



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

KOROZE KOVŮ V PROSTŘEDÍ CHLORIDŮ PODLE KRITÉRIÍ GLOBÁLNÍHO HARMONIZOVANÉHO SYSTÉMU

CORROSION OF METALS IN CHLORIDES ACCORDING TO GLOBAL HARMONIZED SYSTEM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VOJTĚCH KUNDRÁT

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. EVA NOVOTNÁ, Ph.D., Paed IGIP

ABSTRAKT

Přpravou chemických látek a směsí často dochází ke koroznímu napadení jejich ochranných obalů, jež může vést až k únikům přepravovaných chemikálií do okolí. Tato práce se zabývá korozními účinky roztoku obsahujícího destilovanou vodu s 5 hm. % NaCl a dále roztoku obsahujícího destilovanou vodu s 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny. Těmto korozním prostředím byly vystaveny vzorky z hliníku o čistotě 99,5 % a nelegované konstrukční oceli 11 373 (EN 10131). Na základě provedených korozních zkoušek byly vyhodnoceny hmotnostní úbytky, rychlosti koroze, metalografické vyhodnocení a porovnání výsledků s kritérii uvedenými v metodice OECD, která je uváděna systémem GHS.

ABSTRACT

Transportation of chemicals and mixtures often leads to corrosive damage to their protective packaging, which could cause leakage of transported chemicals to the surroundings. This thesis deals with the corrosive effects of a solution which contains distilled water with 5 wt. % of NaCl solution and distilled water containing 2.5 wt. % of NaCl and 2.5 wt. % of urea. Samples of aluminium with purity of 99.5 % and non-alloy steel EN 10131 were exposed to these corrosive environments. Based on the performed corrosion tests were evaluated weight losses, the speed of corrosion, metallographic evaluation and comparison of results with the criteria according to the OECD methodology, which is indicated by GHS.

KLÍČOVÁ SLOVA

elektrochemická koroze, koroze ve vodném prostředí, GHS

KEY WORDS

electrochemical corrosion, corrosion in aqueous environment, GHS

KUNDRÁT, V. *Koroze kovů v prostředí chloridů podle kritérií Globálního harmonizovaného systému*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 62 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FSI VUT v Brně.

V Brně 28. 5. 2009

Vojtěch Kunderát

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval všem, kteří mi pomáhali ve vytvoření této práce, jmenovitě mé vedoucí práce paní Ing. Evě Novotné, Ph.D., Paed IGIP.

OBSAH

1	ÚVOD.....	1
2	CÍLE PRÁCE	2
3	LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY	3
3.1	Základní podstata koroze kovů.....	3
3.2	Dělení koroze kovů.....	4
3.2.1	Dělení koroze kovů podle mechanismu	4
3.2.1.1	Chemická koroze.....	4
3.2.1.2	Elektrochemická koroze.....	4
3.2.2	Dělení koroze podle druhů korozního napadení.....	12
3.3	Korozní vlastnosti vybraných kovů a slitin ve vodných roztocích.....	15
3.3.1	Hliník.....	15
3.3.2	Nelegovaná konstrukční ocel	18
3.4	Kvantifikace koroze.....	19
3.5	Systémy klasifikace chemických látek a směsí.....	20
3.6	Metodika korozních zkoušek v rámci norem pro GHS.....	21
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
4.1	Experimentální materiál.....	23
4.2	Metodická část experimentu.....	24
4.3	Výsledky experimentu.....	27
5	DISKUZE VÝSLEDKŮ	37
6	ZÁVĚR.....	40
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	41
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	43
9	SEZNAM PŘÍLOH	44
10	PŘÍLOHY	45

1 ÚVOD

Všechny materiály se postupem času znehodnocují, dochází ke zhoršování jejich mechanických vlastností, vzhledu a mohou negativně ovlivňovat prostředí, ve kterém jsou umístěny. U kovů je častou příčinou jejich znehodnocení koroze. Hodně kovových konstrukcí a zařízení je vystaveno působení okolního prostředí a mnoho z nich není ideálně před korozí ochráněno, nebo není chráněno vůbec.

Kovové obaly se používají pro přepravu chemikálií a jejich uskladnění. Takto uložené chemikálie mohou agresivně napadat kovové obaly až do té míry, že způsobí jejich porušení a dojde úniku chemikálie do okolí. Tento jev není zdaleka výjimečný, a proto nyní existují různá celosvětová nařízení a databáze pro klasifikování korozní agresivity chemických látek a směsí na různé přepravní materiály, doporučení k jejich transportu a skladování. V současné době je celosvětově uváděn v platnost Globální harmonizovaný systém klasifikace, balení a označování nebezpečných látek a směsí (GHS), který by měl zpřehlednit, usnadnit a zabezpečit podmínky pro přepravu a skladování chemikálií.

Jelikož je na světě známo obrovské množství chemických látek a směsí a také materiálů pro jejich uskladnění, tak proto zkoumání jejich účinků probíhá neustále. Tato práce je zaměřena na výzkum korozních účinků vodných roztoků chloridu sodného a chloridu sodného v kombinaci s močovinou na technicky čistý hliník a na nelegovanou konstrukční ocel. Dalším úkolem je bližší seznámení s metodikou pro hodnocení korozních odolností obalových materiálů podle GHS. Protože pro praktické zkoušení podle těchto směrnic je potřeba speciálního zařízení a zabezpečení podmínek expozice, které nejsou dosud na ústavu k dispozici, byla v souladu se zadáním ověřena v první fázi metodika přípravy vzorků a jejich vyhodnocování v průběhu korozních zkoušek.

2 CÍLE PRÁCE

U vzorků plechů z nelegované konstrukční oceli a hliníku stanovit v prostředí vodných roztoků chloridu sodného a chloridu sodného s močovinou:

- druh korozního napadení,
- hmotnostní úbytky koroze,
- rychlost koroze,
- určit, jak přidání močoviny do roztoku ovlivňuje korozní proces.

Dále zhodnotit korozní napadení v souladu s požadavky norem v rámci Globálního harmonizovaného systému.

3 LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY

3.1 Základní podstata koroze kovů

Téměř všechny materiály, které člověk používá ke svým potřebám, podléhají ve styku s okolím více či méně rychlému znehodnocování, to je způsobováno fyzikálními, chemickými, mechanickými, či biologickými vlivy na daný materiál [1].

Korozi kovů definujeme jako fyzikálně-chemickou interakci kovu a prostředí vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce daného kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami [2].

V průmyslově vyspělých státech dosahují ztráty způsobené korozí čtyři až šest procent hrubého domácího produktu. To znamená, že v České republice přicházíme vlivem koroze kovů asi o 130 miliard korun českých ročně [3].

Pro studování nebo hodnocení koroze je důležité zjistit, zda může korozní proces v daném systému probíhat. Částečnou odpověď na tuto problematiku nám dávají termodynamické výpočty, které také určují, jestli je korozní proces v daném prostředí a za daných podmínek vůbec možný. Tím můžeme předejít náročným experimentálním pokusům tam, kde je korozní proces z termodynamického hlediska vyloučen [1].

Většina kovů je termodynamicky nestálá a samovolně přechází do oxidovaného stavu s různou možností míry přechodu. Termodynamickou stálost určuje změna Gibbsovy energie ΔG [J], která je vyjádřena vztahem [4]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

kde ΔH je	změna entalpie	[J·kg ⁻¹],
ΔS	změna entropie	[J·K ⁻¹],
T	termodynamická teplota	[K].

Změna Gibbsovy energie se také označuje jako volná entalpie, termodynamický nebo chemický potenciál. Změna Gibbsovy energie určuje samovolnou uskutečnitelnost děje:

pokud je $\Delta G < 0$ – děj probíhá samovolně,
 > 0 – děj neprobíhá samovolně,
 $= 0$ – systém je v rovnováze,

přičemž platí, že se systémy snaží samovolně přecházet do rovnovážného stavu [5]. U kovů jsou přechody do rovnovážných stavů často spojené s tvorbou korozních zplodin. Množství energie, která se korozním dějem uvolní, je tedy mírou pravděpodobnosti koroze [6].

3.2 Dělení koroze kovů

Při dělení koroze rozlišujeme mnoho způsobů dělení. Nejčastěji rozdělujeme korozi podle nejdominantnějšího z faktorů, které ji způsobují a to: *podle mechanismu* (chemická a elektrochemická koroze) a *podle druhu korozního napadení* (rovnoměrná a nerovnoměrná koroze). Další velmi častá dělení jsou podle rozhodujícího korozního činitele (koroze při napětí, za únavy materiálu, aj.), podle prostředí (atmosférická, ve vodě, v plynech, půdě, aj.), podle rozsahu poškození a podle dominantního typu článku. [7,8].

3.2.1 Dělení koroze kovů podle mechanismu

3.2.1.1 Chemická koroze

Při chemické korozi kovů dochází k samovolné interakci mezi kovem a korozním prostředím, při kterém dochází k oxidaci daného kovu a současně k redukci oxidující složky prostředí nebo naopak. Tento typ koroze se vyskytuje při působení nevodivých prostředí za normálních i zvýšených teplot. Nejvíce technicky významná a rozšířená je chemická koroze kovů v oxidačních plynech za vyšších teplot (př.: tvorba okujů na oceli). Chemickou korozi kovů rozdělujeme podle prostředí, ve kterém probíhá, na korozi v oxidačních nebo redukčních prostředích [9, 10].

Vzhledem k jiné orientaci mé bakalářské práce jsem se hlouběji problematikou chemické koroze nezabýval a orientoval jsem se na korozi elektrochemickou, která byla dominujícím dějem.

3.2.1.2 Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze kovů probíhá v mnoha korozně významných prostředích, jako jsou voda, atmosféra, půdy, roztoky kyselin, zásad, solí aj. Kov se při ponoření do vodného prostředí stává elektrodou o určitém potenciálu E [V]. Tento potenciál je závislý na změně Gibbsovy energie a platí pro ně termodynamický vztah [9]:

$$-\Delta G = z \cdot F \cdot E, \quad (2)$$

kde z je oxidační číslo vznikajícího kovového iontu (počet nábojů, které se vymění v reakci),
 F je Faradayova konstanta ($F = 96\,494 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Pro každou rovnováhu elektrochemické reakce existuje její rovnovážný potenciál E_r [V]. Je-li potenciál elektrody E roven rovnovážnému potenciálu E_r , tak je reakce v rovnováze a probíhá oběma směry stejnou rychlostí. Rovnovážný potenciál E_r kovové elektrody závisí na elektrochemické ušlechtilosti daného kovu, která je vyjádřena standardním potenciálem E^0 a na aktivitě (koncentraci) iontů a v roztoku. Tuto závislost popisuje Nernstův vztah [5, 9]:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{2,303 \cdot z \cdot F} \cdot \log a_{\text{Me}}^{z+}, \quad (3)$$

kde R je molární plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$),
 T teplota [K],
 a_{Me}^{z+} aktivita kovových iontů v roztoku [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$].

Hodnotu E_r může podstatně změnit logaritmický člen, pokud poklesne aktivita kovových iontů a_{Me}^{z+} o několik řádů v důsledku například jejich vazby na málo rozpustné soli. Je-li potenciál elektrody E odlišný od rovnovážného potenciálu E_r , pak dostáváme [5, 9]:

$$E - E_r = \eta \quad (4)$$

kde η je přepětí [V] určující směr reakce a to:

je-li $\eta > 0 \rightarrow$ reakce probíhá ve směru oxidace,
 $\eta < 0 \rightarrow$ reakce probíhá ve směru redukce.

Hodnota přepětí, která vyjadřuje potenciálový rozdíl, zároveň charakterizuje i hnací sílu dané korozní reakce [5].

Rovnovážný potenciál oxidačně redukční reakce (depolarizace) můžeme tedy také analogicky vyjádřit z Nernstova vztahu Nernstovým-Petersovým vztahem:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{2,303 \cdot z \cdot F} \cdot \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (5)$$

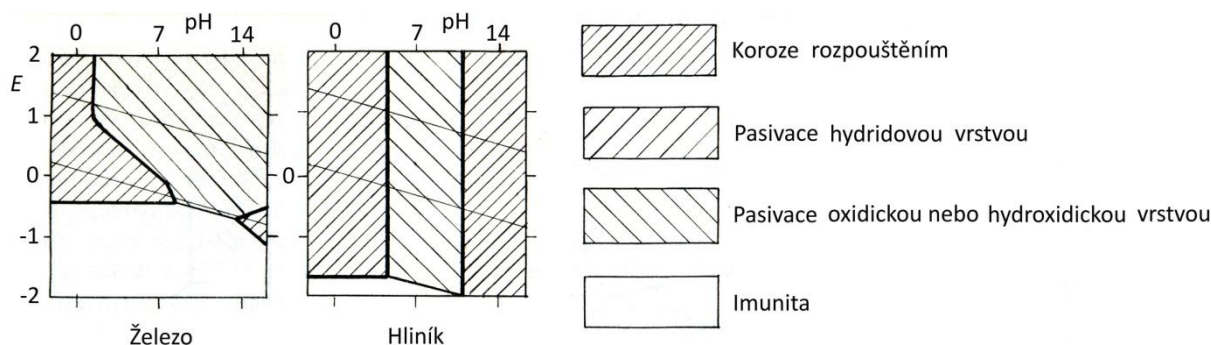
kde v logaritmickém členu je poměr aktivit oxidované (a_{ox}) a redukované (a_{red}) formy reagující látky. V tabulce č. 1 jsou uvedeny hodnoty standardních potenciálů některých běžných reakcí kovů i redoxních systémů. Kovy s elektrodovým potenciálem E v rozmezí od -3 V do -0,4 V, jsou neušlechtilé a mají zvýšenou termodynamickou nestabilitu. S růstem elektrodového potenciálu směrem do kladných hodnot se kovy stávají více ušlechtilými. Při překročení hranice elektrodového potenciálu o hodnotě +1,5 V, jsou dané kovy zcela termodynamicky stabilní [4, 5, 9].

Tab. č. 1: Srovnání standardních potenciálů kovů, průměrné korozní odolnosti kovů a některých slitin; ¹⁾Kovy jsou sestaveny v pořadí podle jejich elektrochemických standardních potenciálů, ²⁾Kovy a slitiny jsou sestaveny podle jejich průměrné korozní odolnosti, která se může z závislosti na prostředí měnit, ³⁾ Označení slitin je podle jejich původních výrobců [4]

Elektrochemická ušlechtilost ¹⁾		Korozní odolnost ²⁾	
+ 1,5	Au	Au	grafit
+ 1,2	Pt	Pt	Hastelloy C ³⁾
+ 0,987	Pd	Pd	Cr18Ni9Mo
+ 0,799	Ag	Zr	Incoloy 800 ³⁾
+ 0,337	Cu	Ti	Cr18Ni9
- 0,126	Pb	Ag	Inconel 600
- 0,136	Sn	Mo	Cr-oceli
- 0,20	Mo	Cr	Hastelloy B ³⁾
- 0,25	Ni	Cu	Inconel 600 ³⁾
- 0,403	Cd	Ni	Hastelloy ³⁾
- 0,44	Fe	Pb	Cr18Ni9Mo
- 0,74	Cr	Al	Incoloy 800 ³⁾
- 0,763	Zn	Sn	Niresist ³⁾
- 1,18	Mn	Fe	Cr-oceli
- 1,53	Zr	Cd	ocel, slitina
- 1,63	Ti	Zn	Mg-slitiny
- 1,66	Al	Mg	
- 2,37	Mg	Mn	

Další informace o termodynamické stabilitě elektrochemické koroze poskytují diagramy závislosti potenciálu E kovu na pH prostředí – tzv. Pourbaixovy diagramy. Na obrázku č. 1 jsou uvedeny diagramy pro železo a hliník.

Diagramy jsou sestaveny ze tří oblastí odpovídajících stavu termodynamické rovnováhy a to na oblast imunity, pasivity a aktivity. V oblasti imunity je koroze termodynamicky vyloučena. V oblasti pasivity je kov termodynamicky nestabilní, ale koroze je výrazně zpomalena vznikem málo rozpustných produktů reakce a v některých prostředích je tak korozní proces prakticky zastaven. V oblasti aktivity dochází ke korozi [6, 7, 10].

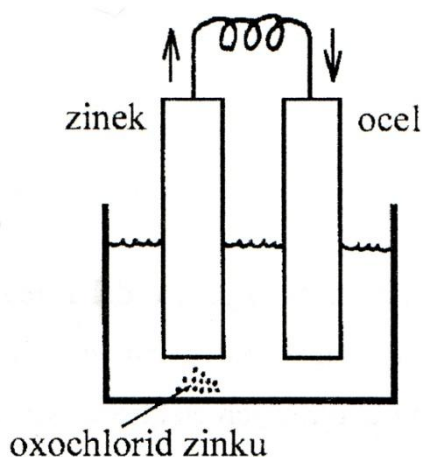


Obr. č. 1: Diagramy potenciál-pH pro železo a hliník: oblast aktivity představuje oblast koroze rozpouštěním a oblast pasivity představují oblasti pasivace hydridovou, či oxidickou nebo hydroxidickou vrstvou [1]

V tabulce č. 1 jsou ve sloupci *Korozní odolnost* seřazeny kovy podle jejich korozní odolnosti, která se dosti liší od jejich elektrochemické ušlechtilosti. Je patrné, že korozní procesy jsou mnohotvárné a při určování korozních vlastností materiálů a prostředí je třeba brát v úvahu mnoho faktorů [9].

Elektrochemický korozní článek

Ponořením dvou termodynamicky rozdílných kovů do vodivého prostředí dojde ke koroznímu procesu, při kterém se tvoří korozní produkty. Pro představu poslouží destičky nízkouhlíkové oceli a zinku. Po jejich ponoření do vodného roztoku chloridu sodného u nich můžeme pozorovat vznik korozních zplodin během relativně krátké doby. V případě, že tyto destičky spojíme vodičem, tak docílíme toho, že elektronegativnější kov, který se stane anodou (zinek) bude korodovat, ale elektropozitivnější kov (železo), který bude katodou, zůstane beze změny a k žádné tvorbě jeho korozních produktů nebude docházet (obr. č. 2). K tvorbě korozních produktů oceli dojde například po jejím spojení s destičkou mědi, která je elektropozitivnější, než ocel [9, 10].



Obr. č. 2: Koroze elektronegativnějšího zinku ve spojení s nízkouhlíkovou ocelí [9]

Stejná analogie jako u výše popsaného kontaktu dvou různých kovů, které fungují jako makročlánek, funguje i u strukturních složek jednoho materiálu, které vytvářejí mikročlánek. Teorie mikročláneků objasňuje proces elektrochemické koroze pomocí povrchových a strukturních heterogenit kovů. Ke korozi dochází tvorbou anodických a katodických míst za přítomnosti elektrolytu a tím k tvorbě mikroskopických korozních článků. Heterogenitou v těchto případech nemusí být jen odlišné elektronegativity kovů, ale i energetické rozdíly na

povrchu kovu. Projevem působení elektrochemických korozních článků je buď celkové zvýšení korozní rychlosti, nebo její soustředění do anodických míst.

Elektrochemická koroze je svým průběhem analogická s galvanickým článkem, jde o průběh na sobě závislých elektrodových procesů a to jsou [1, 9]:

- anodické děje: dochází k tvorbě hydratovaných iontů kovu v elektrolytu a volných elektronů na anodických místech podle reakce:



- katodické děje: dochází k pohlcení elektronů ionty nebo molekulami roztoku (depolarizátory), které se redukují na katodických místech podle reakce:

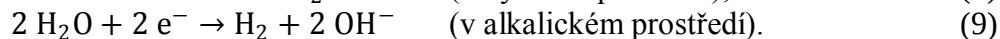


kde D je depolarizátor,
 e^{-} elektron,
 z, m počet,

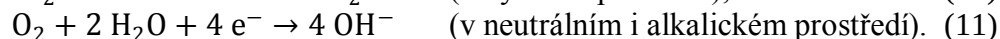
K redukci na katodě musí docházet, jelikož by jinak nemohly dále probíhat anodické děje, tedy by se nemohly dále tvořit hydratované ionty kovu v elektrolytu. Mezi povrchem kovu a kapalinou by poté došlo k vytvoření elektrické dvojvrstvy. Koroze by dále neprobíhala [4].

Při průběhu elektrochemické koroze předchází katodickým dějům děje anodické. Na anodě dochází k nahromadění elektronů a ty způsobí polarizaci pohybu elektronů v kovu. Tím se elektrony začnou pohybovat do katodické oblasti. V kapalině dochází k směrově opačné výměně kationtů a aniontů v roztoku za vzniku korozních zplodin. Soustava kov-korozní prostředí je proto soustavou dvou polarizujících redoxních systémů (anodických a katodických dějů), které se navzájem ovlivňují. Část prostředí oxiduje kov na jeho ionty a sama se redukuje příjmem elektronů z kovu – tato část prostředí se nazývá depolarizátor. Depolarizátory ve vodných roztocích jsou zpravidla ionty vodíku a molekuly kyslíku, nebo mohou působit oba najednou a pak dochází k tzv. smíšené depolarizaci, přičemž se účinnost depolarizace zvyšuje s rostoucí kyselostí roztoku [1, 5].

