

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ ÚSTAV  
CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

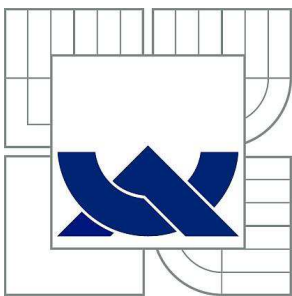
KONVERZNÍ POVLAKY A JEJICH CHARAKTERIZACE

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. MATĚJ BŘEZINA

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ ÚSTAV  
CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## KONVERZNÍ POVLAKY A JEJICH CHARAKTERIZACE

CONVERSION COATINGS AND THEIR CHARACTERISATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MATĚJ BŘEZINA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2014



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

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0759/2013</b>	Akademický rok: <b>2013/2014</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Matěj Březina</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	<b>Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.</b>	
Konzultanti:	Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.	

### Název diplomové práce:

Konverzní povlaky a jejich charakterizace

### Zadání diplomové práce:

Příprava bezchromátového konverzního povlaku na hořčíkové slitině

Ověření elektrochemických vlastností a korozní odolnosti povlaku

Optimalizace podmínek přípravy

### Termín odevzdání diplomové práce: 9.5.2014

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

-----  
Bc. Matěj Březina  
Student(ka)

-----  
Ing. Martin Zmrzlý Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

-----  
doc. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá protikorozní ochranou hořčíkové slitiny AZ91 pomocí konverzních povlaků. Byl sledován vliv žíhané struktury na tvorbu a korozní vlastnosti konverzních povlaků.

V teoretické části jsou popsány vlastnosti čistého hořčíku a hořčíkové slitiny AZ91, dále je zde popsán vliv jednotlivých legovacích prvků na výsledné vlastnosti této slitiny. Rešeršní část shrnuje výsledky výzkumu konverzních povlaků na slitinách typu AZ v posledních čtyřech letech.

Experimentální část je zaměřena na přípravu chromátového a manganistano-fosfátového povlaku na lité slitině AZ91 s následnou aplikací těchto povlaků na slitinu AZ91 po homogenizačním žíhání. Ověření protikorozní ochrany povlaků připravených na lité a žíhané slitině bylo provedeno pomocí potenciodynamických měření a testu v neutrální solné mlze. Byl rovněž sledován vliv nízkoteplotních plazmatu na aktivitu manganistano-fosfátového povlaku.

## **ABSTRACT**

Aim of this study is to improve corrosion resistance of magnesium alloy AZ91 by conversion coatings. Influence of alloy microstructure on conversion coating growth and corrosion resistance was evaluated.

Properties of pure magnesium and magnesium alloy AZ91 as well as the influence of alloying elements on properties of this alloy are described in theoretical part. Recent results of corrosion protection by conversion coatings on AZ type magnesium alloys are summarised in recherche part.

Practical part focuses on preparation of hexavalent chromium based conversion coating and phosphate-permanganate based conversion coating on as cast AZ91 magnesium alloy, these coatings were subsequently applied on annealed AZ91 magnesium alloy. Corrosion protection of the coatings prepared on as cast and annealed alloy was evaluated by potentiodynamic measurements and testing in neutral salt spray. Furthermore the influence of plasma activation on phosphate-permanganate coating surface was studied.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Hořčíkové slitiny, AZ91, Koroze, Konverzní povlaky, Mikrostruktura slitiny

## **KEY WORDS**

Magnesium alloys, AZ91, Corrosion, Conversion coatings, Alloy microstructure

BŘEZINA, M. *Konverzní povlaky a jejich charakterizace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 79s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

## **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**

Tímto bych rád poděkoval Ing. Jakubu Tkaczovi Ph.D. a Ing. Martinu Zmrzlému Ph.D. za odborné rady a čas, který mi věnovali při tvorbě této práce. Také bych rád poděkoval kolegyni Bc. Juliáně Drábikové za pomoc a podporu v průběhu řešení experimentální části práce.

## OBSAH

1	úvod .....	8
2	Teoretická část .....	9
2.1	Hořčík .....	9
2.1.1	Výroba hořčíku .....	10
2.2	Hořčíkové slitiny .....	10
2.2.1	Vliv hliníku .....	10
2.2.2	Vliv manganu .....	11
2.2.3	Vliv zinku .....	11
2.2.4	Vliv kovových nečistot .....	11
2.2.5	Slitina AZ91 .....	12
2.2.6	Úprava mikrostruktury hořčíkových slitin .....	14
2.3	Koroze kovů a slitin .....	16
2.3.1	Mechanismus koroze .....	16
2.3.2	Termodynamika koroze .....	17
2.3.3	Potenciál-pH (Pourbaix) diagramy .....	18
2.3.4	Kinetika elektrodových dějů .....	20
2.3.5	Korozní diagramy .....	20
2.4	Koroze hořčíku a jeho slitin .....	23
2.5	Ochrana hořčíkových slitin proti korozi .....	24
2.5.1	Konverzní povlaky .....	25
2.5.1.1	Povlaky na bázi šestimocného chromu .....	25
2.5.1.2	Povlaky na bázi fosforečnanu .....	25
2.5.1.3	Povlaky na bázi manganistanu .....	25
2.5.1.4	Povlaky na bázi manganistanu a fosforečnanu .....	26
2.5.1.5	Povlaky na bázi sloučenin kovů vzácných zemin .....	26
2.6	Souhrn současných výsledků výzkumu v oblastiřešené problematiky .....	26
2.6.1	Význam diskutovaných výsledků pro vlastní práci .....	33
2.7	Využití plazmatu v povrchových úpravách .....	33
3	Cíle práce .....	36
4	Experimentální část .....	37
4.1	Pomůcky .....	37
4.2	Použité chemikálie .....	37

4.3	Experimentální materiál .....	37
4.4	Postupy .....	37
4.4.1	Příprava definovaného povrchu vzorků .....	37
4.4.2	Příprava konverzních povlaků na slitině AZ91 v litém stavu – referenční vzorky .....	38
4.4.2.1	Povlak na bázi šestimocného chromu .....	38
4.4.2.2	Manganistano-fosfátový povlak .....	39
4.4.3	Homogenizační žhání slitiny AZ91 .....	40
4.4.4	Úprava postupů přípravy konverzních povlaků .....	40
4.4.5	Charakterizace korozních vlastností .....	40
4.4.5.1	Kombinované křivky .....	40
4.4.5.2	Korozní zkouška v solné mlze .....	41
4.4.6	Aktivace manganistano-fosfátového povlaku plazmatem .....	41
5	Výsledky a Diskuze .....	43
5.1	Optimální podmínky přípravy konverzních povlaků na žháné slitině AZ91 .....	43
5.1.1	Chromátový konverzní povlak .....	43
5.1.1.1	Výchozí teplota lázně (95 – 100 °C) .....	43
5.1.1.2	Teplota lázně 85-90 °C .....	45
5.1.1.3	Teplota lázně 75-80 °C .....	47
5.1.1.4	Teplota lázně 65-70 °C .....	49
5.1.1.5	Teplota lázně 55-60 °C .....	49
5.1.1.6	Optimální podmínky přípravy chromátového povlaku .....	50
5.1.2	Manganistano-fosfátový povlak .....	52
5.1.2.1	Výchozí teplota lázně 68-72 °C .....	52
5.1.2.2	Teplota lázně 58-62 °C .....	53
5.1.2.3	Teplota lázně 48-52 °C .....	55
5.1.2.4	Optimální podmínky přípravy manganistano-fosfátového povlaku .....	56
5.2	Porovnání korozní odolnosti povlaků na lité a žháné slitině AZ91 .....	57
5.2.1	Vyhodnocení kombinovaných křivek .....	57
5.2.2	Vyhodnocení testu v NSS .....	60
5.3	Aktivace povrchu manganistano-fosfátového povlaku plazmatem .....	62
6	Závěry .....	68
7	Bibliografie .....	69

8	Seznam použitých zkratek a symbolů .....	72
9	Příloha 1 .....	73
10	příloha 2.....	75

# 1 ÚVOD

V současnosti jsou v praxi hořčíkové slitiny používány díky kombinaci nízké měrné hmotnosti a dobrých mechanických vlastností. Nedostatkem těchto slitin je však nízká korozní odolnost, která brání aplikaci hořčíkových ve větším měřítku. Na ochranu kovových materiálů proti korozi byla vyvinuta celá řada postupů, které ve většině případů úspěšně snižují ztráty způsobené korozi, ovšem v případě hořčíkových slitin nebyla doposud vyvinuta žádná spolehlivá metoda, která by tyto slitiny dlouhodobě chránila.

Jednou z nejčastěji používanou protikorozní ochranou hořčíkových slitin posledních let je tvorba konverzních povlaků. Konverzní povlaky jsou tenké nerozpustné filmy vytvářené na povrchu kovu interakcí podkladového kovu s prostředím, které je tyto vrstvy schopné vytvářet. Vzhledem k vysoké reaktivitě hořčíku jsou tyto vrstvy na povrchu hořčíkových slitin vytvářeny ve velmi krátkém čase. Tyto povrchy jsou nejčastěji na bázi šestimocného a trojmocného chromu, fosforečnanů, manganistanů, fluoridů a sloučenin kovů vzácných zemin. Velmi dobrých výsledků dosahovaly povlaky na bázi šestimocného chromu, ovšem užití těchto povlaků jev současnosti ve většině průmyslových odvětví legislativně omezováno až zakazováno, právě kvůli obsahu toxického  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Dalšími povlaky, které vykazují dobrou korozní odolnost, jsou manganistano-fosfátové povlaky. Výhodou těchto povlaků je také snadná příprava a nízká cena potřebných chemikálií. Žádný z těchto povlaků ovšem dostatečně hořčíkové slitiny nechrání, z tohoto důvodu jsou konverzní povlaky často používány jako mezivrstva pro nanášení organických nátěrů.

Při zpracování hořčíkových slitin se často používají tepelné úpravy, kterými se například snižuje vnitřní pnutí v materiálu, nebo se tyto slitiny vytvrzují. Tepelnými úpravami dochází k výrazné změně mikrostruktury těchto slitin, což může vést k nedokonalému vylučování konverzních povlaků. Vlivem mikrostruktury na tvorbu konverzních povlaků jsme se zabývali v této práci. Středem našeho zájmu byly fosforečnanové povlaky, které se již v minulosti osvědčily jako výborné mezivrstvy pro vazbu následných nátěrů a jiných povlaků. Jedná se o povlaky s převládající povahou kovalentní vazby. Vzhledem k přibývajícím pokrokům v oblasti modifikace kovalentních struktur pomocí plazmatu byla do naší práce zařazena i tato perspektivní oblast.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Hořčík

Hořčík je měkký, reaktivní, stříbrolesklý kov II. skupiny periodické tabulky prvků. Jako šestý nejrozšířenější prvek zaujímá 2 % zemské kůry, vzhledem k vysoké reaktivitě se však vyskytuje pouze ve sloučeninách. Reaktivita tohoto kovu je způsobena velmi nízkou hodnotou elektrodového potenciálu (viz. Tabulka 1) a přítomností dvou valenčních elektronů, které ochotně odštěpuje za vzniku kationtu  $Mg^{2+}$ . Mezi nejrozšířenější sloučeniny patří magnezit ( $MgCO_3$ ), dolomit ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ) a karnalit ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ). Spolu s mořskou vodou, která obsahuje až 0,13 % hořčíku, jsou tyto sloučeniny používány na výrobu čistého hořčíku [1].

Tabulka 1: Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti hořčíku [1]

Protonové číslo	12
Relativní atomová hmotnost	24,3050
Standardní elektrodový potenciál	-2,372 V
Hustota při 20 °C	1 738 $kg \cdot m^{-3}$
Teplota tání	650 °C
Teplota varu	1 107 °C
Skupenské teplo tavení	372 $kJ \cdot kg^{-1}$
Lineární tepelná roztažnost (20 – 100 °C)	$26 \cdot 10^{-6} K^{-1}$
Změna objemu při tuhnutí	4,2 %
Změna objemu při ochlazení z 650 °C na 20 °C	5 %
Modul pružnosti v tahu	45 GPa

Hořčík krystalizuje v hexagonální těsně uspořádané mřížce (HCP) s osovými parametry  $a = 0,32092$  nm a  $c = 0,52105$ . Poměr  $c/a = 1,623$  se blíží ideálnímu osovému poměru pro nejtěsnější uspořádání  $c/a = 1,633$  [1].

Nejčastěji se hořčík využívá při legování slitin hliníku a při výrobě hořčíkových slitin [1]. Dále se využívá k výrobě tvárných litin, dezoxidaci a odsíření ocelí, při katodické protikorozní ochraně kovových konstrukcí se používá jako obětovaná anoda [2].

S hustotou okolo  $1,74 g \cdot cm^{-3}$  jsou hořčíkové slitiny nejlehčími konstrukčními kovovými materiály (v závislosti na obsahu legujících prvků se může hustota mírně zvýšit či snížit). Špatné vlastnosti čistého hořčíku (nízká tvrdost, nízký modul pružnosti, špatná obrobitelnost za studena, nízká korozní odolnost) se zlepšují přidávkem legujících prvků, nejčastěji se jedná o hliník, zinek, mangan a křemík [1].

### 2.1.1 Výroba hořčíku

Přírodní suroviny se dělí dle obsahu hořčíku (Tabulka 2) a dle technologie výroby. Pro výrobu hořčíku se využívají sloučeniny MgO a MgCl<sub>2</sub> a suroviny o jiném složení se na oxid nebo chlorid hořečnatý převádějí. Technologie výroby hořčíku se dělí na termickou redukci MgO a elektrolýzou taveniny MgCl<sub>2</sub> [3].

Tabulka 2: Obsah hořčíku v přírodních surovinách [3]

Surovina	Obsah hořčíku [%]
Oxidické suroviny	
Magnezit (MgCO <sub>3</sub> )	28,8
Dolomit (CaCO <sub>3</sub> ·MgCO <sub>3</sub> )	13,2
Serpentin (3MgO·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	26,3
Chloridové suroviny	
Karnalit (KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	8,8
Bischofit (MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	12
Mořská voda	0,13

## 2.2 Hořčíkové slitiny

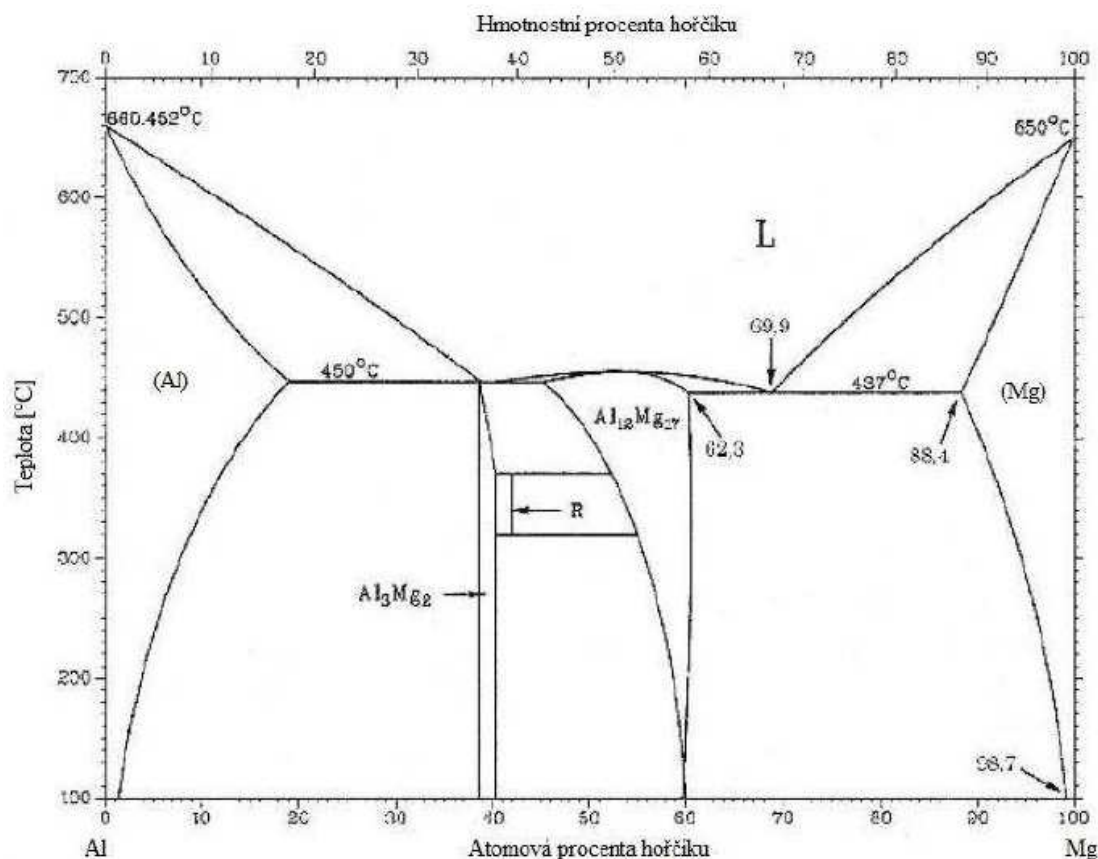
Při klasifikaci slitin hořčíku se nejčastěji využívá norma ASTM, která udává složení hlavních legujících prvků velkými písmeny (Tabulka 3) s následným číselným indexem, který udává obsah daného prvku [3]. Slitina AZ91 použitá v experimentální části této práce tedy obsahuje 9 % hliníku (A) a 1 % zinku (Z).

Tabulka 3: Označení vybraných prvků v hořčíkových slitinách [3]

Písmeno	Legující prvek
A	Hliník (Al)
E	Kovy vzácných zemin (RE)
L	Lithium (Li)
M	Mangan (Mn)
S	Křemík (Si)
Z	Zinek (Zn)
K	Zirkonium (Zr)

### 2.2.1 Vliv hliníku

Maximální rozpustnost hliníku v hořčíku při eutektické teplotě (437 °C) je 12,7hm.%. Rozpustnost se snižuje s klesající teplotou až na přibližně 1 % při pokojové teplotě (viz Obrázek 1). Hliník se do slitin přidává v rozmezí 2 až 9 %, slitiny s více jak 6 % hliníku jsou vytvrditelné. Přídavkem tohoto prvku se zlepšuje pevnost a tažnost těchto slitin, slévatelnost se zlepšuje díky snížení smrštění při tuhnutí [3].



Obrázek 1: Binární diagram Al-Mg [3].

### 2.2.2 Vliv manganu

Přídavek manganu zvyšuje korozní odolnost hořčíkových slitin dvěma možnými mechanismy: v tavenině se mangan naváže na vměstky železa, tato fáze následně klesne ke dnu a kovové nečistoty se do výrobku nedostanou. Železo se naváže na mangan, v této formě nevytváří lokální katodická centra [4].

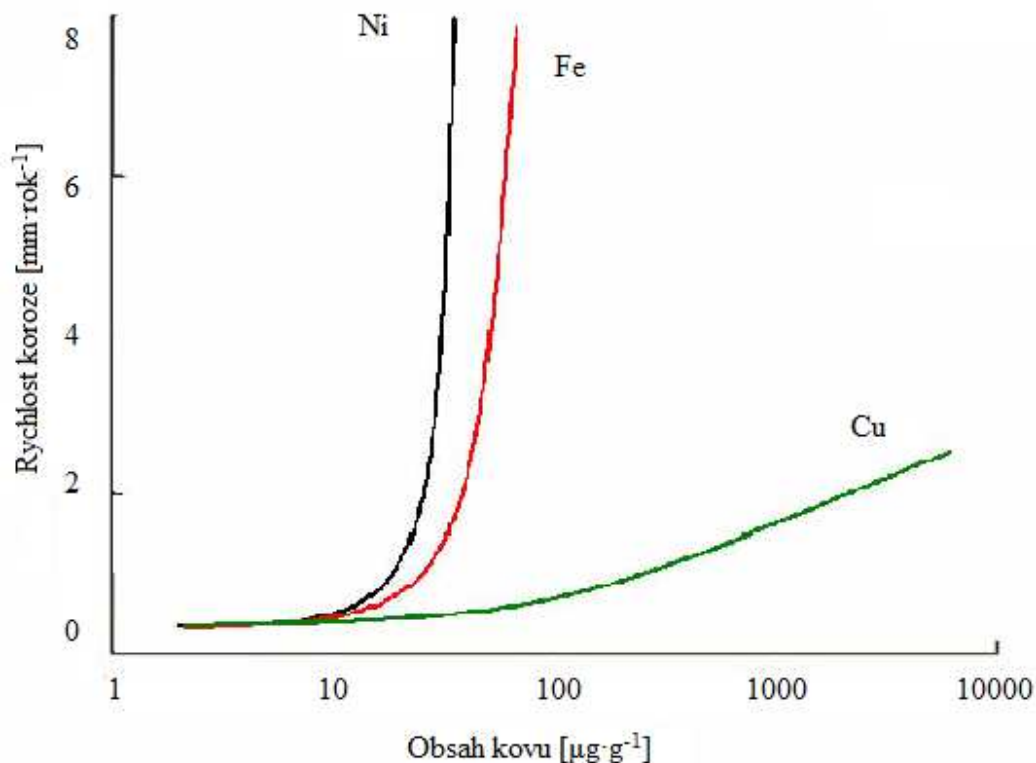
### 2.2.3 Vliv zinku

Zinek se do Mg slitin často přidává společně s hliníkem nebo zirkoniem a thoriem v množství do 3 %, větší množství působí negativně na houževnatost slitiny [2]. Ve slitině AZ91 zvyšuje pevnost, ovšem zvyšuje tendenci k tvorbě mikropórů [3]. Přídavek zinku také snižuje viskozitu taveniny a tím zlepšuje slévatelnost těchto slitin. Přídavkem zinku se dále docílí mírného zvýšení korozního potenciálu [4].

### 2.2.4 Vliv kovových nečistot

Kovy s negativním vlivem na vlastnosti hořčíkové slitiny jsou především železo, měď a nikl. Při překročení takzvaných tolerančních limitů v hořčíkových slitinách dochází k výraznému zvýšení korozní rychlosti. Hodnoty tolerančních limitů jsou 5 ppm pro nikl, 170 ppm pro železo a 1 300 ppm pro měď. Všechny tyto kovy mají výrazně vyšší elektroodový potenciál než hořčík a jeho slitiny. Na povrchu kovu tedy vytvářejí katodická centra, v jejichž

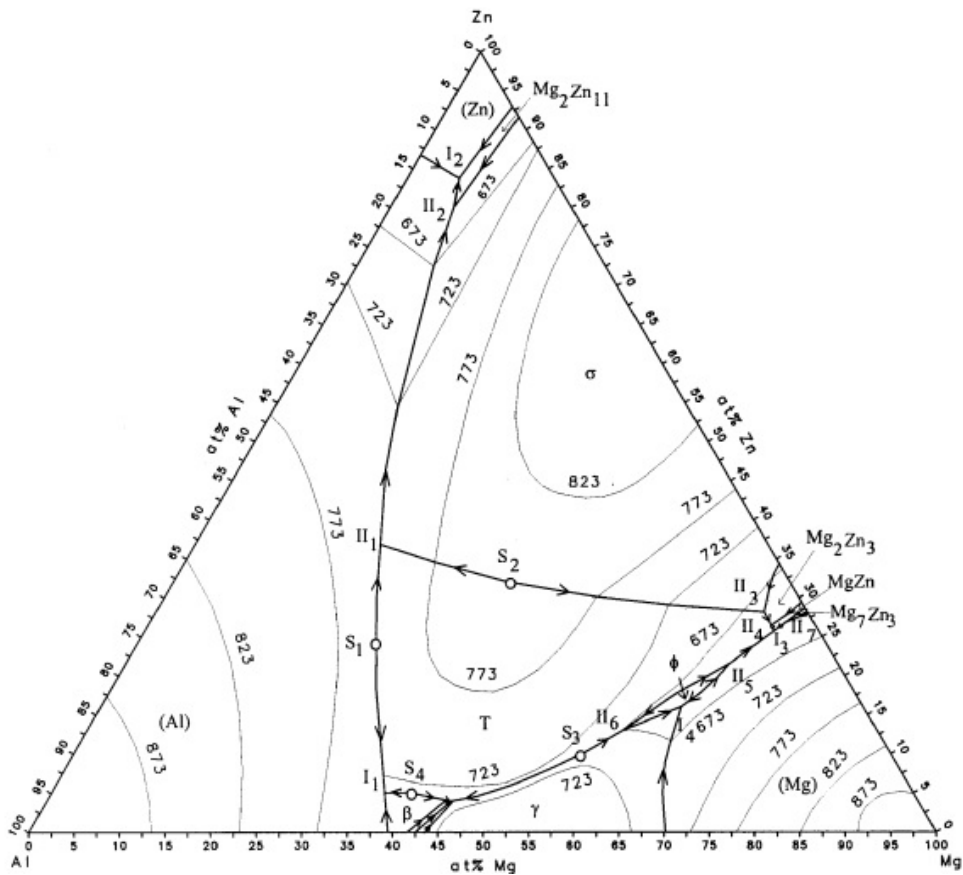
okolí dochází k intenzivní korozi matrice. Vliv těchto prvků na korozní rychlost hořčkových slitin je znázorněn na Obrázek 2. Železo je nejproblematictějším prvkem, protože se do hořčkových slitin dostává v průběhu zpracování [4].



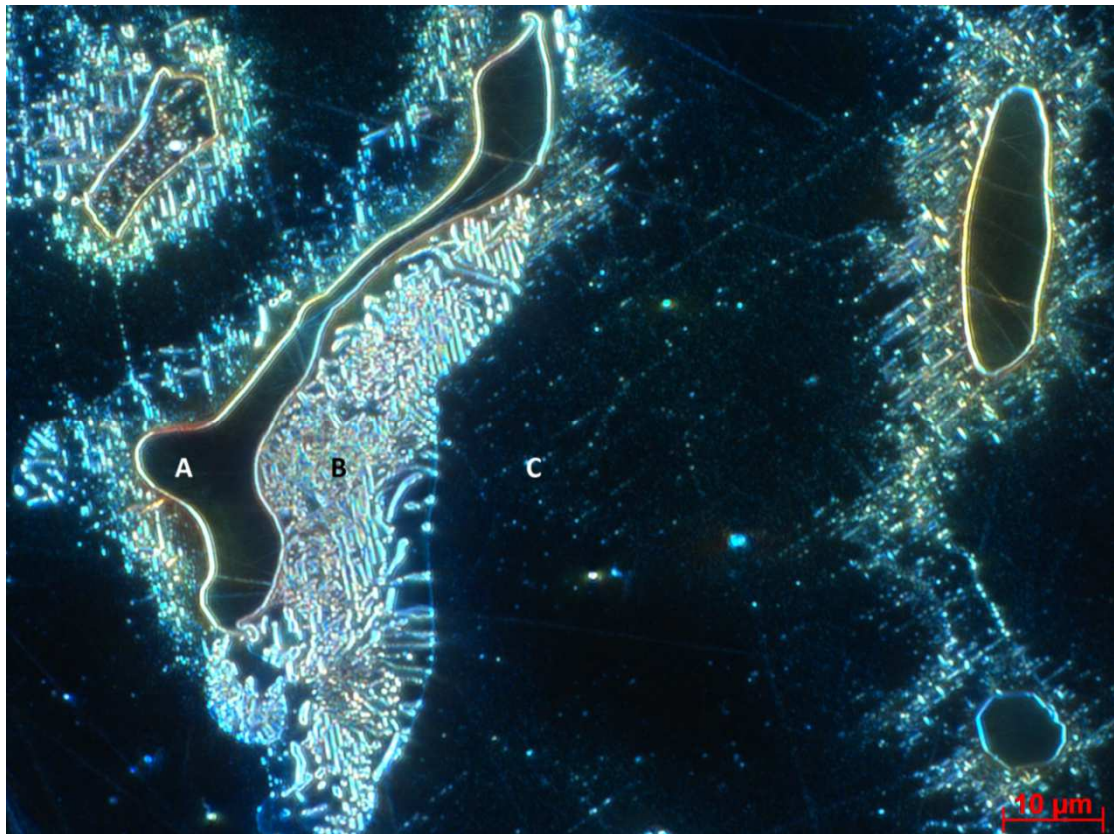
Obrázek 2: Vliv obsahu kovových nečistot na rychlost koroze slitiny AZ91 [5].

### 2.2.5 Slitina AZ91

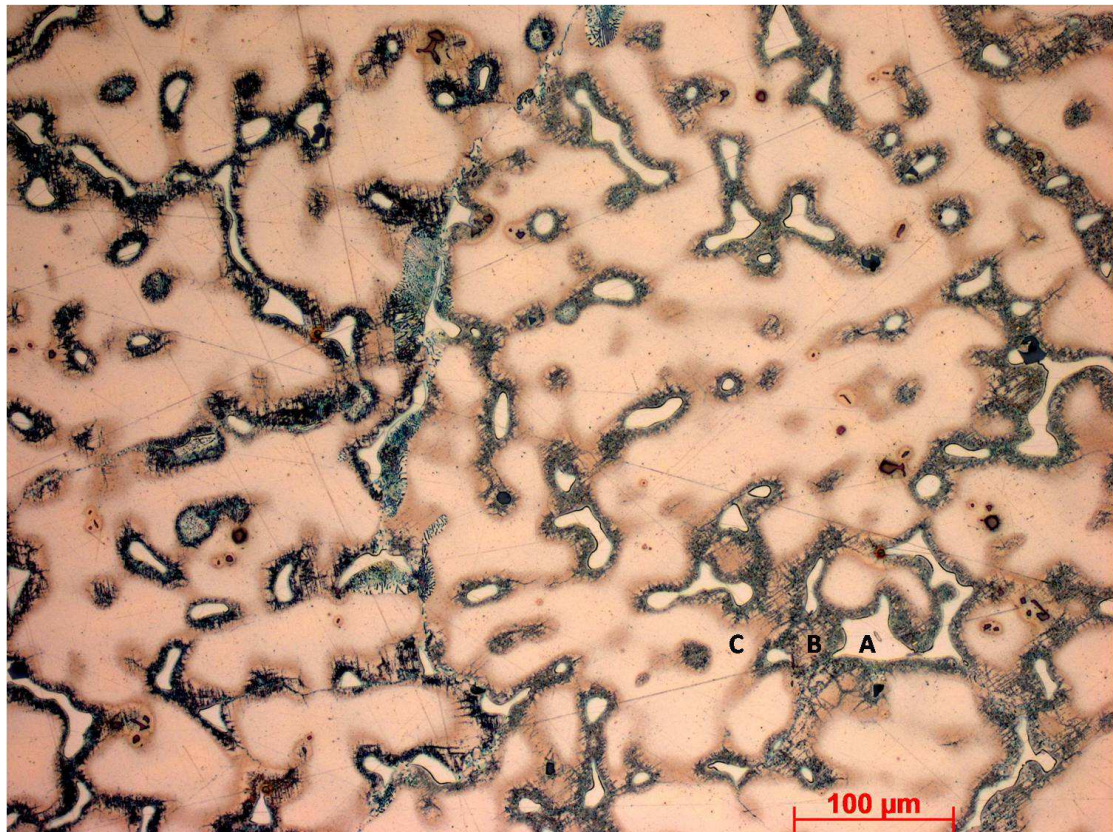
Při eutektické reakci (437 °C) vzniká směs  $\delta$  fáze (substituční tuhý roztok Al v Mg) a fáze  $\gamma$  tvořené křehkou intermetalickou sloučeninou  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . Křehkost této fáze omezuje praktické použití slitin na bázi Mg-Al, komerční slitiny na této bázi navíc obsahují zinek (viz ternární diagram Mg-Al-Zn Obrázek 3), který ovlivňuje tvar  $\gamma$  fáze. Za přítomnosti zinku se vytváří masivní částice substitučního tuhého roztoku hliníku v hořčíku ( $\delta$  fáze) s ostrůvky intermetalické sloučeniny  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  ( $\gamma$  fáze). Precipitace  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  z fáze  $\delta$  může probíhat spojitě či nespojitě. Při obsahu Al ve slitině větším než 8 % probíhá během ochlazování precipitace na hranici zrn (v závislosti na rychlosti chlazení), tyto precipitáty mají lamelární strukturu [3]. Struktura slitiny AZ91 se zvýrazněnou strukturou po leptání je znázorněna na Obrázek 4 a 5.



Obrázek 3: Ternární diagram Al-Mg-Zn [6].



Obrázek 4: Struktura gravitačně lité slitiny AZ91, zvětšení 1 250x, temné pole. A -  $\gamma$  fáze, B - diskontinuální precipitát, C -  $\delta$  fáze. Výbrus připraven při řešení předkládané práce.



