



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**DEFINOVÁNÍ KRITÉRIÍ PRO VÝBĚR KOROZNÍCH
INHIBITORŮ HOŘČÍKOVÝCH SLITIN**

DEFINING CRITERIA FOR THE SELECTION OF CORROSION INHIBITORS FOR MAGNESIUM ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Dávid Tandlich

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.

BRNO 2025

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP2037/2024 Akademický rok: 2024/25
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Dávid Tandlich**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Definování kritérií pro výběr korozních inhibitorů hořčíkových slitin

Zadání diplomové práce:

- Literární rešerše zaměřená na korozní inhibitory hořčíku a jeho slitin, přičemž důraz bude kladen na inhibitory ze skupiny karboxylátů.
- Stanovení inhibiční účinnosti pro dva vybrané karboxyláty v roztoku NaCl v případě slitiny AZ31.
- Role karboxylátů v korozním chování AZ31. Pozorování bude provedeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a spektrometrických metod.
- Zkouška v tahu pro slitinu AZ31 před korozi a po korozi v roztoku NaCl s karboxyláty a bez nich.
- Vyhodnocení výsledků a diskuze vztahu inhibiční účinnosti a hodnot získaných zkouškou v tahu.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2025:

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

Bc. Dávid Tandlich
student

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 3.2.2025

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

V tejto diplomovej práci bol preskúmaný vplyv prítomnosti inhibítorov na báze karboxylátov na korózne vlastnosti horčíkovej zliatiny AZ31 a tiež na schopnosť zachovania jej mechanických vlastností. Vybrané karboxyláty boli kyselina vínna a kyselina šťaveľová v koncentráciách od 5 do 50 mmol·dm⁻³. Tieto vzorky boli podrobené ponorovým testom s dobou trvania od 1 do 7 dní, následne boli korodované povrchy pozorované pod svetelným a elektrónovým mikroskopom. Ako ďalšie analytické metódy boli zvolené testy potenciodynamickej polarizácie, a spektroskopické analýzy FTIR a EDS, ďalej sa analyzovala pevnosť v ťahu.

Ukázalo sa, že aj napriek koróznej ochrane, ktorú tieto inhibítory poskytovali sa nepreukázalo významné zlepšenie mechanických vlastností oproti roztoku NaCl, dokonca v prípade kyseliny šťaveľovej nastalo zníženie mechanických vlastností o 3 % v porovnaní s NaCl. V prípade kyseliny vínnej došlo k miernemu zlepšeniu o 1,2 %, avšak vzhľadom na smerodajné odchýlky nie je možné tvrdiť, že tento jav bude opakovateľný. Celkovo sa teda ukázali tieto inhibítory ako schopné v znižovaní rýchlosti korózie AZ31, no jej mechanické vlastnosti nezlepšovali.

ABSTRACT

In this diploma thesis, the effect of carboxylate-based inhibitors on the corrosion behavior of the AZ31 magnesium alloy was investigated, as well as their influence on the retention of its mechanical properties. The selected carboxylates were tartaric acid and oxalic acid, applied in concentrations ranging from 5 to 50 mmol·dm⁻³. The samples were subjected to immersion tests lasting from 1 to 7 days, after which the corroded surfaces were examined using light and electron microscopy. Additional analytical methods included potentiodynamic polarization tests, FTIR and EDS spectroscopic analyses, and tensile strength measurements.

It was found that, despite the corrosion protection provided by these inhibitors, no significant improvement in mechanical properties was observed compared to NaCl solution. In fact, oxalic acid resulted in a 3% reduction in mechanical strength compared to NaCl. Tartaric acid showed a slight improvement of 1.2%; however, given the standard deviations, it cannot be conclusively stated that this effect is repeatable. Overall, these inhibitors proved to be effective in reducing the corrosion rate of AZ31; however, they did not improve its mechanical properties.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Horčíková zliatina AZ31, korózia, inhibítory korózie, kyselina vínna, kyselina šťaveľová, pevnosť v ťahu

KEY WORDS

Magnesium alloy AZ31, corrosion, corrosion inhibitors, tartaric acid, oxalic acid, tensile strength

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA

TANDLICH, Dávid. *Definování kritérií pro výběr korozních inhibitorů hořčíkových slitin*. Online, diplomová práce. Leoš DOSKOČIL (vedoucí práce). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2025. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/163733>.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemické VUT v Brně a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
Podpis študenta

POĎAKOVANIE

Rád by som poďakoval vedúcemu mojej diplomovej práce Ing. Leošovi Doskočilovi, PhD. za jeho odborné rady a čas, ktorý mi venoval pri konzultáciách, meraniach, no rovnako tak aj počas čítania tejto práce a návrhov na úpravu. Tiež by som chcel poďakovať pracovníkom Akadémie vied ČR za vykonanie merania pevnosti v ťahu. Na záver by som rád poďakoval aj mojim rodičom, súrodencom, spolužiakom a Táni za ich podporu od začiatku môjho štúdia.

OBSAH

1	Úvod	8
2	Teoretická časť	9
2.1	Horčík a jeho základné vlastnosti	9
2.1.1	Kryštalická mriežka a mikroštruktúra horčíka	10
2.1.2	Chemická aktivita horčíka	10
2.2	Horčíkové zliatiny	11
2.2.1	Legujúce a prvky v horčíkových zliatinách	12
2.2.2	Nežiadúce prvky v horčíkových zliatinách	15
2.2.3	Zliatina AZ31	15
2.3	Korózia horčíkových zliatin	17
2.3.1	Korózia vo vodnom prostredí	17
2.3.2	Korózia v prítomnosti chloridov	18
2.3.3	Galvanická korózia	19
2.4	Inhibítory korózie	19
2.4.1	Inhibítory na báze karboxylátov	Chyba! Záložka nie je definovaná.
3	Experimentálna časť	23
3.1	Materiál na prípravu vzoriek	23
3.2	Príprava korózných prostredí	23
3.3	Ponorové testy	23
3.4	Potenciodynamická polarizácia	24
3.5	Príprava metalografických výbrusov	24
3.6	Pevnosť v ťahu	25
3.7	Optická mikroskopia	25
3.8	Elektrónová mikroskopia s EDS	25
3.9	Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou	26
4	Výsledky a diskusia	26
4.1	Potenciodynamická polarizácia	26
4.2	Ponorové testy	30
4.3	Svetelná mikroskopia	31
4.3.1	Vzorok po ponorovom teste (7d)	31
4.3.2	Vzorok po ponorovom teste (1, 3 a 7 d)	34
4.4	SEM + EDS	35

4.4.1	Ponorové testy	35
4.5	Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou	38
4.6	Pevnosť v ťahu	38
5	Záver.....	41
6	Literatúra.....	42
7	Zoznam skratiek.....	47

1 ÚVOD

Horčík patrí k najviac zastúpeným prvkom v zemskej kôre. Samotnou pevnosťou medzi inými kovmi nevyniká, no z hľadiska pevnosti špecifickej, kde sa berie ohľad aj na hustotu materiálu, patrí horčík jednoznačne medzi kovy s najvyššou hodnotou špecifickej pevnosti jak v tlaku, tak aj v ťahu. Vďaka týmto vlastnostiam je horčík považovaný za najľahší konštrukčný kov a použitie horčíka a jeho zliatin je tak hojne zastúpené v sektoroch letectva, či výrobe automobilov a vďaka jeho biokompatibilite a biodegradabilite aj v oblasti zdravotníctva.

Zároveň je treba tiež spomenúť, že horčík patrí medzi najreaktívnejšie kovy, z čoho vyplýva aj jeho pomerne slabá odolnosť voči korózii. Táto vlastnosť je výrazným nedostatkom horčíka, preto sa na konštrukčné účely vo forme čistého kovu takmer vôbec nepoužíva. Najčastejšie sa vyskytuje práve v zliatinách s inými kovmi, ktoré môžu slúžiť okrem zlepšenia mechanických vlastností aj na zvýšenie odolnosti proti korózii.

Práve spôsob ochrany horčíkových zliatin pred koróziou patrí medzi najväčšie výzvy spojené s týmto materiálom. Existuje niekoľko spôsobov na zvýšenie koróznej odolnosti týchto materiálov. Medzi najpoužívanejšie okrem legovania patria konverzné povlaky, ochranné laky alebo aj pridanie inhibítorov do korózneho prostredia. Okrem vplyvu na koróznou odolnosť však môžu mať tieto látky dopad aj na mechanické vlastnosti horčíkových zliatin, čo môže výrazne ovplyvniť ich použiteľnosť aj napriek zvýšenej koróznej ochrane.

Cieľom tejto práce je preskúmať vplyv vybraných inhibítorov na koróznou odolnosť horčíkovej zliatiny AZ31 a následne tiež posúdiť aj ich vplyv na mechanické vlastnosti tohto materiálu. Obidva druhy zvolených inhibítorov patria do skupiny karboxylátov a ide konkrétne o kyselinu vínnu a kyselinu šťaveľovú, pričom sú v rôznych koncentráciách pridávané do korózneho prostredia zloženého z $0,15 \text{ mol/dm}^3$ chloridu sodného. Podľa predpokladov môžu karboxyláty zvýšiť odolnosť tohto materiálu voči korózii práve tvorbou komplexných zlúčenín, ktoré sťažujú prístup kyslíka z roztoku ku zliatine. Výhodou tohto typu inhibítorov je, že už malé množstvo (desiatky mmol/dm^3) by malo dokázať významne ovplyvniť životnosť horčíkových zliatin v koróznom prostredí a na rozdiel od inhibítorov na báze chromátov nie sú toxické.

V tejto práci budú popísané základné vlastnosti horčíka a jeho zliatin, ako aj vplyv jednotlivých legujúcich alebo sprievodných prvkov na vlastnosti tohto materiálu. Dôraz bude kladený na koróznou odolnosť a mechanizmus iniciácie a propagácie korózie, ako aj mechanizmus jej inhibície pomocou rôznych metód. Stručne budú popísané mechanické vlastnosti AZ31 a tiež ich ovplyvnenie vybranými inhibítormi podľa dostupných zdrojov.

Ďalšia časť práce sa bude zaoberať postupom prípravy korózných prostredí, úpravami povrchov vzoriek a metodikám vykonaných experimentov, ako napríklad ponorových testov, potenciodynamickej polarizácie, testu pevnosti v ťahu. Taktiež bude popísaná metóda optickej analýzy korózných produktov, ako pomocou svetelnej, tak aj elektrónovej mikroskopie. Kvalitatívne a kvantitatívne zloženie korózných produktov bude popisovať metóda EDS a infračervená spektrometria s Fourierovou transformáciou.

Výsledky vykonaných experimentov budú analyzované a diskutované s cieľom zistiť vplyv kyseliny vínnej a kyseliny šťaveľovej na korózne a mechanické vlastnosti zliatiny AZ31.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Horčík a jeho základné vlastnosti

Horčík patrí do skupiny kovov alkalických zemín a v prírode je pomerne hojne zastúpený. V hydrosfére predstavujú horečnaté ióny piatu najpočetnejšiu skupinu. Navyše aj v litosfére zaberá 2 % z jej celkového zloženia práve horčík vo forme minerálov ako dolomit, magnezit, brucit a iné, čo z horčíka robí jedinečný konštrukčný kov, ktorý je možné extrahovať jak z hydrosféry, tak z litosféry [1]. Vďaka svojej hustote 1738 kg/m^3 je najľahším konštrukčným kovom [2]. V porovnaní s inými konštrukčnými materiálmi a kovmi uvedenými v tab. 1 je zrejmé, že je približne o tretinu ľahší než hliník a až štyrikrát ľahší než oceľ, čo z neho robí atraktívny materiál pre aplikácie citlivé na hmotnosť, napríklad v doprave a letectve. V porovnaní s inými kovmi má horčík vysokú špecifickú pevnosť, až $130 \text{ kN}\cdot\text{m/kg}$ [2]. Navyše disponuje aj dobrou zlievateľnosťou a obrábateľnosťou [1]. Jeho biokompatibilita a biodegradabilita ešte viac rozširujú možnosti použitia horčíkových zliatin aj pre medicínske účely, napr. vo forme biodegradovateľných implantátov [2].

Tab. 1: Porovnanie hustoty ρ , medze pevnosti v ťahu R_m a špecifickej pevnosti v ťahu R_m/ρ pre horčík s vysokou čistotou podľa Prasada a kol. [2] a vybrané konštrukčné materiály

Kov/Materiál	ρ [kg/m^3]	R_m [MPa]	R_m/ρ [$\text{kN}\cdot\text{m/kg}$]
Horčík	1738 [2]	160–220 [2]	130 [2]
Hliník (EN AW-1070A)	2700 [3]	60–150 [4]	(22–56)*
Oceľ (S235)	7800–7900 [5]	360–510 [6]	(46–65)*
Oceľ (celkovo)	7800–8000 [7]	295–2400 [7]	(37–300)*

*Hodnoty získané podielom pevnosti a hustoty slúžiace len na názorné porovnanie

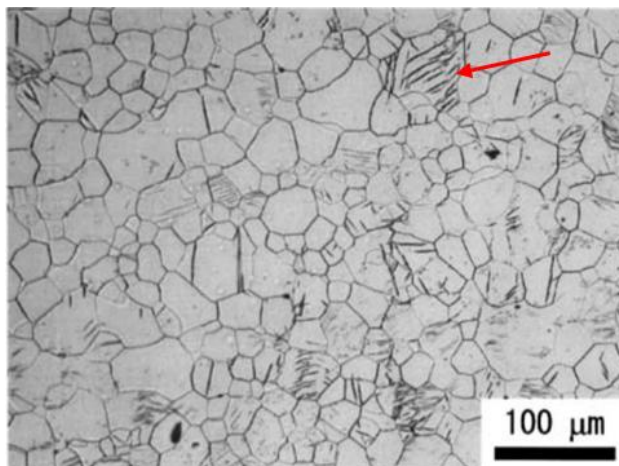
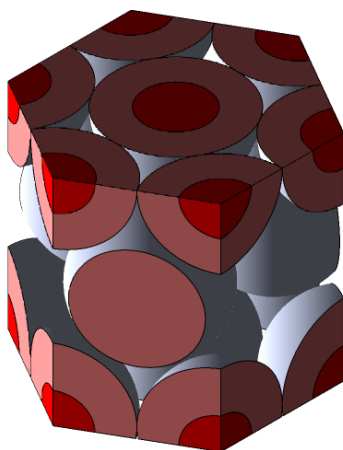
Na mechanické vlastnosti horčíka má vplyv mnoho faktorov, jedným z nich je aj spôsob spracovania tohto kovu. V tab. 2 sú uvedené najbežnejšie spôsoby spracovania čistého horčíka v kovovej forme a ich vplyv na vybrané mechanické vlastnosti. Podľa Prasada a kol. [2] je možné tvrdiť, že valcovanie má najpozitívnejší vplyv na pevnosť v ťahu aj tvrdosť podľa Brinella a naopak odlievanie kovu do formy z piesku spôsobovalo najnižšie hodnoty všetkých porovnávaných vlastností.

Tab. 2: Vybrané vlastnosti čistého horčíka podľa spôsobu spracovania [2]

Mechanická vlastnosť	Žiháný plech	Valcovaný plech	Odliatok do piesku	Extrudovaný profil
Medza klzu v ťahu $R_{p0,2}$ [MPa]	90–105	115–140	21	69–105
Medza pevnosti v ťahu R_m [MPa]	160–195	180–220	90	165–205
Tvrdosť podľa Brinella HB [-]	40–41	45–47	30	35

2.1.1 Kryštalická mriežka a mikroštruktúra horčíka

Kryštalová mriežka horčíka je hexagonálna tesne usporiadaná (HCP), jej 3D model je možné vidieť na obr. 1 vľavo [1][8]. Tento typ kryštalickej štruktúry má za následok obmedzenú tvárnosť za studena, preto sa tvárnenie horčíkových zliatin často uskutočňuje za tepla (typicky 300–450 °C), keď sa aktivuje viac sklzových systémov a materiál sa stáva poddajnejším [8].



Obr. 1: 3D model elementárnej bunky HCP (vľavo) [9]; Snímka mikroštruktúry extrudovaného čistého horčíka s vyznačeným tzv. dvojčatenia zín (vpravo) [10].

Snímka mikroštruktúry horčíka po extrúzii je zobrazená na obr. 1, vpravo. Je vidieť, že daný materiál je zložený z polyedrických zŕn, pričom v niektorých z nich je možné pozorovať jav zvaný ako dvojčatenie (vyznačené červenou šípkou). Tento jav je charakteristický pre kovy s kryštalovou mriežkou HCP, nakoľko majú nedostatok nezávislých klzných systémov potrebných pre prenos plastickej deformácie cez hranice zŕn [1]. Dvojčatenie sa tak aktivuje ako sekundárny deformačný mechanizmus, najmä počas deformácie za nižších teplôt alebo pri vyšších rýchlostiach deformácie [1].

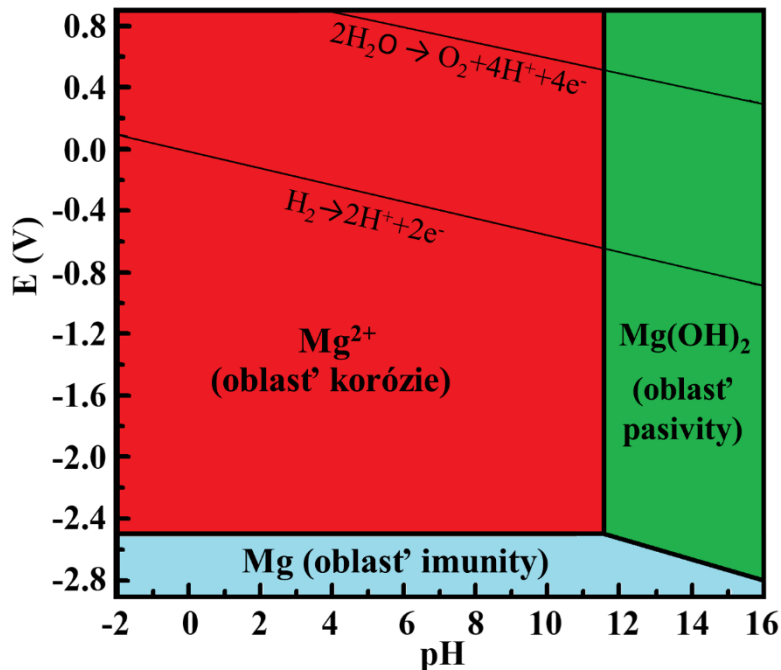
2.1.2 Chemická aktivita horčíka

Horčík je z chemického hľadiska mimoriadne reaktívny kov. Jeho štandardný elektródový potenciál voči štandardnej vodíkovej elektróde (SHE) pre reakciu (1) je $-2,37$ V, čo znamená, že horčík sa veľmi ľahko oxiduje [3][11].



