficient a , který vyjadřuje odchylku od kapacity kapacitoru. Koeficient a má empirický charakter a je mírou nehomogenity vrstvy na povrchu elektrody, jak již bylo řečeno výše. Nehomogenita se projevuje poklesem hodnoty koeficientu v otevřeném intervalu nula až jedna. Hodnoty a v Tab. 3 ukazují, že heterogenita povrchu elektrody je mírná a stabilní po dobu koroze v přítomnosti chloridů s/bez huminové kyseliny. V prostředí pouze huminové kyseliny je pozorován nepravidelnější vývoj.



Obr. 8: Elektrický ekvivalentní obvod použitý pro modelování získaných dat



Obr. 9: EIS Nyquistovy diagramy pro vzorek v prostředí huminové kyseliny s 0,02 mol·dm⁻³ roztokem NaCl

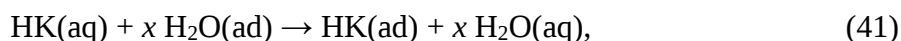
Korozní odolnost vyjadřuje veličina polarizačního odporu R_p , která odpovídá R_2 v použitém modelu. S rostoucí hodnotou odporu R_p klesá rychlost korozní reakce. Pro všechna prostředí byla vynesena závislost R_p na čase (Obr. 10). Lze pozorovat, že s rostoucím časem se polarizační odpor zvyšuje, třebaže na počátku lze vidět nepravidelnosti, které mohou poukazovat na dynamický charakter na povrchu elektrody. Avšak s ohledem na nevýrazné rozdíly těchto hodnot není možné jejich význam přeceňovat. Je však jednoznačné, že nižší odpor je v případě samotného roztoku NaCl. S přibývajícím koncentrací huminových kyselin, tento odpor roste.

Toto pozorování je však v rozporu s výsledky potenciodynamické polarizace, které ukázaly, že s rostoucím obsahem huminových kyselin roste rychlost koroze. Možné vysvětlení může spočívat v tom, že EIS měření probíhají déle a huminové kyseliny mají dostatek času, aby mohly projevit inhibiční účinek např. adsorpcí svých molekul na povrch korozních produktů železa, které se plynule tvoří (jak naznačují také snímky povrchové analýzy). Dále

je potřeba upozornit, že i data EIS v případě nižších časů vykazovaly nepravidelnosti v čase, co se týče trendu rychlosti koroze.

Kapacitní prvek CPE poskytuje informace o povaze elektrické dvojvrstvy, jež je příčinou polarizace elektrody a vzniku polarizačního odporu. Závislost kapacity (CPE) vzorků na čase je zobrazena na Obr. 11. Nejnižší hodnotu kapacity mají roztoky huminové kyseliny a směsi huminové kyseliny s NaCl. U roztoku NaCl kapacita dvojvrstvy rostla a po 10 hod měla koroze lineární charakter s přibývajícím časem.

Nižší hodnoty kapacity CPE v prostředí huminové kyseliny mohou souviset s poklesem lokální dielektrické konstanty nebo nárůstem tloušťky elektrické dvojvrstvy. S ohledem na vlastnosti organických látek lze předpokládat, že došlo k postupnému nahrazení molekul vody adsorpcí molekul huminových kyselin na povrchu elektrody. V důsledku toho došlo ke snížení rychlosti koroze (rozpouštění kovu). Z těchto výsledků vyplývá, že huminové kyseliny se mohou chovat jako inhibitory koroze oceli. Adsorpční proces může být popsán rovnicí [34]:



kde HK(aq) značí huminové kyseliny v roztoku, HK(ad) tytéž kyseliny adsorbované na povrchu kovu a x je poměr reprezentující počet molekul vody nahrazených jednou molekulou huminové kyseliny [34].

Za předpokladu, že inhibiční účinek huminových kyselin je založen na jejich adsorpci na povrchu kovu, pak lze vypočítat adsorpční účinnost (IE) dle následujícího vztahu [34]:

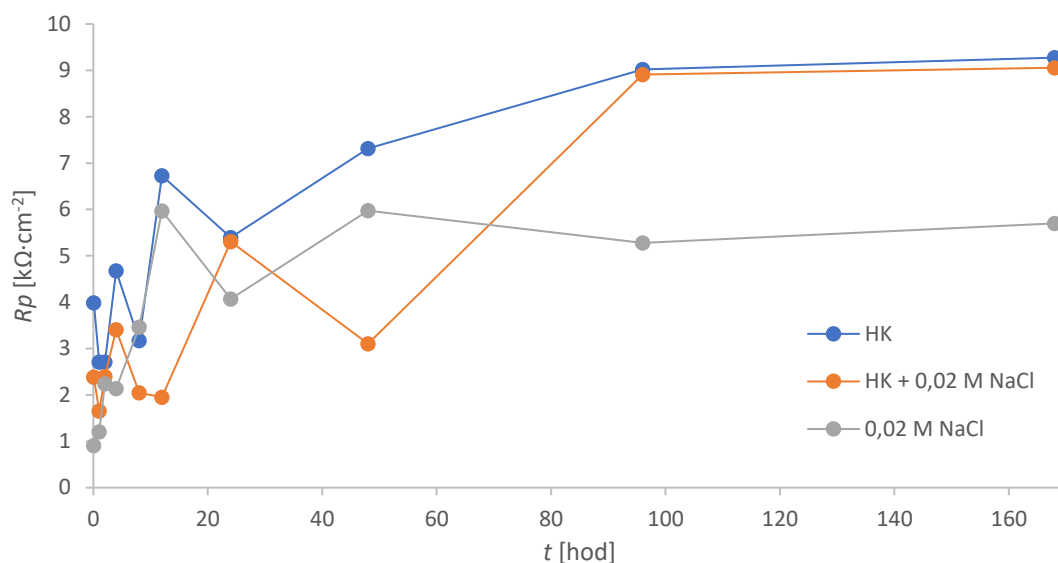
$$IE = \left[\frac{R_p^{-1} - R_{p(inh)}^{-1}}{R_p^{-1}} \right] \cdot 100, \quad (42)$$

kde R_p je polarizační odpor prostředí bez huminové kyseliny a $R_{p(inh)}$ je polarizační odpor v přítomnosti huminové kyseliny. Pro dobu expozice 168 hod vyšla tato hodnota 37,07 % [34]. Tato hodnota je poměrně blízká těm adsorpčním účinnostem, které byly zjištěny na základě potenciodynamické polarizace, viz Tab. 2.