Depolarizační reakce probíhají na katodách. Pokud se depolarizace účastní vodík, hovoříme o *vodíkové depolarizaci*. Při depolarizaci vodíkem probíhají tyto sumární reakce:



Při depolarizaci kyslíkem hovoříme o *kyslíkové depolarizaci*. Katodická reakce je zde absorpce uvolněných elektronů z anody, kdy při reakci kyslíku a vody mohou vznikat například hydroxylové ionty. Hodnota rovnovážného potenciálu kyslíkové depolarizace je poměrně pozitivní, takže mohou kyslíkovou depolarizací korodovat i kovy značně elektrochemicky ušlechtilé, jako cín, měď, stříbro. Při kyslíkové depolarizaci probíhají tyto sumární reakce [4, 7]:



Pro proces elektrochemické koroze je zásadní určení katody a anody. Při posuzování dvou kovů je rozhodující jejich elektrodový potenciál, kov s nižším potenciálem bude anodou a tedy bude korodovat (za podmínky, že se v daném prostředí nepasivuje).

Hnací síla koroze je úměrně závislá na velikosti přepětí η , neboli na rozdílu elektrodových potenciálů. Pro ilustraci bude koroze zinku ve spojení s nízkolegovanou ocelí probíhat pomaleji, než ve spojení s mědí [1, 4].

Kinetika elektrochemické koroze

Jedním z významných hledisek hodnocení koroze je její kinetika, tedy jakou rychlostí bude daný proces probíhat.

Rychlost reakce odpovídá v elektrochemických úvahách velikosti elektrického proudu ve smyslu Faradayova zákona [9]:

$$\frac{m}{\tau} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot j \quad (12)$$

kde $\frac{m}{\tau}$ je rychlost reakce, tj. hmotnost zkorodovaného kovu (zreagované látky) za jednotku času [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$],
 j proud [A],
 M molární hmotnost atomu kovu [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$],
 z počet elementárních nábojů nesených ionty kovu,
 F Faradayova konstanta ($F = 96494 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Proudová hustota J [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$] je proud vztažený na jednotku plochy povrchu kovu, takže proudová hustota je přímo úměrná rychlosti reakce. Přepětí vyjadřuje hnací sílu korozního děje a současně s jeho růstem se i urychluje elektrodová reakce v daném směru, a to dle exponenciálních funkcí [1, 9]:

Anodický děj

$$J_A = J_0 \cdot \exp \left[\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right] \quad (13)$$

Katodický děj

$$J_K = -J_0 \cdot \exp \left[-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right] \quad (14)$$

kde J_A je anodická proudová hustota [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$],
 J_K katodická proudová hustota [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$],
 J_0 výměnná proudová hustota, která charakterizuje rychlost dílčího děje [$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$],
 α koeficient přenosu náboje,
 η přepětí [V].

Oba děje (anodický a katodický) korozního procesu probíhají rychlostí podle rovnic 13 a 14, ale zároveň musí být splněna podmínka elektroneutality:

$$J_A + J_K = 0 \quad (15)$$

Součet obou proudových hustot tedy musí být roven nule, ale zároveň neustále dochází k výměně kovových iontů mezi roztokem a kovovou elektrodou, přičemž na venek se účinky proudových hustot ruší [5]. Splněním podmínky elektroneutality se elektrodový potenciál E posune na hodnotu, kdy se obě rychlosti dílčích dějů rovnají a dojde k ustanovení

rovnovážného neboli korozního potenciálu E_{kor} . Pro výše uvedené provázání obou dějů jsou někdy anodické a katodické děje souhrnně nazývány „děje spřažené“ [5, 9].

Využitím rovnic pro proudové hustoty katodického i anodického děje se získá Butlerova-Volmerova rovnice, která popisuje rychlost elektrodové reakce vyjádřené proudovou hustotou J v závislosti na hodnotě elektrodového potenciálu E , který je zde vyjádřen pomocí přepětí η :

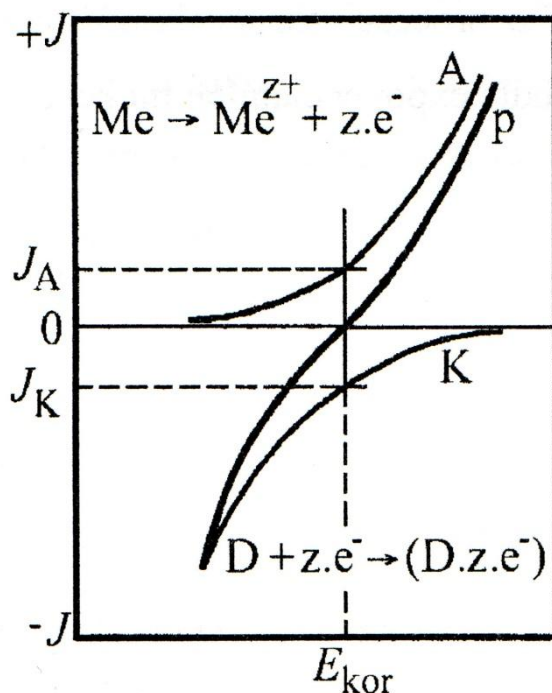
$$J = J_0 \cdot \left[\exp \left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta \right) \right] \quad (16)$$

Grafickým znázorněním elektrodových potenciálů E v závislosti na proudové hustotě J dostaneme korozní diagram. Obr. č. 3 je obecný korozní diagram ukazující polarizační křivky anodického dílčího děje (křivka A) a katodického dílčího děje (křivka K) se znázorněním rovnic ionizace kovu (anodický děj) a depolarizační reakce (katodický děj). Součtem dílčích proudových hustot těchto dějů vznikne křivka polarizační křivka p, která je v souladu s Butlerovou-Volmerovou rovnicí. Křivka p odpovídá polarizaci korodující elektrody při průchodu vnějšího proudu [5, 9].

Korozní potenciál E_{kor} systému se ustálí na hodnotě, při které jsou anodická a katodická proudová hustota stejně veliké, ale opačného znaménka a jejich velikost je shodná s velikostí korozní proudové hustoty J_{kor} (viz. rovnice č. 17) [5].

$$J_A = -J_K = J_{kor} \quad (17)$$

V korozních diagramech je potenciál E mírou hnací síly a korozní proudová hustota J_{kor} je mírou rychlosti korozního procesu [5].



Obr. č. 3: Korozní diagram [9]

Pasivita

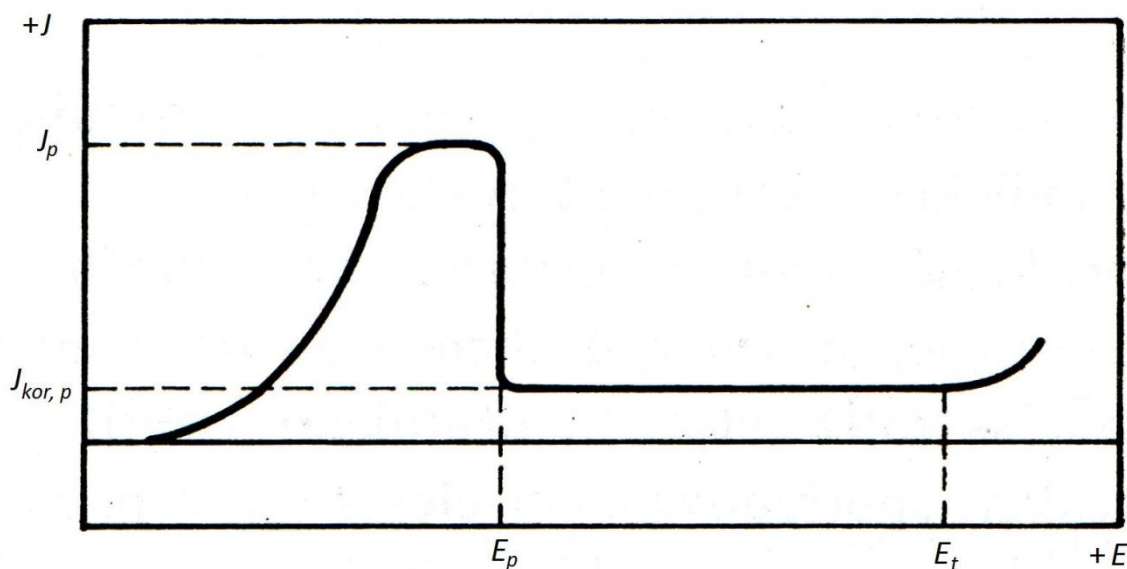
Jev pasivity má velký význam pro zvyšování korozní odolnosti kovů a slitin. Při pasivaci dochází ke zpomalování anodického děje u kovů a to i v případě, že podle termodynamické ušlechtilosti by měl kov být v korozně aktivním stavu.

Při změnách podmínek procesu (typ korozního prostředí, teplota, přítomnost iontů vyvolávajících pasivní stav kovu nebo porušujících pasivitu) se mění i postavení kovů v řadě podle jejich pasivační schopnosti a tato řada se může podstatně lišit od postavení kovů z hlediska jejich termodynamické ušlechtilosti [1].

Teorii pasivních stavů je několik, nejvíce uznávaná je dnes teorie absorpčně bariérová. Ta vychází z experimentálních prací, které zjistily, že ke zpomalení anodického děje (rozpuštění kovu) dochází blokováním aktivních rozpouštěcích center na povrchu kovu tvorbou oxidů nebo jiných chemických sloučenin a také už i při absorbování méně než jedné vrstvy kyslíku na povrchu kovu.

Tloušťky pasivních vrstev jsou v jednotkách nanometrů. Oxidické vrstvy mají amfoterní charakter a množství kyslíku neodpovídá stechiometrii oxidů. Vzhledem k tloušťce mohou oxidační prostředí vést ke vzniku pasivačních vrstev tloušťky oxidů až do stovek mikrometrů. Nárůsty tloušťek pasivační vrstvy jsou způsobeny tvorbou sloučenin kationtů kovu s anionty obsaženými v roztoku, tím se podstatně zamezuje anodickému rozpouštění kovu za podmínek, že korozní prostředí neobsahuje spolu s pasivačními ionty i sloučeniny, které zpětně pasivační vrstvy narušují, nebo že nedochází k mechanickému rozrušování pasivačních vrstev.

U pasivovaného kovu může dojít k tzv. transpasivaci. U kovů, které mohou tvořit oxidy několika stupňů, má většinou pasivační účinky jen jeden stupeň oxidu, pro železo je to Fe_2O_3 . Při překročení potenciálu, v kterých je Fe_2O_3 stabilní dojde ke vzniku oxidů o vyšším stupni, ty jsou rozpustnější než Fe_2O_3 a dojde ke ztrátě ochranných účinků. Znázornění průběhu polarizace kovu, jeho následné pasivace a dále transpasivace je na obr. č. 4 [1, 9].



Obr. č. 4: Polarizační křivka kovu přecházejícího do pasivního a dále transpasivního stavu: E_p – pasivační potenciál, E_t – transpasivační potenciál, J_p – kritická pasivační proudová hustota, $J_{kor,p}$ – korozní proudová hustota v pasivním stavu [1]

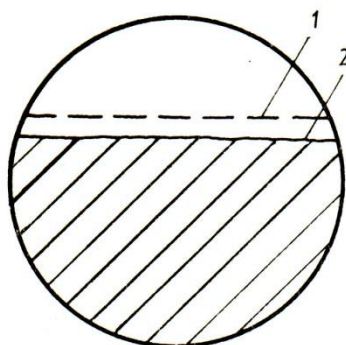
Pasivace se s velkou výhodou využívá u hliníku, titanu a chromu pro jejich nízkou hodnotu pasivačních potenciálů a pasivačních proudových hustot. To je jeden z důvodů, proč se například používá chrom k legování korozivzdorných ocelí. K významnému narušování pasivační vrstvy u hliníku dochází v přítomnosti halogenidů, ty ji narušují a způsobují pittingovou korozi i při malých koncentracích [9].

3.2.2 Dělení koroze podle druhů korozního napadení

Základní rozdělení korozního napadení kovu je na rovnoměrné a nerovnoměrné [7]. Toto dělení je významné jednak pro hodnocení vzhledu, a také pro kvantifikaci korozní rychlosti. K hodnocení se používá analýza hmotnostních a rozměrových změn, např. metalografické hodnocení korozního průniku [8].

Rovnoměrná koroze (obr. č. 5)

Rovnoměrná koroze probíhá téměř stejnou rychlostí na celém povrchu kovu. Kov je pokryt mnoha místy umožňujícími iniciaci korozního napadení a tvorba korozních produktů nezabraňuje přístupu prostředí k povrchu. [1, 5].

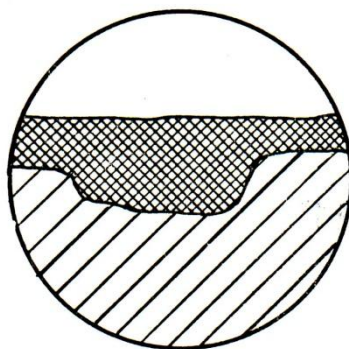


Obr. č. 5: Rovnoměrná koroze (1 – původní povrch; 2 – povrch po korozi) [1]

Nerovnoměrná koroze (obr. č. 6)

Nerovnoměrná koroze se projeví napadením materiálu na různých místech různou šíří a hloubkou, přičemž mohou být místa nebo strukturní součásti, která zůstanou zcela bez napadení [7, 10]. Obecně jde o nebezpečnější druh koroze, než je rovnoměrná a to z důvodu možnosti podstatného ovlivnění mechanických vlastností součástí, při minimální změně vzhledu jejího povrchu [4].

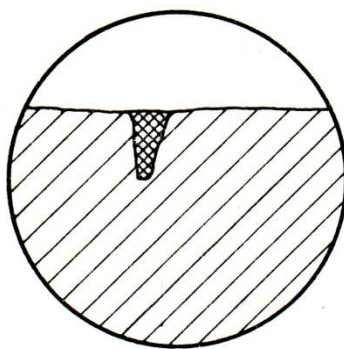
Nerovnoměrná koroze má několik specifických forem a to jsou: bodová koroze, podpovrchová koroze, selektivní koroze, mezikrystalová koroze, transkrystalová koroze [7].



Obr. č. 6: Nerovnoměrná koroze [1]

Bodová koroze (obr. č. 7)

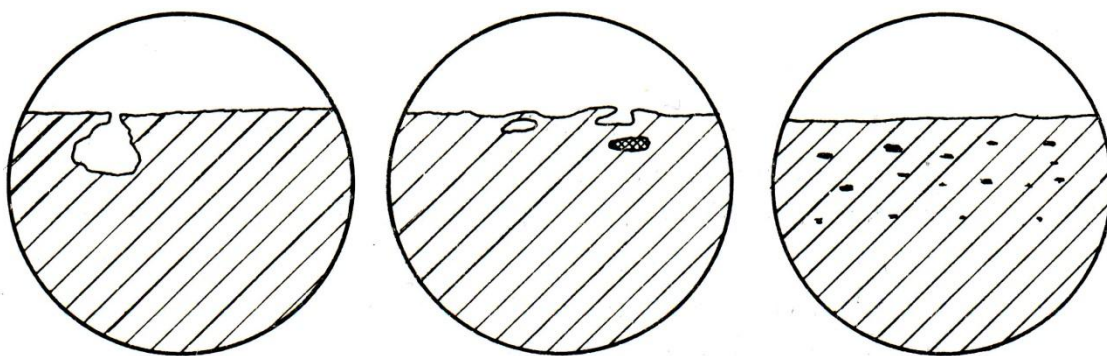
Bodová koroze vzniká nejčastěji lokálním porušením pasivní vrstvy, nebo jiné vrstvy kryjící povrch (fosfátová, oxidová aj.). Způsobuje ji zejména prostředí obsahující ionty halogenidů (Cl^- , Br^- , I^-), nebo jiné oxidující látky (O_2 , aj.). V místech porušené pasivní vrstvy dojde k rychlé korozi, která postupuje do hloubky. Bodová koroze se vyznačuje malým povrchovým porušením a velkou hloubkou prostupu koroze do materiálu. Je typická pro snadno pasivovatelné kovy, jako jsou chrom, hliník, nikl a korozi-vzdorné oceli. Vzniklé korozní poruchy se nazývají *pittingy* (z anglického slova pit – jáma, propast) [5, 10, 11].



Obr. č. 7: Bodová koroze [1]

Podpovrchová koroze (obr. č. 8)

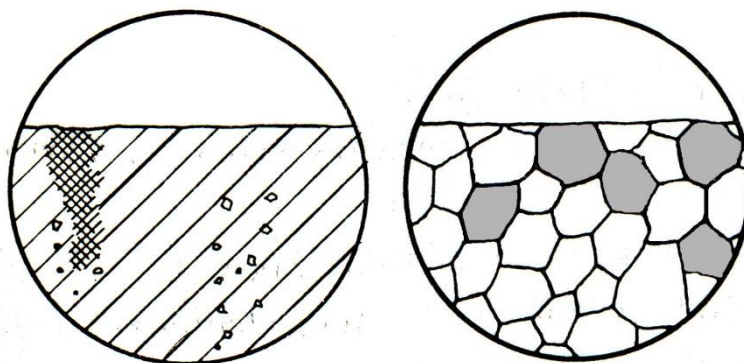
Podpovrchová koroze může být i prostorově rozsáhlá, ale zaujímá na povrchu jen malou plochu, nebo nemusí mít žádné spojení s povrchem vzorku [11]. Podpovrchovou korozi se vyznačují oceli, u kterých dochází k difúzi atomárního vodíku, nebo jsou exponovány v kyselých prostředích obsahujících sirovodík [7].



Obr. č. 8: Podpovrchová koroze [1]

Selektivní koroze (obr. č. 9)

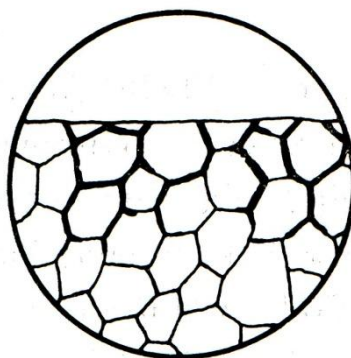
K selektivní korozi dochází ve slitinách s dvojfázovou a vícefázovou strukturou. U kovů s jednofázovou strukturou dochází ke korozi jednotlivých zrn, které mohou být plasticky deformovány nebo jsou to zrna odlišné velikosti, pásma tvořená vměstky, precipitáty. Selektivní koroze je častá u mědi, mosazi a perlitické oceli, kde dochází k přeměně perlitických lamel cementitu na grafit. Na levém obrázku selektivní koroze je znázorněna koroze v okolí řádkovitě segregované fáze z důvodu zvýšeného napětí na mezifázovém rozhraní. Na pravém obrázku je znázorněna koroze deformovaných zrn u kovu s jednofázovou strukturou [1, 7, 11].



Obr. č. 9: Selektivní koroze [1]

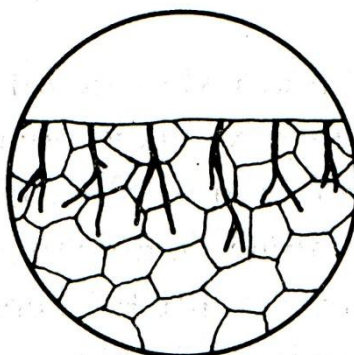
Mezikrystalová koroze (obr. č. 10)

Mezikrystalová koroze vzniká podstatně rychlejší korozí hranic zrn, než je koroze zrn vlastních. Hlavními příčinami mezikrystalového napadení jsou rozdíly v chemickém složení hranic zrn v porovnání s jejich objemem, které jsou často způsobeny precipitačními a segregačními procesy. Náchylné jsou na tento typ koroze austenitické oceli, hořčíkové, hliníkové a titanové slitiny [7, 10].



Obr. č. 10: Mezikrystalová koroze [1]

Transkrystalová koroze (obr. č. 11) Podobně, jako u mezikrystalového napadení, kde probíhá koroze nejrychleji po hranicích zrn, tak může korozní síť trhlinek procházet zrny. Korozní trhlinky vznikají převážně vlivem vnitřního napětí spolu s působením agresivního prostředí. Transkrystalická koroze je poměrně vzácná a vyskytuje se nejčastěji u austenitických ocelí vlivem chloridů a u mosazí v parách amoniaku [1, 7].



