

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2016

Jan Pikner



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

HODNOCENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH CHARAKTERISTIK HOŘČÍKOVÉ SLITINY AZ61 PŘIPRAVENÉ METODOU SQUEEZE CASTING

EVALUATION OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF AZ61 MAGNESIUM ALLOY PROCESSED
BY SQUEEZE CASTING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Jan Pikner

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Stanislava Fintová, Ph.D.

BRNO 2016



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:

FCH-BAK0960/2015

Akademický rok: **2015/2016**

Ústav:

Ústav chemie materiálů

Student(ka):

Jan Pikner

Studijní program:

Chemie a chemické technologie (B2801)

Studijní obor:

Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)

Vedoucí práce

Ing. Stanislava Fintová, Ph.D.

Konzultanti:

Ing. Jakub Tkacz, Ph.D.

Název bakalářské práce:

Hodnocení elektrochemických charakteristik hořčíkové slitiny AZ61 připravené metodou squeeze casting

Zadání bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je hodnocení elektrochemických charakteristik hořčíkové slitiny AZ61 vyrobené metodou squeeze casting. Korozní odolnost hořčíkové slitiny AZ61 bude hodnocena pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie a potenciodynamických zkoušek v 0,1 M roztoku NaCl. Cílem práce je posouzení vlivu výroby, chemického složení a struktury hořčíkové slitiny na výsledné elektrochemické charakteristiky.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

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

Jan Pikner
Student(ka)

Ing. Stanislava Fintová, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá elektrochemickou charakterizací korozních vlastností hořčíkové slitiny AZ61 připravené metodou squeeze casting. Teoretická část se zaměřuje na vlastnosti slitiny AZ61, vlivy legujících prvků na hořčíkové slitiny a korozi. Experimentální část se pak zabývá určením elektrochemických charakteristik slitiny AZ61 s různým stavem povrchu v roztoku 0,1 M NaCl. Pomocí potenciodynamických zkoušek byl určen korozní potenciál E_{kor} a korozní proudová hustota i_{kor} . Z elektrochemické impedanční spektroskopie byl určen polarizační odpor slitiny. Na základě naměřených výsledků byl diskutován vliv výroby, chemického složení, struktury a povrchové úpravy (broušení a leštění) na korozní charakteristiky dané slitiny.

ABSTRACT

Bachelor thesis deals with the characterization of electrochemical corrosion properties of AZ61 magnesium alloy prepared by squeeze casting method. The theoretical part of the work focuses on properties of AZ61 alloy, influence of alloying elements on magnesium alloys and corrosion. The practical part of the work deals with electrochemical characteristics of AZ61 alloy with different surface condition in of 0.1 M NaCl solution. Corrosion potential (E_{kor}) and corrosion current density (i_{kor}) were determined by potentiodynamic test. Polarisation resistance was determined by electrochemical impedance spectroscopy. Based on the measured results was discussed the influence of production, chemical composition, structure and surface treatment (grinding and polishing) on corrosion characteristics of the alloy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčíkové slitiny, AZ61, squeeze casting, potenciodynamické zkoušky, elektrochemická impedanční spektroskopie

KEYWORDS

Magnesium alloys, AZ61, squeeze casting, potentiodynamic tests, electrochemical impedance spectroscopy

PIKNER, J. *Hodnocení elektrochemických charakteristik hořčíkové slitiny AZ61 připravené metodou squeeze casting*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Stanislava Fintová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Jan Pikner

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucí mé práce Ing. Stanislavě Fintové, Ph.D. za odborné vedení mé práce, cenné rady a připomínky. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Julianě Drábikové za ochotu a pomoc. Velký dík za podporu při psaní bakalářské práce patří také rodině a přítelkyni.

Tato práce byla podpořena projektem r.č. LO1211, Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně – udržitelnost a rozvoj (Národního programu udržitelnosti I, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy).

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Hořčíkové slitiny	8
2.1.1 Legování hořčíku.....	8
2.1.2 Označování hořčíkových slitin.....	9
2.1.3 Slitina AZ61	10
2.1.4 Metody výroby hořčíkových slitin	11
2.2 Koroze	12
2.2.1 Chemická koroze.....	12
2.2.2 Elektrochemická koroze	13
2.2.3 Kinetika koroze	14
2.2.4 Termodynamika koroze.....	15
2.2.5 Druhy koroze.....	16
2.2.6 Koroze hořčíku a hořčíkových slitin	16
2.2.7 Vliv prostředí na korozní odolnost Mg	17
2.2.8 Protikorozní ochrana	18
2.3 Metody hodnocení korozní odolnosti	18
2.3.1 Potenciodynamická zkouška	18
2.3.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie	20
3. CÍLE PRÁCE	22
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
4.1 Přístroje a pomůcky	23
4.2 Použité chemikálie.....	23
4.3 Příprava vzorků.....	23
4.4 Materiál a metalografická analýza.....	24
4.5 Měření elektrochemických charakteristik a použité parametry.....	24
4.5.1 Potenciodynamické zkoušky	24
4.5.2 Elektrochemická impedanční spektrometrie	24
5. VÝSLEDKY.....	25

5.1	Experimentální slitina AZ61	25
5.2	Potenciodynamické zkoušky	25
5.3	EIS metoda	28
6.	DISKUZE	34
6.1	Rozbor výsledků	34
6.2	Porovnání výsledků	36
7.	ZÁVĚRY	38
8.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	39
9.	SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	41

1. ÚVOD

Vzhledem k neustále snižujícímu se množství železa, mědi a dalších technicky významných kovů se dá očekávat jejich nahrazení jinými, lépe dostupnými materiály. Mezi tyto materiály patří hořčík a jeho slitiny, jejichž využití s každým rokem roste a další nárůst lze předpokládat. Hlavní výhodou hořčíkových slitin je jejich nízká hustota, která je téměř pětkrát nižší než hustota oceli. Dalšími výhodami jsou rozměrová stabilita, recyklovatelnost a biodegradabilita hořčíku, která podporuje budoucí využití hořčíku v medicíně ve formě implantátů, a také nízká toxicita.

Nedostatkem hořčíkových slitin je jejich nízká korozní odolnost, která prozatím brání jejich širšímu použití v konstrukčních oblastech. Ke sledování korozního chování hořčíkových slitin je možné použít elektrochemické zkoušky. Mezi nejpoužívanější elektrochemické metody patří elektrochemická impedanční spektroskopie a potenciodynamická metoda. Kombinací těchto metod je pak možné získat informace o korozních charakteristikách hořčíkových slitin a stanovit vliv jejich chemického složení, stavu povrchu a dalších vlivů. Na základě zjištěného korozního chování materiálů je následně možné tyto vlastnosti upravit. Tyto úpravy je pak možné provést například úpravou chemického složení, struktury nebo změnou stavu povrchu.

Tato práce se zabývá slitinou AZ61 připravenou metodou squeeze casting a jejím korozním chováním v prostředí roztoku 0,1 M chloridu sodného. Zjišťovanými korozními charakteristikami jsou korozní potenciál E_{kor} a korozní proudová hustota i_{kor} zjištěné potenciodynamickou metodou a polarizační odpor R_p zjištěný elektrochemickou impedanční spektroskopí. Takto zjištěné charakteristiky jsou ovlivněny jak metodou přípravy vzorku (mikrostruktura), tak i použitými úpravami povrchu vzorku. V práci byl diskutován převážně vliv povrchové úpravy (broušení a leštění) na korozní charakteristiky dané slitiny.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hořčíkové slitiny

Samotný hořčík je vysoce reaktivní a vyznačuje se nízkou tvrdostí, špatnou tvárností za studena, nízkým modulem pružnosti a nízkou korozní odolností. Proto mají v průmyslu mnohem větší význam jeho slitiny s jinými prvky [1].

2.1.1 Legování hořčíku

Vhodný legující prvek vybíráme podle budoucího použití, tak abychom zlepšili vlastnosti vyrobené slitiny. Legováním je možné ovlivnit pevnost, kujnost, slévatelnost nebo korozní odolnost. Ovlivnění vlastností může být jak pozitivní, tak i negativní a zlepšením jedné vlastnosti může dojít ke zhoršení jiné. Velikost vlivu legujících prvků závisí na jejich obsahu ve slitině. V některých případech je ale významný i vzájemný kombinovaný účinek různých legujících prvků. Maximální obsah je omezen rozpustností daného prvku v tavenině hořčíku [1].

Nejvýznamnějším legujícím prvkem hořčíkových slitin je hliník, který zvyšuje korozní odolnost slitiny. Jeho rozpustnost v tavenině hořčíku činí 12,7 hm. %, avšak nejčastěji se jeho obsah v hořčíkových slitinách pohybuje v rozmezí 3–9 hm. %. Slitiny s obsahem nad 6 hm. % hliníku se dají tepelně zpracovávat. Na druhou stranu hliník může mít i negativní vliv na korozi tím, že snižuje toleranční limit železa. Pokles tohoto limitu je téměř lineární s rostoucím množstvím hliníku [2].

Dalším významným legujícím prvkem je zinek, který zvyšuje pevnost a předchází korozi způsobené přítomností železa, niklu i mědi. Maximální rozpustnost je 6,2 hm. %, ale obvykle se více než 1 hm. % nepoužívá, protože pak dochází ke vzniku vnitřních pnutí a vzniku mikropór [2].

Pozitivní efekt při snižování korozní rychlosti má také zirkonium. Je dokázáno, že slitiny obsahující zirkonium mají lepší korozní odolnost než sloučeniny bez zirkonia. Je to způsobeno tím, že nečistoty spolu se zirkoniem tvoří nerozpustné látky a tím čistí danou slitinu. Dalším důvodem je stabilizace hořčíku v pevném skupenství, čímž se stává méně rozpustným ve vodních rozpouštědlech [2].

Křemík se přidává prakticky jen do sloučenin typu Mg-Al-Si, kde v kombinaci s hořčíkem tvoří Mg_2Si , který zvyšuje pevnost dané slitiny. Korozní potenciál takových slitin odpovídá přibližně hodnotě pro čistý hořčík – 1,65 V [2].

Mangan se velmi často přidává do komerčních slitin, převážně do slitin Mg-Al-Zn ke zlepšení korozní odolnosti. Mangan sám o sobě korozní odolnost sice nezvyšuje, ale redukuje špatný vliv jiných prvků. Tento efekt se využívá například u železa. Princip spočívá v tom, že galvanická aktivita mezi manganem a hořčíkem je nižší než mezi železem a hořčíkem. Dalšími legujícími prvky jsou pak lithium, které jako jediný legující prvek snižuje hustotu slitiny pod hustotu samotného hořčíku [2].

Kovy nevhodné k legování, které naopak vedou ke galvanické korozi a tím zvyšují korozní rychlosť, jsou železo, nikl a měď. Nejvíce zvyšuje korozní rychlosť nikl, ale mnohem častěji

se setkáváme s nečistotami v podobě železa. Limitované množství pro tyto prvky ve slitině není pevně dané, protože závisí na přítomnosti jiných prvků. Například u slitin hořčíku a hliníku je limitované množství železa určováno obsahem mangantu nebo zinku ve sloučenině. Toleranční limit je rovněž ovlivněn způsobem výroby dané slitiny, proto má tlakové lití vyšší toleranci na množství niklu než gravitační lití. V případě, že je toleranční limit překročen, tak dochází k velkému nárůstu korozní rychlosti [2, 3].

2.1.2 Označování hořčíkových slitin

V celosvětovém měřítku se využívá značení slitin podle ASTM (American Society For Testing Materials). Podle této normy se název slitiny skládá z velkých písmen a číslic. První dvě velká písmena značí přísladové prvky podle snižujícího se obsahu těchto prvků, případně podle abecedy pokud je obsah obou legujících prvků ve sloučenině stejný (*tabulka 1*). Číslice potom značí obsah obsažených prvků v hmotnostních % zaokrouhlený na celá čísla. Třetí část označuje stav slitiny. Tyto stavy jsou uvedeny v *tabulkách 2, 3 a 4* [3, 4].

Tabulka 1 *Označení legujících prvků v hořčíkových slitinách* [4]

Písmeno značící daný prvek ve slitině	Značka prvku	Název prvku
A	Al	Hliník
B	Bi	Bizmut
C	Cu	Měď
D	Cd	Kadmium
E		Kovy vzácných zemin
F	Fe	Železo
H	Th	Thorium
K	Zr	Zirkonium
L	Li	Lithium
M	Mn	Mangan
N	Ni	Nikl
P	Pb	Olovo
Q	Ag	Stříbro
R	Cr	Chrom
S	Si	Křemík
T	Sn	Cín
W	Y	Yttrium
Y	Sb	Antimon
Z	Zn	Zinek

Tabulka 2 Označení stavu hořčíkové slitiny [4]

F	Přirozený stav
O	Žíhaný stav
H	Deformačně zpevněný stav
T	Tepelně zpracovaný stav

Tabulka 3 Označení deformačního zpevnění hořčíkové slitiny [4]

H1	Deformačně zpevněná slitina
H2	Deformačně zpevněná slitina a částečně žíhaná
H3	Deformačně zpevněná slitina a stabilizovaná

Tabulka 4 Označení tepelného zpracování hořčíkové slitiny [4]

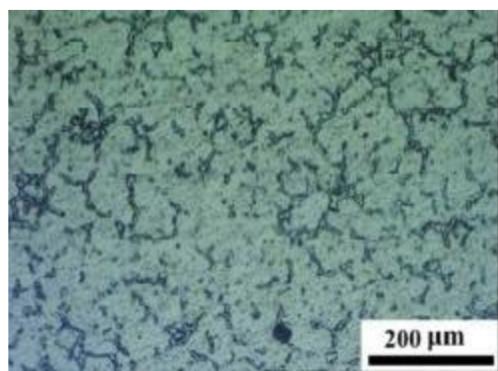
T1	Ochlazování a přirozené stárnutí
T2	Žíhání
T3	Rozpouštěcí žíhání a deformace za studena
T4	Rozpouštěcí žíhání
T5	Ochlazení a umělé stárnutí
T6	Rozpouštěcí žíhání a umělé stárnutí
T7	Rozpouštěcí žíhání a stabilizace
T8	Rozpouštěcí žíhání, deformace za studena a umělé stárnutí
T9	Rozpouštěcí žíhání, umělé stárnutí a deformace za studena
T10	Ochlazení, umělé stárnutí a deformace za studena

2.1.3 Slitina AZ61

V litých slitinách typu AZ se hliník vyskytuje částečně v tuhém roztoku přísadových (legujících) prvků v hořčíku a částečně ve formě γ fáze ($Mg_{17}Al_2$) podél hranic zrn jako část lamelárního eutektika nebo ve formě hrubých částic. Význam γ fáze pak spočívá v tom, že funguje jako bariera a snižuje korozní rychlosť slitiny, ale na druhou stranu může mít i negativní vliv a vytvářet korozní celu – galvanický článek (z důvodu rozdílných elektrodových potenciálů a korozní odolnosti částic a tuhého roztoku přísadových prvků v hořčíku), která urychluje korozi v daném místě. Ve výsledku tak koroze AZ slitin závisí na množství hliníku a morfologii γ fáze [5]. Čím vyšší je obsah hliníku, tím je velikost oblastí tuhého roztoku (dendritů, zrn) menší [6].

