



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MODIFIKACE POVRCHU POKROČILÝCH HOŘČÍKOVÝCH SLITIN POVLAKY NA BÁZI NI-P

ADVANCED MAGNESIUM ALLOYS SURFACE MODIFICATION BY NI-P BASED COATINGS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Petr Kosár

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

ŠKOLITEL SPECIALISTA

SUPERVISOR SPECIALIST

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Ing. Petr Kosár**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.**
Akademický rok: 2016/17

Název dizertační práce:

Modifikace povrchu pokročilých hořčíkových slitin povlaky na bázi Ni–P

Zadání dizertační práce:

V dizertační práci bude provedena kompletní optimalizace složení předchozí niklovací lázně [100] pro bezproudou depozici Ni–P povlaků s universálním použitím pro celé spektrum materiálů včetně hořčíkových slitin. Další část bude věnována přesné charakterizaci povahy vodíku v molekule dihydrido–dioxofosforečnanu sodného a výslednému ověření redukčních vlastností tohoto hydridového aniontu. Navazující fáze výzkumu bude zaměřena na samotný děj nukleace a růstu částic Ni–P povlaku, kdy bude celý proces sledován z pohledu vlivu heterogenního fázového složení hořčíkových slitin na tyto procesy. Doplňující částí bude studium vlivu předúpravy hořčíkových slitin na bezproudou depozici nikl–fosforového povlaku. Závěrečná část výzkumu bude věnována experimentálnímu stanovení a studiu mechanismu tohoto procesu, respektive probíhajícím reakcím. Kompletní a detailní návrh možného mechanismu bezproudé depozice.

Termín odevzdání dizertační práce: 31.8.2017

Ing. Petr Kosár
student(ka)

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Dizertační práce se zabývá modifikací povrchu pokročilých hořčíkových slitin povlaky na bázi Ni-P. V úvodu teoretické části jsou charakterizovány struktury použitých hořčíkových slitin a vliv jednotlivých legujících prvků na jejich vlastnosti. V navazující části práce jsou souhrnně popsány dosavadní poznatky v oblasti bezproudé depozice na kovové substráty. Teoretickou část uzavírá rešerše na téma současného výzkumu v oblasti poznatků týkajících se objasnění a stanovení možného mechanismu bezproudé depozice.

Pro následný výzkum mechanismu bezproudé depozice na hořčíkové slitiny bylo nutné v první fázi experimentální části charakterizovat mikrostrukturu a složení jednotlivých hořčíkových slitin. Přesná prvková analýza byla provedena optickým emisním spektrometrem s doutnavým výbojem a rastrovací elektronový mikroskop s EDS analýzou byl použit pro identifikaci fází hořčíkových slitin.

Pomocí elektronové rastrovací mikroskopie a podrobných prvkových analýz pokovovaného hořčíkového substrátu po jednotlivých technologických krocích depozice bylo zjištěno, že pro optimální depozici Ni-P povlaku na hořčíkové slitiny je zapotřebí kyselého moření ve směsi kyseliny octové a dusičnanu sodného.

Pomocí metody XPS bylo zjištěno, že atom fosforu v redukčním činidle dihydrido-diofosforečnanu sodného má náboj +V.

V závěru experimentální části byla pomocí elektronové rastrovací mikroskopie a detailních prvkových analýz sledována v prvních 120 sekundách nukleace a růst částic Ni-P na povrchu pokovovaného hořčíkového substrátu.

ABSTRACT

The dissertation thesis deals with the modification of the surface of advanced magnesium alloys with Ni-P based coatings. At the beginning of the theoretical part, the structures of the used magnesium alloys and the influence of individual alloying elements on their properties are characterized. In the following part of the thesis the current knowledge in the field of electroless deposition on metal substrates is summarized. The theoretical part of the thesis is closed with contemporary research study in the field of clarification and determination of possible mechanism of electroless deposition.

For the subsequent investigation of the mechanism of electroless deposition on magnesium alloys, it was necessary to characterize the microstructure and composition of individual magnesium alloys in the first phase of the experimental part. The exact composition of elements was determined using glow discharge optical emission spectroscopy and scanning electron microscopy with EDS was used for composition of phases of magnesium alloys.

Using scanning electron microscopy and detailed elemental analysis of the coated magnesium substrate, it was found that for optimal Ni-P coating deposition on magnesium alloys, acid pickling prior coating is required in a mixture of acetic acid and sodium nitrate.

Using the XPS method, it was found that the phosphorus atom in the sodium dihydride-diphosphate reducing agent has a + V charge.

At the end of the experimental part scanning electron microscopy and detailed elemental analyses were used for monitoring of the Ni-P particles nucleation and growth in the first 120 seconds of the coating process.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčíkové slitiny, bezproudé niklové povlaky, hydridový vodík, nukleace a růst Ni-P částic, optimalizace, mechanismus, analytické metody, mikrotvrдость, neutrální solná mlha, rentgenová fotoelektronová spektrometrie, rastrovací elektronová mikroskopie, energiově dispersní spektrometrie

KEYWORDS

Magnesium alloys, electroless nickel plating, hydride anion, nucleation and growth of Ni-P particles, optimization, mechanisms, analytical methods, microhardness, neutral salt spray, X-ray photoelectron spectrometry, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometry

KOSÁR, P. *Modifikace povrchu pokročilých hořčkových slitin povlaky na bázi Ni-P*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 181 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica DrSc..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Podpis

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval svému vedoucímu prof. Ing. Jaromírovi Havlicovi, DrSc. za odborné vedení a pomoc během celého doktorského studia a cenné rady při řešení dizertační práce.

