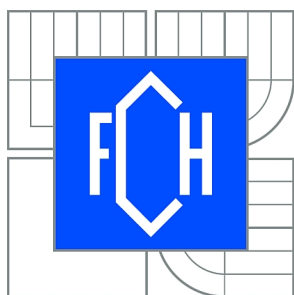


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



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

FLUORIDOVÉ POVLAKY HOŘČÍKU PŘIPRAVOVANÉ V TAVENINÁCH

FLUORIDE COATINGS ON MAGNESIUM PREPARED IN MELTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JULIÁNA DRÁBIKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2014



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0761/2013	Akademický rok: 2013/2014
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Juliána Drábiková	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.	

Název diplomové práce:

Fluoridové povlaky hořčíku připravované v taveninách

Zadání diplomové práce:

Příprava odolného povlaku fluoridu hořečnatého na slitinách AZ 91, AZ 61 a AZ 31

Výzkum možností snížení nákladů procesu (teplota, příměsi, bezpečnostní opatření)

Termín odevzdání diplomové práce: 9.5.2014

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Juliána Drábiková
Student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Táto práca sa zaoberá protikoróznou ochranou horčíkových zliatin AZ31, AZ61, AZ91 pomocou fluoridového konverzného povlaku pripraveného z taveniny Na[BF₄].

V teoretickej časti sú popísané vlastnosti horčíkových zliatin, súčasné výsledky príprav fluoridových konverzných povlakov a rozbor dostupnej literatúry ohľadom vlastností soli Na[BF₄] a jeho produktov rozkladu.

Experimentálna časť bola rozdelená na dve hlavné časti. Prvá sa zaoberá koróznou odolnosťou ošetrovaných horčíkových zliatin (AZ31, AZ61, AZ91 a žihanej AZ91) v tavenine Na[BF₄]. Korózna odolnosť bola testovaná pomocou potenciodynamických skúšok a skúšok v koróznej komore. V druhej časti bol skúmaný mechanizmus prípravy fluoridového konverzného povlaku, pričom bolo preukázané, že bez prístupu vzduchu ako oxidačné činidlo v procese vystupuje bór, ktorý sa redukuje z B^{III} na B⁰, a tým umožňuje vznik fluoridového konverzného povlaku.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Horčíkové zliatiny, AZ31, AZ61, AZ91, korózia, Na[BF₄], bór, WDS analýza

ABSTRACT

This work deals with the corrosion protection of magnesium alloy AZ31, AZ61, AZ91 using fluoride conversion coating prepared from Na[BF₄] melt.

The theoretical part describes the properties of magnesium alloys, the recent results of fluoride conversion coatings preparation and analysis of the available literature about the properties of salt Na[BF₄] and its decomposition products.

The experimental part was divided into two main sections. The first deals with the corrosion resistance of the treated magnesium alloys (AZ31, AZ61, AZ91 and AZ91 annealed) in the Na[BF₄] melt. Corrosion resistance was tested using potentiodynamic tests and tests in the corrosion chamber. In the second part, the mechanism has been studied for preparing fluoride conversion coating, where it was shown that in air-free atmosphere the oxidizing agent in the process is boron, which is reduced from B^{III} to B⁰, and thereby enables the fluoride conversion coating.

KEYWORDS

Magnesium alloys AZ31, AZ61, AZ91, corrosion, Na[BF₄], boron, WDS analysis

DRÁBIKOVÁ, J. *Fluoridové povlaky hořčíku připravené v taveninách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 108 s. Vedúci diplomovej práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
Podpis študenta

POĎAKOVANIE

Chcela by som sa veľmi poďakovať vedúcemu práce Ing. Martinovi Zmrzlému, Ph.D., za odborné vedenie, cenné rady, pripomienky a trpezlivosť. Ďalej by som sa chcela poďakovať Ing. Jakubovi Tkáčovi, Ph.D., Ing. Lukášovi Kalinovi, Ph.D., Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D., Karlovi Štefkovi Bc. Dorotke Matysovej a Bc. Jozefovi Mindovi za ochotu a pomoc. Rodičom, bratovi a Ondrejovi patrí moja veľká vďaka za povzbudenie a podporu počas písania diplomovej práce a štúdia na vysokej škole.

OBSAH

1.	Úvod	8
2.	Horčíkové Zliatiny Mg–Al–Zn	9
2.1.	Horčíková zliatina AZ31	10
2.2.	Horčíková zliatina AZ61	10
2.3.	Horčíková zliatina AZ91	11
2.4.	Technologické aspekty odlievania	12
3.	Korózia	13
3.1.	Termodynamika korózie	13
3.2.	Kinetika korózie	15
3.3.	Korózia horčíka a jeho zliatin	16
3.3.1.	Atmosféra	17
3.3.2.	Roztoky solí	17
3.3.3.	Alkalické a kyslé prostredia	17
3.4.	Expozičné metódy skúšok koróznej odolnosti	17
3.4.1.	Skúška v kondenzačnej komore	18
3.4.2.	Potenciodynamická skúška	19
4.	Technológia povrchových úprav	20
4.1.	Úvod do technológií	20
4.2.	Konverzné povlaky	20
4.3.	Fyzikálne a chemické vlastnosti fluoridu horečnatého	21
4.3.1.	Príprava fluoridu horečnatého na horčíku a jeho zliatinách	22
5.	Úvodný rozbor procesu	26
6.	Difúzia a kinetika chemickej reakcie	27
6.1.	Difúzia v pevnej látke	27
6.2.	Kinetika chemickej reakcie	28
7.	Chémia fluóru a bóru	31
7.1.	Fluór a jeho zlúčeniny	31
7.2.	Bór a jeho zlúčeniny	31
7.3.	Na[BF ₄] a jeho produkty rozkladu	34
7.4.	Ďalšie dôležité výskumy	37
8.	Ciele práce	40
9.	Experimentálna časť	41
9.1.	Použité materiály	41
9.2.	Použité chemikálie	41
9.3.	Analýza soli Na[BF ₄]	42
9.4.	Charakteristika argónu	43
9.5.	Použité pomôcky a prístroje	43
9.5.1.	Metalografická pila a presná metalografická pila	43
9.5.2.	Metalografická brúska	44
9.5.3.	Automatický lis	44
9.5.4.	Laboratórna muflová pec	45
9.5.5.	Korózna komora	45

9.5.6.	Potenciostat/galvanostat.....	45
9.5.7.	Invertovaný svetelný mikroskop	46
9.5.8.	Elektronové rastrovacie mikroskopy	46
9.5.9.	Termická analýza.....	47
9.5.10.	Difrakčná röntgenová analýza	47
9.5.11.	Röntgenový fotoelektronový spektrometer	48
9.6.	Postupy	49
9.6.1.	Príprava vzoriek.....	49
9.6.2.	Príprava povlakov.....	49
9.6.3.	Metalografická analýza	50
9.6.4.	Skúška soľnou hmlou.....	50
9.6.5.	Potenciodynamické skúšky	51
10.	Vplyv zloženia zliatiny na bariérové vlastnosti povlaku.....	52
10.1.	Tepelné spracovanie AZ91	53
10.2.	Štruktúra a zloženie povlakov.....	53
10.3.	Výsledky z potenciodynamických skúšok.....	57
10.4.	Výsledky zo skúšky v koróznej komore.....	59
10.5.	Záver prvej časti.....	61
11.	Význam difúzie pre vznik povlaku	63
11.1.	Časová závislosť rastu konverznej fluoridovej vrstvy	64
11.2.	Pokusy tvorby povlaku v MgF_2 , CaF_2	64
11.3.	Závery druhej časti.....	66
12.	Zhrnutie priebežných výsledkov, ďalšie predpoklady	67
12.1.	Vlastné poznatky	68
12.2.	Teoretické predpoklady pre ďalšiu prácu	69
12.3.	Formulácia vyplývajúcich problémov	69
12.4.	Nasledujúci postup	70
13.	Ďalšie pokusy s taveninami	71
13.1.	Experiment vytvorenia povlaku v parách nad taveninou	72
13.2.	XPS analýza tenkej vrstvy vykryštalizovanej taveniny na AZ31	74
13.3.	Experiment pri zníženej teplote taveniny	75
13.4.	Experiment s eutektickou taveninou $NaF - Na[BF_4]$	76
13.5.	DTA analýza $Na[BF_4]$	78
13.6.	Priebežné závery	80
14.	Procesy v uzavrených ampuliach	81
14.1.	Rozbor podmienok experimentu	82
14.2.	Analýza stuhnutých tavenín.....	83
14.3.	Analýza napadnutia skla	84
14.4.	Analýza povlakov na zliatine AZ31	86
14.5.	Úvod do WDS spektroskopie zlúčenín bóru.....	88
14.6.	Príprava meraní štandardných zlúčenín.....	89
14.7.	WDS spektrá štandardov	91
14.8.	Analýza častice na pripravenom povlaku	95
14.9.	Závery z prác prevedených s použitím ampulí	97
15.	Záver.....	99

Zoznam použitej literatúry	100
Zoznam Symbolov	107
Príloha 1: tabuľky	109
Príloha 2: Súčasná technológia odlievania	110
Gravitačné liatie	110
Tlakové liatie za použitia teplej a studenej komory.....	110
Squeeze casting.....	111
Thixocasting	111
Rheocasting	112
Výroba plechov.....	113
Príloha 3: SEM analýza a EDS spektrum Tetrafluoroboritanu sodného	114
Príloha 4: výsledky potenciodynamických skúšok.....	115
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ31 bez povlaku.....	115
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ31 po úprave v technickom Na[BF ₄]	118
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ61 bez povlaku.....	121
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ61 po úprave v technickom Na[BF ₄]	124
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ91 bez povlaku.....	127
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ91 po žíhaní a bez povlaku.....	130
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ91 po úprave v čistom Na[BF ₄]	133
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ91 po úprave v technickom Na[BF ₄]	136
Výsledky potenciodynamických skúšok žih. AZ91, úprava v technickom Na[BF ₄]	139
Príloha 5: hrúbka vytvoreného povlaku v závislosti na čase ponoru AZ31 v tavenine	142
Príloha 6: Fluoridový konverzný povlak pripravený z HF	145
Príloha 7: vykryštalizovaná tavenina.....	146
Príloha 8: XRD spektrum povlaku pripraveného v eutektiku	147
Príloha 9: Výstup z DTA analýzy Na[BF ₄].....	148

1. ÚVOD

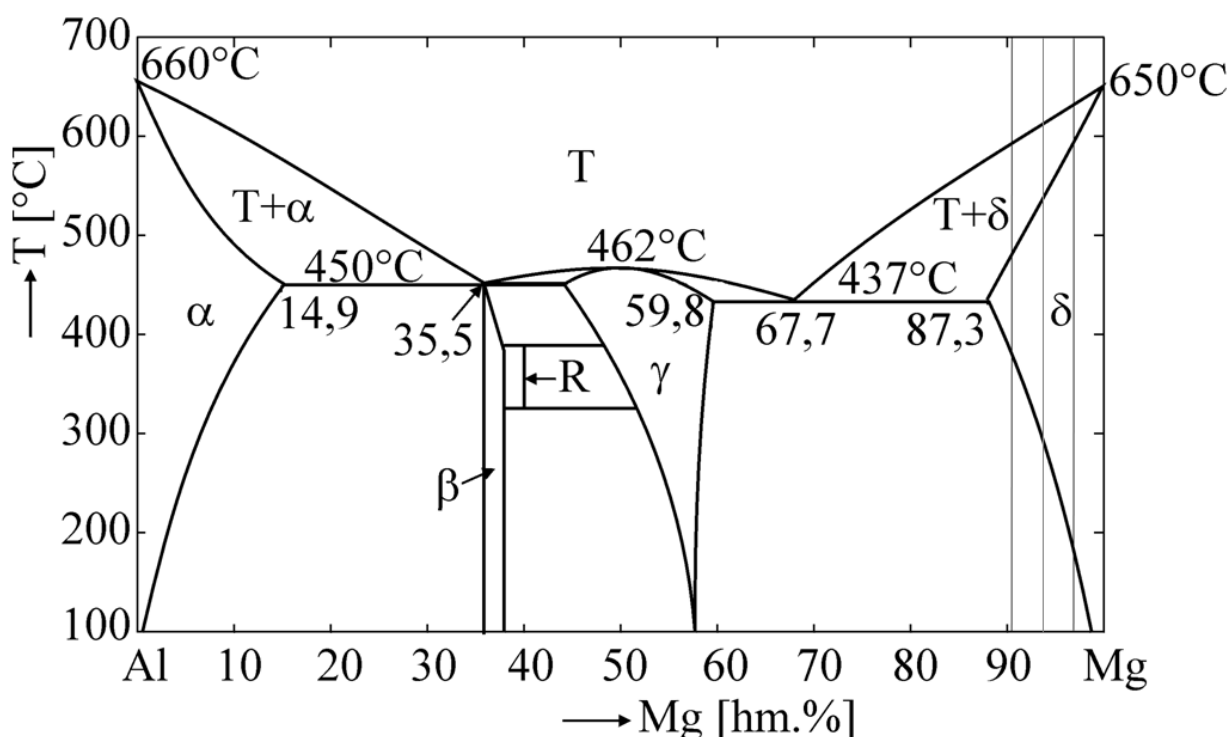
Horčíkové zliatiny majú z dôvodu ich nízkej hustoty, relatívne vysokej špecifickej pevnosti, rozmerovej stability a ich recyklovateľnosti veľký potenciál hlavne pre konštrukčné aplikácie. Vďaka výrobe ľahkých súčiastok v rôznych odvetviach priemyslu výrazne vzrástla svetová produkcia horčíkových zliatin. Napríklad v roku 2012 sa len v automobilovom priemysle spotrebovalo 214 000 ton horčíkových zliatin, a do ďalších rokov je ešte predpokladaný výrazný nárast. [1]

Horčík a jeho zliatiny majú aj mnoho nežiaducich vlastností. Medzi tie najdominantnejšie patrí ich veľmi malá odolnosť voči korózii, a preto je nutné tieto zliatiny ošetriť povlakom, ktorý by ich pred ňou chránil. Veľmi perspektívnou povrchovou úpravou sa javia konverzné povlaky, ktoré sa v súčasnosti konvenčne vyrábajú napríklad ponorom horčíka, či jeho zliatin do kyseliny fluorovodíkovej. V rámci predchádzajúceho výskumu [2, 3] bol analyzovaný postup prípravy fluoridovej konverznej vrstvy z taveniny tetrafluoroboritanu sodného. Tento postup prípravy bol prevzatý z literatúry [4], pričom výsledkom experimentov bol vznik mimoriadne odolných povlakov. V procese prípravy sa bohužiaľ vyskytuje niekoľko technologických nepríjemností, či už sa jedná o vysokú teplotu, otázku čistoty vstupných surovín, prítomnosť taveniny, alebo vznik nebezpečných emisií (HF , BF_3).

Aj napriek uvedeným problémom sa povlak javí ako perspektívny. Ďalší výskum bude preto smerovaný na odstránenie prípadne elimináciu negatív brániacich priemyselnému využitiu. K splneniu tejto úlohy je nutná dôkladná charakterizácia vzniknutého povlaku a popis fyzikálnych a chemických dejov prebiehajúcich medzi všetkými zložkami systému (reaktanty, materiál aparatury, atmosféra). Výsledky, ktoré boli dosiahnuté v uvedených dvoch oblastiach zahŕňa predkladaná diplomová práca.

2. HORČÍKOVÉ ZLIATINY Mg–Al–Zn

Najstaršie, ale doposiaľ najpoužívanjšie zliatiny pre zlievarenské účely sú na báze Mg–Al s prídavkom ďalších prvkov Zn, Mn. Mechanické vlastnosti týchto zliatin sa výrazne zhoršujú, ak sú vystavené teplotám vyšším ako 120 °C^A. Používajú sa na výrobu plechov a súčiastok, ktoré nevystavujeme priamemu styku s agresívnym prostredím. Využitelnosť týchto zliatin je daná relatívne širokou oblasťou tuhého roztoku δ (Obrázok č. 1) a možnosťou tepelného spracovania [6]. Pri eutektickej teplote 437 °C je rozpustnosť hliníka v horčíku 12 % a postupne klesá na približne 2 % pri izbovej teplote. Eutektikum tvorí zmes δ fázy, čo je substitučný tuhý roztok Al v Mg s hexagonálnu mriežkou a γ fázy o zložení $Mg_{17}Al_{12}$ s kubickou štruktúrou. Intermetalická Hume-Rotheryho elektrónová zlúčenina $Mg_{17}Al_{12}$ je veľmi krehká, a preto zliatiny s vysokým obsahom eutektickej fázy sú len obmedzene použiteľné. Zinok zväčšuje pevnosť horčíkových zliatin a zlepšuje ich koróznou odolnosť. V prípade zliatin, ktoré obsahujú hliník v rozmedzí od 7 do 10 %, sa obsah zinku pohybuje do 1 %. Ak by bol jeho obsah vyšší, spôsobil by vnútorné pnutie v zliatine. So zvyšujúcim sa obsahom zinku dochádza zároveň k zvyšovaniu hustoty zliatiny a náchylnosti k rastu zrna. Pre zlepšenie koróziivzdorných vlastností sa pridáva tiež mangán, ktorý vyviaže železo a ťažké kovy na zlúčeniny, čím potlačí ich škodlivý vplyv, prispieva k zjemneniu zrna a zlepšuje zvárateľnosť zliatin. Kritický pomer železa k mangánu je 0,032, pričom nad touto hodnotou dochádza už k výraznému koróznemu napadnutiu. [7 – 9]



Obrázok č. 1: Binárny diagram Mg–Al, šedými úsečkami sú vyznačené oblasti odpovedajúce zliatinám typu AZ31, AZ61 a AZ91 [6].

^A Za bežných teplôt je plastická deformácia v horčíku obmedzená len na bazálnu rovinu typu {0001} so smerom sklzu $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Po zvýšení teploty na 120 °C sa aktivujú ďalšie sklzové systémy. Na prizmatických rovinách $\{10\bar{1}1\}$ sa aktivuje smer $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ či $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ a na prizmatických i pyramídálnych rovinách druhého druhu v smere $\langle 11\bar{2}3 \rangle$. [1]

2.1. Horčíková zliatina AZ31

Horčíková zliatina AZ31 sa vyznačuje dobrými plastickými vlastnosťami. Používa sa k tvárneniu, ale aj na odliatky. Zliatina je veľmi dobre trieskovo obrobitelná, je možné ju zvrátať, ale prakticky nie je vytvrditeľná. Výrobky z tejto zliatiny sú určené pre nízke zaťaženia a teploty. Na Obrázku č. 2 zo svetelného mikroskopu (light microscope, LM) je mikroštruktúra gravitačne odliatej zliatiny AZ31, primárne tvorená δ tuhým roztokom. Zloženia niekoľkých zliatin typu AZ31 sú uvedené v Prílohe 1, Tabuľka č. 1 [10]. [7, 11]

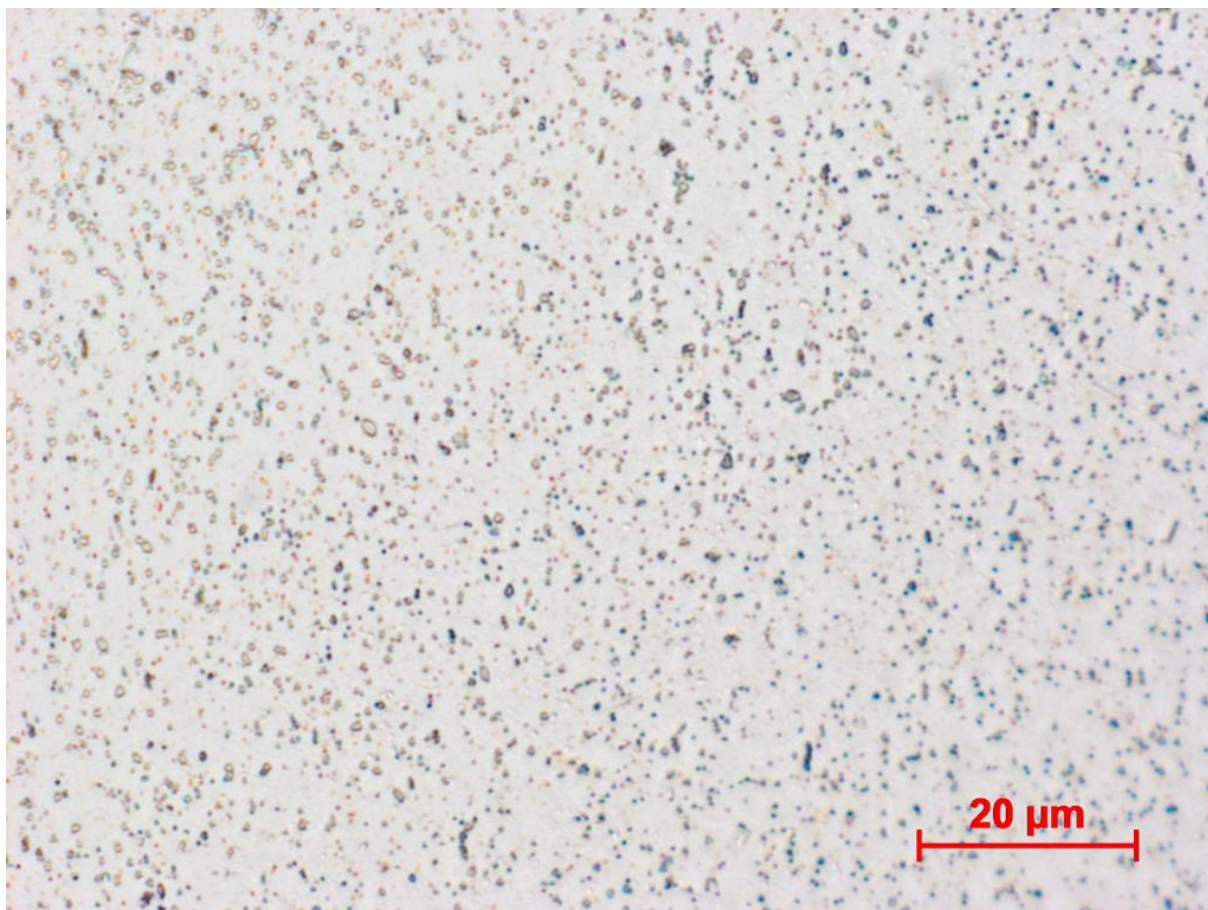


Obrázok č. 2: Mikroštruktúra gravitačne odliatej zliatiny AZ31 v základnom stave (vlastný výbrus pripravený v rámci riešenia diplomovej práce, LM, leptadlo: pikral, zväčšenie 500 $\times$).

2.2. Horčíková zliatina AZ61

Zliatina AZ61 je v liatom stave pomerne krehká kvôli značnému množstvu vylúcenej intermetallickej fázy γ a ňou tvoreného diskontinuálneho precipitátu^B, ktoré sa koncentrujú na hraniciach zŕn (Obrázok č. 3). Následným vhodným tepelným spracovaním je možné tieto formy výskytu γ fázy eliminovať (previesť na veľmi jemný precipitát v objeme zŕn, prípadne presýtený tuhý roztok), čím sa prispeje k zvýšeniu lomovej húževnatosti. Horčíková zliatina AZ61 sa používa majoritne na tvárenie a v porovnaní so zliatinou AZ31 dosahuje vďaka väčšiemu obsahu hliníka vyšších hodnôt medze pevnosti. [12]

^B Množstvo vylúčeného diskontinuálneho precipitátu je veľmi závislé na rýchlosti difúzie, kde dochádza k difúznemu oddeľovaniu jednej zložky od druhej. Vzniknutá štruktúra sa skladá z intermetallickej fázy γ a substitučného tuhého roztoku δ . S klesajúcou teplotou dochádza k zníženiu rýchlosti difúzie, čo je dôvod, prečo za pokojovej teploty už diskontinuálny precipitát ďalej nenarastá. [13]



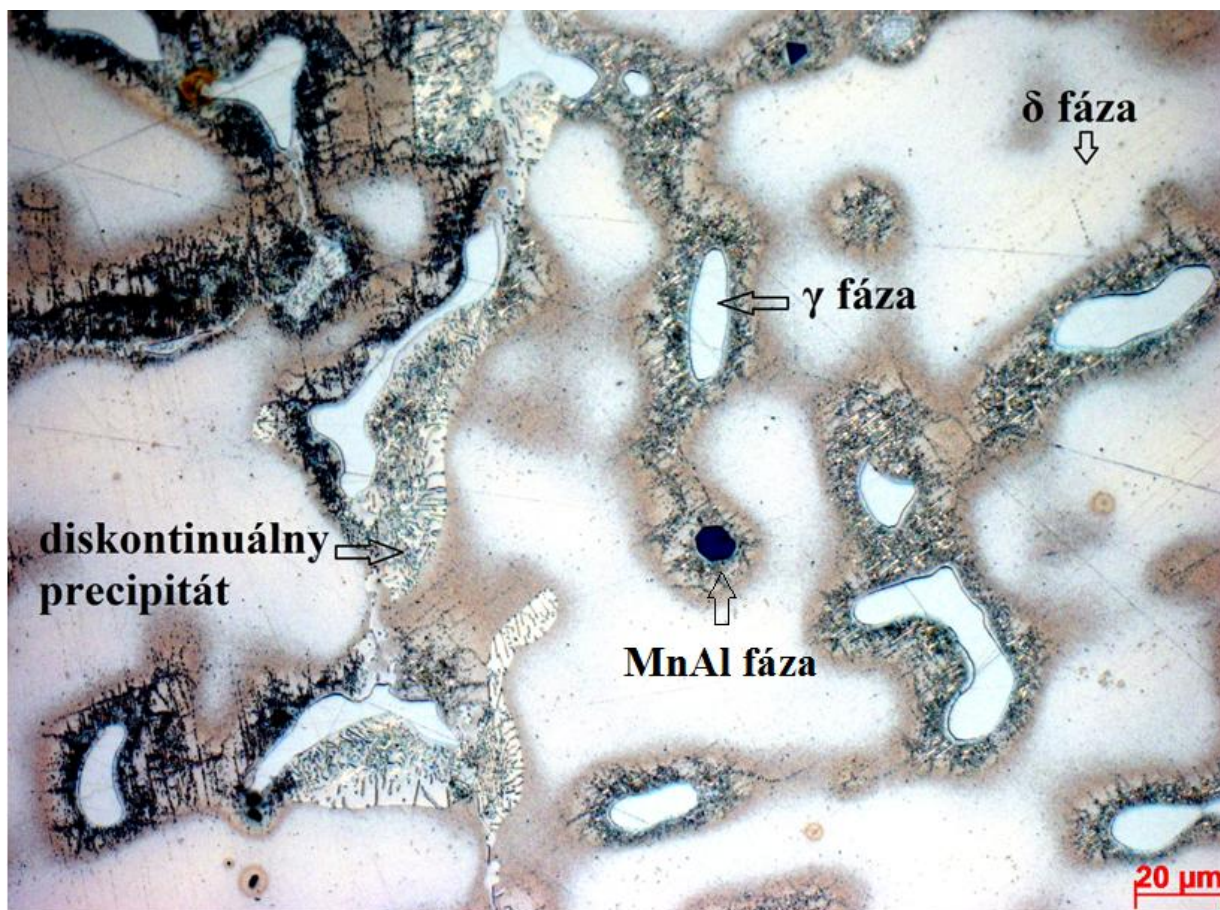
Obrázok č. 3: Mikroštruktúra gravitačne odliatej zliatiny AZ61 v základnom stave (vlastný výbrus pripravený v rámci riešenia diplomovej práce LM, leptadlo: pikral, zväčšenie 1 250×).

2.3. Horčíková zliatina AZ91

Zliatina typu AZ91 je najčastejšie používanou horčíkovou zliatinou. Vyznačuje sa dobrou zlievateľnosťou, a tiež má výhodnú kombináciu pevnostných a plastických vlastností. V liatom stave je mikroštruktúra značne heterogénna. Vedľa základného tuhého roztoku, sa po hraniciach zŕn v závislosti na tepelnom spracovaní a následkom likvácie^C vylúči diskontinuálny precipitát a s ním tiež kontinuálny precipitát^D (sekundárna γ fáza). Kontinuálny precipitát vzniká vylučovaním γ fáze z diskontinuálneho precipitátu. Táto fáza má priaznivé vlastnosti, pretože vykazuje spevňujúci účinok vďaka disperzii obvykle veľmi jemných častíc. Diskontinuálny precipitát má lamelárny tvar a spolu s masívnymi časticami v zliatine nepriaznivo vplyvajú na mechanické vlastnosti pre ich malú húževnatosť. Na Obrázku č. 4 sú vyznačené jednotlivé fázy gravitačne odliatej zliatiny AZ91. [13 – 15]

^C Likvácia je koncentrovanie prímiesí v tavenine pri kryštalizácii v oblastiach najdlhšie tekutých, výsledkom je teda rôznorodosť zliatiny v pevnom stave vznikajúca pri kryštalizácii.

^D Kontinuálny precipitát je formou intermetallickej fázy γ , ktorá vznikla počas kontinuálneho chladnutia materiálu po odliatí. Po ohreve materiálu už nedochádza k zmene veľkosti ani morfológie kontinuálneho precipitátu.[13]



Obrázok č. 4: Mikroštruktúra gravitačne odliatej zliatiny AZ91, v základnom stave (vlastný výbrus pripravený v rámci riešenia diplomovej práce, LM, leptadlo: pikral, zväčšenie 500×).

2.4. Technologické aspekty odlievania

Strojárska výroba s použitím horčkových zliatin je ovplyvnená vysokou afinitou horčíka ku kyslíku, tvarovou rozmanitosťou výrobkov, reologickými problémami tuhúcej taveniny a ďalšími skutočnosťami. Technológia odlievania je teda samostatnou odbornou oblasťou, ktorej rozbor presahuje rámec tejto práce. V závislosti od požadovaného typu výrobku sa v praxi používajú rôzne metódy gravitačného či tlakového liatia, pričom tavenia môže byť udržiavaná v rôznom stupni tekutosti. Stručný prehľad týchto technológií v Prílohe 2. Pre potreby tejto práce len uvedieme, že experimenty boli prevádzané na vzorkách pripravených jednoduchým gravitačným liatím.

3. KORÓZIA

Korózia kovov je súhrn heterogénnych chemických a elektrochemických reakcií, ktoré prebiehajú medzi povrchom kovu a okolitým prostredím. Tieto procesy vedú k znehodnoteniu kovového materiálu. Druhy a tvary korózneho napadnutia na kove sa porovnávajú so schémami v prílohe normy STN 038137 na vyhodnocovanie korózneho napadnutia kovov [16]. Princípy chemickej, elektrochemickej korózie a taktiež jej vybrané formy sú uvedené napr. v bakalárskej práci [2].

Korózia je výsledkom fyzikálno-chemickej reakcie medzi kovom a prostredím. Predstavuje trvalú zmenu chemického stavu daného kovu. Následkom jej pôsobenia dochádza tiež k fyzikálnym a mechanickým zmenám vlastností materiálu. Tento proces je možné zapísať ako:



kde M^0 je čistý kov, M^{n+} je oxidovaný kov, e je elektrón a n vyjadruje počet elektrónov [17].

3.1. Termodynamika korózie

Samovoľne prebiehajú tie reakcie, vďaka ktorým sústava speje do termodynamicky stabilného stavu. Hodnoty zmien Gibbsovej energie určujú, či je daný dej spontánny. Zmenu Gibbsovej energie je možno vyjadriť i pomocou Nernst – Petersonovej rovnice pre prebiehajúcu koróznou reakciu vo vodivom prostredí:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{X^{n-}}}, \quad (3.2)$$

kde ΔG^0 je Gibbsova energia pri štandardných podmienkach^E, $a_{M^{n+}}$ resp. $a_{X^{n-}}$ sú aktivity oxidujúcej sa a redukujúcej sa látky, R predstavuje univerzálna plynová konštanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) a T je teplota. [17 – 19]

V dôsledku pôsobenia rozdielnych vnútorných energií vzniká pri ponorení kovu do elektrolytu potenciálový skok medzi kovom a roztokom. Snaha o vyrovnanie potenciálov zapríčiňuje reakciu kovu s elektrolytom, a to výmenou častíc a nábojov. Keďže dochádza v dôsledku premiestňovania valenčných elektrónov ku konaní elektrickej práce, môžeme napísať:

$$A = n \cdot F \cdot E, \quad (3.3)$$

kde A je práca, n počet vymenených elektrónov v rámci jedného atómu, E potenciál kovu a F je Faradayova konštanta ($96\,487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Ak dej prebieha pri konštantnom tlaku a teplote, potom môžeme písať, že $\Delta G = -A$. Ďalej spojením rovnice 2 a 3 dostaneme vzťah, ktorý vyjadruje elektródový potenciál kovu v danom prostredí:

$$E_r = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{X^{n-}}}, \quad (3.4)$$

kde E_r je potenciál kovu v stave dosiahnutia rovnováhy a E^0 je štandardný potenciál kovu^F.

^E Štandardné podmienky: teplota 25°C , tlak $101,3 \text{ kPa}$ a $a_{M^{n+}}$ resp. $a_{X^{n-}}$ sú rovné 1.

^F Štandardný potenciál kovu je potenciál kovu, ktorý bol vložený do roztoku obsahujúceho vlastné ióny o jednotkovej aktivite a meraný proti štandardnej vodíkovej elektróde pri teplote $25 \pm 2^\circ\text{C}$ a tlaku $101,3 \text{ kPa}$.

Pri dosiahnutí E_r dochádza k vyrovnaniu rýchlosti spriahnutých reakcií (teda oxidácia a redukcia prebieha rovnakou rýchlosťou). Narušením rovnováhy dochádza k odchýleniu od E_r , čo je možné vyjadriť ako:

$$E - E_r = \eta, \quad (3.5)$$

kde veličina η sa nazýva nadpätie chemickej reakcie a na jej hodnote je závislý smer reakcie. Ak je hodnota nadpätia záporná, bude reakcia prebiehať v smere oxidácie. Ak je jeho hodnota kladná, bude reakcia prebiehať v smere redukcie. V prípade, že sa nadpätie rovná nule, bude sústava v stave termodynamickej rovnováhy medzi oxidáciou a redukciou. [17 – 19]

Ak prebieha reakcia podľa rovnice 1 a podľa:



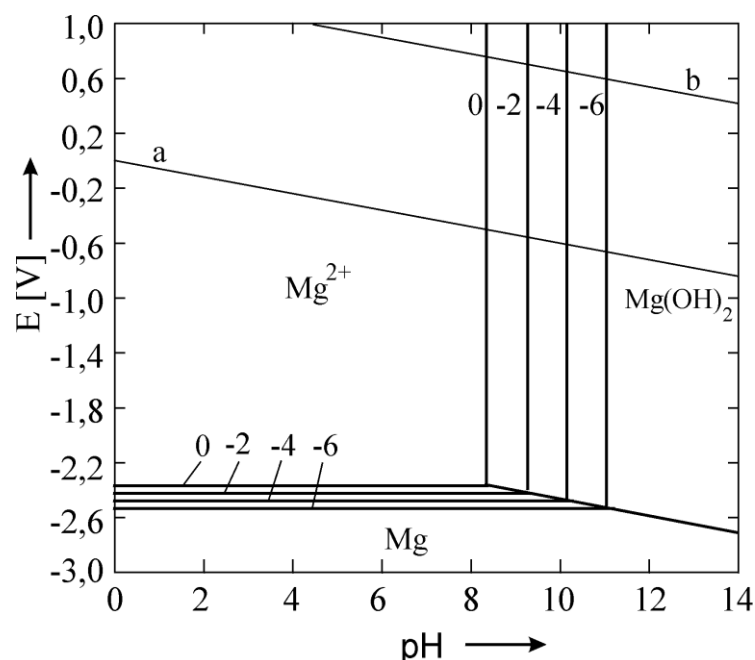
potom je možné rovnovážny potenciál reakcie vyjadriť vzťahom:

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}. \quad (3.7)$$

Podľa hodnôt E^0 bol zostavený elektrochemický rad napätia kovov (Príloha 1, Tabuľka č. 2 [17]). Kovy, ktorých potenciál je vyšší ako štandardný potenciál vodíkovej elektródy^G (Standard hydrogen electrode, SHE, kde $E_{SHE} = 0,000$ V) sa nazývajú ušľachtilé. Kovy s nižším potenciálom označujeme ako neušľachtilé. Z porovnania elektrochemického radu napätia kovov s poradím koróznej odolnosti (Príloha 1, Tabuľka č. 2 [17]) je ale zrejmé, že okrem kritéria štandardného elektrochemického potenciálu existujú aj iné vplyvy, ktoré pôsobia na ich koróznú odolnosť. Tie predstavujú rýchlosť chemickej reakcie a schopnosť vytvárania nerozpustných korózných produktov, ktoré ďalší priebeh korózie spomaľujú. [17 – 19]

Pourbaixove diagramy boli vypočítané pre reakcie čistých kovov s vodíkovými kationmi a hydroxidovými aniónmi za normálnych podmienok. Diagramy vychádzajú z termodynamických zákonov a popisujú správanie čistých kovov v závislosti na pH a potenciáli. Vymedzujú tiež oblasť imunity (kde je kov termodynamicky stabilný), oblasť aktivity (kde prebieha korózia a sú tu termodynamicky stabilné kationy M^+ až M^{n+} , či oxoanióny M_x^{n-}) a napokon oblasť pasivity (kde dochádza k vzniku nerozpustných oxidov M_xO_y , hydroxidov $M(OH)_x$ atď.). V diagramoch sú tiež vyznačené čiary vymedzujúce oblasť stability vody. Stredná časť predstavuje pásmo jej termodynamickej stability, v hornej časti dochádza k vývinu kyslíka (nad priamkou *b*) a v spodnej časti, (pod priamkou *a*) dochádza k produkcii vodíka. Tieto diagramy nevyjadrujú rýchlosti jednotlivých reakcií, čo má na koróznú odolnosť rozhodujúci vplyv. Tuhý korózný produkt s malou rozpustnosťou nemusí nutne znamenať vznik pasívnej vrstvy, ktorá bude kov dostatočne chrániť. Okrem toho oblasť mimo neutrálne pH je spojená s prítomnosťou ďalších iónov, ktoré môžu výrazne ovplyvniť oblasť stability tvorbou nerozpustných produktov, alebo vytváraním rozpustných komplexov, ktoré zásadne posúvajú rovnováhy. Pourbaixov diagram pre horčík je znázornený na Obrázku č. 5. Jeho odolnosť je viazaná na alkalické prostredie ($pH > 11$) [20]. Oblasť imunity leží pri veľmi zápornom potenciáli, ktorý je možné dosiahnuť len v prostredí veľmi silných redukčných činidiel a veľmi hlboko pod redukčným potenciálom vodíka. Priamky, ktoré sú označené 0, -2, -4 a -6 predstavujú varianty pre aktivity iónov Mg^{2+} v roztoku uvedené v logaritmických jednotkách. [17 – 20]

^G Štandardná vodíková elektróda sa realizuje ako inertná platinová elektróda pokrytá platinovou čerňou ponorená do roztoku s jednotkovou aktivitou vodíkových iónov sýtenou (prebublávanou) plynným vodíkom pri štandardnej teplote a tlaku.



Obrázok č. 5: Pourbaixov diagram pre horčík a: dolná hranica stability vody; b: horná hranica stability vody [20].

3.2. Kinetika korózie

Kinetiku korózie určuje rýchlosť dvoch základných dejov. Konkrétne ide o rýchlosť transportných dejov (konvekcia, difúzia) a rýchlosť chemických reakcií. Korózia kovov v elektrolyte je elektrochemický proces, ktorý môže byť sledovaný pomocou voltametrie. Kinetické parametre potom možno vypočítať z Tafelových diagramov a z impedančných dát. [17]

Ak horčík ponoríme do kyslého prostredia, prebieha súčasne anodická reakcia rozpúšťania horčíka a katodická reakcia vylučovania vodíka. Obom procesom prislúcha jej rovnovážny potenciál a výmenná prúdová hustota. Rovnovážne potenciály oboch reakcií $e_{\text{Mg/Mg}^{2+}}$ a $e_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ nemôžu oddelene koexistovať na rovnakom elektricky vodivom povrchu. Z tohto dôvodu dochádza k zmene rovnovážnych potenciálov na jeden spoločný, nazývaný zmiešaný potenciál a v prípade korózie sa nazýva koróznym potenciálom E_{corr} . Pri zmiešanom potenciáli existujú dva druhy prepätia. Jedno na strane anodickej :

$$\eta_a = E_{\text{corr}} - e_{\text{Mg/Mg}^{2+}} \quad (3.8)$$

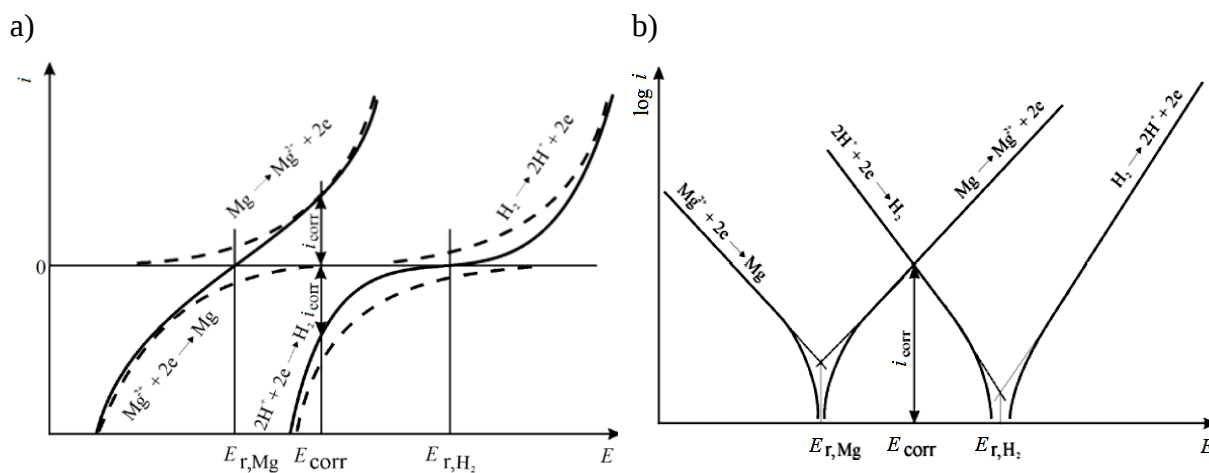
a na strane katodickej:

$$\eta_k = E_{\text{corr}} - e_{\text{H}^+/\text{H}_2} \quad (3.9)$$

Pri zmiešanom potenciáli systémom neprechádza žiaden prúd, pretože prúdové hustoty sú rovnako veľké a s opačným smerom. V takom prípade na elektróde prebieha nevratná reakcia:

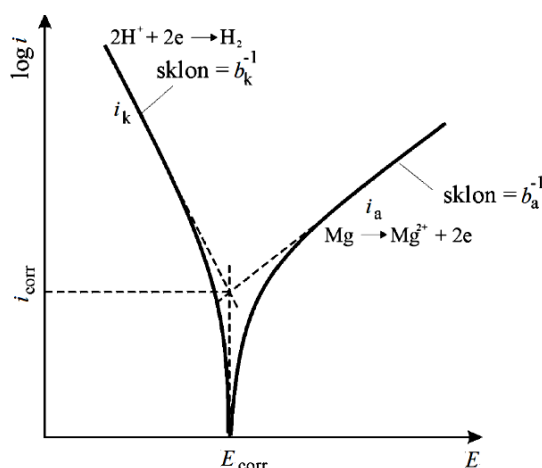


Evansov diagram (Obrázok č. 6, a) vyjadruje závislosť prúdovej hustoty na potenciáli E [9]. Pre kvantitatívne závery sa však používajú semilogaritmické súradnice, kde experimentálne nameraná krivka je v blízkosti korózneho prúdu zakrivená a pri vyšších potenciáloch má lineárny priebeh (Obrázok č. 6, b) [9]. [17, 19]



Obrázok č. 6: a) Evansov diagram; b) Tafelove krivky [9].

Experimentálnymi meraním nie je možné od seba oddeliť anodickú a katodickú reakciu (Obrázok č. 7) [9]. Extrapoláciou lineárnych častí kriviek (Tafelových oblastí), ktoré sú takmer zhodujú s bežne nemerateľným priebehom parciálnych reakcií dostaneme priesečník, zodpovedajúci hodnotám korózneho potenciálu (E_{corr}) a korózneho prúdu (i_{corr}). Ten slúži ako ukazovateľ koróznej rýchlosti.



Obrázok č. 7: Extrapolácia Tafelových oblastí [9].

Tafelové oblasti majú určitý sklon, ktorý vyjadrujú konštanty b_a a b_k (Obrázok č. 7) [9]. Z týchto oblastí je tiež možné zistiť polarizačný odpor R_p podľa rovnice [17]:

$$R_p = \frac{1}{2,3i_{\text{kor}}} \frac{b_a |b_k|}{b_a + |b_k|}. \quad (3.11)$$

3.3. Korózia horčíka a jeho zliatin

Horčík je veľmi reaktívny kov. Má veľmi nízku (z technicky používaných kovov najnižšiu) hodnotu štandardného potenciálu $-2,40 \text{ V}$ [17]. Nižšie hodnoty štandardných potenciálov dosahujú len kovy ako sodík, draslík a lítium. Obsah nečistôt v čistom horčíku veľmi výrazne ovplyvňuje jeho koróznou odolnosť. Veľmi negatívny vplyv je možno pozorovať hlavne v prípade prísad Fe, Ni, Cu a Co. Tie sa musia kontrolovať a udržiavať pod limitnými hodnotami, a napokon horčík patrí medzi kovy, ktorých oxidová vrstva nemá ochranné účinky (hodnota podľa Pilling–Bedworthovho vzťahu je 0,7), s čím je spojená jeho nízka odolnosť

voči korózii [21]. Pri anodickej polarizácii horčkových zliatin dochádza k prednostnému rozpúšťaniu po hraniciach zŕn, po sklzových pásoch, dislokačných čiarach a pri nahromadeniach vakancií alebo intersticií. Takýmto spôsobom môže dôjsť k podkorodovaniu kovovej matrice a mechanickému uvoľňovaniu častíc kovu z povrchu (chunk effect). K tomuto efektu prispieva aj vývoj vodíka na lokálnych mikrokatódach.[15, 22]

Vzhľadom na cieľ použitia horčíka a jeho zliatin je nutné sa oboznámiť s možnými povrchovými reakciami, ku ktorým dochádza v určitých prostrediach (atmosféra, čistiace prostriedky a iné). Stručný prehľad korózneho správania horčíka v daných prostrediach, ktorý uvádza základná literatúra [22] je popísaný nižšie.

3.3.1. Atmosféra

V suchej atmosfére povrchovú vrstvu tvorí oxid horečnatý, ktorý vznikol už pri výrobe horčíka (prípadne jeho zliatin). Oxidická vrstva však nie je stála a v prítomnosti vody prechádza hneď na hydroxid. Ak je horčíková zliatina vystavená vplyvu čistej atmosféry, v ktorej dochádza ku kondenzácii len v malej miere, korózna rýchlosť je určená na necelý $1 \mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$. Naopak, ak atmosféra obsahuje veľké množstvo vzdušnej vlhkosti, dochádza k hydratácii povrchového oxidu na hydroxid, ktorý ďalej prechádza na uhličitan. Uhličitan horečnatý zvyšuje koróznú odolnosť a vo vlhkom prostredí sa korózna rýchlosť pohybuje v jednotkách $\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$. V znečistenej atmosfére sa korózna rýchlosť výrazne zvýši na cca 30 až $50 \mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$. [22]

3.3.2. Roztoky solí

V tomto prostredí je podstatné jeho zloženie. Ťažké kovy, ktoré sa vylučujú na povrchu horčkových zliatin koróziu urýchľujú, pretože podporujú vznik mikrokátód. Ďalej chloridy, brómidy či sírany prítomné v roztokoch nepodporujú vznik ochranných vrstiev, čím sa korózna odolnosť výrazne zníži. Naopak chrómany, fosforečnany alebo fluoridy vytvárajú nerozpustné zlúčeniny, ktoré chránia povrch a korózna odolnosť výrazne vzrastie. Ak by roztok obsahoval kombináciu aniónov, ktoré vytvárajú a tie, ktoré nevytvárajú ochrannú vrstvu na horčíku a jeho zliatinách, dochádza k veľkej pravdepodobnosti vzniku bodovej korózie, z toho dôvodu sa musí dbať na čistotu používaných surovín pri príprave ochranných povlakov z roztokov. [22]

3.3.3. Alkalické a kyslé prostredia

Malá rozpustnosť $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je dôvodom dobrej stability horčíka a jeho zliatin v zriedených alkalických prostrediach. Korózna odolnosť však klesá so vzrastajúcou teplotou v prípade koncentrovaných alkalických prostredí. V prostrediach kyselín dochádza k značnému zrýchleniu korózneho rýchlosti vo väčšine prípadoch, avšak v prostredí napr. HF alebo H_2CrO_4 sa rýchlosť korózie značne spomalí, čo je dôsledkom vzniku korózných produktov s ochrannými účinkami. [22]

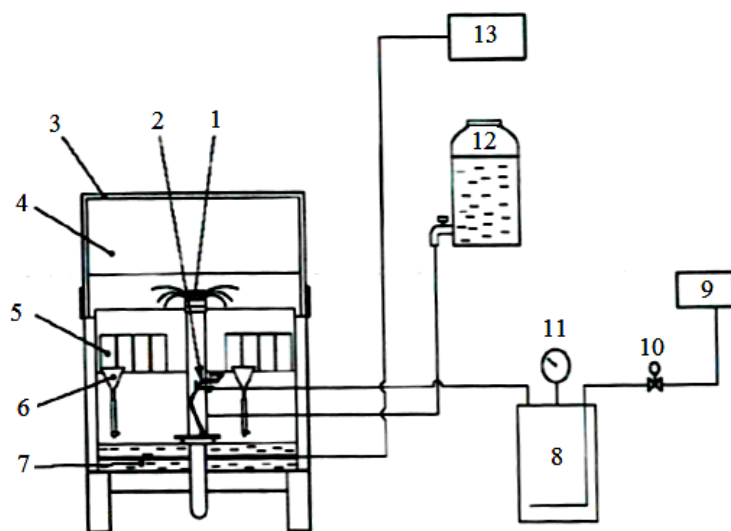
3.4. Expozičné metódy skúšok korózneho odolnosti

Expozičné metódy skúmania korózneho odolnosti spočívajú vo vystavení vzoriek pôsobeniu rôznych korózných prostredí. Pre správne vykonanie určitej skúšky je nastavenie adekvátnych parametrov (napr. doba trvania korózneho skúšky) hlavným atribútom daného testu.

3.4.1. Skúška v kondenzačnej komore

Kovy sa k analýze ich korózneho správania vystavujú účinku určitých simulovaných atmosfér. Vo väčšine prípadov je proces prevádzaný za zvýšených teplôt, pre urýchlenie korózných procesov. Najbežnejšími používanými prostrediami sú atmosféry čisté, obsahujúce chloridy, obsahujúce oxid siričitý, prípadne kombinácia chloridov a oxidu siričitého. Podmienky skúšok sú stanovené normami napr. [23] až [25].

Norma ČSN EN ISO 9227 stanovuje prístroje, chemikálie a postup pre skúšky v hmle neutrálneho roztoku chloridu sodného (neutral salt spray, NSS), v hmle okysleného roztoku chloridu sodného a v hmle roztoku chloridu sodného a chloridu meďnatého [25]. Týmto metódami sa zaisťuje protikorózna odolnosť kovových materiálov či už nechránených, s ochranným povlakom, alebo s dočasnou protikoróznou ochranou. Norma sa používa hlavne na zistenie nespojitosti (vznik pórov a iných väd ochranných povlakov). Schematické znázornenie jednej z možných konštrukcií kondenzačnej komory je uvedené na Obrázku č. 8 [25]. Objem skúšobnej komory musí byť najmenej $0,4 \text{ m}^3$ (v prípade menších objemov nie je zaručené rovnomerné rozprašovanie hmly), ďalej stlačený vzduch, ktorý je privádzaný do rozprašovacieho zariadenia musí mať 70 kPa až 170 kPa. V komore sú potrebné k dispozícii najmenej dve vhodné zberné zariadenia na kondenzát, ktoré sa skladajú z lievikov (odporúčajú sa s priemerom 100 mm, čo odpovedá zbernej ploche približne 80 cm^2), ktorých stonky ústia do odmerného valca. Tam sa zachytáva kondenzát, ktorý sa ďalej analyzuje. Pre kontrolu reprodukovateľnosti výsledkov skúšok v zariadení je potrebné toto zariadenie pravidelne overovať. Overenie sa prevádza pomocou oceľových referenčných vzoriek (označenie CR4) s prakticky neporušeným povrchom c matnom prevedení o hrúbke $1 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ a rozmeroch $150 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$. Referenčné vzorky sa vyseknú z plechov valcovaných za studena. Vzorky sa očistia vhodným organickým rozpúšťadlom a osušia sa. Potom sa stanoví ich hmotnosť, na jednu stranu vzoriek sa aplikuje snímací povlak a hrany vzoriek sa chránia lepiacou páskou. Funkcia skúšobného zariadenia je vyhovujúca, ak úbytok hmotnosti každej referenčnej ocelej vzorky po 48 h skúšky predstavuje $70 \pm 20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-1}$. [25]



Obrázok č. 8: Schematické znázornenie možnej konštrukcie kondenzačnej komory. 1: veža na rozprašovanie hmly; 2: rozprašovač; 3: veko; 4: skúšobná komora; 5: skúšaná vzorka; 6: zberné zariadenie; 7: komora; 8: sýtenie vzduchu parou; 9: kompresor vzduchu; 10: elektromagnetický ventil; 11. tlakomer; 12: zásobník skúšobného roztoku; 13: regulácia teploty [25].

Skúšobné vzorky musia byť umiestnené v komore tak, aby neboli v priamom smere prúdenia postreku z rozprašovača. V zásade vzorky musia byť ploché a umiestnené lícovou stranou navrch pod uhlom čo najbližším 20° k zvislici. Ak sú vzorky zavesené, musia byť upevnené syntetickým vláknom a nie kovovým materiálom. Skúšobné podmienky NSS sú uvedené v Tabuľke č. 1 [25]. Doporučená doba trvania skúšky (ak nie je určené inak) je 2, 6, 24, 48, 96, 168, 240, 480 720 a 1 000 h. [25]

Tabuľka č. 1: Skúšobné podmienky NSS

Parametre	Teplota	Priemerná rýchlosť hromadenia rozprašovanej hmly z vodorovnej zbernej plochy 80 cm^2	Koncentrácia roztoku chloridu sodného	pH
Podmienky	$35 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$	$1,5 \pm 0,5\text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$	$50 \pm 5\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$	6,5 až 7,2

Skúšky tohto typu nie sú vhodné na porovnávanie materiálov rovnakého druhu (rôzne dodávky rovnakého materiálu), ale na porovnávanie odolnosti materiálov výrazne odlišných. Existuje veľa spôsobov porovnávania vzoriek po koróznej skúške, a to napríklad vzhľad po skúške, vzhľad po odstránení korózie, doba pred vznikom prvej korózie, úbytok hmotnosti a iné. [25]

3.4.2. Potenciodynamická skúška

Najčastejšími elektrochemickými metódami skúšok koróznej odolnosti sú potenciodynamické, potenciostatické, galvanostatické a elektrochemická impedančná spektroskopia.

Potenciodynamická skúška je metóda pri ktorej sa meria závislosť prúdovej hustoty na potenciáli testovanej vzorky voči referenčnej elektróde. Po vložení vzorky do elektrolytu dôjde po určitej dobe k ustáleniu jeho potenciálu voči referenčnej elektróde. Tento potenciál sa vyznačuje nulovou prúdovou hustotou a odpovedá koróznemu potenciálu E_{corr} . Vonkajším zdrojom je následne vzorka polarizovaná, čo znamená, že dôjde k posunu potenciálu vzorky mimo hodnotu E_{corr} . Ak je povrch vzorky polarizovaný v kladnom smere, vzorka sa bude správať ako anóda a anodický prúd sa zvýši na úkor katodického. Rovnaký princíp platí aj opačným smerom. Vynesením grafu prúdovej hustoty (poprípade jej logaritmu) v závislosti na potenciáli sa získa potenciodynamická polarizačná krivka. Na našom pracovisku používame vo svete pomerne málo vyskytujúcu sa metódu tzv. panenských kriviek [13], ktorá však úplne vychádza zo základných princípov popísaných v elementárnej literatúre [19]. Princíp spočíva v perfektnej príprave experimentov, ktorá umožňuje dosiahnuť vysokú reprodukovateľnosť korózneho potenciálu. Po ustálení je vzorka polarizovaná katodicky do Tafelovej oblasti. Tento postup eliminuje častý problém interpretácie potenciodynamických kriviek len pomocou dvoch Tafelových kriviek, kedy je sporné správne určenie Tafelových oblastí, ako napr. v práci [26]. Vzhľadom k logaritmickým osám môže chyba určeného prúdu dosahovať radových hodnôt. Ak je vzorka meraná katodickým smerom jedná sa o tzv. panenskú katodickú krivku. Počas merania je vzorka katodicky chránená a nedochádza k jej rozpúšťaniu, ako by tomu bolo v prípade polarizácie do anodickej oblasti. [13, 17, 19]

4. TECHNOLÓGIA POVRCHOVÝCH ÚPRAV

4.1. Úvod do technológií

V laboratórnom i priemyselnom meradle vyžaduje proces prípravy ochrannej vrstvy prípravné, dokončovacie a ďalšie operácie. Konkrétne spomenieme napríklad oplachy, sušenie a hlavne takzvanú predúpravu.

Vhodnou prípravou povrchu sa zaistí dostatočná príľnavosť konečných povlakov, jednotnosť vzhľadu výslednej úpravy a taktiež ich dobrá odolnosť pred koróziou, alebo opotrebením. Medzi základné mechanické úpravy povrchu patrí kartáčovanie, brúsenie, omieľanie, otryskávanie a leštenie. Chemické úpravy povrchu majú predovšetkým význam v odstránení nečistôt z povrchu pred ďalšími úpravami. Medzi základné úpravy patrí technológia odmasťovania, morenia, odhrdzovania a chemického leštenia. [27]

Vo všeobecnosti sa najčastejšie v technológii povrchových úprav používa vytváranie povlakov kovových, anorganických a organických. Kovové povlaky môžu byť vytvárané napríklad galvanicky, bezprúdovo, žiarovými procesmi (metalizácia, ponor). Anorganické povlaky patria obvykle medzi tzv. konverzné povlaky, kedy povrch kovu reaguje s pracovným kúpeľom za vzniku nerozpustnej anorganickej zlúčeniny, ktorá má ochranné vlastnosti. Ďalšou skupinou anorganických povlakov sú napríklad smalty alebo keramické povlaky. Organické povlaky môžeme obvykle súhrnne označiť ako náterové hmoty, kedy po nanosení dochádza k polymerizácii takzvanej filmotvornej zložky za súčasného vyprchania alebo zreagovania rozpúšťadla. S ohľadom na spôsob nanosenia rozlišujeme z väčšiny vyššie popísaných procesov technológie ponorové a postrekové, ďalej kusové (závesové) a hromadné (bubnové) atď.

V konkrétnom prípade horčíkových zliatin sa pripravujú hlavne chemické konverzné povlaky, povlaky pripravené eloxovaním a galvanickým, či bezprúdym pokovovaním.

4.2. Konverzné povlaky

Konverzné povlaky sú charakterizované ako nerozpustné vrstvy anorganických kryštálov či amorfné kompaktné filmy. Vznikajú vlastnou chemickou reakciou kovového povrchu a roztoku, do ktorého je kov ponorený. Princípom vzniku povlaku je, že časť základného kovu konvertuje na zlúčeninu, ktorá je v omnoho menšej miere náchylná ku korózii v porovnaní so samotným kovom. Taktiež táto vrstva slúži ako absorpčná báza k zvýšeniu adhézie lakov, prípadne ďalších vrstiev, ktoré sa vylučujú pri následných úpravách povrchu. Medzi konverzné povlaky sa najčastejšie radia vrstvy fosfátové, chromátové, anodicky oxidované (eloxované), silikátové a čierne oxidické. [27]

Z hľadiska ďalších požiadaviek musí povlak dosahovať dostatočné mechanické vlastnosti a v neposlednej rade spĺňať aj ekologické aspekty. Zo zlúčenín horčíka spĺňajú tieto požiadavky najmä chrómany, fosforečnany a fluoridy. Chrómany dosahujú výborné mechanické vlastnosti, ale existuje tu nebezpečenstvo vylúčenia Cr^{VI} . V súčasnosti je preto ich používanie legislatívne značne obmedzené [28], v laboratórnom meradle sú však užitočným štandardom. Fosforečnany sú intenzívne skúmané na mnohých zahraničných pracoviskách i v rámci našej pracovnej skupiny [13, 29] a fluoridovým konverzným povlakom je venovaná táto práca. Ich výhodou je výborná odolnosť pred koróziou daná nerozpustnosťou MgF_2 a kompaktnosťou vrstiev v porovnaní napríklad s fosforečnanmi.

4.3. Fyzikálne a chemické vlastnosti fluoridu horečnatého

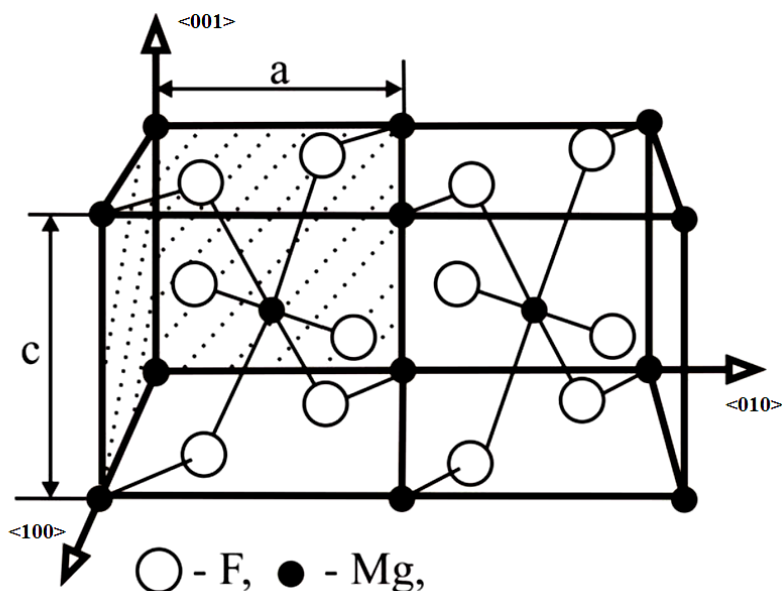
Fluorid horečnatý je kryštalická, transparentná zlúčenina v širokom rozsahu vlnových dĺžok $\sim 0,12 \mu\text{m}$ až $\sim 7,50 \mu\text{m}$. S inými fluoridmi alkalických kovov vytvára podvojnú zlúčeninu. V prírode sa vyskytuje len veľmi zriedka ako vzácny minerál sellait. Kvôli svojim výborným optickým vlastnostiam je synteticky vyrábaný na obchodné účely. Požíva sa na antireflexné vrstvy na šošovkách, sklách a kamerách [30]. Výskum v tejto oblasti je pomerne intenzívny. Pri ich príprave zatiaľ dominujú sol – gél procesy [31].

V Tabuľke č. 2 sú uvedené niektoré základné vlastnosti zlúčeniny fluoridu horečnatého [32, 33].

Tabuľka č. 2: Vlastnosti zlúčeniny fluoridu horečnatého [32, 33].

Vlastnosti zlúčeniny	Hodnoty
Relatívna molekulová hmotnosť	62,301
Hustota pri 25 °C	$3,127 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Teplota topenia	1 266 °C
Špecifická entalpia topenia	$934 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$
Štandardná molárna zlučovacia entalpia pri 25 °C	$-1\,113 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Rozpustnosť vo vode pri 18 °C	0,007 6 g na 100 g H_2O
Tvrdosť podľa Mohsovej stupnice	5 až 6
LD ₅₀ (orálne, potkan)	$2\,330 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Na Obrázku č. 9 je zobrazený schematický pohľad na mriežku fluoridu horečnatého, s vytieňovanými rovinami $\langle 100 \rangle$ a $\langle 001 \rangle$ [34]. Zistené mriežkové konštanty tetragonálnej sústavy pre dokonalý kryštál MgF_2 odpovedajú $a = b = 4,654 \text{ \AA}$ a $c = 3,139 \text{ \AA}$.



Obrázok č. 9: Schematický pohľad na mriežku fluoridu horečnatého s vytieňovanými rovinami $\langle 100 \rangle$ a $\langle 001 \rangle$ [34].

MgF_2 je zlúčenina tvorená z malých atómov, preto je u nej možné predpokladať značne veľkú mriežkovú energiu. Tá odpovedá predpokladu a bola určená na $2\,957 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [35]. S touto vysokou hodnotou súvisí aj veľmi zlá rozpustnosť vo vode (Tabuľka č. 2) [33]. Ako rozpúšťadlo uvádza literatúra [33] kyselinu dusičnú a podľa patentu [36] by mal byť MgF_2 rozpustný v roztokoch kyselín HCl , H_2SO_4 a HNO_3 o rôznych koncentráciách a s prídavkom

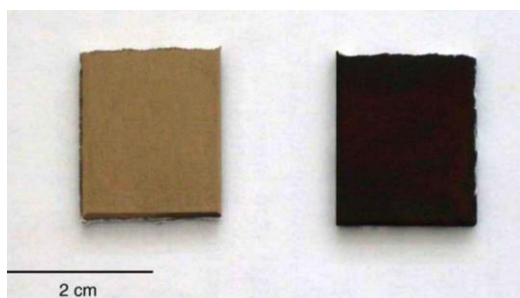
fluoridov s rozpustnosťou menšou ako $50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (napr. CaF_2 , MgF_2 , FeF_3 , AlF_3 , NaF), ktorých množstvo však tiež nie je rozhodujúce. Z bežne dostupných fluoridov sa javí ako najvhodnejší CaF_2 a NaF . Kombináciou či koncentráciou fluoridov, teplotou a koncentráciou kyseliny je možné riadiť čas rozpúšťania MgF_2 .

Dôležitou vlastnosťou fluoridu horečnatého je, že vo vodnom prostredí prechádza na $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ o rôznych hodnotách x (môže dôjsť k ovplyvneniu pH roztoku) [37]. Táto schopnosť je podľa autorov [38] všeobecným rysom fluoridov a schopnosť väzby $-\text{OH}$ skupiny klesá s rastúcou elektropozitivitou katiónu (vo svojej práci dosiahli stechiometrie $\text{MgF}_{1,94}(\text{OH})_{0,06}$). Toto pravidlo však nie je možné formulovať takto jednoducho, ako diskutujú autori [39], kde sú okrem iného skúmané príčiny usporiadania rady kyslosti fluoridov v podobe: $\text{NaF} < \text{BaF}_2 < \text{SrF}_2 < \text{LiF} < \text{CaF}_2 < \text{BeF}_2 < \text{MgF}_2 < \text{AlF}_3$.

4.3.1. Príprava fluoridu horečnatého na horčíku a jeho zliatinách

K vytvoreniu fluoridového konverzného filmu na horčíku a jeho zliatinách je zaužívaná v dnešnej dobe technológia vloženia kovu do kyseliny fluorovodíkovej.

V práci [40] Conceicaoom s kolektívom bol sledovaný vplyv rôznych koncentrácií kyseliny fluorovodíkovej v závislosti na čase ponoru horčíkovej zliatiny AZ31 na vznik, zloženie a vlastnosti ochranného konverzného povlaku. Vzorky zliatiny boli ponorené do roztokov s rôznou koncentráciou kyseliny fluorovodíkovej. Po ponore sa na vzorke vylúčil povlak, ktorý bol analyzovaný pomocou röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) a infračervenej spektroskopie s využitím Fourierovej transformácie (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR). Výsledky ukázali, že na povrchu sa tvorili fluoridy, oxidy, hydroxidy a zlúčeniny s všeobecným vzorcom $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$, čo súhlasí aj s výsledkami práce [41]. Z meraní je zrejmé, že v prípade roztokov kyseliny fluorovodíkovej s koncentráciou 7 a $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sa ochranný povlak nanášal rýchlejšie a po 24 hodinách dosahoval hrúbku $2 \mu\text{m}$. Nárast plošnej hmotnosti bol $0,14 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Vyššie koncentrácie kyseliny 20 a $28 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, neprispeli k zvýšeniu tvorby konverzného povlaku. Celkovo bol prírastok hmotnosti o polovicu menší v porovnaní so zriedenejšími roztokmi HF, čo pravdepodobne súvisí s vyššou mierou materiálového rozpúšťania po vložení do roztokov koncentrovanej kyseliny fluorovodíkovej. Najlepšia odolnosť zliatiny bola dosiahnutá použitím kyseliny fluorovodíkovej o koncentrácii 14 a $20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ pri čase ponoru 24 h ($0,28 \pm 0,18$ resp. $0,22 \pm 0,06 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$), pričom zliatiny sa líšili farbou vzniknutého konverzného povlaku (Obrázok č. 10) [40]. Korózna rýchlosť bola týmto ošetrením úspešne znížená približne na dvadsatinu, taktiež bola zaznamenaná lepšia adhézia pre nanesené organické nátery.



Obrázok č. 10: AZ31 ošetrená HF $14 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (vľavo) a $20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (vpravo) po dobu 24 h [40].

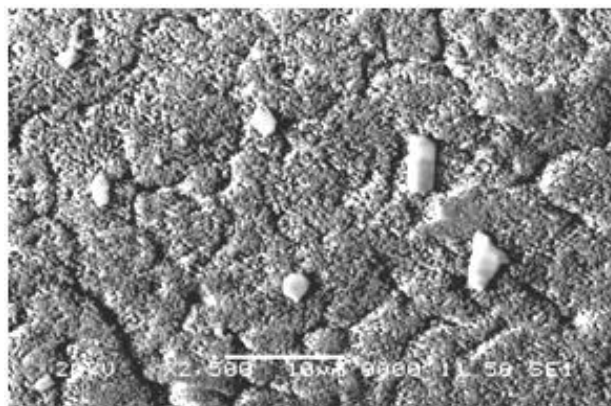
Li s kolektívom skúmali fluoridové konverzné povlaky na horčíkovej zliatine AZ91D v práci [42]. Bola zistená rozdielna časová závislosť tvorby vrstvy na rôznej koncentrácii kyseliny fluorovodíkovej. S rastúcou koncentráciou kyseliny v rade 5, 17, 29 a 40 mol·dm⁻³ dochádzalo k rýchlejšiemu vzniku konverzného povlaku. V takto pripravených povlakoch bol pomocou energiovo disperznej röntgenovej spektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) určený hmotnostný pomer horčíka k fluóru, ktorý bol 11,3 : 1. Ďalej autori došli k záveru, že fluoridový konverzný povlak nevykazuje dlhodobú pasivačnú ochranu v roztokoch, ktoré neobsahujú fluoridové anióny.

Mao s kolektívom sa v práci [43] zaoberali in vitro degradáciou a biokompatibilitou horčíkovej zliatiny Mg–Nd–Zn–Zr (tiež označovaná ako JDBM zliatina). Tá bola ošetrovaná fluoridovým konverzným povlakom z kyseliny fluorovodíkovej, pre zlepšenie jej koróznej odolnosti. Z výsledkov merania cytotoxicity, kde bola sledovaná životaschopnosť endoteliálnych buniek (EA.hy 926). Je zrejmé, že pri ošetrovaní zliatiny fluoridovým konverzným povlakom životaschopnosť buniek mierne poklesla v porovnaní s neupravenou zliatinou, čo pravdepodobne súvisí s určitou toxicitou MgF₂ vrstvy. Cytotoxicita bola však autormi vyhodnotená ako vyhovujúca. Ďalšie pozitívum tejto vrstvy je, že sa na ňu nezachytávajú krvné doštičky, čo je veľmi priaznivá skutočnosť pre implantáty, ktoré by boli v priamom kontakte s krvou. Autori sa budú zaoberať ďalším výskumom tejto vrstvy.

