



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## KOROZE NEŽELEZNÝCH KOVOVÝCH MATERIÁLŮ

CORROSION OF NONFERROUS METAL MATERIALS

### DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Barbora Ševčíková

### ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

BRNO 2018

## Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: **Ing. Barbora Ševčíková**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.**  
Akademický rok: 2017/18

### Název dizertační práce:

Koroze neželezných kovových materiálů

### Zadání dizertační práce:

Cílem disertační práce je zkombinovat teoretické poznatky pro komplexní řešení daného tématu pomocí inovativních metod. Zhodnotit vliv mikrostruktury na korozní odolnosti hořčíkových slitin pomocí tepelného zpracování. Vytvořit kompaktní konverzní povlak na těchto slitinách zvyšující korozní odolnost. Závěrem disertační práce bude vyhodnotit korozní odolnosti připravených povlaků pomocí ponorových zkoušek, potenciodynamického měření a elektrochemické impedanční spektroskopie.

### Termín odevzdání dizertační práce: 30.9.2018

-----  
Ing. Barbora Ševčíková  
student(ka)

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
vedoucí práce

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

V Brně dne 5.1.2018

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Předkládaná dizertační práce se blíže zabývá korozní odolností neželezných kovů. Ke komplexnímu poznání možností zvýšení korozní odolnosti je třeba pochopení jednotlivých vlivů působících na korozní systém vzorku a jeho okolního prostředí. Za tímto účelem je teoretická část zaměřena na tepelné zpracování, korozi a ochranné povlaky neželezných kovů.

Pro bližší zkoumání bylo nutné definovat několik konstantních proměnných. Za tímto účelem byla vybrána skupina hořčíkových slitin, a z nich konkrétně slitina AZ91 a elektrolyt 3,5% roztok NaCl. Slitina AZ91 má heterogenní strukturu tvořenou tuhým roztokem hliníku v hořčíku, intermetalickou fází  $Al_{12}Mg_{17}$  a jejich eutetikem. Na těchto heterogenitách dochází k vzniku lokálních mikročlánků a tedy přednostní korozi. K zvýšení korozní odolnosti této slitiny je navržen kombinovaný proces tepelného zpracování a vytvoření ochranného fosfátového povlaku. K cílenému vytvoření požadované struktury ovlivňující následné vylučování kompaktního povlaku bylo definováno homogenizační žíhání s precipitačním vytvrzováním T6.

Mezi dílčí cíle práce patří optimalizace běžných procesů pro zefektivnění zavedených procesů v technické praxi. K tomuto účelu bylo navrženo optimalizované tepelné zpracování T6 pomocí urychleného chlazení vzorku do vody či kapalného dusíku. Modifikace běžného postupu fosfátování spočívala ve vynechání kroku aktivace. Korozní odolnost připravených vzorků je hodnocena pomocí ponorových zkoušek a elektrochemických metod - kombinovaných potenciodynamických křivek a elektrochemické impedanční spektroskopie. K urychlení zhodnocení zkorodované plochy vzorku v technické praxi je navrženo využití automatické obrazové analýzy.

Pomocí elektrochemických metod bylo prokázáno podstatné zlepšení korozní odolnosti tohoto systému oproti tepelně nezpracovaným vzorkům. Zároveň navržené modifikace postupů je pro specifické účely možné aplikovat. Vlivem urychleného ochlazování je dosaženo homogennější struktury a tím lze vytvořit kompaktnější ochranný povlak. Pro některé druhy fosfátů, v našem případě manganistano-fosfátových povlaků, lze vynechat krok aktivace a detekci fází lze použít pro hodnocení rovnoměrné koroze vzorků.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Tepelné zpracování, precipitační vytvrzování, koroze, konverzní povlaky, slitina AZ91, potenciodynamické křivky, elektrochemická impedanční spektroskopie.

## **ABSTRACT**

In the presented dissertation thesis, I closely focused on corrosion resistance of non-ferrous metals. For full understanding of the possibilities for increasing corrosion resistance, it was vital to initially recognize the influences to the corrosion system of the samples and their surrounding environment. For this purpose, I focused on heat treatment, corrosion, and protective coatings, in the theoretical part of the thesis.

For the subsequent research, it was necessary to define several constant variables, first. For this purpose, I have chosen a group of magnesium alloys, namely AZ91 Alloy and 3.5% NaCl Electrolyte. AZ91 Alloy is of heterogenous structure formed by a solid solution of aluminum in magnesium, intermetallic phase  $Al_{12}Mg_{17}$ , and their eutectic. Local microcells tend to occur in these heterogeneities, which leads to faster corrosion. In order to increase corrosion resistance of the alloy, I used a combination of heat treatment and protective phosphate coating. For creating of the desired structure, which further affects compact coating formation, I selected a process involving solution heating with precipitation hardening T6.

Secondary goals of the thesis involved optimization of standard technical procedures for the sake of increasing efficiency. With regard to this goal, I introduced optimized heat treatment T6 using accelerated cooling of a sample in water and liquid nitrogen. A modification besides the standard phosphating procedure was carried out with no activation step. For evaluation of corrosion resistance of the samples, I conducted water immersion tests using electrochemical methods; such as potentiodynamic curves combined with electrochemical impedance spectroscopy. In order to streamline the evaluation of the corrosion surface in technical practice, I used automatic detection.

Substantial improvement of corrosion resistance of the above mentioned system, compared to heat-untreated samples, was proven through electrochemical methods. Due to accelerated cooling, a more homogeneous structure was achieved, which could be further utilized to create more uniform protective coating. For some phosphate coating, specifically manganese phosphate coating, I identified certain modifications that were in line with the set goals; i.e. skipping the activation phase, and using automatic detection for evaluation of uniform corrosion on the samples.

## **KEYWORDS**

Heat treatment, conversion coatings, precipitation hardening, AZ91 alloy, potentiodynamic curves, impedance spectroscopy.

ŠEVČÍKOVÁ, B. *Koroze neželezných kovových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 139 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto svému vedoucímu prof. Ing. Jaromírovi Havlicovi, DrSc. za pomoc a podporu během celé doby mého doktorského studia.

Především bych ráda chtěla poděkovat školiteli specialistovi Ing. Jaromíru Wasserbauerovi, Ph.D. a zpočátku studia i Ing. Martinu Zmrzlému, Ph.D. za jejich odborné vedení, podporu a připomínky během doktorského studia a konzultace při zpracování článků a dizertační práce.

Velké díky patří také všem kolegům Laboratoře kovů a koroze při Vysokém učení technickém, kteří mne podporovali během celého mého studia a za pomoc během realizace dizertační práce. Jmenovitě Ing. Jakubovi Tkaczovi, Ph.D., Ing. Matějovi Březinovi, Ing. Julianě Drábikové, Ing. Jozefovi Mindovi, Ing. Martinovi Buchtíkovi, Ing. Michaele Krystýnové a kolegovi z doktorského studia Ing. Janu Koubovi.

Další dík patří taktéž Ing. Pavlu Doležalovi za konzultace a měření na fakultě strojního inženýrství při Vysokém učení technickém.

Nemalou měrou bych ráda poděkovala rodičům, manželovi, sestře a švagrovi za podporu a trpělivost během studia a převážně zpracování dizertační práce.

Největší díky patří však celé Fakultě chemické, jejím zaměstnancům a všem výše zmiňovaným za umožnění dálkového studia, což často znamenalo spolupráci mimo pracovní dobu, o víkendech a nad rámec běžných pracovních povinností. Bez jejich ochoty a podpory by nebylo možné studium touto formou úspěšně absolvovat.

<u>1</u>	<u>ÚVOD.....</u>	<u>9</u>
<u>2</u>	<u>NEŽELEZNÉ KOVY.....</u>	<u>10</u>
2.1	HOŘČÍK A JEHO SLITINY .....	10
2.2	CHARAKTERISTIKA A VLASTNOSTI VYBRANÉ SLITINY AZ91 .....	13
<u>3</u>	<u>TEORIE TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ NEŽELEZNÝCH KOVŮ .....</u>	<u>15</u>
3.1	DIFÚZE V KOVECH A SLITINÁCH.....	15
3.2	FICKOVY ZÁKONY .....	18
3.3	PRINCIPY TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ .....	20
3.5	DVOUFÁZOVÁ STRUKTURA.....	31
<u>4</u>	<u>TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ HOŘČÍKOVÝCH SLITN.....</u>	<u>33</u>
4.1	LITÉ SLITINY .....	33
4.2	TVÁŘENÉ SLITINY .....	33
4.3	DRUHY TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ .....	33
4.4	PREVENCE MOŽNÝCH PROBLÉMŮ BĚHEM TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ.....	37
4.5	SOUČASNÉ VÝZKUMY V OBLASTI VLIVU TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ NA STRUKTURU .....	39
<u>5</u>	<u>KOROZE NEŽELEZNÝCH KOVŮ .....</u>	<u>41</u>
5.1	TERMODYNAMIKA KOROZE .....	42
5.2	KINETIKA KOROZE VE VODNÉM PROSTŘEDÍ .....	47
5.3	ELEKTROCHEMICKÉ VYHODNOCENÍ KOROZNÍHO PROCESU .....	48
5.4	MĚŘENÍ KOROZNÍ RYCHLOSTI .....	51
5.5	KOROZE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN .....	56
5.6	SOUČASNÉ VÝZKUMY V OBLASTI KOROZE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN .....	59
<u>6</u>	<u>OCHRANNÉ POVLAKY .....</u>	<u>60</u>
6.1	OCHRANNÉ POVLAKY HOŘČÍKOVÝCH SLITIN .....	60
6.2	PŘEDÚPRAVY POVRCHU .....	61
6.3	ELEKTROCHEMICKÉ POKOVENÍ.....	62
6.4	KONVERZNÍ VRSTVY.....	62
6.5	ELEKTROCHEMICKÉ OCHRANY .....	65
6.6	ORGANICKÉ POVLAKY .....	66
6.7	SOUČASNÉ VÝZKUMY V OBLASTI POVLAKŮ HOŘČÍKOVÝCH SLITIN.....	67
<u>7</u>	<u>SHRNUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI .....</u>	<u>69</u>

<u>8</u>	<u>CÍLE PRÁCE .....</u>	<u>70</u>
<u>9</u>	<u>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</u>	<u>71</u>
9.1	MATERIÁL .....	71
9.2	PŘÍSTROJE A POMŮCKY .....	72
9.3	CHEMIKÁLIE .....	72
9.4	PŘEDÚPRAVA POVRCHU .....	73
<u>10</u>	<u>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I .....</u>	<u>74</u>
10.1	TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ.....	74
10.2	HODNOCENÍ STRUKTURY .....	74
10.3	HODNOCENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	75
10.4	VÝSLEDKY A DISKUZE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI I .....	75
10.5	SHRNUTÍ EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI I .....	82
<u>11</u>	<u>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II .....</u>	<u>83</u>
11.1	MANGANISTANO-FOSFÁTOVÉ POVLAKY (Mn-P POVLAKY) .....	83
11.2	ZINEČNATO-FOSFÁTOVÉ POVLAKY (Zn-P POVLAKY) .....	84
11.3	VÝSLEDKY A DISKUZE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI II .....	85
11.4	SHRNUTÍ EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI II .....	94
<u>12</u>	<u>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST III .....</u>	<u>95</u>
12.1	PONOROVÉ ZKOUŠKY.....	95
12.2	DETEKCE FÁZÍ .....	95
12.3	POTENCIODYNAMICKÉ ZKOUŠKY .....	96
12.4	EIS.....	97
12.5	VÝSLEDKY A DISKUZE EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI III .....	98
12.6	SHRNUTÍ EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI III .....	113
<u>13</u>	<u>ZÁVĚR .....</u>	<u>114</u>
<u>14</u>	<u>SEZNAM LITERATURY .....</u>	<u>116</u>
<u>15</u>	<u>POUŽITÉ SYMBOLY A ZKRATKY.....</u>	<u>124</u>
<u>16</u>	<u>SEZNAM PŘÍLOH.....</u>	<u>125</u>
<u>17</u>	<u>PŘÍLOHY.....</u>	<u>126</u>

# 1 ÚVOD

Koroze, degradace materiálu, je i přes značný pokrok v oblasti korozního inženýrství jedním z nejčastěji diskutovaných témat týkajících se materiálového inženýrství. Tento jev má na svědomí ekonomické ztráty v řádech miliard dolarů [1] a další nevyčíslitelné pohromy. Dalším zajímavým významem koroze je sledování stavu životního prostředí, neboť míře znečištění atmosféry, vody i půdy je přímo úměrná korozní agresivita těchto prostředí.

Kovové materiály jsou i přes stále se zvyšující objem makromolekulárních látek využívaných v průmyslu jednou z nejběžněji používaných technických surovin. Prakticky žádné odvětví se neobejde bez použití kovových materiálů, jak z důvodů ekonomických, či splnění mechanických požadavků. [1]

V současnosti se z neželezných kovů rozšiřuje využití hořčíku a jeho slitin v automobilovém, leteckém, spotřebním a vojenském průmyslu. Rostoucí spotřeba tohoto neželezného kovu je dána kombinací dobrých mechanických vlastností: velmi nízkou specifickou hmotností (cca 25 % ve srovnání s běžnou ocelí), odolností proti tečení, dobrou obrobitelností a slévatelností. [2] Výsledkem je významné snížení provozních nákladů a obsahu CO<sub>2</sub> v ovzduší.

Hlavním negativem širokého použití těchto slitin je vysoká smrštitelnost při tuhnutí a chemická reaktivita s okolní atmosférou. [3] Z tohoto důvodu je oblast výzkumu orientována na nalezení efektivních technologií k zvýšení odolnosti proti korozi [4, 5], formulace nových vícesložkových slitin [6] a tepelného, tepelně-mechanického a tepelně-chemického zpracování [7-9]. K tomuto trendu přispívá také fakt, že jsou nadále zpřísňována kritéria ochrany životního prostředí a výběr vhodných chemikálií použitelných k ochraně aktivních povrchů je stále omezován. Proto je kladen důraz na rychlý vývoj v oblasti konverzního povlakování. [10]

Stejně jak se rozšiřují poznatky v oblasti výzkumu technologií k dosažení požadovaných vlastností materiálů, dochází i k rychlému vývoji v oblasti metod měření a vyhodnocování dat pomocí odezvy a měření dalších fyzikálních veličin. K zlepšení výše zmiňovaných vlastností hořčíkových slitin je potřeba porozumění komplexnímu systému chování kovových materiálů, vlivu okolního prostředí a znalost nových technologií, stejně tak jako orientace se a interpretace výsledků získaných pomocí jednotlivých metod. [11-15]

Předkládaná práce blíže rozebírá vztahy jednotlivých procesů ovlivňující definovaný cíl zlepšení korozní odolnosti. K ověření a rozboru výsledků byla vybrána hořčíková slitina AZ91, tepelné zpracování a vytvoření konverzních ochranných povlaků.

## 2 NEŽELEZNÉ KOVY

Pojmem neželezné kovy je obecně označována skupina kovových prvků a jejich slitin, které jsou tvořeny jiným základním prvkem než železem. Vycházíme-li z periodické soustavy prvků, jedná se o 55 prvků. V technické praxi se vždy vybírá materiál, který poskytuje ve výsledku kombinaci nejlepších mechanických vlastností, nejnižší hmotnosti, snadné technologii výroby a co možná nejnižší ceny. Čisté kovy samy o sobě vykazují špatné mechanické vlastnosti, a proto jsou v technické praxi využívány jen zřídka. Optimální vlastnosti jsou tedy hledány u slitin dvou a více kovů. Nejvíce aplikované z této škály jsou slitiny hliníku, jejichž podíl představuje více než 90 % hmotnosti všech odlitků z neželezných slitin. V posledních letech vzrostla poptávka po odlitcích z hořčíkových slitin, vzhledem k jeho nižší hmotnosti a srovnatelným vlastnostem s hliníkovými slitinami. Další významnou skupinu tvoří slitiny mědi a zinku. Pro aplikace za zvýšených teplot jsou vhodné slitiny niklu, které se používají například jako součásti motorů. Poslední skupinu tvoří slitiny titanu, které nalézají uplatnění pro speciální účely jako je medicína (biokompabilita) či kosmický průmysl. [16]

### 2.1 Hořčík a jeho slitiny

Od konce minulého století byl zaznamenán největší nárůst výroby hořčíku ze všech neželezných kovů, který je dán širokým uplatněním v automobilovém a leteckém průmyslu. Hořčík je nejlehčím kovovým konstrukčním materiálem (o 30 % lehčí než hliník), tvoří 2 % zemské kůry a je obsažen v dostatečném množství v mořských vodách (0,13 %), což poskytuje dostatečný potenciál k těžbě. Vzhledem k nízké hustotě jeho slitin ( $1\ 700 - 1\ 900\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), dobré obrobitelnosti a slévateľnosti se rozšířil výzkum v oblasti využití těchto slitin ve všech technických odvětvích. Mezi nejvýznamnější negativní vlastnosti patří nízká hodnota modulu pružnosti v tahu, vysoká smršťivost při tuhnutí (4,2 %) a vysoká reaktivita. Nízká korozní odolnost je dána ochotou poskytovat dva valenční elektrony při redukčních reakcích a vysokou afinitou ke kyslíku. [17]

Čistý hořčík se používá jako látka absorbující kyslík při výrobě niklu a slitin mědi, jako prostředek k odstranění síry v železářském a ocelářském průmyslu, a jako redukční činidlo při výrobě beryllia, titanu, zirkonia, hafnia a uranu. Další významné využití hořčíku spadá do oblasti organické chemie, jako Grignardovo činidlo. V jemně rozptýlené formě nalézá hořčík uplatnění také v pyrotechnice, a to jako ryzí kov či ve slitinách s hliníkem. Relativní postavení v elektrochemické řadě kovů umožňuje díky jeho nízké hodnotě standardního elektromotorického napětí taktéž použití jako katodické ochrany jiných kovů vůči korozi, konstrukci suchých článků a rezervních baterií. [18]

Podle způsobu zpracování se slitiny hořčíku rozdělují na slévárenské slitiny a tvářené slitiny. Podle chemického složení se však vzájemně od sebe neliší a proto rozdělení níže se zaměřuje převážně na rozdíly vlivem jednotlivých prvků a vliv zpracování je diskutován v kapitole 4.

## 2.1.2 Značení hořčíkových slitin

Značení slitin udávající mezinárodní norma ASTM [19] se skládá ze 2 až 3 písmen legujících prvků a hmotnostních procent legujících prvků v pořadí v jakém byly prvky uvedeny (Tabulka 1). První dvě části značky tvořené písmeny určují hlavní přísadové prvky, třetí znak rozlišuje mezi slitinami se stejným obsahem přísadových prvků. Může následovat třídící znak určující stupeň čistoty slitiny (A-E) nebo označení HP (high purity – vysoká čistota) a za pomlčkou tepelné zpracování (kapitola 4.3). Pro případ námi vybrané slitiny pro bližší zkoumání bude slitina značena AZ91D-T6 (kapitola 2.1.3). České značení je dle platné ČSB EN 1754 [20] odlišné a představuje desetimístný znak v kombinaci písmen a číslic. První čtyři znaky jsou totožné pro všechny hořčíkové slitiny EN-M. Následuje písmeno určující využití (A – hořčíkové anody, B – ignoty k přetavení, C – odlitky). Na dalším místě je označen číslicí hlavní prvek nebo hlavní slitinový prvek (1 – Mg, 2 – Al, 3 – Zn, 4 – Mn, 5 – Si, 6 – RE (vzácné zeminy), 7 – Zr, 8 – Ag a 9 – Y). Poslední tři místa jsou číslicemi určeny skupiny slitin, podskupiny a místo slitiny v podskupinách. Stejně tak jako u mezinárodní normy může následovat za pomlčkou označení tepelného zpracování a způsobu odlévání. Pro vybranou slitinu (kapitola 2.2) by značení vypadalo následovně EN-M C MgAl9Zn1. [17]

Pro tuto práci, kde teoretická řešerše vychází z mnoha mezinárodních článků je používáno mezinárodní značení.

Tabulka 1 – Značení legujících prvků hořčíkových slitin dle ASTM [19]

<i>Písmeno</i>	<i>Český název</i>	<i>Anglický název</i>
<b>A</b>	hliník	Aluminium
<b>C</b>	měď	Copper
<b>E</b>	kovy vzácných zemin	Rare Earth
<b>H</b>	thorium	Thorium
<b>M</b>	mangan	Manganese
<b>Q</b>	stříbro	Silver
<b>S</b>	křemík	Silicon
<b>W</b>	ytrium	Yttrium
<b>L</b>	litium	Lithium
<b>Z</b>	zinek	Zinc
<b>K</b>	zirkonium	Zirkonium
<b>X</b>	vápník	Calcium

## 2.1.3 AZ-slitiny (slitiny hořčíku s hliníkem a zinkem)

Skupina hořčíkových slitin legovaných hliníkem a zinkem patří k nejčastěji používaným konstrukčním slitinám hořčíku. Hliník zvyšuje pevnost a tažnost těchto slitin a snižuje smrštitelnosti při tuhnutí, čímž se zároveň zlepšuje i slévatelnost. Zinek obdobně jako hliník zlepšuje slévatelnost a zvyšuje pevnost, ale naopak jeho vyšší obsah snižuje korozní odolnost. Nejdůležitější jsou slitiny AZ91 a AZ81 s 8-9 % hliníku a 1 % zinku. Ve většině případů jsou tyto slitiny tlakově lité, odlívání do písku a kokil je také možné. Tyto slitiny dosahují dobrých mechanických vlastností při pokojové teplotě, ale mají špatnou pevnost při vyšších teplotách, teplotní limit pro tyto materiály je při 120 °C. Slitiny s vyšším obsahem hliníku než 7 % jsou

vytvrditelné vznikem diskontinuálního precipitátu. Z těchto slitin se vyrábí převážně díly pro automobilový průmysl známé jako elektronky, skříně pro elektronické zařízení jako jsou počítače, kamery a další. [21-24]

#### **2.1.4 AM-slitiny (slitiny hořčíku s hliníkem a manganem)**

Nejdůležitějšími zástupci této skupiny slitin jsou slitiny AM50 a AM60 obsahující 5 a 6 % hliníku a méně než 1% Mn. Tyto materiály se vyznačují vynikající tažností a velmi vysokým prodloužením, které je předurčuje pro použití pro bezpečnostní součástky. Mangan v těchto slitinách přispívá k vyšší korozní odolnosti přednostní reakcí s železem, zjemnění zrna a lepší svařitelnost. Typickým použitím jsou rámy sedadel, volanty atd. Hliníko-manganové slitiny nelze použít při teplotách vyšších než 120 ° C. [21-24]

#### **2.1.5 AS-slitiny (slitiny hořčíku s hliníkem a křemíkem)**

Přidání křemíku zvyšuje teplotní limit použití hliníkových slitin na cca 150 ° C a umožňuje tak použití v konstrukci motoru. Naopak může být přidáním křemíku zvýšena odolnost proti tečení. Podobně jako ve slitinách AZ a AS jsou slitiny AS hlavně zpracovány litím. [21-24]

#### **2.1.6 ZE-slitiny (slitiny hořčíku se zinkem a kovy vzácných zemin)**

Přidání zirkonia a vzácných zemin způsobuje zvýšení pevností jak za pokojové teploty, tak při teplotách zvýšených. Některé z těchto slitin jako je ZT1 obsahující thorium mohou být dokonce použity až do 350 °C bez ztráty nosnosti. Thorium je nejefektivnější legura pro zvýšení pevnosti za vysokých teplot. Dalším pozitivním účinkem přidávání vzácných zemin a zirkonu je získání struktury bez mikrolunkrů. Tyto slitiny jsou vyráběny litím do písku. Vzhledem k vysoké ceně těchto slitin se používají výhradně pro vojenskou techniku nebo závodní motory. [21-24]

#### **2.1.7 QE-slitiny (slitiny hořčíku se stříbrem, zirkoniem a kovy vzácných zemin)**

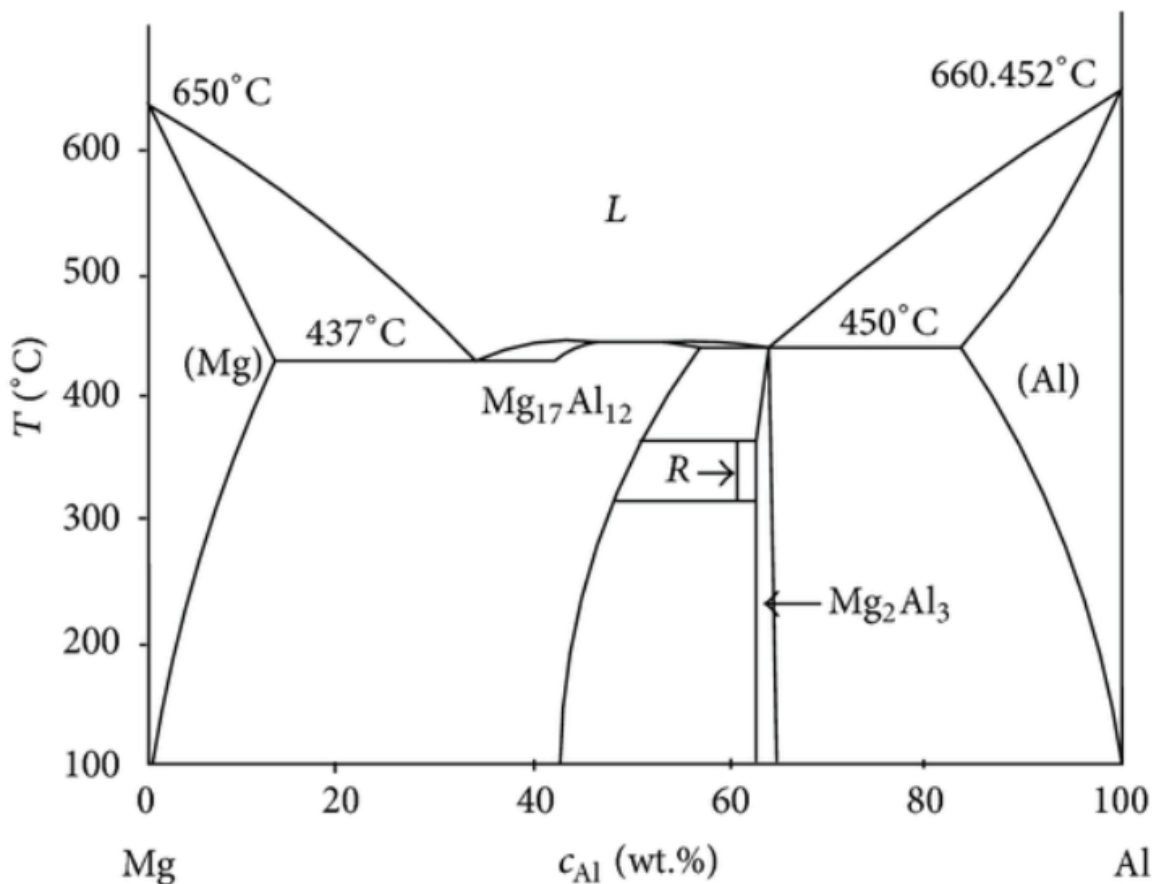
Slitina QE22 (2% vzácných zemin, 2% stříbra a méně než 1% Zr) má po žhání a stárnutí v roztoku nejvyšší hodnoty pevnosti všech slitin hořčíku. Přidání zirkonia vede ke zvýšení pevnosti v tahu. Stříbro společně se vzácnými kovy zvyšuje opět pevnost za vysokých teplot, ale naopak zhoršuje korozní odolnost. Tento materiál je rovněž odléván do písku. Z hlediska nákladů je tato slitina také velmi drahá. [21-24]

#### **2.1.8 WE-slitiny (slitiny hořčíku s yttriem, zirkoniem a kovy vzácných zemin)**

Jedná se o slitiny, které byly vyvinuty k nahrazení slitin ZE a zejména k zamezení používání radioaktivního thoria. WE54 a WE43 lze použít až do 250 °C. Slitiny této skupiny jsou také velmi drahé hlavně kvůli vysoké ceně yttria a kovů vzácných zemin. [21-24]

## 2.2 Charakteristika a vlastnosti vybrané slitiny AZ91

Pro zlepšení vlastností čistého hořčíku se v praxi využívá legování prvky. Hliník v hořčíkových slitinách zvyšuje pevnost, tvrdost, odlévatelnost a rozšiřuje oblast tuhnutí v obsahu vyšším než 6 hm. %. Při tuhnutí vytváří s kovovou maticí intermetalickou fází  $\beta$  –  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ , což je patrné z binárního diagramu Al-Mg (Obrázek 1). U komerčních slitin nebývá vyšší než 10 hm. %, jelikož maximální rozpustnost hliníku v hořčíku je 12,7 hm. % při teplotě 437 °C (eutektická teplota). Tyto slitiny jsou tvořeny tuhým roztokem hliníku v hořčíku, fází  $\alpha$  a eutektikem tvořeným směsí fáze  $\alpha$  s hexagonální mřížkou a elektronovou sloučeninou fází  $\beta$  s kubickou mřížkou, která zvyšuje její křehkost. Obsah intermetalické fáze se zvyšuje s obsahem hliníku. Zinek v těchto slitinách zvyšuje pevnost materiálu. Jeho obsah by neměl překročit 1 hm. %, jelikož zvyšuje vnitřní pnutí při teplotních změnách. Při jeho vyšším obsahu narůstá taktéž hustota slitiny a tedy její hmotnost. Zinek naopak stejně jako přidávající se mangan zlepšuje korozivzdorné vlastnosti slitiny s nežádoucími obsahem železných nečistot. Značení fází  $\alpha$ ,  $\beta$  používané dále v práci je přebrané ze zahraniční literatury, v české literatuře je diagram zobrazován zrcadlově, tedy hořčík je uváděn na pravé straně binárního diagramu a jednotlivé fáze jsou značeny písmeny  $\delta$ , resp.  $\gamma$ . Pro tuto práci, kde teoretická rešerše vychází z mnoha mezinárodních článků je používáno i mezinárodní značení. [17, 25]



Obrázek 1 – Binární diagram hořčík – hliník [25]

Pro účely dizertační práce byla vybrána gravitačně odlívaná slitina hořčíku legovaného 9 hm. % hliníku, 1 hm. % zinku a tepelně zpracována rozpouštěcím žháním v kombinaci s umělým stárnutím T6. [17, 19] Tato slitina se vyznačuje dobrou slévateľností a vhodnou kombinací pevnostních a plastických vlastností. Krom tuhého roztoku se po hranicích zrn v závislosti na tepelném zpracování vylučuje diskontinuální precipitát. Tato fáze má sice pozitivní zpevňující vlastnosti, ale způsobuje lokální změnu povrchových vlastností, což má za následek zhoršení povrchové ochrany a iniciace korozního napadení (Obrázek 2). Z toho důvodu je cílem této práce vlivem tepelného zpracování rozpuštění této fáze a řízenou precipitací vytvoření jemně rozptýleného kontinuálního precipitátu koherentního s matricí, což by mělo za následek eliminaci výše zmíněných negativních vlivů. [26]



Obrázek 2 Struktura gravitačně lité slitiny AZ91 použité při řešení cílů předkládané práce, zvětšení 200x. A –  $\beta$  fáze, B – diskontinuální precipitát, C –  $\alpha$  fáze

### 2.2.1 Aplikace hořčíkových slitin

Konstrukční aplikace zahrnují automobilové, průmyslové, obchodní, letecká a kosmická zařízení. Mezi automobilové aplikace patří například podpěry spojkových a brzdových pedálů, těleso posilovače zámku sloupku a ruční převodovka. U průmyslových strojů, jako jsou textilní a tiskařské stroje, jsou slitiny hořčíku používány pro díly, které pracují při vysokých rychlostech, a proto musí být lehké, aby se minimalizovaly setrvačné síly. S využitím nízké hmotnosti hořčíkových slitin se z těchto materiálů často vyrábí gravitační dopravník a například lopaty pro obilí nebo žebříky. Komerční aplikace pak zahrnují tělesa počítačů, mobilních telefonů či zavazadla. Pro letecký a kosmický průmysl jsou tyto slitiny používány pro nízkou specifickou hmotnost za současné dobré pevnosti a tuhosti i za zvýšených teplot. V nekonstrukčních oblastech je hořčík využíván zejména jako legující prvek hliníkových, zinkových, a dalších neželezných slitin. [2]

### 3 TEORIE TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ NEŽELEZNÝCH KOVŮ

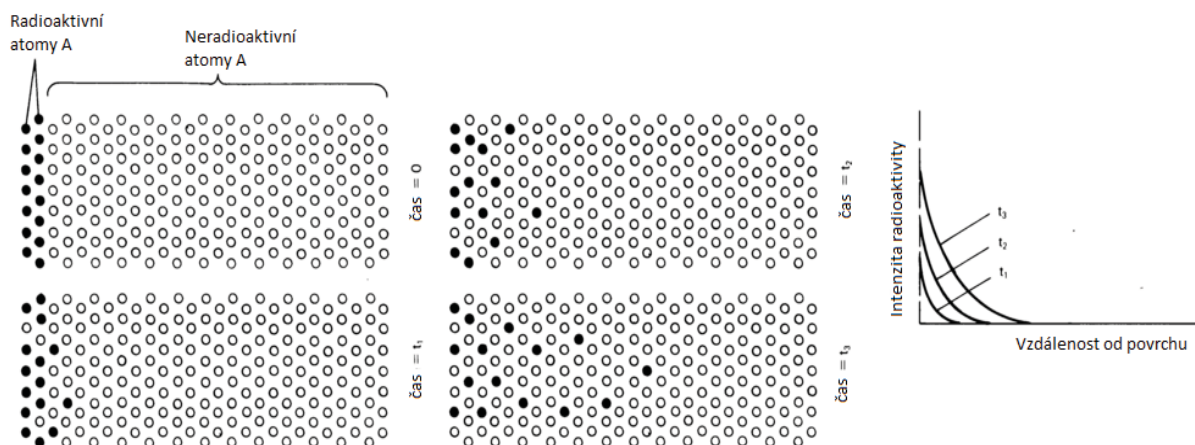
Detailnější zkoumání tepelného zpracování aplikovaného na neželezné slitiny ukazuje, že je využívána celá řada technologií. Základem téměř všech tepelných úprav materiálu je proces difúze, proto je toto téma shrnuto a detailněji popsáno v následující části této práce. Dále jsou podrobněji diskutovány nejdůležitější procesy tepelného zpracování, jako je žíhání po tváření za studena a homogenizační žíhání, důležité pro konstrukční odlitky. Diskutován je také proces precipitace a vytvrzování, které jej doprovází, protože tyto jevy jsou podstatné zejména pro hliníkové slitiny a také některé slitiny hořčíku, mědi a niklu. Pro ilustraci vytvoření struktur, v nichž dvě fáze jsou přítomny ve srovnatelných množstvích (například titan, slitiny na bázi mědi, některé mosazi), je na závěr popsáno tepelné zpracování určitého typu Cu-Zn slitiny.

#### 3.1 Difúze v kovech a slitinách

V oblasti tepelného zpracování kovů a jejich slitin, je rychlost strukturních změn obvykle řízena změnou polohy jednotlivých atomů v kovové mřížce. Proto například během žíhání tvářené slitiny mědi či zjemňování hliníkové slitiny stárnutím, je podstatným zájmem pro sledování materiálových vlastností relativní vzájemný pohyb atomů v mřížce. Takovýto pohyb se nazývá difúze. [27]

##### 3.1.1 Difúze v ryzích kovech

Atomy kovu v mřížce nejsou statické, ale vibrují do všech směrů kolem základní mřížkové polohy. Občas dochází k přesunům jednotlivých atomů z definovaných míst mřížky mezi sebou a ty jsou nazývány jako vlastní difúze. Lze ji detekovat pomocí experimentu, během kterého je nanášena slabá vrstva radioaktivních atomů na povrch totožného neradioaktivního kovu (pokovení) a vzorek je žíhán za adekvátní teploty a času k umožnění difúze. Vzhledem k rozdílu radioaktivních a neradioaktivních atomů v nukleární struktuře a ne ve valenci vazebných elektronů, je předpokládáno, že se radioaktivní atomy pohybují skrze mřížku stejným mechanismem a rychlostí jako neradioaktivní atomy. Samotný pohyb radioaktivních atomů je sledovatelný vhodným radioaktivním detektorem, jenž odráží druh pohybu atomů kovu. Tento experiment je ilustrován na Obrázku 3. Množství radioaktivity je měřeno jako funkce hloubky průniku do vzorku od jeho povrchu a lze jej zobrazit jako závislost intenzity radioaktivity na vzdálenosti od povrchu. [27]

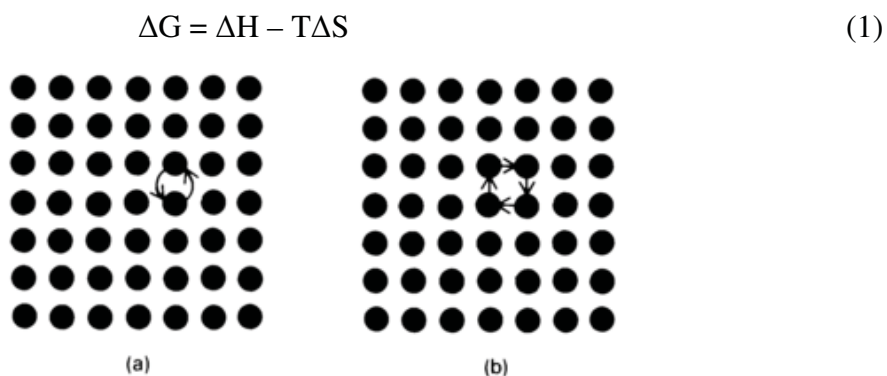


Obrázek 3 – Schematické znázornění vlastní difúze v ryzích kovech [27]

### 3.1.1.1 Vakance

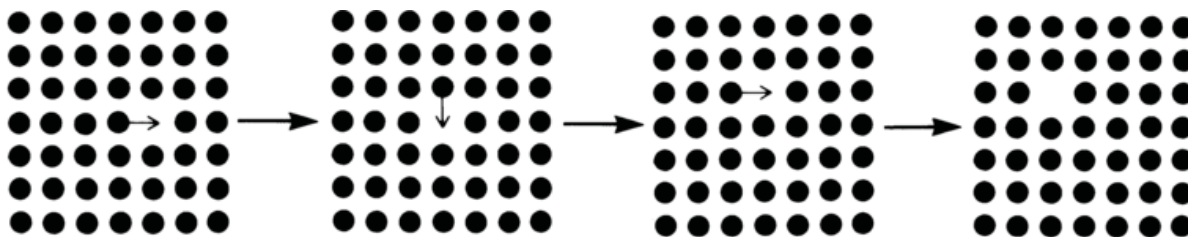
Pohyb atomů mřížkou jako je zobrazen na Obrázku 1, může probíhat více mechanismy. Například v každý časový okamžik je možné, že dva sousedící atomy vibrují v opačném směru a tím se vytvoří volný prostor v okolí dvou atomů, který jím umožní současnou výměnu pozic. Tento mechanismus je zobrazen na Obrázku 2a. Je taktéž možná vzájemná výměna čtyř atomů, tedy pohyb v kruhu (Obrázek 4b), který pravděpodobně probíhá v některých slitinách.

Ve většině kovů dochází k difúzi pomocí vakančního pohybu. Na neobsazeném místě v krystalové struktuře vzniká vakance. Přítomnost těchto vakancí v mřížce v rovnovážné poloze je důsledkem rovnováhy mezi požadovanou energií k tvorbě vakancí a entropií dosaženou jejich přítomností. Je dosaženo rovnovážné koncentrace, která minimalizuje změnu volné energie (Rovnice 1). [27]



Obrázek 4 – Zobrazení dvou možných výměnných mechanismů – a) současná výměna dvou atomů, b) současná výměna čtyř atomů v kruhu [27]

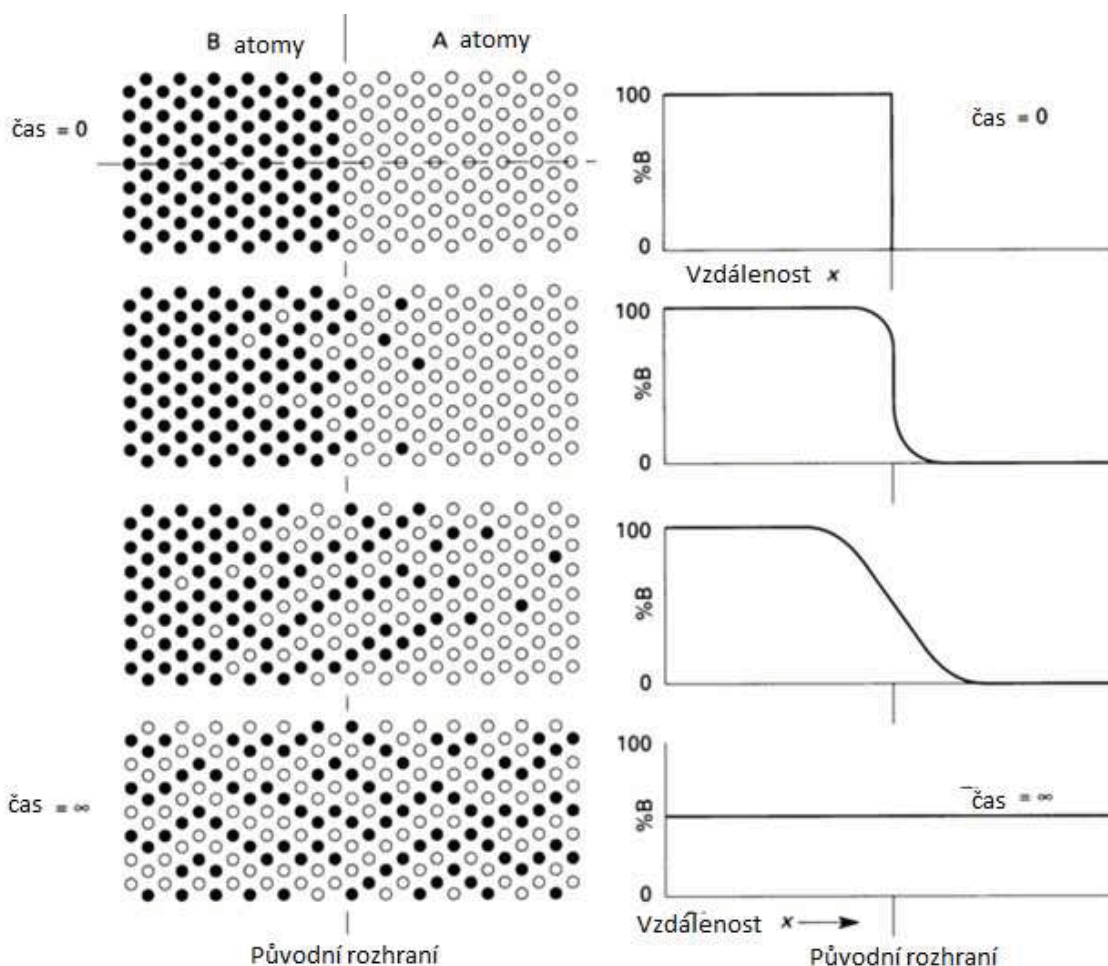
Pokud vakanční místo již existuje v mřížce, poté je požadováno mnohem méně energie, k přechodu atomu na tuto pozici nežli pomocí mechanismu popsaném výše (Obrázek 4), tento mechanismus je zobrazený na obrázku 5. Přičemž, difúze probíhá pravděpodobněji pomocí náhodného pohybu vakancí skrze mřížku. [27]



Obrázek 5 – Schematické zobrazení vakančního mechanismu pohybu skrze mřížku [27]

### 3.1.2 Difúze ve slitinách (chemická difúze)

V případě, že jsou dva kovy (nebo slitiny) umístěny do kontaktu, atomy začnou migrovat skrze kontaktní rozhraní. Takovýto druh difúze založený na rozdílu látek je nazýván chemická difúze a je zobrazen na obrázku 4. Pro totožný průběh jako na obrázku 6 musí být kovy navzájem v sobě rozpustné. V opačném případě difunduje pouze takové množství atomů jednoho kovu do druhého, které je potřebné k dosažení hranice rozpustnosti. Po jejímž dosažení se druhá fáze vysráží. Mechanismus difúze se prakticky změní z chemické na vakanční. [27]



Obrázek 6 – Schematické zobrazení chemické difúze mezi dvěma různými kovy [27]

## 3.2 Fickovy zákony

Matematické vztahy kombinující koncentraci difundujících látek se vzdáleností se nazývají Fickovy zákony, fenomenologická rovnice popisující většinu případů difúze. První Fickův zákon říká, že difúzní tok  $J$  (jednodimenzionální) je dán rovnicí 2:

$$J = -D(dC/dx) \quad (2)$$

kde  $C$  je koncentrace a  $x$  vzdálenost.  $D$  je konstanta za dané teploty, závislá na koncentraci nazývaná difúzní koeficient. Difúzní tok je definován jako počet atomů difundující látky, které projdou skrze jednotkovou plochou v normálovém směru difúze za jednotku času. Lze uvádět jako počet prošlých atomů na jeden centimetr čtvereční za sekundu. [27,28]

Vliv času na difúzní tok je popsán druhým Fickovým zákonem (opět, jednodimenzionální difúze) a lze vyjádřit rovnicí 3:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d}{dx} \left( \frac{dC}{dx} \right) = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (3)$$

Praktický důležitý vztah odvozený z druhého Fickova zákona, vztah času a vzdálenosti za dané koncentrace je vyjádřen  $x^2 \cong Dt$ . Což například znamená, že během homogenizace navržené k odstranění efektu dendritické segregace, je čas závislý na čtverci vzdálenosti, kde  $x$  je vyjádřeno mezerou vedlejšími dendritickými rameny. [27]

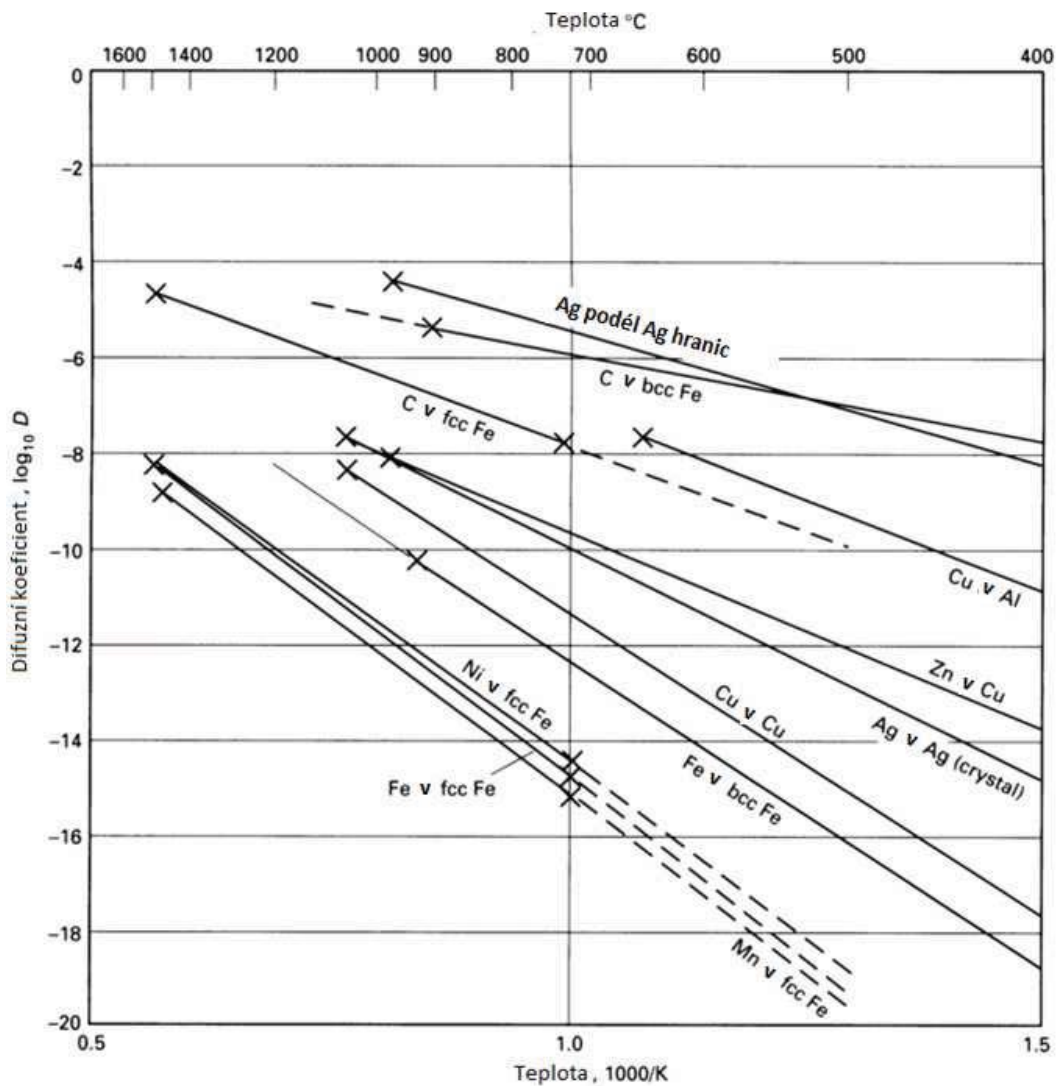
Závislost rychlosti difúze na teplotě je nalezena jako exponenciální.  $D$  je vyjádřeno rovnicí 4 jako:

$$D = D_0 e^{-B/T} \quad (4)$$

,kde  $D_0$  a  $B$  jsou konstanty, a  $T$  je absolutní teplota. Tato závislost lze také vyjádřit pomocí rovnice 5:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (5)$$

,kde  $R$  je ideální plynová konstanta a  $Q$  aktivační energie difúzního procesu. Energie  $Q$  vyjadřuje požadovanou energii k přesunu atomu skrze bariéru z jedné polohy do druhé. Bariérou je myšlen požadavek vibrace atomu v jisté amplitudě k porušení nejbližší sousední vazby k přesunu na novou lokaci. Tato rovnice 5 teplotní závislost difúzního koeficientu udává, že vynesení logaritmu difúzního koeficientu proti  $1/T$  dostáváme přímkovou závislost (Obrázek 7). [28]



Obrázek 7 – Závislost difuzního koeficientu na teplotě pro některé kovy [29]

### 3.2.1 Kirkendallův difuzní koeficient

Pokud je původní rozhraní difuzního páru identifikovatelné, bylo experimentálně prokázáno, že se oblast, kde se polovina difundujících částic pohybuje z jedné strany na druhou, neshoduje s původním rozhraním. Toto je často označováno jako Kirkendallův efekt a je označován jako experimentální důkaz vakančního mechanismu difúze kovů. Vztah mezi měřeným difuzním koeficientem (popsaným výše) a difúzním koeficientem jednotlivých difundujících složek (pro binární systém atomů A a B) lze popsat rovnicí 6:

$$D = C_A D_A + C_B D_B \quad (6)$$

,kde  $C_A$  a  $C_B$  jsou molární zlomky složek A a B, respektive,  $D_A$  a  $D_B$  jsou vlastní difuzní koeficienty složek A a B, respektive  $D_A$  a  $D_B$  jsou koncentračně závislé. [29]

### 3.2.2 Intersticiální difúze

Pokud je rozpouštějící se atom menší než okolní atomy, zůstane umístěn mezi většími atomy a takovéto uskupení se nazývá intersticiální tuhý roztok. Intersticiální difúze neprobíhá vakančním mechanismem, nýbrž přeskokem atomů z intersticiálních poloh do druhých. S rostoucí velikostí intersticiálních atomů roste zároveň i aktivační energie, jelikož je stále těžší pohyb atomů mezi sousedícími intersticiálními polohami. Obecně je aktivační energie intersticiální difúze nižší než pro substituční. [28]

### 3.2.3 Difúze po hranicích zrn

Experimentální studie prokázaly, že difúze podél hranic zrn, středu dislokací a volných povrchů je značně rychlejší než difúze skrze krystal. Obzvláště podstatný vliv má tento druh difúze po hranicích zrn na precipitaci a fázové změny na hranicích zrn. Například studium difúze ve stříbře prokázalo, že difúze na hranicích zrn je několikanásobně větší než difúze v objemu. S poklesem teploty se objemová difúze zpomaluje a difúze na hranicích zrn nabývá většího významu. [28]

## 3.3 Principy tepelného zpracování

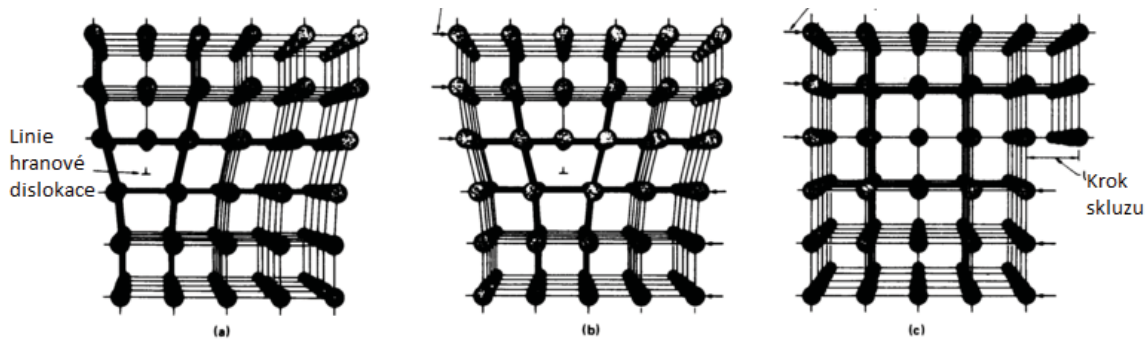
Vytvrzené kovy lze opět vrátit do měkkého stavu zahříváním či žíháním. Během žíhání jednoduchých jednosložkových slitin, deformované a vysoce namáhané krystaly jsou transformovány na krystaly bez napětí prostřednictvím jejich regenerací, rekrystalizací a růstem zrn. V silně deformovaném kovu dochází k rekrystalizaci při nižších teplotách než v lehce deformovaném kovu. Taktéž menších a stejnorodých zrn je dosaženo rekrystalizací silně deformovaného kovu. Velikost zrna může být řízena správným výběrem postupu zpracování za studena a žíháním. Počet prvotních operací za studena, rychlejší ohřev na žíhací teplotu a kratší čas žíhání vede k jemnější struktuře zrn. Velká zrna jsou pak způsobena kombinací omezené deformace a delší dobou žíhání. Rozdíly způsobené žíháním zrna způsobují rozdíly v tvrdosti a dalších mechanických vlastnostech, ne však tak markantní jako při zpracování za studena. Jemná struktura je požadovaná k zlepšení finálních charakteristik materiálu, jako je například nosnost, únava a kvalita povrchu pro leštění a obroušení. Procesy tepelného zpracování mohou být taktéž využity k dosažení homogenizace, snížení pnutí, precipitačního vytvrzování, kalení a popouštění. [30]

### 3.3.1 Žíhání kovů tvářených za studena

#### 3.3.1.1 Dislokace

Plastická deformace v kovech a slitinách probíhá převážně relativním pohybem či posunem materiálu po specifických krystalografických rovinách (kluzné roviny) do určitých směrů, tedy skluzem. Plastická deformace může taktéž probíhat dvojčatěním, během kterého se přeskupuje část krystalů tak, že se nejdříve celá mřížka natočí do příznivé polohy pro skluz a následně se část natočeného krystalu skluzem deformuje. Dislokace je mřížkový efekt (hranový nebo šroubovicový), který probíhá taktéž i ve zcela vyžíhaných kovech jako následek předchozího

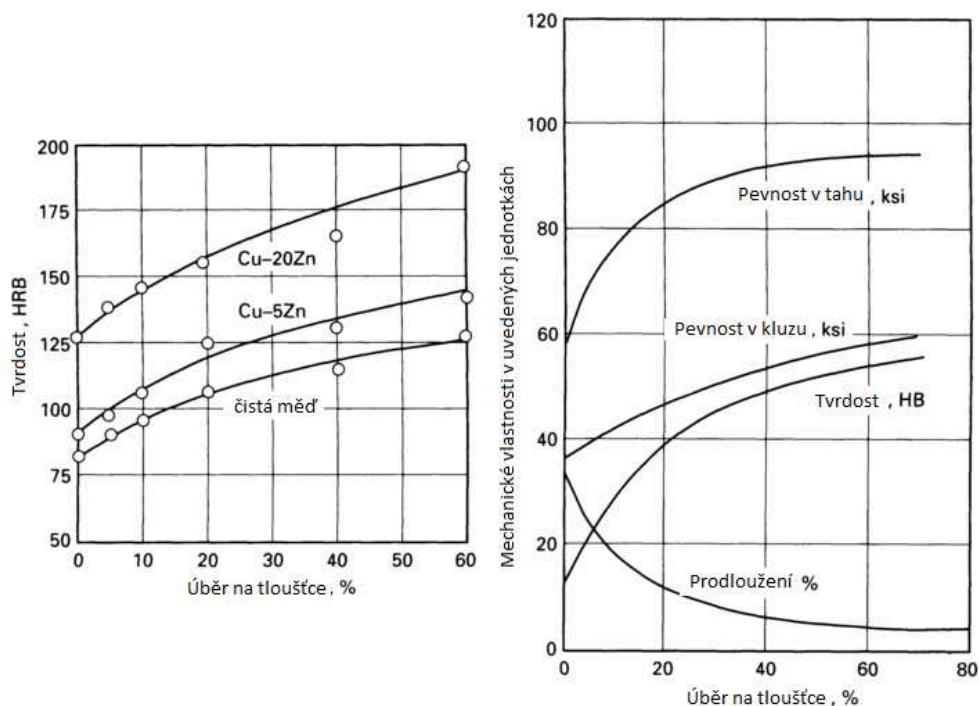
zpracování. Dislokace hrají hlavní roli v plastické deformaci, protože ke skluzu roviny krystalů je třeba menšího množství energie nežli k natočení a pohybu určité oblasti krystalů. Tento proces je zobrazen na obrázku 8 na příkladu hranové dislokace. Změnou tvaru mřížky, navenek se projevující změnou tvaru, lze docílit opakováním velkého množství jednotlivých dislokací. Docílení plastické deformace je umožněno přítomností dislokací v materiálu, které během pružné deformace generují vznik dalších dislokací a jejich počet je násoben až k překročení meze kluzu. [31]



