

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

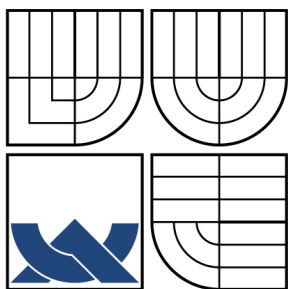
PASIVACE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

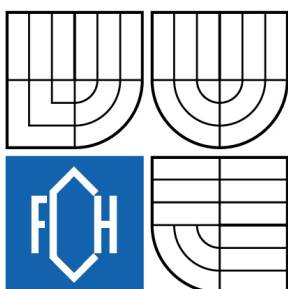
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAKUB TKACZ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PASIVACE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN

PASSIVATION OF MAGNESIUM ALLOYS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

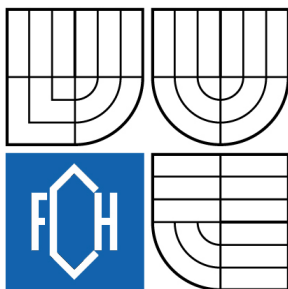
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAKUB TKACZ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2008



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce

FCH-BAK0015/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie materiálů

Student(ka)

Tkacz Jakub

Studijní program

Chemie a chemické technologie (B2801)

Studijní obor

Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)

Vedoucí bakalářské práce

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

Konzultanti bakalářské práce

Název bakalářské práce:

Pasivace hořčíkových slitin

Zadání bakalářské práce:

Přehled perspektivních konstrukčních slitin hořčíku o velmi nízké hustotě, popis jejich korozních vlastností. Navržení vhodného anorganického procesu, při němž vzniká vrstva chránící podkladový kov.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.5.2008

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

Jakub Tkacz
student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt:

Tato práce se zaměřuje na protikorozi ochranu hořčíkových slitin AZ 91 a AZ 91 s přídavkem lithia. Zvláštní zřetel se přikládá povrchovým úpravám materiálů, kterými jsou broušení, leštění a leptání.

V teoretické části tato práce se pojednává o slitinách hořčíku a hořčíku jako takovém. Zaměřuje se na jejich vlastnosti, ze kterých se pak snaží určit nejlepší postup protikorozi ochrany. Zabývá se korozi materiálu- koroze v elektrolytech, popř. korozi v některých prostředích (např. v atmosféře, vodě, atd.). Také rozebírá druhy protikorozi ochrany, jejich přípravu, využití a pozitiva (resp. negativa). Velmi podstatnou částí tohoto oddílu je také metalografická stránka věci, díky které se materiál připravuje ke zpracování. Patří zde lisování, broušení, leštění, leptání a vyhodnocení materiálu.

V praktické části tato práce popisuje postupy zpracování materiálů. Důležitý je výběr roztoků, složení roztoků pro leptání, doba leptání. Neméně podstatné jsou také výběr správného leštícího kotouče, smáčedla a správný přtlak.

Abstract:

This work is focused on corrosion protection of magnesium alloys AZ 91 and AZ 91 dopped by lithium. Very important is surface treatment as grinding, polishing and etching.

Theoretical part of this work is about magnesium and magnesium alloy. It focuses on properties, in order to determine the best procedure for corrosion protection. It resume facts of corrosion- electrolyte corrosion eventually corrosion in special environment (atmosphere, water, etc.). This work present preparing, utilization and positive or negative aspects of corrosion protection. Metallography is important too since metallographical preparation is crucial for the research on the material. Described metallography procedures are mounting, grinding, polishing, etching and interpretation.

Practical part of this work present procedure manipulation with materials. Very important are choice and composition of solutions, etching time, choice of polishing cloth, lubricant solution and proper pressure.

Klíčová slova

Hořčíkové slitiny, Metalografie, Konverzní povlaky

Keywords

Magnesium alloys, metallography, Conversion coatings

Citace

TKACZ, J. *Pasivace hořčíkových slitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 39 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

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 chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis studenta

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu práce, Ing. Martinovi Zmrzlému, Ph.D. za podporu, rady a připomínky k této práci. Také bych rád poděkoval rodině a přátelům za duševní podporu.

Obsah

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	HOŘČÍK.....	8
2.2	SLITINY HOŘČÍKU	9
2.3	VÝROBA HOŘČÍKU	12
2.3.1	Tavná elektrolýza $MgCl_2$	12
2.3.2	Termická redukce MgO	13
2.3.3	Tavení slitin hořčíku	13
2.4	KOROZE.....	15
2.4.1	Elektrochemická koroze.....	15
2.4.2	Vznik korozního článku	15
2.5	KOROZE HOŘČÍKU V NĚKTERÝCH PROSTŘEDÍCH	15
2.5.1	Atmosféra	15
2.5.2	Voda	16
2.5.3	Roztoky solí	16
2.5.4	Kyselá prostředí	16
2.5.5	Alkalické prostředí	17
2.5.6	Organické sloučeniny.....	17
2.5.7	Plyny za vyšších teplot.....	17
2.6	MOŽNOSTI PROTIKOROZNÍ OCHRANY	17
2.6.1	Organické povlaky	17
2.6.2	Anorganické povrchové úpravy	18
2.7	SOUČASNÉ VÝSLEDKY VÝZKUMU	19
2.8	METALOGRAFIE	20
2.8.1	Lisování.....	20
2.8.2	Broušení	21
2.8.3	Leštění	21
2.8.4	Leptání.....	21
2.8.5	Vyhodnocení materiálu	21
3	CÍLE PRÁCE	22
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
4.1	POMŮCKY	23
4.2	CHEMIKÁLIE	23
4.3	POSTUPY A ZÁVĚRY	23
4.3.1	Postup č. 1	23
4.3.2	Závěr č. 1.....	23
4.3.3	Postup č. 2	23
4.3.4	Závěr č. 2.....	23
4.3.5	Postup č. 3	24
4.3.6	Závěr č. 3.....	24
4.3.7	Postup č. 4	24
4.3.8	Závěr č. 4.....	24
4.3.9	Postup č. 5	24
4.3.10	Závěr č. 5.....	24
4.3.11	Postup č. 6	25
4.3.12	Závěr č. 6.....	25
4.3.13	Postup č. 7	25
4.3.14	Závěr č. 7.....	25

4.3.15	Postup č. 8	25
4.3.16	Závěr č. 8.....	28
4.3.17	Postup č. 9	28
4.3.18	Závěr č. 9.....	30
4.3.19	Postup č. 10	30
4.3.20	Závěr č. 10.....	33
4.3.21	Postup č. 11	33
4.3.22	Závěr č. 11.....	36
5	ZÁVĚRY	37
6	POUŽITÁ LITERATURA	38
7	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ	39

1 Úvod

Význam hořčíkových slitin v posledních desetiletích prudce vzrůstá a to nejen z důvodů jejich slibných mechanických vlastností při velmi nízké hustotě, ale také z širšího hlediska zahrnující i ekologii a ekonomiku provozu v budoucnu vyráběných dopravních prostředků i jiných zařízení. Jednoduchým dopadem těchto vynikajících vlastností je mimo jiné také celkové odlehčení konstrukcí a tedy i snížení spotřeby pohonných hmot.

Jako každý materiál, i tyto slitiny mají kromě pozitivních vlastností i svá negativa. Všeobecně známou slabinou hořčíkových slitin (a o to více modifikovaných lithiem) je jejich nízká korozní odolnost. Výzkumu vhodných protikorozních systémů je tedy obecně více než vhodné věnovat odpovídající výzkumnou pozornost.

Poměrně specifickou vlastností diskutovaných materiálů je jejich relativně komplikovaná fázová struktura, odrážející se i v nehomogenitě nejen jejich korozního napadení, ale i interakce s pasivačními činidly za současného růstu konverzních vrstev různé povahy, lišících se mikrostrukturní složkou tvořící jejich podklad.

Z výše uvedeného tedy jasně vyplývá, že základem výzkumu v dané oblasti je dokonalé zvládnutí zvýraznění mikrostruktury zkoumaných materiálů. Zvládnutí tohoto úkolu si klade za cíl experimentální část předkládané práce.

2 Teoretická část

2.1 Hořčík

Hořčík byl objeven v roce 1774 a pojmenován po dávném městě Magnesia. Je šestým nejrozšířenějším prvkem a tvoří 2 % zemské kůry. Hořčík patří mezi kovy alkalických zemin. Je velmi reaktivní, proto se vyskytuje pouze ve sloučeninách. Pro výrobu hořčíku má význam především magnezit (MgCO_3), dolomit ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) a karnalit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Významným zdrojem hořčíku je mořská voda, která obsahuje 0,13 % hořčíku, tj. 1,1 kg hořčíku na 1 m^3 vody [2].

Hořčík krystalizuje v hexagonální soustavě. Vyznačuje se nejtěsnějším uspořádáním s mřížkovými konstantami $a = 0,32092 \text{ nm}$, $c = 0,52105 \text{ nm}$. Osový poměr je $c/a = 1,623$, což je velmi blízko ideálnímu osovému poměru pro nejtěsnější uspořádání 1,633.

Hořčík je nejlehčím konstrukčním materiálem. Zásoby hořčíku jsou považovány za nevyčerpatelné. Nachází uplatnění např. v pyrotechnice (vysoce energetické palivo pro rakety), dříve se používal u filmů jako jednorázový blesk. Také se používá v metalurgii k odstraňování síry v oceli, jako deoxidant v neželezných kovech, k výrobě tvárných litin a neopomenutelné využití je jako legující prvek ve slitinách hliníku. Využití v chemii je k výrobě elektrod pro suché baterie. Nejdůležitější současné využití začíná být v oblasti konstrukčních materiálů.

Hořčík je neušlechtilý kov, je velmi reaktivní. Díky tomu vytváří stabilní sloučeniny. Vyrábí se elektrochemickou, nebo termickou redukcí. Tyto procesy vyžadují vysoký energetický vklad (40-80 MJ/kg) a sofistikovanou technologii. Tyto procesy jsou zatížením pro životní prostředí a jsou zde i bezpečnostní rizika.

Deformace při mechanickém zatížení probíhá tzv. dvojčatěním. Nad teplotu 225 °C se hořčík stává dobře tvárným materiálem, díky vzniku nových bazálních rovin. Některé fyzikální vlastnosti čistého hořčíku jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1 Fyzikální vlastnosti čistého hořčíku [2]

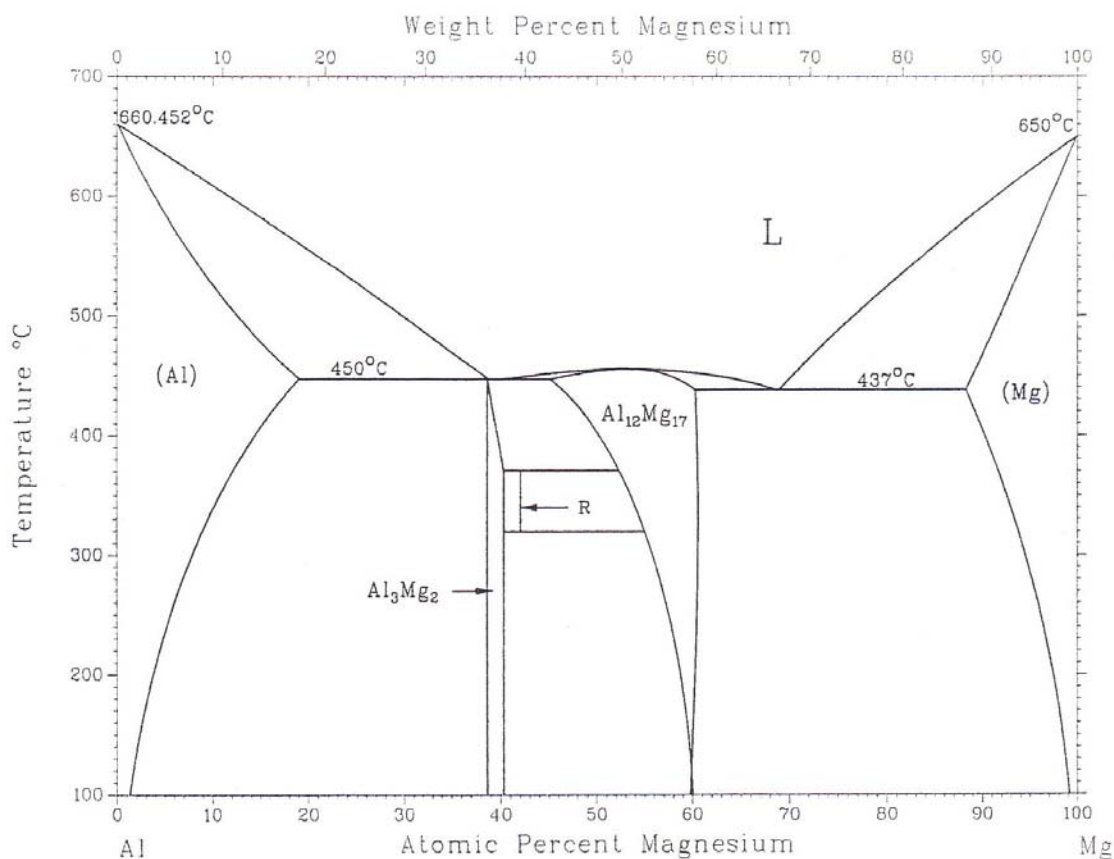
relativní atomová hmotnost	24,31
hustota (20 °C)	1740 kg/m ³
teplota tavení	650 °C
teplota varu	1107 °C
skupenské teplo tavení	372 kJ/kg
měrná tepelná kapacita (20 °C)	1,03 kJ/kg.K
tepelná vodivost (20 °C)	155 W/m.K
lineární tepelná roztažnost (20-100 °C)	26.10 ⁻⁶ 1/K
součinitel kontrakce při tuhnutí	4,2%
modul pružnosti	45 Gpa

2.2 Slitiny hořčíku

Slitiny hořčíku mají v dnešní době nejrychlejší nárůst objemu výroby. Je to způsobeno tím, že slitiny hořčíku mají nízkou hustotu, výborné fyzikální a mechanické vlastnosti, také mají dobré slévárenské vlastnosti, velmi dobrou obrobiteľnosť a dobré možnosti recyklace. Slitiny hořčíku jsou velice dobře obrobiteľné. Negativem je špatná tváriteľnosť (se zvyšující se teplotou se zlepšuje) a svařitelnost.

Slitina, kterou se bude práce především zabývat a která je nejčastěji používaná má označení AZ91, což znamená, že slitina obsahuje kromě hořčíku také 9 % hliníku(A) a 1 % zinku(Z). Vyznačuje se vynikající zabíhavostí a umožňuje odlévat tenkostěnné a tvarově komplikované odlitky. Slitina se vyznačuje vysokou pevností, ale nízkou rázovou houževnatostí a střední tažností. Nad 120 °C se mechanické vlastnosti rychle snižují [2].

Při eutektické teplotě (437°C) je rozpustnost hliníku v hořčíku 12 hm. %(11,5 at. %) [3]. Rozpustnost klesá s teplotou a při pokojové teplotě je přibližně 1 at. %. Eutektická reakce probíhá při teplotě 437 °C. Při této teplotě se vytvoří α a β fáze. α fáze je v podstatě substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku a β fáze intermetalická sloučenina $Mg_{17}Al_{12}$ (tato sloučenina hraje důležitou roli ve slitinách obsahujících hliník). Binární fáze $Mg_{17}Al_{12}$ je velmi křehká. Dále se do slitiny založené na Mg-Al přidávají další legující prvky. V případě slitiny AZ91 je to zinek. Od jeho přítomnosti závisí tvar β fáze. Je-li zinek přítomen, pak se ve slitině tvoří masivní částice β fáze s ostrůvky substitučního tuhého roztoku. Precipitace β fáze z přesyceného substitučního tuhého roztoku může být spojitá, nebo nespojitá. Pokud slitina obsahuje více než 8 % hliníku, pak při ochlazování dochází k precipitaci na hranicích zrn a má tvar lamel. Díky přítomnosti zinku ve slitině se zvyšuje pevnost. Problémem však je, že zinek zvyšuje tendenci k tvorbě mikropórů [3].