Povlaky pripravené z kyseliny fluorovodíkovej nie sú zlé, ale pomerne tenké, kedy pri použití zriedenej či koncentrovanej kyseliny dosahoval hrúbku približne 2 μm. Relatívne málo známy postup vytvorenia fluoridového konverzného povlaku je pomocou taveniny tetrafluoroboritanu sodného, Na[BF₄]. Týmto postupom sa už zaoberali práce [4, 41] a ďalšie vychádzali na našom pracovisku [46 – 49]. Aj v našich podmienkach vznikol extrémne odolný povlak. Oblasť výskumu tejto metódy je zatiaľ značne nedokonalá vzhľadom na popis základných mechanizmov, keďže doterajšie práce boli z väčšej časti empirické.

Yamamoto, Ohse a Tsubakino v práci [4] popisujú tento proces prípravy fluoridového konverzného povlaku. Nejedná sa teda o konvenčný spôsob. Technika prípravy spočíva vo vložení horčíkovej zliatiny do roztavenej soli Na[BF₄]. Soľ bola roztavená v nerezovom teglíku pri teplote 450 °C a následne bola do taveniny vložená horčíková zliatina AZ31 na 24 h. Po vybratí z taveniny bol na povrchu vzorky vytvorený povlak, ktorý bol analyzovaný pomocou elektrónového rastrovacieho mikroskopu (scanning electron microscope, SEM). Povlak obsahoval drážky, no neboli tu prítomné žiadne pozorovateľné defekty, ktoré by zasahovali až na základný kov (Obrázok č. 11) [4]. Röntgenová difrakcia (X-ray diffraction, XRD) preukázala, že povlak bol tvorený dvojnásobným fluoridom sodno-horečnatým, NaMgF₃^H. Na obrázku sú prítomné aj kryštáliky, ktorých zloženie už autori neuvádzajú. Po vložení takto upravených vzoriek do 1% roztoku chloridu sodného došlo k viditeľnému koróznemu napadnutiu až po pätnástom dni. V 1% roztoku kyseliny chlorovodíkovej viditeľná korózia nastala po ôsmich hodinách, v 1% roztoku kyseliny dusičnej to bolo po desiatich hodinách a v 1% roztoku kyseliny sírovej po päťdesiatich minútach. Z týchto hodnôt je zrejmé, že povlak vykazuje protikoróziu ochranu aj v kyslých prostrediach.

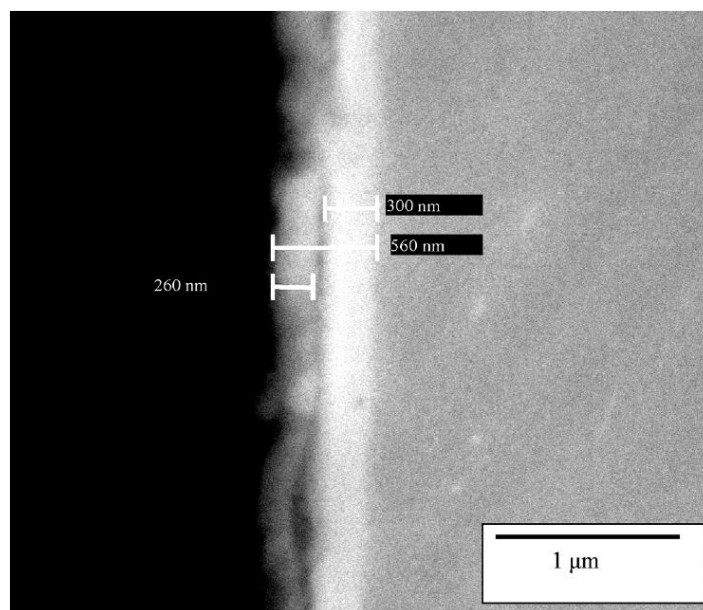
^H Jedná sa o skutočné chemické individuum s vlastnou kryštálovou mriežkou, nejde o zmes fluoridov. Jeho spektrum je možné nájsť v databáze ICDD a iných publikáciách [50] s triviálnym názvom neiborit.



Obrázok č. 11: Morfológia vytvoreného povlaku na vzorke AZ31 po vložení do taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ [4].

Autori Yamamoto, Terawaki a Tsubakino vo výskume pokračovali ďalej v práci [45]. Pred vložení komerčnej zliatiny AZ31B do roztavenej soli boli vzorky ešte povrchovo upravené fyzikálnym naparovaním (physical vapour deposition, PVD) vrstvy čistého horčíka. PVD technika bola použitá pre aplikáciu povlaku v rozsahu teplôt od 550 do 700 °C pri udržiavaní teploty substrátu 250 °C. Po tejto úprave povrchu nasledoval ponor do taveniny po rôznu dobu expozície. Ošetrené vzorky boli podrobené koróznym skúškam v soľnej hmle a v $0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku kyseliny chlorovodíkovej. Štruktúra bola hodnotená pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie (transmission electron microscopy, TEM) a XRD. Výsledky preukázali, že povlak bol odolný aj v kyslom prostredí a medzivrstva, ktorá bola pripravená pomocou PVD zvýšila odolnosť pred poškriabaním. Analýzou povrchu bola preukázaná prítomnosť dvoch vrstiev, pričom primárna bola tvorená fázou stechiometricky presne odpovedajúcemu fluoridu horečnatému, MgF_2 a sekundárnou vrstvou NaMgF_3 .

Fluoridový povlak je taktiež možné pripraviť elektrolýzou z roztoku fluoridu draselného. Túto možnosť prípravy uvádzame len na okraj, pretože ďalšie práce k tejto téme neboli publikované, a ani výsledky korózných testov neboli veľmi presvedčivé. V práci [51] sa Wu Dong a Ke zaoberali prípravou fluoridového konverzného povlaku na horčíkovej zliatine AZ31 pod napätím $-1,4 \text{ V}$ v odvdzdušnenom roztoku $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ fluoridu draselného o pH 7,5 za izbovej teploty po dobu 44,5 hodín. Bola prevedená analýza povlaku pomocou SEM, XPS a XRD. Autori rozdelili proces jeho vzniku do piatich etáp. Prvé dve sú spojené s rýchlym vybitím elektrickej dvojvrstvy vzniknutej na povrchu zliatiny po jej vložení do roztoku a pomalého nárastu prúdovej hustoty. V týchto dvoch fázach bola zaznamenaná prítomnosť korózneho produktu $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Tretia etapa odpovedá vzniku amorfného filmu MgF_2 . V štvrtej však došlo k porušeniu ochrannnej vrstvy MgF_2 koróznym produktom $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A napokon v piatej fáze sa vylúčil kryštalický KMgF_3 . Fluoridový konverzný povlak bol rozdelený na dve vrstvy, pričom tá vnútorná obsahovala amorfný $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgF_2 s hrúbkou približne 300 nm a vonkajšia bola zložená z $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgF_2 a kryštalického KMgF_3 s hrúbkou cca 260 nm (Obrázok č. 12) [51].



Obrázok č. 12: Priečny rez fluoridovým konverzným povlakom [51].

S ohľadom na možnú humánnu aplikáciu jecasto kladený dôraz na biokompatibilitu povlakov. Častým podkladom je v týchto prácach zliatina obsahujúca vápnik, napr. Mg–1Ca [53] povlakovaná naparováním za nízkeho tlau, alebo Mg–Ca–Zn v kombinácii s hydroxyapatitom alebo hydrogenfosforečnanom vápenatým [54]. Kombináciu MgF_2 s fosforečnanom vápenatým použili [55], avšak na zliatine AZ31 s využitím kombinácie ponoru do roztoku HF a následného sol – gél procesu s fosforečnanom.

5. ÚVODNÝ ROZBOR PROCESU

Postup priebehu procesu sa skúmal na základe úvah o možných dejoch v systéme a na základe niektorých výsledkov prevedených analýz. Počiatočný stav odpovedá kovovému horčíku a tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (povrchovú oxidáciu a prítomnosť legúr v prvom priblížení neuvažujeme). Základná úvaha vychádzala z bilancie formálnych oxidačných čísel Mg^0 , Na^I , B^{III} a F^{-I} . Nespochybniteľným výsledkom je vznik fluoridu horečnatého, teda Mg^{II} a F^{-I} . Je zrejmé, že nedochádza k zmene oxidačného čísla sodíka ani fluóru. Oxidácia Mg^0 teda môže byť sprevádzaná redukciou bóru. Doterajšie pokusy však neboli prevádzané v riadených atmosférach, a teda nie je možné vylúčiť ani redukciu vzdušného kyslíka na oxid, prípadne redukciu vodíka prítomného vo vzdušnej vlhkosti (tá môže reagovať priamo s Mg, alebo umožniť vznik HF).

Doterajšie výsledky boli prevádzané pri teplote $450\text{ }^\circ\text{C}$, $420\text{ }^\circ\text{C}$ a najmenšia teplota pri ktorej bola pozorovaná prítomnosť povlaku bola $400\text{ }^\circ\text{C}$. Vo všetkých prípadoch došlo k vzniku taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Preto sa núka otázka, či pre úspešný priebeh tvorby povlaku je táto teplota nutná na vznik taveniny, alebo je potrebná na prekonanie aktivačnej energie priameho vzniku produktu, či pre rozklad taveniny na BF_3 a NaF , alebo v dôsledku rýchlosti priebehu difúzie.

V rámci tohto súhrnu nevylučujeme možnosť, že je proces riadený čisto difúzne (malé fluoridové anióny prechádzajú do povrchu kovového horčíka), kde je však nutné nájsť odbytisko pre dva elektróny vzniknuté po oxidácii horčíka.

Pre popis procesu bude teda potrebné potvrdiť, prípadne vylúčiť vznik elementárneho bóru, pozorovať priebeh a výsledky procesu v inertnej atmosfére (nie je možné použiť dusík, pretože horčík, hliník i bór tvorí ochotne nitridy), sledovať význam vzniku taveniny, pozorovať možnú difúziu do povrchu horčíka z vonkajšieho zdroja fluoridov. Ďalej sledovať správanie tetrafluoroboritanu sodného v priebehu celého ohrevu – jeho vysušenie, dehydratáciu, rozklad prípadne ďalšie reakcie a hlavne ich produkty (zatuhnutá tavenina po procese, unikajúce plynné emisie, povrchy reakčných aparátúr a konečne tiež časové závislosti uvedených procesov).

Záverom tejto časti je tiež potrebné pripomenúť, že základným materiálom nie je čistý homogénny horčík, ale heterogénna zliatina (obsah hliníka až 9 %), taktiež nevyhnutne vždy aspoň čiastočne povrchovo zoxidovaná. Tieto skutočnosti celú situáciu pochopiteľne ešte viac komplikujú.

6. DIFÚZIA A KINETIKA CHEMICKEJ REAKCIE

6.1. Difúzia v pevnej látke

Mnoho reakcií a procesov, ktoré sú dôležité pri spracovaní materiálov súvisia s prevodom hmoty v rámci určitej pevnej látky (obvykle na mikroskopickú úroveň), alebo z kvapaliny, plynu, či inej pevnej látky. Transport látok je dosiahnutý difúziou, čiže dejom založeným na pohybe atómov. [56]

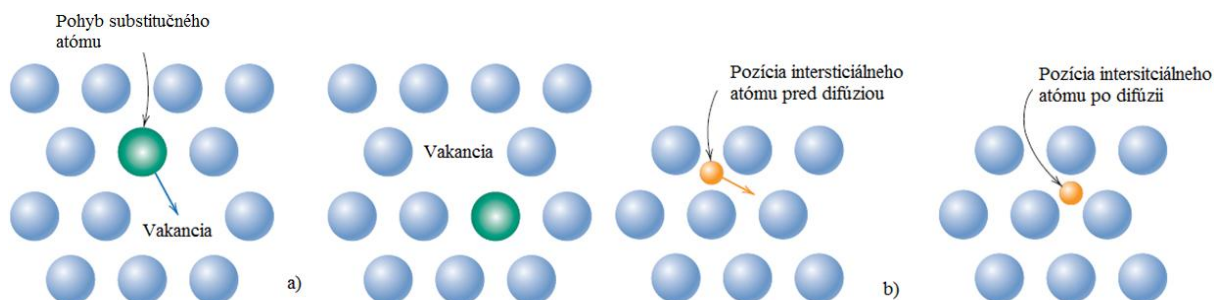
Prvý Fickov zákon sa vzťahuje na difúzny tok častíc za predpokladu ustáleného stavu. Zákon predpokladá, že tok vedie z oblasti s vysokou koncentráciou do oblastí s nízkou koncentráciou v takej miere, ktorá je úmerná gradientu koncentrácie (pri uvedenej formulácii v jednej priestorovej dimenzii):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (6.1)$$

kde J je hustota difúzneho toku, D je difúzny koeficient a $\frac{\partial C}{\partial x}$ je koncentračný gradient v smere difúzneho toku x . Pre neustálenú difúziu (v jednej priestorovej dimenzii) sa používa druhý Fickov zákon v znení:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (\text{kde } D \text{ je konštanta}). \quad (6.2)$$

Jedným z najjednoduchších foriem prechádzania jednej zložky do druhej je prostredníctvom kontaktného miesta dvoch, prípadne viacerých látok. V kryštálovej mriežke existujú dva základné mechanizmy difúzie, a to vakantná a intersticiálna difúzia. Príčina týchto dvoch typov difúzie vychádza zo vzťahu medzi ich relatívnymi atómovými vzdialenosťami. Vakantný mechanizmus prebieha predovšetkým vtedy, ak difundujúce atómy sú podobnej veľkosti ako majú častice základnej látky. Pohyb substitučných atómov mriežkou vyžaduje prítomnosť vakancií. K intersticiálnej difúzii dochádza, keď sú difundujúce atómy dostatočne malé, aby sa mohli pohybovať medzi atómami v mriežke. Pri tomto type šírenia atómov v mriežke nie sú potrebné žiadne vady, ako tomu je v prípade vakantného mechanizmu. Schémy oboch mechanizmov sú zobrazené na Obrázku č. 13 [56].



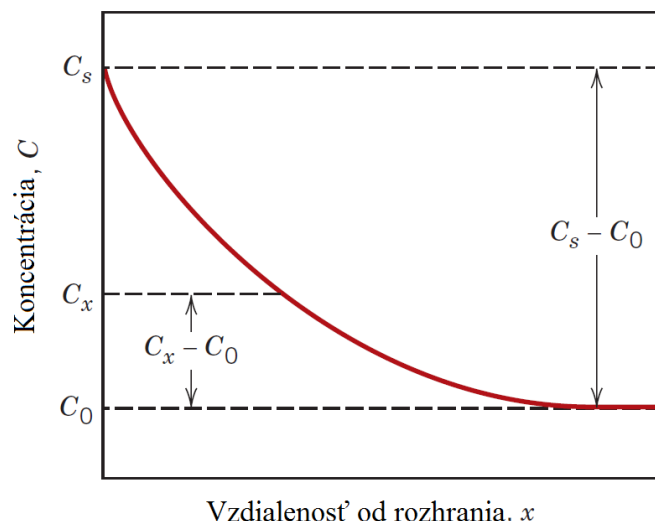
Obrázok č. 13: Schematické zobrazenie a: vakantného, b: substitučního mechanizmu [56].

Veľmi praktickým a dôležitým popisom difúzie v pevnej látke je riešenie diferenciálnej rovnice (6.2) pre polonekonečný masív, pre ktorý platia určité počiatočné a okrajové podmienky. Ako prvá je, že pred procesom difúzie nie je v telese žiadna difundujúca častica rovnomerne rozptýlená (alebo jej koncentračné pole dokážeme presne popísať), nulová hodnota x odpovedá povrchu pevnej látky (so zvyšujúcou sa vzdialenosťou smerom do telesa

jeho hodnota narastá) a napokon čas nula odpovedá počiatočnému stavu, kedy proces difúzie ešte nezačal. Použitím týchto okrajových podmienok dostaneme vzťah:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (6.3)$$

kde uvedené parametre C_0 , C_s sú názorne vysvetlené na Obrázku č. 14, C_x predstavuje koncentráciu v hĺbke x po čase t , výraz $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ je Gaussova chybová funkcia a D je difúzny koeficient [56].



Obrázok č. 14: Koncentračný profil v neustálenom stave, uvedené parametre sa týkajú rovnice 6.3. [56].

Z rovnice 6.3 môže byť ďalej vyjadrené x , za predpokladu, že poznáme hodnotu výrazu $\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0}$ pre dané x :

$$x = a\sqrt{t}, \quad (6.4)$$

kde a je konštanta v ktorej je zahrnutý výraz $\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0}$ a aj difúzny koeficient. [56]

Je teda zrejmé, že pri difúzne riadenom procese je kinetika rastu vrstiev popísaná parabolickou mocninou funkciou:

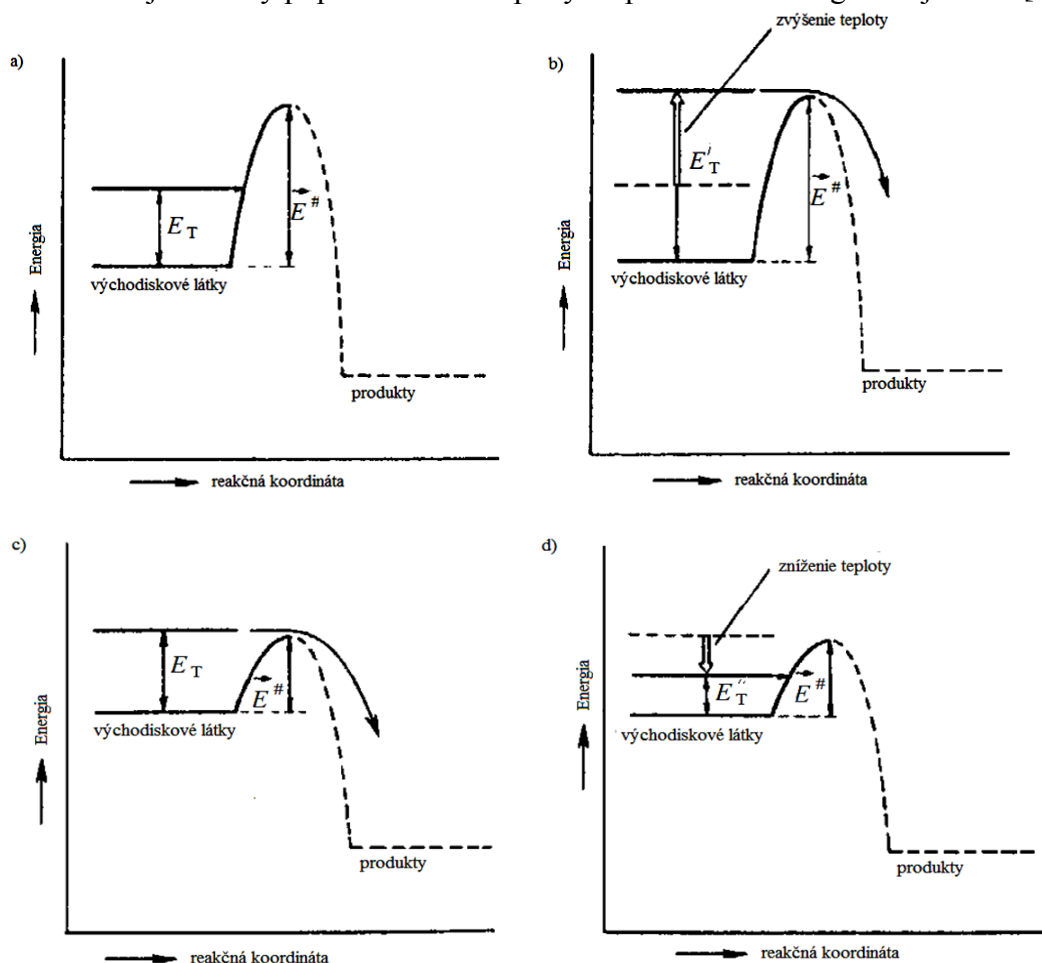
$$y = a \cdot x^b, \quad (6.5)$$

kde b je blízke hodnote 0,5. Odchýlky od tejto hodnoty sú spôsobené inými súbežnými vplyvmi, napr. chemickými reakciami.

6.2. Kinetika chemickej reakcie

Na vznik produktov sa predpokladá transport reagujúcich prvkov od počiatočnej do konečnej polohy, pričom tento transport zahŕňa prekonanie určitej energetickej bariéry, ktorá oddeľuje dva stavy. Novodobá teória chemickej kinetiky je teória aktivovaného komplexu $A^\#$ (alebo tiež Eyringova teória). Predpokladá vznik určitého medziproduktu. Aktivovaný komplex teda predstavuje energeticky najbohatšiu konfiguráciu na najjednoduchšej ceste medzi počiatočným a konečným stavom (rozdiel energií medzi

počiatočným stavom a stavom aktivovaného komplexu vyjadruje tzv. aktivačná energia E_a). Na uskutočnenie reakčných krokov, u ktorých je počiatočný a konečný stav oddelený vysokou energetickou bariérou je nutné vynaložiť pomerne veľké množstvo práce. Tá musí byť vykonaná na úkor energie tepelného pohybu zrážajúcich sa častíc východiskových látok (translačný, rotačný a vibračný pohyb) [52]. Ak je aktivačná energia veľká, nemusí energia tepelného pohybu stačiť a nedôjde k vzniku produktu. Z uvedeného je zrejmé, prečo je možné väčšinu reakcií spomaliť, alebo až zastaviť znižovaním teploty. Pokles teploty znamená zmenšenie priemernej energie tepelného pohybu molekúl, a tým menšiu pravdepodobnosť, že pri zrážkach molekúl bude dochádzať k prekonávaniu energetickej bariéry. Na Obrázku č. 15 je zhrnutý popis závislosti teploty na prekonanie energetickej bariéry [52].



Obrázok č. 15: Príklady vzťahov aktivačnej energie a strednej hodnoty tepelnej energie molekúl a: energetická bariéra reakcie je zreteľne väčšia v porovnaní s priemernou energiou tepelného pohybu – reakcia neprebíha; b: zvýšenie teploty v systéme spôsobilo zväčšenie priemernej energie tepelného pohybu – reakcie prebieha; c: aktivačná energia reakčnej zmeny je relatívne malá – reakcia prebieha; d: zníženie teploty v systéme spôsobilo zmenšenie priemernej energie tepelného pohybu – reakcie neprebíha [52].

Ak prebieha reakcia podľa mechanizmu:



kde A a B sú reaktanty, $AB^\#$ je aktivovaný komplex, P sú produkty, $K^\#$ je rýchlostná konštanta premeny reaktanov na aktivovaný komplex a $k^\#$ je rýchlostná konštanta premeny aktivovaného komplexu na produkty. Ak predpokladáme rovnováhu medzi vstupnými látkami

a aktivovaným komplexom, a fakt, že produkt P vzniká monomolekulárnym rozkladom aktivovaného komplexu, jedná sa o takzvaný „pre-equilibria“ mechanizmus. Pre rýchlosť vzniku produktu (v) teda platí:

$$v = k^{\#} c_{AB^{\#}} = k^{\#} K^{\#} c_A c_B, \quad (6.7)$$

kde $c_{AB^{\#}}$ je koncentrácia aktivovaného komplexu a $c_A c_B$ je súčin koncentrácie reaktantov [52].

K určení teplotnej závislosti rýchlostnej konštanty sa využíva Arrheniov empirický vzťah:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (6.8)$$

kde k je rýchlostná konštanta, A je predexponenciálny faktor¹, E_a je aktivačná energia T je teplota a R je univerzálna plynová konštanta. Toto vyjadrenie predpokladá, že v systéme nereagujú všetky prítomné častice, ale len tie, ktoré boli privedené do aktivovaného stavu, v ktorom majú energiu vyššiu než je určená minimálna hodnota E_a . Arrheniova rovnica vyjadrená v logaritmickom tvare:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (6.9)$$

Tento tvar slúži na vyjadrenie aktivačnej energie a predexponenciálneho faktoru. Pri ich stanovení je potrebné vyšetriť časovú závislosť stupňa premeny najmenej pri dvoch teplotách. Následne dosadením rýchlostných konštánt $k(T)$ a $k(T_2)$ do Arrheniovej rovnice sa získajú hodnoty A a E_a vynesím závislosti $\ln k(T)$ na $\frac{1}{T}$. Výsledkom je priamka so smernicou $\frac{E_a}{R}$ a posunom $\ln A$. [57]

Arrheniova závislosť platí aj pre difúzny koeficient v tvare:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right), \quad (6.10)$$

kde D_0 je predexponenciálny faktor difúzie, ktorý nezávisí na teplote a Q_d je aktivačná energia difúzie. [56]

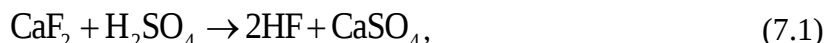
¹ Predexponenciálny faktor, tiež známy ako frekvenčný faktor, predstavuje frekvenciu kolízie medzi reagujúcimi molekulami. V prípade difúzneho koeficientu obsahuje informácie o frekvencii preskokov medzi mriežkovými, prípadne intersticiálnymi polohami.

7. CHÉMIA FLUÓRU A BÓRU

7.1. Fluór a jeho zlúčeniny

Fluór je možné označiť za vôbec najreaktívnejší prvok. Zo všetkých chemických prvkov má najvyššiu elektronegativitu a s elektropozitívnymi prvkami reaguje veľmi ochotne. Pri všetkých svojich reakciách pôsobí elementárny fluór oxidačne (je vôbec najsilnejším chemickým oxidačným činidlom a sám prechádza do oxidačného stavu $-I$. [58, 59]

S vodíkom vytvára binárnu zlúčeninu HF, čo je nízkomolekulárna plynná látka (bod varu $19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Fluorovodík je skoro bezfarebný plyn, ktorý sa obvykle dodáva vo forme vodného roztoku o obsahu až 70 % HF. Priemyselne sa vyrába napríklad z kazivca:



Kyselina fluorovodíková je stredne silná kyselina, pretože sa medzi jej molekulami nachádzajú vodíkové mostíky, ktoré bránia disociácii molekúl. Fluorovodík leptá sklo, podľa rovnice:

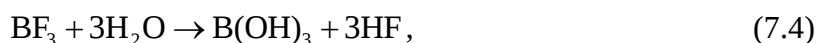


za vzniku hexafluorokremitovej kyseliny. Ide o veľmi silnú dvojsytnú anorganickú kyselinu, ktorá neexistuje v čistom stave (mimo vodné prostredie sa rozpadá na zložky, z ktorých vznikla), z tohto dôvodu boli vytvorené len jej hydráty. Pri reakcii s kovmi tvorí soli hexafluorokremitany $(\text{SiF}_6)^{2-}$. [58, 59]

Fluoridy a hydrogénfluoridy je možné vyrábať úplnou alebo čiastočnou neutralizáciou kyseliny fluorovodíkovej oxidmi, hydroxidmi alebo uhličitanmi príslušných kovov. Okrem tohto spôsobu je fluoridy možné získať zahrievaním oxidov a hydroxidov kovov s fluorkemitanmi, fluorohlinitami alebo fluoroboritanmi:



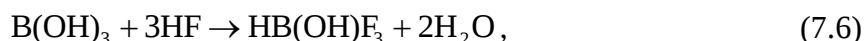
Fluorid boritý je bezfarebný plyn dusivého zápachu, nehorľavý, ťažší ako vzduch. Z kovov výlučne reaguje s horčíkom a mangánom [53]. Podľa literatúry [62] na vlhkom vzduchu dymí, čo je spôsobené rozkladom fluoridu boritého vodou podľa priebehu:



dochádza teda k hydrolyze fluoridu boritého na kyselinu boritú a fluorovodík, ktorý sa ďalej môže zlučovať s doposiaľ nerozloženým fluoridom boritým na kyselinu fluoroboritú:



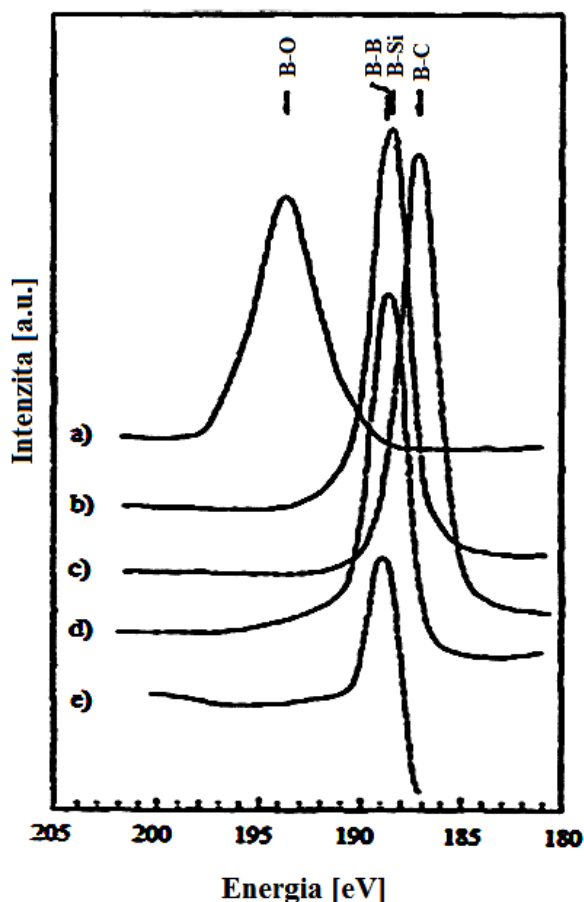
Časť fluorovodíku však reaguje s hydrolyticky vzniknutou kyselinou boritou pričom najskôr vzniká kyselina hydroxofluoroboritá (7.6) a z nej reakciou s ďalším podielom fluorovodíku môže vzniknúť kyselina fluoroboritá [59, 62]:



7.2. Bór a jeho zlúčeniny

Bór je prvok, ktorý má konfiguráciu valenčnej vrstvy $2s^2 2p^1$ a v základnom stave tvorí pevnú polymérnu kryštalickú mriežku vystavanú z ikosaédrov B_{12} . To vysvetľuje jeho malú reaktivitu za nezvýšených teplôt. Na Obrázku č. 16 je XPS spektrum, v ktorom pre naše potreby upozorňujeme hlavne na vykreslené spektrum kovového bóru a B_2O_3 [64]. Poloha

píku^J elementárneho bóru odpovedá 188,5 eV (po prepočte na vlnovú dĺžku 65,2 Å) a oxidu boritého odpovedá 193,5 eV (po prepočte na vlnovú dĺžku 67,1 Å). [58]



Obrázok č. 16: XPS spektrum kde a: B_2O_3 ; b: elementárny bór; c: CVD^K B_4C ; d: CVD SiB_4 a e: CVD $SiC - B$ prášok [64].

Stabilné sú tiež zlúčeniny bóru s kyslíkom, dusíkom, sírou a halogénmi. Oxid boritý je jednou z najneochotnejšie kryštalizujúcich látok a dlho bol známy len v sklenom stave. Hlavne v minulosti sa čistý bór vyrábal práve redukciou B_2O_3 za vysokých teplôt horčíkom :



Pripravený bór dosahoval čistotu 95 až 98 %.

Pomerne významnú skupinu zlúčenín bóru sú boridy. V žiadnom prípade nedochádza k vzniku aniónu B^{-3} [61], látky sú povahu kovalentnej alebo kovovej. Radíme je medzi tzv. intersticiálne zlúčeniny [59] a z hľadiska fyzikálnej metalurgie sa radí medzi tzv. intersticiálne intermediálne zlúčeniny [56]. Oxidačné číslo bóru v týchto látkach je teda veľmi blízke nule, ako dokladá i hodnota polohy píku L v XPS spektrách (188,1 eV pre boridy a 187,3 eV pre čistý bór) [65].

Nitrid boritý, (BN) je bezfarebná látka, ktorá má dobré izolačné vlastnosti a je veľmi stabilná. No fluoridy ju kvantitatívne prevádzajú na BF_3 , N_2 a HF a následne vzniká $NH_4[BF_4]$ [61].

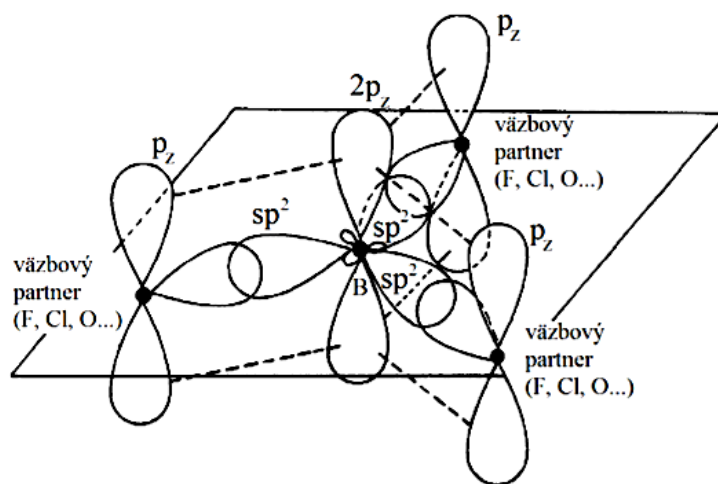
^J Spektroskopia XPS udáva energetický rozdiel medzi daným orbitálom a hranou kontinua. Nami používaná metóda SXS udáva energetický rozdiel medzi kvázikontinuom valenčného pásu a daným vnútorným orbitálom.

^K Chemická depozícia v plynnej fáze (Chemical vapor deposition, CVD).

Opačná reakcia, teda vznik BN z BF_3 a N_2 prebieha až pri $750\text{ }^\circ\text{C}$ v dusíkovej atmosfére [66]. Podmienky bežné atmosférickej koncentrácie dusíka a teploty okolo $400\text{ }^\circ\text{C}$ teda pre posun tejto rovnováhy na stranu BN nepostačujú.

Fluorid boritý je planárna molekula, ktorá má tvar rovnostranného trojuholníka (dĺžka väzby $1,311\text{ \AA}$ [67]), v ktorom sa vedľa troch σ väzieb sa uplatňujú intramolekulárne donor-akceptorové π väzby (atóm fluóru poskytuje neväzbový pár bóru, Obrázok č. 17) [59]. Inými slovami, dochádza k vyčerpaniu akceptorovej kapacity, čo je dôvodom, že BF_3 je najslabšou Lewisovou kyselinou z halogenidov boritých, a to aj napriek tomu, že čisto na základe veľkosti parciálnych nábojov by naopak BF_3 mal byť najsilnejšou Lewisovou kyselinou. [59, 60, 62]

Väzba má do veľkej miery iónový charakter, ako potvrdzujú aj teoretické výpočty založené na modeloch rôznych symetrických vibrácií z ktorých vyplývajú presuny náboja a dipólového momentu [68].

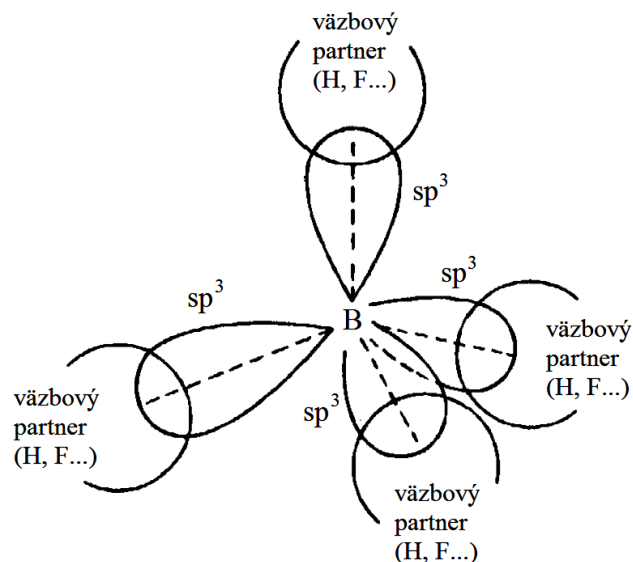


Obrázok č. 17: Uplatnenie intramolekulárnej donor-akceptorovej väzby [59].

Aby molekuly BF_3 vystupovali ako Lewisove kyseliny, musí dôjsť k reorganizácii štruktúry z planárnej na tetraédrickú (sp^3 hybridizácia) a až následne môže dôjsť k obsadeniu vakantného atómového orbitálu elektrónovým párom za vzniku tetraédrického aduktu (energia potrebná na reorganizáciu BF_3 je $202\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Väzby už majú do značnej miery čistý charakter σ väzby. Táto väzbová situácia sa predpokladá v aniónóne $[\text{BF}_4]^-$, v ktorom obsadené molekulové orbitály vytvárajú štvoricu väzieb σ a v okolí bóru je „normálne“ usporiadanie elektrónov, čiže oktet (Obrázok č. 18) [59]. [60, 62]

V súčasnosti prebieha tiež výskum možností využitia BF_3 v plazmatických úpravách povrchov materiálov. V tomto ohľade je dôležitý výskum efektívneho prierezu elastických zrážok molekuly s elektrónmi plazmy (napr. [67]). Je konštatované, že efektívny prierez pre elastické zrážky s klesajúcou energiou plazmy taktiež klesá.

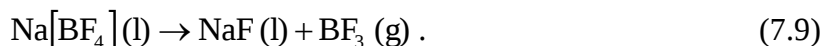
BF_3 vytvára ako Lewisova kyselina ochotne tzv. adukty. Jedným z nich je $\text{BF}_3\cdot\text{SiO}_2$, ktorý je katalyzátorom mnohých kyslo katalyzovaných organických syntézach [69]. Jedná sa o pevnú látku, ktorá sa ľahko aktivuje na superkyseliny $\text{BF}_3\cdot\text{SiO}_2\text{--H}^+$ [70].



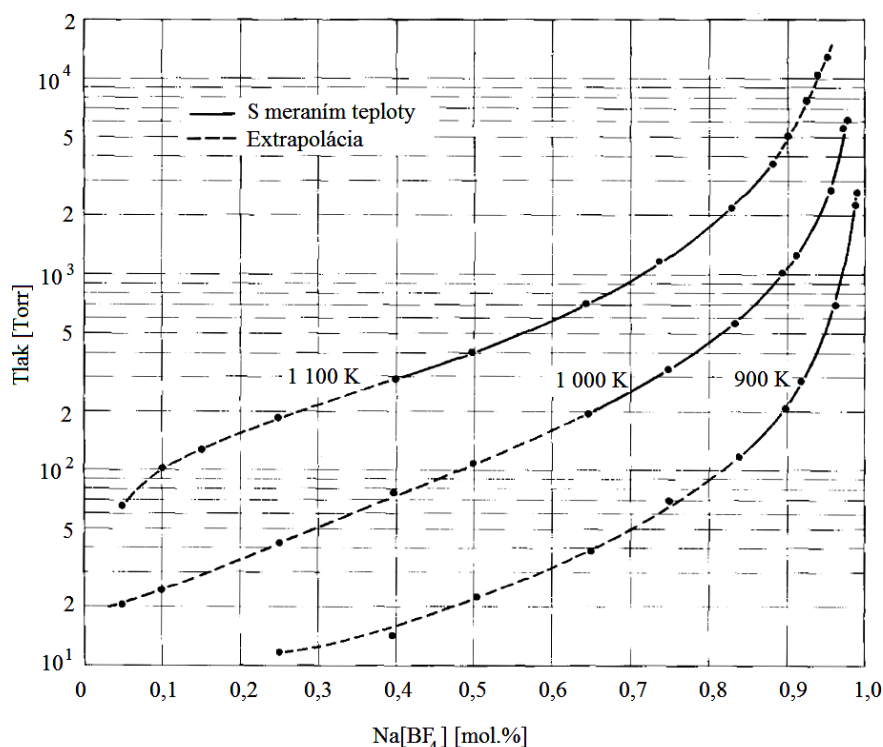
Obrázok č. 18: Tetraédricky koordinovaná štvorica väzbových partnerov [59].

7.3. Na[BF₄] a jeho produkty rozkladu

V práci [71] boli Cantorom s kolektívom skúmané vlastnosti soli Na[BF₄], ktorá je používaná ako jedna z komponent chladiacich solí do reaktorov. Jej bod topenia autori stanovili na 407 ± 1 °C, ďalej zaznamenali fázovú premenu pri 245 ± 1 °C, pri ktorej sa mriežka Na[BF₄] mení z kubickej na ortorombickú (čo potvrdzuje aj práca [72]). Autori tiež popísali rovnicu rozkladu soli nad jej bodom topenia:



Produkt rozkladu NaF je rozpustený v soli Na[BF₄]. Parciálny tlak (p) vzniknutého plynu BF₃ nad taveninou bol určený v práci [73], ktorá nadväzuje na prácu [71]. Cantor s kolektívom sa zaoberali závislosťou vývinu pár BF₃ na zložení taveniny pri teplotách 630, 730 a 830 °C v uzavretej aparátúre o známom objeme (Obrázok č. 19) [73].



Obrázok č. 19: Závislosť tlaku pár BF_3 na zložení zmesi NaF – $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pri daných teplotách [73].

Parciálny tlak BF_3 nad taveninou bol popísaný rovnicou:

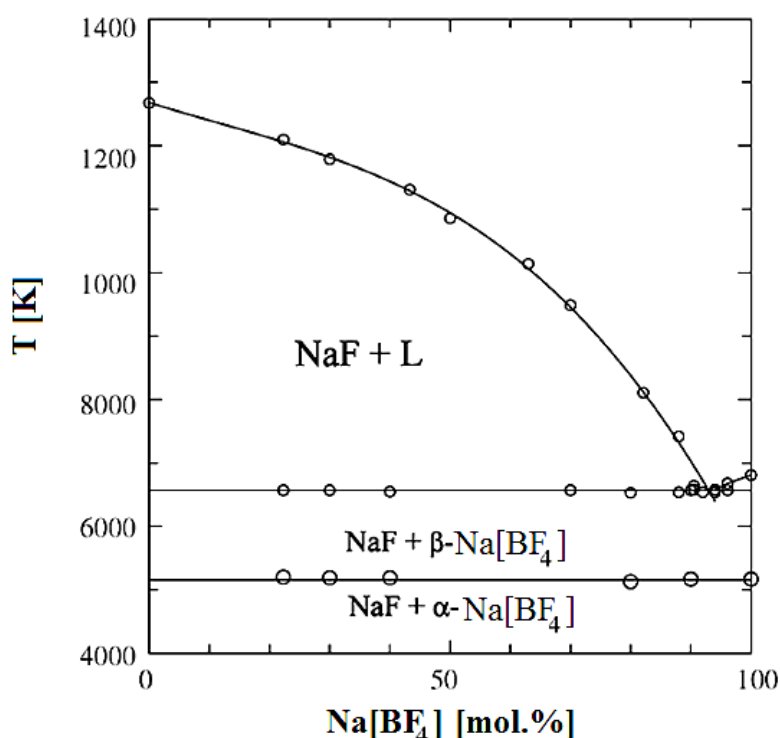
$$p_{\text{BF}_3} = K \frac{\gamma_{\text{Na}[\text{BF}_4]} x_{\text{Na}[\text{BF}_4]}}{\gamma_{\text{NaF}} x_{\text{NaF}}}, \quad (7.10)$$

kde K je rovnovážna konštanta a γ_i sú aktivity jednotlivých komponent a x_i je molárny zlomok. Tepelná závislosť K sa dá vypočítať pomocou vzťahu:

$$\ln K = \frac{-29,800}{RT} + \frac{26,41}{R}, \quad (7.11)$$

kde R je univerzálna plynová konštanta. Autori tiež urobili pokus, kedy čisté $\text{Na}[\text{BF}_4]$ zahriali na teplotu 580°C a sledovali tlak pár po dobu 449 h. Počas celej doby bol tlak nemenný a držal sa na konštantnej hodnote 585 Torr. Autori ďalej komentujú teplotu topenia, ktorú stanovili v práci [71], tá je vyššia v porovnaní s inou dostupnou literatúrou (v práci [74] bola citovaná teplota len 357°C). Tento rozdiel vysvetľujú faktom, že soľ $\text{Na}[\text{BF}_4]$ v malom množstve obsahuje prítomnosť $\text{Na}[\text{BF}_3\text{OH}]$, ktorý vznikol v dôsledku hydrolyzy. Čistú soľ získali roztavením $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pri teplote 425°C so zmesou bezvodého HF , BF_3 a He . Tým docielili odstránenie kyslíka, ktorý bol prítomný v $\text{Na}[\text{BF}_3\text{OH}]$, a takto ošetrovaná soľ už dosahovala vyššiu teplotu topenia.

V práci [75] sa Beneš s Koningstom zaoberali kritickým zhodnotením zmesí chladiacich solí do jadrových reaktorov z chemicko-fyzikálneho hľadiska. Keďže čistá soľ $\text{Na}[\text{BF}_4]$ nie je vhodná ako chladiace médium, pretože má relatívne vysoký parciálny tlak plynu BF_3 , bol študovaný systém NaF – $\text{Na}[\text{BF}_4]$, ktorého rovnovážny diagram je uvedený na Obrázku č. 20 [75]. Eutektikum tohto systému určili pri 92 ± 1 mol.% $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pri teplote $384 \pm 1^\circ\text{C}$.



Obrázok č. 20: Rovnovážny diagram systému NaF–Na[BF₄]. [75]

Hustota (ρ) systému NaF–Na[BF₄] (8 a 92 mol.%) bola určená od 400 K do 591 °C rovnicou:

$$\rho = 2\,446,3 - 0,711T \quad [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}], \quad (7.12)$$

viskozita (η) tohto systému bola študovaná od 409 °C do 591 °C a je charakterizovaná rovnicou:

$$\eta = 0,0877 \exp \frac{2\,240}{T} \quad [\text{mPa}\cdot\text{s}]. \quad (7.13)$$

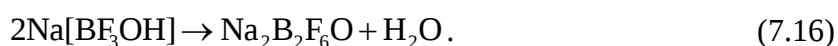
Tepelná kapacita (λ) taveniny bola určená na $1\,506 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a napokon bola meraná tepelná vodivosť v rozmedzí teplôt od 740 do 1 000 K:

$$\lambda = 0,66 - 2,37 \cdot 10^{-4} T \quad [\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]. \quad (7.14)$$

Pre porovnanie tepelná vodivosť čistej soli Na[BF₄] bola stanovená v práci [71] na $0,51 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Parciálny tlak BF₃ nad taveninou tejto zmesi bol určený pri teplote 630, 730 a 830 °C a na základe týchto hodnôt bola parciálny tlak tejto látky popísaný rovnicou:

$$\log_{10} p = 11,638 - \frac{6\,550,6}{T} \quad [\text{Pa}]. \quad (7.15)$$

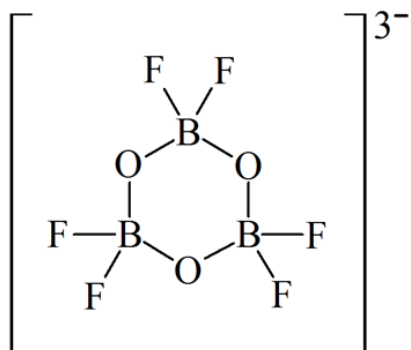
Bastes s kolektívom sa zaoberali v práci [76] stabilitou [BF₃OH][−] aniónu v roztavenej a pevnej soli Na[BF₄] a tiež v eutektiku NaF–Na[BF₄]. Výsledky infračervenej spektroskopie (infrared spectroscopy, IR spectroscopy) ukazujú, že kryštalická soľ Na[BF₄] obsahuje malé množstvo Na[BF₃OH], približne 1 000 až 2 000 ppm (čo súhlasí s [73]), ktorý sa po zahriati soli na 120 °C po dobu niekoľkých minút už vo vibračnom spektre soli nenachádzal. Túto skutočnosť autori vysvetľujú tým, že ak Na[BF₃OH] nie je rozpustený v roztoku, dochádza pri 100 °C k rozkladu podľa rovnice:



Kolditz v práci [77] ďalej uvádza, že pri teplote 240 °C prechádza $\text{Na}_2\text{B}_2\text{F}_6\text{O}$ na cyklický $\text{Na}_3\text{B}_3\text{F}_6\text{O}_3$ (Obrázok č. 21) podľa rovnice [76]:



Je zrejmé, že pôjde o proces spojený so zmenou kryštálovej mriežky soli, diskutovaný vo vyššie uvedených prácach [71] a [72].

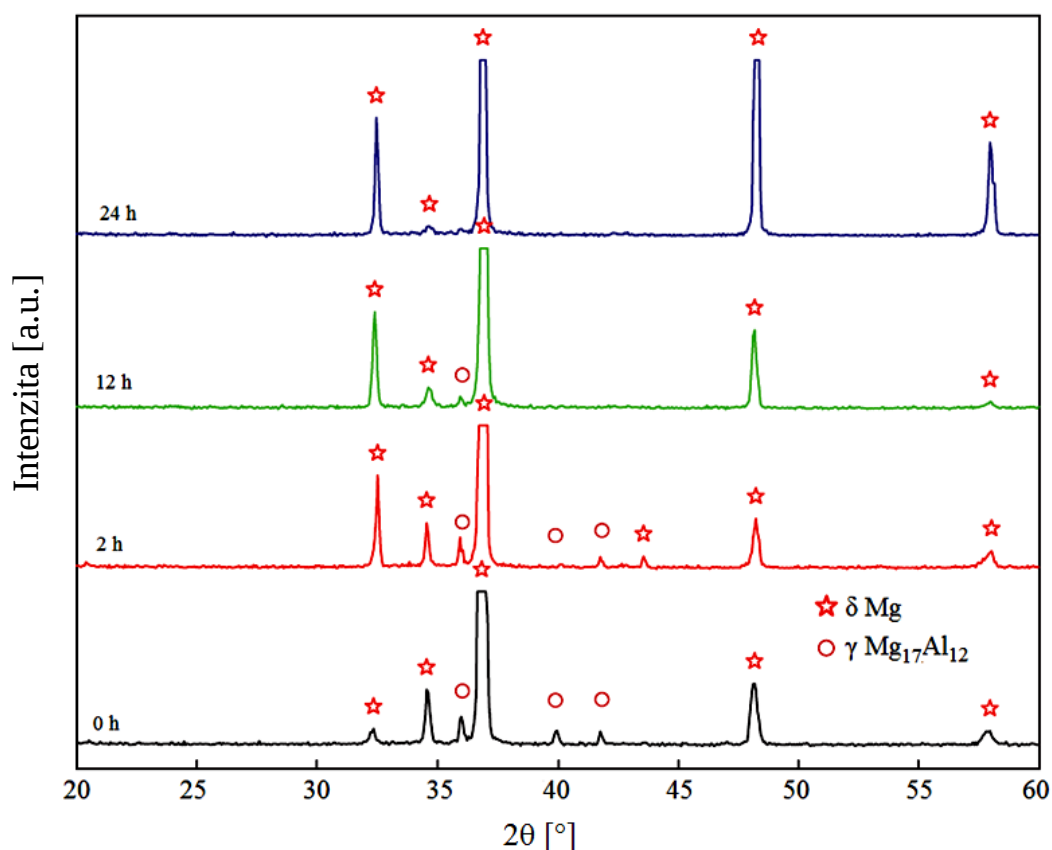


Obrázok č. 21: Cyklický oxidovaný fluoroboritan [76].

7.4. Ďalšie dôležité výskumy

Oblasť teplôt okolo 400 °C je pre našu prácu veľmi dôležitá nielen z dôvodu vzniku taveniny. Pri týchto teplotách je prevádzané tzv. homogenizačné žihanie. Hliník obsahuje maximálnu rozpustnosť v horčíku 12,7 % pri teplote 437 °C (vid'. Obrázok č. 1). Ak je tuhý roztok po určitú dobu ponechaný pri tejto teplote, dôjde k rozpusteniu fázy γ za vzniku homogénneho tuhého roztoku. Dĺžka expozície nutná k úplnému rozpusteniu intermetalickej fázy závisí na rozmeroch vzorky, prenose tepla a iné. Túto skutočnosť dobre ilustruje Obrázok č. 22, kde sa Phuong s kolektívom v práci [78] zaoberali vplyvom mikroštruktúry na tvorbu a rast povlaku fosforečnanu zinočnatého. Povlaky boli pripravené na horčíkovej zliatine AZ91 s rôznou mikroštruktúrou. V tomto prípade bolo k vytvoreniu tuhého roztoku potreba výdrže 24 h. V našom prípade, kedy sú používané malé vzorky a prenos tepla je vďaka tavenine veľmi dobrý, postačujú k homogenizácii kratšie časy. Hlavne na povrchu vzorky, ktorý je s taveninou v priamom kontakte, je možné očakávať, že po dvoch hodinách výdrže na 400 °C už bude podiel fázy γ veľmi malý.

Aj pri voľnom chladnutí na vzduchu je rýchlosť ochladzovania tak vysoká, že zliatina zostane zdanlivo homogénna, fáza γ vytvorí postupne množstvo veľmi jemných precipitátov. V praxi majú tieto procesy značný význam pre mechanické vlastnosti horčíkových zliatin.



Obrázok č. 22: XRD spektrá AZ91, ktorá bola žihaná 0 h, 2 h, 12 h a 24 h pri teplote 400 °C [78].

Ďalšiu veľmi dôležitú prácu publikoval Meifeng s kolektívom [79]. Výsledky sú pre nás veľmi dôležité z hľadiska princípu analógie – podkladovým kovom je opäť horčík, významnú úlohu tu však zohráva chlorid hlinitý a tetrachlorohlinitan sodný.

Aj keď berieme do úvahy dobre známe (napr. [61]) pravidlá o diagonálnej podobnosti a exkluzivite prvkov druhej periódy periodickej sústavy prvkov (PSP), bude pre našu prácu zaujímavé formulovať čisto hypotetický model založený na analógii B – Al a F – Cl (teda podľa príslušnosti do trinástej, resp. sedemnásťtej skupiny PSP).

Autori sledovali interakciu horčíkovej zliatiny AZ91D s roztavenou soľou $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$ (v molárnom pomere 1 : 1) pri teplote 573 až 673 K po dobu 4 až 8 h. Autori pozorovali vznik viacvrstvovej štruktúry, ktorá pozostávala z δ tuhého roztoku hliníka v horčíku, α tuhého roztoku horčíka v hliníku a fáz $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, $\text{Al}_{0,58}\text{Mg}_{0,42}$, Al_3Mg_2 . Usporiadanie, zloženie, hrúbka a rýchlosť rastu jednotlivých vrstiev povlaku je uvedené v Tabuľke č. 3 [79].

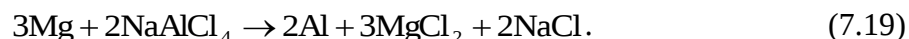
Tabuľka č. 3: Určené hrúbky a rýchlosť rastu jednotlivých vrstiev [79].

		Fáza	Hrúbka vrstvy [μm]	Rýchlosť rastu vrstvy [m ² · s ⁻¹]
(Al) →	α (Al)			
β	Al ₃ Mg ₂	β (Al ₃ Mg ₂)	18,9	6,01 · 10 ⁻¹⁵
ε	Al _{0,58} Mg _{0,42}	ε (Al _{0,58} Mg _{0,42})	1,3	3,35 · 10 ⁻¹⁷
γ	Al ₁₂ Mg ₁₇	γ (Al ₁₂ Mg ₁₇)	5,2	1,08 · 10 ⁻¹⁶
(Mg) →	δ (Mg)	δ (Mg)	2,0	4,84 · 10 ⁻¹⁴

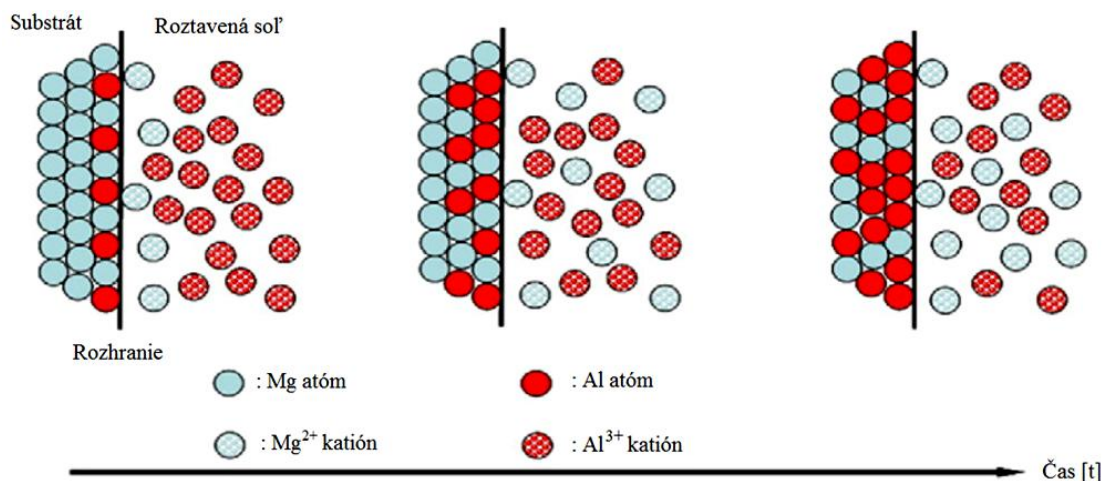
Autori predpokladajú, že v prvom kroku vzniká v tavenine AlCl₄ podľa rovnice:



Pri kontakte NaAlCl₄ so substrátom došlo k substitučnej reakcii medzi hliníkom a horčíkom (znázornené na Obrázku č. 23) [79]. Táto reakcia sa dá zapísať ako:

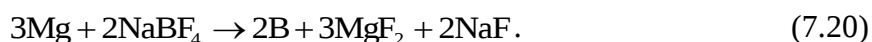


Dej rastu vrstvy bol riadený interdifúzne a jeho zdanlivú aktivačnú energiu autori určili na 46 ± 2 kJ.



Obrázok č. 23: Diagram substitučnej reakcie medzi hliníkom a horčíkom na rozhraní substrát – roztavená soľ [79].

Rovnica 7.19 je popisom principiálne cementačná reakcia. Ak budeme teda podľa úvodného predpokladu nahradzovať chlór a hliník fluórom a bórom, prejde táto rovnica na tvar:



Základný predpoklad vyššieho štandardného elektródového potenciálu oproti horčíku ($E_0 = -2,36$ V), bór s hodnotou $E_0 = -0,89$ V spĺňa dokonca viac než hliník ($E_0 = -1,66$ V). Je však jasné, že sa jedná len o vyjadrenie základného termodynamického/elektrochemického predpokladu, nie však dôkaz, že reakcia takto skutočne pobeží. Hodnoty štandardných elektródových potenciálov sú prevzaté z [80].

8. CIELE PRÁCE

Ciele predkladanej diplomovej práce je v súlade s jej zadáním overenia možnosti prípravy fluoridového povlaku na zliatinách AZ31 – AZ91. Bude skúmaný vplyv obsahu hliníka a vplyv tepelného spracovania. Hlavné splnenie požiadavky funkcie povlaku, teda jej účinnosť pri ochrane proti korózii bude hodnotené pomocou potenciodynamickej skúšky a skúšky v soľnej hmle.

Ohľadom popisu mechanizmu deja si kladieme za hlavné ciele vyriešenie otázky nutnosti kontaktu vzorky s taveninou, overenie predpokladu hydrolyzy BF_3 vzdušnou vlhkosťou a potvrdenie, prípadne vylúčenie možnosti redukcie bóru z oxidačného čísla III na elementárny bór.

9. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

9.1. Použité materiály

Na experimenty boli použité horčíkové zliatiny AZ31, AZ61, AZ91, ktoré boli nadobudnuté v rámci spolupráce s FSI VUT v Brně. Všetky typy zliatin boli gravitačne odliaté a bez tepelnej úpravy. Určenie konkrétneho chemického zloženia použitých zliatin bolo prevedené pomocou EDS analýzy na elektrónovom rastrovacom mikroskope ZEISS EVO LS 10. Zistené zloženie je uvedené v Tabuľke č. 4. Mikroštruktúry jednotlivých zliatin už boli uvedené na Obrázku č. 2 až 4.

Tabuľka č. 4: Chemické zloženie zliatin typu AZ31 a AZ91.

zliatiny typu		AZ31	AZ61	AZ91
obsah prvkov [%]	Al	2,75	6,31	8,11
	Zn	0,97	0,76	0,52
	Mn	-	-	0,23
	Mg	zostatok	zostatok	zostatok

Na experimenty bolo použité sklo značky Simax (Kavalierglass). Obsah jednotlivých oxidov je v Tabuľke č. 5 [94].

Tabuľka č. 5: Zloženie skla, použitého pri experimentoch [94].

Zložka	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O a K ₂ O
Obsah [%]	80,3	13,0	2,4	4,3

Voľná vlna tvorená z hlinitokremičitými vláknami, odolná do 1 400 °C (ďalej len sibal) bola použitá v procese prípravy povlaku. Jej konkrétne zloženie bolo určené pomocou EDS analýzy a je uvedené v Tabuľke č. 6. Ak vyjadríme zloženie ako zmes oxidov, získame hodnoty: 38,7 % Al₂O₃, 45,6 % SiO₂ a 15,6 % ZrO₂, čo odpovedá približne napr. komerčnému materiálu Fiberfrax® [95].

Tabuľka č. 6: Zloženie sibalovej vaty, použitého pri experimentoch.

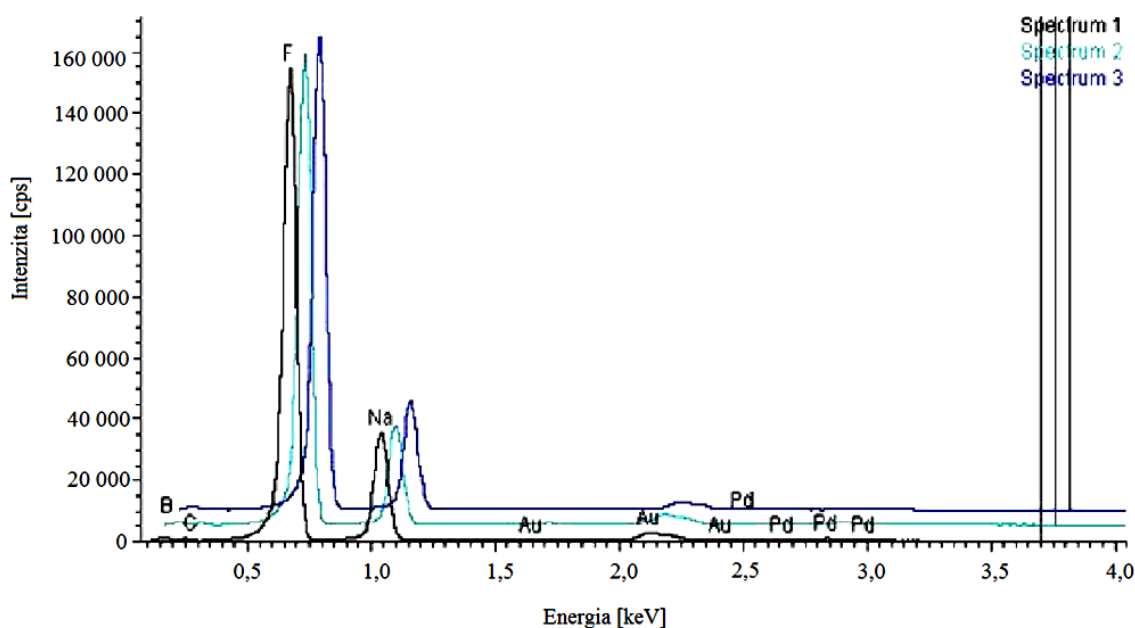
Zložka	O	Al	Si	Zr
Obsah [at.%]	60,6	18,4	18,1	3,2
Obsah [hm.%]	42,7	22,0	22,4	12,9

9.2. Použité chemikálie

Acetón (min. 99,98%, Lach:ner),
argón (99,996%, Linde),
bór (čistý, získaný v rámci spolupráce),
destilovaná voda (FCH VUT v Brně, vodivosť < 0,7 μs·cm⁻²),
etanol (Liehovar Kolín, min. 96%),
fluorid horečnatý (97,5%, Reachim)
fluorid sodný (čistý, Lachema),
chlorid hlinitý (čistý, Sigma-Aldrich),
chlorid sodný (99,6%, Dorapis),
kyselina fluorovodíková (Lach:ner, min. 38 až 40%),
oxid boritý (čistý, Sigma-Aldrich),
oxid chromitý (čistý, Dorapis),
tetrafluoroboritan sodný (98%, Sigma-Aldrich)
tetrafluoroboritan sodný (technický, Ampere).

9.3. Analýza soli Na[BF₄]

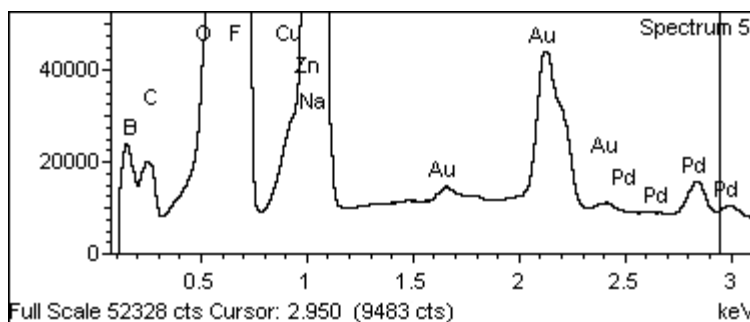
Technický Na[BF₄] bol podrobený SEM a EDS analýze (SEM analýza a celé EDS spektrum je uvedené v Prílohe 3). Na zistenie priemerného zloženia Na[BF₄] boli použité tri merania (Obrázok č. 24), z ktorých bolo ďalej určené priemerné prvkové zloženie a ich zastúpenie (Tabuľka č. 7). Zistené zloženie odpovedá zlúčenine Na[BF₄], avšak EDS spektrum odhalilo stopovú prítomnosť medi, zinku a paládia, dobre viditeľné pri nízko a vysoko-energetickom výreze z EDS spektra (Obrázok č. 25 a 26). Prítomnosť paládia vysvetľujeme tým, že sa na zvodivnenie nevodivých vzoriek bolo použité zlato, ktoré obsahuje aj prímes paládia. Keďže vzorka Na[BF₄] bola analyzovaná na mosadznej podložke, bola ďalej prevedená analýza vlnovo disperznou röntgenovou spektroskopiou (wavelength-dispersive spectroscopy, WDS), ktorá potvrdila, že signály Cu a Zn sú len artefakty z podložky.



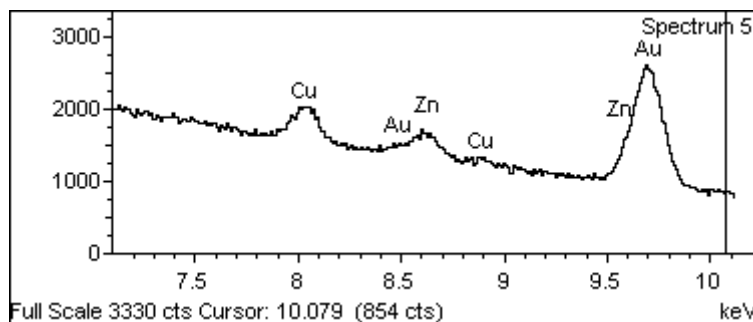
Obrázok č. 24: Série troch EDS spektier Na[BF₄].

Tabuľka č. 7: Prvkové zloženie technického Na[BF₄] určené z EDS analýzy.

Jednotlivé prvky	B	C	O	F	Na	Cu	Zn	Pd
Obsah [atom. %]	15	4,7	0,00	68	12,4	0,04	0,01	0,11
Smerodajná odchýlka [atom. %]	3	0,6	0,00	3	0,4	0,01	0,01	0,02



Obrázok č. 25: Nízko-energetický výrez EDS spektra Na[BF₄].



Obrázok č. 26: Vysoko-energetický výrez EDS spektra $\text{Na}[\text{BF}_4]$.

EDS spektroskopiou sa určil nulový obsah kyslíka, no pri tejto analýze sa pracuje pod vysokým vákuom, preto došlo k odstráneniu akejkoľvek vlhkosti z prášku. Z tohto dôvodu bolo prevedené sušenie šiestich vzoriek prášku pôvodnej soli pri $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu jednej hodiny, pričom obsah vlhkosti bol určený len na $0,16 \pm 0,5\%$, čo súhlasí s prácou [76].

Z vyššie uvedených informácií plyní záver, že aj keď tetrafluoroboritan sodný bol výrobcom klasifikovaný ako technický, jedná sa o pomerne čistú látku.

9.4. Charakteristika argónu

Na experimenty bol použitý argón s čistotou 4,6 N. V Tabuľke č. 8 sú uvedené maximálne obsahy prímiesi deklarovaných výrobcom [96]. Súčet uvedených hodnôt je 26 ppm. Čistota 4,6 N odpovedá vyjadreniu 99,996 %, pripúšťa 40 ppm nečistôt. Chýbajúcich 14 ppm môže pripadať na iné nečistoty (napríklad uhlíkovodíky), ako usudzujeme z ich prítomnosti v plyne, o čistote deklarovanej výrobcom 4,8 N [97]. Plyn o čistote 4,6 N je hodnotený ako technický, a preto v ňom tieto minoritné nečistoty nie sú stanovované.

Tabuľka č. 8: Maximálne obsahy jednotlivých prímiesi v argóne deklarovaných výrobcom [96].

Prímiesi	O_2	N_2	H_2O	CO_2
Obsah [ppm obj.]	5	10	10	1

9.5. Použité pomôcky a prístroje

Bežné laboratórne sklo, korundové a ocelové tégliky, hliníkové vaničky, hliníkový drôt a plech, bežné laboratórne sklo, leštiace kotúče DP Mol, diamantová pasta $0,7\text{ }\mu\text{m}$, varič ETA 310990010, elektrický horkovzdušný vysúšač Shaver 2000 od firmy Elitie.

9.5.1. Metalografická pila a presná metalografická pila

K hrubému deleniu vzoriek horčíkovej zliatiny AZ31 a AZ91 bola použitá metalografická pila Discotom-6 od firmy Struers (Obrázok č. 27, vľavo) [81]. K presnému deleniu vzoriek bola použitá metalografická pila Secotom-50 taktiež od firmy Struers, ktorej veľkou výhodou je možnosť nastavenia otáčok a menšie výkyvy rezného kotúča (Obrázok č. 27, vpravo) [82]. Ako chladiace médium bola použitá voda s prímiesou antikorošného prípravku.



Obrázok č. 27: Discotom-6 vľavo [81], Secotom-50 vpravo [82].

9.5.2. Metalografická brúska

Na prípravu povrchu zliatin s presne definovanou drsnosťou po hrubom narezaní bola použitá metalografická brúska MTH Kompakt 1031 (MTH Hrazdil, Obrázok č. 28) [83]. Zliatiny boli postupne brúsené SiC brúsnymi kotúčmi (Hermes) od zrnitosti 60 až na zrnitosť 1 200. K lešteniu výbrusov sa na brúsku upevnili leštiace kotúče s nanesenou 1 μ m diamantovou pastou (Urdiamant).



Obrázok č. 28: Metalografická brúska MTH Kompakt 1031 [83].

9.5.3. Automatický lis

K zalisovaniu vzoriek zliatin neupravených a s vylúčeným fluoridovým konverzným povlakom do tvaru valcových tabliet bol použitý automatický lis Citopress-10 od firmy (Struers, Obrázok č. 29) [84]. Ako lisovacia hmota bol použitý buď nevodivý bakelitový prášok MultiFast black (Struers), alebo vodivá bakelitová zmes ConduFast (Struers).



Obrázok č. 29: Automatický lis Citopress-10 [84].

9.5.4. Laboratórna muflová pec

Pre prípravu povlakov bola použitá muflová pec LAC LM07 o objeme 7,5 litra a s maximálnou prevádzkovou teplotou 1 200 °C. Súčasťou pece bol programovateľný termolegurátor Mikrotherm ® 825.

9.5.5. Korózna komora

Skúška neutrálnou soľnou hmlou chloridu sodného podľa normy ČSN EN ISO 9227 bola prevedená v koróznej komore Liebisck SKB 400 A-TR typu No 4106 6211 (Liebisck Labortechnik, Obrázok č. 30) [85].



Obrázok č. 30: Korózna komora Liebisck SKB 400 A-TR typu No 4106 6211 [85].