Slitina AZ61 obsahuje 6 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku. Díky uvedenému obsahu hliníku je možné tuto slitinu tepelně zpracovávat, na rozdíl od slitiny AZ31. Pevnost v tahu je 284 MPa, což je více než u slitiny AZ31 (260 MPa) a méně než u slitiny AZ80 (336 MPa). Prodloužení je naopak nejvyšší pro slitinu AZ31 (22,5 %), poté následuje AZ61 (14,3 %) a nakonec AZ80 (8,3 %) [6]. Zvyšující se obsah hliníku snižuje tažnost. Z toho plyne, že materiály křehnou, protože na hranicích zrn se nachází intermetalická γ fáze, která je v porovnání s tuhým roztokem křehká [7].

Mikrostruktura slitiny AZ61 lité metodou squeeze casting (lití pod tlakem) je znázorněna na obrázku 1. Tato slitina obsahuje δ fázi (tuhý roztok přísadových prvků v hořčíku) v hořčíku a intermetalickou γ fázi ($Mg_{17}Al_{12}$), která se vyskytuje převážně podél hranic dendritů/zrn. Přítomnost intermetalické fáze je způsobena nerovnoměrným tuhnutím během chlazení. Vlivem tlaku během squeeze casting metody došlo k tomu, že hrubá dendritická struktura typická pro gravitační lití, je nahrazena jemnější strukturou [8].



Obrázek 1 Mikrostruktura slitiny AZ61 připravené metodou squeeze casting [8]

Hodnoty pro prakticky všechny měřitelné mechanické vlastnosti slitiny AZ61 jsou středními hodnotami mezi hodnotami pro slitiny AZ31, AZ91 nebo případně AZ80. Z toho je patrné, že slitina AZ61 si z uvedených slitin zachovává jejich dobré vlastnosti (slévatelnost, tvářitelnost, atd.) a díky nižšímu obsahu legujících prvků dochází k eliminaci jejich negativních vlivů (křehkost, nízká korozní odolnost, atd.) [5, 8].

2.1.4 Metody výroby hořčíkových slitin

Nejpoužívanějšími metodami pro výrobu hořčíkových slitin jsou gravitační lití, tlakové lití, nízkotlaké lití a metoda squeeze casting. Výběr vhodné metody je obvykle určen tvarem, množstvím a požadovanými mechanickými vlastnostmi výsledného produktu [9].

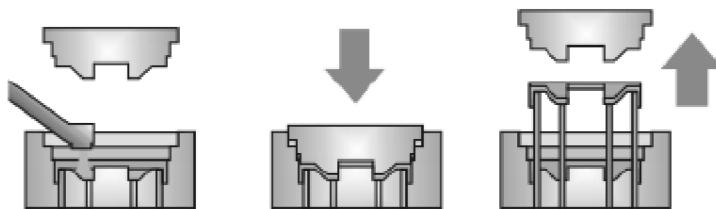
Gravitační lití je poměrně jednoduchá metoda, která se využívá pro výrobu malého množství odlitků. Princip této metody spočívá v nalití taveniny do kovové, případně pískové nebo dřevěné formy, ve které se nechá zatuhnout. Po zatuhnutí dojde k rozbití formy a úpravě vzniklého odlitku. Takto vyrobené odlitky obvykle obsahují nedostatky způsobené nerovnoměrným tuhnutím. Aby se vyhnulo tvorbě mikrosraženin, tak se gravitační lití využívá pro slitiny, kde množství Al nepřesahuje 5 hm. % [9].

Princip tlakového lití spočívá ve vstřikování taveniny vysokým tlakem do dutiny kovové formy, kde následně tuhne pod tlakem. Takto vyrobené odlitky mají jemnou mikrostrukturu a vysokou vnitřní homogenitu. Touto metodou je možné dosáhnout kvalitních tenkostěnných

výrobků. Problémem této metody je oxidace kovu během lití, proto je výhodné použít odlévání do vakuovaných forem, čímž se rovněž vyřeší problém odvodu plynů z formy a nedochází tak ke vzniku bublin v odlitku [9].

Odlévání se během nízkotlakého lití provádí pomocí zvýšeného tlaku nad hladinou kovu, čímž dojde k vytlačování kovu přes trubici vzhůru do formy. Ve formě dochází k tuhnutí a působením tlaku se do tuhnoucího odlitku postupně doplňuje tekutý kov. Přetlak působí po celou dobu tuhnutí. Po ztuhnutí je odlitek vytlačen pomocí vyhazovačů. Nedochází ke kontaktu taveniny se vzduchem, tudíž nedochází ani k její oxidaci. Kvalita takto vyrobených odlitků je velmi vysoká, protože obsahují jen minimum vnitřeků a plynových dutin [9].

Metoda squeeze casting kombinuje výhody gravitačního lití a vysokého tlaku během tuhnutí. Princip této metody je znázorněn na obrázku 2. U této metody dochází k dávkování přesného množství taveniny do spodní části kovové formy. Pomocí horní části formy dojde k uzavření taveniny, na kterou tak působí tlak po celou dobu tuhnutí. Vzniklý odlitek je poté vytlačen z formy pomocí vyhazovačů. Výhodou této metody je jemnozrnná struktura i jemnější intermetalické fáze. Takto vyrobené odlitky proto mají lepší mechanické vlastnosti než jinak odlité výrobky [9].



Obrázek 2 Schéma principu metody squeeze casting[9]

2.2 Koroze

Koroze je fyzikálně chemická reakce mezi materiálem a prostředím. Výsledkem této reakce je trvalá změna materiálu (kov, plast), kdy materiál změní své chemické, fyzikální i mechanické vlastnosti [3].

V případě kovů probíhá koroze samovolně, protože při výrobě čistého kovu je použito velké množství energie, jejíž část se stává součástí kovu. Proto se stav čistého kovu označuje jako metastabilní a má snahu se vrátit do stavu stabilního. Rychlosť korozního procesu určuje kromě složení prostředí také teplota, tlak, přítomnost záření, a další vlivy. V závislosti na tom, zda se oxidačně redukční děj (koroze) uskutečňuje ve vodivém nebo nevodivém prostředí, tak rozlišujeme korozi chemickou a elektrochemickou [3].

2.2.1 Chemická koroze

Chemická koroze je způsobena reakcí, při níž nevzniká elektrický proud. Obecně probíhá v nevodivých systémech. V případě kovů se jedná o chemickou nestálost kovu (oxidové vrstvy) v daném prostředí, což vede k jeho přechodu do stabilnějšího stavu korozního produktu. Nejčastěji dochází k oxidaci kovu tímto způsobem koroze v plynech. Chemická koroze však může probíhat i v nevodivých kapalinách. Vzniklá oxidová vrstva může povrch materiálu i chránit. Je to možné v tom případě, pokud brání v přístupu korozního prostředí

k čistému kovu. V případě, že dojde k odstranění korozní vrstvy, tak může koroze opět volně probíhat [4].

Ochranná účinnost vzniklé oxidové vrstvy je určena Pilling-Bedworthovým pravidlem. Daná korozní vrstva bude mít ochranný charakter v případě, že je splněna podmínka popsaná rovnicí (1):

$$2,0 \geq R_{PB} = \frac{V_{MeO}}{V_{Me}} = \frac{M_{MeO} \cdot \rho_{Me}}{M_{Me} \cdot \rho_{Me} \cdot n} \geq 1,0. \quad (1)$$

Kde R_{PB} je Pilling-Bedworthův poměr, M_{Me} a M_{MeO} jsou molární hmotnosti kovu případně oxidu daného kovu, ρ_{Me} a ρ_{MeO} jsou hustoty kovu a jeho oxidu, n pak vyjadřuje počet atomů v dané molekule oxidu. Hořčík má Pilling-Bedworthův poměr roven 0,81, což podmínuje nesplňuje. Oxidová vrstva u hořčíku a jeho slitin proto neplní ochrannou funkci [4].

2.2.2 Elektrochemická koroze

Během elektrochemické koroze dochází ke vzniku elektrického proudu. Vzniká tak galvanický článek, jehož anoda se oxiduje (koroduje). Elektrolyt je tvořený kapalinou, která vede elektrický proud např. voda a v ní rozpuštěné soli. Elektrody mohou být tvořeny dvěma kovy s rozdílným elektrodovým potenciálem. Podle kinetické teorie ovšem není nutné, aby anodické a katodické reakce probíhaly na oddělených elektrodách. V případě rovnoměrného zastoupení prvků na povrchu slitiny probíhá anodická i katodická reakce na stejném povrchu současně. Ve skutečnosti však povrch nikdy není úplně homogenní, a proto anodická i katodická reakce probíhá na určitých místech povrchu (např. tuhý roztok – intermetalické fáze). Dle svého standardního elektrodového potenciálu jsou kovy řazeny do Beketovovy řady kovů (tabulka 5), kde se před vodíkem nachází neušlechtilé kovy, jejichž potenciál je záporný a za vodíkem se nachází kovy ušlechtilé, které mají kladný elektrodový potenciál. Standardní elektrodový potenciál má dohodnutou hodnotu rovnu 0 V [3, 4].

Tabulka 5 Beketovova řada kovů [10]

Neušlechtilé kovy																
Li	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H
Ušlechtilé kovy																
Cu	Ag	Hg	Pt	Au												

Obecný mechanismus koroze popisuje následující rovnice (2), kde M je kovový prvek v základním stavu, M^{n+} je kovový prvek v oxidovaném stavu, e^- značí elektron a n vyjadřuje počet elektronů [4]:



2.2.3 Kinetika koroze

Hořčík patří mezi neušlechtitelné kovy, proto u něj musíme počítat s interakcí s prostředím. Rychlosť chemické přeměny hořčíku je určena rychlosťí chemických reakcí mezi kovem a prostředím a rychlosťí transportních dějů, jako je např. konvekce nebo difuze, které přivádějí složky prostředí a odvádějí korozní zplodiny z povrchu slitiny. Celková rychlosť je pak určena nejpomalejším dějem [3].

Z Faradayova zákona (3), jsme pak schopni určit vztah mezi množstvím chemicky přeměněné látky a velikostí elektrického proudu.

$$m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot Q = \frac{A}{n \cdot F} \cdot I \cdot \tau . \quad (3)$$

Kde A je elektrochemický ekvivalent, n vyjadřuje počet elektronů, F je Faradayova konstanta ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), Q je elektrický náboj, I je elektrický proud a τ je čas [3].

Transportní děje mohou probíhat třemi způsoby:

Difuze je přenos řízený koncentračním spádem v těsné blízkosti elektrody (kovu). Koncentrační spád je ovlivněn úbytkem elektroaktivní látky u povrchu elektrody. V blízkosti elektrody se nachází Nernstova difuzní vrstva [11].

Migrace je způsobena elektrickým polem mezi elektrodami, které působí na nabité částice. Pokud neprochází elektrodami ani elektrolytem elektrický proud, tak k migraci částic nedochází. Vliv migrace se dá téměř eliminovat přidáním indiferentního elektrolytu v koncentraci asi stokrát větší než je koncentrace elektroaktivní látky [11].

Konvekci rozumíme tok částic vyvolaný teplotními rozdíly, rozdílnou hustotou nebo mícháním. Vlivem konvekce může dojít k urychlení difuze a tím k zúžení difuzní vrstvy [11].

Transportní děje tak dopraví složky prostředí k povrchu kovu, kde probíhá chemická reakce, jejíž rychlosť je ovlivněna koncentrací výchozích látek, teplotou a přítomností katalyzátorů nebo inhibitorů. Za předpokladu, že máme homogenní chemickou reakci danou rovnicí (4) [3]:



Tato reakce bude probíhat, pokud bude docházet ke střetu látek A a B. Čím vyšší bude koncentrace těchto látek, tím bude vyšší počet srážek i rychlosť dané reakce. Rychlosť reakce je přímo úměrná součinu koncentrací výchozích látek (5):

$$v_{\text{C}} = k \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}} . \quad (5)$$

Kde k je rychlostní konstanta, c_{A} a c_{B} jsou koncentrace výchozích látek [12].

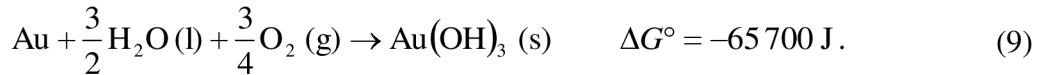
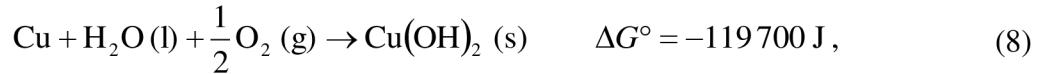
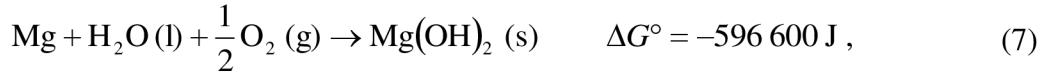
Na rychlosť reakce má rovněž velký vliv teplota. Vliv teploty je zahrnut v rychlostní konstantě k . Závislost rychlostní konstanty na teplotě popisuje Arrheniova rovnice (6):

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} . \quad (6)$$

Kde konstanta A je předexponenciální faktor, E je aktivační energie, R je univerzální plynová konstanta ($8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) a T je teplota (K) [12].