Obr. 1. Binární diagram systému hořčík-hliník [3]

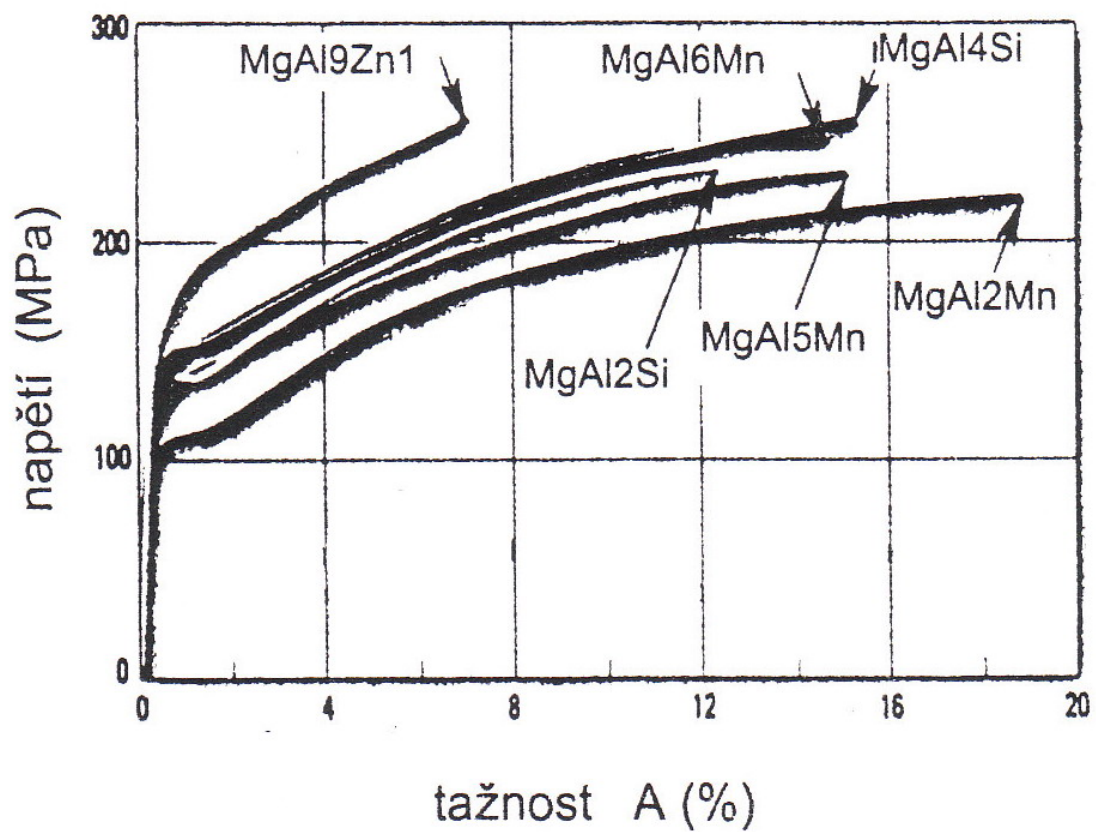
Slitiny AZ91 s přidávkou lithia jsou zkoumány jako perspektivní, neboť lithium zabraňuje tvorbě masivních fází $Al_{12}Mg_{17}$ a dochází tak ke zlepšení tažnosti a dalšímu snížení hustoty. Fáze $Al_{12}Mg_{17}$ vzniká na hranicích zrn tuhého roztoku. Při chlazení vzniká fáze, která má laminární tvar, tzv. diskontinuální precipitát. Při vylučování fáze $Al_{12}Mg_{17}$ dochází k tvorbě tzv. kontinuálního precipitátu přímo v zrnech. Kontinuální precipitát je nejvýhodnější z hlediska mechanických vlastností, neboť má zpevňující účinek díky disperzi obvykle velmi jemných částic [4]. Diskontinuální precipitát a masivní částice jsou nejméně příznivé z hlediska mechanických vlastností, neboť mají malou houževnatost, ale pokud jsou v masivní podobě, tak působí efektem tzv. mikrostrukturního vrubu (tomu zabraňuje přidávek Li).

Tabulka č. 2 Použité slitiny hořčíku [4]

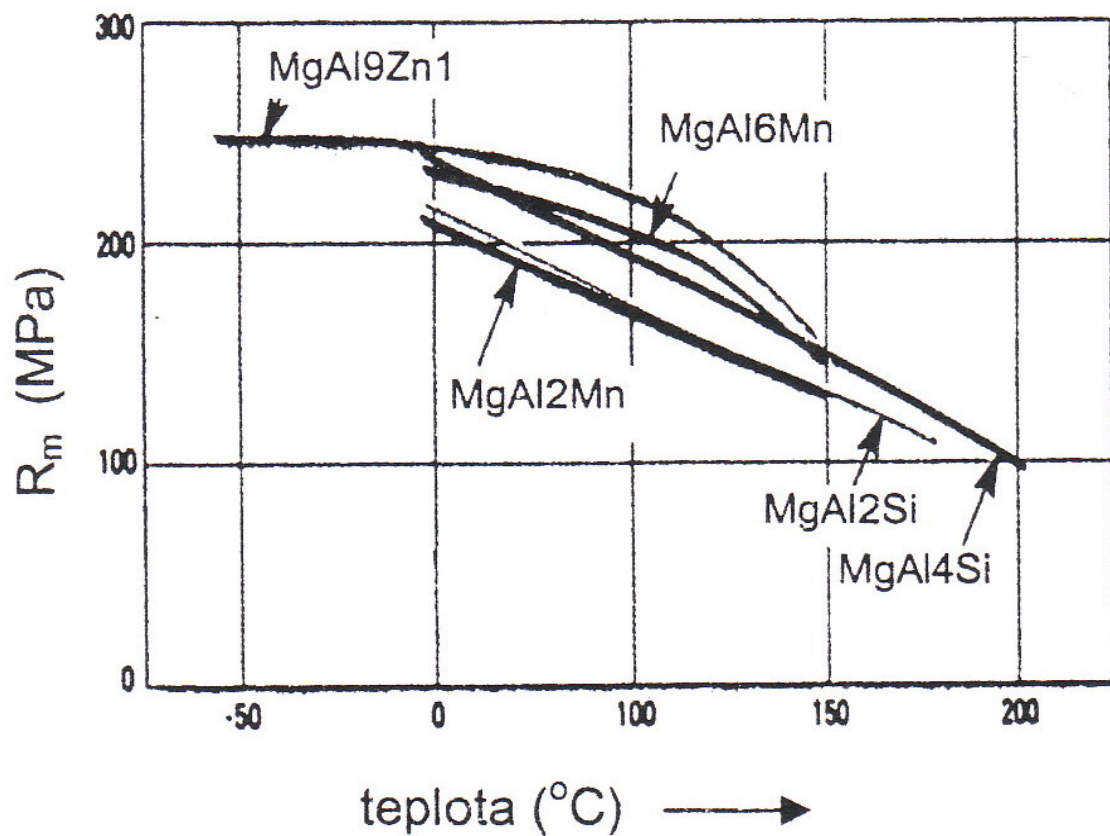
Vzorek	Střední obsah prvků [hm. %]			Reálný obsah Li [hm. %]
	Al	Zn	Li	
„14“	9	1	8	6,7
„15“			5,5	4,6
„16“			12	9,8

Středem našeho zájmu jsou slitiny AZ91 legované lithiem a to- 5,5 %, 8 % a 12 % Li. Velkým negativem Li je jeho vysoká afinita ke kyslíku a tedy snížení korozní odolnosti.

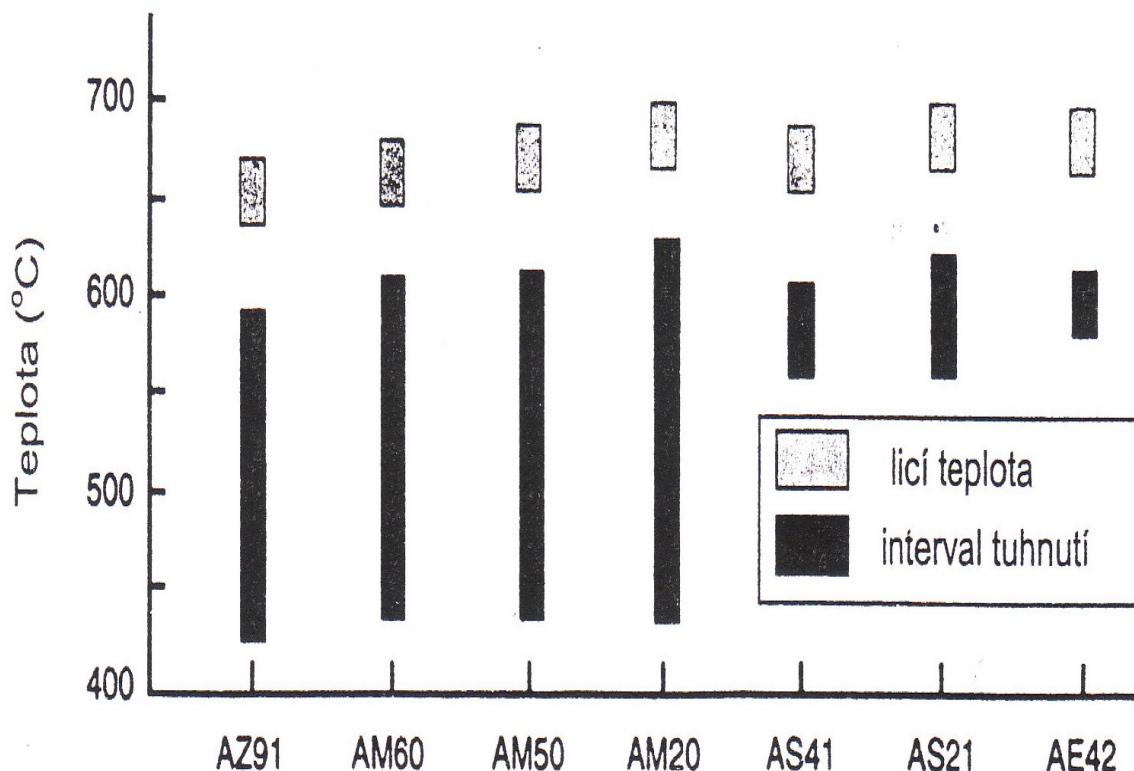
Využití slitin hořčíku je především v leteckém průmyslu a kosmickém průmyslu. Dále se také používají v automobilovém průmyslu, také tam, kde se součástky otáčejí velkou rychlostí (snižují setrvačnou sílu díky nízké hmotnosti). Dnes se slitiny hořčíku běžně používají i v domácnosti- šicí stroje, řetězové pily, sportovní potřeby, v elektronice (schránky na počítače, mobilní telefony), atd.



Obr. 2 Tahový diagram některých slitin hořčíku [2]



Obr. 3 Pevnost za vyšších teplot [2]



Obr. 4 Interval tuhnutí a líčí teploty některých slitin hořčíku [2]

2.3 Výroba hořčíku

Hlavními sloučeninami, které jsou využívány k výrobě hořčíku jsou oxid hořečnatý (MgO) a chlorid hořečnatý (MgCl_2) [3]. Výroba hořčíku z těchto sloučenin se dělí podle jejich vlastností na:

1. tavná elektrolýza MgCl_2 v prostředí roztaveného chloridového elektrolytu
2. termická redukce MgO vhodným redukovadlem

2.3.1 Tavná elektrolýza MgCl_2

Výroba elektrolýzou je podmíněna dvěma kroky:

- příprava bezvodého chloridu hořečnatého
- elektrolýza chloridové taveniny obsahující MgCl_2

Tyto technologie jsou odlišné v tom, jakým způsobem se chlorid hořečnatý připravuje. Nejvíce se používají mořská voda, vody solných jezer (např. Mrtvé moře), solanka, bischofit, karnalit, magnezit nebo serpentinit. Oxidové suroviny se upravují mokrou chlorací v roztoku HCl (podstatou tohoto procesu je louhování v roztoku HCl).

Dále se tyto technologie liší tím, jestli se připravuje MgCl_2 dehydratací roztoku, nebo jestli se připravuje konverzí roztoku MgCl_2 na MgO . Ten se přemění na bezvodý MgCl_2 plynou chlorací. Technologie výroby dehydratací MgCl_2 jsou velmi náročné. To je způsobeno vlastnostmi celé škály hydrátů MgCl_2 . Alternativní procesy chlorace MgO jsou také technicky a energeticky náročné.

Samotná elektrolýza se také může lišit podle typu a konstrukce elektrolyzérů. Elektrolýza probíhá při teplotě $700 - 750\text{ }^\circ\text{C}$, pracovní napětí se nastaví na $5 - 7\text{ V}$ a intenzita proudu se nastaví na 200 kA .

Technologie, které reprezentují elektrolytické procesy jsou Norsk Hydro – Porsgrunn (Norsko) a Dow chemical(USA). Tyto procesy jsou historicky nejstarší. Ostatní procesy jsou odvozeny od těchto procesů [3].

2.3.2 Termická redukce MgO

Oproti elektrolýze $MgCl_2$ je termická redukce MgO mnohem jednodušším výrobním procesem výroby hořčíku. Podstatou termické redukce MgO je tvorba par kovového hořčíku. K tvorbě par dochází při vlastní redukci MgO.

Dělení termických procesů podle použitého redukčního činidla:

- karbotermická redukce pomocí uhlíku jako redukčního činidla,
- karbotermická redukce pomocí karbidu vápníku (CaC_2), popř. karbidu hliníku (Al_2C_3) jako redukčního činidla,
- metalotermická redukce pomocí kovů a jejich slitin (Si, Al, Ca, AlSi, FeSi, atd.) jako redukčních činidel.

Nejdražší část vsádky jsou právě redukovála. Proto se v dnešní době nejvíce používá silikátotermická redukce prostřednictvím slitiny ferosilicia FeSi75.

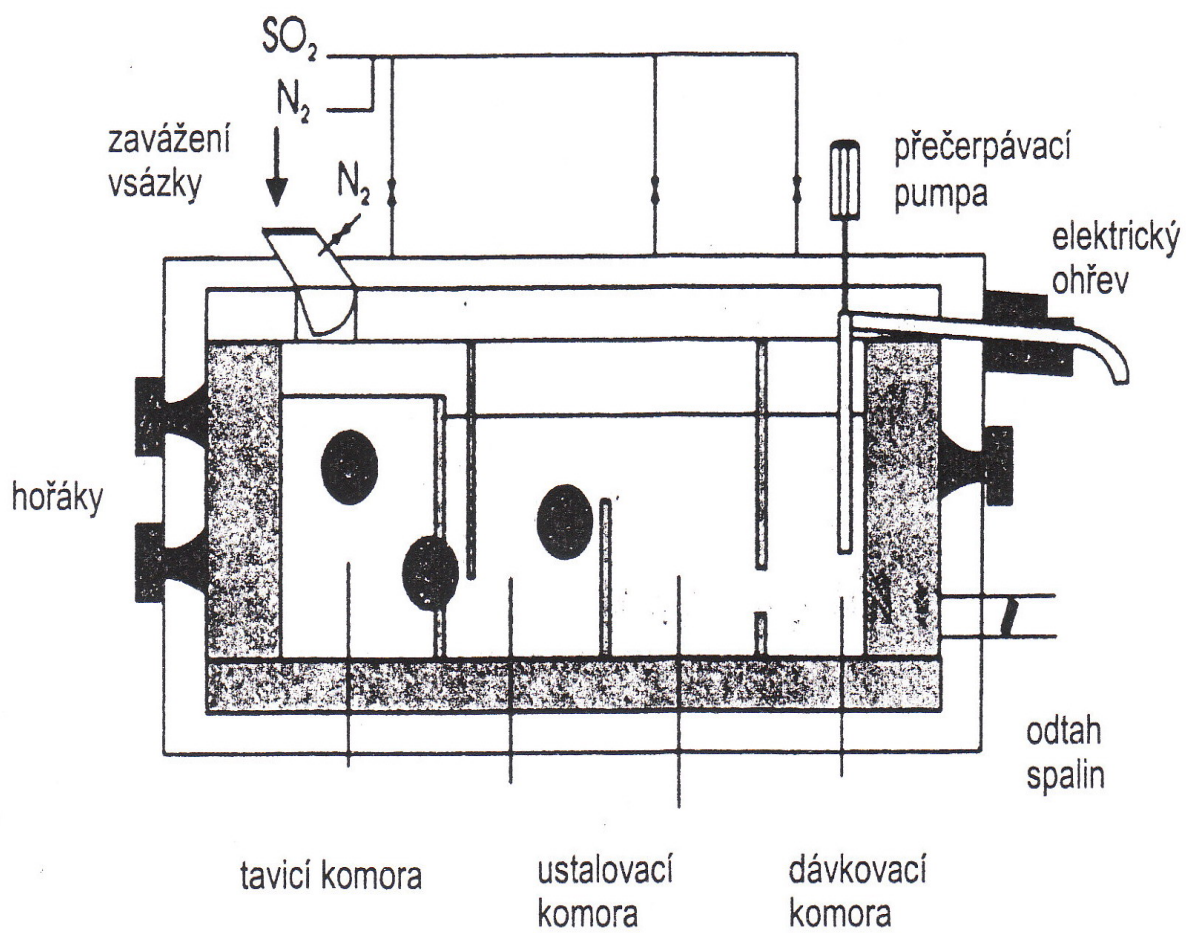
Během termické redukce dochází k tvorbě hořčíkových par. Ostatní složky vsádky zůstávají ve stavu kapalném, popř. pevném (kromě případně vznikajícího CO). Termická redukce se musí provádět ve vakuu, nebo v inertní atmosféře, neboť hořčíkové páry vykazují vysokou afinitu ke kyslíku.

2.3.3 Tavení slitin hořčíku [2]

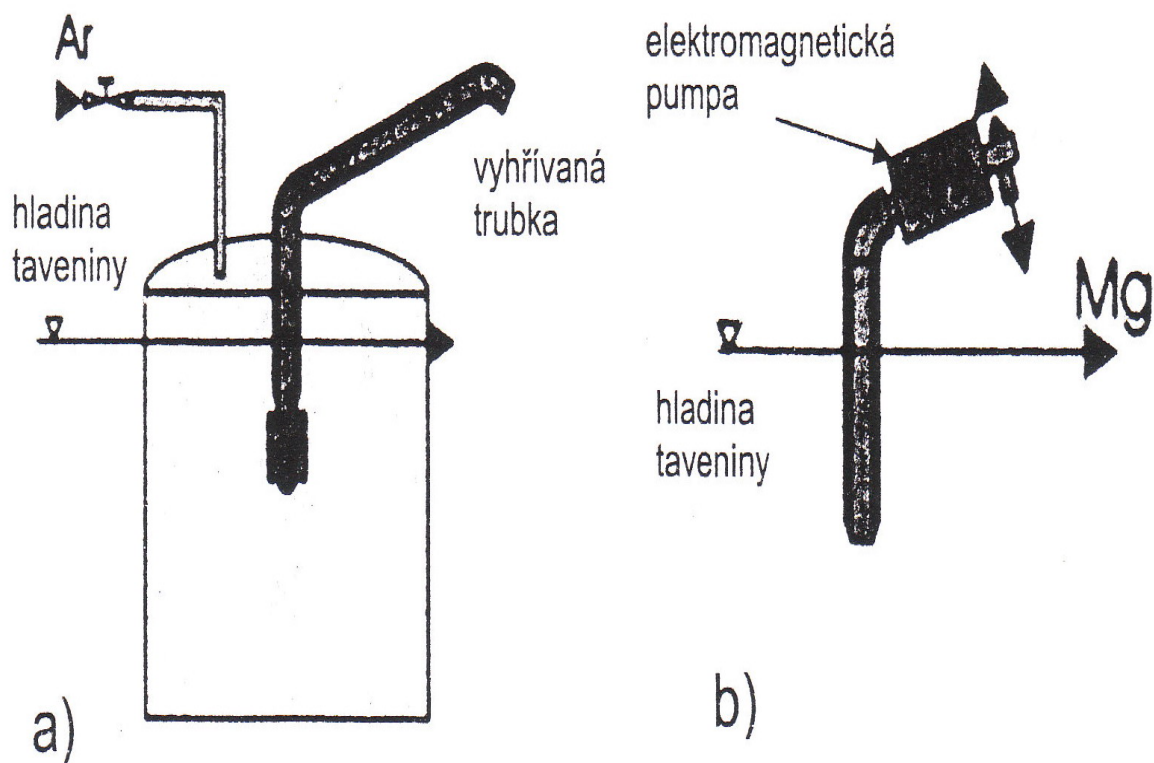
Největším problémem tavení slitin hořčíku je vysoká afinita hořčíku ke kyslíku. Z tohoto důvodu se probíhá tavení pod vrstvou ochranné strusky nebo v inertní atmosféře. Ochrana se také provádí pomocí rafinačních solí, které obsahují chloridy (popř. fluoridy) vápníku, hořčíku, sodíku a draslíku (v různém poměru). Tyto soli mají většinou vyšší hustotu, proto postupem času klesají ke dnu. Některé složky mají schopnost vázat vměstky (provádí se rafinace). Dnes se již převážně využívá ochrana pomocí inertních plynů- SO_2 , SF_6 , CO_2 , N_2 a Ar. Hexafluorid sírový patří mezi plyny, které narušují ozónovou vrstvu atmosféry. Proto jeho použití musí podléhat ekologickým předpisům a je snaha o nahrazení jinými plyny [2].

