



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**HODNOCENÍ KOROZNÍCH VLASTNOSTÍ
BIODEGRADABILNÍ HOŘČÍKOVÉ SLITINY ZE41**

EVALUATION OF CORROSION PROPERTIES OF BIODEGRADABLE ZE41 MAGNESIUM ALLOY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jiří Honč

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1239/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Jiří Honč**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Hodnocení korozních vlastností biodegradabilní hořčíkové slitiny ZE41

Zadání bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je hodnocení biodegradabilní hořčíkové slitiny ZE41, pomocí elektrochemických metod v 0,1 M roztoku NaCl.

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Jiří Honč
student(ka)

Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce se zabývá hodnocením korozních vlastností biodegradabilní hořčíkové slitiny ZE41. Korozní charakteristiky vzorků tvářené hořčíkové slitiny ZE41 s leštěným a broušeným povrchem byly měřeny pomocí elektrochemických metod. Korozním prostředím byl 0,1M roztok NaCl. Pro krátkodobá měření byla použita metoda lineární polarizace, kterou byly stanoveny hodnoty korozního potenciálu, korozní proudové hustoty a rychlosti koroze. Dlouhodobý vývoj korozního chování z hlediska polarizačního odporu byl sledován elektrochemickou impedanční spektroskopií (EIS) v průběhu 168 hodin. Byly také charakterizovány korozní produkty pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) s energiově dispersní spektrometrií (EDS). Na základě výsledků byl diskutován vliv fázového složení a povrchové úpravy na korozní charakteristiky.

ABSTRACT

This thesis deals with evaluation of corrosion properties of biodegradable magnesium alloy ZE41. Corrosion characteristics of ZE41 wrought magnesium alloy specimens with polished and grinded surface were examined by electrochemical methods. 0,1M NaCl solution was used as corrosive environment. Short-term tests were performed using linear polarization method, by which the corrosion potential, corrosion current density and corrosion rate was determined. Long-term evolution of corrosion behavior in terms of polarization resistance was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) during 168 hours. Also, the corrosion products were characterized by scanning electron microscope (SEM) with energy-dispersive spectroscopy (EDS). Based on the results, the influence of phase composition and surface treatment on corrosion characteristics was discussed.

KLÍČOVÉ SLOVA

Hořčíková slitina, ZE41, koroze, lineární polarizace, elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).

KEYWORDS

Magnesium alloy, ZE41, corrosion, linear polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

HONČ, J. *Hodnocení korozních vlastností biodegradabilní hořčikové slitiny ZE41*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 40 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Jiří Honč

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Jakubovi Tkaczovi, Ph.D. za odborné vedení, ochotu a trpělivost. Velký dík patří také mé rodině a přátelům za podporu během psaní této práce.

OBSAH

Úvod	6
1 Hořčíková slitina ZE41	7
1.1 Použité legující prvky.....	7
1.1.1 Zinek.....	7
1.1.2 Kovy vzácných zemin	7
2 Koroze	8
2.1 Termodynamické základy koroze	8
2.1.1 Termodynamika elektrochemických reakcí	8
2.1.2 Elektroodový potenciál	9
2.1.3 Pourbaixův diagram	9
2.2 Kinetika koroze	10
2.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie	12
3 Současný výzkum slitiny ZE41	13
3.1 Vliv korozního prostředí na korozi slitiny	13
3.2 Vliv mikrostruktury na korozní vlastnosti	14
4 Cíl práce	17
5 Experimentální část	18
5.1 Přístroje a pomůcky.....	18
5.2 Použité chemikálie	18
5.3 Materiál	18
5.4 Příprava vzorků	18
5.5 Metalografická analýza	19
5.6 Elektrochemická měření.....	19
5.6.1 Potenciodynamická měření	19
5.6.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie	19
6 Výsledky	20
6.1 Metalografická analýza hořčíkové slitiny ZE41	20
6.2 Potenciodynamická měření	22
6.2.1 Leštěné vzorky	22
6.2.2 Broušené vzorky.....	23
6.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)	24
6.3.1 Leštěné vzorky	25
6.3.2 Broušené vzorky.....	28
6.4 Analýza korozních produktů	31
7 Diskuse	34
7.1 Elektrochemická měření.....	34
7.2 Analýza korozních produktů	36
8 Závěr	37
Použitá literatura	38
Použité symboly a zkratky	40

ÚVOD

Za účelem snižování uhlíkové stopy společnosti a průmyslu se stále více klade důraz na použití materiálů s nízkou hmotností. Hořčíkové slitiny jsou v tomto ohledu velice perspektivní, neboť hustota hořčíku je $1,74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, což je při porovnání s hustotou oceli přibližně jedna čtvrtina a v případě hliníku dvě třetiny. Hořčík je také velmi dobře dostupný. Svou koncentrací v zemské kůře 2,7 % se řadí na šesté místo a v mořské vodě je po chlóru a sodíku třetím nejzastoupenějším prvkem. [1]

Z důvodu dobrých měrných mechanických vlastností jsou hořčíkové slitiny již v určité míře využívány v automobilovém průmyslu, letectví a kosmickém výzkumu. Jejich širší nasazení je bohužel stále omezeno nízkou odolností vůči korozi. Náchylnost ke korozi však nabízí možnost použití hořčíkových slitin jako biodegradabilního materiálu pro ortopedické aplikace. Jednou z výhod biodegradabilních implantátů je, že nemusí být po splnění svého účelu operativně odstraněny. Díky tomu dojde nejen k finančním úsporám, ale také k nižšímu zdravotnímu zatížení pacienta. [2]

Ke stanovení korozního chování hořčíkových slitin se často používá potenciodynamická polarizace a elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS). První metodou je možné určit korozní rychlost, korozní potenciál a kinetiku anodických a katodických reakcí. EIS pak umožňuje zaznamenat vznikající vrstvy korozních produktů a jejich ochranné schopnosti. [2]

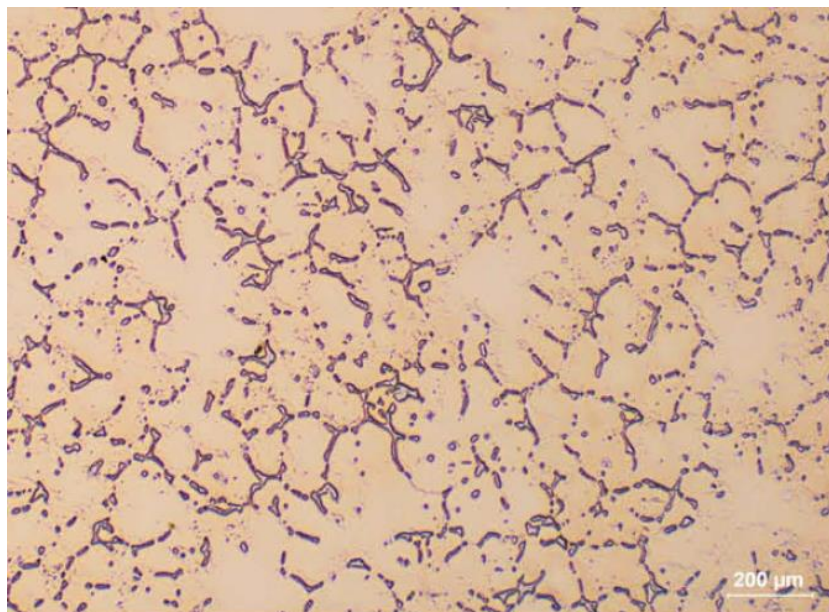
Tato práce si klade za cíl stanovit korozní charakteristiky hořčíkové slitiny ZE41 v roztoku NaCl o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a získat tak určité referenční hodnoty, na které mohou navazovat budoucí práce zaměřující se například na povlakování této slitiny.

1 HOŘČÍKOVÁ SLITINA ZE41

Označení ZE se používá pro hořčíkové slitiny, jejichž hlavní legující prvky jsou zinek (Z) a kovy vzácných zemin (E). Číslo 41 pak vyjadřuje obsah těchto prvků, v hmotnostních procentech, zaokrouhlenou na celá čísla: v tomto případě tedy 4 % zinku a 1 % kovů vzácných zemin.

Mikrostruktura ZE41 (obrázek 1) se skládá z α -Mg matrice obsahující jemně distribuované částice β -fáze, a T-fáze ($Mg_{17}Zn_{10}$) rozložené eutekticky na hranicích zrn. [3]

Tato slitina bývá používána s tepelným zpracováním T5 (Ochlazení ze zvýšené teploty při tvarování, následované umělým stárnutím). Nalézá využití v automobilových, kosmických, vojenských a elektronických aplikacích. Specifické příklady aplikace zahrnují: kola pro motocykly, součástky letadel a motorů, konstrukce videokamer a převodovky helikoptér. [4]



Obrázek 1: Mikrostruktura slitiny ZE41 [5]

1.1 Použité legující prvky

1.1.1 Zinek

Zinek je běžně používaný a efektivní legující prvek. Jeho maximální rozpustnost je 6,2 hm. % za eutektické teploty. Často se používá v kombinaci s hliníkem za účelem zvýšení pevnosti bez snížení houževnatosti. Přidání zinku do slitin znečištěných niklem a železem také přispívá ke zlepšení korozní odolnosti. [4, 6]

1.1.2 Kovy vzácných zemin

Kovy vzácných zemin zvyšují pevnost při vysokých teplotách a odolnost proti creepu. Jejich přítomnost také zužuje pásmo tuhnutí, což snižuje porozitu odlitků. Kovy vzácných zemin se do slitin nejčastěji přidávají jako tzv. mishmetal, nebo didymium. Mishmetal je přírodní směs obsahující přibližně 50 % ceru; zbylou část tvoří lanthan a neodym. Didymium často obsahuje okolo 85 % neodymu a 15 % praseodymu. [4, 6]

2 KOROZE

Koroze je proces, při kterém dochází působením vnějších vlivů k degradaci materiálu a ve většině případů ke zhoršování jeho užitných vlastností. Z termodynamického hlediska se jedná o navracení kovů do stabilního stavu. Reakce probíhající mezi kovem a prostředím může být chemická nebo elektrochemická, přičemž chemická koroze se týká výhradně plynného prostředí za zvýšených teplot. [7]

2.1 Termodynamické základy koroze

Gibbsova (volná) energie látky G [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] je určena její aktivitou a standardní volnou energií podle rovnice [8]:

$$G = G^0 + RT \ln a \quad (1)$$

kde G^0 je standardní Gibbsova energie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), a je aktivita [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$] a T je absolutní teplota [K]. Vezme-li se v úvahu obecná rovnice chemické reakce [8]:



kde velká písmena reprezentují látky a malá písmena jsou jejich stechiometrické koeficienty, pak změna Gibbsovy energie ΔG udává tendenci této reakce k průběhu. Její hodnota je rozdílem Gibbsovy energie produktů a reaktantů. Výsledný vztah pro ΔG může být zapsán ve tvaru [8]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (3)$$

Pokud je $\Delta G < 0$, bude reakce probíhat spontánně v daném směru, neboť je Gibbsova energie produktů nižší než reaktantů. Dojde-li k rovnovážnému stavu, pak je ΔG rovno nule. [8]

Hořík je reaktivní prvek. Toto tvrzení dokazuje standardní změna Gibbsovy energie oxidačních reakcí (4-6), která je značně záporná. To znamená, že hořík má v běžných podmínkách výraznou tendenci k přechodu do oxidovaného stavu [9]:



Samotná tendence ke korozi však není měřítkem její rychlosti, jelikož rychlost koroze závisí na různých kinetických aspektech a korozních mechanismech. Vysoká záporná hodnota ΔG tedy nemusí znamenat vysokou rychlost reakce. [9, 10]

2.1.1 Termodynamika elektrochemických reakcí

Mnoho oxidačně-redukčních reakcí může proběhnout skrze elektrochemický článek. Zde jsou elektrony uvolněné oxidací látky na jedné elektrodě (anodě) přenášeny elektrickým vodičem na druhou elektrodu (katodu), kde jsou spotřebovány redukcí jiné látky. V takovém případě může být změna Gibbsovy energie reakce ΔG vyjádřena jako elektromotorická síla článku rovnicí (7) [11]:

$$\Delta G = -nFE \quad (7)$$

kde n je počet elektronů nebo chemických ekvivalentů účastnících se reakce, F je Faradayova konstanta ($96\,484 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) a E je potenciál reakce [V]. [8, 11]

2.1.2 Elektrodový potenciál

Elektrodový potenciál kovu ponořeného v roztoku iontů vyjadřuje Nernstova rovnice [10]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (8)$$

kde E^0 je standardní elektrodový potenciál [V], a_{ox} je aktivita iontů kovu a a_{red} je aktivita kovu v redukovaném stavu, která je považována za jednotkovou. Pokud je aktivita iontů kovu rovna jedné, pak nabývá logaritmický člen nulové hodnoty a potenciál kovu je roven jeho standardnímu potenciálu. Ačkoliv je nezbytné definovat elektrodový potenciál kovu vůči roztoku, není žádná metoda, kterou by jej bylo možné změřit. Prakticky je možné měření rozdílu potenciálů, k jehož realizaci je třeba srovnávací elektroda známého potenciálu. Za tímto účelem byla vytvořena standardní vodíková elektroda, jejíž standardní potenciál byl dohodou ustanoven na 0 V. Standardní elektrodové potenciály některých kovů jsou zapsány v tabulce 1. [10]

Tabulka 1: Standardní elektrodový potenciál vybraných kovů [8]

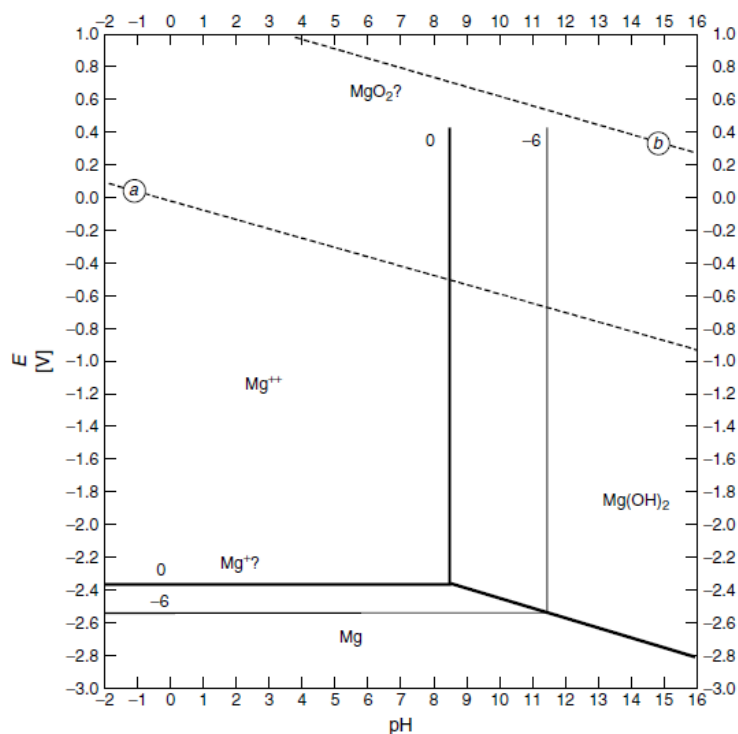
Elektrodová reakce	E^0 [V]
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1,5
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0,337
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	- 2,37
$\text{Li}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	- 3,05

