



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**FLUORIDOVÉ KONVERZNÍ POVLAKY NA KOMPOZITNÍCH
MG/MGO MATERIÁLECH**

FLUORIDE CONVERSION COATINGS ON COMPOSITE MG/MGO MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jakub Peroutka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michaela Hasoňová, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1609/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Jakub Peroutka**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Michaela Hasoňová, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Fluoridové konverzní povlaky na kompozitních Mg/MgO materiálech

Zadání bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je studium současné literatury zabývající se povrchovou úpravou hořčíku se zaměřením na fluoridové konverzní povlaky. Bakalářská práce bude zaměřena na možnosti přípravy kompozitních materiálů na bázi Mg/MgO a jejich následné povlakování fluoridovým konverzním povlakem. Hlavním cílem bude popsat možný vliv obsahu MgO na tvorbu fluoridového konverzního povlaku.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

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

Jakub Peroutka
student(ka)

Ing. Michaela Hasoňová, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou konverzních povlaků na kompozitních materiálech na bázi hořčíku a oxidu hořečnatého, které byly připraveny pomocí práškové metalurgie. V teoretické části jsou shrnuty základní informace, výhody a nevýhody hořčíku a stručně shrnuta jeho výroba. Dále jsou zde shrnuty základní principy, výhody a nevýhody, práškové metalurgie. Druhá polovina teoretické části se zabývá základními vlastnostmi MgO, literárními rešeršemi, kde dochází k popisu vlastností MgO na strukturu různých hořčíkových slitin, či na kompozitních materiálů na bázi Mg/MgO. V poslední části dochází k charakterizaci konverzních povlaků a ke stručnému popisu kinetiky chemické reakce a difúze fluoridových konverzních povlaků.

Úkolem experimentální části bylo připravit kompozitní materiály pomocí práškové metalurgie. Dále bylo úkolem připravit fluoridové konverzní povlaky na těchto materiálech a sledovat případný vliv MgO na tvorbu tohoto povlaku.

KLÍČOVÁ SLOVA

Konverzní povlak, hořčík, oxid hořečnatý, prášková metalurgie, kompozit, tvrdost.

ABSTRACT

Bachelor thesis deals with preparation of composite materials based on Mg/MgO and their subsequent coating with fluoride conversion coating. Materials based on Mg/MgO were prepared by powder metallurgy. The theoretical part contains of basic magnesium information, advantages and disadvantages of Mg and brief Mg preparation. In the next part there are summarized basic principles, advantages and disadvantages in powder metallurgy. The second theoretical part deals with basic properties of MgO, literary research which deals with description of MgO on chemical structure of different varieties of Mg alloys or composition materials based on Mg/MgO. The last part of theoretical part describes conversion coatings, brief description of chemical reaction kinetics and diffusion of fluoride conversion coating.

The experimental part deals with preparation of composite materials based on Mg/MgO by powder metallurgy. The main goal of experimental part was description of possible effect of MgO content on the formation of fluoride conversion coating.

KEYWORDS

Conversion coating, magnesium, magnesium oxide, powder metallurgy, composite, hardness.

CITACE

PEROUTKA, J. *Fluoridové konverzní povlaky na kompozitních Mg/MgO materiálech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2021. 62 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Michaela Hasoňová, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Michaela Hasoňové, Ph.D. za odborné rady, vřelý přístup, trpělivost, čas a pomoc při tvorbě této práce. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za trpělivost a podporu po celou dobu studia.

Obsah

1	ÚVOD	8
2	Hořčík.....	9
2.1	Obecné vlastnosti	9
2.2	Výroba.....	10
2.2.1	Technologie chloridové elektrolyzy	10
2.2.2	Technologie termické redukce.....	10
2.2.3	Zpracování hořčíku.....	11
3	Prášková metalurgie	12
3.1	Metody výroby práškového hořčíku	12
3.2	Zhutňování práškových materiálů.....	13
3.2.1	Lisování za studena	13
3.2.2	Lisování za tepla.....	14
3.2.3	Slinování.....	16
3.3	Vliv MgO na strukturu a vlastnosti.....	18
4	Konverzní povlaky	25
4.1	Fluoridové povlaky	25
4.1.1	Základní vlastnosti MgF ₂	25
4.1.2	Příprava fluoridového povlaku na hořčíkových slitinách pomocí HF.....	25
4.1.3	Příprava fluoridového konverzního povlaku v tavenině tetrafluoroboritanu sodného Na[BF ₄].....	28
4.1.4	Kinetika chemické reakce a difúze.....	29
5	CÍLE PRÁCE	32
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	33
6.1	Chemikálie	33
6.2	Metodika a experimentální zařízení.....	33
6.3	Základní materiál	33
6.3.1	Charakterizace Mg a MgO prášků.....	33
6.4	Příprava práškových směsí	34
6.5	Příprava fluoridového konverzního povlaku	35
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	36
7.1	Materiály připravené z Mg a MgO	36
7.2	Mikrostruktura materiálů	36

7.3	Prvkové složení konverzního povlaku	41
7.4	Fázové složení vzorků.....	54
7.5	Měření tvrdosti dle Vickerse.....	56
8	ZÁVĚR.....	58
9	SYMBOLY A ZKRATKY	60
	REFERENCE	61

1 ÚVOD

Hořčíkové slitiny se řadí mezi nejlehčí kovové konstrukční materiály. Nachází hojné využití v různých odvětvích průmyslu, jako např. letecký průmysl, zdravotnický průmysl, dopravní průmysl, elektrotechnika či sportovní vybavení, a to zejména kvůli jejich nízkým hodnotám objemové hmotnosti. Mezi další významné vlastnosti hořčíkových slitin patří jejich specifická pevnost, která je srovnatelná s hliníkem, a dobrá obrobitelnost. Hořčík také prokázal výborné biokompatibilní vlastnosti, čímž na sebe upoutal pozornost jako biomateriál pro dočasné lékařské implantáty. Hořčíkové implantáty mají výhodu v tom, že v těle samovolně degradují a pacient tak není vystaven riziku další operace. Ovšem využití biomateriálů na bázi hořčíku je v medicíně stále omezené, a to zejména kvůli nízké korozní odolnosti hořčíku. V lékařství se také používá oxid hořečnatý MgO, který je jednou ze základních složek bioskla a vykazuje antibakteriální vlastnosti [1-4].

Mezi nejnovější technologie zpracování hořčíku patří metody práškové metalurgie (PM) [1-3]. Prášková metalurgie je technologie běžně sloužící k výrobě tvarově přesných kovových součástí do nejrůznějších odvětví průmyslu. Díky této technologii se můžeme vyhnout, nebo alespoň výrazně snížit potřebu obrábění výsledné kovové součásti. Tato skutečnost vede k výraznému snížení materiálových ztrát při výrobě, čímž dochází ke snížení ceny daného výrobku. Mezi další výhody práškové metalurgie patří vysoká rychlost produkce díky možnosti využití automatizovaných zařízení, a to i v případě složitějších výrobků, dále úspora energie, dosažení úzkých rozměrových tolerancí (bez sekundárních operací), šetrnost k životnímu prostředí a krátká doba přípravy od návrhu po hotovou součástku. Při použití této technologie dostáváme materiály s řízenou pórovitostí a lepšími magnetickými vlastnostmi. PM tedy umožňuje výrobu součástek jako jsou například samomazná ložiska a povrchy, spékané kovové filtry aj. Mezi nevýhody pak patří poměrně vysoká pořizovací cena práškového kovu. Omezením pro práškovou metalurgii je také výsledný tvar a velikost výrobku. Tvar výrobku omezuje volbu zhutňovacích technik a velikost výrobku závisí na maximální lisovací síle zařízení [2,5-6].

Hořčíkové slitiny lze dále povrchově upravit pro zvýšení jejich korozní odolnost. Jednou z široké škály využívaných povrchových úprav jsou konverzní povlaky. Jedná se o tenké nerozpustné filmy, které se vytváří na povrchu kovu interakcí podkladového kovu s vhodným prostředím, které je schopné tyto vrstvy vytvářet. Nanášení povlaku obvykle probíhá ve více krocích. Nejprve dochází k čištění kovu za účelem odstranění nečistot, organického znečištění, povrchových oxidů a povrchových mikrostruktur, které by mohly bránit tvorbě povlaku anebo by mohly snižovat jeho výkon a následně probíhá samostatné nanášení tenké vrstvy povlaku [7-8].

Tato práce se zabývá přípravou kompozitních materiálů na bázi Mg/MgO, jejich následným povlakováním fluoridovým konverzním povlakem a popisem možného mechanismu vzniku tohoto povlaku. Tento typ povlaku se nejčastěji připravuje dvěma způsoby, a to ponořením hořčíkové slitiny do roztoku kyseliny fluorovodíkové o různých koncentracích, nebo ponořením této slitiny do taveniny tetrafluoroboritanu sodného [9]. Veškeré výsledky a cíle měření jsou sepsány přehledně v experimentální části této bakalářské práce.

2 Hořčík

Hořčík je stříbrolesklý, měkký, tažný, kujný kov s relativně nízkou měrnou hmotností řadící se mezi kovy alkalických zemin. Je osmým nejrozšířenějším prvkem na zemi a devátým nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru. V přírodě se však nevyskytuje v čistém stavu, ale pouze ve formě sloučenin, jako je například dolomit či karnalit [10-12].

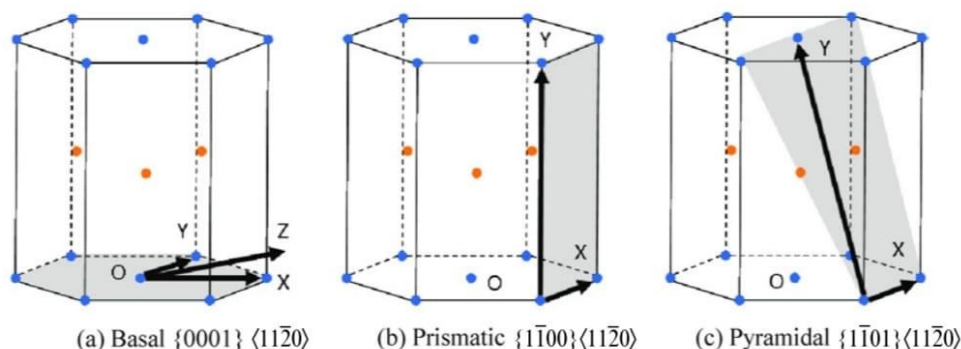
2.1 Obecné vlastnosti

Hořčík má díky jeho nízké hustotě ($1,74 \text{ g/cm}^3$) relativně vysokou specifickou pevnost, která je srovnatelná s hliníkem. Patří mezi nejlehčí známé kovové konstrukční materiály [10-13]. Kvůli jeho vysoké reaktivitě se hořčík používá jako protektor k ochraně jiných kovů před korozním napadením. Toho se využívá například u pobřežních konstrukcí, potrubí nebo u různých ohřivačů vody [13]. Hořčík a některé jeho slitiny se vzhledem k jejich nízkému modulu pružnosti používají jako tlumící materiály, a to zejména v automobilovém průmyslu [14]. Základní fyzikální a chemické vlastnosti jsou uvedeny v tab. 1.

Tab. 1: Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti hořčíku [15-17]

Tvrdość dle Vickerse – Mg zpracovaný válcováním	47,5 HV 37,5 HV
Tvrdość dle Vickerse – Mg žíhaný po dobu 5 min	
Tvrdość dle Vickerse – Mg připravený slinováním po dobu 2 h při teplotě 600 °C	53,8 HV
Teplota tání	650 °C
Teplota varu	1107 °C
Relativní atomová hmotnosť	24,305 (-)
Hustota při 20 °C	$1738 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Modul pružnosti v tahu	45 GPa

Hořčík má hexagonální mřížku (HCP – Hexagonal Close-Packed) s konstantami $a = 0,32092 \text{ nm}$ a $c = 0,52105 \text{ nm}$, osový poměr c/a se tedy rovná hodnotě 1,623 což se velmi blíží hodnotě nejtěsnějšího uspořádání (1,633) [18]. Průmyslové zpracování hořčíku je zásadně omezeno jeho špatnou tvárností při pokojové teplotě. Obtížná deformovatelnost při nízkých teplotách souvisí se skluzovými systémy, protože je aktivní pouze bazální skluzový systém. Tvárnost hořčíku se výrazně zlepšuje nad teplotou 225 °C, kdy dochází k aktivaci dalších skluzových systémů, proto jsou mechanické úpravy, jako je tváření, válcování nebo peening svaru, prováděny za zvýšené teploty. Hořčík a jeho slitiny mají také nižší vrubovou citlivost při vibračním zatížení (zejména při únavě) než některé slitiny hliníku, což je způsobeno jejich nižší kujností v porovnání s ostatními kovy a slitinami [13]. Možné skluzové roviny Mg jsou zobrazeny na obr. 2-1 [15, 19].



Obr. 2-1 Skluzové roviny hořčíku; (a) Basal – bazální; (b) Prismatic - prismatická, (c) Pyramidal - pyramidální [20]

2.2 Výroba

Díky své vysoké reaktivitě se hořčík v kovové formě volně nenachází, ale vyskytuje se pouze ve formě sloučenin, jako jsou např. oxidy, uhličitany, chloridy aj. Právě oxidy, uhličitany a chloridy se nejčastěji používají pro průmyslovou výrobu hořčíku [18]. Uhličitany a oxidy se zpracovávají zejména technologií termické redukce. Chloridové suroviny se zpracovávají elektrolýzou chloridové taveniny.

Mezi nejvyužívanější suroviny pro zpracování hořčíku patří [18]:

- Magnezit – MgCO_3
- Dolomit – $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
- Serpentin – $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Karnalit – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Bischofit – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Mořská voda

2.2.1 Technologie chloridové elektrolýzy

Jedná se o tzv. tavnou elektrolýzu. Podstatou této technologie je příprava bezvodého chloridu hořečnatého a elektrolýza chloridové taveniny obsahující MgCl_2 . Chlorid hořečnatý se nejčastěji získává z mořské vody, vody solných jezer, solanky, karnalitu, magnezitu či serpentinitu. Oxidové suroviny se upravují mokrou chlorací v roztoku HCl . Příprava bezvodého MgCl_2 se nejčastěji provádí dehydratací roztoku MgCl_2 nebo konverzí roztoku MgCl_2 na MgO , který se následně podrobí plynné chloraci a převede se na MgCl_2 . Elektrolýza probíhá při teplotě v rozmezí od $700\text{ }^\circ\text{C}$ do $750\text{ }^\circ\text{C}$. Pracovní napětí se pohybuje v rozmezí 5-7 V a intenzita proudu může dosahovat hodnot až 200 kA. Produktem této technologie je kromě roztaveného kovového hořčíku i plynný chlor. Ten se může recyklovat, nebo se dále používá k výrobě HCl [18].

2.2.2 Technologie termické redukce

Postup přípravy hořčíku pomocí této metody je relativně jednodušší než jeho příprava pomocí tavné elektrolýzy. Při této metodě se používají zejména suroviny na bázi oxidů (serpentin) a

uhličitanu (magnezit a dolomit). Dochází zde k redukci MgO pomocí redukčního činidla. Z hlediska použitého redukčního činidla lze tyto technologie rozdělit na [18]:

- Karbotermickou redukci – redukčním činidlem je uhlík
- Karbidotermickou redukci – redukční činidlem je karbid vápenatý nebo karbid hlinitý
- Metalotermickou redukci – redukční činidlo jsou kovy a jejich slitiny (např. Al, Ca a FeSi, AlSi, CaSi)
- Silikotermická redukce – redukčním činidlem je křemík

Redukce probíhá v reaktorech za teplot 1100-1600 °C. Za těchto teplot dochází k postupnému uvolňování plynného hořčíku, zatímco ostatní složky zůstávají v tavenině. Celý proces musí probíhat v inertní atmosféře, a to z důvodu vysoké afinity plynného hořčíku ke kyslíku. Inertní atmosféru může tvořit např. argon, CO₂ či SO₂. Mezi nejpoužívanější metodu patří silikotermická redukce [18].

2.2.3 Zpracování hořčíku

Hořčík, který byl vyrobený pomocí tavné elektrolýzy dosahuje čistoty 99,4-99,6 %. Nečistoty tvoří zejména zbytky chloridových solí z elektrolýzy, dále sodík, vápník a draslík. Hořčík získaný silikotermickou metodou je čistší a dosahuje hodnoty až 99,8 % Mg. Zde jsou nečistoty tvořeny především železem, vápníkem, křemíkem a těžkými neželeznými kovy. Aby se z hořčíku mohly vytvářet slitiny, je potřeba zvýšit jeho čistotu. Toho lze docílit vícestupňovým rafinováním. Tato operace se provádí při teplotách 660-680 °C [18].

Kovové nečistoty se odstraňují přidávkem chloridů manganu, zinku, beryllia či titanu. Odstranění nečistot Ca, Si a Na se provádí přidáním roztaveného MgCl₂. Po přidání chloridu hořečnatého dochází ke vzniku chloridů příslušných prvků, které tvoří nečistoty. Chloridy těchto prvků jsou těžší než tavenina, a proto klesají ke dnu ve formě kalu [18]. Nekovové nečistoty se odstraňují přidávkem tavidel. Ty pokryjí povrch nečistot v tavenině, což vede ke zvýšení jejich hmotnosti a postupně dochází k usazování nečistot na dně taveniny [18].

Pro rafinaci se standardně používá stacionární vyzdívána pec nebo externě vyhřívaný ocelový kotel na 10-25 t hořčíku. Stacionární pec se ohřívá plynovými nebo olejovými hořáky, které jsou umístěny v klenbě, nebo ponornými elektrodami. Výtěžnost hořčíku se pohybuje v rozmezí 95 -99,5 % [18].

3 Prášková metalurgie

Prášková metalurgie (PM) se zabývá technickou výrobou práškových kovů, polokovů, kovových slitin, sloučenin nebo kompozitů. Následně probíhá jejich zpracování do tvarově přesného výrobku, aniž by došlo k roztavení jejich hlavních složek. [5, 21].

Při zpracování hořčíku práškovou metalurgií je hořčíkový prášek obvykle stlačen, odplyněn a následně slinut při určité teplotě v předem stanovené a kontrolované atmosféře nebo ve vakuu. Tato metoda má několik zajímavých aspektů, jak připravit hořčíkové kompozity. Jakákoliv slitina může být použita jako matrice a stejně tak se může použít jakékoliv plnivo, protože tento proces vede k minimalizaci reakce mezi maticí a výztuží. Při využití metod práškové metalurgie není potřeba vysoká výrobní teplota, a i přesto můžeme získat rovnoměrné rozložení výztuže. Nicméně tato metoda vyžaduje vstupní materiály ve formě prášků, které jsou dražší než objemové materiály [22].

3.1 Metody výroby práškového hořčíku

Způsob výroby práškových materiálů do značné míry ovlivňuje jeho fyzikální a technologické vlastnosti. Volba technologické výroby závisí na specifických vlastnostech materiálu. Nejběžnější metodou pro přípravu kovových prášků z čistých kovů je mletí v kulových mlýnech. Hořčík ve formě prášku se nejčastěji vyrábí mletím a atomizací [5, 21, 23].

Drcení a mletí

Princip mechanického rozmělnování spočívá v přenosu energie mechanického pohybu na materiál, který se má rozmělnit [5]. K tomu nejčastěji slouží kulové mlýny, které využívají tření mezi mlecími tělesy a náplní, což vede ke štěpení kovu na jemnější částice [3].

Atomizace

Atomizace je nejběžnější metodou pro přípravu práškových materiálů. Proces spočívá v roztavení materiálu a následné rozprašení taveniny na drobné kapky, které po zatuhnutí vytvoří částici prášku [24].

Atomizace se dělí do tří hlavních kategorií:

- atomizace s využitím vody,
- atomizace s využitím plynu,
- atomizace s využitím odstředivé síly.

Mezi nejvíce využívané metody patří atomizace vodou a plynem, nebo jejich kombinace [5, 23-24]. Při využití vodní atomizace je roztavený kov dispergován na drobné kapičky vodou o tlaku 3 až 20 MPa. Nevýhodou je nepravidelnost vzniklých částic a nepřilíš dobrá čistota ve srovnání s plynovou atomizací [3, 24].

Plynovou atomizaci můžeme dále rozdělit podle toho, v jakém plynu proces probíhá. Nejdůležitější druhy plynové atomizace jsou atomizace vzduchem, inertní plynová atomizace (IGA) a vakuová inertní atomizace (VIGA) [24]. Obecně mají částice získané plynovou atomizací pravidelnější tvar a lepší čistotu než při použití atomizace vodou. Při inertní plynové atomizaci se jako plyn využívá nejčastěji dusík nebo argon, což zabraňuje vzniku nežádoucí

oxidické vrstvy. VIGA využívá vakua, což umožňuje připravit částice, které se velmi snadno oxidují a také umožňuje přípravu velmi reaktivních slitin [23-24]. Nevýhodou plynové atomizace jsou zhoršené podmínky chlazení. Proto je zapotřebí dostatečně velká atomizační nádrž, aby nedocházelo k ulpívání drobných kapek kovu na stěnách zařízení [23].

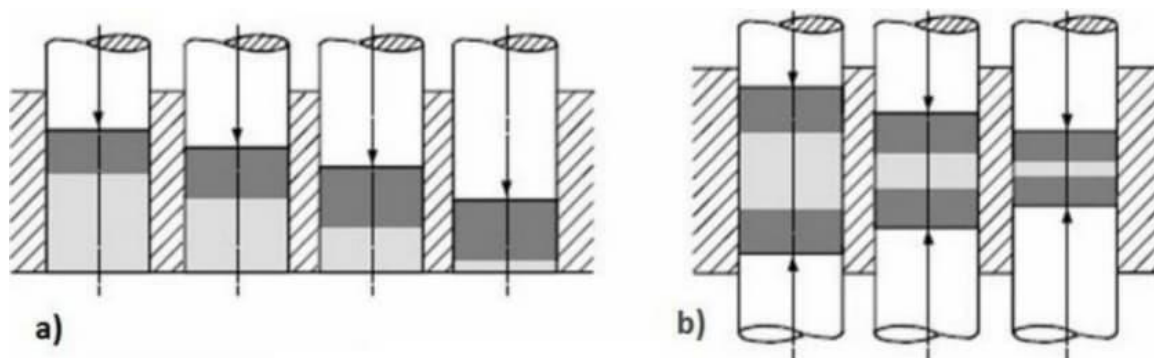
Mezi hlavní nevýhody atomizace plynem či vodou je potřeba využití žáruvzdorných trysek, kterými proudí roztavený kov. I přes veškerou snahu oddělit žáruvzdorné částice od kovového prášku, mohou některé skončit v konečné složce ve formě vměstku, což by ve výsledku mohlo vést ke snížení odolnosti vůči únavovému namáhání [3, 23].

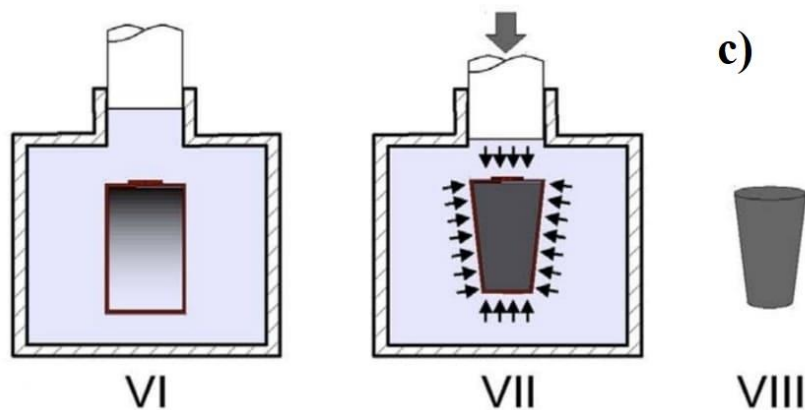
3.2 Zhutňování práškových materiálů

Pod pojmem zhutňování práškových materiálů se rozumí příprava polotovaru s tvarem konečného produktu. Připravený polotovar by měl mít dostatečné mechanické vlastnosti, aby se mohl použít pro další operace, tzv. manipulační pevnost. Mezi nejběžnější metody zhutňování patří lisování. Z hlediska procesní teploty se tato technologie dělí na lisování za tepla, při kterém dochází k slinování a lisování v jednom kroku a lisování za studena.