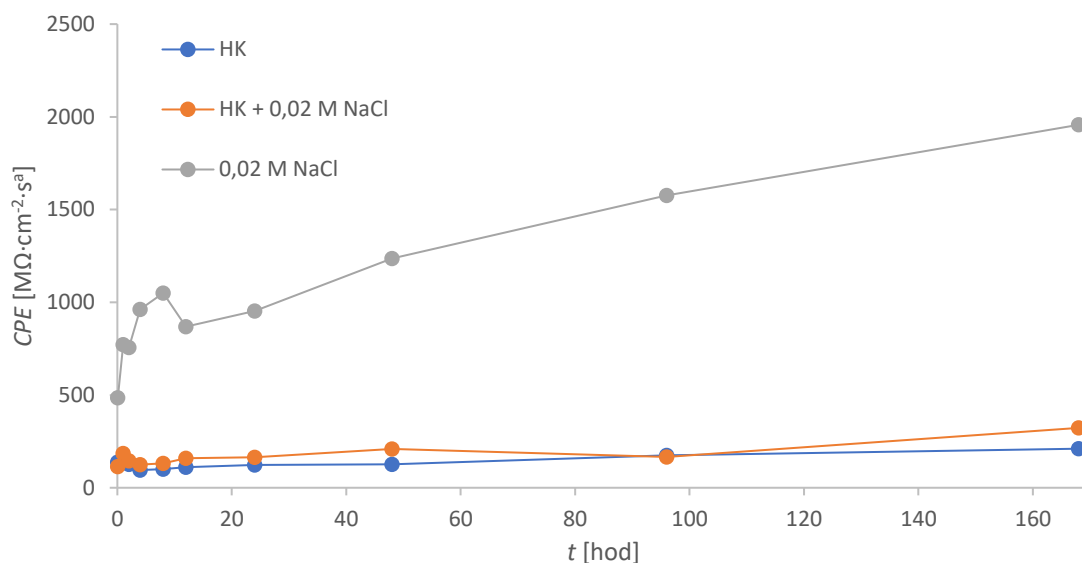
Adsorpce huminových kyselin probíhá díky funkčním skupinám, které se nacházejí v její struktuře. Jedná se především o karboxylové a fenolické skupiny, které byly také identifikovány ve FTIR spektru. Rovněž na adsorpci se mohou uplatňovat hydrofobní síly. Relativně nízká hodnota adsorpční účinnosti může být vysvětlena protonací funkčních skupin, ke které dochází v kyselém prostředí. Měření potvrdila, že pH roztoků bylo mírně kyselé (pH = 5) v přítomnosti huminové kyseliny před a po korozi [3].

Tab. 3: Hodnoty získány fitováním EIS dat pomocí Randlesovy cely pro jednotlivá prostředí

t [hod]	HK				HK + 0,02 mol·dm ⁻³ NaCl				0,02 mol·dm ⁻³ NaCl			
	R_1 [kΩ·cm ⁻²]	Q_2 [MΩ·cm ⁻² ·s ^a]	a_2 [-]	R_2 [kΩ·cm ⁻²]	R_1 [kΩ·cm ⁻²]	Q_2 [MΩ·cm ⁻² ·s ^a]	a_2 [-]	R_2 [kΩ·cm ⁻²]	R_1 [kΩ·cm ⁻²]	Q_2 [MΩ·cm ⁻² ·s ^a]	a_2 [-]	R_2 [kΩ·cm ⁻²]
0,083	20,3480	486,2	0,47	3,987	0,5685	113,7	0,61	2,384	0,5838	486,2	0,75	0,908
1	14,8360	772,8	0,64	2,707	0,5067	185,0	0,64	1,650	0,5895	772,8	0,79	1,204
2	11,8010	756,7	0,73	2,708	0,5132	146,0	0,75	2,402	0,5932	756,7	0,76	2,240
4	8,7490	961,8	0,81	4,678	0,4911	124,6	0,77	3,408	0,5967	961,8	0,74	2,137
8	7,4500	1050,0	0,83	3,169	0,4894	131,0	0,78	2,045	0,5988	1050,0	0,76	3,463
12	3,7700	868,0	0,79	6,727	0,4688	159,3	0,76	1,947	0,6554	868,0	0,80	5,966
24	1,7430	954,0	0,79	5,393	0,3998	163,8	0,75	5,306	0,5902	954,0	0,79	4,068
48	0,9597	1236,0	0,77	7,313	0,3552	209,8	0,77	3,101	0,4867	1236,0	0,80	5,973
96	0,3481	1576,0	0,65	9,017	0,2835	166,8	0,81	8,911	0,3715	1576,0	0,83	5,276
168	$1,1 \cdot 10^{-15}$	1957,0	0,56	9,274	0,3650	322,8	0,77	9,056	0,2652	1957,0	0,78	5,699



Obr. 10: Závislost polarizačního odporu na čase pro jednotlivá prostředí



Obr. 11: Závislost kapacity vzorku na čase pro jednotlivá prostředí

8.6 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

U vzorků, které byly podrobeny EIS, byla provedena analýza XPS pro určení korozních produktů v různých korozních prostředích roztoku huminové kyseliny, 0,02 mol·dm⁻³ roztoku NaCl a směsi těchto roztoků. Analýzou XPS bylo zjištěno, že všechny vzorky obsahují prvky Fe, C, O a N, přičemž vazebná forma prvků byla sledována u prvních třech. Výsledky neodhalily zřetelné rozdíly mezi jednotlivými vzorky. Zvláště se to týká analýzy uhlíku a kyslíku, na jejichž základě není možné rozhodnout, zda došlo k sorpci huminových kyselin na ocel během koroze. Data ukazují (viz Tab. 4), že uhlík je ve všech vzorcích vázaný ve formě

alifatických molekul (60-71 %), alkoholů (11-17 %), etherů (2,5-5 %), karboxylových kyselin (9,5-13 %) a v nejmenší míře aromátů (2-4 %). Pouze u vzorků v prostředí NaCl a směsi NaCl a huminové kyseliny byl navíc pozorován pík připisovaný uhličitanům.