2.1.3 Pourbaixův diagram

Stabilita elementárního hořčíku ve vodě za standardních podmínek může být teoreticky předpovězena pomocí E–pH (Pourbaixova) diagramu (obrázek 2). Tento diagram rozlišuje tři základní oblasti – aktivity, pasivity a imunity. V oblasti aktivity dochází k oxidaci kovu na rozpustné ionty, zatímco v oblasti pasivity vznikají nerozpustné korozní produkty, které zpomalují, nebo zabraňují další korozi. Oblast imunity pak udává podmínky, při kterých je kov termodynamicky stabilní. Jelikož přechod mezi oblastmi není ostrý, jsou jednotlivé oblasti odděleny přímkami, jejichž číselné hodnoty (0 nebo -6) vyjadřují dekadický logaritmus koncentrace iontů. Stabilita vody je v diagramu zobrazena čárkovanými přímkami „a“ a „b“. [7, 9]

Výrazný sklon hořčíku k oxidaci je v diagramu označen rozsáhlou oblastí aktivity „Mg⁺⁺“. Kovový hořčík tedy bude ve většině případů korodovat za vzniku hořečnatých kationtů. Navazující oblast pasivity ukazuje, že vrstva Mg(OH)₂ je stabilní pouze při vysokých hodnotách pH. Běžná prostředí však nejsou dostatečně alkalická pro účinnou pasivaci hořčíku. Nakonec oblast imunity „Mg“ udává určitou možnost katodické ochrany, nicméně žádný z kovů se zápornějším standardním elektrochemickým potenciálem není prakticky použitelný jako obětovaná anoda. [9]

Je důležité zmínit, že E–pH diagram se nezabývá kinetickými aspekty, ani složením roztoku. Mimo to E–pH diagramy určují souhrnnou chemickou stabilitu substancí za předpokladu uniformity všech fází. [9]



Obr. 2: E-pH diagram hořčíku [8]

2.2 Kinetika koroze

Termodynamika předpovídá, jakou bude mít kov tendenci korodovat, ale neposkytuje údaje o tom, jakou rychlostí bude děj probíhat. Kinetika elektrochemických reakcí je proto zásadní při určování rychlosti koroze kovu vystaveného koroznímu prostředí. Obecně rychlost elektrochemické reakce silně závisí na rychlosti pohybu elektronů skrz mezifázovou oblast. [12]

Pro systém, ve kterém je rychlost reakce limitována aktivačním přepětím, je vztah mezi proudovou hustotou a přepětím dán Butler–Volmerovou rovnicí. Při nulovém přepětí odpovídá rychlosti anodického a katodického elektrodového děje výměnná proudová hustota i_0 . Informaci o tom, jaká část práce $nF\eta$ se v případě vloženého přepětí využije pro aktivační děj dané elektrodové reakce poskytuje koeficient přenosu náboje α . [8]:

$$i = i_0 \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - i_0 \exp \left[\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \quad (9)$$

kde i je proudová hustota [$A \cdot m^{-2}$], i_0 je výměnná proudová hustota [$A \cdot m^{-2}$], α je koeficient přenosu náboje, T je absolutní teplota [K], n je počet elektronů, které se účastní reakce, F je Faradayova konstanta, R je univerzální plynová konstanta a η je přepětí podle vztahu:

$$\eta = E - E_{rov} \quad (10)$$

kde E je elektrodový potenciál [V], E_{rov} rovnovážný potenciál [V]. [8]

Pro dostatečně velké hodnoty anodické polarizace z rovnovážného potenciálu (přepětí $\eta_a > \sim 50$ mV) je člen rovnice (9) se záporným znaménkem zanedbatelný a vztah se zjednoduší na [8]:

$$i = i_0 \exp \left[\frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right] \quad (11)$$

Ze vztahu (11) vychází Tafelovy rovnice:

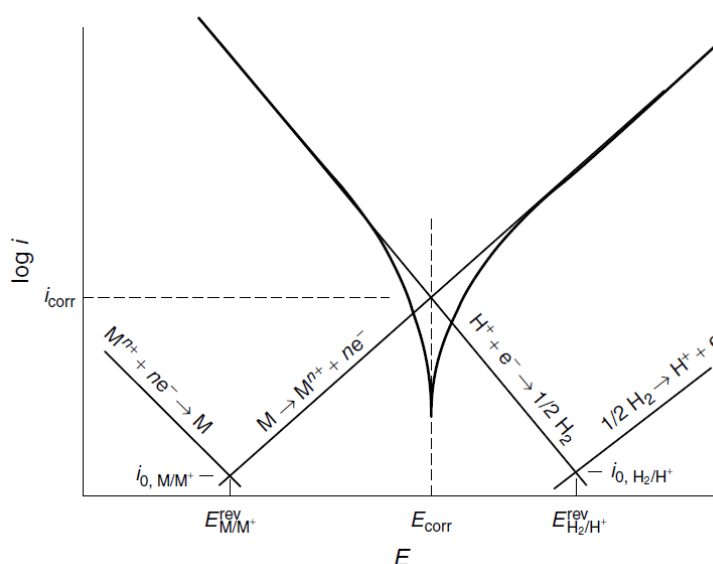
$$\eta_a = b_a \log \left(\frac{|i|}{i_0} \right) \quad (12)$$

$$\eta_c = -b_c \log \left(\frac{|i|}{i_0} \right) \quad (13)$$

kde $b_a = 2,3RT/\alpha nF$ a $b_c = 2,3RT/(1 - \alpha)nF$ jsou Tafelovy směrnice. [8]

V průběhu korozního (oxidačního) procesu je na povrchu elektrody spřažena katodická a anodická reakce za specifické, tzv. korozní proudové hustoty označované jako i_{kor} . Za ustáleného stavu je korozní proudová hustota rovna anodické (resp. opačné hodnotě katodické) proudové hustoty a elektroda má korozní (volný, klidový) potenciál E_{kor} . Tento korozní potenciál je tedy smíšený potenciál, jehož hodnota závisí na rychlosti anodických a katodických reakcí. [12]

Situace je zobrazena na semilogaritmickém i - E diagramu (obrázek 3). V tomto diagramu jsou zobrazeny Tafelovy přímky anodické a katodické reakce kovu a vodíku. Průsečík anodické přímky kovu a katodické přímky vodíku pak určuje korozní potenciál a korozní proudovou hustotu. [8]



Obrázek 3: Korozní diagram za předpokladu vodíku jako jediného oxidačního činidla. [8]

Polarizační křivka se běžně měří potenciodynamickou polarizací. Při této metodě se pomocí potenciostatu postupně mění potenciál vzorku umístěného v korozním prostředí a měří se proudová odezva mezi vzorkem a pomocnou elektrodou. Extrapolací lineárních částí naměřené křivky v semilogaritmickém diagramu se získají hodnoty i_{kor} a E_{kor} . [11]

Pro technické účely je možné přepočítat i_{kor} na rychlost úbytku materiálu v_{kor} [$\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}$] podle vztahu:

$$v_{kor} = \frac{C \cdot M \cdot i_{kor}}{\rho \cdot n \cdot F} \quad (14)$$

kde C je konstanta zahrnující převod jednotek ($315,7$ v případě, že je i_{kor} v jednotkách $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), M je molární hmotnost [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$], ρ je hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$], n je počet elektronů, které se účastní reakce, F je Faradayova konstanta. [8]

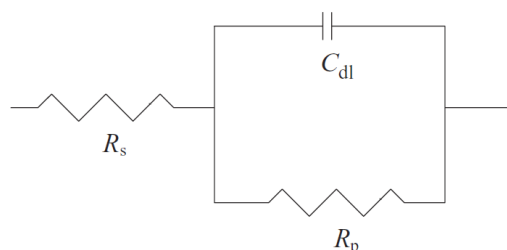
2.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrochemické metody založené na střídavém napětí mohou být použity ke zkoumání korozních mechanismů a ke stanovení efektivity metod omezení koroze (inhibice a povlakování). V obvodě se střídavým proudem je impedance faktorem úměrnosti mezi napětím a proudem. Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) analyzuje impedanci korodujícího kovu frekvenční funkcí. Na elektrodu (vzorek) je přiváděn sinusoidní potenciál v několika frekvencích ω . Pro každou frekvenci je průběh měřené proudové hustoty posunutý oproti vkládanému signálu o určitý fázový úhel θ , který závisí na parametrech rozhraní mezi vzorkem a korozním prostředím. Elektrochemická impedance $Z(\omega)$ udává závislost proudové odezvy na napěťový signál podle vztahu [11]:

$$Z(\omega) = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{i_0 \sin(\omega t + \theta)} \quad (15)$$

kde E_0 je amplituda napětí a i_0 je amplituda proudové hustoty.

Odpověď elektrody na střídavý potenciál proměnlivé frekvence je v EIS popisována na základě elektrického obvodu modelujícího rozhraní elektroda/elektrolyt. Na obrázku 4 je schéma nejjednoduššího ekvivalentního obvodu. [11]



Obr. 4: Zjednodušený ekvivalentní obvod používaný k symbolizaci elektrochemického rozhraní [11]

Tento model pro charakterizaci rozhraní kov/roztok zahrnuje tři základní parametry; R_s – odpor roztoku, C_{dl} – kapacita elektrické dvojvrstvy a R_p – polarizační odpor. Impedanci takového obvodu popisuje vztah [13]:

$$Z = R_s + \frac{1}{1/R_p + j\omega C_{dl}} \quad (16)$$

Pro vysoké frekvence se kondenzátor chová jako vodič a impedance je rovna odporu roztoku, zatímco pro frekvence blíží se nule se kondenzátor chová jako izolant a impedance je součtem odporu roztoku a polarizačního odporu. U frekvencí mezi těmito dvěma extrémy vznikne v komplexní rovině půlkruh. Pro frekvenci f_0 při které je imaginární část rovnice (16) rovna reálné části, se může psát [13]:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_0 R_p} \quad (17)$$

Měřením získané hodnoty impedance se běžně zobrazují v Nyquistově diagramu jako závislost imaginární části impedance na reálné části, nebo v Bodeho diagramu jako závislost dekadického logaritmu absolutní hodnoty impedance na dekadickém logaritmu frekvence. [13]

3 SOUČASNÝ VÝZKUM SLITINY ZE41

3.1 Vliv korozního prostředí na korozi slitiny

Ming-Chun Zhao a kol. se v práci [5] zabývali vlivem koncentrace chloridů a pH na korozní rychlost vzorků broušených na hrubost 1200. Stanovení bylo prováděno pomocí potenciodynamické polarizace a měření množství vyloučeného vodíku. Výsledky jsou zobrazeny v tabulkách 2 a 3. Bylo zjištěno, že se zvyšující se koncentrací chloridů, stejně jako se snižujícím se pH dochází ke zkracování doby počátku koroze, snižování korozního potenciálu a zvyšování korozní rychlosti. Stanovení rychlosti koroze pomocí vyloučeného objemu vodíku však neodpovídalo rychlosti stanovené elektrochemickou metodou.

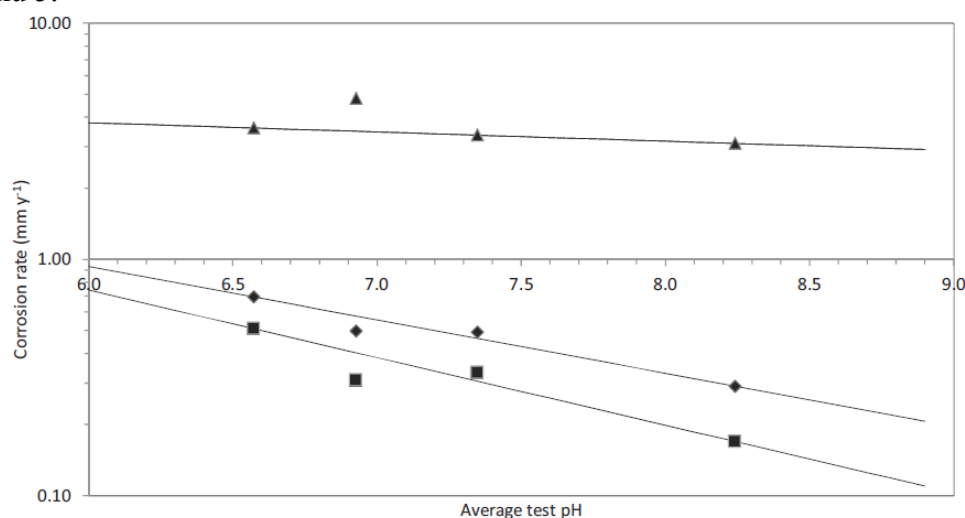
Tabulka 2: Korozní rychlost P_H [mm/rok] vypočítaná z vyloučeného objemu vodíku po 48 hod [5]

pH	0 M NaCl	0,1 M NaCl	1M NaCl
3	3,2	9,7	20
7	0	2,3	14
11	0	1,5	8,0

Tabulka 3: Korozní rychlost P_{i0} [mm/rok] stanovená elektrochemickou metodou [5]

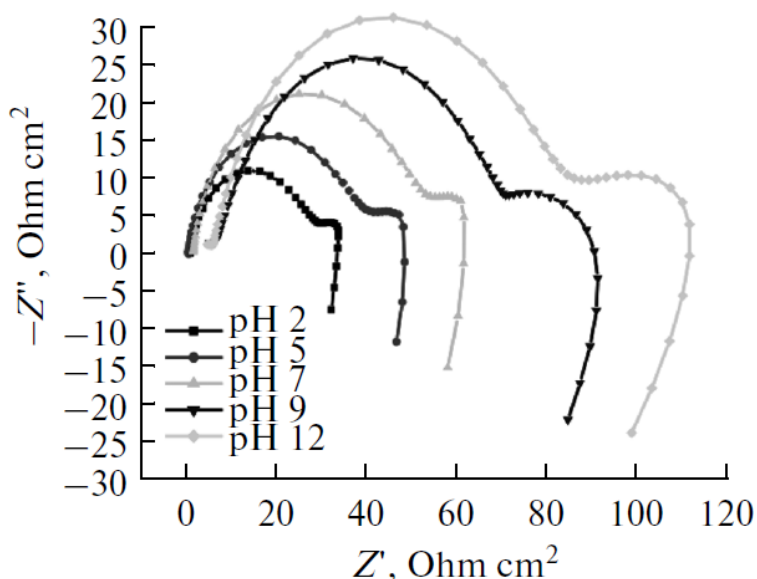
pH	0 M NaCl	0,1 M NaCl	1 M NaCl
3	0,93	3,7	5,0
7	0,16	0,63	1,6
11	0,09	0,22	0,60

Sean Johnston, Shi a Atrens [14] porovnávali korozní rychlost hořčíku vysoké čistoty (HP Mg), slitiny AZ91 a slitiny ZE41 v Hankově roztoku jehož pH bylo upravováno pomocí CO_2 . Ke stanovení korozní rychlosti byla použita metoda měření úbytku hmotnosti a vyloučeného objemu vodíku. Slitina ZE41 vykazovala mnohem vyšší korozní rychlost oproti hořčíku vysoké čistoty a slitině AZ91, jejíž rychlost koroze byla nejnižší. Výsledky jsou zobrazeny v grafu na obrázku 5.