Chtěl bych dále poděkovat svému školiteli Ing. Jaromírovi Wasserbauerovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, podporu během studia, vstřícnost a také ochotu přizpůsobit náplň práce a studia nastalým neočekávaným životním událostem.

Kdo by neměl v poděkování chybět, je můj nejlepší kolega Ing. Martin Buchtík, který mně svým pozitivním a hlavně pečlivým přístupem poskytl cenné rady, poznatky a náměty pro samotné řešení dizertační práce.

Poděkování také patří vedoucímu Ao.Univ.Prof.i.R. Dipl.-Ing. Dr.techn- Hermannu Kronbergerovi z Technische Universität Wien (Faculty of Technical Chemistry – Institute of Chemical Technologies and Analytics), který mně umožnil se v rámci programu ERASMUS+ zapojit do inovativního výzkumu v oblasti galvanického chromátování.

V rámci Fakulty chemické a strojího inženýrství, Vysokého Učení Technického v Brně bych dále poděkoval svým kolegům za pomoc při řešení mé dizertační práce: Ing. Lukáš Kalina, Ph.D., Ing. Jakub Tkacz, Ph.D., Ing. Pavel Doležal, Ph.D., Ing. Stanislava Fintova, Ph.D., Ing. Vít Kašpárek, Ing. Juliana Drábiková, Ing. Jozef Minda, Ing. Matěj Březina a Ing. Michaela Krystýnová a další.

Bez koho by práce nebyla úspěšně realizována je moje manželka Ing. Hedvika Kosárová, která mě nejen trpělivě podporovala, ale také porodila dvě nádherné děti Lucinku a Petíka. Rád bych jí tímto poděkoval za pomoc, podporu, trpělivost a nekončící lásku. Nemalé poděkování patří také celé mé rodině a nejbližším přátelům a kamarádům.

Závěrem bych rád poděkoval projektu r.č. LO1211, Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně - udržitelnost a rozvoj (Národního programu udržitelnosti I, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy), za financování a pomoc při realizaci této práce

OBSAH

1	ÚVOD	11
2	TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1	Hořčíkové slitiny	12
2.1.1	Fázové složení slitiny AZ31	12
2.1.2	Fázové složení slitiny AZ61	18
2.1.3	Fázové složení slitiny AZ91	19
2.1.4	Vliv legujících prvků na slitiny typu Mg-Zn-Zr-RE	22
2.1.5	Fázové složení slitiny ZE10	26
2.1.6	Fázové složení slitiny ZE41	27
2.2	Bezprůdová depozice	29
2.2.1	Bezprůdová depozice niklu	29
2.2.2	Přehled komponent lázně pro bezprůdovou depozici niklu	30
2.2.3	Mechanismy účinku dihydrido-diofosforečnanového aniontu	32
2.2.4	Mechanismus uvažující adsorpci atomárního vodíku	32
2.2.5	Mechanismus hydridového přenosu	33
2.2.6	Elektrochemický mechanismus	34
2.2.7	Donor-akceptorní mechanismy	34
2.2.8	Popis mechanismu depozice Ni- P povlaku podle J. E. A. M. van den Meerakera	35
2.2.9	Mechanismus adsorpce H_2PO_2^- a OH^- na katalyticky aktivní niklový povrch ..	37
2.2.10	Popis mechanismu depozice Ni-P povlaků pomocí molekulových orbitalů	39
2.2.11	Využití EIS pro popis oxidace dihydrido-diofosforečnanové aniontu	44
2.3	Současný výzkum v oblasti bezprůdového niklování	49
2.4	Výzkum v oblasti mechanismu bezprůdového niklování	52
3	CÍLE PRÁCE	55

HOŘČÍKOVÉ SLITINY

4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I	57
4.1	Technologický popis hořčíkových slitin	57
4.2	Metodika chemického a metalografického hodnocení hořčíkových slitin	57
5	VÝSLEDKY A DISKUZE I	58

5.1	Popis struktury a chemická analýza slitiny AZ31	58
5.2	Popis struktury a chemická analýza slitiny AZ61	60
5.3	Popis struktury a chemická analýza slitiny AZ91	61
5.4	Popis struktury a chemická analýza slitiny ZE10.....	63
5.5	Popis struktury a chemická analýza slitiny ZE41	65

OPTIMALIZACE Ni-P LÁZNĚ

6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST II.....	69
6.1	Postup optimalizace Ni-P lázně.....	69
6.1.1	Metodika stanovení množství stabilizátoru.....	69
6.1.2	Metodika stanovení množství povrchově aktivních látek	70
6.2	Stanovení životnosti lázně	70
6.3	Postup charakterizace Ni-P povlaků vyloučených z optimalizované lázně	71
7	VÝSLEDKY A DISKUZE II.....	71
7.1	Vliv množství stabilizátoru na niklovací lázeň.....	71
7.2	Vliv množství PAL na niklovací lázeň.....	78
7.3	Maximální počet cyklů v Ni-P lázni.....	82
7.4	Výsledná kompozice niklovací lázně	84
7.4.1	Morfologie optimalizovaného Ni-P povlaku.....	85
7.4.2	Tvrдость optimalizovaného Ni-P povlaku	87