9.5.6. Potenciostat/galvanostat

Na porovnanie horčíkových zliatin bez povlaku a konverzných fluoridových povlakov bol použitý potenciostat/galvanostat VSP-300 od firmy BioLogic (Obrázok č. 31) s príslušenstvom [13]. Merané vzorky boli zapojené ako pracovné elektródy, referenčnou

elektrodou (reference electrode, RE) bola nasýtená kalomelová elektróda (saturated calomel electrode, SCE) a pomocnou elektródou (counter electrode, CE) bola platinová sieťka.



Obrázok č. 31: Potenciostat/galvanostat VSP-300 od firmy BioLogic s koróznou celou A: potenciostat; B: korózna cela; C: odklopená Faradayova kliečka [13].

9.5.7. Invertovaný svetelný mikroskop

Na základné pozorovanie morfológie pripravených povlakov a určenie ich hrúbky bol použitý invertovaný svetelný mikroskop ZEISS AXIO OBSERVER (Obrázok č. 32) [86]. Tento mikroskop umožňuje pozorovanie vzoriek v svetlom, či tmavom poli a polarizačným filtrom.



Obrázok č. 32: Invertovaný svetelný mikroskop ZEISS AXIO OBSERVER [86].

9.5.8. Elektronové rastrovacie mikroskopy

Charakterizácia vytvorených fluoridových povlakov, defektov a nečistôt bola prevedená na elektrónovom rastrovacom mikroskope JEOL JSM -7600F (Obrázok č. 33, vľavo) s autoemisnou tryskou (field emission gun, FEG), Everhardt – Thornleyho detektorom sekundárnych elektrónov (SE), „in-lens“ SE detektorom umiestneným vo vnútri objektívu, detektorom spätne odrazených elektrónov (backscattered electrons, BSE), energiovo disperzným röntgenovým spektrometrom OXFORD_{INSTRUMENTS} X-MAX 20 mm², vlnovo disperzným röntgenovým spektrometrom OXFORD_{INSTRUMENTS} Inca Wave [87].

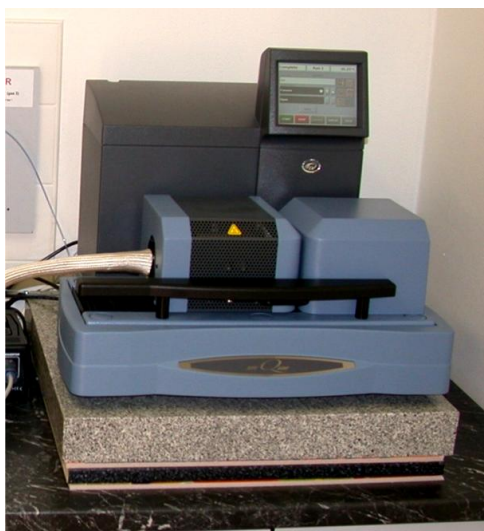
ZEISS EVO LS 10 (Obrázok č. 33, vpravo) s volfrámovým zdrojom elektrónov (Tungsten gun, TG), ktorý je vybavený detektorom sekundárnych elektrónov, detektorom na BSE, energiovodisperzným analyzátorom röntgenového žiarenia OXFORD_{INSTRUMENTS} X-MAX 80 mm² pre prvkovú analýzu a prvkové mapovanie [88].



Obrázok č. 33: Vpravo: elektrónový rastrovací mikroskop JEOL JSM-7600F; vľavo: ZEISS EVO LS 10 [87, 88].

9.5.9. Termická analýza

Diferenciálna termická analýza (differential thermal analysis, DTA) je metóda, ktorá meria rozdiely toku tepla medzi skúmanou vzorkou a štandardom. Rýchlosť rastu a vzostupu teploty je konštantná. Teplota štandardu sa mení lineárne a odpovedá teplote pece. Výsledkom analýzy je krivka, v ktorej $\Delta T = f(T)$. Maximá prislúchajú exotermickým, minimá endotermickým reakciám a plocha maxim odpovedá reakčnému teplu. Prístroj použitý na prevedenie DTA je na Obrázku č. 34 [89].



Obrázok č. 34: DTA aparátúra TA INSTRUMENTS Q600 [89].

9.5.10. Difrakčná röntgenová analýza

Na analýzu konverzného fluoridového povlaku bola tiež použitá difrakčná röntgenová analýza, ktorá bola prevedená pomocou röntgenového difraktometra Empyrean (Panalytical, Obrázok č. 35) [90]. Touto metódou je možné sledovať len kryštalické látky, v ktorých vďaka pravidelnému usporiadaniu atómov v kryštalickej fáze dochádza k rozptylu a následnej interferencii röntgenového žiarenia. Pri dopade monochromatického röntgenového

žiarenia na kryštalickú vzorku dochádza k difrakcii len na rovinách, ktoré spĺňajú tzv. Braggovú podmienku:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \quad (9.1)$$

kde n je rád maxima, λ vlnová dĺžka röntgenového žiarenia, d vzdialenosť dvoch susedných rovin v kryštáli, θ je uhol difrakcie röntgenového žiarenia [91]. Takto vznikajú difrakčné maximá, ktorých poloha, intenzita a tvar závisia na druhu atómov a dokonalosti ich usporiadania v 3D priestore.



Obrázok č. 35: Röntgenový difraktometer Emyrean [90].

9.5.11. Röntgenový fotoelektronový spektrometer

Na Obrázku č. 36 je prístroj na meranie metódou XPS, ktorá je založená na fotoelektrickom jave [92]. Touto metódou je možné získať informácie ako o chemickom kvalitatívnom, tak aj kvantitatívnom zložení. Intenzita fotoelektrónového toku je funkciou energie emitovaných elektrónov, ktorá závisí primárne na väzbovej energii excitovaného elektrónu. Energie emitovaných elektrónov sú charakteristické pre jednotlivé prvky a sú ovplyvnené chemickým stavom, v akom sa prvky v látke nachádzajú. Pri tejto metóde je možné okrem elementárnej analýzy povrchu určiť aj funkčné skupiny na základe chemických posunov. Hĺbka z ktorej sa detekujú elektróny je cca 1 až 10 nm, čo zaručuje, že získané informácie sa týkajú výhradne chemického zloženia povrchu [93]. To však môže spôsobiť určité komplikácie, v prípade, že je zloženie povrchovej vrstvy výrazne odlišné od objemu materiálu. Najmenšia zamerateľná plocha má priemer o veľkosti rádovo stoviek mikrometrov.



Obrázok č. 36: Röntgenový fotoelektronový spektrometer [92].

9.6. Postupy

9.6.1. Príprava vzoriek

Zo vstupného materiálu horčíkových zliatin AZ31, AZ61, AZ91 boli narezané vzorky v tvare kvádra. Niektoré vzorky horčíkovej zliatiny AZ91 boli tepelne spracované v muflovej peci pri 400 °C po dobu 16 hodín. Po tejto dobe boli vzorky vytiahnuté z pece a prudko schladené v studenej vode. Vzhľadom na cieľ použitia bol v prípade niektorých vzoriek vyvŕtaný otvor. Povrch vzoriek bol vybrúsený na brúske (rýchlosť brúsenia bola 360 otáčok·min⁻¹), SiC brúsnym papierom o zrnitostiach v poradí 60, 220, 400, 600, 800 až 1 200. Vzorky boli pred ďalším spracovaním opláchnuté vodou, etanolom, následne osušené prúdom teplého vzduchu a vložené do odmasťovacieho ultrazvukového kúpeľa s acetónom po dobu piatich minút. Po odmasťení boli vzorky taktiež opláchnuté vodou, etanolom a dôkladne vysušené prúdom teplého vzduchu. Takto pripravené vzorky boli už rovno použité pre experiment, alebo v prípade charakterizácie boli zalisované a zhotovili sa ich výbrusy.

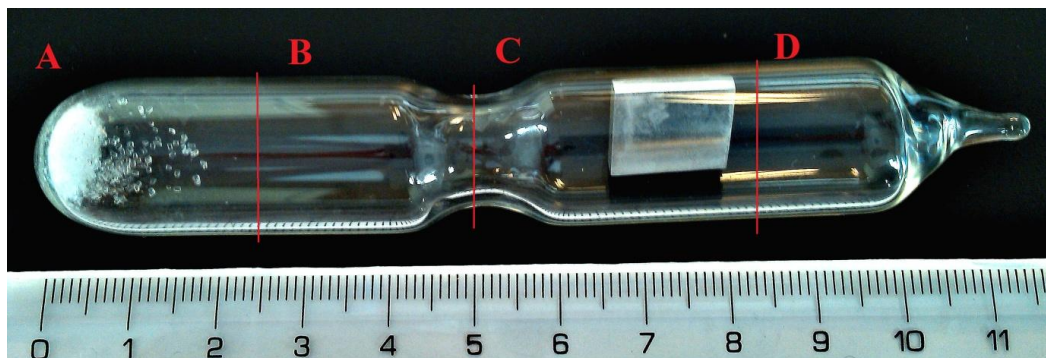
9.6.2. Príprava povlakov

Príprava fluoridového konverzného povlaku z taveniny Na[BF₄], bola prevedená tak, že do muflovej pece bol vložený korundový téglík s obsahom Na[BF₄]. Ten bol prikrytý pevným alobalom (tiež boli prevedené pokusy prípravy povlaku v hliníkových miskách), v niektorých prípadoch bola reakčná nádoba zakrytá obrátenou kadičkou, alebo bol použitý kus sibalovej vaty. Ohrevom sa vytvorila tavenina, do ktorej boli vložené vzorky horčíkových zliatin. Teplota bola nastavená na 420 °C po dobu 2,5 h (v prípade skúmania časovej závislosti tvorby povlaku boli časy 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 a 3 h). Vzorky boli následne vyňaté z taveniny a opláchnuté destilovanou vodou. Pre odstránenie zvyšku taveniny, nečistôt a sekundárnej vrstvy boli vzorky ešte desať minút varené v destilovanej vode.

Tvorba povlaku bez kontaktu s taveninou Na[BF₄] bola prevedená na vzorke zliatiny AZ31, ktorá bola prevlečená cez hliníkový drôt a ten bol pripevnený o korundový téglík tak, aby sa vzorka nedotýkala hladiny taveniny, ale jeho spodná hrana bola tesne nad ňou. Vzorka bola vystavená tomuto prostrediu 2,5 h.

Ďalej boli pripravené dve sklenené ampulky, ktoré mali v strednej časti zúžené hrdlo. V spodnej časti sa nachádzala soľ Na[BF₄] a v hornej bola vzorka zliatiny AZ31. Zúžené

miesto malo zabrániť kontaktu soli so vzorkou. Jedna takto pripravená ampulka bola zatavená (Obrázok č. 37). Druhá bola prefúkaná argónom po dobu piatich minút a následne bola taktiež zatavená. Pripravené ampulky boli vystavené teplote 420 °C po dobu 2,5 h (ampulky boli v peci umiestnené zvislo do ďalšej nádoby tak, aby bolo zabránené akejkoľvek možnosti kontaktu taveniny so vzorkou). Po tejto dobe boli ampulky voľne schladené na vzduchu a bola prevedená analýza niektorých častí ampulky.



Obrázok č. 37: Zatavená ampulka s vyznačenými oblasťami A, B, C, D. V oblasti A bola umiestnená soľ $\text{Na}[\text{BF}_4]$ a v oblasti C bola vzorka horčíkovej zliatiny AZ31.

Fluoridový konverzný povlak bol pripravený aj vložením horčíkovej zliatiny AZ31 do koncentrovanej kyseliny fluorovodíkovej za laboratórnej teploty po dobu 24 h. Vzorky boli vybraté, opláchnuté a usušené prúdom teplého vzduchu.

9.6.3. Metalografická analýza

Na pozorovanie mikroštruktúry neupravených horčíkových zliatin AZ31, AZ61, AZ91 a žihanej AZ91, na zistenie prítomnosti povlaku vzoriek po teste v ampulkách a na vyhodnotenie časovej závislosti rastu vrstvy boli zhotovené výbrusy vzoriek. Vzorky boli zalisované do bakelitu a vybrúsené SiC brúsnym papierom až na konečnú jemnosť 2 500 (rýchlosť brúsenia 360 otáčok·min⁻¹). Vzorky boli ďalej leštené pomocou leštiaceho papiera s nanesenou 0,7 μm diamantovou pastou pri rýchlosti otáčok kotúča 120 otáčok·min⁻¹. Pripravené výbrusy boli pozorované a analyzované pomocou LM.

9.6.4. Skúška soľnou hmlou

Skúška soľnou hmlou podľa normy ČSN EN ISO 9227 bola prevedená na vopred zmeraných vzorkách s vyvítaným otvorom [25]. Konkrétne išlo o zliatiny AZ31 bez povlaku, s fluoridovým konverzným povlakom pripraveným z kyseliny fluorovodíkovej, z taveniny technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (povlak pripravený ako v hliníkovej nádobe tak aj v korundovom téglíku) a z taveniny čistého $\text{Na}[\text{BF}_4]$, ktorý bol pripravený v korundovom téglíku. Vzorky ošetrené povlakom z taveniny či už z čistého alebo technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$ boli vyvarené v destilovanej vode po dobu desiatich minút. Každý variant pripravených povlakov obsahoval tri vzorky. Tie boli pomocou izolovaných drôtikov pripevnené k tyči v koróznej komore. Umiestnenie vzoriek v koróznej komore je na Obrázku č. 38. Korózna komora bola následne zapnutá a vzorky boli kontrolované po 4, 8, 12, 24 hodinách.



Obrázok č. 38: Usporiadanie vzoriek v koróznej komore.

9.6.5. Potenciodynamické skúšky

Najskôr bol pripravený 3,5% roztok NaCl, ktorý bol použitý ako médium v koróznej cele. Boli merané vzorky AZ31, AZ61, AZ91 a žihanej AZ91 bez ošetrovania povlakom. Tieto vzorky boli vybrúsené SiC brúsnymi papiermi až na jemnosť 1 200 tak, aby bola testovacia plocha vzorky rovnobežná s jej protíľahlou plochou. Vzorky boli potom odmastené v acetóne a ultrazvuku (po dobu 5 min) a usušené pod prúdom teplého vzduchu. Vzorky zliatin, ktoré boli ošetrované povlakom z taveniny Na[BF₄], boli z dôvodu odstránenia zvyškov taveniny vložené do vriacej destilovanej vody po dobu desiatich minút. Po tomto procese bola zadná strana vzoriek zbavená povlaku (použitý brúsny SiC papier o jemnosti 600), pre zabezpečenie ich vodivosti. Každá meraná séria obsahovala šesť vzoriek. Tie boli jednotlivo uchytené do koróznej cely, do ktorej bolo po uchytení naliatych 300 ml roztoku NaCl. Po naplnení cely bolo odmeraných desať minút, z dôvodu ustálenia korózneho potenciálu vzoriek. Počas tejto doby boli zapojené jednotlivé elektródy (platinová, SCE a pracovná elektróda – vzorka) a korózna cela bola následne zavretá do uzemnenej Faradayovej klietky.

Po uplynutí desiatich minút boli merané kombinované krivky (tzn. meranie anodickej či katodickej krivky vzorky ihneď po meraní cyklickej voltametrie, (cyclic voltammetry, CV) [13]. Ako prvé meranie po ustálení prebehla cyklická voltametria meraná katodickým (– 5 mV) aj anodickým smerom (+ 5 mV) od E_{corr} (odpovedá potenciálu vzorky po ustálení) pri rýchlosti 1 mV·s⁻¹. Po tomto meraní bola meraná katodická krivka. Meranie bolo prevedené v rozmedzí od E_{corr} až – 100 mV rýchlosťou 3,5 mV·s⁻¹ [13].

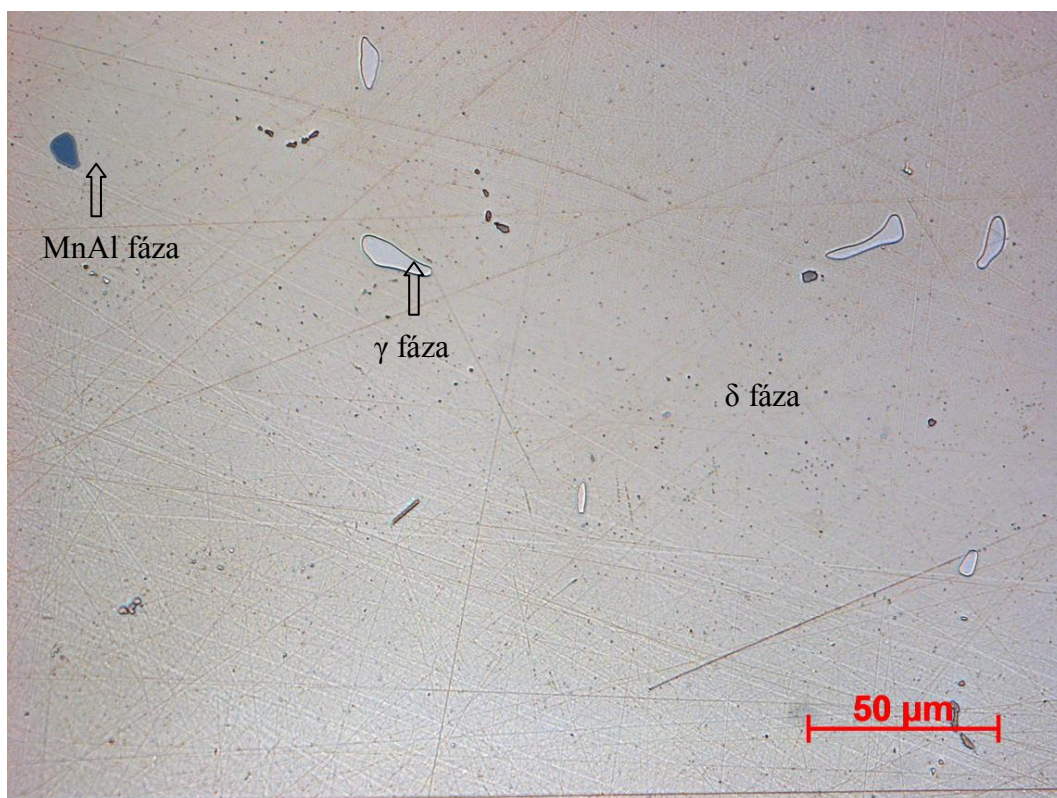
10. VPLYV ZLOŽENIA ZLIATINY NA BARIÉROVÉ VLASTNOSTI POVLAKU

V úvodnom rozbere problematiky reakcií bol vplyv legúr zmienený až na samom konci. Z hľadiska praxe a použitia horčíkových zliatin v strojárskvej výrobe sa obecne jedná o najkľúčovejšiu otázku. Zo skorších prác máme ďalej overené, že nevhodný materiál nádoby spôsobí kontamináciu systému. Pre zamedzenie skoršie pozorovaného úniku fluorovodíku boli prevedené pokusy, v ktorých bola reakčná nádoba prekrytá sibalom.

Prvou úlohou bolo teda overiť možnosť vzniku povlaku na všetkých troch zliatinách a stanoviť vplyv tepelného spracovania a obsah hliníka na bariérové vlastnosti povlaku. S ohľadom na efektivitu práce bol zvolený dvojfázový postup. V prvej fáze bolo uskutočnené meranie potenciodynamických kriviek. Systém podklad – povlak, ktorý pri týchto testoch dopadol najlepšie, bol následne pripravený viacerými postupmi a vzorky boli skúmané pri expozícii v koróznej komore. Ako etalón boli súbežne pozorované vzorky pripravené pomalou reakciou v kyseline fluorovodíkovej.

10.1. Tepelné spracovanie AZ91

Na Obrázku č. 4 je pôvodný stav horčíkovej zliatiny AZ91 ešte pred tepelnou úpravou a na Obrázku č. 39 je už mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ91 po tepelnom spracovaní. Pri porovnaní týchto dvoch mikroštruktúr, môžeme vysloviť záver, že toto ošetrenie malo za dôsledok zhomogenizovanie jej mikroštruktúry. Nebol tu už pozorovaný diskontinuálny precipitát, ako tomu bolo pri tepelne neupravenej vzorke, no k úplnému odstráneniu precipitátu γ fázy už nedošlo, čo súhlasí s literatúrou [7] a [78]. Vzorka po tomto ošetrení bola už primárne tvorená δ tuhým roztokom.



Obrázok č. 39: Horčíková zliatina AZ91 po tepelnom spracovaní (LM, leptadlo: pikral, zväčšenie 500 $\times$).

10.2. Štruktúra a zloženie povlakov

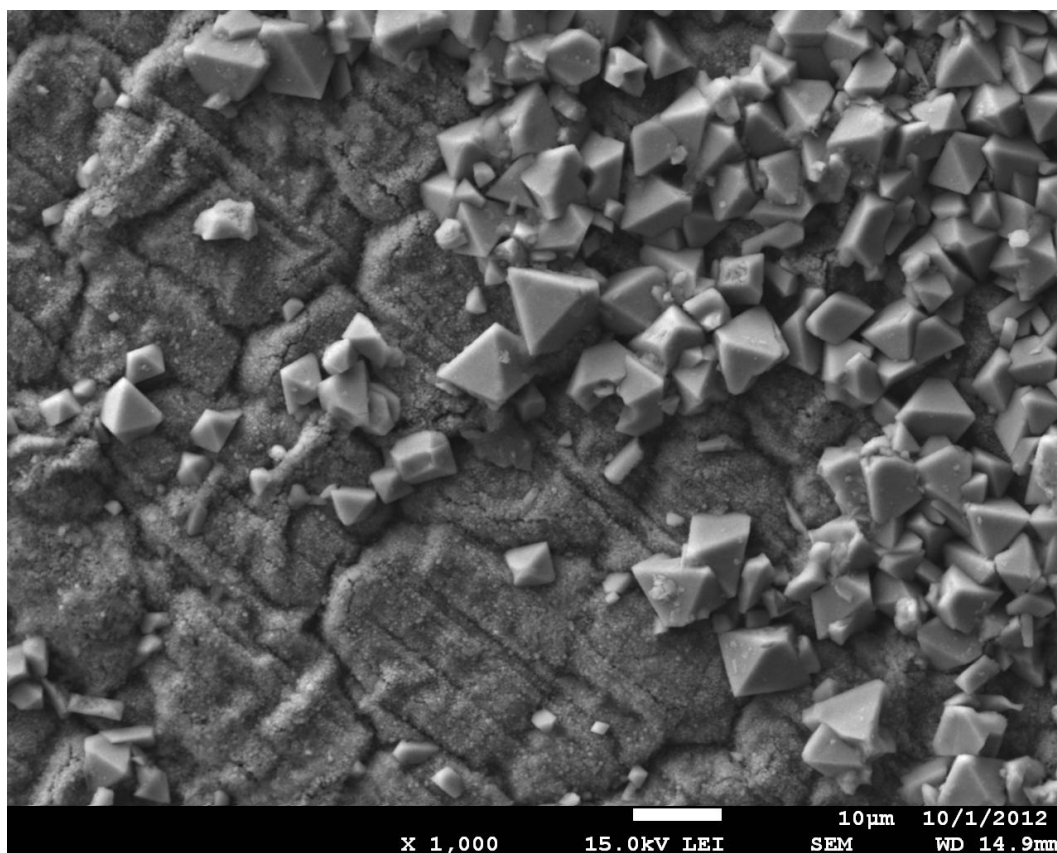
V bakalárskej práci Mindy [3] bola prevedená SEM a EDS analýza pripraveného povlaku na AZ31 ihneď po vyňatí vzorky z taveniny čistého $\text{Na}[\text{BF}_4]$, ktorá bola len opláchnutá destilovanou vodou (Obrázok č. 40). Povrch povlaku a kryštály prítomné na povrchu povlaku, boli analyzované EDS. Analýza preukázala, že kryštály pochádzali z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Po vyvarení vzorky v destilovanej vode po dobu desiatich minút, bola opäť prevedená EDS analýza. Táto analýza vylúčila prítomnosť NaMgF_3 a bol zistený pomer horčíku k fluóru: 1 : 3 (Tabuľka č. 9), ktorý nie je možné pripisovať chybe kalibrácie (s ohľadom na výsledky v nasledujúcich riadkoch). Prikláňame sa skôr k vysvetleniu, že vrstva obsahuje určitý obsah HF, kedy uvedené hodnoty odpovedajú vzniku $\text{MgF}_2 \cdot \text{HF}$. Jednak tomu odpovedajú ďalšie výsledky EDS získané pri orientačnom meraní hrúbky vrstvy pomocou hĺbky interakčného objemu, jednak bola prítomnosť analogickej zlúčeniny $\text{NaF} \cdot \text{HF}$ preukázaná aj pomocou XRD (viď. kapitola 14.3.).

Na Obrázku č. 41 je výstup zo SEM analýzy povlaku na horčíkovej zliatine AZ61 po vybratí zliatiny z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ o technickej čistote a vyvarení v destilovanej vode

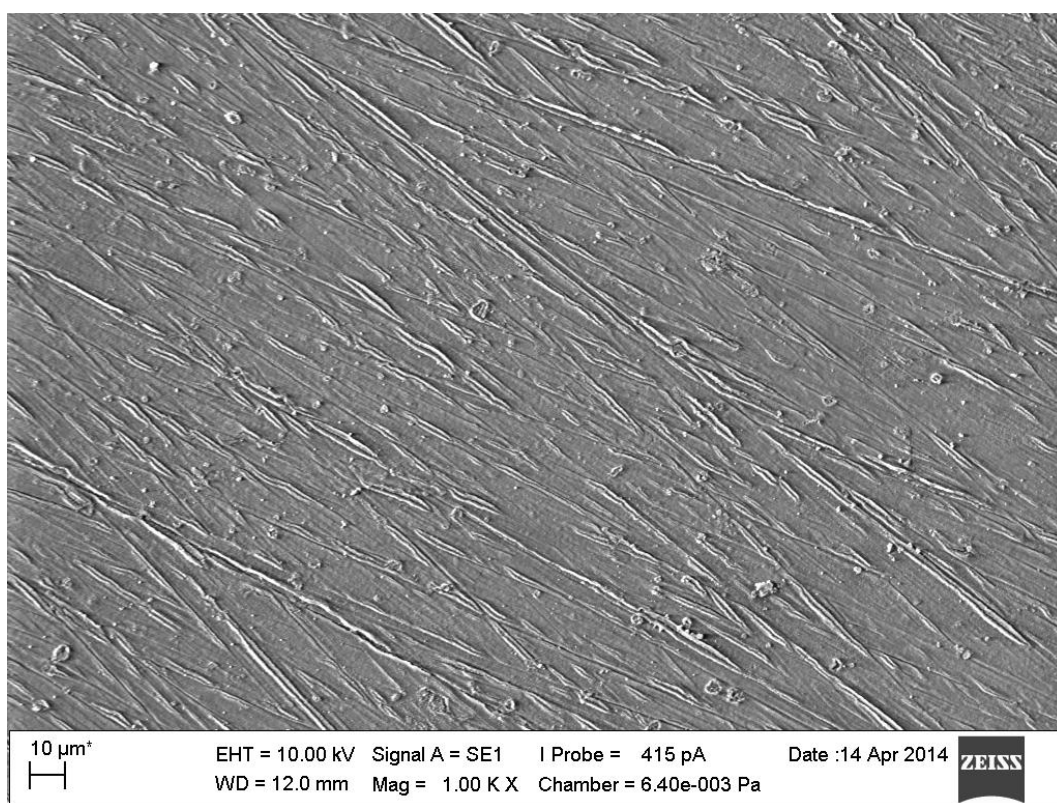
po dobu desiatich minút. Povrch povlaku bol jemne zvrásnený a obsahoval praskliny, ktoré pravdepodobne nezasahovali až k podkladovému kovu. EDS analýza potvrdila, že povlak bol tvorený stechiometrickou zlúčeninou NaMgF_3 aj po vyvarení v destilovanej vode (Tabuľka č. 9).

Výstup zo SEM analýzy po odobratí horčikovej zliatiny AZ91 bez tepelnej úpravy z taveniny čistého $\text{Na}[\text{BF}_4]$ a po tepelnej úprave AZ91 z $\text{Na}[\text{BF}_4]$ o technickej čistote, je zobrazený na Obrázku č. 42 a 43. Obe vzorky boli vyvarené v destilovanej vode po dobu desiatich minút. Tak ako v predchádzajúcom prípade morfológia povlakov je zvrásnená a obsahuje praskliny, ktoré taktiež pravdepodobne nezasahovali až k podkladovému kovu. EDS analýza v oboch prípadoch potvrdila, že povlak bol tvorený stechiometrickou zlúčeninou NaMgF_3 (Tabuľka č. 9). Podobná morfológia povlakov na horčikových zliatinách AZ61, AZ91 a tepelne upravenej AZ91 pravdepodobne súvisí s vyšším obsahom hliníka v zliatine. Vylúčená γ fáza a diskontinuálny precipitát na povrchu narúšajú jeho homogenitu. Majú rozdielne vlastnosti od δ tuhého roztoku, čo pri tvorbe povlaku môže zohrať veľkú úlohu. V prípade žihanej zliatiny AZ91 bol predpoklad, že žiňaním dôjde k homogenizácii povrchu a tým sa docieli vytvorenie kvalitnejšieho povlaku v porovnaní s nežiňanou zliatinou. Morfológia povlaku zostala zvrásnená už v menšej miere a viac sa podobala morfológii horčikovej zliatine AZ61, v ktorej bola vylúčená γ fáza veľmi jemne rozptýlená (Obrázok č. 3).

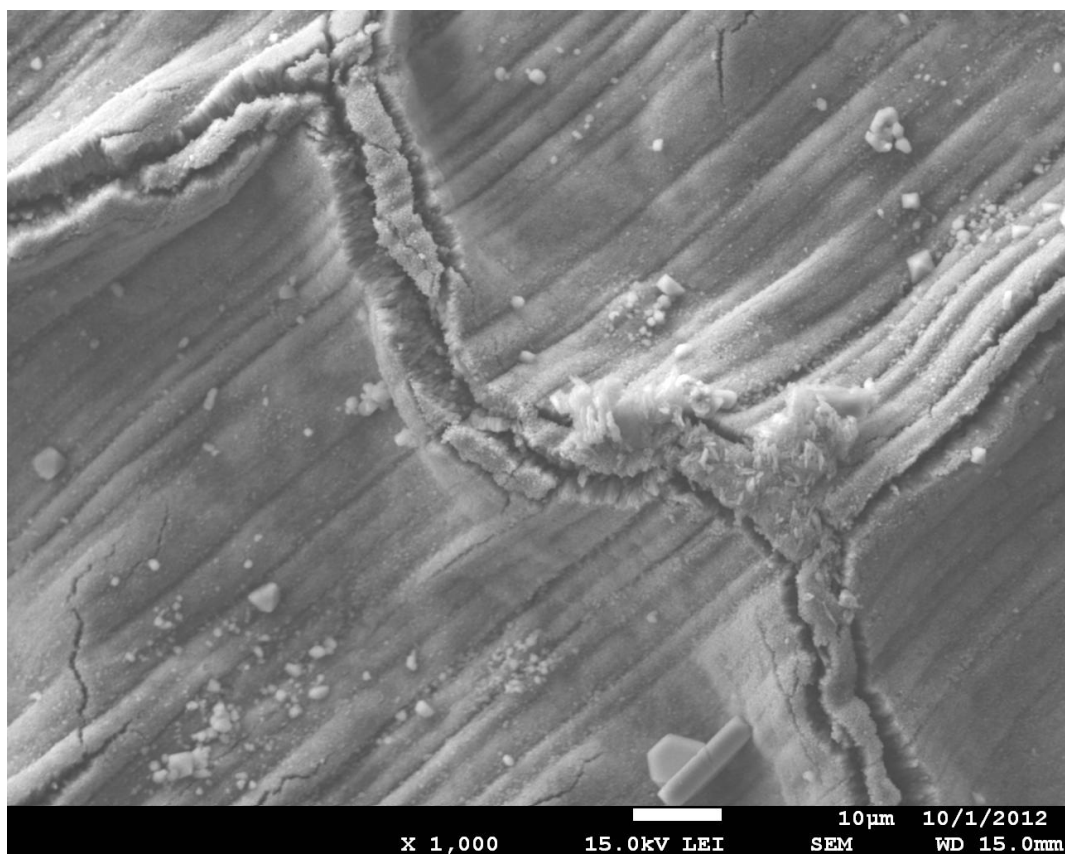
Z EDS analýzy je zrejmé, že po desiatich minútach varu nedošlo k úplnému odstráneniu stechiometrickej zlúčeniny NaMgF_3 z povrchu okrem prípadu zliatiny AZ31. Je to pravdepodobne spôsobené tým, že v porovnaní s horčikovou zliatinou AZ31 sú ostatné povlaky tvorené hrubšou vrstvou tejto zlúčeniny.



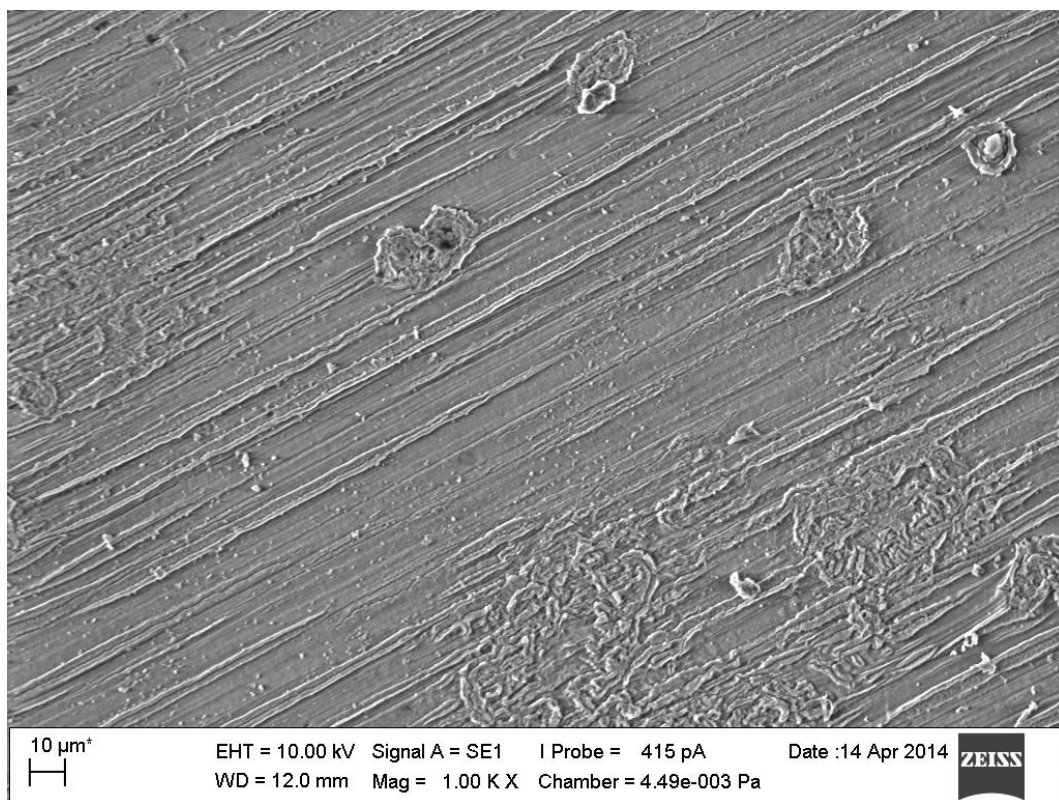
Obrázok č. 40: Vytvorený povlak na povrchu zliatiny AZ31 (polyedrické zrná na obrázku patria vykryštalizovanej tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$), SEM analýza.



Obrázok č. 41: Vytvorený povlak na povrchu zliatiny AZ61 (po vyvarení), SEM analýza.



Obrázok č. 42: Vytvorený povlak na povrchu zliatiny AZ91 (čistý Na[BF₄], po vyvarení), SEM analýza.



Obrázok č. 43: Vytvorený povlak na povrchu tepelne upravenej zliatiny AZ91 (po vyvarení), SEM analýza.

Tabuľka č. 9: Výsledky EDS analýzy percentuálneho zastúpenia prvkov v povlakoch, ktoré boli pripravené na jednotlivých typoch zliatin

	Na [at.%]	Mg [at.%]	F [at.%]
AZ31	-	24,5	75,5
AZ61	20,3	20,5	59,1
AZ91 (nežíhaná)	19,5	20,1	59,2
AZ91 (žíhaná)	19,4	19,6	60,9

10.3. Výsledky z potenciodynamických skúšok

V Prílohe 4 sú uvedené jednotlivé grafy z meraní panenských katodických kriviek a cyklickej voltametrie. V Tabuľke č. 10 je uvedený súhrn výsledkov meraní, pomocou ktorých bol určený korózný potenciál, korózný prúd a odpor pre každú meranú sadu.

Tabuľka č. 10: Vyhodnotené výsledky koróznych potenciálov, koróznych prúdov a odporov jednotlivých sád.

Typ horčíkovej zliatiny a jej stav	Meraná veličina	Bez povlaku	Povlak z čistého Na[BF ₄]	Povlak z technického Na[BF ₄]
AZ31 nežíhaná	korózný potenciál [V]	$-1,6 \pm 0,2$	-	$-1,53 \pm 0,09^L$
	korózný prúd [μ A]	85 ± 8	-	$0,21 \pm 0,08$
	odpor [Ω]	100 ± 70	-	$100\,000 \pm 200\,000$
AZ61 nežíhaná	korózný potenciál [V]	$-1,58 \pm 0,01$	-	$-1,6 \pm 0,1$
	korózný prúd [μ A]	14 ± 7	-	$0,7 \pm 0,6$
	odpor [Ω]	2000 ± 2000	-	$100\,000 \pm 200\,000$
AZ91 nežíhaná	korózný potenciál [V]	$-1,58 \pm 0,02$	$-1,60 \pm 0,03$	$-1,65 \pm 0,03$
	korózný prúd [μ A]	13 ± 6	20 ± 20	10 ± 20
	odpor [Ω]	$2\,000 \pm 2\,000$	$2\,000 \pm 3\,000$	$4\,000 \pm 5\,000$
AZ91 žíhaná	korózný potenciál [V]	$-1,56 \pm 0,06$	-	$-1,6 \pm 0,2$
	korózný prúd [μ A]	8 ± 5	-	10 ± 20
	odpor [Ω]	$2\,000 \pm 1\,000$	-	$2\,000 \pm 5\,000$

Ak porovnáme nežíhané horčíkové zliatiny AZ31, AZ61, AZ91 a žíhanú AZ91 bez povrchovej úpravy vidíme, že korózný potenciál je pre všetky typy zliatin v rámci stanovenej chyby prakticky rovnaký. Priemerné hodnoty s rastúcim obsahom hliníka mierne rastú ku kladnejším hodnotám, čo je v súlade s tým, že hliník je ušľachtilejší kov v porovnaní s horčíkom. V prípade polarizačného odporu je výnimkou horčíková zliatina AZ31, v ktorej bol zaznamenaný radovo nižší odpor v porovnaní s ostatnými prípadmi. V prípade nameraných koróznych prúdov je viditeľný rastúci trend v rade: žíhaná AZ91, nežíhaná AZ91, AZ61 a napokon najväčší korózný prúd dosahovala nežíhaná horčíková zliatina AZ31, čo odpovedá nášmu predpokladu. Korózný prúd rastie so znižujúcim sa obsahom legujúceho prvku Al, čo súhlasí s literatúrou [7] a [8]. Po žíhaní AZ91 došlo k zhomogenizovaniu mikroštruktúry, čo malo za dôsledok rovnomernejšie rozptýlenie hliníka v zliatine, a tým došlo k určitému zvýšeniu koróznej odolnosti. Vysoké odchýlky merania sú spôsobené už spomínanou nehomogenitou materiálu, ktorá je daná prítomnosťou legúr, rozdielnych fáz, precipitátov, nečistotami v zliatinách atď. Je potrebné zdôrazniť, že korózný prúd a korózný odpor sú osobitne stanovené dvoma rôznymi nezávislými metódami.

Korózne prúdy sú teda v prípade AZ61 a AZ91 v rámci chyby zhodné aj s ich polarizačnými odpormi. Ponúka sa vysvetlenie využívajúce analógiu s koróziivzdornými ocelami^M. Od určitého obsahu hliníka tento prvok pozorovateľne prispieva k tvorbe súvislej vrstvy nábehových koróznych produktov (na vzduchu vznikajú okamžite, ihneď po brúsení). Táto vrstva samozrejme nedokáže účinne brániť korózii

^L Z dôvodu nedostatku materiálu bolo analyzovaných len päť vzoriek.

^M V prípade koróziivzdorných ocelí je rozhodujúci obsah chrómu. Od hodnoty 11,7 % je povrchová vrstva Cr₂O₃ súvislá a oceľ je chránená. Pod touto hodnotou oxid vzniká tiež, avšak len ako ostrovršky [19].

v elektrolytoch^N. Polarizačný odpor a korózný prúd však zreteľne ovplyvní uvedeným spôsobom.

V prípade nežihanej horčíkovej zliatiny AZ91 boli prevedené potenciodynamické skúšky ešte so vzorkami ktoré boli ošetrované fluoridovým konverzným povlakom z taveniny čistého Na[BF₄] a z taveniny Na[BF₄] o technickej čistote. Podľa výsledkov dochádza k zvýšeniu korózneho prúdu v porovnaní so zliatinou bez povlaku, čo zdanlivo poukazuje na zníženie koróznej odolnosti. Ale ako je už diskutované v práci [13], nárast i_{corr} súvisí s tým, že povlak bol vodivý. Čomu nasvedčujú aj hodnoty odporov, ktoré boli na približne rovnakých hodnotách, ako u zliatiny bez povlaku. Toto pozorovanie je v dobrej zhode s výsledkami Tkácza [13]. V uvedenej dizertačnej práci je opakovane pozorovaný až štvornásobný nárast korózneho prúdu po nanosení fluoridového povlaku. Zároveň však je konštatovaná výborná korózna odolnosť (vrátane nadazeotropického roztoku HNO₃) a celá vec je potom interpretovaná pomocou modelu oxidačno – redukčnej elektródy. V skutočnosti je možné zhrnúť, že povlak v uvedenej práci zliatinu od korózneho prostredia dokonale izoloval, vzhľadom k prítomnosti hliníku aj nečistôt však predstavoval prímiesový polovodič. Výsledky merania panenskej katodickej krivky potom poskytujú priesečník priamky korózneho potenciálu a Tafelovej priamky, ktorá je však určovaná len redukciou vodíka na povrchu vodivého, avšak indiferentného fluoridu horečnatého. Použitím technického Na[BF₄] na prípravu povlaku nedošlo k výraznému ovplyvneniu koróznej odolnosti. Naopak, zdanlivo došlo k jej zlepšeniu, no pri zahrnutí chyby 2σ, tomu už tak byť nemusí. Ak medzi sebou porovnáme ďalej výsledky pre odolnosť žihanej a nežihanej AZ91 upravenej v technickom Na[BF₄], vidíme, že zistené hodnoty sú približne rovnaké. Z týchto výsledkov by sa dalo usudzovať, že tepelná úprava nemala vplyv na zlepšenie odolnosti povlaku, čo vedie k určitému záveru, že na celkovú kvalitu povlaku nemá tak výrazný vplyv prítomnosť kontinuálneho a diskontinuálneho precipitátu, ako prítomnosť samotného hliníku. Veľký rozptyl chýb je v tomto prípade spôsobený nielen nehomogenitami v zliatine, ale taktiež nečistotami v povlaku a nedokonalým vyvarením vzoriek pred meraním, kedy na povrchu zostala prítomná vrstva zlúčeniny NaMgF₃.

Pozorovaný jav odpovedá väčšiemu obsahu intermetallickej zlúčeniny v zliatine. Ako bolo názorne zdokumentované v práci Březiny [98], kedy aj po šesťnásťhodinovom žíhaní zostávajú v zliatine AZ91 výrazné gradienty obsahu hliníka. Podobne ako v citovanej práci aj my sme pozorovali výrazne nižšiu ochotu k reakcii a výrazne nižšiu kvalitu povlaku v oblastiach, kde podklad tvorí fáza γ.

Ošetrované horčíkové zliatiny AZ61 a AZ31 fluoridovým konverzným povlakom z taveniny technického Na[BF₄] vykazovali až radové zníženie korózneho prúdu a zvýšenie odporu až o dva rady. Tieto výsledky však predstavujú určitý rozpor s predchádzajúcim tvrdením, že povlak je vodivý, ale vzhľadom na nižší obsah hliníka, je možné predpokladať, že povlak neobsahoval toľko defektov, ktoré by ho narúšali, a z tohto dôvodu môže povlak strácať svoju schopnosť viesť elektrický prúd.

Je zrejmé, že by bolo sériu merania vhodné doplniť o hodnotenie povlakov vytvorených z čistého tetrafluoroboritanu sodného na vyžihanej zliatine AZ91. Tento krok bohužiaľ nebolo možné previesť pre nedostatok experimentálneho materiálu. Porovnanie hodnôt získaných na nežihanej zliatine AZ91 ďalej naznačuje, že výsledok by bol pravdepodobne veľmi podobný výsledku dosiahnutému s technickou chemikáliou.

^N Je všeobecne známe, napr. [22], že v suchom a čistom prostredí nie je potrebné povrch AZ91 chrániť, pričom aj táto skutočnosť teda odpovedá pozorovaným hodnotám.

10.4. Výsledky zo skúšky v koróznej komore

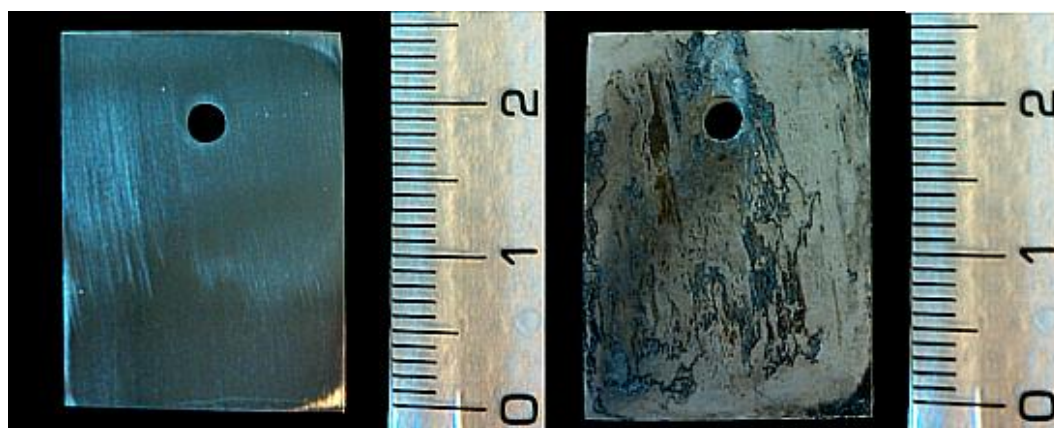
S ohľadom na vyššie uvedenú diskusiu (teda v záujme eliminácie vplyvu defektov) boli pre skúšku v NSS použité len povlaky na zliatine AZ31, pripravené rôznymi technologickými variantmi. Ako porovnávacie vzorky boli pripravené povlaky pomocou kyseliny fluorovodíkovej. Zo záznamu korózneho napadnutia všetkých použitých vzoriek bola zhotovená Tabuľka č. 11.

Tabuľka č. 11: Výsledky pozorovania korózneho napadnutia počas priebehu testu NSS.

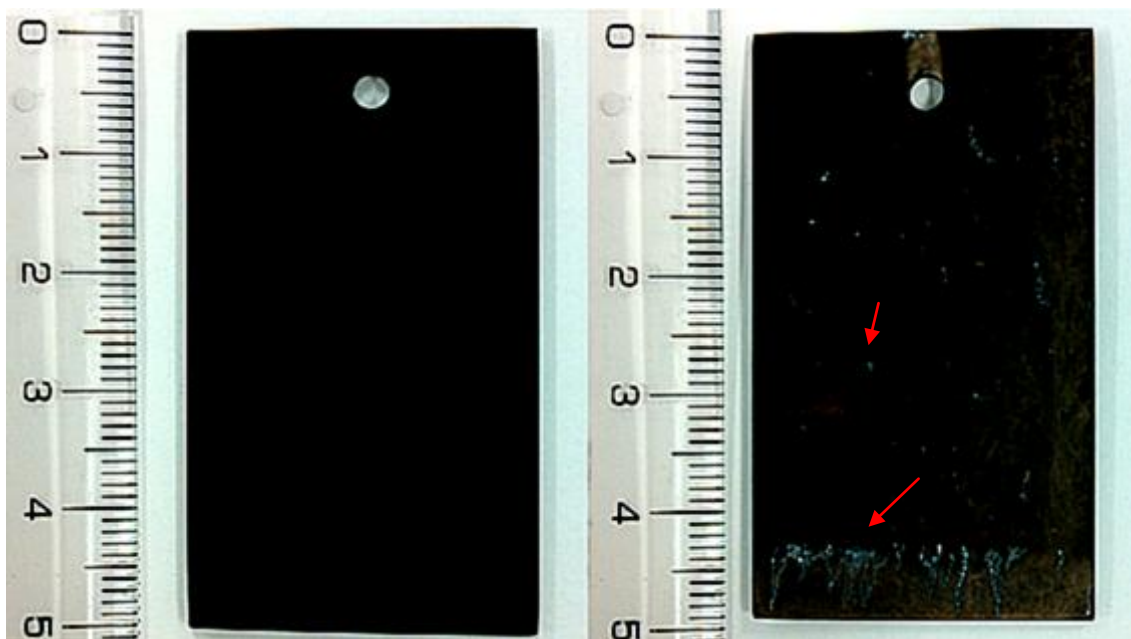
Čas [h]	4	8	12	24
Čistá zliatina	●	●	●	●
Povlak z HF	●	●	●	●
Povlak z 98% Na[BF ₄] (korundový téglík)	●	●	●	●
Povlak z technického Na[BF ₄] (korundový téglík)	●	●	●	●
Povlak z technického Na[BF ₄] (hliníková vanička)	●	●	●	●

● bez viditeľného napadnutia, ● pozorované len mierne napadnutie, ● korózne napadnutie prítomné na väčšom povrchu vzorky, ● korózne napadnutie už prítomné na celom povrchu vzorky.

Z tabuľky vyplýva, že samotný horčík, vykazoval rozsiahle korózne napadnutie (Obrázok č. 44). Zliatina ošetrená fluoridovým konverzným povlakom z HF vykazovala dobrú koróznú odolnosť, kedy prvé viditeľné napadnutie bolo pozorované až po dvadsiatich štyroch hodinách (Obrázok č. 45).



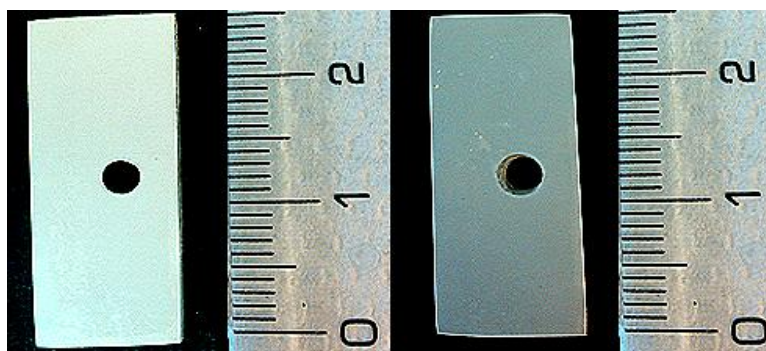
Obrázok č. 44: Príklad neupravenej horčíkovej zliatiny AZ31 pred a po NSS.



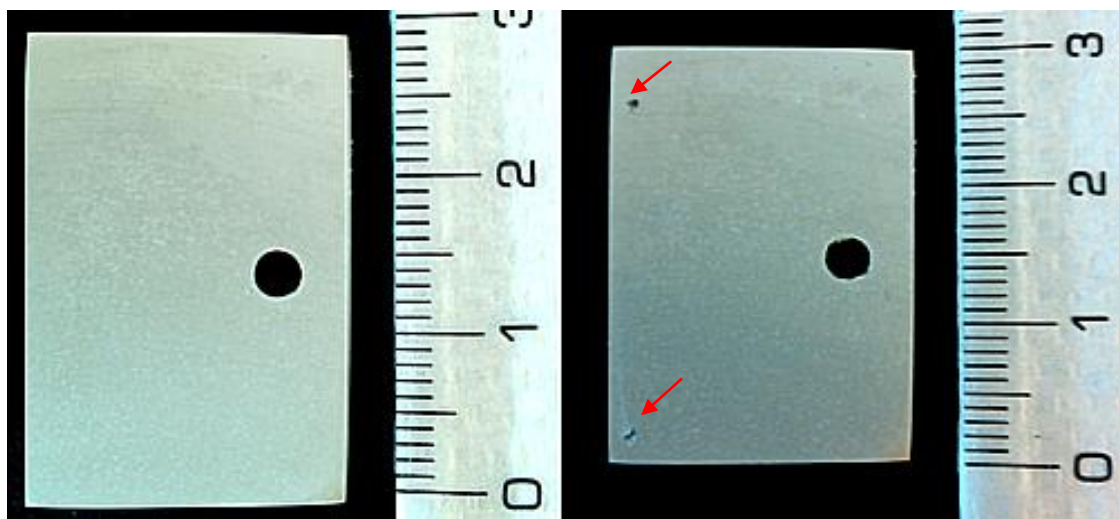
Obrázok č. 45: Príklad horčíkovej zliatiny AZ31 ošetrenej fluoridovým konverzným povlakom z HF pred a po NSS.

Konverzné fluoridové povlaky, ktoré boli pripravené z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ v korundovom tégliku vykazovali taktiež dobrú koróznú odolnosť, kedy v prípade povlaku z čistého $\text{Na}[\text{BF}_4]$ nebolo pozorované ešte žiadne korózne napadnutie ani po 24 h (Obrázok č. 46). Musíme však upozorniť na to, že vzorky vzhľadom na nedostatok materiálu (horčíková zliatina AZ31) a chemikálie (čistý $\text{Na}[\text{BF}_4]$) boli v porovnaní so vzorkami z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (Obrázok č. 47) o polovicu menšie. Z tohto dôvodu mohlo ísť len o štatistický jav, kedy pri väčšom povrchu je väčšia pravdepodobnosť vzniku korózneho centra.

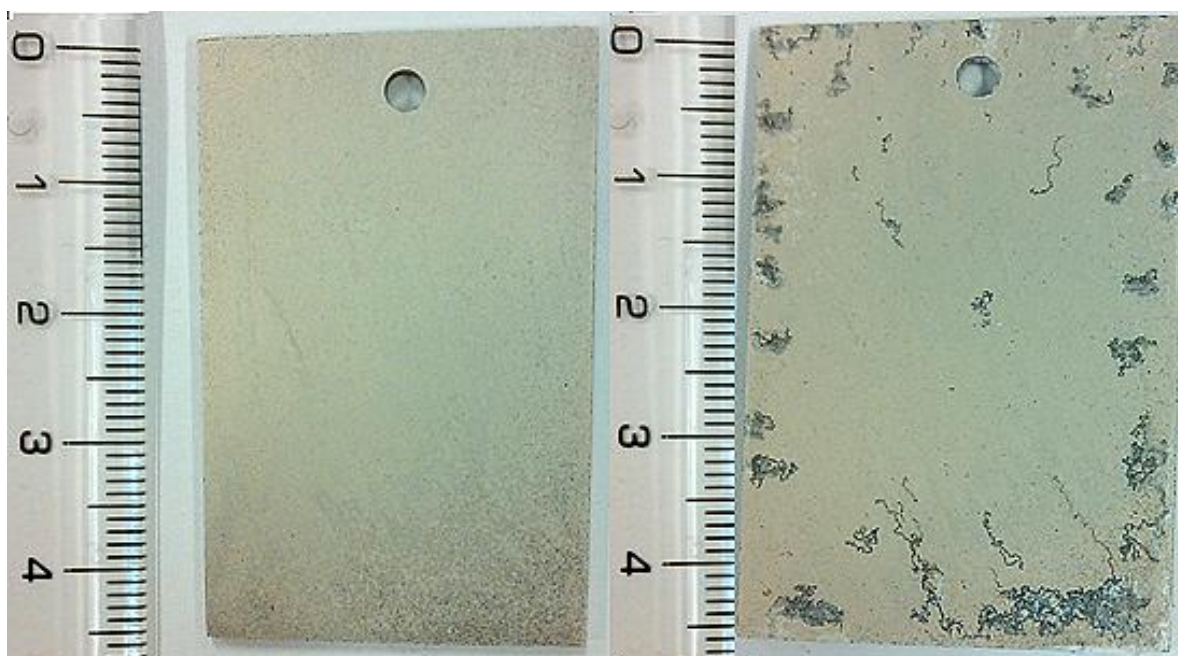
Ošetrenie horčíkovej zliatiny AZ31 tetrafluoroboritanom sodným, ktorý bol pripravený v hliníkovej vaničke (Obrázok č. 48) v porovnaní s ostatnými nevykazoval dobrú koróznú odolnosť. V prípade tohto ošetrenia došlo k výraznému koncentrovanému napadnutiu. Slabá korózná odolnosť v porovnaní s ostatnými pripravenými vzorkami je pravdepodobne spôsobená práve postupom prípravy povlaku, kedy použitie hliníkovej nádoby a sibalovej vaty na povrchu taveniny nebolo najvhodnejšie. Pri procese povlakovania pravdepodobne dochádza k uvoľňovaniu fluorovodíku (viď. ďalšie kapitoly), ktorý reagoval s materiálom sibalovej vaty. Produkty tejto reakcie, rovnako ako voľne napadané kusy vaty na povrchu vzorky potom viedli k zabudovaniu malých čiastočiek nečistôt (vždy potvrdená prítomnosť hliníka) do povlaku.



Obrázok č. 46: Príklad horčíkovej zliatiny AZ31 ošetrenej fluoridovým konverzným povlakom z taveniny čistého $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pripravenej v korundovom tégliku pred a po NSS.



Obrázok č. 47: Príklad horčíkovej zliatiny AZ31 ošetrenej fluoridovým konverzným povlakom z taveniny technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pripravenej v korundovom tégliku pred a po NSS.



Obrázok č. 48: Príklad horčíkovej zliatiny AZ31 ošetrenej fluoridovým konverzným povlakom z taveniny technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pripravenej v hliníkovej vaničke pred a po NSS.

10.5. Záver prvej časti

V tejto časti bola skúmaná mikroštruktúra vzniknutého povlaku na zliatinách typu AZ31, AZ61, AZ91 a na žihanej AZ91. Vo všetkých prípadoch došlo k vzniku povlaku. Mikroštruktúra vzniknutého povlaku na AZ31 vykazovala odlišnú morfológiu v porovnaní s ostatnými zliatinami (AZ61, AZ91 a žihanou AZ91).

Morfológiou vzniknutého povlaku na horčíkovej zliatine AZ31 sa dôkladne zaoberá bakalárska práca [3]. V tejto časti len spomenieme, že povlak je tvorený dvoma vrstvami, a to primárnou vrstvou, ktorá je tvorená zlúčeninou MgF_2 (prípadne jej hydrogenfluoridom) a sekundárnou vrstvou, ktorá je tvorená zlúčeninou NaMgF_3 . Sekundárna vrstva je rozpustná vo vode a po desiatich minútach varu v destilovanej vode dochádza k jej odstráneniu (viď. Tabuľka č. 9). Povlaky na ostatných typoch zliatin nejavili takú celistvú štruktúru, ako povlak na AZ31. Povlaky mali veľmi podobnú zvrásnenú morfológiu s prasklinami

na vrchoch niektorých vrás. Otázne bolo, či tieto praskliny zasahujú až k podkladovému kovu. Z výsledkov je teda zrejmé, že zvýšený obsah hliníka negatívne vplyva na kvalitu povlaku. Po vyvarení vzoriek AZ61, AZ91 a žihanej AZ91 po desiatich minútach varu nedošlo k odstráneniu sekundárnej vrstvy z povlaku. To môže nasvedčovať tomu, že na týchto typoch zliatin vrstva tvorená NaMgF_3 je hrubšia, pretože doba varu desať minút nestačí na jej úplné odstránenie a prítomnosť tejto zlúčeniny ďalej negatívne ovplyvňuje korózne meranie v potenciostate.

Pre overenie ochranného účinku povlaku na jednotlivých horčíkových zliatinách, boli prevedené potenciodynamické skúšky, ktorých výsledky sú uvedené v Tabuľke č. 10. Výsledky preukázali veľmi slabú odolnosť neošetrených horčíkových zliatin. Najväčší korózný prúd vykazovala neošetrená horčíková zliatina AZ31 (až $85 \pm 8 \mu\text{A}$). Tento výsledok je v dobrej zhode s rýchlym nástupom korózie v koróznej komore. S vyšším obsahom hliníka došlo k zníženiu korózne odolnosti a homogenizačné žihanie na neošetrenej horčíkovej zliatine prispelo k zníženiu jej korózneho prúdu, a teda toto ošetrenie priaznivo vplyva na zvýšenie korózne odolnosti, čo súhlasí napríklad s prácou [78].

Ošetrenie horčíkovej zliatiny AZ31 fluoridovým konverzným povlakom z taveniny technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$ prispelo k zníženiu korózneho prúdu až o dva rady ($0,21 \pm 0,08 \mu\text{A}$). Tento výsledok poukazuje na výbornú koróznú odolnosť takto ošetrených horčíkových zliatin, čo potvrdzujú aj naše doterajšie výsledky [3]. Výsledok je opäť vo výbornej zhode s výsledkom testu v NSS, kedy oba povlaky (technický i čistý) pripravené v keramickom téglíku vykazovali výbornú koróznú odolnosť, zrovnateľnú s povlakmi pripravenými v kyseline fluorovodíkovej. Tu zdôrazníme, že povlaky pripravené v HF vznikajú jednak veľmi dlho (minimálne 24 h) a mechanické vlastnosti (v našej práci nehodnotené) sú veľmi zhoršené vodíkovou krehkosťou.

Podobné pozitívne výsledky zisťujeme aj v prípade ošetrenej horčíkovej zliatiny AZ61 v ktorej korózný prúd klesol viac než o jeden rad (z pôvodných 14 ± 7 na $0,7 \pm 0,6$) za súčasného nárastu odporu. Z týchto výsledkov je veľmi pravdepodobné, že praskliny, ktoré sme detekovali na povrchu povlaku nesiahali až k podkladovému kovu.

Ošetrené horčíkové zliatiny AZ91 fluoridovým konverzným povlakom z taveniny technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$ či už žihané, alebo nie, dosahujú podľa výsledkov potenciodynamickej skúšky zdanlivo ešte horšiu koróznú odolnosť ako neošetrené zliatiny, ale ako už bolo diskutované v práci [13], je to pravdepodobne spôsobené tým, že je povlak vodivý (nasvedčuje tomu aj zistený relatívne malý odpor, cca $3\,000 \Omega$). Pravdepodobne ide o zvýšenie vodivosti odpovedajúcej modelu prímiesového polovodiča, pretože v tomto prípade je obsah hlavnej prímеси (hliníka) najväčší. V prípade použitia čistého $\text{Na}[\text{BF}_4]$ na prípravu povlaku, výsledky nenaznačujú žiaden väčší rozdiel. Čo súhlasí s predpokladom, keďže pri analýze technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$ bolo zistené, že sa jedná o pomerne čistú látku. Ďalej pri porovnaní výsledkov povlakovanej žihanej a nežihanej zliatiny AZ91 sa dá predpokladať, že už pri procese povlakovania horčíkovej zliatiny AZ91 dôjde k homogenizačnému žihaniu ako je už diskutované v rešeršnej časti v oddiele 7.4.

Môžeme teda zhrnúť, že vplyv obsahu hliníka na kvalitu povlaku je veľmi silný. Optimálne výsledky boli dosiahnuté v prípade zliatiny AZ31 a rozdiely medzi technickým a čistým tetrafluoroboritanom sodným neboli prakticky pozorovateľné. Povlak sa správa ako prímiesový polovodič, čo umožňuje jeho vysokú vodivosť pri vysokej korózne odolnosti. Z vyššie diskutovaných skutočností bude v praxi nutné zamedziť znečisteniu taveniny nevhodným materiálom nádoby, tepelnou izoláciou a podobne.

11. VÝZNAM DIFÚZIE PRE VZNIK POVLAKU

Ako už bolo uvedené v kapitole šesť, prenos hmoty v tuhých látkach je zaist'ovaný procesom difúzie, kedy pre nárast vrstvy platí popis mocninou funkciou času s hodnotou exponentu 0,5. Jedným z uvažovaných mechanizmov vzniku MgF_2 je aj jednoduchý pohyb fluoridových aniónov z vonkajšieho zdroja do HCP mriežky kovového horčíku. Anión F^- je so svojim polomerom 133 pm [99] jedným z najmenších aniónov vôbec. Na závislosti hrúbky povlaku na čase a pokusu s indiferentnými fluoridmi teda bola skúmaná miera vplyvu difúzie na vznik ochranného povlaku.

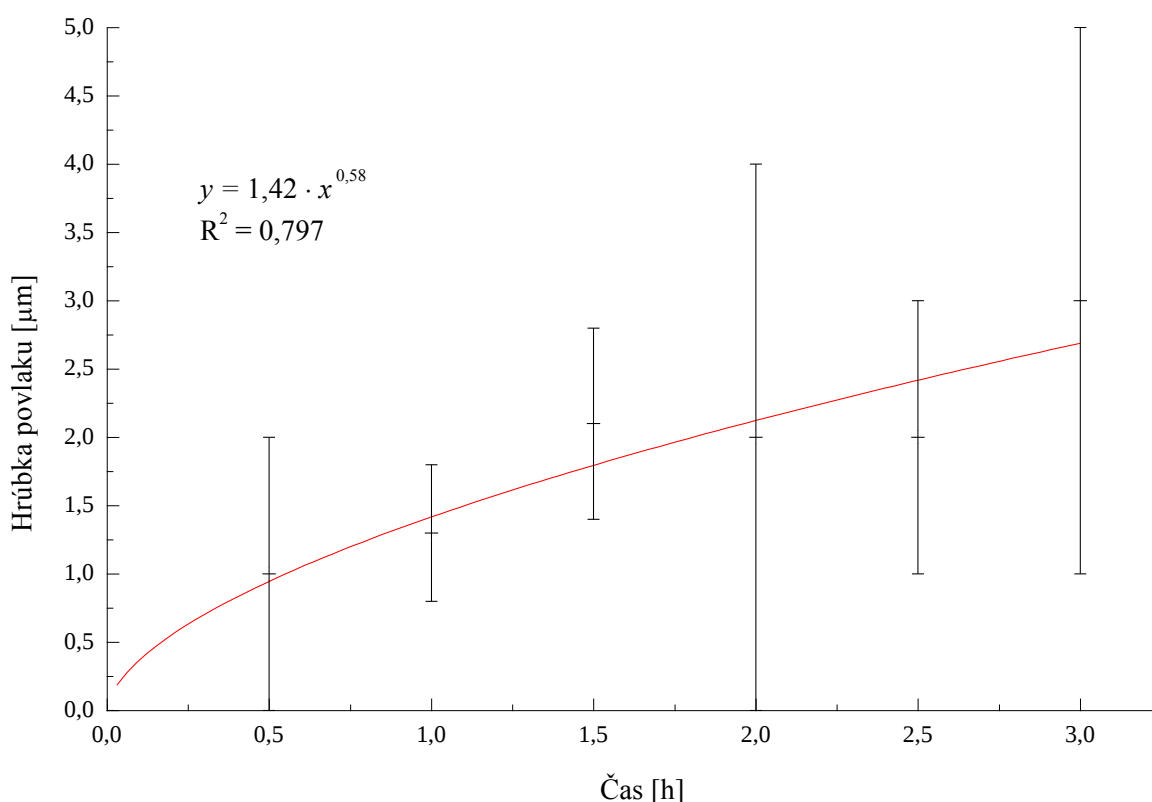
11.1. Časová závislosť rastu konverznej fluoridovej vrstvy

Výbrusy vzoriek s vyznačenou hrúbkou povlaku sú v Prílohe 5 a v Tabuľke č. 12 sú uvedené zistené hrúbky povlakov pre jednotlivé časové intervaly, počas ktorých boli vzorky vystavené účinku technického Na[BF₄]. Veľká chyba merania (2σ) je spôsobená hlavne tým, že povlak mal tendenciu vyrovnávať povrch, čo znamená, že vyplňal nerovnosti povrchu, a tým dosahoval na preliačinách väčšiu hrúbku.

Tabuľka č. 12: Zistené hrúbky povlakov pre jednotlivé časy ponoru v tavenine Na[BF₄].

Čas [h]	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Hrúbka povlaku [μm]	1 ± 1	1,3 ± 0,5	2,1 ± 0,7	2 ± 2	2 ± 1	3 ± 2

Zostrojením grafu z uvedených dát (Obrázok č. 49) dostaneme závislosť hrúbky povlaku na čase ponoru zliatiny v tavenine Na[BF₄]. Pri predpoklade difúzneho procesu prípravy povlaku boli dáta preložené mocninou funkciou. Rovnica získanej krivky bola v tvare $y = 1,42 \cdot x^{0,58}$. Hodnota exponentu 0,58 je síce blízka hodnote 0,50, je však zrejmé, že na rýchlosti procesu sa bude podieľať aj iný vplyv a nielen jednoduchý pohyb iónov mriežkou. Prebiehajúce reakcie v dôsledku vysokej mriežkovej energie MgF₂ teda proces urýchľuje.

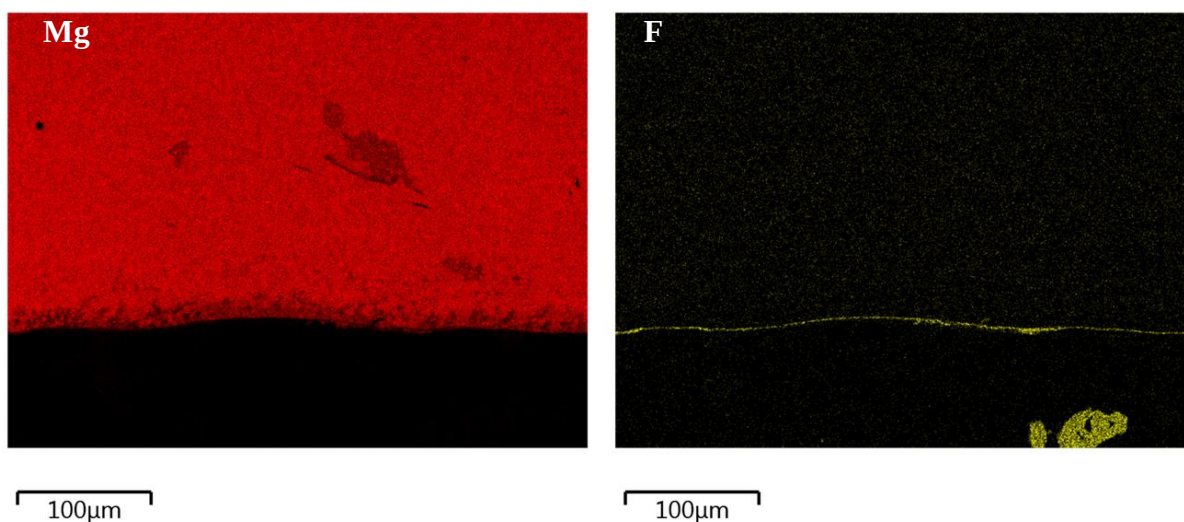


Obrázok č. 49: Graf závislosti hrúbky vytvoreného povlaku na čase ponoru v tavenine Na[BF₄].

