



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

REAKTIVITA A ÚPRAVA VLASTNOSTÍ KOVOVÝCH MATERIÁLŮ

REACTIVITY AND CONTROL OF PROPERTIES OF METALLIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BARBORA NOVÁKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2010



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0452/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Barbora Nováková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů

Zadání bakalářské práce:

Student zpracuje ucelené pojednání na některé z témat současné problematiky chemie kovových materiálů a práci doplní menší avšak řádně zdokumentovanou experimentální prací.

Student si zvolí po konzultaci s vedoucím dle svého zájmu nejlépe z následujících okruhů:

- 1) moderní hořčíkové slitiny
- 2) korozivzdorné oceli
- 3) Pasivace konverzními povlaky
- 4) Přesné metody analýzy fázového a chemického složení
- 5) hodnocení korozní odolnosti
- 6) vysokoteplotní oxidace v agresivním prostředí
- 7) povrchové úpravy neželezných kovů

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

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

Barbora Nováková
Student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Předmětem bakalářské práce je zkoumání reaktivity a koroze materiálů, jmenovitě hořčíkových slitin. V teoretické části jsou stručně shrnuty dosavadní poznatky oboru koroze kovů se zaměřením na hořčíkové slitiny a uvedena základní charakteristika zkoumaného a použitého materiálu. Následuje rozbor technologií ochrany a odolnosti materiálů s bližší specifikací použitých postupů v experimentální části. Praktickou částí bakalářské práce bylo porovnání mikrostruktury a korozní odolnosti hořčíkových slitin AZ31, AZ61 a AZ91. Použitou metodikou byl metalografický výbrus pozorovaný na světelném mikroskopu a ponorové zkoušky v 3% roztoku chloridu sodného, ve kterém byli vzorky ponořeny po dobu 8 hodin.

ABSTRACT

The main objective of the bachelor thesis is to investigate the reactivity and corrosion of materials, namely of magnesium alloys. The theoretical part comprises a brief summary of the existing knowledge on magnesium alloys in the field of metal corrosion and a description of essential properties of the examined and utilized material. These are followed by the protection technology and a material resistance analysis including the specification of the processes applied in the experimental part. The thesis is focused on a comparison of the microstructure and corrosion resistance of magnesium alloys AZ31, AZ61 and AZ91. The applied methodology lied on metallography preparation of light optical micrographs of the surface-region cross-sections and on corrosion tests. These were carried out in 3% sodium chloride solution where the samples were immersed for the period of 8 hours.

KLÍČOVÁ SLOVA

hořčíkové slitiny, koroze, metalografie, světelná mikroskopie

KEYWORDS

magnesium alloy, corrosion, metallography, light optical microscopy

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.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto mému vedoucímu bakalářské práce Ing. Martinu Zmrzlému, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky v průběhu zpracování této práce. Také bych ráda poděkovala Ing. Pavlu Doležalovi, Ph.D. a jeho kolegům z Ústavu materiálových věd a inženýrství, Fakulty strojního inženýrství, VUT v Brně za jejich rady a pomoc při vykonávání experimentů, které byly předmětem mé práce.

1. ÚVOD	7
2. KOROZE	8
2.1 Korozní principy	8
2.2 Elektrochemická koroze	9
2.2.1 Aktivační polarizace	9
2.2.2 Koncentrační polarizace	9
2.2.3 Kombinovaná polarizace	10
2.3 Teorie smíšeného potenciálu	10
2.3.1 Kombinované elektrody	10
2.3.2 Pasivace	11
2.4 Předpověď korozního chování.....	12
2.4.1 Efekt kyslíku a oxidačních činidel	12
2.4.2 Rychlostní efekt	12
2.4.3 Vliv korozní koncentrace	13
2.4.4 Efekt galvanického spojení	13
2.5 Měření korozní rychlosti.....	13
2.5.1 Tafelova Extrapolace.....	13
2.5.2 Lineární polarizace.....	14
2.6 Druhy koroze	14
2.6.1 Makroskopické hledisko	15
3. HOŘČÍK	15
3.1 Výroba hořčíku	16
3.2 Hořčíkové slitiny	16
3.2.1 Značení Mg slitin.....	17
3.2.2 Slitiny Mg-Al-Zn	17
3.2.3 Tepelné zpracování hořčíkových slitin.....	19
3.2.4 Metody odlévání hořčíkových slitin.....	20
3.2.5 Korozní chování hořčíku a jeho slitin.....	20
3.3 Současné výsledky výzkumu hořčíkových slitin.....	20
3.3.1 Souhrn výsledků současného výzkumu slitiny AZ31.....	21
3.3.2 Souhrn výsledků současného výzkumu slitiny AZ61.....	23
3.3.3 Souhrn výsledků současného výzkumu slitiny AZ91.....	24
4. ZKOUŠENÍ KOROZNÍ ODOLNOSTI MATERIÁLU	26
4.1 Metalografický výbrus	26

4.2	Gravimetrická analýza	26
4.2.1	Ponorové korozní zkoušky	27
4.3	Změna mechanických vlastností.....	27
5.	CÍLE PRÁCE	28
6.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
6.1	Experimentální materiál	29
6.2	Seznam použitých přístrojů a zařízení	30
6.3	Seznam použitých chemikálií.....	30
6.4	Použité experimentální metody	30
6.4.1	Příprava vzorků k metalografickému vyhodnocení	30
6.4.2	Ponorové zkoušky.....	31
7.	DISKUZE VÝSLEDKŮ	32
7.1	Metalografická analýza.....	32
7.2	Gravimetrická analýza	35
8.	ZÁVĚR.....	42
9.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	43
10.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	44

1. ÚVOD

Koroze, degradace materiálu, je v současnosti jedním z nejčastěji diskutovaných témat týkajících se materiálového inženýrství. Tento jev má na svědomí ztráty ve výši cca 5 % hrubého domácího produktu. 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 využití makromolekulárních látek v konstrukčních, výrobních či specializovaných odvětvích jednou z nejběžnějších technických surovin. Prakticky neexistuje odvětví, kde by bylo zcela ustoupeno od použití kovových materiálů jak z důvodu mechanických vlastností, tak s uvážením ekonomických úskalí spojených s využitím jiného materiálu.

V současnosti se rozšiřuje využití hořčíku a jeho slitin v automobilovém, leteckém, spotřebním a vojenském průmyslu. Rostoucí obliba tohoto neželezného kovu je zapříčiněna jeho velmi nízkou specifickou hmotností (pouze cca 25 % ve srovnání s běžnou ocelí) a například odolností proti creepu, dobrou obrobitelností a slévatelností. Mimo jiné je značnou výhodou obsah a výskyt podstatného množství hořčíku v zemské kůře a mořské vodě. Spojením těchto předností hořčíku a jeho slitin se dosáhne významného snížení provozních nákladů a také obsahu CO_2 v ovzduší (snížení celkové hmotnosti strojů, potažmo produkce CO_2 v důsledku nižší spotřeby pohonných hmot). Mezi omezující vlastnosti se řadí nízká hodnota modulu pružnosti v tahu, vysoká smršťitelnost při tuhnutí a chemická reaktivita, tedy velká náchylnost ke korozi.

Za účelem odstranění nebo zmírnění uvedených negativ je ze strany průmyslové praxe vyvíjen tlak na sféru aplikovaného výzkumu ve směru formulace efektivních technologií povrchových úprav, případně formulace nových vícesložkových slitin a tepelného, tepelně-mechanického a tepelně-chemického zpracování.

2. KOROZE

Podstatou koroze je samovolný rozklad všech materiálů stykem s okolním chemickým či fyzikálně-chemickým prostředím. [5]

2.1 Korozní principy

Základem korozního procesu jsou elektrochemické reakce oxidace a redukce probíhající současně a stejnou korozní rychlostí. Veškeré probíhající reakce se dají rozdělit na reakce anodické, popisující oxidaci kovu na jeho ionty a uvolnění stejného počtu elektronů jako je jeho valence a reakce katodické. Reakce katodické zahrnují redukcí kovu a kyslíku, vznik vodíku a depozici kovu. Samovolný průběh korozního procesu je způsoben snahou systému dosáhnout stavu s nejnižší volnou Gibbsovou energií ΔG . Pomocí změny Gibbsovy energie lze posoudit vliv podmínek na zvýšení či snížení pravděpodobnosti koroze, případně stanovit kritéria, za kterých může reakce probíhat. Změna volné energie doprovázející elektrochemické reakce se dá vypočítat dle rovnice:

$$\Delta G = -nFE \quad (1)$$

kde ΔG je změna volné energie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], n počet elektronů zúčastněných reakce, F je Faradayova konstanta ($96\,485,3\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) a E je potenciál reakce [V].

K zjednodušení studie změny volné energie lze sestavit elektrochemický článek z různých elektrod a elektrolytů o jednotkových koncentracích oddělenými polopropustnou membránou. Zapojením voltmetru mezi elektrody získáme diferenci napětí, nazývanou celkovým potenciálem E . K usnadnění výpočtu celkového potenciálu článku bylo dohodnuto počítat s elektrickým potenciálem vodíkové elektrody jako nulovým. Nyní se této aproximace referenční elektrody využívá k výpočtu potenciálu poločlánku. Standardní oxidačně-redukční (redoxní potenciály) se využívají k výpočtu potenciálu článku dle rovnice:

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{oxid}}}{a_{\text{red}}} \quad (2)$$

kde E je potenciál poločlánku [V], E_0 standardní potenciál poločlánku [V], R plynová konstanta ($8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T absolutní teplota [K], n počet předaných elektronů, F Faradayova konstanta ($96\,485,3\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), a_{oxid} a a_{red} aktivita oxidačních a redukčních látek.

Nejdůležitější faktor pro vztah mezi změnou volné energie a potenciálem článku je znaménko ΔG , které udává, zda reakce může probíhat spontánně. Z rovnice (2) vyplývá, že v každé elektrochemické reakci má nejvíce negativní neboli aktivní poločlánek tendenci oxidovat, zatímco více pozitivní či ušlechtilý kov má sklony k redukci. K předpokladu korozního chování se dá využít redoxních potenciálů. Všechny kovy s reversibilním potenciálem, aktivnějším než potenciál vodíku jsou korodovány v kyselých roztocích. Naopak koroze neprobíhá, jestliže spontánní průběh reakce vede k oxidaci kovu. [1]

2.2 Elektrochemická koroze

Při elektrochemické korozi přecházejí na anodických místech kationty kovu do elektrolytu a elektrony se hromadí při povrchu kovu. Elektroda článku, na které probíhá oxidace, je označována anodou, kdežto na katodě dochází k redukci. Roztok získává kladný náboj a kov se nabíjí záporně. Korozní systém však nezůstává v rovnovážném stavu, proto nelze k výpočtu využít výše zmiňovaných termodynamických výrazů. Propojením dvou článků nakrátko dochází k prudké reakci rozpouštění čistého kovu či vývoje vodíku a rovnováha potenciálů je porušena. Tato odchylka od rovnovážného stavu je označována jako polarizace. Rychlost polarizace je vyjadřována pomocí veličiny přepětí η vzhledem k rovnovážnému potenciálu elektrody. [1,6]

2.2.1 Aktivační polarizace

Aktivační polarizace je spojena s elektrochemickými procesy, které jsou demonstrovány pomalými kroky reakční sekvence na rozhraní kov-elektrolyt. Pro jednodušší představu se jedná o pomalé dílčí reakce při vývinu vodíku jako například přesun elektronů či slučování vodíkových molekul. Rychlost redukce vodíkových iontů je dána nejpomalejším krokem. Aktivační polarizace je většinou pozorována u koncentrovaných roztoků. Vztah mezi reakční rychlostí a přepětím při aktivační polarizaci, označován jako Tafelova rovnice, je:

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (3)$$

kde η_a je přepětí vodíku [V], konstanta β zahrnuje podíl konstant v rovnici (2) a i množství zoxidované (zredukované) látky vyjádřeno pomocí proudové hustoty [$A \cdot m^{-2}$]. [1,8]

2.2.2 Koncentrační polarizace

Koncentrační polarizace je spojena s elektrochemickými procesy, určena difúzí v elektrolytu a pozorována u zředěných roztoků. V případě evoluce vodíku jsou brány v úvahu dva případy distribuce vodíkových iontů při povrchu elektrody. Při nízkých koncentracích se vodíkové ionty pravidelně rozloží u povrchu elektrody, zatímco při vyšších koncentracích dochází k difúzi iontů do prostoru. V těsné blízkosti elektrody lze pozorovat limitní množství vodíkových iontů. Tuto situaci popisuje veličina limitní difúzní proudová hustota i_L :

$$i_L = \frac{DnFc_B}{x} \quad (4)$$

kde i_L udává maximální redukční rychlost systému [$A \cdot m^{-2}$], D je difúzní koeficient reagujících iontů [$m^2 \cdot s^{-1}$], c_B koncentrace reagujících iontů v roztoku [$mol \cdot m^{-3}$] a x udává tloušťku difúzní vrstvy [m].

Z rovnice (4) je patrný lineární vztah mezi koncentrací reagujících iontů a limitní difúzní proudovou hustotou. Tloušťka difúzní vrstvy je ovlivňována taktéž tvarem elektrody a pohyblivostí iontů. Pokud uvažujeme elektrodu, ve které nehraje aktivační polarizace podstatnou roli, lze koncentrační polarizaci η_c vypočítat dle rovnice:

$$\eta_c = \pm \beta \log \left(1 - \frac{i}{i_0}\right) \quad (5)$$

Rovnice (5) demonstruje případ, kdy se limitní difúzní proud vyrovná redukčnímu, a tím se přepětí limitně přiblíží nekonečnu. [1,7]

2.2.3 Kombinovaná polarizace

Aktivační a koncentrační polarizace obvykle probíhají odděleně na elektrodách. Při nízkých reakčních rychlostech převyšuje aktivační polarizace, zatímco při vyšších je patrnější polarizace koncentrační. Celková polarizace elektrody je dána sumou dílčích složek:

$$\eta_T = \eta_a + \eta_c \quad (6)$$

kde η_T je celkové přepětí [V] během anodického rozpouštění a koncentrační polarizace. Kinetika anodického rozpouštění je popsána rovnicí (3).

Celková reakce redukčního procesu je dána kombinací dílčích rovnic (3) a (5) a komplexně popisuje reakční průběh koroze. [1,7]

2.3 Teorie smíšeného potenciálu

První zmínky konceptu smíšených potenciálů byly známy již před rokem 1900, ale první hypotézy byly formulovány až v roce 1938.

1. Každou elektrochemickou reakci lze rozdělit do dvou či více dílčích oxidačně-redukčních kroků.
2. Během elektrochemické reakce nedochází k akumulaci elektrického náboje.

Z těchto základních principů vyplývá, že při korozi elektricky izolovaného vzorku musí být výsledné množství oxidačních a redukčních produktů stejné. [1,7]

2.3.1 Kombinované elektrody

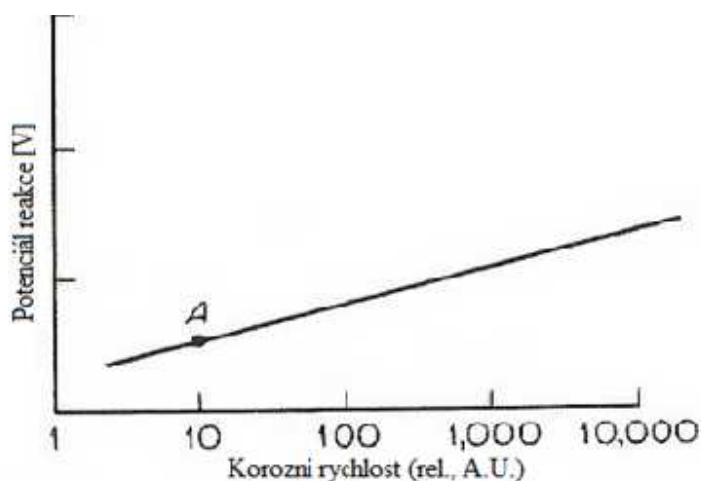
Výhody moderní elektro-kinetické teorie mohou být demonstrovány použitím kombinovaných elektrod. Kombinovaná elektroda je elektroda či kov, který je v kontaktu se dvěma nebo více oxidačně-redukčními systémy. Základ této teorie lze zkoumat na příkladu korozního chování kovu M v kyselině obsahující železité ionty. V ustáleném stavu je souhrnná oxidační rychlost rozpouštění kovu, oxidace vodíkového plynu a zinečnatých iontů rovna rychlosti redukce železitých, vodíkových a kovových iontů. Bod, ve kterém si jsou tyto rychlosti rovny, je označován za korozní potenciál systému. Rychlost rozpouštění kovu neboli korozní proud jsou vyjádřeny pomocí i_{corr} :

$$i_{corr} = i_{(Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+})} + i_{(H^+ \rightarrow H_2)} \quad (7)$$

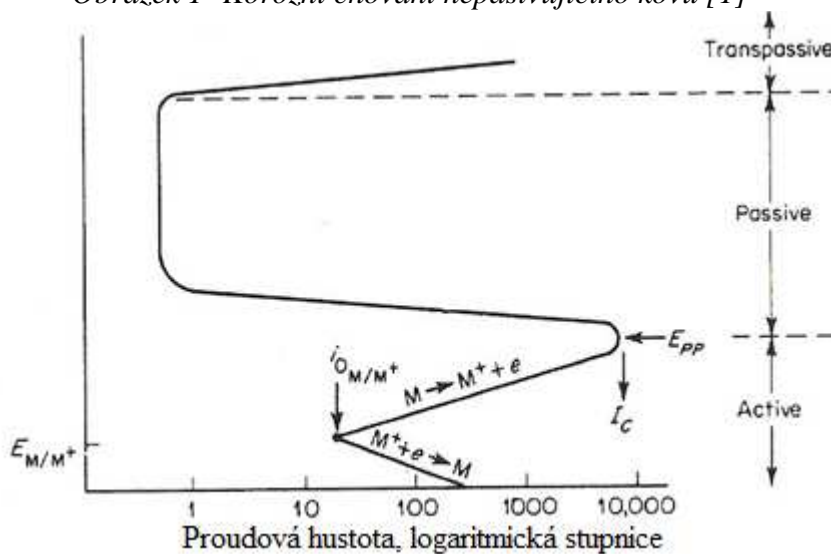
Přídavkem oxidačního činidla dojde ke zvýšení korozního potenciálu, korozní rychlosti a zpomalení vývinu vodíku. V případě kyselých elektrolytů bez obsahu oxidačních činidel se rychlost koroze rovná rychlosti vzniku molekul vodíku. Tento jev se nazývá depolarizace a dle teorie smíšeného potenciálu je nezávislý na charakteru oxidovačla. Naopak dochází k přímé změně korozního potenciálu závislejícím na redoxním potenciálu, specifické reakční kinetice oxidačního činidla a změně proudové hustoty. [1,10]

2.3.2 Pasivace

Pasivace je jev pozorovaný u mnoha kovů a slitin během koroze. Lze jej definovat jako ztrátu chemické reaktivity vlivem vnějších podmínek. Hlavním principem je, že koroze není v tomto stavu řízena termodynamicky (pasivita se vyskytuje při potenciálech, kdy by snížení Gibbsovy energie v důsledku oxidace bylo velmi výhodné), ale kineticky, přičemž vrstva korozních produktů vytváří překážku pokračování děje. Pokud se nachází vzorek v pasivním stavu, ve kterém je většina materiálů nestabilních, rychlost koroze je velmi nízká. Z toho vyplývá možnost využití pasivace ke zpomalení koroze s ohledem na přechod materiálu ze stavu pasivního do aktivního. Na *obrázcích 1, 2* lze porovnat chování pasivujících kovů a kovů nepodléhajících pasivaci. Ze začátku se každý kov chová jako nepasivující. Pokud se zvýší elektrodový potenciál, kov se chová dle Tafelovy teorie a dojde k exponenciálnímu zrychlení rozkladu materiálu, pozorovanému v aktivní oblasti. Při pozitivnějším potenciálu se limitně snižuje rychlost rozkladu materiálu a vzorek je v pasivním stavu. Při velmi vysokých potenciálech dochází k opětovnému zvýšení rychlosti rozkladu, označované jako transpasivní oblast.



