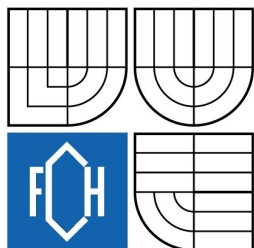


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU

FACULTY OF CHEMISTRY
MATERIALS RESEARCH CENTRE

KOROZNÍ ODOLNOST KONSTRUKČNÍCH SLITIN HOŘČÍKU

CORROSION RESISTANCE OF STRUCTURAL MAGNESIUM ALLOYS

ZKRÁCENÁ VERZE DISERTAČNÍ PRÁCE
SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. JAKUB TKACZ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.

ŠKOLITEL SPECIALISTA
SUPERVISOR SPECIALIST

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2013

ABSTRAKT

Tato práce popisuje hořčíkové slitiny, jejich vlastnosti a způsoby jejich výroby. V experimentální části se však zaměřuje na slitinu AZ91. Na povrchu této slitiny byly připraveny konverzní povlaky – chromátový povlak, manganistano-fosfátový povlak a fluoridový povlak.

Korozní odolnosti připravených povlaků byly porovnávány ponorovými zkouškami a potenciodynamickými metodami. Hodnocení korozní odolnosti pomocí ponorových zkoušek bylo úspěšné pouze u manganistano-fosfátového povlaku, jelikož pouze u tohoto povlaku došlo k jeho odstranění během čištění vzorků.

Pro porovnání korozní odolnosti pomocí potenciodynamických měření bylo potřeba nalézt správné postupy a optimalizovat metody měření. K těmto účelům byly vybrány galvanické zinkové povlaky na ocelových pleších s tloušťkou 8 μm a 30 μm . Tyto povlaky zajistily homogenní zinkový povrch, díky čemuž nedošlo během měření k ovlivnění žádnými heterogenitami.

Po optimalizaci metod potenciodynamických měření pomocí galvanických zinkových povlaků bylo přistoupeno k měření nepovlakované hořčíkové slitiny AZ91 i slitiny AZ91 s konverzními povlaky. Pro nepovlakovanou slitinu AZ91 byla určena jako vhodná metoda měření pomocí tzv. panenských katodických křivek. Oproti tomu, pro slitinu AZ91 s konverzními povlaky byla vhodnější metoda tzv. kombinovaných křivek, v rámci které byly měřeny metody cyklické voltametrie ($\pm 5 \text{ mV}$) a následně panenské anodické křivky.

ABSTRACT

This thesis describes magnesium alloys, their properties and methods of their production. However, experimental part is focused on AZ91 magnesium alloy. Conversion coatings were prepared on the AZ91 surface – chromate coating, phosphate-permanganate coating and fluoride coating.

Corrosion resistance of the prepared coatings were compared by immersion tests and by potentiodynamic methods. Evaluation of corrosion resistance by immersion tests was successful only for phosphate-permanganate coating. Only this coating was removed during cleaning of the samples.

For comparison of corrosion resistance was important to find the correct procedures and optimize the measurements methods. For these purposes have been chosen galvanic zinc coating on steel sheets. Thickness of the zinc coating were 8 and 30 microns. This coatings provide uniform zinc surface without heterogeneities which was important for the potentiodynamic measurements.

After optimization methods for potentiodynamic measurements by galvanic zinc coatings have been measured magnesium alloy AZ91 uncoated and coated by conversion coatings. For uncoated AZ91 magnesium alloy was determined suitable method so-called virgin cathodic curve. On the other hand, for the coated AZ91 magnesium alloys was determined suitable method so-called combined curve, within which we measured cyclic voltammetry curve ($\pm 5 \text{ mV}$) and then virgin anodic curve.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčíkové slitiny, AZ91, koroze, konverzní povlaky, potenciodynamické křivky, panenské křivky.

KEYWORDS

Magnesium alloys, AZ91, corrosion, conversion coatings, potentiodynamic curves, virgin curves.

Obsah

Úvod	3
1 Slitiny hořčíku	4
1.1 Značení hořčíkových slitin dle ASTM	4
1.2 Významné hořčíkové slitiny	4
1.2.1 Slitiny typu Mg-Al	4
2 Koroze	5
2.1 Chemická koroze	5
2.2 Elektrochemická koroze	5
2.2.1 Termodynamické aspekty koroze	6
2.2.2 Kinetické aspekty koroze	6
3 Protikorozní ochrana	8
3.1 Anorganické povlaky a vrstvy	8
4 Shrnutí teoretické části	9
Experimentální část I	10
5 Úvod k Experimentální části I.	10
5.1 Materiál	10
5.1.1 Hořčíková slitina AZ91	10
6 Výsledky a diskuse Experimentální části I.	10
6.1 Tvorba konverzních povlaků	10
6.1.1 Manganistano-fosfátové povlaky (Mn-P povlaky)	10
6.1.2 Fluoridový povlak z HF	11
6.2 Měření konverzních povlaků elektrochemickými metodami	12
6.2.1 Polarizační křivky konverzních povlaků na slitině AZ91	12
6.2.1.1 Měření s I range 2A	12
6.2.1.2 Měření s I range 200 mA	13
6.2.1.3 Měření s I range 20 mA	13
6.2.1.4 Měření s I range Auto	14
7 Shrnutí Experimentální části I.	15
Experimentální část II.	16
8 Úvod k Experimentální části II.	16
8.1 Materiál	16
8.1.1 Pozinkovaný ocelový plech	16
8.2 Hodnocení korozní odolnosti vzorků z Experimentální části II.	17
8.2.1 Ponorové zkoušky	17
8.2.2 Měření konverzních povlaků elektrochemickými metodami pomocí potenciostatu/galvanostatu BioLogic VSP-300	17
8.2.2.1 Pozinkované plechy s pasivací	17
8.2.2.2 Pozinkované plechy bez pasivace	17

9	Výsledky a diskuse Experimentální části II.	18
9.1	Tvorba konverzních povlaků.....	18
9.1.1	Manganistano-fosfátový povlak (Mn-P povlak)	18
9.1.2	Chromátový konverzní povlak.....	18
9.1.3	Fluoridový povlak z Na[BF ₄].....	19
9.2	Potenciodynamická měření	20
9.2.1	První pokusy o měření povlaků na slitině AZ91.....	20
9.2.2	Pozinkované plechy s pasivací.....	21
9.2.2.1	Roztok 3,5% NaCl promytý argonem.....	21
9.2.2.2	Roztok 10% NaCl.....	23
9.2.3	Pozinkované plechy bez pasivace	27
9.2.3.1	Roztok 0,1M H ₂ SO ₄	27
9.2.3.2	Roztok 10% NaCl.....	29
9.2.3.3	Roztok 3,5% NaCl – panenské katodické křivky	31
10	Shrnutí Experimentální části II.	33
	Experimentální část III.	34
11	Úvod k Experimentální části III.....	34
11.1	Hodnocení korozní odolnosti povlaků na slitině AZ91 elektrochemickými metodami.....	34
11.2	Výsledky a diskuse Experimentální části III.....	35
11.2.1	Hořčíková slitina AZ91	35
11.2.1.1	Panenské katodické křivky.....	35
11.2.1.2	Lineární polarizace pro porovnání cyklické voltametrie – manganistano-fosfátový povlak.....	36
11.2.1.3	Cyklická voltametrie ±100 mV – nepovlakovaná slitina AZ91	37
11.2.1.4	Kombinované křivky	37
12	Shrnutí Experimentální části III.	39
13	Závěry	41
14	Zdroje.....	42
15	Použité symboly a zkratky.....	44
16	Životopis	45

Úvod

Hořčíkové slitiny patří v současné době k perspektivním konstrukčním materiálům. Mezi jejich nezpochybnitelné přednosti patří velmi dobré mechanické vlastnosti při výjimečně nízké hustotě.

Těchto vlastností se využívá především v automobilovém, leteckém a vesmírném průmyslu. Hořčíkovými slitinami se nahrazují některé součásti konstrukcí dopravních prostředků, což má za následek významné snížení hmotnosti. Se snižováním hmotnosti konstrukce jde ruku v ruce i snižování spotřeby pohonných hmot. Díky tomu je provoz zařízení ekonomičtější a především ekologičtější, protože dochází k menší produkci skleníkových plynů (především CO_2).

Všeobecně známou nevýhodou hořčíkových slitin je jejich nízká korozní odolnost. Korozní odolnost hořčíkových slitin je v praxi zvyšována především pomocí anorganických i organických povlaků.

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

Situace z hlediska výzkumu kovů zažívá na naší fakultě průkopnické období. Prvopočátky výzkumu této oblasti spadají do roku 2001 – diplomová práce Ing. Martina Zmrzlého, Ph.D. Výkonné přístrojové vybavení bylo na naší fakultu pořizováno od roku 2010 (metalografické pily, brusky, světelné i elektronové mikroskopy atd.). Konkrétně potenciostat byl na fakultu pořízen v roce 2012. Bylo tedy velice důležité se s přístrojem seznámit a naučit se jej správně používat.

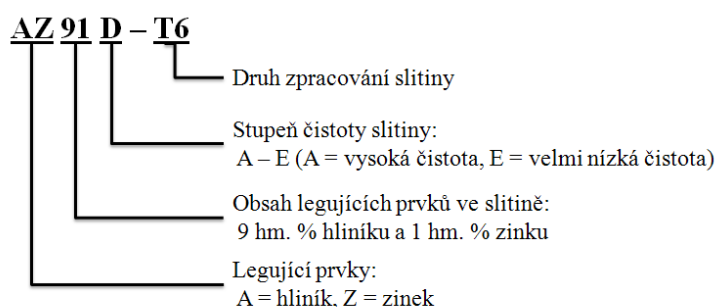
1 Slitiny hořčíku

Hořčíkové slitiny se vyznačují velmi dobrými mechanickými vlastnostmi, které doprovází nízká hustota, dobrá obrobiteľnosť, svařitelnost, dobré slévarenské vlastnosti a výborné možnosti recyklace [1].

Na druhou stranu, hořčíkové slitiny mají nízkou korozní odolnost, roztažnost a špatnou tváriteľnosť (zlepšující se s rostoucí teplotou) [1].

1.1 Značení hořčíkových slitin dle ASTM

Nejrozšířenější a nejpoužívanější značení hořčíkových slitin je značení podle ASTM (American Society for Testing and Materials). Názorný příklad tohoto značení je patrný na Obr. 1 [2,3].

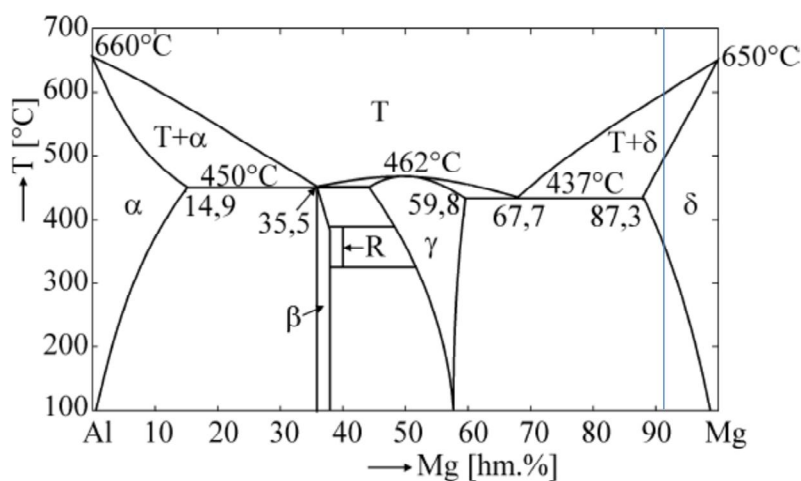


Obr. 1 Příklad značení hořčíkové slitiny podle ASTM [2,3].

1.2 Významné hořčíkové slitiny

1.2.1 Slitiny typu Mg-Al

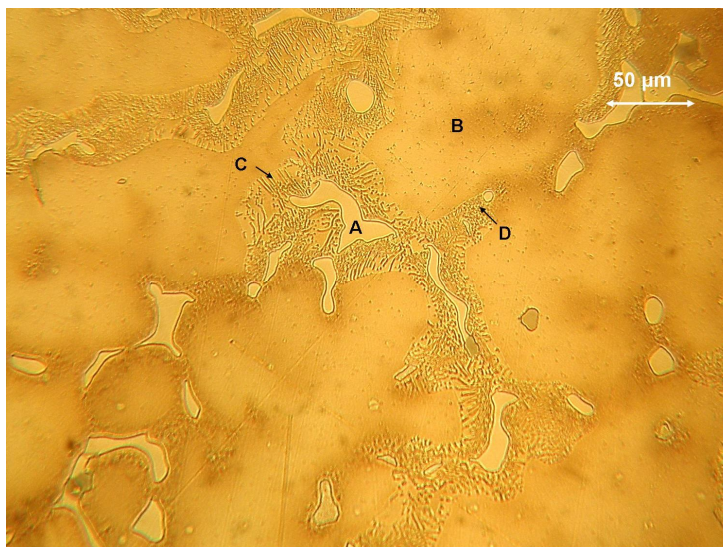
Hořčíkové slitiny na bázi Mg-Al při eutektické teplotě (437 °C, Obr. 2) obsahují γ -fázi (intermetalická sloučenina $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) a δ -fázi (substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku), které jsou dále patrné i na Obr. 3 [2,3].



Obr. 2 Binární diagram systému hořčík-hliník [4].

V zahraniční literatuře se diagram z Obr. 2 používá v opačném pořadí. Hořčík se nachází na levé straně diagramu a hliník na pravé straně. Proto jsou také v zahraniční literatuře označovány jednotlivé fáze odlišnými symboly – substituční tuhý roztok je značen α a intermetalická fáze je značena β .

Slitiny s přídavkem hliníku a zinku jsou nejznámějšími a nejpoužívanějšími hořčíkovými slitinami [1,4,5].



Obr. 3 Slitina AZ91 [6], A – γ -fáze ($Mg_{17}Al_{12}$), B – δ -fáze (tuhý roztok hliníku v hořčíku), C – eutektikum, D – diskontinuální precipitát, malé tečky v δ -fáze – kontinuální precipitát.

2 Koroze

2.1 Chemická koroze

Při chemické korozi dochází k chemické reakci, při které nevzniká elektrický proud. Někteří autoři hovoří o chemické korozi jako o chemickém ději bez přítomnosti elektrolytu (resp. katody a depolarizátoru přiváděného ke katodě právě elektrolytem). Chemická koroze obecně probíhá v nevodivých systémech.

V případě chemické koroze kovů jde o termodynamickou nestálost kovu v daném prostředí a jeho přechod do stabilnějšího stavu – stavu korozních produktů. Nejběžnějším typem chemické koroze je oxidace materiálu a dochází k ní v nevodivých prostředích – většinou v plynech. K chemické korozi může docházet také v nevodivých kapalinách [9].

2.2 Elektrochemická koroze

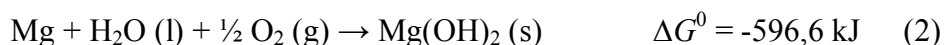
Obecný mechanismus elektrochemické koroze lze popsat následující rovnicí [11]:



Z toho vyplývá, že během elektrochemické koroze dochází ke tvorbě elektrického proudu. Vznikne tedy galvanický člunek, jehož anoda podléhá oxidaci [6].

2.2.1 Termodynamické aspekty koroze

Tendence chemické reakce probíhat lze vyjádřit změnou Gibbsovy volné energie (ΔG). Čím je její hodnota zápornější, tím snadněji reakce proběhne [12]:

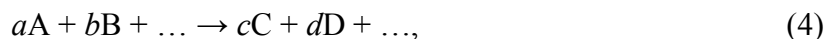


Vzhledem k elektrochemickým mechanismům koroze, může být tendence kovu korodovat popsána jako elektromotorická síla (Electro-motoric force, EMF) korozních článků. Elektrickou energii ([J]) lze také vyjádřit jako součin napětí ([V]) a náboje ([C]). Díky tomu lze vztah mezi ΔG a EMF ve voltech (E) popsat v následující rovnici [12]:

$$\Delta G = -nFE, \quad (3)$$

kde n je počet elektronů (popř. chemické ekvivalenty) účastnících se reakce, F je Faradayova konstanta (přibližně $96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) a ΔG může být přepočteno z kalorií na jouly pomocí vztahu $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$.

Na základě termodynamických zákonů lze vyjádřit EMF pomocí koncentrace reaktantů a reakčních produktů. Obecná reakce může být zapsána [12]:



tedy a molů látky A reaguje s b moly látky B a vznikne c molů látky C a d molů látky D.

Odpovídající hodnotu Gibbsovy volné energie (ΔG) této reakce lze po matematických úpravách zapsat jako [12]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots} \quad (5)$$

Tabulka 1: Standardní redukční elektrodové potenciály některých kovů [12,13]:

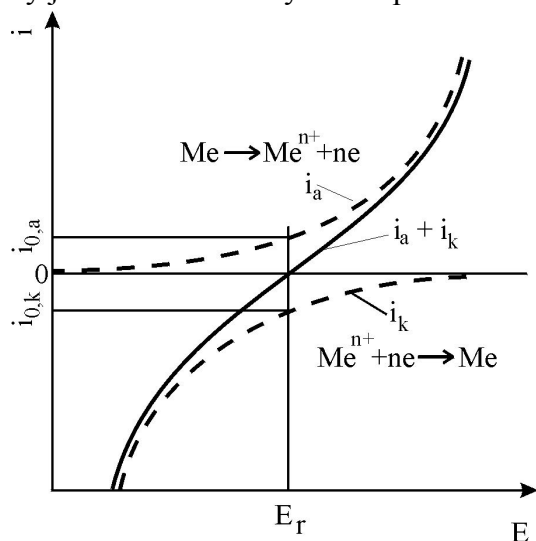
Elektrodová reakce	Standardní potenciál [V] při 25 °C
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1,500
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,342
$2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,000
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,660
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,370
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,710
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,050

2.2.2 Kinetické aspekty koroze

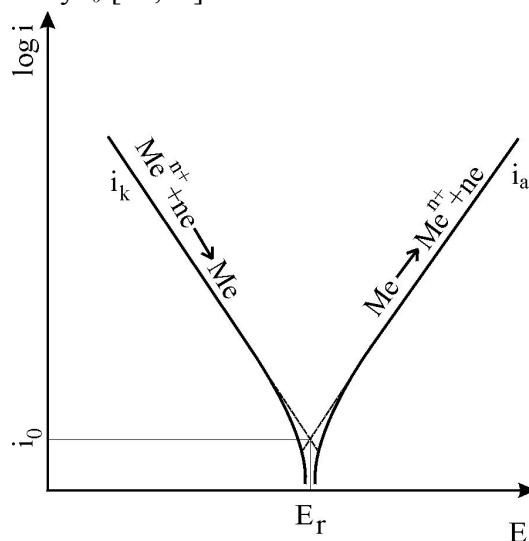
Kinetické aspekty jsou pro korozi v praxi důležitější, než termodynamické aspekty. Během koroze musí současně probíhat jak anodická reakce, tak katodická reakce. Kinetické parametry mohou být vypočítány z tzv. Tafelových diagramů a z impedančních dat [11].

Důležitou veličinou je tzv. korozní potenciál (E_{corr}), který je potenciálem smíšeným. Parciální anodický a katodický proud, u tohoto potenciálu, se nazývá tzv. korozní proud (i_{corr}) a souvisí s rychlostní konstantou elektrodové reakce [11].

Na Obr. 4 a Obr. 5 jsou zobrazeny diagramy potenciodynamických křivek kovů, které se nacházejí v roztoku svých vlastních iontů. Zde dochází k výměně vlastních iontů a rychlost výměny je dána velikostí výměnné proudové hustoty i_0 [11,14].



Obr. 4 Evansův diagram [11,14].



Obr. 5 Tafelovy křivky [11,14].

Tafelův diagram se používá ke zjištění rychlostní konstanty reakce a ke zjištění měnící se míry přenosu náboje. Z Tafelových diagramů se zjišťují především parametry a a b (kde b je směrnice Tafelovy křivky – Obr. 6).

Tafelova rovnice může být použita jako pracovní rovnice ve tvaru:

$$E = a + b \cdot \log|i|, \quad (8)$$

kde n je počet elektronů v kroku určujícím rychlost a i je proudová hustota [$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$].