CHARAKTERIZACE POVAHY VODÍKU V MOLEKULE H_2PO_2^-

8	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST III	90
8.1	Metoda analýzy povahy vodíku v NaH_2PO_2	90
9	VÝSLEDKY A DISKUZE III.....	90
9.1	Hydridový vodík v molekule NaH_2PO_2	90
10	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST IV.....	95
10.1	Předúprava hořčíkových slitin a její vliv na nukleaci a růst částic Ni-P	95
10.1.1	Vliv předúpravy na morfologii povrchu a nukleaci částic Ni-P.....	95

10.1.2	Pozorování nukleace a růstu Ni-P částic v závislosti na čase depozice	95
--------	---	----

PŘEDÚPRAVA Mg SLITIN A JEJÍ VLIV NA NUKLEACI A RŮST ČÁSTIC Ni-P

11	VÝSLEDKY A DISKUZE IV	96
11.1	Vliv předúpravy na depozici Ni-P povlaků	96
11.1.1	Broušení	96
11.1.2	Alkalické čištění	99
11.1.3	Kyselé moření	102
11.1.4	Depozice Ni-P povlaku bez kyselého moření	106
11.1.5	Depozice Ni-P povlaku včetně kyselého moření	110
11.2	Nukleace a růst Ni-P částic na substrátu AZ91	114
11.2.1	Doba depozice 3 s	114
11.2.2	Doba depozice 10 s	119
11.2.3	Doba depozice 30 s	123
11.2.4	Doba depozice 60 s	127
11.2.5	Doba depozice 120 s	131

STANOVENÍ POMĚRU Ni^{2+}/NaH_2PO_2 A NAVRŽENÍ MECHANISMU BEZPROUDÉ DEPOZICE

12	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST V	136
12.1	Metody charakterizace procesu depozice Ni-P vrstev	136
12.2	Standardizace odměrného roztoku EDTA	136
12.3	Stanovení obsahu Ni^{2+} titračně	136
12.4	Standardizace odměrného roztoku thiosíranu sodného.....	137
12.5	Standardizace odměrného roztoku jodu	137
12.6	Stanovení obsahu dihydrido-dioxofosforečnanu sodného titračně	138
13	VÝSLEDKY A DISKUZE V	139
13.1	Změny koncentrace základních složek Ni-P lázně v průběhu depozice	139
13.2	Navržení pravděpodobného mechanismu depozice Ni-P povlaků	140

13.2.1	Reakce před depozicí – v lázni.....	140
13.2.2	Mechanismus vzniku povlaku přes O, OH.....	142
13.2.3	Mechanismus vzniku Ni-P povlaku přes F	145
14	ZÁVĚR.....	148
15	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	150
16	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	161
17	PŘÍLOHY	165
17.1	Použité chemikálie	165
17.2	Naměřené hodnoty mikrotvrdosti Ni-P povlaků vyloučených na jednotlivých hořčíkových slitinách	166
17.3	Výsledky odměrné analýzy Ni-P lázně v průběhu depozice Ni-P povlaku	167
17.4	Snímky povrchu slitiny AZ91 po jednotlivých procesních krocích bezproudého niklování.....	168
17.5	Detailní snímkování nukleace a růstu Ni-P částic v 3 s a 10 s depozice	169
17.6	Seznam publikací	171
18	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	172
19	SEZNAM TABULEK	180

1 ÚVOD

Aplikační potenciál ve využití hořčkových slitin jako konstrukčního materiálu v průmyslové praxi roste z důvodu sílícího tlaku na významnou redukci hmotnosti konečných výrobků. Vhodnou povrchovou úpravou je možné významně zvýšit tento potenciál a ve výsledku začlenit hořčkové slitiny do skupin materiálů využívaných v leteckém a hlavně automobilovém průmyslu. Hlavní požadavky na povrchové úpravy pro tyto slitiny jsou výborné mechanické vlastnosti a dobrá korozní odolnost. Těmto požadavkům úspěšně vyhovují niklové povlaky, které jsou vylučovány bezproudou depozicí z kyselých nebo alkalických niklovacích lázní.

Každý typ pokovovaného materiálu vyžaduje specificky optimalizovanou předúpravu a optimální nastavení podmínek niklovacího procesu. Hořčkové slitiny se řadí do skupiny materiálů s velmi specifickou předúpravou, která zatím není v průmyslové praxi významně rozšířena. Zavedení výše zmíněné předúpravy do technologické praxe by mohl ve výsledku zvýšit zájem o hořčkové slitiny jako konstrukčního materiálu.