11.2. Pokusy tvorby povlaku v MgF₂, CaF₂

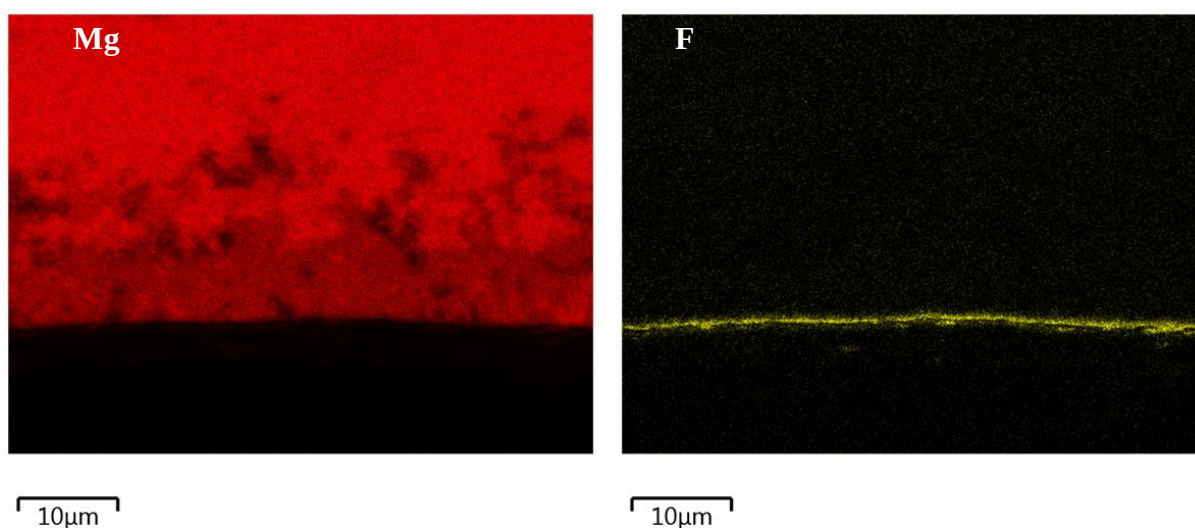
Ak by bol proces prípravy povlaku založený na čisto difúznom procese, potom by mohol fungovať systém horčíková zliatina – fluoridová soľ. V rámci paralelne prebiehajúcej bakalárskej práce [3] boli prevedené dva postupy, ktoré odcitujeme len ilustratívne. Pri týchto postupoch bola horčíková zliatina AZ31 vložená do práškoveho MgF₂ pri teplote 420 °C

po dobu 2,5 h. Vyhodnotenie experimentu vykazuje niektoré zásadné nedostatky, hlavne v dokumentácii. Zásadným faktorom však bolo, že pri vizuálnom vyhodnotení nebola pozorovaná prítomnosť povlaku (matný biely povlak), povrch zliatiny zostal lesklý, vzhľadom pripomínajúci bežnú oxidáciu. Po experimente bol zhotovený výbrus, na ktorom bola skúmaná vytvorená vrstva pomocou prvkového mapovania. Zo získaných výsledkov analýzy (Obrázok č. 50) sa dá usúdiť, že vrstva bohatá na fluoridy bola veľmi ostro oddelená od podkladu. Z tohto poznatku plyní záver, že tenká fluoridová vrstva prítomná na horčíkovej zliatine je pozostatok z prášku MgF_2 .



Obrázok č. 50: Zmapovanie rozhrania: AZ31 – fluoridová vrstva z MgF_2 .

V druhom prípade bol zvolený rovnaký postup, ale ako fluoridový prášok bol použitý CaF_2 . Na Obrázku č. 51 je zmapované rozhranie medzi horčíkovou zliatinou a fluoridovou vrstvou. Podobne ako v predchádzajúcom prípade bol pozorovaný rovnaký trend, kedy fluoridová vrstva bola ostro oddelená od podkladu. Z prevedených experimentov je zrejmé, že proces prípravy fluoridových povlakov nie je založený čisto na difúzných pochodoch, ale je nutná oxidačno – redukčná reakcia.



Obrázok č. 51: Zmapovanie rozhrania: AZ31 – fluoridová vrstva z CaF_2 .

11.3. Závery druhej časti

Na základe výsledkov z merania hrúbky povlaku v závislosti na expozícii vzorky v tavenine je zrejmé, že aj napriek veľkej chybe merania (ktorá bola daná charakterom rastu povlaku), určená rovnica $y = 1,42 \cdot x^{0,58}$ pomerne dobre odpovedala teoretickému modelu pre difúziu. Odchýlka od mocniny, ktorá vznikla vzhľadom na teoretickú hodnotu 0,5, bola jednak spôsobená charakterom rastu vrstvy (chyba merania), a tiež pre chemickú reakciu, kde Mg^0 prechádza na Mg^{+II} . Z nami určených hrúbok povlakov by sa dal určiť difúzny koeficient a taktiež aktivačná energia (podľa rovníc 6.3 a 6.10), ale vzhľadom na veľkú chybu merania tento výpočet nebol uskutočnený. Pre získanie lepších výsledkov, by sa mal pokus zopakovať na vyleštených vzorkách (kedy by sa zabránilo vyplňaniu nerovností povrchu). K lepšiemu určeniu rovnice by mali prispieť aj dlhšie časy expozície (napr. 8 a 24 h).

Dôležitým poznatkom pre ďalší popis deja bude zistenie, či povlak narastá na rozhraní povlak – podklad, alebo povlak – tavenina. Tento výskum však už presahuje rámec tejto diplomovej práce. Je možné očakávať, že bude dochádzať k pohybu iónov Mg^{2+} smerom k tavenine, pretože na tomto mieste bude spotrebovávaný chemickou reakciou. Na základe diskusie práce [79] uvedenej v kapitole 7.4. však nie je úplne vylúčený ani pohyb fluoridu (pravdepodobne v podobe BF_3) smerom k podkladovej zliatine. V takomto prípade by malo byť možné pomocou vhodnej metódy nájsť na rozhraní povlak – podklad dôkazy o prítomnosti elementárneho bóru, alebo aspoň oxidu boritého (pri uvážení možnosti oxidácie v atmosférickom prostredí).

Pokusy tvorby povlaku v práškovom CaF_2 a MgF_2 [3], bude potrebné revidovať, hlavne s dôrazom na riadnu dokumentáciu výsledkov. Z tohto dôvodu uvádzame experiment len ilustratívne.

12. ZHRNUTIE PRIEBEŽNÝCH VÝSLEDKOV, ĎALŠIE PREDPOKLADY

V tejto kapitole budú zhrnuté doterajšie experimentálne poznatky a postrehy z priebehu experimentov. Taktiež budú vyslovené prvé hypotézy popisu chemických dejov v našom systéme. Tieto hypotézy vychádzajú ako z literárnej rešerše, tak z vlastných pozorovaní.

12.1. Vlastné poznatky

K vytvoreniu povlaku došlo na zliatinách typu AZ31, AZ61, AZ91 a žihanej AZ91. Vytvorený povlak sa skladal z dvoch vrstiev. Primárna vrstva bola zložená z MgF_2 (prípadne $\text{MgF}_2 \cdot \text{HF}$) a sekundárna z NaMgF_3 . Na vylúčenom povlaku boli prítomné kryštály $\text{Na}[\text{BF}_4]$.

Hliník ani iný prítomný kov s výnimkou horčíka nebol detekovaný vo vytvorených vrstvách. S vyšším obsahom hliníka bola ovplyvnená morfológia vzniknutého povlaku. S narastajúcim obsahom hliníka dochádzalo aj k nárastu hrúbky sekundárnej vrstvy.

Proces vzniku vrstvy z veľkej časti riadený difúznym dejom (transport reaktantov či už na rozhranie podkladový kov – povlak, alebo povlak – tavenina), tak aj prítomnou chemickou reakciou, ktorá je nevyhnutná pre tvorbu vrstvy.

Roztavením $\text{Na}[\text{BF}_4]$ vzniká číra kvapalina s pokojnou hladinou, čo platí aj po vložení vzoriek horčíkových zliatin. Teda vznik povlaku nebol sprevádzaný žiadnou búrlivou reakciou. Na konci experimentov bol ďalej dobre pozorovateľný úbytok hmotnosti taveniny.

Téglik, v ktorých prebiehal proces povlakovania bol buď prikrytý sklenenou nádobou, prípadne sibralom. Po odkrytí téglíku došlo nad ním k vzniku bielych pár. Unikajúci plyn leptal sklo, aj sibral, (zrejma prítomnosť fluorovodíka)^O. Ďalšou nepríjemnou vlastnosťou taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ je, že dochádza k jej vzliňaniu po stenách aparatury (zrejme vplyvom zníženia povrchového napätia).

Pri použití konvenčného postupu (koncentrovaná HF, laboratórna teplota) je nárast vrstvy veľmi pomalý (približne $2 \mu\text{m}$ za 24 h) a mikroštruktúra vzniknutého povlaku vykazuje množstvo malých defektov (Príloha 6). Po vložení vzorky do nadazeotropickej kyseline dusičnej došlo k okamžitej reakcii s kyselinou, ktorú sprevádzalo veľmi rýchle rozpúšťanie horčíkovej zliatiny. Po vložení vzorku AZ31 s povlakom z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$, ani po piatich minútach nedošlo k narušeniu povlaku.

Taktiež zatiaľ nám nie je známa chemikália, ktorou by bolo možné odstrániť povlak z horčíkovej zliatiny, aby sme mohli stanoviť koróznú rýchlosť takto ošetrených vzoriek. Aj plošná hmotnosť tohto povlaku bola určená len približne, postupným odbrusovaním povlaku [3].

^O V prípadnej navrhutej technológii by sa táto skutočnosť teda mala riešiť. Jednou z možností je napr. premývanie uvoľneného plynu cez roztok hydroxidu vápenatého (vápenné mlieko), kde by došlo k jeho izolácii v podobe nerozpustného CaF_2 .

12.2. Teoretické predpoklady pre ďalšiu prácu

Z uvedenej Tabuľky č. 13 (kde sú uvedené štandardné zlučovacie entalpie možných látok, ktoré sa zapájajú v procese prípravy povlaku), je zrejmé že veľmi stabilnými látkami sú MgF_2 , $\text{Na}[\text{BF}_4]$, BF_3 i B_2O_3 [33, 100, 101]. Z uvedených hodnôt samozrejme nie je možné priamo posudzovať termodynamický popis príslušných reakcií (tzv. reakčnú koordinátu), pretože rozhodujúcou hodnotou je Gibbsova energia, ktorá obsahuje entropický člen závislý na teplote. Teplá potrebné k prekonaniu aktivačných bariér sú dané ešte aj tepelnými kapacitami (obecne závislými na teplote), teplami nutnými pre zmeny modifikácií atď. štandardné zlučovacie entalpie sú vzťahnuté k vzniku látky v štandardnej modifikácii pri vzniku z prvkov. K relatívnemu posúdeniu stability zlúčenín sú však tieto hodnoty užitočné.

Tabuľka č. 13: Štandardné zlučovacie entalpie, možných látok, ktoré sa zapájajú v procese prípravy povlaku [33, 100, 101].

Látka	Štandardná zlučovacia entalpia [kJ·mol ⁻¹]	Látka	Štandardná zlučovacia entalpia [kJ·mol ⁻¹]
MgF_2	- 1 113	B_2O_3	- 1 273
NaF	- 570	BN	- 254
$\text{Na}[\text{BF}_4]$	- 1 881	SiB_4	- 67
BF_3	- 1 137	AlB_2	- 165
HF	- 270	AlB_{12}	- 289
H_2O	- 286	Mg_5AlB_2	- 136
MgB_2	- 107	AlMgB_{14}	- 396

Základný predpoklad, z ktorého ďalej vychádzame bol, popísaný v teoretickej časti v kapitole 7.3., ide o rozklad tetrafluoroboritanu sodného na BF_3 a NaF s následnou hydrolyzou BF_3 za vzniku HF a B_2O_3 (naleptanie skla, úbytok taveniny).

12.3. Formulácia vyplývajúcich problémov

V súlade s úvodným rozborom (kapitola 5) je potrebné určiť, ktorá látka vystupuje ako oxidačné činidlo. Pri pokusoch za prístupu vzduchu prichádzajú v úvahu vzdušný kyslík, vodík (z vzdušnej vlhkosti, prípadne z hydrolyzy vzniknutého fluorovodíka), alebo bór B^{III} . V prípade bóru môžeme ďalej rozlíšiť bór z fluoridu boritého ktorý vzniká rozkladom taveniny a bór prítomný v tetrafluoroboritanovom anióne. A ak budú vystupovať v procese vzniku povlaku všetky tieto oxidačné činidlá, otázkou je, ktoré oxidačné činidlo bude zohrávať primárnu úlohu. Ak by sa bór redukoval z oxidačného čísla +III na číslo 0, potom by mala byť možná jeho detekcia na povrchu povlaku, alebo práve naopak pod povlakom ak by mechanizmus bežal analogicky ako v prípade systému v práci [79].

Vplyvy atmosférických zložiek môžeme eliminovať použitím ochrannej atmosféry (argónu). Potom nastáva otázka, či v prípade, že ako oxidačné činidlo bude pôsobiť fluorid boritý, bude vôbec nutný kontakt s taveninou. Z týchto predpokladov potom plynú ďalšie úvahy. Či už sa jedná o teplotu, ktorá je potrebná pre vznik reakcie, alebo akú úlohu zohráva vlhkosť a čistota použitých surovín a napokon či povrch horčíka neurýchli rozklad $\text{Na}[\text{BF}_4]$ a nebude tak vystupovať ako autokatalyzátor.

12.4. Nasledujúci postup

Po týchto úvahách bol vymedzený ďalší postup práce, kedy mal byť preskúmaný vplyv znižovania teploty pri procese na vznik povlaku, prípadne jeho kvalitu, čo taktiež súvisí s vyhľadáním vhodného systému, kde by aj pri nižšej teplote došlo k vzniku taveniny. Potom bude zaujímavý experiment, kde by sa overila bezprostredná nutnosť kontaktu taveniny s povlakovanými vzorkami (overenie vzniku povlaku v parách BF_3 nad taveninou). Taktiež bude treba overiť prítomnosť bóru v tavenine pri povrchu vzorky, na jeho povrchu, prípadne na rozhraní povlak – podklad.

Z uvedeného jasne vyplýva, že by bolo vhodné použitie metód DTA a XPS. Keďže tavenina vykazuje dve veľké negatíva, ktorými sú uvoľňovanie korozívneho plynu BF_3 a jej vzlianie, v prípade využitia DTA analýzy bola potrebná dôkladná konzultácia s odborníkmi, ktorí sa venujú tejto analýze, aké sú v prípade našich látok možnosti a obmedzenia. S ohľadom na charakter predkladanej práce, sofistikovanosť aparátúr umiestnených na pracovisku a z toho vyplývajúce značné ekonomické riziko, bolo usúdené, že metóda bude použitá až v prípade, že zlyhajú jednoduchšie laboratórne postupy.

Podobná situácia je aj v prípade XPS analýzy na preukázanie prítomnosti vyredukovaného bóru po experimente, kedy by zas pri odprašovaní iónovým delom mohlo dochádzať k uvoľňovaniu fluoridov, čo by mohlo mať za dôsledok kontamináciu meracej komory.

13. ĎALŠIE POKUSY S TAVENINAMI

Na základe predchádzajúceho zhrnutia boli prevedené experimenty, v ktorých vzorka nebola v priamom kontakte so vzniknutou taveninou. Bol analyzovaný chemický stav bóru v tavenine na povrchu vzorky po procese a boli prevedené pokusy pri nižších teplotách. Nezrovnalosti pozorované pri týchto experimentoch viedli k záveru, že je nutná DTA analýza $\text{Ne}[\text{BF}_4]$.

13.1. Experiment vytvorenia povlaku v parách nad taveninou

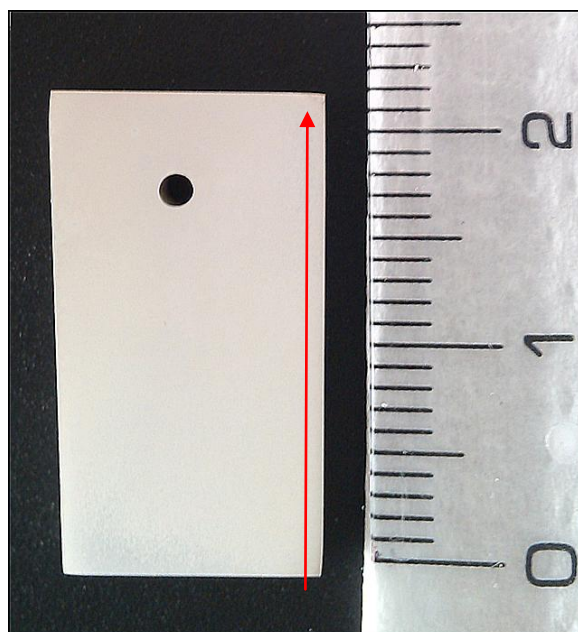
Pri predpoklade potreby vzniku fluoridu boritého, ktorý by reagoval s horčíkovou zliatinou za vzniku fluoridu horečnatého, bol zrealizovaný experiment, v ktorom bola horčíková zliatina AZ31 prichytená hliníkovým drôtom v korundovom tégliku do pozície tesne nad taveninou, ale tak, aby bolo zabránené kontaktu s ňou (aby tavenina vzlínala na vzorku). Hustota BF_3 za teploty $20\text{ }^\circ\text{C}$ je $0,002\,99\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, jedná sa teda o plyn, ktorý je ťažší ako vzduch ($0,001\,29\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [33]. Vzorka sa tak mala nachádzať v oblasti jeho pôsobenia. Korundový téglik bol po upevnení vzorky ešte prikrytý hliníkovým plechom a po uplynutí 2,5 h pri $420\text{ }^\circ\text{C}$ bola vzorka vyňatá a ďalej analyzovaná pomocou EDS spektroskopie. Na vzorke bol spravený lineárny sken zloženia od spodnej hrany, ktorá bola v tesnej blízkosti taveniny (asi 2 mm nad hladinou), po hornú hranu, ktorá bola od taveniny najďalej.

Vzorka s vyznačeným smerom prevedenia skenu je uvedená na Obrázku č. 52 a výsledný nameraný graf závislosti pomeru intenzity fluóru ku horčíku v závislosti na pozícii vzorky je uvedený na Obrázku č. 53. Z grafu je zrejmé, že došlo k vzniku tenkého povlaku na horčíkovej zliatine (pozorovaného aj vizuálne dúhovým odleskom vzorky) a pomer intenzity dosahoval najväčšie hodnoty tam, kde bola vzorka v tesnej blízkosti taveniny (najväčšia koncentrácia BF_3). Pre ešte názornejšiu ukážku je na Obrázku č. 54 uvedený graf závislosti pomeru atómových percent fluóru k horčíku. Vo vzdialenejších pozíciách došlo k ustáleniu pomeru fluóru k horčíku a na vrchnom okraji došlo k jeho opätovnému nárastu. Tento nárast pravdepodobne odpovedá všeobecne platným skutočnostiam, že najreaktívnejšie časti na reagujúcom systéme predstavujú ostré hrany (vo všeobecnosti defekty). Najvyšší dosiahnutý pomer fluóru k horčíku bol približne 1 : 1,5. Ten však nekorešponduje s pomerom v zlúčenine MgF_2 , v ktorom je pomer zložiek 1 : 2. Túto skutočnosť vysvetľujeme tým, že informácia o zložení pochádza z určitého objemu vzorky. Pri analýze bolo použité urýchľovacie napätie 10 kV, pri ktorom hĺbka interakčného objemu činí približne:

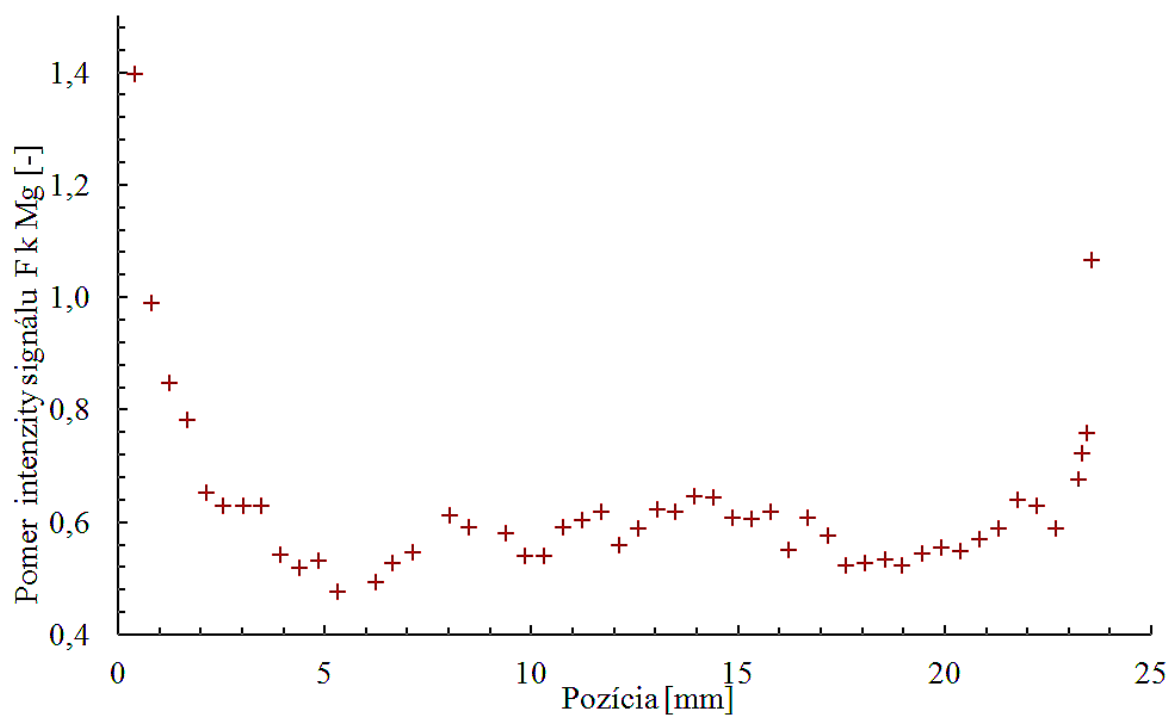
$$h = \frac{E^{1,5}}{\rho \cdot 10} = \frac{10^{1,5}}{3,15 \cdot 10} = 0,99\text{ }\mu\text{m}, \quad (14.1)$$

kde E je urýchľovacie napätie [kV], ρ je hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$], v prípade MgF_2 jej hodnota je $3,15\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a v prípade horčíku je to $1,74\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

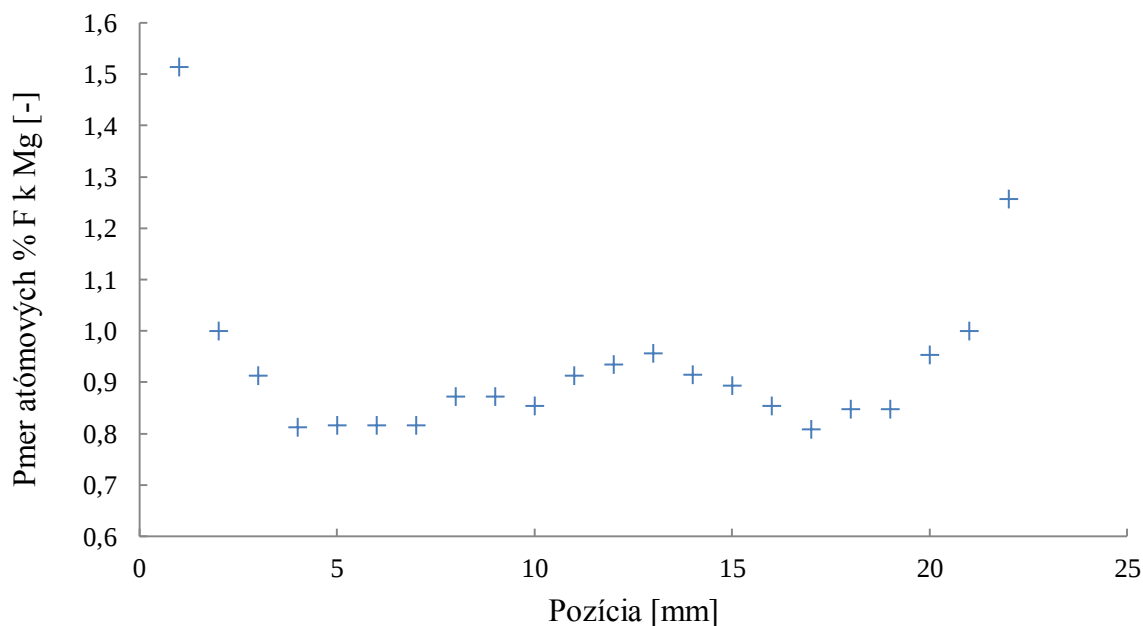
Je teda zrejmé, že pri hrúbke povlaku väčšej, alebo rovnaj $0,99\text{ }\mu\text{m}$, bude celý interakčný objem vo vnútri vrstvy a pomer atómových koncentrácií $\text{Mg}:\text{F}$ bude rovný 1 : 2 (ak nebudeme uvažovať možnú prítomnosť HF). Pri uvedených hodnotách 1 : 1,5 a vyšších (z pohľadu horčíka), je zrejmé, že je zasiahnutý podkladový kov a vrstva je určite tenšia ako $1\text{ }\mu\text{m}$. Je možné odhadnúť, že vrstva dosahuje hrúbky rádovo stoviek nanometrov, čomu odpovedajú aj interferenčné obrazce tvorené povlakom. Bola prevedená simulácia Monte Carlo [102] s výsledkom hrúbky približne 335 nm. Je zrejmé, že povlak vzniká aj mimo taveninu, rýchlosť rastu je však pri danej teplote približne o rád nižšia ako pri priamom kontakte s taveninou.



Obrázok č. 52: Fotografia vzorky po vystavení prostrediu nad taveninou $\text{Na}[\text{BF}_4]$ s vyznačeným smerom prevedenia EDS analýzy naprieč celou vzorkou.



Obrázok č. 53: Graf závislosti pomeru intenzity signálu fluóru k horčíku na pozícii analýzy vzorky.



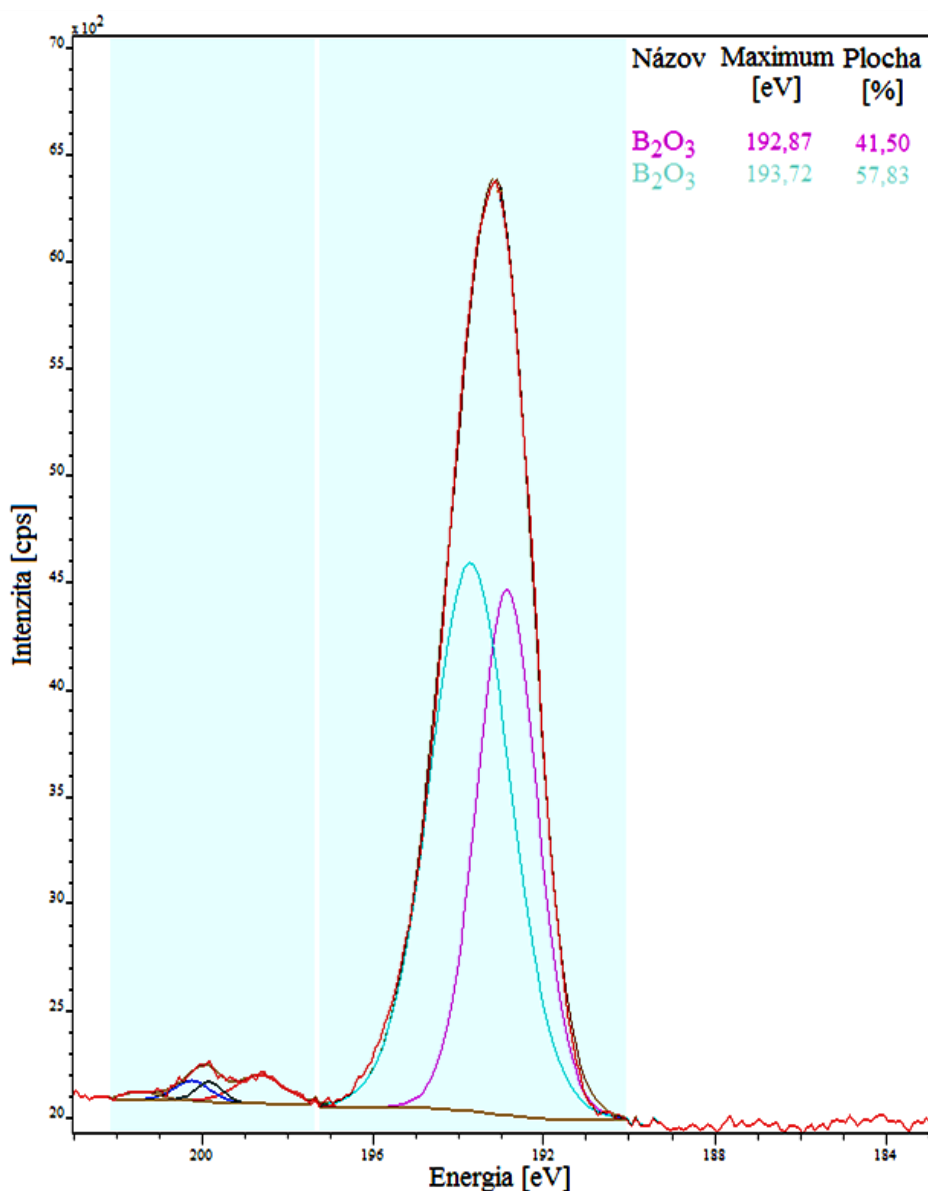
Obrázok č. 54: Graf závislosti pomeru atómových % fluóru k horčíku.

13.2. XPS analýza tenkej vrstvy vykryštalizovanej taveniny na AZ31

Prvý pokus, ktorého cieľom bolo preukázanie prítomnosti bóru v oxidačnom stave 0 bol prevedený na horčíkovej zliatine AZ31, ktorá bola ošetrovaná veľmi tenkou vrstvou soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$, ktorá bola vystavená teplote $420\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2,5 h. V Prílohe 7 je uvedený obrázok z horčíkovej zliatiny s vrstvou vykryštalizovanej taveniny a na Obrázku č. 55 je uvedené XPS spektrum bóru po experimente. Spektra boli merané ako na výbruse, tak z plochy povrchu. Je nutné poznamenať, že meraním XPS spektier predchádzali analýzy EDS a WDS. Ani jedna z týchto spektroskopii však bór nedetekovala. Vysvetlením je zrejme rozdielna plocha analýzy, iná hĺbka interakčného objemu (alebo zdroja fotónov) a citlivosť detektorov. Tu pripomeňme, že spektrálna čiara $K\alpha$ bóru má energetickú hodnotu $0,189\text{ keV}$ [99] a pri nízkom obsahu a polohe častíc inde než priamo na povrchu vzorky nemusí fotón zo vzorky vôbec preniknúť.

Zo spektra je zrejmé, že touto analýzou nebol preukázaný bór v oxidačnom čísle 0, ale ako B_2O_3 . Tento experiment bol pripravený na vzduchu, preto mohlo dôjsť k ovplyvneniu vzdušnou atmosférou, kedy proces mohol bežať podľa predpokladov uvedených v časti 12.2, kde uvažujeme hydrolýzu:





Obrázok č. 55: XPS spektrum bóru z vykryštalizovanej taveniny.

Týmto experimentom nebola potvrdená schopnosť bóru oxidovať pri danom procese horčiek. Pribeh reakcie cez medziprodukt BF₃ taktiež nebol potvrdený, ale ani vylúčený, pretože k vzniku oxidu boritého mohlo dôjsť aj inými reakciami. Experiment tiež upozornil na rôznu detekčnú schopnosť XPS a EDS/WDS analýzy.

13.3. Experiment pri zníženej teplote taveniny

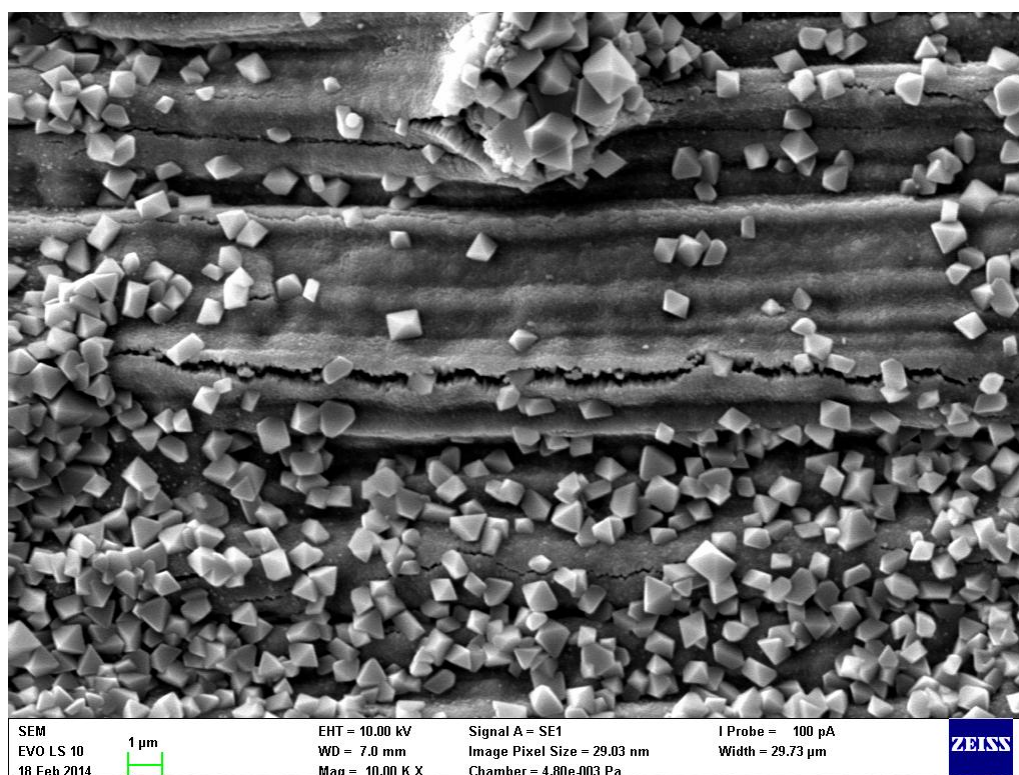
Boli prevedené experimenty, v ktorých bola tavenia udržiavaná pri nižšej teplote ako 420 °C. Bolo preukázané, že i pri 400 °C (teda o 7 °C nižšie, ako uvádza literatúra [71]) tavenina vzniká, rovnako ako povlak na povrchu horčiekových zliatin. Vzorky boli posudzované len vizuálne, po oplachu a vyvarení v destilovanej vode.

Nasledovala dvojica paralelných experimentov pri teplote 385 °C, kedy v jednom prípade bol použitý prídavok NaF pre vznik eutektickej zmesi (viď. nižšie, kapitola 14.3.), v druhom prípade bol predpokladaný tuhý stav tetrafluoroboritanu a mal byť pozorovaný potenciálny rast vrstvy pri reakcii v tuhom stave. Jedná sa o teplotu o 22 °C nižšiu v porovnaní s vyššie uvedenou teplotou Na[BF₄] (prevzatá z literatúry [71]), pri ktorej sa počas teplotnej výdrže soľ roztavila. Chyba bola najskôr pripisovaná chybné regulácii pece. Tá však pri neskoršej

kontrole určité nedostatky potvrdila, nie však v takej miere. Na základe týchto nezrovnalostí nebola vzorka ďalej hodnotená a bolo rozhodnuté, že použitý $\text{Na}[\text{BF}_4]$ musí byť podrobený DTA analýze.

13.4. Experiment s eutektickou taveninou $\text{NaF} - \text{Na}[\text{BF}_4]$

Paralelne s pokusom popísaným v kapitole 13.3. bola pripravená tavenina zmesi $\text{NaF} - \text{Na}[\text{BF}_4]$. V literatúre [75] je uvedený binárny diagram fluoridu horečnatého s tetrafluoroboritanom sodným. Eutektikum, ktoré je pri obsahu 8 mol.% NaF v $\text{Na}[\text{BF}_4]$ má teplotu 385°C , čo by v našom prípade znamenalo zníženie teploty prípravy povlaku o 35°C . Toto zníženie teploty by sa už prejavilo na energetických nákladoch, výsledok však mal hlavne prispieť k analýze prebiehajúcich dejov. Preto bol prevedený experiment v tomto systéme, v ktorom bol namiešaný prášok o odpovedajúcom molárnom zložení a po vytvorení taveniny pri 385°C bola do nej vložená horčíková zliatina AZ31. Po 2,5 h bola vzorka vyňatá a ďalej analyzovaná. Na Obrázku č. 56 je uvedená SEM analýza vzniknutého povlaku. Jeho štruktúra sa javila zvrásnene a na niektorých vrásach sú viditeľné praskliny. V hornej časti sa nachádza defekt väčších rozmerov, ktorý bol vyplnený kryštálmi (ich zloženie je uvedené nižšie).



Obrázok č. 56: Povlak pripravený na horčíkovej zliatine AZ31 v eutektiku, SEM.

Povrch vzorky bol analyzovaný pomocou EDS spektroskopie. Prvkové zloženie povlaku je uvedené v **Tabuľka č. 14**. To odpovedá zlúčenine NaMgF_3 , ktorá bola prítomná aj na povlaku, pripravená v čistom $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Jedná sa o rozpustnú soľ, ktorá by sa varom dala odstrániť z povlaku. Na povrchu boli prítomné kryštály, ktoré sme podľa analógie s čistým $\text{Na}[\text{BF}_4]$ pripisovali vykryštalizovanej tavenine, no EDS analýza prvkového zloženia (Tabuľka č. 15) tento predpoklad vyvrátila. Kryštály prítomné na povlaku obsahovali pomerne značné množstvo železa a chrómu, ktoré pravdepodobne pochádzalo z nerezového téglika, v ktorom bol experiment prevádzaný. Pomer prvkov naznačoval, že analyzované

kryštály sú tvorené látkou NaHF_2 . Keďže NaHF_2 je kryštalická látka, bol povrch vzorky analyzovaný aj pomocou XRD spektroskopie, aby jeho prítomnosť preukázala, keďže EDS spektroskopiou nie je možné detekovať vodík.

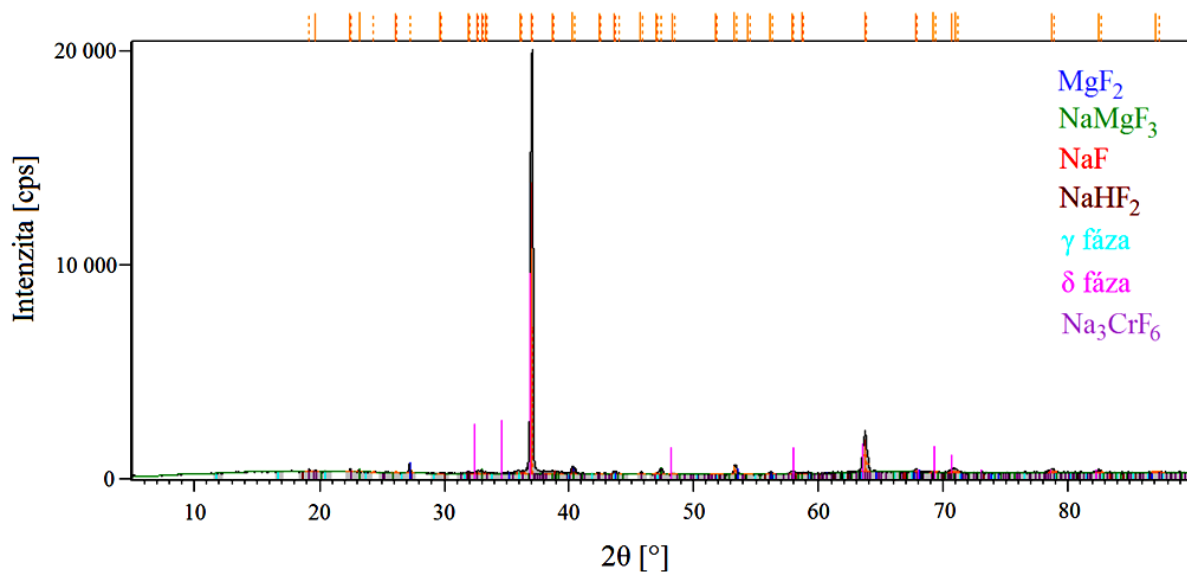
Tabuľka č. 14: Prvkové zloženie povrchu povlaku.

Prvok	F	Na	Mg
Obsah [at.%]	60,8	19,9	19,4

Tabuľka č. 15: Prvkové zloženie kryštálov vykryštalizovaných na povrchu povlaku.

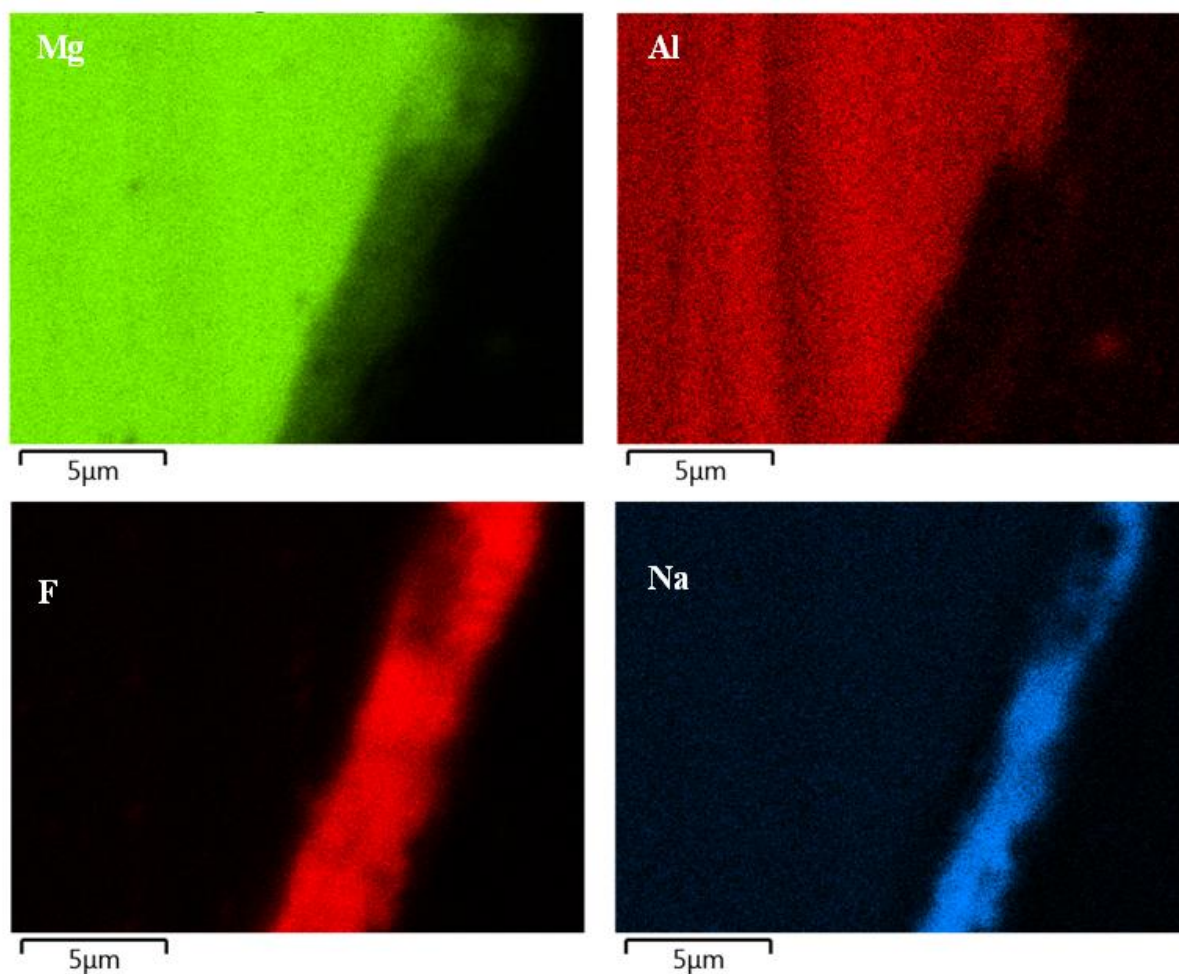
Prvok	F	Na	Mg	Al	Cr	Fe
Obsah [at.%]	60,4	26,9	5,1	0,5	1,9	5,4

Na Obrázku č. 57 je uvedené XRD spektrum povlaku (z dôvodu lepšej čitateľnosti spektra je ešte raz uvedené v Prílohe 8). V legende sú uvedené jednotlivé zložky spektra. Fázy γ a δ sú prítomné z podkladu. Touto metódou sme jasne preukázali prítomnosť látky NaHF_2 v povlaku. NaHF_2 vznikol pravdepodobne reakciou NaF s HF . Zložka spektra, ktorá odpovedá prítomnosti Na_3CrF_6 (chróm prítomný z nerezového tégliku), bola už popísaná v práci [73], kedy autori popisujú, reakciu systému $\text{NaF} - \text{Na}[\text{BF}_4]$ s kovovým chrómom. Touto reakciou došlo v citovanej práci k vzniku produktov Na_3CrF_6 , BF_3 a taktiež k vylúčeniu elementárneho bóru.



Obrázok č. 57: XRD analýza povrchu horčíkovej zliatiny AZ31 ošetrovaná povlakom pripraveného v eutektiku.

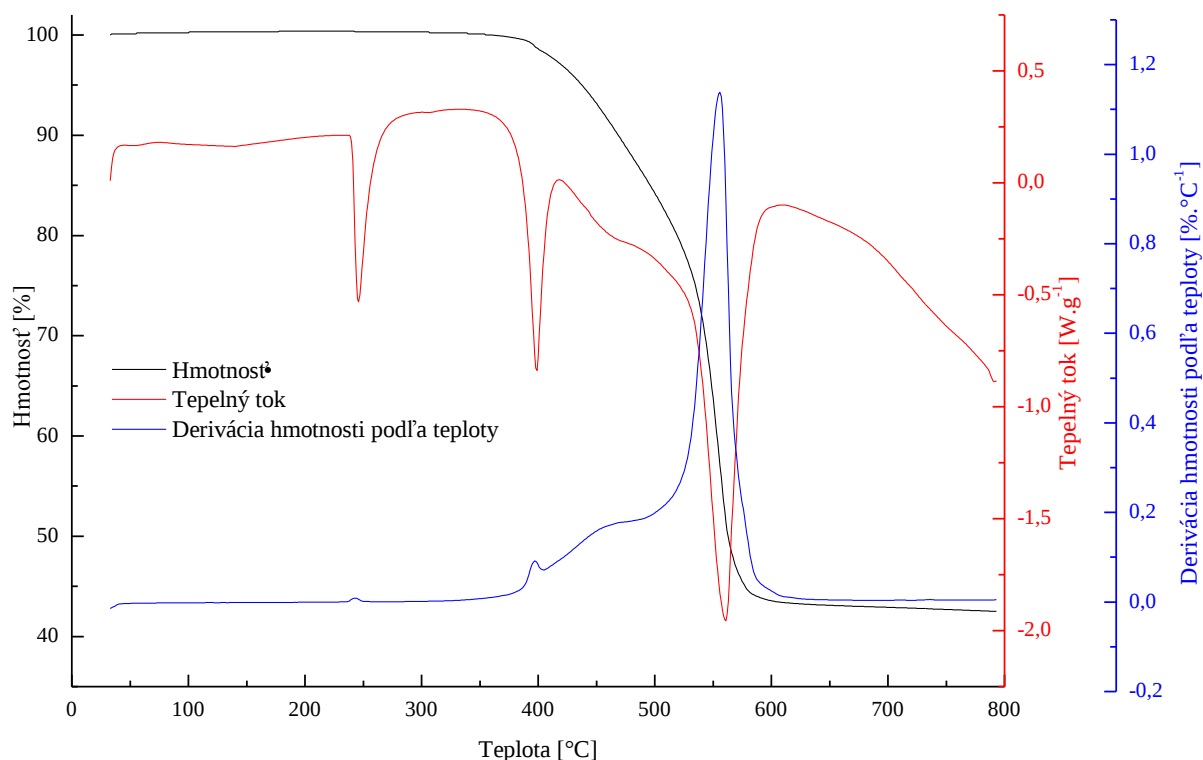
Z uvedenej vzorky bol ešte zhotovený výbrus, na ktorom bolo prevedené mapovanie rozhrania medzi povlakom a podkladom (Obrázok č. 58). Z jednotlivých obrázkov je zrejmé, že primárnou vrstvou je MgF_2 . Na obrázkoch sa táto skutočnosť prejavuje zoslabením intenzity horčíka (vrstva primárne tvorená zlúčeninou MgF_2) a ešte vo väčšej miere hliníka. Sodík nezasahuje až do podkladového kovu, ale tvorí tzv. sekundárnu vrstvu, ktorá odpovedá z väčšej časti stechiometrickej zlúčenine NaMgF_3 .



Obrázok č. 58: Zmapovanie rozhrania: AZ31 –fluoridový povlak pripravený z eutektika.

13.5. DTA analýza Na[BF₄]

Na Obrázku č. 59 je výstup z diferenčnej termickej analýzy soli Na[BF₄] (v Prílohe 9 je uvedené jeho priblíženie s vyznačenými oblasťami zaujímavých zmien). Z merania bol zistený hmotnostný úbytok pri teplote 793 °C, ktorý činil 57,5 %. Pri predpoklade priebehu tepelného rozkladu Na[BF₄] podľa rovnice (7.9) by mal teoretický úbytok hmotnosti odpovedať 61,8 %. Rozdiel v porovnaní s teoretickým výpočtom je pravdepodobne spôsobený neúplným prevedením termického rozkladu soli Na[BF₄], kedy podľa krivky hmotnosti v diagrame je patrný ešte mierny klesajúci trend pri teplotách od 600 °C až po konečnú meranú teplotu 800 °C.



Obrázok č. 59: Výstup z DTA analýzy Na[BF₄].

Na krivke tepelného toku v intervale od 70 do 220 °C je viditeľná veľmi rozšírená endoterma, ktorej minimum bolo určené na 135 °C. Podľa literatúry [76] by mal pri 100 °C prebiehať kvantitatívny rozklad veľmi malého množstva produktov hydrolyzy soli Na[BF₄]. Z toho dôvodu predpokladáme, že zistené minimum môže odpovedať danému deju (na krivke derivácie hmotnosti podľa času je tiež viditeľná zmena v oblasti nad 100 °C), avšak pripúšťame, že môže ísť len o chybu merania, keďže sa pohybujeme pri relatívne nízkych teplotách merania, pri ktorých použité zariadenie ešte nepodáva ideálny výkon.

Pri 246 °C zaznamenávame na krivke tepelného toku prvé výrazné minimum, ktoré odpovedá premene kubickej mriežky soli na ortorombickú. Táto zmena kryštalografickej modifikácie je pravdepodobne sprevádzaná prechodom Na₂B₂F₆O na cyklický Na₃B₃F₆O₃, čo uvádza literatúra [71] a [77]. Smernice strán píku tohto minima sa líšia. Miernejší návrat na vzťažnú priamku je spôsobený tým, že systém po zmene modifikácie bol ešte dohrievaný a dochádzalo len k postupnému dopĺňovaniu tepla. Na krivke derivácie hmotnosti podľa teploty je viditeľná určitá malá zmena, ktorá pravdepodobne súvisí so zmenou hustoty systému (tomu odpovedá aj posun vzťažnej línie), čo umožnilo úniku napr. plynu zachyteného v bublinách. Tento gravimetrický efekt je však natoľko malý, že vôbec pokus o jeho interpretáciu je diskutabilný.

Druhé minimum odpovedá teplote topenia. Tá je u čistého Na[BF₄] určená na 407 ± 1 °C [73]. Nami zistená teplota je však len 399 °C, čo naznačuje, že používaná soľ Na[BF₄] obsahovala nečistoty, pravdepodobne v podobe produktov hydrolyzy Na[BF₃OH], ako uvádza literatúra [73]. Pri extrapolácii smernice vzťažnej línie a lineárnej aproximácie nábehu do minima dostaneme extrapolovanú hodnotu teploty počiatku topenia, ktorá odpovedá 387 °C. Pri teplote topenia dochádza tiež k zmene hmotnosti (viditeľný pík na krivke

derivácie hmotnosti podľa času), čo už môže súvisieť so začínajúcim rozkladom soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ na BF_3 a NaF .

Pri $560\text{ }^\circ\text{C}$ sa nachádza hlavné maximum a minimum z výstupu. Táto entalpická zmena, ktorá taktiež súvisí s výrazným poklesom hmotnosti, odpovedá tepelnému rozkladu soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ podľa rovnice 7.9.

V intervale od 465 do $490\text{ }^\circ\text{C}$ je viditeľné mierne pribrzdzenie rozkladu soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$. To môže súvisieť so zmenou mechanizmu procesu rozkladu [103].

Od 600 do $800\text{ }^\circ\text{C}$ dochádza k poklesu tepelného toku, čo pravdepodobne odpovedá zmene tepelnej kapacity. To by mohlo byť spôsobené tým, že vo vzorke je už primárne tvorená produktom rozkladu NaF a taktiež faktom, že tepelná kapacita je závislá na teplote.

13.6. Priebežné závery

Na základe experimentov nad taveninou je možné povedať, že pre vznik MgF_2 nie je potrebný kontakt s taveninou, vrstva však rastie radovo pomalšie.

Pri procesoch prebiehajúcich za prístupu vzduchu vzniká oxid boritý. Je tiež zrejmé, že k vylúčeniu prítomnosti reakčných produktov nepostačuje len EDS/WDS analýza (pre prípad preukázania prítomnosti látky však táto metóda postačovať môže).

Je tiež zrejmé, že proces prebieha aj pri nižších teplotách ako je $400\text{ }^\circ\text{C}$. Bolo potvrdené, že pre vznik povlaku nie je nutný kontakt s taveninou, to však nemusí znamenať, že nie je potreba jeho vzniku (a následného rozkladu).

Na základe DTA analýzy $\text{Na}[\text{BF}_4]$ bol stanovený extrapolovaný začiatok topenia na $387\text{ }^\circ\text{C}$, bod topenia na $399\text{ }^\circ\text{C}$ a počiatok rozkladu je už viditeľne zhodný s počiatkom topenia a pri teplote $465\text{ }^\circ\text{C}$ dochádza k zmene mechanizmu rozkladu. Je zrejmé, že deje prebiehajúce v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ sú veľmi zložité aj v prostredí argónovej atmosféry.

Pre splnenie zadania práce, ktorou máme prispieť k objasneniu dejov prebiehajúcich pri vzniku povlaku, je potrebné eliminovať kontakt vzorky s taveninou a obmedziť sa na pozorovanie systému v argónovej atmosfére. Po vzniku taveniny, a teda aj začiatku rozkladu $\text{Na}[\text{BF}_4]$ sme eliminovali kontakt vzorky s taveninou prevedením experimentu v zatavených ampulách.

Je pravdepodobné, že do dejov bude vstupovať SiO_2 obsiahnutý v skle simax (Tabuľka č. 5), pretože sa vznikajúci BF_3 tvorí adíciou zlúčenín $\text{BF}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Naopak, neočakávame vplyv obsiahnutého oxidu boritého ani oxidu hlinitého.

Základom ďalších interpretácií budú spektrá zlúčenín bóru nájdených na povrchu vzniknutého povlaku. V prípade, že sa bude jednať o izolované častice, nebude možné použiť XPS analýzu a bude potrebné analyzovať nízkoenergetické prechody (valenčný pás $\rightarrow$ 1s orbitál metódou WDS/SXS), pretože elektrónový mikroskop umožňuje nájdenie a presné zameranie objektov na úrovni mikrometrov, prípadne desiatí mikrometrov.

14. PROCESY V UZAVRENÝCH AMPULIACH

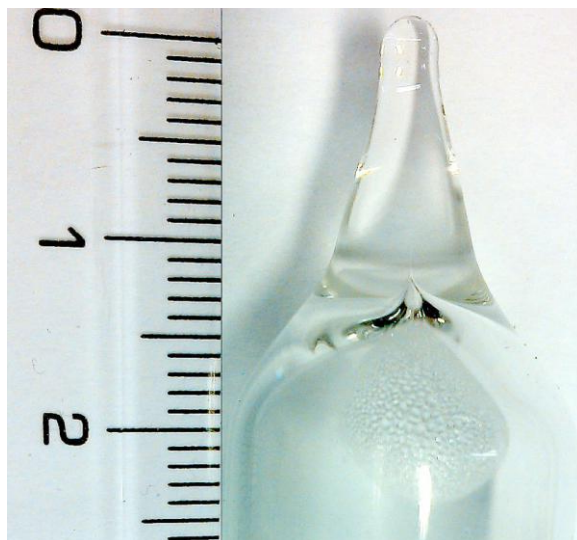
V tejto záverečnej časti bolo prevedené pozorovanie povlakov vytvorených v zatavených simaxových ampuliach. V prvom prípade bola ampula uzavretá so vzduchom. Tento pokus mal potvrdiť možnosti prevedenia, teda materiálovú odolnosť skla pri procesnej teplote, vnútornom tlaku (vzduchu vrátane plynného produktu rozkladu), odolnosť voči chemickému pôsobeniu zúčastnených látok a nakoniec aj možnosť zapojenia materiálu ampule do reakcií na povrchu vzorky.

V druhom prípade bola ampula pred zatavením dôkladne premytá a naplnená argónom (4,6 N). Hlavným účelom je dokázať, prípadne vylúčiť možnosti redukcie bóru, ďalej schopnosť samotného BF_3 vytvárať fluoridový povlak a zistiť akým spôsobom reaguje so sklom aparatury.

Nájdene štruktúrne zložky obsahujúce bór boli analyzované metódou WDS-SXS. Pre tieto analýzy je potrebné zaistiť dostatočne vysoký prúd elektrónového zväzku, overiť, či pozorované vzorky aj štandardné podmienky merania budú znášať bez zmeny svojej chemickej podstaty. Vlastné vyhodnotenie je potom založené na porovnávaní spektier získaných z povlakov so spektrami získanými na elementárnom bóre (štandard B^0) a na oxide boritom (štandard B^{III}). Uvádzané výsledky analýz neboli normalizované.

14.1. Rozbor podmienok experimentu

Pre účely experimentu boli zhotovené sklenené ampulky (Obrázok č. 37). Po prevedení pokusu boli obe ampulky mierne mliečne zakalené a v prípade ampulky bez ochrannej atmosféry bola v jej špičke pozorovaná vyzrážaná voda (Obrázok č. 60), čo nebolo pozorované v ampulke s ochrannou atmosférou. Táto skutočnosť môže byť indikátorom toho, že experiment bol prevedený správne a pri zatavení ampulky s ochrannou atmosférou nedošlo k úniku argónu do okolitého prostredia.



Obrázok č. 60: Kondenzát v špičke ampulky bez ochrannej atmosféry.

Bola prevedená SEM a EDS analýza taveniny, skla z oblasti špičky a horčíkovej zliatiny po experimente. Získané výsledky pre jednotlivé zložky sú uvedené v Tabuľke č. 16 až 18 (v nich je vždy zmienené len spektrum prevládajúcej zložky).

Je zrejmé, že ako v prípade vzdušnej, tak v prípade argónovej ampule sa oproti predchádzajúcim experimentom výrazne prejavil Le Chatelier – Braunov princíp. Ak budeme uvažovať rovnováhu:



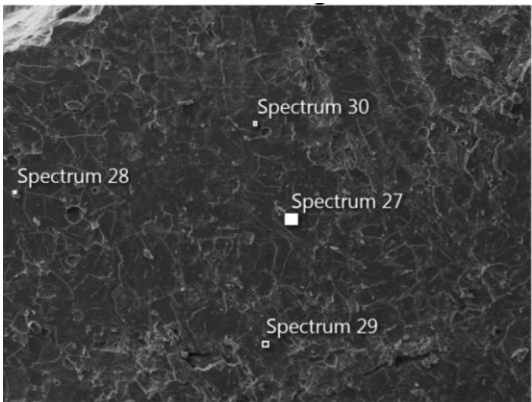
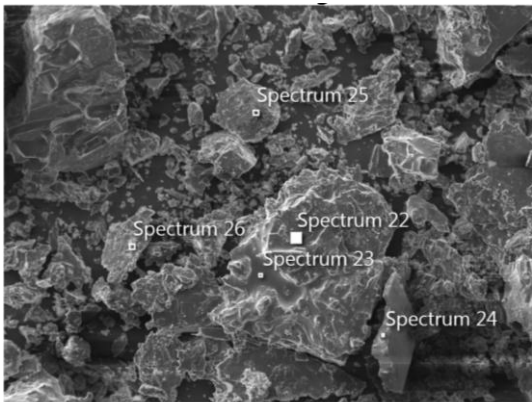
potom bude v našom prípade plynný produkt na pravej strane pre vzrastajúci tlak v aparátуре rozklad brzdiť. Z výsledkov DTA (Obrázok č. 59) vidíme, že energiu dostatočnú k prekonaniu aktivačnej energetickej bariéry nadobudne štatisticky významný podiel častíc pri teplote 387 °C a pri teplote 465 °C ju už majú nadobudnutú v podstate všetky. Pripomeňme, že v DTA aparátуре počas experimentu pretekal argón, čo znamená, že rovnováha reakcie je posunutá v smere produktov.

Do oboch aparátúr bolo dávkovaných 0,3 g Na[BF₄]. Za predpokladu úplného rozkladu a s prihliadnutím na teplotnú expanziu by tlak v ampuliach dosahoval hodnotu 760 kPa. V citovanej práci [73] bol rozklad Na[BF₄] pozorovaný pri teplote 580 °C a tlaku 78 kPa, ani po dobu 449 h výdrže na tejto teplote nedošlo k zmene tlaku. Znamená to, že aj pri teplote 20 °C nad entalpickým minimom (Obrázok č. 59) je tlak len 78 kPa postačujúci k zastaveniu rozkladu a ustálenia rovnováhy. Z uvedeného vyplýva, že pri 420 °C určite nedôjde k úplnému rozkladu tetrafluoroboritanu sodného ani po veľmi dlhej dobe.

14.2. Analýza stuhnutých tavenín

Vykryštalizovanú taveninu po experimente v oboch prípadoch pravdepodobne tvorila zmes oxidačných produktov (kapitola 7.3., str. 36, diskusia citovaného článku [76]), fluoridu sodného a tetrafluoroboritanu sodného. V prípade ampulky s ochrannou atmosférou došlo k výraznému zníženiu obsahu kyslíka v tavenine (prítomný z počiatočnej vlhkosti $\text{Na}[\text{BF}_4]$, ako nečistota v argóne a tiež zo skleneného materiálu ampulky). Je zrejmé, že pri kontakte ampule s taveninou sa do výslednej zmesi dostane tiež kyslík obsiahnutý v skle. Reakcia so sklom preukázateľne prebieha aj pri použití argónu. Okrem zreteľne mliečneho zákalu boli tiež analyzované produkty reakcie priamo na skle (viď. nižšie kapitola 15.3.).

Tabuľka č. 16: Výsledky EDS analýzy taveniny z ampúl (vpravo: bez ochrannej atmosféry, vľavo: s ochrannou atmosférou).

Bez ochrannej atmosféry (spektrum 27)		S ochrannou atmosférou (spektrum 22)	
			
Prvok	Obsah [at.%]	Prvok	Obsah [at.%]
B	33,1	B	31,0
O	18,9	O	9,31
F	33,0	F	41,3
Na	13,8	Na	17,7
Si	0,9	Si	0,6
Al	0,2	Al	0,0
K	0,1	K	0,1

14.3. Analýza napadnutia skla

Sklo po teste malo vo voľných plochách v oboch prípadoch približne rovnaké zloženie (vid' Tabuľka č. 17). Morfológia napadnutia skla je dosť rozdielna. Na skle, kde nebola ochranná atmosféra, prevládajú útvary tyčinkovitého charakteru, a naopak, sklo, ktoré bolo pod ochrannou atmosférou vykazuje prítomnosť guľovitých častíc. Pôvod ihlicovitých kryštálov vzdušnej ampule bude pravdepodobne sekundárny. Jedná sa o hornú časť ampule (Obrázok č. 60), kde kondenzovala vlhkosť. Tá pravdepodobne rozpustila niektoré prítomné reakčné produkty, ktoré následne pri sušení skla pred analýzou vykryštalizovali.

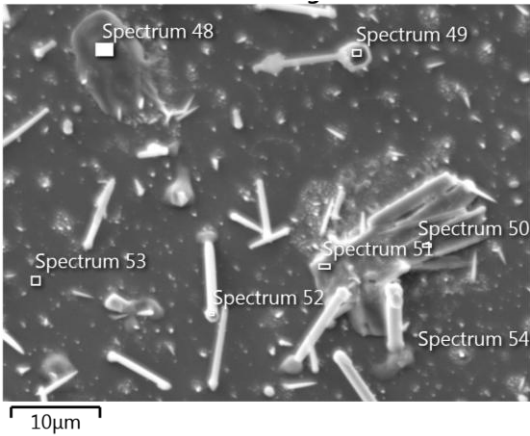
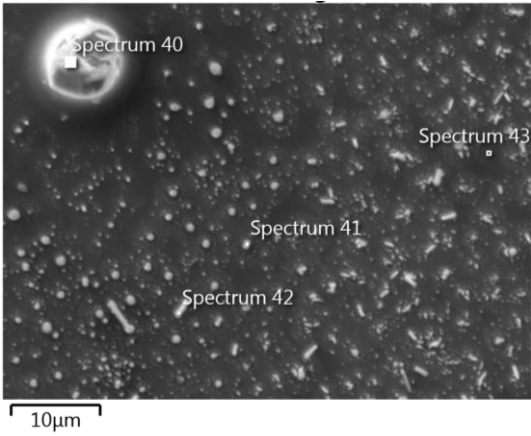
Pre správne pochopenie uvádzaných výsledkov EDS analýzy je potrebné pripomenúť, že hĺbka interakčného objemu je v uvedených materiáloch pri urýchl'ovacom napätí 10 kV cca 1,5 μm . V prípade analýzy častíc je teda zasiahnuté aj jeho okolie a podklad. Obecná nerovnosť skúmaných povrchov zas zkrášľuje hodnoty koncentrácií.

V oboch prípadoch je zrejmé, že prítomnosť BF_3 spôsobila skoncentrovanie bóru do pozorovaných častíc. Vo voľných plochách je jeho obsah nestanoviteľný (spektrá 53 a 43). V oboch prípadoch sú tieto plochy tvorené primárne oxidom kremičitým (spektrum 43 odpovedá aj stechiometrickému zloženiu).

V prípade skla vzdušnej ampule je zjavné, že dochádzalo k vzniku hexafluorokremičitanov (spektrum 51), čo napovedá prítomnosť HF pri procese. V spektre 50 sa pomer kremíka a bóru pozoruhodne blíži ekvimolárnej hodnote, čo by mohlo byť spôsobené prítomnosťou zlúčenín $\text{BF}_3 \cdot \text{SiO}_2$, prípadne Si-O-BF_2 (vid'. diskusia citovaných článkov [70, 104]). Obsah kyslíka v tomto prípade odpovedá skôr druhej variante.

V prípade argónovej ampule boli pozorované častice s vysokým obsahom bóru a kyslíka, pri pomere B : Si o hodnotách 1 : 1 až 1 : 2 (spektrum 41), ale tiež častice, ktoré mali veľmi vysoký obsah bóru aj fluóru (spektrum 40). Pomer fluóru a sodíku v spektre pozorovanej častice poukazuje na možný sekundárny vplyv tetrafluoroboritanu sodného. Vysoký obsah bóru nedokážeme prisúdiť žiadnej zlúčenine, a preto nevylučujeme ani možnosť prítomnosti elementárneho bóru. Častica je veľká, zjavne heterogénna a nabíja sa.

Tabuľka č. 17: Výsledky EDS analýzy skla z ampúl (vpravo: bez ochrannej atmosféry, vľavo: s ochrannou atmosférou).

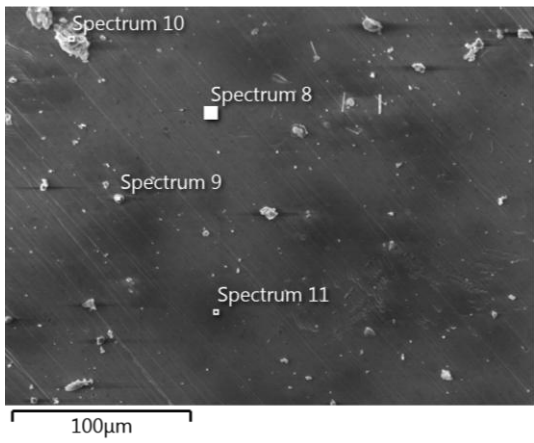
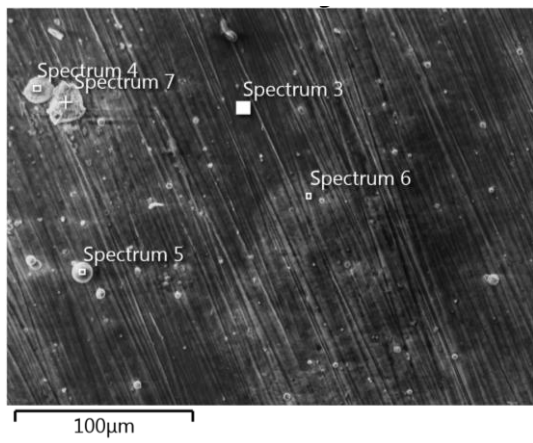
							
Spektrum	50	51	53	Spektrum	40	41	43
Prvok	Obsah [at. %]			Prvok	Obsah [at. %]		
O	7,8	14,0	55,7	O	8,5	54,9	63,9
Si	13,7	6,3	45,6	Si	2,9	19,5	30,2
F	51,4	52,4	8,0	F	41,3	6,7	3,8
Na	8,9	26,1	1,2	Na	9,5	0,7	1,1
Al	0,3	0,2	1,4	Al	0,2	0,2	1,1
K	5,4	0,9	0,3	K	3,2	0,1	0,0
B	12,7	0,0	0,0	B	34,6	17,9	0,0

14.4. Analýza povlakov na zliatine AZ31

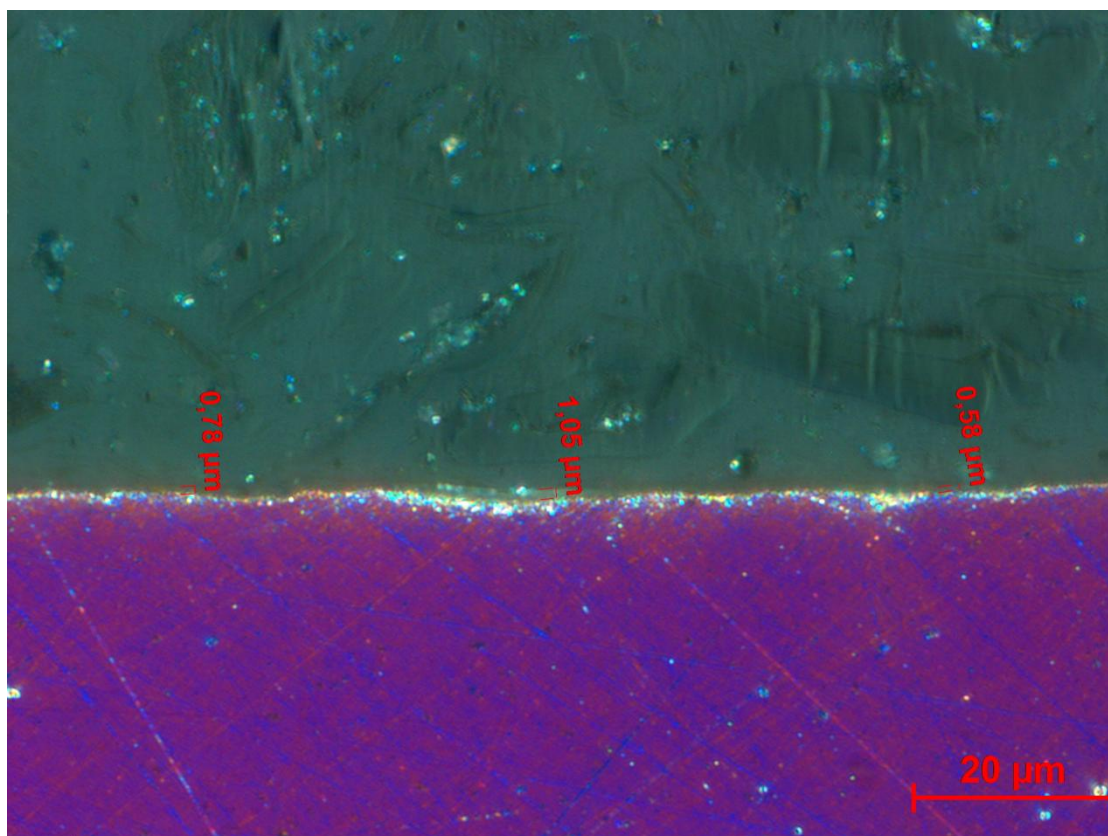
Z EDS analýzy je zrejmé, že v oboch prípadoch na zliatinách došlo k vytvoreniu povlaku. V prípade vzorky bez ochrannej atmosféry bol na povrchu detekovaný Si a O. Prítomnosť kremíka pripisujeme jeho transportu zo skla v podobe kyseliny hexafluorokremitovej. Kyslík je potom prítomný pravdepodobne v dôsledku oxidácie vzorky pri ohreve pred začiatkom pôsobenia produktov rozkladu $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Pozorovaná prítomnosť hliníka je pripisovaná jeho pôvodu v zliatine. Obsah kremíka v povlaku z argónovej ampule je omnoho nižší a prítomnosť kyslíka a hliníka nebola vôbec preukázaná.