Obrázek 1- Korozní chování nepasivujícího kovu [1]



Obrázek 2 - Korozní chování pasivujícího kovu [1]

Důležitá charakteristika pasivujícího kovu je pozice maxima anodické proudové hustoty určené pasivačním potenciálem E_{pp} a kritická hustota pasivace I_c patrné na *obrázku 2*. [1,8]

2.4 Předpověď korozního chování

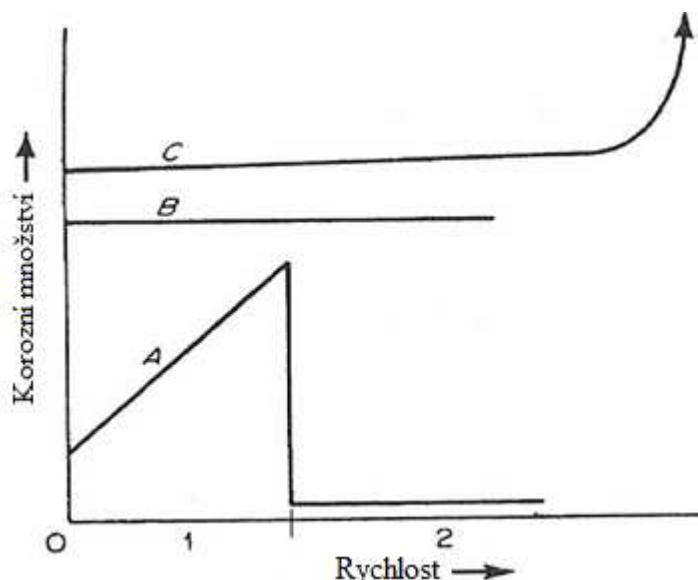
V technické praxi jsou často kladeny otázky na korozivní chování materiálu vzhledem k vnějším podmínkám a prostředí. V této části budou diskutovány vztahy, dle teorie smíšeného potenciálu, usnadňující popis procesu koroze. [1]

2.4.1 Efekt kyslíku a oxidačních činidel

Přidáním oxidačního činidla ke korodujícímu systému nepasivujícího kovu dochází ke zvýšení korozní rychlosti a posunu korozního potenciálu do kladnější oblasti. Rychlost a míra změny závisí na redoxním potenciálu a parametrech samotného oxidačního činidla. Stejně chování vykazují také pasivující kovy existující pouze v aktivním stavu. U kovů, které přecházejí z aktivního stavu do pasivního, lze tohoto efektu dosáhnout pouze přidáním dostatečného množství oxidovadla. Kovy schopné pasivace se po přidání oxidačních činidel projevují nárůstem korozní rychlosti a jejím náhlým prudkým poklesem (titan, chrom-niklová ocel). Rychlost koroze již pasivovaných kovů se přidáním oxidovadla až do přidání kritického množství prakticky nemění. Po překročení kritické koncentrace dochází opět k nárůstu korozní rychlosti ekvivalentně, jako v případě zvýšení potenciálu při studiu pasivace viz *obrázek 2*. [1]

2.4.2 Rychlostní efekt

Rychlost koroze, obdobně jako v případě oxidovadel, úzce souvisí se vztahem a vlastnostmi samotného kovu a prostředí, které jej obklopuje. Na *obrázku 3* jsou znázorněny typické průběhy korozní rychlosti v závislosti na množství korozních produktů.



Obrázek 3 - Efekt rychlosti na míru koroze [1]

Systémy řízené aktivační polarizací vykazují konstantní rychlost během reakce, křivka B v *obrázku 3*. Pokud je korozní systém ovlivňován katodickou difúzí, vzroste vzruch částic (rychlost) dle křivky A sekce 1. Tento jev je pozorován přidáním malého množství oxidačního činidla, které je rozpustné ve vodě nebo kyselinách. Pokud dojde k pohotovému pasivaci vzorku, odpovídá průběh reakce sekci 2 křivky A. Snadno pasivující materiály vykazují větší korozní

odolnost při větších rychlostech korozního prostředí. Vystavením kovů chráněných pasivačním povlakem extrémně korozivním rychlostem, dochází k mechanickému porušení povrchového filmu a stupeň koroze se zvýší dle křivky *C obrázku 3*. Tento jev je označován pojmem erozní koroze. [1,8]

2.4.3 Vliv korozní koncentrace

U většiny materiálů vykazující pasivační efekt zůstává rychlost koroze s rostoucí koncentrací prakticky konstantní. Podobné chování je pozorováno u ostatních materiálů až do dosažení kritické koncentrace, kdy rychlost koroze prudce vzroste. Tento jev vysvětluje vznikající ochranná vrstva při nízkých koncentracích. Jiný průběh nárůstu korozní rychlosti je pozorován u kyselých roztoků. Nejprve se rychlost koroze rapidně zvyšuje, po dosažení maxima opět klesá, protože při vysokých koncentracích kyselin je rychlost snížena ionizací. [1,8]

2.4.4 Efekt galvanického spojení

Elektrické propojení mezi nesterodnými materiály vede ke vzniku korozních problémů. K popisu jevu smíšených galvanických článků lze využít principů teorie smíšeného potenciálu:

1. Pokud dojde k zvětšení katody v galvanickém článku, vzroste i korozní rychlost anody a naopak.
2. Pokud jsou galvanicky spojeny dva korodující materiály, vzrůstá korozní rychlost materiálu s aktivnějším potenciálem a ten se stává anodou.
3. Korozní chování galvanického článku je určeno vratným elektrodovým potenciálem, změnou proudové hustoty elektrod a samotným povrchem reagujících vzorků. Nelze jej jednoznačně definovat na základě elektromotorického napětí. [1]

2.5 Měření korozní rychlosti

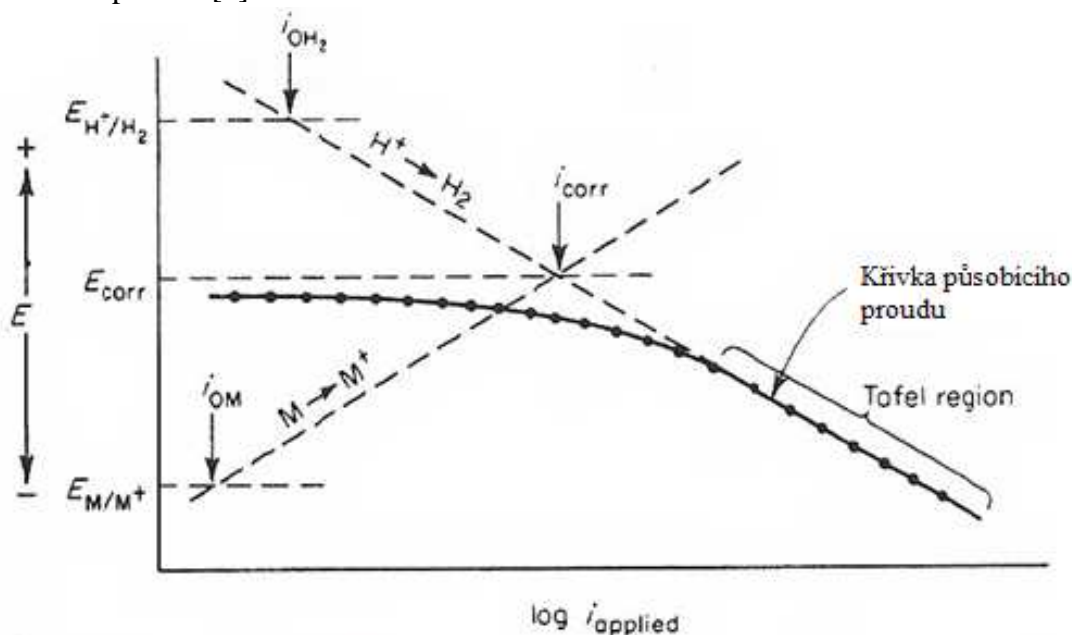
Respektujíc teorii smíšeného potenciálu se nabízí dvě elektrochemické metody popisující korozní rychlost. Výhodou metod Tafelovy extrapolace a lineární polarizace je [1]:

1. Dovolují rychlé měření a mohou být monitorovány v různých provozních podmínkách.
2. Umožňují přesné měření velmi nízkých koncentrací reakčního množství.
3. Uplatňují se při měření korozní míry u látek, kde nelze použít technika úbytku váhy.

2.5.1 Tafelova Extrapolace

Tato technika využívá data získaná měřením katodické a anodické polarizace. Vzorek kovu je zapojen jako pracovní elektroda a je mu dodáván katodický proud prostřednictvím spojení s pomocnou elektrodou z inertního kovu. Během měření je zaznamenáván nárůst proudu a potenciálu pracovní elektrody, vzhledem k referenční, způsobený redukcí volitelného odporu. Příklad měření je znázorněn na *obrázku 4*, kdy je kov *M* vnořen do roztoku kyseliny. Aplikovaný katodický proud je roven rozdílu mezi proudy odpovídajícímu redukčním, oxidačním a rozkladným procesům. Část křivky s lineárním průběhem je označována jako Tafelova oblast. K určení korozní rychlosti pomocí polarizačních měření se extrapoluje

Tafelova oblast ke koroznímu potenciálu. V tomto bodě i_{corr} je rychlost vzniku vodíku rovna rychlosti rozkladu kovu a odpovídá korozní rychlosti systému vyjádřené proudovou hustotou. Nevýhodou obdobných měření je možnost aplikace pouze na systémy, ve kterých probíhá jen jeden redukční proces. [1]



Obrázek 4 - Korodující materiál vykazující Tafelovu extrapolaci [1]

2.5.2 Lineární polarizace

Negativním vlivům Tafelovy extrapolace lze předejít použitím metody lineární polarizace. Sestavením závislosti korozního potenciálu vyjádřeného jako přepětí na proudové hustotě, získáme lineární funkci elektrodového potenciálu na určitém úseku, jejíž strmost lze definovat pomocí kinetických parametrů systému:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{\text{app}}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(i_{\text{corr}})(\beta_a + \beta_c)} \quad (8)$$

kde β_a a β_c jsou Tafelovy koeficienty strmosti anodických a katodických reakcí.

Rovnici (8) je možné aproximovat nahrazením β koeficientů průměrnou hodnotou korozního systému:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{\text{app}}} = \frac{0,026}{i_{\text{corr}}} \quad (9)$$

Výhodou použití rovnice (9) k výpočtu korozní rychlosti je znalost elektrokinetických potenciálů. Tato rovnice může být použita pro systémy s aktivačními nebo difuzními redukčními reakcemi. [1,7]

2.6 Druhy koroze

Koroze kovů se projevuje nejen úbytkem materiálu a tvorbou korozních produktů, tak i strukturálním poškozením materiálu. Korozní napadení je možné hodnotit z mnoha hledisek, nejčastěji se používá rozdělení podle typu napadení a vzhledu materiálu, podle charakteru korozního děje a podle korozního prostředí. [2]

2.6.1 Makroskopické hledisko

Díky rozmanitosti důsledků koroze je třeba často rozdělit formy koroze formálně podle jejich vzhledu, aniž by to svědčilo o jejich příčině. Popis je však vhodný k dokumentaci a rychlé orientaci způsobu napadení materiálu. [2,5]

1. Rovnoměrná koroze – způsobuje rovnoměrné úbytky materiálu po celé exponované ploše. Z hlediska technické praxe, je tato koroze nejpříznivější, protože umožňuje kvantitativně stanovit rychlost úbytku materiálu. Vyskytuje se u homogenních korozních systémů.
2. Nerovnoměrná koroze – se vyskytuje u nehomogenních systémů v místech lokálních odlišností vlastností materiálu.
3. Důlková a bodová koroze – se projevuje u pasivovaných materiálů lokálním porušením ochranné vrstvy za vzniku aktivního centra. U důlkového napadení je průměr štěrbin větší než jeho hloubka. Materiál je napadán do značné hloubky.
4. Mezikrystalová koroze – je nerovnoměrné napadení materiálu způsobeno větší korozní rychlostí na hranicích zrn kovu, než v jejich objemu. Přechod koroze z hranic krystalů do prostoru je označován jako transkrystalová koroze. Tento druh napadení je značně nebezpečný, vzhledem k nepozorovatelnému průběhu.
5. Selektivní koroze – se vyskytuje u slitin přednostním rozkladem jedné ze složek.

3. HOŘČÍK

Od 90. let minulého století byla zaznamenána největší expanze výroby hořčíku ze všech neželezných kovů, která je dána širokým uplatněním v oblasti progresivních hořčíkových slitin pro automobilový a letecký průmysl, v pyrotechnice a dále legovaných hliníkových slitin. Hořčík je nejlehčím známým konstrukčním materiálem, tvoří 2 hm. % zemské kůry a je hojně obsažen ve slaných vodách 0,13 hm. %. Jedná se o neželezný, nepolymorfni kov krystalizující v hexagonální mřížce s mřížkovými parametry $a = 0,32092 \text{ nm}$, $c = 0,52105 \text{ nm}$ a osovým poměrem $c/a = 1,623$, který se blíží ideálnímu poměru pro nejtěsnější uspořádání (1,633). Vzhledem k nízké hustotě hořčíku a jeho slitin (okolo $1700 \text{ kg}\cdot\text{m}^3$), dobré obrábitelnosti a slévateľnosti se rozšířil výzkum v oblasti využití hořčíkových slitin ve všech technických odvětvích. Mezi hlavní negativní vlastnosti tohoto kovu patří nízká hodnota modulu pružnosti v tahu, vysoká smršťivost při tuhnutí (4,2 %) a vysoká reaktivita. Nízká korozní odolnost vychází z faktu, že má hořčík dva valenční elektrony, které při slučování snadno odevzdává, potažmo reaguje snadno s elektronegativním kyslíkem. [3]

Tabulka 1- Fyzikální a mechanické vlastnosti hořčíku [3]

<i>Veličina</i>	<i>hodnota</i>	<i>jednotka</i>
Atomová hmotnost	24,3050	
Hustota (20 °C)	1 738	kg·m ³
Teplota tání (atmosferický tlak)	650	°C
Teplota varu (atmosferický tlak)	1 090	°C
Koeficient teplotní roztažnosti	26,1·10 ⁻⁶	K ⁻¹
Specifické teplo (20 °C)	1,025	kJ·kg ⁻¹
Standardní potenciál elektrod	- 2,4	V
Měrná tepelná kapacita (20 °C)	1,03	kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
Teplotní vodivost	148 - 171	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Modul pružnosti	45	GPa
Mez pevnosti (litý stav)	85	MPa
Mez pevnosti (tepelně zpracovaný)	190	MPa

3.1 Výroba hořčíku

Výroba hořčíku, ať už elektrochemickou či termickou redukcí, vyžaduje vzhledem k jeho neušlechtilosti velký energetický vklad, který je však nižší než u jiných neželezných kovů. Výchozí suroviny pro obě z metod výroby hořčíku jsou na Zemi hojně rozšířeny. Elektrochemická metoda je založena na přípravě chloridu hořečnatého, jeho dehydrataci, přípravě roztaveného chloridového elektrolytu a vlastní elektrolýzy. Takto získaný hořčík se vyznačuje čistotou mezi 99,4 – 99,6 % Mg. Termická redukce MgO je umožněna prostřednictvím přidavku kovových a nekovových redukovadel za vysokých teplot jako například přidavku křemíku. Hořčík vyrobený touto metodou má vyšší čistotu okolo 99,8 % Mg. Nevýhodou této metody je následný proces rafinace, při kterém se odstraní zbytky kovů a nekovových nečistot přidáním roztavených chloridů. [3]

3.2 Hořčíkové slitiny

Hořčíkových slitin se používá všude tam, kde je třeba malou hmotností zmenšit setrvačnou sílu, převážně tedy ve vojenském letectví či kosmickém průmyslu. Začátek použití slitin hořčíků byla snaha o zlepšení některých vlastností čistého kovu se zachováním jeho předností. U běžně dostupných hořčíkových slitin bylo dosaženo vyšší pevnosti, přesto se při dostupných ekonomických aspektech nedaří využít hořčík za zvýšených teplot. Vlastnosti slitin se mění dle jejich mikrostruktury. Legující prvek je proto volen dle zamýšlené aplikace, neboli vlastnosti, která má být zlepšena – pevnost, slévatelnost, odolnost proti creepu či korozi. Na paměti však musí zůstat fakt, že zlepšením jedné vlastnosti lze dosáhnout zhoršení vlastnosti jiné. Atomový poloměr legujícího prvku musí být odlišný od poloměru hořčíku maximálně do 15 % a další omezení jsou dána například valenčním efektem či velkou chemickou afinitou hořčíku. Podmínkou pro vyvíjení nových slitin je také rozpustnost legujících prvků, jelikož pouze tyto mohou změnit modul pružnosti. [3,7]

3.2.1 Značení Mg slitin

V literatuře se nejčastěji používá značení dle norem ASTM nebo EN. Pro přehlednost bude v této práci používáno častěji používaného značení dle normy ASTM. K označení jednotlivých slitin se používá písmen zkracujících hlavní legující prvek a čísel informujících o jejich procentuálním zastoupení. Někdy se za čísla uvádí třídící znak A – E určující další přísady a údaj tepelného zpracování například v praktické části používaný symbol T4 značící rozpouštěcí žíhání. [13]

3.2.2 Slitiny Mg-Al-Zn

Eutektická reakce mezi hořčíkem a hliníkem probíhá při 437 °C a tvoří se při ní směs δ fáze (substituční tuhý roztok Al v Mg) a γ fáze ($Mg_{17}Al_{12}$). Binární fáze se vyznačuje velkou křehkostí a výrazně ovlivňuje použití slitiny při jejím nadměrném obsahu. Pokud je ve slitině přítomen zinek, dochází k tvorbě masivních částic ze sloučeniny s ostrůvky substitučního tuhého roztoku. Slitina s obsahem vyšším než 8 % Al je náchylná k tvorbě precipitace na hranicích zrn v podobě lamel, za to je možné je vytvrdit. [3]

1. Hliník je nejčastěji užívaný legující prvek, rozpustný v hořčíku do 12,7 hm. % a při obsahu více než 6 % lze slitiny tepelně zpracovat. Obecně zlepšuje pevnost, přičemž optimálního poměru pevnosti a tažnosti je dosaženo u slitin se 6 %. Nevýhodou je snížení odolnosti proti creepu.
2. Zinek je používán společně s hliníkem nebo zirkoniem a thoriem. Ve slitinách Mg-Al se převážně rozpouští v hořčíku a potlačuje škodlivý vliv železa. Pokud je zastoupen ve slitině z jedné třetiny dochází ke vzniku intermetalické fáze $Mg_3Al_2Zn_3$. Ve slitině zlepšuje pevnost, ale na druhou stranu zvyšuje možnost tvorby mikropórů.