3.2.1 Lisování za studena

Patří mezi nejpoužívanější metody zhutňování kovových prášků. Prášek je zhutňován v kovové formě pomocí hydraulických nebo mechanických lisů [2, 3, 25]. Vzniklý kompaktní materiál dosahuje až 90 % teoretické hustoty, a to za relativně nízký čas (v řádu desítek sekund). Nevýhodou však je nerovnoměrné rozložení hustoty v celkovém objemu [2, 26]. Při lisování nedochází k rovnoměrnému přenosu tlaku, a to kvůli tření mezi práškem a stěnou zařízení a mezi jednotlivými částicemi samotného prášku [26]. Lisování rozdělujeme v závislosti na směru použitého tlaku na: jednostranné, oboustranné a izostatické. Znázornění jednotlivých lisovacích metod je zobrazeno na obr. 3-1.





Obr. 3-1 Znázornění jednotlivých lisovacích metod: a) jednostranné lisování; b) oboustranné lisování; c) izostatické lisování [5, 27]

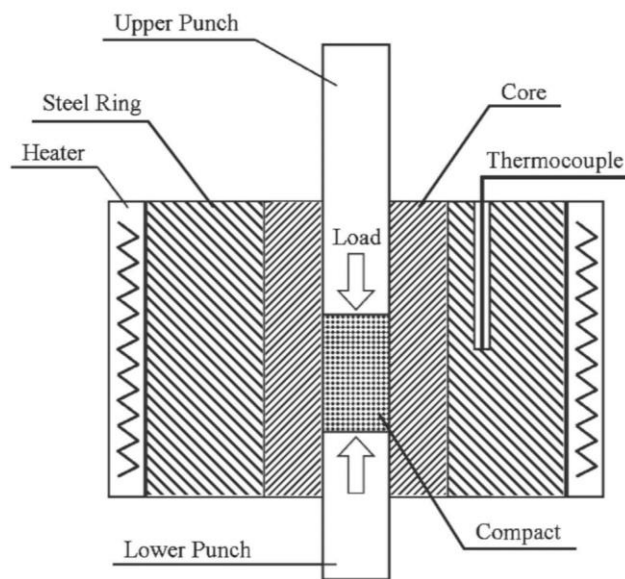
Oboustranné lisování má oproti jednostrannému lisování výhodu v lepším rozložení tlaku ve formě, což má příznivý vliv na rozložení hustoty i celkovou hustotu vylisku [2, 5]. Jednostranným lisováním nedosahujeme ideálního přenosu tlaku ve formě [2, 23].

Rovnoměrnějšího rozložení tlaku při lisování lze dosáhnout s využitím izostatického lisování. Postup izostatického lisování se provádí v pružné (flexibilní) nádobě. Touto metodou lze do značné míry odstranit nerovnoměrné rozložení tlaků ve vylisku při lisování [2, 5]. Po vložení prášku do formy se na uzavřenou formu vyvine požadovaný tlak [5]. Využívá se tlaku kapaliny (nejčastěji olej nebo voda), který je rovnoměrně přenášen ze všech stran. Díky tomu, je hustota vylisku rovnoměrná v celém objemu a stlačení je až o 15% vyšší, než při použití jednostranného nebo oboustranného lisování [2].

3.2.2 Lisování za tepla

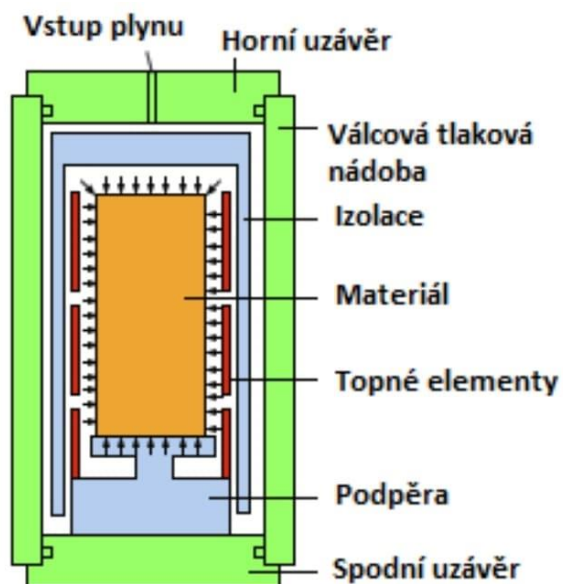
Při tomto procesu probíhá lisování a slinování v jednom kroku. Výhodou je dobrá jakost povrchu a dobrá rozměrová přesnost připraveného výrobku. Tato metoda je vhodná zejména pro prášky se špatnými slinovacími vlastnostmi. Při zvýšení teploty dochází ke značnému snížení odporu kovových částic, což vede k plastické deformaci. Díky tomu můžeme použít nižší tlak při lisování. Kvalita vylisků lisovaných za tepla není tak závislá na velikosti ani tvaru částic prášku, jako v případě lisování za studena. Vlastnosti výsledného produktu záleží především na teplotě, použitém tlaku, době procesu a na použité atmosféře [5, 26].

Schématické znázornění lisování za tepla je zobrazeno na obr. 3-2. Princip metody je následující: Slinování kovové prášku, stlačení a zahřátí na požadovanou teplotu. Obvykle dochází nejprve k slinování a až následně po stlačení dochází k ohřevu na požadovanou teplotu. Ovšem zahřívání může probíhat současně s lisováním. Po ukončení lisování se produkt nechá vychladnout na laboratorní teplotu. [26, 28-29].



Obr. 3-2 Princip lisování za tepla. Upper Puch – horní píst; Lower Punch – spodní píst; Compact – výlisek; Core – jádro formy; Thermocouple – termočlánek; Heater – ohřívač; Steel Ring – ocelový plášť [28]

Zlepšení izotropie a mechanických vlastností lze dosáhnout s využitím izostatického lisování za tepla (HIP) [30]. Izostatické lisování se může provádět při teplotách až 2000 °C (v závislosti na zpracovávaném materiálu). Slouží pro zpracování prášků, které se za normálních podmínek špatně zhutňují. Tlakový plyn je inertní, nejčastěji argon, pomocí kterého je v lisovací komoře vytvořen tlak 70 MPa [2, 5]. Schéma HIP procesu je znázorněno na obr. 3-3.



Obr. 3-3 Schéma izostatického lisování za tepla [5]

3.2.3 Slinování

Slinování je proces, který se používá k výrobě kompaktních materiálů z prášků za působení tepelné energie. Zhutněný práškový materiál přechází v soudržný kompaktní celek při teplotě nižší, než je teplota tání hlavní složky. Při tomto procesu jsou jednotlivé částice prášku spojovány pomocí transportních jevů, jako je například difúze nebo viskózní či plastický tok. Všeobecné cíle slinování spočívají ve výrobě slinitých dílů s reprodukovatelnými vlastnostmi a mikrostrukturou prostřednictvím řízení proměnných při slinovacím procesu [2, 31-32].

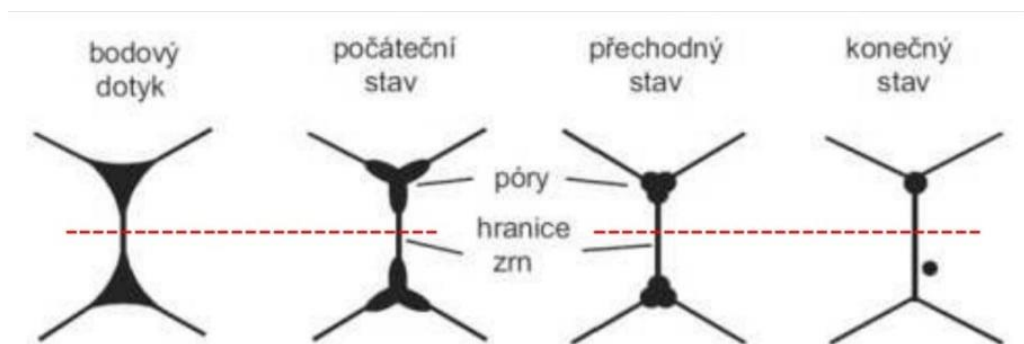
Podle toho, v jaké fázi jsou složky přítomny, se slinování dělí na:

- Slinování v tuhé fázi – všechny složky jsou přítomny v tuhé fázi
- Slinování v kapalně fázi – jedna ze složek je ve fázi kapalně [2].

3.2.3.1. *Slinování v tuhé fázi*

Slinování v tuhé fázi se rozumí spojování práškových materiálů pomocí difúzních procesů v tuhém stavu. Celý proces probíhá při teplotě nižší, než je teplota nejdříve tající složky [2]. Tento druh slinování se dá rozdělit do tří vzájemně se překrývajících fází: počáteční, přechodová a konečná [31].

V počáteční fázi dochází ke tvorbě krčků (obr. 3-4), což vede ke zvýšení pevnosti zhutněného materiálu. Vznik krčků způsobují vazby mezi sousedními atomy částic prášku [2, 31].



Obr. 3-4 Tvorba krčku při slinování v tuhé fázi [2]

V přechodové fázi, před vytvořením uzavřených pórů, dochází ke značnému zhutnění – až 93 % relativní hustoty. Konečná fáze pak zahrnuje zhutnění ze stavu izolovaných pórů do konečného, soudržného kompaktního celku [31].

3.2.3.2. *Slinování v kapalně fázi*

Slinování v kapalně fázi je konsolidační technika heterogenních práškových směsí. U těchto směsí může docházet k roztavení části složek při ohřevu na slinovací teplotu. V první fázi dochází ke vzniku taveniny a jejímu toku. Tato tavenina začne reagovat s pevnou fází za vzniku tuhých roztoků. Po spotřebování taveniny dochází ke splývání disperzních částic ve větší celky

(k tzv. koalescenci). Na rozdíl od slinování v pevné fázi se zde mikrostruktura mění výrazně rychleji, a to kvůli rychlejšímu transportu částic přes kapalnou fázi (taveninu) [2, 31].

Vzniklá tavenina je pomocí kapilárních sil nasávána do úzkých štěrbin (důsledek kapilárního tlaku) mezi pevné částice materiálu [2, 31], to vede ke vzniku co největší kontaktní plochy mezi kapalnou a pevnou fází [2].

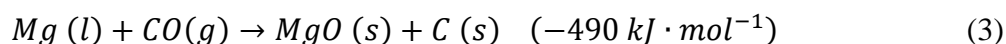
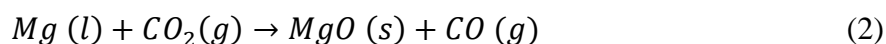
Na rozhraní kapalně a pevné fáze může docházet k legování. Pokud dojde k této situaci a množství kapalně fáze bude menší, než je maximální možná rozpustnost konkrétního prvku v pevné fázi, může dojít k úplnému absorbování kapalně fáze [2].

3.3 Vliv MgO na strukturu a vlastnosti

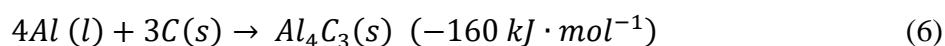
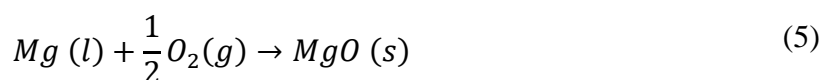
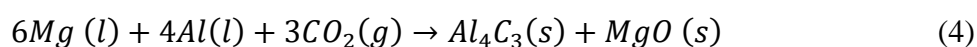
Hořík se v přítomnosti kyslíku pokrývá vrstvou oxidu hořečnatého. Jedná se o bílou krystalickou látku se sumárním vzorcem MgO, kubickou plošně centrovanou krystalovou strukturou a hustotou $3,576 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. V přírodě se nejčastěji vyskytuje jako minerál periklas. Dále je přítomen v minerálech, jako je např. dolomit či magnezit, které slouží k výrobě hoříku. Oxid hořečnatý je poměrně málo rozpustný ve vodě ($0,0086 \text{ g MgO}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ při $30 \text{ }^\circ\text{C}$). Ve většině případů dochází k tvorbě oxidu hořečnatého při procesu slinování práškových materiálů [33-34].

Vysoká afinita Mg ke O ztěžuje běžné procesy tavení hoříkových slitin. Aby se eliminovala oxidace, a tedy možnost vznícení Mg během tavení, byla procesní teplota pro odlévání hoříkových slitin snížena do rozsahu, kdy je materiál v polotekutém stavu, tzv. tixotropní odlévání (tlakové lití). V podobných studiích zabývajících se mimo jiné vlivem pracovní atmosféry na výslednou strukturu a mechanické vlastnosti bylo zjištěno, že reaktivní plyny (např. CO_2) a mikroaditiva (např. C), které se při tlakovém lití využívají mohou vést ke zjemnění zrna a vzniku sekundárních fází [35-37].

V práci [34] se Rogal a Dobrzynska zabývali vlivem *in-situ* vytvořeného MgO na mikrostrukturu hoříkové slitiny AZ91. Tato slitina byla připravená metodou tlakového lití. Příprava materiálu probíhala ve dvou atmosférách, v inertní Ar atmosféře a v reakční atmosféře směsi plynů Ar a CO_2 . V reakční prostředí Ar a CO_2 , probíhala reakce částečně kapalného hoříku s CO_2 podle rovnic, které můžeme vidět níže.



Vzniklý uhlík reaguje s Al za vzniku Al_4C_3 podle následujících rovnic:



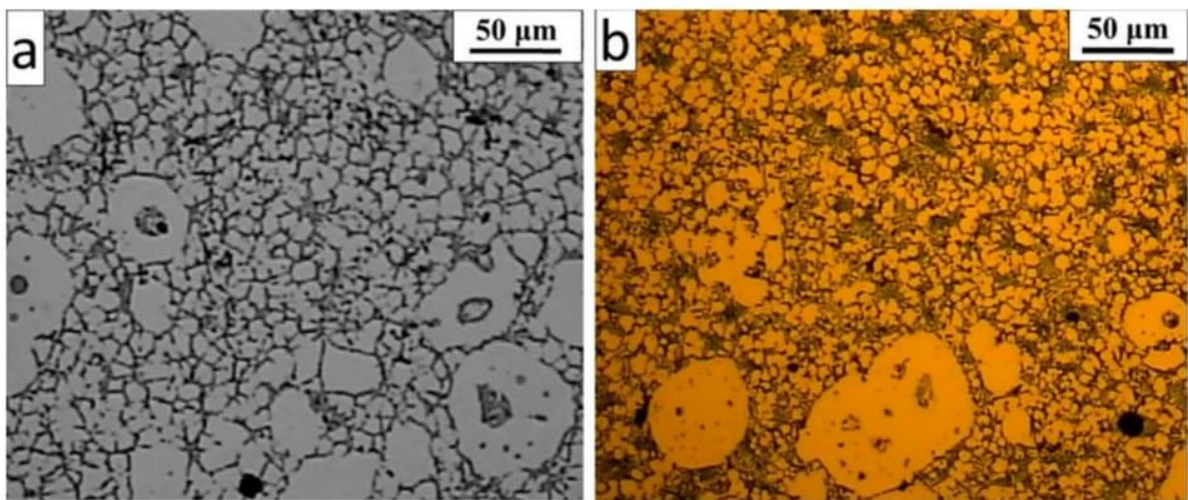
Vznik stechiometrických fází MgO a Al_4C_3 v Mg slitině v přítomnosti zdrojů O a C je předpokládán na základě záporných Gibbsových energií a C byl již popsán v literatuře [38-41].

Mikrostruktura materiálů připravených v inertní Ar atmosféře je zobrazena na obr. 3-5 a) a 3-6 a). Struktura je tvořena hrubými částicemi (cca 12 obj. %) o průměrné velikosti $45 \mu\text{m}$,

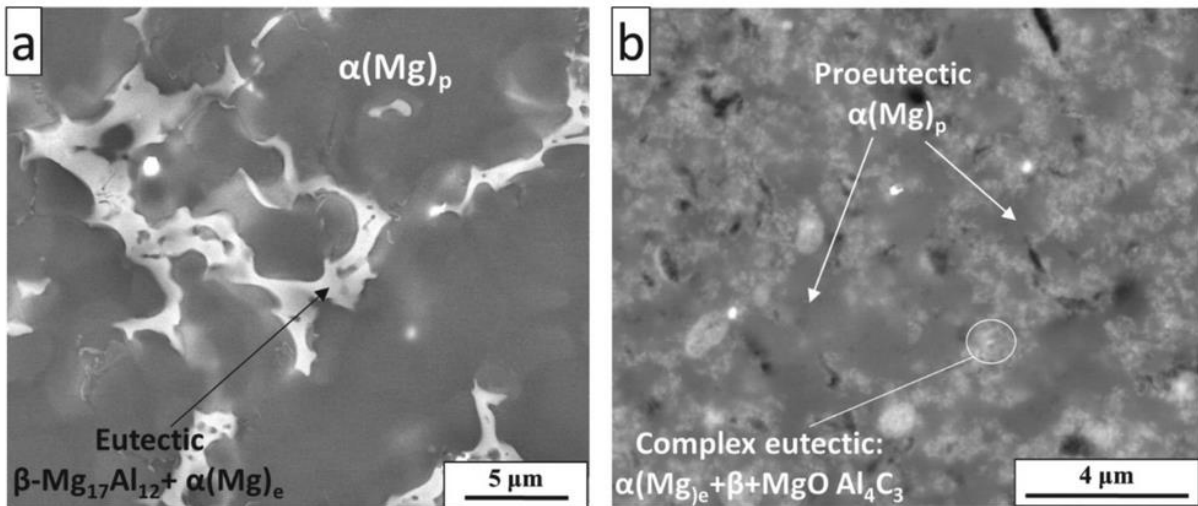
kteřá se během procesu neroztavila. Tyto částice jsou obklopeny jemnými částicemi proeutektického tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})_p$ a eutektickou směsí $\alpha(\text{Mg})_e$ s fází β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$). Pozorovaná struktura byla potvrzena XRD (rentgenová difrakce) analýzou (obr. 3-9) [34].

V případě tlakového lití v reakční atmosféře Ar a CO_2 vedlo ke vzniku částic MgO a Al_4C_3 (obr. 3-5 b) a 3-6 b)), jejichž přítomnost byla potvrzena XRD analýzou (obr. 3-7). Přítomné částice MgO působily během chlazení jako nukleační centra, což vedlo k výraznému zjemnění zrn tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})_p$ a eutektické směsi. Zrna tuhého roztoku $\alpha(\text{Mg})_p$ mají nepravidelný tvar s průměrnou velikostí 5 μm , zatímco eutektikum je tvořeno směsí $\alpha(\text{Mg})_e$ a β -fáze s MgO a Al_4C_3 . Stejně jako v předchozím případě byly ve struktuře patrné hrubé částice (8-12 obj. %) $\alpha(\text{Mg})$ o velikosti 30-50 μm , které během procesu nebyly roztavené [34].

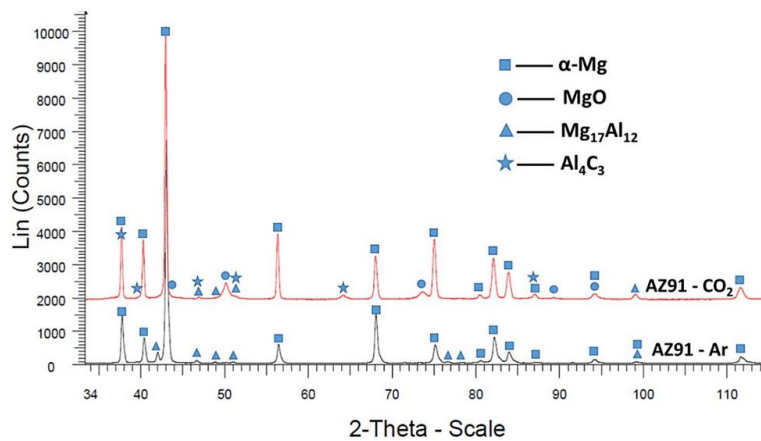
Semikoharentní rozhraní MgO s $\alpha(\text{Mg})_e$ vedlo k pozitivnímu efektu na mechanické vlastnosti. Ke zlepšení meze kluzu v tlaku, pevnosti při namáhání v tlaku a tvrdosti v porovnání s komerční slitinou AZ91 vyráběnou tlakovým litím došlo v obou případech zpracování, jak v Ar atmosféře, tak i ve směsi plynů Ar a CO_2 . Na sloupcovém diagramu (obr. 3-8) jsou zobrazeny jednotlivé naměřené hodnoty. Z výsledků je patrné, že reakční atmosféra Ar a CO_2 vedla k výraznému vylepšení výše uvedených mechanických vlastností v důsledku homogenně dispergovaných jemných částic MgO a Al_4C_3 [34].



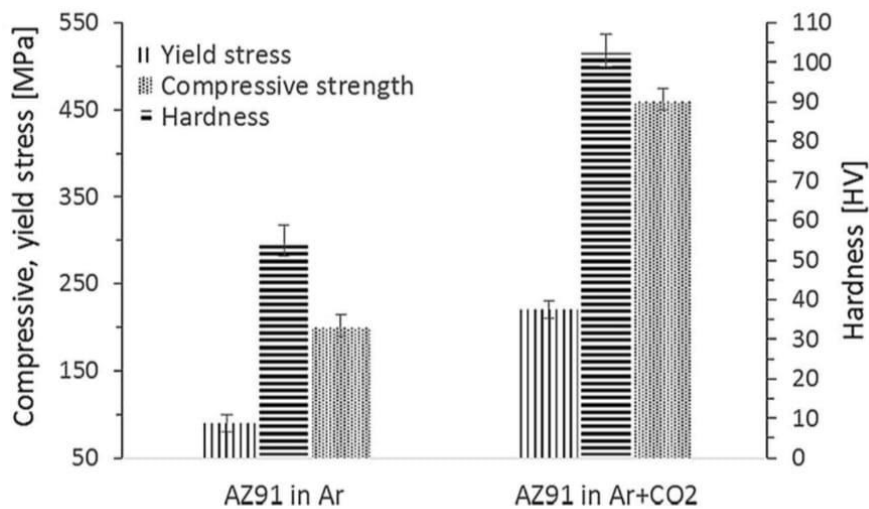
Obr. 3-5 Snímek mikrostruktury hořčíkové slitiny AZ91 po tlakovém lití: a) proces provedený v inertní Ar atmosféře; b) proces provedený ve směsi plynů Ar + CO_2 [34].



Obr. 3-6 Snímky eutectické oblasti materiálu připraveného v inertní Ar atmosféře (a) a materiálu připravené v reakční Ar-CO₂ atmosféře [34].