Obrázek 8 – Prostup skluzu skrze krystal [31]

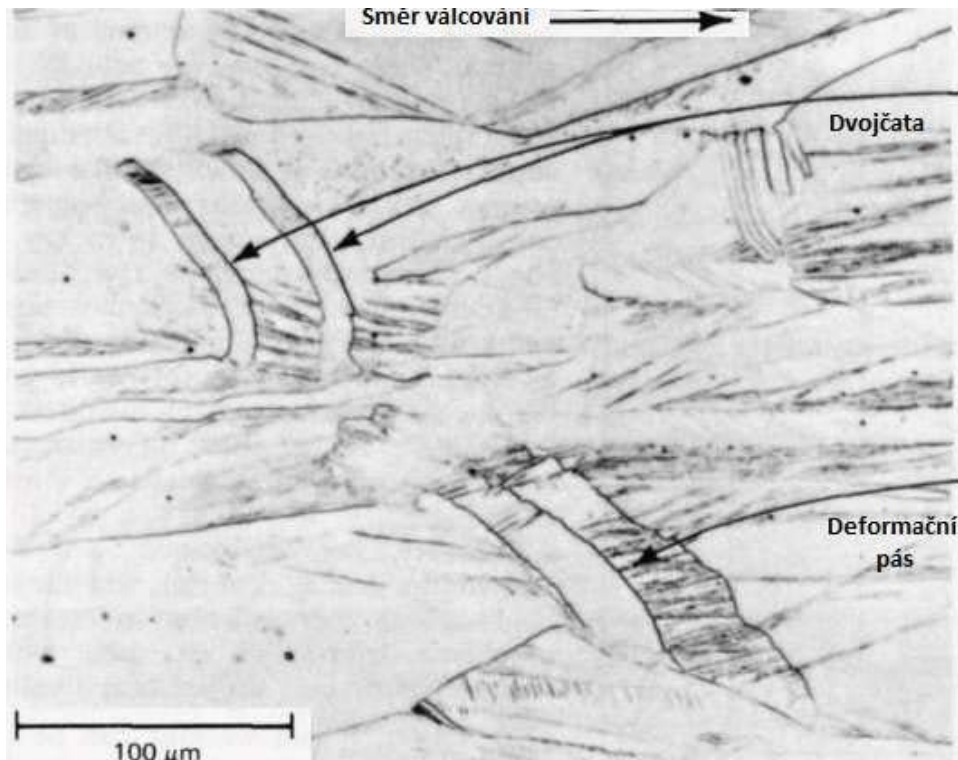
### 3.3.1.2 Vliv na mikrostrukturu

Zmnožení dislokací ve více skluzových systémech při plastické deformaci vede k jejich vzájemné interakci a tedy k omezení jejich pohybu. Tedy další deformace způsobí zvýšení vnějšího zpevnění (tvrdosti materiálu). Tento efekt je zobrazen na Obrázku 9, který zobrazuje příklad vytvrzení ryzí mědi a slitiny mědi se zinkem deformací způsobenou válcováním při 25 °C. Plastická deformace takového zpevnění nebo vytvrzování se nazývá tváření za studena. Když během tohoto způsobu tváření plastická deformace neproběhne, jedná se o tváření za tepla. Tvářením za studena roste tvrdost, mez kluzu a pevnost v tahu, ale snižuje se tažnost. Zvyšuje se taktéž elektrický odpor, protože zvyšující se hustota dislokací rozptyluje elektrony Na obrázku 8 je zobrazen efekt tváření za studena jednotlivých vlastností. [32]



Obrázek 9 – Vliv plastické deformace způsobené válcováním na mechanické vlastnosti neželezných kovů [33]

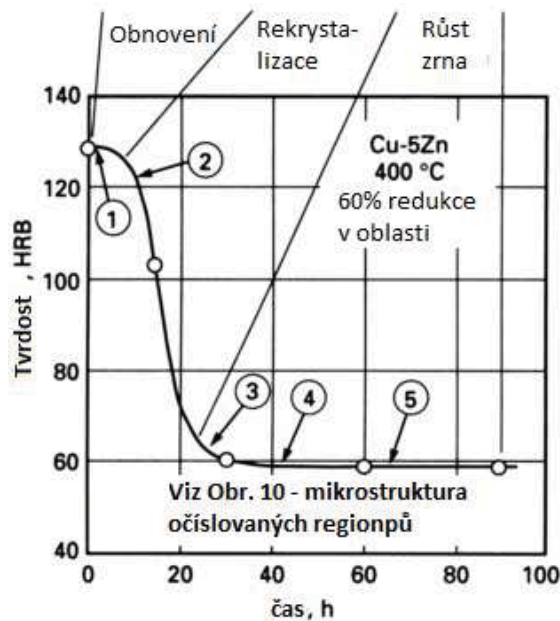
Tváření kovu za studena vyvolá narušení zrn, přičemž specifická povaha tohoto vlivu je závislá na druhu deformace (např. válcování, pěchování, a tak dále). Je-li rovina pozorování rovnoběžná se směrem válcování, zrna se prodlouží ve směru válcování. Také v mikrostruktuře jsou pozorována paralelní rýhování v zrnech, a jejich nárůst s množstvím deformace. Tato rýhování jsou vlastně řádky leptaných jam, nebo leptané rýhy, kde leptadlo při přípravě výbrusu odstranilo kov přednostně na povrchu, na kterém se objevují dislokace. Takové rýhování je někdy nazýváno jako deformační pásy. U kovů a slitin, u kterých je běžné dvojčatění (zejména plošně centrované kubické kovy, jako je měď a mosaz), se dvojčata původně objevují jako přímé čáry křížící zrna. Všechny tyto mikrostrukturní efekty tváření kovů za studena jsou znázorněny na obrázku 10. [32, 33]



Obrázek 10 – Mikrostruktura slitiny Cu-5Zn válcovaná za studena při 25 °C [33]

### 3.3.2 Rekrystalizace a růst zrna

Při formování kovů a slitin během tváření za studena existuje limit dosažitelného množství plastické deformace bez porušení. Správně provedeným tepleným zpracováním lze dosáhnout takového stavu kovů a slitin, který je podobný jejich výchozímu stavu před započítáním plastické deformace a lze jej následovat dalším tvářením za studena. Tento druh tepelného zpracování se nazývá žíhání. Jelikož tváření za studena způsobuje nárůst defektů mřížky (například dislokace), vzrůstá zároveň energie krystalů. Ta se stává řídicí silou probíhajících změn v kovu, které jej vrací zpět do původního, nízkoenergetického stavu. Rychlost těchto změn závisí na druhu mechanismu a dále na teplotě a druhu legur. Změny pevnosti probíhající během žíhání jsou zobrazeny na obrázku 11. Tvrdost (mez kluzu a pevnost v tahu) vykazují zprvu konstantní (mírně klesající) závislost na čase za konstantní teploty následovanou prudkým zlomem a dalším postupným poklesem. Obdobný průběh je možné sledovat u žíhaných vzorků za konstantního času a rostoucí teploty. [32, 33]

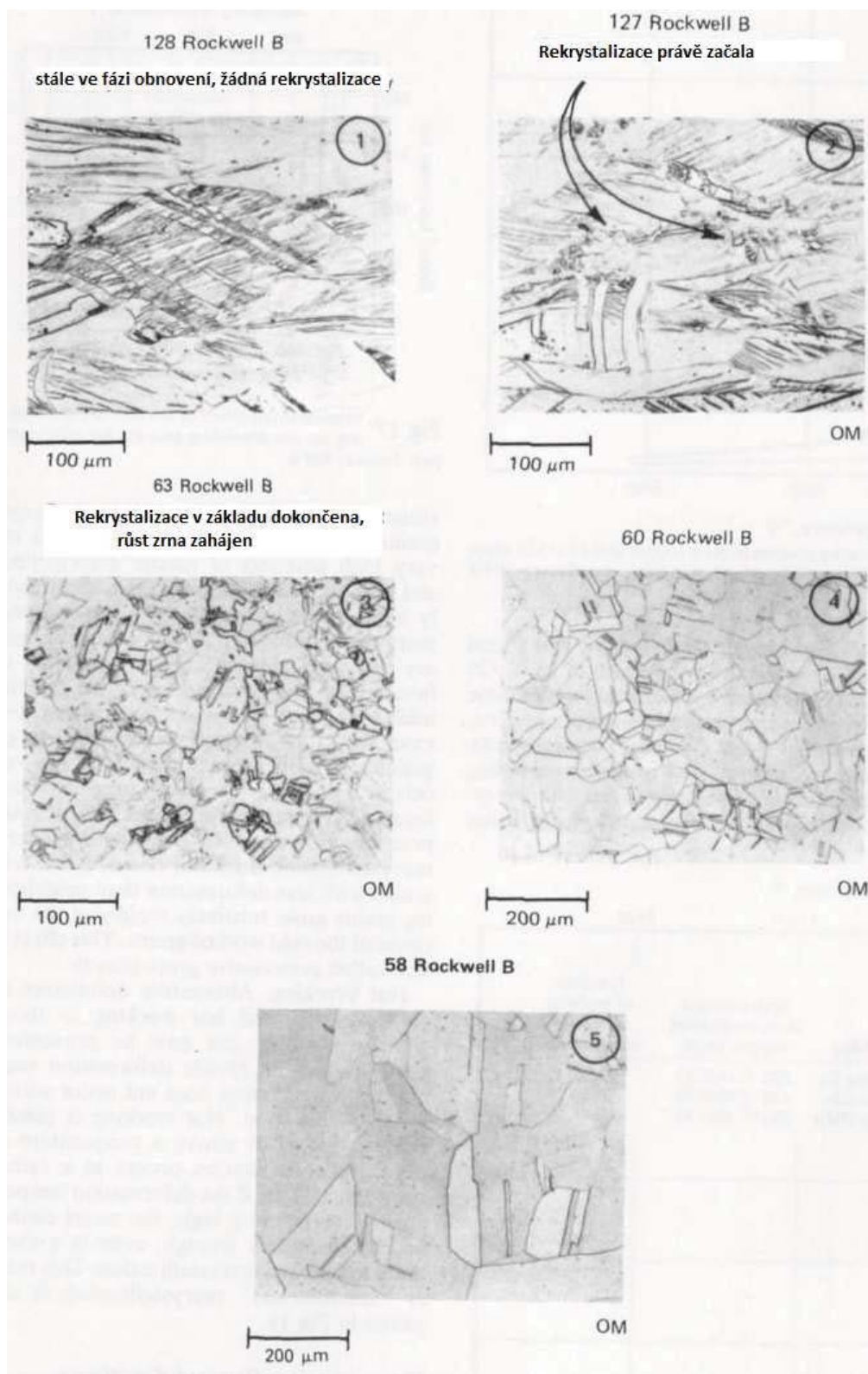


Obrázek 11 – Vliv doby žíhání na tvrdost slitiny Cu-5Zn zpracované za studena ze 60 % při teplotě 400 °C [33]

Druh žíhání na krátké časy a za nízkých teplot, během kterého zůstává tvrdost konstantní, popřípadě se mírně zvyšuje, se nazývá zotavení. K dislokacím dochází díky termálnímu pohybu, atomy se uspořádávají do stabilnějších oblastí, kde jsou částečně omezeny v pohybu. Během doby reorganizace mohou některé materiálové vlastnosti dosáhnout požadovaných hodnot ještě před tvářením za studena. Jednou z takovýchto vlastností je elektrický odpor.

Po delších výdržích při vyšší teplotě proběhnou ve struktuře radikálnější změny. Malé krystaly vykazují menší hustotu dislokací (s četností odpovídající stavu před tvářením za studena) a jemnější strukturou. Tyto krystaly nukleují v oblasti s vysokou hustotou dislokací a proto leží jejich mikrostruktura uvnitř nebo blízko deformačního pásu. S časem tyto krystaly rostou a vytváří se další nuklea ve zbylé tvářené matrici. Popřípadě se navzájem spojí (v tomto časovém okamžiku není patrné původní zpracování materiálu). Vznik takovýchto zrn se nazývá rekrystalizace, během které dochází k drastickému poklesu pevnosti (Obrázek 11). Po rekrystalizaci klesá dále energie slitiny zmenšením hraniční oblasti vlivem formace zrn. Tedy dlouhá doba popřípadě vysoká teplota žíhání je spojena s růstem zrna. Poklesem pevnosti za současného růstu zrna se postupně snižuje i tvrdost.

Mikrostrukturní změny během žíhání jsou zobrazeny na obrázku 12. Během zotavení se sníží četnost deformačního pásu. Při krystalizaci začíná tvorba malých rovnoosých zrn (viz snímek 2 na obrázku 12) ve struktuře. Ty nadále rostou, dokud se nespoteřebuje tvářená matrice, což znamená konec rekrystalizace a začátek růstu zrn. Další žíhání způsobí nárůst pouze velikosti zrna (viz snímky 3, 4 a 5 na obrázku 12). [33]



Obrázek 12 – Mikrostruktura Cu-Zn5 slitiny, válcována za studena na 60 % a žíhána po cca 1, 10, 25, 43 a 65 hodin při 400 °C [33]

### 3.3.2.1 Sekundární rekrytalizace

Výše popsaný rekrytalizační proces je někdy nazýván jako primární rekrytalizace, k odlišení od situací, které vedou ke vzniku velkých zrn. Za podmínek velkého množství plastických deformací a vysoké žíhací teploty lze dosáhnout abnormální velikosti zrn. Dochází k takzvané sekundární rekrytalizaci následující rekrytalizaci primární. Takovéto chování je upřednostňované v přítomnosti inhibitorů, jako nerozpustných částic (inkluze). Zrna nadměrné velikosti se taktéž tvoří v kovu dosahujícím kritickou deformaci v malém rozsahu před žíháním. V tomto případě neprobíhá rekrytalizace primární, ale několik méně deformovaných zrn (než jejich okolí) roste rapidně na úkor zrn zpracovaných za studena. Tento efekt se často nazývá klíčení růstu zrn. [31, 32]

### 3.3.2.2 Faktory ovlivňující rekrytalizaci

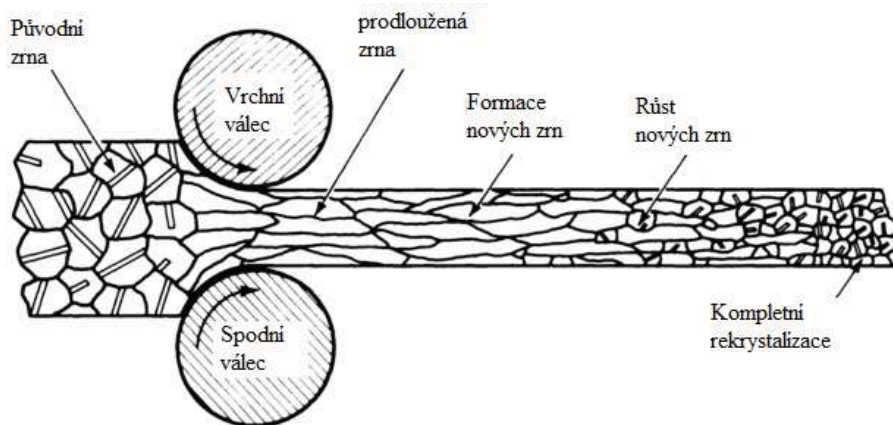
Žíhání tvářených kovů je prováděno především k jejich zjemnění mikrostruktury, proto je úplná rekrytalizace materiálu přímo závislá na teplotě a času tepelného zpracování. Teplotu rekrytalizace ovlivňuje několik faktorů. Mezi dva nejdůležitější patří čas žíhání a parametry předchozího zpracování. Čím je výdrž na dané teplotě delší, tím pravděpodobněji proběhne úplná rekrytalizace materiálu. [34]

Rostoucí množství plastické deformace způsobí větší množství mřížkových defektů a kov se stává více termodynamicky nestabilní. Pokud probíhá rekrytalizace za nižších teplot či po kratší dobu, tím větší musí být vliv předchozího formování. Typ deformace, její rychlost a teplota, při které probíhá, má taktéž vliv na její rozsah.

Chemické složení taktéž ovlivňuje rekrytalizační proces. Je nutné rozlišovat mezi tuhým roztokem slitin a vícefázovou slitinou. Ve většině slitin obsahujících další fázi její přítomnost může přispět k tvorbě rekrytalizačních center a tedy ke snížení rekrytalizační teploty. V tuhých roztocích slitin může i malé množství rozpuštěné látky zesílit efekt rekrytalizační teploty. Například přidáním 0,05 % Ag do mědi se zvýší rekrytalizační teplota ze 140 °C na 340 °C. Jelikož stříbro snižuje elektrickou vodivost mědi jen mírně, lze jejich slitina používat pro aplikace, kde může docházet k lehkému ohřívání a nesmí docházet k současné rekrytalizaci za současné zvýšené pevnosti tvářením za studena. [34]

Jelikož zotavení, rekrytalizace, i růst zrna jsou všechno procesy zahrnující pohyb atomů, je očekáváno, že rychlost průběhu těchto procesů bude ve vztahu s teplotou vyjádřena podle stejné funkce jako je difúze, tj. rychlost je úměrná  $e^{-Q/RT}$ , kde Q je aktivační energie jednotlivých procesů. Pokud budeme uvažovat, jako určující parametr rekrytalizace, čas při odpovídající teplotě inverzně závislý této rovnici. Použitím typických aktivačních energií difúze lze určit, že pokles teploty o 10 °C musí být kompenzován dvojnásobným dobou na této teplotě.

K alternativnímu popisu zpracování za studena a zatepla popsaného v předešlém bodě (3.3.1.2) lze využít plastické deformace. Zpracování za studena je plastická deformace, která je časově závislá. Naopak při zpracování za tepla není čas rekrytalizace na dané teplotě určující (Obrázek 13). [35]



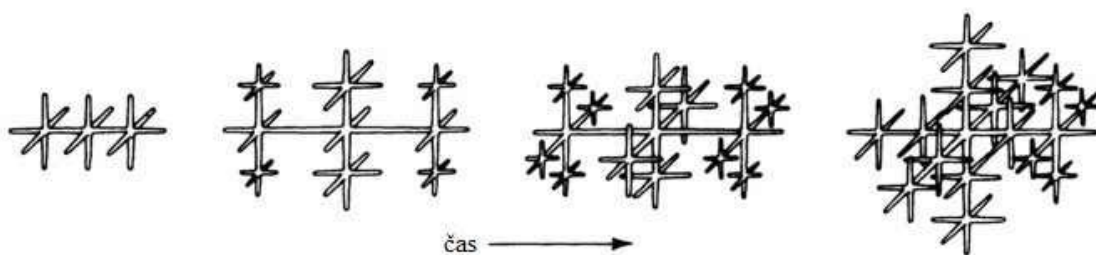
Obrázek 13 – Změna struktury během válcování za tepla [35]

### 3.3.3 Homogenizace odlitků

Jednou z nejvýznamnějších komerčních metod tepelného zpracování je homogenizace odlitků. Tento postup je aplikován před mechanickým zpracováním odlitků ingotu a je často využíván, i když má výrobek již téměř finální tvar. Teplota a čas závisí na rychlosti difúze a počáteční struktuře. K správnému porozumění situace je nutné pochopit princip tuhnutí slitin a obzvláště chemickou segregaci. [36]

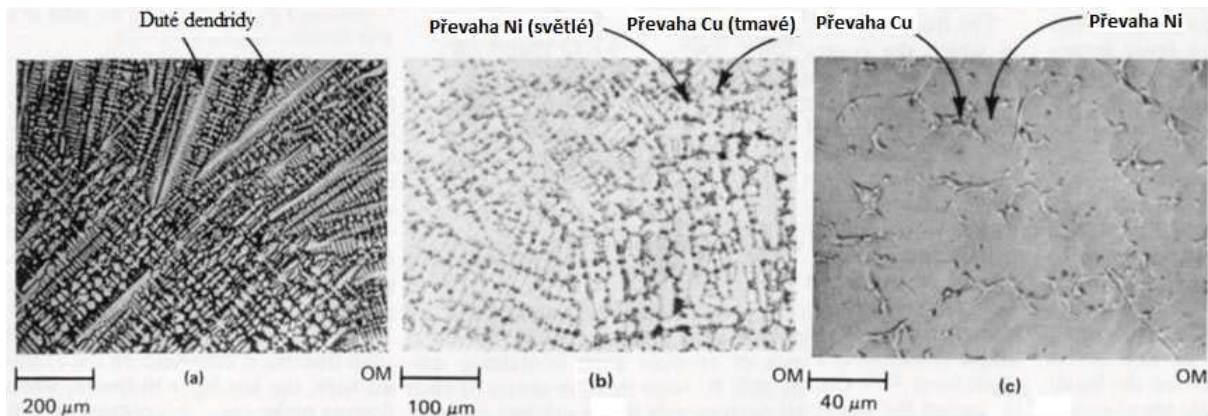
#### 3.3.3.1 Formace dendritů

Krystaly kovů a slitin neželezných kovů vznikající v tavenině během prudkého ochlazení obvykle skládají z hlavní větve a více větví bočních. Takováto struktura krystalu je nazývána dendritická a její tvorba je zobrazena na Obrázku 14. Růst krystalů končí vzájemnou srážkou a zbývající tavenina ztuhne s hranicemi tvořenými různě orientovanými krystaly. Původní tvar dendritu nemusí být však vždy patrný z geometrie hranic zrna. [36]



Obrázek 14 – Dendritický růst krystalu z taveniny [36]

Struktura ztuhlé slitiny tvořené dendrity z určitého množství složky B a uzavřené taveniny hranicí dendritů je pozorovatelná na Obrázku 15. Pokud se použije leptadlo, které je citlivé k určitému poměru složení látek, budou určité oblasti napadány a rozpouštěny přednostně. To má za následek skladbu povrchu z vyšších a nižších regionů odrážejících světlo odlišně, což způsobí kontrast ve vzhledu mikrostruktury vzorku (Obrázek 14) Tento druh chemické segregace je vztahován k jádru (core) a často se označuje jako “coring” (formování zrn). [32, 36]



Obrázek 15 – Mikrostruktura slitiny Ni-30Cu, která byla prudce ochlazena za vzniku nerovnovážné slitiny při různých zvětšeních a-c [18]

### 3.3.3.2 Chemické homogenizační žíhání

Chemický gradient v dendritické struktuře může být redukován na akceptovatelnou hladinu žíháním při specifické teplotě po definovanou dobu. Rychlost difúze je dána vhodným řešením Fickova zákona (sekce 3.2). Jako velmi hrubou aproximací lze použít závislost  $x^2 \cong Dt$ , kde  $x$  je vzdálenost mezi oblastmi s vysokou a nízkou koncentrací dendritických buněk.

Pokud je tloušťka ingotu se strukturou lité slitiny snížena o 50 % válcováním, dendritické buňky budou prodlouženy ve směru válcování, ale zároveň ztenčeny o 50 % v řezu ve směru válcování (Obrázek 13). Tento fakt je pozitivním přínosem procesní kombinace homogenizačního žíhání s plastickou deformací k odstranění vlivu dendritické segregace litých struktur.

V mnoha komerčních neželezných strukturách není pozorována pouze čistě litá struktura, ale zároveň výskyt částic sekundární fáze v nerovnováze. V takovýchto systémech, za pomalého ochlazování bude přítomná pouze jediná fáze. Ovšem za rychlého chlazení se složení roztoku zvýší na hranici eutektika před úplným ztuhnutím. Tavenina tedy tuhne za struktury kombinované z dendritické matrice obsahující malé oblasti eutektika. Tyto oblasti lze odstranit správným tepelným zpracováním. [32]

### 3.3.4 Precipitační vytvrzování

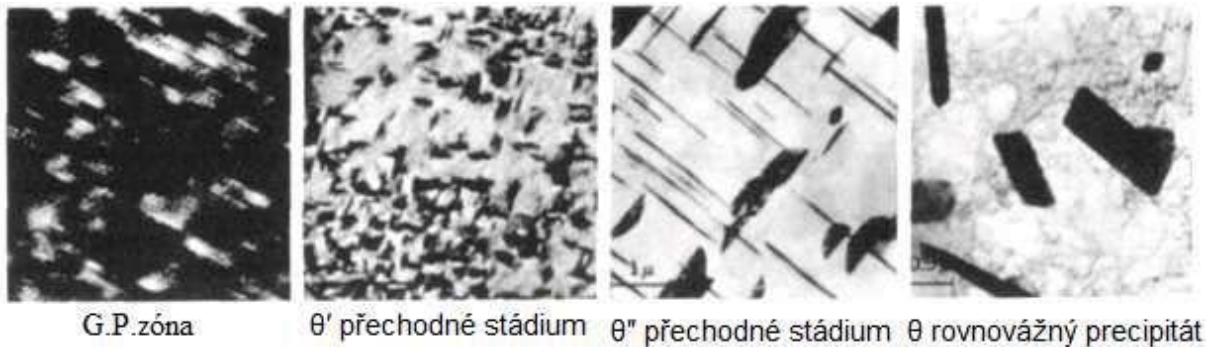
Při návrhu slitin o vysoké pevnosti je často kladen nárok na vyvinutí takové slitiny, která má strukturu obsahující částice bránící pohybu dislokací v tvárné matrici. Čím je disperze jemnější, tím je (do určitého množství částic) dosaženo vyšší pevnosti materiálu. Takováto disperze může být dosažena správnou volbou slitiny, která je za zvýšené teploty jednou fází, ale během ochlazování dochází k precipitaci jiné fáze v matrici. Tepelné zpracování pak slouží k požadované distribuci precipitátu, vzniklého přesycením tuhého roztoku ochlazením, do matrice během stárnutí. Pokud proběhne vytvrzování tímto způsobem, nazýváme jej precipitační vytvrzování či vytvrzování stárnutím. Ovšem je nutné podotknout, že ne všechny slitiny, ve kterých lze dosáhnout takovéto disperze, se zároveň zpevní.

Mechanismus zpevnování pomocí precipitačního vytvrzování zahrnuje tvorbu koherentních klastrů rozpuštěných atomů (vznik klastrů o stejné krystalové struktuře jako pevná fáze). To způsobí velké množství napětí kvůli rozdílné velikosti atomů matrice a rozpuštěných atomů kovu. Koherentní klastry brzdí dislokace napětovým polem, protože ty vedou k snížení napětí, podobně jako snížení deformační energie jednoho atomu rozpuštěné látky dislokací. Pokud je dislokace upevněná či zakotvená koherentním roztokem klastrů, je slitina značně zpevněna. Ovšem pokud nejsou precipitáty klastrů koherentní (semikoherentní, inkohorentní) může dislokace obejít částici pouze ohybem do zhruba půlkruhového tvaru mezi nimi vlivem smykového napětí. Následně přítomnost precipitačních částic a napětového pole v matrici obklopujícího koherentní částice, poskytuje vyšší pevnost zpomalením či úplným zablokováním dislokací. Určující charakteristika koherenity je stupeň shody mezi atomových vzdáleností mřížky matrice a precipitátu. [32]

#### **3.3.4.1 Proces precipitace**

Předpokladem precipitačního vytvrzování je ohřev na teplotu, kde dochází k rozpuštění složek za vzniku jedné fáze o dané struktuře. Ohřátím na specifickou teplotu dané slitiny po určitý čas se dosáhne tvorby jediné fáze  $\alpha$ . Tato struktura je pak udržena za pokojové teploty rychlým zchlazením (zakalením) a zabráněním precipitace. Struktura je přesycená ve vztahu k roztoku a tedy nestabilní. Po zakalení fáze  $\alpha$  je dosaženo precipitace znovu ohřátím slitiny pod definovanou teplotu na určitý čas. Během této doby dochází na specifických lokalitách (hranice zrn) k tvorbě nukleí. Jelikož tyto zárodky precipitátů mají vyšší obsah rozpuštěné látky než matrice, jejich těsné okolí je tedy ochuzené, což vytvoří koncentrační gradient. Rozpuštěné atomy začnou difundovat z přilehlé matrice směrem k částicím a umožní tím její růst. Rychlost růstu částic je kontrolována difuzním koeficientem dle Fickova zákona (3.2). Maximální množství precipitátu, který se může vytvořit je dáno rovnovážným množstvím, jež lze vypočítat pomocí hmotnostní bilance (pákové pravidlo). Po dosažení rovnováhy jsou další změny precipitátu způsobeny tendencí systému vyrovnat rozdíly na rozhraní precipitátu a matrice. To znamená, že s průběhem času a za teploty stárnutí jsou menší částice rozpuštěny za přispění růstu větších částic, tedy získáním mikrostruktury s menším počtem větších částic.

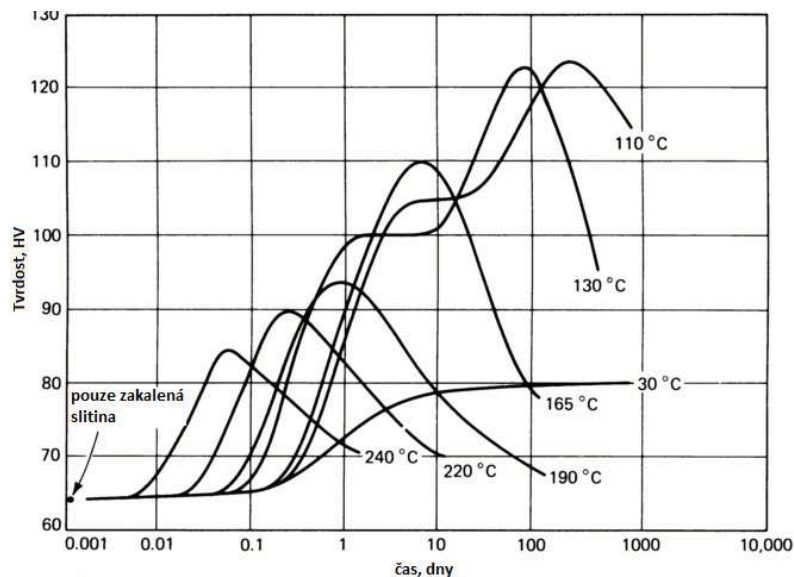
Získání požadovaných vlastností precipitačním tepelným zpracováním je řízeno empiricky. Vyšší teplota je většinou pojena s menší nukleační rychlostí a tedy menším počtem precipitátů s horší distribucí. Ve většině precipitačně tvrditelných slitinách není precipitační proces tak jednoduchý, jako je popsán výše. Místo toho je vznik rovnovážného precipitátu ( $\theta$  fáze) potlačen tvorbou jedné z méně rovnovážných konfigurací či precipitátů. Například pro slitinu Al-4,6Cu je v první fázi formována zóna bohatá na obsah mědi (Guinier-Prestonova zóna), dále následuje vznik dvou metastabilních precipitátů ( $\theta''$  a  $\theta'$ ) a nakonec se objevuje rovnovážná fáze  $\theta$  (Obrázek 16). [31, 32]



Obrázek 16 – Změna struktury Al-4,6Cu slitiny s rostoucí dobou stárnutí (zleva → doprava) pořázeno transmisním elektronovým mikroskopem [31]

### 3.3.4.2 Precipitační zpevňování

Vysoká pevnost je dána jemným rozptýlením precipitátů, které se tvoří během zpracování (zahrnující stárnutí přirozené, za pokojové teploty a umělé, za zvýšených teplot). Vliv teploty a času na stárnutí slitin je zobrazen na obrázku 17. Vyšší precipitační teplota znamená nižší maximální tvrdost, protože se tvoří méně precipitátů a je dosažena za kratší čas. Ve většině komerčních precipitačně vytvrditelných slitin je rychlost precipitace nízká při pokojové teplotě, i když natolik rychlá, aby se daly zaznamenat změny tvrdosti v přiměřené době (stárnutí při 30 °C). Pokud probíhá vytvrzování v blízkosti pokojové teploty, je nazýváno jako stárnutí, a za ostatních teplot jako precipitační zpevňování. Komerční slitiny obvykle obsahují více prvků, proto požadované teploty tepelného zpracování nelze v takovýchto případech odečíst z binárního diagramu. Pro většinu slitin jsou však postačující diagramy ternární. [32]

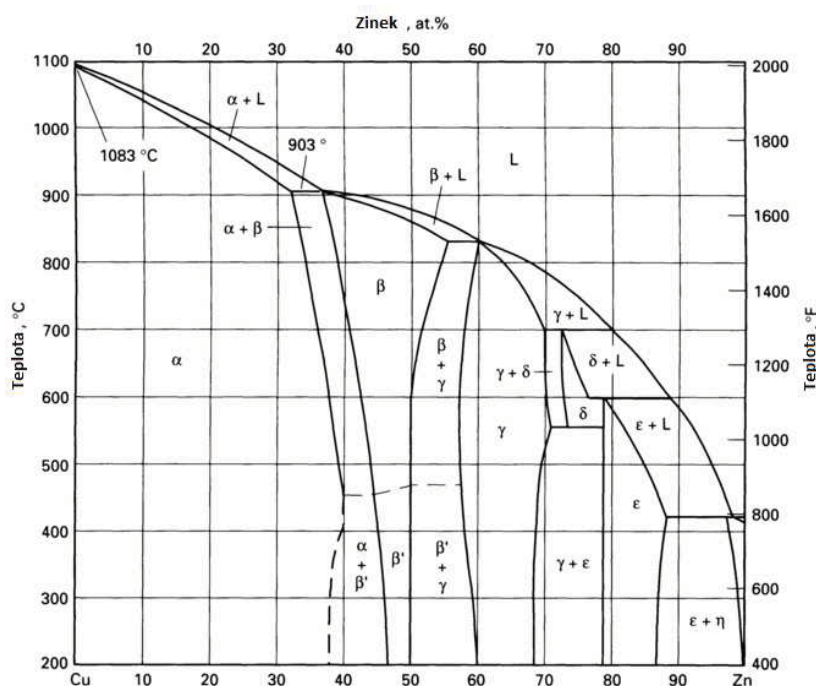


Obrázek 17 – Vliv stárnutí na tvrdost slitiny Al-4Cu (žíhaná 48 hodin při 520 °C a zakalená do vody o 25 °C) [37]

### 3.5 Dvoufázová struktura

U některých neželezných slitin (například titanové slitiny a slitiny mědi se zinkem- mosazi) je požadovaná struktura daná kombinací dvou fází o srovnatelném množství (oproti precipitačnímu vytvrzování, kde je precipitát v menšinovém podílu). Morfologie a množství každé ze složek jsou měněny různě dle výšky teploty a rychlosti ochlazení z této teploty. Preferovaná mikrostruktura může být poměrně složitá a požadované tepelné zpracování se výrazně liší pro různé systémy. Obecný postup pro získání určitých vlastností je tedy prakticky nemyslitelný.

Systém Cu-Zn obsahující okolo 40 % Zn je základem příkladu takovýchto slitin (mincovní kov, námořní mosaz). Z fázového diagram Cu-Zn (Obrázek 18) je patrné, že se pohybujeme v oblasti stability fází  $\alpha$  a  $\beta$ . Beta fáze krystalizuje v tělesově centrované kubické struktuře s Cu a Zn atomy lokalizovanými náhodně po stranách krychle. Ochlazením pod 450 °C (přerušovaná linie) se uskupí jednotlivé atomy do specifických pozic a vytvoří uspořádanou strukturu či nadmřížku. Toto uskupení je označováno jako  $\beta'$ . Pokud by složení slitiny bylo přesně 50 % atomů Zn, poté by byla struktura založena na kubicky prostorově centrované mřížce s atomy zinku ve středech a atomech mědi v rozích buňky. [32, 37]

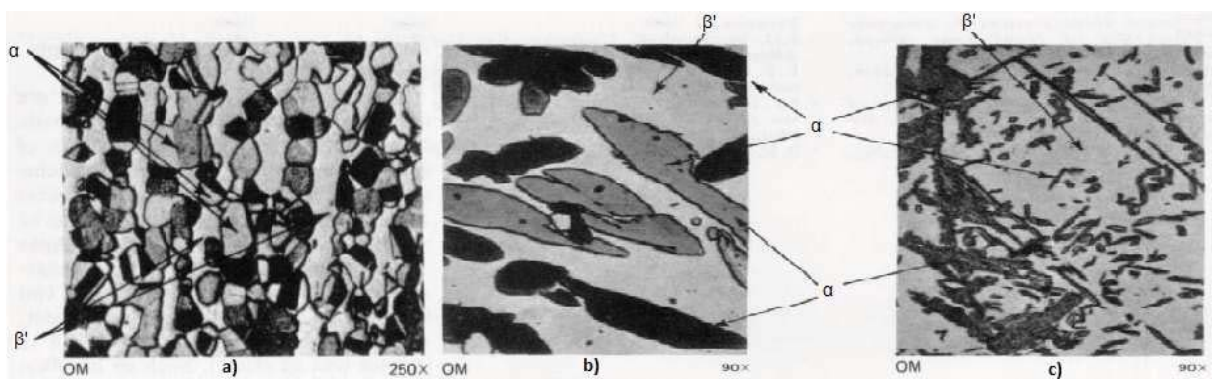


Obrázek 18 – Cu-Zn fázový diagram [37]

Vznik uspořádané struktury z neuspořádané matrice ve stejné základní mřížce zahrnuje výměnu atomových pozic vakančním mechanismem (Obrázek 5), uspořádaná struktura vzniká na rozhraní  $\beta/\beta'$ . Pokud se setkají dvě sousedící rozhraní, atomy se mohou uspořádat mimo sekvenci. Takovéto rozhraní je pak označováno jako vazebná protifáze a vyloučené oblasti jsou nazývány domény. Vlastnosti uspořádané  $\beta'$  struktury závisí na stupni dokonalosti uspořádání v doménách a na jejich velikosti, přičemž obě zmiňované jsou závislé na teplotě a času

transformace fází. Slitiny s  $\beta'$  strukturou nejsou vhodné pro komerční použití, jelikož tato struktura je příliš křehká, používají se však v kombinaci s tvárnou  $\alpha$  fází.

Pokud je slitina Cu-40Zn zpracovávána při vysoké teplotě, dosáhne se pouze  $\beta$  struktury. Při nižších teplotách závisí na způsobu tepelného zpracování, které je řídicím mechanismem precipitace a formace  $\alpha$  fáze. Pokud je slitina ochlazována pomalu z 800 °C je z fázového diagramu (Obrázek 18) patrné, že při pokojové teplotě by se měla finální struktura slitiny skládat z přibližně stejného množství fází  $\alpha$  a  $\beta'$  (Obrázek 19a). Pokud je rychlost chlazení oblasti příliš pomalá (několik hodin při pokojové teplotě), potom se zrna  $\alpha$  fáze formují při vysoké teplotě, při které je nukleační rychlost pomalá, a tedy jejich růst je poměrně značný. Tímto je způsobena relativně hrubá struktury (Obrázek 19b). Naopak při zvýšení rychlosti chlazení, se zvýší i rychlost nukleace a samotné krystaly nemají čas dorůst stejné velikosti. Takto je docíleno jemnější struktury a zvýšení pevnosti (Obrázek 19c). [37]



Obrázek 19 – Typická mikrostruktura slitiny Cu-40Zn zobrazena optickým mikroskopem, žíhána a ochlazována a) pomalu, b) příliš pomalu, c) rychle [37]

## 4 TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ HOŘČÍKOVÝCH SLITN

Tato část dizertační práce bude zaměřena na popis tepelného zpracování pouze hořčíkových slitin. Tento materiál byl vybrán, jelikož od 90. let minulého století byla zaznamenána největší expanze výroby těchto slitin ze všech neželezných kovů. Je to dáno jednak jeho nízkou specifikou hmotností (nižší než u hliníkových slitin) a zároveň také nižší cenou oproti titanovým slitinám. Potenciál jeho aplikací nalezne však využití i v obdobných oblastech jako u hliníkových či titanových slitin (letecký průmysl, medicína, kosmonautika a elektronika). Mezi hlavní negativní vlastnosti tohoto kovu patří vysoká reaktivita a tedy nízká odolnost vůči korozi. [38]

Proto bude hlavním cílem následujícího zkoumání vytvoření takové struktury, která lze snadno chránit proti atmosférickým vlivům (povlakovat).

### 4.1 Lité slitiny

Mechanické vlastnosti většiny litých hořčíkových slitin mohou být zlepšeny tepelným zpracováním. Lité slitiny lze rozdělit do obecných tříd podle četnosti použití na základě jejich složení [23, 24]:

- Hořčík-hliník-mangan (příklad: AM100A)
- Hořčík-hliník-zinek (příklad: AZ63A, AZ81A, AZ91C, AZ92A)
- Hořčík-zinek-zirkonium (příklad: ZK51A, ZK61A)
- Hořčík-kovy vzácných zemin-zinek-zirkonium (příklad: EZ33A, ZE41A)
- Hořčík-kovy vzácných zemin-stříbro-zirkonium, s příměsí nebo bez thoria (příklad: QE22A, QH21A)
- Hořčík-thorium-zirkonium, s příměsí nebo bez zinku (příklad: HK31A, ZH62A, HZ32A)
- Hořčík-zinek-měď (příklad: ZC63A)

### 4.2 Tvářené slitiny

U většiny tvářených slitin je maximálních mechanických vlastností dosaženo skrze deformační zpevnění a jsou většinou používány bez následného tepelného zpracování, popřípadě pouze stárnutý procesem T5 (Tabulka 2). Výjimečně je použito rozpouštěcí žíhání či kombinace s umělým stárnutím. Tvářené slitiny, které mohou být zpevňovány, jsou roztrženy do pěti skupin dle jejich složení [23, 24]:

- Hořčík-hliník-zinek (příklad: AZ61)
- Hořčík-thorium-zirkonium (příklad: HK31A)
- Hořčík-thorium-mangan (příklad: HM21A, HM31A)
- Hořčík-zinek-zirkonium (příklad: ZK60A)
- Hořčík-zinek-měď (příklad: ZC71A)

### 4.3 Druhy tepelného zpracování

Hořčíkové slitiny jsou většinou tepelně zpracovávány s cílem zlepšení mechanických vlastností pro specifické výrobní operace. Výběr technologie tepelného zpracování závisí na

složení slitiny, formě zpracování (tvářená nebo litá) a na předpokládaných provozních podmínkách.

Rozpouštěcí žíhání zlepšuje pevnost s dosažením maximální tuhosti a rázové odolnosti. Umělé stárnutí (precipitace) po rozpouštění poskytuje maximální pevnost a mez kluzu, ale snižuje houževnatost. Při aplikaci umělého stárnutí na lité slitiny je požadováno předešlého rozpouštění nebo žíhání k snížení napětí a zároveň zlepšení tahových vlastností. Žíhání je aplikováno u výrobků s očekávanými horšími tahovými vlastnostmi, ale vyšší houževnatostí. Modifikací těchto základních druhů tepelného zpracování byly vyvinuty specifické slitiny s kombinovanými vlastnostmi. Například, prodloužením doby stárnutí některých hořčíkových litých slitin se výrazně zvyšuje mez kluzu (za současného poklesu houževnatosti). [37]

U některých hořčíkových slitin jsou finální vlastnosti dány téměř výhradně druhem tepelného zpracování. Základní označení druhu tepelného zpracování je uvedeno v tab. 2. Tepelné zpracování pro běžně používané hořčíkové slitiny, tvářené i lité, je uvedeno v příloze 1. [17]

Tabulka 2 – Označení druhu tepelného zpracování dle ASTM [19]

<i>Zkratka</i>	<i>Popis</i>
<b>F</b>	Bez tepelného zpracování
<b>O</b>	Žíhání, rekrystalizace
<b>H</b>	Deformační zpevnění (pouze tvářené výrobky)
<b>H1</b>	Pouze deformační zpevnění
<b>H2</b>	Deformační zpevnění a částečné žíhání
<b>H3</b>	Deformační zpevnění a stabilizační žíhání
<b>W</b>	Rozpouštěcí žíhání, nestabilní stav
<b>T</b>	Tepelné zpracování pro výrobu stabilních stavů jiných než F, O, H
<b>T2</b>	Žíhání (pouze lité)
<b>T3</b>	Rozpouštěcí žíhání a deformace za studena
<b>T4</b>	Rozpouštěcí žíhání
<b>T5</b>	Pouze umělé stárnutí
<b>T6</b>	Rozpouštěcí žíhání a umělé stárnutí
<b>T7</b>	Rozpouštěcí žíhání a stabilizační žíhání
<b>T8</b>	Rozpouštěcí žíhání, deformace za studena, umělé stárnutí
<b>T9</b>	Rozpouštěcí žíhání, umělé stárnutí a deformace za studena
<b>T10</b>	Umělé stárnutí, deformace za studena

### 4.3.1 Žihání

Tvářené hořčikové slitiny za různých podmínek deformačního zpevnění či stavů mohou být žihány při teplotách v rozmezí 290 - 455 °C (v závislosti dle slitiny) po dobu jedné či více hodin (Příloha 2). Tato procedura obvykle poskytuje maximálně vyžíhaný produkt, což je praktické, jelikož většina tvářících operací na hořčíku probíhá za zvýšené teploty a potřeba zcela vyžíhané tvářené struktury je vyšší než u ostatních materiálů. [39]

#### 4.3.1.1 Žihání k odstranění pnutí

U tvářených slitin je používáno k odstranění či snížení zbytkových napětí indukovaných v tvářených hořčikových produktech předchozím zpracováním za tepla či za studena, tvářením, svařováním, rovnáním či tvarováním. V Příloze 3 jsou uvedeny doporučené časy a teploty potřebné k obdržení tvářených slitin s minimálním napětím. Když se jedná o svařený, za horka válcovaný či extrudovaný materiál, je lepší k snížení pnutí aplikovat nižší teploty po delší dobu, nežli vyšší teplotu po kratší dobu.

U odlitků je k přesnému obrobení výrobků, s cílem přiblížit se rozměrovým limitům, nutné vyhnout se jakékoliv deformaci a distorzi. Je žádoucí předcházet koroznímu praskání ve svařovaných hořčíko-hliníkových odlitcích, tedy docílit, aby byly odlitky prosté zbytkového napětí. I když hořčikové odlitky obvykle neobsahují vysoký podíl zbytkových napětí, nízký modul pružnosti znamená, že za současného nízkého napětí může vzniknout velká elastická deformace. Zbytková pnutí mohou vznikat v důsledku omezení při tuhnutí, z neuniformního chlazení po tepelném zpracování či kalení. Obráběcí operace mohou způsobit zbytkové napětí a je potřeba neodkladného snížení pnutí před konečnými úpravami. Opravy svařením mohou vnést podstatné napětí, proto by měl následovat druh tepelného zpracování k prevenci následného pohybu a praskání. Následující postupy tepelného zpracování poskytují snížení pnutí odlitků bez významného ovlivnění mechanických vlastností. [39]

#### **4.3.1.2 Rozpouštěcí žihání a stárnutí**

Seznam specifik rozpouštěcího žihání a stárnutí hořčíkových slitin je uveden v Příloze 4. Pro rozpouštění slitin typu Mg-Al-Zn by měly být dílce zakládány do pece při teplotě 260 °C, která by následně měla být zvyšována postupně, aby se zabránilo spojení eutektických složek a tím následnému vzniku dutin (pórů). Čas potřebný k navýšení teploty z 260 °C na danou rozpouštěcí teplotu je určen velikostí vsázky a složením, velikostí, váhou a tloušťkou profilu dílů, ale obvykle se jedná o dvě hodiny. Všechny ostatní hořčíkové slitiny vhodné k tepelnému zpracování lze vkládat do pece při definované teplotě vhodné k rozpouštěcímu žihání. Pro slitinu HK31A, je nutné ohřátí vsázky maximální rychlostí k zamezení hrubnutí zrna. Pro odlitky tlustšího profilu než 50 mm, či těžší dílce, lze očekávat delší potřebný čas výdrže na teplotě. Během stárnutí by měly být hořčíkové dílce vkládány do pece za rozpouštěcí teploty a ponechány po definovanou dobu s následným ochlazením v bezvětrí (příloha 4). K docílení požadované struktury je taktéž u některých hořčíkových slitin možné zvolit umělé stárnutí namísto rozpouštěcího žihání. [39]

#### **4.3.1.3 Opětovný ohřev**

Za normálních podmínek, kdy je dosaženo mechanických vlastností v předpokládaných mezích, není opětovný ohřev nutný. Nicméně pokud mikrostruktura tepelně zpracovaných odlitků vykazuje příliš mnoho fází, nebo pokud byl zpracovaný materiál ochlazován příliš pomalu, je opětovný ohřev požadován. Většina hořčíkových slitin může být znovu ohřívána s malým nebezpečím nadměrného růstu zrn (hrubnutí). K prevenci hrubnutí Mg-Al-Zn slitin by neměl čas ohřevu překračovat 30 minut (za předpokladu dodržení doporučených hodnot tepelného zpracování rozměrných částí). [39]

### **4.3.2 Vliv hlavních procesních proměnných**

Velikost odlitku a tloušťka profilu, poměr velikosti odlitků k objemové kapacitě pece a samotné rozmístění dílců v peci jsou aspekty, které mohou ovlivnit dobře provedené tepelné zpracování všech kovů.

#### **4.3.2.1 Velikost dílů a doba ohřevu**

Neexistuje žádné obecné pravidlo k určení potřebné doby ohřevu na jednotku tloušťky dílce z hořčíkové slitiny. Nicméně vzhledem k velké tepelné vodivosti těchto slitin, kombinované s nízkou měrnou tepelnou kapacitou na jednotku objemu, dosahují dílce požadovanou teplotu poměrně rychle. Běžnou praxí je založení vsázky do pece a zahájení doby ohřevu až po dosažení požadované teploty pece. [39]

Doba tepelného zpracování uvedená v Příloze 4 je prokázána jako dostatečná pro běžné zatížení pece a průměrné tloušťky výrobků. Pro ohřev silnostěnných odlitků (nad 50 mm) je zpravidla dvojnásobně prodloužen čas expozice při zachování teploty. Například navrhované zpracování k prevenci nadměrného růstu zrn slitiny AZ92A je 6 hodin při teplotě 405 °C, 2 hodiny při 350 °C a 10 hodin při 405 °C, ale při tloušťce odlitků nad 50 mm je doporučováno prodloužit poslední krok z 10 na 19 hodin. Nejlepší cestou ke stanovení doby prodloužení je rozříznutí zkušební vzorku v nejširší části a ověření struktury ve středu pod optickým

mikroskopem: pokud je tepelné zpracování dokončeno, bude pozorována struktura s malým počtem sloučenin.

Jak je patrné z příkladů pro různé neželezné slitiny (Obrázek 16 a 19), mohou být mechanické vlastnosti hořčkových slitin měněny vlivem teploty a času tepelného zpracování (Příloha 4) v širokém rozsahu. [39]

#### **4.3.2.2 Ochranná atmosféra**

I když mohou být hořčkové slitiny zpracovávány na vzduchu, je většinou pro rozpouštěcí žíhání využíváno ochranné atmosféry (nad 400 °C požadována). Ochranná atmosféra má dva významy: zabraňuje povrchové oxidaci (riziko poklesu pevnosti) a zároveň chrání před aktivním spalováním při překročení teploty v peci definované pro určitý druh tepelného zpracování.

Běžně je používán jeden z těchto tří plynů: fluorid sírový, oxid siřičitý a oxid uhličitý. Lze použít taktéž inertních plynů, ty však nejsou ve většině případů používány kvůli jejich vyšší ceně. Koncentrace fluoridu sírového v rozmezí 0,5–1,5 % v oxidu uhličitém zabraňuje aktivnímu hoření nad 600 °C. Koncentrace 0,7 % oxidu siřičitého brání aktivnímu hoření do teploty 565 °C, za předpokladu že nedošlo k roztavení slitiny. Čistý oxid uhličitý o koncentraci 3 % chrání proti aktivnímu spalování do 510 °C a o koncentraci 5 % CO<sub>2</sub> do 540 °C. SF<sub>6</sub> je oproti SO<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> dražší, ale zároveň není toxický a korozivní. SO<sub>2</sub> je pak na jednotku objemu dražší než CO<sub>2</sub>, ale potřebný objem k vytvoření ochranné atmosféry je šestinový nežli objem CO<sub>2</sub>. Pokud probíhá tepelné zpracování v plynové peci a ochranná atmosféra je získávána recyklací spalin, vyplatí se používat CO<sub>2</sub>. Při použití SO<sub>2</sub> dochází k tvorbě kyseliny sírové způsobující korozi pecních částí a proto je třeba pec pravidelně čistit, kontrolovat a případně měnit její komponenty. Z hlediska bezpečnosti je tedy doporučováno používání CO<sub>2</sub> jako ochranné atmosféry. [39]

#### **4.4 Prevence možných problémů během tepelného zpracování**

Šest nejčastějších problémů, které mohou nastat během tepelného zpracování hořčkových slitin, jsou oxidace, tvorba dutin, hrubnutí zrna, deformace, tvorba krystalizačních zárodků a nestabilní podmínky. Příčiny a opatření jsou shrnuty v tabulce 3. [39]

Tabulka 3 – Přehled možných komplikací, které mohou nastat během tepelného zpracování

<b>Problém</b>	<b>Opatření a důvod vzniku</b>
<b>Oxidace</b>	<p><i>Příčina:</i> Tepelné zpracování bez použití ochranné atmosféry, může vést k lokálnímu oslabení kovové části a dokonce k spálení kovového dílce v peci.</p> <p><i>Prevence:</i> Zpracovávání výrobků v kontrolované atmosféře obsahující 0,5–1,5 % SO<sub>2</sub>, 3–5% CO<sub>2</sub> nebo 0,5–1,5% SF<sub>6</sub> v CO<sub>2</sub>, popřípadě inertním plynem. Ujistění se, že je pec čistá a zcela suchá.</p>
<b>Tvorba dutin</b>	<p><i>Příčina:</i> Použití nevhodné rychlosti ohřevu z 260 na 370 °C pro Mg-Al-Zn slitiny nebo překročení doporučené teploty pro rozpouštěcí žhánání těchto slitin nebo slitin obsahujících Zn, Th a vzácné kovy jako hlavní legující prvek. Tvorba dutin je běžně pozorována při překročení teploty solidu u Mg-Zn slitin. V těchto případech bude tvorba zrna probíhat podél hranic zrn za vzniku dlouhých, úzkých oblastí, což je obvykle doprovázeno hrubnutím zrna.</p> <p><i>Prevence:</i> Založení pece Mg-Al-Zn slitinami při teplotě 260 °C a následné postupné ohřívání po dobu 2 hodin. Kontrola teploty, aby nepřekročila definovanou hranici o více než 6 °C.</p>
<b>Deformace</b>	<p><i>Příčina:</i> Nedostatečná podpora odlitků během tepelného zpracování, nedostatečná distribuce tepla.</p> <p><i>Prevence:</i> Podpora dlouhého rozpětí tenkých profilů, použití přípravků pro složité tvary, rozložení zatížení pance k dosažení dobré cirkulace atmosféry.</p>
<b>Hrubnutí zrn</b>	<p><i>Příčina:</i> Probíhá v HK3A jako následek pozdního dosažení rozpouštěcí teploty či výdrž na teplotě po příliš dlouhou dobu.</p> <p><i>Prevence:</i> Před rozpouštěcím žhánáním slitiny HK31A musí být pec vyhřátá na rozpouštěcí teplotu, odlitky musí být vloženy dostatečně rychle a teplota musí být dosažena v co nejkratším čase.</p>
<b>Tvorba krystalizačních zárodků</b>	<p><i>Příčina:</i> Růst zrna, který probíhá ve slitinách AM 100A, AZ81A, AZ91C, a AZ92A ke konci procesu rozpouštěcího žhánání.</p> <p><i>Prevence:</i> Použití specifického typu žhánání viz. Příloha 4.</p>
<b>Nestabilní podmínky</b>	<p><i>Příčina:</i> Nedostatečná nebo nadměrná teplota pece, neadekvátní cirkulace tepla v peci, špatná kontrola teploty, příliš pomalé ochlazování z teploty nebo nedostatečná doba zpracování pro komplikované profily.</p> <p><i>Prevence:</i> Kontrola teploty na různých pozicích v peci standardizovaným termočlánkem. Rozmístění odlitků k dosažení adekvátní cirkulace tepla. Pravidelná kontrola teplotních senzorů a jejich vhodné rozmístění k dosažení uniformní teploty v peci. Prodloužení doby žhánání k dosažení úplné homogenizace.</p>

#### 4.4.1 Rozměrová stabilita

Za normálních provozních podmínek do 95 °C vykazují všechny hořčíkové odlitky dobrou rozměrovou stabilitu a lze je považovat za prosté dalších rozměrových změn. U některých litých slitin Mg-Al-Mn a a Mg-Al-Zn vystavených po delší dobu teplotám na 95 °C je patrný mírný nárůst rozměrů. Oproti charakteristické stabilitě Mg-Al-Zn, slitiny obsahujících Th, Zr či vzácné kovy jako hlavní legující prvky (běžně zpracovány T5 a T6) se tyto slitiny spíše smršťují, nežli tepelně roztahují při vyšších teplotách. [39]

#### 4.5 Současné výzkumy v oblasti vlivu tepelného zpracování na strukturu

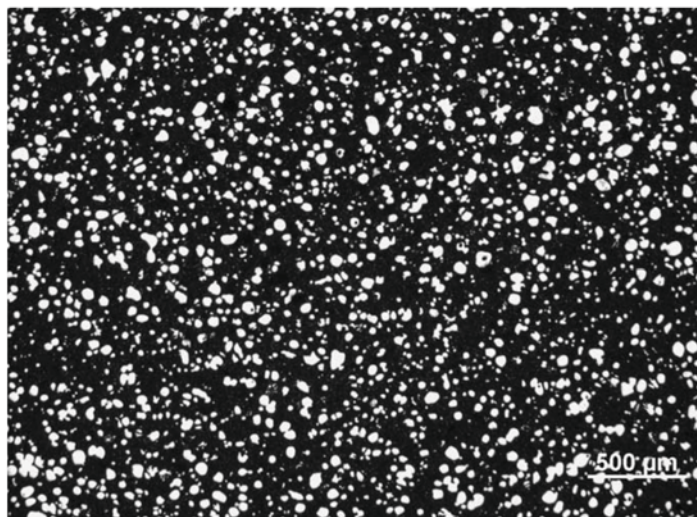
Vliv tepelného zpracování na korozní chování hořčíkových slitin AZ91D v simulované tělní tekutině (37 °C) byl zkoumán v [40]. Zlepšení mechanických vlastností tepelným zpracováním bylo požadováno pro biokompatibilní odbouratelné aplikace implantátů. Odolnost proti korozi byla testována pomocí elektrochemických měření potenciostatem a ponorovými zkouškami. Tepelné zpracování výrazně ovlivnilo mikrogalvanické korozní chování mezi katodickou fází  $\beta$  ( $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ) a anodickou maticí tvořenou  $\alpha$  fází hořčíku. Během žíhání T4 dochází k rozpouštění  $\beta$  fáze, snížení poměru mezi katodickou a anodickou oblastí, která urychluje korozi  $\alpha$  matrice. Precipitace jemné  $\beta$  fáze po zpracování T6 usnadňuje mezikrystalovou a důlkovou korozi, ale korozní rychlost byla nižší nežli u struktury vytvořené zpracováním T4 .