Korozní proud i_{corr} může být zjištěn pomocí rovnice [11]:

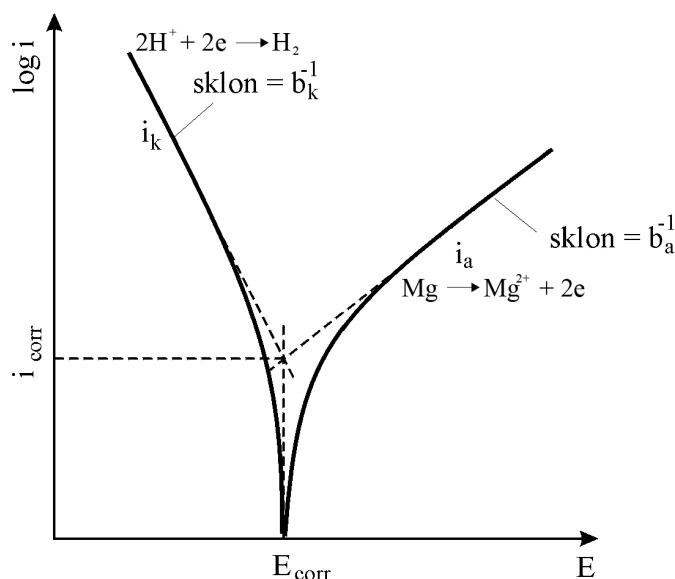
$$i = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{2,3(E - E_{corr})}{b_a} \right] - \exp \left[\frac{2,3(E_{corr} - E)}{|b_k|} \right] \right\} \quad (9)$$

Jestliže $(E - E_{corr}) \approx \Delta E$ je malý, vztah pro proud i_{corr} se může aproximovat:

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3} \frac{b_a \cdot |b_k|}{b_a + |b_k|} \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (10)$$

$\Delta i / \Delta E$ se nazývá polarizační vodivost (K_{corr}). Naopak, $\Delta E / \Delta i$ se nazývá polarizační odpor (R_p) [11].

Experimentální křivky jak pro anodickou reakci, tak i pro katodickou reakci nelze sestavit odděleně. Výsledná křivka je zobrazena na Obr. 6. Anodická i katodická křivka je v diagramu vynášena v absolutní hodnotě. Extrapolací katodické a anodické křivky vznikne průsečík, který odpovídá hodnotám korozního potenciálu (E_{corr}) a korozního proudu (i_{corr}) [14-16].



Obr. 6 Extrapolace Tafelovy oblasti [14].

Pokud tedy vložíme vzorek do korozního prostředí (elektrolytu), dojde po určité době k ustálení jeho potenciálu na určité hodnotě vůči referenční elektrodě – korozní potenciál E_{corr} [14,17,18].

Průsečík těchto extrapolací z Obr. 6 je bod, který odpovídá koroznímu potenciálu E_{corr} a korozní proudové hustotě i_{corr} [14,19].

Rychlost koroze v_{corr} lze vyjádřit [20,21]:

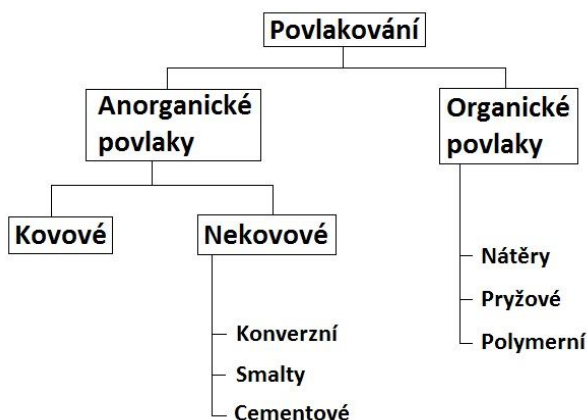
$$v_{corr} = 3272 \cdot \frac{i_{corr} \cdot EW}{\rho \cdot S}, \quad (25)$$

kde v_{corr} má jednotku [$\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}$], EW je ekvivalentní hmotnost (equivalent weight) [$\text{g} \cdot \text{ekvivalent}^{-1}$], ρ je hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], S je měřená plocha [cm^2].

3 Protikorozní ochrana

3.1 Anorganické povlaky a vrstvy

Ochranné povlaky můžeme rozdělit podle následujícího schématu:



Obr. 7 Rozdělení protikorozních povlaků.

Konverzní povlaky vznikají reakcí kovového povrchu a prostředí, jemuž je daný kov vystaven během povrchové úpravy [24].

Konverzní povlakování se provádí chemickými nebo elektrochemickými postupy. Dříve se běžně používalo chromátování, které se v současnosti již nesmí používat kvůli obsahu Cr^{VI} , který je karcinogenní a toxický [23].

Fosfátování je proces, při němž se vytváří konverzní povlak reakcí kyseliny fosforečné a jejich rozpustných solí s ochraňovaným kovem. Vytvořená vrstva nerozpustných nebo špatně rozpustných fosforečnanů tohoto kovu brání přístupu vnějšího prostředí ke kovu [23].

4 Shrnutí teoretické části

Hořčíkové slitiny mají významnou budoucnost v technické praxi – jejich vlastnostem i proto, že se tímto tématem zabývá čím dál více výzkumných pracovišť.

Měření potenciodynamických křivek se v běžné praxi provádí špatným způsobem. Po ustálení vzorku v korozním prostředí se vzorku vnutí potenciál mnohem nižší než je E_{OCP} (např. z E_{OCP} na hodnotu -100 mV vůči E_{OCP}). Od této hodnoty je dále vzorek měřen určitou rychlostí metodou lineární polarizace (LP) přes E_{corr} až do anodické oblasti. Správně by měly být hodnoty E_{OCP} a E_{corr} totožné.

Jelikož se v této práci objevují odlišně označené potenciály – E_{ust} , E_{OCP} a E_{corr} – určitě je dobré zde připomenout jejich rozdíl a význam. Po vložení studovaného vzorku do korozního prostředí je vzorek ponechán v tomto stavu určitý čas, aby došlo k ustálení dějů, probíhajících na povrchu vzorku. Po tomto ustálení má vzorek hodnotu potenciálu, která je označena E_{ust} . Hodnota E_{ust} je zároveň rovna hodnotě E_{OCP} , tedy tzv. open circuit potential, kdy vzorkem neprochází žádný proud. Pokud jsou měřeny křivky metodami panenských křivek (katodických či anodických), hodnota E_{ust} , potažmo E_{OCP} , odpovídá i koroznímu potenciálu E_{corr} , neboť i v tomto okamžiku dochází ke korozi, která má svou hodnotu potenciálu. Jak již bylo zmíněno, během měření metodou lineární polarizace dochází v počátcích měření k významným ovlivněním povrchu studovaného vzorku i korozního prostředí. V tomto případě je zaznamenána hodnota korozního proudu E_{corr} , která však neodpovídá původnímu systému povrch – korozní prostředí, ale již ovlivněnému.

Experimentální část I.

5 Úvod k Experimentální části I.

Největší překážku představuje intermetalická fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), která zabírá významný objem v mikrostruktuře slitiny AZ91 a která se chová jako mikrokatoda, čímž významně podporuje elektrochemickou korozi. Tato intermetalická fáze γ způsobovala také potíže při tvorbě souvislého konverzního povlaku. Avšak u okolního tuhého roztoku δ dochází k tvorbě souvislého konverzního povlaku bez větších obtíží.

Během prvních měření na potenciostatu na pracovišti TU Wien byly sledovanými parametry čas ustálení, rychlost měření a především proudové rozsahy (I range).

Jako perspektivní konverzní povlaky byly vybrány povlaky na bázi fosfátů (manganistano-fosfátový povlak) a na bázi fluoridů (připravený z koncentrované HF).

Přínosem této části řešení disertace mělo být zejména důkladné seznámení s instrumentací potenciodnymických měření pod vedením zkušeného odborníka, který se již desítky let specializuje na danou oblast. Konkrétními výstupy potom mají být praktické zvládnutí optimalizace podmínek experimentu pro jakýkoliv přístroj, realizace měření a schopnost vysvětlit vliv jednotlivých parametrů na průběh a výsledek vlastního měření.

5.1 Materiál

5.1.1 Hořčíková slitina AZ91

Studovaným materiálem byla gravitačně odlévaná slitina AZ91 (Kovolit Modřice). Prvková analýza (Tabulka 2) byla provedena na přístroji Spectrumat GDS 750 (optická emisní spektroskopie s doutnavým výbojem) na FSI VUT v Brně.

Hustota této slitiny činí $\rho = 1,82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [25,26].

Tabulka 2: Chemické složení AZ91 (hm. %)

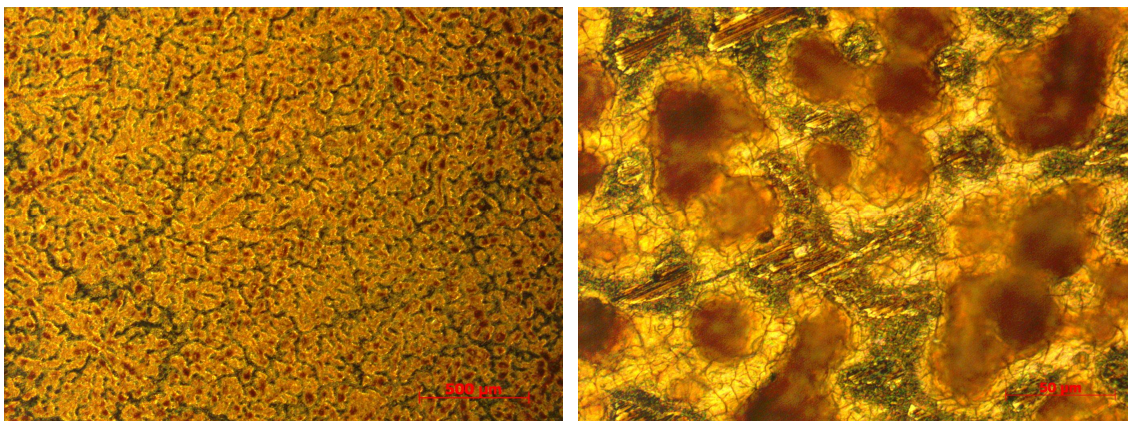
Obsah prvků ve vzorku			
Al	Zn	Mn	Mg
8,90	0,68	0,20	zbytek

6 Výsledky a diskuse Experimentální části I.

6.1 Tvorba konverzních povlaků

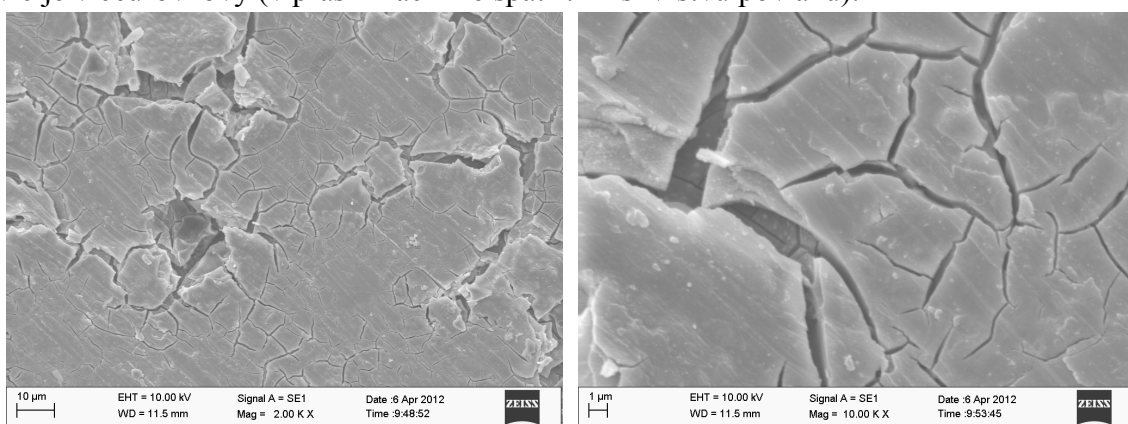
6.1.1 Manganistano-fosfátové povlaky (Mn-P povlaky)

Na Obr. 8 je již zobrazen finální manganistano-fosfátový konverzní povlak. Finální brusný kotouč měl zrnitost 1200. Při tvorbě povlaku byla navíc rychlost míchání elektromagnetické míchačky 250 ot./min.



Obr. 8 Finální manganistano-fosfátový povlak (LM): vlevo zvětšení 50×, vpravo 500×.

Na Obr. 9 jsou SEM snímky povlaku. Ze snímků je patrné, že je tento povlak porézní, ale navíc je víceúrovňový (v prasklinách lze spatřit nižší vrstvu povlaku).

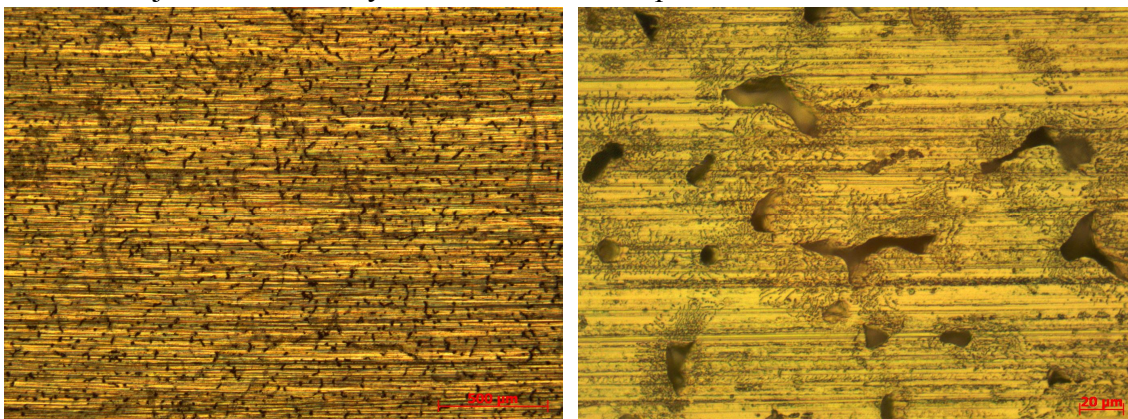


Obr. 9 Finální manganistano-fosfátový povlak (SEM): vlevo zvětšení 2000×, vpravo zvětšení 10 000×.

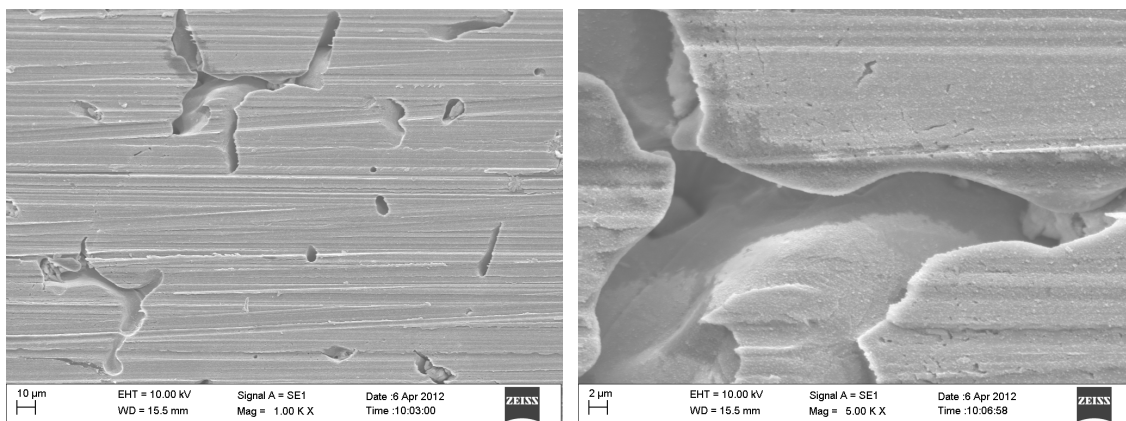
6.1.2 Fluoridový povlak z HF

Na Obr. 10 je zobrazen fluoridový povlak na hořčíkové slitině AZ91 pomocí světelného mikroskopu. Tento povlak byl připraven ponořením připraveného vzorku do koncentrované kyseliny fluorovodíkové. Ve vzniklém povlaku jsou patrné póry, které se nacházejí v místech výskytu intermetalické fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$).

Na Obr. 11 jsou SEM snímky tohoto fluoridového povlaku.



Obr. 10 Fluoridový povlak vytvořený z HF (LM): vlevo zvětšení 50×, vpravo 500×.



Obr. 11 Fluoridový povlak vytvořený z HF (SEM): vlevo zvětšení 1000 $\times$, vpravo 5000 $\times$.

6.2 Měření konverzních povlaků elektrochemickými metodami

Potenciodynamická měření byla měřena pomocí potenciostatu Solartron 1250 Frequency Response Analyser a Solartron SI 1286 Electrochemical Interface.

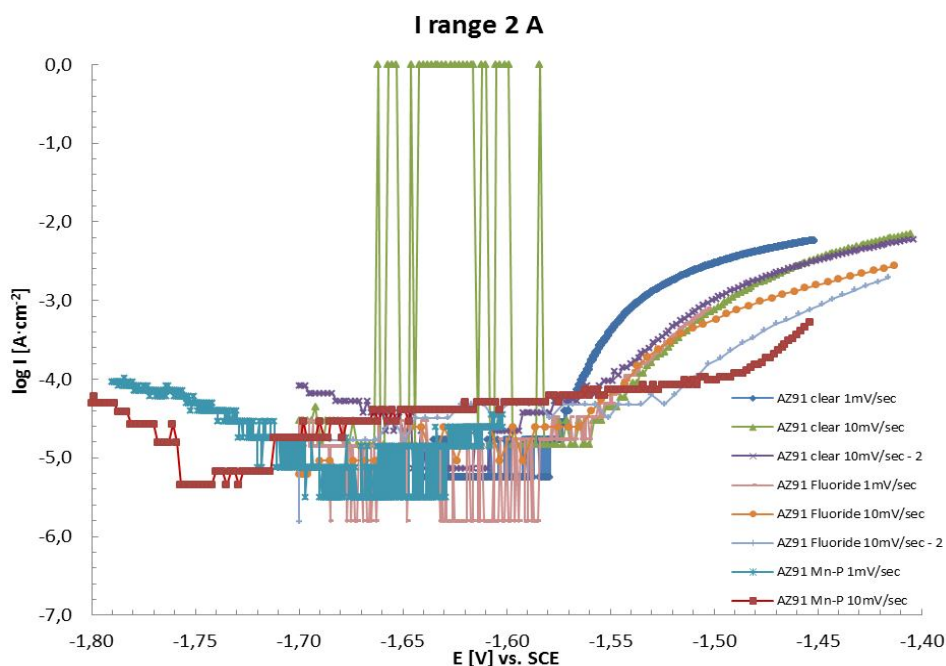
Korozní odolnost hořčíkové slitiny AZ91 a konverzních povlaků byla zkoušena v 3,5% roztoku NaCl.

Vzorky byly zapojeny v tříelektrodeovém systému jako pracovní elektroda. Referenční elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda a srovnávací elektrodou byl platinový plíšek.

6.2.1 Polarizační křivky konverzních povlaků na slitině AZ91

6.2.1.1 Měření s I range 2 A

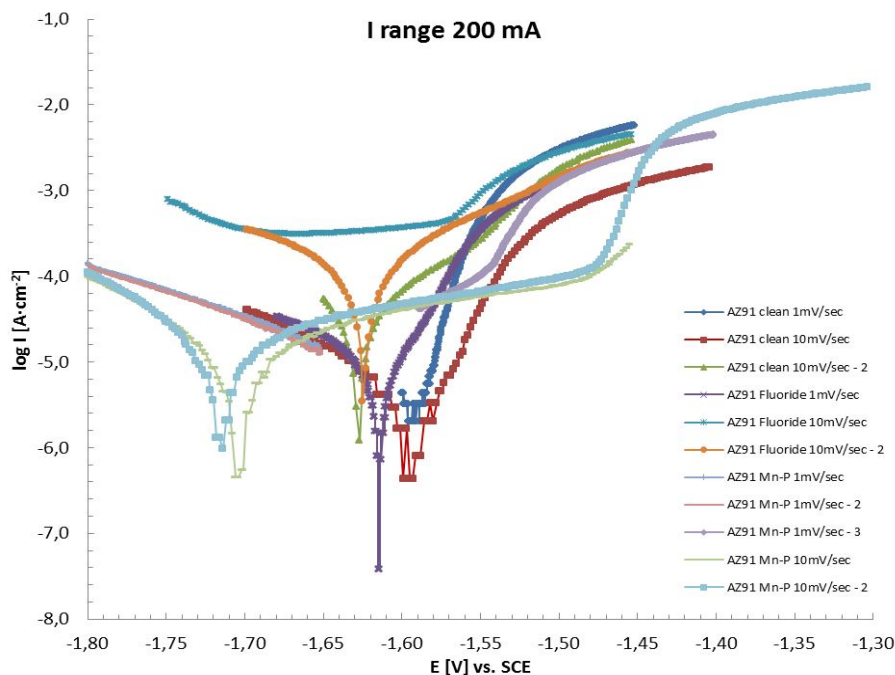
Pro hořčíkovou nepovlakovanou slitinu AZ91 a slitinu AZ91 s fluoridovým a manganistano-fosfátovým povlakem byly měřeny polarizační křivky. Při nastavení I range o hodnotě 2 A došlo k významným fluktuacím (Obr. 12), které zkreslily výsledné hodnoty.