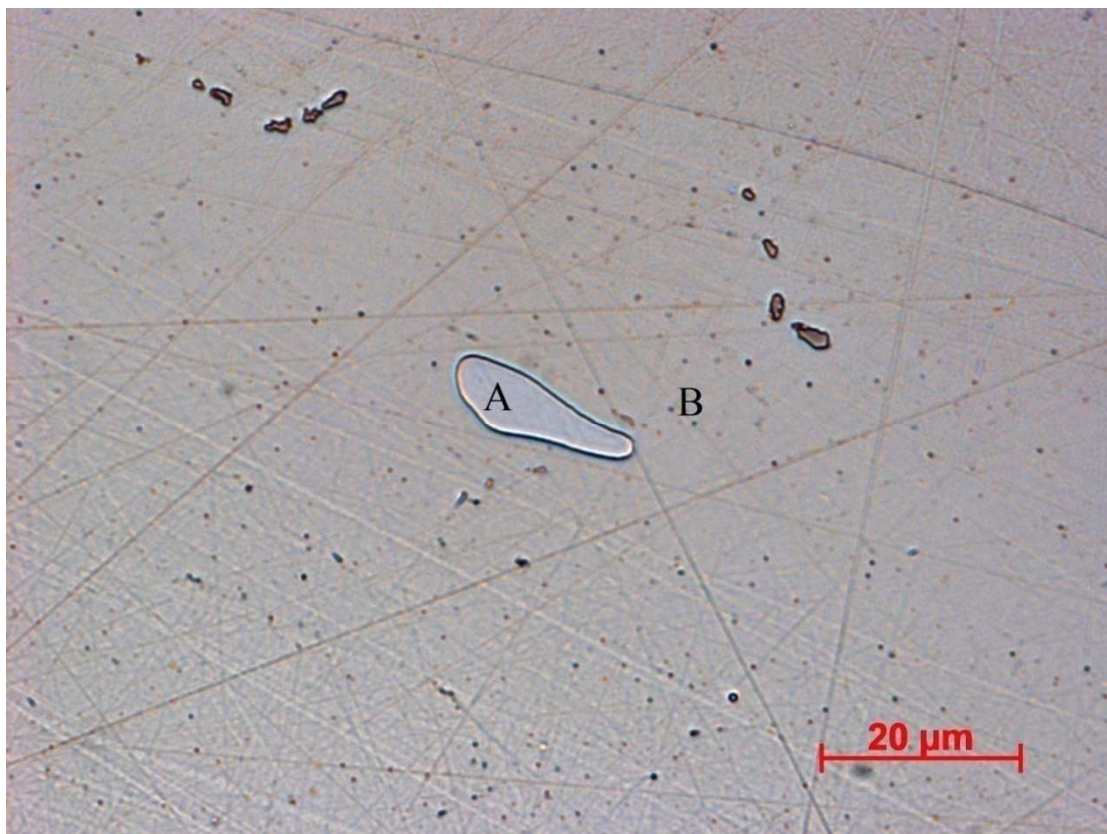
Obrázek 5: Struktura žíhané slitiny AZ91, zvětšení 200x. A -  $\gamma$  fáze, B - diskontinuální precipitát, C -  $\delta$  fáze. Výbrus připraven při řešení předkládané práce.

### 2.2.6 Úprava mikrostruktury hořčíkových slitin

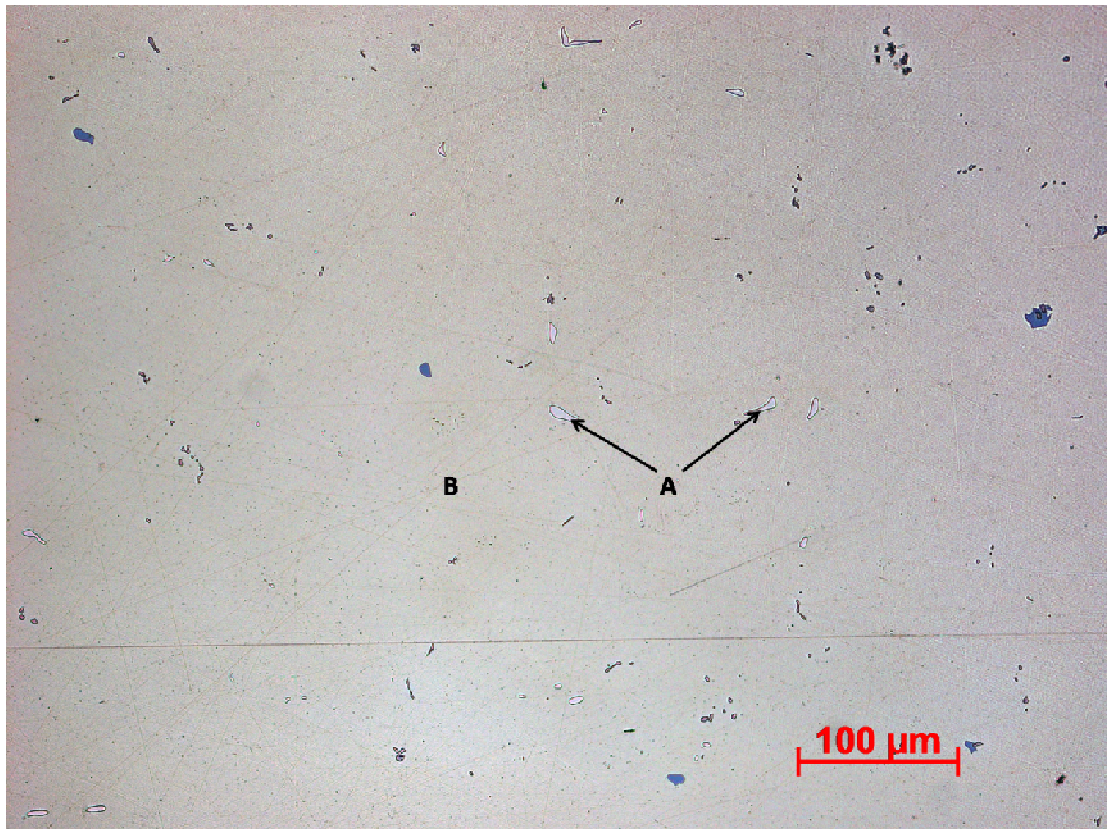
Teplé zpracování hořčíkových slitin se dá rozdělit na žíhání za účelem odstranění vnitřního pnutí po tváření a vytvrzování pro zvýšení meze kluzu, pevnosti v tahu a tvrdosti. Oba postupy mohou následovat po sobě, vzhledem ke stabilitě přesyceného<sup>1</sup> roztoku za normální teploty je možné hořčíkové slitiny používat pouze po homogenizačním žíhání, v tomto stavu mají navíc vyšší houževnatost [7].

Homogenizační žíhání se u hořčíkových slitin provádí v rozmezí teplot 385 °C až 527 °C, (pro slitinu AZ91 přibližně 413 °C). Doba ohřevu se pohybuje v rozmezí 2 h až 24 h (pro slitinu AZ91 16 h - 24 h) v závislosti na tloušťce stěny výrobku. Teploty a doby ohřevu pro vytvrzování (neboli stárnutí) jsou dvojí pro každou slitinu, v závislosti na tom, jestli se provádí pouze vytvrzování nebo vytvrzování po homogenizačním žíhání. V obou případech se vytvrzovací teploty pohybují nejčastěji v rozmezí teplot 150 °C až 250 °C s dobou ohřevu v rozmezí 4 h až 16 h [3]. Pro ochranu slitin před oxidací při zvýšené teplotě jsou tepelné úpravy prováděny v ochranné atmosféře SF<sub>6</sub> nebo CO<sub>2</sub>. Na obrázku 6 a 7 je zobrazena vyžíhaná struktura slitiny AZ91 po homogenizačním žíhání při teplotě 400 °C (16 h). Z obrázku je patrné výrazné snížení velikosti  $\gamma$  fáze, také došlo k úplnému rozpuštění diskontinuálních precipitátů.

<sup>1</sup> Diskrétní precipitáty fáze gamma nelze postihnout ani při mikroanalýze na elektronovém mikroskopu. Nelze tedy rozlišit, zda je struktura skutečně homogenní na atomární úrovni, nebo zda je tvořena velmi jemnými precipitáty v matici nasyceného tuhého roztoku. Shodná hodnota modulu pružnosti v případě slitin AZ31 – AZ91 napovídá spíše druhé variantě.



Obrázek 6: Naleptaná struktura slitiny AZ91 po 16h žhání při 400 °C, A - fáze  $\gamma$ , B - fáze  $\delta$ , zvětšení 1 250x. Výbrus připraven při řešení předkládané práce.



Obrázek 7: Naleptaná struktura slitiny AZ91 po 16h žhání při 400 °C, A - fáze  $\gamma$ , B - fáze  $\delta$ , zvětšení 200x. Výbrus připraven při řešení předkládané práce.

## 2.3 Koroze kovů a slitin

Korozní chování daného kovu nebo slitiny je závislé na specifických podmínkách prostředí, kterému je materiál vystaven. Při řešení korozních problémů je tedy nutné brát v potaz konstrukční vlastnosti daného materiálu, charakter prostředí a reakce, které mohou nastat na rozhraní kov/prostředí. Tyto vlivy lze shrnout do následujících bodů [8]:

- Slitina: složení, atomární struktura, mikroskopické a makroskopické heterogenity.
- Prostředí: chemická podstata, koncentrace reaktivních částic, tlak, teplota, pH.
- Rozhraní kov/prostředí: kinetika oxidace a rozpouštění kovu, kinetika redukce molekul v roztoku, podstata korozních produktů, tvorba a rozpouštění filmů.

### 2.3.1 Mechanismus koroze

Mechanismus koroze je vlastní proces přenosu atomů, molekul nebo iontů, ke kterému dochází na rozhraní kovu. Vlastní proces není možné pozorovat přímo, možné mechanismy je tedy nutné odvozovat z nepřímých měření a pozorování. Pro příklad lze uvést sledování změny hmotnosti nebo rozměrů v čase, rychlost nárůstu korozních produktů, sledování morfologie povrchu pomocí světelné, popř. elektronové mikroskopie nebo sledování změny fyzikálních a mechanických vlastností. Pokud probíhá elektrochemická koroze, je možné mechanismus odvodit z měření elektrického potenciálu a proudu. Tradičně se mechanismus koroze dělí na chemický, neboli vysokoteplotní oxidaci, (při korozních procesech nedochází ke vzniku elektrického proudu) a elektrochemický, neboli koroze v elektrolytech (při reakcích dochází k vzniku elektrického proudu) [9].

Většina korozních reakcí ve vodném prostředí je elektrochemické podstaty, kde kov je reaktant, který je oxidován dle rovnice:



zatímco další reaktant, akceptor elektronů (kterým je u hořčíkových slitin  $H^{+}$ ), je redukován dle rovnice:



Tento proces představuje elektrochemický mechanismus koroze. V rovnovážném stavu probíhají obě reakce stejnou rychlostí. Oxidace nastává na povrchu kovu v místě anodické reakce, v tomto místě tedy dochází k úbytku kovu vlivem koroze. Elektrony jsou pohlcovány v místě katodické reakce. Oblasti podléhající katodické a anodické reakci se velmi liší, mohou pokrývat oblast několika atomů na povrchu kovu až po makroskopické oblasti povrchu. V případě, že nelze rozlišit jednotlivé reakční oblasti, reakce probíhají na velmi málo vzdálených místech, a zároveň dochází ke změně polohy těchto oblastí, hovoříme o takzvané rovnoměrné korozi. Pokud ovšem anodická a katodická oblast polohu nemění, dochází k takzvané lokalizované korozi. Tyto reakce mohou také probíhat na dvou různých kovech, které jsou vodivě spojeny [10].

Koroze ve vodném prostředí je elektrochemický proces ovlivněný termodynamickými charakteristikami i kinetickými parametry. Termodynamické charakteristiky dávají odpověď

na otázku, zda je proces (koroze) za daných podmínek možný, ale rychlost tohoto procesu závisí na kinetických charakteristikách systému. Reakce, která má silnou hnací sílu (záporná Gibbsova energie) může být kineticky inhibována (výrazně se sníží její rychlost). O tom zda bude kov za daných podmínek korozi podléhat, nebo bude chráněn, tedy rozhodují termodynamické a kinetické aspekty současně [10].

### 2.3.2 Termodynamika koroze

Spojením rovnic 1 a 2 získáme obecnou rovnici elektrochemické reakce:



Jak již bylo řečeno, hnací síla elektrochemické reakce je dána změnou volné Gibbsovy energie  $\Delta G$ . Pokud je  $\Delta G$  záporné, reakce probíhá spontánně. Při kladné změně  $\Delta G$  děj neprobíhá, je možná pouze zpětná reakce. Pokud je  $\Delta G$  nulová, je reakce v rovnováze. Změnu Gibbsovy energie je možné vypočítat pomocí rovnice [9]:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_X^m \cdot a_{M^{m+}}^n}{a_M^n \cdot a_{X^{n+}}^m} \quad (4)$$

$\Delta G^\circ$  – standardní Gibbsova volná energie,  $a$  – aktivity reaktantů ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a produktů rovnice (3),  $R$  – univerzální plynová konstanta ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  – teplota [K]

Aktivity v termodynamickém systému souvisejí s koncentrací dle rovnice:

$$a = c \cdot f \quad (5)$$

kde  $a$  a  $c$  jsou v jednotkách  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a  $f$  je bezrozměrný aktivní koeficient

Pokud probíhá reakce (podle rovnice (3)) samovolně zleva doprava, koná vzniklý tok elektronů z M do X elektrickou práci, která souvisí s volnou Gibbsovou energií dle rovnice:

$$\Delta G = -nFE \quad (6)$$

$F$  - Faradayova konstanta (přibližně  $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $n$  - počet vyměněných elektronů v jednom kroku reakce,  $E$  - elektrodový potenciál [V].

Standardní volná Gibbsova energie ( $\Delta G^\circ$ ) elektrochemické reakce souvisí se standardním elektrodovým potenciálem ( $E^\circ$ ) dle rovnice:

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

Dosažením elektrodoových potenciálů do rovnice 4 získáme Nernstovu rovnici:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^m \cdot a_M^{n+}}{a_M^n \cdot a_X^{m+}} \quad (8)$$

Vratný potenciál  $E$ , neboli rovnovážný potenciál kovové (M) elektrody, je dán rozdílem elektrických potenciálů elektrolytu a kovu v rovnovážném stavu. Tento potenciálový skok na rozhraní elektroda/elektrolyt není přístupný přímému měření, je tedy nutné spojit elektrodu, pro kterou se stanovuje rovnovážný potenciál, s elektrodou o známém a stabilním potenciálu - referenční elektroda. Pro srovnání všech potenciálových měření, byla jako referenční nulová hodnota zvolena hodnota standardní vodíkové elektrody (Standard Hydrogen Electrode, SHE). Vybrané hodnoty elektrodoových potenciálů některých kovů a reakcí jsou uvedeny v tabulce 4. Běžně užívané elektrody pro studium koroze jsou nasycená kalomelová elektroda (Saturated Calomel Electrode, SCE) s potenciálem  $E = -0,242$  V proti SHE a argentochloridová elektroda se standardním potenciálem  $E = -0,225$  V proti SHE [10].

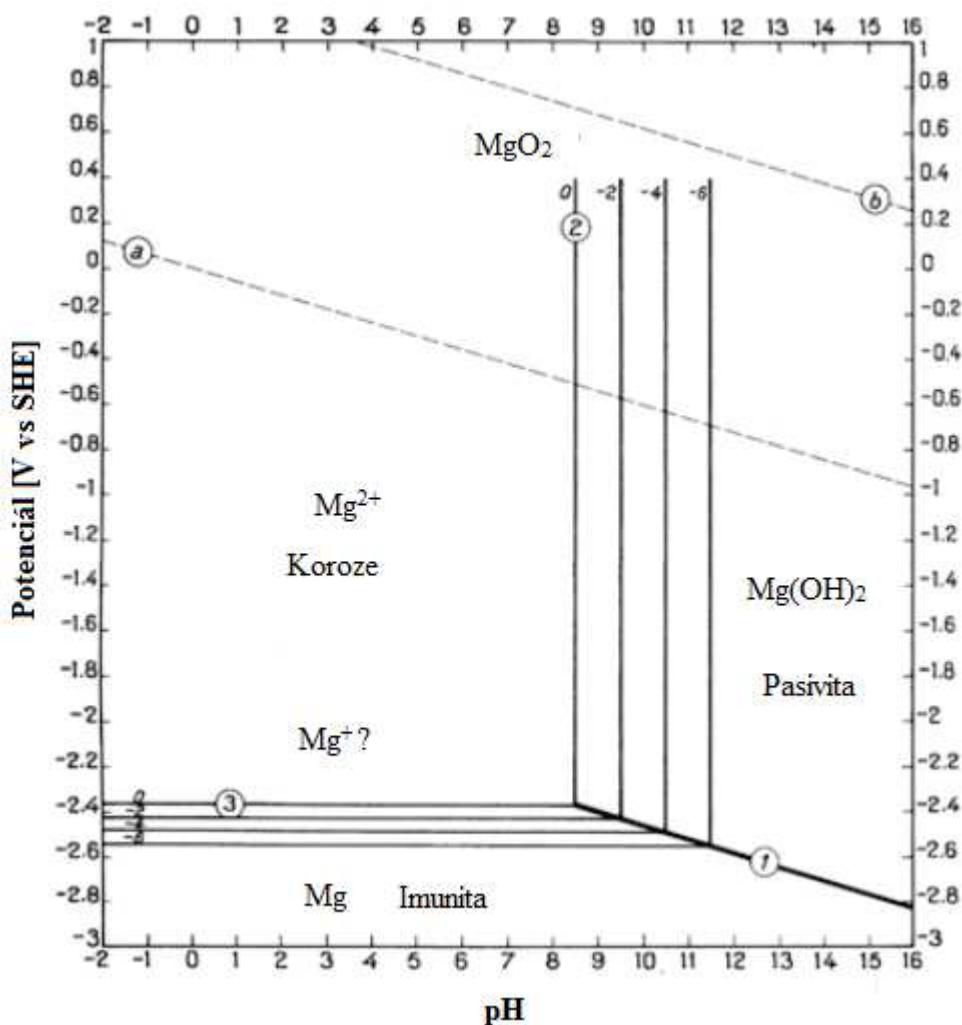
Tabulka 4: Standardní elektrodoové potenciály vybraných reakcí a kovů [11]

Vznik kationtu	E [V]	Reakce	E [V]
$\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}$	+1,6	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$	+0,35	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}$	-1,69	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,40
$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$	-2,37	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0,00

### 2.3.3 Potenciál-pH (Pourbaix) diagramy

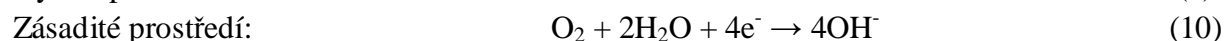
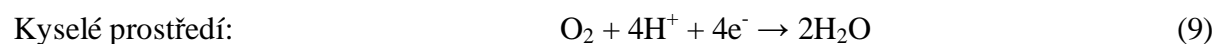
Pomocí termodynamických dat je možné z Nernstovy rovnice vypočítat rovnovážné potenciály jakékoli elektrodoové reakce. Pourbaix a jeho kolektiv vypočetili tyto rovnováhy pro většinu prvků ve vodném prostředí a znázornili je v diagramech, kde svislá osa znázorňuje hodnoty elektrodoových potenciálů  $E$  a na vodorovné ose jsou vynášeny hodnoty pH. Diagram je rozdělen do oblastí kde je kov imunní, pasivní nebo aktivní (podléhá korozi) [10].

V oblasti imunity neexistují termodynamické předpoklady reakce kovu s prostředím a v oblasti pasivity se kov pokrývá vrstvou nerozpustných korozních produktů [11]. Na obrázku 8 je znázorněn Pourbaix diagram hořčíku.



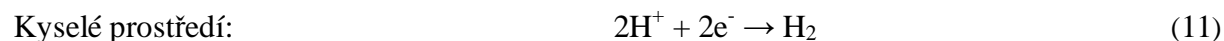
Obrázek 8: Pourbaix diagram hořčíku [12]. Existence iontu  $Mg^+$  je prokazatelná přinejmenším přechodně, jak bylo zjištěno při výzkumu reakčních mechanismů na základě množství uvolněného vodíku.

Hranice koroze hořčíku závisí na koncentraci  $Mg^{2+}$  iontů v roztoku (posun linií označených 2 a 3). Oblast stability vody se nachází mezi liniemi *a* a *b*. Nad čarou *b* se nachází oblast produkce kyslíku, naopak pod touto čarou probíhá takzvaná kyslíková depolarizace podle rovnic:



Kyslíkovou depolarizací mohou vzhledem k vysokému potenciálu reakce elektrochemicky korodovat i značně ušlechtilé kovy (například cín, měď, stříbro), rychlost koroze kyslíkovou depolarizací je ovšem kvůli malé koncentraci kyslíku ve vodách dána rychlostí transportu kyslíku k povrchu kovu. Rovnovážný potenciál reakce závisí na parciální tlaku kyslíku a na pH roztoku.

Pod linií *a* se nachází oblast vývoje vodíku, dochází k vodíkové depolarizaci podle rovnic:



Zásadité prostředí:



I při těchto reakcích závisí rovnovážný potenciál na pH roztoku a na parciálním tlaku vodíku [13].

### 2.3.4 Kinetika elektrodoových dějů

Kinetika elektrodoových reakcí je kontrolována potenciálovým rozdílem na rozhraní elektroda/elektrolyt. Výsledný elektrický proud je díky Faradayovu zákonu možné vztáhnout na reakční rychlost - rychlost koroze. Při Nernstově rovnovážném potenciálu je celková proudová hustota nulová, díky vyrovnání rychlostí katodické a anodické reakce, v takovémto případě není elektroda polarizována [10]:

$$i_a = -i_k = i_0 \quad (13)$$

$i_a$  - anodická proudová hustota,  $i_k$  - katodická proudová hustota,  $i_0$  - rovnovážná výměnná proudová hustota

Odchylka elektrodoového potenciálu od rovnovážné hodnoty elektrodoového potenciálu ( $E_{eq}$ ) se nazývá přepětí ( $\eta$ ) [10]:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (14)$$

Se zvyšujícím se rozdílem přepětí od rovnovážného potenciálu dochází k urychlování elektrodoové reakce v příslušném směru [13].

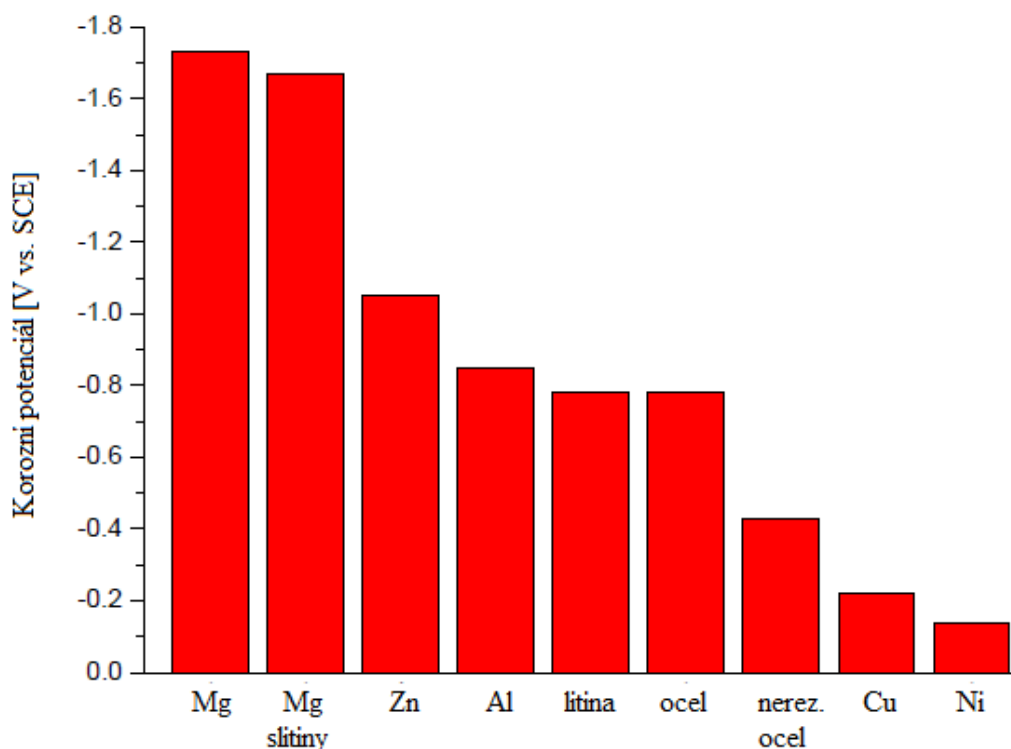
Konvenčně mají anodické procesy pozitivní hodnoty proudové hustoty, což znamená, že kladně nabitě částice přecházejí z elektrody do roztoku, pro katodické procesy má proudová hustota opačné znaménko a reakce běží v opačném směru. Obvykle se elektrodoová reakce skládá z několika dílčích reakčních kroků, z nichž je každý charakterizován vlastní hodnotou přepětí. Hodnota přepětí je dána nejpomalejší dílčí reakcí. Jednotlivé kroky lze definovat takto [10]:

- Transport reaktantu k povrchu elektrody - difuze, migrace
- Chemická reakce v elektrolytu nebo na povrchu elektrody
- Adsorpce
- Přenos náboje
- Desorpce
- Transport reakčních produktů

### 2.3.5 Korozní diagramy

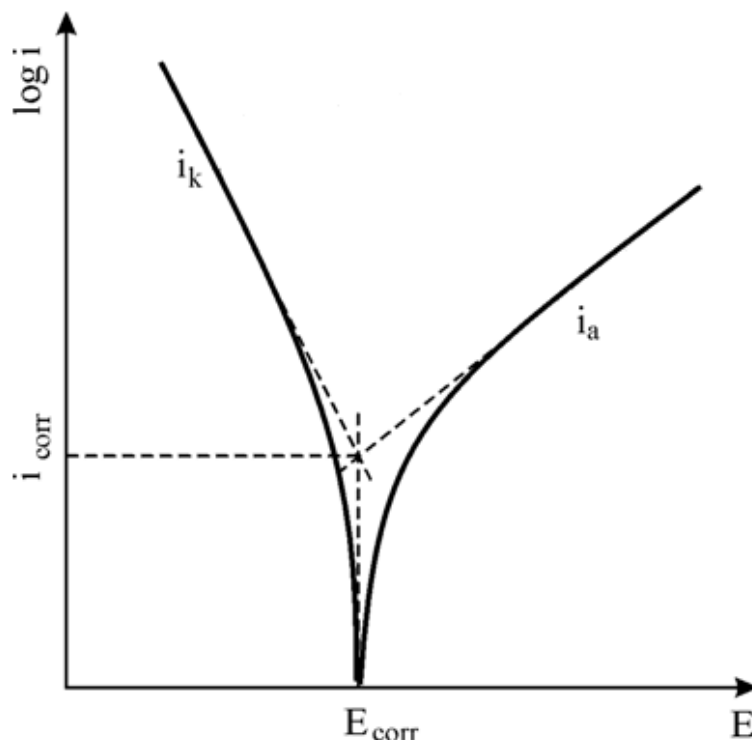
Při elektrochemické korozi probíhají současně katodické a anodické reakce - spřažené reakce. Tyto reakce mohou probíhat na oddělených místech povrchu kovu, nebo na jednom místě, za předpokladu splnění podmínky elektroneutality - součet parciálních proudů všech reakcí musí být nulový. Potenciál elektrody se pak samovolně ustálí na hodnotě, při které jsou rychlosti obou reakcí vyrovnány. Vytvoří se takzvaný korozní potenciál  $E_{corr}$ , který je

přístupný experimentálnímu měření [11]. Korozní potenciály vybraných kovů jsou znázorněny na obrázku 9.



Obrázek 9: Korozní potenciály vybraných kovů a slitin v neutrálním roztoku chloridu sodného [5].

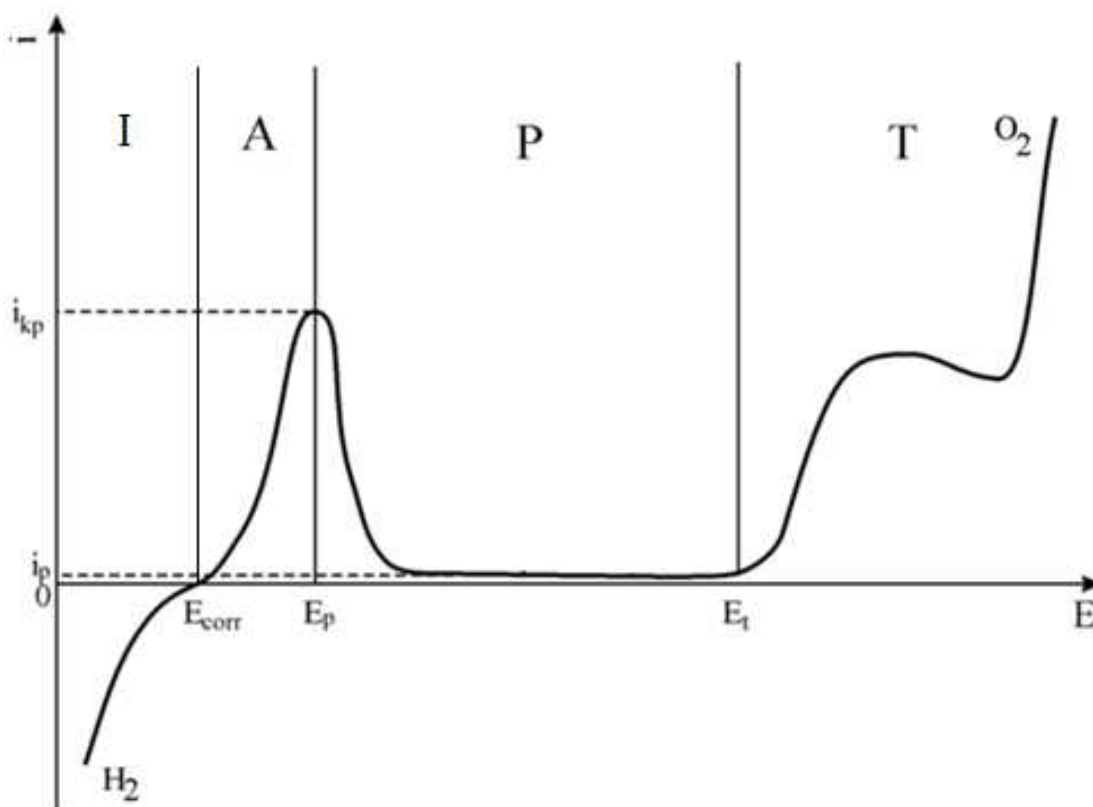
Na obrázku 10 je znázorněn korozní diagram s anodickou a katodickou křivkou. Při dostatečně odlišném potenciálu od  $E_{\text{corr}}$  (Tafelova oblast) se křivky téměř shodují s křivkami neměřitelných anodických a katodických reakcí, extrapolací těchto křivek vzniká průsečík, který při správném vyhodnocení (tj, leží-li na hodnotě korozního potenciálu) udává hodnotu korozního proudu  $i_{\text{corr}}$ .



Obrázek 10: Tafelova křivka se zvýrazněnými lineárními oblastmi anodické a katodické části [11].

Povrch kovu se může v některých případech pokrývat nerozpustnými korozními produkty, které dále potlačují dílčí anodickou reakci, což značně zpomaluje průběh koroze. Tento jev je označován jako pasivace. Na obrázku 11 je znázorněna úplná voltametrická polarizační křivka kovu se schopností pasivace, mezi tyto kovy patří například hliník, titan, chrom atd.

V první části diagramu, označené písmenem I, je oblast imunity kovu. V oblasti mezi  $E_{\text{corr}}$  a  $E_p$  (aktivní oblast - A) dochází k rozpouštění materiálu. Při překročení proudové hustoty  $i_{kp}$  se na povrchu začínají vylučovat nerozpustné korozní produkty které brání dalšímu postupu koroze - kov přechází do pasivního stavu při kterém klesá korozní rychlost na minimum. Se snižující se hodnotou kritické pasivační proudové hustoty přechází kov snadněji do pasivního stavu. Pro uchování kovu v pasivním stavu je nutné udržovat hodnotu potenciálu v rozmezí  $E_p$  (pasivační potenciál) a  $E_t$  (transpasivační potenciál), označené písmenem P. Při překročení  $E_t$  (oblast T) se zvyšuje hodnota anodické proudové hustoty a kov začíná opět korodovat, vznikající korozní produkty již nechrání podkladový materiál [11].



Obrázek 11: Voltametrická polarizační křivka kovu. I - oblast imunity, A - oblast aktivity, P - oblast pasivity, T - oblast transpasivity, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> oblast vylučování vodíku/kyslíku [11].