Obrázek 5: Průměrné hodnoty korozních rychlostí (vyhodnocených z hmotnostního úbytku po 166 hod. ponoru) zobrazené v závislosti na pH roztoku. Data pro ZE41 zobrazují trojúhelníky, HP Mg kosočtverce a AZ91 čtverce. [14]

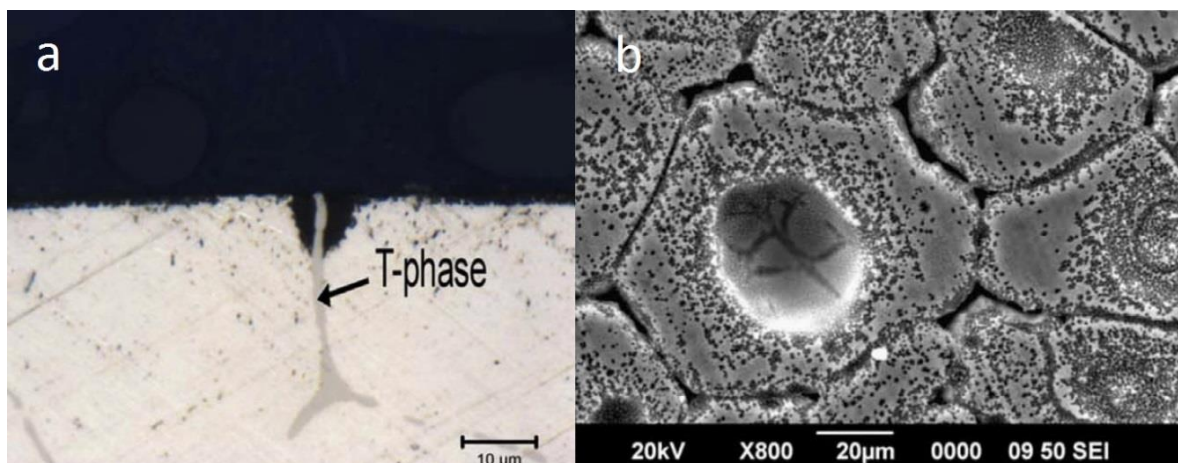
Vliv koncentrace síranových iontů (0,2 M; 0,6 M; 1 M) při různých hodnotách pH (12, 9, 7, 5, 2) na rychlost koroze zkoumali ve své práci [15] Nandini Dinodi a A. Nityananda Shetty. Korozní vlastnosti vzorků leštěných na zrcadlový lesk byly měřeny potenciodynamickou polarizací a elektrochemickou impedanční spektroskopií (EIS). Rychlost koroze se opět zvyšovala s rostoucí koncentrací a klesajícím pH. Nyquistovy diagramy (obrázek 6) se skládaly ze dvou kapacitních oblouků, následovaných začátkem indukčního oblouku při nižších frekvencích. Půlkruh vysokých frekvencí byl přisuzován vlivu oxidové vrstvy a přenosu náboje; půlkruh středních frekvencí difuzi hořčíkových iontů skrz vrstvu korozních produktů; a indukční oblouk nízkých frekvencí uvolňování povrchově adsorbovaných částic jako Mg(OH)^+ a Mg(OH)_2 .



Obrázek 6: Nyquistovy diagramy pro ZE41 v 0,1M Na_2SO_4 při různém pH [15]

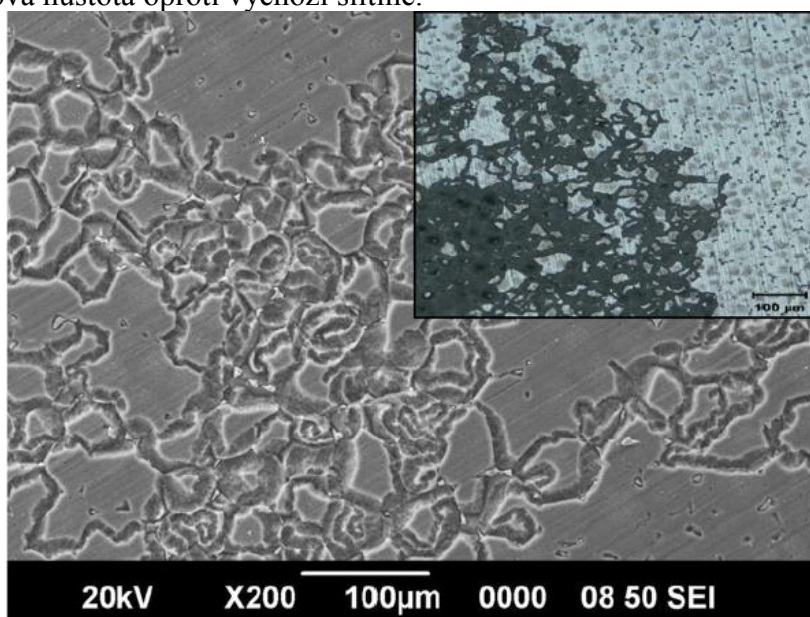
3.2 Vliv mikrostruktury na korozní vlastnosti

Neil a kol. se v práci [3] zabývali mikrostrukturou a korozním mechanismem slitiny ZE41. Vzorky ponořené po různou dobu v 0,001 M NaCl byly zbaveny korozních produktů a zkoumány pomocí světelné a rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) společně s energiově dispersní spektroskopií (EDS) a mikroskopií atomárních sil (AFM). Analýza ukázala, že krátce po ponoření vzorku do korozního prostředí docházelo k důlkové korozi α -Mg matrice přilehlé k T-fázi na hranicích zrn (obrázek 7 a). Tato forma galvanické koroze byla způsobena rozdílem potenciálů T-fáze a α -Mg. S postupem času se dalším preferovaným místem pro korozi stávaly střední oblasti zrn s intermetalickými částicemi zirkonia (do slitiny je přidáváno za účelem zjemnění zrnitosti). V této zóně se nejprve začaly tvořit malé důlky, které byly následovány silnou korozí (obrázek 7 b). Posledním stupněm byla důlková koroze celého povrchu. Autory pozorované napadení oblastí se zvýšeným obsahem zirkonia je opakem k předešlým studiím o zlepšení korozní odolnosti díky přídatku Zr. Tento rozpor autoři přisuzují rozdílné distribuci částic bohatých na zirkonium, která je výsledkem tepelného zpracování. [3]



Obr. 7: a) Příčný řez koroze α -Mg u T-fáze, b) Důlek po částici bohaté na zirkonium [3]

Autoři práce [3, 16] později zkoumali vliv tepelného zpracování na korozní vlastnosti. Výchozí materiál (ZE41A T5) byl pět dní zahříván ve vakuu při teplotě 500 °C a poté rychle ochlazen vodou na laboratorní teplotu. Tepelné zpracování vedlo ke změně distribuce T-fáze a k vytvoření matných oblastí ve středu zrn z původních intermetalik s vysokým obsahem zirkonia. Po ponoření vzorku takto zpracované slitiny do 0,001 M NaCl docházelo pouze ke koroznímu napadení hranic zrn, které pokračovalo ve formě vláken (obrázek 8). Tato vlákna postupovala do α -Mg zrn, dokud nenarazila na oblasti s vysokým obsahem Zr, přičemž nebyla pozorována téměř žádná důlková koroze v těchto oblastech. Pomocí potenciodynamické polarizace byl také změřen mírně ušlechtilější potenciál a dvojnásobná korozní proudová hustota oproti výchozí slitině.



Obrázek 8: SEM a optický snímek povrchu tepelně zpracované slitiny ZE41 po 18 hodinách v 0,001 M NaCl. [16]

Chakraborty Banerjee et al. se v práci [17] věnovali vlivu laserové úpravy povrchu na rychlost koroze. Tavení povrchu bylo provedeno Nd:YAG laserem s různými parametry. Ačkoli došlo při laserových úpravách k mikrostrukturním změnám povrchové vrstvy, data elektrochemické impedanční spektroskopie a měření úbytku hmotnosti při testech v 0,001 M NaCl ukazovala minimální vliv na korozní odolnost.

Jiang et al. se v práci [18] zabývali zlepšováním korozní odolnosti metodou protlačování rovnostranným pravoúhlým kanálem (ECAP). Po 60 protlačení byla získána ultra jemná rovnoosá zrna (okolo 2,5 μm) a homogenně rozptýlené částice β -fáze. Upravená mikrostruktura měla sníženou tendenci k lokalizované korozi, nižší korozní proudovou hustotu a ušlechtlejší korozní potenciál.

Autoři práce [19] měřili korozní vlastnosti slitiny ZE41A, zpracované metodou ECAP, v DMEM (Dulbecco's modified Eagle's medium). Při teplotě 603 K byly připraveny tři sady vzorků s různým počtem ECAP protlačení (9, 16 a 60). Koroze vzorků ponořených v DMEM byla měřena vyloučeným objemem vodíku a potenciodynamickou polarizací po čtyřech dnech ponoru. S rostoucím počtem ECAP protlačení bylo pozorováno zkracování inkubační doby koroze a snižování rychlosti ustálené koroze. Jemnější zrna a homogennější β fáze zpracované slitiny také stejně jako v práci [18] zvýšila odolnost proti lokalizované korozi.

4 CÍL PRÁCE

Cílem bakalářské práce je hodnocení korozních vlastností biodegradabilní hořčíkové slitiny ZE41 s různou povrchovou úpravou (broušený vs. leštěný povrch). Korozní vlastnosti budou charakterizovány pomocí elektrochemických metod v 0,1 M roztoku NaCl.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Přístroje a pomůcky

Metalografická pila Discotom-6 (Struers), metalografická bruska Tegamin-25 (Struers), invertovaný světelný mikroskop Axio Observer Z1m. (Zeiss), rastrovací elektronový mikroskop EVO LS-10 (Zeiss) s energiově disperzním spektrometrem X-MAX 80 mm² (OXFORD_{INSTRUMENTS}), potenciostat VSP-300 (Bio-logic), běžné laboratorní sklo, brusné fólie SiC zrnitosti 1200 a 4000 (Struers), leštící plátna MOL a NAP (Struers), diamantová pasta 3 μm a 1 μm (Urdiamant), diamantová pasta 0,25 μm (Struers).

5.2 Použité chemikálie

destilovaná voda (FCH VUT v Brně 0,7 μs·cm⁻¹),
chlorid sodný (Lach-Ner, s. r. o., p.a.)
ethanol kvasný den. benz. Lek. 1% (Tereos TTD a.s. Závod lihovar Kojetín, 96,4%),
propan-2-ol (NANOBALA s. r. o., 99,9%),
kyselina octová (PENTA s. r. o., 99,8%),
kyselina pikrová (DORAPIS s.r.o., p.a.)

5.3 Materiál

Na experimenty byla použita za tepla válcovaná hořčíková slitina ZE41. Složení podle normy ASTM B80 je zobrazeno v tabulce 4.

Tabulka 4: Normované složení hořčíkové slitiny ZE41 [20]

Prvek	Zn	Zr	Ce	Cu	Mn	Ni	Mg	ostatní
Hm. %	3,5-5,0	0,4-0,1	0,75-1,75	max. 0,1	max. 0,15	max. 0,01	Bal.	max. 0,3

5.4 Příprava vzorků

Z plechu válcované slitiny ZE41 byly metalografickou pilou Discotom-6 nařezány vzorky o rozměrech přibližně 2×2 cm. Vzorky byly poté broušeny na metalografické brusce Tegamin-25. Broušené vzorky byly z obou stran broušeny SiC kotouči zrnitosti 1200 zrn·cm⁻². Povrch leštěných vzorků byl dále upravován pouze ze strany určené pro elektrochemická měření. Po prvotním broušení byly vzorky broušeny SiC kotoučem zrnitosti 4000 zrn·cm⁻². Následovalo postupné leštění kotouči s diamantovou pastou 3 μm, poté 1 μm a nakonec 0,25 μm. Pro leštění diamantovou pastou 3 μm byl použit leštící kotouč MOL, pro 1 μm a 0,25 μm leštící kotouč NAP. Vzorky byly mezi jednotlivými kroky oplachovány isopropanolem a osušeny proudem teplého vzduchu.

5.5 Metalografická analýza

Leštěný vzorek byl dvakrát leptán po dobu jedné vteřiny v leptacím roztoku pikral (2,1 g kyseliny pikrové, 5 cm³ kyseliny octové, 5 cm³ destilované vody a 35 cm³ ethanolu).

Mikrostruktura hořčíkové slitiny ZE41 byla nejprve pozorována pomocí invertovaného světelného mikroskopu.

Pro charakterizaci fází slitiny a korozních produktů po elektrochemických zkouškách byl použit rastrovací elektronový mikroskop (SEM) s energiově dispersním spektrometrem (EDS).

5.6 Elektrochemická měření

K měření elektrochemických charakteristik byl použit potenciostat VSP-300 od firmy Bio-Logic. Pro tato měření byl nejprve připraven 0,1M roztok NaCl. Poté byly připravovány vzorky, které byly bezprostředně po úpravě povrchu měřeny v korozní cele s tří elektrodovým zapojením. Pracovní elektrodou byl vzorek vystavený koroznímu prostředí plochou 1 cm², pomocnou elektrodou byla platinová síťka a referenční elektrodou nasycená kalomelová elektroda (SCE). Všechna měření probíhala při laboratorní teplotě. Nastavení potenciostatu a vyhodnocení naměřených dat bylo provedeno v programu EC-Lab V11.16.

5.6.1 Potenciodynamická měření

Pro krátkodobá měření byla použita metoda lineární polarizace, která zahrnovala dvě techniky. Nejprve proběhlo ustálení volného potenciálu vzorku (E_{OC} – open circuit potential) po dobu 5 min. Poté byla měřena polarizační křivka v rozsahu od -0,075 V do +0,200 V od hodnoty E_{OC} s krokem 1 mV·s⁻¹.

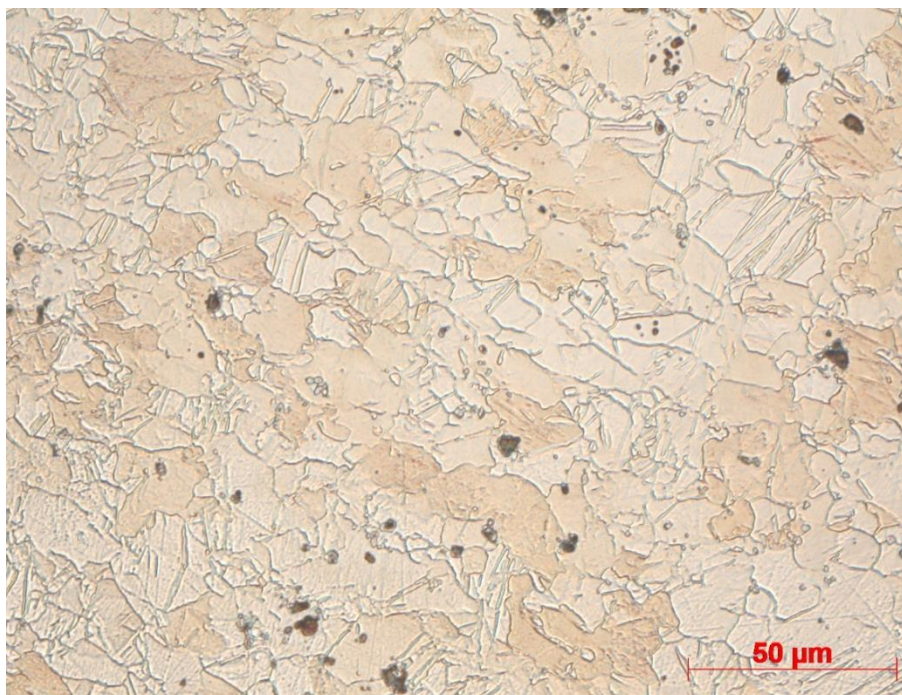
5.6.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Za účelem zaznamenání časového vývoje koroze a vrstvy korozních produktů byla použita elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS). Vzorky byly měřeny po expozičních dobách: 5 min, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72, 96 a 168 hod. Zvolený rozsah frekvencí byl 100 kHz až 10 mHz. Amplituda signálu byla 10 mV od hodnoty E_{OC} .