Obr. 12 Polarizační křivky při I range 2 A.

6.2.1.2 Měření s I range 200 mA

Při dalších pokusech byly také měřeny polarizační křivky pro nepovlakovanou hořčíkovou slitinu AZ91 a slitinu AZ91 s fluoridovým a manganistano-fosfátovým povlakem. S ohledem na výše zmíněné ovlivnění měření bylo I range nastaveno na hodnotu 200 mA. V tomto případě došlo k menšímu ovlivnění křivek (Obr. 13), i přesto výsledné hodnoty nebyly interpretovatelné. U některých křivek je totiž patrný šum v oblasti E_{corr} , díky čemuž nelze s jistotou určit hodnotu E_{corr} .



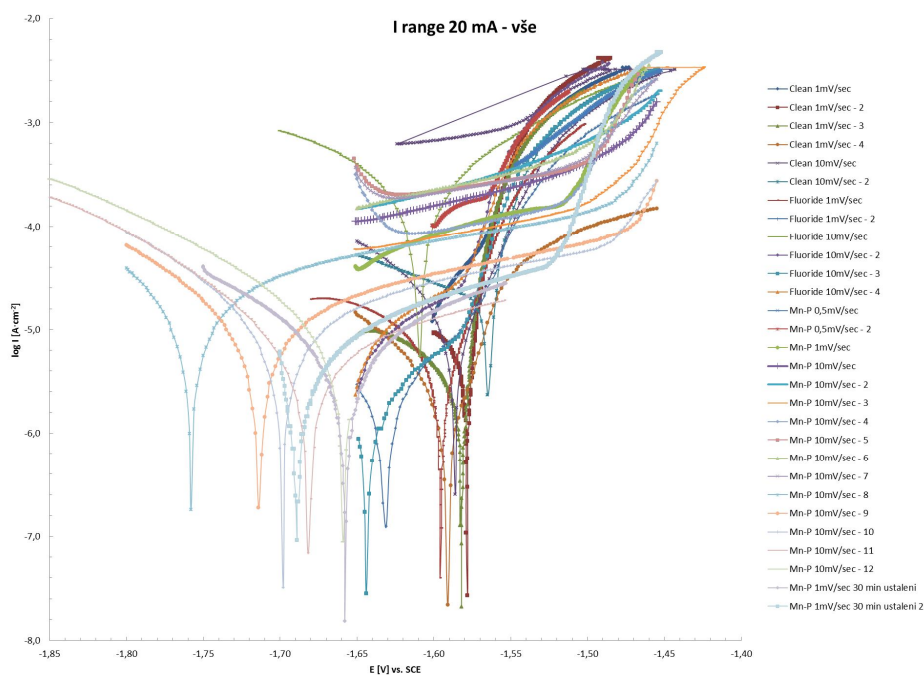
Obr. 13 Polarizační křivky při I range 200 mA.

6.2.1.3 Měření s I range 20 mA

Další měření probíhala při I range 20 mA. Polarizační křivky nepovlakované hořčíkové slitiny AZ91, slitiny AZ91 s fluoridovým a slitiny AZ91 manganistano-fosfátovým povlakem již nevykazovaly výrazné fluktuace (Obr. 14), jak tomu bylo v předchozích případech.

Z tohoto důvodu byla všechna další měření prováděna při I range 20 mA. Na Obr. 14 jsou zobrazeny všechny naměřené křivky při jednotlivých rychlostech měření.

Po pětiminutovém ustálení v korozním prostředí nedošlo ke sjednocení křivek ani u vzorků měřených rychlostí $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, ani u vzorků měřených rychlostí $10 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Navíc došlo u některých křivek k posunu korozního potenciálu tak, že katodická část křivky nemá vypovídající hodnotu. U jiných křivek došlo k tak významnému posunu korozního potenciálu, že byla naměřena pouze anodická část křivky (katodickou část křivky se vůbec nepodařilo naměřit). U některých křivek měřených rychlostí $10 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ došlo k hladkému průběhu z katodické části křivky do anodické. Při takto vysoké rychlosti měření zřejmě došlo k přeskoku oblasti, ve které je patrný přechod katodické části křivky do anodické a hodnoty korozního potenciálu tedy nebylo možné odečíst.

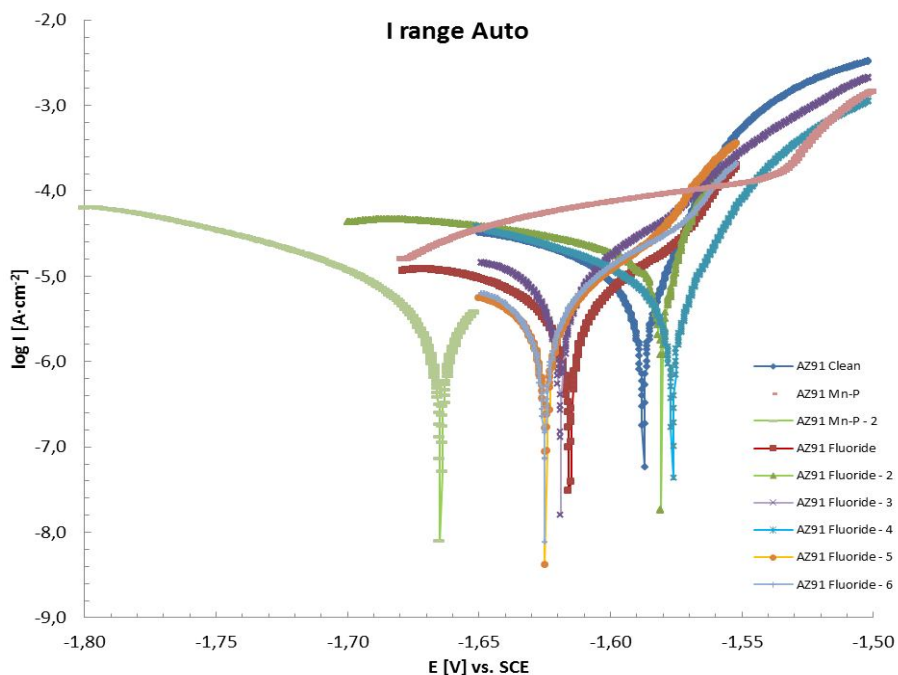


Obr. 14 Polarizační křivky při I range 20 mA – všechny vzorky.

6.2.1.4 Měření s I range Auto

Pro porovnání byly také měřeny vzorky nepovlakované hořčíkové slitiny AZ91, slitiny AZ91 s fluoridovým povlakem a slitiny AZ91s manganistano-fosfátovým povlakem při nastavení I range Auto. Ustálení trvalo 5 minut a rychlost měření byla $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

V tomto případě také došlo k rozptylu polarizačních křivek – pouze u 2 křivek, pro slitinu AZ91 s fluoridovým povlakem, došlo k přijatelné shodě.



Obr. 15 Polarizační křivky při I range Auto.

7 Shrnutí Experimentální části I.

Porovnáním křivek z Obr. 12 až Obr. 15 jsou patrné rozdíly v měřených křivkách při různých nastaveních I range. U vzorků měřených při nastavení I range = 2 A došlo ke značnému zkreslení dat (Obr. 12). K tomuto jevu zřejmě došlo v důsledku snížení citlivosti měření, jelikož potenciostatem kontrolovaný proudový rozsah byl o několik řádů vyšší, než kolik prošlo skutečného proudu vzorkem. Pro vzorky měřené při I range = 200 mA došlo k významnému zlepšení citlivosti dat (Obr. 13). I v tomto případě však došlo ke zkreslení dat v oblasti E_{corr} , jelikož v této oblasti dochází k významnému snížení hodnot procházejícího proudu. Jako optimální hodnota I range se ukázalo 20 mA, kde nebyla pozorována žádná zkreslení na potenciodynamických křivkách (Obr. 14). Při nastavení potenciostatu I range = Auto, kdy přístroj sám vyhodnotil a nastavil potřebný proudový rozsah opět nedošlo ke zkreslení výsledných dat (Obr. 15). Přístroj umožňoval měření i v rozsahu 2 mA, ten však již nebyl použitelný vzhledem ke skutečnému rozsahu hodnot měřených proudů.

Dalším významným faktorem také byla rychlost měření. Již na Obr. 13 je patrné u křivky měřené pro slitinu AZ91 s fluoridovým povlakem rychlostí $10 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, že nedošlo k zaznamenání přechodu z katodické oblasti křivky do anodické oblasti křivky, která odpovídá E_{corr} . Při této rychlosti měření křivka plynule přešla z katodické do anodické oblasti křivky. Při pomalejších rychlostech měření (např. $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$) k tomuto jevu nedošlo.

Rozdíl mezi jednotlivými potenciodynamickými křivkami pro daný typ povlaku mohl být způsoben rozdílnou kvalitou vyloučeného povlaku na hranách vzorku. Na hranách vzorku mohlo dojít k tvorbě velice tenké vrstvy povlaku nebo tato vrstva mohla být porušena během manipulace se vzorkem. Jak je patrné z Obr. 9 a Obr. 11, oba povlaky mají v oblasti intermetalické fáze γ defekty. Těmito defekty se korozní prostředí dostává blíže k povrchu slitiny AZ91 a pokud se tyto defekty nacházejí i v oblasti hrany vzorku, může dojít k ještě snadnějšímu přístupu korozního média k povrchu slitiny AZ91.

Díky výše zmíněným poznatkům bylo potřeba přijít na lepší způsob přípravy povlaků a celé metodologie měření jejich korozní odolnosti pomocí potenciodynamických měření. Kromě již dobře známého manganistano-fosfátového povlaku bylo potřeba připravit konverzní povlak, jehož korozní odolnost je velmi dobrá a který by posloužil jako srovnávací měřítko. K tomu to účelu se jevil jako nejperspektivnější chromátový konverzní povlak. Dále také bylo potřeba zlepšit korozní odolnost fluoridového povlaku. Pro tento úkol vypadal perspektivně fluoridový povlak připravený z taveniny tetrafluoroboritanu sodného ($\text{Na}[\text{BF}_4]$).

Na Vídeňském pracovišti jsem byl blíže seznámen s problematikou elektrochemických dějů. Bylo mi umožněno využít dostupných prostředků k seznámení se s danou problematikou. I přes zdánlivý neúspěch, ve formě naměřených dat, bylo po mnohých konzultacích využito všech poznatků k vytyčení směru budoucí práce na domácí fakultě, vytyčení klíčových úkolů a k identifikaci zásadních problémů a nedostatků.

Experimentální část II.

8 Úvod k Experimentální části II.

Po návratu z pracovní stáže na TU Wien jsem již získal základní zkušenosti s prací na potenciostatu. Na pracovišti FCH VUT v Brně byl pořízen potenciostat/galvanostat BioLogic VSP-300.

Kromě manganistano-fosfátového povlaku byly dále připraveny povlaky chromátové a fluoridové, připravené z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Díky své výborné korozní odolnosti byly chromátové povlaky vybrány pro porovnání dalších připravených konverzních povlaků. I když se již chromátové povlaky nesmí používat, kvůli obsahu Cr^{VI} , v rámci této práce a v laboratorním měřítku tyto povlaky nepředstavují porušení žádných předpisů. Fluoridový povlak připravený z $\text{Na}[\text{BF}_4]$ se ukázal kompaktnější a odolnější (odolal i 70% HNO_3), než jeho alternativa vytvořená v HF. Proto byl další výzkum zaměřen na tento fluoridový povlak.

Po provedení prvních potenciodynamických měření (Obr. 22 až Obr. 25) na hořčikové slitině AZ91: nepovlakované i s povlaky bylo zhodnoceno, že je potřeba optimalizovat metody a obsluhu potenciostatu. Pro tento účel byly použity ocelové plechy s galvanicky naneseným zinkovým povlakem. Tento povlak byl vybrán z důvodů neušlechtilosti zinku, jednolitému a zejména homogennímu charakteru povlaku. Během počáteční optimalizace metody měření bylo potřeba, aby kyslík rozpuštěný v roztocích neovlivňoval měřená data a procesy na povrchu probíhaly výlučně díky vodíkové depolarizaci. Toho bylo dosaženo použitím zředěného roztoku H_2SO_4 , promývání roztoku argonem či zvýšením koncentrace NaCl na 10% roztok.

Po optimalizaci metod měření byly, pro ověření správnosti optimalizace, vzorky s galvanickým zinkovým povlakem měřeny i v běžně používaném 3,5% roztoku NaCl.

Hlavními konkrétními výstupy této práce je nalezení modelového systému a podmínek měření, kdy bude opakovaně, na více vzorcích téhož materiálu, dosaženo:

- co nejbližších hodnot korozních potenciálů (očekáván je rozptyl v řádu jednotek milivoltů),
- korozních proudů (řádová shoda)
- stanovení vlivu rozpuštěného kyslíku a možnosti jeho odstranění
- nalezení optimálních podmínek ustálení, rozsahu a rychlosti měření
- optimalizace analýzy Tafelovy oblasti potenciodynamických křivek.

8.1 Materiál

8.1.1 Pozinkovaný ocelový plech

Na povrchu ocelového plechu (firmou Q-Lab Corporation označovaný jako Type R) byl galvanicky vytvořen zinkový povlak v kyselé lázni. Tloušťka povlaku u vzorků s pasivací byla přibližně 8 μm . Tloušťka povlaku u vzorků bez pasivace byla přibližně 30 μm . Tyto zinkové povlaky byly připraveny firmou Festa servis spol. s r.o.

8.2 Hodnocení korozní odolnosti vzorků z Experimentální části II.

8.2.1 Ponorové zkoušky

Ponorové zkoušky se ukázaly jako nevhodné pro porovnání chromátového a fluoridového povlaku.

8.2.2 Měření konverzních povlaků elektrochemickými metodami pomocí potenciostatu/galvanostatu BioLogic VSP-300

Vzorky byly zapojeny v tříelektrodevém systému jako pracovní elektroda. Referenční elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda a srovnávací elektrodou byla platinová síťka.

Po neúspěšných pokusech na povlakované i nepovlakované slitině AZ91 bylo přistoupeno k optimalizaci ustálení vhodných podmínek a nastavení přístroje. K tomu byl použit pozinkovaný ocelový plech, neboť galvanicky připravený zinkový povlak vykazuje homogenní povrch, čehož lze využít při elektrochemických procesech.

8.2.2.1 Pozinkované plechy s pasivací

V první sérii měření byly vzorky měřeny v 3,5% roztoku NaCl. Pro odstranění kyslíku z roztoku bylo využito vyšší rozpustnosti argonu ve vodě [27] oproti kyslíku. Rozpuštěný kyslík by mohl ovlivnit data během měření, neboť se sám účastní depolarizačních reakcí. Roztok NaCl byl promyt argonem po dobu: 0 minut, 10 minut, 30 minut a 120 minut.

V další sérii měření byl použit 10% roztok NaCl. Vysoká koncentrace NaCl měla snížit obsah rozpuštěného kyslíku v roztoku na minimum [27]:

1. řada – pouze vzorky byly měněny, roztok zůstával stále stejný a rychlost měření byla $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$,
2. řada – vzorky byly měněny a byl měněn i roztok NaCl, ale pouze v korozní cele (v solném můstku již ne), rychlost měření byla $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$,
3. řada – vzorky byly měněny a byl měněn i roztok NaCl, ale pouze v korozní cele (v solném můstku již ne), rychlost měření byla $0,016 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$,
4. řada – vzorky byly měněny, byl měněn i roztok NaCl jak v korozní cele, tak i v solném můstku a rychlost měření byla $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

8.2.2.2 Pozinkované plechy bez pasivace

Očištěné vzorky byly měřeny metodou cyklické voltametrie (CV) v roztoku H_2SO_4 o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Vzorek byl umístěn do korozní cely, připojen a ponechán 10 minut k ustálení. Jelikož u tohoto vzorku došlo k prokorodování zinkového povlaku až na základní materiál, další vzorky již nebyly ponechány k ustálení a byly měřeny okamžitě po umístění do korozní cely a připojení k potenciostatu.

V další sérii byly očištěné vzorky měřeny v 10% roztoku NaCl. Byly provedeny 4 řady měření:

1. řada – pro měření byla použita metoda lineární polarizace s rozsahem $\pm 10 \text{ mV}$ (vs. E_{ust}). Rychlost měření byla $0,033 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Pro každý vzorek byl vždy použit čerstvý roztok.

2. řada – pro další měření byla použita metoda cyklické voltametrie, kdy byla křivka měřena od E_{ust} k -20 mV (vs. E_{ust}) a zpět. Rychlost měření byla $0,033 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

3. řada – pro další měření byla použita metoda cyklické voltametrie, kdy byla křivka měřena od E_{ust} k +20 mV (vs. E_{ust}) a zpět. Rychlost měření byla $0,033 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

4. řada – v této řadě měření byly křivky $3 \times$ měřeny od E_{ust} k -100 mV (vs. E_{ust}) a zpět na +10 mV (vs. E_{ust}). Rychlosti měření byly $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ a $0,016 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

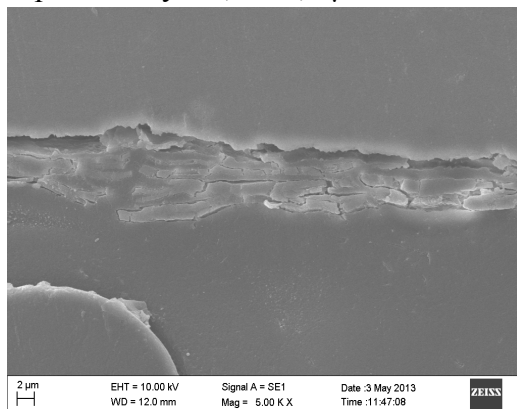
Poslední série měření na pozinkovaných vzorcích byla provedena v 3,5% roztoku NaCl. Očištěné vzorky byly měřeny tzv. katodickou polarizací, která vychází z metody cyklické voltametrie.

9 Výsledky a diskuse Experimentální části II.

9.1 Tvorba konverzních povlaků

9.1.1 Manganistano-fosfátový povlak (Mn-P povlak)

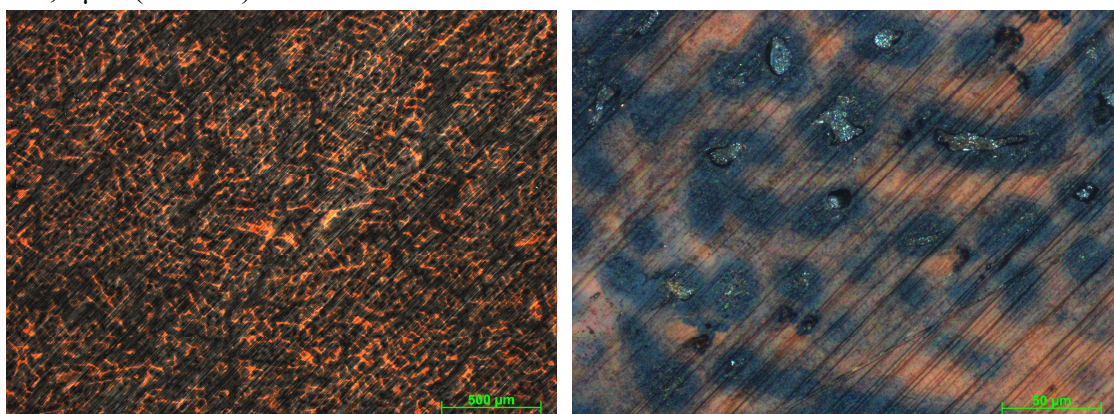
Průměrná tloušťka tohoto povlaku byla $6,3 \pm 2,9 \mu\text{m}$



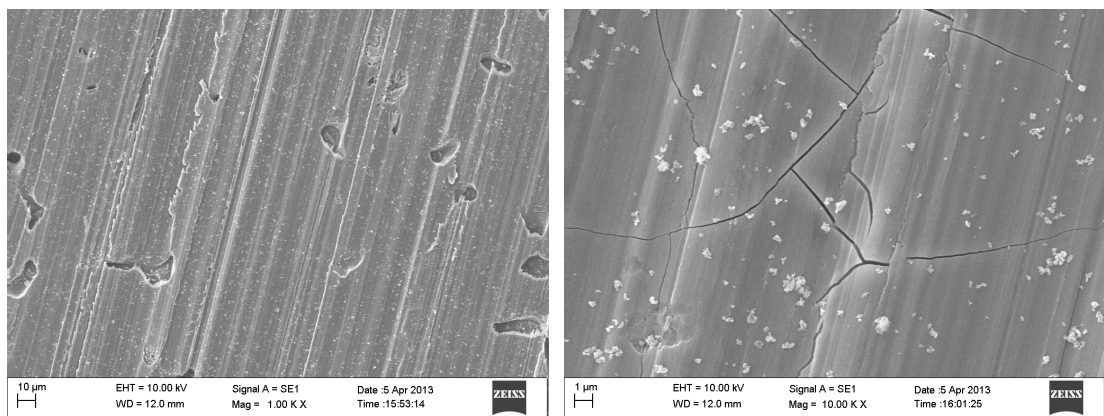
Obr. 16 Příčný řez manganistano-fosfátovým povlakem (SEM).