Obr. č. 11: Transkrystalová koroze [1]

Při dělení koroze podle druhů korozního napadení se autoři liší. Dělení na rovnoměrnou a nerovnoměrnou korozi s dalším rozdělením nerovnoměrné koroze na speciální případy zastávají publikace *Nauka o materiálu II.*, *Technologie povrchových úprav kovů*, *Korozivzdorné oceli a slitiny*. Naopak autoři knih *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*, *Koroze a protikorozní ochrana materiálů* a *Koroze a ochrana materiálu* uvádějí dělení koroze bez pododdílů nerovnoměrné koroze, ale dávají bodovou korozi, podpovrchovou korozi, a jiné druhy na stejnou úroveň dělení jako jsou rovnoměrná a nerovnoměrná koroze.

3.3 Korozní vlastnosti vybraných kovů a slitin ve vodných roztocích

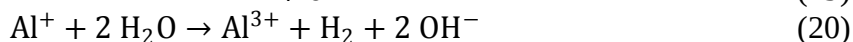
3.3.1 Hliník

Hliník je neušlechtilý kov, který disponuje vedle malé hustoty, dobré elektrické a tepelné vodivosti, zdravotní nezávadnosti a dobré obrobiteľnosti také vysokou odolností proti korozi a to hlavně v atmosférických podmínkách.

Předpokládá se, že dochází jeho ponorem do elektrolytu k anodovému rozpouštění Al za vzniku Al^{3+} podle reakce:

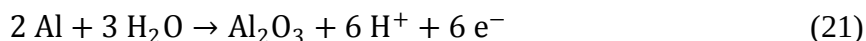


a současně dochází ke vzniku Al^+ , který dále reaguje s vodou:



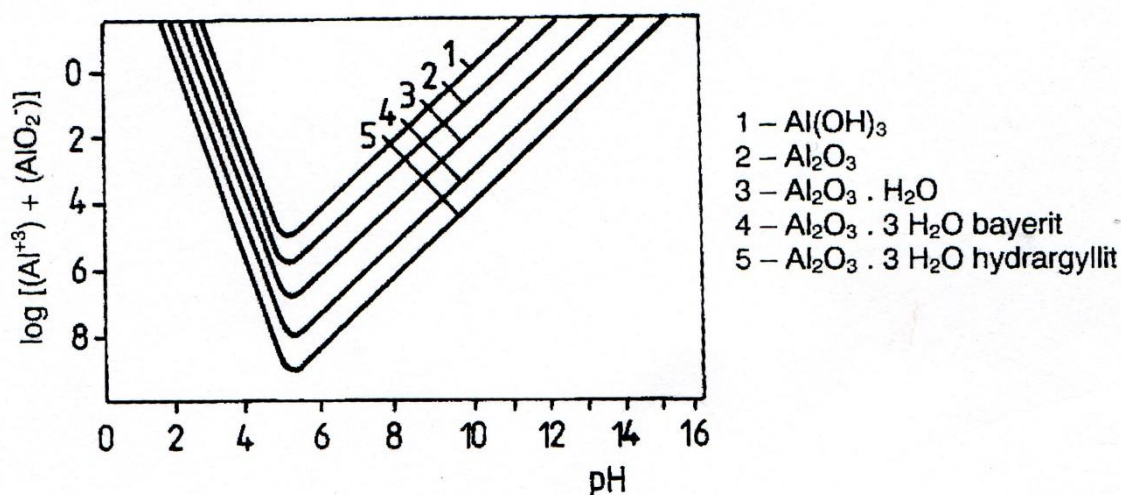
přičemž hodnota rovnovážného potenciálu E_r reakce (18) je rovna -1663 mV [11].

Chování hliníku v prostředích o různém pH můžeme vidět na obrázku č. 3 na straně XY. V pasivních oblastech se vytváří na povrchu hliníku nerozpustná vrstva Al_2O_3 , která pasivuje povrch kovu a to podle rovnice [5]:



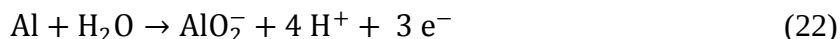
Tato vrstva může existovat jako Al_2O_3 – korund, nebo v hydratovaných krystalografických formách, případně jako amorfni $\text{Al}(\text{OH})_3$. Její výsledná tloušťka závisí na okolních podmínkách (teplota, pH, přítomnost aniontů, kationtů v roztoku). Vznikem vrstvy se zároveň mění hodnota elektrodového potenciálu E kovu na kladnější, tím dochází k navýšení hodnoty přepětí η podle rovnice č. 4 na straně č. 5 a dojde k snížení míry redukčního děje, čili se posílí děj oxidační [5].

Rozpustnost korozních zplodin závisí na pH prostředí, přičemž minimum je při pH rovno 5 (obr. č. 12) [11].



Obr. č. 12: Vliv pH elektrolytu na rozpustnost korozních zplodin Al [11]

V kyselých prostředích se Al nachází v aktivním stavu rozpouštění (18) a v alkalických prostředích je Al také v aktivním stavu a koroduje podle reakce [11]:



Odolnost hliníku vůči korozi je dána stabilitou ochranné oxidové vrstvy, která závisí na okolních podmínkách (na teplotě, pH, přítomnosti aniontů, kationtů v roztoku, množství kyslíku v roztoku, proudění, aj.). Tabulka č. 2 uvádí, jaká je korozní rychlost koroze hliníku v prostředích roztoku solí [5].

Tab. č. 2: Rychlost koroze v_K Al 99,5 % v roztocích solí při teplotě 20°C [5]

Roztok soli	Koncentrace [%]	v_K ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$)
NaCl	3	0,09
NaNO ₃	10	0,62
CaCl ₂	1	1,46

Negativní působení iontů na stabilitu pasivované vrstvy mají zejména anionty halogenidů, především Cl^- , které porušují celistvost vrstvy. Dále jsou to kationty, které podporují vznik mikročlánků, například Cu^{2+} .

Pasivaci podporují anionty oxidačního charakteru. Kationty potlačující korozi jsou ty, které brzdí katodickou korozní reakci tvorbou nerozpustných povrchových vrstev na hliníku. Přítomnost kyslíku v elektrolytu má také příznivý oxidační účinek [5, 11].

Vliv chemického složení na korozní odolnost

Obecně má nejvyšší korozní odolnost vysoce čistý kov, příměsi v technicky čistém hliníku (Na, Ce, Co, Pt, Ag, Th, V, Hg, Mn, Ca, Cr, Sn, Cd) snižují jeho korozní odolnost a to z důvodu, že jsou všechny, s výjimkou Mn, vůči Al katodou. Vliv nečistot na korozní odolnost hliníku závisí i na aplikovaném elektrolytu a podmínkách, kterým jsou kov s elektrolytem vystaveny, proto nemůžeme tyto příměsi seřadit vzhledem ke škodlivosti na odolnost hliníku. Velký rozdíl je také, jestli jsou příměsi v tuhém roztoku, nebo jestli jsou v kovu jako heterogenní částice. Heterogenní částice ušlechtilejšího kovu jsou velmi nebezpečné, pro způsobení anodického rozpouštění okolního hliníku [5, 11].

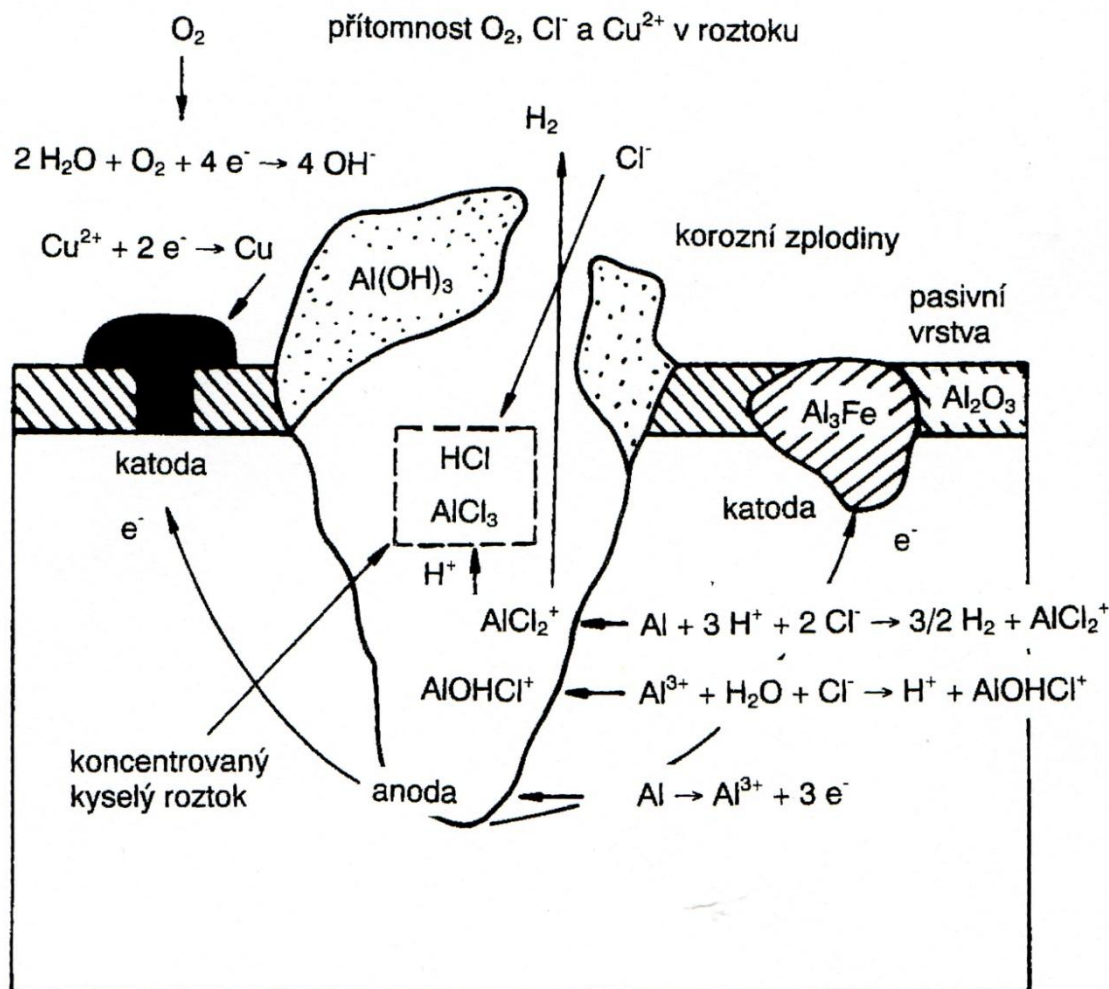
Druhy koroze hliníku

Korozní odolnost hliníku je určena stabilitou ochranné pasivované oxidické vrstvy na povrchu kovu. Korozní prostředí může působit buď nevýrazným napadením, kdy zůstává pasivní vrstva rovnoměrná a další korozi brání, nebo může dojít k porušení pasivní vrstvy a tím ke vzniku lokálního napadení, anebo se pasivní vrstva působením prostředí bude rozpouštět.

Přítomností některých aniontů v korozním prostředí a heterogenitou struktury pasivní vrstvy může dojít k specifickým druhům koroze a to nejčastěji k: bodové korozi, mezikrystalové korozi a korozi po vrstvách [6].

Bodová koroze (obr. č. 13)

Jde o nejrozšířenější typ lokální koroze hliníku s velmi nepříznivými důsledky na změny mechanických vlastností. Na jejím základě se v závislosti na podmínkách prostředí mohou rozvíjet další specifické formy koroze. Její mechanismus souvisí s lokálním porušením oxidické vrstvy, při dosažení potenciálu, který umožní její průraz. Hliník má mezi technickými kovy jednu z nejzápornějších hodnot potenciálu ($E = -0,45 \text{ V}$ v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$) [6].



Obr. č. 13: Schéma vzniku bodové koroze hliníku [6]

Aktivátory bodové koroze jsou anionty halogenidů (Cl⁻, B⁻ a I⁻), které proniknou přes defektní místa v pasivní vrstvě a poruší elektrochemickou homogenitu jejího povrchu. Tím dojde ke vzniku lokálních mikroanod, které jsou obklopeny velkými katodami kovu, a

anodická reakce zde probíhá s velkou intenzitou. Plošná koncentrace pittingů souvisí s jejich hloubkou – při malé plošné koncentraci pittingů je jejich hloubka podstatně větší, než při velké koncentraci.

Pro posouzení odolnosti hliníku vůči bodové korozi je důležitým faktorem velikost potenciálu repasivace kovového povrchu mikroanod. Rozdíl potenciálů průrazu pasivní vrstvy a repasivace v pittingu nám udává míru odolnosti vůči bodové korozi – čím nižší tato hodnota bude, tím odolnější je hliník vůči bodové korozi. Působením iontů Cl^- v pittingu se lokálně snižuje možnost spontánní repasivace vrstvy.

Povrch kovu bývá od vnějšího prostředí oddělený pórovitými hydroxidickými zplodinami, které ale nebrání transportu iontů do pittingu [6,11].

3.3.2 Nelegovaná konstrukční ocel

Nelegované oceli jsou nejrozšířenějším konstrukčním materiálem a zároveň je to jeden z nejméně odolných materiálů proti korozi ve vodných prostředích. V kyselých roztocích je korozní odolnost nedostatečná, v alkalických roztocích, pokud nejsou horké a příliš koncentrované, tyto oceli nekorodují.

Aby koroze železa samovolně probíhala, musí být v daném prostředí schopno železo oxidovat. Ve vodných roztocích může probíhat koroze železa kyslíkovou i vodíkovou depolarizací, přičemž hnací síla kyslíkové depolarizace je mnohem vyšší, než vodíkové a to z důvodu, že rozdíly rovnovážných potenciálů anodické a katodické reakce jsou u kyslíkové depolarizace větší [5, 9].

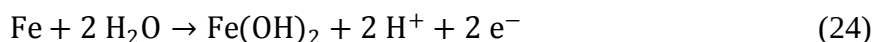
Na obrázku č. 1 na straně 7 můžeme vidět chování železa na diagramu potenciál-pH. Železo při ponoru do kyselého elektrolytu se rozpouští za vzniku železnatých iontů,



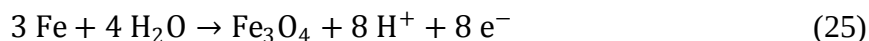
přičemž hodnota elektrodového potenciálu E železa je rovna -441 mV . Při tvorbě železitého kationty má E železa hodnotu -40 mV , proto se tvoří přednostně železnaté kationty.

V neutrálních, či mírně alkalických prostředích vznikají ze železa nerozpustné hydroxidy a oxidy reakcemi [11]:

hydroxid železnatý



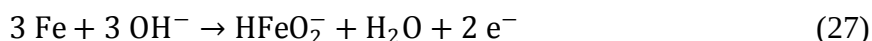
oxid železnatoželezitý



oxid železitý



V silně alkalické oblasti mohou probíhat reakce za vzniku hydrogenželeznatanových iontů



V kyselých prostředích se ustanovuje korozní potenciál železa v oblasti aktivního stavu. Rychlost koroze železa je závislá na rychlosti dílčích reakcí.

Chemická povaha soli ve vodném roztoku se projevuje výrazným ovlivněním povahy roztoku (změna pH, vodivosti roztoku, rozpustností vzdušného kyslíku, aj.). Při zvyšování koncentrace soli v roztoku se zvyšuje hodnota jeho elektrické vodivosti, tím je přímo ovlivňována možnost průběhu elektrochemické koroze a dochází k jejímu zrychlení. Zároveň rozpuštěné ionty ovlivňují rozpustnost kyslíku. Při vysokých koncentracích solí se rapidně snižuje rozpustnost kyslíku a dochází k značnému omezení katodické depolarizační reakce.

Koroze nelegovaných ocelí v roztocích blízkých neutrálnímu pH probíhá, ale jen do limitního maxima koncentrace soli [5, 12].

U zředěných roztoků solí chloridů a síranů je častý výskyt rovnoměrné koroze. Velmi agresivními ionty pro korozi nelegovaných ocelí jsou amonné kationty NH_4^+ , které svou agresivitou dosahují rychlosti za normálních teplot až 50 mm za rok [5].

Vliv doprovodných prvků na korozní odolnost

- Uhlík** - urychluje korozi v neoxidujících prostředích, při kyslíkové depolarizaci nemá vliv na průběh koroze,
- Křemík** - negativní dopad na odolnost proti korozi má od jednoho hmotnostního procenta,
- Síra** - zvyšuje účinky koroze oceli zvýšením počtu mikročlánků [12].

I když jsou nelegované konstrukční oceli hojně používány, jsou korozně neodolné a vyžadují prakticky vždy některý z typů protikorozní ochrany. Nejčastějšími typy ochrany jsou: ochranné povlaky, nátěry, inhibitory korozního prostředí a elektrochemická ochrana. Z hlediska četnosti některého druhu korozního napadení je častá rovnoměrná koroze, ale díky velké variabilitě podmínek okolního prostředí se pořadí výskytu druhů koroze u nelegovaných konstrukčních ocelí nedá přesně určit [12].

3.4 Kvantifikace koroze

Hmotnostní úbytky koroze (neboli korozní úbytky) jsou často brány jako hlavní míra korozního znehodnocování materiálů. Nejčastěji je vyjadřujeme jako poměry hmotnost/plocha nebo tloušťka zkorodovaného materiálu/plocha, tedy [13]:

$$K = \frac{G}{P} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (28)$$

$$U = \frac{K}{\rho} [\text{mm}] \quad (29)$$

- | | | |
|------------|-------------------------|-------------------------------------|
| kde K je | korozní úbytek | $[\text{g} \cdot \text{m}^{-2}]$, |
| G | úbytek hmotnosti vzorku | $[\text{g}]$, |
| P | plocha vzorku | $[\text{m}^2]$, |
| U | korozní úbytek | $[\text{mm}]$, |
| ρ | hustota materiálu | $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$. |

Vyjádření hmotnostního úbytku v rozměrových jednotkách (mm, μm , aj.) se používá u rovnoměrné koroze. Nejběžnějšími tvary vzorků jsou plechy o tloušťkách do 4 milimetrů. Plocha vzorků se počítá obvykle jen pro hlavní plochy a strany vzorků se neuvažují. S vlivem ploch stran vzorku se počítá, jestliže jejich plocha je větší, než 5 % z celkové plochy vzorku. Je to z důvodu, že 5 % odchylka je prakticky největší dosažitelnou přesností korozních zkoušek při hodnocení hmotnostních změn [13].

Z hmotnostních úbytků lze stanovovat rychlost koroze podle rovnice číslo 30 a v případě rovnoměrné koroze i podle rovnice číslo 31. Běžně vztahujeme rychlosti koroze na roky, dny, ojediněle i hodiny [13].

$$v_K = \frac{K}{t} = \frac{K \cdot 365}{t} [\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}] \quad (30)$$

$$v_U = \frac{U}{t'} = \frac{K \cdot 365}{t} [\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}] \quad (31)$$

kde v_K je rychlost koroze $[\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}]$,
 t' počet roků,
 t počet dnů,
 v_U rychlost koroze $[\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}]$.

S využitím hodnot proudové hustoty J můžeme vypočítat hloubku průniku h $[\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}]$ rovnoměrné koroze při uvážení prošlého náboje za rok z a hustotu kovu ρ $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$ a dostaneme rovnici [1]:

$$h = 3,27 \cdot \frac{J \cdot M}{z \cdot \rho} \quad (32)$$

Pro predikci hmotnostního úbytku se využívá hodnoty rozdílu posledních dvou odběrů v čase. K poslednímu hmotnostnímu úbytku přičteme součin zmiňovaného rozdílu a násobíme ho počtem zbylých dnů do roku s tím, že tento součin dělíme rozdílem dnů posledních dvou odběrů v čase. Dostáváme tak přesnější hodnoty hmotnostního úbytku v $\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}$, než v případě, kdybychom jednoduše vynásobili poslední získanou hodnotu hmotnostního úbytku číslem symbolizujícím počet dnů zbývajících do jednoho roku [14].

3.5 Systémy klasifikace chemických látek a směsí

Kovové obaly sloužící k transportu a uskladňování chemických látek a směsí mohou podléhat elektrochemické korozi. Ta může oslabit stěny obalu natolik, že dojde k úniku chemikálie do okolí a tím způsobit vážné škody. Proto se celosvětově zavádějí nová nařízení na klasifikaci chemických látek a směsí společně s podmínkami pro jejich balení. Má práce se také zabývá korozními vlastnostmi prostředí chloridů na běžné obalové kovy – nelegovanou konstrukční ocel a hliník.

GHS

Globální **H**armonizovaný **S**ystém klasifikace, balení a označování nebezpečných látek a směsí (GHS) formálně přijala Organizace spojených národů (OSN) v roce 2002. V roce 2006 bylo přijato poslední znění tohoto dokumentu [15].