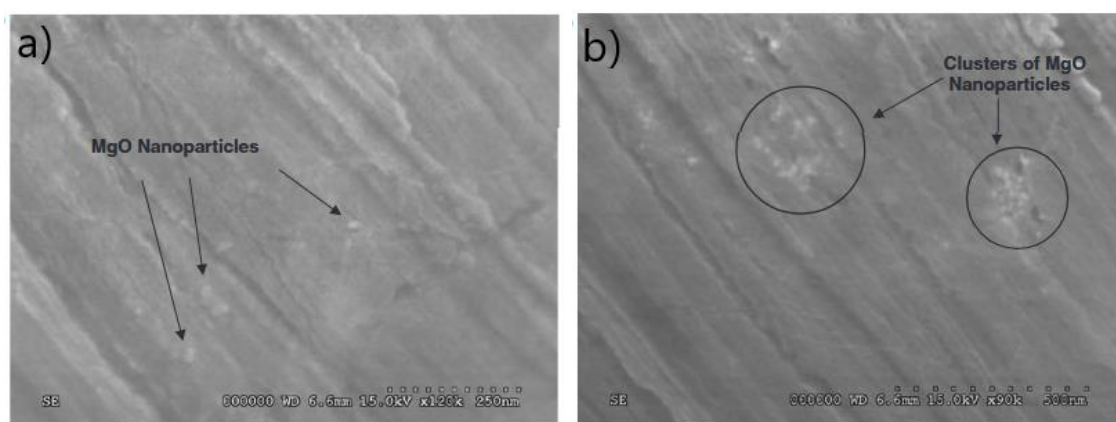
Obr. 3-7 XRD spektrum slitiny AZ91 připravené tlakovým litím v inertní atmosféře Ar a v reakční atmosféře Ar a CO₂ [34]



Obr. 3-8 Sloupcový diagram popisující závislost meze kluzu (yield stress), pevnosti v tlaku (compressive strength) a celkové pevnosti (hardness) na typu použité atmosféře [34]

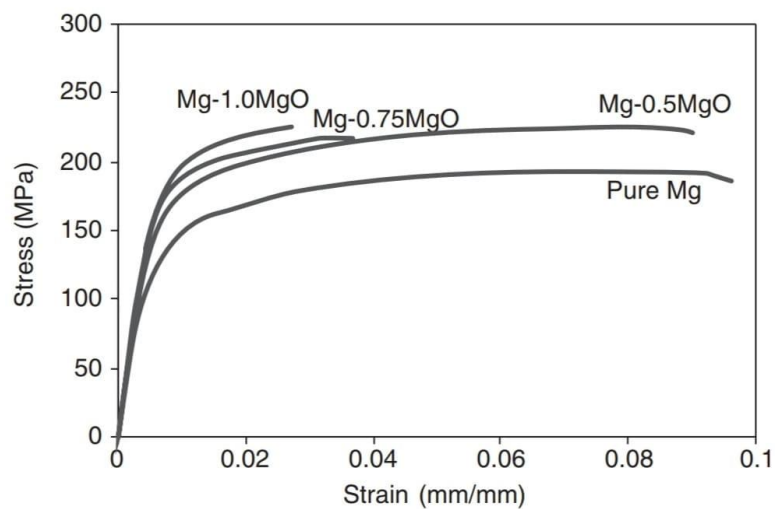
V práci [42] se Goh a kol. zabývali fyzikálními a mechanickými vlastnostmi MgO nanočástic v kompozitech na bázi Mg/MgO. Hořčíkové nanokompozity obsahující MgO částice byly připraveny pomocí metody ukládání rozptýlené taveniny, tzv. metoda DMD (disintegrated melt deposition). Tavenina Mg s rozptýlenými částicemi MgO (0,5; 0,7 a 1 obj. % MgO) byla nanášena pomocí dvou trysek na kovovou formu, dokud nebyly připraveny ingoty o průměru 40 mm. Stejným způsobem byl připraven ingot z čistého Mg. Vyrobené ingoty byly obrobeny na průměr 36 mm a následně extrudovány za horka při teplotě 350 °C v extruzním poměru 20,25:1.

Snímky mikrostruktury z elektronového mikroskopu jsou uvedeny na obr. 9. Částice MgO byly většinou rozptýleny rovnoměrně a ve struktuře se vyskytovaly osamoceně (obr. 9-a). V materiálu se však vyskytovaly i oblasti, kde byly přítomny MgO částice v klastrech (obr. 9-b) [42].



Obr. 9 Snímky distribuce MgO částic z elektronového mikroskopu. Jednotlivé částice MgO (a) a klastry nanočástic (b) v hořčíkové matici [42].

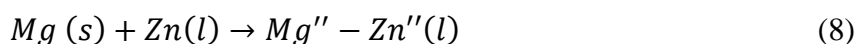
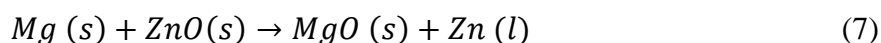
Na základě naměřených hodnot tvrdosti, pevnosti v tahu a mezi pevnosti byly prokázáno zlepšení mechanických vlastností kompozitu oproti čistému Mg. Na obr. 3-10 je znázorněna křivka popisující závislost zatížení na deformaci čistého Mg a Mg/MgO nanokompozitu, ze které je patrné, že se zvyšujícím se obsahem MgO výrazně klesá deformace. Zvyšující obsah MgO měl pozitivní vliv i na výslednou mez pevnosti a mez kluzu. Naměřená mez pevnosti Mg se rovnala hodnotě 192 ± 5 MPa, zatímco při měření kompozitu o složení Mg-0,5 MgO byla naměřená hodnota výrazně vyšší, a to 233 ± 5 MPa. Naměřená hodnota meze kluzu pro hořčíkový prášek odpovídala hodnotě 126 ± 7 MPa a naměřená hodnota kompozitu Mg-0,5 MgO byla opět výrazně vyšší, 151 ± 3 MPa. V této práci byl rovněž zkoumán vliv MgO na tvrdost materiálu. Zkoušky tvrdosti se prováděly podle Rockwella. Obsah MgO vedl ke zvýšení tvrdosti oproti čistému Mg prášku. Naměřená tvrdost Mg prášku odpovídala hodnotě 45 ± 1 HR15T. Tvrdost materiálu, který obsahoval 0,5 hm. % MgO odpovídala hodnotě 47 ± 1 HR15T. Z předchozích porovnání měření vyplývá, že s vyšším obsahem MgO v takto připravených nanokompozitech roste i jejich výsledná tvrdost oproti čistému Mg prášku. [42].



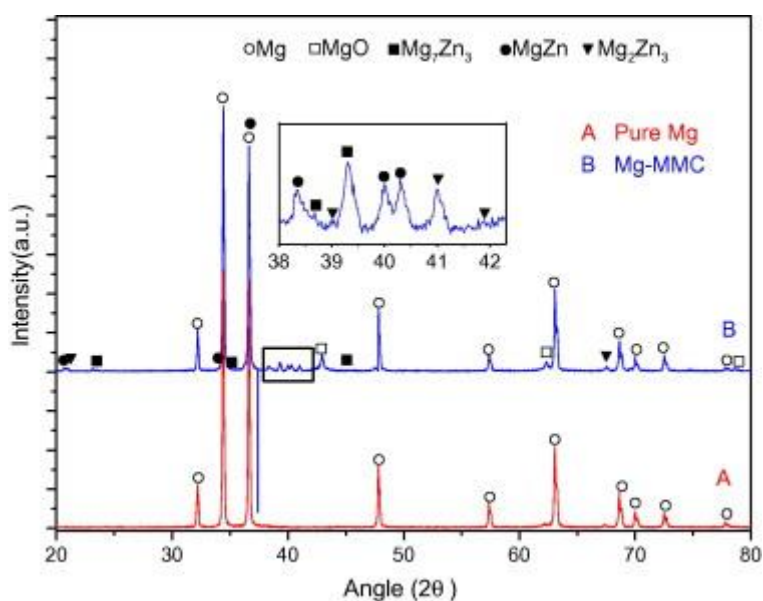
Obr. 3-10 Závislost deformace na zatížení; Pure Mg – čistý hořčík; Mg-1,0MgO – nanokompozit s 1 obj.% MgO; Mg-0,75MgO – nanokompozit s 0,75 obj.% MgO; Mg-0,5MgO – nanokompozit s 0,5 obj.% MgO [42].

V práci [43] se Lei T. a kol. zabývali korozní odolností a mechanickými vlastnostmi biodegradabilního kompozitu s kovovou maticí na bázi hořčíku (Mg-MMC; MMC – Metal matrix composite) vyztuženého MgO a Mg-Zn intermetaliky připravených in-situ. Jako vstupní materiál byly použity Mg a ZnO. Směs Mg s 20 hm. % ZnO byla mechanicky mleta a následně lisována za tepla v grafitové formě při teplotě 550 °C a tlaku 30 MPa po dobu 4 h. Výsledky byly porovnávány s čistým hořčíkem, který byl připraven za stejných podmínek.

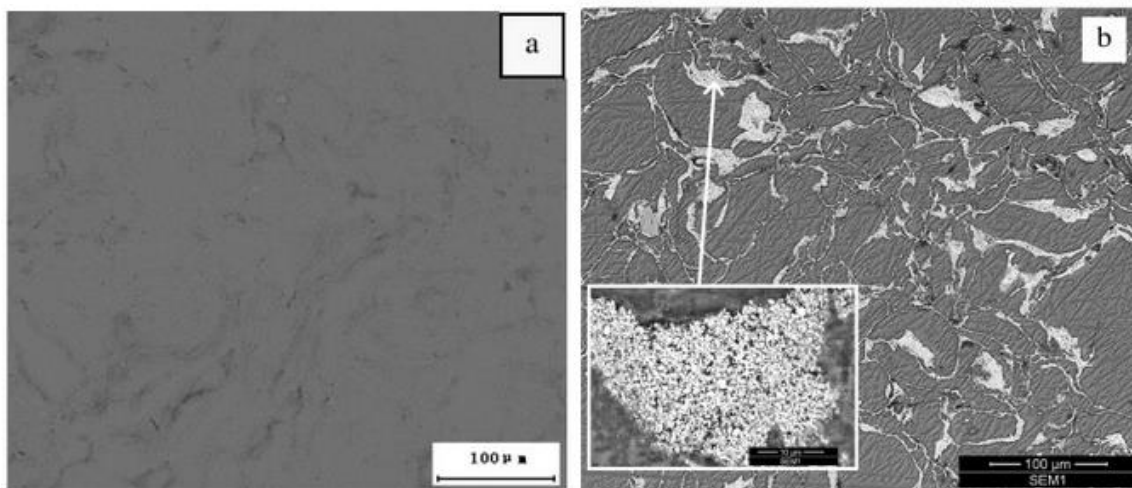
Během slinování při lisování za tepla může docházet ke dvěma reakcím:



ZnO v práškové směsi tedy reaguje s částicemi Mg ve svém bezprostředním okolí, což vede k oxidaci Mg doprovázené reakcí ZnO na Zn. Tavenina Zn může reagovat s Mg za vzniku intermetalik. Na základě výsledků XRD analýzy byla vzniklá intermetalika identifikována jako Mg_7Zn_3 , MgZn a Mg_2Zn_3 (obr. 3-11). Výsledná struktura kompozitu pak tedy byla tvořena částicemi MgO a intermetaliky Mg-Zn v hořčíkové matici (obr. 3-12) [43].



Obr. 3-11 Rentgenový difraktogram čistého Mg (A) a Mg-MMC (B) připravených lisováním za tepla [43].



Obr. 3-12 Snímky ze SEM (BSE) povrchu čistého Mg (a) a Mg-MMC s detailem vzniklé fáze na hranici částic (b) [43].

Takto připravené kompozity měly v porovnání s čistým Mg vyšší pevnost v tahu, z cca 60 MPa došlo ke zvýšení na hodnotu 132 MPa. Ke zvýšení pevnosti došlo pravděpodobně díky homogenní distribuci MgO částic a intermetalických fází. Přítomnost těchto fází však měla negativní vliv na výslednou tažnost materiálu, kdy došlo ke snížení z 7,4 % na 6 %. Tvrdost připravených materiálů byla hodnocena na základě měření tvrdosti dle Brinella. Z výsledků bylo patrné, že přítomnost MgO a intermetalických fází vedla ke zvýšení tvrdosti z 50 na 66 HB [43].

4 Konverzní povlaky

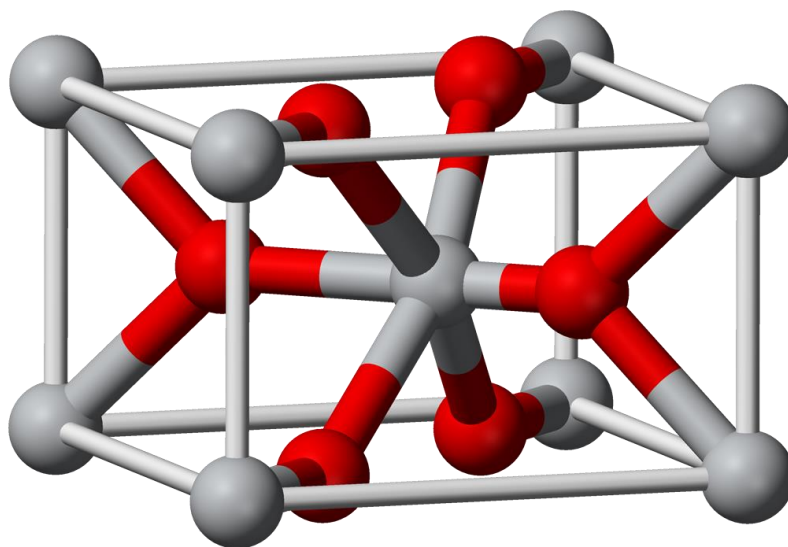
Konverzní povlaky jsou nerozpustné vrstvy anorganických krystalů, které tvoří tenký film na povrchu kovu. Vznikají v důsledku chemických nebo elektrochemických reakcí. Primárně zajišťují vyšší odolnost vůči korozi, ale mohou sloužit i ke zvýšení odolnosti při extrémních změnách pH anebo ke zvýšení otěruvzdornosti. Mezi nejčastější konverzní povlaky používané v průmyslu patří fosfátové konverzní povlaky a povlaky na bázi chromu [8, 44, 45].

4.1 Fluoridové povlaky

Nejběžnější způsob přípravy fluoridových povlaků je ponoření hořčíkové slitiny do roztoku kyseliny fluorovodíkové HF. Další metodou je vložení této slitiny do taveniny soli tetrafluoroboritanu sodného Na[BF₄].

4.1.1 Základní vlastnosti MgF₂

Fluorid hořečnatý je krystalická, transparentní anorganická sloučenina s poměrně vysokou hodnotou mřížkové energie (2 957 kJ·mol⁻¹). Tato energie způsobuje jeho velmi nízkou rozpustnost ve vodě (0,0076 g na 100 g H₂O při 18 °C). Fluorid hořečnatý vytváří tetragonální krystaly. Struktura MgF₂ je zobrazena na obr. 4-1 [8, 46-47].

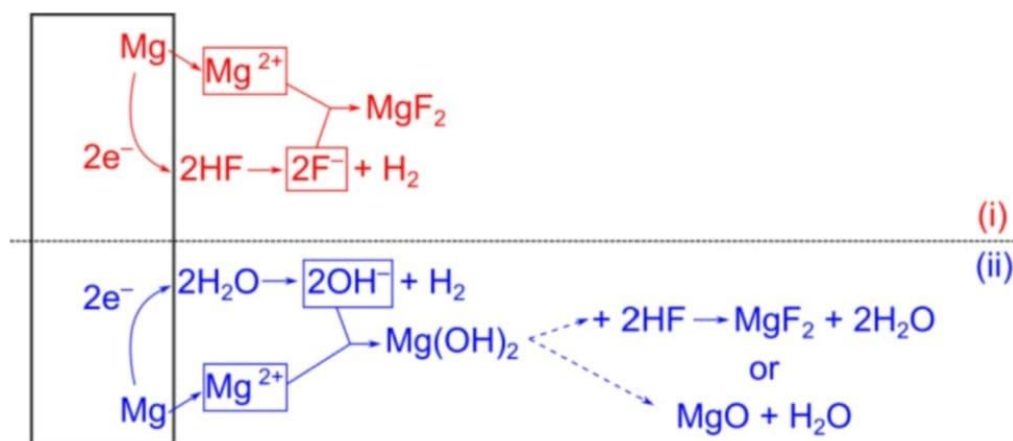


Obr. 4-1 Struktura MgF₂ [46]

4.1.2 Příprava fluoridového povlaku na hořčíkových slitinách pomocí HF

Fluoridové povlaky lze připravit několika způsoby. Nejčastěji se však využívá ponoření hořčíkové slitiny do roztoků HF o různých koncentracích [48-50]. Předpokládaný mechanismus reakce mezi hořčíkovou slitinou a HF je uvedený na obr. 4-2. Hořčík současně reaguje s dvěma molekulami kyseliny fluorovodíkové a dvěma molekulami vody za vzniku MgF₂ případně

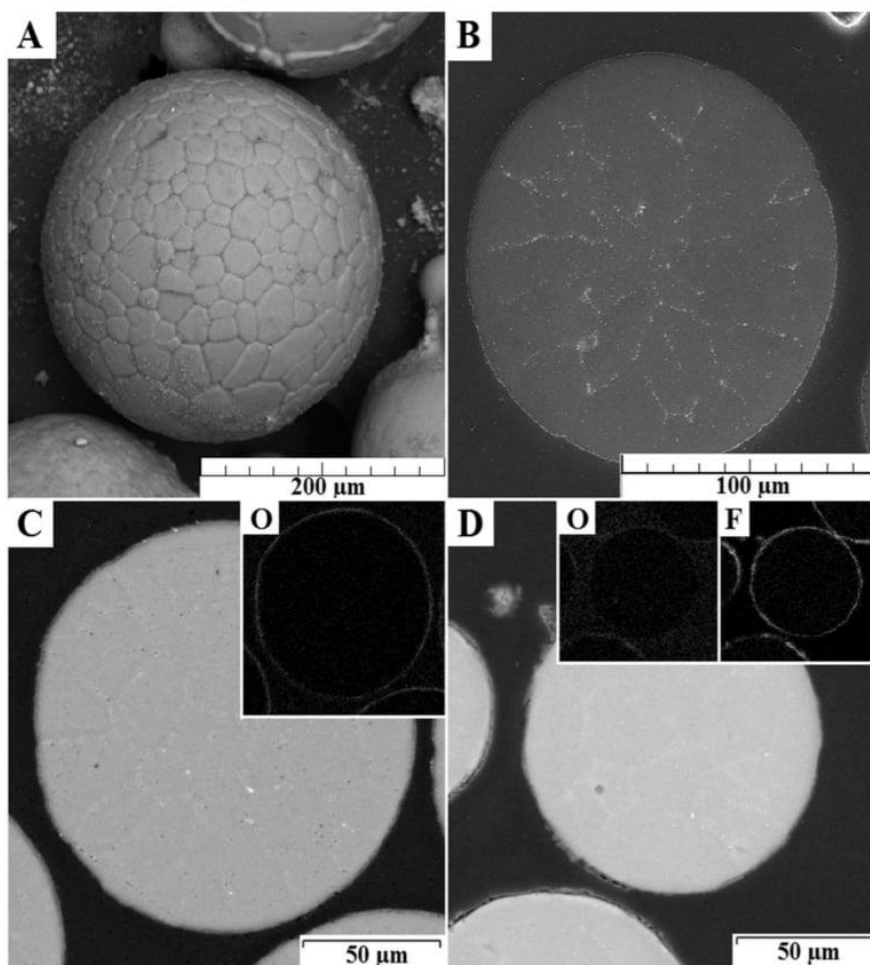
Mg(OH)₂. Hydroxid hořečnatý je však v daném prostředí nestabilní a může dále reagovat s 2HF za vzniku fluoridu hořečnatého. Případně může dojít k jeho rozkladu na MgO a H₂O [8].



Obr. 4-2 Předpokládaný mechanismus vzniku fluoridového konverzního povlaku z HF [49]

V práci [51] se Dvorský D. a kol. zabývali korozní odolností kompozitních materiálů na bázi hořečíku s MgF₂. Konverzní povlak byl připraven povařením Mg prášku v koncentrovaném roztoku NaOH po dobu 2 h. Poté byl prášek opláchnut destilovanou vodou, ethanolem, a nakonec vysušen při 50 °C. Následně byl prášek ponořen do 40% kyseliny fluorovodíkové a nechal se míchat po dobu 24 h. Po uplynutí 24 h byl prášek opět opláchnut vodou a ethanolem a nechal se opět vysušit při 50 °C. Mg prášek byl zhutněn pomocí metody SPS (Spark Plasma Sintering – slinování pomocí jiskrového výboje) při teplotě 500 °C.

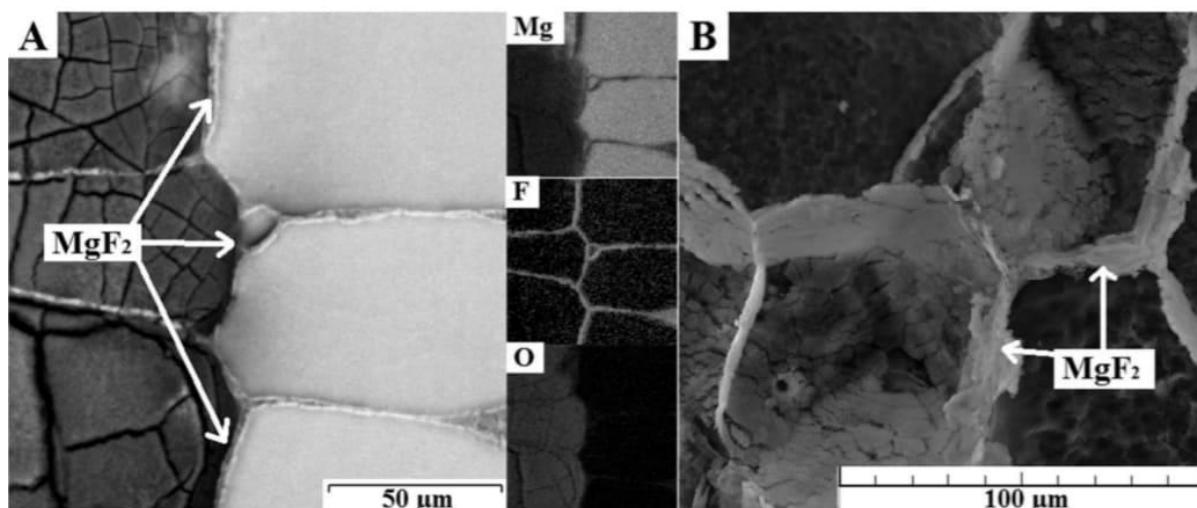
Hodnocení mikrostruktury (obr. 4-3) bylo provedeno pomocí SEM (rastrovací elektronový mikroskop) s analýzou EDS (Energiově Disperzní Spektrometrie). Dále byly provedeny ponorové zkoušky v SBF roztocích (Simulated Body Fluid – roztoky simulující tělní tekutiny) při teplotě 37 °C po dobu 14 dní. Po 14 dnech byly vzorky vyjmuty z SBF roztoků, umyty destilovanou vodou a vysušeny. Vzniklé korozní produkty byly odstraněny pomocí roztoků CrO₃ o koncentraci 200 g·l⁻¹, AgNO₃ o koncentraci 10 g·l⁻¹, Ba(NO₃)₂ o koncentraci 20 g·l⁻¹ při pokojové teplotě.