2.2.4 Termodynamika koroze

Změna Gibbsovy volné energie (ΔG) vyjadřuje, zda bude reakce probíhat. Čím je hodnota ΔG nižší, tím snadněji daná reakce proběhne. Naopak pokud nabývá ΔG vysoké kladné hodnoty, tak reakce neproběhne. Jako příklad je možné uvést následující reakce (7–9)



ΔG má v případě reakce hořčíku (7), mnohem nižší hodnotu než je tomu v případě reakce mědi (8), tudíž se dá předpokládat, že reakce hořčíku proběhne snadněji než reakce mědi. V případě zlata je hodnota ΔG kladná (9), proto reakce neproběhne vůbec a zlato nebude ve vodě podléhat korozi [13].

Velmi záporná hodnota ΔG může, ale nemusí značit vysokou rychlosť koroze, na druhou stranu u pozitivní hodnoty ΔG si můžeme být téměř jistí, že za daných podmínek ke korozi nedojde [13].

Z pohledu elektrochemického mechanismu koroze může být náchylnost kovu ke korozi vyjádřena termínem elektromotorické síly (E – electromotiveforce). Pokud je elektrická energie (J) vyjádřena jako součin napětí (V) a náboje (C), tak vztah mezi ΔG (J) a elektromotorickou silou E (V) je definován vztahem (10):

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E. \quad (10)$$

Kde n je počet elektronů vyměněných během reakce a F je Faradayova konstanta [13].

Na základě termodynamiky je možné vyjádřit E z koncentrací reaktantů a produktů. Obecná rovnice reakce je vztah (11).



Kde l je počet molů reaktantu látky L , m je počet molů reaktantů látky M atd. Hodnota odpovídající změně volné Gibbsovy energie je potom dána rozdílem volné molární energie produktů a výchozích láttek, kde G_Q odpovídá molární energii látky Q (12), atd.

$$\Delta G = (qG_Q + rG_R + \dots) - (lG_L + mG_M + \dots). \quad (12)$$

Obdobně se dá vyjádřit vztah (13) pro standardní stav těchto láttek:

$$\Delta G^\circ = (qG_Q^\circ + rG_R^\circ + \dots) - (lG_L^\circ + mG_M^\circ + \dots). \quad (13)$$

Rozdíl změny volné Gibbsovy energie a standardní volné Gibbsovy energie závisí na aktivitě dané látky. Příklad vztahu pro látku L, je uveden v rovnici (14):

$$l(G_L - G_L^\circ) = lRT \ln a_L = RT \ln a_L^l. \quad (14)$$

Kde R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) a T je teplota (K). Odečtením rovnice (13) od rovnice (12) dostaneme po úpravě odpovídajících aktivit výraz (15):

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots}. \quad (15)$$

Po úpravě pak dostáváme rovnici (16):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots}. \quad (16)$$

Za předpokladu, že je reakce v rovnováze, tak $\Delta G = 0$ a rovnice má tvar (17):

$$\frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots} = K. \quad (17)$$

Kde K je rovnovážná konstanta reakce a dostáváme vztah (18).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K. \quad (18)$$

Na druhou stranu, pokud jsou aktivity všech reaktantů a produktů sobě rovné, tak přirozený logaritmus se rovná nule ($\ln 1 = 0$) a $\Delta G = \Delta G^\circ$. Podle rovnice (10) pak platí $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, kde E° je E, když jsou všechny výchozí látky i produkty v jejich standardním stavu. Dle rovnice (16) pak můžeme napsat Nernstovu rovnici (19):

$$\Delta E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots}, \quad (19)$$

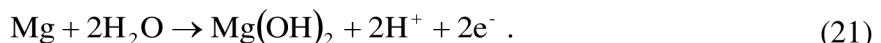
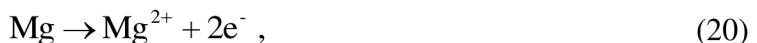
která vyjadřuje přesnou hodnotu E dle aktivit produktů a výchozích látek [13].

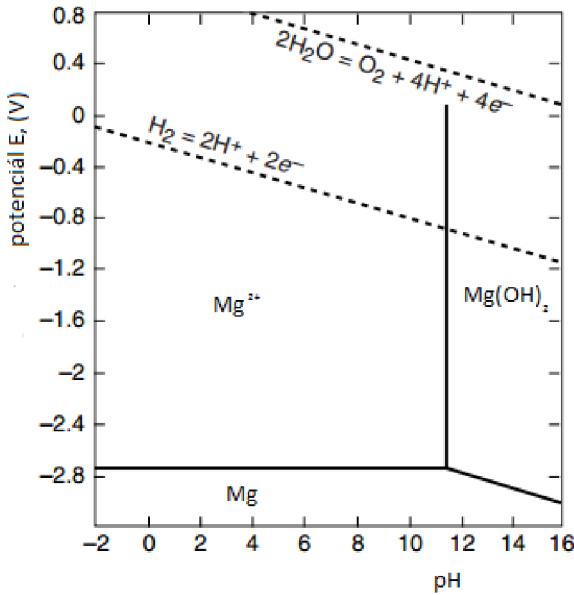
2.2.5 Druhy koroze

Podle rozsahu poškození je možné korozi rozdělit na plošnou, která probíhá na celém povrchu rovnoměrně a korozi lokalizovanou (místní), která probíhá v některých částech slitiny intenzivněji než jinde. Lokalizovaná koroze může být bodová, štěrbinová, mezikrystalová, selektivní případně praskání vyvolané prostředím nebo erozní koroze [14].

2.2.6 Koroze hořčíku a hořčíkových slitin

Hořčík a jeho slitiny velmi často podléhají korozi. Je to způsobeno standardním potenciálem hořčíku, jehož hodnota je $-2,37 \text{ V}$ [15], což je jedna z nejnižších hodnot mezi kovy vůbec. Nižší hodnoty dosahují už jen kovy, které se v čistém stavu nevyužívají, jsou to lithium, draslík nebo sodík. Korozní chování hořčíku ve vodě popisuje Pourbaixův diagram (obrázek 3), E – pH, který vychází z reakcí (20) a (21):





Obrázek 3 Pourbaixův diagram pro Mg [15]

Pourbaixovy diagramy jsou určeny pro reakce čistých kovů v prostředí vody při teplotě 25 °C. V diagramu je znázorněna oblast stability vody, která je v diagramu vymezena dvěma přerušovanými čarami. Nad touto oblastí se nachází oblast vývinu kyslíku a pod touto oblastí dochází k vývinu vodíku. Oblast imunity hořčíku se nachází v části diagramu, viz obrázek 3, označené jako Mg, za těchto podmínek se hořčík nachází v čistém stavu a je stabilní. Ke korozi nedochází. Oblast pasivity je vyznačena jako Mg(OH)₂ a vyjadřuje oblast, ve které dochází k pasivaci povrchu kovu. V této oblasti na povrchu kovu vznikne vrstvička produktu (oxidů), který zamezí nebo velmi zpomalí proces koroze. Oblast aktivity je v diagramu vyznačena jako Mg²⁺. V této oblasti dochází ke korozi kovu a vznikající korozní produkty povrch kovu nechrání [15].

2.2.7 Vliv prostředí na korozní odolnost Mg

Korozní rychlosť v atmosféře závisí na množství vzdušné vlhkosti. Zatímco v případě suché čisté atmosféry je rychlosť koroze hořčíkových slitin necelý $1 \mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$, tak v případě vysoké vzdušné vlhkosti už to bude v rádech jednotek $\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$. V takovém případě dochází k hydrataci oxidů na povrchu na hydroxid hořčnatý, který přechází na uhličitan, jenž zvyšuje účinnost ochranné vrstvy. V průmyslových atmosférách, kde se vyskytuje velké množství nečistot, už je korozní rychlosť závislá na typu daných nečistot. Dost často vznikají korozní produkty obsahující sírany, siřičitany a chloridy, které povrch kovu nechrání a koroze v takovém prostředí probíhá rychle [4].

Ve vodě hořčík i jeho slitiny korodují velmi rychle. Zvýšení teploty i pohyb prostředí rychlosť koroze ještě zvyšuje, z tohoto důvodu není možné hořčík použít jako konstrukční materiál tam, kde dochází ke styku s vodou [4].

V případě roztoků solí závisí na druhu iontů obsažených v daném roztoku. Anionty, které s hořčíkem tvoří ve vodě nerozpustné sloučeniny, rychlosť koroze snižují a to díky vzniku vrstvy chránící povrch před další korozí. Do této skupiny patří např. fluoridy, fosforečnany nebo chromany. Na druhou stranu anionty, které tvoří ve vodě rozpustné sloučeniny, korozi

urychlují. Do této skupiny patří chloridy, bromidy nebo sírany. Tyto látky tvoří vrstvu, která nejdříve rychlosť koroze sníží. Z důvodu porozity této vrstvy však dojde k jejímu podkorodování a poté i odplavení korozní vrstvy. Tím dojde opět ke zvýšení rychlosti koroze, z důvodu nárůstu plochy kontaktu mezi korozním prostředím a hořčíkovou slitinou. Rychlosť koroze rovněž urychlují kationty těžkých kovů, které vyloučením na povrchu hořčíkových slitin podporují tvorbu mikrokatod [4].

2.2.8 Protikorozní ochrana

Chránit povrch hořčíkové slitiny je možné několika způsoby. Patří sem snižování obsahu nečistot a výroba nových slitin s jinými legujícími prvky (zvyšujícími korozní odolnost), úprava povrchu implantací iontů, provedení změn v mikrostruktúre nebo použitím ochranných filmů a povlaků [2].

Velmi častou metodou zvyšování korozní odolnosti je vyrábění co nejčistších slitin. Dochází tak k maximálnímu možnému snížení obsahu negativně působících prvků jako jsou železo, nikl a měď [2].

Implantace iontů je technika, při které jsou urychlené ionty implantovány do povrchu kovu. Hlavní výhodou je vznik homogenní vrstvy, která má velmi dobré protikorozní vlastnosti. Další výhodou je odstranění problémů s povrchovou adhezí v případě nanášení povlaků. Nevýhodou je vysoká cena [2].

Dále je možné upravit mikrostrukturu slitin a to se provádí úpravou velikosti zrna nebo intermetalických fází pomocí mechanického nebo tepelného zpracování. Tímto způsobem je možné dosáhnout homogennější mikrostruktury [2].

Další možností je ochrana pomocí ochranných povlaků. Existuje mnoho dostupných technologií používaných na tvorbu povlaků pro hořčíkové slitiny. Patří mezi ně elektrochemické pokovování, tvorba konverzních povlaků, anodizace, hydridové povlaky a organické povlaky [2].

2.3 Metody hodnocení korozní odolnosti

Korozní odolnost u materiálů lze hodnotit různými metodami. Tyto metody se dají dělit na expoziční a elektrochemické. U expozičních metod se využívá vystavení vzorků působení korozního prostředí, přičemž výsledkem je stanovení hmotnostního úbytku za čas. Mezi tyto metody patří například ponorové zkoušky [3].

Elektrochemické metody využívají elektrochemické koroze ve vodivých prostředích, přičemž výsledkem jsou informace o korozním chování zkoumaného vzorku v daném prostředí. Ze zjištěných dat je poté možné vypočítat korozní rychlosť. Mezi elektrochemické metody patří potenciodynamické zkoušky, elektrochemická impedanční spektroskopie a další [3].

2.3.1 Potenciodynamická zkouška

Tato metoda se zabývá měřením závislosti proudové hustoty na potenciálu zkoumaného vzorku oproti referenční elektrodě. V případě, že ponoříme vzorek do korozního prostředí, dojde k ustálení potenciálu na hodnotě korozního potenciálu (E_{kor}) daného vzorku. Za tohoto

potenciálu je systém v rovnováze, kdy rychlosť oxidace i redukcie je stejná, to znamená, že anodický i katodický proud jsou v rovnováze [3]. Výsledný proud je součtem anodického a katodického proudu [16], (22):

$$I_{\text{celk.}} = I_{\text{anod.}} + I_{\text{kat.}} \quad (22)$$

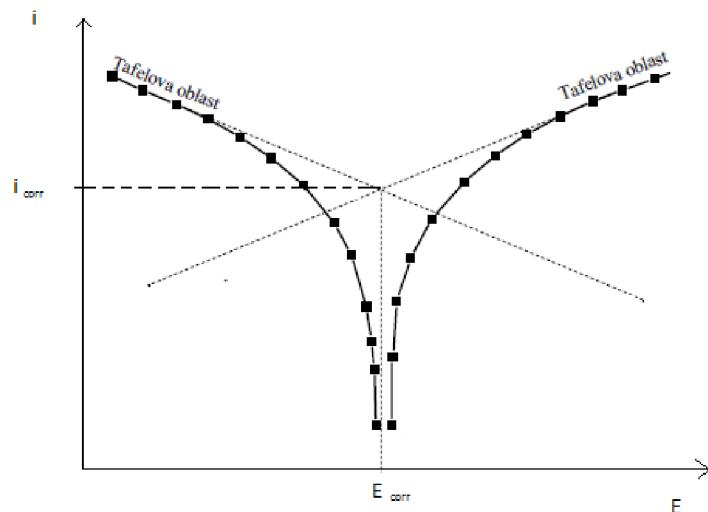
Pokud se má vzorek chovat ako anoda, je nutné jej polarizovať. To sa provádzí pomocí vnútorného zdroja napäti. Při měření se obvykle nejdříve naměří katodická časť a poté se přechází k anodické časti křivky, kde se poté vzorek chová jako anoda a koroduje. Anodický proud roste, zatímco katodický proud se stává zanedbatelným. V případě polarizace v záporném směru se naopak anodický proud snižuje na úkor katodického. Principem katodické polarizace je dodávaní prebytku elektronov z vnútorného zdroja, čímž sa potenciál elektrody posouvá k záporným hodnotám. V případě anodické polarizace dochází naopak k odebíraniu elektronov z elektrody, čímž dochází k rústu potenciálu. Co se týka instrumentace tak sa využívají korozní cely s tříelektrodovým zapojením, kde vzorek je pracovnou elektrodou [16,17].

