

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2023

Martin Bejček



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE HYDROXIDU  
HOŘEČNATÉHO NA POVRCHU HOŘČÍKOVÉ SLITINY  
AZ31 V ZÁVISLOSTI NA POUŽITÉM KATIONTU  
HYDROXIDU**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MAGNESIUM HYDROXIDE ON THE SURFACE OF AZ31  
MAGNESIUM ALLOY DEPENDING ON THE HYDROXIDE CATION USED

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Martin Bejček**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.**

**BRNO 2023**

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1833/2022 Akademický rok: 2022/23  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Martin Bejček**  
Studijní program: Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Příprava a charakterizace hydroxidu hořečnatého na povrchu hořčíkové slitiny AZ31 v závislosti na použitém kationtu hydroxidu

### Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše o způsobech a podmínkách přípravy hydroxidu hořečnatého na hořčíku a jeho slitinách. Pozornost bude zvláště věnována korozní odolnosti povlaku hydroxidu hořečnatého.
2. Příprava hydroxidu hořečnatého hydrotermální reakcí pomocí NaOH, KOH, LiOH za různých podmínek.
3. Charakterizace připravených povlaků využitím rastrovacího elektronového mikroskopu a korozní testy v prostředí 3,5% NaCl.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

-----  
Martin Bejček  
student

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.  
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2023

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce se zabývá přípravou a charakterizací hydroxidu hořečnatého na povrchu slitiny AZ31 v závislosti na použitém kationtu hydroxidu. Teoretická část se zaměřuje na hořčík a rovněž i na jeho slitiny. Dále pak na korozi ve vodném a chloridovém prostředí. Poslední kapitola teoretické části je soustředěna na vznik a na přípravu hydroxidu hořečnatého na slitinách hořčíku. V experimentální části je popsána samotná hydrotermální syntéza ochranných povlaků na slitině hořčíku AZ31 a rovněž i jednotlivé metody, jež byly v průběhu studie použity. Jako podmínky přípravy byla zvolena teplota 120 °C a různé časy syntézy (2h, 4h, 8h, 12h a 24h). Mezi použité metody patřila SEM-EDS analýza na dokumentování povrchu a tloušťky povlaku materiálu. Následovala metoda potenciodynamické polarizace, která sloužila na zjištění korozní odolnosti připravených vzorků v prostředí 0,15M NaCl. Poslední analýzou byla FTIR spektrometrie, jež posloužila k určení sloučenin, z nichž byl ochranný povlak složen. Výsledky ukázaly, že kationty použitých hydroxidů nijak neovlivňují morfologii ani množství připraveného hydroxidu hořečnatého na slitině AZ31. Výsledné povlaky se vyznačovaly dobrou korozní odolností ve srovnání s referenční slitinou AZ31. Nejlepší výsledky byly dosaženy u 24h vzorků. Tloušťka povlaků dosáhla 10 μm při teplotě 120 °C a při době hydrotermální syntézy 24 h.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

slitina AZ31, koroze, hydroxid alkalického kovu, povlak Mg(OH)<sub>2</sub>

## **ABSTRACT**

The bachelor thesis deals with the preparation and characterization of magnesium hydroxide on the surface of AZ31 alloy depending on the hydroxide cation used. The theoretical part focuses on magnesium and also on its alloys. Furthermore, corrosion in aqueous and chloride environments is discussed. The last chapter of the theoretical part focuses on the formation and preparation of magnesium hydroxide on magnesium alloys. The experimental part describes the actual hydrothermal synthesis of protective coatings on AZ31 magnesium alloy as well as the different methods used during the study. A temperature of 120 °C and different synthesis times (2h, 4h, 8h, 12h and 24h) were chosen as preparation conditions. The methods used included SEM-EDS analysis to document the surface and coating thickness of the material. This was followed by a potentiodynamic polarization method to determine the corrosion resistance of the prepared samples in a 0.15M NaCl. The last analysis was FTIR spectrometry, which served to determine the compounds that made up the protective coating. The results showed that the cations of the hydroxides used did not affect the morphology or the amount of prepared magnesium hydroxide on AZ31 alloy. The resulting coatings were characterized by good corrosion resistance compared to the reference AZ31 alloy. The best results were obtained for 24h samples. The thickness of the coatings reached 10 μm at 120 °C and at a hydrothermal synthesis time of 24 h.

## **KEYWORDS**

AZ31 alloy, corrosion, alkali metal hydroxide, Mg(OH)<sub>2</sub> coating



## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

BEJČEK, Martin. *Příprava a charakterizace hydroxidu hořečnatého na povrchu hořčikové slitiny AZ31 v závislosti na použitém kationtu hydroxidu*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/143833>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Leoš Doskočil.

## **ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že tato práce je mým dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením Ing. Leoše Doskočila, Ph.D. a s použitím informačních zdrojů uvedených v seznamu. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

V Brně dne 22. května 2023

.....

Martin Bejček

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu Ing. Leoši Doskočilovi, Ph.D., za vstřícnost při konzultacích, obětavý přístup, ochotu, čas a v neposlední řadě i za cenné rady, které mi během zpracování práce předal. V neposlední řadě patří velké díky mé rodině za podporu, povzbuzení a trpělivost.

# OBSAH

Úvod.....	9
1. Teoretická část.....	10
1.1. Hořčík a jeho slitiny .....	10
1.1.1. Slitiny na bázi Mg-Al-Zn .....	14
1.1.2. AZ31.....	16
1.2. Koroze ve vodném prostředí .....	17
1.3. Vznik a příprava Mg(OH) <sub>2</sub> na hořčíkových slitinách.....	19
1.3.1. Tvorba Mg(OH) <sub>2</sub> na povrchu hořčíkových materiálů .....	19
1.3.2. Současné poznatky o přípravě a vlastnostech Mg(OH) <sub>2</sub> na povrchu hořčíkových materiálů .....	20
2. Experimentální část.....	22
2.1. Použitý materiál a chemikálie .....	22
2.2. Používané přístroje a pomůcky .....	22
2.3. Příprava vzorků a roztoků .....	22
2.4. Hydrotermální syntéza Mg(OH) <sub>2</sub> povlaku .....	23
2.5. SEM-EDS analýza.....	23
2.6. Potenciodynamické zkoušky .....	23
2.7. FTIR spektroskopie .....	23
3. Výsledky a diskuse .....	24
3.1. Hodnocení povrchu pomocí SEM.....	24
3.2. Vyhodnocení chemického složení povlaku pomocí EDS .....	28
3.3. Potenciodynamická polarizace (PDP) .....	29
3.3.1. PDP v roztoku NaOH .....	30
3.3.2. PDP v roztoku KOH.....	32
3.3.3. PDP v roztoku LiOH .....	34
3.3.4. PDP pro vzorky s měřením OCP v rozsahu 24 h.....	36

<b>3.3.5. PDP srovnání.....</b>	<b>37</b>
<b>3.4. FTIR spektroskopie .....</b>	<b>38</b>
<b>Závěr.....</b>	<b>40</b>
<b>Použitá literatura.....</b>	<b>42</b>

## ÚVOD

Hořčíkové slitiny jsou významným materiálem pro moderní průmysl. V současnosti jsou velice žádané především kvůli své nízké hustotě, vysoké pevnosti. Tato kombinace umožňuje výrobu lehkých a zároveň vysoce odolných konstrukcí v mnoha odvětvích průmyslu. Na druhou stranu mají tyto slitiny i některá omezení při používání. Vyznačují se totiž nízkou odolností vůči vysokým teplotám a náchylností k elektrochemické korozi. Výzkumníci v současné době pracují na vývoji nových slitin a technologií jejich zpracování, a to vše za účelem zlepšení jejich vlastností a rovněž, aby bylo možné jejich větší použití v průmyslu. Zkoumají se rovněž i metody na zlepšení korozivzdornosti těchto slitin.

Největší uplatnění nacházejí v leteckém či automobilovém průmyslu, kde se z nich vyrábějí různé součástky počínaje koly a konče karoseriemi. Důležitou oblastí, kde se s hořčíkovými slitinami můžeme potkat, je i medicína, kde se tento materiál používá na výrobu různých typů implantátů, jelikož se jedná o biokompatibilní kov, tzn. že snadno interaguje s lidským tělem a není pro člověka nijak toxický.

Hlavním problémem je, že hořčík je vysoce reaktivním prvkem, kdy se velice ochotně slučuje s prvky z okolního prostředí a vznikají tak korozní produkty, které výrazně ovlivňují výsledné vlastnosti slitiny. Jednou z metod, jak tyto účinky korozních procesů omezit, je vytvořit na slitině ochranný povlak, který ji bude chránit vůči vnějším vlivům.

Tato práce se zaměřuje právě na vznik ochranné vrstvy z hydroxidu hořečnatého na hořčíkové slitině AZ31, která ji chrání vůči korozi a jiným okolním vlivům. Cílem je připravit hydroxid hořečnatý hydrotermální reakcí s použitím hydroxidů různých kationtů, charakterizovat připravené povlaky za použití rastrovacího elektronového mikroskopu a na závěr podrobit připravené vzorky koroznímu prostředí v 3,5 % roztoku chloridu sodného.

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

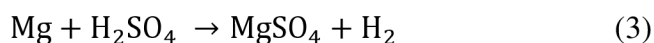
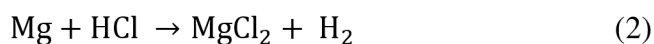
## 1.1. HOŘČÍK A JEHO SLITINY

Hořčík je prvek, který se řadí v periodické soustavě prvků mezi kovy alkalických zemin. Jedná se o osmý nejrozšířenější prvek v zemské kůře, kde tvoří podíl 2,35 %. Jako elementární se ovšem v přírodě nevyskytuje, a to kvůli své vysoké reaktivitě. Lze ho najít pouze ve formě různých sloučenin, ve kterých tvoří dvojmocný kation. Tvoří velkou řadu minerálů, kde mezi nejznámější patří jeho uhličitany (**magnezit**  $\text{MgCO}_3$ , **dolomit**  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) a chloridy ( $\text{MgCl}_2$ ). Ve stavebnictví byl v minulosti hojně využíván i **azbest**  $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$ , u něj byly ovšem zjištěny karcinogenní účinky, z toho důvodu se v současnosti již nesmí nepoužívat. Dalším hořečnatým minerálem, který je v průmyslu ve velkém měřítku používán, je **mastek**  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  jako plnivo např. u polymerních materiálů [1, 2]. Hořčík je také součástí zeleného barviva rostlin, chlorofylu. Řadí se rovněž mezi biogenní prvky, kdy je nezbytný pro správné fungování nervů a svalů. Jeho nedostatek v lidském těle se projevuje únavou a svalovými křečemi [3].

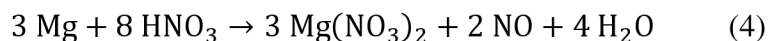
Za normálních podmínek se jedná o bílý, stříbřitě lesklý měkký kov. Při vyšších teplotách hoří jasně bílým plamenem za vzniku oxidu hořečnatého. Z fyzikálních vlastností je významnou veličinou jeho hustota, která činí  $1,738 \text{ g/cm}^3$  a touto hodnotou se řadí mezi jeden z nejlehčích kovů vůbec. Díky tomu nachází značné uplatnění v průmyslu (automobilový, letecký). Teplota tání hořčíku se pohybuje kolem  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  a teplota varu pak kolem  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . V Beketovově řadě kovů se nachází výrazně v levé části, kde díky svému velmi zápornému standardnímu elektrodovému potenciálu ( $-2,372 \text{ V}$ ) je významným redukčním činidlem [4].



Působením neoxidujících kyselin dochází ke vzniku hořečnaté soli a vodíku.



Reakcí s koncentrovanou  $\text{HNO}_3$  nedochází k vývoji vodíku, nýbrž vody a oxidu dusnatého, který se okolním kyslíkem oxiduje na oxid dusičitý a rovněž vzniká hořečnatá sůl jako u neoxidujících kyselin [4].

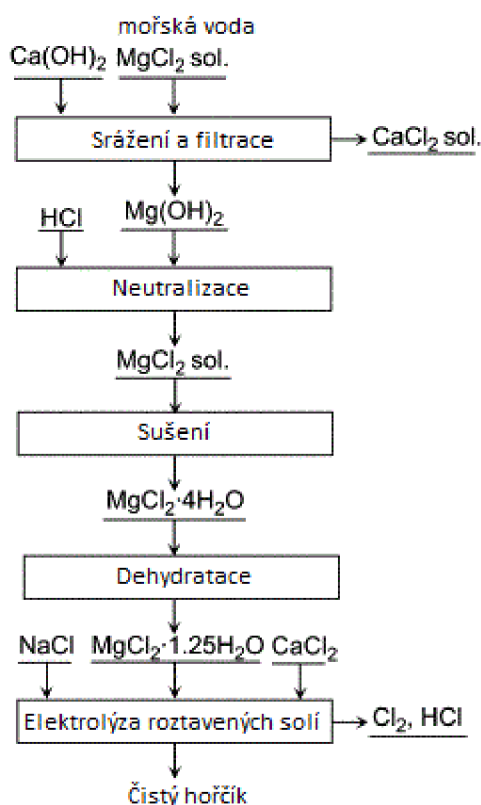


Hořčík se také dokáže přímo slučovat s halovými prvky, kdy reakce je silně exotermní. [4]



Výrobu hořčíku lze uskutečnit dvěma způsoby a to buď elektrochemicky, nebo termicky. U elektrochemického procesu (tzv. Dowova metoda) je založena na získávání hořčíku z mořské vody. Nejdříve dochází k reakci s kalcinovaným dolomitem nebo s hašeným vápnem. Vzniká tak sraženina hydroxidu hořečnatého, která je následně filtrována

a ve speciálním reaktoru dochází k neutralizaci pomocí HCl. Tímto způsobem vzniká hydrát chloridu hořečnatého, z něhož je důležité v dalším kroku odpařit veškerou vodu. Hlavní součástí tohoto procesu je elektrolýza, kdy elektrolytem je roztok roztavených alkalických chloridů, který je obohacený o MgCl<sub>2</sub>. Elektrolytický prostor je oddělen membránou. Anoda je tvořena grafitem a katoda je vyrobená z oceli. Celý proces elektrolýzy probíhá při teplotách kolem 700 °C. Hořík, jenž se vylučuje na katodě, má nižší hustotu než elektrolyt, a dochází tak k jeho hromadění na povrchu. Na anodě dochází ke vzniku chloru, který je odváděn z elektrolýzéry do bočního reaktoru, kde se míchá s vodíkem nebo vodní párou a vzniká tak chlorovodík, který se opět ve výrobě použije na neutralizaci [5].

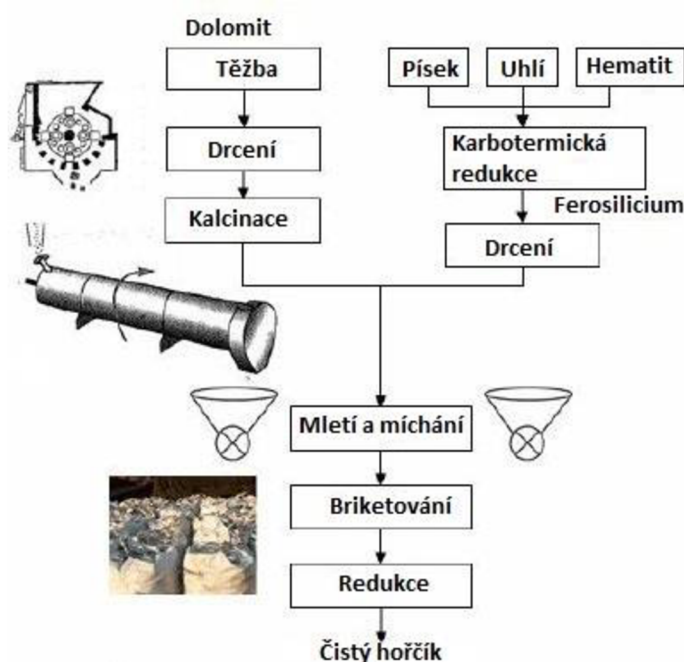
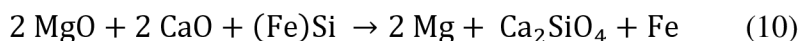
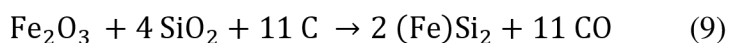


**Obrázek č. 1:** Schéma elektrolytického procesu výroby hoříku [6]

Termický způsob výroby hoříku, též nazýván jako tzv. Pidgeonova metoda, je založen na redukcí kalcinovaného dolomitu pomocí ferosilicia. Je složen ze tří základních kroků. Nejprve probíhá tepelný rozklad dolomitu při teplotách kolem 1300 °C. Jedná se o endotermickou reakci, kdy jako produkty vznikají oxidy vápenatý a hořečnatý a rovněž oxid uhličitý (rovnice č. 8). Dalším krokem je výroba ferosilicia. Ta probíhá v elektrické obloukové peci, kde spolu reagují hematit (železná ruda), písek a uhlí. Produkty pak jsou právě ferosilicium a toxický oxid uhelnatý (rovnice č. 9). Stejně jako první krok, tak i tento proces je silně endotermický. Poslední částí pak je silikotermická redukce oxidu hořečnatého



ferosiliciem s přidavkem katalyzátoru fluoridu vápenatého. Reakce probíhá při teplotě kolem 1400 °C v prostředí vakua po dobu osmi až deseti hodin (rovnice č. 10) [7].