Obr. 4-3 Snímek mikrostruktury a) Mg prášku; b) práškového řezu Mg; c) Mg prášek po povazeení v roztoku NaOH s EDS analýzou prvku O; d) Mg prášek po povazeení v roztoku NaOH a ponoření v roztoku HF (s EDS analýzou prvků O a F) [51]

Ze snímku mikrostruktury můžeme pozorovat, že částice Mg prášku měly kulovitý tvar (obr. 4-3a). Mg prášek po povazeení v roztoku NaOH byl obklopen částicemi $Mg(OH)_2$, což bylo prokázáno pomocí XRD a EDS analýzy (obr. 4-3c). Ponořením do roztoku HF došlo k vytvoření tlusté, homogenní vrstvě MgF_2 na povrchu materiálu, avšak na obr. 4-1d můžeme pozorovat zbytky $Mg(OH)_2$ pod povrchem, a to i přesto, že nebyly tyto zbytky zpozorovány pomocí XRD analýzy. Povlaky v této práci byly vytvořené převážně konverzí $Mg(OH)_2$ na MgF_2 [51].

Korozní rychlost slinutého Mg ponořeného do roztoku SBF po dobu 14 dní byla $2,2 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm/rok}$. Naopak, rychlost koroze u materiálů ošetřených fluoridovým konverzním povlakem byla $1,1 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm/rok}$. Síť MgF_2 zde fungovala jako bariéra (obr. 4-4a), a tím úspěšně zvýšila korozní odolnost povlakovaného materiálu. Efektivita této bariéry je zřejmá z povrchu vzorku po odstranění korozních produktů (obr. 4-4b). Povrch je tak obklopen zbytky MgF_2 , které nebyly odstraněny společně s korozními produkty. Z těchto měření je patrné, že tento způsob přípravy konverzních povlaků vede ke zvýšení korozní odolnosti Mg materiálů [51].



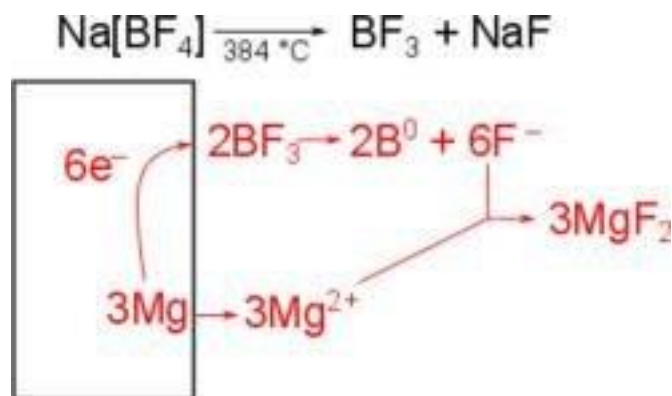
Obr. 4-4 Snímek mikrostruktury kompozitu po korozním napadení: a) řez s EDS mapou Mg, F, O; b) povrch materiálu po odstranění korozních produktů [51].

4.1.3 Příprava fluoridového konverzního povlaku v tavenině tetrafluorboritanu sodného Na[BF₄]

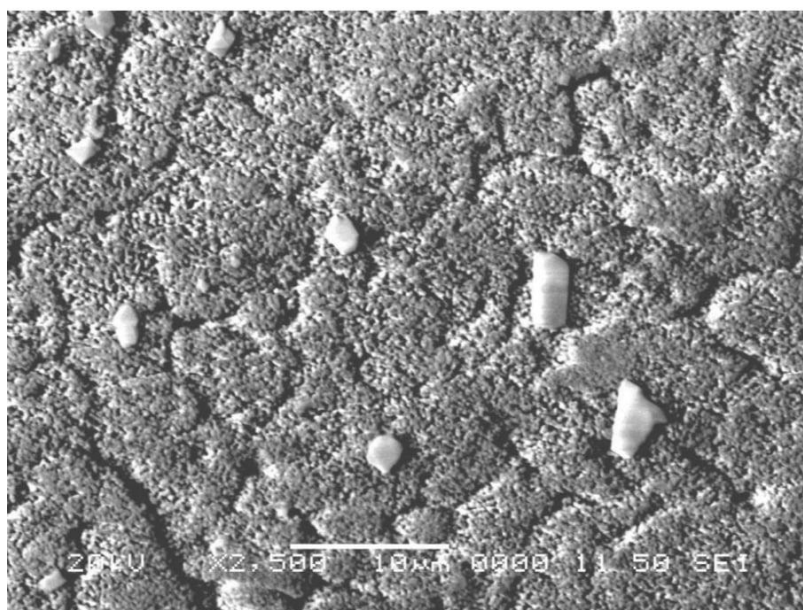
Hořčíková slitina se zde neponořuje do roztoku kyseliny fluorovodíkové, ale do taveniny Na[BF₄]. Tetrafluorboritan sodný je bezbarvá anorganická krystalická látka. Jeho teplota tání odpovídá hodnotě 384 °C, vytváří orthorombickou mřížku, je dobře rozpustný ve vodě (108 g na 100 g H₂O), a méně rozpustný v organických rozpouštědlech [52]. Mechanismus vzniku konverzního povlaku v tavenině Na[BF₄] je zobrazen na obr. 4-5 [49].

Tímto způsobem přípravy se zabýval Yamamoto a kol. v práci [53], který použil hořčíkovou slitinu AZ31. Práškový Na[BF₄] byl roztaven v porcelánovém kelímku v elektrické peci při teplotě 450 °C. Do takto připravené taveniny byly umístěny vzorky slitiny po dobu 24h. Po uplynulé době byl vzorek vyjmut z taveniny a autoři práce pozorovali na povrchu hořčíkové slitiny tenký homogenní konverzní povlak (obr. 4-6). Tento povlak byl pozorován pomocí SEM. Chemické složení povlaku bylo prozkoumáno pomocí XRD. Bylo zjištěno, že konverzní povlak na slitině je tvořen podvojným fluoridem sodno-hořečnatým Na[MgF₃] [24]. Povrch byl zvrásněný, ale neukazoval žádné jiné pozorovatelné defekty. Tloušťka povlaku byla stanovena na 10 μm. Byly provedeny ponorové zkoušky v 1% roztoku NaCl. Viditelné napadení koroze bylo v tomto roztoku pozorovatelné až po uplynutí patnáctého dne od vložení do výše zmíněného roztoku.

Kvůli nižší korozní odolnosti hořčíku a jeho slitin v kyselém prostředí byly v práci [52] provedeny zkoušky upravených vzorků v různých roztocích 1% kyselin. V prostředí 1% roztoku HCl došlo ke koroznímu napadení už po 8 hodinách, v 1% roztoku HNO₃ bylo pozorováno počáteční stádium koroze po necelých 10,5 hodinách a v 1% roztoku H₂SO₄ došlo k napadení již po 50 minutách. Zatímco u neupravených vzorků nastala koroze v 1 % roztoku NaCl již po 20 minutách expozice. Tyto korozní zkoušky prokázaly, že připravený fluoridový konverzní povlak z taveniny Na[BF₄] zvyšuje odolnost vůči korozi v kyselém prostředí [53].



Obr. 4-5 Mechanismus vzniku fluoridového konverzního povlaku z taveniny Na[BF₄] [49].



Obr. 4-6 Morfologie fluoridového konverzního povlaku připraveného v tavenině Na[BF₄] po 24h expozici vzorku slitiny AZ31 v tavenině Na[BF₄] [53].

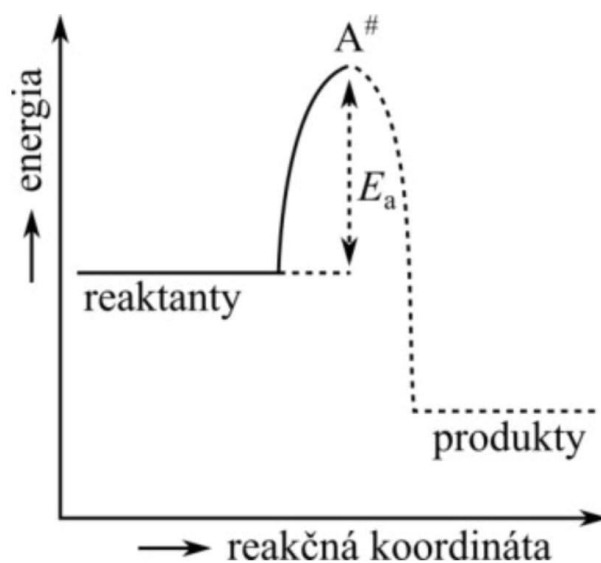
4.1.4 Kinetika chemické reakce a difúze

K určení možného průběhu tvorby fluoridového konverzního povlaku je v prvé řadě nutné určit řídicí děj který vede ke vzniku produktu. Řídicí děj má rozhodující vliv na rychlost vzniku konečných produktů. Zpravidla se jedná o ten nejpomalejší krok, který celý proces zpomaluje. Všeobecně rychlost chemické reakce nemůže být větší, než je právě nejpomalejší krok celého procesu, který umožňuje vznik konečného produktu. Z tohoto důvodu může být řídicím dějem buď samotná kinetika chemické reakce, nebo difúze reagujících částic [8].

4.1.4.1. Kinetika chemické reakce

Kinetika chemické reakce popisuje rychlost chemické reakce, při které dochází k přeměně výchozí látky (reaktantů) na látky konečné (produkty). Aby došlo k chemické reakci je nutný energetický přechod reagujících částic z počáteční polohy do polohy konečné. Tento přechod

popisuje reakční koordináta (obr. 4-7) a je podmíněn energetickou bariérou, která odděluje počáteční stav od konečného [8]. Reakční koordináta znázorňuje změny energie reagujících částic v průběhu reakce. Dnešní teorie popisují vznik produktu přes aktivovaný komplex $A^\#$. Tento meziprodukt je nestabilní, a to z důvodu zeslabování původních vazeb. Původní vazby energii uvolňují a současně se vytváří vazby nové, které naopak energii spotřebovávají. V průběhu reakce dochází buď ke zrušení vazeb původních, což vede ke vzniku produktů reakce, nebo dochází k rozpadu komplexu na původní částice. Rozdíl mezi energií výchozích látek a stavem aktivovaného komplexu vyjadřuje tzv. aktivační energie, E_a [8].



Obr. 4-7 Graf závislosti změny energie výchozího stavu do konečného stavu podle reakční koordináty [8].

Vznik produktů podle teorie aktivovaného komplexu se dá popsat rovnicí:



Kde A a B jsou reaktanty, $AB^\#$ je aktivovaný komplex, P jsou produkty reakce, $K^\#$ je rychlostní konstanta popisující přeměnu reaktantů na aktivovaný komplex a $k^\#$ je rychlostní konstanta popisující přeměnu aktivovaného komplexu na produkty [8].

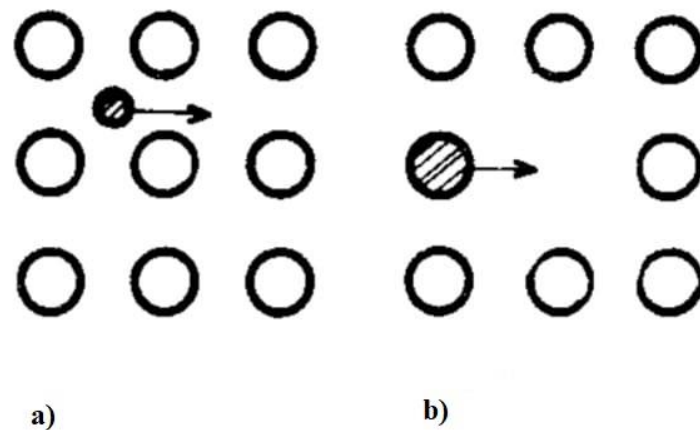
4.1.4.2. *Difúze*

Difúze je jev, při kterém částice hmoty přechází (atomů, molekul, iontů, micel) z oblasti vyšší koncentrace do oblasti s nižší koncentrací. K tomuto přenosu dochází vlivem tepelného pohybu částic. Difúze probíhá ve všech třech skupenstvích, nejrychleji v plynném, a naopak nejpomaleji

v pevném skupenství. V kovových materiálech se nejčastěji uplatňuje mechanismus intersticiální a vakantní [54].

Intersticiální mechanismus difuze spočívá v přechodu atomů z jedné intersticiální polohy do druhé. Tento typ mechanismu se uplatňuje převážně u prvků, které mají v porovnání se základním kovem malý atomový poloměr (obvykle H, O, C, N, B). Představa o tomto mechanismu je zobrazena na obr. 4-8 a) [8, 54].

Vakantní mechanismus spočívá v přechodu atomu na místo vakance. Tento typ se upřednostňuje tam, kde je velikost difundujících částic přibližně stejně velká jako jsou částice základní látky [8]. Pokud existují vakance v objemu nebo povrchové vrstvě krystalické mřížky, může libovolný sousední atom zaujmout toto prázdné, nezaplňené místo. Po tomto zaplnění dojde k vzniku nové vakance na místě původního atomu. Každá přebytečná vakance, která vznikla v jednotce objemu s neúplným počtem atomů bude difundovat dovnitř tělesa, a to do doby, než se setká s přebytečným atomem. Při dostatečném tepelném pohybu tento atom zaplní vakanci a tím dojde k eliminaci defektu mřížky. Vakantní mechanismus je zobrazen na obr. 4-8 b) [54].



Obr. 4-8 Základní představa o mechanismech difúze: a) intersticiální mechanismus; b) vakantní mechanismus [54]

5 CÍLE PRÁCE

Téma bakalářské práce je zaměřeno na přípravu kompozitních Mg/MgO materiálů a jejich následné povlakování fluoridovým konverzním povlakem. Teoretická část se zabývá literární rešerší připravovaných kompozitních materiálů na bázi Mg/MgO. Dále se zabývá charakterizací a mechanismem vzniku fluoridových konverzních povlaků.

Experimentální část se zabývá přípravou vzorků z kovových prášků a jejich povlakováním fluoridovým konverzním povlakem připraveným z taveniny tetrafluoroboritanu sodného. Hlavním cílem bakalářské práce je příprava konverzního povlaku na kompozitních Mg/MgO materiálech a zhodnocení případného vlivu MgO na tvorbu fluoridové konverzního povlaku.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Chemikálie

Izopropanol (lihovar Kolín), tetrafluoroboritan sodný (Sigma-Aldrich), Mg (Goodfellow) a MgO (PENTA) prášek, epoxidová pryskyřice

6.2 Metodika a experimentální zařízení

Pro metalografické hodnocení byly jednotlivé vzorky, které byly ve formě tablet, nařezány na rozbrušovací pile SECOTOM 50 na tři menší části. Střed vzorku byl poté zalit do epoxidové pryskyřice, vybroušen a vyleštěn pomocí automatické brusky TEGRAMIN-25. K broušení byly použity kompozitní brusné kotouče o zrnitosti 220, 600 a 4000 zrn/cm². Leštění probíhalo na leštících plátnech pomocí diamantových past se střední velikostí částic 3 μm, 1 μ a 0,25 μm. Před každou výměnou brusného kotouče nebo leštícího plátna byly vzorky opláchnuty isopropanolem, který byl použit rovněž jako smáčedlo.

Metalografické hodnocení mikrostruktury jednotlivých vzorků bylo prováděno na světelném mikroskopu AXIO OBSERVER Z1m od firmy ZEISS při zvětšení mikroskopu 100, 200 a 500 ×.

Tvrдость dle Vickerse byla měřena na mikrotvrdoměru LM 248at od firmy LECO. Měření probíhalo podle normy ČSN EN ISO 6507-1 při použitém zatížení 1000 g. Výsledky měření byly zpracovány pomocí počítačového softwaru Cornerstone od stejnojmenné firmy.

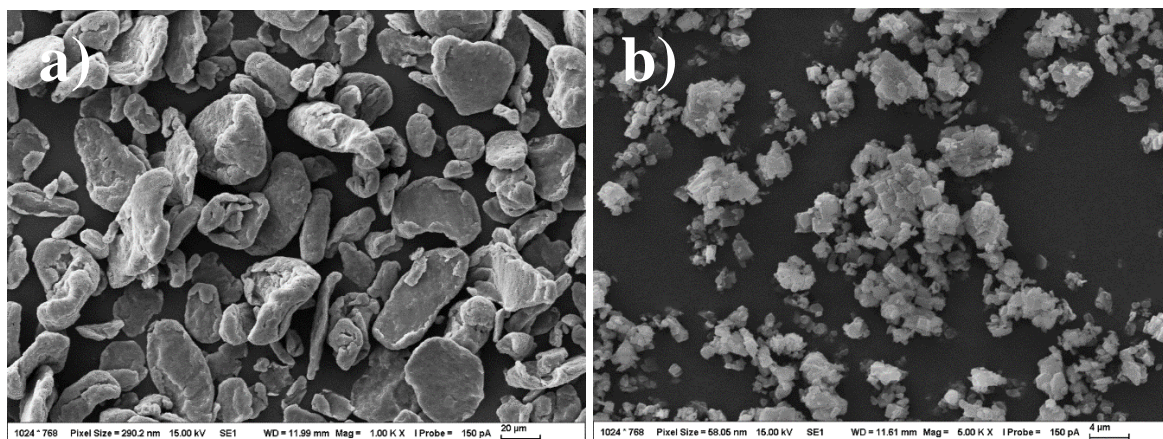
Pro přípravu konverzního povlaku, byly jednotlivé tablety vybroušeny na brusných papírech o zrnitosti 1000 a 2500 zrn·cm⁻¹ na metalografické brusce MTH Kompakt 1031.

6.3 Základní materiál

Pro přípravu experimentálního materiálu byly použity hořčík a oxid hořečnatý ve formě kovových prášků. Veškerá práce s kovovými prášky byla prováděna v inertní dusíkové atmosféře v gloveboxu, čímž se předešlo případné oxidaci a kontaminaci Mg a MgO vzorků.

6.3.1 Charakterizace Mg a MgO prášků

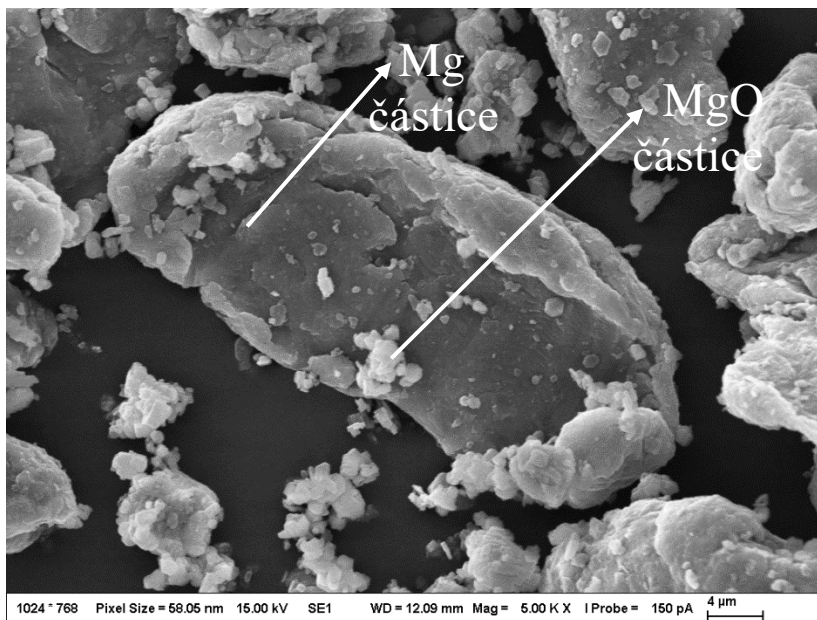
Hořčíkový prášek s velikostí částic do 50 μm byl dodán od firmy Goodfellow s deklarovanou čistotou 99,8 %. Prášek byl připraven mletím a jeho tvar byl nepravidelný kulový (obr. 6-1a). Střední velikost částic byla stanovena na 30 μm. Povrch částic prášku měl na sobě vrstvu oxidu hořečnatého, která vznikala řízenou oxidací povrchu při výrobě. Prášek MgO (obr. 6-1b) byl dodán firmou PENTA s deklarovanou čistotou 98 %.



Obr. 6-1 Snímek použitých prášku: a) Mg prášek; b) MgO prášek

6.4 Příprava práškových směsí

Vzorky pro experiment byly připraveny z Mg a MgO prášků. Směs práškového materiálu se nejprve míchala pomocí míchacího zařízení, které umožňovalo změnu rychlosti míchání, změnu směru otáčení a nastavení doby míchání. Míchací nádoba s odpovídajícím množstvím Mg a MgO prášku byla uchycena do míchacího zařízení. Celá směs se míchala po dobu 1 h, při rychlosti otáčení 100 otáček/min s tím, že vždy po 15 min byl změněn směr otáčení. Obousměrným lisováním za studena v lisovnici, o vnitřním průměru 20 mm, byly zpracovány namíchané směsi prášků. Lisovací tlak odpovídal hodnotě 400 MPa. Celkem byly připraveny čtyři vzorky o průměru 20 mm a výšce 4 mm. Jednotlivé vzorky byly připraveny ve formě tablet. Tyto tablety obsahovaly prášek Mg a MgO o obsahu 0, 1, 3, 5 hm. % MgO. Jednotlivé navážky jsou uvedeny v tab. 2. Snímek připraveného materiálu o složení Mg + 5hm. % MgO můžeme pozorovat na obr. 6-2.



Obr. 6-2 Snímek připraveného práškového materiálu o složení Mg + 5 hm. % MgO

Tab. 2 Navážky jednotlivých vzorků pro přípravu jedné tablety

hm. % MgO	Hmotnost práškového Mg [g]	Hmotnost práškového MgO [g]
0	2,19	0,00
1	2,16	0,04
3	2,12	0,13
5	2,08	0,23

6.5 Příprava fluoridového konverzního povlaku

Připravené vzorky byly nejprve vybroušeny na metalografické brusce MTH Kompakt 1031 a poté byly opláchnuty isopropanolem a vysušeny proudem vzduchu. Do elektrické pece, která byla vyhřáta na 450 °C byl vložen korundový kelímek s Na[BF₄], který byl dodán firmou Sigma-Aldrich s deklarovanou čistotou 98 %. Vzniklá tavenina byla temperována na teplotu 450 °C po dobu 1 h. Teplota v okolí korundového kelímku byla kontrolována termočlánkem. Po vytemperování taveniny byly do korundového kelímku vloženy připravené vzorky. Konverzní fluoridový povlak byl připravován při této teplotě po dobu 4 h, poté byly vzorky vyjmuty z taveniny. Celkem byly připraveny tři série po čtyřech povlakovaných vzorcích s obsahem 0, 1, 3 a 5 hm. % MgO. U první série vzorků byla zatuhlá tavenina ponechána na povrchu vzorku, aby bylo možné pozorovat rozhraní taveniny, sekundárního a primárního povlaku a její případný průnik do struktury. U druhé série byla tavenina odstraněna krátkým promytím ve vodě a byla pozorována sekundární vrstva, která vzniká na primární vrstvě MgF₂ [9]. U třetí série vzorků byla spolu s taveninou odstraněna vyvařením ve vodě i sekundární vrstva, aby bylo možné pozorovat primární vrstvu MgF₂ na povrchu materiálu.