Zlepšení mechanických vlastností pomocí tepelného zpracování T4 slitiny AZ61-0,7Si zkoumal Yang a kol. [41]. Bylo prokázáno, že rozpouštěcím žíháním při 420 °C po dobu 16–48 hodin lze změnit morfologii  $\text{Mg}_2\text{Si}$  fáze, známou pro její podobu jako čínské písmo, na tvar menších blokových útvarů. Touto strukturní změnou a následným stárnutím při 200 °C po dobu 12 hodin bylo dosaženo větší pevnosti v tahu a zlepšení creepové vlastností nežli u slitiny v litém stavu. Obdobných výsledků strukturních změn vlivem tepelného zpracování T4 a T6 bylo dosaženo pro slitinu Mn-3Zn [42]. U obou druhů tepelného zpracování jsou obohacené oblasti hranic zrn o zinek, který vytváří síťovanou mikrostrukturu. Pomocí elektroimpedanční spektroskopie a ponorových zkoušek bylo prokázáno zvýšení korozní odolnosti u T4 a její snížení u zpracování typu T6. Velikost zrna rostla s prodlužující dobou tepelného zpracování.

Pomocí obměn tepelného zpracování byly studovány rozdíly v mikrostruktuře slitiny AZ91 a dále porovnáván vliv na růst a vznik zinkového fosfátového povlaku. Výsledky ukázaly, že litá slitina obsahující velký poměr fáze  $\beta$ , kterou se podařilo rozpustit do Mg matrice při 400 °C. Tato jemně rozptýlená fáze působila pak jako centrum pro vývin vodíku během fosfatizační reakce (katodické místo). Menší objem fáze zapříčinil i nižší hmotnost povlaku a menší leptací rychlost. Tím došlo k nárůstu velikosti krystalů povlaku a zlepšení korozní odolnosti ponorem do 0,5 molárního roztoku NaCl. Výsledky taktéž prokázaly, že struktura zinkofosfátového konverzního povlaku na AZ91 se skládala ze dvou vrstev hopeitu  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a při povrchu samotného kovu směsí  $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$  a  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . [43]

Nový způsob zlepšení mechanických vlastností slitiny AZ91 kombinací lití v polotekutém stavu (RDC), za vzniku unikátní struktury, s definicí nového tepelného zpracování Tx je popsán v [44, 45]. Takto odlitá slitina vykazuje jedinečnou strukturu obsahující kulovité částice  $\alpha$  fáze rovnoměrně distribuované v matici tvořené sekundárními  $\alpha$ -Mg zrny a  $\beta$  intermetalikem (Obrázek 20). Rozpouštěcí žíhání při 413 °C způsobilo mikrostrukturní změny zahrnující čtyři

kroky: rozpuštění  $\beta$  fáze, vytvoření jemnozrné struktury, morfologickou změnu kulovitých útvarů  $\alpha$  fáze na typický tvar zrna a hrubnutí zrna. Lití v polotekutém stavu urychlilo rozpouštění  $\beta$  fáze oproti lití do forem za vysokého tlaku. Ve srovnání s litím za vysokého tlaku je kinetika  $\beta$  fáze urychlena jako důsledek jemnější a homogennější struktury  $\alpha$  fáze dosažené rozpouštěcím žíháním. U takto litých slitin je dosaženo nejvyšší pevnosti již 5,5 hodin stárnutí oproti typickým 11 hodinám u tlakově litých slitin. Mechanické vlastnosti takovýchto slitin můžou být následně zlepšeny běžným tepelným zpracováním T4, T5 a T6 či nově vyvinutou technologií Tx (365 °C, 2 hodiny).



Obrázek 20 – Snímek optického mikroskopu zobrazující strukturu slitiny AZ91D odlitou v polotekutém stavu do formy [44]

Vliv hloubkového kryogenního tepelného zpracování při aplikaci na hořčíkovou slitinu AZ91 zkoumal pomocí optické a elektrické mikroskopie a měřením tvrdosti a otěru schopnosti ve své práci [46] Amini, Akhbarizadeh a Javadpour. Pro účely zkoumání byly vzorky tepelně zpracovány při 420 °C po dobu 24 hod a následně prudce ochlazeny ve vodě, na vzduchu a v tekutém dusíku. Po takzvaném zakalení byly vzorky vystárnuty. Výsledky ukázaly, že tepelné zpracování zvýšilo tvrdost a zvyšuje odolnost vůči opotřebení. Toto chování je důsledkem přeuspořádání atomů hliníku během tepelného zpracování a tedy eliminaci dislokací. Hlavním poznatkem bylo prokázání úměry v nárůstu chladicí rychlosti a tvrdosti po stárnutí.

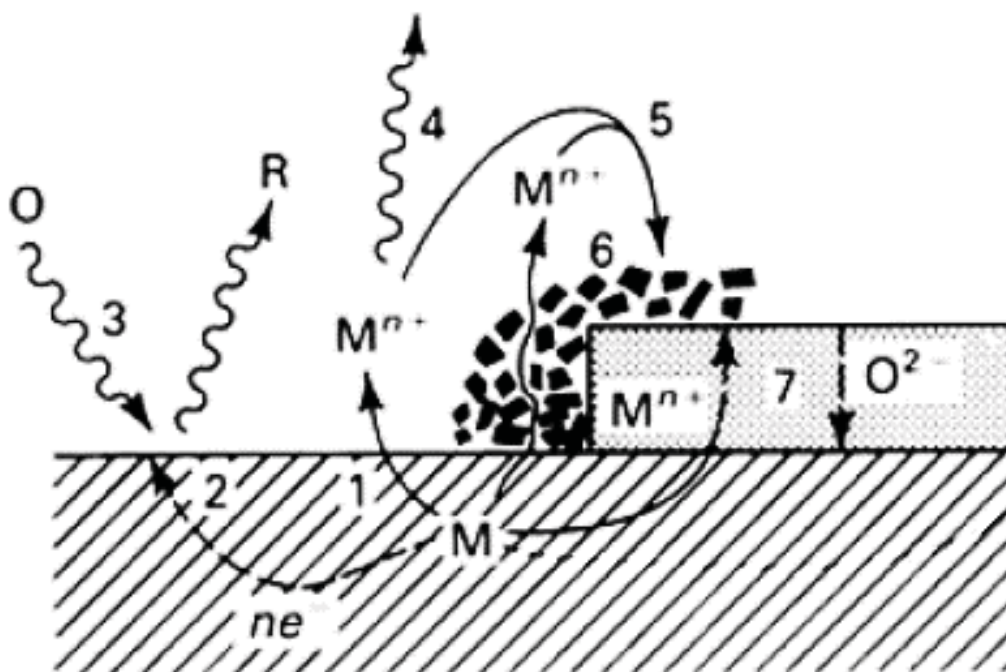
Variací teplot během procesu stárnutí po prudkém ochlazení slitiny AZ91 binární slitině hořčíku s 9 % hliníku do vody byla cíleně ovlivňována mikrostruktura. Bylo prokázáno, že za vyšších teplot rozpouštěcího žíhání  $\approx 420$  °C dochází ke tvorbě pouze kontinuálních precipitátů a naopak při nižších teplotách  $\approx 150$  °C rozpouštěcího žíhání dochází ke tvorbě pouze diskontinuálního precipitátu. Při středních teplotách ( $\approx 200$  °C, 270 °C) docházelo k tvorbě obou precipitátů. Dalšími zkoumánými prokázal Braszczyńska-Malik [47], že při volném chlazení dochází pouze ke tvorbě kontinuálního precipitátu a naopak při ochlazování přesyceného roztoku opět ke tvorbě obou precipitátů.

Výše zmíněné účinky kryogenního zpracování na vliv struktury a tvorbu kontinuálních a diskontinuálních fází popisují i čínští autoři [48]. V práci byl zkoumáno působení tekutého dusíku na strukturu litých vzorků AZ91 po různou dobu ponoru v rozmezí 1-24 hod. Pro vyhodnocování změn bylo využito i transmisní elektronové mikroskopie.

## 5 KOROZE NEŽELEZNÝCH KOVŮ

Vzhledem k tomu, že porozumění komplexnímu téma koroze zahrnuje znalost variace podmínek, za kterých probíhá a obrovské množství forem ve kterých se vyskytuje, bude tato část teoretické přípravy zaměřena na základy korozních principů neželezných kovů. Vliv prostředí bude popsán pro konkrétní případy koroze hořčíkových slitin, které byly vybrány k bližšímu zkoumání. K předpovědi důsledku korozní situace za daných podmínek je potřeba zohlednit termodynamické podmínky a pravidla kinetiky. Termodynamické principy jsou určující pro probíhající procesy a jejich míru, zatímco kinetika popisuje reakční rychlost. Průběh konkrétní korozní reakce je určen relativními hodnotami rovnovážných potenciálů  $E_e$ , příslušných reakcí. Tyto potenciály lze určit z Nernstovy rovnice. Termodynamika konkrétního systému kov/vodní systém lze shrnout pomocí Pourbaixova diagramu. [49]

Celkový proces může být řízen libovolnou z několika reakcí, jak je znázorněno na obrázku 19. Řídícím dějem může být reakce anodická (reakční oblast 1, Obrázek 21) nebo katodická (přesun elektronů, oblast 2). Pokud jsou tyto reakce rychlé a koncentrace redukující se látky nízká, potom může být řídicím dějem transport oxidačního činidla ke katodě (3, Obrázek 21). Tato situace je častá při korozi způsobené rozpuštěným kyslíkem s omezenou rozpustností. Je-li reakce rozpouštění reagujícího kovu reverzibilní, může dojít i k depozici kovu. Řídícím dějem může být pomalý krok transportu  $M^{n+}$  od anody.(4, Obrázek 21). Pokud bude koncentrace rozpuštěného kovu dostatečná pro precipitaci oxidů, hydroxidů nebo solí kovů, může být reakce řízená tvorbou porézního precipitátu (5,6, Obrázek 21). Naopak precipitace, jestliže vzniká na kovovém povrchu spontánně koherentní vrstva, tak transport iontů k reakčnímu místu růstu vrstvy na dvou rozhraních bude řídicím dějem (7, Obrázek 21). [50]



Obrázek 21 – Schématické znázornění korozního procesu pro různé řídicí děje 1- anodickou reakci, 2 – katodickou reakci, 3 – transport oxidačního činidla, 4 – transport oxidovaných iontů, 5 – tvorba precipitátu 6 – transportem iontů skrze precipitát či 7 – transport aniontů k rozhraní [50]

## 5.1 Termodynamika koroze

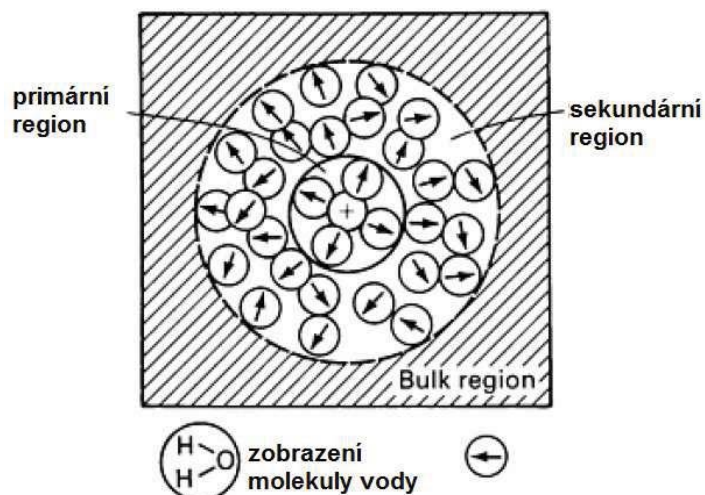
Koroze kovů ve vodném či plynném prostředí je téměř vždy elektrochemické povahy. Oproti tomu chemická koroze probíhá výhradně v nevodivých prostředích bez vzniku elektrického proudu. Ke korozi dochází tehdy, když probíhají dvě či více elektrochemických či chemických reakcí na povrchu kovu. Výsledkem je změna povahy části materiálu z kovového na nekovový stav, takzvaný korozní produkt. Tento může být pevného skupenství či rozpuštěn v okolním prostředí. V každém případě dochází k snížení celkové energie sestavy, jelikož kov se dostává do stabilnější oxidované formy. Termodynamika tedy zkoumá kvantitu a tendenci ke korozi a její dílčí procesy, určuje za jakých podmínek je kov stabilní. Elektrochemické reakce probíhají rovnoměrně či nerovnoměrně na površích kovů, které nazýváme elektrodou. Okolní vodivé prostředí se označuje elektrolytem. Výsledkem reakce je vytvoření rozhraní elektroda/elektrolyt takzvané dvojrstvy, kde dochází k separaci nábojů elektronů a iontů, reakci iontů s vodními molekulami, adsorpci iontů a difúzi. [51]

### 5.1.1 Elektrochemická koroze

Elektrochemické reakce se vyznačují změnou valence reagujících prvků, neboli jejich oxidací či redukcí. Oxidace je obvykle popisována jako ztráta elektronů atomu či skupiny atomů za současného zvýšení valence, naopak při redukci dochází k přijetí elektronů. V případě oxidačně-redukčních reakcí probíhajících na površích elektrod jsou tyto označovány jako reakce anodické a katodické. Přičemž na anodě dochází k oxidaci (Rovnice 7) a na katodě k redukci podle rovnice (Rovnice 8). Během oxidace dochází k spotřebování uvolněných elektronů během redukce, tyto reakce probíhají vždy současně. [52]



Uvažujeme-li rozhraní kovu a vodného roztoku, kde oxidačně-redukční reakce zahrnují i ionty elektrolytu reagující v blízkosti kovového rozhraní, je povrch elektrody nabit relativně a dochází ke vzniku dvojrstvy. Výsledkem nabitého rozhraní je elektrické pole zasahující do roztoku elektrolytu, které má výrazný vliv na roztok při povrchu kovu. Roztoky obsahující vodu jako primární rozpouštědlo může být vizualizována jako bipolární molekuly, které se skládají z pozitivních vodíkových atomů a negativních kyslíkových atomů. V elektrickém poli způsobeném nabitým rozhraním reagují naopak sekundární vodní molekuly jako malé bipolární molekuly a jsou orientovány ve směru elektrického pole. Bipolární molekuly rozpouštědla jsou přitahovány ke kationtům a aniontům v roztoku a jsou uspořádány dle jejich náboje. Uspořádání dvojrstvy pro primární a sekundární molekuly rozpouštědla pro případ kationtu ve vodě (Obrázek 22). [53]



Obrázek 22 – Schématické zobrazení primárních a sekundárních molekul rozpouštědla pro kationt ve vodě [53]

Elektrická dvojrůstava má funkci bariéry pro přesun elektronů. Pokud by nebyl stížený přesun elektronů skrze rozhraní, jediným odporem pro tok elektronů by byla difúze iontů vody do a z elektrody. Povrch by nebyl polarizovatelný a potenciál by byl nezměněn, dokud by byl roztok ochuzen o akceptory či donory elektronů. Elektrická dvojrůstava působí jako bariéra energie, která musí být překonána ionty. Podstatným rysem elektrického rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem je rozdíl potenciálů skrze dvojrůstvu, který tím definuje elektrodový potenciál. Tyto reakce na rozhraní jsou často klíčovými při aktivačních procesech. [53]

### 5.1.2 Elektrodotový potenciál

Cílem chemické termodynamiky je vyvinout matematický model chemické rovnováhy a řídicích sil chemických reakcí. Řídící silou pro chemické reakce je rovnováha mezi vlivem energie (entalpie) a vlivem pravděpodobnosti (entropie). Řídící síla chemických reakcí nezáleží pouze na složení reaktantů a produktů, ale i na jejich aktivitě. Termodynamická veličina popisující tendenci chemické reakce probíhat je Gibbsova volná energie. Za konstantní teploty může být vyjádřena dle Rovnice 9 [54, 55]:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (9)$$

,kde  $\Delta G$  je změna volné energie,  $\Delta H$  je změna entalpie,  $T$  je absolutní teplota a  $\Delta S$  je změna entropie.

Když jsou reakce v rovnováze, vnitřní energie systému je konstantní a použití elektromotorické síly (EMF), lze vyjádřit Gibbsovu energii pomocí rovnice 10:

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_{eq} \quad (10)$$

,kde  $\Delta G^\circ$  změna volné energie,  $R$  je universální plynová konstanta a  $K_{eq}$  konstanta rovnovážná. [41,42]

Standartní reakční energie jako funkce teploty je katalogizována pro značné množství sloučenin, což umožňuje stanovení rovnováhy pro poměrně široké spektrum podmínek. Je pouze nutné určit standartní volnou energii pro danou reakci ( $\Delta G^\circ$ , Rovnice 9) [54, 55].

Pokud je sestaven elektrochemický člunek, který může fungovat za termodynamických vratných podmínek a v případě, že rozsah reakce je dostatečně malý, aby nedošlo ke změně aktivit reaktantů a produktů, zůstává potenciál konstantní a energie uvolněná nepatrnou změnou náboje je dána rovnicí č. 11:

$$|\Delta G| = \text{prošlý náboj} \cdot \text{rozdíl potenciálů, neboli } |\Delta G| = nF \cdot |E| \quad (11)$$

, kde  $n$  je počet elektronů pro atom látky účastnící se reakce,  $F$  je náboj 1 molu elektronů a  $E$  je potenciál člunku. Jelikož volná energie má znaménko, které udává směr reakce a termodynamické znaménko konvekce je dáno, je běžné značit reakce pozitivním potenciálem spontánních reakcí. Rovnici 11 je nejčastěji udávána v následující podobě (Rovnice 12):

$$\Delta G = -nFE \quad (12)$$

Pokud reakce proběhne za standardních podmínek lze v kombinaci s rovnicí č. 10 rovnicí přepsat jako rovnicí č. 13, která umožňuje odvození rovnováhy pomocí elektrochemické reakce. [54, 55]

$$\ln K_{eq} = \frac{-nFE^\circ}{RT} \quad (13)$$

### 5.1.3 Pourbaixovy Diagramy E-pH

Vztah mezi termodynamickými podmínkami jako funkcí elektrodového potenciálu a koncentrací vodíkových iontů je zobrazován pomocí Pourbaix diagramů. Pomocí těchto diagramů lze snadno určit oblasti termodynamické stability jednotlivých fází, které mohou existovat v daném systému.

Závislosti potenciálu-pH jsou grafickým představením oblastí stability kovových iontů, oxidů a dalších sloučenin v roztoku. Linie, které ukazují limity mezi dvěma oblastmi vyjadřují hodnotu rovnovážného potenciálu mezi dvěma sloučeninami jako funkcí pH. Jsou odvozeny z termodynamických dat, stejně jako standardní chemický potenciál (Rovnice 14), použitím Nerstovy rovnice [56, 57]:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(ox)}{(red)} \quad (14)$$

Pourbaixovy diagramy poskytují grafický výraz Nernstova pravidla. Tyto diagramy zároveň poskytují informace o rovnováze acido-bazických reakcí nezávisle na potenciálu v podobě vertikálních čar při specifickém pH. Dále udávají informace o stabilních látkách při specifických podmínkách. Při vyobrazení kovů, udávají linie rovnovážného potenciálu limit mezi doménami stability kovu a jeho ionty. Za podmínek potenciálu a pH odpovídajícím stabilitě kovu, nemůže v tento moment docházet ke korozi, a systém se nachází v oblasti imunity. Když však potenciál pH odpovídá stabilitě iontů, ( $M^+$ ), kov není stabilní a má tendenci se oxidovat. Systém se tedy nachází v oblasti podléhající korozi. [56, 57]

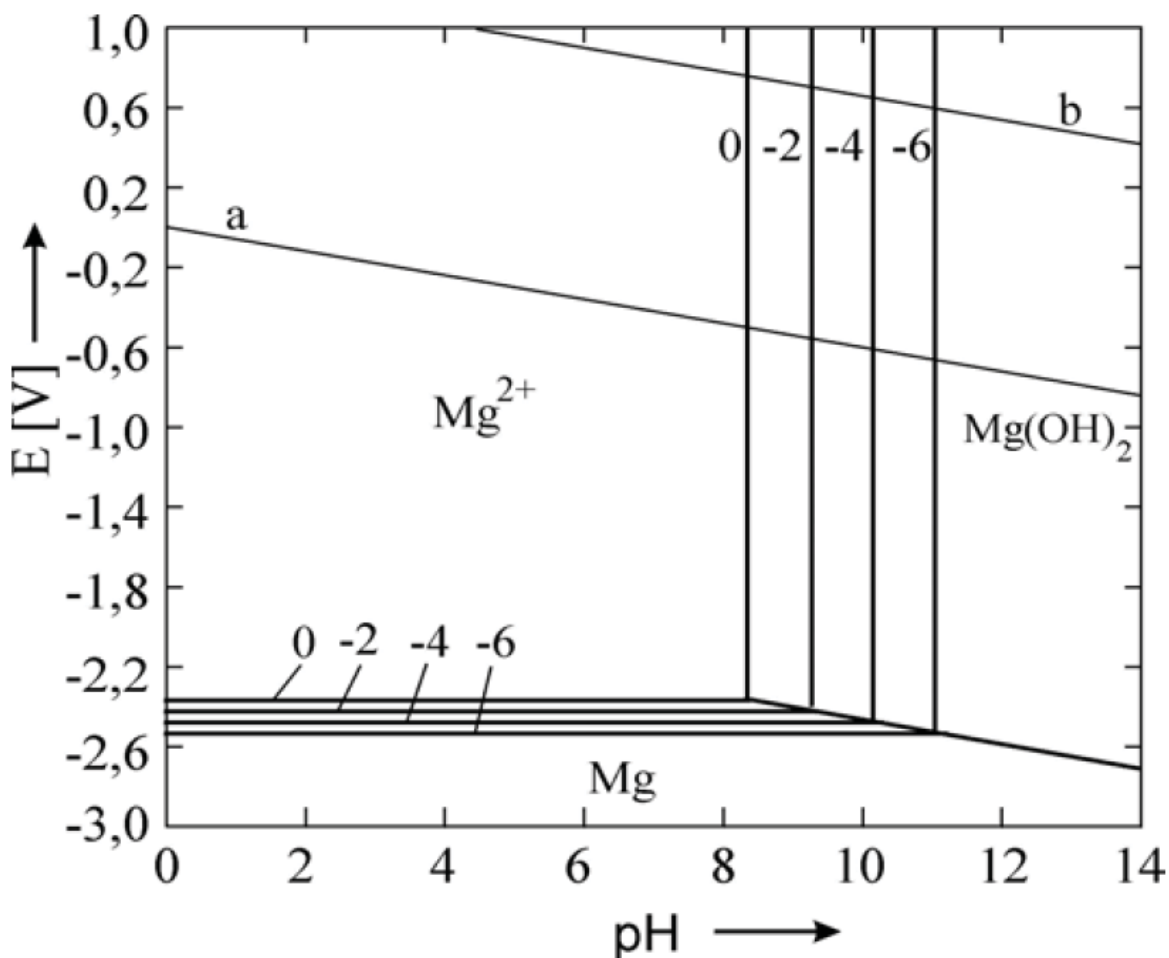
Pro případ hořčíku, je koroze ve vodném prostředí vyjádřena pomocí elektrochemické reakce č. 15:



Nerstova rovnice umožní vyjádřit rovnovážný potenciál pro tento systém (Rovnice 16):

$$E_{Eq}^{Mg} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Mg^{2+}) \quad (16)$$

Výše popsaný rovnovážný potenciál může být reprezentován horizontální čarou v částečném E-pH diagramu pro hořčík (Obrázek 23). [56, 57]



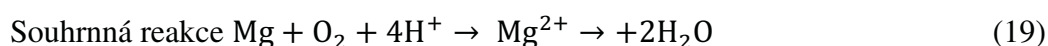
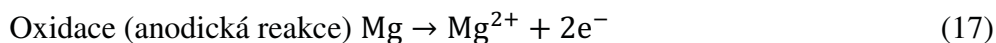
Obrázek 23 – E-pH diagram pro Mg [57]

Linie určují potenciál, ze kterého je Mg a Mg<sup>2+</sup> dané koncentrace jsou v rovnováze a mohou společně koexistovat bez tendence na vzájemnou přeměnu. Nad těmito liniemi je doména stability kationtu Mg<sup>2+</sup> kde není stabilní čistý hořčík a dochází k jeho rozpouštění v podobě Mg<sup>2+</sup> a tedy i zvýšení koncentrace iontů Mg<sup>2+</sup>. Pod rovnovážnými liniemi se zvyšuje stabilita kovového hořčíku a rovnováha koncentrace Mg<sup>2+</sup> klesá, neboli kov je v oblasti imunity. Když kov zreaguje ve vodném prostředí za tvorby oxidické vrstvy, která jej chrání, dochází k takzvané pasivaci kovu. [56, 57]

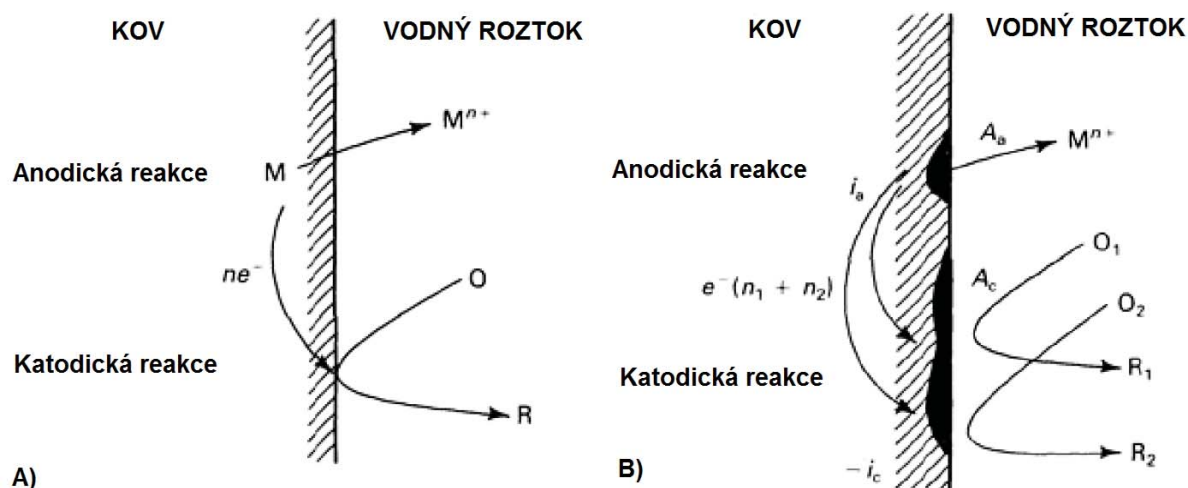
Je velmi důležité zdůraznit, že tyto diagramy jako např. Obrázek 23 jsou založeny na termodynamických výpočtech pro řadu vybraných chemických látek a možné rovnováhy mezi nimi. Z tohoto je tedy možné stanovit z E-pH diagramu jestli bude kov podléhat korozi či nikoli. Avšak není možné určit korozní rychlost, tedy jak dlouho bude kov odolný v korozním prostředí. [56, 57]

## 5.2 Kinetika koroze ve vodném prostředí

Koroze kovu ve vodném prostředí je elektrochemickou reakcí. Oxidační reakce (většinou rozpouštění kovu nebo tvorba oxidů) a katodická reakce (redukce protonu či kyslíku) probíhají vzájemně. Pro případ koroze hořčíku v roztoku obsahující rozpouštěný kyslík budou rovnice vyjádřeny následovně (Rovnice 17-19):



Korozní proces je popsán jako dvě samostatné reakce probíhající na dvou místech na stejném povrchu (Obrázek 24). Tyto dvě místa jsou známá jako anoda, neboli místo rozpouštění kovu a katoda, místo doprovázející redukční reakce. [50]



Obrázek 24 – Schématické zobrazení dvou korozních procesů probíhajících současně, kde  $M$  značí kov,  $O$  oxidační činidlo,  $R$  redukující se látka,  $ne^-$  vyměněný náboj,  $i$  vyměněný proud a  $A$  plochu probíhající reakce a) pro případ oddělené anodické a katodické reakce a b) procesu se dvěma katodickými reakcemi vyjádřenými pomocí elektrochemického proudu [50]

Jak znázorněno na obrázku 24, korodující kov se chová jako článek, ve kterém je energie spotřebována na reakci katodického činidla a vzniku korozního produktu. K dodržení hmotnostní bilance musí být množství katodického činidla a korozních produktů stejné z hlediska dodržení chemických a elektrochemických podmínek. Jelikož elektrony uvolněné anodickou reakcí jsou spotřebovány během reakce katodické, může být koroze vyjádřena pomocí elektrochemického proudu  $i$ . Vyjádřením hmotnostní bilance za elektrochemických podmínek, musí být množství katodického a anodického proudu stejné. Pokud je tento proud měřitelný může být použit jako měřítko rychlosti procesu koroze, tedy rychlosti degradace kovu. Korozní proud  $i_{\text{corr}}$  a množství korodovaného kovu lze vyjádřit pomocí Faradayova zákona (Rovnice 20):

$$i_{corr}t = \frac{nFw}{M} \quad (20)$$

,kde je  $i_{corr}$  korozní proud prošlý za čas  $t$ ,  $n$  počet elektronů účastnících se reakce,  $F$  Faradayova konstanta (96,480 C/mol),  $M$  molární hmotnost a  $w$  je množství korodovaného kovu. [52, 58]

V případě reakce více sloučenin je korozní proud vyjádřen jako suma probíhajících dílčích procesů na katodě  $i_c$  a anodě  $i_a$  dle rovnice 21: [52, 58]

$$i_{corr} = \sum i_a = - \sum i_c \quad (21)$$

Probíhající reakce na ploše anody a katody ( $A_a$  resp.  $A_c$ ) jsou charakterizovány stejným proudem s opačným znaménkem, ale jejich plocha se může výrazně odlišovat (Rovnice 22, Obrázek 24). Proto se zavádí veličina popisující vztah proudu k dané ploše  $i/A$ , označovaná jako proudová hustota  $I$ . [52,58]

$$\frac{i_a}{A_a} \neq \frac{i_c}{A_c} \quad (22)$$

V případě homogenních materiálů je anoda a katoda od sebe vzdálena pouze několik nanometrů a tedy bude materiál vystaven plošné korozi. V případě heterogenního materiálu s více fázemi, hranicemi zrn, vměstky či zbytkovým pnutím může dojít k stabilizaci určité složky a koroze bude probíhat taktéž lokálně. Za těchto podmínek dochází k rozpouštění kovu na několika lokálních místech s velkou proudovou hustotou a dochází tak ke specifickým korozním procesům jako je důlková koroze či koroze po hranicích zrn. [52, 58]

### 5.3 Elektrochemické vyhodnocení korozního procesu

Celková elektrochemická reakce lze popsat pomocí přenosů náboje. Rychlost koroze řídí tedy reakce anodická nebo katodická. Obě reakce mohou být individuálně vyhodnoceny pomocí elektrochemických metod, při kterých je elektrický potenciál aplikovaný na elektrodu (nebo protékající proud) regulován a výsledný proud (elektrodový potenciál) měřen. Takto mohou být určeny křivky potenciálu nebo polarizace pro reakci katodickou a anodickou. [39,42,45]

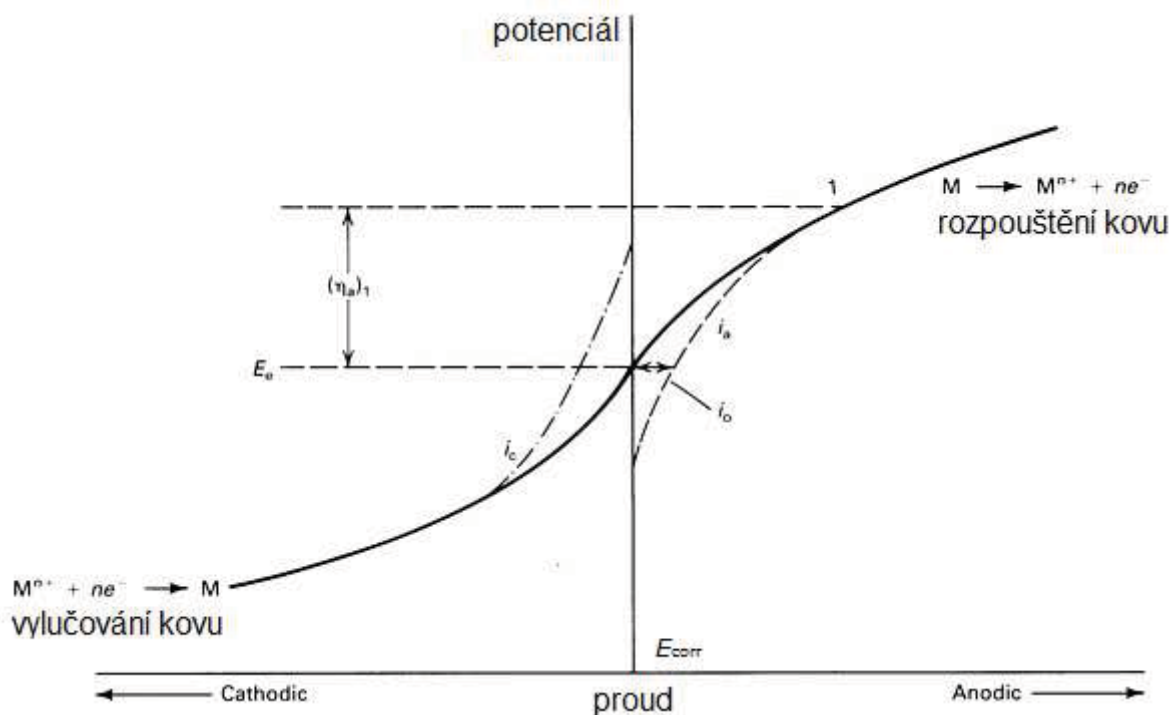
Příklad anodické polarizační křivky je znázorněn na Obrázku 25 a popsán Butler-Volmerovou reakcí (Rovnice 23):

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\beta \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-(1 - \beta) \frac{nR}{RT} \eta\right) \right\} \quad (23)$$

,kde  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  absolutní teplota a  $\beta$  koeficient symetrie. Rovnovážný potenciál  $\eta$  vyjadřuje, jak je reakce vzdálena od rovnováhy. Pokud je nulový, neprotéká systémem žádný proud. V rovnováze se rychlost rozpouštění kovu  $i_a$  rovná množství vyloučeného kovu  $i_c$ , které můžeme pospat jako množství vyměněného proudu v systému  $i_0$ . [52, 55, 58]

Pokud je potenciál spíše pozitivní  $i_a > i_c$  (anodický), než rovnovážný potenciál, dochází k rozpouštění kovu. V opačném případě pro potenciál katodický, dochází k depozici kovu. V malém rozsahu potenciálu jsou navzájem opačné, ale při velkém rozdílu potenciálů, bude jedna z reakcí probíhat v zanedbatelné míře a potenciál bude v Tafelově regionu (Obrázek 25, oblast 1). V tomto případě druhý člen odpadá a proudová hustota je určena vztahem (Rovnice 24): [52, 55, 58]

$$i_a = i_0 \exp\left(\beta \frac{nF}{RT} \eta\right) \quad (24)$$



Obrázek 25 – Polarizační anodická křivka v lineárních souřadnicích [56]

Zlogaritmováním a dosazením Tafelova koeficientu dostáváme vztah pro výpočet anodického potenciálu, resp. katodického (Rovnice 25,26). [52, 55, 58]

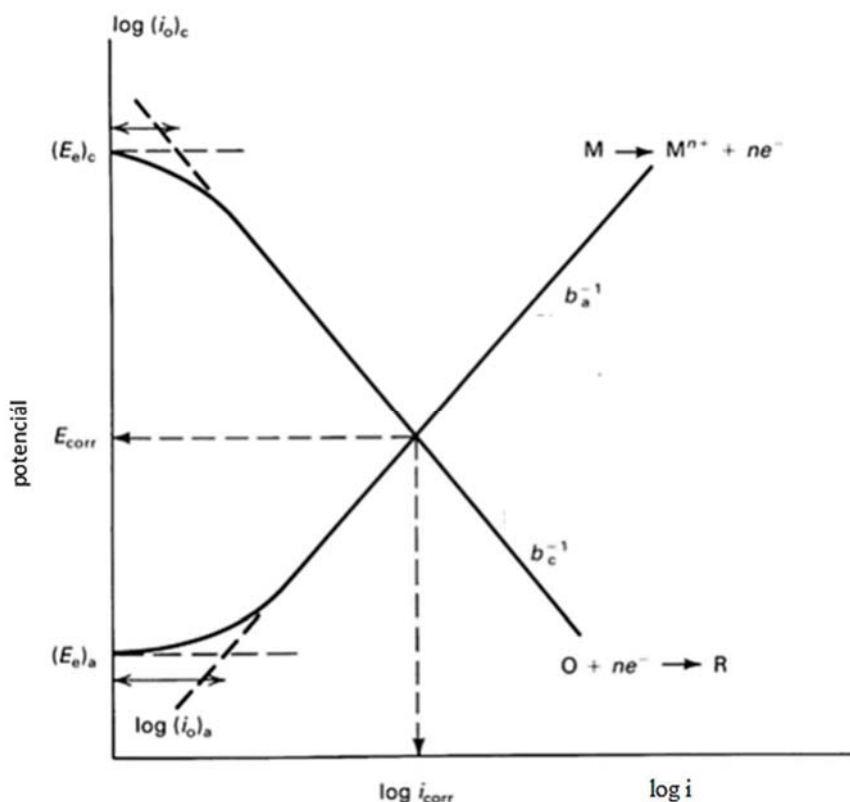
$$\eta_a = b_a \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad (25)$$

$$\eta_c = b_c \log\left(\frac{i_c}{i_0}\right) \quad (26)$$

,kde Tafelův koeficient  $b_a = \frac{2,303 RT}{\beta nF}$ , resp.  $b_c = \frac{-2,303 RT}{(1-\beta)nF}$  a lze jej získat vyjádřením závislosti potenciálu na log proudové hustoty (Obrázek 26). Stejná pravidla platí pro katodickou oblast. Korozní potenciál  $E_{corr}$  leží mezi rovnovážnými potenciály jednotlivých reakcí. [52,58]

Jelikož obě reakce probíhající na různých místech na stejném povrchu (Obrázek 24), nelze změřit korozní proud spojením materiálu do článku a proměřením dostupnými zařízeními.

Korozní potenciál musí být měřen oproti vhodné referenční elektrodě použitím voltmetru se vstupní impedancí, která je dostatečně vysoká na to, aby v měřeném okruhu nebyl vykazován žádný proud. Skutečná hodnota  $E_{corr}$  nemůže být předpovězena pomocí rovnovážných potenciálů dílčích reakcí a tedy nemá základní termodynamický význam. Jeho hodnota je určena tvarem vztahu potenciálu obou reakcí a tudíž kinetickými parametry ( $i_0$ ,  $\beta$ ,  $n$ ) pro obě reakce. Jelikož jeho hodnota je určena vlastními potenciály více než jedné reakce je korozní potenciál  $E_{corr}$  často označován za potenciál smíšený. [52, 55, 58]



Obrázek 26 – Evansonův diagram vyjadřující závislost potenciálu na log proudové hustoty [56]

V literatuře jsou diagramy jako Obrázek 25 často znázorňovány jako závislost  $\log i$  oproti  $E$ . Zanedbáním záporného znaménka katodické reakce mohou být obě rovnice znázorněny pomocí jednoho diagramu v jednom kvadrantu (Obrázek 26). Takovéto zobrazení je známé jako Evansovy diagramy. Lineární oblasti křivek Evansova diagramu jsou označovány jako Tafelovy oblasti se směrnici udávanou Tafelovým koeficientem  $b_a$  a  $b_c$ . Vyměněný proud reakce lze obdržet extrapolací této směrnice k rovnovážnému potenciálu. Intervence polarizačních křivek v Evansových diagramech udává hodnotu korozního proudu  $i_{corr}$  bez ohledu na strmost křivek. [52, 58]

## 5.4 Měření korozní rychlosti

Korozní chování je kombinací vlastností kovového vzorku a prostředí, kterému je vystaven. Z toho hlediska neexistuje jednotný test aplikovatelný pro všechny případy. Jednotlivé faktory spojené s kovem a prostředím musí být předem uvažovány a musí být nastaveny vhodné podmínky, které budou kontrolovány během měření.

### 5.4.1 Expoziční metody

Nejběžnější metodou měření korozní rychlosti jsou expoziční metody vystavení vzorku koroznímu prostředí po stanovenou dobu. Zvážený vzorek se vystaví koroznímu prostředí na určitou dobu a následně převáží po odstranění korozních produktů. Z rozdílu hmotností lze určit korozní rychlost.

#### 5.4.1.1 Ponorová zkouška

Tato metoda je nejčastěji používána v laboratorních podmínkách. V průmyslových aplikacích není často vhodná z důvodu obtížnosti při umístění, vyjímání a nahrazování kovových vzorků. Taktéž není vhodné aplikovat zkoušku ponorem při očekávané hloubkové korozi a korozi po hranicích zrn. I když se zdá být tato metoda značně jednoduchá, je třeba pro adekvátní výsledky uvážit kromě specifikace kapalné lázně a trvání testu i její objem, přítomnost oxidantů v okolním prostředí, metodu přípravy povrchu a samotného provedení testu. Je třeba počítat s korozními produkty reakce, díky kterým dochází k urychlení nebo naopak pasivaci zkoumaných vzorků vlivem rozpuštěných iontů. Největší vliv na urychlení korozní reakce má ve většině případů nárůst teploty. Z toho důvodu je třeba provádět laboratorní testy za stálé teploty v toleranci  $\pm 1$  °C a tato teplota musí být udávána v každém protokolu měření. Teplotní závislosti může být taktéž využito i pro urychlení korozní zkoušky. Kvůli akumulaci korozních produktů, které ovlivňují rychlost koroze, je třeba brát v potaz i objem lázně. Z tohoto důvodu je doporučován minimální objem 100 l/m<sup>2</sup> pro povlakované vzorky neželezných kovů. Podle doby ponoru a hloubky ponoru se ponorové testy dále dělí na částečné a přerušované ponory. [59]

#### 5.4.1.2 Zkouška v kondenzační komoře

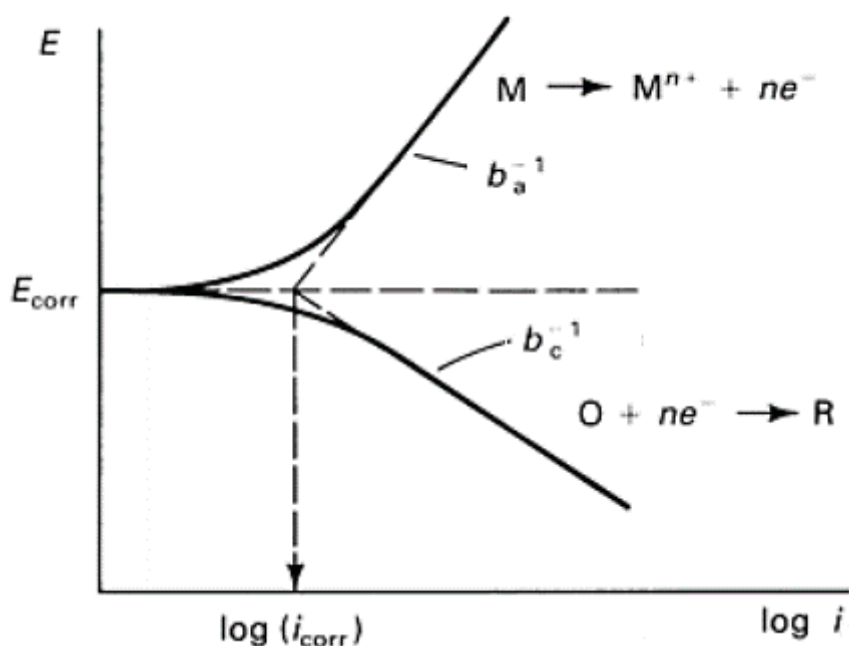
Jednou z nejjednodušších metod v běžné praxi k získání porovnatelných výsledků korozní odolnosti materiálů je zkouška v kondenzační komoře. Tato zkouška se těší této oblibě díky urychlenému testování průběhu koroze pomocí variace změn parametrů. Je široce využívanou metodou v technické praxi, jelikož komerčně dostupná zařízení jsou uzpůsobena ke kontrole a udržování nastavených parametrů a vzorky se po ukončení testu vyhodnotí standardizovaným postupem dle DIN 50017 [60]. Ve většině případů je proces urychlen zvýšenou teplotou či agresivní atmosférou obsahující chloridy, oxid siřičitý nebo jejich kombinací. Příkladem používané metody je zkouška v mlze chloridu sodného popisující normou ČSN EN ISO 9227 [61], jež stanovuje přístroje, chemikálie a postup zkoušky.

## 5.4.2 Potenciodynamické zkoušky

V praxi se k určení korozní rychlosti nejčastěji využívá elektrochemických metod díky elektrochemickému charakteru koroze. Při elektrochemickém měření korozní rychlosti se naráží na problém přímého měření protékajícího proudu při korozním potenciálu  $E_{corr}$ , jelikož při tomto potenciálu nebude externím zařízením proudit žádný proud. Tím pádem se elektrochemické metody pro zjištění  $i_{corr}$  spoléhají na měření jiných než korozních potenciálů. Pro odhad je poté provedena aproximace nebo extrapolace proudu na korozní potenciál. [52, 55, 58]

### 5.4.2.1 Tafelova metoda

Polarizační křivky anodické a katodické reakce jsou charakterizovány použitím potenciálů, které jsou daleko od korozního potenciálu, vyneseny v závislosti logaritmu proudu proti nadměrnému potenciálu (přepětí) jako při Tafelově analýze. Tyto proudy jsou následně extrapolovány ke koroznímu potenciálu. Průsečík obou přímek udává logaritmus korozního proudu. Metoda je znázorněna pomocí Obrázek 27, ve kterém stejně jako Evansově diagramu oba proudy vykresleny ve stejném kvadrantu. Polarizační křivky jsou získány experimentálně, tedy korozní potenciál prochází nulou. V Evansonově diagramu jsou znázorněny proudy samostatně, ačkoli nelze tento stav prakticky změřit experimentálně. Měřený proud (v externím oběhu) je vždy součtem dílčích proudů  $i_a$  a  $i_c$ . [52, 55, 58]



Obrázek 27 – Znázornění celkového proudu ( $i = i_a + i_c$ ) oproti potenciálu získaného extrapolací Tafelových křivek ke koroznímu potenciálu  $E_{corr}$  k odměření korozního proudu  $i_{corr}$  [52]

Korozní proud může tak být určen použitím zjednodušené metody měření korozního potenciálu, který jediný lze měřit v průmyslových podmínkách. V tomto případě musí být hodnoty  $i_0$ , Tafelovy koeficienty ( $b_a$ ,  $b_c$ ) a rovnovážný potenciál  $E_e$  pro reakce rozpouštění kovu již známy z předchozích experimentů (tabulkově udávány). Kombinací rovnice dílčího potenciálu (Rovnice 25 a 26) a zachování rovnováhy (korozní potenciál musí ležet mezi rovnovážnými potenciály dílčích reakcí) se získá vztah k výpočtu korozního proudu dle této rovnice 27 [52, 55, 58]:

$$E_{\text{corr}} = (E_e)_a + b_a \log\left(\frac{i_{\text{corr}}}{i_0}\right), \text{ neboli } i_{\text{corr}} = i_0 \exp\left\{2,303 \frac{E_{\text{corr}} - (E_e)_a}{b_a}\right\} \quad (27)$$

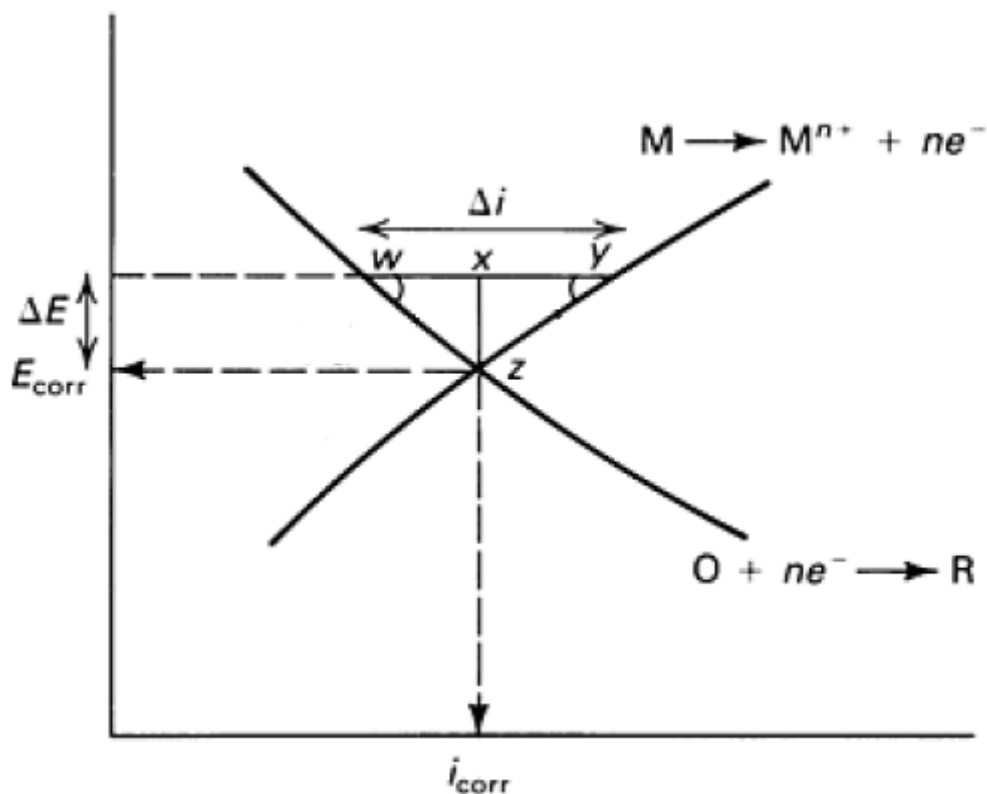
V případě korozního filmu nebo nehomogenní koroze není tato metoda určení korozní rychlosti přesná.

#### 5.4.2.2 Lineární polarizace

U této metody je sledována závislost proudové hustoty na potenciálu. Oproti Tafelově metodě, kdy je vzorek výrazně polarizován, neboli je cíleně posunut potenciál vzorku mimo ustálenou hodnotu  $E_{\text{corr}}$ , použitím vnějšího zdroje napětí, využívá lineární polarizační metoda pouze malého vychýlení potenciálu  $\pm \Delta E$  (10 mV), tedy se stále nachází v oblasti  $E_{\text{corr}}$ . Jelikož obě reakce probíhají v blízkosti  $E_{\text{corr}}$  jsou proudy exponenciálně závislé na potenciálu, pro tento malý potenciální rozsah mohou být tyto exponenciální závislosti vyjádřeny lineárně. Vztah mezi proudovou hustotou a potenciálem může být takto získán geometricky viz. Obrázek 28. Tato metoda díky malému potenciálnímu rozsahu je vhodná pro in situ měření. Vyjádřením lineárních úseků pomocí Tafelových koeficientů lze získat vztah pro korozní proud a polarizační odpor. Směrnice vedená ke křivce v bodě nulové hodnoty proudové hustoty  $i$ , se rovná hodnotě polarizačního odporu  $R_p$  (Rovnice 28,29) [52, 55, 58]:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (28)$$

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2,303} \frac{b_a |b_c|}{b_a + |b_c|} \frac{1}{R_p} \quad (29)$$



Obrázek 28 – Závislost potenciálu v blízkosti korozního potenciálu vystihující lineární závislost pro malé rozdíly potenciálů využívání k definici korozního proudu pomocí lineární polarizace [52]

### 5.4.3 EIS

Elektrochemická impedanční spektroskopie je metoda, při které se zkoumá odezva ( $I$  nebo  $\eta$ ) aplikované amplitudy sinusového průběhu budícího signálu o určité frekvenci na jednosměrné polarizační napětí pracovní elektrody. Při této frekvenci bude výsledná proudová vlna vykazovat sinusovou reakci, která je mimo fázi s aplikovaným potenciálem o určitý posun. Jelikož se pro měření používá střídavého napětí, je odpor systému frekvenčně závislý a označujeme jej jako impedanci. Elektrochemická impedance je tedy faktorem proporcionality závislým na frekvenci, který funguje jako přenosová funkce založená na vztahu mezi signálem excitačního napětí a proudovou odezvou systému. Jako taková je tato veličina základní charakteristikou elektrochemického systému, který popisuje. Znalost frekvenční závislosti impedance pro korodující systém umožňuje určení odpovídajícího ekvivalentního elektrického obvodu. [62, 63]

Impedance systému lze vypočítat pomocí Ohmova zákona (Rovnice 29):

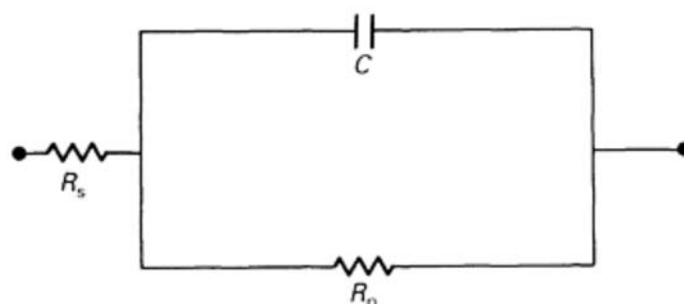
$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (29)$$

,kde  $Z$  je označení impedance systému a jedná se o komplexní vyjádření s velikostí a fázovým posunem, který závisí na frekvenci signálu. Impedance jako komplexní veličina může být vyjádřena v kartézských i polárních souřadnicích. V kartézských koordinátách je vyjadřována pomocí rovnice 30 [62, 63]:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \quad (30)$$

,kde  $Z'(\omega)$  je reálnou složkou impedance,  $Z''(\omega)$  imaginární složkou a  $j = \sqrt{-1}$ .

Ekvivalentní obvody popisující chování systému využívají k interpretaci dat známé pasivní prvky obvodu jako rezistory, kondenzátory či cívky. Odpor roztoku je označován jako  $R_s$ , odpor přeneseného náboje  $R_p$ , kondenzátor představuje kapacitu elektrické dvojvrstvy  $C_{dl}$  a indukance je označována jako  $L$ . V nejjednodušším případě ekvivalentního modelu elektrického obvodu takzvané Randlesovy cely (Obrázek 29) je základ paralelní kombinace kondenzátoru a odporu. Naměřená data jsou proložena křivkou popisující rovnicí odpovídajícího uvedenému modelu dle rovnice 31. Při měření v elektrochemické cele je obvod komplexní a proto nelze počítat s jednoduchým odporem. Z tohoto důvodu se měří impedance zahrnující vliv pasivních prvků v obvodě. [62, 63]



Obrázek 29 – Elektrický ekvivalentní obvodový model jednoduchého rozhraní kov/elektrolyt, kde  $C$  je kapacita [F],  $R_p$  odpor přeneseného náboje a  $R_s$  značí difúzní odpor systému [64]

Impedance pro Randlesův ekvivalentní obvod je dána závislostí:

$$Z = Z_{R_s} + \frac{Z_{R_p} \cdot Z_{C_{dl}}}{Z_{R_p} + Z_{C_{dl}}} \quad (31)$$

,kde  $Z$  značí obecně impedanci. Při použití vztahů pro převod pasivních prvků lze psát rovnici ve tvaru rovnice 32:

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} - \frac{j\omega C R_p^2}{(1 + \omega^2 C^2 R_p^2)} \quad (32)$$

,kde  $\omega = 2\pi f$  je frekvence aplikovaného signálu,  $C$  kapacita rozhraní a  $j$  popisuje imaginární složku  $j = \sqrt{-1}$ . [62, 63]

## 5.5 Koroze hořčíkových slitin

Nelegovaný hořčík se pro konstrukční účely pro jeho vlastnosti příliš nevyužívá. Z tohoto důvodu je odolnost hořčíkových slitin vůči korozi v prvořadém zájmu obecného zkoumání. Pro konstruktéry jsou známy dva typy hořčíkových slitin. První z nich zahrnuje slitiny obsahující 2 až 10 % hliníku v kombinaci s malými přísadami zinku a manganu. Tyto slitiny jsou široce rozšířené díky jejich dostupnosti, průměrné ceně a poměrně dobrým mechanickým vlastnostem do teplot 120 °C. Nad touto teplotou se mechanické vlastnosti rapidně zhoršují. Druhá skupina se skládá z hořčíku legovaného různými prvky – nejčastěji však vzácnými zeminami, zinkem, thoriem, stříbrem. Kromě hliníku obsahuje tato skupina slitin vždy alespoň malé množství zirkonia, které má za následek zmenšení zrna a tedy zlepšení mechanických vlastností. Tyto slitiny jsou obecně vhodnější pro použití za vyšších teplot, ale jejich vyšší cena a náročnost na výrobu způsobuje jejich použití v omezeném množství. Z tohoto důvodu byla následující rešerše zaměřena primárně na první skupinu slitin. Odolnost proti korozi nelegovaného hořčíku a jeho slitin závisí obecně na stejných faktorech jako u ostatních kovů, tedy výše zmíněné principy zůstávají platné. Nicméně díky elektrochemické aktivitě hořčíku jsou některé jejich efekty zesíleny. [18]

### 5.5.1 Vliv chemického složení

Vliv kadmia, zinku, vápníku a stříbra má mírně až střednědobé urychlující účinky na míru a rychlost koroze hořčíkových slitin. Železo, nikl, měď a kobalt mají mimořádně škodlivé účinky na korozní rychlosti z důsledku jejich nízkých limitů rozpustnosti v tuhých látkách a jejich schopnosti sloužit jako aktivní katodická místa pro redukci vody při obětování elementárního hořčíku. Kobalt se vyskytuje velmi zřídka a nedostává se do taveniny hořčíku ani použitím kobaltových tyčí. Železo, nikl a měď jsou však běžnými nečistotami, kterými lze snadno kontaminovat slitina během špatné manipulace s kovem při jeho tavení. Tyto prvky musí být udržovány pod úrovní jejich limitu rozpustnosti nebo jejich aktivita moderována pomocí dalších legujících prvků jako je mangan a zinek. Kontaminace vlivem obsahu prvků urychlujících korozi pro odlitky forem je patrná z tabulky 4.

