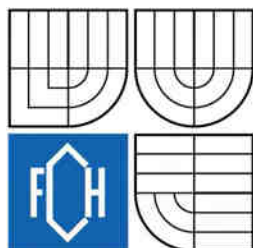


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU

FACULTY OF CHEMISTRY
MATERIALS RESEARCH CENTRE

KOROZNÍ ODOLNOST KONSTRUKČNÍCH SLITIN HOŘČÍKU

CORROSION RESISTANCE OF STRUCTURAL MAGNESIUM ALLOYS

DISERTAČNÍ PRÁCE
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

ZADÁNÍ DIZERTAČNÍ PRÁCE

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.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčíkové slitiny, AZ91, koroze, konverzní povlaky, potenciodynamické křivky, panenské 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 heterogenities 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 (± 5 mV) and then virgin anodic curve.

KEYWORDS

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

TKACZ, J. *Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 222 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Disertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu prof. Ing. Jaromírovi Havlicovi, DrSc. za pomoc a podporu během mého doktorského studia.

Především bych však chtěl poděkovat školiteli specialistovi Ing. Martinovi Zmrzlému, Ph.D. za odborné vedení, podporu a cenné rady a připomínky během doktorského studia. Veliké poděkování také patří vedoucímu Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Günterovi Fafilkovi z Technische Universität Wien (Faculty of Technical Chemistry – Institute of Chemical Technologies and Analytics), kde jsem absolvoval stáž v rámci programu ERASMUS, který mi umožnil práci ve své laboratoři a poskytl mi cenné rady a připomínky.

V rámci Fakulty Chemické, Vysokého Učení Technického v Brně bych chtěl dále poděkovat svým kolegům za pomoc během realizace mé práce: Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D., Ing. Jan Kouba, Ing. Barbora Nováková, Ing. Petr Kosár, Ing. Tomáš Chára, Bc. Jozef Minda, Bc. Lubor Zdařil, Bc. Juliána Drábiková, Bc. Matěj Březina, Michaela Krystýnová, Veronika Ruttkayová, Karolína Slouková a další.

V rámci stáže na TU Wien bych chtěl dále poděkovat kolegům, kteří mi pomohli během mého pobytu: Mag.rer.nat. Mag.phil. Dr.phil. Vera Praig, Udo Starzacher, Dipl.-Ing. Dr.rer.nat. Lukáš Andrejs a další.

Nemalou měrou bych chtěl poděkovat své snoubence Martině Hrubešové za podporu, pomoc, trpělivost a lásku. Díky patří i mým rodičům, bratrovi, prarodičům a celé rodině za podporu, pomoc a lásku během mého života. Chtěl bych také poděkovat mým nejbližším přátelům a kamarádům.

Chtěl bych také poděkovat projektu VaVpI Centrum Materiálového Výzkumu na FCH VUT v Brně, registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/01.0012, za financování a pomoc při realizaci této práce.

Obsah

Úvod	5
1 Hořčík	6
2 Slitiny hořčíku	6
2.1 Značení hořčíkových slitin dle ASTM.....	6
2.2 Značení hořčíkových slitin dle ČSN EN 1754	9
2.3 Vliv legujících prvků	9
2.4 Významné hořčíkové slitiny.....	12
2.4.1 Slitiny typu Mg-Al	12
2.4.2 Slitiny typu Mg-Zn.....	15
2.4.3 Slitiny typu Mg-Li.....	17
2.4.4 Slitiny typu Mg-Mn.....	19
2.4.5 Slitiny typu Mg-KVZ (KVZ = kovy vzácných zemin, RE)	19
2.4.6 Slitiny typu Mg-Y	20
2.4.7 Slitiny typu Mg-Th.....	20
2.4.8 Slitiny typu Mg-Ag	20
2.4.9 Slitiny typu Mg-Zr	21
2.4.10 Slitiny typu Mg-Si.....	22
2.5 Výroba hořčíkových slitin.....	23
2.5.1 Gravitační lití	23
2.5.2 Tlakové lití.....	24
2.5.3 Nízkotlaké lití.....	25
2.5.4 Squeeze casting	26
2.5.5 Thixocasting.....	27
2.5.6 Rheocasting.....	28
3 Koroze.....	29
3.1 Chemická koroze	29
3.2 Elektrochemická koroze.....	30
3.2.1 Termodynamické aspekty koroze	31
3.2.2 Pourbaixovy diagramy E-pH	34
3.2.3 Kinetické aspekty koroze.....	35
3.3 Koroze hořčíku v některých prostředích.....	40
3.3.1 Atmosféra	40
3.3.2 Voda	40
3.3.3 Roztoky solí	41
3.3.4 Alkalická prostředí.....	41
3.3.5 Kyselá prostředí	42
3.3.6 Organické sloučeniny	42
3.3.7 Plyny za vyšších teplot	42
3.3.8 Biologická koroze	42
3.4 Elektrochemické vyhodnocení koroze.....	43
3.4.1 Potenciodynamické metody.....	43

4	Protikoroziční ochrana.....	46
4.1	Anorganické povlaky a vrstvy.....	46
4.2	Současné výsledky výzkumu protikoroziční ochrany hořčíkových slitin	47
4.2.1	Povlaky na bázi fosfátů	47
4.2.2	Povlaky vytvořené sol-gel procesy	49
4.2.3	Povlaky vytvořené oxidací, zejména mikro-obloukovým výbojem (MAO)	50
4.2.4	Povlaky na bázi fluoridů.....	56
4.2.5	Kompozitní povlaky	59
4.2.6	Povlaky na ortopedické implantáty z hořčíkových slitin	64
4.2.7	Speciální typy povlaků	67
5	Shrnutí teoretické části.....	72
6	Cíle práce	74
	Experimentální část I.....	76
7	Úvod k Experimentální části I.....	77
7.1	Pomůcky.....	78
7.2	Chemikálie.....	78
7.3	Materiál	78
7.3.1	Hořčíková slitina AZ91	78
7.4	Příprava konverzních povlaků na slitině AZ91	79
7.4.1	Manganistano-fosfátové povlaky (Mn-P povlaky)	79
7.4.2	Fluoridové povlaky z HF	80
7.5	Hodnocení koroziční odolnosti vzorků připravených v Experimentální části I.....	80
7.5.1	Primární měření konverzních povlaků elektrochemickými metodami pomocí potenciostatu Solartron 1250 Frequency Response Analyser	80
8	Výsledky a diskuse Experimentální části I.	83
8.1	Tvorba konverzních povlaků.....	83
8.1.1	Manganistano-fosfátové povlaky (Mn-P povlaky)	83
8.1.2	Fluoridový povlak z HF.....	84
8.2	Měření konverzních povlaků elektrochemickými metodami.....	85
8.2.1	Polarizační křivky konverzních povlaků na slitině AZ91	85
8.2.1.1	Měření s I range 2A	85
8.2.1.2	Měření s I range 200 mA	86
8.2.1.3	Měření s I range 20 mA	87
8.2.1.4	Měření s I range Auto	91
9	Shrnutí Experimentální části I.....	93
	Experimentální část II.....	95
10	Úvod k Experimentální části II.....	96
10.1	Pomůcky.....	97
10.2	Chemikálie.....	97
10.3	Materiál	98
10.3.1	Pozinkovaný ocelový plech	98

10.4	Příprava konverzních povlaků.....	98
10.4.1	Manganistano-fosfátový povlak (Mn-P povlak)	99
10.4.2	Chromátové povlaky	99
10.4.2.1	Příprava chromátového konverzního povlaku podle [132].....	99
10.4.2.2	Příprava chromátového povlaku modifikací metody DOW 7.....	101
10.4.2.3	Příprava chromátového povlaku se zinkovým podkladem vzniklým cementací Zn	101
10.4.3	Fluoridové povlaky z Na[BF ₄].....	102
10.5	Hodnocení korozní odolnosti vzorků z Experimentální části II.....	103
10.5.1	Ponorové zkoušky	103
10.5.2	Měření konverzních povlaků elektrochemickými metodami pomocí potenciostatu/galvanostatu BioLogic VSP-300.....	104
10.5.2.1	Pozinkované plechy s pasivací.....	105
10.5.2.2	Pozinkované plechy bez pasivace.....	106
11	Výsledky a diskuse Experimentální části II.....	108
11.1	Tvorba konverzních povlaků.....	108
11.1.1	Manganistano-fosfátový povlak (Mn-P povlak)	108
11.1.2	Chromátový konverzní povlak.....	108
11.1.3	Fluoridový povlak z Na[BF ₄].....	111
11.2	Ponorové zkoušky.....	112
11.3	Potenciodynamická měření	113
11.3.1	První pokusy o měření povlaků na slitině AZ91.....	113
11.3.2	Pozinkované plechy s pasivací.....	114
11.3.2.1	Roztok 3,5% NaCl promytý argonem.....	114
11.3.2.2	Roztok 10% NaCl.....	125
11.3.3	Pozinkované plechy bez pasivace	137
11.3.3.1	Roztok 0,1M H ₂ SO ₄	137
11.3.3.2	Roztok 10% NaCl.....	140
11.3.3.3	Roztok 3,5% NaCl – panenské katodické křivky	149
12	Shrnutí Experimentální části II.....	151
	Experimentální část III.	153
13	Úvod k Experimentální části III.	154
13.1	Hodnocení korozní odolnosti povlaků na slitině AZ91 elektrochemickými metodami.....	155
13.2	Výsledky a diskuse Experimentální části III.....	156
13.2.1	Hořčíková slitina AZ91	156
13.2.1.1	Panenské katodické křivky.....	156
13.2.1.2	Lineární polarizace pro porovnání cyklické voltametrie – manganistano-fosfátový povlak.....	165
13.2.1.3	Cyklická voltametrie ±100 mV – nepovlakovaná slitina AZ91	166
13.2.1.4	Kombinované křivky	168
14	Shrnutí Experimentální části III.	183
15	Závěry	185
16	Zdroje.....	187

17	Použité symboly a zkratky	201
18	Přílohy	203
18.1	Nevydařené chromátové povlaky	203
18.1.1	Chromátové povlaky z 1. série	203
18.1.2	Chromátové povlaky ze 2. série	207
18.2	Potenciodynamická měření	209
18.2.1	Pozinkovaný plech bez pasivace	209
18.2.2	Hořčíková slitina AZ91	213
18.3	Publikovaný článek	217
18.4	Seznam publikací	221

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 CO₂).

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 naši 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 Hořčík

Hořčík patří mezi nejrozšířenější prvky (tvoří přibližně 2 % zemské kůry). Patří mezi prvky 2. skupiny periodické soustavy prvků. Hořčík je neušlechtilý kov a je velmi reaktivní, vytváří však stabilní sloučeniny. Hořčík se vyrábí z magnezitu (MgCO_3), dolomitu ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) a karnalitu ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Významným zdrojem hořčíku je mořská voda, která obsahuje přibližně 0,13 % hořčíku [1].

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

Hořčík a jeho slitiny jsou nejlehčími užívanými konstrukčními materiály. Nad teplotou $225 \text{ }^\circ\text{C}$ se hořčík stává dobře tvárným materiálem, díky aktivaci dalších systémů skluzových rovin. Některé fyzikální vlastnosti čistého hořčíku jsou uvedeny v Tabulce 1 [1].

Tabulka 1: Fyzikální vlastnosti čistého hořčíku [1]

relativní atomová hmotnost	24,3050(6)
hustota ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)	$1740 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
teplota tavení	$650 \text{ }^\circ\text{C}$
teplota varu	$1107 \text{ }^\circ\text{C}$
skupenské teplo tavení	$372 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
měrná tepelná kapacita ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)	$1,03 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
tepelná vodivost ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)	$155 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
lineární tepelná roztažnost ($20\text{-}100 \text{ }^\circ\text{C}$)	$26 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$
součinitel kontrakce při tuhnutí	4,2 %
modul pružnosti ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)	45 GPa

2 Slitiny hořčíku

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

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

2.1 Značení hořčíkových slitin dle ASTM

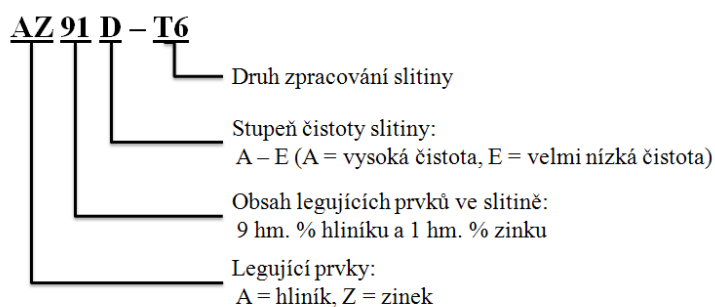
Nejrozšířenější a nejpoužívanější značení hořčíkových slitin je značení podle ASTM (American Society for Testing and Materials). Názorný příklad tohoto značení je patrný na Obr. 1 [2,3].

První dvě písmena (mohou být i tři) představují legující prvky obsažené v dané slitině (Tabulka 2) [2,3].

Následující čísla znázorňují přibližný obsah těchto legujících prvků ve slitině v hmotnostních procentech – první číslo přináleží prvnímu písmenu, druhé číslo druhému písmenu atd. To znamená, že v případě hořčíkové slitiny AZ91 slitina obsahuje přibližně 9 hm. % hliníku a přibližně 1 hm. % zinku [2,3].

Pokud se za číslicemi uvádí další písmeno, vyjadřuje čistotu dané slitiny. Písmena jsou řazena v abecedním pořadí od A do E – písmeno A značí slitinu s vysokou čistotou a písmeno E označuje slitinu s velmi nízkou čistotou. Další možností je označení HP (tzv. „high purity“), které označuje vysokou čistotu slitiny [2-4].

Poslední informace, která se ve značení hořčíkových slitin objevuje, je označení druhu zpracování slitiny, které se pak nachází na jeho úplném konci (Tabulka 3, Tabulka 4, Tabulka 5) [2,3].



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

Tabulka 2: Značení legujících prvků [2-4]

Písmeno ve značce slitiny	Značka prvku	Název prvku Český	Název prvku Anglický
A	Al	Hliník	Aluminium
B	Bi	Bismut	Bismuth
C	Cu	Měď	Copper
D	Cd	Kadmium	Cadmium
E	–	Kovy vzácných zemin	Rare Earth
F	Fe	Železo	Iron
H	H	Thorium	Thorium
K	Zr	Zirkonium	Zirconium
L	Li	Lithium	Lithium
M	Mn	Mangan	Manganese
N	Ni	Nikl	Nickel
P	Pb	Olovo	Lead
Q	Ag	Stříbro	Silver
R	Cr	Chrom	Chromium
S	Si	Křemík	Silicon
T	Sn	Cín	Tin
W	Y	Yttrium	Yttrium
Y	Sb	Antimon	Antimony
Z	Zn	Zinek	Zinc

Tabulka 3: Druhy zpracování slitiny [2,3]

F	Bez tepelného zpracování
O	Rekrystalizační žíhání (pouze výkovky)
H	Deformační zpevnění
T	Tepelné zpracování
W	Rozpouštěcí žíhání

Tabulka 4: Upřesnění deformačního zpevnění H [2,3]

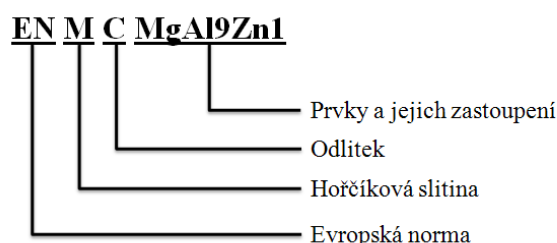
H1	Jen deformační zpevnění
H2	Deformační zpevnění a částečné žíhání
H3	Deformační zpevnění a stabilizace

Tabulka 5: Upřesnění tepelného zpracování T [2,3]

T1	Ochlazení a přirozené stárnutí
T2	Žíhání (pouze odlitky)
T3	Rozpouštěcí žíhání a deformace za studena
T4	Rozpouštěcí žíhání
T5	Ochlazení a umělé stárnutí
T6	Rozpouštěcí žíhání a umělé stárnutí
T7	Rozpouštěcí žíhání a stabilizace
T8	Rozpouštěcí žíhání, deformace za studena a umělé stárnutí
T9	Rozpouštěcí žíhání, umělé stárnutí a deformace za studena
T10	Ochlazení, umělé stárnutí a deformace za studena

2.2 Značení hořčíkových slitin dle ČSN EN 1754

Kromě mezinárodně uznávané normy ASTM má každá země i svou normu pro značení hořčíkových slitin. Na Obr. 2 je znázorněn příklad značení hořčíkové slitiny podle normy ČSN EN 1754: Hořčík a slitiny hořčíku – Anody, ingoty a odlitky z hořčíku a slitin hořčíku – Označování (42 1482). Podle písmen EN je zřejmé, že se jedná o evropskou normu. Písmeno M říká, že se jedná o hořčíkovou slitinu. Písmeno C říká, že jde o odlitek (B by označovalo ingot). Poslední skupina znaků udává majoritní prvky obsažené ve slitině a jejich procentuální zastoupení – většinu tvoří hořčík (Mg), který obsahuje přibližně 9 hm. % hliníku (Al9) a 1 hm % zinku (Zn1) [2,5].



Obr. 2 Příklad značení hořčíkové slitiny podle ČSN EN 1754 [2,3,5].

2.3 Vliv legujících prvků

Výběr legujícího prvku významně ovlivňuje jednotlivé vlastnosti hořčíkové slitiny – pevnost, slévatelnost, svařitelnost, odolnost proti creepu, odolnost proti korozi atd. Je však třeba myslet na to, že zlepšení jedné vlastnosti může zhoršit jinou vlastnost [2]. Maximální rozpustnost (obvykle při eutektických teplotách) některých legujících prvků v hořčíku je uvedena v Tabulce 6 [6,7].

Tabulka 6: Maximální rozpustnost některých legujících prvků v tuhých roztocích, které vytváří s hořčíkem [6,7]

Legující prvek	Max. rozpustnost (hm. %)	Max. rozpustnost (at. %)
Hliník	12,70	11,50
Zinek	6,20	2,40
Mangan	2,20	1,00
Lithium	5,50	17,00
Vápník	1,35	0,82
Stříbro	15,00	3,80
Thorium	4,75	0,52
Yttrium	12,50	3,75
Zirkonium	3,80	1,00
Neodym	cca 3	cca 1
Skandium	cca 24,5	cca 15
Olovo	41,90	7,75
Cín	14,50	3,35
Bismut	8,90	1,10
Zlato	0,80	0,10
Titan	0,20	0,10

Mezi nepoužívanější legující prvky patří [1-3]:

- Hliník – hliník patří mezi nepoužívanější legující prvky v hořčíkových slitinách. Důvodem je, že hliník zvyšuje pevnost těchto slitin. Na druhou stranu, s rostoucím obsahem hliníku se zvětšuje i obsah intermetalické fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), která je velmi křehká. Křehkost této fáze je dána její odlišnou krystalovou mřížkou (kubická, $a = 10,5438 \text{ \AA}$). Intermetalická fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) je v zahraniční literatuře označována jako fáze β . Rozpustnost hliníku v hořčíku je 12,7 hm. % (resp. 11,5 at. %). Tepelně zpracovávat lze tyto slitiny od obsahu hliníku minimálně 6 hm. %.
- Zinek – společně s hliníkem patří mezi nepoužívanější legující prvky v hořčíkových slitinách. Zinek zvyšuje pevnost hořčíkových slitin. Zlepšení korozní odolnosti spočívá především v tom, že se snižuje obsah železa a niklu ve slitině. U hořčíkových slitin s obsahem hliníku 7-10 hm. % se obsah zinku pohybuje do 1 hm. %, neboť při vyšším obsahu by docházelo k vnitřnímu pnutí ve slitině. Maximální obsah zinku v hořčíkových slitinách je doporučován 3 hm. %, neboť při vyšším obsahu dochází ke snižování korozní odolnosti. Se zvyšujícím se obsahem zinku dochází ke zvyšování hustoty slitiny a náchylnosti k růstu zrna.

- Mangan – mangan snižuje rozpustnost železa v hořčikovými slitinách, které obsahují i hliník. Tím zvyšuje korozní odolnost v prostředí slané vody. Pro slitiny typu Mg-Al-Zn je kritický poměr $\text{Fe/Mn} = 0,032$. Nad touto hodnotou dochází k výraznému koroznímu napadení. Mangan navíc zjemňuje zrna a zlepšuje svařitelnost. Spolu s hořčíkem vytváří fáze MnAl , MnAl_4 , popř. MnAl_6 .
- Lithium – největší význam lithia spočívá v tom, že umožní snížit hustotu slitiny pod hodnotu samotného hořčíku ($\rho_{\text{Li}} = 0,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Takto připravené slitiny mohou dosáhnout hustoty až kolem $1,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Přidáním lithia se snižuje pevnost ve slitinách, ale naopak se zvyšuje tažnost. Také prudce klesá korozní odolnost.
- Vápník – přidáním vápníku do hořčikové slitiny dojde ke zlepšení některých vlastností, např. zlepšuje tvrdost a odolnost proti creepu tím, že křehká fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ je nahrazena stabilnější fází Al_2Ca a Mg_2Ca [8]. Dále brání oxidaci jak samotné taveniny, tak již tepelně zpracovávané slitiny. Vápník také zlepšuje válcovatelnost plechů, ale při obsahu vyšším než 0,3 hm. % snižuje svařitelnost.
- Kovy vzácných zemin a yttrium – yttrium se většinou používá společně s kovy vzácných zemin. Z kovů vzácných zemin se používají především lanthanoidy. Tyto prvky zlepšují mechanické vlastnosti (např. pevnost, creepovou odolnost) slitin za vyšších teplot (až do 300°C , v případě yttria). Kovy vzácných zemin mohou zlepšit slévarenské vlastnosti a korozní odolnost.
- Křemík – křemík snižuje viskozitu taveniny, a tím zlepšuje zabíhavost. V přítomnosti železa významně snižuje korozní odolnost slitiny.
- Stříbro – stříbro zlepšuje mechanické vlastnosti u slitin po stárnutí. Dále zlepšuje mechanické vlastnosti v případě, kdy je přítomno i thorium (popř. kovy vzácných zemin), za vyšších teplot.
- Thorium – zlepšuje odolnost proti creepu až do 350°C . Zlepšuje také slévatelnost a svařitelnost. Bohužel je thorium radioaktivní, proto se téměř nepoužívá.
- Zirkonium – zirkonium se využívá především pro zjemnění zrn hořčikovými slitin. Zirkonium se může použít společně se zinkem, kovy vzácných zemin, thoriem i yttriem. Naopak s hliníkem a manganem by se používat nemělo, neboť s nimi vytváří stabilní sloučeniny.

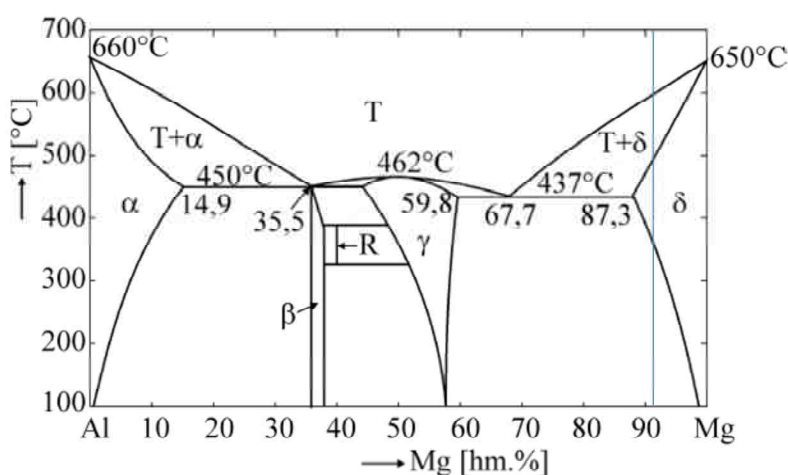
Prvky, u kterých je snaha o co nejnížší obsah [2]:

- Beryllium – beryllium je v hořčíku velmi málo rozpustné a pokud se ve slitině nachází do 0,001 hm. %, snižuje oxidaci slitiny. Může však způsobit zhubnutí zrna během odlévání.
- Měď – sice zlepšuje mechanické vlastnosti (např. pevnost) za vyšších teplot, ale při obsahu vyšším než 0,05 hm. % významně snižuje korozní odolnost, neboť vznikají intermetalické fáze s výrazně vyšším potenciálem. Vzniklé mikročlánky urychlují korozi slitiny.
- Železo a nikl – oba tyto prvky významně snižují korozní odolnost hořčíkových slitin. Obsah ani jednoho z nich proto nesmí překročit 0,005 hm. %.

2.4 Významné hořčíkové slitiny

2.4.1 Slitiny typu Mg-Al

Hořčíkové slitiny na bázi Mg-Al při eutektické teplotě (437 °C, Obr. 3) obsahují γ -fázi (intermetalická sloučenina $Mg_{17}Al_{12}$) a δ -fázi (substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku), které jsou dále patrné i na Obr. 4 [2,3].

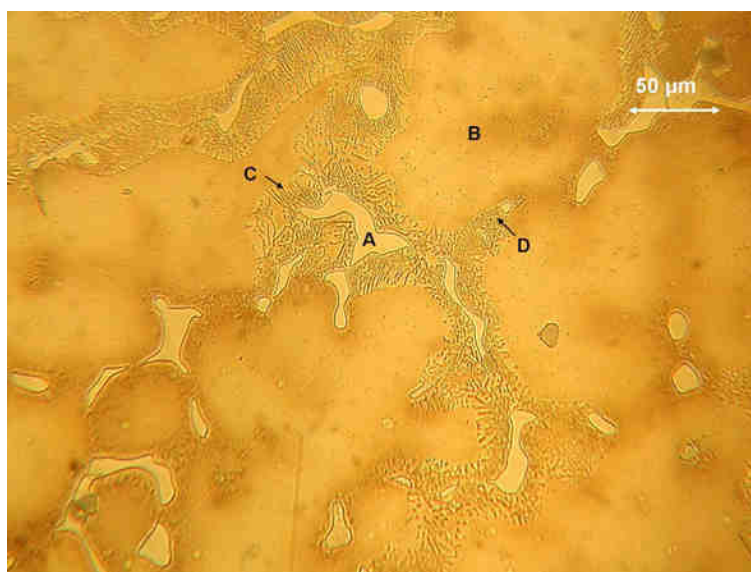


Obr. 3 Binární diagram systému hořčík-hliník [9].

Oblast α znázorňuje oblast tuhého roztoku hořčíku v hliníku, který má fcc mřížku. Fáze β je tvořena Mg_2Al_3 s fcc mřížkou. Fáze v oblasti R má romboedrickou mřížku a vzorec $Mg_{23}Al_{30}$ a δ fáze je tuhý roztok hliníku v hořčíku, který má hexagonální mřížku [10,11].

V zahraniční literatuře se však tento diagram 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 .

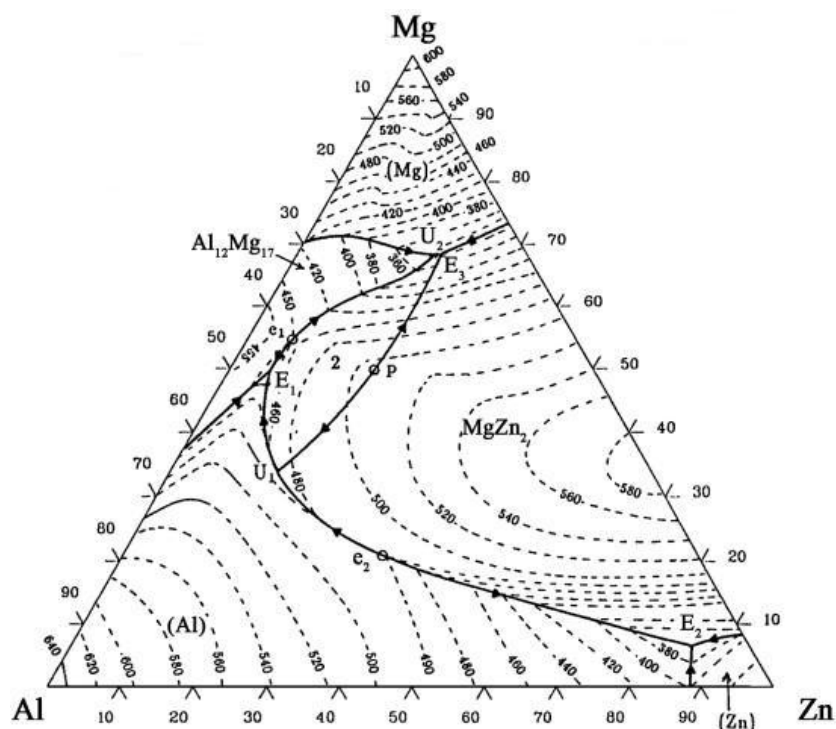


Obr. 4 Slitina AZ91 [12], A – γ -fáze ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), B – δ -fáze (tuhý roztok hliníku v hořčíku), C – eutektikum, D – diskontinuální precipitát, malé tečky v δ -fáze – kontinuální precipitát.

Kontinuální precipitát je formou intermetalické fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), která vzniká během kontinuálního chladnutí materiálu po odlití. Při následném teplotním ohřevu materiálu nedochází ke změně velikosti ani morfologie kontinuálního precipitátu. Díky tomu nedochází k mechanickým změnám materiálu. V Obr. 4 je kontinuální precipitát patrný jako malé černé tečky, roztroušené v δ -fázi.

Diskontinuální precipitát je silně závislý na rychlosti difúze, kde dochází k difúznímu oddělování jedné složky od druhé. Vzniklá struktura se skládá z intermetalické fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) a substitučního tuhého roztoku δ . S klesající teplotou dochází ke snížení difúze (Arrheniovska závislost), proto za pokojové teploty diskontinuální precipitát nenarůstá. Jakmile dojde k nárůstu teploty, zvýší se rychlost difúze a dojde k růstu precipitátu.

Slitiny s přídavkem hliníku a zinku jsou nejznámějšími a nejpoužívanějšími hořčíkovými slitinami. Ternární diagram těchto slitin je znázorněn na Obr. 5. V těchto slitinách se pohybuje obsah hliníku v rozmezí 2-9 hm. % a zinku v rozmezí 1-3 hm. %. Velmi často je v těchto slitinách obsažen i mangan (do 0,5 hm. %), který zvyšuje korozní odolnost. Při koncentračním poměru $\text{Zn}/\text{Al} = 1/3$ vzniká ve slitině intermetalická fáze T ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Zn}_3$) [1,9,13].



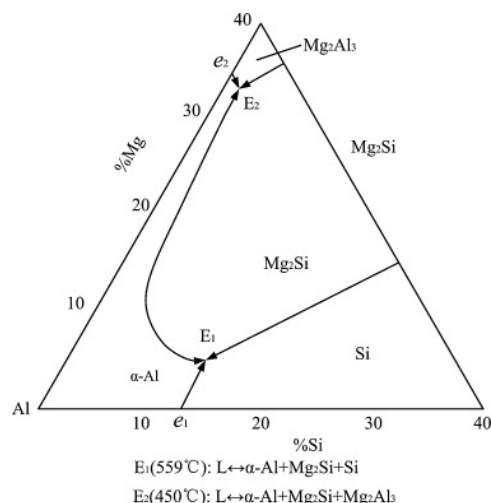
Obr. 5 Ternární diagram hořčík-hliník-zinek [14,15].

Slitina se vyznačuje vysokými hodnotami meze pevnosti i meze kluzu (Tabulka 7), ale nízkou rázovou houževnatostí a střední tažností. Tyto slitiny se mohou používat do pracovní teploty 150 °C [1,9,13].

Tabulka 7: Složení a mechanické vlastnosti slitiny AZ91 při pokojové teplotě [2]

	Al [hm. %]	Mn [hm. %]	Zn [hm. %]	Mez kluzu [MPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Výroba
AZ91	9,00	0,70	0,13	145	275	6	Volné lití
AZ91	9,00	0,70	0,13	160	250	7	Tlakové lití

Slitiny na bázi Mg-Al-Si patří k nejdéle používaným hořčíkovým slitinám. Přítomnost křemíku způsobí tvorbu Mg_2Si fáze (Obr. 6). Nejpoužívanějšími zástupci jsou slitiny AS41 a AS21. Díky fázi Mg_2Si , která má nízkou hustotu, má slitina vysokou pevnost, vyšší odolnost proti creepu (meze tečení – 0,1%, 100 h, 150 °C – AZ91 = 20 MPa, AS21 = 45 MPa) a může být dlouhodobě používána za vyšších teplot (do 150 °C) [2,15,16].



Obr. 6 Zjednodušený ternární diagram hořčík-hliník-křemík [17].

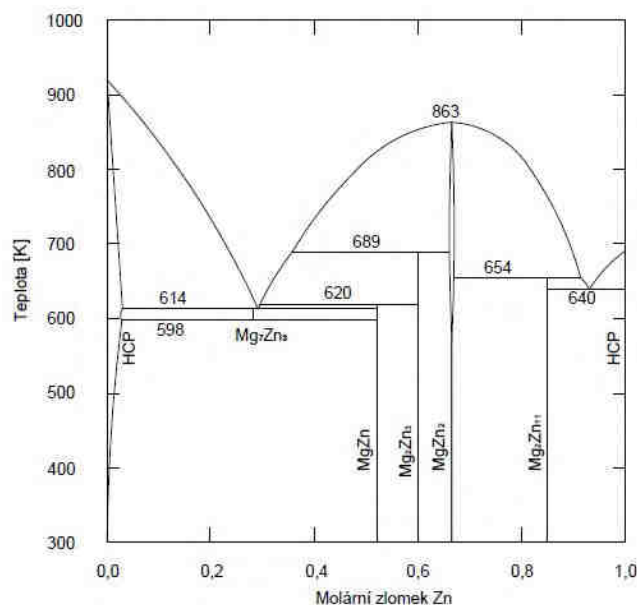
Slitiny typu Mg-Al-Ca byly vyvinuty pro práci za vyšších teplot. Důležitý je poměr Ca/Al . Pokud je $\text{Ca}/\text{Al} > 0,8$, dochází k tvorbě fází Mg_2Ca a Al_2Ca , které zvyšují pevnost. Pokud je poměr $\text{Ca}/\text{Al} < 0,8$, vytváří se pouze Al_2Ca fáze [1].

2.4.2 Slitiny typu Mg-Zn

Tyto hořčíkové slitiny se z hlediska strukturních složek podobají slitinám s hliníkem. Obsah zinku v těchto slitinách bývá až 5 hm. %, ale ve většině případů nepřesahuje 3 hm. %. Na Obr. 7 je zobrazen binární diagram Mg-Zn. V těchto slitinách precipituje fáze β (Mg_7Zn_3). Jak již bylo zmíněno, pokud je ve slitině vyšší obsah zinku a navíc slitina obsahuje i hliník (koncentrační poměr $\text{Zn}/\text{Al} = 1/3$), pak vznikne i fáze T ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Zn}_3$) [1,2,13].

Zinek nebývá jediným legujícím prvkem v hořčíkových slitinách. Přidávají se např. mangan (pro zvýšení korozní odolnosti), zirkonium (pro zjemnění zrna) nebo kovy vzácných zemin (pro práci za vyšších teplot). Hořčíkové slitiny na bázi Mg-Zn-Zr-KVZ mají lepší mechanické vlastnosti (např. mají lepší creepové vlastnosti, než žárovevné slitiny hliníku) a větší teplotní oblast použitelnosti (minimálně do 300°C) [1,2,13].

Vyšší obsah zinku na jednu stranu zlepšuje precipitační vytvrzování, na druhou stranu však zhoršuje slévárenské vlastnosti (vznik mikroporovitosti a praskání za vyšších teplot) [13,18].



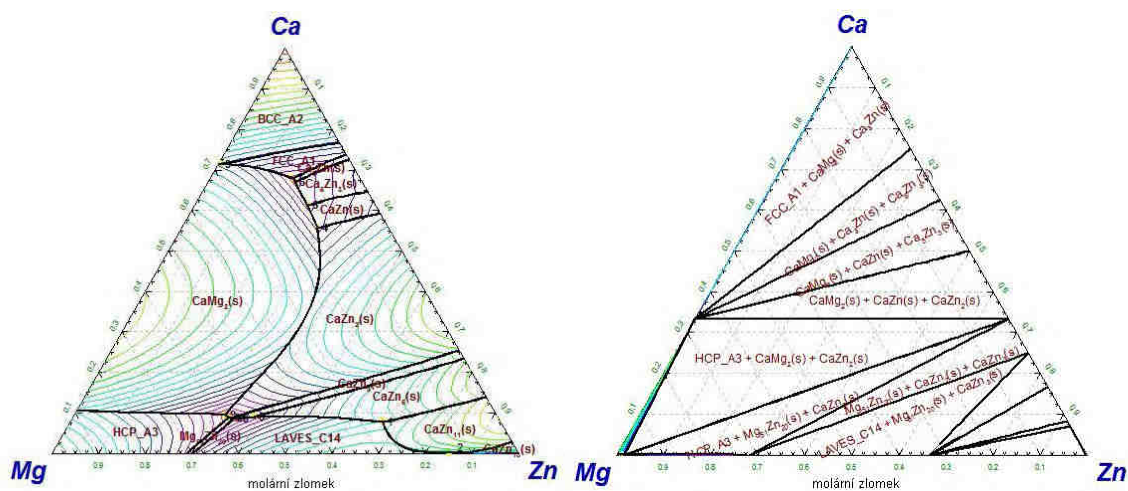
Obr. 7 Binární diagram hořčík-zinek [19].

Vápník zlepšuje odolnost vůči oxidaci pomocí tvorby ochranné oxidické vrstvy na povrchu slitiny. Dále zlepšuje tvrdost slitiny a odolnost vůči creepu díky vznikajícím intermetalickým fázím Mg_2Ca , které mají vysokou teplotu tání [8,20-23].

V přítomnosti zinku a vápníku v hořčíkových slitinách dochází k tvorbě stabilní intermetalické sloučeniny $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ ($a = 0,97 \text{ nm}$; $c = 1,0 \text{ nm}$). Tato intermetalická fáze je zodpovědná za vytvrzování slitiny [8,24-26].

Miyazaki a kol. [8,27] předpokládali, že přidáním zinku do hořčíkové slitiny na bázi Mg-Ca zlepší pevnost v tahu a tažnost. Nejvyšší hodnota pevnosti v tahu (483 MPa) byla získána u hořčíkové slitiny Mg-5Ca-5Zn, pevnost v prodloužení u této slitiny byla 2 %.

Vápník společně se zinkem a hořčíkem patří mezi biogenní prvky, proto mohou být slitiny se zinkem a vápníkem perspektivní i pro medicínské aplikace (např. implantáty) [28-30].

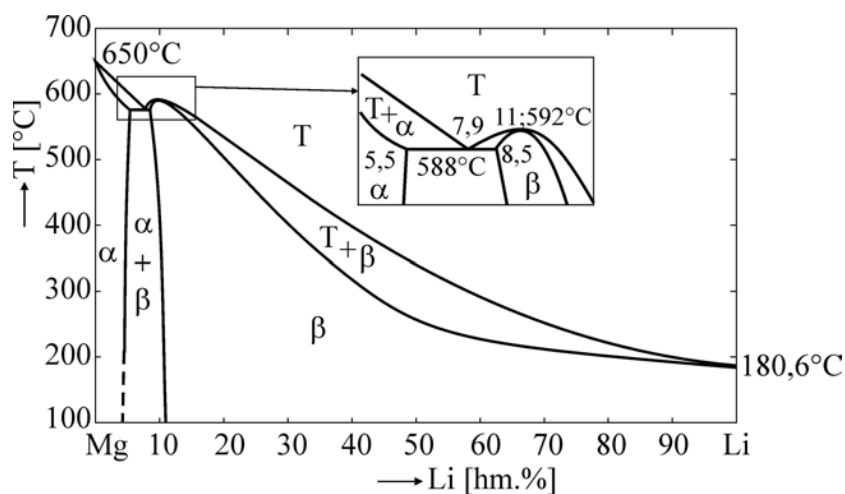


Obr. 8 Ternární diagramy hořčík-zinek-vápník: povrch likvidu (vlevo) a izotermální řez při laboratorní teplotě (vpravo) [31].

2.4.3 Slitiny typu Mg-Li

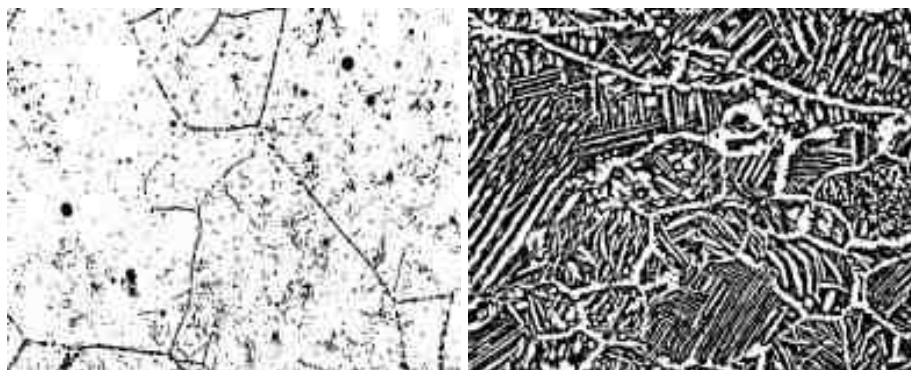
S rostoucím obsahem lithia v hořčíkových slitinách dochází ke zlepšení modulu pružnosti a meze kluzu v tahu, jejichž hodnoty jsou lepší, než u většiny hořčíkových slitin. Dále dochází ke zlepšení tažnosti a dalšímu snížení hustoty (dokonce až na $1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Na druhou stranu, rostoucí obsah lithia snižuje odolnost proti creepu, zvyšuje se nestabilita mechanických vlastností za pokojové teploty a především se snižuje korozní odolnost [13].

Ve fázovém diagramu Mg-Li na Obr. 9 jsou vyznačeny jednotlivé fáze, které vzniknou přidáním lithia. Fáze α je primární tuhý roztok s mezní rozpustností lithia 5,7 hm. %. Tato fáze má hexagonální těsně uspořádanou mřížku (HCP). Fáze β , která má kubickou prostorově centrovanou mřížku (BCC), vznikne přidáním min. 10,4 hm. % lithia. Přidáním 5,7-10,4 hm. % lithia vznikne směs fází $\alpha + \beta$ [13].



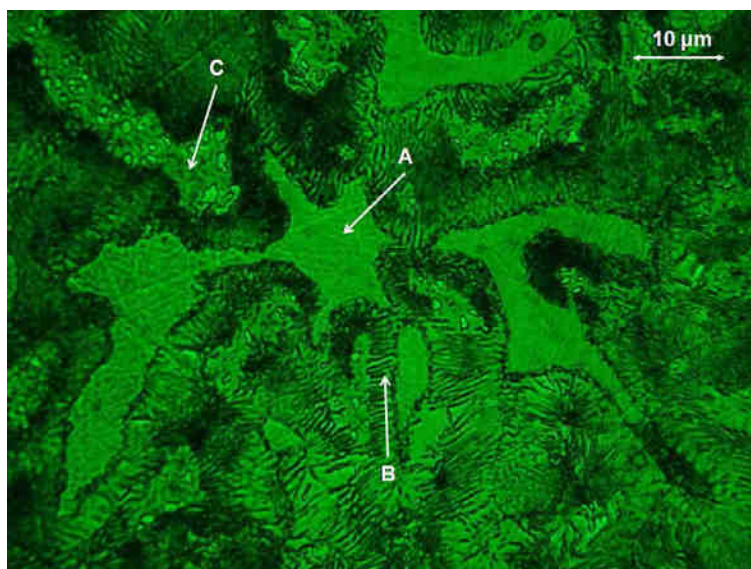
Obr. 9 Binární diagram Mg-Li [4].

Mikrostruktury hořčikových slitin s různými koncentracemi Li jsou zobrazeny na Obr. 10 a Obr. 11. Na Obr. 10 vlevo je zobrazena struktura slitiny typu Mg-Li s obsahem lithia 3,7 hm. % a je zde patrná fáze α . Na Obr. 10 vpravo je zobrazena struktura slitiny typu Mg-Li s obsahem lithia 7,6 hm. % a je zde patrná směs fází $\alpha + \beta$.



Obr. 10 Mikrostruktura slitiny Mg-Li: vlevo α -fáze (3,7 hm. % Li) a vpravo směs fází $\alpha + \beta$ (7,6 hm. % Li) [13].

Obr. 11 zobrazuje strukturu slitiny typu Mg-Al-Zn-Li (obsah hliníku 9 hm. % a zinku 1 hm. %) s obsahem lithia 12 hm. %, kde jsou patrné γ -fáze, eutektická směs a další intermetalická fáze, obsahující patrně Li.

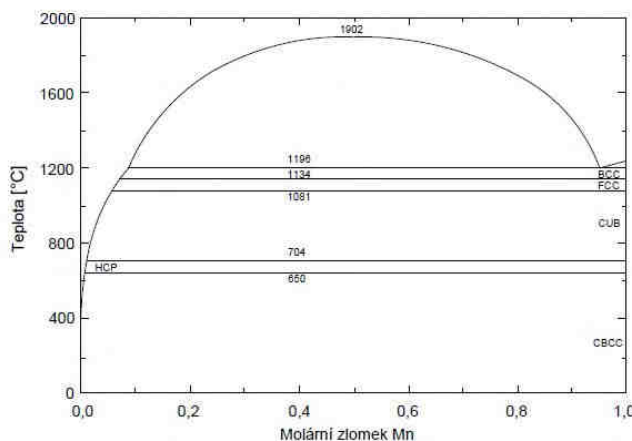


Obr. 11 Slitina AZ91 s 12% Li [32], A – γ -fáze, B – eutektická směs, C – další intermetalická fáze, jejíž přesné složení nelze díky obsahu lithia EDS analýzou zjistit.

2.4.4 Slitiny typu Mg-Mn

U těchto binárních sloučenin se výrazně mění rozpustnost s teplotou. Tyto slitiny většinou obsahují 1-2 hm. % manganu [2]. Na Obr. 12 je zobrazen fázový diagram slitiny Mg-Mn.

Dalšími významnými slitinami hořčíku jsou slitiny Mg-Al-Mn. Typickými zástupci jsou AM60, AM50 a AM20 [3].



Obr. 12 Binární diagram hořčík-mangan [33].

2.4.5 Slitiny typu Mg-KVZ (KVZ = kovy vzácných zemin, RE)

Hořčíkové slitiny s KVZ mají pevnostní charakteristiky za normální teploty srovnatelné s ostatními slitinami. S rostoucí teplotou dochází u slitin s KVZ k pomalejšímu snižování pevnosti, než u ostatních slitin. KVZ tedy zvyšují žárupevnost slitin. Tyto slitiny mohou být dlouhodobě používány za vyšších teplot (do 250 °C). Tyto vlastnosti jsou dány precipitací velmi stabilní fáze $Mg_9(KVZ)$. Běžně používané KVZ jsou směsi na bázi ceru, nebo neodymu. [13,34-36].

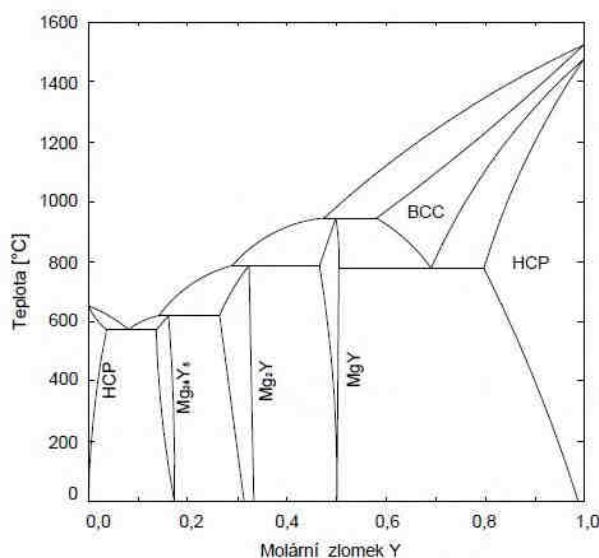
Slitiny typu Mg-Al-KVZ se vyznačují velmi dobrými vlastnostmi za zvýšených teplot. KVZ, stejně jako hliník zlepšují pevnost slitiny. V těchto slitinách vzniká intermetalická fáze Al-KVZ, která nahrazuje křehkou fázi $Mg_{17}Al_{12}$. Do těchto slitin se často přidává i zirkonium kvůli zjemnění zrna a zvýšení korozní odolnosti [1].

Slitiny typu Mg-Y-KVZ jsou odolné proti creepu. Navíc jsou tyto slitiny vytvrditelné, proto se jich využívá v leteckém průmyslu. Opět se, pro zjemnění zrna, může přidat zirkonium [1].

Slitiny typu Mg-Zn-KVZ se vyznačují střední pevností, zato však dobrou tažností. Přidáním zirkonia dojde ke zjemnění zrna, což vede ke zvýšení pevnosti, ale bez výrazného poklesu tažnosti. Tyto slitiny se převážně používají v automobilovém průmyslu [1].

2.4.6 Slitiny typu Mg-Y

Tyto slitiny jsou odolné proti creepu a lze je precipitačně vytvrdit. Tím, že neobsahují hliník, lze zjemnit zrno slitiny např. přidáním zirkonia. Na Obr. 13 je zobrazen binární diagram slitiny Mg-Y. Ve většině případů se do těchto slitin yttrium přidává společně s KVZ, zirkoniem či zinkem. To je dáno vysokou teplotou tání samotného yttria (přes 1500 °C). Nejběžnější komerčně užívané slitiny jsou WE54 a WE43. Velmi dobré mechanické vlastnosti jsou zapříčiněny přítomností fáze β ($\text{Mg}_{14}\text{Nd}_2\text{Y}$) a fáze β' (Mg_{12}NdY). Tyto slitiny se často využívají v leteckém průmyslu. [1,2,6].



Obr. 13 Binární diagram hořčík-yttrium [37-39].

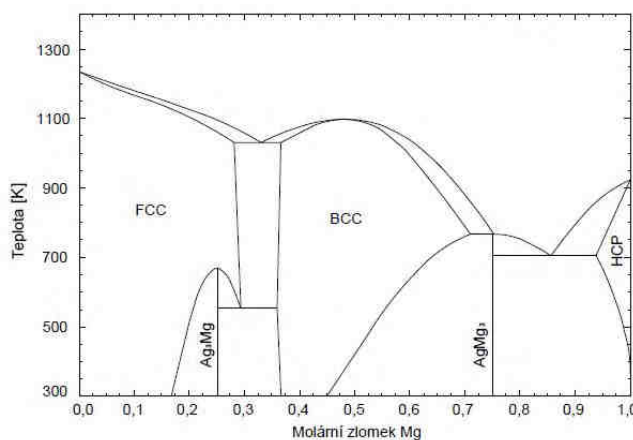
2.4.7 Slitiny typu Mg-Th

Tyto slitiny převážně obsahují i zirkonium nebo zinek. Thorium zvyšuje žárupevnost slitin a zlepšuje jejich svařitelnost. Mohou se dlouhodobě používat do teplot 350 °C. Thorium je radioaktivní prvek, proto jsou nutné speciální postupy při zpracování těchto slitin, což významně prodražuje tyto slitiny. I přes to tyto slitiny nacházejí své uplatnění v leteckém a vojenském průmyslu [3,4,6].

2.4.8 Slitiny typu Mg-Ag

Stříbro se do hořčíkových slitin nejčastěji přidává s KVZ na bázi neodymu. Obsah stříbra nad 2 hm. % mění precipitační procesy, čímž zvyšuje podíl precipitátů. Na Obr. 14 je zobrazen fázový diagram slitiny Mg-Ag [4,6].

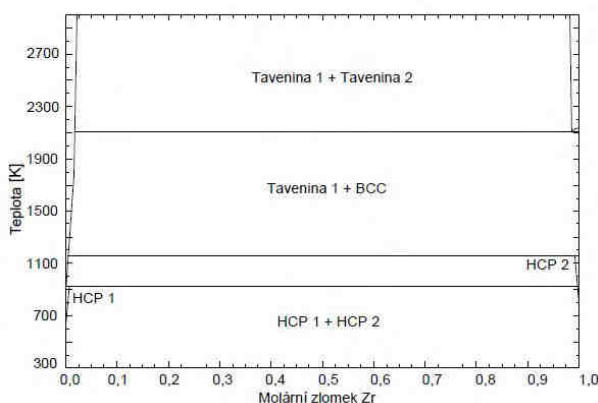
Pro představu, slitina QE22 má smluvní mez kluzu 185 MPa (za normální teploty). Dalším příkladem slitin se stříbrem je QH21, kde díky thoriu je smluvní mez kluzu 120 MPa (při 280 °C) [4,6].



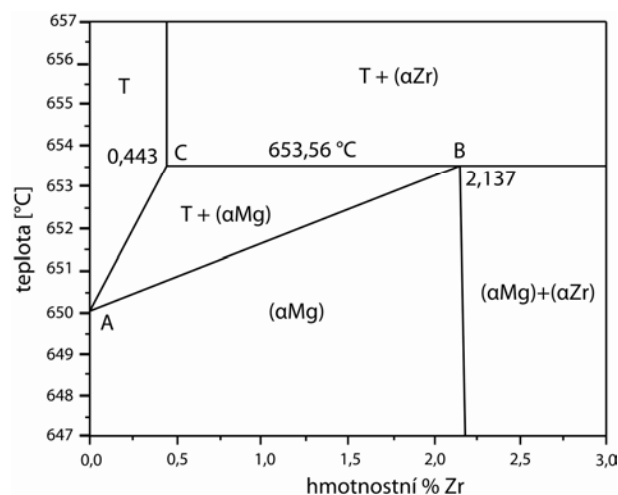
Obr. 14 Binární diagram hořčík-stříbro [40].

2.4.9 Slitiny typu Mg-Zr

Jak již bylo mnohokrát zmíněno, zirkonium se do hořčíkových slitin přidává především kvůli zjemnění zrna. Obsah zirkonia se ve slitinách většinou pohybuje do 1 hm. %. Zirkonium také zvyšuje mez kluzu (90-200 MPa) a mez pevnosti (200-340 MPa). Dále dochází u těchto slitin ke zlepšení korozní odolnosti a zvýšení odolnosti proti creepu. Zirkonium také zvyšuje tažnost hořčíkových slitin. Binární diagram hořčík-zirkonium je na Obr. 15 a bližší detail je uveden na Obr. 16 [4,6].

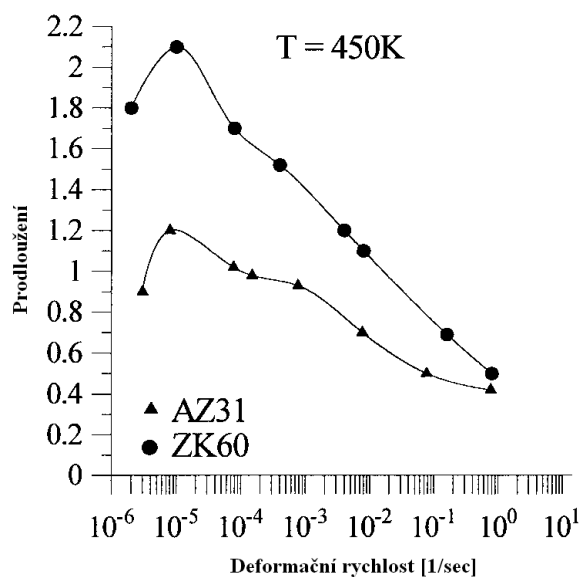


Obr. 15 Binární diagram hořčík-zirkonium [41].



Obr. 16 Detail binárního diagramu Mg-Zr [42].

U hořčíkové slitiny ZK60 bylo docíleno superplastického chování – materiál snesl vysoké hodnoty tahové deformace, než došlo ke vzniku tzv. krčku. Tahová zkouška byla provedena při cca 177 °C (450 K) a rychlosti deformace přibližně 10^{-5} s^{-1} . Výsledné prodloužení činilo přibližně 210 % (viz Obr. 17) [4,43,44].



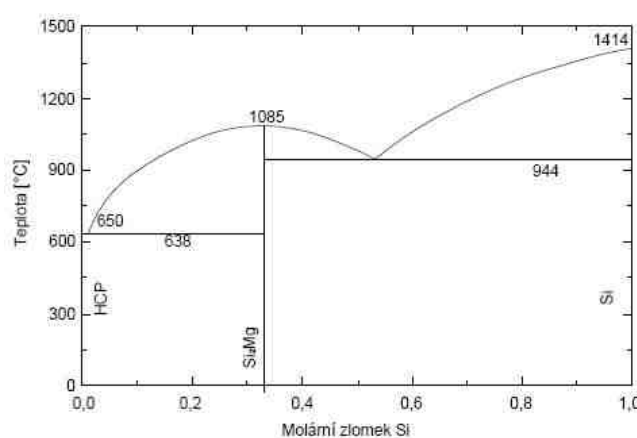
Obr. 17 Prodloužení slitiny ZK60 v závislosti na deformační rychlosti při teplotě cca 177 °C [43].

2.4.10 Slitiny typu Mg-Si

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.4.1 (Slitiny na bázi Mg-Al), ve slitinách hořčíku s křemíkem vzniká důležitá fáze Mg_2Si . Tato fáze se vyznačuje vysokou teplotou tání (1085 °C), nízkou hustotou ($1,99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), vysokou tvrdostí ($4,5\cdot 10^9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$), nízkým

koeficientem tepelné roztažnosti ($7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) a relativně vysokým modulem pružnosti (120 GPa). Uvedená hodnota tvrdosti však nevypovídá přesně, neboť výsledek nezohledňuje změny měřené plochy při vnikání indentoru, jako např. u metody podle Vickerse [45-48].

Hořčíkové slitiny Mg-Si mají v litém stavu horší mechanické vlastnosti (např. tažnost a pevnost) díky velikosti částic Mg_2Si a křehkosti eutektické fáze. Mikrostruktura těchto slitin se může upravit pro definované vlastnosti pomocí procesních technik, jako jsou např. extruze za horka, rychlé tuhnutí, řízené tuhnutí nebo mechanické legování. V praxi se těchto procesních technik příliš nevyužívá (především kvůli jejich vysokým nákladům), ale vyrábějí se klasické ingoty [45-51].



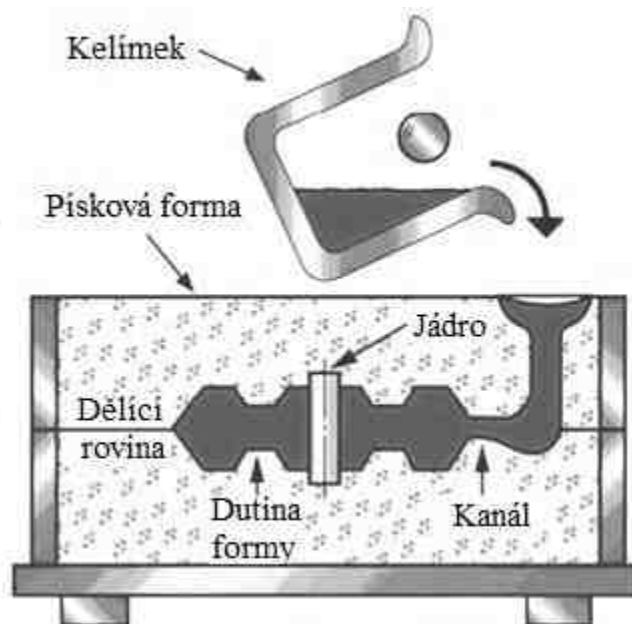
Obr. 18 Binární diagram hořčík-křemík [33].

2.5 Výroba hořčíkových slitin

2.5.1 Gravitační lití

Metoda gravitačního lití se používá především pro kusovou a malosériovou výrobu speciálních odlitků. Ve většině případů se jedná o ruční výrobu. Formy jsou většinou pískové, ve kterých je vytvořena dutina podle požadovaného tvaru výrobku (Obr. 19). Tavenina se poté nalije do takto připravené formy. Během lití do formy se proud taveniny tzv. zaprašuje sírou. Důvodem je ochrana taveniny proti atmosféře, neboť hořčík má vysokou afinitu ke kyslíku. Sice vzniká tzv. sirný květ, ale síra zabraňuje hoření taveniny. Po ztuhnutí odlitku se písková forma rozbije a výsledný produkt se očistí. Kromě pískových forem lze použít také dřevěné formy. Pro rozměrově větší odlitky se již používají hliníkové formy a strojová výroba [1,51].

Výraznou nevýhodou gravitačního lití je možnost vzniku staženin a ředin v odlitku, díky vysoké rychlosti tuhnutí slitin. Působící tlak je malý a interval tuhnutí široký [1].



Obr. 19 Metoda gravitačního lití [52].

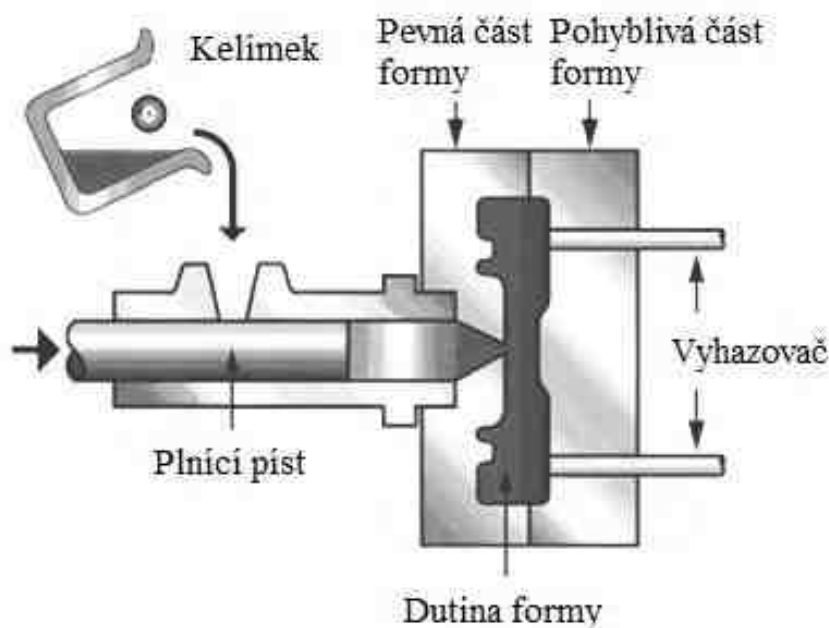
2.5.2 Tlakové lití

Tlakové lití patří mezi často používané metody odlitků z hořčíkových slitin. Tato metoda se řadí mezi způsoby přesného lití, kdy se forma plní vysokou rychlostí plnění (řádově desítky $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) pomocí vysokého tlaku (až 250 MPa). Díky tomu lze vyrobit tvarově složité odlitky s tloušťkou stěn až 1 mm. Tyto odlitky však vykazují vnitřní heterogenitu. Ta je dána rozstříkáváním taveniny do formy, při kterém dochází k její oxidaci a reakci s mazadly, čímž vznikají vměstky [1,52,53].

Konstrukcí formy, vtokové soustavy, správným odvodušňovacím systémem a vhodným režimem plnění lze dosáhnout velmi kvalitních odlitků. Důležitá je také volba průřezu otvoru, který se nachází v systému „vtoková soustava-odlitek“. S malým průřezem otvoru lze dosáhnout lepšího vyplnění dutiny formy. Další výhodou je pozdější snadné oddělení odlitku od vtokové soustavy. S klesajícím průřezem otvoru dochází k nárůstu rychlosti proudění taveniny, což může způsobit turbulentní proudění taveniny. To může ztížit odvod plynů, jeho uzavírání v tavenině a následnou pórovitost. Na druhou stranu, s velkým průřezem otvoru je potřeba také zvýšit tlak pro dosažení dostatečné rychlosti taveniny. Je tedy důležité nalézt odpovídající kompromis [1,54].

Stroje pro tlakové lití se dělí na 2 základní typy: s teplou komorou a se studenou komorou. Lící stroje s teplou komorou byly vynalezeny na přelomu 19. a 20. století. Plnicí komora je ponořena do taveniny v udržovací peci a pec je součástí tlakového stroje. Tavenina se tedy nemusí do tlakové komory přelévat, čímž nedochází k oxidaci taveniny. Zároveň dochází

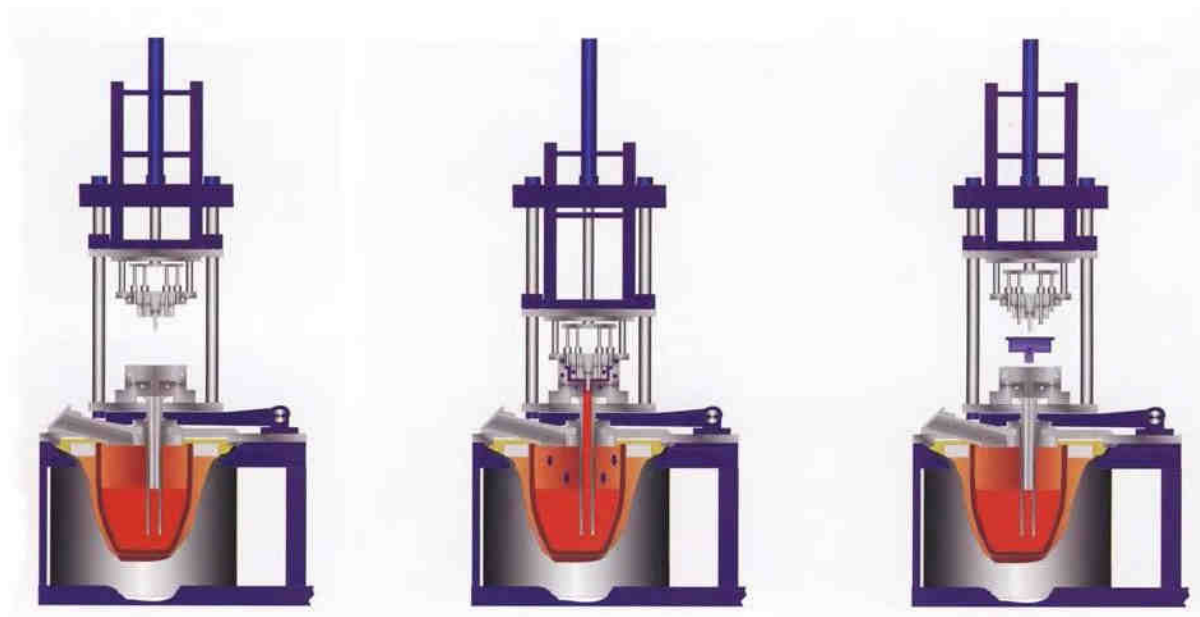
k minimálním teplotním ztrátám. Lící stroje se studenou komorou byly vynalezeny ve 20. letech 20. století inženýrem Polákem [53]. Tavicí pec je postavena mimo samotný stroj a tavenina se dopravuje do plnicí komory automaticky (popř. manuálně) před každým odlitím. Tento transport musí být proveden tak, aby nedošlo k oxidaci taveniny. Z plnicí komory je již tavenina vháněna do dutiny formy pomocí plnicího pístu (Obr. 20) [1,53].



Obr. 20 Metoda tlakového lití [52].

2.5.3 Nízkotlaké lití

Metoda nízkotlakého lití se na první pohled podobá tlakovému lití s teplou komorou. Během nízkotlakého lití je však rychlost plnění nižší ($0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) a nižší je i tlak (do $0,3 \text{ MPa}$). V kelímku nad hladinou kovu se zvýší tlak a tím je tavenina vytlačována vzhůru do formy pomocí stoupací trubice. Z Obr. 21 je patrné, že ústí stoupací trubice se nachází v tavenině, tedy pod vrstvou oxidů a nečistot na povrchu taveniny. Díky tomu je do formy přiváděna čistá tavenina (bez vměstků a plynových dutin). Rychlost plnění formy je regulována tlakem a do tuhnutí odlitku je tavenina průběžně doplňována. Přetlak se v peci udržuje po celou dobu tuhnutí odlitku. Nakonec se přetlak zruší, tavenina samovolně vyteče ze stoupací trubice zpět do kelímku a hotový odlitek se odebere z formy [53].

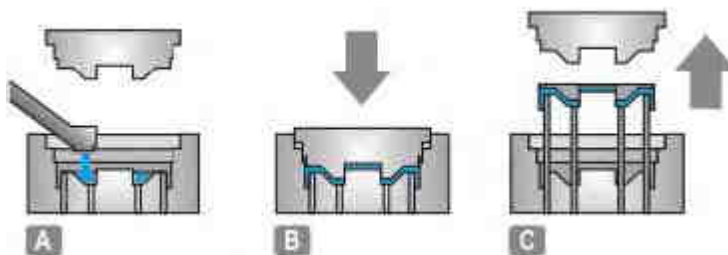


Obr. 21 Metoda nízkotlakého lití [55].

2.5.4 Squeeze casting

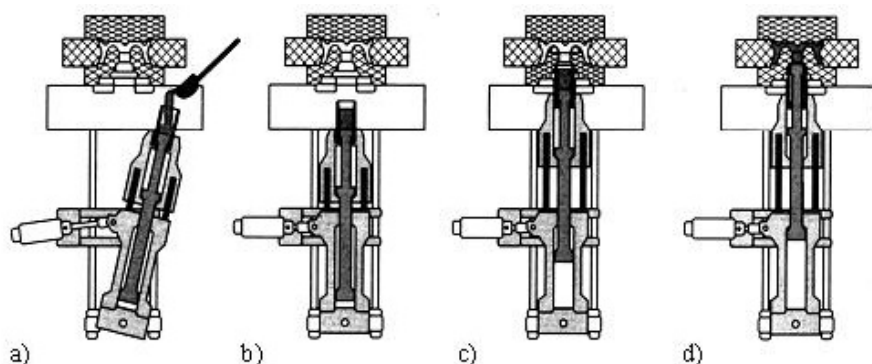
Tato metoda kombinuje pomalé lití společně s tuhnutím pod vysokým tlakem. Vysoký tlak zabráňuje tvorbě mezery mezi odlitkem a formou, čímž také zvyšuje intenzitu přestupu tepla. Velká rychlost tuhnutí přispívá k tvorbě jemnozrnné struktury a malých částic intermetalických fází. Odlitky se dále vyznačují malou pórovitostí (menší i než u tlakového lití), protože formy jsou plněny taveninou pomaleji a tlak působí po celou dobu tuhnutí. Výsledné odlitky se vyznačují lepšími mechanickými vlastnostmi, homogennější mikrostrukturou a větší přesností odlitku [1,56].

Podle způsobu provedení se squeeze casting dělí na metodu přímou a nepřímou. Během přímého squeeze castingu (Obr. 22A) se volně nadávkuje přesné množství taveniny do spodní části formy. Forma se v horní části uzavře a po celou dobu tuhnutí na taveninu působí vysokým tlakem (Obr. 22B). Po ztuhnutí se odlitek odebere z formy (Obr. 22C) [1,53,56].



Obr. 22 Metoda squeeze casting – přímá [57].

Nepřímý squeeze casting je podobný tlakovému lití se studenou komorou. Tavenina se dává do komory lisu pod vlastní formou (Obr. 23a). Komora s pístem se vrátí do pracovní polohy (Obr. 23b) a píst vtlačuje taveninu do formy malou rychlostí (přibližně $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Pomalá rychlost vtlačování zajišťuje laminární proudění, díky čemuž nedochází k víření a oxidaci taveniny. Lisovací tlak opět působí během celého tuhnutí a může dosahovat hodnot až 150 MPa [1,53,56].

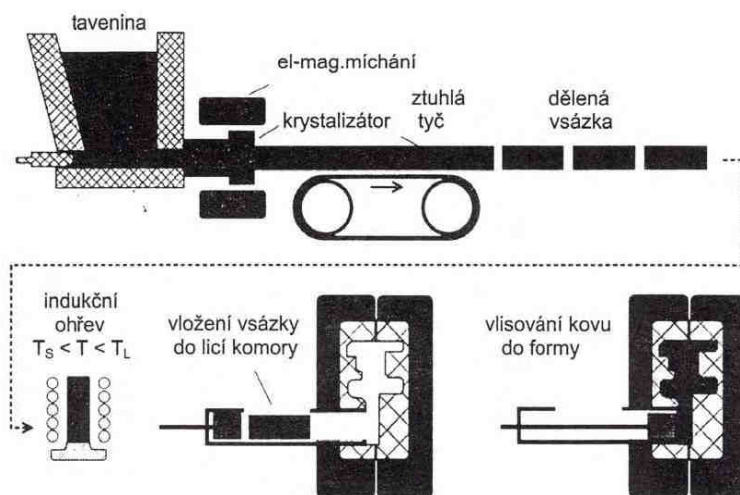


Obr. 23 Metoda squeeze casting – nepřímá [1].

2.5.5 Thixocasting

Tato metoda je na pomezí mezi odléváním a lisováním. Využívá se zde tzv. thixotropie, jevu, kdy se některé polotuhé kovové taveniny chovají vysoce viskózně (jako tuhé těleso) v nezátíženém stavu. Pokud na takovouto taveninu začne působit tlak, viskozita klesne o několik řádů a tavenina má dobrou tekutost. Touto metodou dochází k významnému potlačení mikrostaženin, stahování slitin, vzniku plynových dutin. Naopak dochází k tvorbě jemné, homogenní struktury a ke zlepšení mechanických vlastností [1,53].

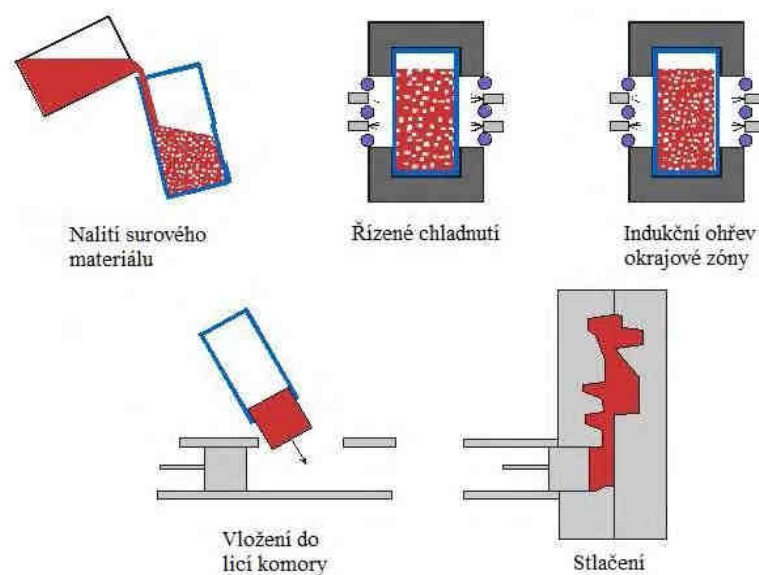
Hmotnost vsázky (většinou ve formě nařezaných tyčí) musí být shodná s hmotností konečného výrobku. Vsázka je výhradně indukčně ohřáta na teplotu mezi solidem a likvidem (Obr. 24) – dojde k vytvoření polotuhého kovu (SSM, semi-solid metal). Takto připravená vsázka je vložena do lisovací komory a poté vtlačena do dutiny formy [1,53].



Obr. 24 Metoda thixocasting [53].

2.5.6 Rheocasting

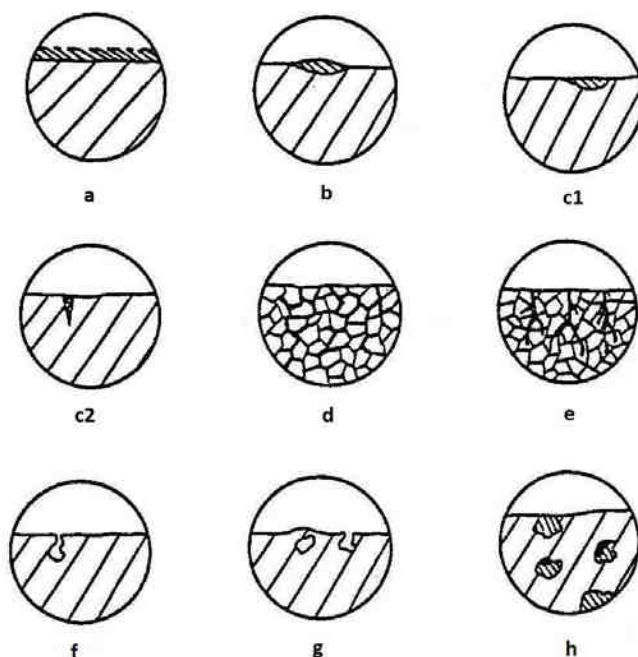
Rheocasting se částečně podobá thixocastingu. Rozdíl je v tom, že pro tvorbu polotuhého kovu (SSM) se využívá samotná tavenina v tekutém stavu. Hmotnost výchozí taveniny je shodná s hmotností konečného výrobku. Tavenina je tedy odebrána a ochlazena do polotuhého stavu (Obr. 25). Vzniklá SSM suspenze se vloží do lící komory a poté je vtlačena do dutiny formy. Rheocastingové suspenze vykazují podobné chování jako thixotropní systémy [58-60].



Obr. 25 Metoda rheocasting [61].

3 Koroze

Koroze je chemická nebo elektrochemická reakce materiálu s okolním prostředím. Jedná se o degradaci materiálu. Ve většině případů koroze způsobuje ztrátu tzv. užitných vlastností (pevnost, pružnost, tvrdost, atd.). Existují také případy tzv. „žádoucí koroze“ [62] – např. pasivace kovů, elektrochemické leštění kovů, provoz autobaterie, atd. Nejčastějšími korozními prostředími jsou atmosféra, voda, roztoky (kyselé, nebo zásadité), popř. půda.



Obr. 26 Základní druhy korozního napadení: (a) rovnoměrné, (b) skvrnité, (c1) důlkové, (c2) bodové, (d) mezikrystalové, (e) transkrystalové, (f) podpovrchové, (g) puchýřkové, (h) selektivní [63].

3.1 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 [64].

Vzniklá oxidová vrstva může mít do jisté míry i ochranný charakter. Ten spočívá ve znesnadnění přístupu korozního média k čistému kovu. V důsledku rozdílných rozměrů krystalové mřížky základního kovu a korozní vrstvy vzniká na jejich rozhraní pnutí, které může způsobit odprýsknutí korozní vrstvy. Tím opět dojde k bezbariérovému přístupu korozního prostředí k čistému kovu [68].