Vsázka, která se přivádí do lázně tekutého kovu musí být přehřátá [2].

Nejčastěji se tavení provádí v elektrických odporových nebo indukčních pecích. Nejvýhodnějšími pecemi jsou pece odporové, neboť v nich dochází k minimálnímu pohybu taveniny a lze velmi přesně regulovat teplotu [2]. Teoretická spotřeba energie pro tavení je 310 kWh/t. Reálná spotřeba (s ohledem i na přehřívání) činí kolem 400-500 kWh/t. Pro vyzdívku se mohou používat keramiky na bázi oxidů hořčíků (popř. vysokohlinitanové žáruvzdorné hmoty). V žádném případě nelze použít vyzdívku na bázi křemičitanů.



Obr. 5 Vícekomorová tavící pec pro slitiny hořčíku [2]



Obr. 6 Některé způsoby transportu slitiny hořčíku [2]

2.4 Koroze

Podstatou koroze jsou chemické (popř. chemickofyzikální) interakce materiálu s prostředím. Důsledkem je zhoršení mechanických vlastností (tudíž spolehlivosti) materiálu na určité hladině pravděpodobnosti [5].

Při důkladnějším zamyšlení definice koroze lze formulovat tři pojmy:

- koroze jako chemickofyzikální proces
- koroze jako jevová forma - výsledek korozního procesu
- koroze jako ovlivnění spolehlivosti - důsledek procesu.

2.4.1 Elektrochemická koroze

Tento druh korozních procesů se nejčastěji vyskytuje v korozních prostředích jako je např. voda, atmosféra, roztoky kyselin a zásad, apod. Vždy dochází ke vzniku tzv. korozního článku.

2.4.2 Vznik korozního článku [5]

Ponoří-li se dva termodynamicky rozdílné kovy do vodivého prostředí, dochází u obou nezávisle ke koroznímu procesu za tvorby korozních produktů. Po jejich ponoru např. do vodných roztoků (např. chloridu sodného) je za krátkou dobu pouhým okem pozorovatelný vznik koroze na povrchu destiček. Pokud se obě destičky propojí vodičem, dojde ke korozi elektronegativnějšího kovu a druhý kov zůstane beze změny.

Elektrochemickou korozi rozumíme děj, který se skládá ze dvou základních elektrodových dějů, kterými jsou:

- anodický děj: tvorba hydratovaných iontů kovu v elektrolytu a volných elektronů na anodických místech.
- katodický děj: asimilace elektronů ionty nebo molekulami roztoku, které se redukují na katodických místech.

Hromadění elektronů na anodě předchází katodickému ději, což způsobuje zápornější potenciál elektrody. Elektroda se polarizuje za současného pohybu elektronů v kovu a současné výměny kationtů a aniontů v roztoku. Produkce a asimilace elektronů v těchto dějích musí být shodná a materiálový efekt koroze je přednostně na anodických místech korodujícího kovu.

Kinetika elektrochemické koroze je závislá na druzích činitelů korozního systému. Korozní systémy ovlivňují interakci kov – prostředí buď izolovaně, nebo se vzájemně kombinují, což je častější jev.

2.5 Koroze hořčíku v některých prostředích [5]

2.5.1 Atmosféra

Během atmosférické koroze vznikají korozní zplodiny. Množství korozních zplodin závisí od vlhkosti a znečištění prostředí, ve kterém se materiál nachází. V čisté atmosféře, které mají nízký výskyt kondenzace vykazují slitiny hořčíku korozi, která má rychlost pronikání necelý 1 μm za rok. Pokud se povrch ošetří oxidací ionty CrO_4^{2-} , prakticky nedochází k pronikání koroze přes tuto vrstvu.

Pokud atmosféra obsahuje velké množství vzdušné vlhkosti, dochází k přeměně oxidu, na povrchu hořčíku, na hydroxid, který dále podléhá přeměně na uhličitán. Vznik uhličitanu na povrchu zvyšuje ochranný účinek vrstvy. Díky tomu je rychlost pronikání koroze ve vlhkém prostředí řádově v mikronech za rok.

Nachází-li se hořčík v průmyslových atmosférách, obsahují korozní produkty i siřičitany a sírany. Nachází-li se v přímořských oblastech korozní produkty tvoří i chloridy, popř. oxychloridy. Tyto ionty nemají žádné ochranné účinky. Naopak jsou hygroskopické a na povrchu hořčíku způsobují zvýšení rychlosti pronikání koroze. Jelikož jsou tyto ionty rozpustné ve vodě vzniká problém u hořčíkových komponentů, které jsou vystaveny např. dešti.

Ve znečištěných atmosférách může kromě tohoto druhu koroze dojít i k bodové korozi nebo k praskání hořčíkových materiálů kvůli napětí.

U hořčíkových slitin ve znečištěné atmosféře dochází k rychlosti pronikání koroze 30 až 50 μm za rok. Tato rychlost je sice menší, než úbytek některých ocelí za rok, přesto se však musí materiál chránit nanesením nátěrů. Tato možnost protikorozi ochrany není nejvhodnější, jelikož korozní produkty hořčíku mají alkalický výluh. Tato alkalita zvyšuje rychlost znehodnocování většiny organických ochranných povlaků. Tomu se zamezí důkladnému očištění povrchu od nečistot, popř. koroze před samotným nanesením nátěru na povrch hořčíkových slitin. Vhodné je upravit povrch před nanesením povlaku chemickou oxidací. Tím se zvýší i stálost povrchové ochrany. Pokud dojde k narušení organického ochranného povlaku, aniž by byl povrch před tím upraven chemickou oxidací, může dojít k ještě rychlejší korozi, než u nechráněného povrchu. To je způsobeno tím, že organické povlaky na svém povrchu neudržují vlhkost.

2.5.2 Voda

Hořčík a jeho slitiny silně korodují v jakémkoliv typu vod. Pokud dochází k pohybu prostředí a zvyšování teploty, koroze se značně urychluje. Žádná povrchová ochrana není dostatečně účinná vůči korozi ve vodě. Na organické povlaky působí alkalický výluh korozních produktů a zároveň vodík, který vniká korozi. Těmito faktory jsou organické povlaky rychle znehodnocovány.

2.5.3 Roztoky solí

V roztocích rolí závisí koroze na druhu přítomných kationtů i aniontů. Korozi urychlují kationy těžkých kovů, které vyloučením na povrchu hořčíku, popř. hořčíkové slitiny podporují tvorbu mikrokátod.

U aniontů záleží na reakci s hořčíkem, zda tvoří rozpustné, nebo nerozpustné sloučeniny. Mezi aniony, které tvoří s hořčíkem nerozpustné sloučeniny patří např. chromany, fosforečnany, dusičnany, fluoridy. Sloučeninám hořčíku reakcí s těmito aniony vznikne na povrchu ochranná vrstva, která zabraňuje korozi. Pokud nepoklesne pH, pak je koroze v těchto prostředích minimální. Oproti tomu reakce hořčíkových slitin s anionty jako jsou například chloridy, bromidy, sírany nepodporuje vznik ochranných vrstev. Díky tomu hořčíkové slitiny korodují velmi rychle. Bodová koroze hrozí zkombinováním těchto dvou typů aniontů, např. chromové a chloridové. Proto roztoky obsahující anionty tvořící ochranné vrstvy nesmí obsahovat korozi podporující anionty.

2.5.4 Kyselá prostředí

Hořčík a jeho slitiny jsou napadány prakticky všemi anorganickými i organickými kyselinami [5]. Kyselina fluorovodíková o koncentraci nad 2 % je v tomto směru výjimkou. Za normální teploty je díky vznikajícímu MgF_2 rychlost koroze řádově v desítkách mikronů za rok.

Technicky přijatelnou protikorozi ochranou je roztok kyseliny chromové. Nesmí však obsahovat ani stopové množství chloridových nebo síranových iontů, které vedou k bodové korozi, popř. strukturnímu napadení materiálu.

Některé organické kyseliny, jako např. mastné kyseliny, vytváří s hořčíkem nerozpustné sloučeniny, které částečně ochraňují materiál před korozi. V běžných organických kyselinách jsou však hořčíkové slitiny nepoužitelné.

2.5.5 Alkalické prostředí

Výborná korozní odolnost hořčíku a jeho slitin v alkalických prostředích je dána reakcí hořčíku se zředěnými alkalickými roztoky za vzniku málo rozpustného $Mg(OH)_2$. Tato korozní odolnost se prakticky nemění až do bodu varu. U koncentrovaných alkalických roztoků klesá korozní odolnost se vzrůstající teplotou. Pokud se v alkalickém roztoku vyskytne agresivní aniont (např. chloridový iont), urychluje korozi materiálu.

2.5.6 Organické sloučeniny

Kromě organických kyselin jsou hořčík a hořčíkové slitiny poměrně dobře odolné vůči korozi v organických kapalinách. Agresivně působící na hořčík a jeho slitiny jsou bezvodý methylalkohol a chlorované organické sloučeniny, u kterých hrozí hydrolytické uvolnění chloridových iontů, které urychlují korozi materiálu.

2.5.7 Plyny za vyšších teplot

S ohledem na mechanické vlastnosti, lze hořčík použít v mnoha plynných prostředích při vysokých teplotách. Hořčík a hořčíkové slitiny jsou odolné vůči suchým halogenům, kyselině fluorovodíkové. Zajímavá je odolnost hořčíku a jeho slitin vůči SO_2 , který působí na materiál dokonce inhibičně. Při koncentraci SO_2 nad 0,5 % dochází ke snížení oxidace hořčíku na vzduchu za vyšších teplot.

Naopak, korozní odolnost hořčíku a jeho slitin vůči účinkům vodní páry a plynných spalin je velmi nízká a koroze probíhá velmi rychle.

2.6 Možnosti protikorozi ochrany [1]

Systém ochrany je definován jako souhrn technických, technologických a ekonomických opatření, zahrnující :

- volbu dostatečně odolných konstrukčních materiálů,
- konstrukční a technologická řešení, bránící vzniku míst se sníženou jakostí ochrany a umožňující racionální použití dalších opatření,
- použití ochranných povlaků,
- použití dočasné ochrany,
- úpravu korozního prostředí,
- kombinace uvedených opatření.

2.6.1 Organické povlaky [1]

Neboli nátěrové systémy patří mezi nejrozšířenější a nejpoužívanější povrchové úpravy. Podle typu podkladu a účelu použití se kombinací nátěrových hmot vytvoří nátěrové systémy.

Nátěrové hmoty obsahují:

- pojivo- složka nátěrové hmoty, která je schopna vytvořit film organického povlaku na povrchu materiálu. Ovlivňuje vlastnosti nátěrových hmot,
- pigment- slouží k obarvení nátěrové hmoty. Má také krycí schopnosti,

- rozpouštědlo- rozpouští pojivo k dosažení požadovaných reologických vlastností nátěrové hmoty. Při tvorbě nátěru obvykle vytěká,
- aditiva- zlepšují vlastnosti nátěrové hmoty (např. smáčedla, odpěňovače, atd.).

Nátěrové hmoty se nanášejí buď přímo na povrch, nebo se na povrch nejprve nanese tzv. základní nátěr, na který se teprve nanese vrstva nátěrové hmoty.

Základem nátěrových systémů na kovy jsou předúprava povrchu a nanesení nátěrové hmoty:

- předúpravou povrchu se rozumí postupy, kdy dojde k odstranění mechanických nečistot, korozních produktů, mastnoty, popř. upravení geometrie povrchu, aby se dosáhlo požadovaných vlastností nátěrového systému.
- nanesení nátěrové hmoty- bezbarvé (transparentní) nátěry
barevné (pigmentované) nátěry

2.6.2 Anorganické povrchové úpravy

Často se označují jako konverzní povrchové úpravy, neboť dochází na povrchu k přeměně kovu na sloučeninu obvykle obsahující oxid, fosforečnan, chroman, popř. komplexy těchto látek.

Konverzní povlakování se provádí chemickými nebo elektrochemickými postupy. Nejčastějšími konverzními povlaky jsou chromátové a fosfátové povlaky, popřípadě anodická oxidace.

Podstatou fosfátování je tvorba konverzního povlaku na povrchu kovu reakcí kyseliny fosforečné (popř. rozpustných solí této kyseliny) s kovem. Vytvoří se vrstva nerozpustných nebo špatně rozpustných fosforečnanů tohoto kovu, které zabraňují přístupu vnějšího prostředí ke kovu.

Zkvalitnění povlaku se dosahuje přidáním urychlovačů, které zkracují fosfatizaci až na několik minut.

Chromátování je oxidačně-redukční proces chemické, resp. elektrochemické úpravy neželezných kovů při kterém se na povrchu vytváří působením speciálně formulovaných procesů s obsahem sloučenin chromu, anorganická amorfni vrstva [1].

Elektrochemická oxidace je většinou pro tvorbu ochranné vrstvy na materiálu vhodnější a kvalitnější, než tvorba ochranné vrstvy chemickou cestou. Velkou výhodou je regulovatelnost např. tloušťky vrstvy a jiných ukazatelů jakosti. Lze je regulovat v širokém rozmezí podle typu procesu a způsobu zhotovování. Vrstvy vytvořené elektrochemickou oxidací jsou hutnější, tvrdší, korozně odolnější, zvyšují přilnavost vrstvy k povrchu (tím zvyšují životnost nátěru), mají větší tepelnou odolnost, jsou odolnější vůči abrazi a vykazují vysoký elektrický odpor. Dalšími výhodami jsou kvalitnější a stálější zbarvení.

Elektrolyt se většinou skládá z roztoků kyseliny sírové, kyseliny chromové, kyseliny šťavelové a jiných roztoků, které mají vliv na strukturu a tloušťku vrstvy. Podstatou ochranného efektu vrstev je založen na tzv. bariérovém efektu a inhibičním účinku složek. Ochranný účinek vrstev se zvyšuje utěsněním pórů vrstvy (např. křemičitanem sodným). U těchto ochranných povrchů se většinou pohlíží i na estetickou stránku.

Velmi důležitými podmínkami pro vrstvy vytvořené elektrochemickou oxidací jsou čistota podkladového materiálu, podmínky oxidace, složení lázně, teplotě a na charakteristikách použitého proudu. Podle sestavení těchto podmínek se vytvoří ochranná vrstva o specifické tloušťce, tvrdosti, odolnosti vůči korozi, atd.

- Anorganické povrchové úpravy chrání kov především proti:
- klimatickým činitelům- vlhkost, teplota, sluneční záření, aj.
 - chemickým a elektrochemickým korozím- roztoky, taveniny,
 - biotickým činitelům- houby, plísně, hmyz, aj.
 - mechanickým činitelům,
 - jiným(speciálním) činitelům.

2.7 Současné výsledky výzkumu pasivace hořčíkových slitin

Značná pozornost je věnována ovlivnění mechanických vlastností různých slitin přidavkem lithia (např. [6]), což je však oblast, která není středem našeho zájmu.

Rovněž multikomponentní systémy, jako např. Al-Li-Cu-Mg-Zr s přidavkem In [7] nebudou dále komentovány.

V práci [8] Zhao a kol. studovali bezchromové konverzní povlaky vzniklého použitím fosforečnano-manganistanového roztoku na slitině AZ91D. Dříve se slitiny hořčíku musely nejprve zbavit povrchové vrstvy mořením v kyselině fosforečné. Pro aktivaci povrchu se musela slitina mořit v kyselině fluorovodíkové. Teprve potom mohla být slitina hořčíku ošetřena fosforečnano-manganistanovým roztokem. Zhao a kolektiv se snažili zjednodušit tento proces, kdy se snažili odstranit kroky moření v kyselině fosforečné a kyselině fluorovodíkové. Studovali vlastnosti povlakování fosforečnano-manganistanového povlaku, kdy povrch slitiny přijme fosforečnan společně s hydrogenfosforečnanem draselným a manganistanem.