6 VÝSLEDKY

6.1 Metalografická analýza hořčíkové slitiny ZE41

Obrázek 9 pořízený invertovaným světelným mikroskopem zobrazuje mikrostrukturu naleptané hořčíkové slitiny ZE41. Na obr. 9 je možné pozorovat deformace struktury po válcování slitiny, stejně jako výskyt deformačních dvojčat a intermetalických fází v podobě tmavých částic.

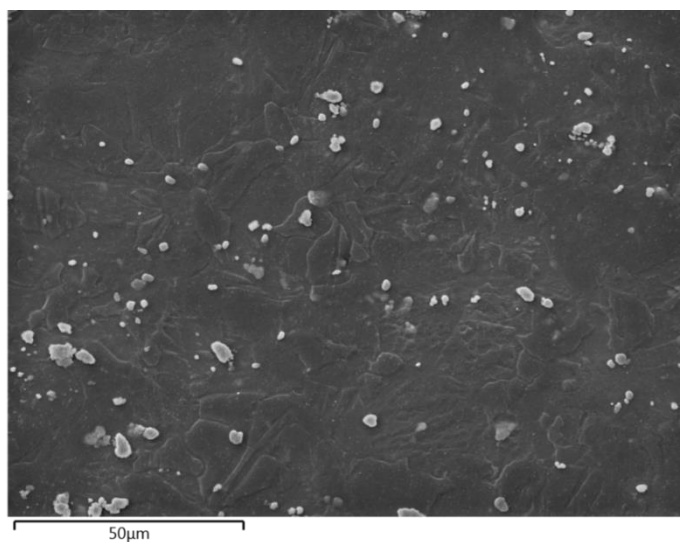


Obrázek 9: Mikrostruktura ZE41, invertovaný světelný mikroskop

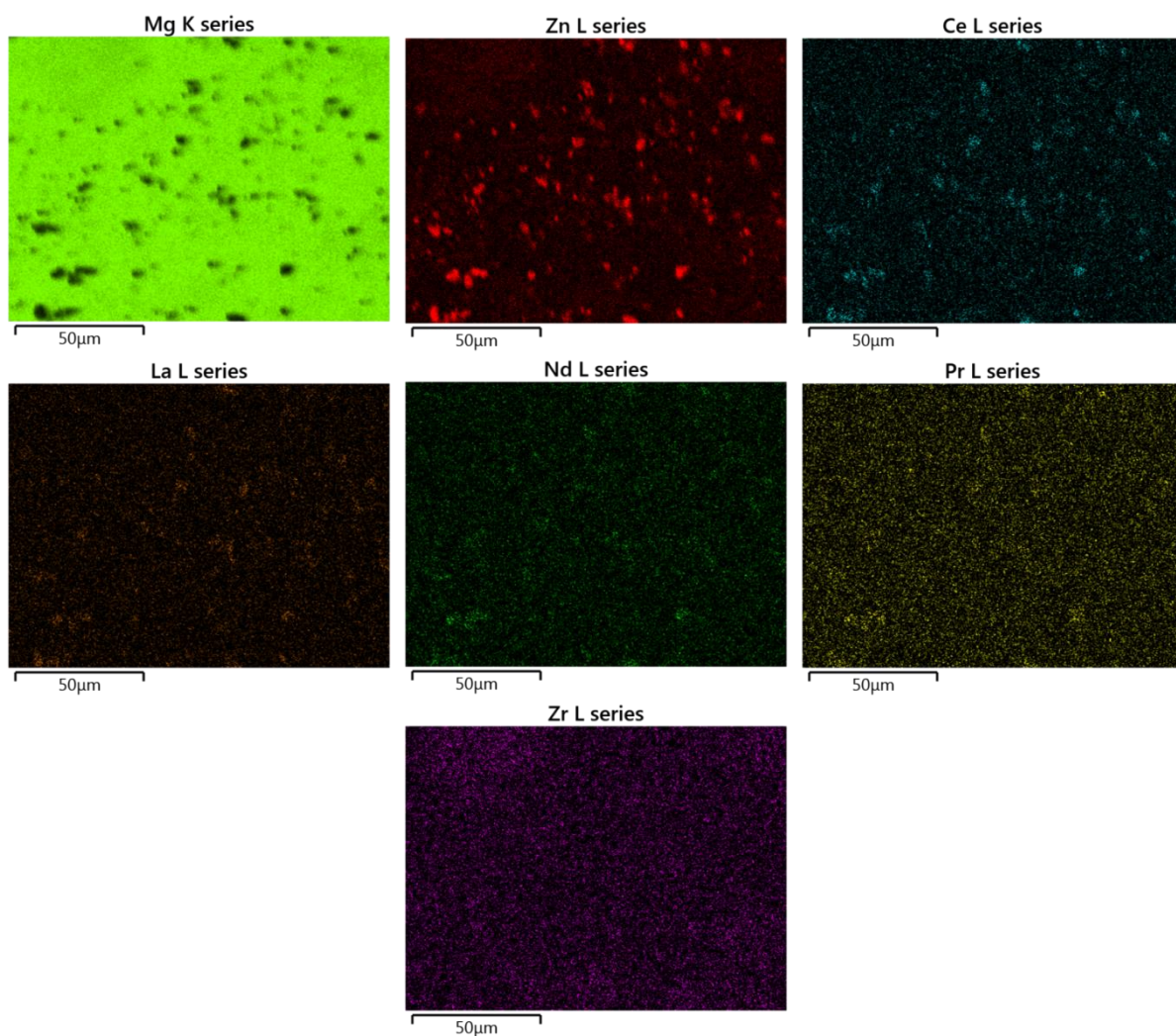
Mikrostruktura slitiny ZE41 byla také pozorována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu. Z oblasti zobrazené na obrázku 10 byla pořízena pomocí EDS prvková mapa (obrázek 11), na které lze pozorovat snížený obsah hořčíku v intermetalických fázích. Dále bylo EDS analýzou bylo určeno prvkové složení slitiny ZE41 (tabulka 5).

Tabulka 5: Prvkové složení hořčíkové slitiny ZE41

Prvek	Hm. %	σ Hm. %	At. %
Mg	94,67	0,08	98,18
Zn	3,98	0,05	1,53
Zr	0,43	0,03	0,12
La	0,27	0,03	0,05
Ce	0,48	0,03	0,09
Pr	0,02	0,03	0,00
Nd	0,15	0,03	0,03
Celkem:	100,00	-	100,00



Obrázek 10: ZE41 oblast prvkové mapy, rastrovací elektronový mikroskop



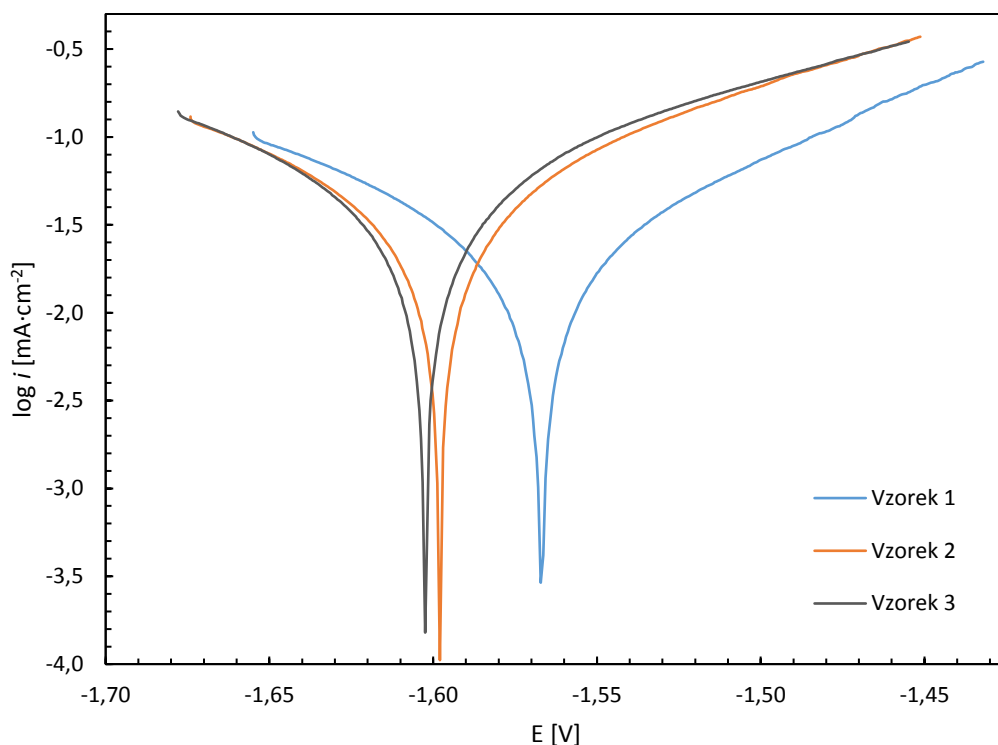
Obrázek 11: Prvková mapa povrchu slitiny ZE41

6.2 Potenciodynamická měření

Potenciodynamickou polarizací se zkoumal vliv povrchové úpravy tvářené slitiny ZE41 na korozní charakteristiky po pětiminutové expozici v 0,1M roztoku NaCl. Pomocí programu EC-Lab V11.16 byly extrapolací lineárních částí naměřených křivek v semilogaritmickém grafu stanoveny hodnoty korozního potenciálu E_{kor} , korozní proudové hustoty i_{kor} , Tafelových směrnic b_c a b_a , a rychlosti koroze v_{kor} .

6.2.1 Leštěné vzorky

Naměřené polarizační křivky vzorků s povrchem leštěným diamantovou pastou hrubosti 0,25 μm jsou zobrazeny v semilogaritmickém grafu na obrázku 12. Korozní potenciál vzorku 1 byl znatelně vyšší než zbylých dvou. Ušlechtilější korozní potenciál byl také spojen s nižší korozní proudovou hustotou a z ní plynoucí rychlostí koroze. Další vyhodnocené parametry jsou zapsány v tabulce 6.



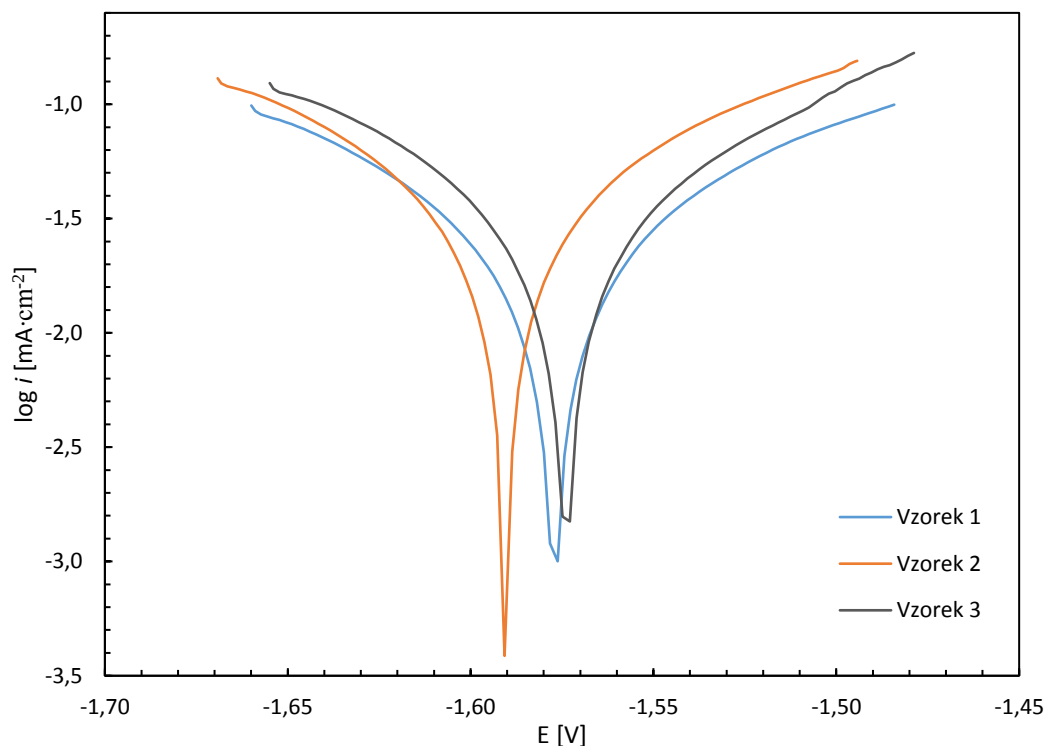
Obrázek 12: Polarizační křivky leštěných vzorků

Tabulka 6: Stanovené korozní charakteristiky leštěných vzorků

Vzorek	E_{kor} [V]	i_{kor} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	b_c [mV]	b_a [mV]	v_{kor} [$\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$]
1	-1,567	18,327	113,5	110,9	0,407
2	-1,598	30,991	124,9	110,5	0,688
3	-1,603	31,111	115,6	103,9	0,691

6.2.2 Broušené vzorky

U vzorků broušených SiC kotoučem o zrnitosti 1200 zrn·cm⁻² (obrázek 13) byl naměřený korozní potenciál vyšší než u leštěných vzorků 2 a 3, avšak nižší než u leštěného vzorku 1. Stanovené korozní proudové hustoty byly ve stejném pořadí jako korozní potenciály, pouze u vzorku 2 byla stanovena celkově nejvyšší i_{kor} . Další korozní charakteristiky broušených vzorků jsou zapsány v tabulce 7.