**Obrázek č. 2:** Schéma výroby hořčíku termickým způsobem [8]

V současnosti je hořčík velmi používán při výrobě slitin, jež mají velmi nízkou hmotnost. Dále pak i v organické chemii, kde tvoří organokovová, tzv. Grignardova činidla (R-Mg-X) [3].

Slitiny hořčíku jsou nejlehčí konstrukční kovy a to především díky jejich hustotě, která činí 1,74 g/cm<sup>3</sup>. Nacházejí uplatnění především v civilní dopravě (na konstrukci leteckých dílů), v průmyslu nebo hojně zastoupení mají i v medicíně, kde se používají na různé implantáty, především v ortopedických aplikacích. Hustota těchto slitin, je téměř totožná s lidskou kostí (1,75 g/cm<sup>3</sup>), díky tomu jsou tolik žádané v lékařství a navíc hořčík je biokompatibilním a zároveň i biodegradabilním prvkem na rozdíl od slitin titanu či nerezových ocelí [10]. V automobilovém průmyslu jsou jimi tvořeny karoserie vozu, části motoru a podvozku. V důsledku toho dochází ke snížení celkové hmotnosti o 20 %, v mezních případech až dokonce o 70 % [9]. Slitiny hořčíku dokáží výborně tlumit vibrace a odvádět teplo. Vliv na mechanické, korozní vlastnosti, ale rovněž i na mikrostrukturu mají legující složky. Hořčíkové slitiny se rovněž vyznačují vynikající slévateľností a obrobiteľností. Jejich pevnost v tahu se pohybuje v rozmezí 160 až 365 MPa a modul pružnosti 45 GPa [14]. Značení hořčíkových slitin se liší v závislosti na přidaných složkách. Hlavní přídavné prvky dané

slitiny se označují písmeny, za nimiž následuje příslušný procentuální podíl každého elementu [11,12,13].

Americká společnost ASTM (American Society for Testing and Materials) vytvořila pomocí názvů hlavních legujících složek systém pro označování hořčkových slitin. V České republice se rovněž používá i norma ČSN EN 1754 [15, 16]. Značka názvu slitiny se skládá ze dvou částí. Písmena v názvu představují nejčastěji použité legující prvky a za nimi poté následují číslice, které po zaokrouhlení na celé číslo představují hmotnostní procenta přidávaných hlavních elementů. Na konci označení může být rovněž vyjádřen způsob zpracování dané slitiny. Ten se nachází za pomlčkou v samém závěru značky slitiny a je složen z písmene následovaného číslicí. Nejčastěji se používají slitiny hořčíku s hliníkem a zinkem, jež jsou označovány jako AZ slitiny (A – aluminium, Z – zinc). V praxi je možné se pak setkat i se slitinami s přísadkou manganu – M, křemíku – S, nebo např. yttria – W. Veškeré používané legující prvky u slitin hořčíku jsou k vidění v tabulce č. 1 [17].

**Tabulka č. 1 : Značení legujících prvků hořčkových slitin [15]**

A	Hliník	F	Železo	N	Nikl	T	Cín
B	Bismut	H	Thorium	P	Olovo	W	Yttrium
C	Měď	K	Zirkonium	Q	Stříbro	X	Slitiny ve vývoji
D	Kadium	L	Lithium	R	Chrom	Y	Antimon
E	Vzácné zeminy	M	Mangan	S	Křemík	Z	Zinek

**Tabulka č. 2 : Způsob zpracování slitin [15, 18]**

F	Bez tepelného zpracování
O	Žihání a rekrytalizace kovaných výrobků
H	Deformační zpevnění
T	Jiný způsob tepelného zpracování
W	Rozpouštěcí žihání
H1	Pouze deformační zpevnění
H2	Deformační zpevnění a částečné žihání
H3	Deformační zpevnění a stabilizace
T1	Ochlazení a přirozené stárnutí
T2	Žihání litých produktů
T3	Rozpouštěcí žihání a deformace za studena
T4	Rozpouštěcí žihání
T5	Ochlazení a umělé stárnutí
T6	Rozpouštěcí žihání a umělé stárnutí
T7	Rozpouštěcí žihání a stabilizace
T8	Rozpouštěcí žihání, deformace za studena a umělé stárnutí
T9	Rozpouštěcí žihání, umělé stárnutí a deformace za studena
T10	Ochlazení, umělé stárnutí a deformace za studena

Hořčkové slitiny se rozdělují do dvou hlavních kategorií, a to podle způsobu výroby. Těmi prvními jsou tzv. lité slitiny a druhými pak tvářené slitiny.

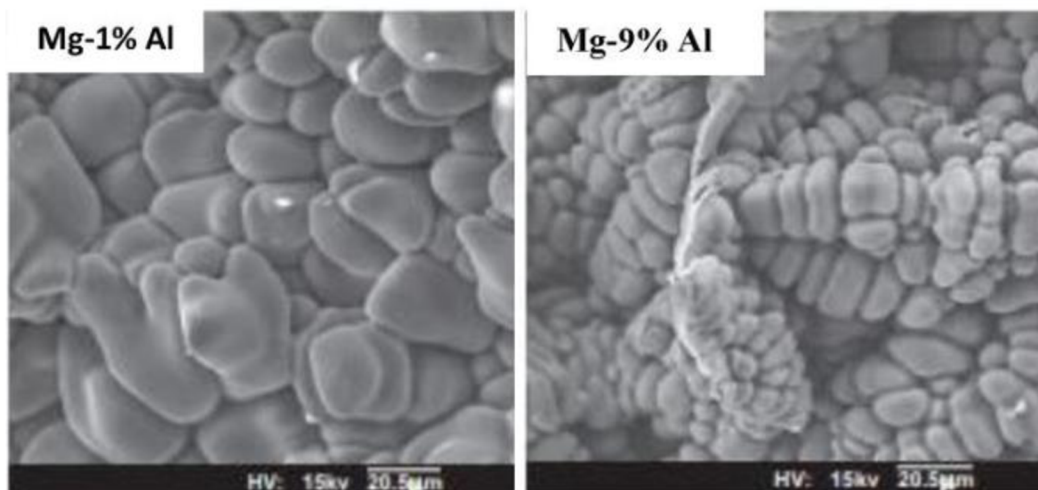
Výroba litých hořčkových slitin spočívá v tom, že roztavený kov se nalije do formy, kde dojde k jeho ztuhnutí do finálního tvaru. Tímto způsobem se dají připravit dva hlavní typy hořčkových slitin, které se odlišují rozdílným chemickým složením. První skupinou jsou slitiny hořčíku s hliníkem, kdy obsah hliníku v nich nepřekračuje 10 % hm., zinkem a manganem. Dvě nejčastěji používané slitiny z této skupiny jsou AZ91 a AM50, kdy slitiny jsou vyráběny pomocí vysokotlakého lití a následného rychlého ochlazení. Tyto slitiny mají ovšem několik nevýhod, ku příkladu nevyhovující pevnost, slévateľnost, zpracovatelnost, korozivdzornost či svařitelnost. Tyto vlastnosti se dají ovšem zlepšit přidáním legujících prvků. Příkladem může být poměrně špatná tažnost slitiny AZ91 vůči její pevnosti. Naopak slitina AM50 má vysoký stupeň tažnosti, ale nízkou pevnost. Legující prvky, jež bývají do slitin přidávány jsou nejčastěji Ce, Nd, Y, Bi, Sb [19, 20].

Druhou skupinou litých slitin hořčíku pak jsou ty, které hliník neobsahují, ale skládají především se ze zinku, rhenia, yttria a z malého množství zirkonia. Tyto slitiny jsou dražší na výrobu, hlavně z důvodu ceny přídatných prvků. Vyrábějí se nejčastěji odléváním do písku a následným ochlazením. Příkladem mohou být slitiny WE43 nebo WE54. Tvářené slitiny jsou určeny k mechanickému opracování pomocí tzv. tvářecích procesů jako jsou např. kování, protlačování nebo válcování. Stejně jako u slitin litých jsou nejvíce používanými legujícími prvky hliník, zinek a mangan. Tvářené slitiny se ještě dají rozdělit na dvě skupiny, a to na tepelně zpracované a tepelně nezpracované slitiny hořčíku. Celá tato skupina slitin je ovšem mnohem méně používána než slitiny vyrobené litím. Hlavním důvodem je špatná zpracovatelnost hořčíku za studena, díky hexagonální uzavřené krystalové struktuře, jež ovlivňuje špatnou tvářitelnost při laboratorní teplotě. V průmyslu je využití tvářených slitin menší než 10 %, zbylou část zastupují slitiny lité [21].

### 1.1.1. Slitiny na bázi Mg-Al-Zn

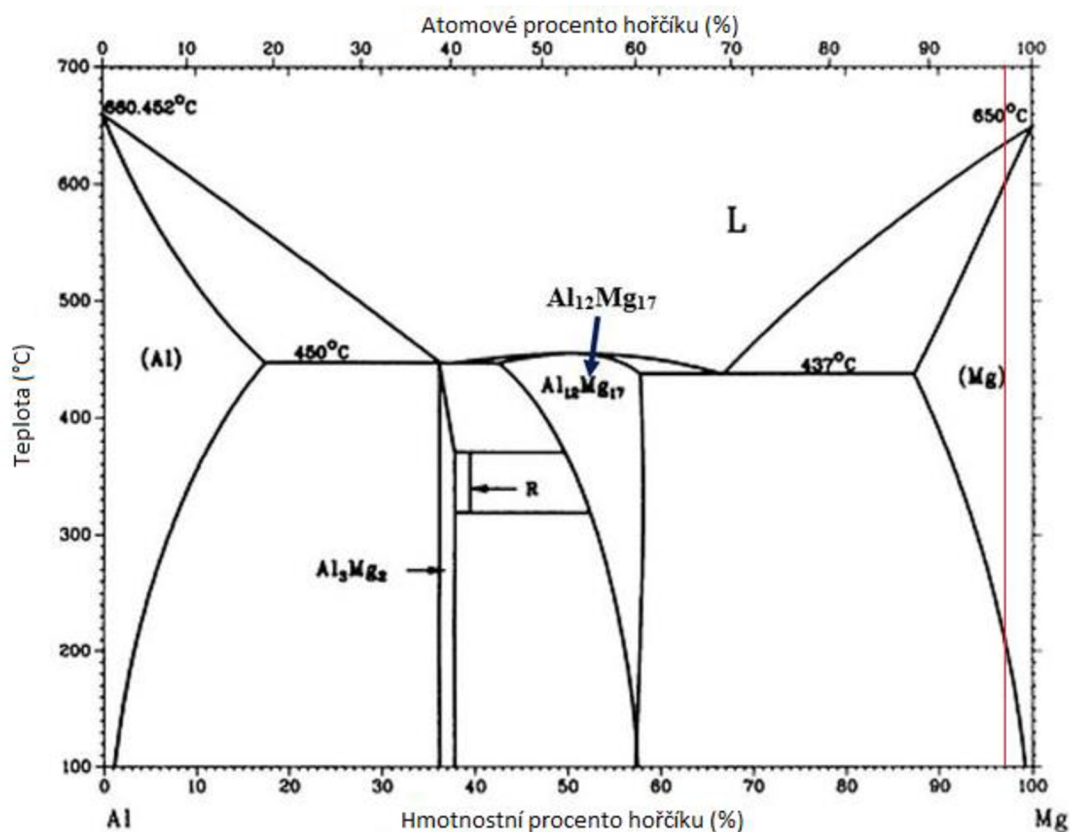
Slitiny hořčíku řady Mg-Al-Zn, jež se vyznačují výbornými mechanickými vlastnostmi, odlévateľností a zpracovatelností, se řadí mezi nejpoužívanější slitiny posledních let. Značení odpovídá hmotnostnímu zastoupení jednotlivých prvků ve slitině, kdy největší část je tvořena hořčíkem, další části pak odpovídají legujícím prvkům, kdy větší zastoupení ve slitině má hliník a menší díl pak tvoří zinek. Podle hmotnostního poměru jednotlivých legur ve slitině se rozlišují různé typy hořčkových slitin, které se také výrazně odlišují svými chemickými a fyzikálními vlastnostmi.

**Hliník** je nejpoužívanějším legujícím prvkem, kdy při teplotách pod 120 °C výrazně zlepšuje některé vlastnosti hořčkových slitin. Řadí se mezi ně hlavně pevnost v tahu, tvárnost a tažnost. Hliník významně ovlivňuje i korozní odolnost a snižuje teplotu tání Mg slitin, a to díky tomu, že má bod tání nižší než hořčík. Tato vlastnost může zlepšit zpracovatelnost materiálu [22]. Velikost zrn u Mg-Al slitin se zmenšuje v rozmezí od 3097  $\mu\text{m}$  do 111  $\mu\text{m}$ , když hmotnostní procento hliníku ve slitině kolísá mezi 1 a 9 %, v důsledku toho dochází ke zvýšení mikrotvrlosti slitiny. V případě, že se k hořčíku přidá 1 % hliníku, tak dochází ke vzniku rovnoosých  $\alpha$ -Mg dendritů. Se zvyšující se koncentrací hliníku ve slitině narůstá množství ramen a rovněž i jemnost  $\alpha$ -Mg dendritů [23]. Naopak větší přídavek hliníku negativně ovlivňuje některé vlastnosti finálního materiálu, a to především zhoršuje odolnost vůči únavě [22].



**Obrázek č. 3:** Tvar a velikost  $\alpha$ -Mg dendritů v závislosti na obsahu Al ve slitině [23]

Nejllepší poměr pevnosti vůči tažnosti je v okamžiku, kdy obsah hliníku ve slitině je 6 % hm., nad touto mezí lze slitiny tepelně zpracovávat. Maximální množství hliníku, jež lze v hořčiku rozpustit činí 12,7 % hm. a při 437 °C nastává tzv. eutektická teplota, což je nejnižší teplota, při níž je eutektická směs v kapalném stavu [24, 25]. Tento stav je k vidění ve fázovém diagramu binární směsi Al-Mg (obrázek č. 4).



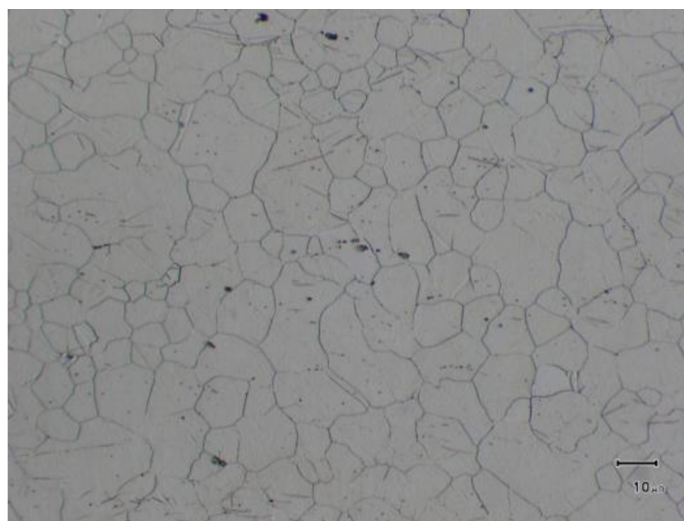
**Obrázek č. 4:** Fázový diagram Mg-Al (AZ31 vyznačena červeně)[26]

Druhým nejvíce zastoupeným legujícím prvkem v hořčikovými slitinách je **zinek**. Jeho přidavkem nastává zlepšení tahových vlastností, nicméně dochází na druhou stranu ke snížení svařitelnosti. Pokud se přidá příliš velké množství zinku do slitiny, tak výsledný materiál bude vykazovat praskání za tepla a dojde rovněž ke snížení tažnosti [27]. Zinek při rozpuštění v hořčíku ztrácí část své redukční aktivity, což má za následek zvýšení odolnosti slitiny vůči oxidaci. Příkladem může být slitina hořčíku s 3 % hm. zinku, jež vykazuje o 34,6 % nižší rychlost koroze než pokud by se jednalo o korozi čistého hořčíku [28]. Při vyšším obsahu zinku ve slitině dochází ke snížení velikosti zrn. Tento jev je způsoben těsnou hexagonální strukturou kovů hořčíku a zinku, kdy atomy zinku difundují do hořčíku, což jim usnadňuje tvorbu intermetalických sloučenin [29]. Rozpustnost zinku v hořčíku se pohybuje v rozmezí 0,5 až 3 % hm [25].

Dalším velmi důležitým legujícím prvkem, který se nachází v hořčikovými slitinách je **mangan**. Díky němu se výrazně zvyšuje korozivní odolnost materiálu, dochází k jeho mísení s nečistotami a vznikají tak nové intermetalické fáze. Příkladem může být slučování se železem, kdy v přítomnosti hliníku se vytvoří fáze  $Al_8(Mn,Fe)_5$ , jež výrazně snižuje rychlost koroze, jež by byla způsobena samotným železem ve slitině [30].