Ošetření fosforečnano-manganistanovým roztokem produkovalo homogenní vrstvu povlaku. Tloušťka konverzního povlaku se pohybovala od 7 μm do 10 μm . Adheze povlaku k povrchu byla velmi dobrá. Konverzní povlak na slitině AZ91D byl tvořen především Mg, O, P, K, Al a Mn. Nejdůležitějším faktorem pro tvorbu kvalitního povlaku byla hodnota pH, která se pohybovala mezi 3 a 5. Testem solnou mlhou a elektrochemickým potenciodynamickým polarizačním experimentem bylo dokázáno, že odolnost fosforečnano-manganistanového povlaku vůči korozi je srovnatelná s odolností povlaku ošetřeného roztokem Dow 1 obsahujícím chromát.

V práci [9] Zhao a kolektiv se zabývali konverzní ochranou hořčíkových slitin a to čištěním v kyselinách, ponořením do roztoku fluoridů a chemickou konverzní ochranou. Změna složení a morfologie byly studovány pomocí SEM a EDX. Konverzní povlak na vzorku očištěném kyselinou octovou byl poměrně hrubý. Vrstva povlaku vytvořená po očištění kyselinou sírovou byla nekompaktní. Vrstva povlaku vytvořená očištěním kyselinou fosforečnou obsahovala O, Mn, P, Ca stejně jako Mg. Potenciodynamickými polarizačními křivkami byla určována hustota korozního proudu. Lepší konverzní povlaky byly vytvořeny následující procedurou: čištění kyselinou fosforečnou po alkalickém čištění, ponoření do roztoku NaHF_2 a po té konverzní povlakování, takto vzniklý povlak vykazoval menší hustotu korozního proudu a lepší odolnost vůči korozi.

Bylo zjištěno, že čištění kyselinou fosforečnou nejméně ovlivnilo hmotnostní ztrátu, naopak čištění kyselinou octovou výrazněji ovlivňuje ztrátu hmotnosti.

V práci [10] Zhao a kolektiv studovali bezchromový multielementární komplexní povlak (MECC) na hořčíkové slitině AZ91D. V tomto postupu vynechali krok moření kyselinou. Vrstva povlaku se vytvořila za méně než 10 minut ponořením vzorku do lázně o teplotě 55 °C. Složení a mikrostrukturu povlaku zjišťovali metodami SEM, EDX a XRD a zjistili, že

obsahuje Mg, Al, P, K, Ca, Mn, Zn a O. Dobrá adheze povlaku k povrchu byla zajištěna obsahem sloučenin $\text{Ca}_{0,965}\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{Mn}_{5,64}\text{P}_3$, ZnAl_2O_4 a $(\text{Mg}_{0,66}\text{Al}_{0,34})(\text{Al}_{0,83}\text{Mg}_{0,17})_2\text{O}_4$. Produkty koroze MECC byly hlavně složeny z Ca_4OCl_6 , MgCl_2 , Mg_6MnO_8 , ZnO a $(\text{MgO})_{0,43}(\text{MnO})_{0,57}$. Testy solnou mlhou ukazují dobrou odolnost těchto povlaků vůči korozi (plocha koroze byla 4,203 %). Elektrochemickým potenciodynamickým polarizačním experimentem provedeným v 5 % roztoku NaCl srovnávali odolnost povlaků vůči korozi. Výsledky srovnání koroze studovaných povlaků a povlaku Dow 1 byly 2,1348 mm/rok pro nově studované povlaky a 13,2033 mm/rok pro povlak Dow 1. Z toho vyplývá, že tyto studované povlaky jsou efektivnější v ochraně vůči korozi.

2.8 Metalografie [11]

Metalografie je obor zabývající se strukturou kovových materiálů. Základní metodou je zde příprava tzv. metalografického výbrusu, což je vždy řez materiálem v určité rovině (kolmo k povrchu, rovnoběžně s povrchem, kolmo k určitým defektům atd.). V pozorované ploše je třeba na povrchu vzorku vytvořit dokonalou rovinu, aby nedocházelo k rozptylu světla na reliéfu. Požadovaná dokonalost roviny se též odvíjí od zvětšení mikroskopu, neboť čím je větší zvětšení, tím je menší hloubka ostroty.

Příprava metalografického výbrusu se obecně skládá z 5 základních kroků:

- lisování (popř. zalití),
- broušení,
- leštění,
- leptání,
- vyhodnocení materiálu.

2.8.1 Lisování

Slouží ke snadnějšímu opracování zkoumaného materiálu. Studovaný materiál se zalisuje např. do epoxidu, čím se zjednoduší pozdější broušení, leštění, leptání i vyhodnocení materiálu pod mikroskopem.

Materiál se vloží do stojánku (pokud není možné položit materiál tak, že by studovaná strana byla schopna zůstat na místě beze změny) tak, že studovaná strana směřuje dolů. Připraví se přístroj. Do vymezeného prostoru se vloží studovaný materiál (studovanou stranou dolů). Do vymezeného prostoru se přidá granulovaný materiál, do kterého se materiál lisuje a na tento materiál se položí ocelový váleček. Přístroj se zavře a zapne se topení. Po určité době (kdy je granulát již z určité části roztavený) se pumpováním zvýší tlak v prostoru, kde je umístěn materiál s granulátem. Je nutné udržovat tlak v určitém rozmezí. Po ukončení se přístroj vypne a pustí se voda (nejdříve pomalu, aby odešla pára a potom rychleji, aby se zalisovaný materiál rychleji ochladil). Před otevřením pracovního prostoru musí být tlak pod určitou hranicí, jinak hrozí vystřelení ocelového válečku a poškození přístroje.

Pokud se studovaný materiál zalévá do pryskyřice, pak se musí opět položit studovanou stranou dolů. Zalije se pryskyřicí a nechá ztuhnout. Výhodou oproti lisování je snadná manipulace s materiálem i po vložení do roztoku (např. při převrácení) a obecně lepší stabilita hran vzorku (proti zaoblení).

2.8.2 Broušení

Broušením dochází k odstranění vad, které vznikly oddělením části vzorku, který je studován. Nejprve se zalisovaný vzorek, brousí z jedné strany, po té se otočí o 90°, aby se odstranily vady z předchozího broušení. K broušení se používají brousící papíry, které se otáčejí rychlostí 300 otáček/min. Brousící papír je během broušení ovlhčován proudem tekoucí vody. Brousící papíry se po každém broušení vymění. Materiál se brousí brousícími papíry, které se vyměňují podle hrubosti zrn, od nejhrubších po nejjemnější. Nejvhodnější posloupnost výměny brousících papírů, podle čísla, je: 220 → 500 → 800(1000) → 2400 → 4000.

2.8.3 Leštění

Leštěním se odstraňují vady, které zanechalo broušení. Postup leštění je shodný s postupem broušení. K leštění se používají leštící plátna různé drsnosti, na která se nanáší diamantová pasta (DIA). Jako lubrikant se používají isopropylalkohol, petrolej, aj. Rychlost kotouče se nstaví na 150 otáček/min. Přítlak musí být menší, než u broušení. Postup výměny leštících pláten záleží na ukončení broušení:

- broušení: 2400 → leštění: DIA 6 μm → DIA 3 μm → DIA 1 μm (→ DIA 0,25 μm),
- broušení: 4000 → leštění: DIA 3 μm → DIA 1 μm (→ DIA 0,25 μm).

Po opracování se materiál opláchne destilovanou vodou a osuší se proudem vzduchu.

2.8.4 Leptání

Při zvýraznění hranic zrn se uplatňuje skutečnost, že se jedná v podstatě o strukturní defekt, který má vyšší energii než objem zrna. Je tedy třeba vždy nalézt roztok, který bude naleptávat jen hranice a nikoliv objem zrn zkoumaného kovu.

Pro hořčikové slitiny se nejčastěji používá jako leptadlo Nital, což je max.5% roztok kyseliny dusičné a etanolu. Pro čistou slitinu AZ91 (bez přídavku lithia) lze také použít roztok kyseliny dusičné (1 ml), ledové kyseliny octové (20 ml), vody (19 ml) a diethylen glykolu (60 ml).

2.8.5 Vyhodnocení materiálu

Struktury materiálu se po všech operacích studují pod mikroskopem. Zvětšení světelného mikroskopu činí 50x-1500x, při použití imersního objektivu až 2000x, ačkoliv zde již dochází k tzv. mrtvému zvětšení. S použitím rastrů a stupnic je možno provádět měření velikosti různých útvarů, pomocí speciálních nástavců potom také pořízení fotografií.

3 Cíle práce

Cílem práce je seznámení se s problematikou technicky využitelných hořčíkových slitin, jejich korozní odolností, korozní ochranou a zvládnutí základních technik výzkumu kovových materiálů. Konkrétně je tedy třeba provést:

1. Zajištění dostupné literatury k tématu hořčíkových slitin a shrnutí poznatků o těchto slitinách. Důraz je kladen na korozní vlastnosti hořčíkových slitin a možnosti jejich pasivace s ohledem na současnou legislativu, která vylučuje použití roztoků obsahujících šestimocný chrom.
2. Zvládnout techniku metalografického výbrusu, zejména ve finální části leštění. Je třeba najít optimální leštící materiál a podmínky (otáčky, přítlak, lubrikant, dobu leštění).
3. Nalézt optimální složení roztoků pro zvýraznění mikrostruktury slitin AZ 91 a AZ91+12%Li, zejména s ohledem na existenci intermetalických fází a eutektoidních struktur.

4 Experimentální část

4.1 Pomůcky

Běžné laboratorní sklo, brusný kotouč 280, brusný kotouč 600, brusný kotouč 800, brusný kotouč 1200, leštící kotouč DP Mol, diamantová pasta 1 μm , Bruska MTH – 1031, optický mikroskop Zeiss Neophot 21, digitální fotoaparát Olympus C-3000.

4.2 Chemikálie

Destilovaná voda, ethanol, kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková, dichroman draselný, kyselina pikrová, kyselina octová, kyselina fluorovodíková.

4.3 Postupy a závěry

4.3.1 Postup č. 1

Byl připraven roztok přibližně 8% Nitalu smícháním 1 ml ethanolu a 12,5 ml kyseliny dusičné. Povrch vzorku AZ91 byl nejprve vybroušen brousícími kotouči v tomto pořadí 280, 600, 800 a 1200 (smáčedlem byla voda). Rychlost broušení byla 300 ot./minutu. Poté byl vzorek leštěn na leštícím kotouči DP Mol, na který byla nanесena diamantová pasta 1 μm (smáčedlem byl ethanol, popř. izopropanol). Rychlost leštění byla 150 ot./minutu. Do připraveného roztoku byl takto opracovaný vzorek slitiny AZ91 ponořen po dobu přibližně 3 sekund. Po uplynutí tohoto časového intervalu byl vzorek vyňat z roztoku, opláchnut ethanolem a osušen. K ohodnocení účinku leptadla byl použit optický mikroskop.

4.3.2 Závěr č. 1

8% Nital nebyl vhodným leptadlem pro slitiny AZ91, neboť došlo k velkému přeleptání. V mikroskopu byly patrné pouze černé ostrůvky. Toto leptadlo bylo příliš silné.

4.3.3 Postup č. 2

Byl připraven roztok přibližně 5% Nitalu smícháním 1 ml ethanolu a 21 ml kyseliny dusičné. Povrch vzorku AZ91 byl nejprve vybroušen brousícími kotouči v tomto pořadí 800 a 1200 (smáčedlem byla voda). Rychlost broušení byla 300 ot./minutu. Poté byl vzorek leštěn na leštícím kotouči DP Mol, na který byla nanесena diamantová pasta 1 μm . Rychlost leštění byla 150 ot./minutu (smáčedlem byl ethanol, popř. izopropanol). Do připraveného roztoku byl takto opracovaný vzorek slitiny AZ91 ponořen po dobu přibližně 3 sekund. Po uplynutí tohoto časového intervalu byl vzorek vyňat z roztoku, opláchnut ethanolem a osušen. K ohodnocení účinku leptadla byl použit optický mikroskop. Poté byl vzorek opět ponořen do leptadla na dobu přibližně 3 sekund, opláchnut ethanolem, usušen a zhodnocen na optickém mikroskopu.

4.3.4 Závěr č. 2

Výběr 5% Nitalu nebyl vhodný. Během prvního časového intervalu nedošlo k vytvoření žádných fází ani žádných hranic zrn. Druhým leptáním došlo k opětovnému přeleptání povrchu vzorku.

4.3.5 Postup č. 3

Byl připraven roztok 2,5% Nitalu smícháním 0,5 ml ethanolu a 21 ml kyseliny dusičné. Povrch vzorku AZ91 byl nejprve vybroušen brousícími kotouči v tomto pořadí 800 a 1200 (smáčedlem byla voda). Rychlost broušení byla 300 ot./minutu. Poté byl vzorek leštěn na leštícím kotouči DP Mol, na který byla nanесena diamantová pasta 1 μm . Rychlost leštění byla 150 ot./minutu (smáčedlem byl ethanol, popř. izopropanol). Do připraveného roztoku byl takto opracovaný vzorek slitiny AZ91 ponořen po dobu přibližně 3 sekund. Po uplynutí tohoto časového intervalu byl vzorek vyňat z roztoku, opláchnut ethanolem a osušen. K ohodnocení účinku leptadla byl použit optický mikroskop. Poté byl vzorek opět ponořen do leptadla na dobu přibližně 3 sekund, opláchnut ethanolem, usušen a zhodnocen na optickém mikroskopu. Poté byl vzorek opět ponořen do leptadla po dobu přibližně 1 sekundy, opláchnut ethanolem, usušen a zhodnocen na optickém mikroskopu.

4.3.6 Závěr č. 3

Během prvních tří sekund nedošlo ani ke zvýraznění fází, ani ke zviditelnění hranice zrn. Během dalších tří sekund došlo ke zviditelnění fází, i když na mnoha místech se objevovaly černé ostrůvky, což bylo důkazem síly leptadla. Proto byl poté vzorek ponořen pouze na jednu sekundu, ale povrch vzorku již byl velmi přeleptán.

4.3.7 Postup č. 4

Byl připraven roztok přibližně 1,25% Nitalu smícháním 0,5 ml ethanolu a 42 ml kyseliny dusičné. Povrch vzorku AZ91 byl nejprve vybroušen brousícími kotouči v tomto pořadí 800 a 1200 (smáčedlem byla voda). Rychlost broušení byla 300 ot./minutu. Poté byl vzorek leštěn na leštícím kotouči DP Mol, na který byla nanесena diamantová pasta 1 μm . Rychlost leštění byla 150 ot./minutu (smáčedlem byl ethanol, popř. izopropanol). Do připraveného roztoku byl takto opracovaný vzorek slitiny AZ91 ponořen po dobu přibližně 3 sekund. Po uplynutí tohoto časového intervalu byl vzorek vyňat z roztoku, opláchnut ethanolem a osušen. K ohodnocení účinku leptadla byl použit optický mikroskop. Poté byl vzorek opět ponořen do leptadla na dobu přibližně 3 sekund, opláchnut ethanolem, usušen a zhodnocen na optickém mikroskopu. Poté byl vzorek opět ponořen do leptadla po dobu přibližně 1 sekundy, opláchnut ethanolem, usušen a zhodnocen na optickém mikroskopu (tento poslední krok se opakoval ještě dvakrát).

4.3.8 Závěr č. 4

Ani toto leptadlo nebylo vyhovující, neboť v posledním kroku opět došlo k velkému přeleptání a během předcházejících kroků nedošlo k významnému vzniku fází a hranic zrn.

4.3.9 Postup č. 5

Viz. postup č. 4, s tím rozdílem, že byly přidány 4 kapky kyseliny chlorovodíkové.

4.3.10 Závěr č. 5

Díky kyselině chlorovodíkové došlo k rychlejšímu a intenzivnějšímu naleptání povrchu hořčíkové slitiny.

4.3.11 Postup č. 6

Byl připraven roztok obsahující 1 ml kyseliny chlorovodíkové, 10 ml destilované vody a 0,1 g dichromanu draselného. Povrch vzorku AZ91 byl nejprve vybroušen brousícími kotouči v tomto pořadí 800 a 1200 (smáčedlem byla voda). Rychlost broušení byla 300 ot./minutu. Poté byl vzorek leštěn na leštícím kotouči DP Mol, na který byla nanесena diamantová pasta 1 μm . Rychlost leštění byla 150 ot./minutu (smáčedlem byl ethanol, popř. izopropanol). Do připraveného roztoku byl takto opracovaný vzorek slitiny AZ91 ponořen po dobu přibližně 3 sekund. Po uplynutí tohoto časového intervalu byl vzorek vyňat z roztoku, opláchnut ethanolem a osušen. K ohodnocení účinku leptadla byl použit optický mikroskop.

4.3.12 Závěr č. 6

Při pohledu do mikroskopu bylo zřejmé, že se dichroman draselný váže na povrch slitiny AZ91, ale opět došlo ke značnému přeleptání povrchu slitiny. Proto bylo možno detekovat pouze malé množství α -fáze mezi rozlehlými plochami černého povrchu.