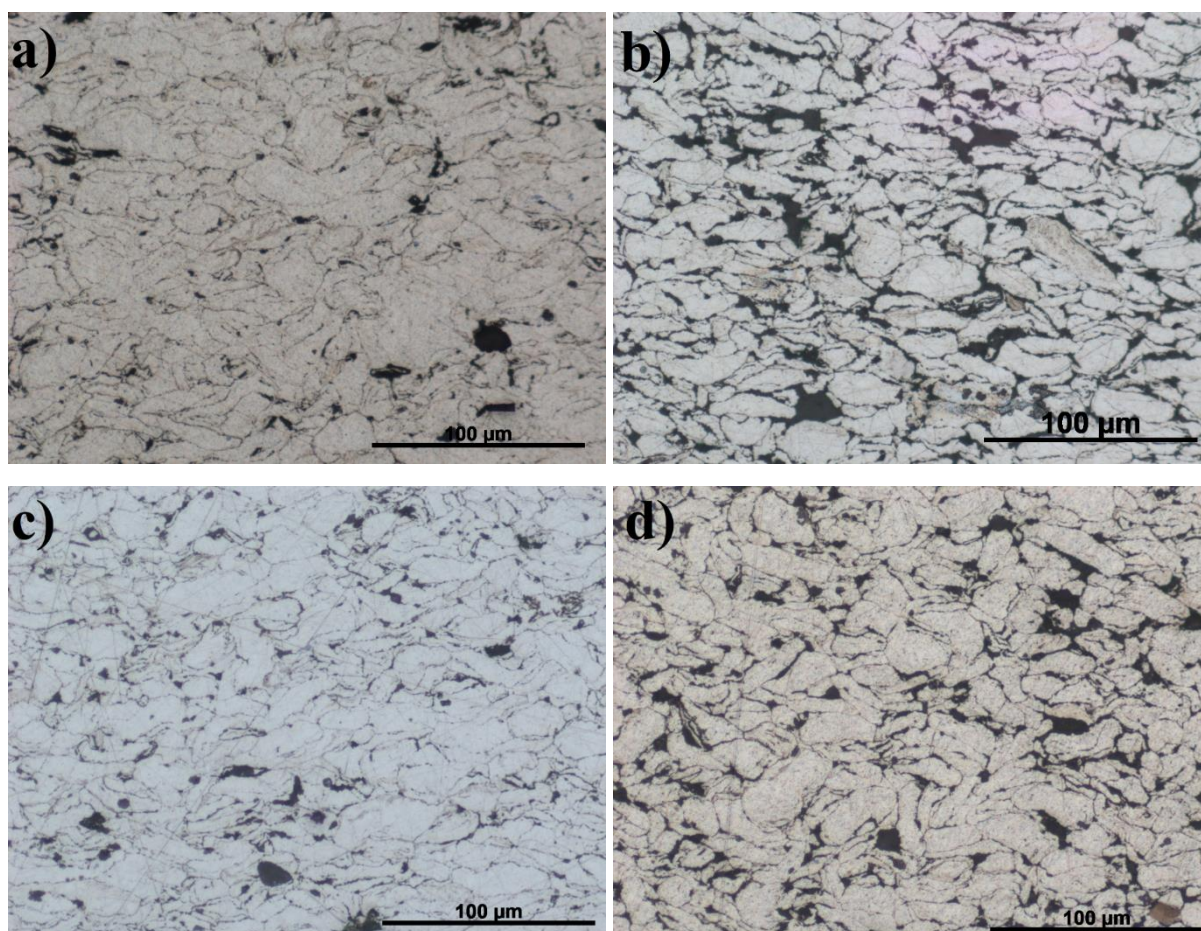
7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Materiály připravené z Mg a MgO

Materiály z práškového Mg a MgO byly připraveny pomocí oboustranného lisování za studena při lisovacím tlaku 400 MPa.

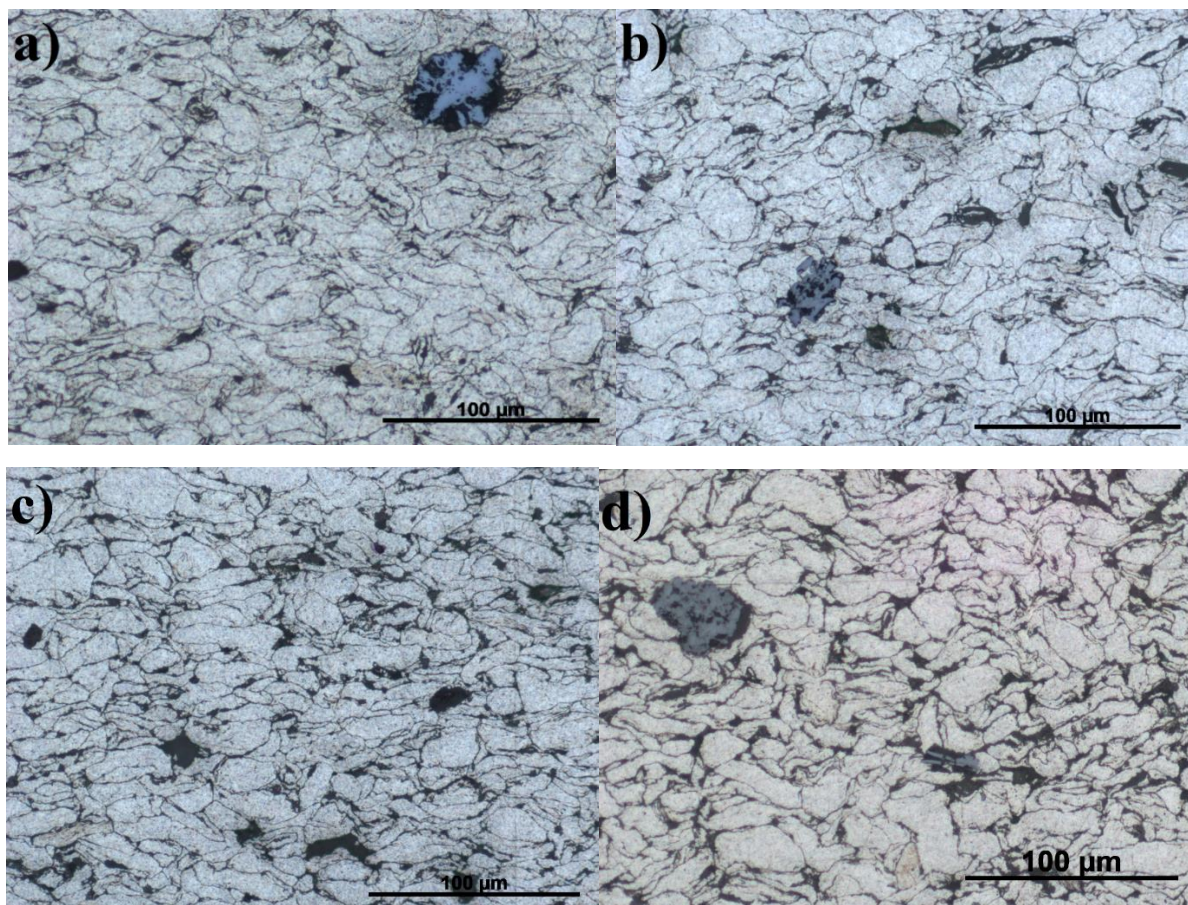
7.2 Mikrostruktura materiálů

Snímky mikrostruktury materiálů ve střední části vzorku, které nebyly ošetřeny fluoridovým konverzním povlakem jsou zobrazeny na obr. 7-1. Na obr. 7-1a můžeme pozorovat čistý Mg, bez přidaného MgO. Černé oblasti na snímku mikrostruktury mohou poukazovat na přítomnost MgO, který vzniká řízenou oxidací při výrobě Mg prášku nebo případnými uzavřenými póry. Částice Mg prášku byly výrazně deformované. U vzorků s obsahem MgO (obr. 7-1b, c, d) bylo pozorováno rozložení MgO na hranicích Mg částic, které se na snímcích projevilo výraznějšími černými oblastmi.

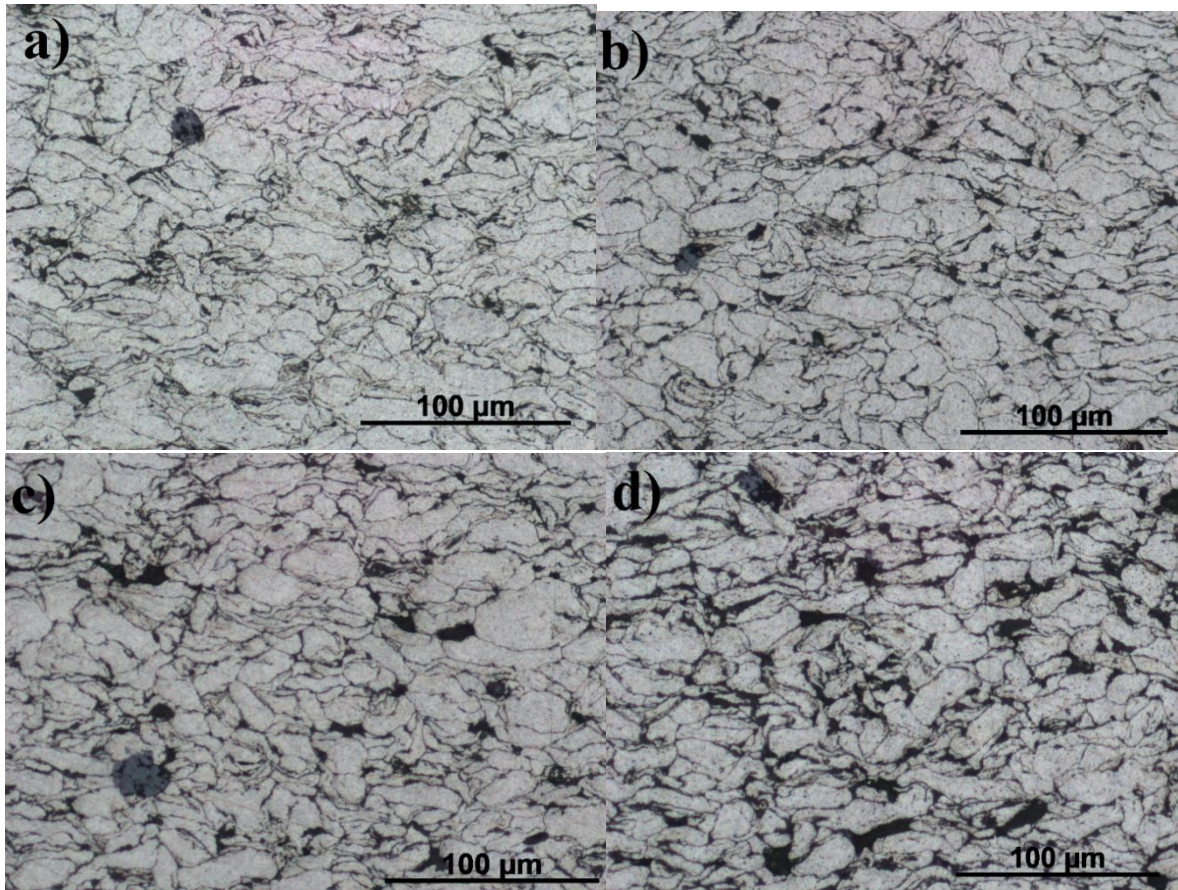


Obr. 7-1 Snímek mikrostruktury nepovlakovaných materiálů: a) čistý Mg; b) Mg + 1 hm. % MgO; c) Mg + 3 hm. % MgO; d) Mg + 5 hm. % MgO

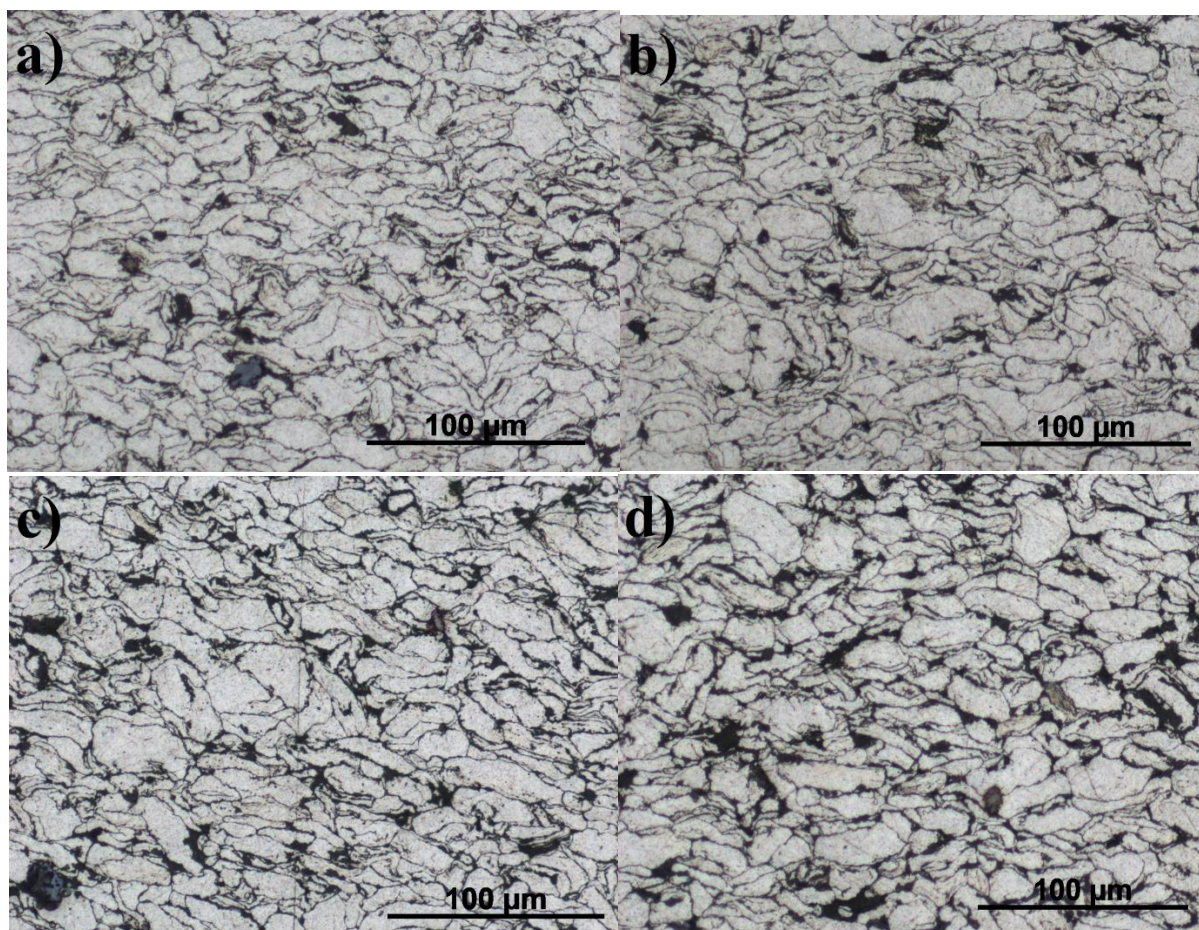
Na obr. 7-2 můžeme pozorovat mikrostrukturu první série vzorků s konverzním fluoridovým povlakem, která obsahovala zatuhlou taveninu na povrchu vzorku. Materiály druhé (odstranění taveniny) a třetí (odstranění taveniny a sekundární vrstvy) série můžeme pozorovat na obr. 7-3 a 7-4. Na mikrostruktuře střední části povlakovaných vzorků nebyly pozorovány rozdíly vlivem expozice v tavenině při teplotě 450 °C.



Obr. 7-2 Snímek mikrostruktury u první série povlakovaných materiálů při 500× zvětšení: a) čistý Mg; b) Mg + 1 hm. % MgO; c) Mg + 3 hm. % MgO; d) Mg + 5 hm. % MgO

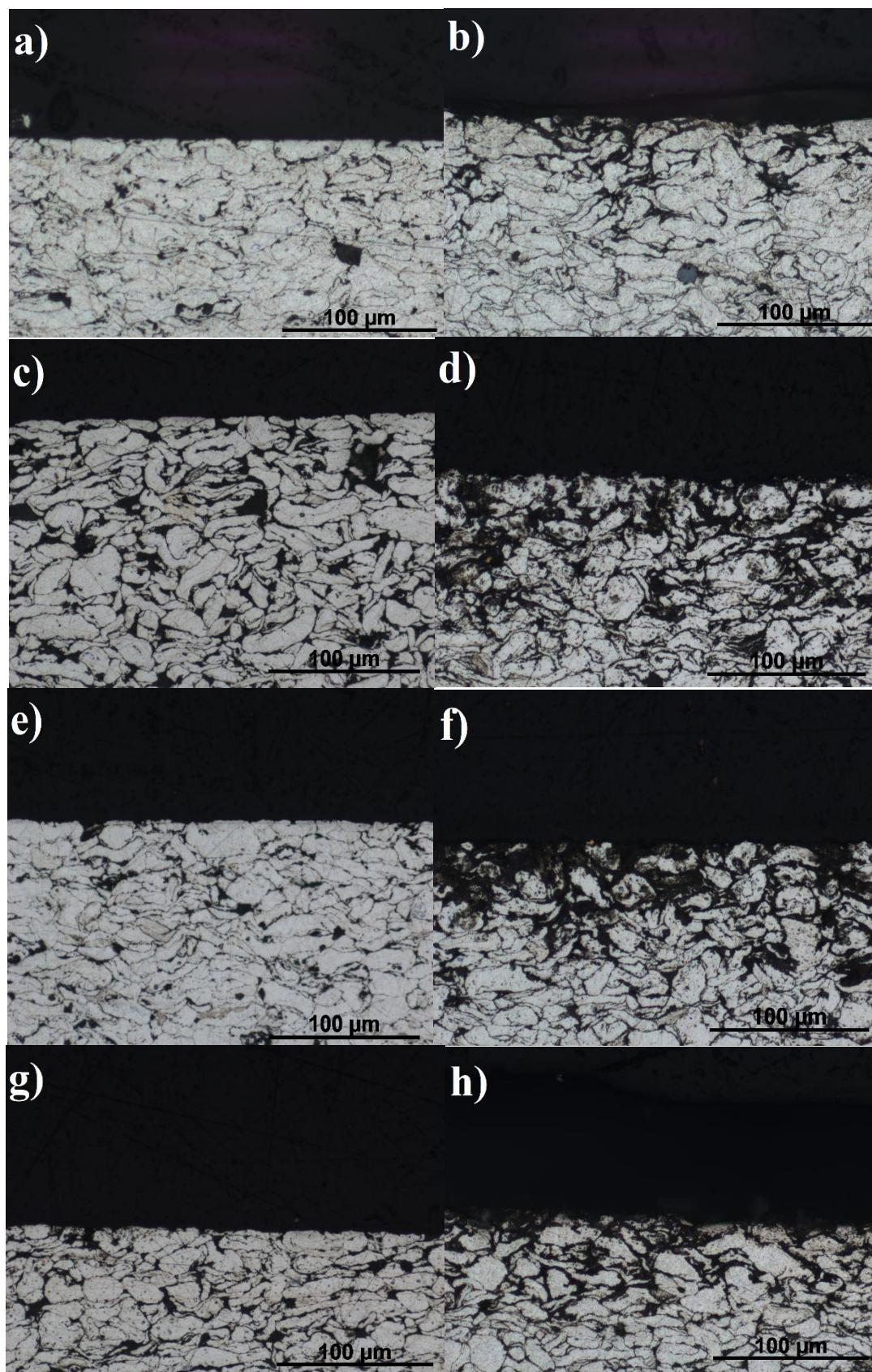


Obr. 7-3 Snímek mikrostruktury u druhé série povlakovaných materiálů při 500× zvětšení:
a) čistý Mg; b) Mg + 1 hm. % MgO; c) Mg + 3 hm. % MgO; d) Mg + 5 hm. % MgO



Obr. 7-4 Snímek mikrostruktury u třetí série povlakovaných materiálů při 500× zvětšení: a) čistý Mg; b) Mg + 1 hm. % MgO; c) Mg + 3 hm. % MgO; d) Mg + 5 hm. % MgO

Pomocí světelného mikroskopu byla hodnocena mikrostruktura na okraji vzorků bez fluoridového konverzního povlaku a s fluoridovým konverzním povlakem u první série vzorků, tedy s ponechanou taveninou na povrchu (obr. 7-5). Tyto snímky ukazují, že povlakované vzorky vykazují větší porozitu u okraje než vzorky bez povlaku. Viditelné černé oblasti na okraji vzorků lze pak přisoudit jak případné porozitě na povrchu vzorku, tak vzniklému konverznímu povlaku a zbylé tavenině.



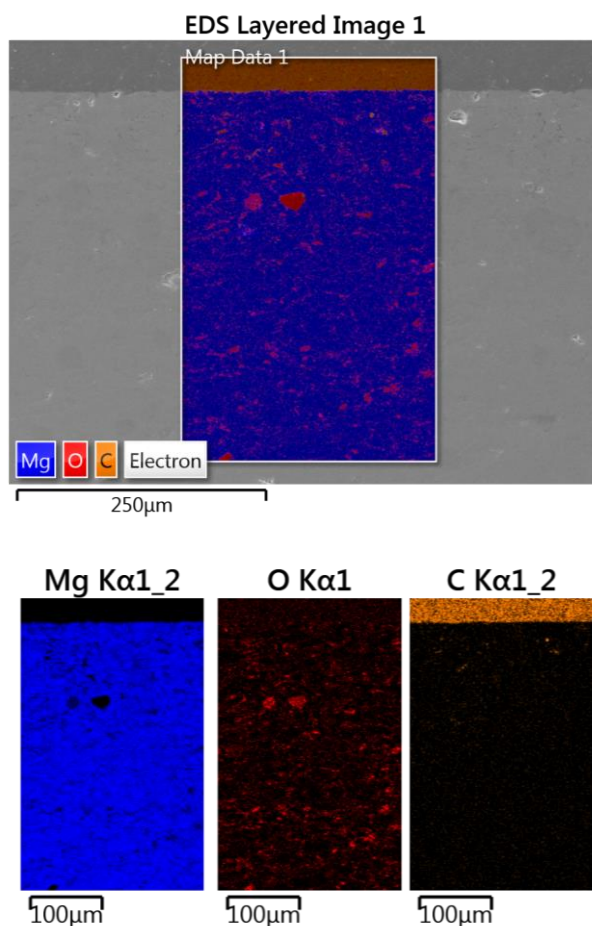
Obr. 7-4 Porovnání porozity okrajů u povlakovaných vzorků (1. série) a vzorků bez povlaku při zvětšení 500×: a) čistý Mg; b) povlakovaný čistý Mg; c) Mg + 1 hm. % MgO bez povlaku ; d) Mg + 1 hm. % MgO s povlakem; e) Mg + 3 hm. % MgO bez povlaku;

f) Mg + 3 hm. % MgO s povlakem; g) Mg + 5 hm. % MgO bez povlaku; h) Mg + 5 hm. % MgO s povlakem

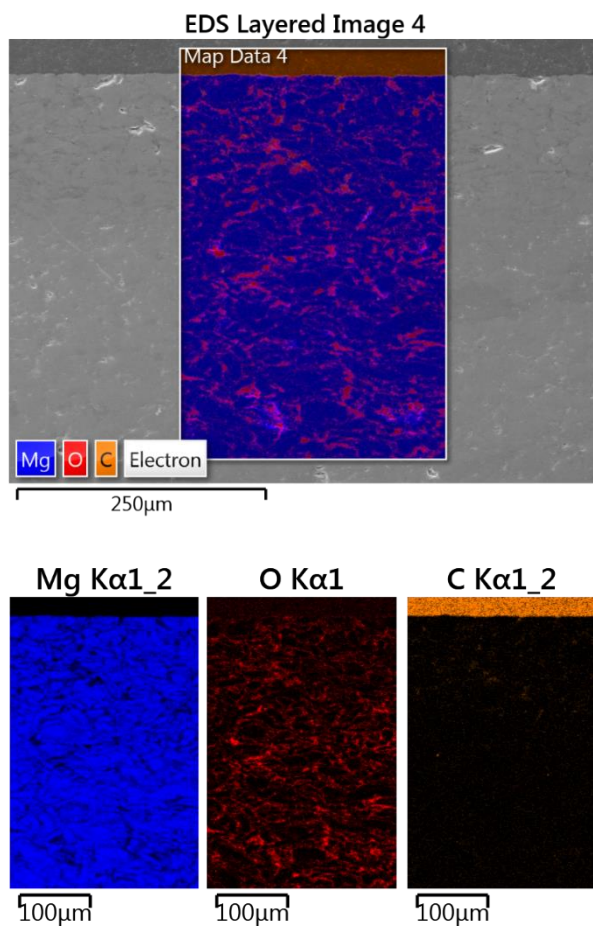
7.3 Prvkové složení konverzního povlaku

Prvkové složení připravovaných směsí bylo provedeno pomocí EDS analýzy. Na obr. 7-5 můžeme pozorovat prvkové složení čistého Mg a na obr. 7-6 můžeme pozorovat kompozit Mg s 5 hm. % MgO, které nebyly ošetřeny konverzním povlakem.