9.1.2 Chromátový konverzní povlak

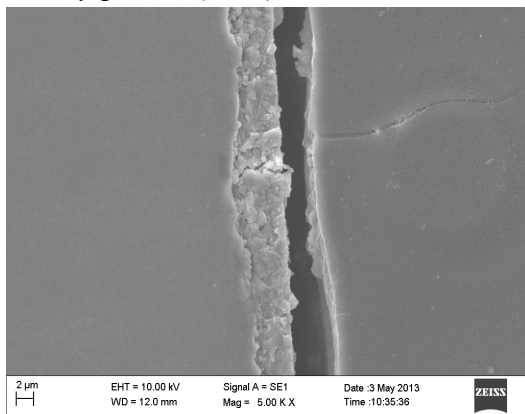
Výsledný chromátový povlak je zobrazen na Obr. 17. Na Obr. 18 jsou zobrazeny SEM snímky chromátového konverzního povlaku. Průměrná tloušťka tohoto povlaku byla $4,7 \pm 1,4 \mu\text{m}$ (Obr. 19).



Obr. 17 Finální chromátový povlak (LM): vlevo zvětšení $50 \times$, vpravo $500 \times$.



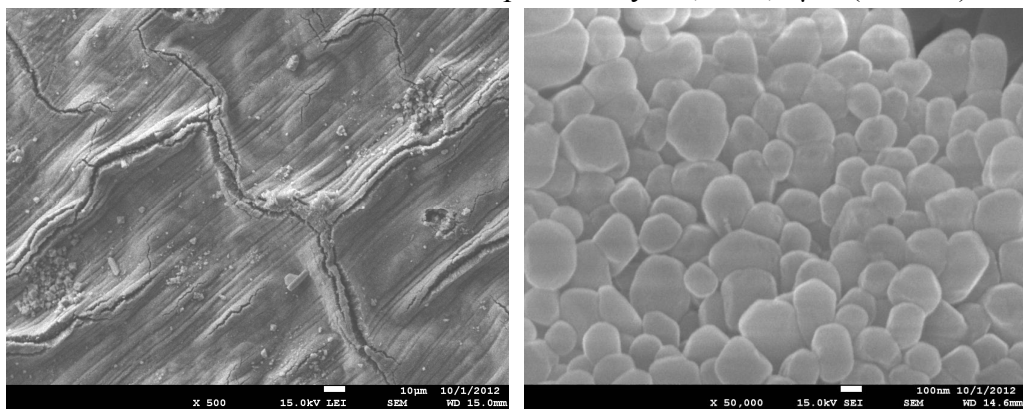
Obr. 18 Finální chromátový povlak (SEM): vlevo zvětšení 1000×, vpravo 10 000×.



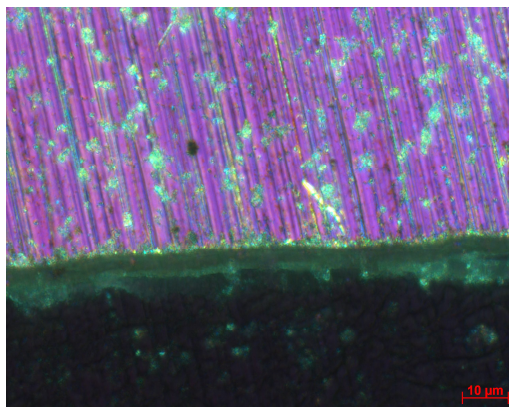
Obr. 19 Příčný řez chromátovým povlakem (SEM).

9.1.3 Fluoridový povlak z $\text{Na}[\text{BF}_4]$

Na Obr. 20 je zobrazen fluoridový povlak na slitině AZ91, který byl vyvařen 1 hodinu v destilované vodě. Průměrná tloušťka tohoto povlaku byla $5,0 \pm 1,1 \mu\text{m}$ (Obr. 21).



Obr. 20 Fluoridový povlak vytvořený z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (SEM): vlevo zvětšení 500×, vpravo 50 000× [28].



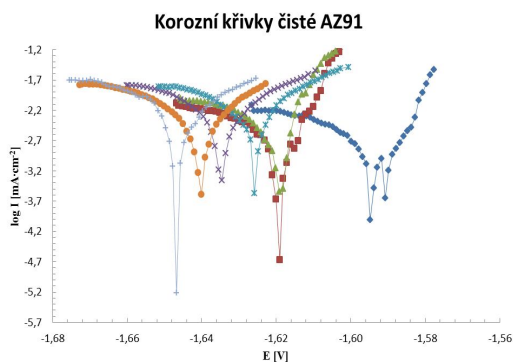
Obr. 21 Příčný řez fluoridovým povlakem (LM).

9.2 Potenciodynamická měření

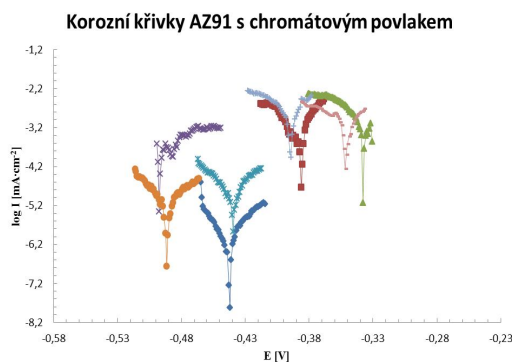
9.2.1 První pokusy o měření povlaků na slitině AZ91

Na Obr. 22, Obr. 23, Obr. 24 a Obr. 25 jsou zobrazeny korozní křivky, měřené metodou lineární polarizace, pro nepovlakovanou (čistou) slitinu AZ91, pro slitinu s chromátovým povlakem, s fluoridovým povlakem a manganistano-fosfátovým povlakem.

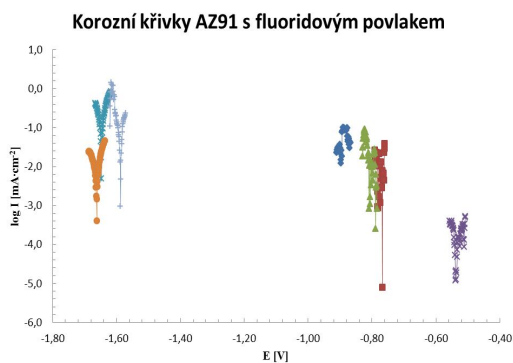
V každém z grafů je patrné, že se korozní křivky od sebe výrazně liší. Během prvních pokusů byla chyba především na straně operátora.



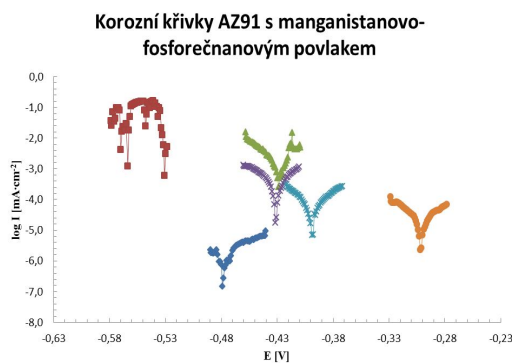
Obr. 22 Potenciodynamické křivky nepovlakované slitiny AZ91.



Obr. 23 Potenciodynamické křivky slitiny AZ91 s chromátovým povlakem.



Obr. 24 Potenciodynamické křivky slitiny AZ91 s fluoridovým povlakem.



Obr. 25 Potenciodynamické křivky slitiny AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem.

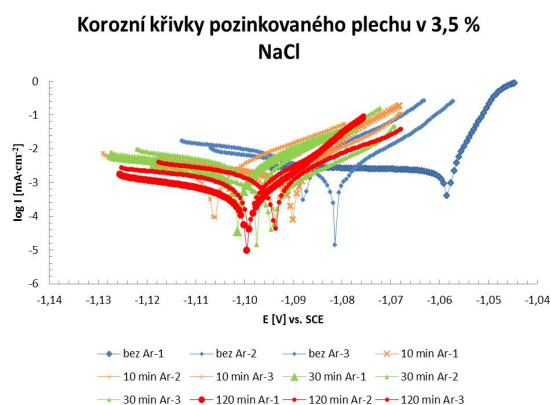
9.2.2 Pozinkované plechy s pasivací

Pro první pokusy k ověření správného ovládání přístroje a nastavení vhodných podmínek byly použity komerčně dostupné ocelové plechy s galvanickým zinkovým povlakem. Zinkový povlak vykazoval homogenní strukturu, což mělo zajistit homogenní reakci na povrchu vzorku, která by nebyla ovlivněna žádnými vedlejšími reakcemi. Tloušťka zinkového povlaku byla v tomto případě přibližně 8 μm . Pasivační vrstva byla odstraněna ponořením do 0,025M roztoku HCl na 10 sekund.

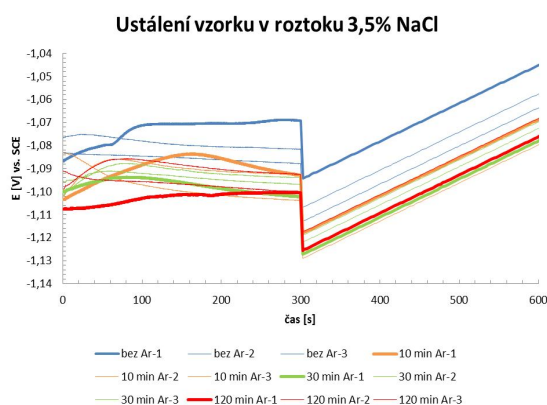
9.2.2.1 Roztok 3,5% NaCl promytý argonem

Korozním prostředím byl 3,5% roztok NaCl. Pro odstranění rozpuštěného kyslíku z roztoku byl tento roztok promyt argonem. Korozními prostředími tedy byly 4 roztoky: 3,5% roztok NaCl bez promytí Ar, dále 3,5% roztok NaCl promytý Ar po dobu 10 minut, 30 minut a 120 minut. Pro všechny 3 vzorky v dané řadě bylo použito stejné korozní prostředí.

Vzorek byl po umístění v korozní cele ponechán 5 minut v kontaktu s korozním prostředím, aby došlo k ustálení. Poté začalo měření metodou lineární polarizace. Na Obr. 26 jsou zobrazeny výsledné křivky. Hodnoty korozního proudu a korozního potenciálu se nacházejí v Tabulce 3.



Obr. 26 Potenciodynamické křivky v 3,5% roztoku NaCl promytého argonem.



Obr. 27 Ustálení v 3,5% roztoku NaCl promytého argonem.

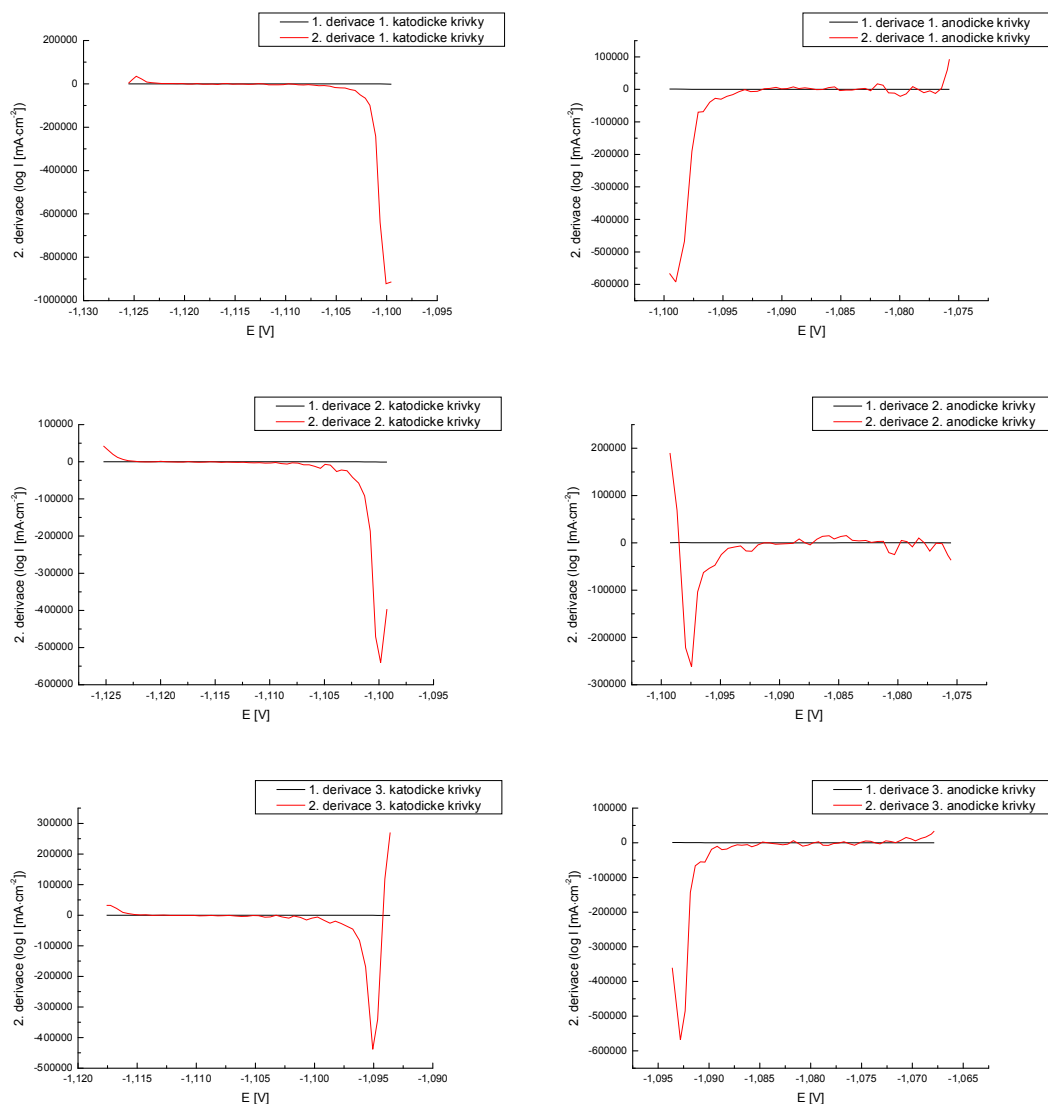
Tabulka 3 Hodnoty E_{corr} a I_{corr} pro vzorky v 3,5% roztoku NaCl bez argonu

Délka promytí [min]	rozsah E_{corr} [mV]	průměr E_{corr} [V]	2 σ (E_{corr})	průměr I_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	2 σ (I_{corr})
0	29	-1,0753	0,0250	4,4	5,7
10	16	-1,0960	0,0139	2,5	1,3
30	7	-1,0973	0,0057	2,0	1,5
120	6	-1,0970	0,0057	1,2	1,3

Křivky měřené v roztoku, promytém 30 a 120 minut argonem byly blíže zkoumány. Jejich 2. derivace byly hodnoceny dvěma kritérii. Tato sloužila k určení a odstranění hodnot, které by nevhodně ovlivnily linearitu přímky v Tafelově oblasti. Pouze z lineární přímky v Tafelově oblasti lze poté určit hodnotu pro I_{corr} .

Dvě užitá kritéria hodnocení 2. derivace:

1. od hodnoty, která náleží E_{corr} byly hodnoceny hodnoty do anodické i katodické oblasti. Během tohoto hodnocení byla stanovena výchozí hodnota na ose y (log I), vůči které byly hodnoceny hodnoty v Tafelově oblasti. Tato výchozí hodnota byla určena jako nejnižší hodnota na ose y (log I), která odpovídá E_{corr} . Z této nejnižší hodnoty již bylo určeno kritérium 1 % (v absolutní hodnotě, zvoleno) pro vyčlenění nevyhovujících bodů. Hodnoty byly hodnoceny od okamžiku, kdy křivka 2. derivace protнула hodnotu 0 na ose y.
2. v tomto případě byla jako kritérium stanovena hodnota (v absolutní hodnotě), kdy v rámci osy y (log I) došlo k první fluktuaci (poklesu).



Obr. 28 Druhé derivace křivek měřených v 3,5% roztoku NaCl promytého 120 minut Ar.

9.2.2.2 Roztok 10% NaCl

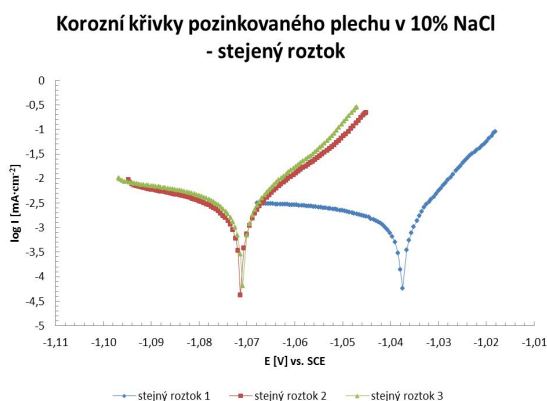
Další metodou odstranění rozpuštěného kyslíku z roztoku bylo zvýšení koncentrace rozpuštěné látky v korozním roztoku – 10% roztok NaCl.

Po vložení očištěného vzorku do korozní cely s roztokem byl ponechán 5 minut k ustálení. V každé řadě byly opět měřeny 3 vzorky metodou lineární polarizace. V této sérii měření byly použity 4 postupy:

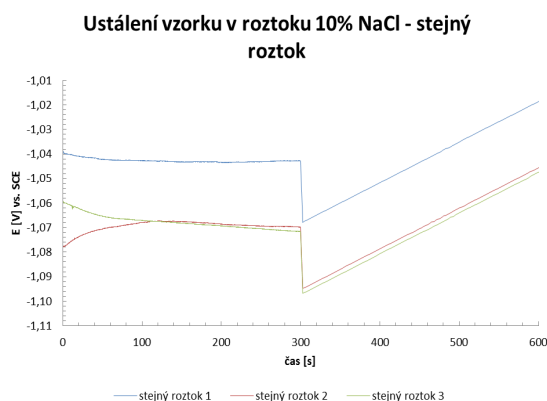
1. měření všech vzorků probíhalo se stejným roztokem,
2. pro každý vzorek byl použit čerstvý roztok (v korozní cele),
3. každý vzorek byl měřen v čerstvém roztoku (v korozní cele) desetinovou rychlostí,
4. pro každý vzorek byl použit čerstvý roztok (v korozní cele i v solném můstku).

Roztok 10% NaCl – během měření stále stejný roztok:

Během měření ve stejném roztoku došlo k významným změnám, které jsou patrné na Obr. 29 a Obr. 30. Křivky z druhého a třetího měření jsou velice podobné, avšak v porovnání s křivkou prvního měření se významně liší. Bylo navrženo vysvětlení, že po prvním měření zřejmě došlo v 10% roztoku NaCl k natolik významným změnám, že se to projevilo i při dalších dvou měřeních (Tabulka 4).



Obr. 29 Potenciodynamické křivky v 10% roztoku NaCl – stejný roztok.



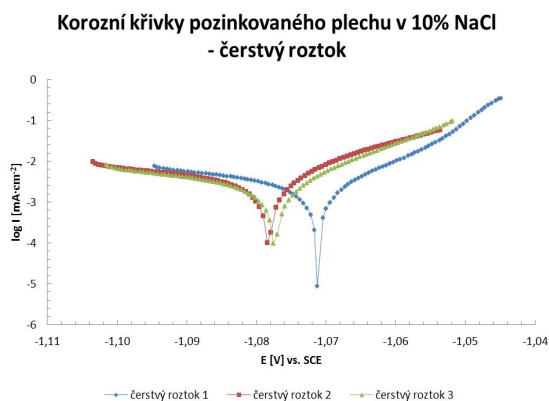
Obr. 30 Ustálení v 10% roztoku NaCl stejný roztok.