### 1.1.2. AZ31

Jedná se o jednu z nejpoužívanějších slitin hořčíku, která obsahuje 3 % hm. hliníku a 1 % hm. zinku. Složení slitiny je dáno normou ASTM B90M [31]. Hlavní využití nachází v leteckém průmyslu, kde se uplatňuje při výrobě jednotlivých dílů (např. žebrování letadel). Výhodou je především nízká hustota a výborné mechanické vlastnosti. Zpracovává se především pomocí válcování za vyšší teploty, kdy nedochází k praskání materiálu, jako v případě válcování za studena. Metoda zpracování má vliv na velikost zrn, kdy jemnější mikrostruktura dodává slitině lepší mechanické vlastnosti, ovšem na druhou stranu vede k nižší korozní odolnosti [32, 33]. Výzkumy bylo zjištěno, že obsah hliníku ve slitině zvyšuje korozní odolnost, ovšem hořčiková slitina AZ31 obsahuje tak malé množství tohoto prvku, což způsobuje, že je náchylná vůči korozi mnohem více než např. slitiny, které mají ve složení větší obsah hliníku (AZ91, AZ80) [34].



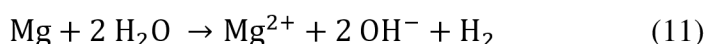
**Obrázek č. 5:** Mikrostruktura válcované slitiny AZ31 pod světelným mikroskopem [35]

Tabulka č. 3 : Prvkové složení slitiny AZ31 dle normy ASTM B90M [35]

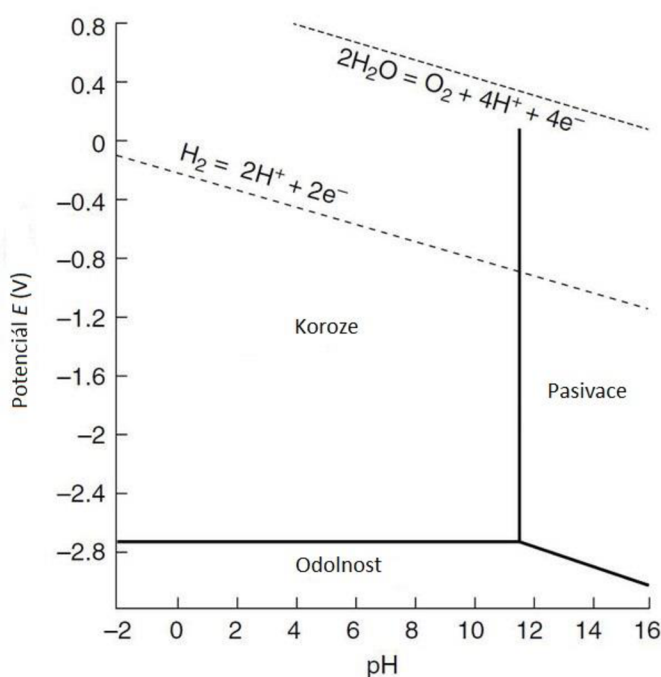
Prvek (% hm.)	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Ostatní
AZ31	2,5 – 3,5	0,7 – 1,3	0,2 – 1,0	max. 0,1	max. 0,005	max. 0,005	max. 0,05	max. 0,3

## 1.2. KOROZE VE VODNÉM PROSTŘEDÍ

Hořčík, jako i ostatní kovy, podléhá ve vodném prostředí korozi. Jedná se o elektrochemický děj, jenž lze zapsat následující rovnicí.



Tento proces je u slitin hořčíku ve velké míře ovlivňován pH okolního roztoku a elektrickým potenciálem. V okamžiku, kdy pH se pohybuje v rozmezí 8,5 – 11,5, tak se na povrchu slitiny vytváří povlak tvořený směsí oxidu a hydroxidu hořečnatého. Jiná situace ovšem nastává, když se pH zvýší nad hodnotu 11,5, v tomto případě je ochranná (pasivační) vrstva složena výhradně z hydroxidu hořečnatého. Korozivní procesy v závislosti elektrického potenciálu na pH okolí popisuje Pourbaixův diagram (obrázek č. 6 ).



Obrázek č. 6: Pourbaixův diagram pro hořčík

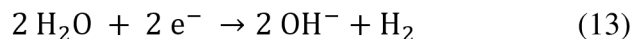
Koroze je oxidačně-redukční děj, který lze dělit na anodickou a katodickou reakci.

**Katodická reakce** je odlišná pro různé typy prostředí. V kyselé oblasti dochází k redukci vodíkových kationtů a vzniká plynný vodík, jenž uniká do okolí. Nepochází zde ke vzniku ochranné vrstvy hydroxidu hořečnatého, která by bránila kov vůči korozi. Vznikají současně i hořečnaté soli, jež jsou ve vodě dobře rozpustné.

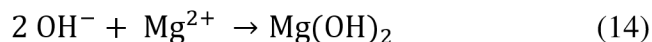




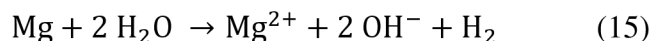
K jinému ději ovšem dochází v zásaditém a neutrálním prostředí. Zde se totiž voda rozkládá na hydroxylové anionty a rovněž i na plynný vodík, stejně jako tomu bylo v kyselém prostředí.



Vzniklé  $\text{OH}^-$  anionty následně reagují s  $\text{Mg}^{2+}$  kationty za tvorby hydroxidu hořečnatého, který není ve vodě rozpustný a na povrchu hořčíkové slitiny tvoří antikorozivní film.

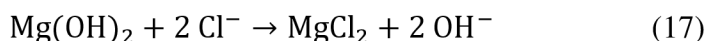
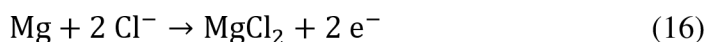


**Anodická reakce** spočívá v oxidaci kovového hořčíku na  $\text{Mg}^{2+}$  ionty. Tento děj lze zapsat rovnicí následovně.



Rovněž chloridy ve vodném prostředí významně podporují korozi hořčíkových slitin. Podstatný vliv na korozní odolnost má pH a koncentrace  $\text{Cl}^-$ . V alkalických vodných roztocích chloridu sodného probíhá koroze mnohem menší rychlostí než u neutrálních roztoků. Nejrychlejší proces koroze se vyskytuje u kyselých vodných roztoků  $\text{NaCl}$ , kde ji  $\text{Cl}^-$  významně podporují. Pro všechny úrovně pH je typické, že se zvyšující se koncentrací chloridů, dochází ke zvýšení rychlosti koroze [36, 37]. V neoxidujících neutrálních nebo alkalických vodných roztocích chloridů začíná často koroze hořčíkových slitin ve formě nepravidelných důlků, které se šíří od středu do stran a pokrývají tak postupně celý povrch. Tento proces se liší od autokatalytické důlkové koroze, které podléhají např. korozivzdorné oceli. Nezdá se, že by hořčíkové slitiny měly velkou predispozici k hluboké důlkové korozi. Důvodem toho může být zvýšení pH a tvorba povlaku  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Není tomu tak ale vždy, protože mikrostruktura má značný vliv na mechanismus koroze a zejména u dvoufázových hořčíkových slitin. Pokud jde o složení a mikrostrukturu slitiny, je dobře známo, že legující prvky ovlivňují kromě mechanických vlastností hořčíku také jeho korozní chování. Legující prvky mohou buď obohacovat korozní produkt, a tím snižovat korozi, nebo vytvářet sekundární částice, které jsou ušlechtilé vzhledem k hořčíkové matici, a tak urychlovat korozi. Ačkoliv bylo zjištěno, že slitiny  $\text{Mg-Al}$  s vyšší koncentrací  $\text{Al}$  vykazují lepší korozní odolnost v chloridových podmínkách, přesný mechanismus, kterým  $\text{Al}$  ovlivňuje korozi, není dosud zcela objasněn [38].

Princip koroze hořčíkové slitiny v přítomnosti chloridů lze popsat následujícími rovnicemi.



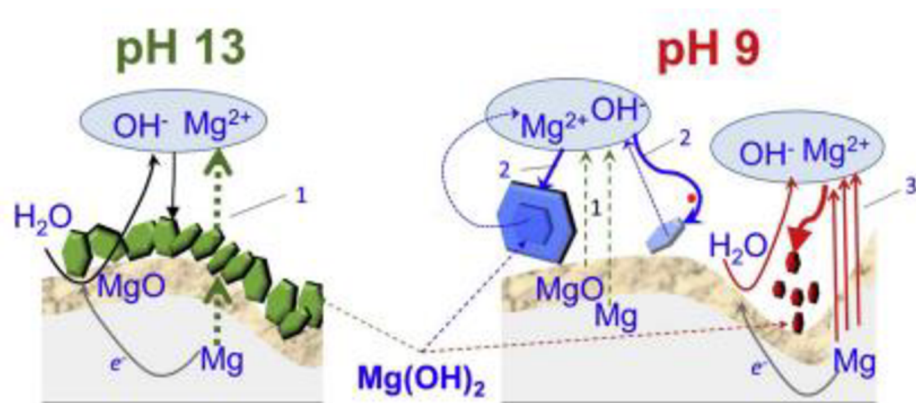
## 1.3. VZNIK A PŘÍPRAVA $Mg(OH)_2$ NA HOŘČÍKOVÝCH SLITINÁCH

### 1.3.1. Tvorba $Mg(OH)_2$ na povrchu hořčíkových materiálů

Hořčíkové materiály jsou vysoce atraktivní pro celou řadu aplikací v různých odvětvích průmyslu. Na druhou stranu jsou ovšem značně náchylné vůči korozi při kontaktu s vodou nebo ve vlhkém prostředí. Hořčík se snaží korozi bránit tím, že na svém povrchu vytváří tenkou ochrannou vrstvu složenou z oxidu/hydroxidu hořečnatého, dochází k tzv. pasivaci. Problém ovšem nastává v tom, že struktura  $Mg(OH)_2$  je značně porézní, a z toho důvodu není korozní ochrana ideální. Dochází k tomu, že roztok z okolí hořčíkové slitiny proniká skrz jednotlivé dutiny  $Mg(OH)_2$  a dostává se až k samotnému materiálu, který napadá a způsobuje tak jeho korozi. Tvar a chemické složení vrstvy oxidu/hydroxidu hořečnatého na rozhraní kov/roztok podstatně ovlivňují vodní korozi hořčíku. Existují tři hlavní metody přípravy  $Mg(OH)_2$  na hořčíkových slitinách a liší se od sebe reakčními podmínkami. První způsob je založen na přípravě při mírných podmínkách, tj. nižší teplota (60 °C). Druhá metoda je nazývána jako tzv. hydrotermální syntéza a jeden z posledních postupů, který se využívá na přípravu  $Mg(OH)_2$  je syntéza v páře. V silně alkalických roztocích se může v raných fázích vodní koroze vytvořit odolný ochranný povrchový povlak, kdy vrstva oxidu/hydroxidu je uváděna jako příčina tzv. bariérové ochrany hořčíku, kdy na povrchu slitiny vzniká nejprve oxid hořečnatý a směrem k okolnímu prostředí přibývá naopak hydroxid hořečnatý. To je způsobeno tím, že oxid reaguje s okolní vodou a přeměňuje se na hydroxid. Mechanické namáhání materiálu může způsobit vážné poškození ochranné vrstvy, ta se stává poréznější a důsledkem toho praská. Rovněž hydratace a dehydratace oxidu/hydroxidu, vytvořená na povrchu slitiny, způsobuje výrazné objemové změny a díky tomu ochranný film praská. Jednu z významných složek mechanismu koroze lze přičíst stabilitě vnějšího povrchového filmu, který brání vodě v přístupu k vnitřní vrstvě oxidu hořečnatého [39, 40].

Velký vliv na tvorbu oxidu/hydroxidu hořečnatého na hořčíkové slitině má i pH, kdy v mírně alkalickém prostředí dochází ke tvorbě větších krystalů  $Mg(OH)_2$ , které ne příliš dokonale pokrývají povrch slitiny, dochází k jejich nerovnoměrnému uspořádání a důsledkem toho je poté nižší antikorozivní ochrana materiálu. Zatímco v silně alkalickém prostředí vzniká mnohem větší množství jemnějších krystalů  $Mg(OH)_2$ , které zvládají lépe pokrýt povrch slitiny. Tento děj je viditelný na spodním obrázku č. 7, kdy nejprve dochází k difuzi  $Mg^{2+}$  skrz vrstvu tvořenou hydroxidem hořečnatým (označeno č. 1). Ve druhém kroku nastává výrazný růst zrn  $Mg(OH)_2$  (označeno č. 2). Třetí krok popisuje děje, které vedou k rychlé tvorbě zárodků (nukleí), jež je zdůvodněno lokálním přesycením po vytvoření oxid/hydroxidové vrstvy (označeno č. 3) [41].





**Obrázek č. 7:** Znárodnění lokálního rozpouštění – precipitace v ranné fázi vodní koroze hořčíku [41]

### 1.3.2. Současné poznatky o přípravě a vlastnostech Mg(OH)<sub>2</sub> na povrchu hořčíkových materiálů

Příprava a vlastnosti vrstvy oxidu/hydroxidu hořečnatého na povrchu slitin hořčíku jsou velmi důležité pro vývoj nových a účinných ochranných vrstev vůči korozi. V současnosti se výzkum zaměřuje na optimalizaci vlastností Mg(OH)<sub>2</sub> vrstvy, kterými jsou především její tloušťka, adheze na povrchu hořčíku a rovněž stabilita v různých prostředích. K dosažení těchto cílů byly navrženy různé metody přípravy Mg(OH)<sub>2</sub>, jako jsou chemické a elektrochemické depozice, sol-gel metoda, hydrotermální syntéza nebo právě reakce s hydroxidy. V některých experimentech dochází i ke kombinaci různých metod. Vlastnosti vrstvy tvořené oxidem/hydroxidem hořečnatým jsou ovlivněny mnoha faktory, kterými jsou např. pH okolního prostředí, teplota, čas expozice či přítomnost inhibitorů korozních procesů.

Jednou z nejvýznamnějších a v současnosti nejpoužívanějších metod k přípravě Mg(OH)<sub>2</sub> vrstvy na slitině hořčíku je hydrotermální syntéza. Tento proces je spojen s reakcemi, které probíhají uvnitř uzavřené nádoby (autokláv), a to vše při vysokých teplotách (100-200 °C) a tlacích (nižší desítky MPa). Obecně platí, že s vyššími reakčními podmínkami, především teplotními, se zrychluje tvorba, růst a morfologie krystalů Mg(OH)<sub>2</sub> na povrchu slitiny hořčíku, a to vše je rovněž podmíněno dobou samotné reakce. Zajímavé je právě sledování tvarů krystalů, kdy pokaždé nevznikají stejné útvary. Někdy dochází ke vzniku drobných vloček, jehliček nebo šestihranných vloček, a to je právě způsobeno podmínkami reakce. Příprava se realizuje ve vodných roztocích alkalických hydroxidů, uhličitánů, v některých experimentech byl dokonce použit i roztok amoniaku nebo pouze deionizovaná voda na syntézu Mg(OH)<sub>2</sub>. Do autoklávu jsou následně umístěny předupravené vzorky slitin hořčíku, kdy právě na přechodu mezi povrchem slitiny a samotným roztokem dochází k vzniku antikorozi vrstvy. Autokláv se vzorkem a daným roztokem je následně dokonale uzavřen a umístěn do pece. Po určité době dochází k ochlazení mimo pec a vzorek je z roztoku vyjmut. Touto metodou se ve své práci zabývali Ruizhen a spol. [42], kteří připravovali Mg(OH)<sub>2</sub> vrstvu na hořčíkové slitině ZK60 za podmínek 60 °C a 120 °C v prostředí 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> po dobu 1, 8 a 24 hodin. Analýzami zjistili, že nejlepších výsledků dosáhli při teplotě 120 °C a při reakční době 24 hodin. Podařilo se jim připravit vrstvu o šířce 1,78 μm s orientací krystalů v rovině (101) a z pohledu morfologie se jednalo o pórovitou strukturu,

kteřá se vyznačovala výbornou adhezí ke slitině a z připravených vzorků vykazovala nejvyšší korozivní odolnost. Šířka vzniklé ochranné vrstvy závisí na mnoha faktorech, kdy těmi nejdůležitějšími jsou teplota, čas, koncentrace  $\text{OH}^-$  iontů nebo dokonce i šířka samotné slitiny [43]. Právě teplota, při níž syntéza  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  probíhá, se nejčastěji pohybuje právě kolem 120 °C, při použití vyšší teploty dochází výraznému poškození substrátu a pokud příprava probíhá naopak při nižší teplotě, tak výsledný hydroxid hořčnatý nevzniká v příliš velkém množství a nepokřývá ideálně povrch slitiny.