## 2.4 Koroze hořčíku a jeho slitin

Koroze většiny kovů je spojena s přítomností kyslíku, v případě hořčíku a jeho slitin je však rychlost koroze ovlivněna především přítomností vody a chloridů, vliv kyslíku na korozní rychlost Mg slitin má jen zanedbatelný vliv. Povrch Mg slitin vystavený vzduchu se rychle pokrývá vrstvou oxidu hořečnatého a hydroxidu hořečnatého, který má v suchých podmínkách lepší odolnost proti atmosférické korozi než oxidové vrstvy na některých hliníkových slitinách. Ve vlhkých podmínkách přechází většina oxidu na hydroxid, který je stabilní a dostatečně odolný pouze ve velmi zásaditém prostředí (pH > 11)<sup>2</sup>. V přítomnosti chloridů a siřičitanů dochází k rozpouštění ochranné vrstvy a korozní rychlost se zvyšuje [14]. Hořčík se ve vodných roztocích rozpouští dle rovnice [15]:



Tuto rovnici je možné rozepsat do dílčí anodické a katodické reakce:



a rovnice popisující vznik filmu hydroxidu hořečnatého:

<sup>2</sup> Při vyšší aktivitě hořečnatých iontů v roztoku se tato hranice snižuje až na pH = 9, viz obr.8.



Tyto rovnice však nevysvětlují základní proces nejdůležitějších kroků během koroze hořčíku. Korozní mechanismus hořčíkových slitin se dá shrnout do následujících bodů [15]:

- Tvorba částečně ochranného filmu na povrchu slitiny
- Vývoj vodíku je spojen s rozpouštěním hořčíku dvěma způsoby:
  - a) vývoj vodíku dle rovnice 19 (parciální katodická reakce) vyrovnává rozpouštění hořčíku dle rovnice 20 (parciální anodická reakce)



b) Vodík je produkován přímou reakcí  $\text{Mg}^+$  s vodou dle rovnice 21



Souhrnná reakce (22) produkuje  $\text{OH}^-$  skupiny a spotřebovává  $\text{H}^+$ , což vede ke zvyšování pH a to napomáhá vzniku hydroxidu hořečnatého dle rovnice 18



- Hořčík má záporný korozní potenciál, který se dále snižuje v roztocích NaCl
- Lokalizovaná koroze vede k podkorodování a vypadávání jednotlivých zrn i v čistém hořčíku

## 2.5 Ochrana hořčíkových slitin proti korozi

Aplikací poznatků o mechanismu a kinetice koroze byla vyvinuta řada postupů pro snížení ztrát způsobených korozi. Tyto postupy lze rozdělit do těchto kategorií [16]:

- úprava korozního prostředí
- volba vhodného materiálu
- volba vhodného konstrukčního řešení
- vhodná technologie výroby
- elektrochemická ochrana
- povrchové úpravy

Volbou vhodné protikorozní ochrany, případně kombinacemi těchto postupů, je tedy možné výrazně prodloužit životnost kovových výrobků [16]. Zvýšení korozní odolnosti hořčíkových slitin je nejčastěji dosahováno povrchovými úpravami. Užitím konverzních povlaků na hořčíkových slitinách se docílí zvýšení korozní odolnosti a zlepšení adheze s organickými nátěry.

### 2.5.1 Konverzní povlaky

Tvorba konverzních povlaků je v podstatě řízený korozní proces v definovaném prostředí (roztoky solí, kyselin nebo zásad) jehož výsledkem je kompaktní vrstva nerozpustných reakčních produktů na povrchu kovu.

#### 2.5.1.1 Povlaky na bázi šestimocného chromu

Povlaky na bázi Cr<sup>VI</sup> jsou vysoce efektivní povlaky používané na hořčíkových a hliníkových slitinách a na zinku. Efektivita těchto povlaků spočívá v jejich vysoké korozní odolnosti, jednoduchosti přípravy, dobré adhezi k nátěrovým hmotám a schopnosti samoléčení (self-healing). Expozicí hořčíku v lázni obsahující dichroman draselný nebo sodný se povrch slitiny oxiduje za současné redukce šestimocného chromu na trojmocný chrom Cr<sup>III</sup>. Povrch kovu se tak pokrývá vrstvou anorganického polymeru na bázi oxidu chromitého a hydroxidu chromitého. V první fázi povlakování je téměř všechen šestimocný chrom redukován na trojmocný chrom, s delší dobou expozice však klesá obsah hořčíku, který by Cr<sup>VI</sup> redukoval, s rostoucí tloušťkou povlaku se zvyšuje i obsah šestimocného chromu [17].

Korozní odolnost tohoto povlaku je dána především obsahem Cr(OH)<sub>3</sub>, ovšem schopnost léčení je dána pouze přítomností Cr<sup>VI</sup>. Jednou z teorií vysvětlujících schopnost léčení chromátových povlaků je možnost repasivace poškozeného místa pomocí Cr<sup>VI</sup>. Částice Cr<sup>VI</sup> vázané v povlaku z chromátovací lázně<sup>3</sup> se při porušení povlaku dostanou do kontaktu s podkladovým kovem a dojde k redukci Cr<sup>VI</sup> na oxid nebo hydroxid chromitý [18].

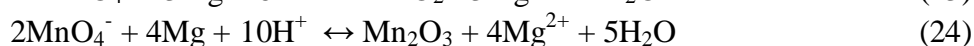
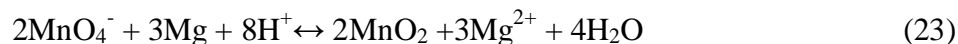
#### 2.5.1.2 Povlaky na bázi fosforečnanu

Povlaky na bázi solí kyseliny fosforečné jsou v současnosti jednou z nejvíce zkoumaných alternativ za povlaky s Cr<sup>VI</sup>. Tyto vrstvy jsou hojně využívány pro pasivaci hořčíkových slitin, zinku, ocelí i hliníkových slitin [19].

Soli kyseliny fosforečné (často NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> nebo KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) nejsou schopny samy oxidovat povrch slitin jako je tomu u dichromanu, proto je nutné do lázni přidávat oxidovadla, kterými jsou nejčastěji NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>4</sup>. Při reakci povrchu slitiny s oxidovadly jsou spotřebovávány vodíkové protony, což vede k lokálnímu zvýšení pH, ionty H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> se disociují na HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, které následně reagují s hořečnatými ionty za vzniku Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, který tvoří dominantní složku těchto povlaků [17].

#### 2.5.1.3 Povlaky na bázi manganistanu

Roztoky obsahující Mn<sup>VII</sup> jsou schopny oxidovat povrch hořčíkové slitiny za tvorby pasivní vrstvy složené z oxidu manganického a oxidu manganitého [20]:



<sup>3</sup> Atomy chromu v oxidačním čísle VI nemají být v povlaku přítomny jen díky okluzi roztoku, mohou být součástí polymerního řetězce.

<sup>4</sup> V případě fosfátování oceli je oxidačním činidlem vodíkový kation, tedy kyselý vodík např. kyseliny fosforečné.

Tyto povlaky poskytují hořčíkovým slitinám podobnou korozní odolnost jako chromátové konverzní povlaky. Lázně pro vytváření těchto vrstev nemusejí být vyhřívány, připravené vrstvy vykazují dobrou teplotní odolnost a lepší adhezi k nátěrovým hmotám než  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  povlaky [17].

#### **2.5.1.4 Povlaky na bázi manganistanu a fosforečnanu**

Kombinací těchto postupů se vytvářejí lázně obsahující manganistan draselný spolu s dihydrogenfosforečnanem draselným, dihydrogenfosforečnanem sodným nebo hydrogenfosforečnanem manganatým. Důležité je u těchto lázní udržovat hodnotu pH v rozmezí 3 - 3,5, v tomto intervalu se vytváří vrstvy oxidu manganického a fosforečnanu hořečnatého. Pod hodnotou pH 3 se vytváří rozpustný MnO namísto nerozpustného  $\text{MnO}_2$  a nad hodnotou pH 5 se velmi rychle vytváří tenká vrstva  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  která zpomaluje růst povlaku [17].

#### **2.5.1.5 Povlaky na bázi sloučenin kovů vzácných zemin**

Nejčastěji používané kovy vzácných zemin vystupující v povlakování hliníkových a hořčíkových slitin jsou lanthan, cer a neodym. Princip tvorby konverzního povlaku je pro tyto kovy stejný. Při expozici slitiny v lázni obsahující ionty kovu vzácných zemin a oxidovadlo (často  $\text{NO}_3^-$  nebo  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), dochází k okamžitému rozpuštění vrstvy hydroxidu hořečnatého a na povrchu se začíná vylučovat hydroxid příslušného kovu vzácných zemin. Reakce se rychle zpomaluje kvůli vzniku kompaktní vrstvy oxidů a hydroxidů [17].

U ceru se jedná o oxid ceritý a hydroxid ceritý. Vystavením povrchu atmosféře se hydroxid ceritý oxiduje na hydroxid ceričitý, který dále dehydratuje na oxid ceričitý. Vnější vrstva je převážně tvořena oxidem ceričitým, kdežto vnitřní vrstva se skládá z oxidu ceritého [21].

Zajímavostí těchto povlaků je takzvaný Scavenger effect. Tyto povlaky vytvářejí intermetalické sloučeniny s některými prvky (chrom, železo) a tím potlačují jejich negativní vliv na korozní odolnost [22].

## **2.6 Souhrn současných výsledků výzkumu v oblasti řešené problematiky**

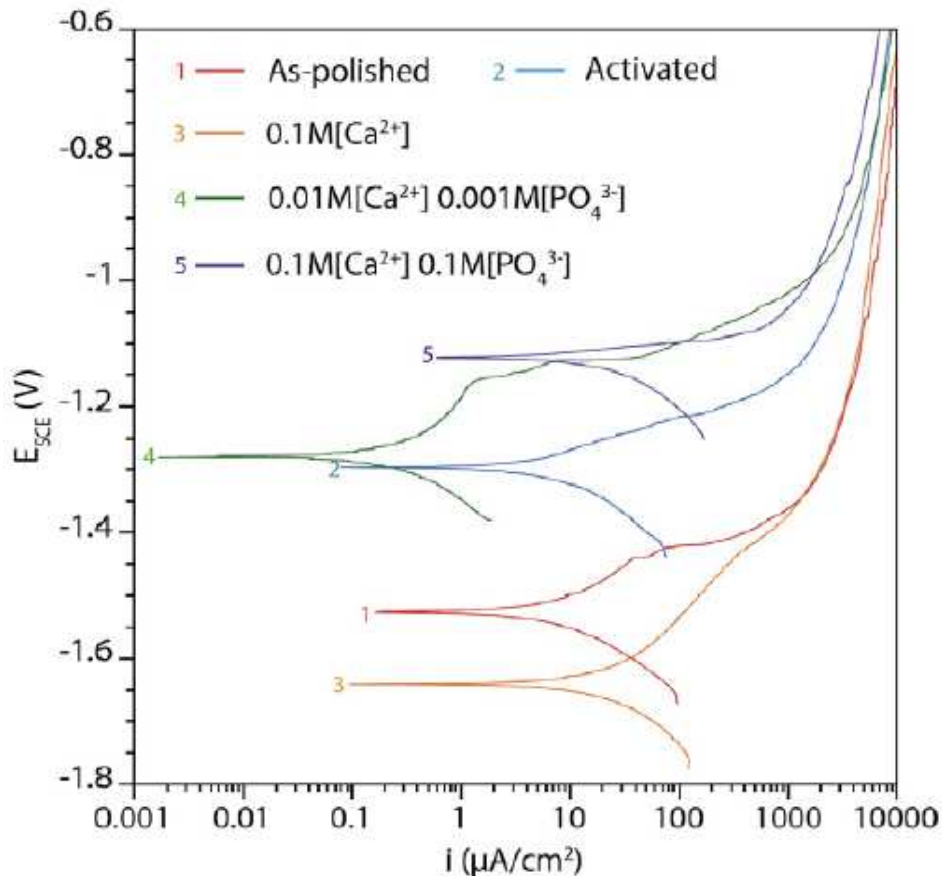
V této části jsou komentovány vybrané práce publikované od roku 2011, které se přímo dotýkají našeho výzkumu. Souhrn základních obecnějších prací a starších článků může být nalezen např. v bakalářské práci [23].

V práci [24] se Bagalá a kol. (2012) zabývali tvorbou vícevrstvého povlaku na bázi oxidu ceričitého naneseného na cíničitanovém povlaku na hořčíkové slitině AZ91D. Cíničitanový povlak byl na povrchu slitiny vytvořen ponorem do roztoku  $\text{Na}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  a  $\text{NaOH}$ , experiment byl prováděn při různých teplotách a časech ponoru. Vrstva  $\text{CeO}_2$  byla na cíničitanovém povlaku vytvořena ponorem do vodného roztoku  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  s polyvinylalkoholem (PVA) a následném hodinovém žhání při 200 °C. Výsledný povlak byl zkoumán pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu s polem řízeným zdrojem (Field Emission Gun Scanning Electron Microscope, FE-SEM), korozní odolnost povlaku byla testována pomocí elektrochemické impedanční spektrometrie (EIS). Ideální vlastnosti vykazoval povlak po hodinovém ponoru v cíničitanové lázni při 80 °C a při tvorbě vrstvy

CeO<sub>2</sub> se jevil ideální roztok bez použití PVA, který negativně ovlivňoval korozní odolnost povlaku, pravděpodobně díky vysoké rozpustnosti. Přítomnost CeO<sub>2</sub> v povlaku byla potvrzena pomocí rentgenové difrakce (X-ray Diffraction, XRD) a rentgenové fotoelektronové spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Tloušťka takto připraveného povlaku dosahovala 3 μ, korozní odolnost tohoto povlaku v 3% roztoku NaCl měřená pomocí EIS dosahovala výrazně lepších výsledků oproti neošetřené slitině.

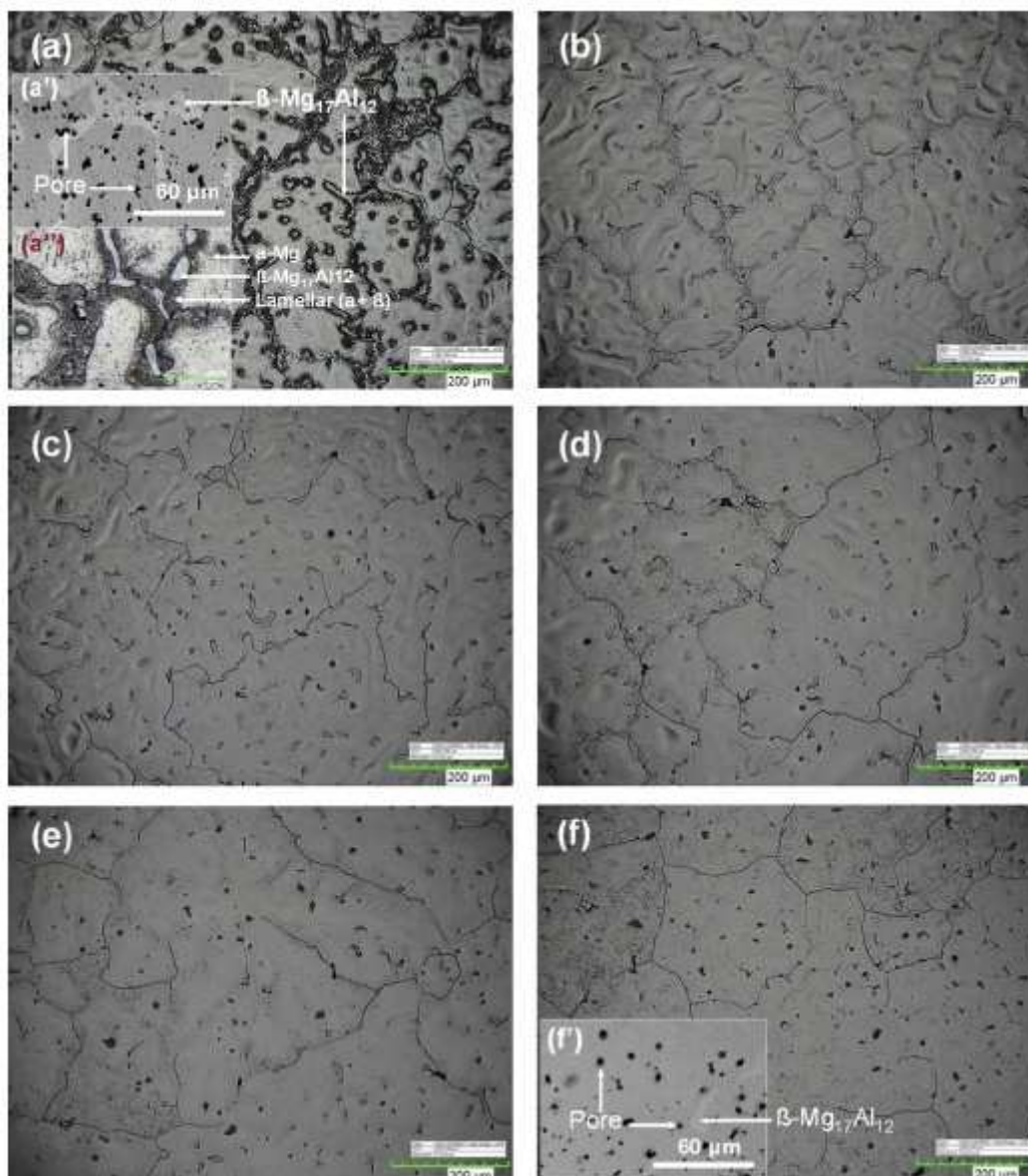
Dalším typem vícevrstvého povlaku na slitině AZ91 se zabývali Xiao-BoChen a kol.(2013) v práci [25], kde první vrstva byla tvořena hydroxidem hořečnatým a druhá fosforečnanem hořečnatým a manganatým. Povlak byl na slitině vytvářen 5 minutovým ponorem v lázni složené z dusičnanu manganatého a dihydrogenfosforečnanu amonného, teplota lázně byla volena v rozmezí teploty prostředí až 80 °C, pH bylo měněno v rozsahu hodnot 2 - 6 pomocí kyseliny dusičné a amoniaku. Struktura výsledného povlaku byla zkoumána pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), energiově disperzní analýzy (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy EDX), XRD a XPS. Ponořený vzorek se v první fázi pokryje kompaktní vrstvou hydroxidu hořečnatého, na této vrstvě se následně vylučuje souvislá vrstva fosforečnanu hořečnatého a fosforečnanu manganatého. Optimální pH lázně bylo stanoveno na hodnotu 4, nižší pH vedlo k praskání povlaku vývojem velkého množství vodíku, vyšší pH snižovalo uvolňování Mg<sup>2+</sup> do lázně, čímž docházelo ke snížené korozní odolnosti povlaku. Nejlepší korozní odolnost vykazoval povlak připravený v lázni o pH 4 a teplotě 80 °C, takto připravený povlak měl v 48 hodinovém testu v solné mlze srovnatelné výsledky s povlakem na bázi šestimocného chromu.

Ve studii [26] (2012) byl sledován vliv koncentrace vápenatých a fosforečnanových iontů na korozní vlastnosti konverzního povlaku na bázi fosforečnanu vápenatého na slitině AZ91. Korozní odolnost povlaku byla ověřována potenciodynamickými metodami (Obrázek 12) a testem v solné mlze, morfologie povlaku byla studována pomocí SEM, XRD a XPS. Konverzní povlak byl na slitině připraven ponorem do roztoku Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pH bylo korigováno na hodnotu 3 pomocí kyseliny dusičné. Povrch slitiny byl před povlakováním aktivován minutovým ponorem do roztoku NaF o teplotě 20 °C. Pro porovnání vlivu jednotlivých iontů na korozní odolnost konverzního povlaku bylo vytvořeno 9 pasivačních lázní s různým poměrem Ca<sup>2+</sup> k PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, vzorky byly v těchto roztocích ponechány 2 minuty při 20 °C a také 5 minut při 40 °C. Vyšší poměr vápenatých iontů k fosforečnanovým iontům měl pozitivní vliv na tvorbu hydroxyapatitu na povrchu slitiny a tím na vyšší korozní odolnost.



Obrázek 12: Polarizační křivky neošetřené slitiny, slitiny po aktivaci a slitiny ošetřené konverzním povlakem [26].

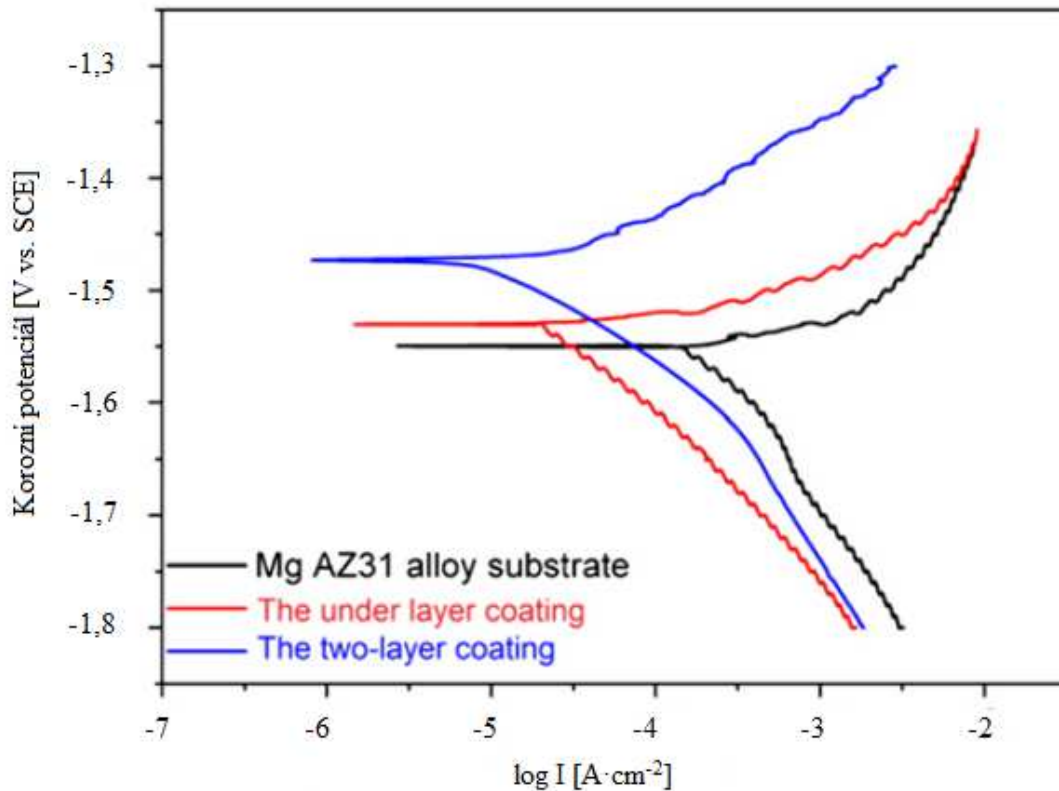
V práci [27] (2013) byl sledován vliv mikrostruktury slitiny AZ91 na tvorbu konverzního povlaku na bázi fosforečnanu zinečnatého. Změna mikrostruktury byla upravována tepelným zpracováním. Morfologie povlaků byla sledována pomocí optické mikroskopie (OM), SEM a XRD a korozní vlastnosti byly sledovány pomocí ponorové korozní zkoušky v 0,5 molárním roztoku NaCl. Konverzní povlak byl na slitině vytvořen ponorem do 50 °C lázně složené z  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  a  $\text{NaF}$ , pH bylo udržováno mezi hodnotami 3,0 a 3,2. Byl sledován vliv doby expozice vzorku v lázni na morfologii povlaku. Po 10 minutové expozici vzorku byl vytvořen kompaktní dvouvrstvý povlak, kde vnitřní vrstva byla tvořena  $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$  a  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  vnější vrstva  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Mikrostruktura slitiny byla upravována žháním při teplotě 400 °C po dobu 2, 4, 8, 12 a 24 hodin s následným chlazením ve vodě. Struktura slitiny po jednotlivých krocích je zobrazena na obrázku 13. Delší doba žhání vedla ke snižování obsahu fáze  $\gamma$  ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ), která v litém stavu zapříčiňovala nerovnoměrné vylučování konverzního povlaku. Snižování obsahu  $\gamma$  fáze žháním také urychlovalo vylučování povlaku a tvorbu větších krystalů povlaku. Povlak připravený na vyžháné struktuře vykazoval větší korozní odolnost v ponorové korozní zkoušce.



Obrázek 13: Struktura slitiny AZ91 v litém stavu (a), žíhaná struktura při 400 °C po dobu 2 h (b), 4 h (c), 8 h (d), 12 h (e) a 24 h (f) [27].

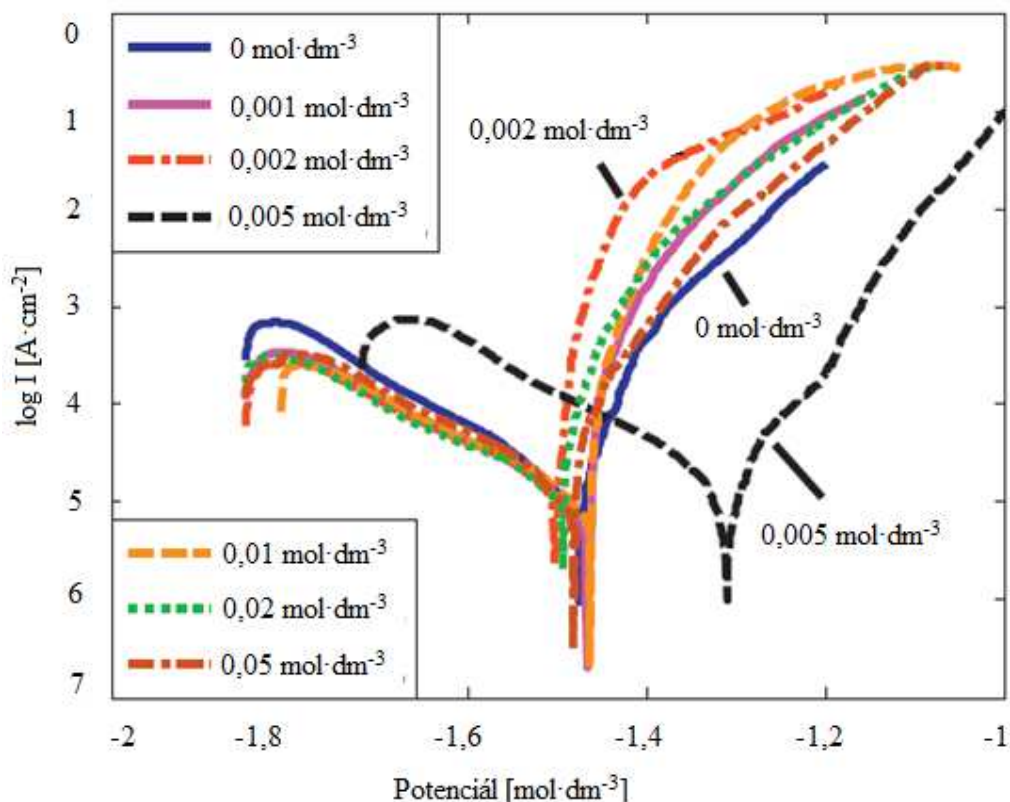
Vliv dalšího konverzního povlaku na bázi hydrogenfosforečnanu barnatého na korozní odolnost hořčíkové slitiny AZ31 byl studován v práci [28] (2012). Povlak byl na slitině vytvářen expozicí v roztoku  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  a  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Byl sledován vliv pH, teploty lázně, doby expozice a koncentrace jednotlivých složek na morfologii a korozní odolnost povlaku. Složení a struktura připraveného povlaku byla sledována pomocí SEM, EDX, XRD a XPS. Dvouvrstvý povlak s lepší korozní odolností byl připraven při vyšších hodnotách pH (2,8 – 3,0), teplotě lázně 65 - 70 °C, delší době expozice (nad 30 minut) a vyšší koncentraci výchozích složek. Spodní vrstva povlaku byla vytvářena interakcí podkladového kovu s lázní, struktura spodní vrstvy byla tvořena amorfními fosforečnany zinečnatými, hořečnatými, barnatými a hlinitými. Svrchní krystalická vrstva byla vytvářena na povrchu amorfní fáze krystalizací hydrogenfosforečnanu barnatého z lázně. Korozní odolnost neošetřené slitiny, slitiny s jednovrstvým amorfním povlakem a dvouvrstvým povlakem byla měřena pomocí

elektrochemické polarizace, polarizační křivky neošetřené slitiny a slitiny s konverzním povlakem jsou zobrazeny na obrázku 14. Hodnota proudové hustoty byla snížena z hodnoty  $154 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pro neošetřenou slitinu, na hodnotu  $21,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pro jednovrstvý povlak a na hodnotu  $3,78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pro dvouvrstvý povlak.



Obrázek 14: Polarizační křivky neošetřené slitiny, slitiny s jednovrstvým povlakem a slitiny s dvouvrstvým povlakem [28].

Ve studii [29] (2013) byl sledován vliv ceru na korozní odolnost konverzního povlaku na bázi hliníku na hořčíkové slitině AZ91D. Obsah ceru byl korigován přidávkem  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  v rozsahu koncentrací  $0,001 - 0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  do lázně  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  o koncentraci  $0,05 \text{ mol}/\text{dm}^{-3}$ . Teplota lázně byla udržována v rozsahu  $15 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , doba expozice vzorků byla 2 minuty. Struktura, složení a mikrostruktura povlaku byla sledována pomocí energiově dispersní spektroskopie (EDS), SEM, XRD a XPS, korozní odolnost byla stanovena pomocí polarizačních křivek (Obrázek 15). Se zvyšující se koncentrací  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  se snižovala koncentrace mikrotrhlin na povrchu, nejlepší korozní odolnost vykazoval povlak připravený v lázni s koncentrací  $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3$ , tento povlak se skládal z  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Při dalším zvyšování koncentrace  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  v roztoku již docházelo k rozšiřování mikrotrhlin na povrchu.



Obrázek 15: Polarizační křivky hořčíkové slitiny s konverzním povlakem připraveným v lázni  $Al(NO_3)_3$  s různým přídatkem  $Ce(NO_3)_3$  [29].

Xiufang Cui a kol. se v práci [30] (2012) zabývali konverzním povlakem na bázi neodymu na hořčíkové slitině AZ91. Struktura a tvorba povlaku byla sledována pomocí SEM, EDS a XPS. Konverzní povlak byl na slitině vytvářen 20 minutovou expozicí vzorku v roztoku  $Nd(NO_3)_3$  o teplotě  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , výsledný povlak na bázi neodymu byl následně ošetřen ponorem do roztoku kyseliny listové po dobu 15 minut o teplotě  $40\text{ }^\circ\text{C}$  a pH 8. Konverzní vrstva byla tvořena  $Nd_2O_3$  a  $Nd(OH)_3$ . Povlak ošetřený kyselinou listovou měl homogenní strukturu a dosahoval lepší korozní odolnosti.

Abdel Salam Hamdy a D. P. Butt se v práci [31] (2013) zabývali cíničitánovým konverzním povlakem se schopností samoléčení na hořčíkové slitině AZ91. Povlak byl na slitině připraven 30 minutovou expozicí vzorku v lázni  $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$  a NaOH, o hodnotě pH 12,9. Byl sledován vliv předúpravy a koncentrace cíničitanu na korozní odolnost a schopnost hojení. Vlastnosti povlaku byly sledovány pomocí EDS, XPS a SEM, korozní odolnost byla stanovována pomocí EIS. Schopnost hojení byla prokázána u povlaku připraveného v lázni s  $25\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  a  $50\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  cíničitanu, povlak připravený v lázni se  $75\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  již tuto schopnost nevykazoval. Nejvyšší korozní odolnosti dosahoval povlak připravený v lázni s  $50\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Předúprava vzorku expozicí v roztoku NaOH měla pozitivní vliv na korozní odolnost a schopnost hojení výsledného povlaku. Konverzní povlak na bázi cíničitanu draselného připravený v lázni  $50\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$   $K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$  a  $10\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$  NaOH s alkalickou předúpravou snížil korozní rychlost na polovinu, tento povlak měl také schopnost zacelovat drobné prasklinky na povrchu.

V práci [17] (2014) se Sébastien Pommiers a kolektiv zabývali srovnáním konverzních povlaků na hořčíkových slitinách, hliníku a zinku. V tomto článku jsou porovnány postupy pro přípravu konverzních povlaků na bázi šestimocného chromu a také alternativní povlaky na bázi trojmocného chromu, manganistanu, fosforečnanu, kovů vzácných zemin a vanadu, které by měly do budoucna toxický chromátový povlak nahradit. U jednotlivých postupů byly specifikovány podmínky pro přípravu povlaku (pH, teplota a složení lázně, předúprava povrchu, doba expozice vzorku v roztoku) a také vlastnosti výsledného povlaku (složení povlaku, korozní vlastnosti - korozní proud a korozní potenciál, tloušťka povlaku, homogenita výsledné vrstvy). Výsledné vlastnosti jednotlivých povlaků ve srovnání s chromátovým ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) povlakem byly shrnuty v tabulce 5.