Povlak pripravený na vzduchu je teda zrejme tenší, čo odpovedá aj pozorovaniu na svetelnom mikroskope, kedy bola vrstva na výbruse len veľmi ťažko postrehnuteľná (Obrázok č. 61), zatiaľ čo na vzorke z argónovej ampule dosiahla dobre merateľných $1,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (Obrázok č. 62).

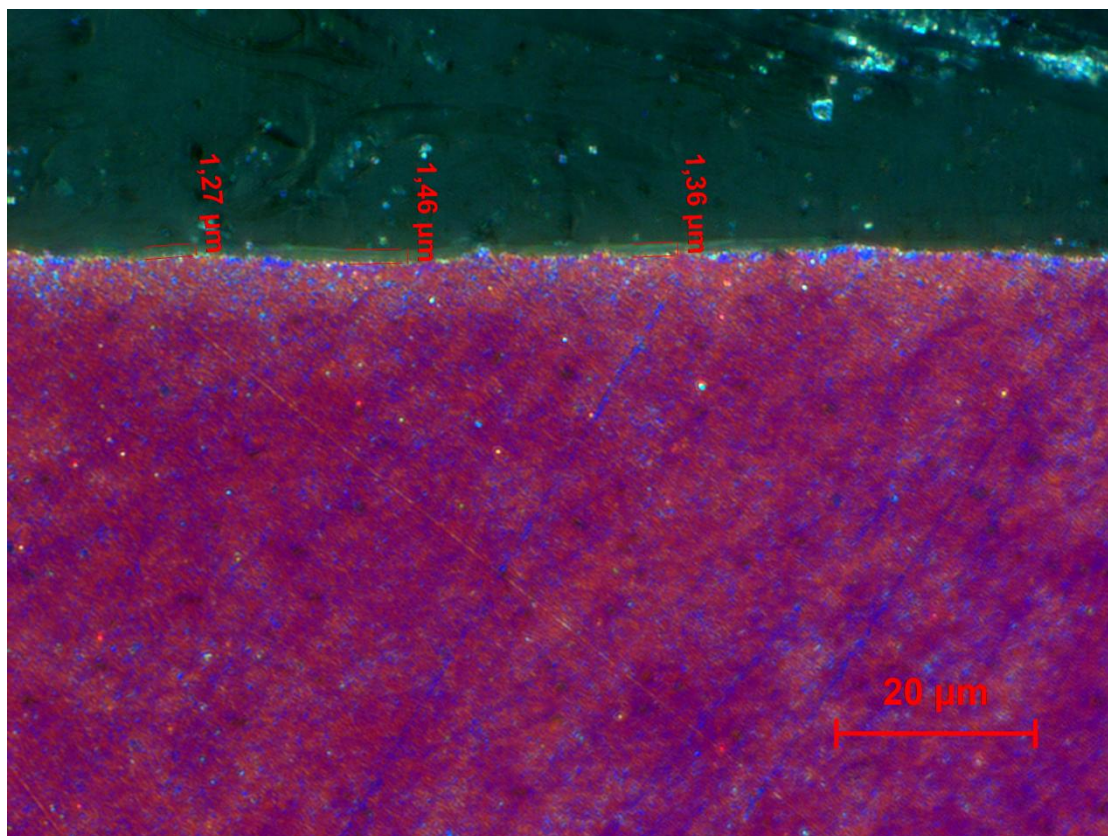
Tabuľka č. 18: Výsledky EDS analýzy zliatiny AZ31 z ampúl (vpravo: bez ochrannej atmosféry, vľavo: s ochrannou atmosférou).

Bez ochrannej atmosféry (spektrum 11)		S ochrannou atmosférou (spektrum 3)	
			
Prvok	Obsah [at. %]	Prvok	Obsah [at. %]
F	61,0	F	64,5
Mg	36,7	Mg	35,3
Al	0,3	Al	0,0
O	1,0	O	0,0
Si	0,9	Si	0,3

Na povrchu horčíkovej zliatiny AZ31 po teste v ampulke s ochrannou atmosférou bolo prítomných mnoho častíc. Prvotnou EDS analýzou sa preukázalo, že vykazujú približne rovnaké zloženie. Výstup z EDS spektroskopie jednej z nich je uvedený na Obrázku č. 63. Je zrejmé, že častica obsahuje vysoký obsah bóru, ďalej fluóru, kyslíku, horčíku a je prítomný aj sodík a kremík. Kyslík, kremík a sodík boli pravdepodobne prítomné zo skla. Detekovaný obsah horčíka pripisujeme zlúčenine MgF_2 . Analýza bola prevedená pri urýchlŕovacom napätí 2 kV. Interakčný objem o priemere cca $0,1 \mu\text{m}$ teda spadá do objemu častice.

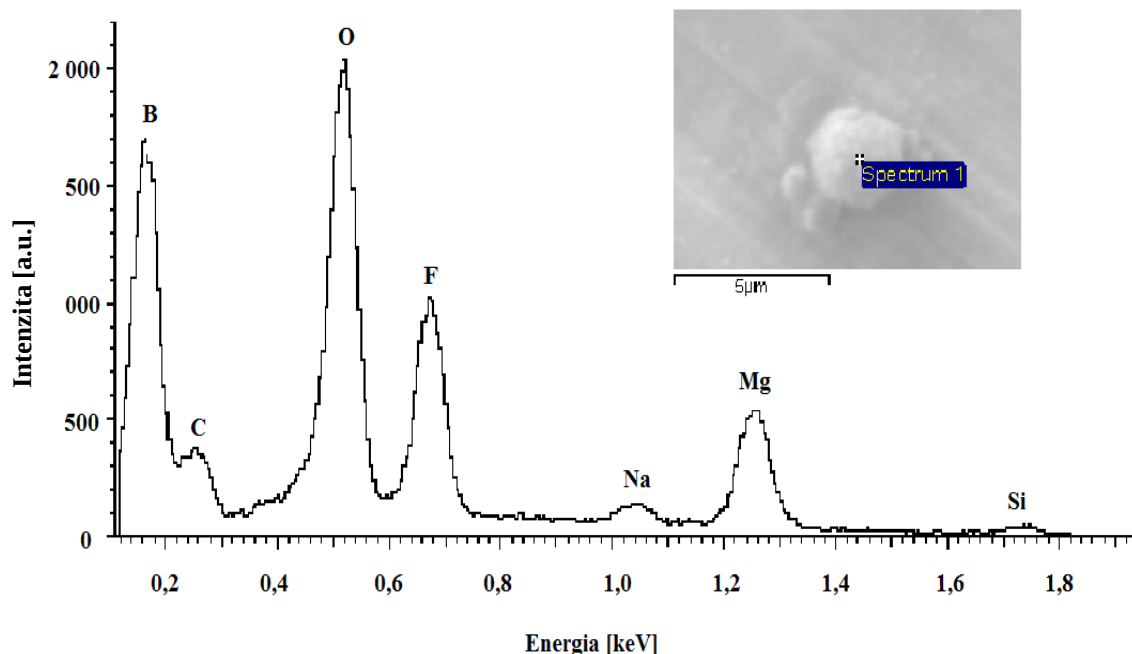


Obrázok č. 61: Hrúbka vytvoreného povlaku na AZ31 po teste vo vzdušnej ampuli (LM, polarizované svetlo, zväčšenie 1 250×).



Obrázok č. 62: Hrúbka vytvoreného povlaku na AZ31 po teste vo vzdušnej ampuli (LM, polarizované svetlo, zväčšenie 1 250×).

Dôležitou vlastnosťou týchto častíc je, že sa nemenili pod elektrónovým zväzkom (vzorka bola zvodivená pozlátením), čo bolo potvrdené opakovaným meraním EDS spektra niekoľkominútovými expozíciami pod vysokým prúdom zväzku (až 20 nA). Ide o častice s potenciálom preukázania prítomnosti elementárneho bóru. Jedna z častíc teda bola podrobená následnej WDS-SXS analýze.



Obrázok č. 63: EDS analýza častice prítomnej na povrchu AZ31 po teste v ochrannej atmosfére.

14.5. Úvod do WDS spektroskopie zlúčenín bóru

WDS spektroskopia je založená na detekcii charakteristického röntgenového žiarenia vysielaného atómami vzorky. Detekované röntgenové žiarenie sa budí dopadom zväzku elektrónov o kinetickej energii od jednotiek do stoviek keV. Principiálne sa jedná o spektroskopiю mäkkých röntgenových čiar (soft X-ray spectroscopy, SXS), ktorá je v súčasnosti realizovaná len na urýchľovačových zdrojoch (napr. synchrotron), a to v podobe röntgenovej absorpčnej spektroskopie v blízkosti hrany (near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS), či rozšírená röntgenová spektroskopia jemných štruktúr (extended X-Ray absorption fine structure, EXAFS). Obe spektroskopie sú absorpčné a môžu merať hustotu elektrónových energetických stavov avšak nevýhodou je, že týmito metódami sa nedá analyzovať len časť vzorky. Výstup zo spektroskopií odpovedá analýze celého objemu.

Pre naše potreby sa WDS spektroskopia javila ako vhodný variant pre analýzu, pretože touto metódou sa dá prevádzať aj bodová analýza (priemer častice bol len cca 3 μm) pri vysokej citlivosti (približne 100 až 300 ppm). Cieľom použitia a vyhodnotenia tejto analýzy bolo určenie viditeľnej závislosti medzi zložkami WDS spektier bóru nameraných na čistom bóre, oxide boritom, tetrafluoroboritanom sodným a konečne na častici prítomnej na povrchu zliatin. Výsledky by mali smerovať k hodnotnému záveru o chemickom stave bóru v uvedenej častici.

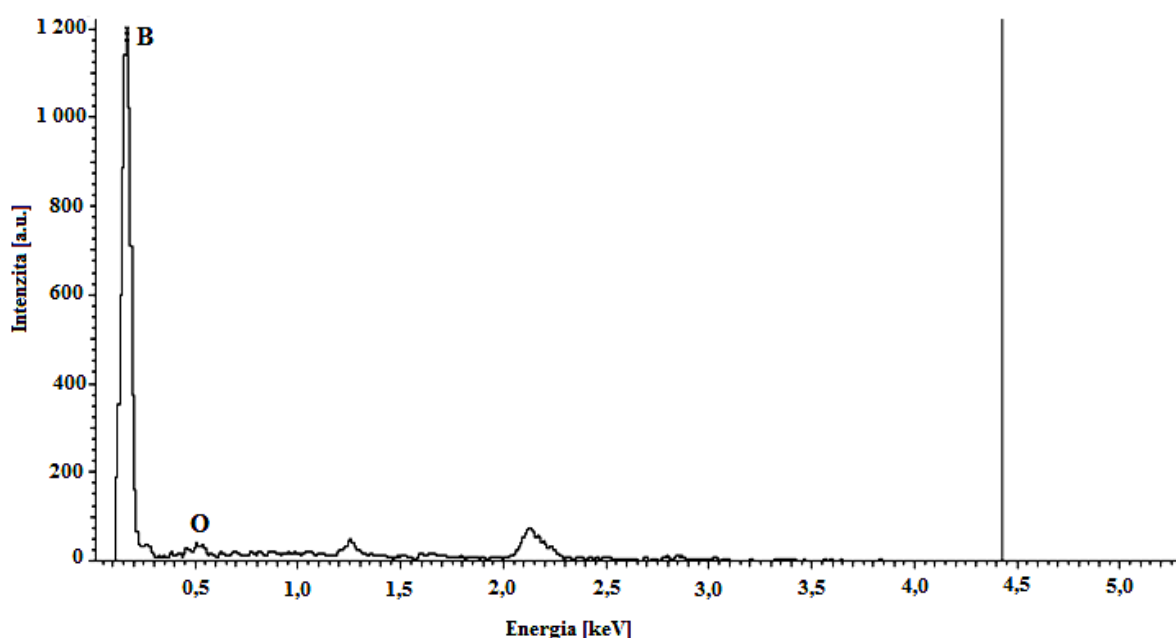
Aj keď sme z uvedených dôvodov využili možnosti analýzy WDS, nastal problém s interpretáciou jednotlivých zložiek spektier, pretože doposiaľ nie je dostupná žiadna literatúra, ktorá by ich popisovala. Popis XPS spektier je už do značnej miery zvládnutý a literatúra už v niektorých prípadoch diskutuje a vysvetľuje prítomnosť ich jednotlivých

zložiek. Preto sa hľadala určitá spájajúca línia medzi WDS a XPS spektroskopiou. Je však potrebné upozorniť na niektoré rozdiely.

V prípade XPS analýzy dostávame ako výstup záznam závislosti intenzity na väzbovej energii. Pri použití jednoduchého prepočtu jednotiek z keV na Å^P sme však nedospeli k zhodným výsledkom aj keď trendy spektier boli rovnaké. Tento rozdiel hodnôt je spôsobený princípmi meracích metód. XPS analýzou sa zistí väzbová energia, ktorá odpovedá rozdielu energií medzi konkrétnym orbitálom a kontinuum. V prípade WDS analýzy je rozdiel energií menší, pretože zistená energia odpovedá v prípade bóru len rozdielu energií medzi 1s a 2p valenčným orbitálom. Z toho vyplýva, že nami zistené energie by mali byť menšie ako tomu je pri XPS analýze. Tento predpoklad bol správny, no ani po započítaní prvej ionizačnej energie bóru (vykompenzovanie energetického rozdielu medzi valenčným pásom a kontinuum), ktorá v atóme bóru odpovedá rozdielu energií medzi kontinuum a hladinou 2p, sme nedospeli k porovnateľným výsledkom. Je to pravdepodobne preto, že tabuľkové ionizačné energie sú určené len pre izolované atómy. V prípade XPS výpočet komplikuje ešte tzv. výstupná práca. Pre tieto skutočnosti sme porovnávali len trendy posunov pík a riadili sa jednoduchým pravidlom (opakovane overeným konfrontáciami našich výsledkov a údajov z literatúry), že prítomnosť väzby s elektronegatívnejším prvkom sa prejaví vo WDS spektre posunom k väčším vlnovým dĺžkam^Q a opačne, v prítomnosti elektropozitívnejšieho prvku ku kratším vlnovým dĺžkam.

14.6. Príprava meraní štandardných zlúčenín

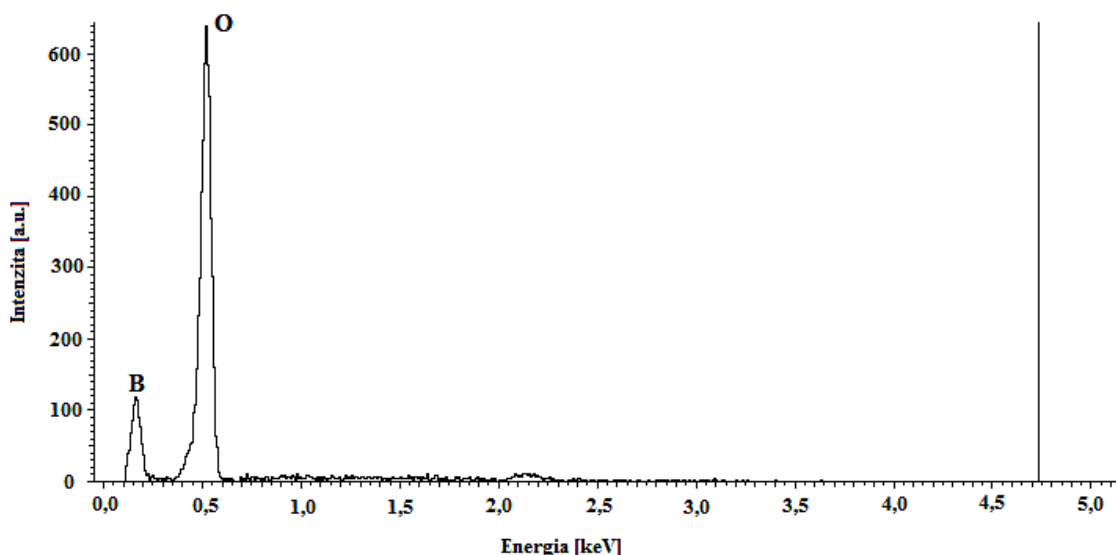
Bór, oxid boritý aj tetrafluoroboritan sodný boli najskôr analyzované metódou EDS. Spektrum bolo uvedené už v úvodnej charakterizácii na Obrázku č. 24 až 26. Spektrá bóru a oxidu boritého sú uvedené na Obrázku č. 64 a 65.



Obrázok č. 64: EDS analýza čistého bóru.

$$^P \quad 1 \text{ Å} = \frac{12,398}{12,398 \text{ keV}}$$

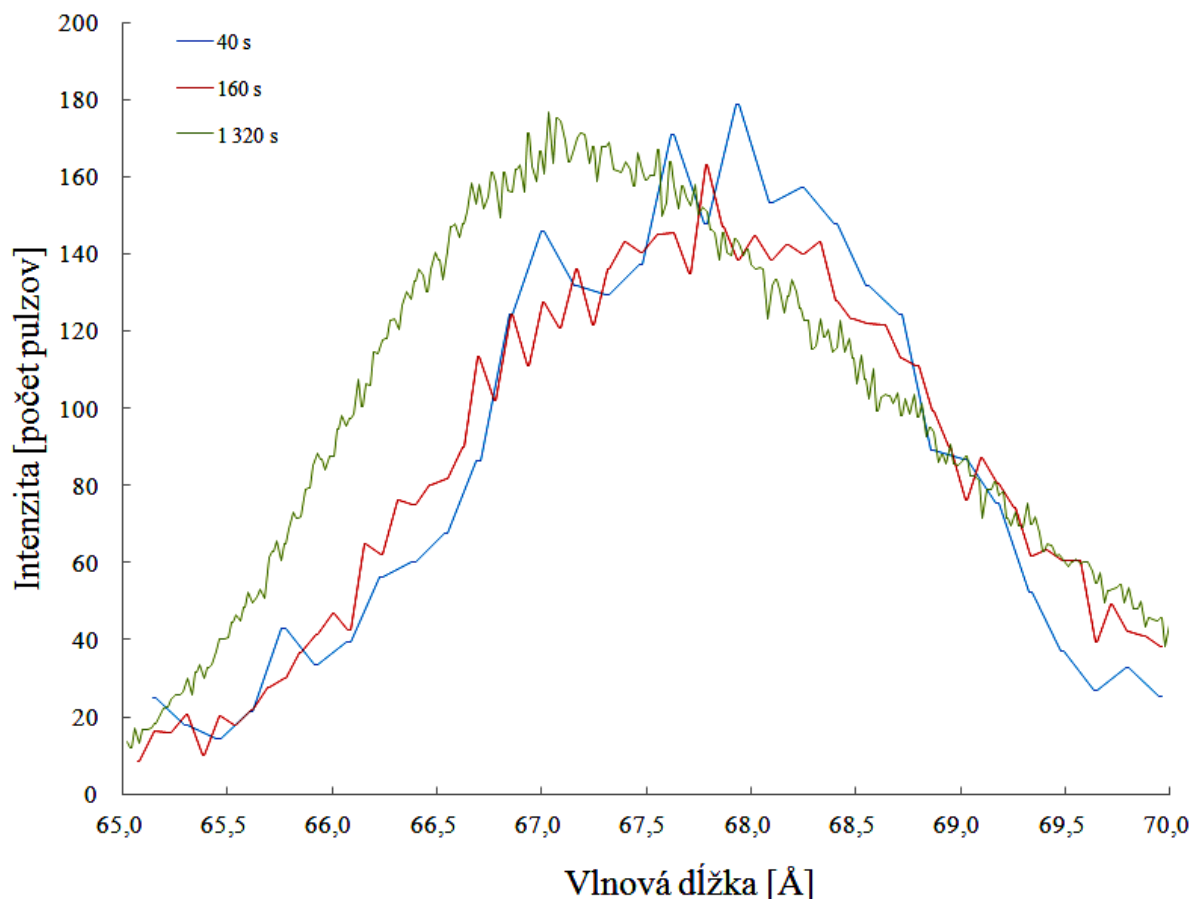
^Q Elektrónová hustota je viac vťahovaná do potenciálových jám, vysoká hustota elektronových stavov dodaných týmto väzbovým partnerom je bližšie 1s orbitálu bóru, energia prechodu je nižšia a vlnová dĺžka väčšia.



Obrázok č. 65 EDS analýza čistého oxidu boritého.

Vzorky boli pozlátené, čo sa prejavuje píkom pri 2,2 keV. Oxid boritý bol prakticky čistý a v elementárnom bóre bol pozorovaný obsah kyslíka do hodnoty 1 %. V prípade soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$ bola bohužiaľ pozorovaná veľká nestabilita pod zväzkom elektrónov. Preto bolo prevedené orientačné meranie WDS spektier pri rôznych rýchlostiach skenovania, vždy na doposiaľ neovplyvnenom kryštáli soli. Na Obrázku č. 66 je zachytený posun maxima píku $K\alpha$ bóru ku kratším vlnovým dĺžkam v súlade s vyššie uvedeným pravidlom (kapitola 15.5), čo odpovedá redukcii bóru. Tento popis má svoju logiku, pretože redukcia je spojená s prijatím elektrónov a vzorka bola bombardovaná urýchlenými elektrónmi. Pri pomalých rýchlostiach (22 min) stihla redukcia prebehnúť pri samotnom meraní, a preto bolo meranie znehodnotené. Z Obrázku č. 66 ďalej vyplýva, že pri najvyšších rýchlostiach ešte k posunu medzi krivkami pre 40 s a 160 s mierne dochádza, ale je však zjavne možné konštatovanie, že poloha maxima píku leží pri hodnote $68 \text{ \AA}$ podobne ako v prípade oxidu boritého (a potvrdzuje sa teda oxidačné číslo III) a nie pri hodnote $67 \text{ \AA}$ (elementárny bór).

K spracovaniu WDS meraní bolo použité spektrum ktoré bolo merané po dobu 40 s.

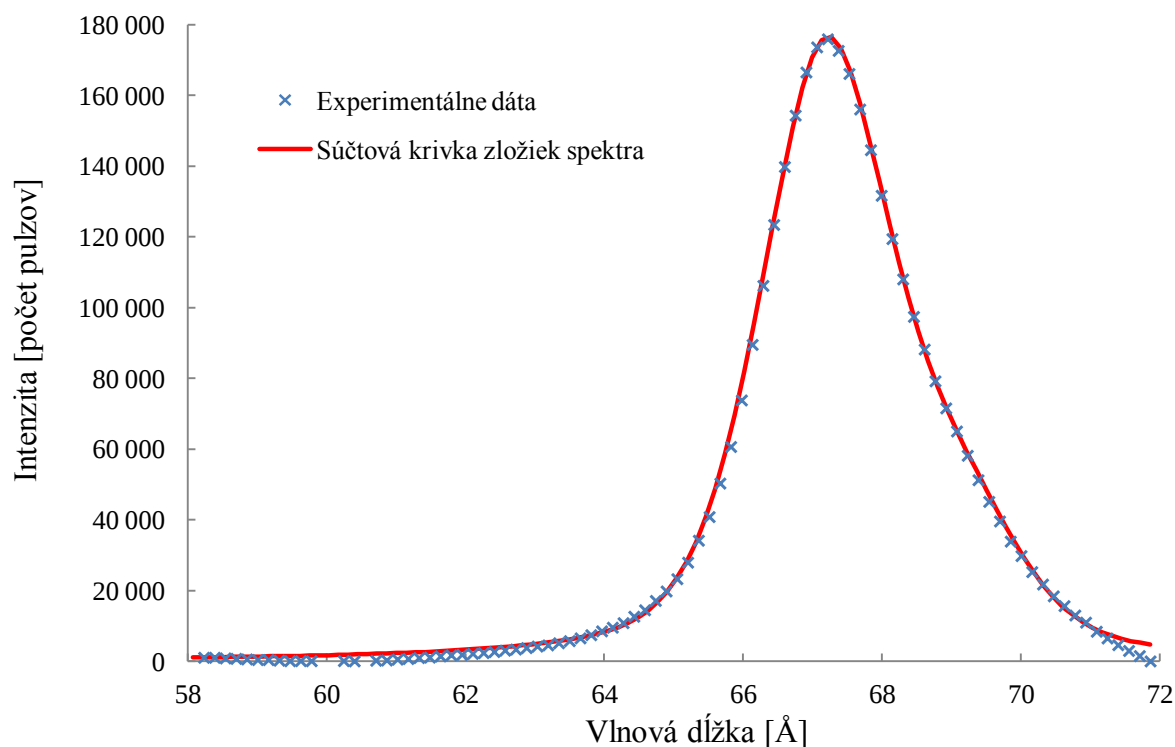


Obrázok č. 66: WDS spektrá $\text{Na}[\text{BF}_4]$, ktoré boli namerané za 40, 160 a 1 320 s.

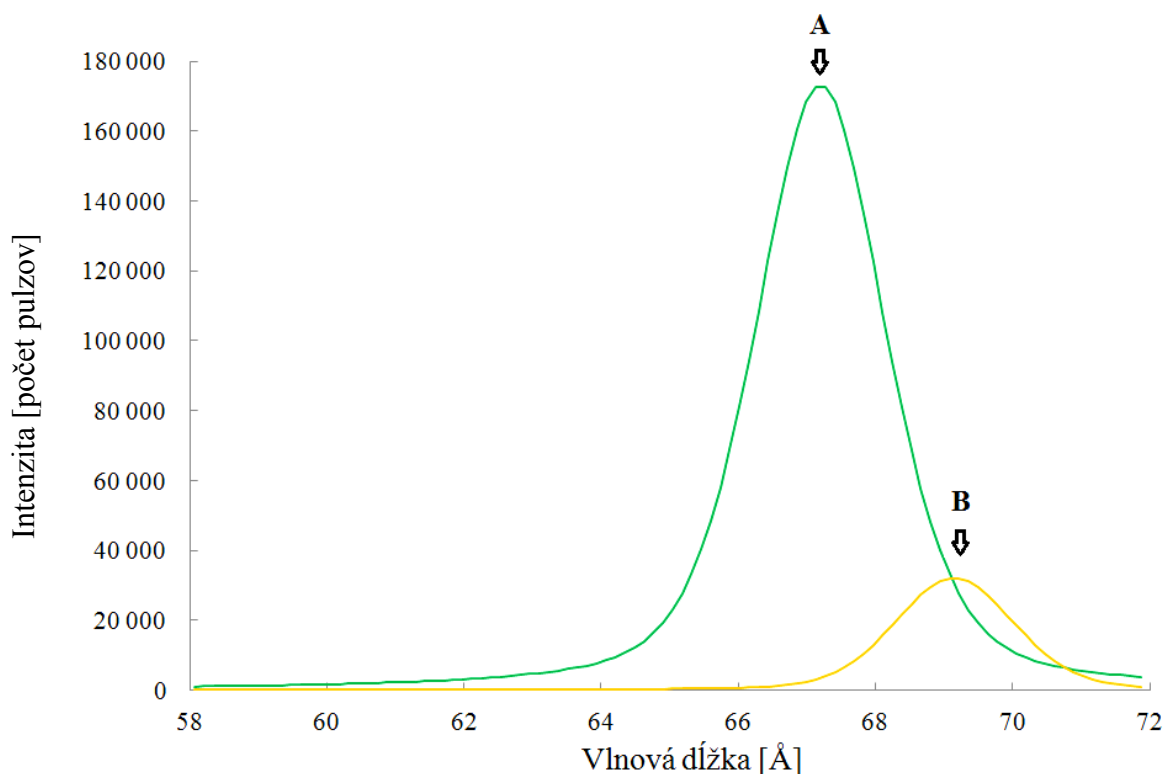
14.7. WDS spektrá štandardov

Na úvod je nutné uviesť, že bór i oxid boritý svojou stálosťou v elektrónovom zväzku umožňovali dlhé a pomalé meranie v širokom intervale vlnových dĺžok 58 až 72 Å.

Ako prvé WDS spektrum uvádzame spektrum čistého bóru, ktoré je uvedené na Obrázku č. 67. Toto spektrum bolo v programe Origin Pro 8.5 rozložené na jednotlivé zložky spektra (Obrázok č. 68). V Tabuľke č. 19 (str. 98) sú vyhodnotené jednotlivé zložky spektra, pričom rovnaký trend posunu v prípade XPS analýzy bol zaznamenaný v literatúre [105 – 107]. Zložka spektra A odpovedá pravdepodobne väzbe B–B a zložka spektra B odpovedá pravdepodobne väzbe B–O, ktorá je v malej miere vždy v spektre prítomná [107]. Prítomnosť kyslíka bola potvrdená i meraním EDS (Obrázok č. 64).



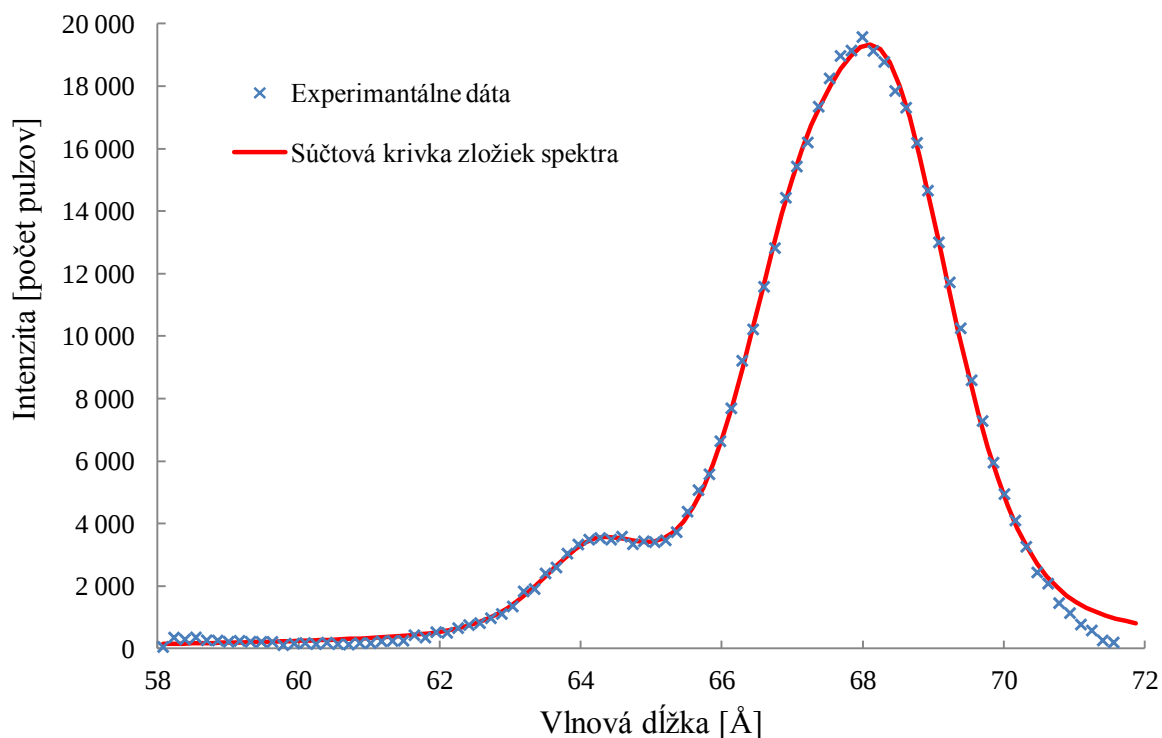
Obrázok č. 67: WDS spektrum čistého bóru so súčtovou krivkou zložiek spektra.



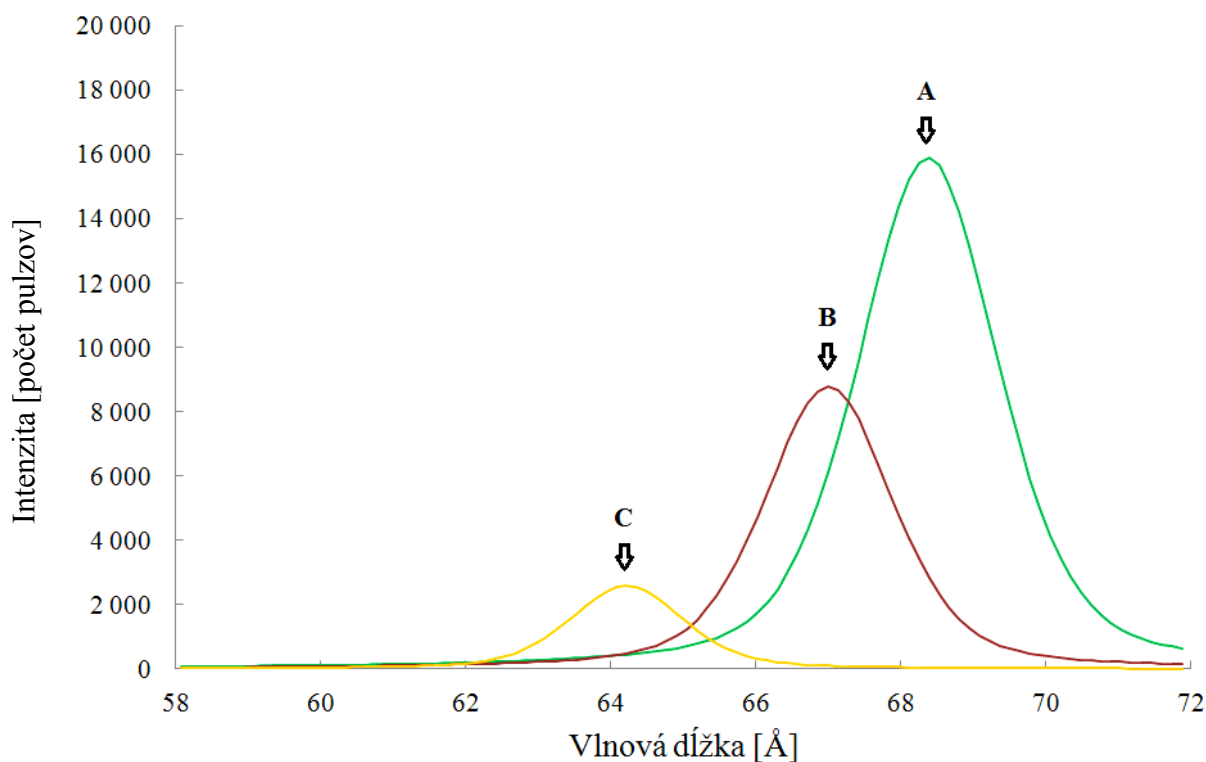
Obrázok č. 68: Zložky spektra bóru určené z WDS spektra čistého bóru.

Ako ďalšia bola analyzovaná vzorka oxidu boritého, ktorého WDS spektrum a jeho jednotlivé zložky sú uvedené na Obrázku č. 69 a 70. Počas WDS analýzy bola vzorka stabilná. Z vyhodnotených výsledkov je zrejmé, že spektrum je zložené z troch zložiek (výsledné hodnoty sú uvedené v Tabuľke č. 19, str. 98). Pík s označením A podľa literatúry

[64] a [107] odpovedá väzbe B–O. Zložka spektra B a C nebola určená, no primárnym účelom nie je presné priradenie zložiek spektra, ale len určenie rôznych stavov bóru, ktoré prichádzajú do úvahy pri vyhodnocovaní zložiek spektra častice.



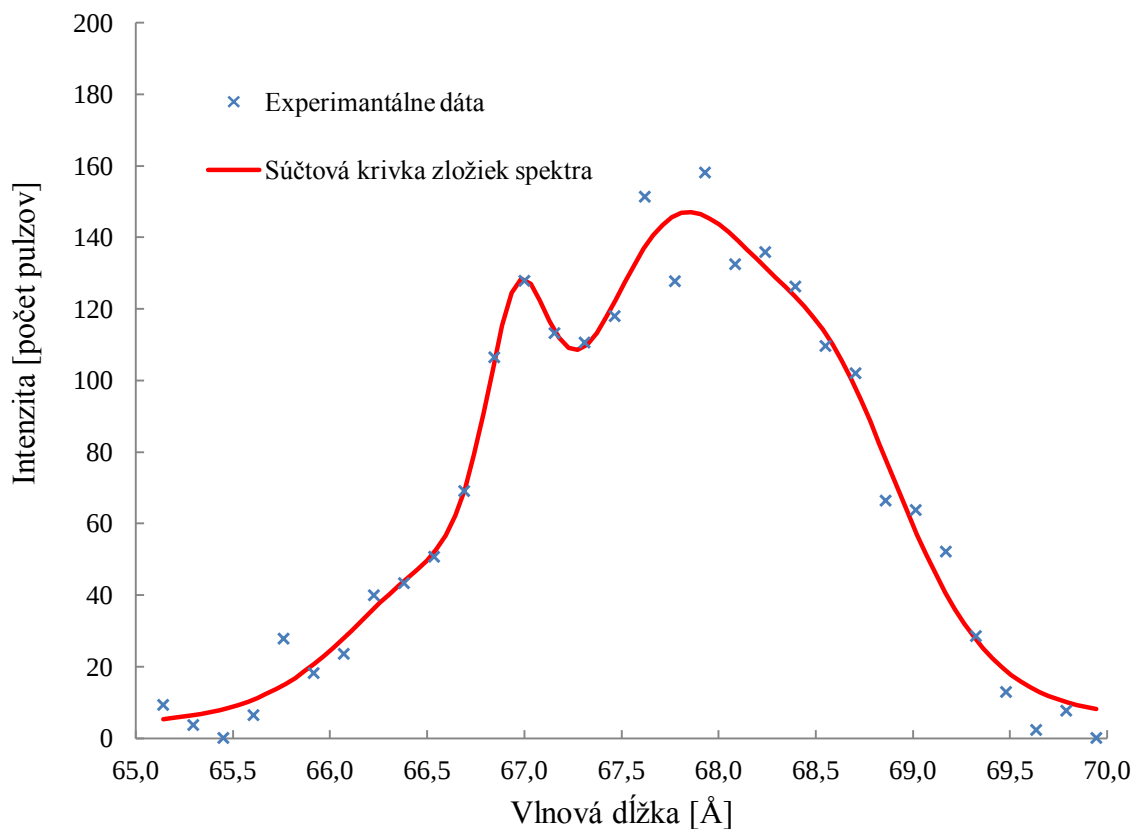
Obrázok č. 69: WDS spektrum oxidu boritého so súčtovou krivkou zložiek spektra.



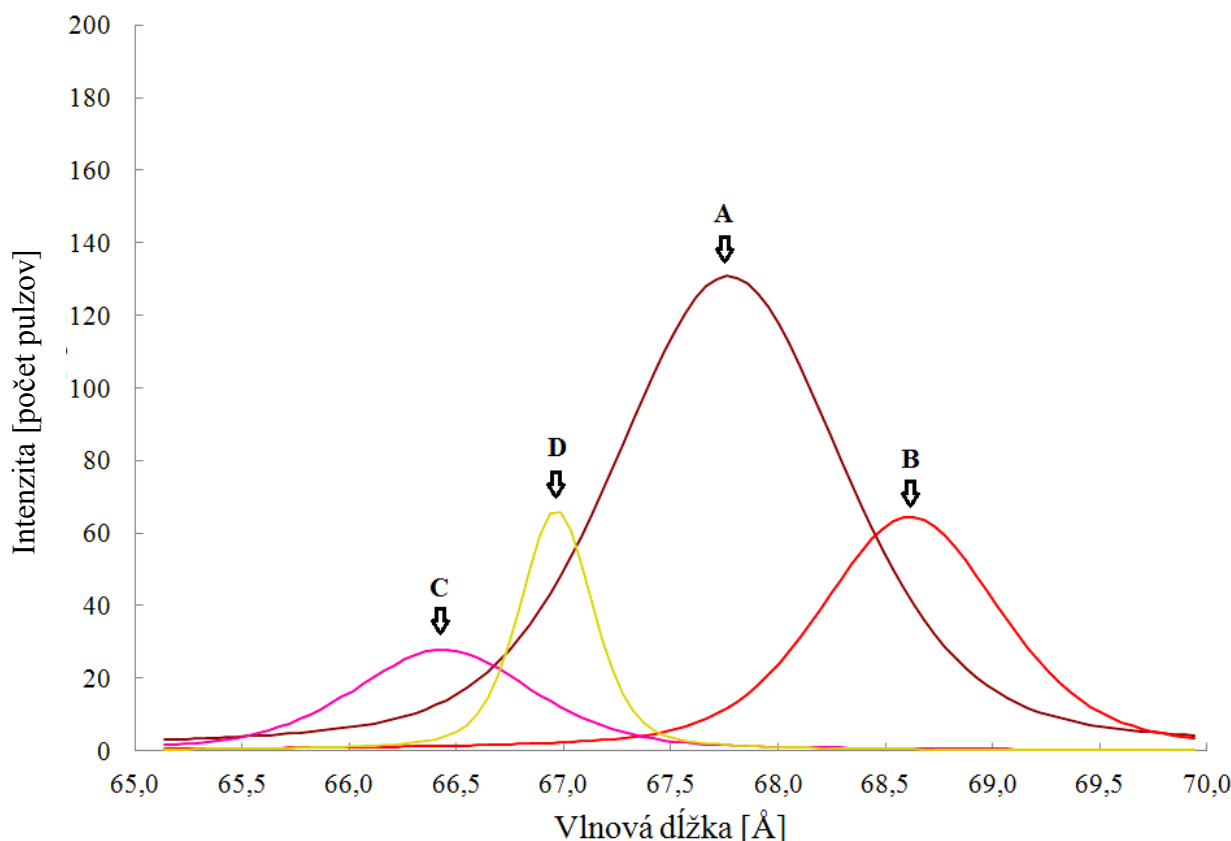
Obrázok č. 70: Zložky spektra bóru určené z WDS spektra oxidu boritého.

Na Obrázku č. 71 a 72 je WDS spektrum látky $\text{Na}[\text{BF}_4]$. V záujme čo najrýchlejšieho merania bolo prevedené len v rozsahu 65 až 70 Å.

Polohy a plochy jednotlivých zložiek sú uvedené v Tabuľke č. 19 (str. 98). Zložka B by mala odpovedať väzbe B–F, zložka C by zas mala odpovedať B–Na. Zložka A je daná orbitálmi samotného bóru a zložka D odpovedá ďalej neskúmanému príspevku.



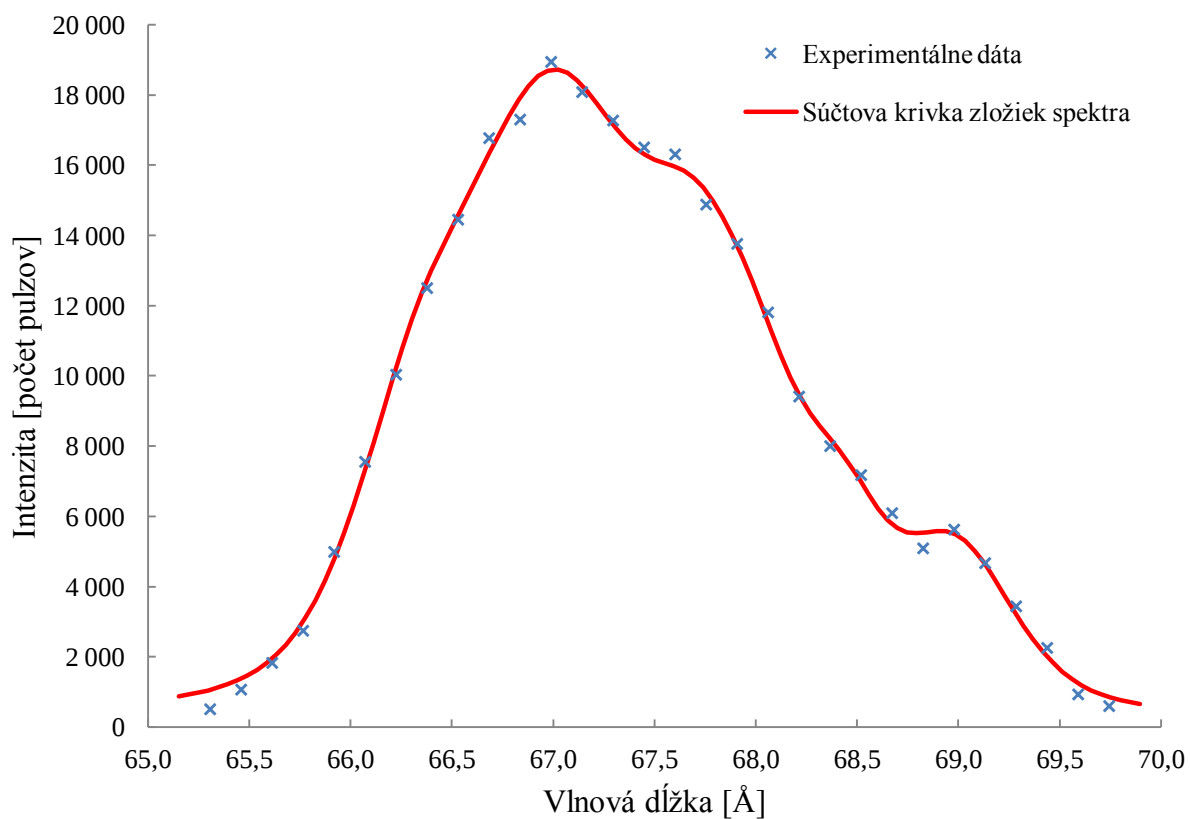
Obrázok č. 71: WDS spektrum bóru z $\text{Na}[\text{BF}_4]$ so súčtovou krivkou zložiek spektra.



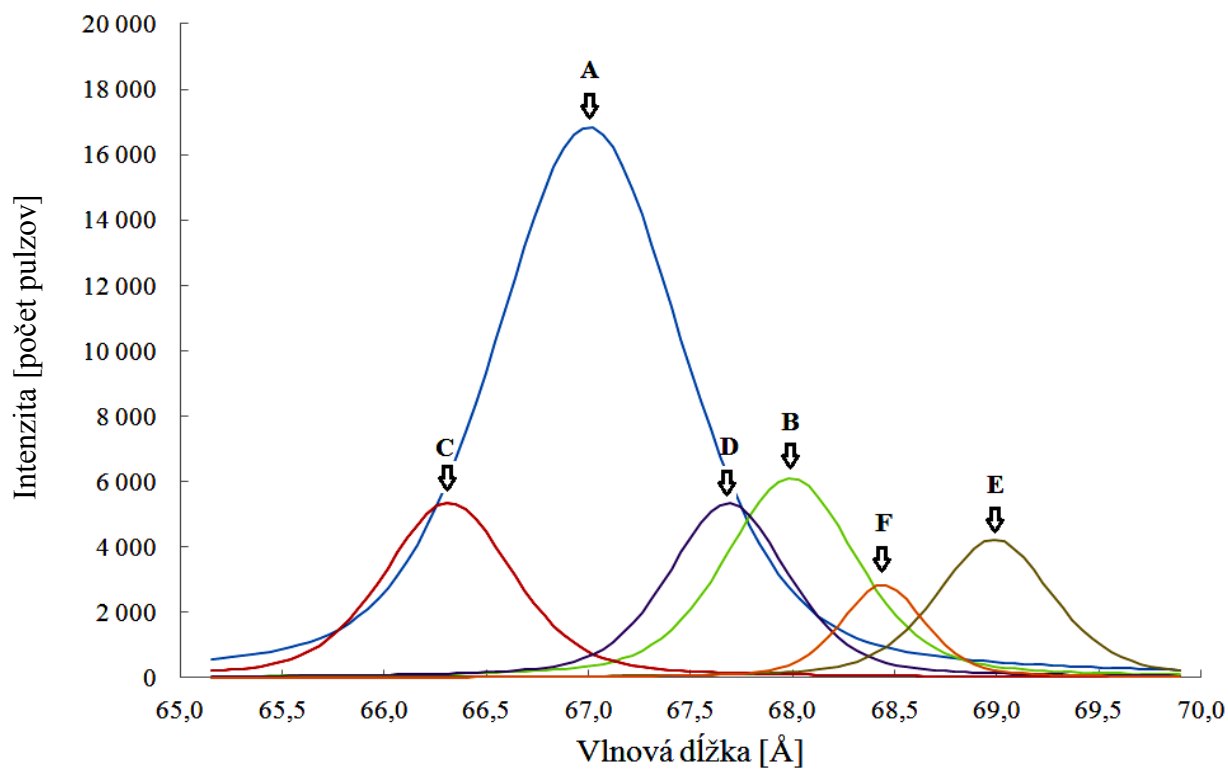
Obrázok č. 72: Zložky spektra bóru určené z WDS spektra z $\text{Na}[\text{BF}_4]$.

14.8. Analýza častice na pripravenom povlaku

Na Obrázku č. 73 a 74 je uvedené WDS spektrum častice, ktorá bola prítomná na povrchu horčíkovej zliatiny AZ31 po teste s ochrannou Ar atmosférou. WDS spektrum bolo taktiež prevedené len v obmedzenom rozsahu, aby nedošlo k porušeniu častice, ale bola použitá pomalšia skenovacia rýchlosť v porovnaní s $\text{Na}[\text{BF}_4]$, pri ktorej by už mierne spomalenie mohlo mať nepriaznivé účinky na látku. Častica z povrchu sa počas analýzy už v tomto prípade javila stabilne (potvrdené opakovaným meraním z rovnakého miesta). Určené polohy zložiek spektra a k nim príslušné dáta sú uvedené v Tabuľke č. 19 (str. 98). Pri porovnaní jednotlivých spektier vidíme, že neznáma častica má v spektre prítomné dve zložky. Zložky A (majoritná zložka) a E, ktoré svojou polohou a pomerom intenzít korešpondujú so zložkami spektra čistého bóru. Pri analýze ostatných zložiek spektra (B, C, D, F) však už nebola pozorovaná žiadna väčšia súvislosť medzi zložkami spektra oxidu boritého ani tetrafluoroboritanu sodného. Tetrafluoroboritan sodný má spektrum výrazne posunuté v smere väčších vlnových dĺžok. V prípade oxidu boritého neodpovedá žiadna poloha pík intenzitám zložiek spektra v skúmanej častici. Z uvedeného vyplýva, že analyzovaná častica je veľmi blízka štruktúre elementárneho bóru a pri ďalšom hrubom priradení by ďalšie zložky spektra ako B mohli pochádzať z väzby B–Si (kremík prítomný z aparatury), pretože posun B voči A je smerom k nižším vlnovým dĺžkam (Si je elektropozitívnejší prvok) [64]. V prípade zložky spektra F je možné uvažovať, že sa jedná o väzbu s kyslíkom a zložky spektra B, D môžu prislúchať boridom ktoré sa podľa dát z XPS spektier nachádzajú medzi väzbou B–B a B–O [65]. Aj keď je to nepravdepodobné, ako ukážku uvádzame napríklad hodnotu XPS píku BN v Tabuľke č. 20 [65] (účinkom fluoridov dochádza ku kvantitatívnemu rozkladu na BF_3 , N_2 a HF, vid'. citovaná práca [61]).



Obrázok č. 73: WDS spektrum bóru z častice prítomnej na povrchu vzorky AZ31 (ampulka s ochrannou atmosférou).



Obrázok č. 74: Zložky spektra bóru z častice prítomnej na povrchu vzorky AZ31 (ampulka s ochrannou atmosférou).

Tabuľka č. 19: Výsledky z analýzy WDS spektier bóru z čistého B, B₂O₃, Na[BF₄], a častice prítomnej na povrchu AZ31 (ampulka s ochrannou atmosférou).

Látka	Zložka spektra	Vlnová dĺžka maxima [Å]	Energia [eV]	Intenzita [cps]
čistý B	A	67,18	184,55	464 747
	B	68,99	179,71	98 930
B ₂ O ₃	A	68,37	181,34	46 288
	B	67,00	185,04	23 295
	C	64,21	193,09	6 060
Na[BF ₄]	A	67,77	182,94	211,41
	B	68,62	180,68	81,90
	C	66,44	186,60	34,83
	D	66,96	185,16	34,03
Analyzovaná častica	A	67,00	185,04	23 601
	B	67,99	182,35	5 932
	C	66,31	186,97	5 065
	D	67,69	183,16	4 699
	E	68,99	179,71	3 611
	F	68,44	181,15	1 745

Tabuľka č. 20: Hodnoty zistené z XPS spektier pre väzbovú energiu bóru (1s) [65].

Látka	Väzbová energia [eV]
B	187,3
B ₂ O ₃	192,9
NaBH ₄	187,9
BN	190,9
H ₃ BO ₃	193,3
Na[BF ₄]	195,2
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	192,6
Boridy	188,1

14.9. Závery z prác prevedených s použitím ampulí

Bolo jednoznačne preukázané, že povlak vzniká pôsobením plynných produktov rozkladu Na[BF₄]. Bolo tiež preukázané, že bór v oxidačnom čísle III je schopný oxidovať horčík a sám sa pri tom redukovať na elementárny bór.

Pri prístupu vzduchu a vlhkosti dochádza k hydrolyze BF₃ za vzniku HF, ktorý s materiálom ampúl reagoval za vzniku hexafluorokremitánov.

Pri použití argónovej atmosféry síce došlo k obohateniu taveniny kremíkom, avšak omnoho menšiemu ako za prístupu vzduchu. Tento jav pripisujeme reakcii taveniny so sklom ampule.

Povlaky vytvorené bez prístupu vzduchu dosahujú jednoznačne väčšej hrúbky. V prípade prítomnosti vzduchu pravdepodobne pri ohreve hrá rolu povrchová oxidácia horčíka a hliníka, ktorá následnú tvorbu vrstvy MgF₂ zhoršuje.

Bolo zistené, že pri WDS analýze je potrebné overiť stálosť skúmanej látky v podmienkach elektrónového mikroskopu. Na druhú stranu bolo potvrdené, že WDS-SXS

analýza jednotlivých častíc o veľkosti v rade niekoľkých mikrometrov je možná a poskytuje informácie o oxidačnom čísle prvku i o jeho väzbových partneroch. Vzhľadom k tomu, že sa jednalo o jednu z prvých analýz tohto druhu na našom pracovisku, bol charakter interpretácie spektier skôr porovnávací, bez hlbšej analýzy napríklad takzvaných satelitných píkov [108].

15. ZÁVER

Záverom zhrňme, že študovaná technológia poskytuje ochranné povlaky na všetkých skúmaných horčíkových zliatinách. Potenciodynamickými testami bol potvrdený polovodičový charakter vrstvy a určený najodolnejší systém v podobe povlaku na zliatine AZ31. Toto konštatovanie bolo potvrdené tiež testom v neutrálnej soľnej hmle.

Z hľadiska mechanizmu procesu bolo preukázané, že kľúčovým dejom je rozklad tetrafluoroboritanu sodného na fluorid boritý. BF_3 je následne schopný pôsobiť ako v tavenine, tak bez priameho kontaktu s taveninou. Priamy negatívny vplyv prítomnosti vzduchu bol potvrdený a to ako v podobe oxidácie povrchu sťažujúci rast povlaku, tak hydrolyzou BF_3 za vzniku HF, ktorá je nebezpečná hlavne z technologických hľadísk. Pomocou XPS analýz bol v povlakoch pripravených za prístupu vzduchu tiež preukázaný druhý produkt hydrolyzy, oxid boritý.

Môžeme ďalej konštatovať, že difúzia hrá v procese veľmi dôležitú úlohu, prinajmenšom pri raste vrstvy, ktorá vyžaduje dostatočne intenzívny kontakt horčíka a fluóru.

Úspešne bola vyskúšaná analýza mäkkých röntgenových spektier (WDS-SXS). Pomocou tejto analýzy bola potvrdená prítomnosť elementárneho bóru na povlaku pripravenom v ochrannej atmosfére.

Hlavným poznatkom je, že základným krokom je rozklad $\text{Na}[\text{BF}_4]$ na BF_3 . Pri ďalšom výskume zameranom na znižovanie teploty procesu navrhujeme využiť iónové taveniny vznikajúce za nízkych taviacich teplôt. Podľa citovanej práce [39] je veľká nádej na využitie týchto látok, pretože práve v iónových taveninách prebieha kľúčový rozklad tetrafluoroboritanu preukázateľnejšie ľahšie, ako jednoduchým dodaním tepelnej energie.

S vyslovením týchto záverov môžeme konštatovať, že zadanie a ciele práce boli splnené v celom rozsahu.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] Research In China: *Global and China Automotive Magnesium Alloy Industry Report, 2012-2015*. China: Research In China, 2013.
- [2] DRÁBIKOVÁ, J. *Perspektivní povrchové úpravy hořčíkových slitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 55 s. Vedúci bakalárskej práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [3] MINDA, J. *Korozní ochrana hořčíkových slitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 47 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [4] YAMAMOTO, A., OHSE, T., TSUBAKINO, H. Surface Modification on Magnesium Alloys by Coating with Magnesium Fluorides. *Materials Science Forum*. 2005, č. 475-479, s. 505-508.
- [5] PÍŠEK, F., JENÍČEK, L., RYŠ, P.: *Náuka o materiálu I: Náuka o kovech. 3. svazok. Neželezné kovy*. 1. vyd. Praha: Academia, 1972. 595s.
- [6] MASSALSKI, T., et al. *Binary alloy phase diagrams 2. svazok*. 1. vyd. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1986. 2224 s.
- [7] DRÁPALA, Jaromír. Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs: Magnesium, its alloy and Mg – ad mixture binary systems. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2004, 172 s.
- [8] ROUČKA, J. *Metalurgie neželezných slitin*. Brno: CERM, 2004, 148 s.
- [9] HADZIMA, B. *Korózia zliatin Mg–Al–Zn* (dizertačná práca). Žilina: Žilinská univerzita SĽU, 2003. 123s. PLAČEK, P.
- [10] AVEDESAN, M., BAKER, H. *ASM speciality handbook–Magnesium and magnesium alloys*. Ohio, USA: ASM International, 1999. 314 s.
- [11] PALEČEK, P., CHALUPOVÁ, M., LUKÁČ, P., TROJANOVÁ, Z. Vplyv teploty na lomové charakteristiky vybraných horčíkových zliatin. *Materials Engineering*. 2005, roč. 12, č. 3, s. 117-122.
- [12] BROOKS, CH. Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys. Ohio: American Society for metals, 1982. 420s.
- [13] TKACZ, J. Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 222 s. Vedúci dizertačnej práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [14] LI, Jing-yuan, Jian-xin XIE, Jun-bing JIN a Zhi-xiang WANG. Microstructural evolution of AZ91 magnesium alloy during extrusion and heat treatment. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012, vol. 22, issue 5, s. 1028-1034.
- [15] TULEJA, Stanislav a Miroslav GROŠKO. Vlastnosti horčíkových zliatin pre galvanické anódy. *Koroze a ochrana materiálu*. 2004, roč. 48, č. 2, s. 38-41.
- [16] STN 03 8137. *Ochrana proti korózii. Kovy, zliatiny a kovové povlaky. Metalografické vyhodnocovanie napadnutia koróziou*.
- [17] Liptakova, T. ° Sestina, I.: *Zaklady korozie a ochrany kovov v plynarenstve*. Žilinská univerzita, Žilina 1997. 164 s.
- [18] BARTONÍČEK, R. *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. 1. vyd. Praha: Academia, 1966. 719 s.
- [19] FONTANA, M. G., GREENE, N. *Corrosion engineering*. 2. vyd. New York: McGraw–Hill, 1978. 465 s.
- [20] AVEDESAN, M., BAKER, H. *ASM speciality handbook–Magnesium and magnesium alloys*. Ohio, USA: ASM International, 1999. 314 s.

- [21] HRUBÝ, F. *Povrchová úprava: Pro III. ročník středních průmyslových škol hutnických oborů 032-02/2*. 1.vyd. Praha: Štátní pedagogické nakladatelství, 1962. 97 s.
- [22] ČERNÝ, M. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1984. 264 s.
- [23] DIN 50017. *Atmospheres and their technical application; Condensation water test atmospheres*. 1982.
- [24] DIN 50018. *Testing in a saturated atmosphere in the presence of sulfur dioxide*. 2013.
- [25] ČSN EN ISO 9227. *Korozní zkoušky v umělých atmosférách: Zkoušky solnou mlhou*. Praha: Český normalizační institut, 2007. 24 s.
- [26] KOUBA, J. *Korozní ochrana slitin hliníku*. Brno: Vysoké uení technické v Brn, Fakulta chemická, 2012. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [27] KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. 216 s.
- [28] The restriction of use of certain Hazardous Substances. In: *2002/95/ECRoHS*. 2002.
- [29] BŘEZINA, M. *Hořčikové slitiny*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 48 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [30] ZHANG, Lei a Richard C. BRADT. Microhardness Anisotropy and the Indentation Size Effect in Single Crystal Magnesium Fluoride, MgF_2 . *Physical Review & Research International*. 2013, roč. 4, č. 1, s. 40-50.
- [31] RAUT, Hemant Kumar, Saman Safari DINACHALI, Kwadwo Konadu ANSAH-ANTWI, V ANAND GANESH, Seeram RAMAKRISHNA, E. DURAND a Y. F. ZHENG. Fabrication of highly uniform and porous MgF_2 anti-reflective coatings by polymer-based sol-gel processing on large-area glass substrates. *Nanotechnology*. 2013-12-20, vol. 24, issue 50, s. 505201.
- [32] Chemical Product and Company Identification: Magnesium fluoride. In: *Material Safety Data Sheet*. 2009. Dostupné z: <http://www.fishersci.com/ecom/servlet/msdsproxy?productName=AC193410100&productDescription=MAGNESIUM+FLUORIDE+99.9+10GR&catNo=AC19341-0100&vendorId=VN00032119&storeId=10652>.
- [33] VOHLÍDAL, Jiří. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha: Grada, 1999, 647 s.
- [34] VASSILYEVA, A.F., R.I. EGLITIS, E.A. KOTOMIN a A.K. DAULETBKOVA. Ab initio calculations of MgF_2 (001) and (011) surface structure. *Physica B: Condensed Matter*. 2010, vol. 405, issue 8, s. 2125-2127.
- [35] REGER, Daniel L, Scott R GOODE a David W BALL. *Chemistry: principles and practice*. 3rd ed. / Belmont, CA: Brooks/Cole, Cengage Learning, c2010, xxxv, 981, 82, 20 p.
- [36] HAŠKOVÁ, Eva. *Kyselá lázeň s přísadou k odstranování tenkých vrstev* [patent]. PV s žádostí o udělení AO, 215696. Uděleno 30.10.1980.
- [37] WINFIELD, John M., N. PENIN, D. DAMBOURNET, R. CLARENC, A. TRESSAUD, E. DURAND a Y. F. ZHENG. Investigating acidity of metal fluoride surfaces by spectroscopic and chemical methods. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2009, vol. 130, issue 12, s. 1069-1079.
- [38] DEMOURGUES, A., N. PENIN, D. DAMBOURNET, R. CLARENC, A. TRESSAUD, E. DURAND a Y. F. ZHENG. About MX_3 and MX_2 ($M^{n+}=Mg^{2+}$, Al^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} ; $X^{p-}=F^{-}$, O^{2-} , OH^{-}) nanofluorides. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2012, vol. 134, issue 8, s. 35-43.

- [39] KERGOAT, M., L. MASSOT, M. GIBILARO, P. CHAMELOT, Y. CHENG, Y. H. WU a Y. F. ZHENG. Investigation on fluoroacidity of molten fluorides solutions in relation with mass transport. *Electrochimica Acta*. 2014, vol. 120, issue 8, s. 258-263.
- [40] 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*. 2 010, roč. 518, č. 18, s. 5209-5218.
- [41] CHIU, K.Y., M.H. WONG a H.C. MAN. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants. *Surface and Coatings Technology*. 2007, vol. 202, issue 3, s. 590-598.
- [42] LI, J.Z., et al. Corrosion action and passivation mechanism of magnesium alloy in fluoride solutin. *Transactions of Nonferrous Merals Society of China*. 2 009, roč. 19, č. 1, s. 50-54.
- [43] MAO, Lin, Guangyin YUAN, Jialin NIU, Yang ZONG a Wenjiang DING. In vitro degradation behavior and biocompatibility of Mg–Nd–Zn–Zr alloy by hydrofluoric acid treatment. *Materials Science and Engineering: C*. 2013, vol. 33, issue 1, s. 242-250.
- [44] YAMAMOTO, A., OHSE, T., TSUBAKINO, H. Surface Modification on Magnesium Alloys by Coating with Magnesium Fluorides. *Materials Science Forum*. 2 005, č. 475-479, s. 505-508.
- [45] YAMAMOTO, A., T. TERAOKI, H. TSUBAKINO, Chang-sheng LIU, Bingchun ZHANG a Ke YANG. Microstructures and Corrosion Properties on Fluoride Treated Magnesium Alloy. *Materials transactions*. 2008, vol. 49, issue 5, s. 1042-1047.
- [46] DRÁBIKOVÁ, J.; ZMRZLÝ, M.; TKACZ, J. Fluoridový konverzní povlak na horčíkové zliatině AZ31. In *Studentská konference Chemie je život*. Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2012. s. 77-81.
- [47] MINDA, J.; DRÁBIKOVÁ, J.; RUTTKAYOVÁ, V.; BŘEZINA, M.; TKACZ, J.; ZMRZLÝ, M. Protikorózní ochrana horčíkových zliatin chemickými konverzními povlaky. In *Studentská konference Chemie je život*. Brno: Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2012. s. 198-202.
- [48] RUTTKAYOVÁ, V.; DRÁBIKOVÁ, J.; BŘEZINA, M.; MINDA, J.; TKACZ, J.; ZMRZLÝ, M. Povrchová úprava hočíkové zliatiny AZ31 fluoridovými povlaky. In *Studentská konference Chemie je život*. Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2012. s. 220-223.
- [49] RUTTKAYOVÁ, V.; DRÁBIKOVÁ, J.; BŘEZINA, M.; MINDA, J.; TKACZ, J.; ZMRZLÝ, M. Pozorování růstu mikroorganismů na chromatových a fluoridových konverzních povlácích deponovaných na slitině AZ91. In *Studentská konference Chemie je život*. Brno: FCH VUT v Brně, 2013. s. 172-175.
- [50] KIRIK, Sergei a Yakimov IGOR. An Evaluation of XRD and XRF methods used in an aluminium bath analysis. *Advances in X-ray Analysis*,. 2001, č. 44, s. 85-90.
- [51] WU, Liping, Junhua DONG a Wei KE. Potentiostatic deposition process of fluoride conversion film on AZ31 magnesium alloy in 0.1M KF solution. *Electrochimica Acta*. 2013, vol. 105, s. 554-559.
- [52] ŠESTÁK, Jaroslav. *Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis*. New York: Elsevier, 1984, xix, 440 p. Comprehensive analytical chemistry.
- [53] LI, N., Y. D. LI, Y. B. WANG, M. LI, Y. CHENG, Y. H. WU a Y. F. ZHENG. Corrosion resistance and cytotoxicity of a MgF₂ coating on biomedical Mg-1Ca alloy

- via vacuum evaporation deposition method. *Surface and Interface Analysis*. 2013, vol. 45, issue 8, s. 1217-1222.
- [54] BAKHSHESHI-RAD, H.R., M.H. IDRIS a M.R. ABDUL-KADIR. Synthesis and in vitro degradation evaluation of the nano-HA/MgF₂ and DCPD/MgF₂ composite coating on biodegradable Mg–Ca–Zn alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2013, vol. 222, s. 79-89.
- [55] REN, Mengguo, Shu CAI, Tielong LIU, Kai HUANG, Xuexin WANG, Huan ZHAO, Shuxin NIU, Ruiyue ZHANG a Xiaodong WU. Calcium phosphate glass/MgF₂ double layered composite coating for improving the corrosion resistance of magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 591, s. 34-40.
- [56] CALLISTER, William D a David G RETHWISCH. *Materials science and engineering: an introduction*. 8th ed. Hoboken: Wiley, c2010, xxii, 885 s., A40, G15, S4, I22.
- [57] ŠATAVA, Vladimír. Fyzikální chemie silikátů II.. 1987. 207 s.
- [58] GAŽO, Ján, Jiří KOHOUT a Miroslav SERÁTOR. *Všeobecná a anorganická chemie*. Bratislava: ALFA, 1978.
- [59] KLIKORKA, J, B HÁJEK a J VOTÍNSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. Praha: STNTL/Alfa, 1985.
- [60] SIMONS, J.H. *Fluorine Chemistry V2 Paperback – January 1, 1954*. Academic Press, 1954, 576 s.
- [61] GREENWOOD, N a A EARNSHAW. *Chemistry of the elements: an introduction*. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, c1997, 1341 s.
- [62] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie I. díl*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1971.
- [63] JURŠÍK, František, B HÁJEK a J VOTÍNSKÝ. *Anorganická chemie nekovů*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001.
- [64] CHEN, L., T. GOTO, T. HIRAI a T. AMANO. State of boron in chemical vapour-deposited SiC-B composite powders. *Journal of Materials Science Letters*. 1990, vol. 9, issue 9, s. 997-999.
- [65] NIST Standard Reference: Database 20, Version 3,4. WAGNER, C.D., A.V. NAUMKIN, A. KRAUT-VASS, J.W. ALLISON, C.J. POWELL a J.R. Jr. RUMBLE. [online]. 2003 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: <http://srdata.nist.gov/xps>.
- [66] YAMAMOTO, H., S. MATSUMOTO, K. OKADA, J. YU a K. HIRAKURI. Synthesis of c-BN films by using a low-pressure inductively coupled BF₃–He–N₂–H₂ plasma. *Diamond and Related Materials*. 2006, vol. 15, issue 9, s. 1357-1361.
- [67] PASTEGA, Diego F., Romarly F. COSTA, Marco A. P. LIMA a Márcio H. F. BETTEGA. Elastic scattering of low-energy electrons by BF₃. *The European Physical Journal D*. 2014, vol. 68, issue 2.
- [68] RICHTER, Wagner E., Arnaldo F. SILVA, Andrew C.L. PITOLI, Pedro A.M. VAZQUEZ a Roy E. BRUNS. QTAIM charge–charge flux–dipole flux models for the fundamental infrared intensities of BF₃ and BCl₃. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013, vol. 116, s. 136-142.
- [69] REDDY, Mudumala Veerananarayana, Someshwar D. DINDULKAR a Yeon Tae JEONG. BF₃·SiO₂-catalyzed one-pot synthesis of α -aminophosphonates in ionic liquid and neat conditions. *Tetrahedron Letters*. 2011, vol. 52, issue 37, s. 4764-4767.
- [70] MIRJALILI, Bi Bi Fatemeh, Abdolhamid BAMONIRI a Ali AKBARI. BF₃·SiO₂: an efficient alternative for the synthesis of 14-aryl or alkyl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes. *Tetrahedron Letters*. 2008, vol. 49, issue 45, s. 6454-6456.