Hydrotermální syntéza patří do metod přípravy  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  vrstvy, kdy vzorek slitiny před samotnou reakcí není nijak tepelně předupraven. Existuje ovšem i postup, který spočívá v předehřátí hořčkové slitiny a až poté následuje samotná syntéza ochranné vrstvy. Právě tuto metodu vyzkoušeli použít ve svém experimentu Hyunju a spol. [44], kdy hořčkovou slitinu AZ31 nejprve ohřáli v proudu teplého vzduchu na teplotu 300 °C po dobu 30 minut. Po tomto čase ponořili vzorek do roztoku NaOH a jiný vzorek do deionizované vody, a to již při laboratorní teplotě. Podařilo se jim úspěšně zjistit, že vzorky, které ponořili do roztoku NaOH, měly mnohem hustější síť krystalů  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  na povrchu slitiny, než v případě, kdy použili deionizovanou vodu. Analýzami dokázali, že ochranný film byl tvořen především z MgO a z  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , a to jak ve vnější vrstvě, tak i v té vnitřní.

Další metoda, která se v současné době využívá na přípravu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  vrstvy je založena na tzv. povlakování v páře. Celý proces je založen na tom, že do PTFE vložky ocelového autoklávu je nalito velmi malé množství destilované vody a nad její hladinou je zavěšen zkoumaný vzorek hořčkové slitiny. Autokláv je uzavřen a při vysokých teplotách a tlacích dochází ke vzniku vodní páry, jež reaguje se vzorkem. Po určité době je vzorek z autoklávu vyjmut a ochlazen. Touto metodou se ve svém článku zabývali Chong a spol. [45], kteří zvolili podmínky syntézy 150 °C a čas tři hodiny. Podařilo se jim dokázat, že významnou roli při tvorbě ochranného povlaku hrál hliník obsažený ve slitině, jenž může nezávisle přispívat k tvorbě krystalického  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  na povrchu. Tento důležitý poznatek popsali tím, že při vyšších teplotách mohou mít  $\text{Al}^{3+}$  ionty vyšší kinetiku difuze směrem k povrchu substrátu.

Žádný z článků, u kterých byla provedena rešerše, se nezabýval sledováním vlivu kationtů prekursorů použitých na syntézu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Ve většině případů byly používány  $\text{Na}^+$  ionty, jež pocházely především z hydroxidu (NaOH) nebo uhličitanu ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Jediný článek [46], který využíval  $\text{Li}^+$  iontů, tvrdí, že vzniklý  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se vyznačuje lepší morfologií než při použití  $\text{Na}^+$ . Problémem tohoto článku je, že autoři se odkazují na článek, v němž se s  $\text{Li}^+$  nepracovalo a ani se nediskutoval dopad  $\text{Li}^+$  iontů.

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1. POUŽITÝ MATERIÁL A CHEMIKÁLIE

V průběhu experimentální části byla po celou dobu používána hořčíková slitina AZ31, jejíž přesné složení bylo zjištěno pomocí optické spektrometrie s doutnavým výbojem (GD-OES). Zastoupení daných prvků ve slitině lze vidět v tabulce.

*Tabulka č. 4 : Prvkové složení slitiny AZ31, jež byla použita v průběhu experimentu*

Prvek (% hm.)	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Sn
AZ31	3,60	1,34	0,28	0,03	0,002	0,01

Na přípravu  $Mg(OH)_2$  vrstvy na hořčíkové slitině AZ31 hydrotermální syntézou a na následné korozní testy byly použity tyto chemikálie:

- hydroxid sodný (LACHNER s.r.o.)
- hydroxid draselný (PENTA s.r.o.)
- hydroxid lithný (LACHNER s.r.o.)
- destilovaná voda (FCH VUT)
- ethanol (FCH VUT)
- isopropanol (FCH VUT)
- chlorid sodný (LACHNER s.r.o.)

### 2.2. POUŽÍVANÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY

- Metalografická pila Discotom 6
- Metalografická bruska Kompakt 1031
- Hydrotermální autokláv s PTFE vložkou
- Potenciostat Bio-Logic, VSP-300
- pH metr digitální, Mettler Toledo, FiveEasy Plus FP20
- Elektronový rastrovací mikroskop JEOL JSM-7600 FESEM
- FTIR spektrometr Nicolet iS 10

### 2.3. PŘÍPRAVA VZORKŮ A ROZTOKŮ

Prvním krokem samotné přípravy bylo nařezání vzorků slitiny hořčíku na rozměry  $20 \times 20 \times 5$  mm. Tento proces byl proveden pomocí metalografické pily Discotom 6 se speciálním řezným kotoučem na neželezné kovy (10S25).

Dalším krokem v pořadí bylo broušení nařezaného materiálu. Samotný proces byl uskutečněn pomocí metalografické brusky Kompakt 1031. Broušení bylo provedeno ve dvou fázích, kdy nejprve došlo k hrubšímu zbroušení povrchu pomocí brusného papíru na bázi SiC o zrnitosti  $800 \text{ zrn/cm}^2$  a následně ještě jemnějším papírem, konkrétně se zrnitostí  $1200 \text{ zrn/cm}^2$ .

Po zbrúsení povrchu byl materiál opláchnut destilovanou vodou a následně ještě ethanolem, popř. isopropanolem a vysušen horkým vzduchem.

## **2.4. HYDROTERMÁLNÍ SYNTÉZA Mg(OH)<sub>2</sub> POVLAKU**

Pro přípravu povlaku Mg(OH)<sub>2</sub> byly připraveny roztoky NaOH, KOH a LiOH o koncentracích 1 mol/l a 0,1 mol/l. Jednotlivé roztoky o objemu 100 ml byly nality do PTFE vložky, do které se položil broušený vzorek slitiny AZ31. Uzavřená vložka byla následně umístěna do ocelového autoklávu, jehož uzávěr byl pečlivě zašroubován. Autokláv byl vložen do pece vyhřáté na 120 °C, přičemž reakční časy hydrotermální syntézy byly 2 h, 4 h, 8 h, 12 h a 24 h.

## **2.5. SEM-EDS ANALÝZA**

SEM-EDS analýza byla provedena za účelem povrchové analýzy povlaku, který na slitině hořčíku vznikl v důsledku hydrotermální syntézy. Byl použit elektronový rastrovací mikroskop JEOL JSM-7600 FESEM. Prvková analýza připraveného ochranného filmu byla uskutečněna pomocí energiově disperzního spektrometru (EDS) a vyhodnocení poté proběhlo s využitím softwaru AZtec, který výsledky rovnou převedl na atomová a hmotnostní procenta zastoupených prvků v daném místě.

## **2.6. POTENCIODYNAMICKÉ ZKOUŠKY**

Vzorky slitiny AZ31 se vzniklým Mg(OH)<sub>2</sub> povlakem byly následně podrobeny potenciodynamickým zkouškám. Na tyto testy byla používána korozní cela s tříelektrodovým uspořádáním. Jako pracovní elektroda vystupoval zkoumaný vzorek, jehož jedna část byla obroušena, aby došlo k vodivému spojení s měděnou částí sloužící k upevnění zkoumaného vzoru v korozní cele. Následně byla do cely umístěna referenční nasycená kalomelová elektroda (SCE). Jako pomocná elektroda sloužila platinová síťka. Na přístroji Bio-Logic, VSP-300 bylo nastaveno požadované rozmezí měření, na závěr byla cela zaplněna elektrolytem o objemu 200 ml a bylo spuštěno měření. Používaným roztokem byl 0,15M NaCl. Měření bylo rozděleno do dvou částí, kdy v první části docházelo k ustálení elektrického potenciálu v časovém intervalu jedné hodiny. Poté následovala potenciodynamická polarizace, která probíhala v rozsahu -200 mV až 500 mV vůči ustálenému potenciálu s rychlostí 1 mV/s.

## **2.7. FTIR SPEKTROSKOPIE**

Složení ochranného povlaku bylo zkoumáno pomocí spektrometru Nicolet iS10.

Na tuto analýzu byly použity celkem tři vzorky všechny o stejné koncentraci, tj. 1M, ale lišící se v použitých prekurzorech (NaOH, KOH, LiOH). Postup spočíval v tom, že nejprve byla z daného vzorku pomocí skalpelu odstraněna ochranný povlak, jenž byl hydrotermálně syntetizován. Získaný jemný prášek byl následně umístěn na diamantový krystal. Bylo spuštěno měření a došlo k vykreslení infračerveného spektra v rozsahu 4000-400 cm<sup>-1</sup> s rozlišením 1 cm<sup>-1</sup>. Proměřovalo se 128 skenů. Porovnáním s referenčními látkami bylo zjištěno, které sloučeniny připravená vrstva obsahovala.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUSE

#### 3.1. HODNOCENÍ POVRCHU POMOCÍ SEM

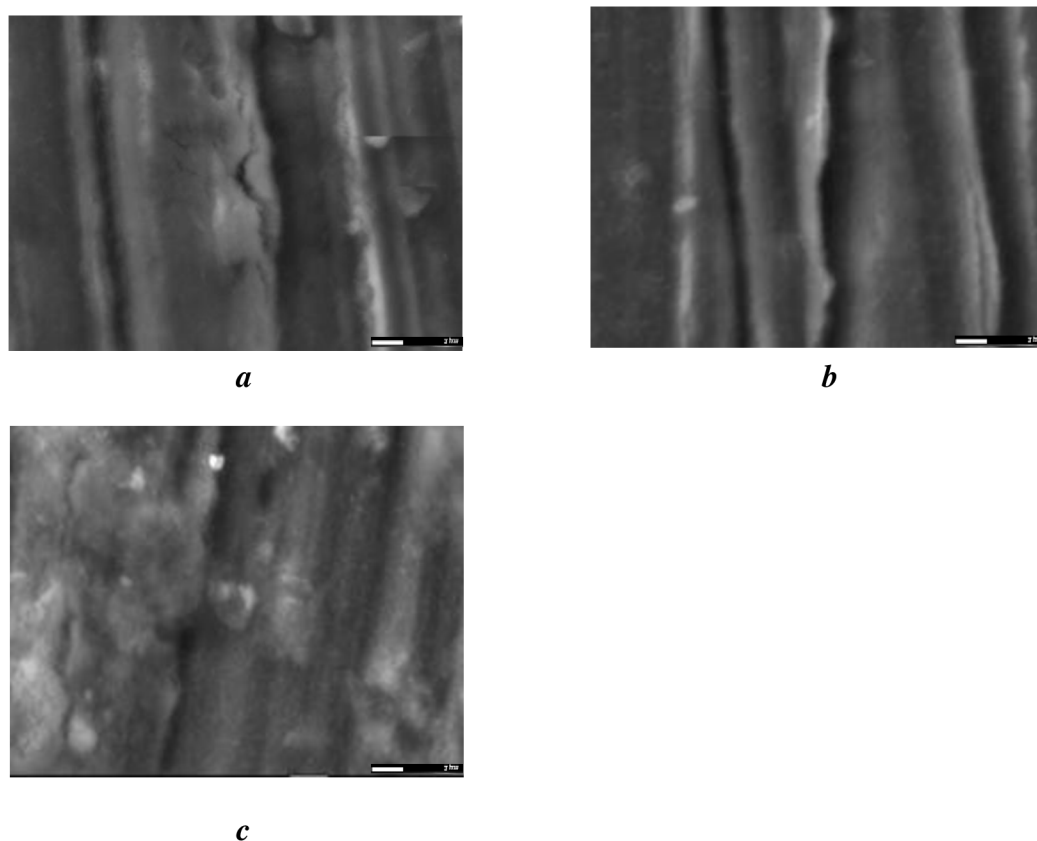
Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byly sledovány připravené povlaky  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  na hořčíkové slitině AZ31, a to pro jednotlivé prekurzory (viz. Obrázek č. 8).

Na snímku *a* lze vidět povrch povlaku připraveného v prostředí 1M NaOH, který byl tvořen velmi malého počtu krystalů hydroxidu hořečnatého. Můžeme rovněž vidět trhlinu na substrátu, která mohla vzniknout během přípravy povlaku, nebo v průběhu SEM analýzy. Na snímku jsou znatelné i rýhy, jež vznikly v důsledku přípravy materiálu (při broušení).

Snímek *b* ukazuje povrch povlaku připraveného v 1M KOH. Opět vznikly velmi jemné jehličky hydroxidu hořečnatého, které oproti snímku *a* jsou lépe viditelné. Opět stejně jako na předchozím snímku jsou zřetelné rýhy po broušení.

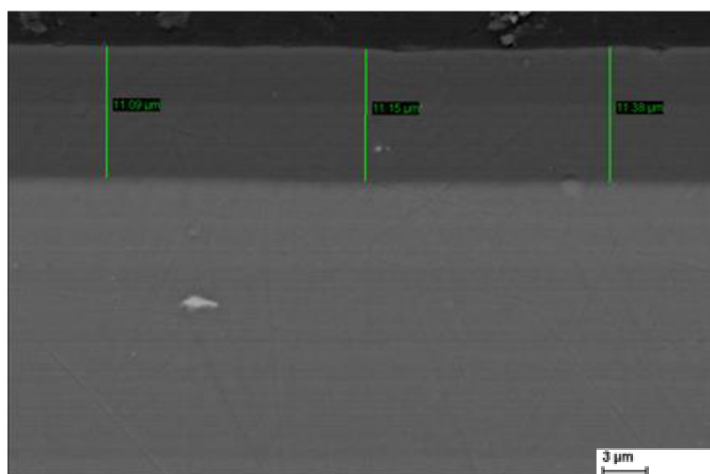
Obrázek *c* znázorňuje morfologie povlaku připraveného v 1M LiOH, na kterém je možné pozorovat nejen jemné krystalky, ale také větší útvary krystalků  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . I zde jsou patrné rýhy po broušení.

Mezi jednotlivými povlaky nebyly pozorované žádné významné rozdíly, které by naznačovaly, že příprava povlaku  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  je odvislá od použitého roztoku prekurzoru.

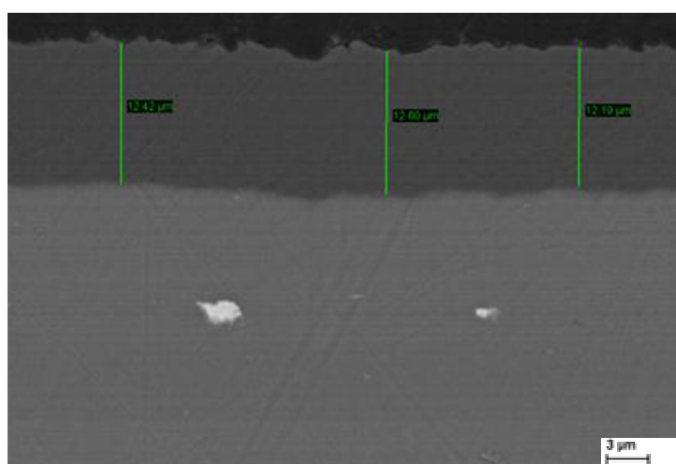


**Obrázek č. 8:** Snímky připravených povlaků  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  pořízených pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (použité prekurzory: a – 1M NaOH, b – 1M KOH, c – 1M LiOH, zvětšeno 10 000 x, měřítko odpovídá 1  $\mu\text{m}$ )

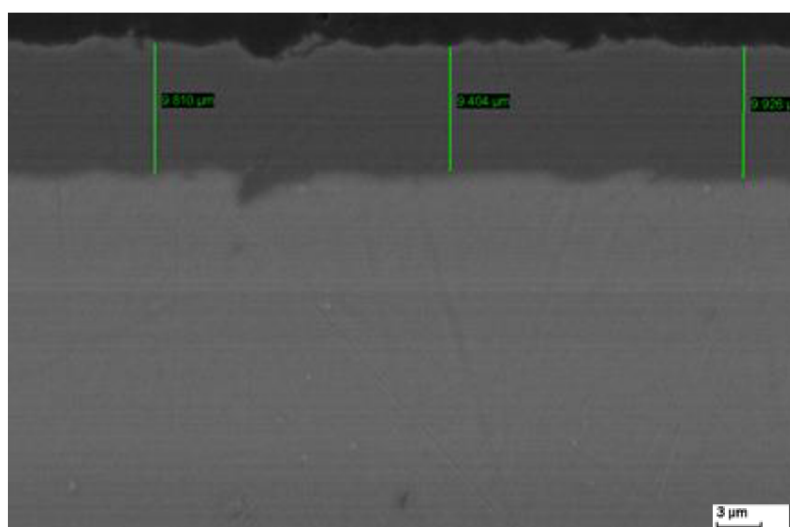
Dále byl proveden kolmý řez tří připravených vzorků s vrstvou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , která byla syntetizována v 1M NaOH, KOH a LiOH po dobu 24 h. Byla změřena šířka ochranného filmu. Ve všech třech případech byla připravena vrstva  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  o velmi podobných rozměrech. Z obrázků je patrné, že nejsilnější povlak, tj.  $(12,40 \pm 0,17) \mu\text{m}$ , vznikl v prostředí 1M KOH a naopak nejslabší,  $(9,71 \pm 0,23) \mu\text{m}$ , v podmínkách, kdy byl použit 1M LiOH. V případě 1M NaOH měl připravený povlak tloušťku  $(11,22 \pm 0,12) \mu\text{m}$ . Rozdíl v rozměrech byl ca  $3 \mu\text{m}$ , avšak tloušťka povlaku se může lišit podle místa měření, nerovnostmi, náhodnými faktory při přípravě povlaku apod. Lze tedy zobecnit, že povlaky připravené při  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  a 24 h v autoklávu dosahují tloušťky asi 10 mikrometrů bez ohledu na použitý prekurzor. Dosažené výsledky lze srovnat s článkem [42], kde autoři použili stejné podmínky, tj.  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , ochrannou vrstvu připravovali rovněž 24 h ovšem s jiným prekurzorem ( $1\text{M Na}_2\text{CO}_3$ ). Podařil se jim získat povlak o tloušťce  $1,78 \mu\text{m}$ , tedy téměř 7x tenčí oproti naší nejsilnější vrstvě. Rozdíl mohl vzniknout např. použitým výchozím materiálem, kdy v jejich případě pracovali s hořčikovou slitinou ZK60, což by ukazovalo, že tloušťka povlaku je silně odvislá od použitého materiálu, na kterém se tvoří povlak  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .



**Obrázek č. 9:** Snímek připraveného povlaku  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , syntetizovaného v prostředí 1M NaOH v čase 24 h (zvětšeno 5000 x)

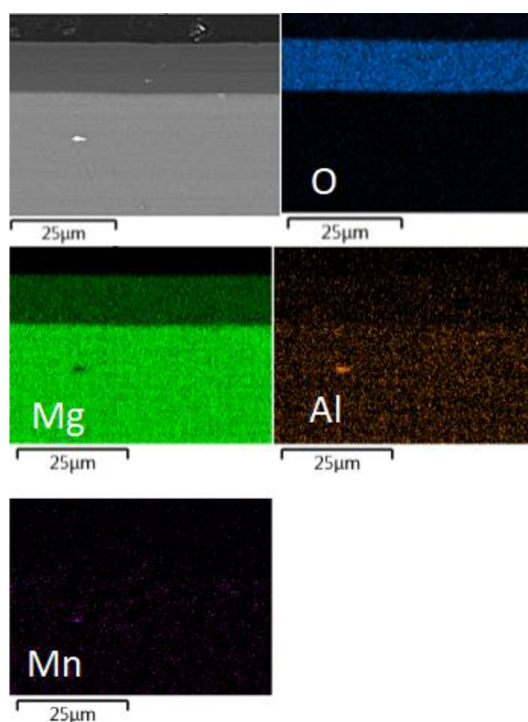


**Obrázek č. 10:** Snímek připraveného povlaku  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , syntetizovaného v prostředí 1M KOH v čase 24 h (zvětšeno 5000 x)



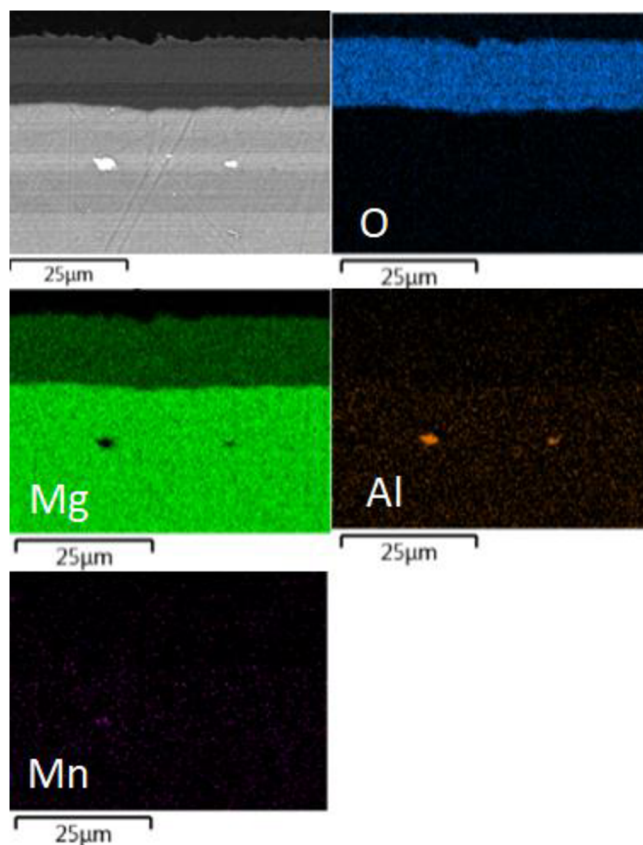
**Obrázek č. 11:** Snímek připraveného povlaku  $Mg(OH)_2$ , syntetizovaného v prostředí 1M LiOH v čase 24 h (zvětšeno 5000 x)

Následně bylo provedeno tzv. prvkové mapování u všech tří vzorků, které umožňuje jednoznačně rozlišit připravený povlak (bohatý na kyslík a chudší na hořčík v porovnání se substrátem) od hořčíkové slitiny AZ31. Ve všech případech je tedy viditelné, že ochranná vrstva byla tvořena atomy kyslíku a hořčíku, což dle očekávání odpovídá  $Mg(OH)_2$  a jak bylo potvrzeno ostatních analýz. V obrázku č. 13 je uprostřed substrátu patrná oblast se výrazným výskytem hliníku. Jedná se o fázi  $Al_xMn_y$ .

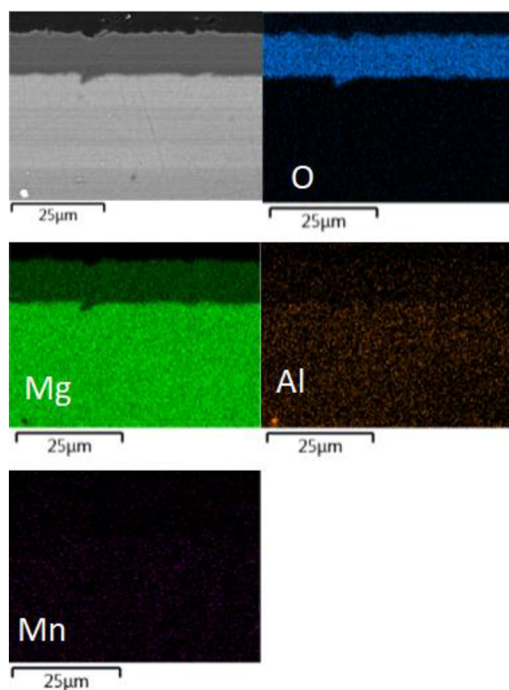


**Obrázek č. 12:** Prvkové mapování připraveného povlaku  $Mg(OH)_2$ , syntetizovaného v prostředí 1M NaOH





**Obrázek č. 13:** Prvkové mapování připraveného povlaku  $Mg(OH)_2$ , syntetizovaného v prostředí 1M KOH



**Obrázek č. 14:** Prvkové mapování připraveného povlaku  $Mg(OH)_2$ , syntetizovaného v prostředí 1M LiOH



### 3.2. VYHODNOCENÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ POVLAKU POMOCÍ EDS

S pomocí energeticky-disperzního spektrometru (EDS) bylo určeno prvkové složení povlaků u zkoumaných vzorků pro jednotlivé prekurzory.

Tabulka č. 5 se vztahuje ke povlaku připraveného v 1M NaOH (viz obrázek 1a). Dle předpokladů se očekávalo, že nejvíce zastoupenými prvky by měly být hořčík a kyslík, jelikož dochází ke vzniku hydroxidu hořečnatého ve formě ochranného filmu. Po EDS analýze se domněnka potvrdila a zjistilo se, že zaměřená oblast obsahovala 54,35 % hm. kyslíku a 43,72 % hm. hořčíku. Bylo detekováno i nepatrné množství sodíku, který pocházel z prekurzoru a rovněž i malá část hliníku, který byl obsažen ve slitině. Ostatní prvky zastupovaly 1,19 % hm. a byly tvořeny především uhlíkem a manganem. Uhlík pochází ze vzdušného CO<sub>2</sub>, jenž byl rozpuštěn v roztoku a přítomnost manganu mohla vzniknout tím, že používaný autokláv nebyl důkladně vyčištěn a v průběhu syntézy rovněž zreagoval s hořčíkovou slitinou. Atomový poměr kyslíku a hořčíku byl 2:1, což odpovídá chemickému složení Mg(OH)<sub>2</sub>.

*Tabulka č. 5 : EDS analýza pro vzorek připravený pomocí 1M NaOH*

1M NaOH		
Prvek	Hmotnostní procenta (%)	Atomová procenta (%)
O	54,35	64,74
Mg	43,72	34,27
Na	0,39	0,32
Al	0,35	0,25
C	0,79	0,30
Mn	0,40	0,12

Tabulka č. 6 se vztahuje ke povlaku připraveného v 1M KOH (viz obrázek 1b). Opět bylo očekávání, že největší zastoupení bude mít hořčík a kyslík. Stejně jako v předchozím případě, tomu tak i bylo. Hořčíku bylo detekováno prakticky stejné množství, konkrétně 43,71 % hm a kyslíku bylo zjištěno nepatrn více, 55,45 % hm. V malém množství byl objeven i hliník, kterého bylo 0,47 % hm. a draslík, opět pocházející z hydroxidu, jehož bylo 0,18 % hm, tedy méně než polovina množství zjištěného sodíku u prvního vzorku. 0,19 % hm. zastupoval uhlík, který pocházel ze vzdušného CO<sub>2</sub> stejně jako v předchozím vzorku. Atomový poměr kyslíku a hořčíku opět velmi dobře odpovídal poměru 2:1, což indikuje přítomnost Mg(OH)<sub>2</sub>.

*Tabulka č. 6 : EDS analýza pro vzorek připravený pomocí 1M KOH*

1M KOH		
Prvek	Hmotnostní procenta (%)	Atomová procenta (%)
O	55,45	65,51
Mg	43,71	33,99
Al	0,47	0,33
K	0,18	0,08
C	0,19	0,09

Tabulka č. 7 se odkazuje na povlaku připravený v 1M LiOH (viz obrázek 1c). Stejně jako u předchozích dvou vzorků bylo detekováno velké množství kyslíku a hořčíku. Konkrétně hořčíku bylo zaznamenáno 41,56 % hm., což je nejmenší množství ze všech tří analyzovaných vzorků. Kyslík byl v dané oblasti detekován v 56 % hm. a hliník v 0,36 % hm. Ostatní prvky měly ze všech analýz nejvyšší zastoupení, konkrétně 2,08 % hm. To bylo způsobeno tím, že velkou část tvoří lithium, které bylo obsaženo v prekurzoru použitým na přípravu povlaku a metodou EDS nelze určit. Opět hojně mezi ostatními prvky byl zastoupený uhlík a tentokrát byl detekován ve stopovém množství společně s manganem i vápník.

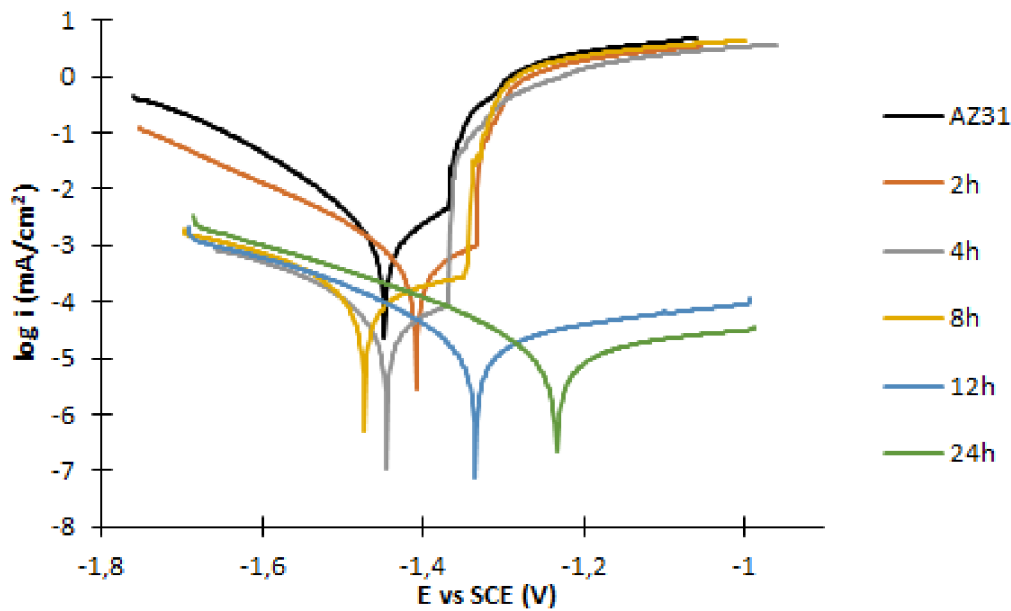
*Tabulka č. 7: EDS analýza pro vzorek připravený pomocí 1M LiOH*

1M LiOH		
Prvek	Hmotnostní procenta (%)	Atomová procenta (%)
O	56,15	66,56
Mg	41,56	32,47
Al	0,36	0,25
C	0,89	0,44
Mn	0,18	0,09

### 3.3. POTENCIODYNAMICKÁ POLARIZACE (PDP)

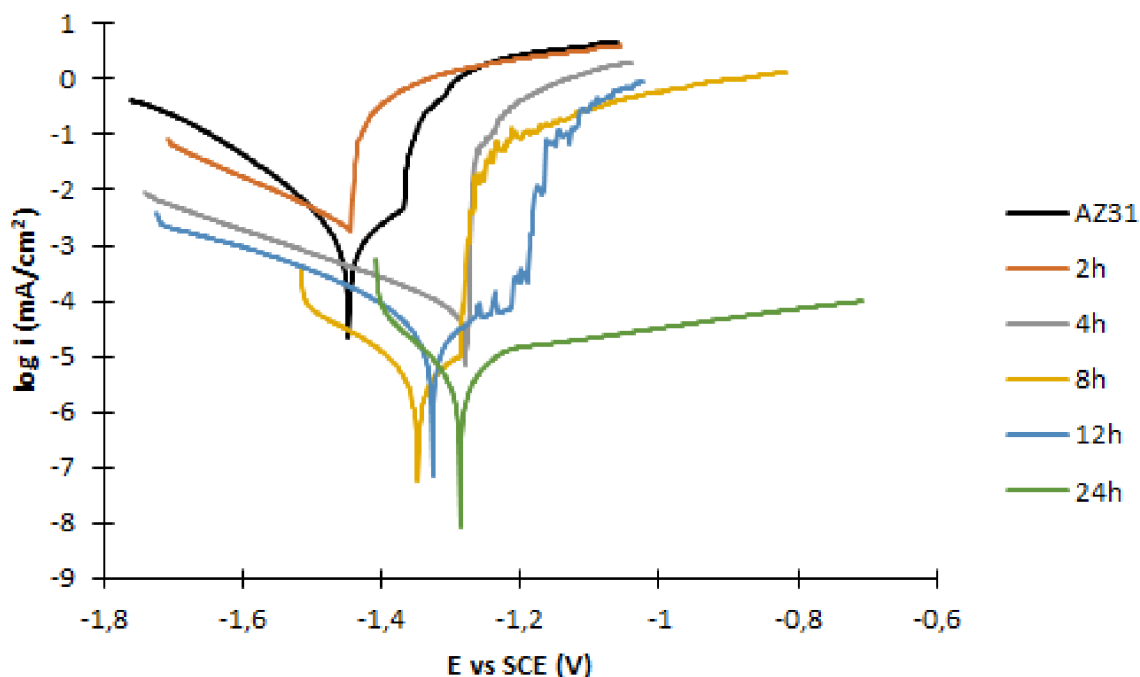
Potenciodynamická polarizace posloužila v našem případě k objasnění, zda-li připravená  $Mg(OH)_2$  ochranná vrstva na hořčikové slitině zlepšila či zhoršila korozní odolnost vůči nijak neošetřené slitině AZ31. Díky této metodě byly získány hodnoty korozního potenciálu  $E_{kor}$  a korozní proudové hustoty  $i_{kor}$ . Korozní potenciál je termodynamickou veličinou, tudíž nám udává, zda-li zkoumaný materiál bude mít vyšší či nižší tendenci ke korozi a nelze z něj zjistit rychlost koroze. Pokud získaná data  $E_{kor}$  vycházejí více ke kladným hodnotám, tak to znamená, že materiál, který zkoumáme, bude mít nižší tendenci ke korozi v daném prostředí a naopak. Rychlost koroze je přímo úměrná korozní proudové hustotě, pro kterou platí, že čím je hodnota  $i_{kor}$  vyšší, tím zkoumaný vzorek podléhá korozi rychleji a naopak, když je hodnota  $i_{kor}$  nižší, tím je rychlost koroze vzorku pomalejší. Vyhodnocení získaných dat probíhalo tak, že katodická větev potenciodynamické křivky byla proložena přímkou, hodnotou  $E_{kor}$  byla vedena kolmice a z průsečíku bylo zjištěno výsledné  $i_{kor}$ .

### 3.3.1. PDP v roztoku NaOH



*Obrázek č. 15: Potenciodynamické křivky pro vzorky s ochrannou vrstvou hydroxidu hořečnatého připravenou pomocí 0,1M NaOH a pro neupravený vzorek slitiny AZ31*

Potenciodynamické křivky pro 0,1M roztok NaOH ukazují, že korozní potenciál rostl směrem ke kladným hodnotám u vzorků s delší dobou syntézy povlaku a hodnoty korozní proudové hustoty naopak klesaly směrem k nižším hodnotám, což bylo žádoucí. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u 12h a 24h vzorku. Z grafu je ovšem patrné, že katodická větev byla velmi dlouhá oproti např. 8h vzorku, to mohlo být způsobeno tím, že v průběhu měření OCP mohlo dojít k porušení ochranné vrstvy a elektrodový potenciál poklesnul až na hodnotu, jež odpovídala hořčíkové slitině a na to poté navazující měření PDP mohlo být tímto dějem ovlivněno. Lze tedy říct, že 2h, 4h a 8h vzorek se choval v korozním prostředí téměř totožně jako nijak neošetřená hořčíková slitina AZ31 a výraznějších korozních odolností bylo dosaženo pouze u vzorků s delší dobou syntézy povlaku (tj. 12h a 24h).