Systém GHS byl zaveden pro velkou odlišnost v legislativách jednotlivých států z hlediska klasifikace a označování látek a směsí. GHS má zlepšit ochranu lidského zdraví, životního prostředí, zpřehlednit rizika chemických látek pro uživatele a současně usnadnit celosvětový obchod s chemickými látkami a směsmi.

Velká změna je v zavedení nových výstražných symbolů nebezpečnosti (piktogramů), signálních slov, úpravy znění standardních vět o nebezpečnosti (H-vět) a pokynů pro bezpečné zacházení (P-vět). Jedním z nových symbolů nebezpečnosti je symbol žíravosti pro kovy, který byl začleněn do symbolů společně se symbolem žíravosti pro kůži (obr. č. 14) [15, 16].



Obr. 14: Symbol pro žíravost [17]

REACH

Oproti systému GHS je v Evropské unii používán systém REACH. Je to nová evropská legislativa v rámci Evropské unie (EU), která byla oficiálně publikována 30. prosince 2006. Její název vychází z obsahu, kterým se zabývá a to je **R**egistrace, **E**valuace a **A**utorizace **C**hemických látek.

Cíle REACH jsou snížit rizika na poškození lidského zdraví a životního prostředí, která mohou způsobit chemické látky, zvýšit konkurenceschopnost chemického průmyslu EU a zajistit volný pohyb látek a směsí v rámci jejího vnitřního trhu.

V EU začne dne 1. 12. 2010 plně platit nařízení REACH pro klasifikaci chemických látek a k datu 1. 6. 2015 nastupuje v platnost nařízení pro chemické směsi [18].

V systému označování obalů chemických látek a směsí podle REACH není označení pro korozní agresivitu chemických látek a směsí pro kovové obaly zahrnuto.

Se zavedením systému GHS Evropská Unie ustanovila nový právní předpis CLP (Classification, Labelling and Packaging), který upravuje normy REACH, aby bylo dosaženo sjednocení chemické legislativy EU se systémem GHS [19].

CLP

Nařízení CLP vstoupilo v platnost dne 20. 1. 2009. Jedná se evropskou variantu systému GHS, kde hlavní rozdíly mezi těmito systémy jsou ve znění některých standardních větách o nebezpečnosti (H-věty) a dále CLP nepřebírá SDS (Safety Data Sheets), což jsou postupy pro manipulaci s chemickými látkami, či směsmi. Znění těchto postupů ponechává taková, jaká jsou v rámci REACH. Také se od systému GHS odlišuje v termínech uvedení předpisů o chemických látkách a směsích v platnost [20].

Tím se stává předmět této práce – korozní agresivita chemických látek a směsí pro kovy – aktuální.

3.6 Metodika korozních zkoušek v rámci norem pro GHS

Organizace národů zavedla společně se systémem GHS také normy, které zajišťují správné postupy při provádění korozních zkoušek a kritické hodnoty, nad které se materiál považuje nevhodný pro uchovávání a transport chemických látek a směsí. Tyto korozní normy jsou součástí norem OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) a jejich část, která se týká korozních zkoušek a jejich hodnocení, je v příloze na obrázcích P1, P2, P3, P4.

Na korozní zkoušku normy OECD předepisují použití plechů s tloušťkou 2 mm z hliníku (7075-T6 – česká ekvivalentní slitina 424222, nebo AZ5GU-T6 – nemá český ekvivalent) a oceli (S235JR+CR – česká ekvivalentní ocel 11 375, nebo S275J2G3 – česká

ekvivalentní ocel 11 448). Rozměry vzorků jsou stanoveny na (50 x 20 x 2) mm s otvorem o průměru 3 mm.

Korozní zkouška probíhá najednou pro tři vzorky, z nichž je jeden úplně ponořen do roztoku, druhý je ponořen částečně a třetí je vystaven působení výparů daného roztoku. Náhled zařízení je vidět na obrázku č. 15 [21].



Obr. č. 15: Zařízení pro korozní zkoušky v rámci norem GHS [21]

Teplota v průběhu zkoušky je $55\text{ °C} \pm 1$ a doba zkoušky musí být minimálně jeden týden. Následné vyhodnocení se dělí podle zjištěného druhu koroze. Při rovnoměrné korozi se hodnotí rychlosti koroze a porovnává se s kritickou hodnotou ($6,25\text{ mm}\cdot\text{rok}^{-1}$). Při výskytu nerovnoměrné koroze se posuzuje hloubka průniku do materiálu za daný časový úsek metalograficky [21].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Experimentální materiál

Zkušební materiál

Zkoušeným materiálem byly plechy z hliníku s čistotou 99,5 % a nelegované konstrukční oceli 11 373 (EN 10131) válcované za studena s tloušťkou stěn 2 mm. Na pásové pile byly nařezány vzorky o přibližných rozměrech (50 x 30 x 2) mm (viz obr. č. 16). Zprůměrované plochy vzorků jsou uvedeny v tabulce č. 3.



Obr. č. 16: Vzorek hliníku (vlevo) a oceli (vpravo)

Tab. č. 3: Zprůměrované plochy zkušebních vzorků

materiál	plocha [mm ²]
ocel	2976,73
hliník	3046,29

Vzorky z oceli byly broušeny brusným papírem o zrnitosti 280. Bylo provedeno opláchnutí vzorků v izopropanolu (pro očištění a odmaštění), jejich vysušení horkým vzduchem a uložení na 24 hodin do exsikátoru.

Zkušební prostředí

Jako korozní prostředí byly zvoleny dva roztoky:

- a) destilovaná voda + 5 hm. % chloridu sodného (NaCl),
- b) destilovaná voda + 2,5 hm. % NaCl + 2,5 hm. % močoviny ((NH₂)₂CO).

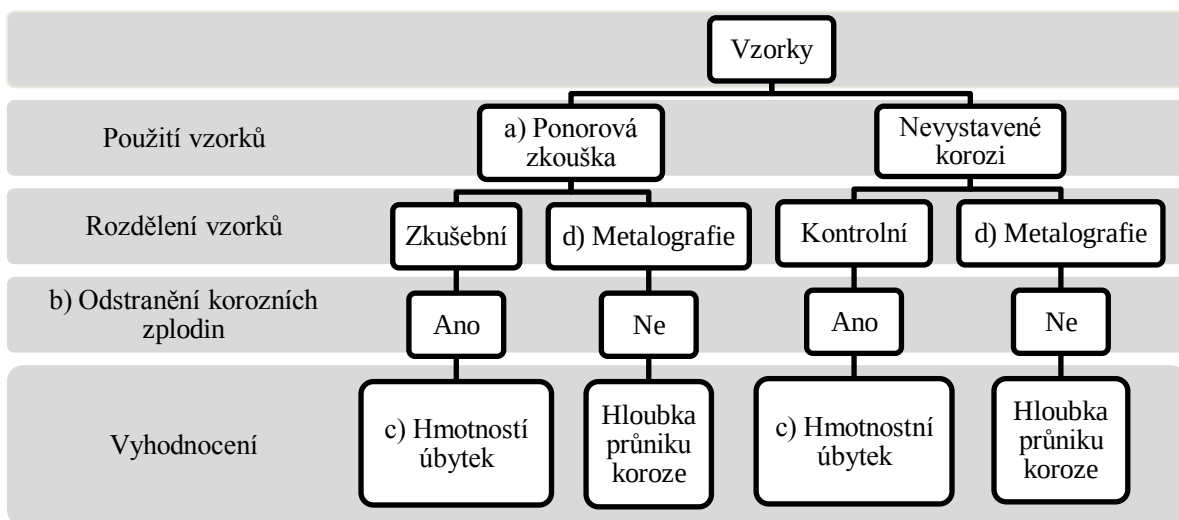
Tabulka č. 4 uvádí hodnoty pH roztoků a destilované vody.

Tabulka č. 4: Hodnoty pH roztoků a destilované vody

destilovaná voda a roztoky	pH
destilovaná voda	5,07
destilovaná voda + 5 hm. % NaCl	6,03
destilovaná voda + 2,5 hm. % NaCl + 2,5 hm. % (NH ₂) ₂ CO	5,34

4.2 Metodická část experimentu

Experimentem byly zjištěny hmotnostní úbytky, stanoveny korozní rychlosti a vzorky byly metalograficky vyhodnoceny. Pro rozmanitost postupů byl vytvořen následující rozvětvený přehled s abecedním označením pro lepší orientaci v textu.



a) Ponorová zkouška

Korozní zkouška byla prováděna ponorem do obou prostředí. Vzorky byly umístěny do uzavíratelných skleněných nádob s plastovým víkem spolu s 80 ml daného roztoku (viz. obr. č. 17).



Obr. č. 17: nádoba s ponořeným vzorkem hliníku v roztoku destilované vody s 5 hm. % NaCl

Doba ponoru byla 20 dní s postupným odběrem vzorků po 1, 3, 5, 10 a 20 dnech. Přičemž pro ocel i hliník byly pro každé prostředí použity 3 vzorky na každý odběr. Teplota byla v průběhu zkoušek ponorem 23 ± 2 °C. V průběhu zkoušení nebyly vzorky vystaveny přímému slunečnímu záření.

Po vyjmutí vzorků z roztoků bylo provedeno opláchnutí destilovanou vodou, následné vysušení vzorků horkým vzduchem a uložení do exsikátoru na dobu minimálně 24 hodin.

b) Odstranění korozních zplodin

Pro odstranění korozních zplodin byla použita metodika podle normy ČSN ISO 8407 (Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám). Pro zjištění odběru nekorodovaného materiálu při odstraňování korozních zplodin bylo využito metody kontrolních vzorků.

Kontrolními vzorky se rozumí - nekorodované vzorky, které odpovídají chemicky, metalurgicky a geometricky vzorkům zkušebním. Jejich očištění proběhlo stejným postupem, jako u zkušebních vzorků s korozi. Rozdíl jejich hmotností před a po očištění vyjadřuje hmotnostní úbytek zkušebních vzorků způsobený postupem čištění [14].

Vzorky byly čištěny mechanicky (jemným kartáčem) a chemicky, tabulka č. 5 uvádí použité chemikálie pro očištění oceli a hliníku.

Tab. č. 5: Použité chemikálie na odstranění korozních zplodin [14]

Materiál	Chemikálie	Teplota [°C]	Doba čištění
Ocel	500 ml HCl ($\rho = 1,19$ g/ml); 3,5 g hexamethylentetraminu; doplnění destilovanou vodou na 1000 ml	20 - 25	3 min
Hliník	500 ml HNO ₃ konc.; 480 ml HF konc.; 20 ml Inhibitor P29	20 - 25	2 min

Po odstranění korozních produktů byly vzorky opláchnuty lihem, vysušeny horkým vzduchem a uloženy do exsikátoru.

c) Stanovení hmotnostních úbytků

Veškeré vážení vzorků se provádělo na vahách Sartorius research R300S. Hmotnost byla odečítána v gramech na čtyři desetinná čísla. Vzorky byly zváženy před zkouškou a po očištění korozních zplodin. U kontrolních vzorků byl stanoven rozdíl jejich hmotnosti způsobený vlivem čistící chemikálie na odstranění korozních zplodin, tato hodnota byla poté odečtena od rozdílů hmotností zkoušených vzorků před zkouškou a po očištění korozních zplodin.

Následně byly vypočteny korozní úbytky, rychlost koroze. Tyto veličiny byly zaneseny do grafů v závislosti na době jejich vystavení korozním účinkům zkušebních roztoků. U grafů byly dále stanoveny regresní křivky a pásy spolehlivosti na hladině pravděpodobnosti 0,95.

d) Metalografie

Při metalografii byly využity postupy dle normy ČSN 03 8137 (Kovy, slitiny a kovové povlaky: Metalografické vyhodnocování korozního napadení). Metalografické vzorky byly připraveny standardními metalografickými postupy na přístrojích: Struers ACCUTOM, Struers LaboPress-3, Struers Dap-7. Na vzorcích byly provedeny příčné řezy kolmé na plochu vzorků.

Metalografické vzorky byly pozorovány na mikroskopech s kamerovými systémy pro záznam obrazu a to: Olympus PMG 63 a Olympus GX 71, obě s kamerami Olympus DP 11. Na výbrusech byl hodnocen typ a rozsah korozního napadení a v případě bodové koroze byla vyhodnocena hloubka průniku koroze materiálem.

4.3 Výsledky experimentu

Vyhodnocení hmotnostních úbytků a rychlosti koroze

Úbytky hmotnosti vlivem odstraňování korozních zplodin jsou uvedeny v tabulce č. 6, přičemž tyto hmotnosti byly odečteny od rozdílů hmotnostní vzorků určených pro zjištění korozních hmotnostních úbytků.

Tab. č. 6: Rozdíl ve hmotnosti původního materiálu způsobené chemikálií při odstraňování korozních zplodin

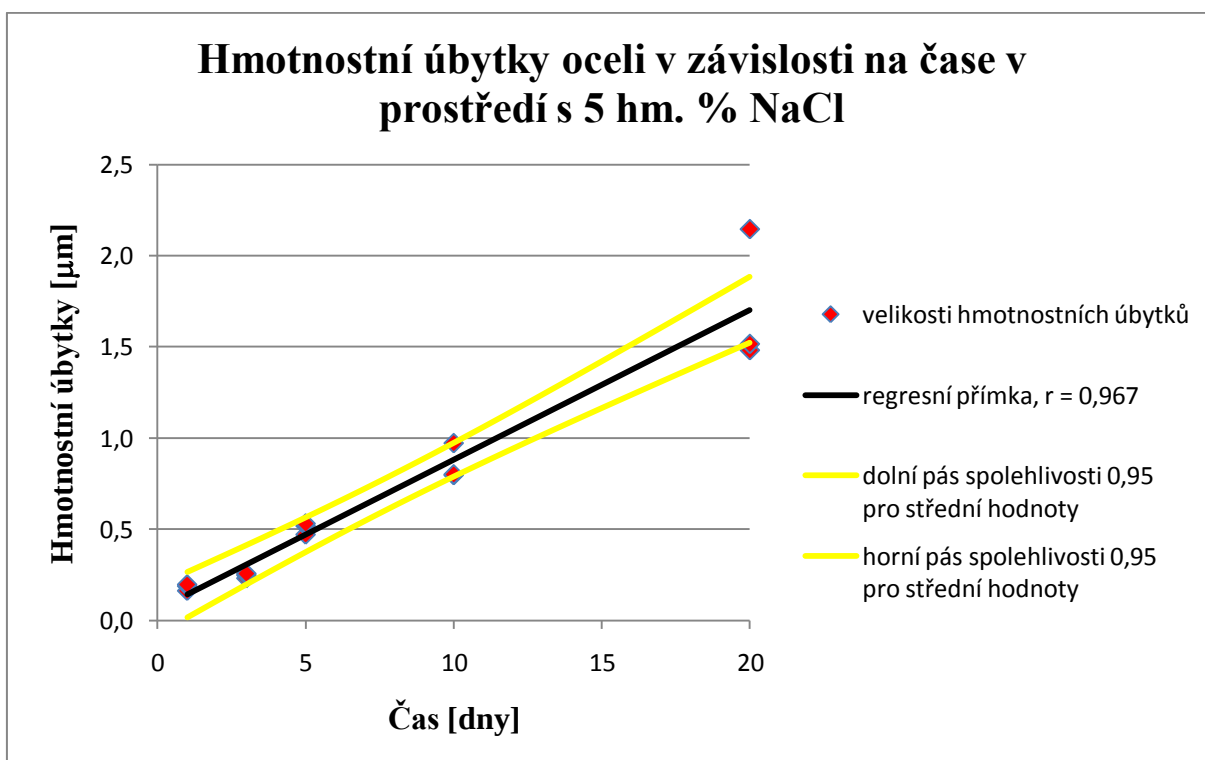
Materiál	Průměr hmotnostních úbytků [g]
ocel	0,0025
hliník	0,0005

Ocel

Hmotnostní úbytky byly stanoveny pro ocel v obou prostředích v jednotkách mm a $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Korozní rychlosti byly vypočteny v jednotkách $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$.

Ocel – prostředí s 5 hm. % NaCl

Vypočtené hmotnostní úbytky jsou uvedeny v příloze v tabulce č. P1 a vyneseny do grafu č. 1. Korozní rychlosti pro jednotlivé dny korozní zkoušky jsou uvedeny v tabulce č. 7 a jsou vyneseny pro porovnání s druhým korozním prostředím do grafu č. 3.



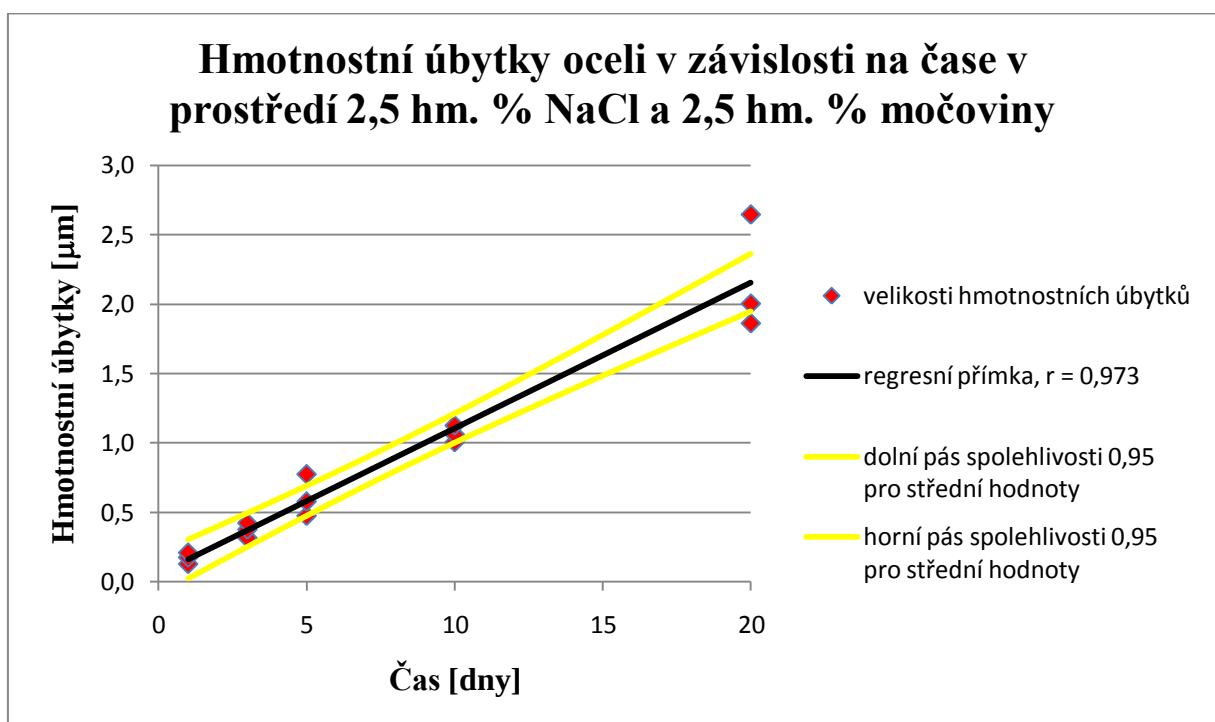
Graf č. 1: Hmotnostní úbytky oceli v závislosti na čase v prostředí 5 hm. % NaCl

Tab. č. 7: Korozní rychlosti oceli v prostředí 5 hm. % NaCl pro jednotlivé dny experimentu

dobu zkoušení [den]	rychlost koroze [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$]	Rychlost koroze [$\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$]
1	523,17	0,07
3	234,34	0,03
5	290,20	0,04
10	245,24	0,03
20	245,44	0,03

Ocel – prostředí s 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny

Vypočtené hmotnostní úbytky jsou uvedeny v příloze v tabulce č. P2 a vyneseny do grafu č. 2. Korozní rychlosti pro jednotlivé dny korozní zkoušky jsou uvedeny v tabulce č. 8 a jsou vyneseny pro porovnání s druhým korozním prostředím do grafu č. 3.