Podobná distribuce funkčních skupin byla pozorována v případě kyslíku (viz Tab. 5). Ve všech vzorcích byl kyslík vázaný ve formě oxidů železa (26-42 %), alkoholů (28-36 %), etherů (18-22 %) a karbonylů (7-16 %). V prostředí směsi NaCl a huminové kyseliny byl pozorovaný pík uhličitanů (jako v předchozím případě analýzy C1s) a pík oxidu-hydroxidu železitého.

Analýza C1s a O1s tedy ukazuje na výskyt organického materiálu, který nelze jednoznačně připsat sorpci huminových kyselin, neboť tento organický materiál byl zjištěný také v prostředí NaCl. Původ tohoto organického materiálu může souviset s kontaminací vzorků. XPS není tedy možné prokázat (ani vyloučit) adsorpci huminových kyselin během koroze.

Analýza $\text{Fe}2\text{p}^{3/2}$ ukázala, že v prostředí NaCl a huminové kyseliny se vyskytovaly korozní produkty oxidů železitých (nejspíše Fe_2O_3 , vazebná energie okolo 711 eV). Kdežto v prostředí směsi NaCl a huminové kyseliny byly pozorovány korozní produkty ve formě oxidu-hydroxidu železitého (FeOOH) s vazebnou energií okolo 712 eV. Uvedené korozní produkty se běžně vyskytují u ocelí [27]. Rozdíl ve složení korozních produktů naznačuje, že přítomnost huminových kyselin v prostředí NaCl může modifikovat korozní produkty u ocelí. Modifikace vlivem organického materiálu s vysokým obsahem huminových kyselin byla již publikována u olovené mosazi [27]. Korshin a spol. [35] pozorovali, že v přítomnosti organického materiálu vznikla amorfnní hydratovaná vrstva místo plátek krystalického hydrocerusitu. Podobný vliv organické hmoty v přítomnosti huminových látek byl pozorován pro malachit v případě koroze mědi [36].

Tab. 4: Relativní distribuce uhlíku v jednotlivých funkčních skupinách na povrchu vzorku po vystavení daných roztoků

Roztok	Huminová kyselina		0,02 M NaCl		Směs huminové kyseliny a NaCl	
Skupiny	Vazebná energie [eV]	Intenzita [%]	Vazebná energie [eV]	Intenzita [%]	Vazebná energie [eV]	Intenzita [%]
Alifatické uhlovodíky	284,80	63,90	284,80	71,01	284,82	60,28
Alkoholy	286,18	16,08	286,27	11,26	286,35	17,37
Karboxyly	288,41	12,85	288,30	9,48	288,80	10,46
Ethery	287,49	5,15	287,39	3,62	-	-
π - π^*	292,67	2,02	292,87	1,97	292,83	3,88
Uhličitany	-	-	290,46	2,66	290,75	1,75
Ketony	-	-	-	-	288,01	6,25

Tab. 5: Relativní distribuce kyslíku v jednotlivých funkčních skupinách na povrchu vzorku po vystavení daných roztoků

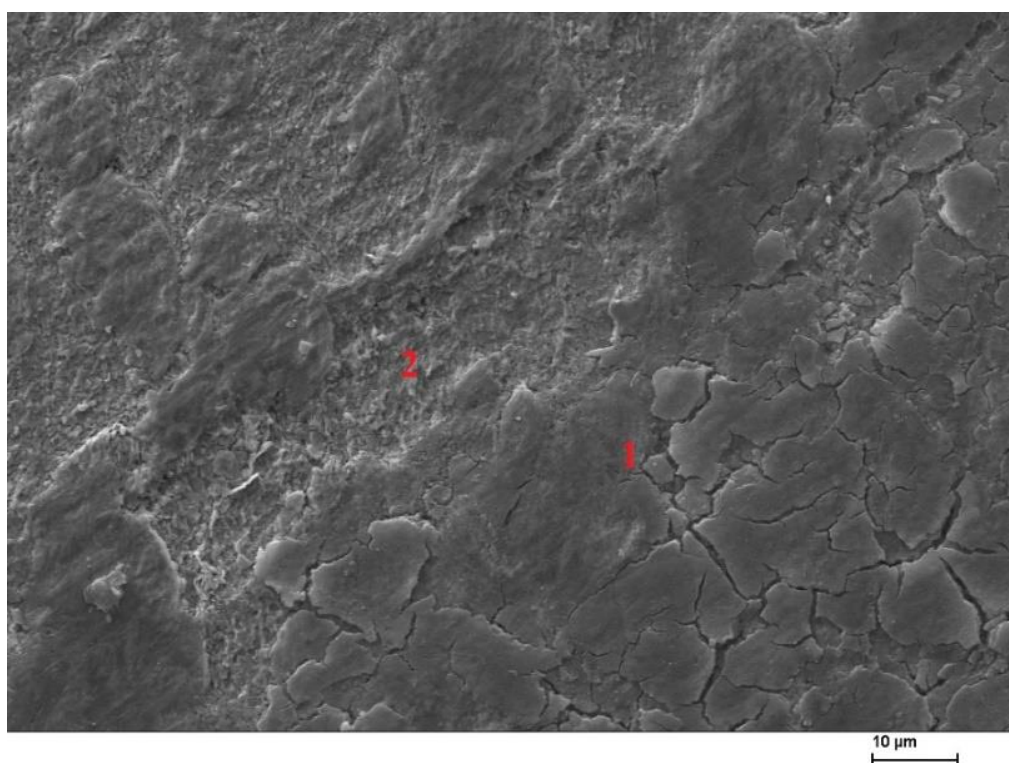
Roztok	Huminová kyselina		0,02 M NaCl		Směs huminové kyseliny a NaCl	
Skupiny	Vazebná energie [eV]	Intenzita [%]	Vazebná energie [eV]	Intenzita [%]	Vazebná energie [eV]	Intenzita [%]
Oxidy železa	529,83	33,88	529,81	42,22	530,15	26,45
Alkoholy	531,27	36,28	531,19	32,08	531,4	27,95
Ethery	532,19	22,1	531,95	18,68	-	-
Ketony	533,32	7,75	533,02	7,02	533,04	15,78
Uhličitany	-	-	-	-	534,11	6,69
Hydroxidy železa	-	-	-	-	532,01	23,14

8.7 SEM/EDS

Po ukončení EIS testů byla na vzorcích provedena povrchová a prvková analýza využitím SEM/EDS. Koroze pravděpodobně iniciovala na fázovém rozhraní a na zrnech feritu, který v elektrochemickém ději vystupuje jako anoda [37].