**Obrázek č. 16:** Potenciodynamické křivky pro vzorky s ochrannou vrstvou hydroxidu hořečnatého připravenou pomocí 1M NaOH a pro neupravený vzorek slitiny AZ31

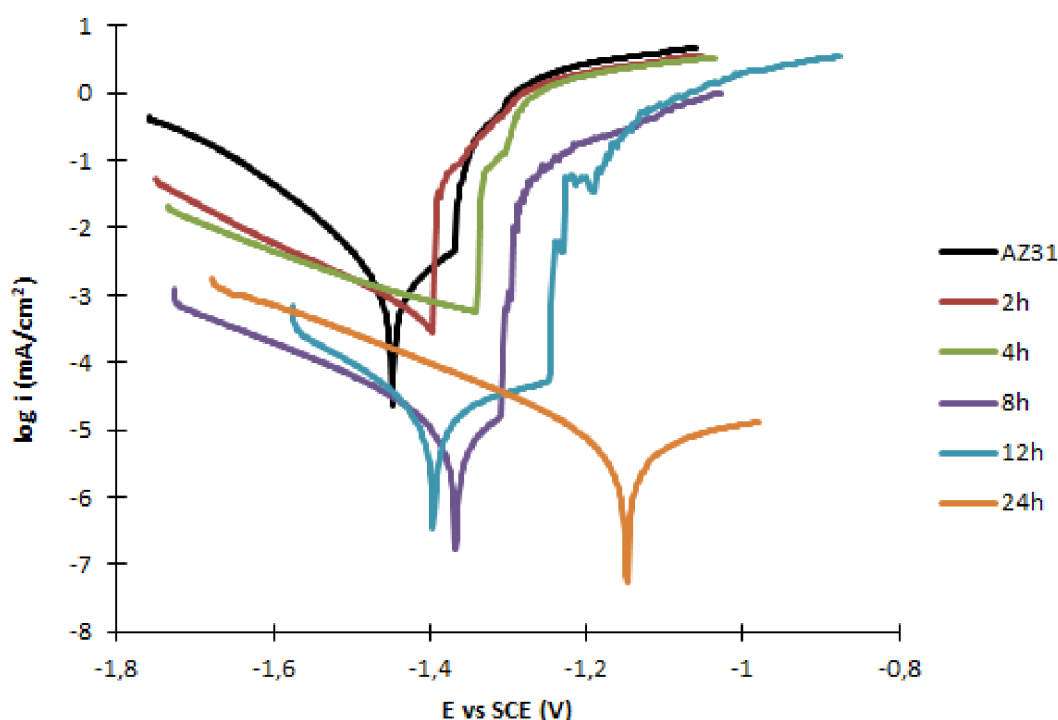
Potenciodynamické křivky pro 1M roztok NaOH ukazují, že nejlepších výsledků bylo dosaženo u 8h, 12h a 24h vzorku. Oproti hořčíkové slitině AZ31 došlo k posunutí korozního potenciálu směrem ke kladným hodnotám podobně jako u 0,1M roztoku NaOH. V tomto měření ovšem došlo k výraznějšímu poklesu korozní proudové hustoty, což vypovídá, že rychlost koroze u 8h, 12h a 24 vzorku byla výrazněji snížena. Nejnižší hodnoty korozní proudové hustoty bylo dosaženo u 24h vzorku.

**Tabulka č. 8 :** Hodnoty  $E_{kor}$  a  $i_{kor}$  pro vzorky s ochrannou vrstvou připravenou za určitý čas pomocí 0,1M a 1M NaOH

Zkoumaný vzorek	$t$ (h)	$E_{kor}$ (V)	$i_{kor}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
AZ31	0	-1,45	1,84
0,1 M NaOH	2	-1,41	0,64
	4	-1,45	0,06
	8	-1,47	0,17
	12	-1,34	0,02
	24	-1,23	0,01
1 M NaOH	2	-1,45	2,57
	4	-1,28	0,08
	8	-1,35	0,01
	12	-1,33	0,04
	24	-1,29	0,004

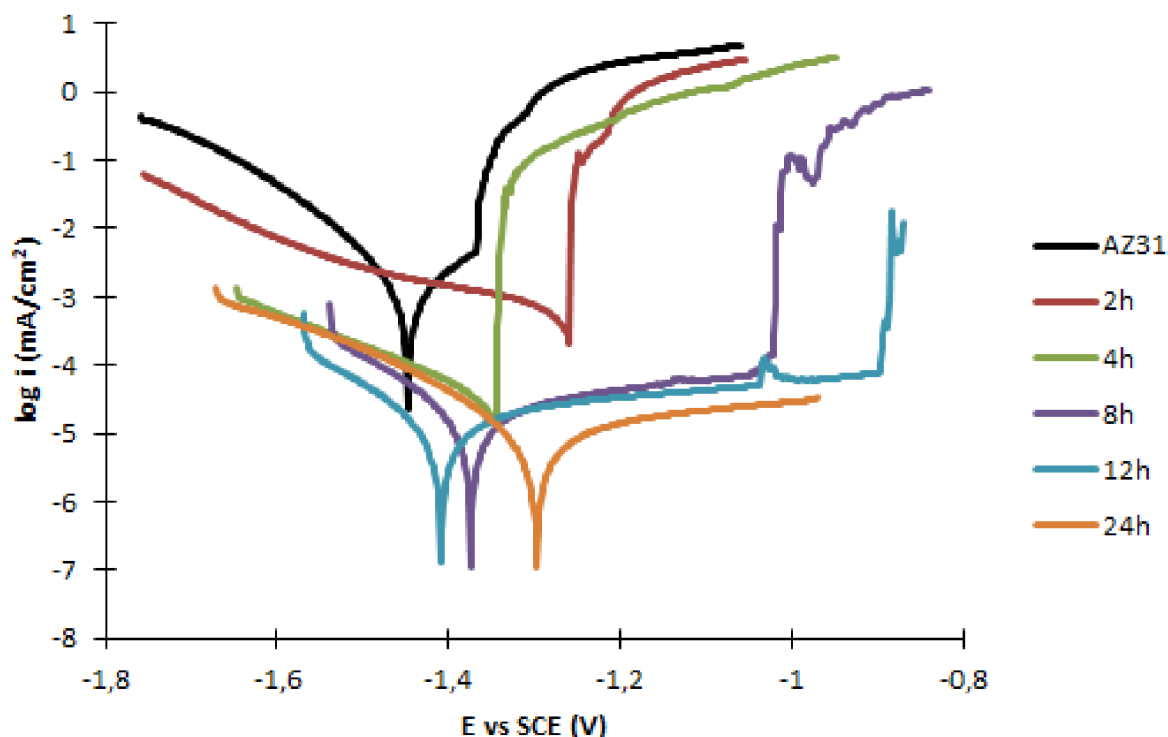
Tabulka č. 8 se prakticky odkazuje na výsledky, které již byly popsány pod potenciodynamickými křivkami pro 0,1M a 1M roztok NaOH. Lze vidět, že u obou koncentrací docházelo k rostoucímu trendu  $E_{kor}$  a ke snižování hodnot  $i_{kor}$  v závislosti na době přípravy povlaku. Nejlepší korozní odolnost byla obdržena pro roztok 1M NaOH po 24 h, kdy korozní proudová hustota byla asi 460x vyšší. Pravděpodobně to souvisí s tvorbou jemnějších krystalků  $Mg(OH)_2$ , čímž mohlo dojít k zabránění vzniku porů, a k vytvoření silnější vrstvy povlaku. Nejnižší korozní odolnost byla pozorována u 1M a 0,1 M NaOH po 2 hodinách, což lze vysvětlit nedostatečnou délkou času k tvorbě povlaku.

### 3.3.2. PDP v roztoku KOH



*Obrázek č. 17: Potenciodynamické křivky pro vzorky s ochrannou vrstvou hydroxidu hořečnatého připravenou pomocí 0,1M KOH a pro neupravený vzorek slitiny AZ31*

Z potenciodynamických křivek pro 0,1M KOH si lze všimnout, že pouze 24h vzorek výrazněji vybočoval hodnotou elektrodového potenciálu a korozní proudové hustoty. Ostatní vzorky měly velmi podobné korozní potenciály s hořčíkovou slitinou AZ31.



**Obrázek č. 18:** Potenciodynamické křivky pro vzorky s ochrannou vrstvou hydroxidu hořečnatého připravenou pomocí 1M KOH a pro neupravený vzorek slitiny AZ31

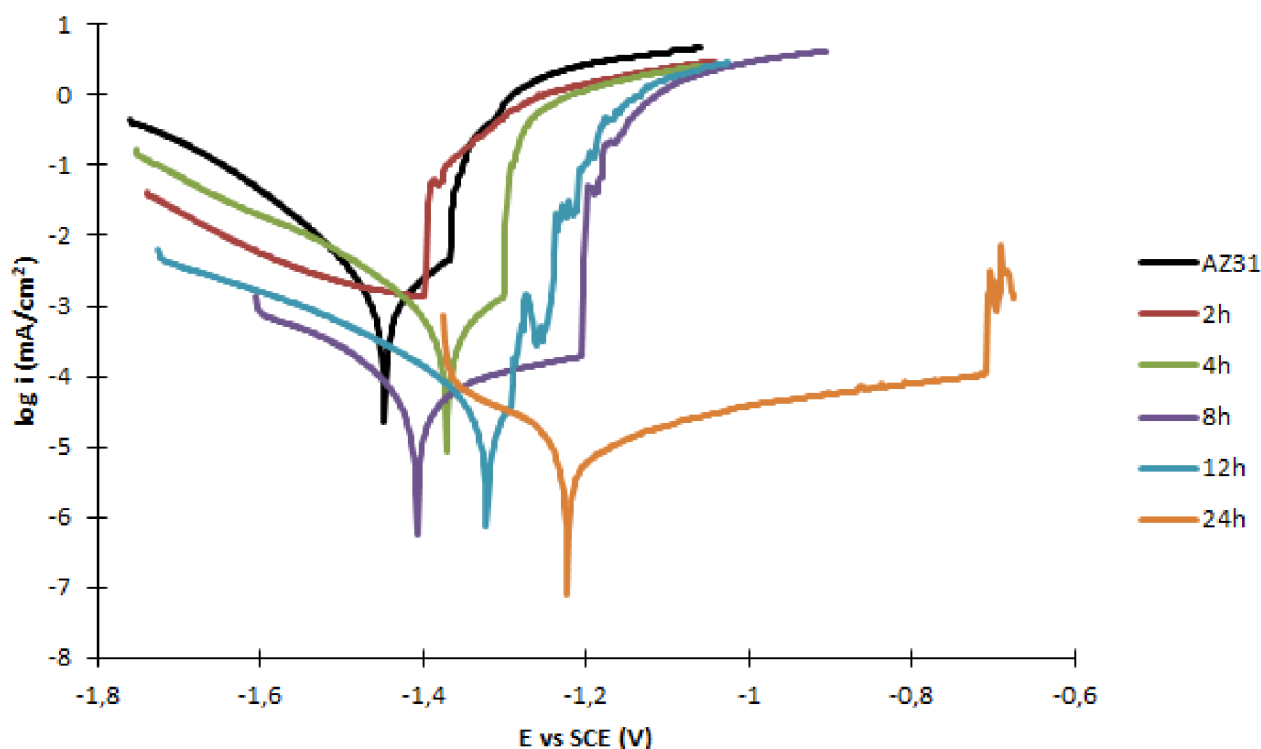
Potenciodynamické křivky pro 1M KOH nám ukazují, že 24h vzorek se nevychýlil svým potenciálem tak příliš, jako tomu bylo u 0,1M KOH a přiblížil se tak 8h a 12h vzorku. Jejich korozní proudová hustota byla prakticky stejná, rozdíl byl v potenciálu, který měl opět více kladný 24h vzorek. Pokud bychom srovnali všechny vzorky s referenční slitinou, tak můžeme říct, že potenciál u všech připravených roztoků byl vždy kladnější než hořčíková slitina AZ31 a korozní proudová hustota se snížila pouze u 8h, 12h a 24h vzorku, 4h vzorek se vyznačoval stejnou hodnotou jako AZ31 a u 2h vzorku dokonce došlo ke zvýšení korozní proudové hustoty.

**Tabulka č. 9 :** Hodnoty  $E_{kor}$  a  $i_{kor}$  pro vzorky s ochrannou vrstvou připravenou za určitý čas pomocí 0,1M a 1M KOH

Zkoumaný vzorek	$t$ (h)	$E_{kor}$ (V)	$i_{kor}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
AZ31	0	-1,45	1,84
0,1 M KOH	2	-1,40	0,47
	4	-1,34	0,51
	8	-1,37	0,01
	12	-1,40	0,02
	24	-1,15	0,004
1 M KOH	2	-1,26	0,67
	4	-1,35	0,03
	8	-1,37	0,015
	12	-1,41	0,011
	24	-1,30	0,008

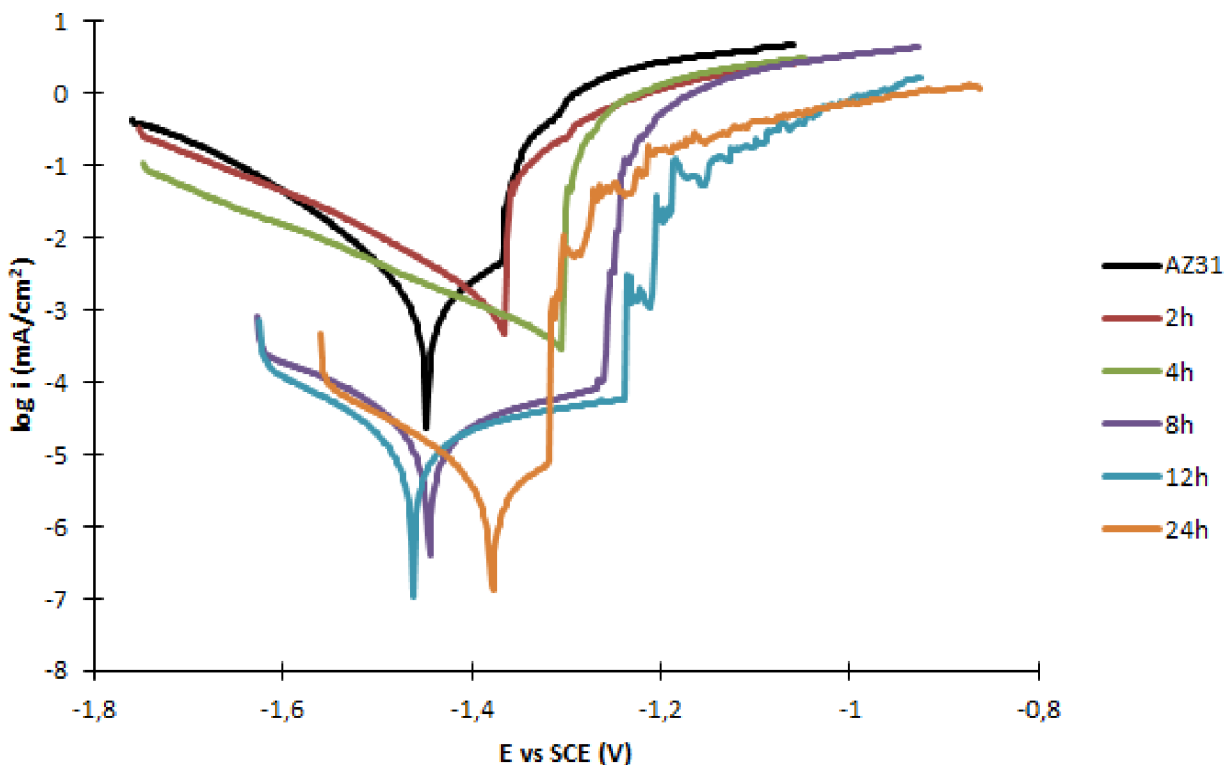
Jak je patrné z tabulky č.9 a jak bylo již dříve konstatováno, tak všechny vzorky bez ohledu na jejich syntézní podmínky se vyznačovaly kladnější hodnotou  $E_{kor}$ , tudíž měly nižší tendenci ke korozi než referenční slitina AZ31 a  $i_{kor}$  mělo veskrze klesající trend, což značilo, že rychlost koroze se snížila. Nejnižší korozní odolnost byla pozorována u 0,1 M a 1 M KOH po 24 h přípravy. Tento pokles korozní proudové hustoty byl o tři řády. Tedy podobný tomu, jak byl pozorovaný v případě prekurozoru NaOH.

