

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

KOROZNÍ OCHRANA SLITIN HLINÍKU

CORROSION RESISTANCE OF ALUMINUM ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

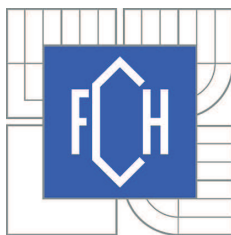
Bc. JAN KOUBA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2012



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0682/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Jan Kouba	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Korozní ochrana slitin hliníku

Zadání diplomové práce:

- 1) literární rešerše
- 2) příprava konverzních povlaků na leteckých slitinách hliníku
- 3) hodnocení korozní odolnosti povlaků
- 4) porovnání výsledků s hodnotami nátěrových systémů

Termín odevzdání diplomové práce: 18.5.2012

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

Bc. Jan Kouba
Student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 16.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá konverzními povlaky na bázi ceru pro hliníkové slitiny. V teoretické části je nejprve popsán mechanismus ochrany kovů inhibičně působícími látkami. Další kapitola je věnována využitím lanthanoidových solí jako katodických korozních inhibitorů. Následuje charakterizace slitiny AA 2024. Předmětem hlavní části je mechanismus tvorby směsného ceritého konverzního povlaku na slitině AA 2024. V posledním oddílu jsou poté komentovány faktory ovlivňující charakter a kvalitu vzniklých povlaků.

V experimentální části byl sledován vliv teplotní aktivace spolu s aktivací pomocí peroxidu vodíku. Vzniklá vrstva byla charakterizována pomocí SEM a EDS. Stupeň ochrany byl hodnocen na základě měření polarizačního odporu.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with cerium-based conversion coatings for aluminium alloys. At first the mechanism of protection of metals by inhibitory substances is described in the theoretical section. The next chapter is devoted to application of lanthanide salts as cathodic corrosion inhibitors. Then the characterization of alloy AA 2024 follows. The main part is dedicated to the growth mechanism of the cerium-based mixed conversion coating on the alloy AA 2024. Finally, the factors affecting the character and the quality of obtained coatings are commented.

In the experimental part an influence of the thermal activation together with the activation by a hydrogen peroxide was observed. The created film was characterized using SEM and EDS. The level of corrosion protection was evaluated by the polarization resistance measurement.

KLÍČOVÁ SLOVA

korozí, hliníkové slitiny, konverzní povlaky, cer

KEYWORDS

corrosion, aluminium alloys, conversion coatings, cerium

KOUBA, J. *Korozní ochrana slitin hliníku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

.

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Touto cestou bych rád v první řadě poděkoval panu Ing. Martinu Zmrzlému, Ph.D. za jeho trpělivost a cenné rady a připomínky při vedení této diplomové práce. Dále Centru materiálového výzkumu za poskytnutí přístrojového vybavení. Panu doc. Ing. Branislavu Hadzimovi, PhD. za umožnění potenciodynamických měření na Stojnickej fakultě Žilinské university v Žilině a panu Ing. Filipu Pastorkovi za ochotu a pomoc při měření. Panu Ing. Jakubovi Tkaczovi za proměření srovnávacích vzorků na Technische Universität Wien. V neposlední řadě děkuji svým rodičům, bez jejichž psychické ani finanční podpory během studia by tato práce nemohla vůbec vzniknout.

OBSAH

Úvod.....	7
Teoretická část	8
1 Koroze.....	8
2 Ochrana inhibičně působícími látkami	8
2.1 Difúzní inhibitory	8
2.2 Povrchové inhibitory.....	8
2.2.1 Adsorpční inhibitory	8
2.2.2 Chemické inhibitory	9
3 Soli lanthanoidů jako korozní inhibitory	11
3.1 Soli lanthanoidů jako korozní inhibitory hliníkových slitin	11
3.2 Mechanismus inhibice	14
4 Nátěrový systém v leteckém průmyslu	15
5 Chromátové inhibitory a konverzní povlaky	15
5.1 Chromátové povlaky.....	15
5.1.1 Chromátové konverzní povlaky	15
5.1.2 Utěšňování povlaku při elektrolytické oxidaci hliníku.....	15
5.1.3 Kyselá anodizace v elektrolytu kyseliny chromové	16
5.2 Chromanové pigmenty.....	16
6 Toxicita	16
7 Charakterizace slitiny AA 2024.....	17
8 Mechanismus tvorby ceritého konverzního povlaku na slitině AA2024–T3	20
8.1 Reakční mechanismus vylučování ceritých sloučenin.....	20
8.2 Průběh vzniku CeCC na Al–Cu slitině	21
8.2.1 Vznik CeCC filmu na hliníkové matici	21
8.2.2 Vnik CeCC v oblasti lokalizovaných reakcí.....	23
8.3 Mechanismus inhibice koroze pomocí lanthanoidů.....	25
8.4 Faktory ovlivňující charakter a kvalitu ochranné vrstvy	26
8.4.1 Vliv peroxidu vodíku na tvorbu ochranné vrstvy	26
8.4.2 Vliv teploty na tvorbu ochranné vrstvy	27
8.4.3 Vliv přeúpravy povrchu před aplikací roztoku pro tvorbu konverzního povlaku.....	28
Cíle práce	29

Experimentální část.....	30
9 Materiálově-technická část	30
9.1 Materiál a chemikálie.....	30
9.1.1 Materiál.....	30
9.1.2 Příprava a složení lázně pro tvorbu protikorozičního povlaku.....	30
10 Provedení experimentu	31
10.1 Příprava vzorků.....	31
10.2 Tvorba povlaku ponorem.....	31
11 Vyhodnocení.....	31
11.1 Zhodnocení morfologie povlaků řad (1), (2) a (3).....	34
11.2 Zhodnocení morfologie povlaků řad (4), (5) a (6).....	35
11.3 Potenciodynamické zkoušky.....	41
11.3.1 Výsledky první (přehledové) řady potenciodynamických měření.....	43
11.3.2 Výsledky druhé (statistické) řady potenciodynamických měření.....	50
11.4 Závěrečné zhodnocení, hlavní výsledky práce	57
11.4.1 Zhodnocení výhod proti nátěrovým systémům	59
12 Závěr	61
Seznam použitých zdrojů.....	62
Seznam použitých zkratk a symbolů.....	68
Seznam příloh	69

ÚVOD

Téměř 100 let byly chromany používány jako univerzální prostředek pro ochranu proti korozi velkého množství kovových slitin. Mezi hlavní výhody kromě výborných ochranných účinků patří jejich cenová dostupnost, relativně snadná aplikovatelnost a v neposlední řadě i schopnost „samohojení“ drobných poškození.

Používání chromanů a dalších látek obsahujících chrom je omezováno od roku 1982 pro jejich karcinogenní účinky. Kromě využití ve vojenském letectví jsou sloučeniny obsahující Cr^{VI} zařazeny do Skupiny II v seznamu ASC (Aeronautical System Center) [1]. Do skupin jsou nebezpečné látky rozdělovány dle jejich dopadu na životní prostředí. Skupina II obsahuje látky, které jsou omezovány a případně eliminovány. Dalším příkladem je směrnice Evropské unie o konci životnosti vozidel platná od 1. června 2003, která zcela zakazuje používání sloučenin šestimocného chromu (spolu s dalšími chemikáliemi) v automobilovém průmyslu. [2] Naneštěstí ty stejné vlastnosti, které dělají z Cr^{VI} dokonalý korozní inhibitor jej také dělají nebezpečnými pro životní prostředí. Jedná se o silné oxidační účinky, které se staly předmětem zkoumání jeho vlivu na zdraví člověka a možnosti vzniku rakoviny. Předpokládá se, že chromany bude čekat podobný osud jako těkavé organické látky. Nebudou tedy zcela zakázány, jen výrazně omezeny. [3]

Ekologické a ekonomické zátěže vyplývající z omezení používání chromanů výrazně zasáhly letecký průmysl, který je závislý na používání hliníkových slitin. Musí se vypořádat s přísnějšími nařízeními ohledně expozice chromanů, zejména s řízeným uvolňováním a zpracováváním odpadních produktů. Dalším nepřímým nákladem jsou i investice do výzkumu nových materiálů a látek, které by chromany v odpovídající míře mohly nahradit.

Jeden ze směrů, kterým se současný výzkum již od 80. let minulého století ubírá, je vývoj bezchromátových (tzv. zelených) inhibitorů a konverzních povlaků. Velká pozornost je věnována možnosti použití kovů vzácných zemin jako vhodné náhrady za sloučeniny obsahující šestimocný chrom. První studie konkrétní aplikace lanthanoidů pro korozní ochranu hliníkových slitin představili Hinton, Arnott a Ryan [4] v roce 1984. Sledovali vliv rostoucí koncentrace CeCl_3 na korozi slitiny AA 7075 (systém Al–Zn). Další práce je poté brzy následovaly.

V současné době je zkoumán ochranný účinek lanthanoidů, zejména sloučenin ceru, pro různé materiály jako jsou korozivzdorná ocel [5], zinek [6], nikl [7], cín [8] a slitiny hliníku. Z nich především ty využívané v leteckém průmyslu (AA 2024 [9,10], AA 7075 [11]) ale i další (např. AA 8090) [12].

Na ověření možností a zjištění praktických aspektů pasivace slitiny AA 2024 je zaměřena předkládaná diplomová práce.

TEORETICKÁ ČÁST

1 KOROZE

Koroze je samovolný často elektrochemický děj probíhající mezi materiálem a prostředím, který vede k jeho degradaci nebo zhoršení jeho vlastností.

Základní pojmy, mechanismy a rozdělení byly blíže diskutovány v bakalářské práci KOUBA, J. Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů [13]

V této práci je v následujících odstavcích diskutován především mechanismus inhibice a mechanismy ovlivňující kinetiku koroze.

2 OCHRANA INHIBIČNĚ PŮSOBÍCÍMI LÁTKAMI

Inhibitory koroze kovů jsou obecně látky, které přidány v malé koncentraci do korozního prostředí snižují svým fyzikálně-chemickým účinkem korozní napadení kovů, aniž podstatně mění složení prostředí.

Snížení rychlosti koroze může být následkem změn vlastností povrchu, pokud se na něj inhibitory váží nebo s ním reagují, nebo může být způsobeno změnami vlastností fázového rozhraní ze strany kapaliny, tj. změnami v difúzní vrstvě a mezním proudovém filmu.

Mechanismus působení inhibitorů je odvozován z představy o mechanismu korozních dějů. Látky, které mají snižovat rychlost koroze, musí snížit rychlost jednoho z dílčích dějů tak, aby se stal dějem řídicím. Jeho rychlost přitom musí být nižší než rychlost řídicího děje bez přítomnosti inhibitoru. [14]

2.1 DIFÚZNÍ INHIBITORY

Korozní děj může být zpomalen přidávkem látek, které brzdí konvekci a difúzi iontů nebo molekul adherentní vrstvou elektrolytu k povrchu kovu nebo v opačném směru. Účinek těchto látek, převážně koloidů, je s největší pravděpodobností způsoben zvyšováním viskozity a tloušťky difúzní vrstvy při současném zmenšování volného průřezu elektrolytu pro difúzi iontů. Tím je snižován difúzní koeficient a v konečné formě i rychlost koroze. [14]

2.2 Povrchové inhibitory

2.2.1 Adsorpční inhibitory

Adsorpční inhibitory lze uplatnit ve všech typech elektrolytů i nevodivých prostředích. Jejich nejširší použití je tam, kde nevznikají tuhé korozní produkty, kde adsorpční inhibitory ovlivňují děje na kovovém povrchu. V těchto prostředích přechází částice inhibitoru k povrchu kovu, kde se adsorbuje. Adsorbované částice se mohou nějakou dobu pohybovat po povrchu, dokud se nezachytí na aktivním místě. K desorpci dochází tím, že částice je spolu s aktivním místem povrchu kovu rozpuštěna a přechází dvojvrstvou a difúzní vrstvou zpět do roztoku. V ostatních prostředích jsou dílčí děje podobné.

Účinnost adsorpčních inhibitorů ovlivňuje doba, kdy jsou adsorbovány na povrchu tuhé fáze. Vhodný inhibitor musí mít dlouhou životnost v adsorbovaném stavu a rychlost jeho adsorpce musí být větší než jeho desorpce a převedení zpět do roztoku. Při vlastní inhibici je však samozřejmě po dosažení rovnováhy rychlost adsorpce rovna rychlosti desorpce. [14]

2.2.2 Chemické inhibitory

Vznik ochranné vrstvy na povrchu kovu je podmíněn překročením součinu rozpustnosti vznikající sloučeniny. Toho lze dosáhnout zvýšením koncentrace kovových kationtů nebo aniontů nerozpustného produktu u povrchu kovu. Protože většina technických kovů tvoří nerozpustné hydroxidy, dosahuje se tvorby nerozpustných korozních produktů zvýšením koncentrace hydroxidových aniontů, a to jejich přidáním do prostředí nebo přívodem kyslíku, který umožňuje větší tvorbu nerozpustných sloučenin. To ale často vede k zvýšení rychlosti koroze. Při přidávání hydroxidových aniontů přímo do prostředí snadno dochází k porušování rovnováhy koncentrace hydroxidových aniontů potřebných u povrchu pro tvorbu nerozpustných sloučenin vnějšími vlivy (absorpce SO_2 , CO_2 z atmosféry atd.) [14]

Z těchto důvodů jsou podmínky u povrchu stabilizovány:

1. přidáním látek, které stabilizují koncentraci hydroxidových aniontů na hodnotu postačující pro vznik nerozpustných hydroxidů a pasivních vrstev
2. přidáním látek tvořících s produkty anodické reakce (kterými jsou obecně kationty Me^{n+}) nebo katodické reakce (anionty OH^-), případně i s dalšími ionty roztoku, sloučeniny o nízkém součinu rozpustnosti
3. přidáním látek, které zaručují oxidační mohutnost roztoku, postačující k rychlému průběhu katodické reakce a tím k samovolné pasivaci kovu

Působení chemických inhibitorů nelze takto striktně rozdělit, protože jejich působení je většinou určeno současným vlivem několika faktorů. [14]

Látky stabilizující koncentraci hydroxidových aniontů

Koncentrace hydroxidových aniontů je snižována jejich reakcí s kationty kovu a částečně i difúzí hydroxylových iontů vzniklých kyslíkovou depolarizací do objemu roztoku.

Koncentrace hydroxidových iontů může být udržována na potřebné hodnotě například přidáním solí silných zásad a slabých kyselin:



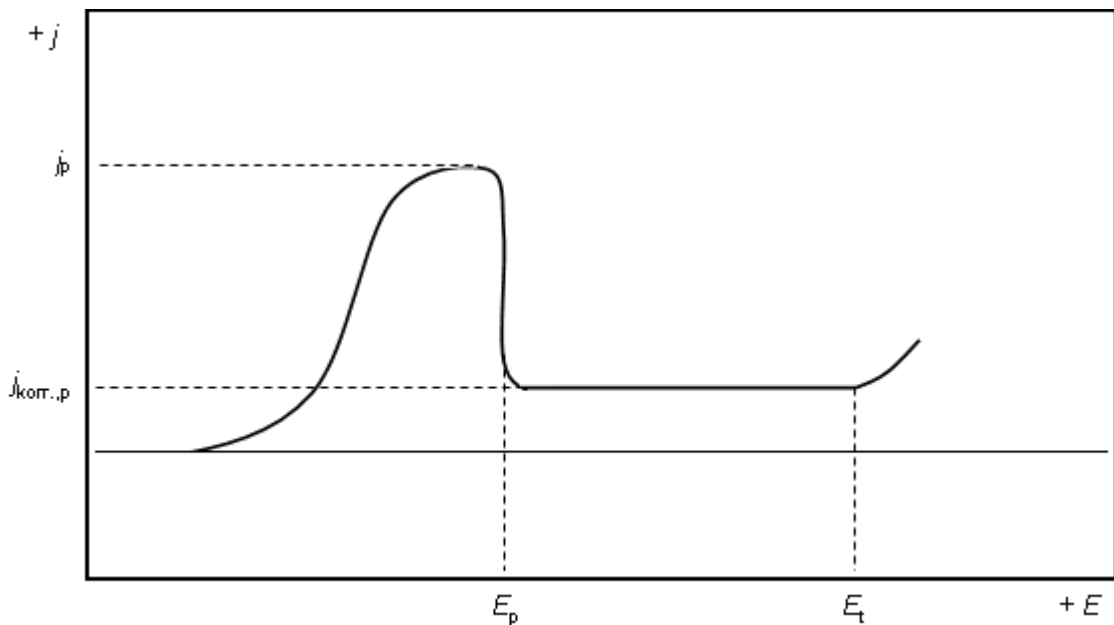
kde X^{2-} a HX^- jsou anionty slabé kyseliny. Tyto látky se mohou adsorbovat, snižovat rychlost difúze v difúzní vrstvě a tvořit vlastní nerozpustné sloučeniny. Většinou tvoří bazické soli typu $n \text{MeX} \cdot m \text{Me}(\text{OH})_y \cdot z \text{H}_2\text{O}$ o nízké rozpustnosti. Tím mohou rozšiřovat oblast pH, v níž se tvoří nerozpustné sloučeniny, a snižováním kritické pasivační proudové hustoty napomáhat k pasivaci. [14]

Tímto způsobem se mohou v neutrálním nebo alkalickém prostředí uplatňovat alkalické soli kyseliny uhličitě, fosforečné, borité, benzoové, salicylové, skořicové, ftalové.

Tyto látky jsou pro mnohé kovy účinnými inhibitory, jestliže jejich koncentrace neklesne pod hodnotu $(1-5) \cdot 10^{-2}$. Potřebné koncentrace se zvyšují za přítomnosti aktivátorů (chloridů, síranů apod.). Mohou-li se kovy pasivovat, v některých případech zlepšuje zvýšený přívod kyslíku (mezi pasivačním a transpassivačním potenciálem) jejich inhibiční působení. [14]

Představy o mechanismech inhibice pomocí těchto látek jsou prakticky stejné jako pro vznik pasivních vrstev v provzdušněných mírně alkalických roztocích. Jejich hlavní účinek spočívá ve snížení kritické pasivační proudové hustoty alkalizací elektrolytu u povrchu kovu a tvorbou omezeně rozpustných produktů na hodnoty, při nichž koncentrace vzdušného kyslíku postačuje k pasivaci. Snížením součinu rozpustnosti se snižuje potřebná kritická pasivační proudová hustota a usnadňuje se vznik pasivního oxidu. Inhibitory se do ochranného filmu ve větších množstvích nedostávají. [14]

Kritická pasivační proudová hustota (j_{kp}) je hodnota proudové hustoty v lokálním maximu na potenciodynamické křivce ($j = f(E)$) (viz. Obrázek) související se vznikem pasivační vrstvy a následným poklesem proudové hustoty.



Obrázek 1: Polarizační křivka kovu přecházejícího do pasivního a transpassivního stavu (E_p – pasivační potenciál; E_t – transpassivační potenciál; j_p – kritická pasivační proudová hustota; $j_{kor.,p}$ – korozní proudová hustota v pasivním stavu (znázorněno dle [14])

V roztocích s koncentracemi inhibitorů nedostačujícími pro inhibici se zvyšuje korozní napadení kovu proti neinhibovaným roztokům. Za přítomnosti chloridových iontů se může zvyšovat jak celkové korozní napadení, tak i místní napadení, které může být v důsledku silné anodické polarizace větší než rovnoměrná koroze bez inhibitoru. Příčinou je potřeba spatřovat v tom, že při nízké koncentraci se může pasivovat jen určitá část povrchu a že inhibitory nestabilizují koncentraci vodíkových iontů v difúzních vrstvách roztoku. [14]

Účinek katodických inhibitorů je založen na jejich reakci, především kationtů s hydroxidovými anionty při současné reakci s kationty korodujícího kovu za vzniku

nerozpustných smíšených hydroxidů nebo solí. Tím, že vrstva ztěžuje přístup kyslíku ke kovu, blokuje aktivní katodická centra nebo zmenšuje celkovou katodickou plochu, ztěžuje průběh dílčí katodické reakce, a proto i rychlost koroze. [14]

3 SOLI LANTHANOIDŮ JAKO KOROZNÍ INHIBITORY

Je známo, že lanthanoidové ionty tvoří nerozpustné hydroxidy, které mohou být využity jako katodické inhibitory. Jejich toxicita je velmi nízká. Jak je možné vidět v tabulce 1, jejich akutní toxicita je nižší než dalších běžných solí. [4]

Tabulka 1: Srovnání indexu akutní toxicity vybraných chloridů stanovený na myších po orálním (or.) podání (LD50) [15, 16].

Sůl	CeCl ₃	PrCl ₃	NdCl ₃	NaCl	BaCl ₂	CdCl ₂	NiCl ₂
LD 50 _{mys} (mg · kg ⁻¹) or.	5 277	4 500	3 692	3 000	150	156	369

Do budoucna by se lanthanoidy mohly stát ekonomicky konkurenceschopným produktem, protože jejich výskyt je poměrně hojný.

Například cer se vyskytuje nejhojněji ze všech lanthanoidů, přibližně 26krát více než kterýkoliv ostatní. Jeho množství v přírodě je asi poloviční ve srovnání s chlorem a pětinašobné ve srovnání s olovem. [17]

Prvním využitím ceru bylo pro ochranu proti vysokoteplotní korozi. [18] Povrchové filmy vytvořené na slitinách legovaných kovy vzácných zemin vykazovali lepší odolnost proti vysokoteplotní oxidaci a korozi ve vodných prostředích. Lu a Ives [19] ukázali, že přídavek ceru do korozivzdorné oceli snížil rychlost koroze o dva řády. Tvrdili, že je to způsobeno růstem CeO₂ na anodických a dokonce i na katodických místech, což vede ke snížení rychlosti koroze.

3.1 Soli lanthanoidů jako korozní inhibitory hliníkových slitin

Průkopnickou studií byla studie Hintna, Arnott a Rayena. [20] Tito autoři sledovali účinek rostoucí koncentrace CeCl₃ na rovnoměrnou i bodovou korozi slitiny AA 7075¹ (systém Al – Zn). Stupeň ochrany sledovali pomocí váhového úbytku a lineární polarizace v závislosti na rostoucí koncentraci CeCl₃ v roztoku NaCl

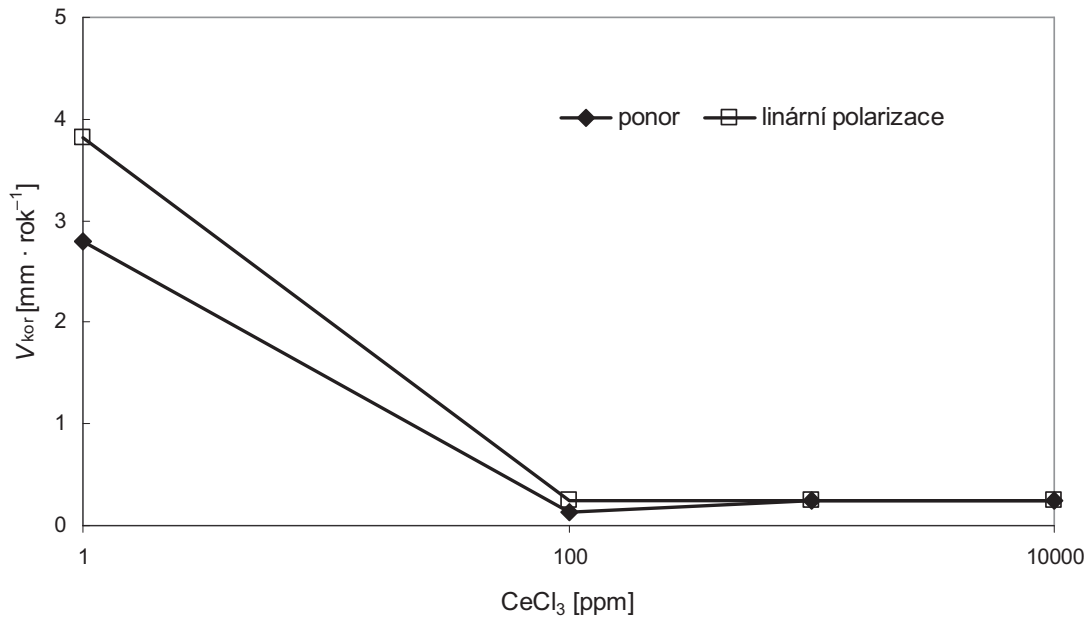
¹ Normované složení slitiny AA 7075 [21]

Označ. prvku	Prvek [hm. %]						
	Al	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn
AA 7075	87,1–91,4	5,1–6,1	2,1–2,9	1,2–2,0	max. 0,5	max. 0,4	max. 0,3

²Normované složení slitiny AA 5083 [21]

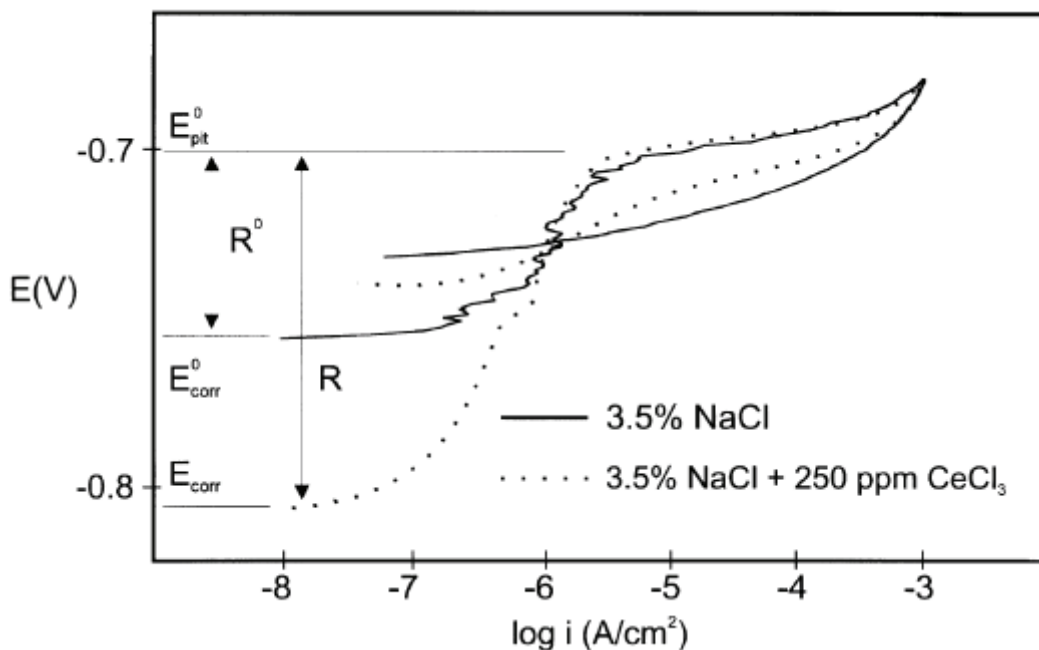
Označ. prvku	Prvek [hm. %]						
	Al	Mg	Mn	Cr	Si	Fe	Ti
AA 5083	92,4–95,6	4,0–4,9	0,4–1,0	0,05–0,25	max. 0,4	max. 0,4	max. 0,15

(viz. obrázek 2). Z jejich výsledků vyplývá, že rychlost rovnoměrné koroze výrazně klesla při koncentraci CeCl_3 v roztoku vyšší než 100 ppm .