4.3.13 Postup č. 7

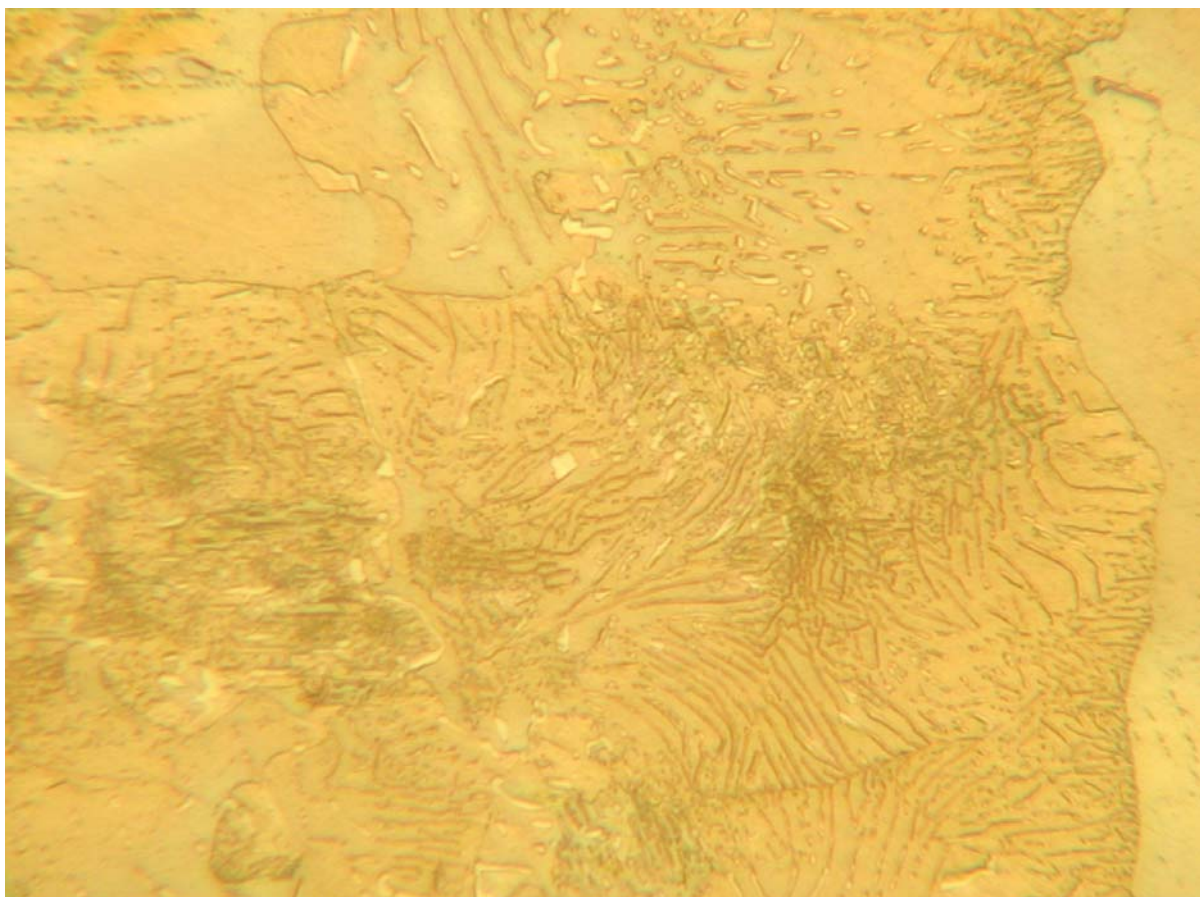
Byl připraven roztok obsahující 1 ml kyseliny fluorovodíkové a 9 ml destilované vody. Povrch vzorku AZ91 byl nejprve vybroušen brousícími kotouči v tomto pořadí 800 a 1200 (smáčedlem byla voda). Rychlost broušení byla 300 ot./minutu. Poté byl vzorek leštěn na leštícím kotouči DP Mol, na který byla nanесena diamantová pasta 1 μm . Rychlost leštění byla 150 ot./minutu (smáčedlem byl ethanol, popř. izopropanol). Do připraveného roztoku byl takto opracovaný vzorek slitiny AZ91 ponořen po dobu přibližně 3 sekund. Po uplynutí tohoto časového intervalu byl vzorek vyňat z roztoku, opláchnut ethanolem a osušen. K ohodnocení účinku leptadla byl použit optický mikroskop.

4.3.14 Závěr č. 7

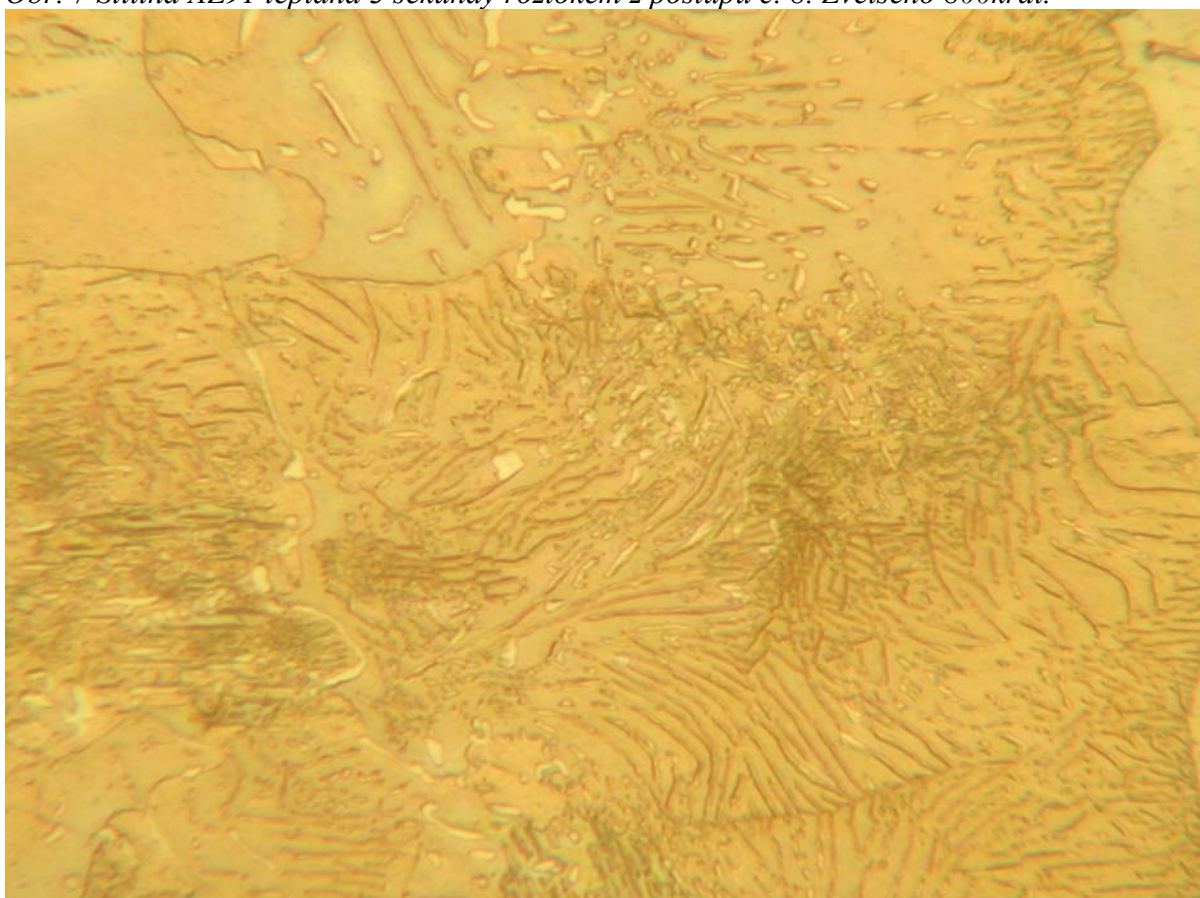
Po ponoření slitiny do tohoto roztoku došlo k naleptání povrchu do takové míry, že pod mikroskopem byly vidět pouze černé ostrůvky, které se nacházely ve větší vzdálenosti od sebe. Nebyly spatřeny žádné fáze, popř. hranice zrn.

4.3.15 Postup č. 8

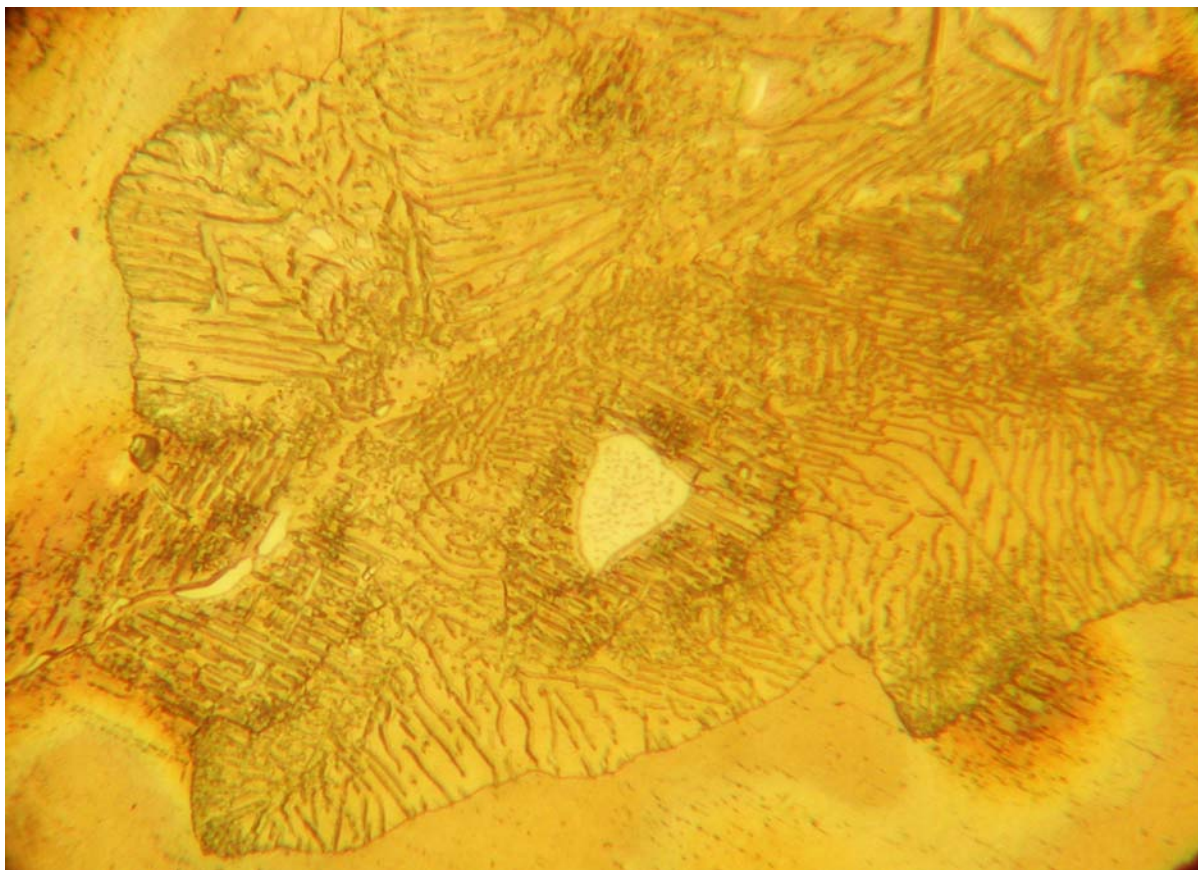
Byl připraven roztok obsahující 1,2 g kyseliny pikrové, 2 ml destilované vody, 1 ml kyseliny octové a 20 ml ethanolu. Povrch vzorku AZ91 byl nejprve vybroušen brousícími kotouči v tomto pořadí 800 a 1200 (smáčedlem byla voda). Rychlost broušení byla 300 ot./minutu. Poté byl vzorek leštěn na leštícím kotouči DP Mol, na který byla nanесena diamantová pasta 1 μm . Rychlost leštění byla 150 ot./minutu (smáčedlem byl ethanol, popř. izopropanol). Do připraveného roztoku byl takto opracovaný vzorek slitiny AZ91 ponořen po dobu přibližně 3 sekund. Po uplynutí tohoto časového intervalu byl vzorek vyňat z roztoku, opláchnut ethanolem a osušen. K ohodnocení účinku leptadla byl použit optický mikroskop. Poté byl vzorek opět ponořen do leptadla na dobu přibližně 2 sekund, opláchnut ethanolem, usušen a zhodnocen na optickém mikroskopu (tento poslední krok se opakoval ještě dvakrát).



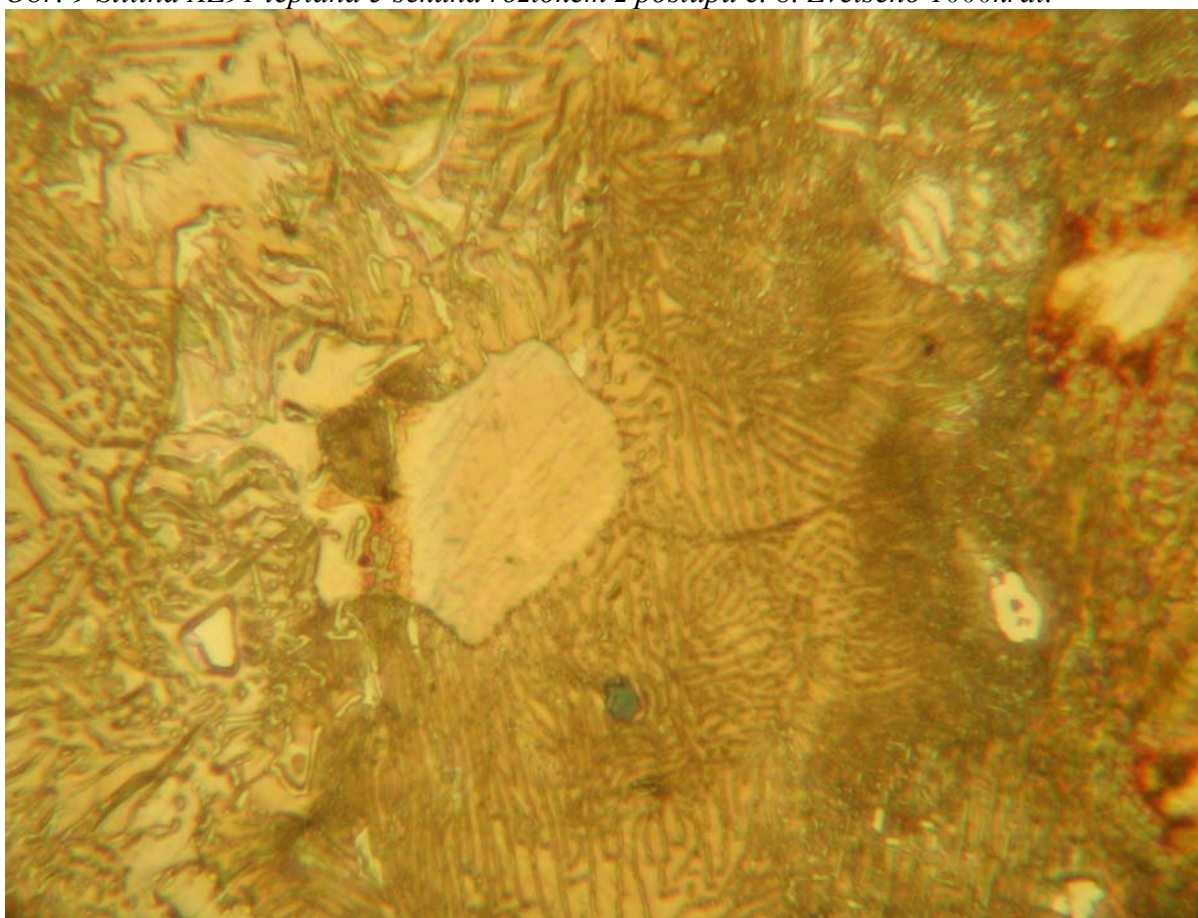
Obr. 7 Slitina AZ91 leptaná 3 sekundy roztokem z postupu č. 8. Zvětšeno 800krát.



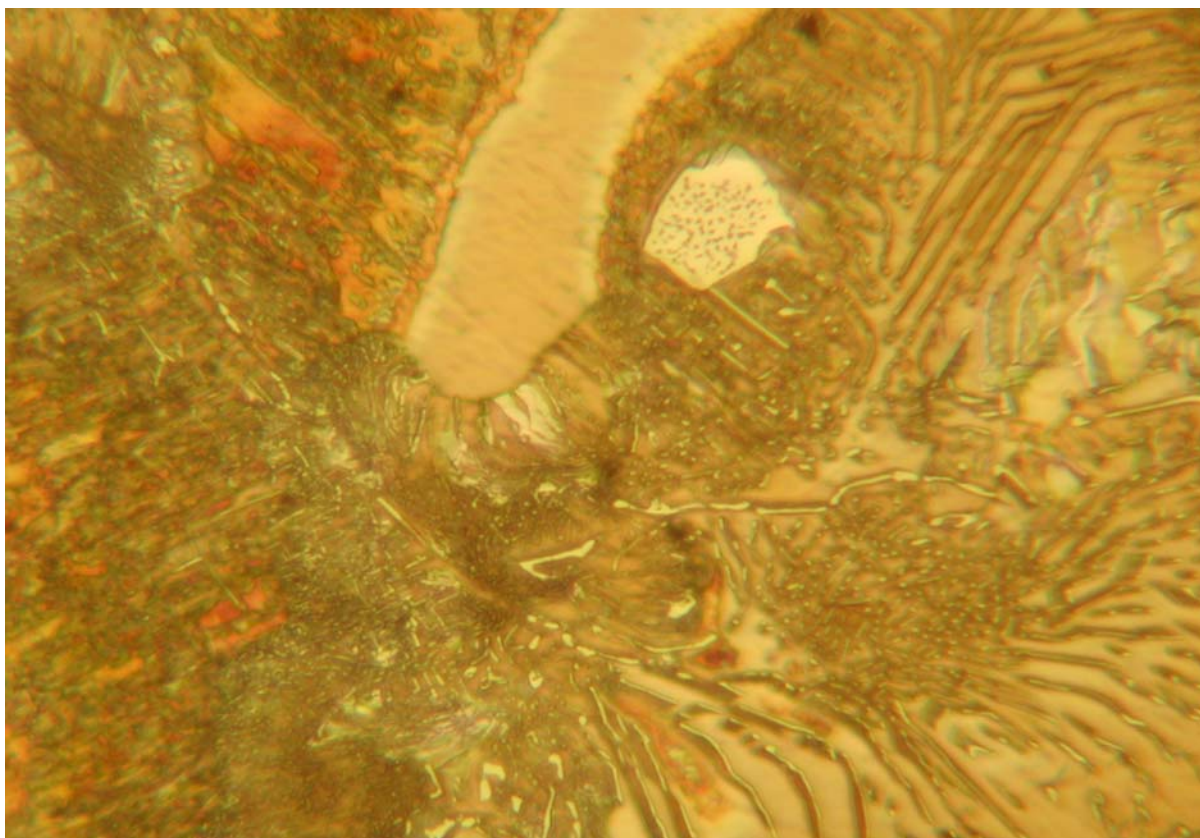
Obr. 8 Slitina AZ91 leptaná 3 sekundy roztokem z postupu č. 8. Zvětšeno 1000krát.