Na obr. 7-5 je patrné, že rozložení O, který byl ve vzorku přítomen ve formě MgO, byl rovnoměrně rozložen ve struktuře Mg. Na prvkové mapě vzorku Mg s 5 hm. % MgO (obr. 7-6) můžeme pozorovat, že MgO obklopuje částice Mg a je rovnoměrně rozprostřen. Ve struktuře jsou také patrné výraznější ostrůvky MgO v oblastech mezi částicemi Mg, které patrně vznikly při broušení a leštění. Struktura C, která znázorňuje pryskyřici, do které byl vzorek zalit, nám do jisté míry naznačuje míru otevřené porozity daného materiálu. Z této mapy je zřejmé, že materiál nebude obsahovat příliš mnoho otevřených pórů.

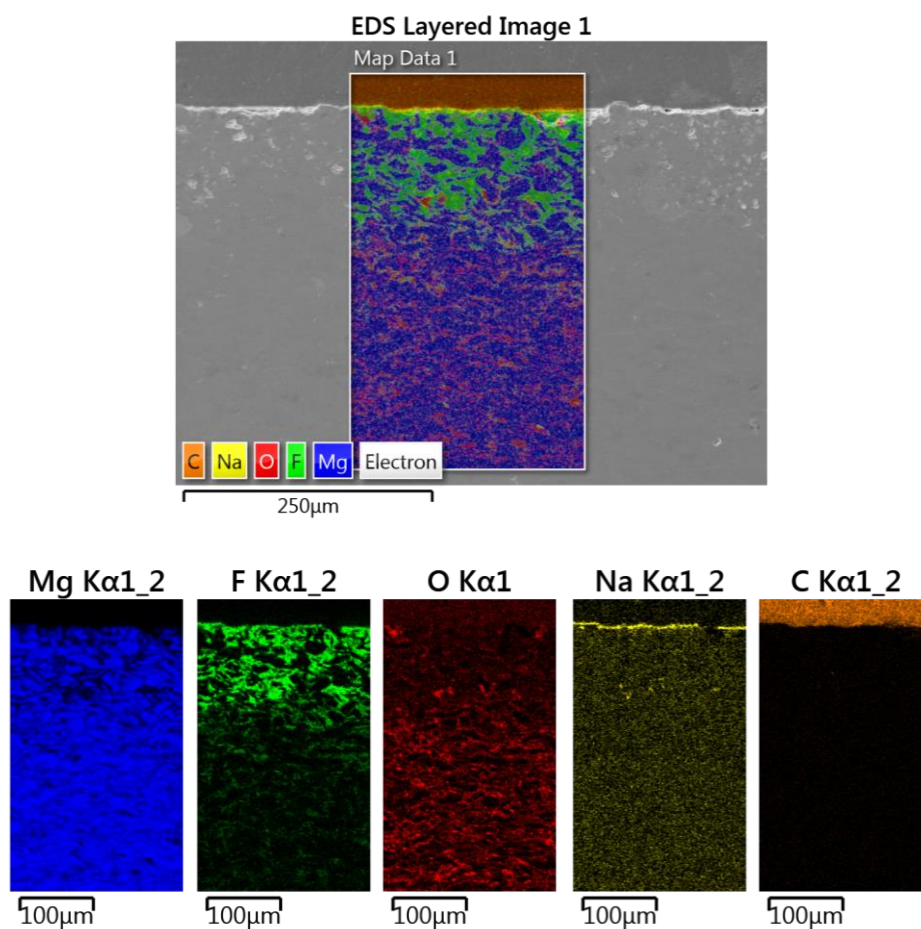


Obr. 7-5 Prvková mapa čistého Mg bez fluoridového konverzního povlaku

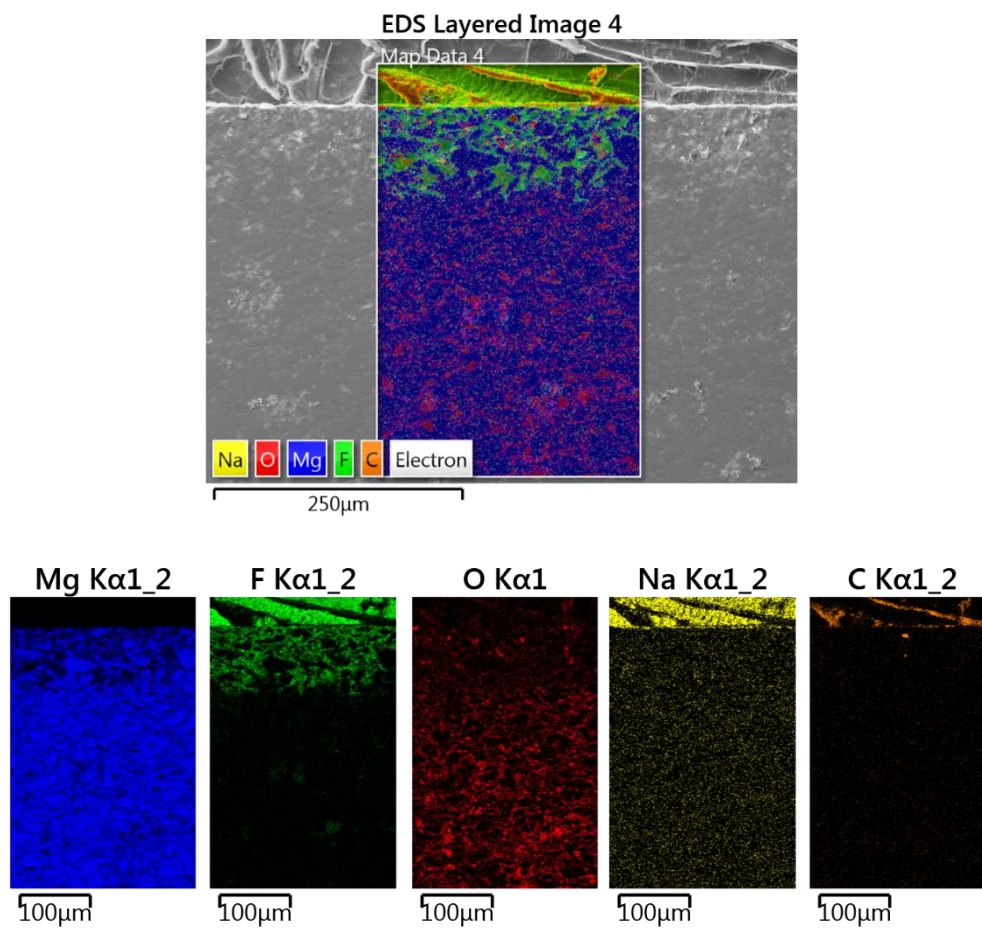


Obr. 7-6 Prvková mapa kompozitního materiálu Mg + 5 hm. % MgO bez fluoridového konverzního povlaku

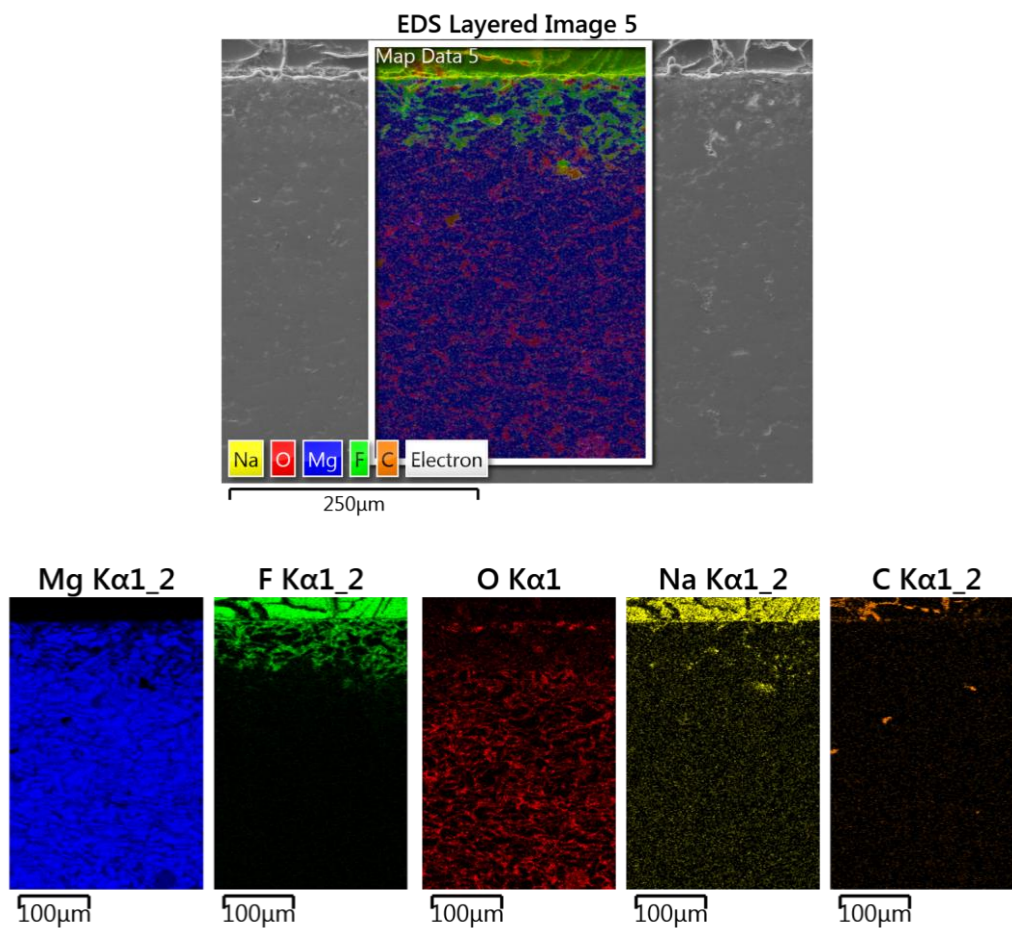
Na obr. 7-7 až 7.9 můžeme pozorovat první sérii povlakovaných vzorků, které obsahují zatuhlou taveninu na svém povrchu. Vrstva Na naznačuje rozhraní mezi povrchem a fluoridovým konverzním povlakem, který zasahuje hlouběji do struktury. Fluoridový povlak lze pozorovat na základě rozložení F, který se ve vzorku vyskytoval právě ve formě MgF_2 . Ze získaných snímků můžeme také určit, že Na migroval spolu s F do středu vzorku a mechanismus vzniku fluoridového konverzního povlaku tak odpovídal způsobu, který byl zmíněn v práci [49]. Stejně chování můžeme pozorovat i u kompozitního materiálu složeného z Mg a 3 hm. % MgO (obr. 7-8) a 5 hm. % MgO (obr. 7-9).



Obr. 7-7 Prvková mapa čistého Mg ošetřeného fluoridovým konverzním povlakem a zatuhlou taveninou na povrchu vzorku (1. série vzorků)

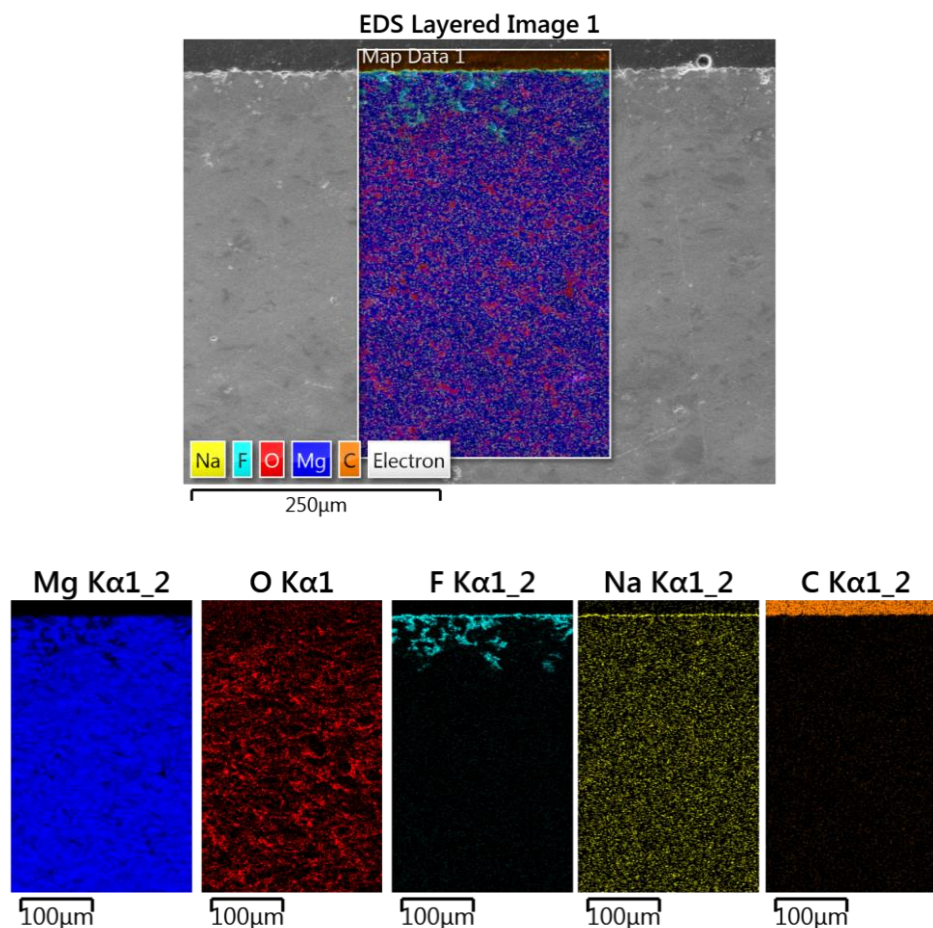


Obr. 7-8 Prvková mapa kompozitního materiálu Mg + 3 hm. % MgO s fluoridovým konverzním povlakem a zatuhlou taveninou na povrchu vzorku (1. série vzorků)

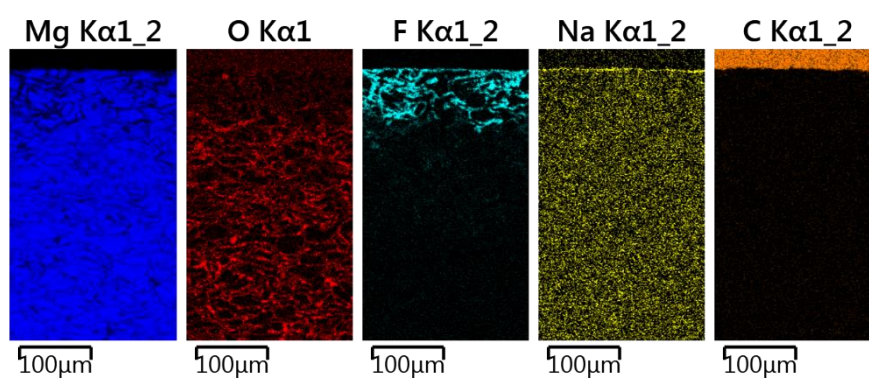
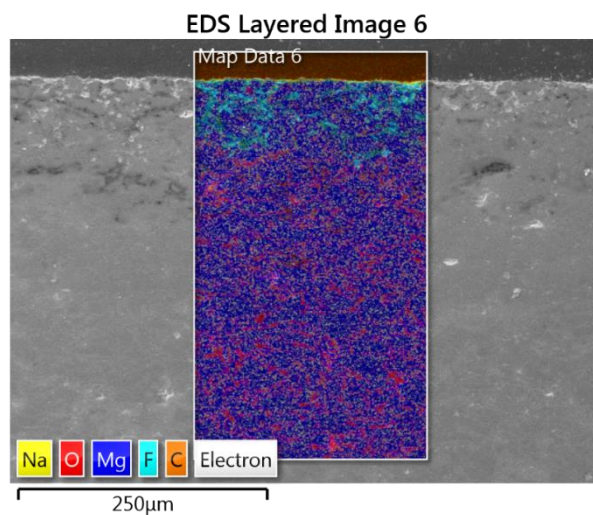


Obr. 7-9 Prvková mapa kompozitního materiálu Mg + 5 hm. % MgO s fluoridovým konverzním povlakem a zatuhlou taveninou na povrchu vzorku (1. série vzorků).

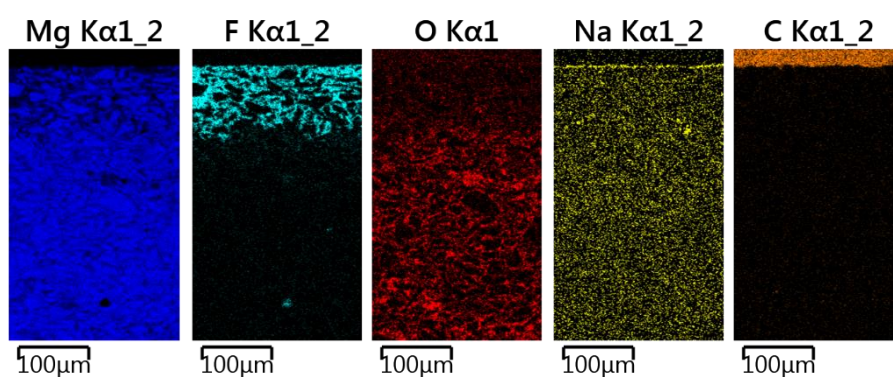
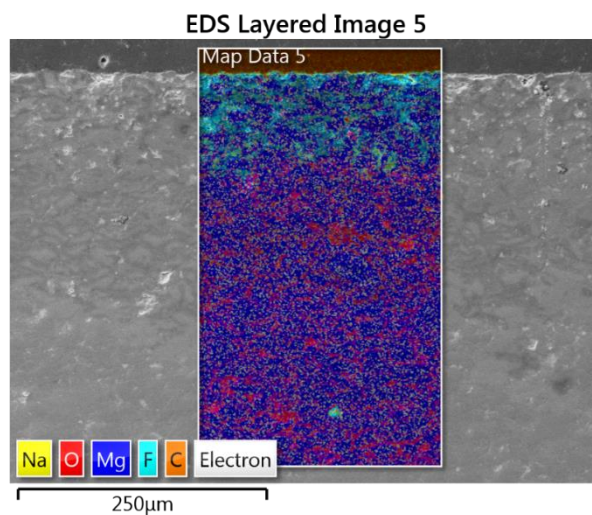
Při druhé sérii vzorků byla odstraněna tavenina z povrchu vzorku a byla pozorována sekundární vrstva, která se tvořila na primární vrstvě MgF_2 . Prvkové mapy druhé série ukazují největší koncentraci F u povrchu vzorku a se zvyšujícím se obsahem MgO dochází k hlubšímu prostupování F do vzorku. Pomocí EDS analýzy můžeme u 2. série (obr. 7-10 až 7-13) pozorovat také Na.



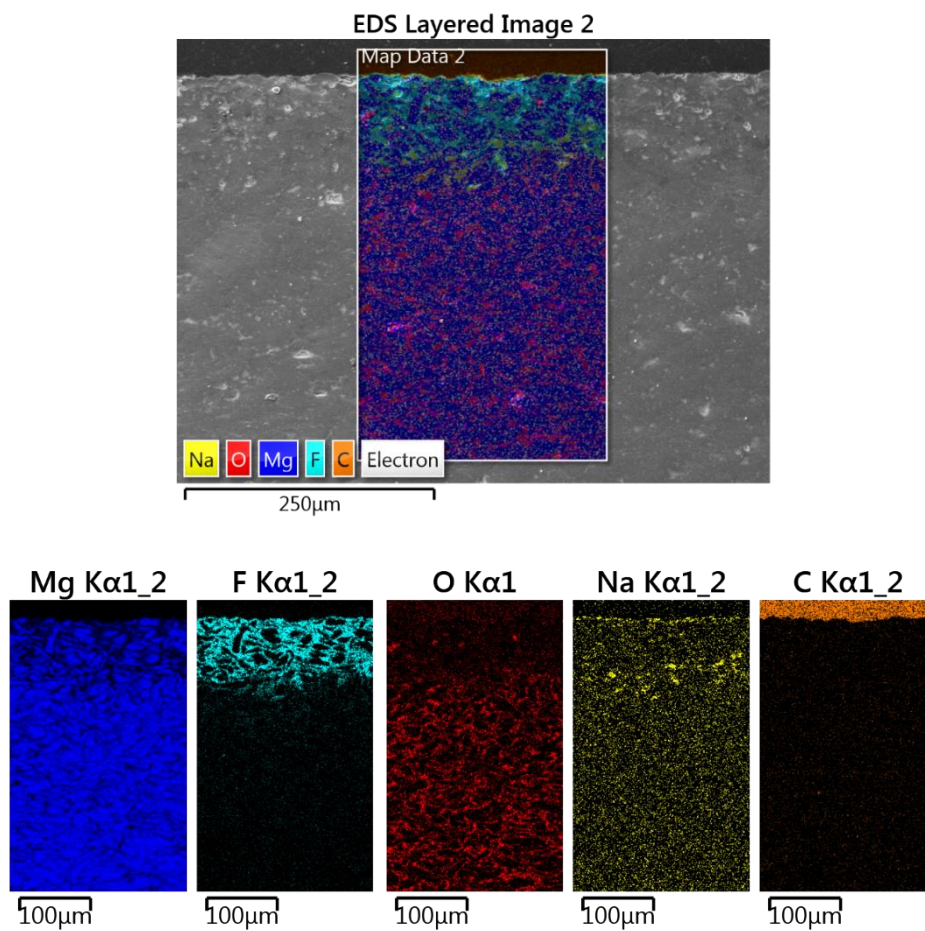
Obr. 7-10 Prvková mapa čistého Mg ošetřeného fluoridovým konverzním povlakem bez zatuhlé taveniny na povrchu vzorku (2. série vzorků)



Obr. 7-11 Prvková mapa kompozitního materiálu Mg + 1 hm. % MgO s fluoridovým konverzním povlakem bez zatuhlé taveniny na povrchu vzorku (2. série vzorků).