Pro zpracování výsledkov se vynáší proudová hustota v logaritmických souřadnicích proti potenciálu v lineárních souřadnicích. Vnesením tak dostaváme potenciodynamickou polarizační křivku, která je v blízkosti korozního potenciálu zakřivená a při vyšších potenciálech má lineární průběh. Lineární oblast potenciodynamické polarizační křivky je nazývána Tafelovou oblastí. Vytvořením tečen k anodické i katodické křivce jsme schopni ze souřadnic jejich průsečíku určit korozní proudovou hustotu a korozní potenciál, viz obrázek 4 [3,17].

Ze zjištenej proudové hustoty jsme poté schopni pomocí Faradayova zákona vypočítat korozní rychlosť, využitím vztahu (23):

$$v_{\text{kor}} = \frac{i_{\text{kor}} \cdot M}{n \cdot F} \quad (23)$$

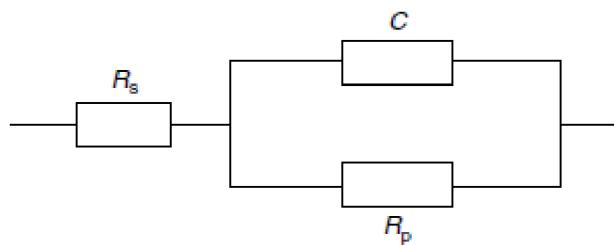
Kde n je počet elektronov, M je molekulová hmotnosť, i_{kor} je korozní proudová hustota a v_{kor} je rychlosť koroze.



Obrázek 4 Tafelova analýza potenciodynamické křivky [16]

2.3.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie

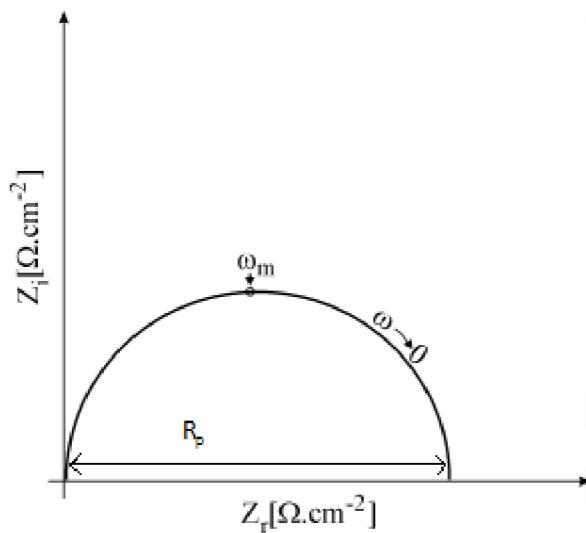
Elektrochemická impedanční spektroskopie je metoda, která se od ostatních metod liší aplikací střídavého napětí o různých frekvencích. Rozsah frekvencí se pohybuje od stovek kHz po jednotky mHz. Výsledkem pak je impedance pro každou použitou frekvenci. K využití naměřených dat se vytváří model jednoduchého obvodu, který charakterizuje rozhraní mezi vzorkem a elektrolytem (příklad viz obrázek 5). V uvedeném obrázku R_p značí polarizační odpor, C odpovídá kapacitě vrstvy na rozhraní elektrolytu a vzorku a R_s je odpor elektrolytu. Instrumentace je podobná jako při potenciodynamických zkouškách, opět se využívá tříelektrodového zapojení, kde vzorek tvoří pracovní elektrodu a další elektrody jsou referenční a pomocná. Střídavý signál je zajištěn díky generátoru střídavého signálu a frekvenčnímu analyzátoru napojenému na zdroj stejnosměrného napětí [16].



Obrázek 5 Schéma jednoduchého obvodu pro rozhraní elektrolyt a vzorek [16]

V praxi se výsledky zakreslují obvykle do Nyquistova diagramu (obrázek 6), což je závislost imaginární složky impedance (Z_i) na složce reálné (Z_r), ω pak odpovídá frekvenci a ω_m rezonanční frekvenci. Průměr půlkružnice má hodnotu R_p . Rovnice (24) této půlkružnice je pak [3]:

$$\left(Z_r - R_\Omega - \frac{R_p}{2} \right)^2 + (Z_i)^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2. \quad (24)$$



Obrázek 6 Nyquistův diagram [3]

Kapacitu vrstvy (C) na rozhraní elektrolytu a vzorku se pak vypočítá z rezonanční frekvence (ω_m) (25) [3]:

$$C = \frac{1}{\omega_m \cdot R_p}. \quad (25)$$

3. CÍLE PRÁCE

Cílem bakalářské práce je hodnocení elektrochemických charakteristik hořčíkové slitiny AZ61 vyrobené metodou squeeze casting a posouzení vlivu výroby, chemického složení a struktury hořčíkové slitiny na výsledné elektrochemické charakteristiky. Práce je rovněž zaměřena na hodnocení vlivu úpravy povrchu na elektrochemické charakteristiky AZ61.

Pro naplnění cílů práce byly provedeny následující úkony:

- Byly připraveny vzorky pro metalografické hodnocení a pro měření elektrochemických charakteristik.
- V roztoku 0,1 M NaCl byly stanoveny elektrochemické charakteristiky lité slitiny.
- Pomocí potenciodynamických zkoušek byly stanoveny hodnoty korozního potenciálu a korozní proudové hustoty.
- Pomocí elektrochemické impedanční spektrometrie byla stanovena hodnota polarizačního odporu pro různé časy expozice vzorků v daném korozním prostředí.
- Byla vykonána analýza a vyhodnocení naměřených křivek.
- Byl diskutován vliv struktury slitiny AZ61 a stavu povrchu vzorků na její korozní odolnost.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Přístroje a pomůcky

Laboratorní sklo, korozní cela, Faradayova klec, brusné papíry o zrnitosti 320, 1200 a 4000, diamantové pasty 3 µm–0,25 µm, řezný kotouč typu 10S, pila Struers Discotom-6, bruska Struers Tegramin-25, potenciostat BioLogic VSP-300, software EC-Lab, CitoPress-10, mikroskop ZEISS-STEMI 2000-C, světelný mikroskop Axio Observer Z1M.

4.2 Použité chemikálie

- chlorid sodný (čistý, DORAPIS),
- destilovaná (deionizovaná) voda (FCH VUT v Brně),
- isopropanol (čistý, Lach:ner),
- kyselina pikrová (p.a., Fluka).

4.3 Příprava vzorků

Z odlitého válce slitiny AZ61 byly na pile Discotom-6 (viz obrázek 7) kotoučem typu 10S nařezány pásky, ze kterých byly následně nařezány vzorky čtvercového tvaru o rozměrech 20×20 mm s tloušťkou 1 mm. Nařezané vzorky byly broušeny na brusce Tegramin-25 (viz obrázek 8). Nejdříve byly zbroušeny hrany vzorků tak, aby bylo možné vzorek umístit do držáku. Poté byly broušeny z obou stran brusným papírem o zrnitosti 320, který byl nalepený na magnetickém kotouči. Pro elektrochemické měření byly připraveny vzorky s broušeným a vzorky s leštěných povrchem. Strana pro elektrochemické měření byla tedy dále broušená kotoučem zrnitosti 1200 a následně i kotoučem o zrnitosti 4000. Vzorky byly průběžně oplachovány vodou a v případě broušení kotoučem o zrnitosti 4000 isopropanolem. Vzorky určené pro leštění byly po broušení vyleštěny na leštících kotoučích s leštícími pastami o zrnitostech 3 µm, 1 µm a 0,25 µm. Vzorky byly průběžně oplachovány destilovanou vodou a osoušeny proudem horkého vzduchu. Po leštění byly opláchnuty isopropanolem a osušeny.



Obrázek 7 Pila Struers Discotom-6 [18]



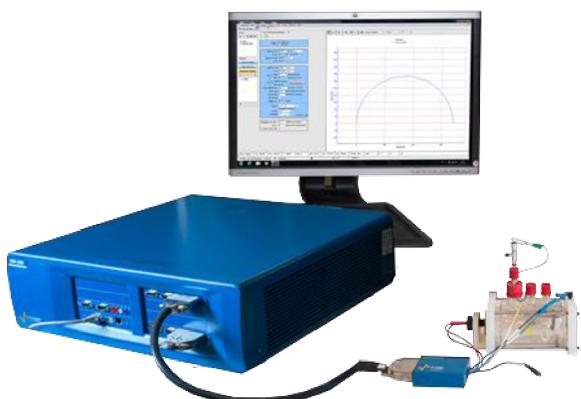
Obrázek 8 Bruska Struers Tegramin-25 [18]

4.4 Materiál a metalografická analýza

Použité vzorky slitiny AZ61 byly připraveny metodou squeeze casting. Obsah legujících prvků v slitině odpovídá jejímu značení, což činí 6 hm. % Al a 1 hm. % Zn. Mikrostruktura slitiny po metalografické přípravě (zatavení do tablety, broušení, leštění; postup stejný jako u vzorků pro elektrochemické měření) byla vyvolána leptadlem pikral o složení 2,1 g kyseliny pikrové, 5 ml destilované vody a 35 ml isopropanolu s dobou leptání 3 s. Vyvolaná mikrostruktura pak byla pozorována pomocí světelného mikroskopu Axio Observer Z1M.

4.5 Měření elektrochemických charakteristik a použité parametry

Na měření korozních vlastností byly použity dva druhy vzorků slitiny AZ61. Prvním typem byly vzorky s leštěným povrchem a druhým typem byly vzorky s broušeným povrchem. Elektrochemické zkoušky probíhaly v 0,1M roztoku NaCl za laboratorní teploty a normálního tlaku. Měření probíhala v měrné cele s tříelektrodovým zapojením pomocí přístroje Bio-Logic VSP-300 (viz obrázek 9).



Obrázek 9 Přístroj Bio-Logic VSP-300 s korozní celou [18]

4.5.1 Potenciodynamické zkoušky

Byla použita potenciodynamická metoda lineární polarizace. Měření probíhalo v rozsahu $-0,075$ V až $+0,2$ V od potenciálu nezatíženého obvodu. V katodové oblasti probíhalo tedy měření do 75 mV a v anodové do 200 mV. Doba měření byla 5 min. Výsledky byly vyhodnoceny Tafelovou analýzou pomocí programu EC-Lab.

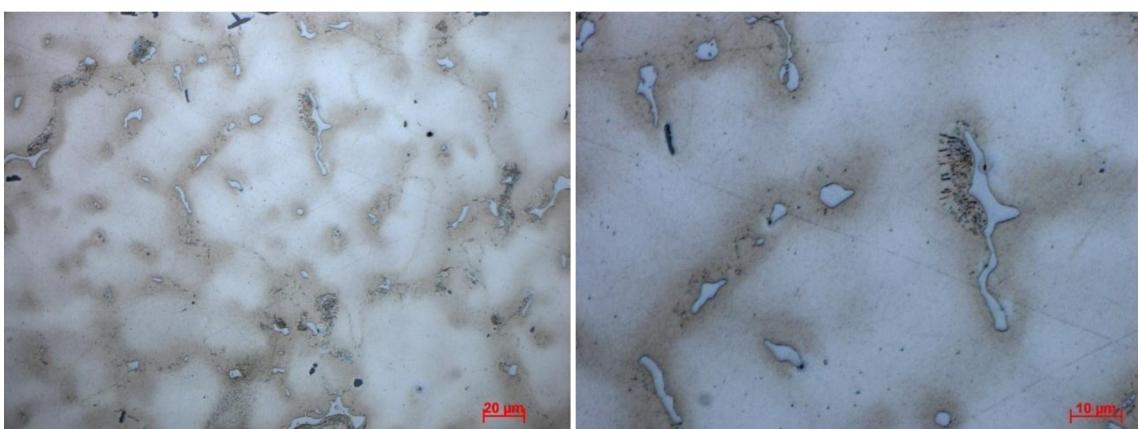
4.5.2 Elektrochemická impedanční spektrometrie

Doba ustalování systému před měřením byla 5 min. Měření byla prováděna v časech 5 min, 1 hod, 2 hod, 4 hod, 8 hod, 12 hod, 24 hod, 48 hod, 72 hod, 96 hod a 168 hod. Frekvenční rozsah byl 100 kHz až 10 mHz. Rozmezí potenciálu bylo od -5 V do 5 V. Výsledky byly vyhodnoceny z Nyquistových diagramů pomocí programu EC-Lab.

5. VÝSLEDKY

5.1 Experimentální slitina AZ61

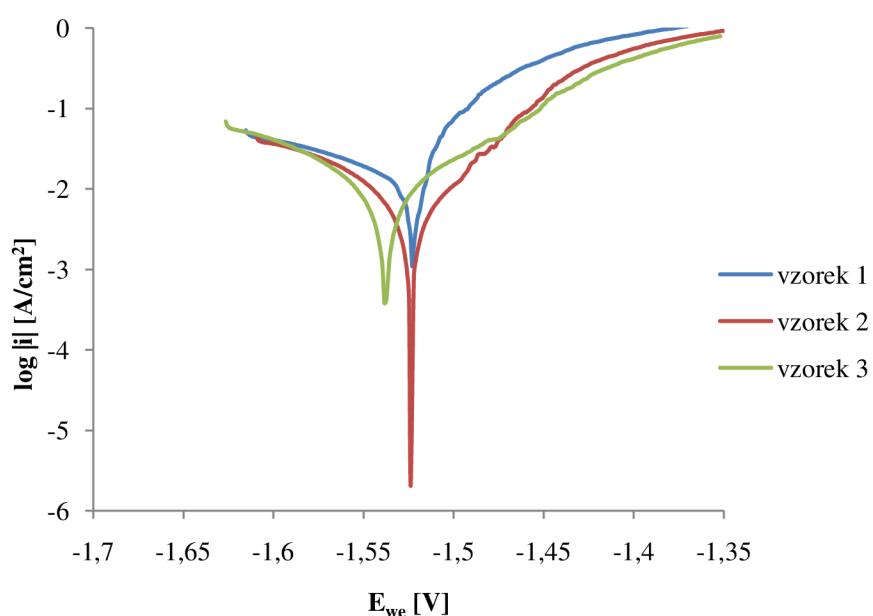
Dokumentovaná mikrostruktura slitiny AZ61 připravené metodou squeeze casting na obrázku 10 je tvořená δ fází tuhého roztoku přísadových prvků v hořčíku, intermetalickou γ fází ($Mg_{17}Al_{12}$), která se vyskytuje převážně v oblasti hranic zrn (mezidendritické oblasti), dále byla fáze $Mg_{17}Al_{12}$ vyloučena i ve formě diskontinuálního precipitátu. Na obrázku je možné pozorovat i nečistoty. Vzhledem ke způsobu přípravy této slitiny je patrné, že oblasti tuhého roztoku jsou jemnějšího charakteru než u konvenčně litých materiálů. Nerovnoměrné rozložení fází (převážně fáze γ) pak může výrazně ovlivnit korozní vlastnosti.