Ochrannou účinnost oxidové vrstvy posuzujeme podle Pilling-Bedworthova pravidla. Pokud je splněna podmínka (rovnice 1), korozní vrstva má ochranný charakter [64-66]:

$$2,0 \geq R_{PB} = \frac{V_{MeO}}{V_{Me}} = \frac{M_{MeO} \cdot \rho_{Me}}{M_{Me} \cdot \rho_{MeO} \cdot n} \geq 1,0; \quad (1)$$

kde R_{PB} = Pilling-Bedworthův poměr, M_{MeO} = molární hmotnost oxidu kovu, M_{Me} = molární hmotnost čistého kovu, ρ_{MeO} = hustota oxidu kovu, ρ_{Me} = hustota čistého kovu, n = počet atomů kovu v jedné molekule oxidu.

Hodnota R_{PB} pro hořčík činí 0,81 [65,67], což je nižší hodnota než 1. Proto oxidová vrstva u hořčíku a hořčíkových slitin neplní ochrannou funkci.

3.2 Elektrochemická koroze

Obecný mechanismus elektrochemické koroze lze popsat následující rovnicí [69]:

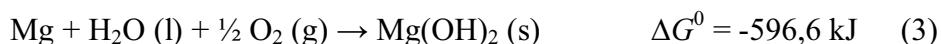


Z toho vyplývá, že během elektrochemické koroze dochází ke tvorbě elektrického proudu. Vznikne tedy galvanický článek, jehož anoda podléhá oxidaci. Voda a v ní rozpuštěné plyny, popř. soli tvoří elektrolyt. Elektrody mohou být tvořeny např. dvěma kovy s rozdílným elektrodovým potenciálem (př.: měď a zinek), nebo kovem a nekovem s rozdílnými elektrodovými potenciály (př.: železo a uhlík). Kovy se podle svých standardních elektrodových potenciálů řadí do tzv. Beketovovy řady kovů. Neušlechtilé kovy mají záporný potenciál a nachází se vlevo od vodíku (vodík má podle úmluvy potenciál roven 0,000 V při jakékoliv teplotě). Ušlechtilé kovy nabývají kladných hodnot elektrodového potenciálu, proto se nacházejí vpravo od vodíku [12].

Na povrchu slitiny může docházet díky přítomnosti jiného prvku (a tím často i jiné fáze) ke tvorbě míst s různým elektrodovým potenciálem. V takovém případě zde vznikne tzv. mikročlánek, kde se fáze s vyšším potenciálem bude chovat jako katoda a fáze s nižším potenciálem jako anoda. Anoda se bude oxidovat (bude se rozpouštět). Pokud bude koroze probíhat ve vodném roztoku, bude na katodě docházet k vodíkové (popř. kyslíkové) depolarizaci.

3.2.1 Termodynamické aspekty koroze

Tendence chemické reakce probíhat lze vyjádřit změnou Gibbsovy volné energie (ΔG). Čím je její hodnota zápornější, tím snadněji reakce proběhne. Například, reakce hořčíku s vodou a kyslíkem, při 25 °C, je vyjádřena v následující rovnici (včetně změny Gibbsovy volné energie) [70]:



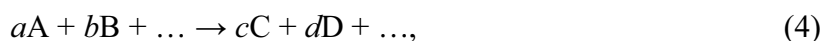
Je třeba zdůraznit, že tendence ke korozi není měřítkem reakční rychlosti. Veliká záporná hodnota ΔG může být doprovázena vysokou korozní rychlostí, ale také nemusí, což záleží na mnoha faktorech. Pokud má ΔG pozitivní hodnotu, lze s jistotou říct, že reakce za normálních podmínek nebude probíhat [70].

Vzhledem k elektrochemickým mechanismům koroze, může být tendence kovu korodovat popsána jako elektromotorická síla (Electro-motoric force, EMF) korozních článků, které jsou nedílnou součástí korozního procesu. Elektrickou energii (joule – [J]) lze také vyjádřit jako součin napětí (volt – [V]) a náboje (coulomb – [C]). Díky tomu lze vztah mezi ΔG a EMF ve voltech (E) popsat v následující rovnici [70]:

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

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 [70]:



tedy a molů látky A reaguje s b moly látky B a vznikne c molů látky C a d molů látky D. Odpovídající hodnota Gibbsovy volné energie (ΔG) této reakce lze vyjádřit jako rozdíl Gibbsovy volné energie reaktantů a produktů [70]:

$$\Delta G = (cG_C + dG_D + \dots) - (aG_A + bG_B + \dots) \quad (5)$$

Podobný vztah platí i pro každou látku ve standardním stavu, kde G^0 vyjadřuje standardní Gibbsovu volnou energii [70]:

$$\Delta G^0 = (cG_C^0 + dG_D^0 + \dots) - (aG_A^0 + bG_B^0 + \dots) \quad (6)$$

Rozdíl Gibbsovy volné energie pro látku A v daném stavu a Gibbsovy volné energie pro látku A ve standardním stavu závisí na aktivitě látky A (a_A) [70]:

$$a \cdot (G_A - G_A^0) = a \cdot RT \cdot \ln a_A, \quad (7)$$

kde R = univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T = teplota v Kelvinech. Odečtením rovnice (6) od rovnice (5), dostaneme po úpravě podle rovnice (7) výraz:

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots}, \quad (8)$$

takže:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots} \quad (9)$$

a pokud [4]:

$\Delta G > 0$, pak systém přijímá práci a vnitřní energie systému roste $\rightarrow$ děj není samovolný,

$\Delta G < 0$, pak systém vykonává práci, vnitřní energie systému klesá $\rightarrow$ děj je samovolný,

$\Delta G = 0$, pak je systém v termodynamické rovnováze a vnitřní energie systému je konstantní.

Jestliže je reakce v rovnováze, pak $\Delta G = 0$ a lze tedy napsat [70]:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K, \quad (10)$$

kde $K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots}$ je rovnovážná konstanta.

Pokud dojde k tomu, že aktivity reaktantů a produktů jsou si rovny, přirozený logaritmus bude roven $\ln 1 = 0$ a $\Delta G = \Delta G^0$. Podle rovnice $\Delta G = -nFE$ dále platí $\Delta G^0 = -nFE^0$, kde E^0 je EMF, když jsou reaktanty a produkty ve standardním stavu (jejich aktivity jsou shodné). Ve shodě s rovnicí (8) tedy můžeme napsat tzv. Nernstovu rovnici [70]:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots} \quad (11)$$

Tabulka 8: Standardní redukční elektrodové potenciály [70,71]:

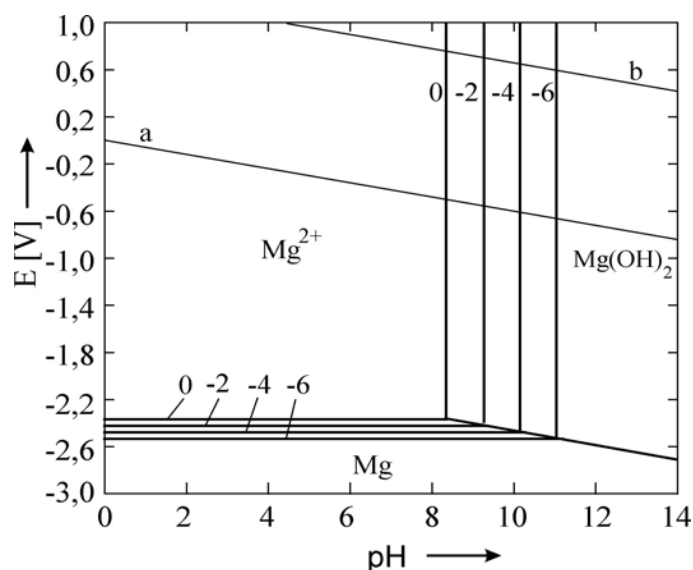
Elektrodová reakce	Standardní potenciál [V] při 25 °C
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1,500
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	~1,2
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	0,987
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0,854
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,800
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2 \text{Hg}$	0,789
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0,521
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,342
$2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,000
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,036
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	~ -0,2
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- = \text{Tl}$	-0,336
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{In}$	-0,342
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ga}$	-0,530
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,740
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,910
$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Nb}$	~ -1,1
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1,180
$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Zr}$	-1,530
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ti}$	-1,630
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,660
$\text{Hf}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Hf}$	-1,700
$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{U}$	-1,800
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Be}$	-1,850
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,370
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,710
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,870
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,930
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,050

3.2.2 Pourbaixovy diagramy E-pH

Pourbaixovy diagramy vychází z termodynamických zákonů. Popisují chování čistých kovů při jednotlivých hodnotách pH a potenciálu. Pourbaixovy diagramy byly vypočítány pro reakce čistých kovů s vodíkovými kationty a hydroxidovými anionty (tedy v prostředí čisté vody) za normálních podmínek (25 °C a 101,325 kPa). V Pourbaixových diagramech je zobrazena oblast stability vody. Na Obr. 27 je tato oblast vymezena přímkou redoxního potenciálu vodíkové elektrody (přímka a) a přímkou potenciálu, při kterém dochází k vývoji kyslíku (přímka b). Nad přímkou b tedy dochází k vývinu kyslíku a pod přímkou a dochází k vývinu vodíku [4,72-74].

Obecně se dá říct, že pokud se čistý kov nachází ve stavu stability, pak ke korozi nedochází. Naopak, v případě větší stability sloučenin daného kovu koroze probíhá. Je-li rozpustnost těchto sloučenin v korozním prostředí malá a za podmínek dobré přilnavosti k základnímu kovu, vytvoří se ochranná vrstva zpomalující korozi a kov se dostává do stavu pasivity. Na druhou stranu, pokud je rozpustnost těchto sloučenin velká, dochází k neustálému odhalování základního kovu okolnímu prostředí a kov se nachází ve stavu aktivity [4,72,73].

Popsané skutečnosti jsou patrné na Obr. 27, který zobrazuje Pourbaixův diagram pro hořčík. Oblast imunity u hořčíku se nachází v oblasti diagramu označené Mg. V tomto stavu je kov stabilní a ke korozi za těchto podmínek nedochází. Oblast pasivity je označena $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a zde na povrchu kovu vznikají jeho sloučeniny, čímž rychlost koroze klesne na zanedbatelnou hodnotu. Aktivita hořčíku je stav, ve kterém dochází ke korozi a obvykle se v diagramu uvádí typické korozní produkty (oblast označena Mg^{2+}). Přímky označené 0, -2, -4 a -6 představují aktivitu iontů Mg^{2+} v roztoku v logaritmických jednotkách [4,72-74].



Obr. 27 Pourbaixův diagram pro Mg [4,75].

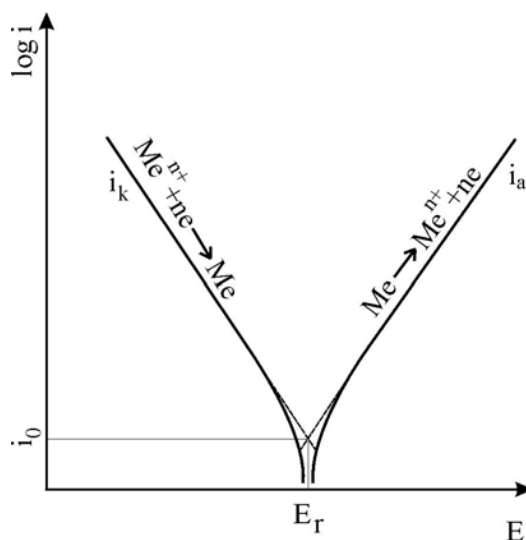
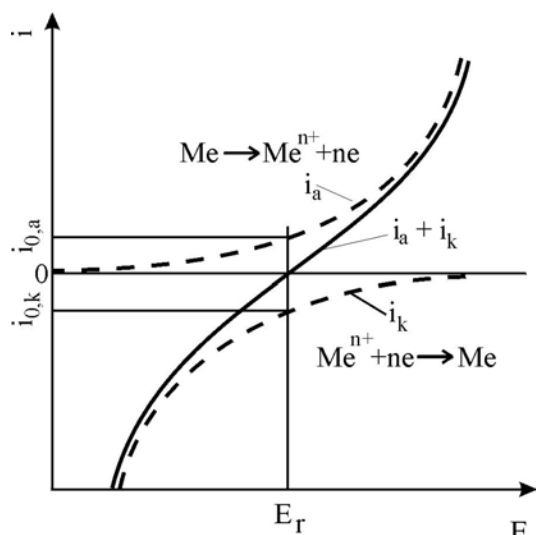
3.2.3 Kinetické aspekty koroze

Kinetické aspekty jsou pro korozi v praxi důležitější, než termodynamické aspekty. Během koroze musí současně probíhat jak anodická reakce, tak katodická reakce. V elektrochemii může být koroze studována pomocí voltametrie. Kinetické parametry mohou být vypočítány z tzv. Tafelových diagramů a z impedančních dat [69].

Důležitou veličinou je tzv. korozní potenciál (E_{corr}). Je to tzv. open circuit potential (E_{OCP}), tedy potenciál, kdy obvodem neprochází žádný proud a jehož hodnota se může s časem měnit. Jelikož anodové a katodové reakce se od sebe liší, korozní potenciál (E_{corr}) je tedy potenciálem smíšeným. Parciální anodický a katodický proud, u tohoto potenciálu, se nazývá tzv. korozní proud (i_{corr}) a souvisí s rychlostní konstantou elektrodové reakce [69].

Jestliže je proud i (popř. proudová hustota) závislý na potenciálu E , pak je tato závislost nazývána tzv. Evansovým diagramem. Pro kvantitativní závěry se používá diagram, kde je Tafelova křivka potenciálu E závislá na logaritmu proudu $\log|i|$. Tento diagram dává stejné informace, ale zjišťování korozního proudu i_{corr} je mnohem přesnější [69].

Na Obr. 28 a Obr. 29 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 [4,69].



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. 32).

Tafelova rovnice může být použita jako pracovní rovnice ve tvaru:

$$E = a + b \cdot \log|i|, \quad (12)$$

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

Pro anodický proces jsou veličiny a a b dány vztahem [69,76]:

$$a_a = -\frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \log i_0 \quad (13)$$

$$b_a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \quad (14)$$

kde R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), n je počet elektronů, α je koeficient přenosu náboje, F je Faradayova konstanta (96487 C) a T je teplota v Kelvinech.

Pro katodický proces jsou veličiny a a b dány vztahem [69,76]:

$$a_k = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log i_0 \quad (15)$$

$$b_k = -\frac{2,3RT}{\alpha nF} \quad (16)$$

Korozní proud i_{corr} může být zjištěn pro potenciály, které se nacházejí blízko korozního potenciálu E_{corr} [69]:

anodická část reakce:

$$i_{corr} = i_{0,a} \exp\left[\frac{(1-\alpha)n'F(E_{corr} - E_{eq,a})}{RT}\right] = i_{0,a} \exp\left[\frac{2,3(E_{corr} - E_{eq,a})}{b_a}\right] \quad (17)$$

katodická část reakce:

$$i_{corr} = i_{0,k} \exp\left[-\frac{2,3(E_{corr} - E_{eq,k})}{b_k}\right] \quad (18)$$

kde $E_{eq,a}$ je rovnovážný potenciál pro redoxní dvojici anodické reakce, $E_{eq,k}$ je rovnovážný potenciál pro redoxní dvojici katodické reakce, $i_{0,a}$ a $i_{0,k}$ jsou zástupci měnícího se proudu.

Souhrnně:

$$i = i_{corr} \left\{ \exp\left[\frac{2,3(E - E_{corr})}{b_a}\right] - \exp\left[\frac{2,3(E_{corr} - E)}{|b_k|}\right] \right\} \quad (19)$$

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

$$\Delta i = 2,3 i_{corr} \left(\frac{\Delta E}{b_a} + \frac{\Delta E}{|b_k|} \right) \quad (20)$$

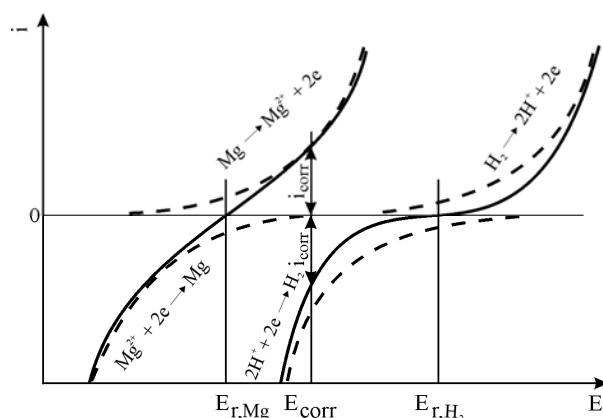
a

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3} \frac{b_a \cdot |b_k|}{b_a + |b_k|} \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (21)$$

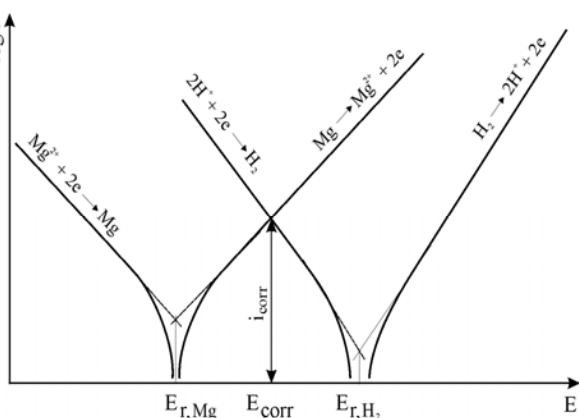
$\Delta i / \Delta E$ se nazývá polarizační vodivost (K_{corr}). Naopak, $\Delta E / \Delta i$ se nazývá polarizační odpor (R_p) [69].

Reálný korozní děj lze vyjádřit pomocí diagramů na Obr. 30 a Obr. 31. V diagramech se nacházejí dvě polarizační křivky. Pokud jsou tyto dvě reakce spráhnuty do jednoho korozního děje, pak musí být anodická proudová hustota rozpouštějícího se hořčíku ($\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e$) vyvážena katodickou proudovou hustotou depolarizačního děje, v tomto případě vodíkové depolarizace ($2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$) [4,72,77,78]:

$$i_a = -i_k = i_{corr} \quad (22)$$

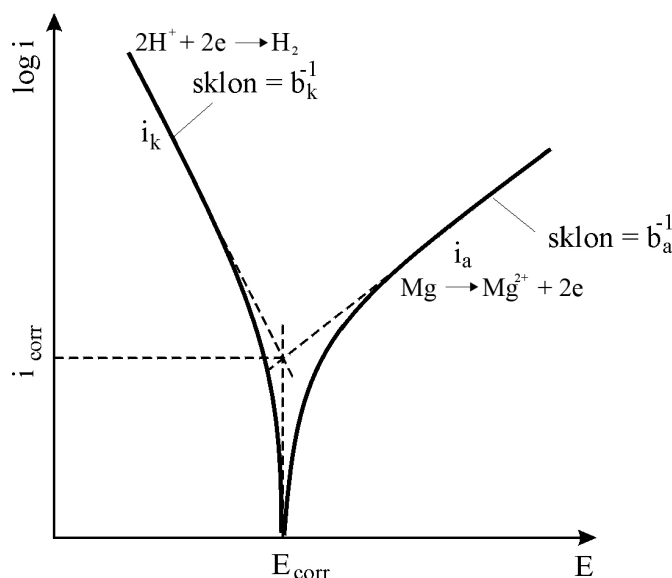


Obr. 30 Korozní diagramy
(Evansovy diagramy) [4].



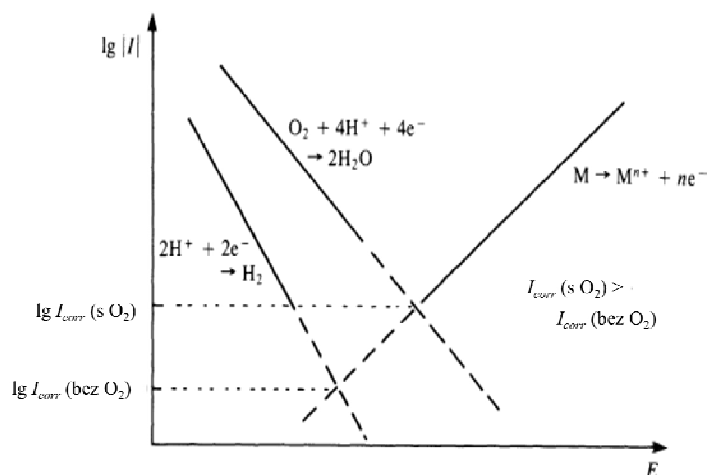
Obr. 31 Korozní diagramy
(Tafelovy křivky) [4].

Experimentální křivky jak pro anodickou reakci, tak i pro katodickou reakci nelze sestavit odděleně. Výsledná křivka je zobrazena na Obr. 32. Anodická i katodická křivka je v diagramu vynášena v absolutní hodnotě. U hodnot potenciálů, které jsou dostatečně odlišné od rovnovážného potenciálu, se anodické i katodické křivky téměř shodují s průběhem běžně neměřitelných parciálních reakcí. Extrapolací katodické a anodické křivky vznikne průsečík, který odpovídá hodnotám korozního potenciálu (E_{corr}) a korozního proudu (i_{corr}) [4,72].



Obr. 32 Extrapolace Tafelovy oblasti [4].

Dalším aspektem, který je třeba brát v potaz je přítomnost či absence kyslíku v roztoku [69]. Tuto situaci znázorňuje Obr. 33.



Obr. 33 Tafelova křivka pro korozi kovů v kyselém prostředí za přítomnosti a nepřítomnosti kyslíku [69].

Typický voltametrický profil kovů je znázorněn na Obr. 34. První část křivky odpovídá Evansově diagramu (Obr. 28). V oblasti potenciálů nižších než korozní potenciál E_{corr} dochází ke zpomalení koroze (díky zpomalení parciálních anodických reakcí). Kov se tedy nachází ve stavu imunity a můžeme říct, že se kov nachází v potenciálové oblasti katodické imunity. Po překročení korozního potenciálu E_{corr} se kov dostává do tzv. aktivní oblasti, kde dochází k aktivní korozi díky zrychlení anodických reakcí. Avšak po dosažení určité hodnoty aplikovaného potenciálu, tzv. Fladého potenciálu, nastane pasivace kovu (za podmínek zmíněných níže) [4,68,69,72].

Pasivaci způsobují 2 faktory [69]:

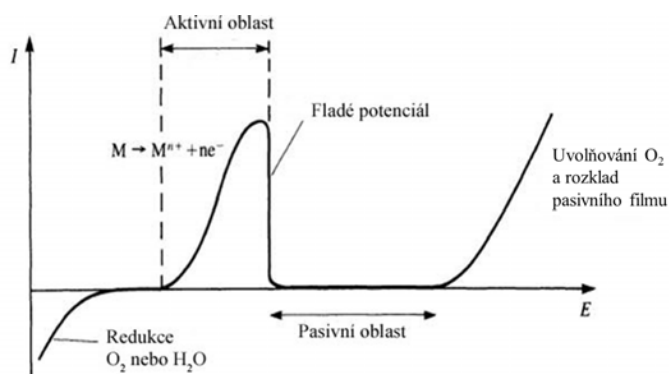
1. došlo k nasycení korozního prostředí rozpustnými produkty kovu (většinou hydroxidy),
2. došlo ke strukturálním změnám pasivačního filmu, který již existuje v porézní formě a přemění se na neporézní formu.

Pasivní vrstvy tedy způsobí výrazné zpomalení koroze kovu, i když by koroze byla termodynamicky výhodnější. Korozní rychlost klesne na velmi nízké hodnoty srovnatelné s úplnou odolností kovu [4,68,69,72].

Vlastní přechod do pasivního stavu je podmíněn hodnotou proudové hustoty, kterou musíme překonat, abychom získali Fladého potenciál, tzv. pasivační proudová hustota. Čím nižší hodnotu pasivační proudové hustoty musí systém překonat, tím snadněji dochází k pasivaci kovu. Pro kovy, u kterých dochází k samovolné pasivaci, musí platit, že Fladého potenciál musí být nižší, než korozní potenciál E_{corr} a zároveň při tomto Fladého potenciálu musí být hodnota parciálního katodického proudu vyšší, než pasivační proudové hustoty [69,72].

Po překročení tzv. transpasivačního potenciálu dojde k popraskání pasivačního filmu na povrchu kovu a k uvolňování kyslíku. Dochází tedy k opětovnému rozpouštění kovu a korozní rychlost roste s rostoucím potenciálem [4,68,69].

V pasivní oblasti (mezi Fladého a transpasivačním potenciálem) může dojít k narušení pasivní vrstvy a nárůstu proudové hustoty ještě před dosažením transpasivačního potenciálu. K tomuto jevu dochází, při tzv. depasivačním potenciálu, v některých agresivních prostředích, kde ionty (převážně chloridové) pronikají přes ztenčenou (popř. porušenou) pasivační vrstvu. V této oblasti dojde k intenzivní korozi na malé ploše. Míra koroze závisí především na agresivitě prostředí, charakteru pasivační vrstvy, čistotě kovu, teplotě atd. Zkorodované oblasti se mohou v daných podmínkách opět zapasivovat při repasivačním potenciálu [4,68,69,72].



Obr. 34 Voltametrická křivka pro kov, který utváří pasivní vrstvu [69].

3.3 Koroze hořčíku v některých prostředích

3.3.1 Atmosféra

Během atmosférické koroze vznikají korozní zplodiny a jejich množství závisí na vlhkosti a znečištění prostředí, ve kterém se materiál nachází. Slitiny hořčíku vykazují v čisté atmosféře, která má nízký výskyt kondenzace, rychlost koroze necelý $1 \mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$. Pokud se povrch ošetří oxidací ionty CrO_4^{2-} (chromátování), prakticky nedochází k pronikání koroze přes tuto vrstvu. Tato technologie se dnes, s ohledem na toxikologické a karcinogenní vlastnosti šestimocného chromu, nesmí používat [68].

Pokud se v atmosféře nachází velké množství vzdušné vlhkosti, dochází k hydrataci oxidu na povrchu hořčíku na hydroxid, který dále podléhá přeměně na uhličitán. Vznik uhličitanu na povrchu zvyšuje ochranný účinek vrstvy. Díky tomu je rychlost pronikání koroze ve vlhkém prostředí řádově v jednotkách $\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$ [68].

Nachází-li se hořčík v průmyslových atmosférách, korozní produkty obsahují i sírany a siřičitany. V přímořských oblastech korozní produkty obsahují i chloridy, popř. oxychloridy. Tyto ionty nemají žádné ochranné účinky. Naopak jsou hygroskopické a na povrchu hořčíku způsobují zvýšení rychlosti pronikání koroze. Tyto ionty jsou rozpustné ve vodě, korozní zplodiny jsou tedy kontinuálně smývány z povrchu materiálu a koroze rychle postupuje [68].

Ve znečištěných atmosférách může dojít i k bodové korozi nebo k praskání hořčíkových materiálů kvůli napětí. U hořčíkových slitin ve znečištěné atmosféře dochází k rychlosti pronikání koroze $30\text{--}50 \mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$. Tato rychlost je sice menší, než úbytek některých ocelí, přesto však musí být materiál chráněn nanesením nátěrů. Tato možnost protikorozní ochrany není nejvhodnější, protože korozní produkty hořčíku mají alkalický výluh. Tato alkalita zvyšuje rychlost znehodnocování většiny organických ochranných povlaků. To lze omezit důkladným očištěním povrchu od nečistot (popř. koroze) před samotným nanesením nátěru na povrch hořčíkových slitin. Vhodné je upravit povrch před nanesením povlaku chemickou oxidací. Tím se zvýší i stálost povrchové ochrany. Pokud dojde k narušení organického ochranného povlaku, aniž by byl povrch před tím upraven chemickou oxidací, může dojít k ještě rychlejší korozi, než u nechráněného povrchu [68].

3.3.2 Voda

Hořčík a jeho slitiny silně korodují ve všech typech vod. Při pohybu prostředí a zvyšování teploty dochází ke značnému urychlení koroze. Žádná povrchová ochrana není dostatečně účinná vůči korozi ve vodě. Jak již bylo řečeno, na organické povlaky působí alkalický výluh

korozních produktů a zároveň vodík, který vniká korozi. Těmito faktory jsou organické povlaky rychle znehodnocovány [68].

3.3.3 Roztoky solí

V roztocích solí závisí koroze především na druhu přítomných kationtů i aniontů. Korozi urychlují kationy těžkých kovů, které se vylučují na povrchu hořčíkových slitiny a podporují tvorbu mikrokátod [68].

U aniontů záleží, jak reagují s hořčíkem, zda tvoří rozpustné, či nerozpustné sloučeniny. Aniony, které s hořčíkem tvoří nerozpustné sloučeniny jsou např. chromany, fosforečnany, fluoridy. Na povrchu slitin hořčíku, díky reakcím s těmito aniony, vznikne ochranná vrstva, zabráňující korozi. Pokud nepoklesne pH, pak je koroze v těchto prostředích minimální [68].

Na druhou stranu, reakce hořčíkových slitin s anionty jako jsou například chloridy, bromidy, sírany nepodporují vznik ochranných vrstev. Díky tomu hořčíkové slitiny korodují velmi rychle. Korozní rychlost v počátcích expozice dosahuje vysokých hodnot, neboť dojde ke kontaktu korozního média s celým povrchem slitiny. V průběhu expozice dojde ke snižování korozní rychlosti, jelikož vzniklé korozní produkty částečně slouží jako bariéra mezi čistou slitinou a korozním prostředím. Tato vrstva je však porézní, proto po čase dojde k jejímu podkorodování a následnému odplavení, korozní prostředí se dostane snáze k čisté slitině a korozní rychlost se zvýší. Po těchto procesech se již korozní rychlost výrazně nemění – dochází k jejímu ustalování (kap. 11.2).

Kombinací aniontů tvořících rozpustné a nerozpustné sloučeniny vzniká velická pravděpodobnost vzniku bodové koroze (např. chromové a chloridové). Roztoky obsahující anionty tvořící ochranné vrstvy tedy nesmí obsahovat korozi podporující anionty [68].

3.3.4 Alkalická prostředí

Výborná korozní odolnost hořčíku a jeho slitin v alkalických prostředích je dána reakcí hořčíku se zředěnými alkalickými roztoky za vzniku málo rozpustného $Mg(OH)_2$. Tato korozní odolnost se prakticky nemění až do bodu varu [68].

U koncentrovaných alkalických roztoků klesá korozní odolnost se vzrůstající teplotou. Pokud se v alkalickém roztoku vyskytne agresivní aniont (např. chloridový iont), pak urychluje korozi materiálu [68].

3.3.5 Kyselá prostředí

Hořčík a hořčíkové slitiny napadají prakticky všechny organické i anorganické kyseliny. Jedinou výjimkou je kyselina fluorovodíková v 2% a vyšší koncentraci. Za normální teploty je díky vznikajícímu MgF_2 rychlost koroze řádově v desítkách $\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$ [68],[69].

Roztok kyseliny chromové je velmi dobrou protikorozi ochranou. Nesmí však obsahovat ani stopové množství chloridových nebo síranových iontů, které vedou k bodové korozi (popř. strukturnímu napadení materiálu). Jak již bylo zmíněno, šestimocný chrom se dnes, z důvodů ochrany zdraví, nesmí používat [68].

Některé organické kyseliny, např. mastné kyseliny, vytváří s hořčíkem nerozpustné sloučeniny, které částečně ochraňují materiál před korozi. V běžných organických kyselinách jsou však hořčíkové slitiny nepoužitelné [68].

3.3.6 Organické sloučeniny

Kromě organických kyselin jsou hořčík a hořčíkové slitiny poměrně dobře odolné vůči korozi v organických kapalinách. Agresivně působí na hořčík a jeho slitiny bezvodý metanol, se kterým bouřlivě reagují za vzniku $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{O})_2$ a H_2 . Agresivně také působí chlorované organické sloučeniny, u kterých hrozí hydrolytické uvolnění chloridových iontů, které urychlují korozi materiálu [68].

3.3.7 Plyny za vyšších teplot

S ohledem na mechanické vlastnosti, lze hořčík a hořčíkové slitiny použít v mnoha plynných prostředích při vyšších teplotách. Hořčík a hořčíkové slitiny jsou odolné vůči suchým halogenům a kyselině fluorovodíkové. Zajímavá je odolnost hořčíku a jeho slitin vůči suchému SO_2 , který působí na materiál dokonce inhibičně. Při koncentraci SO_2 nad 0,5 % dochází ke snížení oxidace hořčíku na vzduchu za vyšších teplot [68].

Na druhou stranu, korozní odolnost hořčíku a jeho slitin vůči účinkům vodní páry a plynných spalin je velmi nízká a koroze probíhá velmi rychle [68].

3.3.8 Biologická koroze

Biologická koroze, neboli biokoroze, je způsobena přímo, či nepřímo živými organismy. Biokoroze se u materiálů může projevit fyzikálně (mechanicky) nebo chemicky. Mechanické poškození materiálu způsobují přímé aktivity organismů, jako např. jejich pohyb nebo růst. Chemické poškození materiálu lze rozdělit na asimilační a disimilační. Chemická asimilační koroze patří mezi nejčastější způsoby chemické biokoroze. V tomto případě slouží materiál, pro organismy, jako potrava. Na druhé straně, k chemické disimilační korozi dochází, když je

materiál poškozen produktů metabolismu (např. organickými kyselinami, oxidem siřičitým aj.). Mezi organismy způsobující biokorozi patří: bakterie, řasy, houby (plísňe), lišejníky, mechy, vyšší rostliny i živočichové [79-82].

3.4 Elektrochemické vyhodnocení koroze

Jak již bylo zmíněno, při elektrochemické korozi dochází k tvorbě proudu, kterého lze využít při elektrochemických metodách měření korozního napadení kovů a slitin. Tato měření mohou dát informace o korozní rychlosti kovů v daném korozním prostředí.

Nejčastější elektrochemické metody [4]:

- potenciostatické metody – měření časové závislosti proudové hustoty za konstantního potenciálu zkoumaného vzorku oproti referenční elektrodě.
- potenciodynamické metody – měření proudové hustoty v závislosti na potenciálu zkoumaného vzorku oproti referenční elektrodě.
- galvanostatické – měření časové závislosti potenciálu zkoumaného vzorku oproti referenční elektrodě a při konstantní proudové hustotě.
- elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) – měření impedance v závislosti na frekvenci za použití napětí o malé amplitudě [83].

3.4.1 Potenciodynamické metody

Během lineární polarizace (LP) vzorků (ve většině případů kovových) je sledována závislost proudové hustoty na potenciálu. Většinou je potenciál posouván anodickým směrem. V určitém okamžiku získá vzorek potenciál, při kterém se z něj stává anoda a dochází k jeho korozi [4,73,84].

Pokud tedy vložíme vzorek do korozního prostředí (elektrolytu), dojde po určité době k ustálení jeho potenciálu na určité hodnotě vůči referenční elektrodě. Tento potenciál je roven koroznímu potenciálu E_{corr} . Při hodnotě E_{corr} vykazuje na povrchu jak anodické, tak katodické proudy, ty jsou však v rovnováze a vzorek je v rovnováze s prostředím – rychlost oxidace je rovna rychlosti redukce [4,73,84].

Pro měření potenciodynamických křivek musí být vzorek polarizován. Polarizací se rozumí použití vnějšího zdroje napětí k posunutí potenciálu vzorku mimo hodnotu E_{corr} . Pokud je tedy povrch vzorku polarizován v kladném směru, bude se chovat jako anoda a anodický proud se zvýší na úkor katodického. Pokud tato polarizace bude pokračovat, pak bude katodický proud zcela zanedbatelný vůči anodickému proudu. Stejný princip platí i naopak, pokud je povrch vzorku polarizován záporným směrem. Pak se katodický proud zvýší

na úkor anodického, a pokud bude polarizace pokračovat, anodický proud bude zanedbatelný vůči katodickému a vzorek se bude chovat jako katoda. Výsledný proud je algebraickým součtem anodického a katodického proudu [4,73,84].

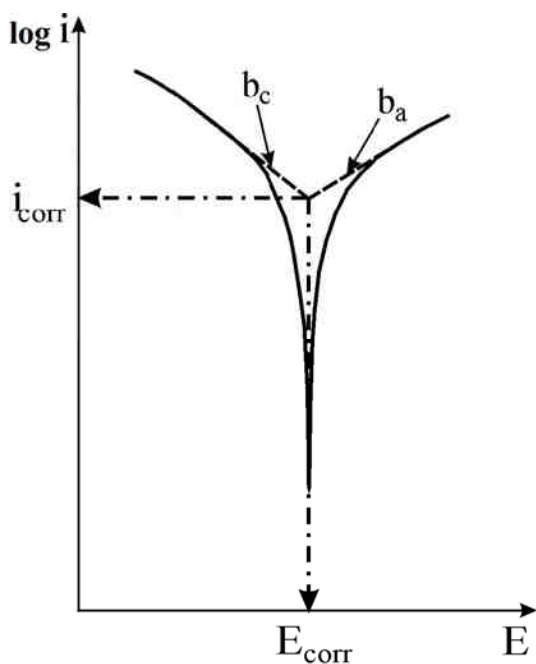
Experimentálně se polarizační charakteristika měří tak, že se proudová hustota vynáší v závislosti na vloženém potenciálu. Proud se vynáší v logaritmických souřadnicích, protože se může měnit i o několik řádů. Potenciál se však nevynáší v logaritmických souřadnicích a celý graf je tedy semilogaritmický. Výsledný diagram se nazývá potenciodynamický polarizační diagram, ve kterém je zakreslena potenciodynamická polarizační křivka (Obr. 35) [4,85,86].

Tafelova extrapolace křivek na Obr. 35 vyjadřuje sklon anodické křivky (b_a) i katodické křivky (b_k). Průsečík těchto extrapolací je bod, který odpovídá koroznímu potenciálu E_{corr} a korozní proudové hustotě i_{corr} [4,85,86].

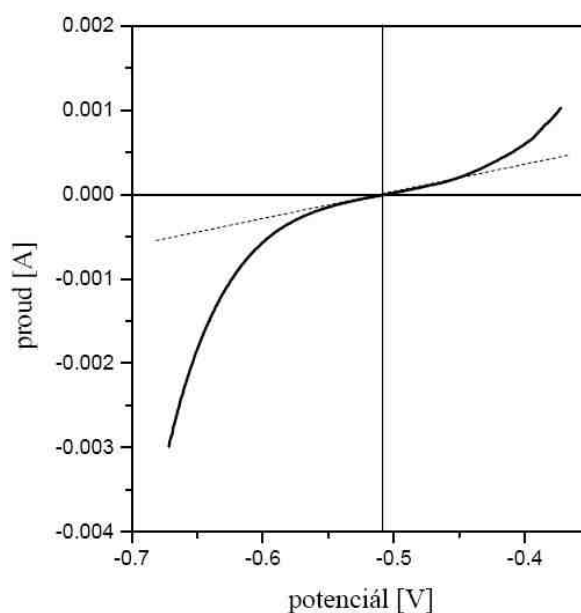
Pro tyto extrapolace je potřeba použít lineární části křivek, které se nachází v tzv. Tafelových oblastech. Za Tafelovu oblast lze považovat hodnoty nacházející se v oblasti 50 mV a více vůči E_{corr} . Křivky jsou měřeny tak, že se vzorek nechá ustálit a od tzv. ustáleného potenciálu ($E_{ust} = E_{OCP}$) je měřena polarizační křivka do katodické, nebo anodické oblasti. V této práci jsou tyto křivky označeny jako tzv. panenské křivky. Je-li křivka měřena katodickým směrem (do katodické oblasti), jedná se o tzv. panenskou katodickou křivku. Je-li však křivka měřena anodickým směrem (do anodické oblasti), jedná se o tzv. panenskou anodickou křivku. Nejčastěji měřenými křivkami jsou panenské katodické křivky, neboť posunutím potenciálu vzorku do katodické oblasti je tento vzorek katodicky chráněn. Během těchto měření tedy nedochází k jeho rozpouštění, jako by tomu bylo při měření do anodické oblasti [87,88].

Na Obr. 36 je zobrazena polarizační křivka v lineárních souřadnicích. Při nulové hodnotě proudové hustoty se nachází hodnota korozního potenciálu. V okolí tohoto korozního potenciálu existují hodnoty, které vykazují lineární závislost (na Obr. 36 jsou proloženy přímkou). Z této lineární oblasti křivky lze zjistit polarizační odpor R_p . Délka lineárního úseku závisí na velikosti Tafelových konstant a pohybuje se v jednotkách až desítkách milivoltů [4,84]. Podle rovnice (21), lze vyjádřit R_p jako:

$$R_p = \frac{1}{2,3i_{corr}} \frac{b_a \cdot |b_k|}{b_a + |b_k|} \quad (23)$$



Obr. 35 Tafelova analýza
potenciodynamické křivky [4].



Obr. 36 Lineární úsek na polarizační
křivce v lineárních souřadnicích [84].

Korozní proud lze tedy vyjádřit:

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3R_p} \frac{b_a \cdot |b_k|}{b_a + |b_k|} \quad (24)$$

A rychlost koroze v_{corr} je rovna [90,91]:

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

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 $[\text{cm}^2]$.

Na základě rovnic (23), (24) a (25) lze konstatovat, že korozní rychlost je přímo úměrná koroznímu proudu (resp. korozní proudové hustotě) a nepřímo úměrná polarizačnímu odporu.

4 Protikorozní ochrana

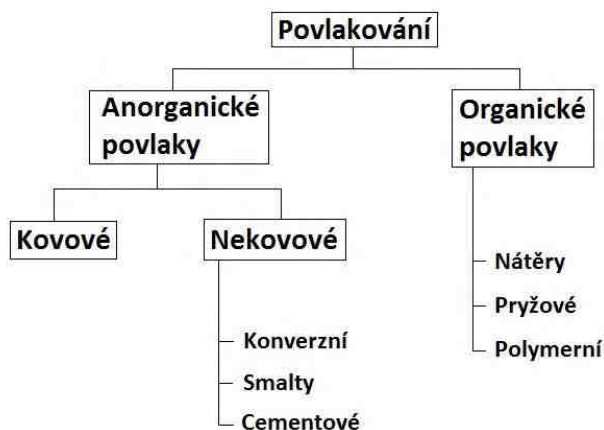
Převážná většina kovů a jejich slitin podléhá korozi. Proces koroze lze pouze zpomalit, nikdy nedojde k jeho úplnému zastavení. Jedním z možných principů korozní ochrany je zamezit přímému kontaktu kovu (popř. slitiny) s korozním prostředím. Povrchovými vrstvami oddělujícími kov od okolí jsou např. konverzní, polymerní, kovové nebo keramické povlaky [12].

Můžeme říci, že protikorozní ochrana je souhrn technických, technologických a ekonomických opatření, která zahrnují [92]:

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

4.1 Anorganické povlaky a vrstvy

Ochranné povlaky můžeme rozdělit podle následujícího schématu:



Obr. 37 Rozdělení protikorozních povlaků.

Konverzní povlaky vznikají reakcí kovového povrchu a prostředí, jemuž je daný kov vystaven během povrchové úpravy. Vzniklý konverzní povlak se tedy skládá z kovu a části původního prostředí (tyto povlaky se vytvářejí od povrchu do materiálu) [93].

Konverzní povlakování se provádí chemickými nebo elektrochemickými postupy. Nejčastěji používanými konverzními povlaky jsou fosfátové povlaky, popř. anodická oxidace. Dříve se běžně používalo chromátování, které se v současnosti již nesmí používat kvůli obsahu Cr^{VI} , který je karcinogenní a toxický [92].

Fosfátování je proces, při němž se vytváří konverzní povlak reakcí kyseliny fosforečné a jejích rozpustných solí s ochraňovaným kovem. Vytvořená vrstva nerozpustných nebo špatně rozpustných fosforečnanů tohoto kovu brání přístupu vnějšího prostředí ke kovu [92].

Chromátování je oxidačně-redukční proces chemické, resp. elektrochemické úpravy neželezných kovů, při kterém se na povrchu vytváří působením speciálně formulovaných procesů amorfni vrstva anorganických polymerních sloučenin obsahujících zejména chrom v různém oxidačním stupni, hydroxidové anionty a koordinačně vázanou vodu [92].

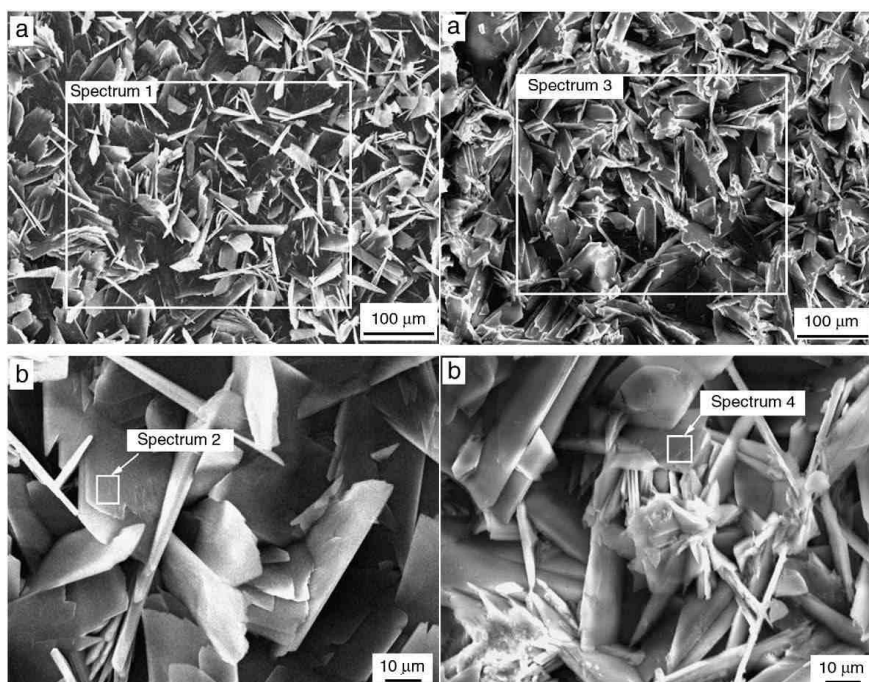
Konverzní povlaky mají výbornou adhezi k nátěrovým hmotám, proto se často používají jako podkladové vrstvy pro další (organické) povlaky.

4.2 Současné výsledky výzkumu protikorozní ochrany hořčíkových slitin

4.2.1 Povlaky na bázi fosfátů

Niu a kol. [94] vyvinuli nový proces ochrany povrchů proti korozi hořčíkových slitin v agresivních prostředích. Fosfátový povlak se utvořil na povrchu ponořené hořčíkové slitiny. Poté byl na tento povrch nanesen nátěr ve formě prášku. Výsledky potvrzují, že fosfátové povlaky vytvořené v lázni s tuhými aditivami (směs dusičnanu ceritého a chlorečnanu sodného v poměru 1:25) při pokojové teplotě, měly hustou a jemnou mikrostrukturu. Fosfátové povlaky se vyznačují výbornou přilnavostí nátěru k hořčíkové slitině. Testy solnou mlhou ukázaly, že korozní odolnost fosfátového povlaku s nátěrem na povrchu hořčíkové slitiny by mohla splňovat požadavky pro automobilové díly v agresivním prostředí.

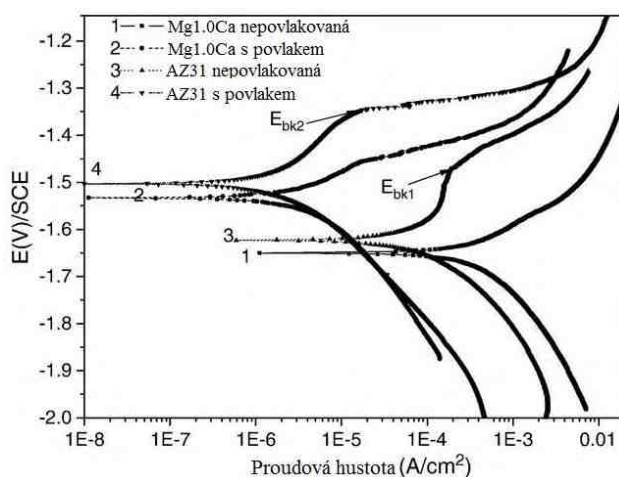
Zheng a kol. [95] porovnávali vlastnosti vápenatého fosfátu na slitinách AZ31 a Mg-1,0Ca. Tento povlak byl na vzorky deponován elektrochemicky. Korozní chování povlakovaných slitin bylo studováno pomocí testů vývoje vodíku a elektrochemických testů v tzv. Hankově roztoku (Hank's solution), o složení: NaCl: 8 g/l; KCl: 0,4 g/l; CaCl_2 : 0,14 g/l; NaHCO_3 : 0,35 g/l; $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$: 1,0 g/l; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0,1 g/l; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,06 g/l; KH_2PO_4 : 0,06 g/l; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 0,06 g/l. pH tohoto roztoku bylo 7,4. Deponovaný povlak se skládal především ze šupinkovitých krystalů $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Obr. 38).



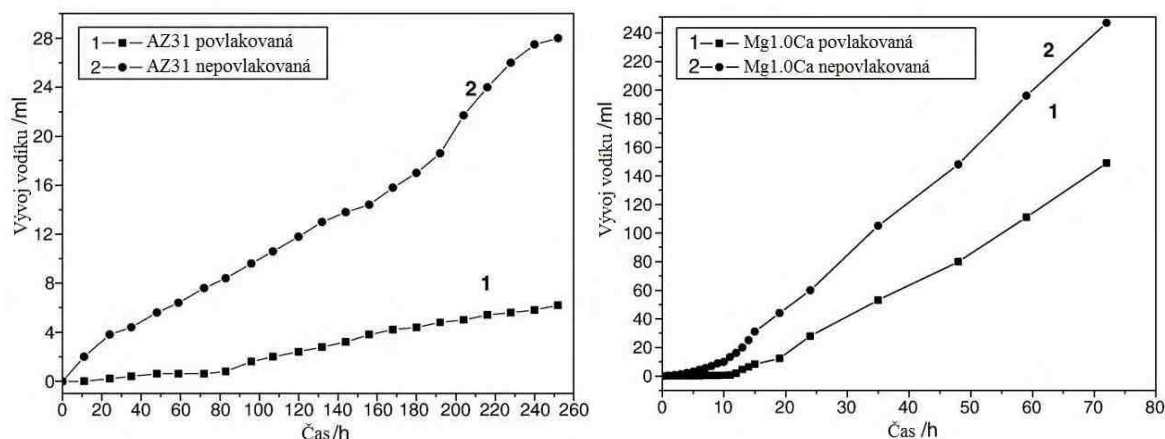
Obr. 38 Ca-P povlak na AZ31 (vlevo) a Mg-1,0Ca (vpravo) [95].

Autoři uvádí, že došlo k významnému zlepšení korozní odolnosti na základě změny korozních potenciálů a proudových hustot. My však máme za to, že Ca-P fosfát slouží pouze jako bariéra mezi korozním prostředím a hořčikovou slitinou. K tak významným zvýšením hodnot korozních potenciálů a snížení hodnot proudových hustot u povlakovaných slitin (Obr. 39) došlo zřejmě v důsledku nízké vodivosti Ca-P povlaků. Rychlost vyvíjení vodíku u vzorků s povlakem byla mnohem nižší, než u vzorků bez povlaku (Obr. 40). Nicméně korozní rychlost vzorků s povlakem rapidně vzrostla, jakmile se objevila důlková korozie.

Problematikou vápenatých fosfátů pro biomedicínské aplikace se také zabývali autoři Kannan a Wallipa [96], kteří prováděli korozní studie in vitro.



Obr. 39 Polarizační křivky slitin AZ31 a Mg-1,0Ca s povlakem a bez povlaku [95].



Obr. 40 Vyvíjení vodíku slitin s povlakem i bez povlaku: AZ31 (vlevo) a Mg-1,0Ca (vpravo) [95].

4.2.2 Povlaky vytvořené sol-gel procesy

Další variantou povlaku je ochranná vrstva Al_2O_3 [97], která byla na povrch AZ31 nanесena pomocí opakujících se sol-gel procesů s následným žiháním při 300 °C nebo technologií kompozitních povlaků, kde byly nanášeny částčky Al_2O_3 (rozptýlené v koloidním roztoku), následované fosfátováním a žiháním při 300 °C. Z výsledků vyplývá, že kompozitní povlaky jsou rovnoměrnější, bez trhlin a lépe přilnavé k substrátu, ve srovnání se sol-gel povlaky. To je způsobeno nižším tepelným napětím těchto sol-gel povlaků. Oba povlaky se především skládají z $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ fází, vzniklými žiháním částček Al_2O_3 . Kompozitní povlak se vyznačuje lepším korozním chováním oproti opakovanému sol-gel povlaku.

Podle [98] byl na povrch hořčíkové slitiny ZE41 nanесen povlak SiO_2 sol-gel cestou a ponorovými metodami. Byly vyzkoušeny 3 koncentrace solu při 2 různých teplotách žihání (400 °C a 500 °C). Roztoky obsahovaly stejné látky- ethanolát křemičitý (TEOS), ethanol a destilovanou vodu, lišily se však poměrem těchto sloučenin:

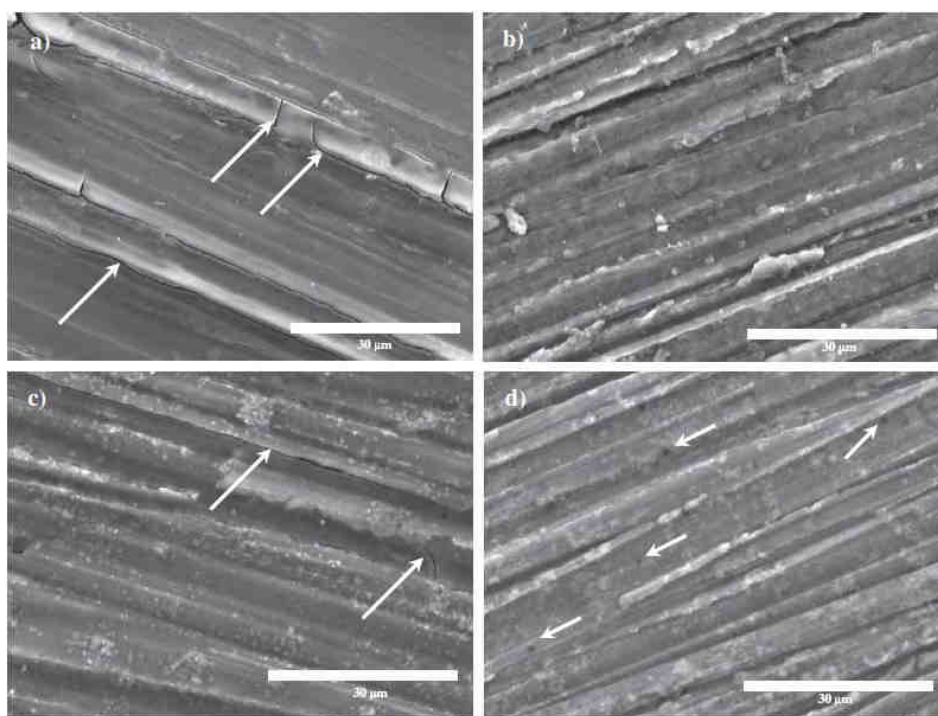
1. Konvenční SiO_2 sol (označení C) – TEOS/ethanol/destilovaná voda v poměru 1:1:1.
2. Hustý SiO_2 sol (označení D) – TEOS/ethanol/destilovaná voda v poměru 4:4:1.
3. Lehký SiO_2 sol (označení L) – TEOS/ethanol/destilovaná voda v poměru 1:11:1.

Testy korozní odolnosti těchto povlaků byly prováděny v 3,5% roztoku NaCl. Na povrchu slitiny ZE41 byly získány povlaky bez prasklin o tloušťce 2-3 μm . Kombinace vysoké koncentrace alkoxidů a vysoké slinovací teploty (500 °C) vedla k vytvoření povlaku (D500) s optimálními vlastnostmi ohledně ochrany proti korozním procesům. Tento povlak byl schopný odolat koroznímu prostředí více než 7 dní s minimálním narušením (Obr. 41).

Korozními produkty byly především $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a La_2O_3 , které neplnily funkci protikorozní ochrany, protože u nich dochází k praskání. Povlaky typu L a D400 povlak také neplnily ochrannou funkci, protože u nich docházelo k popraskání a odplavení (Obr. 42). Povlaky typu C nevytvořily souvislou vrstvu na slitině ZE41 vůbec.



Obr. 41 Porovnání vzorků D400 a D500 po 168 hodinách v 3,5% roztoku NaCl [98].



Obr. 42 Sol-gel povlaky (a) D400, (b) D500, (c) L400 a (d) L500. Šipky ukazují praskliny povlaku [98].

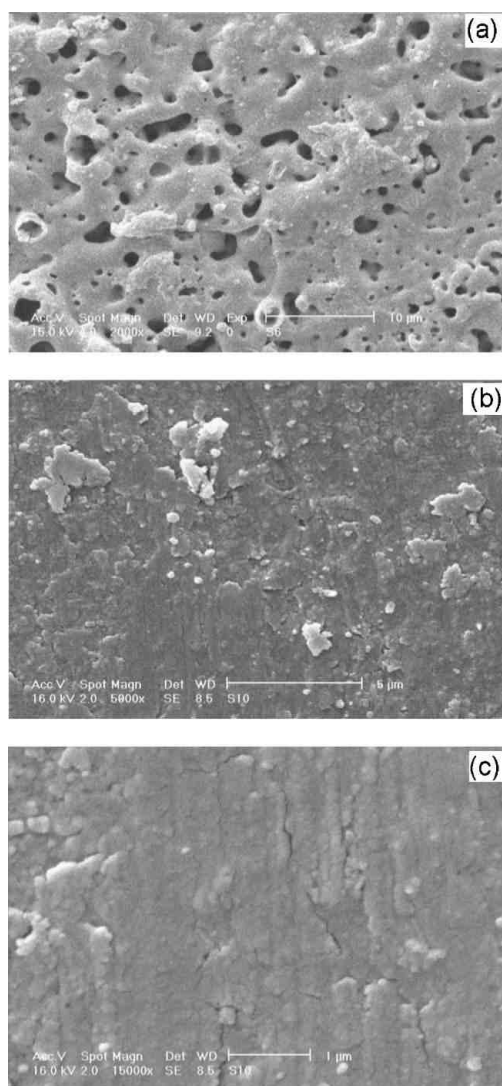
4.2.3 Povlaky vytvořené oxidací, zejména mikro-obloukovým výbojem (MAO)

V práci [99] byly na povrchu hořčíkové slitiny AZ91D vytvořeny oxidické povlaky použitím procesu oxidace mikro-obloukovým výbojem (MAO). Tyto povlaky vznikaly v zásaditém prostředí s Al_2O_3 -solem a bez něj. Korozní chování povlaků bylo měřeno pomocí

elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) a potenciodynamických polarizačních testů v 3,5% roztoku NaCl (Tabulka 9). Povlak vytvořený z elektrolytu s Al_2O_3 solem vykazoval kompaktnější a rovnoměrnější strukturu (Obr. 43). Korozní testy prokázaly, že povlak vytvořený v roztoku s Al_2O_3 -solem má mnohem lepší korozní odolnost a také obsahuje mnohem více fáze MgAl_2O_4 , než fáze MgO . Lambert Bates a Gaimer [100] prokázali, že fáze MgAl_2O_4 má nižší elektrickou vodivost, než fáze MgO . Fáze MgO totiž vykazuje iontový charakter, kdežto ve fázi MgAl_2O_4 přítomnost hliníku způsobuje částečnou kovalenci vazeb – zhoršení vodivosti. Její přítomnost je tedy z hlediska korozní odolnosti jednoznačně žádoucí.

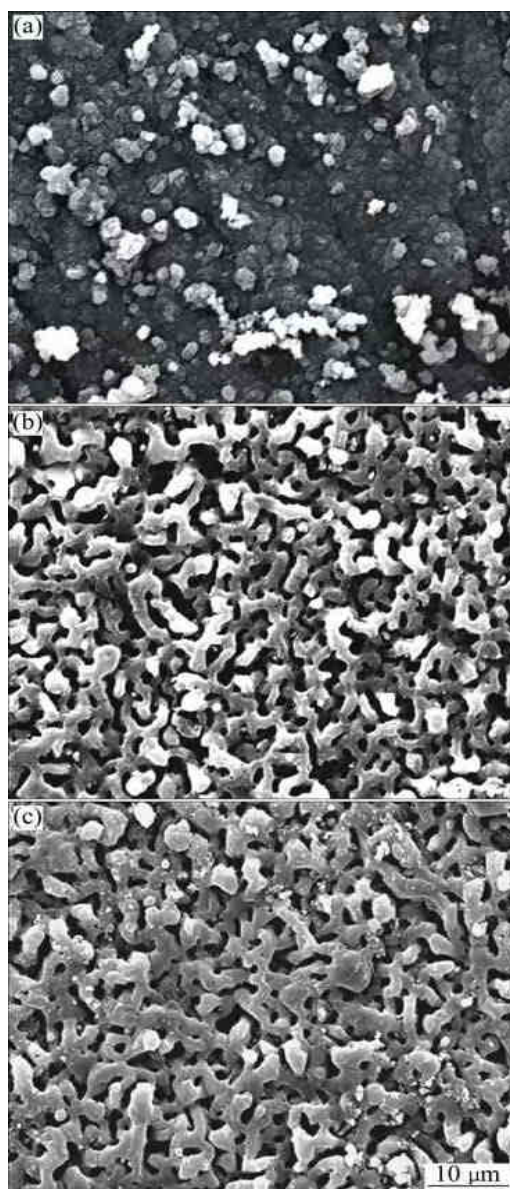
Tabulka 9: Elektrochemická data získaná z potenciodynamických polarizačních testů [99]

Vzorek	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
Čistý Mg	-1,509	2,352	7645
Mg + MAO bez Al_2O_3 solu	-1,479	1,607	15976
Mg + MAO s Al_2O_3 solem	-1,375	0,026	188993



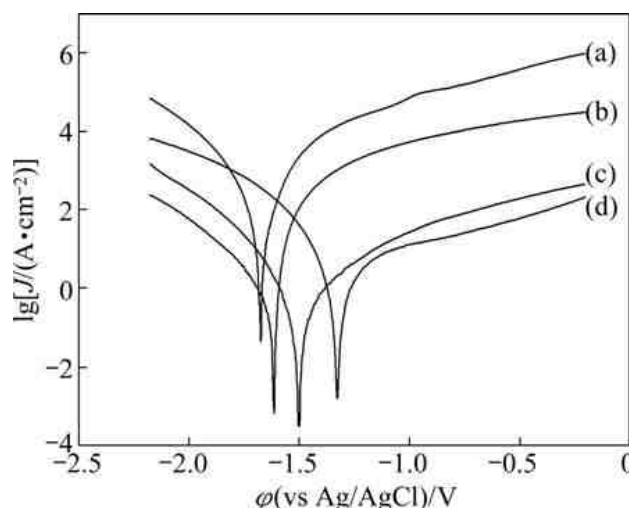
Obr. 43 Slitina AZ91D s povlakem bez Al_2O_3 solu (a) a s Al_2O_3 solem (b) a (c) [99].

Další uplatnění procesu MAO bylo popsáno v [101]. Povlaky oxidů byly připraveny na hořčíkové slitině AZ91D pomocí MAO procesu v roztoku Na_2SiO_3 , použitím různých proudových hustot: 3, 4 a $5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Obr. 44). Vytvořený povlak oxidů byl převážně tvořen fázemi MgO a MgAl_2O_4 . S rostoucí proudovou hustotou docházelo ke zvyšování obsahu MgO . Výsledky dále ukázaly, že drsnost povrchu (R_a) klesá s rostoucí proudovou hustotou. Nicméně výsledky elektrochemické koroze prokázaly, že povlak připravený proudovou hustotou $5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ vykazuje nejlepší korozní ochranu (Obr. 45).



Obr. 44 Morfologie povlaků vytvořených pomocí proudové hustoty:

(a) $3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; (b) $4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [101].



Obr. 45 Polarizační křivky čisté slitiny AZ91D (a) a slitiny s povlakem, vytvořeným pomocí proudové hustoty: (b) $3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) $5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [101].

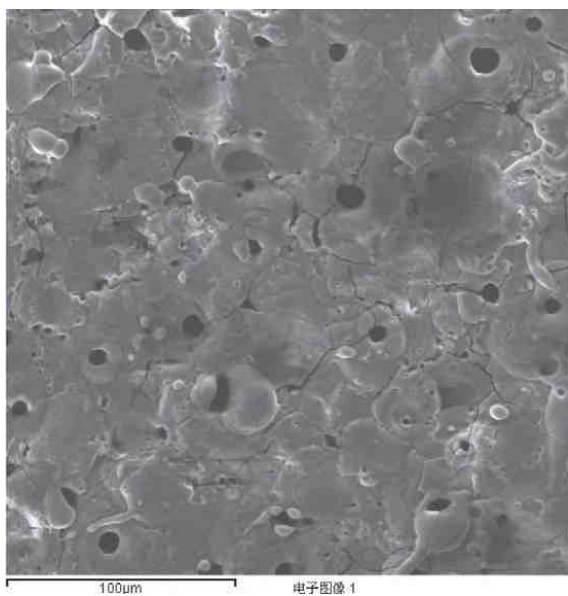
Z Obr. 45 je patrné, že rozsah měření byl pro všechny křivky stejný. Také je patrný posun E_{corr} od křivky „a“ po křivku „d“ směrem ke kladnějším hodnotám potenciálu. Za povšimnutí stojí rozdíly mezi křivkami „b“ a „d“. Křivka „b“ nevykazuje v katodické oblasti anomálie. V anodické oblasti však dochází ke značnému nárůstu proudové hustoty, což nasvědčuje masivní degradaci povlaku. Oproti tomu u křivky „d“ je patrné, že E_{corr} nabývá kladnějších hodnot, ale tím, že měření byla prováděna pokaždé ve stejném rozsahu, tak došlo již k ovlivnění křivky v katodické oblasti (sklon křivky). V anodické oblasti křivky je patrné, že nedošlo k tak významnému porušení povlaku, neboť hodnoty proudové hustoty nedosahují vysokých hodnot.

Lze vyslovit jednoznačný závěr, že rostoucí proudová hustota při vzniku povlaku posouvá korozní potenciál do vyšších hodnot a anodická proudová hustota při potenciodynamickém měření plynule klesá o cca 4 řády (viz srovnání křivek na Obr. 45 při např. -0,5 V). Evidentní je rovněž pokles proudových hustot u všech povlaků v porovnání s nechráněnou slitinou. Je rovněž dobře patrný rozdíl při postupu od vzorku b) ke vzorku d), kdy první zvýšení ze $3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ na $4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ způsobí výraznou změnu morfologie (Obr. 44 a,b) i pokles anodického proudu (křivky (b) a (c) na Obr. 45), zatímco další zvýšení ze $4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ na $5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ již výraznou měnu v morfologii (Obr. 44 b,c) nezpůsobí, ani pokles anodického proudu (Obr. 45, křivka (c) a (d)) není již tolik výrazný.

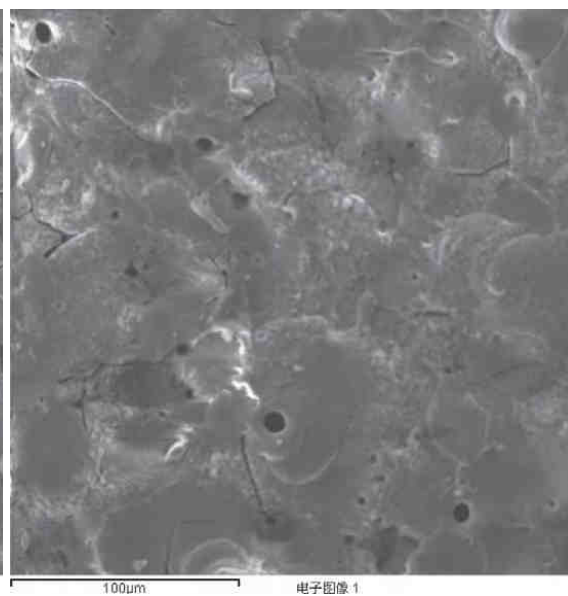
Při uvážení symetrie/asymetrie křivek a (b) – (d) na Obr. 45 se dále nabízí vysvětlení, že všechna měření probíhala metodou lineární polarizace, kdy po ustálení systému byl na vzorek přiveden potenciál -2,0 V a následovalo zvyšování potenciálu do kladnějších hodnot. Nyní nediskutujeme správnost či oprávněnost tohoto postupu, pouze možné efekty, které při tomto

způsobu polarizace mohou nastat. Při zmíněných rozdílech v morfologii i tvaru katodických větví můžeme vyslovit hypotézu, že v povlacích probíhají při katodické polarizaci procesy kvantitativně závislé na proudu při vzniku povlaku, jejichž produkty mají potom pozitivní vliv ve smyslu snížení proudu v anodické větvi křivky. Z výše uvedeného je také zřejmé, že zmiňované jevy mají přímou souvislost s poměrem přítomného MgAl_2O_4 a MgO .

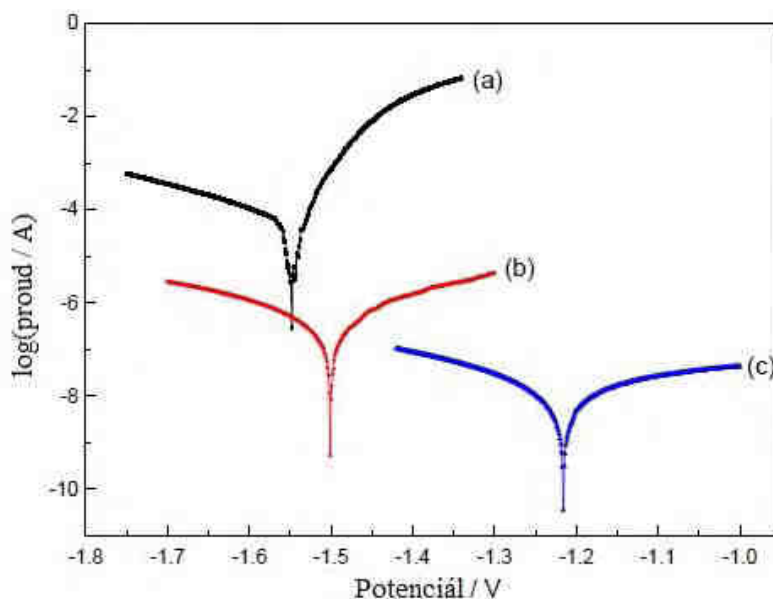
Dále byly pomocí oxidace mikro-obloukovým výbojem vytvořeny povlaky v práci [102] a to opět na slitině AZ91D. Porovnávány byly elektrolyty $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH}$ bez a s přídavkem Zr-solu ve formě propoxidu zirkoničitého. Bylo zjištěno, že povlak vytvořený v $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH}$ elektrolytu s přídavkem Zr-solu vykazoval souvislejší strukturu, menší počet mikropórů a trhlin, než povlak vytvořený v elektrolytu bez přidání Zr-solu (Obr. 46 a Obr. 47). Vzhledem k účasti Zr-solu v reakci a jeho včlenění do oxidického povlaku, kde Zr existuje ve formě $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$, bylo fázové složení různorodé. Povlak vytvořený z elektrolytu s obsahem Zr-solu významně zvyšoval korozní odolnost hořčíkové slitiny AZ91D (Obr. 48).



Obr. 46 MAO povlak vytvořený bez použití Zr-solu [102].



Obr. 47 MAO povlak vytvořený s pomocí Zr-solu [102].



Obr. 48 Polarizační křivky (a) čisté slitiny AZ91D a slitiny s MAO povlakem, vytvořeným v elektrolytu (b) bez přídavku Zr-solu a (c) s přídavkem Zr-solu [102].

Z Obr. 48 jsou patrné rozdíly mezi jednotlivými křivkami. Nejpatrnější je posun křivek v rámci obou os. Křivka pro čistou slitinu AZ91D (a) má zápornější hodnotu E_{corr} , než ostatní křivky. Hodnota i_{corr} by také byla vykazovala horší hodnoty, než u dalších dvou křivek. Navíc by se i_{corr} musel stanovit pouze z katodické části křivky a E_{corr} , neboť anodická křivka nevykazuje Tafelovu (lineární) oblast. Křivka (b) pro slitinu AZ91D s MAO povlakem (bez přídavku Zr-solu) vykazuje lepší korozní odolnost vzorku – E_{corr} se posunul do pozitivnějších hodnot a i_{corr} by měla nižší hodnoty (přibližně o 2 řády). Vzniklý povlak tedy zlepšil korozní odolnost hořčíkové slitiny. U této křivky se nacházejí Tafelovy oblasti jak u katodické křivky, tak u anodické. Poslední křivka (c) pro slitinu AZ91D s MAO povlakem (s přídavkem Zr-solu) vykazuje nejlepší zlepšení korozní odolnosti – E_{corr} se posunul do ještě pozitivnějších hodnot a i_{corr} by měla nižší hodnoty (přibližně o další 2 řády, než v předchozím případě). Také v tomto případě se nacházejí Tafelovy oblasti jak u katodické křivky, tak u anodické. Ze symetrie křivek je zřejmé, že k výraznému ovlivnění povrchu v katodické části křivky nedošlo, ať již citlivěji zvoleným počátkem měření (-200 mV na Obr. 48 vs. -700 mV na Obr. 45(d)), nebo menší citlivostí povlakového systému k této skutečnosti. Přikláníme se však k první variantě, neboť náhlá změna potenciálu z rovnovážné hodnoty na hodnotu o 700 mV nižší (Obr. 45) je velmi razantním zásahem.

Lei a kol. [103] připravili na povrchu hořčíkové slitiny povlaky MgO pomocí anodické elektrodepozice v koncentrovaném roztoku KOH. Korozní chování povlakovaného vzorku bylo hodnoceno pomocí elektrochemických měření a ponorových testů v Hankově

roztoku (Tabulka 10). Prokázali, že MgO povlak je stabilní a snižuje korozní rychlost hořčikové slitiny, i_{corr} bylo méně než setinové proti i_{corr} nepovlakované slitiny. Korozní potenciál nepovlakované slitiny byl -1,62 V/SCE a povlakované -1,49 V/SCE. Takto ošetřená hořčiková slitina má mnohem lepší korozní odolnost.

Tabulka 10: Složení Hankova roztoku* [103]

v 1 dm ³ destilované vody							
NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃	glukóza	MgSO ₄	KH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O
8,0 g	0,4 g	0,14 g	0,35 g	1,0 g	0,2 g	0,1 g	0,06 g

* pro dosažení pH = 7,4 byly použity 1,0 M roztok HCl a (HOCH₂)₃CNH₂ (2-amino-2-hydroxymethyl-propan-1,3-diol), při teplotě 37 ± 0,5 °C.

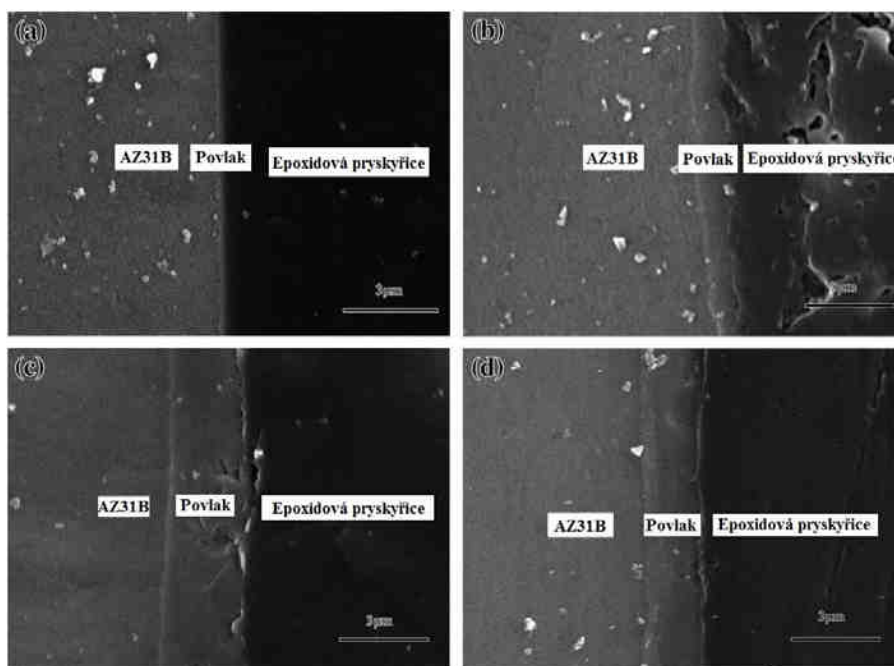
4.2.4 Povlaky na bázi fluoridů

V práci [104] byl studován efekt kyseliny fluorovodíkové na povrchové složení a korozní chování. Studovaným materiálem byla hořčiková slitina AZ31. Byly porovnávány různé koncentrace kyseliny fluorovodíkové a rozdílné časy ošetření. Výsledky rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) a infračervené spektroskopie využívající Fourierovy transformace (FT-IR) ukázaly, že se na povrchu vzorku vytvářejí oxidy, hydroxidy, fluoridy [105-109] a především sloučeniny s obecným vzorcem MgF_{2-x}(OH)_x, tedy nestechiometrické fluorid-hydroxidy hořečnaté [110-112]. Nejlepší korozní odolnost byla dosažena použitím roztoků o koncentraci 14 mol·dm⁻³ a 20 mol·dm⁻³ při čase ošetření 24 hodin. Korozní rychlost slitiny AZ31 byla po tomto ošetření 20krát nižší, než korozní rychlost neošetřené slitiny (Tabulka 11). Vyjmenované roztoky také zlepšily korozní ochranu a adhezi pro následné organické povlaky. Tím bylo prokázáno, že patří mezi výborné předúpravy pro ochranné vrstvy u hořčikových slitin.