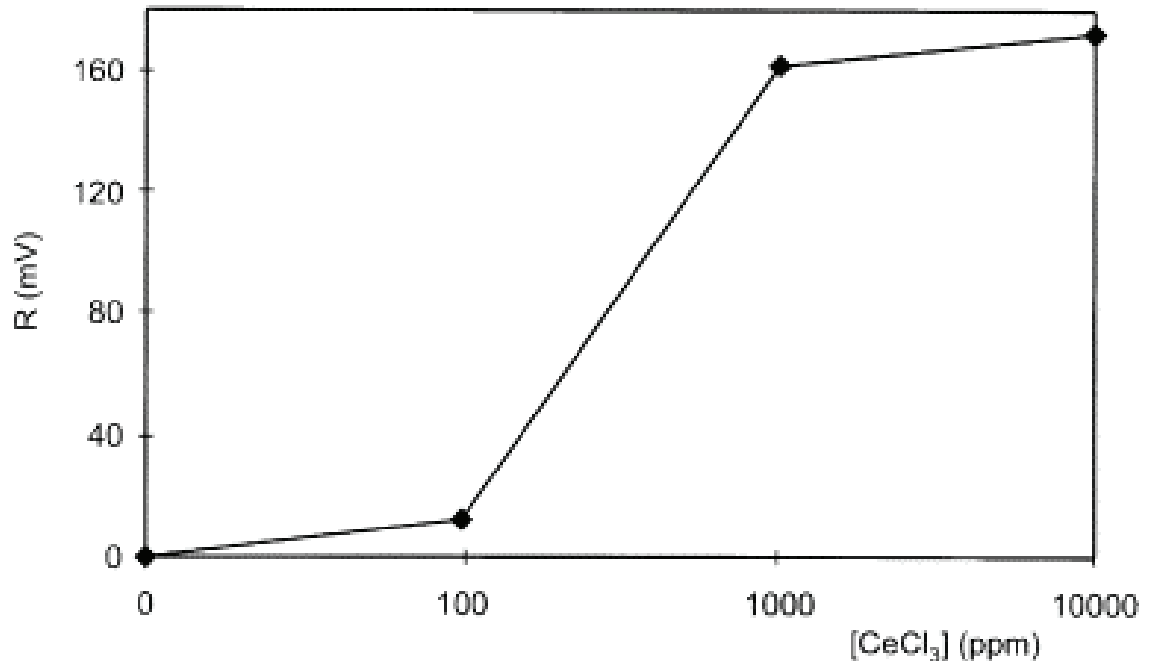
Obrázek 1: Vliv koncentrace CeCl_3 na rychlost koroze slitiny AA 7075 v roztoku NaCl (překresleno z [20].)

Závěry ve vztahu k důlkové korozi byly vyvozeny na základě vyhodnocení polarizačních křivek.[20] Důlkový polarizační odpor (pitting generation resistance) R byl odvozen jako rozdíl mezi potenciálem vzniku důlků E_{pit}^D a korozním potenciálem E_{kor} . Lineární polarizační křivka získaná z měření v roztoku NaCl vykazovala téměř horizontální průběh anodické větve, u které byl důlkový potenciál velmi blízko koroznímu E_{kor} . Tudíž hodnota R byla blízka nule.



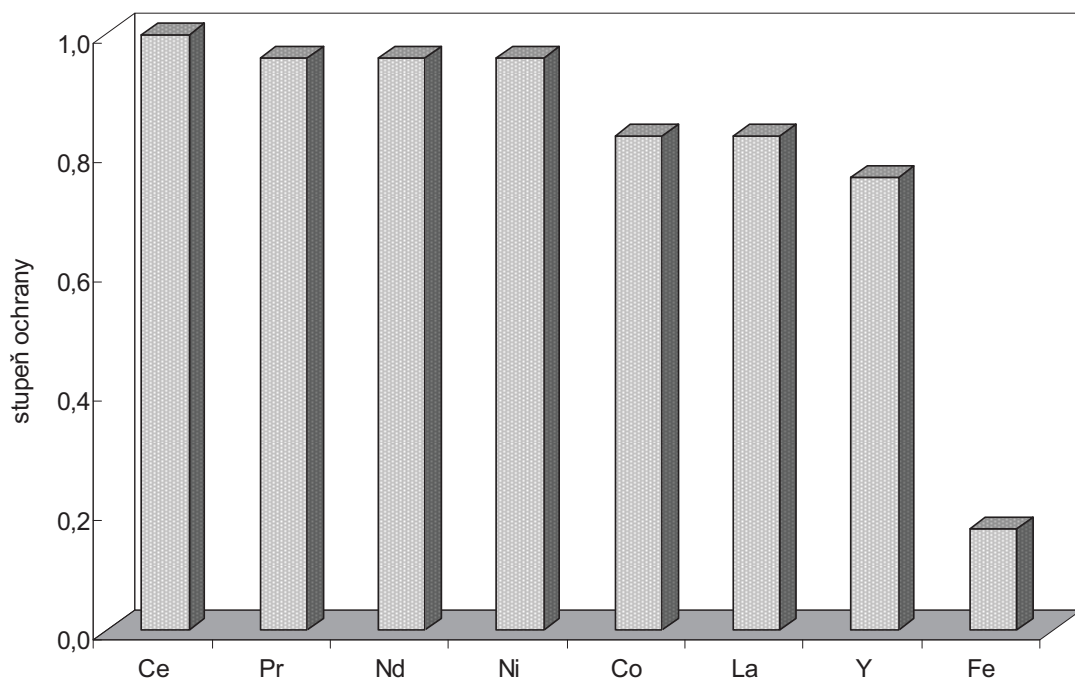
Obrázek 2: Diagram cyklické polarizace pro slitinu AA 5083² v čistém roztoku NaCl a roztoku dále obsahujícím 250 ppm CeCl_3 (převzato z [22])

Na obrázku 3 je znázorněn polarizační odpor R jako funkce koncentrace CeCl_3 . Z grafu lze sledovat, že odolnost proti důlkové korozi stoupá v rozmezí 0 až 100 ppm velmi pozvolna. Mezi hodnotami 100 a 1 000 ppm je velmi vysoký nárůst a při koncentraci vyšší než 1 000 ppm je opět vývoj ustálený.



Obrázek 3: Vývoj odporu proti důlkové korozi jako funkce koncentrace CeCl_3 u slitiny AA 5083 v roztoku NaCl. (převzato z [20]).

Stejní autoři [22] se věnovali i porovnávání inhibičních účinků různých lanthanoidových solí jako jsou YCl_3 , LaCl_3 , PrCl_3 a NdCl_3 (viz. obrázek 4).



Obrázek 4: Stupeň ochrany proti rovnoměrné korozi slitiny AA 7075 v roztoku NaCl s přidavkem 1 000 ppm chloridů různých kovů (převzato z [19]).

V experimentu byla měřena korozní rychlost slitiny AA 7075 v 3,5% roztoku NaCl. Jak lze vidět, nejlepší ochranné účinky poskytují soli Ce^{3+} . Při vhodné koncentraci se jejich ochranné účinky vyrovnají ochraně chromany, a tudíž jsou vhodnými kandidáty jako ekologická alternativa chromanových inhibitorů.

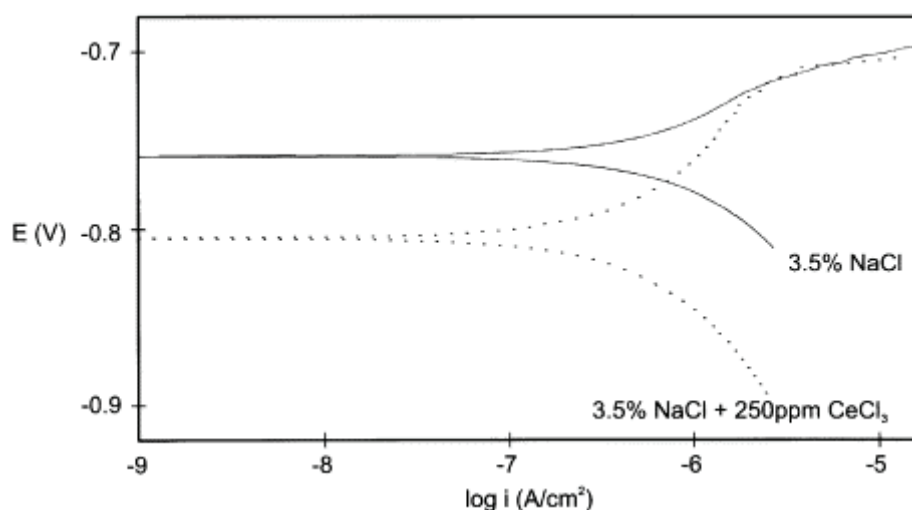
Další studie [23] byla prováděna na slitině AA 5083, která byla vyvinuta pro aplikace v prostředí mořské vody. Opět se sledoval vliv rostoucí koncentrace lanthanoidových solí v prostředí 3,5% roztoku NaCl na efektivitu ochrany materiálu. Výsledky ukazují, že ochranný účinek se od koncentrace vyšší než 100 ppm již téměř nemění.

Vyšší stupeň ochrany proti rovnoměrné korozi byl pozorován pro koncentraci 500 ppm $CeCl_3$ v alkalickém roztoku NaCl. Pro tuto koncentraci byla rychlost koroze snížena o více jak 90 %. Tato hodnota je srovnatelná s výsledky experimentů s chromanem sodným.

3.2 Mechanismus inhibice

Na základě lineárních polarizačních křivek, podobných jako na Obrázek 5, pro slitinu AA 5083 [24] byly chloridy lanthanoidů zařazeny mezi katodické inhibitory. Tento závěr byl vysloven Hintonem v počátcích výzkumu na slitině AA 7075 na základě vzájemné polohy anodických větví polarizačního diagramu s přítomností a bez přítomnosti inhibitorů.

Tento předpoklad potvrdil i Isaac [25], když přišel s objevením mechanismu inhibice na slitině AA 2024 (systém hliník – měď) v roztoku obsahujícím NaCl. Pokus spočíval ve vytvoření galvanického článku hliník – měď. Tento článek simuloval chování katodických, na měď bohatších, intermetalických částic v hliníkové matici. Výsledky tohoto pokusu ukázaly, že proces inhibice spočívá ve vytvoření na cer bohatého povlaku nad katodickým povrchem mědi.



Obrázek 5: Lineární polarizační diagram pro slitinu AA 5083 v čistém roztoku NaCl (plná čára) a s přidavkem 250 ppm $CeCl_3$ (tečkovaná čára) (převzato z [23])

4 NÁTĚROVÝ SYSTÉM V LETECKÉM PRŮMYSLU

Letecký průmysl klade vysoké nároky na nátěry. Nátěr každého letadla zahrnuje několik vrstev, které poskytují zlepšení adheze, ochranu proti korozi, funkci estetickou nebo některou specifickou funkci, jakou může být pohlcování radarového záření u vojenských letounů. Typický nátěrový systém se skládá ze tří vrstev. První vrstvou je konverzní povlak, který je produktem přípravy podkladu. Konverzní vrstva je obvykle velmi tenká, obvykle 10 - 60 nm. Úkolem této anorganické vrstvy je zlepšení korozní odolnosti a adheze mezi materiálem a primerem, který tvoří druhou vrstvu nátěru. Primer poskytuje podobnou funkci jako konverzní povlak, ale je tvořen pigmentovanou organickou matricí. Tloušťka primeru se pohybuje do 200 μm . Typická používaná tloušťka u letadel je 25 μm , kvůli omezení hmotnosti. Primer je v zásadě poskytovatel korozní ochrany. Typicky se skládá jak z chromanových, tak bezchromanových pigmentů rozptýlených v epoxidové pryskyřici. Vrchní nátěr slouží zejména jako bariérová ochrana proti povětrnostním vlivům, ochrana proti ultrafialovému záření a může na letadlu sloužit jako dekorace nebo kamufláž. Typický krycí nátěr je z polyuretanové pryskyřice s tloušťkou 25 až 50 μm . [26] Celková tloušťka nátěrového systému se pohybuje v rozmezí 50 až 75 μm . [27]

5 CHROMÁTOVÉ INHIBITORY A KONVERZNÍ POVLAKY

Samotný organický nátěr neposkytuje dostatečnou ochranu základního kovového podkladu před korozi. Obecně nátěr obsahuje mikropóry, oblasti s nízkým sesíťováním nebo vysokou koncentrací pigmentu (pigment volume concentration, PVC). Tyto oblasti poskytují cestu k pronikání látek jako voda, kyslík a chloridové ionty na rozhraní kov/nátěr. Proto je většinou nutné začlenit do nátěrových systémů anorganické nebo organické inhibitory. Nejúčinnějším inhibitorem koroze je šestimocný chrom. Chromany jsou využívány jako prostředky pro kontrolu koroze od počátku 20. století. Používají se pro ochranu železných i neželezných slitin. Jsou využívány v nátěrech jako pigmenty (SrCrO_4 , ZnCrO_4), pro tvorbu konverzních povlaků nebo pro kyselou anodizaci (H_2CrO_4). [26]

5.1 Chromátové povlaky

5.1.1 Chromátové konverzní povlaky

Chromátové konverzní povlaky tvoří chemicky vzniklá oxidická vrstva na slitině. Poskytuje aktivní bariérovou ochranu, která zpomaluje katodické reakce s kyslíkem. Tento povlak je typicky vytvářen při pH mezi hodnotám 1,5–3,0. Elektrochemické reakce probíhající při tvorbě konverzních povlaků byly již mnohokrát diskutovány a byly navrženy různé modely popisu jejich mechanismů (např. [28]). Výsledkem je až 400 nm [28] silná vrstva obsahující $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$.

5.1.2 Utěšňování povlaku při elektrolytické oxidaci hliníku

Elektrolytická oxidace hliníku (ELOX) nebo kyselá anodizace (oba názvy značí stejnou metodu) zahrnuje elektrochemický růst oxidické vrstvy, kterou tvoří tenká neporézní oxidická vrstva a silnější porézní vrstva na povrchu. Tloušťka anodické vrstvy je závislá na použitém napětí, obvykle se pohybuje v rozmezí od 0,2 do 200 μm (v závislosti na

postupu a aplikaci materiálu). Chromany v poslední fázi anodizace utěsňují vzniklou porézní vrstvu. To znamená, že silnější (původně porézní) vrstva oxidu poskytuje bariérovou ochranu pro kov, stejně jako poskytuje ochranu formou aktivní pasivace. [29]

5.1.3 Kyselá anodizace v elektrolytu kyseliny chromové

Tato metoda je využívána především v leteckém průmyslu. V elektrolytu kyseliny chromové lze vytvořit anodické vrstvy s velmi dobrými protikorozními vlastnostmi. Vytvořené oxidické vrstvy vykazují výbornou přilnavost pro následné lakování. Obzvláště přínosné je, že oxidické vrstvy vytvořené metodou kyseliny chromové prakticky úplně zabraňují „Filigránské korozi“ (štěrbinová koroze pod povlaky). [29]

I přes výbornou protikorozní ochranu poskytovanou anodizací jsou konverzní povlaky upřednostňovány s ohledem na ekonomické aspekty. Eloxování je dražší a proto nedostupné nebo nepraktické pro velké hliníkové díly. [26]

5.2 Chromanové pigmenty

Navzdory existenci některých organických povlaků s dobrými bariérovými schopnostmi je nutné použití pigmentů snižujících prostupnost a zvyšujících aktivní ochranu, protože difúze korozních látek jako O_2 a H_2O přes organický nátěr je vyšší než limitní hodnota difúze potřebná k redukci kyslíku a oxidaci kovu (korozi). [30] Použití inhibičních látek hraje významnou roli v případě poškození nátěru (např. škrábance, díry, lokální delaminace, ...), kdy je kovový podklad vystaven působení prostředí. Pokud nejsou do organického povlaku začleněny žádné aktivní složky, mohou korozní procesy probíhat rychleji. [31]

Chromanové nátěry poskytují aktivní pasivační charakter díky rovnoměrné distribuci pigmentu. Chromanové pigmenty jsou částečně rozpustné ve vodě, což jim umožňuje difundovat na místa napadená korozi. Často jsou v rámci celkového ochranného systému použity zároveň chromátové konverzní povlaky i chromanové nátěry. Twite a Bierwagen [32] pozorovali pouze malý rozdíl mezi korozní ochranou poskytnutou chromanovými nátěry aplikovanými na substrát s použitím a bez použití chromátových konverzních povlaků. Základní nátěry s obsahem chromanů poskytují tedy podle této práce dostatečnou ochranu pro neošetřené slitiny.

Při hledání vhodné náhrady chromanových inhibitorů byl brán v úvahu mechanismus jejich účinnosti. Chromany jsou používány z důvodu jejich oxidační síly, rozpustnosti ve vodě, pasivační povahy jejich produktů, jejich ceně a snadné aplikaci. Přesné mechanismy inhibice koroze Cr^{VI} jsou stále diskutovány. [33, 34] Je ale obecně přijímáno, že rozpustnost Cr^{VI} ve vodě pomáhá jeho přepravě na aktivní místa, kde probíhá koroze, kde dochází k pasivaci a přechodu na Cr^{3+} .

6 TOXICITA

Již starší studie [35, 36] spojují Cr^{VI} u lidí s rakovinou plic. Není to přítomností Cr^{3+} nebo Cr^{VI} , která by vedla k přímému poškození DNA vedoucímu k rakovině. Spíše fragmenty molekul, které vznikají při redukci Cr^{VI} na Cr^{3+} , mohou způsobit kritické změny v DNA. Důkazy [37] pocházející ze studií *in vitro* potvrzují, že samotné chromany nejsou pro DNA nebezpečné bez přítomnosti redukčních látek.

Ve skutečnosti jsou to biologické antioxidanty jako askorbáty, glutathion a L-cystin, které vedou k poškození DNA. Jedna z mechanistických hypotéz zahrnující vztah Cr^{VI} a poškození DNA souvisí s reakcí Fentonova typu, při které je snižován oxidační stav Cr a katalyzován vznik $\bullet\text{OH}$ radikálů z H_2O_2 :



Produkty vnitrobuněčných reakcí Cr^{VI} v přítomnosti redukčních činidel jsou Cr^{V} , Cr^{IV} , Cr^{3+} , volné radikály a reaktivní kyslík; všechny jsou potenciálně genotoxické. Specifickém případě tohoto procesu zahrnuje reakci Cr^{VI} s kyselinou askorbovou (vitaminem C) za vzniku Cr^{V} , Cr^{IV} , Cr^{5+} , Cr^{4+} a volných radikálů na bázi uhlíku. [38]

Ačkoliv neexistuje obecná shoda o detailech poškozování DNA vlivem Cr^{VI} , následující body jsou zcela zřejmé:

- Cr^{VI} je ve vodě výborně rozpustný a dokáže procházet cytoplasmatickou membránou
- malé molekuly antioxidantů jako askorbáty atd. přispívají ke vzniku vysoce reaktivních meziproductů jako Cr^{V} stabilizovaný alfa-hydroxykarboxyláty a Cr^{IV} , které jsou schopny přímo nebo prostřednictvím volných radikálů poškozovat DNA. [38]

K expozici dochází především vdechnutím, požitím a stykem s kůží. Nejčastějším onemocněním je rakovina plic, ale účinky se neomezují pouze na vznik rakoviny. [1]

7 CHARAKTERIZACE SLITINY AA 2024

Normované složení slitiny AA 2024 je znázorněno v tabulce 2.

Tabulka 2: Normované složení slitiny AA 2024 [21]

prvek	obsah prvků
Měď	3,8–4,9 hm. %
Hořčík	1,2–1,8 hm. %
Mangan	0,3–0,9 hm. %
Křemík	méně než 0,5 hm. %
Železo	méně než 0,5 hm. %
Zinek	méně než 0,25 hm. %
Titan	méně než 0,15 hm. %
Chrom	méně než 0,10 hm. %
Doprovodné prvky	každý méně než 0,05 hm. % celkem méně než 0,15 hm. %
Hliník	zbytek

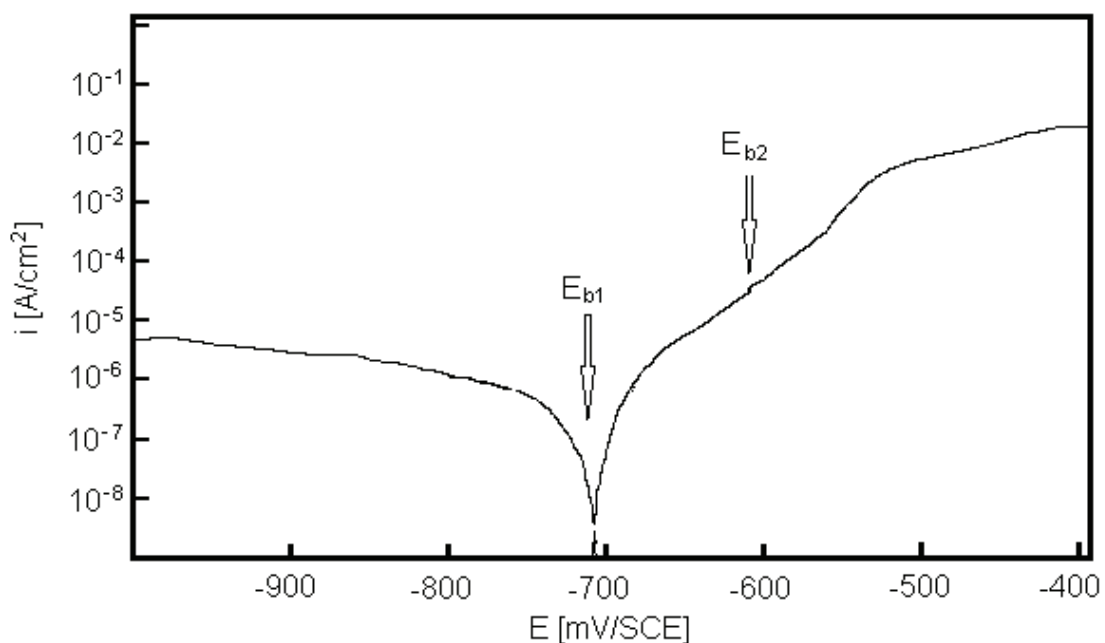
Válcovaná vysokopevnostní slitina 2024-T351 je tvořena zrny o velikosti v rozmezí 50 μm až 700 μm , obvykle protaženými ve směru válcování.

Strukturu slitiny Al 2024-T351 tvoří kromě tuhého roztoku zejména téměř kulatá sférická intermetalika Al_2CuMg (S-fáze) o průměrné velikosti 5–10 μm a nepravidelně tvarované částice Al–Cu–Mn–Fe–Si fáze o průměrné velikosti 10–20 μm . [39]

Jedna ze studií [40] se zabývala korozními mechanismy duralových slitin ve smyslu trojelektrodového systému: θ' -fáze (Al–Cu–Mg), S-fáze (AlCu_2) a matrice α -Al. Korozním prostředím byl 4,0% roztok NaCl s $\text{pH} = 6,1$. Pozitivnější potenciál θ' -fáze oproti $\alpha(\text{Al})$ a S-fázi znamená, že θ' -fáze tvoří katodické oblasti slitiny. S-fáze je hlavní anodickou fází. Právě anodické rozpouštění S-fáze je příčinnou důlkové koroze. Během korozních pochodů dochází k rozpuštění Mg z S-fáze a tím ve výsledku obohacování na Cu, která zvyšuje dále potenciál s rostoucím časem. Ve výsledku je zkorodovaná S-fáze katodická vůči $\alpha(\text{Al})$, což vede k anodickému rozpouštění matrice a vzniku důlkové koroze po obvodu S-fáze.

Každá potenciálová změna představuje rapidní nárůst anodické proudové hustoty. Každá změna souvisí s rozpouštěcím potenciálem kovové fáze. Polarizační křivka slitiny, která obsahuje více než jednu fázi může ukazovat průrazné napětí každé fáze, jsou-li tyto potenciály od sebe dostatečně daleko. Polarizační křivka této slitiny se skládá z řady rapidních nárůstů proudové hustoty, každá oddělená oblastí proudové stability, jejichž délka závisí na rozdílech mezi hodnotami průrazných napětí.

Na polarizační křivce slitiny 2024-T351 [41] (viz. obrázek 6) není oblast proudové stability příliš patrná. Je zde totiž rozdíl pouze 100 mV mezi jednotlivými průraznými napětími E_{b1} a E_{b2} .



Obrázek 6: Potenciodynamická polarizační křivka slitiny AA 2024-T351 (převzato z [41])

Tato potenciokinetická polarizační křivka slitiny 2024-T351 ukazuje dvě hodnoty průrazného napětí. Více aktivní se vyskytuje kolem -720 mV (E_{b1}). Jeho příčinou je selektivní rozpouštění S-fáze. Rozpouštěním hořčíku pak zůstávají částice bohatší na měď.

Kolem částic Al_2CuMg jsou oblasti bez výskytu dispersoidů.² Oblast bez dispersoidů tvoří spolu s maticí jeden článek. Oblast bez dispersoidů a S-fáze tvoří druhý článek. Tyto galvanické články jsou příčinami rozpouštění matrice bezprostředně obklopující intermetalické částice.

Druhý zlom kolem -620 mV odpovídá rozpouštění matrice a hranic zrn. Oba úkazy tak vyvolávají bodovou a mezikrystalickou korozi. Tento potenciál nejspíše odpovídá průraznému napětí matrice. To se vyvine v mezikrystalickou korozi. Hranice zrn jsou náchylné k přednostnímu rozpuštění, protože jsou anodické ve srovnání se zbytkem matrice a rozpouštění mezikrystalických precipitátů (okolo -720 mV) (E_{b2}) činí materiál křehkým.