- [71] CANTOR, S. Physical properties of molten-salt reactor fuel, coolant, and flush salts. *Technical Report ORNL-TM-2316*, 1968.
- [72] AMIRTHALINGAM, V., M. D. KARKHANAVALA, U. R. K. RAO, A. SPYRATOU, B. RICHTER, S. HINO, O. ZAVOROTYNSKA, M. BARICCO, M. H. SØRBY, B. C. HAUBACK, H. HAGEMANN, F. BESENBACHER, J. SKIBSTED a T. R. JENSEN. Crystallographic phase transition in NaBF₄. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1980, vol. 152, 1-2, s. 57-61.
- [73] CANTOR, S. Reactor chemistry division annual progress report. *Technical Report ORNL-4229*, 1967.
- [74] RUDE, L. H., U. FILSØ, V. D'ANNA, A. SPYRATOU, B. RICHTER, S. HINO, O. ZAVOROTYNSKA, M. BARICCO, M. H. SØRBY, B. C. HAUBACK, H. HAGEMANN, F. BESENBACHER, J. SKIBSTED a T. R. JENSEN. Hydrogen–fluorine exchange in NaBH₄–NaBF₄. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013, vol. 15, issue 41, s. 18185-18194.
- [75] BENEŠ, O. a R.J.M. KONINGS. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2009, vol. 130, issue 1, s. 22-29.
- [76] BATES, J.B., J.P. YOUNG, M.M. MURRAY, H.W. KOHN a G.E. BOYD. Stability of BF₃OH⁻ ion in molten and solid NaBF₄ and NaF–NaBF₄ eutectics. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1972, vol. 34, issue 9, s. 2721-2727.
- [77] KOLDITZ, Lothar a Cheng-Shou LUNG. Zur Kondensation von Fluorohydroxoboraten. *Zeitschrift für Chemie*. Elsevier, 1967, vol. 7, issue 12, s. 469-469.
- [78] VAN PHUONG, Nguyen, Sungmo MOON, Doyon CHANG a Kyu Hwan LEE. Effect of microstructure on the zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloy AZ91. *Applied Surface Science*. 2013, vol. 264, s. 70-78.
- [79] MEIFENG, He, Liu LEI, Wu YATING, Zhong CHENG, Hu WENBIN a Pan DENG. Kinetics and mechanism of multilayer Mg–Al intermetallic compound coating formation of magnesium alloy by AlCl₃–NaCl molten salt bath treatment. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, vol. 551, s. 389-398.
- [80] SI Chemical Data, Third Edition (Aylward, Gordon; Findlay, Tristan). *Journal of Chemical Education*. 1995, vol. 72, issue 5, s. 109.
- [81] Struers: Discotom. [online]. 2014 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: http://www.struers.com/default.asp?top_id=10&doc_id=1325.
- [82] Struers: Secotom. [online]. 2014 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: http://www.struers.cz/default.asp?doc_id=1092.
- [83] Isotek: METALOGRAFICKÉ PRÍSTROJE MTH. [online]. 2008 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: <http://www.isotek.sk/metalograficke-pristroje.html>.
- [84] Struers: Lisy pro zalévání za horka. [online]. 15. 3. 2014 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: http://www.struers.cz/default.asp?top_id=3&main_id=9&sub_id=6&doc_id=187
- [85] Liebish Labortechnik. *Klima-testtechnik* [online]. 2014 [cit. 2014-04-17]. Dostupné z: http://www.klima-testtechnik.nl/producten/corossietesten/zoutsproeikisten.php?we_objectID=286.
- [86] Centrum Materiálového Výskumu: INVERTOVANÝ SVĚTELNÝ MIKROSKOP. [online]. 2014 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laboratorceramikych-materialu/invertovany-svetelny-mikroskop/>.
- [87] Centrum Materiálového Výskumu: SKENOVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP JEOL. [online]. 2014 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laboratorceramikych-materialu/skenovaci-elektronovy-mikroskop-jeol/>.

- research.cz/cz/laboratore/laborator-kovu-a-koroze/skenovaci-elektronovy-mikroskop-jeol/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c.
- [88] Centrum Materiálového Výskumu: SKENOVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP ZEISS. [online]. 2014 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-kovu-a-koroze/rastrovací-elektronovy-mikroskop-zeiss/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>.
- [89] Centrum Materiálového Výskumu: SIMULTÁNNÍ TERMOGRAVIMETRICKÁ a DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA. [online]. 2014 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-keramických-materialu/simultanni-termogravimetrka-diferencni-termicka-a-efluencni-plynova-analyza-tg-dta-ega/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>.
- [90] Centrum Materiálového Výskumu: RENTGENOVÝ DIFRAKTOMETR. [online]. 2014 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganických-pojiv/rentgenovy-difraktometr/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>.
- [91] SOMMER Lumír, Zdeněk ŠIMEK a Petr VOZNICA. Základy analytické chemie II. první. Brno : Vutium, 2000. 347 s.
- [92] Centrum Materiálového Výskumu: RENTGENOVÝ FOTOELEKTRONOVÝ SPEKTROMETER. [online]. 2014 [cit. 2014-03-15]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganických-pojiv/rentgenovy-fotoelektronovy-spektrometr/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>.
- [93] BASTL, Zdenek. Fotoelektrónová spektroskopie ve třetím tisíciletí. *Chemické listy*. 2009, č. 103, s. 373-380.
- [94] Sklovina Simax. *Kavalierglass a.s.* [online]. 2010 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: <http://www.kavalier.cz/cz/sekce/32-sklovina-simax.html>.
- [95] Fiberfrax®: volná a cupovaná vlákna. *Inheat* [online]. 2009 [cit. 2014-05-05]. Dostupné z: <http://www.inheat.cz/doc/td/cz/51/fiberfrax-bulk--chopped-fibres-cz.pdf>.
- [96] Linde. *Argón 4.6* [online]. 2008 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: [http://prodkatalog.linde-gas.sk/international/web/lg/sk/prodcatlgsk.nsf/RepositoryByAlias/UL-argon_46/\\$file/argon.pdf](http://prodkatalog.linde-gas.sk/international/web/lg/sk/prodcatlgsk.nsf/RepositoryByAlias/UL-argon_46/$file/argon.pdf).
- [97] Datový list: Argon pro spektrometrii. In: *Linde gas* [online]. 2009 [cit. 2014-05-04]. Dostupné z: [http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/DL0126/\\$file/DL0126_00.pdf](http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/DL0126/$file/DL0126_00.pdf).
- [98] BŘEZINA, M. *Konverzní povlaky a jejich charakterizace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 79s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [99] RICHTER, Lukáš. *Periodický systém prvků*. 3. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2013.
- [100] GROSS, P., C. HAYMAN, H. A. JOL, M. LI, Y. CHENG, Y. H. WU, Y. F. ZHENG a JO. Heats of formation of the fluoborates of lithium, sodium and potassium. *Transactions of the Faraday Society*. 1968, vol. 64, issue 8, s. 317.
- [101] WHITTAKER, Michael. *SYNTHESIS OF METAL BORIDES FOR INSENSITIVE ENERGETIC FUELS*. Utah, 2012. Bakalárska práca. The University of Utah.
- [102] WASSERBAUER, J., ústne zdelenie. 2014 [cit. 2014-05-06].
- [103] PTÁČEK, P., ústne zdelenie. 2014 [cit. 2014-05-06].
- [104] CLARK, James H. Solid Acids for Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research*. 2002, vol. 35, issue 9, s. 791-797.

- [105] SATO, Yohei, Masami TERAUCHI, Kazuhiro KIRIHARA, Takeshi SASAKI, Kenji KAWAGUCHI, Naoto KOSHIZAKI a Kaoru KIMURA. Electron energy-loss and soft X-ray emission study of boron nanobelts. *Journal of Physics: Conference Series*. 2009-06-01, vol. 176, s. 012029.
- [106] SOBCZAK, E, K PERSY, Kazuhiro KIRIHARA, Takeshi SASAKI, Kenji KAWAGUCHI, Naoto KOSHIZAKI a Kaoru KIMURA. XPS, SXS and Isochromat Investigations of Electronic Structures of Evaporated Boron. *Physica Scripta*. 1980-01-01, vol. 22, issue 1, s. 88-90.
- [107] DOMASHEVSKAYA, E.P., N.E. SOLOVJEV, V.A. TEREKHOV a Ya.A. UGAI. On a study of the valence band structure of boron and some of its compounds by the X-ray spectral method. *Journal of the Less Common Metals*. 1976, vol. 47, s. 189-193.
- [108] NISHIBU, Shiori, Susumu YONEZAWA a Masayuki TAKASHIMA. Chemical state analysis of fluorine in various compounds using X-ray fluorescence spectra. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2005, vol. 126, issue 7, s. 1048-1053.

ZOZNAM SYMBOLOV

A	predexponenciálny faktor
A [#]	aktivovaný komplex
AZ31	zliatina horčíka s 3 % hliníka a 1 % zinku
AZ61	zliatina horčíka s 6 % hliníka a 1 % zinku
AZ91	zliatina horčíka s 9 % hliníka a 1 % zinku
AZ91D	zliatina AZ91 s vyšším obsahom Mn (cca 1 hm.%)
BSE	spätne odrazené sekundárne elektróny
C, c	koncentrácia
CE	pomocná elektróda
CVD	Chemická depozícia v plynnej fáze
CV	cyklická voltametria
D	difúzny koeficient
D ₀	predexponenciálny faktor difúzie
DTA	diferenciálna termická analýza
E	potenciál kovu
E ⁰	štandardný potenciál kovu
E _a	aktivačná energia
E _{corr}	korózný potenciál
E ⁰	štandardný potenciál kovu
E _r	potenciál kovu v stave dosiahnutia rovnováhy
EDS	energiovo disperzná spektroskopia
EXAFS	rozšírená röntgenová spektroskopia jemných štruktúr
F	Faradayova konštanta
FT-IR	infračervená spektroskopia s využitím Fourierovej transformácie
ΔG	zmena Gibbsovej energie
ΔG ⁰	zmena Gibbsovej energie pri štandardných posmienkach
J	hustota difúzneho toku
K	rovnovážna konštanta
k	rýchlostná konštanta
LM	svetelná mikroskopia
λ	tepelná kapacita
NEXAFS	röntgenová absorpčná spektroskopia v blízkosti hrany
n	počet vymenených elektrónov
NSS	neutrálna soľná hmla
η	nadpätie
p	parciálny tlak
PVD	fyzikálna metóda pre prípravu tenkých vrstiev
PSP	periodický systém prvkov
ρ	hustota
Q _d	aktivačná energia difúzie
R	univerzálna plynová konštanta
R _p	polarizačný odpor
RE	referenčná elektróda
SCE	nasýtená kalomelová elektróda
SE	sekundárne elektróny
SHE	štandardná vodíková elektróda
SEM	skenovacia elektrónová mikroskopia
SXS	spektroskopia mäkkých röntgenových čiar
T	teplota
TEM	transmisná elektrónová mikroskopia

v	rýchlosť vzniku produktu
WDS	vlnovo disperzá spektroskopia
XRD	röntgenová difrakcia
XPS	röntgenová fotoelektrónová spektroskopia
γ_i	aktivity jednotlivých zložiek

PRÍLOHA 1: TABUĽKY

Tabuľka č. 1: chemické zloženie niekoľkých zliatin typu AZ31 podľa ASRM [1].

Chemické zloženie	AZ31A [hm. %]	AZ31B [hm. %]	AZ31C [hm. %]
Al	3,5	2,5 – 3,5	2,4 – 3,6
Mn min.	1,0	0,20 – 1,0	0,15 – 1,0
Zn	1,4	0,6 – 1,4	0,50 – 1,5
Si max.	0,30	0,10	0,10
Cu max.	0,05	0,04	0,10
Ni max	0,005	0,005	0,03
Fe max.	0,005	0,005	-
Mg	zostatok	zostatok	zostatok

Tabuľka č. 3: Štandardné potenciály kovov a poradie prvkov podľa koróznej odolnosti [2].

Tvorba katiónov	Štandardný potenciál [V]	Korózna odolnosť
Pt → Pt ²⁺	1,60	Pt
Au → Au ³⁺	1,38	Au
Ag → Ag ⁺	0,81	Zr
Cu → Cu ²⁺	0,35	Ti
Pb → Pb ²⁺	– 0,13	Ag
Sn → Sn ²⁺	– 0,16	Cr
Ni → Ni ²⁺	– 0,25	Cu
Cd → Cd ²⁺	– 0,40	Ni
Fe → Fe ²⁺	– 0,44	Pb
Cr → Cr ³⁺	– 0,51	Al
Zn → Zn ²⁺	– 0,76	Sn
Mn → Mn ²⁺	– 1,10	Fe
Zr → Zr ⁴⁺	– 1,53	Cd
Ti → Ti ²⁺	– 1,63	Zn
Al → Al ³⁺	– 1,69	Mg
Mg → Mg ²⁺	– 2,40	Mn

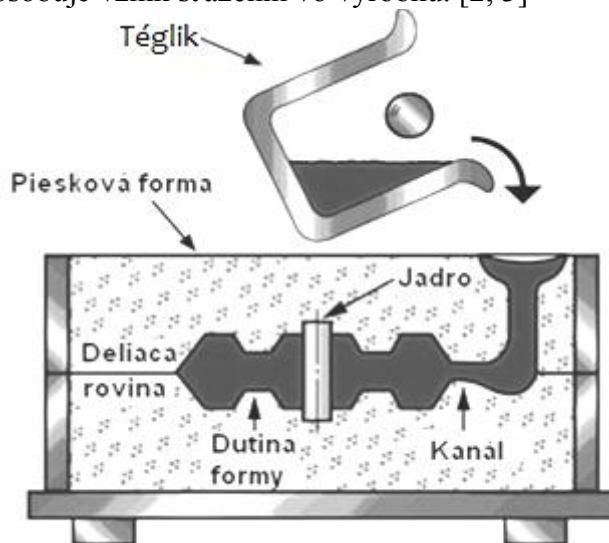
[1] AVEDESAN, M., BAKER, H. *ASM speciality handbook–Magnesium and magnesium alloys*. Ohio, USA: ASM International, 1 999. 314 s.

[2] Liptakova, T. ° Sestina, I.: *Základy korózie a ochrany kovov v plynárenstve*. Žilinská univerzita, Žilina 1997. 164 s.

PRÍLOHA 2: SÚČASNÉ TECHNOLOGIE ODLIEVANIA

Gravitačné liatie

Táto technológia sa používa len na malosériovú prípadne kusovú výrobu. Vzorky sa najčastejšie odlievajú do pieskových či drevených foriem (Obrázok č. 1) [1]. Pretože horčík má vysokú afinitu ku kyslíku, počas liatia do foriem sa tavenina „zaprášuje sírou“, aby sa zabránilo kontaktu taveniny s atmosférou. Na povrchu vzniká síce tzv. sírny kvet, no je to účinná ochrana pred horením taveniny (aj v prípade jej prehriatia). Pri tomto postupe je pôsobiaci tlak malý a interval tuhnutia je široký. Nastáva tu problém s veľkou rýchlosťou liatia a tuhnutia čo spôsobuje vznik sťažení vo výrobku. [2, 3]



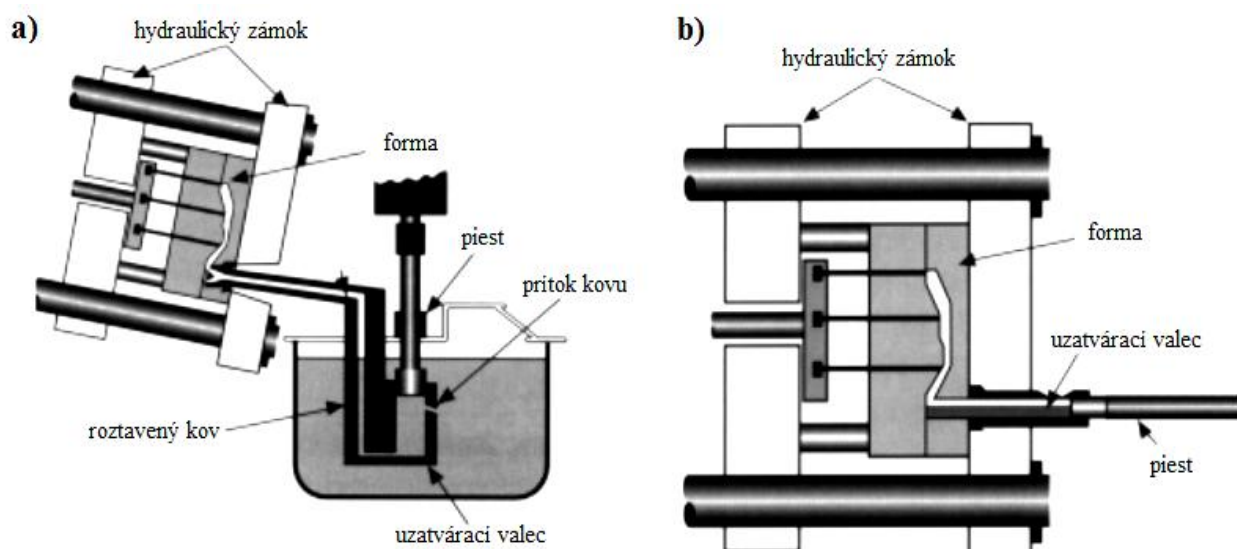
Obrázok č. 1: Schéma gravitačného liatia [1].

Tlakové liatie za použitia teplej a studenej komory

Jedná sa o klasickú a najekonomickejšiu technológiu spracovania horčíkových zliatin. Pozitívum horčíkových zliatin je nízka teplota potrebná na ich odlievanie (v závislosti na konkrétnej zliatine 650 až 680 °C), čo predstavuje výraznú úsporu energie. Napríklad energia, ktorá je potrebná na odlatie AZ91 odpovedá približne 77 % z energie potrebnej na tavbu hliníkovej zliatiny AlSi12CuFe. Existujú dva druhy technológií tlakového liatia, a to tlakové liatie s teplou, alebo studenou komorou. [3]

Na Obrázku č. 2 vľavo je znázornené tlakové liatie s teplou komorou, kde integrovaná časť komory umiestnená vo vani je stále naplnená roztaveným kovom [4]. Plnenie formy nevyžaduje aplikáciu vysokého tlaku. Toto usporiadanie sa využíva hlavne pri produkcii tenkostenných výrobkov, ktoré vďaka rýchlemu tuhnutiu dosahujú veľmi jemnozrnnú štruktúru, čím sa získajú ich dobré mechanické vlastnosti. [3, 4]

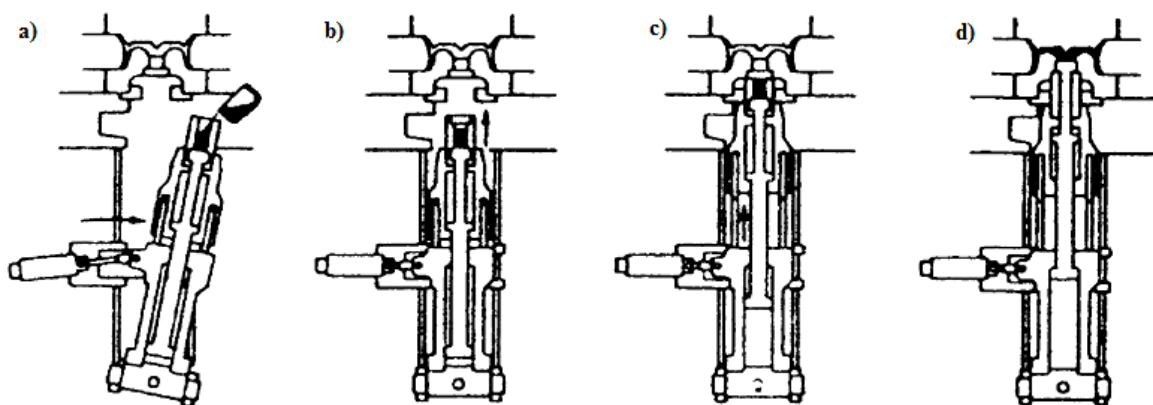
Liatie so studenou komorou (Obrázok č. 2 vpravo) má komoru mimo taveniny [4]. Tá sa vyplní roztaveným kovom pomocou dávkovacieho zariadenia z priľahlej pece. Používa sa na výrobu hrubostenných výrobkov, pričom vysoká miera zmrštenia sa kompenzuje vysokým tlakom pri vyplňaní formy. Aby sa zabránilo zapuzdreniu plynov vo výrobku (čím by došlo k zhoršeniu mechanických vlastností), komory a formy sú vákuované. [3, 4]



Obrázok č. 2: Schéma tlakového liatia a) s teplou komorou, b) so studenou komorou [4].

Squeeze casting

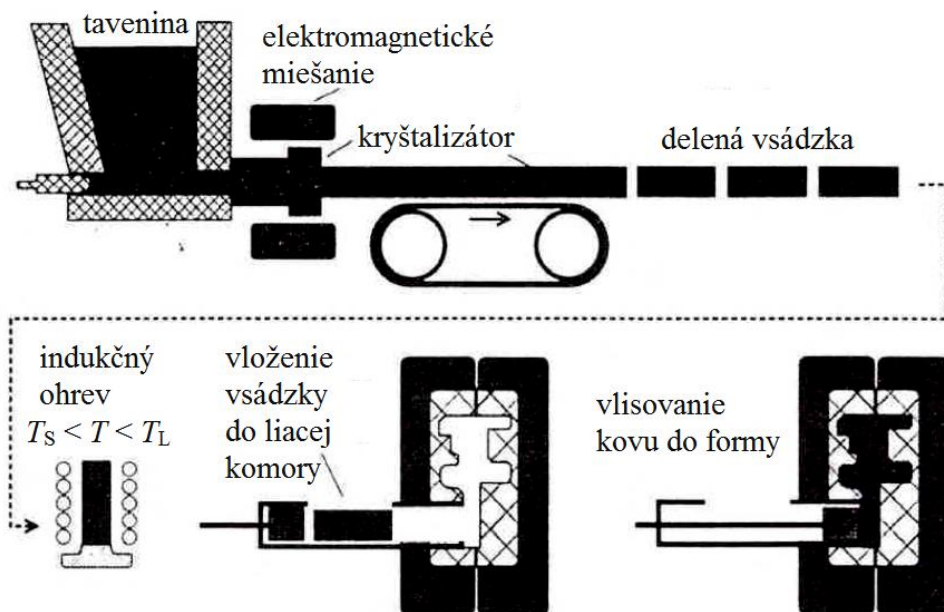
Squeeze casting (Obrázok č. 3) je špeciálny proces, kde sa kombinuje pomalé liatie (eliminácia turbulentného toku má za dôsledok zamedzenie oxidácie taveniny a zníženie pórovitosti odliatku) s tuhnutím pod tlakom v kovových formách [3]. Pôsobením tlaku sa eliminuje medzera medzi odliatkom a formou čo prispieva k rýchlejšiemu tuhnutiu. Touto technológiu sa vyrábajú diely s jemnozrnnou mikroštruktúrou, nízkou pórovitosťou, zvárateľné a kalené súčasti, pričom je zabezpečená vysoká reprodukovateľnosť kvality výrobkov. [3]



Obrázok č. 3: Schéma squeeze casting a) dávkovanie, b) prechod zariadenia do vertikálnej osi, c) upevnenie nadstavca do formy, d) plnenie formy taveninou a jej následné tuhnutie [3].

Thixocasting

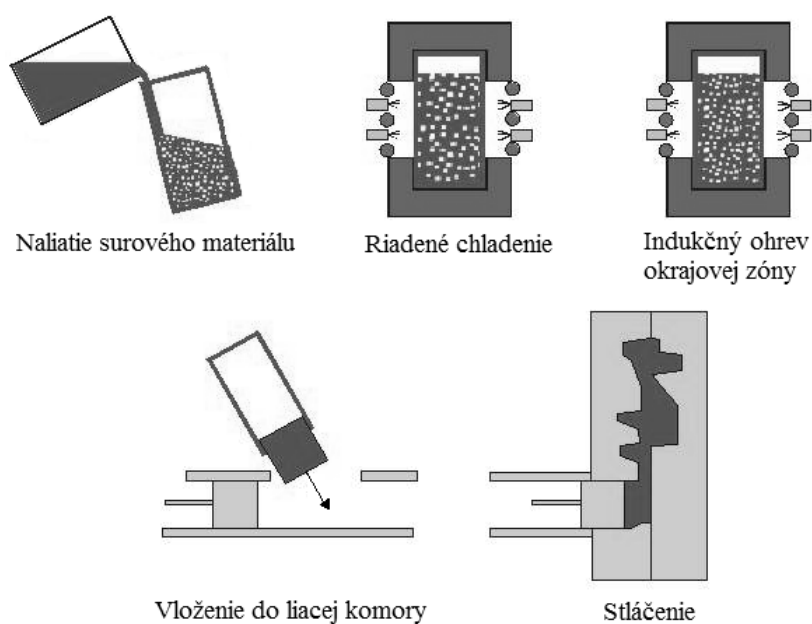
Thixocasting (Obrázok č. 4) je pomerne nová metóda kedy sa materiál spracováva za polotuha (zmes kvapalnej a pevnej fázy) [2]. Samotný postup vyžaduje správny pomer taveniny a pevnej látky. Zmes sa zahrieva za súčasného miešania, pričom tavenia tvorí 30 až 40 % z celkového objemu. Následne je zmes prenesená do komory stroja na tlakové liatie. Výhodou tohto procesu je úspora energie, dlhšia životnosť zariadenia, výrobky majú výborné mechanické vlastnosti, sú zvárateľné a vykazujú nízke zmrštenie pri chladnutí. [2, 3]



Obrázok č.4: Schéma thixocasting [2].

Rheocasting

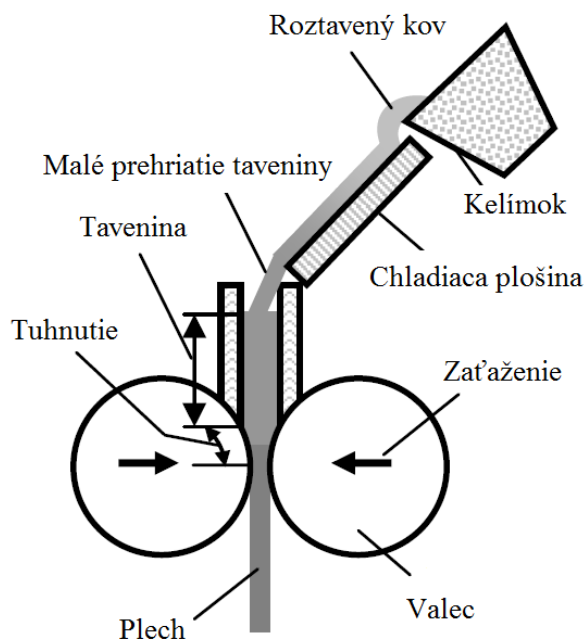
Na Obrázku č. 5 je znázornená metóda rheocastingu, ktorá je podobná predchádzajúcej metóde, avšak v tomto prípade sa na tvorbu polotuhého kovu využíva priamo tavenia, ktorá sa riadne ochladí a následne opäť zohreje [5]. Tavenina o určitej hmotnosti (ktorá je zhodná s hmotnosťou produktu, na rozdiel od iných metód, kedy je nutné použiť nadbytok materiálu pre plniace a odvzdušňovacie otvory) sa odoberie, následne sa ochladí do polotuhého stavu a takto pripravená hmota sa vloží do komory odkiaľ je vtlačovaná do dutiny formy. [5, 6]



Obrázok č. 5: Schéma rheocasting [5].

Výroba plechov

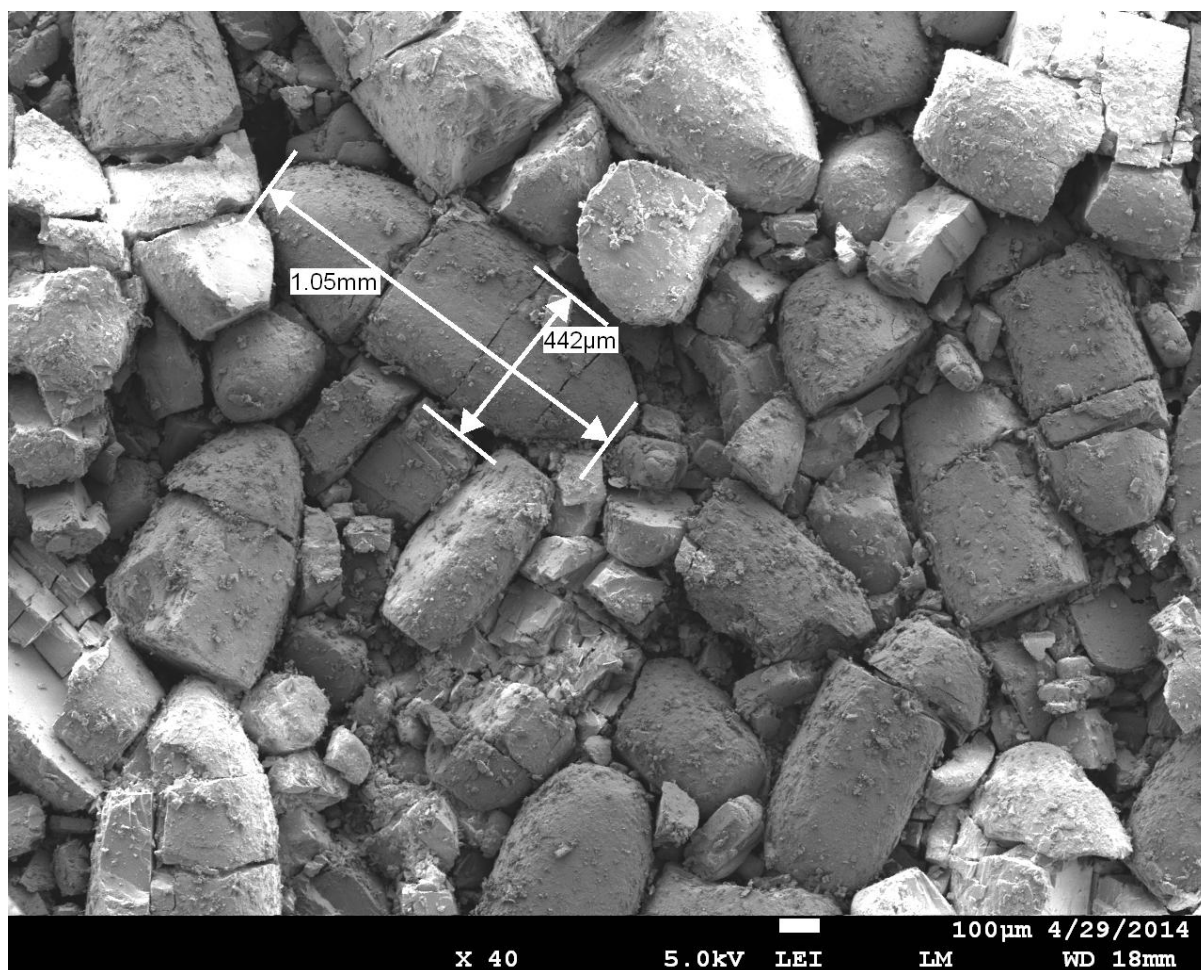
Schematické znázornenie zariadenia na výrobu plechov je na Obrázku č. 6 [7]. Princíp spočíva v tom, že roztavený kov sa naleje na chladiacu plošinu a do trysky sa leje tavenina, ktorej teplota je len o približne 5 °C vyššia ako teplota tuhnutia. Horčík nehorí pri teplote nižšej ako 700 °C, a preto sa výroba môže prevádzať na vzduchu. Keďže oxidačné produkty z taveniny plávajú na jej povrchu nezanášajú trysku a je tak zabezpečená možnosť kontinuálnej výroby. Rýchlosťou otáčania valcov a rýchlosťou výtoku taveniny z trysky je možné riadiť výslednú hrúbku plechu. [7]



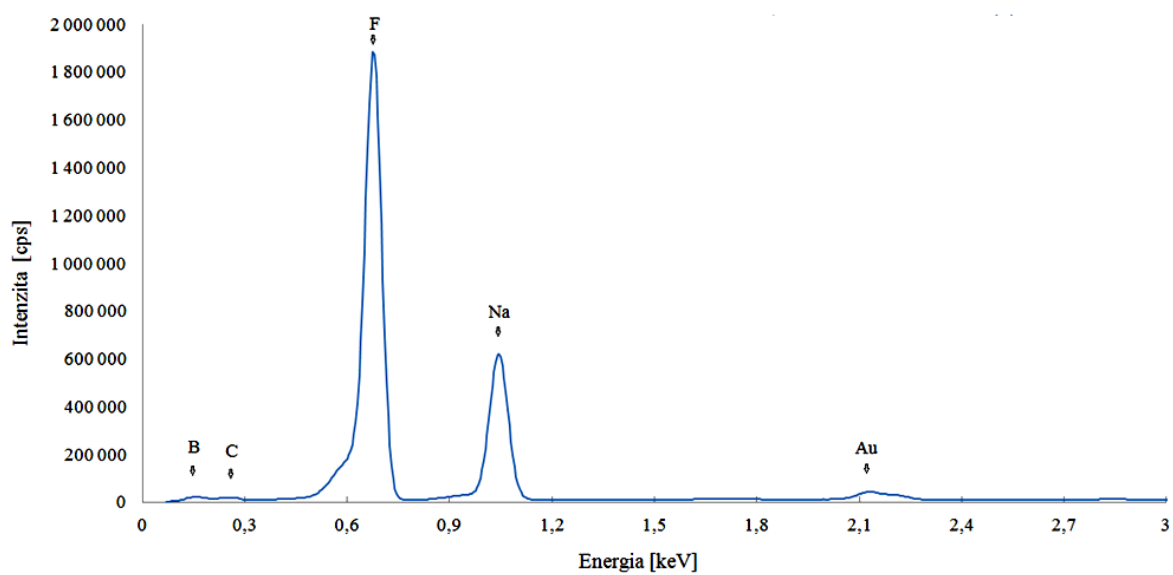
Obrázok č. 6: Schéma zariadenia na výrobu plechov pomocou vysokorýchlostného otáčania dvojice valcov [7].

- [1] STANČEK, L. *Technológia I: Zlievanie*. 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2006. 134 s.
- [2] ROUČKA, J. *Metalurgie neželezných slitin*. Brno: CERM, 2004, 148 s.
- [3] *Magnesium alloys and technologies*. Editor K Kainer. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, 285 s.
- [4] TULEJA, Stanislav a Miroslav GROŠKO. Vlastnosti horčíkových zliatin pre galvanické anódy. *Koroze a ochrana materiálu*. 2004, roč. 48, č. 2, s. 38-41.
- [5] TKACZ, J. *Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013, 222 s. Vedúci dizertačnej práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSC.
- [6] ROSSO, M. Thixocasting and rheocasting Technologies, improvements going on. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*. 2012, roč. 54, č.1, s. 110-119.
- [7] High speed roll casting of Mg alloy strip by a vertical type twin roll caster. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2006, roč. 4, č. 15, s. 186-192.

PRÍLOHA 3: SEM ANALÝZA A EDS SPEKTRUM TETRAFLUOROBORITANU SODNÉHO



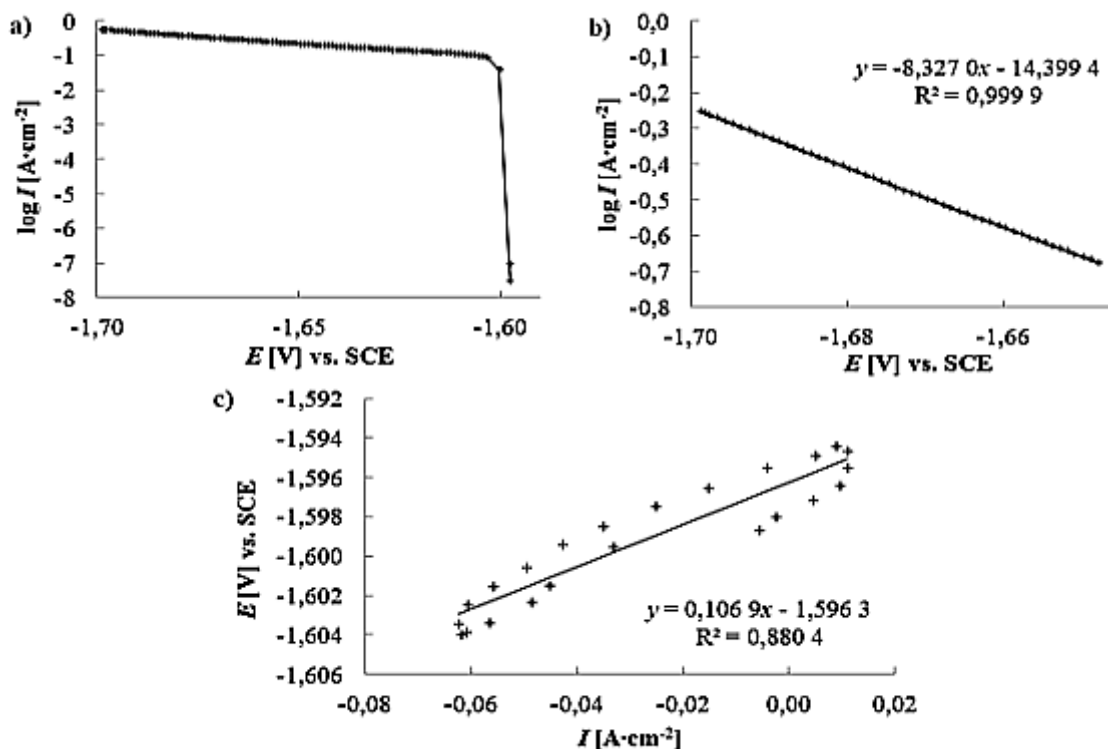
Obrázok č. 1: Častice $\text{Na}[\text{BF}_4]$, SEM.



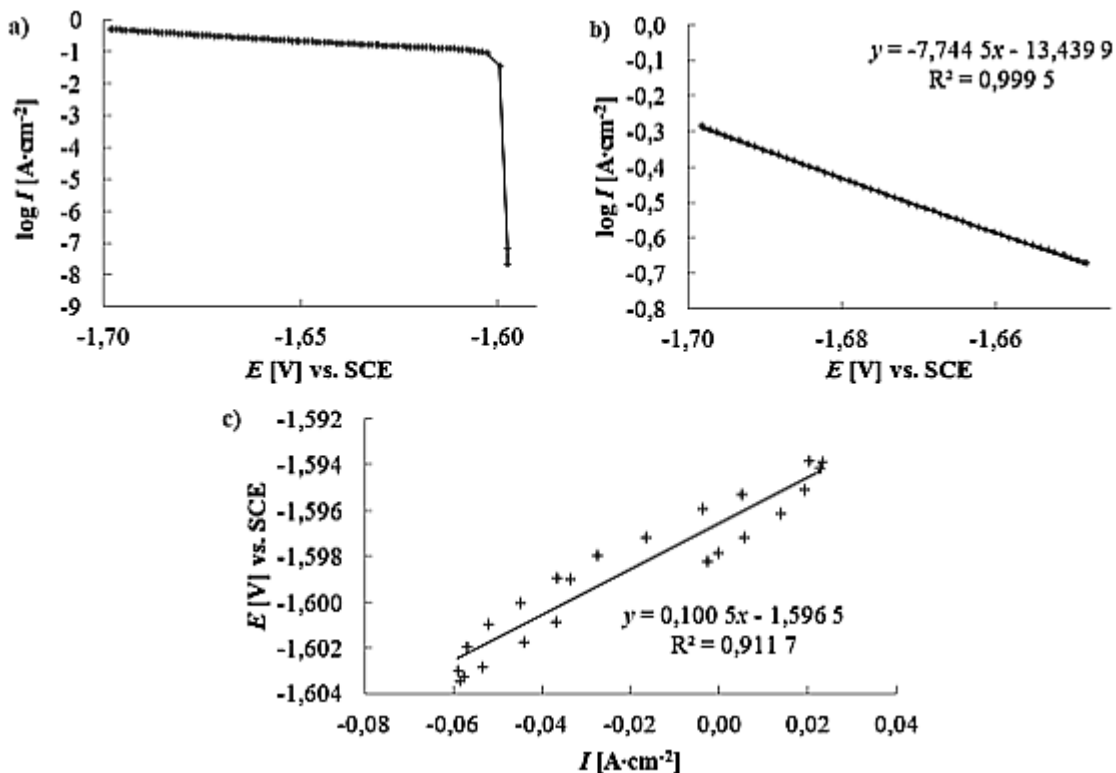
Obrázok č. 2: Výstup z EDS analýzy $\text{Na}[\text{BF}_4]$.

PRÍLOHA 4: VÝSLEDKY POTENCIODYNAMICKÝCH SKÚŠOK

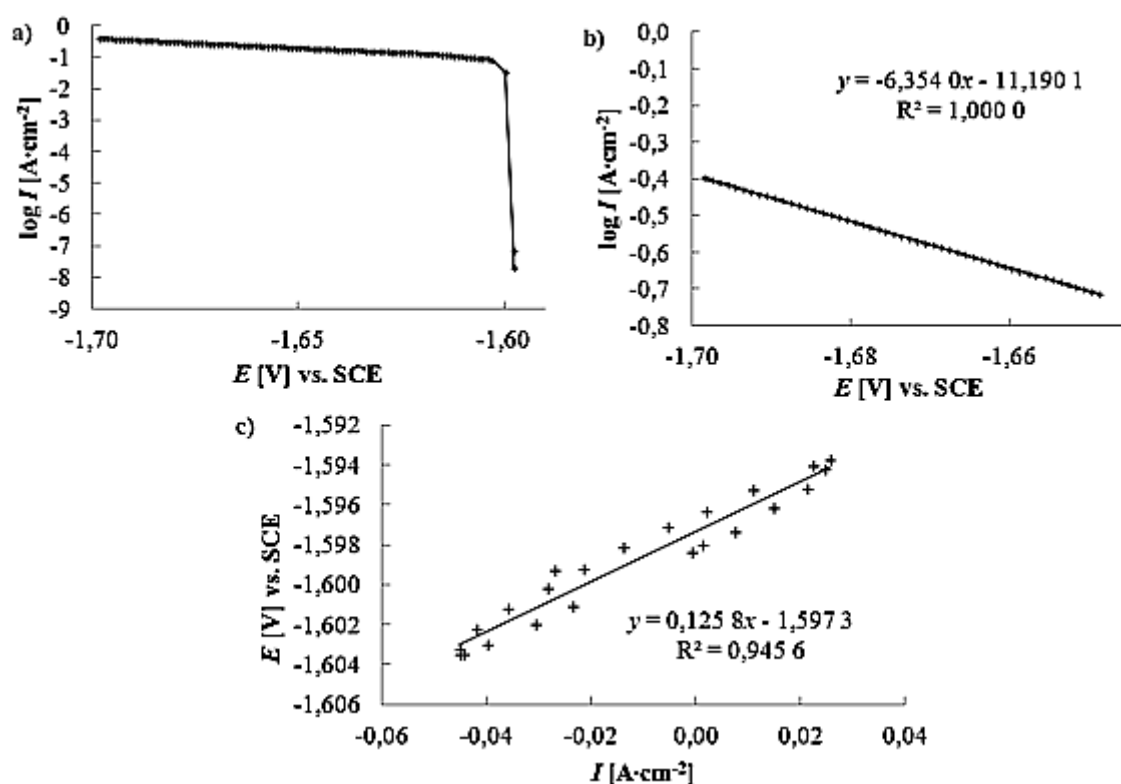
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ31 bez povlaku



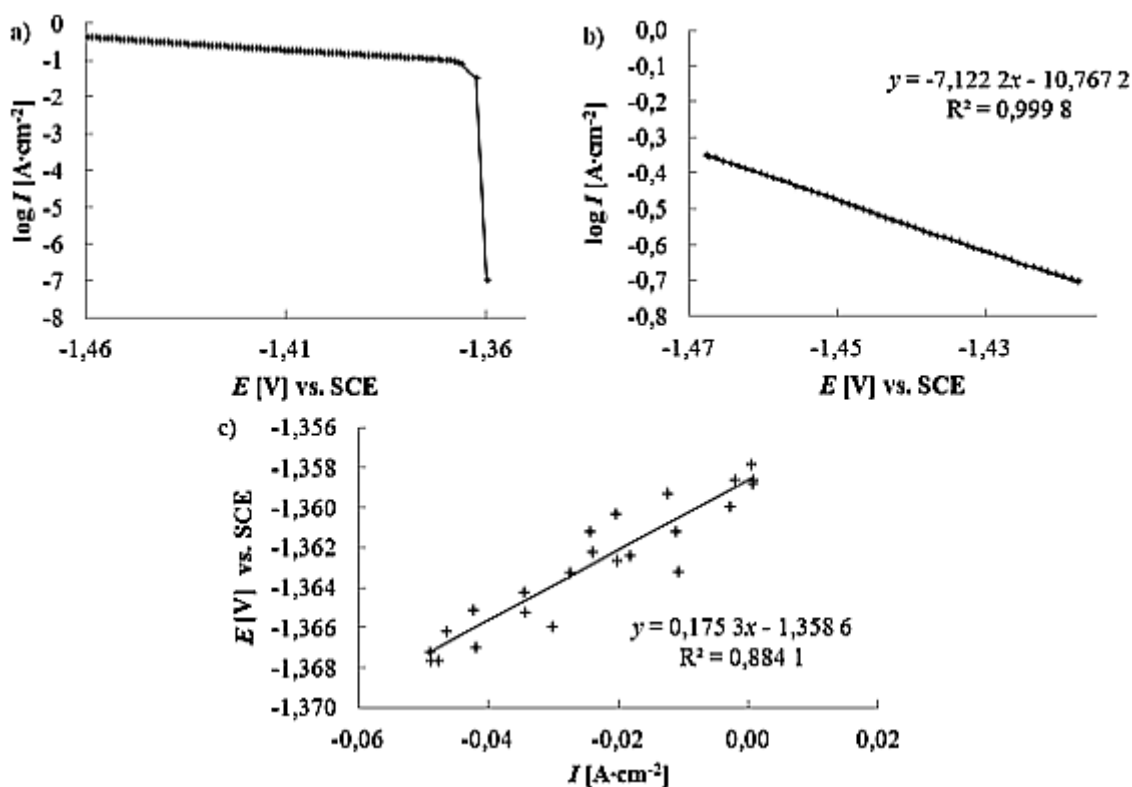
Obrázok č. 1: 1. vzorka AZ31 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



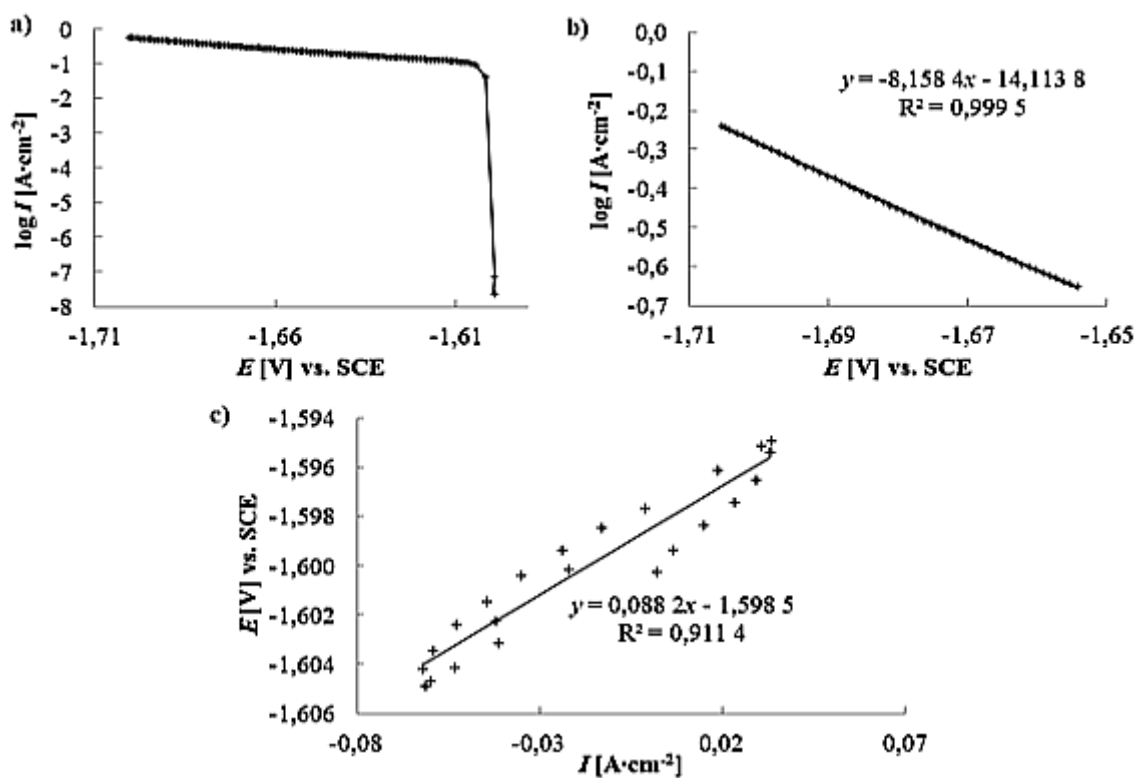
Obrázok č. 2: 2. vzorka AZ31 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



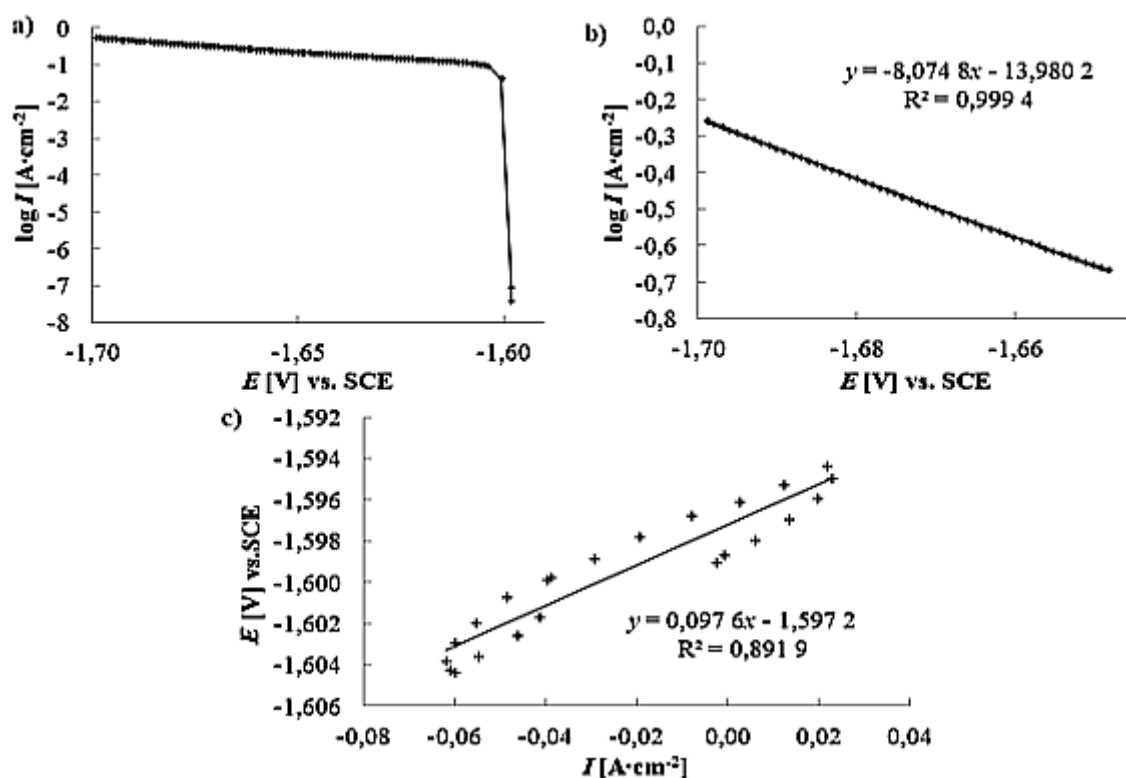
Obrázok č. 3: 3. vzorka AZ31 (bez ošetrenia) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



Obrázok č. 4: 4. vzorka AZ31 (bez ošetrenia) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

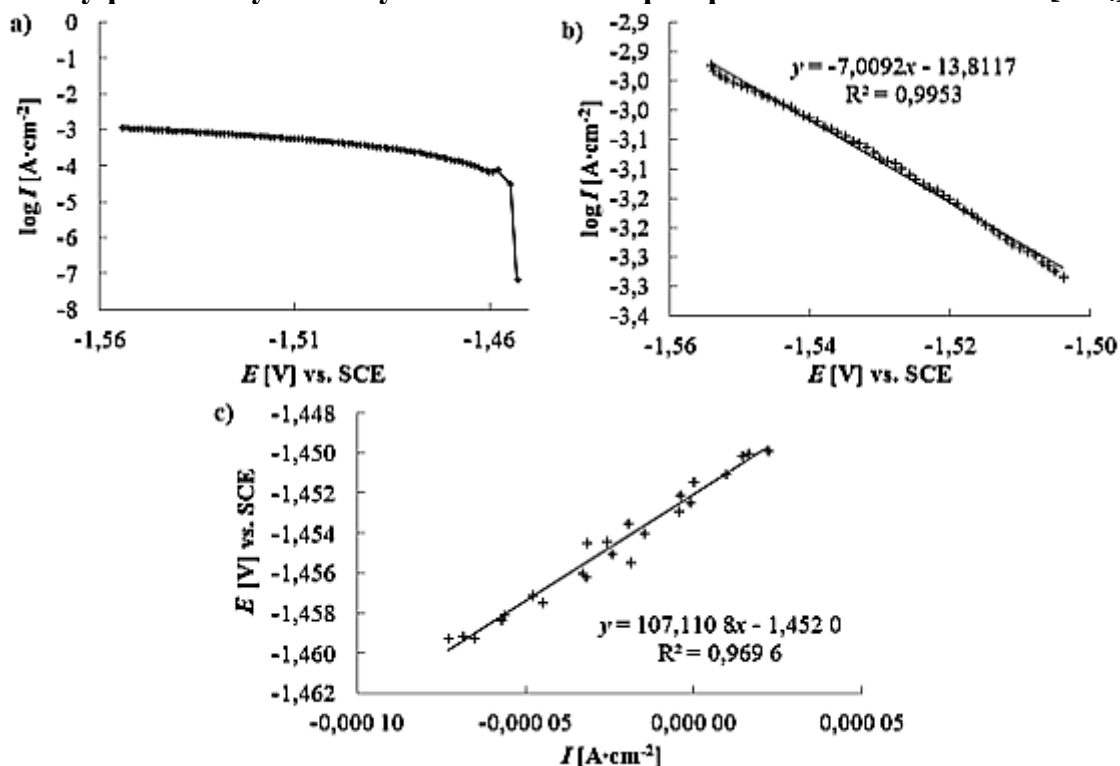


Obrázok č. 5: 5. vzorka AZ31 (bez ošetrenia) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

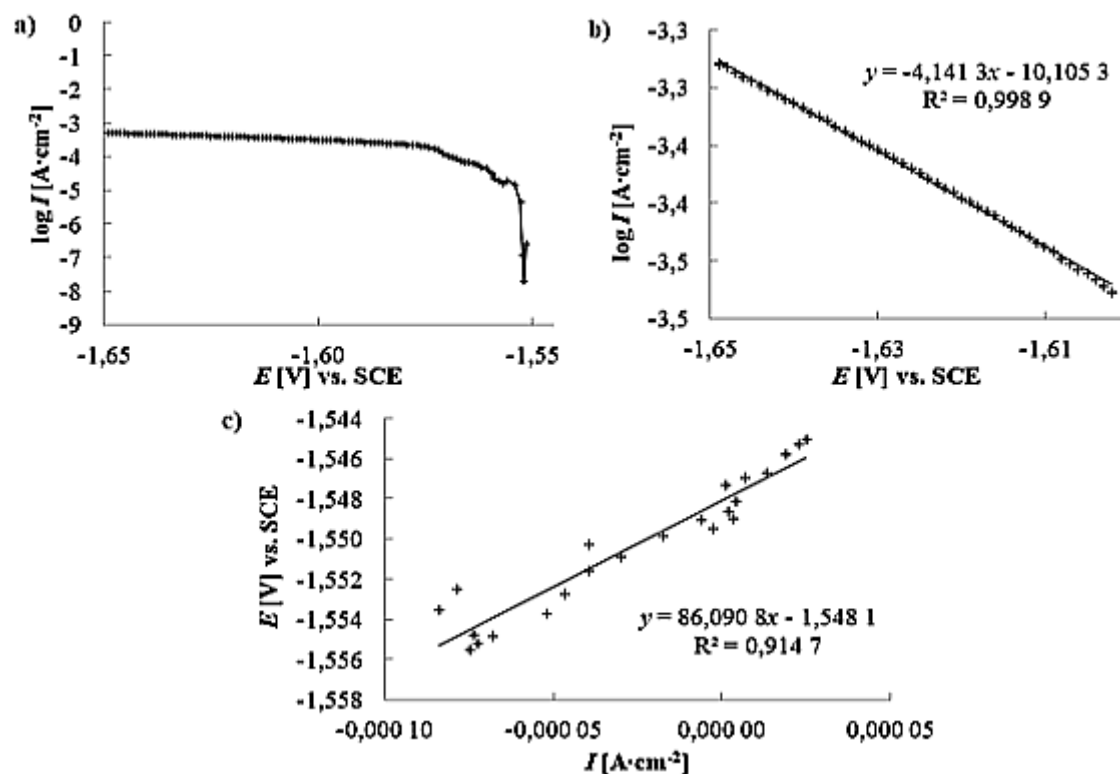


Obrázok č. 6: 6. vzorka AZ31 (bez ošetrenia) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

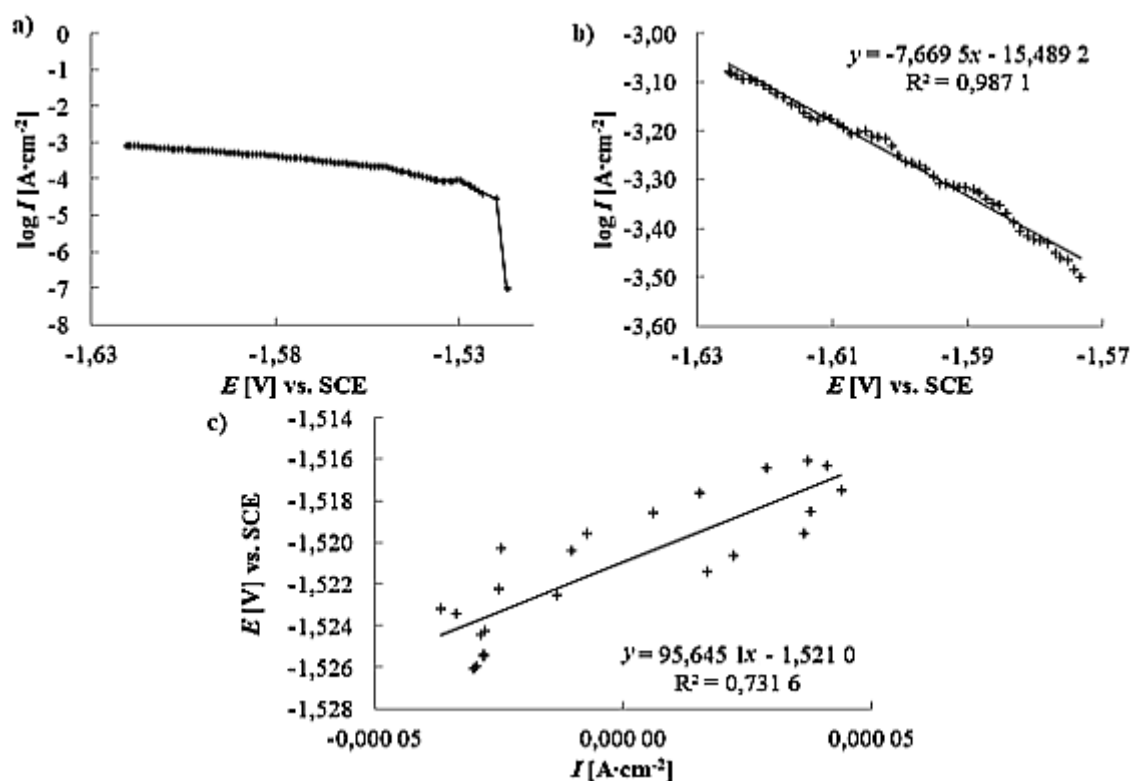
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ31 po úprave v technickom Na[BF₄]



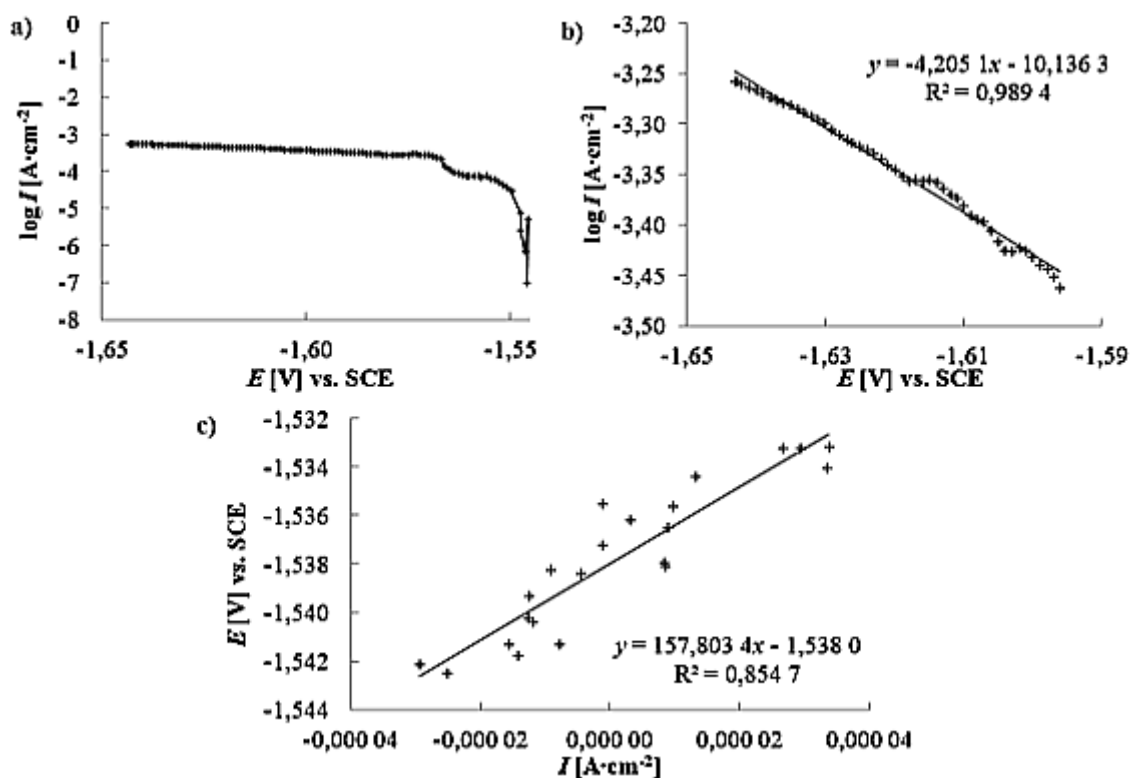
Obrázok č. 7: 1. vzorka AZ31 (povlak pripravený z technického Na[BF₄]) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



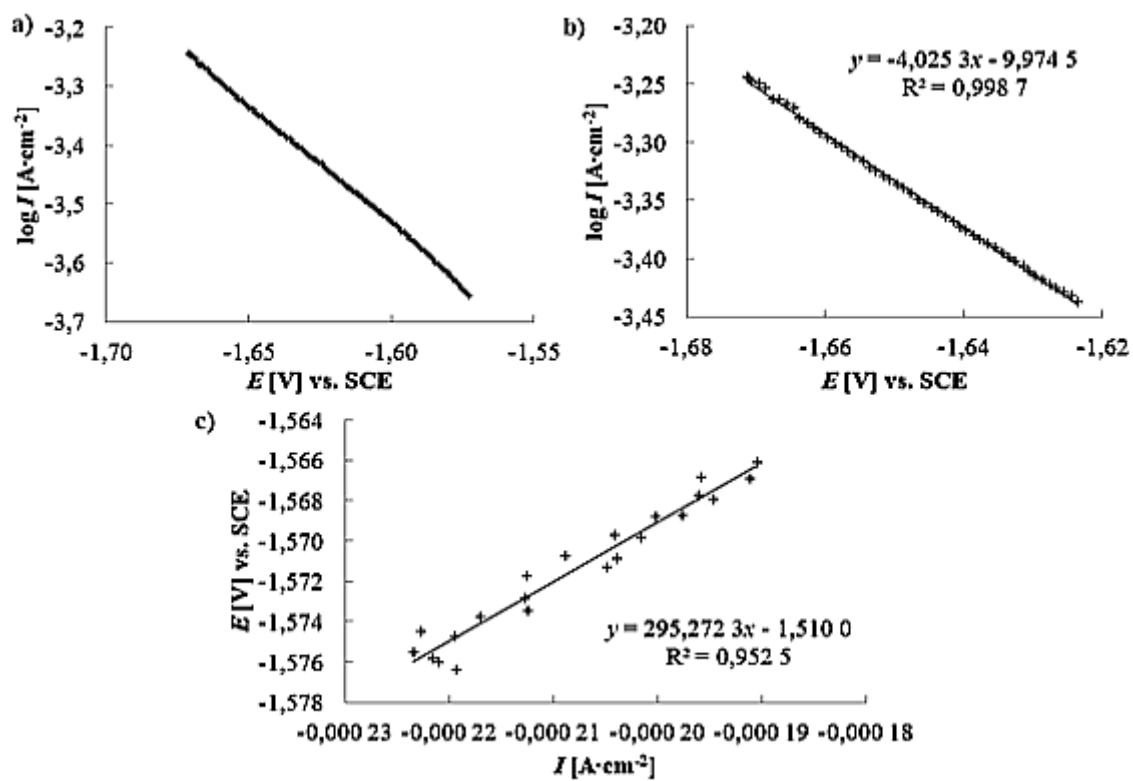
Obrázok č. 8: 2. vzorka AZ31 (povlak pripravený z technického Na[BF₄]) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria..