8.7.1 Roztok huminové kyseliny

U vzorku vystavenému roztoku huminové kyseliny se v prvkovém složení nacházel i chlor, který se na povrch vzorku dostal nejspíše při omývání vodou. Dále si lze všimnout (Obr. 12), že při porovnání s ocelí, která nebyla smáčena médiem (Tab. 17) se v oblasti 1 nachází méně železa, což napovídá, že zde probíhala koroze. Dále v oblasti 2 (Tab. 7), jak je z charakteru povrchu patrné, tak korozní produkty pravděpodobně odpadly, a tudíž EDS analýza detekovala více železa.



Obr. 12: Snímek korozních produktů v případě vzorku vystavenému roztoku huminové kyseliny

Tab. 6: Hmotnostní a atomární složení Obr. 12 v oblasti 1

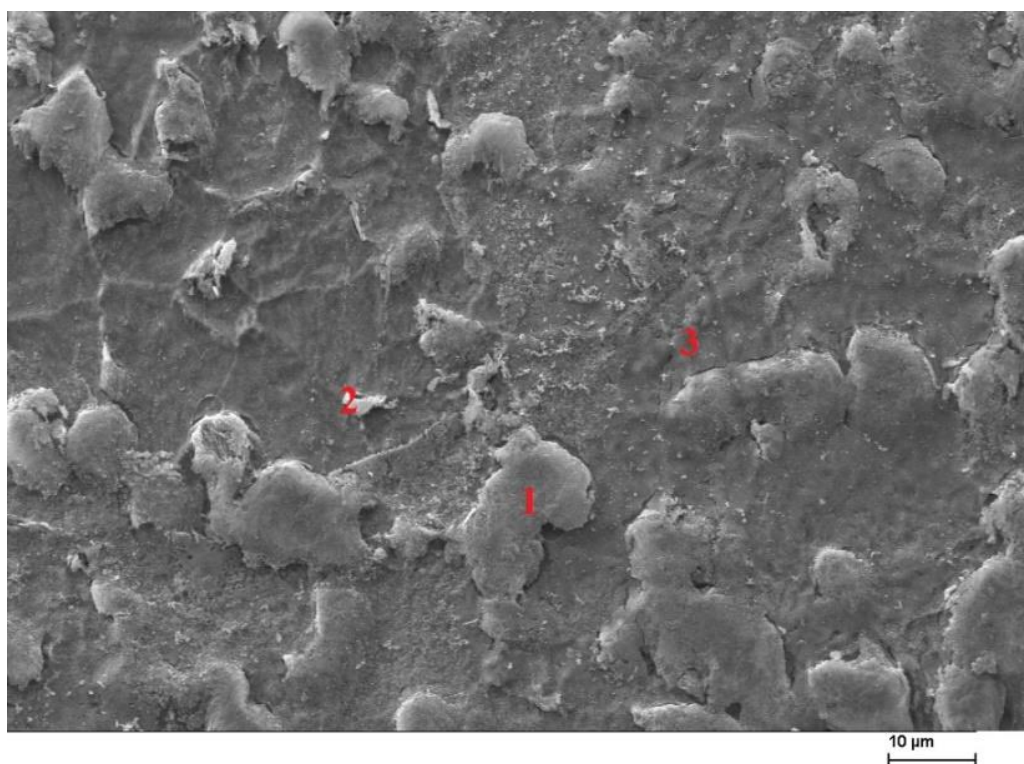
Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	17,28	43,90
O	7,90	15,07
S	0,17	0,16
Cl	0,28	0,24
Fe	74,37	40,63

Tab. 7: Hmotnostní a atomární složení Obr. 12 v oblasti 2

Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	4,04	16,09
O	0,83	2,47
Fe	95,13	81,44

8.7.2 Směs huminové kyseliny a 0,02 M roztoku NaCl

U vzorku vystavenému směsi roztoků bylo detekováno vyšší množství kyslíku v porovnání se samotným roztokem huminové kyseliny. To nejspíše způsobil vznik korozních produktů FeOOH, které byly odhaleny pomocí XPS analýzy. Dále je zde opět vyšší podíl železa což je způsobeno, jako v předchozím případě, korozními produkty a samotnou ocelí. U těchto vzorků nebyl pozorován pík chloridů, což nasvědčuje že chloridy nejsou součástí korozních produktů. Skutečnost, že se zde nenacházejí žádné chloridy souhlasí i s analýzou XPS, která také nedetekovala žádné chloridy na vzorku. Při porovnání Obr. 13 a struktury oceli po leptání (Obr. 3), lze pozorovat zrna feritu. Během korozního procesu docházelo pravděpodobně k naleptání vzorku. Na Obr. 14 lze vidět, že i v jiném místě na vzorku se prvkové složení moc neliší (viz Tab. 11 a Tab. 12).



Obr. 13: Snímek korozních produktů v případě vzorku vystavenému směsi huminové kyseliny s 0,02 M roztokem NaCl