² Dispersoidy jsou stabilní $AlMn(Fe)Si$ fáze, které se objevují během přehřevu ingotu a řídí rekrytalizační chování slitiny. Neměly by být zaměňovány s jemně rozptýlenými nerozpustnými fázemi dispersně vytvrzovaných slitin [42]

8 MECHANISMUS TVORBY CERITÉHO KONVERZNÍHO POVLAKU NA SLITINĚ AA2024-T3

8.1 Reakční mechanismus vylučování ceritých sloučenin

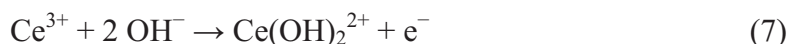
V případě lázní, kde anionty nezasahují do žádné katodické reakce (např. lázně chloridové), jsou hydroxidové ionty vytvářeny redukcí rozpuštěného kyslíku ve vodě. [43]



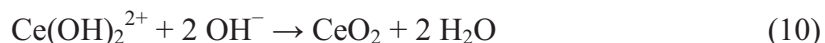
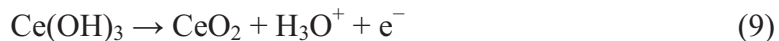
Přídavek peroxidu vodíku vede k vytvoření dodatečných hydroxidových aniontů během katodické reakce. (viz též kapitola 8.4.1). [43]

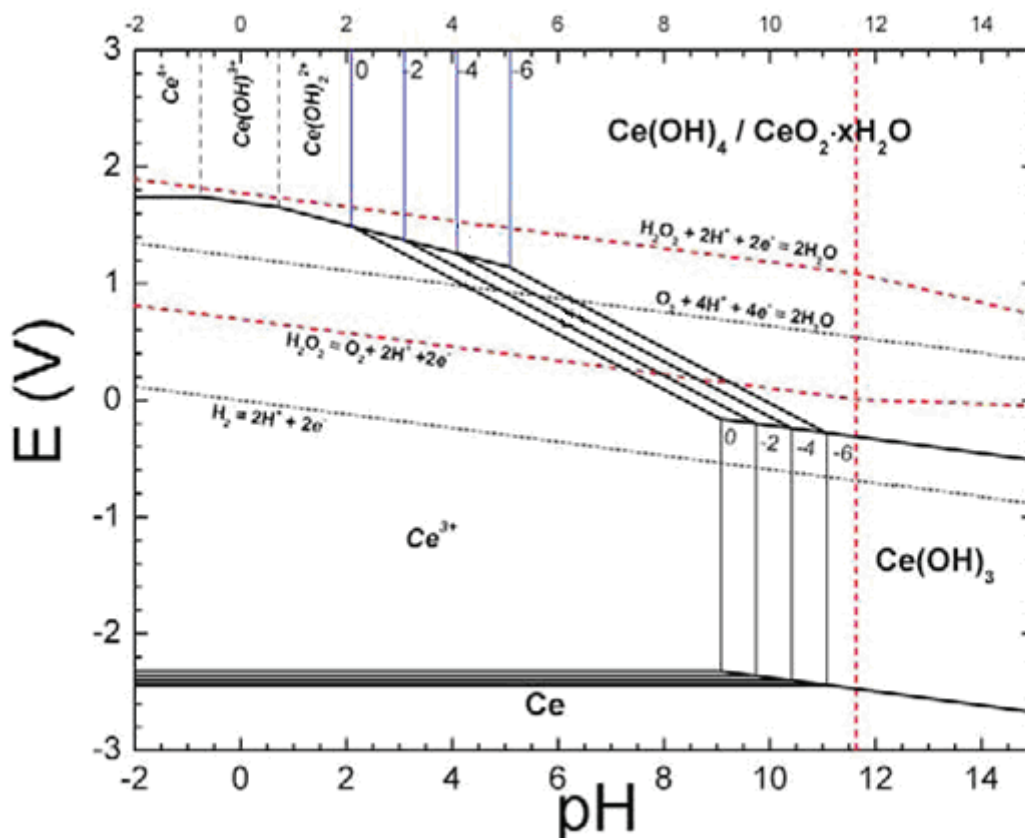


Tvoření hydroxidových aniontů na katodě vede k lokálnímu nárůstu pH při povrchu, které umožňuje vznik $\text{Ce}(\text{OH})_3$ a jeho vyloučení, popřípadě vznik rozpustného komplexu $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$, jehož tvorba je přednostní v případě přítomnosti H_2O_2 v roztoku. [43]



Oxidický ceritý film je výsledkem následné oxidace $\text{Ce}(\text{OH})_3$ nebo hydrolyzy $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$. [43]





Obrázek 7: Pourbaix diagram ceru [44]

Pourbaix diagram pro jednotlivé složky na bázi ceru je na obrázku 7. Pourbaix diagram ($E = f(\text{pH})$) obsahuje redoxní složky a rozpustné produkty v základním vodném roztoku. Horizontální čáry oddělují reakce závislé na potenciálu. Svislé čáry oddělují reakce závislé na pH. Tečkované čáry ohraničují oblasti oxidace a redukce vody (červené peroxidu vodíku).

V souladu s Pourbaix diagramem pro cer se v redukčním prostředí při pH od hodnoty 9 vylučuje $\text{Ce}(\text{OH})_3$ (produkt šedo-zelené barvy) v oblasti záporných potenciálů a CeO_2 (produkt žluté barvy) se vylučuje v oblasti kladnějších potenciálů. Ve vodném roztoku při pH blízkém 7 jsou ionty Ce^{3+} stabilní mezi redukčními a oxidačními hranicemi elektrolytu. Dále je zde malá oblast pro oxidaci Ce^{3+} na $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ při pH 2–5, v závislosti na koncentraci.

8.2 Průběh vzniku CeCC na Al–Cu slitině

Tvorba konverzních povlaků na bázi ceru (cerium conversion coatings, CeCC) na slitině AA 2024–T3 je řízena dvěma mechanismy. U prvního, pro velké plochy matrice, je depozice konverzního povlaku řízena vysokým pH na povrchu substrátu.

Druhý mechanismus se odvíjí od elektrochemické aktivity na místních anodách a katodách.

8.2.1 Vznik CeCC filmu na hliníkové matrici

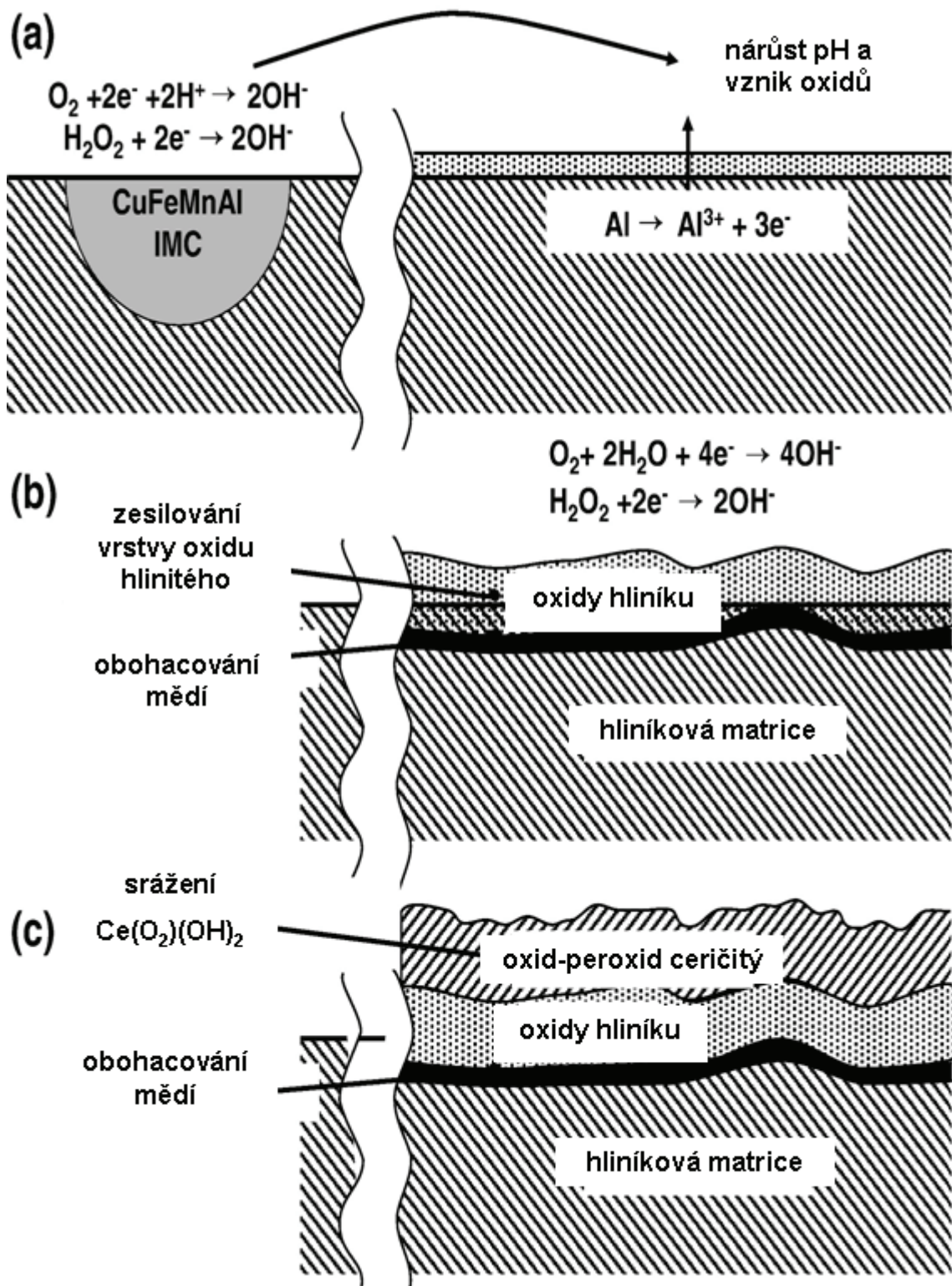
Dřívější práce ukazovaly, že vylučování CeCC předchází tzv. indukční perioda. Tato indukční perioda byla jednoduše definována jako čas od ponoření vzorku do prvních

náznaků zlaté barvy spojené s částečným rozpouštěním hliníkové oxidické vrstvy a vylučováním CeCC na povrchu slitiny. (viz. Obrázek 8) Následující řádky přesněji popisují, co se děje během indukční periody. [46]

Během vylučování povlaku pH postupně roste díky aktivitě na katodických místech. Matrice podléhá oxidaci (rozpuštění) a během indukční periody, kdy pH narůstá až do bodu, je rychlost vylučování hydratovaných oxidů hliníku na povrchu vyšší než rychlost anodického rozpouštění. Na povrchu tak vyroste tenká vrstva oxidů hliníku. S dále rostoucím pH dojde k počátku vylučování ceritých sloučenin. Toto vysvětluje, proč CeCC má dvojvrstvou strukturu tvořenou oxidy bohatými na cer nacházejícími se nad vrstvou tvořenou oxidy hliníku, pod níž je hliníková matrice. K dalšímu růstu vrstvy oxidů hliníku tedy nedochází vylučováním z roztoku, ale přímo ze substrátu pod vrstvou ceritých oxidů. [46]

Při srovnání s obrázkem 8a reakce na povrchu AA2024-T3 daleko od elektrochemicky aktivních míst bude určována nárůstem pH v roztoku při povrchu jehož zdrojem budou sousední katodická místa. Pomalé anodické rozpouštění matrice vpravo (viz. obrázek 8b) reprezentované $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 e^-$ vede k tenké vrstvě bohatší na měď a matrice se tak stane místem redukce kyslíku zvyšující pH. Tato velmi tenká vrstva bohatší na měď (< 10 nm) byla dříve pozorována na rozhraní kov/oxid u CeCC u slitiny AA2024 s použitím TEM, stejně jako tomu bylo u eloxování na měď bohatých hliníkových slitin. Čas potřebný pro vznik vrstvy hlinitých oxidů a tím i na měď bohaté vrstvy, která se stává katodou a zapříčiňuje lokální zvýšení pH, je mezi 50 až 100 sekundami. Jak katodická aktivita pokračuje, dochází k prostupu hydroxidových aniontů přes vrstvu hydratovaných hlinitých oxidů směrem do roztoku, které umožňují vylučování ceritých oxosloučenin. (viz. obrázek 8c). Zda k precipitaci dochází depozicí jednotlivých částic nebo ve formě gelu je prozatím nejasné. Pravděpodobně se mohou oba mechanismy vyskytovat současně. [46]

Gelové vrstvy, které byly nalezeny na katodicky polarizované Au elektrodě ponořené do roztoku obsahující cerité ionty a praskliny pozorované v některých oblastech ceritých konverzních povlaků jsou podobné trhlinám v povlacích nanášených z ceritých gelů (sol-gel proces). Přítomnost gelu během tvorby povlaku je velmi pravděpodobná. Tak jako může vrstva gelu zabránit zvýšení pH na povrchu, může rovněž zabránit transportu látek jako H_2O_2 , Cl^- , Ce^{3+} a OH^- z rozhraní kovová hliníková matrice/hlinité hydratované oxidy/cerité oxidy, a tak reakci pro vylučování povlaku zcela zastavit (alespoň na matrici). [46]



Obrázek 8: Model depozice CeCC na hliníkové matici [46]

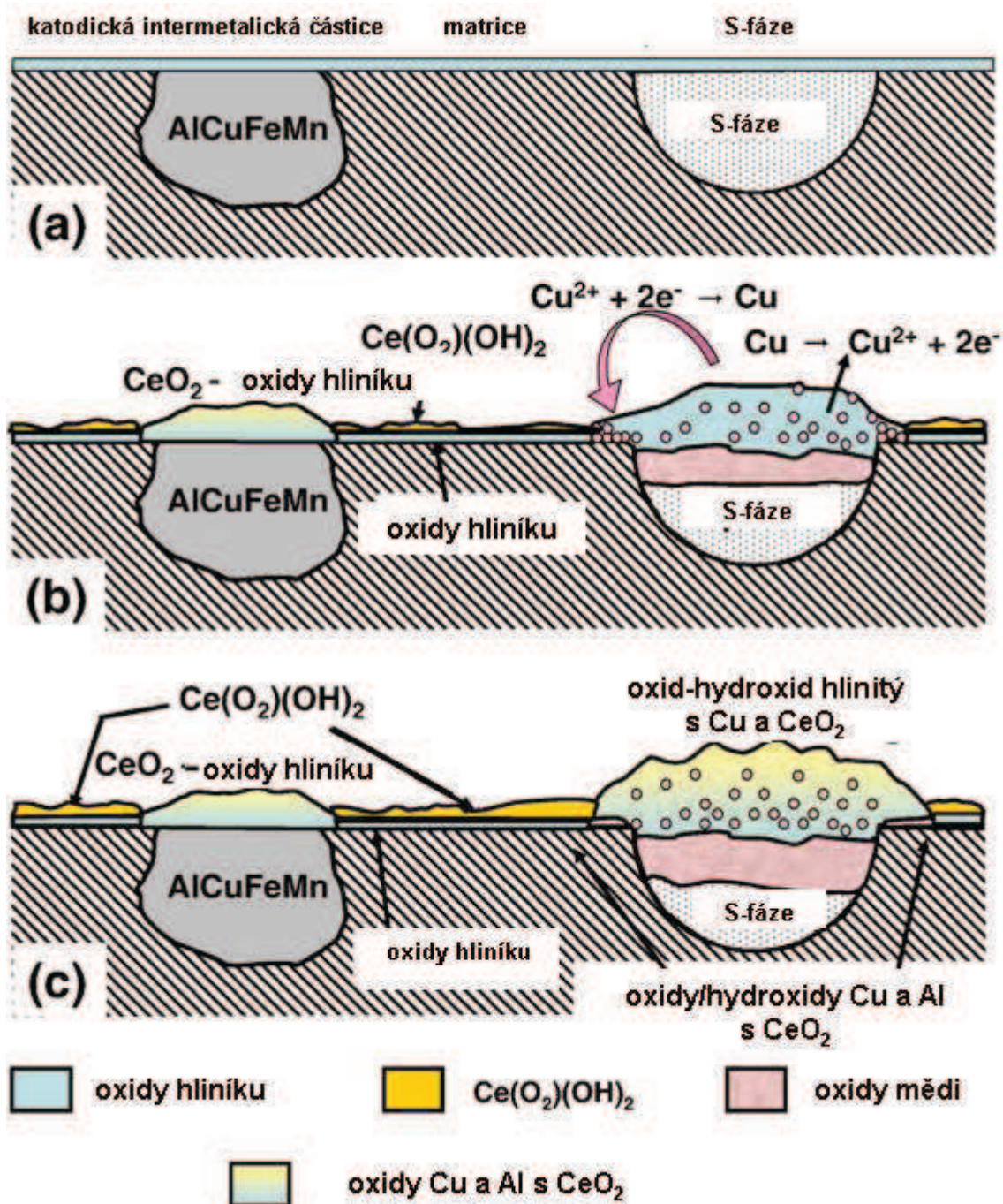
8.2.2 Vnik CeCC v oblasti lokalizovaných reakcí

V oblastech, kde mikrostruktura povrchu vede k intenzivní elektrochemické aktivitě, pak tato aktivita bude řídit lokální charakter povlaku podle příslušných katod a anod. Katodická aktivita se vyskytuje na Al–Cu–Fe–Mn částicích. Nejvyšší je u částic tohoto složení s vyšším obsahem mědi. [47]

Na obrázku 9a je znázorněn povrch krátce po deoxidaci připravený pro depozici konverzního povlaku. Povrch matrice je pokryt tenkou vrstvou oxidu hliníku a to nejen povrch matrice, nýbrž i povrch intermetalik. [47]

Intermetalické částice Al_2CuMg jsou v 3% roztoku NaCl vůči matrici katodami, narušují kontinuitu pasivní vrstvy, a tím vytváří podmínky pro vznik lokální bodové koroze. [29] Během počátečního stádia tvorby povlaku (viz. obrázek 9b) podléhají částice intermetalické S-fáze (Al_2CuMg) částečnému odlegování, jehož výsledkem je i redistribuce mědi na povrchu. Dá se říci, že odlegování S-fáze vede přímo k rozpuštění do roztoku, stejně jako objevení nanočástic mědi a jejich začlenění do vrstvy povrchového oxidu. Anodické rozpuštění S-fází bude katodicky polarizovat okolní matrici. To může eventuálně vést ke katodické redukci rozpuštěných iontů mědi a vznik ostrůvků mědi na okraji částic S-fáze. Tyto ostrůvky pak podporují další rozpouštění okolní matrice vedoucí k oblastem s rychlým růstem oxidů. Tak se oxid pokrývající S-fázi mění z oxidu hlinitého (modrá barva v obrázku 9b) na oxid hlinitý obsahující částice oxidu měďnatého a CeO_2 (modrá a žlutá barva v obrázku 9c). V mnoha ohledech je chování S-fáze podobné s jejím chováním v agresivním solném roztoku, kromě toho, že zde cerité ionty v roztoku reagují s mědí (ve všech formách) a deaktivují tak katodická místa během vzniku filmu. Bylo zjištěno, že i v roztoku chloridů může rozpouštění S-fáze procházet cykly zahrnujícími lokální rozpouštění, nasycení roztoku a opětovné vysrážení mědi na povrchu částice. V roztoku pro tvorbu povlaku je toto chování ještě pravděpodobnější, protože část cyklu bude zahrnovat ještě precipitaci ceru. Tak se S-fáze v tomto diagramu nebude moci nikdy zcela rozpustit. [47]

Depozice oxidu ceritého na katodických intermetalických částicích Al-Cu-Fe-Mn byla již dříve dobře popsána a výsledky z Ramanovy spektroskopie dokládají, že CeO_2 je jedním z vyloučených produktů. Oxidy na obrázku 9a a 9b jsou reprezentovány jako smíšené oxidy, protože tato místa jsou méně reaktivní než podobná místa na leštěném AA2024-T3 díky přítomnosti oxidu hlinitého z válcování. Vznik CeO_2 nebo přesněji Ce(OH)_2 byl pozorován na matrici. Může to být způsobeno redukcí peroxosloučenin nebo snížením stability peroxokomplexu při vyšším pH nad těmito místy. Kromě toho může přítomnost Fe nebo Cu urychlit katalytický rozklad peroxidických sloučenin. [47]



Obrázek 9: Model vylučování ceritého konverzního povlaku (a) Povrch připravený pro CeCC, (b) počáteční fáze tvorby povlaku (c) pozdější fáze tvorby povlaku [47]

8.3 Mechanismus inhibice koroze pomocí lanthanoidů

Mechanismus inhibice koroze pomocí Ln^{3+} kationtů zahrnuje dvě základní fáze. První fáze, kdy jsou lanthanoidové sloučeniny vytvářeny, je výsledkem reakce kationtů s anionty OH^- , které vznikají při katodických reakcích na precipitátech elektrochemicky ušlechtlejších než matrice. Tyto sloučeniny jsou nerozpustné, proto ve druhé fázi dochází k jejich srážení na intermetalikách a tím k blokování katodické redukce kyslíku. Tímto se z katodické depolarizace stane řídicí děj, jehož důsledkem je výrazné zpomalení lokální koroze. [48]

Elektrochemická studie[48] ukázala, že tloušťka vzniklé vrstvy oxidů hliníku na povrchu matrice během ponoru do roztoku obsahujícího Ln^{3+} ionty pro vznik ochranné vrstvy je menší než vrstva vzniklá za stejný časový úsek při prostém ponoření vzorku (AA5083) do roztoku NaCl.

Rozdíly v tloušťce oxidické vrstvy získané po ošetření ceritými solemi mohou být vysvětleny jako důsledek vyloučení sloučenin ceru na intermetalikách. Tím došlo k blokování katodické reakce a zprostředkovaně také ke zbrzdění anodických reakcí, které jsou odpovědné za vznik oxidické vrstvy pokrývající matici.

Přesto poskytuje takto vzniklá ochranná vrstva mnohem vyšší protikorozní ochranu než samotné oxidy hliníku. Ochranná vrstva totiž pokrývá celý povrch materiálu, nejen matici. Výsledky ukazují[49], že ochranný účinek takto vzniklého směšného povlaku je 42krát vyšší než ochranné vrstvy vzniklé při ponoru do roztoku NaCl.

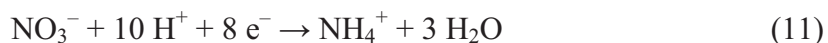
Nejlépeších výsledků bylo dosaženo při ponoru do roztoku ceritých solí trvajícím dva dny. Taková doba ponoru však dělá metodu nepoužitelnou pro průmysl. Použitím [49] katodické elektrochemické depozice v cyklech po 90 sekundách bylo dosaženo ochrany, která byla považována za dostačující, vzhledem k trvání procesu a jeho efektivitě zejména s přihlédnutím pro využití v průmyslu. Následné analýzy však prokázaly, že tento postup zamezuje vzniku vrstvy oxidů hliníku na matici. Proto nebyly ochranné účinky tak dokonalé jako při dlouhotrvajícím ponoru.

8.4 Faktory ovlivňující charakter a kvalitu ochranné vrstvy

8.4.1 Vliv peroxidu vodíku na tvorbu ochranné vrstvy

Peroxid vodíku je využíván při chemických konverzních postupech jako oxidační činidlo. [9] Přídavek H_2O_2 je nezbytný pro přípravu kvalitních povlaků ve vodných lázních, protože redukce rozpuštěného kyslíku v lázni nestačí ke zvýšení pH na povrchu v takové míře, aby se systém dostal do oblasti Pourbaix diagramu, kde vznikají koloidní částice hydroxidu ceritého. V čerstvě připraveném roztoku je rychlost tvorby povlaku vyšší díky redukci H_2O_2 na hydroxidové ionty na povrchu kovu.

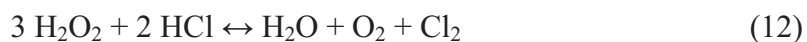
Za stejným účelem L. Arurault a kol. [50] použili při tvorbě oxidického filmu roztok dusičnanu ceritého. Redukcí dusičnanů vznikaly především amonné kationty, které sloužily k rychlému nárůstu pH při povrchu, dle rovnice:



Další funkcí peroxidu vodíku je přeměna Ce^{3+} na snadněji hydrolyzovatelný Ce^{4+} . Tímto je předcházeno vzniku nestechiometrických oxidů ceru. [51]

Bez prekurzoru (peroxidu vodíku) se Ce^{3+} sráží ve formě hydratovaného $\text{Ce}(\text{OH})_3$, který je oxidován na hydratovaný CeO_2 teprve během zvýšení pH roztoku nebo během sušení, [43] kdy vystavení oxidačnímu prostředí (i při pokojové teplotě) vede k oxidaci nestechiometrických ceritých oxidů na CeO_2 . [52]

Chloridové ionty mohou být částečně z roztoku odstraněny díky oxidačně-redukčním procesům. Snižuje se tak částečně i riziko kontaminace vrstvy chloridovými ionty. [51]



Pro porovnání, při tvorbě filmu TiO_2 z TiCl_4 se zbytková koncentrace Cl^- v povlaku pohybovala v rozmezí 0,06–0,09 at. %. [53]

J. Creus a kol [43] ve svém experimentu hodnotili film z oxidů ceritých vyloučených na oceli během katodické elektrodepozice a vliv peroxidu vodíku jako prekurzoru hydroxidových aniontů. Zjistili, že bez použití prekurzoru nebyl získán žádný film, protože nebylo dosaženo při povrchu tak vysokého pH, aby došlo k vysrážení hydroxidu ceritého. Již malý přírůstek H_2O_2 precipitaci umožnil.

Výsledky dalších prací [51] ukazují, že použitím chloridu ceritého s peroxidem vodíku jako prekurzoru je dosahováno lepších výsledků než při použití dusičnanu ceritého. Výsledný oxidický film je rovnoměrný s lepší adhezí k substrátu.

8.4.2 Vliv teploty na tvorbu ochranné vrstvy

Dále bylo předmětem studií [48] charakterizace vzniku ochranných vrstev při ponoru do roztoku Ce^{3+} za zvýšených teplot. Ukázalo se, že vznik lokální alkalické koroze (LAC) může být blokován bezprostřední tvorbou ceritých precipitátů nad intermetaliky přítomnými ve slitině. Dalším faktorem byl rychlejší tvorba oxidů nad maticí vlivem termické aktivace s cílem dosáhnout lepší korozní ochrany za kratší čas.