Samotný proces bezproudé depozice Ni-P povlaku pro různé materiály je v průmyslové praxi dobře technologicky zvládnutý, nicméně stále nejsou detailněji popsány jednotlivé reakce probíhající při tomto procesu. Úprava parametrů a vývoj v oblasti optimalizace niklovací lázně pro jednotlivé materiály probíhá vždy způsobem změny jedné podmínky nebo složky a následného provedení experimentů. Studium a popsáním mechanismu by bylo možné efektivně optimalizovat niklovací lázně pro různé typy materiálů v daleko kratším čase a s nižšími finančními náklady.

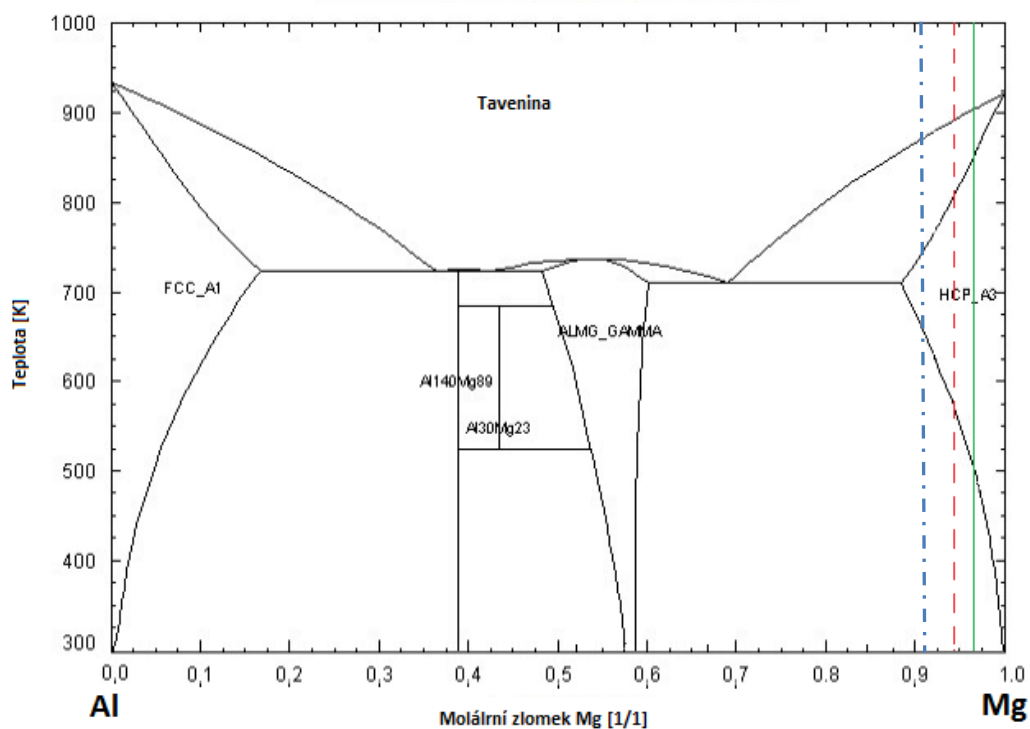
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hořčikové slitiny

Hořčikové slitiny disponují velmi nízkou měrnou hustotou a jsou tak do budoucna velmi perspektivním konstrukčním materiálem s využitím v celé řadě technologických aplikací. Pro zlepšení mechanických, technologických nebo korozivzdorných vlastností se k základnímu kovu, v tomto případě hořčíku, přidávají další legující prvky. Následné označení slitin odpovídá příslušným legujícím prvkům, jejich procentuálnímu obsahu ve slitině a způsobu dalšího zpracování. Pro studium mechanismů, které probíhají během procesu bezproudého niklování, budou použity hořčikové slitiny typu Mg-Al-Zn.