Obrázek 13: Polarizační křivky broušených vzorků

Tabulka 7: Stanovené korozní charakteristiky broušených vzorků

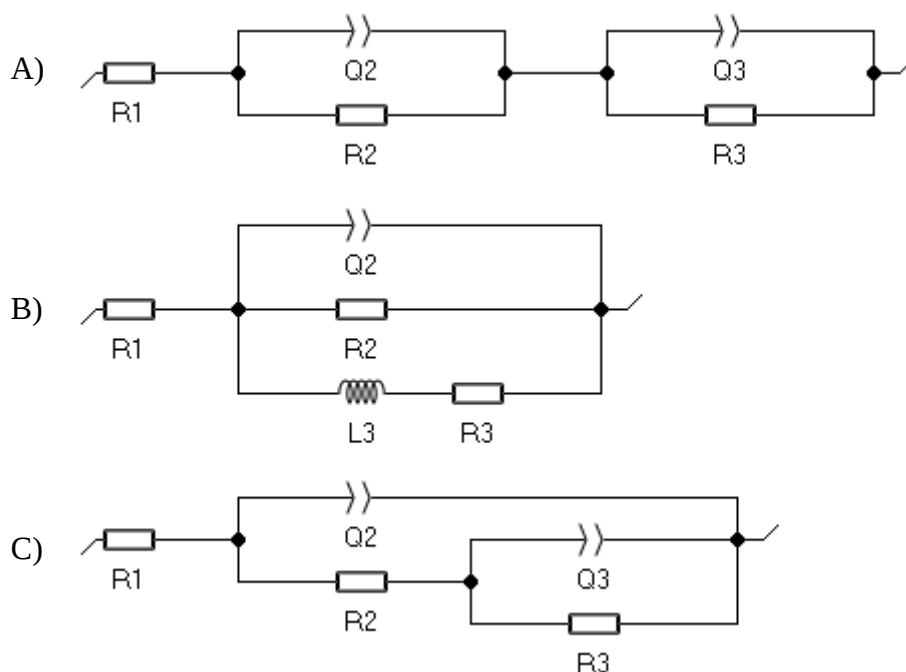
Vzorek	E_{kor} [V]	i_{kor} [uA·cm ⁻²]	b_c [mV]	b_a [mV]	v_{kor} [mm·rok ⁻¹]
1	-1,577	27,299	150,2	161,3	0,606
2	-1,591	35,041	134,6	143,4	0,778
3	-1,574	27,764	118,1	122,2	0,617

6.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Vliv povrchové úpravy na vývoj korozních vlastností vzorku vystavenému 0,1M roztoku NaCl v průběhu 168 hodin byl sledován elektrochemickou impedanční spektroskopií. Pro vyhodnocení naměřených křivek byly použity tři ekvivalentní obvody (obrázek 14). Obvod A) byl používán při vyhodnocování měření po 5 minutách, kdy byly v Nyquistově diagramu pozorovatelné dva kapacitní oblouky. S rostoucím časovým intervalem se kapacitní oblouky spojily do jednoho, a navíc přibyl indukční oblouk. V těchto případech byl použit ekvivalentní obvod B). Pro vyhodnocení křivek z doby ponoru 96 h a 168 h byl v některých případech použit obvod C), neboť části křivek s indukčním obloukem buď zcela chyběly, nebo byly zcela nevyhodnotitelné.

Odpor R1 odpovídá odporu elektrolytu R_s . Kapacitní prvky Q2 a Q3 jsou tzv. constant phase elements (CPE), které odpovídají dvojvrstvám a jsou charakterizovány elektrickou kapacitou a koeficientem a nabývajícím hodnot 0-1 (1 odpovídá dokonalému kondenzátoru). CPE byly v obvodech použity za účelem modelování rozhraní elektrolyt-vzorek a elektrolyt-korozní produkty. Indukční prvek L3 zahrnuje faradaické reakce spojené mimo jiné také s adsorbovanými částicemi. Odpory R2 a R3 pak dohromady tvoří polarizační odpor R_p . Zatímco v případě ekvivalentních obvodů A) a C) je R_p pouze součtem hodnot R2 a R3, v případě ekvivalentního obvodu B) je polarizační odpor vyjádřen rovnicí (18) [21]:

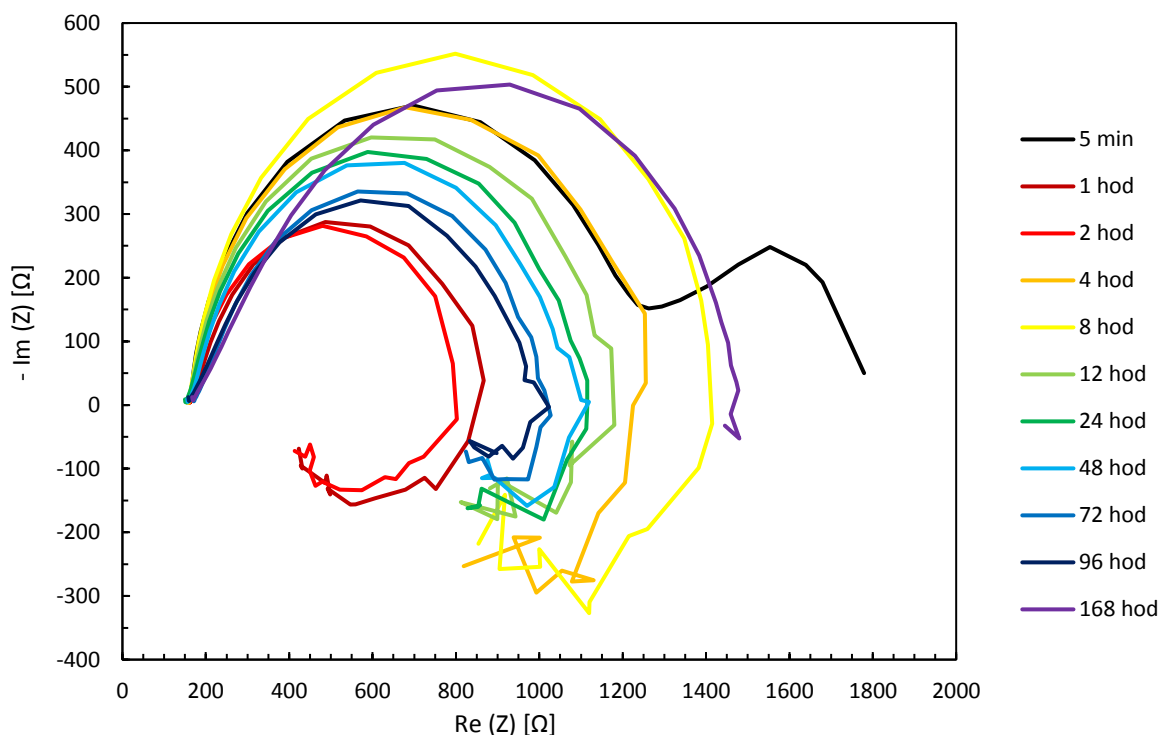
$$R_p = \frac{R_2 \cdot R_3}{R_2 + R_3} \quad (18)$$



Obrázek 14: Použité ekvivalentní obvody

6.3.1 Leštěné vzorky

Na obrázku 15 je Nyquistův diagram měření prvního vzorku. Z výsledků (tabulka 8) vyplývá, že po pěti minutách vznikla vrstva s nejvyšším polarizačním odporem. Tato vrstva pak pravděpodobně praskla a její polarizační odpor dosáhl minima po dvou hodinách. Další růst a praskání korozních produktů se projevilo na pohybu polarizačního odporu v rozmezí 600-700 Ω . Po 168 hodinách již nebyl zaznamenán indukční oblouk a vrstva korozních produktů vykazovala polarizační odpor vyšší než 1300 Ω .

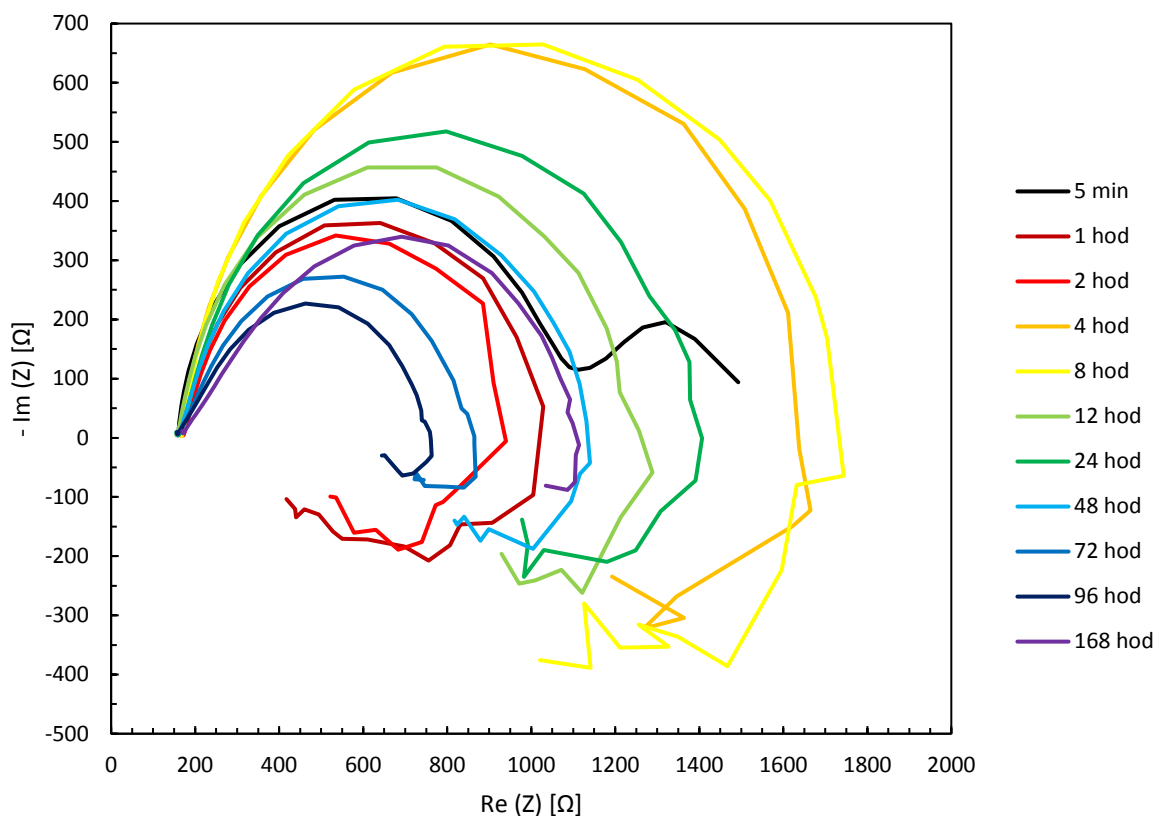


Obrázek 15: Nyquistův diagram prvního leštěného vzorku

Tabulka 8: Vyhodnocené parametry EIS prvního leštěného vzorku

t [hod]	R_s [Ω]	R_p [Ω]	R_2 [Ω]	R_3 [Ω]	CPL_1 [$\mu F \cdot s^{a-1}$]	a_1	CPL_2 [$\mu F \cdot s^{a-1}$]	a_2	L_3 [H]
0,083	158,6	1625	1070	555	8,79	0,917	1,5	0,881	-
1	168,0	332	716	621	28,80	0,855	-	-	360
2	167,3	295	624	559	29,40	0,925	-	-	488
4	160,8	603	1097	1338	26,90	0,914	-	-	6894
8	157,1	693	1272	1521	22,83	0,904	-	-	5270
12	159,8	692	1011	2189	25,10	0,893	-	-	4194
24	159,0	613	965	1682	28,08	0,872	-	-	7015
48	165,2	659	936	2224	33,96	0,861	-	-	8128
72	182,4	622	858	2264	39,21	0,820	-	-	10721
96	167,6	661	853	2936	44,48	0,779	-	-	10111
168	172,6	1318	1141	177	22,05	0,858	15,78	0,828	-

U druhého leštěného vzorku došlo v průběhu jedné hodiny obdobně jako u prvního vzorku k prudkému poklesu polarizačního odporu z nejvyšší hodnoty (1313 Ω) ke druhé nejnižší hodnotě (489 Ω). Na rozdíl od prvního vzorku se hodnoty R_p výrazněji měnily i v průběhu dalších časových intervalů a poslední hodnota z doby expozice 168 h nepřesáhla 800 Ω . Naměřené křivky jsou zobrazeny na obrázku 16 a stanovené parametry zapsány v tabulce 9.

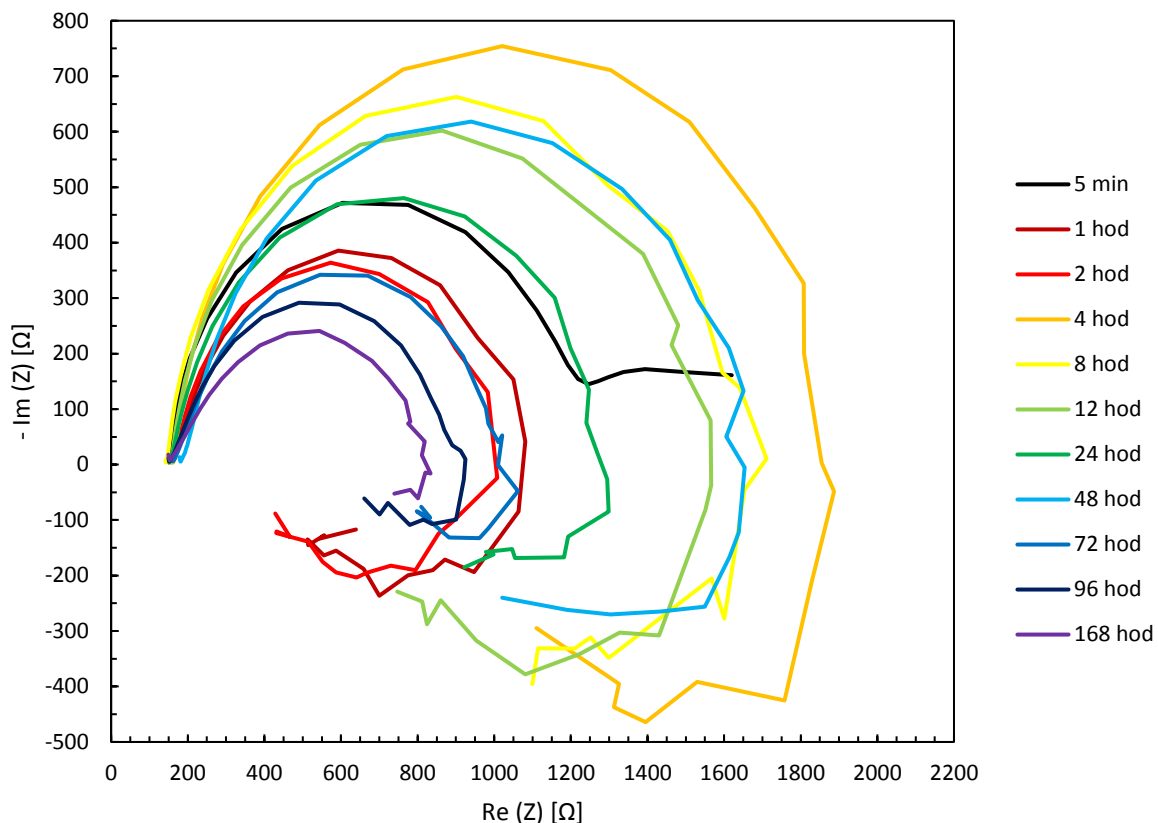


Obrázek 16: Nyquistův diagram druhého leštěného vzorku

Tabulka 9: Vyhodnocené parametry EIS druhého leštěného vzorku

t	R_s	R_p	R_2	R_3	CPL_1	a_1	CPL_2	a_2	L_3
[hod]	[Ω]	[Ω]	[Ω]	[Ω]	[$\mu F \cdot s^{a-1}$]		[$\mu F \cdot s^{a-1}$]		[H]
0,083	158,6	1313	941	372	8,47	0,926	1,93	0,999	-
1	169,4	489	916	1049	25,14	0,878	-	-	303
2	173,9	477	833	1117	33,86	0,874	-	-	354
4	167,7	900	1554	2138	28,21	0,910	-	-	2832
8	170,0	824	1580	1723	23,67	0,907	-	-	4344
12	158,1	632	1109	1472	24,54	0,892	-	-	5321
24	166,4	813	1250	2327	26,82	0,872	-	-	7250
48	163,7	614	995	1604	34,31	0,856	-	-	4855
72	164,2	532	720	2044	42,99	0,791	-	-	6455
96	163,2	482	619	2182	49,10	0,753	-	-	7229
168	177,1	784	1000	3629	64,37	0,696	-	-	16269

Výsledky třetího leštěného vzorku (obrázek 17 a tabulka 10) byly podobné druhému leštěnému vzorku kromě posledního měření v čase 168 hodin, kdy byl R_p pouze 559 Ω .