Tabulka 5: Shrnutí vlastností jednotlivých povlaků

Povlak na bázi	Výhody	Nevýhody
Šestimocného chromu	Nejlepší korozní odolnost	Toxicita $\text{Cr}^{\text{VI}}$
Trojmocného chromu	Lepší tepelná odolnost než $\text{Cr}^{\text{VI}}$ povlaky	Nižší korozní odolnost, malá tloušťka povlaku
Fosforečnany (jiné než zinečnaté)	méně ovlivňovány teplotou než $\text{Cr}^{\text{VI}}$ povlaky	Malé zlepšení korozní odolnosti
Fosforečnanu zinečnatého	Srovnatelná korozní odolnost s $\text{Cr}^{\text{VI}}$ povlaky	Problém s adhezí povlaku k substrátu
Manganistanu	Není nutné ohřívání lázně, méně ovlivňovány teplotou než $\text{Cr}^{\text{VI}}$ povlaky	Nutná stabilizace pH
Fosforečnanu s manganistanem	Korozní odolnost srovnatelná s $\text{Cr}^{\text{VI}}$ povlaky	Žádná schopnost regenerace
Kovů vzácných zemin	Scavenger effect	Drahé sloučeniny
Vanadu	Schopnost hojení	Citlivé na složení slitiny

Ve studii [32] se Phuong a Moon (2013) zabývali přípravou a porovnáním konverzních povlaků na bázi fosforečnanu zinečnatého a fosforečnanu hořečnatého na hořčíkové slitině AZ31. Struktura těchto povlaků byla zkoumána pomocí SEM, EDS a XRD, korozní vlastnosti těchto povlaků byly ověřovány pomocí potenciodynamických křivek, ponorových testů a solné mlhy. V solné mlze byly také testovány tyto povlaky s vrstvou nátěru. Obě konverzní lázně obsahovaly kyselinu fosforečnou ( $0,24 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), fluorid sodný ( $0,028 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), dusitan sodný ( $0,042 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a dusičnan sodný ( $0,021 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Lázeň pro tvorbu zinečnatého fosfátu obsahovala navíc oxid zinečnatý ( $0,08 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a ethanolamin ( $0,015 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), před samotným povlakováním byla nutná předúprava v koloidním titanu o koncentraci  $4 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Lázeň pro tvorbu hořečnatého fosfátu obsahovala navíc pouze hydroxid hořečnatý o koncentraci  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Podmínky povlakování byly v obou případech stejné: dvacetiminutová expozice v lázni o teplotě  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  a pH 3,2. Povlak na bázi fosforečnanu zinečnatého dosahoval tloušťky přibližně  $6 \text{ }\mu\text{m}$ , struktura tohoto povlaku byla ovšem velmi porézní. Povlak na bázi fosforečnanu hořečnatého vykazoval po ponorové zkoušce nitkovou korozi, kdežto zinečnatý fosfát vykazoval důlkovou korozi. Při korozních testech (konverzní povlak, konverzní povlak s organickým nátěrem) v solné mlze dosahoval v obou případech

lepších výsledků hořečnatý fosfát (pravděpodobně důsledek vysoké porosity zinečnatého fosfátu), kdežto při měření potenciodynamických křivek měl pozitivnější korozní potenciál a nižší hodnotu proudové hustoty zinečnatý fosfát.

### **2.6.1 Význam diskutovaných výsledků pro vlastní práci**

Po shrnutí závěrů výše uvedených prací lze konstatovat, že elektrochemické metody stanovování korozních vlastností konverzních povlaků v současnosti dominují díky své rychlosti nad ponorovými zkouškami a testy v solné mlze (tedy expozičními testy obecně). Značným problémem je však mnohdy nepřesná interpretace takto získaných výsledků (viz obrázky 12 a 15). Značnou nevýhodu elektrochemických metod je možnost hodnocení poměrně malých ploch, principiálně odlišná hnací síla procesů (napětí z vnějšího zdroje) a také značná závislost výsledku na úrovni obsluhy a vyhodnocení dat. Přikláníme se tedy k variantě využití potenciodynamických měření v kombinaci s expoziční solné mlze.

Zajímavým poznatkem bylo zjištění schopnosti samoléčení cíničitanového povlaku v práci [31] a existence tzv. scavenger efektu u povlaků na bázi sloučenin kovů vzácných zemin. Dosahované výsledky korozní odolnosti však dle našeho názoru ve sledovaném období nebyly natolik výrazné, aby vyvažovaly vysokou cenu těchto látek. Tento paralelní směr výzkumu budeme tedy i nadále sledovat v odborném tisku, v rámci vlastní práce však upřednostníme dosavadní výzkumnou linii představovanou fosfátovými systémy.

Za klíčový jev z hlediska reálných konstrukčních materiálů však považujeme zejména změnu struktury hořčíkových slitin při tepelném zpracování. Vzhledem k tomu, že k dosažení solidních mechanických vlastností jsou tyto procesy v případě nejužívanější slitiny AZ 91 zcela nezastupitelné, považujeme za prioritní úkol popis vlivu tepelného zpracování pro jakýkoliv povlakový systém, tedy i pro systémy na bázi fosforečnanů. Výsledky práce [27], ukazující pozitivní vliv změny mikrostruktury slitiny AZ91 na tvorbu a výsledné vlastnosti konverzního povlaku na bázi fosforečnanu zinečnatého, nás v tomto přesvědčení upevnily a představují pro naši práci dobrý výchozí bod i soubor referenčních informací.

## **2.7 Využití plazmatu v povrchových úpravách**

Jak již bylo předesláno v úvodu práce, ve struktuře fosforečnanových povlaků převládají kovalentní vazby. Další výzkum v rámci naší pracovní skupiny bude soustředěn jednak na možnosti biokompatibilizace povrchově upravených hořčíkových slitin, jednak na možnosti zlepšování vazby mezi fosfátovou vrstvou a následným povlakovým systémem.

K úvaze o užití nízkoteplotního plazmatu nás vedly koncepty a výsledky publikované v současném odborném tisku a také skutečnost, že na naší fakultě působí početná plazmochemická pracovní skupina. Nyní tedy shrneme hlavní body, z nichž budeme při další práci vycházet.

V práci [33] se Lopéz-Santos a kol. (2011) zabývali úpravou povrchu nízkohustotního polyethylénu (low density polyethylene, LDPE) pomocí plazmatu s různým obsahem dusíku. Cílem bylo zavést do struktury LDPE funkční skupiny na bázi dusíku. Byly porovnávány tři způsoby aktivace: plazma za sníženého tlaku, plazma při atmosférickém tlaku a paprsek neutrálních částic obsahující dusík. Nejeefektivnějším způsobem pro zavedení funkčních

skupin na bázi vodíku na povrch LDPE byl plazmový výboj v atmosféře složené z Ar a NH<sub>3</sub> za atmosférického nebo za sníženého tlaku.

Chu a kol. (2006) se v práci [34] zabývali tvorbou vícevrstvého systému na bázi plazmového polymeru, který umožňuje průběh vazebných reakcí pro vázání specifických skupin (DNA), zároveň tento systém potlačuje adsorpci nespecifických proteinů. Monomerem byl di(ethylenglykol)vinyléter. Ze stejného prekurzoru bylo možné kontrolou procesních podmínek vytvářet vrstvy s různou funkcionalizací.

Bočková a kol. (2008) se v práci [35] zabývali procesem imobilizace kolagenu na povrchu vysokohustotního polyethylenu (ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE) pro zvýšení biokompatibility. Povrch UHMWPE byl vystaven plazmovému výboji vytvořenému ve vzduchu, tím byly na povrchu vytvořeny peroxidické skupiny na které byly následně vázány kyseliny akrylová a itakonová. Plazmový výboj byl vytvořen při 13,56 MHz pomocí radiofrekvenčního generátoru. Tlak vzduchu byl udržován při 15 Pa. Optimální výkon byl stanoven na 25 W, aktivace povrchu plazmatem trvala 11 minut. Po aktivaci plazmatem byly vzorky UHMWPE ponořeny do dvou roztoků kyselin pro funkcionaliaci povrchu karboxylovými skupinami. Funkcionalizace povrchu kyselinou akrylovou byla efektivnější oproti kyselině itakonové. Karboxylové skupiny naroubované na povrchu vzorku byly aktivovány ponorem v kyselině octové. Po aktivaci karboxylových skupin byly vzorky UHMWPE ponořeny do roztoku kolagenu o teplotě 4 °C na dobu 5 hodin. Úspěšné pokrytí povrchu vzorku vrstvou kolagenu bylo potvrzeno pomocí SEM, konfokální laserové mikroskopie (confocal laser scanning microscopy CLSM), infračervené spektroskopie s foureirovou transformací (Fourier transformation infrared spectroscopy, FTIR) a XPS.

Ve studii [36] se Mercx (1993) zabýval zlepšováním adheze polyethylenu (PE) k epoxidové pryskyřici. Pro stanovení adheze byl užit odtrhový test. Povrch PE byl vystaven plazmatickému výboji ve vzduchu a v amoniaku. Zlepšení adheze bylo dosaženo v obou případech, ovšem mechanismus zlepšení adheze byl mírně odlišný. Pomocí plazmového výboje ve vzduchu byly na povrchu PE vytvořeny hydroxylové, karbonylové a karboxylové skupiny, také došlo k vytvoření četných prasklin. Adheze tedy závisela na fyzikálně-chemických interakcích mezi funkčními skupinami na povrchu PE a epoxidovou pryskyřicí (76 %), nepolárních interakcích (12%) a na mechanickém spojení obou vrstev - vliv prasklin na povrchu (12 %). Plazmovým výbojem v amoniaku byly na povrch zaneseny aminoskupiny, ovšem nedošlo k narušení povrchu jako v předchozím případě. Adheze tedy závisela na fyzikálně-chemických interakcích (87 %) a nepolárních interakcích (13 %). V obou případech tedy došlo k výraznému zlepšení adheze především díky vytvoření funkčních skupin na povrchu PE.

Na základě úspěchů výše uvedených prací, se jeví modifikace konverzního manganistanofosfátového povlaku plazmatem jako perspektivní metoda pro zabudování funkčních skupin na povrchu. V případě potvrzení této domněnky by tato skutečnost měla umožnit zvýšení adheze k nátěrovým systémům. Zavedení biopolymerních molekul na aktivované povrchy by následně mělo vést ke zlepšení biokompatibility.

Prvním krokem k ověření naší hypotézy by mělo být pozorování účinků nízkoteplotního plazmatu na chemickou podstatu fosfátového povrchu. Za tímto účelem bude optimální provést měření kontaktního smáčecího úhlu a měření XPS spekter [37], ideálně následované

expozič v roztoku albuminu [38]. Rozsah takových experimentů však přesahuje rámec diplomové práce a ovlivnění vazeb bude vhodnější provést pomocí dlouhovlnné rentgenové emisní spektroskopie (Soft x-ray Spectroscopy, SXS) jejíž zavádění na našem pracovišti intenzivně probíhá. Bližší informace k principu mohou být nalezeny např. v diplomové práci [39].

### 3 CÍLE PRÁCE

Cílem této práce je připravit a charakterizovat konverzní povlaky na lité slitině AZ91 na základě postupů nalezených v odborné literatuře. Nejprve bude připraven referenční povlak na bázi šestimocného chromu. Následně bude připraven fosforečnanový povlak postupem uvedeným v práci [43]. Budou hledány optimální podmínky pro přípravu obou povlaků a tyto povlaky budou aplikovány na slitinu AZ 91 v litém i žíhaném stavu. Charakterizace povlaků bude spočívat v:

- Měření tloušťky povlaků
- Dokumentace kompaktnosti a rovnoměrnosti povlaků.
- Stanovení polarizačního odporu metodou cyklické voltametrie v rozsahu  $\pm 5$  mV v okolí korozního potenciálu
- Stanovení korozního proudu a korozního potenciálu metodou lineární katodické polarizace
- Stanovení korozní odolnosti v solné mlze podle normy ČSN EN ISO 9227 [40]
- Stanovení ovlivnění struktury povlaku nízkoteplotním plazmatem
- Ověření možnosti pozorování změn způsobených plazmatem metodou SXS.

V experimentální části této práce budou tedy pro stanovení korozních charakteristik připravených povlaků použity potenciodynamické metody, důraz bude kladen na správné vyhodnocení získaných výsledků z dostatečně velkého počtu opakovaných měření pro statistické ošetření dat.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Pomůcky

Běžné laboratorní sklo, SiC brusné kotouče 60-2500 (Hermes), leštící kotouč, diamantová pasta 1  $\mu\text{m}$  (Urdiamant), bruska MTH-1031 (MTH Hrazdil), vaříč 310990010 (ETA), razníky, ultrazvuková lázeň Kraintek 5, Elektrický horkovzdušný vysoušeč Shaver 2000 (Elite), rastrovací elektronové mikroskopy (SEM) JEOL JSM-7600F a ZEISS EVO LS 10, invertovaný světelný mikroskop ZEISS AXIO OBSERVER, metalografická pila Discotom-6 (Struers), automatický lis CitoPress-1 (Struers), laboratorní muflová pec Classic 1013L, potenciostat BioLogic VSP-300 s příslušenstvím, korozní komora SKB 400 A-TR (Liebisch).

### 4.2 Použité chemikálie

Destilovaná (deionizovaná) voda (FCH VUT v Brně),  
etanol (96%, Lihovar Kolín),  
aceton (Lach-Ner, min 99,98%),  
chlorid sodný (čistý, Lachema),  
oxid chromový (čistý, Lach-Ner),  
chroman stříbrný (FCH VUT v Brně),  
lisovací pryskyřice se skelnými vlákny (MTH Hrazdil),  
dichroman draselný (čistý, Chemapol),  
fluorid hořečnatý (97,5% Reachim),  
manganistan draselný (99,5% Dorapis),  
dihydrogenfosforečnan sodný (99% Lach-Ner),  
kyselina fluorovodíková (Lach-ner, min. 38-40%),  
kyselina dusičná (65% Lach-Ner),  
akrylátová dvousložková pryskyřice k zalévání za studena ClaroCit (Struers).

### 4.3 Experimentální materiál

V experimentální části byla používána gravitačně litá hořčíková slitina AZ91 bez tepelné úpravy (Kovolit Modřice). Prvkové složení této slitiny je uvedeno v tabulce 6, toto složení bylo určeno pomocí EDS analýzy na rastrovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-7600F.

Tabulka 6: Prvkové složení slitiny AZ91 [41]

Mg [%]	Al [%]	Zn [%]	Mn [%]
91,14	8,11	0,52	0,23

### 4.4 Postupy

#### 4.4.1 Příprava definovaného povrchu vzorků

Z ingotu byly pomocí metalografické pily odřezány vzorky o velikosti 2×3 cm. Povrch vzorků byl vybroušen na metalografické brusce pomocí brusných kotoučů o zrnitosti 60 až 1 200 při rychlosti 300 otáček za minutu. Vybroušené vzorky byly vloženy do kádinky s

acetone, která byla vložena do ultrazvukové lázně na dobu pěti minut. Po odmaštění byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou, etanolem a následně byly vysušeny proudem horkého vzduchu.

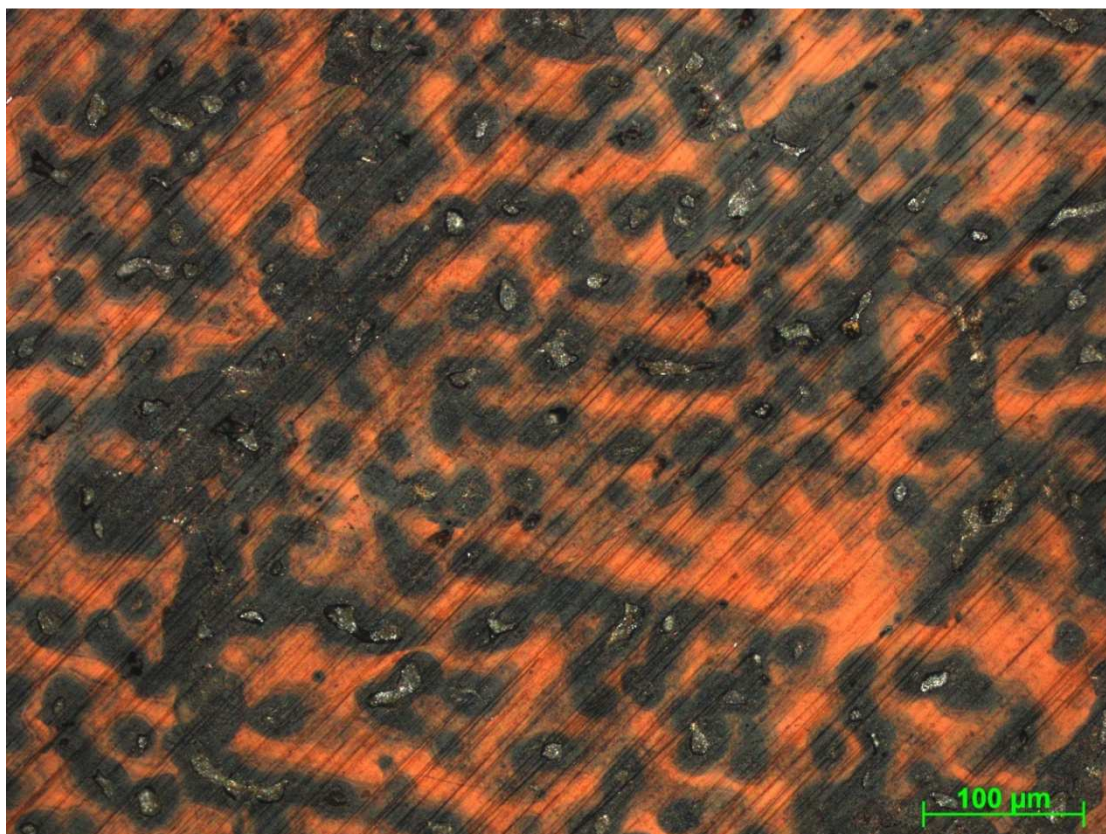
Pro sledování struktury slitiny a pro měření tloušťky povlaku byly vzorky zalisovány do lisovací hmoty, případně zality do pryskyřice Clarocit. Zalisované vzorky byly broušeny na metalografické brusce pomocí brusných kotoučů o zrnitosti 60-2 500 rychlostí 300 otáček za minutu, smáčedlem byla voda. Leštění bylo prováděno pomocí leštícího kotouče a diamantové pasty 1  $\mu\text{m}$  při 150 otáčkách za minutu, smáčedlem byl etanol.

#### **4.4.2 Příprava konverzních povlaků na slitině AZ91 v litém stavu – referenční vzorky**

Struktura připravených povlaků byla sledována pomocí invertovaného světelného mikroskopu ZEISS AXIO OBSERVER. Fotografie povlaků byly pořizovány vždy ve světlém poli. Tloušťka optimalizovaných povlaků byla měřena na metalografických výbrusech.

##### **4.4.2.1 Povlak na bázi šestimocného chromu**

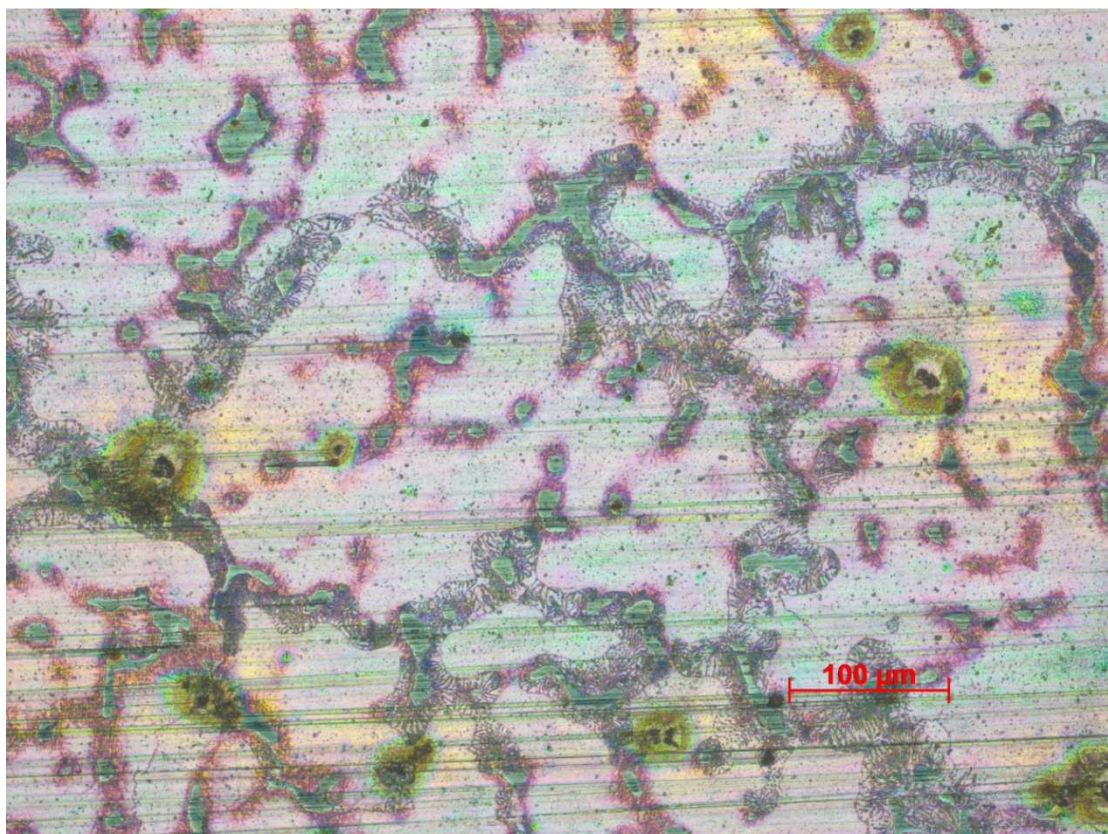
Pro přípravu konverzního povlaku na bázi šestimocného chromu byla zvolena modifikace komerčního postupu DOW 7 [42]. Odmaštěný vzorek byl na 5 minut ponořen do koncentrované kyseliny fluorovodíkové pro aktivaci povrchu. Po aktivaci byl vzorek opláchnut vodou a etanolem, vysušen a ihned ponořen do vroucího roztoku dichromanu draselného o koncentraci  $0,07 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  s přídavkem 0,5 g fluoridu hořečnatého. Po 60 minutách byl vzorek z lázně vyjmut a znovu opláchnut vodou, etanolem a vysušen. Tímto postupem byl na povrchu slitiny připraven povlak zobrazený na obrázku 16. Tloušťka tohoto povlaku byla  $5,5 \pm 0,6 \mu\text{m}$ .



Obrázek 16: Struktura chromátového povlaku, zvětšení 200x.

#### 4.4.2.2 Manganistano-fosfátový povlak

Povlak na bázi manganistanu draselného a dihydrogenfosforečnanu sodného byl připraven modifikací postupu [43]. Odmaštěný vzorek byl na 10 minut ponořen do lázně manganistanu draselného ( $0,25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) s dihydrogenfosforečnanem sodným ( $0,42 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) o teplotě  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , s následným oplachem vodou, etanolem a vysušením. Výsledný povlak je na obrázku 17. Připravený povlak dosahoval tloušťky  $1,6 \pm 0,2 \text{ } \mu\text{m}$ .



Obrázek 17: Struktura povlaku na bázi manganistanu draselného a dihydrogenfosforečnanu sodného, zvětšení 200x.

#### 4.4.3 Homogenizační žhání slitiny AZ91

Vzorky slitiny o rozměrech 2x3 cm byly vybroušeny na laboratorní brusce brusným kotoučem o zrnitosti 60. Vybroušené vzorky byly vloženy mezi dvě petriho misky, v těchto miskách byly vzorky vloženy do muflové pece Classic 1013L. Vzorky byly v peci žhány při teplotě 400 °C po dobu 16 h, následně byly prudce ochlazeny ponořením do vody. Porovnání výchozí struktury a výsledné struktury získané tepelným zpracováním je uvedeno na obr. 4 - 7.

#### 4.4.4 Úprava postupů přípravy konverzních povlaků

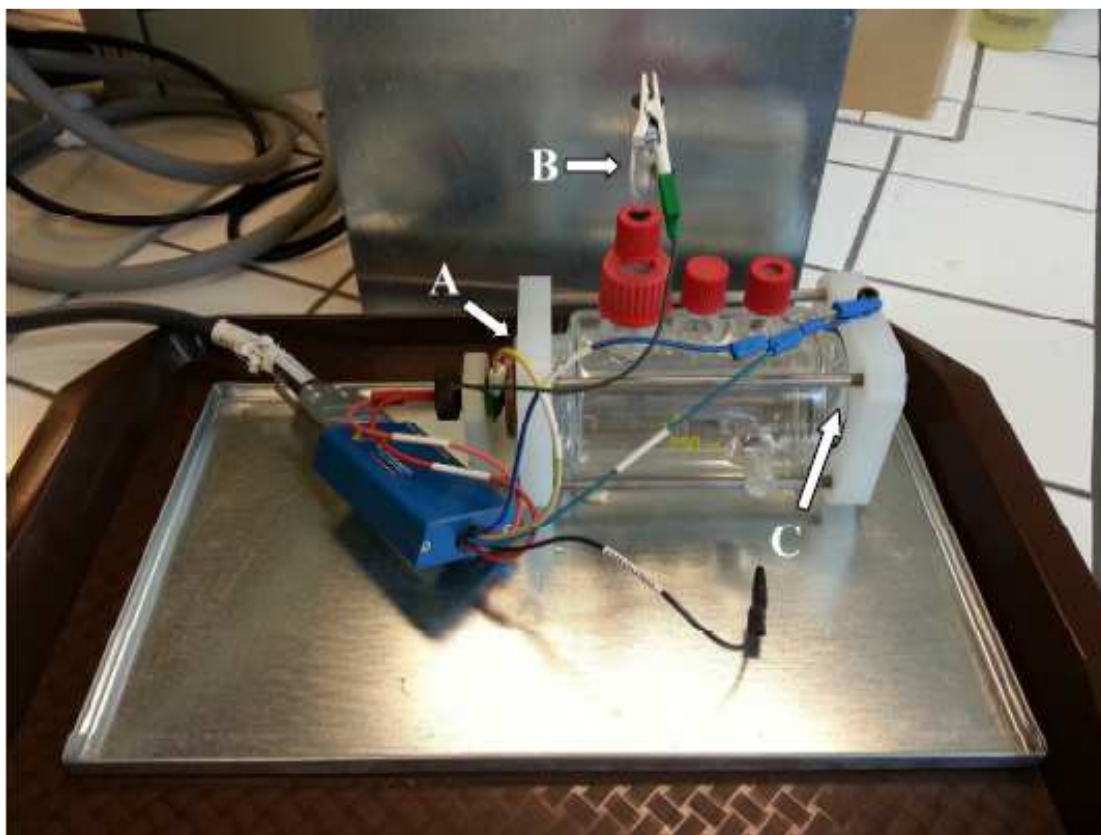
Optimalizace postupů spočívala ve snižování teplot pasivační lázně s krokem 10 °C. Při každé teplotě bylo zvoleno několik expozičních časů (pro chromátový povlak: 60, 50, 45, 40, 30, 20 minut, pro manganistano-fosfátový povlak: 10, 8, 6, 4 a 2 minuty). Hlavním kritériem pro určení ideálních podmínek pasivace byla struktura připraveného povlaku pozorovaná pomocí světelného mikroskopu.

#### 4.4.5 Charakterizace korozních vlastností

##### 4.4.5.1 Kombinované křivky

Pod pojmem kombinované křivky se rozumí měření anodické či katodické křivky vzorku ihned po měření cyklické voltametrie [44]. Měření jsou prováděna v korozní cele, kde je vzorek zapojen jako pracovní elektroda, nasycená kalomelová elektroda (SCE) slouží jako

referenční elektroda a platinová síťka slouží jako pomocná elektroda. Na obrázku 18 je znázorněna zapojená korozní cela. Elektrolytem byl 3,5% roztok chloridu sodného. Měření bylo zpuštěno po desetiminutovém ustálení.



Obrázek 18: Zapojená korozní cela. A - vzorek (pracovní elektroda), B - SCE (referenční elektroda), C - platinová síťka (pomocná elektroda) [44].

Při cyklické voltametrii byl vzorek po ustálení polarizován v rozsahu  $\pm 5$  mV v okolí  $E_{\text{corr}}$  rychlosti  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , při tomto rozsahu měření dochází k minimálnímu ovlivnění vzorku, proto bylo možné ihned po dokončení cyklické voltametrie měřit katodickou křivku. Měření bylo provedeno do hodnoty  $-100 \text{ mV}$  od  $E_{\text{corr}}$  rychlostí  $3,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  [44].

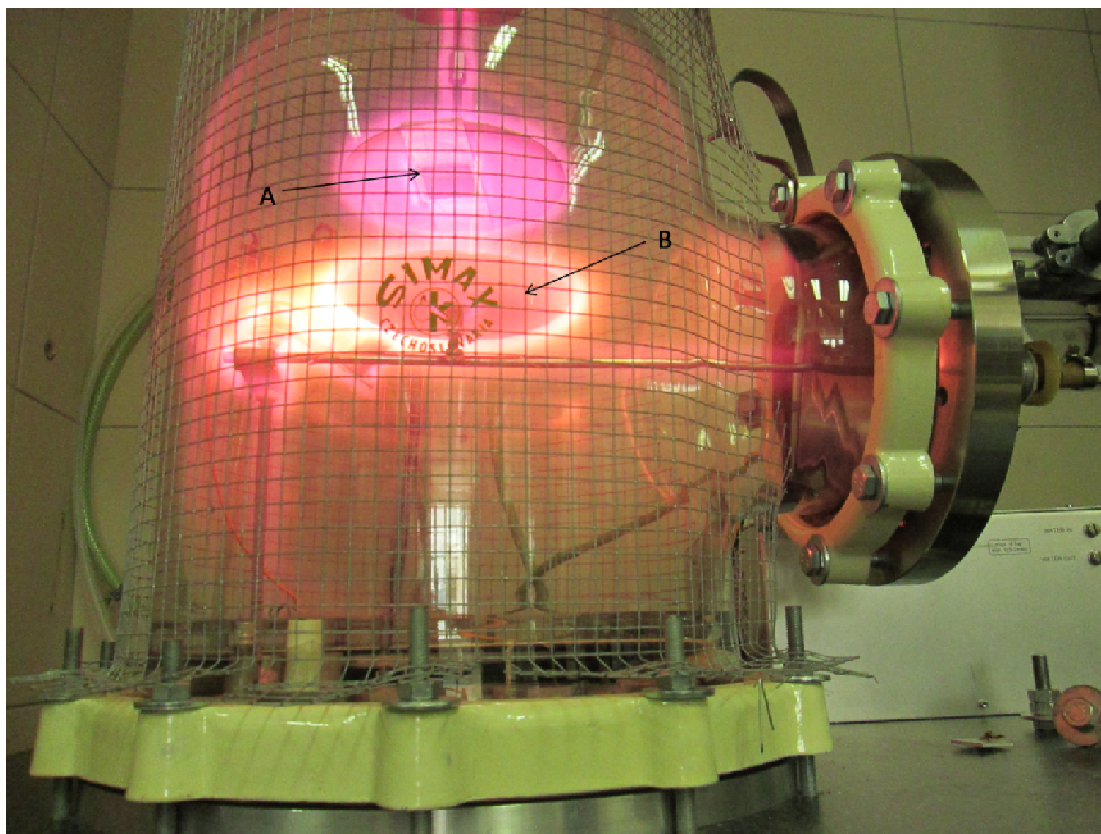
#### 4.4.5.2 Korozní zkouška v solné mlze

Test v neutrální solné mlze (NSS - Neutral Salt Spray) dle normy ČSN EN ISO 9227 [40] byl prováděn v korozní komoře. Zkušební roztokem byl 5% roztok chloridu sodného. Do komory bylo umístěno celkem 15 vzorků: oba povlaky na lité a žíhané slitině, v každé sérii byly 3 vzorky, pro srovnání byly přidány 3 vzorky neošetřené lité slitiny. Sledovaným kritériem při této zkoušce byla míra napadení povrchu vzorků v časech 4, 8, 12 a 24 hodin.

#### 4.4.6 Aktivace manganistano-fosfátového povlaku plazmatem

Pro zvýšení aktivity povrchu pro další aplikace (vazba proteinů, lepší adheze nátěrů) bylo použito nízkoteplotního plazmatu. Vzorky byly umístěny na aktivní elektrodě v evakuované komoře proti uzemněné elektrodě. Při dosažení tlaku  $2,5 \text{ Pa}$  byl do komory připouštěn argon rychlostí  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , po ustálení tlaku na hodnotě  $62 \text{ Pa}$  byl zažehnut plazmový výboj.

Plazma bylo vytvořeno vložím napěťové frekvence 13,56 MHz, výkon činil 100 W (0 W ztrát) hodnota napětí se v průběhu zvýšila z hodnoty 107 V na 112 V. Obdobné podmínky byly užity i při použití dusíkového a kyslíkového plazmatu. Plazmový výboj byl vždy udržován 10 minut, poté byly vzorky vloženy do SEM, kde byla studována změna povrchu. Na obrázku 19 je zobrazeno zažehnuté plazma ( $N_2$ ).