Tabulka 11: Elektrochemické chování AZ31 ošetřené pomocí HF o různé koncentraci a času ošetření [104]

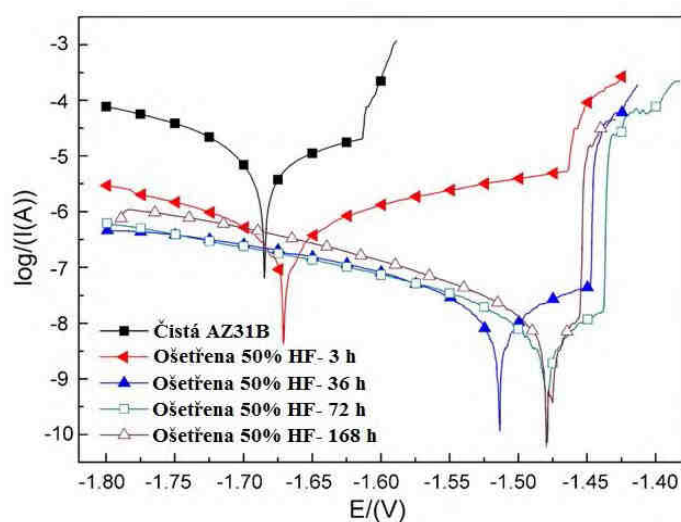
Koncentrace ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a čas ošetření	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	v_{corr} ($\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$)
7 HF 1 h	-1510 ± 20	$0,074 \pm 0,029$	$1,708 \pm 0,661$
7 HF 5 h	-1525 ± 14	$0,049 \pm 0,023$	$1,117 \pm 0,523$
7 HF 15 h	-1523 ± 16	$0,033 \pm 0,023$	$0,758 \pm 0,519$
7 HF 24 h	-1470 ± 16	$0,055 \pm 0,004$	$1,264 \pm 0,090$
14 HF 1 h	-1520 ± 11	$0,039 \pm 0,029$	$0,896 \pm 0,674$
14 HF 5 h	-1535 ± 20	$0,023 \pm 0,010$	$0,537 \pm 0,226$
14 HF 15 h	-1507 ± 6	$0,030 \pm 0,014$	$0,692 \pm 0,318$
14 HF 24 h	-1498 ± 23	$0,019 \pm 0,010$	<u>$0,282 \pm 0,180$</u>
20 HF 1 h	-1513 ± 2	$0,029 \pm 0,001$	$0,656 \pm 0,023$
20 HF 5 h	-1506 ± 6	$0,033 \pm 0,001$	$0,766 \pm 0,034$
20 HF 15 h	-1468 ± 23	$0,013 \pm 0,011$	$0,300 \pm 0,270$
20 HF 24 h	-1468 ± 28	$0,017 \pm 0,005$	<u>$0,220 \pm 0,059$</u>
28 HF 1 h	-1516 ± 16	$0,025 \pm 0,012$	$0,563 \pm 0,271$
28 HF 5 h	-1525 ± 44	$0,029 \pm 0,003$	$0,711 \pm 0,090$
28 HF 15 h	-1445 ± 22	$0,030 \pm 0,009$	$0,561 \pm 0,350$
28 HF 24 h	-1459 ± 32	$0,062 \pm 0,034$	$1,420 \pm 0,782$
Čistá AZ31	-1473 ± 1	$0,111 \pm 0,010$	$4,825 \pm 0,025$

Také Yan a kol. [113] studovali konverzní povlaky, na slitině AZ31B, vytvořené pomocí 50% kyseliny fluorovodíkové. Konverzní povlaky se lišily tloušťkou podle toho, jak dlouho byl vzorek ponořen v roztoku kyseliny fluorovodíkové po dobu 3 hodin, 36 hodin, 72 hodin a 168 hodin (Obr. 49). Povlak byl studován pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) a rentgenové difrakce (XRD). Výsledky ukázaly, že povlak byl tvořen především sloučeninami MgO a MgF_2 .



Obr. 49 Povlaky fluoridů na slitině AZ31B, čas ponoření: (a) 3 hodiny, (b) 36 hodin, (c) 72 hodin a (d) 168 hodin [113].

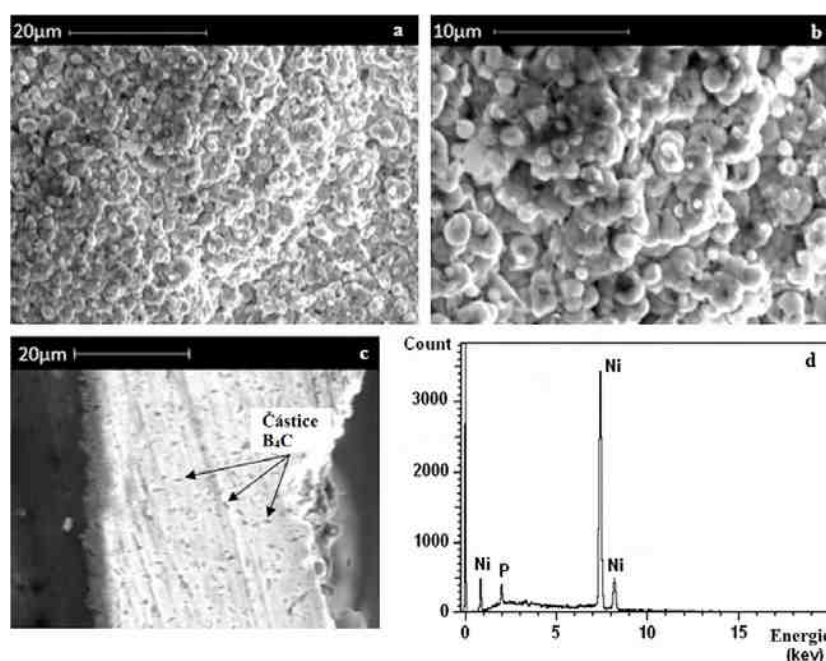
Elektrochemické a ponorové zkoušky byly prováděny v simulovaném tělním roztoku – NaCl: 3,8 g/l; KCl: 0,4 g/l; CaCl₂: 0,2 g/l; NaHCO₃: 2,2 g/l; MgSO₄: 0,1 g/l; NaH₂PO₄: 0,026 g/l; Na₂HPO₄: 0,216 g/l. Elektrochemické a ponorové zkoušky dokázaly, že konverzní povlak fluoridů významně zlepšuje korozní odolnost slitiny AZ31B (Obr. 50). Test tříbodovým ohybem prokázal zhoršení mechanických vlastností konverzního povlaku s rostoucím časem. Taková schopnost degradace povlaku je žádoucí pro biodegradabilní použití [113].



Obr. 50 Polarizační křivky slitiny AZ31B, ošetřené i neošetřené pomocí roztoku HF [113].

4.2.5 Kompozitní povlaky

Araghi a Paydar [114] studovali efekt ternárního Ni-P-B₄C kompozitního povlaku na slitině AZ91D. Tento povlak byl nanášen bezproudově. Hořčíková slitina byla předupravena pomocí roztoku oxidu chromového (CrO₃) a kyseliny fluorovodíkové (HF), a poté ošetřena povlakem v bezproudové lázni. Hodnota pH = 9 a teplota lázně byla 82 °C. U povlaku byla charakterizována mikrostruktura, morfologie, mikrotvrdost, opotřebitelnost a korozní odolnost. Pozorování pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) ukázalo husté a drsné hrudky ternárního kompozitního povlaku. Příčný řez Ni-P-B₄C povlaku prokázal přítomnost dobře dispergovaných částic B₄C (Obr. 51).

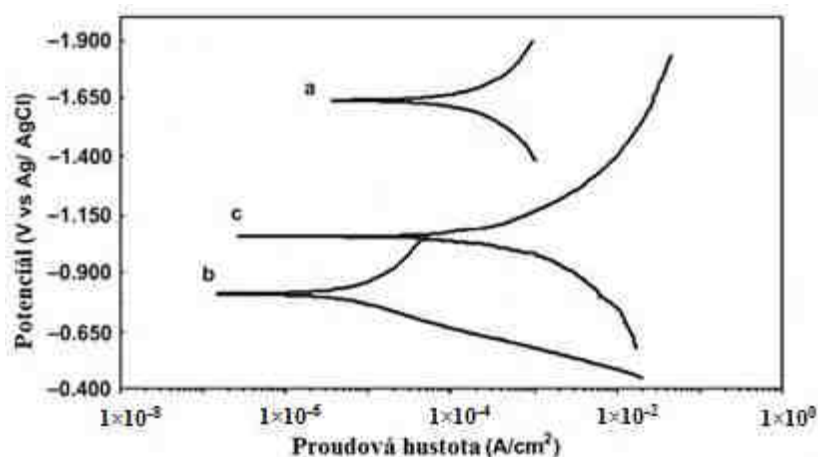


Obr. 51 (a) a (b) morfologie ternárního Ni-P-B₄C kompozitního povlaku; (c) příčný řez povlakem, kde jsou vidět dispergované částice B₄C; (d) EDS analýza kompozitního povlaku [114].

Tvrdost Ni-P-B₄C kompozitního povlaku byla přibližně 1200 MPa, což je více než u Ni-P povlaku (okolo 700 MPa). Testy opotřebitelnosti se prováděly pomocí hrotu na kotouči a prokázaly, že ternární Ni-P-B₄C kompozitní povlak má dobrou odolnost proti opotřebení, dokonce lepší, než Ni-P povlak. Výsledky polarizačních testů prokázaly sice dobrou korozní odolnost Ni-P-B₄C kompozitního povlaku (Tabulka 12), byla však nižší, než u Ni-P povlaku (Obr. 52) [114].

Tabulka 12: Korozní potenciály a proudové hustoty povlaků [114]

Vzorek	Korozní potenciál (V)	Proudová hustota ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Čistý AZ91D	-1,636	350
AZ91D s Ni-P povlakem	-0,808	7
AZ91D s Ni-P-B ₄ C povlakem	-1,031	84



Obr. 52 Polarizační křivky pro slitinu AZ91D: (a) bez povlaku, (b) 50 μm tlustý Ni-P povlak, (c) 50 μm tlustý Ni-P-B₄C kompozitní povlak [114].

V práci [115] byla na hořčíkovou slitinu AZ91D bezproudově nanесena vrstva Ni, která sloužila jako základní vrstva. Na tuto vrstvu byla pomocí elektroděpozice nanесena kompozitní vrstva Ni-TiO₂. Korozní chování povlaků bylo studováno v 3,5% roztoku NaCl (Tabulka 13).

Tabulka 13: Elektrochemické parametry naměřené v 3,5% roztoku NaCl [115]

Vzorek	OCP* (mV)	E _{corr} (mV)	I _{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	v _{corr} (mm/rok)	R _p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
AZ91D	-1585	-1491	10,80	0,11	1609
Bezпroudově nanесený Ni	-514	-464	0,96	0,01	17853
Ni-TiO ₂ povlak	-251	-325	0,44	$5,18\cdot 10^{-3}$	34847

* OCP – open circuit potential

Výsledky prokázaly, že kompozitní povlak Ni-TiO₂ může, během dlouhotrvajících ponorových zkoušek v agresivním prostředí, poskytnout lepší korozní a mechanickou ochranu slitiny AZ91D, než samotná niklová vrstva (Obr. 53 a Obr. 54). Zkouška mikrotvrdosti kompozitního povlaku Ni-TiO₂ prokázala téměř šestinásobné zlepšení oproti slitině AZ91D (Tabulka 14) [115].

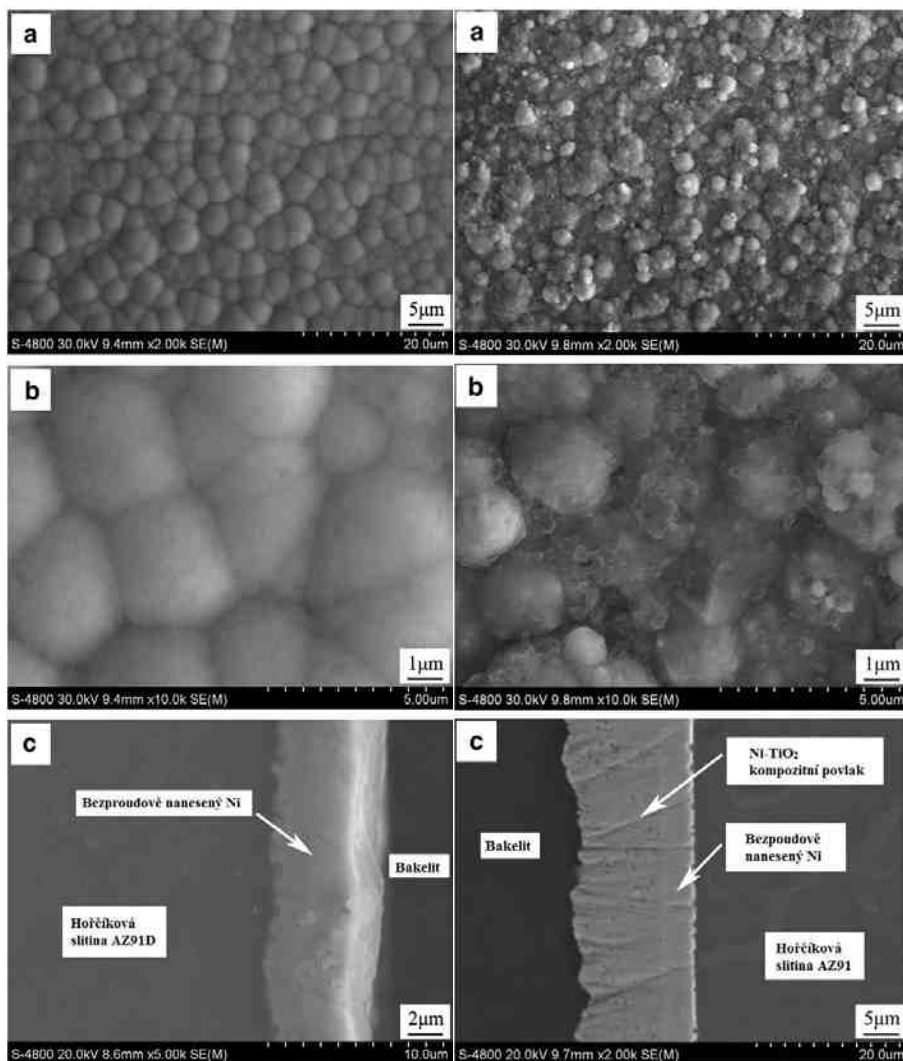
Hodnota mikrotvrdosti pro bezproudově nanесený niklový povlak je však velmi nízká – 145 HV při zatížení 100 g (15 sekund). Běžně se hodnoty Ni-povlaků pohybují nad

hodnotami 650 HV_{0,1}. Vyvstává proto otázka, proč autoři uvádějí téměř čtvrtinovou hodnotu mikrotvrlosti.

Tyto kompozitní povlaky jsou perspektivní ochranou proti korozi, avšak v dnešní době jsou v porovnání s výše uvedenými povlaky na bázi fluoridů neekonomické. Např. 1 dm³ 50% HF stojí 225 Kč [116] (přibližně 12 \$). Ceny jednotlivých složek pro tvorbu konverzních povlaků se pohybují za 1 kg: čistý nikl přibližně 18 \$ [117], TiO₂ (99,99 %, 10 nm) 800 \$ [118] a B₄C 10-100 \$ [119].

Tabulka 14: Mikrotvrдость podle Vickerse [115]

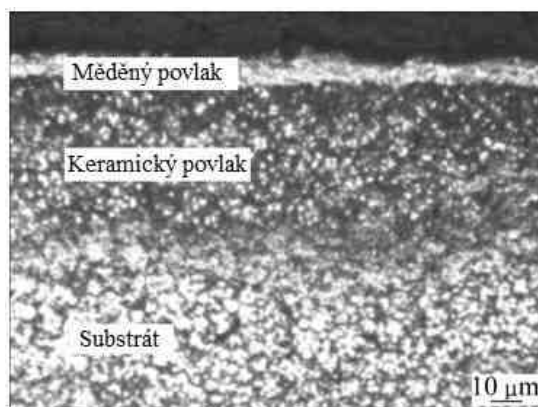
Studovaná vrstva	Mikrotvrдость (HV)
Hořčíková slitina AZ91D	78
Bezprůdově nanesený Ni povlak	145
Kompozitní povlak Ni-TiO ₂	445



Obr. 53 Bezprůdově nanesený povlak Ni [115].

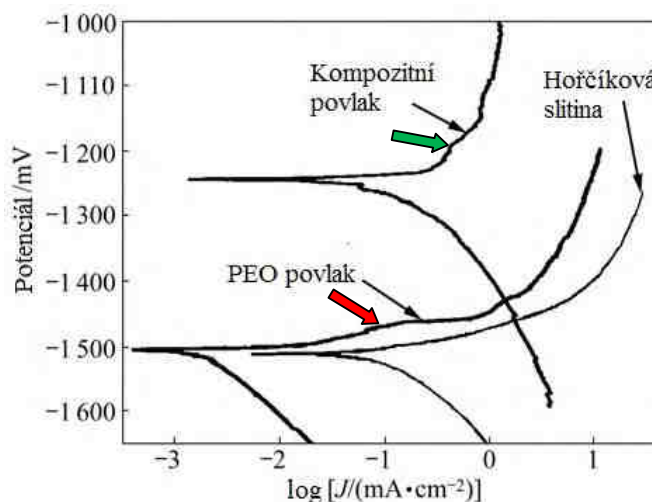
Obr. 54 Kompozitní povlak Ni-TiO₂ na Ni [115].

Podle [120] byla na povrch hořčíkové slitiny AZ91 použita kompozitní ochranná vrstva, skládající se z keramické, měděné a 1,2,3-benzotriazolové vrstvy. Kompozitní vrstva byla vytvořena pomocí plazmové elektrolytické oxidace (PEO) s následnou pasivací bezproudově nanesenou mědí (Obr. 55) a ošetřením 1,2,3-benzotriazolem (BTA).



Obr. 55 Příčný řez kompozitní vrstvou [120].

Korozní odolnost povlaku byla studována pomocí potenciodynamických polarizačních křivek a testů v solné mlze (5% NaCl). Korozní křivky se významně posunuly do pozitivnější oblasti a proudová hustota se snížila o více než jeden stupeň (Obr. 56). Po zkoušce v solné mlze (168 hodin) nebyla na povrchu kompozitního povlaku pozorována důlková ani jiná koroze [120].

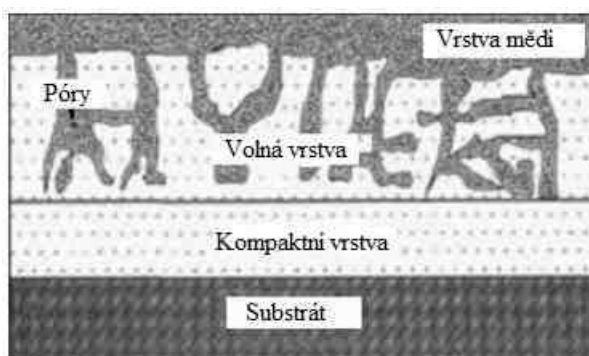


Obr. 56 Potenciodynamické polarizační křivky slitiny AZ91, PEO povlaku a kompozitního povlaku [120].

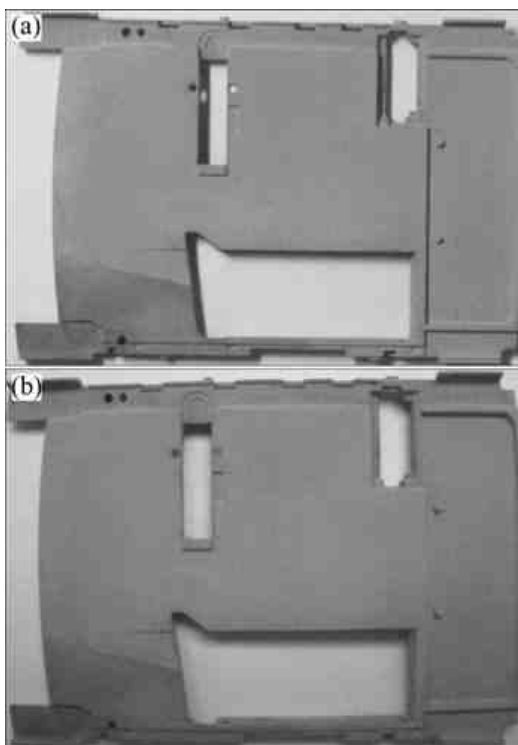
Křivka pro nepovlakovanou slitinu AZ91, na Obr. 56, nevykazuje neobvyklý průběh. Křivka pro PEO povlak na jednu stranu vykazuje zlepšení korozní odolnosti, snížením i_{corr} .

Na druhou stranu v oblasti označené červenou šipkou by mohlo docházet k tvorbě pittingu. Pro křivku kompozitního povlaku je patrné, že opět došlo ke zlepšení korozní odolnosti, avšak v tomto případě posunutím E_{corr} do kladnější oblasti. Opět se i u této křivky nalézají oblasti (označená zelenou šipkou), která může indikovat vznik pittingu.

Vrstva PEO mezi bezproudově nanesenou mědí a slitinou AZ91 vytváří efektivní bariéru (Obr. 57) a katalytickou vrstvu, na níž vytváří hustou síť nukleačních míst pro vytvoření souvislé vrstvy bezproudově nanesené mědi. Vzhled měděné vrstvy může být udržen po více než 60 dní v okolní atmosféře díky ošetření BTA lázní, která působí jako ochranný lak (Obr. 58) [120].



Obr. 57 Schematické znázornění kompozitní vrstvy [120].

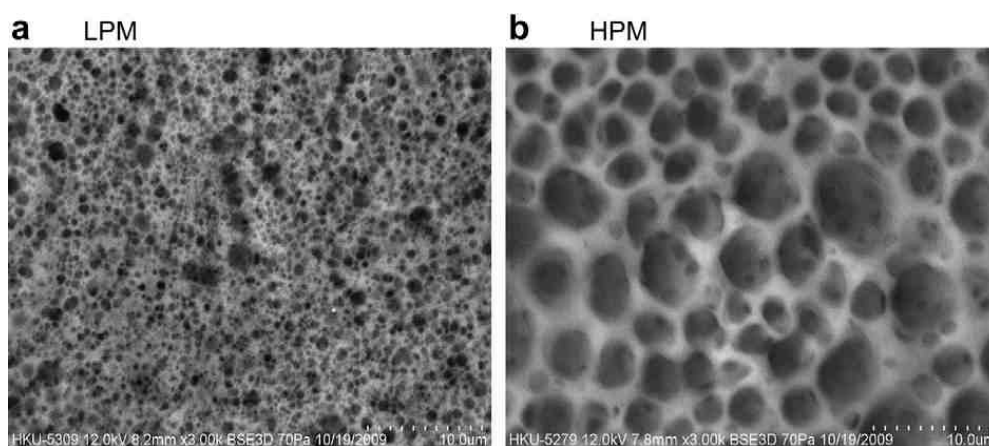


Obr. 58 Měděný povlak před ošetřením BTA (a) a po ošetření BTA po 60-ti dnech působení okolní atmosféry (b) [120].

4.2.6 Povlaky na ortopedické implantáty z hořčíkových slitin

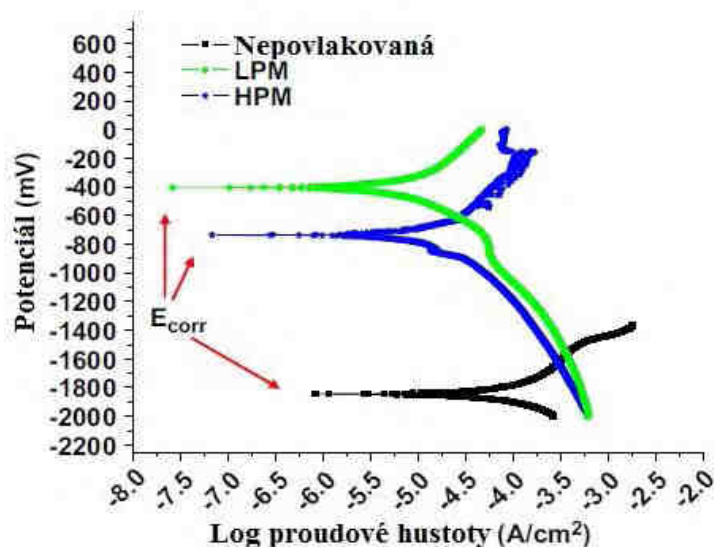
Hořčík a jeho slitiny [121] mohou být použity jako degradabilní kovové materiály pro ortopedické implantáty. Lze využít jejich degradovatelnosti a podobnosti s kompaktní kostní tkání v lidském těle. Nicméně, vysoká korozní rychlost a akumulace plynného vodíku během degradace brání použití hořčíku a hořčíkových slitin pro klinické aplikace. Wong a kol. se v této studii snaží kontrolovat korozní rychlost pomocí regulovatelného povlaku z polymerní membrány, vyrobené z polykaprolaktonu a dichlormethanu, na povrchu hořčíkových slitin, především AZ91. Velikost póru v tomto povlaku byla řízená během výrobního procesu.

U LPM materiálu měly póry s průměrnou velikostí $0,30\ \mu\text{m}$ a porosita vzorku byla 18,2 %. Oproti tomu HPM materiál měl póry s průměrnou velikostí $0,99\ \mu\text{m}$ a porosita materiálu byla 44,1 % (Obr. 59).



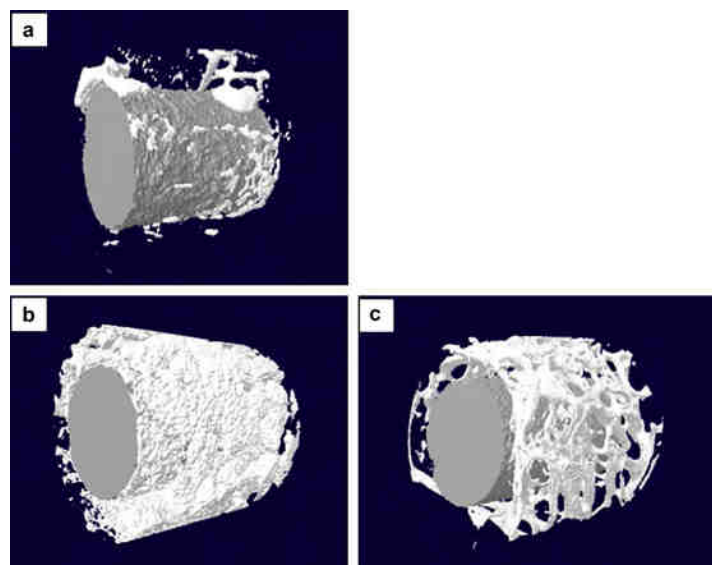
Obr. 59 Morfologie polymerního povlaku na hořčíkové slitině: (a) LPM, (b) HPM [121].

Vytvořením polymerního povlaku se snížila degradační rychlost hořčíku, zachovaly se však také významné mechanické vlastnosti. In-vitro studie ukázaly dobrou cytokompatibilitu eGFP a SaOS-2 osteoblastů s polymerně povlakovaným vzorkem. Následné pokusy byly prováděny na bílých králících. In-vivo studie také prokázaly, že nepovlakovaný vzorek mnohem rychleji koroduje, než polymerně povlakovaný vzorek (Obr. 60) [121].

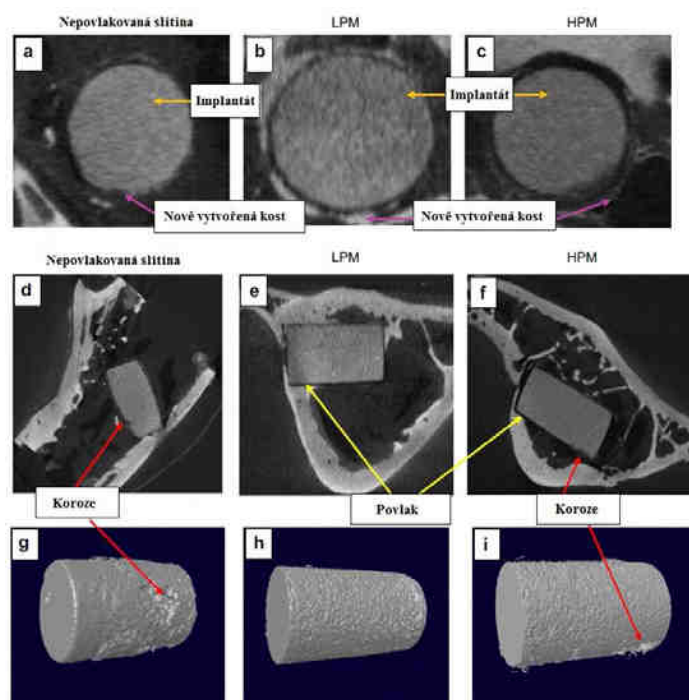


Obr. 60 Potenciodynamická polarizační křivka nepovlakované hořčkové slitiny a hořčkové slitiny s polymerním povlakem [121].

U obou vzorků byly pozorovány nově vytvořené kostní útvary, detekované pomocí mikro-CT (Obr. 61). Nicméně, více kostních útvarů bylo pozorováno u vzorků s LPM povlakem. Histologická analýza nezjistila žádné záněty, nekrózy či akumulaci plynného vodíku na vzorku během degradace. Tato zjištění nasvědčují tomu, že by se polymerní povlaky mohly v budoucnu používat pro klinické účely [121].

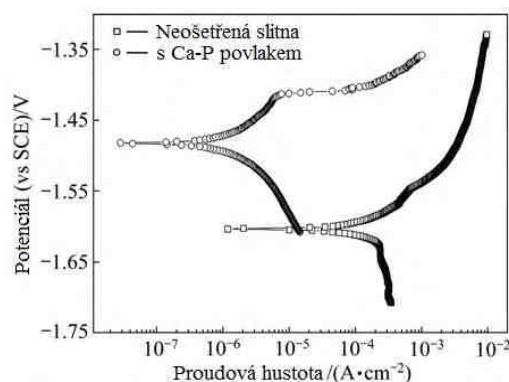


Obr. 61 Mikro-CT 3D model nově vytvořených kostních útvarů na vzorcích po 2 měsících: (a) nepovlakovaný vzorek, (b) LPM, (c) HPM [121].



Obr. 62 Mikro-CT obrazy nepovlakovaných, LPM a HPM vzorků: (a-c) příčný pohled, (d-f) podélný pohled a (g-i) 3D model [121].

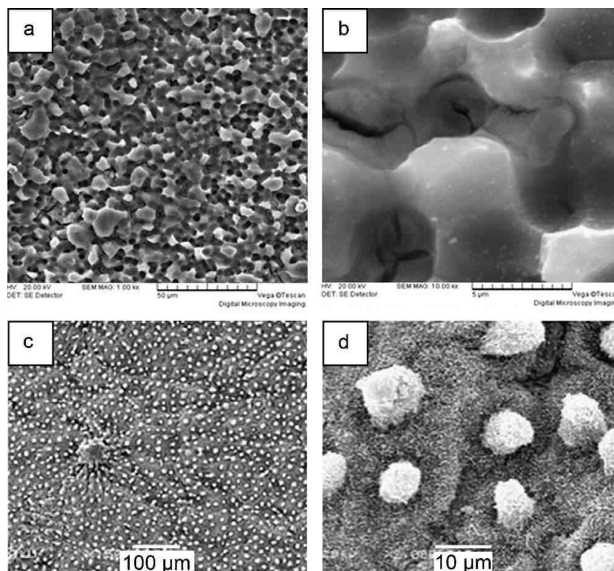
V práci [122] byl na povrch biodegradabilní slitiny AZ31 nanesen ochranný vápenato-fosfátový povlak (Ca-P povlak). Sloučenina použitá pro tvorbu tohoto povlaku byl biodegradabilní $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, který slouží pro medicínské aplikace. Výsledky ukázaly, že korozní potenciál Ca-P povlaku na slitině AZ31 významně vzrostl (Obr. 63) a linie kostních buněk (MG63) prokázaly dobrou přilnavost, dobrý růst a diferenciaci na povrchu slitiny AZ31. Ca-P povlaky mohou být velmi důležité při zlepšování bioaktivity povrchu slitiny AZ31. Mohou ochránit slitinu proti korozi, s tím souvisí i snížení rychlosti degradace implantátů a zlepšení biokompatibility této slitiny. Experimenty ukazují, že nanesený Ca-P povlak je prospěšný při růstu kostí a je biokompatibilní i s krví.



Obr. 63 Potenciodynamická polarizační křivka nechráněné a povlakované slitiny AZ31 [122].

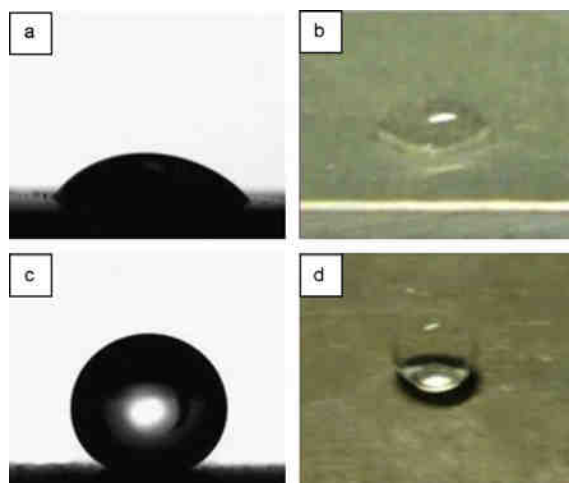
4.2.7 Speciální typy povlaků

Ve studii [123] byl na povrchu hořčkové slitiny AZ31 úspěšně vyroben super-hydrofóbní povlak. Povrch tohoto povlaku byl inspirován povrchem lotosu (Obr. 64).



Obr. 64 Super-hydrofóbní povlak na povrchu hořčkové slitiny (a) a (b), povrch lotosu (c) a (d) [123].

Ukázalo se, že kontaktní úhel na hrubé a porézní mikro-nanostruktuře může dosáhnout až $157,3^\circ \pm 0,5^\circ$ a skluzový úhel je menší než 10° (Obr. 65). Měření prokázala, že pouze 10 % povrchu kapky vody je v kontaktu s povrchem upravené slitiny a 90 % je v kontaktu se vzduchovými polštářky. Super-hydrofóbní povlak také prokázal dlouhou životnost a byly prokázány jeho protikorozní vlastnosti pomocí elektrochemických měření [123].

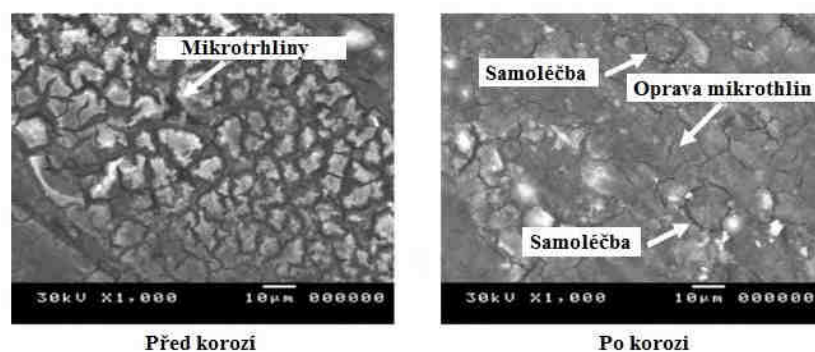


Obr. 65 Kontaktní úhel vody na neošetřeném povrchu slitiny AZ31 (a) a (b) a na super-hydrofóbním povrchu slitiny AZ31 (c) a (d) [123].

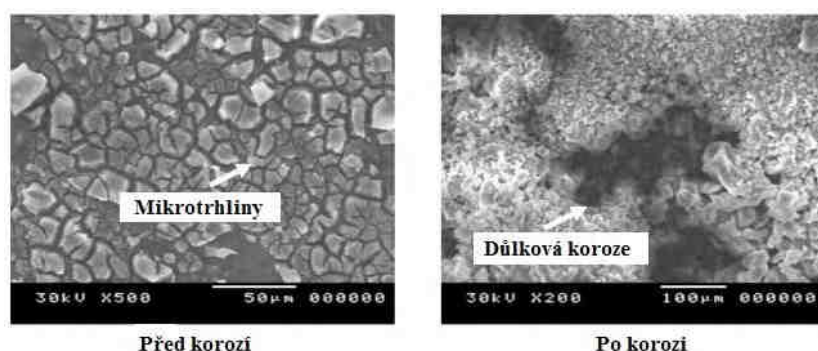
Hamdy a Farahat [124] studovali na hořčíkové slitině AZ31D konverzní povlaky na bázi zirkonia, které jsou šetrné k životnímu prostředí. Zabývali se vlivy koncentrace zirkonia na protikorozi ochranu. Korozním prostředím byl v tomto případě 3,5% roztok NaCl a korozi chování bylo měřeno pomocí EIS metody (Elektrochemické impedanční spektroskopie) a periodických voltametrických měření. Polarizační odpor (R_p) nepokovené slitiny AZ31D, měřený metodou EIS, byl přibližně $2,1 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ošetřením vzorku zředěným roztokem zirkonia vzroste R_p 8krát.

Roztoky, které byly použity pro tvorbu konverzních povlaků, obsahovaly oxid-chlorid zirkoničitý (ZrOCl_2). Koncentrace těchto roztoků byly 5 g/l, 10 g/l, 20 g/l a 50 g/l. Hořčíková slitina AZ31D byla do těchto roztoků ponořena na dobu 15 minut, poté osušena a podrobena ponorové zkoušce v 3,5% roztoku NaCl po dobu 1 týdne [124].

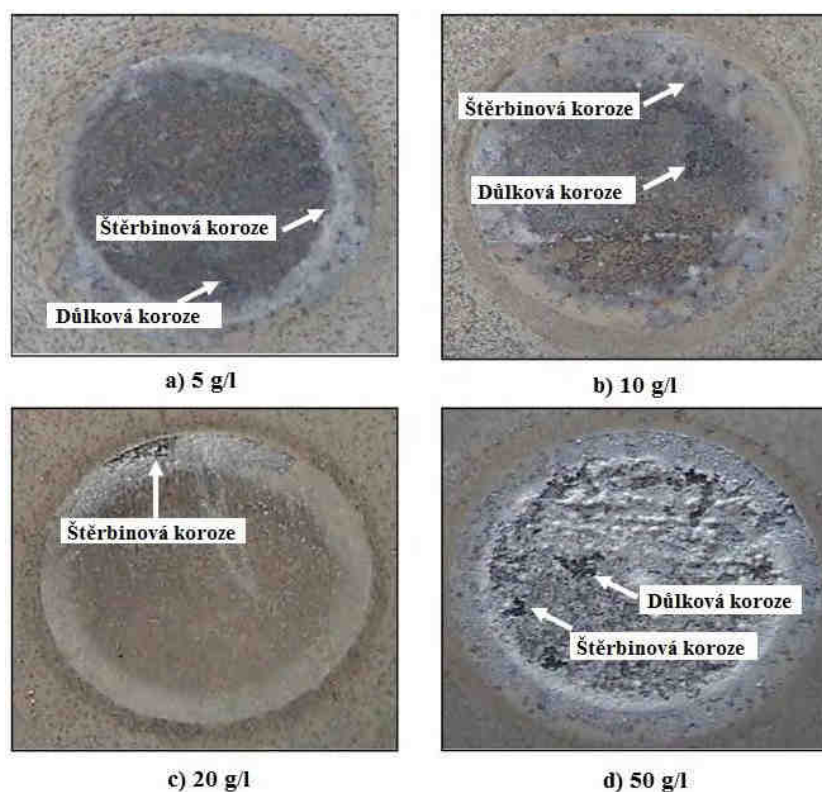
Nejlepší protikorozi ochranu prokázal konverzní povlak, vytvořený pomocí roztoku o koncentraci 20 g/l (Obr. 66, Obr. 68a). Povlak vytvořený pomocí roztoku ZrOCl_2 o koncentraci 50 g/l nevykazoval dobrou korozi odolnost, neboť s rostoucím obsahem zirkonia docházelo ke zhoršení přilnavosti povlaku k povrchu hořčíkové slitiny [124].



Obr. 66 Konverzní povlak (koncentrace 20 g/l ZrOCl_2) před a po korozi [124].



Obr. 67 Konverzní povlak (koncentrace 50 g/l ZrOCl_2) před a po korozi [124].



Obr. 68 Koroze na slitině AZ31D [124].

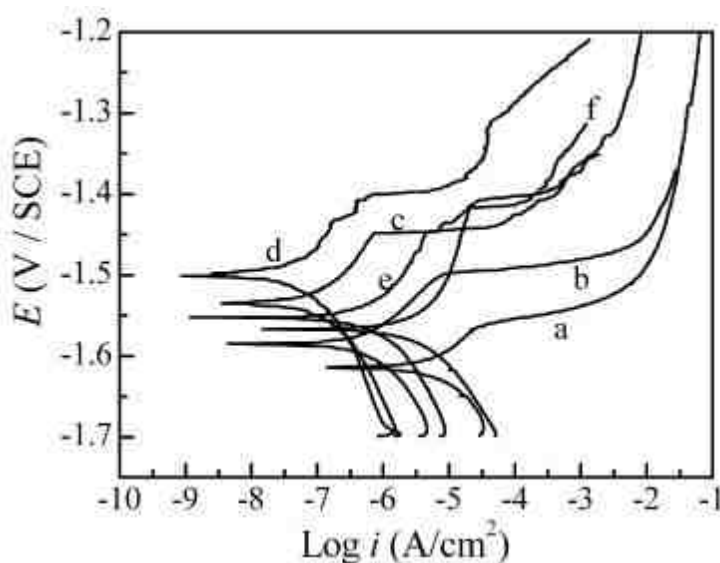
Je třeba podotknout, že ošetření slitiny AZ31D roztokem $ZrOCl_2$ o koncentraci 20 g/l hraje důležitou roli v inhibici aktivních míst povrchu pomocí blokace vzniku důlkové koroze, oprav důlkové koroze a odstraňováním chloridových iontů z povrchu [124].

Cílem Zhonga a kol. [125] bylo studium vlivu koncentrace ceru na mikrostrukturu, morfologii a antikorozi vlastnosti hybridních povlaků cerito-křemičitanových na hořčíkové slitině AZ91D. Prekursory pro sol-gel povlaky, založené na křemičitých povlacích, byly vinyltriethoxysilan (VETO) a γ -glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTMS). Do křemičitých povlaků byl přidán hexahydrát dusičnanu ceritého v pěti různých koncentracích. Zhong. a kol. zjistili, že s rostoucí koncentrací ceru roste i stupeň rozkladu křemičitanových řetězců v povlaku. Korozní odolnost hybridních cerito-křemičitanových povlaků byla studována pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) a potenciodynamických polarizačních testů. Výsledky ukazují, že korozní odolnost povlaků zpočátku roste, ale při vyšších koncentracích ceru naopak klesá. To je způsobené vznikem defektů v povlaku při vyšších koncentracích ceru. Povlak připravený z roztoku o koncentraci ceru 0,01 M vykazuje nejlepší korozní odolnost.

Tabulka 15: Výsledky potenciodynamických polarizačních křivek pro různé koncentrace

$Ce(NO_3)_3$ [125]

Vzorek	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($A \cdot cm^{-2}$)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
Nepokrytý substrát	-1614	$1,29 \cdot 10^{-5}$	1685,20
Nedopovaný	-1585	$8,64 \cdot 10^{-7}$	25156,35
Dopovaný 0,005 M	-1535	$1,54 \cdot 10^{-7}$	143491,44
Dopovaný 0,01 M	-1501	$5,75 \cdot 10^{-8}$	377938,94
Dopovaný 0,02 M	-1552	$7,75 \cdot 10^{-7}$	28024,26
Dopovaný 0,1 M	-1567	$4,53 \cdot 10^{-6}$	4797,96



Obr. 69 Polarizační křivky povlaků dopovaných různými koncentracemi dusičnanu ceritého:

(a) nepokrytý substrát, (b) 0 M, (c) 0,005 M, (d) 0,01 M, (e) 0,02 M, (f) 0,1 M [125].

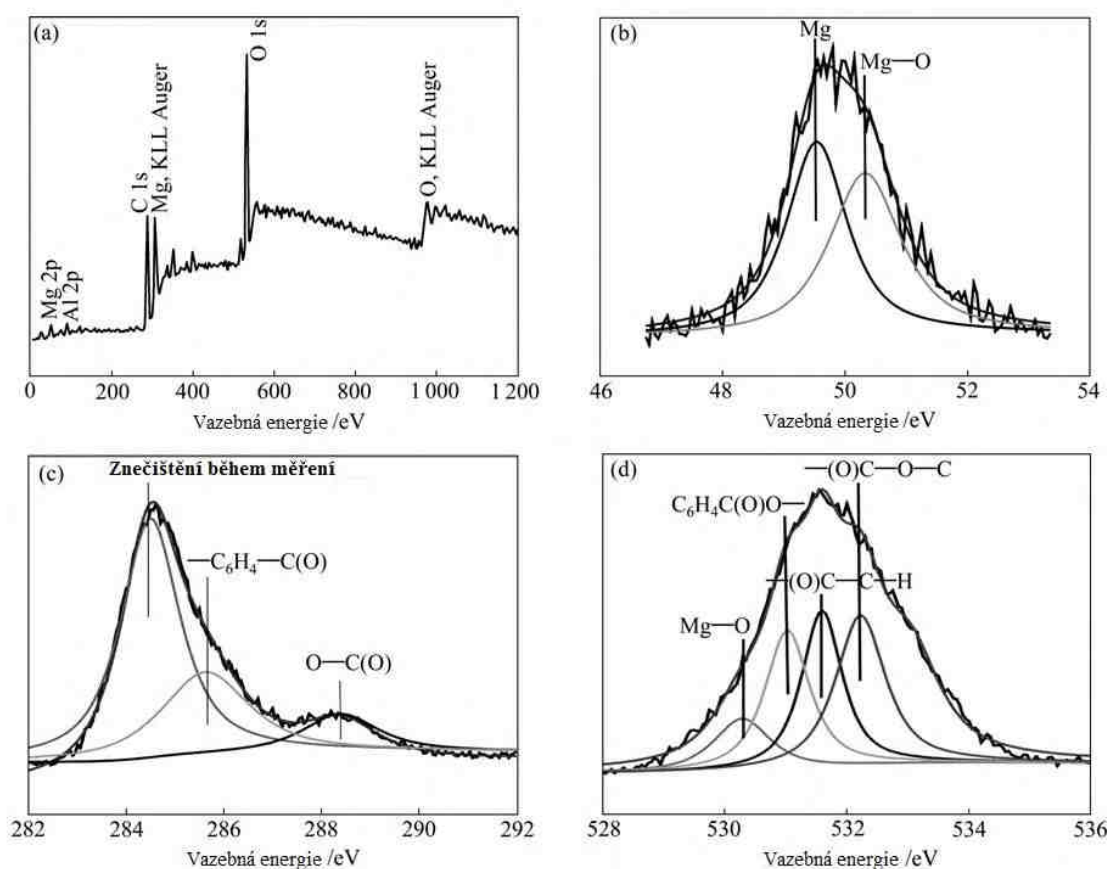
V práci [126] byl na povrchu hořčíkové slitiny AZ91D získán komplexní organicko-hořečnatý konverzní povlak (OMCC).

Obr. 70a představuje XPS spektrum OMCC povlaku. Kromě píků elementárního Mg a Al jsou zde patrné píky odpovídající C a O. Jak je patrné z Obr. 70b, Mg 2p píky mají hodnoty 49,6 eV, což odpovídá vazbě Mg–Mg a 50,3 eV, což odpovídá vazbě Mg–O. Na Obr. 70c, který zobrazuje píky pro C 1s, jsou patrné 3 hodnoty vazebných energií. Pík s hodnotou 284,4 eV odpovídá kontaminaci během XPS měření. Pík s hodnotou 285,7 eV odpovídá vazbě C=O, která se nachází ve skupině $-C_6H_4-C(O)-$ [127] a tato skupina by měla být součástí reakčního produktu organické sloučeniny. Pík s hodnotou 288,4 eV patří vazbě C=O ve skupině C(O)–O. Na Obr. 70d jsou zobrazeny 4 píky pro O 1s. Pík s hodnotou vazebné energie 530,9 eV odpovídá vazbě Mg–O a pík 531,6 eV odpovídá vazbě C=O ve skupině $-C(O)-$, která se

nachází v organickém polymeru. Pík s hodnotou 532,3 eV odpovídá vazbě O–H ve skupině C(O)–OH a pík s hodnotou 533,2 eV odpovídá vazbě C=O ve skupině –C(O)–O– [128].

Z výše uvedených výsledků měření XPS spekter vyplývá, že hlavní složkou OMCC povlaku je organická sloučenina na bázi benzenu, který vytváří chemickou vazbu s hořčíkem.

Polarizační měření prokázala pozitivnější potenciál a nižší korozní proudovou hustotu v porovnání s tradičními chromátovými konverzními povlaky (DOW 7) a fosfátovými povlaky. Také testy v solné mlze ukázaly mnohem vyšší korozní odolnost tohoto konverzního povlaku.



Obr. 70 XPS spektra: (a) OMCC povlaku, (b) Mg 2p, (c) C 1s a (d) O 1s [126].

5 Shrnutí teoretické části

Ze získaných poznatků v teoretické části lze říci, že hořčíkové slitiny mají významnou budoucnost v technické praxi. Jednak je to dáno jejich vlastnostmi, ale především proto, že se tímto tématem zabývá čím dál více výzkumných pracovišť.

Jedním z nejvýznamnějších směrů výzkumu je bezpochyby tvorba a studium konverzních povlaků. Oproti povlakům připraveným sol-gel procesy se jedná o snazší, levnější a v praxi lépe vyrobitelné povlaky. Velice zajímavými povlaky se zdají být fluoridové a fosfátové konverzní povlaky. Pro posouzení povlaků nejčastěji slouží metody potenciodynamické, ponorové a testy v solné komoře.

Potenciodynamické křivky jsou občas uváděny tak, že na ose x jsou zobrazeny hodnoty pro proudovou hustotu I a na ose y jsou zobrazeny hodnoty potenciálu E (např. Obr. 52). Tento zápis není špatně, i když je logičtější opačný zápis, kdy na ose x je zobrazen potenciál E a na ose y je proudová hustota I – my ovlivňujeme potenciál E (osa x) a měříme proudovou hustotu I (osa y). Je třeba si však uvědomit, že na počátku měření korozní odolnosti pomocí elektrochemie se metody a přístroje značně lišily od těch dnešních. Potenciodynamické křivky byly měřeny pomocí přístrojů, kde byl na vzorek přiváděn proud a odebíranou veličinou byl potenciál (např. Fontana [87]). Proto tedy i dnes má mnoho vědců (a nejen těch starších) vžitý tento způsob zápisu jako je na Obr. 52.

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. Avšak i z Tabulky 13 je patrné, že se tyto hodnoty nezanedbatelně liší.

Pro další postup práce je třeba stanovit, jakou podkladovou slitinu zvolit za výchozí podkladový materiál a na jaké typy povlaků soustředit svou pozornost. Z hlediska metodického bude potom třeba nalézt optimální podmínky měření elektrochemických charakteristik vytvořených ochranných systémů. Prostudovaná literatura nabízí mnohá pojetí, je však zřejmé, že zdaleka ne všechny diskutované postupy budou pro naši další práci optimální.

Nejprve uvedme několik skutečností o podkladových slitinách. V dnešní době, kdy je čím dál větší zájem používat materiály s dobrými mechanickými vlastnostmi a nízkou hustotou, patří hořčíkové slitiny do zájmové oblasti. Mezi nejpoužívanější hořčíkové slitiny patří slitiny

na bázi Mg-Al-Zn, především AZ91. S touto slitinou jsem pracoval již ve své bakalářské práci, kde jsem se snažil nalézt optimální postup leptání a leptadlo, nakonec úspěšně. Mikrostruktura slitiny AZ91 se ukázala jako značně heterogenní (Obr. 4). Pracoval jsem také se slitinou AZ91 s přídavkem 12% Li, u které jsem také zaznamenal úspěch ve formě naleptané mikrostruktury (Obr. 11). Ve své diplomové práci jsem studoval korozní odolnost slitiny AZ91 v různých prostředích – destilovaná voda, teplá užitková voda (TUV) a 3% roztok NaCl. Opět se zde projevila heterogenní mikrostruktura slitiny AZ91, kde se intermetalická fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) díky svému pozitivnějšímu potenciálu chovala jako mikrokatoda. Okolní tuhý roztok hliníku v hořčíku (δ fáze) se díky zápornějšímu potenciálu choval jako mikroanoda a došlo tedy k jeho rozpouštění. Nejzajímavější průběh koroze byl sledován u slitiny ponořené v destilované vodě, kde se projevil vliv mezidendritických staženin. Díky těmto staženinám došlo k prokorodování celého vzorku (šířka vzorku byla přibližně 3 mm) již během 1. týdne. Povrch vzorku nebyl téměř narušen, oproti vzorku, který byl ponořen v roztoku 3% NaCl. V tomto případě došlo k masivnímu koroznímu napadení celého povrchu vzorku, avšak ve větší hloubce nebylo korozní napadení pozorováno.

Ohledně vlastních povlaků je běžným standardem odolnosti chromátový systém, ohledně perspektivy průmyslového využití se z prostudovaných výsledků jeví velmi dobře fosfátové a fluoridové povlakové systémy. Těm tedy bude věnována pozornost při vlastní experimentální práci.

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.

6 Cíle práce

Po prostudování odborné literatury byla uznána nutnost použití konverzních povlaků jako ochrana hořčíkové slitiny AZ91. Proto byly pro zvýšení korozní odolnosti použity chromátové, manganistano-fosfátové a fluoridové povlaky. Bylo tedy potřeba nalézt optimální podmínky pro přípravu těchto konverzních povlaků.

Po zhodnocení rešeršní části byly pro ochranu hořčíkové slitiny AZ91 vybrány konverzní povlaky – na bázi fosfátových povlaků a fluoridové povlaky. Byly také připraveny chromátové povlaky, které jsou prozatím nejlepšími známými konverzními povlaky. Jelikož tyto povlaky obsahují Cr^{VI} , který je toxický a karcinogenní, nelze tyto povlaky používat v běžných aplikacích. V laboratorních podmínkách, kde sloužily chromátové povlaky jako srovnávací standard však tento problém nemusel být řešen.

Fosfátové povlaky byly zastoupeny tzv. manganistano-fosfátovým povlakem, vzniklým z $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a KMnO_4 . Fluoridové povlaky byly připraveny z HF . Chromátový povlak byl připraven po mnohých neúspěších pomocí modifikovaného postupu DOW 7. Pro hodnocení těchto slibných konverzních povlaků byly použity potenciodynamické metody. Po zrevidování a vyzkoušení (Experimentální část I.) dnes běžně používaných metod měření potenciodynamických křivek byla prostudována také starší literatura (Fontana [87]). Na základě této literatury pak byly vyzkoušeny postupy pro měření potenciodynamických křivek, ze kterých byly vybrány finální metody měření (Experimentální část II.).

Dalším krokem po vytvoření konverzních povlaků bylo zhodnocení korozní odolnosti připravených povlaků. Pro tyto účely byly použity metody ponorových testů a potenciodynamických měření.

Aby měla potenciodynamická měření vypovídající váhu, bylo nutné se seznámit se správnými postupy měření potenciodynamických křivek. Také bylo potřeba nalézt optimální postupy pro daný materiál a korozní prostředí.

Podle již zmíněných skutečností lze vystihnout cíle práce:

- Tím, že se pracoviště zabývá hořčíkovými slitinami, tak je potřeba připravit konverzní povlaky na těchto slitinách způsobem, který by se dal následně uplatnit i v technické praxi.
- Jak již bylo zmíněno v kapitole Úvod, na pracoviště bylo zakoupeno nové vybavení, ve formě potenciostatu. Prvořadým cílem tady bylo správné zvládnutí metodiky a vyhodnocování potenciodynamických křivek.
- Zhodnocení korozní odolnosti připravených povlaků pomocí ponorových zkoušek a potenciodynamických křivek.

Experimentální část I.

7 Úvod k Experimentální části I.

Ze Shrnutí experimentální části vyplývá, že 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.

Po zhodnocení rešeršní části, a také po konzultaci s kolegy z jiných pracovišť bylo usouzeno, že pro porovnání připravených konverzních povlaků bude potřeba využít potenciodynamická měření. Jelikož v té době nebyl na půdě Fakulty chemické, Vysokého učení technického v Brně žádný potenciostat k dispozici, bylo potřeba se porozhlédnout po okolních pracovištích. V rámci České republiky existuje mnoho pracovišť disponujících potenciostatem, avšak tato činnost byla spojena i s plány na výjezd do zahraničí na pracovní stáž (v rámci programu Erasmus). Nakonec byla domluvena spolupráce na pracovišti Technische Universität Wien (Faculty of Technical Chemistry – Institute of Chemical Technologies and Analytics) v laboratoři, kterou vede Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Günter Fafílek.

Jelikož jsem do té doby neměl možnost osobně se blíže seznámit s potenciodynamickými metodami, bylo potřeba se po příjezdu na pracoviště TU Wien seznámit s přístroji, s podstatou a metodikou měření. I když dnešní potenciostaty pracují všechny na stejných principech, jejich obsluha závisí od daného typu a výrobce. V mém případě se jednalo o přístroje od výrobce Solartron, které v době mého měření byly staré téměř 30 let. Bylo tedy potřeba optimalizovat metody měření. Důležitými a sledovanými parametry byly čas ustálení, rychlost měření a především proudové rozsahy (I range).

Během potenciodynamických měření je ovlivňován potenciál. Výsledný proud je měřen z redoxně-oxidačních procesů, které probíhají při aplikovaném potenciálu. Proudový rozsah (I range) by měl být vždy upraven podle prováděného experimentu, aby co nejvíce odpovídal limitům experimentu – pak lze dosáhnout přesnějších výsledků. Některé potenciostaty mají ve svém softwaru možnost pro I range zvalot nastavení „Auto“, kdy samotné přístroje dokáží vyhodnotit a nastavit potřebné hodnoty proudových rozsahů.

Jak již bylo zmíněno, jako perspektivní konverzní povlaky byly vybrány povlaky na bázi fosfátů (manganistano-fosfátový povlak) a na bázi fluoridů (připravený z koncentrované HF). Na pracovišti na TU Wien byly tyto povlaky připraveny.

Přínosem této části řešení disertace mělo být zejména důkladné seznámení s instrumentací potenciodynamických 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.

7.1 Pomůcky

Běžné laboratorní sklo, plastová pinzeta, SiC brusné kotouče 60-1200 (Struers), Solartron 1250 Frequency Response Analyser, Solartron SI 1286 Electrochemical Interface, teploměr Keithley 873C Thermometer, bruska Tegramol-31 (Struers), ultrazvuková lázeň VWR Ultrasonic Cleaner, světelný mikroskop Axiovert 405 M (Zeiss), digitální multimetr Keithley 136, vysoušeč Silencio 1000 (Braun).

7.2 Chemikálie

Destilovaná (deionizovaná) voda (FCH TU Wien),
ethanol (96%, VWR),
aceton (čistý, VWR),
chlorid sodný (čistý, Sigma-Aldrich),
síran sodný (čistý, Sigma-Aldrich)
hydroxid draselný (min. 85%, VWR),
kyselina fluorovodíková (40%, VWR),
dihydrogenfosforečnan sodný – monohydrát (čistý, Sigma-Aldrich),
manganistan draselný (čistý, Sigma-Aldrich).

7.3 Materiál

Předmětem zájmu byla hořčíková slitina AZ91.

7.3.1 Hořčíková slitina AZ91

Studovaným materiálem byla gravitačně odlévaná slitina AZ91 (Kovolit Modřice). Prvková analýza (Tabulka 16) byla provedena na přístroji Spectrumat GDS 750 (optická emisní spektroskopie s doutnavým výbojem) na FSI VUT v Brně.

Hustota této slitiny činí $\rho = 1,82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [130,131].

Tabulka 16: Chemické složení AZ91 (hm. %)

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

7.4 Příprava konverzních povlaků na slitině AZ91

Vzorky byly vyříznuty z odlitku pomocí metalografické pily Discotom-6. Do vzorků byla u okraje vrtačkou vyvrtána díra (pro případné zavěšení). Dále byly vzorky broušeny brusnými kotouči v pořadí podle zrnitosti: 60, 220, 600 a 1200. Rychlost broušení byla 250 ot./min. Posuvným měřidlem byly změřeny rozměry vzorků. Poté byly vzorky vloženy do kádinky s acetonem, která byla posléze vložena do ultrazvukové lázně na 5 minut. Poté byly vzorky osušeny proudem teplého vzduchu.

7.4.1 Manganistano-fosfátové povlaky (Mn-P povlaky)

Na povrchu hořčíkové slitiny AZ91 byly připraveny a následně i modifikovány manganistano-fosfátové povlaky podle postupu [132].

Byl připraven roztok přidáním 50 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 40 g KMnO_4 do 100 cm^3 destilované vody. Tento roztok byl na vařiči zahříván a udržován v rozmezí teplot $55\text{--}65 \text{ }^\circ\text{C}$. Použitý vzorek byl připraven podle postupu popsaného výše, pouze s tím rozdílem, že poslední použitý brusný kotouč měl zrnitost 600. Tento vzorek byl zavěšen na izolovaný drát a ponořen do fosfátovací lázně na dobu dvaceti minut. Po uplynutí časového intervalu byl vzorek vyjmut, opláchnut destilovanou vodou, poté ethanolem a osušen horkým vzduchem [133,134].

Popsaný postup byl kvůli snížení nákladů dále modifikován: do 100 cm^3 destilované vody bylo přidáno 25 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 20 g KMnO_4 . Do této fosfátovací lázně bylo vloženo magnetické míchadlo a lázeň byla umístěna na magnetickou míchačku s ohřevem. Teplota lázně byla udržována v rozmezí $55\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$. Rychlost míchání byla 250 ot./min. Vzorek, který byl předem vybroušen brusným kotoučem o zrnitosti 1200, byl opět zavěšen na izolovaný drát. Poté byl vzorek ponořen do fosfátovací lázně na dobu 20 minut. Po uplynutí časového intervalu byl vzorek vyjmut, opláchnut destilovanou vodou a ethanolem a osušen horkým vzduchem [135].

7.4.2 Fluoridové povlaky z HF

Připravený vzorek byl zavěšen na izolovaný drát. Vzorek byl dále vložen do plastové kádinky, obsahující koncentrovanou kyselinu fluorovodíkovou. Vzorek byl exponován v kyselině fluorovodíkové 168 hodin (1 týden). Poté byl vzorek vyjmut, opláchnut destilovanou vodou a ethanolem a osušen proudem teplého vzduchu.

7.5 Hodnocení korozní odolnosti vzorků připravených v Experimentální části I.

Prvotní měření konverzních povlaků byla prováděna pod vedením Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Güntera Fafilka na Technische Universität Wien (Faculty of Technical Chemistry – Institute of Chemical Technologies and Analytics). Potenciodynamická měření byla měřena pomocí potenciostatu Solartron 1250 Frequency Response Analyser a Solartron SI 1286 Electrochemical Interface (Obr. 71).



Obr. 71 Solartron 1250 Frequency Response Analyser (nahore) a Solartron SI 1286 Electrochemical Interface (dole).

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

7.5.1 Primární měření konverzních povlaků elektrochemickými metodami pomocí potenciostatu Solartron 1250 Frequency Response Analyser

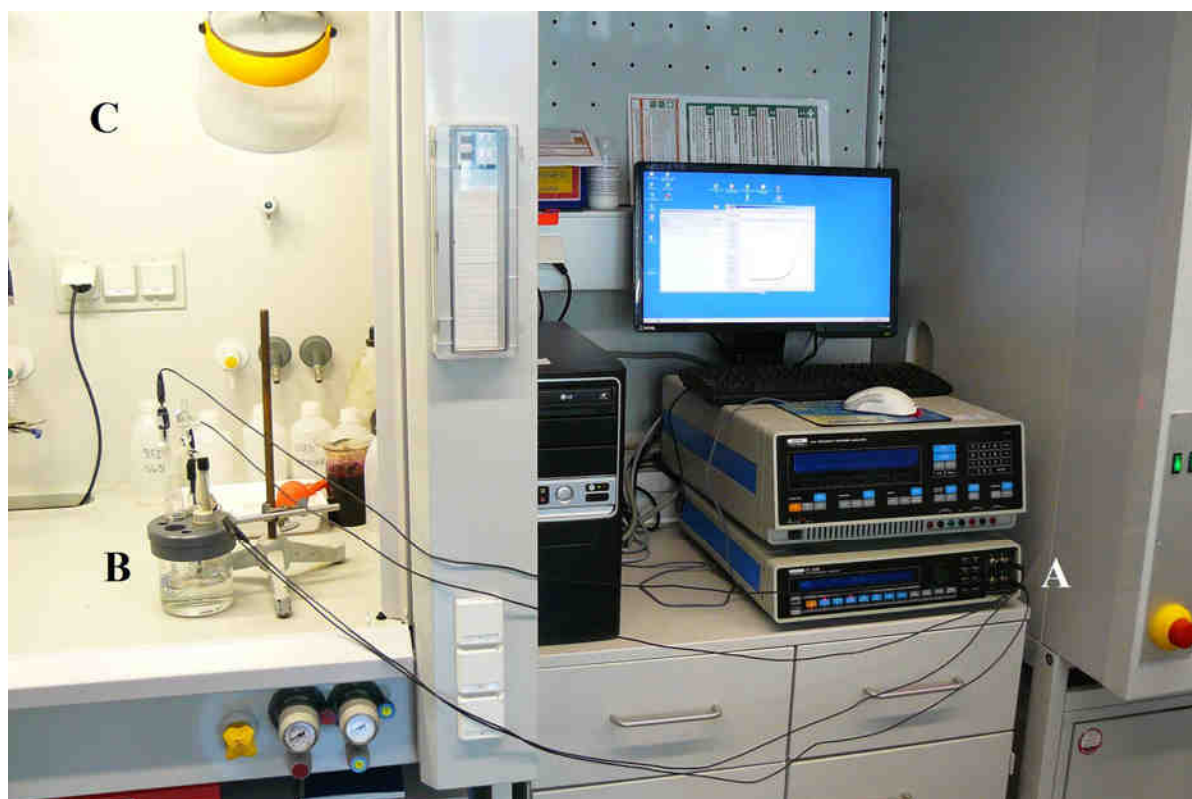
Vzorky nepovlakované (čistě) slitiny AZ91, slitiny AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem a slitiny AZ91 s fluoridovým povlakem byly měřeny potenciodynamickými metodami v 3,5% roztoku NaCl.

Vzorky byly zapojeny v tříelektrodevém systému jako pracovní elektroda (WE – working electrode). Referenční elektrodou (RE – reference electrode) byla nasycená kalomelová elektroda (SCE – saturated calomel electrode) a srovnávací elektrodou (CE – counter electrode) byl platinový plíšek. Konkrétní zapojení je zobrazeno na Obr. 72 a Obr. 73.

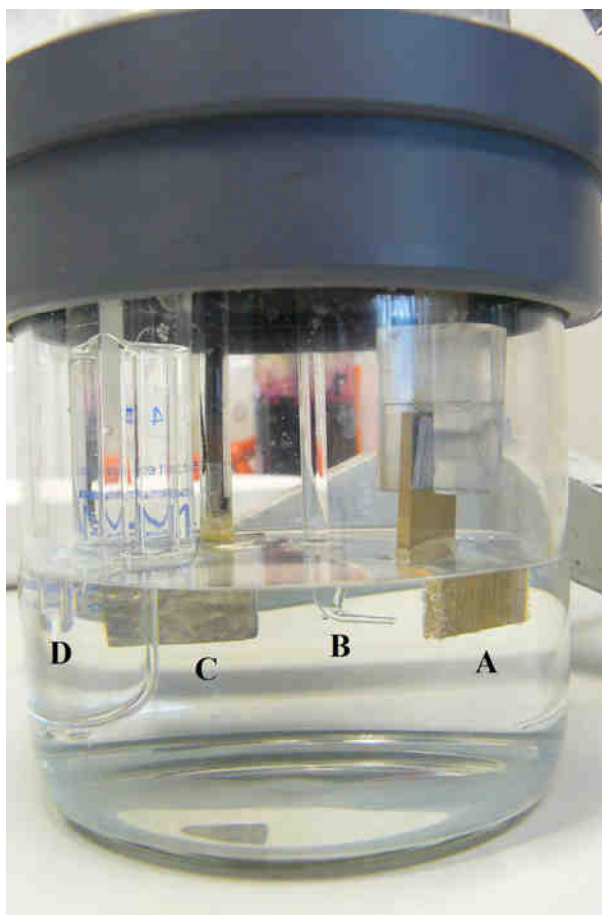
Vzorky byly zapojeny do obvodu a vloženy do korozního prostředí (3,5% roztok NaCl). Vzorky byly ponechány 5 minut v kontaktu s korozním prostředím, aby došlo k ustálení. Po 4,5 minutách byl změřen potenciál pomocí digitálního multimetru Keithley 136. V programu „FRA_ECI.exe“, vytvořeného prof. Günterem Fafilkem z TU Wien, byly zadány hodnoty pro měření metodou tzv. lineární polarizace.

Po ustálení potenciálu došlo k jeho snížení na hodnotu -100 mV vůči tomuto ustálenému potenciálu E_{ust} . Od této hodnoty začal být měřen korozní proud i_{corr} rychlostí $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, přes korozní potenciál E_{corr} , až k hodnotě +150 mV vůči původnímu ustálenému potenciálu E_{ust} . Během prvních pokusů byla také použita rychlost $10 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Po měření byl vzorek vytáhnout a pomocí posuvného měřidla byla změřena styčná plocha.



Obr. 72 Napojení korozní cely při měření polarizačních křivek: A – potenciostat, B – ceta s připojeným vzorkem, C – digestoř.



Obr. 73 Zapojení v korozní cele během měření polarizačních křivek: A – měřený vzorek (AZ91 s Mn-P povlakem), B – solný můstek, C – platinový plíšek a D – referenční elektroda (SCE).

Vzorky byly měřeny pro proudové rozsahy (I range) – 2 A, 200 mA, 20 mA a Auto. Pro porovnání výsledků byl nakonec používán I range 20 mV. Pro jednotlivá měření I range byla měření prováděna opakovaně, v průběhu několika týdnů, se stejnými, avšak nově připravenými vzorky.

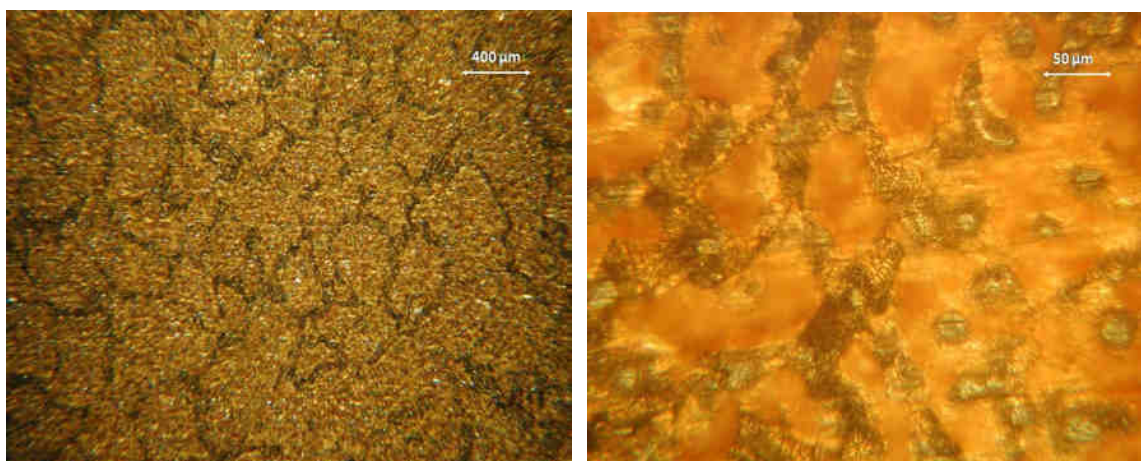
8 Výsledky a diskuse Experimentální části I.

8.1 Tvorba konverzních povlaků

Podle postupů, v kapitole 7.4, byly na povrchu hořčíkové slitiny AZ91 připraveny tyto konverzní povlaky: manganistano-fosfátový povlak a fluoridový povlak z HF.

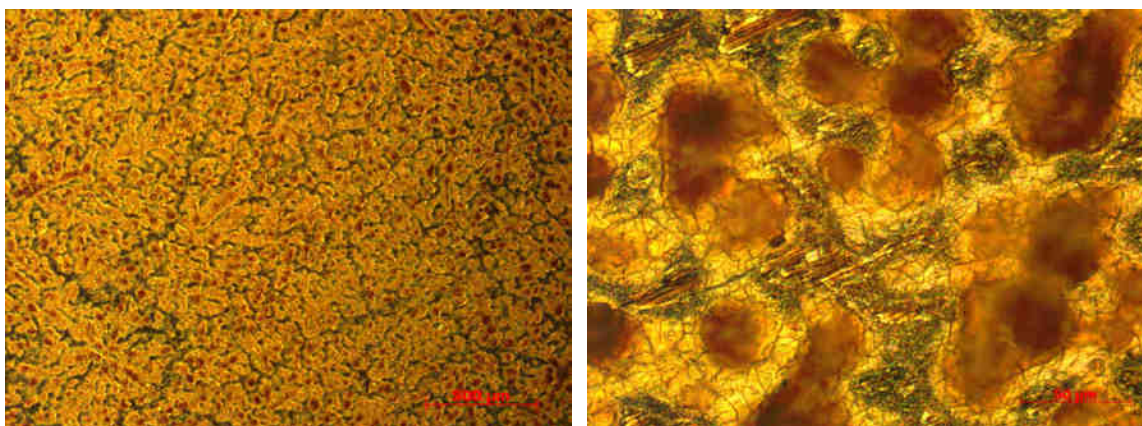
8.1.1 Manganistano-fosfátové povlaky (Mn-P povlaky)

Na povrchu slitiny AZ91 byl vytvořen manganistano-fosfátový konverzní povlak. Na Obr. 74 vlevo je patrná necelistvost tohoto povlaku. Světlé oblasti odpovídají základnímu materiálu, který není pokryt konverzním povlakem. To bylo s největší pravděpodobností zapříčiněno přípravou vzorků, kde při broušení měl poslední brusný kotouč zrnitost 600. Značná nehomogenita povrchu byla zřejmě natolik významná, že se na povrchu slitiny nevytvořil kompaktní manganistano-fosfátový konverzní povlak.



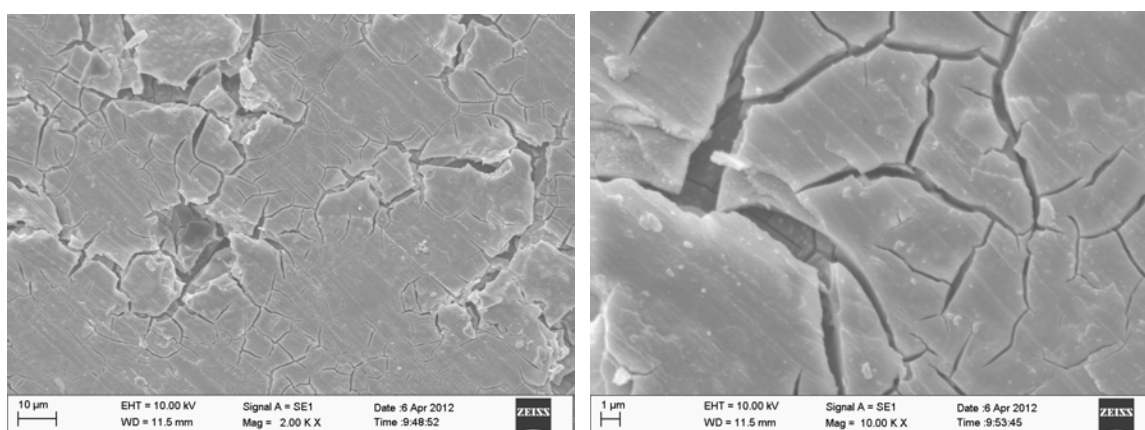
Obr. 74 Neúplný manganistano-fosfátový povlak (LM): vlevo zvětšení 50×, vpravo 400×.

Oproti tomu, na Obr. 75 je již zobrazen finální manganistano-fosfátový konverzní povlak. I když byla koncentrace lázně poloviční, ve srovnání s předchozím případem, je patrná celistvost tohoto konverzního povlaku. Významným rozdílem v tomto případě byl výsledný povrch po broušení, neboť v tomto případě měl finální brusný kotouč zrnitost 1200. Nelze také opomenout faktor pohybu lázně, kdy při tvorbě povlaku byla rychlost míchání elektromagnetické míchačky 250 ot./min.



Obr. 75 Finální manganistano-fosfátový povlak (LM): vlevo zvětšení 50×, vpravo 500×.

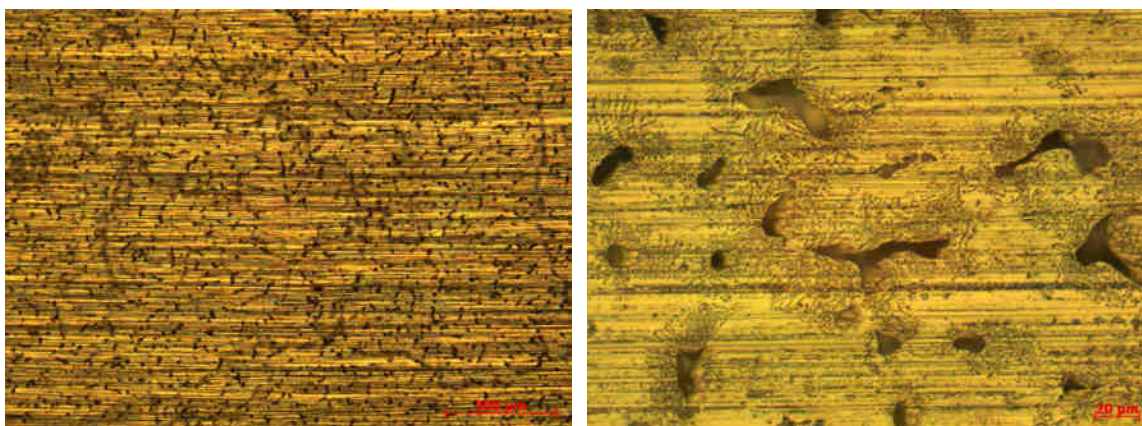
Na Obr. 76 jsou snímky manganistano-fosfátového povlaku pořízeného rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM). Ze snímků je patrné, že je tento povlak porézní. Na snímku zvětšeném 10 000× si lze všimnout, že je tento povlak víceúrovňový (v prasklinách lze spatřit nižší vrstvu povlaku).



Obr. 76 Finální manganistano-fosfátový povlak (SEM): vlevo zvětšení 2000×, vpravo zvětšení 10 000×.