Tab. 8: Hmotnostní a atomární složení Obr. 13 v oblasti 1

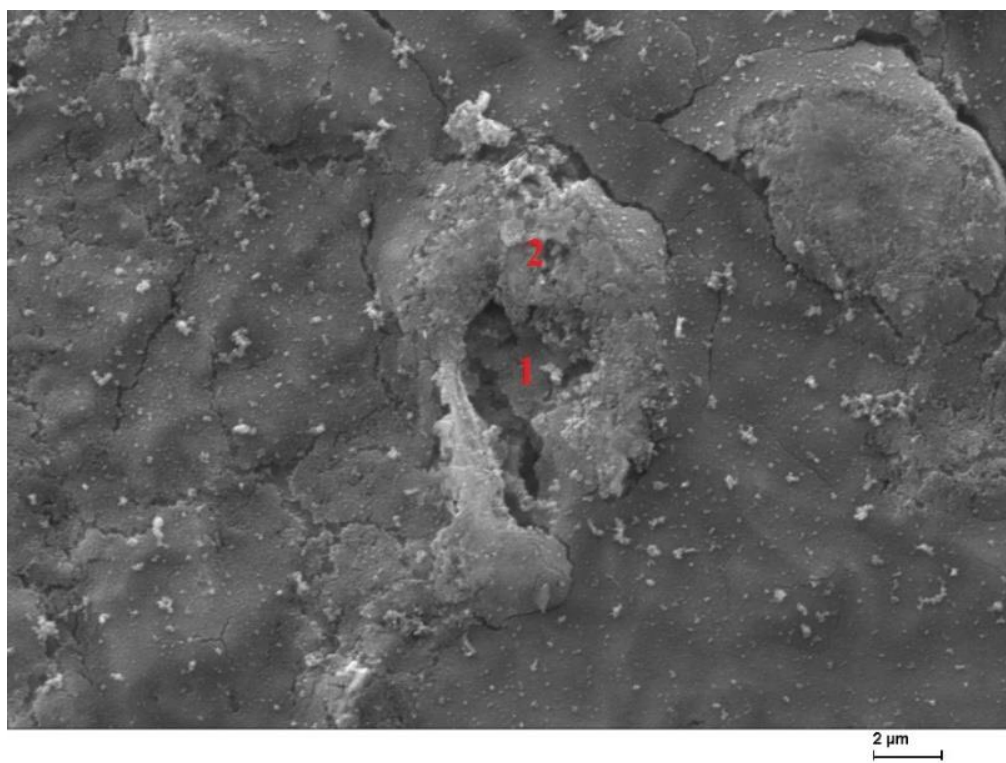
Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	8,90	27,93
O	6,29	14,81
Fe	84,82	57,26

Tab. 9: Hmotnostní a atomární složení Obr. 13 v oblasti 2

Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	16,88	44,50
O	5,94	11,75
Fe	77,18	43,75

Tab. 10: Hmotnostní a atomární složení Obr. 13 v oblasti 3

Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	7,99	25,47
O	6,70	16,03
Fe	85,32	58,50



Obr. 14: Snímek korozních produktů v případě vzorku vystavenému směsi huminové kyseliny s 0,02 M roztokem NaCl jiné místo

Tab. 11: Hmotnostní a atomární složení Obr. 14 v oblasti 1

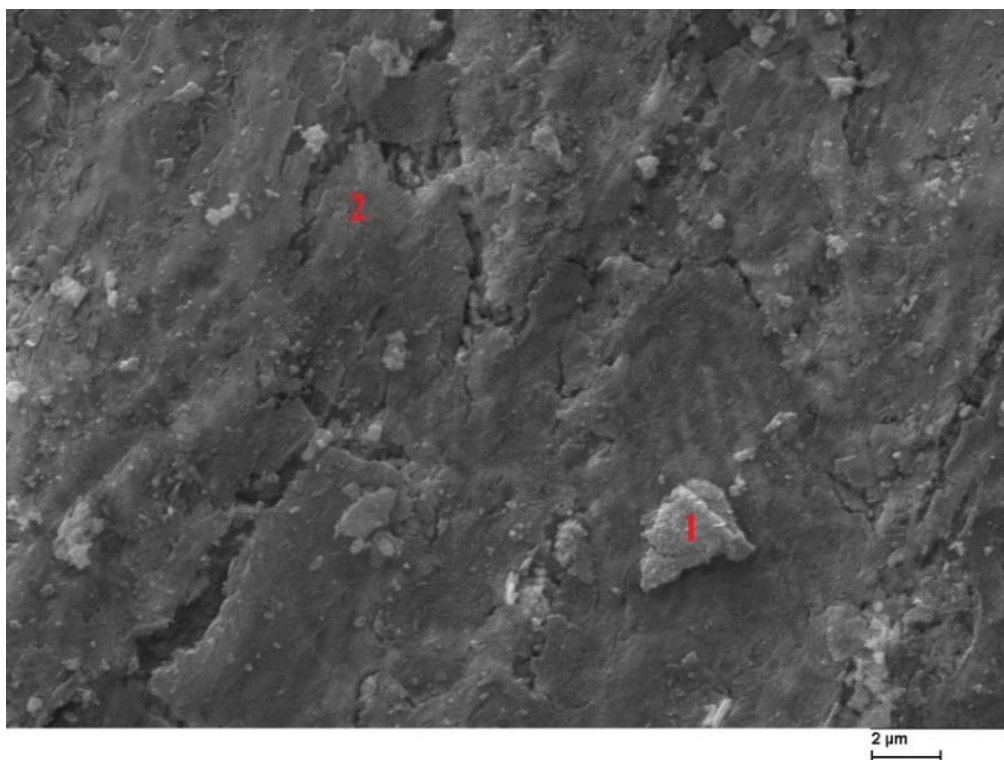
Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	6,34	21,31
O	6,08	15,34
Fe	87,58	63,34

Tab. 12: Hmotnostní a atomární složení Obr. 14 v oblasti 2

Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	10,08	30,22
O	7,33	16,51
Fe	82,59	53,28

8.7.3 0,02 M roztoku NaCl

U roztoku NaCl byly podobné hodnoty jako v přechozím případě. Hodnoty uhlíku se jeví vyšší než v předchozích případech, ale SEM/EDS není vhodná metoda pro stanovení uhlíku. V případě Obr. 15 se jedná o korozní produkty oxidů železa s možností navázaných uhlíkatých sloučenin. Dále u Obr. 16 bylo proměřeno rozhraní vzorku smáčeného médiem, oblast dotyku gumového těsnění korozní cely a oblast nesmáčená médiem. Jak lze ze složení vidět (Tab. 15 a Tab. 16), tak pravděpodobně došlo k protečení média i pod gumové těsnění, a tudíž je složení těchto dvou oblastí podobné. Dále na Obr. 17 lze vidět oblast 2, která je shodná s ostatním předešlými a oblast 1, která obsahuje vysoké množství uhlíku, což nejspíše souvisí opět s vnější kontaminací.