Obrázek 19: Plazmatický výboj v  $N_2$ , A - aktivní elektroda se vzorkem, B - uzemněná elektroda<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup>Experimenty byly provedeny na Fakultě chemické VUT v Brně ve spolupráci s Mgr. Radkem Příkrylem, Ph.D. v laboratoři plazmochemie.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Optimální podmínky přípravy konverzních povlaků na žíhané slitině AZ91

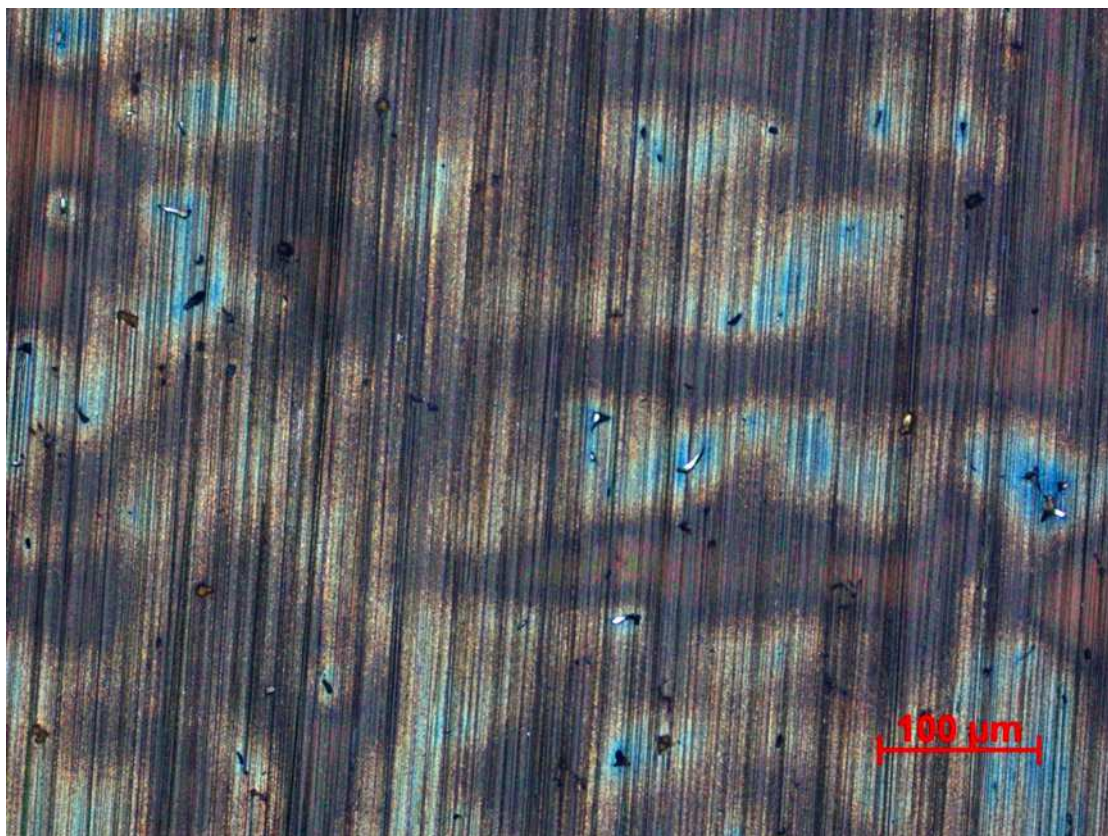
Výchozími podmínkami pro povlakování byly teplota a doba ponoru pro litou slitinu, která má velmi heterogenní strukturu. Homogenizováním struktury (pomocí žíhání) by se podmínky přípravy konverzních povlaků měly zjednodušit. Při dané teplotě lázně byly povlaky připraveny v několika expozičních časech. Pokud byly při dané teplotě připraveny alespoň tři souvislé povlaky v různých expozičních časech, byla připravena nová série povlaků při nižší teplotě.

#### 5.1.1 Chromátový konverzní povlak

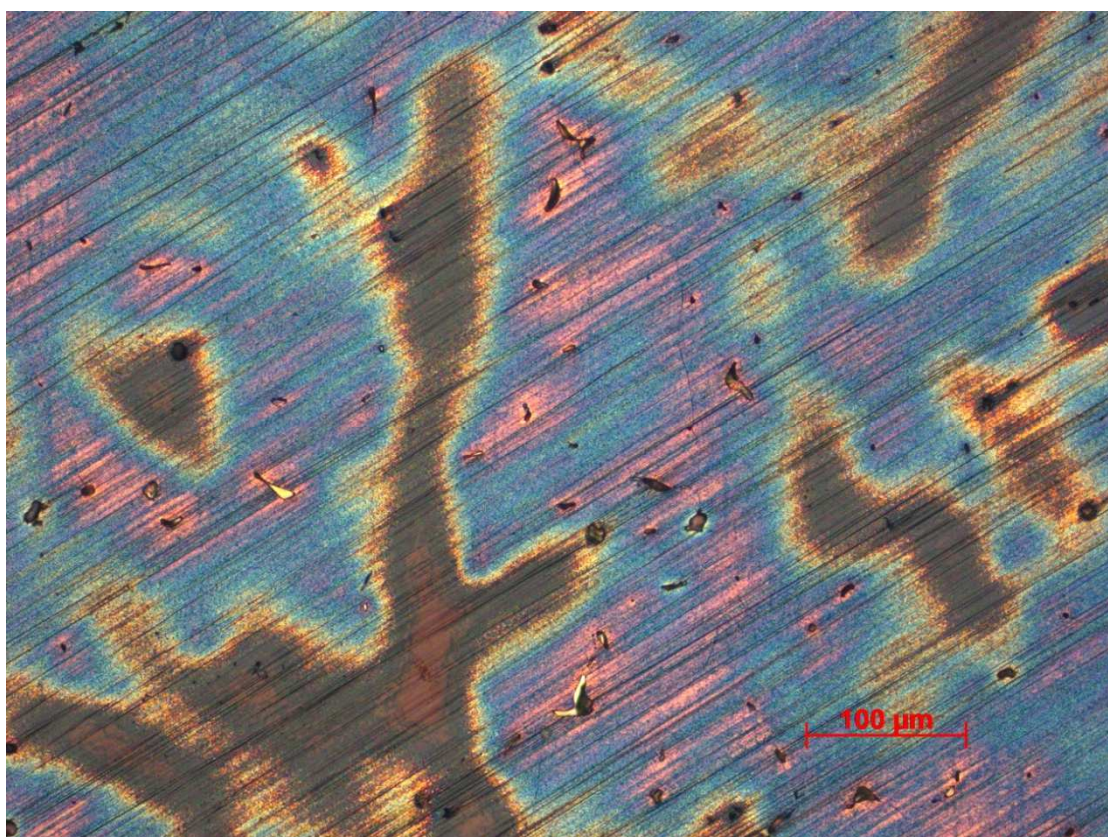
S výjimkou teploty varu (vynechán čas 20 minut) byly pro všechny teploty vždy voleny tyto expoziční časy: 20, 30, 40, 45, 50 a 60 minut.

##### 5.1.1.1 Výchozí teplota lázně (95-100 °C)

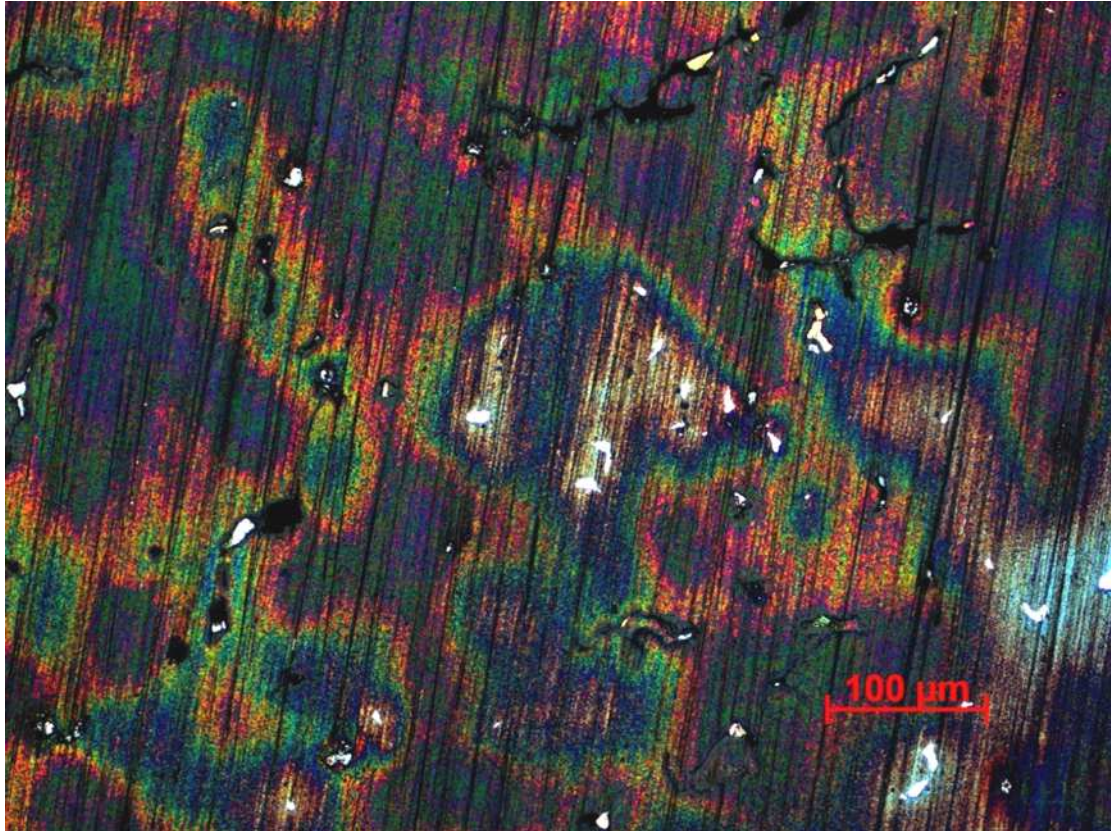
Na homogenní struktuře žíhané slitiny AZ91 s malými ostrůvky gama fáze došlo k vyloučení kompaktního povlaku při všech expozičních časech (Obrázky 20 a 21). Světlá místa na obrázku 21 jsou oblasti  $\gamma$  fáze, v těchto místech má povlak jinou strukturu. Pro ověření zda je pro žíhanou slitinu nutná aktivace povrchu v koncentrované kyselině fluorovodíkové byl tento krok vynechán a povlakování bylo znovu provedeno pro expoziční časy 40 a 60 minut. Z obrázku 22 je však patrné, že tento krok je zcela zásadní pro vytvoření souvislého chromátového povlaku, světlá místa na povrchu jsou totiž zcela nezakryté ostrůvky  $\gamma$  fáze.



Obrázek 20: Chromátový konverzní povlak na žíhané slitině, doba expozice 30 min při teplotě varu. zvětšení 200x.



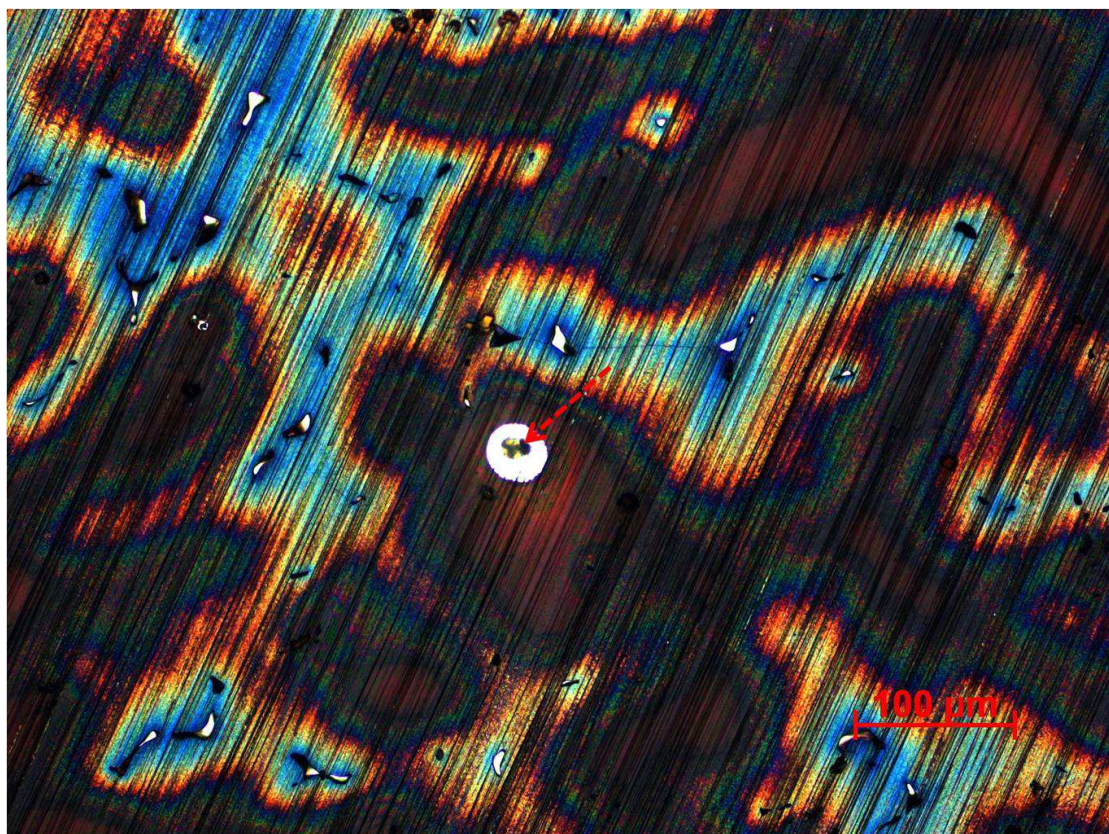
Obrázek 21: Chromátový konverzní povlak na žíhané slitině, doba expozice 60 min při teplotě varu. zvětšení 200x.



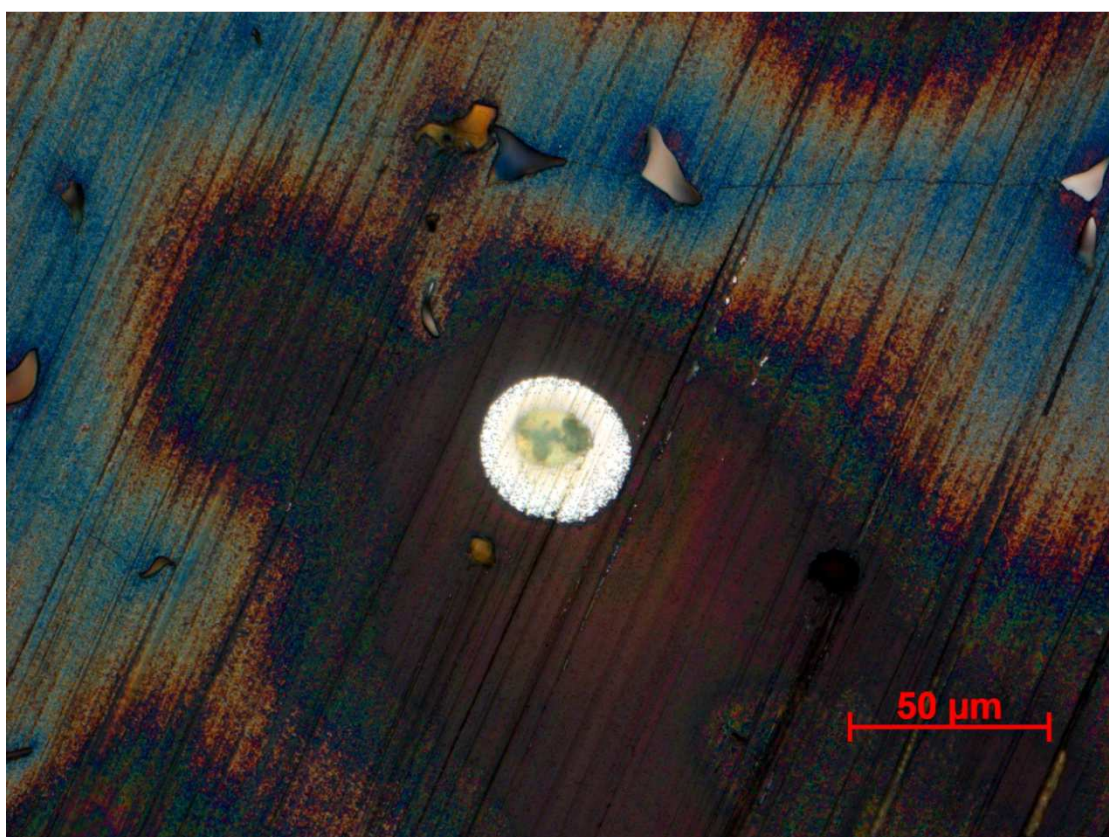
Obrázek 22: Chromátový konverzní povlak na žíhané slitině, doba expozice 60 minut při teplotě varu, bez aktivace v HF. zvětšení 200x.

#### 5.1.1.2 Teplota lázně 85-90 °C

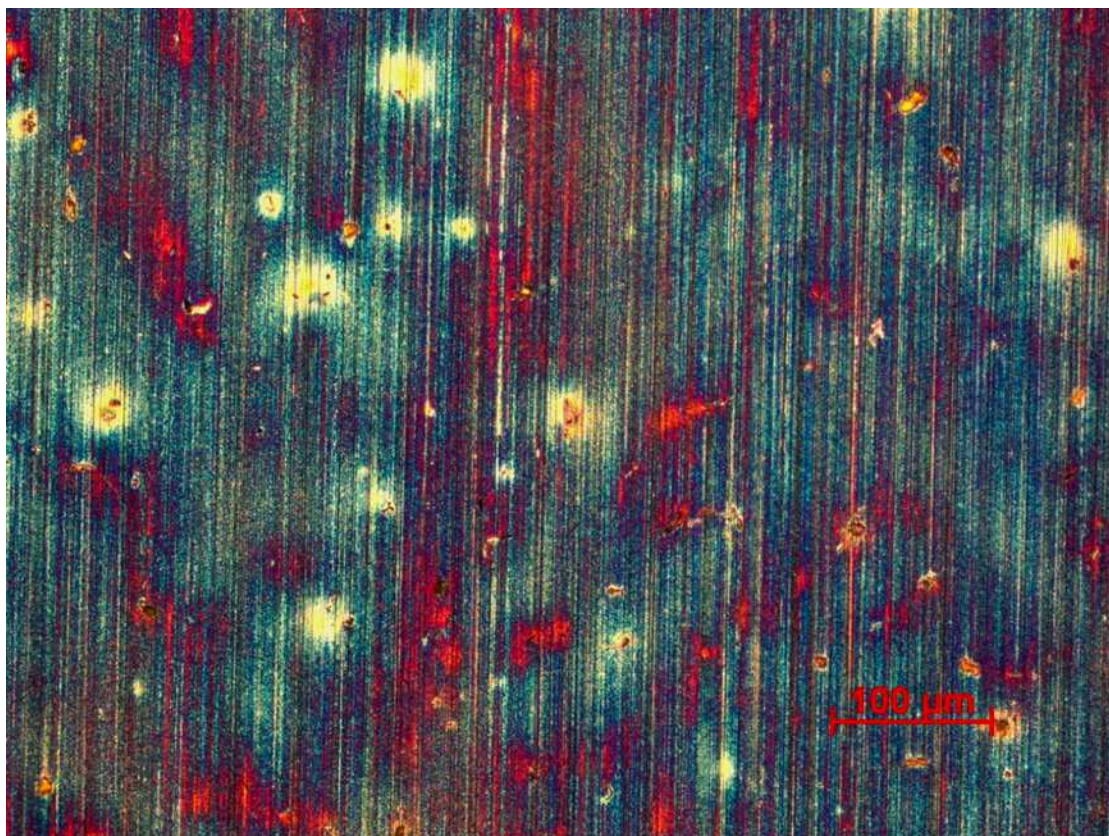
Po snížení teploty lázně docházelo stále k vytvoření celistvého povlaku, ovšem při kratších expozičních časech (40 minut a méně) se začaly objevovat na povrchu četné póry, které narušovaly jinak souvislý charakter povlaku (Obrázek 23). Tyto póry byly pravděpodobně způsobeny vývojem bublin vodíku na povrchu slitiny. Vývoj bublin nastával i v případě výchozí teploty lázně, avšak vroucí kapalina tyto bubliny strhávala z povrchu slitiny a nedocházelo tak k narušení vznikající konverzní vrstvy. Bez přítomnosti varu při teplotě 85-90 °C setrvaly bubliny na místě, dokud nedosáhly kritické velikosti a samy se neodpoutaly od povrchu. V místech vzniku těchto bublin tak nedošlo k pokrytí povrchu povlakem. Detail tohoto póru je na obrázku 24. Na obrázku 25 je zobrazen povlak připravený dvacetiminutovou expozicí v lázni. Póry byly přítomny i při tomto expozičním čase, na obrázku je zachyceno místo neporušeného povlaku.



Obrázek 23: Chromátový konverzní povlak na žíhané slitině, teplota 85-90 °C, doba expozice 40 minut, pór je označen šipkou. zvětšení 200x.



Obrázek 24: Chromátový konverzní povlak na žíhané slitině, teplota 85-90 °C, doba expozice 40 minut, detail póru. zvětšení 500x.

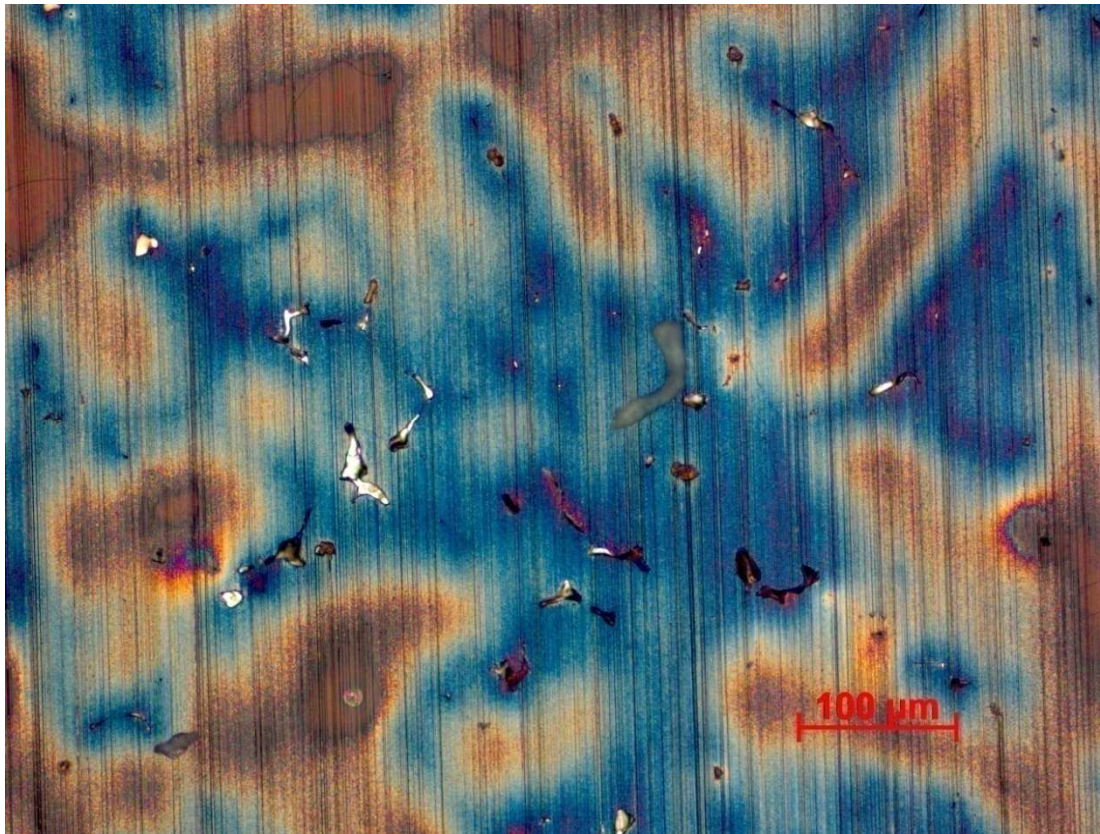


Obrázek 25: Chromátový konverzní povlak na žíhané slitině, teplota lázně 85-90 °C doba expozice 20 minut. zvětšeno 200x.

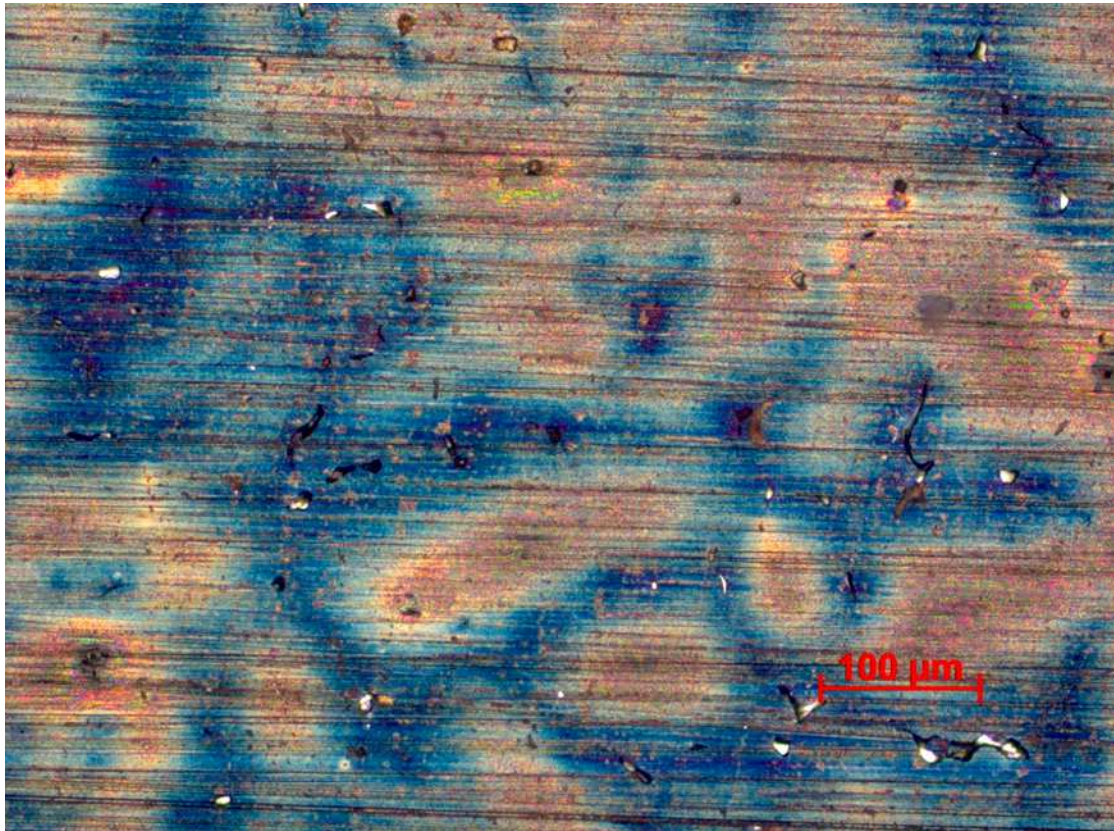
### 5.1.1.3 Teplota lázně 75-80 °C

Po snížení teploty o 10 °C bylo opět dosaženo kompaktního povlaku při všech expozičních časech, ovšem charakter povrchu připravených při kratších časech než 50 minut byl odlišný od předchozích struktur. Při vyšších teplotách vznikl povlak vždy dvojího charakteru: na  $\delta$  fázi vznikl vždy tmavší a souvislý povlak a v okolí ostrůvků fáze  $\gamma$  vznikl povlak světlejší (Obrázek 26). Při teplotě lázně 75-80 °C a s expozičním časem kratším než 50 minut se však barevný rozdíl mezi jednotlivými oblastmi začal stírat (Obrázek 27). Homogenitu povrchu opět narušovala přítomnost pórů, ovšem ve většině případů byly tyto póry znatelně menší.

Barevnost těchto povlaků je způsobena interferenčními jevy dopadajícího světla, danými rozsahem výšky reliéfu povlaku na úrovni stovek nanometrů. Vznik reliéfu je způsoben nerovnoměrným vylučováním povlaku na povrchu slitiny. Tento jev je patrně způsoben rozdílným obsahem rozpuštěného hliníku ve fázi  $\delta$ , v těsné blízkosti fáze  $\gamma$  je obsah hliníku vyšší. V oblastech  $\delta$  fáze s vyšším obsahem hliníku se povlak vytváří pomaleji (modré oblasti v blízkosti  $\gamma$  fáze), tmavě hnědé oblasti jsou místa s nižším obsahem hliníku. Uvedený popis potvrzuje poznatek, že čím je v daném místě vyšší obsah hliníku, tím je tvorba vrstvy obtížnější.



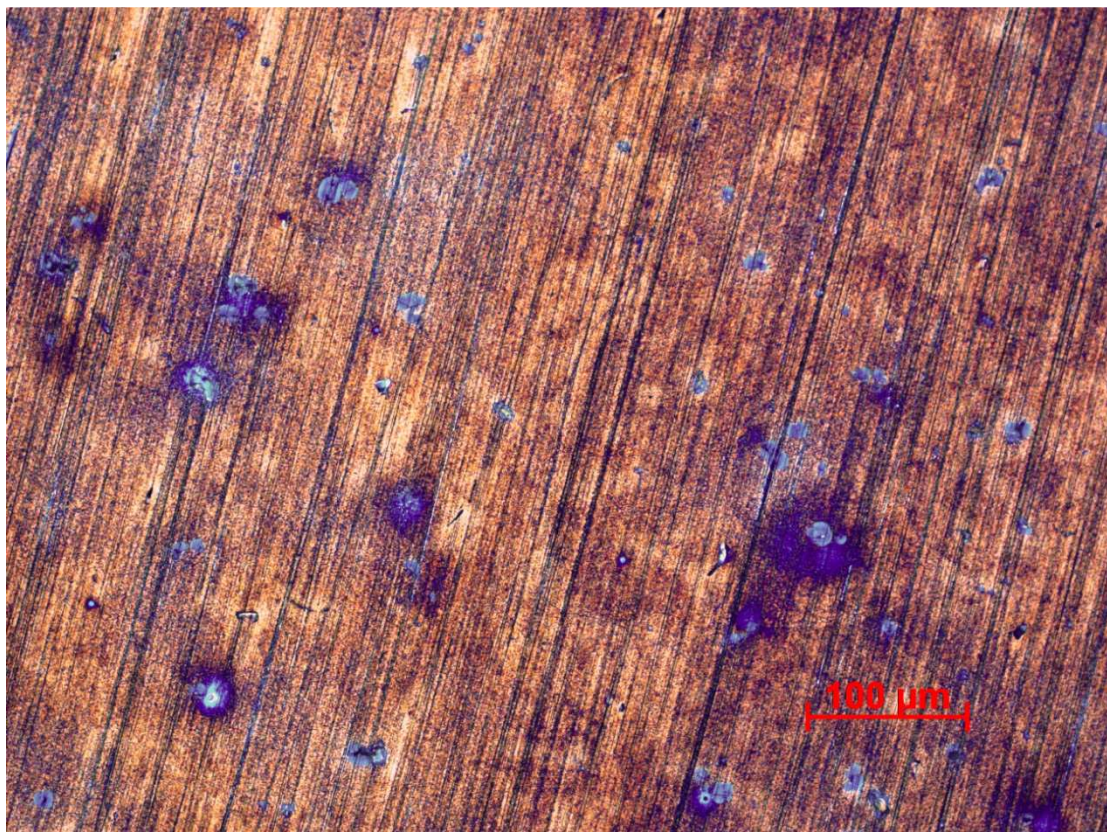
Obrázek 26: Chromátový konverzní povlak na žíhané slitině, teplota lázně 75-80 °C doba expozice 60 minut. zvětšení 200x.



Obrázek 27: Chromátový konverzní povlak na žíhané slitině, teplota lázně 75-80 °C doba expozice 40 minut. zvětšení 200x.

#### 5.1.1.4 Teplota lázně 65-70 °C

Při této teplotě již byly povlakem souvisle pokryty pouze vzorky exponované v lázni 45, 50 a 60 minut. Povlaky připravené v těchto časech vykazovaly známky tvorby bublin na povrchu, ovšem póry po těchto bublinách byly velmi malé a pokryté povlakem (Obrázek 28 28). Vzhledem k odlišné barevnosti povlaku v okolí póru<sup>6</sup> a souvislého povrchu je usuzujeme, že má povlak dvouvrstvou strukturu. Povlaky připravené při kratších expozičních časech vykazovaly přibližně stejné množství pórů na povrchu, ovšem jen málo z nich bylo povlakem pokryto.