Tabulka 2 - nominální složení a mechanické vlastnosti Mg-Al-Zn slitin při pokojové teplotě [3]

	Al	Mn	Zn	Mez kluzu [MPa]	Max. napětí v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Výroba
AZ91	9,0	0,7	0,13	145	275	6	Volně lité
AZ91	9,0	0,7	0,13	160	250	7	Tlakové lití

Níže uvedené fázové diagramy (obrázek 5 a obrázek 6) detailně popisují všechny fáze vyskytující se ve sloučeninách hořčíku s vybranými prvky (značení červeně – AZ91, zeleně – AZ61 a modře – AZ31). Z oblasti primárního roztoku hliníku v hořčíku je zřejmá jeho rozpustnost a významné teploty – teplota tavení hořčíku 649°C a teplota eutektické přeměny 437 °C. Z fázových diagramů je dále patrné, že v mikrostruktuře hořčíkové slitiny typu AZ se vyskytuje mimo matrice tvořené tuhým roztokem také intermetalická fáze $Mg_{17}Al_{12}$ označovaná jako fáze γ . Nevýhodou této fáze je její křehkost, daná odlišnou krystalickou mřížkou (kubická mřížka s $a = 10,5438$) nežli tuhého roztoku, se kterým tvoří eutektikum nacházející se v mezidendrických prostorech. [4]

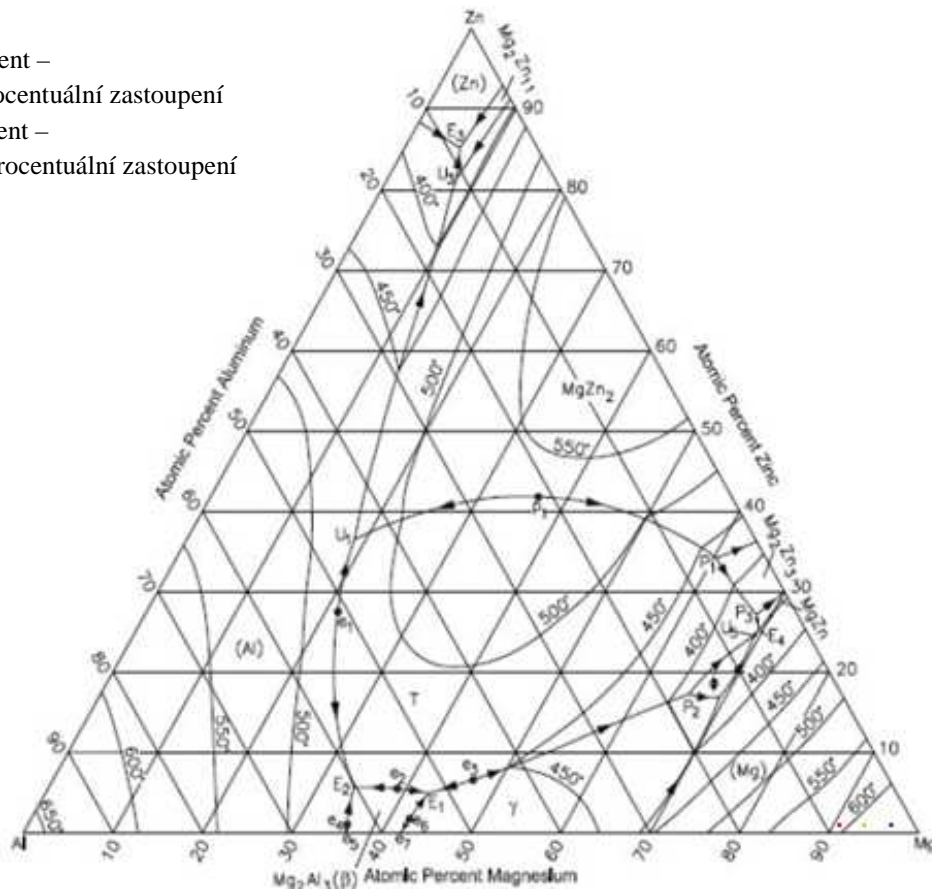
Pozn.

Atomic Percent –

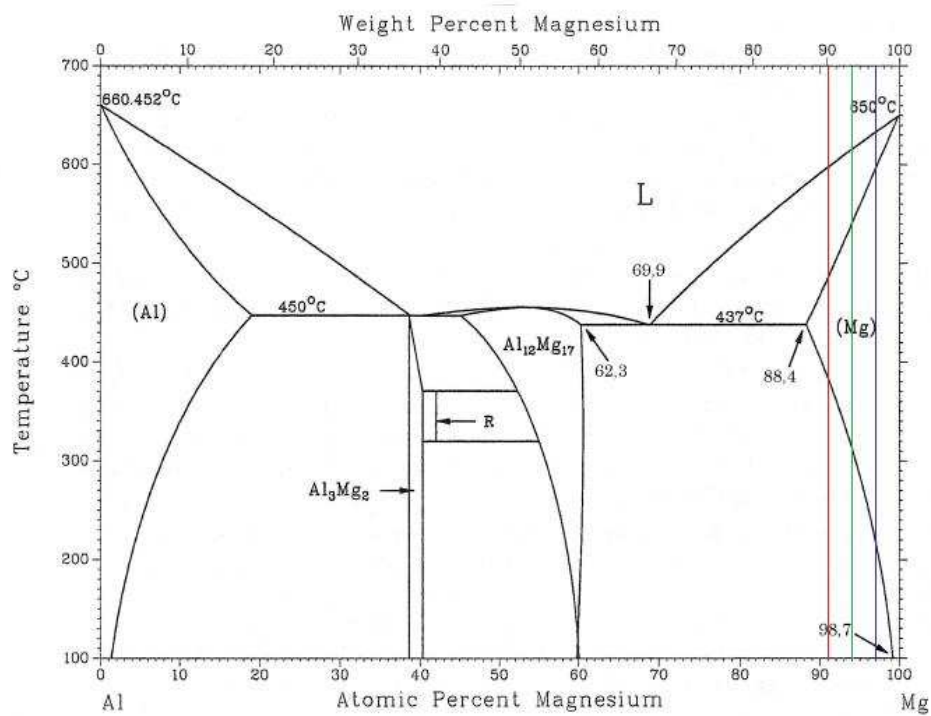
Atomové procentuální zastoupení

Weight Percent –

Hmotností procentuální zastoupení



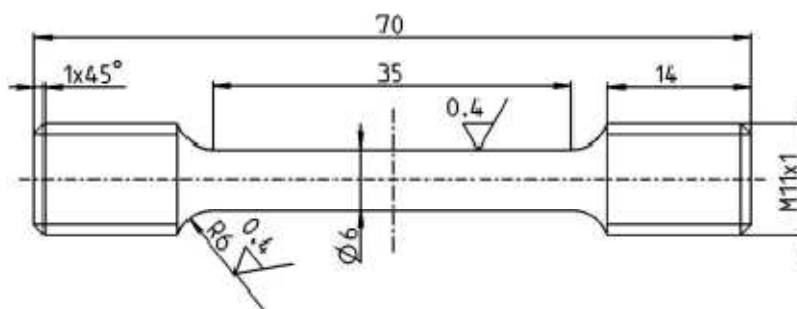
Obrázek 5 - Ternární diagram Mg-Al-Zn [3]



Obrázek 6 - Binární diagram Al-Mg [3]

3.2.2.1 Porovnání slitin AZ91, AZ61 a AZ31

Pro zjištění základních mechanických vlastností, kterými se od sebe mimo obsah legujících prvků nejvíce odlišují jednotlivé slitiny, byly provedeny tahové zkoušky. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v *tabulce 3*, kde byl k měření použit počítačem řízený zkušební stroj TIRA Test 2300. Modul pružnosti E a smluvní mez kluzu $R_{p0,2}$ byly určeny jako tětíva z bodu 200 – 1000 N. K této zkoušce byly připraveny odlitky válcových poměrných zkušebních tyčí se závitovými hlavami o rozměrech dle *obrázku 7*. [13]



Obrázek 7- Schéma zkušební tyče pro zkoušku tahem [15]

Tabulka 3- výsledky tahových zkoušek ze dne 16. 04. 2009 pro jednotlivé slitiny AZ [15]

Číslo vzorku	E GPa	$R_{p0,2}$ MPa	Z %	t s	R_m MPa	A %	a mm	L_0 mm	Lu mm	S_u mm ²	E_s GPa
AZ31-1	16,87	62	9,5	175	188	10,2	5,98	30	33,1	25,4	38,7
AZ31-2	15,2	67	9,1	131	161	7,3	5,99	30	32,2	25,6	36,0
AZ31-3	20,12	63	8,5	142	173	8,8	5,98	30	32,7	25,7	40,2
AZ61-1	18,94	73	7,7	142	195	8,0	5,88	30	32,4	25,1	39,8
AZ61-2	18,46	72	7,7	154	200	9,1	5,88	30	32,7	25,1	36,1
AZ61-3	23,86	76	7,5	136	198	8,2	5,98	30	32,5	25,8	36,1
AZ91-1	41,92	96	5,0	104	206	5,7	5,98	30	31,7	26,7	45,0
AZ91-2	40,8	96	6,6	145	240	7,7	5,99	30	32,3	26,3	47,1
AZ91-3	28,92	98	4,9	87	194	4,5	5,98	30	31,4	26,7	33,4

3.2.3 Tepelné zpracování hořčíkových slitin

Technologický postup tepelného zpracování slitiny je volen dle požadovaných výsledných fyzikálních vlastností materiálu. Většinou jsou slitiny tepelně zpracovávány za účelem zlepšení těchto vlastností či snížení vnitřního pnutí. Pro tepelné zpracování hořčíkových slitin se využívá elektrických komorových pecí nejlépe s automatickou regulací teploty. [12]

- Po tváření (za tepla i studena), obrábění a svařování lze slitiny žíhat za účelem odstranění vnitřního pnutí. Jako pecní atmosféra se nejčastěji používá směs vzduchu s příměsí 0,7 – 1 % oxidu siřičitého (oxidu uhličitého). Teploty žíhání se pohybují mezi 260 -330 °C.
- K rozpouštění fází a odstranění nerovnoměrností vzniklých při legování je obecně vhodné rozpouštěcí žíhání. Výsledná struktura je tvořena tuhým roztokem s obsahem minoritních příměsí, přičemž vzroste mez pevnosti téměř o 100 MPa. Dle slitiny volíme odpovídající teplotu a dobu tepelného zpracování.

3. U hořčíkových slitin se často používá vyvolání takzvaného umělého stárnutí, což je proces ponechání slitiny při určité teplotě a dostatečně dlouhé době (5 – 24 hodin) nutné k rozpuštění a následnému ochlazení na vzduchu nebo ve vřelé vodě. Slitiny Mg-Al-Zn se ohřívají stupňovitě díky jejich značné heterogenitě.

3.2.4 Metody odlévání hořčíkových slitin

Hořčíkové slitiny jsou vyráběny přímo z prášků či odlévány v podobě taveniny do forem. Jako častěji v praxi využívána bude dále v textu blíže popsána technologie odlévání. Dle způsobu odlití finálního výrobku jsou odvozeny mnohé vlastnosti samotné slitiny. [4]

1. Vysokotlaké lití je vhodné pro sériovou výrobu, vzhledem k vysokým nákladům na pořízení formy. Roztavená slitina je vstříkovaná za vysokého tlaku (až 250 MPa) do formy, čímž je dosaženo dobré kvality povrchu a možnosti výroby složitých odlitků. Na druhou stranu reakcí s formou a mazadlem, dochází ke snížení vnitřní homogenity a výsledný výrobek obsahuje množství vměstků.
2. Metoda kombinující pomalé lití a tuhnutí pod tlakem se nazývá squeeze casting. Odlitky připravené touto metodou mají vynikající vlastnosti týkající se jak homogenity, povrchu i nepřítomnosti vměstků. Nevýhodou je však ekonomická stránka zavedení této metody do provozu. V současnosti je využívána hlavně v automobilovém průmyslu.

3.2.5 Korozní chování hořčíku a jeho slitin

Vysoká reaktivita hořčíku úzce souvisí s jeho značně negativním standardním elektronovým potenciálem (-2,36 V), nejnižším z běžně používaných kovů. Korozní odolnost ovlivňuje vrstva vznikající na povrchu kovu při styku s okolním prostředím. V elektrolytech převládá vodíková depolarizace, v suché atmosféře se pokrývá vrstvou nestálého oxidu MgO, který vlivem vzdušné vlhkosti přechází na Mg(OH)₂ a dále na uhličitán zvyšující ochranný účinek vrstvy. Díky této povrchové ochraně vykazuje hořčík poměrně dobrou odolnost v zásaditém prostředí oproti kyselým roztokům. Povrch je většinou rovnoměrně napaden, pokud nedochází vlivem poškození povrchu k bodové korozi, která je způsobena převážně přítomností chloridů. Časté je také korozní praskání ať už vyvolané vnějším zásahem či vnitřním pnutím. Trhliny se šíří po hranicích zrn, které jsou elektrochemicky ušlechtilejší nežli jejich objem, toto napadení je známo jako mezikrystalová koroze. Ve vodách dochází ke zvýšené korozi převážně vlivem proudícího média. Roztoky solí působí na hořčík převážně zvýšením korozní rychlosti kromě sloučenin, které jsou ve spojení s hořčíkem nerozpustné, jako fluoridy, fosforečnany, chromany a dusičnany. [13]

3.3 Současné výsledky výzkumu hořčíkových slitin

V současnosti se mnoho odborníků zabývajících se hořčíkovými slitinami soustředí převážně na způsob zlepšení korozní odolnosti hořčíku. S ohledem na téma předkládané práce se převážná většina prostudované literatury týká samotné koroze materiálu, vlastnostmi materiálu po vystavení únavovým experimentům a konverzními povlaky inhibujícím postupu koroze.

3.3.1 Souhrn výsledků současného výzkumu slitiny AZ31

V práci [20] Wang a kolektiv zkoumají chemické složení korozních a pasivačních produktů hořčíkových slitin AZ31 a AZ91 rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií (XPS). V korozní oblasti byla potvrzena přítomnost $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgCO_3 sloučenin ve vnější vrstvě, přičemž ve vnitřní vrstvě byla pozorována koexistence sloučenin $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO a MgCO_3 v obou zkoumaných slitinách. Přítomnost Al^{3+} iontů při povrchu elektrolytu ve formě $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ vedla ke tvorbě uhličitánových produktů poskytujících lepší pasivaci na povrchu a zpomalení chloridy indukované koroze.

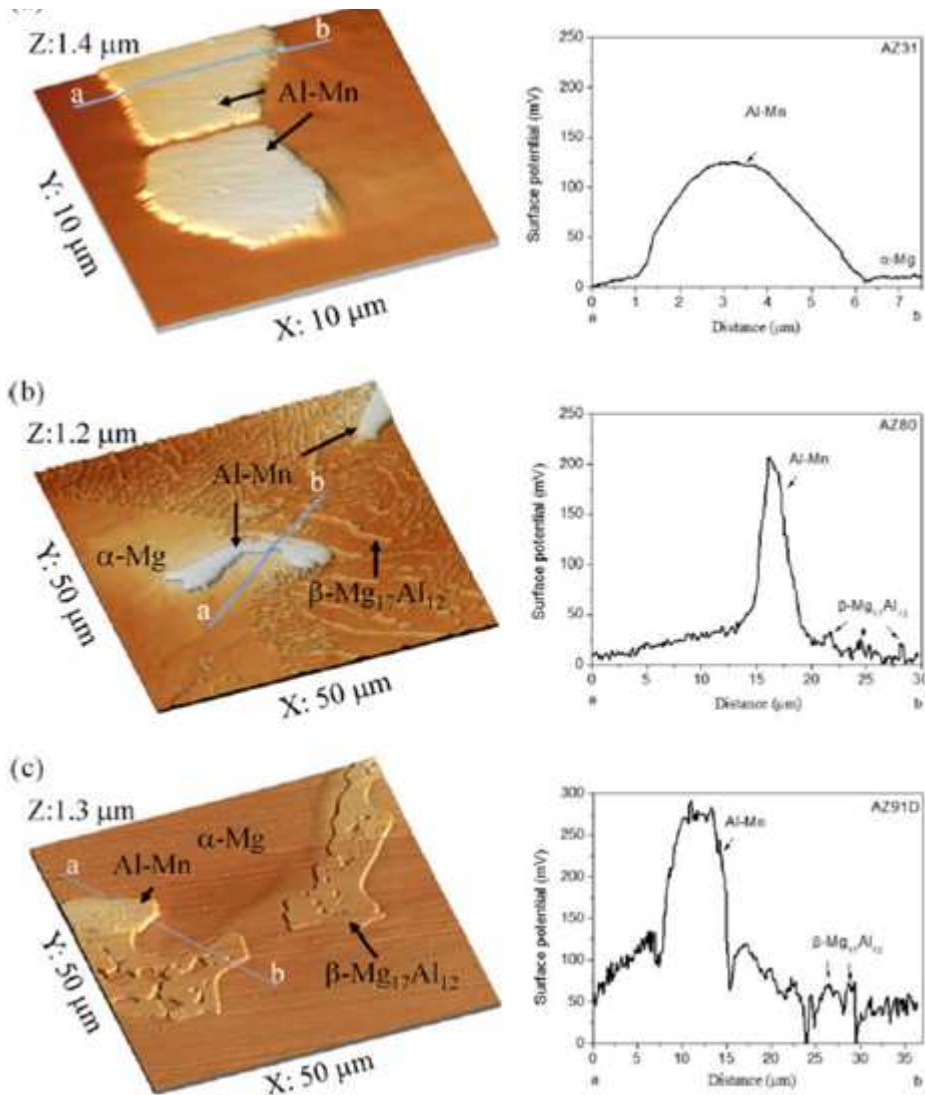
Vliv chloridových, síranových a uhličitánových aniontů na korozní chování hořčíkové slitiny AZ31 ve zředěných roztocích sledují v práci [21] Wang a kol. Pomocí elektrochemických měření byly získány hodnoty elektrodového potenciálu v závislosti na koncentraci roztoku. Slitina AZ31 byla vystavena korozi a pasivaci ve zředěných roztocích síranu, chloridu a hydrogenuhličitanu sodném, přičemž nejširší oblast pasivity byla dosažena v roztoku Na_2SO_4 , následuje NaCl a NaHCO_3 . Příčina nejlepší odolnosti slitiny AZ31 proti korozi v Na_2SO_4 je připisována nejmenšímu napadení aniontem SO_4^{2-} a tlustému koroznímu produktu pokrývající povrch a bránícímu koroznímu napadení. Navzdory nejužší pasivační oblasti korozního prostředí roztoku NaHCO_3 ve srovnání s ostatními dvěma elektrolyty byla určena nejnižší korozní rychlost.

Studie Song a kol. [22] zkoumají vliv některých průmyslových před-úprav, včetně tepelného-zpracování, povrchového broušení a leštění, čištění kyselinami a pískování, na korozi hořčíkové slitiny AZ31. Bylo zjištěno, že temperováním je koroze slitiny AZ31 urychlena. Broušení na plocho a kyselé čisticí lázně mohou výrazně zlepšit její odolnost proti korozi, zatímco pískování vážně zhoršuje její korozní průběh. Povrchová analýza (SEM, EDS) ukázala, že změna v korozním chování slitiny AZ31 vlivem těchto před-úprav může být spojena se změnou jejího znečištění, povrchového stavu, velikosti zrna a intermetalické částice.

Účinek rozpouštění povrchových a korozních produktů hořčíkové slitiny AZ31 organickými kyselinami blíže zkoumají v článku [23] Nwaogu a kol. Odstraněním alespoň $4\ \mu\text{m}$ z kontaminovaného povrchu exponovaného v solné mlze bylo nutné k dosažení korozní rychlosti menší než $1\ \text{mm/rok}$. Ze tří zkoumaných organických kyselin se nejvhodnější rozpouštědlem ukázala kyselina octová, následuje kyselina šťavelová, zatímco kyselina citrónová není vhodná pro rozpouštění korozních produktů slitiny AZ31 z důvodu nedostatečného odstranění železných nečistot.

Korozní chování hořčíkové slitiny AZ31 různé zrnitosti ponořené v prostředích simulujících tělní tekutiny (roztoku chloridu sodného $8\ \text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ a v roztoku fosforečnanového pufru PBS) pozorují Alvarez-Lopez a kol. v [24]. Vliv doby ponoření v těchto roztocích byl vyhodnocen pomocí elektrochemických technik měření korozního potenciálu, polarizační křivky, přechodných proudů a elektrochemické impedanční spektroskopie, doplněné skenovací elektronovou mikroskopií a energieově disperzní rentgenovou spektroskopií. Bezprostředně po ponoření vzorků do korozivních médií byla korozní odolnost podobná pro obě velikosti zrn slitiny AZ31 a vyšší v roztoku NaCl než v PBS. Nicméně, toto korozní chování se po delší době ponoření obrátilo vzhledem ke stabilizaci korozních produktů MgO ve sloučeninách obsahujících fosfor bránících působení agresivních chloridových iontů. Nejlepší korozní chování slitiny AZ31 byla získána pro nejjemnější zrno slitiny spojené s nejvyšší hodnotou přenosového odporu, po dlouhé době ponoření do PBS.