Avšak komplexnejšie aktivitu horčíka popisuje Pourbaixov diagram, ktorý je možné vidieť na obr. 2. Tento diagram zobrazuje rovnovážne správanie horčíka v závislosti na elektródovom potenciáli a pH prostredia, v ktorom sa horčík nachádza. Na rozdiel od elektrochemickej rady napätia kovov, Pourbaixove diagramy zohľadňujú aj vytvorenie pasivačnej vrstvy na povrchu kovu, preto nie je možné posudzovať reálnu koróznú odolnosť len na základe hodnoty štandardného elektródového potenciálu [3]. Na vzduchu horčík reaguje s kyslíkom za vzniku oxidov (MgO) a v kontakte s vodou alebo vlhkosťou tvorí hydroxidy (Mg(OH)₂). Pillingov-Bedworthov pomer pre MgO vrstvu má však hodnotu menšiu ako 1, čo značí, že objem vzniknutého oxidu je menší ako objem spotrebovaného kovu [11]. Dôsledkom je, že oxidový film na povrchu horčíka neprekryje dokonale celý povrch a navyše býva porézny či popraskaný [3][11]. Za prítomnosti vlhkosti v neutrálnom a mierne zásaditom prostredí sa síce

tvorí aj vrstva $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ktorá môže tiež do určitej miery spomaľovať koróziu, no na dosiahnutie termodynamicky stabilnej pasivačnej vrstvy by bolo potrebné prostredie s $\text{pH} > 11,5$, ako ukazuje Pourbaixov diagram [12]. Avšak Pourbaixove diagramy nezohľadňujú kinetickú stránku reakcií, preto v dôsledku porézności a priepustnosti $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ vrstvy bude korózia prebiehať aj naďalej, aj keď veľmi pomaly [3]. Navyše, táto stabilita je podmienená dlhodobým udrжанím vysokej alkalinity prostredia a absenciou aj stopových množstiev agresívnych iónov (napr. Cl^-), čo je z praktického hľadiska veľmi nepravdepodobné.

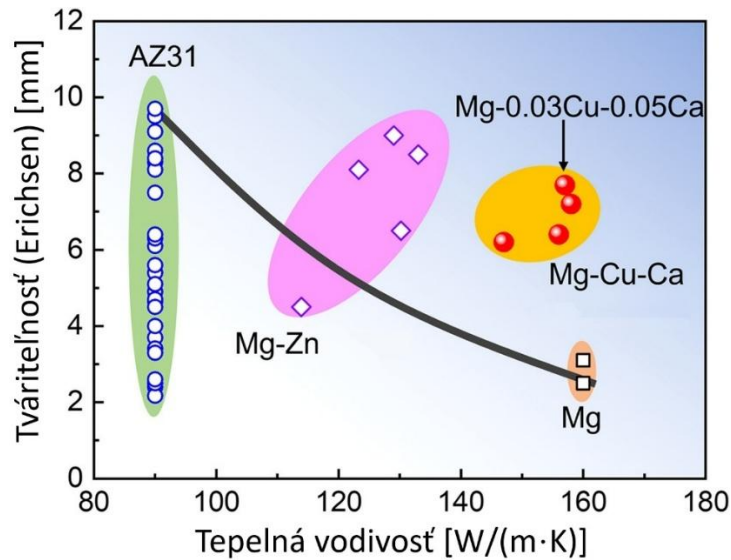


Obr. 2: Pourbaixov diagram horčíka pri teplote 25 °C – prebraté z [13].

2.2 Horčíkové zliatiny

Zliatiny horčíka sa najbežnejšie označujú podľa ASTM B275 písmenami podľa prvých dvoch najhojnejšie obsiahnutých legovacích prvkov a ich približnému obsahu v zliatine. Označenie AZ31 tak charakterizuje horčíkovú zliatinu, ktorej hlavnými legovacími prvkami sú hliník (~3 %) a zinok (~1 %).

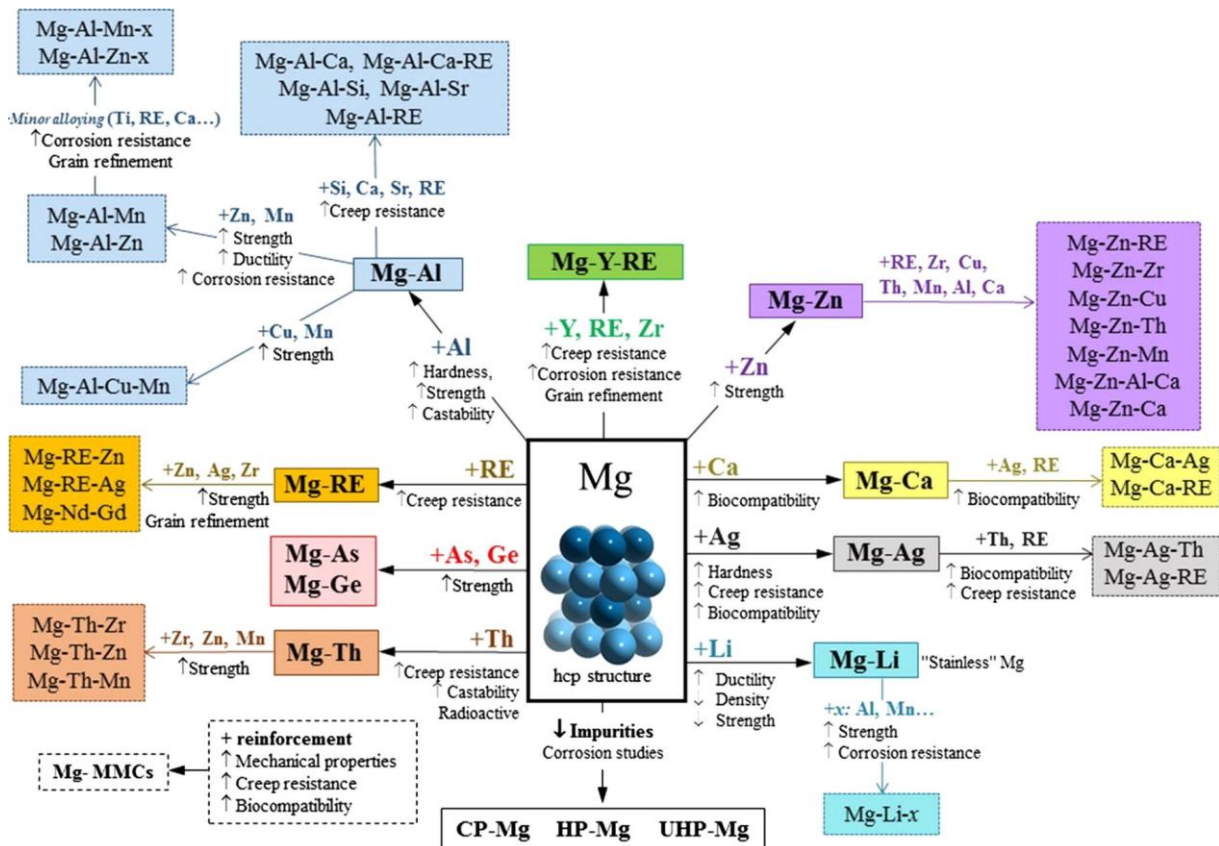
Horčíkové zliatiny sa vyvíjajú práve s cieľom zlepšiť mechanické a korózne vlastnosti čistého horčíka [11]. Tieto zliatiny možno rozdeliť do dvoch hlavných skupín podľa spôsobu spracovania: odlievane a tvárnené horčíkové zliatiny. Pričom všeobecne platí, že odlievane horčíkové zliatiny vykazujú horšie mechanické vlastnosti [2]. Tvárnené zliatiny sa vyrábajú sekundárnymi výrobnými procesmi, ako je extrúzia, kováčske lisovanie, valcovanie, SPD (silná plastická deformácia) a ECAP (ekvivalentné uhlové lisovanie) [2]. Výber horčíkových zliatin závisí od faktorov, ako je prostredie aplikácie, mechanická pevnosť, odolnosť proti korózii a požiadavky na spracovanie. Na obr. 3 je možné vidieť porovnanie tvárniteľnosti stanovenej podľa Erichsena a tepelnej vodivosti pre rôzne typy horčíkových zliatin a čistého horčíka. Týmto je možné poukázať na to, že legujúce prvky neovplyvňujú len mechanické a korózne vlastnosti ale komplexne vplyvajú na celú škálu vlastností horčíkových zliatin. Určité rozsahy sú na obr. 3 zobrazené kvôli rôznym možnostiam spracovania materiálu.



Obr. 3: Tvárniteľnosť a tepelná vodivosť vybraných horčíkových zliatin [14].

2.2.1 Legujúce a prvky v horčíkových zliatinách

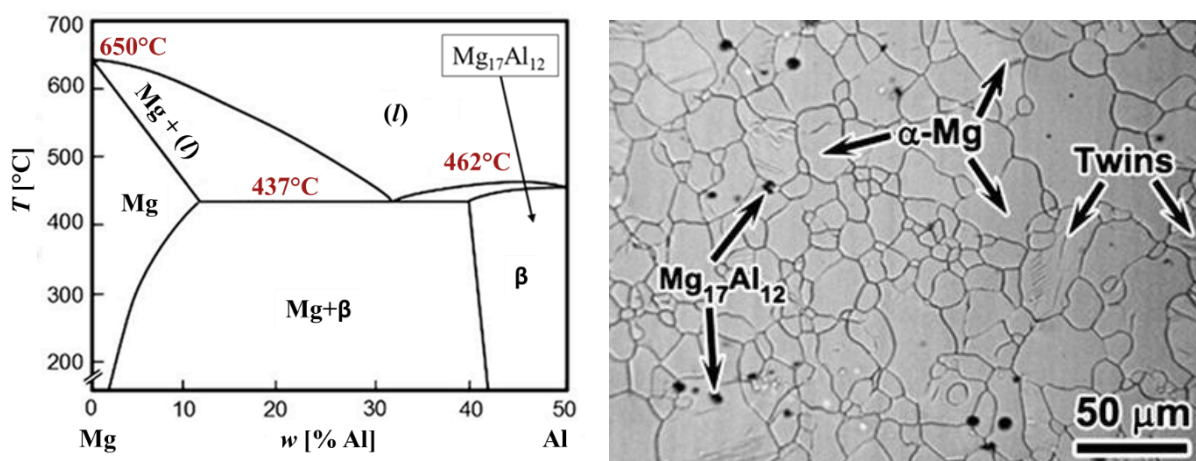
Najčastejšie legujúce prvky horčíkových zliatin sú hliník, zinok, mangán, ale aj prvky vzácnych zemín[1]. Ich prehľadný stručný vplyv na vlastnosti výsledných zliatin je možné vidieť na obr. 4.



Obr. 4: Stručná schéma vplyvu jednotlivých prvkov na vlastnosti horčíkových zliatin [15].

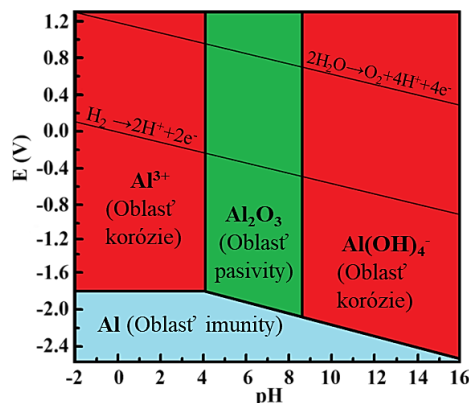
2.2.1.1 Hliník

Hliník je najvýznamnejším legovacím prvkom horčikových zliatin. Zvyšuje pevnosť zliatiny jednak v tuhom roztoku s horčíkom, ale aj tvorbou precipitačnej fázy β - $Mg_{17}Al_{12}$ [1][11]. Táto fáza vzniká presýtením tuhého roztoku s poklesom teploty, ako je možné vidieť na obr. 5 vľavo, kde je zobrazený rovnovážny binárny diagram Mg-Al. S poklesom teploty od najvyššej rovnovážnej rozpustnosti hliníka v horčíku (12,7 mol.% pri 437 °C [1]) začne táto rozpustnosť klesať a z roztoku sa vylučuje intermetalická fáza β - $Mg_{17}Al_{12}$. Ako grafický príklad môže poslúžiť snímka mikroštruktúry extrudovanej zliatiny AZ31 na obr. 5 vpravo, kde sú vyznačené zrná matrice vo forme tuhého roztoku (α -Mg) a fázy β - $Mg_{17}Al_{12}$, ktoré vznikli poväčšine na hraniciach zŕn matrice. Hliník navyše prispieva ku vzniku jemnozrnnejšej mikroštruktúry zliatiny, pokiaľ je jeho celkový obsah v rozmedzí 1–5 %



Obr. 5: Binárny diagram Mg–Al vľavo [15]; Snímka mikroštruktúry tvárnenej AZ31 vpravo [16].

Z hľadiska korózie môže mať hliník dvojnásobný efekt. V celkovom obsahu Al do 6 % môže dôjsť k zníženiu rýchlosti korózie, najmä z dôvodu zvýšenia kompaktnosti výslednej ochrannej vrstvy, tým, že ióny Al^{3+} môžu nahradiť Mg^{2+} v štruktúre $Mg(OH)_2$ [3]. Pasívna oblasť hliníka podľa Pourbaixovho diagramu na obr. 6 je v okolí neutrálneho pH, čo môže rozšíriť celkový pH interval pasivity tuhého roztoku Mg-Al [3]. Navyše fázy β - $Mg_{17}Al_{12}$ prítomné v štruktúre v malom množstve môžu pôsobiť ako bariéry a tiež znižovať rýchlosť korózie svojim pasívnejším charakterom [11]. Avšak nad 9 % obsahu hliníka môže dochádzať k nerovnomernej distribúcii tejto β -fázy, ktorá je elektrochemicky ušľachtilejšia než matrica tvorená tuhým roztokom a môže tak pôsobiť ako katóda, pri mikrogalvanickej korózii v okolí týchto fáz [3][17].



Obr. 6: Pourbaixov diagram hliníka vpravo – prebraté z [13].

2.2.1.2 Zinok

Zinok taktiež patrí medzi najčastejšie používané legujúce prvky v horčíkových zliatinách. Po pridaní zinku vykazujú zliatiny zvýšenú pevnosť, najmä v kombinácii s hliníkom, kde zinok prispieva k spevňovaniu tuhého roztoku [2][15]. Taktiež zvyšuje ťažnosť [15]. Okrem zlepšenia mechanických vlastností má zinok priaznivý vplyv aj na technologické vlastnosti, nakoľko jeho prídavok zvyšuje zvárateľnosť zliatin [2]. Zinok tiež pozitívne ovplyvňuje koróznú odolnosť Mg zliatin tým, že viaže škodlivé nečistoty, ako sú nikel a železo, čím znižuje ich katodickú aktivitu a minimalizuje vznik mikrogalvanických článkov [2]. Podľa niektorých štúdií môže zinok zvyšovať pevnosť zliatin až do jeho obsahu 6 %. Odporúčaný hmotnostný podiel zinku v horčíkových zliatinách však je len do 2,5 % [2]. Pri vyšších koncentráciách bolo v niektorých štúdiách pozorované zvýšenie koróznej rýchlosti a väčšia tendencia zliatin podliehať koróznemu praskaniu pod napätím [2][3][11]. Tento jav spôsobuje náhly lom materiálu za súčasného pôsobenia korózneho prostredia a ťahového napätia už pri napätiach nižších ako je medza pevnosti daného materiálu.

V prostredí in-vivo vykazuje zinok priaznivý účinok na biokorózne správanie, nakoľko znižuje vývoj vodíka, čím zlepšuje biokompatibilitu horčíkových implantátov [2].

2.2.1.3 Mangán

Legovanie mangánom je osvedčený spôsob zvyšovania koróznej odolnosti horčíkových zliatin. V prítomnosti Al reaguje so železom a čiastočne tiež s niklom (Ni) a meďou (Cu) za vzniku intermetalických zlúčenín typu $Al_8(Mn,Fe)_5$ [18]. Tieto zlúčeniny sa vylučujú už počas tuhnutia taveniny a môžu tak sedimentovať a byť následne zo zliatiny odstránené. Tento proces umožňuje výrazne znížiť obsah nečistôt Fe z matrice [18][19]. Zvyškové množstvo Fe sa viaže v stabilnejších fázach bohatých na Mn, ktoré sú elektrochemicky menej aktívne [19]. Napriek tomu, nadbytočný obsah Mn však môže zvýšiť koróznú rýchlosť vytváraním nadmerného množstva týchto fáz. Navyše mangán tvorí niekoľko typov zlúčenín s hliníkom so všeobecným vzorcom Al_xMn_y [18]. Bežný obsah Mn je podľa potreby v rozmedzí 0,15–1,50 % , pričom je dodržaný pomer $Fe/Mn \leq 0,032$ [19].

Navyše, Mn vplýva aj na technologické vlastnosti, nakoľko zlepšuje extrudovateľnosť a tiež má určitý vplyv na mechanické vlastnosti v podobe mierneho zvýšenia medze klzu v ťahu a tlaku [1]. Podľa Esmailyho a kol. [15] môže priaznivo pôsobiť na zjemnenie zrna.

2.2.1.4 Vápnik

Pridanie vápnika (Ca) má priaznivý vplyv na ťažnosť a zjemnenie mikroštruktúry, čo vedie aj k zlepšeniu spracovateľnosti [1][20]. Okrem toho vykazuje vápnik spolu so stronciom povrchovo aktívne správanie, nakoľko podporujú tvorbu ochrannej vrstvy vo forme hydroxyapatitu v prostredí in-vivo, čím znižujú rýchlosť korózie [1]. Vplyv Ca na korózne vlastnosti vo svojej štúdií overili aj Xie a kol, [21], ktorí modifikovali zliatinu AZ31 prídavkom vápnika v koncentráciách od 0,1–1,5 %. Na základe ich štúdie sa preukázalo, že vďaka prídavku Ca (0,5 %) bola korózná rýchlosť sedemkrát nižšia v porovnaní s nemodifikovanou zliatinou AZ31. Nad touto hodnotou koncentrácie Ca rýchlosť korózie opäť stúpala, ale stále bola podstatne nižšia ako v prípade AZ31 bez pridaného obsahu Ca. Vápnik pozitívne vplýva aj na biokompatibilitu pokiaľ neprekročí celkový obsah 1 % [22].