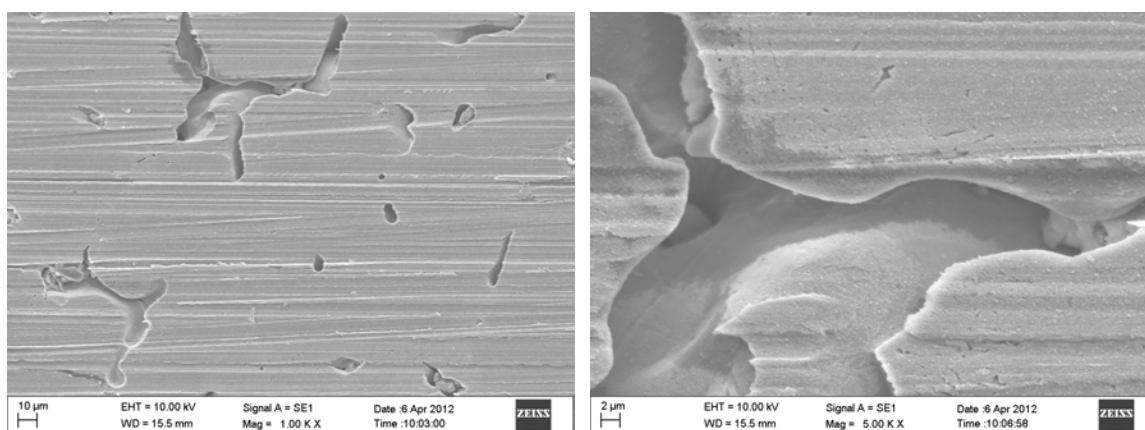
8.1.2 Fluoridový povlak z HF

Na Obr. 77 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 ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$).



Obr. 77 Fluoridový povlak vytvořený z HF (LM): vlevo zvětšení 50×, vpravo 500×.

Na Obr. 78 jsou snímky tohoto fluoridového povlaku pořízené rastrovacím elektronovým mikroskopem. Díky větší hloubce ostrosti (oproti Obr. 77) lze při zvětšení 5000× pozorovat povlak ve větší hloubce.



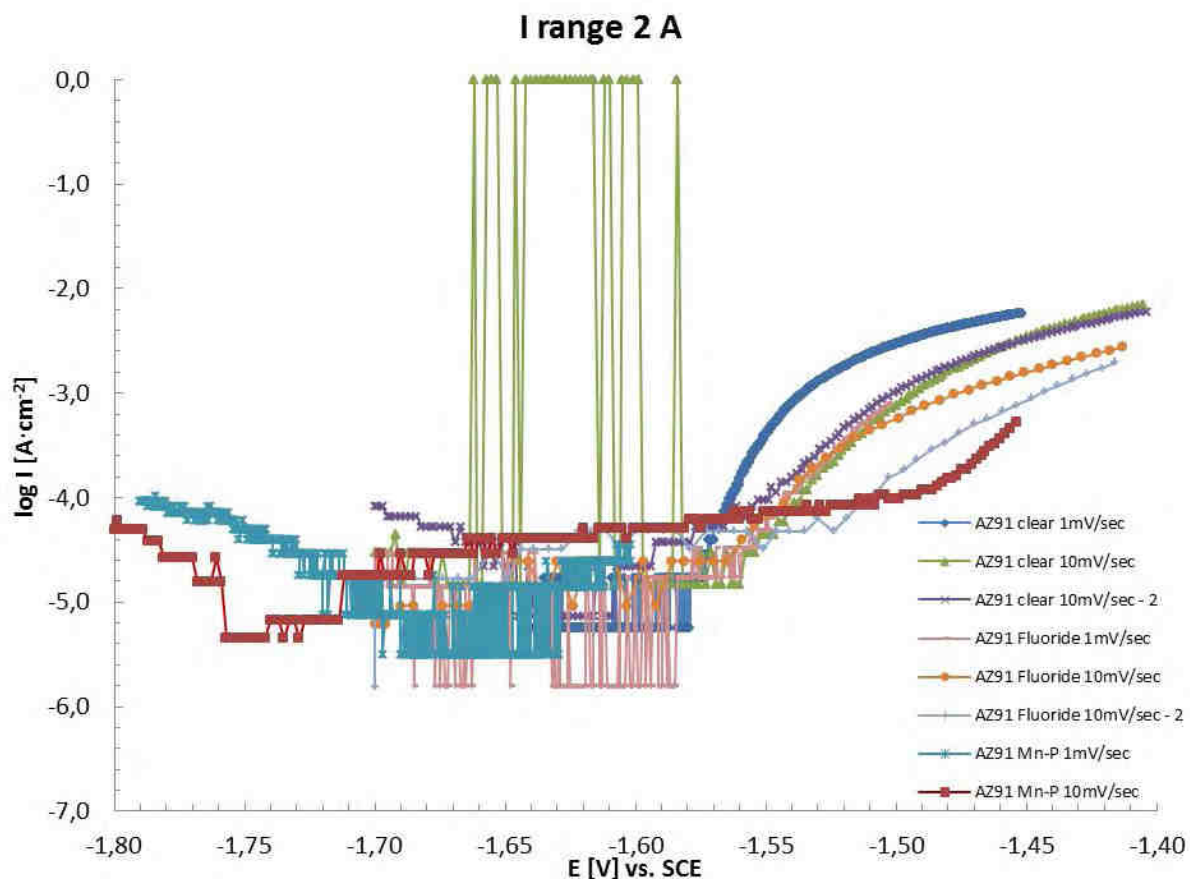
Obr. 78 Fluoridový povlak vytvořený z HF (SEM): vlevo zvětšení 1000×, vpravo 5000×.

8.2 Měření konverzních povlaků elektrochemickými metodami

8.2.1 Polarizační křivky konverzních povlaků na slitině AZ91

8.2.1.1 Měření s I range 2A

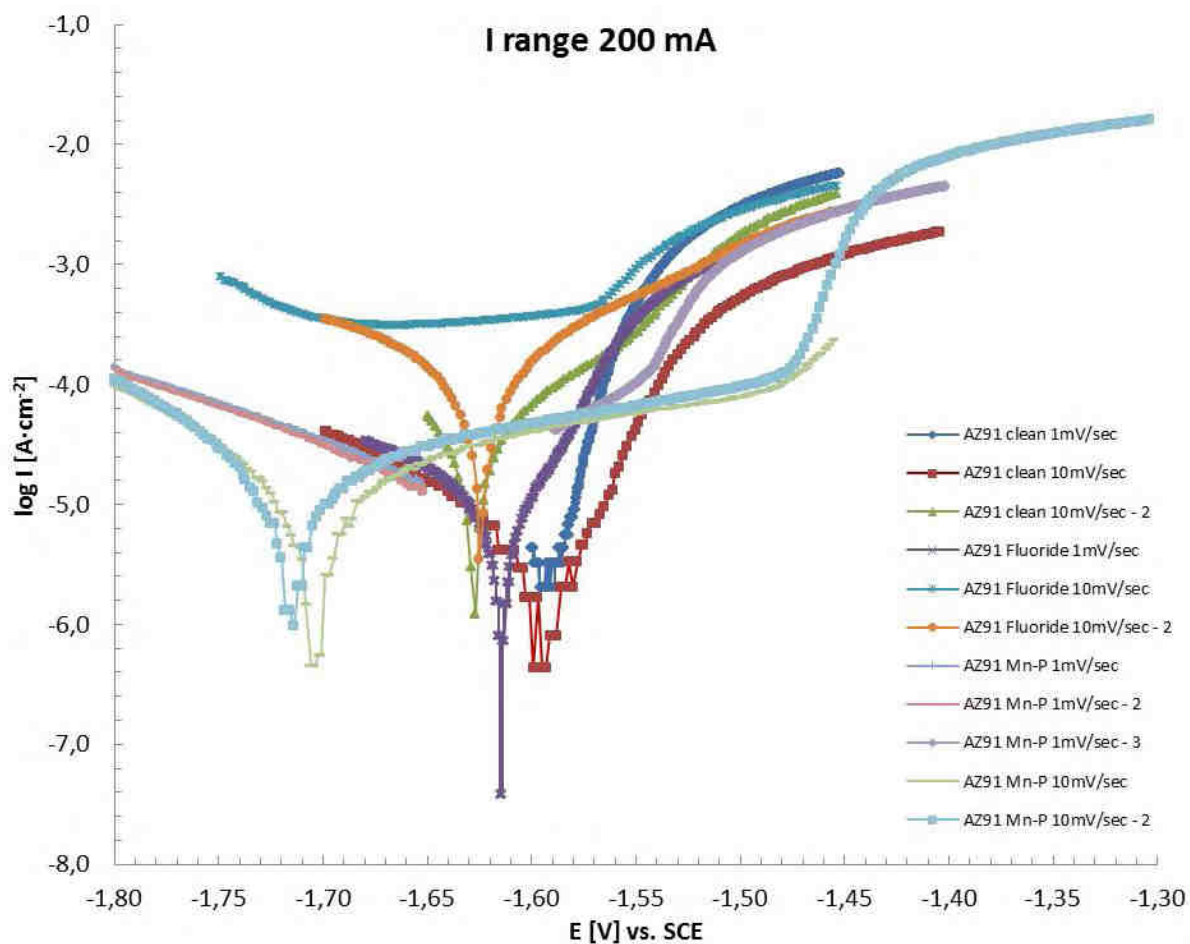
Pro hořčíkovou nepovlakovanou slitinu AZ91 a slitinu AZ91 s fluoridovým a manganistano-fosfátovým povlakem byly měřeny polarizační křivky. Při nastavení I range o hodnotě 2 A došlo k významným fluktuacím (Obr. 79), které zkreslily výsledné hodnoty.



Obr. 79 Polarizační křivky při $I_{range} 2 A$.

8.2.1.2 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. 80), 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} .

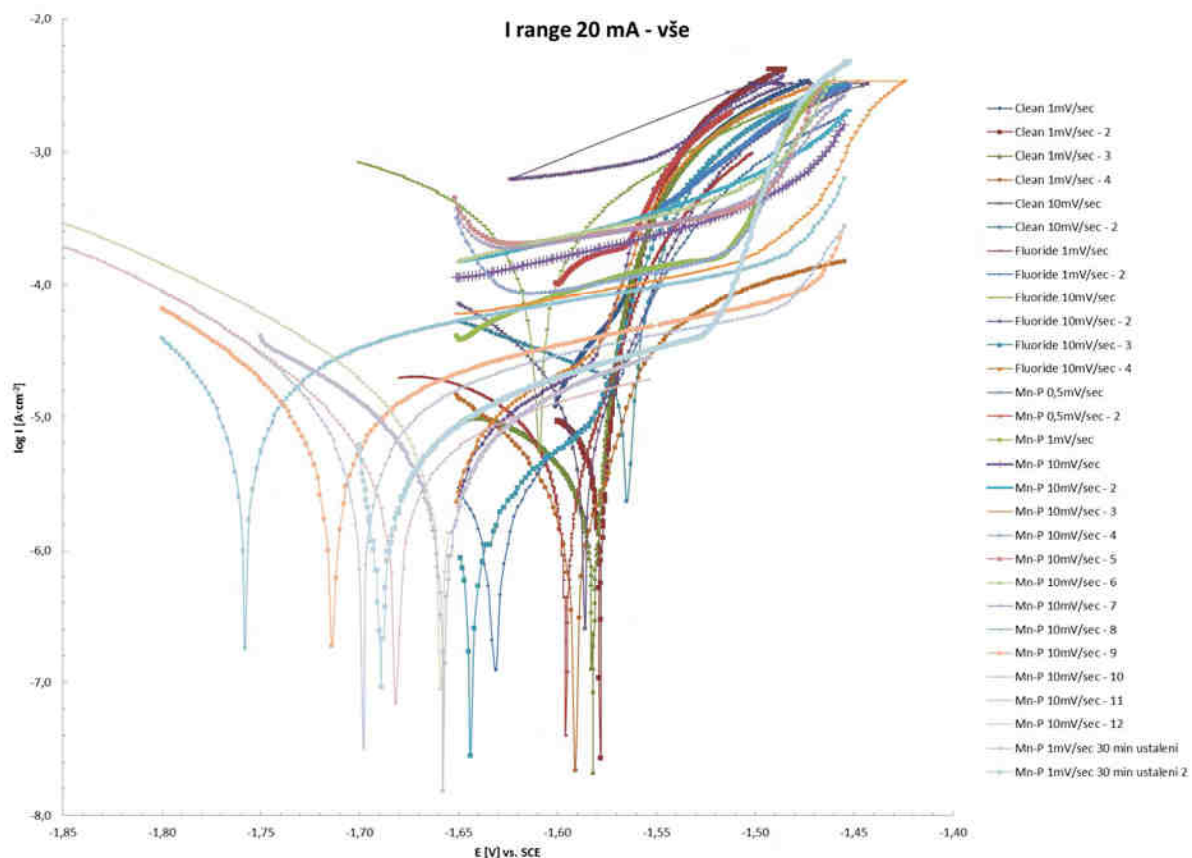


Obr. 80 Polarizační křivky při I range 200 mA.

8.2.1.3 Měření s I range 20 mA

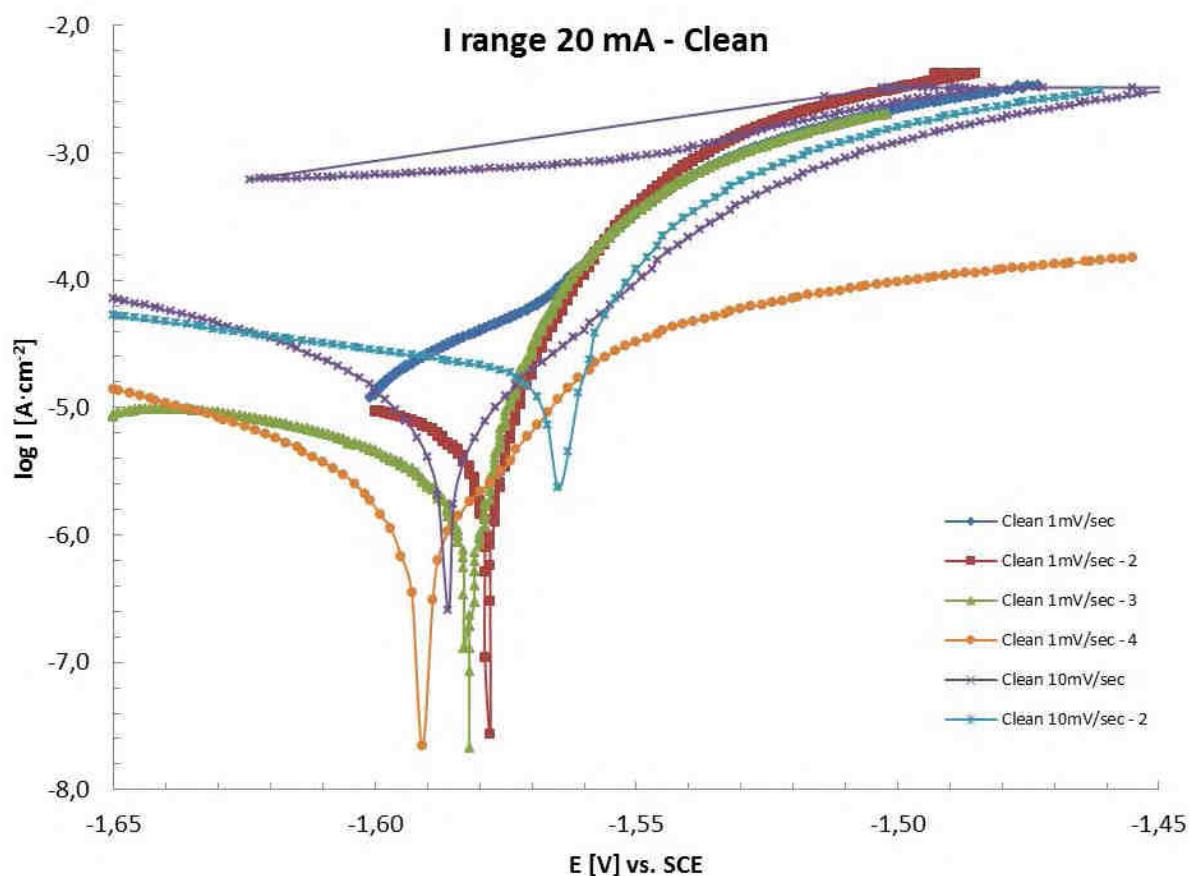
Další měření probíhala při I range 20 mA. Polarizační křivky nepovlakované hořčíkové slitiny AZ91, slitiny AZ91 s fluoridovým a slitiny AZ91 manganistano-fosfátovým povlakem již nevykazovaly výrazné fluktuace (Obr. 81), jak tomu bylo v předchozích případech.

Z tohoto důvodu byla všechna další měření prováděna při I range 20 mA. Na Obr. 81 jsou zobrazeny všechny naměřené křivky při jednotlivých rychlostech měření.



Obr. 81 Polarizační křivky při I range 20 mA – všechny vzorky.

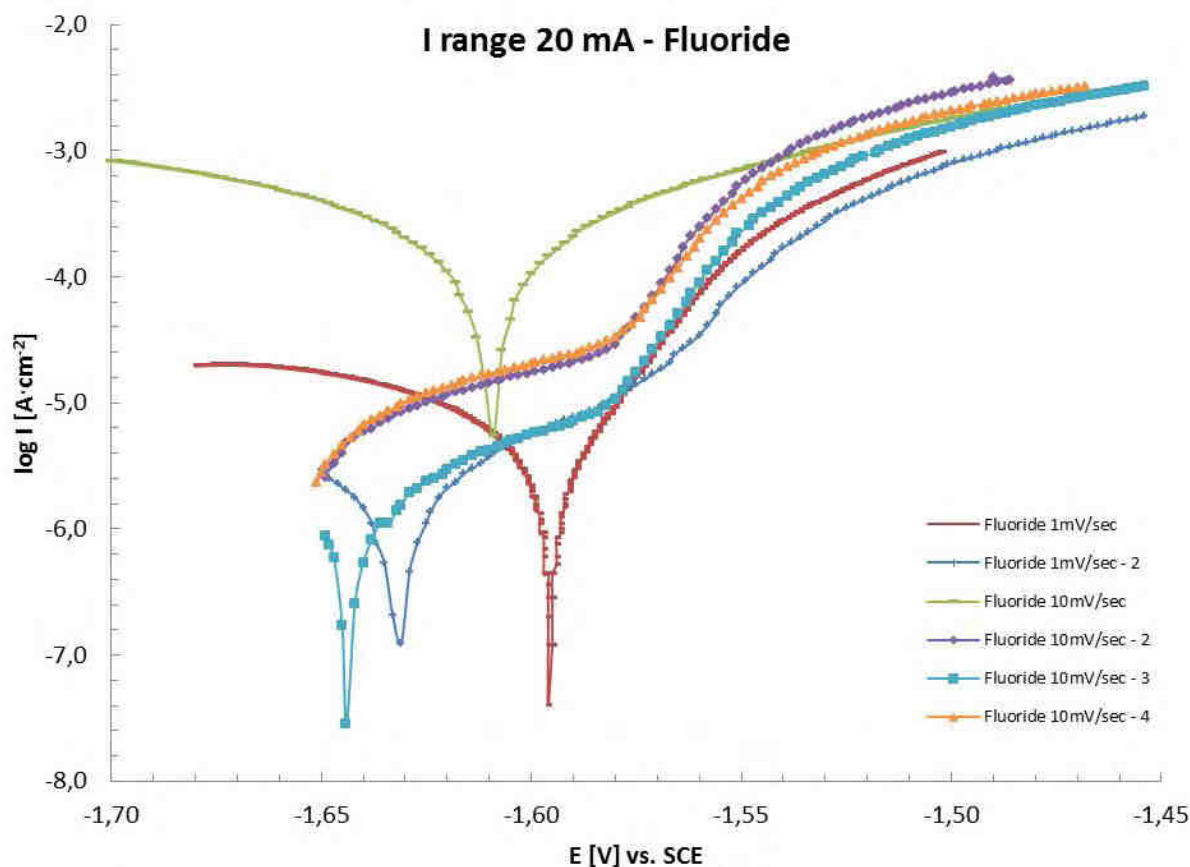
Na Obr. 82 jsou zobrazeny polarizační křivky, měřené na nepovlakované slitině AZ91. Po pětiminutovém ustálení v korozním prostředí nedošlo ke sjednocení křivek ani u vzorků měřených rychlostí $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, ani u vzorků měřených rychlostí $10 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.



Obr. 82 Polarizační křivky při $I_{\text{range}} 20 \text{ mA}$ – vzorky nepovlakované slitiny.

Polarizační křivky pro vzorky hořčíkové slitiny AZ91 fluoridovým povlakem jsou zobrazeny na Obr. 83. Ani v tomto případě nedošlo ke sjednocení křivek (při žádné rychlosti měření – 1 a 10 $\text{mV} \cdot \text{sec}^{-1}$).

Při daném nastavení přístroje 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).

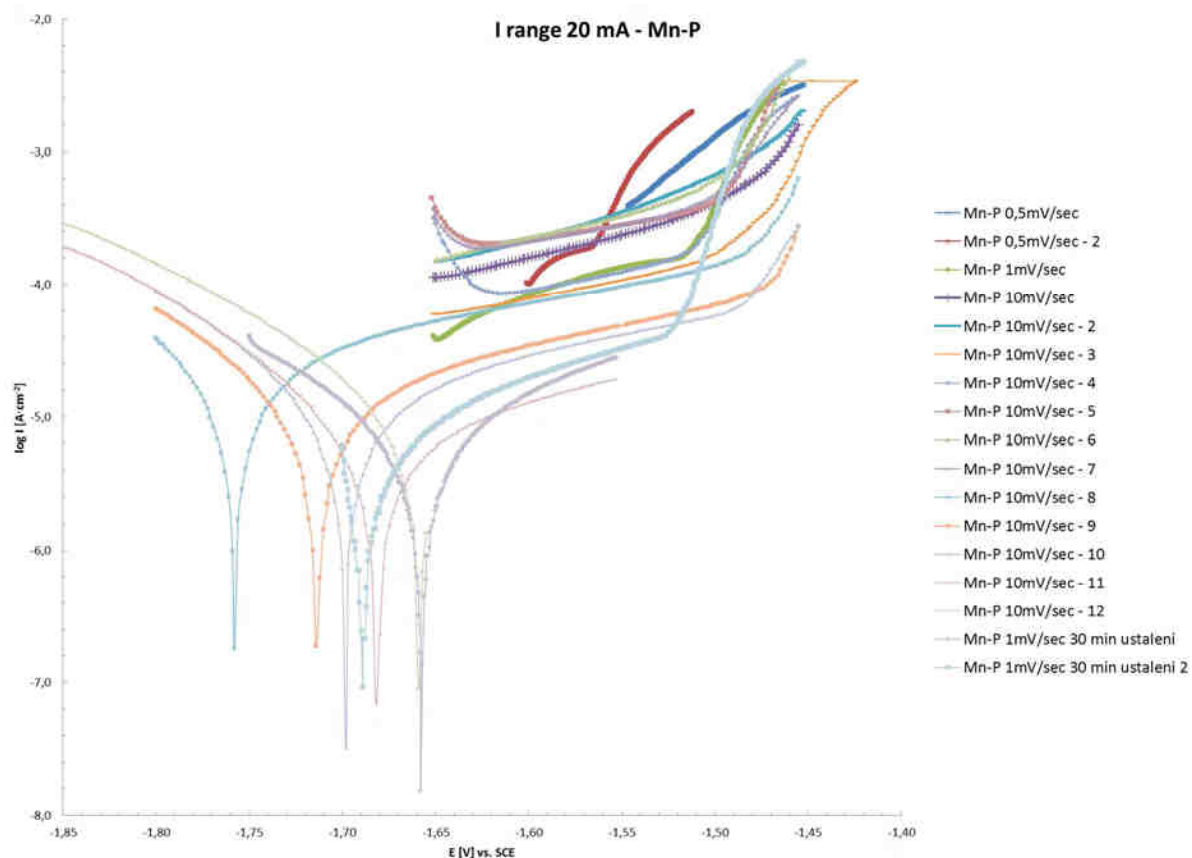


Obr. 83 Polarizační křivky při I range 20 mA – vzorky s fluoridovým povlakem.

Na Obr. 84 jsou zobrazeny polarizační křivky pro slitinu AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem. Rychlosti měření byly 0,5; 1 a 10 $\text{mV}\cdot\text{sec}^{-1}$.

Při těchto měřeních bohužel také nebylo dosaženo shody jednotlivých křivek. U části opět došlo k naměření pouze anodické části křivky. U další části z nich došlo k dostatečnému naměření jedné části křivky (anodické, nebo katodické) a druhá část křivky nebyla vypovídající.

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 přeskočení oblasti, ve které je patrný přechod katodické části křivky do anodické a hodnoty korozního potenciálu tedy nebylo možné odečíst.

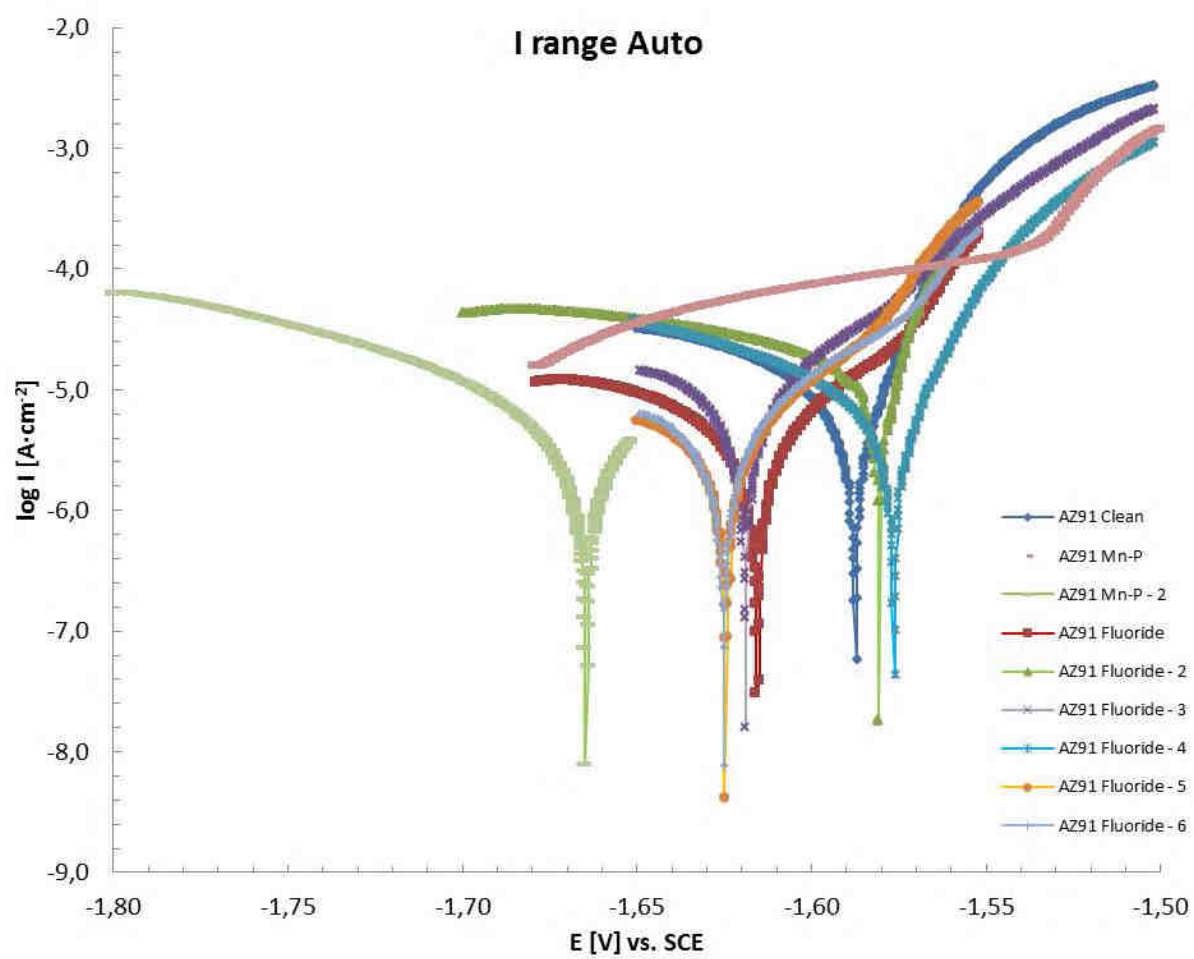


Obr. 84 Polarizační křivky při *I range* 20 mA – vzorky s manganistano-fosfátovým povlakem.

8.2.1.4 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. 85 Polarizační křivky při I range Auto.

9 Shrnutí Experimentální části I.

Na pracovišti TU Wien byly připraveny konverzní povlaky na hořčíkové slitině AZ91 – fluoridový povlak a manganistano-fosfátový povlak.

Fluoridový povlak byl připraven týdenní expozicí slitiny AZ91 v koncentrované kyselině fluorovodíkové. Takto připravený povlak vykazoval defekty ve své struktuře ve formě důlků (Obr. 78).

Porovnáním křivek z Obr. 79 až Obr. 85 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. 79). 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. 80). 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. 81). Při nastavení potenciostatu I range = Auto, kdy přístroj sám vyhodnotil a nastavil potřebný proudový rozsah opět nedošlo ke zkreslení výsledných dat (Obr. 85). 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. 80 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.

Z Obr. 73 je patrné, že byla měřena větší plocha vzorku, který byl ponořený v korozním prostředí. 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. 76 a Obr. 78, 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.

10 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, na kterém jsem mohl pokračovat ve výzkumu konverzních povlaků na hořčíkové slitině AZ91.

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. Příprava kompaktního chromátového povlaku se však ukázala jako výzva, neboť postupy nalezené v literatuře se neosvědčily. Bylo tedy potřeba optimalizovat metody i lázně pro získání požadovaného povlaku. Nakonec však byla využita metoda používaná v praxi – DOW 7. Po prostudování literatury k fluoridovým povlakům v práci [145], na které jsem spolupracoval, byla povlak připravený z $\text{Na}[\text{BF}_4]$ zhodnocen jako perspektivní. Tento povlak 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. 97 až Obr. 100) na hořčíkové slitině AZ91: nepovlakované a s povlaky manganistano-fosfátovým, chromátovým a fluoridovým (z $\text{Na}[\text{BF}_4]$), bylo zhodnoceno, že je potřeba optimalizovat metody a obsluhu potenciostatu. Pro tento účel byly použity ocelové plechy s galvanicky naneseným zinkovým povlakem. Tyto vzorky byly připraveny technologem povrchových úprav Bc. Luborem Zdařilem ve firmě Festa servis spol. s r.o. speciálně pro tato měření. Tloušťky zinkového povlaku byly až 30 μm , čímž bylo zajištěno, že měřené děje probíhají skutečně na povrchu zinku. Tento povlak byl vybrán z důvodů neušlechtilosti zinku (nedochází k pasivaci během potenciodynamických měření), kompaktnímu (jednotnému) 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.

10.1 Pomůcky

Běžné laboratorní sklo, plastová pinzeta, korundový kelímek, SiC brusné kotouče 60-1200 (Struers), kotouč DP Mol (Struers), diamantová pasta 1 μm (Urdiamant), bruska MTH-1031 (MTH Hrazdil), metalografický mikroskop Neophot 21 (Zeiss), světelný mikroskop Zeiss Axio Observer Z1m, rastrovací elektronový mikroskop Zeiss EVO LS 10, rastrovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F, digitální fotoaparát Olympus C-3000, analytické váhy (Sartorius), jednoplotýnkový vaříč ETA, magnetická míchačka s ohřevem MR Hei-Standard (Heidolph), metalografická pila Secotom-50 (Struers), metalografická pila Discotom-6 (Struers), dílenská vrtačka (BOSCH PSB 500 RE), kovové razníky liter, ultrazvuková lázeň Kraintek 5, automatický lis CitoPress-10 (Struers), kanthalová muflová pec (CLASIC 7013L), pH metr GMH 3530 (Greisinger), vysoušeč Shower 2000 (Elite), potenciostat/galvanostat VSP-300 s příslušenstvím (BioLogic), izolované vodiče.

10.2 Chemikálie

Destilovaná (deionizovaná) voda (FCH VUT v Brně),
ethanol (96%, Lihovar Kolín),
izopropanol (min 99,7%, Lach-Ner),
chlorid sodný (čistý, Lachema),
oxid chromový (min. 99%, Lach-Ner),
chroman draselný (min. 99%, Lach-Ner),
dusičnan stříbrný (min. 99,8%, Lach-Ner),
multifast black (lisovací hmota od firmy Struers),
dichroman sodný (min. 99,5%, Lach-Ner),
dichroman draselný (čistý, Chemapol),

oxid zinečnatý (min 99,5%, Lach-Ner),
hydroxid draselný (min. 85%, Lach-Ner),
fluorid hořečnatý (čistý, Reachim),
dihydrogenfosforečnan sodný – monohydrát (čistý, Sigma-Aldrich),
manganistan draselný (čistý, Sigma-Aldrich),
tetrafluoroboritan sodný (98%, Sigma-Aldrich),
kyselina fluorovodíková (38-40%, Lach-Ner),
kyselina chlorovodíková (35%, Lach-Ner),
kyselina dusičná (65%, Lach-Ner),
kyselina sírová (96%, Lach-Ner).

10.3 Materiál

Kromě hořčíkové slitiny AZ91 (viz. kapitola 7.3.1) byl elektrochemicky studován pozinkovaný ocelový plech. Tento plech sloužil k ověřovacím měřením potenciostatu.

10.3.1 Pozinkovaný ocelový plech

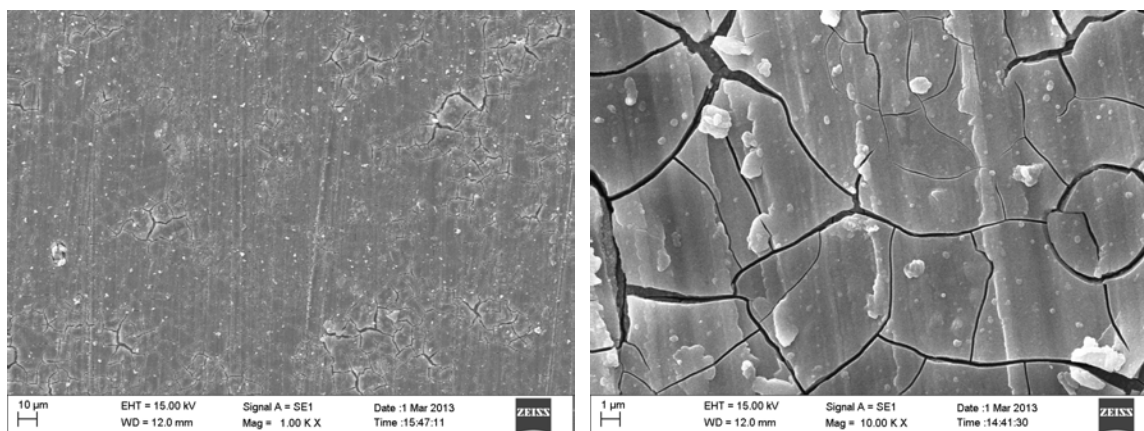
Na povrchu ocelového plechu (firmou Q-Lab Corporation označovaný jako Type R [129]) byl galvanicky vytvořen zinkový povlak v kyselé lázni. Tloušťka povlaku u vzorků s pasivací byla přibližně 8 μm . Tloušťka povlaku u vzorků bez pasivace byla přibližně 30 μm . Tyto zinkové povlaky byly připraveny firmou Festa servis spol. s.r.o.

10.4 Příprava konverzních povlaků

Vzorky byly připraveny stejným postupem jako v kapitole 7.4. Pro potřeby gravimetrického stanovení korozní rychlosti byla zjištěna hmotnost vzorků pomocí analytických vah.

10.4.1 Manganistano-fosfátový povlak (Mn-P povlak)

Příprava tohoto povlaku byla popsána v kapitole 7.4.1 – modifikovaný povlak.



Obr. 86 Manganistano-fosfátový povlak (SEM): vlevo zvětšení 1000×, vpravo zvětšení 10 000×.

10.4.2 Chromátové povlaky

Obecně jsou chromátové povlaky brány jako nejúčinnější konverzní povlaky. V tomto případě tedy chromátový povlak sloužil jako standard [136], který sloužil pouze pro měření v rámci naší laboratoře.

Tvorba souvislého chromátového povlaku na slitině AZ91 se však ukázala jako významný problém kvůli zvýšenému množství intermetalické fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), která má vyšší hodnotu elektrochemického potenciálu, čímž působí jako mikrokatoda [137]. Vytvořit povlak pokrývající i intermetalickou fázi γ vyžadovalo mnoho úprav experimentů.

10.4.2.1 Příprava chromátového konverzního povlaku podle [132]

Práce [132] sloužila jako podklad jak pro přípravu manganistano-fosfátového povlaku (uvedeného výše), tak i pro přípravu chromátového povlaku. Během první série pokusů byla snaha vytvořit povlaky podle postupu z již zmiňované práce [132]: roztok $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o koncentraci $0,12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH roztoku bylo 0,6 a čas expozice byl 15 sekund.

Vlastnosti povlaku však neodpovídaly publikovaným výsledkům, proto bylo potřeba postup modifikovat. Během pokusů také došlo k nahrazení původní sloučeniny $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dalšími sloučeninami s šestimocným chromem – CrO_3 a $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Postupy první série testů jsou zobrazeny v Tabulce 17.

Jak již bylo zmíněno, pro přípravu chromátového povlaku byly vyzkoušeny různé sloučeniny, obsahující Cr^{VI} . Byly studovány i další faktory ovlivňující tvorbu souvislého

povlaku. V první řadě byly sledovány teplota, pH a čas expozice. Teplota lázně se pohybovala od laboratorní (přibližně 25 °C) až po 80 °C. Zvýšená hodnota teploty se ukázala jako velice důležitý faktor při tvorbě souvislého povlaku. Také nízké hodnoty pH se ukázaly jako významný faktor. Např. u prvního roztoku $K_2Cr_2O_7$ byla teplota 25 °C a pH 6,5 (neokyselený roztok), avšak vzniklý povlak nebyl souvislý ani na tuhém roztoku δ (Obr. 179). Jelikož však z výchozí literatury vyplývá, že je pro tvorbu souvislého povlaku potřeba značně kyselých lázní, byla tato lázeň okyselena HCl na hodnotu pH = 0,7. Čas ponoru poté závisel na teplotě lázně a také na hodnotě pH.

Nejlepší chromátový povlak z 1. série (Obr. 90), kde se podařilo pokrýt i většinu intermetalické fáze γ , byl připraven v lázni $K_2Cr_2O_7$ o koncentraci $0,07 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, o teplotě 60 °C, pH = 0,2 a expozici 30 sekund. Hodnota pH byla upravena kyselinou chlorovodíkovou.

Tabulka 17: Chromátovací lázně pro slitinu AZ91 [133]

Roztok	Koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]	Teplota [°C]	pH	Čas expozice [s]	Poznámka
$Na_2Cr_2O_7$	0,07	25	–	90	Lázeň byla okyselena 25 cm^3 HNO_3 (na 100 cm^3 H_2O)
CrO_3	1,0	25	–	15	Lázeň byla okyselena 10 cm^3 HNO_3 a 10 cm^3 HCl (na 100 cm^3 H_2O)
$K_2Cr_2O_7$	0,06	25	6,5	30	Lázeň byla okyselena HCl na hodnotu pH = 0,7
	0,06	80	0,7	3	
	0,06	80	0,7	5	
	0,06	65	0,7	35	
	0,06	60	0,7	90	
$K_2Cr_2O_7$	0,15	25	–	15	Lázeň byla okyselena 10 cm^3 HNO_3 (na 100 cm^3 H_2O)
	0,15	25	–	30	Lázeň byla okyselena 15 cm^3 HNO_3 (na 100 cm^3 H_2O)
	0,15	25	–	30	
$K_2Cr_2O_7$	0,07	25	0,4	15	
	0,07	25	0,4	30	
	0,07	60	0,4	30	
	0,07	80	0,4	60	
	0,07	80	0,4	120	
	0,07	80	0,2	60	
$K_2Cr_2O_7$	0,07	60	0,2	30	Nejlepší povlak 1. série

10.4.2.2 Příprava chromátového povlaku modifikací metody DOW 7

Jelikož povlaky z 1. série přes veškerou snahu nebyly zcela kompaktní, byl vyhledán postup přípravy homogenního konverzního chromátového povlaku pomocí metody DOW 7 [138].

Ve 2. sérii tedy došlo k modifikacím této metody (použitím $K_2Cr_2O_7$ namísto $Na_2Cr_2O_7$) které jsou popsány v Tabulce 18. Díky předchozím zkušenostem byla lázeň okyselena $0,5\text{ cm}^3$ HNO_3 . Tento krok se však neosvědčil. Snížení teploty lázně pod bod varu, ani omezení času ponoru nevyřešil problém s tvorbou homogenního chromátového povlaku (Obr. 197 až Obr. 200). Nakonec bylo přistoupeno k podmínkám blízkým používané metodě DOW 7.

Výsledný chromátový povlak, zobrazený na Obr. 91, byl tedy připraven následujícím postupem: povrch očištěného vzorku byl aktivován ponořením na 5 minut do koncentrované kyseliny fluorovodíkové, následoval oplach vzorku destilovanou vodou a ponoření do chromátovací lázně na 60 minut. Chromátovací lázeň obsahovala $K_2Cr_2O_7$ o koncentraci $0,07\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, teplota lázně byla $100\text{ }^\circ\text{C}$ a navíc obsahovala MgF_2 o koncentraci $5\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Tabulka 18: Chromátovací lázně pro slitinu AZ91

Roztok	Koncentrace [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]	Teplota [$^\circ\text{C}$]	MgF_2 [$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]	Čas expozice [min]	Poznámka
$K_2Cr_2O_7$	0,07	85-90	5	30	Lázeň byla okyselena $0,5\text{ cm}^3$ HNO_3 (na 100 cm^3 H_2O)
$K_2Cr_2O_7$	0,07	85-90	5	30	-
$K_2Cr_2O_7$	0,07	85-90	5	35	Vzorek aktivován v konc. HF (5 minut)
$K_2Cr_2O_7$	0,07	85-90	5	40	Vzorek aktivován v konc. HF (5 minut)
$K_2Cr_2O_7$	0,07	85-90	5	60	Vzorek aktivován v konc. HF (5 minut)
$K_2Cr_2O_7$	0,07	100	5	60	Vzorek aktivován v konc. HF (5 minut)
$K_2Cr_2O_7$	0,07	100	5	120	Vzorek aktivován v konc. HF (5 minut)

10.4.2.3 Příprava chromátového povlaku se zinkovým podkladem vzniklým cementací Zn

Jelikož největší problém představovala intermetalická fáze γ , dalším postupem bylo elektrochemické sjednocení povrchu hořčíkové slitiny AZ91 pomocí tenkého zinkového

povlaku. Tento povlak byl vytvořen cementací zinku na povrchu slitiny AZ91 (dále bude označován jako „cementovaný zinek“). Stejný postup byl úspěšně použit pro tvorbu Ni-P povlaku v práci [139], která byla připravena na našem pracovišti a tento je uveden v Tabulce 19.

Chromátovací lázeň opět obsahovala roztok $K_2Cr_2O_7$ o koncentraci $0,07 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ jako v předchozím případě (Tabulka 18). Povrch vzorku však nebyl aktivován pomocí HF. Namísto toho byl na povrchu připraven cementovaný zinek, který sjednotil povrch na slitině AZ91. Díky tomu byla opět snaha o snížení teploty lázně pod bod varu a omezení času ponoru vzorku (Tabulka 20). Nejprve byl roztok okyselen $0,5 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$, avšak tento krok nevedl k tvorbě souvislého povlaku (Obr. 193 a Obr. 194). Vytvořit souvislý povlak se nepodařilo ani v případě neokyselené chromátovací lázně (Obr. 195).

Tabulka 19: Podmínky pro tvorbu cementovaného zinku na AZ91 [139]

Složení lázně	Koncentrace [g·dm ⁻³]	Čas expozice [min]
ZnO	42	60
NaOH/KOH	458	

Tabulka 20: Chromátovací lázně pro slitinu AZ91 s cementovaným zinkem

Roztok	Koncentrace [mol·dm ⁻³]	Teplota [°C]	pH	Čas expozice [min]	Poznámka
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,07	80-85	0,53	10	Do lázně bylo přidáno 0,5 cm ³ HNO ₃ a 0,5 g MgF ₂ (na 100 cm ³ H ₂ O)
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,07	85-90	0,53	30	Do lázně bylo přidáno 0,5 cm ³ HNO ₃ a 0,5 g MgF ₂ (na 100 cm ³ H ₂ O)
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,07	85-90	–	30	Do lázně bylo přidáno a 0,5 g MgF ₂ (na 100 cm ³ H ₂ O)

10.4.3 Fluoridové povlaky z Na[BF₄]

Fluoridové povlaky na slitině AZ91 byly připraveny z tetraflouorboritanu sodného (Na[BF₄]) [139-145]. Tento typ povlaku byl zvolen po důkladné rešerši studentky Juliány Drábikové v její bakalářské práci [145], na které jsem se podílel jako konzultant.

Na procesu vytváření fluoridového povlaku touto metodou se stále pracuje. Je však zřejmé, že hlavním krokem tohoto procesu je oxidace Mg ze slitiny. To, zda se na redukci podílí

vzdušný kyslík, nebo bór je stále předmětem výzkumu. Průběžné výsledky již byly prezentovány i na různých konferencích formou posterů, článků ve sbornících i přednášek.

Připravený vzorek byl plastovou pinzetou vložen do korundového kelímku a zasypán $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Kelímek se vzorkem byl vložen do kanthalové muflové pece a zakryt skleněnou kádinkou. Teplota v peci byla nastavena na $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ a rychlost ohřevu byla nastavena na maximum. Celkový čas ohřevu byl nastaven na 4 hodiny. Teprve po první hodině ohřevu byla již teplota v peci dostatečná ke vzniku taveniny. Tvorba fluoridového povlaku tedy trvala 3 hodiny. Po této době byl korundový kelímek se vzorkem vyjmut z pece a ponechán na vzduchu, aby vychladl.

Po vychladnutí byl kelímek se vzorkem vložen do kádinky s vroucí destilovanou vodou. Část vzorků byla vyvařena 10 minut a druhá část vzorků byla vyvařena 1 hodinu. Poté byl vzorek vyjmut plastovou pinzetou, opláchnut destilovanou vodou a ethanolem a osušen teplým vzduchem.

10.5 Hodnocení korozní odolnosti vzorků z Experimentální části II.

Korozní odolnost hořčíkové slitiny AZ91 byla měřena pomocí ponorových zkoušek a potenciodynamických měření.

10.5.1 Ponorové zkoušky

Vzorky slitiny byly po obroušení a očištění zváženy na analytických vahách. Pokud byl na vzorku vytvořen konverzní povlak, pak byl vzorek navíc zvážen i s tímto konverzním povlakem. Poté byly zavěšeny na izolovaný drát a vloženy do korozního prostředí – roztok 3,5% NaCl (při laboratorní teplotě). Délky trvání korozních testů byly: 1, 8, 48 a 168 hodin. Po uplynutí stanoveného času byly vzorky vyjmuty z korozního prostředí, opláchnuty destilovanou vodou a ethanolem a osušeny teplým vzduchem.

Korozní produkty byly odstraněny modifikovaným postupem, v čistícím roztoku podle normy [149] – 15% roztok oxidu chromového (CrO_3) s přídavkem chromanu stříbrného (Ag_2CrO_4) o koncentraci $5\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Ag_2CrO_4 byl připraven reakcí dusičnanu stříbrného (AgNO_3) s chromanem draselným (K_2CrO_4). Tento čistící roztok byl přiveden k teplotě varu a poté do něj byly vloženy vzorky na 1 minutu. Po očištění byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou, ethanolem a osušeny proudem teplého vzduchu. Nakonec byly vzorky opět zváženy na analytických vahách.

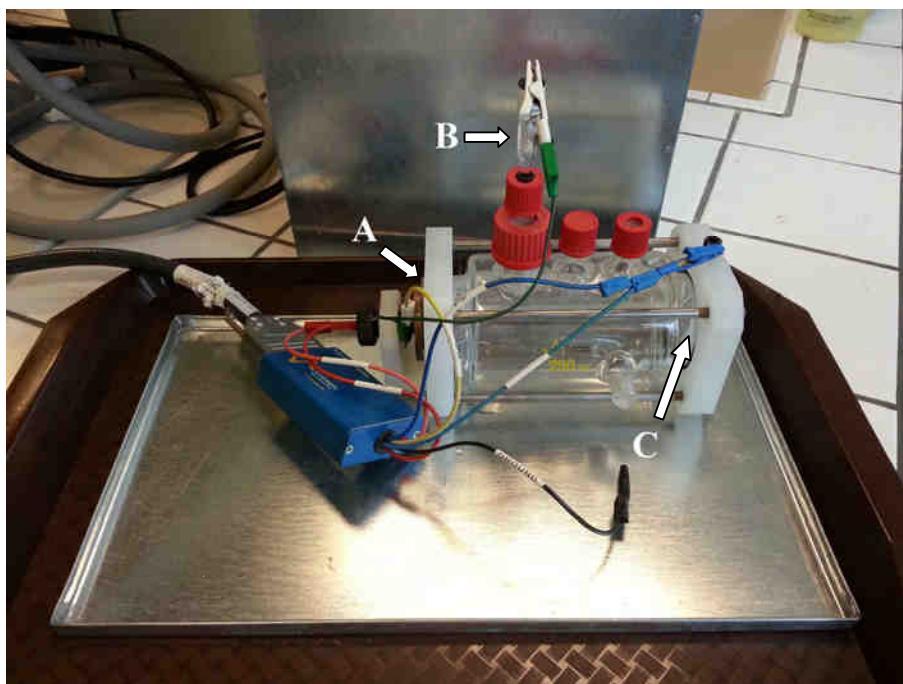
10.5.2 Měření konverzních povlaků elektrochemickými metodami pomocí potenciostatu/galvanostatu BioLogic VSP-300

Pro porovnání konverzních povlaků byl použit přístroj potenciostat/galvanostat VSP-300 od firmy BioLogic (Obr. 87). Použité metody měření byly lineární polarizace (LP), cyklická voltametrie (CV) a jejich alternativy. Tato měření byla prováděna pod vedením Ing. Martina Zmrzlého, Ph.D. na Vysokém Učení Technickém v Brně (Fakulta Chemická – Centrum Materiálového Výzkumu).



Obr. 87 Potenciostat/Galvanostat VSP-300 od firmy BioLogic s korozní celou: A – potenciostat, B – korozní cela, C – Faradayova klec.

Vzorky byly zapojeny v tříelektrodovém systému jako pracovní elektroda (WE – working electrode). Referenční elektrodou (RE – reference electrode) byla nasycená kalomelová elektroda (SCE – saturated calomel electrode) a srovnávací elektrodou (CE – counter electrode) byla platinová síťka – Obr. 88.



Obr. 88 Zapojení korozní cely při potenciodynamických měřeních: A – pracovní elektroda, B – referenční elektroda (SCE), C – platiná síťka.

Na počátku byly změřeny vzorky nepovlakované slitiny AZ91, slitiny AZ91 s chromátovým, manganistano-fosfátovým i fluoridovým povlakem. Měření bylo vždy provedeno na nejméně šesti vzorcích, avšak výsledky neodpovídaly očekávaným hodnotám (viz. kapitola 11.3.1) – výrazný rozptyl potenciodynamických křivek jak v oblasti potenciálů, tak i v oblasti proudových hustot a hodnoty E_{corr} pro povlakované slitiny se nacházely ve výrazně pozitivnější oblasti vůči nepovlakované slitině.

Následovala optimalizace pomínek a nastavení přístroje a ustálení vhodných podmínek. K tomu byl použit pozinkovaný ocelový plech, neboť galvanicky připravený zinkový povlak vykazuje homogenní povrch, čehož lze využít při elektrochemických procesech. V prvních dvou sériích měření byly použity pozinkované plechy s pasivací a pro další měření již byly použity pozinkované plechy bez pasivace. Vzorky byly nařezány na metalografické pile Discotom-6. Pro očištění, popř. odstranění pasivace, byly vloženy na 10 sekund do roztoku kyseliny chlorovodíkové, o koncentraci $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

10.5.2.1 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 [150] 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. Každý

pokus byl opakován třikrát. Očištěný vzorek byl umístěn do korozní cely, připojen a ponechán 5 minut k ustálení. Vzorek byl měřen metodou tzv. lineární polarizace. Po ustálení potenciálu došlo ke snížení na hodnotu -25 mV vůči tomuto ustálenému potenciálu E_{ust} . Od této hodnoty začal být měřen korozní proud i_{corr} v intervalu $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, přes korozní potenciál E_{corr} , až k hodnotě +25 mV vůči původnímu ustálenému potenciálu E_{ust} . Všechny 3 vzorky, v každé řadě, byly měřeny ve stejném roztoku (roztok nebyl obměňován).

V další sérii měření byl použit 10% roztok NaCl. Vysoká koncentrace NaCl měla snížit obsah rozpuštěného kyslíku v roztoku na minimum [150]. Očištěný vzorek byl opět ponechán 5 minut v korozním prostředí, aby došlo k ustálení. Opět byla použita metoda lineární polarizace s rozsahem $\pm 25 \text{ mV}$ vůči ustálenému potenciálu E_{ust} . Pro každou řadu byly použity 3 vzorky:

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 $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Účelem této série byl vliv obměňování korozního prostředí v aparatuře. U 3. řady byl navíc sledován i vliv rychlosti měření na výsledné křivky, které jsou zobrazeny v kapitole 11.3.2.

10.5.2.2 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. Křivka pro 1. vzorek byla měřena od hodnoty E_{ust} na hodnotu -100 mV vůči E_{ust} a poté zpět na hodnotu E_{ust} . Tento cyklus se opakoval ještě 2×. Rychlost měření byla $0,016 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Křivky pro další 2 vzorky byly měřeny na hodnotu -100 mV vůči E_{ust} , poté zpět na hodnotu +10 mV E_{ust} . Tento cyklus se vždy opakoval ještě 2×. Rychlost měření byla v jednom případě $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ a ve druhém případě $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Pro

každý vzorek byl vždy použit čerstvý roztok. V této sérii měření byl sledován vliv rychlosti měření na polohu E_{corr} .

V další sérii byly očištěné vzorky měřeny v 10% roztoku NaCl. Vzorky byly opět ponechány 10 minut v kontaktu s korozním prostředím, aby došlo k ustálení. Byly provedeny 4 řady měření:

1. řada – pro měření byla použita metoda lineární polarizace s rozsahem ± 10 mV vůči ustálenému potenciálu E_{ust} . Rychlost měření byla $0,033 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$. Pro každý vzorek byl vždy použit čerstvý roztok. Tato řada měření sloužila k porovnání křivek měřených metodou LP při nízké rychlosti měření.
2. řada – pro další měření byla použita metoda cyklické voltametrie, kdy byla křivka měřena od hodnoty E_{ust} na hodnotu -20 mV vůči E_{ust} , poté zpět na hodnotu E_{ust} . Rychlost měření byla $0,033 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$. Každý vzorek byl vždy měřen v čerstvém roztoku. U této řady byl sledován posun E_{corr} vůči E_{ust} při nízké rychlosti měření.
3. řada – pro další měření byla použita metoda cyklické voltametrie, kdy byla křivka měřena na hodnotu $+20$ mV vůči E_{ust} , poté zpět na hodnotu E_{ust} . Rychlost měření byla $0,033 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$. Každý vzorek byl vždy měřen v čerstvém roztoku. Pro porovnání křivek ze 3. řady, které byly měřeny do katodické oblasti, byly naměřeny křivky i do anodické oblasti.
4. řada – v této řadě měření byly křivky měřeny na hodnotu -100 mV vůči E_{ust} a poté zpět na hodnotu $+10$ mV vůči E_{ust} , tento cyklus se opakoval ještě 2×. Rychlosti měření byly $1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$, $0,166 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ a $0,016 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$. Každý vzorek byl měřen v čerstvém roztoku. Během této řady měření byl sledován vliv rychlosti měření na změnu E_{corr} .

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. Vzorky byly opět umístěny do korozní cely, připojeny k potenciostatu a ponechány 10 minut v kontaktu s roztokem, aby došlo k ustálení. Tzv. panenské katodické křivky byly měřeny od E_{ust} na hodnotu -100 mV vůči E_{ust} , rychlostí $0,166 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$. A pro každý vzorek byl vždy použit čerstvý roztok.

Výsledné křivky jsou zobrazeny v kapitole 11.3.3.

11 Výsledky a diskuse Experimentální části II.

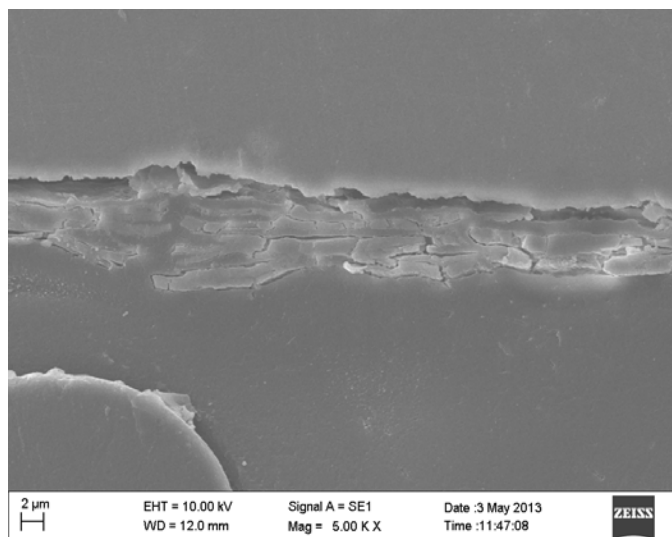
11.1 Tvorba konverzních povlaků

Podle postupů, v kapitole 10.4, byly na povrchu hořčíkové slitiny AZ91 připraveny tyto konverzní povlaky – manganistano-fosfátový povlak, chromátový povlak a fluoridový povlak z $\text{Na}[\text{BF}_4]$.

11.1.1 Manganistano-fosfátový povlak (Mn-P povlak)

Výsledný manganistano-fosfátový povlak je popsán v kapitole 8.1.1 – modifikovaný povlak.

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



Obr. 89 Příčný řez manganistano-fosfátovým povlakem (SEM).

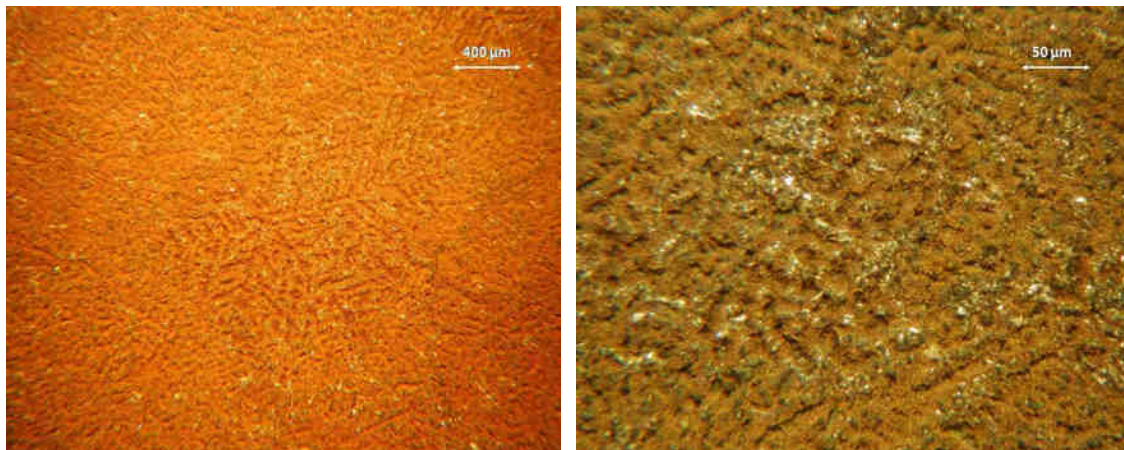
11.1.2 Chromátový konverzní povlak

Používání chromátových povlaků je v dnešní době zakázáno legislativou většiny vyspělých zemí kvůli jeho toxicitě a karcinogenitě. Jak již bylo zmíněno, tak v tomto případě však byl chromátový povlak použit jako standard.

Chromátový povlak na Obr. 90 vykazuje značné množství defektů. Tyto defekty se nacházejí především na intermetalické fázi γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$). Tato intermetalická fáze vykazuje výrazně odlišné vlastnosti, než tuhý roztok δ . Proto byl také značný problém vytvořit povlak na této intermetalické fázi γ .

V první sérii pokusů, vycházejících z práce [132], vzniklo mnoho povlaků, kde u většiny nedošlo k pokrytí již zmíněné intermetalické fáze γ . Většina těchto pokusů je

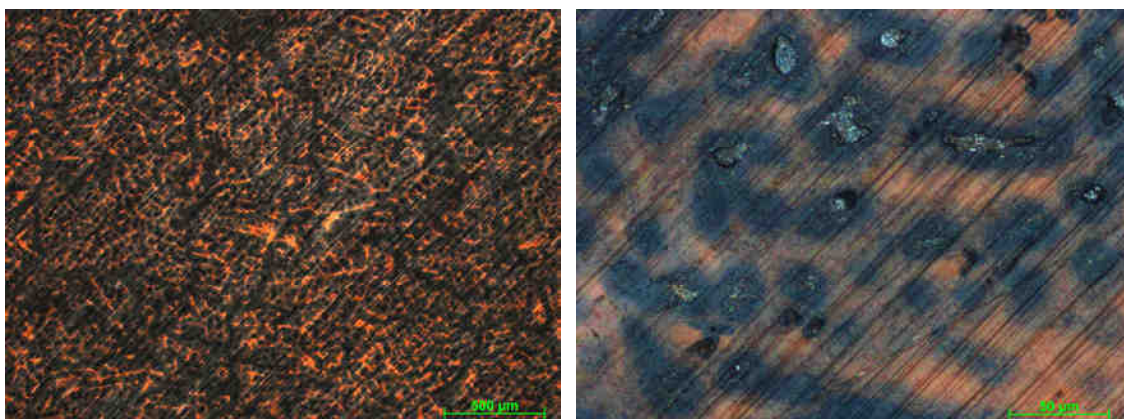
zdokumentována v přílohách (kap. 18.1.1 Chromátové povlaky z 1. série). Nejlepší chromátový povlak z 1. série je již zmíněný povlak na Obr. 90, kde se podařilo pokrýt i většinu intermetalické fáze γ .



Obr. 90 Neúplný chromátový povlak (LM): vlevo zvětšení 50 $\times$, vpravo 400 $\times$.

Druhá série pokusů naopak vycházela z již osvědčených metod, označovaných DOW 7 [138]. V tomto případě proběhlo také několik pokusů, které jsou zdokumentovány v přílohách (kap. 18.1.2 Chromátové povlaky ze 2. série). Jednou z metod byl i postup využívající sjednocení (homogenizaci) povrchu pomocí zinkového povlaku. Tento krok však nebyl dostatečně účinný.

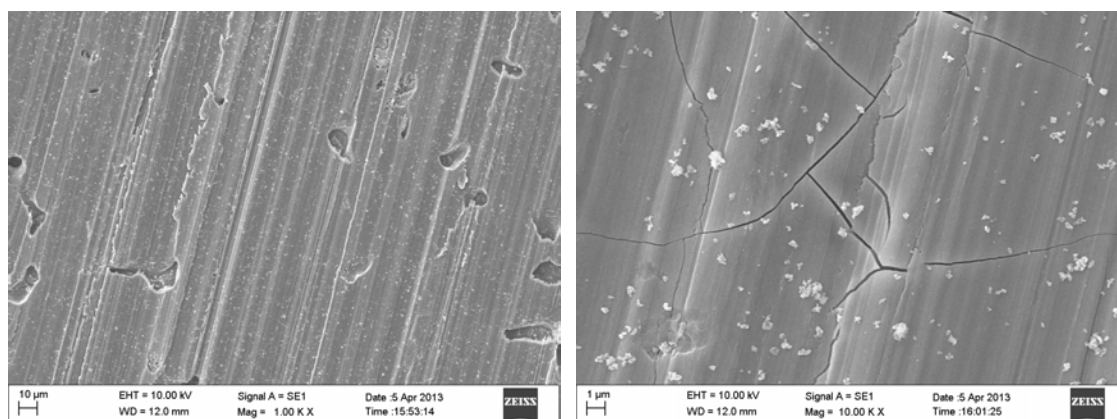
Výsledný chromátový povlak je zobrazen na Obr. 91. V této výsledné chromátovací lázni byl také vyzkoušen čas expozice 120 minut. Výsledný povlak však byl srovnatelný s chromátovým povlakem vytvářeným 60 minut.



Obr. 91 Finální chromátový povlak (LM): vlevo zvětšení 50 $\times$, vpravo 500 $\times$.

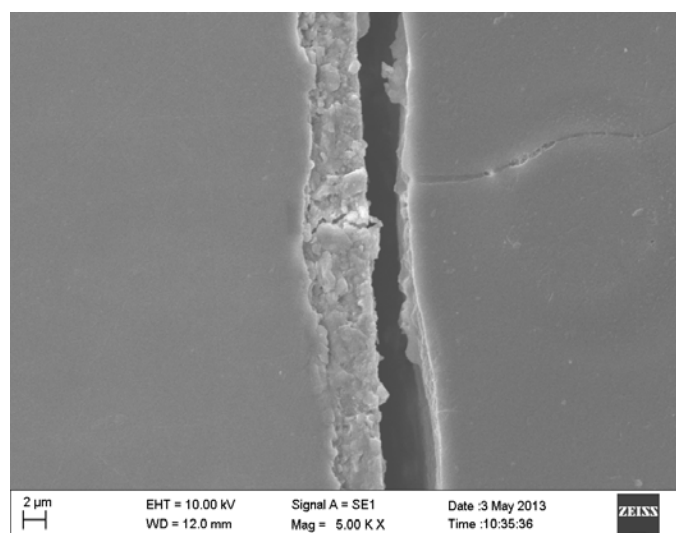
Na Obr. 92 jsou zobrazeny snímky chromátového konverzního povlaku z rastrovacího elektronového mikroskopu. Na snímku vpravo je patrné, že i tento povlak je porézní. Oproti manganistano-fosfátovému povlaku jsou však tyto trhliny menší a celkově povlak vykazuje lepší korozní odolnost.

Na snímku vlevo jsou patrné prohlubně v povlaku. Ty se vyskytují v místech, kde se nachází intermetalické fáze γ . Jak již bylo zmíněno, lázeň reaguje s intermetalickou fází γ jinak, než s tuhým roztokem δ , proto je chromátový povlak na intermetalické fázi γ odlišný.



Obr. 92 Finální chromátový povlak (SEM): vlevo zvětšení 1000 $\times$, vpravo 10 000 $\times$.

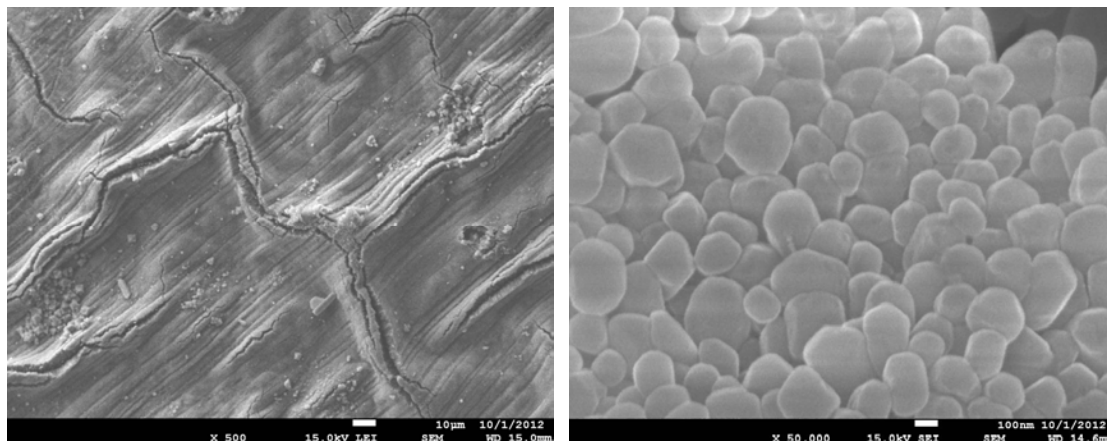
Průměrná tloušťka tohoto povlaku byla $4,7 \pm 1,4 \mu\text{m}$ (Obr. 93).



Obr. 93 Příčný řez chromátovým povlakem (SEM).

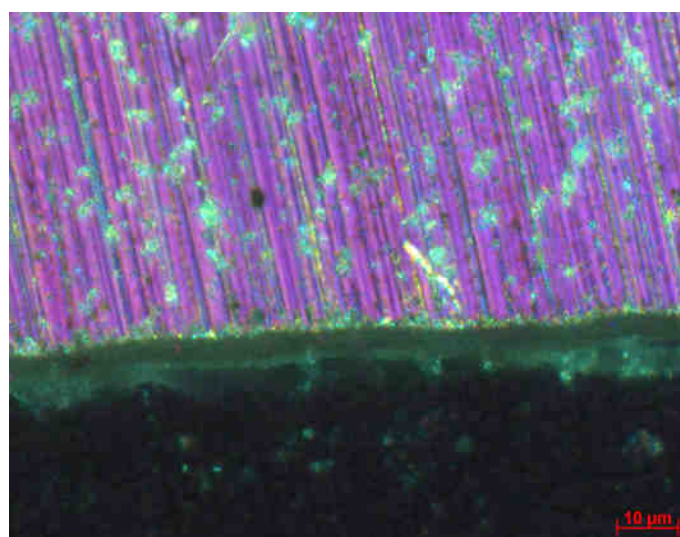
11.1.3 Fluoridový povlak z $\text{Na}[\text{BF}_4]$

Na Obr. 94 je zobrazen fluoridový povlak na slitině AZ91, který byl vyvařen 1 hodinu v destilované vodě.



Obr. 94 Fluoridový povlak vytvořený z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (SEM): vlevo zvětšení $500\times$, vpravo $50\,000\times$ [141].

Průměrná tloušťka tohoto povlaku byla $5,0 \pm 1,1\ \mu\text{m}$ (Obr. 95).



Obr. 95 Příčný řez fluoridovým povlakem (LM).

11.2 Ponorové zkoušky

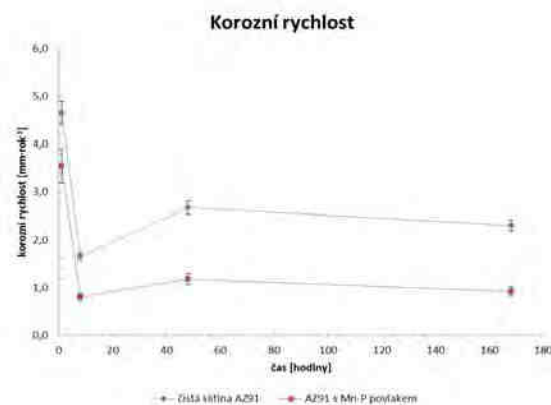
Stanovení korozní rychlosti pomocí metody ponorových zkoušek bylo úspěšné pouze pro nepovlakovanou slitinu AZ91 a slitinu AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem. Výpočet korozní rychlosti pro slitinu s chromátovým povlakem a fluoridovým povlakem nebyl úspěšný, neboť se nepodařilo odstranit konverzní povlaky běžnými metodami z povrchu vzorku.

I přesto je z Obr. 96 patrné, že slitina AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem vykazuje vyšší korozní odolnost, než nepovlakovaná slitina AZ91. Korozní rychlost se již po 8 hodinách snížila přibližně na polovinu.

Chromátový a fluoridový povlak by měl být odolnější v porovnání s povlakem manganistano-fosfátovým. Chromátový povlak, v současnosti nejlepší konverzní povlak, má sice trhliny, ale ty jsou mnohem menší, než u manganistano-fosfátového povlaku. Fluoridový povlak by měl také vykazovat vyšší odolnost, neboť jeho struktura vykazuje mnohem kompaktnější strukturu. Odolnost fluoridového povlaku byla vyzkoušena ponořením do 70% HNO_3 , kde slitina s tímto povlakem vydržela několik minut (dokud nebyl povlak porušen skleněnou tyčinkou).

Možným způsobem kontrolovaného odstranění těchto povlaků by mohl být i řízený odbrus těchto povlaků.

Korozní křivky vykazují známý průběh, opakovaně popsany např. v [130,141]. Pro čistý vzorek je po první hodině korozní rychlost vysoká, neboť dochází k reakci korozního prostředí s celým povrchem vzorku. Po 8 hodinách dochází k významnému poklesu korozní rychlosti, neboť se na povrchu vzorku vytvořila vrstva korozních produktů, která účinkuje jako částečná bariéra mezi čistou slitinou a korozním prostředím. Tato vrstva je však porézní, proto po čase dojde lokálně k jejímu podkorodování a následnému odplavení, korozní prostředí se dostane snáze k čisté slitině, a proto je po 48 hodinách patrný nárůst korozní rychlosti. Dále již dochází k ustalování korozní rychlosti, která se s časem významně nemění. Rychlost odstraňování vrstvy korozních produktů je na jiném místě kompenzována jejím opětovným nárůstem a mezi těmito procesy nastane dynamická rovnováha. Z Obr. 96 je zřejmé, že popisované minimum je výraznější u slitiny bez povlaku, zatímco u manganistano-fosfátového povlaku je rychlost koroze po zaplnění defektů korozními produkty téměř konstantní.



Obr. 96 Porovnání korozní rychlosti nepovlakované slitiny AZ91 a slitiny s manganistano-fosfátovým povlakem v 3,5% roztoku NaCl.

11.3 Potenciodynamická měření

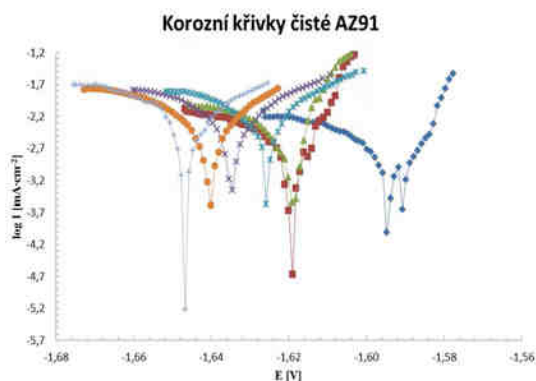
11.3.1 První pokusy o měření povlaků na slitině AZ91

Na Obr. 97, Obr. 98, Obr. 99 a Obr. 100 jsou zobrazeny korozní křivky, měřené metodou lineární polarizace, pro nepovlakovanou (čistou) slitinu AZ91, pro slitinu s chromátový povlakem, s fluoridovým povlakem a manganistano-fosfátovým povlakem.

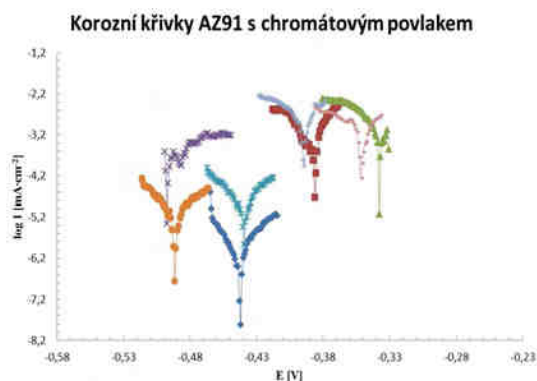
V každém z grafů je patrné, že se korozní křivky od sebe výrazně liší. Při správném měření by si však měly být křivky v jednotlivých grafech velmi podobné. Tato skutečnost zřejmě byla zapříčiněná několika faktory. Jelikož byl potenciostat v laboratoři krátce, bylo potřeba se s tímto zařízením řádně seznámit a optimalizovat metody.

Během prvních pokusů byla chyba na straně operátora, který omylem měřil korozní křivky s nastavením pro argentochloridovou referenční elektrodu, i když pro měření byla použita nasycená kalomelová elektroda. Dalším významným pochybením byla absence Faradayovy klece, která by chránila korozní celu před okolními elektromagnetickými vlivy v průběhu měření.

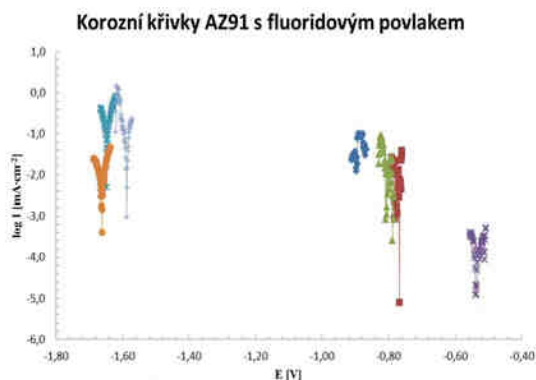
V dalších měřeních již bylo vše správně nastaveno a byla použita Faradayova klec.



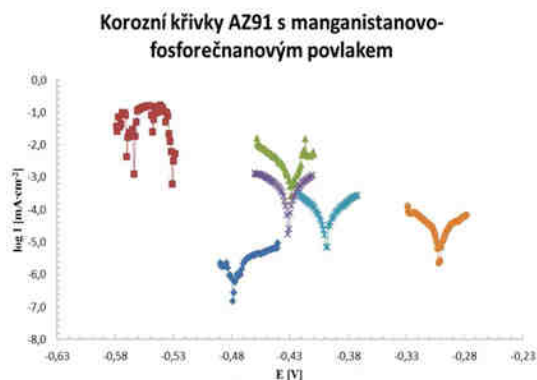
Obr. 97 Potenciodynamické křivky nepovlakované slitiny AZ91.



Obr. 98 Potenciodynamické křivky slitiny AZ91 s chromátovým povlakem.



Obr. 99 Potenciodynamické křivky slitiny AZ91 s fluoridovým povlakem.



Obr. 100 Potenciodynamické křivky slitiny AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem.