Vliv teploty a koncentrace chloridů na korozní chování Mg-Al slitin vystavených solné mlze je hodnoceno v [25] Merino a kol. Korozní napadení se zvyšuje s klesajícím obsahem hliníku ve slitině a zvýšením koncentrace Cl⁻ iontů a teploty. Ve slitině AZ31 byl hlavním důvodem zvyšující se koroze vliv Al-Mn inkluzí a ve slitinách AZ80 a AZ91 byly prokázány hlavním řídicím faktorem hliníkové segregace a β-fáze. Velmi důležitým poznatkem z tohoto článku je použití metody měření elektrochemických potenciálů pomocí AFM mikroskopu, kdy byly měřeny potenciály jednotlivých fází.



Obrázek 8 - Topografický obraz a potenciálový profil slitin a) AZ31, b) AZ80 a c) AZ91[25]

V práci [26] studovali Karavai a kol. inhibici koroze v mikrodefektech ochranných povlaků na hořčíku pomocí SVET (skenování vibrační elektrodová technika) a SIET (skenování iontově selektivní elektrodová technika) v 0,05 M roztoku NaCl. Pro použití SIET byly vyvinuty Mg²⁺ a pH-selektivní mikroelektrody z hlediska důležitých vlastností pro korozní aplikaci se zaměřením na spolehlivost v průběhu měření. V tomto příspěvku byly analyzovány inhibiční vlastnosti 1,2,4-triazolu, F⁻ a Ce³⁺ na slitinu AZ31. Dle dosažených výsledků ukázal nejvyšší inhibiční účinnost 1,2,4-triazol v koncentraci 0,01 M, která byla schopna zabránit zvýšení pH v korodujících mikrodefektech udržením korozní rychlosti na velmi nízké hodnotě během expozice vzorků.

Vliv koroze dle tahových vlastností hořčíkové slitiny AZ31 byl sledován Kappatosem, Chamosem a Pantelakisem [27]. Koncepce je založená na použití radiálního základu funkce neuronové sítě. Rozsáhlé experimentální šetření, včetně metalografické charakterizace koroze a mechanického testování předem zkorodovaných vzorků slitiny AZ31 byly odvozeny údaje nezbytné pro návrh a predikci rozvinutých modelů neuronové sítě. Navrhovaná koncepce byla využita k úspěšné předpovědi rozkladu slitiny AZ31 postupným tahem za následku postupně se zvyšující korozní expozice a korozního poškození.

Únavové chování hladkých vzorků válcované hořčíkové slitiny AZ31 pozorovali Chamos, Pantelakis a Spiliadis v práci [28]. Únavové zkoušky byly periodicky přerušovány za současného pozorování počátku šíření se trhlin. Na základě získaných dat dospěli k závěru, že materiál je neschopný odolávat hromadícímu se napětí z hlediska plasticity již na počátku cyklického namáhání. Trhliny způsobené únavovým zatěžováním se šířily po hranicích zrn po krátké době expozice a jsou charakteristické pro štěpení materiálu.

3.3.2 Souhrn výsledků současného výzkumu slitiny AZ61

Korozní chování čistého hořčíku a tří Mg slitin s různým obsahem Al zkoumá Wen a kol. [29] v modifikaci simulované tělesné tekutiny (m-SBF) prostřednictvím ponorových zkoušek, Tafelových a EIS experimentů (electrochemical impedance spectroscopic). Ponorové zkoušky expozice vzorků po dobu jednoho dne poukazují na rychlost koroze v pořadí AZ91D <AZ61 <AZ31 <čistý Mg, přičemž se zvýšením doby ponoření jejich korozní rychlost klesala a stability bylo dosaženo po 16 dnech. Pořadí rychlosti koroze jednotlivých vzorků se změnilo v pořadí AZ91D <čistý Mg <AZ61 <AZ31 při ponoření po dobu 24 dnů. Výsledky SEM a EDS ukazují, že čistý Mg a jeho tři slitin byly zkorodovány v m-SBF nestejně. Koroze čistého hořčíku byla lokalizovaná rovnoměrně po celém povrchu, slitina AZ91D (s 8,5 – 9,5 hmot. % Al) prokázala relativně jednotný průběh koroze a precipitáty β -Mg₁₂Al₁₇ byly více rovnoměrně a spojitě rozloženy podél hranic zrn. Zjevná důlková koroze byla viditelná na povrchu slitiny AZ61 a AZ31. Důlky koroze slitiny AZ61 byly mělké než slitiny AZ31. Ve slitině AZ61 (s 5,8 – 7,2 hmot. % Al) byla více patrná sloučenina Al₈Mn₅ a méně precipitát β -Mg₁₂Al₁₇ vyskytující se nerovnoměrně podél hranice zrn. Hlavní fází slitiny AZ31 (s 2,5 – 3,5 hmot. % Al) byla sloučenina Al₈Mn₅ rozptýlená v Mg-matrici. Mikrostruktura a obsah Al v α -Mg (Al) matrici významně ovlivňuje průběh a rychlost koroze Mg slitin.

Vliv korozních prostředí a) 80% relativní vlhkosti, (b) 5% roztok NaCl a (c) roztoku 5% CaCl₂ na korozi lisované hořčíkové slitiny AZ61 zkoumá Bhuiyan a kol. ve studii [30]. Provedením únavových zkoušek bylo zjištěno, že mez únavy je snížena v prostředí s vysokou vlhkostí na 22 % hodnoty prostředí s nízkou vlhkostí, zatímco v prostředí 5% roztoků NaCl a CaCl₂ činila pozorovaná mez únavy 85 % resp. 77 %.

Saengsai a kol. v [31] se zabývali kontaktní únavou extrudované hořčíkové slitiny AZ61, za nízké a vysoké vlhkosti k prošetření základních únavových vlastností a vlivu vlhkosti na únavové chování materiálu. Degradace pevnosti materiálu kontaktní únavou bylo mnohem významnější než koroze za vysoké vlhkosti prostředí. Snížení kontaktní únavy se pohybuje pro hořčíkové slitiny mezi hodnotami slitin hliníku a titanu.

Korozní únavové chování extrudované hořčíkové slitiny AZ61 s konverzním povlakem zkoumají ve dvou korozivních prostředích: (a) vysoká vlhkost a (b) 5% roztok NaCl Bhuiyan a kol. v práci [32]. Za vysoké vlhkosti a 5% NaCl vede použití konverzních povlaků ke zvýšení meze únavy ve srovnání s vlastním materiálem ve stejném prostředí. Při srovnání

meze únavy s kompaktním materiálem za nízké vlhkosti prostředí, byla mez únavy potaženého vzorku snižena o 11 % a při vysoké vlhkosti prostředí a roztoku 5% NaCl o 63 %.

Yang a kol. studovali [33] slitinu hořčíku AZ61 ponořenou do lázně s obsahem vanadu za různých podmínek jako je koncentrace vanadu, doba ponoření a teploty lázně. Výsledky ukazují, že zvýšení koncentrace vanadu a doby ponoření do roztoku má za následek produkci silnější konverzní vrstvy. Pokud je doba ponoření příliš dlouhá, dosáhne se zhoršení odolnosti proti korozi v důsledku zvýšení obsahu trhlin, přičemž experimentální parametr teploty lázně nemá žádný významný vliv na odolnost proti korozi. Výsledky práce prokázaly zlepšení odolnosti proti korozi konverzních povlaků získaných ponořením vzorků do lázně obsahující NaVO_3 o koncentraci $30 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ po dobu 10 minut při $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Tyto povlaky by mohly nahradit dosud používané konverzní povlaky na bázi chromu.

Vznik konverzního povlaku depozicí, jeho vlastnosti a mikrostrukturu na hořčíkové slitině AZ61 popisují Pan, Yang a Zhang v [34]. Vliv pH, času a kyseliny fytové (PA – phytic acid) k procesu tvorby povlaku je zkoumán pomocí SEM, EDS a Fourierově transformační infračervené spektroskopie (FTIR). Odolnost proti korozi byla testována pomocí potenciodynamické polarizační metody a přilnavost pomocí vrubů. Výsledky ukázaly, že růst a mikrostruktura konverzních vrstev byly zřejmě ovlivněny pH, časem a koncentrací PA.

Stejný kolektiv [35] řešil elektrochemické chování hořčíkové slitiny AZ61 v elektrolytu NaOH v přítomnosti a nepřítomnosti *p*-nitro-benzen-azo-resorcinolu (PNBAR) pomocí elektrochemických technik. Za přítomnosti PNBAR se vytvořil na povrchu ekologicky příznivý konverzní povlak, jehož povaha, vazba a struktura na rozhraní PNBAR a hořčíkové slitiny byly zkoumány pomocí analýzy EDS a FTIR. Ve studii byla prokázána produkce ochranné bariéry tvorbou organického povlaku a zlepšení korozní odolnosti vlivem vynikající přilnavosti nátěru.

Srinivasan, Blawert a Dietzel učinili pokusy k vysvětlení účinku silikátového konverzního povlaku vytvořeného metodou PEO (plasma electrolytic oxidation) za účelem ochrany proti koroznímu praskání [36] tvářené hořčíkové slitiny AZ61. Využitím pomalé rychlosti deformace tahové zkoušky bylo zjištěno, že PEO nátěr obecně významně zlepšuje odolnost proti korozi, ale pozitivní vliv proti koroznímu praskání byl prokázán pouze okrajově.

3.3.3 Souhrn výsledků současného výzkumu slitiny AZ91

Vliv drsnosti povrchu Mg slitiny AZ91 na elektrické vlastnosti a odolnost proti korozi vrstvy získané PEO byly studovány Bongyoungem a kol. v práci [37]. Odolnost proti korozi je snižována zvyšující se drsností povrchu, což bylo potvrzeno stejnou polarizací a impedanční spektroskopii.

Studie El Sawy, El-Sayed a El Shayeb [38] se zabývá účinkem dusičnanů na korozi čistého Mg a dvou Mg-slitin AS31 (3 % Al, 1 % Si) a AZ91 v přítomnosti a absenci pufrů (fosforečnanu a boritanu) při $\text{pH} = 8$. Výsledky ukázaly, že povaha pufru má rozhodující vliv na ochrannou vrstvu tvořící se na elektrodách. Použitím pufru vápenatého dochází k vytvoření ochranné vrstvy fosforečnanu. Míra tvorby těchto vrstev se zvyšuje s rostoucí koncentrací dusičnanů v roztoku a obsahu hliníku ve slitině. Nárůst pokračuje až do určitého limitu, při kterém může ochranná vrstva spadnout a začne probíhat rovnoměrná koroze.

Li a kol. [39] zkoumají vliv koroze na tahové chování hořčíkové slitiny AZ91 legované 1,0 hm. % Ce ponořením zkušební tyče do 3,5% vodného roztoku NaCl po dobu 0, 12, 40, 108, 204, 372 a 468 hodin s následnou zkouškou tahem. Výsledky ukazují, že důlková koroze je

příčinou poklesu zbytkové odolnosti vůči korozi během testování. Hloubka korozních důlků byla statisticky a kvantitativně změřena optickou mikroskopií a maximální hodnota byla zaznamenána jako extrémní hloubka koroze důlku.

Negativní diferenční jev čistého hořčíku a slitiny AZ91 byl vyšetřován volumetrickými testy v roztoku NaCl s obsahem a bez přidání Na_2SnO_3 Thomazem a kol [40]. Vodík pochází ze dvou zdrojů: H_2 vyvíjený při rozpuštění hořčíku uvnitř důlku a H_2 vzniklý redukcí H_2O na pasivujícím povrchu vně důlku. Oddělením obou částí se prokázalo, že rychlost evoluce vodíku uvnitř důlku je kvantitativně v souladu s dvoustupňovým mechanismem rozpuštění hořčíku a vývojem vodíkem v druhém rozpouštěcím kroku.

Wang, Zhang a Shinohara studují [41] korozní chování hořčíkové slitiny AZ91 ve zředěném roztoku NaCl pomocí elektrochemických měření. Pasivační oblast se zužovala s rostoucí koncentrací chloridových iontů. Hodnoty naměřených potenciálů ukazují na přítomnost $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ a MgO korozních produktů, zatímco druhé dvě sloučeniny se nachází zároveň v pasivačním filmu.

Odolnosti proti korozi optimalizovaných sol-gel nátěrových systémů (anorganický, hybridní organicko-anorganický, obsahující ionty zirkonia a obsahující ionty ceru) hořčíkové slitiny AZ91 byla studována Barrancem a kol. v [42]. Povlaky získané sol-gel procesem byly vyhodnoceny jako samostatně použitelné ochranné nátěry, stejně jako nátěry pod akrylátové vrchní nátěry.

Zhao a kol. v [43] se snažili zjednodušit proces rozpouštění korozních produktů odstraněním kroků moření v kyselině fosforečné a fluorovodíkové navržením použití fosforečnano-manganistanového povlaku. Testováním v solné mlze a elektrochemickým potenciodynamickým polarizačním experimentem byly naměřeny srovnatelné odolnosti vůči korozi jako při použití chromátového konverzního povlaku [44].

4. ZKOUŠENÍ KOROZNÍ ODOLNOSTI MATERIÁLU

Korozní odolnost materiálu není považována za charakteristickou vlastnost, nýbrž je pevně spojena s vlivem okolního prostředí, ve kterém se disponovaný materiál nachází. Korozní zkoušky by měly objasnit průběh různých případů koroze, chování materiálu v určitém prostředí, zjednodušit výběr vhodného materiálu za určitých provozních podmínek a prověřit odolnost ochranných povlaků. Rozmanitost požadavků na korozní zkoumání vede k širokému spektru možných experimentů. Lze je obecně rozdělit na metody kvalitativní a kvantitativní. Pro jednoduchost se zaměříme pouze na zkoušky laboratorní, kdy se na rozdíl od provozních zkoušek pracuje povětšinou pouze s malými objemy vzorků a v korozním prostředí se pracuje za definovaných podmínek. Provozní zkoušky mají naopak charakter zkušební, dokumentační či monitorovací přímo části provozního zařízení nebo vzorku materiálu provozu. Před zahájením zkoušek je nutné znát materiál vzorku, jeho chemické složení a strukturu, technologickou charakteristiku a zaznamenat viditelné deformace a stav samotného povrchu. [14]

4.1 Metalografický výbrus

Metalografické vyhodnocení korozního napadení lze označit jak za kvalitativní (pozorování průběhu koroze), tak i kvantitativní (pozorování velikosti) defektů metodu. Nejprve je nutné připravit vhodný vzorek slitiny k pozorování. Vede se řez materiálem v určité rovině dle požadované plochy a vlastností vzorku. Připravený vzorek je dle rozměrů nebo dalších zamýšlených úprav zalisován a vybroušen na potřebnou hladkost plochy (podle zvětšení mikroskopu). Vybroušený vzorek je dále leštěn za použití diamantové pasty do vymizení viditelných škrábanců zbylých po broušení. Takto připravený vzorek se leptá ve vhodném leptadle pro určitý kov a je připraven k dalšímu zkoumání mikrostruktury na mikroskopu. Metalografické hodnocení korozního napadení je zakotveno v normě [16].

1. Lisování slouží ke snadnějšímu opracování zkoumané slitiny.
2. Broušením dochází k ubírání materiálu a vyrovnání plochy zkoumaného vzorku. Broušení plochy probíhá v krocích, kdy se vzorek otáčí o 90 °C, aby došlo k odstranění vad z předešlého broušení a neustálého chlazení vodou.
3. Leštěním nedochází k dalšímu odebírání materiálu, pouze jsou povrchové vrstvy postupně roztírání k zahlázení jemných rýh vzniklých broušením.
4. Leptáním ve vhodném leptadle dochází k zvýraznění hranic zrn důsledkem jejich vyšší energie nežli samotného zrna, čímž se stávají pod světelným mikroskopem viditelné.
5. Vyhodnocení mikrostruktury materiálu bylo provedeno pozorováním upraveného povrchu na světelném mikroskopu při zvětšení 50 – 1500x a foceno za použití speciálního nástavce digitálním fotoaparátem. Pro potlačení ohybu světla na hranicích byla používána zelená clona.

4.2 Gravimetrická analýza

Měření koroze, pomocí úbytku či přírůstku váhy vznikem korozních zplodin, patří mezi nejrozšířenější kvantitativní metodu stanovení koroze. Přesnost metody závisí na úspěšném odstranění korozních produktů mechanickou nebo chemickou cestou. Pokud se jedná o

interkrystalickou nebo transkrystalickou korozi nelze tento druh stanovení použít. Z číselných hodnot získaných vážením vzorku před a po provedení zkoušky lze použitím rovnice 11 vypočítat váhový úbytek v mm/rok: [14]

$$h = \frac{m_{př} - m_{po}}{\rho \cdot S \cdot t_{hod}} \cdot 8\,760 \quad [\text{mm/rok}] \quad (11)$$

kde h je úbytek výšky [m], $(m_{př} - m_{po})$ je hmotností úbytek [g], ρ je hustota hořčíkové slitiny [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$], t_{hod} je čas expozice [hod] a S je povrch ponořeného vzorku [cm^2].

4.2.1 Ponorové korozní zkoušky

Provedením ponorové korozní zkoušky se získá přehled o průměrném korozním napadení materiálu. Testování je možné provádět v různých korozních prostředích elektrolytů. Vzorek je během experimentu umístěn v elektrolytu tak aby nemohlo dojít k ovlivnění probíhajících procesů. Postup vychází z předpisu normy [19].

1. Vzorek přibližné velikosti 3 x 2 x 0,3 cm je nejprve vybroušen až na drsnost 600 zrn“ a odmaštěn. Očištěné a připravené vzorky se zváží a ponoří na nekovovém závěsu do připravené lázně.
2. Po uplynutí doby expozice se vzorky z lázně vyjmou, zdokumentují a ponoří po dobu do připraveného rozpouštěcího vroucího roztoku k odstranění korozních produktů. Po rozpouštění korozních produktů se vzorky opláchnou vodou a etanolem od zbytků rozpouštěcího roztoku a zváží se úbytek korozních produktů.
3. K metalografickému výbrusu je vybráno nejvhodnější místo, ve kterém se vzorek rozřízne, zalisuje a postupně dle výše popsaného postupu vyleští k pozorování mikrostruktury a průběhu koroze na světelném mikroskopu.

4.3 Změna mechanických vlastností

Koroze materiálu způsobuje mimo jiné i změnu v mechanickém chování materiálů. U kovových materiálů je pro nás nejzajímavější zkouška tahem a únavová zkouška materiálu. Toto měření nás mimo jiné informuje i o rovnoměrnosti probíhající koroze, protože zkoumaný materiál je narušen nejdříve na nejslabším místě. Dalšími hojně používanými zkouškami jsou zkouška tvrdosti a zkouška v mlžné komoře, které mají za účel napodobit různé druhy atmosfér buď nepřetržitě, nebo po určitém časovém intervalu. [14]

5. CÍLE PRÁCE

Předkládaná bakalářská práce si klade za cíle shrnutí výsledků současného výzkumu v oblasti korozního inženýrství hořčíkových slitin. Hlavním předmětem zájmu jsou slitiny AZ31, AZ61 a AZ91, tedy série s odstupňovaným obsahem hliníku. Při konkretizaci úkolů můžeme očekávané výsledky shrnout následovně:

- Identifikace tzv. state-of the-art metod ve výzkumu koroze hořčíkových slitin a zhodnocení jejich možností a omezení.
- Nalezení publikovaných údajů týkajících se nejprogresivnějších metod zvýšení korozní odolnosti hořčíkových slitin.
- Nalezení dostupných informací týkajících se degradace materiálu ve vlhkém prostředí bez přítomnosti chloridových iontů, s ohledem na výsledky [18] popisující korozi slitiny AZ91 v takovýchto podmínkách.
- Vlastní experimentální práce směřující k charakterizaci struktury slitin AZ31, AZ61 a AZ91, jejich korozní odolnosti ve standardizovaném 3% roztoku NaCl, morfologie a hloubky korozního napadení.