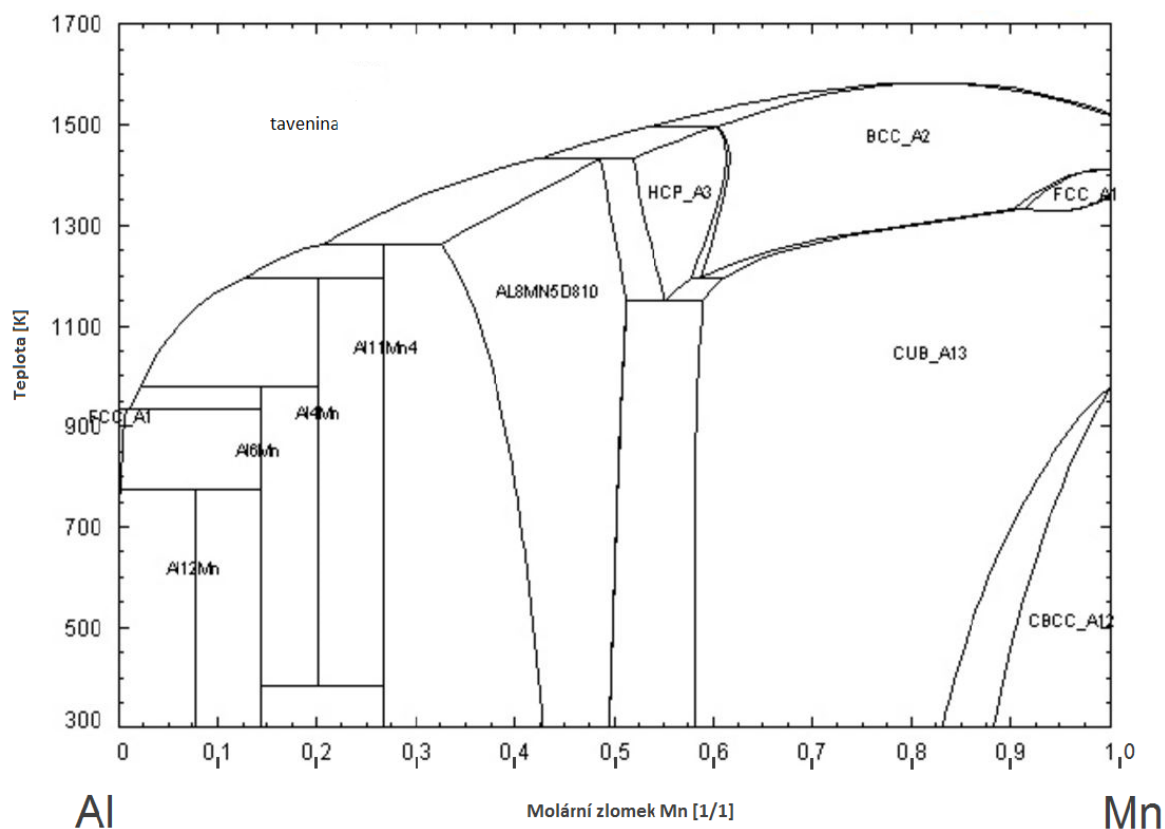
2.1.1 Fázové složení slitiny AZ31

Označení slitiny AZ31 odkazuje na přítomnost legujícího prvku hliníku (A) s obsahem přibližně 3 hm. % a zinku (Z) s obsahem 1 hm. %. Při procesu ochlazování dochází nejdříve ke krystalizaci substitučního tuhého roztoku hliníku v hořčíku (δ -fáze), kdy současně s klesající teplotou roste rozpustnost hliníku až do eutektické teploty 437 °C, respektive 610,15 K (Obrázek 1).



Obrázek 1: Rovnovážný binární fázový diagram systému Al-Mg. Úsečkami jsou vyznačeny oblasti odpovídající slitinám AZ31 (zelená plná linka) a AZ61 (čárkovaná červená linka)

Pod eutektickou teplotu by následně měla začít precipitací vznikat intermetalická fáze $Mg_{17}Al_{12}$, ale v přítomnosti legujícího prvku manganu se naopak tvoří intermetalické sloučeniny typu Al_xMn_y . Tento proces názorně popisuje fázový diagram systému Al-Mn (Obrázek 2) a prvkové mapy leptaného povrchu slitiny AZ31 provedené na rastrovacím elektronovém mikroskopu (Obrázek 3).



Obrázek 2: Rovnovázný binární fázový diagram systému Al-Mn

V závislosti na rychlosti chlazení se může jednat o směsi fází Al₈Mn₅, Al₁₁Mn₄, Al₆Mn, Al₄Mn a nebo β-Mn(Al). Se snižující se teplotou opět klesá rozpustnost hliníku v tuhém roztoku hořčíku a při pokojové teplotě je rozpustnost přibližně 1 %. Přítomnost manganu v hořčíkových slitinách nemá vliv na mez pevnosti v tahu, ale mírně zvyšuje hodnotu meze kluzu. Jeho hlavní funkcí je zvýšení korozní odolnosti slitin v prostředí slané vody, kdy se stopovým množstvím železa a dalšími těžkými kovy vytvoří intermetalické fáze, které jsou méně reaktivní.

Přídavek hliníku do hořčíkových slitin má pozitivní vliv na mez pevnosti a tvrdost, přičemž při překročení 6 hm. % se slitina stává lépe tepelně zpracovatelnou a je tak dosaženo optimální kombinace meze pevnosti a tvrdosti.

V článku od autora Dargusch M. S. a kolektiv je popsán vliv zvyšujícího množství hliníku na mechanické vlastnosti a mikrostrukturu u tlakově litých hořčíkových slitin. S rostoucím obsahem hliníku klesala tažnost hořčíkových slitin až na hodnotu 0,7 % při obsahu hliníku 17,8 hm. % a naopak rostla mez kluzu až na hodnotu 244 MPa. Maximální hodnoty pevnosti v tahu bylo dosaženo při obsahu hliníku 14 hm. %. Rychlost tečení slitin při teplotě 150 °C a počátečním zatížení 50 MPa byla stanovena podle normy ASTM E139. Byl změřen pokles rychlosti tečení s rostoucím přídavkem hliníku v těchto slitinách. Mikrostruktura hořčíkových slitin s různým obsahem hliníku byla pozorována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu JEOL 6400 a JEOL 820, přičemž ke kvantitativnímu stanovení objemového zlomku eutektické fáze Mg₁₇Al₁₂ byla použita nukleární magnetická rezonance. Objemový zlomek této fáze roste s rostoucím množstvím hliníku v hořčíkových slitinách.