11.3.2 Pozinkované plechy s pasivací

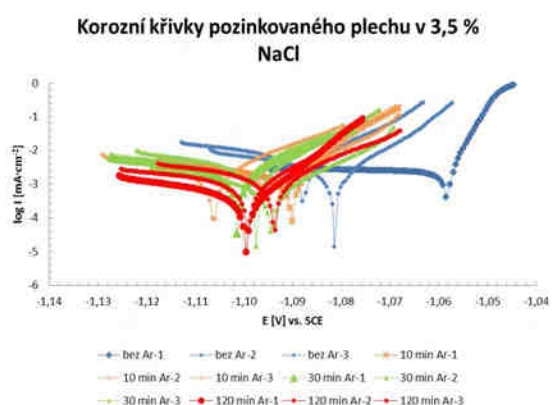
Pro první pokusy k ověření správného ovládání přístroje a nastavení vhodných podmínek byly použity komerčně dostupné ocelové plechy s galvanickým zinkovým povlakem. Zinkový povlak vykazoval homogenní strukturu, což mělo zajistit homogenní reakci na povrchu vzorku, která by nebyla ovlivněna žádnými vedlejšími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

11.3.2.1 Roztok 3,5% NaCl promytý argonem

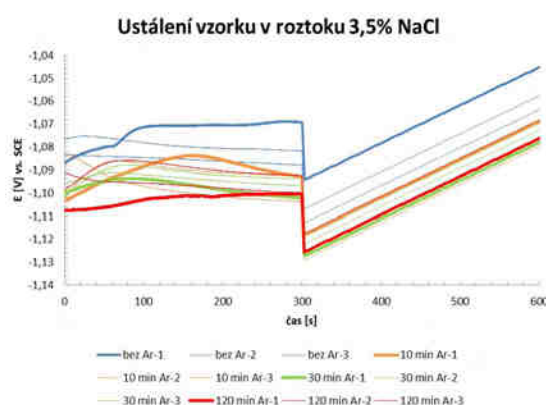
Korozním prostředím byl 3,5% roztok NaCl. Pro odstranění rozpuštěného kyslíku z roztoku byl tento roztok promyt argonem. Jak již bylo zmíněno, rozpuštěný kyslík by mohl ovlivňovat výsledné hodnoty během potenciodynamických měření na povrchu zinkového povlaku. Korozními prostředími tedy byly 4 roztoky: 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. 101 jsou zobrazeny výsledné křivky. Výraznější křivky vždy náleží prvnímu měřenému vzorku v každém korozním prostředí. Na Obr. 102 je patný průběh ustálení a následný počátek měření křivek.

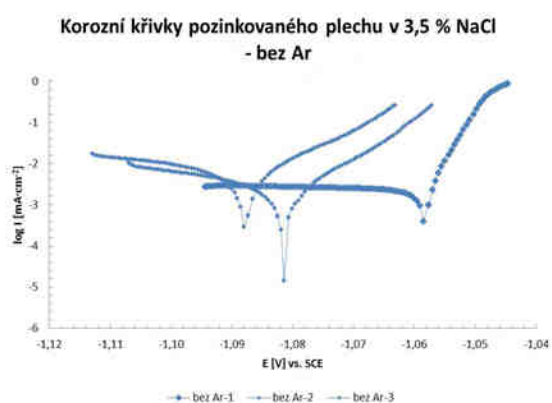


Obr. 101 Potenciodynamické křivky v 3,5% roztoku NaCl promytého argonem.

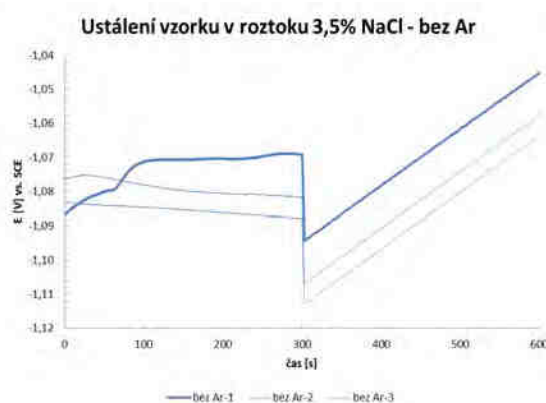


Obr. 102 Ustálení v 3,5% roztoku NaCl promytého argonem.

Na Obr. 103 a Obr. 104 jsou zobrazeny naměřené křivky v 3,5% roztoku NaCl, který nebyl promyt argonem. Z těchto grafů je patrné, že se naměřené křivky mezi sebou významně liší (Tabulka 21).



Obr. 103 Potenciodynamické křivky v 3,5% roztoku NaCl bez argonu.

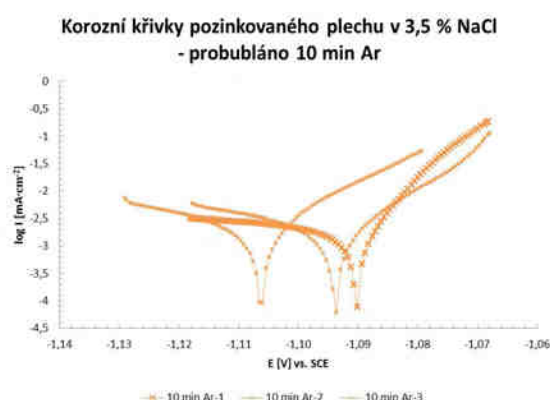


Obr. 104 Ustálení v 3,5% roztoku NaCl bez argonu.

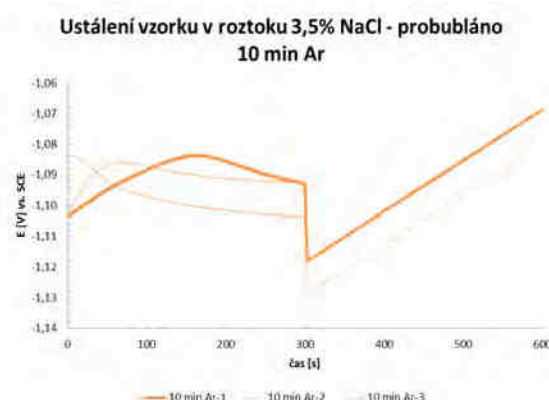
Tabulka 21 Hodnoty E_{corr} a I_{corr} pro vzorky v 3,5% roztoku NaCl bez argonu

rozsah E_{corr} [mV]	průměr E_{corr} [V]	$2 \sigma (E_{corr})$	průměr I_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	$2 \sigma (I_{corr})$
29	-1,0753	0,0250	4,4	5,7

Proto následovaly pokusy, kdy byl 3,5% roztok NaCl promyt argonem. Nejprve byl roztok promyt 10 minut. Výsledné křivky jsou zobrazeny na Obr. 105 a Obr. 106. I v tomto případě je ještě patrné, že se od sebe křivky liší. Bylo tedy zhodnoceno, že 10 minut promytí argonem stále není dostatečné (Tabulka 22).



Obr. 105 Potenciodynamické křivky v 3,5% roztoku NaCl promytého 10 minut Ar.

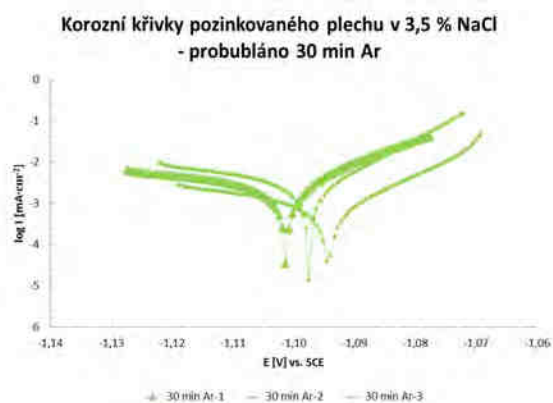


Obr. 106 Ustálení v 3,5% roztoku NaCl promytého 10 minut Ar.

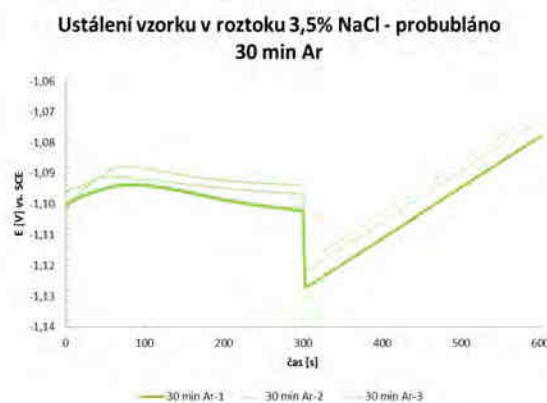
Tabulka 22 Hodnoty E_{corr} a I_{corr} pro vzorky v 3,5% roztoku NaCl promytého 10 minut Ar

rozsah E_{corr} [mV]	průměr E_{corr} [V]	$2 \sigma (E_{corr})$	průměr I_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	$2 \sigma (I_{corr})$
16	-1,0960	0,0139	2,5	1,3

Proto byl další 3,5% roztok NaCl promyt 30 minut argonem. Naměřené křivky v tomto korozním prostředí jsou zobrazeny na Obr. 107 a Obr. 108. V tomto případě je sice také pozorovatelný rozdíl mezi křivkami, avšak již je patrná klesající tendence těchto rozdílů a křivky se k sobě začínají přibližovat (Tabulka 23).



Obr. 107 Potenciodynamické křivky v 3,5% roztoku NaCl promytého 30 minut Ar.



Obr. 108 Ustálení v 3,5% roztoku NaCl promytého 30 minut Ar.

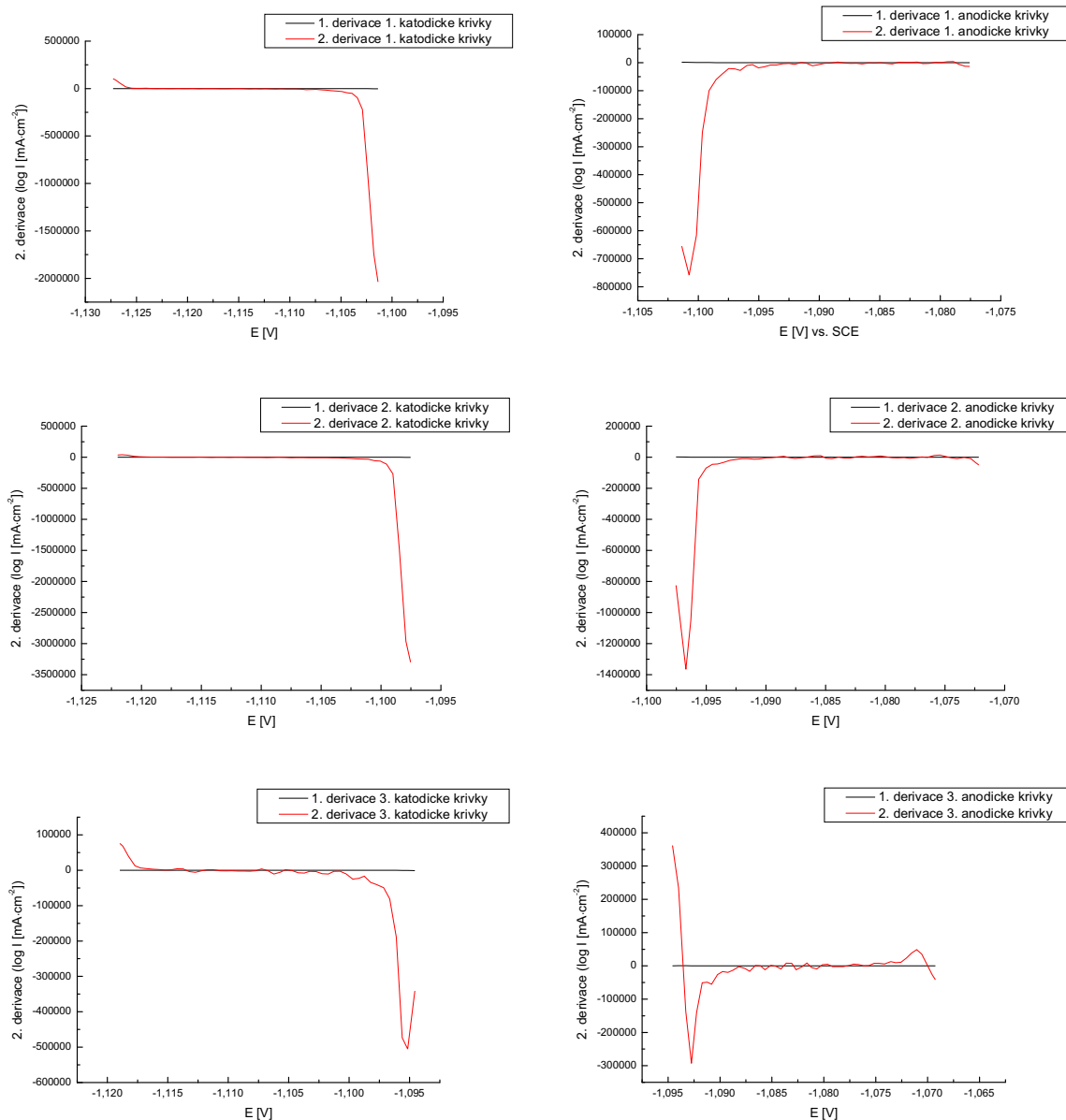
Tabulka 23 Hodnoty E_{corr} a I_{corr} pro vzorky v 3,5% roztoku NaCl promytého 30 minut Ar

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	-1,0973	0,0057	2,0	1,5

Tyto křivky (měřené v 3,5% roztoku NaCl, promytém 30 minut argonem) byly blíže zkoumány. Jejich 2. derivace (Obr. 109) byla hodnocena 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. Hodnoty, které byly tímto kritériem vyloučeny se nacházejí v Tabulce 24.
2. v tomto případě byla jako kritérium stanovena hodnota (v absolutní hodnotě), kdy v rámci osy y ($\log I$) došlo k první fluktuaci (poklesu). Hodnoty, které tomuto kritériu nevyhovovaly byly označeny za nevyhovující (Tabulka 25).

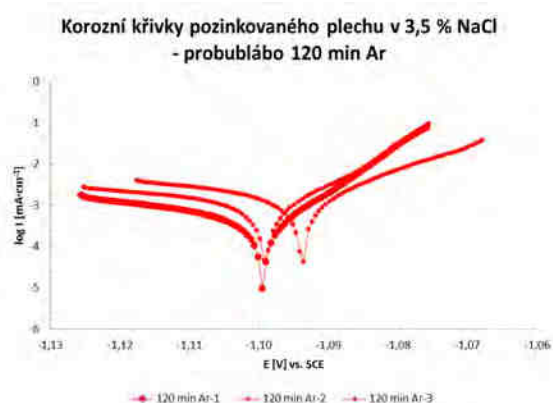


Obr. 109 Druhé derivace křivek měřených v 3,5% roztoku NaCl promytého 30 minut Ar.

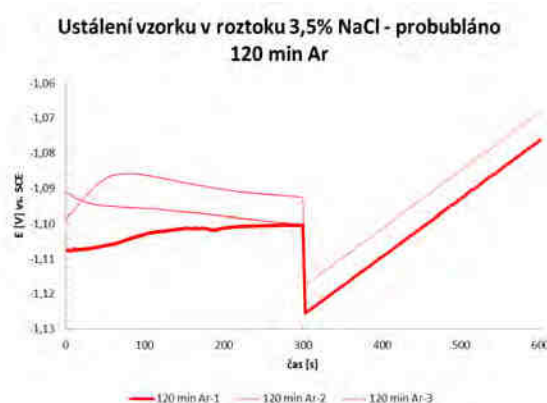
Tabulka 24 Hodnoty nevyhovující kritériu 1 % (v absolutní hodnotě) – 3,5% roztok NaCl promytý 30 minut Ar

30 minut Ar - 1 - katodická část			30 minut Ar - 1 - anodická část			30 minut Ar - 2 - katodická část			30 minut Ar - 2 - anodická část			30 minut Ar - 3 - katodická část			30 minut Ar - 3 - anodická část		
Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y
1 % z výchozího bodu	-1,1014	-2037283,7	1 % z výchozího bodu	-1,1008	-758544,7	1 % z výchozího bodu	-1,0975	-3301123,1	1 % z výchozího bodu	1,0967	-1364613,4	1 % z výchozího bodu	-1,0952	-505401,7	1 % z výchozího bodu	-1,0928	-292855,5
Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y
Body mimo	-1,1173	3,1	Body mimo	-1,0915	618,3	Body mimo	-1,1086	212,5	Body mimo	-1,0890	2020,8	Body mimo	-1,1053	1845,9	Body mimo	-1,0866	1243,0
	x	y		x	y		x	y		x	y		x	y		x	y
	-1,1265	50534,6		-1,0906	-11364,1		-1,1211	33227,8		-1,0724	-36228,3		-1,1057	-5638,1		-1,0857	-11711,9
	-1,1270	89460,9		-1,0776	-13137,7		-1,1216	39797,8		-1,0722	-49329,9		-1,1062	-10786,0		-1,1841	-9197,0
							-1,1220	35392,6					-1,1127	-5728,3		-1,0836	7914,2
													-1,1173	6539,1		-1,0831	7846,8
													-1,1177	12826,8		-1,0827	-11405,9
													-1,1183	39679,4		-1,0821	-3030,0
													-1,1187	68241,4		-1,0816	8359,3
													-1,1190	75994,7		-1,0812	-5137,3
																-1,0807	-9153,7
																-1,0801	3433,1
																-1,0796	4735,1
																-1,0771	5401,5
																-1,0767	3668,8
																-1,0752	7690,4
																-1,0747	7673,2
																-1,0742	5814,1
																-1,0736	12555,3
																-1,0731	9546,7
																-1,0726	10792,6
																-1,0721	23577,1
																-1,0716	38438,2
																-1,0711	48600,8
																-1,0706	35188,1
																-1,0701	4283,6
																-1,0696	-27141,3
																-1,0693	-41713,5

Nakonec byl tedy 3,5% roztok NaCl promyt 120 minut argonem. Výsledné křivky jsou zobrazeny na Obr. 110 a Obr. 111. Z naměřených křivek v tomto roztoku je také patrné snížení rozdílů těchto křivek (Tabulka 26). Maximální sjednocení křivek dále předpokládá delší čas promytí argonem. Bohužel, využití argonu je v současnosti neekonomické. Proto bylo přistoupeno k dalším metodám odstranění rozpuštěného kyslíku z roztoku. Byl však jednoznačně potvrzen negativní vliv obsahu rozpuštěného kyslíku.



Obr. 110 Potenciodynamické křivky v 3,5% roztoku NaCl promytého 120 minut Ar.



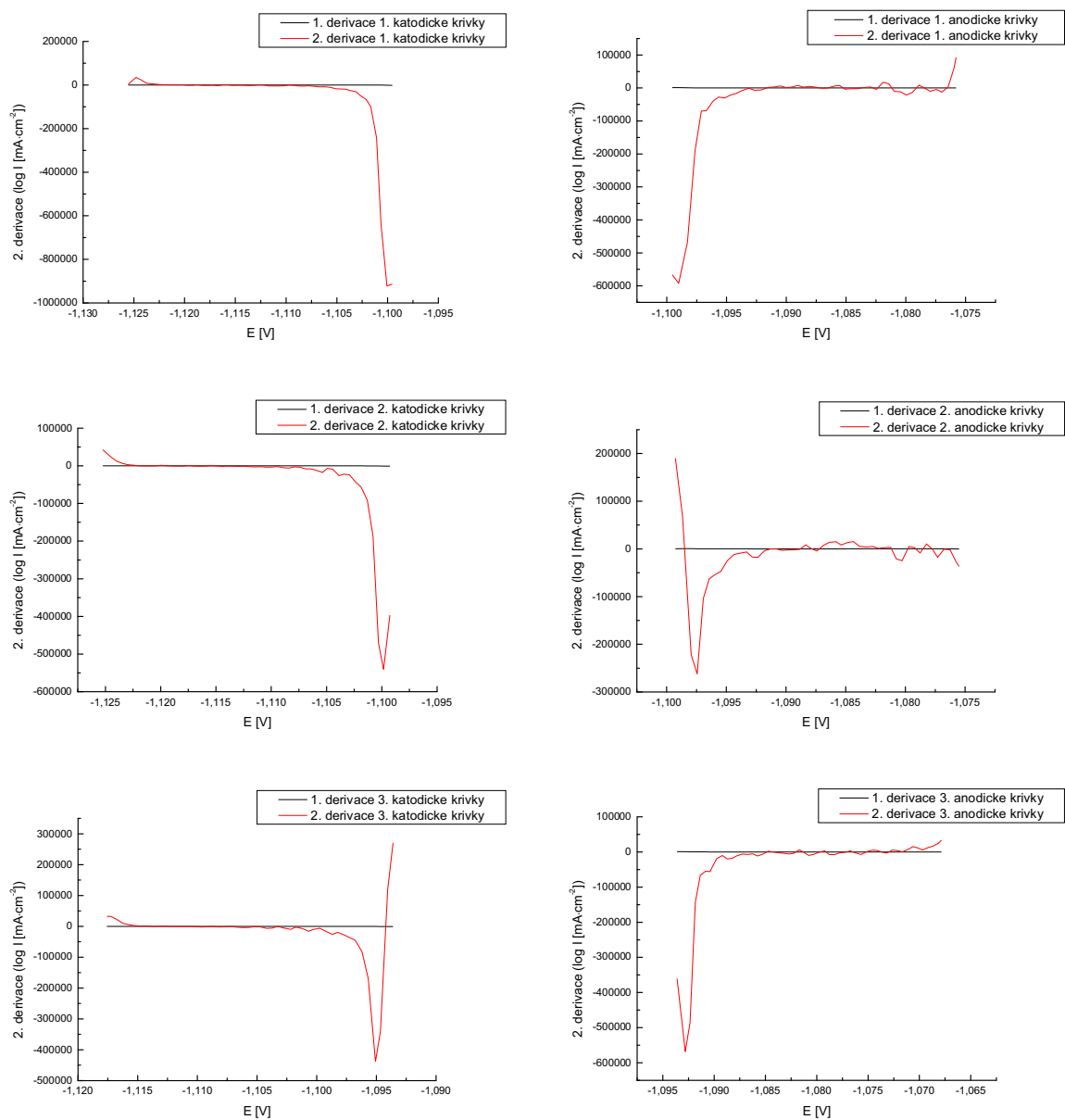
Obr. 111 Ustálení v 3,5% roztoku NaCl promytého 120 minut Ar.

Tabulka 26 Hodnoty E_{corr} a I_{corr} pro vzorky v 3,5% roztoku NaCl promytého 120 minut Ar

rozsah E_{corr} [mV]	průměr E_{corr} [V]	$2 \sigma (E_{corr})$	průměr I_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	$2 \sigma (I_{corr})$
6	-1,0970	0,0057	1,2	1,3

Tyto křivky (měřené v 3,5% roztoku NaCl, promytém 120 minut argonem) byly opět hodnoceny pomocí dvou kritérií (z hodnot 2. derivace – Obr. 112):

1. kritérium 1 % (v absolutní hodnotě). Hodnoty nevyhovující tomuto kritériu se nacházejí v Tabulce 27.
2. kritérium 1. fluktuace (v absolutní hodnotě). Hodnoty, které tomuto kritériu nevyhovovaly se nacházejí v Tabulce 28.



Obr. 112 Druhé derivace křivek měřených v 3,5% roztoku NaCl promytého 120 minut Ar.

Tabulka 28 Hodnoty nevyhovující kritériu 1. fluktuace (v absolutní hodnotě) – 3,5% roztok NaCl promytý 120 minut Ar

120 minut Ar - 1 - katodická část			120 minut Ar - 1 - anodická část			120 minut Ar - 2 - katodická část			120 minut Ar - 2 - anodická část			120 minut Ar - 3 - katodická část			120 minut Ar - 3 - anodická část		
Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y
	-1,1001	-922008,2		-1,0990	-592600,6		-1,0999	-540794,8		-1,0975	-261992,5		-1,0951	-438265,5		-1,0928	-568454,6
1. fluktuace	x	y	1. fluktuace	x	y	1. fluktuace	x	y	1. fluktuace	x	y	1. fluktuace	x	y	1. fluktuace	x	y
	-1,1067	-8820,8		-1,0952	-30290,5		-1,1039	-26034,9		-1,0928	-17130,5		-1,0988	-26223,7		-1,0904	-55878,3
Body mimo	x	y	Body mimo	x	y	Body mimo	x	y	Body mimo	x	y	Body mimo	x	y	Body mimo	x	y
	-1,1243	23089,1		-1,0759	59518,7		-1,1249	34283,6		-1,0924	-17617,5		-1,1173	32003,6			
	-1,1248	34982,2		-1,0758	92963,7		-1,1252	42793,6		-1,0808	-20556,5		-1,1176	32199,7			
	-1,1252	18163,7								-1,0803	-24890,1						
										-1,0773	-17328,4						
										-1,0758	-26005,3						
										-1,0755	-36649,2						

11.3.2.2 Roztok 10% NaCl

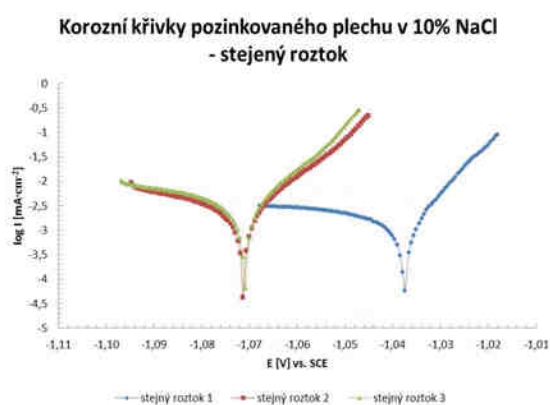
Další metodou odstranění rozpuštěného kyslíku z roztoku bylo zvýšení koncentrace rozpuštěné látky v korozním roztoku. Chlorid sodný je v porovnání s argonem mnohonásobně levnější, proto z něj byl připraven roztok obsahující 10 % NaCl.

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:

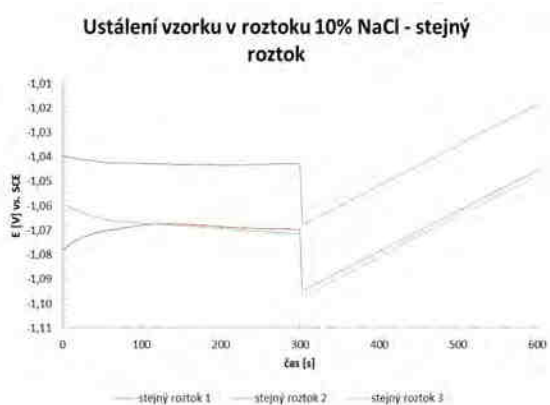
1. měření všech vzorků probíhalo se stejným roztokem,
2. pro každý vzorek byl použit čerstvý roztok (v korozní cele),
3. každý vzorek byl měřen v čerstvém roztoku (v korozní cele) desetinovou rychlostí,
4. pro každý vzorek byl použit čerstvý roztok (v korozní cele i v solném můstku).

Roztok 10% NaCl – během měření stále stejný roztok:

Během měření ve stejném roztoku došlo k významným změnám, které jsou patrné na Obr. 113 a Obr. 114. 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 29).



Obr. 113 Potenciodynamické křivky v 10% roztoku NaCl – stejný roztok.



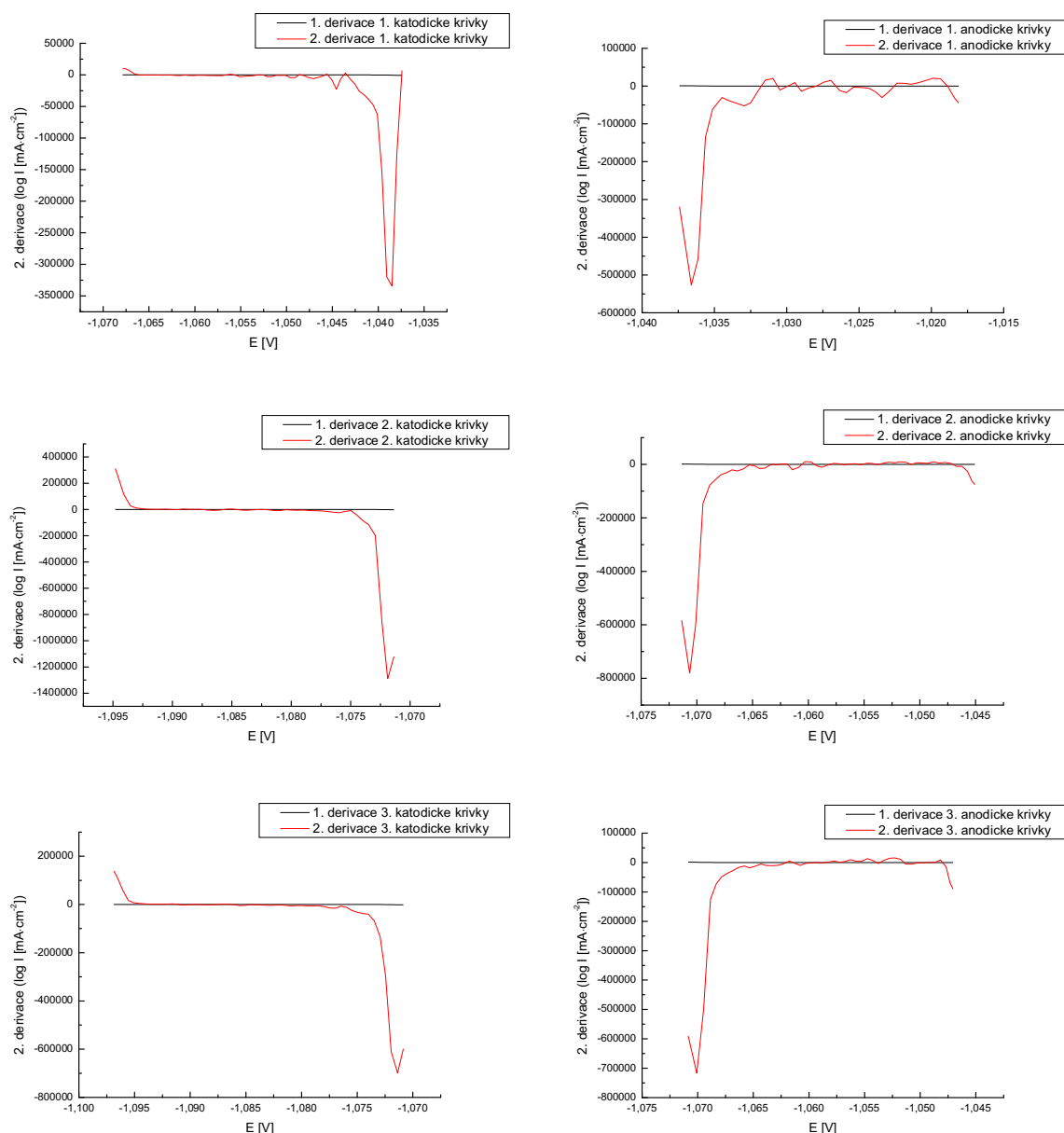
Obr. 114 Ustálení v 10% roztoku NaCl stejný roztok.

Tabulka 29 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

Křivky naměřené v 10% roztoku NaCl (stejný roztok) byly hodnoceny z hodnot 2. derivace pomocí dvou kritérií (Obr. 115):

1. kritérium 1 % (v absolutní hodnotě). Hodnoty, které tomuto kritériu nevyhovovaly se nacházejí v Tabulce 30.
2. kritérium 1. fluktuace (v absolutní hodnotě). Hodnoty nevyhovující tomuto kritériu se nacházejí v Tabulce 31.



Obr. 115 Druhé derivace křivek měřených v 10% roztoku NaCl – stejný roztok.

Tabulka 30 Hodnoty nevyhovující kritériu 1 % (v absolutní hodnotě) – 10% roztok NaCl – stejný roztok

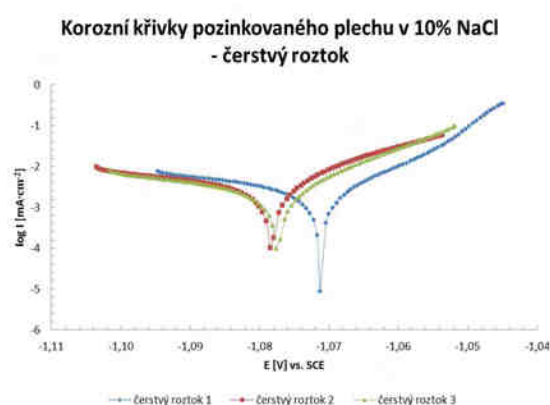
stejný roztok 1 - katodická část			stejný roztok 1 - anodická část			stejný roztok 2 - katodická část			stejný roztok 2 - anodická část			stejný roztok 3 - katodická část			stejný roztok 3 - anodická část		
Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y
1 % z výchozího bodu	-1,0385	-334580,9	1 % z výchozího bodu	-1,0366	-526690,7	1 % z výchozího bodu	-1,0719	-1290780,6	1 % z výchozího bodu	-1,0706	-781039,8	1 % z výchozího bodu	-1,0714	-698641,4	1 % z výchozího bodu	-1,0701	-716719,4
Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y
Body mimo	-1,0436	2693,1	Body mimo	-1,0315	16088,2	Body mimo	-1,0825	248,8	Body mimo	-1,0633	498,6	Body mimo	-1,0866	576,8	Body mimo	-1,0617	5172,6
	-1,0441	-6315,7		-1,0309	20165,2		-1,0931	13748,5		-1,0614	-20200,5		-1,0951	7180,7		-1,0608	-9485,5
	-1,0446	-22874,5		-1,0305	-10207,2		-1,0935	27582,4		-1,0609	-11529,6		-1,0956	16570,5		-1,0563	9668,9
	-1,0451	-7865,9		-1,0294	8959,9		-1,0941	114196,5		-1,0603	10260,8		-1,0961	58534,5		-1,0547	13322,9
	-1,0466	-4096,1		-1,0289	-13600,7		-1,0946	251281,7		-1,0597	8607,7		-1,0966	115641,1		-1,0533	7424,1
	-1,0471	-6028,8		-1,0275	10111,3		-1,0948	312190,6		-1,0588	-10331,6		-1,0969	138627,1		-1,0528	14647,7
	-1,0476	-4230,9		-1,0269	15185,9					-1,0528	8322,4					-1,0523	15795,3
	-1,0491	-4262,1		-1,0263	-11918,4					-1,0518	9534,5					-1,0518	10791,5
	-1,0496	-4569,5		-1,0259	-1721,1					-1,0513	8224,5					-1,0482	8936,3
	-1,0671	6283,4		-1,0239	-15106,2					-1,0488	9494,5					-1,0477	-14454,4
	-1,0675	9685,5		-1,0234	-30090,4					-1,0457	-26645,3					-1,0473	-68285,6
	-1,0679	9677,1		-1,0229	-13616,2					-1,0453	-63135,1					-1,0471	-90554,8
				-1,0224	7979,1					-1,0451	-75412,3						
				-1,0219	7281,2												
				-1,0209	9000,2												
				-1,0204	14903,1												
				-1,0199	20757,8												
				-1,0194	19183,8												
				-1,0184	-31415,8												
				-1,0810	-44504,4												

Tabulka 31 Hodnoty nevyhovující kritériu 1. fluktuace (v absolutní hodnotě) – 10% roztok NaCl – stejný roztok

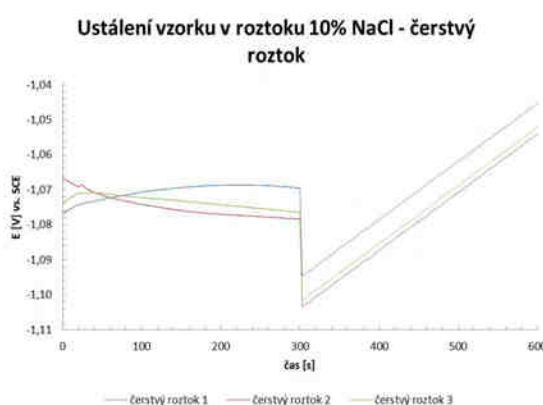
stejný roztok 1 - katodická část			stejný roztok 1 - anodická část			stejný roztok 2 - katodická část			stejný roztok 2 - anodická část			stejný roztok 3 - katodická část			stejný roztok 3 - anodická část		
Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y	Výchozí bod	x	y
1. fluktuace	-1,0441	-6315,7	1. fluktuace	-1,0339	-38347,3	1. fluktuace	-1,0755	-14478,6	1. fluktuace	-1,0664	-24396,9	1. fluktuace	-1,0769	-15530,9	1. fluktuace	-1,0654	-17791,1
Body mimo	x	y	Body mimo	x	y	Body mimo	x	y	Body mimo	x	y	Body mimo	x	y	Body mimo	x	y
	-1,0446	-22874,5		-1,0335	-45165,2		-1,0759	-24159,1		-1,0457	-26645,3		-1,0956	16570,5		-1,0473	-68285,6
	-1,0451	-7865,9		-1,0329	-52203,3		-1,0765	-20682,9		-1,0453	-63135,1		-1,0961	58534,5		-1,0471	-90554,8
	-1,0675	9685,5		-1,0325	-44231,4		-1,0769	-15009,4		-1,0451	-75412,3		-1,0966	115641,1			
	-1,0679	9677,1		-1,0181	-44504,4		-1,0935	27582,4					-1,0969	138627,1			
							-1,0941	114196,5									
							-1,0946	251281,7									
							-1,0948	312190,6									

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 vložením nového vzorku byl do korozní cely vlit roztok čerstvý. Roztok v solném můstku byl ponechán původní. Jak je patrné z Obr. 116 a Obr. 117, tak i v tomto případě jsou křivky z druhého a třetího měření velice podobné, ale významně se liší od křivky z prvního měření (Tabulka 32). Zřejmě tedy také dochází k významným změnám i v solném můstku, které poté ovlivňují následná měření.



Obr. 116 Potenciodynamické křivky v 10% roztoku NaCl – čerstvý roztok v korozní cele.



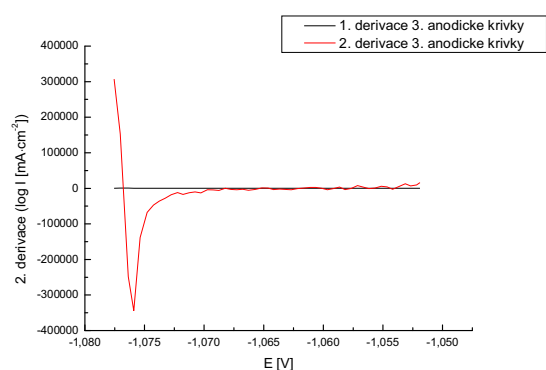
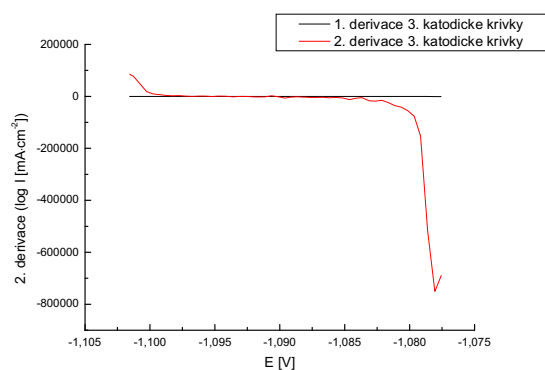
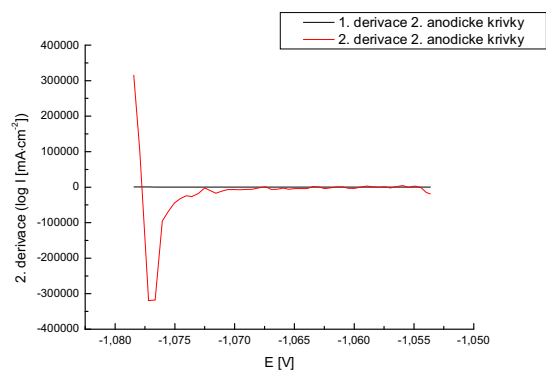
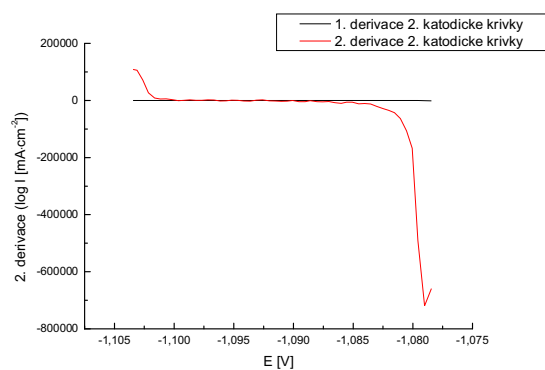
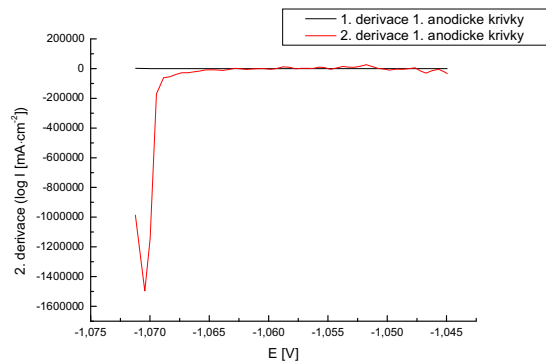
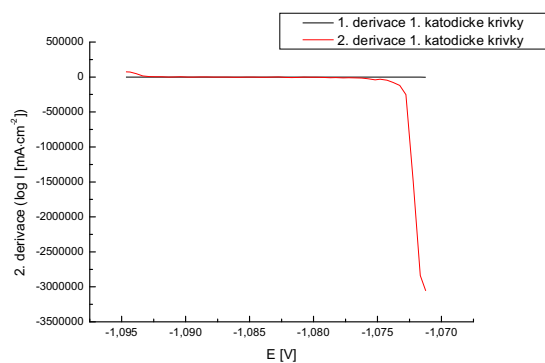
Obr. 117 Ustálení v 10% roztoku NaCl – čerstvý roztok v korozní cele.

Tabulka 32 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

Křivky naměřené v 10% roztoku NaCl (čerstvý roztok v korozní cele) byly opět hodnoceny z hodnot 2. derivace pomocí dvou kritérií (Obr. 118):

1. kritérium 1 % (v absolutní hodnotě). Hodnoty nevyhovující tomuto kritériu se nacházejí v Tabulce 33.
2. kritérium 1. fluktuace (v absolutní hodnotě). Hodnoty, které tomuto kritériu nevyhovovaly se nacházejí v Tabulce 34.

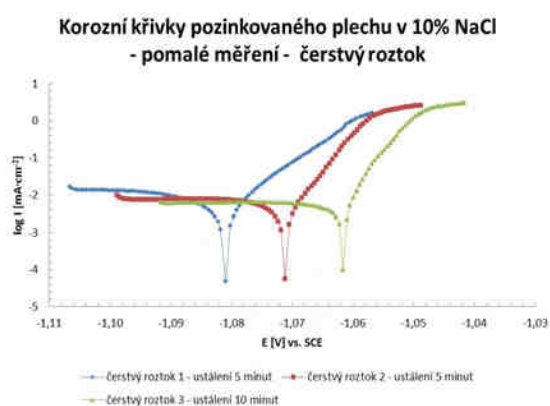


*Obr. 118 Druhé derivace křivek měřených v 10% roztoku NaCl –
čerstvý roztok v korozní cele.*

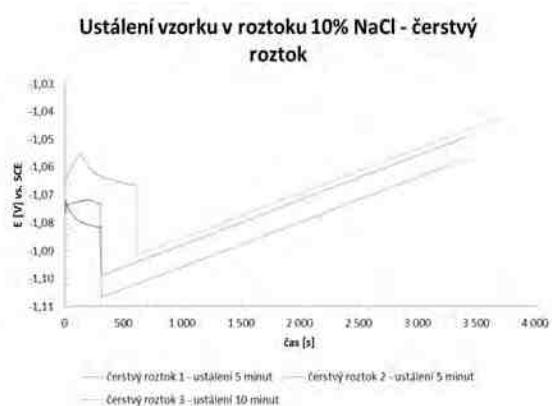
Roztok 10% NaCl - pomalé měření s čerstvým roztokem v korozní cele:

Na Obr. 119 a Obr. 120 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. Během těchto pomalých měření byly sledovány změny v potenciodynamických křivkách, kdy došlo k výměně korozního prostředí v korozní cele, avšak v solném můstku zůstal při každém měření původní roztok.

Z obrázků jsou patné rozdíly mezi křivkami (Tabulka 35). 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. Tento jev byl zřejmě způsoben tím, že pro každý vzorek sice byl použit čerstvý roztok v korozní cele, ale v solném můstku zůstal stejný roztok po všechna 3 měření. Rychlost měření zřejmě ovlivňuje roztok jak v korozní cele, tak i v solném můstku. Během prvního měření, které trvalo 50 minut, zřejmě v roztoku došlo k takovým změnám, které ovlivnily měření další křivky, protože roztok v solném můstku nebyl mezi měřeními vyměněn za čerstvý. Druhé měření trvalo opět 50 minut a v roztoku, v solném můstku, zřejmě pokračovaly změny, které ovlivnily i poslední měření, které opět trvalo 50 minut.



Obr. 119 Potenciodynamické křivky v 10% roztoku NaCl – desetinová rychlost měření.



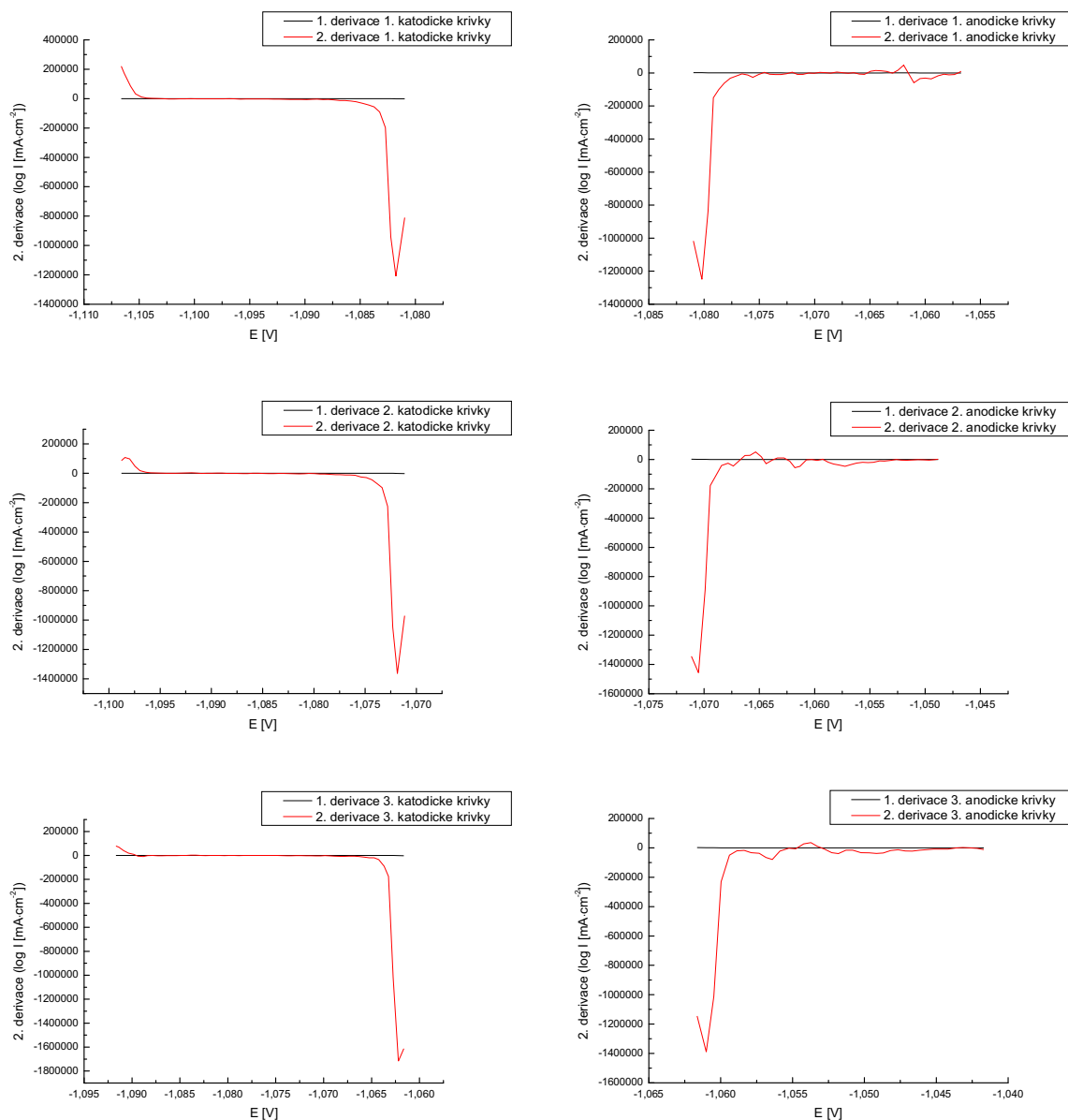
Obr. 120 Ustálení v 10% roztoku NaCl – desetinová rychlost měření.

Tabulka 35 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

Také křivky měřené v 10% roztoku NaCl (desetinová rychlost měření) byly hodnoceny z hodnot 2. derivace pomocí dvou kritérií (Obr. 121):

1. kritérium 1 % (v absolutní hodnotě). Hodnoty, které tomuto kritériu nevyhovovaly se nacházejí v Tabulce 36.
2. kritérium 1. fluktuace (v absolutní hodnotě). Hodnoty nevyhovující tomuto kritériu se nachází v Tabulce 37.



Obr. 121 Druhé derivace křivek měřených v 10% roztoku NaCl – desetinová rychlost měření.

Tabulka 36 Hodnoty nevyhovující kritériu 1 % (v absolutní hodnotě) – 10% roztok NaCl – desetinná rychlost měření

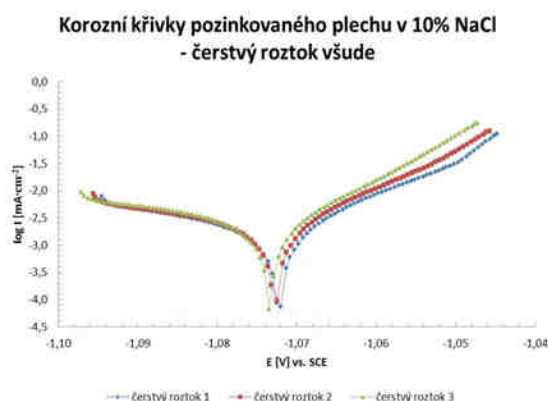
pomalé měření 1 - katodická část		pomalé měření 1 - anodická část		pomalé měření 2 - katodická část		pomalé měření 2 - anodická část		pomalé měření 3 - katodická část		pomalé měření 3 - anodická část	
Výchozí bod	x	y	y	Výchozí bod	x	y	y	Výchozí bod	x	y	y
1 % z	-1,0818	-1209413,8	-1,0802	1249312,9	-1,0719	-1364473,3	-1,0705	-1456997,7	-1,0622	-1716563,7	-1,0611
výchozího bodu			1 % z		1 % z		1 % z		1 % z		1 % z
Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y	Počáteční bod	x	y
	-1,1033	604,5		-1,0746	3318,5		-1,0889	821,3		-1,07686	282,2
Body mimo	x	y	Body mimo	x	y	Body mimo	x	y	Body mimo	x	y
	-1,1053	32625,1		-1,0645	14686,1		-1,0969	17880,4		-1,0904	19034,7
	-1,1058	85465,4		-1,0625	16294,9		-1,0975	46756,5		-1,0909	39892,2
	-1,1064	172300,9		-1,0619	47829,3		-1,0979	98026,3		-1,0914	69021,1
	-1,1066	221263,8		-1,0611	-59513,2		-1,0984	107350,6		-1,0917	78089,2
				-1,0605	-34239,9		-1,0988	86457,9		-1,0513	-15900,9
										-1,0508	-16294,7
				-1,0601	-31035,9		-1,0613	-46500,1		-1,0502	-32923,1
				-1,0595	-35913,6		-1,0588	-18208,6		-1,0497	-33792,6
				-1,0588	-16904,2		-1,0583	-30177,8		-1,0492	-37984,1
							-1,0578	-37885,7		-1,0487	-34900,2
							-1,0573	-46092,3		-1,0482	-17807,2
							-1,0567	-34147,5		-1,0472	-21650,9
							-1,0562	-24563,3		-1,0472	-21650,9
							-1,0557	-18566,3		-1,0467	-22156,9
							-1,0552	-21542,2		-1,0461	-15701,8
							-1,0547	-19445,7			

Tabulka 37 Hodnoty nevyhovující kritériu 1. fluktuae (v absolutní hodnotě) – 10% roztok NaCl – desetinná rychlost měření

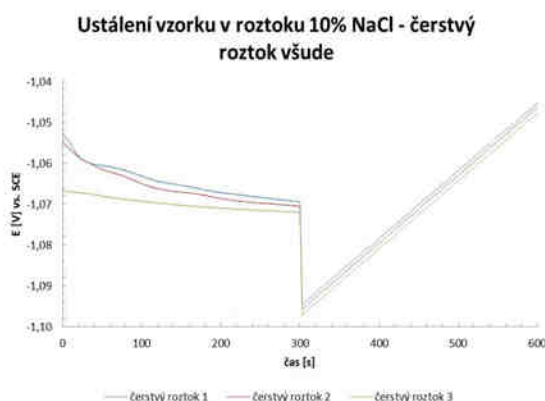
pomalé měření 1 - katodická část		pomalé měření 1 - anodická část		pomalé měření 2 - katodická část		pomalé měření 2 - anodická část		pomalé měření 3 - katodická část		pomalé měření 3 - anodická část	
Výchozí bod	x	y	y	Výchozí bod	x	y	y	Výchozí bod	x	y	y
1. fluktuae	-1,0869	-1209413,8	-1,0802	1249312,9	-1,0719	-1364473,3	-1,0705	-1456997,7	-1,0622	-1716563,7	-1,0611
Body mimo	x	y	Body mimo	x	y	Body mimo	x	y	Body mimo	x	y
	-1,1053	32625,1		-1,0756	-26581,9		-1,0969	17880,4		-1,0573	-37272,9
	-1,1058	85465,4		-1,0645	14686,1		-1,0975	46756,5		-1,0569	-65386,9
	-1,1064	172300,9		-1,0625	16294,9		-1,0979	98026,3		-1,0564	-78697,3
	-1,1066	221263,8		-1,0619	47829,3		-1,0984	107350,6		-1,0537	36159,9
				-1,0611	-59513,2		-1,0988	86457,9		-1,0523	-33058,2
				-1,0605	-34239,9		-1,0988	86457,9		-1,0518	-39407,1
				-1,0601	-31035,9		-1,0984	107350,6		-1,0502	-32923,1
				-1,0595	-35913,6		-1,0988	86457,9		-1,0497	-33792,6
				-1,0588	-16904,2		-1,0988	86457,9		-1,0492	-37984,1
							-1,0988	86457,9		-1,0487	-34900,2

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. 122 a Obr. 123. Křivky jsou si, v tomto případě, velice podobné a rozdíly jsou minimální (Tabulka 38). Pro další měření byl tedy používán postup, kdy se pro každý vzorek použil čerstvý roztok v korozní cele i v solném můstku.



Obr. 122 Potenciodynamické křivky v 10% roztoku NaCl – čerstvý roztok v korozní cele i v solném můstku.



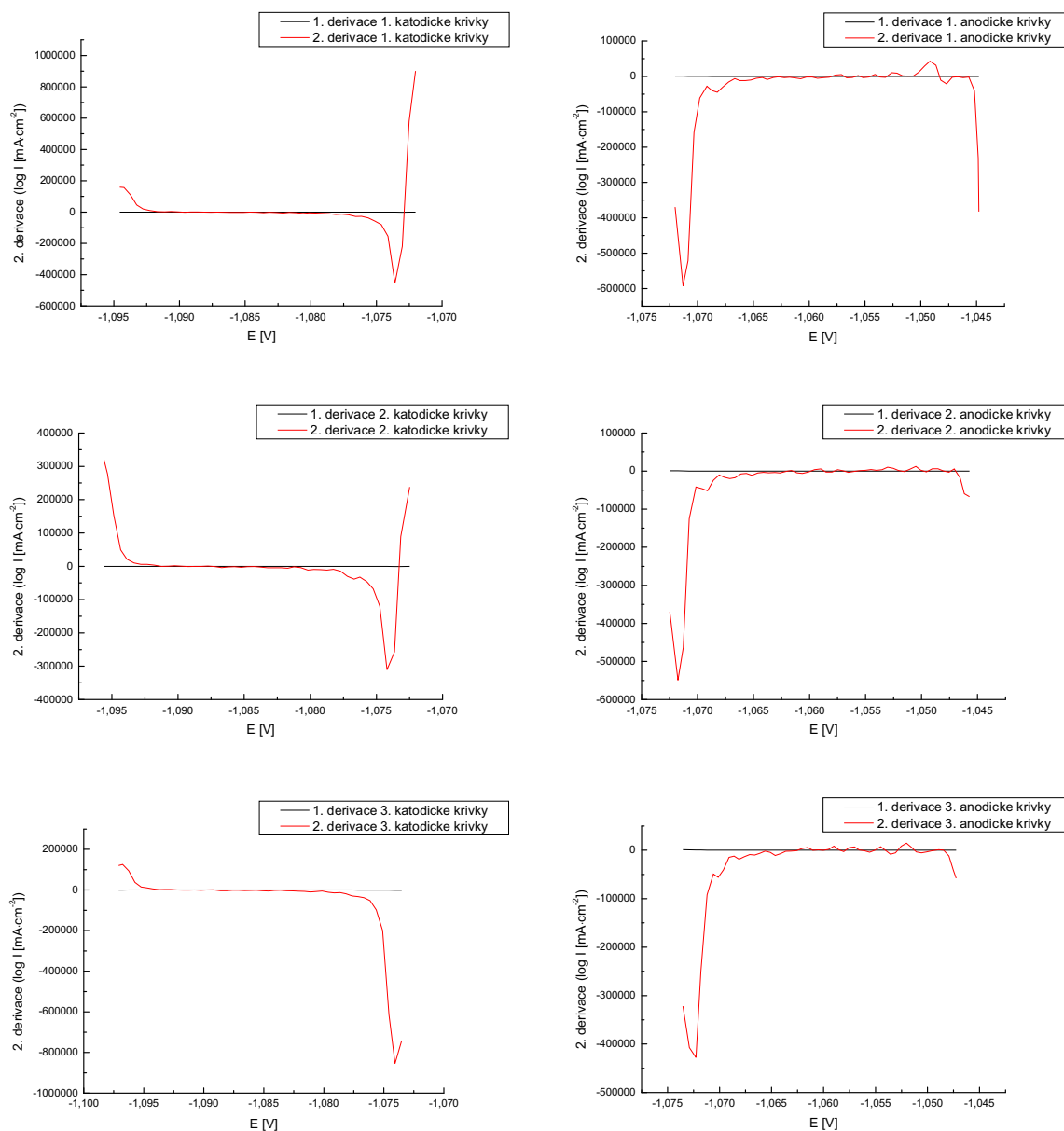
Obr. 123 Ustálení v 10% roztoku NaCl – čerstvý roztok v korozní cele i v solném můstku.

Tabulka 38 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. 124):

1. kritérium 1 % (v absolutní hodnotě). Hodnoty, které tomuto kritériu nevyhovovaly se nacházejí v Tabulce 39.
2. kritérium 1. fluktuace (v absolutní hodnotě). Hodnoty nevyhovující tomuto kritériu se nachází v Tabulce 40.



Obr. 124 Druhé derivace křivek měřených v 10% roztoku NaCl –
čerstvý roztok v korozní cele i v solném můstku.

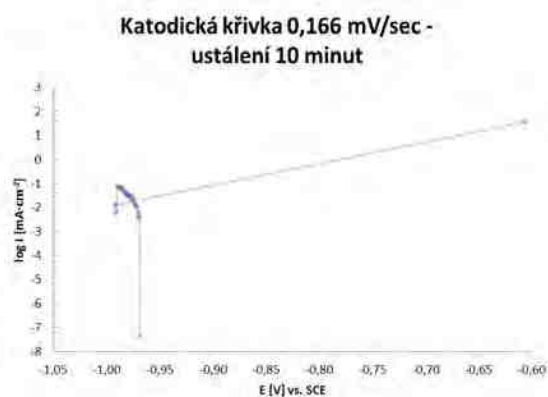
11.3.3 Pozinkované plechy bez pasivace

Pro další série pokusů již byly použity pozinkované plechy s tloušťkou povlaku přibližně 30 μm . Tyto plechy byly připraveny speciálně pro tato měření. Větší tloušťka zinkového povlaku zajišťuje, že naměřené hodnoty patří galvanicky nanesenému zinku. Zinkový povlak nebyl zapasivován opět ze stejného důvodu – aby bylo jisté, že naměřené hodnoty patří galvanicky nanesenému zinku. Tyto vzorky byly opět očištěny v 0,025M roztoku HCl po dobu 10 sekund kvůli odstranění vrstvy zoxidovaného zinku.

11.3.3.1 Roztok 0,1M H_2SO_4

V této sérii pokusů byly vzorky pozinkovaného plechu měřeny v roztoku H_2SO_4 o koncentraci 0,1 mol·dm⁻³. Vzorky byly měřeny různými rychlostmi metodou cyklické voltametrie. Měření pro každý vzorek obsahovalo 3 cykly.

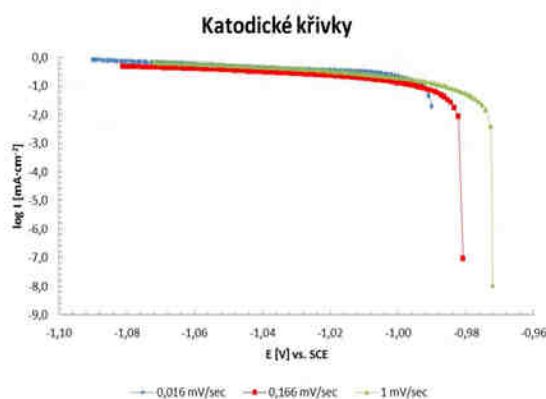
Na Obr. 125 je zobrazena křivka pro vzorek, který byl ponechán 10 minut v kontaktu s roztokem, aby došlo k ustálení. Vzorek byl měřen rychlostí 0,166 mV·sec⁻¹. Ještě před ukončením první části prvního cyklu začala křivka vykazovat chaotické chování. Proto byl pokus předčasně ukončen. Po vyjmutí vzorku bylo zjištěno, že na měřeném povrchu již neexistoval zinkový povlak a korozní prostředí již bylo v kontaktu s ocelovým plechem.



Obr. 125 Část křivky měřené metodou CV v 0,1M roztoku H_2SO_4 – ustálení 10 minut.

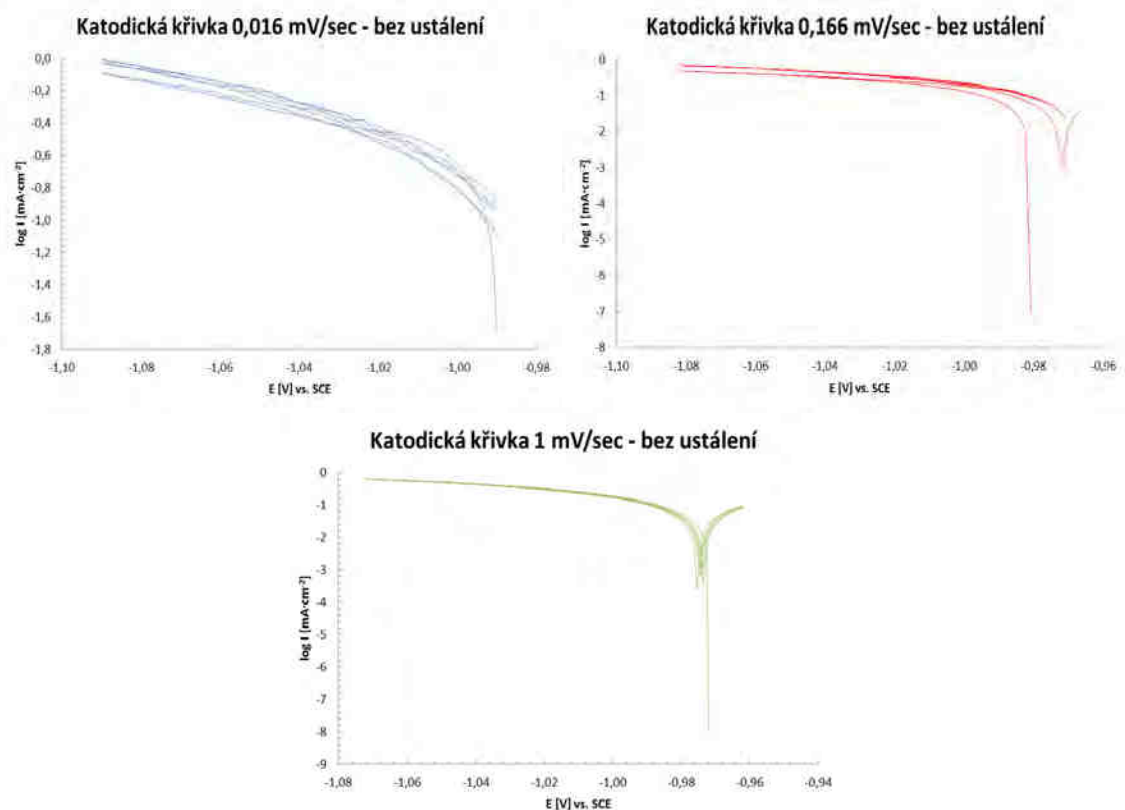
Proto byly další vzorky měřeny okamžitě po vložení do korozní cely, připojení k potenciostatu a uzavření Faradayovy klece (přibližně 15 sekund). Na Obr. 126 jsou zobrazeny první části křivek, měřených metodou cyklické voltametrie, označované jako katodické křivky. Jak již bylo řečeno, v katodické oblasti je vzorek částečně chráněn a nedochází k takovému rozpouštění, jako by tomu bylo v anodické oblasti. Rychlosti měření

byly $0,016 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$, $0,166 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ a $1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$. V praxi je běžně používanou rychlostí měření $1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$. V základním nastavení přístroje po instalaci byla hodnota rychlosti měření $0,166 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$. Poslední rychlost měření ($0,016 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$) byla nastavena za účelem sledování jejího vlivu na naměřená data.



Obr. 126 Části křivek měřené metodou CV (různé rychlosti měření) v $0,1 \text{ M}$ roztoku H_2SO_4 – bez ustálení.

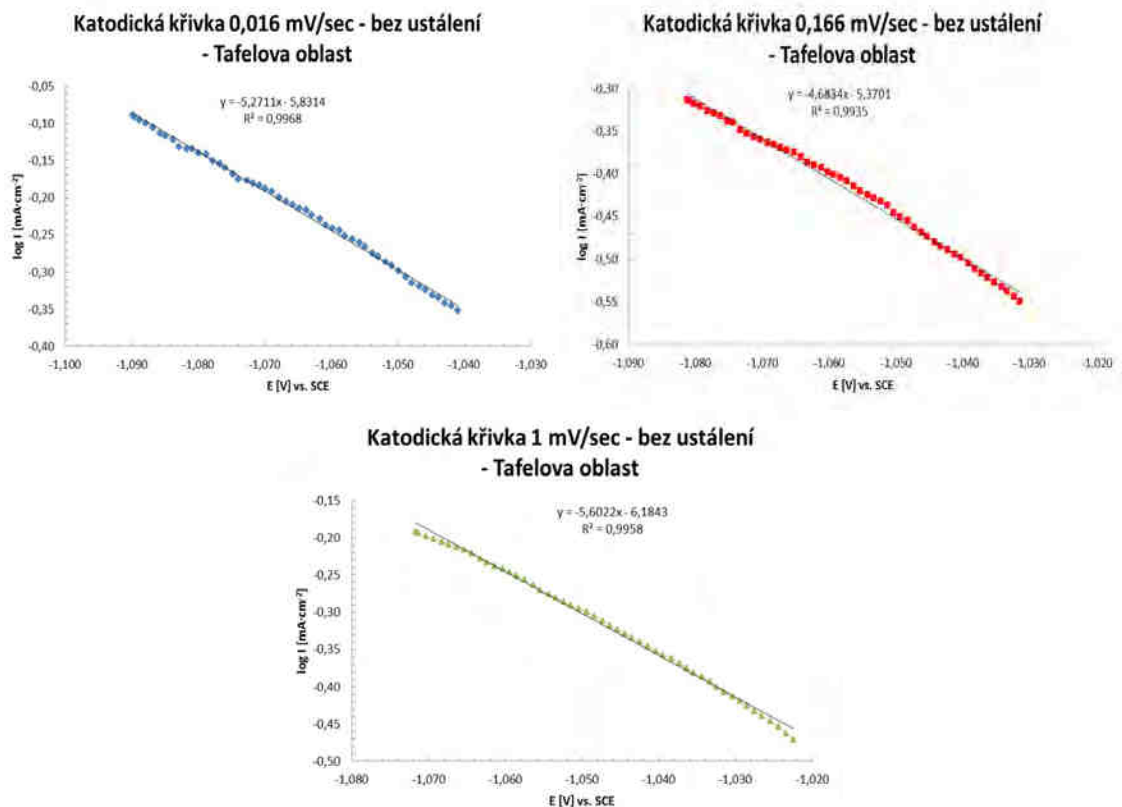
Na Obr. 127 jsou zobrazeny křivky, které byly měřeny metodou cyklické voltametrie. Vzorek měřený rychlostí $0,016 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ byl měřen v rozmezí -100 mV až E_{ust} . U vzorků měřených rychlostí $0,166 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ a $1 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$ bylo rozmezí -100 mV až $+10 \text{ mV}$ 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 $0,0166 \text{ mV}\cdot\text{sec}^{-1}$, 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. 127 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} [87,88]. 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. 128 jsou znázorněny Tafelovy oblasti pro křivky uvedené na Obr. 127 (H_2SO_4 0,1 mol·dm⁻³, různé rychlosti měření). Hodnota rovnovážného (ustáleného) potenciálu byla odečtena z Obr. 127. V tomto případě tento potenciál odpovídá koroznímu potenciálu. Pomocí rovnice spojnice trendu byly následně vypočteny hodnoty korozní proudové hustoty pro hodnotu korozního potenciálu (Tabulka 41). 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. 128 Tafelovy oblasti naměřených křivek v 0,1M roztoku H_2SO_4 pro různé rychlosti měření – bez ustálení.

Tabulka 41: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty pro jednotlivé rychlosti měření

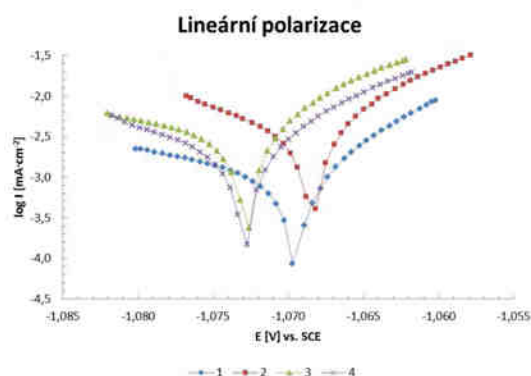
	0,016 mV·sec ⁻¹	0,166 mV·sec ⁻¹	1 mV·sec ⁻¹
E_{corr} [V]	-0,990	-0,981	-0,970
i_{corr} [μA·cm⁻²]	243,8	167,6	177,8

11.3.3.2 Roztok 10% NaCl

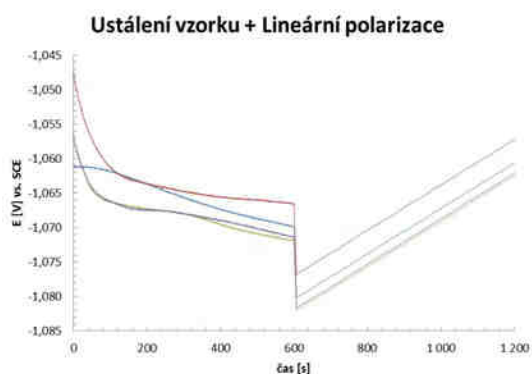
Pro další měření zinkových povlaků byl připraven 10% roztok NaCl. Takto koncentrovaný roztok byl připraven kvůli odstranění rozpuštěného kyslíku, který by mohl ovlivňovat měření. Vzorky, v tomto roztoku byly měřeny metodami lineární polarizace a cyklické voltametrie.

10% NaCl – Lineární polarizace

Na Obr. 129 a Obr. 130 jsou zobrazeny křivky měřené metodou lineární polarizace v rozmezí ± 10 mV. Tento rozsah byl zvolen, aby došlo k co nejmenšímu poškození vzorku. Vzorky byly ponechány kvůli ustálení, v kontaktu s korozním prostředím 10 minut. Rychlost měření byla 0,033 mV·sec⁻¹.



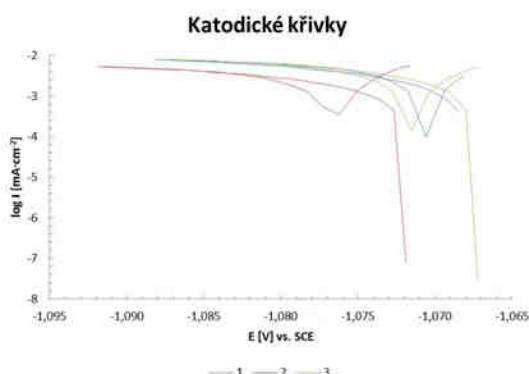
Obr. 129 Korozní křivky v 10% roztoku NaCl.



Obr. 130 Ustálení v 10% roztoku NaCl.

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

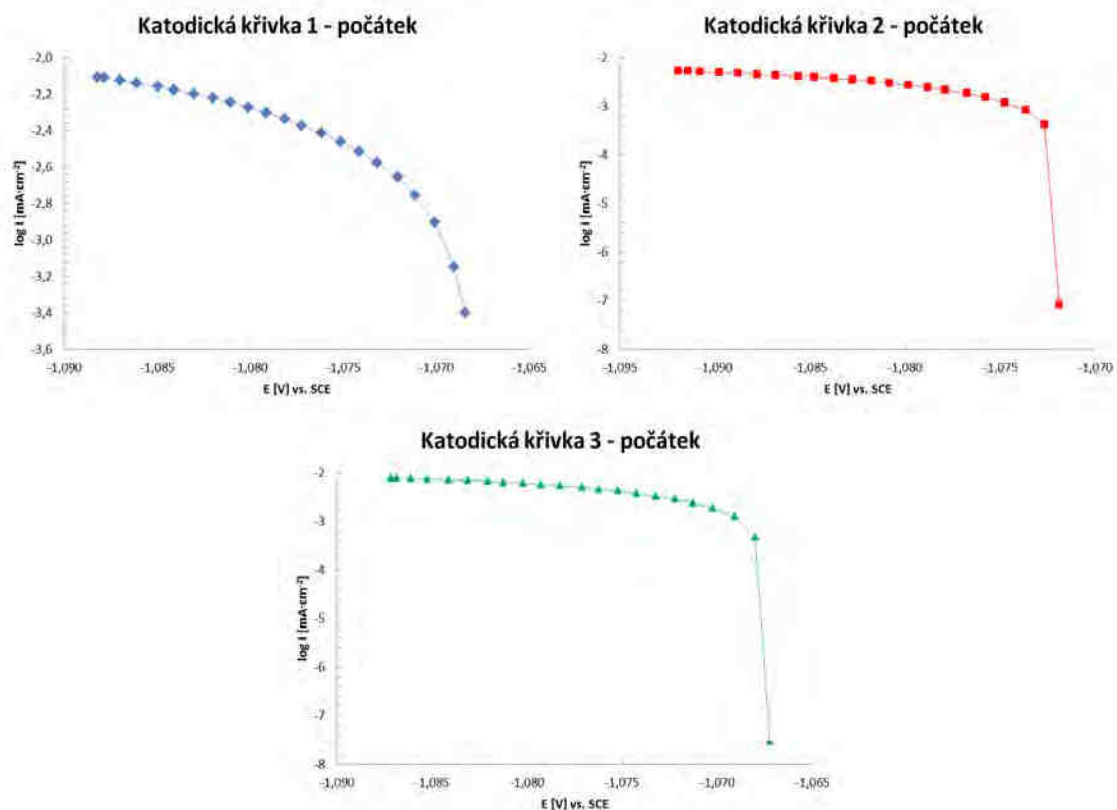
Další metodou měření vzorků v 10% roztoku NaCl byla cyklická voltametrie katodickým směrem. V katodické oblasti je vzorek chráněn před korozi (rozpuštění vzorku). Měření byla provedena po ustálení 10 minut, v rozsahu E_{ust} až -20 mV a rychlostí $0,033 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Pro každý vzorek byl použit pouze jeden cyklus. Na Obr. 131 jsou naměřené křivky.



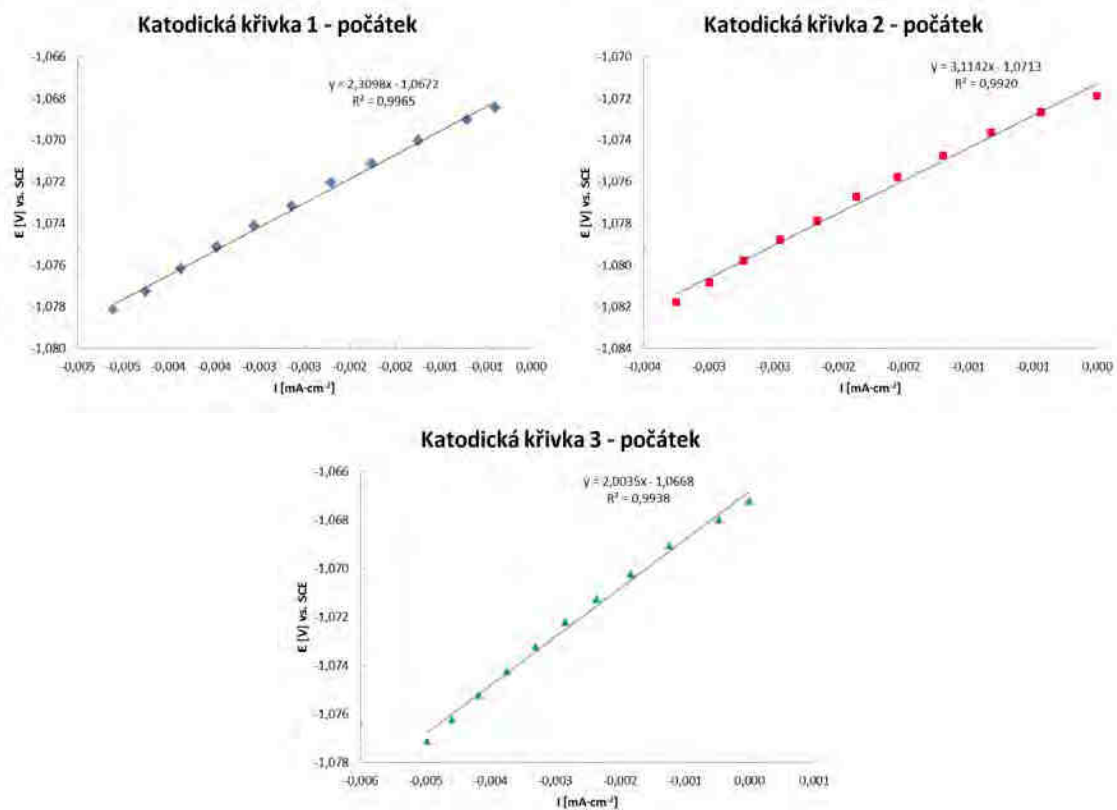
Obr. 131 Křivky měřené metodou CV v 10% roztoku NaCl.