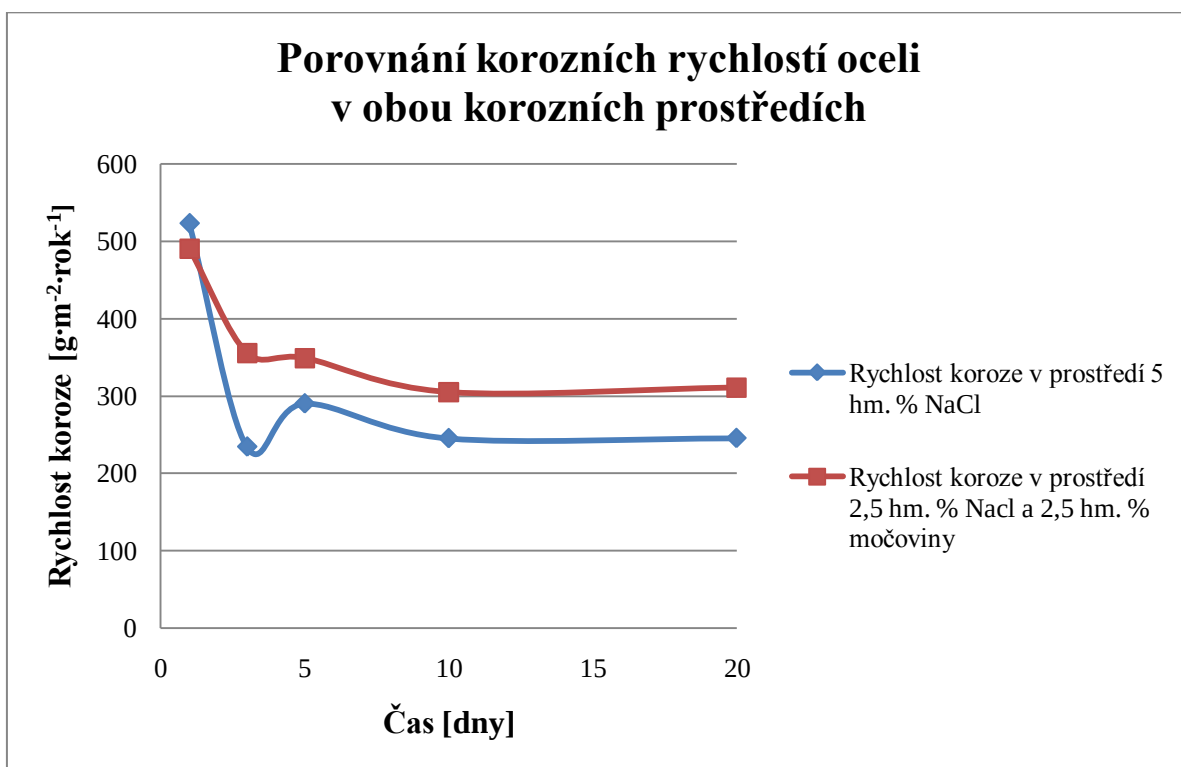


Graf č. 2: Hmotnostní úbytky oceli v závislosti na čase v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny

Tab. č. 8: Korozní rychlosti oceli v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny pro jednotlivé dny experimentu

dobu zkoušení [den]	rychlost koroze [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$]	Rychlost koroze [$\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$]
1	490,47	0,06
3	355,59	0,05
5	349,05	0,04
10	304,91	0,04
20	310,84	0,04

Porovnání vlivu korozních prostředí na ocel



Graf č. 3: Porovnání korozních rychlostí oceli v obou korozních prostředích

Predikce hmotnostního úbytku za rok u oceli pro obě prostředí je uvedena v tabulce č. 9.

Tab. č. 9: Predikce hmotnostního úbytku za rok u oceli pro obě prostředí

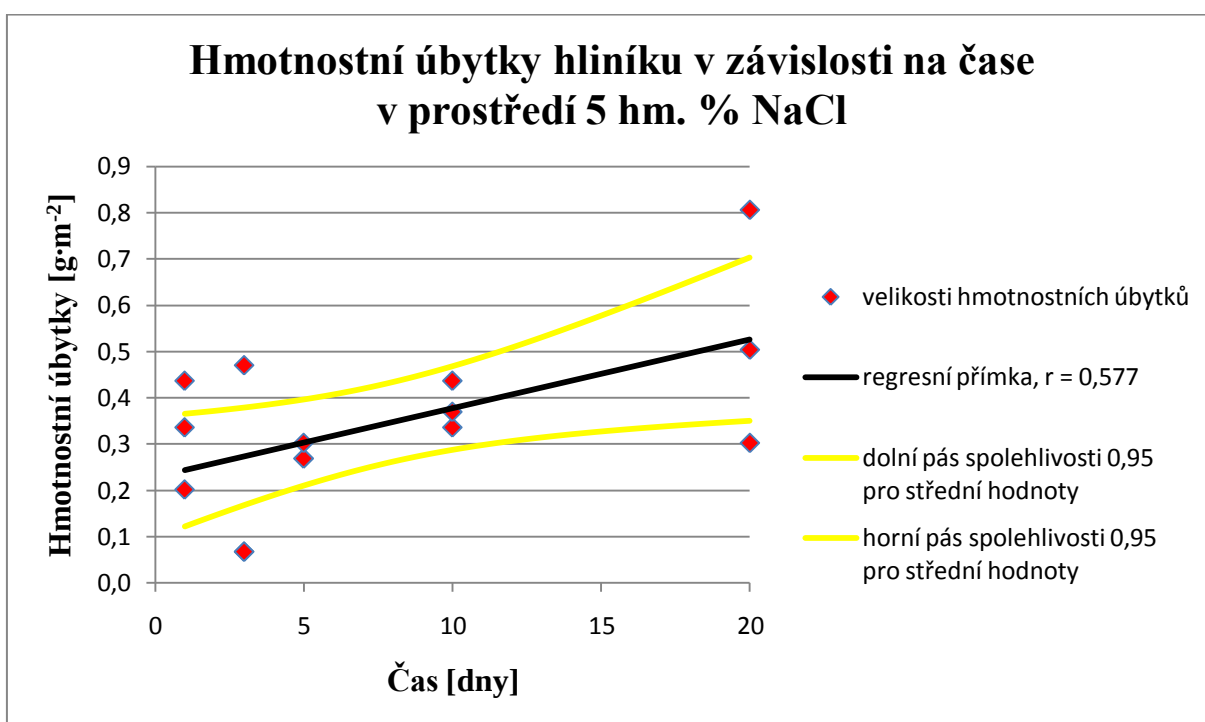
hmotnostní úbytky	korozní prostředí	
	5 hm. % NaCl	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina
k desátému dni korozní zkoušky[mm]	0,0009	0,0011
k dvacátému dni korozní zkoušky[mm]	0,0017	0,0022
predikce za 1 rok [mm·rok⁻¹]	0,0313	0,0403

Hliník

Hmotnostní úbytky byly stanoveny pro hliník v obou prostředích v jednotkách $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Korozní rychlosti byly vypočteny v jednotkách $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$.

Hliník – prostředí s 5 hm. % NaCl

Vypočtené hmotnostní úbytky jsou uvedeny v příloze v tabulce č. P3 a vyneseny do grafu č. 4. Korozní rychlosti pro jednotlivé dny korozní zkoušky jsou uvedeny v tabulce č. 10 a jsou vyneseny pro porovnání s druhým korozním prostředím do grafu č. 6.



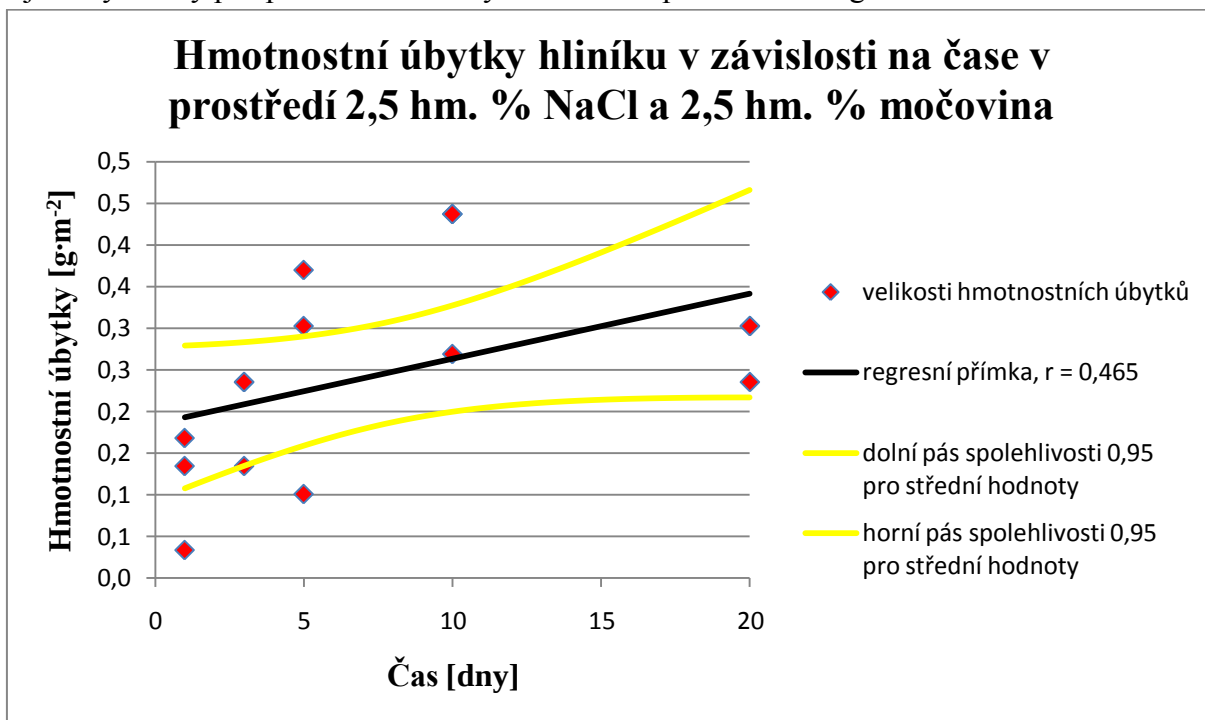
Graf č. 4: Hmotnostní úbytky hliníku v závislosti na čase v prostředí 5 hm. % NaCl

Tab. č. 10: Korozní rychlosti hliníku v prostředí 5 hm. % NaCl pro jednotlivé dny experimentu

doba zkoušení [den]	rychlost koroze $[\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}]$
1	118,53
3	24,52
5	20,44
10	13,90
20	9,81

Hliník – prostředí s 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny

Vypočtené hmotnostní úbytky jsou uvedeny v příloze v tabulce č. P4 a vyneseny do grafu č. 5. Korozní rychlosti pro jednotlivé dny korozní zkoušky jsou uvedeny v tabulce č. 11 a jsou vyneseny pro porovnání s druhým korozním prostředím do grafu č. 6.

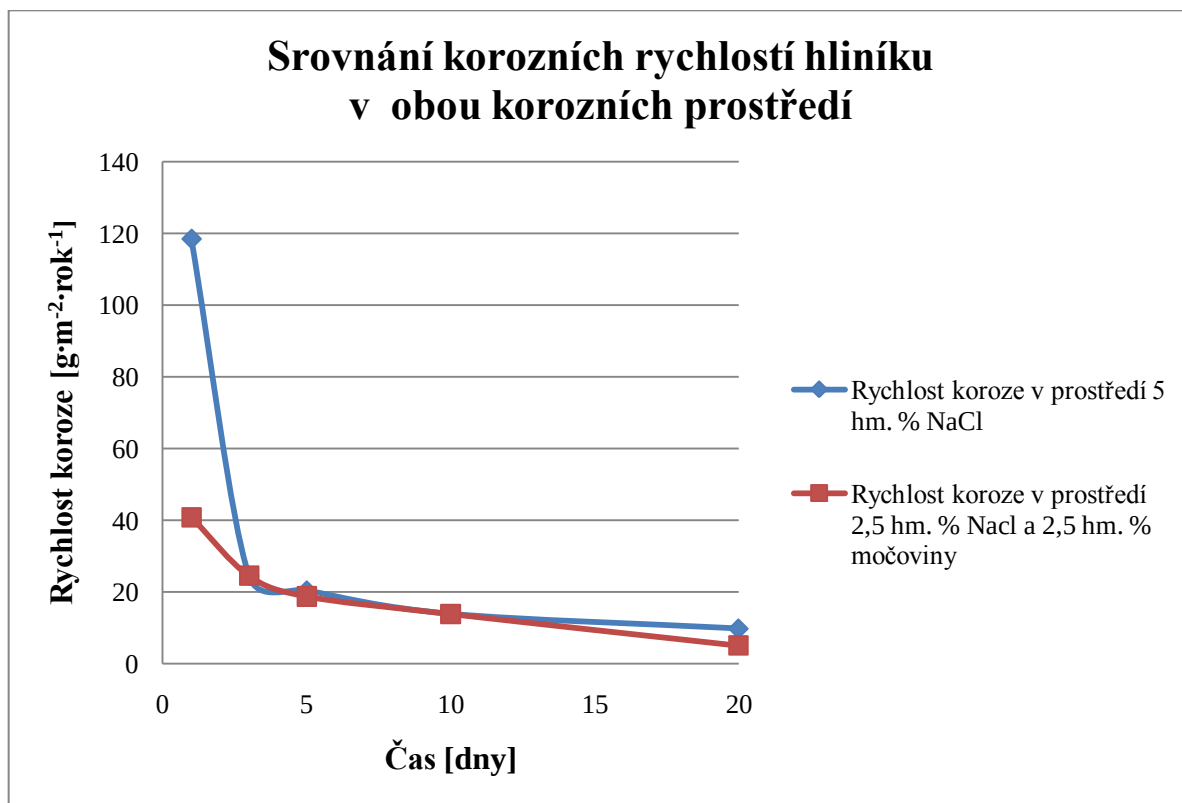


Graf č. 5: Hmotnostní úbytky hliníku v závislosti na čase v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny

Tab. č. 11: Korozní rychlosti hliníku v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny pro jednotlivé dny experimentu

dobu zkoušení [den]	rychlost koroze [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$]
1	40,87
3	24,52
5	18,80
10	13,90
20	5,11

Porovnání vlivu korozních prostředí na hliník

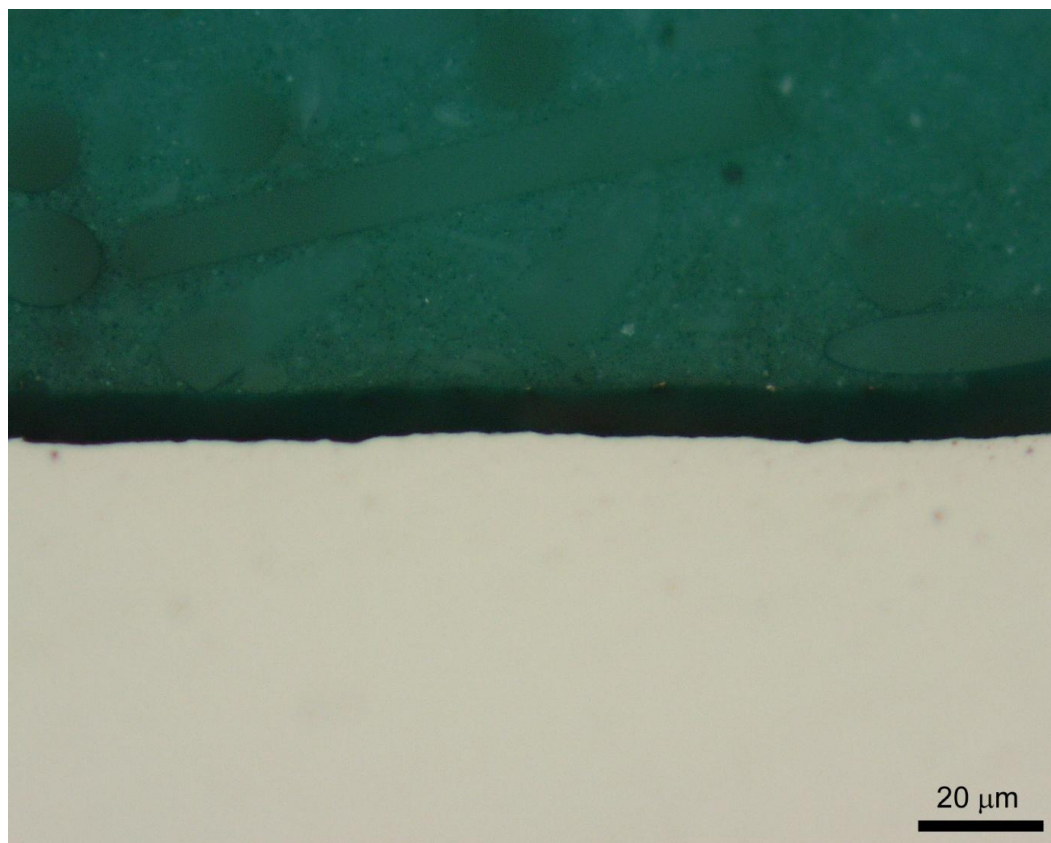


Graf č. 6: Porovnání korozních rychlostí hliníku v obou korozních prostředích

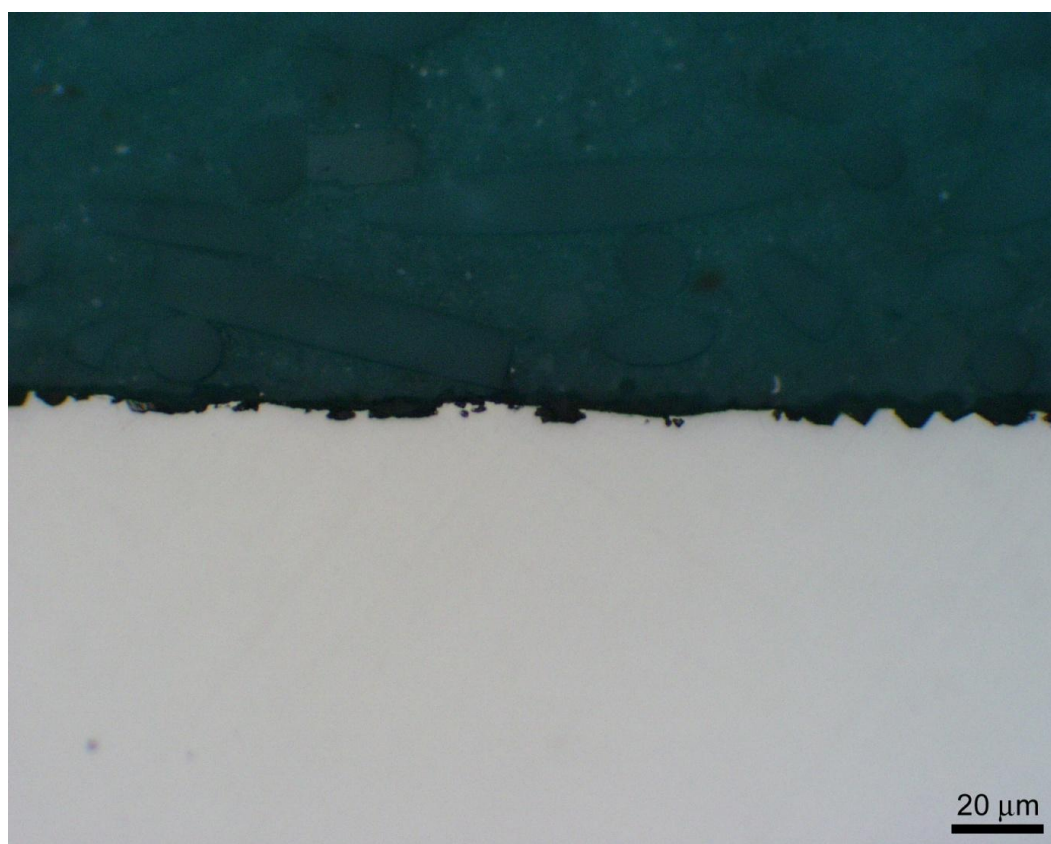
Metalografické vyhodnocení

Ocel

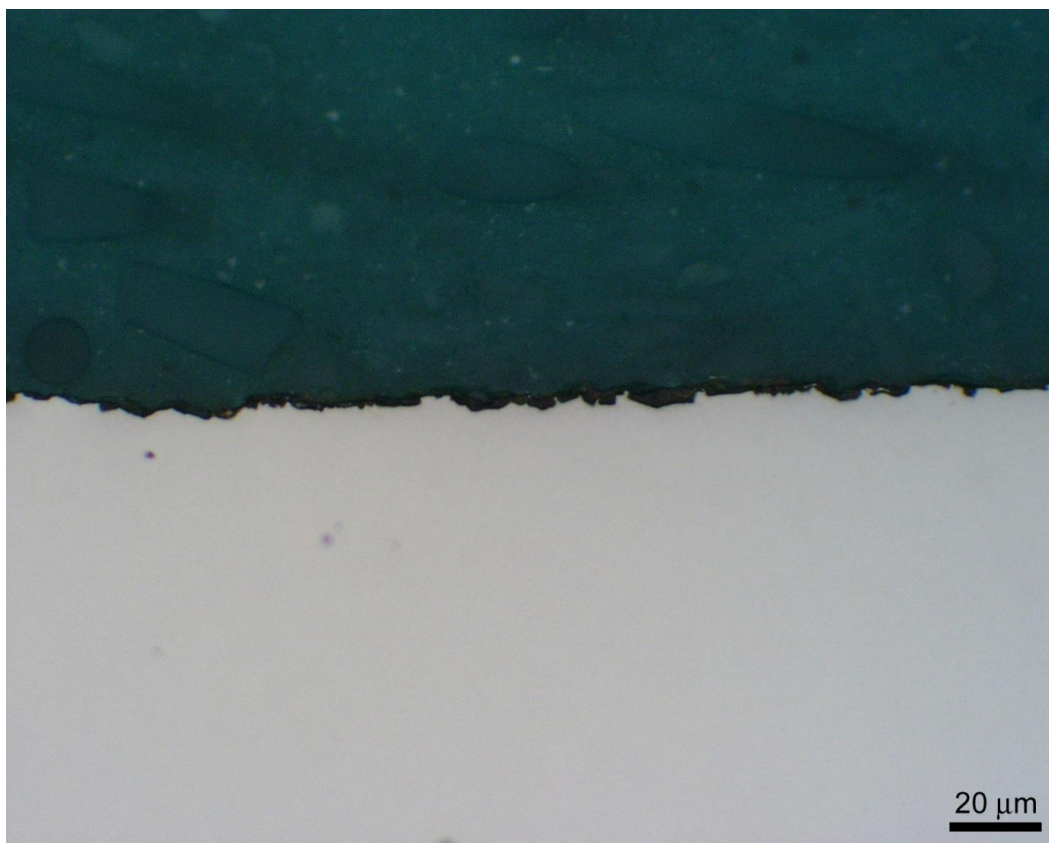
Na snímcích povrchu ocelových vzorků v příčném řezu byl hodnocen druh korozního napadení. Na obrázku č. 18 je ukázán stav povrchu vzorku před korozní zkouškou. Na obrázku č. 19 je ukázán stav povrchu vzorku po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl a na obrázku č. 20 je ukázán stav povrchu vzorku po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny.