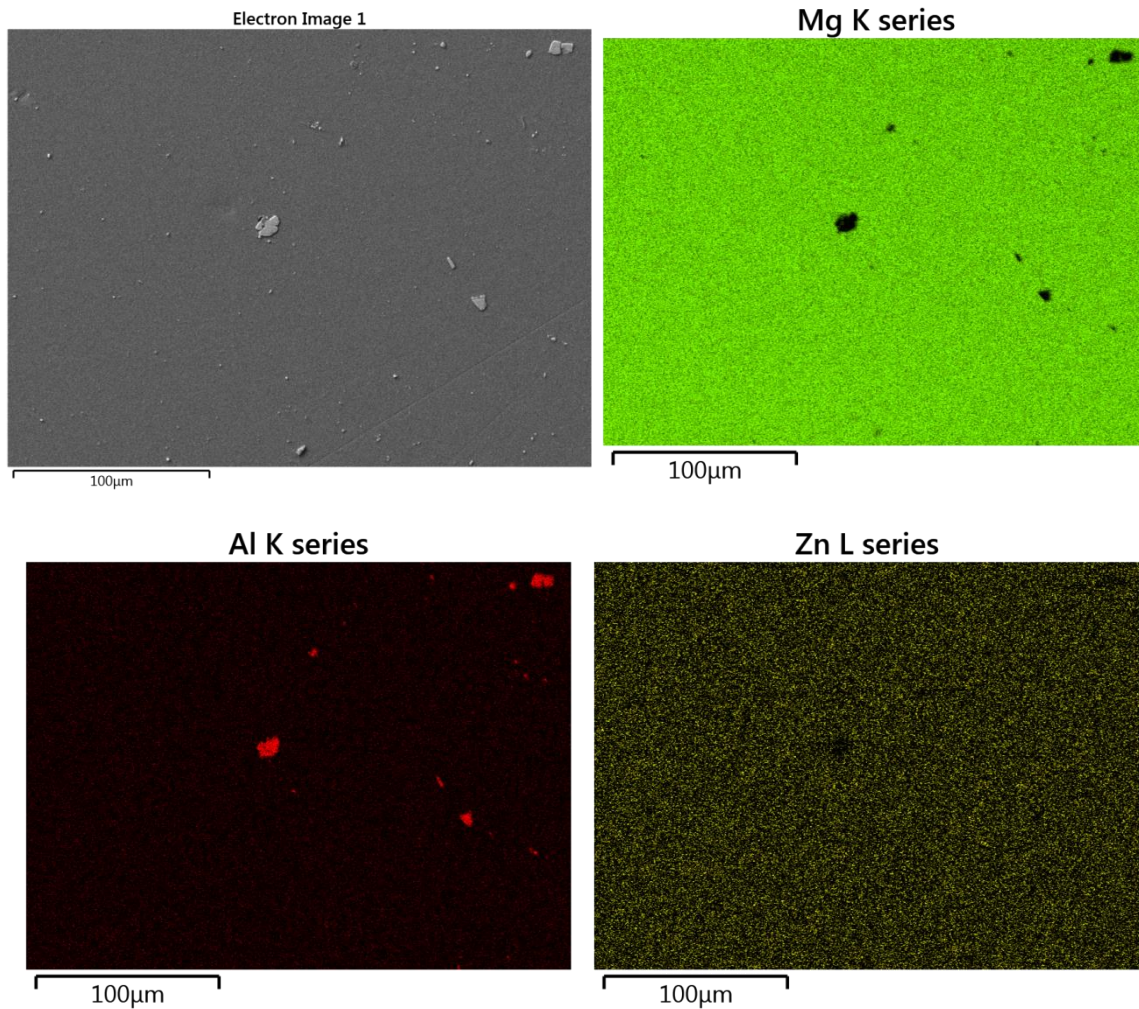
Metodou XPS na přístroji Fisons MT500 byl v článku od autora Feliu Jr. S. a kolektiv studován vliv přídavku hliníku na korozní odolnost hořčikové slitiny AZ31 v prostředí atmosférické koroze. Korozní odolnost čistého hořčíku a slitiny AZ31 o ploše 15 cm² byla testována pomocí urychleného cyklického atmosférického testu na přístroji CCK 300 (Dycometal), kdy byly vzorky vystaveny podmínkám 98% relativní vlhkosti, teplotě 50 °C a době expozice 30 dnů. Pro čistý hořčík bylo během testu detekováno postupné zvyšování množství uhličitánů na povrchu kovu a naopak byl zjištěn současný pokles množství oxidu hořečnatého. U slitiny AZ31 bylo pozorováno snížení korozní rychlosti v důsledku vyloučení chemicky stabilní vrstvy oxidu/hydroxidu hlinitého, která částečně inhibuje vznik vrstvy uhličitánu hořečnatého. Množství vzniklých korozních produktů na AZ31 se od 15 dne expozice významně neměnilo až do konce testu po 30 dnech. Nicméně, XPS a metoda EDX (JEOL JSM-6400) potvrdily, že výše popsána inhibice probíhá jen ve velmi tenké vrstvě v blízkosti rozhraní kov/oxid.