Tabulka 4 Hodnoty E_{corr} a I_{corr} pro vzorky v 10% roztoku NaCl – stejný roztok

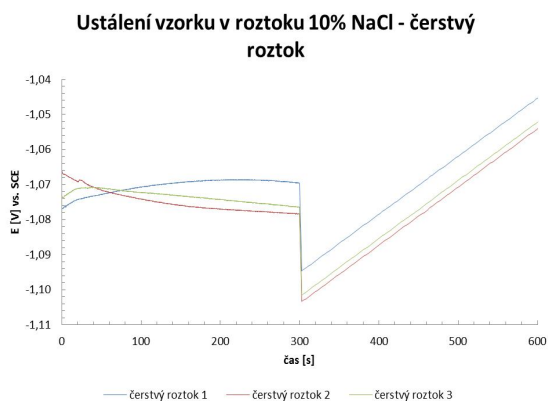
rozsah E_{corr} [mV]	průměr E_{corr} [V]	$2 \sigma (E_{corr})$	průměr I_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	$2 \sigma (I_{corr})$
33	-1,0600	0,0311	3,1	2,3

Roztok 10% NaCl – při každém měření čerstvý roztok v korozní cele:

Pro odstranění předchozího nežádoucího jevu bylo přistoupeno ke kroku, kdy byl po každém měření již použitý roztok vylit a před vložení nového vzorku byl do korozní cely vlit roztok čerstvý. Roztok v solném můstku byl ponechán původní. Jak je patrné z Obr. 31 a Obr. 32, tak i v tomto případě jsou křivky z druhého a třetího měření velice podobné, ale významně se liší od křivky z prvního měření (Tabulka 5). Zřejmě tedy také dochází k významným změnám i v solném můstku, které poté ovlivňují následná měření.



Obr. 31 Potenciodynamické křivky v 10% roztoku NaCl – čerstvý roztok v korozní cele.



Obr. 32 Ustálení v 10% roztoku NaCl – čerstvý roztok v korozní cele.

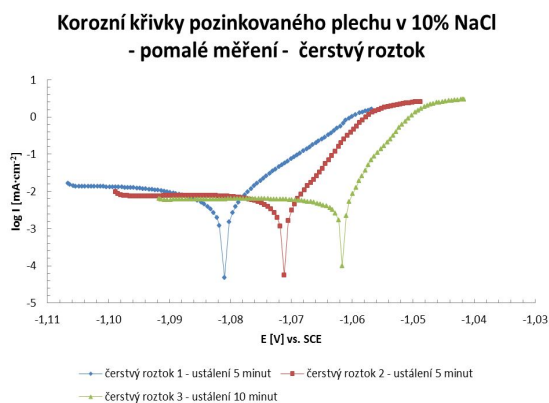
Tabulka 5 Hodnoty E_{corr} a I_{corr} pro vzorky v 10% roztoku NaCl – čerstvý roztok v korozní cele

rozsah E_{corr} [mV]	průměr E_{corr} [V]	$2 \sigma (E_{corr})$	průměr I_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	$2 \sigma (I_{corr})$
7	-1,0753	0,0062	3,6	2,6

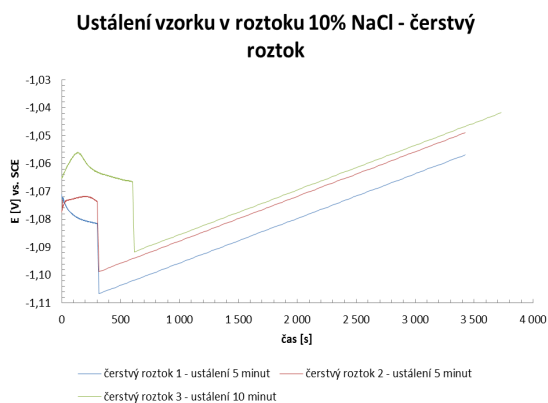
Roztok 10% NaCl - pomalé měření s čerstvým roztokem v korozní cele:

Na Obr. 33 a Obr. 34 jsou zobrazeny křivky měřené desetinovou rychlostí ($0,016 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$). První 2 vzorky byly ponechány 5 minut k ustálení a 3. vzorek byl ponechán 10 minut k ustálení.

Z obrázků jsou patné rozdíly mezi křivkami (Tabulka 6). Velice zajímavý je rozdíl mezi vzorky, u kterých doba ustálení trvala 5 minut. U vzorku, který se ustaloval 10 minut by se sice dal předpokládat posun křivky, ale s menším rozdílem.



Obr. 33 Potenciodynamické křivky v 10% roztoku NaCl – desetinová rychlost měření.



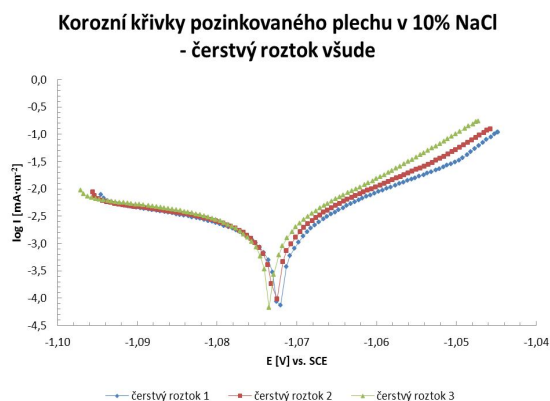
Obr. 34 Ustálení v 10% roztoku NaCl – desetinová rychlost měření.

Tabulka 6 Hodnoty E_{corr} a I_{corr} pro vzorky v 10% roztoku NaCl – desetinová rychlost měření

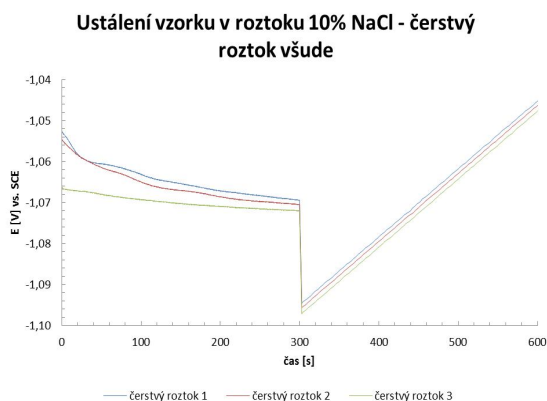
rozsah E_{corr} [mV]	průměr E_{corr} [V]	$2 \sigma (E_{corr})$	průměr I_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	$2 \sigma (I_{corr})$
19	-1,0713	0,0155	6,5	1,5

Roztok 10% NaCl - čerstvý roztok v korozní cele i v solném můstku při každém měření:

Nakonec tedy byly provedeny pokusy, kde byl vyměněn roztok jak v korozní cele, tak i v solném můstku. Výsledné křivky jsou zobrazeny na Obr. 35 a Obr. 36. Křivky jsou si, v tomto případě, velice podobné a rozdíly jsou minimální (Tabulka 7). Pro další měření byl tedy používán postup, kdy se pro každý vzorek použil čerstvý roztok v korozní cele i v solném můstku.



Obr. 35 Potenciodynamické křivky v 10% roztoku NaCl – čerstvý roztok v korozní cele i v solném můstku.



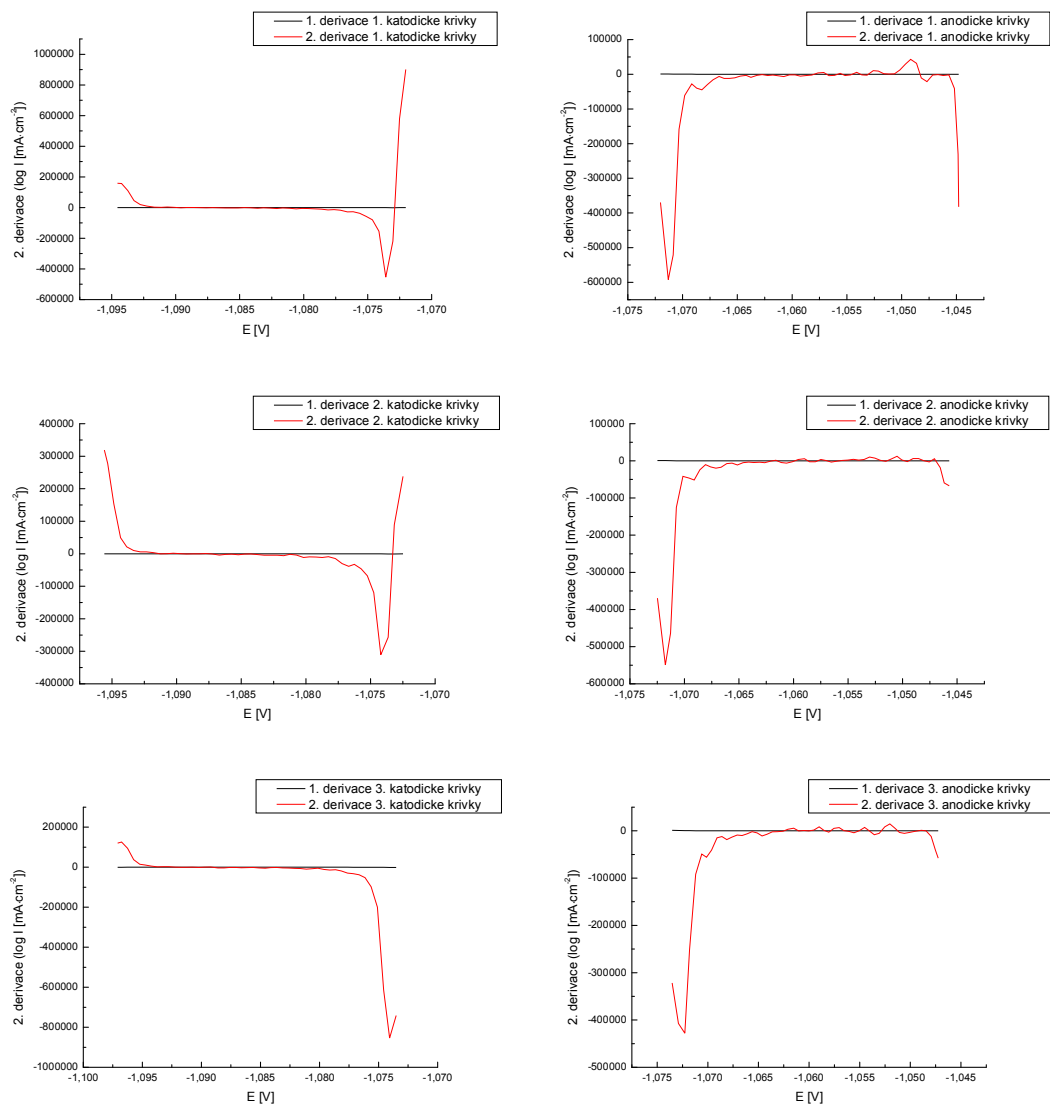
Obr. 36 Ustálení v 10% roztoku NaCl – čerstvý roztok v korozní cele i v solném můstku.

Tabulka 7 Hodnoty E_{corr} a I_{corr} pro vzorky v 10% roztoku NaCl – čerstvý roztok v korozní cele i v solném můstku

rozsah E_{corr} [mV]	průměr E_{corr} [V]	$2 \sigma (E_{corr})$	průměr I_{corr} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$2 \sigma (I_{corr})$
1	-1,0727	0,0009	1,7	0,1

Nakonec i křivky naměřené v 10% roztoku NaCl (čerstvý roztok v korozní cele i v solném můstku) byly také hodnoceny z hodnot 2. derivace pomocí dvou kritérií (Obr. 37):

1. kritérium 1 % (v absolutní hodnotě).
2. kritérium 1. fluktuace (v absolutní hodnotě).



Obr. 37 Druhé derivace křivek měřených v 10% roztoku NaCl –
čerstvý roztok v korozní cele i v solném můstku.

9.2.3 Pozinkované plechy bez pasivace

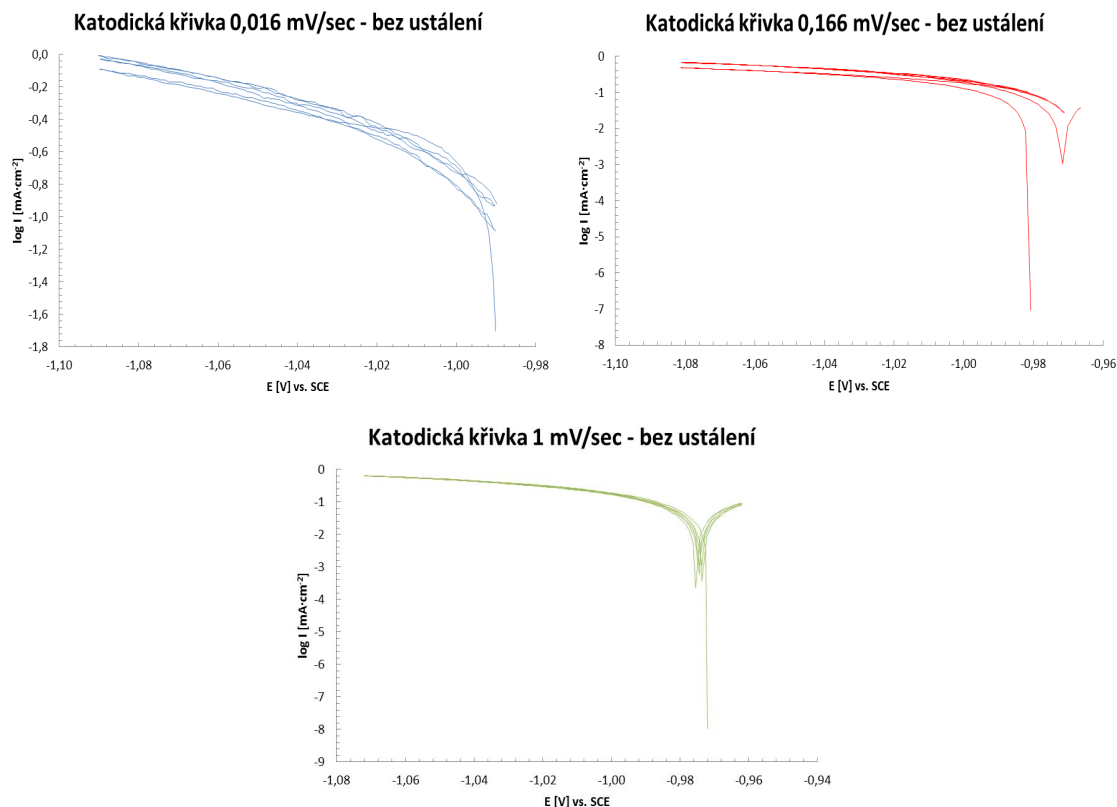
Pro další série pokusů již byly použity pozinkované plechy s tloušťkou povlaku přibližně 30 μm .

9.2.3.1 Roztok 0,1M H_2SO_4

V této sérii pokusů byly vzorky pozinkovaného plechu měřeny v roztoku H_2SO_4 o koncentraci 0,1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Vzorky byly měřeny různými rychlostmi metodou cyklické voltametrie. Měření pro každý vzorek obsahovalo 3 cykly.

Vzorky byly měřeny okamžitě po vložení do korozní cely, připojení k potenciostatu a uzavření Faradayovy klece. Rychlosti měření byly 0,016 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$, 0,166 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ a 1 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$.

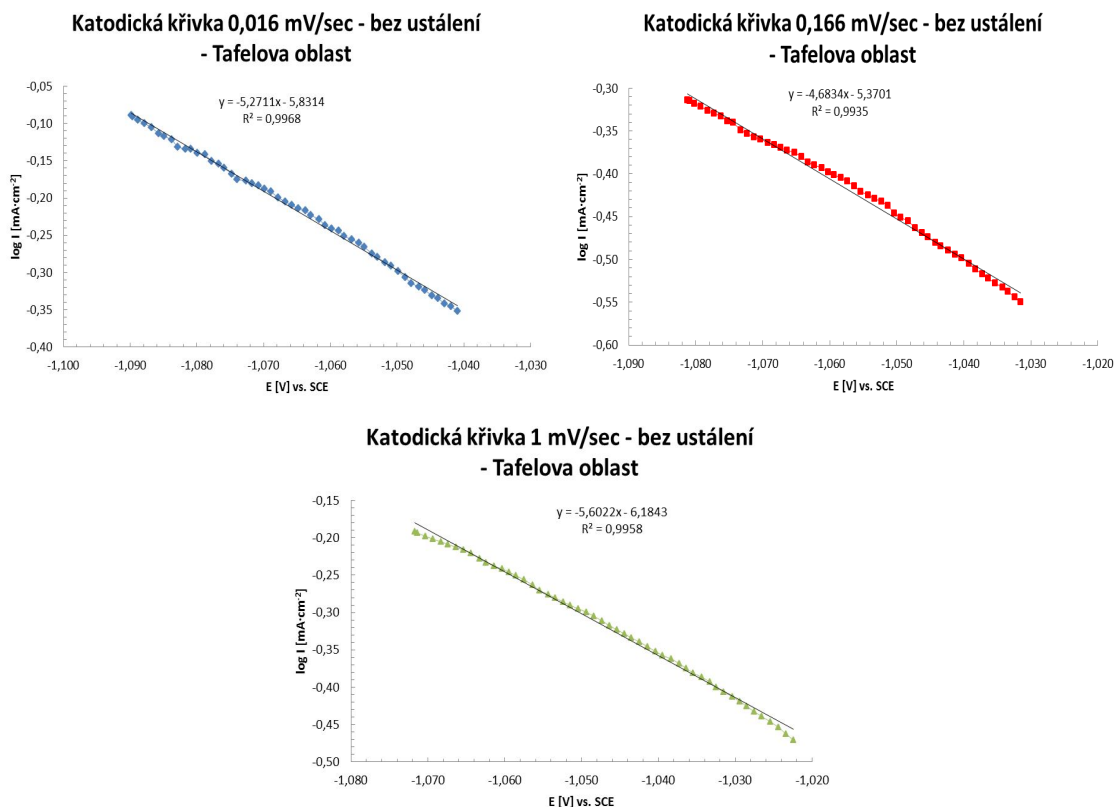
Na Obr. 38 jsou zobrazeny křivky, které byly měřeny metodou cyklické voltametrie. Vzorek měřený rychlostí 0,016 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ byl měřen v rozmezí -100 mV až E_{ust} . U vzorků měřených rychlostí 0,166 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ a 1 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ bylo rozmezí -100 mV až +10 mV vůči E_{ust} . U křivky měřené rychlostí 0,016 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ byl křivky sice měřeny v rozsahu E_{ust} až -100 mV, přesto je patrná tendence posouvání E_{corr} do pozitivnější oblasti potenciálů. Tato tendence je více patrná u křivky měřené rychlostí 0,166 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$, kde s každým dalším cyklem dochází k posunutí E_{corr} do pozitivnější oblasti potenciálu. U křivky měřené rychlostí 1 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ se však hodnoty E_{corr} pohybují v rozmezí 10 mV vůči E_{ust} a není zde sledována žádná klesající tendence.



Obr. 38 Křivky měřené metodou CV (různé rychlosti měření) v 0,1M roztoku H_2SO_4 – bez ustálení.

Jak již bylo zmíněno, Tafelova oblast začíná cca 50 mV od ustáleného potenciálu, E_{ust} [29,30]. Křivky byly měřeny katodickým směrem, neboť v této oblasti potenciálů je samotný materiál chráněn a nedochází k jeho rozpouštění (tudíž ke korozi), jako by tomu bylo v případě měření anodických křivek. Díky tomu, že jsou křivky měřeny v rozmezí -100 mV až E_{ust} , je možné využít hodnoty v rozmezí -100 mV až -50 mV vůči E_{ust} . Samozřejmě tento faktor nelze brát striktně, neboť linearita křivky, která je podmínkou pro určení Tafelovy oblasti, může začínat ve větší vzdálenosti od E_{ust} , než je 50 mV.

Na Obr. 39 jsou znázorněny Tafelovy oblasti pro křivky uvedené na Obr. 38 (H_2SO_4 0,1 mol·dm⁻³, různé rychlosti měření). Hodnota rovnovážného (ustáleného) potenciálu byla odečtena z Obr. 38. V tomto případě tento potenciál odpovídá koroznímu potenciálu. Pomocí rovnice spojnice trendu byly následně vypočteny hodnoty korozní proudové hustoty pro hodnotu korozního potenciálu (Tabulka 8). Hodnoty korozních potenciálů se pohybují v rozmezí 20 mV. Hodnoty korozního proudu pro rychlosti měřené 0,016 mV·sec⁻¹ vychází mnohem vyšší (cca o 70 μA), než pro ostatní rychlosti, kde se od sebe hodnoty liší o cca 10 μA . Tento rozdíl byl zřejmě způsoben výrazně delší expozicí vzorku v tak agresivním prostředí.



Obr. 39 Tafelovy oblasti naměřených křivek v 0,1M roztoku H_2SO_4 pro různé rychlosti měření – bez ustálení.