Obr. 9 Slitina AZ91 lepaná 5 sekund roztokem z postupu č. 8. Zvětšeno 1000krát.



Obr. 10 Slitina AZ91 lepaná 7 sekund roztokem z postupu č. 8. Zvětšeno 1000krát.



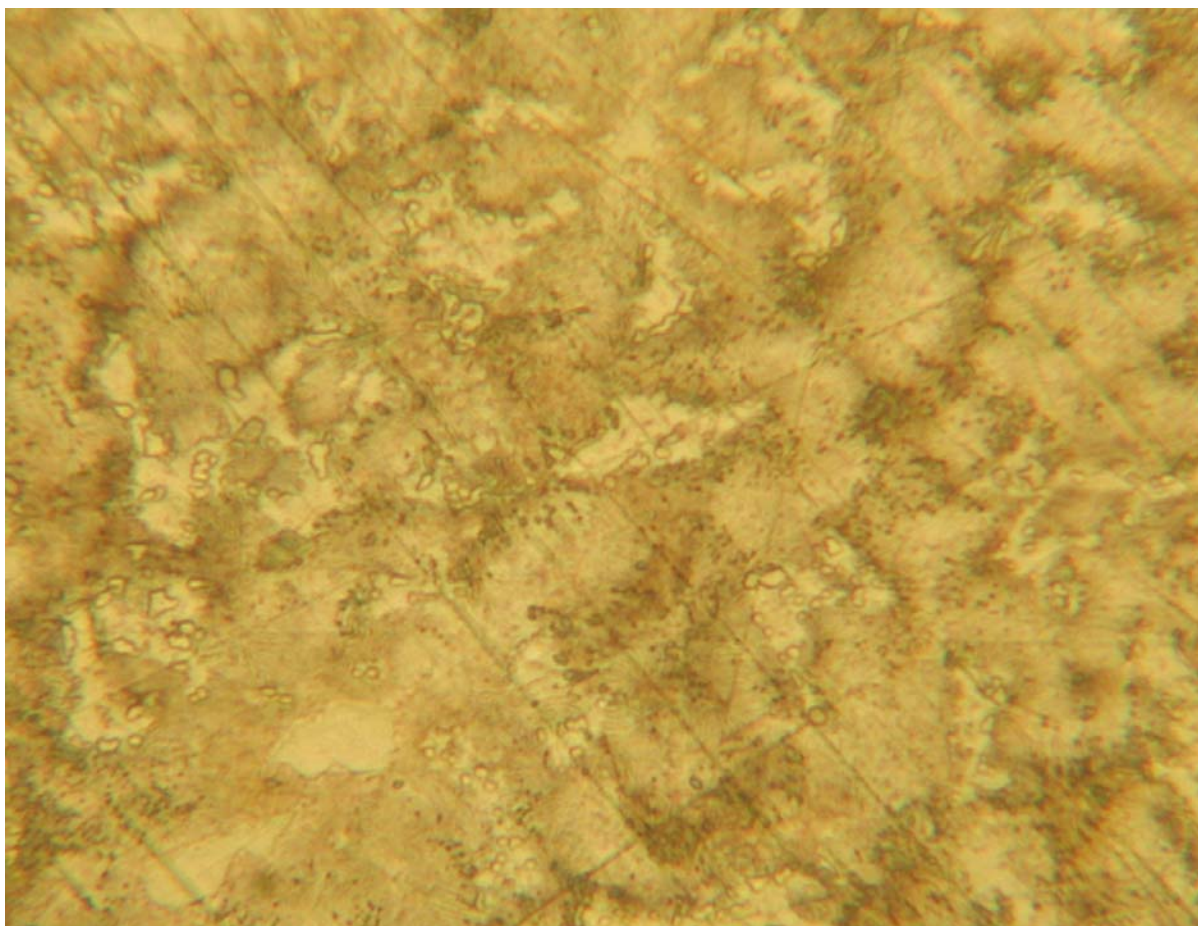
Obr. 11 Slitina AZ91 leptaná 9 sekund roztokem z postupu č. 8. Zvětšeno 1000krát.

4.3.16 Závěr č. 8

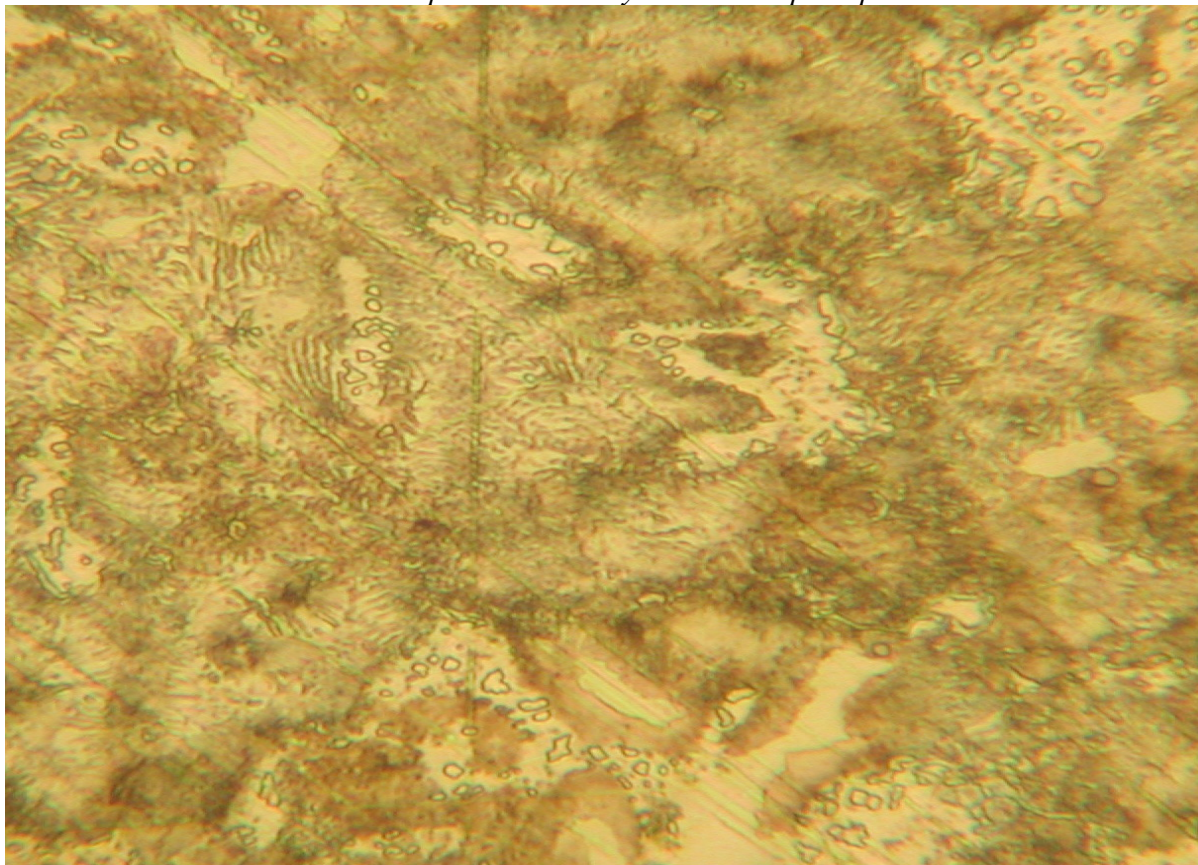
Toto leptadlo bylo nejvhodnějším ze všech dosud použitých leptadel, která se použila na leptání povrchu slitiny AZ91. Jak je vidět na obrázcích č. 10 a č. 11, docházelo již k přeleptávání, ale stále byly výrazné oblasti fází.

4.3.17 Postup č. 9

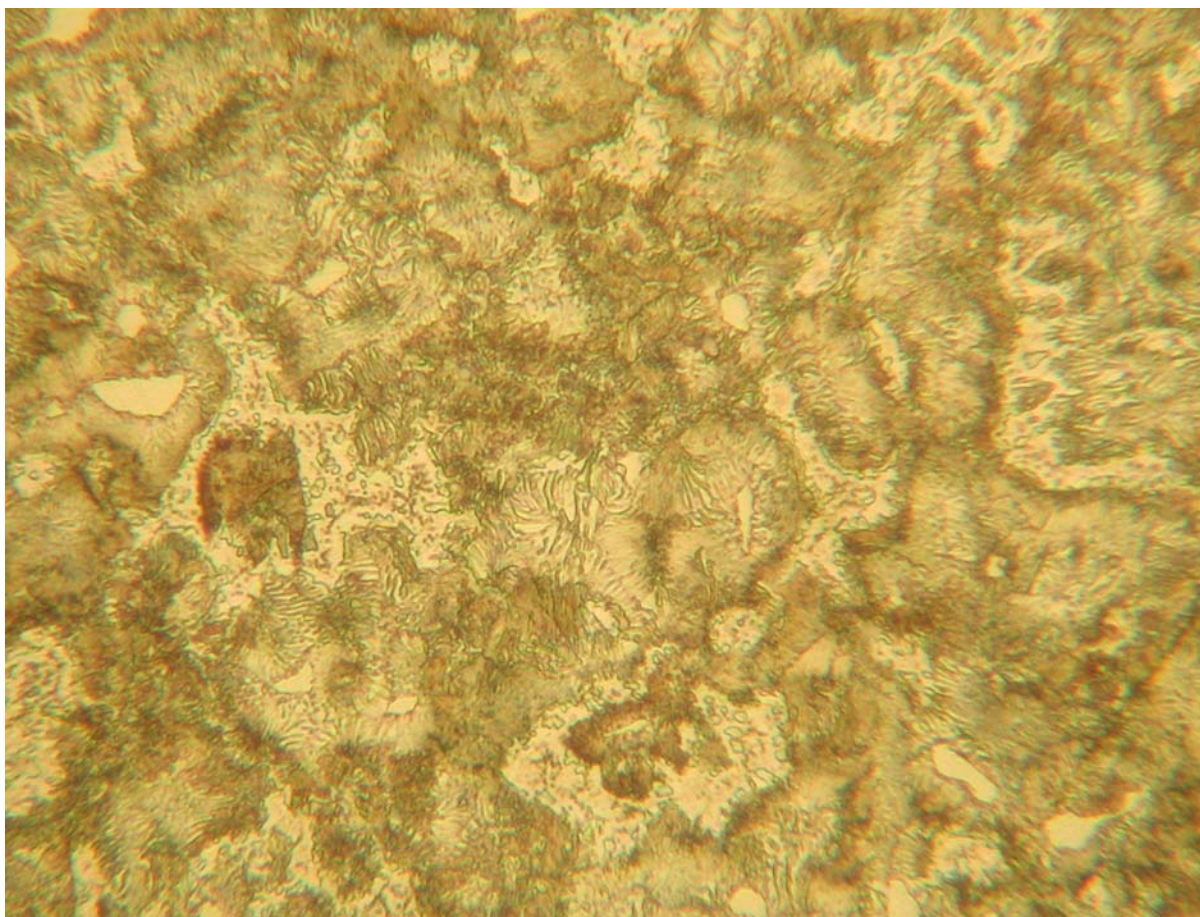
Byl připraven roztok přibližně 1,25% Nitalu smícháním 0,5 ml ethanolu a 42 ml kyseliny dusičné. Povrch vzorku AZ91 obohaceného 12% lithia byl nejprve vybroušen brousícími kotouči v tomto pořadí 800 a 1200 (smáčedlem byla voda). Rychlost broušení byla 300 ot./minutu. Poté byl vzorek leštěn na leštícím kotouči DP Mol, na který byla nanesena diamantová pasta 1 μm . Rychlost leštění byla 150 ot./minutu (smáčedlem byl ethanol, popř. izopropanol). Do připraveného roztoku byl takto opracovaný vzorek slitiny AZ91 s Li ponořen po dobu přibližně 3 sekund. Po uplynutí tohoto časového intervalu byl vzorek vyňat z roztoku, opláchnut ethanolem a osušen. K ohodnocení účinku leptadla byl použit optický mikroskop (tento krok se opakoval ještě dvakrát).



Obr. 12 Slitina AZ91 a 12% Li leptaná 3 sekundy roztokem z postupu č. 9. Zvětšeno 1000krát.



Obr. 13 Slitina AZ91 a 12% Li leptaná 6 sekund roztokem z postupu č. 9. Zvětšeno 1000krát.



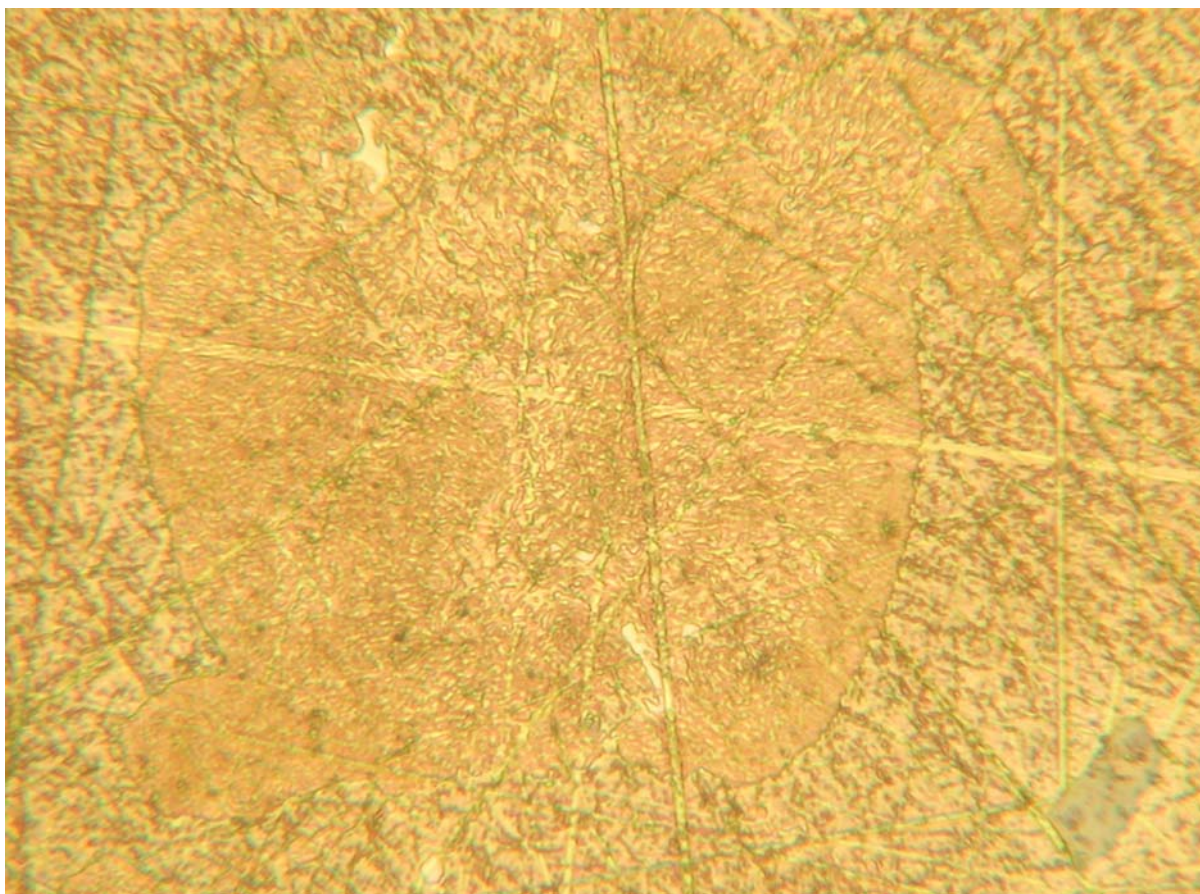
Obr. 14 Slitina AZ91 a 12% Li leptaná 9 sekund roztokem z postupu č. 9. Zvětšeno 1000krát.

4.3.18 Závěr č. 9

Použití 1,25% Nitalu na slitinu AZ91 s 12% lithia nezpůsobilo výrazné přeleptání povrchu slitiny, ale tento povrch nebyl ani výrazně naleptán.