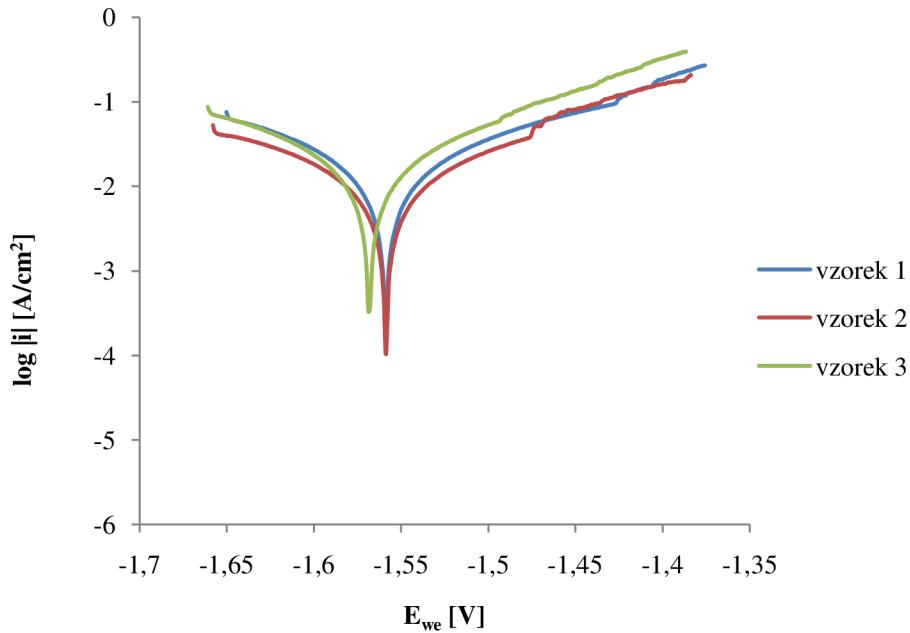
Obrázek 10 Mikrostruktura slitiny AZ61

5.2 Potenciodynamické zkoušky

Pomocí PD metody byl porovnáván vliv povrchové úpravy vzorků slitiny AZ61 vyrobené metodou squeeze casting na její elektrochemické vlastnosti. Získaná data jsou znázorněna v grafech na obrázcích 11 a 12. Statisticky vyhodnocené výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.



Obrázek 11 Polarizační diagramy pro broušené vzorky slitiny AZ61



Obrázek 12 Polarizační diagramy pro leštěné vzorky slitiny AZ61

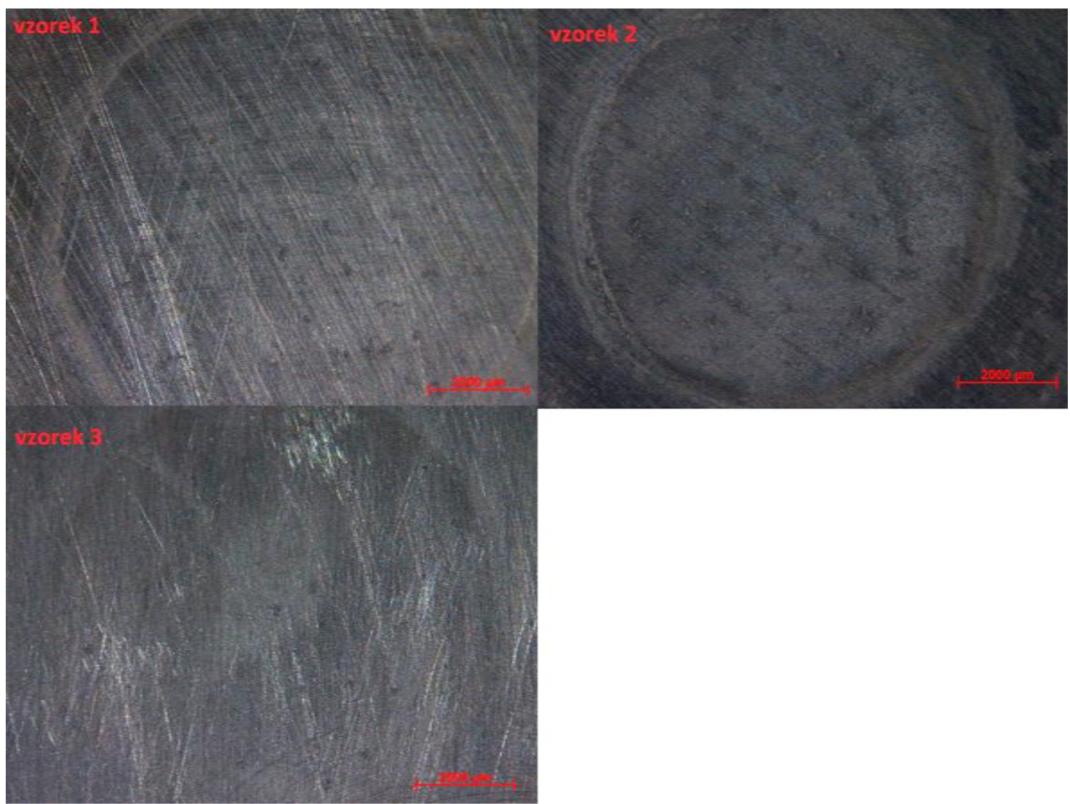
Na obrázcích 11 a 12 jsou vidět odchylky v naměřených hodnotách (rozptyl dat). Tyto odchylky jsou způsobené heterogenitou mikrostruktury materiálu, jenž vyplývá ze způsobu přípravy dané slitiny (squeeze casting).

Z výsledků uvedených v tabulce 6 je patrné, že z termodynamického hlediska je odolnější slitina s broušeným povrchem, u které byly naměřeny kladnější hodnoty korozního potenciálu E_{kor} . Stejně tak i z kinetického hlediska je odolnější broušená slitina, což dokazuje nižší hodnota korozní proudové hustoty.

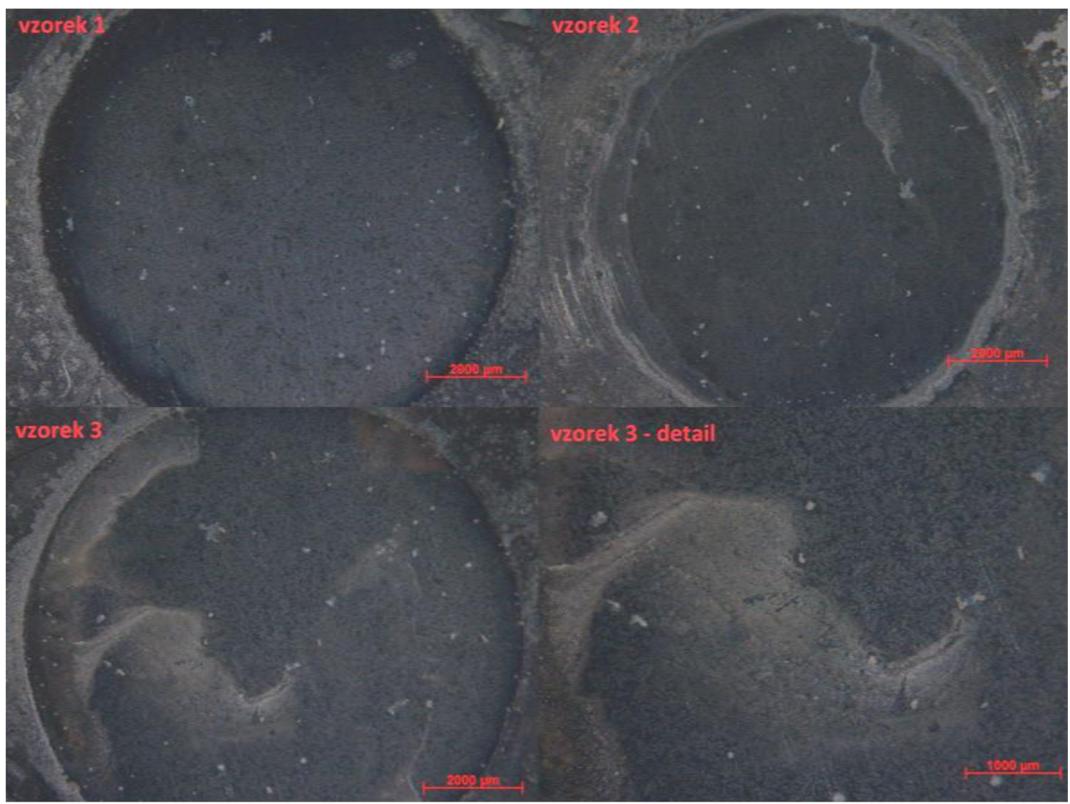
Tabulka 6 Korozní charakteristiky slitiny AZ61 získané Tafelovou analýzou

Typ úpravy	E_{kor} [V]	i_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	β_a [mV]	β_c [mV]
AZ61 broušená	$-1,53 \pm 0,01$	$7,42 \pm 1,52$	$51,6 \pm 26,4$	$76,5 \pm 1,7$
AZ61 leštěná	$-1,55 \pm 0,02$	$8,95 \pm 1,06$	$76,3 \pm 12,3$	$93,5 \pm 1,5$

Na snímcích vzorků uvedených na obrázcích 13 a 14 je možné u všech vzorků pozorovat počáteční napadení bodovou korozí a převážně u leštěných vzorků také počátek vzniku vrstvy korozních produktů. Z uvedených obrázků je patrné, že leštěné vzorky byly zasaženy korozí podstatně více než vzorky broušené, což potvrzuje i naměřená data uvedená v tabulce 6. Nejmenší odolnost vůči korozi z leštěných vzorků vykázal vzorek 3, což si můžeme potvrdit i při pohledu na graf na obrázku 12, kde má vzorek číslo 3 nejzápornější hodnotu korozního potenciálu.



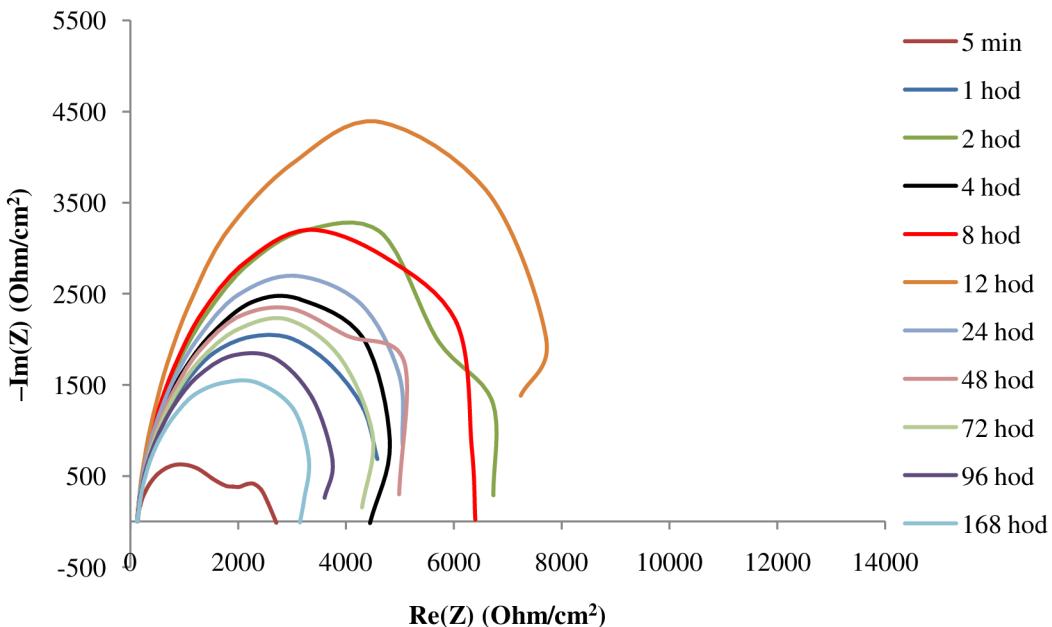
Obrázek 13 Snímky broušeného povrchu slitiny AZ61 po potenciodynamické zkoušce