Obrázek č. 18: Povrch vzorku oceli číslo 70 před korozní zkouškou



Obrázek č. 19: Povrch vzorku oceli číslo 2 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl – rovnoměrná koroze

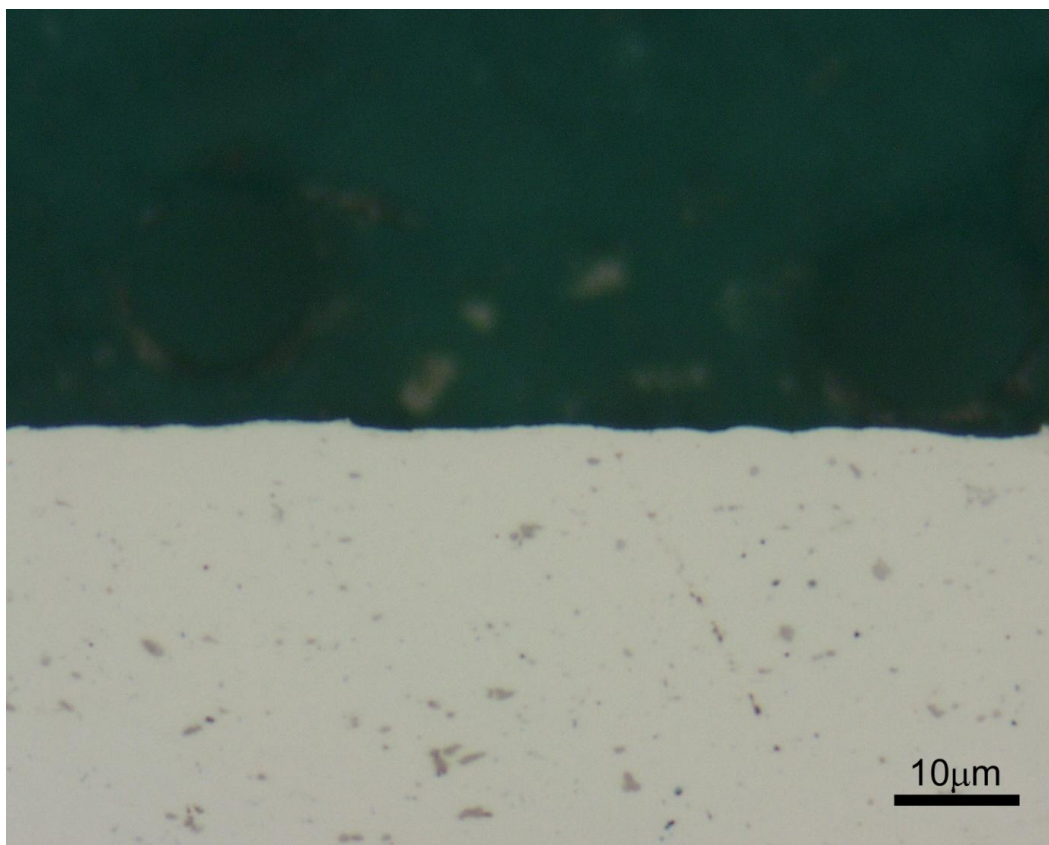


Obrázek č. 20: Povrch vzorku oceli číslo 19 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny – rovnoměrná koroze

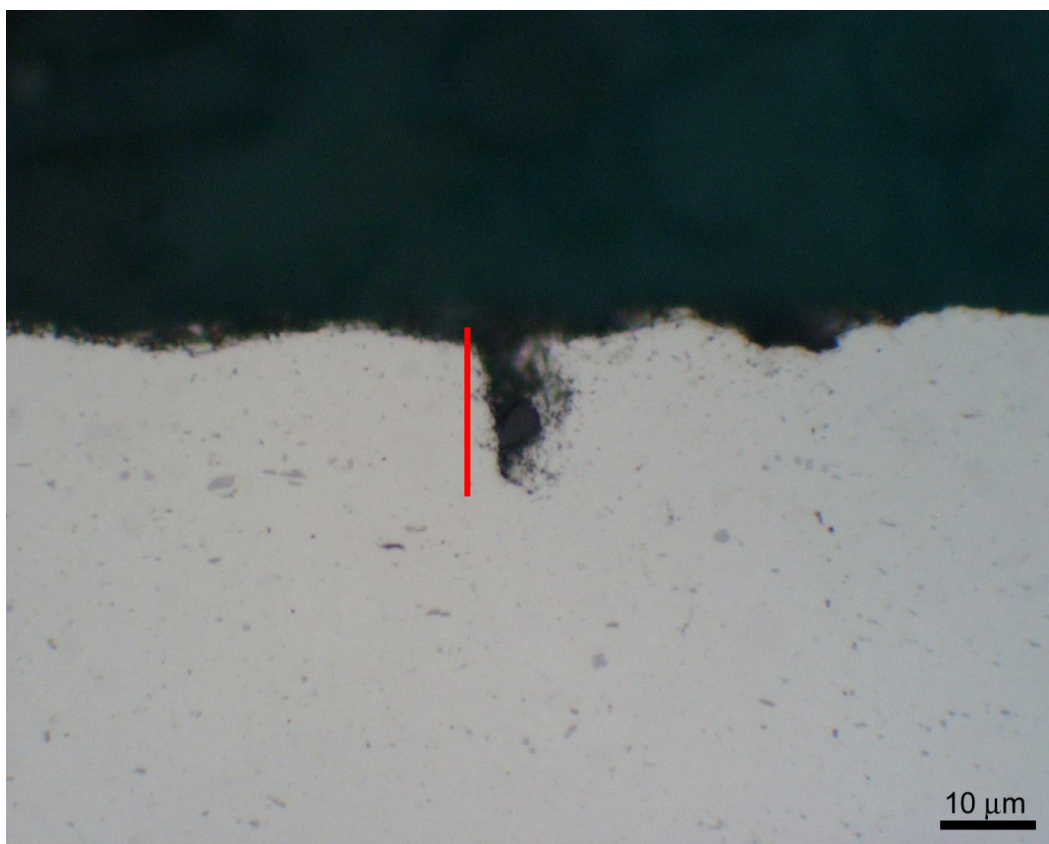
Hliník

Na snímcích povrchu hliníkových vzorků v příčném řezu byl hodnocen druh korozního napadení (bodová koroze) a jeho hloubka. Na obrázku č. 21 je ukázán stav povrchu vzorku před korozní zkouškou. Na obrázku č. 22 je ukázán stav povrchu vzorku po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl a na obrázku č. 23 je ukázán stav povrchu vzorku po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny. Obrázky jsou doplněny červenými úsečkami znázorňujícími danou hloubku průniku.

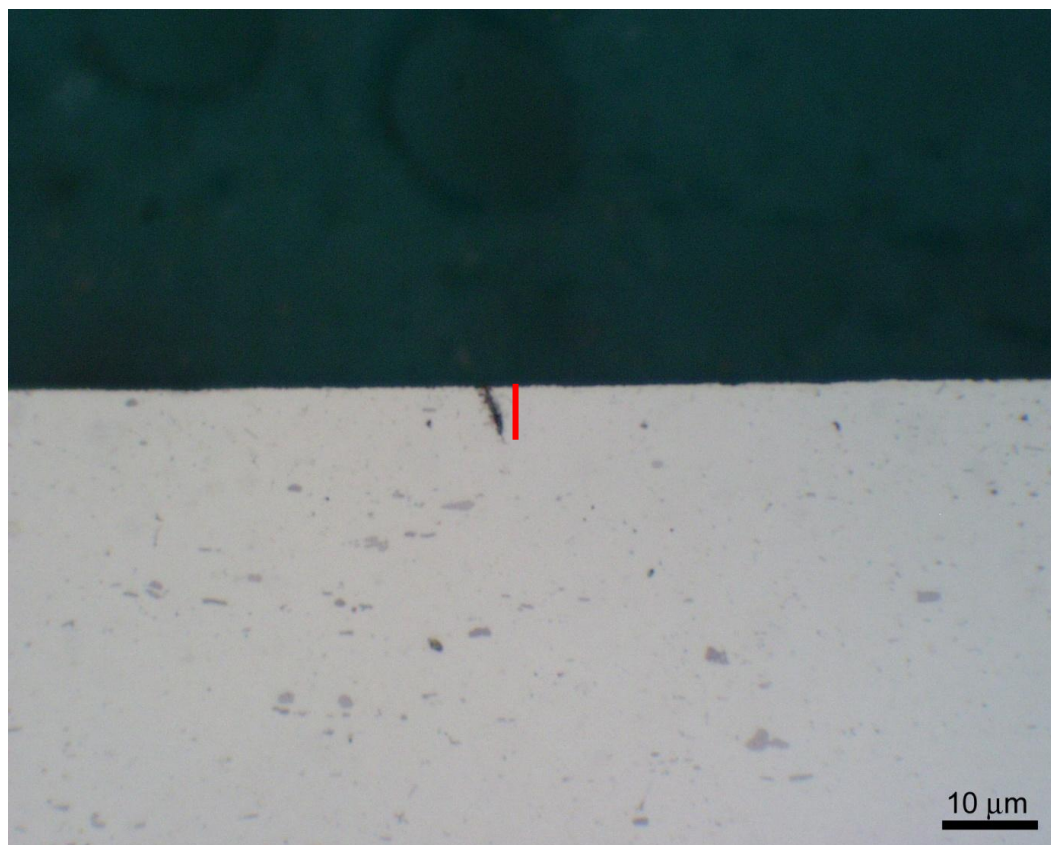
Další použité obrázky na metalografické vyhodnocení hloubky průniku bodové koroze jsou uvedeny pro prostředí s 5 hm. % NaCl v přílohách na obrázcích č. P5, P6, P7, P8, P95 a pro prostředí s 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny v přílohách na obrázcích č. P10, P11, P12.



Obrázek č. 21: Povrch vzorku hliníku číslo 73 před korozní zkouškou



Obrázek č. 22: Povrch vzorku hliníku číslo 62 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl – bodová koroze



Obrázek č. 23: Povrch vzorku hliníku číslo 65 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny – bodová koroze

Tabulky č. 12 uvádí velikosti jednotlivých hloubek průniků bodové koroze hliníkovými vzorky po 20 dnech korozní zkoušky a jejich celkové průměry pro obě prostředí.

Tab. č. 12: Velikosti hloubek průměrů bodové koroze hliníku po 20 dnech průběhu korozní zkoušky a jejich průměry pro obě použítá korozní prostředí

prostřední 5 hm. % NaCl	
číslo obrázku	hloubka průniku [μm]
O5	17,5
P1	3,5
P1	6
P2	4
P3	4
P4	11
P5	5
průměr	7,29

2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močovina	
číslo obrázku	hloubka průniku [μm]
O6	7,5
P6	10
P7	6
P8	5,5
průměr	7,25

Odhad průměrné hloubky průniku koroze materiálem za rok je pro obě prostředí, při uvážení hloubky průniku po 20 dnech korozní zkoušky (7 – 8) μm je v rozmezí (128 – 146) μm za rok.

5 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Hmotnostní úbytky

Všechny grafy hmotnostních úbytků v závislosti na čase byly proloženy regresní přímkou, jelikož za takto krátký čas experimentu nemůžeme predikovat jakékoliv složitější chování korozních křivek.

Ocel

U oceli byly naměřeny větší hmotnostní úbytky v korozním prostředí s obsahujícím 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny, než u prostředí obsahujícím 5 hm. % NaCl, které jsou vyneseny v grafech č. 1 a 2 na stranách 27 a 28. Nahrazením části obsahu NaCl v roztoku močovinou tedy přispívá k výraznější stimulaci korozního procesu. Vynesené hodnoty hmotnostního úbytku dobře kopírují regresní přímky, koeficient korelace je u obou prostředí větší, jak 0,96, počáteční průběh koroze oceli v těchto korozních prostředích má přímkový charakter.

Hliník

U hliníku byly naměřeny větší hmotnostní úbytky v korozním prostředí s obsahujícím 5 hm. % NaCl, než u prostředí obsahujícím 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny, které jsou vyneseny v grafech č. 4 a 5 na stranách 30 a 31. Přítomnost močoviny v roztoku tedy podporuje pasivaci povrchu hliníku a tím zpomaluje korozní proces. Pro regresi byla použita přímka, z důvodu nejasného průběhu počáteční koroze hliníku v obou prostředích, ale z hodnot koeficientů korelace je vidět, že přímkového charakteru nejspíše nabývají tyto křivky nebudou. Pro přesnější regresi by bylo nutné provést delší korozní zkoušky o větším a častějším počtu odběrů vzorků. Údaje o hmotnostních úbytcích u hliníku jsou orientační a to z důvodu, že u hliníku v obou korozních prostředích probíhala bodová koroze a tudíž je rozhodujícím faktorem pro vyhodnocování hloubka průniku koroze materiálem a to z důvodu rychlejší možnosti porušení vlivem hloubkového úběru materiálu pittingovými důlky.

Rychlost koroze

Ocel

V případě oceli je z grafu č. 3 na straně 29 patrný pro obě korozní prostředí počáteční prudký pokles korozní rychlosti a už od desátého dne tendence vedoucí k ustálení korozní rychlosti na příslušných hodnotách. Analogicky k vývoji hmotnostních úbytků je i v případě rychlosti koroze prostředí s větší agresivitou vůči oceli prostředí s obsahem NaCl i močoviny. Odchýlení od hladkého průběhu křivek v grafu je způsobeno malým počtem odběrových vzorků.

Hliník

V případě hliníku je z grafu č. 6 na straně 32 pro obě korozní prostředí vidět tendence k neustálému zpomalování korozních rychlostí v průběhu 20 dnů zkoušky. Opět je vidět

analogie s velikostí hmotnostních úbytků při porovnávání dvou zkoumaných korozních prostředí, tedy větší rychlost koroze hliníku v prostředí obsahujícím NaCl, než v prostředí obsahujícím NaCl a močovinu. Údaje o rychlosti koroze u hliníku jsou také orientační, ze stejného důvodu, jako v případě hmotnostních úbytků. Odchýlení od hladkého průběhu křivek v grafu je způsobeno malým počtem odběrových vzorků.

Metalografické vyhodnocení

Ocel

Při porovnání obrázku původního povrchu (obr. č. 18, strana 33) s povrchy oceli po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v obou prostředích (obr. č. 19, 20, strany 33, 34) je vidět rovnoměrný úbytek povrchu vzorků. Koroze oceli byla proto vyhodnocena jako rovnoměrná.

Hliník

Srovnáním obrázku původního povrch (obr. č. 21, strana 35) s povrchy oceli po 20 dnech průběhu korozní zkoušky (obr. 22, 23, strany 35, 36) je patrný výskyt bodové koroze na vzorcích z obou korozních prostředí. Zjištěním hloubek průniku koroze u obou vzorků jsme dostali jeden z hlavních faktorů při vyšetřování bodové koroze. Výsledky průniku bodové koroze materiálem jsou uvedeny v tabulkách č. 12 na straně 36, jejich porovnáním byla zjištěna velmi podobná hloubka průniku, tento výsledek nemusí být úplně přesný vlivem krátké doby průběhu korozního experimentu a malým počtem zkoumaných povrchů vzorků.

Porovnání výsledků s předpisy GHS pro korozní zkoušky

Ocel

U vzorků oceli se při zkoušení byla zjištěna v obou prostředích rovnoměrná koroze. Norma GHS udává kritickou hodnotu rychlosti koroze při výskytu rovnoměrného korozního napadení a to $6,25 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$. Tuto hodnotu nepřekročil žádný ze zkoušených vzorků. Podle normy GHS pro korozní zkoušení je tedy ocel 11 373 vhodným materiálem pro transport obou zkoumaných roztoků (destilovaná voda s 5 hm. % NaCl a destilovaná voda s 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny).

Hliník

U vzorků hliníku se při zkoušení vyskytla v obou prostředích bodová koroze. Norma GHS udává kritickou hodnotu hloubkového napadení při výskytu nerovnoměrné koroze, která je pro korozní zkoušky trvající 14 dnů $240 \text{ } \mu\text{m}$. Na vzorcích hliníku 20 dnů zkoušení nebyly u obou prostředí zjištěny větší průniky materiálem, než $20 \text{ } \mu\text{m}$. Podle normy GHS pro korozní zkoušení je tedy hliník o čistotě 99,5 % vhodným materiálem pro transport obou zkoumaných roztoků (destilovaná voda s 5 hm. % NaCl a destilovaná voda s 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny).

Srovnání materiálů vůči korozní odolnosti

Ocel 11 373 v porovnání s hliníkem 99,5 není samovolně schopná pasivace povrchu, takže není nijak samovolně chráněna před korozními účinky. U ocelí probíhala rovnoměrná koroze a docházelo ke vzniku viditelných nerozpustných korozních zplodin. V případě hliníku v obou prostředích docházelo ke vzniku bodové koroze, při níž se tvořili nerozpustné oxidy v blízkosti pittingů a také docházelo k rozpouštění korozních zplodin v roztocích.

Hmotnostní úbytky a korozní rychlosti ukázaly opačný účinek u oceli a u hliníku při přidání močoviny do roztoku. U oceli došlo v případě roztoku obsahujícím močovinu k menší stimulaci korozního procesu, než u roztoku destilované vody s NaCl. Naopak u hliníku roztok s močovinou výrazněji stimuloval korozní proces, než roztok destilované vody s NaCl.

Korozní účinky pro obě korozní prostředí jsou vyšší u oceli, než u hliníku, avšak nedosahují za podmínek provedených zkoušek hodnot, předepsaných pro GHS metodikou podle testů OECD.

6 ZÁVĚR

Vyhodnocením korozních zkoušek u oceli 11 373 byla zjištěna rovnoměrná koroze s ustálením korozní rychlosti kolem desátého dne zkoušení pro obě pozorovaná korozní prostředí. Roztok destilované vody s 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny více stimuluje počáteční korozní proces, než roztok destilované vody s 5 hm. % NaCl.

U vzorků hliníku o čistotě 99,5 % byla zjištěna bodová koroze v obou pozorovaných prostředích. V průběhu zkoušky docházelo k neustálému zpomalování korozních rychlostí u obou prostředí vlivem pasivace. Agresivnějším korozním prostředím pro hliník při počátečním korozním procesu je roztok destilované vody s 5 hm. % NaCl. U roztok destilované vody s 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny dochází k větší pasivaci povrchu hliníku.

Srovnání míry korozních napadení pro oba materiály je obtížné z důvodu výskytu odlišných druhů koroze na zkoumaných materiálech. Z hlediska hodnocení vycházejících z měření změn hmotnosti vzorků je ocel méně odolná vůči oběma zkoumaným korozním prostředím, ale z hlediska hodnocení zmenšení tloušťky stěny materiálu je více korozně náchylný v obou zkoumaných korozních prostředích hliník.