Tabulka 4 – Kritický limit kontaminace pro běžné hořčíkové slitiny [65]

<i>slitina</i>	<i>způsob odlévání</i>	<i>velikost zrna [μm]</i>	<i>kritický limit kontaminace [%]</i>		
			<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>
čistý hořčík			0,015	0,0005	0,10
AZ91	vysoký tlak	5 – 10	0,032 Mn*	0,005	0,04
	nízký tlak	100 – 200	0,032 Mn*	0,001	0,04
AM60	vysoký tlak	5 – 10	0,021 Mn*	0,003	0,01
	nízký tlak	100 – 200	0,021 Mn*	0,001	0,01

\*tolerance železa je vyjádřena pomocí poměru obsahu manganu ve slitinách

Nižší hodnoty limitu pro kontaminaci slitiny AM60 v porovnání se slitinou AZ91 jsou způsobeny absencí zinku. Zinek zlepšuje korozní odolnost hořčíkových slitin do jeho hmotnostního obsahu 3 %, nad tuto hodnotu dochází k porozitě vlivem mikro smrštění s následnou urychlenou korozi. [65]

### 5.5.2 Velikost zrna, efekt tepelného zpracování a zpracování za studena

Zpracování slitin hořčíku za studena (např. ohyb) nemá žádný významný vliv na rychlost koroze. Mechanické zpevnění (tryskání, obušování) často vykazuje negativní účinek na korozi vlivem znečišťujících látek. Vliv běžného tepelného zpracování (Tabulka 2), jak popsáno v kapitole 4.3. na rychlost koroze je shrnut v tabulce 5 na kritický limit obsahu znečišťujících látek. [65]

Tabulka 5 – Kritický limit kontaminace pro tepelné zpracování slitiny AZ91 [65]

<i>tepelné zpracování</i>	<i>způsob odlévání</i>	<i>kritický limit kontaminace [%]</i>		
		<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>
F	vysoký tlak	0,032 Mn*	0,005	0,04
F	nízký tlak	0,032 Mn*	0,001	0,04
T4		0,035 Mn*	0,001	0,01
T6		0,046 Mn*	0,001	0,04

\*tolerance železa je vyjádřena pomocí poměru obsahu manganu ve slitinách

### 5.5.3 Vliv okolního prostředí

#### 5.5.3.1 Vzdušná atmosféra

Čistý, nechráněný povrch hořčíkové slitiny vystavený vnitřní či vnější atmosféře bez obsahu soli se pasivuje šedým ochranným filmem bez negativního vlivu na mechanické vlastnosti slitiny. Chloridy, sulfáty a další soli, které váží při povrchu kovu vlhkost, mohou urychlit korozi a způsobit korozi důlkovou, pokud nebude povrch kovu vhodně chráněn. Kompozice pasivních ochranných filmů na povrchu hořčíkových slitin je velmi variabilní, dle prostředí, kterému byl vzorek vystaven. Pomocí rentgenové difrakce korozních produktů vystavenému vzorku venkovské atmosféře byly identifikovány hlavně hydráty uhličitanu hořečnatého  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , a  $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . V průmyslové atmosféře se kromě hydratovaných uhličitanů vylučují i sírany a siřičitany  $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . [18]

#### 5.5.3.2 Vodné prostředí

V destilované vodě pokojové teplotě se taktéž povrch slitiny rychle pasivuje ochranným filmem. To znamená, pokud by byl hořčík či jeho slitiny ponořeny do malého množství stojaté vody, byla by jeho rychlost koroze zanedbatelná. Jakékoli rozpuštěné soli ve vodě (zejména chloridy či soli těžkých kovů) budou však tento ochranný film lokálně porušovat za vzniku důlkové koroze. Taktéž rozpuštěný kyslík v roztoku či cílené změny proudění roztoku mají významnou roli při korozi slitin hořčíku. Rychlost koroze v čisté vodě taktéž závisí na teplotě roztoku. Při 100 °C korodují AZ slitiny při rychlostech 0,25 – 0,50 mm/rok. Čistý hořčík a slitiny ZK60A korodují při této teplotě nadměrně s rychlostí až 25 mm/rok. Nad 150 °C korodují již všechny slitiny nadměrnou rychlostí. [18]

#### 5.5.3.3 Roztoky solí

Různé druhy koroze mohou být způsobeny v neutrálních roztocích solí těžkých kovů, jako je měď, železo a nikl. K takové korozi dochází, pokud těžký kov či sůl těžkého kovu vytvoří aktivní katodické místo na anodickém povrchu hořčíku. Roztoky chloridů jsou korozivním prostředím i při nízké koncentraci, jelikož okamžitě poškozují ochranný film hořčíku. V přítomnosti fluoridů vzniká nerozpustný film fluoridu hořečnatého, čímž je povrch kovu chráněn. Oxidující soli, hlavně ty obsahující atomy chloru nebo síry jsou více korozivní než neoxidující soli. Naopak vanadáty, fosforečnany a chromáty vytváří opět ochranný film zpomalující průběh koroze. Tohoto se využívá při tvorbě konverzních povlaků. Toto téma bude předmětem další sekce dizertační práce. [18]

## 5.6 Současné výzkumy v oblasti koroze hořčíkových slitin

Hlavními negativními aspekty slitin hořčíku je vysoké smrštění při tuhnutí a chemická reaktivita v přítomnosti vzdušné atmosféry. Téma zlepšení korozní odolnosti těchto slitin je hlavním cílem většiny současných zkoumání s cílem nalezení účinných technologií ke zvýšení odolnosti proti korozi. Souhrnnou práci zahrnující aplikace současných metod stanovení koroze hořčíku, studium elektrochemických metod a objasnění efektů povlakování. Elektrochemie hořčíku je podrobně popsána v této souhrnné práci [66] včetně metod anodického vývinu vodíku a katodické aktivace. Není opomenuto ani bližší zkoumání vlivu atmosféry a biodegradabilních slitin.

Korozní odolnost lité slitiny AZ91 dle její mikrostruktury zkoumá taktéž Zhao a kol. [67]. Dle této studie má vliv mikrostruktura na korozní odolnost za vzájemného působení těchto tří faktorů: a) na povrchu vzorku vzniká film tvořený  $\alpha$  fází (matricí) působící jako bariéra proti korozi, b)  $\beta$  fáze může působit jako mikro galvanický akcelerátor průběhu koroze matrice a c) zároveň tato fáze může působit jako korozní bariéra šíření se koroze matricí, pokud tvoří strukturu nepřerušované sítě. Podstatným objevem je, že korozní rychlost matrice se podařilo snížit žháním, tedy precipitací nano částic fáze  $\beta$ .

Stejným tématem pro slitinu AZ31 se zabývají ve své práci i Aung a Zhou [68] a dále se zaměřují na vliv dvojčatění na korozní odolnost. Pomocí ponorových zkoušek, měření vyvíjejícího se vodíku a potenciodynamických polarizačních měření bylo prokázáno, že přítomnost dvojčat zvyšuje korozní rychlost. Taktéž je korozní rychlost slitiny s mikrostrukturou bez přítomnosti dvojčat zvyšována s růstem zrna.

Korozní chování běžných slitin AZ91, AZ31 v 3,5% roztoku NaCl a čistého hořčíku bylo porovnáno pomocí známých a nejčastěji používaných technik – úbytku hmotnosti, elektrochemické polarizaci a impedančního měření. Značný nárůst korozní rychlosti po 3 hodinách doby ponoru slitiny AZ91 oproti dalším vzorkům je způsoben největším množstvím sloučeniny  $\beta$  a tedy počátkem galvanické koroze. U čistého hořčíku docházelo naopak ke snížení rychlosti koroze způsobené vytvořením ochranné vrstvy. Oproti tomu hustota korozního proudu odvozená pomocí Tafelových křivek vykazuje odolnost proti korozi v pořadí Mg > AZ91 > AZ31. Hodnoty elektrochemický odpor přenosu náboje a kapacita dvojvrstvy měřené pomocí EIS byly ve shodě s naměřenými polarizačními hodnotami [69].

Obdobné měření korozní odolnosti slitiny AZ91 avšak v roztoku sulfátů provedli Yang, Wei a Yhang [70]. Pomocí váhových úbytků byla prokázána pouze celková koroze při době ponoru kratším než 48 hod. Pomocí polarizační křivek byla určena korozní rychlost pro tyto prostředí následovně: NaCl > MgSO<sub>4</sub> > Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Změny korozní odolnosti slitiny AZ91 vlivem stárnutí při zvýšené teplotě 160 °C studoval Song a kol. [71] Korozní rychlost slitiny s dobou stárnutí zpočátku klesá a stoupá, až při překročení vlivu teploty nad 45 hod. Závislost korozní rychlosti na době stárnutí může souviset se změnami v mikrostruktuře a místním složení slitiny během stárnutí. Precipitace fáze Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> během stárnutí probíhá výhradě po hranicích zrn. Fáze má roli bariéry s výsledkem poklesu korozní rychlosti na počátku fáze stárnutí. V pozdějších fázích nižší obsah hliníků v matrici způsobuje vyšší korozní rychlost. Výsledky elektrochemického testování potvrzují kombinované účinky změn korozní rychlosti během stárnutí slitiny AZ91.

## 6 OCHRANNÉ POVLAKY

Výběr způsobu ochrany kovového materiálu je podmíněn znalostí a zohledněním všech technických, ekonomických i ekologických faktorů charakterizujících danou situaci. Za technické podmínky považujeme vlastnosti a parametry povrchu, povlaku a původního materiálu, z ekonomického hlediska je důležitá energetická náročnost výroby a samotná cena a dostupnost surovin a z ekologického hlediska jde převážně o odpadové hospodářství vedlejších produktů a recyklovatelnost samotného výrobku. K návrhu vhodné ochrany substrátu lze přistupovat dvěma způsoby. Navržením ochrany vůči okolnímu prostředí anebo ovlivněním rychlosti průběhu reakcí. V prvním případě mohou opatření spočívat ve volbě termodynamicky stabilnějšího konstrukčního materiálu nebo ochranného povlaku. V druhém případě lze rychlost reakcí ovlivnit použitím materiálů s pomalejším průběhem reakcí, přidávkem inhibitorů brzdících průběh koroze anebo převedením kovu do oblasti pasivity. Vzhledem k již diskutovaným omezením použití hořčíkových slitin bude nyní předmětem vytvoření ochranné bariéry proti okolnímu prostředí a omezující nepříznivé účinky opotřebení. [72]

Metody ochrany povrchu lze rozdělit dle mechanismu působení ochranných povlaků do několika typů:

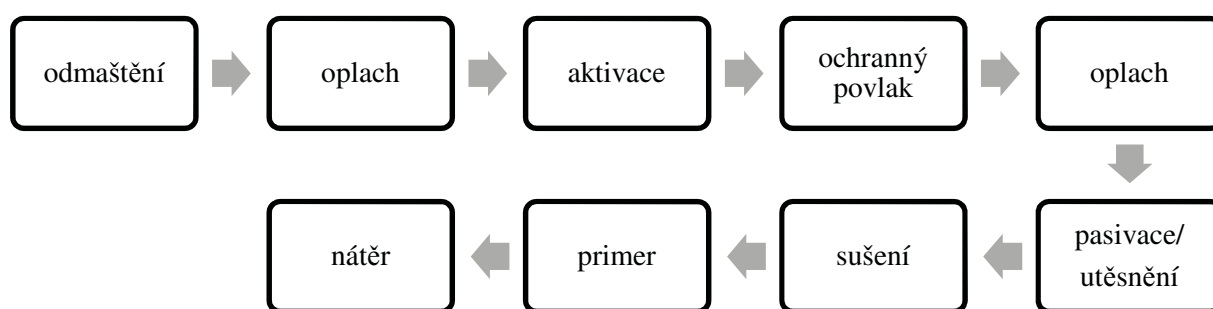
- vrstvy vzniklé přímým zpracováním povrchu základního kovu (otryskání, tepelné zpracování)
- vrstvy vzniklé legováním povrchů dalšími prvky (elektrochemické povlaky)
- vrstvy nebo povlaky jiného chemického složení (organické nátěry)
- vrstvy uměle vytvořených sloučenin chráněného kovu s lepšími ochrannými vlastnostmi (konverzní povlaky)

### 6.1 Ochranné povlaky hořčíkových slitin

Nejčastěji dochází k vícevrstvé ochraně hořčíkových slitin a to tvorbou ochranné vrstvy a následně aplikací organického povlaku. Primární funkcí anodických povlaků a ochrany vytvořené ponořením vzorků do konverzní lázně je poskytnutí vhodného povrchu pro adhezi následného organického povlaku. Samotné konverzní povlaky jsou vhodnou povrchovou úpravou převážně pro nekorozní prostředí, jelikož pouze zpomalují přirozenou oxidaci povrchu a jejich hlavní výhodou je vizuálně atraktivnější vzhled povrchu. Přílnavost a následná ochrana proti korozi na správně předem očištěném a upraveném povrchu hořčíku je zvýšena použitím systémem nátěrových hmot odolných vůči zásadám.[73]

Výběr vhodného systému závisí na mnoha faktorech, zejména na očekávaném provozním prostředí, životnosti návrhu, nákladů na údržbu, nákladech na komponenty a nákladech na potřebnou předúpravu povrchu. Pro vnitřní a málo korozivní prostředí jsou požadavky na ochranu povrchu minimální a tedy se volí ochrana žádná nebo jednoduché chromátové nebo fosfátové konverzní povlaky či pokovení samotné. Dokonce i za mírně zhoršených podmínek, jsou ostatní zmírňující faktory jako je použití slitin s vyšší čistotou, dobrá ventilace prostředí, dobrá konstrukce, a olejové filmy dostatečné pro aplikaci žádné či pouze jednoduché vrstvy. Pro mírné nebo středně korozivní prostředí je běžná předúprava z chromanů, po níž následuje

jedna vrstva vhodného primeru a měla by být použita jedna nebo více vrstev s kompatibilní povrchovou úpravou. Většina aplikací by měla být dostatečně chráněna při dodržení vhodných postupů a aplikací ochranné vrstvy dle přílohy 5 a 6. Pro střední až silné korozivní prostředí, by měli být použity kvalitní chromátové konverzní povlaky nebo silný anodický povlak vytvořený elektrochemickou cestou. Takto předupravený povrch základní vrstvou se utěsní zapečením organické pryskyřice (fenoly, epoxidové silikony) při vysokých teplotách. Po tomto kroku se nanáší dvouvrstvý systém organického povlaku. Běžný proces povrchové ochrany hořčíkových slitin je rozdělen do operací viz schéma na obrázku 30. Podle stavu povrchu podkladového kovu, požadované technologie a aplikace ochranné vrstvy jsou některé kroky vynechány, případně doplněny. [65]



Obrázek 30 – Schéma možných kroků pro vytvoření vhodné povrchové ochrany hořčíkových slitin podléhajících koroznímu prostředí

## 6.2 Předúpravy povrchu

Pro přípravu povrchu na primární nanesení ochranné vrstvy je na výběr z obrovského množství chemických, elektrochemických a mechanických metod předúprav povrchu. Bez ohledu na zvolenou metodu, vstupem pro další krok musí být čistý, odmaštěný kovový povrch. V technické praxi je nejčastěji využíváno kombinace metod. Toto znamená odstranění oleje, mastnoty a povrchových nečistot a zbytků maziva vznikajících při mechanickém zpracování slitin jako je otryskávání, kartáčování, omílání a lapování. Již při výběru abrazivních materiálů by se mělo dát přednost materiálu kompatibilních s hořčíkem jako například vysoko hustotního oxidu hlinitého, karbidu křemíku a skla. Olej, nečistoty a maziva se odstraňují běžnými technikami ponoru pomocí rozpouštědel nebo odmašťováním parami chlorovaných rozpouštědel. Alkalické čištění v prostředcích s vysokým pH je také vhodné. Oxidy, tvářecí sloučeniny a další povrchy znečišťující látky se odstraňují řadou odmašťovacích kyselých lázní neboli mořidel a alkalických lázní (Příloha 5). Následně lze využít elektrochemického procesu známého jako fluoridová anodizace, která lépe odstraní zbytky písku a těžkých kovů (150-250 g  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ , 200 A/m<sup>2</sup>, 30 min). Výhodou elektrochemických metod je taktéž minimální úbytek pro hotové výrobky. [74]

### 6.3 Elektrochemické pokovení

Zlepšení povrchových vlastností obrobku je často žádoucí z hlediska zvýšení korozní odolnosti, opotřebení, pájitelnosti, elektrické vodivosti či zlepšení vzhledu pro dekorativní účely. Toho lze dosáhnout tím, že daný vzorek s horšími vlastnostmi se pokoví kovem, který má požadované vlastnosti bez ohledu na jeho použití. Jednou z cenově nejvýhodnějších a nejjednodušších metod pokovení vzorku je metoda elektrochemická. Proces pokovení může být proveden galvanicky nebo elektrolyticky. V obou případech je povlak vytvořen redukcí roztoku soli na povrchu obrobku. Při galvanizování jsou elektrony pro redukci dodávány z externího zdroje. Při elektrolytickém nebo chemickém pokovování jsou redukce způsobena redukčním činidlem v roztoku nebo samotným substrátem. Cu-Ni-Cr povlaky mají dobrou korozní odolnost ve vnitřních a vnějších prostředích. Nicméně není vyvinuta metoda, která by poskytovala povlaky odolávající mořským nebo solným vodním podmínkám. Tím je ochrana elektrochemickým pokovením pro oblast automobilového průmyslu a mnohých dalších nevhodná. Nejširší použití takto vytvořených povlaků se uplatňuje v oblasti výpočetní a elektronické techniky. [10]

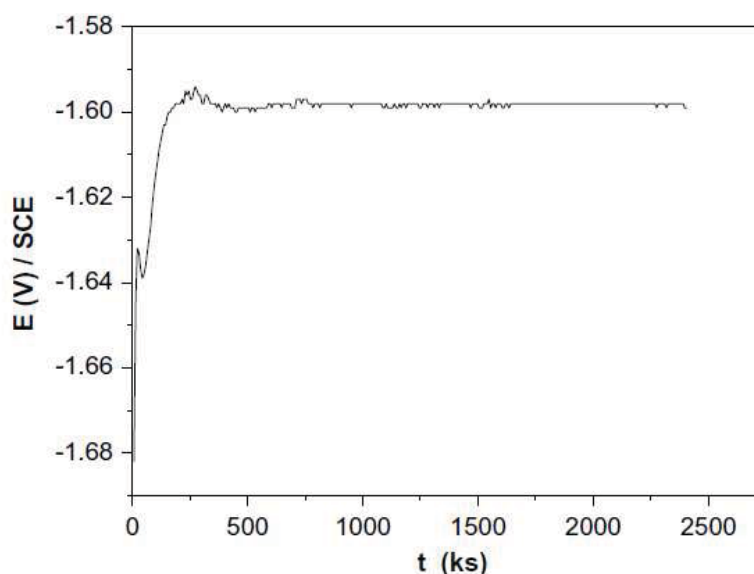
### 6.4 Konverzní vrstvy

Podstatou konverzních povlaků je v podstatě obdoba korozní reakce. Pro uvažované systémy jsou klíčové mezifázové reakce probíhající na površích rozhraní kov-elektrolyt a vedou k lokálnímu zvýšení pH, čímž se umožní precipitace nerozpustných solí, takzvaných konverzních vrstev. Proces je zahájen elektrochemickou fází, kdy ponořením vzorku do povlakovací lázně dojde k vytvoření sítě lokálních mikro galvanických článků. Na povrchu na heterogenitách začnou nukleovat první zárodky nerozpustné kompaktní vrstvy tvořené solemi, oxidy a hydroxidy kovu vlivem okolního prostředí. Konverzní vrstva může být tvořena přímo zreagovaným kovem nebo dalším kovem, jehož ionty byly přidány do povlakovací lázně. Méně ušlechtilá fáze (nejčastěji povlakovaný materiál) je obětována jako anoda a dochází k jejímu rozpouštění za současného uvolnění kationtu kovu (rovnice 17). Mikrokatody jsou tvořeny v místech nehomogenit podkladového kovu (méně ušlechtilých fázích), při jejichž povrchu se spotřebovávají uvolněné elektrony za vzniku vodíku a redukci vody (rovnice 33). Popsaný mechanismus využívá teorie mikročlánků, ve skutečnosti dle teorie smíšených potenciálů probíhají obě reakce na témže místě, přičemž povrch kovu slouží zároveň jako prostředník pro přenos náboje. [10, 75]



Po první elektrochemické fázi rozpouštění (korozi) kovové matrice dochází k elektrochemickým reakcím při povrchu rozhraní kov-elektrolyt dle reakcí popsaných výše. Následuje krystalizační fáze růstu krystalického povlaku. Pomocí elektrochemické metody lze sledovat potenciál povrchu při elektrochemické pasivaci popisující nelineární průběh tvorby povlaku. Na obrázku 31 je měřen potenciál hořčíkové slitiny AZ91 během tvorby fosfátového roztoku. Zpočátku dochází k rychlému nárůstu potenciálu, označovanému jako indukční fáze,

kdy dojde ke styku elektrolytu s kovovým podkladem. Následný pokles potenciálu je způsoben porušením případné oxidické vrstvy kovu a rozpouštěním kovové matrice za vzniku prvních nukleí. Konečný nárůst potenciálu je dán samotnou tvorbou povlaku. [10, 76]



Obrázek 31 – Závislost potenciálu na čase pro tvorbu fosfátového povlaku na AZ91 [75]

Takto vzniklé vrstvy chrání především bariérovým způsobem. Konverzní povlaky se dle chemického složení a tedy chemické reakce dělí do následujících skupin:

#### 6.4.1 CCC Chromátové konverzní povlaky (VI)

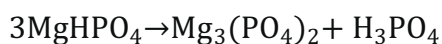
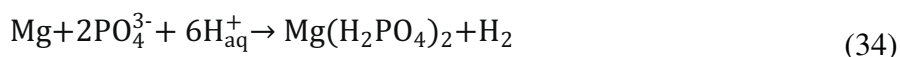
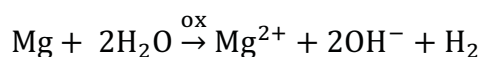
Chromátové povlaky jsou velmi efektivní volbou k ochraně hořčíkových slitin kvůli jejich vysoké korozní odolnosti, jednoduchosti přípravy dobré adhezi s následnými povlaky a schopnosti regenerace. Jejich současné použití je omežováno díky toxicitě hexavalentního chromu. Vystavení hořčíkových slitin chromátové lázni vede k oxidaci základního kovu, za současné redukce  $\text{Cr}^{\text{VI}} \xrightarrow{\text{red}} \text{Cr}^{\text{III}}$  a vzniku adhezního precipitátu hydroxidu chromitého a oxidu chromitého. Precipitace  $\text{Cr}^{\text{III}}$  je spojená s lokálním nárůstem pH, kdy dochází k spotřebování vodíkových iontů. Zpočátku reakce je téměř veškerý  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  redukován na  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , s dobou expozice a růstem konverzní vrstvy se obsah zachyceného  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  v nově vznikající vrstvě zvyšuje. Korozní odolnost souvisí s obsahem hydroxidu chromitého, schopnost regenerace se zvyšuje s obsahem  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  v povlaku, ovšem není známa povaha jeho chemické vazby. Jedním z teorií regenerace povlaku je repasivace lokálně poškozeného místa pomocí redukce  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  a při kontaktu s matricí vyloučení oxidu/hydroxidu chromitého obdobně jako při tvorbě samotného ochranného povlaku. Výhodou tohoto typu povlaku je možnost reakce uvolněného  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  s chloridy okolního prostředí. Tloušťka takto vytvořených povlaků se pohybuje v rozmezí 400 nm – 11  $\mu\text{m}$ . [73]

## 6.4.2 Chromátové konverzní povlaky na bázi Cr (III)

Tyto povlaky jsou produktem redoxní reakce oxidujícího se podkladového kovu pomocí oxidačního činidla přidaného do lázně – nejčastěji dusičnanu nebo peroxid vodíku. Uvolněné vodíkové ionty způsobují navýšení pH, což má za následek precipitaci třívalentního chromu ve formě nerozpustného hydroxidu a oxidu. Výhodou oproti šestivalenčním chromátovým povlakům (CCC) je jejich vyšší teplotní stabilita a ekologičnost použití. [73]

## 6.4.3 Fosfátové konverzní povlaky

Fosfátové povlaky jsou pro jejich univerzálnosti a ekologičnost v současnosti nejvíce aplikované. Jedná se o povlaky na bázi solí kyseliny fosforečné, z chemického hlediska se jedná tedy o fosforečnany, ale v oblasti povlakování se běžně označují jako fosfáty. Oproti chromátovým povlakům není povlakovaný materiál oxidovaný konverzní lázní, ale pouze redukcí vody během reakce. Pro vytvoření efektivní ochrany je tedy nutné přidat do lázně oxidační činidlo k zvýšení reakční rychlosti hořčíkových slitin během oxidace. Nejčastěji se využívá jako v předešlém případě peroxidu vodíku a dusičnanů. Forma precipitátu z orthofosforečné kyseliny závisí na hodnotě pH a dalších příměsích samotné lázně. Podle obecných rovnic 34 dochází při reakcích s oxidačními činidly k tvorbě aniontů dihydrogen a hydrogenfosforečnanů, které následně reagují s hořečnatými ionty za vzniku nerozpustného  $Mg_3(PO_4)_2(s)$ , který je hlavní složkou ochranného povlaku. V přítomnosti divalentních kationtů v lázni dochází k tvorbě hydroxidů a hydrogenfosforečnanů těchto iontů, čehož je hojně využíváno při modifikacích lázní. Příkladem zvýšené korozní odolnosti je tvorba nerozpustného  $Zn_3(PO_4)_2(s)$  zvaného hopeit. Pro depozici povlaků existuje více teorií mechanismu vzniku. Jedna uvádí precipitaci nukleí na anodických místech za vzniku amorfni vrstvy sestávající z fosforečnanu zinečnato-hořečnatého, kdežto druhá teorie uvádí precipitaci zinečnatého a hořečnatého fosfátu na katodických místech vlivem gradientu pH. [73, 76]



## 6.4.4 Manganistanové povlaky

Konverzní lázně obsahující  $Mn^{VII}$  jsou známy jako PCC (permanganate conversion coating) založené na rozpouštění manganistanu draselného působícího jako oxidační činidlo v kyselině. Povaha a koncentrace kyseliny má vliv na kompozici výsledného povlaku. Zredukovaný  $Mn^{IV}$  následně precipituje na substrátu ve formě nerozpustného oxidu manganičitého či oxidu manganitého. Tyto povlaky dosahují obecně obdobné korozní odolnosti jako CCC povlaky a jsou často využívány k jejich náhradě. Nevýhodou těchto lázní je jejich stabilita z hlediska pH.

Rozpouštění hořčíku manganistany má za následek úbytku vodíkových iontů a nárůst pH. Zamezení tohoto efektu může být použitím pufferů, jako je tetraboritan sodný, který byl ovšem taktéž nově přidán mezi látky s limitovaným použitím. [73]

#### **6.4.5 Manganistano-fosfátové konverzní povlaky**

Manganistano-fosfátové povlaky byly vyvinuty k odstranění nárůstu pH při manganistém povlakování. Jako puffer je zde přidáván dihydrogenfosforečnan draselný nebo hydrogenfosforečnan manganatý. Pod hodnotou pH 3 však vzniká rozpustný oxid manganatý místo nerozpustného oxidu manganičitého. Princip reakce zůstává stejný jako v předchozím případě – oxidace hořčíku a redukce  $Mn^{VII}$ , spotřeba  $H^+$  umožňující precipitaci nerozpustného fosfátu. [73]

#### **6.4.6 Povlaky na bázi vzácných zemin**

Z prvků vzácných zemin se nejčastěji využívá cer a lanthan k zvýšení korozní odolnosti fosfátových povlaků. Princip tvorby povlaku je stejný jako u chromátových povlaků  $Cr^{III}$  a použití oxidačního činidla k rozpuštění pasivační vrstvy hydroxidu hořečnatého. [73]

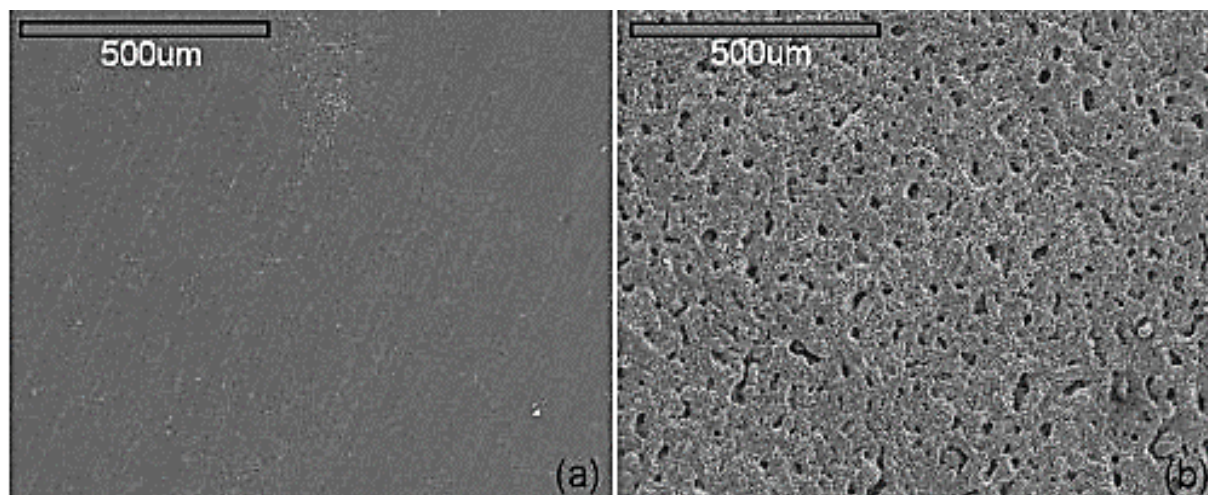
### **6.5 Elektrochemické ochrany**

Principem elektrochemické ochrany je změna potenciálu vůči danému elektrolytu. Tato změna způsobená velikostí proudu na rozhraní kov-elektrolyt, se nazývá polarizace. Využitím změny potenciálu pomocí vnějšího zdroje proudu anebo méně ušlechtilého kovu dochází k převedení kovu do stavu imunity v případě katodické polarizace anebo pasivního stavu pro případ polarizace anodické. Pro hořčík se používá nejčastěji druhý případ – anodizace (HAT hard-anodizing treatments). Tyto povlaky jsou však porézní a proto jsou vhodné jako základ pro nátěry. Pro agresivní prostředí se využívá utěsnění povlaku pomocí pryskyřic. [10]

#### **6.5.1 Anodické povlaky**

Anodizace je elektrolytický proces, při kterém vzniká tenký stabilní film oxidu chráněného kovu. Tyto povlaky slouží k zlepšení adheze s další vrstvou, dekorativním účelům anebo jako pasivační ochrana. Jako samotná ochrana kovu proti korozi není však dostatečná. Samotný povlak může být tvořen pomocí stejnosměrného či střídavého proudu a skládá se ze dvou vrstev. Vnitřní tenké vrstvy na rozhraní kovu sloužící jako bariéra a vrstvy s buněčnou strukturou. Každá buňka obsahuje pór, jehož velikost je dána typem elektrolytu a jeho koncentrací, teplotou, proudovou hustotou a aplikovaným napětím. Jejich velikost a hustota určují rozsah a kvalitu utěsnění anodického filmu obdobně jako tomu je u hliníkových slitin (eloxace, Obrázek 32). Probarvení anodických povlaků může být dosaženo absorpcí organických barviv nebo anorganických pigmentů do těchto pórů. Toho lze dosáhnout pomocí elektrolytické depozice anorganických oxidů a hydroxidů kovů nebo přidáním organických složek k anodizujícímu elektrolytu, který se během procesu rozkládá a tvoří částice, které se zachycují v povlaku během jeho růstu. K zajištění korozní odolnosti a odolnosti proti otěru je nutné utěsnění takto vytvořených povlaků. V tomto kroku jsou póry oxidů a hydroxidů kovu utěsněny

precipitací hydratované matrice. Toho může být zajištěno vařením v horké vodě, parou či chromátovými povlaky. Odolnost proti otěru a tvrdost anodických povlaků může být zlepšena pomocí snížení teploty elektrolytu a zvýšením proudové hustoty. Takto vytvořené povlaky se nazývají anodické povlaky (Příloha 6). Hlavní komplikací při tvorbě dobře přilnavých povlaků je heterogenní struktura povlakovaných slitin a mechanických předúprav. [10]



Obrázek 32 – SEM morfologie povrchu slitiny  $Mg-35Zn-3Ca$  (a) bez povrchové úpravy (b) anodicky povlakované při  $300 \text{ mA/cm}^2$ ,  $50 \text{ Hz}$  [77]

## 6.6 Organické povlaky

Vhodnými jsou nátěry na bázi epoxidů, epoxidových esterů, fenolů, polyuretanů, akrylátů, polyesterů a silikonů. Inhibitory pigmentů jako je stroncium nebo chromát zinku jsou často používány jako legury ochranných povlaků za účelem zpomalení koroze při poškození vrchního organického nátěru. K předúpravě povrchu pro nanesení ochranných organických vrstev může být použit celý rozsah aplikačních technik, mezi něž patří kartáčování, namáčení, použití rozpouštědel nebo elektrostatických prášků, sprejování a elektroforetické techniky. Původně byly organické povlaky na bázi ředidel, což vedlo i v této oblasti k rozšířenému zkoumání a nalezení ekologičtějších alternativ. Převážně se jedná o práškové aplikace, ředidlové povlaky vyhovující předpisům a nátěry vodou ředitelné. V této vrchní ochranné vrstvě se předpokládá poškození povlaku, a proto je používáno korozních inhibitorů (pigmentů) nebo aditiv, které mají v případě koroze funkci obětované anody. Pro vytvoření efektivní bariéry musí být organický povlak kompaktní a dobře adhezni k podkladu. V opačném případě dochází pod místy porušení povlaku k nitkové korozi. Tomu se dá předejít použitím vícevrstvého systému sestávajícího z následného utěsnění, které je většinou hydrofobní a UV odolné. Organické povlaky mohou být vytvořeny lakováním, nanesením prášku a následným sintrováním za tepla, sol – gel metodami nebo elektrochemickým vyloučením polymerního filmu. [10]

## 6.7 Současné výzkumy v oblasti povlaků hořčíkových slitin

Zhao a kol. se snažili v [78] zjednodušit proces konverzní ochrany proti korozi odstraněním kroku moření v kyselině fosforečné a fluorovodíkové navržením použití fosforečnanomanganistanového povlaku. Testováním v solné mlze a elektrochemickým potenciodynamickým polarizačním experimentem byly prokázány srovnatelné hodnoty odolnosti vůči korozi jako při použití chromátového konverzního povlaku.

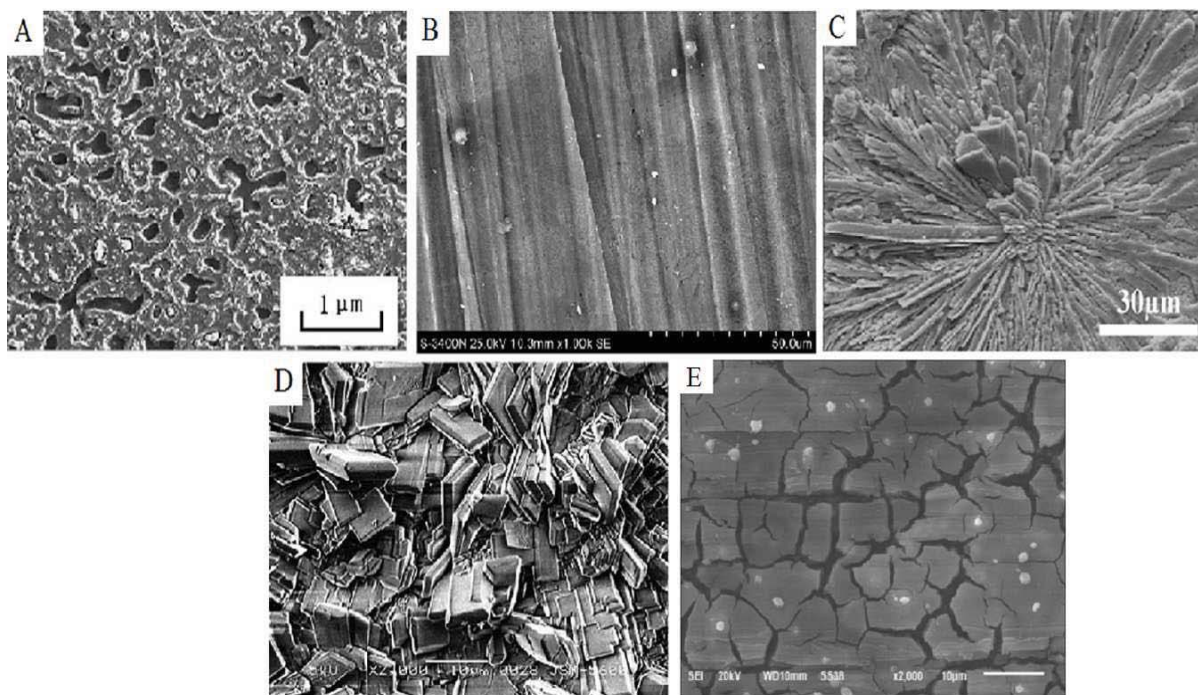
Fosfáto-manganistanovými povlaky se taktéž v práci se zabývají polští autoři [79]. Jejich předmětem zkoumání je nalezení optimální kombinace parametrů pro obdržení povlaku na slitině AZ81 pomocí variací teploty, kompozice lázně a doby konverze a předúpravy povrchu mořením. Nejlepší korozní odolnosti bylo dosaženo kompozicí lázně uvedené pro tyto povlaky v příloze 5 při 80 °C. Na základě [78] byla porovnána korozní odolnost připravených povlaků taktéž bez kyselé aktivace HF. Pro připravené povlaky bez aktivace byla prokázána větší korozní odolnost než u povlaků aktivovaných HF.

Vytvořením ekologického konverzního povlaku na slitině AZ91 pomocí záměny karcinogenního dusitanu sodného za dodecylsírany sodného pro zinečnaté fosfátování zkoumali Amini a Sarabi [80]. Výsledkem alternativního postupu bylo vytvoření kompaktního zinečnatého fosfátu s hlavní fází hopeitem, jehož tloušťka a tím i odolnost vůči korozi byla zvyšována přidáním většího množství urychlovače SDS. Nahrazením dusitanu sodného se taktéž zabývali Li a kol. [81]. Pomocí urychlovače NaClO<sub>3</sub> byly připraveny zinečnaté fosfáty kompletně pokrývající matici i fázi β slitiny AZ91.

Alternativní kompozicí lázně k vytvoření konverzního povlaku se taktéž zabýval Phuong a kol. [82]. Povlak byl vytvořen ponořením slitiny AZ31 do roztoku Mg<sup>2+</sup> a PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> vzniklého smícháním 0,1 mol hydroxidu hořečnatého a 0,24 molární kyseliny fosforečné při 45 °C. Toto složení fosfatizačního roztoku bylo vypočteno pomocí termodynamické kalkulace softwarem Medusa. Na vzorku kovu byl vytvořen poměrně tenký porézní povlak tvořený směsí sloučenin MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> a Mg-PO<sub>4</sub>. Zvýšení korozní odolnosti oproti čisté hořčíkové slitině bylo prokazováno pomocí ponorových a potenciodynamických zkoušek. Bylo prokázáno prodloužení korozní odolnosti z 10 minut na více než 12 hodin vysvětlované utěsněním porézního povlaku vznikajícími korozními produkty.

Spektrum zmíněných povlaků je zobrazeno na obrázku 33 v pořadí fosfáto-manganisté povlaky A – Zhao a kol. [78], B – Mosiałek a kol. [79], fosfátové povlaky C – Amini, Sarabi [80], Li [81] a Phuong [82]. Současné zkoumání je nyní převážně zaměřeno na alternativní povlaky tvořené elektrochemicky a povlaky tvořeny sol-gel metodou.

Zlepšení korozní odolnosti slitiny AZ80 stárnutím v kombinaci s konverzním povlakováním zkoumal Harada a Kumai [83]. Bylo prokázáno zlepšení korozní odolnosti hořčíkové slitiny vytvořením povlaku CeO<sub>2</sub> a dvojrstvého povlaku složení CeO<sub>2</sub> a MgO pomocí sol-gel metody. Ke zvýšení korozní odolnosti přispěla i řízená precipitace β fáze následkem tepelného zpracování.



Obrázek 33 – SEM Porovnání modifikovaných tradičních konverzních povlaků lázní tvořených A – fosfáto-manganistým povlakem bez aktivice [78], B – fosfáto-manganistým povlakem aktivovaným HF [79], C – zinečnatým fosfátem s urychlovačem SDS [80], D – zinečnatým fosfátem s urychlovačem  $\text{NaClO}_3$  [81] a E – povlakem vytvořeným ponořením do roztoku  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [82]

Novou technologií vytvoření konverzního povlaku na slitině AZ91 se ve své práci zabývají Zhu, Li a Shan [84]. Nejprve je na materiál elektrolyticky nanášena vrstva zinku a cínu a tento systém je následně tepelně zpracováván při teplotě 190 °C po dobu 12 hodin. Výsledky získané pomocí elektronové mikroskopie a rentgenové difrakce ukázaly, že zinkové povlaky vykazují dobrou adhezi k povrchu a zároveň tepelné zpracování vedlo k rekrystalizaci struktury. Naopak cínové povlaky nebyly dostatečně přilnavé k povrchu vzhledem k vytvoření  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  fáze následkem tepelného zpracování. Odolnosti sol-gel nátěrových systémů (anorganický, hybridní organicko-anorganický, obsahující ionty zirkonia a obsahující ionty ceru) proti korozním podmínkám hořčíkové slitiny AZ91 byla také studována Barrancem a kol. v [85]. Povlaky získané sol-gel procesem byly vyhodnoceny jako samostatně použitelné ochranné nátěry, stejně jako nátěry pod akrylátové vrchní nátěry.

## 7 SHRnutí TEORETICKÉ ČÁSTI

Dizertační práce se zabývá možností aplikace moderních kovových materiálů do technické praxe s cílem nejsnazšího a nejefektivnějšího zavedení nových technologií do sériové výroby. K tomuto účelu byla vybrána skupina neželezných kovů na základě jejich dobrých mechanických vlastností v kombinaci s nízkou hmotností těchto kovů. Detailnější zkoumání je zaměřováno na hořčíkové slitiny, které stále pro některé své negativní vlastnosti jako je korozní odolnost a vysoká smrštitelnost při tuhnutí nenalezly širokého využití, například oproti hliníkovým slitinám, a jsou stále předmětem bádání. Z provedené rešerše vyplývá, že je v posledních deseti letech oblast výzkumu převážně zaměřována na systém litých hořčíkových slitin Mg-Al-Zn, z čehož největšímu zájmu se těší slitina AZ91. K úspěšnému vytvoření kompaktního konverzního povlaku působícího jako bariéra proti koroznímu prostředí, je podstatná rovnoměrná distribuce precipitační fáze  $\beta$ , na které dochází k vytvoření krystalizačních zárodků ochranných vrstev. Taktéž úspěšné zjemnění struktury této fáze vlivem správně zvoleného tepelného zpracování může působit jako korozní bariéra šíření mezikrystalové koroze skrze matici.

K dosažení požadované struktury, zaručující definované mechanické vlastnosti bylo zvoleno tepelné zpracování. Se současnými technologiemi je však aplikace v průmyslové praxi časově a ekonomicky náročná, proto hlavním cílem práce bude návrh takového postupu tepelného zpracování, který v porovnání s obecně známými postupy zaručí snížení nákladů a větší dostupnost takovýchto materiálů. Po prostudování literatury a základních principů tepelného zpracování neželezných kovů se nabízí procesy žíhání, řízené rekrystalizace a precipitačního vytvrzování. V posledních letech se odborníci zaměřili taktéž i na modifikaci běžných metod, např. kryogenní zpracování a zkoumají důsledky tepelného zpracování kovových slitin na jejich korozní odolnost či strukturu.

Poslední oblastí zkoumání k vhodně navrženému systému je vliv mikrostruktury zkoumaných povlaků na kvalitu vytvořených ochranných povlaků. K tomuto byly blíže prostudovány metody vytvoření ochranných povlaků na hořčíkových slitinách. K bližšímu zkoumání bylo popsáno běžně využívané konverzní povlakování, jehož největší výhodou jsou poměrně nízké náklady, možnost sériové produkce a u některých druhů i biokompatibilita pro medicínské aplikace. Nejčastěji aplikovanou konverzní ochranou je fosfátování, které je však v poslední době nahrazováno sol-gel metodami s obsahem lanthanoidů nebo jiných elektrolytických metod.

K hodnocení tepelného zpracování, prvkového rozložení a vyhodnocení nově vznikajících struktur vzorků se nejvíce využívá světelné a elektronové mikroskopie, EDS a měření tvrdosti. K měření odolnosti vůči korozi je pro laboratorní podmínky možné využít ponorových zkoušek, zkoušek v korozních komorách a v poslední době nejvíce využívaných elektrochemických metod lineární polarizace a impedanční spektroskopie.

## 8 CÍLE PRÁCE

Dizertační práce se zaměřuje, jakož i Laboratoř kovů a koroze při Vysokém učení technickém v Brně, zkoumáním koroze neželezných kovových materiálů. Při prostudování literatury a provedení teoretické rešerše v této oblasti bylo nutné oblast zájmu pro předmět dizertační práce zjednodušit a stanovit konkrétní cíle. Díky výsledkům zmíněné laboratoře kovů a koroze, zaměření bakalářského a magisterského studia a také samotným vlastnostem byla k bližšímu zkoumání vybrána skupina hořčíkových slitin. Cílem bylo tedy prostudování faktorů ovlivňujících korozní chování hořčíkové slitiny a návrh vhodného technologického zpracování pro rozšíření její aplikace do technické praxe.

Pro dosažení těchto výsledků bylo využíváno získaných poznatků při zpracování bakalářské a diplomové práce. Bakalářská práce Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů se blíže zabývala porovnáním vlivu mikrostruktury na korozi hořčíkových slitin skupiny Mg-Al-Zn. Diplomová práce Fosfátové konverzní povlaky byla zaměřená na zkoumání vlivu a ochrany proti korozi pomocí ochranných povlaků. Cílem dizertační práce je tedy kombinace získaných znalostí zmíněných prací k zlepšení korozní odolnosti pomocí cíleného vytvoření mikrostruktury a vytvoření vhodné protikorozní ochrany.

K dosažení požadované struktury byla na základě pracovních zkušeností vybrána technologie tepelného zpracování. Prostudováním dostupné teorie bylo z technologií tepelného zpracování k bližšímu zkoumání a modifikaci vybráno precipitační vytvrzování - Experimentální část I. Pro výběr vhodného povlaku bylo navázáno na současné požadavky vytvoření konverzních vrstev bez obsahu toxického a karcinogenního  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . V experimentální části II byl tedy popsán vliv mikrostruktury na vytvoření manganistano-fosfátových a fosfátových povlaků na bázi zinku. V poslední Experimentální části III byla zhodnocena korozní odolnost připravených vzorků pomocí ponorových a potenciodynamických- zkoušek.

Cíle práce lze tedy shrnout do těchto bodů:

- zhodnocení vlivu mikrostruktury na zlepšení korozní odolnosti hořčíkových slitin pomocí tepelného zpracování
- vytvoření kompaktního konverzního povlaku na těchto slitinách zvyšujícího korozní odolnost
- kombinace poznatků pro komplexní řešení daného tématu pomocí inovativních metod
- zhodnocení korozní odolnosti připravených povlaků pomocí ponorových zkoušek, potenciodynamického měření a elektrochemické impedanční spektroskopie

## 9 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Na základě teoretické průpravy charakteristiky neželezných kovů bylo pro potřeby zkoumání jejich koroze nutné zadefinovat některé konstanty v tomto komplexním systému. Z důvodu praktické stránky a již provedených zkoumání laboratoře kovů a koroze při VUT v Brně byl k tomuto účelu vybrán materiál vzorku a to hořčíková slitina AZ91. Tato slitina z běžně používaných slitin systému Mg-Al-Zn byla vybrána, protože má nejvyšší obsah intermetalické fáze  $Al_{12}Mg_{17}$ , tedy největší obsah heterogenit. V současnosti se mnoho mezinárodních studií zabývá právě problematikou přilnavostí ochranných povlaků a koroze této slitiny. Rovněž v bakalářské práci [38] byla prokázána nejnižší korozní odolnost slitiny AZ91 v roztoku 3,5% NaCl, oproti slitinám s nižším obsahem hliníku, tedy AZ61 a AZ31 vlivem většího obsahu fáze  $\beta$ .

Z tohoto hlediska je první část dizertační práce zaměřena na zkoumání struktury materiálu. Vlivem tepelného zpracování se očekává homogenizace heterogenní struktury, která by měla být právě pro slitinu AZ91 nejvíce markantní. Vzhledem k časové náročnosti správně provedeného tepelného zpracování, je snaha navržením takového postupu, který by co nejvíce usnadnil jeho použití v technické praxi. K tomuto bylo definováno řízené ochlazení vzorku po umělém stárnutí s cílem dosažení požadované struktury. Druhá část experimentální práce navazuje na poznatky diplomové práce [76] vytvořením ochranných fosfátových povlaků. Zde budou opět využity získané poznatky z teoretické části a práce kolegů výběrem druhu konverzní ochrany. Cílem je definovat ekologický a úsporný proces. K tomuto účelu bylo z vhodných ochranných hořčíkové slitiny vybíráno na základě kritérií ekologičnosti a počtu použitých chemikálií, teploty povlakovací lázně a potřebné doby ponoru vzorků. V poslední části bude hodnocena korozní odolnost takto připravených vzorků pomocí již zvládnuté metody ponorových zkoušek a správného vyhodnocení elektrochemických dat získaných pomocí potenciostatu. Pro rychlé vyhodnocení korozní odolnosti bude taktéž prověřeno využití rozšiřujících software světelných mikroskopů k rozpoznávání fází, které jsou nyní běžnou součástí každé metalografické laboratoře.

### 9.1 Materiál

Pro účely disertační práce byla k dispozici gravitačně odlévaná slitina AZ91 (Kovolit Modřice). Optickou emisní spektroskopií s doutnavým výbojem bylo zjištěno prvkové složení přístrojem Spectrumat GDS 750, které odpovídá evropskému standardu dle EN 1753 (Tabulka 6).

Tabulka 6 – Prvkové složení použité slitiny AZ91 určené pomocí GDOES

<i>obsah prvků ve slitině</i>	<i>Al</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>
[%]	8,90	0,68	0,20

## 9.2 Přístroje a pomůcky

Pro účely experimentů dizertační práce bylo využíváno běžné boro-silikátové laboratorní sklo značky Simax a standardní kovové vybavení laboratoře, jako jsou pinzety, špachtle a drátky. Vzorky byly z hořčkové cihly nařezány na metalografické pile Discotom-6 a k přesnému dělení vzorků pilou Secotom-50 od firmy Struers.

Pro účely změny struktury byly části materiálu tepelně zpracovány v muflové peci LAC LM07 o objemu 7,5 litru s maximální teplotou 1200 °C. Součástí pece je programovatelný termoregulátor Mikrotherm ® 825. Tepelné zpracování bylo hodnoceno srovnáním vzorků pomocí tvrdoměru Leco AMH 43 a trhačím stroje Zwick Z020.

Výbrusy k hodnocení struktury byly připraveny postupně na ruční metalografické brusce MTH Kompakt 1031 (MTH Hrazdil) použitím SiC brusných kotoučů zrnitosti 300-1200 (Hermes). K doleštění výbrusů bylo používáno leštících kotoučů DP Mol (Struers) a diamantové pasty se zrny 1 µm (Urdiamant). Vzorky do formy tablet byly lisovány automatickým lisem Citopress-10 od firmy Struess do lisovací nevodivého baskelitového prášku MultiFast black nebo vodivého bakelitu ConduFast. Následně byly připraveny fosfátové povlaky na vzorcích očištěných v ultrazvukové lázni Kraintek 5 ponořením do lázní vyhřívaných na vařiči 310660010 (ETA), a následně osušených pomocí horkovzdušného vysoušeče Shaver 2000 (Elite).

Vyhodnocení struktury a charakteru povlaků bylo provedeno pomocí invertovaného světelného mikroskopu Zeiss Axio Observer Z1m. Charakterizace povlaků byla provedena pomocí elektronových rastrovacích mikroskopů Jeol JSM -7600 F s energiově disperzním rentgenovým spektrometrem OxfordINSTRUMENTS X-MAX 20 mm<sup>2</sup> a Zeiss Evo LS 10 s energiově disperzním analyzátozem rentgenového záření OxfordINSTRUMENTS X-MAX 80 mm<sup>2</sup> pro prvkovou analýzu a prvkové mapování.

Korozní odolnost těchto povlaků byla hodnocena potenciostatem BioLogic VSP-300 s příslušenstvím a povlaky byly taktéž hodnoceny z hlediska tloušťky pomocí Elcometru 456 (Gamin) a přilnavosti Cross Cut Testerem 5120 (BYK). Ponorové zkoušky byly vyhodnoceny taktéž na optickém mikroskopu Zeiss Axio Observer D1 Mat vybaveného softwarem pro detekci fází Axio Vision 4 Module Multiphase.

## 9.3 Chemikálie

- Destilovaná voda (FCH VUT v Brně, vodivost < 0,7 µS/cm<sup>2</sup>)
- Ethanol (96 %, Lihovar Kolín)
- Izopropanol (min. 99,7%, Lach-Ner)
- Chlorid sodný (čistý, Lachema)
- Oxid chromový (min. 99%, Lach-Ner)
- Chroman draselný (min. 99%, Lach-Ner)
- Dusičnan stříbrných (min 99,8%, Lach-Ner)
- Oxid zinečnatý (min 99,5%, Lach-Ner)
- Fluorid sodný (p.a., Lachema)
- Dihydrogenfosforečnan sodný – monohydrát (čistý, Sigma-Aldrich)
- Manganistan draselný (čistý, Sigma-Aldrich)

- Dusitan sodný (p.a., Lachema)
- Kyselina trihydrogenfosforečná (84-87%, Dorapis)
- Kyselina octová (min 99,9 % Lach-Ner)
- Kyselina pikrová (čistá, Fluka)
- Kyselina vinná (p.a., Lachema)

#### **9.4 Předúprava povrchu**

Tepelně zpracované části ignotu hořčikové slitiny byly rozřezány na plátky přibližné velikosti 35 x 25 x 2 mm. Následně byly vzorky ručně broušeny na metalografické brusce rychlostí  $\approx 300$  ot/min pod tekoucí vodou pomocí SiC brusných papírů v tomto pořadí zrnitosti 220, 400, 800 a 1200. Na závěr byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou a iso-propanolem, odmaštěny v acetonové lázni pomocí ultrazvuku po dobu 5 minut a zbaveny zbytkové vlhkosti horkým vzduchem. Takto připravené vzorky byly použity k fosfátování. Menší vzorky byly zalisovány do tablet a automaticky vyleštěny za použití diamantových past pro pozorování struktury na světelném a elektronovém mikroskopu. Pro naleptání slitin Mg-Al-Zn bylo připraveno leptadlo Pikral. [38]

## 10 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I

### 10.1 Tepelné zpracování

K rozpuštění fáze  $\beta$  a jejímu následnému řízenému vyloučení, takzvané precipitaci bylo vybráno standardně využívané tepelné zpracování T6 – rozpouštěcí žíhání s následným umělým stárnutím neboli precipitační vytvrzení. Toto tepelné zpracování by dle literatury pro danou slitinu AZ91 mělo mít nejlepší kombinací mechanických vlastností a homogenní struktury. Při standardním tepelném zpracování T6 mají být vzorky ponechány chladnout v bezvětrí (T6). K urychlení tohoto kroku a za předpokladu řízeného vyloučení jemné fáze ve formě precipitátu z přesyceného tuhého roztoku  $\alpha$  je potřeba dle teorie rychlého ochlazení. Výsledná struktura je závislá na teplotě a času vylučování precipitátu dle Fikových zákonů (Kapitola 3.2). Z tohoto důvodu bylo zkoumáno ochlazení struktury vzorků také do vody pokojové teploty ( $H_2O$ ) a kapalného dusíku ( $N_2$ ). Parametry aplikovaného tepelného zpracování jsou shrnuty v porovnání s litou strukturou (AC) v tabulce č. 7.