Tabulka 8: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty pro jednotlivé rychlosti měření

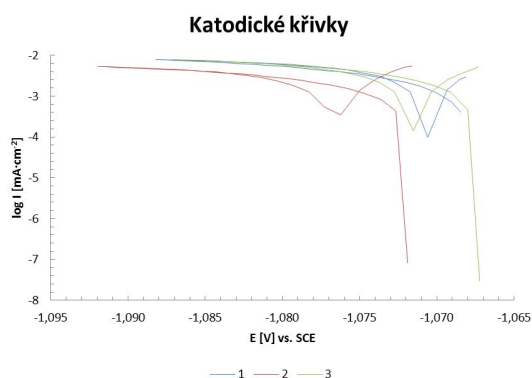
	0,016 mV·sec ⁻¹	0,166 mV·sec ⁻¹	1 mV·sec ⁻¹
E_{corr} [V]	-0,990	-0,981	-0,970
i_{corr} [$\mu A \cdot cm^{-2}$]	243,8	167,6	177,8

9.2.3.2 Roztok 10% NaCl

Pro další měření zinkových povlaků byl připraven 10% roztok NaCl. Takto koncentrovaný roztok byl připraven kvůli odstranění rozpuštěného kyslíku, který by mohl ovlivňovat měření. Vzorky, v tomto roztoku byly měřeny metodami lineární polarizace a cyklické voltametrie.

10% NaCl – Cyklická voltametrie v katodické oblasti (-20 mV vůči E_{ust})

Další metodou měření vzorků v 10% roztoku NaCl byla cyklická voltametrie katodickým směrem. V katodické oblasti je vzorek chráněn před korozí (rozpuštění vzorku). Měření byla provedena po ustálení 10 minut, v rozsahu E_{ust} až -20 mV a rychlostí $0,033 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Pro každý vzorek byl použit pouze jeden cyklus. Na Obr. 40 jsou naměřené křivky.

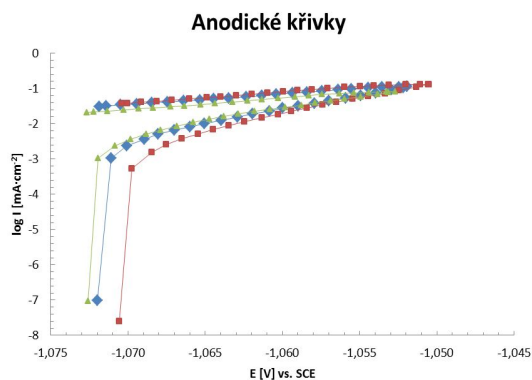


Obr. 40 Křivky měřené metodou CV v 10% roztoku NaCl.

10% NaCl – Cyklická voltametrie v anodické oblasti (+20 mV vůči E_{ust})

Pro porovnání byly také změřeny křivky metodou cyklické voltametrie, avšak tentokrát anodickým směrem. Křivky byly měřeny v rozsahu E_{ust} až +20 mV. Také rychlost měření zůstala stejná, tedy $0,033 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Na Obr. 41 jsou zobrazeny výsledné křivky a jejich vzájemným porovnáním lze konstatovat, že jsou si podobné a rozdíly nejsou významné. Z křivek je patrné, že i v tak malém rozsahu měření v anodické oblasti došlo na povrchu zinku ke změnám (rozpuštění zinku), které posunuly E_{corr} do zápornějších hodnot potenciálů.



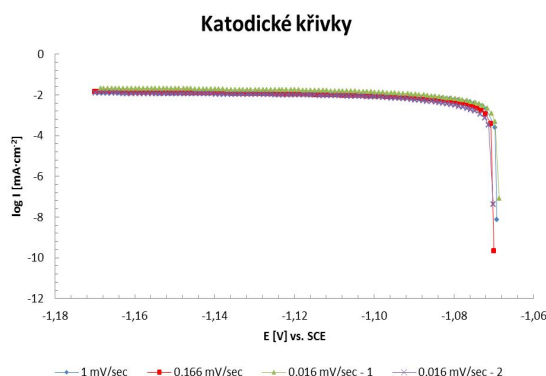
Obr. 41 Křivky měřené metodou CV v 10% roztoku NaCl.

10% NaCl – CV katodickým směrem do -100 mV vůči E_{ust}

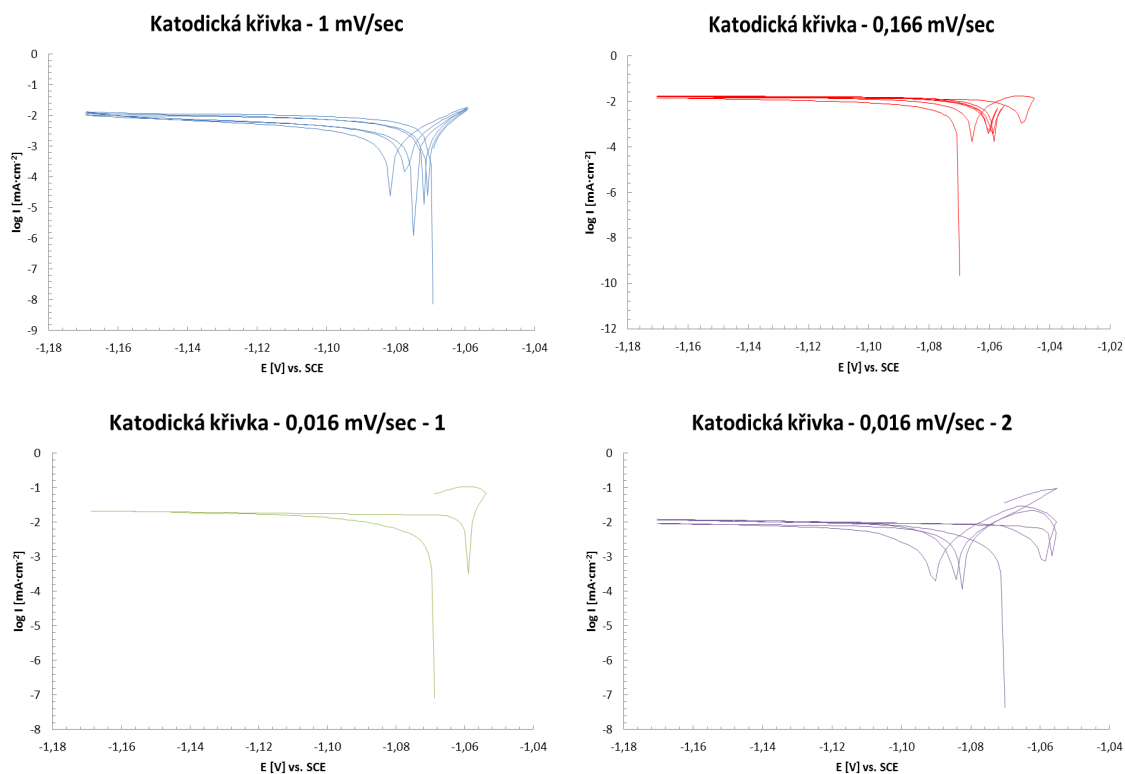
V této sérii byly křivky opět měřeny metodou cyklické voltametrie. Tentokrát byly křivky měřeny v rozmezí E_{ust} až -100 mV, aby byla dosažena Tafelova oblast a poté na hodnotu +10 mV vůči E_{ust} . Pro každou rychlost byly změřeny 3 cykly. Jednotlivá měření se lišila svou rychlostí- $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ a $0,016 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Ustálení vzorku trvalo 10 minut v 10% roztoku NaCl.

Křivky naměřené metodou cyklické voltametrie jsou zobrazeny na Obr. 43. Z těchto křivek byly získány katodické křivky (Obr. 42) a z těchto katodických křivek byly získány hodnoty náležící Tafelově oblasti – hodnoty ležící v oblasti $> 50 \text{ mV}$ vůči E_{ust} (Obr. 44) [29]. Z Obr. 42 je patrné, že jsou si naměřené křivky podobné a jejich vzájemný rozdíl není významný.

Na Obr. 43 jsou zase patrné změny hodnot E_{corr} při každém měřicím cyklu. Nejpatrnější změny hodnot jsou při nejpomalejším měření $0,016 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, kde došlo k detekování E_{corr} jak v katodické oblasti, tak i v anodické oblasti vůči E_{ust} .



Obr. 42 Počáteční části křivek měřených metodou CV v 10% roztoku NaCl.

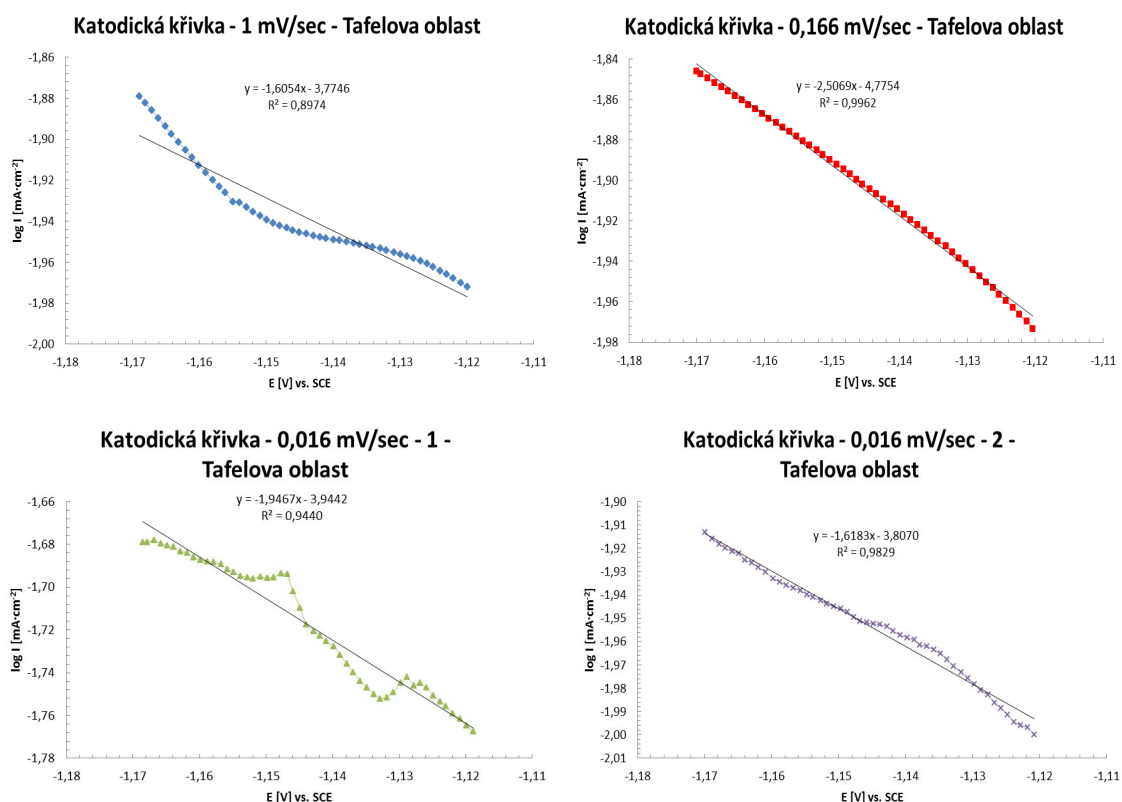


Obr. 43 Křivky měřené metodou CV (různé rychlosti měření) v 10% roztoku NaCl.

Jak již bylo zmíněno, Obr. 44 představuje Tafelovy oblasti naměřených křivek. Hodnota rovnovážného potenciálu byla odečtena z Obr. 43. Pak pomocí rovnic spojnic trendu byly následně vypočteny hodnoty korozní proudové hustoty (Tabulka 9).

Hodnoty E_{corr} po ustálení se od sebe liší o 1 mV, díky čemuž lze považovat postupy měření na potenciostatu za úspěšně zvládnuté.

I když hodnota i_{corr} pro křivku měřenou rychlostí $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ vyšla srovnatelně s křivkami měřenými $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ a $0,016 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot 2$, tak je patrné, že křivka nemá lineární charakter, a proto by se tato neměla brát v úvahu. To samé platí i pro křivku měřenou rychlostí $0,016 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot 1$, kde je patrné, že křivka byla během měření ovlivněna, čímž vznikly výkyvy, které následně ovlivnily výslednou hodnotu i_{corr} .



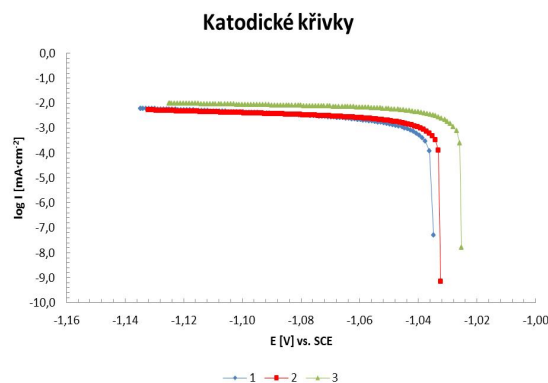
Obr. 44 Tafelovy oblasti naměřených křivek v 10% roztoku NaCl pro různé rychlosti měření.

Tabulka 9: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty pro jednotlivé rychlosti měření

	1,000 $\text{mV} \cdot \text{sec}^{-1}$	0,166 $\text{mV} \cdot \text{sec}^{-1}$	0,016 $\text{mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ (1)	0,016 $\text{mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ (2)
E_{corr} [V]	-1,069	-1,070	-1,069	1,070
i_{corr} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	8,7	8,1	13,7	8,4

9.2.3.3 Roztok 3,5% NaCl – panenské katodické křivky

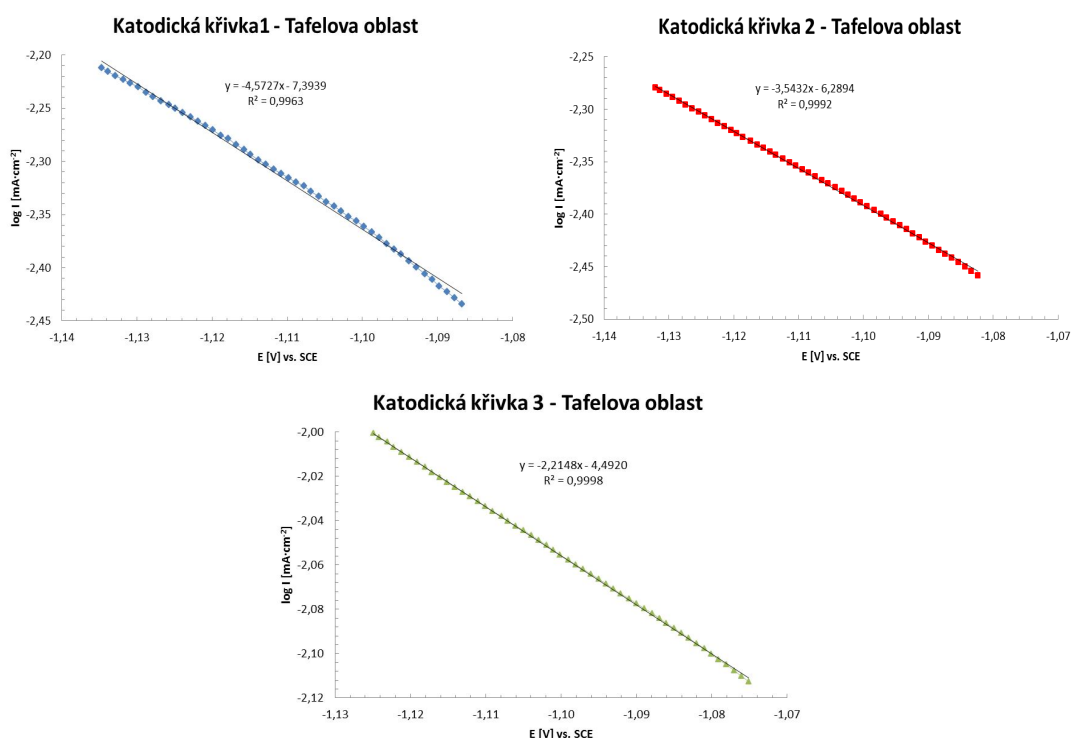
Poslední série měření pozinkovaných plechů probíhala v 3,5% roztoku NaCl. Výsledné křivky, pracovně označované jako panenské katodické křivky, jsou zobrazeny na Obr. 45. Očištěné vzorky se ustalovaly 10 minut a poté započalo měření od hodnoty E_{ust} až na hodnotu -100 mV vůči tomuto E_{ust} . Rychlost měření byla $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.



Obr. 45 Panenské katodické křivky měřené v 3,5% roztoku NaCl.

Křivky v Tafelově oblasti jsou zobrazeny na Obr. 46. Tyto křivky byly proloženy spojnici trendu. Z rovnice spojnice trendu pak byly zjištěny hodnoty i_{corr} (Tabulka 10). Hodnota rovnovážného potenciálu byla odečtena z Obr. 45.

Při použití 3,5% roztoku NaCl jako korozního prostředí došlo k rozdílu hodnot E_{corr} (po ustálení) pro 1. a 3. křivku o 10 mV. Tyto hodnoty zřejmě byly způsobeny větším množstvím rozpuštěného kyslíku ve vodě, který mohl během měření ovlivnit výsledky. Díky tomu došlo i k ovlivnění výsledného i_{corr} .



Obr. 46 Tafelovy oblasti panenských katodických křivek.

Tabulka 10: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty pro jednotlivé rychlosti měření

	1	2	3	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-1,035	-1,032	-1,025	-1,031	0,008
i_{corr} [$\mu A \cdot cm^{-2}$]	2,2	2,3	6,0	3,5	3,5

10 Shrnutí Experimentální části II.

Povrch hořčíkové slitiny byl ošetřen konverzními povlaky – manganistano-fosfátový povlak, chromátový povlak a fluoridový povlak (připravený z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$):

- Tloušťka manganistano-fosfátového povlaku byla $6,3 \pm 2,9 \text{ } \mu\text{m}$.
- Díky modifikaci postupu DOW 7 došlo k vytvoření souvislé vrstvy chromátového povlaku. Tloušťka výsledného chromátového povlaku byla $4,7 \pm 1,4 \text{ } \mu\text{m}$.
- Fluoridový povlak připravený z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ vykazoval nebývalou odolnost vůči agresivnímu prostředí – dokázal odolat až 70% HNO_3 po dobu několika minut. Tloušťka fluoridového povlaku, připraveného z $\text{Na}[\text{BF}_4]$, byla $5,0 \pm 1,1 \text{ } \mu\text{m}$.

Korozní odolnost připravených konverzních povlaků na hořčíkové slitině AZ91 byla hodnocena pomocí potenciodynamických křivek (kap. 9.2.1). U těchto křivek, pro jednotlivé vzorky, jsou patrné chyby v měření, díky kterým si křivky vzájemně neodpovídají. Z tohoto důvodu bylo přistoupeno k pokusům, které měly ověřit správnost postupů měření. Jako vhodný materiál byl zvolen galvanický zinkový povlak na ocelovém plechu. Tento povlak zajišťoval homogenní strukturu měřeného povrchu. Po úspěšném nalezení správných postupů měření také byly nalezeny chyby operátora, které ovlivnily měření v kapitole 9.2.1.

I když byly nakonec odhaleny především chyby operátora, následné ověřování postupů měření na galvanickém zinkovém povlaku pomohlo v nalezení dalších chyb a nedostatků. Pro další měření na povlakované i nepovlakované hořčíkové slitině AZ91 již byly použity správné postupy, které navíc byly upraveny pro dané použití.

Hodnocení korozní odolnosti pomocí ponorových zkoušek se ukázala jako neefektivní u chromátového povlaku a fluoridového povlaku připraveného z $\text{Na}[\text{BF}_4]$, neboť se tyto povlaky nepodařilo odstranit běžnými čistícími postupy. Alternativou by v budoucnu mohl být pomalý odbrus povlaku s následným gravimetrickým stanovením. Tento postup byl úspěšně proveden Bc. Jozefem Mindou, avšak prozatím pouze v rámci jiné práce a u jiných vzorků.

Experimentální část III.

11 Úvod k Experimentální části III.

Díky vytvoření kompaktních konverzních povlaků na povrchu hořčíkové slitiny AZ91 a nalezení správných postupů potenciodynamických měření, mohla být dále hodnocena jejich korozní odolnost potenciodynamickými metodami.

Během měření běžně používaných potenciodynamických křivek dochází k významnému ovlivnění jak korozního prostředí, tak i samotného povrchu, který je měřen. Tato měření probíhají tak, že se vzorek nechá ustálit v korozním prostředí, poté je potenciál snížen např. na hodnotu -100 mV vůči E_{ust} a teprve od této hodnoty začínají měření potenciodynamických křivek. Pokud je však potenciodynamická křivka po ustálení rovnou měřena od E_{ust} např. katodickým směrem, pro určení i_{corr} to postačuje. Hodnota E_{ust} je v tomto případě rovna E_{corr} [29]. Extrapolací Tafelovy oblasti dojde k protnutí přímky v hodnotě E_{ust} a tato hodnota odpovídá i_{corr} . Jelikož při měření do katodické oblasti převažují především redukční děje, nedochází k významnému ovlivnění povrchu vzorku. Oproti tomu během měření do anodické oblasti převažují oxidační reakce, které negativně ovlivňují měřený vzorek. V tomto případě je potřeba dbát na to, aby tyto děje neovlivnily výsledné hodnoty (např. zvýšením rychlosti měření). Křivky měřené tímto způsobem byly označeny jako tzv. panenské katodické, popř. panenské anodické.