### 3.3.3. PDP LiOH



**Obrázek č. 19:** Potenciodynamické křivky pro vzorky s ochrannou vrstvou hydroxidu hořečnatého připravenou pomocí 0,1M LiOH a pro neupravený vzorek slitiny AZ31

Graf potenciodynamických křivek pro vzorky připravené v 0,1M LiOH ukazuje, že opět veškeré vzorky, bez ohledu na dobu syntézy, se vyznačovaly kladnějšími hodnotami elektrodového potenciálu než základní hořčiková slitina AZ31. Co se týče korozní proudové hustoty, tak téměř u všech vzorků probíhala koroze pomaleji než u referenčního vzorku až na 2h vzorek, který podléhal korozi podobně rychle. Opět jako jako v předchozích případech měl nejlepší korozní vlastnosti vzorek, který byl syntetizován v autoklávu 24h, kdy jeho elektrodový potenciál byl významně posunut ke kladným hodnotám a korozní proudová hustota byla výrazně snížena.



**Obrázek č. 20:** Potenciodynamické křivky pro vzorky s ochrannou vrstvou hydroxidu hořečnatého připravenou pomocí 1M LiOH a pro neupravený vzorek slitiny AZ31

Z potenciodynamických křivek pro 1M LiOH je zřejmé, že při tomto měření nedošlo k výraznému posunu elektrodového potenciálu směrem ke kladným hodnotám, jako tomu bylo u předchozích měření. Značně se zde ovšem snížila korozní proudová hustota u 8h, 12h a 24h vzorku vzhledem k referenční slitině AZ31. Je zajímavé, že u 2h a 4h vzorku probíhá koroze rychleji než u hořčíkové slitiny a zároveň elektrodový potenciál je posunut lehce ke kladným číslům. Je zde ovšem velká pravděpodobnost, že v takto krátké syntézní době nebyla připravena příliš silná vrstva, ale pouze tenký film. Ten v korozním prostředí mohl být celkem snadno poškozen a koroze mohla pokračovat směrem k substrátu.

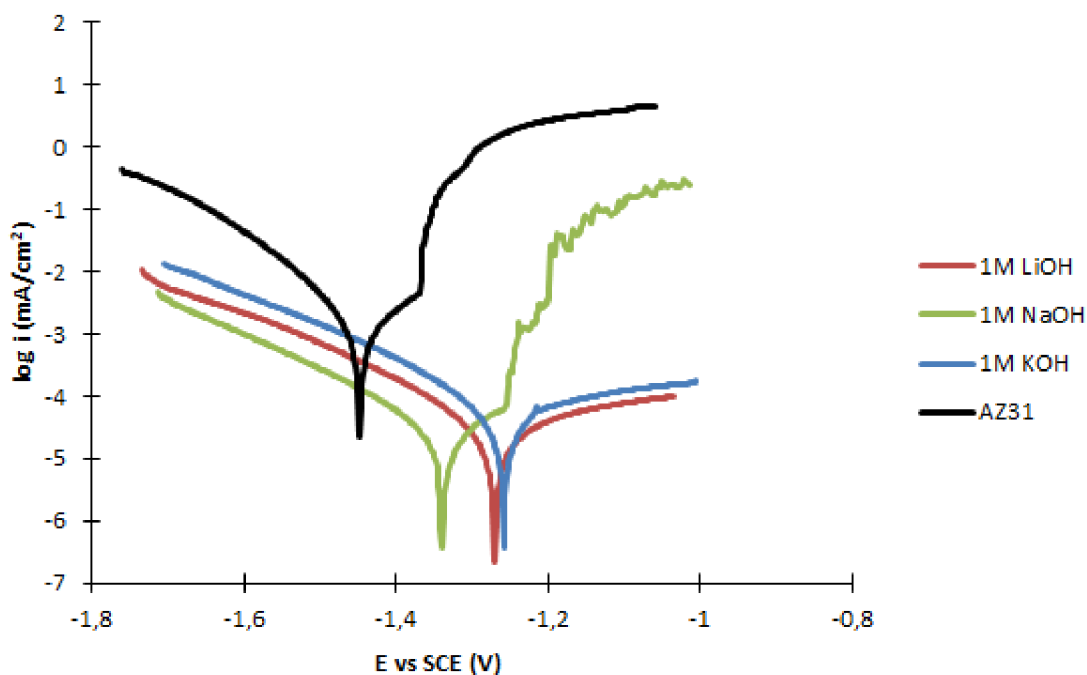
**Tabulka č. 10 :** Hodnoty  $E_{kor}$  a  $i_{kor}$  pro vzorky s ochrannou vrstvou připravenou za určitý čas pomocí 0,1M a 1M LiOH

Zkoumaný vzorek	$t$ (h)	$E_{kor}$ (V)	$i_{kor}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
AZ31	0	-1,45	1,84
0,1 M LiOH	2	-1,40	0,10
	4	-1,37	0,62
	8	-1,41	0,06
	12	-1,32	0,05
	24	-1,22	0,01
1 M LiOH	2	-1,37	1,15
	4	-1,31	0,42
	8	-1,46	0,02
	12	-1,46	0,01
	24	-1,38	0,005



Z tabulky č. 10 lze vidět, že u většiny zkoumaných vzorků došlo k posunu elektroodového potenciálu ke kladným číslům. Zajímavé ovšem je, že v případě 8h a 12h vzorku 1M LiOH byla hodnota  $E_{kor}$  takřka totožná s referenční slitinou, tudíž tendence ke korozi z termodynamického hlediska u těchto vzorků byla podobná jako u AZ31. Hodnoty pro  $i_{kor}$  měly opět ve většině případů klesající tendenci (značící nižší korozní rychlost daného materiálu). Přičemž nejlepší korozní vlastnosti v 0,15 M NaCl dosahovala povlak připravený v 1M LiOH po 24h.

### 3.3.4. PDP pro vzorky s měřením OCP v rozsahu 24 h



**Obrázek č. 21:** Potenciodynamické křivky, získané po měření OCP v rozmezí 24 h, pro vzorky s ochrannou vrstvou hydroxidu hořečnatého připravenou pomocí různých prekurzorů

V tomto případě měření PDP byly použity vzorky, u kterých probíhala syntéza povlaku 24 hodin, a to z toho důvodu, že u nich byl nejsilnější ochranný film, jenž samotný substrát nejlépe chránil před korozi. Z potenciodynamických křivek (obr. č. 21) si lze prohlédnout, že u všech tří vzorků došlo vzhledem k referenčnímu vzorku k posunutí korozního potenciálu směrem ke kladným hodnotám a korozní proudová hustota oproti referenčnímu vzorku významněji klesla. Rozdíl ovšem mezi jednotlivými kationty je zanedbatelný. Vzorek s ochrannou vrstvou připravenou v prostředí 1M LiOH se choval v korozním prostředí prakticky totožně jako vzorek připravený v 1M KOH. U posledního vzorku (1M NaOH) je viditelné, že korozní potenciál byl zápornější oproti předchozím dvěma, a to o 0,08 V s hodnotou korozní proudové hustoty se jednotlivé vzorky výrazně nelišily. Tento rozdíl je však minimální a v rámci statistické chyby.

*Tabulka č. 11 : Hodnoty  $E_{kor}$  a  $i_{kor}$  pro vzorky s ochrannou vrstvou připravenou za 24h v jednotlivých prekurzorech*

Zkoumaný vzorek	$t$ (h)	$E_{kor}$ (V)	$i_{kor}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
1M LiOH	24	-1,27	0,03
1M KOH	24	-1,26	0,05
1M NaOH	24	-1,34	0,03

Z tabulky č. 11 vyplývá to samé, co již bylo komentováno u potenciodynamických křivek. Tedy korozní potenciál u všech tří vzorků byl naměřen nižší než u slitiny AZ31 a výrazně nižší hodnoty byly získány i u korozní proudové hustoty.

### **3.3.5. PDP srovnání**

Veškeré získané potenciodynamické křivky můžeme navzájem porovnat, a to zda-li dochází k vyšší či nižší korozní odolnosti v závislosti na koncentraci, čase nebo na typu použitého prekurzoru.

Pokud se nejprve zaměříme, zda-li koncentrace prekurzoru nějak ovlivnila korozní odolnost připraveného materiálu. Lze říct, že ve srovnání 24h vzorků vyšší koncentrace alkalického hydroxidu posunula korozní potenciál směrem k záporným hodnotám, což by naznačovalo vyšší tendenci materiálu ke korozi a pokud se podíváme na korozní proudovou hustotu, tak zde naopak ve většině případů došlo k poklesu těchto hodnot, což značí nižší rychlost koroze, tudíž pozitivní efekt. Jestliže srovnáme vliv koncentrace 24h vzorků s referenční, neupravenou slitinou AZ31, tak ve všech případech vidíme, že došlo k posunu elektrodového potenciálu směrem ke kladným hodnotám a korozní proudová hustota rovněž ve všech případech vyšla nižší než u referenčního vzorku. Můžeme tedy konstatovat, že koncentrace prekurzorů významně neovlivnila korozní chování. Ve všech případech došlo k zlepšení korozivodnosti materiálu.

Velmi důležitým faktorem, který významně ovlivnil korozivní vlastnosti materiálu byl čas určený k samotné hydrotermální syntéze povlaku. Ze všech potenciodynamických křivek je patrné, že čím delší byla doba syntézy, tím lepší korozivní odolnost daný vzorek měl. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u 8h, 12h a především u 24h vzorků. Pokud se zaměříme a porovnáme 24h vzorky s referenční slitinou, tak vidíme, že korozní potenciál se ve všech případech výrazně posunul ke kladným hodnotám a korozní proudová hustota značně klesla k záporným číslům, což opět značí mnohem lepší korozní vlastnosti připravených vzorků oproti slitině AZ31.

Ještě se zaměříme, zda-li typ použitého prekurzoru ovlivnil korozní chování. Když opět srovnáme všechny potenciodynamické křivky, tak vidíme, že typ hydroxidu, jenž byl použit na syntézu ochranné vrstvy, nijak významně neovlivnil korozní vlastnosti finálního materiálu. Ve většině případů došlo ke zlepšení korozních vlastností oproti hořčíkové slitině AZ31 bez ohledu na použitý prekurzor.

Z hlediska zkoumaných parametrů (čas, koncentrace a prekurzor) se ukazuje, že pro přípravu povlaku  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  je vhodné použít 24h a koncentraci 1M roztoku hydroxidů bez ohledu na

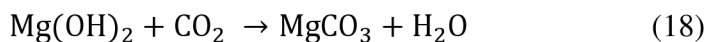
kation. Ukázalo se, že kation hydroxidu neovlivňuje vlastnosti povlaku  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (alespoň z makroskopického hlediska).

### 3.4. FTIR SPEKTROSKOPIE

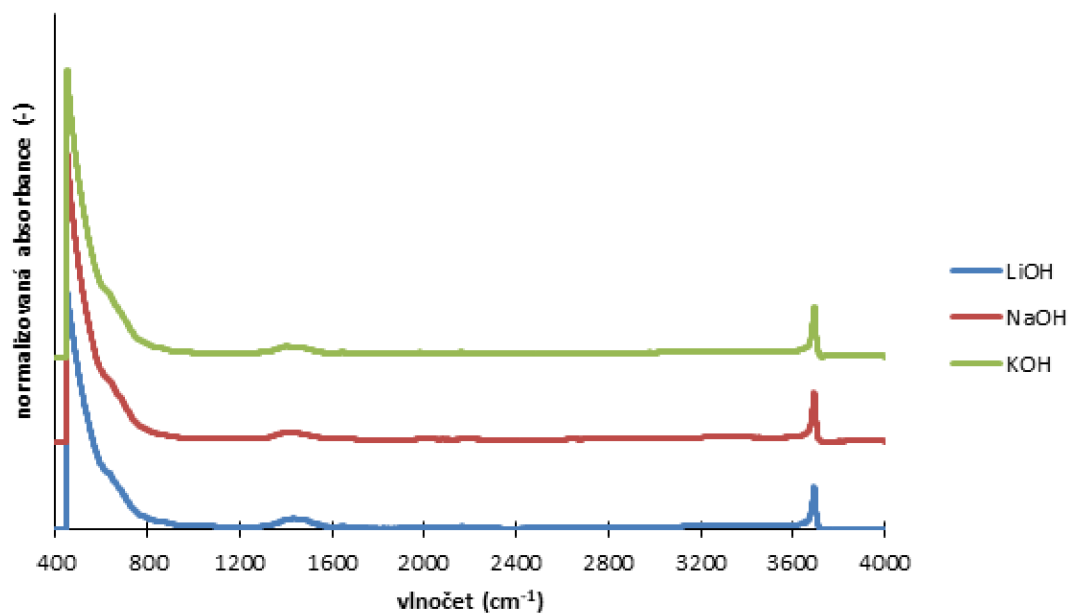
Metoda FTIR spektroskopie nám pomohla určit jaké sloučeniny obsahovala námi připravená ochranná vrstva na hořčíkové slitině AZ31.

V obrázku č. 22 jsou vidět infračervená spektra pro jednotlivé ochranné povlaky v závislosti na použitém kationtu hydroxidu. Jedná se o závislost normalizované absorbance na vlnočtu. Patrné jsou tři píky. První kolem hodnoty  $450\text{ cm}^{-1}$ , druhý pak přibližně u  $1400\text{ cm}^{-1}$  a poslední u hodnoty  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Naměřená spektra jsme porovnali s referenčními vzorky hydroxidu hořečnatého a uhličitanu vápenatého. (obrázek č. 23)

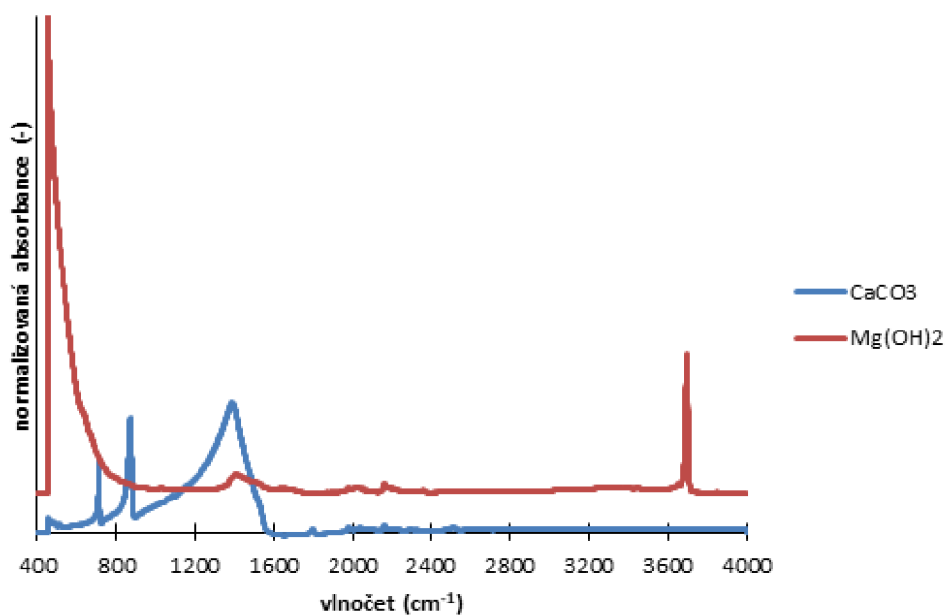
Po srovnání je zřejmé, že první ( $450\text{ cm}^{-1}$ ) a třetí ( $3700\text{ cm}^{-1}$ ) pík se vztahuje k hydroxidu hořečnatému. Druhý pík pravděpodobně k uhličitanům ( $1400\text{ cm}^{-1}$ ), konkrétně k  $\text{MgCO}_3$ , případně uhličitanu daného prekursoru (např.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Můžeme tedy s jistotou říct, že při použití hydroxidu sodného, draselného i lithného na přípravu ochranné vrstvy, dochází ke vzniku hydroxidu hořečnatého, jak bylo zjištěno EDS analýzou, ale zároveň i uhličitanu hořečnatého, ev. (např.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . uhličitanu se mohly syntetizovat rovněž při hydrotermálních podmínkách společně s  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Nejprve mohlo docházet ke vzniku hydroxidu hořečnatého, který se ovšem vlivem rozpuštěného vzdušného oxidu uhličitého v roztoku přeměňoval v čase na uhličitan hořečnatý. Samotná reakce je popsána následující chemickou rovnicí:



Z infračerveného spektra je také patrné, že pásy pro uhličitanu měly vyšší intenzitu v případě povlaku připraveného v prostředí  $\text{LiOH}$ . To by mohlo znamenat, že kationty  $\text{Li}^+$  mohly ochotněji reagovat s rozpuštěným  $\text{CO}_2$  na uhličitanu, nebo podporovat přeměnu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  na uhličitan hořečnatý. Se vzdušným oxidem uhličitým reagoval hydroxid lithný za vzniku uhličitanu hořečnatého.



*Obrázek č. 22: Infračervené spektrum připravených ochranných povlaků dle typu použitého prekurzoru*



*Obrázek č. 23: Infračervené spektrum pro referenční vzorky*

## ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývala přípravou a charakterizací hydroxidu hořečnatého na povrchu hořečkové slitiny AZ31 v závislosti na použitém kationtu hydroxidu. Samotná příprava ochranné vrstvy tvořené hydroxidem hořečnatým byla uskutečněna pomocí tzv. hydrotermální syntézy v autoklávu při teplotě 120 °C. Byly použity celkem tři alkalické hydroxidy (sodný, draselný a lithný) o koncentracích 0,1 mol/l a 1 mol/l.