Tabulka 7 – Aplikované tepelné zpracování na slitinu AZ91D

<i>označení</i>	<i>rozpouštěcí žíhání</i>	<i>chladící médium</i>	<i>umělé stárnutí</i>
AC (as cast)	---	---	---
T6	413 °C, 16 hodin	vzduch, 22 °C	168 °C, 16 hodin
$H_2O$	413 °C, 16 hodin	voda, 22 °C	168 °C, 16 hodin
$N_2$	413 °C, 16 hodin	dusík, - 196 °C	168 °C, 16 hodin

### 10.2 Hodnocení struktury

Pro vyhodnocení rozpuštění intermetalické fáze  $\beta$  a eutektika během tepelného zpracování a vlivu rychlosti ochlazení bude dostatečné zobrazení naleptaných vyleštěných vzorků dle obecného postupu přípravy vzorků světelným mikroskopem. Koherentní precipitát není však již pozorovatelný světelným mikroskopem [46] a proto bude provedeno prvkové mapování pomocí elektronové mikroskopie, při zvětšení 1000x a 15 kV.

## 10.3 Hodnocení mechanických vlastností

### 10.3.1 3-bodový ohyb

Tepelné zpracování se běžně aplikuje s cílem zlepšení mechanických vlastností jako je pevnost či pružnost. Existuje mnoho metod k ověření mechanických vlastností. Výběr metody záleží na zkoumané veličině. Nejčastěji se využívá statických krátkodobých zkoušek namáhání zkušebního tělesa definovaným zatížením – v tahu, tlaku, smyku, ohybu či jiným do jejich porušení nebo předepsané deformace. Vzhledem k omezenému množství materiálu pro účely této práce bylo třeba definovat takovou zkoušku, která umožní testování malých vzorků. K tomuto účelu byla vybrána metoda 3-bodového ohybu. Zkouška byla provedena na univerzálním trhacím stroji Zwick Z020 dle normy ČSN EN 7438 [88]. K tomuto účelu byly připraveny testovací tělíska ve tvaru kvádrů o rozměrech 4x4x18 mm na pile Secotom-50. Vzdálenost podpěr byla 16 mm a poloměr podpor a trnu byl 2,5 mm. Zkouška byla aplikována s hlavním cílem porovnání mechanických vlastností připravených vzorků mezi sebou a pro tyto účely by měla mít vypovídající charakter.

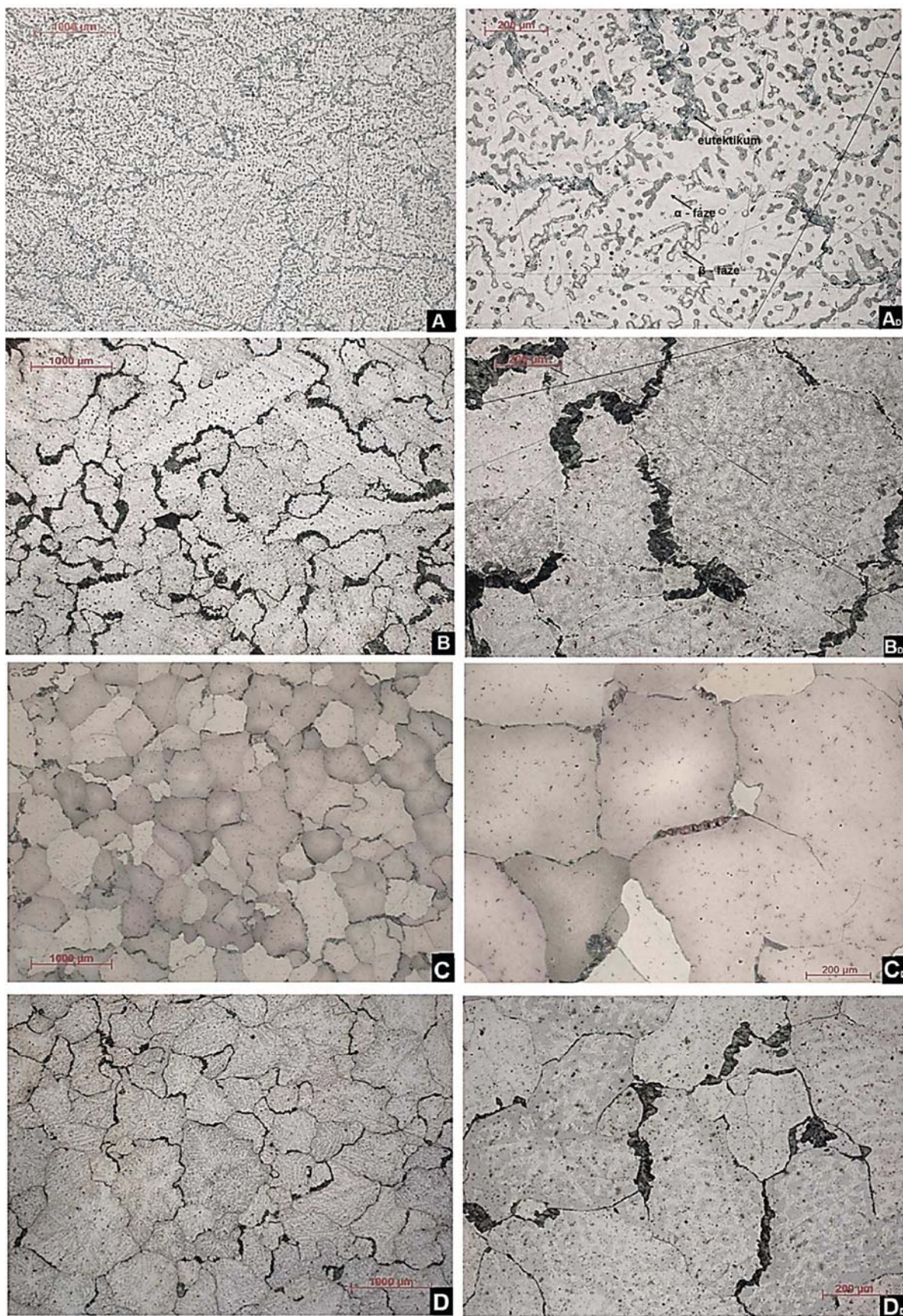
### 10.3.2 Měření tvrdosti

Ověření distribuce kontinuálního precipitátu a provedení precipitačního vytvrzování bude prokázáno nepřímo pomocí měření tvrdosti. Měření tvrdosti je v průmyslové praxi jednou z nejběžněji používaných metod k rychlému zjištění mechanických vlastností. Tvrdost charakterizuje povrch vzorku a měří odolnost materiálu vůči vnikajícímu tělesu dle ČSN EN ISO 6507-1 [89]. Pro účely této práce bylo vybráno stanovení tvrdosti podle Vickerse při dvou zatíženích. Aplikovaným zatížením 2 kg bude pozorován homogenizace struktury a měřením mikrotvrdosti aplikováním 0,01 kg lokální vlivy a distribuce precipitátu proměřením tvrdostní mapy.

## 10.4 Výsledky a diskuze Experimentální části I

### 10.4.1 Struktura

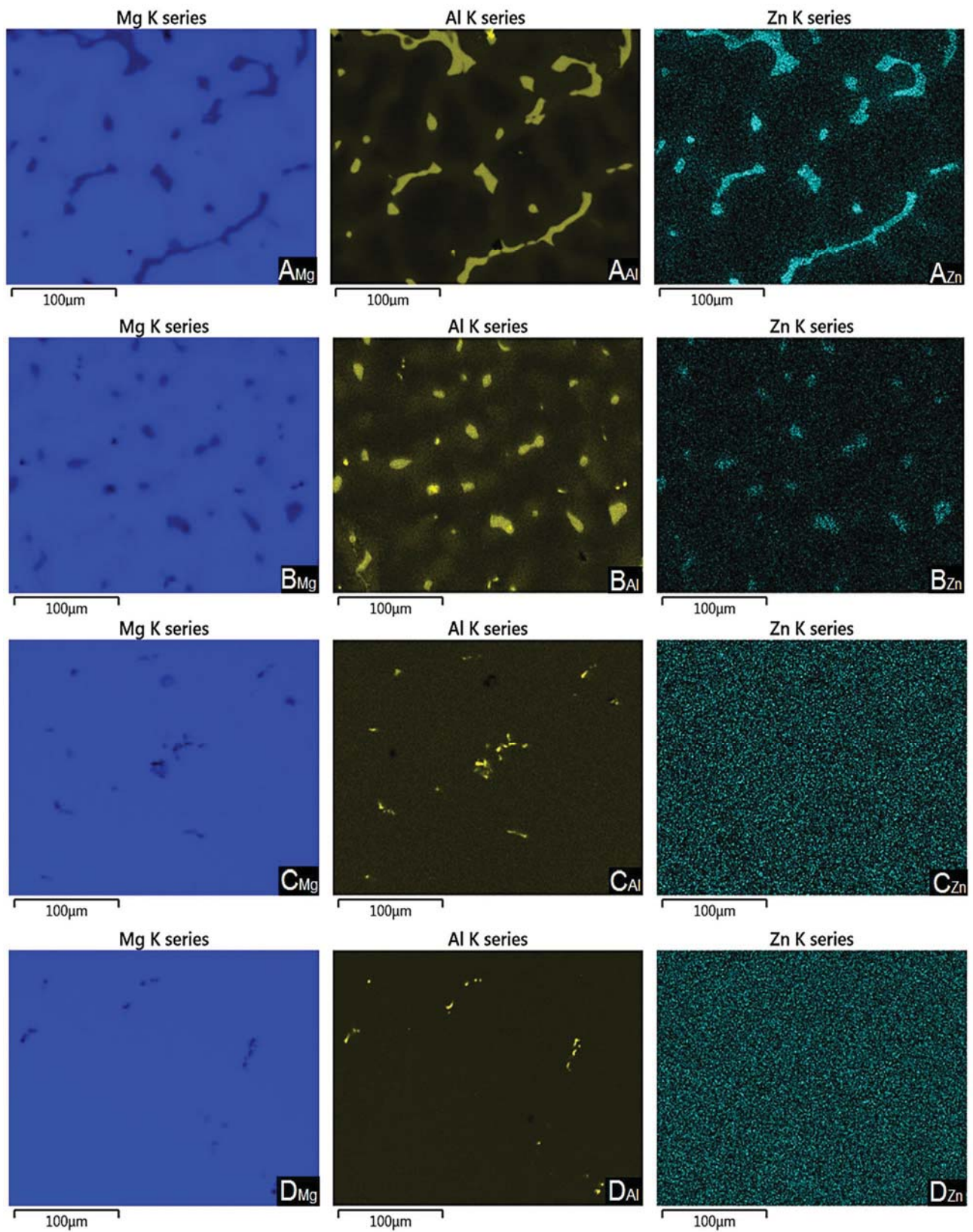
Aplikováním rozpouštěcího žíhání bylo dosaženo lepšího rozpuštění eutektika, které se skládá ze substitučního tuhého roztoku hliníku v hořčíku s intermetalickou fází  $\beta$  ( $Al_{12}Mg_{17}$ ) obklopeného precipitáty fáze  $\beta$ , v porovnání s výchozím stavem gravitačně litého vzorku (Obrázek 34, A). Následným umělým stárnutím, respektive precipitačním vytvrzením bylo dosaženo distribuce precipitátů převážně po hranicích zrn. V případě volného chladnutí vzorku (T6) z teploty 413 °C (Obrázek 34, B) je tato fáze více patrná než u vzorků s vyšší ochlazovací rychlostí a vytváří větší celky pravidelně rozmístěných klastrů. V případě rychlého zakalení vzorku do vody nebo tekutého dusíku došlo k zjemnění zrn, na jejichž hranicích dochází k vylučování zárodků precipitátů s vyšším obsahem rozpuštěné fáze  $\beta$  než v okolní matici (Obrázek 34, C a D). V případě ochlazení slitiny AZ91D v kapalném dusíku (Obrázek 34, D) je změna teplot natolik rychlá, že dochází k zafixování dendritické struktury.



Obrázek 34 – Porovnání tepelně zpracovaných vzorků s odlišným dochlazením s pouze litým stavem, leptáno pikralem, (A) lité - detail (A<sub>D</sub>), zpracované T6 (B) detail (B<sub>D</sub>), kalené do vody (C), detail (C<sub>D</sub>) a kalené do kapalného dusíku (D), detail (D<sub>D</sub>)

Dendritická struktura a odlišná orientace krystalů může být vhodnou strukturou pro rovnoměrné rozmístění krystalů během procesu povlakování vzorků. Rozpouštění eutektika a precipitátu fáze  $\beta$  během rozpouštěcího žíhání vede k tvorbě přesyceného tuhého roztoku a následně umělé stárnutí k řízenému vylučování Guinier-Prestonovy fáze  $\theta$ .

Jelikož nebyla provedena přímá pozorování Guinier Prestonových zón (fáze  $\theta$ ), vycházíme z pozorování viditelných fází a taktéž z prvkové distribuce pomocí EDS mapování (Obrázek 35). Porovnáním velikosti zrn rychle ochlazených vzorků do vody a kapalného dusíku není patrný výrazný rozdíl mezi těmito fázemi i při velkém rozdílu teplot samotných médií. V literatuře je tento jev vysvětlován lepším ochlazením pomocí vody v porovnání s kapalným dusíkem vlivem výrazně nižší tepelné vodivosti kapalného dusíku ( $N_2 - 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ W/mK}$ ,  $H_2O - 0,564 \text{ W/mK}$ ) [46]. Podle citovaného článku dochází u vzorků chlazených kapalným dusíkem k menšímu nasycení tuhého roztoku a tedy tvorbě menšího množství precipitátu oproti vzorkům ochlazených do vody. Z Obrázek 35 je však patrné, že ochlazením vzorku kapalným dusíkem došlo k vyšší homogenizaci a rozpuštění fáze  $\beta$  pozorovatelné pomocí distribuce hlavních prvků slitiny. Zmenšení fází je viditelné z rovnoměrnější distribuce hliníku zobrazeného žlutě, kdy s rychlostí ochlazování se zmenšuje jeho výskyt ve fázích, analogicky k nasycení matrice tuhého roztoku hořčíku znázorněného modře. Pro kalené vzorky je patrná rovnoměrná distribuce zinku v celém vzorku oproti vzorkům volně chladnoucím na vzduchu (zobrazeno tyrkysově). Minimální rozdíl výsledku u vzorků rychle ochlazených kapalným dusíkem a vodou je vysvětlován v rozdílné chladicí křivce, kdy ponořením vzorků do těchto médií dochází nejprve k vytvoření parního polštáře, známého jako Liedenfrostův fenomén [33]. Během této fáze působí vznikající pára jako izolant a ochlazení vzorku probíhá skrze parní film, přičemž tepelná vodivost plynného dusíku a vodní páry při vyšších teplotách nejsou již výrazně odlišné ( $N_2 - 0,032 \text{ W/mK}$ ,  $H_2O - 0,027 \text{ W/mK}$ , při  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [90]. Následuje fáze varu kapaliny a až v poslední fázi je vzorek dochlazen pomocí přestupu tepla konvekcí. Vzhledem k rozměrům testového materiálu byla výsledná struktura pravděpodobně ovlivněna právě všemi fázemi chlazení.

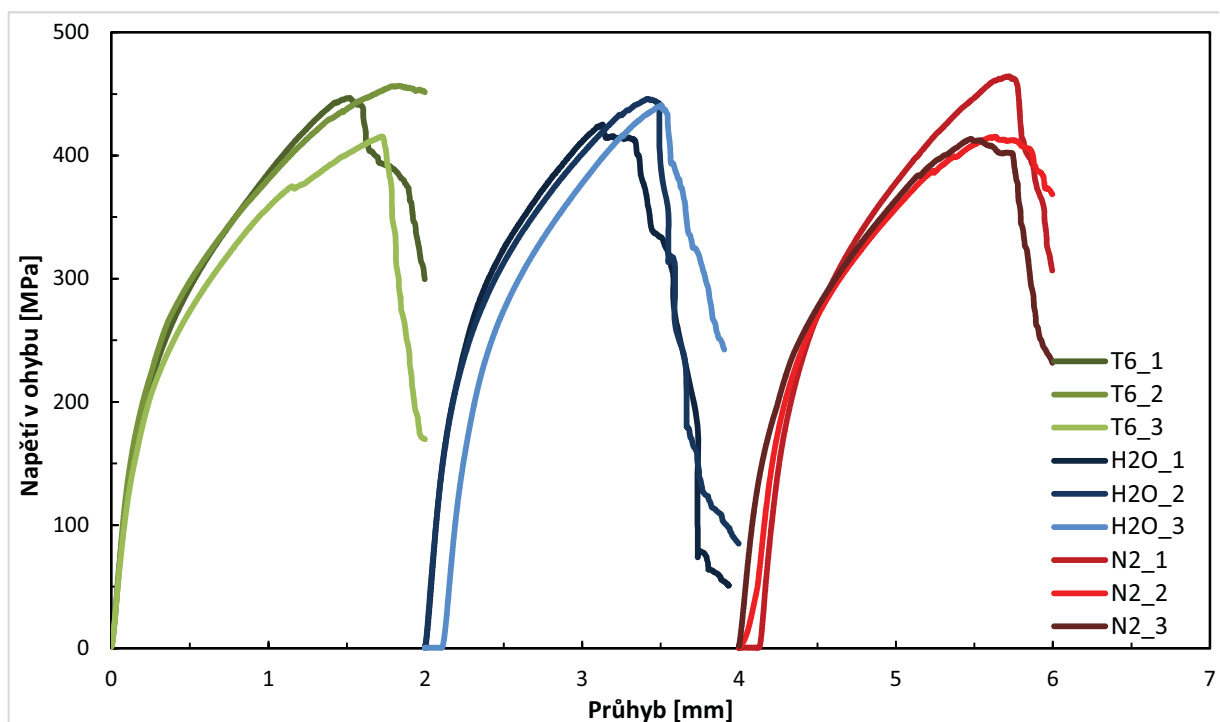


Obrázek 35 – SEM mapování hlavních prvků slitiny AZ91 (Mg – hořčík, Al – hliník, Zn – zinek) (A) AC a tepelně zpracované (B) T6 (C) T6 + H<sub>2</sub>O, (D) T6 + N<sub>2</sub>

## 10.4.2 Mechanické vlastnosti

### 10.4.2.1 3-bodový ohyb

Ze znázornění průběhu ohybových křivek (Obrázek 36) jednotlivých vzorků a nevýrazného přechodu elastické do plastické oblasti deformace bez viditelné meze kluzu je zřejmé, že byly testovány zpevněné vzorky. Vlivem tepelného zpracování dochází k navýšení meze pevnosti v porovnání s gravitačně litou slitinou AZ91 ( $R_m = 240$  MPa) [16] a tím rozšíření elastické oblasti, což je žádoucí pro konstrukční účely. Z průměrných hodnot tří vzorků od každého druhu tepelného zpracování byla z maximální síly vypočtená mez pevnosti v ohybu (Tabulka 8). Z naměřených hodnot byla vypočtena hodnota plasticity, která odpovídá zpevnění materiálu vlivem tepelného zpracování. Tato hodnota poukazuje na mírné snížení elasticity pro vzorky tepelně zpracované, přičemž nejnižší hodnoty mají vzorky kalené do vody, což může mít za následek výše zmiňovaná nejvyšší kritická rychlost ochlazování oproti ostatním médiím. Z porovnání vypočtených hodnot a průběhu ohybových křivek vzorků prudce ochlazených vzorků s běžně používaným tepelným zpracováním T6 je zřejmé, že nedochází k zhoršení mechanických vlastností navrženým tepelným zpracováním.



Obrázek 36 – Průběh 3-bodového ohybu tepelně zpracovaných vzorků

Tabulka 8 – Výsledky 3-bodového ohybu tepelně zpracovaných vzorků

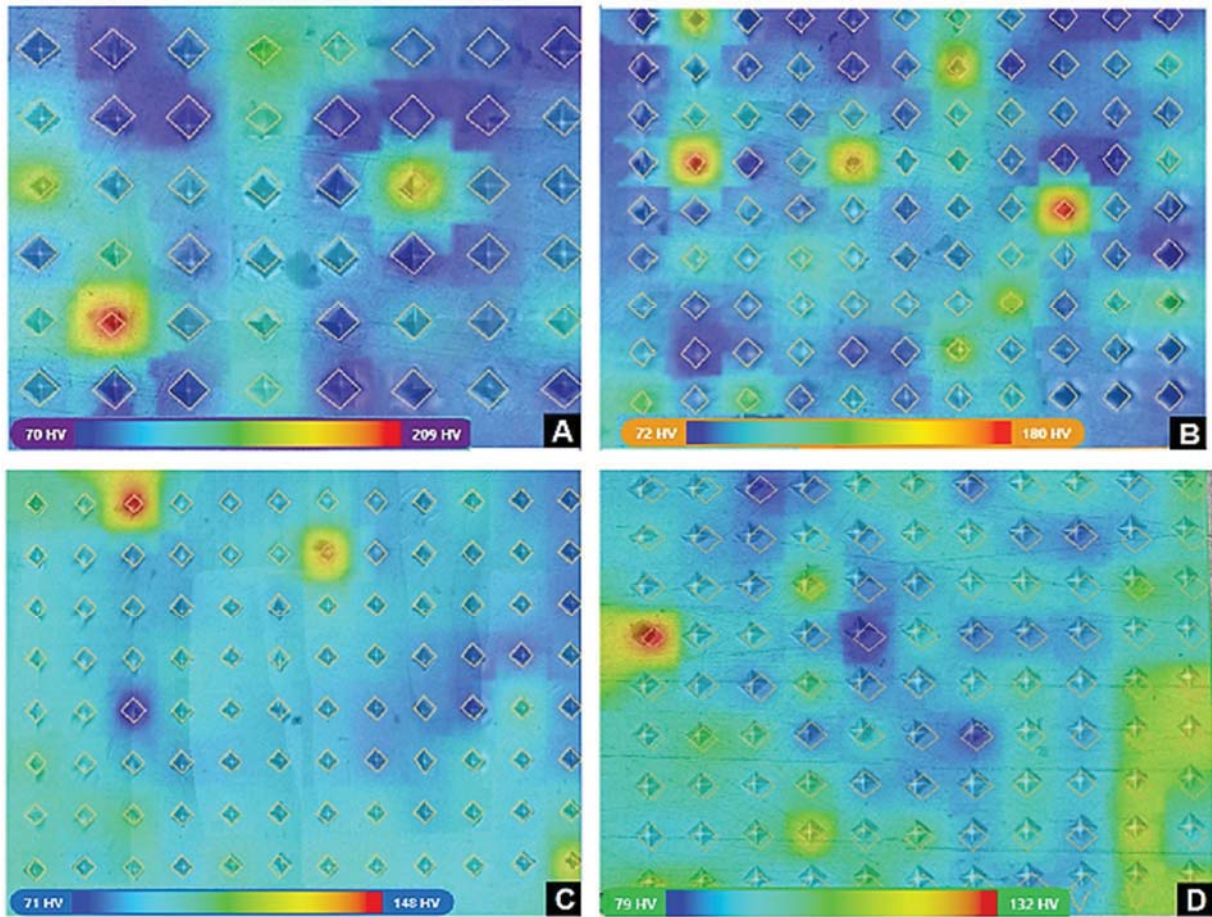
Vzorek Jednotka	označení	$R_p 0.2$ [MPa]	$F_{MAX}$ [N]	$R_{m0}$ [MPa]	$L$ při $F_{MAX}$ [mm]	plasticita [mm]
1	T6-1	132	1150	447	1,51	1,2
2	T6-2	155	1184	457	1,83	1,5
3	T6-3	135	1078	409	1,72	1,4
<b>Průměr</b>	<b>T6</b>	<b>140,6</b>	<b>1137,3</b>	<b>437,7</b>	<b>1,69</b>	<b>1,37</b>
4	H <sub>2</sub> O-1	175	1168	425	1,12	0,9
5	H <sub>2</sub> O-2	165	1186	446	1,41	1,1
6	H <sub>2</sub> O-3	152	1149	441	1,39	1,1
<b>Průměr</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>164,0</b>	<b>1167,7</b>	<b>437,3</b>	<b>1,31</b>	<b>1,03</b>
7	N <sub>2</sub> -1	153	1225	464	1,58	1,3
8	N <sub>2</sub> -2	143	1066	415	1,59	1,3
9	N <sub>2</sub> -3	139	1092	414	1,48	1,2
<b>Průměr</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>145,0</b>	<b>1158,5</b>	<b>439,0</b>	<b>1,53</b>	<b>1,25</b>

#### 10.4.2.2 Měření tvrdosti

Pro zhodnocení tepelného zpracování byly u připravených vzorků naměřeny průběhy tvrdosti u 10 bodů při zatížení 2 kg pro charakteristiku celkového materiálu a proměřena tvrdostní mapa ze 100 měření se zatížením 0,01 kg za účelem odhalení lokálních mikrostrukturních vlastností. Výsledné průměrné hodnoty tvrdosti (Tabulka 9) jsou pro všechny vzorky srovnatelné, ale je patrné zmenšení odchylky měření s ochlazovací rychlostí pro lokální měření. Menší odchylky jsou důsledkem homogennější lokální mikrostruktury zpracovaného materiálu vlivem řízeného rozpouštění fází a následné precipitace. Přítomnost fáze  $\theta$  může být potvrzena lokálním nárůstem mikrotvrdosti HV0,01 a červeného zbarvení na tvrdostní mapě (Obrázek 37). Nižší lokální tvrdost HV0,01 vzorků může být vysvětlena horšími mechanickými vlastnostmi matrice zobrazované modře (Obrázek 37). Výsledkem měření tvrdosti jsou obdobné hodnoty pro všechny vzorky, jelikož efekt precipitačního vytvrzení u kalených slitin je v průměrných hodnotách z hlediska tvrdosti srovnatelný s vyšším podílem intermetalické fáze a eutektika o vyšší tvrdosti u vzorků AC a T6.

Tabulka 9 – Porovnání tvrdosti tepelně zpracovaných vzorků s gravitačně litou slitinou měřenou metodou dle Vickerse

Tepelné zpracování	AC	T6	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>
HV2	83±4	85±3	91±3	81±4
HV0.01	95±28	93±21	90±11	95±9



Obrázek 37 – Tvrdostní mapy tepelně zpracovaných vzorků v porovnání s gravitačně odlévanou slitinou A – AC, B – T6, C – T6 + H<sub>2</sub>O, D – T6 + N<sub>2</sub>

## 10.5 Shrnutí Experimentální části I

V této části experimentální práce jsem se zaměřila na přípravu vhodné struktury k dalšímu kroku definice optimalizovaného procesu ochrany hořčíkových slitin proti korozi. K tomuto účelu bylo definováno tepelné zpracování s cílem homogenizace struktury a minimalizace heterogenit, které působí jako lokální mikročlánky jak během procesu povlakování, tak při korozních procesech. Aplikováním tepelného zpracování T6 (rozpuštěcí žíhání s následným umělým stárnutím) bylo dosaženo v souladu s teorií zmenšení obsahu eutektika a intermetalické fáze  $\beta$ . K výraznější homogenizaci struktury a zmenšení zrna došlo však cíleným prudkým ochlazením tepelně zpracovaných vzorků do vody a kapalného dusíku. Tento jev je pozorovatelný jak ze snímků a tvrdostních map pořízených světelným mikroskopem, tak prvkových map pořízených na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Vzhledem k velkému teplotnímu rozdílu vody a kapalného dusíku, se očekávalo i rozdílných výsledků při použití těchto médií. Tomu odpovídají pouze strukturní pozorování, avšak mechanické vlastnosti zůstávají srovnatelné. U vzorků kalených do kapalného dusíku je pozorovatelná dendritická struktura krystalů. Vysvětlením by mohl být odlišný průběh chladicí křivky kapalného dusíku oproti vodě.

Vzhledem k prudkému ochlazení slitiny bylo třeba ověřit vliv tohoto zpracování na mechanické vlastnosti. Pro omezené množství materiálu a požadavku vyvrácení negativního vlivu tepelného zpracování a ne zkoumání detailních rozdílů, byla k ověření případného zkřehnutí struktury vybrána zkouška 3-bodovým ohybem. Porovnáním tepelně zpracovaných vzorků můžeme vyloučit negativní vliv na mechanické vlastnosti. K vyslovení závěru pozitivního vlivu prudkého ochlazení na mechanické vlastnosti nebylo však provedeno dostatek měření.

Z výsledků naměřených hodnot mikrotvrdotí lze potvrdit strukturní pozorování. Sjednocené mikrotvrdoti v celém objemu vzorku pro tepelně zpracované vzorky potvrzuje pozitivní vliv na přesycení tuhého roztoku rozpuštěnými fázemi. Tvrdost všech zkoumaných vzorků zůstává ve výsledku stejná, jelikož vliv pozitivního precipitačního vytvrzení kompenzuje větší obsah intermetalické fáze u lité slitiny s vyšší tvrdostí. Překvapivé je porovnání tvrdosti obou kalených vzorků, kdy jako v případě strukturních pozorování není viditelný výrazný rozdíl. Důvodem může být opět výše diskutovaný obdobný průběh ochlazení vzorků za tvorby inertního plynného filmu okolo vzorku o podobné tepelné vodivosti a krátké době konvenčního dochlazení.

Jako nejvhodnější kombinaci pro výsledný proces z naměřených hodnot a pozorovaných struktur doporučuji tepelné zpracování T6 s ochlazením do vody laboratorní teploty, jak díky dosaženým mechanickým vlastnostem, tak i bezpečností práce s tímto médiem. Pro další zkoumání navrhuji taktéž zkrácení doby stárnutí se současným zvýšením teploty, což by mělo za následek další úspory v navrženém procesu.

## 11 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II

### 11.1 Manganistano-fosfátové povlaky (Mn-P povlaky)

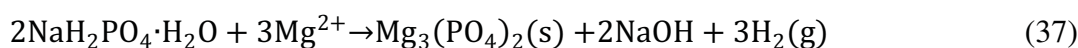
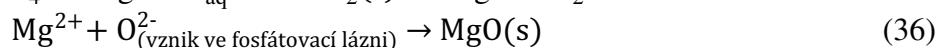
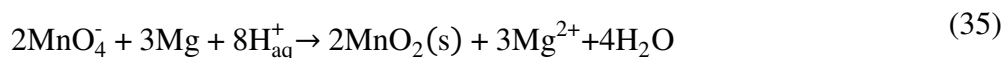
Po důkladné rešerši a diskuzi s kolegy, kteří se zaměřovali na fosfátování hořčíkových slitin ve svých pracích, byl vybrán postup fosfátování podle Zhaa [78]. Kvůli spotřebě materiálu a ekonomice procesu byl mírně modifikován (Tabulka 10). Tento druh povlaku byl vybrán pro bližší zkoumání, i když v rámci dřívějších prací byly úspěšně připraveny kompaktní povlaky na slitině AZ91 [93], převážně pro jeho iridescenci a tedy možnost přímo pozorovat pokrytí eutektické fáze. Dále splňuje kritéria ekonomičnosti a jednoduchosti přípravy stanovená pro účely této práce, jelikož se lázeň skládá z pouhých 2 netoxických sloučenin a je vynechán krok aktivace. Teplota lázně byla pomocí termostatu udržována na  $60 \pm 2$  °C a byla použita doba ponoru 5, 10 a 15 minut. K fosfátování byly připraveny vzorky dle postupu uvedeného v kapitole 9.4. Tyto byly přivázány na nevodivých drátcích přes skleněnou tyčinku a byly fosfátovány postupně po 3 kusech, tak aby nedošlo k ovlivnění jednotlivých vzorků a účinku fosfátovací lázně spotřebováním látek a nárůstem pH. Vzdálenost od dna a jednotlivých vzorků byla udržována na 2 cm.

Tabulka 10 – Kompozice manganistano-fosfátových povlaků

<i>povlak</i>	<i>složení lázně</i>	<i>obsah [g/dm<sup>3</sup>]</i>	<i>podmínky</i>
manganistano - fosfátový [78]	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O KMnO <sub>4</sub>	150 40	60 °C pH 3-3,5 5-15 min

Zjednodušený mechanismus tvorby tohoto povlaku lze popsat pomocí rovnic 35-37. Chemická reakce mezi oxidujícím se základním kovem Mg s Mn<sup>VII</sup> vystupujícím jako oxidační činidlo je popsána pomocí reakce 35. Redukcí Mn<sup>VII</sup> se spotřebovávají ionty H<sub>aq</sub><sup>+</sup> zodpovědné za nárůst pH, tedy dochází ke krystalizaci nerozpustných solí. Pod pH= 3 vzniká nekompaktní povrchová vrstva a nad pH = 5 je nárůst povlaku zpomalen. Za optimálních fosfátovacích podmínek dochází ke tvorbě ve vodě nerozpustného fosforečnanu a dalších oxi-hydroxidů hořčíku a manganu dle rovnic (Rovnice 36,37). [10]

Morfologie konverzního povlaku byla analyzována pomocí světelného a elektronového mikroskopu s operativními podmínkami 10 kV, 19,63 nA, DT 35%, LT 100 s, 8 kcps. Pomocí stejného přístroje byl zkoumán vliv tepelného zpracování na prvkové rozložení nově vznikajících povlaků pomocí EDS (energieově disperzní spektroskopie). Z šesti měření hodnot byl vypočten průměrný obsah detekovaných prvků a stanovena jeho směrodatná odchylka a závislost na době expozice. Tloušťka povlaků byla pro ověření s literaturou hodnocena pomocí tloušťkoměru Elcometr 456.



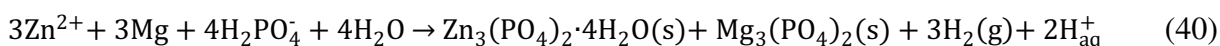
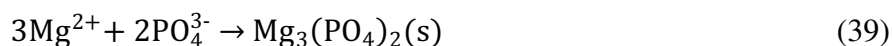
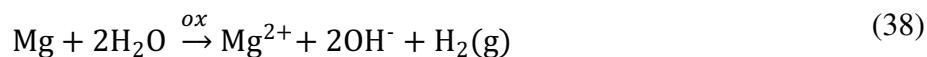
## 11.2 Zinečnato-fosfátové povlaky (Zn-P povlaky)

Tento druh fosfátování byl vybrán jako alternativa k manganistano-fosfátovému povlaku, jelikož podmínky přípravy jsou specifikovány pro nižší teploty a kratší časy, což je pro ekonomičnost provozu zásadní. Taktéž kompozice lázně je složená pouze z několika chemikálií s jejich velmi nízkým obsahem oproti prvnímu typu fosfátu. Autoři kompozice lázně [80] se zabývají možností nahrazení běžně používaného urychlovače  $\text{NaNO}_2$  za ekologičtější dodecyl síran sodný, který prokazoval zároveň i menší porozitu a tím vyšší korozní odolnost vytvořeného povlaku. V uváděném článku není po kroku odmaštění vzorků definována žádná aktivace a proto jako v předchozím případě je pro přípravu povlaků vynechána. Pro účely této práce, kdy nám šlo hlavně o ověření vlivu mikrostruktury na vytvoření kompaktního povlaku a optimalizaci již známých postupů, byla vybrána kompozice povlaku s dusitanem sodným, se kterým bylo dosaženo pouze pórovitého nehomogenního povlaku na heterogenní tepelně nezpracované slitině AZ91. Cílem bylo ověření, zda pomocí navrženého postupu lze dosáhnout vytvoření homogenního povlaku. Stanované parametry jsou uvedeny v tabulce 11 a příprava vzorků probíhala totožně jako u přípravy manganistano-fosfátových povlaků.

Tabulka 11 – Kompozice zinečnato-fosfátových povlaků

<i>povlak</i>	<i>složení lázně</i>	<i>obsah [g/dm<sup>3</sup>]</i>	<i>podmínky</i>
zinečnatý fosfát [80]	ZnO	3,2	45 °C pH ~ 3 5-10 min
	NaF	1,7	
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	2,4	
	NaNO <sub>2</sub>	0,08	
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)	10 ml/dm <sup>3</sup>	

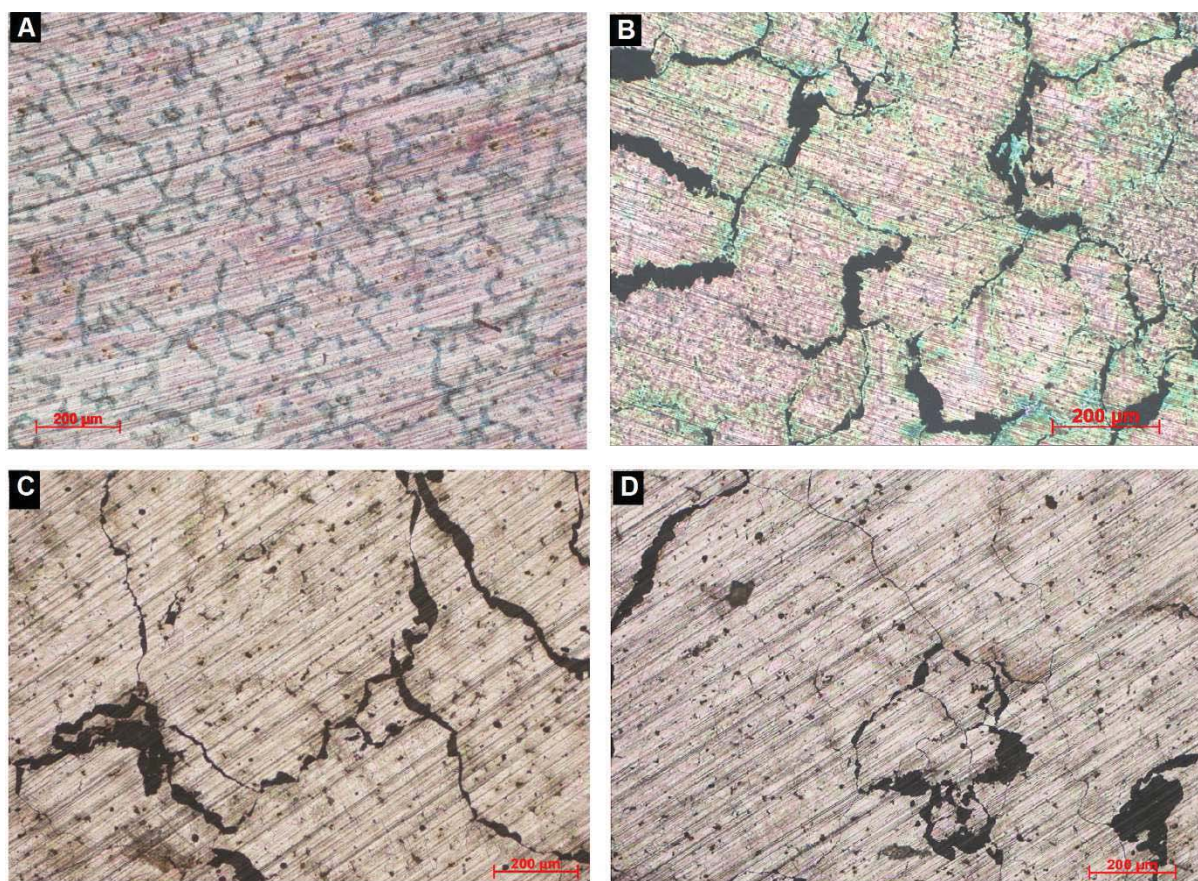
Tvorba zinečnato-fosfátového povlaku lze zjednodušeně popsat pomocí rovnic 38-40. V tomto případě oxidace kovového podkladu způsobena redukcí vody během reakce podle rovnice 38. Proto je k urychlení reakce do lázně přidáváno oxidační činidlo  $\text{NaNO}_2$ . Tvorba nerozpustného fosforečnanu je následně popsána rovnicí 39. V tomto případě přidáním ZnO je očekáváno vyloučení fosforečnanu zinečnatého a hořečnatého podle rovnice 40. Morfologie a tvorba fosfátového povlaku byla analyzována stejnými metodami jako v případě Mn-P povlaků.



## 11.3 Výsledky a diskuze Experimentální části II

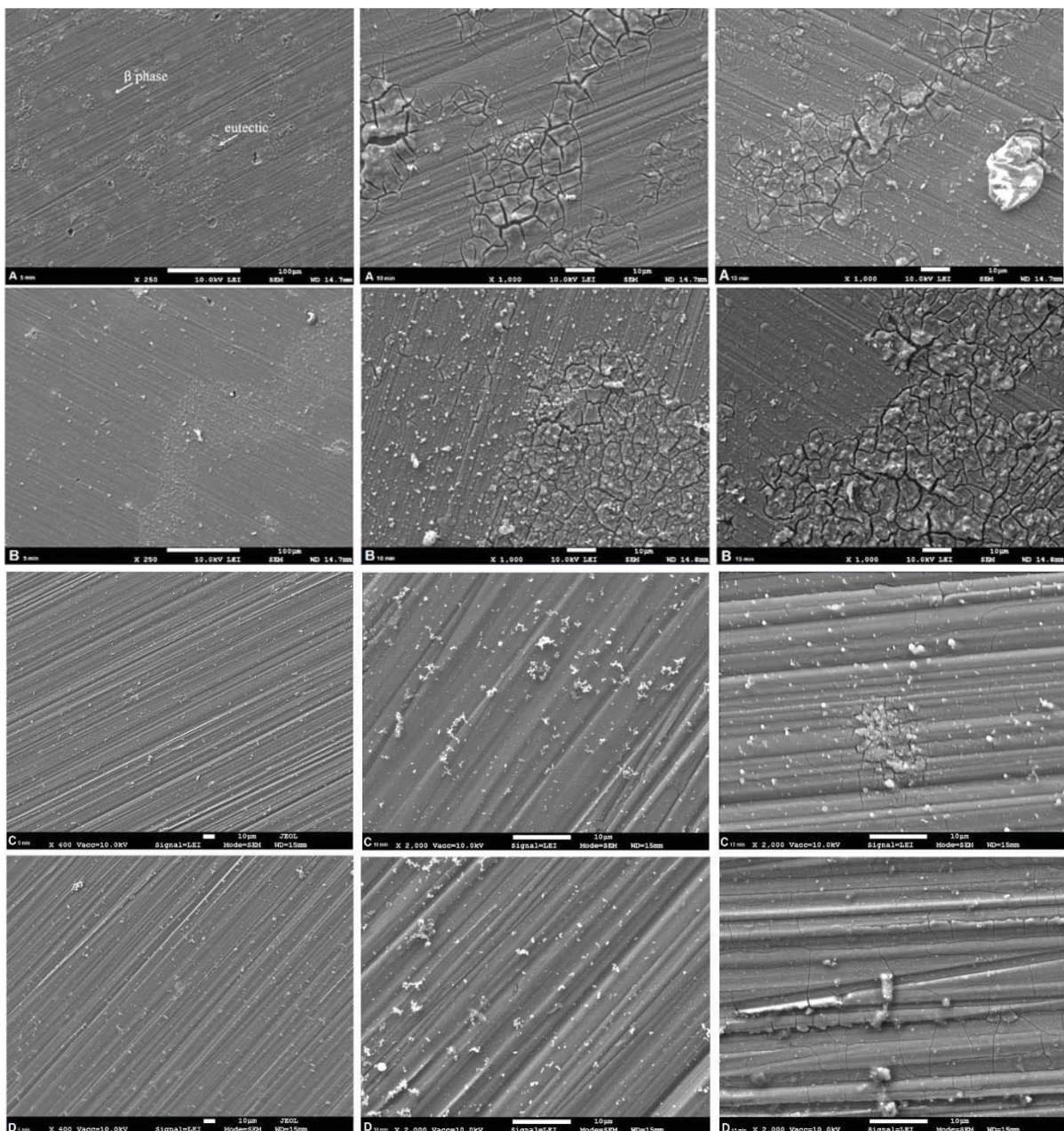
### 11.3.1 Manganistano-fosfátové povlaky (Mn-P povlaky)

Jelikož došlo v souladu s očekávanými výsledky k vyloučení kompaktních povlaků pro všechny tepelně zpracované i nezpracované vzorky při všech fosfátovacích časech, jsou pro účely vizuálního hodnocení pomocí světelné mikroskopie porovnávány vzorky po 15 minutách expozice (Obrázek 38). Pro pozorování pokrytí heterogenních fází byly vybrány části vzorků s větší koncentrací eutektik. Jak bylo uvedeno v teoretické části, výhodou tohoto druhu povlaku je jeho průhlednost a iridiscentní vzhled, který je způsoben interferenčními jevy dopadajícího světla na nerovnostech způsobených nerovnoměrným vylučováním povlaků. Na základě tohoto jevu lze nepřímo vysvětlit větší barevnost obrázků A a B oproti povlakům na slitinách rychle ochlazených C a D (Obrázek 38). Tvrzení je však potřeba podpořit vyhodnocením morfologie povlaků pomocí elektronové mikroskopie.



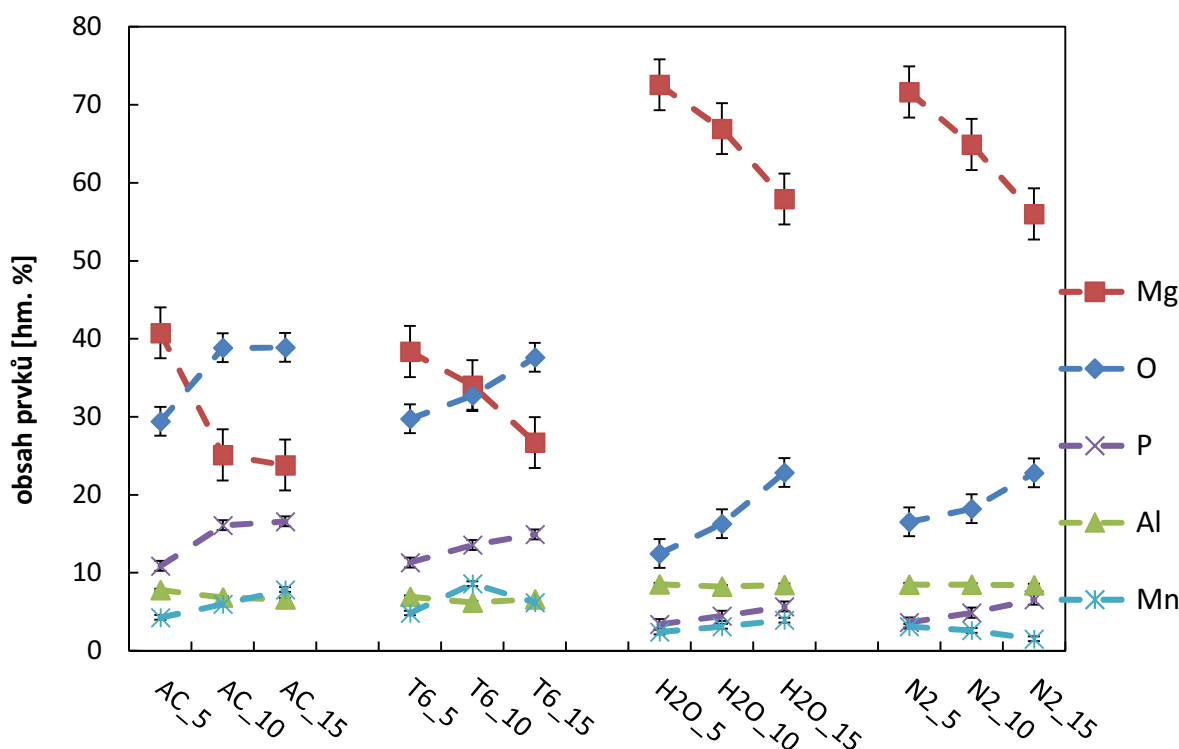
Obrázek 38 – Porovnání Mn-P povlaku na slitině A) lité a tepelně zpracované B) T6, C) T6+H<sub>2</sub>O a D) T6+ N<sub>2</sub>, LM

Na obrázku 39 jsou porovnávány morfologie povlaků vzorků rozdílně tepelně zpracovaných, vždy po 5, 10 a 15 minutách expozice. U vzorků bez tepelného zpracování (Obrázek 39, A5-15 min) je viditelná pro všechny časy expozice fáze  $\beta$  (označeno  $\beta$  phase). Podle pořízených snímků je patrné, že k vytváření povlaku docházelo nerovnoměrně. Na povrchu vzorku jsou patrné póry a silně popraskaný povlak na eutektikách, kde docházelo k přednostnímu vylučování povlaku. Důsledkem jsou ojedinelé rozměrné krystaly a slabší vrstva povlaku na matrici vzorku (viditelné fáze). Pro případ tepelného zpracování T6 (Obrázek 39, B5-15 min) nejsou krystaly na nehomogenitách takto rozměrné. Přesto je povlak pórovitý a popraskaný, což by mělo za následek zhoršenou korozní odolnost způsobenou možným přístupem korozního prostředí. Při delších časech expozice není však již fáze  $\beta$  patrná, z čehož lze předpokládat větší tloušťku vyloučeného povlaku.



Obrázek 39 – Morfologie Mn-P povlaku na slitině A) lité a B) tepelně zpracované T6, C) T6 + H<sub>2</sub>O a D) T6 + N<sub>2</sub>, v časech expozice 5-15 min, SEM

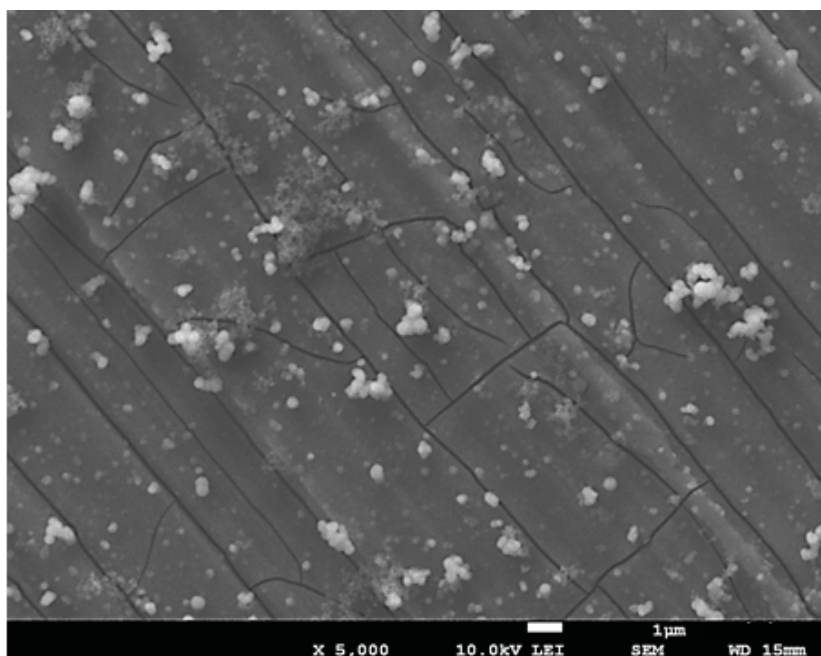
Povlaky vytvořené na teplem zpracovaných vzorcích a rychle ochlazených do vody a kapalného dusíku jsou na první pohled výrazně homogennější a proto jsou zobrazovány při větším zvětšení. U vzorků kalených do vody (Obrázek 39, C<sub>5-15 min</sub>) je patrné lokální poškození povlaku. Na povlaku vytvořeném na vzorcích kalených do kapalného dusíku není již viditelné žádné poškození vlivem rozdílných fází (Obrázek 39, D<sub>5-15 min</sub>). U obou povlaků nejsou taktéž pozorované žádné póry, které se patrně tvoří při odstranění velkých krystalů během a po procesu fosfátování z povrchu vzorku vlivem proudění v lázni či jeho manipulací při oplachu a sušení. Při době expozice vzorků kalených do dusíku 15 minut dochází k jemnému popraskání povlaku v celé ploše (Obrázek 39, D<sub>15 min</sub>). Z toho lze usoudit, že by pro vytvoření homogenního bez porušení povlaku byla dostatečná kratší doba expozice.



Obrázek 40 – výsledky EDS analýzy uspořádané podle druhu chladicího média a času expozice 5-15 min vzorků AC – pouze lité vzorky a teplem zpracovaných vzorků T6 – na vzduchu chlazené, H<sub>2</sub>O – kalené do vody a N<sub>2</sub> – kalené do kapalného dusíku

Na povrchu připravených povlaků byly přítomny částice v podobě kuliček (Obrázek 41), což je pro tyto povlaky v souladu s literaturou [79], ale jejich povaha není stále známa. Bodovou analýzou byl prokázán rozdíl v obsahu elementárních prvků (Tabulka 12) u těchto částic vzorku teplem zpracovaném a ochlazeném do vody. Hloubka interakčního objemu je pro uvedené materiály při urychlovacím napětí 10 kV větší než zkoumaná oblast. Z toho vyplývá, že výsledky analýzy částic jsou ovlivněny jejím okolím a podkladovým materiálem. Spektrum 1 popisuje obsah prvků povlaku v blízkosti nerovnoměrností vyloučených pravděpodobně na zbytku eutektika. Obsah prvků je v souladu s výsledky měření větší plochy vzorku (Obrázek 39). Nižší obsah kyslíku a vyšší obsah hořčíku poukazuje na lokálně tenčí (ochuzený) povlak v blízkosti povlaku heterogenního. U spektra 2 povlaku na heterogenitách není detekovaný žádný obsah hliníku, z čehož lze usuzovat, že povlak je v tomto místě natolik silný,

že interakční objem je menší než tloušťka povlaku. Vyšší obsah kyslíku, hořčíku a křemíku poukazuje na vyloučení nerozpustných oxidů a hydroxidů hořčíku a křemíků. Poslední spektrum bylo měřeno z bílých částic objevujících se jak na připravených vzorcích, tak u těchto povlaků v literatuře. Je zde patrný výrazný nárůst manganu a fosforu oproti ostatním vzorkům. Z toho usuzují, že se může jednat o vyloučení sloučeniny fosfátu a oxidu manganu.



Obrázek 41 – Detail morfologie Mn-P povlaku na tepelně zpracované T6+N<sub>2</sub> slitině AZ91po 15 minutách expozice

Tabulka 12 – Výsledky EDS analýzy částic lokálních spekter Mn-P povlaku na slitině kalené do vody

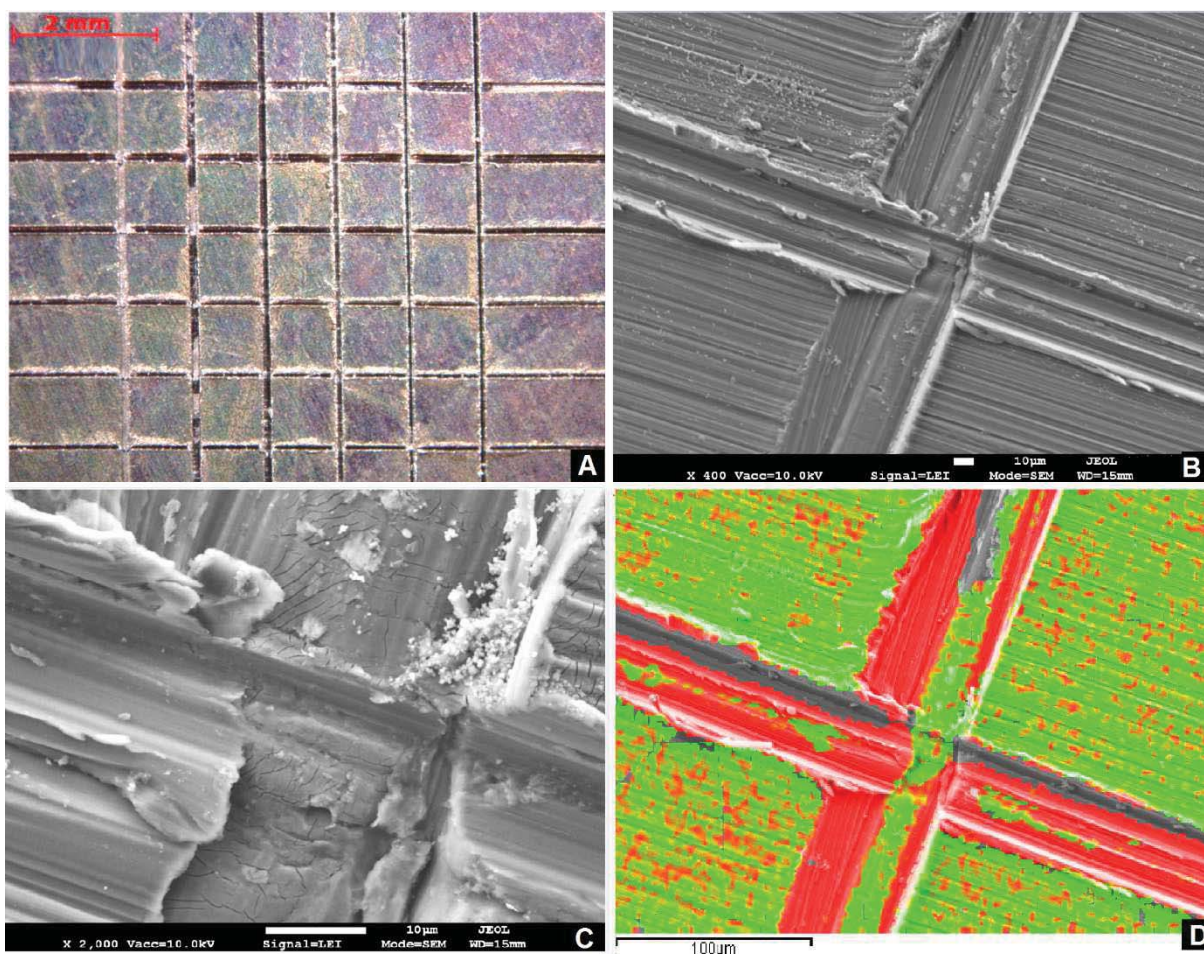
Spektrum 1		Spektrum 2		Spektrum 3	
Prvek	Obsah [hm. %]	Prvek	Obsah [hm. %]	Prvek	Obsah [hm. %]
O	7,81	O	31,41	O	32,12
Mg	78,67	Mg	34,05	Mg	31,77
Al	8,68	Al	0,00	Al	3,50
Si	0,13	Si	26,96	Si	0,43
P	2,64	P	6,04	P	10,46
K	0,03	K	0,00	K	1,50
Ca	0,27	Ca	0,40	Ca	3,27
Mn	1,77	Mn	1,14	Mn	16,95

Tloušťka povlaku byla měřena pomocí tloušťkoměru. Naměřené průměrné hodnoty z šesti vzorků jsou v souladu s vyslovenými závěry na základě pozorování tvorby povlaků a měření EDS analýzi a odpovídají hodnotám v literatuře [10]. Tloušky povlaků u všech vzorků s časem expozice v povlakovací lázni rostou (Tabulka 13). Hodnoty pro rychle ochlazené vzorky (H<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub>) po tepelném zpracování jsou téměř totožné a nižší v porovnání vzorků chladnoucích na vzduchu (T6) či bez tepelného zpracování (AC). Tento jev je pravděpodobně dán rovnoměrnějším vylučováním povlaku pro tepelně zpracované vzorky vlivem větší homogenity podkladového materiálu. Výsledné naměřené hodnoty jsou však v rámci tolerance měření přístroje srovnatelné a proto lze vyvozovat pouze nepřímé závěry na základě dřívějších pozorování.