11.1 Hodnocení korozní odolnosti povlaků na slitině AZ91 elektrochemickými metodami

Nakonec byly měřeny vzorky povlakované i nepovlakované hořčíkové slitiny AZ91 v 3,5% roztoku NaCl.

Měření na hořčíkové slitině AZ91:

1. První série měření zahrnovala panenské katodické křivky. Rychlost měření byla $0,166\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ z E_{ust} na -100 mV (vs. E_{ust}).
2. Ve druhé sérii měření byly měřeny křivky metodou lineární polarizace pro vzorky s manganistano-fosfátovým povlakem. Rychlost měření byla $0,166\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$. Tyto křivky byly vyhodnoceny programem EC-Lab.
3. Ve třetí sérii byly vzorky nepovlakované slitiny AZ91 měřeny metodou cyklické voltametrie. Vzorky byly s rozsahem $\pm 100\text{ mV}$ (vs. E_{ust}) Rychlosti měření byly $3,5\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$, $0,866\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$, $0,166\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ a $0,016\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$.
4. Nakonec, ve čtvrté sérii, byly vzorky měřeny tzv. kombinovanými křivkami (anodickým směrem). Po ustálení vzorků byly nejprve měřeny křivky metodou cyklické voltametrie v rozmezí $\pm 5\text{ mV}$ a rychlostí $1\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$. Poté okamžitě následovala měření panenských anodických křivek z E_{ust} na $+100\text{ mV}$ (vs. E_{ust}) rychlostí $3,5\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$.

11.2 Výsledky a diskuse Experimentální části III.

11.2.1 Hořčíková slitina AZ91

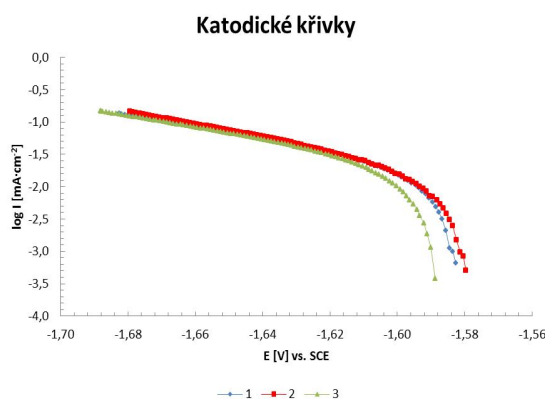
Poslední potenciodynamická měření hodnotila hořčíkovou slitinu AZ91. Měření byla prováděna na nepovlakované slitině AZ91 a na slitině AZ91 s chromátovým povlakem, fluoridovým povlakem a manganistano-fosfátovým povlakem.

11.2.1.1 Panenské katodické křivky

Metoda panenských katodických křivek byla použita pro nepovlakovanou slitinu AZ91, slitinu a chromátovým povlakem, s fluoridovým povlakem, který byl vyvařen 10 minut v destilované vodě, s fluoridovým povlakem, který byl vyvařen 1 hodinu v destilované vodě a s manganistano-fosfátovým povlakem.

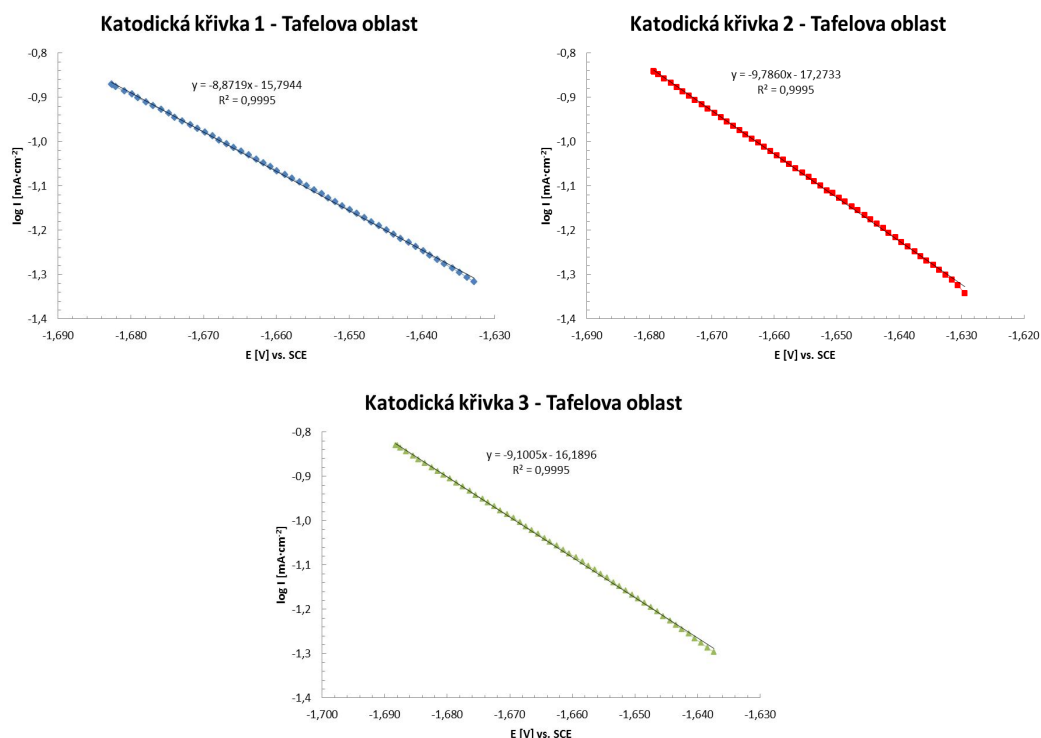
Panenské katodické křivky byly měřeny v 3,5% roztoku NaCl rychlostí $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Ustálení vzorků trvalo 10 minut.

Jako názorná ukázka jsou na Obr. 47 jsou zobrazeny panenské katodické křivky pro nepovlakovanou slitinu AZ91.



Obr. 47 Panenské katodické křivky pro nepovlakovanou slitinu AZ91 v 3,5% roztoku NaCl.

Na Obr. 48 jsou zobrazeny hodnoty náležící Tafelově oblasti, pro křivky z Obr. 47. Tyto křivky byly proloženy spojnici trendu. Rovnovážný potenciál byl odečten z Obr. 47. Z rovnice spojnice trendu pak byly zjištěny hodnoty i_{corr} . Naměřené hodnoty pro nepovlakovanou i povlakovanou slitinu AZ91 jsou v Tabulce 11.



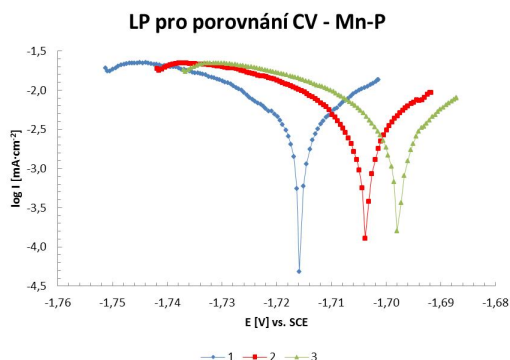
Obr. 48 Tafelovy oblasti měřených křivek pro nepovlakovanou slitinu AZ91 v 3,5% roztoku NaCl.

Tabulka 11 Porovnání E_{corr} a i_{corr} vytvořených povlaků s nepovlakovanou AZ91

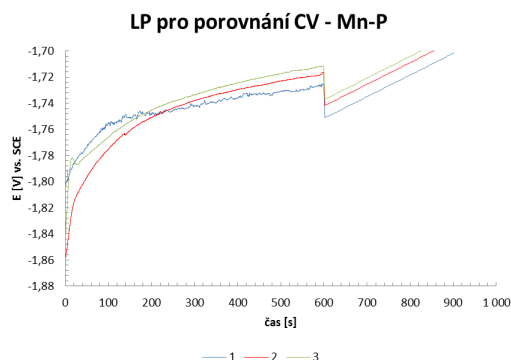
	Čistá AZ91	Chromát	Fluorid–10 m	Fluorid–1 h	Mn-P
E_{corr} [V]	$-1,584 \pm 0,007$	$-1,608 \pm 0,077$	$-0,426 \pm 0,274$	$-1,555 \pm 0,029$	$-1,732 \pm 0,021$
i_{corr} [$\mu A \cdot cm^{-2}$]	$17,3 \pm 2,8$	6 ± 7	$0,4 \pm 0,8$	40 ± 30	6 ± 5

11.2.1.2 Lineární polarizace pro porovnání cyklické voltametrie – manganistano-fosfátový povlak

Pro porovnání cyklické voltametrie, potažmo i panenských křivek, byly změřeny křivky metodou lineární polarizace pro vzorky slitiny AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem (Obr. 49 a Obr. 50). V Tabulce 12 jsou zobrazeny hodnoty korozního proudu pro křivky získané pomocí programu EC-Lab, který poskytuje firma BioLogic k potenciostatu.



Obr. 49 LP v 3,5% roztoku NaCl – Mn-P povlak.



Obr. 50 Ustálení v 3,5% roztoku NaCl – Mn-P povlak.

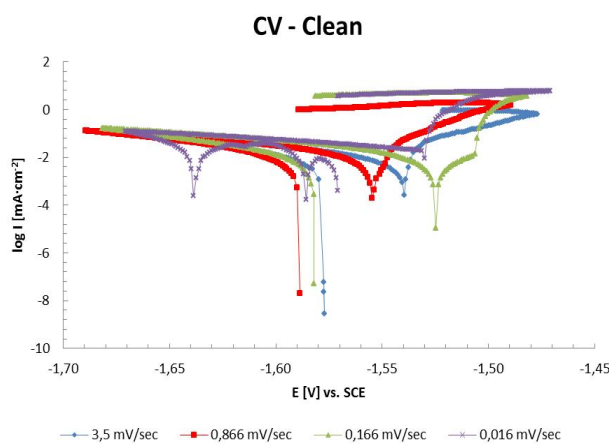
Tabulka 12: Hodnoty korozního proudu vyhodnocené programem EC-Lab pro křivky na Obr. 49.

Podle EC-Lab			
	1	2	3
$I_{corr} (\mu A)$	4,0	11,9	118,6

11.2.1.3 Cyklická voltametrie ± 100 mV – nepovlakovaná slitina AZ91

Metoda cyklické voltametrie byla použita pro sledování změn vzorků v anodické oblasti (vůči E_{ust}).

Na Obr. 51 jsou zobrazeny křivky, měřené pro nepovlakovanou slitinu AZ91, metodou cyklické voltametrie různými rychlostmi.



Obr. 51 Křivky měřené medoudou CV (různé rychlosti měření) pro nepovlakovanou slitinu AZ91 – rozsah ± 100 mV.

Z křivek je patrný rozdíl mezi hodnotami E_{ust} a běžně používanou hodnotou E_{corr} (Tabulka 13). Ze získaných křivek je také zřejmé, že čím pomalejší je měření, tím více je vzorek ovlivněn.

Tabulka 13 Rozdíl mezi hodnotami E_{ust} a běžně používanými hodnotami E_{corr}

	$3,5 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$	$0,866 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$	$0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$
$E_{ust} [\text{V}]$	-1,577	-1,589	-1,582
$E_{corr} [\text{V}]$	-1,540	-1,555	-1,525
Rozdíl [mV]	37	34	47

11.2.1.4 Kombinované křivky

Metoda kombinovaných křivek se skládá ze dvou na sebe navazujících metod měření. Nejprve byl vzorek měřen metodou cyklické voltametrie v rozsahu ± 5 mV rychlostí $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Poté následovalo měření metodou panenské anodické křivky rychlostí $3,5 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ na hodnotu $+100$ mV vůči E_{ust} .

Křivky byly měřeny v 3,5% roztoku NaCl a doba ustálení byla 10 minut. Kombinované křivky byly měřeny pro nepovlakovanou slitinu AZ91, slitinu AZ91 s fluoridovým povlakem, který byl vyvařen 10 minut v destilované vodě, slitinu AZ91 s fluoridovým povlakem, který byl vyvařen 1 hodinu v destilované vodě, a pro slitinu AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem.

Naměřené křivky byly vyhodnoceny následovně:

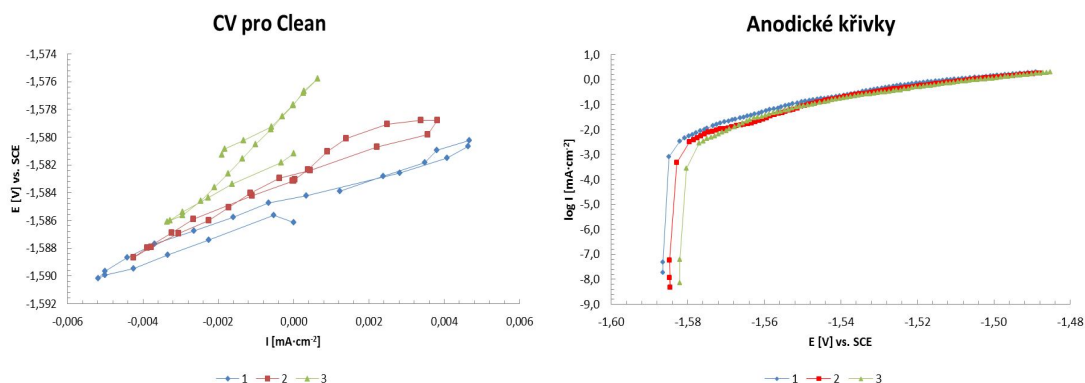
1. Z rovnice spojnice trendu pro hodnoty cyklické voltametrie byla získána hodnota polarizačního odporu R_p .

2. Z anodické křivky byla odečtena hodnota E_{ust} . Křivka nacházející se v Tafelově oblasti byla proložena spojnici trendu a z její rovnice byla získána hodnota korozní proudové hustoty.

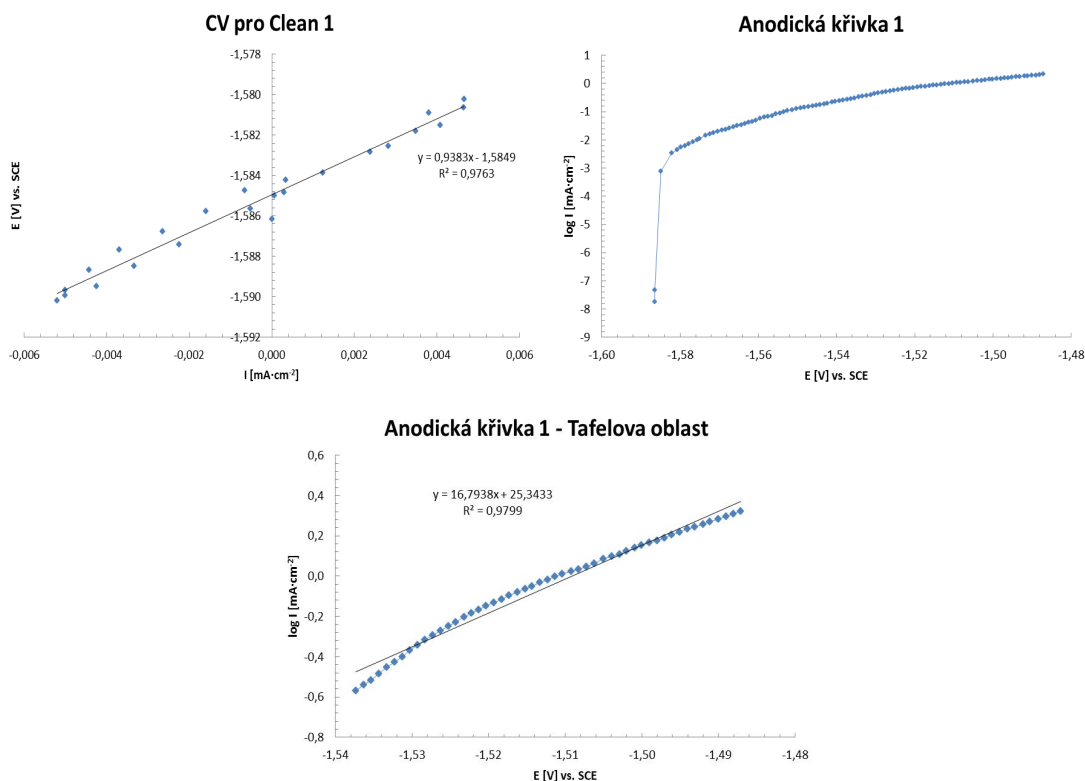
Jako příklad jsou na Obr. 52 zobrazeny obě části kombinovaných křivek pro nepovlakovanou slitinu AZ91. Panenské anodické křivky jsou si velmi podobné.

Obr. 53 zobrazuje křivky měřené jednotlivé vzorky metodou cyklické voltametrie, dále panenskou anodickou křivku a nakonec Tafelovu oblast anodické křivky.

Tabulka 14 obsahuje všechny získané hodnoty z těchto kombinovaných křivek pro nepovlakovanou i povlakovanou slitinu AZ91 – R_p , E_{corr} a i_{corr} .



Obr. 52 Kombinované křivky pro nepovlakovanou slitinu AZ91.



Obr. 53 Kombinované křivky pro nepovlakovanou slitinu AZ91 – 1.

Tabulka 14 Porovnání R_p , E_{corr} a i_{corr} vytvořených povlaků s nepovlakovanou AZ91

	Čistá AZ91	Fluorid–10 m	Fluorid–1 h	Mn-P	Chromát
R_p [Ω]	1500 $\pm$ 1300	810 $\pm$ 230	760 $\pm$ 210	2000 $\pm$ 500	3200 $\pm$ 2300
E_{corr} [V]	-1,585 $\pm$ 0,004	-1,562 $\pm$ 0,012	-1,598 $\pm$ 0,017	-1,728 $\pm$ 0,001	-1,627 $\pm$ 0,017
i_{corr} [$\mu A \cdot cm^{-2}$]	41 $\pm$ 12	30,2 $\pm$ 5,5	25 $\pm$ 8	13 $\pm$ 3	5 $\pm$ 3

12 Shrnutí Experimentální části III.

V Experimentální části III. byly využity všechny získané poznatky z obou předchozích částí. V rámci Experimentální části I. došlo na pracovišti na TU Wien k seznámení se základními principy elektrochemických měření, které byly po návratu na domácí pracoviště na FCH VUT v Brně úspěšně využity.

V rámci Experimentální části II. byla zvládnuta příprava konverzních povlaků: manganistano-fosfátového, chromátového a fluoridového (z taveniny $Na[BF_4]$). V rámci této části byly také úspěšně zvládnuty správné postupy měření na novém přístroji, který byl pořízen na pracoviště FCH VUT v Brně. Tato ověřovací měření byla prováděna na galvanicky připraveném zinkovém povlaku, který zaručoval homogenní strukturu měřeného povrchu.

Samotná Experimentální část III. se již zabývala měřením potenciodynamických křivek výše zmiňovaných povlaků na slitině AZ91. Díky poznatkům, získaným v předchozích částech byly pro hodnocení korozní odolnosti slitiny AZ91 (povlakované i nepovlakované) použity tzv. panenské katodické křivky a kombinované křivky.

Výsledky naznačují (Tabulka 11), že měření pomocí panenských katodických křivek je vhodnější pro nepovlakovanou slitinu, protože během těchto měření nedochází k rozpouštění vzorku, které by ovlivnilo výsledné hodnoty. Oproti tomu měření konverzních povlaků pomocí panenských katodických křivek se ukázalo jako nevhodné. Během měření do katodické oblasti došlo k ovlivnění hodnot, které zkreslilo výsledné hodnoty. Tato skutečnost je nejpatrnější u fluoridového povlaku vyvařeného 10 minut v destilované vodě, kde pro některá měření dokonce ani nebylo možné určit Tafelovu oblast. Zároveň hodnoty i_{corr} pro chromátový a manganistano-fosfátový povlak si v podstatě odpovídají, avšak jak již bylo řečeno, chromátový konverzní povlak je nejlepším dosud známým ochranným povlakem. Díky tomu by měl chromátový povlak vykazovat i mnohem lepší hodnoty i_{corr} , než ostatní povlaky.

Použitím měření pomocí kombinovaných křivek dochází k významnému ovlivnění nepovlakované slitiny AZ91 (Tabulka 14), i když byla měření prováděna vysokou rychlostí. Na druhou stranu měření konverzních povlaků pomocí kombinovaných křivek se ukázalo jako perspektivní metoda. Nejen, že lze touto metodou získat hodnoty i_{corr} , ale také hodnoty R_p . Hodnoty pro fluoridový povlak vyvařený 10 minut během těchto měření nebyly ovlivněny a zkresleny a porovnáním s hodnotami pro fluoridový povlak vyvařený 1 hodinu lze konstatovat, že nedošlo ke změně chemické povahy povlaku. Dále porovnáním hodnot pro chromátový a manganistano-fosfátový povlak lze díky této metodě konstatovat, že chromátový povlak má téměř třikrát lepší korozní odolnost jelikož má téměř třetinovou hodnotu i_{corr} .