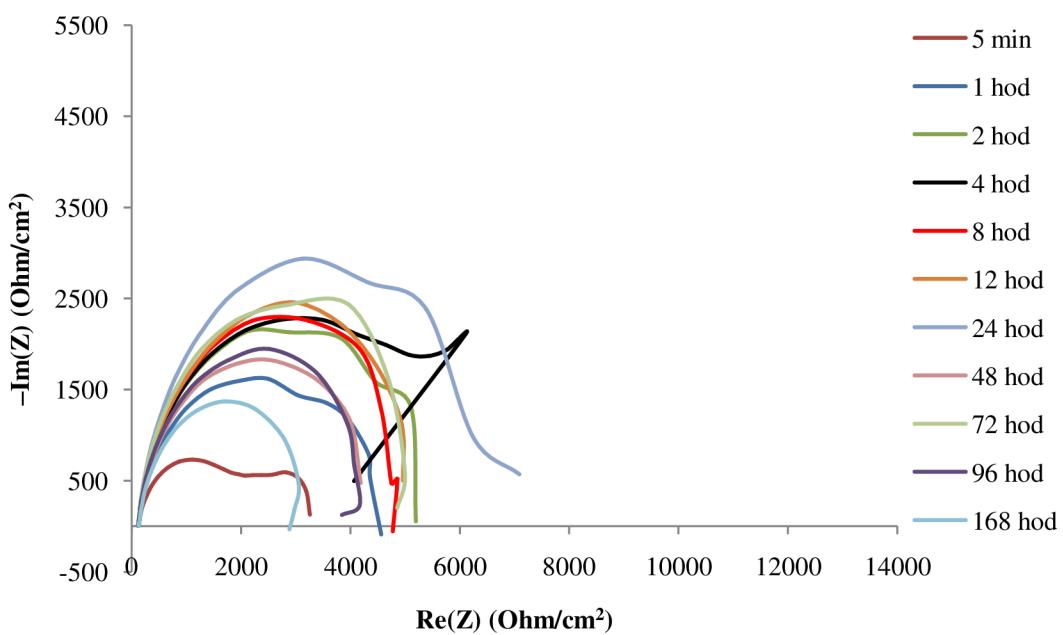
Obrázek 14 Snímky leštěného povrchu slitiny AZ61 po potenciodynamické zkoušce

5.3 EIS metoda

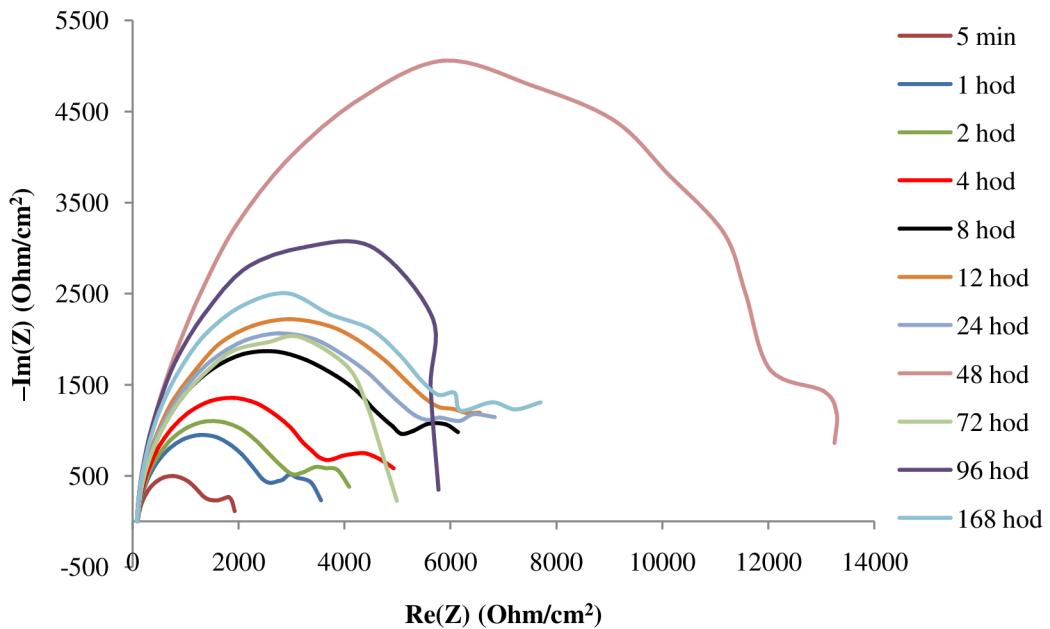
Metodou EIS měření je možné určit korozní chování materiálu v delším časovém intervalu. Níže je zkoumán vliv povrchové úpravy vzorků na korozní vlastnosti slitiny. Na obrázcích 15 až 17 je možné pozorovat Nyquistovy diagramy pro broušené vzorky. Na obrázcích 18 až 20 je pak možné pozorovat Nyquistovy diagramy pro leštěné vzorky.



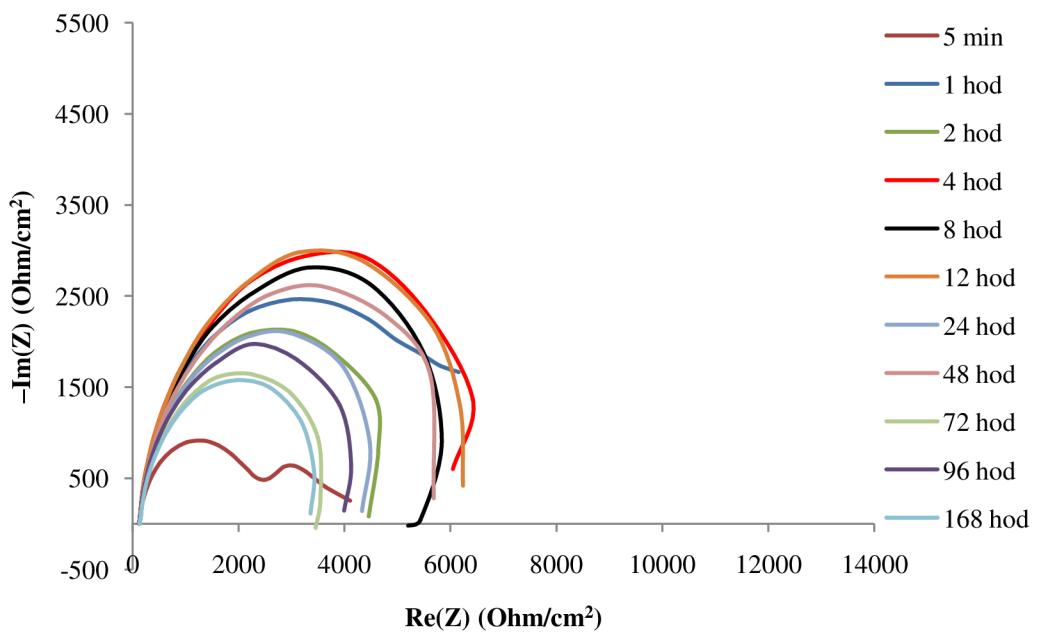
Obrázek 15 Nyquistovy diagramy pro broušený vzorek 1 slitiny AZ61



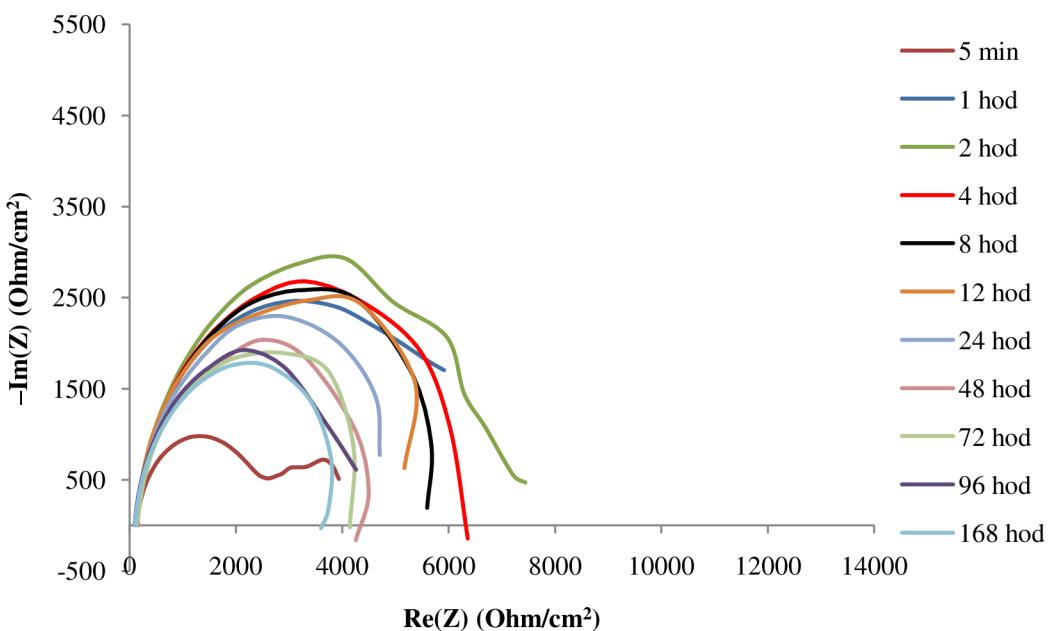
Obrázek 16 Nyquistovy diagramy pro broušený vzorek 2 slitiny AZ61



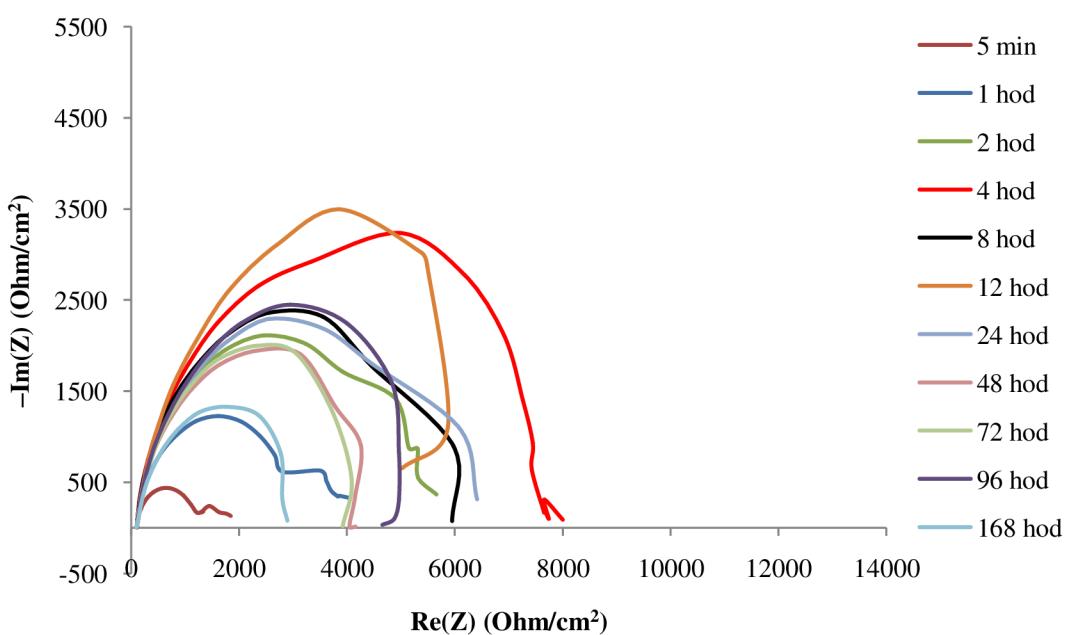
Obrázek 17 Nyquistovy diagramy pro broušený vzorek 3 slitiny AZ61



Obrázek 18 Nyquistovy diagramy pro leštěný vzorek 1 slitiny AZ61

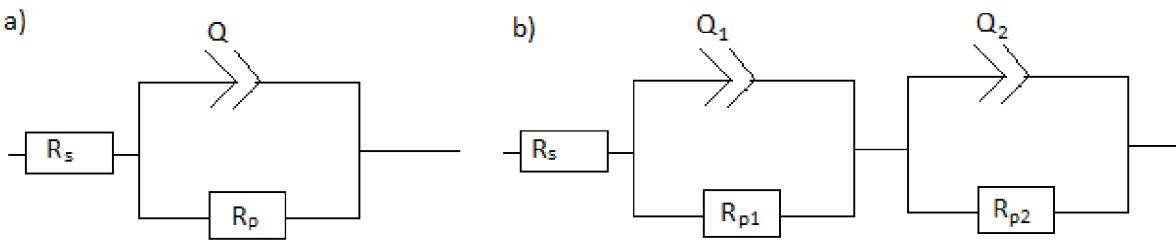


Obrázek 19 Nyquistovy diagramy pro leštěný vzorek 2 slitiny AZ61



Obrázek 20 Nyquistovy diagramy pro leštěný vzorek 3 slitiny AZ61

Korozní odolnost slitiny při delší době expozice koroznímu prostředí je charakterizována polarizačním odporem R_p . Hodnoty tohoto odporu byly získány vyhodnocením výsledků v programu EC-Lab aplikací vhodného ekvivalentního obvodu na naměřená data. Na většinu vzorků byl aplikován ekvivalentní obvod zobrazený na obrázku 21 a), který se v Nyquistově diagramu projeví jednou kapacitní křivkou. Ostatní případy byly vyhodnoceny pomocí ekvivalentního obvodu zobrazeného na obrázku 21 b).



Obrázek 21 Schéma použitých ekvivalentních obvodů. Obvod (a) byl použitý v případě jednoho půloblouku a obvod (b) v případě dvou naměřených půloblouků.

Vyhodnocené výsledky pro jednotlivé broušené a leštěné vzorky jsou uvedeny v tabulkách 7 a 8.