Na druhej strane je treba podotknúť, že maximálna rovnovážna rozpustnosť vápnika v horčíku je približne 1,34 % pri 521 °C [22][23] a so znižujúcou sa teplotou ďalej klesá, pričom sa z roztoku vylučujú fázy Mg_2Ca . Výskyt týchto fáz je nežiadúci, nakoľko tieto

zlúčeniny sú spojené slabou väzbou a sú nestabilné [1] a tiež môžu zvýšiť rýchlosť korózie v prostredí in-vivo [23].

2.2.1.5 Prvky vzácnych zemín

Prvky vzácnych zemín (REE) je možné rozdeliť na základe ich rozpustnosti v Mg v tuhom roztoku do dvoch kategórií. Pomerne dobre rozpustné REE sú napríklad: Y, Gd, Tb, Dy [23]. Medzi REE s takmer žiadnou rozpustnosťou v Mg patria Nd, La, Ce, Pr, Sm a Eu [23]. Prvky oboch skupín vplyvajú pozitívne na korózne vlastnosti, pevnosť a na odolnosť proti krípu, a to aj pri teplotách okolo 200 °C [20][23].

2.2.2 Nežiadúce prvky v horčíkových zliatinách

Výskyt prvkov ako železo, nikel, meď a kobalt v horčíkových zliatinách je výrazne nežiadúci, pretože už stopové množstvo týchto prvkov tvorí v zliatine mikrogalvanické katódové miesta a urýchľujú tak koróziu týchto zliatin [3][24]. Toto katódové správanie spočíva hlavne v pomerne vysokom rozdiely štandardných elektródových potenciálov, ktoré sú uvedené v tab. 3. Je vidieť, že reakcia charakteristická pre Mg má najzápornejší elektródový potenciál spomedzi ostatných uvedených reakcií.

Železo je najbežnejšou nečistotou, ktorá pochádza z procesov redukcie horčíka, miešania viacerých zliatin a tiež aj z oceľových nádob alebo nástrojov používaných v horčíkovom priemysle na tavenie, skladovanie alebo nalievanie [19].

Tab. 3: Štandardné elektródové potenciály E_0 pre reakcie vybraných kovov a ich rozdiel oproti reakcii charakteristickej pre Mg [3][25].

Reakcia	E_0 [V]	$(E_{0;x} - E_{0;Mg})$ [V]
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg (s)$	-2,37	-
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe (s)$	-0,44	1,93
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni (s)$	-0,26	2,11
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu (s)$	+0,52	2,89
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co (s)$	-0,28	2,09

2.2.3 Zliatina AZ31

AZ31 patrí medzi najčastejšie používané horčíkové zliatiny zo systému Mg–Al–Zn [27]. Jej chemické zloženie, ktoré popisuje norma ASTM B90/B90M je možné vidieť v tab. 4. Spomínaná norma definuje zliatinu AZ31B, čo predstavuje pomerne dobre rozšírenú komerčnú variantu AZ31. Kombinácia týchto prvkov zabezpečuje vyvážené mechanické a technologické vlastnosti: dobrú pevnosť, primeranú koróznú odolnosť a výbornú spracovateľnosť za tepla, v dôsledku nižšieho celkového obsahu legujúcich prvkov [1][27]. Zliatina AZ31 sa vyrába najmä vo forme tvárnených polotovarov, ako sú plechy, profily alebo dosky.

Tab. 4: Chemické zloženie zliatiny AZ31B podľa normy ASTM B90/B90M – 21 [26].

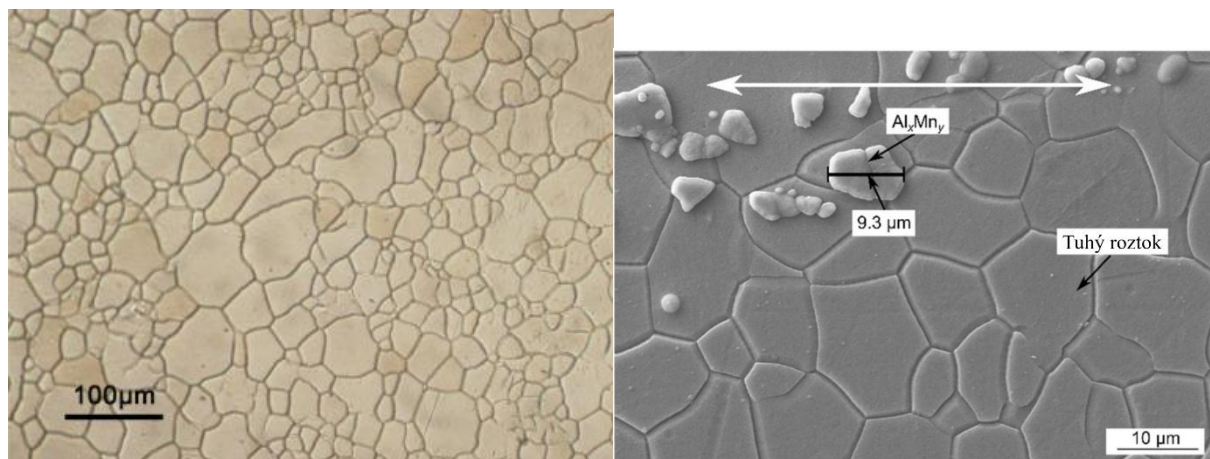
Prvky	Al	Mn	Zn	Ca	Cu	Fe	Ni	Si	Mg
w [%]	2,5–3,5	0,20–1,0	0,6–1,4	0,04	<0,05	<0,005	<0,005	<0,10	Zvyšok

Mechanické vlastnosti zliatiny AZ31 sa môžu výrazne líšiť v závislosti od spôsobu spracovania. Môže sa tak jednať napríklad o extrúziu, valcovanie, lisovanie, no na konečné vlastnosti majú vplyv aj faktory ako teplota, tlak počas spracovania, typ zvolenej extrúzie a mnoho ďalších. Základné rozsahy pevností podľa typu spracovania uvádza norma ASTM B90/B90M v **Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov.**, kde jednotlivé označenia predstavujú históriu tepelného a mechanického spracovania. Pričom označením „O“ sa myslí žiháný stav, „H24“ reprezentuje deformačné spevnenie a čiastočne rekryštalizovaný stav žiháním a „H26“ označuje vyššie deformačné spevnenie a nižší stupeň rekryštalizácie taktiež spôsobený žiháním [26].

Tab. 5: Mechanické vlastnosti zliatiny AZ31B podľa normy ASTM B90/B90M – 21 [26].

Označenie zliatiny	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	ϵ_m [%]
AZ31B-O	-	220	20–25
AZ31B-H24	125–200	235–270	10–12
AZ31B-H26	145–185	240–270	6–8

Snímka mikroštruktúry tvárnenej zliatiny AZ31 valcovaním za tepla je zobrazená na obr. 7. Za pomoci svetelného mikroskopu je možné vidieť orientáciu a veľkosť polyedrických zŕn tuhého roztoku α -Mg, ktorý označuje rozpustený hliník a zinok v horčíku. Na tomto obrázku nie je možné pozorovať výskyt fázy β -Mg₁₇Al₁₂, nakoľko je táto fáza citlivá na nízky obsah hliníka a tiež tepelné spracovanie zliatiny [27]. V detailnom zábere zo SEM je možné okrem zŕn tuhého roztoku horčíka s prísadovými prvkami pozorovať aj prítomnosť intermetalickej zlúčeniny Al_xMn_y, ktorá sa tvorí v dôsledku legovania AZ31 mangánom.



Obr. 7: Mikroštruktúra AZ31 pod svetelným mikroskopom – vľavo [28]; Detail mikroštruktúry AZ31 získaný pomocou SEM – vpravo [29].

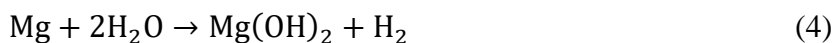
2.3 Korózia horčíkových zliatin

2.3.1 Korózia vo vodnom prostredí

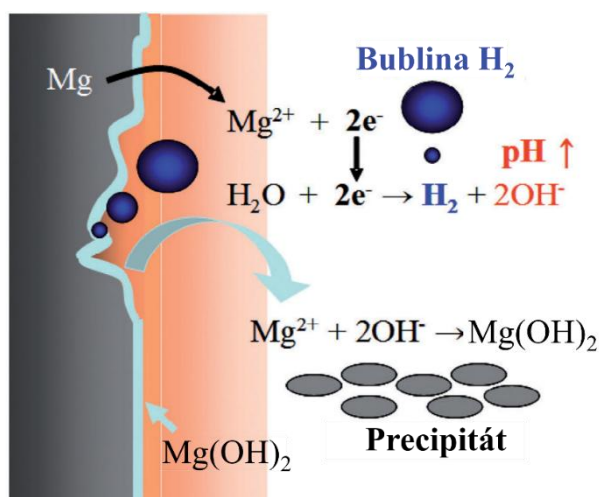
Tendenciu horčíkových zliatin korodovať je možné čiastočne charakterizovať chemickou aktivitou horčíka, ktorá je uvedená v kapitole 2.1.2. Zliatiny však na rozdiel od horčíka s vysokou čistotou obsahujú aj legovacie prvky, ktoré majú za následok tvorbu intermetalických fáz, zmenu mikroštruktúry, posilnenie stability ochrannej vrstvy, pričom tieto faktory významne ovplyvňujú korózne vlastnosti horčíkových zliatin [3][11]. Ide tak o komplexný proces, ktorého súčasťou je anodické rozpúšťanie horčíka podľa reakcie (2), a katodická redukcia vody (3) [17].



Kombináciou reakcie (2) a (3) je možné popísať vznik $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ako hlavného korózneho produktu (vid' reakciu (4)), ktorý je vo vodnom prostredí len málo rozpustný [17]. Vrstva korózných produktov sa tvorí v mieste kontaktu zliatiny a prostredia a má vzhľad bielej tenkej vrstvy na povrchu zliatiny.



Mechanizmus korózie a tvorby tejto vrstvy je možné vidieť na obr. 7. Pri tvorbe OH^- iónov sa zvyšuje hodnota pH, čo napomáha stabilite a kompaktnosti ochrannej vrstvy [30]. Táto vrstva však vo väčšine prípadov slúži len ako kinetická bariéra, ktorá koróziu spomaľuje, no úplne nezastavuje, a to najmä z dôvodu jej poréznej mikroštruktúry a absencie schopnosti samoregenerácie [3][30].



Obr. 8: Schematické zobrazenie mechanizmu korózie horčíkových zliatin vo vodnom prostredí [30].

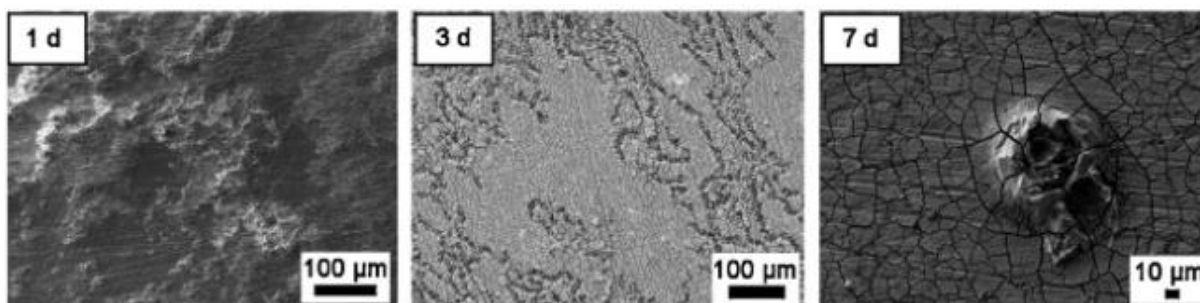
2.3.2 Korózia v prítomnosti chloridov

V prostredí s prítomnými chloridovými iónmi (Cl^-) je vrstva $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nestabilná a dochádza k jej narúšaniu. Tento proces charakterizuje reakcia (5) [17].



Chlorid horečnatý (MgCl_2) je vo vode vysoko rozpustný, takže namiesto ochrannej vrstvy sa odkryje povrch neskorodovaného kovu a v jeho blízkosti ostanú voľné hydroxidové ióny, ktoré sa regenerovali počas reakcie (5). Proces korózie tak pokračuje v danom mieste viac do hĺbky, nakoľko sa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ neustále rozpúšťa a odkrýva tým povrch zliatiny, ktorý podlieha ďalšej korózii. Prítomnosť aj malého množstva Cl^- preto výrazne zvyšuje koróznú rýchlosť horčička a jeho zliatin [3]. V prípade zliatiny AZ31, prítomnosť ~3 % Al a ~1 % Zn pomáha vytvárať súvislejšiu ochrannú vrstvu oxidov a hydroxidov, než akú má čistý horčik, no napriek tomu bez povrchovej úpravy stále koroduje relatívne rýchlo v chloridových médiách a potrebuje dodatočnú ochranu [11][31].

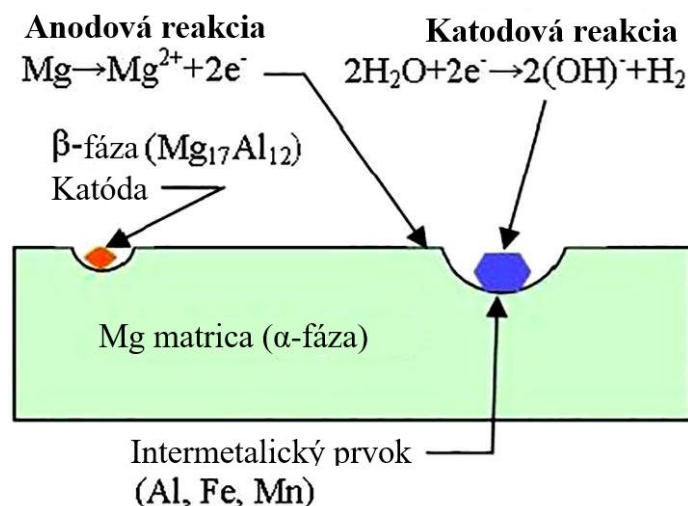
Mechanizmus korózie v chloridových roztokoch má zvyčajne lokálny charakter, nakoľko sú opätovne napádané oblasti, kde došlo k prierazu ochrannej vrstvy Cl^- iónmi. V týchto miestach sa Mg intenzívne rozpúšťa a uvoľňuje H_2 , kým okolitý povrch môže byť dočasne pokrytý hydroxidom a koroduje pomalšie. V tomto dôsledku vznikajú tzv. jamkové korózie (resp. pitting) [17]. Vzniknuté korózne jamky sú typicky pomerne plytké, z dôvodu lokálne zvýšeného pH v okolí jamky, čo podporuje stabilitu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a brzdí tak ich rast do hĺbky [3]. Dochádza tak k plošne sa šíriacej korózii vo forme nitkových (filiformných) útvarov a následnému vzniku nových jamiek inde na povrchu. Výsledkom je obraz nepravidelnej jamkovej korózie, ktorá je však často poprepájaná sieťou nitkovej korózie a môže sa rozšíriť tak, že pokryje celý povrch [32]. Morfológiu povrchov AZ31 po korózii v 0,9% roztoku NaCl skúmali Zhu a spol. [32]. Časť ich výsledkov je možné vidieť na obr. 9, kde je viditeľná ako nitková, tak jamková korózia. Jamkovú koróziu zobrazujú autori po 7 d, ale nakoľko ide o detailný záber, je možné predpokladať, že v rámci nitkovej korózie, ktorá je dobre viditeľná po 3 d sa tiež nachádzajú aj korózne jamky, ktoré ale pri danom zväčšení nie je možné zreteľne rozlíšiť.



Obr. 9: Snímky povrchov AZ31 ponorenej v 0,9% NaCl po dobu 1 a 3 dní a detail morfológie po 7 d ponoru vpravo [32].

2.3.3 Galvanická korózia

Ďalším špecifikom horčíkových zliatin je korózia z dôvodu tvorby mikrogalvanických článkov v ich mikroštruktúre [3]. Väčšina komerčných zliatin obsahuje okrem primárnej α -Mg matrice aj intermetalické fázy, ako Al_xMn_y , Al_xZn_y , prípadne β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Tieto fázy majú kladnejšie štandardné elektródové napätie než matrica, pretože sú bohatšie na ušľachtilejšie prvky [3][17]. Z toho dôvodu sa stávajú katódami v galvanickom páre voči Mg matrici. Počas galvanickej korózie sa tak matrica tuhého roztoku α -Mg v okolí týchto sekundárnych fáz stáva anódou a selektívne sa rozpúšťa okolo nich [24]. Tak vznikajú lokálne korózne lézie, ktoré sú sústredené okolo intermetalických fáz, ako je uvedené na schematickom nákrese mechanizmu galvanickej korózie na obr. 10. Napríklad v zliatine AZ31 sa pozoruje, že korózia často iniciuje v okolí častíc Al_xMn_y alebo zvyškov β -fázy. Tento jav vedie k tzv. metalograficky ovplyvnenej korózii, keďže charakter a distribúcia intermetalík silno ovplyvní mieru jamkovej korózie. Ak sú sekundárne fázy veľmi jemné a rovnomerné, môže sa ich katódový účinok zmierniť alebo dokonca môžu vplyvať aj ako protikorózne bariéry na hraniciach zrn. Naopak, prítomnosť veľkých katódových častíc, ktoré navyše obsahujú napríklad železo môže spôsobiť v ich blízkosti hlbokú jamkovú koróziu [24].



Obr. 10: Nákreš mechanizmu galvanickej korózie spôsobenej intermetalickými fázami [17].