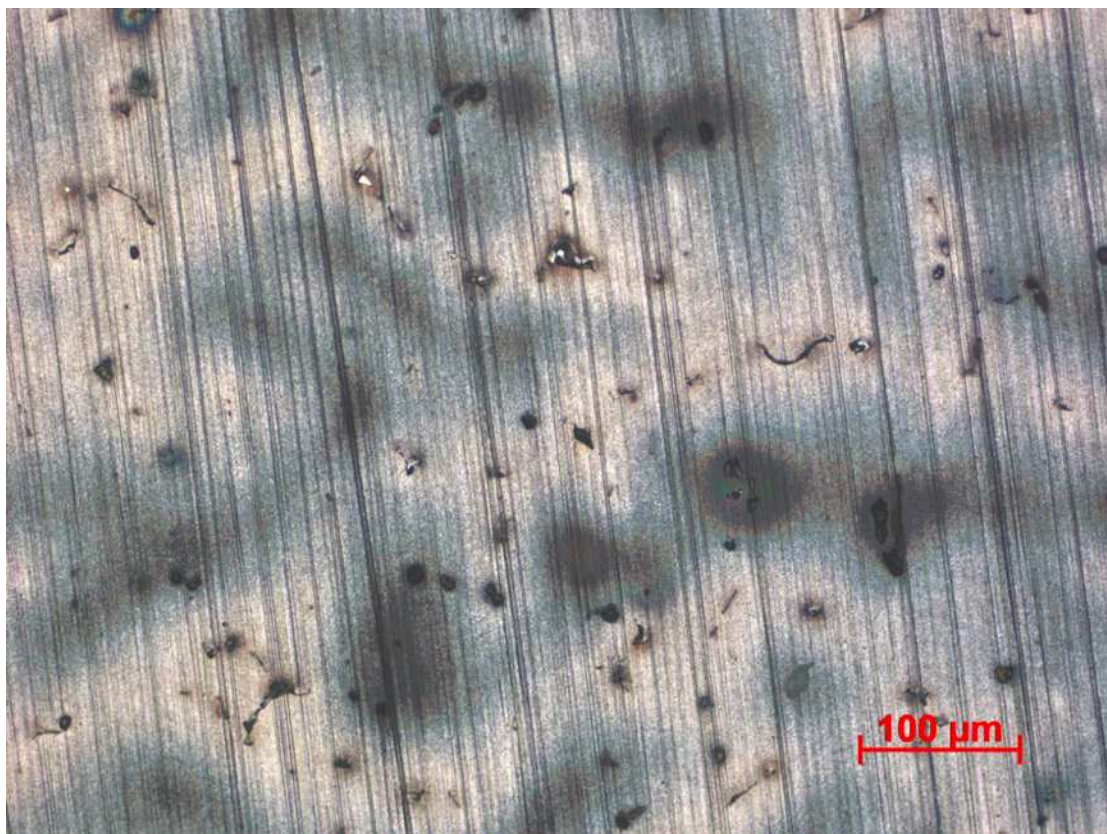


Obrázek 28: Chromátový povlak na žíhané slitině, teplota lázně 65-70 °C, doba expozice 50 minut. zvětšeno 200x.

#### 5.1.1.5 Teplota lázně 55-60 °C

Povlaky připravené při této teplotě sice pokrývaly celý povrch, s výjimkou drobných míst na  $\gamma$  fázi (Obrázek 29), ovšem kromě povlaku připraveného při šedesátiminutové expozici docházelo u všech kratších expozičních časů k otěru připravených povlaků. Charakter těchto povlaků navíc už neodpovídal předchozím povlakům: došlo ke ztrátě barevnost. Další snižování teploty již nebylo provedeno.

<sup>6</sup> Rozdíly byly dobře patrné zejména při přestřování mikroskopu, což z pochopitelných důvodů nelze v diplomové práci dokumentovat (variantou je užití konfokálního mikroskopu)



Obrázek 29: Chromátový povlak na žíhané slitině, teplota lázně 55-60 °C, doba expozice 50 minut. zvětšení 200x.

#### 5.1.1.6 Optimální podmínky přípravy chromátového povlaku

Jako ideální teplota pasivační lázně přípravy chromátového konverzního povlaku na žíhané slitině AZ91 byl stanoven interval 65-70 °C s dobou expozice vzorku 50 minut (Obrázek 28). Při nižší teplotě již chromátový povlak ztrácel typický vzhled a měl špatnou soudržnost s kovovou maticí. V kratších expozičních časech při teplotě 65-70 °C se již v povlaku objevovaly místa nezakrytá povlakem. Tloušťka povlaku vytvořeného při optimálních podmínkách byla  $4,8 \pm 0,5 \mu\text{m}$ .

Ohledně vlivu teploty na tvorbu bublin se nabízí několik výkladů. Jak již bylo výše uvedeno, při vyšších teplotách (zejména při varu) je konvektivní pohyb lázně intenzivnější (kádinka byla zahřívána zespodu, elektrickým vařičem), při varu je samozřejmě značně posílen v důsledku vzniku bublin páry v celém objemu roztoku.

Dále může mít na adhezi bublin k povrchu vliv teplotní závislost povrchového napětí. Např. pro čistou vodu poklesne jeho hodnota z  $72,75 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  (25°C) na  $58,91 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  (100°C) [45] viz přílohu 1.

Nakonec uvažujme vlastní příčiny vzniku bublin. Ani draselný kation ani dichromanový anion ve větší míře nepodléhají hydrolýze, zvyšují však samozřejmě iontovou sílu roztoku. Zvýšení teploty posouvá obecně rozkladné rovnováhy na stranu produktů. Pro čistou vodu se konkrétně jedná o posun autoprotolytické konstanty při 100°C téměř o dva řády (viz přílohu 1), přičemž vliv atmosférického tlaku je zanedbatelný. Z uvedeného vyplývá, že pH destilované vody při 100°C se blíží hodnotě 6,1. Dále je v příloze 1 uveden na příkladu chloridu sodného vliv iontové síly roztoku. Námi užívaná koncentrace dichromanu

(0,07 mol.dm<sup>-3</sup>) leží v oblasti nejprudšího propadu pH v závislosti na iontové síle. Je třeba též uvážit, že v průběhu depozice iontová síla roztoku zejména v okolí povrchu vzorku narůstá v důsledku rozpouštění hořčíku. V příloze 1 je rovněž uvedena tabulka závislosti hodnot pH některých pufrů na teplotě. Připomeňme, že pufr je roztok soustavy konjugované kyseliny a konjugované báze, který v ideálním případě eliminuje z roztoku přebytek oxoniových kationtů ať už je jejich zdroj jakýkoliv (zrychlení autoprotolýzy je z tohoto pohledu ekvivalentní přidavku kyseliny nebo zásady). Posun hodnot pH pufru s teplotou je tedy odrazem teplotní závislosti konstanty disociace slabé kyseliny, formálně vyjádřitelné rovnicí:



Uvedené úvahy uzavřeme konstatováním, že posun pH při vysokých teplotách může dosáhnout až dvou jednotek tedy pH = 5. Tato skutečnost nebyla ověřována experimentálně, neboť pH-metry umožňují teplotní kalibraci jen do cca 60 °C, dále by mohlo dojít k poškození skleněné membrány měřící elektrody. Užití orientačních papírků je rovněž vyloučeno. Samotný barevný přechod pro pH = 5 je poměrně nevýrazný, námi užívaný roztok je intenzivně zbarven a konečně předepsané užití papírků spadá opět do oblasti běžných laboratorních teplot.

Celkově nelze tvrdit, že by snížení hodnoty pH mělo jen negativní vliv. Při příliš vysoké koncentraci vodíkových kationtů samozřejmě dochází jednak k přílišnému poškození kovového povrchu, jednak k uvedenému vzniku bublin plynného vodíku. Určité okyselení je však pro průběh reakce jistě nutné, neboť pro reakci s dichromanem je třeba převést hořčík na volně přístupné kationty v roztoku. Na povrchu kovu je hořčík jednak v elementární formě (zabudován do HCP krystalové mřížky), jednak ve formě málo rozpustného oxidu, hydroxidu nebo uhličitanu. Určitá kyselost prostředí je tedy nutná pro rozrušení těchto struktur a převod hořčíku do roztoku.

Doposud diskutovaná fakta se týkala acidobazických rovnováh, které jsou klíčové pro vývin vodíku a tedy vzniku bublin a pozorovaných skvrn. Obecně je třeba poznamenat, že rostoucí teplota zrychluje naprostou většinu reakcí. S vyšší teplotou je tedy urychlena i tvorba žádaného produktu, který v našem případě můžeme zjednodušeně formálně chemicky vyjádřit jako směs polychromanu hořečnatého a oxidu hořečnato-chromitého, jejich hydráty a hydroxy-deriváty<sup>7</sup>. Jedná se o velmi málo rozpustné sloučeniny (což umožňuje jejich užití jakožto konverzního povlaku), jejichž rozpustnost však s teplotou poměrně prudce vzrůstá. Všechny komentované jevy jsou navíc komplikovány heterogenní strukturou slitiny a přítomností 9 % hliníku.

Nalezené teplotní a časové optimum je tedy kompromisem mezi reakcí vzniku konverzních sloučenin, jejich rozpouštěním a vlivem acidobazických rovnováh.

---

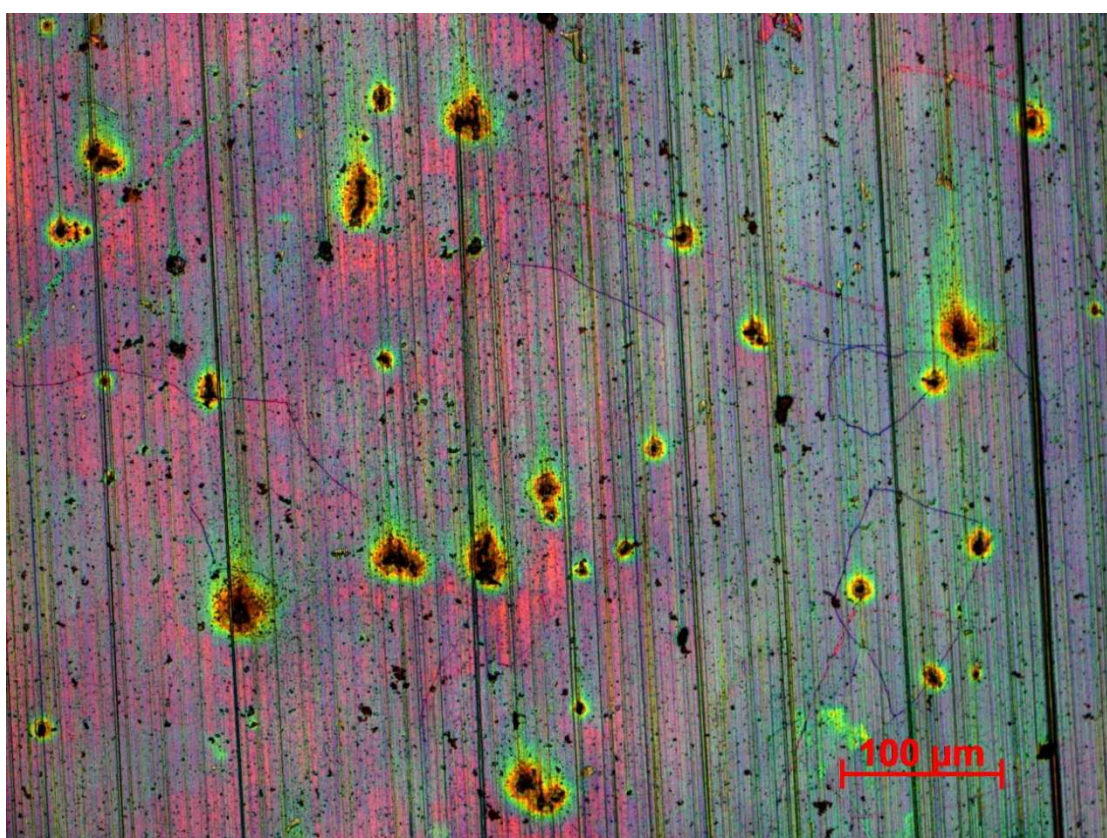
<sup>7</sup> Struktura je velmi variabilní a dosud nebyla definitivně popsána. Hlubší diskusi přítomných řetězců, vazeb a skupin je možno nalézt např. v disertaci [44]

### 5.1.2 Manganistano-fosfátový povlak

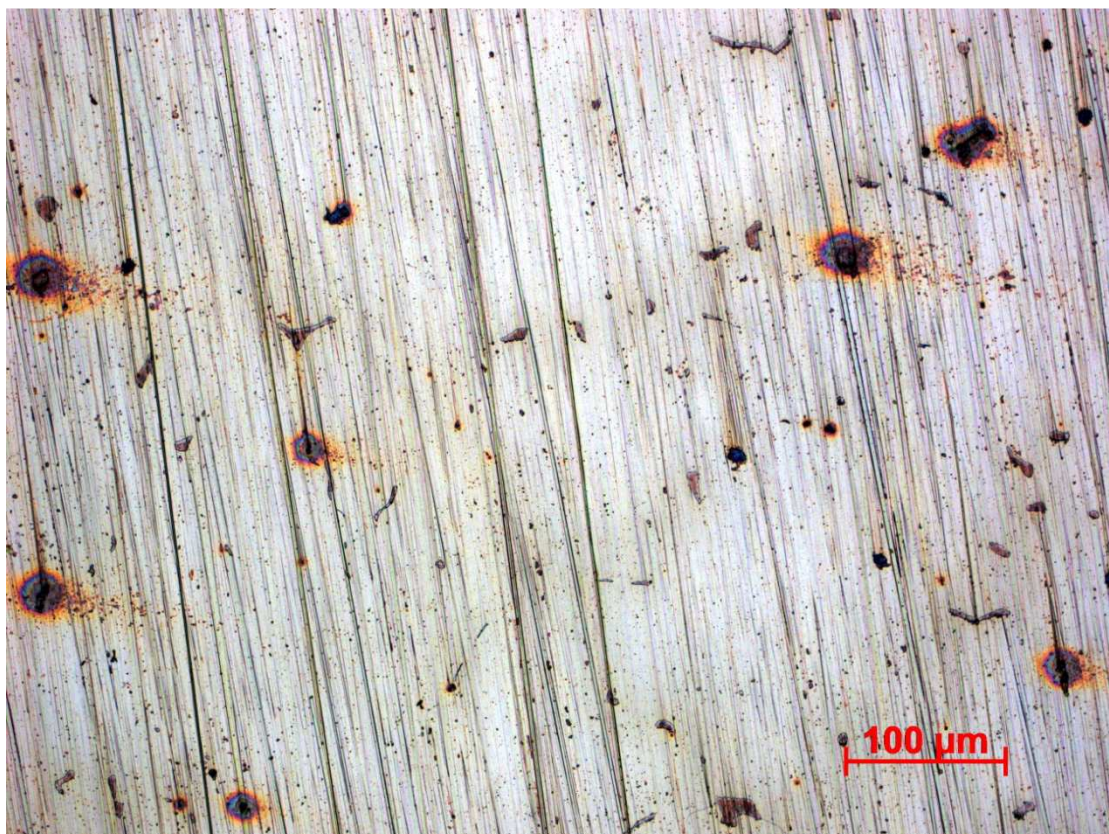
Charakteristickým rysem tohoto na přípravu jednoduchého povlaku je jeho typická barevnost, podle které je ihned patrné zda k vyloučení povlaku došlo. Výchozími parametry povlakování byly opět teplota lázně a doba expozice pro litou slitinu. Při každé změně teploty byl povlak připraven v časech 2, 4, 6, 8 a 10 minut.

#### 5.1.2.1 Výchozí teplota lázně 68-72 °C

Při této teplotě došlo k vyloučení povlaku při všech expozičních časech (Obrázek 30), ovšem v případě nejkratší doby expozice (2 minuty) se již ztrácela typická barevnost povlaku (Obrázek 31). Četné černé oblasti jsou opět místa vývoje bublin vodíku. I když je povrch slitiny v těchto místech zakryt, struktura povlaku je narušena a při expozici v korozním prostředí by mohlo velice rychle dojít k podkorodování povlaku.



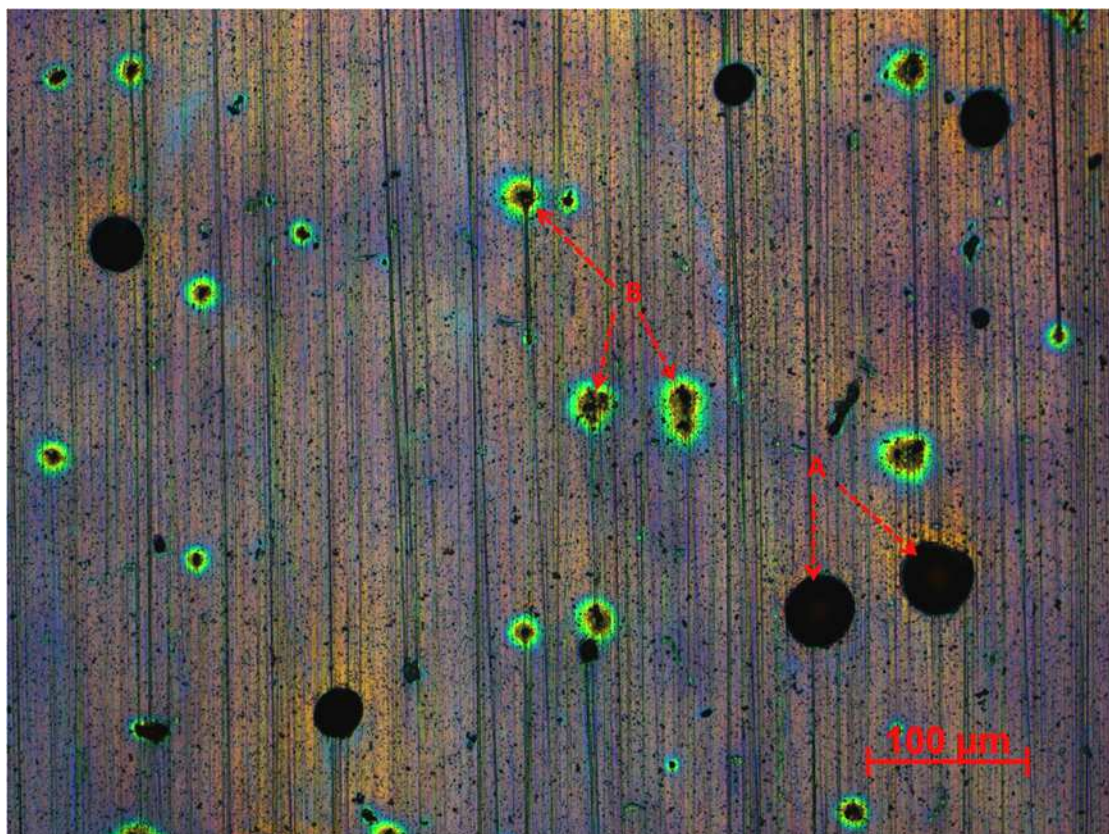
Obrázek 30: Manganistano-fosfátový povlak na žíhané slitině, teplota lázně 68-72 °C, doba expozice 4 minuty. zvětšení 200x.



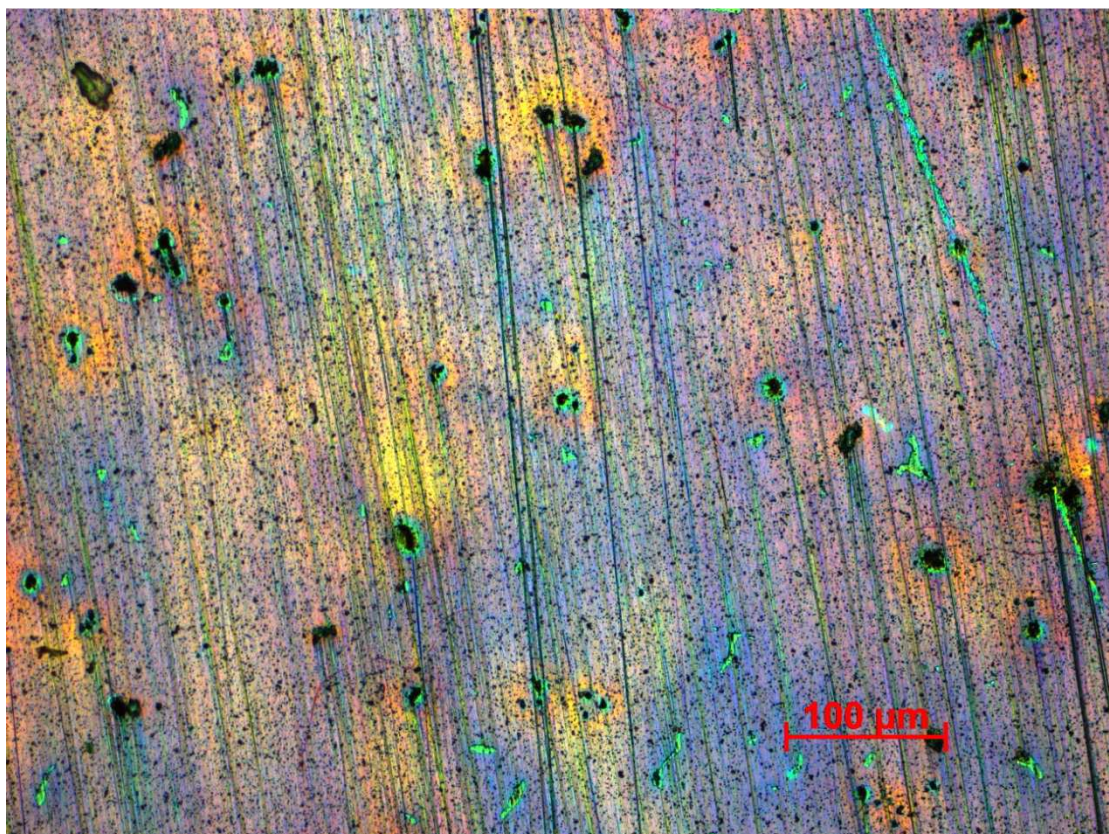
Obrázek 31: Manganistano-fosfátový povlak na žíhané slitině, teplota lázně 68-72 °C, doba expozice 2 minuty. zvětšeno 200x.

#### 5.1.2.2 Teplota lázně 58-62 °C

Při této teplotě opět nedošlo k vyloučení typicky barevného povlaku pouze při době expozice 2 minuty. Při expozičním čase delším než 6 minut nebyly na povrchu pozorovány póry po vývoji vodíkových bublin, při kratších časech jsou tyto póry ovšem patrné (Obrázek 32). Tento jev je pravděpodobně způsoben intenzivním vývojem bublin vodíku ihned po vložení vzorku do pasivační lázně, v krátkém čase (přibližně 1 minuta) dosáhnou tyto bubliny kritické velikosti a odpoutají se od povrchu slitiny. Okolní povrch byl mezitím pokryt souvislou vrstvou povlaku, na odkrytém povrchu slitiny po vodíkové bublině došlo tedy okamžitě k intenzivnímu vývoji povlaku. Tímto procesem tedy došlo k úplnému zacelení póru mezi čtvrtou a šestou minutou expozice vzorku (Obrázek 33). Póry, na obrázku 32 označené písmenem A, byly identifikovány jako defekty obsažené v části experimentálního materiálu a nejsou tedy důsledkem tvorby konverzního povlaku.



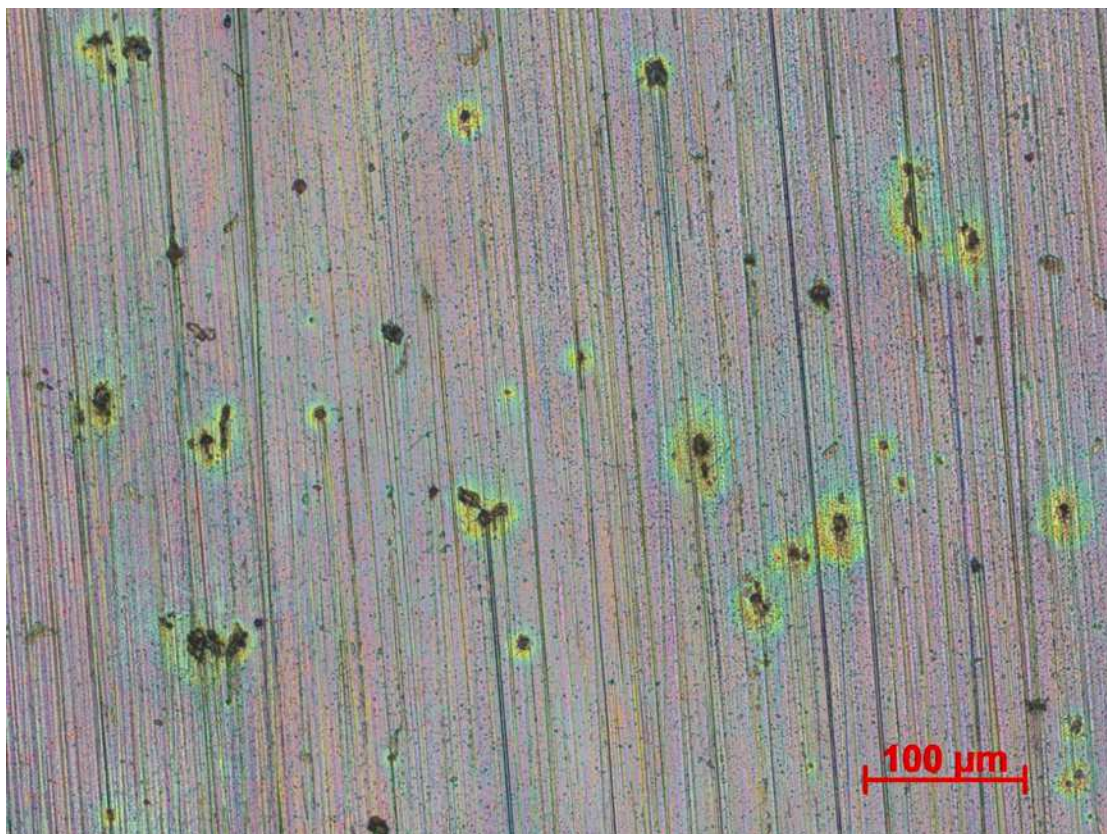
Obrázek 32: Manganistano-fosfátový povlak na žíhané slitině, teplota lázně 58-62 °C, doba expozice 4 minuty. A - póry přítomné v experimentálním materiálu, B - ukázky míst po vývoji vodíkových bublin. zvětšení 200x.



Obrázek 33: Manganistano-fosfátový povlak na žíhané slitině, teplota lázně 58-62 °C, doba expozice 6 minut. zvětšeno 200x.

### 5.1.2.3 Teplota lázně 48-52 °C

Souvislý manganistano-fosfátový povlak typického duhového zbarvení vznikl při této teplotě pouze v případě desetiminutové expozice, při kratších časech dosahovaly povlaky pouze nevýrazných odstínů, z čehož usuzujeme, že již nedocházelo k ideálnímu pokrytí povrchu vzorku (Obrázek 34). Efekt zakrytí pórů po vývoji vodíkových bublin se navíc zcela neprojevil ani při desetiminutové expozici. Další snížení teploty již nebylo provedeno.



Obrázek 34: Manganistano-fosfátový povlak na žíhané slitině, teplota lázně 48-52 °C, doba expozice 6 minut. zvětšeno 200x.

#### 5.1.2.4 Optimální podmínky přípravy manganistano-fosfátového povlaku

Kompaktní struktury a typického duhového vzhledu manganistano-fosfátového povlaku bylo dosaženo při teplotě 58-62 °C a expozičním čase 6 minut, tento povlak je zachycen na obrázku 33. Při nižší teplotě se již vytrácel barevný charakter povlaku a při kratších expozičních dobách nebylo dosaženo optimálního pokrytí celého povrchu slitiny. Tento povlak dosahoval tloušťky  $1,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ .

Diskuse možných probíhajících dějů a rovnováh je obecně shodná s případem chromátových povlaků. Zásadní rozdíl spočívá v tom, že v případě chromátování je dichroman současně oxidačním činidlem i zdrojem aniontu pro tvorbu anorganické polymerní vrstvy. V případě fosfátování je zdrojem aniontu dihydrogenfosforečnan a oxidačním činidlem manganistan. Manganistan je silnější oxidační činidlo než chroman<sup>8</sup>. Tím lze vysvětlit markantní rozdíl v dobách expozicí nutných pro vznik kompaktního povlaku. Dalším faktorem bude rozdíl v součinech rozpustnosti a jejich teplotní závislosti.

Za zmínku stojí porovnání tlouštěk obou optimalizovaných povlaků. V případě chromátu došlo ke vzniku souvislé vrstvy až při tloušťce 5,5  $\mu\text{m}$ . Z toho lze usuzovat, že mechanismus nukleace a růstu vrstvy bude v obou případech odlišný. Chromát snáze nukleuje na místech s nižším obsahem hliníku a roste patrně ostrůvkovitě, s výrazným nárůstem nové fáze směrem od povrchu kovu do roztoku. Při určité velikosti se ostrůvky laterálně spojí a vznikne souvislý povlak s poměrně výrazným reliéfem. V případě fosfátu není zřejmě nukleace natolik

<sup>8</sup>  $E^\circ(\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}) = 1,33 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{Mn}^{\text{VII}}/\text{Mn}^{\text{II}}) = 1,51 \text{ V}$  [47]

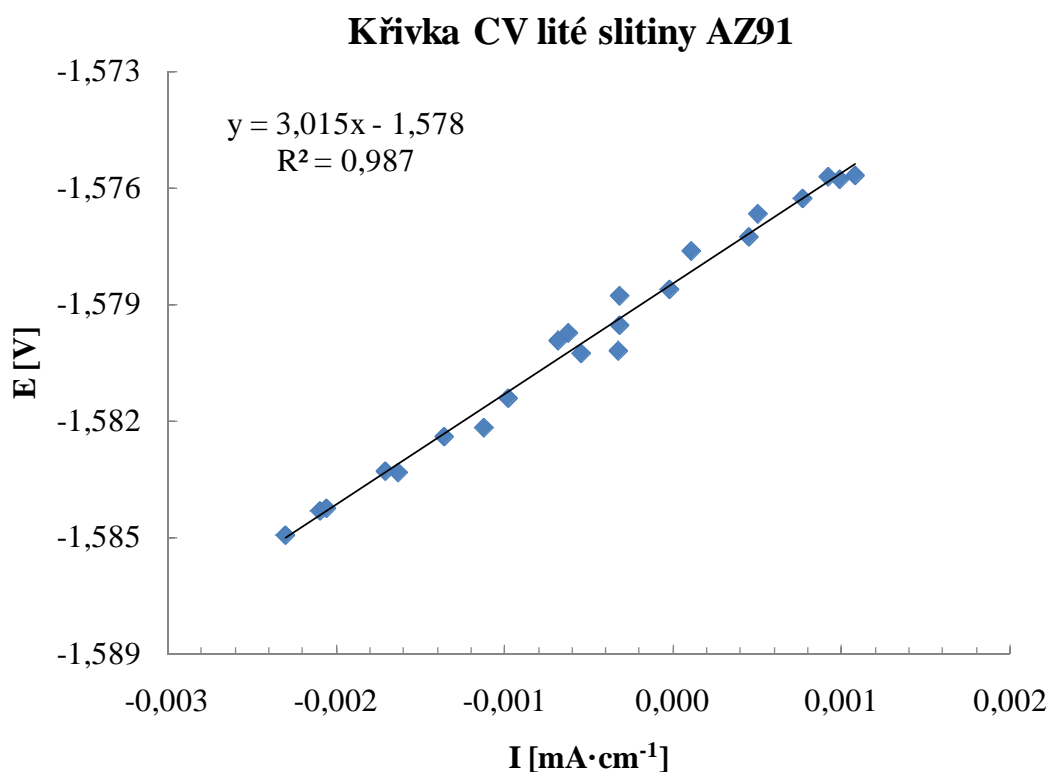
ovlivněna přítomností hliníku (a zřejmě sehraává roli i síla oxidačního činidla) a povlak narůstá rovnoměrně v celé ploše.