Obrázok č. 9: 3. vzorka AZ31 (povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

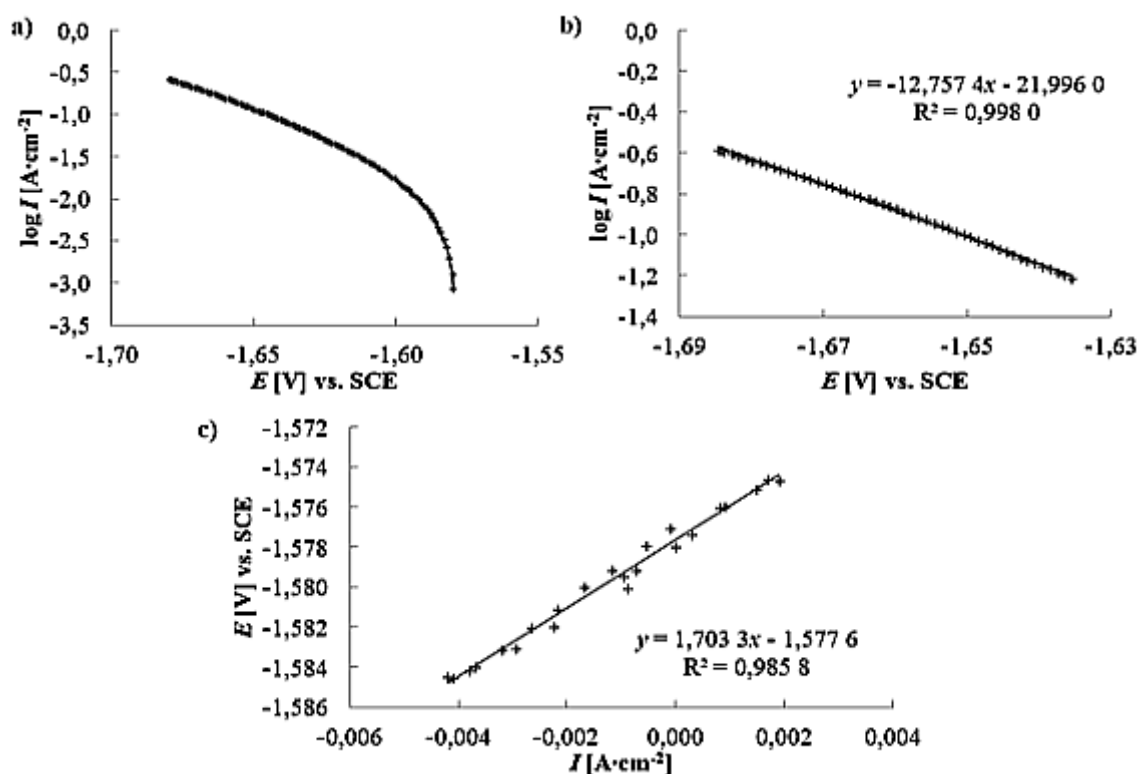


Obrázok č. 10: 4. vzorka AZ31 (povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

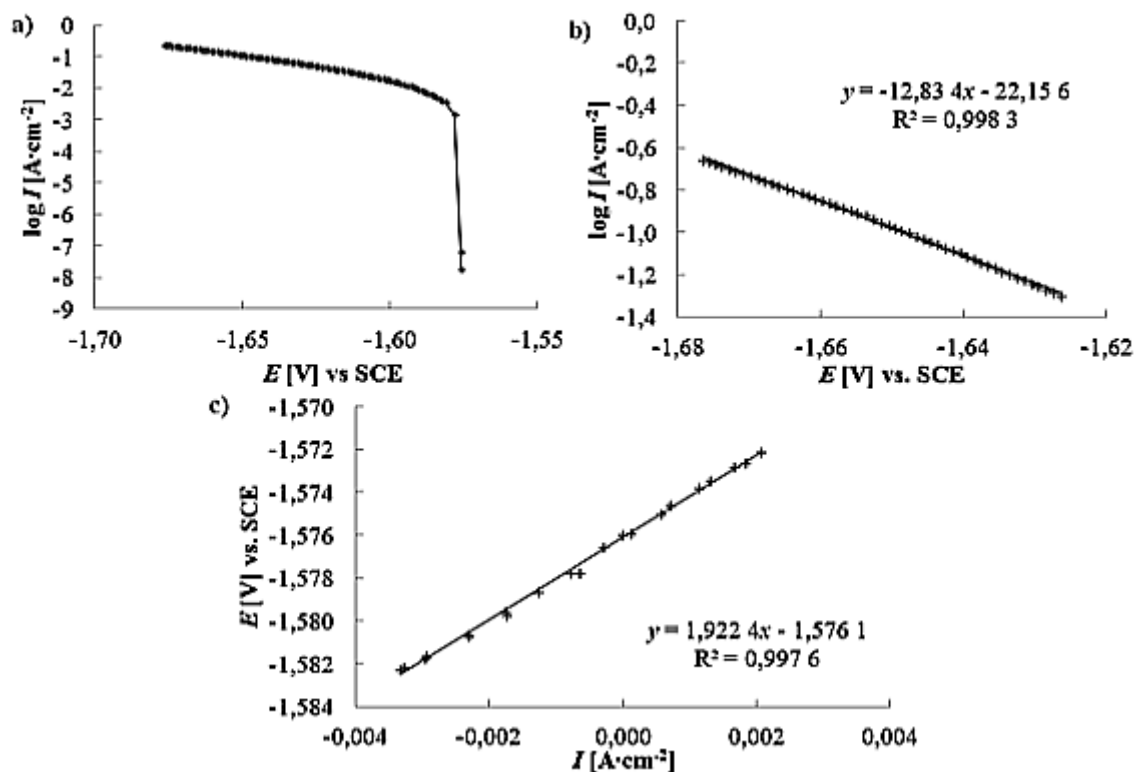


Obrázok č. 11: 5. vzorka AZ31 (povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

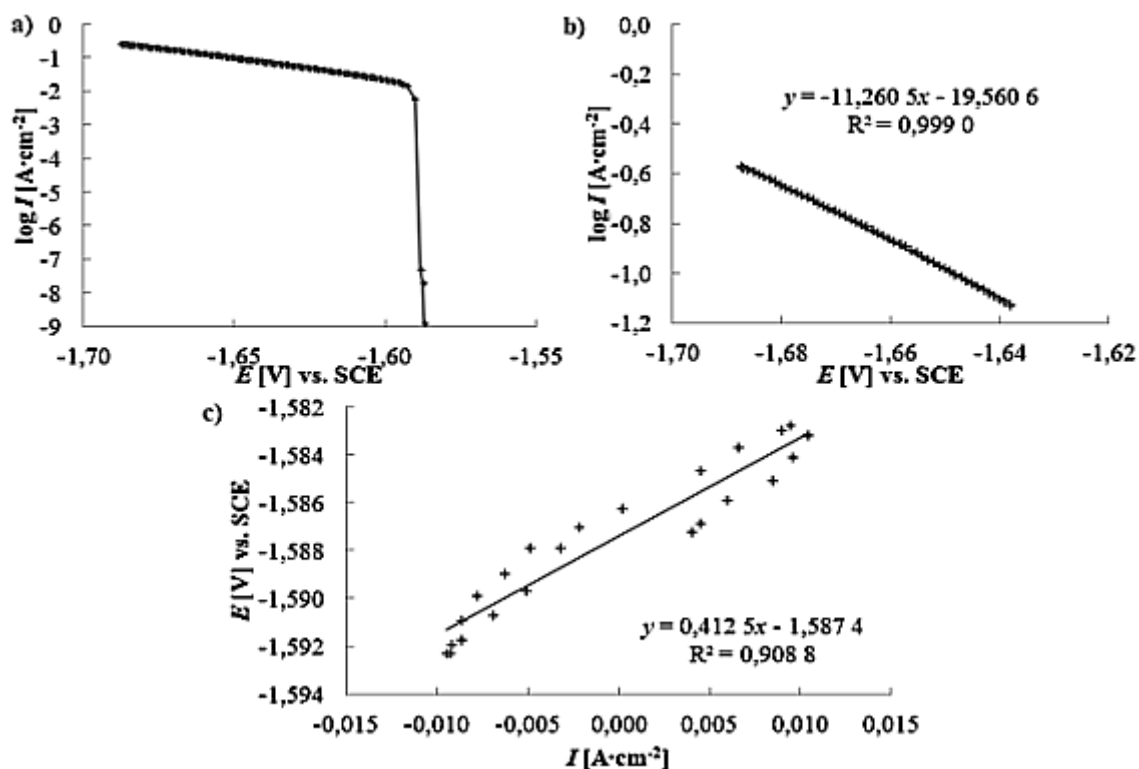
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ61 bez povlaku



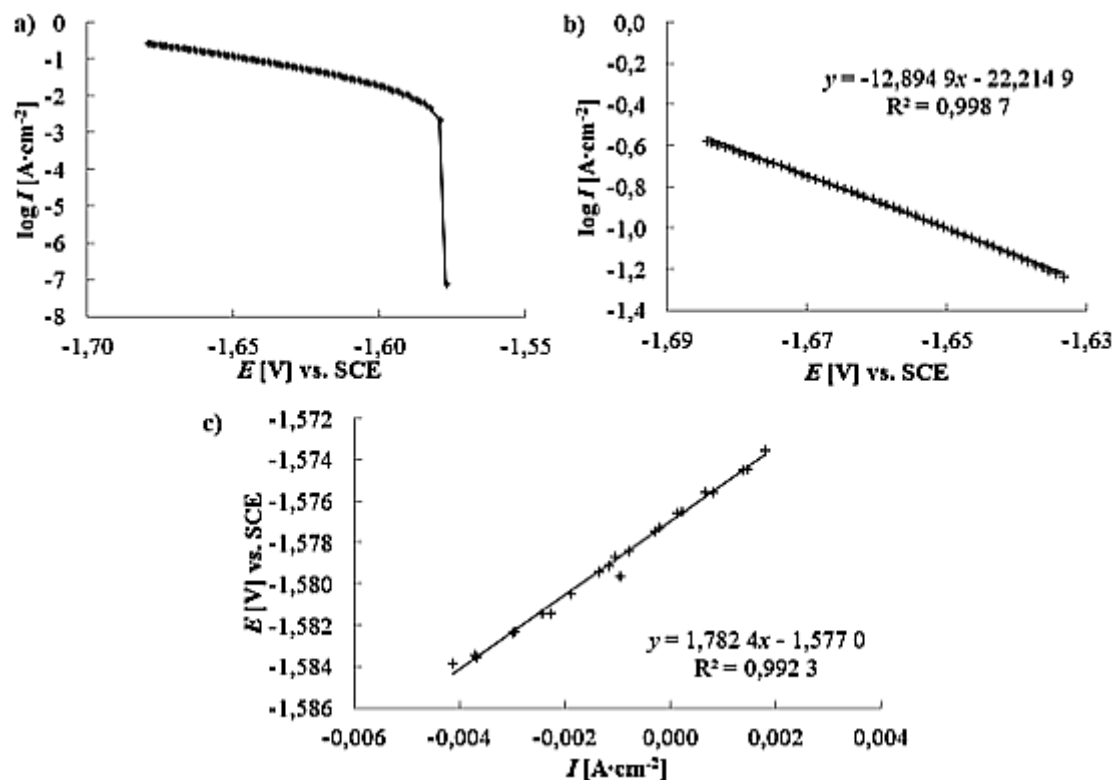
Obrázok č. 12: 1. vzorka AZ61 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



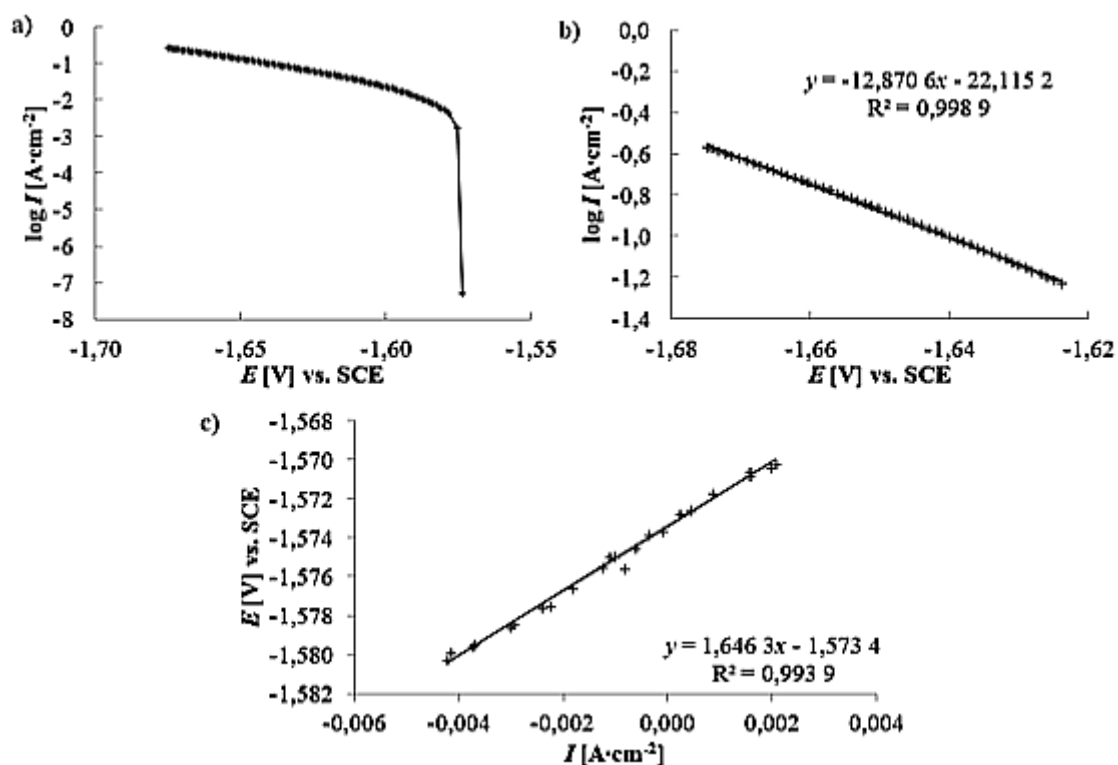
Obrázok č. 13: 2. vzorka AZ61 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



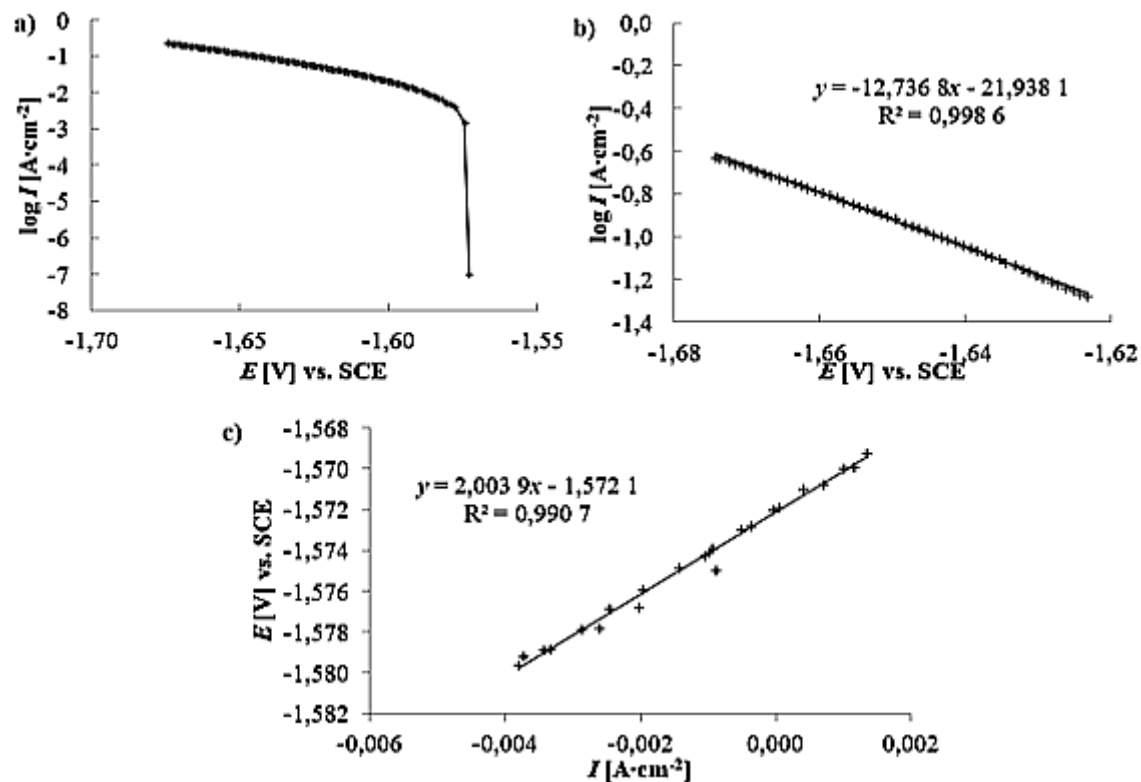
Obrázok č. 14: 3. vzorka AZ61 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



Obrázok č. 15: 4. vzorka AZ61 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

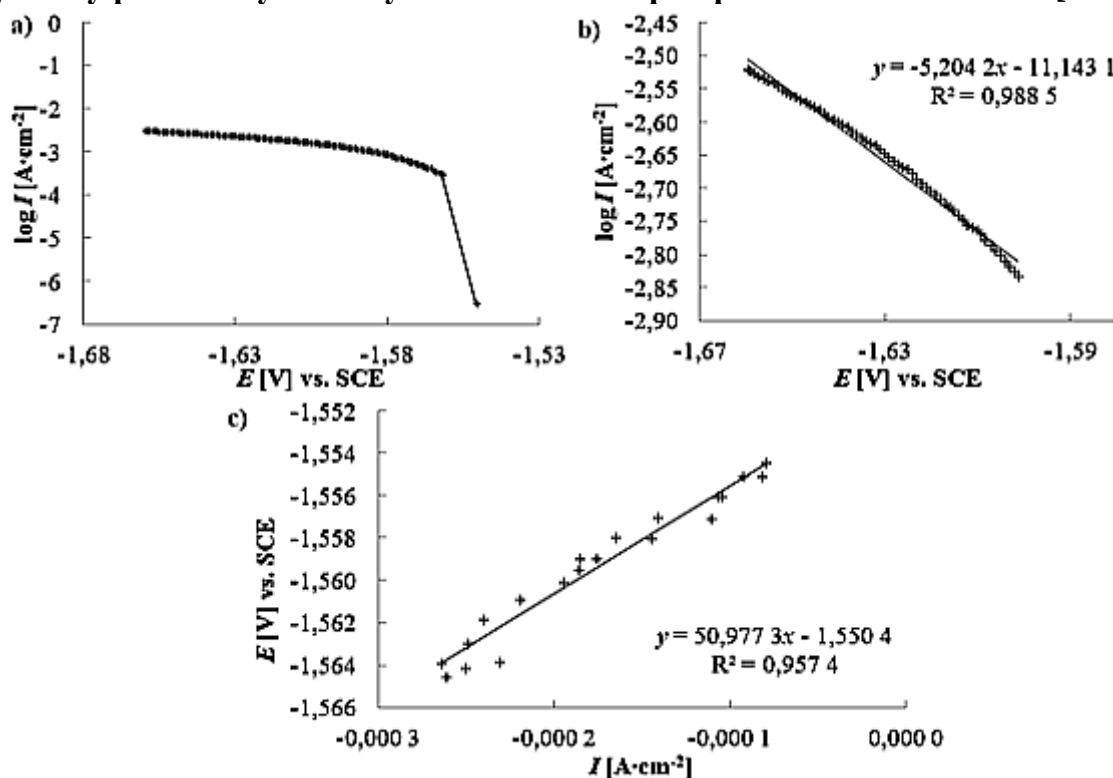


Obrázok č. 16: 5. vzorka AZ61 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

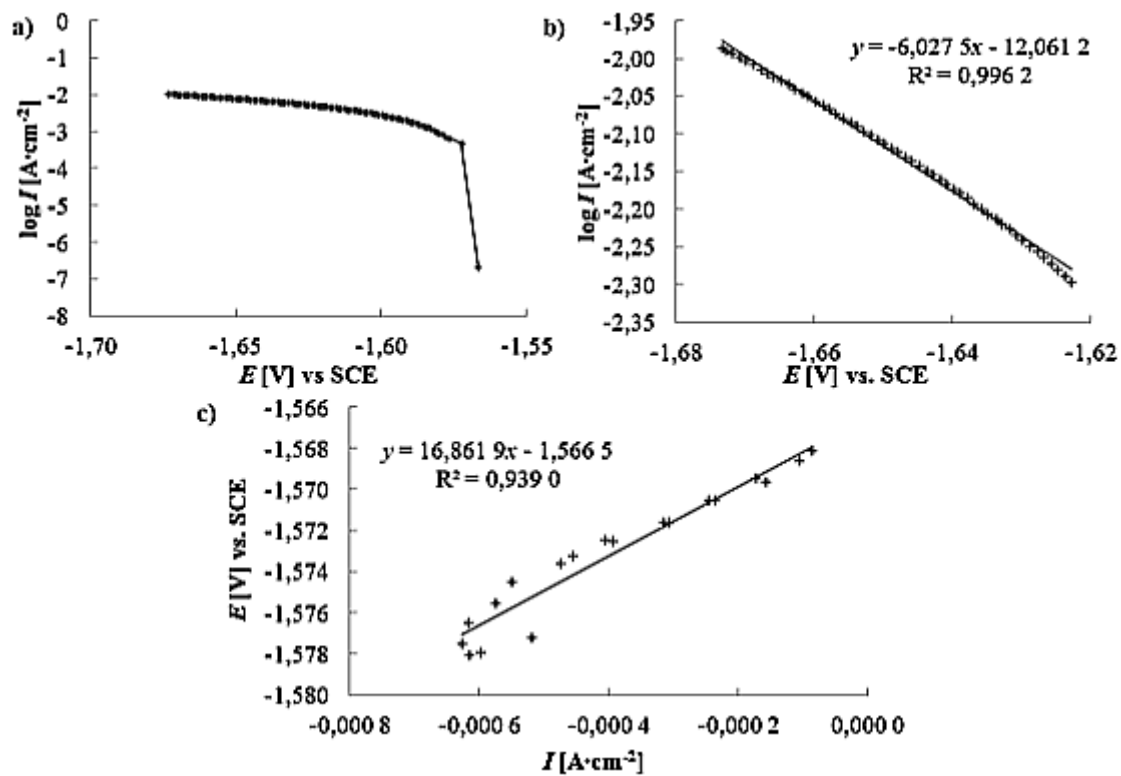


Obrázok č. 17: 6. vzorka AZ61 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

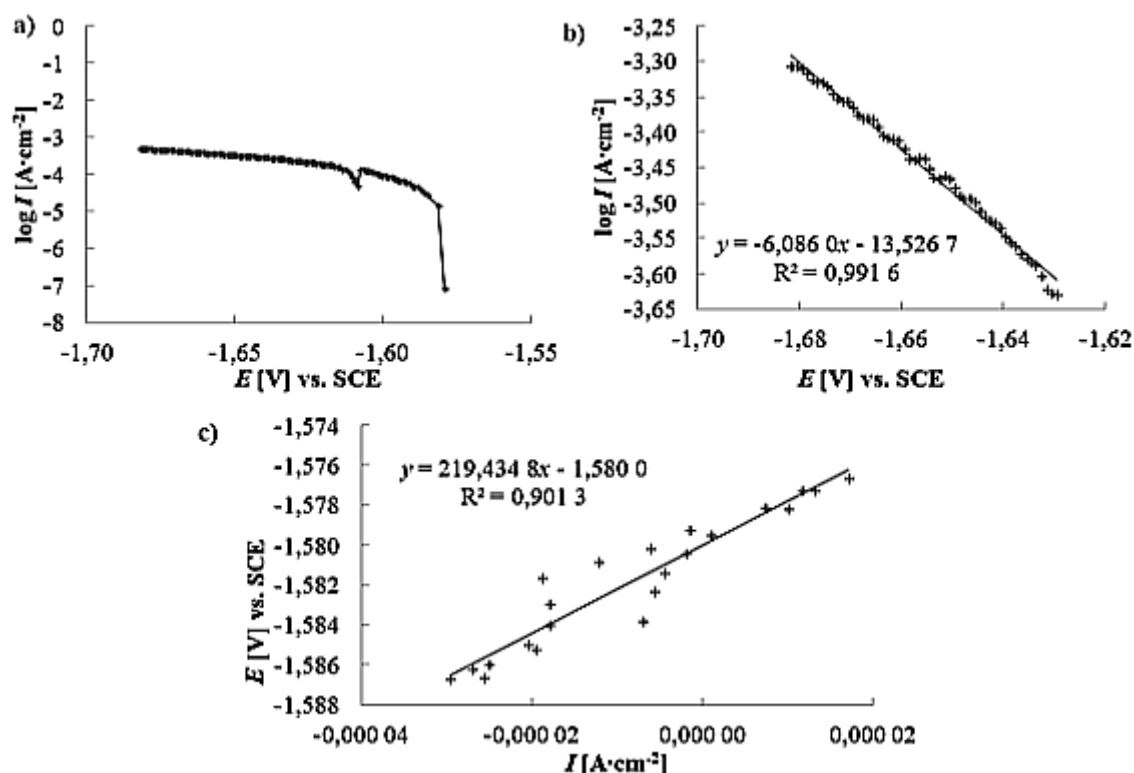
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ61 po úprave v technickom Na[BF₄]



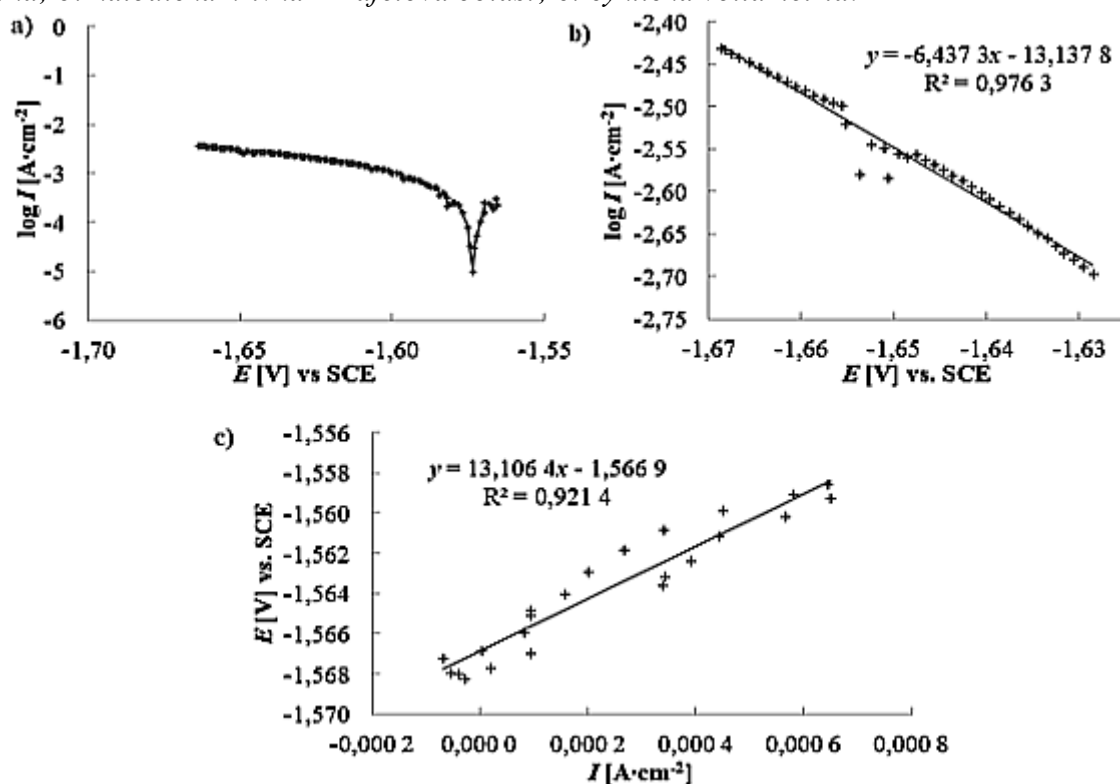
Obrázok č. 18: 1. vzorka AZ61 (povlak pripravený z technického Na[BF₄]) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



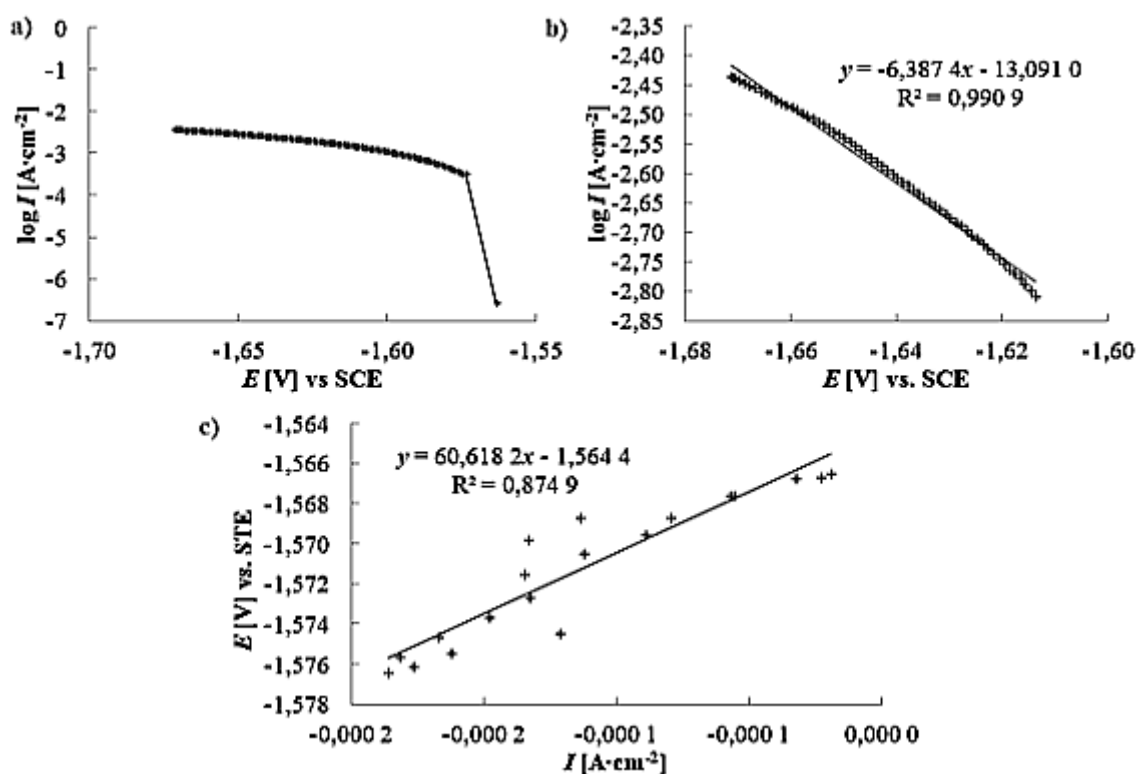
Obrázok č. 19: 2. vzorka AZ61 (povlak pripravený z technického Na[BF₄]) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



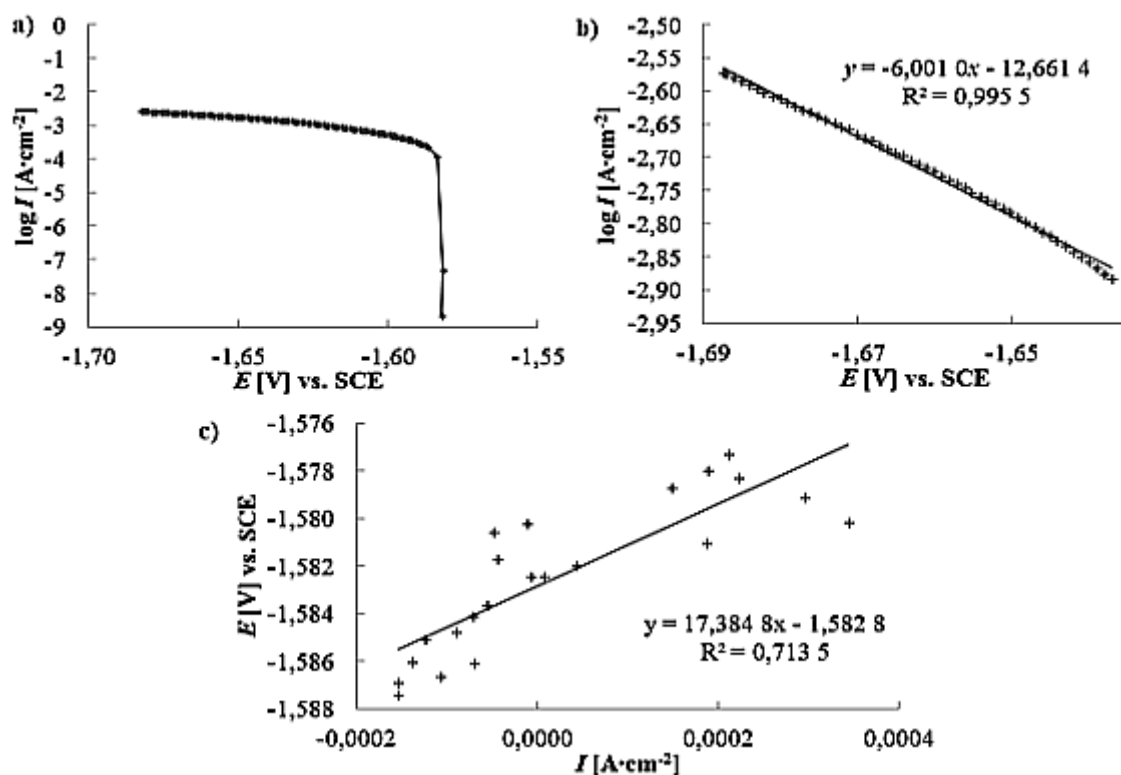
Obrázok č. 20: 3. vzorka AZ61 (povlak pripravený z technického Na[BF₄]) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



Obrázok č. 21: 4. vzorka AZ61 (povlak pripravený z technického Na[BF₄]) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

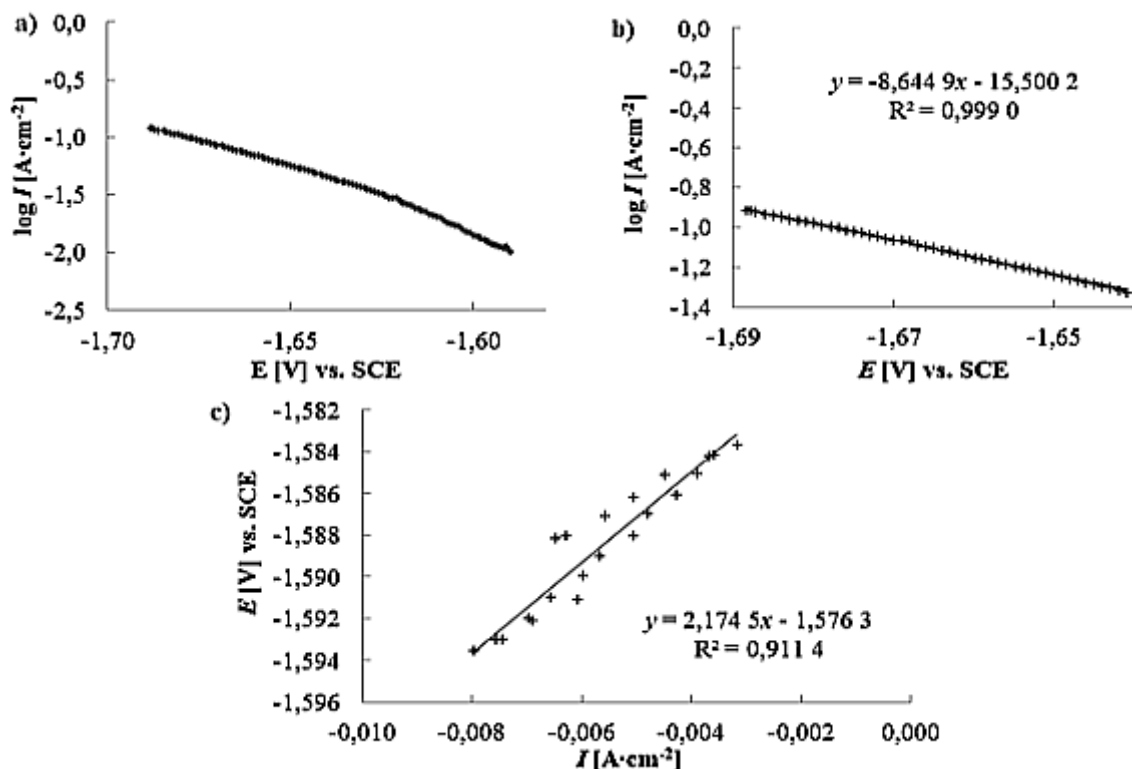


Obrázok č. 22: 5. vzorka AZ61 (povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

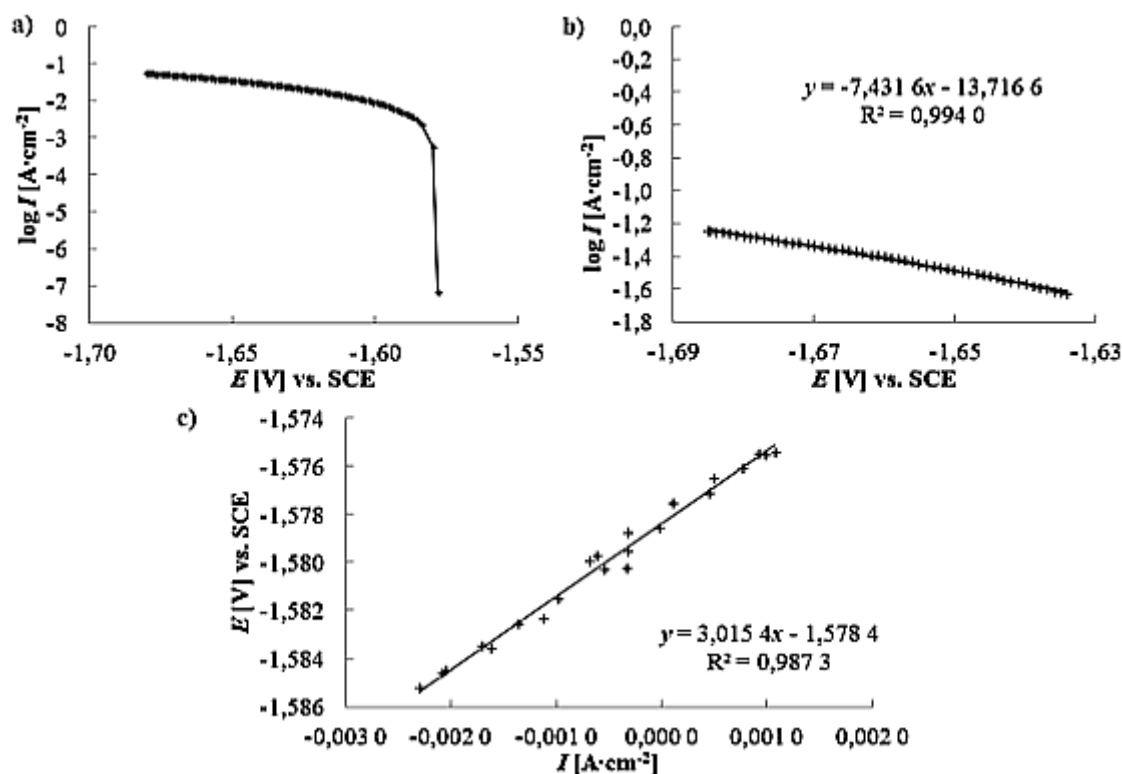


Obrázok č. 23: 6. vzorka AZ61 (povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

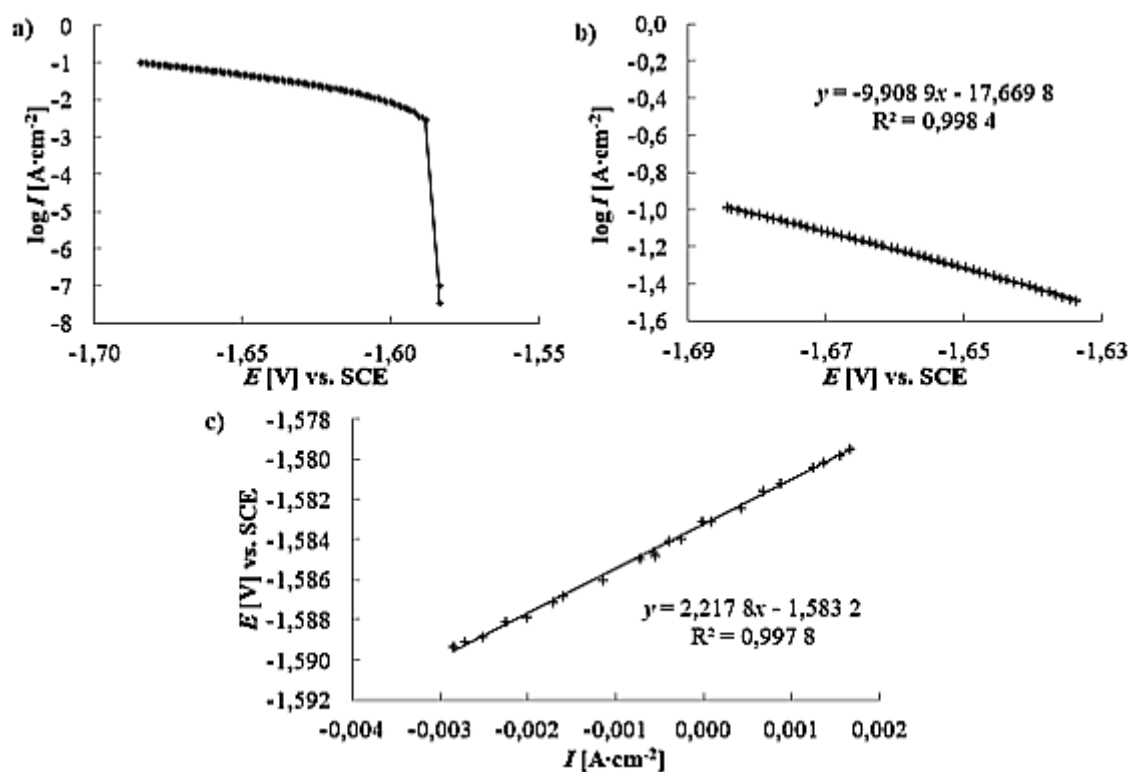
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ91 bez povlaku



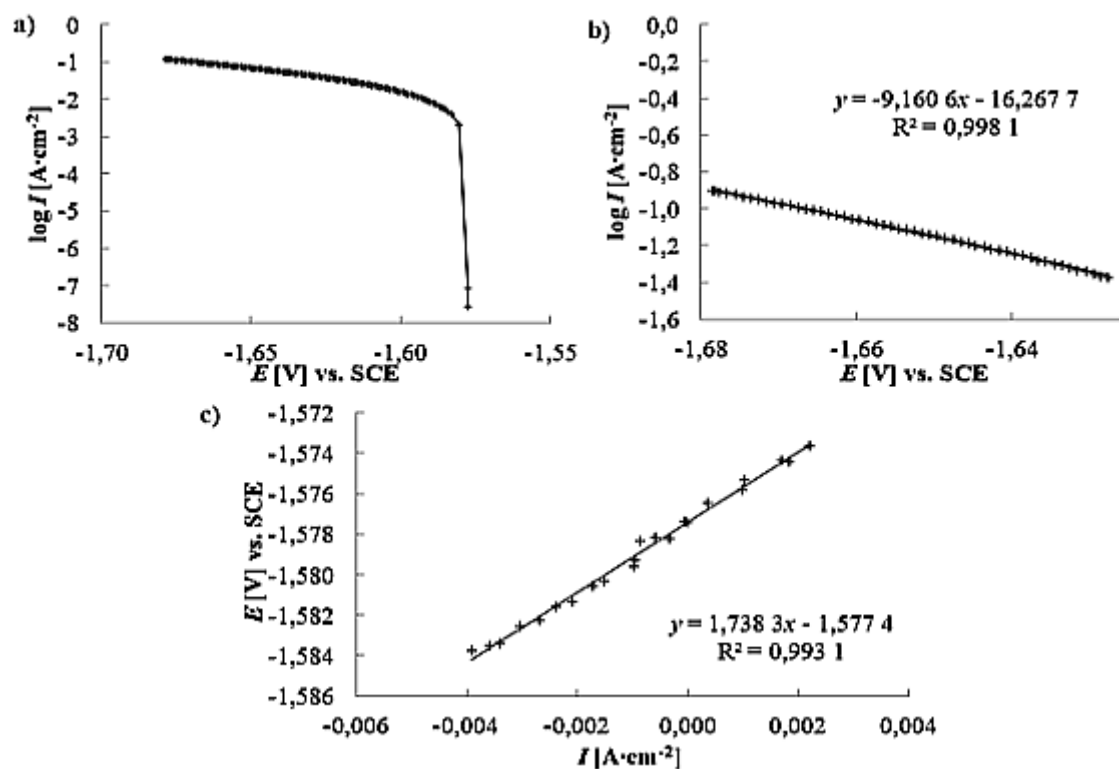
Obrázok č. 24: 1. vzorka AZ91 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



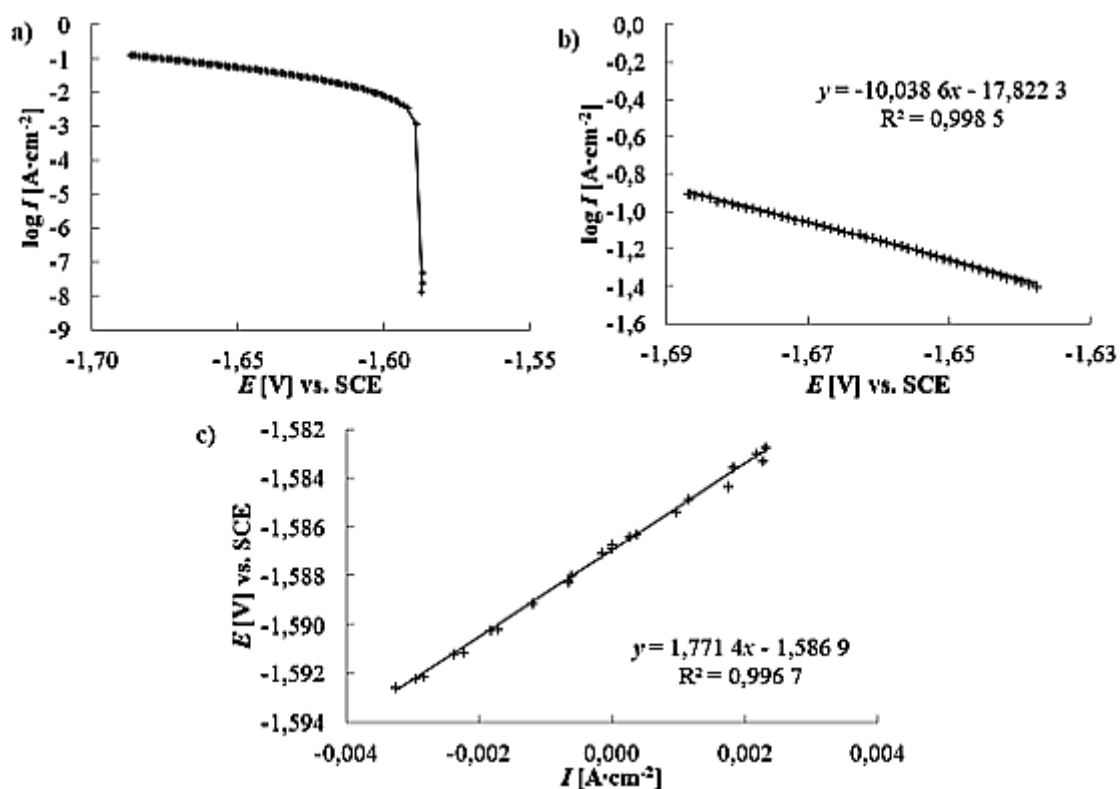
Obrázok č. 25: 2. vzorka AZ91 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



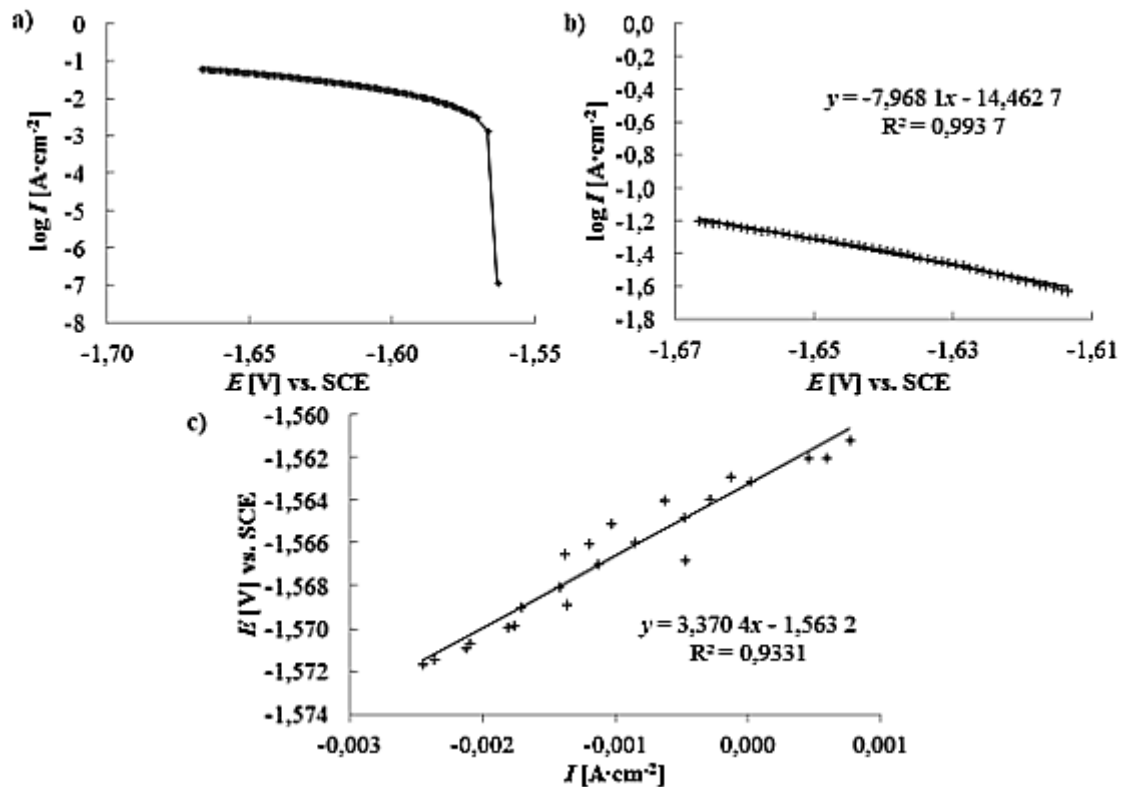
Obrázok č. 26: 3. vzorka AZ91 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



Obrázok č. 27: 4. vzorka AZ91 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

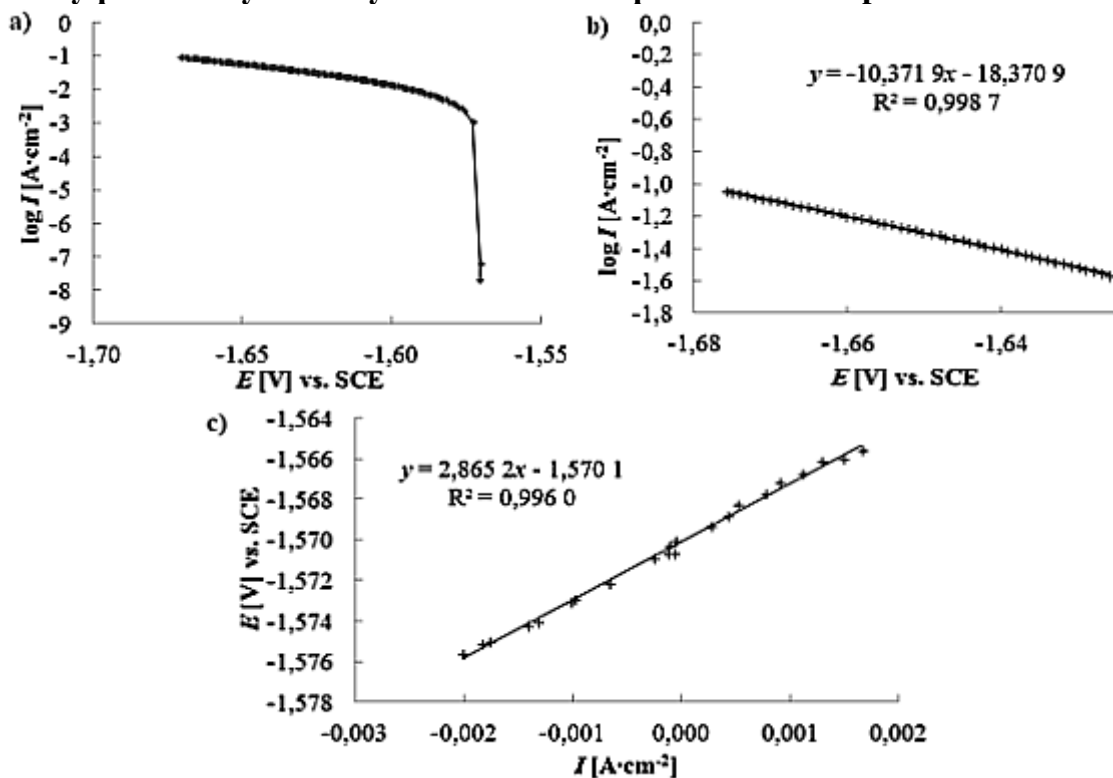


Obrázok č. 28: 5. vzorka AZ91 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

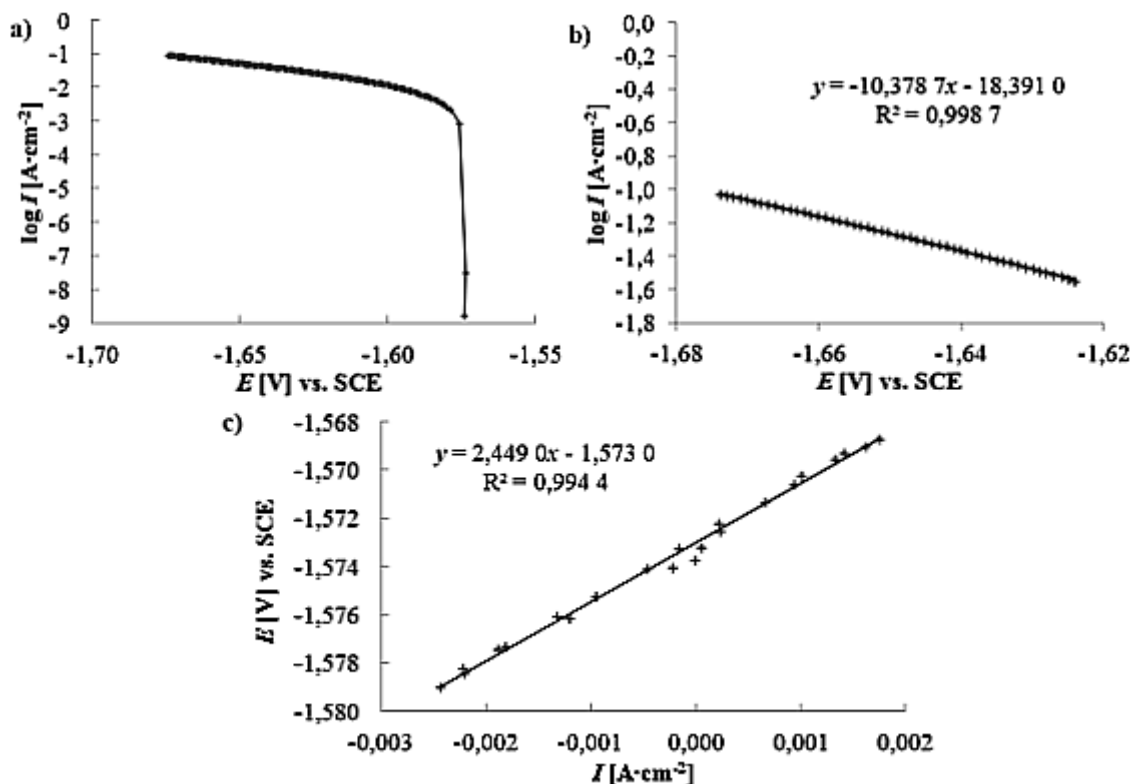


Obrázok č. 29: 6. vzorka AZ91 (bez ošetrovania) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

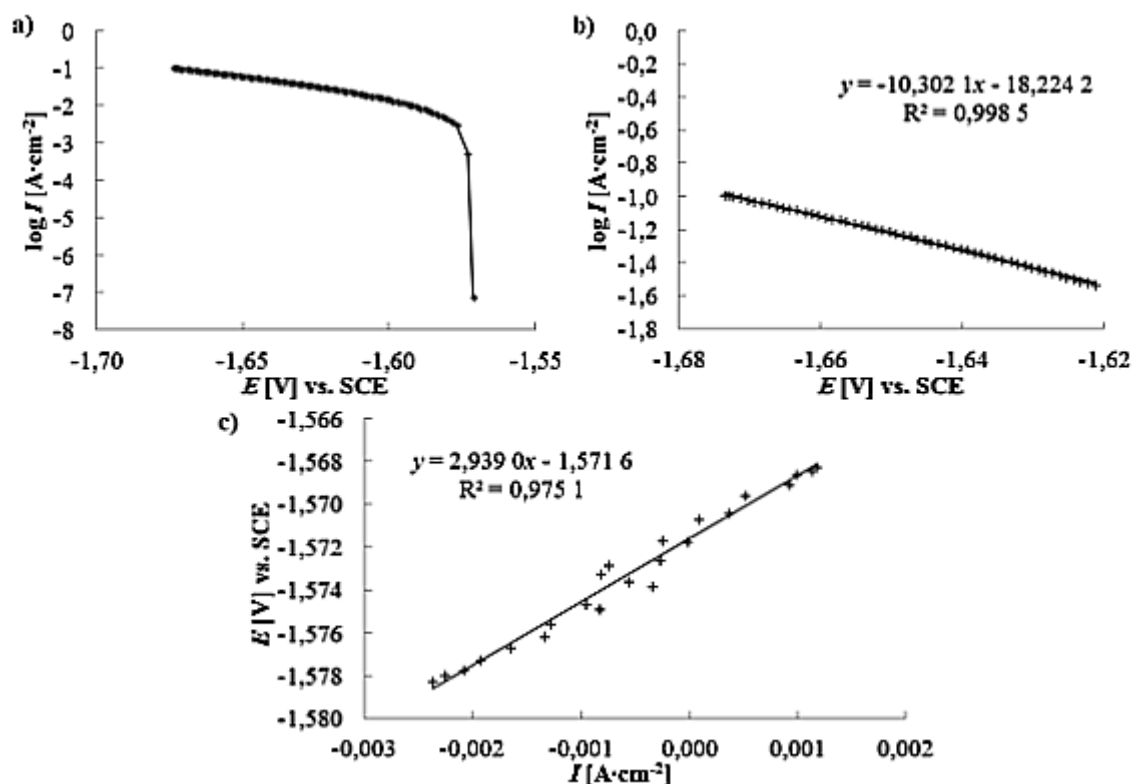
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ91 po žíhaní a bez povlaku



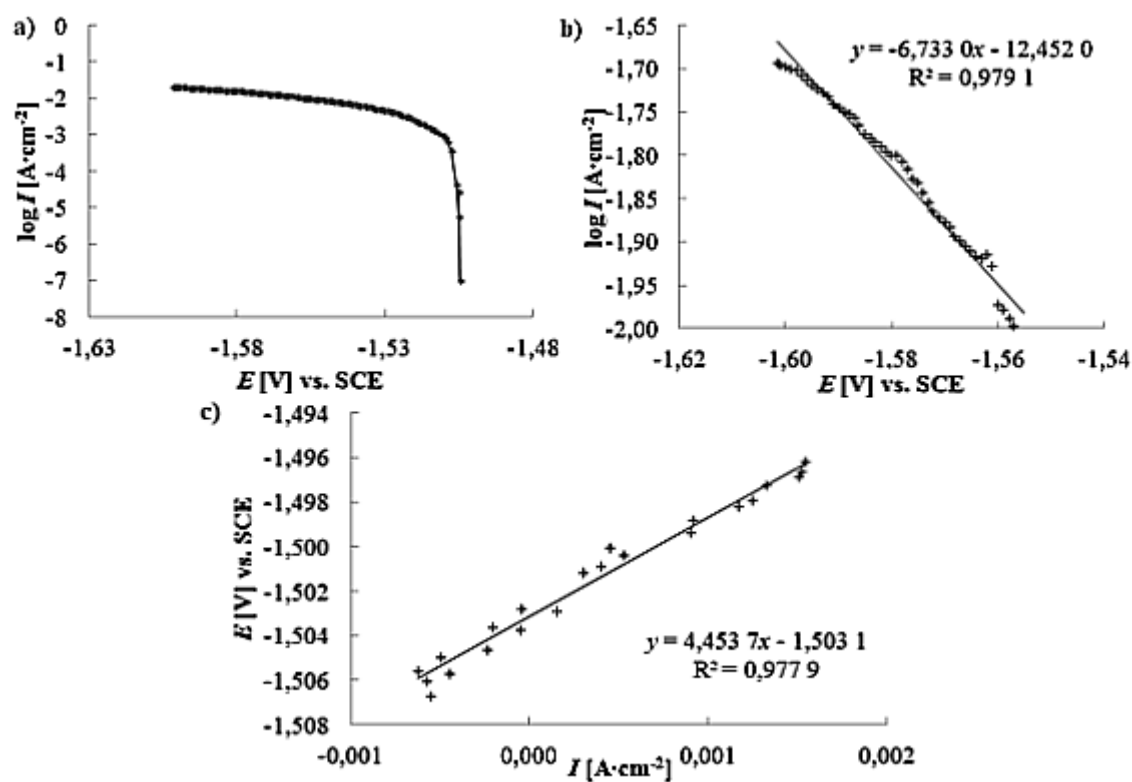
Obrázok č. 30: 1. vzorka AZ91 (po žíhaní, bez povlaku) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



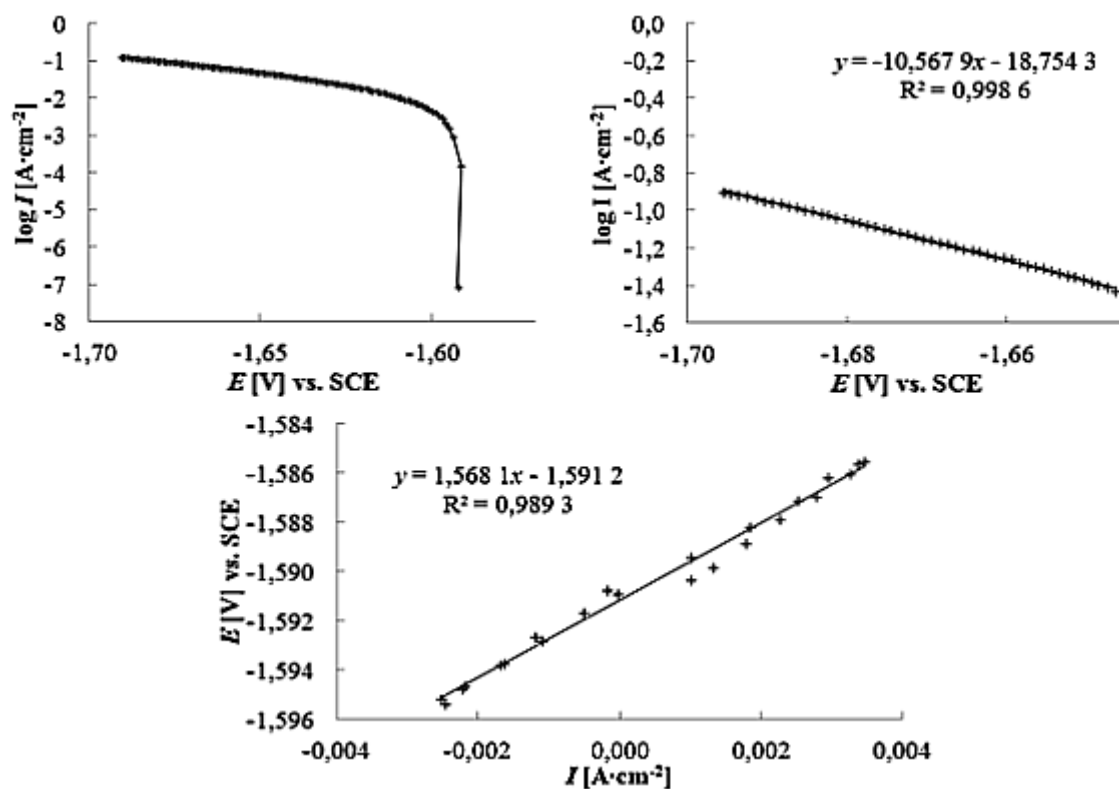
Obrázok č. 31: 2. vzorka AZ91 (po žíhaní, bez povlaku) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria



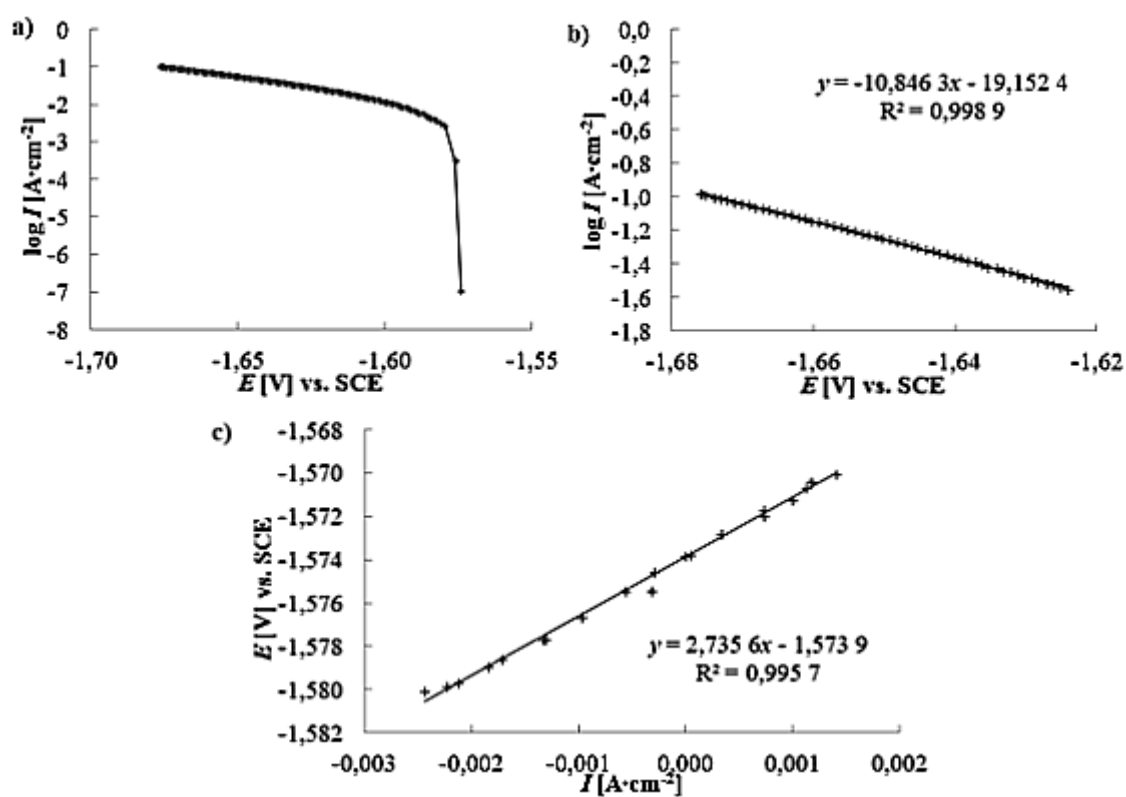
Obrázok č. 32: 3. vzorka AZ91 (po žíhání, bez povlaku) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblast; c: cyklická voltametria



Obrázok č. 33: 4. vzorka AZ91 (po žíhání, bez povlaku) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblast; c: cyklická voltametria

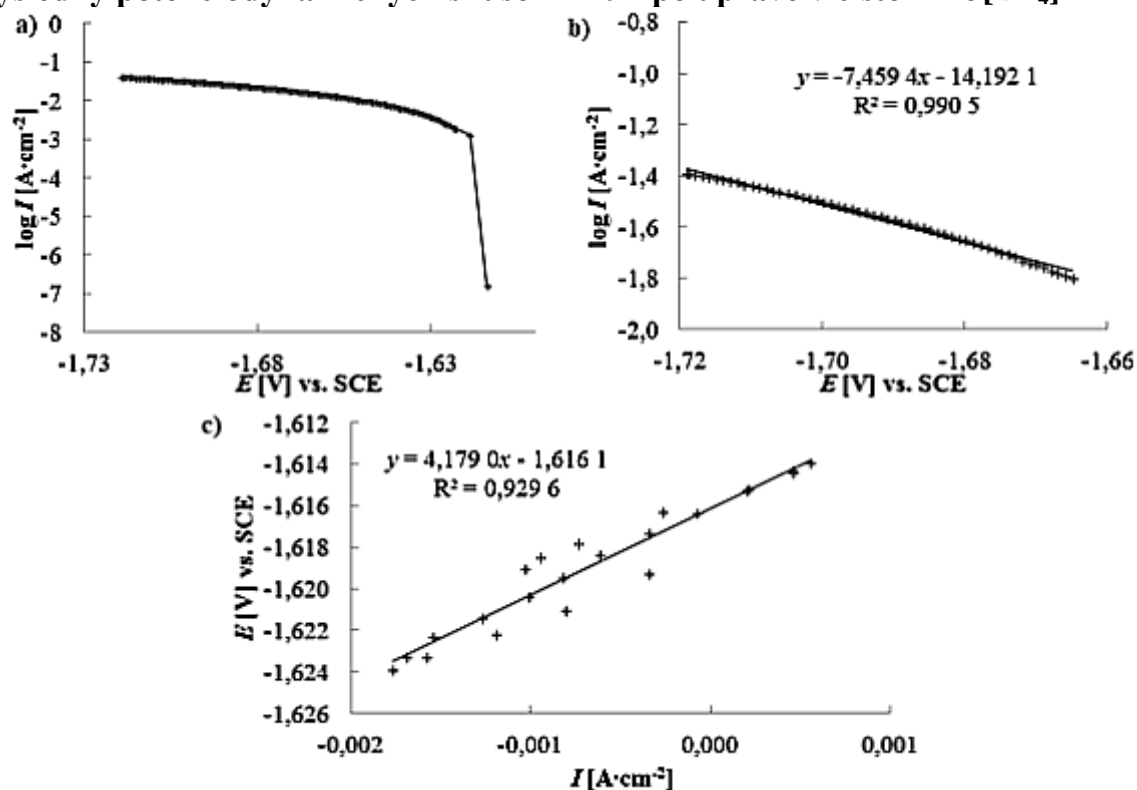


Obrázok č. 34: 5. vzorka AZ91 (po žíhaní, bez povlaku) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblast; c: cyklická voltametria

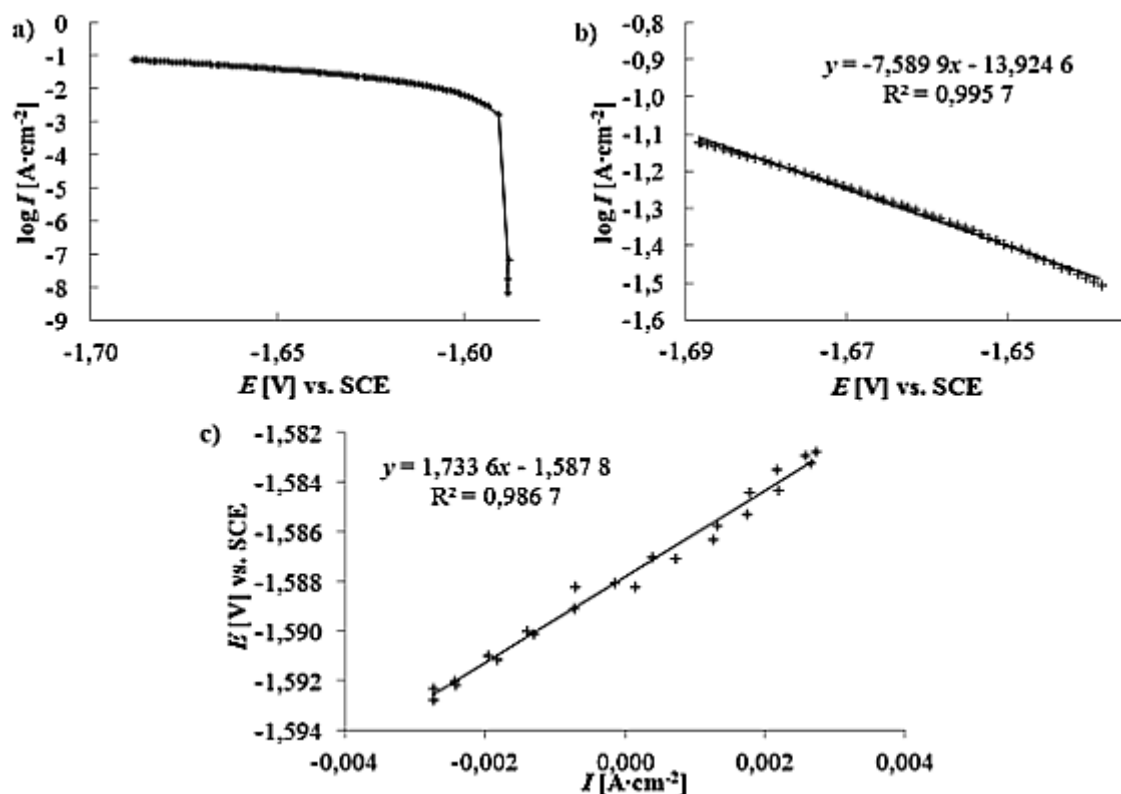


Obrázok č. 35: 6. vzorka AZ91 (po žíhaní, bez povlaku) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblast; c: cyklická voltametria

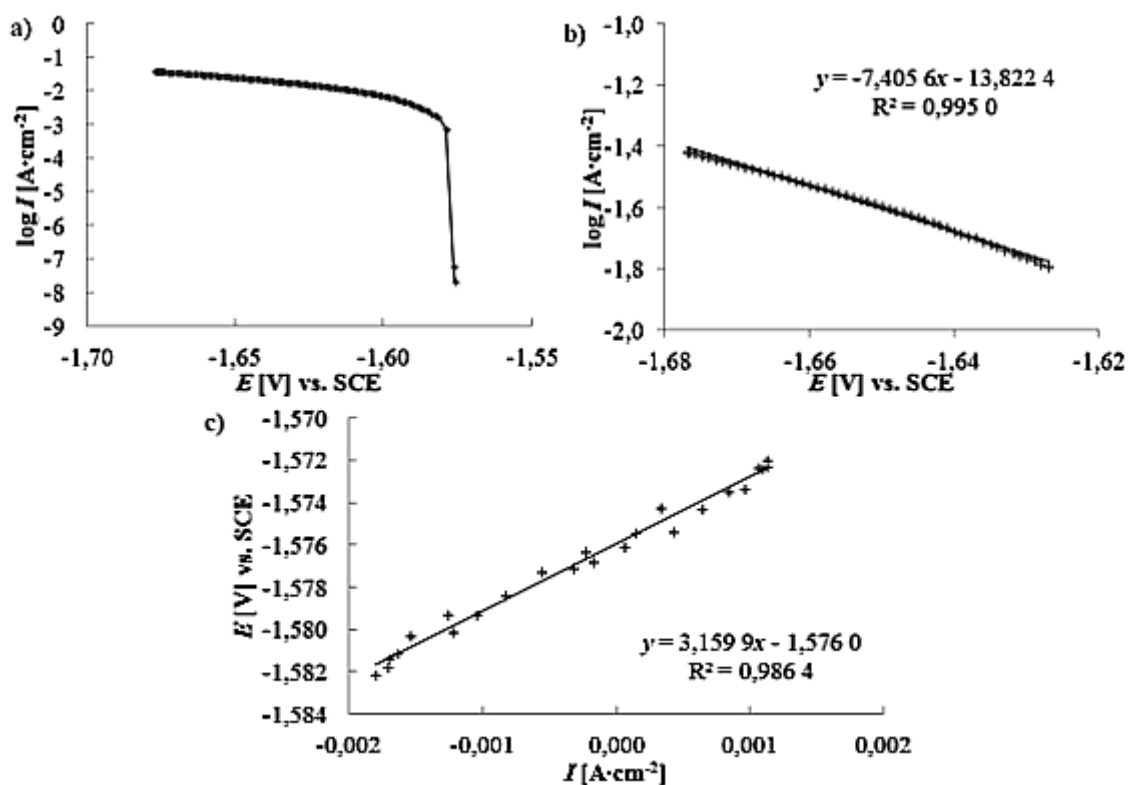
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ91 po úprave v čistom Na[BF₄]



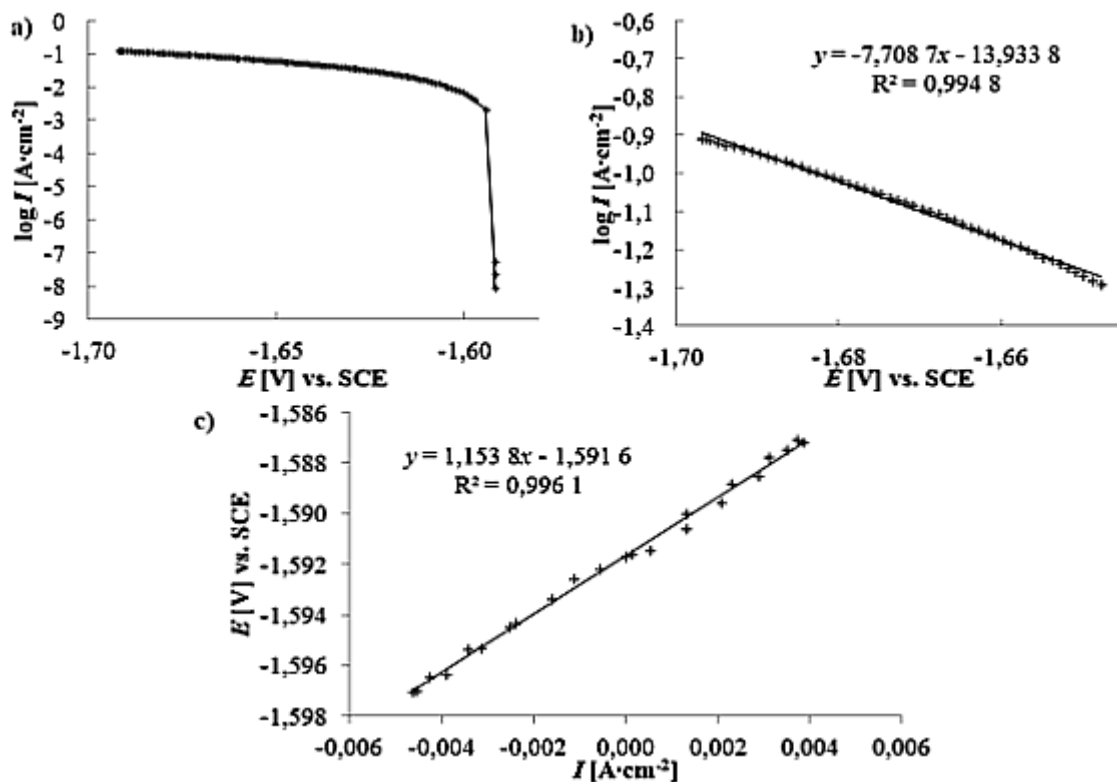
Obrázok č. 36: 1. vzorka AZ91 (povlak pripravený z čistého Na[BF₄]) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



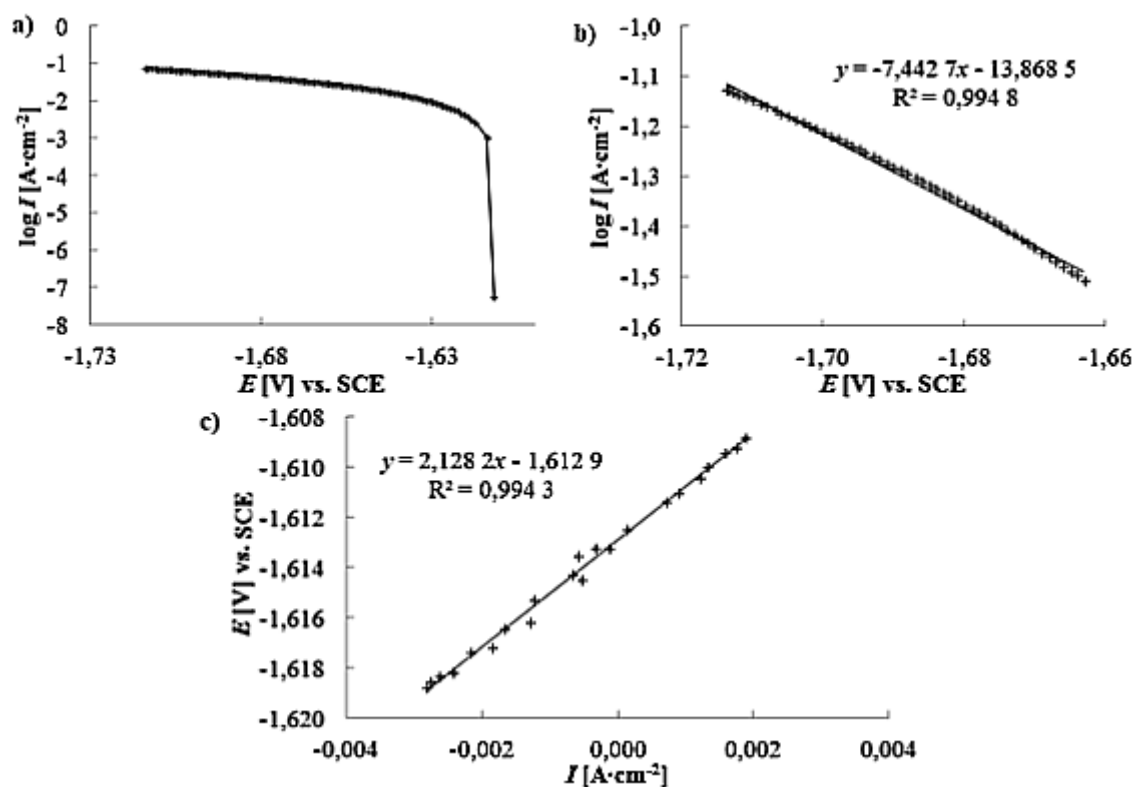
Obrázok č. 37: 2. vzorka AZ91 (povlak pripravený z čistého Na[BF₄]) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



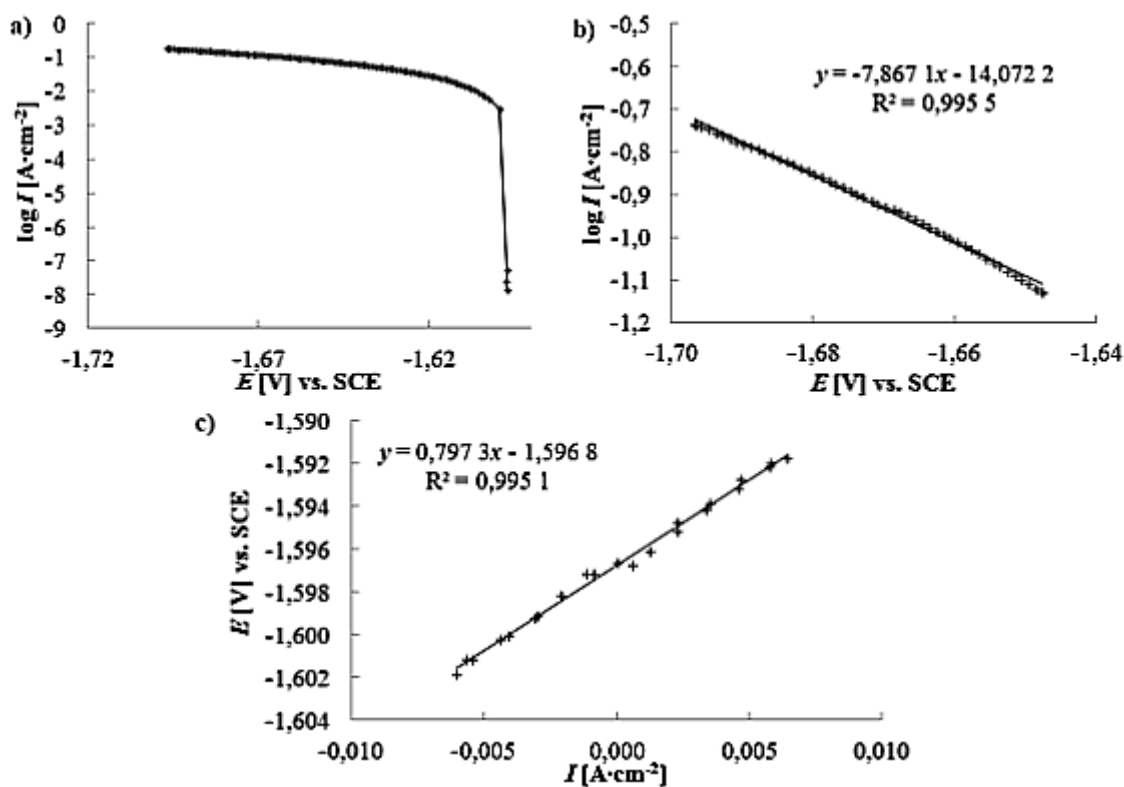
Obrázok č. 38: 3. vzorka AZ91 (povlak pripravený z čistého $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



Obrázok č. 39: 4. vzorka AZ91 (povlak pripravený z čistého $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria..