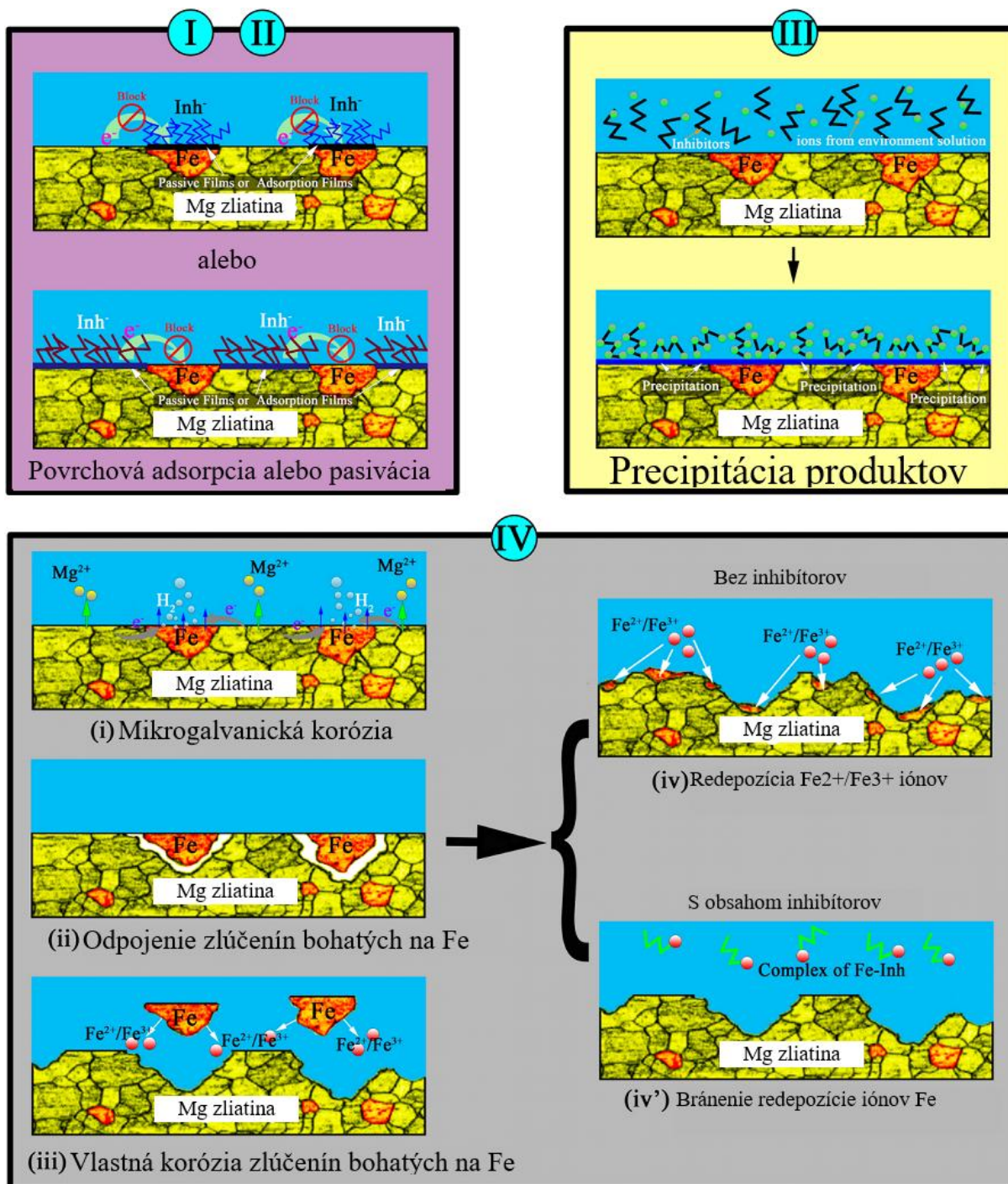
2.4 Inhibítory korózie

Ochranná vrstva, ktorá sa prirodzene tvorí na horčíkových zliatinách je tenká a nerovnomerná, čo obmedzuje jej účinnosť v korozívnom prostredí. Pre praktické využitie je dôležité, aby zliatiny horčíka odolali koróznym účinkom prostredia minimálne po požadovanú dobu ich aplikácie. Z toho dôvodu boli vyvinuté rôzne metódy a stratégie protikorózneho ochrany, ku ktorým patria vhodné legovacie prvky, ako aj technologické spracovanie, tvorba ochranných konverzných povlakov (LDH), anodické oxidovanie plazmovou elektrolytickou oxidáciou (PEO), ale aj prídanie inhibítorov korózie do prostredia, do ktorého je zliatina uložená [33][34][35].

Korózne inhibítory patria k čoraz viac rozvíjajúcim sa metódam znižovania korózneho rýchlosti, či už priamo v prevádzkovom prostredí alebo integrovaných do povlakov. Inhibítory sú chemické látky, ktoré sa pridávajú v pomerne nízkych koncentráciách do korozívneho prostredia a výrazne spomaľujú koróziu daného materiálu [33]. Podľa typu inhibovanej reakcie je možné inhibítory rozdeliť na anodické, katódické a zmiešané. Anodické blokujú anódovú

reakciu tým, že spomalia rozpúšťanie Mg vytvorením pasívnej vrstvy alebo chelataciou iónov Mg^{2+} . Katodické blokujú katódovú reakciu tým, že spomalia uvoľňovanie vodíka, napríklad pokrytím katalytických miest pre vodíkovú reakciu [33]. Niektoré patria do skupiny tzv. zmiešaných inhibítorov, čiže majú vplyv na obidve čiastkové reakcie. Pre horčíkové zliatiny je dôležité rýchle pôsobenie inhibítorov, nakoľko musia reagovať s povrchom skôr, než dôjde k nezvratnému lokálnemu poškodeniu [11].

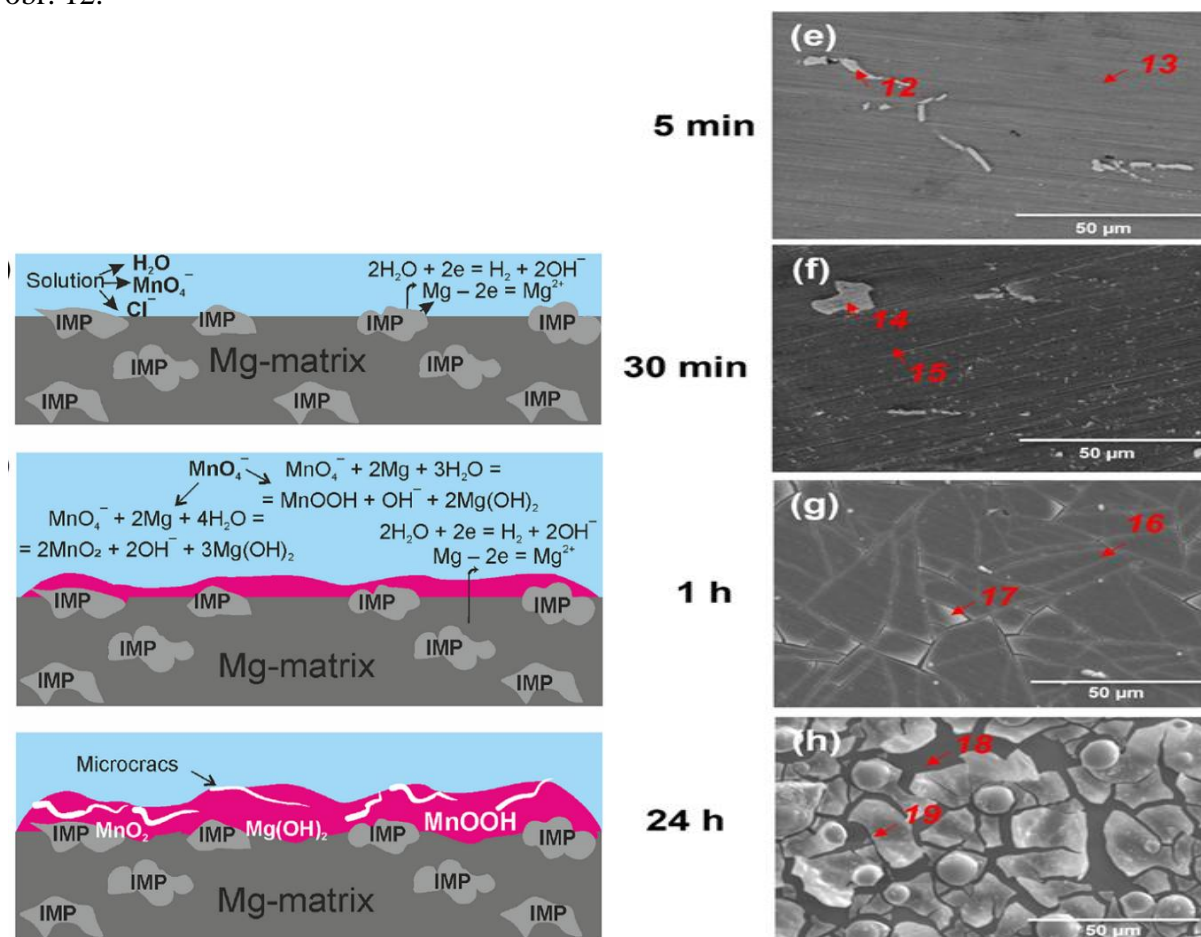
Ďalšou možnou vlastnosťou, na základe ktorej je možné rozdeliť inhibítory je spôsob akým dochádza k inhibícii – vid' obr. 11.



Obr. 11: Rôzne mechanizmy inhibítorov na ochranu mg zliatin pred koróziou [36].

Podľa Zhanga a spol. [36] existujú 4 typy inhibičných mechanizmov. Prvé dva z nich je možné popísať povrchovou adsorpciou alebo povrchovou pasiváciou, kedy sú molekuly inhibítorov chemi- alebo fyzisorbované na povrchu zliatiny a izolujú elektrické spojenie medzi mikrogalvanickými článkami. Môže ísť o adsorpciu na povrchu obsahujúcom α -Mg, pričom tieto inhibítory tak bránia kontaktu matrice s koróznym prostredím alebo ide o adsorpciu na povrchu ušľachtilejších fáz, napríklad bohatých na Fe, pričom zabráni prístupu korózneho prostredia k týmto fázam a nedôjde tak k odberu elektrónov z matrice v prospech týchto fáz [36]. Medzi túto skupinu inhibítorov je možné zaradiť organické inhibítory akým je napríklad N-lauroylsarkosín [36].

Ďalším princípom inhibície môže byť aj tvorba precipitačnej vrstvy, kedy častice inhibítora reagujú s okolitými iónmi z prostredia za vzniku nerozpustných zlúčenín, ktoré sa vylúčia na povrchu zliatiny a môžu tak zabrániť ďalšej korózii [11][36]. Na základe tohto mechanizmu fungujú inhibítory ako napríklad manganistan draselný (KMnO_4). Dochádza k tvorbe ochranných vrstiev obsahujúcich oxidy (MnO_2) a hydroxidy mangánu (MnOOH), ktoré znižujú rýchlosť korózie. Tieto vrstvy pôsobia ako bariéra, ktorá bráni prístupu korozívnych látok k povrchu zliatiny. Túto vlastnosť diskutujú vo svojej štúdii aj Osipenko a Kazach [11], pričom skúmali vplyv KMnO_4 v koncentrácii $0,15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ na koróznou odolnosť AZ31 v prostredí $0,05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl. Z ich výsledkov vyplýva výrazné zníženie korózneho rýchlosti na základe tvorby ochrannej vrstvy na povrchu AZ31 po expozícii v koróznom prostredí, ako naznačuje aj obr. 12.



Obr. 12: Schéma tvorby ochrannej vrstvy prídavkom KMnO_4 vľavo [11]; SEM fotografie po korózii vpravo [11].

Štvrtým a posledným mechanizmom uvedeným v štúdiu Zhanga a spol. [36] je inhibícia, ktorá nastáva po galvanickej korózii v okolí zlúčenín bohatých na Fe. Po ich odlúčení z povrchu zliatiny a vlastnej korózii v roztoku prostredia sa pomocou inhibítora spustí tvorba komplexných zlúčenín s Fe^{2+} a Fe^{3+} iónmi v okolitom prostredí. Tým sa môže zabrániť k opakovanému adsorbovaniu týchto iónov na povrch zliatiny, čím sa zabráni ďalšej galvanickej korózii. Podľa Lamaky a kol [37] sa osvedčili inhibítory na báze oxalátov, kyanidov, salicylátov a tiokyanátov práve na vychytávanie týchto železnato-železitých iónov na tvorbu rozpustných, ale pasívnych komplexov, ktoré zabraňujú ich opätovnej adsorpcii na povrch zliatiny.

Vaghefinazari a kol. [33] vo svojej štúdiu identifikujú najperspektívnejšie skupiny inhibítorov – karboxyláty, fosfáty, fluoridy, zlúčeniny vzácnych zemín a organické tenzidy. Taktiež zdôrazňujú nutnosť kombinovať inhibítory s povlakmi, nakoľko samotné inhibítory nezaručia dlhodobú ochranu. Súčasná efektívna metóda je napríklad tvorba tzv. „inteligentných“ povlakov vo forme kombinácie inhibítorov so silikátmi, nanočasticami, a polymérnymi matricami. Výsledkom sú samoregeneračné vlastnosti, kedy sa inhibítory aktivujú až pri výskyte korózných defektov. Ako príklad je možné uviesť použitie kapsulovaných inhibítorov v nanomateriáloch (napr. v LDH), ktoré uvoľňujú látky po narušení povlaku [38].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Materiál na prípravu vzoriek

Pre ponorové a potenciodynamické polarizačné testy boli použité vzorky tvárnenej zliatiny AZ31, z ktorej boli následne pomocou elektrickej píly Discotom-6, STRUERS vyrezané telesá s rozmermi približne 20×20×5 mm. Povrch analytických strán vzoriek bol upravený brúsnym papierom so zrnitosťou P1200.

Ťahové telieska boli v tvare tzv. „dogbonu“ už dodané a taktiež sa jednalo o tvárnenú zliatinu AZ31. Ich rozmery analytickej časti boli 25×5×5 mm, pričom celý ich povrch bol upravený brúsnymi papiermi so zrnitosťou P1200 a následne P2500. Následne boli ich časti slúžiace na úchyt pokryté priesvitným ochranným lakom, ktorý počas ponoru v korozívnom prostredí bránil skorodovaniu týchto častí.

3.2 Príprava korózných prostredí

Išlo vždy o vodné roztoky s koncentráciou chloridu sodného (NaCl) 0,15 mol·dm⁻³ s prídavkom alebo bez prídavku rôznych koncentrácií inhibítorov (tab. 6). Ako inhibítory boli zvolené kyselina vínna (TA) a kyselina šťaveľová (OA). Po príprave roztokov s danými koncentraciami NaCl a TA alebo OA nasledovala úprava pH na hodnotu (7,0 ± 0,5). Po odležaní roztoku minimálne 24 h bolo pH opäť skontrolované a prípadne upravené opäť na hodnotu (7,0 ± 0,5). Zvyšovanie hodnoty pH bolo vykonané pomocou prídavku hydroxidu sodného (NaOH). Pre prípadnú potrebu znižovania hodnoty pH bolo z každého roztoku odobraté rezervné množstvo cca 50 ml s pôvodnou hodnotou pH hneď po namiešaní. Do každého pripraveného roztoku bolo pridaných pár kvapiek azidu sodného (NaN₃) kvôli jeho antimikrobiálnym účinkom.

Tab. 6: Zoznam pripravených roztokov s uvedenými koncentraciami NaCl a inhibítorov

Označenie	Zložka 1	c_1 [mol·dm ⁻³]	Zložka 2	c_2 [mol·dm ⁻³]
0,15 M NaCl	NaCl	0,15	–	–
10 mM OA	NaCl	0,15	OA	0,010
25 mM OA	NaCl	0,15	OA	0,025
50 mM OA	NaCl	0,15	OA	0,050
5 mM TA	NaCl	0,15	TA	0,005
10 mM TA	NaCl	0,15	TA	0,010
25 mM TA	NaCl	0,15	TA	0,025
50 mM TA	NaCl	0,15	TA	0,050

NaCl – chlorid sodný; OA – kyselina šťaveľová; TA – kyselina vínna

3.3 Ponorové testy

Po príprave vzoriek AZ31 a roztoku ako korózneho prostredia, bola vzorka uchytená na bočnom kruhovom otvore ponorovej cely. Následne bol do každej z ciel naliaty roztok s upraveným pH v celkovom objeme 200 ml. Ponorené vzorky v celách boli následne ponechané pri laboratórnej teplote po určitú dobu expozície v danom roztoku. Ponorové testy trvali 7 dní pre každú koncentráciu NaCl a TA alebo OA uvedenú v tab. 6. Následne, pre koncentrácie javiace sa ako ideálne boli vykonané ešte dodatočné ponorové testy, ktoré

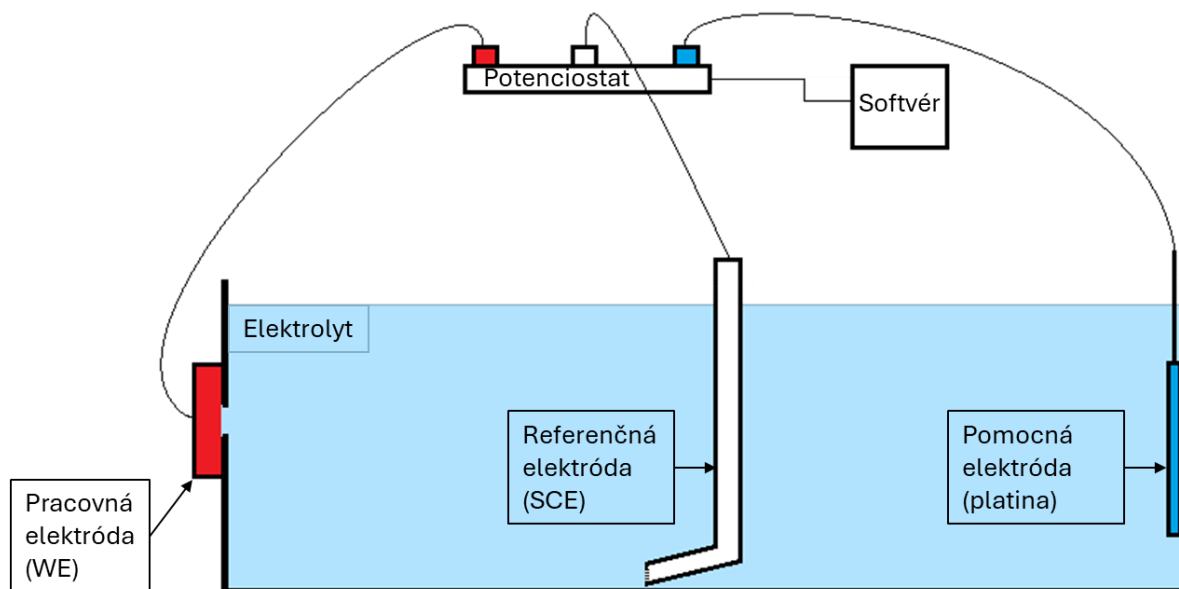
trvali 1 h, 1 d, 3 d a 7 d. Pre tieto koncentrácie roztokov bolo vykonané meranie hodnoty pH nie len pred, ale aj po ponorovom teste. Ponorové testy boli vykonané s cieľom pozorovania tvorby korózných produktov na povrchu AZ31 pri rôznych koncentráciách inhibítorov a dobe vystavenia AZ31 koróznemu prostrediu.