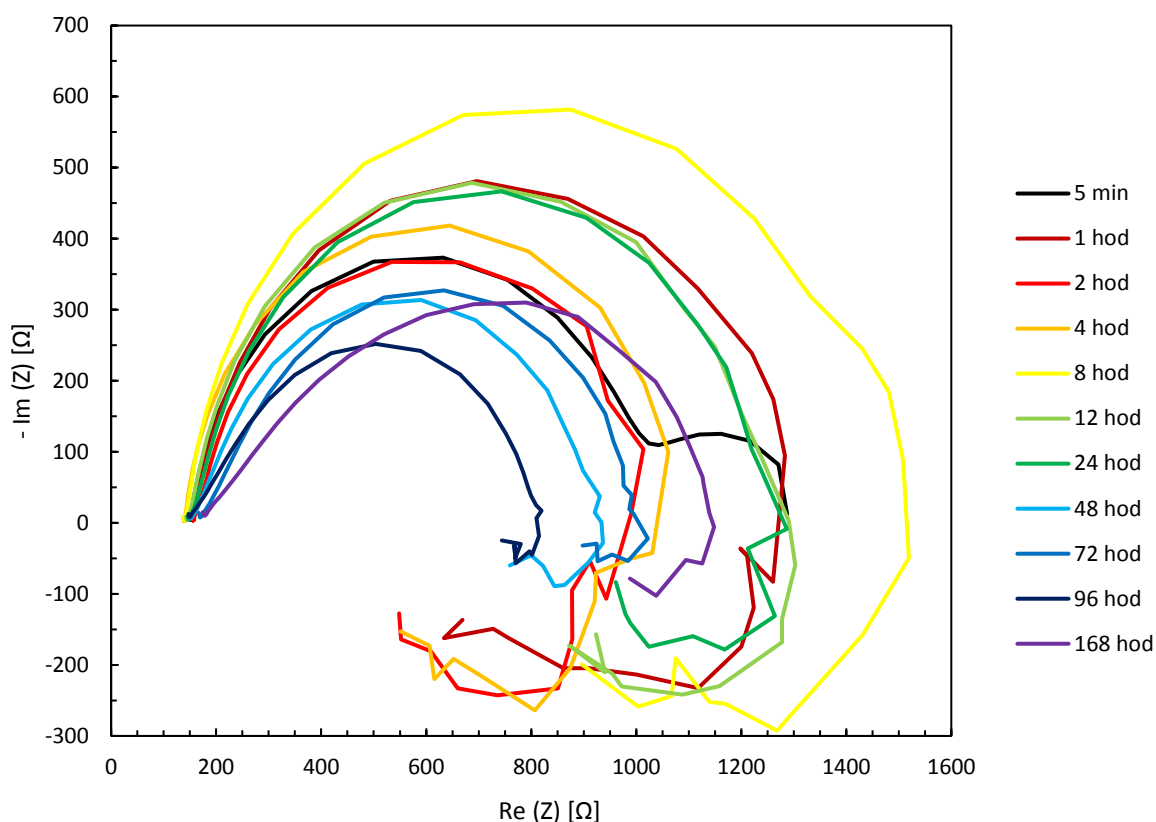
Obrázek 17: Nyquistův diagram třetího leštěného vzorku

Tabulka 10: Vyhodnocené parametry EIS třetího leštěného vzorku

t [hod]	R_s [Ω]	R_p [Ω]	R_2 [Ω]	R_3 [Ω]	CPL_1 [$\mu F \cdot s^{a-1}$]	a_1	CPL_2 [$\mu F \cdot s^{a-1}$]	a_2	L_3 [H]
0,083	150,4	1498	462	1036	6,44	0,940	1,32	0,77	-
1	160,0	415	944	741	21,56	0,851	-	-	522
2	165,8	333	807	567	23,89	0,913	-	-	737
4	163,0	850	1746	1657	22,86	0,920	-	-	7409
8	144,1	830	1522	1826	18,30	0,920	-	-	764
12	156,5	622	1400	1119	19,82	0,916	-	-	4281
24	155,8	765	1148	2290	25,93	0,886	-	-	6685
48	186,2	827	1498	1846	32,21	0,868	-	-	13889
72	165,2	602	883	1890	40,71	0,815	-	-	8009
96	156,8	526	769	1666	48,29	0,806	-	-	8482
168	157,3	559	697	2817	76,07	0,720	-	-	10880

6.3.2 Broušené vzorky

Výsledky měření prvního broušeného vzorku (obrázek 18 a tabulka 11) ukazují podobný vývoj systému jako u leštěných vzorků. Větší rozdíl v polarizačním odporu byl v časech 5 minut (1131 Ω) a 4 hodiny (414 Ω).

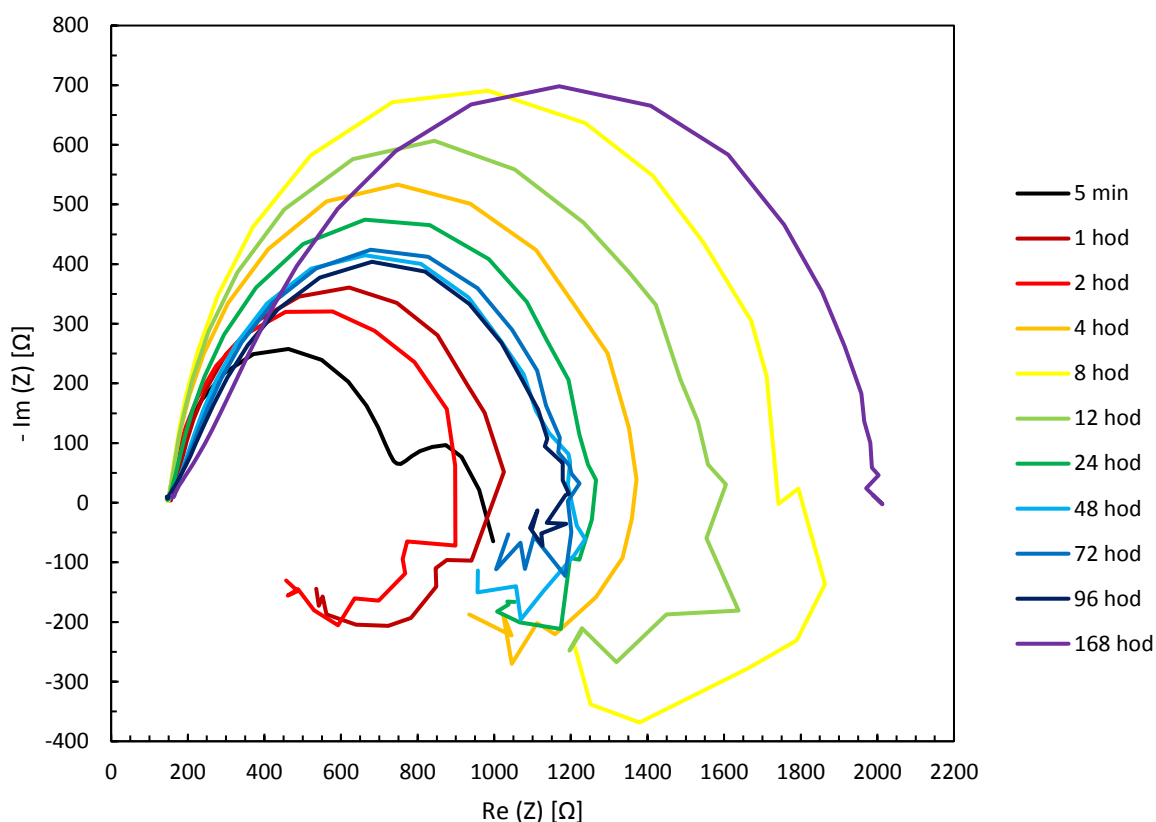


Obrázek 18: Nyquistův diagram prvního broušeného vzorku

Tabulka 11: Vyhodnocené parametry EIS prvního broušeného vzorku

t	R_s	R_p	R_2	R_3	CPL_1	a_1	CPL_2	a_2	L_3
[hod]	[Ω]	[Ω]	[Ω]	[Ω]	[$\mu F \cdot s^{a-1}$]		[$\mu F \cdot s^{a-1}$]		[H]
0,083	150,7	1131	261	870	10,14	0,905	2,09	0,953	-
1	157,5	589	1114	1248	13,08	0,906	-	-	3487
2	169,4	332	817	558	24,53	0,929	-	-	2056
4	142,5	414	892	773	33,32	0,952	-	-	2321
8	141,8	807	1374	1953	27,38	0,912	-	-	5580
12	149,2	649	1146	1499	28,32	0,896	-	-	6608
24	156,7	763	1120	2397	27,38	0,882	-	-	8439
48	162,2	602	780	2627	32,74	0,836	-	-	10330
72	181,7	718	847	4696	35,19	0,799	-	-	11321
96	161,0	579	677	3974	39,34	0,767	-	-	10483
168	176,7	1005	161	844	23,49	0,729	43,44	0,736	-

U druhého broušeného vzorku byl zaznamenán nejnižší počáteční polarizační odpor ze všech měřených vzorků (799 Ω). Naopak v časech 8-12 h a 72-168 h byl polarizační odpor oproti ostatním vzorkům nejvyšší. Naměřené křivky jsou zobrazeny na obrázku 19, vyhodnocené parametry pak v tabulce 12.

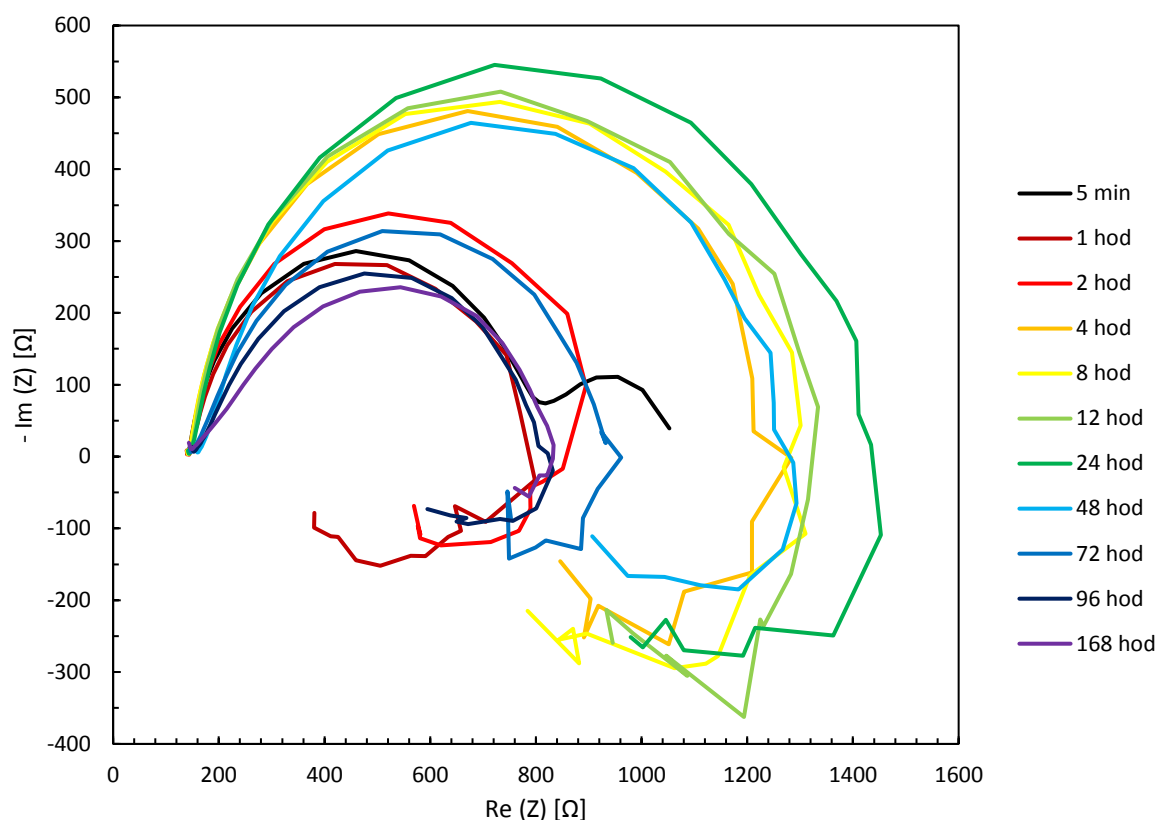


Obrázek 19: Nyquistův diagram druhého broušeného vzorku

Tabulka 12: Vyhodnocené parametry EIS druhého broušeného vzorku

t	R_s	R_p	R_2	R_3	CPL_1	a_1	CPL_2	a_2	L_3
[hod]	[Ω]	[Ω]	[Ω]	[Ω]	[$\mu F \cdot s^{a-1}$]		[$\mu F \cdot s^{a-1}$]		[H]
0,083	150,9	799	592	207	10,75	0,912	3,34	0,944	-
1	158,3	351	820	615	22,66	0,892	-	-	1181
2	153,7	405	744	889	31,67	0,920	-	-	777
4	150,1	761	1240	1967	34,49	0,910	-	-	5121
8	150,5	911	1654	2026	24,92	0,909	-	-	8102
12	149,1	912	1434	2505	21,85	0,900	-	-	9610
24	152,4	746	1137	2169	24,08	0,868	-	-	7233
48	160,2	751	1077	2482	31,24	0,812	-	-	13093
72	157,5	872	1094	4291	33,57	0,787	-	-	15817
96	147,8	1044	128	916	12,99	0,812	15,51	0,871	-
168	163,1	1866	212	1654	12,23	0,794	18,20	0,845	-

Třetí broušený vzorek opět vykazoval v porovnání s leštěnými vzorky nižší polarizační odpor v čase 5 minut. Další vývoj hodnot R_p byl opět srovnatelný s ostatními vzorky.