Ošetření vzorku slitiny AA5053 ponořením do roztoku Ce^{3+} vedlo k vytvoření smíšeného povlaku, který byl tvořen ostrůvky vyloučených ceritých sloučenin nad intermetaliky a vrstvou oxidů hliníku, která pokrývala kovovou matici. Když bylo ošetření aplikováno ponorem při pokojové teplotě, optimální doba ponoru pro získání uspokojivé ochrany byla 2 dny. [48]

Tepelná aktivace roztoku Ce^{3+} vedla ke zvýšení rychlosti růstu oxidického filmu a celkově k vyššímu stupni pokrytí smíšeným povlakem, čímž bylo dosaženo lepší protikorozní ochrany než při ošetření při pokojové teplotě. [48]

Pro lepší porovnání bylo v této práci [48] využito *faktoru ochrany*, který představuje poměr hodnoty polarizačního odporu neošetřeného materiálu (R_p^0) a hodnoty naměřené na materiálu s vytvořeným konverzním povlakem (R_p).

$$\Delta R_p = \frac{R_p}{R_p^0} \quad (13)$$

Nejlepších výsledků bylo dosaženo při ponoru do roztoku $Ce(NO_3)_3$ za teploty 90 °C po dobu 12,5 minut. Bylo dosaženo faktoru ochrany 850. Tyto výsledky byly mnohem lepší než jakých bylo dosaženo při pokojové teplotě a to při zkrácení doby aplikace 200krát. [48]

V roztoku $CeCl_3$ bylo při téměř srovnatelných podmínkách (10 min, 90 °C) dosaženo faktoru ochrany 17,5. Nižší hodnoty jsou nejspíš důsledkem napadání oxidické vrstvy chloridovými ionty. [48]

Přitom při ponoru 120 hodin za pokojové teploty bylo dosaženo lepších výsledků u roztoku $CeCl_3$ hodnota $\Delta R_p = 16,45$, ve srovnání s roztokem $Ce(NO_3)_3$ $\Delta R_p = 9,77$.

Zkouška korozní odolnosti v solné mlze ukázala, že tepelná aktivace dělá tyto metody atraktivní i pro průmyslová měřítka. [48]

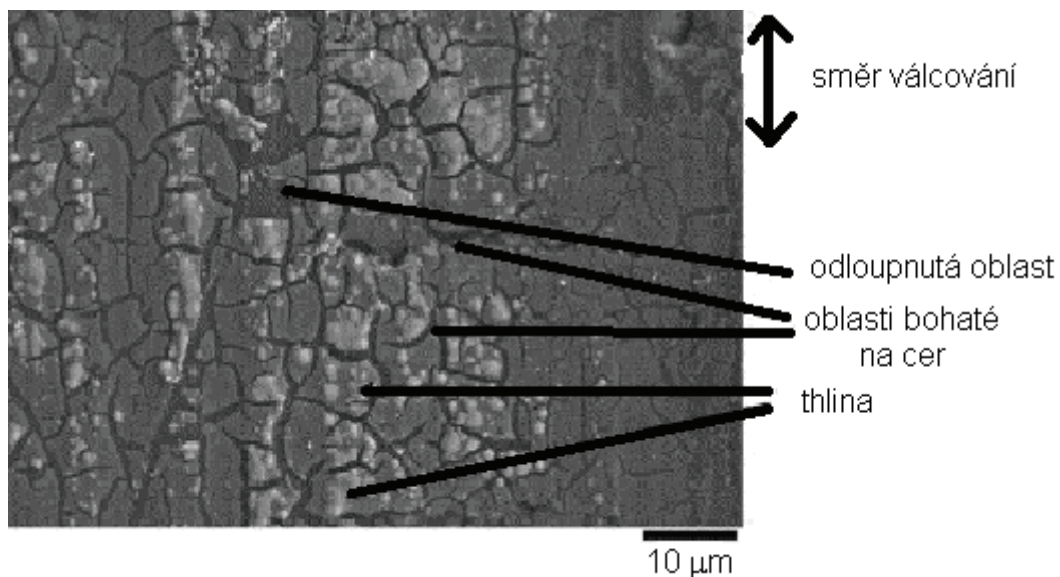
V práci [48] bylo každé měření provedeno pouze na dvou vzorcích. Výsledky nebyly statisticky zhodnoceny.

Jak bylo ukázáno v práci [55], která se zabývala přesností potenciodynamické metody, výsledky dosahují značných rozptylů, zejména u slitiny AA 5083, díky nerovnoměrnému rozložení intermetalik v matrici. Při měření na ploše 1 cm^2 byl z deseti měření vyhodnocen polarizační odpor $(38 \pm 12) \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

V dalším experimentu [55] byla snaha o nalezení vhodných podmínek nebo aktivace pro dosažení co nejlepších výsledků v krátkém čase. Pro první vzorek byla použita katodická elektrochemická depozice (CeCl_3 0,005 M; 20°C ; (a) $0,01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 60s (b) $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 30s) pro další tepelná aktivace (CeCl_3 0,005 M; 60°C ; (a) 5 min (b) 10 min), pro poslední tepelná aktivace s přidavkem peroxidu vodíku ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 0,005 M + $1,25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, 50°C). Nejvyšší odolnosti bylo dosaženo u posledního způsobu. Dosažená hodnota faktoru ochrany $\Delta R_p = 13,8$.

8.4.3 Vliv předúpravy povrchu před aplikací roztoku pro tvorbu konverzního povlaku

U vzorků slitiny AA 7075 [56], která byla pro aplikaci připravena pouze odmaštěním, vzniklý povlak obsahoval místa bohatší na sloučeniny ceru, velké množství trhlin a místy se odlupoval. Průměrná tloušťka vzniklého filmu byla 750 nm a známky koroze se objevily po 24 hodinách zkoušky v neutrální solné mlze. Ani u vzorků, které byly očištěny, odmaštěny a deoxidovány nebyly výsledky v neutrální solné mlze uspokojivé. Nejlepší výsledků bylo dosaženo u vzorků s kyselou aktivací., to znamená u vzorků, které byly těsně před ponořením do roztoku Ce^{3+} ponechány 5 minut v $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyselině sírové.



Obrázek 10: Morfologie povrchu CeCC na slitině AA 7075-T6, který byla přeupravena pouze očištěním [56]

CÍLE PRÁCE

Předkládaná diplomová práce si klade za cíl ověření protikorozních účinků konverzních povlaků na bázi ceru při použití na hliníkové konstrukční slitině AA 2024 – T351.

Konkrétní body, jichž by mělo být dosaženo jsou:

- Ověření možnosti vzniku povlaku na slitině
- Dokumentace morfologie povlaků a spektroskopické potvrzení obsahu ceru
- Potenciodynamické kvantitativní zhodnocení korozní odolnosti
- Stanovení vlivu technologických faktorů (teplota, doba ponoru, aktivace)
- Porovnání kvality a vlastností povlaků s peroxidovou aktivací a bez aktivace
- Zhodnocení negativ a pozitiv ve srovnání s organickými nátěrovými systémy

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

9 MATERIÁLOVĚ-TECHNICKÁ ČÁST

9.1 Materiál a chemikálie

9.1.1 Materiál

Zkoumaným materiálem byla slitina Al 2024-T61 (její normované složení – viz. tabulka 3)

Tabulka 3: Normované složení slitiny Al 2024 – T361 [21]

prvek	obsah prvků
Měď	3,8–4,9 hm. %
Hořčík	1,2–1,8 hm. %
Mangan	0,3–0,9 hm. %
Křemík	méně než 0,5 hm. %
Železo	méně než 0,5 hm. %
Zinek	méně než 0,25 hm. %
Titan	méně než 0,15 hm. %
Chrom	méně než 0,10 hm. %
Doprovodné prvky	každý méně než 0,05 hm. % celkem méně než 0,15 hm. %
Hliník	zbytek

9.1.2 Příprava a složení lázně pro tvorbu protikorozního povlaku

Základ lázně tvořil roztok obsahující heptahydrát chloridu ceritého ($\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) (Sigma–Aldrich) o koncentraci $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. U některých z lázní bylo dále přidáno $0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ peroxidu vodíku. U další lázně bylo upraveno pH pomocí kyseliny chlorovodíkové. Složení jednotlivých lázní je shrnuto v tabulce, sady vzorků (viz. tabulky 5 a 6).

Tabulka 4: Složení lázně

lázeň	CeCl_3 [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]	H_2O_2 [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]	pH
a	0,005	bez přídavku	1,91
b	0,005	0,015	1,75
c	0,005	bez přídavku	bez úpravy
d	0,005	0,015	bez úpravy

10 PROVEDENÍ EXPERIMENTU

10.1 Příprava vzorku

Z velkého plechu slitiny Al 2024 – T351 byly nastříhány vzorky o rozměrech 20×20 mm. Před ponořením do lázně byly vzorky jednostranně obroušeny smirkovým papírem (SiC, P 600) na metalografické brusce (MTH – Kompakt 1031), opláchnuty pitnou vodou, dále destilovanou vodou, odmaštěny acetonem s využitím ultrazvuku (1 minuta) a znovu opláchnuty v destilované vodě. Substrát byl udržován vlhký (bez porušení kapalného filmu) mezi všemi kroky od broušení až po ponoření do lázně.

U sad (1), (2) a (3) byl povrch aktivován pětiminutovým ponorem vzorku do roztoku kyseliny sírové o koncentraci $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. U dalších sad bylo od tohoto kroku upuštěno z důvodu lepšího srovnání s publikovanými experimenty.

10.2 Tvorba povlaku ponorem

Pro tvorbu povlaku byly využity lázně s teplotní aktivací ($55 \text{ }^\circ\text{C}$ a $75 \text{ }^\circ\text{C}$). Vždy jedna bez přídavku a druhá s přídavkem peroxidu vodíku. To platí jak pro lázně s upravovaným pH, tak i pro lázně bez úpravy pH. Doba ponoru byla 5, 10, 15, 30, 60 a 120 minut. U vzorků bez teplotní aktivace ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) byla doba ponoru v lázni 24 a 48 hodin.

Po vyjmutí lázně byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou, osušeny vzduchem a ponechány 24 hodin na volně vzduchu v laboratoři.

11 VYHODNOCENÍ

Vzhled povrchu a jeho prvkové složení bylo hodnoceno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (Scanning electron microscope, SEM) JEOL 7600F a Energiově dispersním rentgenovým spektrometrem (Energy dispersive X-ray spektrometry, EDX, příp. EDS) Oxford X-max 20 s vyhodnocovacím software INCA.

Potenciodynamické křivky byly naměřeny na přístroji BIOLOGIC–VSP na Strojnické fakultě Žilinskej univerzity v Žilině.

Získané křivky byly vyhodnocovány v programu EC–lab. [57] nebo ručně v programu MS Excel.

V experimentální části byly nejprve připraveno 10 sad vzorků (viz. tabulka 5 a 6) určených pro potenciodynamické vyhodnocení ochranných účinků povlaku proti korozi. Sledovanými parametry byly použítá teplota a doba ponoru v lázni obsahující roztok chloridu ceritého, dále využití/nevyužití aktivace peroxidem vodíku, jakožto prekurzoru pro tvorbu hydroxidových aniontů. Podle práce publikované P. Campestrinim a kol. [9], zabývajícími se touto problematikou, bylo u roztoků upravenou pH na hodnotu nižší než 2 z důvodu hydrolyzy ceritých kationtů a jejich přechodu na dobře rozpustný peroxokomplex. Dle další dalšího článku [56] byly vzorky před samotným ponorem do lázně pro tvorbu konverzního povlaku ponechány 5 minut v $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztoku kyseliny sírové kvůli aktivaci povrchu.

Tabulka 5: Přehled vzorků – část. 1

Sada	Vzorek	Teplota [°C]	Aktivace	Čas	Poznámky
1	M	25	bez aktivace	24 hod.	úprava pH
	N	25	bez aktivace	48 hod.	
	O	25	H ₂ O ₂	24 hod.	
	P	25	H ₂ O ₂	48 hod.	
2	A	50	bez aktivace	120 min.	
	B	50	bez aktivace	60 min.	
	C	50	bez aktivace	30 min.	
	D	50	bez aktivace	15 min.	
	E	50	bez aktivace	10 min.	
	F	50	bez aktivace	5 min.	
	G	50	H ₂ O ₂	120 min.	
	H	50	H ₂ O ₂	60 min.	
	I	50	H ₂ O ₂	30 min.	
	J	50	H ₂ O ₂	15 min.	
	K	50	H ₂ O ₂	10 min.	
	L	50	H ₂ O ₂	5 min.	
3	Q	75	bez aktivace	120 min.	
	R	75	bez aktivace	60 min.	
	S	75	bez aktivace	30 min.	
	T	75	bez aktivace	15 min.	
	U	75	bez aktivace	10 min.	
	V	75	bez aktivace	5 min.	
	W	75	H ₂ O ₂	120 min.	
	X	75	H ₂ O ₂	60 min.	
	Y	75	H ₂ O ₂	30 min.	
	Z	75	H ₂ O ₂	15 min.	
	α	75	H ₂ O ₂	10 min.	
	β	75	H ₂ O ₂	5 min.	
4	Δ	25	bez aktivace	24 hod.	
	□	25	bez aktivace	48 hod.	
	⊗	25	H ₂ O ₂	24 hod.	
	*	25	H ₂ O ₂	48 hod.	

Tabulka 6: Přehled vzorků – část 2

Sada	Vzorek	Teplota [°C]	Aktivace	Čas	Poznámky
5	b	50	bez aktivace	120 min.	
	a	50	bez aktivace	60 min.	
	c	50	bez aktivace	30 min.	
	d	50	bez aktivace	15 min.	
	e	50	bez aktivace	10 min.	
	f	50	bez aktivace	5 min.	
	b'	50	H ₂ O ₂	120 min.	
	a'	50	H ₂ O ₂	60 min.	
	c'	50	H ₂ O ₂	30 min.	
	d'	50	H ₂ O ₂	15 min.	
	e'	50	H ₂ O ₂	10 min.	
	f'	50	H ₂ O ₂	5 min.	
6	r	75	bez aktivace	120 min.	
	s	75	bez aktivace	60 min.	
	t	75	bez aktivace	30 min.	
	u	75	bez aktivace	15 min.	
	v	75	bez aktivace	10 min.	
	w	75	bez aktivace	5 min.	
	r'	75	H ₂ O ₂	120 min.	
	s'	75	H ₂ O ₂	60 min.	
	t'	75	H ₂ O ₂	30 min.	
	u'	75	H ₂ O ₂	15 min.	
	v'	75	H ₂ O ₂	10 min.	
	w'	75	H ₂ O ₂	5 min.	
7	1_Ž1	25	-	-	bez povrchové úpravy
	2_Ž1	25	-	-	
	1_Ž2	25	-	-	
	2_Ž2	25	-	-	
	3_Ž2	25	-	-	
	4_Ž2	25	-	-	
	5_Ž2	25	-	-	bez povrchové úpravy, přebroušeno
	6_Ž2	25	-	-	
	5b_Ž2	25	-	-	
	5c_Ž2	25	-	-	
	5d_Ž2	25	-	-	
	5e_Ž2	25	-	-	
6b_Ž2	25	-	-		
8	1_Wien	25	-	-	bez povrchové úpravy
	2_Wien	25	-	-	
	3_Wien	25	-	-	
9		75	bez aktivace	30 min.	statistické sady (6 vzorků)
		75	H ₂ O ₂	30 min.	
10		75	bez aktivace	120 min.	
		75	H ₂ O ₂	120 min.	

11.1 Zhodnocení řad (1), (2) a (3)

Pro první hodnocení kvality vyloučených povlaků bylo využito SEM. Pozorování ukázala, že v roztocích, kde bylo sníženo pH pomocí kyseliny chlorovodíkové nedošlo u vzorků v lázni bez peroxidu vodíku k vyloučení žádného povlaku na bázi ceritých sloučenin. Lokální zvýšení pH tedy nebylo patrně dostatečné pro rovnoměrné vysrážení hydroxidu ceričitého po celé ploše.

U vzorku (O) po 24 hodinách v lázni s přídavkem peroxidu došlo k rozpouštění hliníkové matrice a tím obohacování tuhého roztoku o měď, která se z ní vylučovala v elementární formě jako malé kuličky. Tyto kuličky vznikaly pravděpodobně rozpouštěním mědi a jejím opětovným vysrážením na povrchu v souladu s [47] (viz. obr. I)³. Tyto objekty zřejmě plní funkci krystalizačních zárodků a dochází na nich k vylučování sloučenin obsahujících cer, jak bylo prokázáno EDS analýzou (viz. obr. II.). Na oblastech v okolí intermetalik k vysrážení sloučenin na bázi ceru nedocházelo.

Toto již nebylo pozorováno na vzorku (P) v lázni s peroxidem s dobou ponoru 48 hodin. Povrch tohoto vzorku tvořily nerovnoměrné oblasti s rozrušenou vrstvou oxidů hliníku. Přítomnost ceru na povrchu nebyla potvrzena (viz. obr. III). Obr. IV nasvědčuje možnosti, že vznikla příliš tlustá vrstva, která při vysychání popraskala a z větší části ze vzorku opadala.

Povrch vzorku (M) po 24 hodinách v lázni bez aktivace peroxidem vykazoval známky pouze po naleptání kyselinou sírovou při aktivaci povrchu před ponorem do lázně s ceritou solí (viz. obr. V).

Vzorek (N) ponořený v lázni bez aktivace peroxidem po dobu 48 hodin nesl na povrchu jasné známky (viz. obr. VI) lokální alkalické koroze v oblastech těsně kolem intermetalických částic. Přítomnost sloučenin na bázi ceru opět nebyla prokázána

Vzorek (C) ponořený v lázni o teplotě 50 °C po dobu 30 minut bez aktivace peroxidem vykazoval známky počínající lokální alkalické koroze. (viz. obr. VII) Na povrchu vzorku (I) vystavenému stejným podmínkám, ovšem v lázni obsahující i peroxid, byla pozorována přítomnost prasklin v oxidické vrstvě v okolí intermetalických částic postupujících pravděpodobně podél hranic zrn matrice (viz. obr. VIII). Přítomnost ceru nebyla pomocí EDS potvrzena (viz. obr. IX).

Vzorky (S, Q) bez aktivace v lázni o teplotě 75 °C vykazovaly pouze stopy po napadení lokální alkalické koroze v oblasti intermetalických částic a to jak po ponoru trvajícím 30 minut (viz. obr. X), tak i po ponoru trvajícím 120 minut (viz. obr. XI). Přítomnost ceru nebyla opět potvrzena.

Povrch vzorků (Y, W) s aktivací z lázně o teplotě 75 °C vypadal téměř shodně (viz. obr. XII a XIII). Rozdíl byl pouze v přítomnosti korozních produktů. Vlivem peroxidu vodíku docházelo patrně při katodických depolarizačních reakcích k lokálnímu zvýšení pH, které způsobilo vysrážení hlinitých kationtů z matrice do formy červíkovitých útvarů nerozpustného hydroxidu hlinitého, který na povrchu vzorků zůstával.

³ Obrázky značené římskými číslicemi jsou součástí přílohy.

Na základě uvedené interpretace snímků a spekter bylo rozhodnuto při dalším postupu pH lázně neupravovat. Vliv úpravy pH (nejednoznačně popsané v [9]) tedy v naší práci jako pozitivní potvrzen nebyl.

11.2 Zhodnocení morfologie povlaků řad (4), (5) a (6)

Z důvodu negativních výsledků řad (1), (2) a (3) byly připraveny další sady vzorků. Tentokrát u nich nebylo upravováno pH (pH (0,005 M roztoku CeCl_3) = 5,25 (při 25 °C)). Dále byl vypuštěn krok s aktivací povrchu pomocí roztoku kyseliny sírové. Hlavním účelem tohoto kroku bylo zdrsnění povrchu materiálu, jehož důsledkem bylo dosažení lepší adheze nátěrů k podkladu. Tento krok by neměl mít pro potenciodynamická měření význam. Dalším přínosem vynecháním tohoto kroku bylo sjednocení podmínek experimentu a další odborné práce [48], která se zabývala potenciodynamickým hodnocením povlaků na bázi ceru na slitině AA 5083.

U vzorku (Δ) po 24 hodinovém ponoru v lázni za laboratorní teploty byl pozorován vznik povlaku v oblasti intermetalik (viz. obr. XIV). V tomto místě byla pomocí EDS prokázána přítomnost ceru (viz. obr. XV). Nad maticí sloučeniny obsahující cer nalezeny nebyly (viz. obr. XVI).

Povlak na vzorku (\square) s ponorem v lázni na 48 hodin se zdál být více rovnoměrný než u předchozího vzorku jak nad intermetaliky, tak i nad maticí. EDS přítomnost ceru nad intermetaliky i v povlaku nad maticí prokázala.

Na vzorku (\otimes) po ponoru trvajícím 24 hodin v aktivované lázni vznikl zdánlivě rovnoměrný povlak (viz. obr. XX). Při větším zvětšení ale bylo v tomto povlaku viditelné velké množství prasklin (viz. obr. XXI). Cer byl potvrzen jak nad maticí, tak i v povlaku nad intermetaliky.

Intermetalika vzorku ($*$) po ponoru v lázni s aktivací po dobu 48 hodin jsou nerovnoměrně pokryta sloučeninami, pravděpodobně obsahujícími cer. (viz. obr. XXII) Přesné složení jednotlivých objektů nad intermetalikem nelze pomocí EDS určit. EDS analýza z celkové oblasti nad intermetalikem přítomnost ceru prokázala. Rovněž tak tomu bylo v oblasti nad hliníkovou maticí. Při větším zvětšení jsou opět na povlaku viditelné praskliny. Rovněž na maticí je již viditelný vznik velkého množství částic kulovitěho tvaru o průměru přibližně 0,5 μm .

Na vzorku (c) (viz. obr. XXIII) po ponoru v lázni bez aktivace při teplotě 50 °C po dobu 30 minut došlo k vylučování cer obsahujících sloučenin nad intermetaliky i maticí.

Vzhled povlaku vzorku (b) (viz. obr. XXIV) vytvořeného za stejných podmínek jako předchozí, ale s dobou ponoru 120 minut je podobná. V tomto případě byl cer pomocí EDS nalezen jak nad intermetaliky, tak i v povlaku na hliníkové maticí.

Rovněž vzhled povrchu vzorků z lázně o teplotě 50 °C s aktivací peroxidem vodíku (b') (viz. obr. XXV) (dobu ponoru 120 minut) a (c') (viz. obr. XXVI) (dobu ponoru 30 minut) je velmi podobný. Přítomnost ceru byla potvrzena pomocí EDS nad intermetaliky i nad hliníkovou maticí.

U povlaků na vzorcích (r) (viz. obr. XXVII) a (t) (viz. obr. XXVIII) vzniklých v lázni bez aktivace peroxidem vodíku při teplotě 75 °C byl pomocí SEM pozorován vznik

rovnoměrného povlaku na matrici. Větší objekty byly opět pozorovány nad intermetaliky. Přítomnost ceru byla prokázána pomocí EDS.

Jak lze zřetelně vidět na obrázku 11 po 30 minutovém ponoru v lázni s aktivací při teplotě 75 °C (vzorek (r')) narostla na intermetaliku výrazná vrstva sloučenin. Vzhledově i velikostně je tento objekt srovnatelný se vzniklými povlaky nad intermetaliky, jejichž obrázky byly publikovány [57] a [48]. Bylo tedy předpokládáno jejich podobné složení i ochranný účinek. Analýza EDS bohatý výskyt ceru prokázala (viz. obr XXIX a XXX).⁴

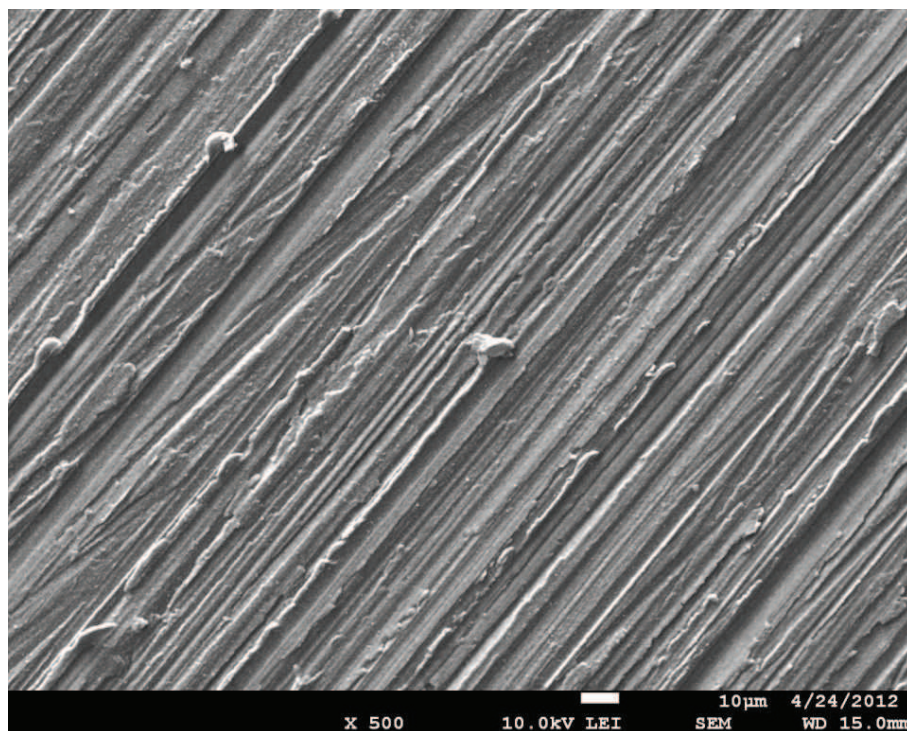


Obrázek 11: Sloučeniny ceru vyloučené na intermetaliku po ponoru při 75 °C po dobu 30 minut (SEM)

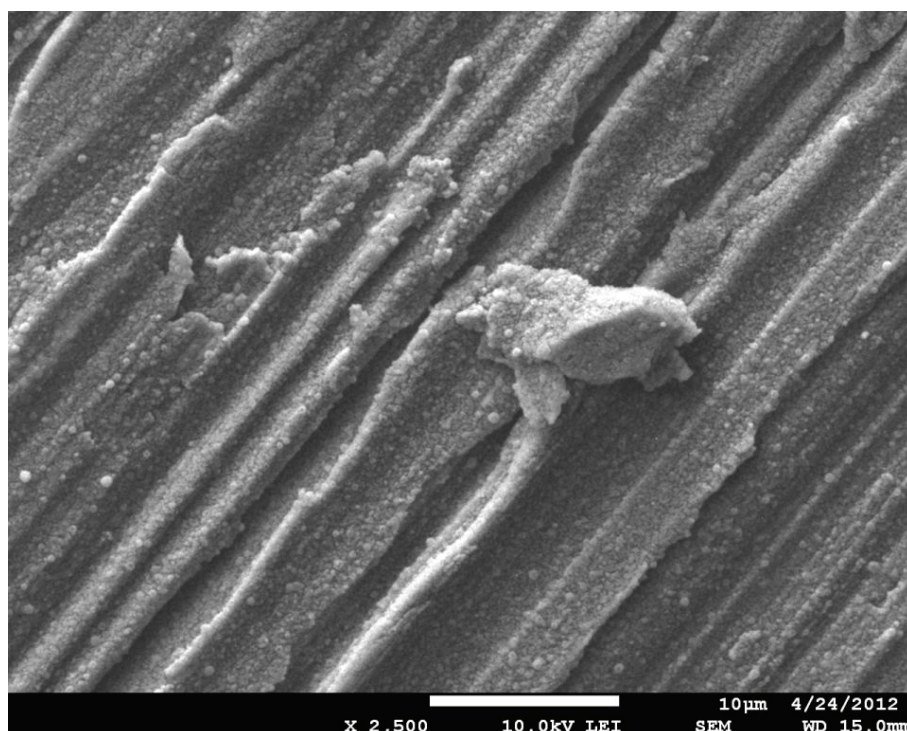
S rostoucím časem ponoru (120 minut,) (vzorek (r')) v aktivované lázni z roztoku chloridu ceritého při stejné teplotě došlo k zesílení narostlé vrstvy. To nejen na intermetaliku, ale i na matrici v souladu s modelem [46] jak bylo dokázáno EDS analýzou. Vzhled tohoto vzorku je zachycen na obrázku 12, v detailu na obrázku 13.