3.4 Potenciodynamická polarizácia

Potenciodynamická polarizačná skúška (PDP), ktorej predchádzal mód voľného obvodového potenciálu (OCP) v trvaní 1 h bola vykonaná pre každú koncentráciu NaCl a OA alebo TA (tab. 6). Po vyhodnotení boli pre ideálne koncentrácie vykonané dodatočné PDP, ktorým predchádzalo OCP v trvaní 24 h. Tieto merania boli vykonané v špeciálne upravených ponorových celách, ako je možné vidieť na obr. 13, kde je zobrazené trojelektrodové zapojenie. Ako pracovná elektróda tak slúžila vzorka AZ31, referenčnú elektródu predstavovala nasýtená kalomelová elektróda a pomocná elektróda bola tvorená platinovou sieťkou. Tieto merania prebiehali za použitia analytického potenciostatu VSP-300. PDP analýzy boli vykonané s cieľom stanoviť korózný potenciál Experimentálna účinnosť inhibície korózie jednotlivých koncentrácií inhibítorov bola vypočítaná podľa vzťahu (6):

$$\eta_{\text{inh}} = \frac{i_{\text{kor; NaCl}} - i_{\text{kor; inhibítor}}}{i_{\text{kor; NaCl}}} \cdot 100 \%, \quad (6)$$

kde $i_{\text{kor; NaCl}}$ a $i_{\text{kor; inhibítor}}$ predstavujú experimentálne stanovené korózne prúdové hustoty referenčného roztoku NaCl a roztoku NaCl s pridaným určitým množstvom inhibítora.



Obr. 13: Nákres zapojenia jednotlivých elektród počas PDP.

3.5 Príprava metalografických výbrusov

Po skončení ponorových testov v trvaní 1 d a 7 d v roztokoch ideálnych koncentrácií inhibítorov a referenčného roztoku NaCl boli vzorky z týchto testov použité na prípravu metalografických výbrusov. Tomu zodpovedalo priečne prerezanie vzoriek na polovicu, za pomoci elektrickej píly DiscTom-6, Struers. Prerezané časti vzoriek boli následne zaliate do epoxidovej živice Aka-Resin zmiešanej s vytvrdzovadlom Aka-Cure. Vzorky boli

umiestnené do živice tak, aby bolo možné pozorovať ich plochu priečného rezu. Povrch takto zaliatých vzoriek bol upravený brúsnymi papiermi so zrnitosťou P1200 a P2500 a následným leštením s diamantovou pastou o veľkosti častíc 3 μm a 1 μm. Takto pripravené vzorky boli následne pozlatené po dobu 60 s a analyzované na SEM s aktívnym detektorom pre späťne odrazené elektróny.

3.6 Pevnosť v ťahu

Použitých 12 ks ťahových teliesok vzorky AZ31 je možné rozdeliť do 4 skupín podľa roztoku, v ktorom boli ponorené (uvedené v tab. 7). Ťahové telieska boli po danom čase ponoru poslané na pobočku Akadémie vied ČR, kde boli vykonané samotné pevnosti v ťahu so zvolenými parametrami: silová hlava: 250 kN, predzaťaženie: 100 N, testovacia rýchlosť: 1 mm/min, rýchlosť na meranie modulu pružnosti: 1 mm/min. Použitý prístroj Zwick, Roell. Z literatúry boli prebraté nasledujúce vzťahy na výpočet týchto vlastností: Miera zachovania mechanických vlastností (RRMP) – vzťah (7); Účinnosť zmiernenia straty mechanických vlastností (MEMP) – vzťah (8).

Tab. 7: Zoznam vzoriek podrobených ťahovej skúške.

Počet vzoriek	Označenie vzorky	Ozn. roztoku pre ponor	Dĺžka ponoru
3 ks	Blank	Žiadny	Bez ponoru
3 ks	NaCl	0,15 M NaCl	7 d
3 ks	NaCl+OA	25 mM OA	7 d
3 ks	NaCl+TA	25 mM TA	<u>7 d</u>

$$RRMP = \frac{R_{m;po\ ponore}}{R_{m;bez\ ponoru}} \cdot 100 \%, \quad (7)$$

$$MEMP = \frac{RRMP_{inhibitor} - RRMP_{NaCl}}{RRMP_{NaCl}} \cdot 100 \%, \quad (8)$$

Kde veličiny R_m predstavujú experimentálnu pevnosť v ťahu po ponore v rôznom roztoku a pôvodnú pevnosť v ťahu vzorky bez korózie – bez ponoru.

3.7 Optická mikroskopia

Vzorky po ponorovej skúške boli vysušené a následne analyzované na svetelnom mikroskope Stemi 2000-C, Zeiss. Mikroskopické snímky boli vykonané pomocou kamery AxioCam ERc, Zeiss. Toto meranie bolo vykonané s cieľom opticky posúdiť výskyt korózných produktov a možných viditeľných rozdielov medzi jednotlivými vzorkami.

3.8 Elektrónová mikroskopia s EDS

Vzorky po ponorových testoch boli analyzované pomocou elektrónového mikroskopu SEM EVO LS10, Zeiss. Hodnota urýchľovacieho napätia bola zvolená na 10–15 kV. Všetky snímky boli zachytené v rozlíšení 1024×768 px. Snímky boli vykonané za účelom analýzy povrchu vzoriek po korózii a zároveň aj za účelom identifikácie korózných produktov.

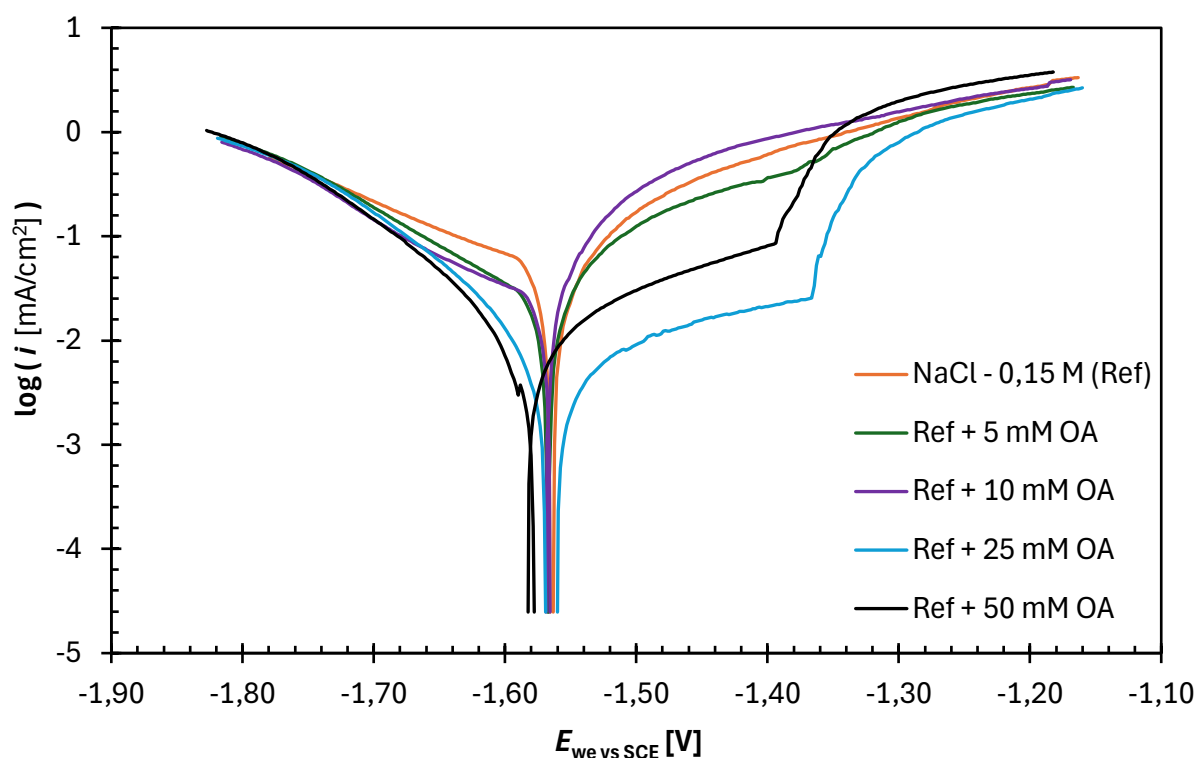
3.9 Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou

Ku kvalitatívnej analýze korózných produktov bola využitá aj infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR) na spektrometri Nicolet iS10. Táto analýza bola použitá na vzorky po ponorovej skúške trvajúcej 1 d v stanovených ideálnych koncentráciách inhibítorov a tiež v NaCl ako referencia. Korózne produkty boli opatrne zoškrabnuté zo vzorky a takto boli následne analyzované na FTIR. Meranie prebiehalo pomocou metódy zoslabeného úplného obrazu (ATR). Celkový rozsah meraného spektra bol nastavený na 4000–400 cm^{-1} .

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

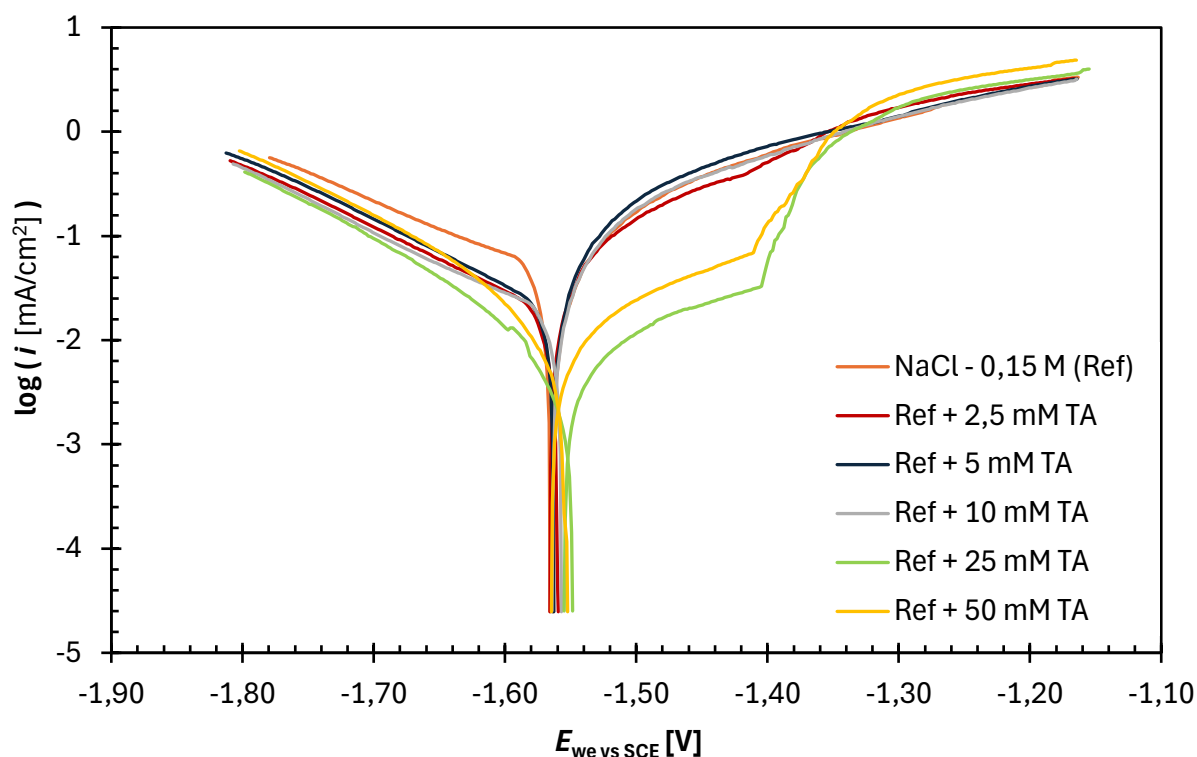
4.1 Potenciodynamická polarizácia

Na obr. 14–obr. 17 je možné vidieť výsledné polarizačné krivky. V tab. 8 sú uvedené spracované výsledné hodnoty jednotlivých relevantných veličín. Z dôvodu veľmi podobných pozícií E_{corr} boli grafy rozdelené po skupinách, aby bolo možné jednotlivé krivky zreteľne rozoznať. Na obr. 14 je možné vidieť vplyv koncentrácie OA na priebeh potenciodynamickéj polarizácie po 1 h OCP. Pričom hodnoty korózneho prúdu E_{corr} , sa výrazne nemenili, no na hodnotu prúdovej hustoty mal tento inhibítor významný vplyv. Koncentrácie 25 mM a 50 mM OA zabezpečili tvorbu ochrannej vrstvy v anodickej vetve, ktorá bola prekonaná pravdepodobne pittingom. To sa prejavilo ako skoková zmena prúdovej hustoty pri priereznom napätí -1,366 V pre 25 mM a -1,394 V pre 50 mM OA. Aj na katodickú vetvu mal tento inhibítor vplyv nakoľko pri spomínaných koncentráciách OA bola táto časť krivky strmšia, čo napovedá o znížení korózneho prúdovej hustoty, čiže aj o znížení samotnej rýchlosti korózie.



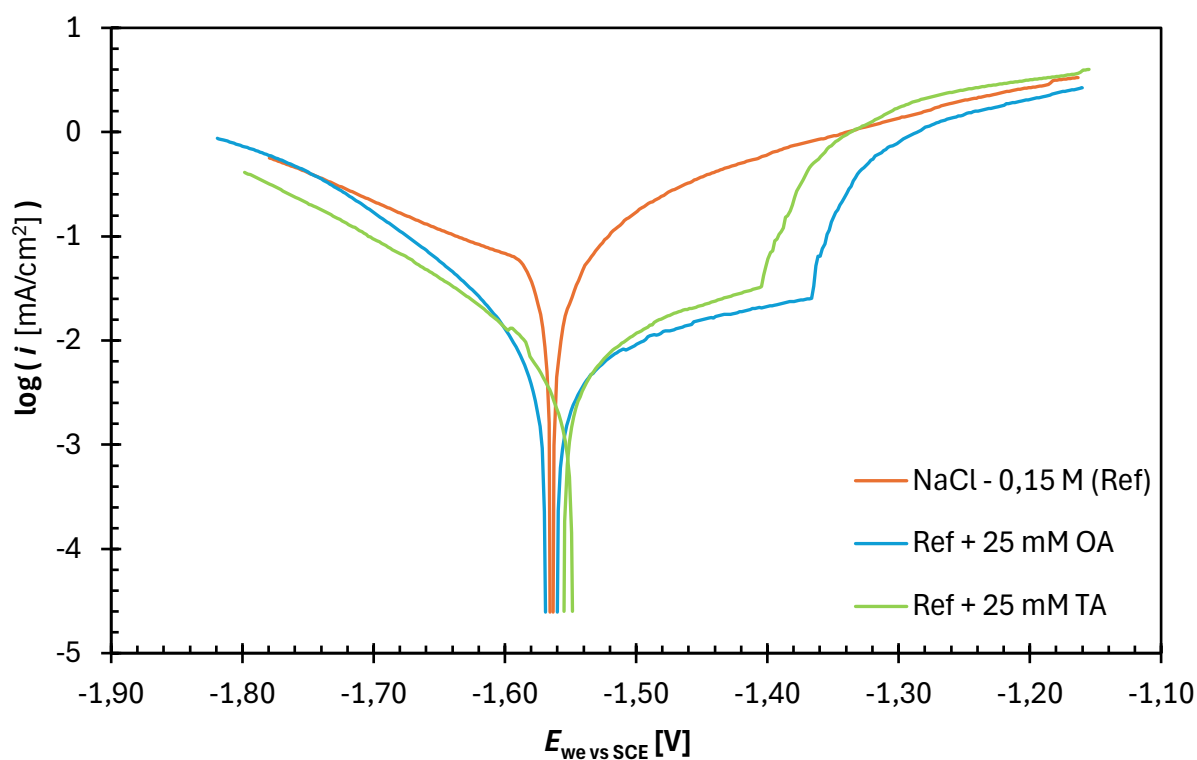
Obr. 14: Potenciodynamické polarizačné krivky zobrazujúce závislosť logaritmu prúdovej hustoty $\log(i)$ na potenciáli E_{we} voči SCE po 1 h OCP; Rôzne koncentrácie kys. šťavelovej

Na obr. 15 je vidieť vplyv TA na polarizačné krivky, pričom rovnako, ako v prípade OA, aj použitie 25 a 50 mM TA spôsobilo po 1 h OCP tvorbu ochrannej vrstvy, ktorá bola pri priereznom napätí -1,404 V a -1,410 V prekonaná pittingom. Ideálna koncentrácia TA, ktorá najviac znižovala koróznú rýchlosť bola 25 mmol·dm⁻³, pričom pri ďalšom zvyšovaní tejto koncentrácie ochranné účinky slabli, čo mohlo byť spôsobené nadbytočnou komplexáciou Mg²⁺. Nadmerná komplexácia môže viesť k odpojeniu celého komplexu spolu s Mg²⁺ z povrchu do roztoku a odkryť tak nechránenú časť povrchu zliatiny, čo súhlasí aj s dostupnou literatúrou.