Při porovnání hodnot korozní rychlosti u rovnoměrné koroze a hloubky průniku napadeného materiálu u bodové koroze s kritickými hodnotami podle norem OECD uváděných metodikou GHS pro korozní zkoušení vyhověly oba materiály pro použití k transportu zmíněných roztoků.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BARTONÍČEK, Robert, et al. *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. 1. vyd. Brno: Academia, 1966. 720 s.
- [2] ČSN EN ISO 8044. *Koroze kovů a slitin - Základní termíny a definice*. Praha: Český normalizační institut, 2000. 44 s.
- [3] VŠCHT, *Korozní inženýrství* [online]. 2009, poslední revize 20.11.2009 [cit. 2010-3-10]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/3_2.pdf>.
- [4] ČÍHAL, Vladimír. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. 1. vyd. Praha: Academia, 1999. 437 s. ISBN 80-200-0671-0.
- [5] ČERNÝ, Miroslav, et al. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984. 264 s. L13-B2-V-31/22629.
- [6] MICHNA, Štefan, et al. *Encyklopedie hliníku*. 1. vyd. Děčín: Alcan Děčín Extrusions, 2005. 700 s. ISBN 80-89041-88-4.
- [7] MOHYLA, Miroslav. *Technologie povrchových úprav kovů*. 1.vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1987. 251 s.
- [8] NOVÁK, Pavel. *Druhy koroze kovů* [online]. 2006, poslední revize 3.4.2006 [cit. 2010-3-18]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/met/aki/kom_49/49_75_82.pdf>.
- [9] TULKA, Jaromír. *Povrchové úpravy materiálů*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2005. 135 s. ISBN 80-214-3062-1.
- [10] PTÁČEK, Luděk, et al. *Nauka o materiálu II.*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. 392 s. ISBN 80-7204-248-3(2.opr.a rozš. vyd.).
- [11] MICHNA, Štefan. *Koroze a ochrana materiálů* [online]. 2008, poslední revize 19.7.2008 [cit. 2010-4-9]. Dostupné z:<http://www.stefanmichna.com/download/opory/koroze_a_ochrana_materialu.pdf>.
- [12] MICHNA, Štefan. *Korozní vlastnosti železa a jeho slitin* [online]. 2008, poslední revize 2. 6. 2008 [cit. 2010-4-18]. Dostupné z: <<http://www.stefanmichna.com/download/koroze/korozni-vlastnosti-zeleza-a-jeho-slitin.pdf>>.
- [13] BARTOŇ, Karel – SMRČEK, Karel. *Methody zkoušení korosní odolnosti materiálů*. 1.vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1957. 292 s. L13-B2-4-I/3298.

- [14] ČSN ISO 8407. *Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám*. Praha: Český normalizační institut, 1994. 12 s.
- [15] COUTO, Garcia. *The Globally Harmonized System of Classification & Labelling of Chemicals (GHS)* [online]. 2008, poslední revize 6.3.2008 [cit. 2010-03-20]. Dostupné z: <http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/GHS_presentations/English/ghs_intro_e.pdf>.
- [16] *České bezpečnostní listy* [online]. 2009, poslední revize 9.9.2009 [cit. 2010-3-19]. Dostupné z: <<http://www.bezpecnostni-listy.eu/kap05.html>>.
- [17] UNECE. *Pictograms* [online]. 2008, poslední revize 10.3.2008 [cit. 2010-3-20]. Dostupné z: <<http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/pictograms.html>>.
- [18] *NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 1272/2008 ze dne 16. prosince 2008: o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, o změně a zrušení směrnic 67/548/EHS a 1999/45/ES a o změně nařízení (ES) č. 1907/2006* [online]. 2008, poslední revize 29.12.2008 [cit. 2010-3-19]. Dostupné z: <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:CS:PDF>>.
- [19] ECHA. *CLP* [online]. 2010, poslední revize 4.11.2010 [cit. 2010-3-18]. Dostupné z: <http://echa.europa.eu/clp_cs.asp>.
- [20] SPOLCHEMIE. *REACH* [online]. 2010, poslední revize 3.2.2010 [cit. 2010-3-19]. Dostupné z: <<http://www.spolchemie.cz/reach/index.aspx?id=206>>.
- [21] *Classification procedures, test methods and criteria relating to class 3, class 4, division 5.1 and class 9* [online]. 2003, poslední revize 10.4.2008 [cit. 2010-4-28]. Dostupné z: <www.unece.org/trans/danger/publi/manual/Rev4/English/04E_part3.pdf>.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

a_{Me}^{z+}	[mol·dm ⁻³]	aktivita kovových iontů v roztoku
a_{ox}	[mol·dm ⁻³]	aktivita redukující složky
a_{red}	[mol·dm ⁻³]	aktivita oxidující složky
CLP		Classification, Labelling and Packaging
D		depolarizátor
e ⁻		elektron
E	[V]	potenciál
E _r	[V]	rovnovážný potenciál
EU		Evropská unie
F	[C·mol ⁻¹]	Faradayova konstanta (F = 96 494 C·mol ⁻¹)
G	[g]	úbytek hmotnosti vzorku
GHS		Globální harmonizovaný systém klasifikace, balení a označování nebezpečných látek a směsí
h	[mm·rok ⁻¹]	hloubka průniku
hm. %		hmotnostní procenta
J	[A·m ⁻²]	proudová hustota
j	[A]	proud
J ₀	[A·m ⁻²]	výměnná proudová hustota, která charakterizuje rychlost dílčího děje
J _A	[A·m ⁻²]	anodická proudová hustota
J _K	[A·m ⁻²]	katodická proudová hustota
K	[g·m ⁻²]	korozní úbytek
m		počet
M	[kg·mol ⁻¹]	molární hmotnost atomu kovu
$\frac{m}{\tau}$	[kg·s ⁻¹]	rychlost reakce
η	[V]	přepětí
P	[m ²]	plocha vzorku
P-B pravidlo		Pilling-Bedworthovo pravidlo
R	[J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	molární plynová konstanta (R = 8,314 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
REACH		Registrace, evaluace a autorizace chemických látek
SDS		Safety Data Sheets
t	[den]	počet dnů
T	[K]	teplota
t'	[rok]	počet roků
U	[mm]	korozní úbytek
v _K	[g·m ⁻² ·rok ⁻¹]	rychlost koroze
v _U	[mm·rok ⁻¹]	rychlost koroze
z		počet
α		koeficient přenosu náboje
ρ	[kg·m ⁻³]	hustota

9 SEZNAM POUŽITÝCH PŘÍLOH

Metodika korozních zkoušek dle OECD

- Obr. č. P1: 1. strana metodiky korozních zkoušek dle OECD [21]
- Obr. č. P2: 2. strana metodiky korozních zkoušek dle OECD [21]
- Obr. č. P3: 3. strana metodiky korozních zkoušek dle OECD [21]
- Obr. č. P4: 4. strana metodiky korozních zkoušek dle OECD [21]

Tabulky hmotnostních úbytků

- Tab. č. P1: Hmotnostní úbytky oceli v prostředí 5 hm. % NaCl
- Tab. č. P2: Hmotnostní úbytky oceli v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny
- Tab. č. P3: Hmotnostní úbytky hliníku v prostředí 5 hm. % NaCl
- Tab. č. P4: Hmotnostní úbytky hliníku v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny

Fotodokumentace koroze hliníku

- Obr. č. P5: Povrch vzorku hliníku číslo 62 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl – bodová koroze
- Obr. č. P6: Povrch vzorku hliníku číslo 62 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl – bodová koroze
- Obr. č. P7: Povrch vzorku hliníku číslo 62 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl – bodová koroze
- Obr. č. P8: Povrch vzorku hliníku číslo 62 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl – bodová koroze
- Obr. č. P9: Povrch vzorku hliníku číslo 62 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl – bodová koroze
- Obr. č. P10: Povrch vzorku hliníku číslo 65 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny – bodová koroze
- Obr. č. P11: Povrch vzorku hliníku číslo 65 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny – bodová koroze
- Obr. č. P12: Povrch vzorku hliníku číslo 65 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny – bodová koroze

10 PŘÍLOHY

Metodika korozních zkoušek dle OECD

SECTION 37	
CLASSIFICATION PROCEDURES, TEST METHODS AND CRITERIA RELATING TO SUBSTANCES OF CLASS 8	
37.1	Purpose
37.1.1	This section presents the United Nations scheme for the classification of corrosive substances of Class 8 (see sections 2.8.1 and 2.8.2 of the Model Regulations). The test method for corrosion is given in sub-section 37.4 of this Manual. The method for determining corrosion to skin is provided in OECD Guideline 404 and the criteria are provided in Chapter 2.8 of the Model Regulations. If a substance is shown to be corrosive to skin, then it is not necessary to conduct the tests for metal corrosion for the purposes of classification.
37.2	Scope
37.2.1	New products offered for transport shall be subjected to the classification procedures as set out in paragraph 2.8.2.5 (c) (ii) of the Model Regulations unless it is impracticable (e.g. because of the physical properties) to perform the tests. Substances which cannot be tested shall be classified by analogy with existing entries. The classification procedure shall be undertaken before a new product is offered for transport.
37.3	Classification procedure
	The following test procedures are designed to assess the corrosion hazard for an appropriate classification for transport.
37.4	Test methods for corrosion to metals
37.4.1	Introduction
37.4.1.1	Test C.1: Test for determining the corrosive properties of liquids and solids that may become liquid during transport as dangerous goods of Class 8, packing group III.
37.4.1.2	<i>Apparatus and material</i>
	For exposure to the medium being classified the specimens shall consist of 2 mm thick plates and shall be made of the following materials:
	- Aluminium, non-clad types 7075-T6 or AZ5GU-T6 and - Steel type, S235JR+CR (1.0037 resp. St 37-2), S275J2G3+CR (1.0144 resp. St 44-3), ISO 3574, Unified Numbering System (UNS) G10200 or SAE 1020 (see Figure 37.4.1).

Obr. č. P1: 1. strana metodiky korozních zkoušek dle OECD [21]

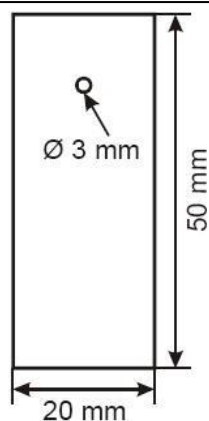


Figure 37.4.1: Specimen

At least 3 sets of specimens shall be used for each metal (aluminium, steel). A cup-like reaction receptacle (of glass or PTFE) as shown in Figure 37.4.2 with three necks of suitable size (e.g. NS92/32 as well as one neck NS14) to accommodate the specimen as illustrated in Figure 37.4.1 and a fourth neck of sufficient size to accommodate a reflux condenser shall be used. The entrance of air into the receptacle shall be ensured. Aluminium and steel specimens shall be tested in different reaction receptacles. To prevent liquid loss a reflux condenser shall be attached (see Figure 37.4.2).



Figure 37.4.2: Exposure receptacle with reflux condenser

Obr. č. P2: 2. strana metodiky korozních zkoušek dle OECD [21]

In order to carry out the test, the substance being classified shall have a minimum volume of 1.5 l to ensure enough reactive agent during the whole exposure time. Very long testing periods without changing the solution will sometimes give negative results. To get correct results and to avoid re-testing, the following items should be taken into account:

- (a) Fresh solutions shall be provided during the course of the test;
- (b) The volume should be large enough to avoid any appreciable change in its corrosivity during the test;

NOTE: *If problems are expected, the composition should be checked by analysis at the end of the test to determine the extent of change in composition, such as might result from evaporation or depletion.*

37.4.1.3 Procedure

Metal sheets shall be polished with grinding paper of 120 grit. After removing the grinding remainings with alcohol in an ultrasound bath and degreasing with acetone, the metal specimens shall be weighed out to ± 0.0002 g. No chemical surface preparation (pickling, etching etc.) shall be performed to prevent surface "irritations" (inhibition, passivation). Specimens shall be fixed inside the receptacle by non-extruded PTFE-threads. Metal wire shall not be used. The test with the so prepared metals shall be initiated the same day to prevent reformation of oxide layer unless appropriate measures are taken to preserve the samples for further testing. For each test one metal specimen shall be dipped into the solution, another one only half way and a third one shall hang in the gas phase. The distance between the upper edge of the completely inserted specimen and the surface of the liquid shall be 10 mm. Losses of liquid shall be avoided.

The test temperature of $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ shall be maintained throughout the test including the vapour phase as well.

Sheets shall be exposed at these stable conditions for at least one week (168 ± 1 hour).

After finishing the test, the metal specimens shall be rinsed off and cleaned with a brush with synthetic or natural bristles (no metal). For non-mechanically removable remainings (adherent corrosion product or depositions) inhibited pickling solutions should be used. In those cases an unexposed reference specimen needs to be treated in the same manner (time, temperature, concentration, surface preparation) to determine the mass loss caused by the pickling solution. This value needs to be subtracted before evaluating the corrosion rate. After final cleaning with alcohol and acetone in an ultrasound bath, and once dry, the metal samples shall be weighed. The resulting mass under consideration of the specific mass of the metal leads to the corrosion rate.

Obr. č. P3: 3. strana metodiky korozních zkoušek dle OECD [21]

37.4.1.4 *Test criteria and method of assessing results*

Two types of corrosion behaviour need to be distinguished.

37.4.1.4.1 *Test evaluation at uniform corrosion*

In case of uniform corrosion attack the mass loss of the most corroded sample shall be used. The test is considered positive if for any specimen the mass loss on the metal specimen is more than the amount stated in the following table:

Table 37.4.1.4.1: Minimum mass loss of specimens after different exposure times

exposure time	mass loss
7 days	13.5 %
14 days	26.5 %
21 days	39.2 %
28 days	51.5 %

NOTE: These values are calculated based on a 6.25 mm/year corrosion rate.

37.4.1.4.2 *Test evaluation at localised corrosion*

When localised corrosion occurs besides or instead of uniform corrosion attack of surface, the depth of the deepest hole respectively the strongest thickness reduction will be added or only be used to determine the intrusion. If the deepest intrusion (to be determined metallographically) exceeds the values shown in the following table, the result is considered positive.

Table 37.4.1.4.2: Minimum intrusion depths after exposure time

exposure time	min. intrusion depth
7 days	120 µm
14 days	240 µm
21 days	360 µm
28 days	480 µm

Obr. č. P4: 4. strana metodiky korozních zkoušek dle OECD [21]

Tabulky hmotnostních úbytků

Tab. č. P1: Hmotnostní úbytky oceli v prostředí 5 hm. % NaCl

číslo	materiál	prostředí	doba zkoušení [den]	hmotnostní úbytek [g·m ⁻²]	hmotnostní úbytek [μm]
8	ocel	5 hm. % NaCl	1	1,2766	0,1626
9	ocel	5 hm. % NaCl	1	1,4781	0,1883
7	ocel	5 hm. % NaCl	1	1,5453	0,1969
19	ocel	5 hm. % NaCl	3	1,8141	0,2311
20	ocel	5 hm. % NaCl	3	1,9484	0,2482
21	ocel	5 hm. % NaCl	3	2,0156	0,2568
32	ocel	5 hm. % NaCl	5	3,6953	0,4707
31	ocel	5 hm. % NaCl	5	4,0649	0,5178
33	ocel	5 hm. % NaCl	5	4,1656	0,5307
45	ocel	5 hm. % NaCl	10	6,2485	0,7960
43	ocel	5 hm. % NaCl	10	6,2821	0,8003
44	ocel	5 hm. % NaCl	10	7,6258	0,9714
56	ocel	5 hm. % NaCl	20	11,6235	1,4807
57	ocel	5 hm. % NaCl	20	11,8923	1,5149
55	ocel	5 hm. % NaCl	20	16,8306	2,1440

Tab. č. P2: Hmotnostní úbytky oceli v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny

číslo	materiál	prostředí	doba zkoušení [den]	hmotnostní úbytek [g·m ⁻²]	hmotnostní úbytek [μm]
11	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	1	1,0078	0,1284
10	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	1	1,3774	0,1755
12	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	1	1,6461	0,2097
23	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	3	2,4860	0,3167
24	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	3	2,9563	0,3766
22	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	3	3,3258	0,4237
35	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	5	3,7289	0,4750
36	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	5	4,5352	0,5777
34	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	5	6,0805	0,7746
46	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	10	7,8946	1,0057
47	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	10	8,3313	1,0613
48	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	10	8,8352	1,1255
59	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	20	14,6134	1,8616
58	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	20	15,7220	2,0028
60	ocel	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	20	20,7611	2,6447

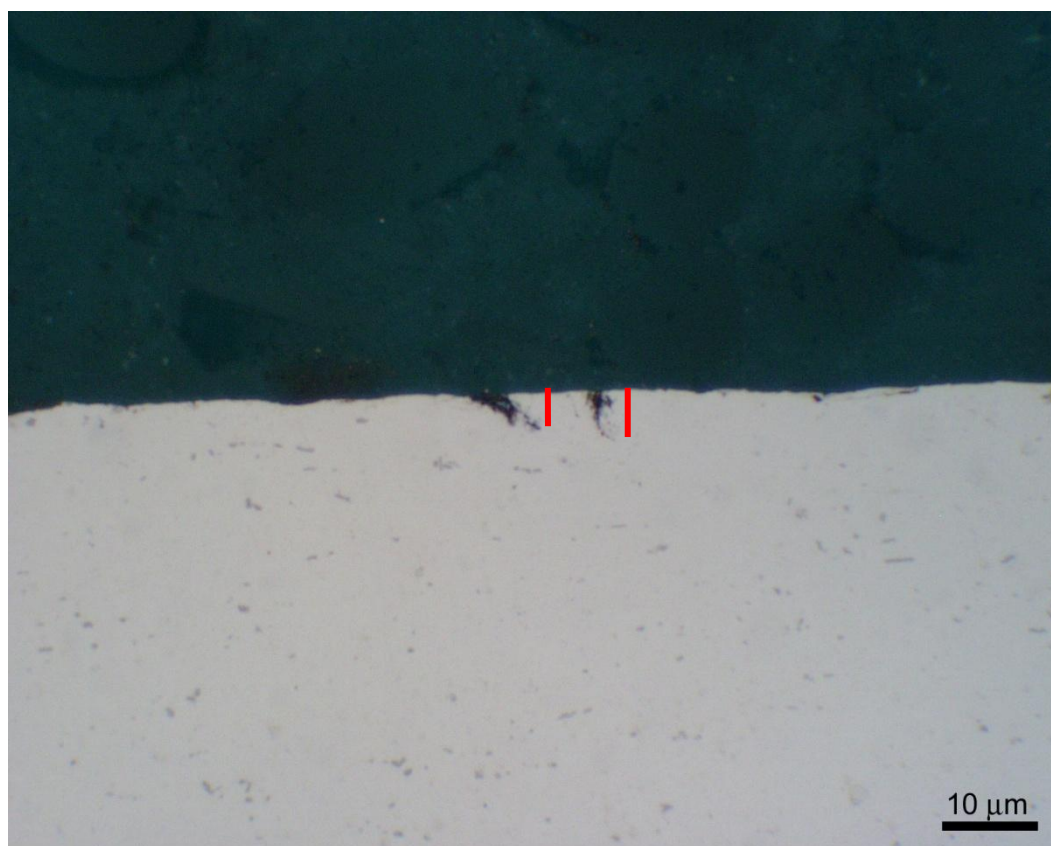
Tab. č. P3: Hmotnostní úbytky hliníku v prostředí 5 hm. % NaCl

číslo	materiál	prostředí	doba zkoušení [den]	hmotnostní úbytek [g·m ⁻²]
1	hliník	5 hm. % NaCl	1	0,2016
3	hliník	5 hm. % NaCl	1	0,3359
2	hliník	5 hm. % NaCl	1	0,4367
13	hliník	5 hm. % NaCl	3	0,0672
15	hliník	5 hm. % NaCl	3	0,0672
14	hliník	5 hm. % NaCl	3	0,4703
25	hliník	5 hm. % NaCl	5	0,2688
27	hliník	5 hm. % NaCl	5	0,2688
26	hliník	5 hm. % NaCl	5	0,3023
37	hliník	5 hm. % NaCl	10	0,3359
38	hliník	5 hm. % NaCl	10	0,3695
39	hliník	5 hm. % NaCl	10	0,4367
50	hliník	5 hm. % NaCl	20	0,3023
49	hliník	5 hm. % NaCl	20	0,5039
51	hliník	5 hm. % NaCl	20	0,8063