4.3.19 Postup č. 10

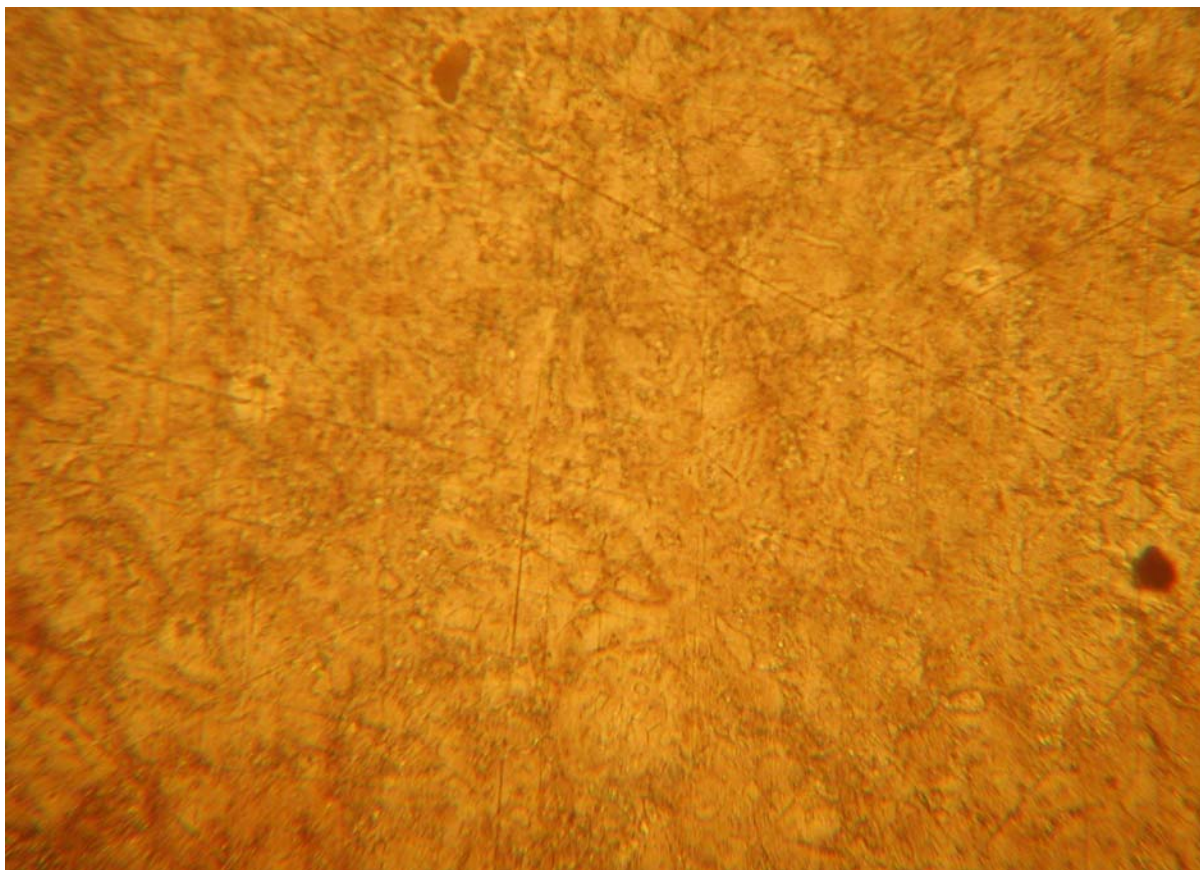
Byl připraven roztok obsahující 0,4 g kyseliny pikrové; 0,7 ml destilované vody; 0,3 ml kyseliny octové a 20 ml ethanolu. Povrch vzorku AZ91 číslo 2. a slitiny AZ91 s přídatkem 12% lithia byl nejprve vybroušen brousícími kotouči v tomto pořadí 800 a 1200 (smáčedlem byla voda). Rychlost broušení byla 300 ot./minutu. Poté byl vzorek leštěn na leštícím kotouči DP Mol, na který byla nanесena diamantová pasta 1 μm . Rychlost leštění byla 150 ot./minutu (smáčedlem byl ethanol, popř. izopropanol). Do připraveného roztoku byl takto opracovaný vzorek slitiny AZ91 číslo 2. ponořen po dobu přibližně 3 sekund. Po uplynutí tohoto časového intervalu byl vzorek vyňat z roztoku, opláchnut ethanolem a osušen. K ohodnocení účinku leptadla byl použit optický mikroskop. Dále byl vzorek AZ91 s přídatkem 12% lithia ponořen do leptadla na dobu přibližně 1 sekund, opláchnut ethanolem, usušen a zhodnocen na optickém mikroskopu (tento poslední krok byl ještě jednou zopakován).



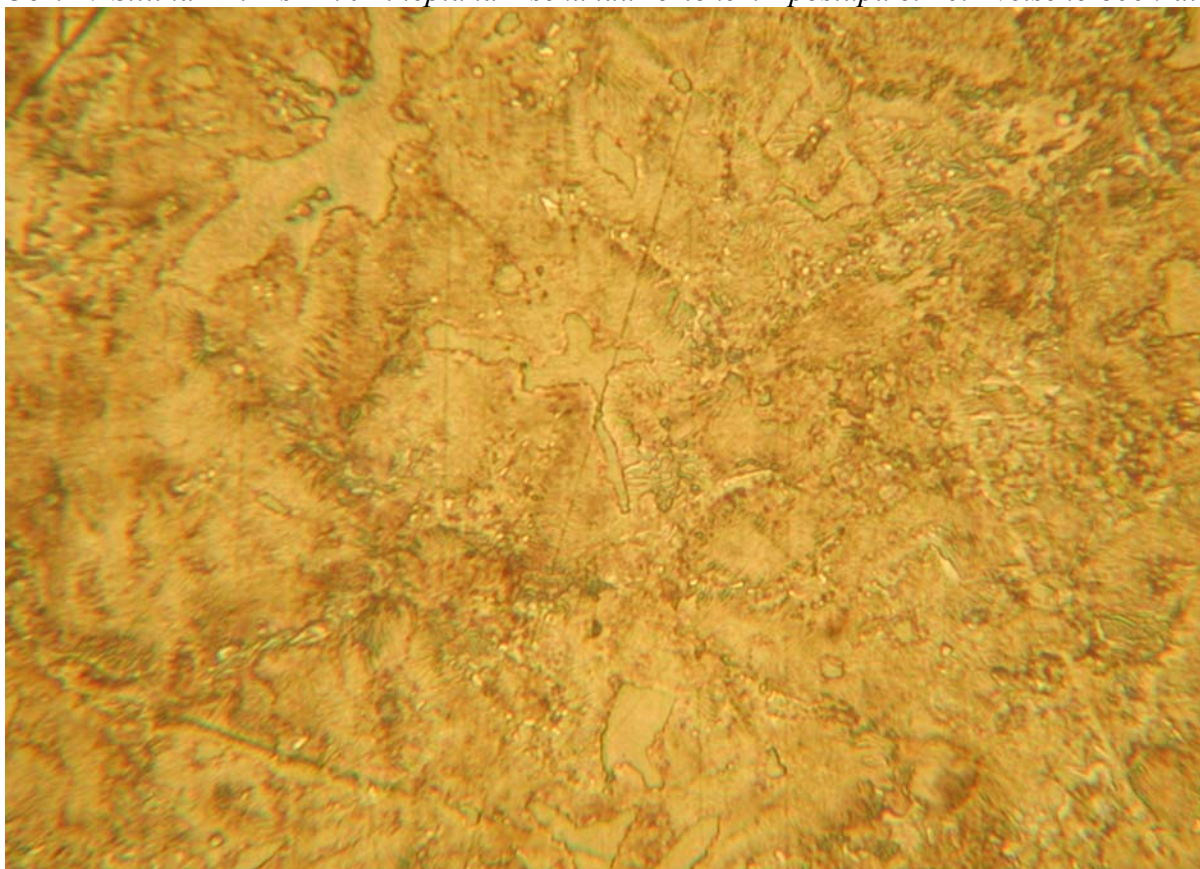
Obr. 15 Slitina AZ91 číslo 2. lepaná 3 sekundy roztokem z postupu č. 10. Zvětšeno 1000krát.



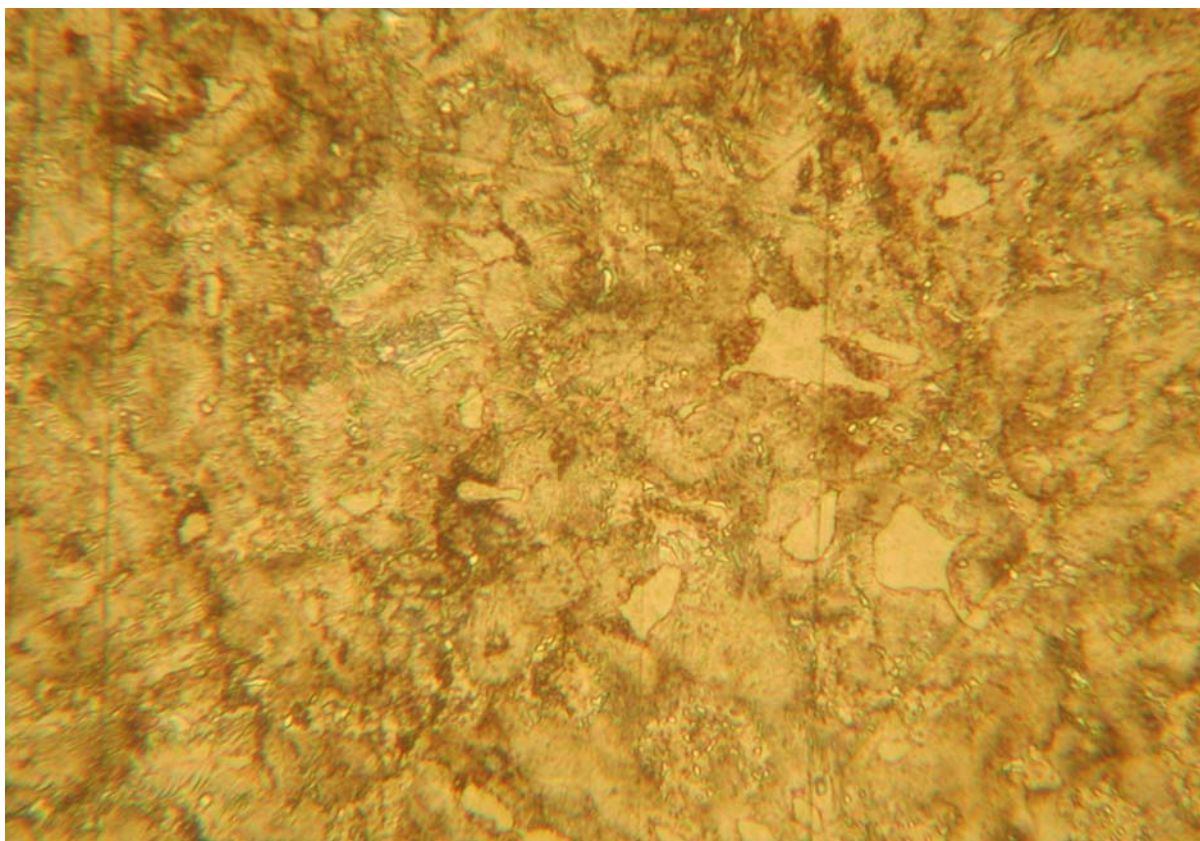
Obr. 16 Slitina AZ91 číslo 2. lepaná 3 sekundy roztokem z postupu č. 10. Zvětšeno 1000krát.



Obr. 17 Slitina AZ91 s 12% Li leptaná 1 sekundu roztokem z postupu č. 10. Zvětšeno 800krát.



Obr. 18 Slitina AZ91 s 12% Li leptaná 1 sekundu roztokem z postupu č. 10. Zvětšeno 1000krát.



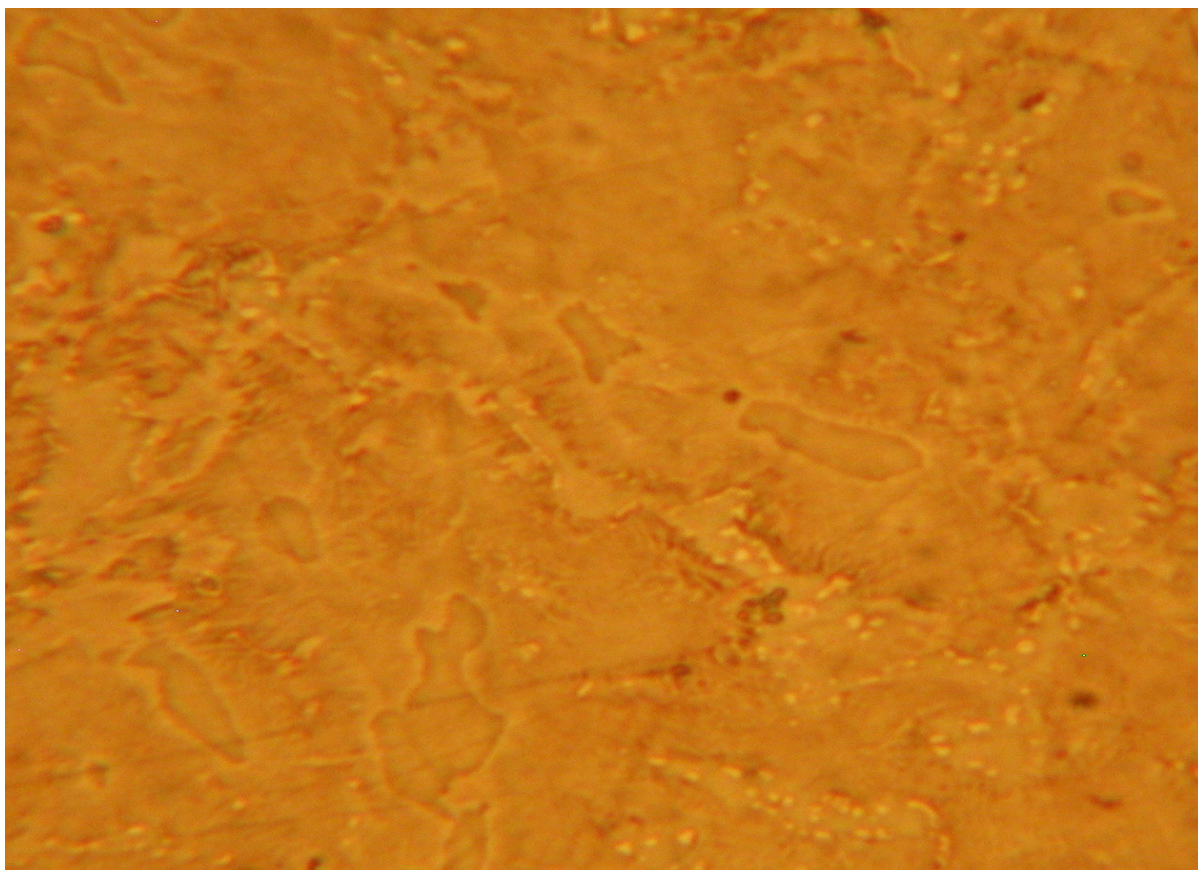
Obr. 19 Slitina AZ91 s 12% Li leptaná 2 sekundy roztokem z postupu č. 10. Zvětšeno 1000krát.

4.3.20 Závěr č. 10

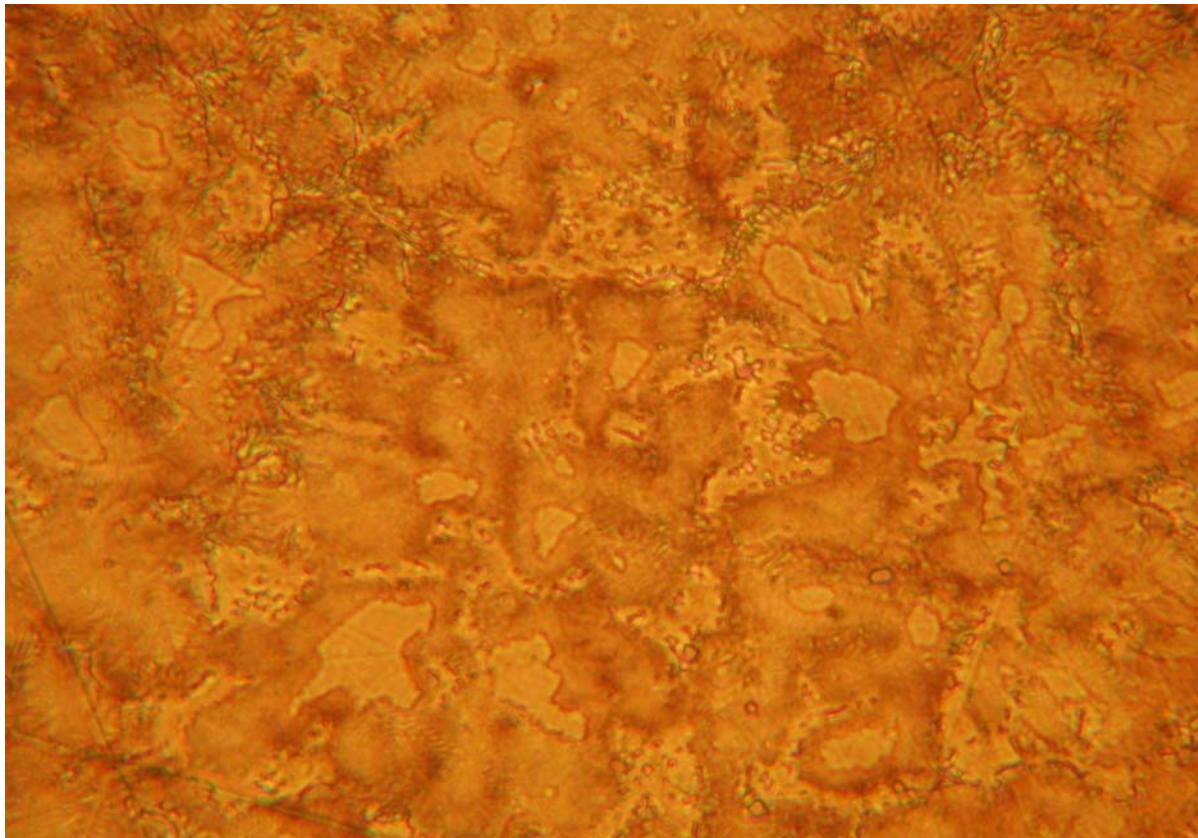
Pro vzorek AZ91 číslo 2. dopadlo leptání velice dobře. Na obrázku č. 16 jsou patrné fáze, které se vytvořily leptáním (např. γ -fáze) a hranice zrn. Oproti tomu, leptání slitiny AZ91 s přídatkem 12% lithia dostatečně nezvýraznilo fáze a hranice zrn na povrchu.