Při větším zvětšení (2 500krát) je vidět struktura povlaku tvořenou velkým množstvím vzájemně srostlých útvarů kulovitěho tvaru. Detail této struktury je znázorněn na obrázku 14 a 15. V dalších zvětšení v příloze na obrázcích XXXI, XXXII a XXIII.

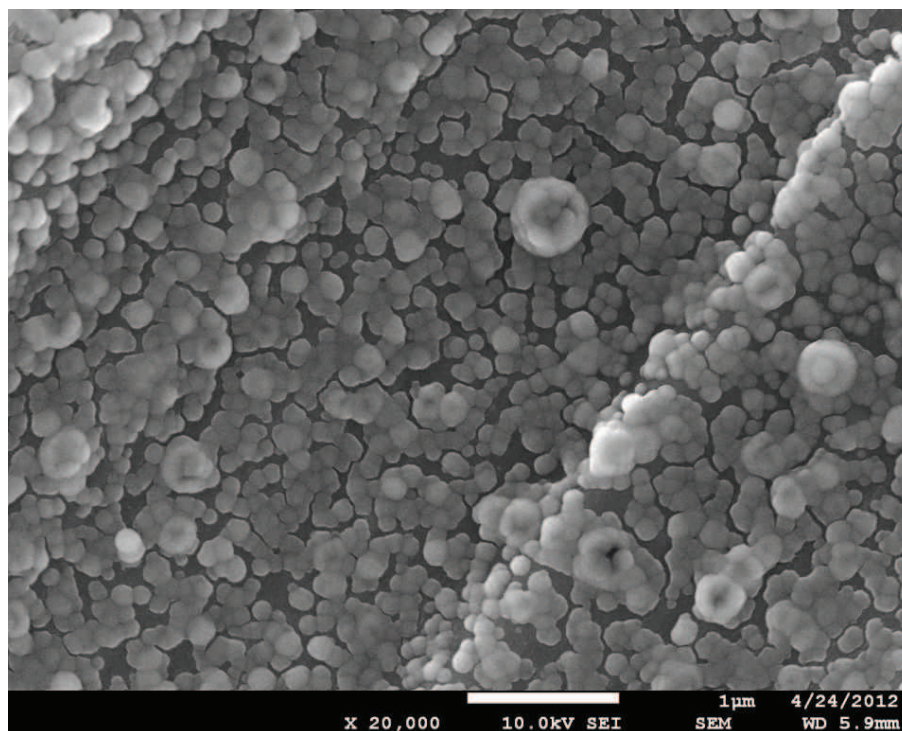
⁴ Pro zachycení mědi, které intermetalikum obsahuje, pod vzniklým povlakem bylo nutno zvýšit urychlovací napětí z 10 keV na 15 keV. To poukazuje na velkou mocnost vytvořené vrstvy.



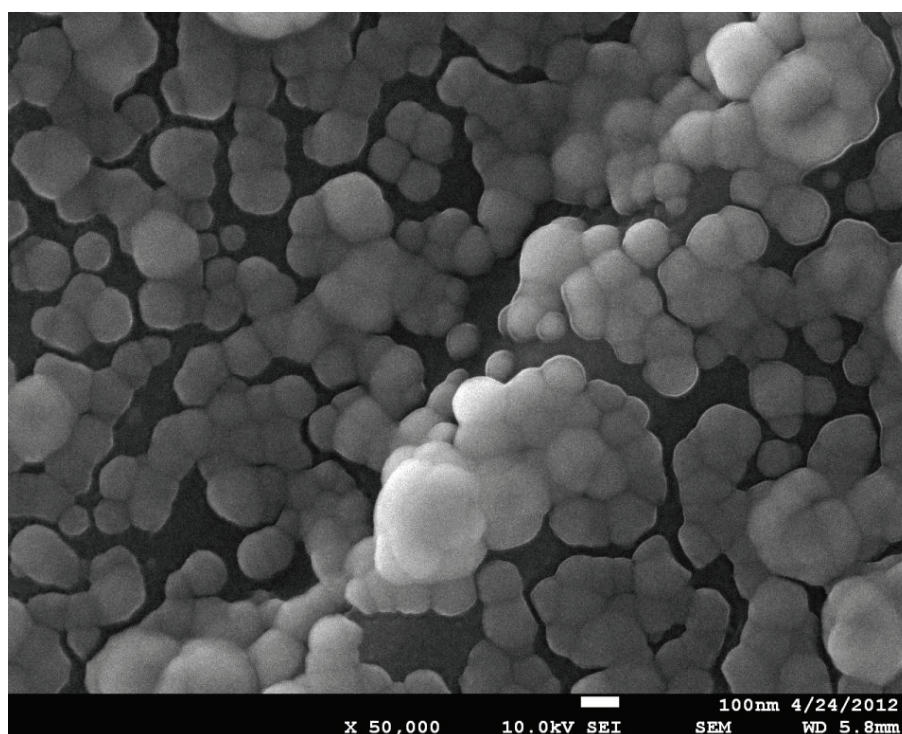
Obrázek 12: Povrch slitiny AA 2024 po ponoru v roztoku CeCl_3 (2 hodiny, 75 °C) s aktivací H_2O_2



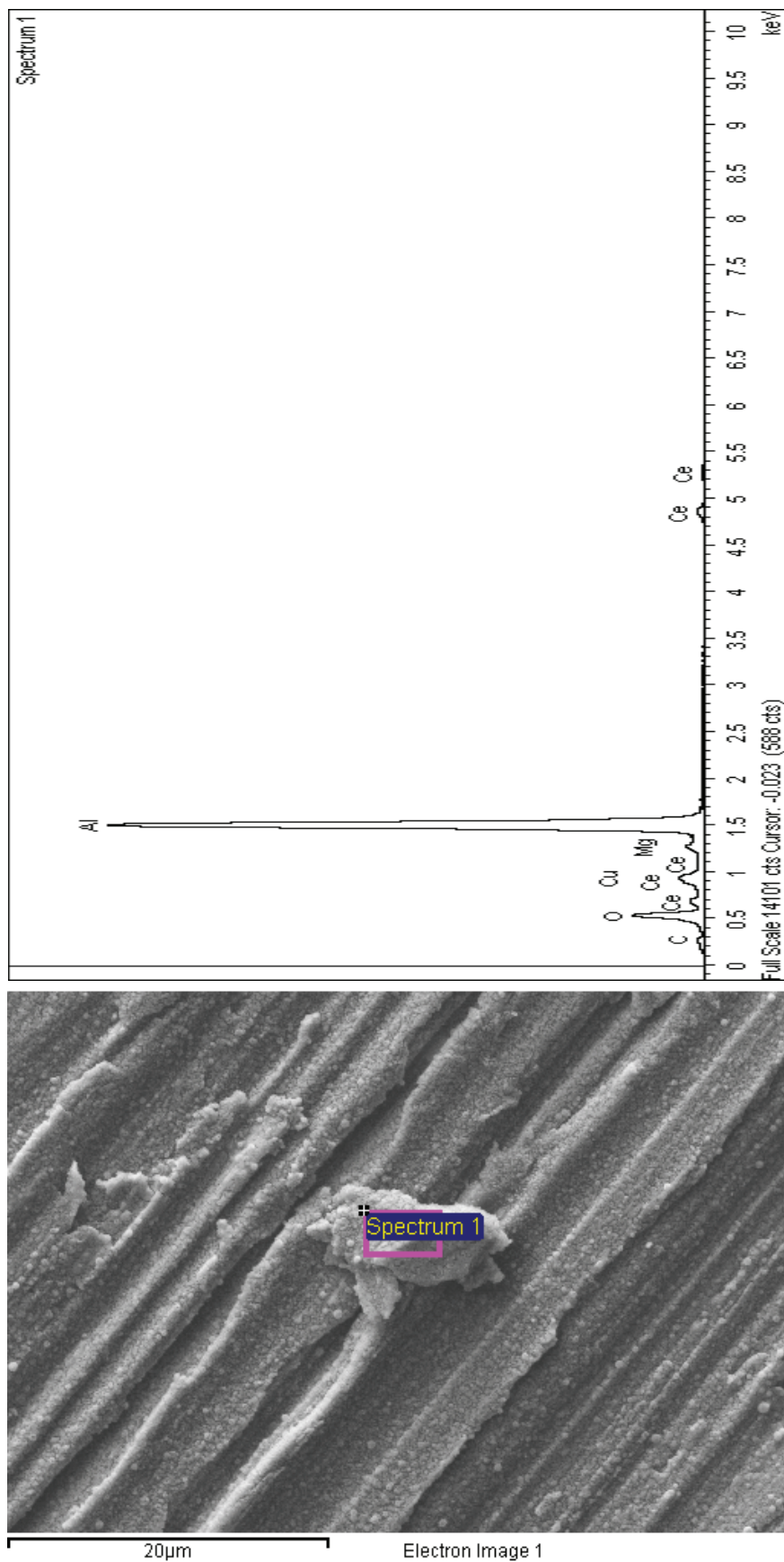
Obrázek 13: Detail intermetalika na povrchu slitiny AA 2024 po ponoru v roztoku CeCl_3 (2 hodiny, 75 °C) s aktivací H_2O_2 .



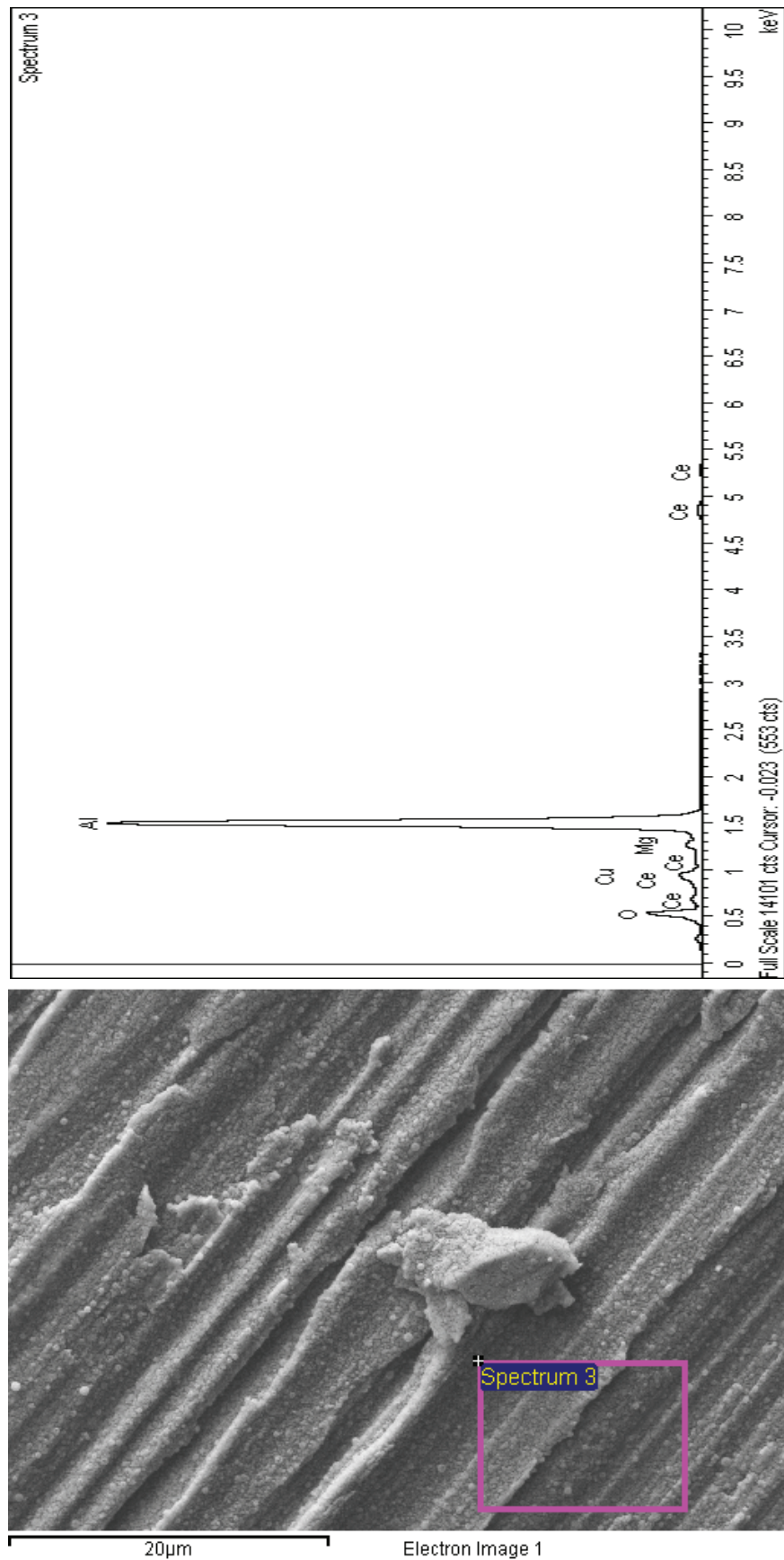
Obrázek 14: Detail vyloučených ceritých sloučenin na matrici slitiny AA 2024 po ponoru do roztoku CeCl_3 s aktivací H_2O_2 (2 hodiny, 75 °C) (SEM)



Obrázek 15: Detail vyloučených ceritých sloučenin na matrici slitiny AA 2024 po ponoru do roztoku CeCl_3 s aktivací H_2O_2 (2 hodiny, 75 °C) (SEM)



Obrázek 16: EDS analýza povlaku utvořeném na intermetaliku slitiny AA 2024 po ponoru do roztoku; $CeCl_3$ s aktivací H_2O_2 (2 hodiny, 75 °C)



Obrázek 17: EDS analýza povlaku utvořeném na matrici slitiny AA 2024 po ponoru do roztoku $CeCl_3$ s aktivací H_2O_2 (2 hodiny, 75 °C).

11.3 Potenciodynamické zkoušky

Pomocí EDS analýzy byla u řad (4), (5) a (6) prokázána přítomnost ceru v povlaku, a to zejména v oblastech nad intermetaliky. Bylo tedy přistoupeno k jejich hodnocení pomocí potenciodynamických zkoušek na pracovišti Strojnické fakulty Žilinské univerzity v Žilině.

Pro vyhodnocení potenciodynamických křivek v programu EC-Lab [58] bylo využito čtyř různých postupů vyhodnocení polarizačních odporů pomocí funkcí Tafel-Fit a Rp-Fit

Tafel-Fit

Stern–Gearyho rovnice užitá v software [58] předpokládá pro $E > E_{kor}$ převahu anodických reakcí a pro $E < E_{kor}$ převahu katodických reakcí.

$$I \approx I_{corr} \cdot 10^{\frac{E-E_{kor}}{\beta_a}}, \text{ pro } E > E_{kor} \quad (14)$$

$$I \approx I_{kor} \cdot 10^{\frac{E-E_{kor}}{\beta_c}}, \text{ pro } E < E_{kor} \quad (15)$$

V souřadnicích závislosti $\log|I|$ na E vzniknou dvě lineární části, jedna pro $E > E_{kor}$ a jedna pro $E < E_{kor}$.

$$\log|I| \approx \frac{E - E_{kor}}{\beta_a} + \log I_{kor}, \text{ pro } E > E_{kor} \quad (16)$$

$$\log|I| \approx \frac{E - E_{kor}}{\beta_c} + \log I_{kor}, \text{ pro } E < E_{kor} \quad (17)$$

Symboly β_a a β_c značí Tafelovy konstanty [mV]. Užitá metoda tedy hledá korozní proud jako průsečík směrnic tečen obou větví křivky při hodnotě korozního potenciálu.

Rp-Fit

Pro E dostatečně blízké E_{kor} je možné Stern–Gearyho rovnici zjednodušit na:

$$I = I_{kor} (E - E_{kor}) \cdot \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} \ln 10 \quad (18)$$

Tato rovnice je běžně prezentována pro $E = f(I)$ ve tvaru:

$$E = \frac{I \beta_a \beta_c}{I_{kor} (\beta_a + \beta_c) \ln 10} + E_{kor} \quad (19)$$

Po vyjádření tímto způsobem lze vidět, že $E = E_{kor}$ pro $I = 0$. Směrnice této rovnice je nazývána *polarizační odpor*, protože její jednotkou je odpor a je běžně označována R_p .

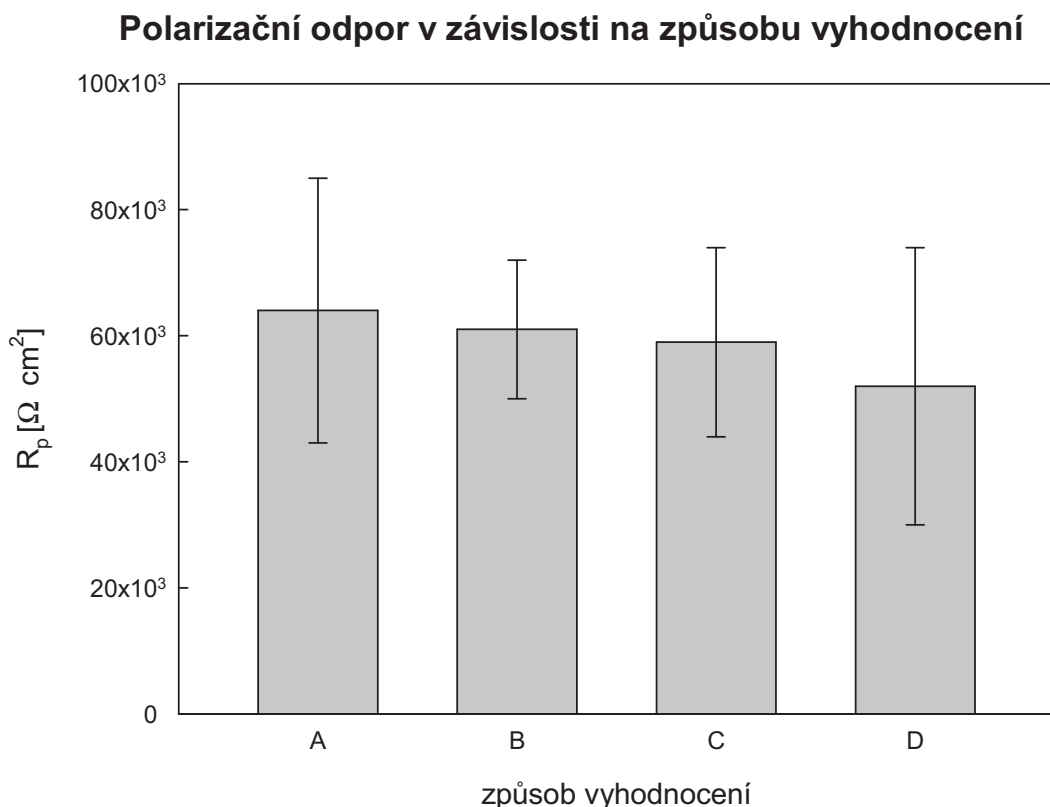
$$\text{Polarizační odpor} = R_{p, E_{kor}} = \frac{\beta_a \beta_c}{I_{kor} (\beta_a + \beta_c) \ln 10} \quad (20)$$

V užitém software [58] je možné využít i lineární vyhodnocení (Linear-Fit) se stejným výsledkem, ale použití Rp-Fit je výhodnější. Při vyhodnocení totiž zároveň s hodnotou polarizačního odporu získáváme i hodnotu korozního potenciálu i korozního proudu.

Popis metod:

- A. První způsob vyhodnocení spočíval v kombinaci funkcí Tafel-Fit (s využitím automatické lokalizace minima proudové hustoty pro nalezení E_{kor}) a funkce Rp-Fit (s využitím Tafelových konstant anodické a katodické větve $\beta(a)$ a $\beta(c)$ získaných pomocí funkce Tafel-Fit)
- B. Druhá metoda vyhodnocení spočívala v kombinaci funkcí Tafel-Fit (**bez** využití automatické lokalizace minima proudové hustoty pro nalezení E_{kor}) a funkce Rp-Fit (s využitím Tafelových konstant anodické a katodické větve $\beta(a)$ a $\beta(c)$ získaných pomocí funkce Tafel-Fit)
- C. Další způsob vyhodnocení byl založen na vyhodnocení pouze pomocí funkce Rp-Fit
- D. Pro tento způsob byla použita funkce Rp-Fit s ručním výběrem malé množiny bodů těsně kolem E_{kor} .

Výsledky získané těmito metodami jsou znázorněny v obrázku 18.



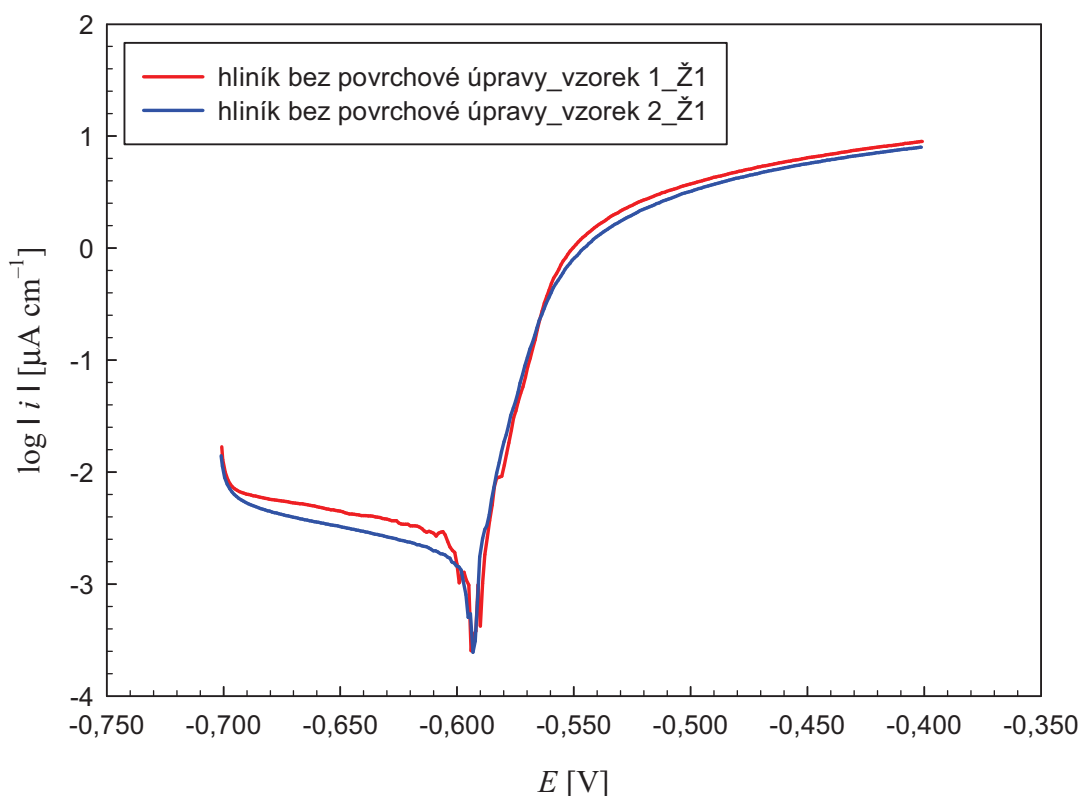
Obrázek 18: Graf znázorňující hodnoty polarizačních odporů v závislosti na způsobu vyhodnocení včetně směrodatných odchylek na vzorcích 75°C/2 hodiny/bez peroxidu

S přihlédnutím k příměrenosti chyby ($\pm 2\sigma$) získaných hodnot a preferování principu užití jednotného modelu vyhodnocení byly další závěry vyvozovány způsobem (A).