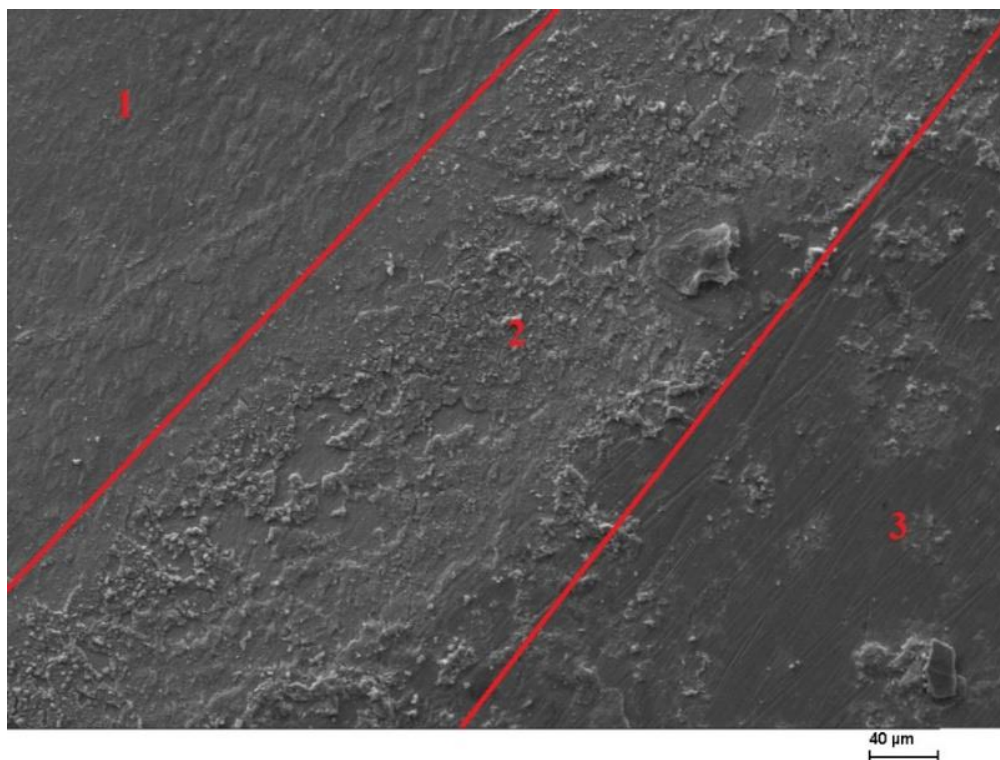
Obr. 15: Snímek korozních produktů v případě vzorku vystavenému 0,02 M roztoku NaCl

Tab. 13: Hmotnostní a atomární složení Obr. 15 v oblasti 1

Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	16,42	41,97
O	8,83	16,94
Fe	74,75	41,09

Tab. 14: Hmotnostní a atomární složení Obr. 15 v oblasti 2

Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	11,77	36,17
O	3,34	7,72
Fe	84,89	56,12



Obr. 16: Snímek korozních produktů v případě vzorku vystavenému 0,02 M roztoku NaCl, kde 1 je reakční oblast, 2 je oblast styku vzorku s gumovým těsněním a 3 je oblast vzorku mimo oblast smáčenou médiem

Tab. 15: Hmotnostní a atomární složení Obr. 16 v oblasti 1

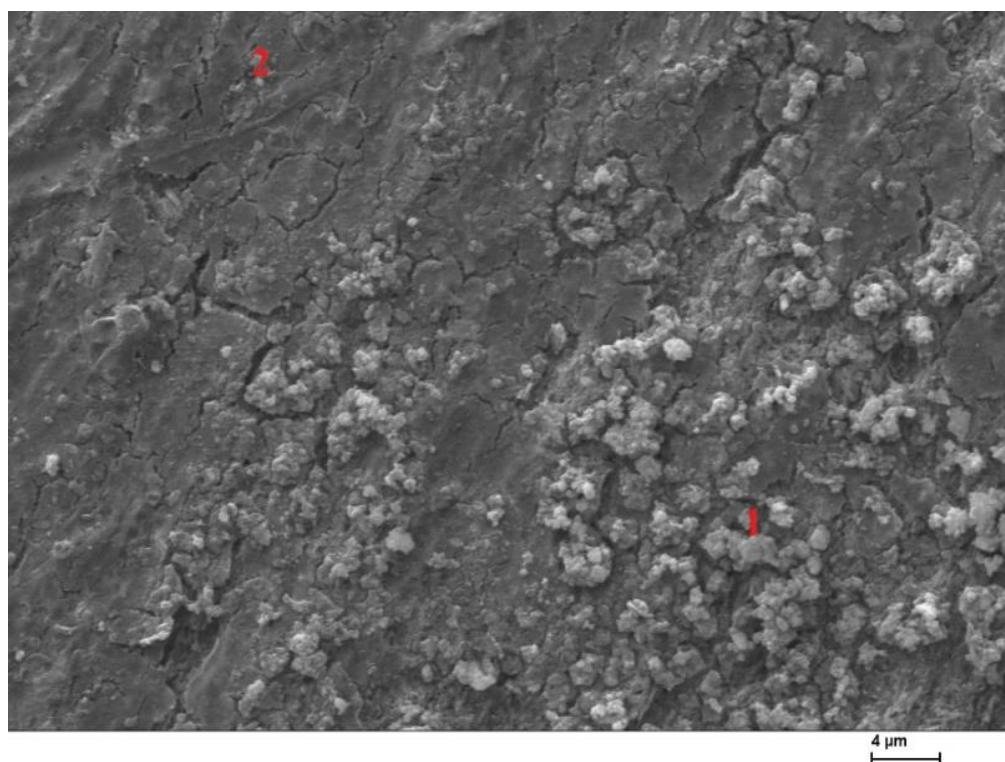
Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	11,36	32,67
O	8,13	17,54
Fe	80,51	49,79

Tab. 16: Hmotnostní a atomární složení Obr. 16 v oblasti 2

Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	11,48	32,89
O	8,21	17,65
Fe	80,31	49,47

Tab. 17: Hmotnostní a atomární složení Obr. 16 v oblasti 3

Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	9,73	29,94
O	6,25	14,44
Fe	84,02	55,62



Obr. 17: Snímek korozních produktů v případě vzorku vystavenému 0,02 M roztoku NaCl

Tab. 18: Hmotnostní a atomární složení Obr. 17 v oblasti 1

Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	20,96	48,21
O	10,31	17,80
Fe	68,73	33,99