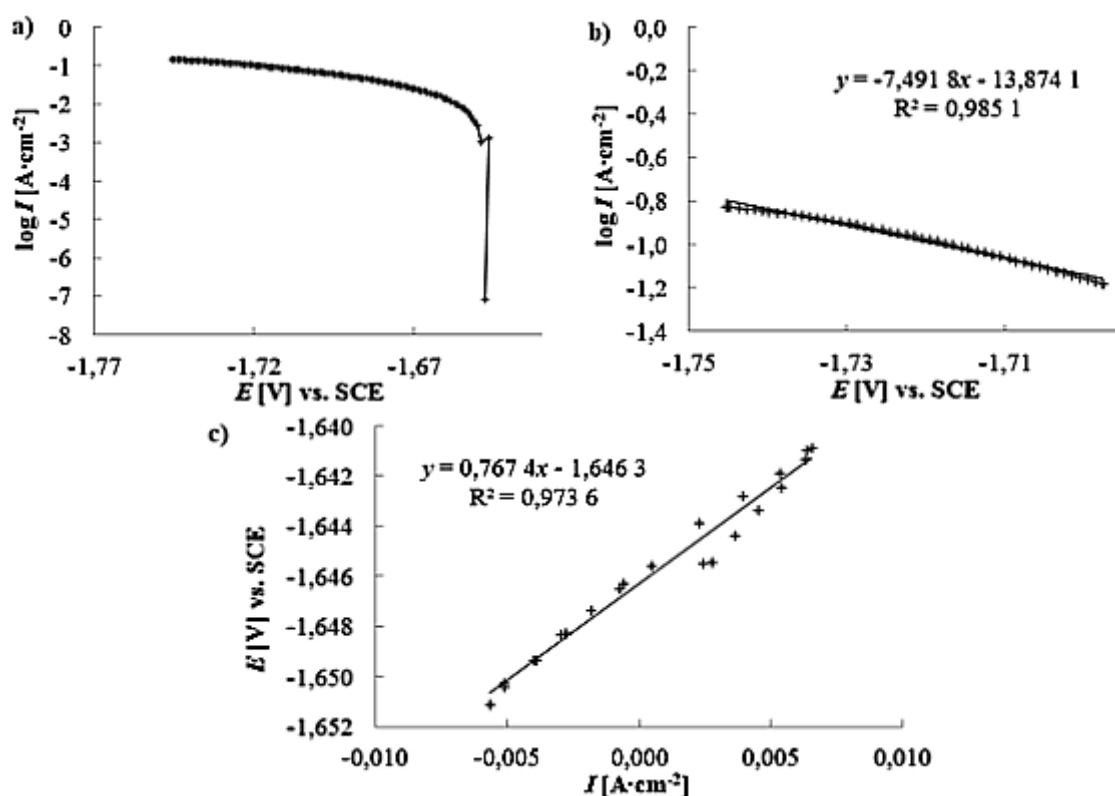


Obrázok č. 40: 5. vzorka AZ91 (povlak pripravený z čistého $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

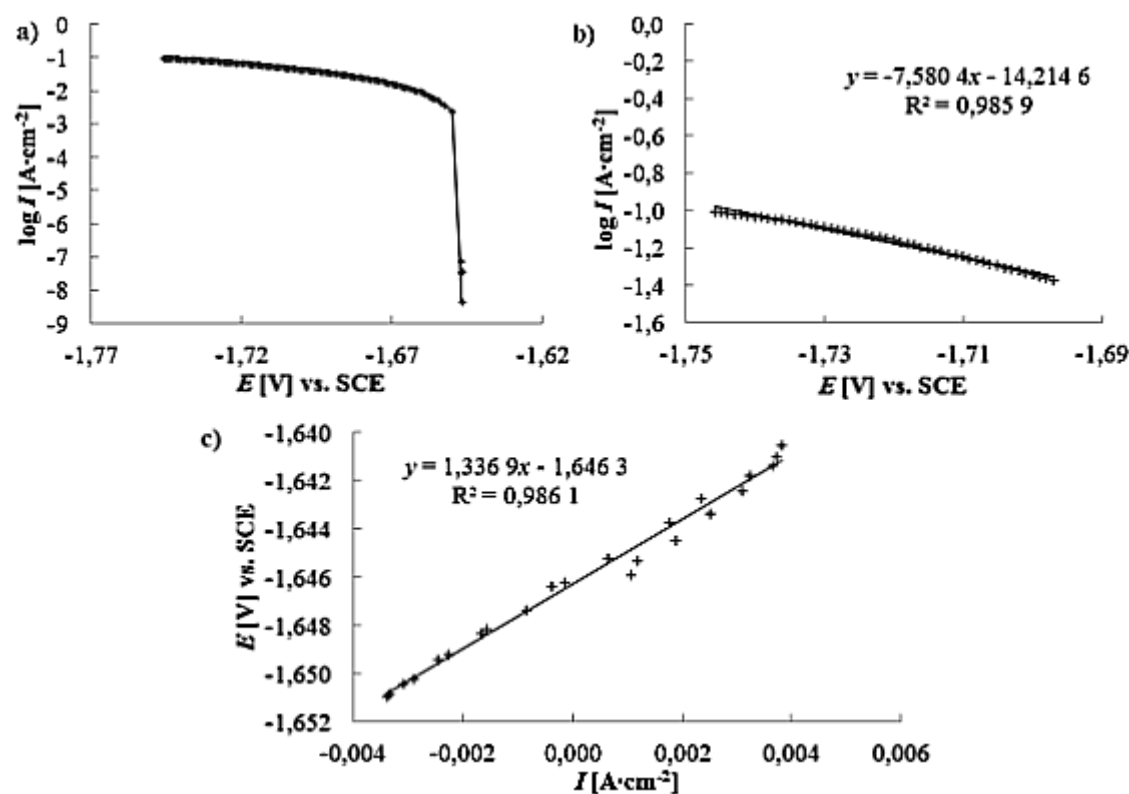


Obrázok č. 41: 6. vzorka AZ91 (povlak pripravený z čistého $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

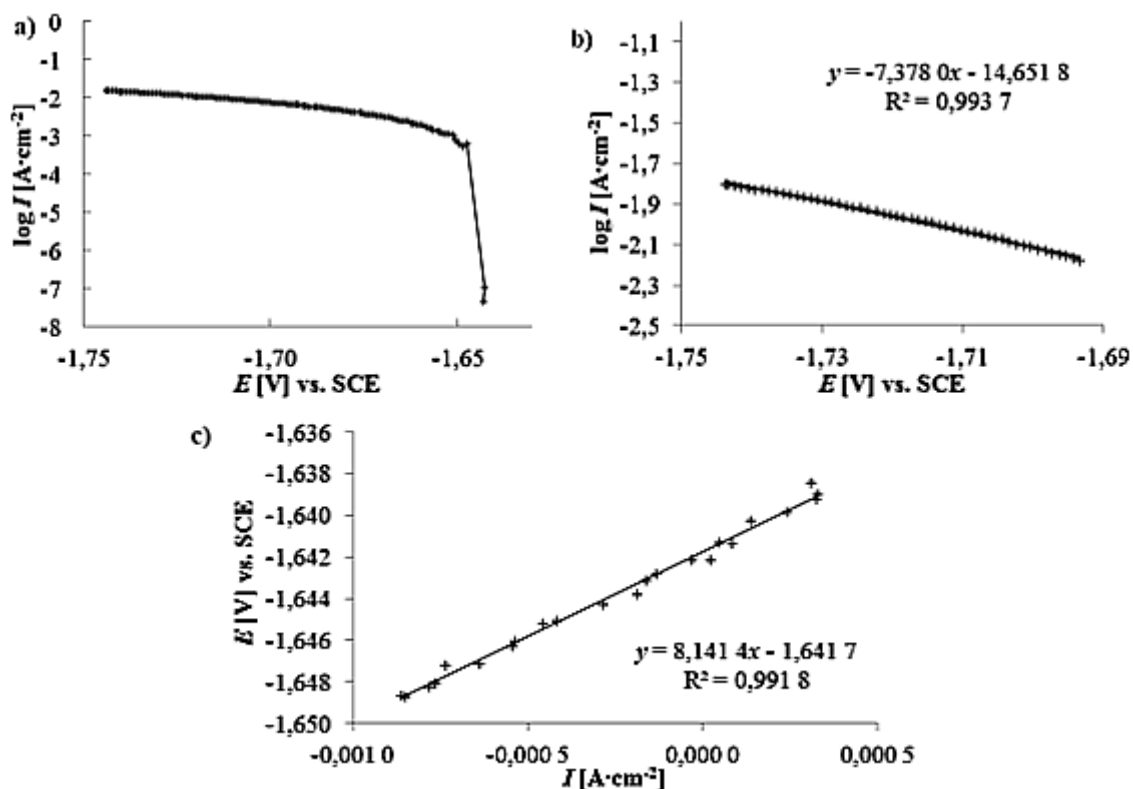
Výsledky potenciodynamických skúšok AZ91 po úprave v technickom Na[BF₄]



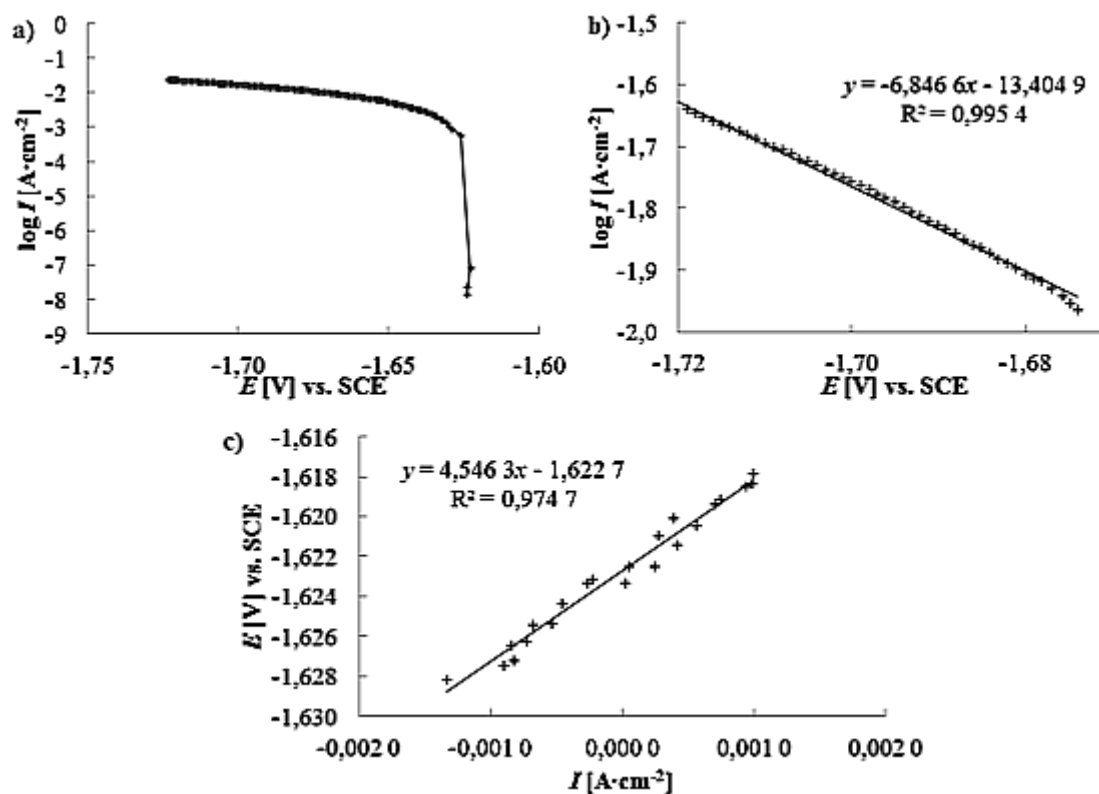
Obrázok č. 42: 1. vzorka AZ91 (povlak pripravený z technického Na[BF₄]) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



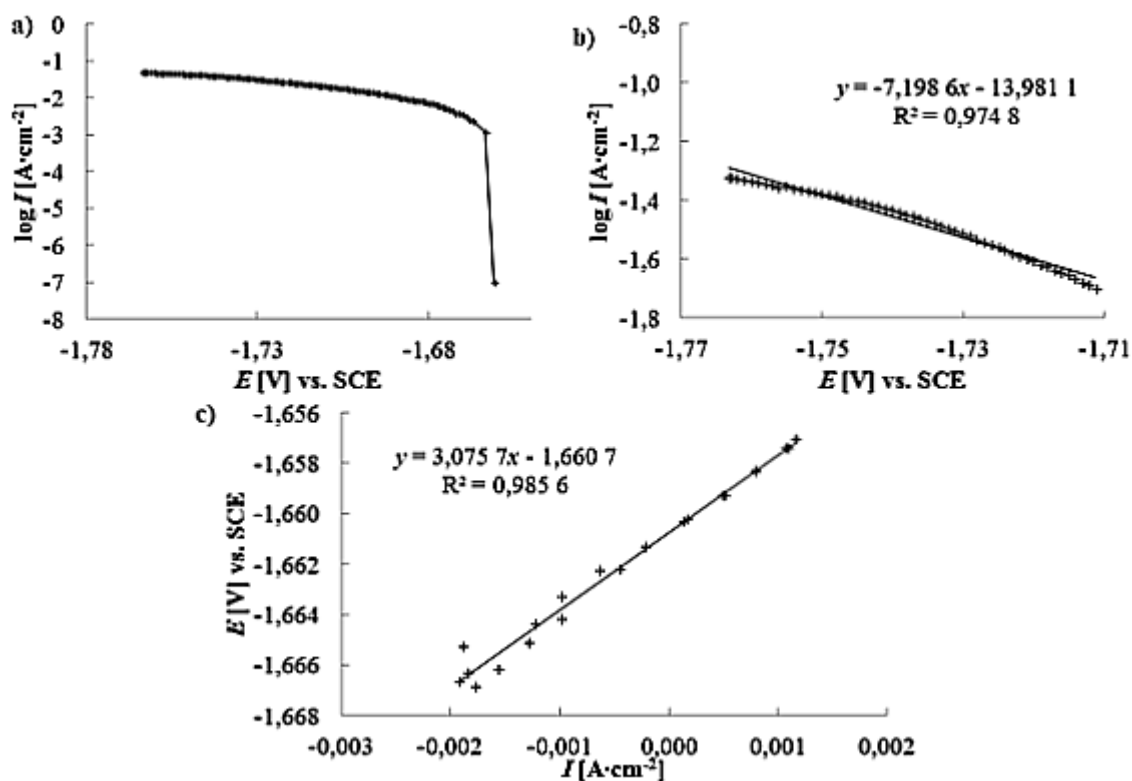
Obrázok č. 43: 2. vzorka AZ91 (povlak pripravený z technického Na[BF₄]) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



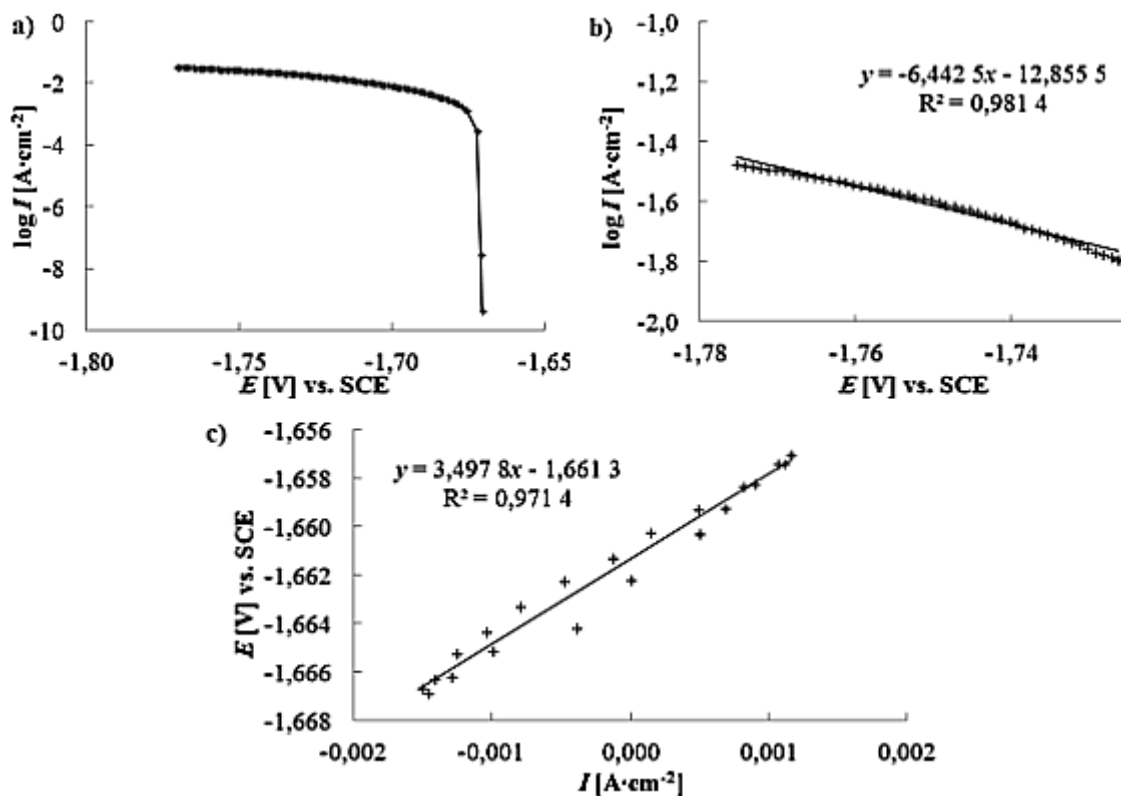
Obrázok č. 44: 3. vzorka AZ91 (povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria..



Obrázok č. 45: 4. vzorka AZ91 (povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

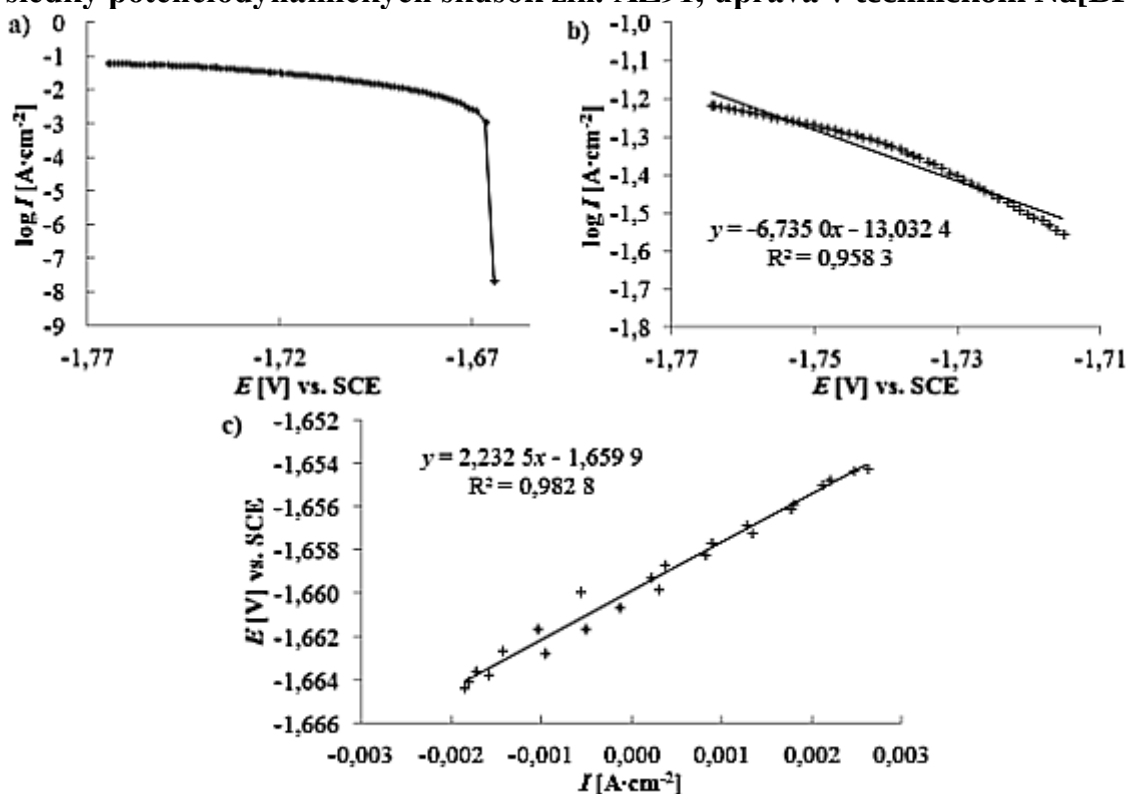


Obrázok č. 46: 5 vzorka AZ91 (povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

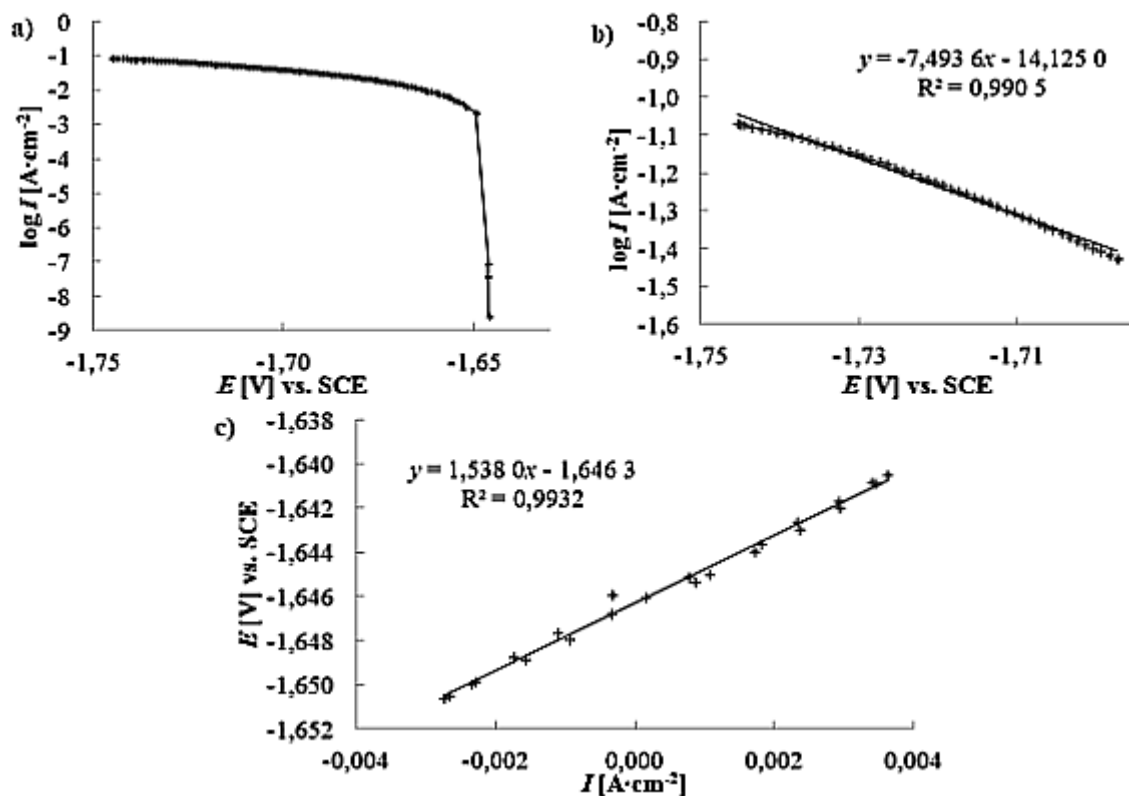


Obrázok č. 47: 6. vzorka AZ91 (povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$) a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

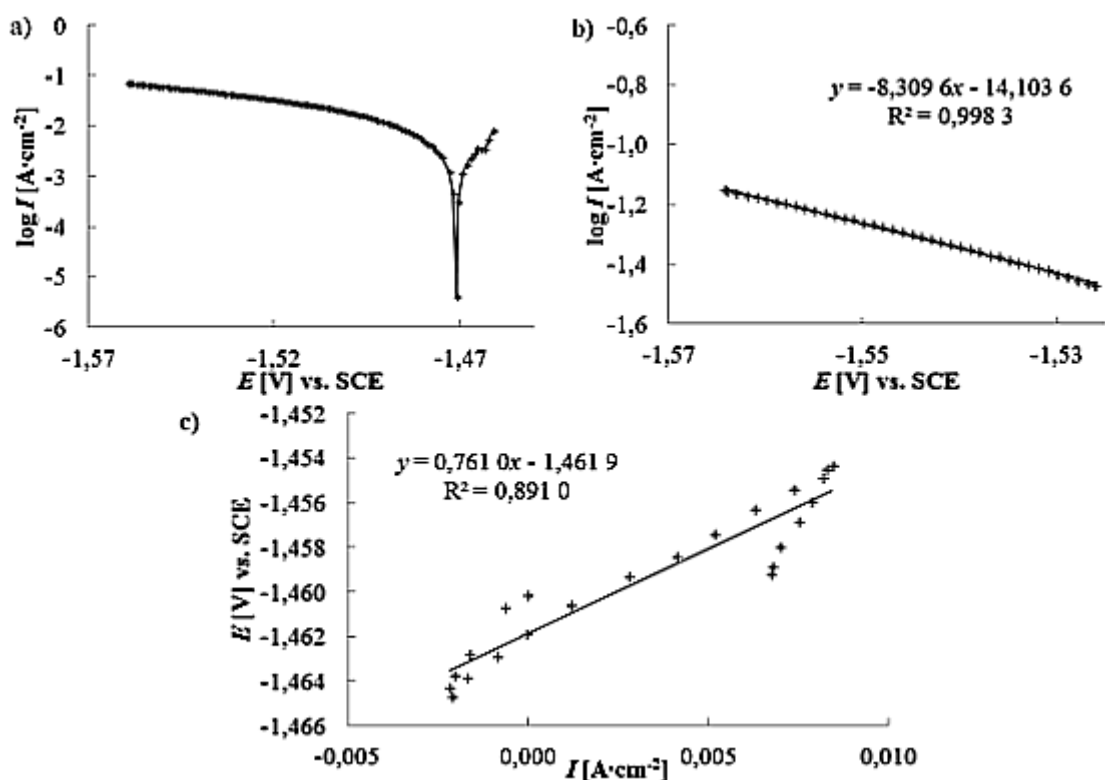
Výsledky potenciodynamických skúšok žih. AZ91, úprava v technickom Na[BF₄]



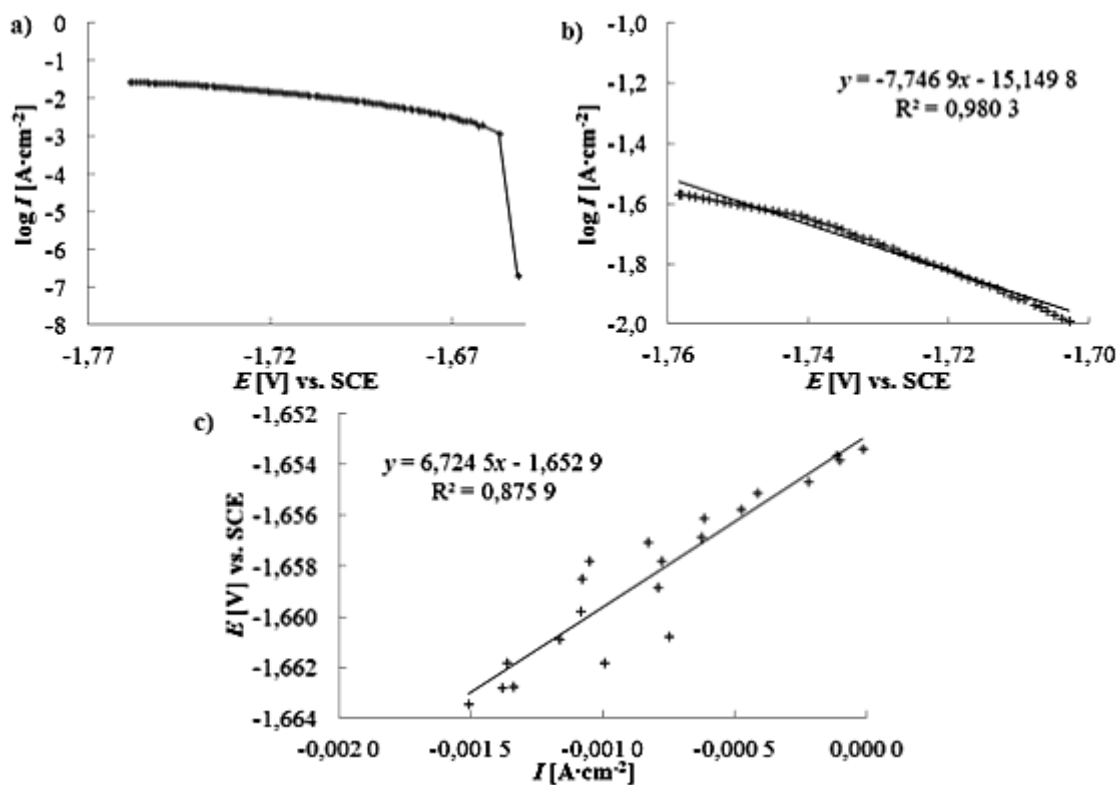
Obrázok č. 48: 1. vzorka AZ91 (po žihaní, povlak pripravený z technického Na[BF₄])
a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



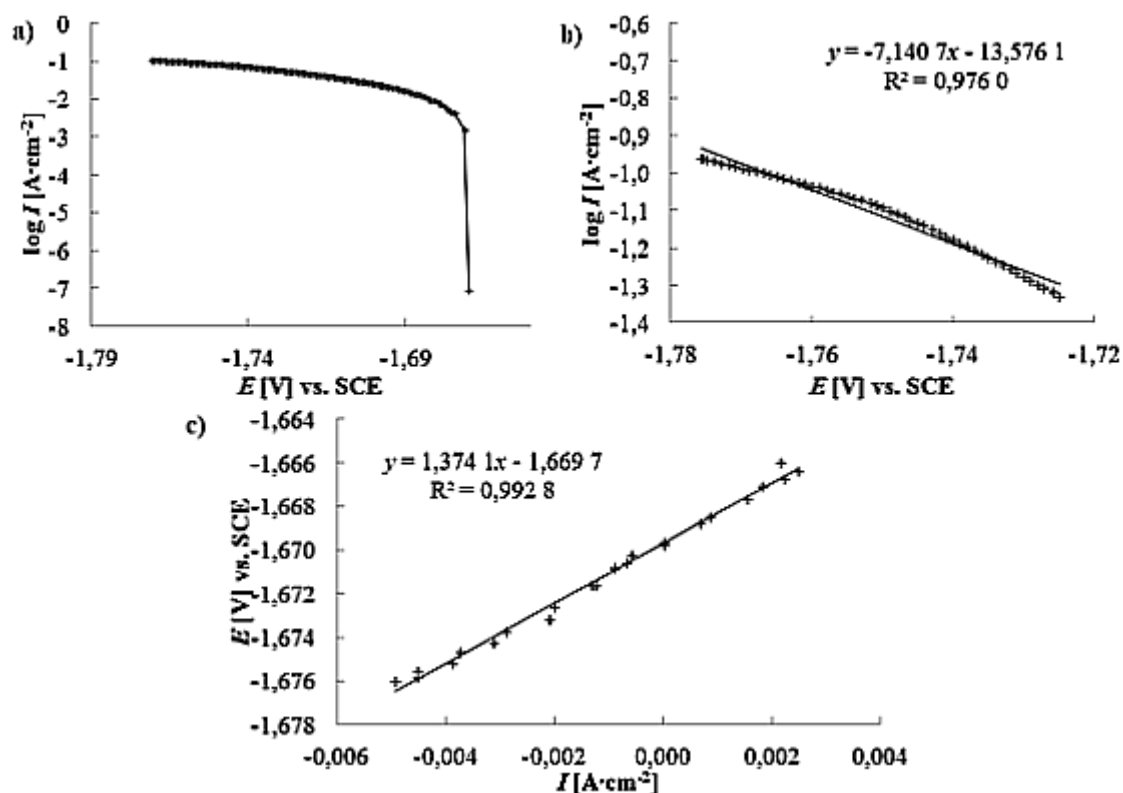
Obrázok č. 49: 2. vzorka AZ91 (po žihaní, povlak pripravený z technického Na[BF₄])
a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



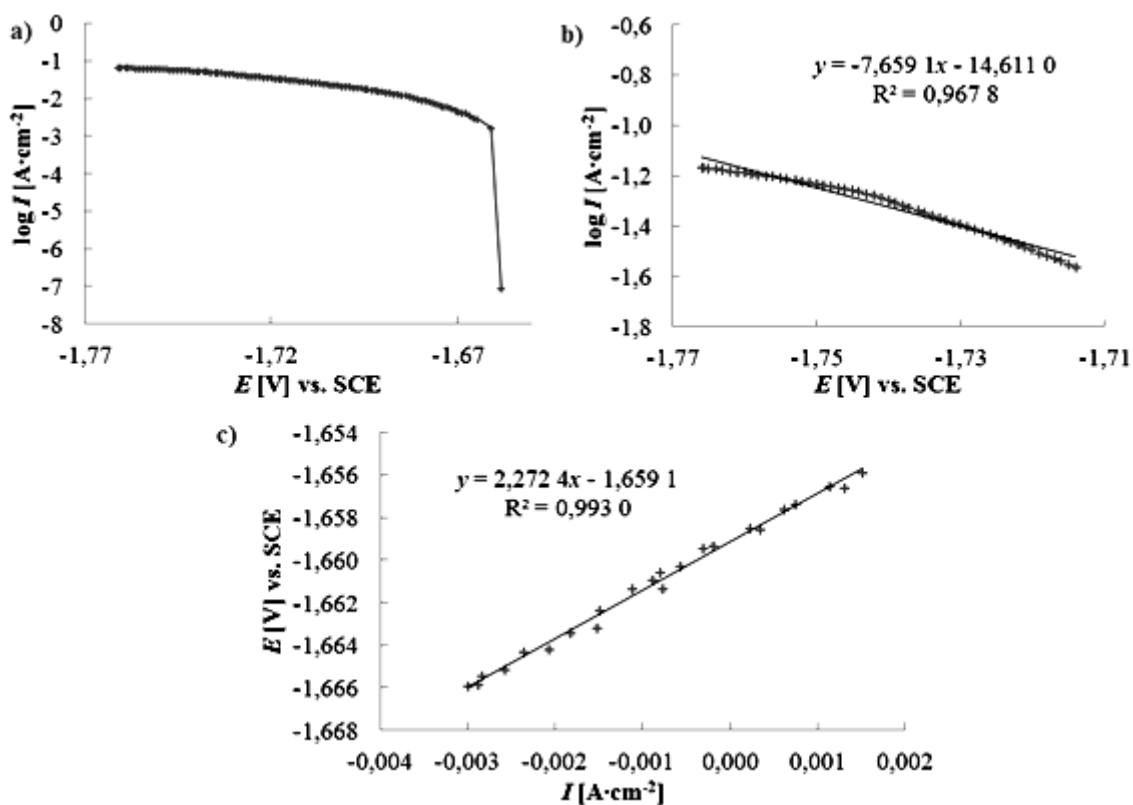
Obrázok č. 50: 3. vzorka AZ91 (po žíhaní, povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$)
a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.



Obrázok č. 51: 4. vzorka AZ91 (po žíhaní, povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$)
a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

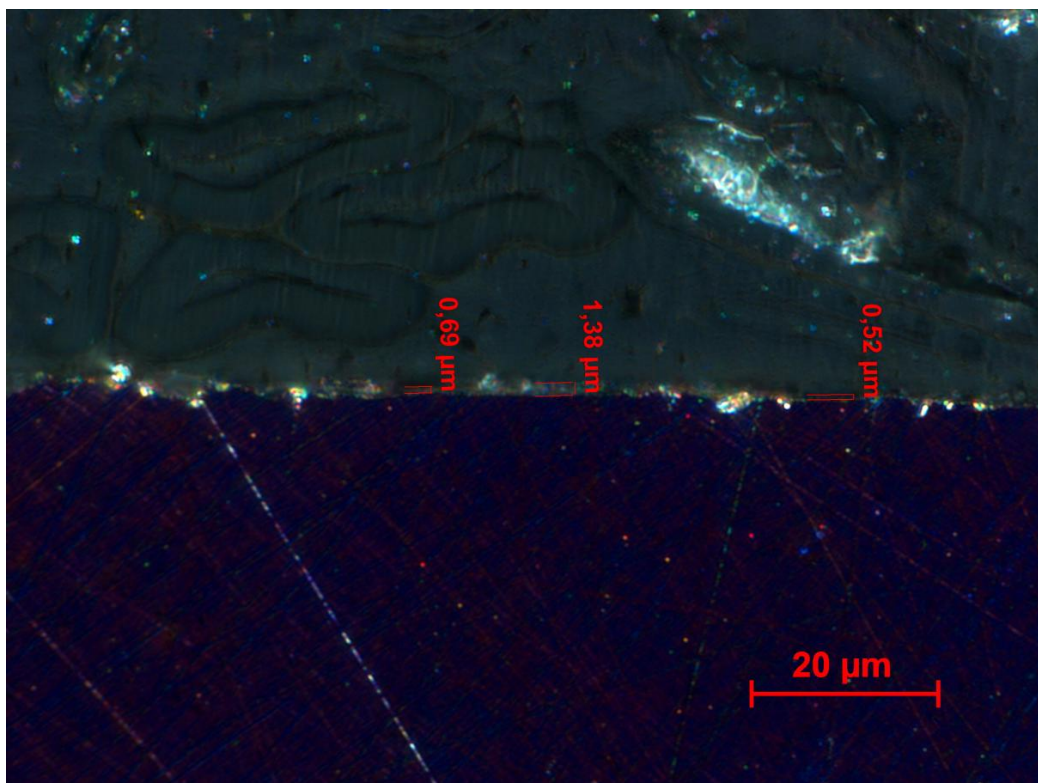


Obrázok č. 52: 5. vzorka AZ91 (po žíhaní, povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$)
a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

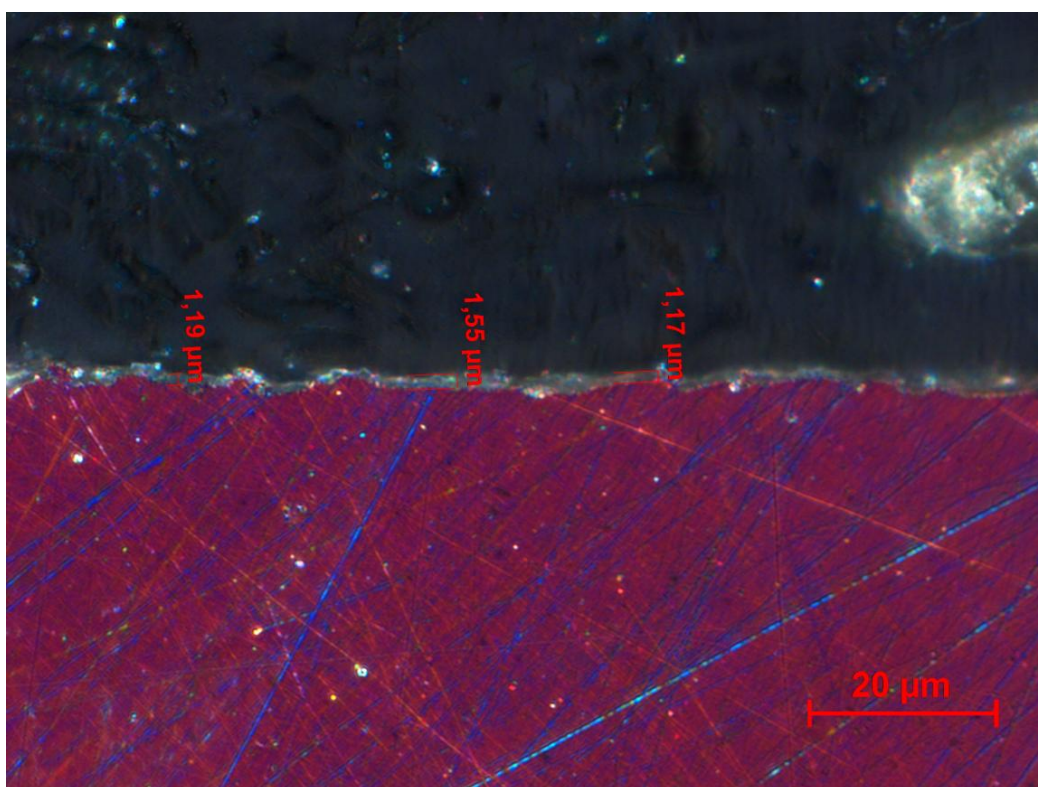


Obrázok č. 53: 6. vzorka AZ91 (po žíhaní, povlak pripravený z technického $\text{Na}[\text{BF}_4]$)
a: katodická krivka; b: katodická krivka – Tafelová oblasť; c: cyklická voltametria.

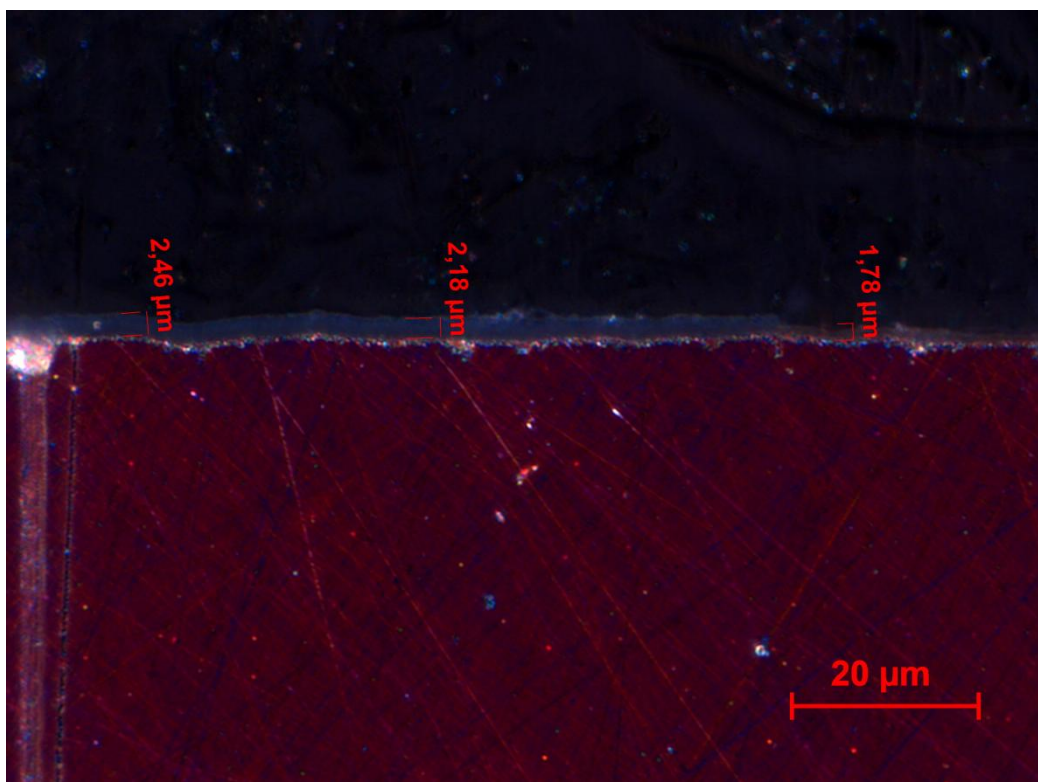
PRÍLOHA 5: HRÚBKA VYTVORENÉHO POVLAKU V ZÁVISLOSTI NAČASE PONORU AZ31 V TAVENINE



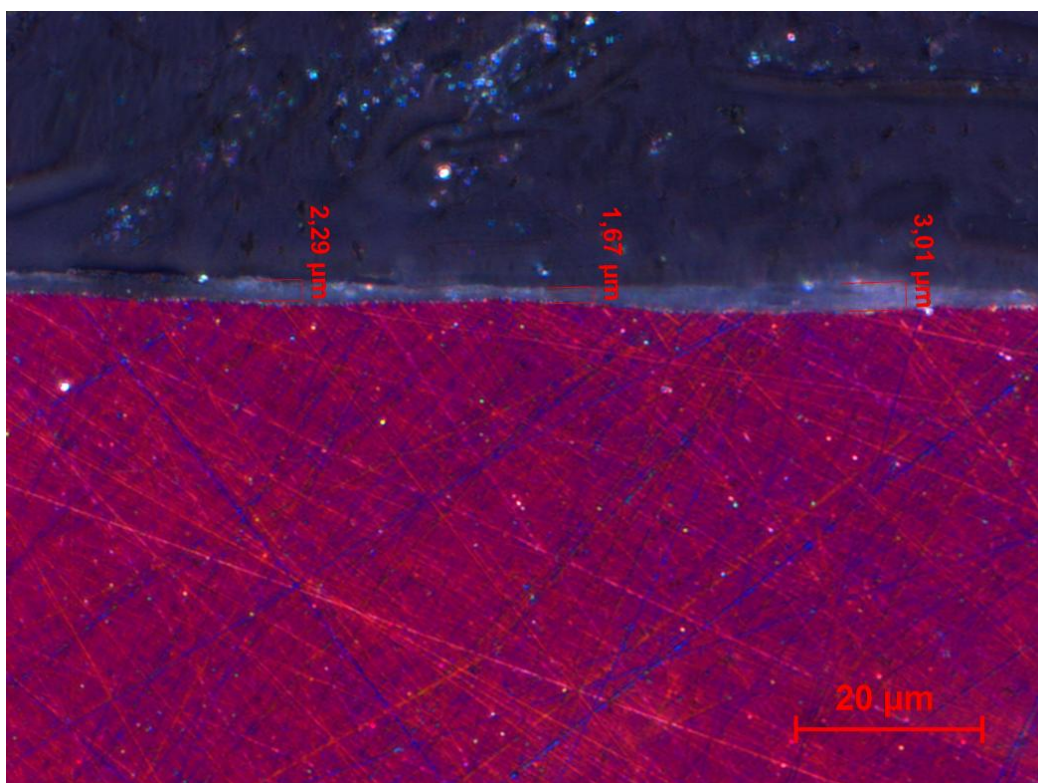
Obrázok č. 1: Hrúbka vytvoreného povlaku na AZ31 po 0,5 h v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (LM, polarizované svetlo, zväčšenie 1 250 $\times$).



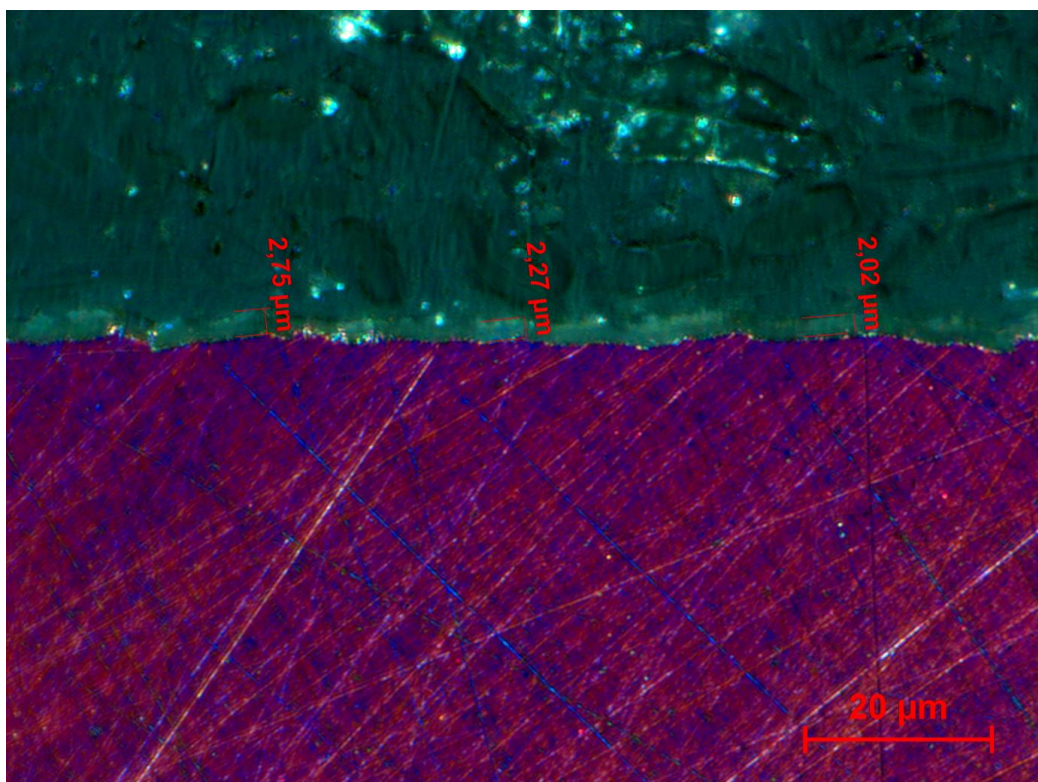
Obrázok č. 2: Hrúbka vytvoreného povlaku na AZ31 po 1,0 h v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (LM, polarizované svetlo, zväčšenie 1 250 $\times$).



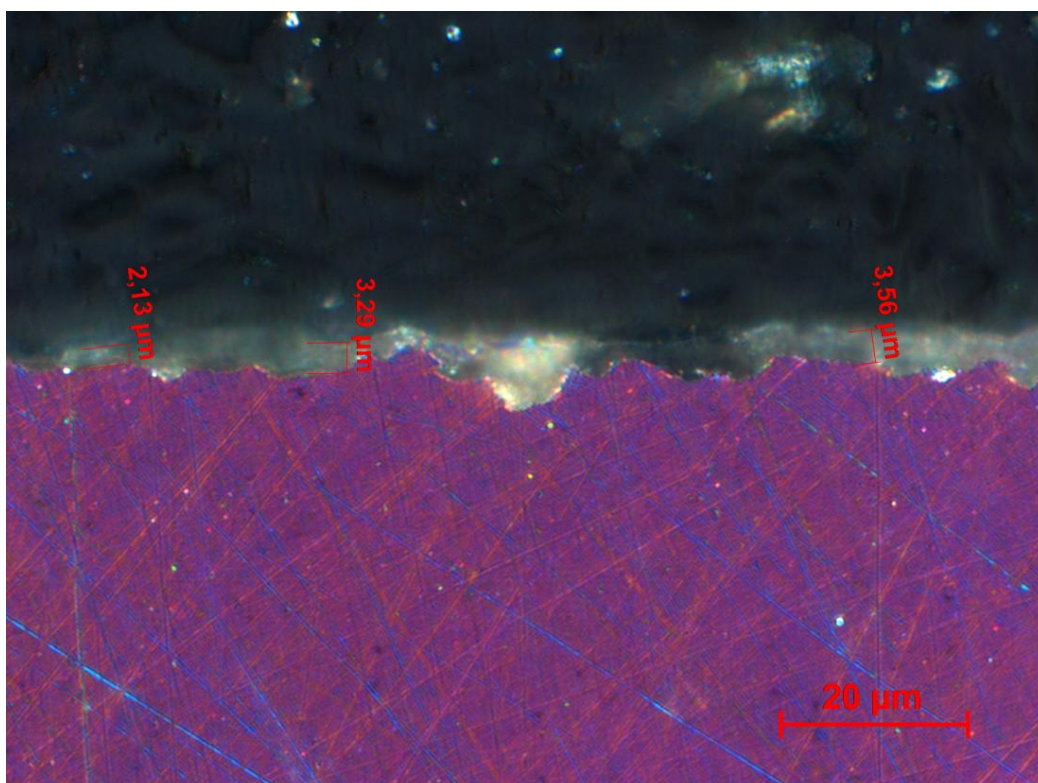
Obrázok č. 3: Hrúbka vytvoreného povlaku na AZ31 po 1,5 h v tavenine Na[BF₄] (LM, polarizované svetlo, zväčšenie 1 250×).



Obrázok č. 4: Hrúbka vytvoreného povlaku na AZ31 po 2,5 h v tavenine Na[BF₄] (LM, polarizované svetlo, zväčšenie 1 250×).

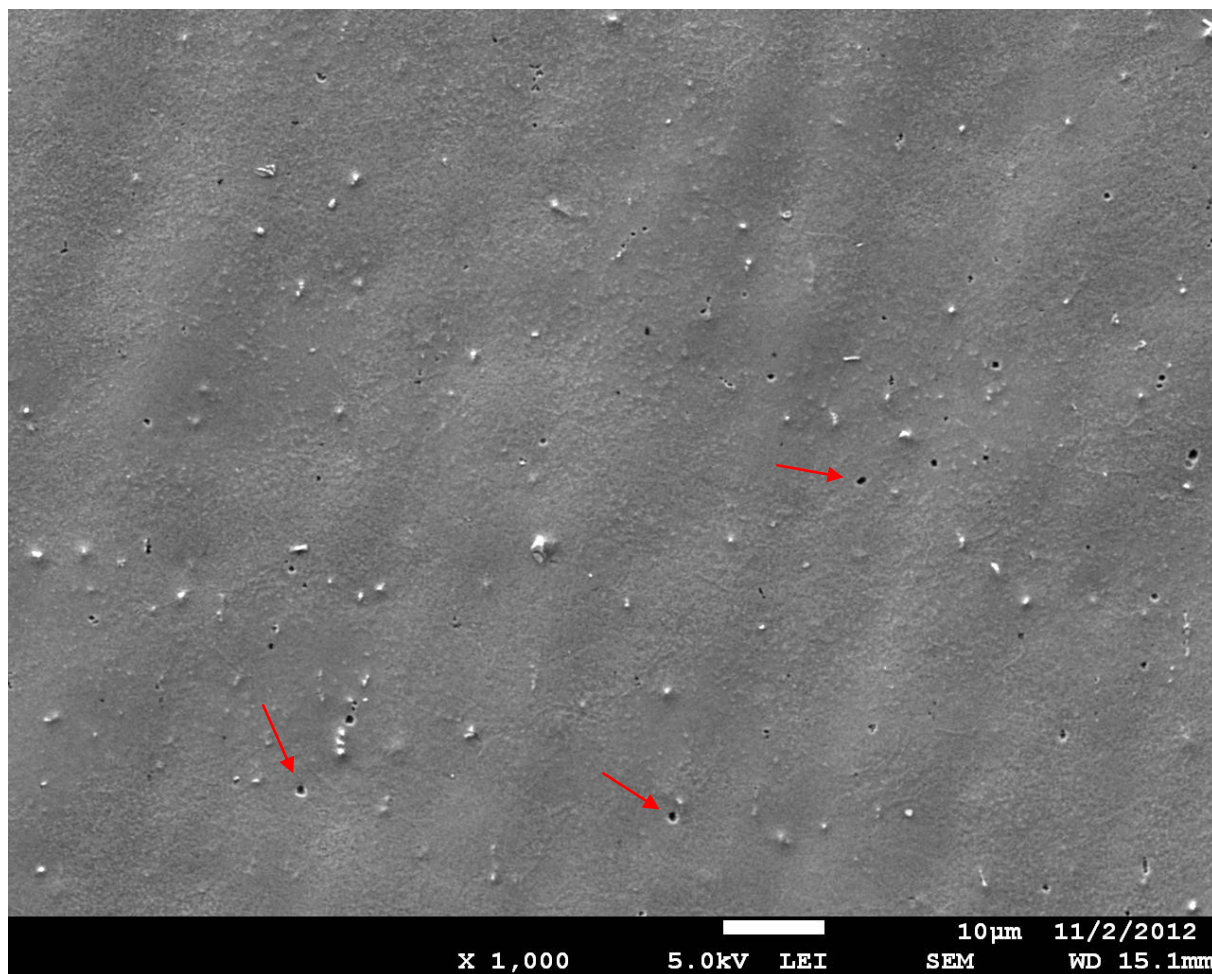


Obrázok č. 5: Hrúbka vytvoreného povlaku na AZ31 po 2,5 h v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (LM, polarizované svetlo, zväčšenie 1 250 $\times$).



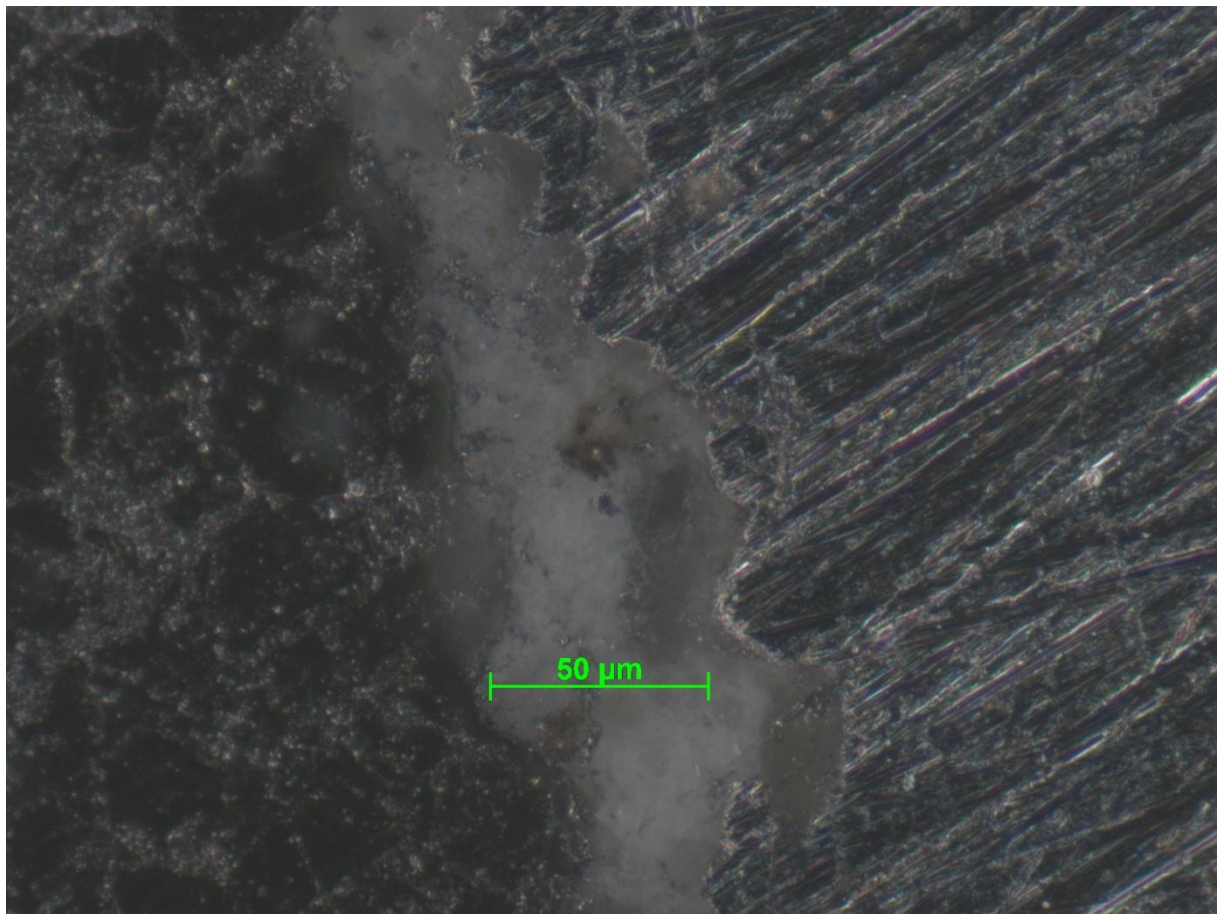
Obrázok č. 6: Hrúbka vytvoreného povlaku na AZ31 po 3,0 h v tavenine $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (LM, polarizované svetlo, zväčšenie 1 250 $\times$).

PRÍLOHA 6: FLUORIDOVÝ KONVERZNÝ POVLAK PRIPRAVENÝ Z HF



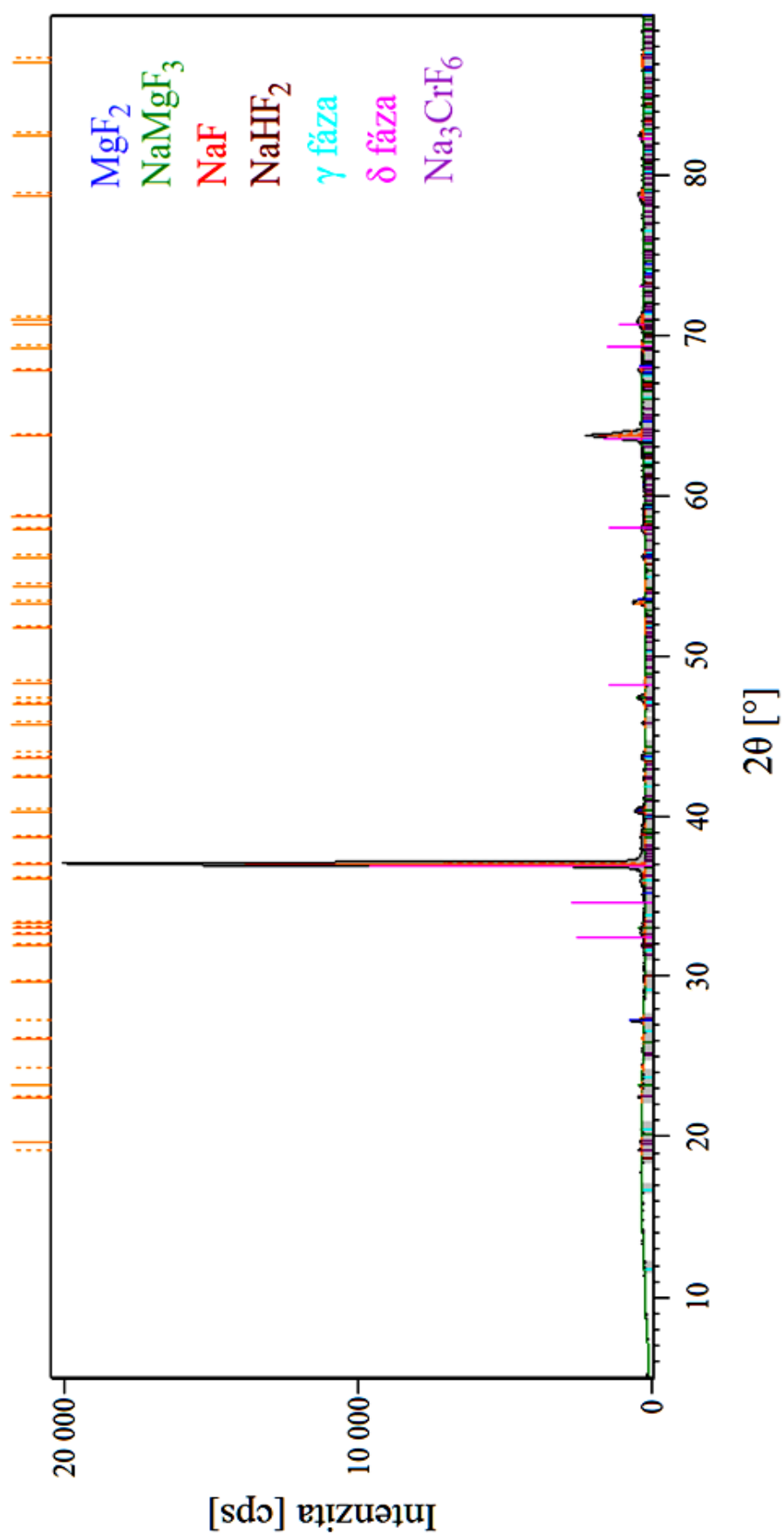
Obrázok č. 1: Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ31 po ošetrení v HF po dobu 24 h, SEM.

PRÍLOHA 7: VYKRSTVA VYKRYŠTALIZOVANEJ TAVENY



Obrázok č. 1: Vykryštalizovaná tenká vrstva taveniny na horčíkovej zliatine AZ31 po 2,5 h expozícii pri 420 °C, LM.

PRÍLOHA 8: XRD SPEKTRUM PVOVLAKU PRIPRAVENÉHO V EUTEKTIKU



PRÍLOHA 9: VÝSTUP Z DTA ANALÝZY Na[BF₄]