6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem práce bylo bližší prozkoumání chování hořčíkových slitin v běžných prostředích a pozorování průběhu koroze těchto materiálů. Pro praktickou část bakalářské práce byly použity vzorky hořčíkových slitin typu AZ vyrobené na partnerské univerzitě TU Clausthal. U těchto vzorků byl proveden metalografický výbrus a byla zdokumentována struktura jednotlivých slitin. Dále byly provedeny ponorové zkoušky pro porovnání rychlosti koroze u jednotlivých slitin v surovém a tepelně zpracovaném stavu.

6.1 Experimentální materiál

V praktické části byly použity vzorky hořčíkových slitin typu Mg-Al-Zn konkrétně AZ31, AZ61 a AZ91 odlitých metodou squeeze casting za pomalého lití a vysokého tlaku (80/140 MPa) na přístroji UBE HVSC 350 [17]. Označení typu slitiny dle normy je pouze orientační, proto bylo přesné chemické složení zjištěno pomocí optického emisního spektrometru s doutnavým výbojem Spectramat GDS750 na fakultě strojní VUT v Brně. Výsledky měření jsou uvedeny v *tabulce 4*. Hustota jednotlivých vzorků pro výpočet korozní rychlosti byla změřena pyknometricky (*tabulka 5*). Průměrná hodnota hustoty slitin je o desetinu gramu na centimetr krychlový vyšší nežli samotného hořčíku. Z naměřených hodnot je patrné, že vlivem tepelného zpracování dochází k sjednocení hodnot hustoty a k nepatrnému zvýšení.

Tabulka 4 - Přesné chemické složení jednotlivých slitin

<i>Typ slitiny</i>	<i>Al [%]</i>	<i>Zn [%]</i>	<i>Mn [%]</i>
AZ31	2,98	1,08	0,32
AZ61	6,22	0,63	0,29
AZ91	8,80	0,76	0,21



Obrázek 9 - Zalisované vzorky jednotlivých slitin

Tabulka 5 - Naměřené hodnoty hustoty pro jednotlivé slitiny pyknometrickou metodou

Typ slitiny	m_{vz} [g]	V_{vz} [cm ⁻³]	ρ [g·cm ⁻³]
AZ31	3,4094	1,8478	1,8451
AZ61	3,2911	1,7521	1,8783
AZ91	2,9345	1,5549	1,8873
AZ61T4	3,2028	1,6854	1,9003
AZ91T4	2,8712	1,5147	1,8956

6.2 Seznam použitých přístrojů a zařízení

- Metalografický lis MTH Standard 30, MTH Hrazdil
- Metalografická bruska MTH 1031, MTH Hrazdil
- Metalografický optický mikroskop Neophot 21, Zeiss Jena
- Digitální fotoaparát Olympus C-3000
- Analytické váhy, Sartorius
- Ultrazvuková lázeň, Kraintek 5
- Vařič ETA 3109
- Brusné kotouče 600 – 1200, Hermes
- Leštící kotouč DP mol, Struers
- Diamantová leštící pasta 1 a ¼ µm, Urdiamant
- Laboratorní sklo (simax)

6.3 Seznam použitých chemikálií

- Dusičnan stříbrný, AgNO₃: Lach-Ner, p. a.
- Chroman draselný, K₂CrO₄: Lach-Ner, p. a.
- Kyselina octová, CH₃COOH: Lach-Ner, p. a., 99,89%
- Oxid chromový, CrO₃: Lach-Ner, čistý
- Kyselina pikrová, C₆H₃N₃O₇: Fluka, p.a.
- Etanol, CH₃CH₂OH: 96,2 %, Lihovar Kojetín
- Destilovaná (deionizovaná) voda: FCH VUT Brno, 0,04 µS·cm⁻¹

6.4 Použité experimentální metody

6.4.1 Příprava vzorků k metalografickému vyhodnocení

Metalografická analýza byla provedena dle výše popsaného metodického postupu:

1. Vzorek byl za teploty 180 °C a zvýšeného tlaku zalisován do granulovaného bakelitu s příměsí skelných vláken po dobu 7 minut a následného chlazení vodou po dobu 10 minut.
2. Materiál byl broušen na brusných kotoučích s postupným snižováním jejich drsnosti od 60 → 280 → 400 → 600 → 800 až 1200 zrn rychlostí 270 – 300 otáček za minutu.

3. K leštění bylo použito leštícího kotouče DPnap a dvou diamantových past zrnitosti 1 a $\frac{1}{4}$ μm . Vzorek byl leštěn rychlostí 150 – 170 otáček za minutu za občasného smáčení leštícího kotouče etanolem.
4. Pro naleptání slitin Mg-Al-Zn bylo připraveno leptadlo Pikral smícháním 30 ml etanolu, 0,3 ml kyseliny octové, 0,7 ml destilované vody a 0,4 g kyseliny pikrové. Vzorky byly v roztoku smáčeny dle potřeby po dobu 20 – 40 s.

6.4.2 Ponorové zkoušky

Dalším zájmem bakalářské práce bylo sledování průběhu koroze u jednotlivých slitin AZ31, AZ61 a AZ91. Dle výsledků diplomové práce [18] byla zvolena expozice vzorků v roztoku 3% NaCl po dobu 8 hodin, kdy probíhala koroze nejrychleji a s nejmarkantnějšími výsledky. Dalším zájmem těchto experimentů bylo porovnání koroze slitin tepelně nezpracovaných se slitinami tepelně žíhanými. Po proběhnutí experimentu a odstranění korozních produktů byl zvážen hmotnostní úbytek.

1. Vybroušený vzorek byl odmaštěn v roztoku jaru a vody v ultrazvukové lázni po dobu 1 minuty.
2. K rozpuštění korozních produktů byl připraven rozpouštěcí roztok smícháním 15% CrO_3 s Ag_2CrO_4 koncentrace $5 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, který byl připraven srážecí reakcí 1 M AgNO_3 a K_2CrO_4 v odpovídajících množstvích. Po ponoření vzorků po dobu 1 minuty byly vzorky opláchnuty vodou a etanolem od zbytků chromu a opět zváženy.

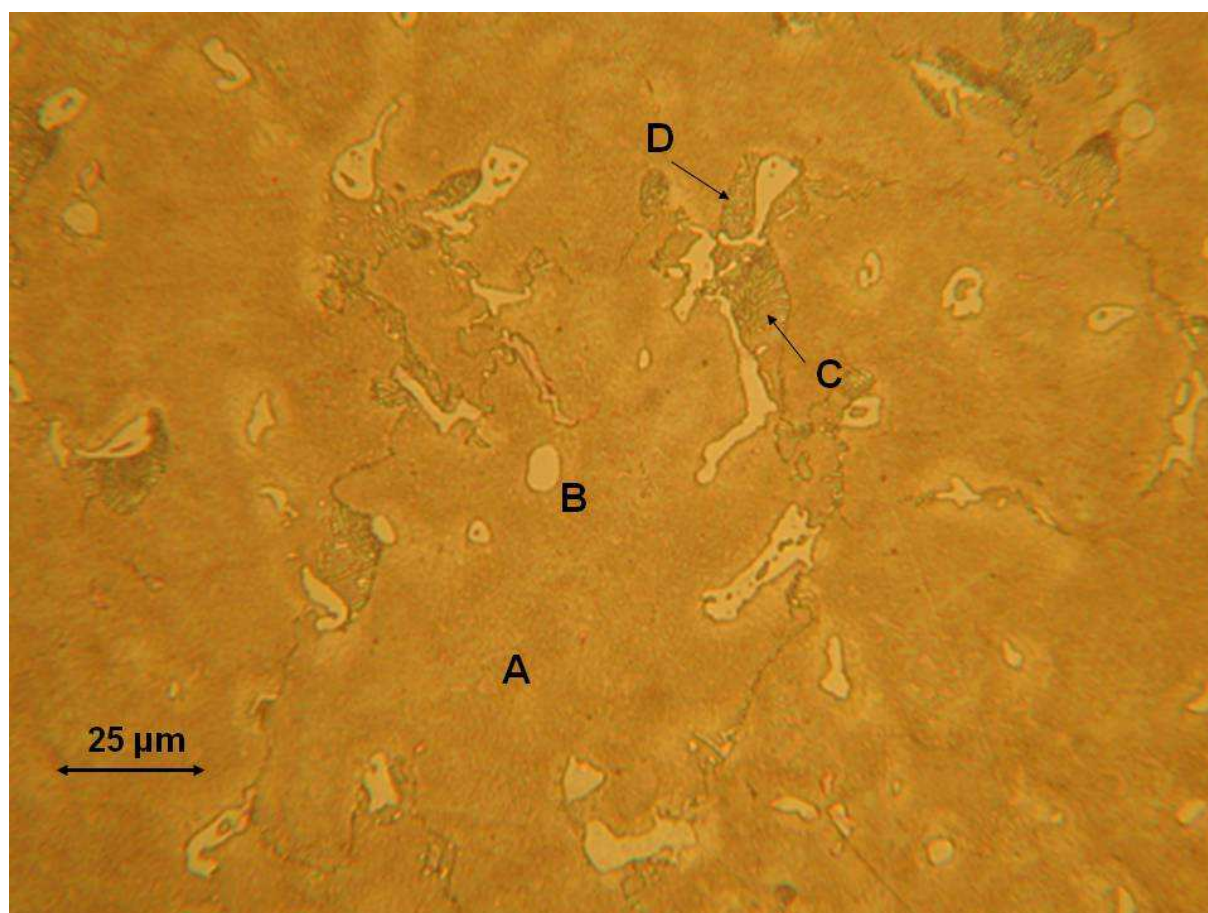


Obrázek 10 - Vzorek AZ31 po 8 hodinové expozici v 3% NaCl

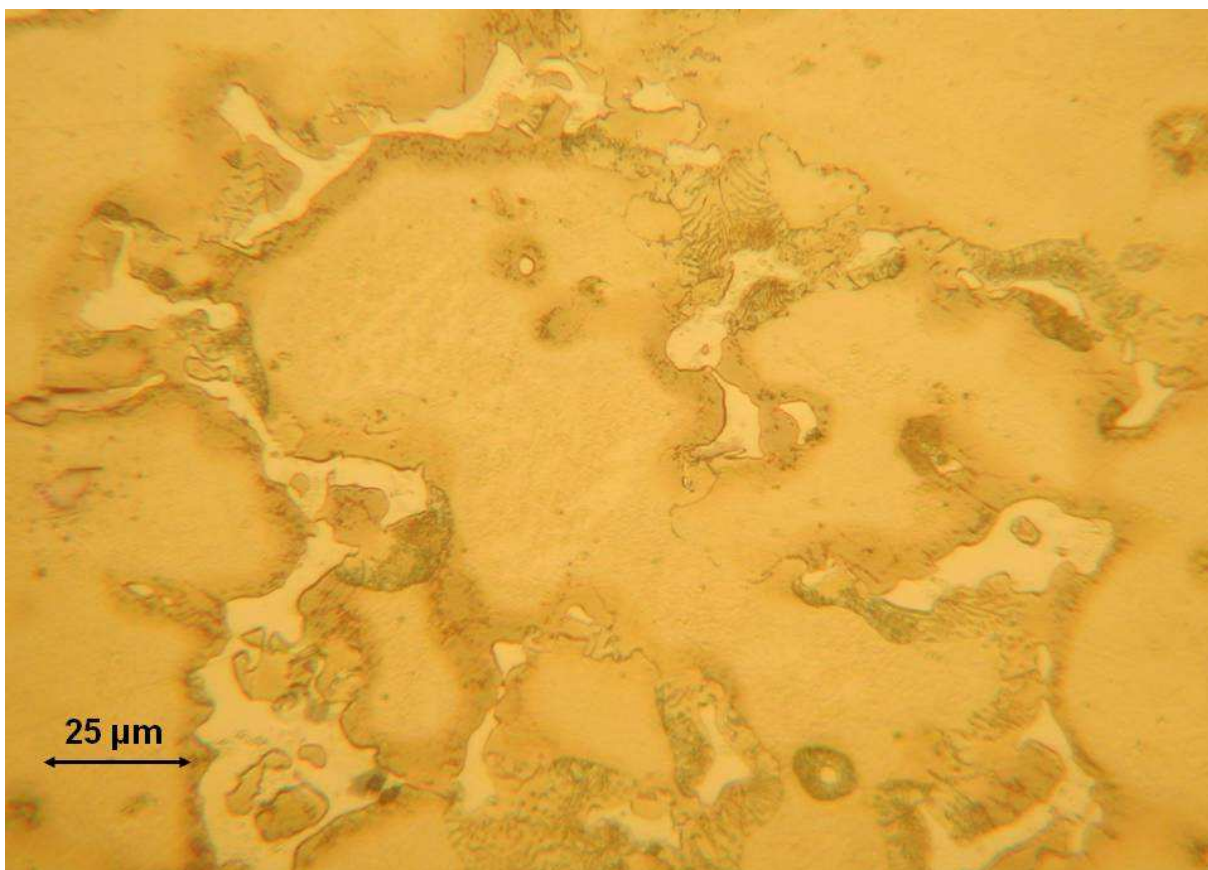
7. DISKUZE VÝSLEDKŮ

7.1 Metalografická analýza

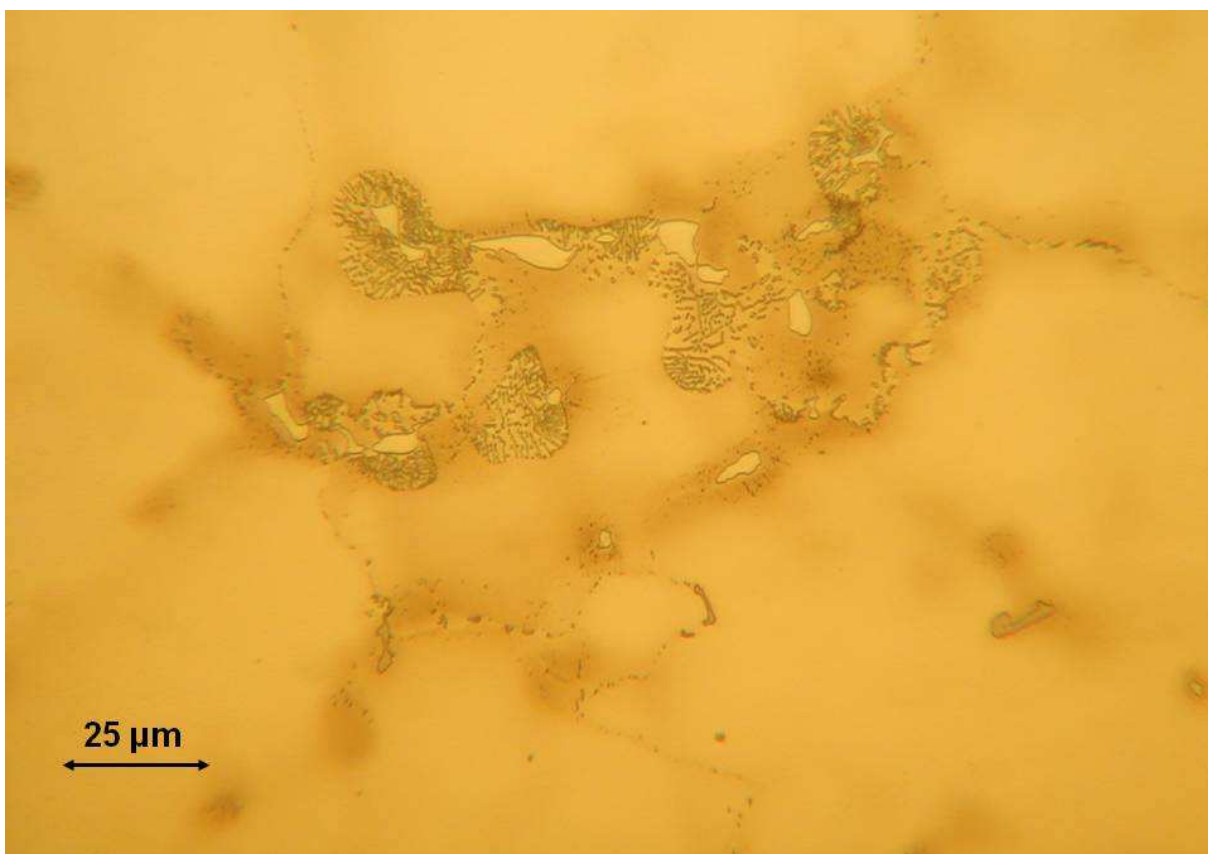
Podle binárního rovnovážného diagramu Mg-Al (obrázek 6) bylo očekáváno složení mikrostruktury základní fáze δ – substitučním tuhým roztokem hliníku v hořčíku dle druhu slitiny. Po hranicích zrn se dále předpokládalo vyloučení eutektické směsi $\delta + \gamma$, ohraničených precipitáty intermetalické fáze γ – $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ tzv. diskontinuální precipitáty v tuhém roztoku δ . Co se týče porovnání jednotlivých slitin dle příměsi hliníku, bude rozdílný celkový poměr zastoupení hořčíku a hliníku dle druhu slitiny viditelný převážně na rozsahu a pozorovatelnosti diskontinuálních precipitátů, viditelných převážně u vzorků s vyšším obsahem hliníku. [15]



Obrázek 11 - Slitina AZ91 bez napadení, 800x zvětšení, leptána roztokem kyseliny pikrové po dobu 20 s, A – tuhý roztok hliníku v hořčíku, B – intermetalická fáze γ , C – eutektikum tuhého roztoku δ ve fázi γ , D – diskontinuální precipitát fáze γ .