11.3.1 Výsledky první (přehledové) řady potenciodynamických měření

Nejprve byly měřeny vzorky materiálu bez povrchové úpravy (se všemi shodnými předchozími kroky (obroušení, odmaštění a oplachy)). Jejich křivky byly téměř totožné a hodnoty jejich polarizačních odporů vycházely shodně s relativně velmi malou odchylkou. Při hodnotách 586 Ω a 726 Ω vychází průměrná hodnota 656 Ω .⁵

Vzorky AA 2024 bez povrchové úpravy



Obrázek 19: Potenciodynamické křivky vzorků bez povrchové úpravy

Tabulka 7: Vyhodnocení potenciodynamických křivek vzorků bez povrchové úpravy

	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\beta(a)$	$\beta(c)$	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
vzorek A	-593,3	5,3	89,9	243,0	-602,7	39,3	726
vzorek B	-593,1	3,4	53,5	740,6	-602,9	37,0	586
průměr	-593,2	4,4			-602,8	38,1	656

Při porovnání s hodnotami získanými z měření provedenými na pracovišti ve Vídni (Technische Universität Wien – Fakultät für Technische Chemie) se ukázalo, že vyhodnocování pomocí funkce Rp-Fit není příliš vhodné v případě, že hodnoty

⁵ Obě zmíněné hodnoty tedy určují relativní chybu 11 %. Jak bude uvedeno dále při diskusi výsledků získaných v případě povlaků, dosahují relativní chyby běžně 50 %, v absolutním měřítku potom např. 40 k Ω .

celkového proudu I_{abs} a korozního proudu I_{kor} jsou si navzájem blízké. Tedy, že jejich rozdíl není menší než dva řády.

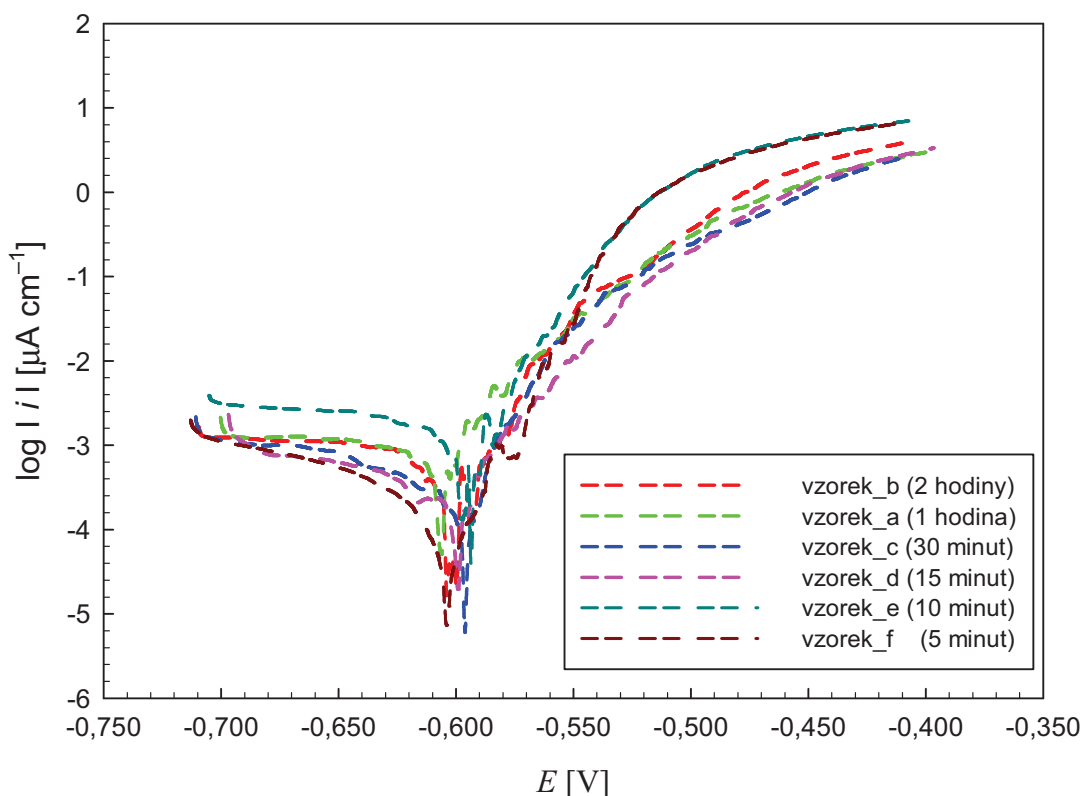
Proto byly křivky znovu vyhodnoceny ručně v programu MS Excel, kde byl polarizační proud odečten jako směrnice křivky v okolí $I = 0$. [59]

Tabulka 8: Hodnoty R_p vzorků bez povrchové úpravy (Žilina 1) s lineárním vyhodnocením

Vzorek	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
hliník bez povrchové úpravy_vzorek 1_Ž1	2 641
hliník bez povrchové úpravy_vzorek 2_Ž1	3 241
průměr	2 941

V následující části jsou vyobrazeny potenciodynamické křivky a jejich vyhodnocení jednotlivých časových a teplotních řad.

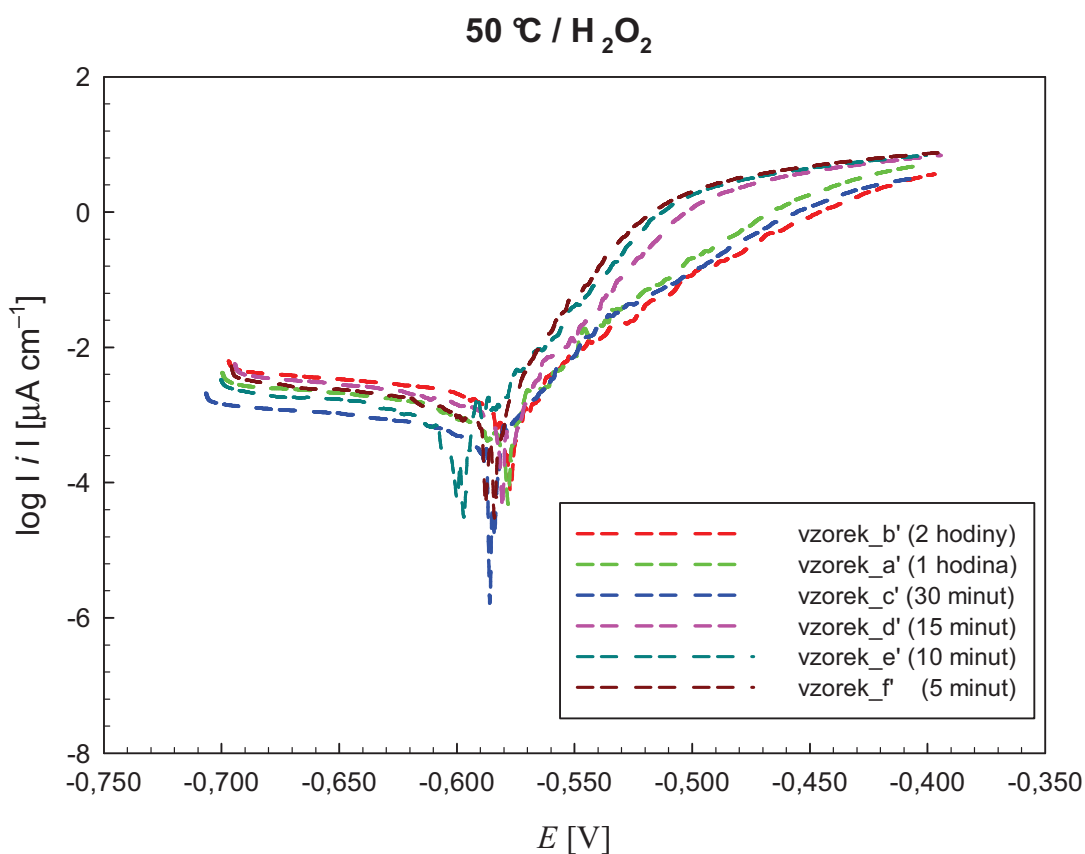
50 °C / bez aktivace



Obrázek 20: Potenciodynamické křivky sady vzorků s povlaky za podmínek (50°C, bez peroxidu vodíku)

Tabulka 9: Vyhodnocení potenciodynamických křivek sady vzorků s povlaky za podmínek (50 °C, bez peroxidu vodíku)

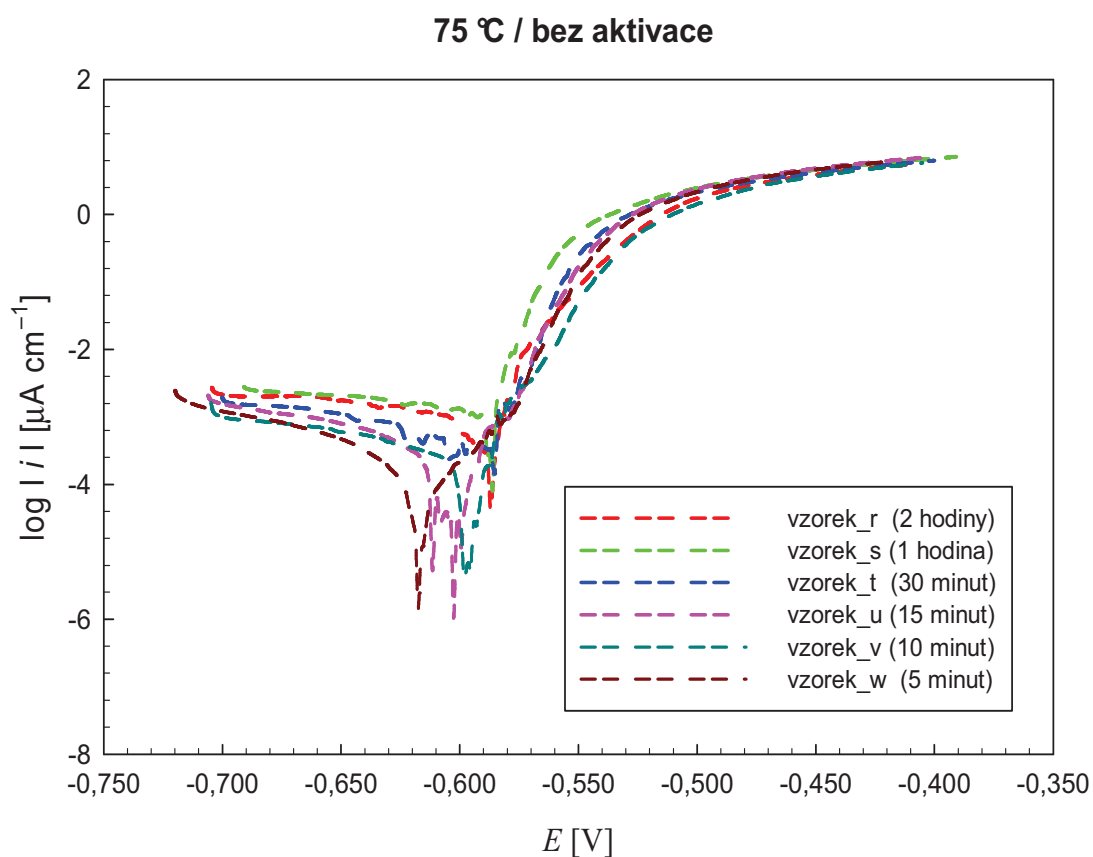
t [hod.]	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E_{kor} [mV]	i_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\beta(a)$	$\beta(c)$	E_{kor} [mV]	i_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
0,08	-603,806	0,205	40,5	123	-609	0,29	45 100
0,17	-594,332	1,499	32,6	306,9	-601	2,22	5 780
0,25	-599,186	0,752	52,1	220,9	-607	0,78	23 600
0,5	-596,027	0,856	64,3	184,7	-604	1,33	15 600
1	-606,48	1,789	62,3	369,9	-613	2,46	9 410
2	-601,303	0,492	47,2	211,7	-604	0,91	18 500



Obrázek 21: Potenciodynamické křivky sady vzorků s povlaky za podmínek (50°C, s peroxidem vodíku)

Tabulka 10: Vyhodnocení potenciodynamických křivek sady vzorků s povlaky za podmínek (50 °C, s peroxidem vodíku)

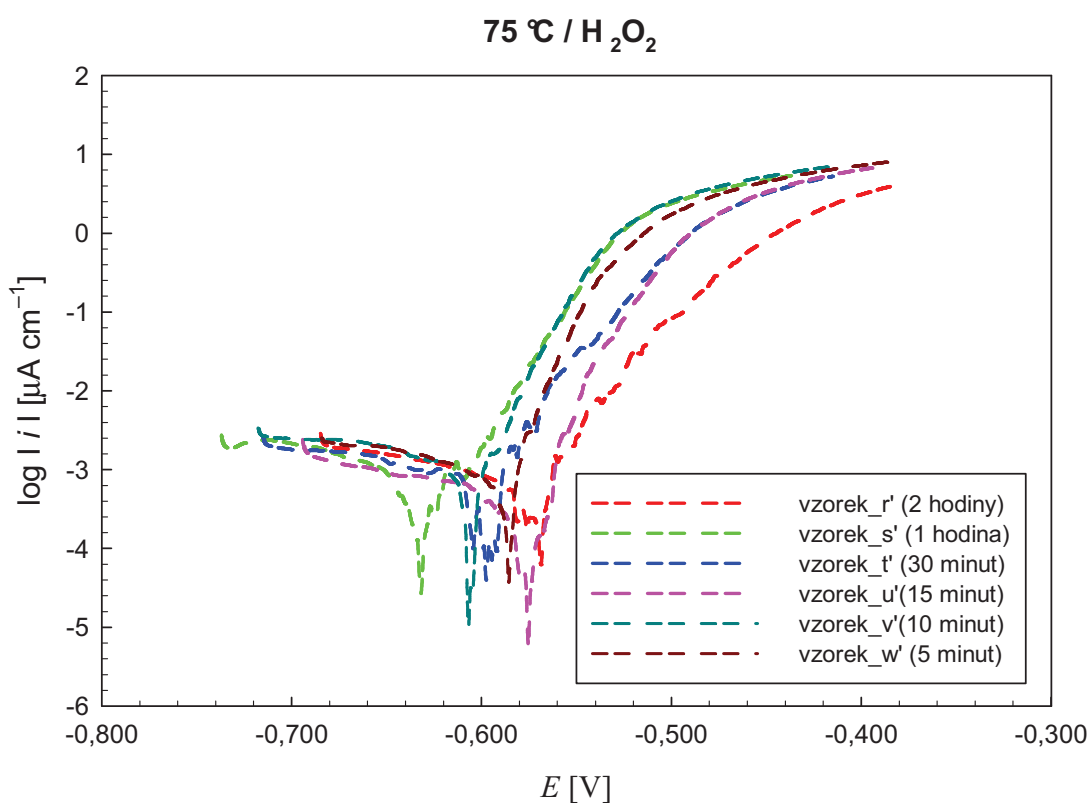
t [hod.]	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\beta(a)$	$\beta(c)$	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
0,08	-585	1,484	48,2	123,0	-593	3,77	4 870
0,17	-598	1,707	60,0	306,9	-604	2,11	10 700
0,25	-581	3,041	64,7	220,9	-587	4,12	5 410
0,5	-586	0,810	63,0	184,7	-591	1,50	15 700
1	-579	2,222	62,8	369,9	-586	2,00	8 940
2	-577	3,835	67,0	211,7	-582	4,22	5 750



Obrázek 22: Potenciodynamické křivky sady vzorků s povlaky za podmínek (75 °C, bez peroxidu vodíku)

Tabulka 11: Vyhodnocení potenciodynamických křivek sady vzorků s povlaky za podmínek (75 °C, bez peroxidu vodíku)

t [hod.]	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\beta(a)$	$\beta(c)$	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
0,08	-617	0,136	40,5	81,0	-617	0,16	73 700
0,17	-597	0,129	39,4	95,5	-604	0,75	16 100
0,25	-603	0,035	28,9	342,4	-607	0,27	43 500
0,5	-587	0,433	27,3	178,2	-597	1,07	9 640
1	-586	1,758	55,0	268,7	-598	7,89	2 510
2	-587	1,522	62,0	283,0	-597	6,37	3 470

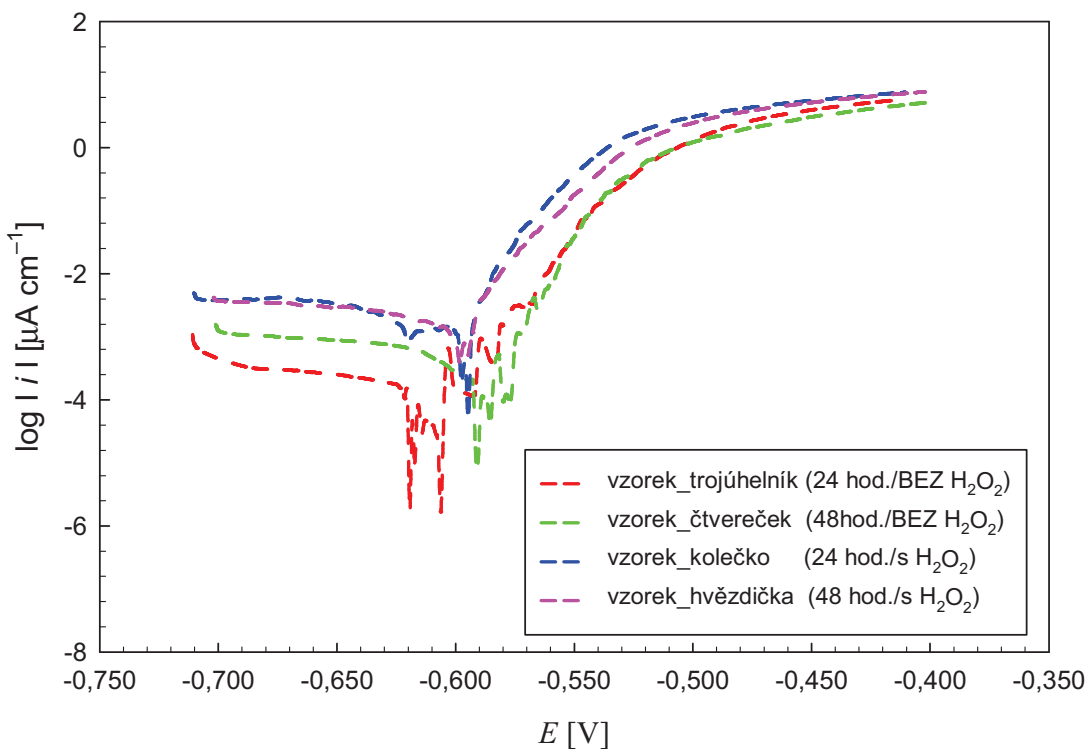


Obrázek 23: Potenciodynamické křivky sady vzorků s povlaky za podmínek (75 °C, s peroxidem vodíku)

Tabulka 12: Vyhodnocení potenciodynamických křivek sady vzorků s povlaky za podmínek (75 °C, s peroxidem vodíku)

t [hod.]	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\beta(a)$	$\beta(c)$	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
0,08	-585	1,584	71,9	81,0	-617	5,42	4 160
0,17	-607	0,929	46,3	95,5	-604	0,91	7 530
0,25	-576	0,385	40,8	342,4	-607	0,34	43 600
0,5	-596	0,901	45,9	178,2	-597	1,82	9 690
1	-632	0,655	47,3	268,7	-598	0,71	21 100
2	-570	1,424	51,6	283,0	-597	1,88	9 820

25 °C / dlouhodobé ponory



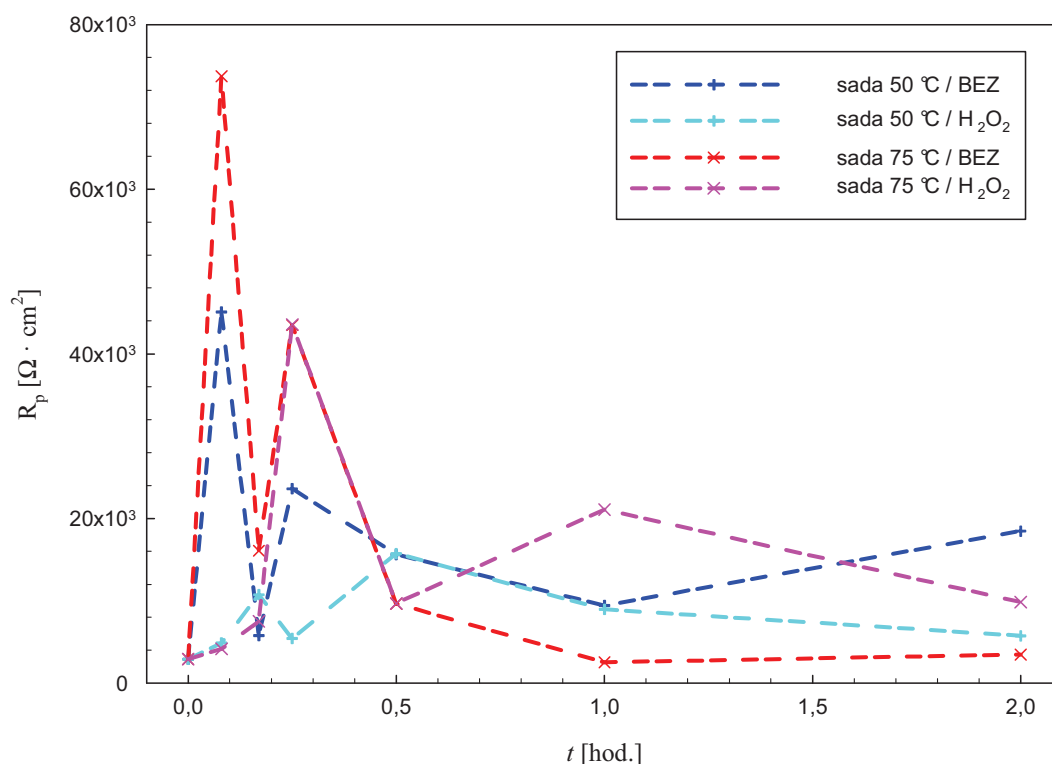
Obrázek 24: Potenciodynamické křivky sady vzorků po dlouhodobém ponoru při teplotě 25 °C s/bez peroxidu vodíku

Tabulka 13: Vyhodnocení potenciodynamických křivek sady vzorků s povlaky vytvářenými při dlouhodobém ponoru za laboratorní teploty (25 °C)

vzorek	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\beta(a)$	$\beta(c)$	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
24 hodin / BEZ	-610	0,004	47,0	208,0	-614	0,18	9 180
48 hodin / BEZ	-590	0,218	61,8	242,2	-594	2,22	9 670
24 hodin / + H ₂ O ₂	-594	2,304	49,3	246,3	-605	7,58	2 360
48 hodin / + H ₂ O ₂	-599	4,049	65,0	257,5	-607	8,92	2 530

Jak lze vidět již ze souboru křivek, nebyla pozorována přímá závislost mezi hodnotami korozního potenciálu (horizontální posun křivek) ani korozního proudu (vertikální posun křivek) a dobou ponoru v lázni.

Vzorky bylo možno z důvodů momentálních podmínek měření na cizím pracovišti měřit jen jednou. Bylo tak učiněno i při vědomí nízké reprodukovatelnosti výsledků potenciodynamických měření popsané v [55].



Obrázek 25: Porovnání vývoje hodnot polarizačních odporů povlaků v závislosti na teplotě a době ponoru

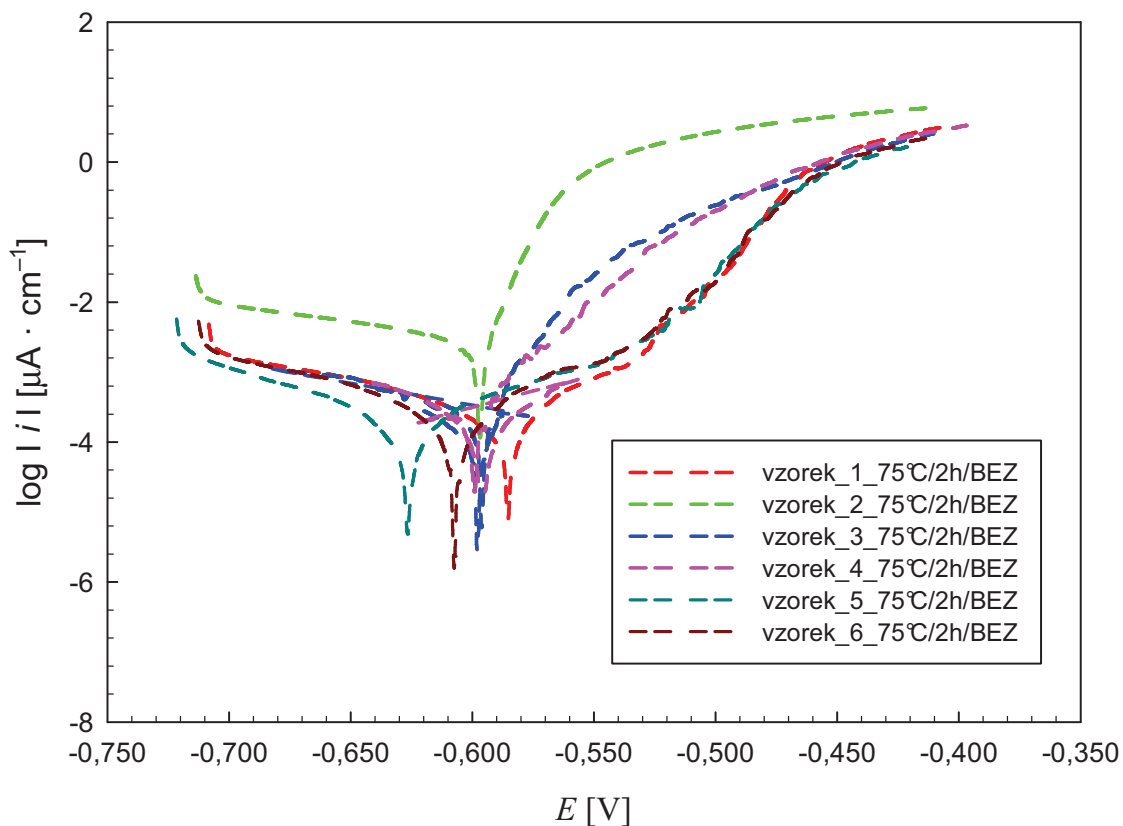
U hodnot polarizačních odporů, znázorněných na Obrázek 25, nebyl pozorován žádný trend jejich velikosti v závislosti na době ponoru vzorku. Zejména hodnoty u kratších časů ponoru jsou považovány za nedůvěryhodné. Bylo sice možno eliminací některých hodnot získat monotónní závislosti (např. modrá závislost na obr. 25 po vyloučení 1., 3. a 4. bodu), pro tento postup však neexistovalo legitimní zdůvodnění volby vyřazených hodnot. Zásadní skutečností také je, že i při tomto postupu by vycházely hodnoty polarizačních odporů velmi nízké s ohledem na očekávanou pasivační účinnost povlaků a nakonec i s ohledem na výsledky publikované v literatuře [48].