Tabulka 13 – Naměřené tloušťky povlaků pro zkoumané vzorky v časech expozice 5-15 min.

Vzorky	Tloušťka povlaku [ $x \pm 2,5 \mu\text{m}$ ]		
	5 min	10 min	15 min
AC	7,6	9,1	11,2
T6	8,2	8,8	10,2
H <sub>2</sub> O	6,5	7,4	9,15
N <sub>2</sub>	6,5	8,3	9,3

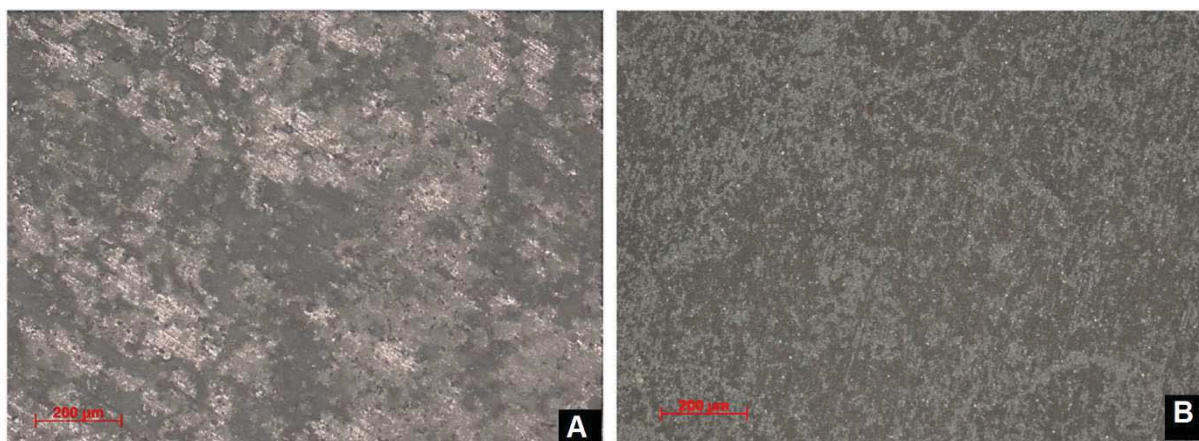
Přilnavost managanistano-fosfátových povlaků na slitině AZ91 byla zkoumána v práci [91] pro tepelně nezpracované vzorky se závěrem dobré adheze těchto povlaků a proto byla přilnavost povlaku v našem případě ověřena pouze u vzorku kaleného do dusíku a expozice 15 minut. Dle provedené mřížkové zkoušky podle ČSN EN ISO 2409 [92] a vyhodnocovací tabulky uvedené v příloze 7 je povlak hodnocen stupněm 0, což znamená, že není poškozen žádný čtverec mřížky a řezy jsou hladké (Obrázek 42, A). Ze snímku křížení řezů pořízeného pomocí SEM je patrné, že v okolí řezu vznikla plastická deformace a povlak je mírně vytlačen k povrchu (Obrázek 42, B a C). Pomocí prvkové analýzy (Obrázek 42, D) kdy fosfor je znázorněn zeleně a hořčík červeně je ověřeno, že řez prošel až na základní materiál a byl proveden dle uvedené normy.



Obrázek 42 – Zobrazení výsledků mřížkového testu na Mn-P povlaku připraveného na vzorku tepelně zpracovaném T6-N<sub>2</sub> pomocí metod A – LM, B - SEM C – SEM, detail a D –EDS

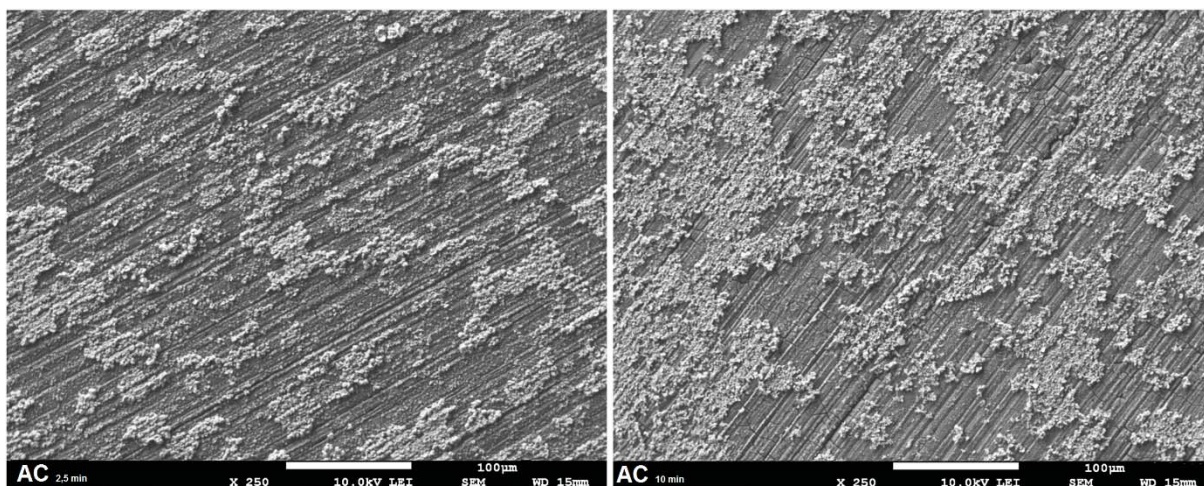
### 11.3.2 Zinečnato-fosfátové povlaky

Podle stanovených kritérií ekonomičnosti a ekologičnosti procesu v praxi byl na základě teoretické rešerše vybrán zinečnatý fosfát [80] taktéž bez kroku aktivace. Vzhledem k negativním výsledkům připravených povlaků při testu EIS jsou pro demonstraci potvrzení vyslovených závěrů jako u Mn-P povlaků uváděny pouze reprezentativní výsledky. Připravený povlak byl šedé barvy a při kontaktu s povrchem vzorku šel částečně setřít. Ani při delších časech expozice (10 minut) nebyl připraven kompaktní povlak, což je patrné z bílých oblastí, tedy prosvítající hořčíkové slitiny, snímku pořízeného na světelném mikroskopu (Obrázek 43). Porovnáním povlaků po 10 minutách expozice připravených na slitině bez tepelného zpracování (Obrázek 43, A) a kalených do vody (Obrázek 42, B) je však patrné, že tepelné zpracování pozitivně ovlivnilo vyloučení povlaku i v tomto případě fosfátování. Pro případ kaleného vzorku došlo k téměř úplnému pokrytí povrchu vzorku.

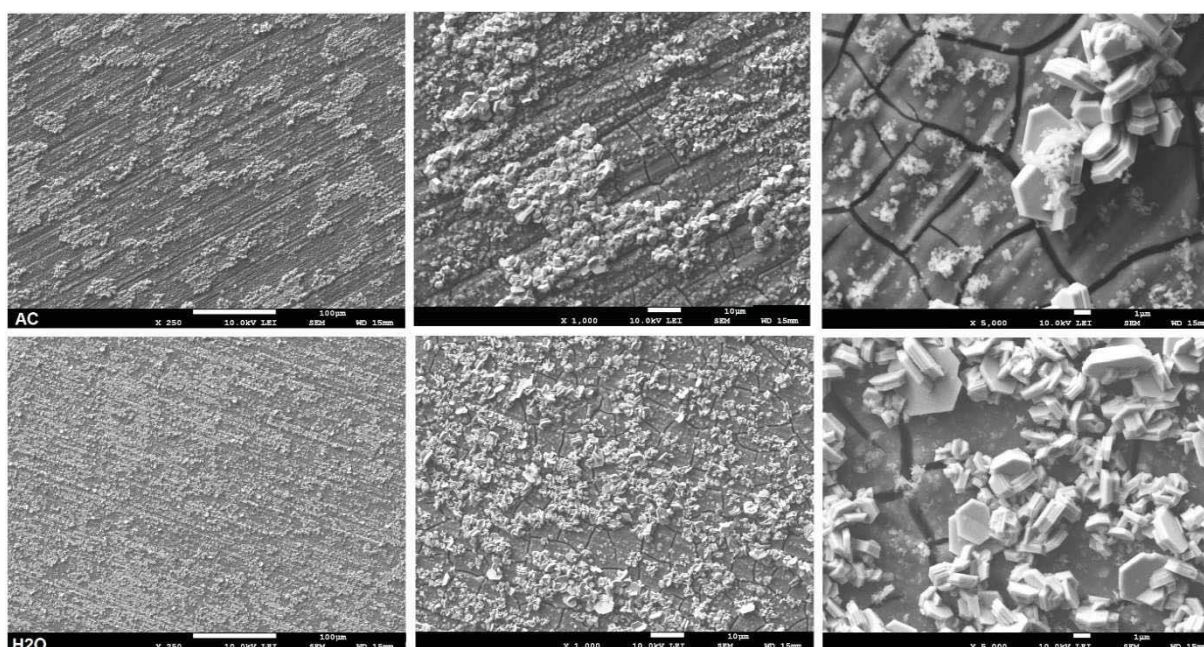


Obrázek 43 – Porovnání Zn-P povlaku na slitině A) lité a tepelně zpracovaná B) T6+H<sub>2</sub>O, LM

Tvorba povlaku byla jako v předchozím případě hodnocena taktéž porovnáním snímků pořízených elektronovým mikroskopem. Pro srovnání povlaků byla pro jednoznačnost použita tepelně nezpracovaná slitina AZ91. Tvorba fosfátu a stupně pokrytí na začátku (po 2,5 minutách) a na konci doby ponoru (po 10 minutách) v povlakovací lázni je zobrazena na Obrázku 44. V tomto případě je celý vzorek v souladu s literaturou pokryt amorfni vrstvou tenkého povlaku a na eutektikách dochází k vyloučení rozměrnějších krystalů. S delší dobou ponoru je vylučováno více krystalů a dochází k pokrytí větších a souvislejších ploch vzorku. Rozdíl pokrytí vzorku je zobrazen pro tepelně zpracovaný vzorek s prudkým zakalením do vody (H<sub>2</sub>O) oproti litému stavu slitiny (AC) na Obrázku 45. Jako v předchozím případě Mn-P povlakování je vidět homogennější pokrytí rychle ochlazeného vzorku po celém jeho povrchu v souvislosti s rozpuštěním heterogenních fází a přesycení tuhého roztoku. Při větším zvětšení snímků (Obrázek 43, 5 000x) je patrný amorfni film, který je pro oba druhy vzorků popraskaný a má za následek špatnou korozní odolnost těchto povlaků. Důvodem by mohl být chybějící krok běžného fosfátování, aktivace povrchu, či nedostatek urychlovače přidaného do lázně na základě chybného předpokladu při definici složení lázně.



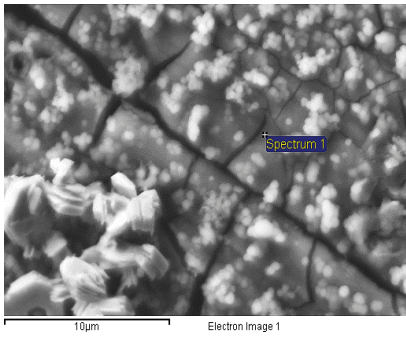
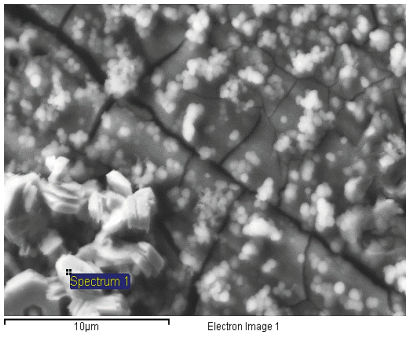
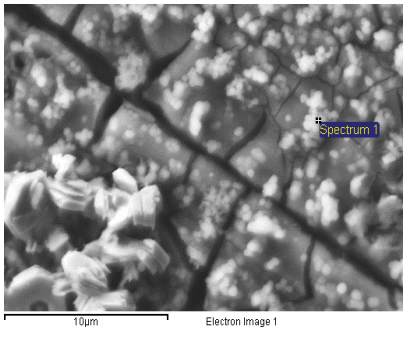
Obrázek 44 – Struktura Zn-P povlaku na lité slitině v časech expozice 2,5 a 10 minut, SEM



Obrázek 45 – Porovnání připravených struktur povlaku Zn-P vytvořených na slitině bez tepelného zpracování AC a tepelně zpracované T6 a kalené do vody H<sub>2</sub>O, SEM

Díky rozdílnosti vyloučených struktur (amorfní film, šestiúhelníkové krystaly a drobné kuličky) byla provedena EDS analýza k bližšímu určení vznikajících sloučenin (Tabulka 14) nalezených na vzorku prudce ochlazeném ve vodě. V prvním spektru byl blíže zkoumán amorfní film. Dle obsahu detekovaných prvků se jedná o tenkou vrstvu vyloučeného nerozpustného filmu směsi fosforečnanu hořečnatého a dalších sloučenin jako například fluoridu hořečnatého. Větší krystaly šestiúhelníkového tvaru jsou dle Spektra 2 oproti očekávanému hopeitu vyloučený kovový zinek a poslední spektrum 3 je z hlediska prvkového složení obdobné složení amorfního povlaku, ale s větším obsahem fluoru. Důvodem je již výše zmiňovaná hloubka interakčního objemu elektronového paprsku a tedy detekce blízkého okolí.

Tabulka 14 – Výsledky EDS analýzy částic lokálních spekter Zn-P povlaku na slitině kalené do vody

					
<b>Prvek</b>	<b>Obsah [at. %]</b>	<b>Prvek</b>	<b>Obsah [at. %]</b>	<b>Prvek</b>	<b>Obsah [at. %]</b>
O	13,42	O	6,08	O	8,94
F	30,07	F	4,07	F	44,17
Mg	44,74	Mg	5,42	Mg	34,02
Al	7,45	Al	1,83	Al	8,52
Si	0,02	Si	0,41	Si	0,05
P	3,46	P	0,36	P	1,23
K	0,05	K	0,21	K	0,00
Ca	0,10	Ca	0,00	Ca	0,20
Mn	0,00	Mn	0,00	Mn	0,07
Zn	0,69	Zn	81,62	Zn	2,79
Spektrum 1		Spektrum 2		Spektrum 3	

## 11.4 Shrnutí Experimentální části II

V experimentální části II byl předmětem zkoumání vliv tepelného zpracování na tvorbu homogenních konverzních povlaků. K tomuto účelu byly vybrány na základě teoretické průpravy a stanovených kritérií ekonomičnosti procesu dva povlaky. První průhledný manganistano-fosfátový povlak pro možnost přímého pozorování pokrytí eutektik, složení lázně pouze ze dvou složek a úspěšnosti vytvoření kompaktního povlaku [78]. Jako druhý povlak byl vybrán zinečnatý fosfát s kratší dobou expozice při nižší teplotě a nekompaktnímu pokrytí povlakovaného vzorku [80].

Pro oba dva druhy lázní byla pozorována tvorba povlaků během doby expozice pomocí světelné a elektronové mikroskopie a EDS analýzy. Pro všechny zkoumané vzorky došlo k nárůstu povlaku s dobou expozice a lepšímu pokrytí povrchu. Největšího rozdílu mezi připravenými povlaky na různě tepelně zpracovaných a nezpracovaných vzorcích je v jejich kompaktnosti. Přítomnost intermetalické fáze  $\beta$  ( $Al_{12}Mg_{17}$ ) má největší vliv na přípravu kompaktních konverzních povlaků.

Manganistano-fosfátový povlak se nejprve vylučoval ve formě velkých krystalů na heterogenitách, převážně eutektikách a fázích. V případě vzorků obsahující větší intermetalické částice (litý stav a slitina zpracovaná T6) jsou pozorovatelné lokalizované praskliny povlaku pro všechny časy expozice. Tyto lokalizované oblasti jsou adekvátní k oblastem s vyšším obsahem hliníku ve struktuře materiálu převážně ve fázi  $\beta$  zobrazené pomocí prvkového mapování. Oproti tomu povlaky připravené na tepelně zpracovaných slitinách ochlazených do vody a kapalného dusíku jsou kompaktní a bez výrazného porušení Mn-P povlaku.

U druhého typu zinečnato-fosfátových povlaků došlo taktéž k výrazné homogenizaci povlaku vlivem tepelného zpracování Mg-slitiny, ale ani u zakalených vzorků nedošlo k vyloučení kompaktního povlaku. Na kovovém povrchu byla prvně vyloučena amorfní vrstva filmu [10, 82], který je však popraskán a jelikož ani krystalická vrstva není homogenní, není ochrana tohoto povlaku proti korozi dostatečná. Povlak byl poškozen již při běžné manipulaci. Důvodem mohl být vynechaný krok aktivace či nedostatečné množství urychlovače ve fosfátovací lázni. Z tohoto důvodu a špatných výsledků při EIS nebyl tento povlak dále zkoumán.

Z pozorování snímku povrchu manganistano-fosfátového povlaku je patrné, že pro vytvoření kompaktního povlaku je dostatečná doba expozice 5 minut, nebo by mohla být nižší teplota lázně. S delším časem ponoru dochází pouze k nárůstu tloušťky povlaku. Povlak byl v souladu s literaturou dobře adhezivní k povrchu a dosahoval tloušťky 7-11  $\mu m$ . Pro zakalené vzorky (do vody a kapalného dusíku) byly tyto tloušťky nižší, stejně jako obsah hlavních prvků kompozice povlaku při EDS analýze, jelikož tvorba povlaku probíhala plošně bez lokálně vznikajících krystalů. Rozdíl mezi těmito dvěma povlaky nebyl pozorovatelný a proto pro další zkoumání a z důvodu bezpečnosti přípravy výchozího materiálu doporučuji používat vzorky kalené do vody.

## 12 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST III

### 12.1 Ponorové zkoušky

Pro účely této práce byly provedeny ponorové testy pro získání korozní rychlosti povlakovaných vzorků. V případě těchto vzorků zjednodušeně uvažujeme rovnoměrnou korozi celého povlaku až na základní materiál, který byl tepelným zpracováním zhomogenizován (rozpuštění heterogenních fází aplikací tepelného zpracování T6 s následnou řízenou precipitací). Z tohoto důvodu je výpočet rychlosti koroze zjednodušen na hmotnostní úbytek po odstranění korozních produktů v závislosti na čase podle rovnice 41 [38]:

$$v_{corr} = \frac{w}{S \cdot \rho \cdot t} \cdot 8760 \quad (41)$$

,kde je rychlost koroze vypočtena pomocí [ $\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}$ ],  $w$  je hmotností úbytek [g],  $\rho$  hustota slitiny AZ91 [ $\text{g} \cdot \text{mm}^{-3}$ ],  $S$  povrch ponořeného vzorku [ $\text{mm}^2$ ] a  $t$  čas expozice [hod].

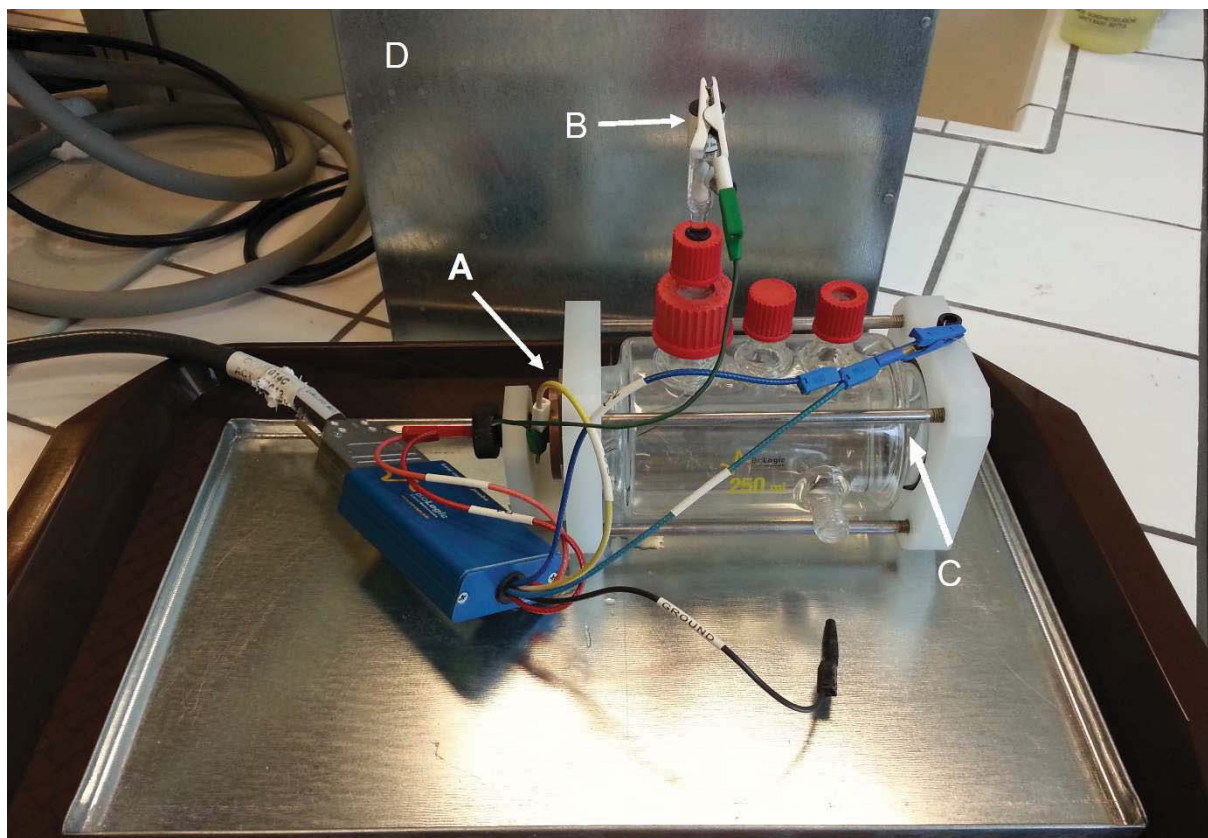
Vzorky byly připravené dle obecného postupu 9.4 a připevněny pomocí inertního závěsu do 3,5% roztoku NaCl po dobu 3,6,12 a 24 hodin. Tato doba byla zvolená podle výsledku měření nepovlakovaných slitin [93]. Po uplynutí doby expozice a zdokumentování zkoumaného stavu byly korozní produkty odstraněny rozpouštěcím roztokem – 15% oxidu chromového s přídavkem 5 g chromanu stříbrného. Optimální podmínky čištění byly stanoveny na 60 sekund při teplotě roztoku 90 – 100°C [94]. Hodnota korozní rychlosti byla vypočtena z měřených hmotnostních úbytků na analytických vahách jako průměr ze tří měření. Chyba měření byla pro nedostatek materiálu vypočtena jako směrodatná odchylka ze 6 měření vzorků tepelně zpracovaných T6 pro dobu expozice 3 hodiny, u kterých je předpokládána větší korozní rychlost při nižším úbytku materiálu a tedy dosažení největší absolutní chyby měření.

### 12.2 Detekce fází

Místo běžně používaného metalografického vyhodnocování hloubky koroze vzorků po provedení ponorových zkoušek byl pro průhlednost manganistanového fosfátu pro hodnocení míry zkorodovaného povrchu navrženo využití automatické detekce fází pomocí světelného mikroskopu. Jako zkoumaná fáze pro software Module Multiphase byla určena tmavě zbarvená zkorodovaná místa. Výhodou tohoto nedestruktivního postupu je rychlost tohoto měření a možnost výpočtu rychlosti koroze pro tentýž vzorek. Nevýhodou je pouze povrchové hodnocení koroze a tedy nezachycení případné bodové či mezi krystalické koroze. Vzhledem k zjednodušení výpočtu ponorových zkoušek pro předpoklad rovnoměrné plošné koroze, je možné provedení této aproximace i v tomto případě. Vzorky byly opticky vyhodnoceny po celé jejich ploše a obsah zkorodované plochy byl vypočten jako průměr ze tří měření reprezentativního snímku plochy vzorku při zvětšení 50x, tedy 5  $\text{mm}^2$ .

### 12.3 Potenciodynamické zkoušky

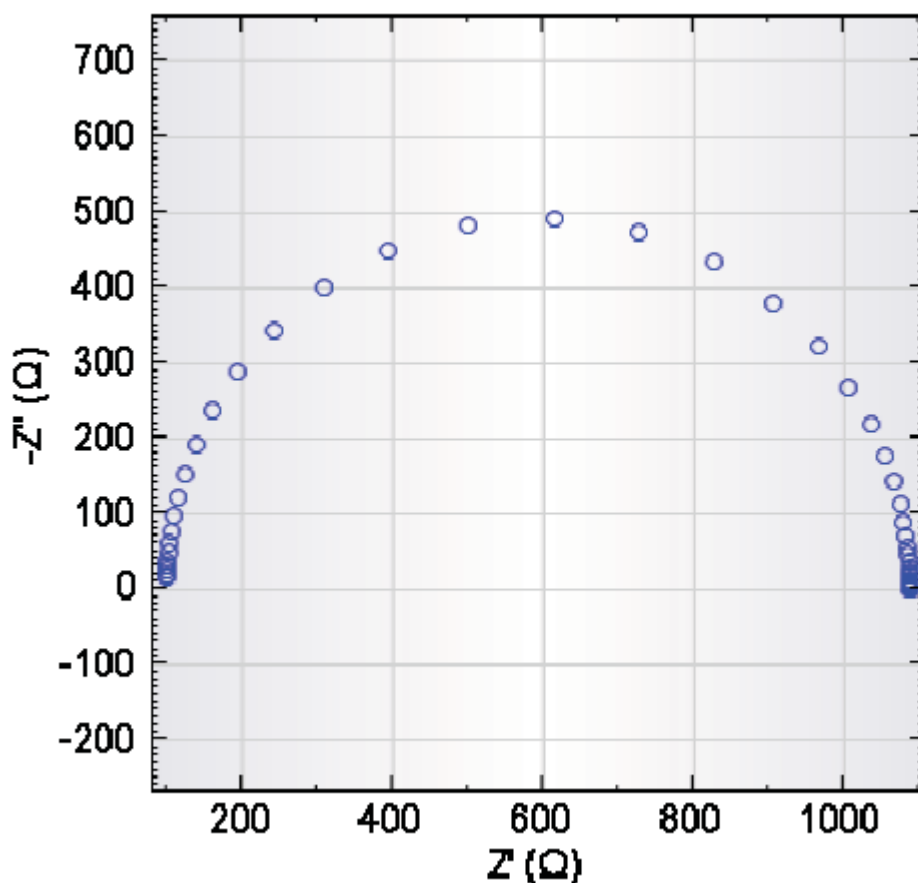
Ke krátkodobému vyhodnocení korozní odolnosti teplotně zpracovaných vzorků byla využita metoda kombinovaných křivek pomocí měření cyklické voltametrie s následným proměřením anodické křivky vzorku. Vzorky byly jako v ostatních případech připraveny vybroušením SiC brusnými papíry až na zrnitost 1 200 a následně odmaštěny v acetonové lázni za pomoci ultrazvuku. Měření je prováděno v korozní cele (Obrázek 46), kde je zkoumaný vzorek připojen jako pracovní elektroda. Jako referenční elektroda je zapojená nasycená kalomelová elektroda (SCE) a platinová síťka slouží jako pomocná elektroda. Pro každé měření byl připraven čerstvý roztok 3,5% NaCl a samotné měření bylo zahájeno po 10 minutovém ustálení. Následně byl vzorek polarizován v rozsahu  $\pm 5\text{mV}$  od  $E_{\text{corr}}$  (potenciál vzorku po ustálení) rychlostí  $1\text{ mVs}^{-1}$ , aby bylo možné po dokončení měření proměřit anodickou křivku. Měření bylo provedeno do hodnoty  $\pm 100\text{ mV}$  od  $E_{\text{corr}}$  rychlostí  $3,5\text{ mVs}^{-1}$  [93]. Měření bylo provedeno pro tři nefosfátované a jeden fosfátovaný vzorek. Z cyklické voltametrie lze odečíst polarizační odpor a z anodické křivky korozní proud a potenciál.



Obrázek 46 – Zapojení korozní cely, A – pracovní elektroda, B – referenční elektroda (SCE), C – platinová síťka, D – Faradayova klec

## 12.4 EIS

K pochopení průběhu dynamiky korozního děje byla provedena dlouhodobá měření korozní odolnosti tepelně zpracovaných, povlakovaných vzorků Mn-P pomocí elektrochemické metody EIS. Měření bylo provedeno v době 5 min, 1 hod, 2 hod, 4 hod, 8 hod, 12 hod, 24 hod, 48 hod, 72 hod a 168 hodin ponoru vzorku v roztoku 3,5% roztoku NaCl. Doba ustálení vzorku před zahájením měření byla 5 minut a frekvenční rozsah měření 100 kHz až 10 mHz. Měření bylo vyhodnoceno pomocí software EC-Lab® V10.21 a zpracováno do Nyquistova diagramu (závislost reálné složky na imaginární, Obrázek 47). Aplikací vhodného ekvivalentního obvodu na naměřené odezvy v zapojené cele se získají jednotlivé odpory částí obvodu charakterizující probíhající děje, jako je např. vytvoření elektrické dvojvrstvy, vytvoření povrchové vrstvy korozních produktů či existence metastabilních iontů  $Mg^+$  [96]. V případě chemických procesů v korozním prostředí na zkoumaném vzorku je matematický vztah pro impedanci kapacitoru nedostatečný, z toho důvodu se využije prvek CPE (constant phase element) a matematický vztah pro výpočet impedance se koriguje zavedením tzv. frakčního koeficientu  $n$ . [63]



Obrázek 47 – Grafické zobrazení komplexní impedance v Nyquistově diagramu [62]

## 12.5 Výsledky a diskuze Experimentální části III

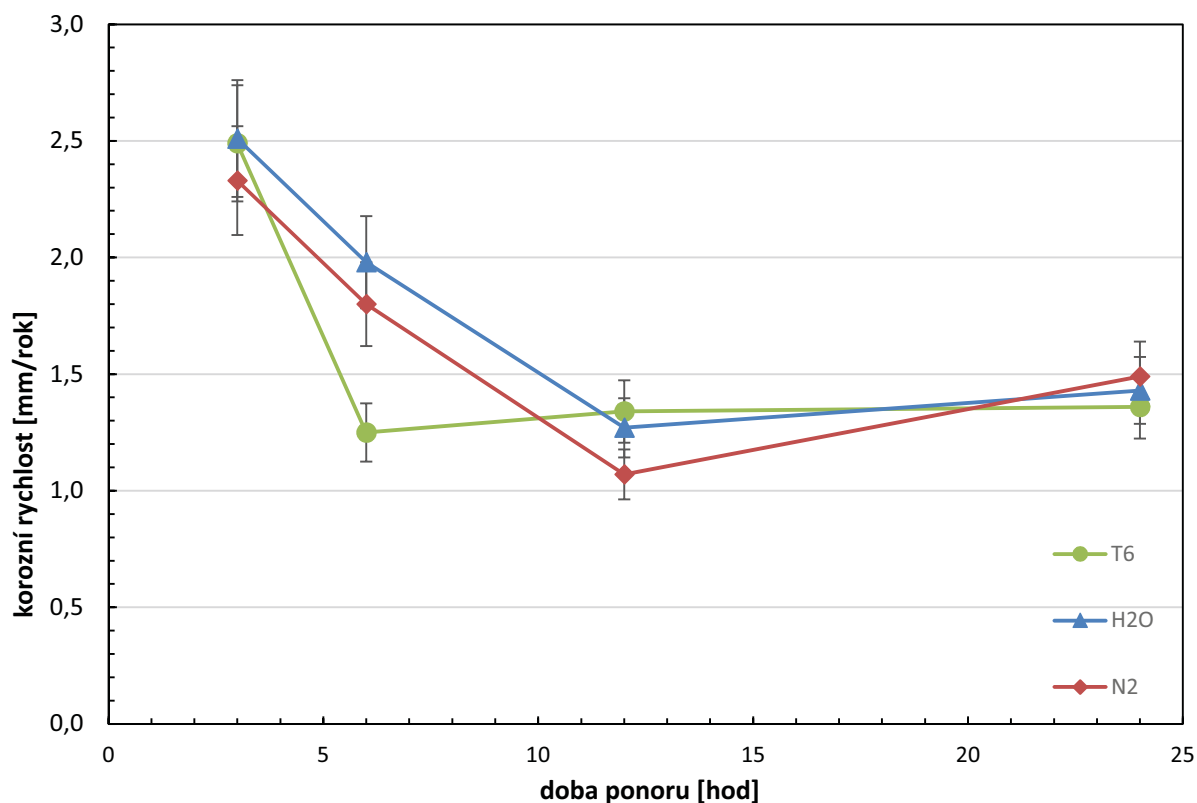
Testy korozní odolnosti byly provedeny pouze pro nepovlakovaný materiál a manganisto-fosfátové povlaky, jelikož zinečnaté povlaky vzhledem k nedostatečnému pokrytí povrchu nevydržely ani dobu potřebou k ustálení při elektrochemickém měření.

### 12.5.1 Ponorové zkoušky

Pomocí hmotnostních úbytků po odstranění korozních produktů pro doby expozice 3, 6, 12 a 24 hodin v 3,5% roztoku NaCl byla vypočtena korozní rychlost. Průměr vypočtených hodnot ze tří měření vzorků o vystavené ploše cca 10 cm<sup>2</sup> je uveden v tabulce č. 14. Porovnáním těchto hodnot s naměřenými hodnotami korozní rychlosti pro nepovlakované vzorky [38, 93] je patrné, že vlivem vytvoření ochranného povlaku došlo k mírnému snížení korozní rychlosti (korozní rychlost nepovlakovaných vzorků se pohybovala v rozmezí 2,3-4,65 mm/rok).

Tabulka 15 – Korozní rychlosti slitin AZ91s Mn-P povlakem – ponorové testy 3,5 % NaCl

<i>Tepelné zpracování</i>	<i>Korozní rychlost [mm/rok], relativní chyba měření 10 %</i>			
T6	2,49	1,25	1,34	1,36
T6 + H <sub>2</sub> O	2,51	1,98	1,27	1,43
T6 + N <sub>2</sub>	2,33	1,80	1,07	1,49
Doba ponoru	3 hod	6 hod	12 hod	24 hod



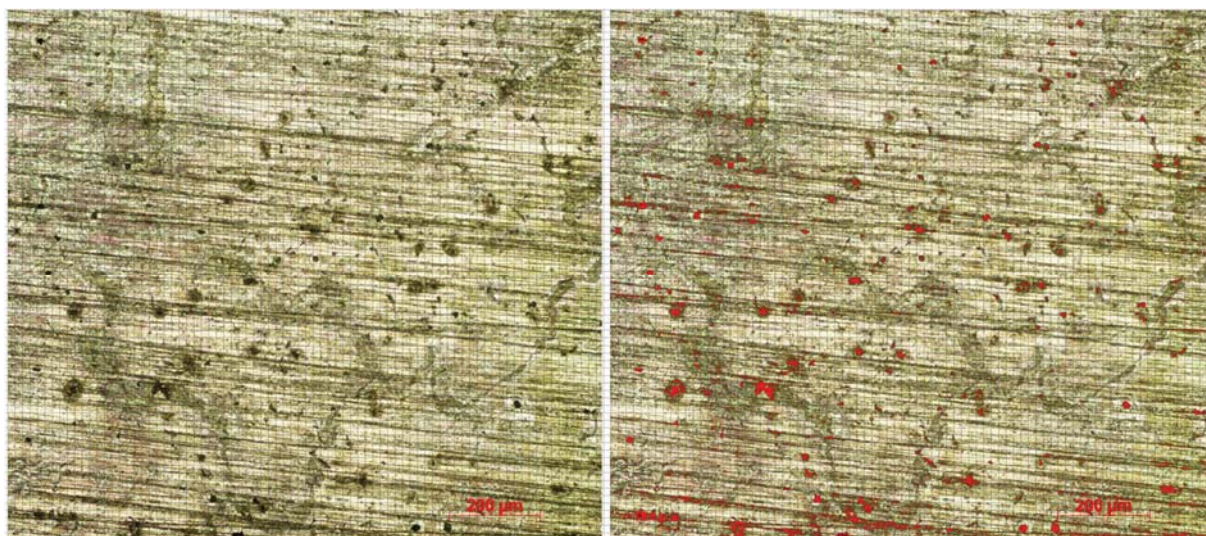
Obrázek 48 – Porovnání korozní rychlosti hořčíkových slitin chráněných Mn-P povlakem vypočtené z korozních úbytků a tepelně zpracované T6, T6+ H<sub>2</sub>O a T6+N<sub>2</sub>

Po 24 hodinách expozice došlo k ustálení korozní rychlosti pro všechny zkoumané vzorky na obdobné hodnotě 1,4 mm/rok, což poukazuje na vytvoření kompaktní vrstvy korozních produktů. Odchylna měření je v tomto případě vyšší než u obdobných měření Tkacze [93] z důvodu menší zkoumané plochy, tedy i nižších hodnot korozních úbytků. Průběh ponorových křivek však odpovídá obecně známému průběhu korozní rychlosti v čase [98].

Z grafického zobrazení závislosti korozní rychlosti na době ponoru (Obrázek 48) je patrné, že po 3 hodinách expozice vzorků v korozním prostředí dochází k počátkům koroze a korozní rychlost je pro všechny vzorky srovnatelná. Po šesti hodinách je patrný pokles korozní rychlosti vlivem tvorby korozních produktů. Rozdíl mezi rychle ochlazenými vzorky oproti volně chladnoucím vzorkům lze vysvětlit pomocí větších heterogenit povlaku tvořeného na tepelně zpracované slitině T6 a tedy tvorbou většího množství korozních produktů, které vytváří bariéru vůči koroznímu prostředí. Po této pasivační periodě dochází k utěsnění povrchu souvislou vrstvou korozních produktů a tím nárůstu korozní rychlosti. Tento průběh je patrný pro vzorek T6, kdy po 6 hodinách ponoru je již průběh korozní rychlosti v čase stabilní a mírně vyšší než u vzorků rychle ochlazených. U ostatních vzorků je nárůst pozvolnější a posunut na časové ose směrem doprava. Tento posun byl pravděpodobně způsoben pozitivní homogenizací podkladového materiálu vlivem tepelného zpracování. Nejlepší korozní rychlosti v době změny korozních dějů je dosažena u vzorků kalených kapalným dusíkem, což je nejspíše způsobeno vytvořením nehomogennějšího povlaku na takto zpracované slitině.

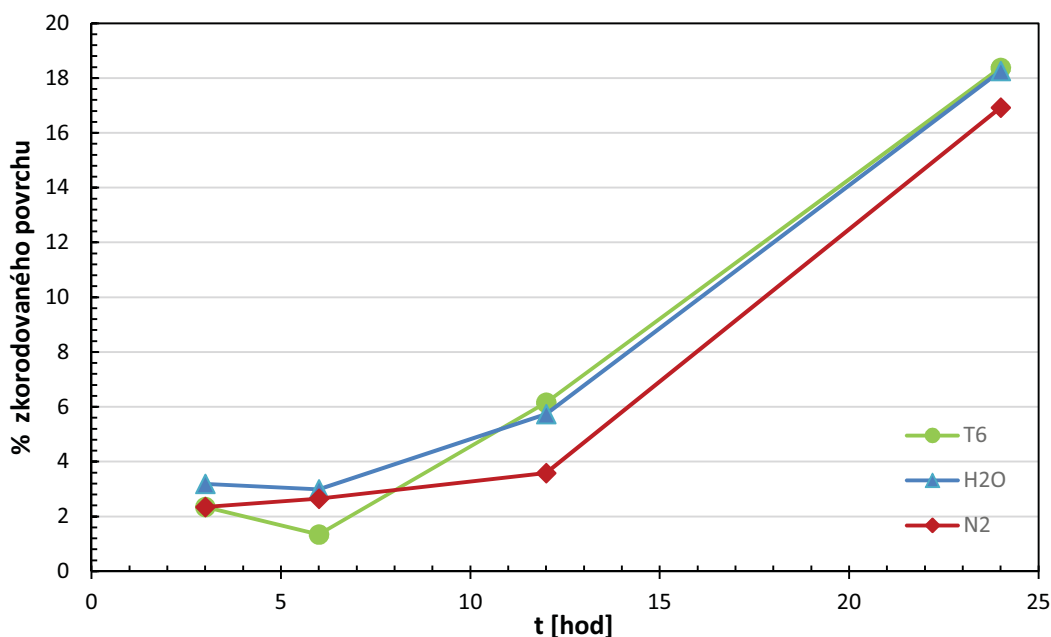
### 12.5.2 Obrazová detekce fází

K porovnání odolnosti vytvořených povlaků jednotlivých slitin byla navržena rychlá metoda určená pro průmyslové vyhodnocení povrchové rovnoměrné koroze. Pomocí software Module Multiphase byla při zvětšení 50x vypočtena procenta zkorodované plochy. Příklad vyhodnocení vzorku pro konvenčně tepelně zpracovaný vzorek procesem T6 po 6 hodinách ponoru v 3,5% roztoku NaCl je uveden na obrázku 49. Z průměrných hodnot ze tří vzorků byla zjištěna grafická závislost zkorodované plochy na době ponoru pro jednotlivé vzorky (Obrázek 50).



Obrázek 49 – Vyhodnocení povrchové koroze vzorku tepelně zpracované slitiny AZ91 –T6 pomocí obrazové detekce – červeně zbarvené korozní produkty

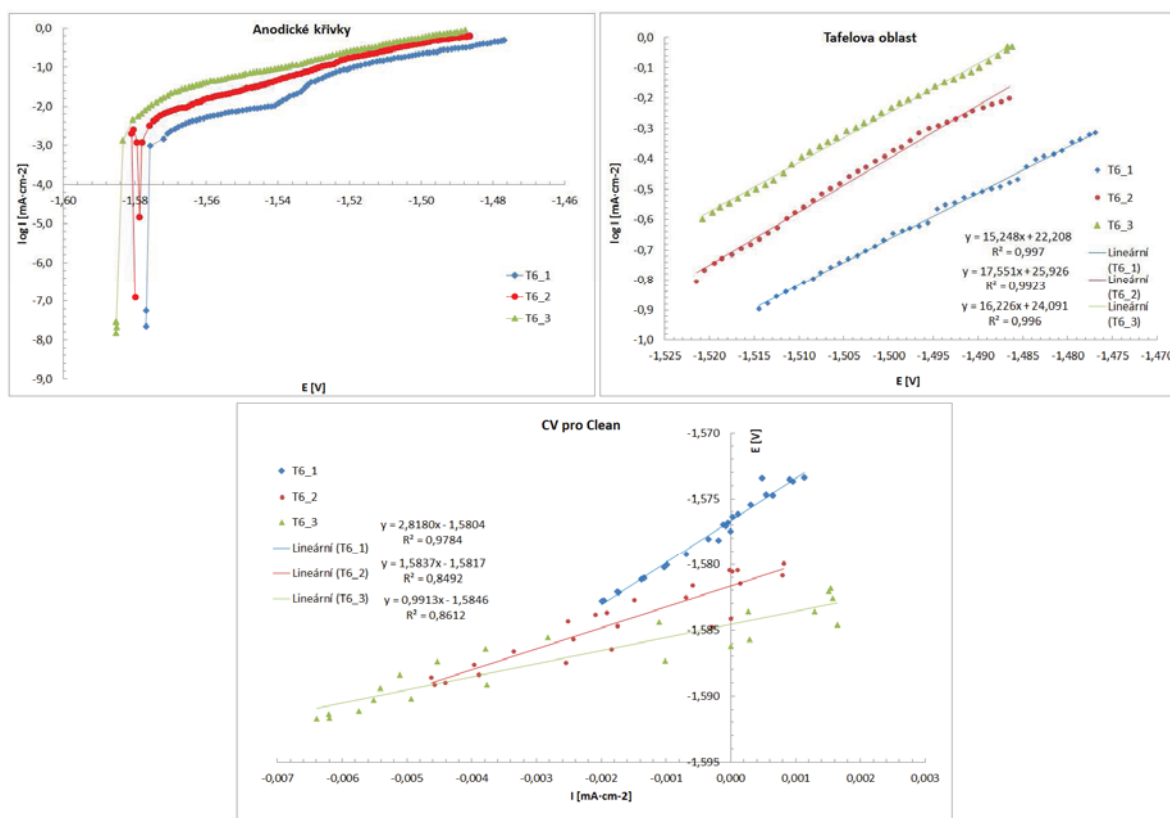
Závislost získaná pomocí detekce fází odpovídá závěrům z výpočtu korozní rychlosti pomocí ponorových zkoušek, kdy se korozní napadení nejprve objevuje na heterogenitách povlaku a následně dochází ke změně rychlosti koroze (zkorodované plochy) při 12 hodinách expozice vzorků koroznímu prostředí. Při době ponoru do 6 hodin je pro všechny vzorky zkorodovaná oblast téměř totožná a odpovídá tvorbě ochranného povlaku korozních produktů. Pro vzorek konvenčně tepelně zpracovaný T6 je patrný teoretický pokles zkorodované oblasti oproti rychle ochlazeným vzorkům. Tento jev může být vysvětlován jiným druhem koroze oproti předpokládané rovnoměrné povrchové korozi na hloubkovou korozi vlivem heterogenního podkladu pro tyto vzorky. Na obrázku 47 je patrné, že koroze rychle ochlazených vzorků probíhala rovnoměrně po celé ploše vzorku a ani pro vzorky zpracované T6 nebyla přednostně napadána prosvítající eutektika (Příloha 8). Mezi 6 a 12 hodinou expozice dochází k překřížení křivek závislostí pro jednotlivé vzorky a jako v případě závislosti korozní rychlosti dochází ke změně odolnosti jednotlivých vzorků. Od 12 hodin doby ponoru vzorků v roztoku jsou nejméně zkorodované vzorky tepelně zpracované s následným ochlazením do tekutého dusíku. Závislost nárůstu zkorodované plochy po 12 hodinách ponoru je pro všechny vzorky stejná, jelikož již došlo k lokálnímu porušení ochranných povlaků. Porovnání vzorků pomocí obrazové analýzy korozních oblastí pro jednotlivé časy a vzorky je uvedeno v Příloze č. 8.



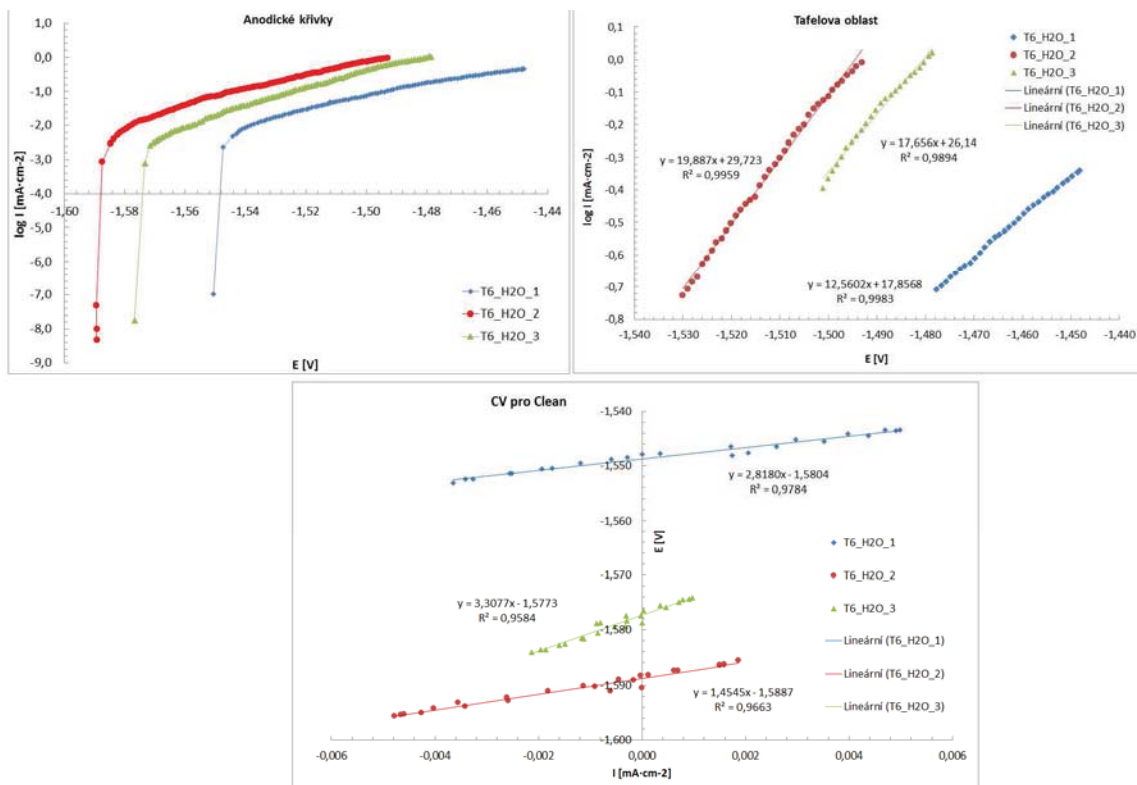
Obrázek 50 – Porovnání zkorodovaného povrchu Mg slitin chráněných Mn-P povlakem zjištěné pomocí obrazové analýzy korozních produktů. Slitiny tepelně zpracované T6, T6+ H<sub>2</sub>O a T6+N<sub>2</sub>

### 12.5.3 Potenciodynamické zkoušky

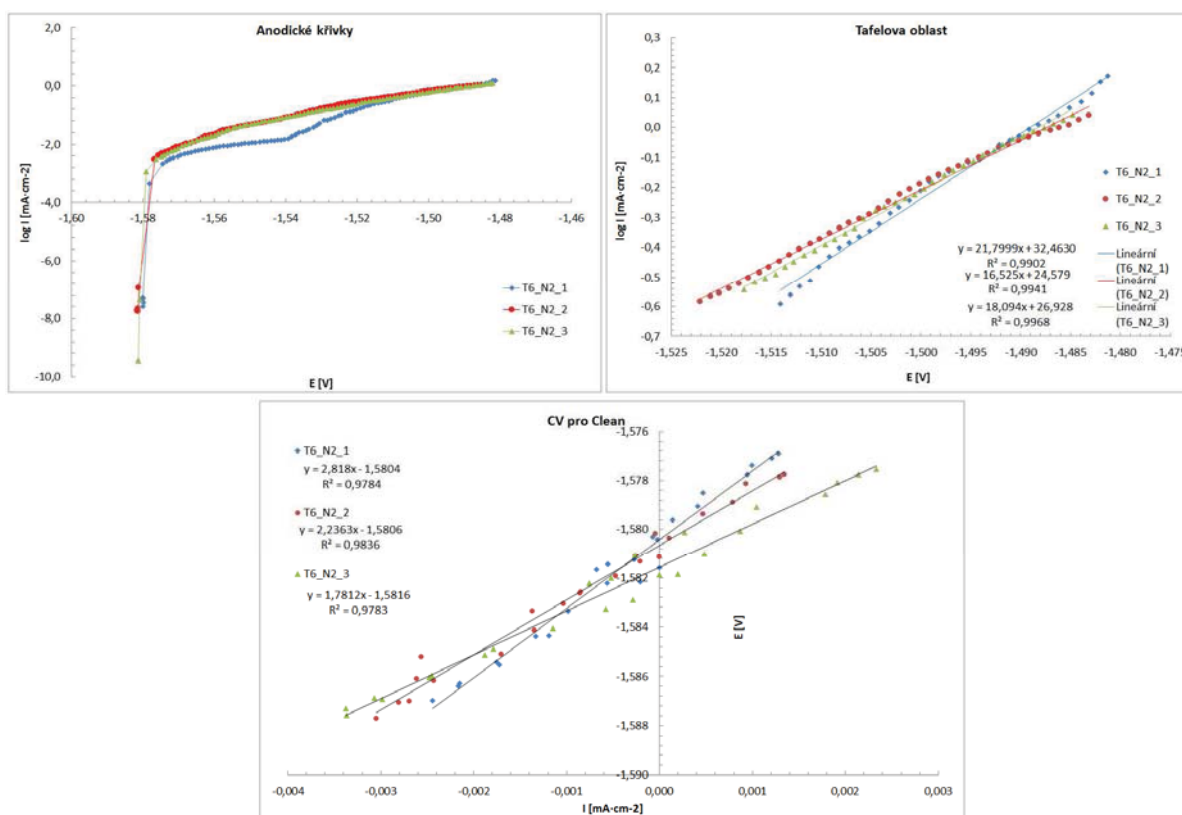
Korozní odolnost tepelně zpracovaných vzorků v porovnání s gravitačně litou slitinou (AC) byla ověřena pomocí metody kombinovaných křivek. Tato metoda se skládá ze dvou navazujících potenciodynamických měření. Vložení kovového vzorku do elektrolytu 3,5% NaCl se potenciál ustálí na hodnotě  $E_{corr}$ , kdy je systém v rovnováze a rychlosti oxidační a redukčních reakcí jsou totožné. Nejprve byly vzorky proměřeny pomocí cyklické voltametrie (CV). Následovalo měření anodické panenské křivky do hodnoty +100mV vůči ustálenému  $E_{corr}$ . Za pomoci externího zdroje byly vzorky vychýleny do anodické oblasti, kde dochází k urychlení oxidační, neboli korozní reakce podkladového kovu. Získaná data jsou zobrazená v diagramu v semilogaritmických souřadnicích jako závislost logaritmu proudové hustoty na vloženém potenciálu. Lineární oblasti křivky jsou nazývány Tafelovy oblasti, jejichž extrapolací je možné stanovit hodnotu korozního proudu  $i_{corr}$ , která je mírou korozní rychlosti. Pro odhad polarizačního odporu uvažujeme lineární závislost potenciálu na proudové hustotě v blízkém okolí korozního potenciálu. Směrnice vedená ke křivce v bodě nulové proudové hustoty je rovna polarizačnímu odporu  $R_p$ . Vyhodnocení elektrochemických dat pro tepelně zpracované nepovlakované vzorky je uvedeno na obrázcích 51-53.



Obrázek 51 – Kombinované anodické křivky pro slitinu AZ91 zpracovanou T6 s ochlazením na vzduchu



Obrázek 52 – Kombinované anodické křivky pro slitinu AZ91 zpracovanou T6 s ochlazením do vody



Obrázek 53 – Kombinované anodické křivky pro slitinu AZ91 zpracovanou T6 do kapalného dusíku

Měření probíhalo vždy pro tři vzorky postupně a naměřené hodnoty pro všechny tepelně zpracované vzorky jsou uvedeny v tabulce č. 16 v porovnání s výsledky J. Tkacze [93] pro tepelně nezpracovanou slitinu (AC).

Křivky naměřené pro konvenčně tepelně zpracované vzorky vykazují v průběhu měření odchylky (Obrázek 51), což je pravděpodobně způsobeno heterogenitou povrchu, jelikož hodnoty ustáleného potenciálu vzorku 2 a 3 se výrazně neliší a příprava všech vzorků byla prováděna za stejných podmínek. Pro přímé porovnání měření (Tabulka č. 17) byl taktéž vybrán vzorek č. 3, jehož průběh anodické křivky byl bez zjevných odchylek.

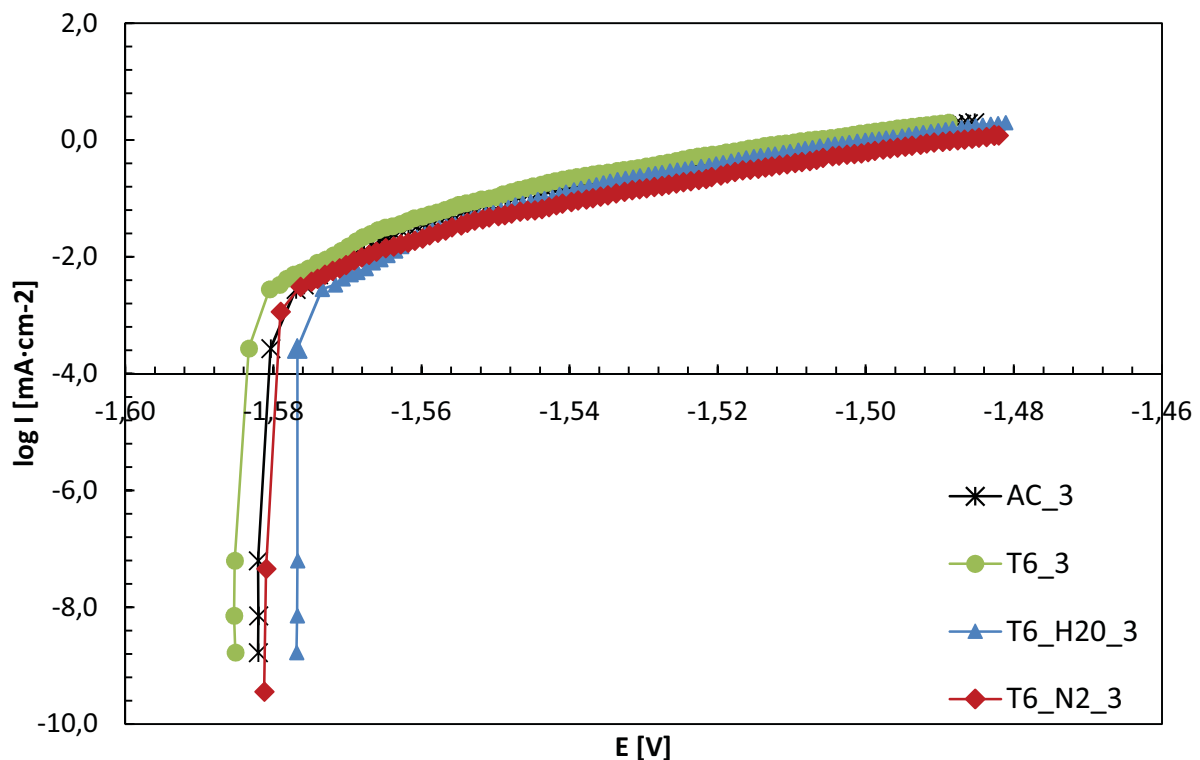
Jak je patrné z obrázku č. 52 hodnoty korozního potenciálu vzorku tepelně zpracovaných a následně prudce ochlazených do vody se od sebe taktéž vzájemně odlišují. Posun jednotlivých křivek a tím i výsledek výpočtu proudové hustoty je pravděpodobně způsoben lokální heterogenitou vzorku, jelikož měření probíhalo za stejných podmínek jako v předchozím případě. Pro další porovnání naměřených výsledků bylo vybráno měření č. 3 jako směrodatné, jelikož hodnota korozního potenciálu po ustálení nejvíce odpovídá již známým naměřeným hodnotám tepelně nezpracované slitiny AZ91 [93].