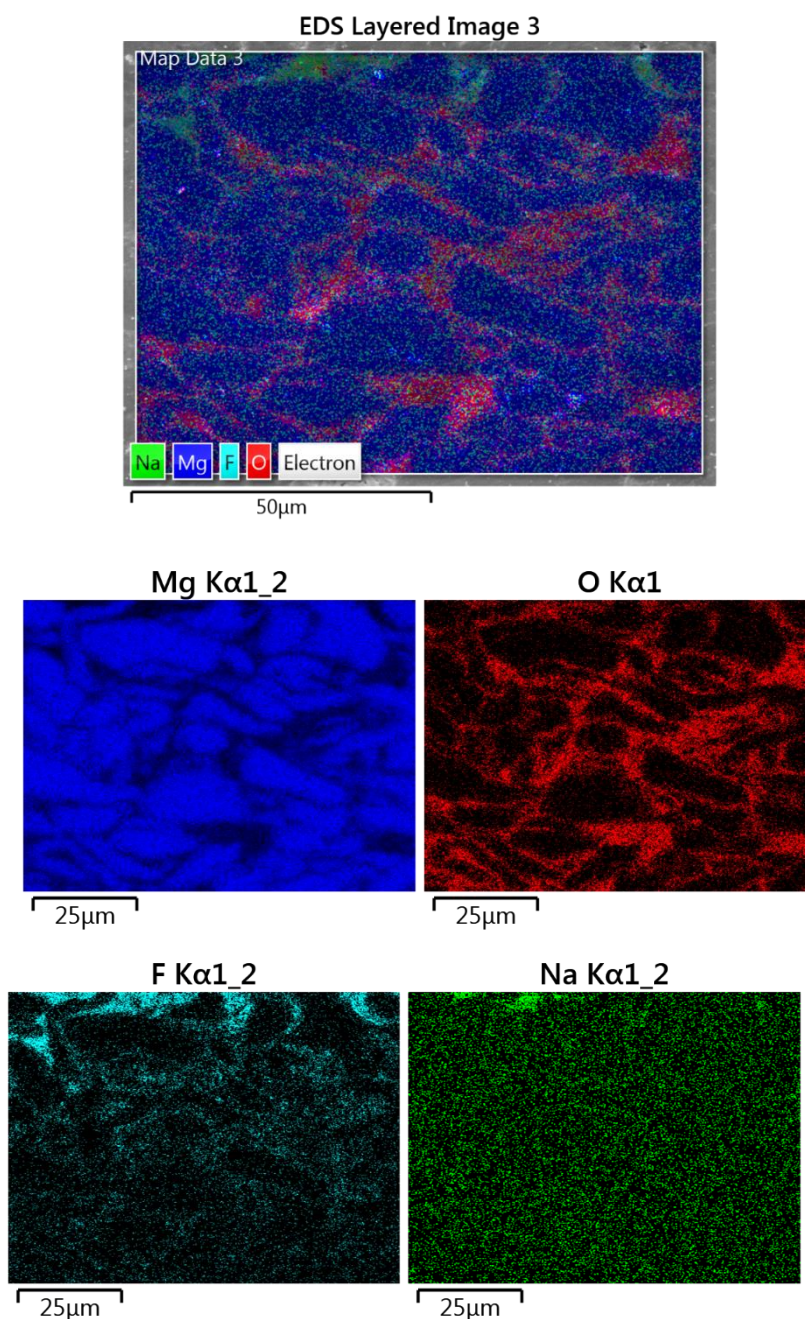


Obr. 7-12 Prvková mapa kompozitního materiálu Mg + 3 hm. % MgO s fluoridovým konverzním povlakem bez zatuhlé taveniny na povrchu vzorku (2. série vzorků).



Obr. 7-13 Prvková mapa kompozitního materiálu Mg + 5 hm. % MgO s fluoridovým konverzním povlakem bez zatuhlé taveniny na povrchu vzorku (2. série vzorků).

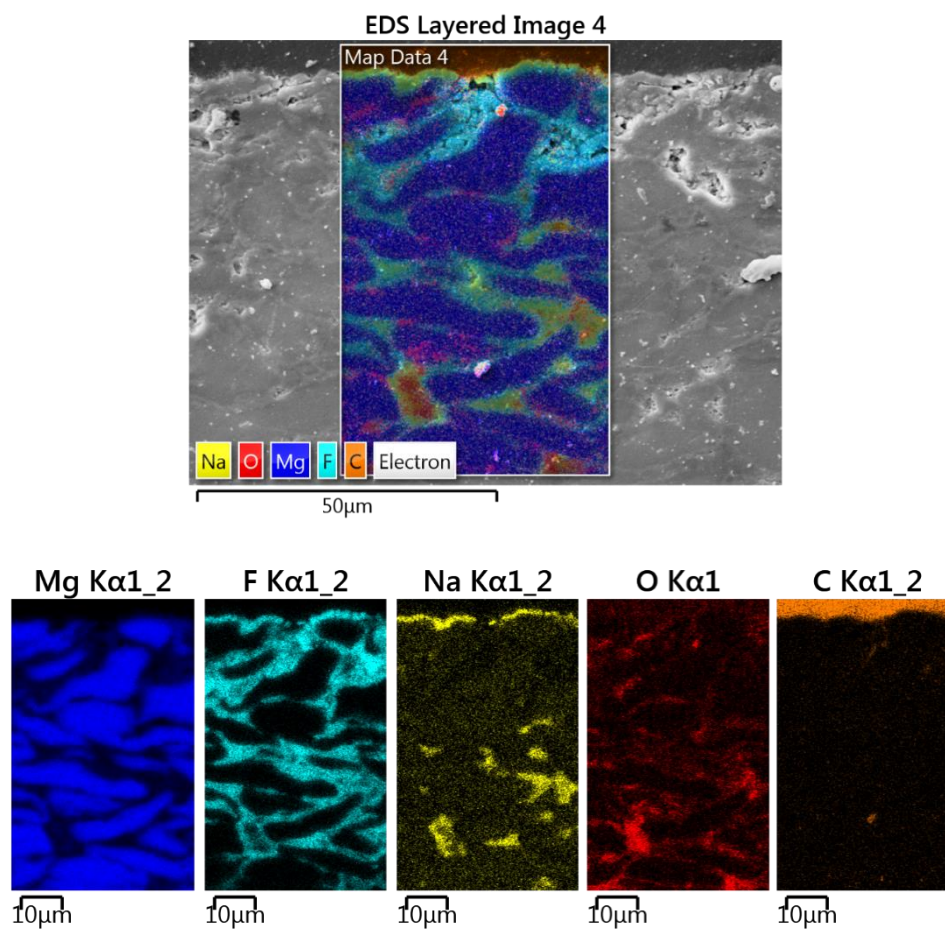
Na obr. 7-15 můžeme pozorovat rozhraní mezi oblastí do které pronikl F a oblastí, bez přítomnosti F u povlakovaného vzorku Mg s 5 hm. % MgO ze druhé série. Na prvkové mapě je patrné, že F se přednostně vyskytuje v oblastech mezi částicemi Mg, tedy v oblasti, která byla tvořena MgO. Na prvkových mapách příslušných prvků je vidět, že Na se vyskytuje ve stejných oblastech jako F a patrně se zde bude vyskytovat ve formě podvojného oxidu NaMgF_3 .



Obr. 7-15 Snímek rozhraní mezi oblastí F/O povlakovaného vzorku Mg + 5 hm. % MgO (2.série)

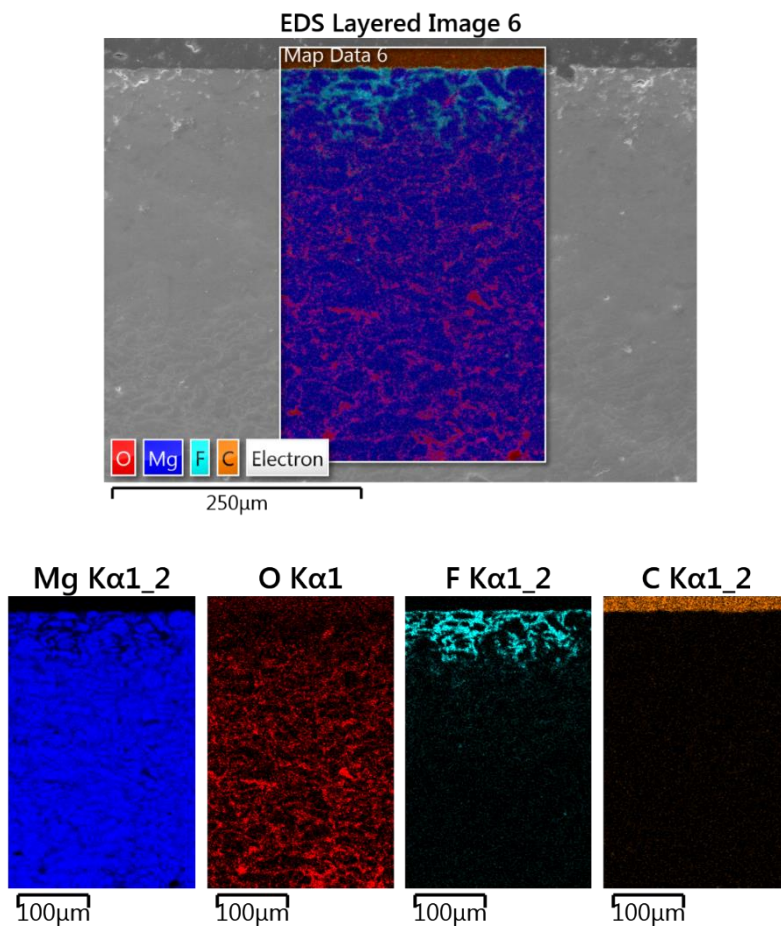
Na obr. 7-16 můžeme pozorovat detailní pohled na povrch vzorku Mg + 5 hm. % MgO druhé série (po odstranění taveniny). Tento snímek naznačuje, že může docházet ke konverzi MgO na MgF_2 , případně NaMgF_3 , přičemž uvolněný O může reagovat s okolními částicemi Mg.

Přítomnost jednotlivých fází byla ověřena metodou XRD, tyto výsledky jsou dále rozvedeny v následující kapitole.

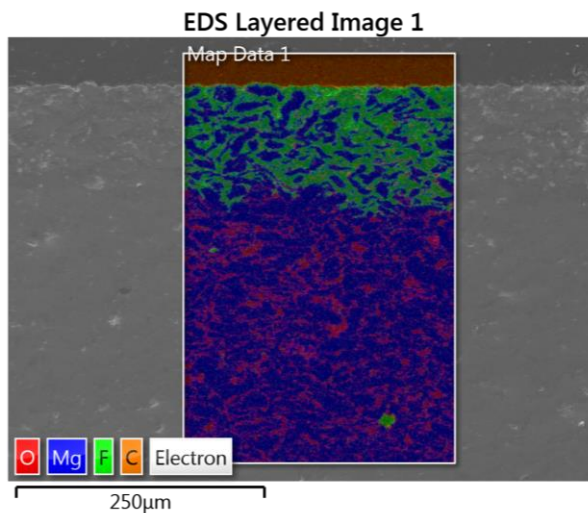


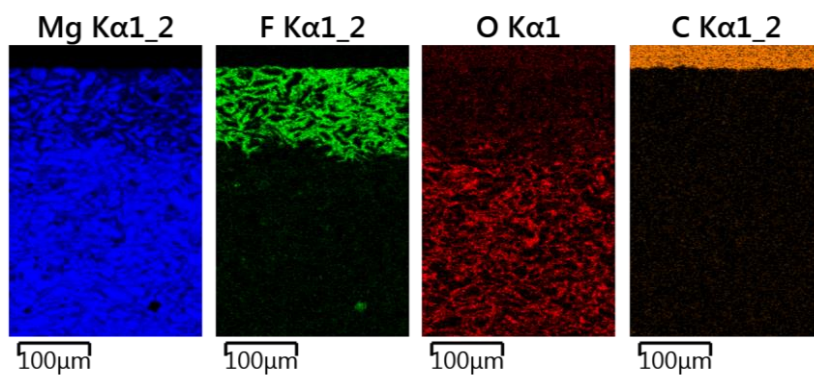
Obr. 7-16 Snímek povrchu vzorku Mg + 5 hm. % MgO druhé série

Při třetí sérii vzorků došlo k odstranění taveniny a sekundární vrstvy z objemu vzorku. Mechanismus tvorby fluoridového konverzního povlaku byl totožný s prací [49], avšak odstranění Na z objemu vzorku mohlo vést k případnému zvýšení otevřené pórovitosti. Snímky vzorků z EDS analýzy třetí série jsou na obr. 7-17 a 7-18



Obr. 7-17 Prvková mapa čistého Mg ošetřeného fluoridovým konverzním povlakem po odstranění taveniny a sekundární vrstvy (3. série vzorků)

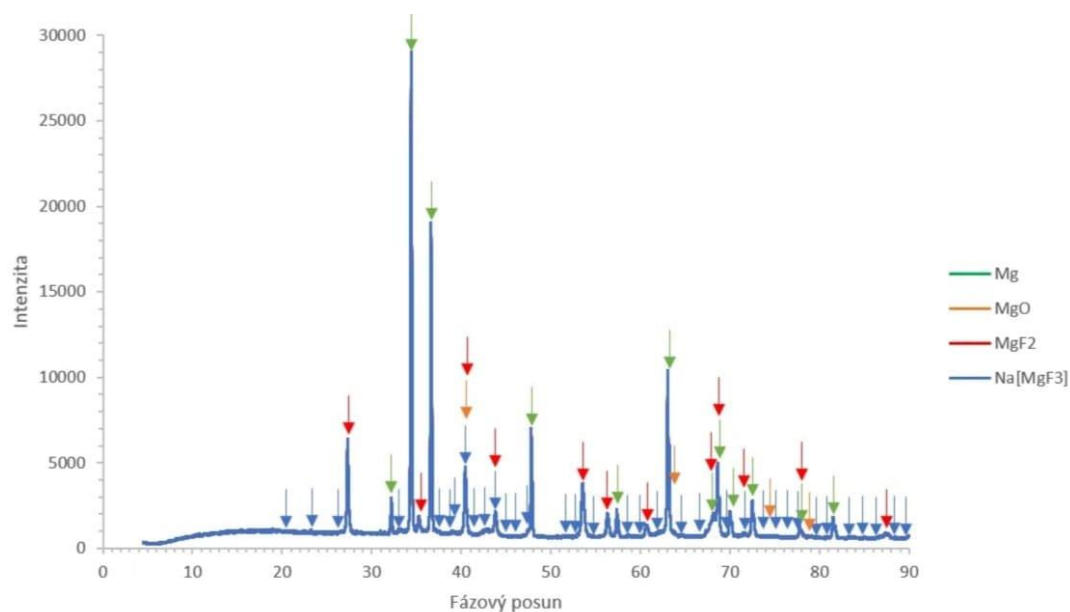




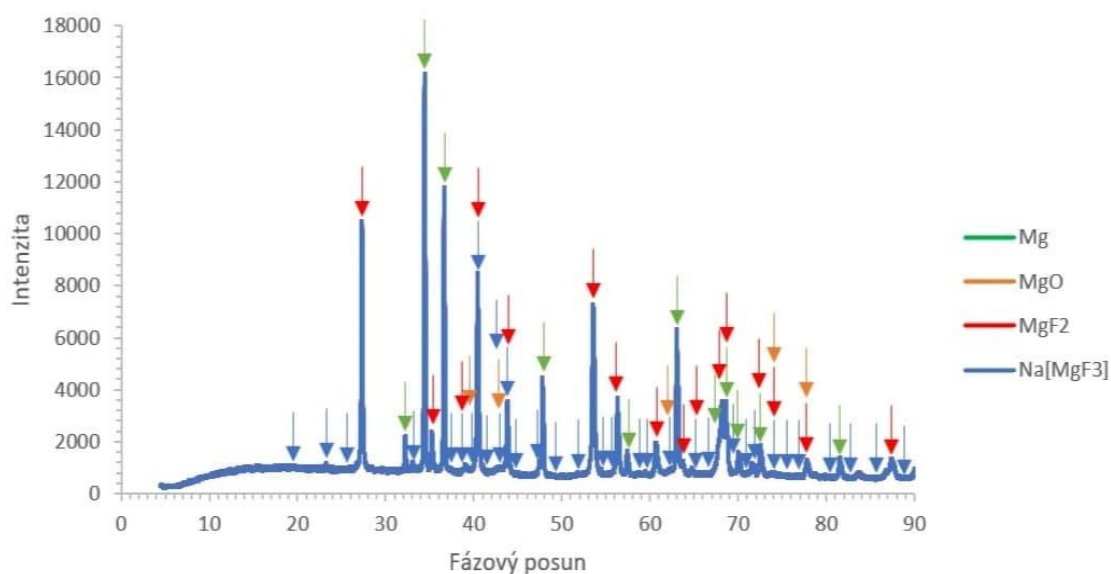
Obr. 7-18 Prvková mapa kompozitního materiálu Mg + 5 hm. % MgO ošetřeného fluoridovým konverzním povlakem po odstranění taveniny a sekundární vrstvy (3. série vzorků)

7.4 Fázové složení vzorků

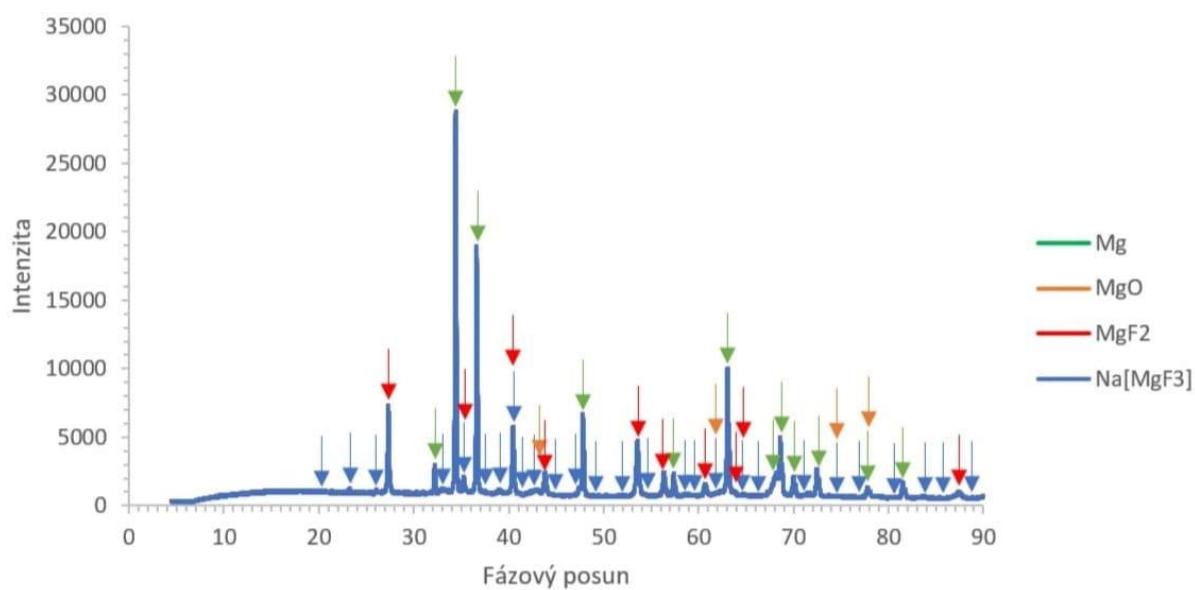
Prvkové složení, které bylo provedeno analýzou EDS bylo následně ověřeno metodou XRD (obr. 7-19 až 7-22). Metodou XRD bylo ověřeno fázové složení vzorků čistého Mg a vzorků o složení Mg s 5 hm. % MgO z druhé (bez zatuhlé taveniny) a třetí (bez zatuhlé taveniny a sekundární vrstvy) série. Tato analýza potvrdila přítomnost O ve formě MgO, dále přítomnost Mg částic a přítomnost částic F. Částice F se zde vyskytovaly dle očekávání ve formě MgF₂ a dále se zde vyskytovaly ve formě podvojného fluoridu Na[MgF₃] tak, jako tomu bylo v práci [49].



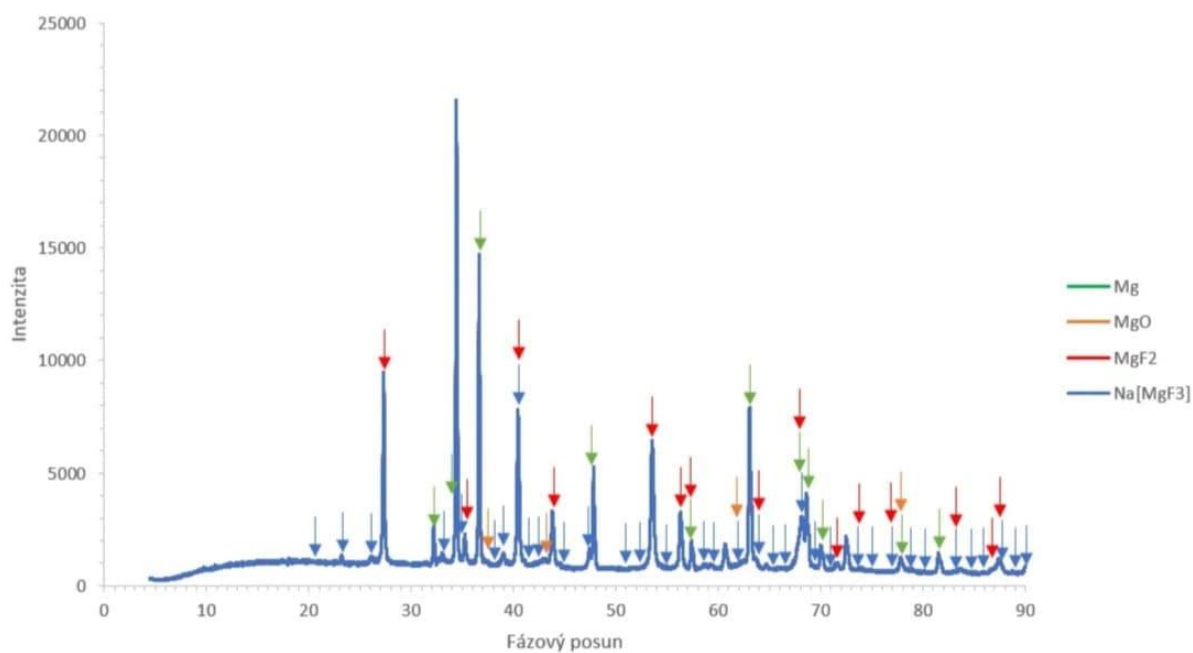
Obr. 7-14 XRD analýza povlakovaného Mg vzorku (2. série)



Obr. 7-15 XRD analýza povlakovaného vzorku o složení Mg + 5MgO (2.série)



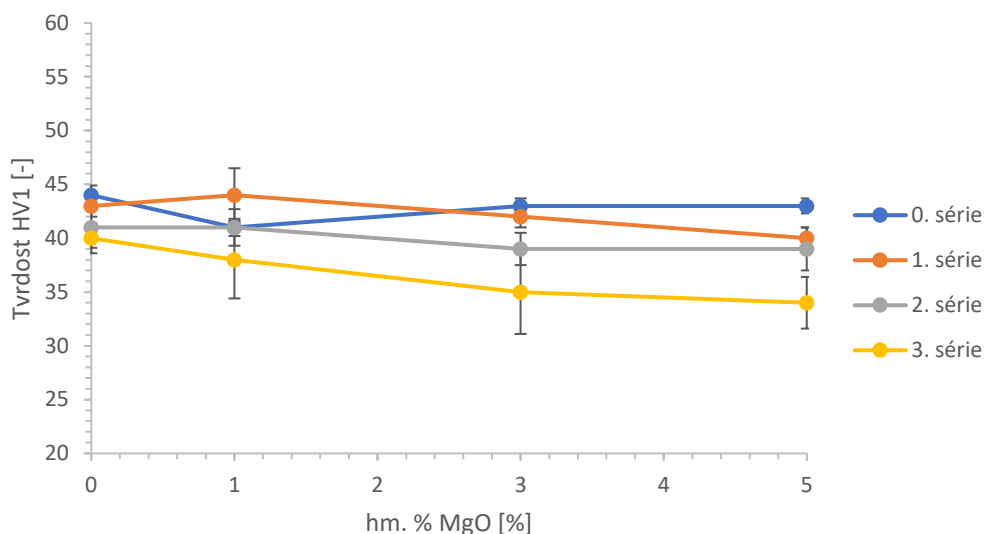
Obr. 7-20 XRD analýza povlakovaného Mg vzorku (3. série)



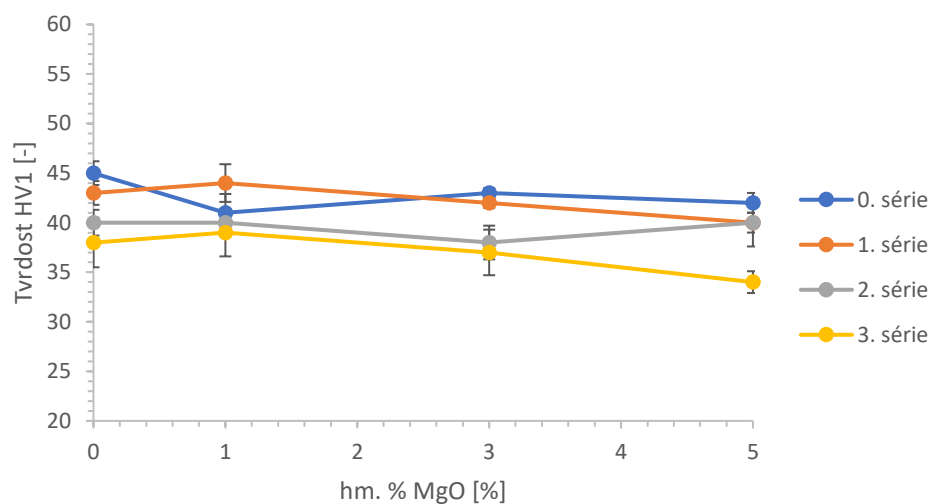
Obr. 7-21 XRD analýza povlakovaného vzorku o složení Mg + 5MgO (3. série)

7.5 Měření tvrdosti dle Vickerse

Tvrdość připravených materiálů je zobrazena na obr. 7-22 a 7-23. Přestože přítomnost MgO a MgF₂ by obecně mohla vést ke zvýšení tvrdosti materiálu, v případě materiálů připravených lisováním za studena, nebyl tento efekt pozorován. Z naměřených výsledků je patrné, že přítomnost MgO spíše tvrdost nezvyšuje, ale naopak, docházelo k jejímu snížení. K tomu mohlo docházet kvůli horšímu mechanickému uzamknutí Mg částic v průběhu lisování, vlivem jemných částic MgO na povrchu Mg částic. Ke snížení tvrdosti mohlo přispět také případné zvětšení velikosti Mg zrn v důsledku žíhání, ke kterému mohlo dojít při tvorbě fluoridového konverzního povlaku při 450 °C.