Obrázek 20: Nyquistův diagram třetího broušeného vzorku

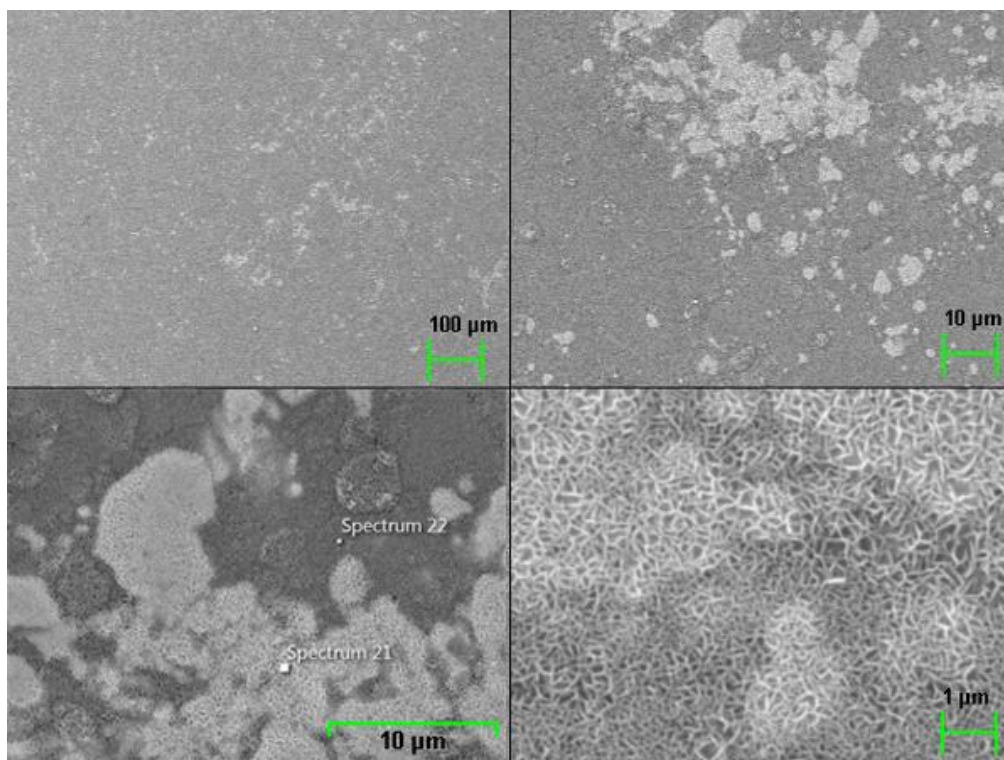
Tabulka 13: Vyhodnocené parametry EIS třetího broušeného vzorku

t [hod]	R_s [Ω]	R_p [Ω]	R_2 [Ω]	R_3 [Ω]	CPL_1 [μF·s ^{a-1}]	a_1	CPL_2 [μF·s ^{a-1}]	a_2	L_3 [H]
0,083	143,1	908	251	657	10,70	0,912	2,86	0,907	-
1	143,1	426	692	1105	33,78	0,860	-	-	260
2	145,3	408	722	937	32,36	0,944	-	-	1528
4	143,8	636	1119	1474	26,81	0,915	-	-	4407
8	144,4	589	1169	1189	24,17	0,912	-	-	5163
12	147,9	637	1197	1360	23,89	0,915	-	-	5802
24	147,8	747	1307	1744	27,35	0,893	-	-	6844
48	168,1	721	1137	1968	36,16	0,854	-	-	10893
72	154,6	545	804	1693	43,46	0,815	-	-	8578
96	159,2	461	683	1416	55,95	0,784	-	-	4596
168	145,6	702	113	589	31,26	0,716	38,09	0,823	-

6.4 Analýza korozních produktů

Pro podpoření výsledků z elektrochemických zkoušek byly měřené vzorky dále zkoumány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) a energiově dispersního spektrometru (EDS).

Ze SEM snímků na obrázku 21 vyplývá, že vzorek s leštěným povrchem byl při potenciodynamické polarizaci napaden rovnoměrnou korozí. Světlejší oblasti podle EDS analýzy (tabulka 14) obsahovaly zvýšený obsah zinku a kovů vzácných zemin.

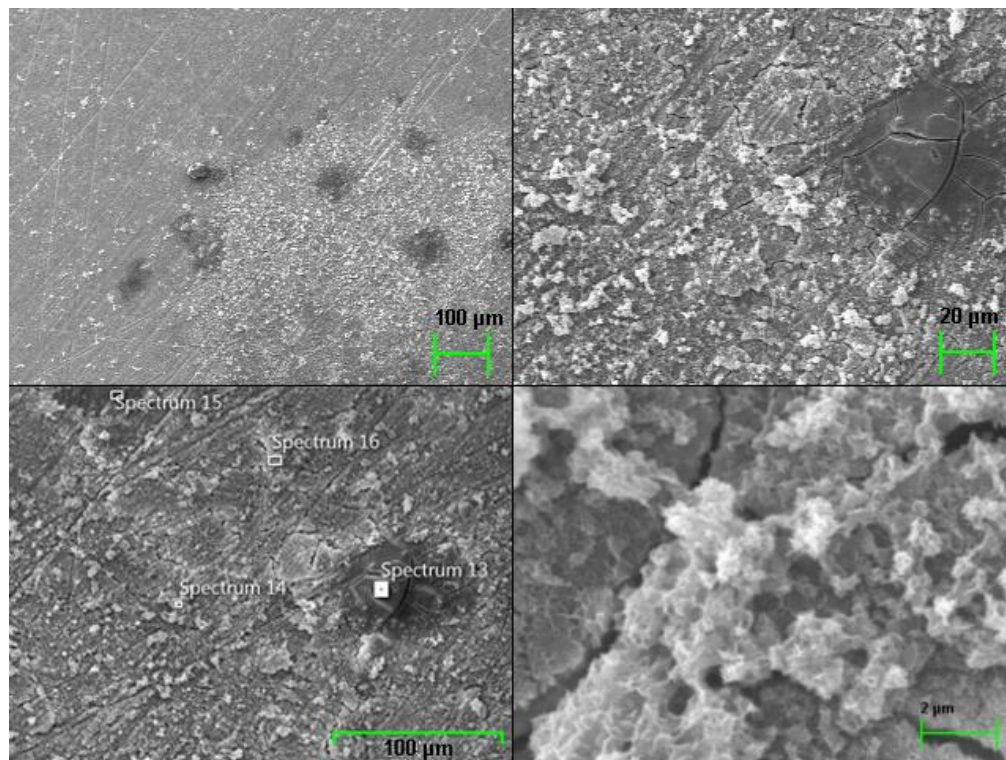


Obrázek 21: Vzorek s leštěným povrchem po potenciodynamické polarizaci (SEM); zvětšení: 100×, 1000×, 10000×, 10000×

Tabulka 14: EDS analýza korozních produktů leštěného vzorku

Prvek	Hm. %	
	Spektrum 21	Spektrum 22
C	7,57	8,51
O	4,00	8,20
Mg	38,88	81,32
Zn	29,69	1,96
La	5,76	0
Ce	9,40	0
Pr	1,00	0
Nd	3,69	0
Celkem	100,00	100,00

Na povrchu broušeného vzorku po potenciodynamickém měření (obrázek 22) byla zaznamenána oblast se zvýšeným korozním napadením. V této oblasti je při vyšším zvětšení pozorovatelný výskyt tmavých kruhových skvrn. EDS analýza těchto skvrn (tabulka 15) ukázala zvýšený obsah chlóru. Při nejvyšším zvětšení je pak ve vybrané oblasti viditelná značně rozrušená vrstva korozních produktů oproti vzorku s leštěným povrchem.

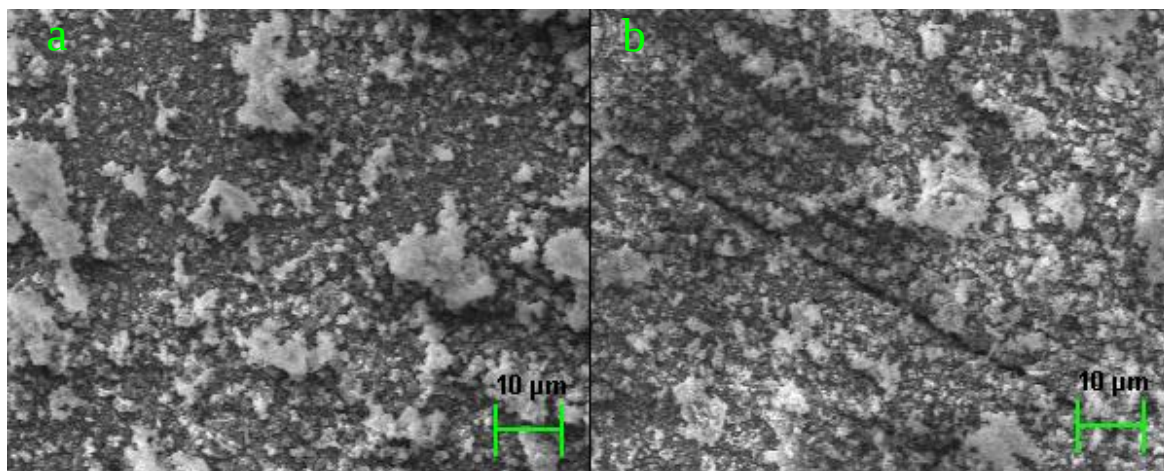


Obrázek 22: Vzorek s broušeným povrchem po potenciodynamické polarizaci (SEM); zvětšení: 100×, 500×, 1000×, 10000×

Tabulka 15: EDS analýza korozních produktů broušeného vzorku

Prvek	Hm. %			
	Spektrum 13	Spektrum 14	Spektrum 15	Spektrum 16
C	6,97	10,04	6,41	10,61
O	45,38	43,01	46,55	46,48
Mg	33,87	34,46	35,90	37,49
Cl	12,60	1,56	9,72	2,76
Zn	1,18	6,97	1,42	2,65
La	0	1,49	0	0
Ce	0	1,94	0	0
Nd	0	0,53	0	0
Celkem	100,00	100,00	100,00	100,00

Po 168 hodinách expozice vzorků koroznímu prostředí z měření elektrochemické impedanční spektroskopie (obrázek 23) byla vzniklá vrstva korozních produktů na povrchu broušeného vzorku rovnoměrnější. I přes značné korozní napadení byla u broušeného vzorku stále rozeznatelná původní povrchová úprava.



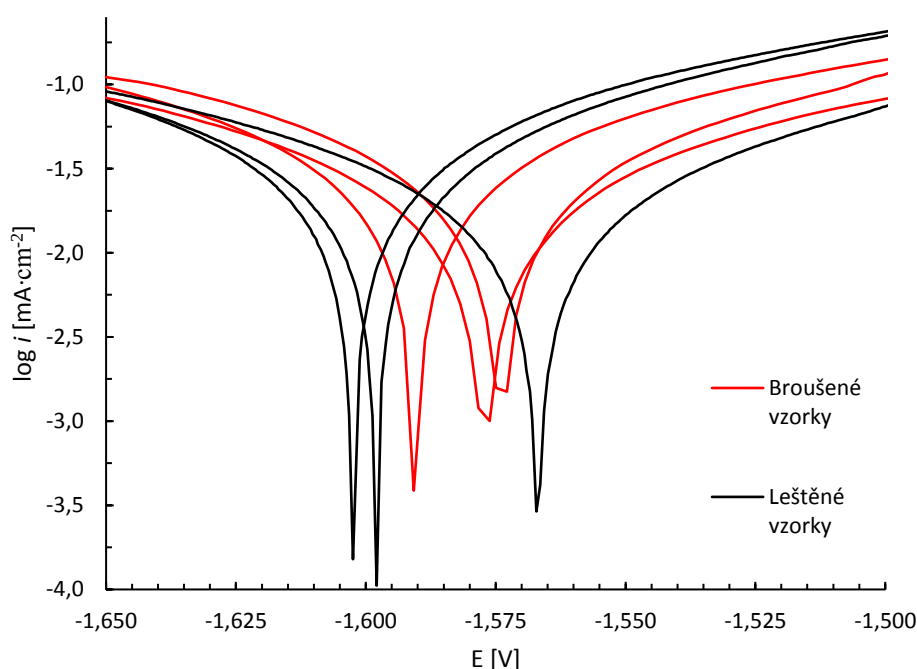
Obrázek 23: Vzorky po EIS (SEM); a) s leštěným povrchem, b) s broušeným povrchem; zvětšení 1000×

7 DISKUSE

7.1 Elektrochemická měření

Za účelem stanovení elektrochemických parametrů koroze tvářené slitiny ZE41 po pěti minutách expozice 0,1M roztoku NaCl byla použita metoda lineární polarizace. Byl také sledován vliv povrchové úpravy vzorků na tyto parametry (leštění diamantovou pastou 0,25 μm a broušení SiC kotoučem o zrnitosti 1200 $\text{zrn}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Z naměřených polarizačních křivek, zobrazených na souhrnném semilogaritmickém diagramu (obrázek 24) vyplývá, že povrchová úprava měla minimální vliv na korozní potenciál slitiny. Dále je z diagramu patrný rozptyl jednotlivých křivek, který mohl být způsoben povrchovými nehomogenitami slitiny ZE41 (distribuce intermetalických fází, hrubost zrn slitiny apod.).



Obrázek 24: Výsledky potenciodynamických měření

Stanovené průměrné hodnoty korozního potenciálu E_{kor} , korozní proudové hustoty i_{kor} a rychlosti koroze v_{kor} (tabulka 16) se v rámci odchylky překrývají, z čehož se dá usoudit, že povrchová úprava neměla vliv na korozní vlastnosti slitiny ZE41.