Pro vzorky prudce ochlazené do kapalného dusíku (Obrázek 53) je dosaženo velmi malého rozptylu počátečních hodnot ustáleného korozního potenciálu, z čehož lze usuzovat, že metoda měření byla správně optimalizována. Vypočtená hodnota proudové hustoty se však již vzájemně odlišuje, což může být opět způsobeno heterogenitou podkladu a malou měřenou plochou, kdy je každý mikrostrukturní rozdíl (poměr primárního tuhého roztoku a eutektika) projevív ve výsledných hodnotách. Pro vzorek 1 je již z průběhu křivky pozorovatelné odchylení od standardního průběhu panenské anodické křivky. Vypočtené hodnoty polarizačního odporu se pro jednotlivá měření značně odlišují. Rozdílné hodnoty mohou být opět dány heterogenitou podkladu či měření lokální pasivační vrstvy MgO.

Tabulka 16 – Vypočtené hodnoty z kombinovaných křivek pro tepelně zpracované vzorky a nezpracované vzorky převzaté z práce Tkacze

<i>TZ</i>	<i>Měření</i>	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$E_{corr}$ [V]	$i_{corr}$ [ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
<b>T6</b>	1	3 237,4	-1,577	14,59
	2	1 599,3	-1,584	13,24
	3	991,3	-1,586	22,43
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1	1 044,1	-1,548	25,89
	2	1 454,5	-1,590	12,41
	3	3 307,7	-1,577	19,74
<b>N<sub>2</sub></b>	1	2 818,0	-1,582	11,38
	2	2 236,3	-1,583	26,77
	3	1 781,2	-1,582	20,47
<b>AC [93]</b>	1	938,3	-1,587	49,73
	2	1 238,4	-1,585	36,98
	3	2 411,4	-1,582	33,68

Křivky vybraných reprezentativních vzorků pro odlišně tepelně zpracované vzorky v porovnání s gravitačně litou strukturou jsou zobrazeny na obrázku 54. Hodnoty korozních potenciálů se od sebe odlišují v rámci 5mV a průběhy závislosti proudu na vloženém potenciálu jsou téměř totožné. Z toho vyplývá, že metoda měření byla správně nastavena pro měření slitiny AZ91. Tedy i vypočtená hodnota korozního proudu, potažmo korozní odolnost slitiny je pro jednotlivé vzorky obdobná a vlivem chladicího média po tepelném zpracování se výrazně neliší. Pro tyto vybrané vzorky lze pozorovat pokles hodnot s vyšší rychlostí ochlazení po tepelném zhomogenizování vzorků, avšak pro potvrzení trendu by bylo třeba v rámci těchto malých odchylek provedení statistického měření. V porovnání s tepelně nezpracovaným vzorkem však došlo k téměř dvojnásobnému ponížení hodnot korozního proudu a tedy lze vyvodit závěry zpomalení korozní rychlosti vlivem tepelného zpracování. Taktéž porovnáním těchto průměrných hodnot polarizačních odporů lze pozorovat jeho nárůst pro tepelně zpracované vzorky, nasvědčující o zlepšení korozní odolnosti. Z naměřených hodnot byly vypočtené odchylky  $2\sigma$ , které postihují pravděpodobnost výsledku 95 %. U vzorků tepelně zpracovaných a ochlazených ve vodě je pozorovatelná řádově větší chyba měření korozního potenciálu než u ostatních vzorků, což potvrzuje nepřesné měření komentované výše. Porovnání naměřených hodnot včetně odchylek měření s hodnotami gravitačně lité tepelně nezpracované slitiny můžeme zhodnotit minimálně srovnatelnou korozní odolností a kvalitou provedeního měření s výsledkem Tkacze. [93]



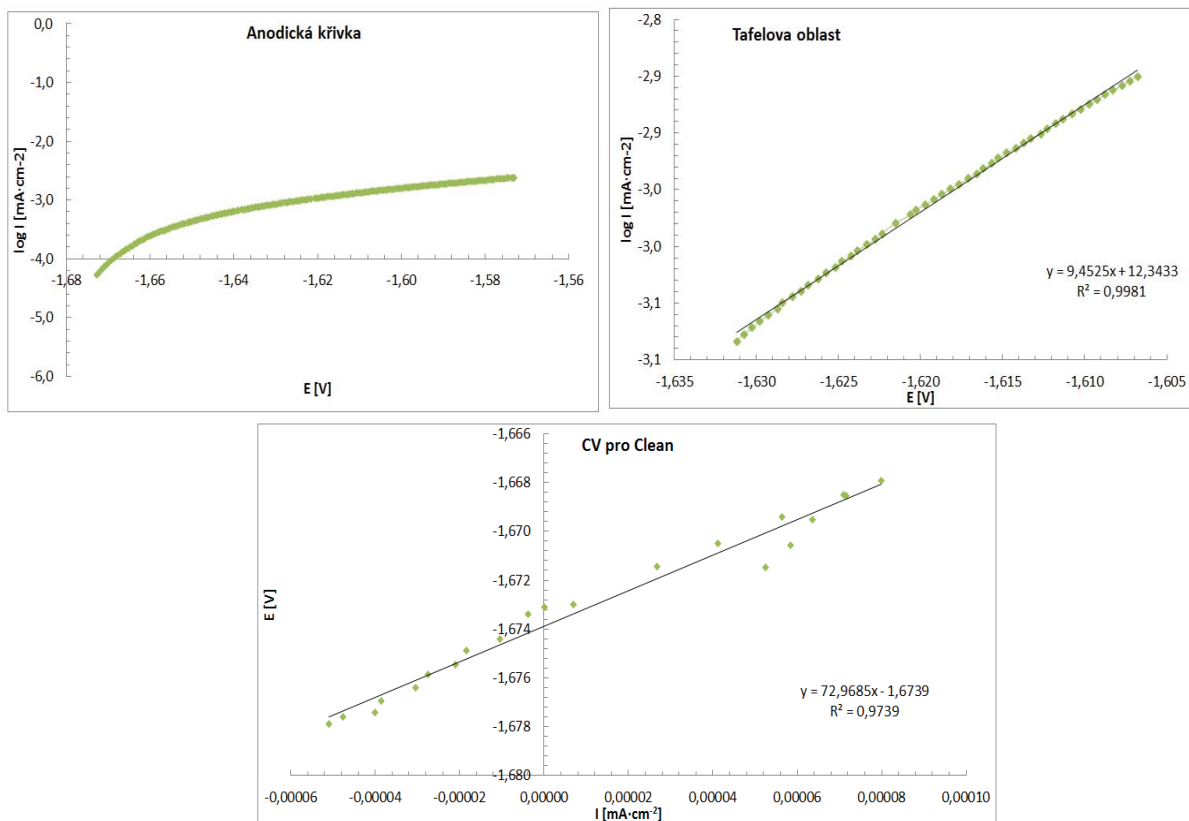
Obrázek 54 – Panenské anodické křivky slitiny AZ91 v roztoku 3,5% NaCl pro tepelně zpracované a odlišně chlazené vzorky (T6, T6+H<sub>2</sub>O, T6+N<sub>2</sub>) v porovnání s gravitačně litými AC

Tabulka 17 – Průměrné hodnoty korozních charakteristik včetně odchylky měření pro tepelně zpracované vzorky a gravitačně lité vzorky převzaté z práce Tkacze [93]

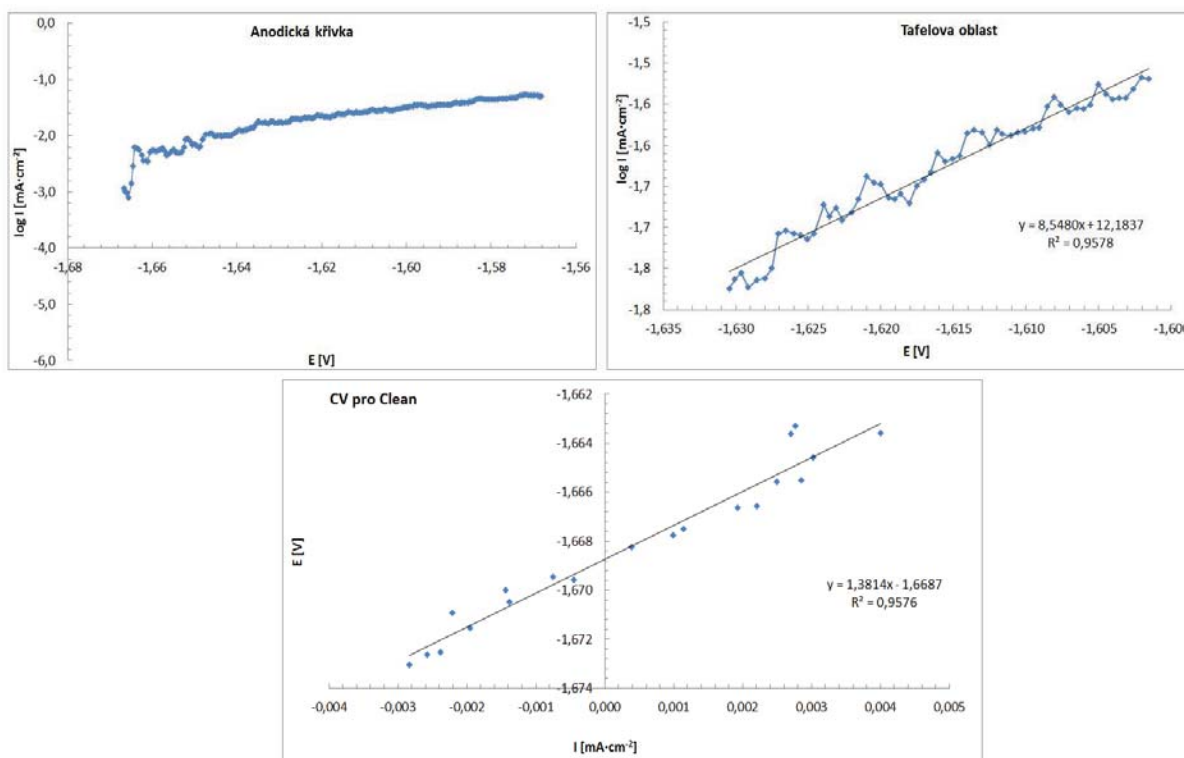
<i>Tepelné zpracování</i>	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$2\sigma$ [ $\Omega$ ]	$E_{corr}$ [V]	$2\sigma$ [V]	$i_{corr}$ [ $\mu A \cdot cm^2$ ]	$2\sigma$ [ $\mu A \cdot cm^2$ ]
<b>T6</b>	1942,7	1897	-1,573	0,008	16,8	8,1
<b>T6 + H<sub>2</sub>O</b>	1935,4	2661	-1,582	0,036	19,4	11,0
<b>T6 + N<sub>2</sub></b>	2278,5	849	-1,582	0,001	19,5	12,6
<b>AC [93]</b>	1529,4	1271	-1,584	0,004	40,7	12,3

K hodnocení korozní odolnosti fosfátovaných vzorků byla navržena metoda elektrochemické impedanční spektroskopie pro její komplexnější výpověď o povaze probíhajících dějů. Jelikož zbylo několik vzorků, které nebylo možné pro jejich rozměry použít pro jiné metody, byly vždy pro jeden vzorek proměřeny i kombinované anodické křivky a cyklická voltametrie pomocí lineární polarizace. K tomuto byla optimalizována metoda tak, aby bylo možné proměřit vzorek o průměru zkoumané oblasti 0,7 cm. Průběh panenské křivky, extrapolace lineární oblasti a rovnice lineární regrese cyklické voltametrie jsou zobrazeny pro odlišně tepelně zpracované vzorky na obrázcích 55-57. U vzorků tepelně zpracovaného s následným ochlazením do vody bohužel nebyl rozměr již dostatečný a docházelo k úniku elektrolytu kolem vzorku a tedy ovlivnění výsledků měření, což je patrné z průběhu křivky (Obrázek 56). Výsledné naměřené hodnoty v porovnání s výsledky Mn-P povlaků tepelně nezpracovaného vzorku [93] jsou uvedeny v tabulce č. 18.

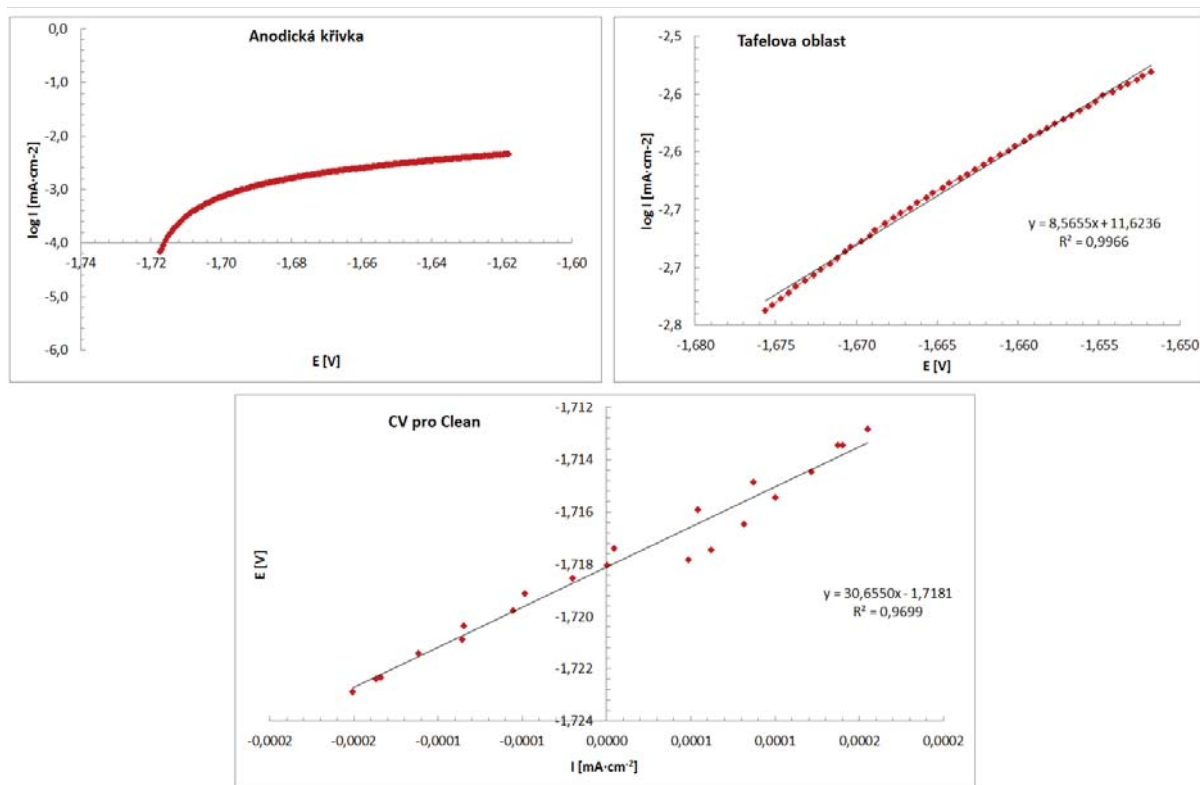
Jak z průběhu křivek, tak zobrazených hodnot je patrné, že oproti nefosfátovaným vzorkům bylo dosaženo vyšších hodnot korozního potenciálu a tím i výrazně nižších hodnot proudové hustoty v porovnání s výše uvedenými výsledky nepovlakovaných vzorků. Porovnáním naměřených výsledků s hodnotami tepelně nezpracovaných vzorků došlo opět k výraznému zlepšení korozní odolnosti takto tepelně zpracovaných vzorků. Pokud nebudeme uvažovat výsledky naměřené pro vzorek ochlazený do vody, došlo k řádovému ponížení proudové hustoty a nárůstu polarizačního odporu. Při porovnání hodnot tepelně zpracovaných slitin s ohledem na rychlost ochlazení vzorku po homogenizačním žhání, dosahují hodnoty polarizačního odporu konvenčně tepelně zpracovaného vzorku T6 dvojnásobných hodnot. Toho výsledku bylo pravděpodobně dosaženo kombinací vloženého napětí, kdy došlo u tohoto vzorku k rychlejší tvorbě korozních produktů vytvářející ochranou bariéru k prostupu elektrolytu a větší tloušťkou povlaku vznikajícího na heterogenitách.



Obrázek 55 – Kombinované anodické křivky fosfátového vzorku konvenčně tepelně zpracovaného T6



Obrázek 56 – Kombinované anodické křivky fosfátového vzorku tepelně zpracovaného T6 s ochlazením do vody



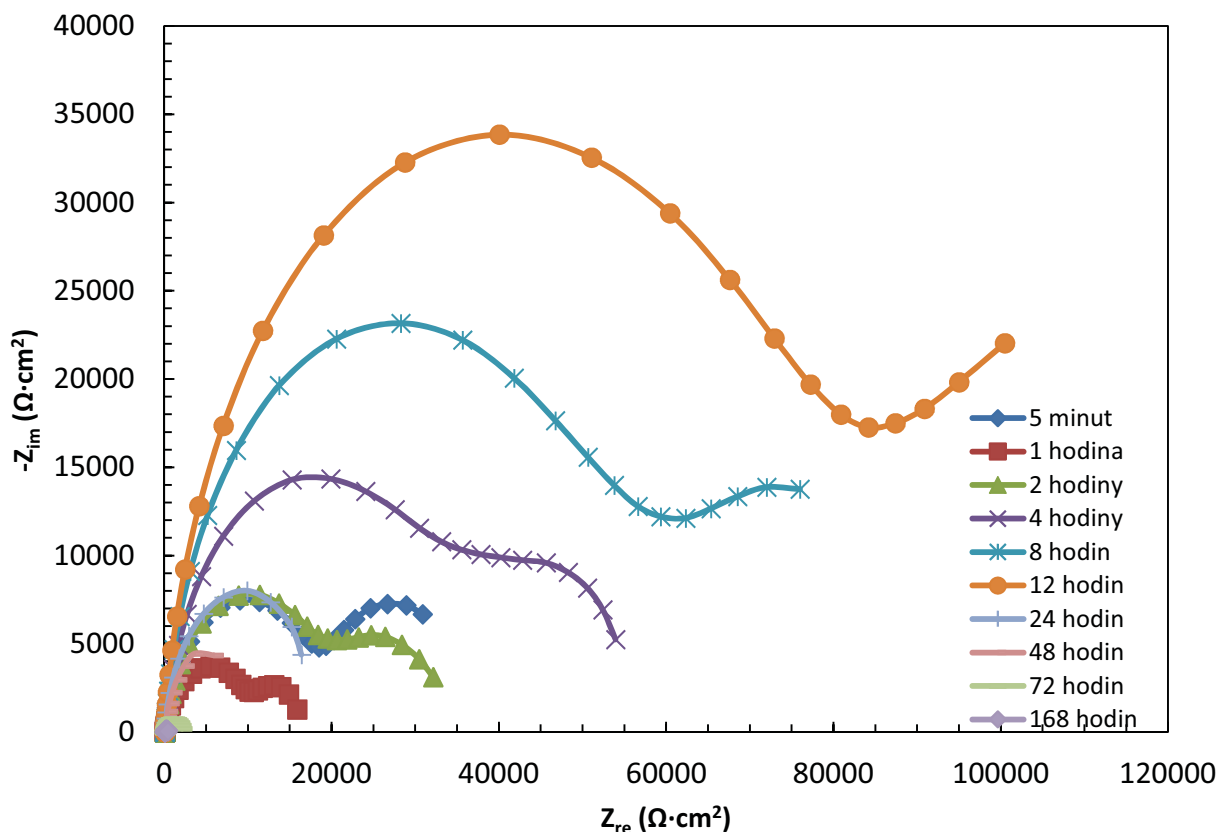
Obrázek 57 – Kombinované anodické křivky fosfátového vzorku s ochlazením do kapalného dusíku

Tabulka 18 – Hodnoty korozních charakteristik Mn-P povlakovaných tepelně zpracovaných vzorků v porovnání s výsledkem pro tepelně nezpracované vzorky dle Tkacze [93]

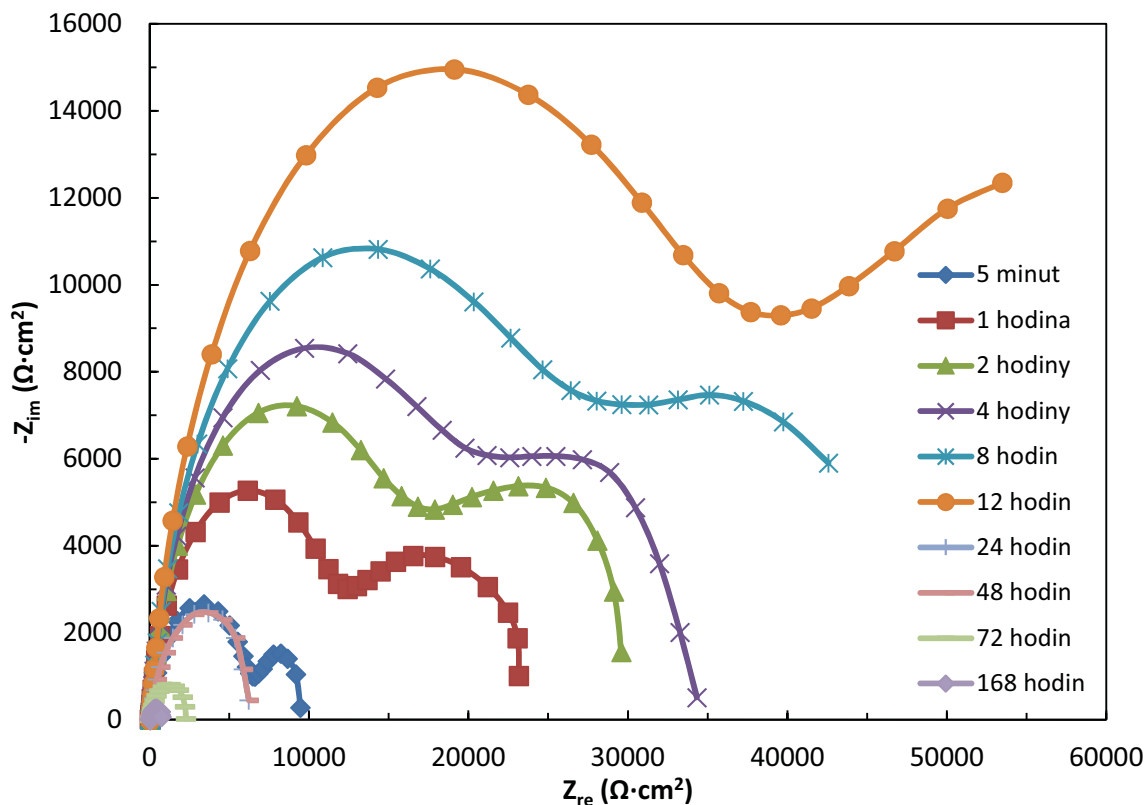
<i>Tepelné zpracování</i>	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$E_{corr}$ [V]	$i_{corr}$ [ $\mu A \cdot cm^{-2}$ ]
<b>T6</b>	72 967,2	-1,673	0,3
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1 381,4	-1,669	8,2
<b>N<sub>2</sub></b>	30 655,0	-1,717	0,8
<b>AC [93]</b>	1 908,2	-1,728	13,0

### 12.5.4 EIS

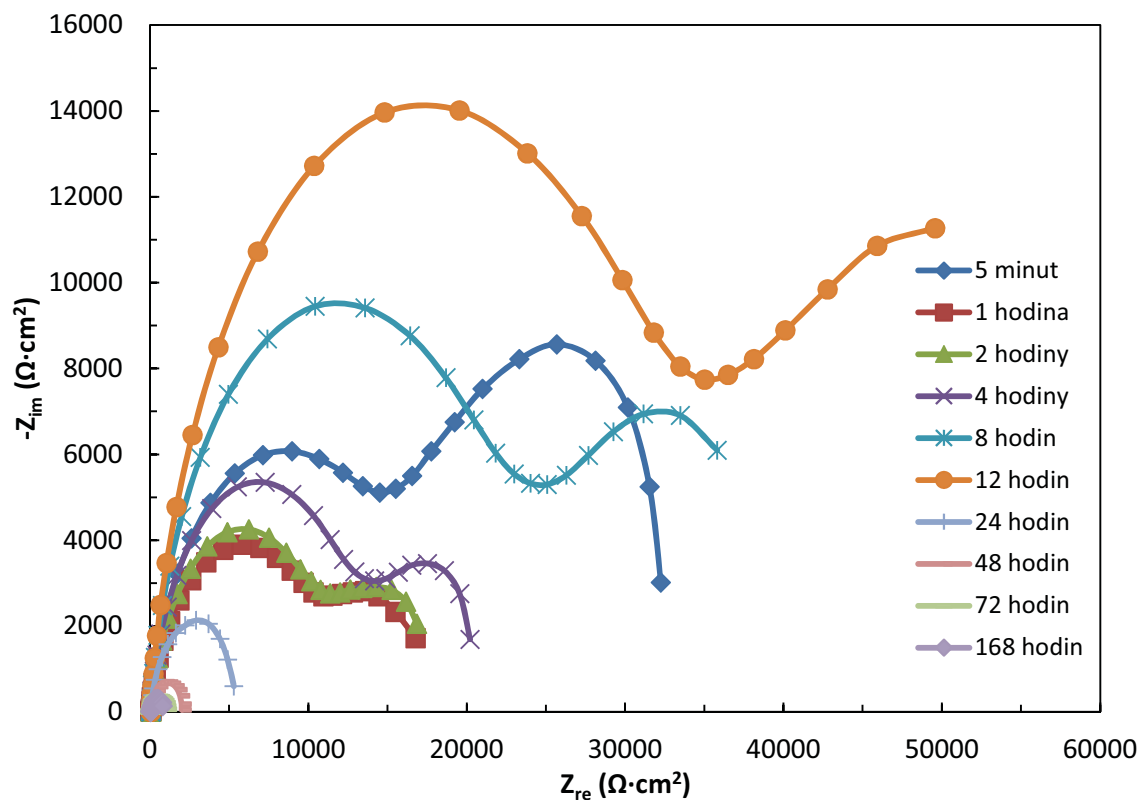
Pro zhodnocení korozní odolnosti celkového systému připravených vzorků, tj. tepelně zpracovaných a fosfátovaných Mn-P povlakem byla použita metoda elektrochemické impedanční spektroskopie. Tato metoda poskytuje bližší informace o kinetice korozních dějů a lze tak odvodit průběh dějů v čase (5 minut, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48 a 72 hodin) a identifikovat vlivy odpovídající fyzikálním a chemickým jevům. Roztok elektrolytu 3,5 % NaCl byl obnovován každých 8 hodin, aby se zabránilo jeho degradaci. Nyquistovy diagramy pro rozdílně tepelně zpracované vzorky jsou zobrazeny na obrázcích 58-60.



Obrázek 58 – Nyquistovy diagramy dlouhodobé expoziční zkoušky EIS v 3,5% NaCl pro tepelně zpracované vzorky T6 s ochlazením v kapalném dusíku ( $N_2$ )



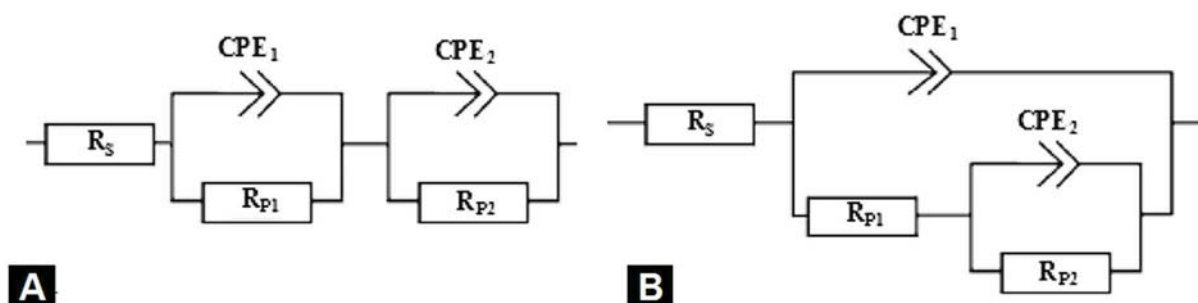
Obrázek 59 – Nyquistovy diagramy dlouhodobé expoziční zkoušky EIS v 3,5% NaCl pro tepelně zpracované vzorky T6 s ochlazením ve vodě ( $H_2O$ )



Obrázek 60 – Nyquistovy diagramy dlouhodobé expoziční zkoušky EIS v 3,5% NaCl pro tepelně zpracované vzorky s ochlazením v kapalném dusíku ( $N_2$ )

Pro křivky Nynquistova diagramu pro všechny tepelně zpracované vzorky byly použity dva druhy ekvivalentních obvodů – sériový a paralelní (obrázek 61). Naměřená data jsou proložena křivkou popsanou rovnicí odpovídající danému modelu (rovnice 42 pro sériové zapojení a rovnice 43 pro paralelní zapojení). Můžeme pozorovat, že pro časy 5 minut – 12 hodin jsou přítomné 2 polokružnice. První polokružnice odpovídá elektrické dvojvrstvě, která způsobuje polarizaci elektrody a druhá polokružnice souvisí se vznikající povrchovou vrstvou tvořenou z korozních produktů. Nepřítomnost induktační polokružnice souvisí s přítomností zreagované vrstvy korozních produktů na povrchu slitiny. Vrstva narůstala až do 12 hodin, kdy došlo k jejímu porušení, neboli ke změně ekvivalentního obvodu. Pro tyto křivky byl použit model sériového zapojení ekvivalentních prvků. Polarizační odpor  $R_p$  charakterizující korozní rychlost je dán součtem hodnot jednotlivých kapacitních prvků, viz. tabulky 19-21. [96, 97]

Odpor  $R_s$  je charakteristický pro vlastní elektrický odpor roztoku elektrolytu (značen S – solution). Odpory prvků  $CPE_1$  a  $CPE_2$  jsou typické pro tvorbu elektrické dvojvrstvy vznikající na rozhraní kov-elektrolyt a nebo na povrchu stabilní vrstvy korozních produktů. Pro vzorky s delší dobou ponoru v roztoku elektrolytu než 12 hodin se změnil použitý ekvivalentní obvod na paralelní zapojení kapacitních prvků a odpovídá porušení ochranné vrstvy korozních produktů a probíhající reakcím na rozhraní kov-elektrolyt. Korozní odolnost lze odvodit z hodnot polarizačního odporu  $R_p$ , které jsou společně s dalšími charakteristickými hodnotami získány softwarovou analýzou. Frikční koeficienty  $n$  upravují rozhraní elektrolyt-vrstva korozních produktů. Z naměřených dat je patrné, že celistvost vrstvy korozních produktů a tím její ochranná funkce zůstala po dobu expozice stabilní pro všechny typy vzorků. [96, 97]



Obrázek 61 – Ekvivalentní obvody aplikované na vyhodnocení dat v Nyquistových diagramech a) sériové zapojení b) paralelní zapojení [96]

Impedanční charakteristiky ekvivalentních obvodů na obrázku 61:

$$Z(f) = R_s + \frac{R_{p1} + \frac{R_{p2}}{R_{p2} \cdot Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2} + 1}}{\frac{R_{p1}}{Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1} + 1} + \frac{R_{p2}}{R_{p2} \cdot Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2} + 1} \left( \frac{1}{Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1}} \right) + 1} \quad (42)$$

$$Z(f) = R_s + \frac{R_{p1}}{R_{p1} \cdot Q_1 \cdot (i \cdot \omega)^{n_1} + 1} + \frac{R_{p2}}{R_{p2} \cdot Q_2 \cdot (i \cdot \omega)^{n_2} + 1} \quad (43)$$

,kde  $Z$  je komplexní impedance  $R_s$  je odpor roztoku,  $R_{p1}$  je polarizační odpor rozhraní elektrolyt-elektroda,  $R_{p2}$  je polarizační odpor korozní vrstvy,  $Q_1$  resp.  $Q_2$  amplituda kapacita kapacitního prvku  $CPE_1$  resp.  $CPE_2$ ,  $\omega$  je úhlová frekvence střídavého napětí a  $n_1, n_2$  frakční koeficienty.

Tabulka 19 – Elektrochemické charakteristiky korozního systému v čase pro tepelně zpracované vzorky T6

Čas [hod]	$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$R_1$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$R_2$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$CPE_1$ [ $F \cdot s^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$CPE_2$ [ $F \cdot s^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$n_1$	$n_2$
0,1	19	18463	16016	34479	0,2	9,6	0,865	0,902
1	23	9263	7538	16801	2,4	117,2	0,827	0,725
2	28	18020	16070	34090	3,1	98,6	0,851	0,731
4	26	29312	27850	57162	2,9	64,7	0,911	0,734
8	24	38927	50238	89165	112,1	3,1	0,719	0,915
12	25	68567	73891	142458	122,2	3,1	0,761	0,911
24	59	17071	1244	18315	2,7	29,8	0,921	0,852
48	63	2187	8336	10523	3,6	0,3	0,905	1
72	50	1830	300	2130	6,7	36,4	0,841	1
168	51	316	64	380	18,3	0,2	0,889	1

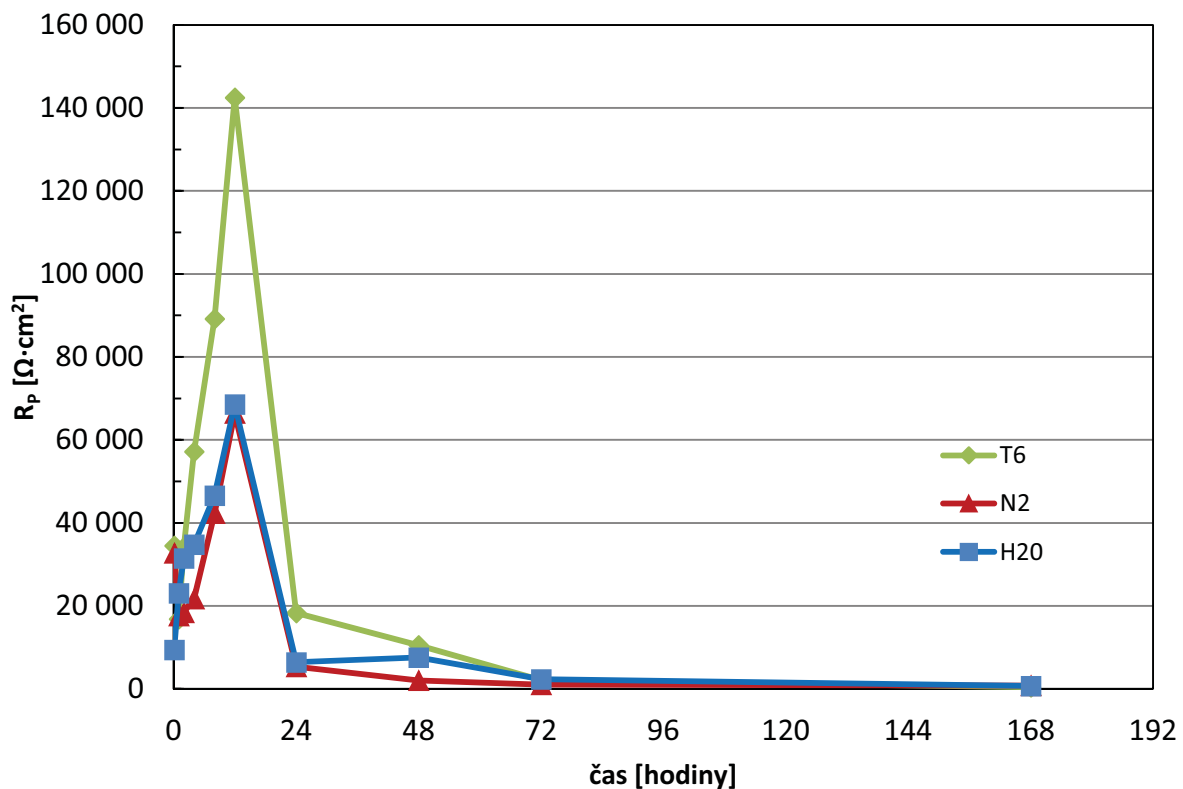
Tabulka 20 – Elektrochemické charakteristiky korozního systému v čase pro tepelně zpracované vzorky T6 s ochlazením ve vodě (H<sub>2</sub>O)

Čas [hod]	$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$R_1$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$R_2$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$CPE_1$ [ $F \cdot s^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$CPE_2$ [ $F \cdot s^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$n_1$	$n_2$
0,1	43	2932	6472	9404	115,6	0,8	0,998	0,879
1	54	11626	11429	23055	97,9	0,9	0,744	0,911
2	55	14876	16583	31459	2,1	77,9	0,921	0,715
4	54	17602	17164	34766	78,2	3,1	0,718	0,921
8	51	22812	23775	46587	4,2	111,7	0,907	0,694
12	54	35821	32734	68555	147,7	4,5	0,691	0,902
24	69	6421	3	6424	6,7	4504	0,839	0,969
48	56	484	7069	7553	4,9	1,1	0,871	0,906
72	66	626	1700	2326	11,9	0,6	0,781	1
168	46	99	638	737	23,8	2,5	0,766	1

Tabulka 21 – Elektrochemické charakteristiky korozního systému v čase pro konvenčně tepelně zpracované vzorky T6 s ochlazením v tekutém dusíku (N<sub>2</sub>)

čas [hod]	$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$R_1$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$R_2$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$CPE_1$ [ $F \cdot s^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$CPE_2$ [ $F \cdot s^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$n_1$	$n_2$
0,1	15	16217	16529	32746	0,3	6,5	0,821	1
1	27	8523	9050	17573	95,6	3,1	0,706	0,8351
2	35	9893	8503	18396	3,8	142,5	0,852	0,727
4	43	9550	12151	21701	199,7	4,2	0,741	0,884
8	37	20634	21634	42268	0,2	4,4	0,712	0,888
12	23	32893	33501	66394	4,4	201,1	0,891	0,706
24	56	3797	1509	5306	3,9	8,4	0,912	1
48	50	1771	230	2001	7,6	59,6	0,842	1
72	53	891	142	1033	9,4	90,3	0,854	1
168	56	775	46	821	18,1	359,1	0,848	1

Pro vyhodnocení vlivu tepelného zpracování a posouzení korozního chování jednotlivých systémů byly porovnány polarizační odpory (Obrázek 62). Maximálních hodnot bylo dosaženo při 12 hodinách expozice, přičemž pro konvenčně tepelně zpracované vzorky T6 jsou tyto hodnoty dvojnásobné. Takto vysoké hodnoty jsou pro fosfátované hořčkové slitiny systému Mg-Al [95-97] atypické a jsou pravděpodobně způsobeny vhodnou kombinací tepelného zpracování, povrchové ochrany a vytvořením pasivní ochranné vrstvy. Oxidační vrstva se pravděpodobně vytvořila vlivem okolního prostředí, jelikož vzorky byly proměřeny až s několika měsíčním odstupem od vytvoření fosfátových povlaků. Naměřené vyšší hodnoty konvenčně zpracovaných vzorků T6 oproti modifikovaným postupům tepelného zpracování jsou nejspíše způsobeny větší heterogenitou fosfátového povlaku. Na těchto heterogenitách dochází k přednostním elektrochemickým reakcím za tvorby ochranného povlaku korozních produktů a tato místa vykazují vyšší polarizační odpor. Korozní odolnost je však dána vytvořením kompaktní ochranné vrstvy korozních produktů a tedy jsou tyto závěry platné pouze pro systémy, kdy nejsou korozní produkty mechanicky odstraňovány.



Obrázek 62 – Porovnání vývoje polarizačního odporu  $R_p$  v čase, odlišně tepelně zpracovaných vzorků T6 – konvenčně, H<sub>2</sub>O – T6 s ochlazením ve vodě a N<sub>2</sub> – T6 s ochlazením v kapalném dusíku

## 12.6 Shrnutí Experimentální části III

Poslední část dizertační práce byla zaměřena na zhodnocení korozní odolnosti připravených systémů různě tepelně zpracovaných vzorků s následnou ochranou manganistano-fosfátovým povlakem. K posouzení korozní odolnosti byly definovány metody umožňující srovnání získaných výsledků s výsledky tepelně nezpracovaných vzorků naměřených srovnatelnými postupy dřívějších prací kolegů z Laboratoře kovů a korze Fakulty chemické při Vysokém učení technickém v Brně. Oproti stávajícím metodám založených na hmotnostních úbytcích byly použity také elektrochemické metody kombinovaných křivek a impedanční spektroskopie a byla navržena metoda pro zhodnocení zkorodované oblasti pomocí automatické obrazové detekce korozních produktů.

Všechny použité metody stanovení korozní odolnosti prokázaly výrazné zlepšení korozní odolnosti všech tepelně zpracovaných vzorků oproti výsledkům tepelně nezpracovaných vzorků. Největší vliv na korozní odolnost má charakter vytvořeného povlaku neboli rovnoměrný fázově homogennější povrch vzorku. Jednotlivé varianty tepelného zpracování mají dle získaných výsledků vůči sobě navzájem pouze omezený vliv na korozní odolnost, výsledky vzorků ochlazených do vody a kapalného dusíku se výrazně neodlišují. Průběh korozní odolnosti s časem je taktéž srovnatelný pro jednotlivé vzorky a potvrzuje standardní průběh koroze povlakovaných vzorků. Pro konvenčně tepelně zpracované vzorky T6 je však patrný pokles korozní rychlosti oproti rychleji ochlazeným vzorkům do doby expozice 12 hodin. Tento jev je vysvětlován kombinací nerovnoměrného povlaku, a tedy i upřednostněnou tvorbou korozních produktů za vzniku bariérové vrstvy, s větší tloušťkou samotného povlaku. Při porušení vrstvy korozních produktů a korozi podkladového materiálu je však pozorován nárůst korozní rychlosti na úroveň koroze podkladového materiálu, nehledě na tepelné zpracování.

K vyslovení závěrů korozní odolnosti připravených vzorků je třeba správnému porozumění jednotlivých procesů, jejich vzájemnému působení a také správně zvolené metody. Ponorové zkoušky a hodnocení koroze vzorků pomocí obrazové analýzy korozních produktů předpokládá rovnoměrnou korozi vzorků. Díky homogenizaci podkladu vlivem tepelného zpracování a vytvoření celistvých povlaků jsou výsledky těchto pozorování v souladu se sofistikovanějšími elektrochemickými metodami. Potenciodynamické zkoušky odpovídají termodynamickému pozorování rovnoměrné koroze při krátkých expozičních časech urychlených vloženým napětím způsobujícím často destrukci (rozpuštění) zkoumaného vzorku. Kinetiku probíhajících dějů lze charakterizovat pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie. Metoda udává informace o vzniku vrstvy korozních produktů a jejímu porušení. Jelikož však v tomto případě nedošlo k výrazné bodové či jiné hloubkové korozi (nepřítomnost indukční kružnice), jsou výsledky jednotlivých analýz porovnatelné. V praxi je však třeba zhodnotit další vlivy působící na korozní systém. Například pokud by došlo vlivem mechanického namáhání k odstranění vrstvy korozních produktů, došlo by k výraznému zhoršení korozní odolnosti konvenčně tepelně zpracovaných vzorků T6 a odolnější by byly vzorky s homogennější strukturou.

## 13 ZÁVĚR

Hlavním cílem dizertační práce bylo navržení technologického postupu ke zvýšení korozní odolnosti hořčíkové slitiny AZ91. Tato slitina byla vybrána jako reprezentativní zástupce neželezných kovů pro její vlastnosti, současné využití a značně heterogenní strukturu komplikující vytvoření dostatečné ochranné vrstvy. Teoretická část byla tedy zaměřena na bližší popsání principů a současných výsledků v oblasti tepelného zpracování, ochranných povlaků a korozi hořčíkových slitin. Následně byl definován postup kombinace aplikování tepelného zpracování T6, konverzního povlakování a hodnocení korozní odolnosti pomocí tradičních a elektrochemických metod. Jako dílčí cíl byla navržena modifikace běžných technologických postupů s ohledem na jejich ekonomičnost a ekologičnost výroby. Podle teoretické části byla rozdělena i experimentální část na tři klíčové oblasti. Vyhodnocení vlivu tepelného zpracování na homogenizaci heterogenní struktury slitiny AZ91, následné vytvoření kompaktních fosfátových povlaků a zhodnocení korozní odolnosti připravených vzorků pomocí vícero metod.

K optimalizování konvenčního tepelného zpracování T6 bylo navrženo urychlené chlazení po rozpouštěcím žiháním do vody pokojové teploty a kapalného dusíku. Výsledkem byla lepší homogenizace intermetalické fáze a eutektika a jejich precipitace, což bylo prokázáno pomocí distribuce prvků zjištěné EDS mapováním a lokálním nárůstem tvrdosti patrného z tvrdostní mapy. Navzdory očekávání nedošlo k výrazně odlišným výsledkům pro vzorky prudce ochlazené do kapalného dusíku, pravděpodobně kvůli dosažení kritické ochlazovací rychlosti již za použití vody jako chladicího média. Mechanické vlastnosti, takto připravených vzorků, byly hodnoceny pomocí 3-bodového ohybu a měření tvrdosti. Urychlení chlazení vzorku po rozpouštěcím žihání, dle výsledků tohoto měření minimálně nezhoršuje pevnost vzorků a zároveň výrazně homogenizuje mikrostrukturu.

Pro zhodnocení vlivu aplikovaného tepelného zpracování na kvalitu přípravy konverzních povlaků byly vybrány dva druhy fosfátů s jednoduše aplikovatelnou přípravou do průmyslového měřítka při nízkých teplotách. Manganistano-fosfátové povlaky [78] byly již dříve na slitině AZ91 úspěšně připraveny [93] a zinečnaté povlaky s urychlovačem dusitanem sodným [80], u kterého naopak nebylo v literatuře dosaženo kompaktního povlaku. U obou povlaků i přes vynechání kroku aktivace došlo k vyloučení rovnoměrnějšího povlaku u tepelně zpracovaných slitin. Růst povlaků s dobou expozice v povlakovací lázni a vliv ochlazení vzorků byl nepřímo hodnocen pomocí EDS analýzy detekcí obsahu vybraných prvků. Tato metoda byla navržena, jelikož rozdíly v tloušťce jednotlivých povlaků (7-11  $\mu\text{m}$ ) nebylo možné rychle a spolehlivě určit pomocí běžně používaných dostupných nedestruktivních metod v průmyslu.

Pro hodnocení korozní odolnosti byla navržena metoda pro urychlení zhodnocení zkorodované oblasti pomocí automatické obrazové analýzy korozních produktů. Výsledky jsou v souladu s ostatními metodami. Oproti očekávaným výsledkům došlo k lepší korozní odolnosti vzorků konvenčně tepelně zpracovaných T6 oproti navrženým modifikacím v čase do 12 hodin ponoru i přes průkazně homogennější strukturu a rovnoměrnější povlak. Tento jev je vysvětlován přednostním vytvořením ochranné bariéry z korozních produktů vznikajících na heterogenitách a větší tloušťce povlaku. Těchto výsledků je však dosaženo ve statickém prostředí působícího elektrolytu 3,5% roztoku NaCl. Naopak v případě dynamického zatížení

vzorků by pravděpodobně docházelo k odstranění této bariéry a bylo by dosaženo lepší korozní odolnosti vzorků s homogennější strukturou.

V porovnání s dřívějšími pracemi [38, 93, 97], ale i s literaturou [78, 96], došlo k výraznému zlepšení korozních odolnosti prokázané pomocí jednotlivých metod měření – ponorové zkoušky (1,0-2,5 mm/rok), metodou kombinovaných křivek ( $0,3-0,8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ ) a elektrochemické impedanční spektroskopie ( $66-142 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) vzorků s manganistano-fosvátovým povlakem. Zvýšení korozí odolnosti bylo dosaženo pravděpodobně vhodnou volbou rozpouštěcího žíhání s následnou řízenou precipitací.

K navržení vhodného systému ke zvýšení korozní odolnosti je třeba kompletního porozumění celému koroznímu systému – tedy od výběru vhodného materiálu, jeho zpracování, výběru ochrany a znalosti korozního prostředí až po zamýšlené aplikace. Pro další optimalizace procesních kroků s ohledem na dosažené výsledky by bylo možné zkrácení doby stárnutí a fosfátování. Celkově byl v práci popsán kompletní vliv tepelného zpracování, jednotlivé rozdíly ve způsobu chlazení na vzniklou mikrostrukturu i mechanické vlastnosti. Ohledně chladících médií a jejich vlivu na mikrostrukturu byl vysloven nesoulad s dostupnou literaturou [46]. Dále byl prokázán vliv změny mikrostruktury na tvorbu konverzních povlaků. Pomocí všech dostupných metod byla stanovena korozní odolnost povlakovaných vzorků a diskutováno vzájemné ovlivnění všech výsledků. Vzhledem k dosažení těchto výsledků shodných pro několik odlišných metod, lze konstatovat, že i přes nedostatek původního hořčíkového materiálu a tedy vyhodnocování korozních charakteristik často bez potřebného opakování či pomocí modifikovaných metod, bylo dosaženo splnění stanovených cílů práce v plném rozsahu. A to i přes nutnost využití omezené možnosti laboratorní činnosti vzhledem ke kombinovanému studiu, pracovního poměru u mezinárodní společnosti, pracovní stáži v zahraničí a vzdálenosti pracoviště.

## 14 SEZNAM LITERATURY

- [1] KOCH, G. H. et. Al., *Corrosion cost and preventive strategies in united states*. US department of transportation – Federal Highway administration. 2002, Dostupné z: <http://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf>
- [2] HOUSH S., MIKUCKI B., *Selection and Application of Magnesium and Magnesium Alloys*, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM Handbook, ASM International, 1990, Pages 455–479.
- [3] MORDIKE B.L, EBERT T., *Magnesium: properties–applications–potential.*, Materials Science and Engineering: A, Volume 302, Issue 1, 2001, Pages 37–45, ISSN 0921-5093, Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4).
- [4] ESMAILY M. et. Al., *Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion.*, Progress in Materials Science, Volume 89, May 2017, Pages 92-193, ISSN 0079-6425, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>.
- [5] CAO F., SONG G., ATRENS A., *Corrosion and passivation of magnesium alloys*, Corrosion Science, Volume 111, 2016, Pages 835-845, ISSN 0010-938X, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.041>.
- [6] AGHION E., et. Al., A Comparative Study of New Magnesium Alloys Developed for Elevated Temperature Applications in Automotive Industry, Journal of materials and manufacturing, Volume 112, 2003, Pages 30-36,
- [7] SHAOZHEN Z., TIANJIAO L., TINGAN Z., YINGJU L., YUANSHENG, Y., *Effects of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of as-cast and heat treated Mg-6Zn-4Al magnesium alloy*, Materials Science and Engineering, Volume 689, 2017, Pages 203-211. ISSN 0921-5093, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.061>.
- [8] WESTENGEN H., KHALFALLA Y., BENYOUNIS KY., *Magnesium Alloys: Thermal Treatment and Thermomechanical Processing*, In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2016. ISBN 9780128035818, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03381-6>.
- [9] PRECIAD M., BRAVO P. M., DARDENAS D., Deep cryogenic treatment of HPDC AZ91 magnesium alloys prior to aging and its influence on alloy microstructure and mechanical properties, Journal of Materials Processing Technology, Volume 239, 2017, Pages 297-302. ISSN 0924-0136, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.08.029>.
- [10] GRAY J.E., LUAN B., *Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review*, Journal of Alloys and Compounds, Volume 336, Issues 1–2, 2002, Pages 88-113, ISSN 0925-8388, Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01899-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01899-0).
- [11] BUKOVINOVÁ, L., HADZIMA, B., *Electrochemical characteristics of magnesium alloy AZ31 in Hank's solution*, Corrosion Engineering, Science and Technology, Volume 47, Issue 5, Pages 352-357, 2012.

- [12] XIN, R., LUO, Y., ZUO, A., GAO, J., LIU, Q., *Texture effect on corrosion behavior of AZ31 Mg Alloy in simulated physiological environment*, Materials Letters, Volume 72, pages 1-4, 2012. ISSN 0167-577X, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.032>.
- [13] MUELLER, W., MASCIMENTO, M. L., LORENZO DE MELE, M., *Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications*, Acta biomaterialia, Volume 6, Issue 5, Pages 1749-1755, 2010.
- [14] WANG, L., SHINOHARA, T., ZHANG, B., *Electrochemical behaviour of AZ61 magnesium alloy in dilute NaCl solutions*, Materials, Volume 33, Pages 345-349, 2012. ISSN 0261-3069, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.02.019>.
- [15] CHEN J., et. Al: *AC impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy in 0.1M sodium sulfate solution*, Electrochimica Acta, Volume 52, Issue 9, 2007, Pages 3299-3309, ISSN 0013-4686, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.007>.
- [16] ROUČKA, Jaromír. *Metalurgie neželezných slitin*. 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, 148 s. ISBN 80-214-2790-6.
- [17] DRÁPALA, J.; KUCHAR, L.; TOMAŠEK, K.; TROJANOVA, Z. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs*. Vysoká škola baňská - TU Ostrava. Ostrava 2004. ISBN 80-248-0579-0.
- [18] ČERNÝ, M. et al.: *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*, Praha: SNTL, 1984.
- [19] AVEDESIAN, M. M., BAKER H.. *Magnesium and magnesium alloys*. Materials Park, OH: ASM International, 1999. ISBN 08-717-0657-1.
- [20] ČSN EN 1754 (42 1482). *Hořčík a slitiny hořčíku – Anody, ignoty a odlitky z hořčíku a slitin hořčíku – Označování*. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [21] KAINER, KU: *Magnesium – Alloys and Technologies*, 1st ed. Weinheim: Wiley – VCH, 2003, pages 290, ISBN 3-527-30570-X.
- [22] KAINER, KU., MORDIKE, B.L., *Magnesium Alloys and their Applications*. Wiley-VCH verlag GmbH, 2000, pages 816, ISBN 3527302824.
- [23] USTOHAL, U., PTÁČEK, L., *Slitiny hořčíku na odlitky*, Slévárenství, 2001, roč. 49, č. 2-3, s. 103-112. ISSN 0037-6825.
- [24] PTÁČEK, L., *Slévárenské slitiny hořčíku*, Slévárenství, 2004, roč. 52, č. 2-3, s.61-66, ISSN 0037-6825.
- [25] MURRAY J. L., *The Al-Mg (Aluminum-Magnesium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Volume 3, Issue 1, 1982, Pages 60-74.