Tabulka 7 Vyhodnocené výsledky pro broušené vzorky

Broušené									
	Vzorek č. 1			Vzorek č. 2			Vzorek č. 3		
čas (hod)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	R _p (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	R _p (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	R _p (Ω)
0,083	1 373	1199	2 572	1 645	1 553	3198	1 167	781	1 948
1	4 687	-	4 687	3 659	-	3 659	1 461	2 182	3 643
2	7 290	-	7 290	4 940	-	4 940	1 741	2 546	4 287
4	5 540	-	5 540	5 018	-	5 018	3 042	2 104	5 146
8	7 207	-	7 207	5 194	-	5 194	4 257	2 761	7 018
12	9 843	-	9 843	5 480	-	5 480	5 056	-	5 056
24	6 058	-	6 058	6 615	-	6 615	4 569	3 008	7577
48	5 351	-	5 351	4 125	-	4 125	8 939	-	8 939
72	5 065	-	5 065	5 515	-	5 515	3 859	-	3 859
96	4 242	-	4 242	4 457	-	4 457	6 567	-	6 567
168	3 720	-	3 720	3 270	-	3 270	5 518	-	5 518

Tabulka 8 Vyhodnocené výsledky pro leštěné vzorky

Leštěné									
	Vzorek č. 1			Vzorek č. 2			Vzorek č. 3		
čas (hod)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	R _p (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	R _p (Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	R _p (Ω)
0,083	1 890	2 016	3960	2 137	1 882	4 019	2 315	1 006	3 321
1	5 389	-	5 389	5 268	-	5 268	2 605	-	2 605
2	4 470	-	4 470	6 283	-	6 283	4 418	-	4 418
4	6 124	-	6 124	5 549	-	5 549	6 325	-	6 325
8	5 737	-	5 737	2 627	-	2 627	5 241	-	5 241
12	6 308	-	6 308	5 194	-	5 194	8 199	-	8 199
24	4 723	-	4 723	5 093	-	5 093	5 464	-	5 464
48	6 018	-	6 018	4 422	-	4 422	4 566	-	4 566
72	3 955	-	3 955	4 753	-	4 753	4 876	-	4 876
96	4 694	-	4 694	4 415	-	4 415	5 966	-	5 966
168	3 908	-	3 908	4 228	-	4 228	3 315	-	3 315

Z výsledků je možné vypozorovat několik korozních dějů. V případě expozice koroznímu prostředí 5 min došlo k vytvoření vrstvy korozních produktů (na grafu jsou patrné dvě půlkružnice), která se ale následně odloupla nebo rozpustila a došlo k opětovnému obnažení povrchu vzorku. Růst korozní vrstvy můžeme vypozorovat z obrázků 15 až 20, kde se poloměr pomyslného půlkruhu se vzrůstajícím polarizačním odporem zvětšuje. Při praskání a odlupování této korozní vrstvy pak dochází ke zmenšování poloměru a tím i snižování hodnoty polarizačního odporu. Výsledky jsou ovlivněny pittingem, který byl na vzorcích patrný, avšak použitá metoda a doba expozice nám neumožňují určit velikost jeho vlivu na korozní odolnost.

Tabulka 9 Průměrné polarizační odpory v čase pro leštěný a broušený povrch slitiny AZ61

AZ61 broušená		AZ61 leštěná	
čas (hod)	odpor (Ω)	čas (hod)	odpor (Ω)
0,083	$2\ 573 \pm 510$	0,083	$3\ 749 \pm 306$
1	$3\ 996 \pm 488$	1	$4\ 421 \pm 1\ 285$
2	$5\ 506 \pm 1\ 290$	2	$5\ 057 \pm 867$
4	$5\ 235 \pm 222$	4	$5\ 999 \pm 329$
8	$6\ 473 \pm 908$	8	$4\ 535 \pm 1\ 364$
12	$6\ 793 \pm 2\ 164$	12	$6\ 567 \pm 1\ 240$
24	$6\ 750 \pm 627$	24	$5\ 093 \pm 303$
48	$6\ 138 \pm 2\ 043$	48	$5\ 002 \pm 721$
72	$4\ 813 \pm 699$	72	$4\ 528 \pm 408$
96	$5\ 089 \pm 1\ 049$	96	$5\ 025 \pm 675$
168	$4\ 169 \pm 971$	168	$3\ 817 \pm 378$

V tabulce 9 jsou uvedeny zprůměrované naměřené hodnoty polarizačních odporů pro broušený a leštěný povrch. Z hodnot je vidět, že během prvních 4 hod byl polarizační odpor vyšší pro leštěný povrch, zatímco v následující době byly naměřeny vyšší hodnoty polarizačního odporu pro broušený povrch, což naznačuje, že z dlouhodobého hlediska je broušený povrch korozně odolnější.

Dále je z tabulky možné vyčíst, že zatímco od 12 hod do 96 hod polarizační odpor střídavě roste a klesá u obou typů povrchu, tak při 168 hod došlo k poklesu polarizačního odporu, který je pravděpodobně způsoben tím, že elektrolytu už nebrání korozní vrstva v přístupu ke vzorku, tzn. došlo k jejímu porušení.

Na snímcích uvedených na obrázcích 22 a 23 je možné pozorovat vzorky po 168 hod v korozním prostředí. Při porovnání leštěných a broušených vzorků je patrné, že leštěné vzorky jsou poškozené korozí více než vzorky broušené. Na všech vzorcích je možné pozorovat nepravidelnou lokalizaci tvorby korozních produktů, což je ovlivněno nehomogenní strukturou typickou pro lité slitiny.



Obrázek 22 Snímky broušeného povrchu lité slitiny AZ61 po 168 hod v roztoku 0,1M NaCl

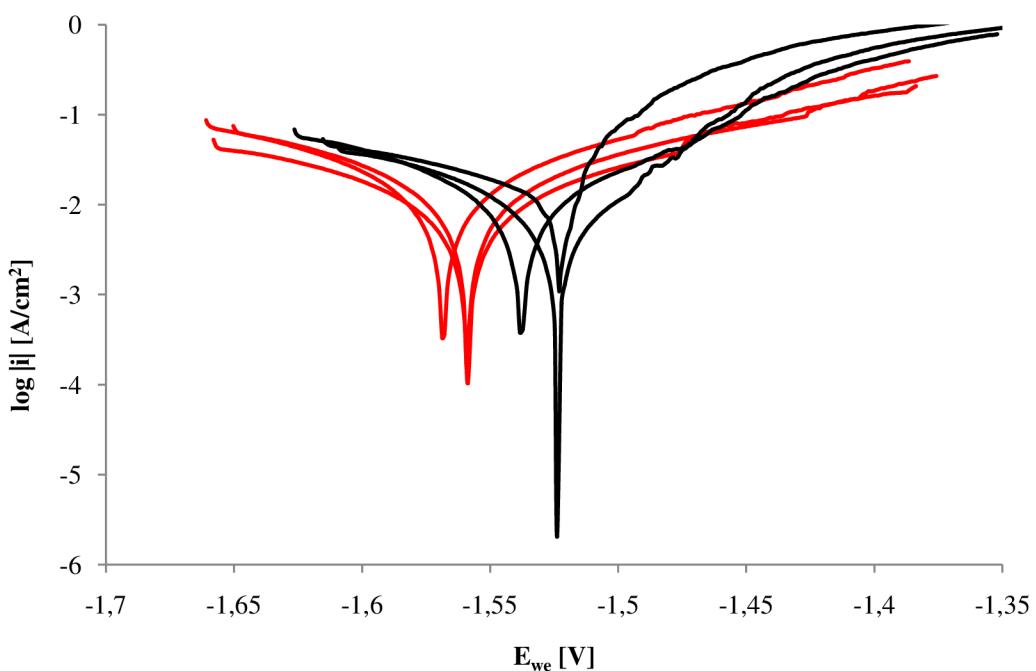


Obrázek 23 Snímky leštěného povrchu lité slitiny AZ61 po 168 hod v roztoku 0,1M NaCl

6. DISKUZE

6.1 Rozbor výsledků

Byly hodnoceny elektrochemické charakteristiky slitiny AZ61 vyrobené metodou squeeze casting. Vzhledem k uvedenému způsobu výroby této slitiny tedy musíme počítat s většími odchylkami výsledků jednotlivých vzorků, než by tomu bylo například u vzorků stejné slitiny vyrobené tvářením, kdy dojde alespoň k částečné k homogenizaci mikrostruktury. Při porovnání výsledků získaných Tafelovou analýzou dat naměřených pomocí potenciodynamických zkoušek je patrné, že úprava povrchu má vliv na výsledné korozní vlastnosti. Zatímco naměřené hodnoty korozního potenciálu (E_{kor}) se liší minimálně, tak korozní proudové hustoty (i_{kor}) se pro oba typy povrchů liší výrazněji a to tak, že vyšší korozní proudovou hustotu má leštěný povrch (viz tabulka 10). Vzhledem k tomu, že rychlosť koroze je přímo úměrná velikosti korozní hustoty, tak se dá předpokládat, že leštěný povrch by měl být méně korozně odolný než broušený, ačkoliv na základě odchylek měření v důsledku heterogenní mikrostruktury tento rozdíl není výrazný. Z obrázku 24 je možné vypozorovat, že broušené vzorky mají kladnejší korozní potenciál, a proto by mohly být skutečně odolnější vůči korozi.



Obrázek 24 Polarizační diagramy slitiny AZ61 broušené (černá) a leštěná (červená)

Tabulka 10 Naměřené korozní charakteristiky slitiny AZ61

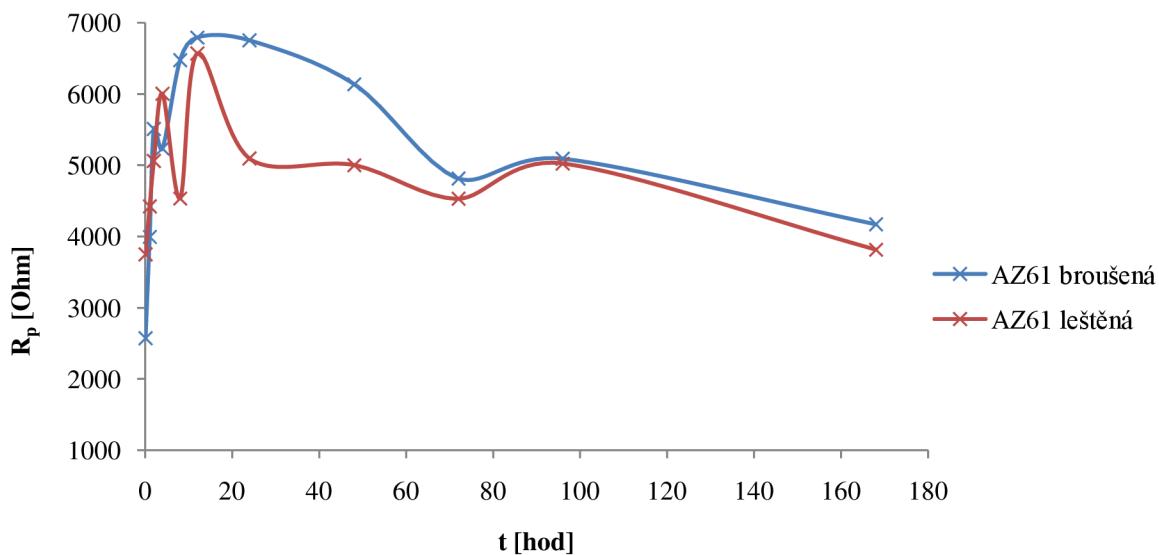
Typ úpravy	E_{kor} [V]	i_{kor} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
AZ61 broušená	$-1,53 \pm 0,01$	$7,42 \pm 1,52$
AZ61 leštěná	$-1,55 \pm 0,02$	$8,95 \pm 1,06$

Dlouhodobé korozní chování slitiny AZ61 bylo sledováno pomocí metody EIS. Opět byl zkoumán vliv struktury a úpravy povrchu na korozní odolnost dané slitiny.

Korozní chování jak leštěných, tak i broušených vzorků se příliš neliší. V případě, kdy byly v Nyquistově diagramu naměřeny dva oblouky, tak byl použit ekvivalentní obvod uvedený na obrázku 21 b) v předcházející kapitole. Dva oblouky značí vznik oxidické vrstvy na povrchu vzorků. Tato vrstva byla následně proražena a došlo k opětovnému styku korozního prostředí se základním materiélem. Z tohoto důvodu byl při delších časech expozice vzorků v roztoku naměřen už jen jeden oblouk a došlo ke změně ekvivalentního obvodu na typ uvedený na obrázku 21 a).

V obou případech úpravy povrchu bylo dosaženo maximální hodnoty polarizačního odporu R_p po 12 hod, přičemž hodnota maximálního R_p v tento čas byla vyšší v případě broušeného povrchu. Během prvních 2 hod bylo v obou případech možné sledovat nárůst korozní vrstvy, který v případě leštěného povrchu pokračoval do 4 hod. Tento nárůst byl následován u obou typů povrchu mírným poklesem polarizačního odporu, který byl pravděpodobně způsoben popraskáním vrstvy korozního produktu. U broušeného povrchu se tak stalo mezi 2. až 4. hodinou, zatímco u leštěného povrchu až o 2 hod později. Po tomto poklesu opět došlo k nárůstu R_p na výše zmíněné maximum, dosažené ve 12 hod. V následujících hodinách je možné u obou povrchů pozorovat postupný pokles s jediným mírným nárůstem R_p po 96 hod.

Graf závislosti polarizačního odporu na čase je uveden na obrázku 25. Z grafu je patrné, že vyšších hodnot polarizačního odporu je dosahované u broušeného povrchu. Dá se tedy předpokládat, že je z dlouhodobého hlediska v 0,1 M NaCl odolnější vůči korozi než povrch leštěný.