## 5.2 Porovnání korozní odolnosti povlaků na lité a žíhané slitině AZ91

### 5.2.1 Vyhodnocení kombinovaných křivek

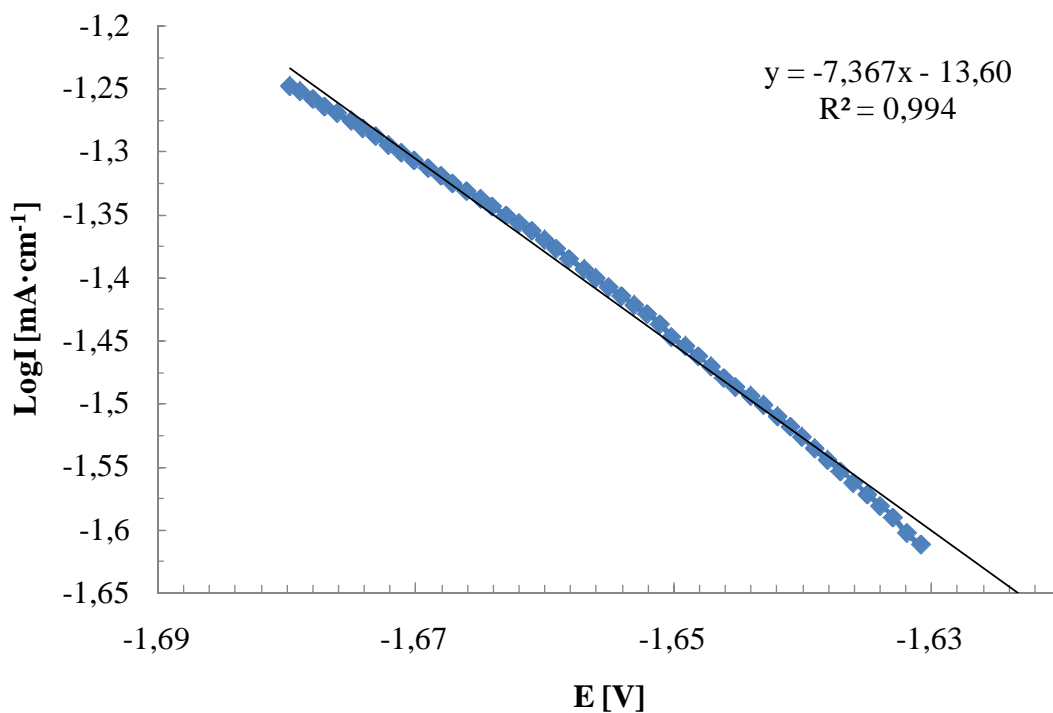
Data získané z cyklické voltametrie byla zpracována do grafu, kde na svislou osu byly vynášeny hodnoty potenciálu v milivoltech a na vodorovnou osu byly vyneseny hodnoty proudové hustoty v miliampérech na centimetr čtvereční. Proložení tohoto grafu přímkou bylo možné z hodnoty směrnice této přímky získat polarizační odpor prostým vynásobením hodnoty směrnice tisícem. Graf cyklické voltametrie lité slitiny AZ91 je pro ukázkou na obrázku 35.

Z hodnot získaných při měření katodické křivky bylo možné získat hodnotu korozního potenciálu  $E_{\text{corr}}$  a proudovou hustotu  $i_{\text{corr}}$ . Hodnota Korozního potenciálu byla odečtena z nejnižšího bodu katodické křivky, a hodnota korozní proudové hodnoty byla získána ze směrnice lineární oblasti katodické křivky vzdálené alespoň 50 mV od korozního potenciálu [46]. Lineární oblast katodické křivky hořčíkové slitiny AZ91 je na obrázku 36. Celá katodická křivka je zobrazena na obrázku 37.

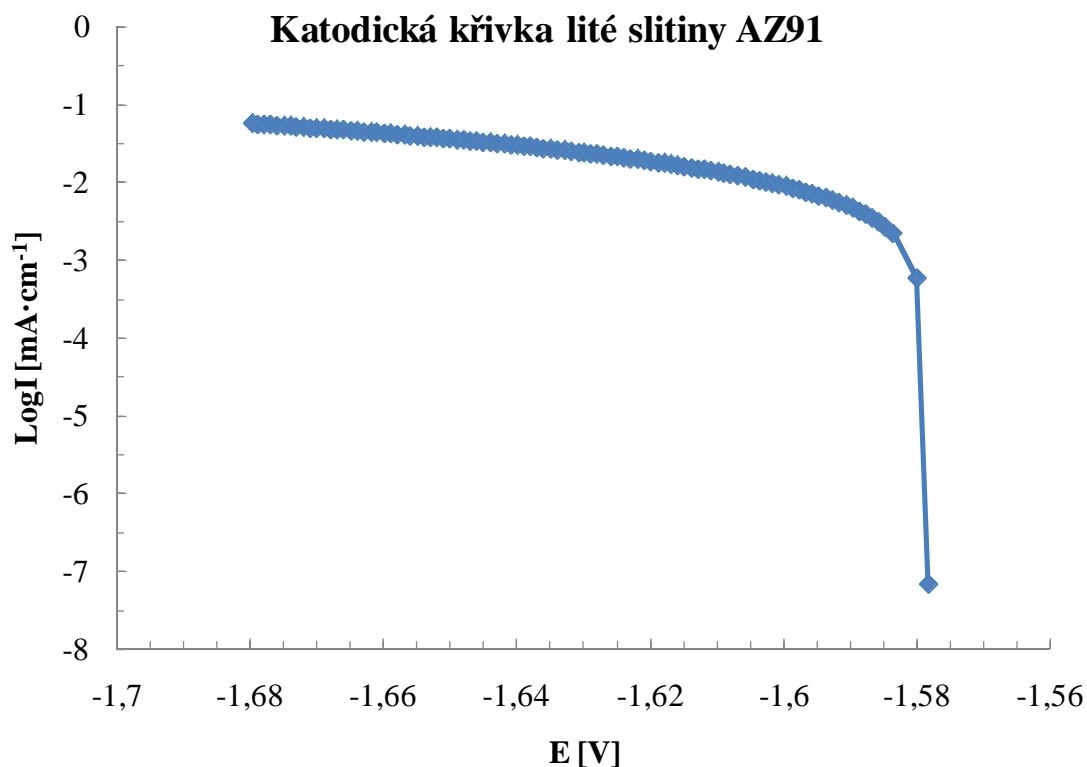


Obrázek 35: Graf cyklické voltametrie pro litou slitinu AZ91 s proloženou přímkou pro zjištění polarizačního odporu.

### Tafelova oblast katodické křivky lité slitiny AZ91



Obrázek 36: Tafelova oblast katodické křivky lité slitiny AZ91.



Obrázek 37: Katodická křivka lité slitiny AZ91.

Měření bylo provedeno pro oba povlaky připravené jak na lité slitině tak na žíhané, byly také měřeny nepovlakované slitiny pro porovnání vlivu struktury na korozní odolnost. Všechna měření byla provedena šestkrát, výsledky byly podrobeny testu odlehlých hodnot

(Q test). Jako chyba byla brána hodnota  $2\sigma$ . Naměřené hodnoty nepovlakované lité a nepovlakované žíhané slitiny jsou zobrazeny v tabulce 7. Naměřené hodnoty slitiny v litém a ve vyžíhaném stavu se od sebe příliš neliší. Mírné zvýšení polarizačního odporu a snížení korozní proudové hustoty u žíhané slitiny je pravděpodobně způsobeno větší homogenitou této struktury. Tuhý roztok hliníku v hořčíku mírně stírá rozdíl potenciálů mezi jednotlivými fázemi slitiny AZ91, vznik případných korozních mikročlánků na povrchu této slitiny je méně častý.

Tabulka 7: Naměřené hodnoty  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$  a  $R_p$  pro litou a žíhanou slitinu AZ91

	Litá slitina			Žíhaná slitina		
	$I_{corr}$ [ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{corr}$ [V]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$I_{corr}$ [ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{corr}$ [V]	$R_p$ [ $\Omega$ ]
	9,50	-1,59	562	4,82	-1,59	1 562
	10,50	-1,59	1 738	8,22	-1,57	2 446
	10,73	-1,58	2 174	8,59	-1,57	2 726
	12,88	-1,58	2 209	8,97	-1,57	2 865
	16,04	-1,58	3 015	9,21	-1,52	2 904
	17,54	-1,56	3 247	11,66	-1,51	4 423
<b>Průměr</b>	<b>13</b>	<b>-1,58</b>	<b>2 200</b>	<b>9</b>	<b>-1,56</b>	<b>2 800</b>
$2\sigma$	6	0,02	1 800	4	0,06	1 700

V tabulce 8 jsou uvedeny naměřené hodnoty chromátového povlaku na lité a žíhané slitině. I v tomto případě jsou získané hodnoty potenciodynamických měření velmi podobné. Hodnoty korozního proudu, korozního potenciálu a polarizačního odporu jsou v případě povlaku připraveného na žíhané slitině velmi vyrovnané, jak tomu nasvědčují hodnoty dvojnásobku směrodatné odchylky. Tento nízký rozptyl hodnot je pravděpodobně způsoben vysokou homogenitou připraveného povlaku.

Tabulka 8: Naměřené hodnoty  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$  a  $R_p$  chromátového povlaku

	Litá slitina			Žíhaná slitina		
	$I_{corr}$ [ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{corr}$ [V]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$I_{corr}$ [ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{corr}$ [V]	$R_p$ [ $\Omega$ ]
	4,66	-1,63	2 351	5,07	-1,654	4 659
	4,83	-1,63	3 354	5,64	-1,643	4 695
	5,05	-1,62	3 489	6,93	-1,642	4 656
	7,50	-1,62	4 177	-	-	-
	7,84	-1,61	4 526	-	-	-
	10,21	-1,61	6 059	-	-	-
<b>Průměr</b>	<b>7</b>	<b>-1,62</b>	<b>4 000</b>	<b>5,4</b>	<b>-1,65</b>	<b>4 670</b>
$2\sigma$	4	0,01	2 300	0,6	0,01	40

Hodnoty získané při měření manganistano-fosfátového povlaku jsou uvedeny v tabulce 9. Také v tomto případě jsou rozdíly hodnot  $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$  a  $R_p$  mezi povlakem připraveným na lité a

žíhané slitině minimální. Velmi uspokojivé jsou však hodnoty polarizačního odporu a korozní proudové hustoty tohoto povlaku. Hodnota polarizačního odporu je v obou případech více než pětinasobná oproti chromátovému konverznímu povlaku, čemuž odpovídá i hodnota korozní proudové hustoty, která byla snížena na pětinu. Zde je třeba zdůraznit, že každý z těchto dvou parametrů byl měřen jinou metodou. Tento jev je patrně dán vysokou homogenitou a velmi nízkou porositou manganistano-fosfátové vrstvy, která se na povrchu tvoří velmi rychle, jak bylo zmíněno výše. Díky velmi krátké době povlakování se vytváří jen velmi tenká vrstva (přibližně 1,7 $\mu\text{m}$ ) která má ovšem jednotnou tloušťku po celém povrchu s minimem nehomogenit. Chromátový konverzní povlak je také souvislý, vykazuje ovšem značný reliéf, především v oblastech  $\gamma$  fáze.

Tabulka 9: Naměřené hodnoty  $I_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$  a  $R_p$  manganistano-fosfátového povlaku

	Litá slitina			Žíhaná slitina		
	$I_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{\text{corr}}$ [V]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$I_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{\text{corr}}$ [V]	$R_p$ [ $\Omega$ ]
	0,94	-1,65	16 280	0,86	-1,65	10 970
	0,99	-1,64	17 970	1,09	-1,64	22 170
	1,28	-1,64	19 080	1,10	-1,63	24 350
	1,32	-1,64	19 600	1,22	-1,62	25 370
	1,35	-1,62	28 620	1,28	-1,61	26 960
	-	-	36 060	2,65	-1,61	41 850
<b>Průměr</b>	<b>1,2</b>	<b>-1,64</b>	<b>23 000</b>	<b>1,1</b>	<b>-1,63</b>	<b>25 000</b>
$2\sigma$	0,4	0,02	14 000	0,3	0,03	18 000

V tabulce 10 jsou pro přehlednost uvedeny průměrné hodnoty  $I_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$  a  $R_p$  obou povlaků a také lité a žíhané slitiny.

Tabulka 10: Shrnuté naměřené hodnoty  $I_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$  a  $R_p$

		$I_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{\text{corr}}$ [V]	$R_p$ [ $\Omega$ ]
AZ91	Litá slitina	$13 \pm 6$	$-1,58 \pm 0,02$	$2\,200 \pm 1\,800$
	Žíhaná slitina	$9 \pm 4$	$-1,56 \pm 0,06$	$2\,800 \pm 1\,700$
Chromátový povlak	Litá slitina	$7 \pm 4$	$-1,62 \pm 0,01$	$4\,000 \pm 2\,300$
	Žíhaná slitina	$5,4 \pm 0,6$	$-1,65 \pm 0,01$	$4670 \pm 40$
Manganistano-fosfátový povlak	Litá slitina	$1,2 \pm 0,4$	$-1,64 \pm 0,02$	$23\,000 \pm 14\,000$
	Žíhaná slitina	$1,1 \pm 0,3$	$-1,63 \pm 0,03$	$25\,000 \pm 18\,000$

## 5.2.2 Vyhodnocení testu v NSS

Při tomto testu byl sledován stav povrchů manganistano-fosfátového a chromátového povlaku na žíhané a lité slitině v časech 4, 8, 12 a 24 hodin. Hodnoceným kritériem bylo množství a rozsah korozního napadení. Uspořádání vzorků v komoře je uvedeno na obrázku 38. Při první kontrole v čase 4 hodiny od zahájení testu nebylo zjištěno napadení na žádném z

povlaků, pouze referenční vzorky neošetřené lité slitiny již vykazovaly známky korozního napadení na několika místech.

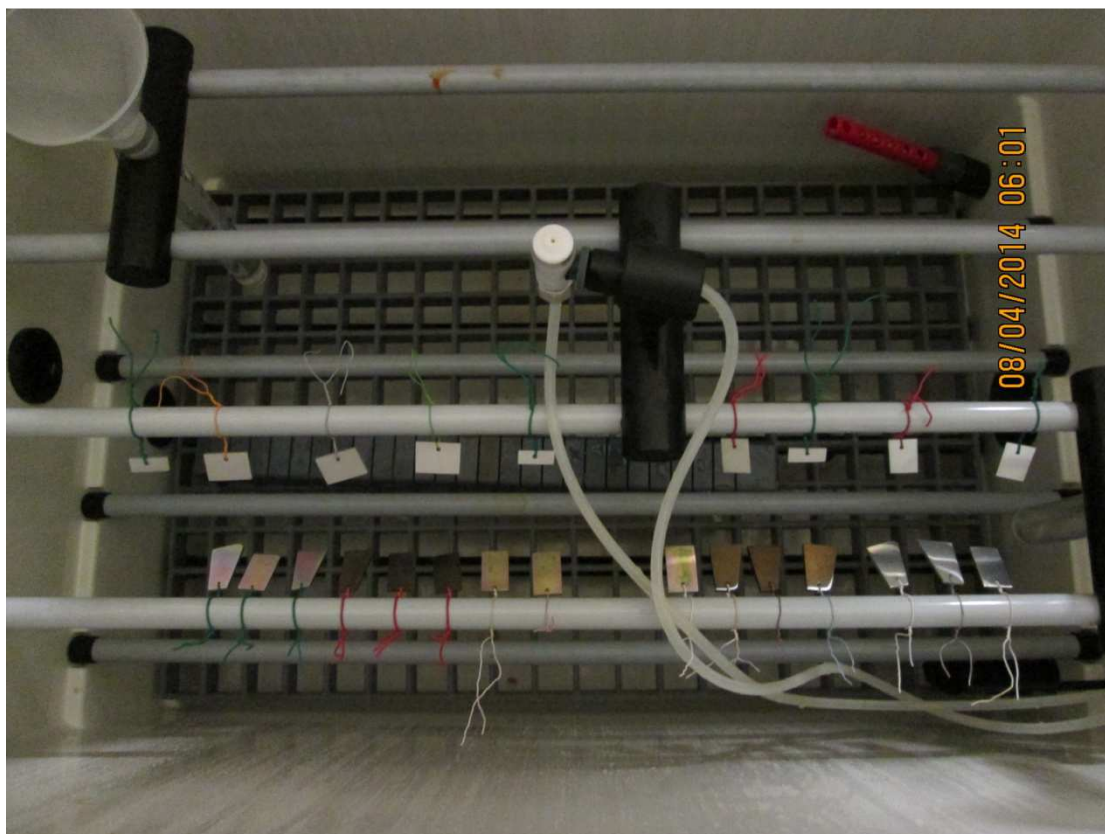
V čase 8 hodin od zahájení testu vykazovaly již oba povlaky na lité slitině známky mírného korozního napadení, u chromátového konverzního povlaku na žíhané slitině navíc došlo ke změně barevného odstínu povlaku, což bylo pravděpodobně způsobeno smytím svrchní vrstvy tohoto povlaku (dvouvrstvý charakter tohoto povlaku byl diskutován výše). Výjimku tvořil manganistano-fosfátový povlak připravený na žíhané slitině, tento povlak byl stále bez známek koroze. Vzorky neošetřené lité slitiny již byly značně napadeny.

Po 12 hodinách expozice vzorků v NSS již bylo korozní napadení obou chromátových povlaků výrazné, u povlaku na lité slitině již také došlo k odplavení svrchní vrstvy povlaku. Manganistano-fosfátový povlak na žíhané slitině již také vykazoval známky korozního napadení, litá slitina s tímto povlakem byla napadena na více místech.

Po 24 hodinách v neutrální solné mlze vykazovaly všechny vzorky výrazné korozní napadení.

Poměrně rychlé korozní napadení chromátového povlaku, v porovnání s manganistano-fosfátovým povlakem, bylo pravděpodobně způsobeno zmiňovanou nehomogenitou těchto povlaků. V nerovnostech tohoto povlaku se mohou zachytávat nečistoty a agresivní látky, které mohou vést k urychlení korozního napadení. Manganistano-fosfátový povlak je oproti tomu vysoce homogenní, nečistoty a agresivní látky se tedy jen obtížně zachytávají na jeho povrchu a tím tento povlak poskytuje lepší ochranu. Uvážíme-li ovšem, že konverzní povlaky na hořčíkových slitinách jsou především mezivrstvy pro organické nátěry, mohou být chromátové povlaky vhodnější, právě kvůli svému členitému reliéfu, který je ideální pro ukotvení nátěrových hmot.

Lze konstatovat, že výsledky získané testem v NSS jsou v dobré shodě s výsledky potenciodynamických měření.



Obrázek 38: Uspořádání vzorků v korozní komoře.

### 5.3 Aktivace povrchu manganistano-fosfátového povlaku plazmatem

Ovlivnění povrchu manganistano-fosfátového povlaku plazmatem bylo zkoumáno měřením spekter měkkého rentgenového záření emitovaného elektronovými přechody u prvků obsažených v povlaku. Sledovanými prvky byl kyslík a fosfor. U kyslíku byly měřeny  $K_{\alpha}$  přechody a u fosforu byly měřeny  $K_{\beta}$  a  $L_{\alpha}$  přechody. Měření bylo prováděno na rastrovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-7600F pomocí vlnově disperzní spektroskopie (WDS). Pro ověření přesnosti byly před každým měřením vzorku měřeny standardy (Si pro P- $L_{\alpha}$ , Mo pro P- $K_{\beta}$ , a  $Cr_2O_3$  O- $K_{\alpha}$ ). Z měření standardů vyplynulo, že křivky mohou být zatíženy chybou o velikosti 1 Å, 0,0022 Å resp. 0,024 Å.

Na obrázku 39 jsou znázorněny  $K_{\alpha}$  linie kyslíku, všechny křivky plazmatem ošetřených povrchů (maximum při 23,82 Å) vykazují stejný posun -0,04 Å vůči neaktivovanému povrchu (23,86 Å). Expozicí vzorku ve všech plazmatech tedy došlo ke změně ve vazbách kyslíku.

V případě přechodů fosforu  $K_{\beta}$  došlo rovněž k mírnému posunu o hodnotu -0,001 Å, což je hodnota menší než chyba zjištěná pro tento přechod (viz obrázek 40).

Naměřené linie  $L_{\alpha}$  fosforu (obrázek 41) už vykazují u všech vzorků odlišný posun oproti neaktivovanému povrchu. Dekonvoluce spektra povlaku bez ovlivnění plazmatem je uvedena na obrázku 42. Dominantní pík 1 (103,6 Å) je dán přechody mezi valenčním pásem fosforu, vzniklým z orbitalů 3s a 3p a orbitaly 2s a 2p. Pík 4 (101,2 Å) svým záporným posunem -2,4 Å naznačuje původ ve valenční sféře elektro pozitivního prvku, tedy patrně hořčíku. Píky 2 (108,7 Å) a 3 (106,6 Å) odpovídají přítomnosti jednoduchých, resp. dvojných vazeb s kyslíkem.

Povrch vystavený argonovému plazmatu (obrázek 43) vykazuje výrazné posuny při vlnových délkách 96 Å a v rozmezí vlnových délek 107-114 Å. Lze pozorovat rozšíření píku 2 (108,7 Å), které odpovídá jednoduchým vazbám kyslíku na fosfor. Toto rozšíření je způsobeno změnou chemického okolí jednoduchých vazeb a rozpadu části dvojných vazeb (pík3, 106,6 Å<sup>9</sup>) mezi kyslíkem a fosforem na jednoduché vazby, což je doprovázeno přítomností nových terminálních skupin<sup>10</sup>. Při srovnání součtových křivek na obrázku 41 je zřejmé, že argonové plazma díky vysoké hybnosti a inertnosti způsobilo narušení nejvíce kyslíkových vazeb, což se projevilo rozšířením distribuce píku 2. Ve spektru je rovněž přítomen malý pík při 95,9 Å, jehož původ jsem však ani po průzkumu literárních údajů nedokázali identifikovat. S ohledem na jeho intenzitu však patrně nepůjde o příliš důležitou složku spektra.

Povlak aktivovaný dusíkovým plazmatem (obrázek 44) se odlišuje od zbylých křivek přítomností píku 5 při vlnové délce 107,1 Å. Přítomnost píku je způsobena přítomností dusíkatých skupin vzniklých na povrchu. Tento detail je dobře patrný i na součtové červené křivce na obrázku 41.

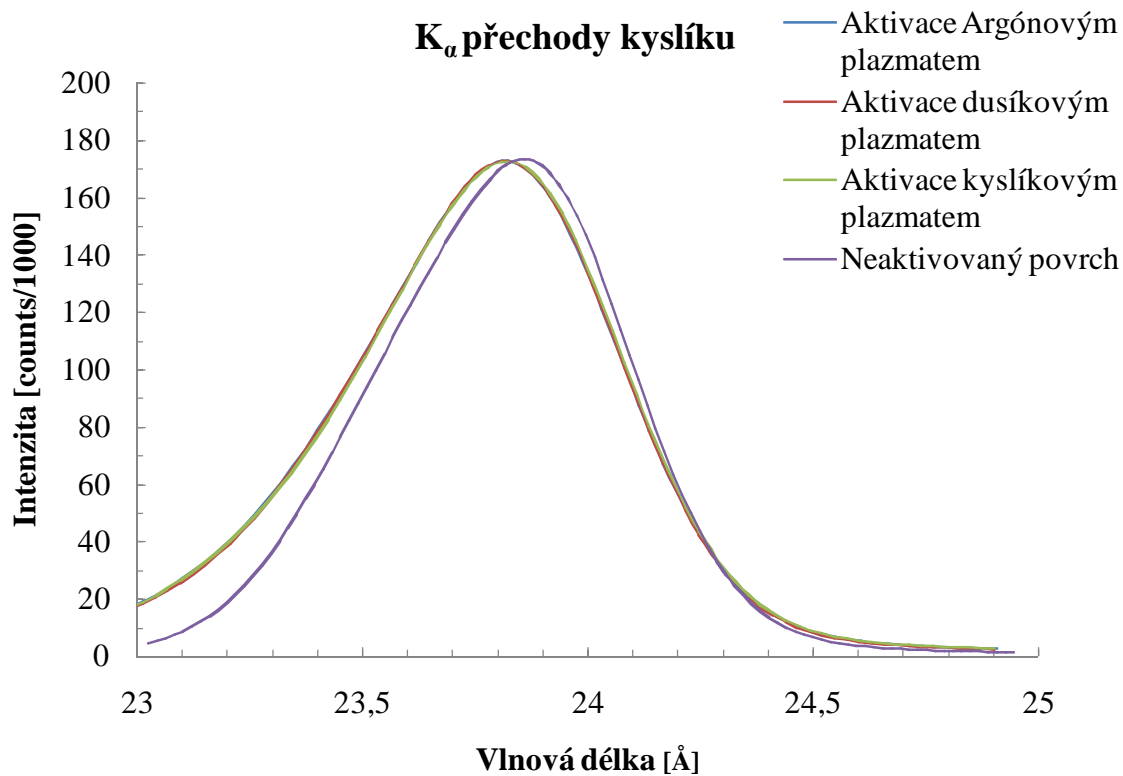
Manganistano-fosfátový povlak aktivovaný kyslíkovým plazmatem (obrázek 45) vykazuje změnu při 108 angströmech, což opět odpovídá změnám vazeb kyslíku na fosfor. Je patrné zvýšení intenzity píku 2 (a jeho poměru k píku 3 na hodnotu 1,5:1 oproti obvyklým 1,2:1) a jeho rozšíření – tyto jevy naznačují zvýšení celkového obsahu kyslíku v povrchu povlaku, což dobře odpovídá druhu užitého plazmatu. Je také patrné zvýšení relativní intenzity píku 4. Poměr píků 1 a 4 činí u ostatních hodnotu 9 :1, v tomto případě je hodnota poměru 4:1, což naznačuje možnost vytvoření nových vazeb mezi hořčíkem a fosforem, patrně přes kyslíkový můstek. To odpovídá i komentovanému zvýšení intenzity kyslíkového  $\sigma$ -píku 2. Tuto skutečnost bude vhodné v budoucnu ověřit prostřednictvím měření adheze povlaku ke slitině.

Souhrnně můžeme konstatovat, že užití všech tří druhů plazmatu vedlo k prokazatelnému ovlivnění chemických vazeb fosforečnanového povlaku. Bylo prokázáno, že tyto změny je možné pozorovat a interpretovat pomocí metody SXS.

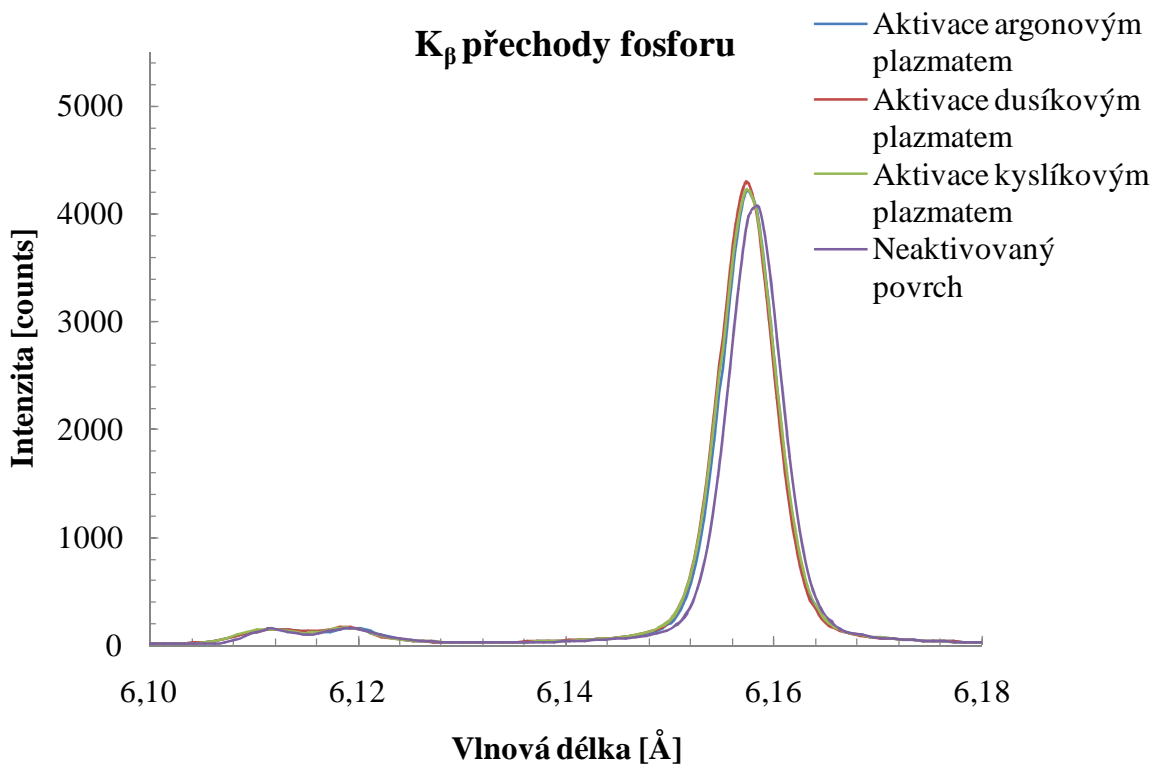
---

<sup>9</sup> Mírně elektropozitivní posun oproti kyslíkům s jednoduchou vazbou je patrně způsoben tzv. zpětnou donací pomocí  $\pi$  - systému

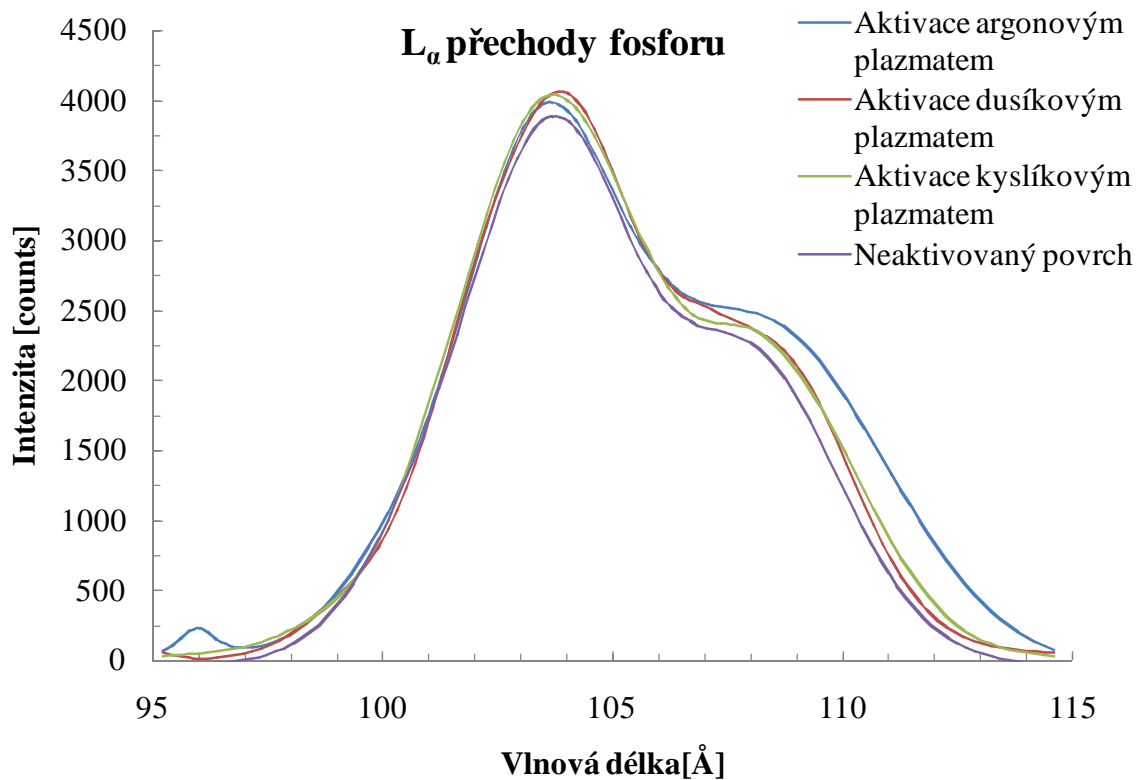
<sup>10</sup> Terminálními skupinami rozumíme obecně oblasti přerušování anorganického polymerního řetězce.