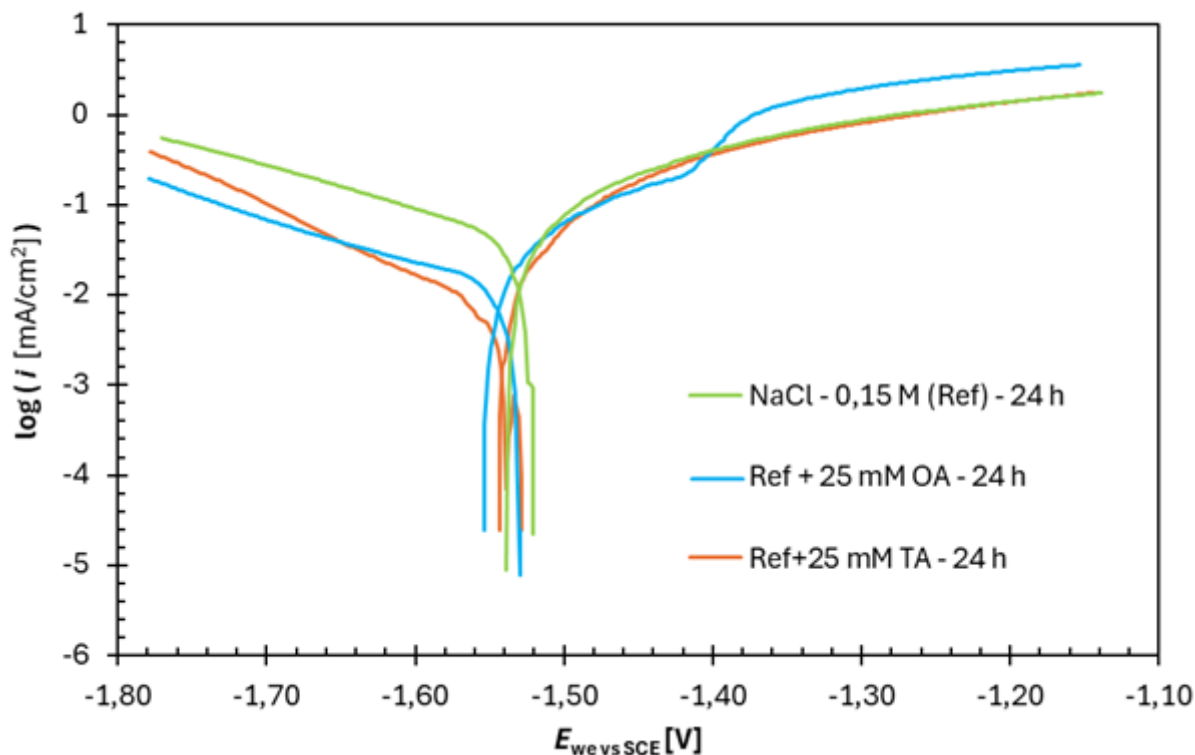
Obr. 15: Potenciodynamické polarizačné krivky zobrazujúce závislosť logaritmu prúdovej hustoty $\log(i)$ na potenciáli E_{we} voči SCE po 1 h OCP; Rôzne koncentrácie kys. vinnej

Na obr. 16 je uvedený graf na porovnanie najlepších dosiahnutých výsledkov z oboch druhov inhibítorov a referenčného roztoku NaCl. Na tomto obrázku je dobre zreteľný vplyv inhibítorov na obidve časti, ako katodickej, tak anodickej vetvy, pričom obidve so žiaducim vplyvom zníženia koróznej rýchlosti. Pri porovnaní týchto dvoch inhibítorov medzi sebou je možné tvrdiť, že ochranná vrstva spôsobená prítomnosťou OA mala lepšiu výdrž, nakoľko bola prekonaná pri kladnejšom prieraznom napätí, ako v prípade ochranej vrstvy z TA. Navyše po vyhodnotení údajov uvedených v tab. 8, bolo zistené, že OA dosahovala nižšiu hustotu korózneho prúdu, preto aj účinnosť tohto inhibítora bola stanovená o 1,5 % vyššia v porovnaní s TA. Finálne účinnosti oboch inhibítorov s ideálnymi koncentraciami po 1 h OCP boli stanovené na 93,2 % pre OA a 91,8 % pre TA.



Obr. 16: Potenciodynamické polarizačné krivky zobrazujúce závislosť logaritmu prúdovej hustoty $\log(i)$ na potenciáli E_{we} voči SCE po 1 h OCP; Porovnanie najlepších výsledkov oboch inhibítorov

Pre tieto ideálne koncentrácie OA a TA boli následne vykonané PDP testy po 24 h OCP, na overenie možného dlhodobjšieho účinku ochrany. Bolo zistené, že táto ochrana pred koróziou výrazne poklesla na stanovenú účinnosť inhibície 76,0 % pre OA a 75,5 % pre TA. Navyše po 24 h ovplyvňovala TA už iba katódovú vetvu, nakoľko anódová vetva bola takmer totožná s NaCl. Použitie OA aj po 24 h vykazovalo tvorbu ochrannej vrstvy, no so slabšou výdržou ako po 1 h. Pri oboch inhibítoroch došlo k posunu korózneho potenciálu oproti 1h testom smerom ku kladnejším oblastiam, čo naznačuje mierne zvýšenú odolnosť voči korózii z termodynamického hľadiska.



Obr. 17: Potenciodynamické polarizačné krivky zobrazujúce závislosť logaritmu prúdovej hustoty $\log(i)$ na potenciáli E_{we} voči SCE po 24 h OCP

Tab. 8: Výsledné hodnoty potenciálov a prúdových hustôt koróznych (E_{kor} , i_{kor}), prierezových ($E_{prieraz}$, $i_{prieraz}$) pre jednotlivé korózne prostredia vrátane ich účinnosti inhibície korózie η_{inh}

Čas OCP	Korózne prostredie	E_{kor} [V]	i_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	$E_{prieraz}$ [V]	$i_{prieraz}$ [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	η_{inh} [-]
1 h	NaCl – 0,15 M (Ref)	-1,564	30,7	–	–	Ref. – 1 h
	Ref + 5 mM OA	-1,567	16,2	–	–	47,2 %
	Ref + 10 mM OA	-1,567	21,5	–	–	29,8 %
	Ref + 25 mM OA	-1,564	2,1	-1,366	25,1	93,2 %
	Ref + 50 mM OA	-1,580	5,7	-1,394	88,0	81,3 %
	Ref + 2,5 mM TA	-1,563	15,8	–	–	48,4 %
	Ref + 5 mM TA	-1,563	17,4	–	–	43,3 %
	Ref + 10 mM TA	-1,560	13,5	–	–	56,1 %
	Ref + 25 mM TA	-1,552	2,5	-1,404	33,0	91,8 %
	Ref + 50 mM TA	-1,558	5,3	-1,410	70,6	82,6 %
24 h	NaCl – 0,15 M (Ref)	-1,560	40,7	–	–	Ref. – 24 h
	Ref + 25 mM OA	-1,530	10,0	–	–	76,0 %
	Ref + 25 mM TA	-1,520	9,8	–	–	75,5 %

*Zelenou farbou sú vyznačené najlepšie dosiahnuté výsledky v rámci každého druhu inhibítora po 1 h OCP

4.2 Ponorové testy

Ponorové testy boli vykonané pre všetky skúmané koncentrácie inhibítorov v dobe trvania ponoru 7 d. Po vyhodnotení výsledkov z PDP boli pre koncentrácie inhibítorov javiace sa ako ideálne (25 mM OA a 25 mM TA) vykonané ešte dodatočné ponorové testy po dobu trvania 1 h, 1 d, 3 d a 7 d. Pre tieto ideálne koncentrácie boli tiež pred a po ponorových testoch odmerané hodnoty pH daných roztokov, ktoré sú uvedené v tab. 9. Je vidieť, že s dĺžkou ponoru stúpal aj nárast hodnoty pH po ukončení ponoru. To bolo pravdepodobne spôsobené zvyšujúcim sa množstvom koróznych produktov $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ďalej je tiež možné pozorovať, že najnižší nárast dosahovali roztoky tvorené NaCl, pričom po pridaní inhibítorov OA a TA tento nárast od 3. dňa výrazne stúpol. To sa javí ako pozitívny znak na základe literatúry, nakoľko tieto inhibítory pravdepodobne zabránili tvorbe istého množstva MgCl_2 . Po 3 d sa od seba hodnotami pH vzdialili aj OA a TA, pričom TA dosahovala výrazne vyššie hodnoty. Najväčší rozdiel pH medzi OA a TA nastal práve po 7 d, a to konkrétne o 0,58.

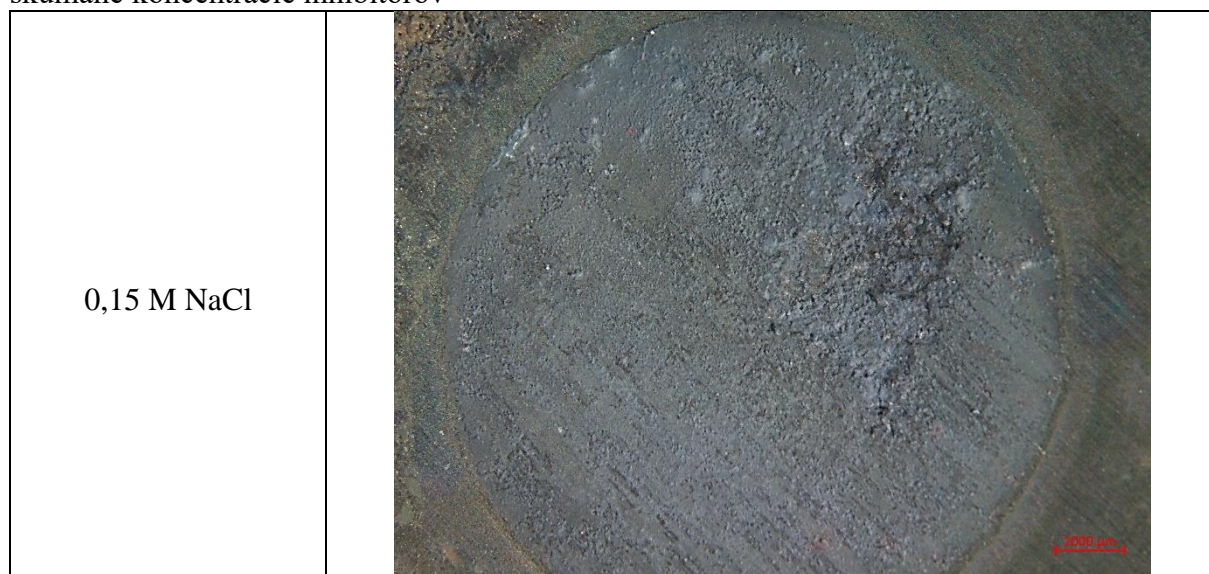
Tab. 9: Hodnoty pH pred a po ponorovom teste pre jednotlivé roztoky a dĺžky expozície


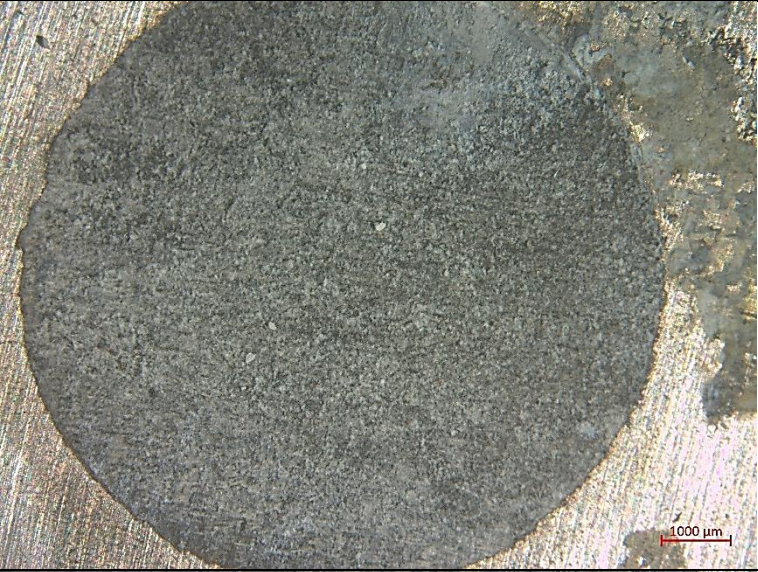

Označenie	Čas ponoru	pH (pred)	pH (po)	Nárast pH
0,15 M NaCl		6,68	6,75	0,07
25 mM OA	1 h	6,80	6,93	0,13
25 mM TA		6,80	6,94	0,14
0,15 M NaCl		6,93	7,06	0,13
25 mM OA	1 d	6,96	7,71	0,75
25 mM TA		6,92	7,53	0,61
0,15 M NaCl		6,93	7,16	0,23
25 mM OA	3 d	6,96	8,29	1,33
25 mM TA		6,92	8,80	1,88
0,15 M NaCl		6,93	7,68	0,75
25 mM OA	7 d	6,96	8,70	1,74
25 mM TA		6,92	9,24	2,32



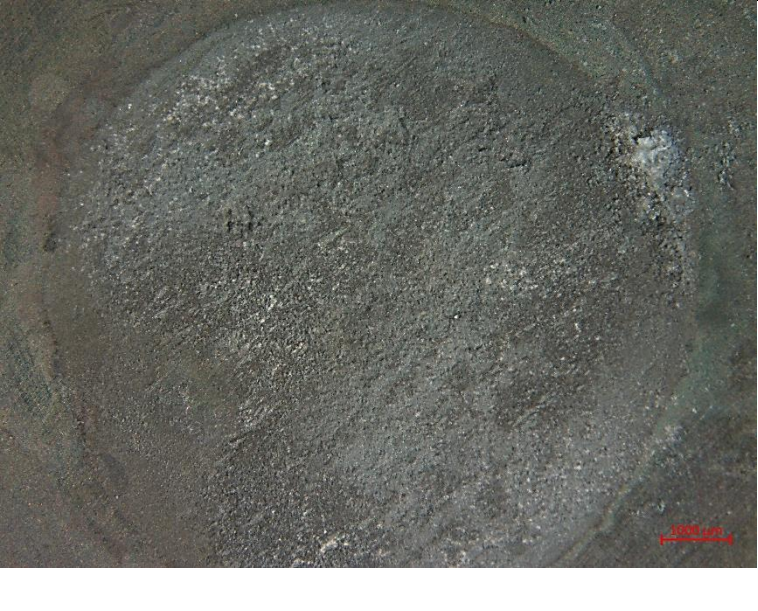
4.3 Svetelná mikroskopia

4.3.1 Vzorok po ponorovom teste (7d)

V nasledujúcich obrázkoch je vidieť vplyv inhibítorov na vzhľad povrchu koróznych produktov daných vzoriek. V prípade NaCl je vidno množstvo malých jamkových korózií, ale aj rozšírené nitkové korózie. Taktiež všetky povrchy z prostredia TA obsahovali jamkové korózie vo väčšom alebo menšom množstve. Na druhej strane povrch ovplyvnený prítomnosťou OA sa javí rovnomerne skorodovaný, čo je výhodou.

Tab. 10: Snímky s upraveným kontrastom pre vzorky ponorené po dobu 7 d pre všetky skúmané koncentrácie inhibítorov

<p>10 mM OA</p>	
<p>25 mM OA</p>	
<p>50 mM OA</p>	




<p>5 mM TA</p>	
<p>10 mM TA</p>	
<p>25 mM TA</p>	

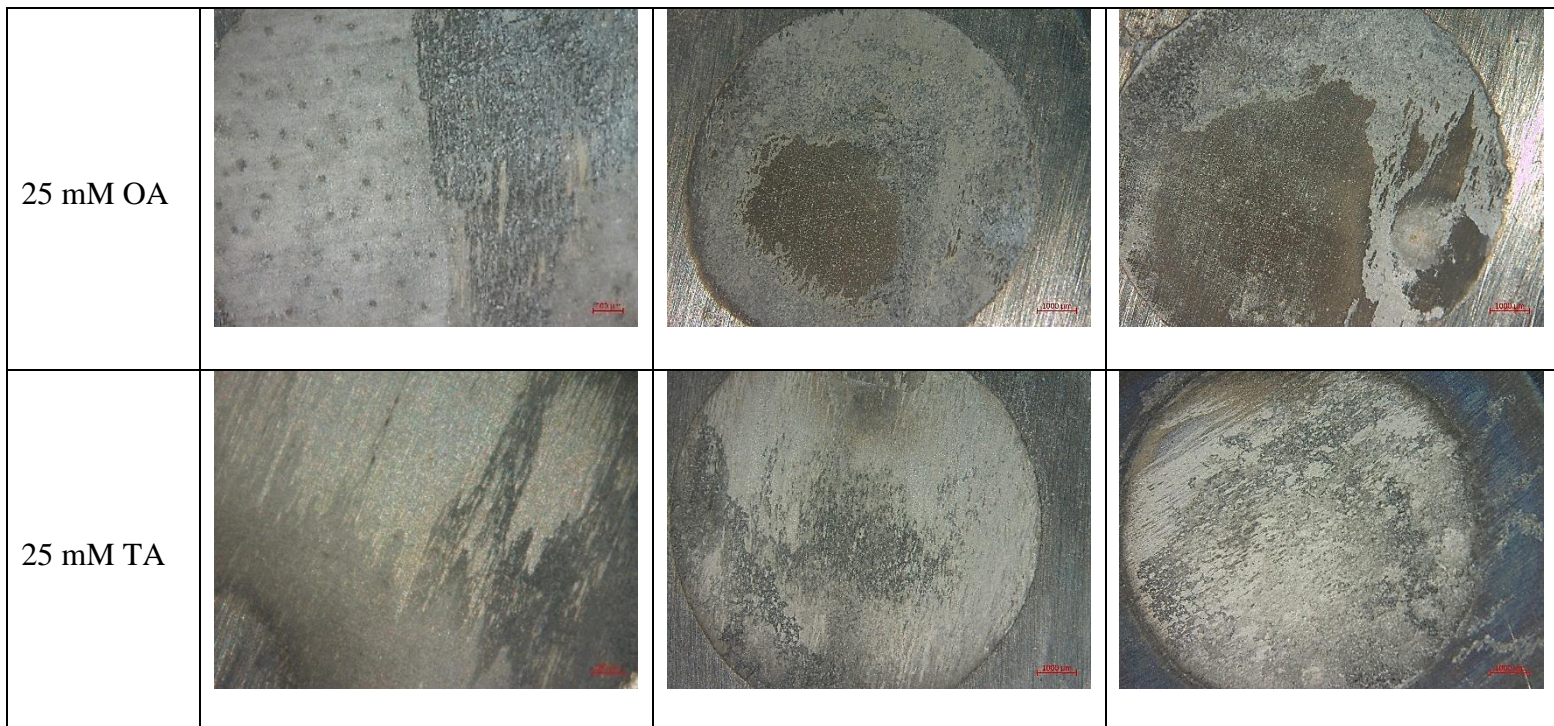


4.3.2 Vzorok po ponorovom teste (1, 3 a 7 d)

Pri porovnaní ideálnych koncentrácií inhibítorov po ponore trvajúcom 1, 3 a 7 dní je možné si všimnúť, že povrchy vzoriek v rámci jednej skupiny inhibítorov sa nesprávali jednotne. Opäť je viditeľná prítomnosť rôznych druhov korózie, ako napríklad pri 25 mM OA po 1 d, kde je vidno takmer napolovicu predelená vzorka, kde na jednej strane sa vyskytuje rozširujúca sa nitková korózia a na druhej strane je viditeľná ochranná vrstva, ktorá je napádaná a prekonaná jamkovou koróziou vo viacerých oblastiach.