- [26] YONG J., DING CH., QIONG J., *Effect of cryogenic thermocycling treatment on the structure and properties of magnesium alloy AZ91*, Metal Science and Heat Treatment, Volume 53, 2012, Pages, 589-591, ISSN 1573-8973, Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11041-012-9439-x>.
- [27] BROOKS C.R., *Principles of Heat Treating of Nonferrous Alloys*, Heat Treating, Vol 4, ASM Handbook, ASM International, 1991, p 823–840
- [28] MEHRER, H.. *Diffusion in solid: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Berlin: Springer, 2007, 651 s. ISBN 978-3-540-71486-6.
- [29] BIRD, R, STEWART W. E , LIGHTFOOT, E. N. *Transport phenomena*. 2nd, rev. ed. New York: John Wiley and Sons, c2007, xii, 905 s. ISBN 978-0-470-11539-8
- [30] VAN VLACK, L. H., *Elements of Materials Science*, second edition. Reading, Mass.: Addison- Wesley, 1964.
- [31] GUY, A. G. *Essentials of materials science*. New York: McGraw-Hill, c1976, x, 468 p. ISBN 00-702-5351-X.
- [32] BROOKS, C.R. *Heat treatment, structure, and properties of nonferrous alloys*. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, c1982, x, 420 p. ISBN 08-717-0138-3.
- [33] ASM Handbook, In: *Heat treating*, 10th ed., vol. 4, ASM International, USA, 1991, ISBN-13: 978-0871703798.
- [34] CALLISTER, W.D. *Materials science and engineering: an introduction*. 7th ed. New York: John Wiley, c2007, xxv, 721, A41, G14, S5, I22 p. ISBN 978-047-1736-967.
- [35] *Metal Forming Mechanics and Metallurgy*. 3rd ed. Leiden: Cambridge University Press, 2007. ISBN 978-051-1354-533.
- [36] METCALFE H. C., JOHN E. H. *Modern chemistry*. Rev. ed. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1984. ISBN 00-308-9450-6.
- [37] COMMITTEE, Ed. by J. R. Davis. Prepared under the direction of the ASM International Handbook. *Copper and copper alloys*. 1. printing. Materials Park, Ohio: ASM International, 2001. ISBN 08-717-0726-8.
- [38] NOVÁKOVÁ, B. *Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 46 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [39] COMMITTEE, Ed. Bz A. Stevenson. Prepared under the direction of the ASM Handbook a Prepared PLANNED. *ASM handbook. Magnesium alloys*. Rev. ed. [ie 10th ed.]. Materials Park, Ohio: American Society for Metals, 1991. ISBN 978-087-1703-798
- [40] ZHOU W., SHEN T., AUNG N., *Effect of heat treatment on corrosion behaviour of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluid*, Corrosion Science, Volume 52, Issue 3, March 2010, Pages 1035-1041, ISSN 0010-938X
- [41] YANG, M., LIANG, X., LI, H., PAN, F., *Effects of solution heat treatment on microstructure and mechanical properties of AZ61-0.7Si magnesium alloy*, Transactions

- of Nonferrous Metals Society of China, Volume 20, Supplement 2, July 2010, Pages s416-s420, ISSN 1003-6326, Dostupné z: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60509-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60509-2).
- [42] LIU, X., SHAN, D., SONG, Y., HAN, E., *Effects of heat treatment on corrosion behaviors of Mg-3Zn magnesium alloy*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Volume 20, Issue 7, July 2010, Pages 1345-1350, ISSN 1003-6326, Dostupné z: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60302-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60302-2).
- [43] VAN PHUONG N., MOON S., CHANG D., LEE K. H., *Effect of microstructure on the zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloy AZ91*, Applied Surface Science, Volume 264, 1 January 2013, Pages 70-78, ISSN 0169-4332.
- [44] WANG Y., LIU G., FAN Z., *Microstructural evolution of rheo-diecast AZ91D magnesium alloy during heat treatment*, Acta Materialia, Volume 54, Issue 3, February 2006, Pages 689-699, ISSN 1359-6454, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.09.033>
- [45] WANG Y., LIU G., FAN Z., *A new heat treatment procedure for rheo-diecast AZ91D magnesium alloy*, Scripta Materialia, Volume 54, Issue 5, March 2006, Pages 903-908, ISSN 1359-6462, Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.10.073>.
- [46] AMINI K., AKHBARIYADEH A., JAVADPOUR S., *Investigating the effect of quench environment and deep cryogenic treatment on the wear behavior of AZ91*, Materials & Design, Volume 54, Februarz 2014, Pages 154-160, ISSN 0261-3069, Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.051>.
- [47] BRASZCZYŃSKA-MALIK K.N., *Discontinuous and continuous precipitation in magnesium–aluminium type alloys*, Journal of Alloys and Compounds, Volume 477, Issue 1-2, May 2009, Pages 870-876, ISSN 0925-8388, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.008>.
- [48] LIU J., LI G., CHEN Z., *Effect of Cryogenic Treatment on Deformation Behavior of As-cast AZ91 Mg Alloy*, Chinese Journal of Aeronautics, Volume 25, Issue 6, 2012, Pages 931-936, ISSN 1000-9361, Dostupné z: [http://dx.doi.org/10.1016/S1000-9361\(11\)60464-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1000-9361(11)60464-0).
- [49] LUO, A. A. *Fundamentals of magnesium alloy metallurgy: 8 - Applications: aerospace, automotive and other structural applications of magnesium*. Philadelphia, PA: Woodhead Pub., 2013, Pages 266-316. ISBN 9780857090881
- [50] SHOESMITH D.W., *Kinetics of aqueous corrosion*, Corrosion, 9th edn., Vol 13, ASM Handbook, ASM International, 1987, Pages 49-70.
- [51] REVIE R., UHLIG W., UHLIG H.H. *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2008. ISBN 04-717-3279-6.
- [52] BRETT CH. M. A., BRETT A. M. O.. *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. New York: Oxford University Press, 1993. ISBN 0198553897.

- [53] NATALIE CH. A., *Electrode Processes, Corrosion*, 9th edn., Volume 13, ASM Handbook, ASM International, 1987, Pages 18-21.
- [54] FONTANA M. G., *Corrosion engineering*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, c1986. ISBN 0070214638.
- [55] BARTONÍČEK R. a kol.: *Koroze a protikoroziční ochrana kovů*, Academia ČSAV, Praha, 1966.
- [56] HADZIMA B., LIPTÁKOVÁ T., *Základy elektrochemickej korózie kovov*, Žilina: Žilinská univerzita, 2008. ISBN 978-80-8070-876-4.
- [57] JONES D. A., *Principles and prevention of corrosion*. 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, c1996. ISBN 0133599930.
- [58] KORYTA J., DVORAK J., KAVAN L.. *Principles of electrochemistry*. 2nd ed. Chichester, Sussex [etc.]: John Wiley, 1993. ISBN 0471938386.
- [59] ASTM G66-99(2013), *Standard Test Method for Visual Assessment of Exfoliation Corrosion Susceptibility of 5XXX Series Aluminum Alloys (ASSET Test)*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [60] DIN 50017. Atmospheres and their technical application; Condensation water test atmospheres. 1982.
- [61] ČSN EN ISO 9227. *Koroziční zkoušky v umělých atmosférách: Zkoušky solnou mlhou*. Praha: Český normalizační institut, 2007. 216 s.
- [62] Electroimpedance spectroscopy (EIS): Part 1 Basic Principles. In: *Metrohm, Autolab* [online]. 2011 [cit. 2018-08-25]. Dostupné z: [https://www.metrohm.com/en-gb/applications/Autolab\\_Application\\_Note\\_EIS01.pdf](https://www.metrohm.com/en-gb/applications/Autolab_Application_Note_EIS01.pdf).
- [63] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Gamry Instruments. [Online]. Dostupné z [cit. 2018-08-25]. <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [64] SONG, Y., SHAN, D., CHEN, R., ZHANG, F., HAN E.H.. *Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid*. *Materials Science and Engineering: C*. 2009, Volume. 29, Issue 3, Pages 1039-1045. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.08.026>.
- [65] EMLEY E. F., *Principles of magnesium technology*. 1st ed., Pergamon Press, 1966. ISBN-10 0080106730.
- [66] ESMAILY M., SVENSSON J.E., FAJARDO S., BIRBILIS N., FRANKEL G.S., VIRTANEN S., ARRABAL R., THOMAS S., JOHANSSON L.G.. *Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion*, *Progress in Materials Science*, Volume 89, 2017, Pages 92-193, ISSN 0079-6425, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>.
- [67] M.ZHAO, M. LIU, G. SONG, A. ATRENS, *Influence of the  $\beta$ -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91*, *Corrosion Science*, Volume 50, Issue 7, July 2008, Pages

- 1939-1953, ISSN 0010-938X, Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.010>.
- [68] AUNG N. N., ZHOU W., *Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy*, Corrosion Science, Volume 52, Issue 2, February 2010, Pages 589-594, ISSN 0010-938X, Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.018>.
- [69] SINGH I.B., SINGH M., DAS S., *A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution*, Journal of Magnesium and Alloys, Volume 3, Issue 2, June 2015, Pages 142-148, ISSN 2213-9567, Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jma.2015.02.004>.
- [70] YANG L-J., WEI Y-H., HOU L-F., ZHANG D., *Corrosion behaviour of die-cast AZ91D magnesium alloy in aqueous sulphate solutions*, Corrosion Science, Volume 52, Issue 2, 2010, Pages 345-351, ISSN 0010-938X, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.020>.
- [71] SONG G., BOWLES A. L., STJOHN D. H., *Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D*, Materials Science and Engineering: A, Volume 366, Issue 1, 2004, Pages 74-86, ISSN 0921-5093, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.08.060>.
- [72] HRUBÝ, F., *Povrchová úprava: Pro III. ročník středních průmyslových škol hutnických*, Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1962. 96 s. ISBN 17-04-001.
- [73] POMMIERS S., FRAYRET J., CASTETBON A., POTIN-GAUTIER M., *Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys*, Corrosion Science, Volume 84, 2014, Pages 135-146, ISSN 0010-938X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.03.021>.
- [74] KRAUS, V.. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-7082-668-1.
- [75] W. ZHOU, D. SHAN, E-H. HAN, W. KE, *Structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy*, Corrosion Science, Volume 50, Issues 2, 2008, Pages 329-337, ISSN 0010-938X, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.08.007>.
- [76] NOVÁKOVÁ, B. *Fosfátové konverzní povlaky*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 67 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [77] PARK R.S., et. Al.: *Corrosion behavior and cytotoxicity of Mg-35Zn-3Ca alloy for surface modified biodegradable implant material*. Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials. Volume 100, Issues 4, 2012, ISSN 100. 911-23. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.32652>
- [78] ZHAO, M., et al.: *A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate-permanganate solution*. SURFACE & COATING TECHNOLOGY, 2006, vol. 200, no. 3, pp. 5407-5412. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.064>

- [79] MOSIAŁEK M., et al.: *Phosphate–permanganate conversion coatings on the AZ81 magnesium alloy: SEM, EIS and XPS studies*, Surface and Coatings Technology, Volume 206, Issue 1, 2011, Pages 51-62, ISSN 0257-8972, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.06.035>.
- [80] AMINI R., SARABI, A.A., The corrosion properties of phosphate coating on AZ31 magnesium alloy: The effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) as an eco-friendly accelerating agent, Applied Surface Science, Volume 257, Issue 16, 2011, Pages 7134-7139, ISSN 0169-4332, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.072>.
- [81] LI G.Y., et al.: *Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy*, Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issues 3–4, 2006, Pages 1814-1820, ISSN 0257-8972, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.03.006>.
- [82] PHUONG N. V., MOON S., CHANG D., LEE K. H., *Effect of microstructure on the zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloy AZ91*, Applied Surface Science, Volume 264, 2013, Pages 70-78.
- [83] HARADA Y., KUMAI S., *Effect of ceramics coating using sol–gel processing on corrosion resistance and age hardening of AZ80 magnesium alloy substrate*, Surface and Coatings Technology, Volume 228, 15 August 2013, Pages 59-67, ISSN 0257-8972, Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.004>.
- [84] ZHU L., LI W., SHAN D., *Effects of low temperature thermal treatment on zinc and/or tin plated coatings of AZ91D magnesium alloy*, Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issue 6, 4 December 2006, Pages 2768-2775, ISSN 0257-8972, Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.05.024>.
- [85] BARRANCO, V., et al.: Electrochemical study of tailored sol-gel thin films as pretreatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS. Available online 15 April 2010, In press. ISSN 0300-9440.
- [86] CHEN W-K., et al.: The effect of chromic sulfate concentration and immersion time on the structures and anticorrosive performance of the Cr(III) conversion coatings on aluminum alloys, Applied Surface Science, Volume 256, Issue 16, 2010, Pages 4924-4929, ISSN 0169-4332, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.003>.
- [87] UMEHARA H., TAKAYA M., TERAUCHI S., *Chrome-free surface treatments for magnesium alloy*, Surface and Coatings Technology, Volumes 169–170, 2003, Pages 666-669, ISSN 0257-8972, Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00052-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00052-5).
- [88] ČSN EN ISO 7438. *Kovové materiály - Zkouška ohybem*. Praha: Český normalizační institut, 2016. 20 s.
- [89] ČSN EN ISO 6507-1. *Kovové materiály - Zkouška tvrdosti podle Vickerse - Část 1: Zkušební metoda*. Praha: Český normalizační institut, 2006. 24 s.
- [90] Engineering ToolBox, (2001). [online] Dostupné z: <https://www.engineeringtoolbox.com> [cit. 2018-08-25].

- [91] RUTTKAYOVÁ, V. *Ochrana hořčkových slitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 58 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [92] ČSN EN ISO 2409. *Nátěrové hmoty – Mřížková zkouška*. Praha: Český normalizační institut, 2013. 17 s.
- [93] TKACZ J., *Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 222 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [94] TKACZ J., *Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 71 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [95] ČSN ISO 8407. *Koroze kovů a slitin - Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám*. Praha : ČVUT, leden 1995. 7 s.
- [96] SONG Y., et al.: *Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid*, Materials Science and Engineering: C, Volume 29, Issue 3, 2009, Pages 1039-104, ISSN 0928-4931, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.08.026>.
- [97] SONG, G., ATRENS, A. *Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys*. Advanced engineering materials. 2011, Pages 11-33. ISBN 9781845697082, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-708-2.50019-6>.
- [98] LI Q., et al.: The effects to the structure and electrochemical behavior of zinc phosphate conversion coatings with ethanolamine on magnesium alloy AZ91D, *Electrochimica Acta*, Volume 55, Issue 3, 2010, Pages 887-894, ISSN 0013-4686, Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.048>.
- [99] MINDA, J. *Elektrochemické charakteristiky hořčkových slitin AZ31 a AZ61 v Hankových roztocích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.
- [100] AMBAT, R., AUNG, N. N., ZHOU, W. *Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy*. *Corrosion Science*. 2000, Volume 42, Issue 8, Pages 1433-1455. ISSN 0010-938X, Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00143-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00143-2).

## 15 POUŽITÉ SYMBOLY A ZKRATKY

<i>Symbol</i>	<i>Český název</i>	<i>Anglický název</i>	<i>Jednot</i>
D	Difuzní koeficient	Diffusion coefficient	m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
<i>c</i>	Koncentrace iontů	Ions concentration	mol·m
<i>x</i>	Tloušťka difuzní vrstvy	Thickness of the diffusion layer	m
ASTM	Americká společnost pro testování materiálů	American Society For Testing and and Materials	---
EDS	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie	Energy dispersive X-ray spectroscopy	---
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie	Scanning Electron Microscope	---
RDC	Lití v polotekutém stavu do forem	Rheo-die casting	---
EMF	Elektromotorická síla	Electro motoric force	---
NSS	Zkouška v mlze chloridu sodného	neutral salt spray	---
<i>D<sub>cL</sub></i>	Kapacita elektrické dvojvrstvy		---
OCP	Potenciál otevřeného obvodu	Open circuit potential	V
SCE	Nasyčená kalomelová elektroda	Saturated calomel electrode	---
<i>E<sub>corr</sub></i>	Korozní potenciál	Corrosin potential	V
<i>i<sub>corr</sub></i>	Korozní proud	Corrosion	A
LM	Světelná mikroskopie	Light microscopy	---
<i>β</i> – fáze	Intermetalická fáze Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	Intermetallic phase Al <sub>12</sub> Mg <sub>17</sub>	---
<i>δ</i> – fáze	Substituční tuhý roztok Al v Mg	supersaturated solid solution Al in	---
<i>θ</i> - fáze	Koherentní precipitát	Guinier-Preston zones	---
CCC	Chromátové konverzní povlaky	Chromate conversion coating	---
PCC	Manganisté konverzní povlaky	Permanganate based conversion	---
SDS	dodecylsírán sodný	sodium dodecyl sulfate	---
HF	Kyselina fluorovodíková	Hydrofluoric acid	---
HAT	Anodické povlakování	Hard anodizing treatment	---
GDOES		Glow discharge optical emission spectroscopy	---
<i>R<sub>m0</sub></i>	Mez pevnosti v ohybu		MPa
<i>p.a.</i>	Pro analýzu	For analysis	---
LM	Světelná mikroskopie	Light microscopy	---
CPE	Prvek s konstantní fází	Constant phase element	---
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie	Electrical impedance spectrometry	---
<i>R<sub>P</sub></i>	Polarizační odpor	Polarization resistance	Ω

## 16 SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA 1 – PŘEHLED BĚŽNĚ APLIKOVANÉHO TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ HOŘČÍKOVÝCH SLITIN.....	126
PŘÍLOHA 2 – PŘEHLED TYPICKÝCH TEPLŮT ŽIHÁNÍ PRO JEDNOTLIVÉ TVÁŘENÉ SLITINY.....	126
PŘÍLOHA 3 – DOPORUČENÝ POSTUP ŽIHÁNÍ K ODSTRANĚNÍ PNUTÍ U TVÁŘENÝCH VÝROBKŮ .....	127
PŘÍLOHA 4 – PŘEHLED MOŽNÉHO TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ BĚŽNÝCH HOŘČÍKOVÝCH SLITIN.....	128
PŘÍLOHA 5 – PŘEHLED BĚŽNĚ POUŽÍVANÝCH ČISTÍCÍCH A AKTIVAČNÍCH LÁZNÍ HOŘČÍKOVÝCH SLITIN PŘED NANESENÍM PRIMÁRNÍHO OCHRANNÉHO POVLAKU .....	129
PŘÍLOHA 6 – PŘEHLED BĚŽNÝCH PRIMÁRNÍCH POVLAKŮ PRO HOŘČÍKOVÉ SLITINY .....	130
PŘÍLOHA 7 – VYHODNOCOVACÍ TABULKA MŘÍŽKOVÉHO TESTU [92] .....	131
PŘÍLOHA 8 – POROVNÁNÍ KOROZNÍHO NAPADENÍ VZORKŮ PRO RŮZNÉ TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ A DOBU PONORU 3-24 HODIN POMOCÍ AUTOMATICKÉ FÁZOVÉ DETEKCE .....	132
PŘÍLOHA 9 – PUBLIKOVANÝ ČLÁNEK .....	133

## 17 PŘÍLOHY

Příloha 1 – Přehled běžně aplikovaného tepelného zpracování hořčíkových slitin

<i>Lité slitiny</i>		<i>Tvářené slitiny</i>	
AM100A	T4, T5, T6, T61 <sup>(a)</sup>	AZ80A	T5
AZ63A	T4, T5, T6	HM21A	T5, T8, T81 <sup>(b)</sup>
AZ81A	T4	HM31A	T5
AZ91C	T4, T6	ZC71A	F, T5, T6
AZ92A	T4, T6	ZK60A	T5
EZ33A	T5		
EQ21A	T6		
HK31A	T6		
HZ32A	T5		
QE22A	T6		
QH21A	T6		
WE43A	T6		
WE54A	T6		
ZC63A	T6		
ZE41A	T5		
ZE63A	T6		
ZH62A	T5		
ZK51A	T5		
ZK61A	T4, T6		

(a) Stejně jako T6, ale stárnuto po delší dobu k zvýšení meze kluzu.

(b) Modifikace T8 mletím, k zvýšení mechanických vlastností.

Příloha 2 – Přehled typických teplot žíhání pro jednotlivé tvářené slitiny

<i>Slitina</i>	<i>Druh tepelného zpracování</i>	<i>Žíhání [ °C]</i>
AZ31B	F, H10, H11, H23, H24, H26	345
AZ31C	F	345
AZ61A	F	345
AZ80A	F, T5, T6	385
HK31A	H24	400
HM21A	T5, T8, T81	455
HM31A	T5	455
ZK60A	F, T5, T6	290

Příloha 3 – Doporučený postup žíhání k odstranění pnutí u tvářených výrobků

<i>slitina</i>	<i>žíháno</i>		<i>válcováno</i>		<i>Extruze a kováno</i>	
	Teplo ta [°C]	Čas [min]	Teplota [°C]	Čas [min]	Teplota [°C]	Čas [min]
AZ31B	345	120	150	60	...	...
AZ31B-F	...	...	...	...	260	15
AZ61A	345	120	205	60	...	...
AZ61A-F	...	...	...	...	260	15
AZ80A-F	...	...	...	...	260	15
AZ80A-T5	...	...	...	...	205	60
HK31A	345	60	290	30	...	...
HM21A-T5	...	...	...	...	370	30
HM21A-T8	...	...	370	30	...	...
HM21A-T81	...	...	400	30	...	...
HM31A-T5	...	...	...	...	425	60
ZC71A-T5	...	...	...	...	330	60
ZK60A-F	230	180	...	...	260	15
ZK60A-T5	...	...	...	...	150	60

Příloha 4 – Přehled možného tepelného zpracování běžných hořčkových slitin

Slitina	Konečný stav	Stárnutí		Rozpouštěcí žíhání			Stárnutí	
		Teplota [°C]	Čas [hod]	Teplota [°C]	Čas [hod]	max. T [°C]	Teplota [°C]	Čas [hod]
<b>Odlitky slitin o složení hořčík-hliník-zinek</b>								
AM100A	T5	232	5	...	...	...	...	...
	T4	...	...	424 <sup>(a)</sup>	16–24 <sup>(a)</sup>	432	...	...
	T6	...	...	424 <sup>(a)</sup>	16–24 <sup>(a)</sup>	432	232	5
AZ63A	T61	...	...	424 <sup>(a)</sup>	16–24 <sup>(a)</sup>	432	218	25
	T5	260 <sup>(b)</sup>	4 <sup>(b)</sup>	...	...	...	...	...
	T4	...	...	385	10–14	391	...	...
AZ81A	T6	...	...	385	10–14	391	218 <sup>(b)</sup>	5 <sup>(b)</sup>
	T4	...	...	413 <sup>(a)</sup>	16–24 <sup>(a)</sup>	418	785	...
AZ91C	T5	168 <sup>(c)</sup>	16 <sup>(c)</sup>	...	...	...	...	...
	T4	...	...	413 <sup>(a)</sup>	16–24 <sup>(a)</sup>	418	...	...
	T6	...	...	413 <sup>(a)</sup>	16–24 <sup>(a)</sup>	418	168 <sup>(f)</sup>	16 <sup>(f)</sup>
AZ92A <sup>(a)</sup>	T5	260	4	...	...	...	...	...
	T4	...	...	407 <sup>(d)</sup>	16–24 <sup>(d)</sup>	413	...	...
	T6	...	...	407 <sup>(d)</sup>	16–24 <sup>(d)</sup>	413	218	5
<b>Odlitky složení hořčík-zinek-měď</b>								
ZC63A <sup>(e)</sup>	T6	...	...	440	4–8	445	200	16
<b>Odlitky složení hořčík-zirkonia</b>								
EQ21A <sup>(e)</sup>	T6	...	...	520	4–8	530	200	16
EZ33A	T5	175	16	...	...	...	...	...
HK31A	T6	...	...	566	2	571	204	16
HZ32A	T5	316	16	...	...	...	...	...
QE22A <sup>(e)</sup>	T6	...	...	525	4–8	538	204	8
QH21A <sup>(e)</sup>	T6	...	...	525	4–8	538	204	8
WE43A <sup>(e)</sup>	T6	...	...	525	4–8	535	250	16
WE54A <sup>(e)</sup>	T6	...	...	527	4–8	535	250	16
ZE41A	T5	329	2	...	...	...	...	...
ZE63A	T6	...	...	480	10–72	491	141	48
ZH62A	T5	329	2	...	...	...	...	...
		plus: 177	16	...	...	...	...	...
ZK51A	T5	177	12	...	...	...	...	...
ZK61A	T5	149	48	...	...	...	...	...
	T6	...	...	499	2	502	129	48
<b>Tvářené produkty</b>								
ZC71A <sup>(e)</sup>	T5	180	16	...	...	...	...	...
ZC71A <sup>(e)</sup>	T6	...	...	430	4–8	435	180	16

(a) Alternativní zpracování k prevenci hrubnutí: 6 hod při 413 ± 6 °C, 2 h at 352 ± 6 °C, 10 h at 413 ± 6 °C

(b) Alternativní zpracování: 5 hod při 232 ± 6 °C

(c) Alternativní zpracování: 4 hod při 216 ± 6 °C

(d) Alternativní zpracování k prevenci hrubnutí: 6 hod při 407 ± 6 °C, 2 hod při 352 ± 6 °C, 10 hod při 407 ± 6 °C

(e) Kaleno z rozpouštěcí teploty do vody o 65 °C nebo jiného vhodného media

(f) Alternativní zpracování: 5až 6 h při 216 ± 6 °C

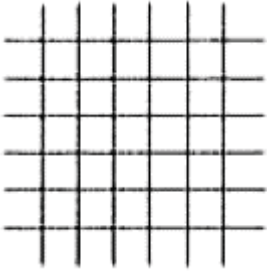
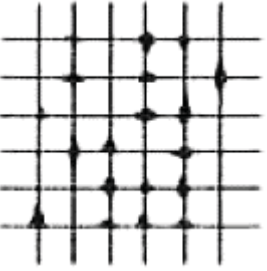
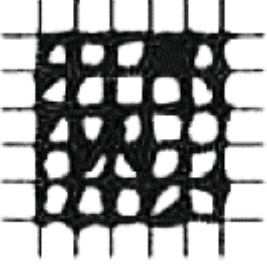
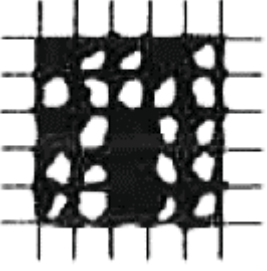
Příloha 5 – Přehled běžně používaných čistících a aktivačních lázní hořčkových slitin před nanesením primárního ochranného povlaku

<i>Mořidlo</i>	<i>Kompozice lázně</i>	<i>Aplikace</i> čas[s] teplota [°C] úbytek [mm/S]	<i>Použití</i>
kyselina dusičná	50-100 ml 70 % HNO <sub>3</sub>	30-90 21-27 0,01-005	obecně čištění, drsné odlitky, výkovky, zbytky těžkých kovů
dusičnan kyseliny octové	200 ml CH <sub>3</sub> COOH 50 g NaNO <sub>3</sub> 1 l H <sub>2</sub> O	30-60 21-27 0,012-0,025	odstranění zbytků abrazivního média a další povrchové kontaminace z kovaných výrobků
dusičnan chromitý	180 g CrO <sub>3</sub> 30 g NaNO <sub>3</sub> 1 l H <sub>2</sub> O	60-300 21-32 0,003	odstranění zbytků grafitového maziva z tavných výrobků
směs kyselin fluorovodíkové a sírové	250 ml 60% HF 31 ml 96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 l H <sub>2</sub> O	60-300 21-32 0,003	zesvětlení odlitků, zvýšení účinku chemických předúprav
směs kyselin fluorovodíkové, dusičné a chromové	280 g CrO <sub>3</sub> 8 ml 60% HF 25 ml 70% HNO <sub>3</sub> 1 l H <sub>2</sub> O	30-120 21-32 0,012-0,025	odstranění povrchové segregace odlitků, zlepšení odezvy při chemickém povlakování
kyselina chromová	280 g CrO <sub>3</sub> 1 l H <sub>2</sub> O	60-900 90-100 zanedbatelný	odstranění oxidů, korozních produktů a konverzních povlaků. Přídavek dusičnanu stříbrného k potlačení kontaminace chloridy
síran chromitý	100 g CrO <sub>3</sub> 10 ml 96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 l H <sub>2</sub> O	nedefinováno 21-32 zanedbatelné	lokální odstranění korozních produktů z povrchu
směs kyseliny sírové a dusičné	80 ml 70% HNO <sub>3</sub> 20 ml 96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 l H <sub>2</sub> O	10-15 21-32 0,002	předúprava pro pískování, odstranění zbytků po trýskání

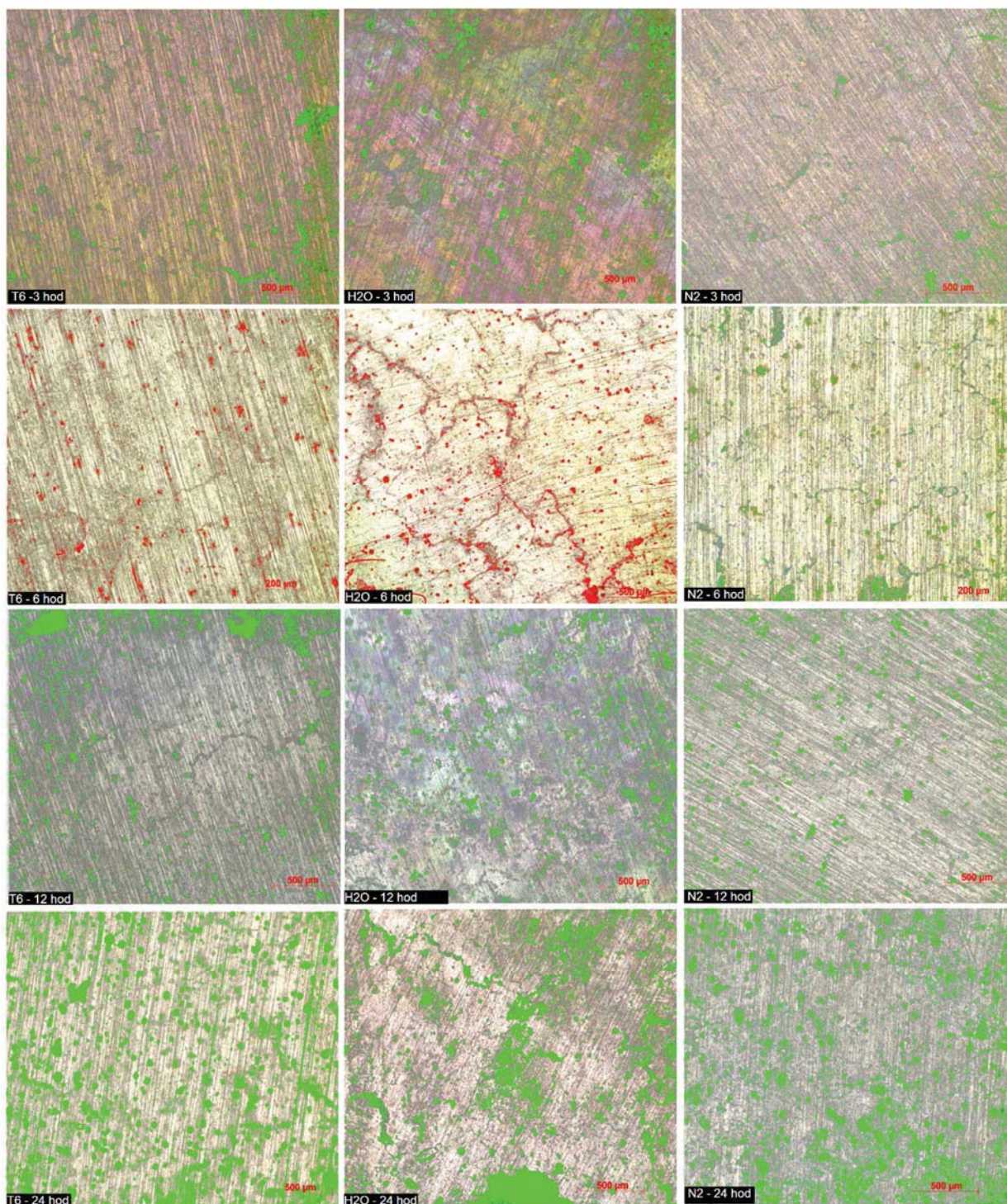
Příloha 6 – Přehled běžných primárních povlaků pro hořčíkové slitiny

<i>Druh povlaku</i>	<i>Kompozice lázně</i>		<i>Operační podmínky</i>
Chromátové Cr(VI) [10]	180 g/l 187 g/l	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O 70% HNO <sub>3</sub>	30 – 120 s pokojová teplota
Chromátové Cr(III) [86]	0,01 mol/l 0,02 mol/l	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> KZrF <sub>6</sub>	300 – 600 s 35 °C regulováno pH = 3,8 pomocí H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Fosfátové [81]	0,065 mol/l 0,029 mol/l 0,040 mol/l 0,102 mol/l 0,0028 mol/l 0,0034 mol/l	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ZnO NaF Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NaClO <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	180 s 40 – 45 °C regulováno pH = 3,8 pomocí H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Fosfáto- manganisté [26]	40 g/l 150 g/l	KMnO <sub>4</sub> KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	600 s 40 – 70 °C regulováno pH = 3 – 6 pomocí H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Manganisté [96]	0,20 mol/l 0,2–2 mol /l	KMnO <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub>	nedefinováno
Povlaky vzácných zemín [10]	10 g 20 ml 1 H <sub>2</sub> O	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	300 s 35 °C pH = 3,8 pomocí H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Elektrochemické [77]	240 g/l 100 g/l, 90 ml	NH <sub>4</sub> F·HF, Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O 85 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	300 s 200 A/m <sup>2</sup> (70 V) 70 – 80 °C

Příloha 7 – Vyhodnocovací tabulka mřížkového testu [92]

<i>Klasifikace</i>	<i>Charakteristika</i>	<i>Vzhled</i>
stupeň 0	Hrany řezu jsou zcela hladké, žádný čtverec není poškozen.	
stupeň 2	Malé kousky povlaku odloupnuty v místech křížení řezů. Poškozená plocha je menší než 5 %.	
stupeň 4	Povlak se odlupuje podél řezů ve velkých pásech zcela, a/nebo veškeré čtverce jsou odloupnuty částečně nebo zcela. Poškozená plocha je větší než 35 %, ale menší než 65 %.	
stupeň 5	Jakýkoli stupeň odlupování, který nemůže být klasifikován ani stupněm 4.	

Příloha 8 – Porovnání korozního napadení vzorků pro různé tepelné zpracování a dobu ponoru 3-24 hodin pomocí automatické fázové detekce



## EFFECT OF QUENCH ENVIRONMENT ON THE CONVERSION COATINGS ON MAGNESIUM ALLOY AZ91

Barbora Ševčíková<sup>1</sup>, Stanislava Fintová<sup>2</sup>,  
Jaromír Wassebauer<sup>1</sup>, Jakub Tkacz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Materials research Centre by Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, 612 00 Brno, Purkyňova 464/118, 602 00 Brno, Czech Republic

<sup>2</sup>Institute of Physics of Materials of the Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Žitná kova 22, 616 62 Brno, Czech Republic

### Abstract

ŠEVČÍKOVÁ BARBORA, FINTOVÁ STANISLAVA, WASSEBAUER JAROMÍR, TKACZ JAKUB. 2018. Effect of Quench Environment on the Conversion Coatings on Magnesium Alloy AZ91. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 66(1): 0203–0210.

The aim of the study is to achieve fine microstructure of AZ91, due to the optimized heat treatment processes, which can be easily coated with a normal conversion process as phosphating. Determination of the influence of the AZ91 microstructure, mainly precipitates which are created using different cooling media during the heat treatment and definition of the best heat treatment process parameters are the main experimental sections of the work. The structure of the samples heat treated under different conditions was subsequently compared with the structure of the as cast state of AZ91. The morphology of the conversion coating was studied by scanning electron microscopy (SEM) and amount of individual elements in the deposited coating was determined by EDS analysis.

**Keywords:** magnesium alloys; AZ91; conversion coating, precipitation hardening, cryogenic treatment; EDS analysis; SEM mapping

### INTRODUCTION

Magnesium and its alloys utilization expand today to automotive, aerospace, consume and military industry (Luo, 2013). Increasing consumption of this nonferrous metal is predetermination by a combination of good mechanical properties, very low specific weight (about 25% lower in comparison with ordinary steel), creep resistance, good machinability and castability (Gray and Luan, 2002; Housh and Mikucki, 1990; Mordike and Ebert, 1990). The advantage of magnesium alloys usage is a significant reduction of operation costs and the CO<sub>2</sub> emissions in the air (lower energy intensity of production).

The main negative aspects of magnesium alloys are high shrinkage during solidification and high chemical reactivity with the air atmosphere (ASM,

1999). With the aim to improve the corrosion resistivity of these alloys is the topic to find efficient technologies to increase magnesium corrosion resistance (Cao *et al.*, 2016), processing of new multicomponent magnesium-based alloys (Shaozhen *et al.*, 2017), heat (Westengen *et al.*, 2016) and thermo-mechanical (Preciad *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2006) treatment and surface coating (Wang *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2006). The fact that the environmental criteria continue to be stricter contributes to the continuously limited selection of appropriate chemicals applicable to the active Mg surface protection (Zhao *et al.*, 2006).

Therefore, the emphasis on rapid development in the field of the conversion coating is observed (Pommiers *et al.*, 2014; Barranco *et al.*, 2010).

Due to the wide range of application in recent industrial use is the most frequently investigated Mg alloy is AZ91. From the coatability point of view, AZ91 alloy disadvantage is that it contains quite a high amount of  $\beta$  intermetallic phase forming a galvanic connection in the phase interface (Singh *et al.*, 2015). This leads to accelerated corrosion and in most cases, it also impairs a nucleation phase of the protective coating (van Phuong *et al.*, 2013). For this reason, heat treatment is often applied to magnesium alloys in order to create the finest and the most uniform phase distribution (these treatments were primarily developed to improve mechanical properties). In the case of Mg alloys prepared by low-pressure casting is usually used the T6 processing, consisting of solution heating which is followed by quenching and artificial aging to create uniform precipitates distribution (ASM, 1999).

This paper analysis combination of modified T6 heat treatment (Westengen *et al.*, 2016; Preciad *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2006) and surface treatment (Pommiers *et al.*, 2014; Barranco *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2008) of AZ91 to achieve better coatability.

## MATERIALS AND METHODS

### Material

As the test material was selected conventional AZ91D alloy cast by high-pressure casting (80/140 MPa) on UBÉ HVSC 350 machine. The composition of the alloy was verified by an optical emission spectrometer with glow discharge Spectrumat GDS 750 and is in agreement with EN 1753 standard. Refinement and uniform distribution of precipitates in material structure due to the applied heat treatment was verified by hardness measurement on LECO AMH hardness tester with applied loads of 2 and 0.025 kg.

The microstructure of AZ91D heat treated specimens, was evaluated on the metallographic light optical microscope (LM) Zeiss Axio Observer Zm1. Metallographic preparation consisted of

mechanical grinding successively to 1200 grit abrasive paper, followed with polishing with 1  $\mu$ m diamond paste and etching in a picral solution (10 ml acetic acid, 10 ml ethanol, 70 ml distilled water and 10 ml picric acid).

### Heat Treatment

AZ91D cast structure homogenization and refinement was carried out by T6 heat treatment consisting of three steps: solution heating, quenching at various media and artificial aging. Solution heating was performed at the temperature of 413 °C for 16 hours. From this temperature, the samples were quenched to three different media—air, water at room temperature and liquid nitrogen. Subsequently were the samples artificially aged at the temperature of 168 °C for 16 hours. Individual heat treatment processes are listed in Tab. I (ASM, 1999).

Phosphate-permanganate treatment, (Pommiers *et al.*, 2014), was used for specimens coating. The cast and heat treated AZ91D specimens were cut into specimens with dimensions of 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  2 mm. Specimens were ground with 1200 grit abrasive papers and degreased in acetone. Prepared samples were immersed into the phosphating bath with defined composition (Tab. II) for a period of 5, 10 and 15 minutes. Mechanism of formation of the phosphate-permanganate coating is described with equations (Eq. 1–3). The chemical reactions between the oxidized base metal Mg with Mn (VII) acting as oxidant and the dihydrogenphosphate acting as a buffer is described with reaction 2 (Eq. 2). The reduction of Mn (VII) consume the ions responsible for the bath pH increase, therefore the crystallization of solid species occurs. Below pH = 3 non-compact surface layer is formed and over pH = 5 the growth of the coating is to slow. Under optimal operating condition of the coating preparation (Tab. II), the coating is formed with dihydrogenphosphate and of other Mg and Mn oxi-hydroxides (Eq. 3) (Zhao *et al.*, 2008).

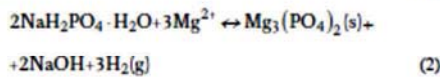
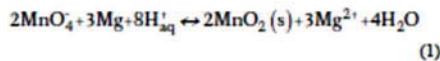
I: Applied heat treatment processes to AZ91D alloy

Abbreviation	Solution Heating	Quenching Medium	Artificial Aging
AC (as cast)	—	—	—
T6	413 °C, 16 hours	air	168 °C, 16 hours
H20	413 °C, 16 hours	water at room T	168 °C, 16 hours
N2	413 °C, 16 hours	liquid nitrogen	168 °C, 16 hours

Coating preparation and analysis

II: Chemical composition of the bath for coating

Treatment	Bath composition	Content (g/L)	Operating condition
phosphate-permanganate Zhao <i>et al.</i> , 2006	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O KMnO <sub>4</sub>	150 40	60 °C pH 3-3.5 5-15 min



The morphology of the conversion coating was analyzed with a scanning electron microscope JEOL JSM-7600F (SEM). The same microscope was used to investigate the influence of heat treatment on the element distribution by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) the elemental analysis of the new formed phosphate-permanganate surface was evaluated. The thickness of the prepared phosphate-permanganate coating was measured using thickness meter Elcometr 456.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

### Material

Due to the applied solution heat treatment better dissolution of the eutectic, consisting of a substitutional solid solution of aluminum in magnesium with intermetallic  $\beta$  phase ( $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ) bounded by precipitates, was achieved comparing to the as cast samples (Fig. 1, A). With subsequent artificial aging resp. precipitation hardening was received a more uniform distribution of precipitates along grain boundaries. In the case of free cooling (on air) from the temperature of 413 °C (Fig. 1, B) is this phase more noticeable than at higher cooling rate and forms more robust regularly distributed clusters. When quenching to water or to nitrogen was performed, the grain refinement occurred. At the grain borders nuclei precipitate with a higher content of the dissolved phase  $\beta$  than in the matrix (Fig. 1, C and D). In the case of AZ91D quenching to nitrogen (Fig. 1, D) was the temperature change so rapid that dendritic structure was characteristic for the treated material. The dendritic structure and different crystal orientations can be presumed as an initiation site for the growth of the cover coating. The dissolution of eutectic and precipitates of  $\beta$  phase during artificially aging leads to precipitation of supersaturated solid solution and to formation of Guinier-Preston zones (phase  $\theta$ ). These newly formed areas are coherent with the matrix and therefore are not observable by optical microscope (Yong *et al.*, 2012). The dissolution of the  $\beta$  phase

is noticeable from SEM mapping of elements distribution (Fig. 2, A-D).

### Hardness testing

The presence of  $\theta$  phase can be confirmed with a local increase in micro hardness HV0.025 measured for samples quenched to water and nitrogen (Tab. III). The lower local hardness HV0.025 of not hardened samples (Tab. II, AC) can be explained with the lower mechanical properties of the solid solution (not hardened area) creating AZ91 structure. The slightly lower hardness of samples quenched to nitrogen (N2) in comparison with samples quenched to water (H2O) is caused by the very low thermal conductivity of liquid nitrogen ( $3.9 \times 10^{-4} \text{ W/m K}$ ) which decelerate the solid solution saturation of matrix (Amini *et al.*, 2014).

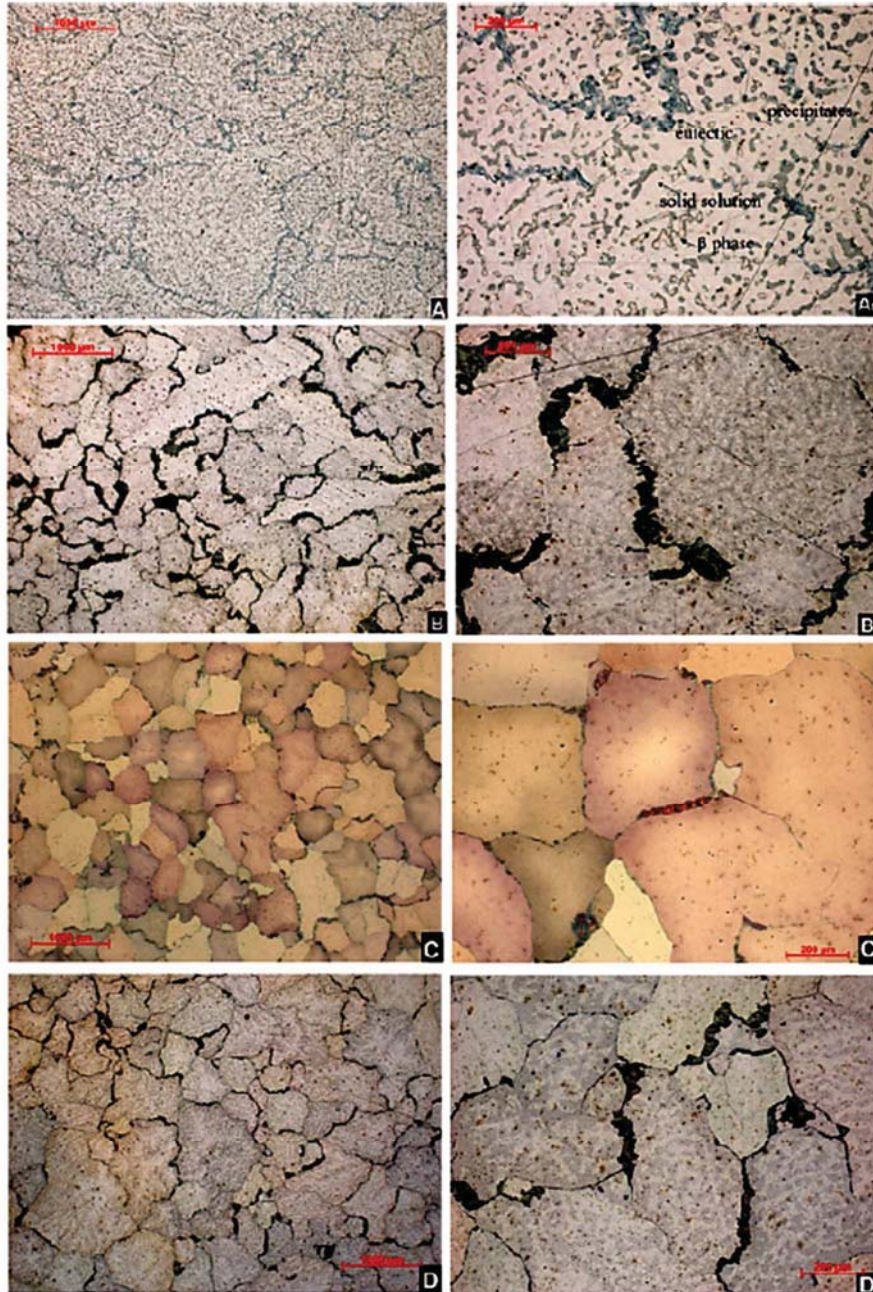
The differences in the obtained values resulted from the local microstructure of the processed materials (grain boundaries, intermetallic phases and also precipitates created during the heat treatment). Higher values of microhardness (HV0.025) estimated for T6-water and T6-nitrogen processed materials compared to the AC and T6-air corresponds to the precipitation hardening due to a lot of small precipitates created in the solid solution grains during the processing, Tab. III. Microhardness testing (HV0.025) was performed with the aim to reveal local microstructural properties, while hardness testing (HV2) was performed to characterize the material as bulk. Hardness testing performed using 2 kg load ignore material local microstructural heterogeneity. As a result, similar values of hardness were measured for all the tested materials. Large areas of eutectic and present phases in AC and T6-air materials balanced the strengthening effect of precipitate hardening taking the place in T6-water and T6-nitrogen materials.

### Coatings characterization

The influence of heat treatment to better coatability of AZ91D was analyzed with electron microscopy analysis of coated specimens (Fig. 3). The growth mechanism of coatings is represented through the documentation of coating surface of specimens treated for 5, 10 and 15 minutes due to the immersion into the coating bath. The biggest difference between prepared coatings can be seen in compactness of the coating, especially for specimens heat treated at higher cooling rates (water and nitrogen, Fig. 2). The coating's thickness in the case of 15 minutes treated samples, was determined with the thickness meter and the determined value was in a range of 7–10 micrometers.

III: Samples hardness for different quenching mediums

Hardness	AC	T6-air	T6-water	T6-nitrogen
HV2	83 ± 4	85 ± 3	91 ± 3	81 ± 4
HV0.025	59 ± 4	76 ± 5	101 ± 7	90 ± 7

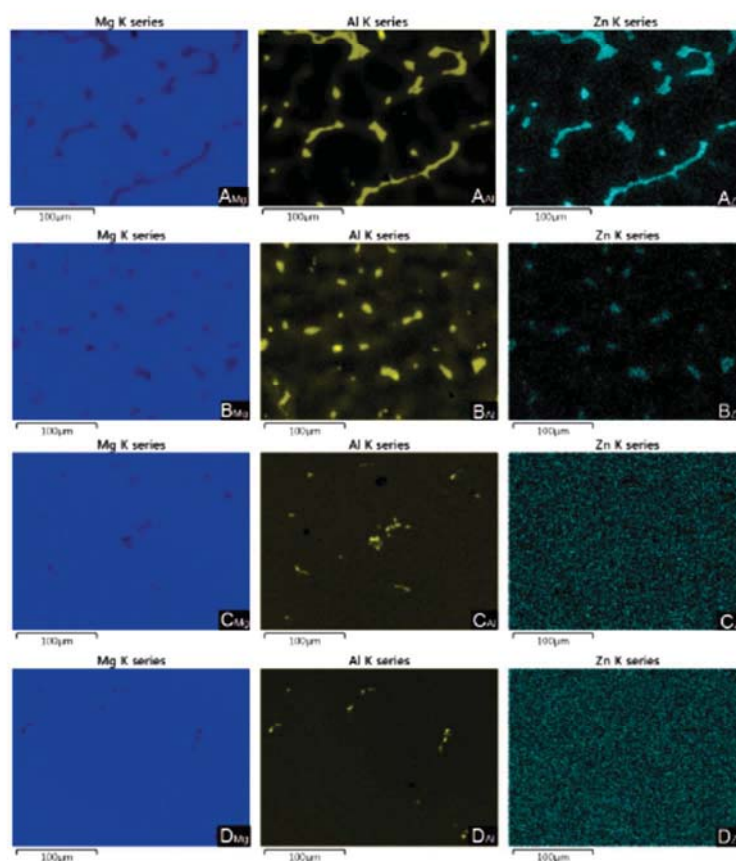


1: LM micrographs of AZ91 samples after etching in picral etchant (A) as cast, detail (B) air cooled, detail (C) water quenched, detail and (D) liquid nitrogen quenched, detail

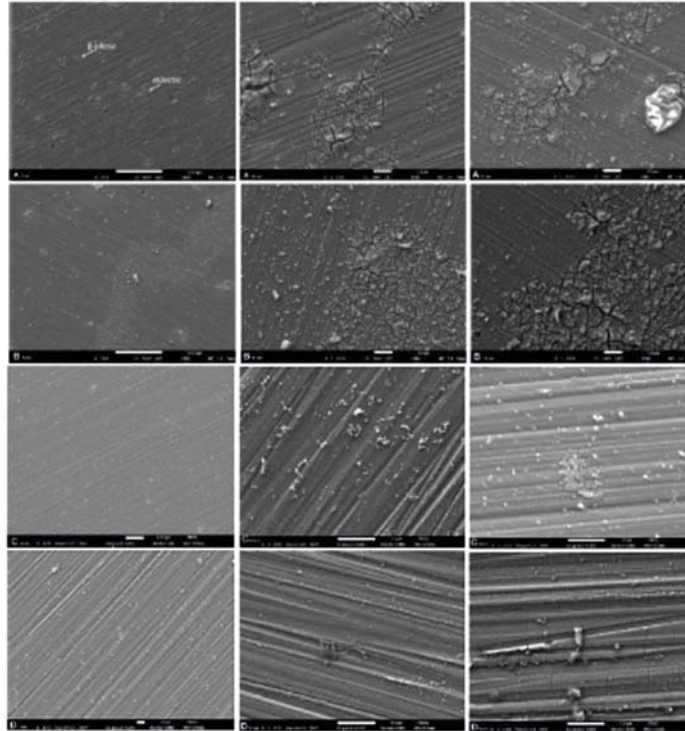
The presence of intermetallic  $\beta$  phase ( $Al_{12}Mg_{17}$ ) seems to have an influence on the conversion coating preparation. In the case of specimens containing larger intermetallic particles (as cast state and alloy quenched on air) coating cracking in localized areas was observed, for all the coating times (Fig. 2, A and B). This localized areas seems to be adequate to the regions of higher content of Al present in the material structure mainly in the form of intermetallic  $\beta$  phase ( $Al_{12}Mg_{17}$ ), (Fig 2, A,B). On the other hand, the coating prepared on specimens with more uniform chemical composition due to the applied heat treatment, including quenching to the water or liquid nitrogen, seems to be uniform and compact, (Fig. 3, C and D).

EDS analysis of the coatings surface (Fig. 4) was performed with the aim to characterize the coverage of specimens surface. An apparent decrease of Mg content and an increase of O content on the coating

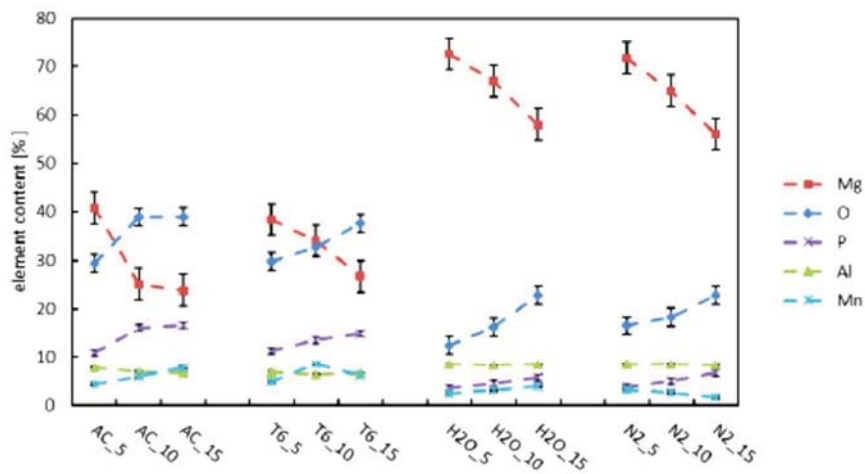
surface depending on the phosphating time was noticed for all the treated material states. This trend indicates on the growth of the coating (better coverage of surface) with increasing coating time. The formation of the coating can be derived from oxygen content (Eq. 2). Higher content of oxygen in the case of T6 treated or untreated samples is caused with the presence of inhomogeneities in substrates such as intermetallic particles or eutectics (Fig. 2, A and B). These inhomogeneities act as nucleation areas and the coating grows there preferably upon formation of large phosphate crystal (Fig. 3, A<sub>15</sub>). The speed of the quenching seems to be irrelevant for this phenomena. The samples cooled slowly and rapidly shows the same trends (Fig. 4).



2: SEM mapping for main elements of AZ91 (Mg-magnesium, Al-aluminium and Zn-zinc) of samples (A) as cast, (B) air cooled, (C) water quenched and (D) nitrogen quenched, EDS SEM



3: Growth of phosphate coating on the alloy AZ91 as-cast (A) and T6 heat treated (B), (C) water, (D) liquid nitrogen shown for the time of immersion 5, 10 and 15 minutes.



4: Results of EDS analysis sorted by cooling medium. AC-As cast, T6-air cooled, H2O-quenched to water, N2-quenched to liquid nitrogen.

## CONCLUSION

Dissolution of the  $\beta$  phase by solution heating and subsequent re-precipitation during the artificial aging is confirmed for all kind of the used cooling media (air, water, liquid nitrogen). Material cooled in the nitrogen consisted of the finer and more homogenous structure comparing to the cast state of the material.

Hardness HV2 was comparable for all the material states, while small differences in local microhardness HV0.25 increase for rapidly quenched samples were observed.

A coating prepared on as cast material and material cooled on air were not uniform and cracks in areas corresponding to the presence of intermetallic  $\beta$  phase ( $Al_{12}Mg_{17}$ ) in the material structure were observed.

The samples quenched to water respectively to liquid nitrogen exhibit more uniform coverage with the conversion coating comparing to the as cast state and material cooled on air.

From EDS analyses and evaluation of coating structure by electron microscopy is not visible any significant improvement in the coverage uniformity or element content by usage of liquid nitrogen as a quenching medium in comparison with usage the water as quenching medium.

## Acknowledgments

This work was supported by the project "Materials Research Centre at FCH BUT–Sustainability and Development", REG LO1211, with financial support from National Programme for Sustainability I (Ministry of Education, Youth and Sports), Czech Republic.

## REFERENCES

- AMINI, K., AKHBARIZADEH, A. and JAVADPOUR, S. 2014. Investigating the effect of quench environment and deep cryogenic treatment on the wear behavior of AZ91. *Materials and Design*, 54: 154–160.
- ASM. 1999. *Magnesium and magnesium alloys*. ASM Speciality Handbook Series. Materials Park, OH: ASM International.
- ASTM. 2013. *Standard Practice for Codification of Certain Nonferrous Metals and Alloys, Cast and Wrought*. ASTM B275-13. West Conshohocken, PA: ASTM.
- BARRANCO, V. et al. 2010. Electrochemical study of tailored sol-gel thin films as pretreatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings*, 68(4): 347–355.
- CAO, F., SONG, G. and ATRENS, A. 2016. Corrosion and passivation of magnesium alloys. *Corrosion Science*, 111: 835–845.
- GRAY J. E. and LUAN B. 2002. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review. *J. Alloy. Compd.*, 336(1-2): 88–113.
- HOUSH, S. and MIKUCKI, B. 1990. Selection and Application of Magnesium and Magnesium Alloys. In: *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. Vol. 2. ASM Handbook. ASM International, pp. 455–479.
- LUO, A. A. 2013. Applications: aerospace, automotive and other structural applications of magnesium. In: PEKGULERUZYU, M. KAINER, K. and KAYA, A. (Eds.). *Fundamentals of magnesium alloy metallurgy*. Philadelphia, PA: Woodhead Publishing.
- MORDIKE B. L. and EBERT, T. 2001. Magnesium: properties–applications–potential. *Materials Science and Engineering*, 302(1): 37–45.
- POMMIERS, S., FRAYRET, J., CASTETBON A. and POTIN-GAUTIER M. 2014. Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys. *Corrosion Science*, 84: 135–146.
- PRECIAD, M., BRAVO, P. M. and DARDENAS, D. 2017. Deep cryogenic treatment of HPDC AZ91 magnesium alloys prior to aging and its influence on alloy microstructure and mechanical properties, *Journal of Materials Processing Technology*, 239: 297–302.
- SHAOZHEN, Z., TIANJIAO, L., TINGAN, Z., YINGJU, L. and YUANSHEG, Y. 2017. Effects of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of as-cast and heat treated Mg-6Zn-4Al magnesium alloy. *Materials Science and Engineering*, 689: 203–211.
- SINGH, I. B., SINGH, M. and DAS, S. 2015. A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution. *Journal of Magnesium and Alloys*, 3(2): 142–148.
- VAN PHUONG, N., MOON, S., CHANG, D. and LEE, K. H. 2013. Effect of microstructure on the zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloy AZ91. *Applied Surface Science*, 264: 70–78.
- WANG, Y., LIU, G. and FAN, Z. 2006. A new heat treatment procedure for rheo-diecast AZ91D magnesium alloy. *Scripta Materialia*, 54: 903–908.
- WESTENGEN, H., KHALFALLA, Y. and BENYOUNIS, K. Y. 2016. Magnesium Alloys: Thermal Treatment and Thermomechanical Processing. In: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier.
- YONG, J., DING, C. and QIONG, J. 2012. Effect of cryogenic thermocycling treatment on the structure and properties of magnesium alloy AZ91. *Metal Science and Heat Treatment*, 53: 589–591.