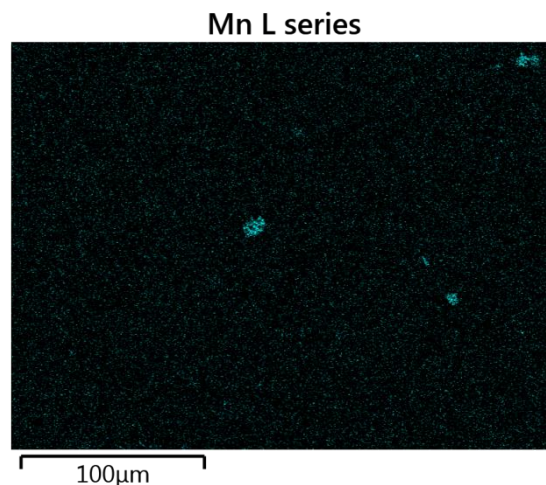
V práci od autora Sajuriho Z. B. a kolektiv je popsán vliv obsahu manganu a krystalografické struktury na únavové vlastnosti lité a extrudované hořčikové slitiny AZ61. Při obsahu manganu 0,16 hm. % byly u lité AZ61 změřeny nižší hodnoty meze pevnosti v tahu o 1/2 až 1/3 než v případě slitiny extrudované. Z S-N křivek (únavové křivky napětí) změřených pro litou a extrudovanou AZ61 se stejným obsahem manganu 0,16 hm. % bylo pozorováno, že vyšší hodnoty meze únavy (150 MPa) při maximálním počtu cyklů 10⁷ bylo dosaženo u extrudované AZ61, naopak u lité slitiny bylo dosaženo meze únavy 20 MPa. Únavová pevnost klesala s rostoucím obsahem manganu, respektive zvyšujícím podílem intermetalických fází Al-Mn v AZ61. V místech přítomnosti těchto fází docházelo ke koncentraci napětí a následné nukleaci únavových trhlin. Na extrudovaném vzorku AZ61 s obsahem manganu 0,16 hm. % byl pozorován vliv krystalografické struktury, kdy nejvyšší hodnoty meze únavy (310 MPa) bylo dosaženo při cyklické zátěži vzorku v příčném směru k směru extruze.

Posledním legujícím prvkem slitiny AZ31 je zinek, který společně s hliníkem zvyšuje mez pevnosti při pokojové teplotě. Nicméně při vyšším přídavku než 1 hm. % dochází k zvýšení pravděpodobnosti hot shortness (tendence některých slitin k separaci podle hranice zrn). Zinek tvoří společně s hořčíkem substituční tuhý roztok. Maximální rozpustnosti zinku (2,5 %) v tuhém roztoku je dosaženo při eutektické teplotě 344 °C (*Obrázek 4*). Díky nerovnovázným podmínkám a nízkému obsahu zinku (do 1 %) se prakticky neprojeví velmi úzká (cca 320 – 340 °C) oblast existence fáze Mg₅₁Zn₂₀ a začne precipitace intermetalické sloučeniny Zn₁₃Mg₁₂. Na snímku (*Obrázek 3*) je možné pozorovat, homogenní rozptýlení této intermetalické sloučeniny v tuhém roztoku δ fáze a oblasti fází Al_xMn_y, které jsou o zinek ochuzeny.

Účinek zinku na mikrostrukturu, mechanické a korozní vlastnosti extrudovaných hořčikových slitin typu Mg-Zn-Mn byl studován v článku od Yin D. a kolektiv. Autoři zvolili koncentrační rozsah v intervalu 0 až 3 hm. %. Z čistých prášků kovů a sloučeniny MnCl₂ byly připraveny ingoty tavením při 750 °C a následné extruzi při 280 °C. Mikrostruktura slitin byla pozorována na světelném mikroskopu ZEISS-MC800X, kdy s rostoucím obsahem zinku klesala průměrná velikost zrna z 12 μm až na hodnotu 4 μm při 3 hm. %. Mechanické vlastnosti extrudovaných hořčikových slitin (mez kluzu, pevnost v tahu a prodloužení) byly měřeny na zařízení INSTRON Series IX. Mez kluzu a pevnost v tahu vzrostla z původní hodnoty 206 ± 15 MPa a 261 ± 2 MPa pro obsah zinku 0 hm. % na 276 ± 1 MPa a