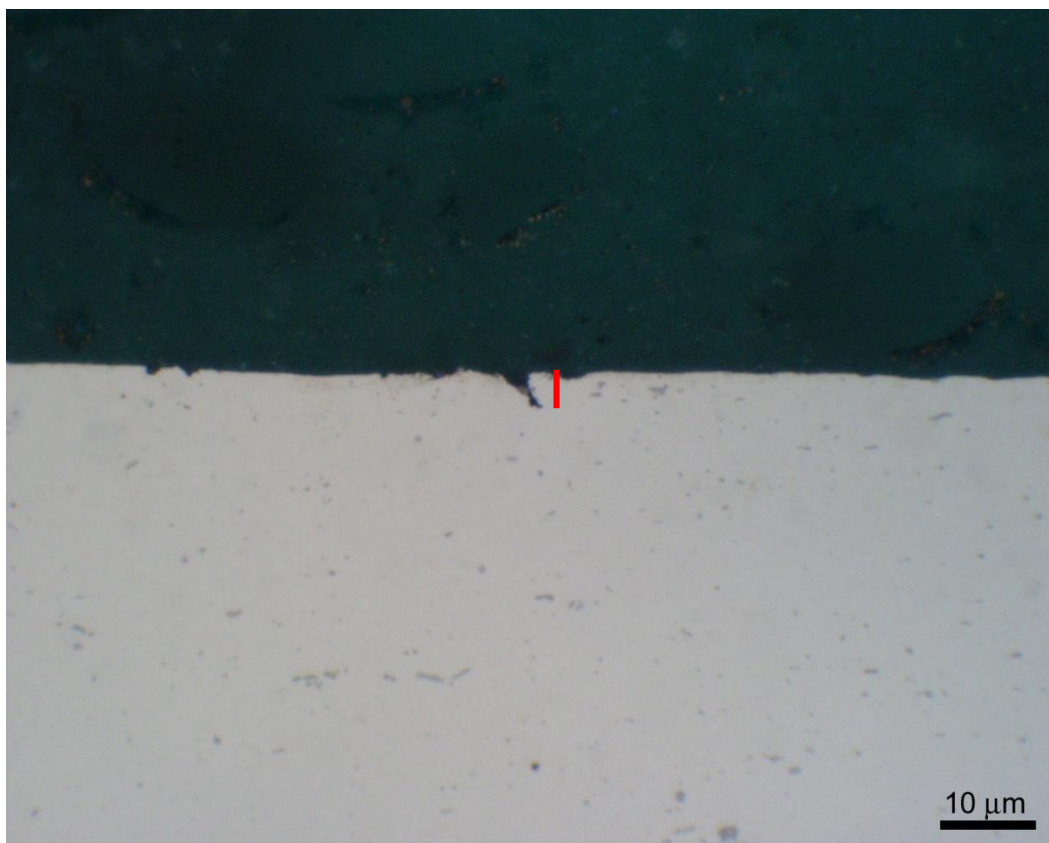
Tab. č. P4: Hmotnostní úbytky hliníku v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny

číslo	materiál	prostředí	doba zkoušení [den]	hmotnostní úbytek [g·m ⁻²]
6	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	1	0,0336
5	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	1	0,1344
4	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	1	0,1680
17	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	3	0,1344
18	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	3	0,2352
16	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	3	0,2352
28	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	5	0,1008
30	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	5	0,3023
29	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	5	0,3695
42	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	10	0,2688
41	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	10	0,4367
40	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	10	0,4367
52	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	20	0,2352
53	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	20	0,3023
54	hliník	2,5 hm. % NaCl 2,5 hm. % močovina	20	0,3023

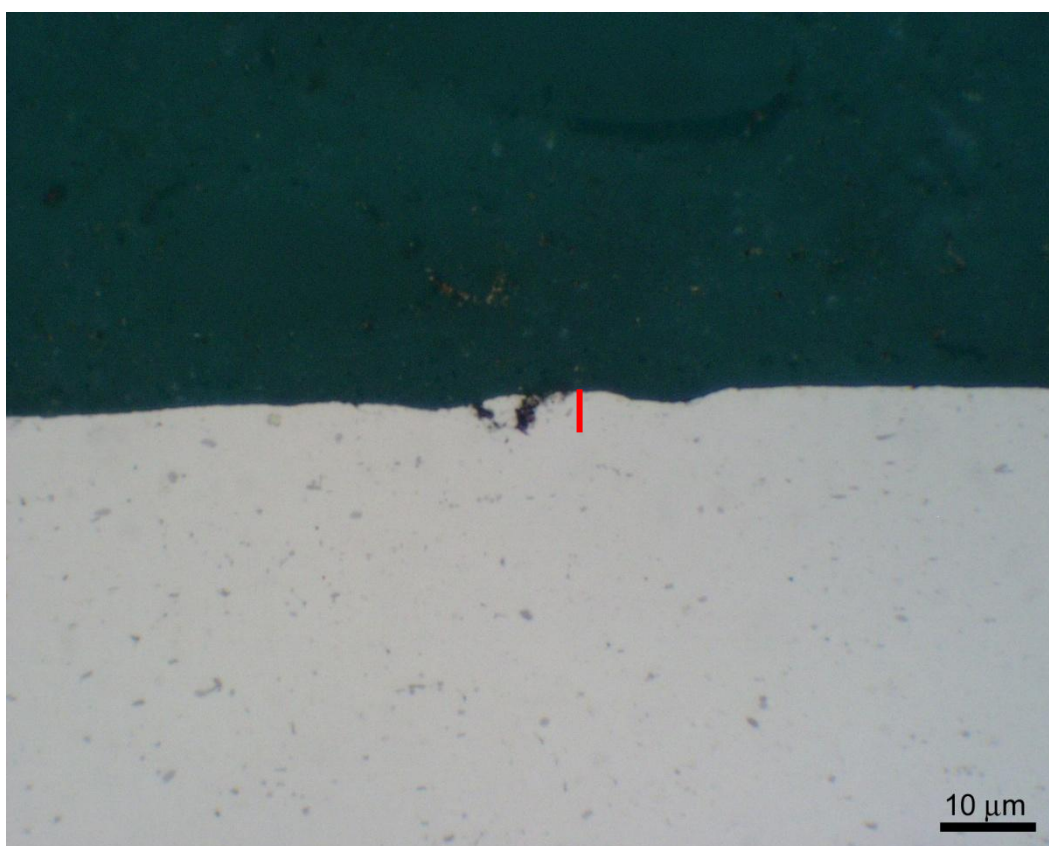
Fotodokumentace koroze hliníku



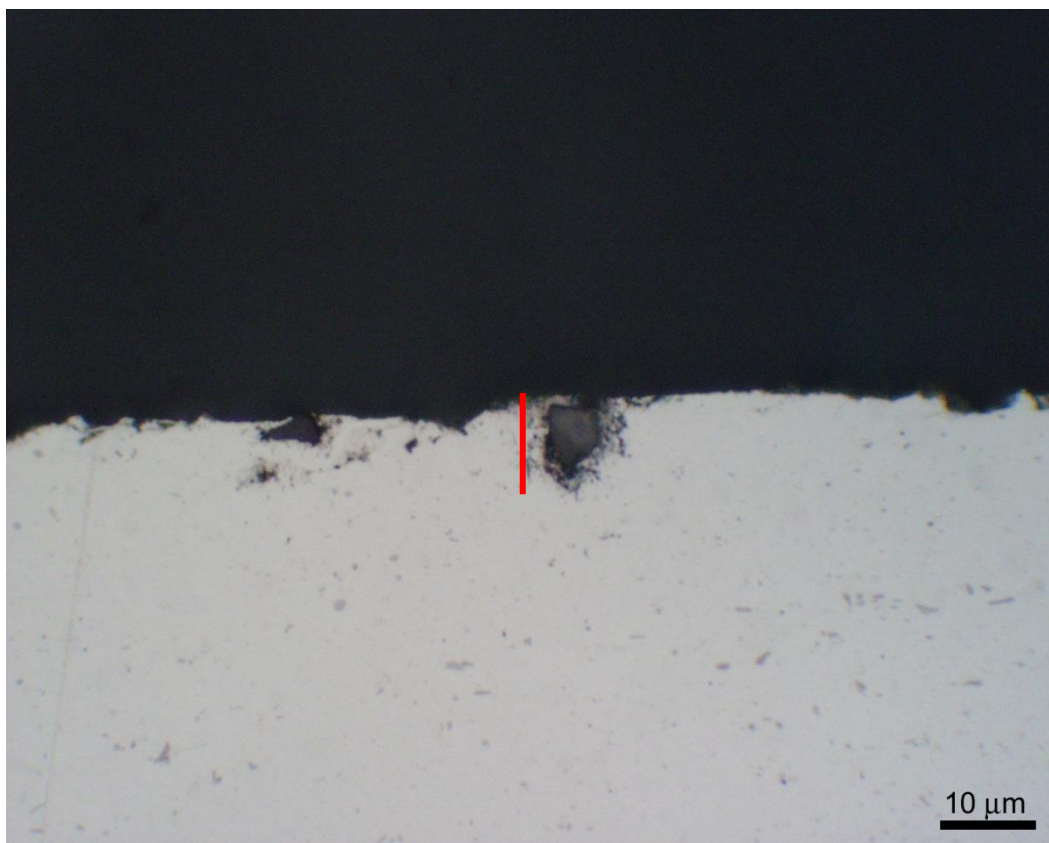
Obr. č. P5: Povrch vzorku hliníku číslo 62 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl – bodová koroze



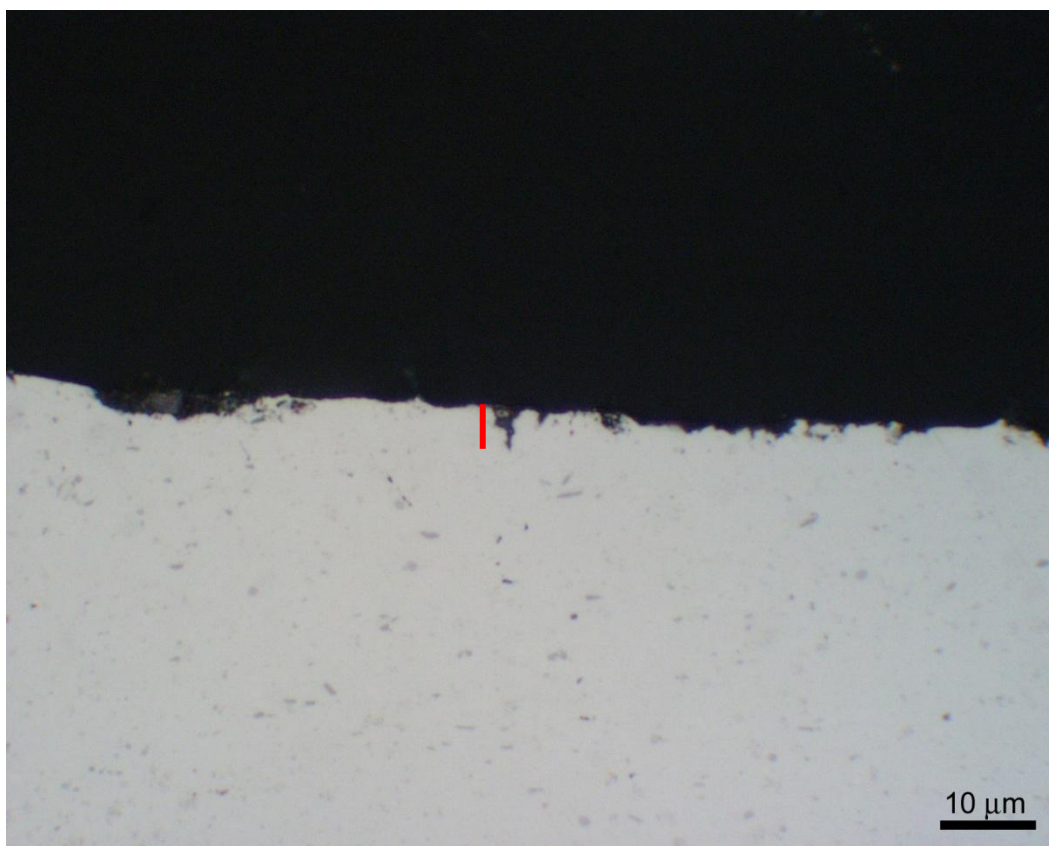
Obr. č. P6: Povrch vzorku hliníku číslo 62 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl – bodová koroze



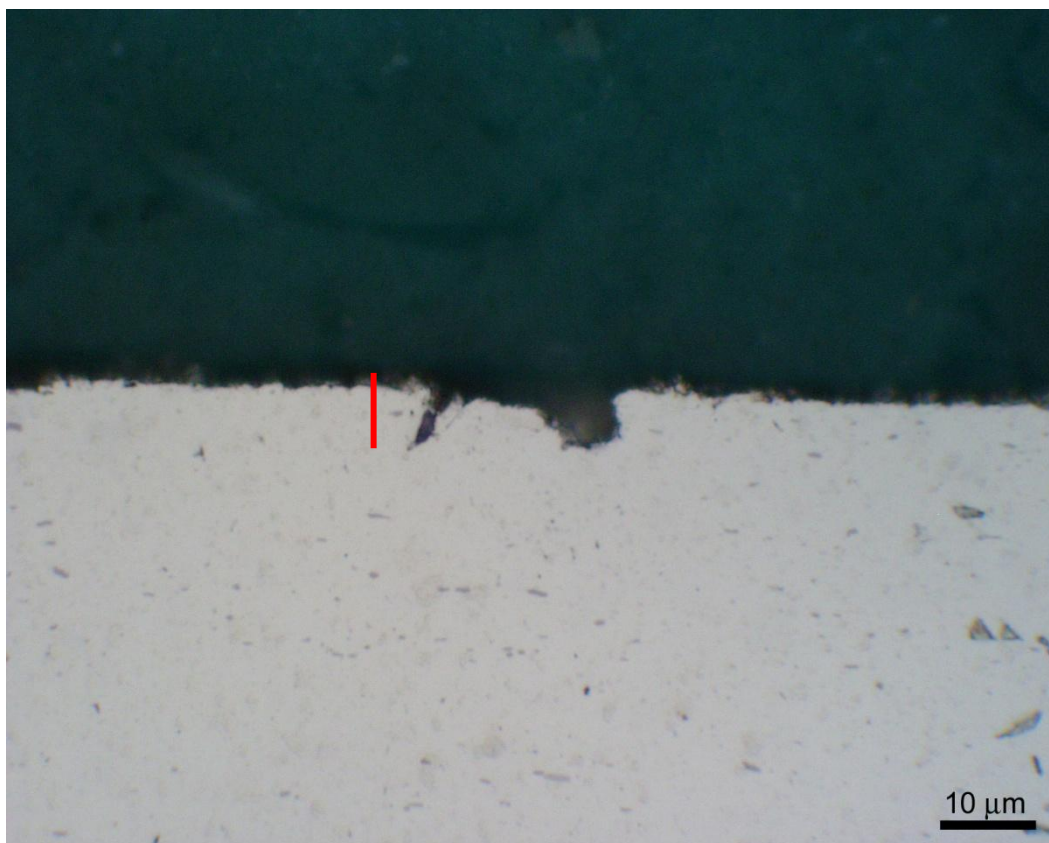
Obr. č. P7: Povrch vzorku hliníku číslo 62 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl – bodová koroze



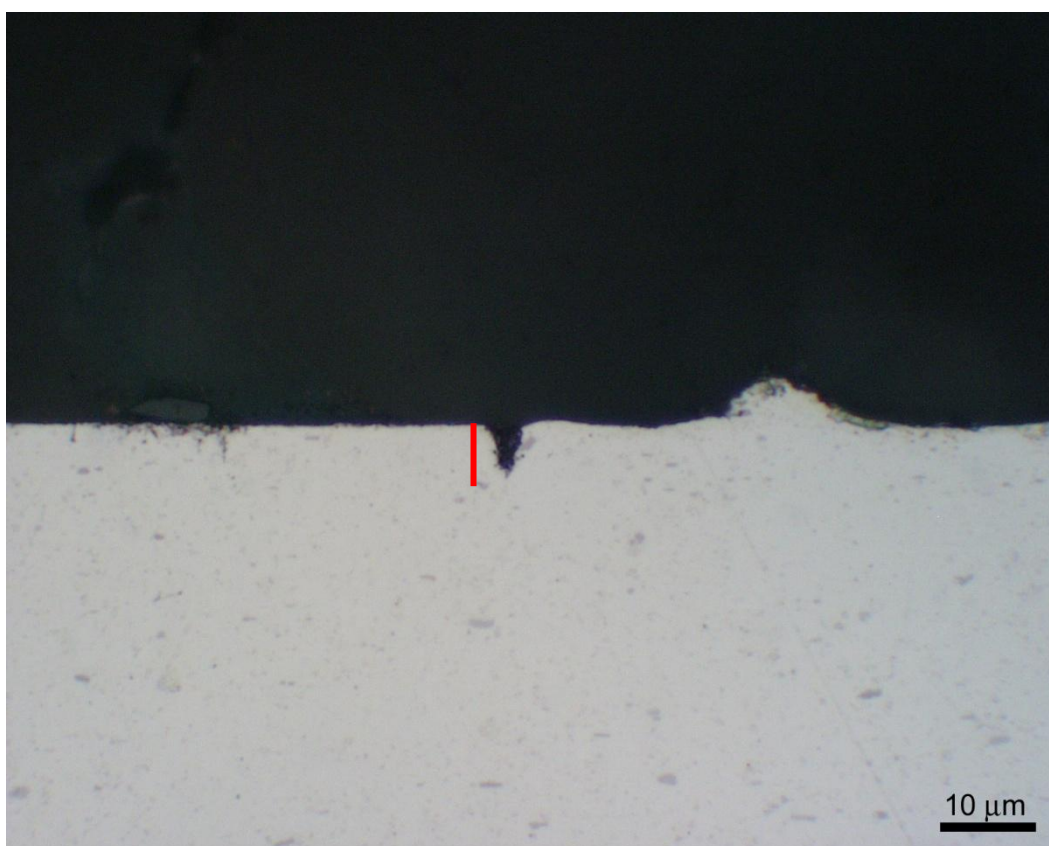
Obr. č. P8 – sporná: Povrch vzorku hliníku číslo 62 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl – bodová koroze



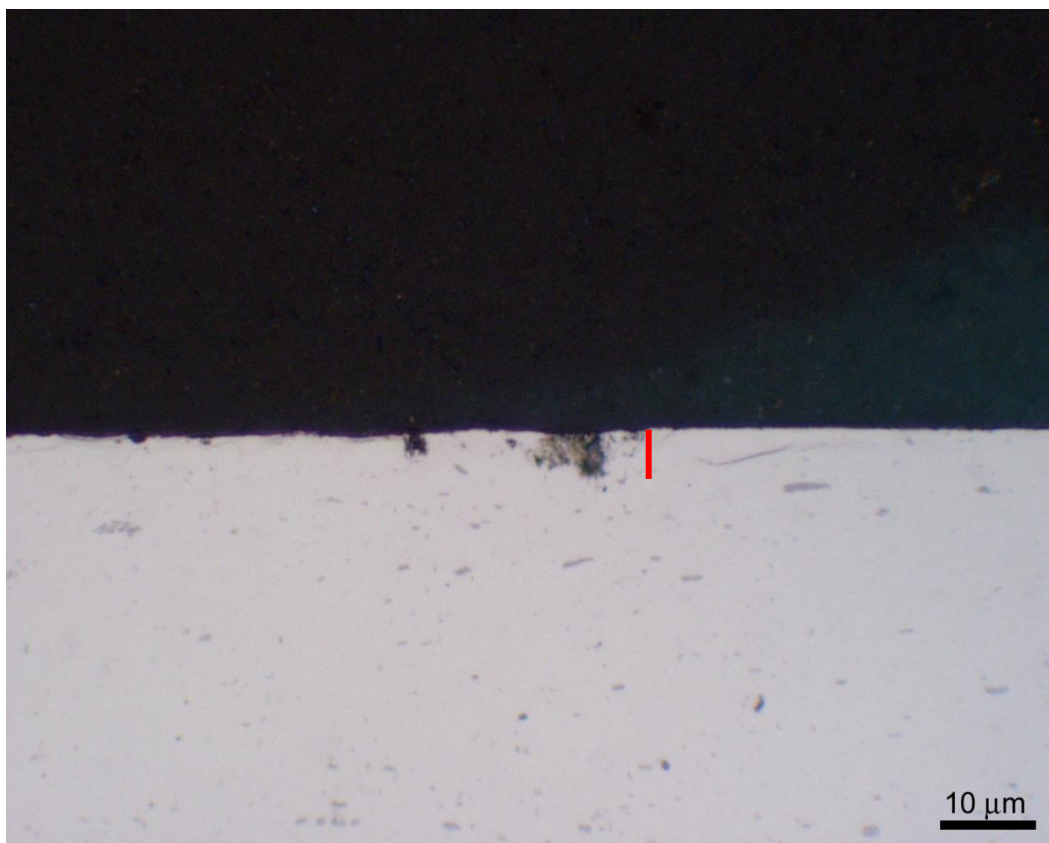
Obr. č. P9: Povrch vzorku hliníku číslo 62 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 5 hm. % NaCl – bodová koroze



Obr. č. P10: Povrch vzorku hliníku číslo 65 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny – bodová koroze



Obr. č. P11: Povrch vzorku hliníku číslo 65 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny – bodová koroze



Obr. č. P12: Povrch vzorku hliníku číslo 65 po 20 dnech průběhu korozní zkoušky v prostředí 2,5 hm. % NaCl a 2,5 hm. % močoviny – bodová koroze