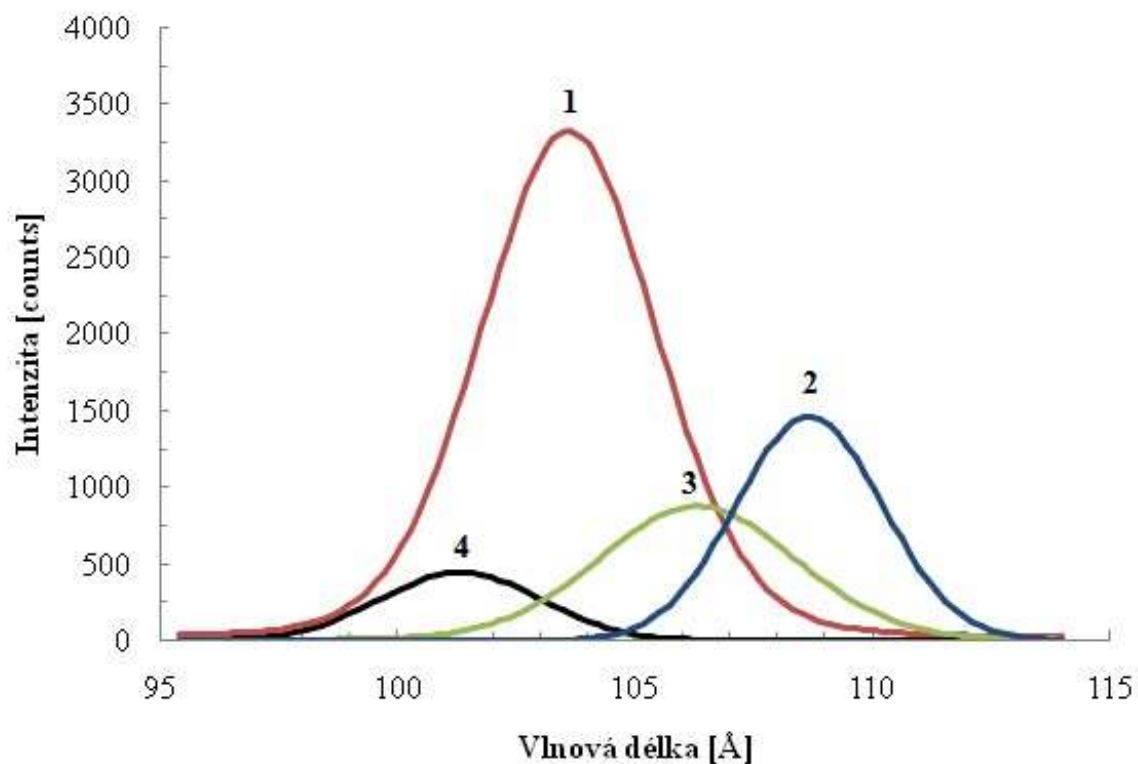
Obrázek 39:  $K_{\alpha}$  přechody kyslíku.



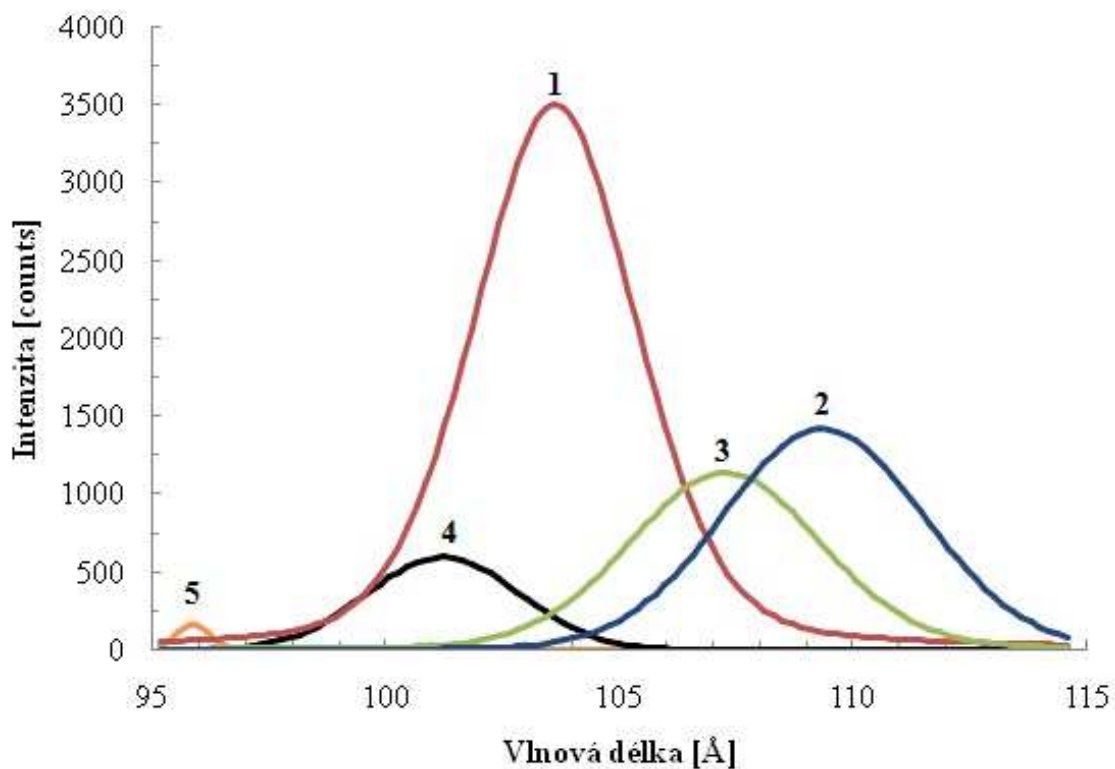
Obrázek 40:  $K_{\beta}$  přechody fosforu.



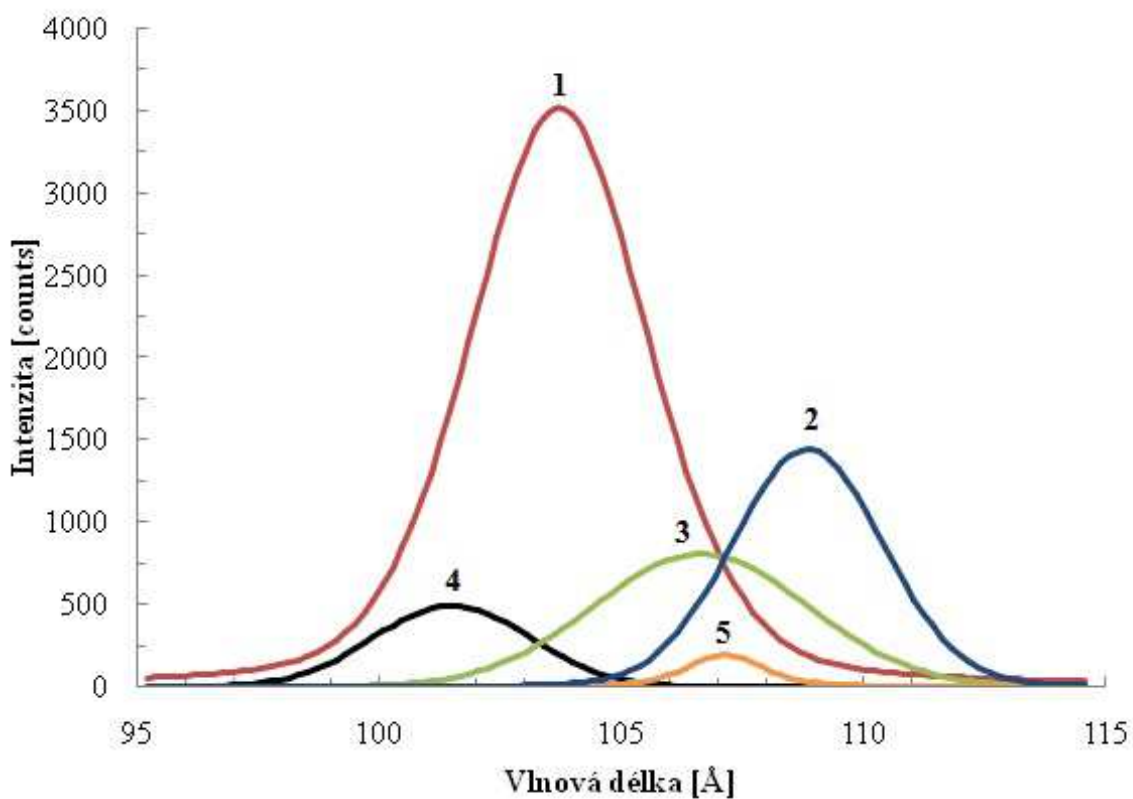
Obrázek 41:  $L_\alpha$  linie fosforu.



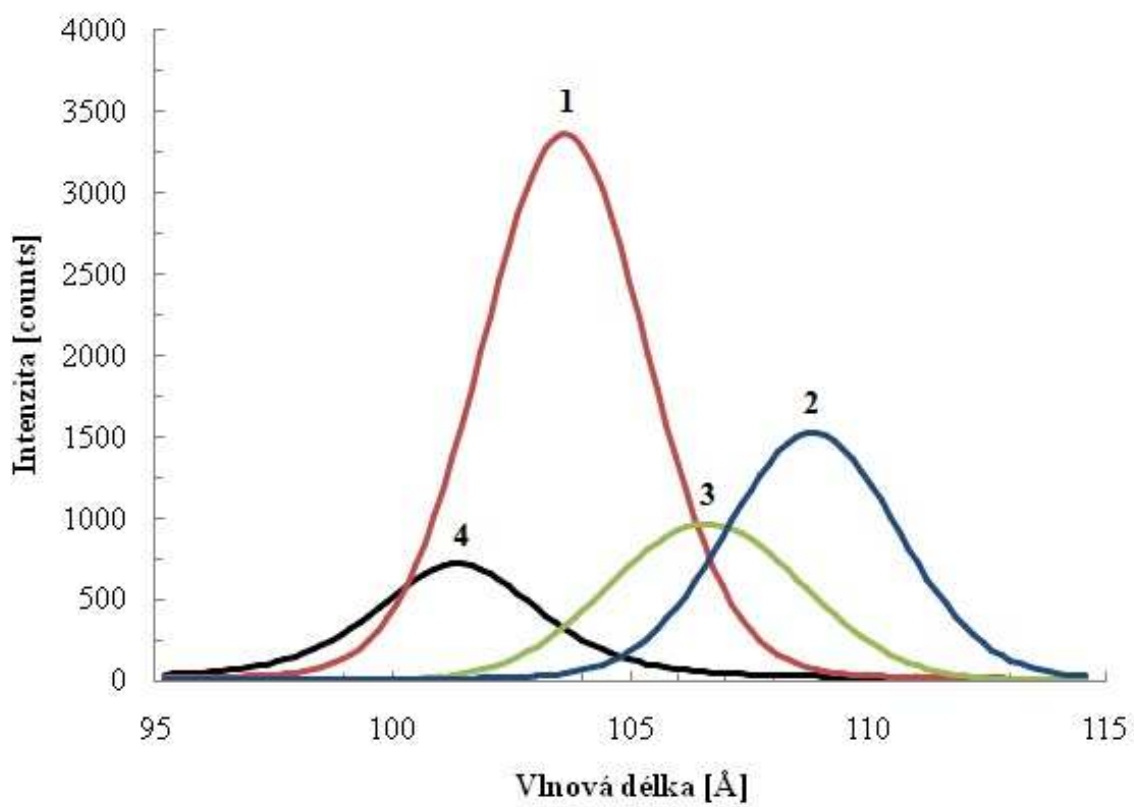
Obrázek 42: Jednotlivé složky spektra neovlivněného povrchu



Obrázek 43: Jednotlivé složky spektra povrchu ovlivněného argonovým plazmatem.



Obrázek 44: Jednotlivé složky spektra povrchu ovlivněného dusíkovým plazmatem.



Obrázek 45: Jednotlivé složky spektra povrchu ovlivněného kyslíkovým plazmatem.

## 6 ZÁVĚRY

Teoretická část této práce shrnuje obecné vlastnosti hořčíku a hořčíkové slitiny AZ91, konkrétně jsou popsány vlivy jednotlivých legovacích prvků na výsledné vlastnosti této slitiny. Byly rovněž shrnuty obecné korozní pochody kovů a jejich slitin, v návaznosti na to byl naznačen mechanismus koroze hořčíku a jeho slitin. Zvláštní pozornost byla věnována popisu protikorozní ochrany hořčíkových slitin konverzními povlaky, v rešeršní části pak byly shrnuty současné výsledky protikorozní ochrany hořčíkových slitin typu AZ pomocí konverzních povlaků.

Experimentální část byla zaměřena na tvorbu vybraných konverzních povlaků na lité a homogenizačně žíhané slitině AZ91. Pro přípravu chromátového konverzního povlaku na lité slitině byla použita modifikace postupu DOW 7 [42] a pro přípravu manganistano-fosfátového povlaku byl použit postup [43]. Tyto povlaky byly následně připraveny i na homogenizačně žíhané slitině AZ91, přičemž byl sledován vliv teploty lázně a doba expozice na strukturu výsledného povlaku. Dále byl proveden experiment, při kterém byl povrch manganistano-fosfátového povlaku vystaven po dobu 10 minut nízkoteplotnímu plazmatu. Ovlivněné struktury byly pozorovány metodou SXS.

- Na hořčíkové slitině AZ91 byly připraveny souvislé konverzní povlaky na bázi šestimocného chromu a manganistanu s fosforečnanem
- U obou povlaků připravovaných na žíhané slitině byly parametry teploty lázně a doba expozice v lázni sníženy. Chromátový povlak byl připraven při teplotě  $67,5 \pm 2,5$  °C s dobou expozice 50 minut a manganistano-fosfátový povlak byl připraven při teplotě  $60 \pm 2$  °C a s dobou expozice 6 minut.
- Úspěchem bylo naměření velmi vysokých hodnot polarizačního odporu a s tím spojených nízkých hodnot korozní proudové hustoty (přibližně  $24\,000 \Omega$  a  $1,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-3}$  u vyžíhané i lité slitiny) u manganistano-fosfátového povlaku..
- Testem v neutrální solné mlze byl potvrzen velmi dobrý ochranný účinek manganistano-fosfátového povlaku, kdy takto chráněný povrch žíhané slitiny odolal koroznímu napadení nejdéle (první korozní napadení po 12 hodinách). Špatné výsledky chromátového povlaku při tomto testu byly pravděpodobně způsobeny nehomogenitou tohoto povrchu.
- K vazebným změnám na povrchu manganistano-fosfátového povlaku vlivem plazmatu došlo ve všech použitých plynech. Nejvýraznější změnu vykazoval povrch vystavený argonovému plazmatu. Pozitivním zjištěním je možnost ověřovat vazebné změny povrchu pomocí WDS.

Při dalším výzkumu by bylo vhodné se zaměřit na další parametry přípravy konverzních povlaků kterými jsou například pH lázně, koncentrace a poměr jednotlivých látek, před a po úpravě vzorku. V případě plazmatické aktivace by bylo vhodné optimalizovat podmínky plazmatického výboje a prostudovat vliv aktivace na adhezi dalších vrstev.

Shrnutím všech závěrů lze konstatovat, že cílů vytyčených v této práci bylo dosaženo v plném rozsahu.

## 7 BIBLIOGRAFIE

1. **ROUČKA, J.** *Metalurgie neželezných slitin*. Brno : Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN 80-214-2790-6.
2. **VOJTĚCH, D.** *Kovové konstrukční materiály*. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1999. ISBN 80-7080-350-9.
3. **DRÁPALA, J.** *Hořčík, jeho slitiny a binární systém hořčík-příměs*. Ostrava : Technická univerzita Ostrava, 2004. ISBN 80-248-0579-0.
4. **JÖNSSON, M.** *Atmospheric Corrosion of Magnesium alloy*. Stockholm : KTH Chemical Science and Engineering, 2007.
5. **KAINER, K.U., a další.** Corrosion of magnesium and its alloys. *Shreirs Corrosion*. 2010, 2011-2041, stránky 5209-5218.
6. **LIANG, H., CHEN, S.-L. a and CHANG, Y.A.** A Thermodynamic Description of the Al-Mg-Zn System. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*. 1997, 28A.
7. **DORAZIL, E. a další.** *Nauka o materiálu II*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, 1979. str. 266. 55-600-79.
8. **SHREIR, L.L. a JARMAN, R.A. and BURSTEIN, G.T.** *Corrosion*. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2000. 0750610778.
9. **STANSBURY, E.E. a BUCHANAN, R.A.** *Fundamentals of electrochemical corrosion*. místo neznámé : ASM International, 2000.
10. **AMIRA, S.** *Influence of microstructure on corrosion behaviour and mechanical properties of some creep resistant magnesium alloys*. Québec : FACULTE DES SCIENCES ET DE GENIE, UNIVERSITÉ LAVAL, 2008.
11. **HADZIMA, B.** *Korózia zliatin Mg-Al-Zn*. Žilina : Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícká fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, 2003. str. 123.
12. **POURBAIX, M.** *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Houston-Texas : National Association of Corrosion Engineers, 1974.
13. **ČERNÝ, M.** *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha : SNTL Nakladatelství technické literatury, 1984. ISBN 04-239-84.
14. **CONCEICAO, T.F.** *Corrosion protection of magnesium AZ31 alloy sheets by polymer coatings*. Berlín : Der Technischen Universität Berlin, 2011.
15. **SONG, G. and ATRENS, A.** Understanding magnesium corrosion: A framework for improved alloy performances. *Advanced Engineering Materials*. 2003, 12, stránky 837-858.
16. **KREIBICH, V.** *Teorie a technologie povrchových úprav*. Praha : Vydavatelství ČVUT, 1996. str. 89. 80-01-01472-X.
17. **POMMIERS, S., a další.** Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys. *Corrosion science*. 2014.
18. **ZHAO, J., a další.** Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminium alloy. *Surface and Coating Technology*. 2001, 140, stránky 51-57.
19. **KOUISNI, L., a další.** Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 1: study of the formation and the growth of zinc phosphate film. *Surface and Coatings Technology*. 2004, 185, stránky 58-67.
20. **KULINICH, S.A., a další.** Growth of permanganate conversion coating on 2024-Al alloy. *Thin Solid Films*. 2007, 515, stránky 8386-8392.

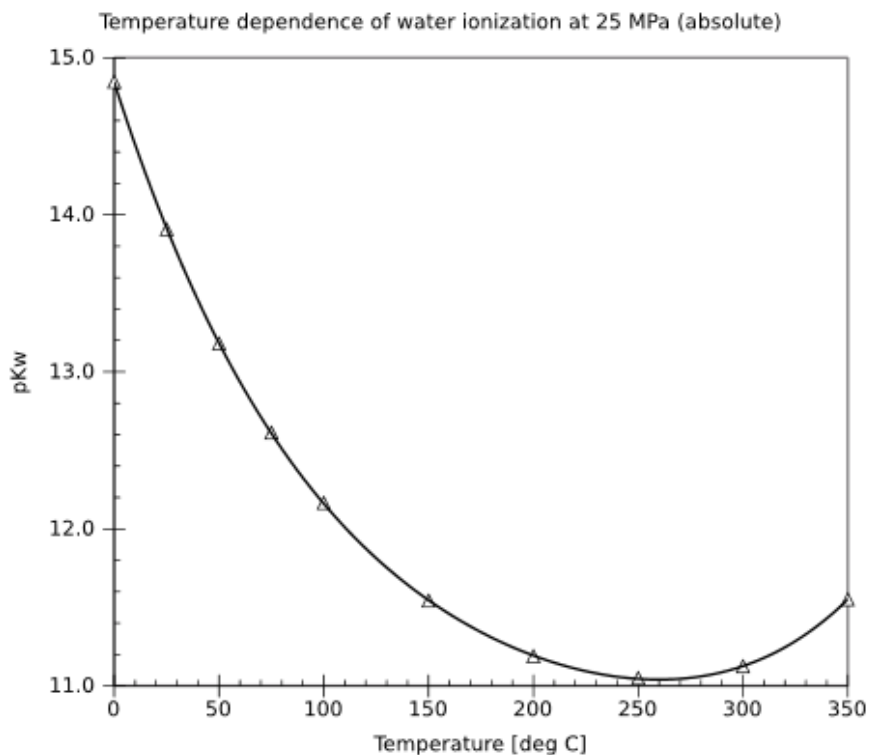
21. **LI, L., a další.** Formation and characterisation of cerium conversion coatings on magnesium alloys. *Journal of Rare Earths*. 2008, 28, stránky 383-387.
22. **TAKENAKA, T., a další.** Improvement of corrosion resistance of magnesium metal by rare earth elements. *Electrochimica Acta*. 2007, 53, stránky 117-121.
23. **BŘEZINA, M.** *Hořčíkové slitiny*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. stránky 48 Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
24. **BGALÁ, P., a další.** Ceria/stannate multilayer coatings on AZ91D Mg alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2012, Sv. 206, stránky 4855-4863.
25. **CHEN, X.-B., a další.** Double-layered manganese phosphate conversion coating on magnesium alloy AZ91D: Insights into coating formation, growth and corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*. 2013, 217, stránky 147-155.
26. **CHEN, X.-B., BIRBILIS, N. a ABBOTT, T.B.** Effect of [Ca<sup>2+</sup>] and [PO<sub>3</sub>] levels on the formation of calcium phosphate. *Corrosion science*. 2012, 55, stránky 226-232.
27. **PHUONG, N. V., a další.** Effect of microstructure on the zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloy AZ91. *Applied Surface Science*. 2013, 264, stránky 70-78.
28. **CHEN, Y., a další.** An investigation of new barium phosphate chemical conversion coating on AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2012, 210, stránky 156-165.
29. **WANG, X., a další.** Effect of cerium additive on aluminum-based chemical conversion coating on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*. 2013, 280, stránky 467- 473.
30. **CUI, X., a další.** The formation of neodymium conversion coating and the influence of post-treatment. *Applied Surface Science*. 2012, 258, stránky 3249 - 3254.
31. **HAMDY, A. S., BUTT, D.P.** Novel smart stannate based coatings of self-healing functionality for AZ91D magnesium alloy. *Electrochimica acta*. 2013, 97, stránky 296- 303.
32. **PHUONG, N.V. a MOON, S.** Comparative corrosion study of zinc phosphate and magnesium phosphate conversion coatings on AZ31 Mg alloy. *Materials letters*. 2014.
33. **LOPÉZ-SANTOS, C., a další.** Nitrogen plasma functionalization of low density polyethylene. *Surface and Coatings Technology*. 2010, 205, stránky 335-3364.
34. **CHU, L., KNOLL, W. a FÖRCH, R.** Biologically Multifunctional Surfaces Using Plasma Polymerization Methods. *Plasma Processes and Polymers*. 2006, stránky 498-505.
35. **BOČKOVÁ, J., a další.** Collagen-grafted ultra-high molecular weight polyethylene for biomedical applications. *Chemical papers*. 2008, 62, stránky 580-588.
36. **MERCX, F. P. M.** Improved adhesive properties of high-modulus polyethylene structures: 3. Air-and ammonia-plasma treatment. *Polymers*. 1993, 10, stránky 2098-2107.
37. **PŘIKRYL, R.** Ústní sdělení.
38. **OMELKOVÁ, J.** Ústní sdělení.
39. **DRÁBIKOVÁ, J.** *Fluoridové povlaky hořčíku připravené v tavenině*. místo neznámé : Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 103 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D., 2014.
40. **9227, ČSN EN ISO.** *Korozní zkoušky v umělých atmosférách: Zkoušky solnou mlhou*. Praha : Český normalizační institut, 2007. str. 24.

41. **KOSÁR, P.** *Niklové povlaky hořčkových slitin.* místo neznámé : Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 88 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D., 2013.
42. Surface Treatments for Magnesium Alloys in Aerospace & Defence. *Magnesium Elektron: Service & Innovation in Magnesium.* [Online] [Citace: 7. 12 2013.] <http://www.magnesium-elektron.com/data/downloads/ds256su0.pdf>.
43. **ZHANG, H., a další.** A chrome-free conversion coating for magnesium-lithium alloy by a phosphate-permanganate solution. *Surface and Coatings Technology.* 2008, 202, stránky 1825-1830.
44. **TKACZ, J.** *Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku.* Brno : Vysoké učení technické v brně, Fakulta chemická, 2013. str. 222. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc..
45. **VARGAFTIK, N. B., VOLKOV, B. N. a VOLJAK, L.D.** *International Tables of the Surface Tension of Water.* Moskva : Moscow Aviation Institute, 1983. 0047-2689.
46. **FONTANA, M.G.** *Corrosion engineering.* 3. vydání. New York : McGraw-Hill, 1987. str. 556. 0-07-021-463-8.
47. **KLIKORKA, J., HÁJEK, B. a VOTINSKÝ, J.** *Obecná a anorganická chemie.* 1. vyd. Praha : SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1985.

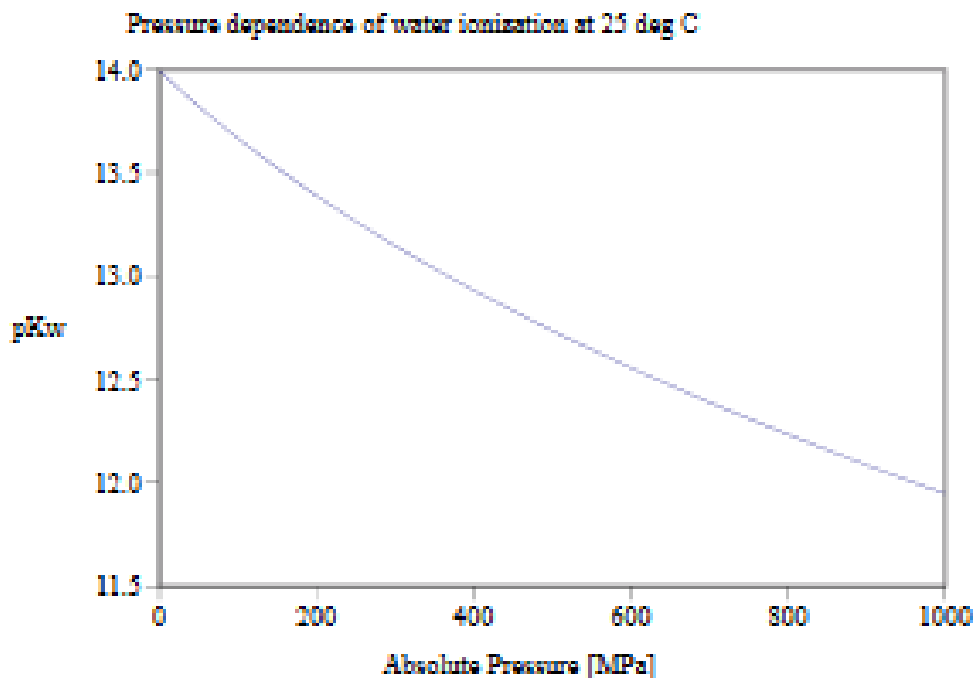
## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AZ91	Hořčíková slitina obsahující přibližně 9 % hliníku a 1 % zinku
AZ91D	Hořčíková slitina AZ91 s vyšším obsahem manganu
AZ31	Hořčíková slitina obsahující přibližně 3 % hliníku a 1 % zinku
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
EDX	Energiově disperzní analýza
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
XRD	Rentgenová difrakce
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
WDS	Vlnově disperzní spektroskopie
FE-SEM	Rastrovací elektronový mikroskop s polem řízeným zdrojem
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
ČSN EN	Česká technická norma, která zavádí do soustavy českých norem evropskou normu
$I_{\text{corr}}$	Korozní proudová hustota
$E_{\text{corr}}$	Korozní potenciál
$R_p$	Polarizační odpor
$\gamma$ fáze	Intermetalická fáze hořčíku a hliníku $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$
$\delta$ fáze	Tuhý roztok hliníku v hořčíku
NSS	Neutral Salt Spray - korozní test v neutrální solné mlze
$i_a$	Anodická proudová hustota
$i_k$	Katodická proudová hustota
$i_0$	Rovnovážná výměnná proudová hustota
$\eta$	Přepětí
$E_{\text{eq}}$	Rovnovážný elektrodový potenciál
$E$	Elektrodový potenciál
$\Delta G$	Změna volné Gibbsova energie
$\Delta G^\circ$	Standardní volná Gibbsova energie
$E^\circ$	Standardní elektrodový potenciál
$F$	Faradayova konstanta
PE	Polyetylén
UHMWPE	Polyetylén o velmi vysoké molekulové hmotnosti
CLSM	Konfokální laserová rastrovací mikroskopie
PVA	Polyvinylalkohol
SXS	Dlouhovlnná rentgenová emisní spektroskopie

## 9 PŘÍLOHA 1

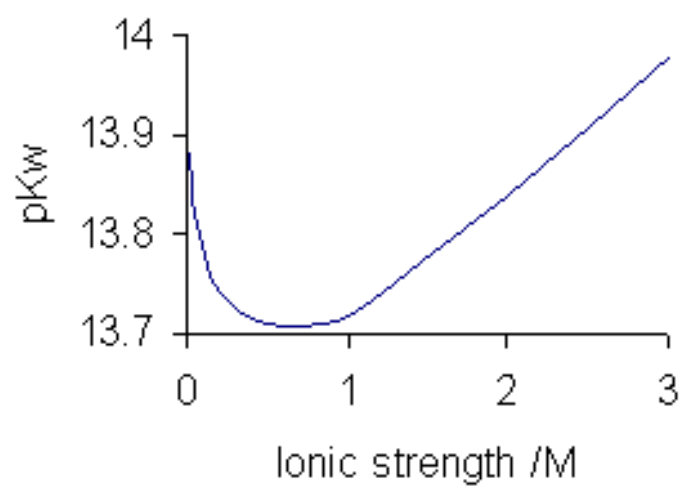


PI.1: Teplotní závislost záporně vzatého dekadického logaritmu autoptorolytické konstanty vody (při tlaku 25 MPa)<sup>11</sup>



PI.2: Tlaková závislost záporně vzatého dekadického logaritmu autoptorolytické konstanty vody<sup>11</sup>

<sup>11</sup>Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2006, vol. 35, issue 1. ISSN 00472689. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd/35/1/10.1063/1.1928231>



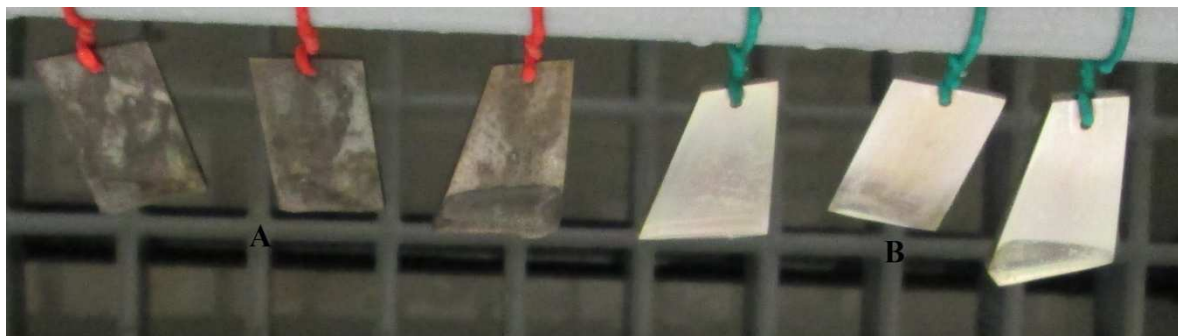
*Pl.3: Závislost záporně vzatého dekadického logaritmu autoionizační konstanty vody na iontové síle<sup>12</sup>*

<sup>12</sup>BARTHEL, J, KRIENKE, H a KUNZ, W. *Physical chemistry of electrolyte solutions: modern aspects*. New York: Springer, c1998, xvii, 401 p. ISBN 37-985-1076-8.

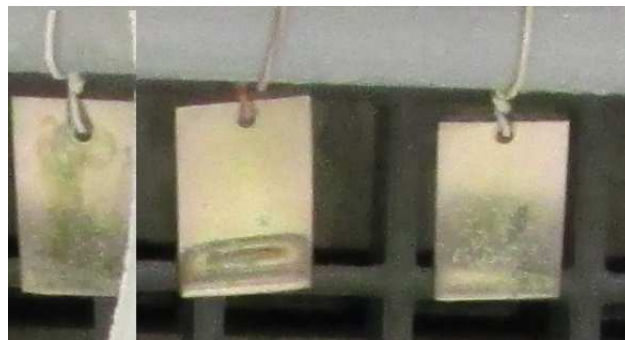
## 10 PŘÍLOHA 2



*P2.1: Vzorokly lité slitiny po 4 h v neutrální solné mlže. A - neošetřená slitina, B - chromátový povlak.*



*P2.2: Povlaky na žíhané slitině po 4 h v neutrální solné mlže. A - chromátový povlak, B - manganistano-fosfátový povlak.*



*P2.3: Manganistano-fosfátový povlak na lité slitině po 4 h v neutrální solné mlže.*



*P2.4: Vzorok lité slitiny po 8 h v neutrální solné mlze. A - neošetřená slitina, B - chromátový povlak.*



*P2.5: Povlaky na žíhané slitině po 8 h v neutrální solné mlze. A - chromátový povlak, B - manganistano-fosfátový povlak.*



*P2.6: Manganistano-fosfátový povlak na lité slitině po 8 h v neutrální solné mlze.*



*P2.7: Povlaky na lité slitině po 12 h v neutrální solné mlze. A - neošetřená slitina, B - chromátový povlak.*



*P2.8: Povlaky na žíhané slitině po 12 h v neutrální solné mlze. A - chromátový povlak, B - manganistano-fosfátový povlak.*



*P2.9: Povlaky na lité slitině po 12 h v neutrální solné mlze. A manganistano-fosfátový povlak.*



*P2.10: Neošetřená slitina AZ91 po 24 h v neutrální solné mlze.*



*P2.11: Manganistano-fosfátový povlak na žíhané slitině po 24 h v neutrální solné mlze.*



*P2.12: Manganistano-fosfátový povlak na lité slitině po 24 h v neutrální solné mlze.*



*P2.13: Cromátový povlak na žíhané slitině po 24 h v neutrální solné mlze.*



*P2.14: Cromátový povlak na lité slitině po 24 h v neutrální solné mlze.*