Připravené vzorky byly následně podrobeny jednotlivým analytickým metodám. Nejprve byla zkoumána morfologie a velikost připravených krystalů hydroxidu hořečnatého na slitině AZ31, a to pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM). Následně bylo zjišťováno díky energiově-disperznímu spektrometru (EDS) prvkové zastoupení u připravených povlaků. Poté byly zkoumány korozivní vlastnosti připravených vzorků metodou potenciodynamické polarizace (PDP) a na závěr byla ještě provedena FTIR spektroskopie, která nám pomohla určit, z jakých sloučenin se námi připravené ochranné povlaky skládaly.

Při SEM analýze nebyla pozorována zřetelná morfologie povrchu, což mohlo být zapříčiněno velmi jemnými krystalky hydroxidu hořečnatého. Při zkoumání šířky povlaku u jednotlivých vzorků nebyly spatřeny nijak významné odlišnosti, tloušťka se pohybovala okolo 10 mikrometrů. Rozdíl v jednotlivých ochranných povlacích byl 3 μm.

EDS analýza nám potvrdila, že ochranná vrstva byla složena především z hořečíku a kyslíku, kdy docházelo ke vzniku oxidu/hydroxidu hořečnatého. V nepatrném množství byly objeveny i prvky pocházející z prekurzorů (Na, K), také hliník, jenž byl součástí samotné slitiny a poté i ostatní prvky ve stopovém množství, konkrétně uhlík, který mohl patřit k uhličitánům, jenž mohly rovněž v průběhu syntézy vznikat. Dále pak mangan, který pocházel ze substrátu jako minoritní legující prvek.

Velká pozornost byla kladena na potenciodynamické zkoušky, tedy na korozní odolnost připraveného materiálu. Jako korozní prostředí byl použit roztok chloridu sodného o koncentraci 0,15 mol/l. Byly proměřeny všechny vzorky o různých časech syntézy povlaku, tj. 2h, 4h, 8h, 12h a 24h a také pro jednotlivé použité alkalické hydroxidy (NaOH, KOH, LiOH) o koncentracích 0,1 mol/l a 1 mol/l. Ze získaných potenciodynamických křivek byly vyčteny hodnoty  $E_{kor}$  a  $i_{kor}$ , jež nám udávaly tendenci materiálu ke korozi a také samotnou rychlost koroze. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u vzorků, u nichž byla ochranná vrstva syntetizována 24h. V srovnání s referenční slitinou AZ31 došlo u připravených 24h vzorků k výraznému posunu hodnoty  $E_{kor}$  ve směru ke kladným hodnotám (nižší tendence ke korozi) a také k poklesu hodnoty  $i_{kor}$  směrem k zápornějším číslům (nižší rychlost koroze). Byla udělány i korozní testy pro vzorky syntetizované v prostředí 1M NaOH, KOH a LiOH po dobu 24 h, u nichž byl ovšem rozdíl, že měření OCP probíhalo 24 h oproti jedné hodině jako tomu bylo v ostatních případech. Výsledky opět dokázaly, že připravené vzorky měly lepší antikorozi vlastnosti než referenční vzorek AZ31, a že během 24 h nedošlo k narušení povlaku, který by měl za následek pokles korozní odolnosti.

Na samotný závěr jsme díky FTIR spektroskopii dokázali potvrdit, že připravený ochranný povlak byl tvořen především hydroxidem hořečnatým, ale byl zároveň detekován i uhličitan hořečnatý (případně uhličitan daného prekurzoru), který s největší pravděpodobností vznikl reakcí hydroxidu daného kovu se vzdušným oxidem uhličitým, jenž byl rozpuštěn v roztoku alkalického hydroxidu používaného na hydrotermální syntézu.

Touto prací nebylo prokázáno, že morfologie, velikost krystalů  $Mg(OH)_2$ , šířka ochranné vrstvy a ani samotná korozní odolnost samotného materiálu by byla ovlivněna kationtem daného hydroxidu použitého na přípravu filmu.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] BARTHELMY, David. *Mineral Species containing Magnesium*. In: *Mineralogy database* [online]. 2010 [cit. 2012-06-20]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>
- [2] JURSIK, František. *Anorganická chemie kovů. 1. vyd.* Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002. ISBN 80-7080-504-8.
- [3] HONZA, Jaroslav a Aleš MAREČEK. *Chemie pro čtyřletá gymnázia - 1.díl.* (třetí opravené vydání). Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 1998. 124 s. ISBN 80-7182-055-5.
- [4] HOUSECROFT, Catherine E. a A. G. SHARPE. *Anorganická chemie*. Přeložil David SEDMIDUBSKÝ, přeložil Ondřej BENEŠ, přeložil Karel HANDLÍŘ, přeložil Petr HOLZHAUSER, přeložil Irena HOSKOVCOVÁ, přeložil Jaroslava KALOUSOVÁ, přeložil Jan KOTEK, přeložil Václav SLOVÁK, přeložil Jarmila ŠPIRKOVÁ, přeložil Miroslav VLČEK. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [5] DUTTA, Sujay Kumar a Dharmesh R. LODHARI. Magnesium. In: DUTTA, Sujay Kumar a Dharmesh R. LODHARI. *Extraction of Nuclear and Non-ferrous Metals* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2018, 2018-11-25, s. 155-166 [cit. 2023-03-06]. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. ISBN 978-981-10-5171-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-10-5172-2\_12
- [6] TAKEDA, Osamu, Tetsuya UDA a Toru H. OKABE. *Rare Earth, Titanium Group Metals, and Reactive Metals Production*. In: *Treatise on Process Metallurgy* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 995-1069 [cit. 2023-03-06]. ISBN 9780080969886. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-096988-6.00019-5
- [7] BUĚDAYCI, Mehmet, Ahmet TURAN, Murat ALKAN a Onuralp YÜCEL. *Magnesium Production from Calcined Dolomite via the Pidgeon Process*. In: DOBRZAŃSKI, Leszek A., George E. TOTTEN a Menachem BAMBERGER, ed. *Magnesium and Its Alloys* [online]. First edition. | Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis Group, [2020] | Series: Metals and alloys: CRC Press, 2019, 2019-8-1, s. 47-56 [cit. 2023-03-06]. ISBN 9781351045476. Dostupné z: doi:10.1201/9781351045476-3
- [8] EHRENBERGER, Simone & SCHMID, Stephan & SONG, Shaobo & FRIEDRICH, Horst. (2008). *Status and potentials of magnesium production in China: Life cycle analysis focussing on CO<sub>2</sub>eq emissions*. Proceedings of the 65th Annual World Magnesium Conference.
- [9] KUMAR, D. Sameer, C. Tara SASANKA, K. RAVINDRA a K.N.S. SUMAN. *Magnesium and Its Alloys in Automotive Applications – A Review*. *American Journal of Materials Science and Technology* [online]. 2015 [cit. 2023-03-06]. ISSN 21631239. Dostupné z: doi:10.7726/ajmst.2015.1002
- [10] ZHI, Peixuan, Leixin LIU, Jinke CHANG, Chaozong LIU, Qiliang ZHANG, Jian ZHOU, Ziyu LIU a Yubo FAN. *Advances in the Study of Magnesium Alloys and Their Use in*

*Bone Implant Material. Metals* [online]. 2022, **12**(9) [cit. 2023-03-06]. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met12091500

[11] NEITE, G., KUBOTA K., HIGASHI K. a HEHMANN F., *Structure and Properties of Nonferrous Alloys*. VCH. 1996

[12] ASTM E8-04. *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. ASTM International, 2004

[13] ASMIH. Committee, General Introduction. *ASM Speciality Handbook: Aluminium and Aluminium Alloys*. ASM International, 1993

[14] BRIJESH Prasad a BHINGOLE P P . Critical assessment of strengthening mechanism of magnesium alloys: Review. *Advanced Materials Proceedings* [online]. 2021, **2**(11), 734-744 [cit. 2023-03-05]. ISSN 2002-441X. Dostupné z: doi:10.5185/amp.2017/859

[15] ASTM B951-11. *Standard Practice for Codification of Unalloyed Magnesium and Magnesium-Alloys, Cast and Wrought*. West Conshohocken: ASTM International, 2011..

[16] ČSN EN 1754 (421482). *Hořčík a slitiny hořčíku - Systém označování pro anody, ingoty a odlitky - Značky materiálu a číselné označení materiálu*. Praha: Český normalizační institut, 2016.

[17] CZERWINSKI, F. *Magnesium Injection Molding*. Ontario: Springer, 2008. ISBN 978- 0-387-72528-4.

[18] BENEŠ, Antonín, František DRASTÍK, Zdeněk HOSTINSKÝ, Jaroslav KOUTSKÝ a Josef NĚMEC. *Nauka o kovech*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1974, 355 s. ISBN 04-403-74.

[19] FRIEDRICH, Horst E. a Barry L. MORDIKE, ed. *Magnesium technology: metallurgy, design data, applications*. Berlin: Springer, c2006. ISBN 3-540-20599-3.

[20] YANG, You, Yongbing LIU, Shuying QIN a Yi FANG. *High Cycle Fatigue Properties of Die-Cast Magnesium Alloy AZ91D with Addition of Different Concentrations of Cerium*. *Journal of Rare Earths* [online]. 2006, **24**(5), 591-595 [cit. 2023-03-05]. ISSN 10020721. Dostupné z: doi:10.1016/S1002-0721(06)60170-1

[21] KIEŁBUS, Andrzej. *Microstructure and Properties of Casting Magnesium Alloys Designed to Work in Elevated Temperature*. In: TAŃSKI, Tomasz, Wojciech BOREK a Mariusz KRÓL, ed. *Magnesium Alloys - Selected Issue* [online]. IntechOpen, 2018, 2018-12-19 [cit. 2023-03-05]. ISBN 978-1-78984-375-0. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.80291

[22] DARGUSCH, Matthew S., Ketil PETTERSEN, Kazuhiro NOGITA, Mark D. NAVE a Gordon L. DUNLOP. *The Effect of Aluminium Content on the Mechanical Properties and Microstructure of Die Cast Binary Magnesium-Aluminium Alloys*. *MATERIALS TRANSACTIONS* [online]. 2006, **47**(4), 977-982 [cit. 2023-03-05]. ISSN 1345-9678. Dostupné z: doi:10.2320/matertrans.47.977



- [23] ZHENG Wei-Chao., LI Schuang-shou., TANG Bin., ZENG Da-ben., *Microstructure and properties of Mg-Al binary alloys*. China Foundry, Vol. 3, No. 4
- [24] DRÁPAL, J., KUCHAR, L., TOMAŠEK, K., TROJANOVA, Z. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík-příměs*. Ostrava: VŠB Ostrava, 2004. ISBN 80-248-0579-0.
- [25] ROUČKA, J. *Metalurgie neželezných slitin*. Brno: CERM, 2004. ISBN 80-214-2790-6.
- [26] BANNOUR, S., K. ABDERRAZAK, S. MATTEI, J. E. MASSE, M. AUTRIC a H. MHIRI. The influence of position in overlap joints of Mg and Al alloys on microstructure and hardness of laser welds. *Journal of Laser Applications* [online]. 2013, **25**(3) [cit. 2023-05-18]. ISSN 1042-346X. Dostupné z: doi:10.2351/1.4792615
- [27] AVEDESIAN., MICHAEL M., BAKER H., *ASM speciality handbook: magnesium and magnesium alloys*. ASM international, 1999
- [28] DALOZ, D., P. STEINMETZ a G. MICHOT. *Corrosion Behavior of Rapidly Solidified Magnesium-Aluminum-Zinc Alloys*. *CORROSION* [online]. 1997, **53**(12), 944-954 [cit. 2023-03-05]. ISSN 0010-9312. Dostupné z: doi:10.5006/1.3290279
- [29] JINGYUAN, Yu, Wang JIANZHONG, Li QIANG, Shang JIAN, Cao JIANMING a Sun XUDONG. *Effect of Zn on Microstructures and Properties of Mg-Zn Alloys Prepared by Powder Metallurgy Method*. *Rare Metal Materials and Engineering* [online]. 2016, **45**(11), 2757-2762 [cit. 2023-03-05]. ISSN 18755372. Dostupné z: doi:10.1016/S1875-5372(17)30035-8
- [30] PERGULERYUZ, M., Chapter 5 - Alloying behavior of magnesium and alloy design, Livre "Fundamentals of magnesium alloy metallurgy"
- [31] ASTM B90 / B90M-15. *Standard Specification for Magnesium-Alloy Sheet and Plate*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
- [32] CHANG, Tien-Chan, Jian-Yi WANG, Chia-Ming O a Shyong LEE. *Grain refining of magnesium alloy AZ31 by rolling*. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2003, 140(1-3), 588-591 [cit. 2016-01-31]. DOI: 10.1016/S0924-0136(03)00797-0. ISSN 09240136. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013603007970>.
- [33] KIM, W.J., J.B. LEE, W.Y. KIM, H.T. JEONG a H.G. JEONG *Microstructure and mechanical properties of Mg-Al-Zn alloy sheets severely deformed by asymmetrical rolling*. *Scripta Materialia* [online]. 2007, 56(4), 309-312 [cit. 2016-01-31]. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.09.034. ISSN 13596462. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646206006932>.
- [34] CAO, Fuyong, Zhiming SHI, Guang-Ling SONG, Ming LIU, Matthew DARGUSCH a Andrej ATRENS. *Influence of hot rolling on the corrosion behavior of several Mg-X alloys*. *Corrosion Science* [online]. 2015, 90, 176-191 [cit. 2016-03-08]. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.10.012. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X14004697>.

- [35] *Multimediální podklady pro studium struktur kovových materiálů*. ÚMVI FSI VUT v Brně [online]. b.r. [cit. 2016-03-08]. Dostupné z: [http://imse.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/phmv/mg\\_tv\\_az31.php](http://imse.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/phmv/mg_tv_az31.php).
- [36] LOOSE, W. S. *Corrosion and protection of magnesium*. ASM Int, Materials Park, OH, 1946, 173.
- [37] AMBAT, Rajan, Naing Naing AUNG a W ZHOU. *Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy*. *Corrosion Science* [online]. 2000, **42**(8), 1433-1455 [cit. 2023-03-06]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/S0010-938X(99)00143-2
- [38] TUNOLD, Reidar, Hans HOLTAN, May-Britt Hägg BERGE, Axel LASSON a Rolf STEEN-HANSEN. *The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions*. *Corrosion Science* [online]. 1977, **17**(4), 353-365 [cit. 2023-03-06]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/0010-938X(77)90059-2
- [39] ESMAILY, M., J.E. SVENSSON, S. FAJARDO, et al. *Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion*. *Progress in Materials Science* [online]. 2017, **89**, 92-193 [cit. 2023-03-06]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2017.04.011
- [40] TAHERI, M., R.C. PHILLIPS, J.R. KISH a G.A. BOTTON. *Analysis of the surface film formed on Mg by exposure to water using a FIB cross-section and STEM-EDS*. *Corrosion Science* [online]. 2012, **59**, 222-228 [cit. 2023-03-06]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2012.03.001
- [41] MALTSEVA, Alina, Viacheslav SHKIRSKIY, Grégory LEFÈVRE a Polina VOLOVITCH. *Effect of pH on Mg(OH)<sub>2</sub> film evolution on corroding Mg by in situ kinetic Raman mapping (KRM)*. *Corrosion Science* [online]. 2019, **153**, 272-282 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2019.03.024
- [42] XU, Ruizhen, Yi SHEN, Jiangshan ZHENG, Qiang WEN, Zhi LI, Xiongbo YANG a Paul K. CHU. *Effects of one-step hydrothermal treatment on the surface morphology and corrosion resistance of ZK60 magnesium alloy*. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2017, **309**, 490-496 [cit. 2023-05-18]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2016.11.111
- [43] JEONG, Hyunju a Yunha YOO. *Synthesis and characterization of thin films on magnesium alloy using a hydrothermal method*. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, **284**, 26-30 [cit. 2023-05-18]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2015.10.039
- [44] JEONG, Hyunju a Jaegdong CHO. *Characterization of films fabricated on AZ31 magnesium alloy by heat treatment and immersion methods*. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2018, **354**, 342-350 [cit. 2023-05-18]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2018.07.110

[45] KE, Chong, Yajie WU, Yao QIU, Junhao DUAN, Nick BIRBILIS a Xiao-Bo CHEN. *Influence of surface chemistry on the formation of crystalline hydroxide coatings on Mg alloys in liquid water and steam systems. Corrosion Science* [online]. 2016, **113**, 145-159 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0010938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2016.10.017

[46] FAN, Xiao-Li, Yuan-Fang HUO, Chang-Yang LI, M. Bobby KANNAN, Xiao-Bo CHEN, Shao-Kang GUAN, Rong-Chang ZENG a Quan-Li MA. *Corrosion resistance of nanostructured magnesium hydroxide coating on magnesium alloy AZ31: influence of EDTA. Rare Metals* [online]. 2019, **38**(6), 520-531 [cit. 2023-05-18]. ISSN 1001-0521. Dostupné z: doi:10.1007/s12598-019-01216-3