Měření manganistano-fosfátového povlaku pomocí lineární polarizace byla provedena kvůli názornému předvedení nesprávnosti této metody (kap. 11.2.1.2). I když byl po ustálení potenciál snížen pouze na hodnotu -25 mV vůči E_{ust} , tak došlo k významnému ovlivnění měřeného povrchu i korozního prostředí, což znázorňují počáteční hodnoty všech měřených křivek (Obr. 49). Z těchto křivek byly pomocí programu EC-Lab, který je součástí potenciostatu od firmy BioLogic, vyhodnoceny hodnoty pro korozní proud (Tabulka 12). Tyto hodnoty však nevypovídají o korozní odolnosti povlaku, jelikož se nepohybují v Tafelově oblasti. V tomto případě byly použity pro demonstraci vyhodnocování pomocí již zmíněného programu, jelikož i za těchto podmínek by nemělo dojít k jejich řádovým rozdílům.

U metody měření pomocí cyklické voltametrie v rozmezí $\pm 100\text{ mV}$ byl sledován vliv rychlosti měření na chování potenciodynamické křivky. U křivek měřených rychlostmi $3,5\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ a $0,866\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ nedošlo k významnému ovlivnění, kromě posunutí E_{corr} do anodické oblasti vůči E_{ust} . U křivky měřené rychlostí $0,166\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ dochází kromě posunutí E_{corr} do anodické oblasti vůči E_{ust} také k tvorbě pittingu na povrchu vzorku. Nejzajímavější křivka byla pozorována během rychlosti měření $0,016\text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$. Během tohoto pomalého měření došlo k zaznamenání dvou dalších rovnovážných potenciálů v katodické oblasti. Vysvětlení tohoto jevu by mohlo být, že během tak pomalého měření by teoreticky docházelo k redukci vodíku nejen z korozního prostředí, ale také z hydroxidových skupin, které vznikly během ustalování vzorku. Tím by došlo k vytvoření nového systému povrch – korozní prostředí, pro který by potenciostat zaznamenal novou hodnotu E_{corr} .

13 Závěry

Na povrchu hořčíkové slitiny AZ91 byly připraveny konverzní povlaky- chromátový povlak, manganistano-fosfátový povlak a fluoridový povlak. Korozní odolnost nepovlakované slitiny a slitiny s těmito povlaky byla studována metodami ponorových zkoušek a potenciodynamických křivek.

Porovnání korozní odolnosti ponorovými zkouškami byla provedena pouze pro slitinu s manganistano-fosfátovým povlakem. Ostatní povlaky nemohly být touto metodou porovnávány, neboť nebylo možné jejich odstranění běžnými metodami. I přesto vykazuje slitina s manganistano-fosfátovým povlakem zvýšení korozní odolnosti přibližně dvojnásobně.

Pro měření metodou potenciodynamických křivek byly na počátku optimalizovány postupy práce s potenciostatem a byly ustáleny vhodné podmínky. K ověření správnosti postupu posloužily ocelové plechy s galvanickým zinkovým povlakem. Tloušťka zinkového povlaku byla v jednom případě 8 μm a ve druhém případě 30 μm . Pro odstranění kyslíku z roztoku chloridu lze využít promytí argonem, levnější variantou je však zvýšení koncentrace tohoto roztoku. Velmi důležitým faktorem je také výměna roztoku za čerstvý roztok, a to jak v korozní cele, tak i v solném můstku.

Dále již byly měřeny vzorky hořčíkové slitiny AZ91. Panenské katodické křivky se pro měření korozních charakteristik ukázaly mnohem výhodnější než lineární polarizace. Během lineární polarizace, kde po ustálení je vzorku okamžitě vnucen výrazně odlišný potenciál, dochází k výraznému ovlivnění měřených hodnot v Tafelově oblasti. Tím také dochází u lineární polarizace k posunutí hodnoty E_{corr} , čímž dojde i ke změně v korozních charakteristikách (především ke změně v hodnotě korozní rychlosti). Velice důležitým faktorem je také rychlost měření, protože čím pomalejší rychlost, tím ve studovaném systému dochází k výraznějším změnám, které ovlivňují výsledné hodnoty.

Panenské katodické křivky se ukázaly jako vhodná metoda měření pro nepovlakovanou slitinu, kde díky katodické (redukční) oblasti, ze které jsou hodnoty měřeny, nedochází k významnému rozpouštění slitiny jako by tomu bylo při měření v anodické (oxidační) oblasti. Na druhou stranu, pro hodnocení korozní odolnosti konverzních povlaků na povrchu hořčíkové slitiny AZ91 se ukázala vhodnější metoda kombinovaných křivek. Během první části této metody, kdy jsou měřeny hodnoty pomocí cyklické voltametrie v rozmezí $\pm 5 \text{ mV}$, nedochází k významnému ovlivnění povrchu ani korozního prostředí. Z těchto křivek pak byly získány hodnoty polarizačního odporu R_p . V druhé části kombinovaných křivek byly měřeny panenské anodické křivky. Vyšší rychlost měření výrazně snížila ovlivnění naměřených hodnot (především v Tafelově oblasti) i přesto, že byly hodnoty získány z anodické oblasti.

Výsledky také naznačují, že pokud se měří povlaky (představují složitější systém), tak první měření má sloužit k ustálení referenční elektrody na tento povlak a teprve další měření bude sloužit k získání požadovaných dat.

14 Zdroje

- [1] ROUČKA, Jaromír. *Metalurgie neželezných slitin*. 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, 148 s. ISBN 80-214-2790-6.
- [2] DRÁPALA, J., a kol. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík-příměs*. Ostrava : VŠB-TU, 2004.
- [3] AVEDESIAN, Michael M. ASM INTERNATIONAL. *Magnesium and Magnesium Alloys*. 1 ed. Materials Park OH: ASM International, 1999, 314 s. ISBN 08-717-0657-1.
- [4] MURRAY, J.L. *Aluminium-Magnesium*. In.: ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Vol.1, USA.
- [5] PTÁČEK, Luděk. Slitiny hořčíku – současný stav vývoje a použití. *Metal: TANGER, spol. s r.o.* 2001. Dostupné z:
http://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_01/papers/204.pdf
- [6] BŘEZINA, M. *Hořčíkové slitiny*. Brno, 2011. 48 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
- [7] *Koroze kovů* [online]. c2002 [cit. 2011-10-24]. Padesát příkladů žádoucí "koroze kovů". Dostupné z WWW:
<http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/s_zadouc.htm>
- [8] *EKE* [online]. c16.9.2011 [cit. 2011-10-24]. Koroze kovů. Dostupné z WWW:
http://martin.feld.cvut.cz/~kudlacek/EKP/09_koroze.pdf
- [9] HRUBÝ, František. *Povrchová úprava: Učeb. text pro 3. roč. stř. prům. škol hutnických, Obor: 032-02/2*. Praha: SPN, 1962.
- [10] ČERNÝ, M., a kol. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha : SNTL- Nakladatelství technické literatury, 1984.
- [11] BRETT Ch., M., A. and BRETT A., M., O. *Electrochemistry principles, methods and applications*. Oxford university press. 1994. ISBN 0 19 855389 7
- [12] REVIE, R. Winston a Herbert Henry UHLIG. *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2008, xx, 490 p. ISBN 04-717-3279-6.
- [13] Tabulka V: Standardní redukční elektrodové potenciály při 25 °C - Elektrody prvního druhu. *Vysoká Škola Chemicko-Technologická v Praze* [online]. c2013 [cit. 2013-02-12]. Dostupné z:
<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/TabV.pdf>
- [14] HADZIMA, Branislav. *Korózia zliatin Mg-Al-Zn*. Žilina, 2003. Dizertační práce. Žilinská Univerzita v Žiline, Strojnícka Fakulta, Katedra Materiálového Inžinierstva.
- [15] GALIYEV, A, R KAIBYSHEV a G GOTTSTEIN. Correlation of plastic deformation and dynamic recrystallization in magnesium alloy ZK60. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00020-9. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645401000209>
- [16] KÚDELA, S. Ultralight MgLi Matrices Reinforced with Discontinuous Oxide Fibres and Continuous Carbon Fibres. In: CRIVELLI VISCONTI, Ignazio. *ECCM-8: European Conference on Composite Materials ; science, technologies and applications ; 3-6 June, 1998, Naples - Italy*. Cambridge, England: Woodhead Publishing, c1998, s. 91-98. ISBN 18557341094.
- [17] HADZIMA, B. a T. LIPTÁKOVÁ. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. Žilina: Žilinská univerzita, 2008. ISBN 978-80-8070-876-4.
- [18] Elektrochemická impedanční spektroskopie. In: *Enpedie* [online]. 11.12.2012 [cit. 2013-04-29]. Dostupné z: http://enpedie.cz/wiki/Elektrochemická_impedanční_spektroskopie

- [19] LIPTÁKOVÁ, Tatiana a Ivan ŠESTINA. *Základy korózie a ochrany kovov v plynárenstve*. 1. vyd. Žilina: Žilinská Univerzita v Žiline, 1997. ISBN 80-7100-433-2.
- [20] SZEWIECZEK, D. a A. BARON. Electrochemical corrosion and its influence on magnetic properties of Fe₇₅,5-Si₁₃,5-B₉-Nb-3-Cu₁ alloy. *Journal of materials processing technology*. 2005, č. 164.
- [21] Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement. *Gamry Instruments* [online]. c2013 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z:
- [22] <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Getting-Started-with-Electrochemical-Corrosion-Measurement.pdf>
- [23] HRUBÝ, V.; TULKA, J. *Koroze a ochrana materiálů*. Brno : VA, 1997.
- [24] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň : Západočeská univerzita, 2000. 216 s.
- [25] TKACZ, Jakub. *Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů*. Brno, 2010. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=26117. Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně - Fakulta Chemická.
- [26] POŘICKÝ, V. *Hodnocení koroze u vybraných typů hořčíkových slitin*. Brno, 2009. 64 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství.
- [27] GREENWOOD, N a A EARNSHAW. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, c1997, 1341 s. ISBN 07-506-3365-4.
- [28] MINDA, Jozef. *Korozní ochrana hořčíkových slitin*. Brno, 2013. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=63282. Bakalářská práce. Vysoké Učení Technické v Brně - Fakulta Chemická. Vedoucí práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [29] FONTANA, Mars Guy. *Corrosion engineering*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, c1986, 556 p. ISBN 00-702-1463-8.
- [30] FLITT, Harvey J. a D. Paul SCHWEINSBERG. Evaluation of corrosion rate from polarisation curves not exhibiting a Tafel region. *Corrosion Science*. 2005, vol. 47, issue 12, s. 3034-3052. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.06.014. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X05002143>

15 Použité symboly a zkratky

ΔG	změna Gibbsovy volné energie [J]
a_A	aktivita látky A
AZ91	slitina hořčíku (9 % Al, 1 % Zn, zbytek Mg)
BCC	prostorově centrovaná mřížka (body-centered cubic)
CE	srovnávací elektroda (counter electrode)
CV	cyklická voltametrie
DOW 7	komerční technologie chromátování
E_{corr}	korozní potenciál
E_{OCP}	open circuit potential
E_{ust}	potenciál po ustálení
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
EMF	elektromotorická síla (electro-motoric force)
F	Faradayova konstanta (96487 C)
FCC	plošně centrovaná mřížka (face-centered cubic)
FT-IR	infračervená spektroskopie využívající Fourierovy transformace
HCP	hexagonálně těsně uspořádaná mřížka (hexagonal close-packed)
i_{corr}	korozní proud
K	rovnovážná konstanta
KVZ	kovy vzácných zemin
LM	světelná mikroskopie (light microscopy)
LP	lineární polarizace
MAO	oxidace mikro-obloukovým výbojem
Mn-P povlak	manganistano-fosfátový povlak
OCP	potenciál otevřeného obvodu (volný potenciál)
R	univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
RE	referenční elektroda (reference electrode)
R_p	polarizační odpor
SCE	nasycená kalomelová elektroda (saturated calomel electrode)
SEM	rastrovací elektronový mikroskop (scanning electron microscopy)
WE	pracovní elektroda (working electrode)
XPS	rentgenová elektronová spektroskopie
XRD	rentgenová difrakce
γ -fáze	intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$
δ -fáze	substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku

16 Životopis

Titul: Ing.
Jméno a příjmení: Jakub Tkacz
Datum narození: 26.9.1985
Kontakt: jakub.tkac@email.cz

Vzdělání

2005–2008 VUT v Brně, FCH, Purkyňova 118, Brno, 61200, získán titul Bc. (bakalářská práce: Pasivace hořčíkových slitin).
2008–2010 VUT v Brně, FCH, Purkyňova 118, Brno, 61200, získán titul Ing. (diplomová práce: Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů).
2010–2014 VUT v Brně, FCH, Purkyňova 118, Brno, 61200, doktorské studium stále trvá (dizertační práce: Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku).

Zahraniční stáže

září 2009 – únor 2010 Program Erasmus, UMK Toruń, Fakulta Chemická, Polsko
únor 2012 – červenec 2012 Pracovní stáž, TU Wien, Fakulta Chemická, Rakousko

Pedagogická činnost

Praktikum z anorganické chemie II. 2011-2012
Praktikum z preparačních a testovacích metod III. 2012/2013
Přípravný kurz pro uchazeče o studium na FCH 2011-2013
Pokročilé cvičení Chemie a metodiky konzervování předmětů vyrobených z anorganických materiálů III. 2010-2013
Konzultace prací:
Bakalářská práce – Bc. Matěj Březina 2010/2011
Bakalářská práce – Bc. Jozef Minda 2012/2013

Účast na konferencích

Junior Euromat 2010, Lausanne, Švýcarsko, 26.-30.7. 2010
Local Mechanical Properties LMV 2010, Smolenice, Slovenská republika, 10.-12.11 2010
Metal 2011, Brno, Česká republika, 18.-20.5. 2011
V. Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, Toruń, Polsko, 16.-18.6. 2011
Chemistry and Life 2011, Brno, Česká republika, 14.-16.9. 2011
Asociace Korozních Inženýrů AKI 2011, Velké Bílovice, Česká republika, 25.-27.10.2011
Junior Euromat 2012, Lausanne, Švýcarsko, 23.-27.7. 2012
Asociace Korozních Inženýrů AKI 2012, Jindřichův Hradec, Česká republika, 16.-18.10. 2012
Chemie je život 2012, Brno, Česká republika, 7.12.2012
Asociace Korozních Inženýrů AKI 2013, Přelouč, Česká republika, 15.-17.10. 2012

Jazykové znalosti

Angličtina pokročilá
Polština pokročilá

Znalosti a dovednosti

- MS Windows, MS Office (Word, Excel, PowerPoint), ChemSketch, OriginPro
- Metalografie (především STRUERS)
- Rastrovací elektronový mikroskop (ZEISS EVO LS10) s EDS analyzátozem
- Světelný mikroskop (ZEISS AXIO OBSERVER Z1m, ZEISS AXIOVERT 405 M, ZEISS STEMI 2000-C)
- Korelativní mikroskopie
- Mikrotvrdoměr (LECO AMH-43)
- Potenciostat/Galvanostat (Bio-Logic VSP 300)
- Potenciostat s příslušenstvím (Solartron 1250 Frequency Response Analyser, Solartron SI 1286 Electrochemical Interface)
- Korozní komory (LIEBISCH: solná mlha – SKB 400 A-TR, oxid siřičitý – KBEA 300)

Seznam publikací

TKACZ, J., M. ZMRZLÝ a J. WASSERBAUER. Effect of corrosion on the mechanical properties of magnesium alloy AZ91. In: *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2011, s. 854-855. roč. 105, č. 17. ISSN 0009-2770.

TKACZ, J., A. NĚMCOVÁ, M. ZMRZLÝ a B. PACAL. Improvement of corrosion resistance of AZ61 magnesium alloy / Zvýšení korozní odolnosti hořčikové slitiny AZ61. *Koroze a ochrana materiálu*. 2012-01-1, vol. 56, issue 4, s. 100-103. DOI: 10.2478/v10227-011-0017-4. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/kom.2012.56.issue-4/v10227-011-0017-4/v10227-011-0017-4.xml>. ISSN 1804-1213.

TKACZ, J., M. ZMRZLÝ. Conversion coatings on magnesium alloys. In: *Metal 2011*. Ostrava: Tanger, spol. s r.o., 2011, s. 165-166. ISBN 978-80-87294-22-2.

KOUBA, J., M. ZMRZLÝ, J. TKACZ a B. HADZIMA. Cerium- based conversion coatings for aluminium alloys. In: *Studentská konference Chemie je život*. 1. vyd. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, 2012, s. 334-339. ISBN 978-80-214-4644-1.

TKACZ, J. a M. ZMRZLÝ. Surface treatment on magnesium alloys. In: *Studentská konference Chemie je život*. 1. vyd. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, 2012, s. 460-465. ISBN 978-80-214-4644-1.

DRÁBIKOVÁ, J., M. ZMRZLÝ a J. TKACZ. Fluoridový konverzní povlak na hořčikové zliatině AZ31. In: *Studentská konference Chemie je život*. 1. vyd. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, 2012, s. 77-81. ISBN 978-80-214-4644-1.

BŘEZINA, M., M. ZMRZLÝ a J. TKACZ. Konverzní povlaky na hořčikových slitinách. In: *Studentská konference Chemie je život*. 1. vyd. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, 2012, s. 59-63. ISBN 978-80-214-4644-1.

KONEČNÁ, Z., J. TKACZ a M. ZMRZLÝ. Koroze hořčikových slitin AZ31 a Mg-Zn-Ca v bakteriálním prostředí. In: *Studentská konference Chemie je život*. 1. vyd. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, 2012, s. 128-133. ISBN 978-80-214-4644-1.

KOZLOVÁ, R., J. TKACZ a M. ZMRZLÝ. Studie koroze hořčikových slitin AZ31 a Mg-Zn-Ca v prostředí kvasinky. In: *Studentská konference Chemie je život*. 1. vyd. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, 2012, s. 146-150. ISBN 978-80-214-4644-1.

MATOUŠEK, D., J. TKACZ a M. ZMRZLÝ. Korozní chování hořčíkových slitin v přítomnosti houbových mikroorganismů. In: *Studentská konference Chemie je život*. 1. vyd. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, 2012, s. 181-186. ISBN-978-80-214-4644-1.

MINDA, J., J. DRÁBIKOVÁ, V. RUTTKAYOVÁ, M. BŘEZINA, J. TKACZ a M. ZMRZLÝ. Protikorózní ochrana hořčíkových zliatin chemickými konverzními povlaky. In: *Studentská konference Chemie je život*. 1. vyd. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, 2012, s. 198-202. ISBN 978-80-214-4644-1.

DRÁBIKOVÁ, J., M. ZMRZLÝ a J. TKACZ. Fluoridový konverzní povlak na hořčíkové zliatině AZ31. In: *Studentská konference Chemie je život*. 1. vyd. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, 2012, s. 77-81. ISBN 978-80-214-4644-1.

RUTTKAYOVÁ, V., J. DRÁBIKOVÁ, M. BŘEZINA, J. MINDA, J. TKACZ a M. ZMRZLÝ. Povrchová úprava hořčíkové zliatiny AZ31 fluoridovými povlaky. In: *Studentská konference Chemie je život*. 1. vyd. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, 2012, s. 220-223. ISBN 978-80-214-4644-1.

ŠAFÁŘ, M., L. KALINA, F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, J. KOPLÍK a J. TKACZ. Optimization of concrete mixture based on alkali activation of secondary materials. In: *17. Mezinárodní konference Ekologie a nové stavební hmoty a výrobky*. Brno: T.D.V. Brno, 2013, s. 107-110. ISBN 978-80-87397-14-5.

KRYSTÝNOVÝ, Michaela, Tomáš CHÁRA, Jakub TKACZ a Martin ZMRZLÝ. Optimalizace při metalografickém vyvolání struktury korozivzdorných ocelí. In: *Studentská konference Chemie je život*. Brno: Fakulta Chemická, Vysoké Učení Technické v Brně, 2013, s. 99-102. 1. ISBN 978-80-214-4823-0.

RUTTKAYOVÁ, Veronika, Juliána DRÁBIKOVÁ, Matěj BŘEZINA, Jozef MINDA, Jakub TKACZ a Martin ZMRZLÝ. Pozorování růstu mikroorganismů na chromátových a fluoridových konverzních povlácích deponovaných na slitině AZ91. In: *Studentská konference Chemie je život*. Brno: Fakulta Chemická, Vysoké Učení Technické v Brně, 2013, s. 172-175. 1. ISBN 978-80-214-4823-0.