4.3.21 Postup č. 11

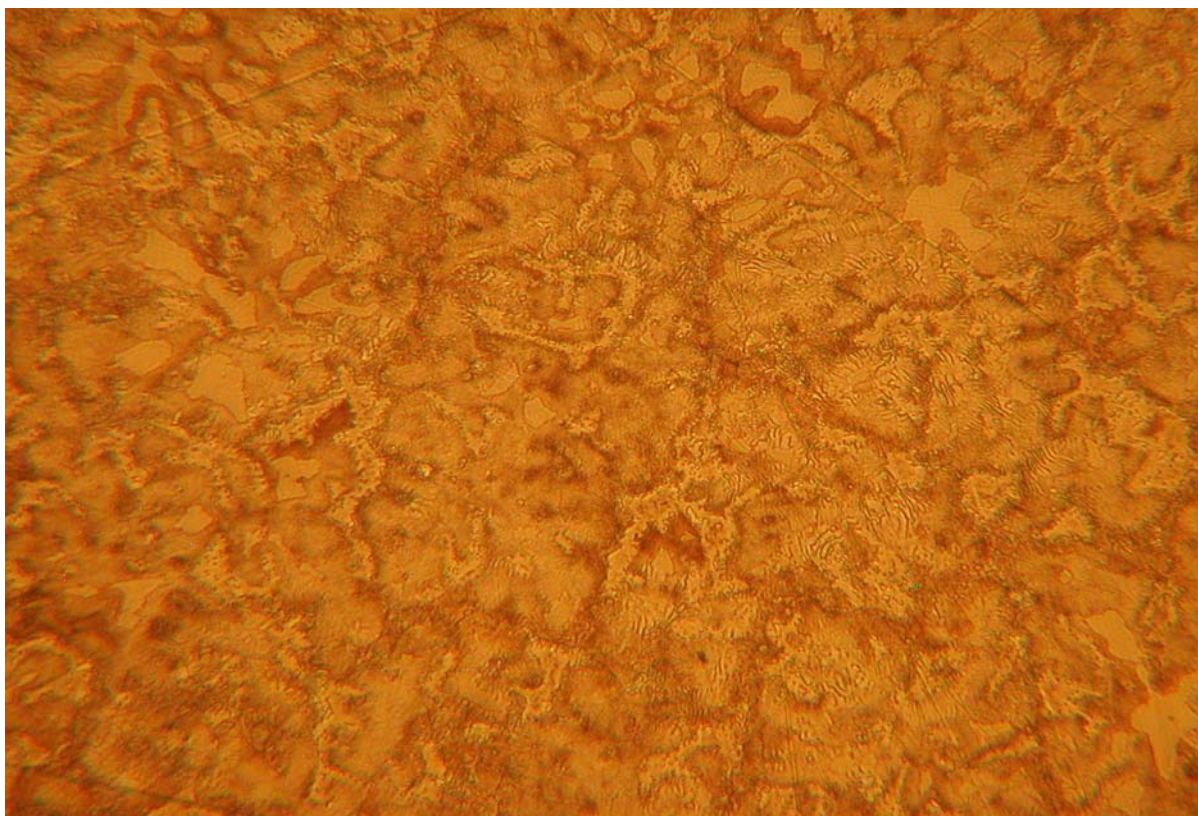
Byl připraven roztok obsahující 0,4 g kyseliny pikrové; 0,7 ml destilované vody; 0,3 ml kyseliny octové a 30 ml ethanolu. Povrch vzorku AZ91 s přídatkem 12% lithia byl nejprve vybroušen brousícími kotouči v tomto pořadí 800 a 1200 (smáčedlem byla voda). Rychlost broušení byla 300 ot./minutu. Poté byl vzorek leštěn na leštícím kotouči DP Mol, na který byla nanесena diamantová pasta 1 μm . Rychlost leštění byla 150 ot./minutu (smáčedlem byl ethanol, popř. izopropanol). Do připraveného roztoku byl takto opracovaný vzorek slitiny AZ91 s přídatkem 12% ponořen po dobu přibližně 1 sekundy. Po uplynutí tohoto časového intervalu byl vzorek vyňat z roztoku, opláchnut ethanolem a osušen. K ohodnocení účinku leptadla byl použit optický mikroskop (tento krok byl ještě zopakován třikrát).



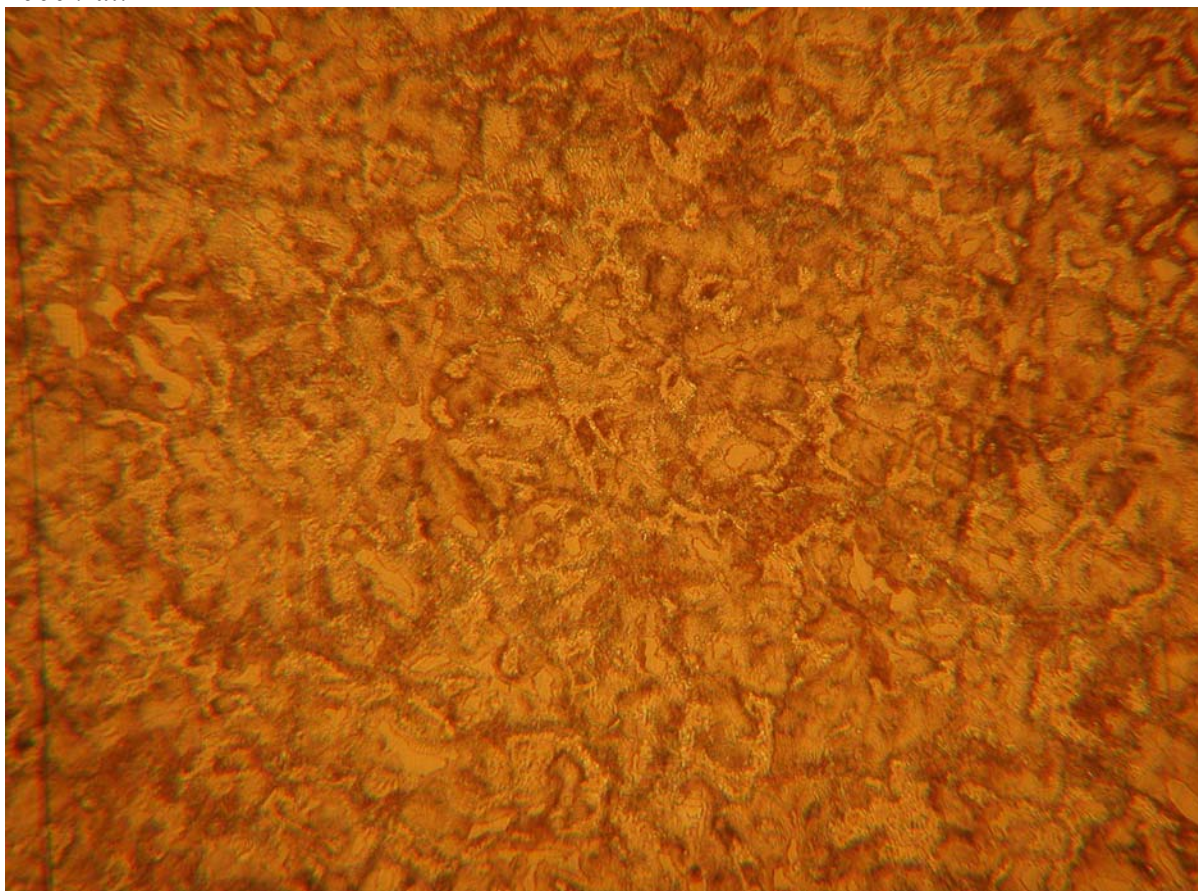
Obr. 20 Slitina AZ91 s 12% Li leptaná 1 sekundu roztokem z postupu č. 11. Zvětšeno 1000krát.



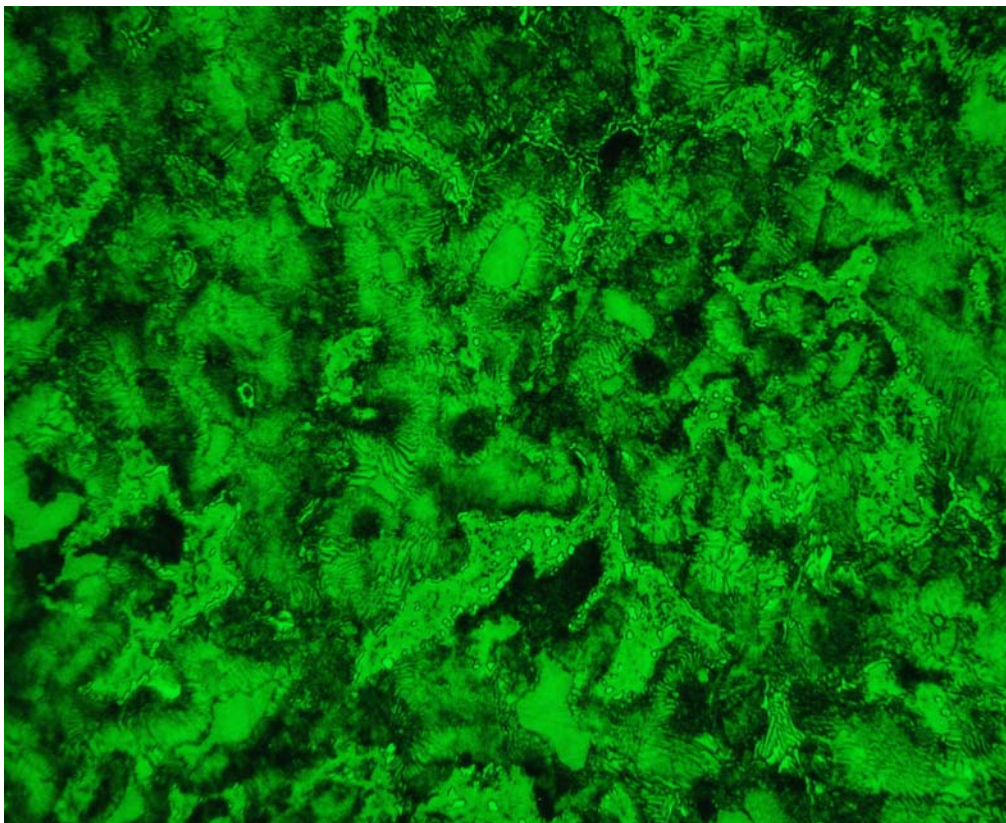
Obr. 21 Slitina AZ91 s 12% Li leptaná 2 sekundy roztokem z postupu č. 11. Zvětšeno 1000krát.



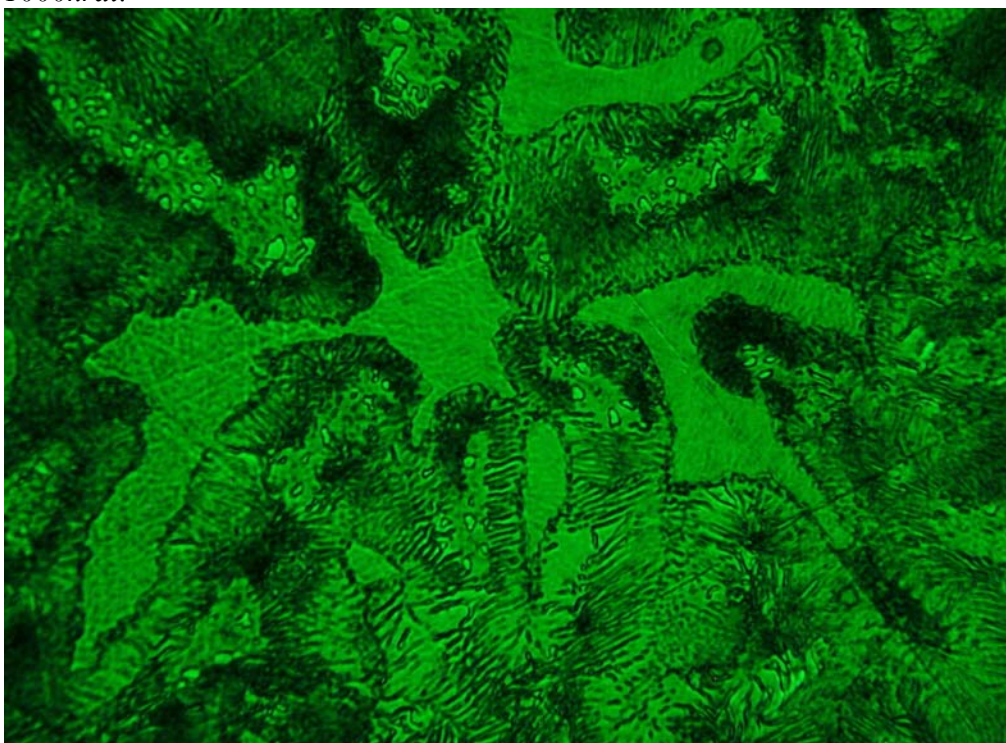
Obr. 22 Slitina AZ91 s 12% Li leptaná 3 sekundy roztokem z postupu č. 11. Zvětšeno 1000krát.



Obr. 23 Slitina AZ91 s 12% Li leptaná 4 sekundy roztokem z postupu č. 11. Zvětšeno 400krát.



Obr. 24 Slitina AZ91 s 12% Li leptaná 4 sekundy roztokem z postupu č. 11. Zvětšeno 1000krát.



Obr. 25 Slitina AZ91 s 12% Li leptaná 4 sekundy roztokem z postupu č. 11. Zvětšeno 2000krát, imersní objektiv.

4.3.22 Závěr č. 11

Leptadlo z postupu č. 11 se osvědčilo na slitinu hořčíku s obsahem lithia 12%. Na obrázku č. 25 jsou dobře patrné intermetalické fáze a eutektoidní struktury.

5 Závěry

Byla provedena rešerše na téma hořčíkových slitin a jejich korozní ochrany. Na základě poznatků z této rešerše lze označit slitiny AZ 91 a jejich modifikace s obsahem lithia za perspektivní materiály. Z hlediska jejich pasivace konverzními povlaky lze na základě v literatuře publikovaných výsledků doporučit použití roztoků na bázi manganistanu draselného a fosforečnanů, pozornost je rovněž nutno věnovat vhodné předúpravě.

Při přípravě výbrusů bylo dosaženo relativně dobré úrovně vyleštění plochy vzorku. Lze konstatovat, že otáčky musí být udržovány při hodnotě 150 min^{-1} a přítlak nesmí být příliš silný. Vzhledem k tomu, že se jednalo o ruční variantu přípravy výbrusu, nelze popsané skutečnosti experimentálně dokumentovat, protože se jedná o proces řízený subjektivně a výsledek vždy odpovídá zejména zručnosti a zkušenosti experimentátora.

Z hlediska navazujících experimentálních výsledků bylo dosaženo cílů práce při formulaci optimálních složení roztoků pro zvýraznění mikrostruktury studovaných slitin.

- V případě slitiny AZ91 se jedná o roztok 1,2 g kyseliny pikrové, 2 ml destilované vody a 1 ml kyseliny octové v 20 ml ethanolu, doba leptání 5s.
- V případě slitiny AZ91+12%Li se jedná o roztok 1,2 g kyseliny pikrové, 2 ml destilované vody a 1 ml kyseliny octové v 30 ml ethanolu, doba leptání 4s.

Lze tedy zhodnotit, že cílů práce bylo dosaženo.

6 Použitá literatura

- [1] Hrubý, V., Tulka, J.: Koroze a ochrana materiálů, VA Brno, 1997.
- [2] Roučka J., Metalurgie neželezných slitin, CERM, Brno, 2004.
- [3] Drápala J. a kol., Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík-příměs, VŠB-TU, Ostrava, 2004.
- [4] Man O., Petrenec M. a Ptáček L., Materiálový rozbor hořčíkové slitiny AZ 91 s odstupňovaným obsahem lithia, Sborník *Víceúrovňový design pokrokových materiálů '06*, ÚFM AV ČR, Brno, 2006.
- [5] Černý M. a kolektiv: Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů, SNTL, Praha, 1984.
- [6] Jain, V., K. et al: Processing of an experimental aluminium-lithium alloy for controlled microstructure. *Journal of Materials Processing Technology*, 1998, vol. 73, no. 3, pp. 108-118. ISSN 0924-0136
- [7] Boukos, N., Rocořyllou, E., Papastaikoudis, C.: Microstructure of AlLiCuMgZr alloys with In addition. *Materials Science and Engineering A*, 1998, vol. 256, no. 2, pp. 280-288. ISSN 0921-5093
- [8] Zhao, M. et al: A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate-permanganate solution. *Surface & Coating Technology*, 2006, vol. 200, no. 3, pp. 5407-5412. ISSN 0257-8972
- [9] Zhao, M. and all: Influence of surface pretreatment on the chromium-free conversion coating of magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol. 103, no. 3, pp. 475-483. ISSN 0254-0584
- [10] Zhao, M. and all: Microstructure and corrosion resistance of a chromium-free multi-elements complex coating on AZ91D magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, vol. 99, no. 3, pp. 54-60. ISSN 0254-0584
- [11] Struers [online]. 2007 [cit. 2008-05-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.struers.com>>.

7 Seznam použitých symbolů

AZ 91 slitina hořčíku (9% Al, 1% Zn, zbytek Mg)

α fáze tuhý roztok legur v hořčíku

β fáze intermetalická fáze hořčíku $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$
vzniklá na hranicích zrn tuhého roztoku

SEM scanning elektron microscope

EDX energy dispersive X-ray analysis

XRD X-ray diffraction

DIA diamantová pasta

DP Mol leštící kotouč

AZ91D Slitina AZ91 s vyšším obsahem Mn (cca 1%)

AM60 slitina hořčíku s 6% hliníku a cca 0,5% manganu

AM50 slitina hořčíku s 5% hliníku a cca 0,5% manganu

AM20 slitina hořčíku s 2% hliníku a cca 0,1% manganu

AS41 slitina hořčíku s 4% hliníku a cca 1% křemíku

AS21 slitina hořčíku s 2% hliníku a cca 1% křemíku

Dow 1 Komerční technologie chromátování

R_m mez pevnosti

Nital roztok kyseliny dusičné a ethanolu

MECC bezchromový multielementární komplexní povlak