Obr. 132 zobrazuje první části křivek z Obr. 131. Na Obr. 133 jsou zobrazeny tyto první části křivek, které jsou v lineárních souřadnicích. V úvahu byly vzaty pouze lineární části těchto křivek, ze kterých by měla jít získat hodnota polarizačního odporu (R_p), pomocí jejich směrnice přímk.

Polarizační odpor pro 1. vzorek by vycházel přibližně 2310Ω , pro 2. vzorek 3114Ω a pro 3. vzorek přibližně 2004Ω .

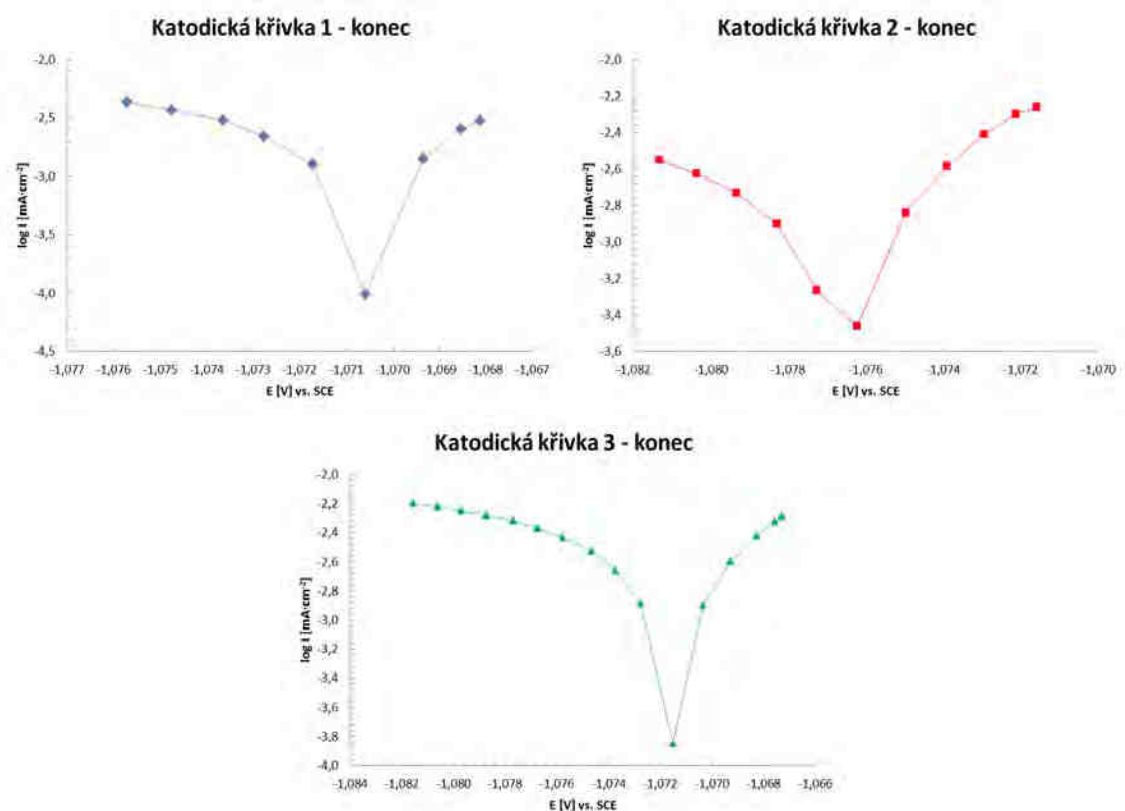


Obr. 132 Počáteční části křivek měřených metodou CV v 10% roztoku NaCl.



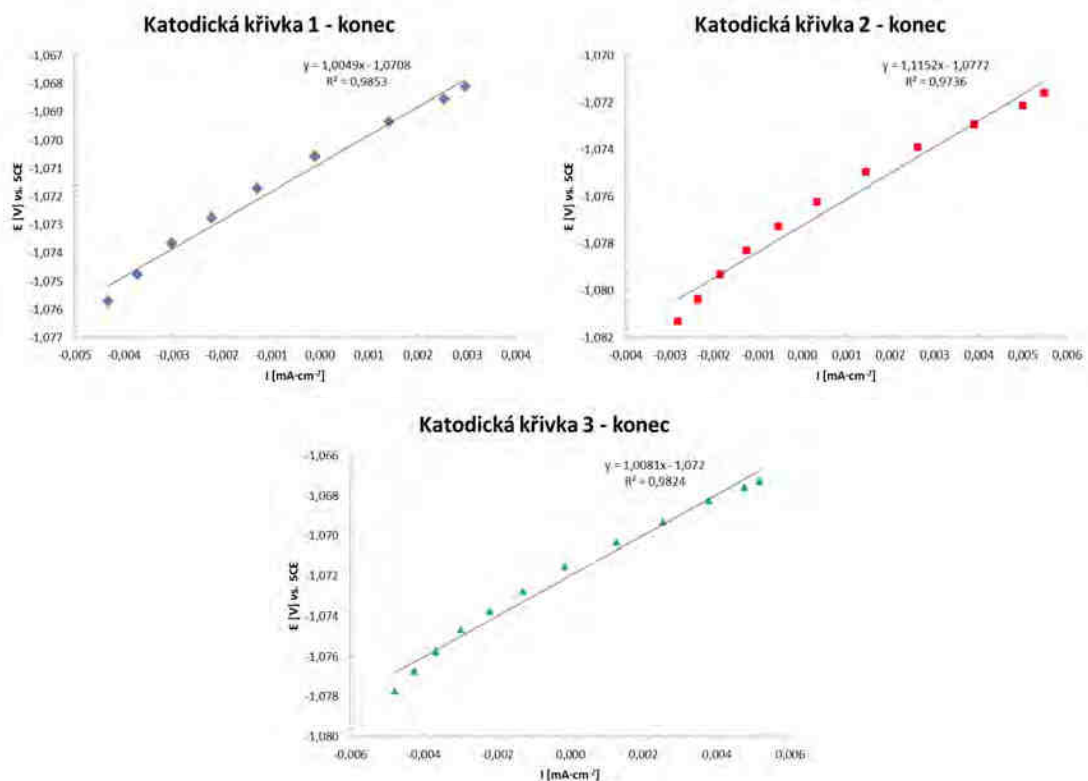
Obr. 133 Počáteční části křivek měřených metodou CV v 10% roztoku NaCl.

Na Obr. 134 jsou zobrazeny koncové hodnoty naměřených křivek z Obr. 131. Tvar těchto křivek by naznačoval výskyt korozního potenciálu v této oblasti. Otázkou je, do jaké míry by tyto údaje byly správně, neboť během takto pomalého měření, které trvalo 25 minut, mohly v roztoku nastat takové změny, které posunuly potenciál do zápornějších hodnot potenciálů vůči původnímu E_{ust} .



Obr. 134 Koncové části křivek měřených metodou CV v 10% roztoku NaCl.

Z křivek zobrazených na Obr. 134 by již teoreticky měl jít určit polarizační odpor. Na Obr. 135 jsou již zobrazeny křivky, ze kterých lze odečíst již zmíněný polarizační odpor. Pro první vzorek by R_p vycházel přibližně 1005Ω , pro 2. vzorek 1115Ω a pro 3. vzorek 1008Ω . Tyto hodnoty však nejsou relevantní, neboť již došlo k významným změnám v roztoku. Z obrázku je také patrné, že křivky v této oblasti nevykazují dostatečnou linearitu.

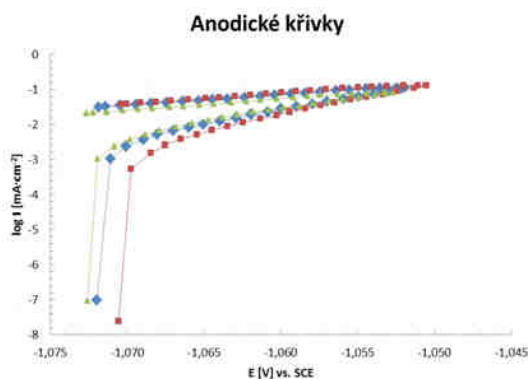


Obr. 135 Koncové části křivek měřených metodou CV v 10% roztoku NaCl.

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

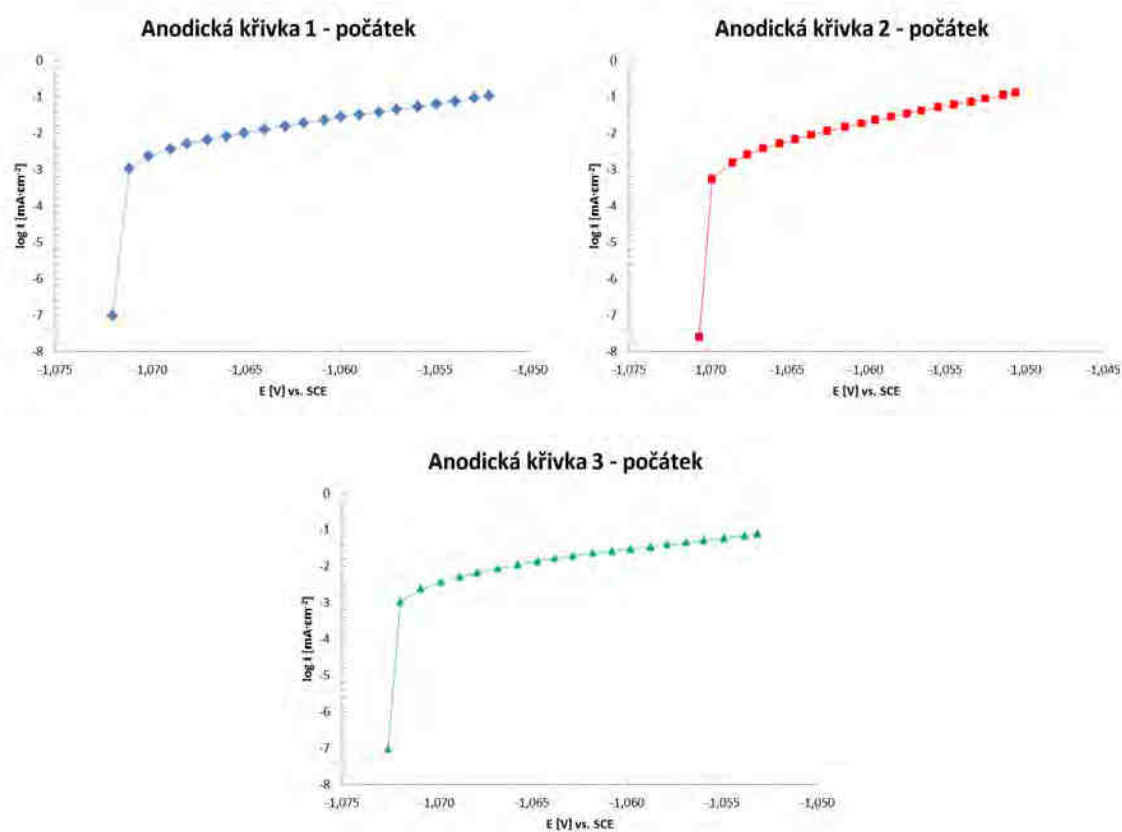
Pro porovnání byly také změřeny křivky metodou cyklické voltametrie, avšak tentokrát anodickým směrem. Křivky byly měřeny v rozsahu E_{ust} až +20 mV. Také rychlost měření zůstala stejná, tedy $0,033 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Na Obr. 136 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.

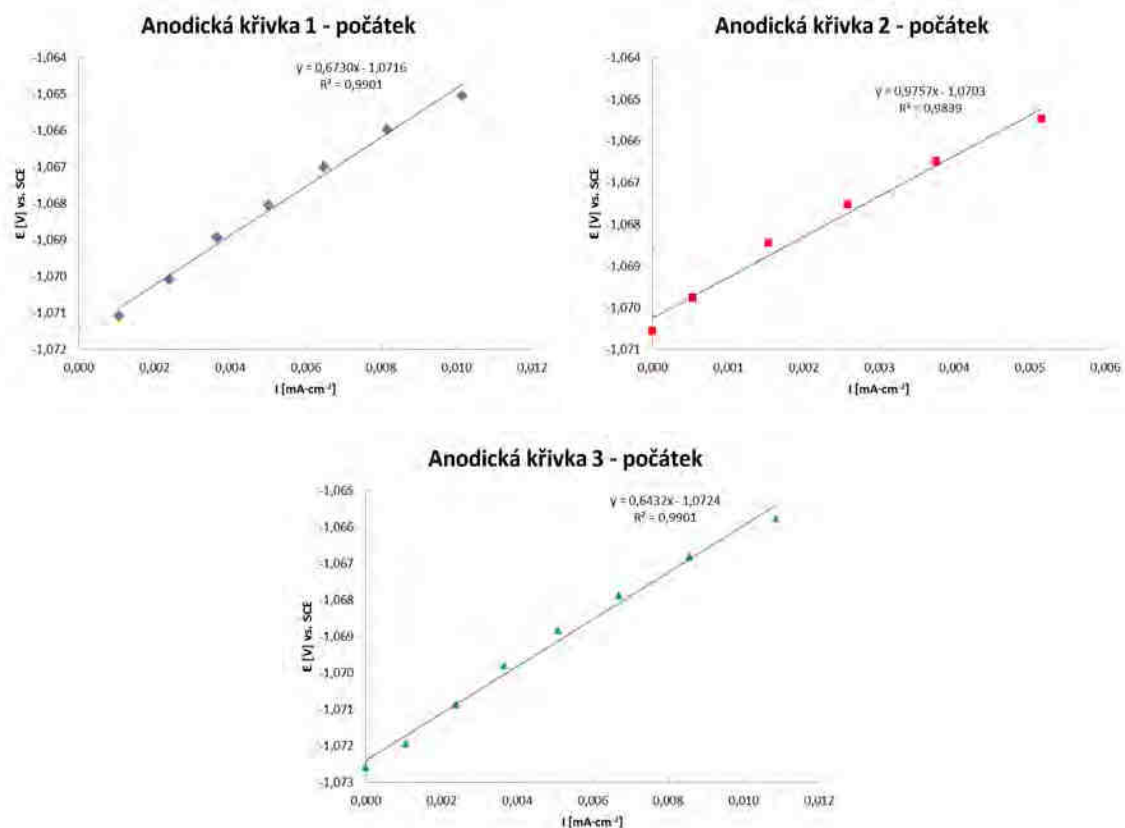


Obr. 136 Křivky měřené metodou CV v 10% roztoku NaCl.

Obr. 137 představuje první část křivky z Obr. 136. Na Obr. 138 jsou zobrazeny počáteční části křivek v lineárních souřadnicích. Z lineární části těchto křivek by měla být získána hodnota polarizačního odporu (R_p). Polarizační odpor 1. vzorku by vycházel přibližně $673 \, \Omega$, 2. vzorku $976 \, \Omega$ a 3. vzorku $643 \, \Omega$.



Obr. 137 Počáteční části křivek měřených metodou CV v 10% roztoku NaCl.



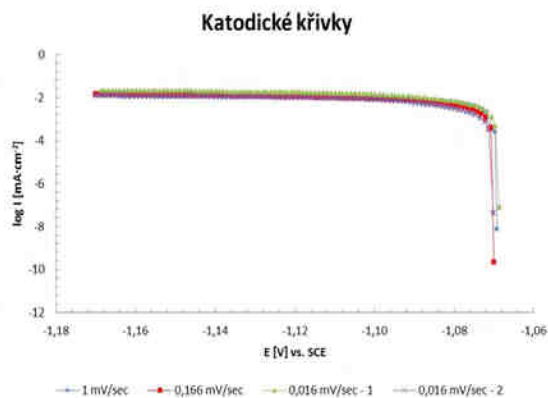
Obr. 138 Koncová části křivek měřených metodou CV v 10% roztoku NaCl.

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

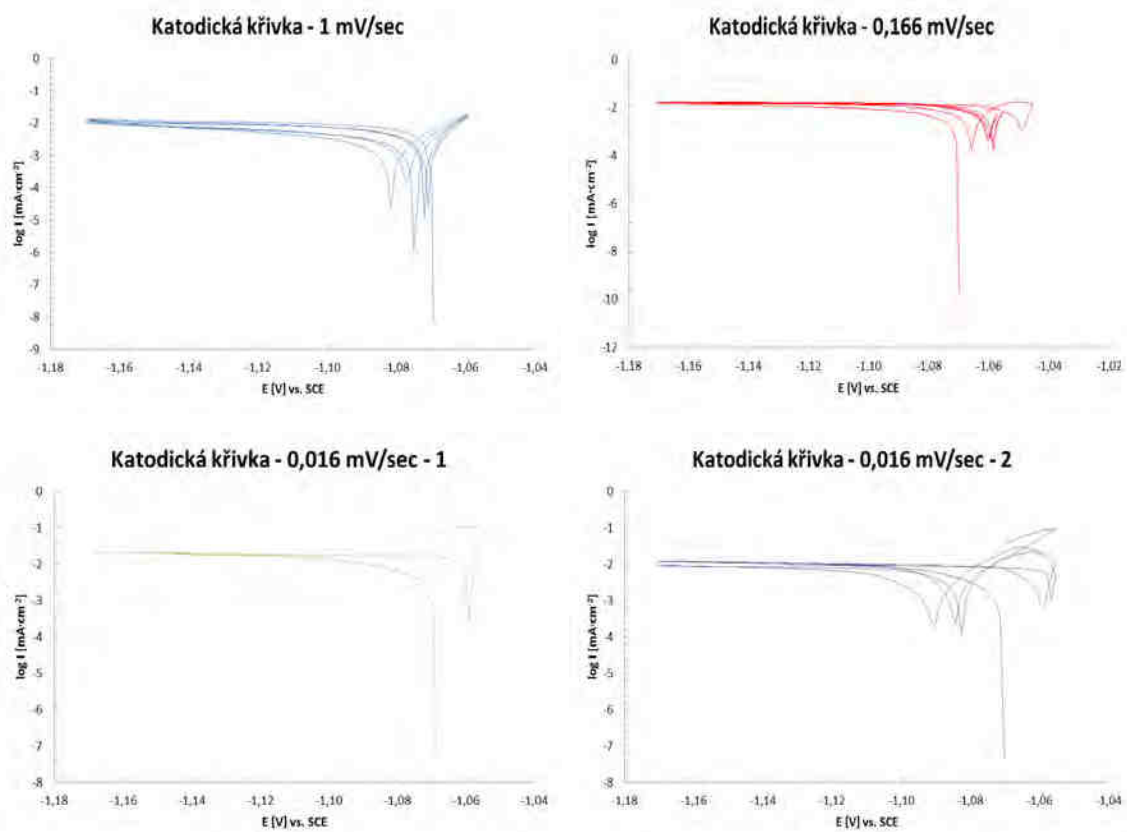
V této sérii byly křivky opět měřeny metodou cyklické voltametrie. Tentokrát byly křivky měřeny v rozmezí E_{ust} až -100 mV, aby byla dosažena Tafelova oblast a poté na hodnotu +10 mV vůči E_{ust} . Pro každou rychlost byly změřeny 3 cykly. Jednotlivá měření se lišila svou rychlostí- $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ 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. 140. Z těchto křivek byly získány katodické křivky (Obr. 139) a z těchto katodických křivek byly získány hodnoty náležící Tafelově oblasti – hodnoty ležící v oblasti $> 50 \text{ mV}$ vůči E_{ust} (Obr. 141) [87]. Z Obr. 139 je patrné, že jsou si naměřené křivky podobné a jejich vzájemný rozdíl není významný.

Na Obr. 140 jsou zase patrné změny hodnot E_{corr} při každém měřícím 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. 139 Počáteční části křivek měřených metodou CV (různé rychlosti měření) v 10% roztoku NaCl.

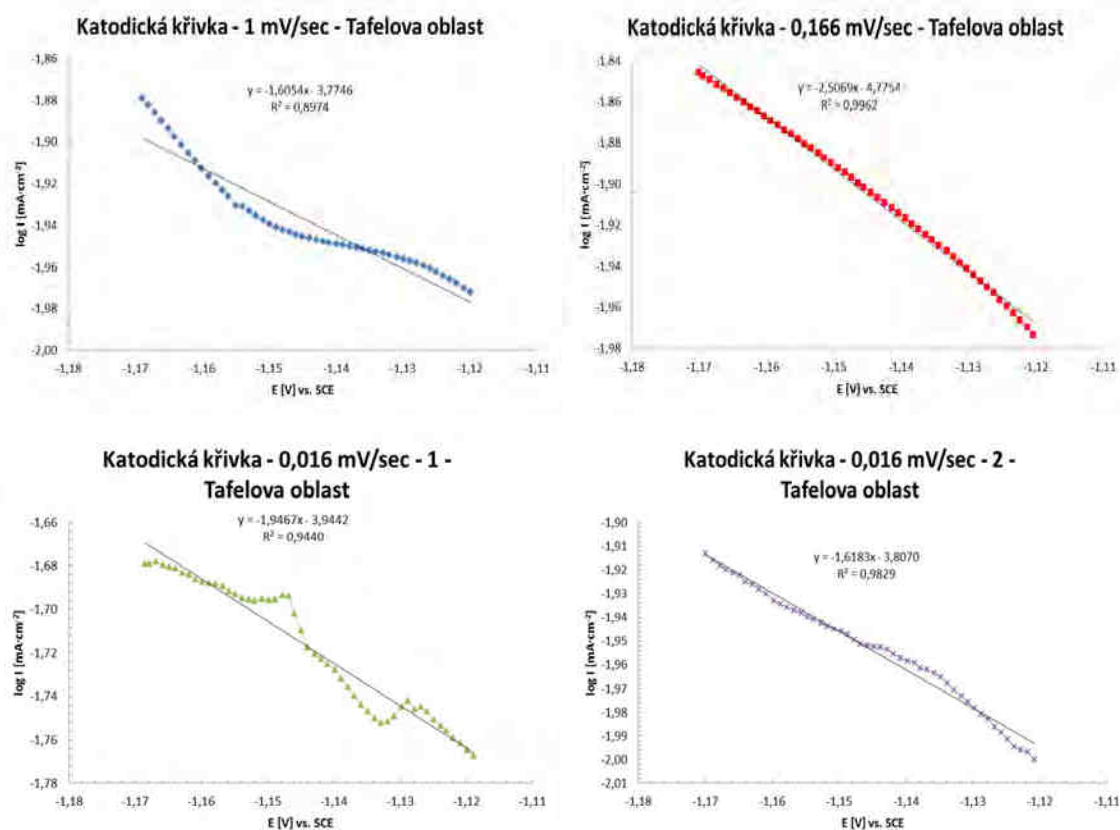


Obr. 140 Křivky měřené metodou CV (různé rychlosti měření) v 10% roztoku NaCl.

Jak již bylo zmíněno, Obr. 141 představuje Tafelovy oblasti naměřených křivek. Hodnota rovnovážného potenciálu byla odečtena z Obr. 140. Pak pomocí rovnic spojnic trendu byly následně vypočteny hodnoty korozní proudové hustoty (Tabulka 42).

Hodnoty E_{corr} po ustálení se od sebe liší o 1 mV, díky čemu 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 $0,016 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ -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 $0,016 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ -1, kde je patrné, že křivka byla během měření ovlivněna, čímž vznikly výkyvy, které následně ovlivnily výslednou hodnotu i_{corr} .



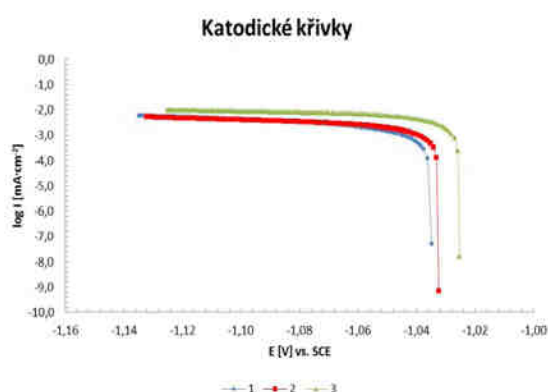
Obr. 141 Tafelovy oblasti naměřených křivek v 10% roztoku NaCl pro různé rychlosti měření.

Tabulka 42: 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

11.3.3.3 Roztok 3,5% NaCl – panenské katodické křivky

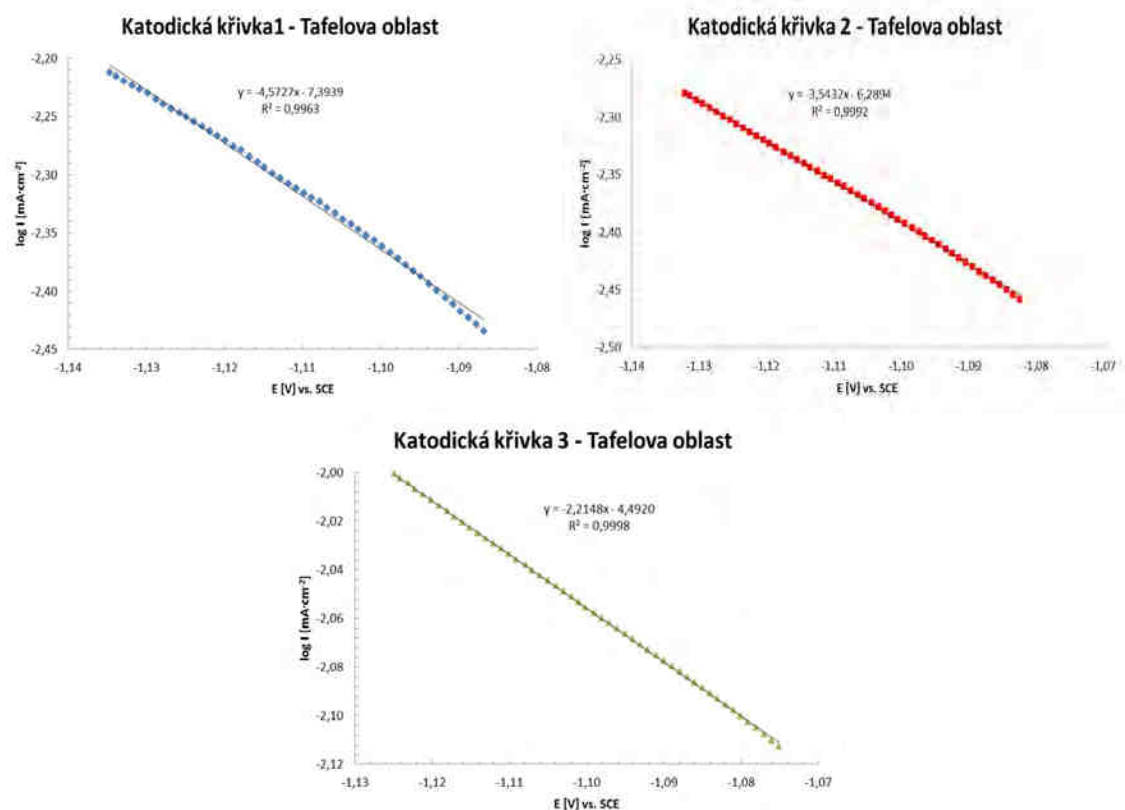
Poslední série měření pozinkovaných plechů probíhala v 3,5% roztoku NaCl. Výsledné křivky, pracovně označované jako panenské katodické křivky, jsou zobrazeny na Obr. 142. Očištěné vzorky se ustalovaly 10 minut a poté započalo měření od hodnoty E_{ust} až na hodnotu -100 mV vůči tomuto E_{ust} . Rychlost měření byla $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.



Obr. 142 Panenské katodické křivky měřené v 3,5% roztoku NaCl.

Křivky v Tafelově oblasti jsou zobrazeny na Obr. 143. Tyto křivky byly proloženy spojnicí trendu. Z rovnice spojnice trendu pak byly zjištěny hodnoty i_{corr} (Tabulka 43). Hodnota rovnovážného potenciálu byla odečtena z Obr. 142.

Při použití 3,5% roztoku NaCl jako korozního prostředí došlo k rozdílu hodnot E_{corr} (po ustálení) pro 1. a 3. křovku 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. 143 Tafelovy oblasti panenských katodických křivek.

Tabulka 43: 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} [μA·cm⁻²]	2,2	2,3	6,0	3,5	3,5

12 Shrnutí Experimentální části II.

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

- Postup přípravy manganistano-fosfátového povlaku byl úspěšně reprodukován podle postupu, který byl modifikován na pracovišti ve Vídni (kap. 7.4.1). Tloušťka tohoto povlaku byla $6,3 \pm 2,9 \mu\text{m}$.
- Jak již bylo mnohokrát zmíněno, chromátové povlaky jsou nejlepšimi známými konverzními povlaky, chránícími mnohé slitiny. Jelikož je však Cr^{VI} toxický a karcinogenní, není možné tyto povlaky používat pro běžné účely. V našem případě však tento povlak sloužil jako srovnávací standard pro ostatní povlaky.

Tvorba souvislého chromátového povlaku se však ukázala jako významný problém. Povlak připravený podle diplomové práce Ing. Dany Krejčířové [132] nevykazoval kompaktní strukturu. Bylo tedy potřeba nalézt optimální předúpravu slitiny AZ91 a podmínky lázně. Nakonec byla nalezena a využita metoda tvorby chromátových povlaků na hořčkových slitinách pod označením DOW 7. Díky modifikaci tohoto postupu došlo k vytvoření souvislé vrstvy chromátového povlaku. Tloušťka výsledného chromátového povlaku byla $4,7 \pm 1,4 \mu\text{m}$.

- Po důkladné rešerši v bakalářské práci napsané studentkou Bc. Juliánou Drábikovou [145], byl připraven fluoridový povlak z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Tento povlak vykazoval nebyvalou odolnost vůči agresivnímu prostředí – dokázal odolat až 70% HNO_3 po dobu několika minut. K reakci slitiny AZ91 s kyselinou dusičnou došlo teprve v důsledku porušení povlaku skleněnou tyčinou. Tato reakce byla bouřlivá. Tloušťka fluoridového povlaku, připraveného z $\text{Na}[\text{BF}_4]$, byla $5,0 \pm 1,1 \mu\text{m}$.

Korozní odolnost připravených konverzních povlaků na hořčkové slitině AZ91 byla hodnocena pomocí potenciodynamických křivek (kap. 11.3.1). 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 11.3.1.

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.

13 Úvod k Experimentální části III.

Díky vytvoření kompaktních konverzních povlaků na povrchu hořčkové 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} [87]. 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.

13.1 Hodnocení korozní odolnosti povlaků na slitině AZ91 elektrochemickými metodami

Nakonec byly měřeny vzorky hořčíkové slitiny AZ91: nepovlakované (čisté), vzorky s chromátovým povlakem, manganistano-fosfátovým povlakem a s fluoridovým povlakem, vzniklým z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Měření byla vždy provedena na minimálně 3 vzorcích. Korozním prostředím byl 3,5% roztok NaCl a ustálení každého vzorku trvalo 10 minut.

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 hodnoty E_{ust} na hodnotu -100 mV vůči E_{ust} . V této sérii bylo sledováno chování potenciodynamických křivek v katodické oblasti.

2. Ve druhé sérii měření byly měřeny křivky metodou lineární polarizace pro vzorky s manganistano-fosfátovým. Rychlost měření byla $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Tyto křivky byly vyhodnoceny programem EC-Lab, aby mohly být hodnoty porovnány s hodnotami naměřenými pro panenské křivky

3. Ve třetí sérii byly vzorky nepovlakované slitiny AZ91 měřeny metodou cyklické voltametrie. Po ustálení vzorku byly křivky měřeny od hodnoty E_{ust} k hodnotě -100 mV vůči E_{ust} , poté na hodnotu $+100 \text{ mV}$ vůči E_{ust} a nakonec zpět na hodnotu 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 $0,016 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Během tohoto měření byl sledován vliv rychlosti měření na tvar potenciodynamických křivek.

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 $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, ze kterých byly získány hodnoty polarizačního odporu R_p . Tento rozsah a rychlost měření měly zajistit minimální ovlivnění povrchu vzorku, aby bylo možné pokračovat v měření téhož vzorku. Poté okamžitě následovala měření panenských anodických křivek z hodnoty E_{ust} na hodnotu $+100 \text{ mV}$ vůči E_{ust} rychlostí $3,5 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, aby nedošlo k výraznému ovlivnění potenciodynamické křivky v anodické oblasti. Díky tomu pak mohla být určena Tafelova oblast v anodické oblasti.

Výsledné křivky jsou zobrazeny v kapitole 13.2.1.

13.2 Výsledky a diskuse Experimentální části III.

13.2.1 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.

U těchto vzorků byly využity metody měření lineární polarizace, cyklické voltametrie, panenské katodické křivky a kombinované křivky.

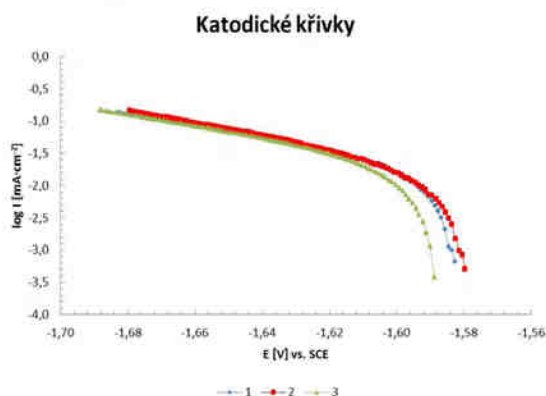
13.2.1.1 Panenské katodické křivky

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.

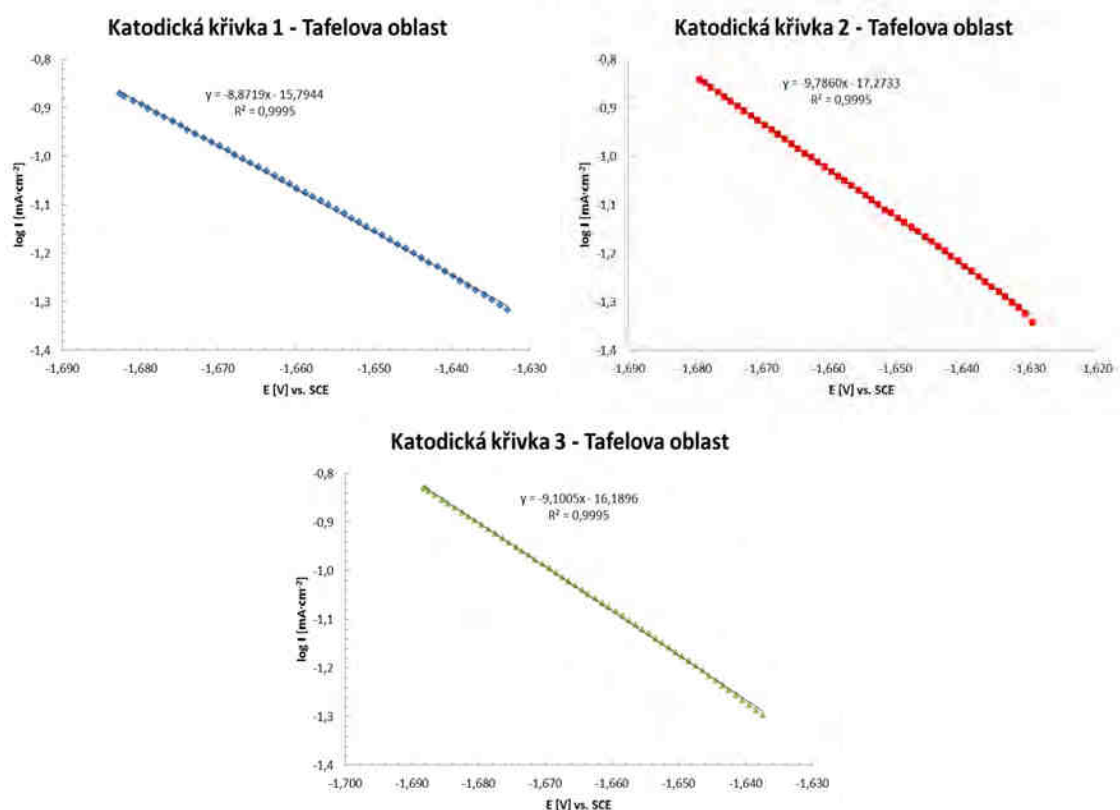
Panenské katodické křivky – nepovlakovaná slitina AZ91

Na Obr. 144 jsou zobrazeny panenské katodické křivky pro nepovlakovanou slitinu AZ91. Křivky byly měřeny od E_{ust} až na hodnotu -100 mV vůči E_{ust} . Z obrázku je patrné, že jsou si křivky podobné a rozdíly nejsou významné.



Obr. 144 Panenské katodické křivky pro nepovlakovanou slitinu AZ91 v 3,5% roztoku NaCl.

Na Obr. 145 jsou zobrazeny hodnoty náležící Tafelově oblasti, pro křivky z Obr. 144. Tyto křivky byly proloženy spojnici trendu. Rovnovážný potenciál byl odečten z Obr. 144. Z rovnice spojnice trendu pak byly zjištěny hodnoty i_{corr} (Tabulka 44).



Obr. 145 Tafelovy oblasti měřených křivek pro nepovlakovanou slitinu AZ91 v 3,5% roztoku NaCl.

Tabulka 44: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty (nepovlakovaná AZ91)

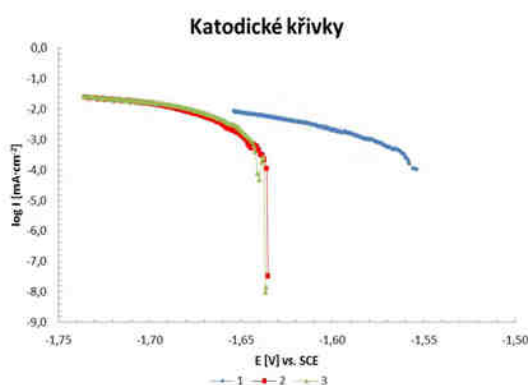
	1	2	3	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-1,583	-1,580	-1,589	-1,584	0,007
i_{corr} [$\mu A \cdot cm^{-2}$]	17,8	15,4	18,7	17,3	2,8

Panenské katodické křivky – chromátový povlak

Obr. 146 zobrazuje panenské katodické křivky pro slitinu AZ91 s chromátovým povlakem. Křivky byly měřeny od E_{ust} až na hodnotu -100 mV vůči E_{ust} .

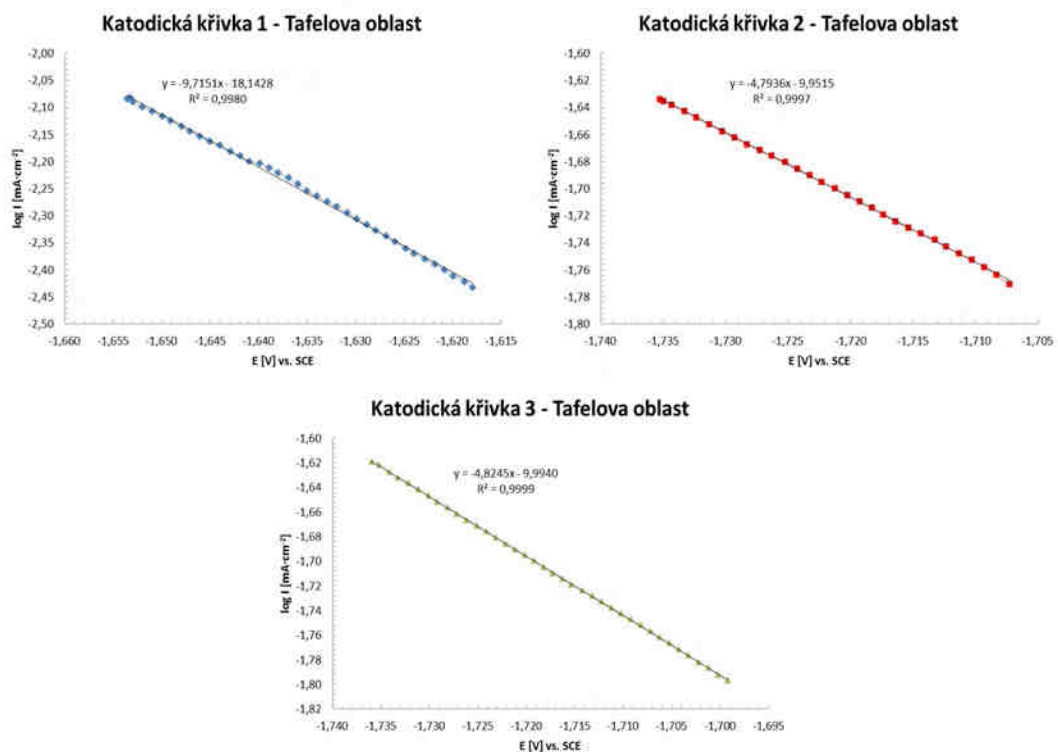
Křivky z druhého a třetího měření jsou velice podobné, avšak v porovnání s křivkou prvního měření se významně liší. Během prvního měření zřejmě došlo k ustálení referenční elektrody vůči tomuto povlaku a další měření již odpovídala chromátovému povlaku na hořčíkové slitině AZ91.

U křivky 3 z Obr. 146 je znatelný pokles na ose y (log I). Jelikož se měřená křivka nachází v redukční oblasti, na povrchu chromátového povlaku dochází k redukci. Jednou z hypotetických reakcí by mohla být i redukce Cr^{VI} na Cr^{III} . Tato úvaha je zatím však pouze teoretická a její ověření či vyvrácení bude předmětem dalšího zkoumání za využití přístroje XPS. U křivky 2 také dochází k tomuto jevu, avšak není tak zřetelný (více patrný je na Obr. 212, umístěném v Přílohách). Podle [144] dochází během redukce Cr^{VI} na Cr^{III} k reakci: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 7 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$ ($E^0_{25^\circ\text{C}, \text{SCE}} = 1,09 \text{ V}$).



Obr. 146 Panenské katodické křivky pro AZ91 s chromátovým povlakem v 3,5% roztoku NaCl.

Obr. 147 představuje Tafelovy oblasti naměřených křivek z Obr. 146, ze kterého byla také odečtena hodnota rovnovážného potenciálu. Pomocí rovnic spojnic trendu byly následně vypočteny hodnoty korozní proudové hustoty (Tabulka 45).



Obr. 147 Tafelovy oblasti měřených křivek pro AZ91 s chromátovým povlakem v 3,5% roztoku NaCl.

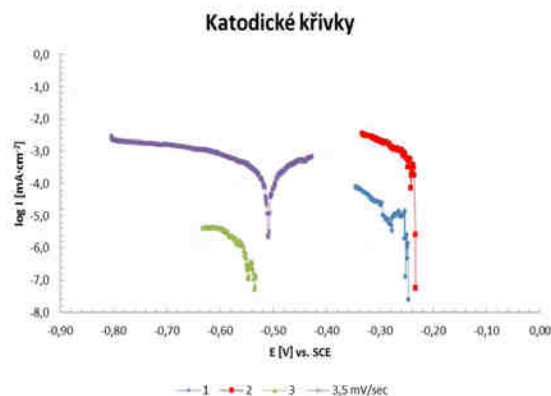
Tabulka 45: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty (AZ91 s chromátovým povlakem)

	1	2	3	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-1,554	-1,635	-1,636	-1,608	0,077
i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	0,9	7,7	7,9	5,5	6,5

Panenské katodické křivky – fluoridový povlak (vyvařený 10 minut)

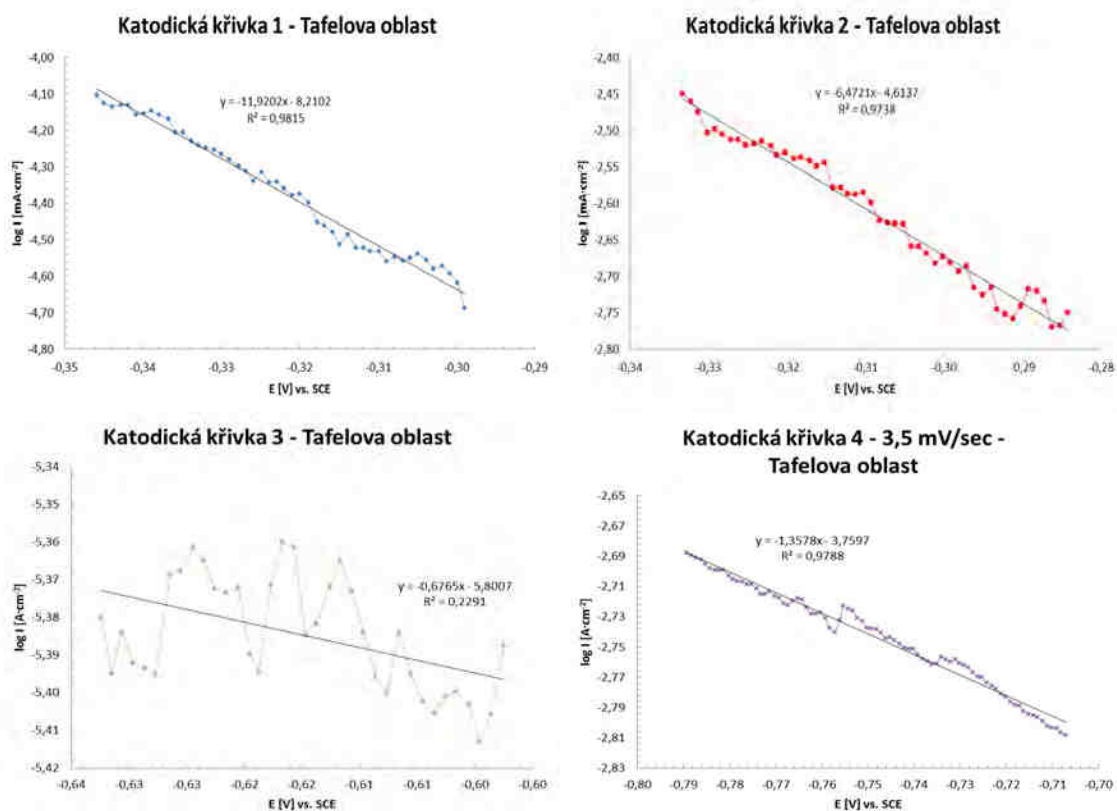
Na Obr. 148 jsou znázorněny panenské katodické křivky slitiny AZ91 s fluoridovým povlakem, který byl vyvařen 10 minut v destilované vodě. Tyto křivky byly opět měřeny v rozmezí E_{ust} až -100 mV vůči E_{ust} .

Z obrázku jsou patrné výrazné rozdíly mezi křivkami. Ty zřejmě byly způsobeny nedokonalou přípravou fluoridového povlaku. Desetiminutové vyvaření v destilované vodě nebylo dostatečné a část taveniny zůstala na povrchu vzorku.



Obr. 148 Panenské katodické křivky pro AZ91 s fluoridovým povlakem v 3,5% roztoku NaCl – vyvařeno 10 minut.

Obr. 149 představuje Tafelovy oblasti naměřených křivek z Obr. 148. Z Obr. 148 byla odečtena hodnota $E_{ust.}$. Z rovnic spojnic trendu byly vypočteny hodnoty korozní proudové hustoty (Tabulka 46).



Obr. 149 Tafelovy oblasti měřených křivek pro AZ91 s fluoridovým povlakem v 3,5% roztoku NaCl – vyvařeno 10 minut.

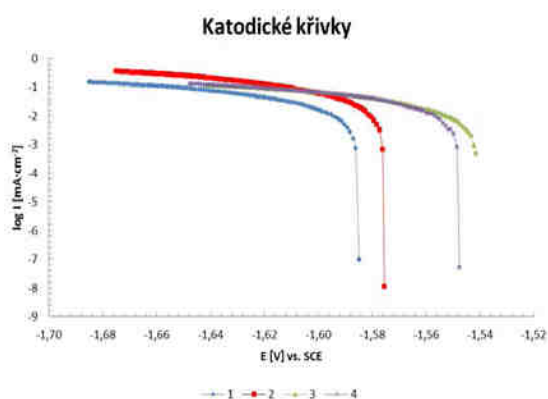
*Tabulka 46: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty
(AZ91 s fluoridovým povlakem – vyvařeno 10 minut)*

	1	2	3	4	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-0,247	-0,233	-0,536	-0,510	-0,426	0,274
i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	0,005	0,784	0,004	0,857	0,386	0,772

Panenské katodické křivky – fluoridové povlaky (vyvařeno 1 hodinu)

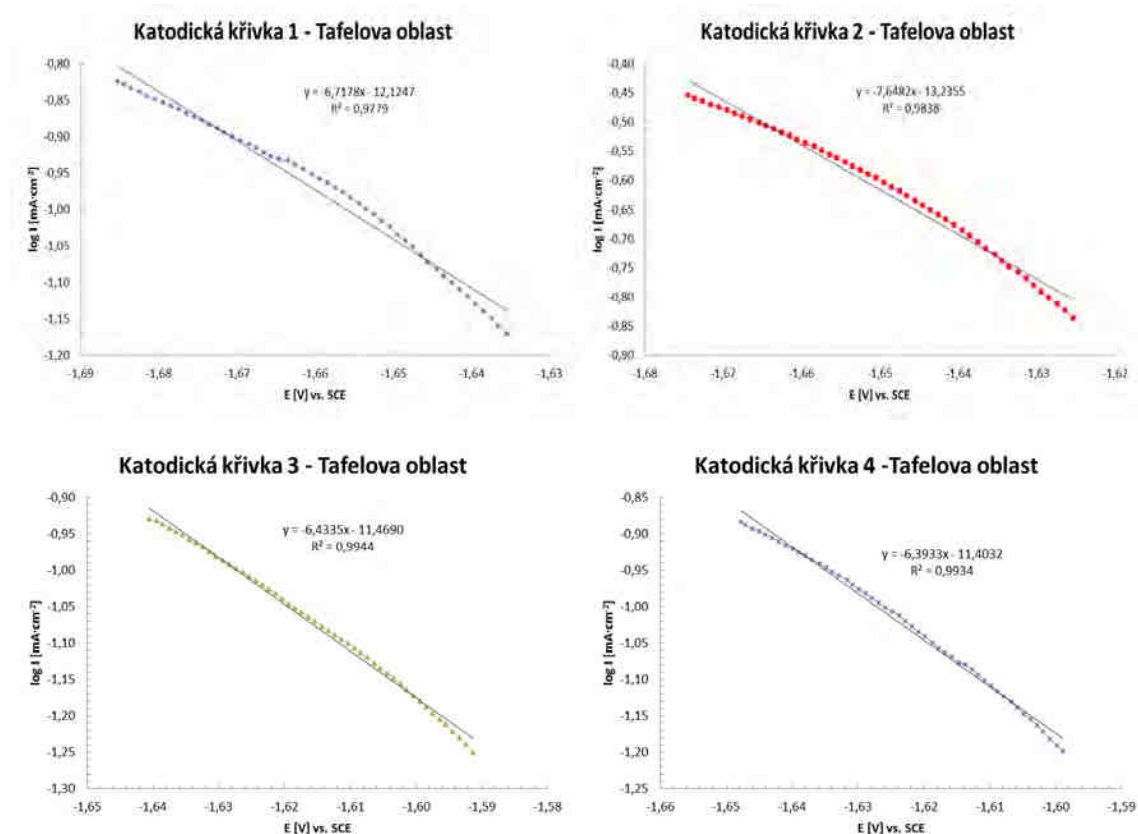
Jelikož fluoridové povlaky, které byly vyvařeny 10 minut vykazovaly výrazné odchylky, pro další pokusy byly tyto povlaky vyvařeny v destilované vodě již 1 hodinu.

Na Obr. 150 jsou zobrazeny panenské katodické křivky pro slitinu AZ91 s fluoridovým povlakem, který byl vyvařen 1 hodinu v destilované vodě. Tyto křivky vykazují hladší průběh, než křivky pro fluoridový povlak vyvařený pouze 10 minut.



*Obr. 150 Panenské katodické křivky pro AZ91 s fluoridovým povlakem v
3,5% roztoku NaCl – vyvařeno 1 hodinu.*

Na Obr. 151 jsou zobrazeny Tafelovy oblasti naměřených křivek z Obr. 150, ze kterého byla také odečtena hodnota rovnovážného potenciálu. Pomocí rovnic spojnic trendu byly vypočteny hodnoty korozní proudové hustoty (Tabulka 47).



Obr. 151 Tafelovy oblasti měřených křivek pro AZ91 s fluoridovým povlakem v 3,5% roztoku NaCl – vyvařeno 1 hodinu.

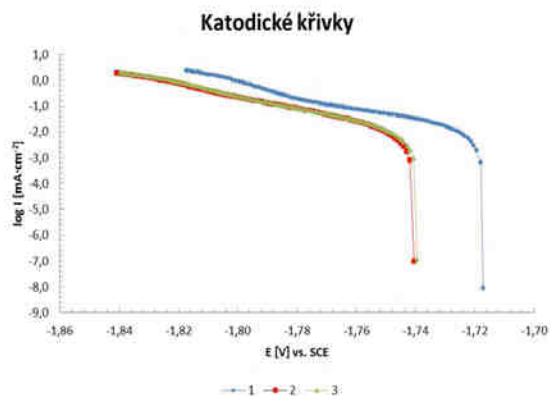
Tabulka 47: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty
(AZ91 s fluoridovým povlakem – vyvařeno 1 hodinu)

	1	2	3	4	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-1,585	-1,575	-1,542	-1,548	-1,555	0,029
i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	33,3	64,6	28,3	31,2	41,4	32,9

Panenské katodické křivky – manganistano-fosfátový povlak

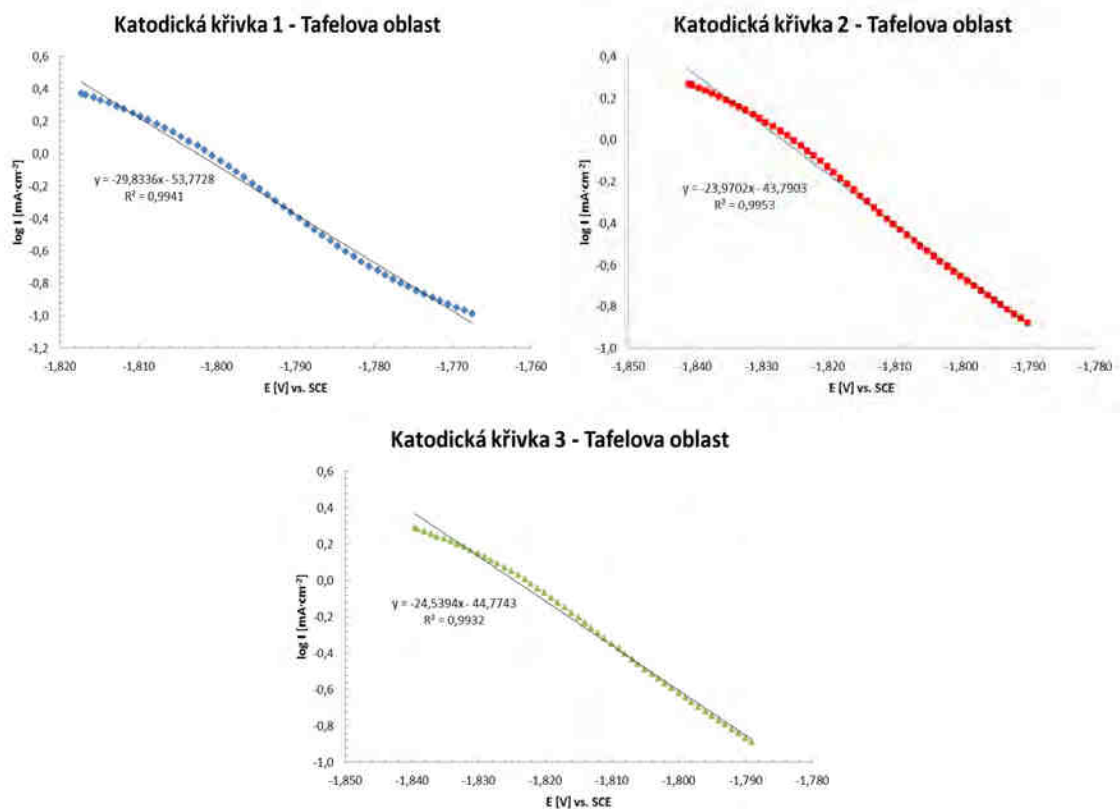
Na Obr. 152 jsou zobrazeny panenské katodické křivky pro hořčíkovou slitinu AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem. Tyto křivky byly měřeny od hodnoty E_{ust} až k hodnotě -100 mV vůči E_{ust} .

Křivky pro druhé a třetí měření jsou si velice podobné, avšak v porovnání s křivkou pro první měření se od dalších dvou liší. Během prvního měření zřejmě došlo k ustálení referenční elektrody vůči tomuto povlaku a další měření již odpovídala manganistano-fosfátovému povlaku na hořčíkové slitině AZ91.



Obr. 152 Panenské katodické křivky pro AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem v 3,5% roztoku NaCl.

Na Obr. 153 jsou zobrazeny hodnoty náležící Tafelově oblasti, pro křivky z Obr. 152. Tyto křivky byly proloženy spojnici trendu. Z rovnice spojnice trendu pak byly zjištěny hodnoty i_{corr} (Tabulka 48). Rovnovážný potenciál byl odečten z Obr. 152.



Obr. 153 Tafelovy oblasti měřených křivek pro AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem v 3,5% roztoku NaCl.

*Tabulka 48: Korozní potenciály a korozní proudové hustoty
(AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem)*

	1	2	3	Průměr	2 σ
E_{corr} [V]	-1,717	-1,740	-1,739	-1,732	0,021
i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	2,8	8,3	7,9	6,3	5,0

V Tabulka 49 49 jsou porovnávány naměřené hodnoty z panenských katodických křivek. Hodnoty E_{corr} i i_{corr} jsou pro nepovlakovanou slitinu (čistá AZ91) a slitinu s konverzními povlaky: chromátový (chromát), fluoridový z Na[BF₄] a vyvařený 10 minut v destilované vodě (Fluorid–10 m), fluoridový z Na[BF₄] a vyvařený 1 hodinu v destilované vodě (Fluorid–1 h) a manganistano-fosfátový (Mn-P).

Porovnáním všech hodnot je patrné, že každý povlak vykazuje jiné vlastnosti. Např. hodnota E_{corr} pro slitinu s chromátovým povlakem naznačuje lepší korozní odolnost v porovnání s manganistano-fosfátovým povlakem, ale oba by měly horší korozní odolnost než nepovlakovaná slitina. Na druhou stranu, porovnáním hodnot korozního proudu vychází, že povlaky jsou si v korozní odolnosti podobné, ale hlavně vykazují lepší korozní odolnost, než nepovlakovaná slitina AZ91.

Porovnáním hodnot E_{corr} i i_{corr} pro fluoridové povlaky vyvařené 10 minut a 1 hodinu v destilované vodě je patrné, že je povlak potřeba vyvařit delší časový úsek. Vysoká hodnota i_{corr} pro fluoridový povlak vyvařený 1 hodinu naznačuje, že jeho korozní odolnost by dle této metody měla být mnohem horší, než u nepovlakované slitiny. Opak je pravdou, neboť jak již bylo zmíněno, tak tento povlak odolal i 70% HNO₃. Tato hodnota však ukazuje, že povlak připravený touto cestou je vodivý, dokonce vodivější než povrchová struktura samotné slitiny AZ91.

Tabulka 49 Porovnání E_{corr} a i_{corr} vytvořených povlaků s nepovlakovanou AZ91

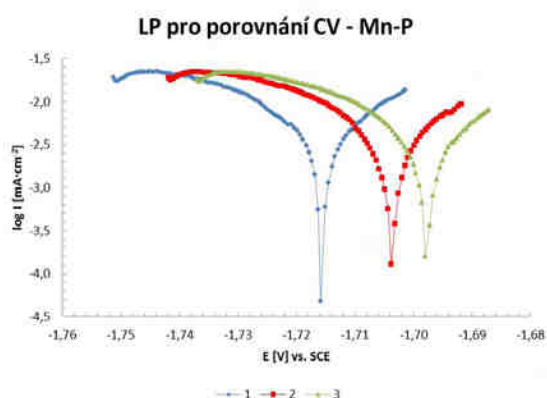
	Čistá AZ91	Chromát	Fluorid–10 m	Fluorid–1 h	Mn-P
E_{corr} [V]	-1,584 ± 0,007	-1,608 ± 0,077	-0,426 ± 0,274	-1,555 ± 0,029	-1,732 ± 0,021
i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	17,3 ± 2,8	6 ± 7	0,4 ± 0,8	40 ± 30	6 ± 5

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

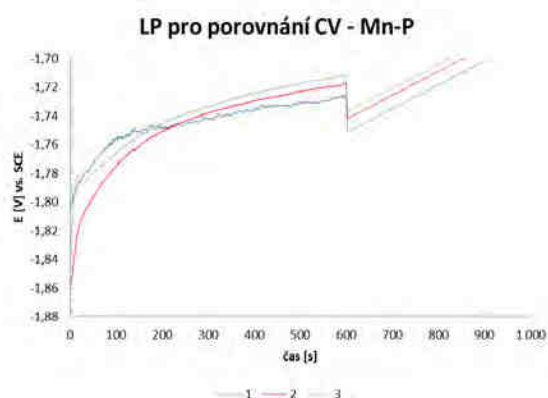
Pro porovnání cyklické voltametrie, potažmo i panenských křivek, byly změřeny křivky metodou lineární polarizace pro vzorky slitiny AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem. Tyto pokusy ukazují, jak dochází k ovlivnění měřených hodnot, pokud se použijí běžně používané metody měření.

Měření probíhalo rychlostí $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, v rozsahu $\pm 25 \text{ mV}$ vůči E_{ust} . Vzorky byly po vložení do korozní cely ponechány v kontaktu s 3,5% roztokem NaCl po dobu 10 minut, aby došlo k ustálení.

Z Obr. 154 a Obr. 155 je patrné, že se od sebe křivky liší. Z Obr. 154 je také patrné, že po přechodu z hodnoty E_{ust} na hodnotu -25 mV vůči E_{ust} dochází na povrchu vzorku k nepříznivým změnám (výkyvy v počátečních hodnotách křivek). Po čase sice dojde k vyrovnaní systému, dojde však již k ovlivnění měření, které je nejvíce patrné na tom, že výsledný E_{corr} je posunutý anodickým směrem.



Obr. 154 LP v 3,5% roztoku NaCl –
Mn-P povlak.



Obr. 155 Ustálení v 3,5% roztoku NaCl –
Mn-P povlak.

V Tabulce 50 jsou zobrazeny hodnoty korozního proudu pro křivky naměřené metodou lineární polarizace. Tyto hodnoty byly získány z programu EC-Lab, který poskytuje firma BioLogic k potenciostatu. I když křivky nebyly měřeny v dostatečném rozsahu, aby zahrnovaly i Tafelovu oblast, tak zde je ukázka, jak originální program použitého potenciostatu dokáže vyhodnotit naměřené křivky. Na druhou stranu, tento program potřebuje pro výpočet Tafelovu oblast jak z katodické křivky, tak i z anodické křivky. Jak bude dále uvedeno, tak pokud se pro měření nepoužije dostatečně vysoká rychlost, tak na anodické křivce nebude Tafelova oblast existovat.

Tabulka 50: Hodnoty korozního proudu vyhodnocené programem EC-Lab pro křivky na

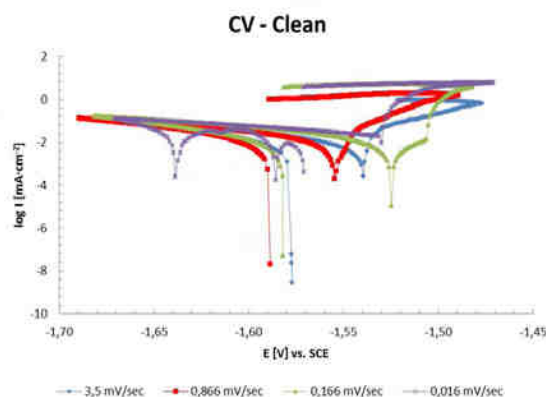
Obr. 154.

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

13.2.1.3 Cyklická voltametrie ± 100 mV – nepovlakovaná slitina AZ91

Metoda cyklické voltametrie byla použita pro sledování změn vzorků v anodické oblasti (vůči E_{ust}). Měření probíhalo na nepovlakované slitině AZ91 v rozsahu ± 100 mV vůči E_{ust} různými rychlostmi: $3,5 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, $0,866 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$, $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ a $0,016 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Vzorky byly po vložení do korozní cely ponechány v kontaktu s 3,5% roztokem NaCl po dobu 10 minut, aby došlo k ustálení.

Na Obr. 156 jsou zobrazeny křivky, měřené pro nepovlakovanou slitinu AZ91, metodou cyklické voltametrie různými rychlostmi.



Obr. 156 Křivky měřené medoudou CV (různé rychlosti měření) pro nepovlakovanou slitinu AZ91 – rozsah ± 100 mV.

Na Obr. 157 jsou zobrazeny jednotlivé křivky z Obr. 156. Po ustálení byly vzorky v první fázi měřeny jako panenské katodické křivky na hodnotu -100 mV vůči E_{ust} . Měření dále probíhalo na hodnotu $+100$ mV vůči E_{ust} (odpovídá běžně používanému měření potenciodynamických křivek). Z křivek je patrný rozdíl mezi hodnotami E_{ust} a běžně používanou hodnotou E_{corr} (Tabulka 51).

Ze získaných křivek je také zřejmé, že čím pomalejší je měření, tím více je vzorek ovlivněn. Takové výrazné posunutí E_{corr} mohlo být způsobeno tím, že byla křivka nejdříve

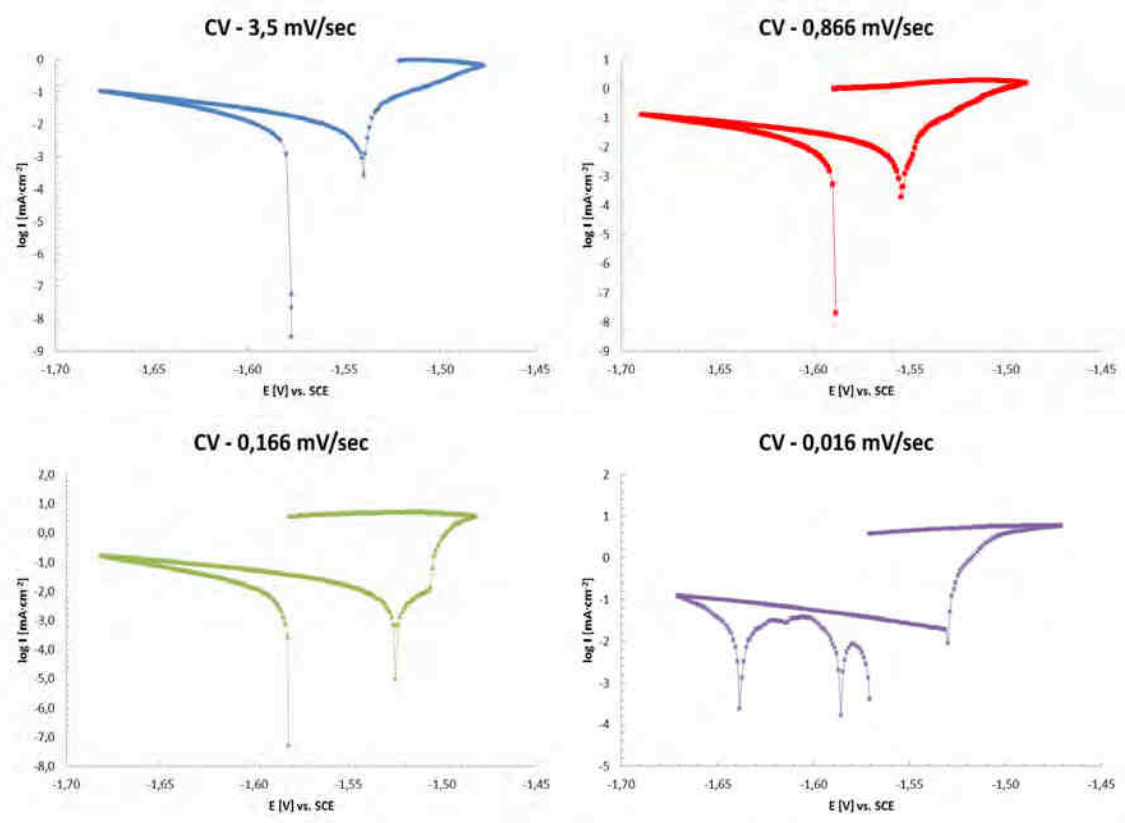
měřena 100 mV katodickým směrem, kde při pomalejších rychlostech měření došlo k významnějšímu ovlivnění roztoku i povlaku.

U křivky měřené rychlostí $3,5 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ by se dalo předpokládat, že pokud by anodická část křivky pokračovala do kladnějších hodnot potenciálu, tak by se již tato křivka pohybovala v Tafelově oblasti. Otázkou však zůstává, nakolik by tato křivka byla lineární a zda by tam nenastaly změny, které by znemožnily dosáhnout Tafelovy oblasti (např. zahájením pittingu [151]).

U křivky měřené rychlostí $0,866 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ nedošlo k výrazné změně v porovnání s křivkou měřenou rychlostí $3,5 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

U křivky měřené rychlostí $0,166 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ došlo k ovlivnění materiálu mnohem dříve, než se křivka vůbec přiblížila Tafelově oblasti. V anodické části křivky označuje moment výrazného nárůstu logaritmu proudové hustoty počátek pittingu.

U křivky měřené rychlostí $0,016 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$ se Tafelova oblast na křivce evidentně nevyskytuje. Rychlost měření byla natolik pomalá, že to významně ovlivnilo celý systém povrch – korozní prostředí tak, že se objevily ještě další E_{corr} . Možným vysvětlením by bylo, že během ustálení vzorku v korozním prostředí (10 minut) dojde na povrchu vzorku k reakci za vzniku hořečnatých sloučenin, např. MgCl_2 , MgO , Mg(OH)_2 atd. Jelikož se anomálie objevily při měření do katodické (redukční) oblasti, musí docházet k redukci. Otázkou tedy zůstává k čemu při tak dlouhém čase měření dochází. U Mg^{2+} by k redukci docházet nemělo, neboť hodnota potenciálu není pro tento děj dostatečná. Další možnou volbou by teoreticky mohla být redukce vodíku z hydroxidové skupiny Mg(OH)_2 , která by natolik ovlivnila povrch vzorku, až by se vytvořil nový systém povrch – korozní prostředí, pro který by potenciostat zaznamenal nový E_{corr} .



Obr. 157 Křivky měřené medoudou CV (různé rychlosti měření)
pro nepovlakovanou slitinou AZ91 – rozsah ± 100 mV.

Tabulka 51 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} [V]	-1,577	-1,589	-1,582
E_{corr} [V]	-1,540	-1,555	-1,525
Rozdíl [mV]	37	34	47

13.2.1.4 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 $1 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$. Předpoklad byl, že v rámci tohoto rozsahu a díky této rychlosti dojde k zanedbatelnému ovlivnění povrchu materiálu. 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:

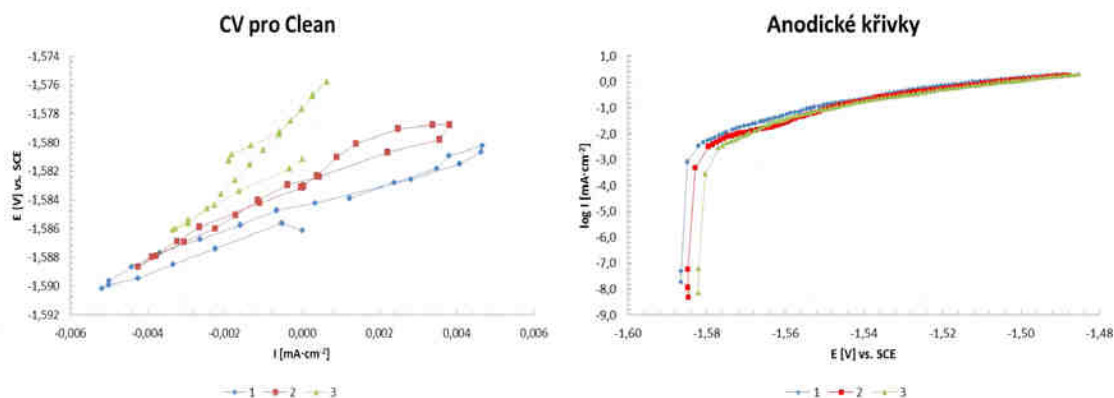
1. Z rovnice spojnice trendu pro hodnoty cyklické voltametrie byla získána hodnota polarizačního odporu R_p .
2. Z anodické křivky byla odečtena hodnota E_{ust} . Křivka nacházející se v Tafelově oblasti byla proložena spojnici trendu a z její rovnice byla získána hodnota korozní proudové hustoty.

Kombinované křivky – nepovlakovaná slitina AZ91

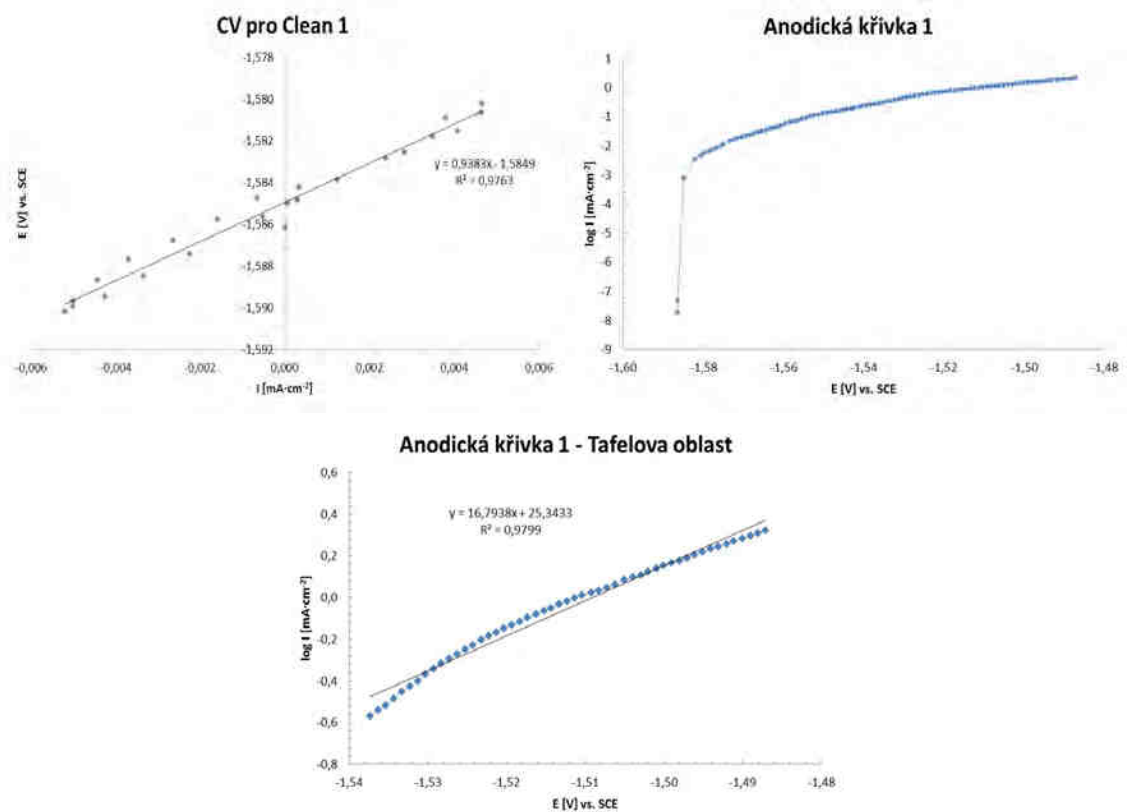
Na Obr. 158 jsou zobrazeny obě části kombinovaných křivek pro nepovlakovanou slitinu AZ91. Panenské anodické křivky jsou si velmi podobné.

Obr. 159 až Obr. 161 zobrazují křivky měřené jednotlivé vzorky metodou cyklické voltametrie, dále panenskou anodickou křivku a nakonec Tafelovu oblast anodické křivky.

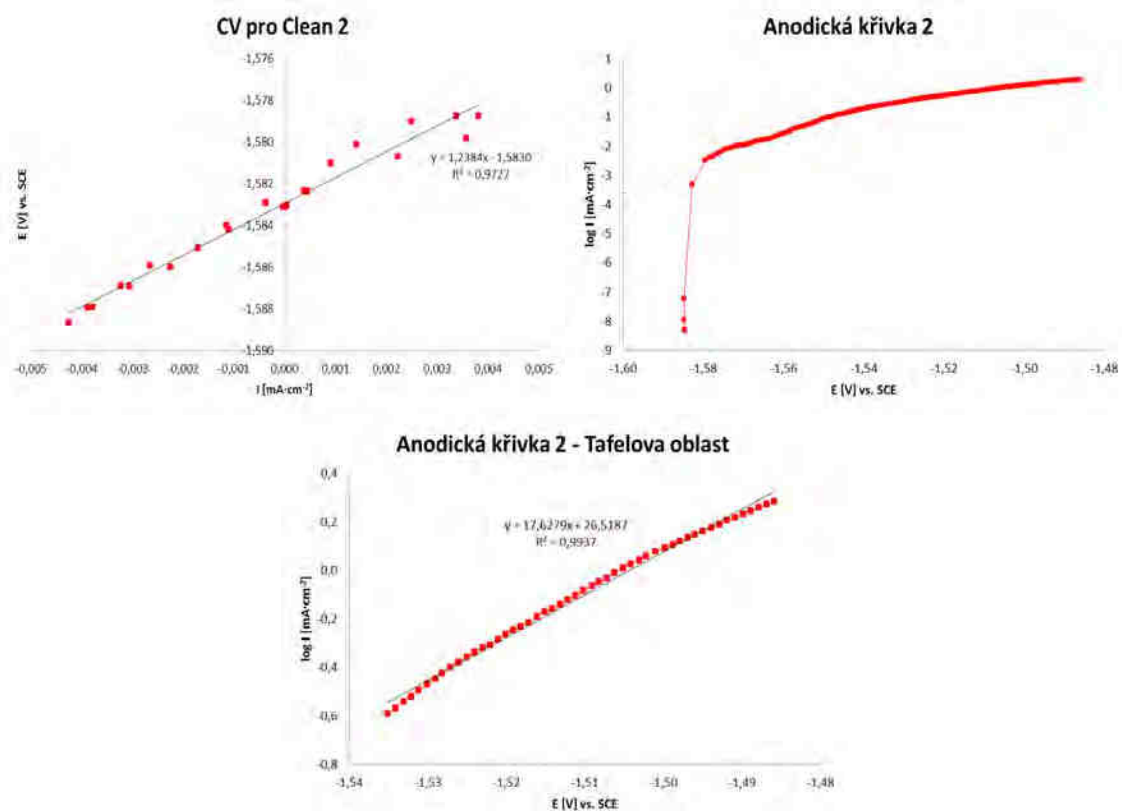
Tabulka 52 obsahuje všechny získané hodnoty z těchto kombinovaných křivek – R_p , E_{corr} a i_{corr} .