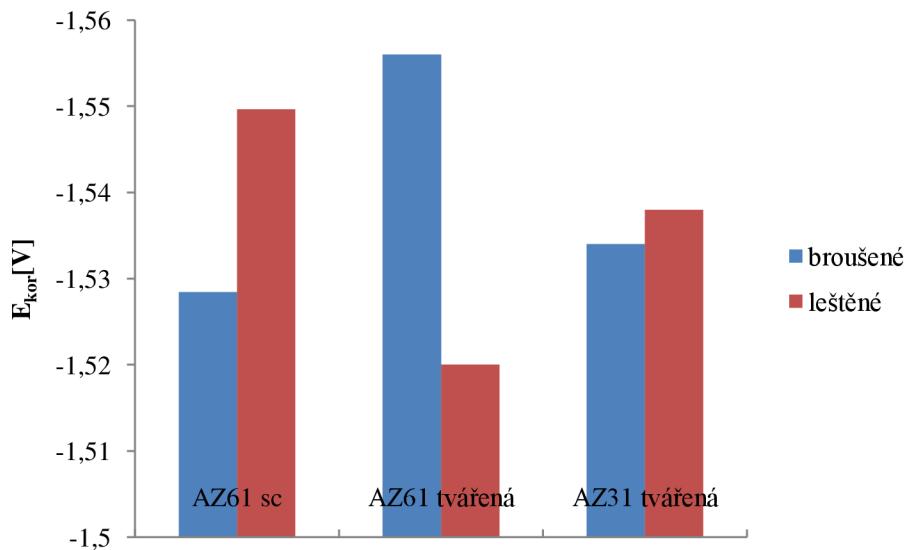


Obrázek 25 Graf závislosti polarizačního odporu na času

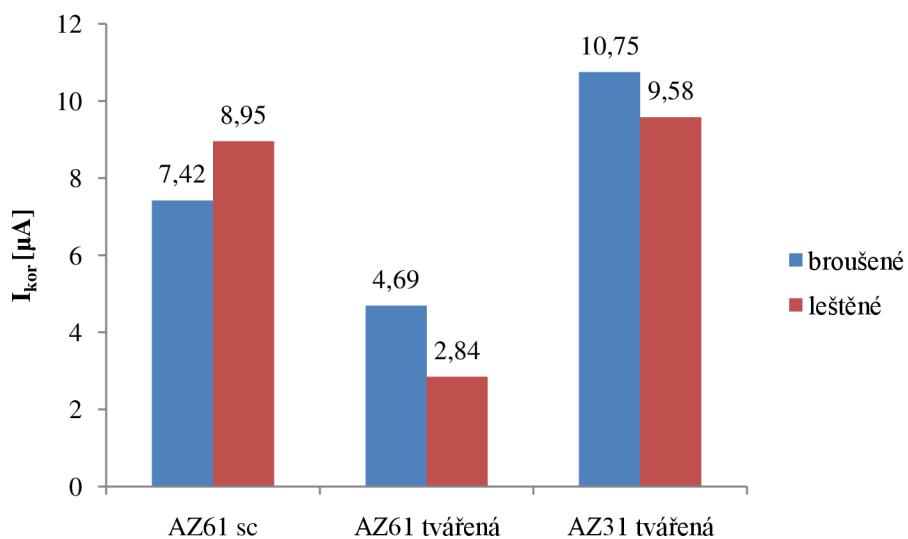
6.2 Porovnání výsledků

Získané elektrochemické charakteristiky slitiny AZ61 připravené metodou squeeze casting byly porovnány s elektrochemickými charakteristikami tvářených slitin AZ61 a AZ31 [19, 20].

Porovnání výsledků potenciodynamických zkoušek je uvedeno v grafech na *obrázcích 26 a 27*. V grafu na *obrázku 26* jsou porovnávány hodnoty korozních potenciálů uvedených slitin pro leštěný a broušený povrch. V grafu na *obrázku 27* je pak porovnávána korozní proudová hustota.



Obrázek 26 Porovnání korozního potenciálu pro uvedené slitiny

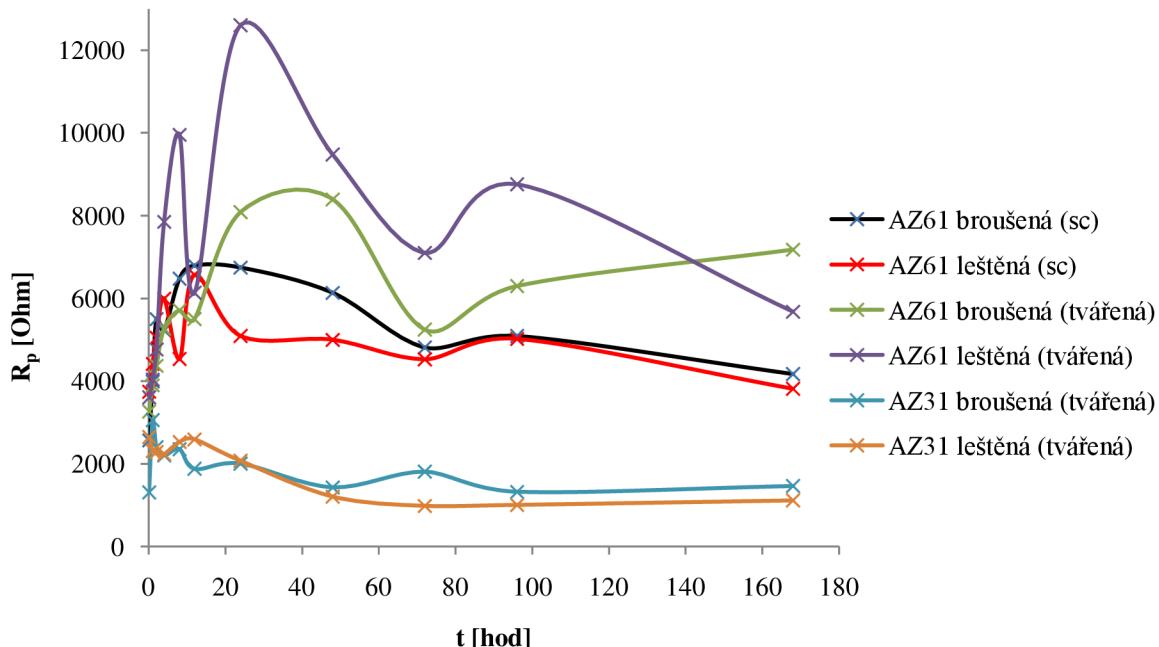


Obrázek 27 Porovnání korozní proudové hustoty pro uvedené slitiny

Z grafu na *obrázku 26* je patrné, že nejvyšší korozní odolnosti dosahuje tvářená slitina AZ61 s leštěným povrchem. Slitina AZ61 připravená metodou squeeze casting má srovnatelnou korozní odolnost s tvářenou slitinou AZ31. Nejhorší korozní odolnosti dosáhl broušený stav tvářené slitiny AZ61. Tento výsledek broušeného stavu tvářené slitiny AZ61 je

však velmi překvapivý vzhledem k hodnotě korozní proudové hustoty uvedené v grafu na obrázku 27, kde tvářená slitina AZ61 dosáhla nejnižších hodnot korozní proudové hustoty ($\pm 4 \mu\text{A}$). Litá slitina AZ61 dosáhla korozní proudové hustoty přibližně $8 \mu\text{A}$. Nejméně korozně odolná je pak slitina AZ31 ($\pm 4 \mu\text{A}$).

Na obrázku 28 jsou znázorněny závislosti polarizačních odporek jednotlivých slitin a jejich povrchových úprav na čase.



Obrázek 28 Graf závislosti polarizačního odporu na čase

Z grafu na obrázku 28 je patrné, že jak tvářená, tak i litá slitina AZ61 jsou korozně odolnější než slitina AZ31. Tento výsledek potvrzuje předpoklad horší korozní odolnosti slitiny AZ31 způsobené nižším obsahem hliníku.

V případě tvářené slitiny AZ31 a slitiny AZ61 připravené metodou squeeze casting bylo pozorováno rovnoměrné korozní chování s narůstajícím časem expozice vzorků koroznímu prostředí. U tvářené slitiny AZ61 byl pozorován výrazný rozdíl v polarizačních odporech naměřených při různých časech expozice koroznímu prostředí, což bylo pravděpodobně způsobeno nerovnoměrným vytvářením ochranné vrstvy na povrchu materiálu a jejím následným porušováním.

Z výsledků uvedených v grafu na obrázku 28 nelze prokázat vliv úpravy povrchu na korozní odolnost, protože zatímco u lité slitiny AZ61 dosahuje vyšší korozní odolnosti broušený stav, tak u tvářené slitiny AZ61 je tomu přesně opačně. Tyto rozdíly však nejsou nijak výrazné. Nelze tedy potvrdit předpoklad, že leštěné vzorky mají z důvodu menší skutečné korozní plochy vyšší korozní odolnost. Naopak je možné pozorovat trend, kdy broušené vzorky dosahovaly po dovršení 168 hod vyšších hodnot polarizačního odporu než vzorky leštěné.

7. ZÁVĚRY

Na základě naměřených a vyhodnocených výsledků potenciodynamických zkoušek a metody EIS byly určeny korozní vlastnosti slitiny AZ61 a vliv úpravy povrchu na tyto vlastnosti.

V důsledku heterogenity mikrostruktury dosažené odlitím slitiny byly naměřeny odchylky pro elektrochemické charakteristiky slitiny. Tyto odchylky byly způsobeny nerovnoměrným rozložením přítomných intermetalických γ fází ve struktuře slitiny.

Pomocí Tafelovy analýzy polarizačních diagramů byly zjištěny kladnější hodnoty korozního potenciálu pro broušené vzorky. Pro tento povrch byly rovněž stanoveny nižší hodnoty korozní proudové hustoty. Z kinetického i termodynamického hlediska je u slitiny AZ61 připravené metodou squeeze casting broušený povrch v porovnání s leštěným korozně odolnější.

Metodou EIS bylo zjištěno, že slitina AZ61 s broušeným povrchem dosahovala vyšších hodnot polarizačních odporů s měnícím se časem a je tedy korozně odolnější než stejná slitina s leštěným povrchem.

Bylo dokázáno, že způsob úpravy povrchu má určitý vliv na výslednou korozní odolnost. Broušený povrch slitiny AZ61 připravené metodou squeeze casting byl korozně odolnější než povrch leštěný. Naměřené rozdíly však nebyly příliš výrazné.

Porovnáním elektrochemických charakteristik slitin AZ61 a AZ31 naměřených kolegy bylo zjištěno, že slitina AZ61 připravená metodou squeeze casting má nižší korozní odolnost než slitina AZ61 připravená tvářením.

Porovnáním elektrochemických charakteristik lité slitiny AZ61 a tvářené slitiny AZ31 bylo zjištěno, že slitina AZ61 je korozně odolnější.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] DRÁPALA, Jaromír. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs: Magnesium, its alloy and Mg-admixture binary systems*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004, 172 s. ISBN 80-248-0579-0.
- [2] HU, Henry, Xueyuan NIE a Yueyu MA. Corrosion and Surface Treatment of Magnesium Alloys. *Magnesium Alloys - Properties in Solid and Liquid States*. In Tech, 2014. DOI: 10.5772/58929. ISBN 978-953-51-1728-5. Dostupné také z: <http://www.intechopen.com/books/magnesium-alloys-properties-in-solid-and-liquid-states/corrosion-and-surface-treatment-of-magnesium-alloys>.
- [3] HADZIMA, Branislav a Tatiana LIPTÁKOVÁ. *Základy elektrochemickej korozie kovov*. Žilina: Žilinská univerzita, 2008. ISBN 978-80-8070-876-4.
- [4] TKACZ, Jakub. Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku. Brno, 2013, 222 s. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [5] HORYNOVÁ, Miroslava, Pavel DOLEŽAL, Pavel GEJDOŠ, Josef ZAPLETAL a Drahomíra JANOVÁ. INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF AZ61 MAGNESIUM ALLOY. *Transactions of the VŠB – Technical University of Ostrava, Mechanical Series*. 2010, LVI(2).
- [6] NIKNEJAD, Seyedtirdad, Lei LIU, Mok-Young LEE, Shahrzad ESMAEILI a Norman Y. ZHOU. Resistance spot welding of AZ series magnesium alloys: Effects of aluminum content on microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*. 2014, 618: 323-334. DOI: 10.1016/j.msea.2014.08.013. ISSN 09215093. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509314010028>.
- [7] AKYUZ, Birol. Influence of Al content on machinability of AZ series Mg alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013, 23(8): 2243-2249. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62724-7. ISSN 10036326. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632613627247>.
- [8] CHEN, Tian, Zhi-wen XIE, Zhuang-zhu LUO, Qin YANG, Sheng TAN, Yun-jiao WANG a Yi-min LUO. Microstructure evolution and tensile mechanical properties of thixoformed AZ61 magnesium alloy prepared by squeeze casting. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2014, 24(11): 3421-3428. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63485-3. ISSN 10036326. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632614634853>.
- [9] ROUČKA, Jaromír. Metalurgie neželezných slitin. Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, 148 s. ISBN 80-214-2790-6.
- [10] BENEŠ, Pavel, Jiří BANÝR a Václav PUMPR. *Základy chemie: pro 2. stupeň základní školy, nižší ročníky víceletých gymnázií a střední školy*. Vyd. 3. Praha: Fortuna, 2001. ISBN 8071687480.
- [11] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.

- [12] MALIJEVSKÝ, Anatol. Breviář z fyzikální chemie. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000, 280 s. ISBN 80-708-0403-3.
- [13] UHLIG, Herbert Henry. Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering. 4. New York: John Wiley, 2008, 371 s. ISBN 978-0-471-73279-2.
- [14] NOVÁK, Pavel. Koroze kovů. Old.vscht.cz [online]. [cit. 2015-12-31]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/document.php?docId=7538>.
- [15] ASM handbook. 10th editon. Materials Park, Ohio: ASM International, 2015, volumes. ISBN 161503827223.
- [16] MARCUS, P a Florian MANSFELD. Analytical methods in corrosion science and engineering. Boca Raton: CRC Press, 2006, xiv, 760 p. Corrosion technology (Boca Raton, Fla.). ISBN 08-247-5952-4.
- [17] Elektrochemické metody stanovení korozní rychlosti. Uen.vscht.cz [online]. [cit. 2015-12-31]. Dostupné z: http://uen.vscht.cz/files/uzel/0008733/elektro_metody.pdf
- [18] Přístrojové vybavení. Centrum materiálového výzkumu [online]. 2015 [cit. 2016-04-07]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-kovu-a-koroze/pristrojove-vybaveni/>.
- [19] KOTEK, J. *Hodnocení elektrochemických charakteristik tvářené hořčíkové slitiny AZ61*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 43 s.
- [20] HÁNA, T. *Hodnocení elektrochemických charakteristik tvářené hořčíkové slitiny AZ31*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 46 s.

9. SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	předexponenciální faktor
ASTM	American Society For Testing Materials
AZ31	hořčíková slitina (3 hm. % Al, 1 hm. % Zn, zbytek Mg)
AZ61	hořčíková slitina (6 hm. % Al, 1 hm. % Zn, zbytek Mg)
E	elektromotorická síla
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
E_{kor}	korozní potenciál
F	Faradayova konstanta ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
i_{kor}	korozní proudová hustota
K	rovnovážná konstanta
M	kovový prvek v základním stavu
PD	potenciodynamická metoda
R	univerzální plynová konstanta ($8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
R_p	poalrizační odpór
R_{PB}	Pilling-Bedworthův poměr
sc	squeeze casting
γ	intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$
δ	tuhý roztok hliníku v hořčíku
ΔG	změna Gibbsovy volné energie