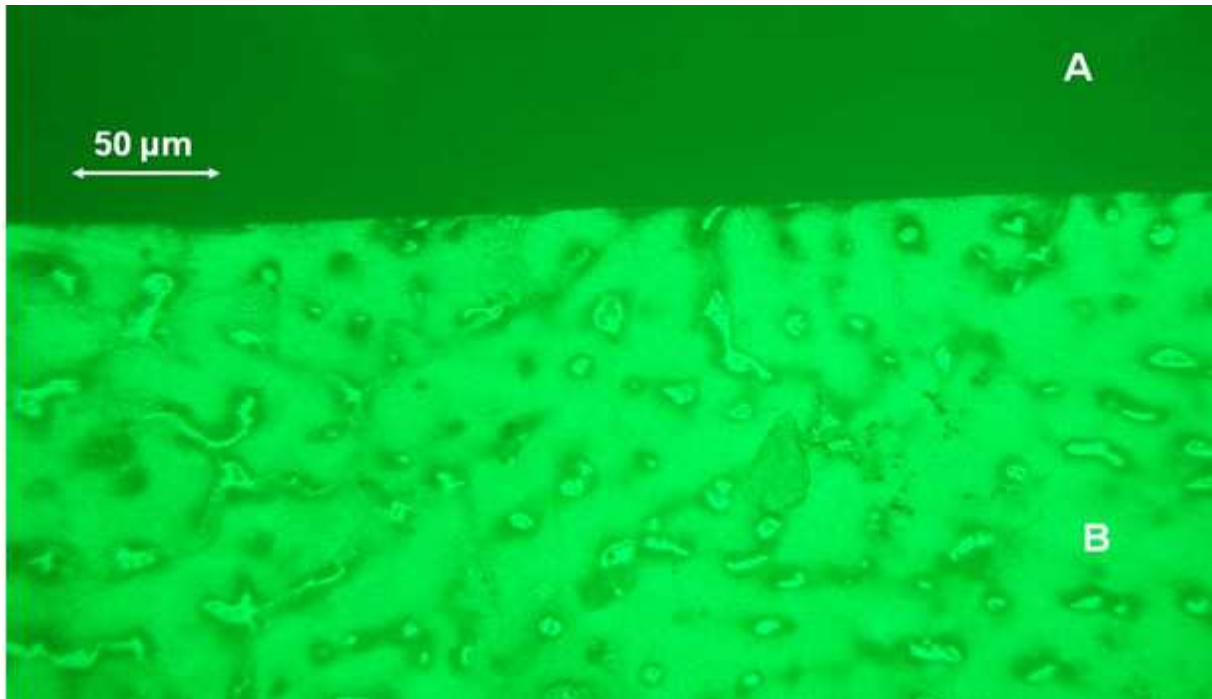


Obrázek 12 - Slitina AZ61 bez napadení, zvětšení 800x, leptána 20 s

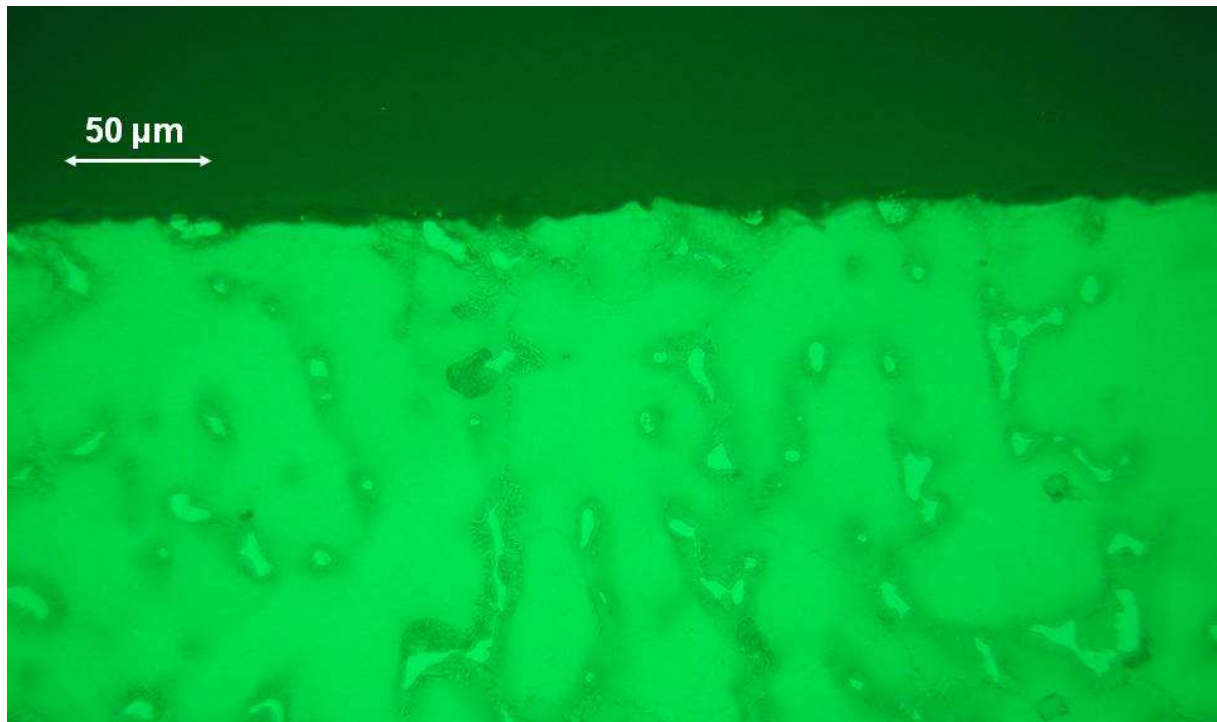


Obrázek 13 - Slitina AZ31 bez napadení, zvětšení 800x, leptána 20 s

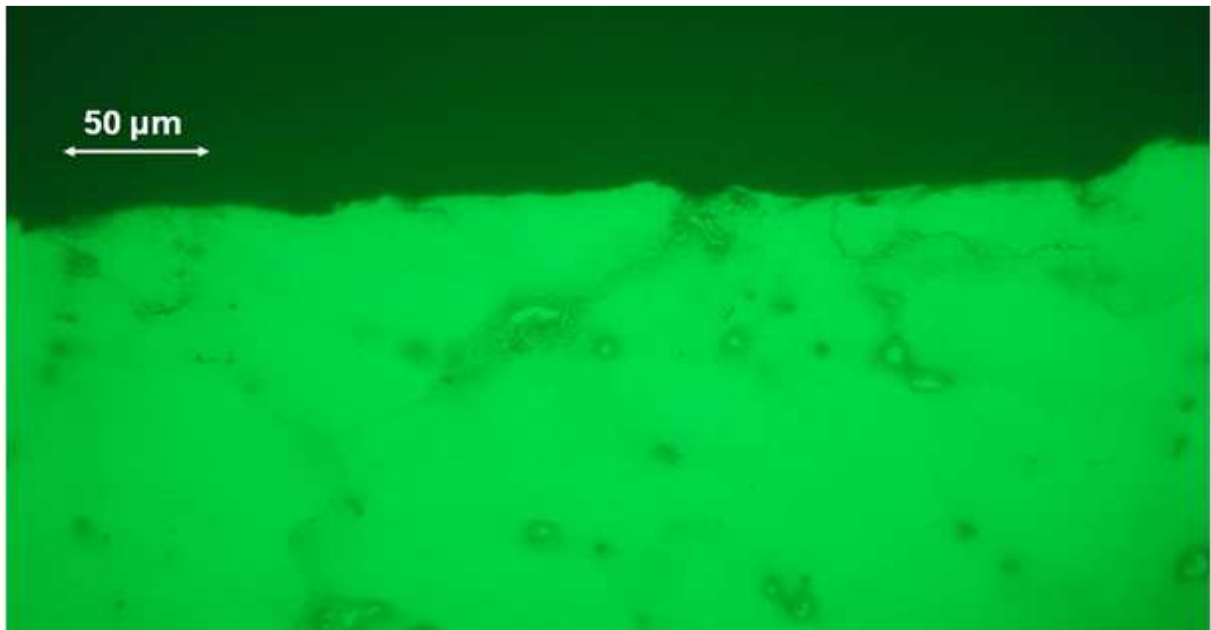
Po bližším prozkoumání mikrostruktury jednotlivých slitin, byly zdokumentovány hrany vzorků, které jsou ve styku s lisovací hmotou. Na hranách předpokládáme mimo další defekty ve vzorku nejvyšší rychlost koroze, jelikož tato místa jsou nejnáze napadnutelná a v největším styku s okolním prostředím. Při přeleptání vzorků je možné pozorovat počátek mezikrystalové a bodové koroze.



Obrázek 14 - Slitina AZ91 bez napadení, zvětšení 400x, leptána 20 s, A – lisovací hmota, B – slitina



Obrázek 15 - Slitina AZ61 bez napadení, zvětšení 400x, leptána 20 s



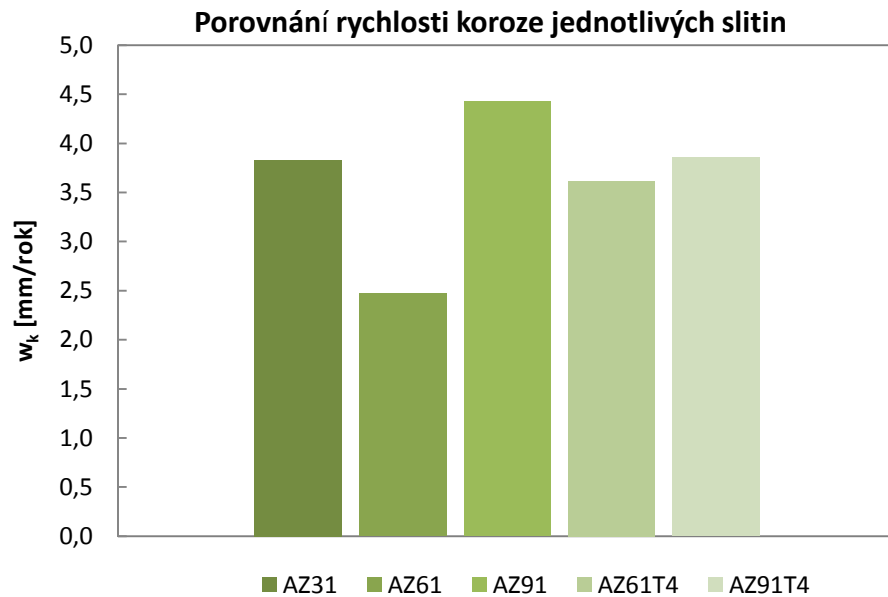
Obrázek 16 - Slitina AZ31 bez napadení, zvětšení 400x, leptána 20 s

7.2 Gravimetrická analýza

S pěti vzorky různých hořčkových slitin byly provedeny ponorové zkoušky a zaznamenány výsledky úbytků hmotnosti (tabulka 5). Z naměřených hodnot byly vypočteny dle rovnice 11 korozní rychlosti, ze kterých byl pro jednodušší porovnání sestaven graf 1. Dle vypočtených rychlostí a vizuálního hodnocení zkorodovaných vzorků lze hodnotit jako nejméně odolnou 3% roztoku NaCl slitinu s nejvyšším obsahem hliníku, tedy AZ91. Z hlediska hmotnostního úbytku se jednotlivé slitiny chovaly prakticky totožně. Očekávalo by se postupné zvyšování korozní odolnosti se snižováním obsahu hliníku ve slitině. Přesto byla slitina AZ31 napadena více nežli slitina AZ61. Tento výsledek může být ovlivněn charakterem vybraného vzorku slitiny AZ61 nebo způsobem statistickou chybou měření. Slitiny tepelně zpracované vykazují jednotnější charakter korozní rychlosti, která se pohybuje v rozmezí 2,5 – 4,5 mm/rok. V porovnání s [18], kdy při 8 hodinové expozici vzorků v 3% roztoku NaCl bylo dosaženo lokálního minima korozní rychlosti, jsou vypočtené hodnoty nápadně vyšší. Tento jev je patrně zapříčiněn rozdílným způsobem odlévání slitiny, neboť v porovnání s citovanou prací, kde bylo užito gravitačně odlité slitiny, bylo pracováno s materiálem připraveným metodou squeeze casting.

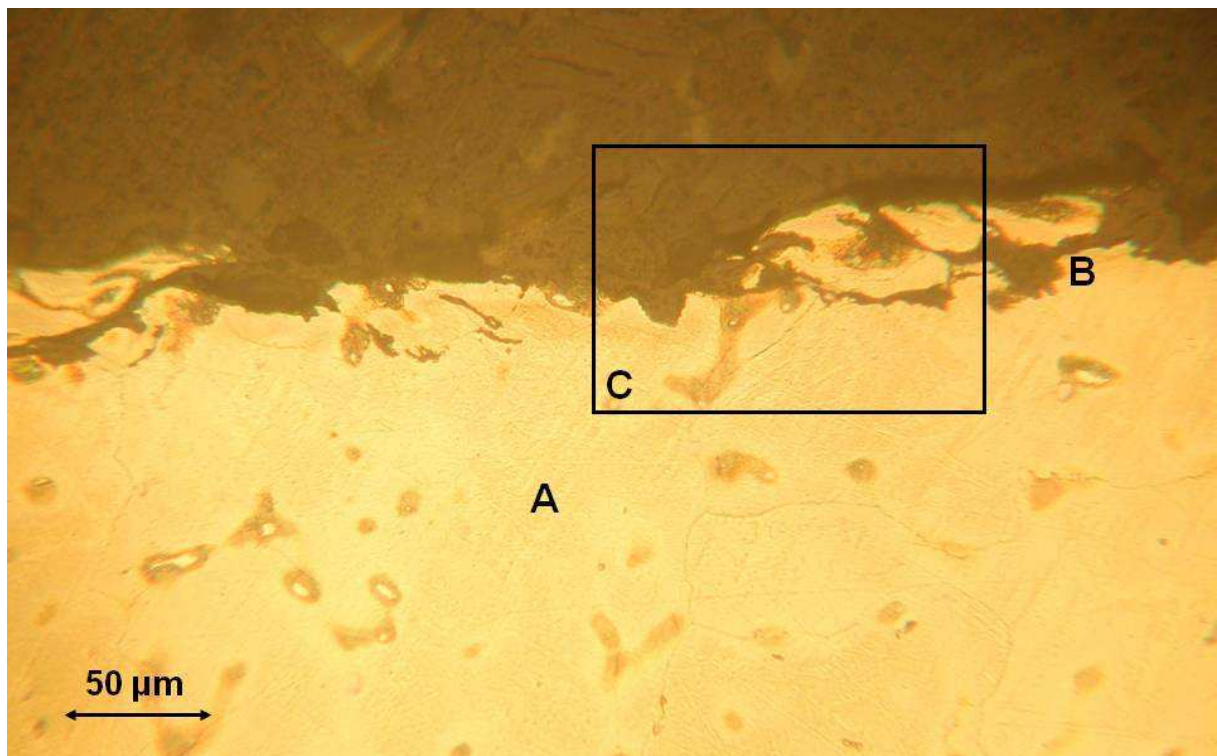
Tabulka 6 - Naměřené hodnoty úbytků hmotností slitin a jejich odpovídající rychlost koroze

slitina	l [mm]	d [mm]	S [mm ²]	h_1 [mm]	m_1 [g]	m_2 [g]	ρ [g·cm ⁻³]	Δh [mm]	w_k [mm/rok]
AZ31	30,1	19,55	588,5	3,3	3,43880	3,4350	1,8451	0,003500	3,83
AZ61	29,3	20,10	588,9	2,9	3,02340	3,0209	1,8783	0,002260	2,47
AZ91	29,2	19,75	576,7	2,8	2,75400	2,7496	1,8873	0,004043	4,43
AZ61T4	32,5	19,60	637,0	2,8	2,89890	2,8949	1,9003	0,003305	3,62
AZ91T4	29,8	20,10	599,0	2,6	2,88100	2,8770	1,8956	0,003523	3,86

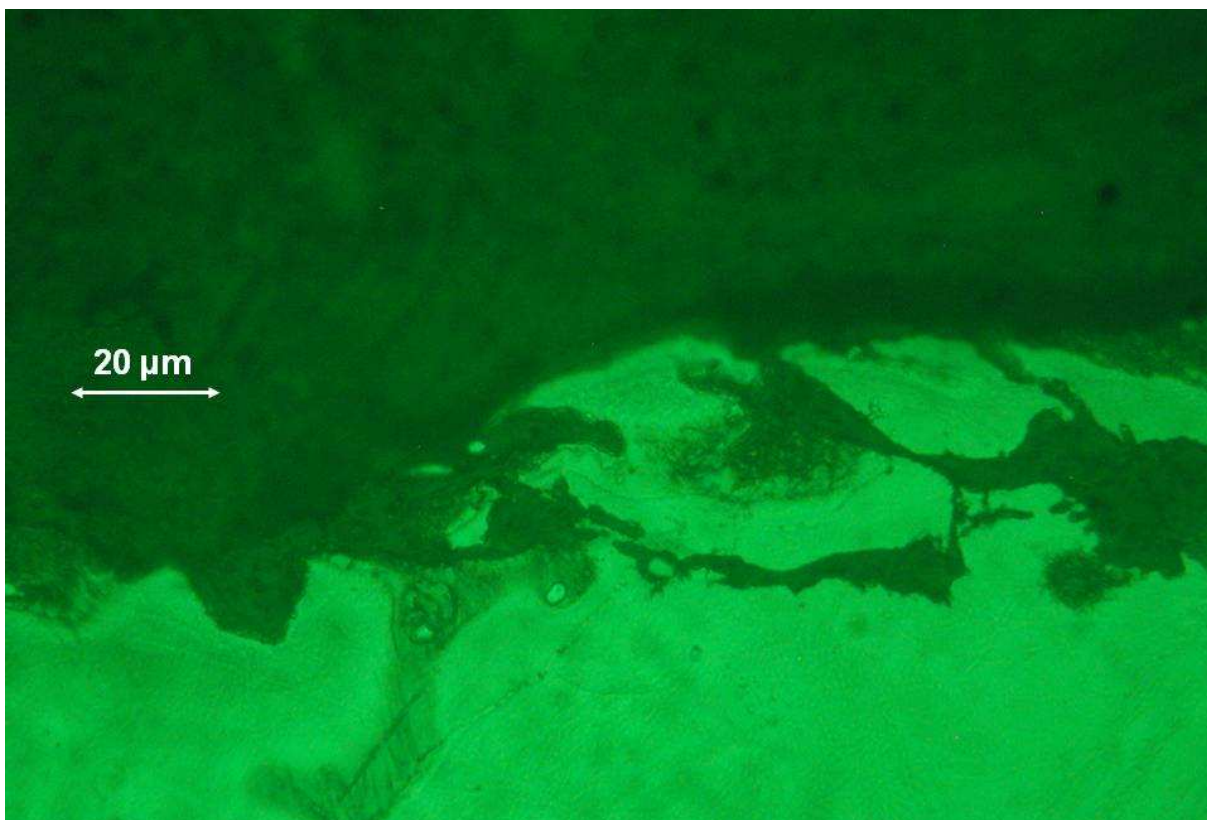


Graf 1- Vyhodnocení váhového úbytku korozních produktů jednotlivých slitin

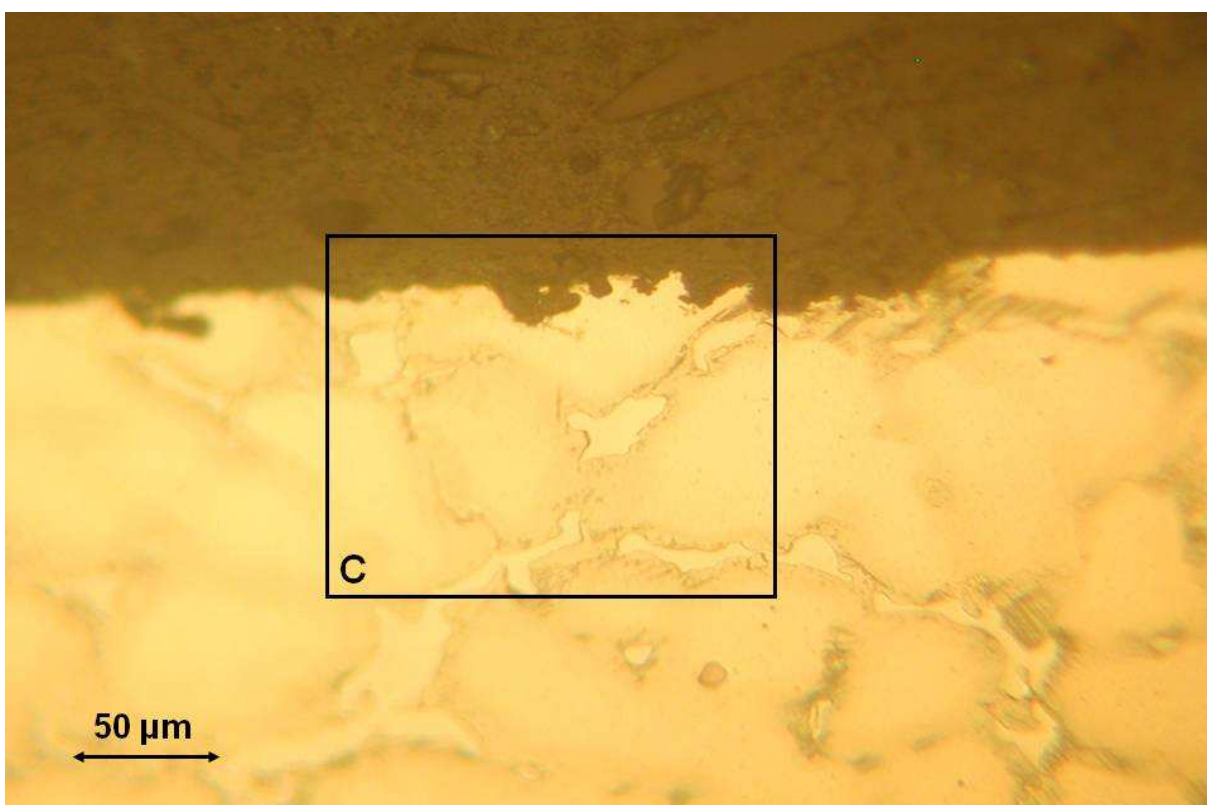
Z koroze napadených vzorků byl připraven metalografický výbrus dle výše popsaného postupu (Ods. 4.1). Postup koroze probíhal dle očekávání podél hranic zrn, či případných defektů na hranách vzorku. Opět byla nejvíce náchylná slitina s nejvyšším obsahem hliníku, jelikož rozdílné fáze jsou díky rozdílné energii více napadnutelné. Naopak více odolné vůči koroznímu působení se prokázaly slitiny tepelně zpracované, které touto úpravou dostaly vyšší stability. Z pořízených snímků lze určit přibližnou hloubku důlků 10 – 15 μm vzniklých koroze.