Tab. 11: Snímky s upraveným kontrastom pre vzorky ponorené po dobu 1, 3 a 7 d pre ideálne koncentrácie inhibítorov

Roztok/doba ponoru	1 d	3 d	7 d
0,15 M NaCl			

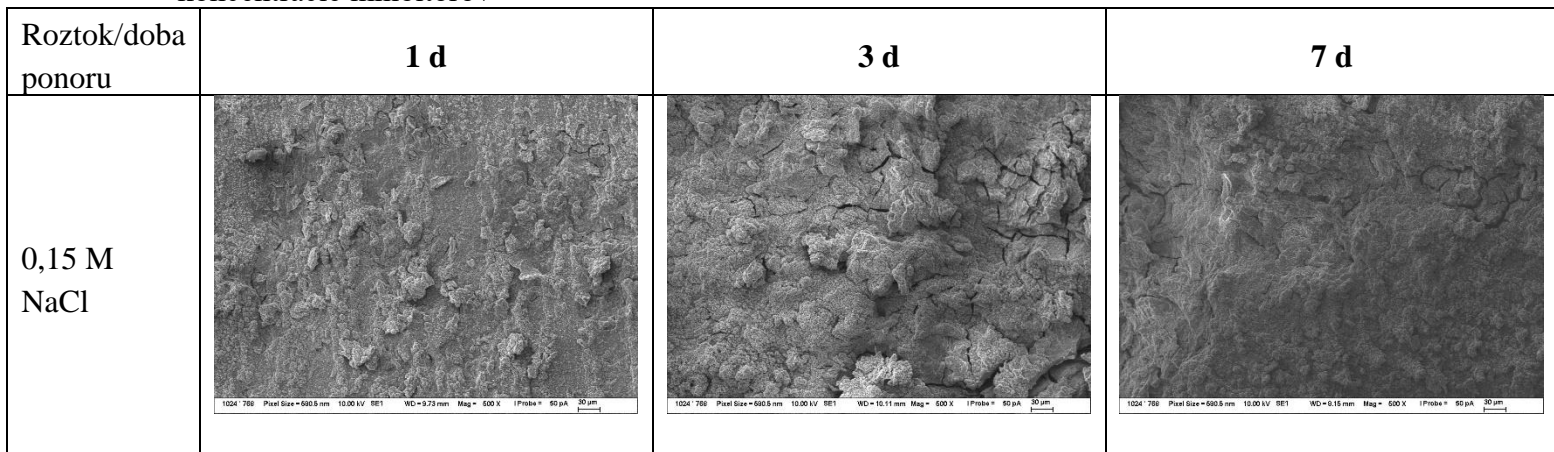


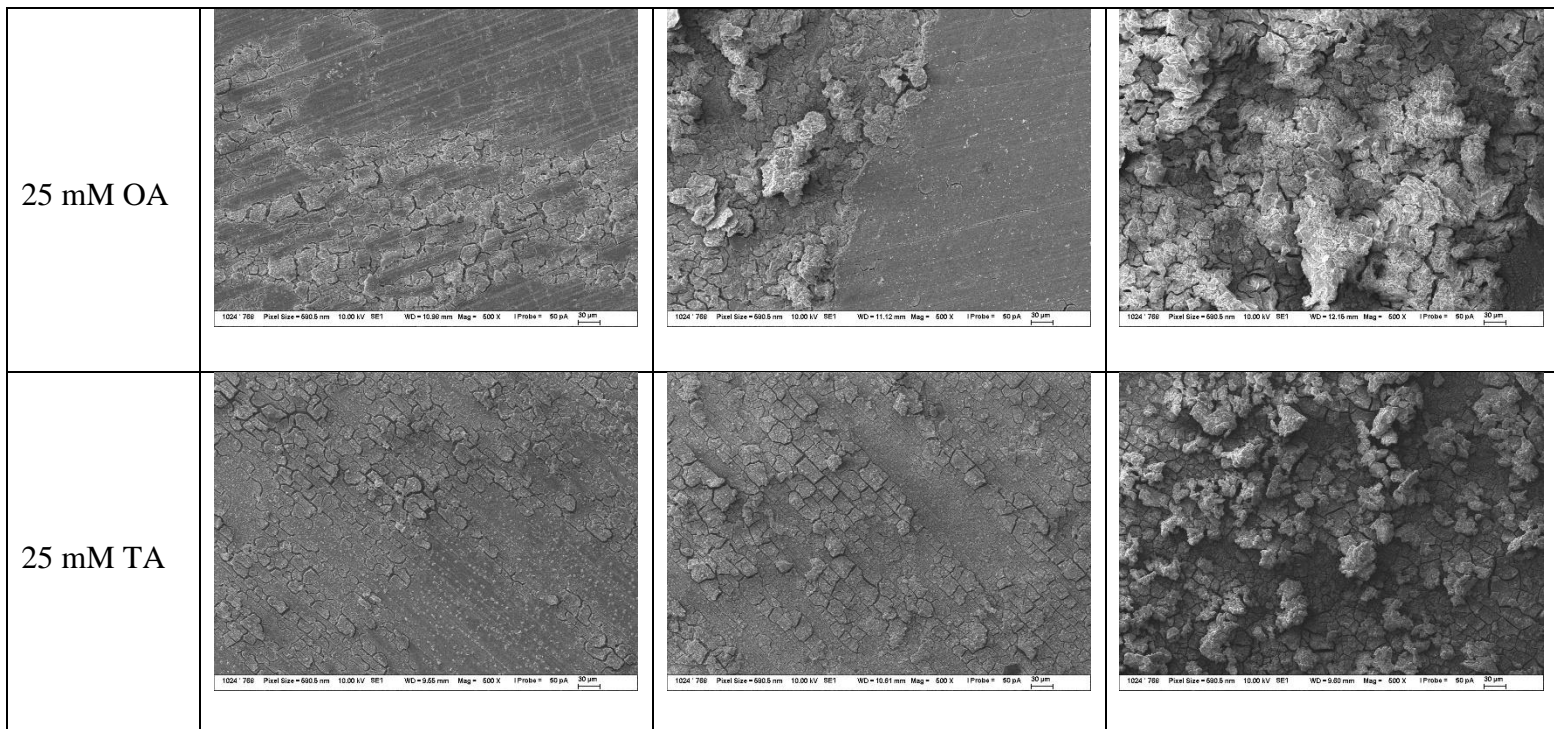
4.4 SEM + EDS

4.4.1 Ponorové testy

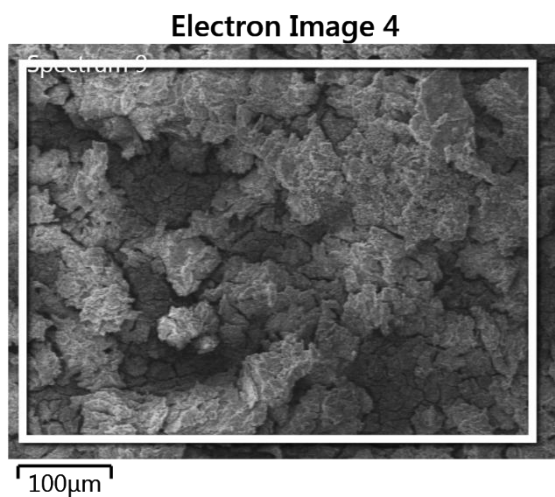
V tab.13 je možné vidieť SEM snímky zoradené podľa korózneho prostredia a doby ponoru. Už po prvom dni je povrch vzorky s NaCl značne narušený koróznymi produktmi. V týchto snímkach je viditeľná uniformná reakcia v rámci jednej skupiny inhibítorov, kde prostredie NaCl bez inhibítorov produkuje vrstevnaté korózne produkty, zhodujúce sa s literatúrou. Na vzorke 25 mM OA po 1 a 3 d je vidieť postupujúca nitková korózia pravdepodobne po prekonaní ochrannej vrstvy naadsorbovaných iónov karboxylátu. Pri vzorkách s koncentráciou prostredia 25 mM TA sa tiež zobrazuje nitková štruktúra postupne prerastajúca do podobných útvarov ako v prípade OA po 7 d.

Tab. 12: Snímky s upraveným kontrastom pre vzorky ponorené po dobu 1, 3 a 7 d pre ideálne koncentrácie inhibítorov





EDS analýza vzoriek po korózii potvrdzuje tvorbu $Mg(OH)_2$ a tiež podľa prítomnosti uhlíka možno predpokladať, že adsorpcia OA do značnej miery prebehla.

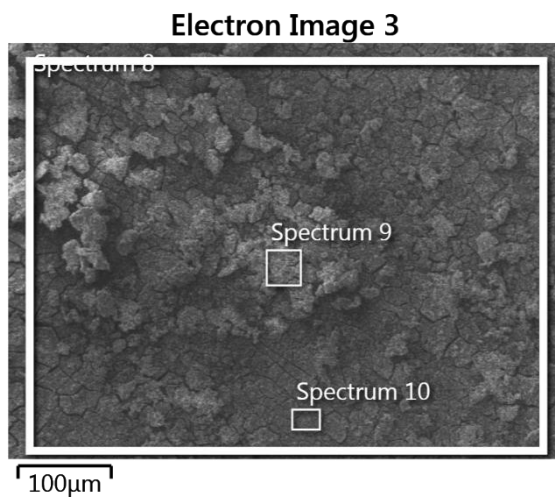


Obr. 18: EDS spektrum 25 mM OA po 7 d.

Tab. 13: Prvkové zloženie daného spektra

Prvok	Wt%	Wt% Sigma	Atómové %
C	9.04	0.22	13.35
O	53.99	0.19	59.83
Na	1.78	0.05	1.37
Mg	32.31	0.14	23.57
Al	2.88	0.06	1.89

EDS analýza vzoriek po korózii potvrdzuje tvorbu $Mg(OH)_2$ aj v prípade TA podľa nasledujúceho spektra.



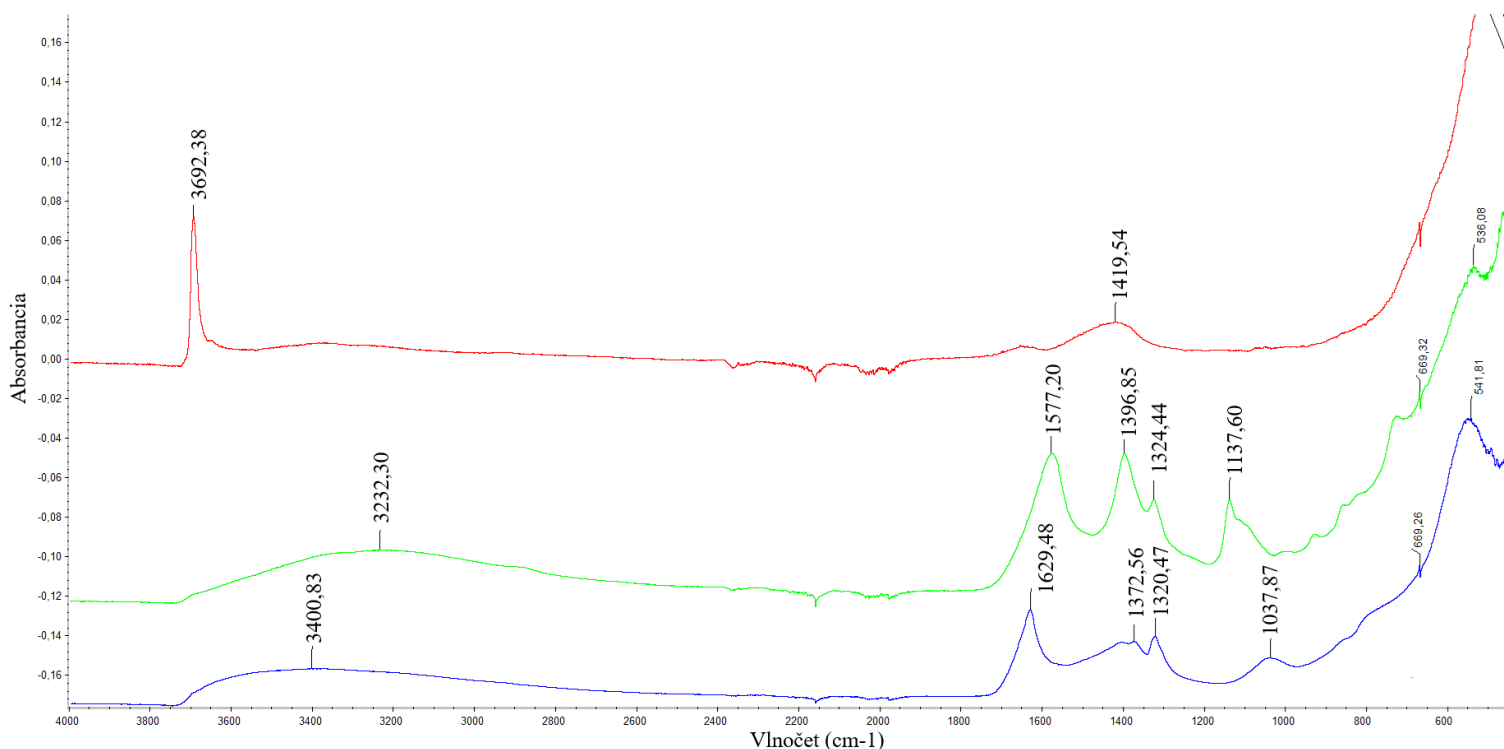
Obr. 19: EDS spektrum 25 mM TA po 7 d.

Tab. 14: Prvkové zloženie daného spektra

Prvok	Wt%	Wt% Sigma	Atómové %
C	18.97	0.24	26.22
O	52.22	0.21	54.18
Na	1.07	0.05	0.77
Mg	26.04	0.14	17.78
Al	1.70	0.05	1.05

4.5 Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou

Tuto analýzou bolo zistené, na základe výskytu pásu 3692 charakteristický pre OH vibrácie pre $Mg(OH)_2$. Tento pás bol ostrý len u NaCl, pričom u ostatných len ako ramienko a intenzita sa zdvíhala. Pás 550 je charakteristický pre MgO alebo $Mg(OH)_2$. Na základe pásov 1420, ktorý je charakteristický pre uhličitany a pásy 1629/1577, 1373/ 1396 1320/1324 ktoré predstavujú karboxyláty je možné tvrdiť, že tieto inhibítory sa preukazateľne chemisorbujú na povrch AZ31 a tvoria karboxyláty. Navyše je u vzorky z prostredia 25 mM TA prítomný aj pás 1138, ktorý patrí alkoholovej skupine, ktoré kyselina vínná obsahuje.

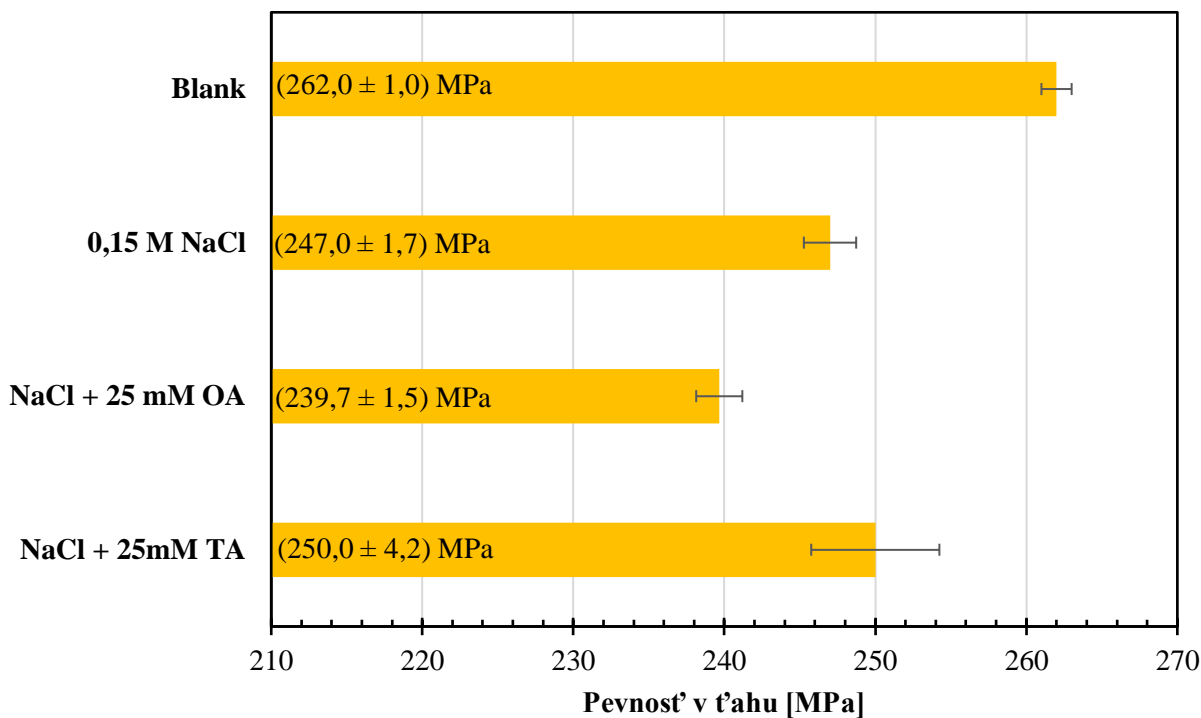


Obr. 20: Výsledné FTIR spektrum pre korózne produkty vzniknuté v prostredí: 0,15 M NaCl (červená), 25 mM OA v NaCl (modrá), 25 mM TA v NaCl (zelená).