11.3.2 Výsledky druhé (statistické) řady potenciodynamických měření

Na základě výsledků popsaných v předchozím odstavci bylo přistoupeno k vytvoření dalších sérií vzorků pro časy 30 minut a 2 hodiny. Každou sadu tvořilo 6 vzorků, aby mohly být naměřené hodnoty podrobeny i statistickému vyhodnocení.

V následující sekci jsou tabulky s vyhodnocenými vlastnostmi vzorků z nových sad.

75 °C / 2 hodiny / bez aktivace



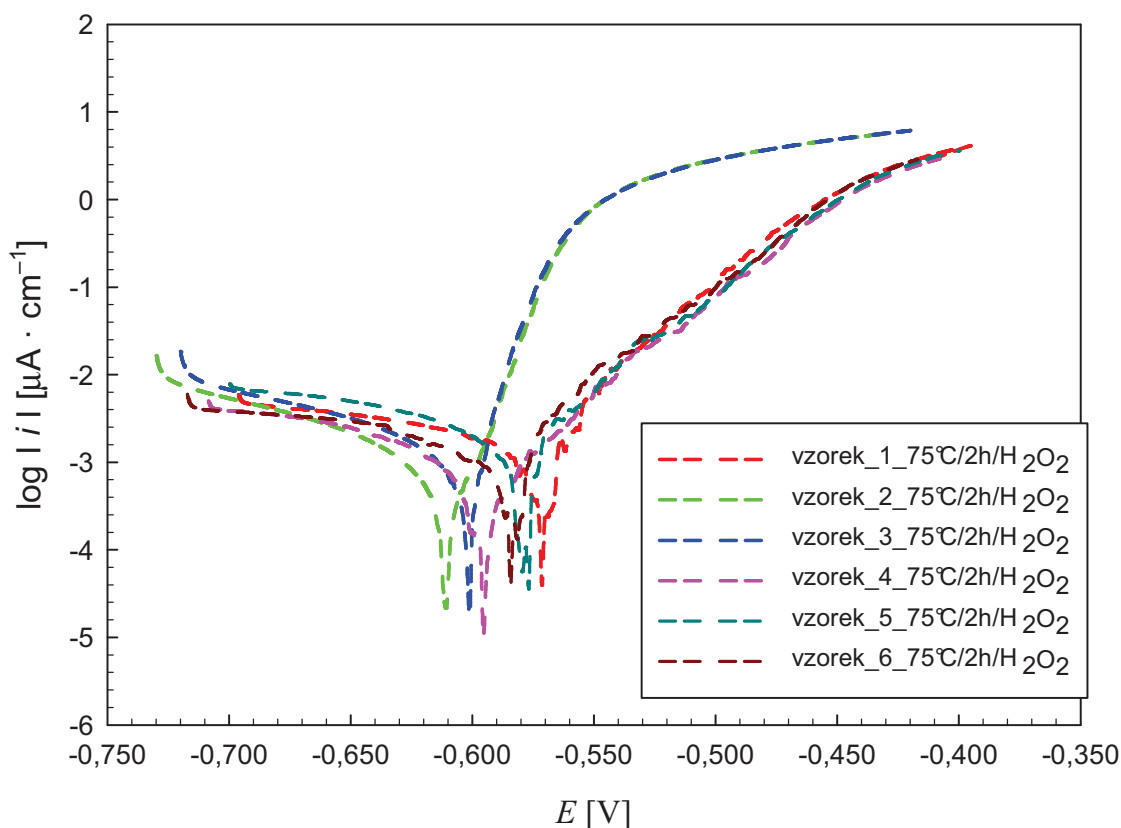
Obrázek 26: Potenciodynamické křivky sady vzorků při ponoru na dobu 2 hodiny při 75 °C v lázni bez peroxidu vodíku

Tabulka 14: Vyhodnocení vzorků s dobou ponoru 2 hodiny při 75 °C bez aktivace peroxidem vodíku

vzorek	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\beta(a)$	$\beta(c)$	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
1	-586	0,120	38,7	87,1	-589	0,14	82 188
3	-598	0,058	37,0	65,8	-601	0,19	55 415
4	-595	0,047	35,7	57,2	-596	0,17	55 946
5	-625	0,016	38,8	37,8	-627	0,01	71 629
6	-607	0,075	42,2	61,0	-608	1,00	57 736
průměr	-600	0,06			-604	0,3	64 000
$\pm 2\sigma$	30	0,08			26	0,8	21 000

Z důvodů odlehlosti byla z vyhodnocení vynechána křivka 2.

75 °C / 2 hodiny / H₂O₂



Obrázek 27: Potenciodynamické křivky sady vzorků při ponoru na dobu 2 hodiny při 75 °C v lázni s peroxidem vodíku

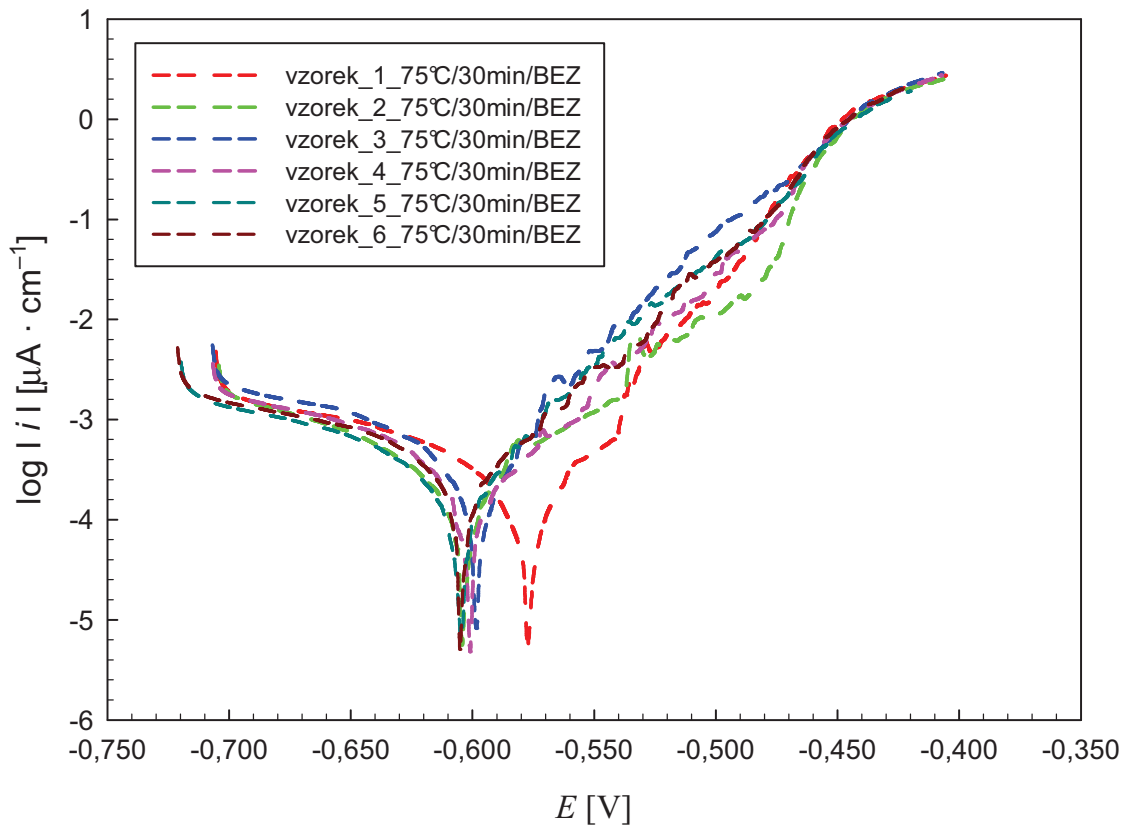
Tabulka 15: Vyhodnocení potenciodynamických křivek vzorků (1-3) sady při ponoru na dobu 2 hodiny při 75 °C v lázni s peroxidem vodíku (rozdělení řady viz. komentář na str.57)

vzorek	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E _{kor} [mV]	I _{kor} [μA · cm ⁻²]	β(a)	β(c)	E _{kor} [mV]	I _{kor} [μA · cm ⁻²]	R _p [Ω · cm ²]
1	-567	0,913	44,9	153,4	-575,7	3,34	4 472
2	-611	1,104	45,2	129,6	-616,3	1,89	7 727
3	-601	1,908	47,1	192,0	-611,1	12,80	1 285
průměr	-600	1,3			-600	3	4 000
± 2σ	40	0,8			30	9	5 000

Tabulka 16: Vyhodnocení potenciodynamických křivek vzorků (4-6) ze sady při ponoru na dobu 2 hodiny při 75 °C v lázni s peroxidem vodíku

vzorek	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E _{kor} [mV]	I _{kor} [μA · cm ⁻²]	β(a)	β(c)	E _{kor} [mV]	I _{kor} [μA · cm ⁻²]	R _p [Ω · cm ²]
4	-596	0,079	40,2	66,6	-596,2	0,19	58 353
5	-625	0,016	39,0	39,2	-627,0	0,12	71 629
6	-607	0,075	42,2	61,4	-608,0	0,19	57 736
průměr	-609	0,05			-610	0,16	62 000
± 2σ	24	0,05			25	0,06	12 000

75 °C / 30 minut / bez aktivace

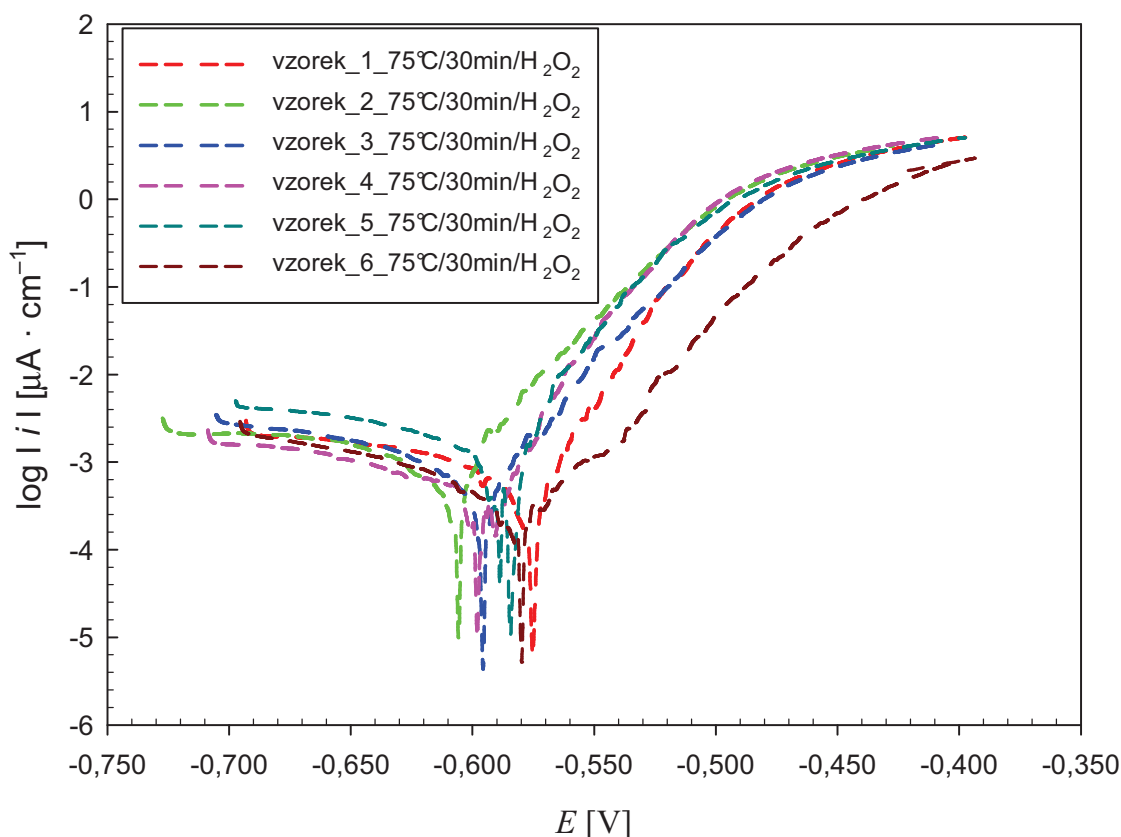


Obrázek 28: Potenciodynamické křivky sady vzorků při ponoru na dobu 30 minut při 75 °C v lázni bez peroxidu vodíku.

Tabulka 17: Potenciodynamické křivky sady vzorků při ponoru na dobu 30 minut při 75 °C v lázni bez peroxidu vodíku.

vzorek	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E_{kor} [mV]	i_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\beta(a)$	$\beta(c)$	E_{kor} [mV]	i_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
1	-577	0,171	39,3	107,1	-578,5	0,20	62 890
2	-602	0,035	38,1	48,7	-605,5	0,98	52 286
3	-598	0,447	48,7	140,6	-601,8	0,50	31 388
4	-601	0,168	44,6	82,6	-600,6	0,23	53 680
5	-605	0,235	46,1	114,7	-606,4	0,26	54 388
6	-605	0,188	44,3	94,9	-605,0	0,30	43 361
průměr	-598	0,20			-600	0,4	49 000
$\pm 2\sigma$	21	0,27			21	0,5	21 000

75 °C / 30 minut / H₂O₂



Obrázek 29: Potenciodynamické křivky sady vzorků při ponoru na dobu 30 minut při 75 °C v lázni s peroxidem vodíku.

Tabulka 18: Vyhodnocení potenciodynamických křivek vzorků (1,2,5) sady při ponoru na dobu 30 minut při 75 °C v lázni s peroxidem vodíku (rozdělení řady viz. komentář na str.57)

vzorek	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E_{kor} [mV]	i_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\beta(a)$	$\beta(c)$	E_{kor} [mV]	i_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
1	-575	1,151	47,1	451,4	-582,2	1,69	11 000
2	-606	1,961	47,9	324,0	-612,0	2,07	8 760
5	-585	0,623	45,5	107,6	-593,7	2,43	5 719
průměr	-589	1,2			-596	2,0	8 000
$\pm 2\sigma$	25	1,1			25	0,6	4 000

Tabulka 19: Vyhodnocení potenciodynamických křivek vzorků (3,4,6) sady při ponoru na dobu 30 minut při 75 °C v lázni s peroxidem vodíku

vzorek	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E_{kor} [mV]	i_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\beta(a)$	$\beta(c)$	E_{kor} [mV]	i_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
3	-596	1,618	52,7	762,0	-599,6	1,37	15 644
4	-598	0,845	47,5	399,7	-600,0	0,82	22 432
6	-580	0,380	44,5	137,9	-583,0	0,45	32 783
průměr	-590	0,9			-594	0,8	23 000
$\pm 2\sigma$	16	1,0			15	0,7	14 000

Tabulka 20: Vyhodnocení potenciodynamických křivek hliníku bez vytvořeného povlaku při druhém měření na pracovišti v Žilině

vzorek	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\beta(a)$	$\beta(c)$	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
1 Ž2	-814	0,615	213,4	110,3	-813,4	0,58	54 119
2 Ž2	-885	0,391	210,4	85,5	-883,7	0,38	69 704
3 Ž2	-865	0,559	265,7	175,1	-864,5	0,57	81 064
4 Ž2	-669	0,064	37,4	56,6	-670,6	0,20	48 494
5 Ž2	-706	0,814	228,7	290,2	-705,8	0,81	68 279
6 Ž2	-634	0,582	43,2	129	-634,7	0,84	16 719
průměr	-760	0,5			-760	0,5	50 000
$\pm 2\sigma$	190	0,4			190	0,4	40 000

Tabulka 21: Vyhodnocení potenciodynamických křivek hliníku bez vytvořeného povlaku při druhém měření na pracovišti v Žilině po přebroušení těsně před měřením

vzorek	Tafel-Fit				Rp-Fit		
	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	$\beta(a)$	$\beta(c)$	E_{kor} [mV]	I_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
5b Ž2	-707	1,229	71,7	197,9	-710,0	4,12	16 375
5c Ž2	-666	0,306	35,8	94,9	-667,4	0,59	19 071
5d Ž2	-751	2,722	213,3	268,2	-752,1	2,73	28 000
5e Ž2	-813	0,980	146,5	188,4	-814,0	1,56	23 000
6b Ž2	-769	0,255	72,9	126	-769,4	0,62	32 462
průměr	-740	1,0			-740	1,9	23 000
$\pm 2\sigma$	100	1,7			100	2,6	11 000

Vzorky bez povrchové úpravy měřené při druhém měření na pracovišti v Žilině vykazovaly velmi nekonzistentní chování. U jednotlivých vzorků se lišila směrnice ustalování potenciálu. E_{kor} se lišil o řádově stovky mV. Do oblasti kolem 600 mV, kde se ustalovaly všechny ostatní vzorky z tohoto materiálu se nedostal ani jeden ze vzorků.

K vyloučení těchto výsledků vede i následující úvaha. Průměrný polarizační odpor neošetřených vzorků slitiny AA 2024 nabýval vyšších hodnot než publikovaný [48] polarizační odpor slitiny AA 5083. Slitina AA 5053 se vyznačuje dobrou korozní odolností a využívá v námořní lodní dopravě.[29] Naopak slitina AA 2024 je hodnocena jako korozi málo odolná.

Toto zjištění bylo pro další interpretaci výsledků poměrně velkou komplikací. Byly hledány různé způsoby vysvětlení, některé až téměř absurdní (chyby při transportu aj.), pro vyloučení některých z nich byly některé ze vzorků znovu přebroušeny těsně před měřením. Tyto naměřené hodnoty byly sice nižší, přesto dosahovaly hodnot polarizačního odporu srovnatelných se slitinou AA 5053.

Nakonec bylo zvoleno zajištění dalšího měření, nezávislým operátorem na jiném přístroji. Další sada vzorků bez povrchové úpravy byla tedy měřena na pracovišti ve Vídni. Polarizační odpor byl vyhodnocen v programu MS Excel, kde byl polarizační odpor odečten jako směrnice křivky v okolí $I = 0$.

Tabulka 22: Hodnoty polarizačního odporu vzorků bez povrchové úpravy – měřeno na pracovišti ve Vídni

Vzorek	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
hliník bez povrchové úpravy_vzorek 1_Wien	9 789
hliník bez povrchové úpravy_vzorek 2_Wien	7 894
hliník bez povrchové úpravy_vzorek 3_Wien	15 525
průměr	11 000
$\pm 2\sigma$	7 000

Z uvedených výsledků byl učiněn závěr, že pro nulový čas ponoru v závislostech R_p budou pravděpodobnější nižší hodnoty (první měření v Žilině, následně i ve Vídni) než vysoké, získané při druhém měření v Žilině.

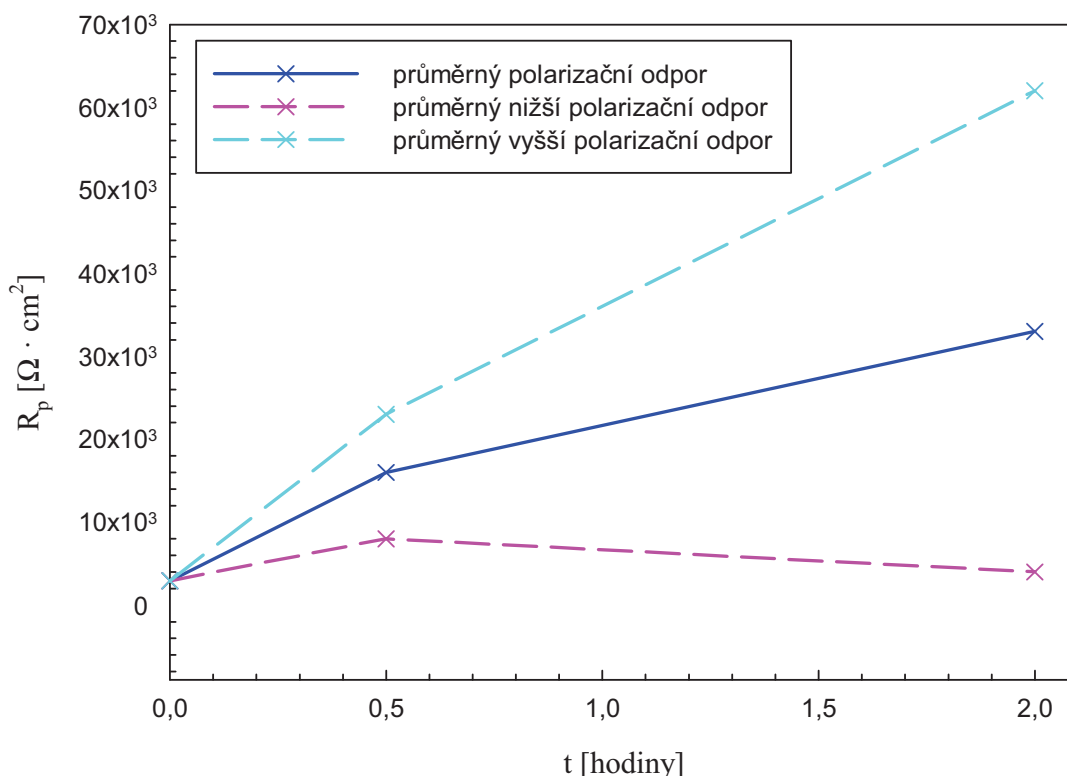
Otázku, proč došlo k pozorovanému jevu, považujeme tedy za velmi zajímavou, ovšem tematicky přesahující rámec této diplomové práce.

Zbývalo zvolit, zda se přiklonit k užití výsledků z Vídně nebo ze Žiliny. Z důvodu dodržení co nejjednodušších podmínek měření, a tím omezení jeho nepřesnosti, byly pro hodnocení uvažovány jako směrodatné hodnoty polarizačních odporů získané při prvním měření v Žilině (viz. Tabulka 8).

11.4 Závěrečné zhodnocení, hlavní výsledky práce

V případě povlaků bez peroxidové aktivace je nárůst polarizačního odporu jednoznačně patrný již z číselných hodnot (tabulka 12 a 15), i když s poměrně velkou hodnotou absolutní chyby.

Povlaky vytvořené procesem s aktivací takovou jednotnost hodnot nevykazovaly. Jak lze vidět vzájemným porovnáním tabulek 15 a 16 a porovnáním tabulek 18 a 19, hodnoty polarizačních odporů lze rozdělit do dvou skupin. Jedna skupina vzorků vykazuje nižší polarizační odpor než vzorky bez přídavku peroxidu. Druhá skupina vzorků vykazuje vyšší polarizační odpor při srovnání se sadou z lázně bez přídavku peroxidu. Porovnání závislostí vytvořených z těchto odlišných skupin je uvedeno na obrázku 30. Z hlediska systematiky výzkumu je však i nadále pracováno s jejich celkovým průměrem.



Obrázek 30: Porovnání polarizačních odporů povlaků vzniklých v lázních s peroxidem vodíku s přihlédnutím na jejich rozdíly v rámci jednotlivých vzorků.

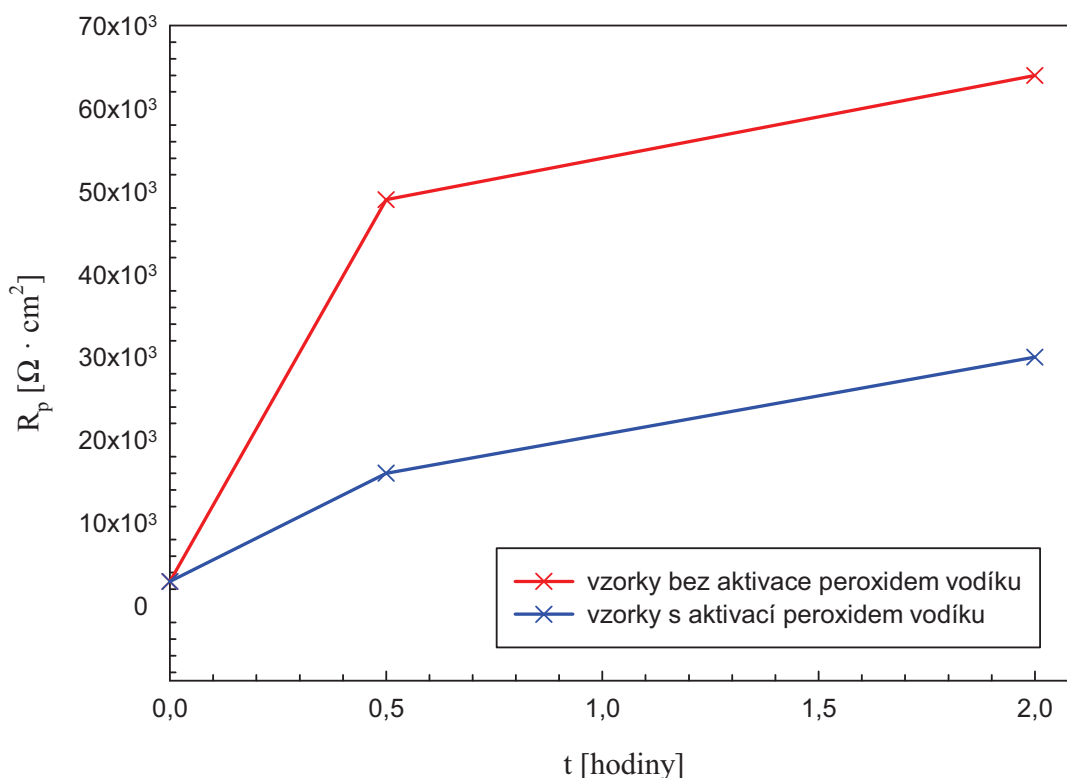
Pravděpodobným vysvětlením pro takové rozdíly u povlaků vzniklých zároveň v jedné lázni může být nerovnoměrnost takto vzniklého povlaku, heterogenní struktura materiálu nebo stupeň kvality přípravy povrchu. Pravděpodobná je kombinace více faktorů.

Důležité je, že taková nerovnoměrnost pak může v důsledku znamenat ještě vyšší rychlost koroze materiálu vlivem vzniku makročlánků. Tyto povlaky tedy vykazují nižší potenciál v ochraně slitiny AA 2024 proti korozi nejen díky nižšímu polarizačnímu

odporu, ale též díky popsané nesourodosti, která je v podstatě projevem značné nespolehlivosti ať již procesu, nebo povlaku samotného.