Obr. 7-22 Graf závislosti tvrdosti HV1 na hm. % MgO středů vzorků; 0. série – nepovlakované materiály; 1. série – povlakované materiály se zatuhlou taveninou na povrchu vzorku; 2. série – povlakované materiály se sekundární a primární vrstvou povlaku (bez taveniny); 3. série – povlakované vzorky pouze s primární vrstvou povlaku



Obr. 7-23 Graf závislosti tvrdosti HV1 na hm. % MgO okrajů vzorků; 0. série – nepovlakované materiály; 1. série – povlakované materiály se zatuhlou taveninou na povrchu vzorku; 2. série – povlakované materiály se sekundární a primární vrstvou povlaku (bez taveniny); 3. série – povlakované vzorky pouze s primární vrstvou povlaku.

8 ZÁVĚR

Teoretická část bakalářské práce sestávala ze shrnutí základních informací o hořčíku, jeho využití a zpracování a základních informací o MgO. Dále byla popsána technologie práškové metalurgie, využití této metody a základní výhody a nevýhody. Úvod sestával ze stručného popsaní vlastností a využití hořčíku, práškové metalurgie a konverzních povlaků. Druhá polovina teoretické části sestává z literárních rešerší, které se zabývaly přípravou materiálu Mg/MgO a popsaní případných vlastností a vlivu MgO na výslednou strukturu daného materiálu. Poslední část teorie se zabývala fluoridovými konverzními povlaky. Zde byla popsána jejich příprava, byl uveden mechanismus tvorby tohoto povlaku, kinetika chemické reakce a difúze.

Experimentální část bakalářské práce byla zaměřena na přípravu materiálu z práškového Mg a MgO, které byly zpracovány obousměrným lisováním za studena při tlaku 400 MPa. Po přípravě těchto materiálu následovalo jejich povlakování fluoridovým konverzním povlakem v tavenině Na[BF₄] při teplotě 450 °C po dobu 4 h. Experimentální materiály byly hodnoceny z hlediska mikrostruktury, prvkového složení metodou EDS, fázového složení metodou XRD a z hlediska tvrdosti dle Vickerse. Výsledky experimentální části lze shrnout do následujících bodů:

- U materiálů s vyšším obsahem MgO docházelo k horšímu slisování, což se projevovalo zejména na povrchu vzorku. To souvisí jednak s obtížnou deformovatelností Mg při nižších teplotách, ale také přítomným MgO, který brání mechanickému uzamknutí jednotlivých částic Mg. U nepovlakovaných materiálů byl MgO přítomen zejména v oblastech mezi částicemi Mg. U povlakovaných materiálů se v této oblasti vyskytovali zejména MgF₂ a NaMgF₃.
- Na připravovaných materiálech byl úspěšně vytvořen fluoridový konverzní povlak. Celkem byly připraveny tři série vzorků. První série obsahovala zatuhlou taveninu na povrchu vzorku, u druhé série byla odstraněna tavenina a u třetí série byla společně s taveninou odstraněna sekundární vrstva. Tvorba fluoridového konverzního povlaku probíhala v souladu s mechanismem popsaným v práci [49]. Nicméně EDS analýza neprokázala přítomnost B a pro přesnější hodnocení mechanismu by bylo zapotřebí provést více experimentů. Z prvkových map se můžeme domnívat, že docházelo ke konverzi MgO na MgF₂. Tato konverze by mohla mít vliv na korozní odolnost, a to z důvodu možnosti řízení degradace materiálu, což by v budoucnu mohli potvrdit dlouhodobé ponorové korozní zkoušky. Tento mechanismus by se dal využívat v PM, kde je MgO přítomen téměř vždy.
- Prvkové složení vzorků bylo ověřeno metodou XRD, které prokázalo fázové složení jednotlivých částic. Tato metoda navíc poukázala na přítomnost podvojného fluoridu Na[MgF₃], který se vyskytoval při tvorbě konverzního povlaku i v práci [49].

- Tvrdost dle Vickerse povlakovaných vzorků byla ve srovnání s nepovlakovanými vzorky nižší u každé série, což mohlo způsobit nedokonalé mechanické uzamknutí Mg částic, nebo případné vyžhání materiálu při tvorbě fluoridového konverzního povlaku.

Cíl práce bylo pozorovat případný vliv MgO na tvorbu fluoridového konverzního povlaku. Ze snímků mikrostruktury a EDS analýzy můžeme konstatovat, že přítomný MgO může reagovat s F za vzniku MgF_2 , nicméně MgO má negativní vliv na zpracování Mg lisováním za studena. Pomocí EDS analýzy nebyla dokázána přítomnost B, jako tomu bylo v práci [49], avšak k úplnému vyloučení přítomnosti B by se vzorky musely vystavit podrobnějším analýzám. Pro podrobnější popis mechanismu tvorby a kinetiku fluoridového konverzního povlaku by bylo zapotřebí provést více příprav tohoto povlaku pro různé časy, potřebné k jeho tvorbě.

9 SYMBOLY A ZKRATKY

- PM z angl. *Powder metallurgy*; prášková metalurgie
- HCP z angl. *Hexagonal-close packed*; hexagonální těsně uspořádaná
- IGA z angl. *Inert gas atomisation*; inertní plynová atomizace
- VIGA z angl. *Vacuum inert gas atomisation*; vakuová inertní plynová atomizace
- HIP z angl. *Hot isostatic pressing*; izostatické lisování za tepla
- XRD z angl. *X-ray diffraction*; rentgenová difrakce
- AZ91 Hořčíková slitina s majoritními prvky Al (9 hm. %) a Zn (1 hm. %)
- DMD z angl. *Disintegrated melt deposition*; metoda ukládání rozptýlené taveniny
- SEM z angl. *Scanning electron microscopy*; rastrovací elektronová mikroskopie
- SPS z angl. *Spark plasma sintering*; slinování pomocí jiskrového výboje
- EDS z angl. *Energy -dispersive-X-ray spectroscopy*; energiově-disperzní spektroskopie
- SBF z angl. *Simulated body fluid*; roztoky simulující tělní tekutiny
- AZ31 Hořčíková slitina s majoritními prvky Al (3 hm. %) a Zn (1 hm. %)

REFERENCE

- [1] EBERT, T, B MORDIKE a T EBERT. Magnesium: properties--applications--potential. *Materials Science and Engineering A (Switzerland)* [online]. 1999, 302(1), 37-45 [cit. 2020-10-06]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-5093(00)01351-4
- [2] BŘEZINA, Matěj. *Příprava a charakterizace porézních materiálů na bázi hořčíku* [online]. Brno, 2018 [cit. 2020-10-16]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/137168>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Ptáček.
- [3] KRYSTÝNOVÁ, Michaela, 2016. *Procesy přípravy a charakterizace objemového materiálu z prášků Mg a Zn* [online]. Brno [cit. 2020-10-15]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/58438>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Pavel Doležal.
- [4] KHALAJABADI, Shahrouz Zamani, Mohammed Rafiq ABDUL KADIR, Sudin IZMAN a Mohsen MARVIBAIGI, 2016. The effect of MgO on the biodegradation, physical properties and biocompatibility of a Mg/HA/MgO nanocomposite manufactured by powder metallurgy method. *Journal of alloys and compounds* [online]. Elsevier B.V, **655**, 266-280 [cit. 2021-03-05]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2015.09.107
- [5] SKOTNICOVÁ, Kateřina a Miroslav KURSA. *Prášková metalurgie*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013, 158 s. ISBN 978-80-248-3378-1. Dostupné také z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/03_Materialov%C3%A9_inze_nyrstvi/06_Praskova_metalurgie/Skotnicova_Praskova_metalurgie.pdf
- [6] ANGELO, P.C. a R. SUBRAMANIAN, 2009. *Powder metallurgy: Science, Technology and Applications*. 2. New Delhi: PHI Learning Private Limited. ISBN 978-81-203-3281-2.
- [7] BŘEZINA, Matěj. *Konverzní povlaky a jejich charakterizace* [online]. Brno, 2014 [cit. 2021-02-14]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/30932>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Martin Zmrzlý.
- [8] KUTZ, M., 2005. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. Norwich: William Andrew Publishing. ISBN 0-8155-1500-6.
- [9] DRÁBIKOVÁ, Juliána, 2018. *Příprava a charakterizace konverzních fluoridových povlaků na biodegradabilních hořčíkových slitinách* [online]. Brno [cit. 2020-10-22]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/137167>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Ptáček.

- [10] COTTON, F. Albert (Frank Albert), Geoffrey WILKINSON, Jiří MAŠEK a Lubor JENŠOVSKÝ. *Anorganická chemie: souborné zpracování pro pokročilé*. Praha: Academia, 1973, 1104 s. : 297 obr., tab., grafy, schemata.
- [11] N.N, Greenwood a A. EARNSHAW. Chemical Periodicity and the Periodic Table. *Chemistry of the Elements*. 2nd Edition. Elsevier, 1997, s. 1-1. ISBN 9780750633659. Dostupné také z:
<https://app.knovel.com/hotlink/pdf/rcid:kpCEE00006/id:kt003BJUGF/chemistry-elements-2nd/chemical-periodicity?kpromoter=Summon>
- [12] EBERT, T, B MORDIKE a T EBERT. Magnesium: properties--applications--potential. *Materials Science and Engineering A (Switzerland)* [online]. 1999, 302(1), 37-45 [cit. 2020-10-06]. ISSN 0921-5093. Dostupné z:
 doi:10.1016/S0921-5093(00)01351-4
- [13] ANNETTE, O'brien a Sinnes KATHY, 2015. Magnesium and Magnesium Alloys. *Welding Handbook, Volume 5 - Materials and Applications, Part 2*. 9th Edition. American Welding Society (AWS), s. 1-2. ISBN 9780871718563. Dostupné také z:
<http://app.knovel.com/hotlink/pdf/rcid:kpWHVMAP13/id:kt010QP0WC/welding-handbook-volume/magnesium-magnesium-alloys?kpromoter=Summon>
- [14] WATANABE, H., J. TANI, H. KIDO a K. MIZUUCHI, 2008. Thermal expansion and mechanical properties of pure magnesium containing zirconium tungsten phosphate particles with negative thermal expansion. *Materials Science and Engineering: A* [online]. **494**(1-2), 291-298 [cit. 2021-04-14]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2008.04.037
- [15] YOO, M., 1981. Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals. In: *Metallurgical Transactions A* [online]. New York: Springer-Verlag, s. 409-418 [cit. 2020-10-16]. ISSN 0360-2133. Dostupné z: doi:10.1007/BF02648537
- [16] GUNES, I., T. UYGUNOGLU a M. ERDOGAN, 2015. Effect of Sintering Duration on Some Properties of Pure Magnesium. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* [online]. **54**(3-4), 156-165 [cit. 2021-6-24]. ISSN 1068-1302. Dostupné z: doi:10.1007/s11106-015-9693-8
- [17] SAHOO, S. K., R. K. SABAT, S. PANDA, S. C. MISHRA a S. SUWAS, 2015. Mechanical Property of Pure Magnesium: From Orientation Perspective Pertaining to Deviation from Basal Orientation. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. **24**(6), 2346-2353 [cit. 2021-6-24]. ISSN 1059-9495. Dostupné z: doi:10.1007/s11665-015-1522-1
- [18] DRÁPALA, Jaromír, 2004. Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs = Magnesium, its alloys and Mg - admixture binary systems. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 172 s. ISBN 80-248-0579-0.

- [19] SANDLÖBES, S, M FRIÁK, S KORTE-KERZEL, Z PEI, J NEUGEBAUER, D RAABE a S SANDLÖBES, 2017. A rare-earth free magnesium alloy with improved intrinsic ductility. *Scientific reports* [online]. **7**(1), 10458-10458 [cit. 2020-10-16]. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-017-10384-0
- [20] SHIN, Ilgyou a Emily A CARTER, 2012. Orbital-free density functional theory simulations of dislocations in magnesium. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* [online]. **20**(1), 015006 [cit. 2020-10-28]. ISSN 0965-0393. Dostupné z: doi:10.1088/0965-0393/20/1/015006
- [21] *ASM Handbook. Volume 7, Powder metal technologies and applications*, 2011. Fourth printing. Materials park: ASM International, xv, 1146 stran : ilustrace, fotografie. ISBN 978-10-87170-387-3.
- [22] CHEN, Liqing a Yantao YAO, 2014. Processing, Microstructures, and Mechanical Properties of Magnesium Matrix Composites: A Review. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* [online]. Heidelberg: The Chinese Society for Metals, **27**(5), 762-774 [cit. 2021-03-05]. ISSN 1006-7191. Dostupné z: doi:10.1007/s40195-014-0161-0
- [23] BEDDOES, J a M. J BIBBY. *Principles of metal manufacturing processes*. London: Arnold, 1999, ix, 326 s. : il. ISBN 0-340-73162-1.
- [24] DUNKLEY, John J., 2019. Metal Powder Atomisation Methods for Modern Manufacturing. *Johnson Matthey Technology Review* [online]. **63**(3), 226-232 [cit. 2020-10-09]. ISSN 2056-5135. Dostupné z: doi:10.1595/205651319X15583434137356
- [25] CHANG, Isaac a Yuyuan ZHAO, 2013. *Advances in powder metallurgy: Properties, processing and applications*. 80 High Street, Sawston, Cambridge CB22 3HJ, UK: Woodhead Publishing Limited. ISBN 978-0-85709-420-9.
- [26] UPADHYAYA, Anish a G. S. UPADHYAYA, 2011. *Powder metallurgy: science, technology and materials*. Hyderabad: India: Universities Press. ISBN 978-143-9857- 465
- [27] MELO, C.C, A.L.I MORAES, F.O ROCCO, F.S MONTILHA a R.B CANTO. A validation procedure for numerical models of ceramic powder pressing. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. Elsevier, 2018, **38**(8), 2928-2936 [cit. 2020-10-18]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.009
- [28] 岩岡, 拓, 満 中村, Taku IWAOKA a Mitsuru NAKAMURA, 2011. Effect of Compaction Temperature on Sinterability of Magnesium and Aluminum Powder Mixtures by Warm Compaction Method. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* [online]. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **58**(6), 327-333 [cit. 2020-10-16]. ISSN 0532-8799. Dostupné z: doi:10.2497/jjspm.58.327

- [29] ZHENG, Y.F, X.N GU, Y.L XI a D.L CHAI, 2010. In vitro degradation and cytotoxicity of Mg/Ca composites produced by powder metallurgy. *Acta biomaterialia* [online]. Elsevier, **6**(5), 1783-1791 [cit. 2020-10-15]. ISSN 1742-7061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2009.10.009
- [30] NABOYCHENKO, Stanislav, Oleg D. NEIKOV, Irina V. FRISHBERG, Dina V. LOTSKO a Irina B. MOURACHOVA, DOWSON, Goron, Stanislav NABOYCEHNKO a Oleg D. NEIKOV, ed., 2009. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications*. Oxford: Elsevier. ISBN 978-1-85617-422-0.
- [31] Kang, Suk-Joong L.. (2005). *Sintering - Densification, Grain Growth, and Microstructure*. Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSDGGM001/sintering-densification/sintering-densification>
- [32] WALKER, Raymond F., 1955. Mechanism of Material Transport During Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. Oxford, UK: Blackwell Publishing, **38**(6), 187-197 [cit. 2021-01-21]. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:10.1111/j.1151-2916.1955.tb14928.x
- [33] VOHLÍDAL, Jiří a Karel ŠTULÍK, 1999. *Chemické a analytické tabulky*. Praha: Grada. ISBN 80-716-9855-5.
- [34] ROGAL, Lukasz a Lidia LITYNSKA-DOBRZYNSKA, 2019. Effect of in-situ formed MgO on the microstructure of thixomolded AZ91 magnesium alloy. *Materials science and technology* [online]. Taylor & Francis, **35**(3), 349-360 [cit. 2020-11-07]. ISSN 0267-0836. Dostupné z: doi:10.1080/02670836.2018.1558722
- [35] CZERWINSKI, F, 2002. The oxidation behaviour of an AZ91D magnesium alloy at high temperatures. *Acta materialia* [online]. Elsevier, **50**(10), 2639-2654 [cit. 2021-6-11]. ISSN 1359-6454. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-6454(02)00094-0
- [36] CZERWINSKI, Frank, 2012. Oxidation Characteristics of Magnesium Alloys. *JOM* [online]. Boston: Springer US, **64**(12), 1477-1483 [cit. 2021-6-11]. ISSN 1047-4838. Dostupné z: doi:10.1007/s11837-012-0477-z
- [37] FAN, Zhongyun, 2016. Melt Protection of Mg-Al Based Alloys. *Metals (Basel)* [online]. MDPI, **6**(6), 131 [cit. 2021-6-11]. Dostupné z: doi:10.3390/met6060131
- [38] MILIČKA, K, J ČADEK a P RYŠ, 1970. High temperature creep mechanisms in magnesium. *Acta Metallurgica* [online]. **18**(10), 1071-1082 [cit. 2021-6-11]. ISSN 00016160. Dostupné z: doi:10.1016/0001-6160(70)90005-2
- [39] VICKERS, W a P GREENFIELD, 1968. The high temperature creep properties of compacted magnesium powder. *Journal of nuclear materials* [online]. Elsevier

- B.V, **27**(1), 73-79 [cit. 2021-6-11]. ISSN 0022-3115. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3115(68)90009-3
- [40] UMEDA, J, K KONDOH a H IMAI, 2009. Friction and wear behavior of sintered magnesium composite reinforced with CNT-Mg₂Si/MgO. *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microst* [online]. ELSEVIER SCIENCE, **504**(1-2), 157-162 [cit. 2020-11-07]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2008.10.054
- [41] JAYALAKSHMI, S., Q. DEZHI, S. SANKARANARAYANAN a M. GUPTA, 2013. Microstructure and mechanical properties of Mg-Al alloys with in situ Al₂O₃ phase synthesised by CO₂ laser assisted liquid state processing. *International Journal of Microstructure and Materials Properties* [online]. **8**(4/5) [cit. 2021-6-11]. ISSN 1741-8410. Dostupné z: doi:10.1504/IJMMP.2013.057066
- [42] GOH, C.S., M. GUPTA, J. WEI a L.C. LEE, 2007. Characterization of High Performance Mg/MgO Nanocomposites. *Journal of Composite Materials* [online]. **41**(19), 2325-2335 [cit. 2021-03-09]. ISSN 0021-9983. Dostupné z: doi:10.1177/0021998307075445
- [43] LEI, Ting, Wei TANG, Shu-Hua CAI, Fang-Fang FENG a Nian-Feng LI, 2012. On the corrosion behaviour of newly developed biodegradable Mg-based metal matrix composites produced by in situ reaction. *Corrosion Science* [online]. **54**, 270-277 [cit. 2021-03-10]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2011.09.027
- [44] KUTZ, M., 2005. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*. Norwich: William Andrew Publishing. ISBN 0-8155-1500-6.
- [45] GRAY, J.E a B LUAN, 2002. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. Elsevier B.V, **336**(1-2), 88-113 [cit. 2020-10-28]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-8388(01)01899-0
- [46] LIDE, David R, 1995. *Handbook of chemistry and physics*. 76 ed. New York: CRC Press. ISBN 0-8493-0476-8.
- [47] Magnesium Fluoride, 2001-. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2020-10-28]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_fluoride
- [48] MAKKAR, Preeti, Hoe Jin KANG, Andrew R. PADALHIN, Ihho PARK, Byoung-gi MOON, Byong Taek LEE a Xiaohua LIU, 2018. Development and properties of duplex MgF₂/PCL coatings on biodegradable magnesium alloy for biomedical applications. *PLoS ONE* [online]. Public Library of Science, **13**(4) [cit. 2020-10-28]. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0193927

- [49] Drábíková, J., Fintová, S., Tkacz, J., Doležal, P. and Wasserbauer, J. (2017), "Unconventional fluoride conversion coating preparation and characterization", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 64 No. 6, pp. 613-619. <https://doi.org/10.1108/ACMM-02-2017-1757>
- [50] DA CONCEICAO, T.F, N SCHARNAGL, C BLAWERT, W DIETZEL a K.U KAINER, 2010. Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behaviour. *Thin solid films* [online]. Elsevier B.V, **518**(18), 5209-5218 [cit. 2020-10-28]. ISSN 0040-6090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2010.04.114
- [51] Dvorský, D., Kubásek, J., Kristianová, E. AND Vojtěch, D. Corrosion Resistant Magnesium-Based Composite Material with MgF₂ Continuous Network Prepared by Powder Metallurgy. *Manufacturing Technology*, 2018, vol. 18, iss. 5, p. 737-741.
- [52] BRAUER, Georg, 1963. *HANDBOOK OF PREPARATIVE INORGANIC CHEMISTRY*. New York: Academic Press. ISBN 978-0121266011.
- [53] YAMAMOTO, A, T OHSE a H TSUBAKINO. Surface modification on magnesium alloys by coating with magnesium fluorides. *Pricm 5: The Fifth Pacific Rim International Conference On Advanced Materia* [online]. TRANS TECH PUBLICATIONS, 2005, **475-479**, 505-508 [cit. 2020-10-29]. ISSN 0255-5476.
- [54] Škola růstu krystalů -DIFUZNÍ PROCESY V PEVNÝCH LÁTKÁCH SE ZAMĚŘENÍM NA RŮST A LEGOVÁNÍ KRYSTALŮ: sborník přednášek, 2004. 3. Praha: Maxdorf. ISBN 80-7345-033-x.