Tab. 19: Hmotnostní a atomární složení Obr. 17 v oblasti 2

Prvek	w [%]	Atomární poměr [%]
C	10,88	33,79
O	4,02	9,38
Fe	85,10	56,83

9 ZÁVĚR

Práce se zabývala studiem koroze oceli ČSN 12020 v přítomnosti huminových kyselin a NaCl. Byla provedena potenciodynamická měření, pomocí nichž byla vyhodnocena rychlost koroze vlivem huminových kyselin, samotného $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl a jejich směsi v různém koncentračním zastoupení huminových kyselin. Z výsledků potenciodynamických měření je patrné, že huminové kyseliny urychlují korozi oceli. V případě samotné huminové kyseliny byla rychlost $0,0109 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$, a v případě samotného $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku NaCl činila rychlost $0,1690 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$. V případě směsí těchto roztoků (i v případě jiných poměrů koncentrací) byla rychlost v rozmezí $0,2172\text{--}0,2406 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$, došlo tedy k nárůstu o cca $0,2 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$ oproti huminové kyselině a o $0,05 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$ oproti NaCl.

Dále bylo provedeno měření pomocí EIS, kdy byly podobně jako u potenciodynamického měření proměřeny různé roztoky. Tato metoda byla provedena z důvodu odhalení korozních procesů, dějících se na povrchu elektrody. Pomocí EIS bylo zjištěno, že v delších časových intervalech (po cca 98 hod) dochází k adsorpci huminových kyselin na povrchu elektrody, která vedla ke zpomalení koroze. Tudíž v delších časových intervalech mohou huminové kyseliny působit inhibičně na korozi oceli za daných podmínek. Adsorpční účinnost huminových kyselin byla ale nízká ($IE = 37,07 \%$) nejspíše z důvodu nízkého $\text{pH} = 5$, neboť v kyselém prostředí dochází k protonaci funkčních skupin. U potenciodynamických měření byly hodnoty adsorpční účinnosti nižší, nejspíše z důvodu nízkého času expozice.

Poté byly vyhodnoceny korozní produkty pomocí XPS, díky čemuž bylo zjištěno, že huminové kyseliny mohou modifikovat vzniklé korozní produkty. U samotných roztoků huminové kyseliny a NaCl byl pozorován jako hlavní korozní produkt Fe_2O_3 . V případě směsí těchto roztoků byl jako hlavní korozní produkt pozorován FeOOH . Bohužel, nepodařilo se prokázat přítomnost huminových kyselin na povrchu oceli.

Huminové kyseliny se na povrch kovů adsorbují hlavně pomocí fenolických a karboxylových skupin. Ačkoliv byly tyto skupiny indikovány pomocí FTIR, vzhledem ke kyselému pH u použitých vzorků nedošlo k dokonalému rozpuštění huminové kyseliny, a tudíž nedošlo k jejich úplné adsorpci na povrch vzorku a tvorbě ochranné vrstvy.

Výsledky tedy naznačují, že výluhy huminových kyselin izolovaných z jihomoravského lignitu zpočátku urychlují korozi (s rostoucí koncentrací huminových látek) a následně po vytvoření korozních produktů železa dochází k jejich adsorpci na jejich povrchu prostřednictvím funkčních skupin. Výsledky naznačují, že adsorpční účinnost je relativně nízká okolo 30 %.

10 LITERATURA

- [1] Saviour A. Umoren, Edu I. Inam, Aniekan A. Udoidiong, Ime B. Obot, Ubong M. Eduok & Kyoung-Woong Kim (2015) Humic Acid from Livestock Dung: Ecofriendly Corrosion Inhibitor for 3SR Aluminum Alloy in Alkaline Medium, Chemical Engineering Communications, 202:2, 206-216, DOI: [10.1080/00986445.2013.836635](https://doi.org/10.1080/00986445.2013.836635)
- [2] Zimmer, Gary and Lawrence Mayhew. "Humic Substances as Agronomic Inputs in Biological Agricultural Systems : a Review." (2004). Citováno 2020-04-25
- [3] ENEV, Vojtěch. *Spektrometrické metody pro výzkum huminových látek* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2016 [cit. 2019-01-28]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/51960>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Martina Klučáková.
- [4] PICCOLO, A. Humus and Soil Conservation. In. *Humic substances in terrestrial ecosystems*. Ed. A. Piccolo, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 225–264. ISBN 978-0-444-81516-3.
- [5] VESELÁ, L., KUBAL, M., KOZLER, J., INNEMANOVÁ, P. Struktura a vlastnosti přírodních huminových látek typu oxihumolitu. *Chemické listy*. 2005, vol. 99, p. 711–717.
- [6] DEBANO, L.F, 2000. Water repellency in soils: a historical overview. *Journal of Hydrology*. **231-232**, 4-32. DOI: 10.1016/S0022-1694(00)00180-3. ISSN 00221694.
- [7] DOSKOČIL, Leoš, Jana BURDÍKOVÁ-SZEWIECZKOVÁ, Vojtěch ENEV, Lukáš KALINA a Jaromír WASSERBAUER, 2018. Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites. *Fuel*. **213**, 123-132. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.114. ISSN 00162361.
- [8] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH, 2005. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. ISBN 80-708-0568-4.
- [9] J. A. RICHARDSON, Tony, Bob R A COTTIS, Rob LINDSAY, Stuart LYON, David J D SCANTLEBURY, Howard SCOTT a Mike GRAHAM, 2009. *Shreir's Corrosion*. 4. Elsevier Science. ISBN 9780444527882.
- [10] Materiálové normy, *Ferona online* [online]. Praha [cit. 2020-03-04].
- [11] HADZIMA, Branislav a Tatiana LIPTÁKOVÁ, 2008. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. Žilina: Žilinská univerzita. ISBN 978-80-8070-876-4.