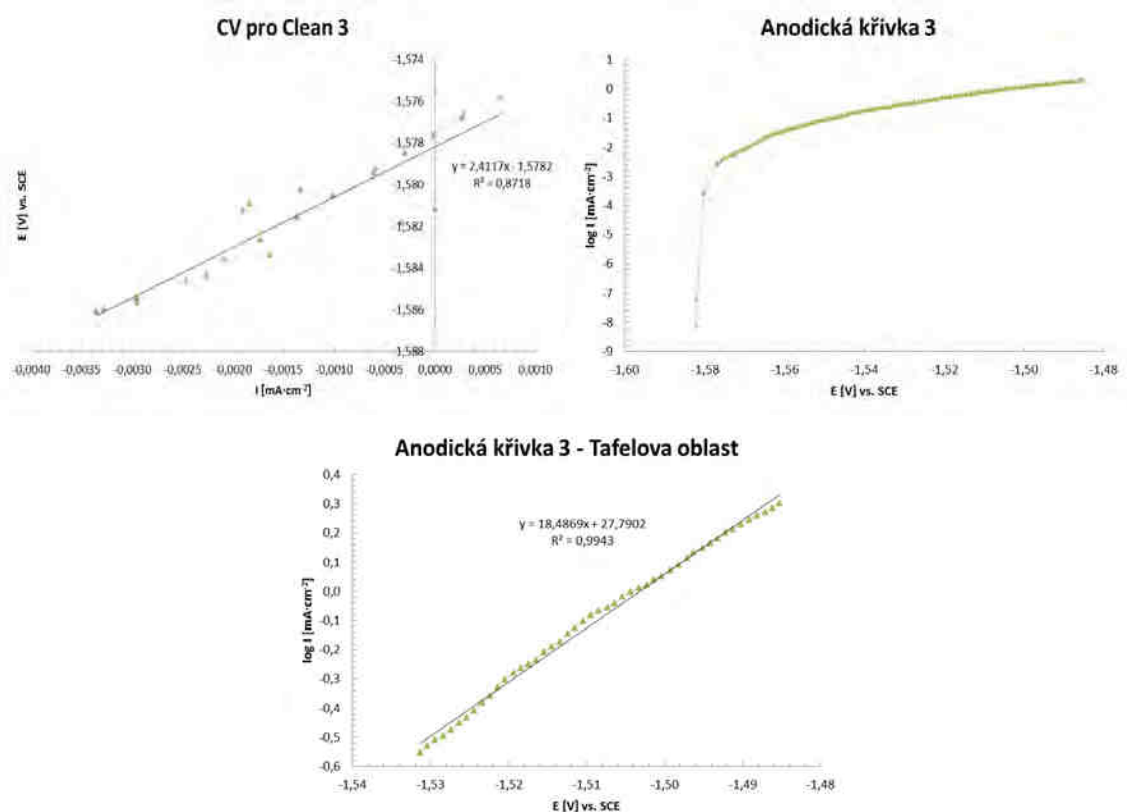
Obr. 158 Kombinované křivky pro nepovlakovanou slitinu AZ91.



Obr. 159 Kombinované křivky pro nepovlakovanou slitinu AZ91 – 1.



Obr. 160 Kombinované křivky pro nepovlakovanou slitinu AZ91 – 2.



Obr. 161 Kombinované křivky pro nepovlakovanou slitinu AZ91 – 3.

Tabulka 52: Polarizační odpory, korozní potenciály a korozní proudové hustoty – nepovlakovaná slitina AZ91

	1	2	3	Průměr	2 σ
R_p [Ω]	938,3	1238,4	2411,7	1529,5	1271,5
E_{corr} [V]	-1,587	-1,585	-1,582	-1,585	0,004
i_{corr} [$\mu A \cdot cm^{-2}$]	49,2	37,9	35,0	40,7	12,3

U hodnoty polarizačního odporu (Tabulka 52) pro třetí křivku je patrný přibližně dvojnásobný nárůst oproti předchozím hodnotám. Jelikož se jednalo o měření na nepovlakované slitině AZ91, která má heterogenní strukturu, mohla tato skutečnost ovlivnit výslednou hodnotu.

Naopak, pro hodnoty E_{corr} (po ustálení) velmi malý rozptyl v rámci 5 mV. Díky tomu lze také vyvodit, že metody měření byly správně optimalizovány.

Hodnoty pro i_{corr} jsou vysoké oproti hodnotám měřeným metodou panenských katodických křivek (Tabulka 44). I když byla tato měření rychlá, tak zřejmě došlo k ovlivnění povrchu rozpouštěním vzorku v anodické oblasti.

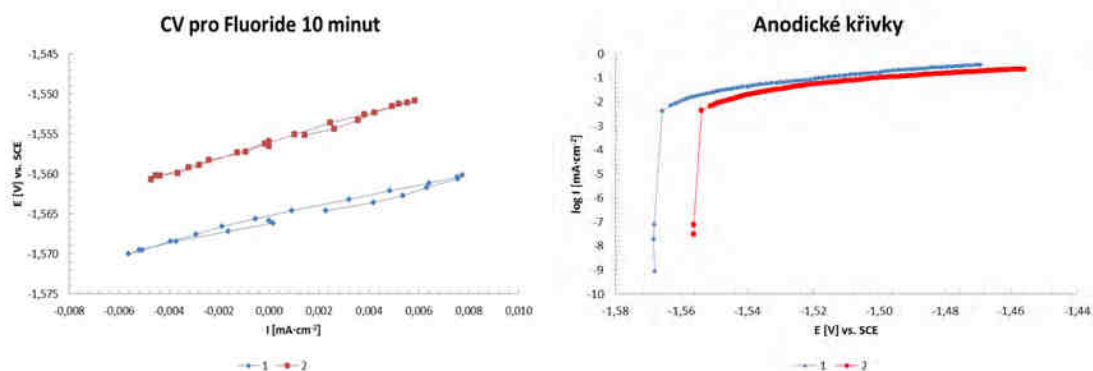
Porovnáním hodnot (Tabulka 52) je patrné, že čím vyšší R_p , tím nižší i_{corr} .

Kombinované křivky – fluoridový povlak (vyvařeno 10 minut)

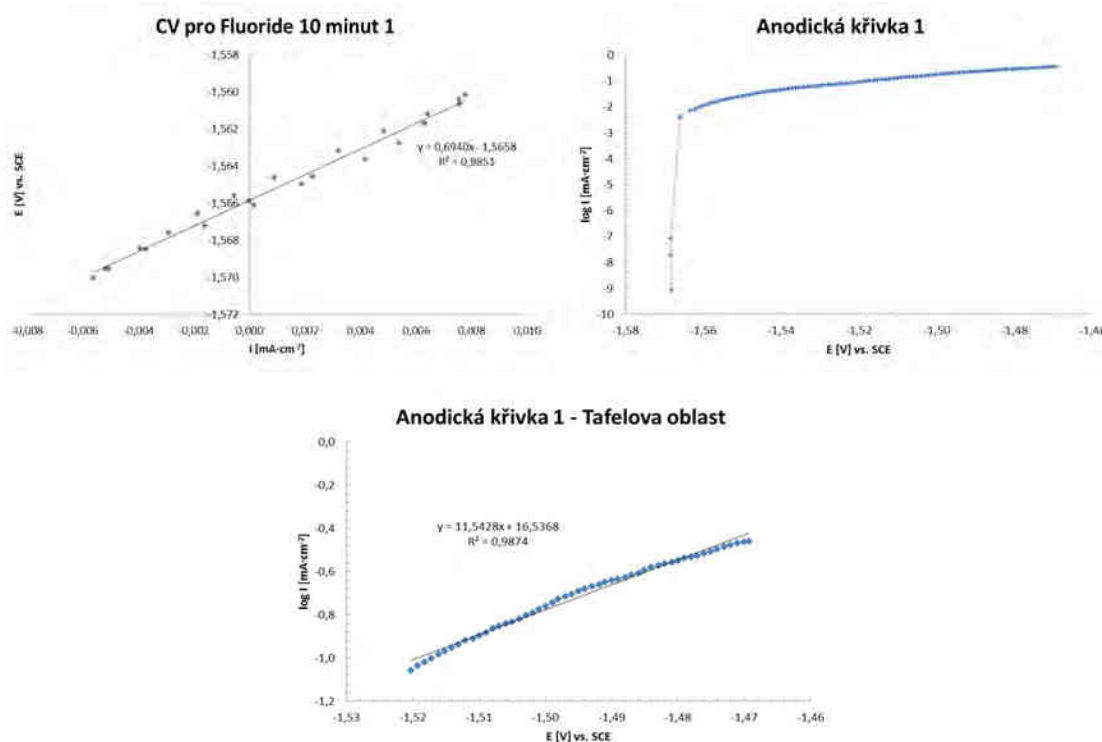
Obr. 162 zobrazuje kombinované křivky pro hořčíkovou slitinu AZ91 s fluoridovým povlakem, který byl vyvařen 10 minut v destilované vodě. Hodnoty pro 3. křivku nebyly vyhodnoceny, neboť těsně před dokončením této práce došlo ke ztrátě jejích dat.

Obr. 163 a Obr. 164 zobrazují křivky měřené jednotlivé vzorky metodou cyklické voltametrie, dále panenskou anodickou křivku a nakonec Tafelovu oblast anodické křivky.

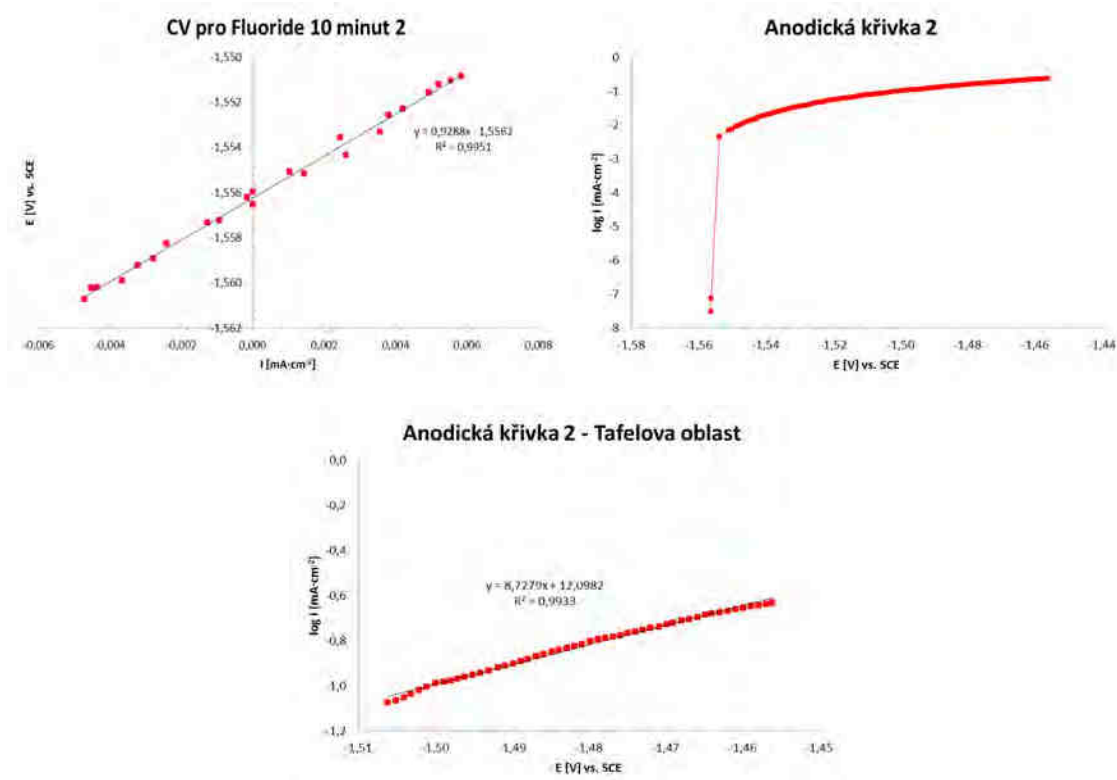
Tabulka 53 obsahuje všechny získané hodnoty z těchto kombinovaných křivek – R_p , E_{corr} a i_{corr} .



Obr. 162 Kombinované křivky pro AZ91 s fluoridovým povlakem (vyvařeno 10 minut).



Obr. 163 Kombinované křivky pro AZ91 s fluoridovým povlakem (vyvařeno 10 minut) – 1.



Obr. 164 Kombinované křivky pro AZ91 s fluoridovým povlakem (vyvařeno 10 minut) – 2.

Tabulka 53: Polarizační odpory, korozní potenciály a korozní proudové hustoty – AZ91 s fluoridovým povlakem (vyvařeno 10 minut)

	1	2	Průměr	2 σ
R_p [Ω]	694,0	928,8	811,4	-
E_{corr} [V]	-1,568	-1,556	-1,562	-
i_{corr} [$\mu A \cdot cm^{-2}$]	27,4	32,9	30,2	-

Hodnoty R_p (Tabulka 53) dosahují nízkých hodnot, což nasvědčuje tomu, že fluoridový povlak vzniklý z taveniny $Na[BF_4]$ je vodivý.

Pro hodnoty E_{corr} (po ustálení) došlo k rozptylu 12 mV. Tato skutečnost byla zřejmě způsobena nedostatečným vyvařením vzorku, což poté ovlivnilo výsledky měření.

Hodnoty pro i_{corr} jsou vysoké oproti hodnotám nepovlakované slitiny AZ91. Vysoká hodnota i_{corr} naznačuje, že je jeho korozní odolnost nedostatečná. Ale jak již bylo zmíněno, tento povlak odolal i 70% HNO_3 . Tato hodnota však ukazuje, že povlak připravený touto cestou je vodivý.

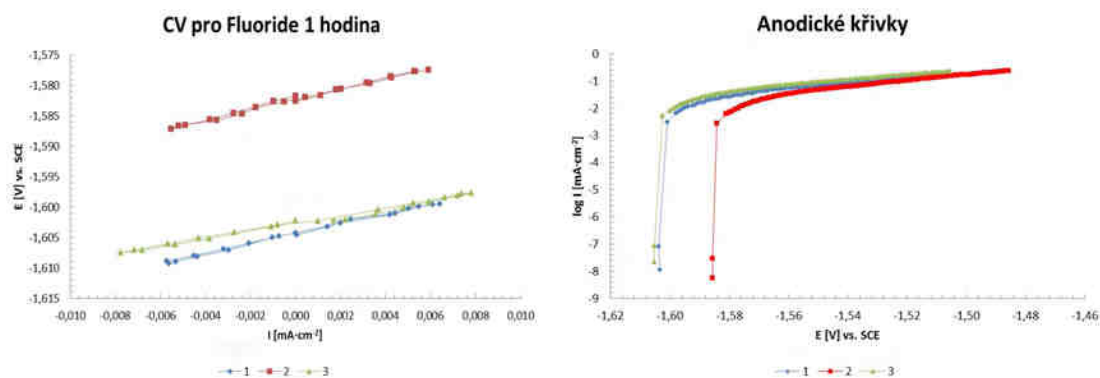
Porovnáním hodnot (Tabulka 53) nelze říci, že čím vyšší R_p , tím nižší i_{corr} . Tato skutečnost mohla být zapříčiněna nedostatečným vyvařením v destilované vodě, neboť u fluoridových povlaků vyvařených 1 hodinu je tento jev již patrný.

Kombinované křivky – fluoridový povlak (vyvařeno 1 hodinu)

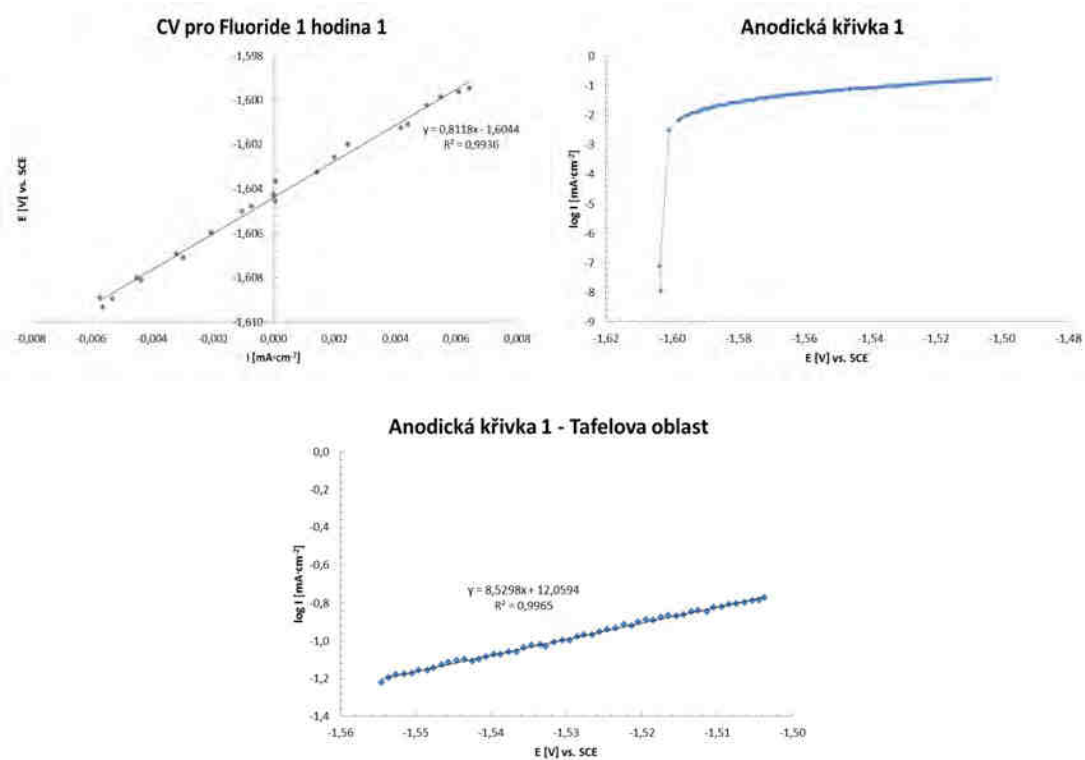
Obr. 165 zobrazuje kombinované křivky pro hořčíkovou slitinu AZ91 s fluoridovým povlakem, který byl vyvařen 1 hodinu v destilované vodě. Křivky pro 1. a 3. měřený vzorek jsou si velmi podobné, oproti křivce měřené pro 2. vzorek.

Obr. 166 až Obr. 168 zobrazují křivky měřené jednotlivé vzorky metodou cyklické voltametrie, dále panenskou anodickou křivku a nakonec Tafelovu oblast anodické křivky.

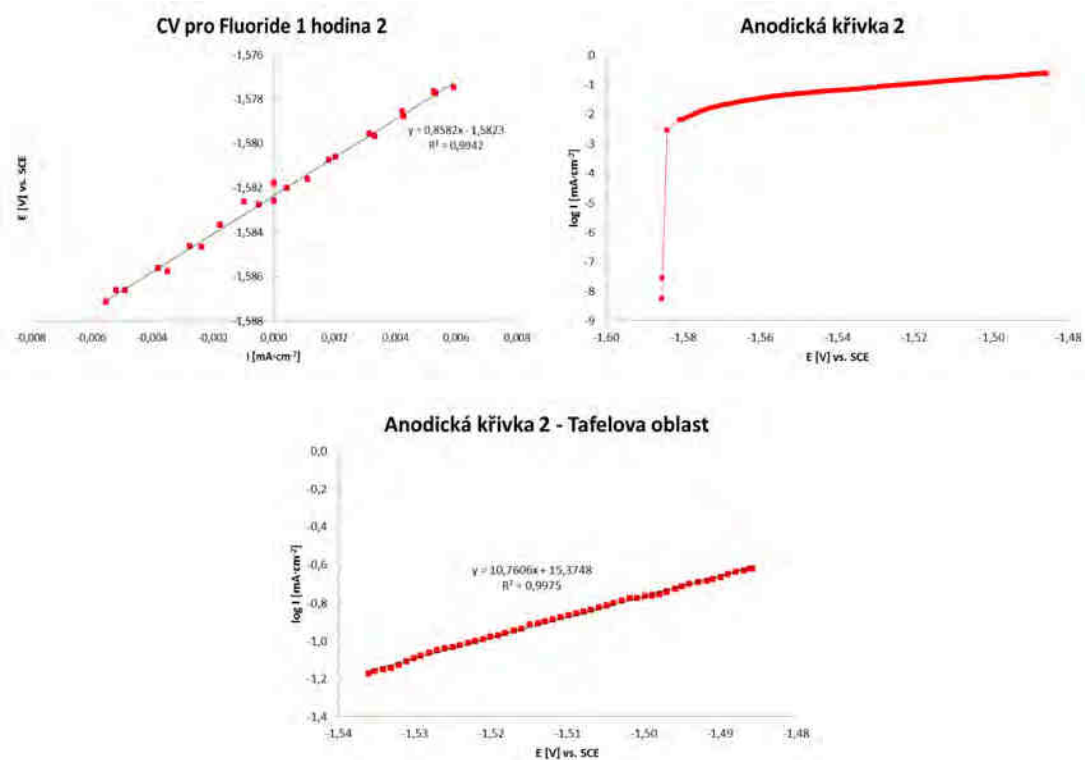
Tabulka 54 obsahuje všechny získané hodnoty z těchto kombinovaných křivek – R_p , E_{corr} a i_{corr} .



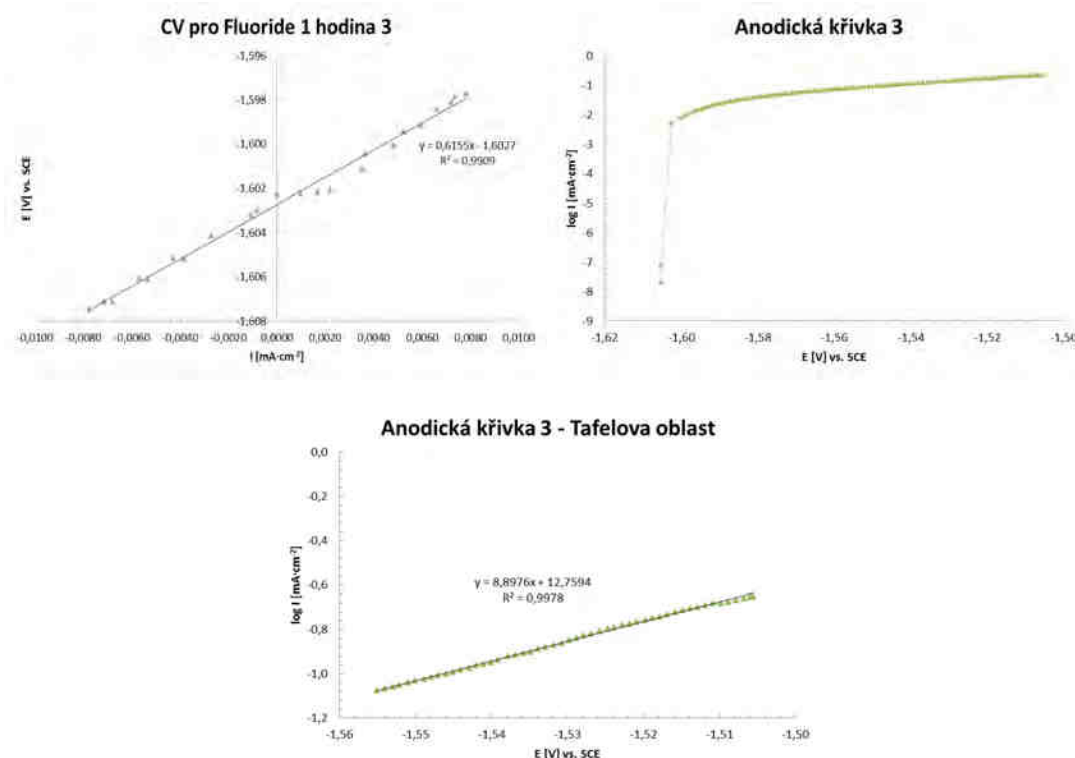
Obr. 165 Kombinované křivky pro AZ91 s fluoridovým povlakem (vyvařeno 1 hodinu).



Obr. 166 Kombinované křivky pro AZ91 s fluoridovým povlakem (vyvařeno 1 hodinu) – 1.



Obr. 167 Kombinované křivky pro AZ91 s fluoridovým povlakem (vyvařeno 1 hodinu) – 2.



Obr. 168 Kombinované křivky pro AZ91 s fluoridovým povlakem (vyvařeno 1 hodinu) – 3.

Tabulka 54: Polarizační odpory, korozní potenciály a korozní proudové hustoty – AZ91 s fluoridovým povlakem (vyvařeno 1 hodinu)

	1	2	3	Průměr	2 σ
R_p [Ω]	811,8	858,2	615,5	761,8	210,4
E_{corr} [V]	-1,603	-1,586	-1,605	-1,598	0,017
i_{corr} [$\mu A \cdot cm^{-2}$]	24,3	20,3	30,1	24,9	8,0

Hodnoty R_p (Tabulka 54) opět dosahují nízkých hodnot, což nasvědčuje tomu, že fluoridový povlak vzniklý z taveniny Na[BF₄] je vodivý.

Pro hodnoty E_{corr} (po ustálení) došlo k rozptylu 12 mV. V tomto případě by však vyvaření povlaku mělo být dostatečné. Nabízí se tedy možnost, že u těchto typů povlaků je potřeba počítat s větším rozptylem těchto hodnot.

Pro hodnoty i_{corr} platí stejné vysvětlení, jako v případě povlaku vyvařeného 10 minut.

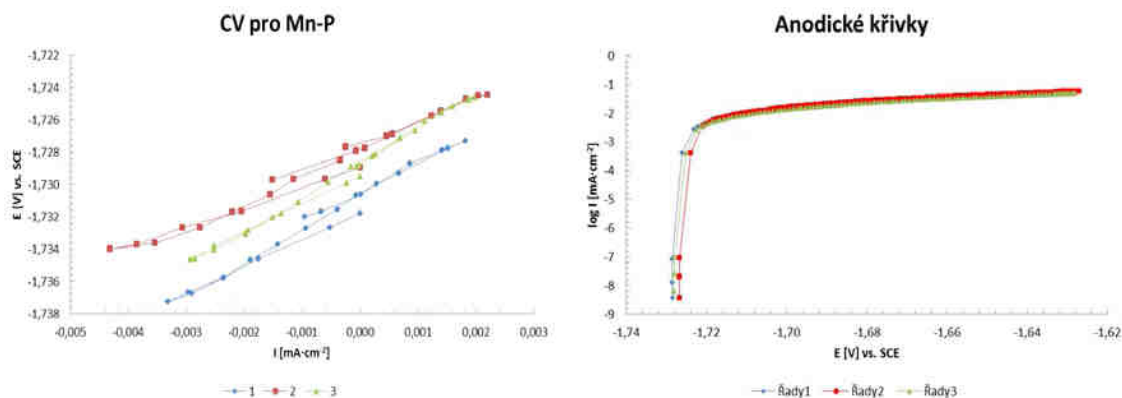
Porovnáním hodnot (Tabulka 54) je v tomto případě zřejmé, že čím vyšší R_p , tím nižší i_{corr} .

Kombinované křivky – manganistano-fosfátový povlak

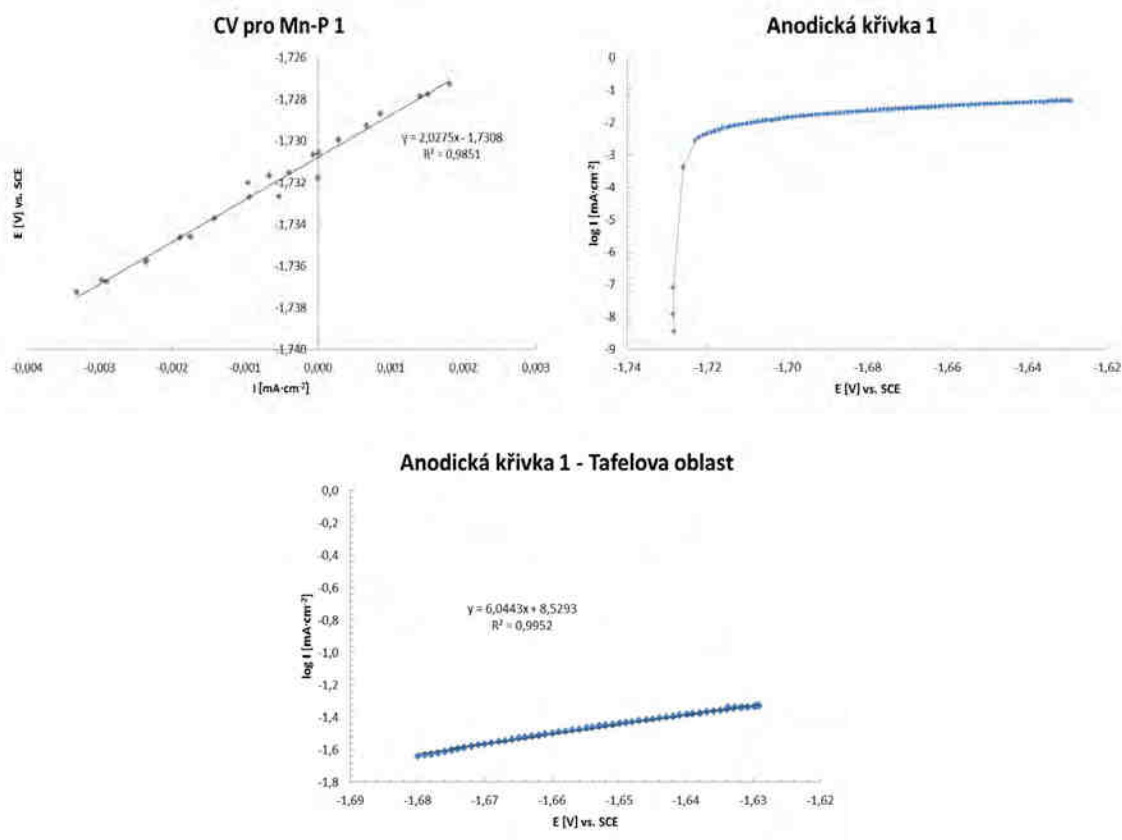
Na Obr. 169 jsou zobrazeny kombinované křivky pro hořčikovou slitinu AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem.

Obr. 170 až Obr. 172 zobrazují křivky měřené jednotlivé vzorky metodou cyklické voltametrie, dále panenskou anodickou křivku a nakonec Tafelovu oblast anodické křivky.

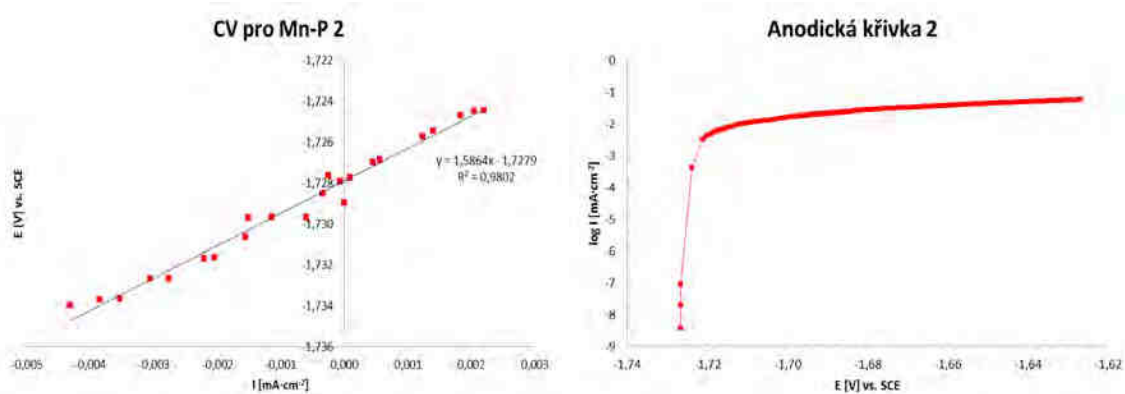
Tabulka 55 obsahuje všechny získané hodnoty z těchto kombinovaných křivek – R_p , E_{corr} a i_{corr} .



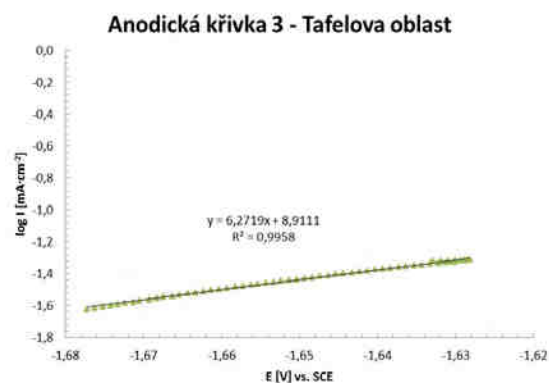
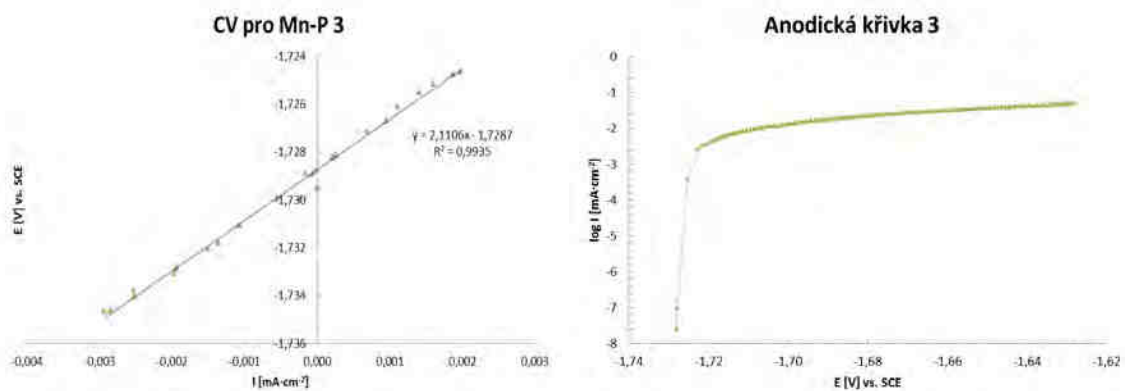
Obr. 169 Kombinované křivky pro AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem.



Obr. 170 Kombinované křivky pro AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem – 1.



Obr. 171 Kombinované křivky pro AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem – 2.



Obr. 172 Kombinované křivky pro AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem – 3.

Tabulka 55: Polarizační odpory, korozní potenciály a korozní proudové hustoty –
AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem

	1	2	3	Průměr	2 σ
R_p [Ω]	2027,5	1586,4	2110,6	1908,2	460,1
E_{corr} [V]	-1,728	-1,727	-1,728	-1,728	0,001
i_{corr} [$\mu A \cdot cm^{-2}$]	12,2	15,0	11,8	13,0	2,8

Hodnoty R_p (Tabulka 55) dosahují vysokých hodnot, což nasvědčuje tomu, že má manganistano-fosfátový povlak dobrou korozní odolnost. Tyto povlaky jsou velmi málo vodivé.

Pro hodnoty E_{corr} (po ustálení) došlo k rozptylu 1 mV. Tato skutečnost opět nasvědčuje o použití správného postupu pro měření potenciodynamických křivek.

Hodnoty pro i_{corr} jsou nízké, jelikož povlak plní ochrannou funkci.

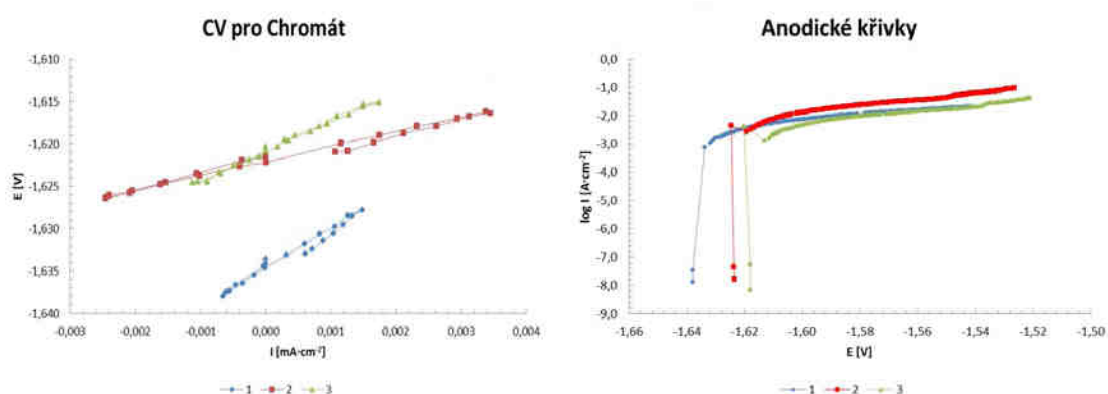
Porovnáním hodnot (Tabulka 55) lze opět říci, že čím vyšší R_p , tím nižší i_{corr} .

Kombinované křivky – chromátový povlak

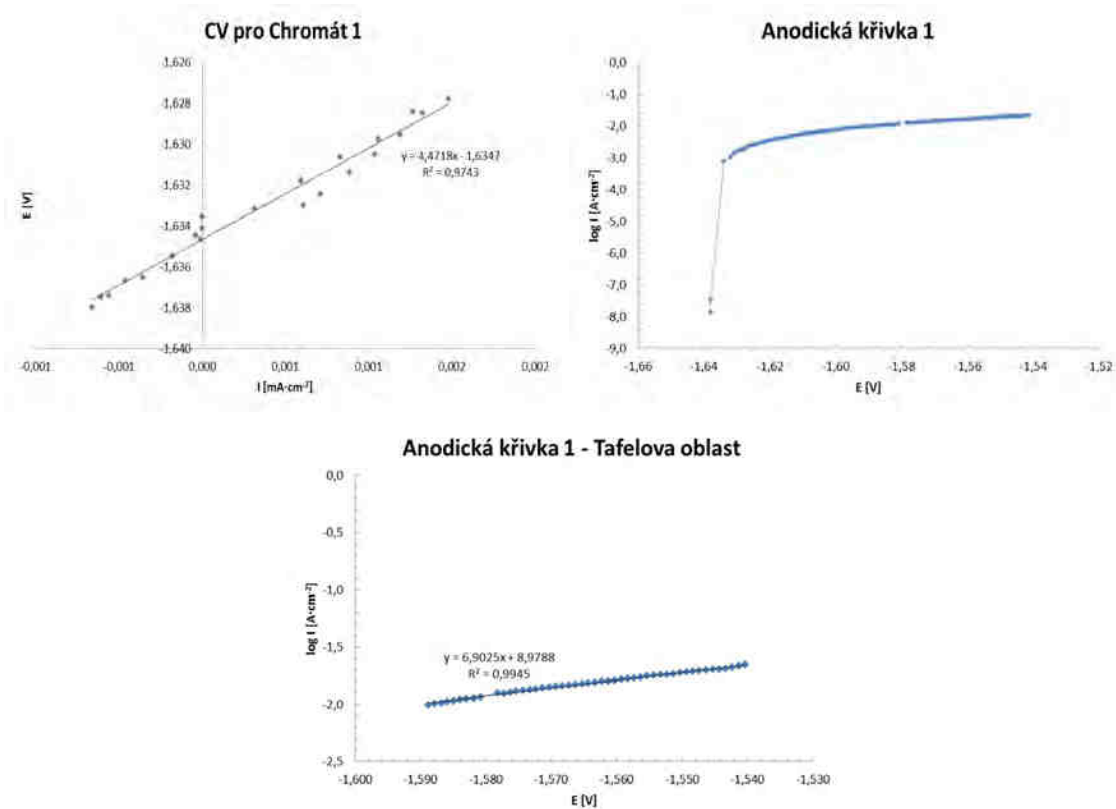
Na Obr. 173 jsou zobrazeny kombinované křivky pro hořčíkovou slitinu AZ91 s chromátovým povlakem.

Obr. 174 až Obr. 176 zobrazují křivky měřené jednotlivé vzorky metodou cyklické voltametrie, dále panenskou anodickou křivku a nakonec Tafelovu oblast anodické křivky.

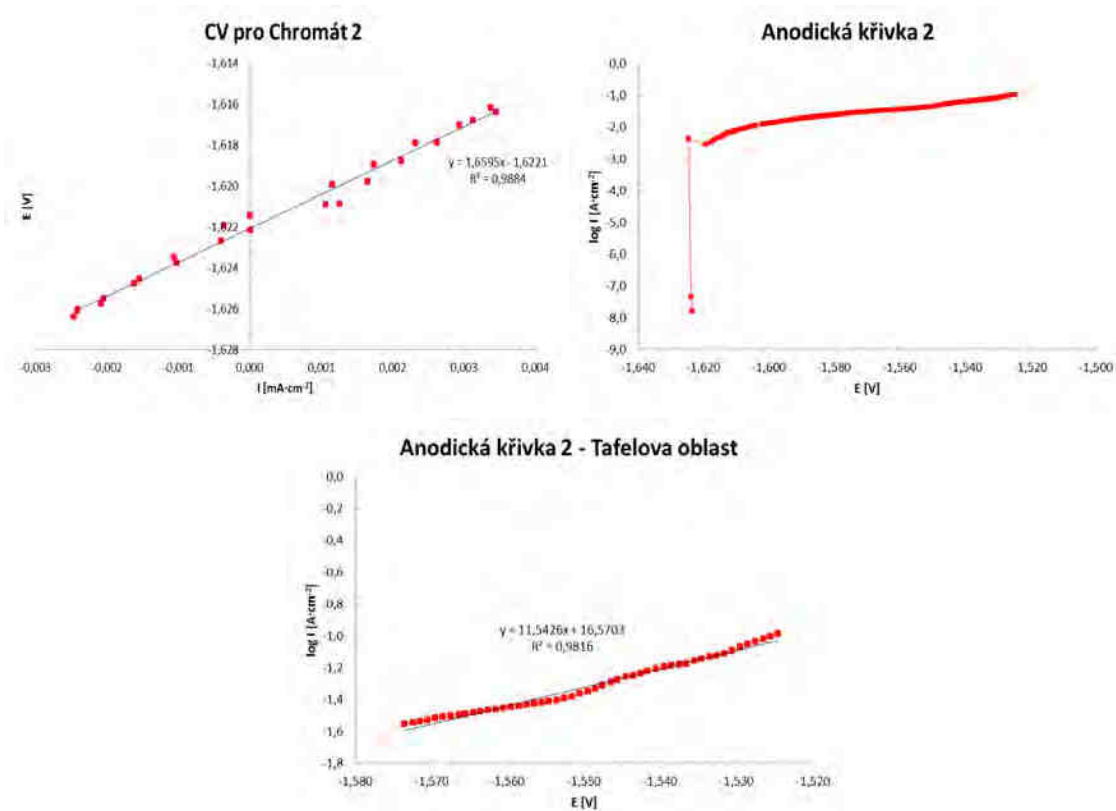
Tabulka 56 obsahuje všechny získané hodnoty z těchto kombinovaných křivek – R_p , E_{corr} a i_{corr} .



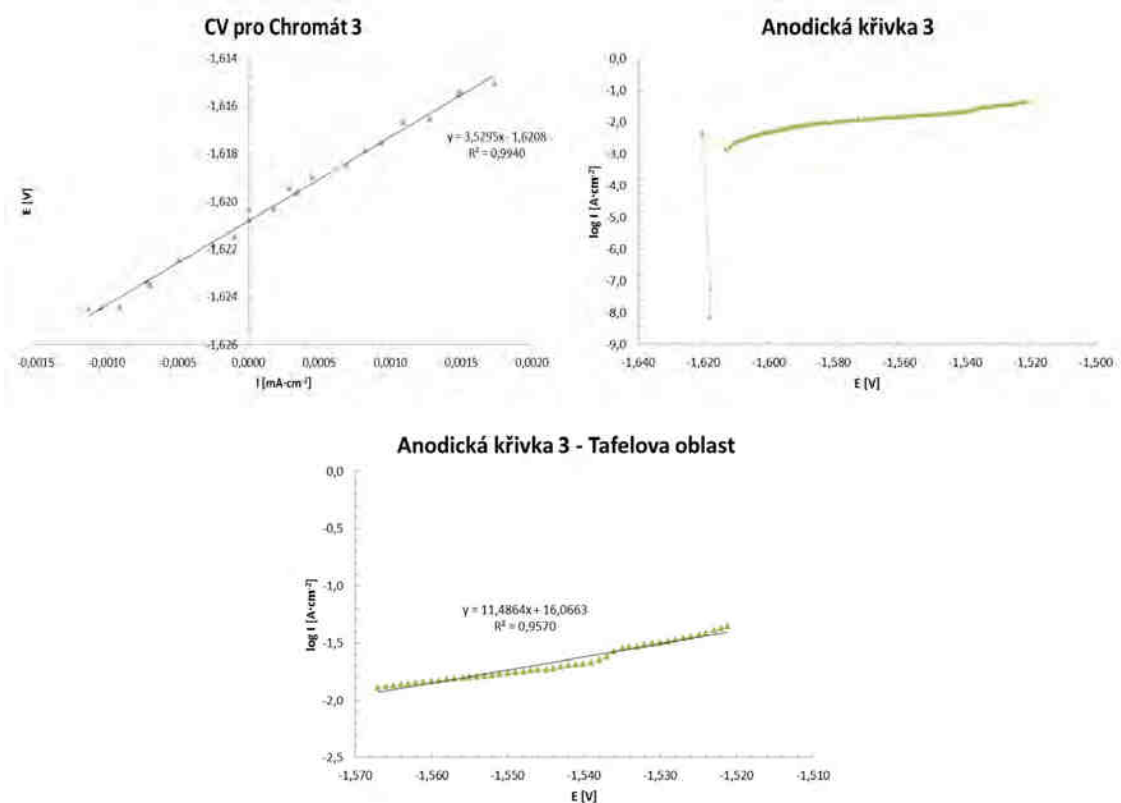
Obr. 173 Kombinované křivky pro AZ91 s chromátovým povlakem.



Obr. 174 Kombinované křivky pro AZ91 s chromátovým povlakem – 1.



Obr. 175 Kombinované křivky pro AZ91 s chromátovým povlakem – 2.



Obr. 176 Kombinované křivky pro AZ91 s chromátovým povlakem – 3.

Tabulka 56 Polarizační odpory, korozní potenciály a korozní proudové hustoty –
AZ91 s chromátovým povlakem

	1	2	3	Průměr	2 σ
R_p [Ω]	4471,8	1659,5	3592,5	3241,3	2349,3
E_{corr} [V]	-1,638	-1,624	-1,618	-1,627	0,017
i_{corr} [$\mu A \cdot cm^{-2}$]	3,0	6,8	4,7	4,8	3,1

U hodnoty polarizačního odporu (Tabulka 56) pro druhou křivku je patrný přibližně dvojnásobný pokles oproti ostatním hodnotám. Připravený chromátový povlak sice vykazoval kompaktní charakter, avšak jeho struktura byla heterogenní. Tato skutečnost mohla ovlivnit výslednou hodnotu R_p .

Stejně zdůvodnění platí i pro naměřené hodnoty E_{corr} (po ustálení), kde vycházel rozptyl hodnot v rámci 20 mV.

Hodnoty pro i_{corr} jsou nízké, jelikož povlak plní ochrannou funkci.

I v tomto případě je patrné (Tabulka 56), že čím vyšší R_p , tím nižší i_{corr} .

V Tabulka 57 jsou porovnávány naměřené hodnoty z kombinovaných křivek. Uvedené hodnoty R_p , E_{corr} i i_{corr} jsou pro nepovlakovanou slitinu (čistá AZ91) a slitinu s konverzními

povlaky: chromátový (chromát), fluoridový z Na[BF₄] a vyvařený 10 minut v destilované vodě (Fluorid–10 m), fluoridový z Na[BF₄] a vyvařený 1 hodinu v destilované vodě (Fluorid–1 h) a manganistano-fosfátový (Mn-P).

Porovnáním všech hodnot je patrné, že každý povlak vykazuje jiné vlastnosti. Např. hodnota E_{corr} pro slitinu s chromátovým povlakem naznačuje lepší korozní odolnost v porovnání s manganistano-fosfátovým povlakem, ale oba by měly horší korozní odolnost než nepovlakovaná slitina. Na druhou stranu, porovnáním hodnot i_{corr} vychází, že povlaky mají korozní odolnost mnohem lepší, než nepovlakovaná slitina AZ91. A chromátový povlak je téměř trojnásobně lepší, než manganistano-fosfátový povlak.

Porovnáním hodnot R_p , E_{corr} i i_{corr} pro fluoridové povlaky vyvařené 10 minut a 1 hodinu v destilované vodě je patrné, že se jedná o tentýž povlak. Vysoká hodnota i_{corr} u obou fluoridových povlaků opět naznačuje, že je korozní odolnost mnohem horší, než u nepovlakované slitiny. Jak již bylo zmíněno, opak je pravdou, neboť fluoridový povlak odolal i 70% HNO₃. Tato hodnota však ukazuje, že povlak připravený touto cestou je vodivý.

Tato metoda měření se ukázala být vhodnější pro studium konverzních povlaků.

Tabulka 57 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 ± 1300	810 ± 230	760 ± 210	2000 ± 500	3200 ± 2300
E_{corr} [V]	-1,585 ± 0,004	-1,562 ± 0,012	-1,598 ± 0,017	-1,728 ± 0,001	-1,627 ± 0,017
i_{corr} [μA·cm⁻²]	41 ± 12	30,2 ± 5,5	25 ± 8	13 ± 3	5 ± 3

14 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 $\text{Na}[\text{BF}_4]$). 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 49), 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 (Obr. 149), 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 57), 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. 13.2.1.2). 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. 154). Z těchto křivek byly pomocí programu EC-Lab, který je součástí potenciostatu od firmy BioLogic, vyhodnoceny hodnoty pro korozní proud (Tabulka 50). 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 ± 100 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} . Tyto posuny jsou zaznamenány i v odborné literatuře [115]. 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} .

15 Závěry

Byla provedena rozsáhlá rešerše nejběžnějších typů hořčíkových slitin, jejich vlastnosti a způsoby jejich výroby. Dále byly shrnuty výzkumné výsledky v oblasti koroze a protikorozní ochrany těchto hořčíkových slitin.

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 ± 5 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.

16 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] AVEDESAN, Michael M. ASM INTERNATIONAL. *Magnesium and Magnesium Alloys*. 1 ed. Materials Park OH: ASM International, 1999, 314 s. ISBN 08-717-0657-1.
- [4] HADZIMA, Branislav. *Korózia zliatin Mg-Al-Zn*. Žilina, 2003. Dizertační práce. Žilinská Univerzita v Žiline, Strojnícka Fakulta, Katedra Materiálového Inžinierstva.
- [5] ČSN EN 1754 (42 1482). *Hořčík a slitiny hořčíku - Anody, ingoty a odlitky z hořčíku a slitin hořčíku - Označování*. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [6] POLMEAR, I. *Light alloys: metallurgy of the light metals*. 3rd ed. New York: J. Wiley, 1995, 362 p. ISBN 04-702-3565-9.
- [7] MASSALSKI, T a H OKAMOTO. *Binary alloy phase diagrams*. 2nd ed. Materials Park, Ohio: ASM International, c1990, 3 v. ISBN 08717040643.
- [8] ZHOU, Tao, Ding CHEN a Zhen-hua CHEN. Microstructures and properties of rapidly solidified Mg-Zn-Ca alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2008, roč. 18, s101-s106. ISSN 10036326. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60183-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632610601835>
- [9] MURRAY, J.L. *Aluminium-Magnesium*. In.: ASM International's Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Vol.1, USA.
- [10] HADZIMA, B., et al. Štúdium štruktúry horčíka a horčíkovej zliatiny AZ91. *SEMDOK 2000, Seminár Doktorandov: 17. január 2000 Žilina - Súľov*. Žilina: Univ, 2000. ISBN 8071006866.
- [11] PTÁČEK, J. Struktura a technologické vlastnosti hořčíkové slitiny AZ80. 5. *medzinárodné metalurgické sympóziu: 5. Internationalen Metallurgischen Symposium : Rajecké Teplice, 9.-10. 9. 1999*. V Žiline: Žilinská univerzita, 1999. ISBN 8071006343.
- [12] BŘEZINA, M. *Hořčíkové slitiny*. Brno, 2011. 48 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
- [13] 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

- [14] LIU, Fei, Zhaodong ZHANG a Liming LIU. Microstructure evolution of Al/Mg butt joints welded by gas tungsten arc with Zn filler metal. *Materials Characterization*. 2012, roč. 69, s. 84-89. ISSN 10445803. DOI: 10.1016/j.matchar.2012.04.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S104458031200109X>
- [15] PEKGULERYUZ, Mihriban O., Liquan LI, Yanbin CHEN a Jihua HUANG. Development of Creep Resistant Magnesium Diecasting Alloys. *Materials Science Forum*. 2000, 350-351, č. 3, s. 131-140. ISSN 1662-9752. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.350-351.131. Dostupné z: <http://www.scientific.net/MSF.350-351.131>
- [16] BLUM, Wolfgang, P. ZHANG, B. WATZINGER, B. V. GROSSMANN, H. LIPOWSKI a H.-G. HALDENWANGER. Creep Resistance of Die-Cast Mg-Al-Base Alloys. *Materials Science Forum*. 2000, 350-351, č. 3, s. 131-140. ISSN 1662-9752. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.350-351.141. Dostupné z: <http://www.scientific.net/MSF.350-351.141>
- [17] CHEN, Shuhai, Liquan LI, Yanbin CHEN, Jihua HUANG, H. LIPOWSKI a H.-G. HALDENWANGER. Joining mechanism of Ti/Al dissimilar alloys during laser welding-brazing process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011, roč. 509, č. 3, s. 891-898. ISSN 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.125. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838810023522>
- [18] PÍŠEK, F., JENÍČEK, L., RYŠ, P. *Nauka o materiálu I, Nauka o kovech 3. svazek. Neželezné kovy*. Praha, Academia, 1973.
- [19] MENG, F.G., J. WANG, L.B. LIU a Z.P. JIN. Thermodynamic modeling of the Mg-Sn-Zn ternary system. s. 570-581. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.08.124. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838810021444>
- [20] BAI Jing, SUN Yang-shan, XUE Feng, XUE Shan, QIANG Jing, TAO Wei-jian, LIU Hai-feng. Microstructure and creep properties of Mg-6Al-(Sr, Ca) alloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2006, 42(12): 1267–1273.
- [21] LUO A A, BALOGH M P, POWELL B R. Creep and microstructure of magnesium-aluminum-calcium based alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2002, 33(3): 567–574.
- [22] VOGEL M, KRAFT O, ARZT E. Effect of calcium additions on the creep behavior of magnesium die-cast alloy ZA85 [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36(7): 1713–1719.

- [23] OH J C, OHKUBO T, MUKAI T, HONO K. TEM and 3DAP characterization of an age-hardened Mg-Ca-Zn alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(6): 675–679.
- [24] LARIONOVA T V, PARK W W, YOU B S. A ternary phase observed in rapidly solidified Mg-Ca-Zn alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45(1): 7–12.
- [25] JARDIM P M, SOLORZANO G, VANDER SANDE J B. Second phase formation in melt-spun Mg-Ca-Zn alloys [J]. *Mater Sc Eng A*, 2004, A381(1/2): 196–205.
- [26] LEVI G, AVARAHAM S, ZILBEROV A, BAMBERGER M. Solidification, solution treatment and age hardening of a Mg-1.6wt.% Ca-3.2wt.% Zn alloy [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(2): 523–530.
- [27] MIYAZAKI T, KANEKO J, SUGAMATA M. Structures and properties of rapidly solidified Mg-Ca based alloys [J]. *Material Science Engineering A*, 1994, A181/182: 1410–1414.
- [28] KONEČNÁ, Zuzana, Jakub TKACZ a Martin ZMRZLÝ. Koroze hořčkových slitin AZ31 a Mg-Zn- Ca v bakteriálním prostředí. In: *Studentská konference Chemie je život*. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2012, s. 128-133. ISBN 978-80-214-4644-1.
- [29] KOZLOVÁ, Romana, Jakub TKACZ a Martin ZMRZLÝ. Studie koroze hořčkových slitin AZ31 a Mg-Zn-Ca v prostředí kvasinky. In: *Studentská konference Chemie je život*. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2012, s. 146-150. ISBN 978-80-214-4644-1.
- [30] MATOUŠEK, David, Jakub TKACZ a Martin ZMRZLÝ. Korozní chování hořčkových slitin v přítomnosti houbovitých mikroorganismů. In: *Studentská konference Chemie je život*. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2012, s. 181-186. ISBN 978-80-214-4644-1.
- [31] What's New in FactSage 6.3. In: [online]. 2012 [cit. 2012-12-29]. Dostupné z: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/facthelp/FS63New.htm>
- [32] TKACZ, J. *Pasivace hořčkových slitin*. Brno, 2008. 39 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
- [33] SHUKLA, Adarsh, Youn-Bae KANG a Arthur D. PELTON. Thermodynamic assessment of the Si-Zn, Mn-Si, Mg-Si-Zn and Mg-Mn-Si systems. *Calphad*. 2008, roč. 32, č. 3, s. 470-477. ISSN 03645916. DOI: 10.1016/j.calphad.2008.07.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0364591608000540>
- [34] POLMEAR, I. *Light alloys: Metallurgy of the light metals*. 3rd ed. New York: J. Wiley, 1995, 362 p. ISBN 04-702-3565-9.

- [35] LUNDIN, R. a J. R. WILSON. *Advanced materials and processes*. Metals Park: American Society for Metals, 2000. ISSN 0882-7958.
- [36] WEIS, D. *Materials Science*. New York: Springer US, Vol. 37, 2002. ISBN 1573-885X.
- [37] Mg-Y Phase Diagram. *Mg-Y (NIMS)* [online]. c2007 [cit. 2012-12-30]. Dostupné z: <http://www.nims.go.jp/cmssc/pst/database/mg-elem/mgy/mgy.htm>
- [38] KANG, Youn-Bae, Arthur D. PELTON, Patrice CHARTRAND, Philip SPENCER a Carlton D. FUERST. Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the Binary Systems in the Mg-Ce-Mn-Y System. DOI: 10.1007/s11669-007-9095-9. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11669-007-9095-9>
- [39] GUO, Cuiping, Zhenmin DU a Changrong LI. A thermodynamic description of the Mg-Pr-Y system. *Calphad*. roč. 32, č. 1, s. 177-187. ISSN 03645916. DOI: 10.1016/j.calphad.2007.05.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0364591607000508>
- [40] BINARY (SGTE) Alloy Phase Diagrams. *FactSage.cn* [online]. c2006, 16.12.2011 [cit. 2012-12-30]. Dostupné z: <http://www.factsage.cn/fact/documentation/BINARY/Ag-Mg.jpg>
- [41] BINARY (SGTE) Alloy Phase Diagrams. *FactSage.cn* [online]. c2006, 16.12.2011 [cit. 2012-12-30]. Dostupné z: <http://www.factsage.cn/fact/documentation/BINARY/Mg-Zr.jpg>
- [42] SpringerImages - Peritectic corner of the Mg-Zr phase diagram. *SpringerImages* [online]. 2012 [cit. 2012-12-30]. Dostupné z: http://www.springerimages.com/Images/RSS/1-10.1007_s11661-009-9928-8-4
- [43] BUSSIBA. Grain refinement of AZ31 and ZK60 Mg alloys — towards superplasticity studies. *Materials Science and Engineering: A*. 2001, roč. 302, č. 1, s. 56-62. Dostupné z: <http://144.206.159.178/ft/718/554729/12396903.pdf>
- [44] GALIYEV, A, R KAIBYSHEV a G GOTTSTEIN. Correlation of plastic deformation and dynamic recrystallization in magnesium alloy ZK60. s. 1199-1207. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00020-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645401000209>
- [45] PAN, Yichuan, Xiangfa LIU a Hua YANG. Microstructural formation in a hypereutectic Mg-Si alloy. *Materials Characterization*. 2005, roč. 55, č. 3, s. 241-247. ISSN 10445803. DOI: 10.1016/j.matchar.2005.07.009. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580305001725>

- [46] LU, L., M.O. LAI a M.L. HOE. Formaton of nanocrystalline Mg_2Si and Mg_2Si dispersion strengthened Mg-Al alloy by mechanical alloying. *Nanostructured Materials*. 1998, roč. 10, č. 4, s. 551-563. ISSN 09659773. DOI: 10.1016/S0965-9773(98)00102-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0965977398001020>
- [47] WANG, H.Y., Q.C. JIANG, B.X. MA, Y. WANG, J.G. WANG a J.B. LI. Modification of Mg_2Si in Mg-Si alloys with K_2TiF_6 , KBF_4 and KBF_4 K_2TiF_6 . *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, roč. 387, 1-2, s. 105-108. ISSN 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.06.027. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838804008242>
- [48] JIANG, Q.C., H.Y. WANG, Y. WANG, B.X. MA, J.G. WANG a J.B. LI. Modification of Mg_2Si in Mg-Si alloys with yttrium. *Materials Science and Engineering: A*. 2005, roč. 392, 1-2, s. 130-135. ISSN 09215093. DOI: 10.1016/j.msea.2004.09.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509304011360>
- [49] KIM, Jae Joong, Do Hyang KIM, K.S. SHIN, Nack J. KIM, J.G. WANG a J.B. LI. Modification of Mg_2Si morphology in squeeze cast Mg-Al-Zn-Si alloys by Ca or P addition. *Scripta Materialia*. 1999, roč. 41, č. 3, s. 333-340. ISSN 13596462. DOI: 10.1016/S1359-6462(99)00172-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646299001724>
- [50] ZHANG, J., Z. FAN, Y.Q. WANG, B.L. ZHOU, J.G. WANG a J.B. LI. Microstructural evolution of the in situ Al-15wt.% Mg_2Si composite with extra Si contents. *Scripta Materialia*. 2000, roč. 42, č. 11, s. 1101-1106. ISSN 13596462. DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00338-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646200003389>
- [51] ZHANG, J, Z FAN, Y.Q WANG a B.L ZHOU. Microstructural development of Al-15wt.% Mg_2Si in situ composite with mischmetal addition. *Materials Science and Engineering: A*. 2000, roč. 281, 1-2, s. 104-112. ISSN 09215093. DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00732-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509399007327>
- [52] STANČEK, L. *Technológia I: Zlievanie*. 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2006. 134 s. ISBN 80-227-2350-9.

- [53] LICHÝ, Petr a Tomáš ELBEL. *Speciální metody výroby odlitků*. Ostrava, 2008. Studijní opora. Vysoká Škola Báňská - Technická Univerzita Ostrava, Fakulta Metalurgie a Materiálového Inženýrství, Slévárenství - 632. Dostupné z: http://www.fmmi.vsb.cz/export/sites/fmmi/cs/urceno-pro/studenty/podklady-ke-studiu/studijni-opory/632-Lichy-Specialni_metody.pdf
- [54] PRŠKOVÁ, V. *Ultravysokocyklová únava hořčíkových slitin*. Žilina, 2008. Dizertační práce. Žilinská Univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta.
- [55] Low-Pressure Casting Technology. THE KURTZ ERSa CORPORATION. *Kurtz-Ersa* [online]. 2012 [cit. 2013-01-20]. Dostupné z: <http://www.kurtz-services.com/low-pressure-casting-technique-en.html>
- [56] *Magnesium alloys and technologies*. Editor K Kainer. Překlad Frank Kaiser. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, viii, 285 s. ISBN 35-273-0570-X.
- [57] World of Steel - Die casting. *World of Steel* [online]. c2005 [cit. 2013-01-19]. Dostupné z: http://www.worldofsteel.com/FEATURED/castings/die_casting.html
- [58] ROSSO, Mario. Thixocasting and rheocasting technologies, improvements going on. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*. 2012, roč. 54, č. 1, s. 110-119. ISSN 1734-8412. Dostupné z: http://www.journalamme.org/papers_vol54_1/54112.pdf
- [59] HAGA, Toshio a P KAPRANOS. Simple rheocasting processes. *Journal of Materials Processing Technology*. 2002, 130-131, č. 1, s. 594-598. ISSN 09240136. DOI: 10.1016/S0924-0136(02)00819-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013602008191>
- [60] BASNER, Tim. Rheocasting of Semi-Solid A357 Aluminum. *SAE Technical Paper*. 2000, roč. 59, č. 1. Dostupné z: http://stealth316.com/misc/delphi_rheocasting.pdf
- [61] Center of Competence for Casting and Thixoforging CCT. *Center of Competence for Casting and Thixoforging CCT - CCT-BW.de* [online]. 2012 [cit. 2013-01-19]. Dostupné z: <http://www.cct-bw.de/frames/new-rheocasting.htm>
- [62] *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
- [63] *EKE* [online]. c16.9.2011 [cit. 2011-10-24]. Koroze kovů. Dostupné z WWW: http://martin.feld.cvut.cz/~kudlacek/EKP/09_koroze.pdf
- [64] HRUBÝ, František. *Povrchová úprava: Učeb. text pro 3. roč. stř. prům. škol hutnických, Obor: 032-02/2*. Praha: SPN, 1962.

- [65] Pilling-Bedworth ratio. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2012, 22 July 2012 [cit. 2013-01-28]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Pilling-Bedworth_ratio
- [66] PEREZ, Nestor. *Electrochemistry and corrosion science*. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2004, xi, 362 p. ISBN 14-020-7860-9.
- [67] HA, Seong-Ho, Jin-Kyu LEE a Shae K. KIM. Effect of CaO on Oxidation Resistance and Microstructure of Pure Mg. DOI: 10.2320/matertrans.MC200786. Dostupné z: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/matertrans/MC200786?from=CrossRef>
- [68] ČERNÝ, M., a kol. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha : SNTL- Nakladatelství technické literatury, 1984.
- [69] BRETT Ch., M., A. and BRETT A., M., O. *Electrochemistry principles, methods and applications*. Oxford university press. 1994. ISBN 0 19 855389 7
- [70] 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.
- [71] 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>
- [72] 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.
- [73] HADZIMA, B. a T. LIPTÁKOVÁ. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. Žilina: Žilinská univerzita, 2008. ISBN 978-80-8070-876-4.
- [74] CHOVANCOVÁ, M., P. FELLNER, E. ŠPIRK, I. HUDEC, M. ZEMANOVÁ a J. HÍVEŠ. *Základy korózie kovov a povrchovej úpravy materiálov*. Bratislava: STU, 2010. Vysokoškolských učebníc. ISBN 978-80-227-3378-6.
- [75] JONES, Denny A. *Principles and prevention of corrosion*. 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, c1996, 572 p. ISBN 01-335-9993-0.
- [76] JIŘÍ KORYTA, Jiří Dvořák. *Principles of electrochemistry*. 2. edition. London: John Wiley, 1993. ISBN 04-719-3838-6.
- [77] BARTONÍČEK R. a kol.: *Koroze a protikorozi ochrana kovů*, Academia ČSAV, Praha, 1966.
- [78] MAREK, M.I. *Fundamentals of corrosion*. ASM Handbook, Corrosion: 1992, Volume 13: 13-17.

- [79] KOTLÍK, Petr. *Stavební materiály historických objektů - materiály, koroze, sanace: Materiály, koroze, sanace*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999, 112 s. ISBN 80-708-0347-9.
- [80] PLÁŠKOVÁ, Petra. *Biokoroze anorganických materiálů*. Zlín, 2008. Dostupné z: http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/7513/pl%C3%A1%C5%A1kov%C3%A1_2008_dp.pdf?sequence=1. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí.
- [81] MORTON, L.H.G. a S.B. SURMAN. Biofilms in biodeterioration - a review. *International Biodeterioration*. 1994, roč. 34, 3-4, s. 203-221. ISSN 09648305. DOI: 10.1016/0964-8305(94)90083-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0964830594900833>
- [82] Kučerová I.: Úvod do problematiky biokoroze materiálů památkových objektů. *Zpravodaj STOP: časopis Společnosti pro technologie ochrany památek*. 2004. ISSN 1212-4168.
- [83] Elektrochemická impedanční spektroskopie. In: *Enpedia* [online]. 11.12.2012 [cit. 2013-04-29]. Dostupné z: http://enpedia.cz/wiki/Elektrochemická_impedanční_spektroskopie
- [84] Elektrochemické metody stanovení korozní rychlosti. VŠCHT. [online]. [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/ktt/studium/predmety/lae/elektro_metody.pdf
- [85] 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>
- [86] 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.
- [87] FONTANA, Mars Guy. *Corrosion engineering*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, c1986, 556 p. ISBN 00-702-1463-8.
- [88] 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:
- [89] <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X05002143>

- [90] SZEWIECZEK, D. a A. BARON. Electrochemical corrosion and its influence on magnetic properties of Fe_{75,5}-Si_{13,5}-B₉-Nb-3-Cu₁ alloy. *Journal of materials processing technology*. 2005, č. 164.
- [91] Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement. *Gamry Instruments* [online]. c2013 [cit. 2013-07-15]. Dostupné z: <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Getting-Started-with-Electrochemical-Corrosion-Measurement.pdf>
- [92] HRUBÝ, V.; TULKA, J. *Koroze a ochrana materiálů*. Brno : VA, 1997.
- [93] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň : Západočeská univerzita, 2000. 216 s.
- [94] NIU, Li-yuan, et al. Improvement of anticorrosion and adhesion to magnesium alloy by phosphate coating formed at room temperature. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010, 20, s. 1356-1360.
- [95] ZHANG, Chun-Yan, et al. Comparison of calcium phosphate coatings on Mg–Al and Mg–Ca alloys and their corrosion behavior in Hank's solution. *Surface & Coatings Technology*. 2010, 204, s. 3636-3640.
- [96] KANNAN, M. Bobby a O. WALLIPA. Potentiostatic pulse-deposition of calcium phosphate on magnesium alloy for temporary implant applications — An in vitro corrosion study. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, vol. 33, issue 2, s. 675-679. DOI: 10.1016/j.msec.2012.10.017. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493112004808>
- [97] WANG, Zhen-lin; ZENG, Rong-chang. Comparison in characterization of composite and sol-gel coating on AZ31 magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010, 20, s. 665-669.
- [98] LÓPEZ, A.J.; OTERO, E.; RAMS, J. Sol–gel silica coatings on ZE41 magnesium alloy for corrosion protection. *Surface & Coatings Technology*. 2010, 205, s. 2375-2385.
- [99] LALEH, M., et al. Effect of alumina sol addition to micro-arc oxidation electrolyte on the properties of MAO coatings formed on magnesium alloy AZ91D. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010, 496, s. 548-552.
- [100] LAMBERT BATES, J.; GAIMER, J. E. Electrical Conductivity of MgAl₂O₄ and Y₃Al₅O₁₂. *Journal of the American Ceramic Society*. 1981, 64, 10, s. C138-C141.
- [101] YANG, Yue; WU, Hua. Effect of current density on corrosion resistance of micro-arc oxide coatings on magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010, 20, s. 688-692.

- [102] TANG, Mingqi, et al. Effect of zirconia sol in electrolyte on the characteristics of microarc oxidation coating on AZ91D magnesium. *Materials Letters*. 2011, 65, s. 413-415.
- [103] LEI, Ting, et al. Enhanced corrosion protection of MgO coatings on magnesium alloy deposited by an anodic electrodeposition process. *Corrosion Science*. 2010, 52, s. 3504-3508.
- [104] DA CONCEICAO, T.F., et al. Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behaviour. *Thin Solid Films*. 2010, 518, s. 5209-5218.
- [105] KLOPROGGE, J.T.; HICKEY, L.; FROST, R.L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2004, 35, 11, s. 967-974.
- [106] JÖNSSON, Martin; PERSSON, Dan; THIERRY, Dominique. Formation of corrosion products during NaCl-induced atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ91D. *Corrosion Science*. 2007, 49, s. 1540-1558.
- [107] KARMAKAR, B.; KUNDU, P.; DWEIVEDI, R.N. IR spectra and their application for evaluating physical properties of fluorophosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001, 289, s. 155-162.
- [108] WOLF, W.L., et al. *Handbook of Military Infrared Technology*. Washington D.C. : Office of Naval Research, 1978.
- [109] MORTERRA, C., et al. Infrared surface characterization of AlF₃. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* . 1992, 15, s. 2239-2250.
- [110] CHIU, K.Y., et al. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants. *Surface & Coatings Technology*. 2007, 202, s. 590-598.
- [111] PRESCOTT, H.A., et al. New magnesium oxide fluorides with hydroxy groups as catalysts for Michael additions. *Journal of Materials Chemistry*. 2005, 15, 43, s. 4616-4628.
- [112] VERDIER, S., et al. The surface reactivity of a magnesium–aluminium alloy in acidic fluoride solutions studied by electrochemical techniques and XPS. *Applied Surface Science*. 2004, 235, s. 513-524.
- [113] YAN, Tingting, et al. Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy. *Materials Science and Engineering C*. 2010, 30, s. 740-748.
- [114] ARAGHI, A.; PAYDAR, M.H. Electroless deposition of Ni–P–B₄C composite coating on AZ91D magnesium alloy and investigation on its wear and corrosion resistance. *Materials and Design*. 2010, 31, s. 3095-3099.

- [115] ZHANG, Shiyan, et al. Corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy with electroless plating pretreatment and Ni-TiO₂ composite coating. *Materials Characterization*. 2010, 61, s. 269-276.
- [116] *Kyselina fluorovodíková 50%, 49 - 51 %, p.p., 1000 ml* [online]. c2011 [cit. 2011-10-20]. CHEMOS.CZ. Dostupné z WWW: http://chemos.cz/index.php?page=shop.product_details&flypage=flypage.tpl&product_id=83834&category_id=259&option=com_virtuemart&Itemid=115>.
- [117] *London Metal Exchange* [online]. c2011 [cit. 2011-10-20]. Nickel. Dostupné z WWW: <http://www.lme.com/nickel.asp>>.
- [118] *100 g TiO₂ (Anatase, 99.99%, 10 nm) Nanopowder - NP-TiO₂-A-10* [online]. c2002 [cit. 2011-10-20]. 100 g TiO₂ (Anatase, 99.99%, 10 nm) Nanopowder - NP-TiO₂-A-10 . Dostupné z WWW: <http://www.mtixtl.com/100gtio2anatase99995-10nmnanopowder-np-tio2-a-10.aspx>>.
- [119] *Boron Carbide-Boron Carbide Manufacturers, Suppliers and Exporters on Alibaba.com* [online]. c2011 [cit. 2011-10-20]. Boron Carbide. Dostupné z WWW: http://www.alibaba.com/trade/search?SearchText=boron+carbide&Country=&IndexArea=product_en&fsb=y>.
- [120] JIANG, Yong-feng; BAO, Ye-feng; ZHANG, Guo-wei. Corrosion protection of composite coating combining ceramic layer, copper layer and benzotriazole layer on magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010, 20, s. 693-696.
- [121] WONG, Hoi Man, et al. A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants. *Biomaterials*. 2010, 31, s. 2084-2096.
- [122] TAN, Li-li, et al. Preparation and characterization of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010, 20, s. 648-654.
- [123] YIN, Bo, et al. Preparation and properties of super-hydrophobic coating on magnesium alloy. *Applied Surface Science*. 2010, 257, s. 1666-1671.
- [124] HAMDY, Abdel Salam; FARAHAT, M. Chrome-free zirconia-based protective coatings for magnesium alloys. *Surface & Coatings Technology*. 2010, 204, s. 2834-2840.
- [125] ZHONG, Xiankang, et al. Effect of cerium concentration on microstructure, morphology and corrosion resistance of cerium-silica hybrid coatings on magnesium alloy AZ91D. *Progress in Organic Coatings*. 2010, 69, s. 52-56.
- [126] CHEN, Xiao-ming; LI, Guang-yu; LIAN, Jian-she. Organic-magnesium complex conversion coating on AZ91D magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010, 20, s. 643-647.