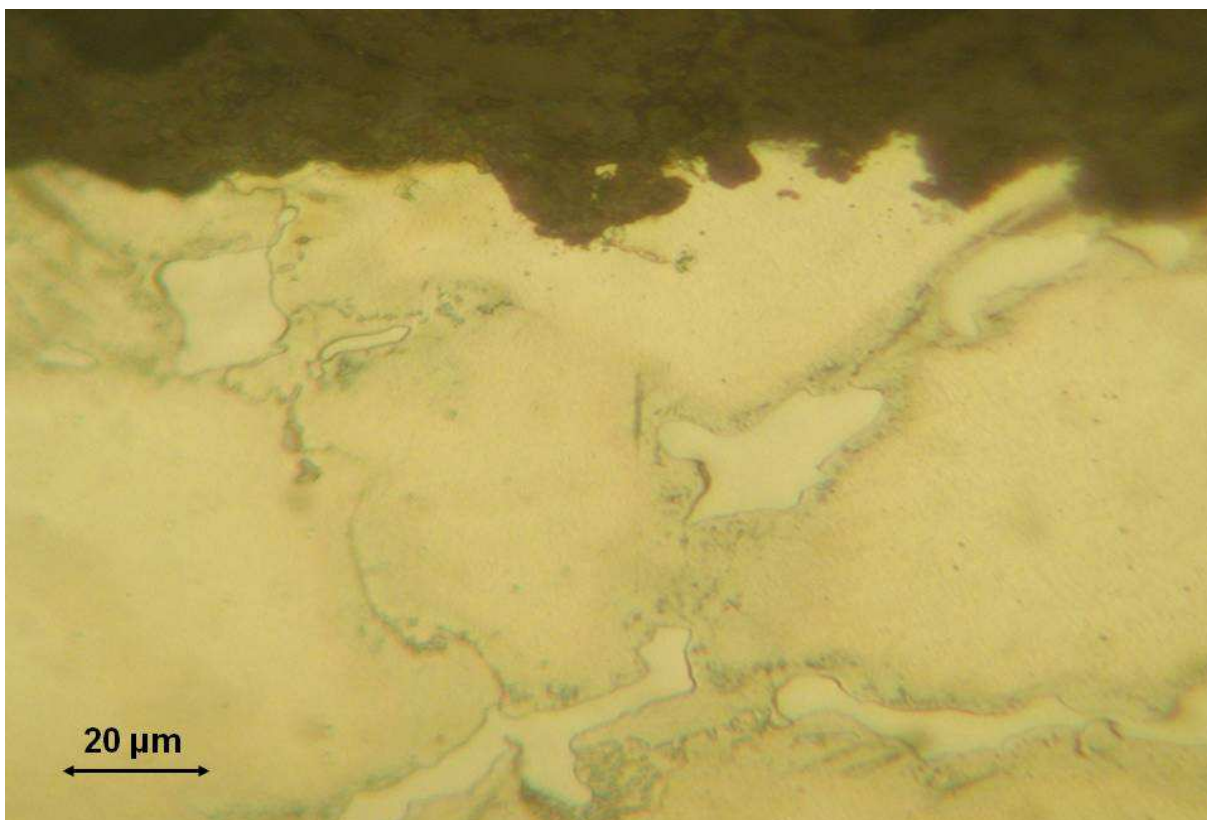
Obrázek 17- Metalografický výbrus povrchu slitiny AZ31 po 8 hodinách koroze v 3% roztoku NaCl, zvětšení 400x, leptána 30 s, A – slitina, B – zkorodovaná oblast, C – detail viz následující obrázek 18



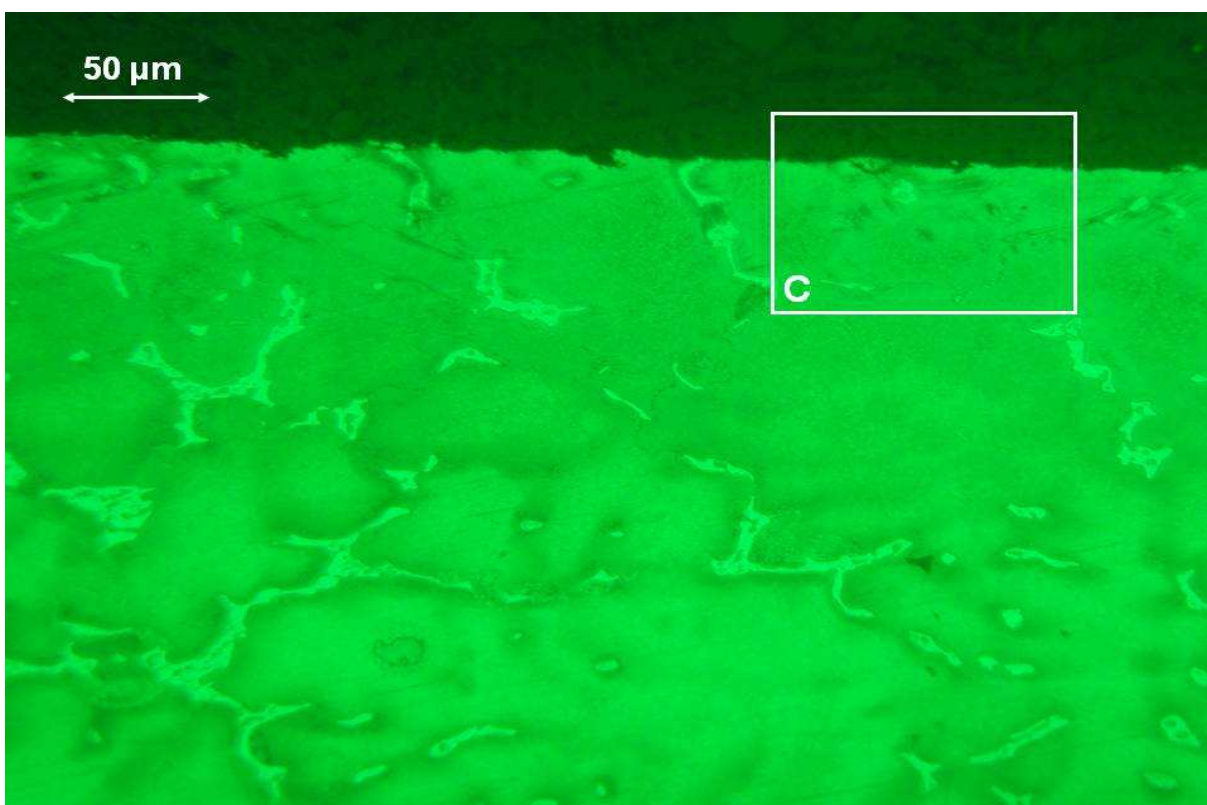
Obrázek 18 - Metalografický výbrus povrchu slitiny AZ31 po 8 hodinách koroze v 3% roztoku NaCl, zvětšení 1000x, leptána 30 s



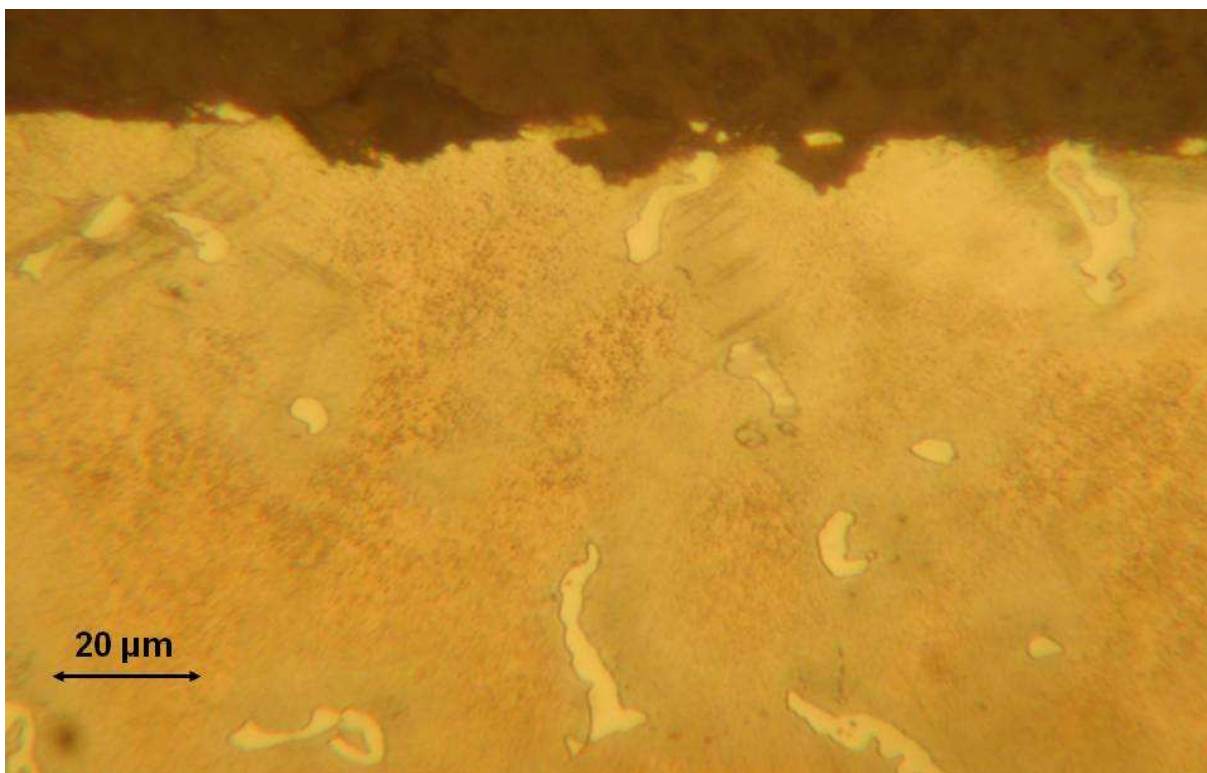
Obrázek 19 - Metalografický výbrus povrchu slitiny AZ61 po 8 hodinách koroze v 3% roztoku NaCl, zvětšení 400x, leptána 30 s, C – detail viz následující obrázek 20



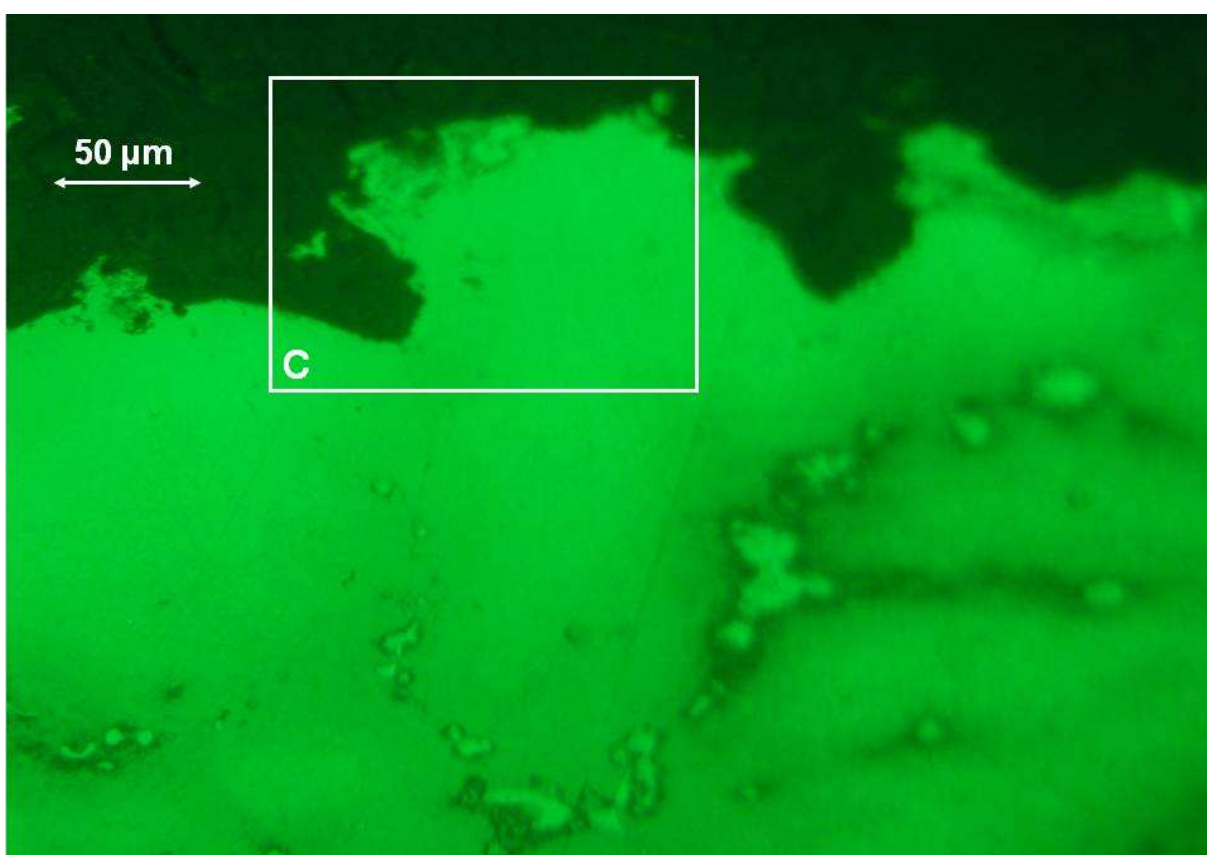
Obrázek 20 - Metalografický výbrus povrchu slitiny AZ61 po 8 hodinách koroze v 3% roztoku NaCl, zvětšení 1000x, leptána 30 s



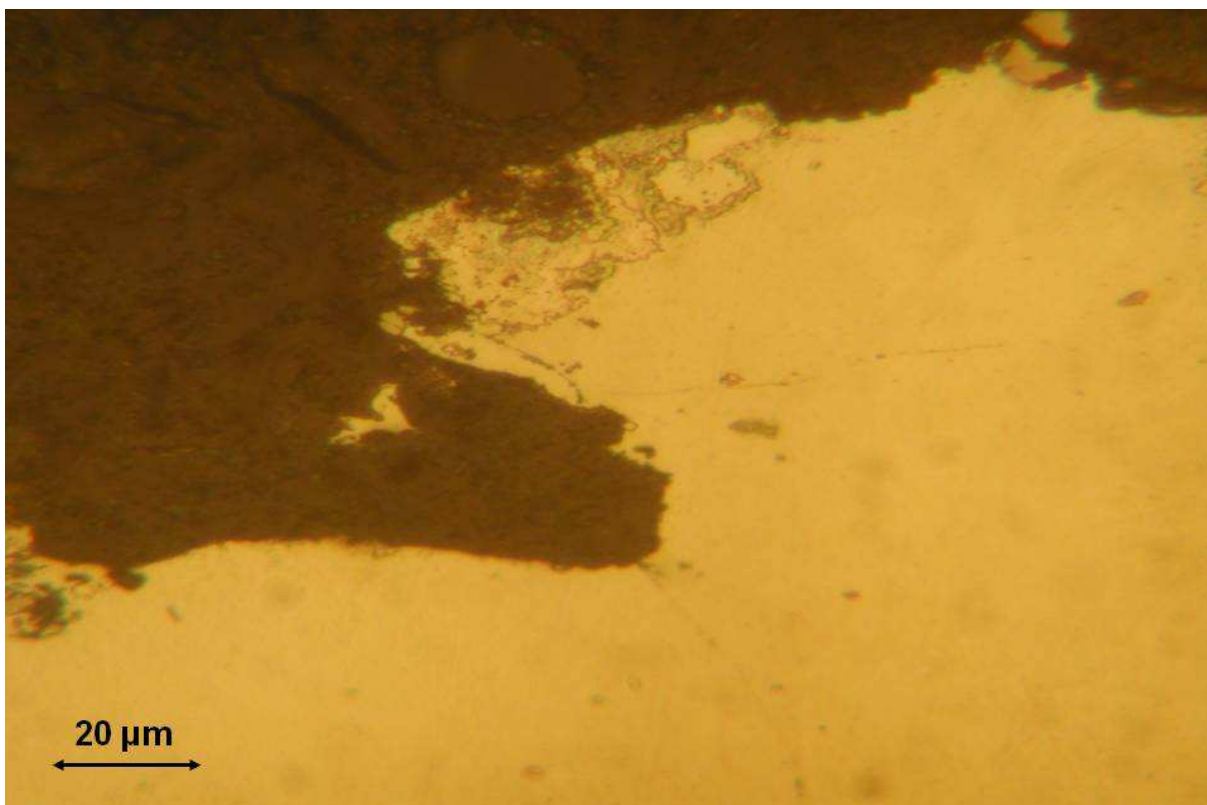
Obrázek 21 - Metalografický výbrus povrchu slitiny AZ91 po 8 hodinách koroze v 3% roztoku NaCl, zvětšení 400x, leptána 30 s, C – detail viz následující obrázek 22



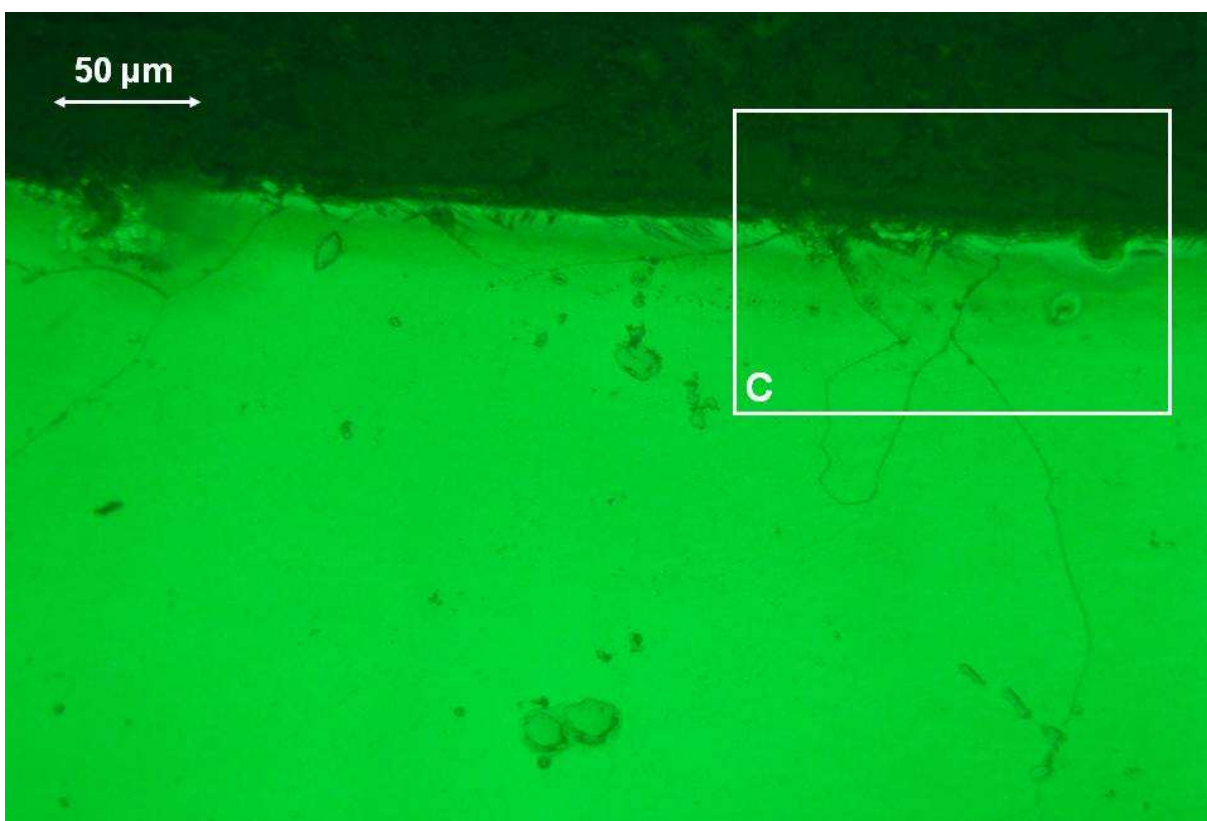
Obrázek 22 - Metalografický výbrus povrchu slitiny AZ91 po 8 hodinách koroze v 3% roztoku NaCl, zvětšení 1000x, leptána 30 s