- [12] HAZLINGER, Marián, Roman MORAVČÍK a Ľubomír ČAPLOVIČ, 2010. *Degradačné procesy a predikcia životnosti materiálov*. Bratislava: STU. ISBN 9788022733342.
- [13] MACHEK, Václav. *Kovové materiály 2: vlastnosti a zkoušení kovových materiálů*. V Praze: České vysoké učení technické, 2014. ISBN 978-80-01-05527-4.
- [14] NOVÁK, P. Druhy koroze kovů. *Koroze a ochrana materiálu*. 2005, roč. 49, čís. 4, s. 75–82. Pořízeno dne 2019-02-15. ISSN [0452-599X](#).
- [15] *Koroze* [online], [cit. 2019-01-28].
- [16] Wasim, M., Shoaib, S., Mubarak, N.M. et al. *Environ Chem Lett* (2018) 16: 861. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0731-x>
- [17] COLE, I.S. a D. MARNEY, 2012. The science of pipe corrosion: A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils. *Corrosion Science*. **56**, 5-16. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.12.001. ISSN 0010938X.
- [18] STRATMANN, Martin a Gerald S. FRANKEL. *Corrosion and oxide films*. Volume 4 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN 35-273-0396-0.
- [19] HONČ, Jiří, 2018. HODNOCENÍ KOROZNÍCH VLASTNOSTÍ BIODEGRADABILNÍ HOŘČÍKOVÉ SLITINY ZE41. Brno. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.
- [20] PEREZ, Nestor. *Electrochemistry and corrosion science*. Second edition. Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-24845-5.
- [21] REVIE, R. Winston a Herbert Henry UHLIG. *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2008. ISBN 978-0-471-73279-2.
- [22] OHTSUKA, Toshiaki, Atsushi NISHIKATA, Masatoshi SAKAIRI a Koji FUSHIMI. *Electrochemistry for corrosion fundamentals*. Springer Singapore, 2018. ISBN 978-981-10-6819-5.
- [23] DICK, L. F. P. a L. M. RODRIGUES, 2006. Influence of Humic Substances on the Corrosion of the API 5LX65 Steel. *CORROSION* [online]. **62**(1), 35-43 [cit. 2019-02-09]. DOI: 10.5006/1.3278249. ISSN 0010-9312.
- [24] Li Jiang, Xuhui Mao, Jianfei Yu, Fuxing Gan, (2008) "Effect of humic acid on the corrosion behavior of carbon steel in natural freshwaters", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 55 Issue: 4, pp.204-207, <https://doi.org/10.1108/00035590810887709>

- [25] UMOREN, Saviour A., Edu I. INAM, Aniekan A. UDOIDIONG, Ime B. OBOT, Ubong M. EDUOK a Kyoung-Woong KIM, 2014. Humic Acid from Livestock Dung: Ecofriendly Corrosion Inhibitor for 3SR Aluminum Alloy in Alkaline Medium. *Chemical Engineering Communications*. **202**(2), 206-216. DOI: 10.1080/00986445.2013.836635. ISSN 0098-6445.
- [26] SORIANO, Claudia a Akram ALFANTAZI, 2016. Corrosion behavior of galvanized steel due to typical soil organics. *Construction and Building Materials*. **102**, 904-912. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.11.009. ISSN 09500618.
- [27] TOURABI, M., K. NOHAIR, M. TRAISNEL, C. JAMA a F. BENTISS, 2013. Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole. *Corrosion Science*. **75**, 123-133. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.05.023. ISSN 0010938X.
- [28] DOSKOČIL, Leoš, Laurent GRASSET, Vojtěch ENEV, Lukáš KALINA a Miloslav PEKAŘ, 2015. Study of water-extractable fractions from South Moravian lignite. *Environmental Earth Sciences*. **73**(7), 3873-3885. DOI: 10.1007/s12665-014-3671-1. ISSN 1866-6280.
- [29] KORSHIN, G. V., LI, Ch. W., BENJAMIN, M. M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. *Water Research*. 1997, vol. 31, no. 7, p. 1787–1795.
- [30] IBARRA, JoséV., Edgar MUÑOZ a Rafael MOLINER, 1996. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process. *Organic Geochemistry*. **24**(6-7), 725-735. DOI: 10.1016/0146-6380(96)00063-0. ISSN 01466380.
- [31] PEURAVUORI, J., P. ŽBÁNKOVÁ a K. PIHLAJA, 2006. Aspects of structural features in lignite and lignite humic acids. *Fuel Processing Technology*. **87**(9), 829-839. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.05.003. ISSN 03783820.
- [32] ZHENG, Kai, Heping LI, Liping XU, Shengbin LI, Luying WANG, Xiaoying WEN a Qingyou LIU, 2019. The influence of humic acids on the weathering of pyrite: Electrochemical mechanism and environmental implications. *Environmental Pollution*. **251**, 738-745. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.05.060. ISSN 02697491.
- [33] KELEŞ, Hülya, Mustafa KELEŞ, İlyas DEHRI a Osman SERINDAĞ, 2008. The inhibitive effect of 6-amino-m-cresol and its Schiff base on the corrosion of mild steel

- in 0.5M HCl medium. *Materials Chemistry and Physics*. **112**(1), 173-179. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.05.027. ISSN 02540584.
- [34] ÖZCAN, M, İ DEHRI a M ERBİL, 2004. Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure. *Applied Surface Science*. **236**(1-4), 155-164. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.04.017. ISSN 01694332.
- [35] KORSHIN, Gregory V, John F FERGUSON a Alice N LANCASTER, 2000. Influence of natural organic matter on the corrosion of leaded brass in potable water. *Corrosion Science*. **42**(1), 53-66. DOI: 10.1016/S0010-938X(99)00055-4. ISSN 0010938X.
- [36] KORSHIN, Gregory V., Samuel A.L. PERRY, John F. FERGUSON, C. JAMA a F. BENTISS, 1996. Influence of NOM on copper corrosion. *Journal - American Water Works Association*. **88**(7), 36-47. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1996.tb06583.x. ISSN 0003150X.
- [37] SARKAR, P.P., P. KUMAR, Manas Kumar MANNA a P.C. CHAKRABORTI, 2005. Microstructural influence on the electrochemical corrosion behaviour of dual-phase steels in 3.5% NaCl solution. *Materials Letters*. **59**(19-20), 2488-2491. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.03.030. ISSN 0167577X.

11 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ATR	Zeslabená úplná refrakce (metoda FTIR)
CPE (Q2)	Konstantní fázový posun
ČSN	Česká technická norma
EDS	Energiově disperzní spektrometr
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
FTIR	Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací
HK	Huminová kyselina
R_1	Odpor roztoku
R_p (R2)	Polarizační odpor
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
XPS	Rentgenově fotoelektronová spektroskopie