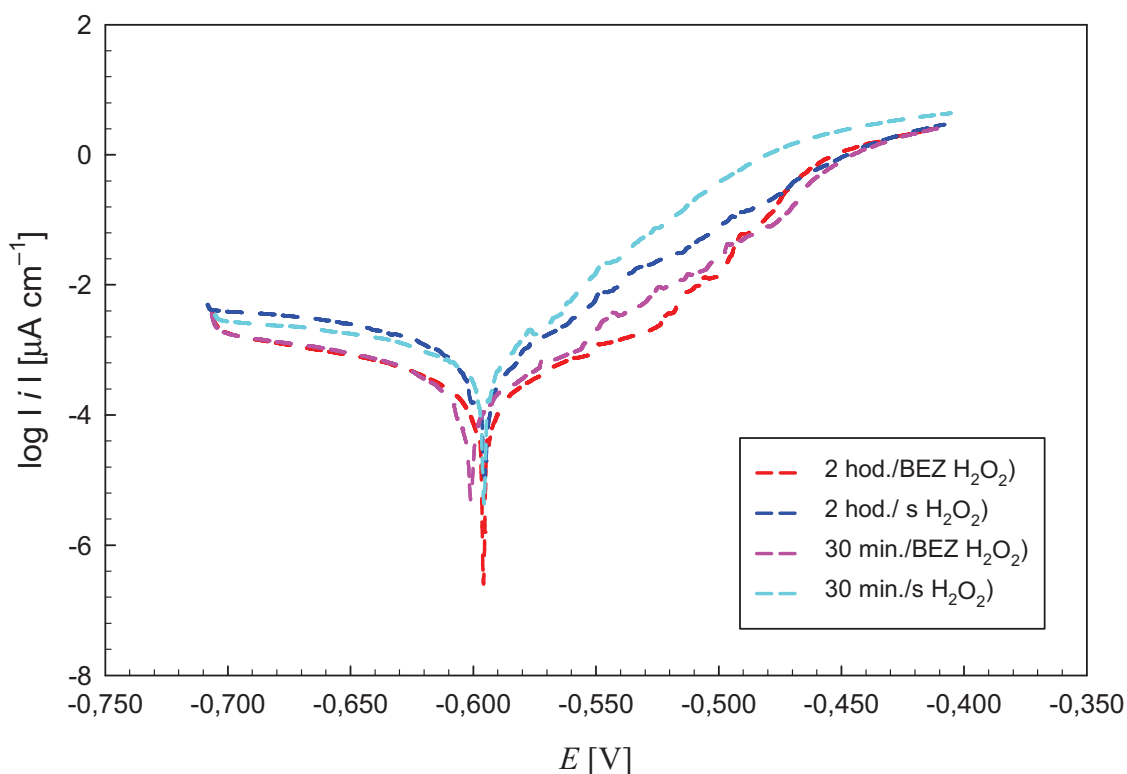
Jedním z možných vysvětlení horších ochranných vlastností povlaku vzniklého v lázni peroxidem vodíku je jeho heterogenní povaha. Obrázky ze SEM ukázaly, že povrch takového povlaku je tvořen vzájemně provázanými částicemi oxosloučenin ceru. Příčinou této struktury jsou zřejmě malé kulovité částice mědi vzniklé zpětným vylučováním na povrchu po rozpouštění matrice. Tyto částice mohou fungovat jako krystalizační zárodky pro nově vznikající sraženinu hydroxidu ceritého v oblastech se zvýšeným pH a lokálně tak podporovat jeho růst. Vzniklá struktura bude potom hrubozrná a defektní, ačkoliv tloušťka struktur bude poměrně velká. Takto nerovnoměrně chráněný povrch tedy z důvodů lokalizované koroze poskytuje menší protikorozní ochranu, než by to bylo v případě rovnoměrné vrstvy menší tloušťky, jak je tomu v případě povlaku z lázně bez peroxidu. U té byla, pravděpodobně díky pomalejšímu vylučování, vytvořena homogennější struktura.

Z uvedených skutečností tedy vyplývá jednoznačné zhodnocení, dobře patrné z obrázku 31. Povlaky vytvořené bez peroxidové aktivace vykazují vyšší polarizační odpory, získané v jednotnějších sadách výsledků a jsou tedy pro ochranu slitiny AA 2024 patrně vhodnější.



Obrázek 31: Porovnání polarizačních odporů vzorků s povlaky vytvářenými s/bez aktivace peroxidem vodíku

Vzorky, kde vznikl povlak v lázni bez peroxidu, vykazují také menší hodnoty proudové hustoty. Lze tedy vyslovit tvrzení, že takto vzniklý povlak poskytuje vyšší ochranu proti korozi. Vzájemný posun proudových hustot lze vidět i na obrázku 32 – modré křivky odpovídají vzorkům s peroxidovou aktivací. Z jejich polohy při vyšších proudových hustotách je zřejmé, že budou vykazovat nižší korozní ochranu.



Obrázek 32: Vybrané potenciodynamické křivky pro znázornění vlivu podmínek tvorby konverzního povlaku na jejich průběh

11.4.1 Zhodnocení výhod proti nátěrovým systémům

S ohledem na skutečnost, že se jedná o pasivační povlaky s faktorem ochrany přibližně 30 (v případě odolnějších slitin však dosahujícím hodnoty až 850 [48]), nikdy nebylo pochyb o kvalitativně nižších hodnotách korozní odolnosti ve srovnání s organickými nátěrovými systémy. Tyto systémy vytvářejí natolik dokonalé bariéry, že již jejich kvantifikace pomocí R_p v podstatě ani není možná. Pro takové systémy se užívá spíše elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) a nebo ještě častěji zkoušek v korozních komorách (např. v neutrální solné mlze).

Neoddiskutovatelnou výhodou námi zkoumaných systémů je však jejich naprostá transparentnost, umožňující jejich užití např. pro konzervování muzejních exponátů, včetně exponátů velmi rozměrných, např. historických letounů.

Dalším, a z uvedeného hlediska zcela rozhodujícím, pozitivním rysem je snadná odstranitelnost tohoto povlaku pomocí běžných čisticích prostředků (jemné kartáče apod.).

Podle dostupných toxikologických studií [15] se dále jedná o látky nebezpečné méně než kuchyňská sůl. Taková povrchová úprava není tedy škodlivá ani zaměstnancům výrobních podniků ani koncovému uživateli.

12 ZÁVĚR

Při přípravě povlaků na bázi ceru na slitině AA 2024 byl prokázán zásadní vliv pH lázně na jejich vznik. U lázní, kde bylo dle literatury pH sníženo na hodnotu nižší než dva za účelem lepší hydrolýzy cerité soli a jejímu následnému přechodu na peroxokomplex, katodické depolarizační reakce nedostačovaly k lokálnímu zvýšení pH pro vysrážení ceritých oxosloučenin.

Hodnoty polarizačních odporů na vzorcích bez konverzního povlaku vykazovaly značné rozptyly v rámci jednotlivých sad i měření. Některé sady vykazovaly vyšší hodnoty polarizačního odporu u slitiny AA 2024, která má velmi nízkou odolnost proti korozi, než u publikovaných hodnot slitiny AA 5083 s vysokou protikorozní odolností. Tato hodnota byla zohledněna při výběru hodnoty polarizačního odporu slitiny AA 2024 pro další vyhodnocení. Z měření na dvou různých pracovištích (Žilina a Vídeň) nebyly získány shodné ani podobné hodnoty, přestože se jednalo o vzorky nadělené ze stejného plechu se shodným způsobem předúpravy. Tyto rozdíly byly diskutovány s dalšími odbornými pracovníky. Přesto však nebyl učiněn žádný závěr a nabízí se tak téma pro navazující práce.

Při hodnocení na rastrovacím elektronovém mikroskopu bylo patrné, že přítomnost peroxidu vodíku opravdu přispívá k masivnějšímu vylučování oxosloučenin ceru na povrchu hliníkové slitiny. Pomocí EDS byl cer identifikován nejen na intermetalických fázích, ale i ve vrstvě na hliníkové matici.

Hodnoty korozní odolnosti v podobě polarizačního odporu získané na základě potenciodynamických měření však dokazují opačný vliv. Dle získaných výsledků poskytuje lepší protikorozní ochranu povlak, který vznikl při ponoru v lázni bez přidaného peroxidu vodíku. Tento závěr byl vytvořen na základě průměrných hodnot polarizačních odporů. Polarizační odpory u vzorků s povlakem připravenými v lázni s peroxidem vykazovaly dva různé trendy. První ukazoval vzniklý povlak jako kvalitnější než v lázni bez peroxidu. U další skupiny tomu bylo naopak. Pravděpodobným vysvětlením je nestejnorodá kvalita vzniklého povlaku. Možným vysvětlením je vliv mikrostruktury slitiny nebo vysoké požadavky na kvalitu přípravy povrchu před ponorem do lázně. Rovněž hodnoty hustoty korozního proudu byly vyšší u vzorků z lázně obsahující peroxid.

Pozorované rozdíly jsou interpretovány v souvislosti s existencí nanočástic mědi po peroxidové aktivaci. Ty patrně působí jako krystalizační centra, způsobující v tomto případě však růst heterogenních povlaků s více defekty.

Jednoznačným závěrem tedy je, že cerité povlaky vytvořené bez peroxidové aktivace jsou vhodné pro ochranu slitiny AA 2024 a lze je tedy pokládat za perspektivní povrchovou úpravu letecké techniky namísto dosud užívaných neekologických a zdraví škodlivých chromátových povlaků. V porovnání s organickými nátěrovými systémy poskytují výhodu zejména díky své transparentnosti a téměř nulové toxicitě.

Lze tedy konstatovat, že cílů práce bylo dosaženo v plném rozsahu.

Seznam použitých zdrojů

- [1.] EPA Federal Register, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Categories: Aerospace Manufacturing and Rework Facilities, Vol. 60 (170), September 1995, p. 45947 Dostupné z: <http://www.epa.gov/ttn/atw/aerosp/fr9195.pdf>
- [2.] Evropská unie. DIRECTIVE 2000/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL: of 18 September 2000 on end-of life vehicles. In: <http://eur-lex.europa.eu/>. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:269:0034:0042:en:PDF>
- [3.] TWITE, R.L. a G.P. BIERWAGEN. Review of alternatives to chromate for korosion protection of aluminum aerospace alloys. *Progress in Organic Coatings* [online]. 1998, roč. 33, č. 2, s. 91-100 [cit. 2012-05-08]. ISSN 03009440. DOI: 10.1016/S0300-9440(98)00015-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944098000150>
- [4.] BETHENCOURT, M., F.J. BOTANA, J.J. CALVINO, M. MARCOS a M.A. RODRÍGUEZ-CHACÓN. Lanthanide compounds as environmentally-friendly korosion inhibitors of aluminium alloys: a review. *Korosion Science* [online]. 1998, roč. 40, č. 11, s. 1803-1819 [cit. 2012-05-08]. ISSN 0010938x. DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00077-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X98000778>
- [5.] WANG, Cheng, Feng JIANG a Fuhui WANG. The characterization and korosion resistance of cerium chemical conversion coatings for 304 stainless steel. *Korosion Science* [online]. 2004, roč. 46, č. 1, s. 75-89 [cit. 2012-05-08]. ISSN 0010938x. DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00135-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X03001355>
- [6.] ARAMAKI, Kunitsugu. The effect of modification with hydrogen peroxide on a hydrated cerium(III) oxide layer for protection of zinc against korosion in 0.5M NaCl. *Korosion Science* [online]. 2006, roč. 48, č. 3, s. 766-782 [cit. 2012-05-08]. ISSN 0010938x. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.01.014. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X05000831>
- [7.] ZHITOMIRSKY, I a A PETRIC. Electrolytic and electrophoretic deposition of CeO₂ films. *Materials Letters* [online]. 1999, roč. 40, č. 6, s. 263-268 [cit. 2012-05-08]. ISSN 0167577x. DOI: 10.1016/S0167-577X(99)00087-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X99000877>
- [8.] ARENAS, M.A, A CONDE a J.J DE DAMBORENEA. Cerium: a suitable green korosion inhibitor for tinplate. [online]. [cit. 2012-05-08]. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00053-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X01000531>

- [9.] CAMPESTRINI, P, H TERRY, A HOVESTAD a J.H.W DE WIT. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure. [online]. [cit. 2012-05-08]. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00743-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897203007436>
- [10.] TANG, Junlei, Zhongzhi HAN, Yu ZUO a Yuming TANG. A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating. *Applied Surface Science* [online]. 2011, roč. 257, č. 7, s. 2806-2812 [cit. 2012-05-08]. ISSN 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.065. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433210014315>
- [11.] DE FRUTOS, A., M.A. ARENAS, Y. LIU, P. SKELDON, G.E. THOMPSON, J. DE DAMBORENEA a A. CONDE. Influence of pre-treatments in cerium conversion treatment of AA2024-T3 and 7075-T6 alloys. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2008, roč. 202, č. 16, s. 3797-3807 [cit. 2012-05-08]. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.01.027. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897208000753>
- [12.] CONDE, A., M.A. ARENAS, A. DE FRUTOS a J. DE DAMBORENEA. Effective corrosion protection of 8090 alloy by cerium conversion coatings. *Electrochimica Acta* [online]. 2008, roč. 53, č. 26, s. 7760-7768 [cit. 2012-05-08]. ISSN 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.05.039. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001346860800649X>
- [13.] KOUBA, J. *Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 56 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [14.] BARTONÍČEK, Robert. *Koroze a protikorozi ochrana kovů*. 1. vyd. Praha: Academia, 1966.
- [15.] FILIPI, R., K. NESMĚRÁK, M. RUCKI, Z. ROTH, I. HANZLÍKOVÁ a M. TICHÝ. Akutní toxicita prvků vzácných zemin a jejich sloučenin. *Chemické listy* [online]. č. 101, 793 – 798 [cit. 2012-05-08]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/chem_listy/docs/full/2007_10_793-798.pdf
- [16.] SIGMA-ALDRICH. *Bezpečnostní list - Chlorid sodný*. v. 1.13. 2005. Dostupné z: http://www.fch.vutbr.cz/ictep/studijni_materialy/Prakt_OCH/MSDS/chlorid_sodny.pdf
- [17.] GREENWOOD, N a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9.
- [18.] AMANO, T. *Korosi Engineering*. 1980, roč. 29, č.1, s. 27
- [19.] LU, Y. C. and IIVES, M.B. *Korosi Science*. 1993, roč. 34, č. 11, s.1773
- [20.] HINTON, B. R. W., ARNOTT, D.R. AND RYAN, N. E., *Metals Forum*. 1984, roč. 7, č. 4, s 11
- [21.] *ASM Aerospace Specification Metal, Inc.* [online]. [cit. 2012-05-13]. Dostupné z: <http://www.aerospacemetals.com/aluminum-distributor.html#specs>

- [22.] HINTON, B. R. W., RYAN, N. E. , ARNOTT, D. R. TRATHEN, P. N., WILSON, L. A WILLIAMS, B. E. *The Australasian Korosion Association. 1985, roč. 10, č. 3, s. 12*
- [23.] BETHENCOURT M., BOTANA F.J., CAUQUI M.A., MARCOS M., PÉREZ J.A., PINTADO J.M., *Ibero–Americano Koros. Protec. 1995, č. 1. s.. 321*
- [24.] BETHENCOURT M.,. BOTANA F.J. CAUQUI, M.A. MARCOS, M. RODRÍGUEZ, M.A., RODRÍGUEZ-IZQUIERO, J.M.. *Journal of Alloys and Compounds, 1997,roč. 2550, s.455–460.*
- [25.] ALDYKEWICZ, A. J., ISAACS, H. S. A DAVENPORT, A. J. *Journal of Elektrochemistry Society, 1995, roč. 142, č. 10, s. 3342*
- [26.] TWITE, R.L. a G.P. BIERWAGEN. Review of alternatives to chromate for korosion protection of aluminum aerospace alloys. *Progress in Organic Coatings* [online]. 1998, roč. 33, č. 2, s. 91-100 [cit. 2012-05-06]. ISSN 03009440. DOI: 10.1016/S0300-9440(98)00015-0. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944098000150>
- [27.] KUTZ, Myer. *Handbook of environmental degradation of materials*. Norwich, NY, c2005. ISBN 9780815515005.
- [28.] KENDIG, M.W., A.J. DAVENPORT a H.S. ISAACS. The mechanism of korosion inhibition by chromate conversion coatings from x-ray absorption near edge spectroscopy (Xanes). *Korosion Science* [online]. 1993, roč. 34, č. 1, s. 41-49 [cit. 2012-05-08]. ISSN 0010938x. DOI: 10.1016/0010-938X(93)90257-H. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0010938X9390257H>
- [29.] MICHNA, Š., I. LUKÁČ, V. OČENÁŠEK, R. KOŘENÝ, J. DRÁPALA, H. SCHNEIDER a A. MIŠKUFOVÁ. *Encyklopedie hliníku*. Děčín: Alcan Děčín Extrusions, 2005, 700 s. ISBN 80-890-4188-4.
- [30.] Mayne J.E.O., The mechanism of the protective action of an unpigmented film of polystyrene. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association, 1949,roč. 32, s. 481–487.*
- [31.] GARCÍA, S.J., T.H. MUSTER, Ö. ÖZKANAT, N. SHERMAN, A.E. HUGHES, H. TERRY, J.H.W. DE WIT a J.M.C. MOL. The influence of pH on korosion inhibitor selection for 2024-T3 aluminium alloy assessed by high-throughput multielectrode and potentiodynamic testing. *Electrochimica Acta* [online]. 2010, roč. 55, č. 7, s. 2457-2465 [cit. 2012-05-08]. ISSN 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.12.013. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468609014984>
- [32.] R. TWITE, V. BALBYSHEV, G. BIERWAGIN, D. TALLMAN, IN: S.R. TAYLOR, E. BROOMAN, H. ISAACS (eds.), *Special Publication of the Electrochem. Soc., Proc. Vol. 95–16, Chicago, IL, October, 1995.*
- [33.] KATZMAN H. A., G. M. MALOUF, R. BAUER a G.W. STUPIAN, *Applied Surface Science. 1979, roč. 2, s. 416*

- [34.] G.S. Frankel, *Mechanism of Al Alloy Korosion and the Role of Chromate Inhibitors*, Final Report, Ohio State University, Columbus, The Ohio State University, 2001.
- [35.] P.O. O'Brien, A. Kortenkamp, *Transition Metal Chemistry*. 1995, roč. 20, s. 636.
- [36.] International Agency for the Research on Cancer, *Chromium and Nickel Welding*, Lyon, 1990.
- [37.] CODD, Rachel, Carolyn T DILLON, Aviva LEVINA a Peter A LAY. Studies on the genotoxicity of chromium: from the test tube to the cell. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2001, 216-217, s. 537-582 [cit. 2012-05-06]. ISSN 00108545. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00408-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854500004082>
- [38.] Critical Factors for the Transition from Chromate to Chromate-Free Korosion Protection. *And Development Program (SERDP)* [online]. [cit. 2012-04-11]. Dostupné z: <http://www.serdp.org/Program-Areas/Weapons-Systems-and-Platforms/Surface-Engineering-and-Structural-Materials/Coatings/WP-1119/WP-1119/%28language%29/eng-US>
- [39.] LIU, Z., P.H. CHONG, A.N. BUTT, P. SKELDON a G.E. THOMPSON. Korosion mechanism of laser-melted AA 2014 and AA 2024 alloys. *Applied Surface Science* [online]. 2005, roč. 247, 1-4, s. 294-299 [cit. 2012-05-08]. ISSN 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.067. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433205001054>
- [40.] LI, Jin Feng, Zheng ZIQIAO, Jiang NA a Tan CHENGYU. Localized korosion mechanism of 2xxx-series Al alloy containing S(Al₂CuMg) and θ'(Al₂Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2005, roč. 91, 2-3, s. 325-329 [cit. 2012-05-08]. ISSN 02540584. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2004.11.034. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058404006212>
- [41.] GUILLAUMIN, Valérie a Georges MANKOWSKI. Localized korosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. *Korosion Science* [online]. 1998, roč. 41, č. 3, s. 421-438 [cit. 2012-05-08]. ISSN 0010938x. DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00116-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X98001164>
- [42.] MEYER, B. C., G. TEMPUS, H. DOYEN, D. EMANOWSKI, T. HIRSCH a P. MAYR. Dispersoid-free zones in the heat-affected zone of aluminum alloy welds. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2000, roč. 31, č. 5, s. 1453-1459 [cit. 2012-05-08]. ISSN 1073-5623. DOI: 10.1007/s11661-000-0263-3. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11661-000-0263-3>

- [43.] CREUS, J., F. BREZAULT, C. REBERE a M. GADOULEAU. Synthesis and characterisation of thin cerium oxide coatings elaborated by cathodic electrolytic deposition on steel substrate. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2006, roč. 200, 14-15, s. 4636-4645 [cit. 2012-05-16]. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.04.027. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025789720500530X>
- [44.] Korosion Protection Mechanisms of Rare-Earth Compounds Based on Cerium and Praseodymium WP-1618. *Korosion Protection. And Development Program (SERDP)* [online]. [cit. 2012-05-06]. Dostupné z: <http://www.serdp.org/Program-Areas/Weapons-Systems-and-Platforms/Surface-Engineering-and-Structural-Materials/Coatings/WP-1618>
- [45.] HUGHES, A. E., J. D. GORMAN, P. R. MILLER, B. A. SEXTON, P. J. K. PATERSON a R. J. TAYLOR. Development of cerium-based conversion coatings on 2024-T3 Al alloy after rare-earth desmutting. *Surface and Interface Analysis* [online]. 2004, roč. 36, č. 4, s. 290-303 [cit. 2012-05-13]. ISSN 0142-2421. DOI: 10.1002/sia.1652. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.1652>
- [46.] HUGHES, A.E., F.H. SCHOLES, A.M. GLENN, D. LAU, T.H. MUSTER a S.G. HARDIN. Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings, part I: The role of Al³⁺ ions. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2009, roč. 203, č. 19, s. 2927-2936 [cit. 2012-05-16]. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.03.022. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897209002771>
- [47.] LAU, D., A.M. GLENN, A.E. HUGHES, F.H. SCHOLES, T.H. MUSTER a S.G. HARDIN. Factors influencing the deposition of Ce-based conversion coatings, Part II: The role of localised reactions. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2009, roč. 203, č. 19, s. 2937-2945 [cit. 2012-05-16]. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.03.016. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897209002746>
- [48.] BETHENCOURT, M., F.J. BOTANA, M.J. CANO a M. MARCOS. High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminium alloys. *Applied Surface Science* [online]. 2002, roč. 189, 1-2, s. 162-173 [cit. 2012-05-16]. ISSN 01694332. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00129-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433202001290>
- [49.] M. Bethencourt, F.J. Botana, M.J. Cano, M. Marcos, Proceedings of the Eurokor'2001, Riva di Garda, Italy, October 2001.
- [50.] ARURAUULT, L., P. MONSANG, J. SALLEY a R.S. BES. Electrochemical preparation of adherent ceria coatings on ferritic stainless steel. *Thin Solid Films* [online]. 2004, roč. 466, 1-2, s. 75-80 [cit. 2012-05-16]. ISSN 00406090. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.02.039. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609004002639>

- [51.] ZHITOMIRSKY, I. a A. PETRIC. Electrochemical deposition of ceria and doped ceria films. *Ceramics International* [online]. 2001, roč. 27, č. 2, s. 149-155 [cit. 2012-05-16]. ISSN 02728842. DOI: 10.1016/S0272-8842(00)00054-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884200000547>
- [52.] STEFANOV, P., G. ATANASOVA, D. STOYCHEV a Ts. MARINOVA. Electrochemical deposition of CeO₂ on ZrO₂ and Al₂O₃ thin films formed on stainless steel. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2004, 180-181, s. 446-449 [cit. 2012-05-16]. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.083. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897203012295>
- [53.] ZHITOMIRSKY, I. Electrolytic deposition of oxide films in the presence of hydrogen peroxide. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 1999, roč. 19, č. 15, s. 2581-2587 [cit. 2012-05-16]. ISSN 09552219. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00023-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221999000230>
- [54.] ABALLE, A., M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M.J. CANO a M. MARCOS. Influence of the cathodic intermetallics distribution on the reproducibility of the electrochemical measurements on AA5083 alloy in NaCl solutions. *Korrosion Science* [online]. 2003, roč. 45, č. 1, s. 161-180 [cit. 2012-05-13]. ISSN 0010938x. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00067-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X02000677>
- [55.] BETHENCOURT, M., F.J. BOTANA, M.J. CANO a M. MARCOS. Advanced generation of green conversion coatings for aluminium alloys. *Applied Surface Science* [online]. 2004, roč. 238, 1-4, s. 278-281 [cit. 2012-05-16]. ISSN 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.05.268. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433204008542>
- [56.] FAHRENHOLTZ, William G., Matthew J. O'KEEFE, Haifeng ZHOU a J.T. GRANT. Characterization of cerium-based conversion coatings for korosion protection of aluminum alloys. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2002, roč. 155, 2-3, s. 208-213 [cit. 2012-05-16]. ISSN 02578972. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00062-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897202000622>
- [57.] ABBALE A., BETHENCOURT M., BOTANA, F. J., CAUQUI, M. A., MARCOS M., PÉREZ J. A RODRÍGUEZ-CHACÓN, M. A., *Proceedings Eurokor '97*, 1997, roč. 2, Trondheim, Norway, s. 339
- [58.] Bio-Logic-Science Instruments *EC-Lab® software* V 10.18, demo-freeware version, vydáno 5.9.2011
- [59.] FONTANA, Mars G. *Korrosion engineering*. 3. ed. New York,N.Y: McGraw-Hill, 1987. ISBN 00-710-0360-6.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AA 2024-T61	označení hliníkové slitiny
CCC	chromátové konverzní povlaky (angl. – chromate conversion coatings)
CeCC	ceričité konverzní povlaky (angl. – cerium conversion coatings)
E	elektrochemický potenciál
E_{kor}	korozní potenciál
E_p	pasivační potenciál
E_t	transpasivační potenciál
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
EDS	energieově dispersní spektroskopie
I_{kor}	korozní proud
j	proudová hustota
j_p	kritická pasivační proudová hustota
$j_{kor,p}$	kritická proudová hustota v pasivním stavu
LAC	lokální alkalická koroze
LD 50	smrtná dávka (angl. – lethal dose)
SEM	rastrovací elektronový mikroskop (ang. – scanning electron microscope)
R_p	polarizační odpor
$\beta(a)$, $\beta(c)$	Tafelovy konstanty pro anodickou a katodickou větev
$\pm 2\sigma$	absolutní chyba

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I.....Obsahuje fotodokumentaci ze SEM a spektra EDS