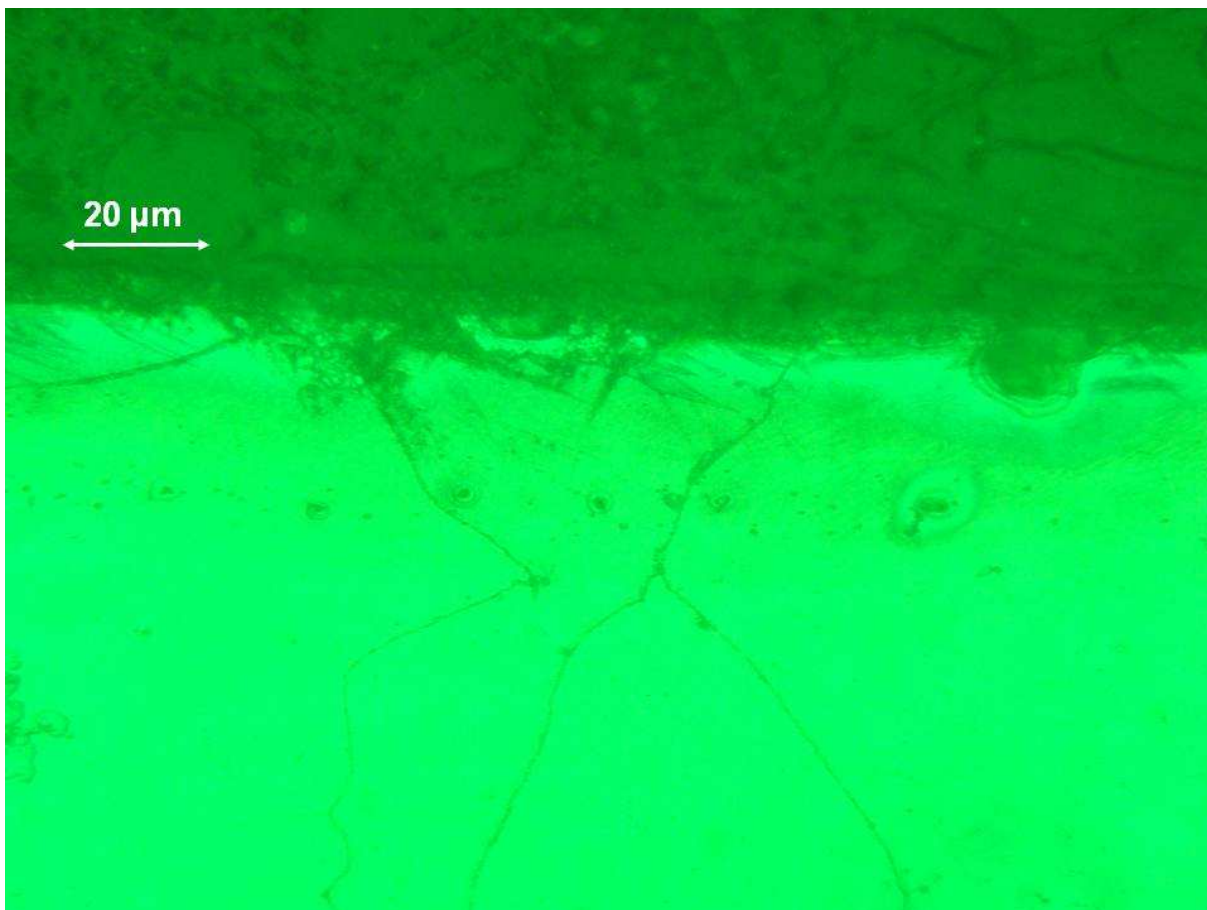
Obrázek 23 - Metalografický výbrus povrchu slitiny AZ61T4 po 8 hodinách koroze v 3% roztoku NaCl, zvětšení 400x, leptána 30 s, C – detail viz následující obrázek 24



Obrázek 24 - Metalografický výbrus povrchu slitiny AZ61T4 po 8 hodinách koroze v 3% roztoku NaCl, zvětšení 1000x, leptána 30 s



Obrázek 25 - Metalografický výbrus povrchu slitiny AZ91T4 po 8 hodinách koroze v 3% roztoku NaCl, zvětšení 400x, leptána 30 s, C – detail viz následující obrázek 26



Obrázek 26 - Metalografický výbrus povrchu slitiny AZ91T4 po 8 hodinách koroze v 3% roztoku NaCl, zvětšení 1000x, leptána 30 s

8. ZÁVĚR

Byl podán souhrn základních údajů týkajících se vlastností a technologie hořčíkových slitin a fyzikálně-chemické základy výzkumu jejich koroze.

Z provedené rešerše vyplynuly některé zásadní poznatky, které budou využitelné v rámci dalšího výzkumu. Z Merinovy práce publikované v lednu tohoto roku [25] jasně plyne možnost měření elektrodových potenciálů jednotlivých fází ve spolehlivém rozlišení na úrovni jednotek až desetin mikrometrů pomocí přístroje AFM. Dalším velmi významným pokrokem v charakterizaci elektrochemických vlastností hořčíkových slitin je použití skenující vibrační elektrody (Karavai, duben 2010, [26]), zejména pro hodnocení konverzních povlaků. Konverzní povlaky jsou velmi perspektivní formou korozní ochrany hořčíkových slitin a charakterizace jejich účinnosti je jednou z nejaktuálnějších otázek současného korozního inženýrství. V tomto ohledu je tedy významná práce Yanga (2007, [33]) popisující úspěšné vytvoření konverzního povlaku $\text{VO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ z roztoku NaVO_3 . Ochrana tímto povlakem je prokazatelně účinná, přičemž další výzkum zřejmě povede k odstranění ekonomických překážek bránících jeho technologické aplikaci. Z pohledu našeho pracoviště je v současnosti zřejmě nejaktuálnější výsledek Bhuiyan z roku 2008 [30] prokazující snížení meze únavy slitiny AZ61 na 22 % původní hodnoty v prostředí s vysokou vlhkostí. Tento výsledek výzkumu mechanických vlastností potvrzuje aktuální výsledky Tkacze (květen 2010, [18]), uvádějící výraznější strukturní změny slitiny AZ 91 v prostředí destilované vody ve srovnání s 3% roztokem NaCl.

Předmětem experimentální části pak bylo vyhodnocení korozní rychlosti a struktury povrchu hořčíkových slitin připravených metodou squeeze casting ponořených po dobu 8 hodin do 3% roztoku NaCl a porovnání vlivu tepelného zpracování. Z tohoto experimentu a metalografického pozorování naleptaného povrchu vzorku byly vyvozeny tyto závěry:

- Byla zvládnuta technika přípravy metalografického výbrusu s následným vyhodnocením na světelném mikroskopu a rozborem pořízených snímků.
- Struktura zkoumaných Mg slitin je dle předpokládaných aspektů tvořena tuhým roztokem Al v Mg (fáze δ), intermetalickou sloučeninou γ ($\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$), eutektickou směsí ($\delta + \gamma$) a diskontinuálními precipitáty fáze γ . (obrázek 11)
- Jednotlivé směsi se od sebe liší obsahem Al, a tomu odpovídají i rozdíly v pozorovaném poměru fází.
- Tepelným zpracováním slitin bylo dosaženo homogenizování slitiny, tedy částečnému ohraničení fází γ a jejího eutektika.
- Korozní rychlost dle dosažených výsledků je pro jednotlivé slitiny srovnatelná, kdy pro tepelně nezpracované vzorky se pohybuje v rozmezí 2,4 – 4,5 mm/rok, přičemž tepelným zpracováním dochází k zúžení tohoto intervalu na 3,6 – 3,9 mm/rok. Získané výsledky jsou však zatíženy chybou zapříčiněnou nedostatečným opakováním experimentů.
- Z pořízených snímků lze pozorovat počátek důlkové koroze s hloubkou důlků podobnou pro jednotlivé slitiny, v rozmezí 10 – 15 μm .

S ohledem na uvedené závěry lze konstatovat, že cíle práce byly splněny v plném rozsahu.

9. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<i>Symbol</i>	<i>Český název</i>	<i>Anglický název</i>	<i>Jednotka</i>
ΔG	Gibbsova volná energie	Free energy change	J
n	Počet elektronů	Number of electrons	---
F	Faradayova konstanta	Faraday constant	96 485,3
E	Elektrický potenciál elektrody	Electrical potential	V
E_0	Standardní elektrodový potenciál	Standard potential	V
R	Molární plynová konstanta	Gas constant	8,314
a	Aktivita iontů	Ion activities	---
η_a	Přepětí vodíku	Overvoltage	V
i	Hustota plošného proudu	Current density	$A \cdot m^{-2}$
i_0	Výměnná proudová hustota	Exchange-current density	$A \cdot m^{-2}$
D	Difuzní koeficient	Diffusion coefficient	$m^2 \cdot s^{-1}$
c	Koncentrace iontů	Ions concentration	$mol \cdot m^{-3}$
x	Tloušťka difuzní vrstvy	Thickness of the diffusion	m
η_c	Koncentrační polarizace	Concentration polarization	$C \cdot m^{-2}$
i_{corr}	Korozní proud	Corrosion current	A
T	Absolutní teplota	Absolute temperature	K
E	Modul pružnosti	Elasticity modulus	MPa
$R_{p0,2}$	Smluvní mez kluzu	Yield limit	MPa
<i>ASTM</i>	Americká norma upravující značení Mg slitin	American Society For and Materials	---
A	Prodloužení (tažnost)	Elongation	%
Z	Zúžení (kontrakce)	Contraction	%
R_m	Mez pevnosti	Strength limit	MPa
<i>hm. %</i>	Hmotnostní procenta	Mass percents	%
<i>EDS</i>	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie	Energy dispersive X-ray spectroscopy	---
<i>FTIR</i>	Fourierova transformační infračervená spektroskopie	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	---
<i>AFM</i>	Mikroskopie atomárních sil	Atomic Force Microscopy	---
<i>SEM</i>	Skenovací elektronová mikroskopie	Scanning Electron	---
<i>SIET</i>	Skenovací iontově elektrodová technika	Scanning Ion-selective Electrode Technique	---
<i>SVET</i>	Skenovací vibrační elektrodová technika	Scanning Vibrating Electrode Technique	---

10. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] FONTANA, M. G.: *Corrosion engineering*. B.J. Clark. 1967 rev. 2nd edition. United States: McGraw-Hill, 1978, 455 pp.
- [2] KREIBICH, V.: *Teorie a technologie povrchových úprav*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1996. 89 s.
- [3] DRÁPALA, J. et al.: *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy: Hořčík - příměs*. 1. vyd. Ostrava: Ediční středisko VŠB-TU, 2004. 172 s.
- [4] ROUČKA, J.: *Metalurgie neželezných slitin*. Brno: Vydavatelství BUT v Brně FSI.
- [5] ČERNÝ, M. et al.: *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*, Praha: SNTL, 1984.
- [6] HRUBÝ, V.; TULKA, J.: *Koroze a ochrana materiálů*. Brno: Vojenská akademie Brno, 1997. 140 s.
- [7] HADZIMA, B.: *Korózia zliatin Mg-Al-Zn*. Žilina, 2003. 123 s. Dizertační práce. Sjf ŽU Žilina.
- [8] AMBAT, R.; AUNG, N. N.; ZHOU, W.: *Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy*. CORROSION SCIENCE. 1 August 2000, vol. 42, no. 8, pp. 1433-1455.
- [9] LIU, L. J.; SCHLESINGER, M.: *Corrosion of magnesium and its alloys*. CORROSION SCIENCE. August 2009, vol. 51, no. 8, pp. 1733-1737. ISSN 0010-938X
- [10] LIU, X., et al.: *Effect of alternating voltage treatment on the corrosion resistance of pure magnesium*. CORROSION SCIENCE. August 2009, vol. 51, no. 8, pp. 1772-1779. ISSN 0010-938X.
- [11] ZHAO, M. Ch., et al.: *An exploratory study of the corrosion of Mg alloys during interrupted salt spray testing*. CORROSION SCIENCE. 2009, no. 51, pp. 1277-1292.
- [12] PTÁČEK, L. a kol.: *Nauka o materiálu II*, Brno: CERM, 2002. 392 s. ISBN 80-7204-248-3.
- [13] AVEDESIAN, M. M.; BAKER, H.: *Magnesium and Magnesium Alloys*. ASM International. Materials Park OH 1999. ISBN 0-87170-657-1.
- [14] HRUBÝ, F.: *Povrchová úprava: Pro III. ročník středních průmyslových škol hutnických*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1962. 96 s.
- [15] GEJDOŠ, P.: *Studium nízkocyklových únavových vlastností hořčíkové slitiny AZ31 s 0,5% vápníku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 50 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Tomáš Podrábský, CSc.
- [16] ČSN 03 8137: *Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky: Metalografické vyhodnocování korozního napadení*. Praha: Český normalizační institut, 1990. 20 s.
- [17] NEUBERT, V.: -zfw- : *Zentrum für Funktionswerkstoffe gGmbH Clausthal* [online]. 2000 [cit. 2010-05-04]. Schmelztechnologie. Dostupné z WWW: <http://www.z-f-w.de/Startseite_ZFW.html>.
- [18] TKACZ, J.: *Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 71 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

- [19] ČSN ISO 8407 (03 8102): *Koroze kovů a slitin. Odstraňování korozních zplodin ze vzorku podrobených korozním zkouškám*. Praha: Český normalizační institut, 1994. 12s.
- [20] WANG, L.; SINOHARA, T.; ZHANG, B.: *XPS study of the surface chemistry on AZ31 and AZ91 magnesium alloys in dilute NaCl solution*. APPLIED SURFACE SCIENCE. Available online 25 February 2010, in press. ISSN 0169-4332.
- [21] WANG, L.; SINOHARA, T.; ZHANG, B.: *Influence of chloride, sulfate and bicarbonate anions on the corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy*. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. 18 February 2010, vol. 496, pp. 500–507. ISSN 0925-8388.
- [22] SONG, G.; XU, Z.: *The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet*. ELECTROCHIMICA ACTA. 1 May 2010, vol. 55, no. 13, pp. 4148-4161. ISSN 0013-4686.
- [23] NWAOGU, U.C., et al.: *Effects of organic acid pickling on the corrosion resistance of magnesium alloy AZ31 sheet*. CORROSION SCIENCE. June 2010, vol. 52, no. 6, pp. 2143-2154. ISSN 0010-938X.
- [24] ALVAREZ-LOPEZ, M., et al.: *Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids*. ACTA BIOMATERIALIA. May 2010, vol. 6, no. 5, pp. 1763-1771. ISSN 1742-7061.
- [25] MERINO, M. C., et al.: *Influence of chloride ion concentration and temperature on the corrosion of Mg–Al alloys in salt fog*. CORROSION SCIENCE. May 2010, vol. 52, no. 5, pp. 1696-1704. ISSN 0010-938X.
- [26] KARAVAI, O. V., et al.: *Localized electrochemical study of Corrosion inhibition in microdefects on coated AZ31 magnesium alloy*. ELECTROCHIMICA ACTA. Available online 24 April 2010, In press. ISSN 0013-4686.
- [27] KAPPATOS, V.; CHAMOS, A. N.; PANTELAKIS, Sp. G.: *Assessment of the effect of existing corrosion on the tensile behaviour of magnesium alloy AZ31 using neural networks*. MATERIALS & DESIGN. January 2010, vol. 31, no. 1, pp. 336-342. ISSN 0261-3069.
- [28] CHAMOS, A. N.; PANTELAKIS, Sp. G.; SPILIADIS, V.: *Fatigue behaviour of bare and pre-corroded magnesium alloy AZ31*. MATERIALS & DESIGN. Available online 22 April 2010, In press, ISSN 0261-3069.
- [29] WEN, Z., et al.: *Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid*. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. 20 November 2009, vol. 488, no. 1, pp. 392-399. ISSN 0925-8388.
- [30] BHUIYAN, S., et al.: *Corrosion fatigue behavior of extruded magnesium alloy AZ61 under three different corrosive environments*. INTERNATIONAL JOURNAL OF FATIGUE. October-November 2008, vol. 30, no. 10-11, pp. 1756-1765. ISSN 0142-1123.
- [31] SAENGSAI, A.; MIYASHITA, Y.; MUTOH, Y.: *Effects of humidity and contact material on fretting fatigue behavior of an extruded AZ61 magnesium alloy: Fifth International Symposium on Fretting Fatigue*. TRIBOLOGY INTERNATIONAL. September 2009, vol. 42, no. 9, pp. 1346-1351. ISSN 0301-679X.

- [32] BHUIYAN, S., et al.: *Corrosion fatigue behavior of conversion coated AZ61 magnesium alloy*. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING. Available online 28 April 2010, In press. ISSN 0921-5093.
- [33] YANG, K. H., et al.: *Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy*. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS. February 2007, vol. 101, no. 2-3, pp. 480-485. ISSN 0254-0584.
- [34] PAN, F.; YANG, X.; ZHANG, D.: *Chemical nature of phytic acid conversion coating on AZ61 magnesium alloy*. APPLIED SURFACE SCIENCE. 30 July 2009, vol. 255, no. 20, pp. 8363-8371. ISSN 0169-4332.
- [35] YANG, X.; PAN, F.; ZHANG, D.: *Interfacial chemistry of organic conversion film on AZ61 magnesium alloy surface*. APPLIED SURFACE SCIENCE. 30 December 2008, vol. 255, no. 5, pp. 1782-1789. ISSN 0169-4332.
- [36] SRINIVASAN, B.; BLAWERT, C.; DIETZEL, W.: *Effect of plasma electrolytic oxidation coating on the stress corrosion cracking behaviour of wrought AZ61 magnesium alloy*. CORROSION SCIENCE. August 2008, vol. 50, no. 8, pp. 2415-2418. ISSN 0010-938X.
- [37] BONGYOUNG, Y., et al.: *Effect of surface roughness on leakage current and corrosion resistance of oxide layer on AZ91 Mg alloy prepared by plasma electrolytic oxidation*. APPLIED SURFACE SCIENCE. Available online 24 April 2010, In press, ISSN 0169-4332.
- [38] EL SAWY, E. N.; EL-SAYED, H. A.; EL SHAYEB, H. A.: *Corrosion of Mg, AS31 and AZ91 alloys in nitrate solutions*. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. March 2010, vol. 492, no. 1-2, pp. 474-483. ISSN 0021-9797.
- [39] LI, Ch., et al.: *Study on the corrosion residual strength of the 1.0 wt.% Ce modified AZ91 magnesium alloy*. MATERIALS CHARACTERIZATION. January 2010, vol. 61, no. 1, pp. 123-127. ISSN 1044-5803.
- [40] THOMAZ, T. R., et al.: *The negative difference effect of magnesium and of the AZ91 alloy in chloride and stannate-containing solutions*. CORROSION SCIENCE. Available online 15 March 2010, In press. ISSN 0010-938X.
- [41] WANG, L.; ZHANG, B.; SHINOHARA, T.: *Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions*. MATERIALS & DESIGN. February 2010, vol. 31, no. 2, pp. 857-863. ISSN 0261-3069.
- [42] BARRANCO, V., et al.: *Electrochemical study of tailored sol-gel thin films as pre-treatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy*. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS. Available online 15 April 2010, In press. ISSN 0300-9440.
- [43] 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.
- [44] BOUKOS, N., ROCOFYLLOU, E., PAPASTAIKOU DIS, C.: *Microstructure of AlLiCuMgZr alloys with In addition*. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A, 1998, vol. 256, no. 2, pp. 280-288. ISSN 0921-5093.