4.6 Pevnosť v ťahu

Po analýze výsledkov pevností v ťahu, ktoré sú uvedené v tab. 15 a v grafe na obr. 21 je možné posúdiť vplyv inhibítorov OA a TA na mechanické vlastnosti AZ31. Priemerné hodnoty medzi pevnosti v ťahu pre jednotlivé inhibítory sa pohybovali od mierne zvýšenej pre TA po mierne zníženu pre OA, obidve v porovnaní s NaCl. Stanovená miera zachovania pevnosti v ťahu (RRMP), počas ktorej ako referenčná vzorka bola zvolená vzorka bez ponoru (Blank) dosahovala nasledujúce hodnoty: 94,3 % pre 0,15 M NaCl; 91,5 % pre NaCl+25 mM OA a 95,4 % pre NaCl+25 mM TA. Následne bola stanovená hodnota účinnosti zmiernenia straty mechanických vlastností (MEMP), kde ako referenčná vzorka slúžila vzorka ponorená v 0,15 M NaCl bez inhibítorov. Výsledné hodnoty potvrdzujú len mierny vplyv, nakoľko pre OA bola stanovená hodnota MEMP na -3,0 % a pre TA +1,2 %. Avšak vzhľadom na smerodajné odchýlky nemožno jednoznačne potvrdiť zlepšenie mechanických vlastností

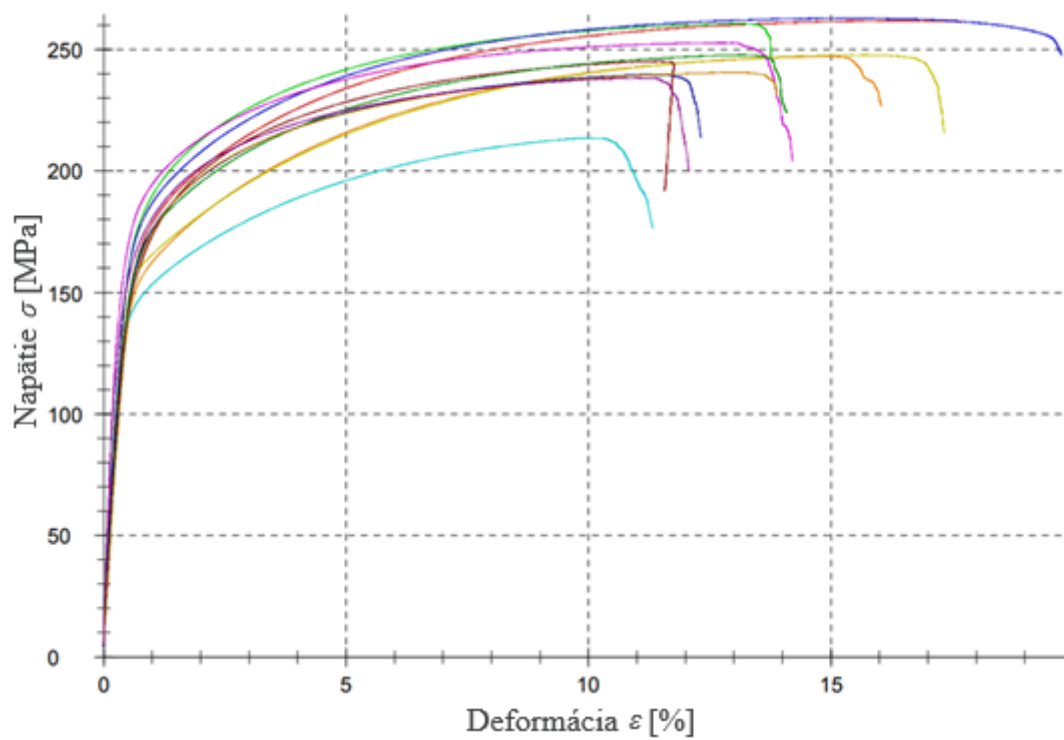
spôsobené 25 mM TA. Na obr. 22 je možné vidieť pomerne vysokú variabilitu jednotlivých ťahových kriviek, čo taktiež vypovedá o sťaženej opakovateľnosti výsledkov.



Obr. 21: Grafické znázornenie priemerných pevností v ťahu po 7 dňoch uloženia v rôznych korózných prostrediach, prípadne bez korózneho prostredia (Blank) a ich smerodajné odchýlky.

Tab. 15: Výsledné hodnoty medze pevnosti v ťahu R_m , a hodnôt RRMP a MEMP pre dané vzorky po ponore 7 d v rôznom prostredí, resp. bez ponoru (Blank).

Vzorka	R_m [MPa]	RRMP [-]	MEMP [-]
Blank	$262,0 \pm 1,0$	–	–
NaCl	$247,0 \pm 1,7$	94,3 %	–
NaCl+ 25 mM OA	$239,7 \pm 1,5$	91,5 %	-3,0 %
NaCl+ 25 mM TA	$250,0 \pm 4,2$	95,4 %	+1,2 %



Blank 1	■	NaCl 1	■	NaCl+OA 1	■	NaCl+TA 1	■
Blank 2	■	NaCl 2	■	NaCl+OA 2	■	NaCl+TA 2	■
Blank 3	■	NaCl 3	■	NaCl+OA 3	■	NaCl+TA 3	■

Obr. 22: Ťahové krivky jednotlivých vzoriek

5 ZÁVER

Cieľom tejto diplomovej práce bolo preskúmať vplyv inhibítorov na báze karboxylátov na koróznú odolnosť AZ31 horčíkovej zliatiny, ale aj ich vplyv na mechanické vlastnosti ako obraz komplexného vplyvu inhibítorov na AZ31. V rámci tejto diplomovej práce bolo prichystaných 8 druhov roztokov ako korózných prostredí s rôznou koncentráciou inhibítorov a stálou koncentráciou 0,15 M NaCl. Vybrané korózne inhibítory boli kyselina vínna (TA) a kyselina šťaveľová (OA). Boli vykonané testy ponorové s rôznou dobou trvania ponoru, pričom maximálna doba ponoru bola 7 d. Na takto získaných vzorkách AZ31 boli vykonané optické analýzy pomocou svetelnej a elektrónovej mikroskopie. Spektroskopické analýzy pomocou FTIR a EDS. Taktiež bola vykonaná PDP skúška s dvomi rôznymi časmi OCP (1 h a 24 h). V neposlednom rade bol vykonaný test pevnosti v ťahu vzoriek v tvare dogbonov po ponore v prostrediach rôznych inhibítorov.

Výsledky ukázali, že OA aj TA pôsobia v zmysle zníženia rýchlosti korózie a to aj po určitom čase 24 h až 7 d. Tvorba hlavného korózneho produktu $Mg(OH)_2$ prevládala vo všetkých skúmaných prostrediach. Ako ideálne koncentrácie z hľadiska spomaľovania korózie sa ukázali byť 25 mM Ta a rovnako tak aj 25 mM OA.

Tieto inhibítory s ideálnou koncentráciou však nepreukázali dostatočnú ochranu aj pred mechanickým oslabením materiálu, nakoľko podľa výsledkov z testov pevnosti v ťahu tieto inhibítory nespôsobili žiadnu výraznú zmenu oproti NaCl.

6 LITERATÚRA

- [1] PEKGÜLERYÜZ, Mihriban Ö; KAINER, Karl U. a KAYA, A. Arslan (ed.). *Fundamentals of Magnesium Alloy Metallurgy*. Woodhead Publishing in materials. Oxford: Woodhead Publishing, 2013. ISBN 978-0-85709-088-1.
- [2] PRASAD, S V Satya; PRASAD, S B; VERMA, Kartikey; MISHRA, Raghvendra Kumar; KUMAR, Vikas et al. The role and significance of Magnesium in modern day research-A review. Online. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022, roč. 10, č. 1, s. 1-61. ISSN 22139567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.012>. [cit. 2025-04-12].
- [3] SONG, Guang-Ling (ed.). *Corrosion of magnesium alloys*. Woodhead publishing in materials. Oxford: Woodhead, 2011. ISBN 9781845697082.
- [4] ČSN EN 485-2+A1, *Hliník a slitiny hliníku - Plechy, pásy a desky - Část 2: Mechanické vlastnosti*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2019. 84 s. Třídící znak 424081.
- [5] *Eurocode 3: Table of design material properties for structural steel*. Online. EurocodeApplied.com. C2017-2025. Dostupné z: <https://eurocodeapplied.com/design/en1993/steel-design-properties>. [cit. 2025-05-01].
- [6] ČSN EN 10025-2, *Výrobky válcované za tepla z konstrukčních ocelí - Část 2: Technické dodací podmínky pro nelegované konstrukční oceli*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2020. 40 s. Třídící znak 420904.
- [7] *Steels, General Properties*. Online. MatWeb. C1996-2025. Dostupné z: <https://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?bassnum=MS0001>. [cit. 2025-05-07].
- [8] ZENGIN, Hüseyin; ARI, Soner; TURAN, Muhammet Emre a HASSEL, Achim Walter. Evolution of Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of Mg–2.2Gd–2.2Zn–0.2Ca (wt%) Alloy by Extrusion at Various Temperatures. Online. *Materials*. 2023, roč. 16, č. 8. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma16083075>. [cit. 2025-05-06].
- [9] SOLIDWORKS. *Hexagonal Close Packed (HCP)*. Online. GrabCAD. 2020. Dostupné z: <https://grabcad.com/library/hexagonal-close-packed-hcp-2>. [cit. 2025-04-29].

- [10] MATSUBARA, Kiyoshi; MIYAHARA, Yuichi; HORITA, Zenji a LANGDON, Terence G. Achieving enhanced ductility in a dilute magnesium alloy through severe plastic deformation. Online. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004, roč. 35, č. 6, s. 1735-1744. ISSN 1073-5623. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0082-z>. [cit. 2025-04-26].
- [11] OSIPENKO, Maria A.; KASACH, Aliaksandr A.; ADAMIEC, Janusz; ZIMOWSKA, Małgorzata; KURILO, Irina I. et al. Corrosion inhibition of magnesium alloy AZ31 in chloride-containing solutions by aqueous permanganate. Online. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2023, roč. 27, č. 7, s. 1847-1860. ISSN 1432-8488. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05472-3>. [cit. 2025-05-07].
- [12] GHALI, Edward; DIETZEL, Wolfgang a KAINER, Karl-Ulrich. General and Localized Corrosion of Magnesium Alloys: A Critical Review. Online. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2004, roč. 13, č. 1, s. 7-23. Dostupné z: <https://doi.org/10.1361/10599490417533>. [cit. 2025-04-27].
- [13] ZHU, Yi-Xing; SONG, Guang-Ling a WU, Peng-Peng. Self-repairing functionality and corrosion resistance of in-situ Mg-Al LDH film on Al-alloyed AZ31 surface. Online. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023, roč. 11, č. 5, s. 1567-1579. ISSN 22139567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.11.019>. [cit. 2025-04-16].
- [14] BIAN, Mingzhe; NAKATSUGAWA, Isao; MATSUOKA, Yusuke; HUANG, Xinsheng; TSUKADA, Yuhki et al. Improving the mechanical and corrosion properties of pure magnesium by parts-per-million-level alloying. Online. *Acta Materialia*. 2022, roč. 241. ISSN 13596454. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118393>. [cit. 2025-05-07].
- [15] ESMAILY, M.; SVENSSON, J.E.; FAJARDO, S.; BIRBILIS, N.; FRANKEL, G.S. et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. Online. *Progress in Materials Science*. 2017, roč. 89, s. 92-193. ISSN 00796425. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>. [cit. 2025-05-07].
- [16] YAN, Ying; DENG, Wan-Peng; GAO, Zhan-Feng; ZHU, Jing; WANG, Zhong-Jun et al. Coupled Influence of Temperature and Strain Rate on Tensile Deformation Characteristics of Hot-Extruded AZ31 Magnesium Alloy. Online. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2016, roč. 29, č. 2, s. 163-172. ISSN 1006-7191. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s40195-016-0373-6>. [cit. 2025-05-08].
- [17] CHALISGAONKAR, Rupesh. Insight in applications, manufacturing and corrosion behaviour of magnesium and its alloys – A review. Online. *Materials Today: Proceedings*. 2020, roč. 26, s. 1060-1071. ISSN 22147853. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.211>. [cit. 2025-05-02].

- [18] DANI, Minal Sanjay; J, Vandana Rao a B, Indravadan Dave. A Review on Corrosion behaviour of Mn added Magnesium and its alloys. Online. *IARJSET*. 2015, roč. 2, č. 12, s. 71-77. ISSN 23938021. Dostupné z: <https://doi.org/10.17148/IARJSET.2015.21212>. [cit. 2025-05-03].
- [19] PENG, L.; ZENG, G.; XIAN, J. a GOURLAY, C.M. Al–Mn–Fe intermetallic formation in AZ91 magnesium alloys: Effects of impurity iron. Online. *Intermetallics*. 2022, roč. 142. ISSN 09669795. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107465>. [cit. 2025-05-03].
- [20] ZENGIN, Hüseyin; ARI, Soner; TURAN, Muhammet Emre a HASSEL, Achim Walter. Evolution of Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of Mg–2.2Gd–2.2Zn–0.2Ca (wt%) Alloy by Extrusion at Various Temperatures. Online. *Materials*. 2023, roč. 16, č. 8. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma16083075>. [cit. 2025-05-03].
- [21] XIE, Qiuyuan; MA, Aibin; JIANG, Jinghua; LIU, Huan; CHENG, Zhaojun et al. Tailoring the corrosion behavior and mechanism of AZ31 magnesium alloys by different Ca contents for marine application. Online. *Corrosion Science*. 2021, roč. 192. ISSN 0010938X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109842>. [cit. 2025-05-06].
- [22] RADHA, R a SREEKANTH, D. Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review. Online. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2017, roč. 5, č. 3, s. 286-312. ISSN 22139567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.08.003>. [cit. 2025-05-08].
- [23] HAN, Hyung-Seop; LOFFREDO, Sergio; JUN, Indong; EDWARDS, James; KIM, Yu-Chan et al. Current status and outlook on the clinical translation of biodegradable metals. Online. *Materials Today*. 2019, roč. 23, s. 57-71. ISSN 13697021. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.05.018>. [cit. 2025-05-07].
- [24] LIU, Ming a SONG, Guang-Ling. Impurity control and corrosion resistance of magnesium–aluminum alloy. Online. *Corrosion Science*. 2013, roč. 77, s. 143-150. ISSN 0010938X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.037>. [cit. 2025-05-07].
- [25] UC DAVIS LIBRARY, THE CALIFORNIA STATE UNIVERSITY. *Standard Reduction Potentials by Element*. Online. LibreTexts Chemistry. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables/P1%3A_Standard_Reduction_Potentials_by_Element. [cit. 2025-05-07].
- [26] ASTM INTERNATIONAL. B90/B90M – 21, *Standard Specification for Magnesium-Alloy Sheet and Plate*. Online. 2. West Conshohocken, United States, 2021.

- [27] SKUBISZ, Piotr; SKOWRONEK, Tadeusz a SIŃCZAK, Jan. MICROSTRUCTURE OF MAGNESIUM ALLOY AZ31 AFTER LOW-SPEED EXTRUSION. Online. *Metallurgy and Foundry Engineering*. 2007, roč. 33, č. 2. ISSN 1230-2325. Dostupné z: <https://doi.org/10.7494/mafe.2007.33.2.113>. [cit. 2025-05-07].
- [28] FU, Yuanjie; CHENG, Yao; CUI, Yun; XIN, Yunchang; SHI, Shouwen et al. Deformation mechanisms and differential work hardening behavior of AZ31 magnesium alloy during biaxial deformation. Online. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022, roč. 10, č. 2, s. 478-491. ISSN 22139567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.09.022>. [cit. 2025-05-08].
- [29] DZIKOVÁ, Juliána; FINTOVÁ, Stanislava; KAJÁNEK, Daniel; FLORKOVÁ, Zuzana; WASSERBAUER, Jaromír et al. Characterization and Corrosion Properties of Fluoride Conversion Coating Prepared on AZ31 Magnesium Alloy. Online. *Coatings*. 2021, roč. 11, č. 6. ISSN 2079-6412. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/coatings11060675>. [cit. 2025-05-08].
- [30] YUN, Yeoheung; DONG, Zhongyun; LEE, Namheon; LIU, Yijun; XUE, Dingchuan et al. Revolutionizing biodegradable metals. Online. *Materials Today*. 2009, roč. 12, č. 10, s. 22-32. ISSN 13697021. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70273-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70273-1). [cit. 2025-05-08].
- [31] ABDELFAH, Khaled B.; ABBAS, Marwa A.; EL-GARAIHY, Waleed H.; MOHAMED, Adel M. A. a SALEM, Hanadi G. Corrosion and degradation behavior of MCSTE-Processed AZ31 magnesium alloy. Online. *Scientific Reports*. 2025, roč. 15, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-025-88161-7>. [cit. 2025-05-12].
- [32] ZHU, Yanying; WU, Guangming; ZHANG, Yun-Hong a ZHAO, Qing. Growth and characterization of Mg(OH)₂ film on magnesium alloy AZ31. Online. *Applied Surface Science*. 2011, roč. 257, č. 14, s. 6129-6137. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.017>. [cit. 2025-05-08].
- [33] VAGHEFINAZARI, Bahram; WIERZBICKA, Ewa; VISSER, Peter; POSNER, Ralf; ARRABAL, Raúl et al. Chromate-Free Corrosion Protection Strategies for Magnesium Alloys—A Review: Part III—Corrosion Inhibitors and Combining Them with Other Protection Strategies. Online. *Materials*. 2022, roč. 15, č. 23. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma15238489>. [cit. 2025-05-09].
- [34] VAGHEFINAZARI, Bahram; WIERZBICKA, Ewa; VISSER, Peter; POSNER, Ralf; ARRABAL, Raúl et al. Chromate-Free Corrosion Protection Strategies for Magnesium Alloys—A Review: PART I—Pre-Treatment and Conversion Coating. Online. *Materials*. 2022, roč. 15, č. 23. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma15238676>. [cit. 2025-05-10].

- [35] WIERZBICKA, Ewa; VAGHEFINAZARI, Bahram; MOHEDANO, Marta; VISSER, Peter; POSNER, Ralf et al. Chromate-Free Corrosion Protection Strategies for Magnesium Alloys—A Review: Part II—PEO and Anodizing. Online. *Materials*. 2022, roč. 15, č. 23. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma15238515>. [cit. 2025-05-10].
- [36] ZHANG, Gen; JIANG, E; WU, Liang; MA, Weigang; YANG, Hong et al. Corrosion protection properties of different inhibitors containing PEO/LDHs composite coating on magnesium alloy AZ31. Online. *Scientific Reports*. 2021, roč. 11, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81029-6>. [cit. 2025-05-10].
- [37] LAMAKA, S.V.; HÖCHE, D.; PETRAUSKAS, R.P.; BLAWERT, C. a ZHELUDKEVICH, M.L. A new concept for corrosion inhibition of magnesium: Suppression of iron re-deposition. Online. *Electrochemistry Communications*. 2016, roč. 62, s. 5-8. ISSN 13882481. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.10.023>. [cit. 2025-05-11].
- [38] UMOREN, Saviour A.; ABDULLAHI, Mohammed T. a SOLOMON, Moses M. An overview on the use of corrosion inhibitors for the corrosion control of Mg and its alloys in diverse media. Online. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022, roč. 20, s. 2060-2093. ISSN 22387854. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.08.021>. [cit. 2025-05-13].

7 ZOZNAM SKRATIEK

HCP	Hexagonálna tesne usporiadaná (kryštalová mriežka)
SHE	Štandardná vodíková elektróda
SCE	Štandardná kalomelová elektróda
RRMP	Miera zachovania mechanických vlastností
MEMP	Účinnosť zmiernenia straty mechanických vlastností