- [127] BEAMSON, G.; BRIGGS, D. High Resolution XPS of Organic Polymers. *Journal of Chemical Education*. 1993.
- [128] CLARK, D.T., et al. ESCA APPLIED TO POLYMERS - 26. INVESTIGATION OF A SERIES OF ALIPHATIC, AROMATIC, AND FLUORINE-CONTAINING POLYCARBONATES. *Journal of polymer science. Part A-1, Polymer chemistry*. 1980, 6, s. 1651-1664.
- [129] Q-PANEL Standard Substrates. Q-LAB CORPORATION. *Q-PANEL Standard Substrates* [online]. c2013 [cit. 2013-06-22]. Dostupné z: <http://www.q-lab.com/documents/public/8fee86e7-5123-45ef-9274-bf10d94cd99f.pdf>.
- [130] 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.
- [131] 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.
- [132] KREJČÍŘOVÁ, Dana. *Pasivace hořčíkových slitin*. Brno, 2008. Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně - Fakulta Chemická. Vedoucí práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [133] TKACZ, Jakub a Martin 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.
- [134] BŘEZINA, M., M. ZMRZLÝ a J. TKACZ. Konverzní povlaky na hořčíkových slitinách. In: *Chemie je život*. 1. vyd. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, 2012, s. 59-63. ISBN 978-80-214-4644-1.
- [135] TKACZ, J., A. NĚMCOVÁ, M. ZMRZLÝ a B. PACAL. Improvement of corrosion resistance of AZ61 magnesium alloy / Zvýšení korozní odolnosti hořčíkové slitiny AZ61. *Koroze a ochrana materiálu*. 2012-01-1, vol. 56, issue 4. 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>
- [136] HAMDY, Abdel Salam a D.P. BUTT. Novel smart stannate based coatings of self-healing functionality for AZ91D magnesium alloy. *Electrochimica Acta*. 2013, vol. 97, s. 296-303. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.108. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613003538>

- [137] MATHIEU, S, C RAPIN, J STEINMETZ a P STEINMETZ. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2003, vol. 45, issue 12, s. 2741-2755. DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00109-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X03001094>
- [138] Surface Treatments for Magnesium Alloys in Aerospace & Defence. In: *Magnesium Elektron: Service & Innovation in Magnesium*[online]. [cit. 2013-07-13]. Dostupné z: <http://www.magnesium-elektron.com/data/downloads/ds256su0.pdf>
- [139] KOSÁR, Petr. *Niklové povlaky hořčikových slitin*. Brno, 2013. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=62705. Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně - Fakulta Chemická. Vedoucí práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [140] OHSE, T., Harushige TSUBAKINO a Atsushi YAMAMOTO. Surface Modification on Magnesium Alloys by Coating with Magnesium Fluorides. *Materials Science Forum*. 2005, 475-479, s. 505-508. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.475-479.505. Dostupné z: <http://www.scientific.net/MSF.475-479.505>
- [141] MINDA, Jozef. *Korozní ochrana hořčikových 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.
- [142] AMBAT, Rajan, Naing Naing AUNG a W ZHOU. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2000, vol. 42, issue 8, s. 1433-1455. DOI: 10.1016/S0010-938X(99)00143-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X99001432>
- [143] LINDSAY, James H., Harmon D. NINE a Mary K. MICKALICH. The Effect of Surface Finish on the Drawing Characteristics of Chromium-Plated Sheet Metal Forming Tools. *SAE Technical Paper*. 1991, č. 910510. DOI: 10.4271/910510.
- [144] ELSAYED, E. M. a A. E. SABA. The Electrochemical Treatment of Toxic Hexavalent Chromium from Industrial Effluents using Rotating Cylinder Electrode Cell. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*. 2009, č. 4, s. 627-639. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol4/4050627.pdf>
- [145] DRÁBIKOVÁ, Juliána. *Perspektivní povrchové úpravy hořčikových slitin*. Brno, 2012. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=50795. Bakalářská práce. Vysoké Učení Technické v Brně - Fakulta Chemická. Vedoucí práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

- [146] MINDA, J., J. DRÁBIKOVÁ, V. RUTTKAYOVÁ, M. BŘEZINA, J. TKACZ a M. ZMRZLÝ. Protikorózní ochrana horčkových 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.
- [147] DRÁBIKOVÁ, J., M. ZMRZLÝ a J. TKACZ. Fluoridový konverzní povlak na horčkové 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.
- [148] RUTTKAYOVÁ, V., J. DRÁBIKOVÁ, M. BŘEZINA, J. MINDA, J. TKACZ a M. ZMRZLÝ. Povrchová úprava horčkové 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.
- [149] ČSN ISO 8407. *Koroze kovů a slitin. Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám*. Praha: Český Normalizační Institut, 1994.
- [150] GREENWOOD, N a A EARNSHAW. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, c1997, 1341 s. ISBN 07-506-3365-4.
- [151] NAM, N.D., M.Z. BIAN, M. FORSYTH, M. SETER, M. TAN a K.S. SHIN. Effect of calcium oxide on the corrosion behaviour of AZ91 magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2012, vol. 64, s. 263-271. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.07.026. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X12003551>

17 Použité symboly a zkratky

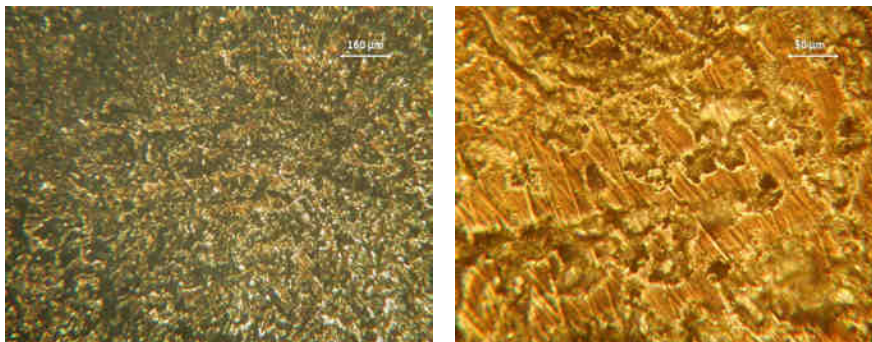
ΔG	změna Gibbsovy volné energie [J]
a_A	aktivita látky A
AZ31	slitina hořčíku (3 % Al, 1 % Zn, zbytek Mg)
AZ61	slitina hořčíku (6 % Al, 1 % Zn, zbytek Mg)
AZ91	slitina hořčíku (9 % Al, 1 % Zn, zbytek Mg)
BCC	prostorově centrovaná mřížka (body-centered cubic)
BTA	1,2,3-benzotriazol
CE	srovnávací elektroda (counter electrode)
CV	cyklická voltametrie
DOW 7	komerční technologie chromátování
E_{corr}	korozní potenciál
E_{OCP}	open circuit potential
E_{ust}	potenciál po ustálení
eGFP	druh osteoblastů (kostní buňky)
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
GPTMS	γ -glycidoxypyltrimethoxysilan
HCP	hexagonálně těsně uspořádaná mřížka (hexagonal close-packed)
HPM	materiál s vysokou porozitou
i_{corr}	korozní proud
K	rovnovážná konstanta
KVZ	kovy vzácných zemin
LM	světelná mikroskopie (light microscopy)
LP	lineární polarizace
LPM	materiál s nízkou porozitou
MAO	oxidace mikro-obloukovým výbojem
MG63	kruh kostních buněk
mikro-CT	počítačová tomografie v mikro měřítku

Mn-P povlak	manganistano-fosfátový povlak
OCp	potenciál otevřeného obvodu (volný potenciál)
OMCC	organo-hořečnatý konverzní povlak
PEO	plazmová elektrolytická oxidace
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
SaOS-2	druh osteoblastů (kostní buňky)
SCE	nasycená kalomelová elektroda (saturated calomel electrode)
SEM	rastrovací elektronový mikroskop (scanning electron microscopy)
SSM	polotuhý kov (semi-solid metal), polotuhý materiál (semi-solid material)
TEOS	ethanolát křemičitý
TUV	teplá užitková voda
VETO	vinyltriethoxysilan
WE	pracovní elektroda (working electrode)
XPS	rentgenová elektronová spektroskopie
XRD	rentgenová difrakce
ZE41	slitina hořčíku (4 % Zn, 1 % lanthanoidy, zbytek Mg)
γ -fáze	intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$
δ -fáze	substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku

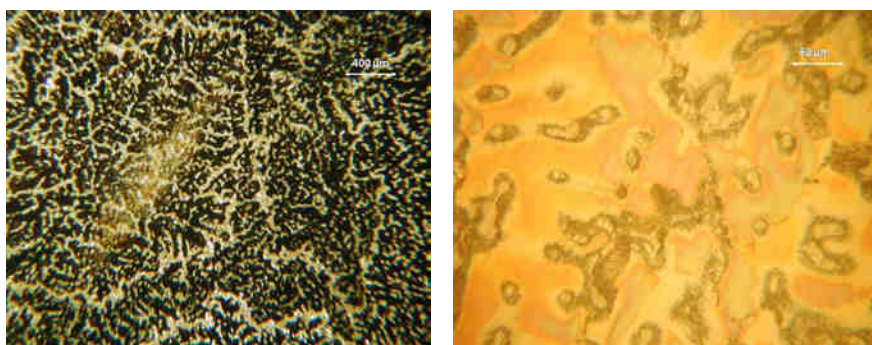
18 Přílohy

18.1 Nevydařené chromátové povlaky

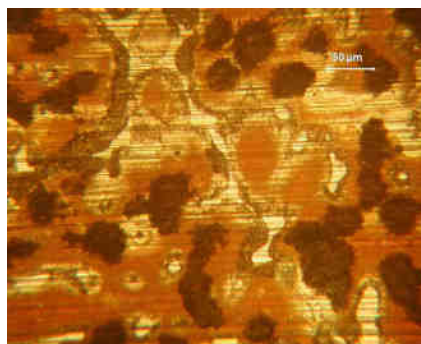
18.1.1 Chromátové povlaky z 1. série



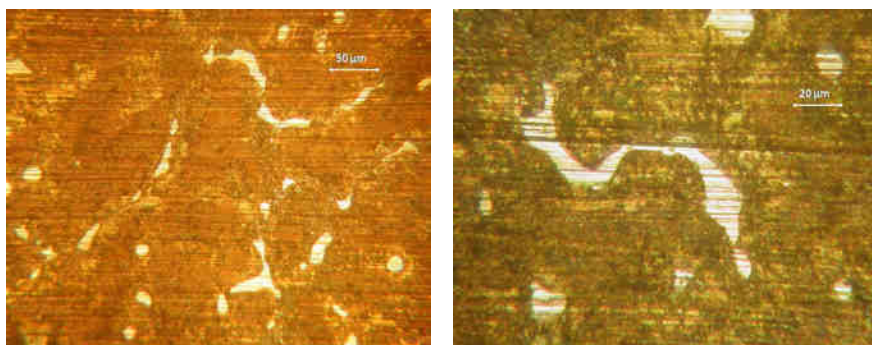
Obr. 177 Povlak připravený z roztoku: $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$, $18\text{ g Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $25\text{ cm}^3\text{ HNO}_3$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 90 sec . Vlevo zvětšení $125\times$, vpravo zvětšení $400\times$.



Obr. 178 Povlak připravený z roztoku: $200\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$, 20 g CrO_3 , $10\text{ cm}^3\text{ HNO}_3$, $10\text{ cm}^3\text{ HCl}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 15 sec . Vlevo zvětšení $50\times$, vpravo zvětšení $400\times$.

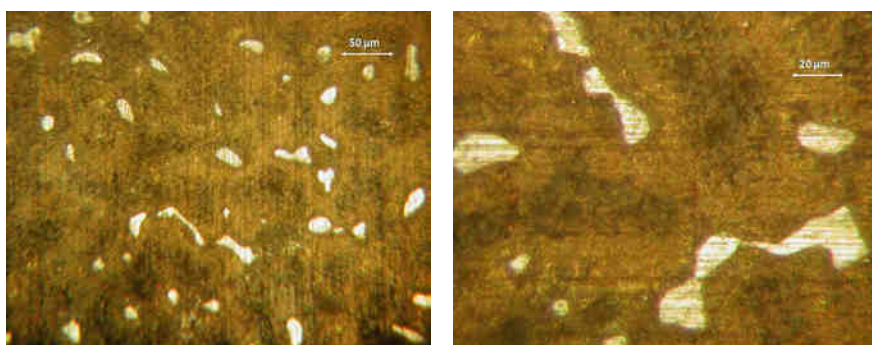


Obr. 179 Povlak připravený z roztoku: $300\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; $5\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{pH} = 6,5$; $25\text{ }^\circ\text{C}$; 30 sec . Zvětšení $400\times$.



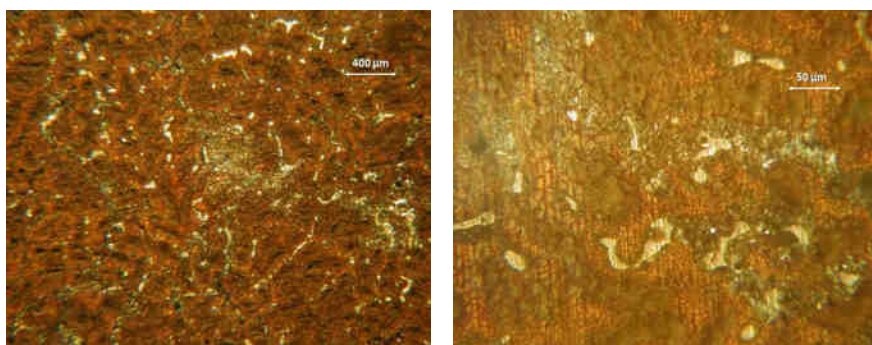
Obr. 180 Povlak připravený z roztoku: 300 cm³ H₂O; 5 g K₂Cr₂O₇; pH = 0,7; 80 °C; 3 sec.

Vlevo zvětšení 400×, vpravo zvětšení 1000×.



Obr. 181 Povlak připravený z roztoku: 300 cm³ H₂O; 5 g K₂Cr₂O₇; pH = 0,7; 80 °C; 5 sec.

Vlevo zvětšení 400×, vpravo zvětšení 1000×.



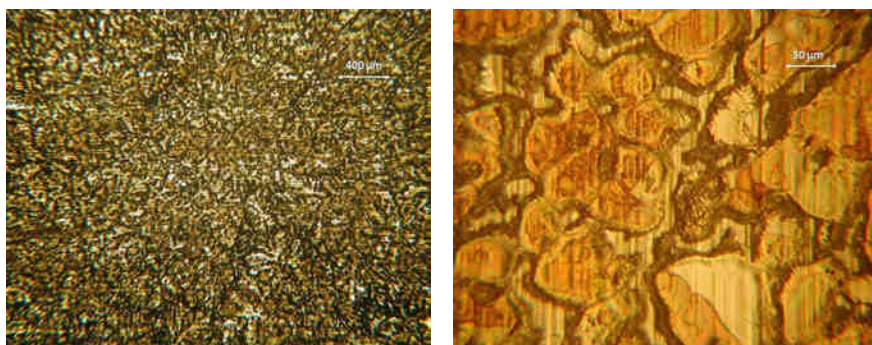
Obr. 182 Povlak připravený z roztoku: 300 cm³ H₂O; 5 g K₂Cr₂O₇; pH = 0,7; 65 °C; 35 sec.

Vlevo zvětšení 50×, vpravo zvětšení 400×.

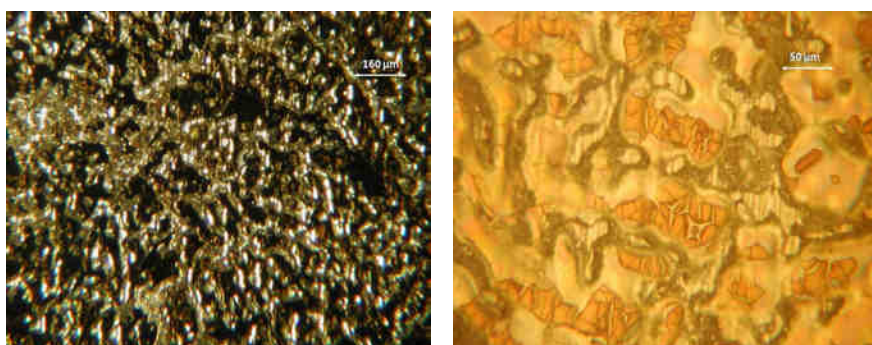


Obr. 183 Povlak připravený z roztoku: 300 cm³ H₂O; 5 g K₂Cr₂O₇; pH = 0,7; 60 °C; 90 sec.

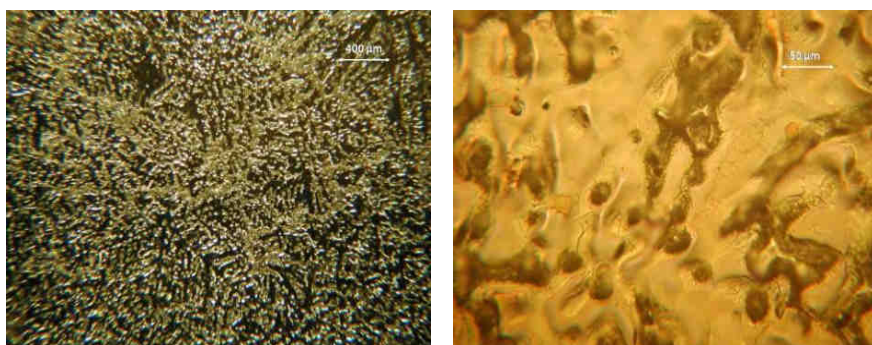
Vlevo zvětšení 50×, vpravo zvětšení 400×.



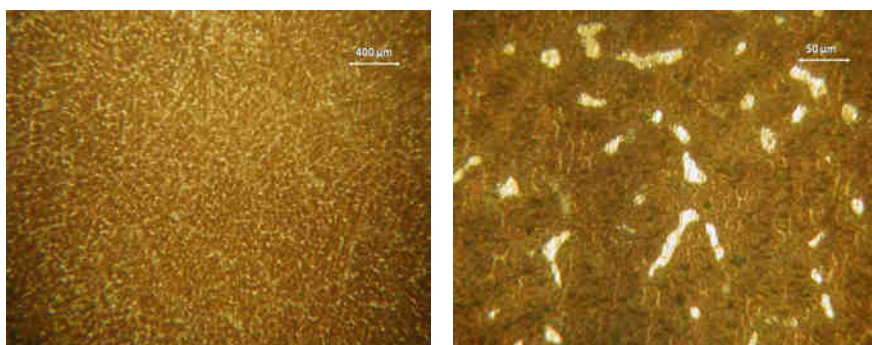
Obr. 184 Povlak připravený z roztoku: $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; $4,5\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $10\text{ cm}^3\text{ HNO}_3$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 15 sec . Vlevo zvětšení $50\times$, vpravo zvětšení $400\times$.



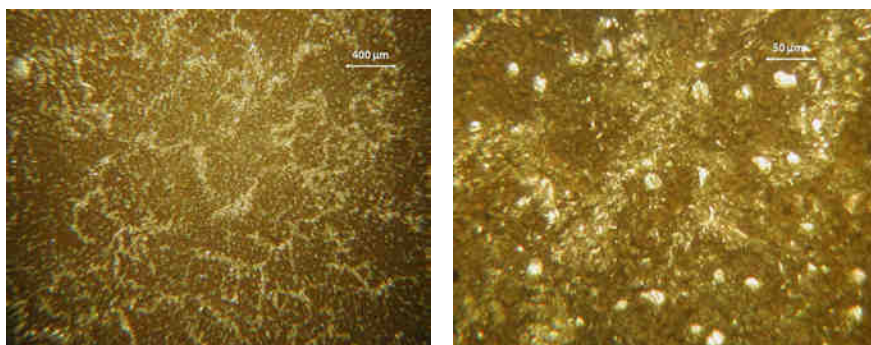
Obr. 185 Povlak připravený z roztoku: $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; $4,5\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $10\text{ cm}^3\text{ HNO}_3$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 30 sec . Vlevo zvětšení $125\times$, vpravo zvětšení $400\times$.



Obr. 186 Povlak připravený z roztoku: $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; $4,5\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $15\text{ cm}^3\text{ HNO}_3$, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 30 sec . Vlevo zvětšení $50\times$, vpravo zvětšení $400\times$.

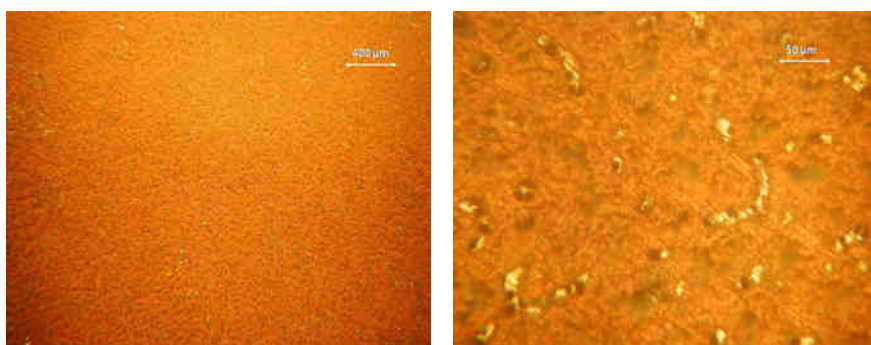


Obr. 187 Povlak připravený z roztoku: $300\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; $6\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{pH} = 0,4$; $25\text{ }^\circ\text{C}$; 15 sec . Vlevo zvětšení $50\times$, vpravo zvětšení $400\times$.



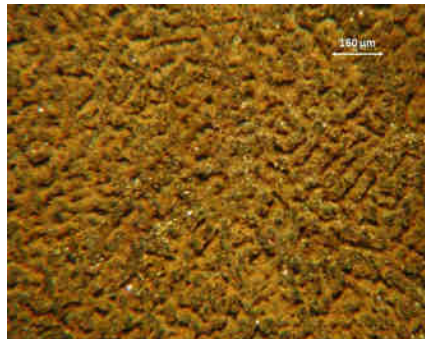
Obr. 188 Povlak připravený z roztoku: 300 cm³ H₂O; 6 g K₂Cr₂O₇; pH = 0,4; 25 °C; 30 sec.

Vlevo zvětšení 50×, vpravo zvětšení 400×.



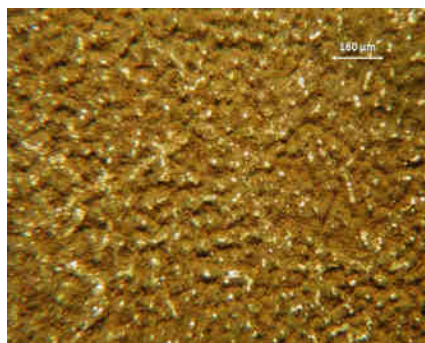
Obr. 189 Povlak připravený z roztoku: 300 cm³ H₂O; 6 g K₂Cr₂O₇; pH = 0,4; 60 °C; 30 sec.

Vlevo zvětšení 50×, vpravo zvětšení 400×.



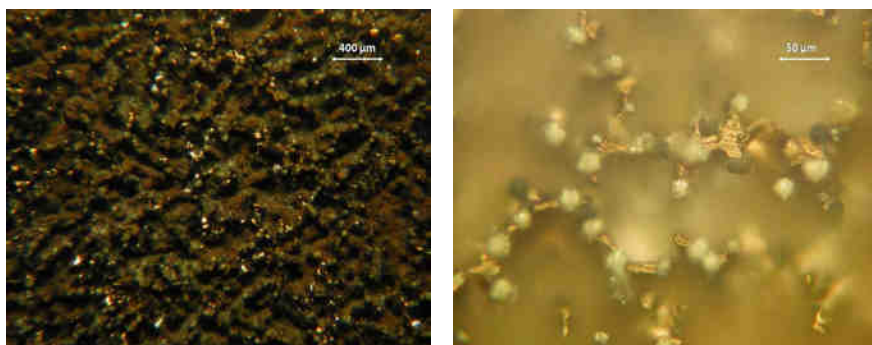
Obr. 190 Povlak připravený z roztoku: 300 cm³ H₂O; 6 g K₂Cr₂O₇; pH = 0,4; 80 °C; 60 sec.

Zvětšení 125×.



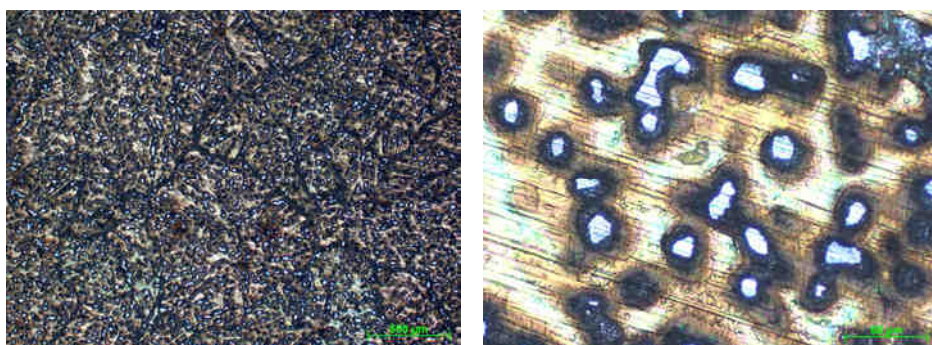
Obr. 191 Povlak připravený z roztoku: 300 cm³ H₂O; 6 g K₂Cr₂O₇; pH = 0,4; 80 °C; 120 sec.

Zvětšení 400×.

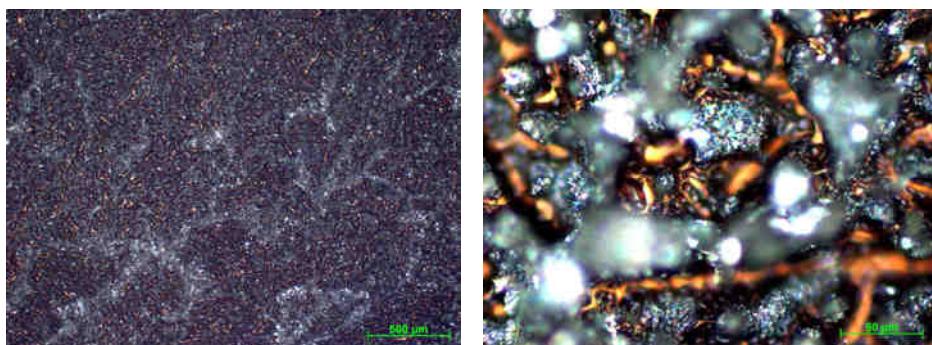


Obr. 192 Povlak připravený z roztoku: $300\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; $6\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $\text{pH} = 0,2$; $80\text{ }^\circ\text{C}$; 60 sec .
Vlevo zvětšení $50\times$, vpravo zvětšení $400\times$.

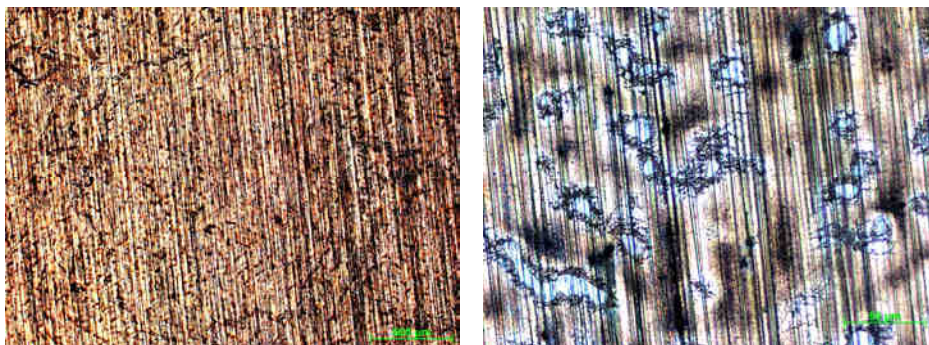
18.1.2 Chromátové povlaky ze 2. série



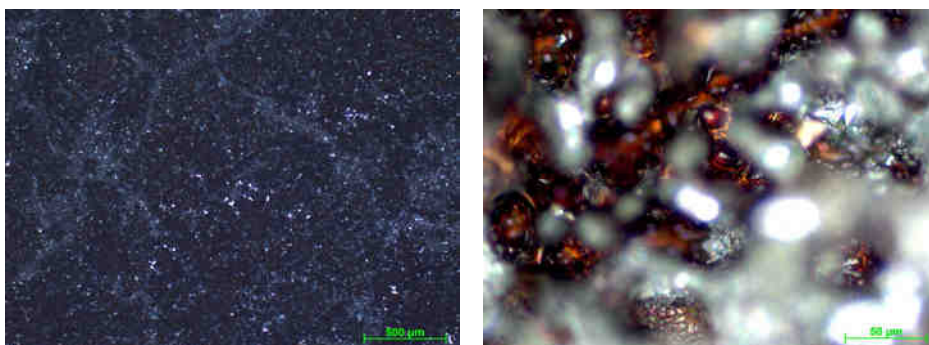
Obr. 193 Povlak připravený na Zn povlaku z roztoku: $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; $2\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $0,5\text{ cm}^3\text{ HNO}_3$; $0,5\text{ g MgF}_2$; $\text{pH} = 0,53$; $80\text{-}85\text{ }^\circ\text{C}$; 10 minut . Vlevo zvětšení $50\times$, vpravo zvětšení $500\times$.



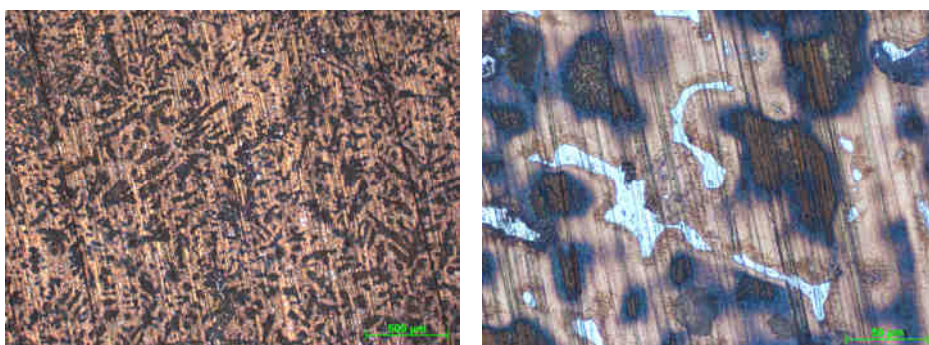
Obr. 194 Povlak připravený na Zn povlaku z roztoku: $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; $2\text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; $0,5\text{ cm}^3\text{ HNO}_3$; $0,5\text{ g MgF}_2$; $\text{pH} = 0,53$; $85\text{-}90\text{ }^\circ\text{C}$; 30 minut . Vlevo zvětšení $50\times$, vpravo zvětšení $500\times$.



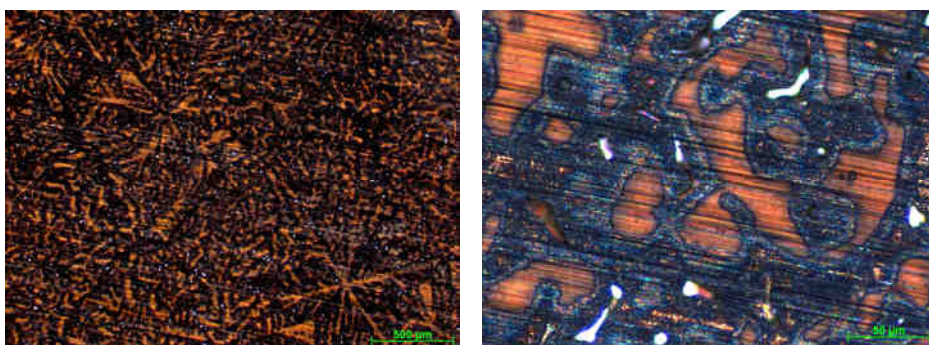
Obr. 195 Povlak připravený na Zn povlaku z roztoku: $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,5 g MgF_2 ; 85-90 °C; 30 minut. Vlevo zvětšení 50×, vpravo zvětšení 500×.



Obr. 196 Povlak připravený z roztoku: $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,5 $\text{cm}^3\text{ HNO}_3$; 0,5 g MgF_2 ; pH = 0,53; 85-90 °C; 30 minut. Vlevo zvětšení 50×, vpravo zvětšení 500×.



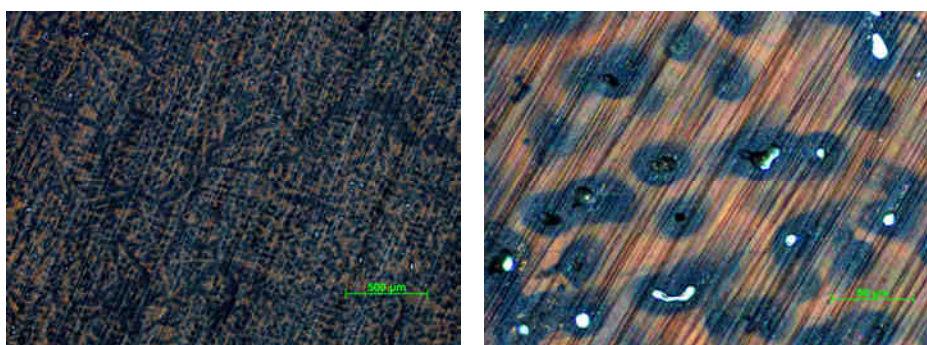
Obr. 197 Povlak připravený z roztoku: $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,5 g MgF_2 ; 85-90 °C; 30 minut. Vlevo zvětšení 50×, vpravo zvětšení 500×.



Obr. 198 Povlak připravený, po 5 minutách aktivace v konc. HF, z roztoku: $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,5 g MgF_2 ; 85-90 °C; 35 minut. Vlevo zvětšení 50×, vpravo zvětšení 500×.



Obr. 199 Povlak připravený, po 5 minutách aktivace v konc. HF, z roztoku: $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,5 g MgF_2 ; 85-90 °C; 40 minut. Vlevo zvětšení 50×, vpravo zvětšení 500×.

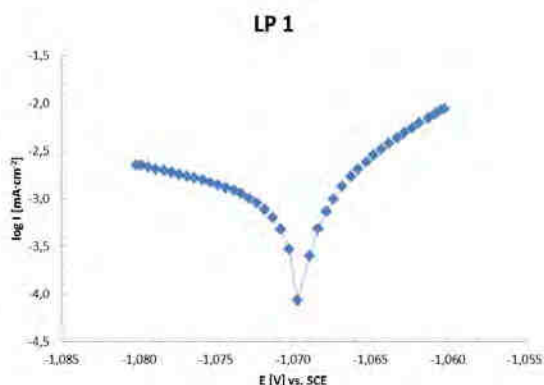


Obr. 200 Povlak připravený, po 5 minutách aktivace v konc. HF, z roztoku: $100\text{ cm}^3\text{ H}_2\text{O}$; 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,5 g MgF_2 ; 85-90 °C; 60 minut. Vlevo zvětšení 50×, vpravo zvětšení 500×.

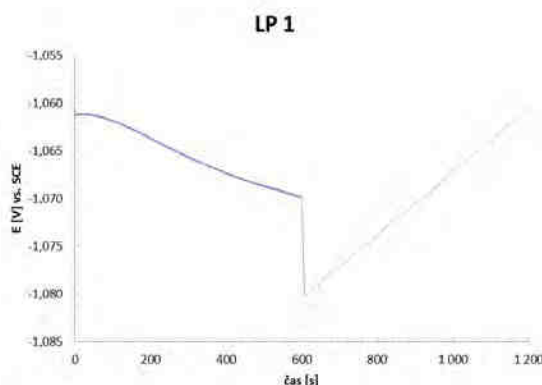
18.2 Potenciodynamická měření

18.2.1 Pozinkovaný plech bez pasivace

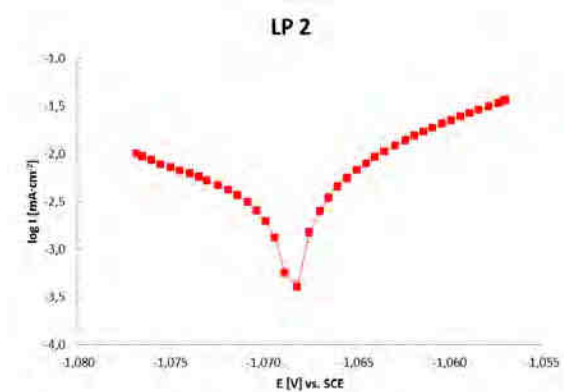
10% roztok NaCl - LP



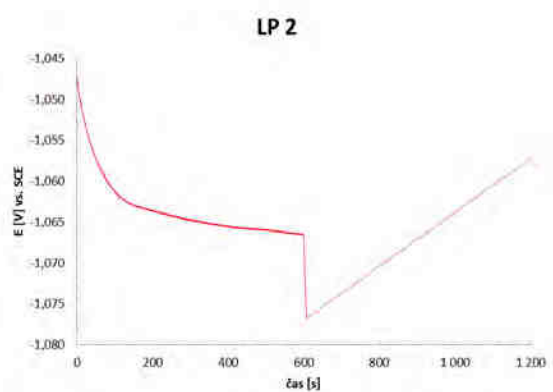
Obr. 201 Korozní křivka 1 v 10% roztoku NaCl.



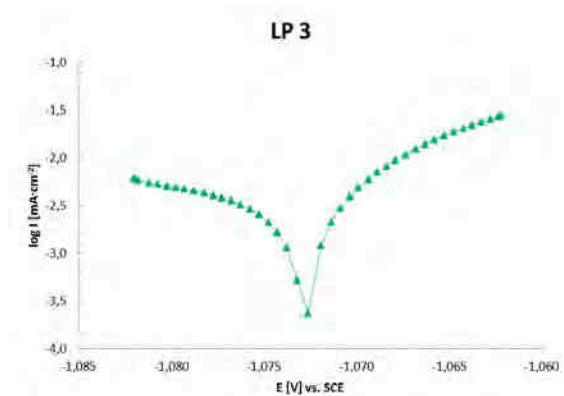
Obr. 202 Ustálení 1 v 10% roztoku NaCl .



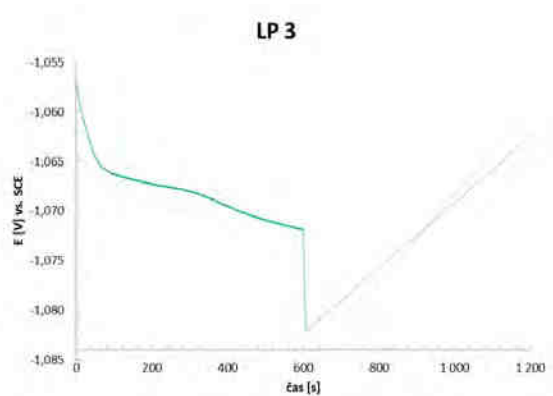
Obr. 203 Korozní křivka 2 v 10% roztoku NaCl.



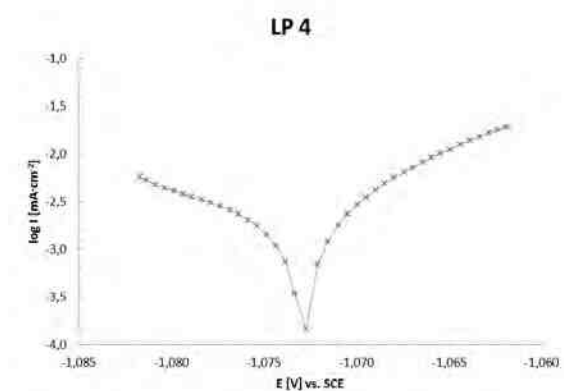
Obr. 204 Ustálení 2 v 10% roztoku NaCl .



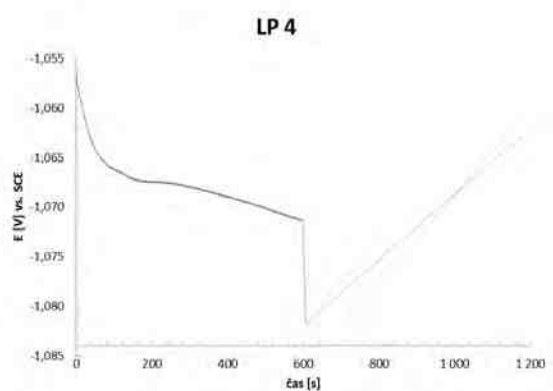
Obr. 205 Korozní křivka 3 v 10% roztoku NaCl.



Obr. 206 Ustálení 3 v 10% roztoku NaCl .

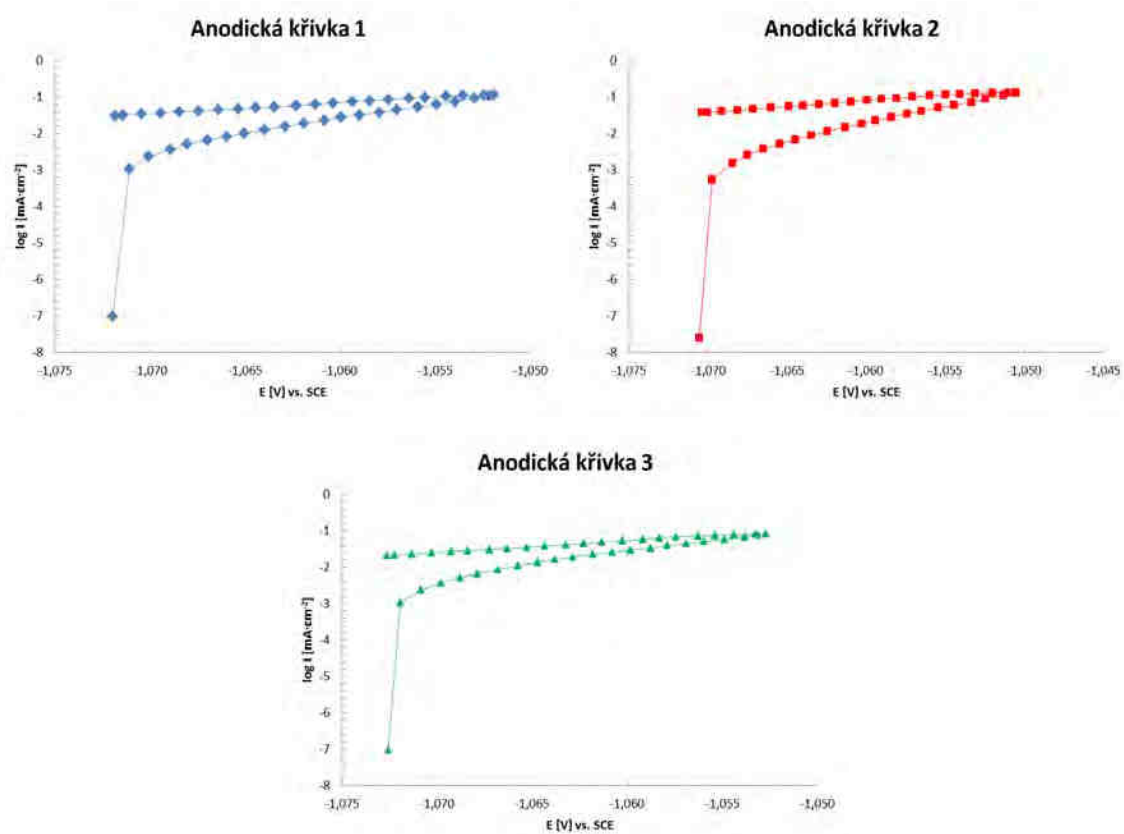


Obr. 207 Korozní křivka 4 v 10% roztoku NaCl.



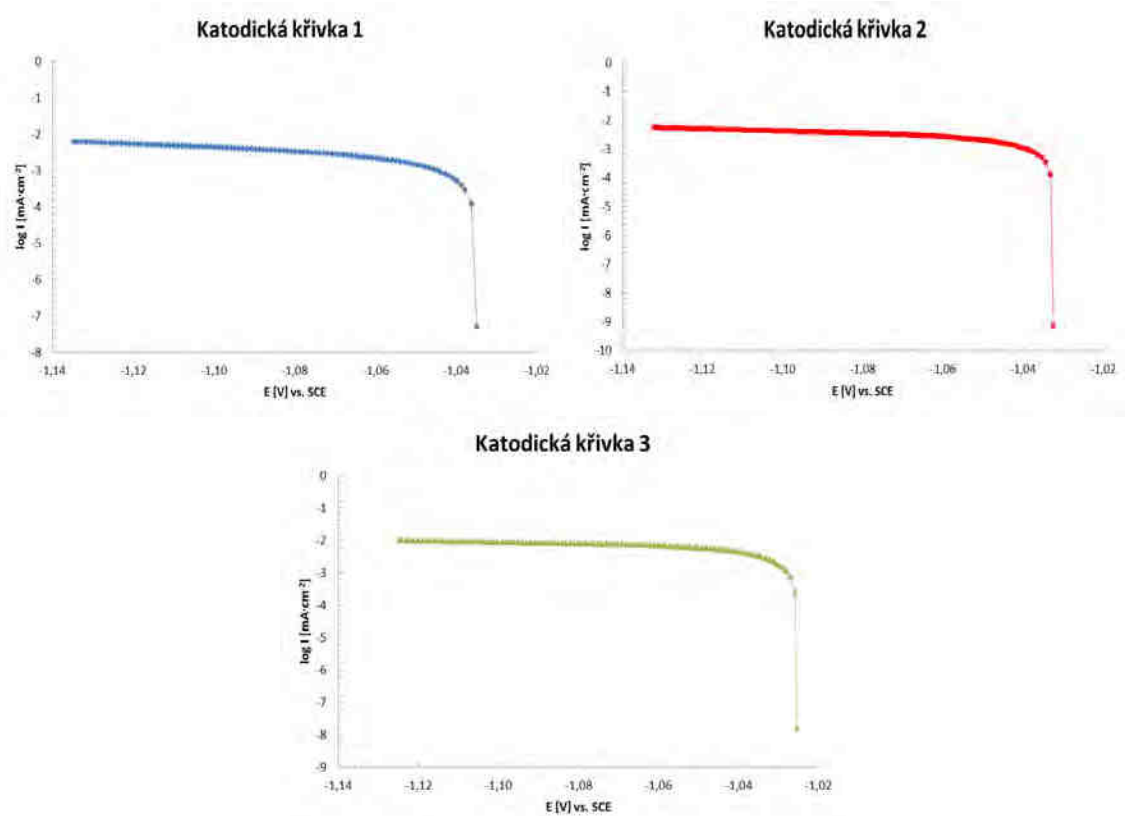
Obr. 208 Ustálení 4 v 10% roztoku NaCl .

10% NaCl – CV anodická křivka do +20 mV vůči E_{ust}



Obr. 209 Křivky měřené metodou CV v 10% roztoku NaCl.

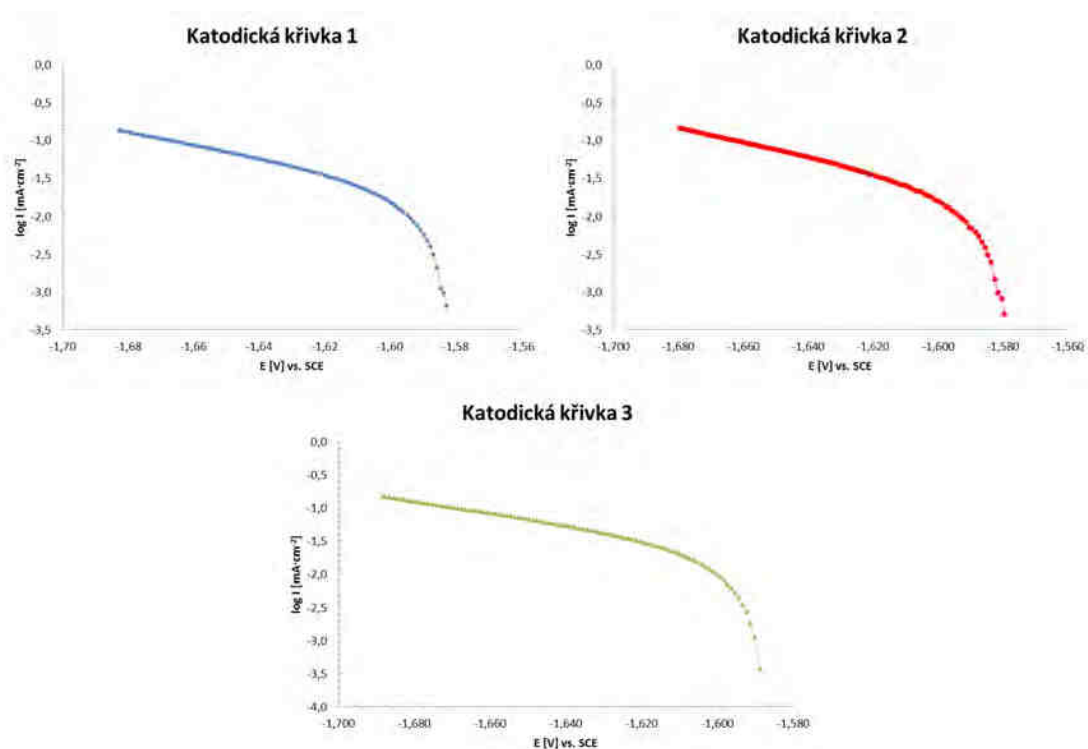
3,5% roztok NaCl – Panenské katodické křivky



Obr. 210 Panenské katodické křivky měřené v 3,5% roztoku NaCl.

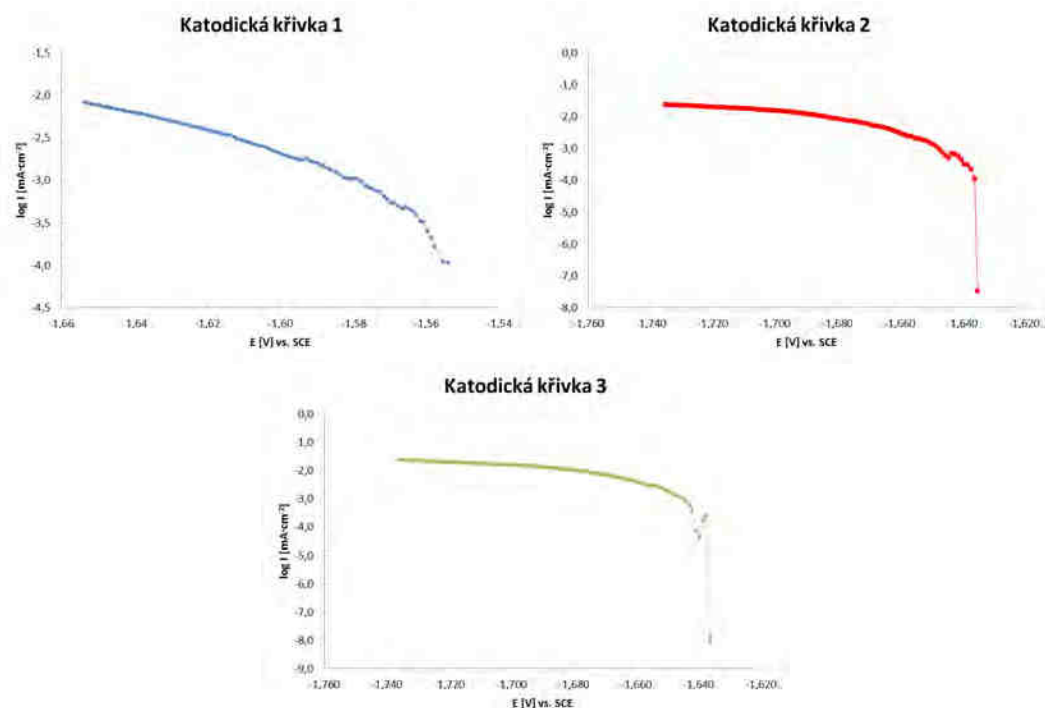
18.2.2 Hořčíková slitina AZ91

Panenské křivky – nepovlakovaná slitina AZ91 (3,5% NaCl)



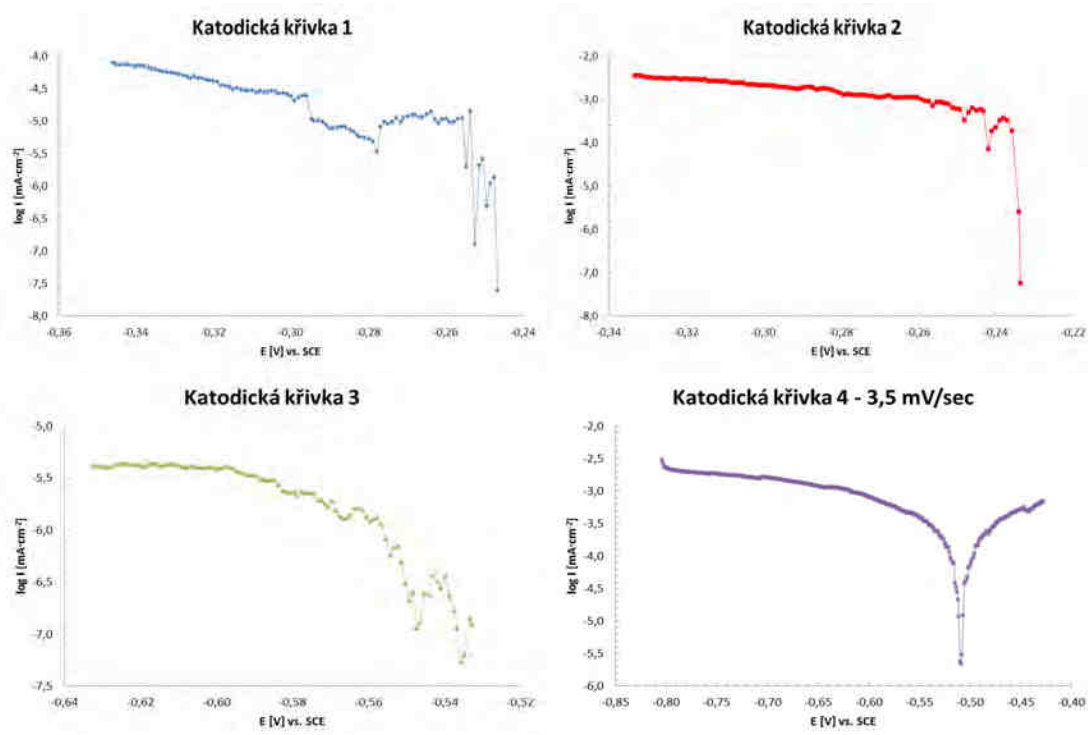
Obr. 211 Panenské katodické křivky pro nepovlakovanou slitina AZ91 v 3,5% roztoku NaCl.

Panenské křivky – AZ91 s chromátovým povlakem (3,5% NaCl)



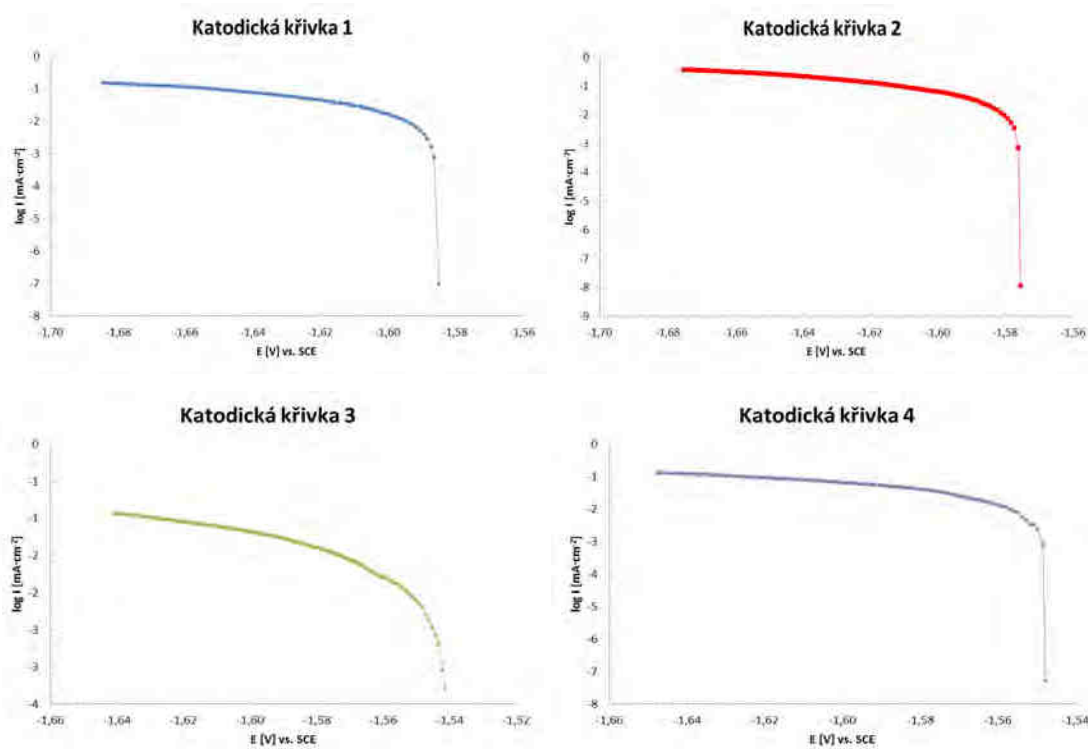
Obr. 212 Panenské katodické křivky pro AZ91 s chromátovým povlakem v 3,5% roztoku NaCl.

Panenské křivky – AZ91 s fluoridovým povlakem (3,5% NaCl) – vyvařeno 10 minut.



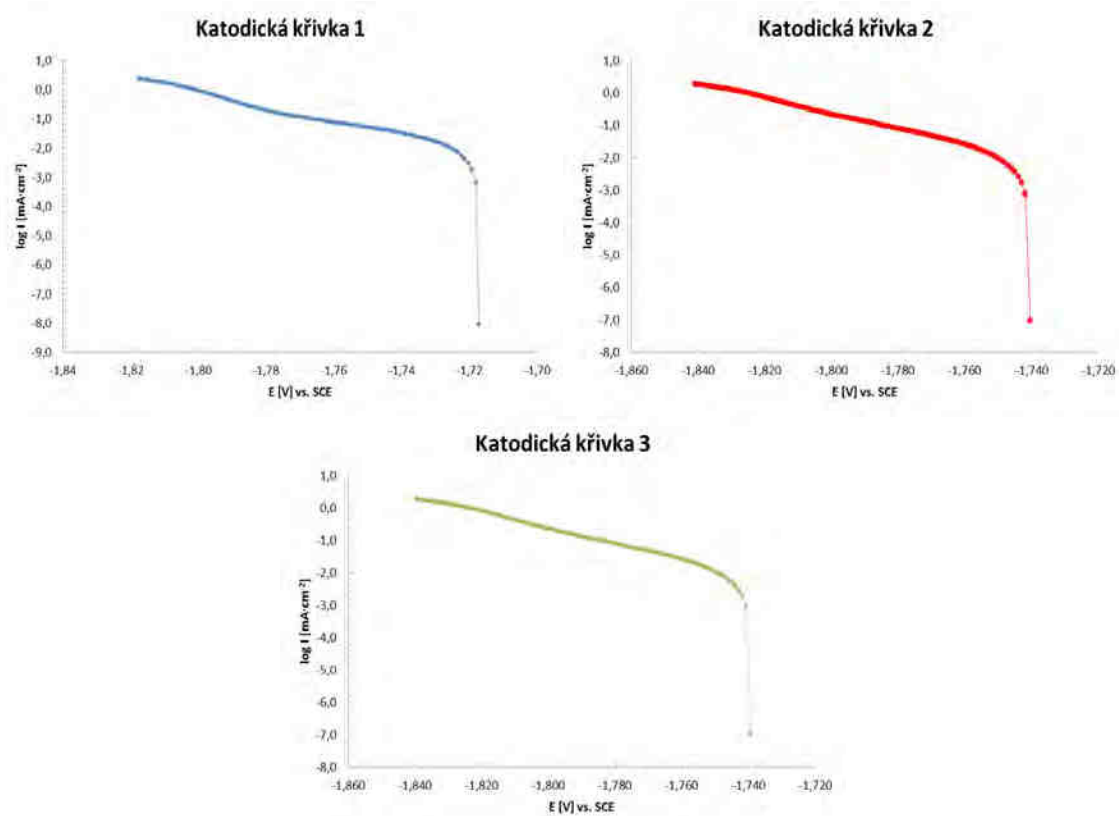
Obr. 213 Panenské katodické křivky pro AZ91 s fluoridovým povlakem v 3,5% roztoku NaCl.

Panenské křivky – AZ91 s fluoridovým povlakem (3,5% NaCl) – vyvařeno 1 hodinu.



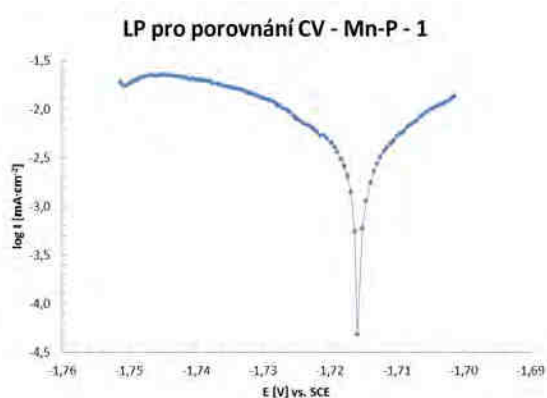
Obr. 214 Panenské katodické křivky pro AZ91 s fluoridovým povlakem v 3,5% roztoku NaCl – vyvařeno 1 hodinu.

Panenské křivky – AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem (3,5% NaCl)

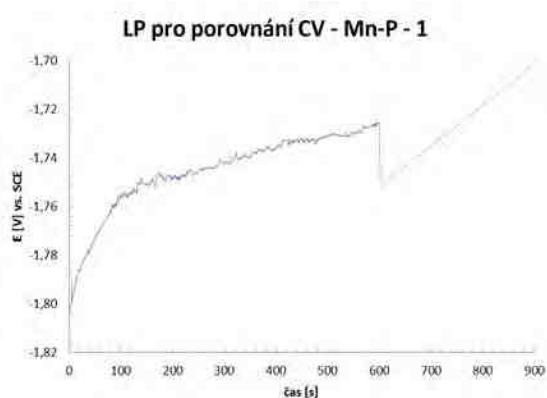


Obr. 215 Panenské katodické křivky pro AZ91 s manganistano-fosfátovým povlakem v 3,5% roztoku NaCl.

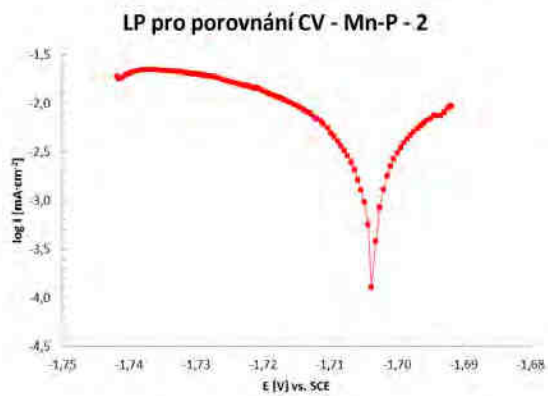
LP pro porovnání CV



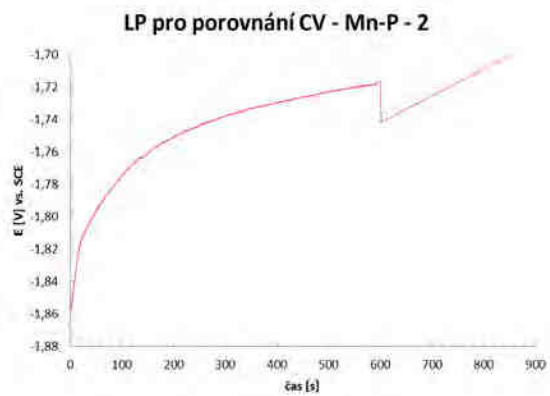
Obr. 216 LP 1 v 3,5% roztoku NaCl-Mn-P povlak.



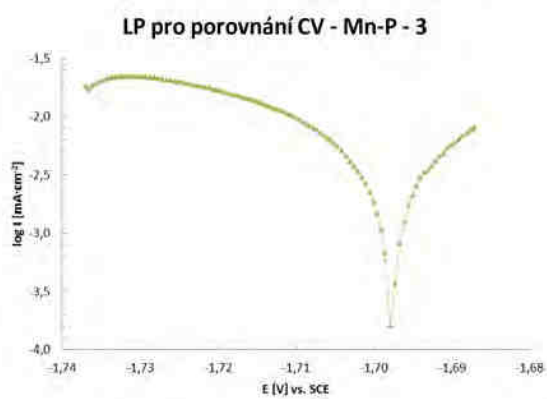
Obr. 217 Ustálení 1 v 3,5% roztoku NaCl-Mn-P povlak.



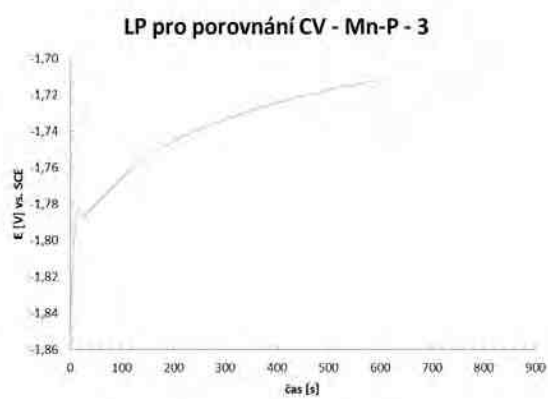
Obr. 218 LP 2 v 3,5% roztoku NaCl-
Mn-P povlak.



Obr. 219 Ustálení 2 v 3,5% roztoku NaCl-
Mn-P povlak.



Obr. 220 LP 3 v 3,5% roztoku NaCl-
Mn-P povlak.



Obr. 221 Ustálení 3 v 3,5% roztoku NaCl-
Mn-P povlak.

Improvement of corrosion resistance of AZ61 magnesium alloy

Zvýšení korozní odolnosti hořčíkové slitiny AZ61

Tkacz J.¹, Němcová A.², Zmrzlý M.¹, Pacal B.²

¹Materials Research Centre, Brno University of Technology

²Institute of Material Science and Technology, Brno University of Technology

E-mail: xetkacz@fch.vutbr.cz

This paper deals with investigation of corrosion resistance of extruded AZ61 magnesium alloy. A phosphate-permanganate conversion coating was prepared on the surface of experimental alloy to improve corrosion resistance. This conversion coating was prepared as an alternative to the chromating process which showed great results in the case of magnesium alloys. Nevertheless, the use of chromates is limited by the environmental regulations in Europe. The corrosion resistance of extruded AZ61 magnesium alloy with or without conversion coating was tested by means of an immersion test. The samples were immersed in sodium chloride solution (3.5%) with immersion times of 1, 8, 48 and 168 hours. The weight losses were measured using an analytical balance ($d = 0.1$ mg) and expressed as corrosion rate in $[mm \cdot year^{-1}]$. Microstructure, surface morphology of conversion coating and corrosion attack were observed by means of light and scanning electron microscope.

Tento článek se zabývá korozní odolností extrudované hořčíkové slitiny AZ61. Povlak vytvořený v lázni dihydrogenfosforečnanu sodného a manganistanu draselného byl připraven na povrchu experimentální slitiny za účelem zlepšení korozní odolnosti. Konverzní povlak byl připraven jako alternativa chromátovacího procesu, který vykazuje výborné výsledky na hořčíkových slitinách. Nicméně, použití chromátů je omezeno evropskými orgány pro ochranu životního prostředí. Korozní odolnost extrudované hořčíkové slitiny AZ61 s konverzním povlakem i bez konverzního povlaku byla testována pomocí ponorové zkoušky. Vzorby byly ponořeny do roztoku 3,5% NaCl na dobu 1, 8, 48 a 168 hodin. Hmotnostní ztráty byly měřeny pomocí analytických vah ($d = 0,1$ mg) a následně převedeny na korozní rychlost v jednotkách $[mm \cdot rok^{-1}]$. Mikrostruktura, morfologie konverzního povlaku a korozní napadení byly pozorovány pomocí světelného a rastrovacího elektronového mikroskopu.

INTRODUCTION

Magnesium alloys have a frequent use in various sectors. However, the structural applications are one of the most common [1]. A reduction in the weight of vehicles helps to minimize the fuel consumption and emissions [2]. Disadvantage of magnesium alloys is low corrosion resistance. Therefore, the suitable corrosion protection to improve the corrosion resistance is up to date topic for scientist around the world [3,4].

Magnesium alloys are usually oxidized in the air forming an oxide (or hydroxide) film on the surface which is stable in some environments. On the other hand, the film is not stable and does not protect the metal in many specific cases [5,6]. One of the options to protect magnesium alloy against corrosion degradation are conversion coatings. This type of surface protection was traditionally based on hexavalent chromium (Cr^{VI}) compounds which are caustic to skin, toxic and cancerogenic [6,7]. This is the reason to look for another surface protection comparable with traditional method.

EXPERIMENTAL

Experimental material

Extruded AZ61 magnesium alloy was used for experiments. Material was received from Magnesium Elektron company in the form of the extruded bars (diameter 20 mm). For experiments the bars were cut to samples with thickness of 2.5 mm. Subsequently, the samples were ground by silicon carbide paper (1200 grit) and cleaned in acetone ultrasonic bath.

The chemical composition of experimental alloy was measured by glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) using Spectramat GDS-750 device (Tab. 1).

Tab. 1. The chemical composition of AZ61 (wt.%) / Chemické složení AZ61 (hm.%)

Al	Zn	Mn	Fe	Mg
6.10	0.61	0.27	0.004	balance

The microstructure of AZ61 magnesium alloy observed by light microscopy is shown in Figure 1. The same structure in the higher magnification observed by scanning electron microscope is shown in Figure 2. The local chemical analysis by EDX found out that the structure of alloy without heat treatment is composed of solid solution δ where the intermetallic phase γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) was precipitated on the grain boundaries and furthermore the structure contained intermetallic inclusions based on Mn, Al and Si.



Fig. 1. Microstructure of the extruded AZ61 magnesium alloy (cross section), etched by picric acid solution, LM
Obr. 1. Mikrostruktura extrudované hořčíkové slitiny AZ61 (příčný řez), leptáno roztokem kyseliny pikrové, LM

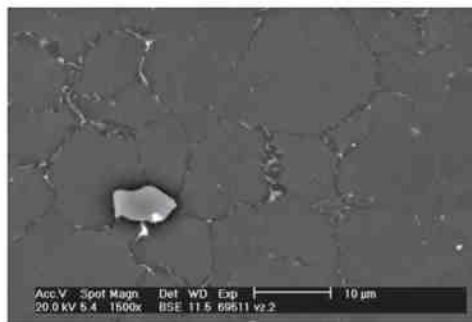


Fig. 2. Microstructure of the extruded AZ61 magnesium alloy (cross section), etched by picric acid solution, SEM
Obr. 2. Mikrostruktura extrudované hořčíkové slitiny AZ61 (příčný řez), leptáno roztokem kyseliny pikrové, SEM

Experiment

The phosphate-permanganate conversion coating was prepared on the surface of experimental alloy. After grinding and cleaning the samples were immersed into the bath consisting of modified composition compared

with Zhao et al. [6]. Thus, the bath contained 50 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 40 g KMnO_4 + 100 ml H_2O . The samples were immersed into the bath separately at $60 \pm 5^\circ\text{C}$ for 15 minutes.

The corrosion resistance of extruded AZ61 magnesium alloy with or without conversion coating were tested by immersion test. The samples were hung on insulated wire and they were immersed into corrosion environment. Corrosion environment was sodium chloride solution (3.5%). The immersions were carried out for 1, 8, 48 and 168 hours [8].

The corrosion products were removed in accordance with ISO/DIS 8407 [9] in suspension of silver chromate (Ag_2CrO_4 - 5 g dm^{-3}) in 15% aqueous solution of chromium trioxide (CrO_3). Temperature of the bath was $90\text{--}100^\circ\text{C}$. Then the sample was rinsed by distilled water and by ethanol and dried by hot air.

RESULTS AND DISCUSSION

The appearance of conversion coating treated with the phosphate-permanganate solution is shown in Figure 3. The thickness of coating was very thin (about 2 μm), it was compact and uniform; it is obvious in Figure 4, observed by light microscopy. Morphology of conversion of AZ61 alloy observed by scanning electron microscope is shown in Figure 5.

The comparison of sample appearance after immersion test and after removal of corrosion product is presented in Figure 6. The visual evaluation detected that the main difference between corrosion attack of untreated material and material with conversion coating was in the size of attacked surface. This difference was the most significant after 168 hours of immersion.



Fig. 3. Conversion coating on extruded AZ61 magnesium alloy obtained by a phosphate-permanganate solution
Obr. 3. Konverzní povlak na extrudované hořčíkové slitině AZ61, který byl získán v lázni dihydrogenfosforečnanu sodného a manganistanu draselného

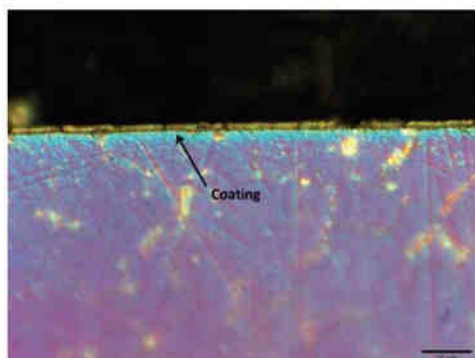


Fig. 4. Cross section of magnesium alloy AZ61 with conversion coating on the surface, LM, polarised light
Obr. 4. Příčný řez hořčíkové slitiny AZ61 s konverzním povlakem na povrchu, LM, polarizované světlo



Fig. 5. Morphology of conversion coating on the surface of magnesium alloy AZ61, SEM
Obr. 5. Morfologie konverzního povlaku na povrchu hořčíkové slitiny AZ61, SEM

The weight losses were measured by using an analytical balance ($d = 0.1$ mg) after each experiment and corrosion rate was calculated (see Figure 7). After short immersions (i.e. 1 hour), the value of corrosion rate of samples with and without protective coating were very similar. The influence of conversion coating treated with the phosphate-permanganate solution on AZ61 magnesium alloy was the most significant after 168 hours of exposure.

The corrosion attack of the sample without conversion coating after 168 hours of exposure observed by light microscope on metallographic cross-section is shown in Figure 8 and at higher magnification in Figure 9.

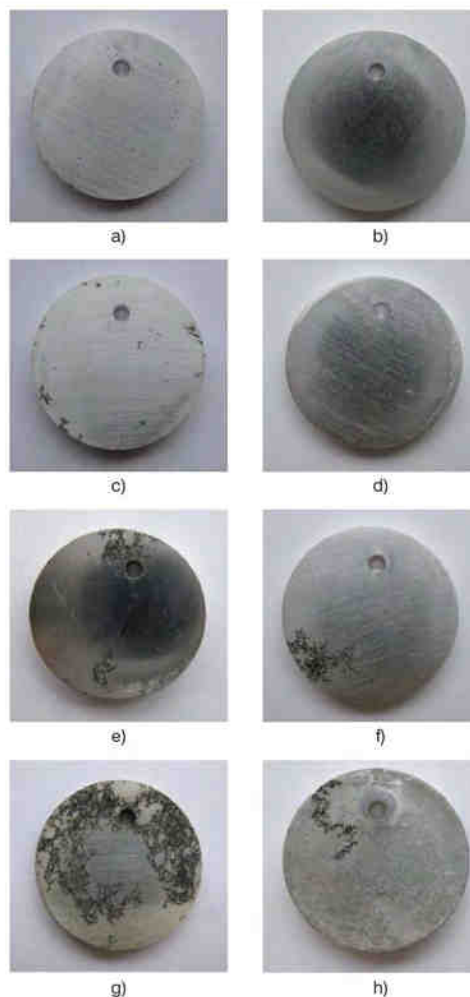


Fig. 6. The sample appearance after removal of corrosion products: a) 1 hour without coating, b) 1 hour with conversion coating, c) 8 hours without coating, d) 8 hours with coating, e) 48 hours without coating, f) 48 hours with coating, g) 168 hours without coating and h) 168 hours with coating
Obr. 6. Vzhled vzorku po odstranění korozních produktů: a) 1 hodina bez povlaku, b) 1 hodina s konverzním povlakem, c) 8 hodin bez povlaku, d) 8 hodin s povlakem, e) 48 hodin bez povlaku, f) 48 hodin s povlakem, g) 168 hodin bez povlaku, h) 168 hodin s povlakem

CONCLUSIONS

The extruded AZ61 magnesium alloy was tested. Optimal conditions for preparing the phosphate-permanganate conversion coating were found. The compact coating with thickness about $2\ \mu\text{m}$ was prepared.

In Figure 7, it is clear that protective coating provides significantly better corrosion protection compared to material without conversion coating.

Metallographic evaluation of corrosion attack identified that the corrosion is of the selective type of mechanism. Preferentially the solid solution δ corrodes and the intermetallic phase γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) precipitated on the grain boundaries can be considered as a corrosion barrier (see Figure 9). The type of corrosion attack is the same in the case of sample with and without conversion coating. The difference is mainly in the size of attacked surface.

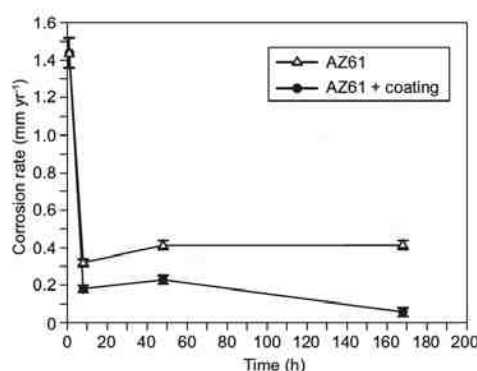


Fig. 7. The corrosion rate of extruded AZ61 alloy as a function of exposure time

Obr. 7. Koroziční rychlost extrudované slitiny AZ61 jako funkce času expozice

Acknowledgements

This work was supported by the project „Centre for Materials Research at FCH BUT“ No. CZ.1.05/2.1.00/01.0012 from ERDF.

REFERENCES

1. Ghali, E. *Corrosion resistance of Aluminium and Magnesium Alloy*, 1st ed.; Wiley: United States, 2010.
2. Kainer, K. U.; et al. *Shreir's corrosion*, 3rd ed.; Elsevier: UK, 2010.
3. Gray, J. E.; Luan, B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review. *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, *336*, 88–113.
4. Song, G.; Atrens, A. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials* **1999**, *1*, 11–33.
5. Fontana, M. G.; Greene, N. D. *Corrosion engineering*, 2nd ed.; McGraw-Hill: United States, 1978.
6. Zhao, M.; et al. A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate-permanganate solution. *Surface & Coatings Technology* **2006**, *200*, 5407–5412.
7. Avedesian, M.; Baker, H. *ASM Speciality Handbook – Magnesium and magnesium alloys*; ASM International: USA, 1999.
8. Tkacz, J.; Zmrzlý, M.; Wasserbauer, J. Effect of corrosion on the mechanical properties of magnesium alloy AZ91. *Chemical Papers* **2011**, *105*, 854–855.
9. ISO/DIS 8407. *Corrosion of metals and alloys – Removal of corrosion products from corrosion test specimen*. Geneva: International Organization for Standardization, 2005. 8 p.

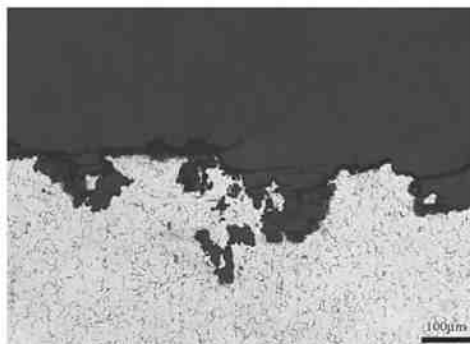


Fig. 8. Surface profile of specimens without conversion coating after exposure of 168 hours, etched by picric acid solution, LM

Obr. 8. Strukturní profil vzorku bez konverzního povlaku po 168 hodinové expozici, leptáno roztokem kyseliny pikrové, LM



Fig. 9. The detail of corrosion attack on the sample without conversion coating after exposure of 168 hours, etched by picric acid solution, LM

Obr. 9. Detail korozičního napadení vzorku bez konverzního povlaku po 168 hodinové expozici, leptáno roztokem kyseliny pikrové, LM

18.4 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 hořčíkové slitiny AZ61. *Koroze a ochrana materiálů*. 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 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.

BŘEZINA, M., M. ZMRZLÝ a J. TKACZ. Konverzní povlaky na hořčíkových 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 hořčíkových 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 hořčíkových 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.