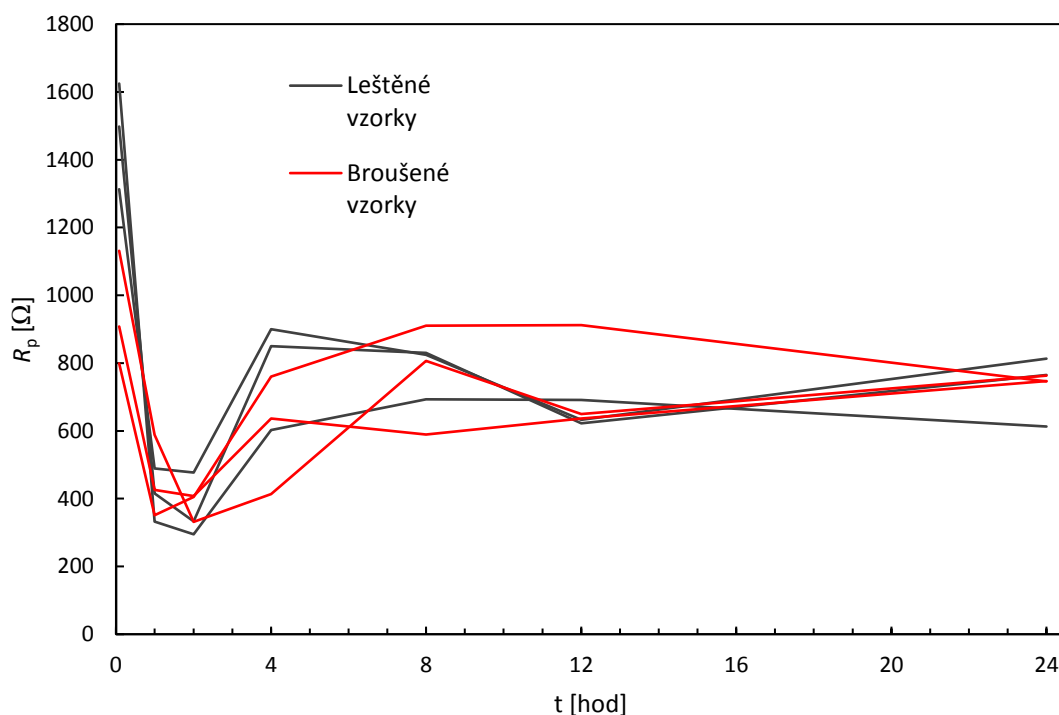
Tabulka 16: Průměrné hodnoty korozních charakteristik z potenciodynamických měření

Vzorky	E_{kor} [V]	i_{kor} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	v_{kor} [$\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$]
Leštěné	$-1,589 \pm 0,019$	26 ± 7	$0,60 \pm 0,16$
Broušené	$-1,581 \pm 0,009$	30 ± 4	$0,66 \pm 0,10$

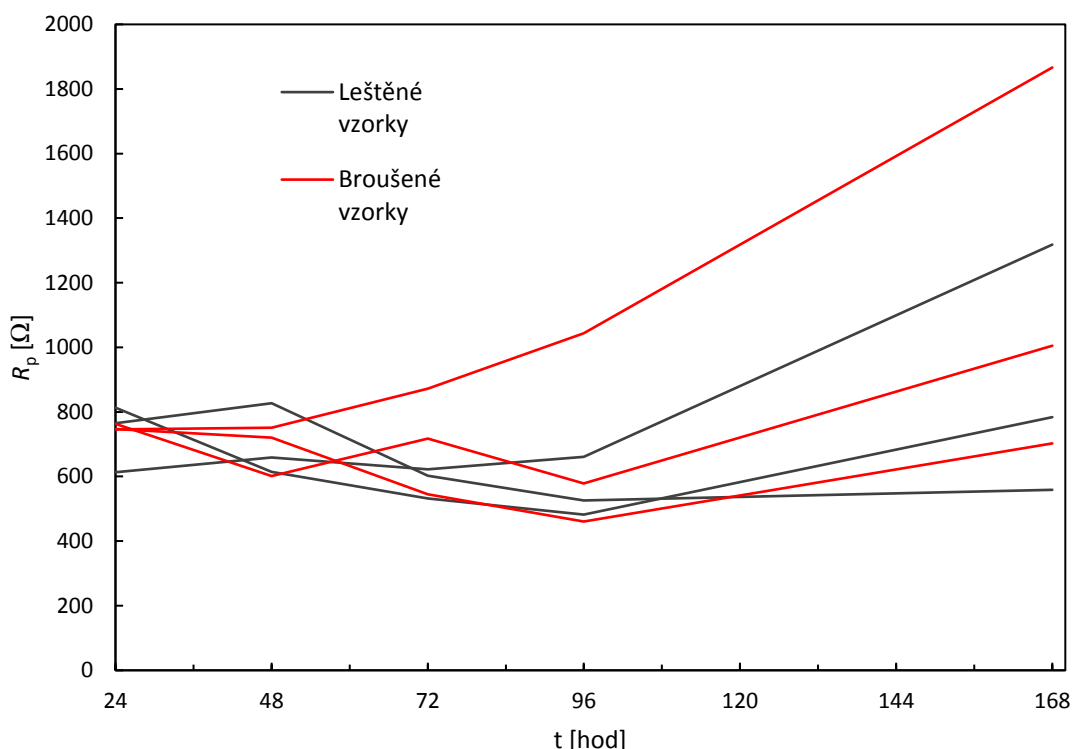
Dlouhodobý vývoj korozních vlastností slitiny ZE41 v 0,1M roztoku NaCl byl sledován elektrochemickou impedanční spektroskopií. Stejně jako v případě potenciodynamických měření byl zkoumán také vliv povrchové úpravy vzorku.

Naměřené křivky v Nyquistových diagramech byly většinou v oblastech vysokých a středních frekvencích pravidelné. Naopak v oblastech nízkých frekvencí byly křivky často nepravidelné a zkreslené. Tyto nepřesnosti měření byly pravděpodobně způsobeny výraznou dynamikou systému, plynoucí z poměrně agresivního prostředí a nízkou korozní odolností hořčíkové slitiny ZE41.

Z vyhodnocených hodnot byl především sledován polarizační odpor R_p . Jeho vývoj v průběhu 168 hodin byl pro přehlednost rozdělen do dvou souhrnných grafů (obrázky 25 a 26) všech měřených vzorků. Časový průběh polarizačního odporu byl v některých aspektech podobný. Krátce po ponoření vzorku do korozního prostředí vznikala vrstva s vysokým polarizačním odporem. U leštěných vzorků byl R_p po pěti minutách vždy vyšší než u broušených vzorků, kde pravděpodobně docházelo vlivem povrchových nerovností k dřívějšímu praskání rostoucí vrstvy korozních produktů. Z výsledků to byly jediné časové intervaly, při kterých byl pozorován vliv povrchové úpravy. Polarizační odpor následně dosahoval lokálního minima do druhé hodiny. Od druhé do čtvrté hodiny pak ve všech případech docházelo k nárůstu hodnot R_p . S dalším postupem času se již průběh polarizačního odporu mezi vzorky rozcházel, nicméně v čase 12 hodin byly hodnoty R_p u 5 ze 6 vzorků v intervalu menším než 50 Ω . Po 168 hodinách byl u pěti křivek zaznamenán větší či menší vzrůst R_p , nicméně rozptýl hodnot omezuje další diskuze.



Obrázek 25: časový vývoj polarizačního odporu, 5 min–24 hod



Obrázek 26: časový vývoj polarizačního odporu, 24–168 hod

Stejně jako v případě potenciodynamické polarizace nebyl elektrochemickou impedanční spektroskopií zaznamenán výrazný vliv povrchové úpravy na korozní charakteristiku vzorků.

Celkově slitina ZE41 vykazovala málo konzistentní výsledky při hodnocení korozních vlastností ve zvoleném prostředí. Pro přesnější výsledky by byl nejspíš zapotřebí větší počet měřených vzorků, či volba jiných metod.

7.2 Analýza korozních produktů

Na povrchu leštěného vzorku po lineární polarizaci byly pozorovány světlejší oblasti, které by svým zvýšeným obsahem zinku a kovů vzácných zemin mohly odpovídat zkorodovaným intermetalickým fázím. Za normálních podmínek by intermetalické fáze byly kvůli ušlechtilějšímu potenciálu katodicky chráněny α -Mg matricí. V případě lineární polarizace však bylo aplikováno vnější přepětí, které v anodické oblasti mohlo způsobit korozi všech přítomných fází.

U broušeného vzorku po lineární polarizaci byla věnována pozornost tmavým kruhovým skvrnám. Zvýšený obsah chlóru v těchto skvrnách byl pravděpodobně důsledkem začínající bodové koroze. Z důvodu malého rozsahu tohoto jevu také nebyl zaznamenán na polarizační křivce charakteristický skokový nárůst proudové hustoty.

Na povrchu vzorků z měření EIS bylo možné pozorovat shluky korozních produktů, jejichž odpadávání, nebo naopak nárůst na povrchu vzorku mohl ovlivnit elektrickou kapacitu a polarizační odpor vrstvy, a způsobit tak odchylky mezi výsledky EIS.

8 ZÁVĚR

V bakalářské práci byly pomocí lineární polarizace a elektrochemické impedanční spektrometrie stanoveny korozní charakteristiky biodegradabilní hořčíkové slitiny ZE41 v 0,1M roztoku NaCl. Byl také porovnáván vliv povrchové úpravy na tyto charakteristiky.

Výsledky metody lineární polarizace neprokázaly vliv povrchové úpravy na korozní charakteristiky vzorků. Byl však zaznamenán rozptyl polarizačních křivek pravděpodobně z důvodu nerovnoměrné distribuce intermetalických fází v povrchové struktuře slitiny ZE41.

Metodou elektrochemické impedanční spektroskopie byl sledován vývoj vlastností vrstvy korozních produktů. Průběh časové závislosti polarizačního odporu se mezi vzorky přibližně shodoval pouze prvních několik hodin. Projevila se tak výrazná nestabilita korozních produktů a nízká korozní odolnost hořčíkové slitiny ZE41. Stejně jako v případě lineární polarizace se z dlouhodobého hlediska neprojevil vliv povrchové úpravy vzorků.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] GUPTA, M. a Mui Ling Sharon. NAI. *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites*. New Jersey: John Wiley, 2011. ISBN 978-0-470-49417-2.
- [2] KIRKLAND, Nicholas Travis a Nick BIRBILIS. *Magnesium biomaterials: Design, Testing, and Best Practice*. New York: Springer International Publishing, 2014. ISBN 978-3-319-02122-5.
- [3] NEIL, W.C., M. FORSYTH, P.C. HOWLETT, C.R. HUTCHINSON a B.R.W. HINTON. *Corrosion of magnesium alloy ZE41 – The role of microstructural features*. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.11.005. ISBN 10.1016/j.corsci.2008.11.005. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X08004824>
- [4] AVEDESIAN, M. M. a Hugh. BAKER. *Magnesium and magnesium alloys*. Materials Park, OH: ASM International, 1999. ISBN 978-0-87170-657-7.
- [5] ZHAO, Ming-Chun, Ming LIU, Guang-Ling SONG a Andrej ATRENS. Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41. *Corrosion Science*. 2008, **50**(11), 3168-3178. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.08.023. ISSN 0010938x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X08003405>
- [6] ZHENG, Yufeng. *Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials*. CRC Press, 2015. ISBN 978-1-4665-9806-5.
- [7] HADZIMA, Branislav a Tatiana LIPTÁKOVÁ. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. Žilina: Žilinská univerzita v Žilíně, 2008. ISBN 978-80-8070-876-4.
- [8] STRATMANN, Martin a Gerald S. FRANKEL. *Corrosion and oxide films*. Volume 4 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN 35-273-0396-0.
- [9] EDITED BY GUANG-LING SONG. *Corrosion of magnesium alloys*. Oxford: Woodhead Publishing, 2011. ISBN 978-085-7091-413.
- [10] GHALI, Edward. a Bayan. AL-NUMAN. *Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing*. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2010. Wiley series in corrosion. ISBN 978-0-471-71576-4.
- [11] REVIE, R. Winston a Herbert Henry UHLIG. *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2008. ISBN 978-0-471-73279-2.
- [12] PEREZ, Nestor. *Electrochemistry and corrosion science*. Second edition. Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-24845-5.
- [13] OHTSUKA, Toshiaki, Atsushi NISHIKATA, Masatoshi SAKAIRI a Koji FUSHIMI. *Electrochemistry for corrosion fundamentals*. Springer Singapore, 2018. ISBN 978-981-10-6819-5.
- [14] JOHNSTON, Sean, Zhiming SHI a Andrej ATRENS. The influence of pH on the corrosion rate of high-purity Mg, AZ91 and ZE41 in bicarbonate buffered Hanks' solution. *Corrosion Science*. 2015, **101**, 182-192. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.09.018. ISSN 0010938x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X15300925>
- [15] DINODI, Nandini a A. NITYANANDA SHETTY. Investigation of influence of medium pH and sulfate ion concentrations on corrosion behavior of magnesium alloy ZE41. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2014, **50**(2), 149-156. DOI: 10.3103/S1068375514020112. ISSN 1068-3755. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.3103/S1068375514020112>
- [16] NEIL, W.C., M. FORSYTH, P.C. HOWLETT, C.R. HUTCHINSON a B.R.W. HINTON. Corrosion of heat treated magnesium alloy ZE41. *Corrosion Science*. 2011, **53**(10), 3299-3308. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.06.005. ISSN 0010938x. Dostupné také z:

- <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X11003052>
- [17] CHAKRABORTY BANERJEE, P., R. K. SINGH RAMAN, Y. DURANDET a G. MCADAM. Influence of Laser Processing Parameters on Microstructure and Corrosion Kinetics of Laser-Treated ZE41 Magnesium Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013, **44**(5), 2346-2357. DOI: 10.1007/s11661-012-1590-x. ISSN 1073-5623. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11661-012-1590-x>
- [18] JIANG, Jinghua, Aibin MA, Naobumi SAITO, et al. Improving corrosion resistance of RE-containing magnesium alloy ZE41A through ECAP. *Journal of Rare Earths*. 2009, **27**(5), 848-852. DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60348-8. ISSN 10020721. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072108603488>
- [19] JIANG, Jinghua, Fan ZHANG, Aibin MA, Dan SONG, Jianqing CHEN, Huan LIU a Mingshan QIANG. Biodegradable Behaviors of Ultrafine-Grained ZE41A Magnesium Alloy in DMEM Solution. *Metals*. 2016, **6**(1), 3-. DOI: 10.3390/met6010003. ISSN 2075-4701. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/2075-4701/6/1/3>
- [20] Příprava a hodnocení materiálografických vzorků. *Multimediální podklady pro studium struktur kovových materiálů* [online]. Brno: ÚMVI FSI VUT v Brně [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: http://imse.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/phmv/mg_tv_ze41.php
- [21] ORAZEM, Mark E. a Bernard. TRIBOLLET. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Hoboken: Wiley, c2008. ISBN 978-0-470-04140-6.

POUŽITÉ SYMBOLY A ZKRATKY

a	aktivita [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]
AFM	mikroskopie atomárních sil
At. %	atomární procenta [%]
AZ91	hořčíková slitina (9 % Al, 1 % Zn, zbytek Mg)
b_a, b_c	Tafelovy směrnice [V]
C_{dl}	kapacita elektrické dvojvrstvy [F]
CPE	constant phase element (kapacitní prvek)
DMEM	Dulbecco's modified Eagle's medium
E	elektroodový potenciál [V]
E^0	standardní elektroodový potenciál [V]
E_{kor}	korozní potenciál [V]
E_{OC}	open circuit potential – volný potenciál [V]
ECAP	metoda protlačování rovnostranným pravoúhlým kanálem
EDS	energiově-dispersní spektrometrie
EIS	elektrochemická impedanční spektrometrie
F	Faradayova konstanta ($96\,484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
G	Gibbsova energie [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
G^0	standardní Gibbsova energie [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
ΔG	změna Gibbsovy energie [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
Hm. %	hmotnostní procenta
HP Mg	hořčík vysoké čistoty
i_{kor}	korozní proudová hustota [$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]
L	indukce [H]
M	látková koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]
Nd:YAG	yttrito-hlinitý granát dopovaný ionty neodymu
R	univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
R_1	polarizační odpor 1 [Ω]
R_2	polarizační odpor 2 [Ω]
R_p	polarizační odpor [Ω]
R_s	odpor roztoku [Ω]
SCE	nasycená kalomelová elektroda
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
T5	tepelné zpracování (ochlazení ze zvýšené teploty při tvarování, následované umělým stárnutím)
v_{kor}	rychlost koroze [$\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}$]
Z	impedance [Ω]
ZE41	hořčíková slitina (4 % Zn, 1 % Kovů vzácných zemin, zbytek Mg)
η	přepětí [V]