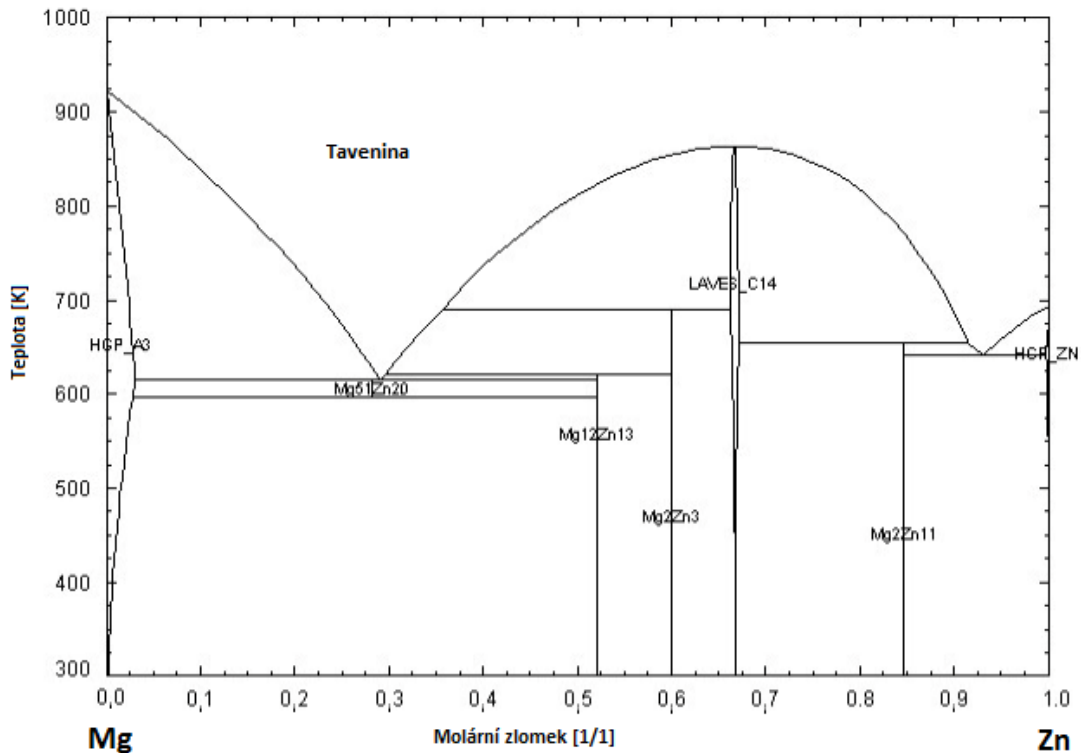
316 ± 4 MPa při koncentraci zinku 3 hm. %. U prodloužení bylo nejdříve pozorováno mírné zvýšení hodnoty na konečných 21,8 ± 0,6 % při 1 hm. % Zn. Nicméně při maximální obsahu zinku 3 hm. % následoval prudký pokles až na hodnotu 10,5 ± 0,6 %. Elektrochemická měření a ponorové testy v Hankových roztocích potvrdily, že nejlepší antikorozi vlastnosti mají slitiny typu Mg-Zn-Mn při koncentraci zinku 1 hm. %.





Obrázek 3: Snímek intermetalických fází na vyleštěném povrchu výbrusu slitiny AZ31 včetně prvkových map hořčíku, hliníku, zinku a manganu; elektronový rastrovací mikroskop s EDS analýzou

Vliv obsahu zinku v rozmezí 1 až 5 hm. % na mikrostrukturu, mechanické vlastnosti a lomové chování hořčíkových slitin na bázi Mg-Mn je studován v článku od autora Yin D. a kolektiv. Pro měření byla použita série vzorků připravených tavicím procesem z čistých kovů (hořčík, zinek a hliník) a sloučeniny MnCl_2 v čistotě pro analýzy. Nítalem naleptané vzorky byly pozorovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, kdy bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací zinku ve slitině se snižovala průměrná velikost zrna z původní hodnoty 700-900 μm až na 50-80 μm při koncentraci zinku 3 hm. %. Přídavkem zinku 3 hm. % je možné zlepšit pevnost v tahu, mez kluzu a tažnost až na hodnoty $218,0 \pm 6,0$ MPa, $65,6 \pm 0,7$ MPa, respektive 15,5 % (hodnota přibližně o jednu třetinu vyšší než v literatuře). Vyšší přídavek zinku do hořčíkové slitiny má za následek mírný pokles pevnosti v tahu a prodloužení, ale hodnoty meze kluzu zůstávají téměř nezměněné. Na zařízení INSTRON Series IX byl autory potvrzen negativní vliv přítomnosti zinku ve slitině vyšší jak 3 hm. %, kdy po překročení této hodnoty vzniká větší množství fáze obsahující Zn. Fáze Mg-Zn následně působí jako iniciační zdroj trhlin.



Obrázek 4: Rovnovážný binární fázový diagram systému Mg-Zn

Nežádoucí prvky

Ve slitinách typu Mg-Al-Zn se nacházejí také prvky, jejichž obsah se pohybuje ve stopových množstvích, ale jejich přítomnost má negativní vliv především na korozní odolnost hořčikových slitin.

Prvním z nežádoucích prvků v hořčikových slitinách je měď, u které je rozpustnost při 650 °C přibližně 70 hm. %. Norma ASTM B93 připouští maximální obsah mědi ve slitinách typu AM s vysokou čistotou do 0,008 hm. % a pro tlakově lité do 0,025 hm. %. Měď má nepříznivý vliv na korozi slitin typu AM a AZ, ale například u slitiny ZC63, která obsahuje 3 hm. % Cu, 5 hm. % Zn a 0,5 hm. % Mn jsou v publikaci uváděny korozní účinky jako přijatelné. Přítomná měď je u této slitiny rozpuštěna v eutektické fázi Mg(Zn,Cu)₂, která nezpůsobuje samotnou korozi slitiny ZC63. Jiná situace je u slitin obsahující hliník, kdy rozpuštěním mědi při výrobě vzniká velmi reaktivní fáze MgAl(Zn,Cu).

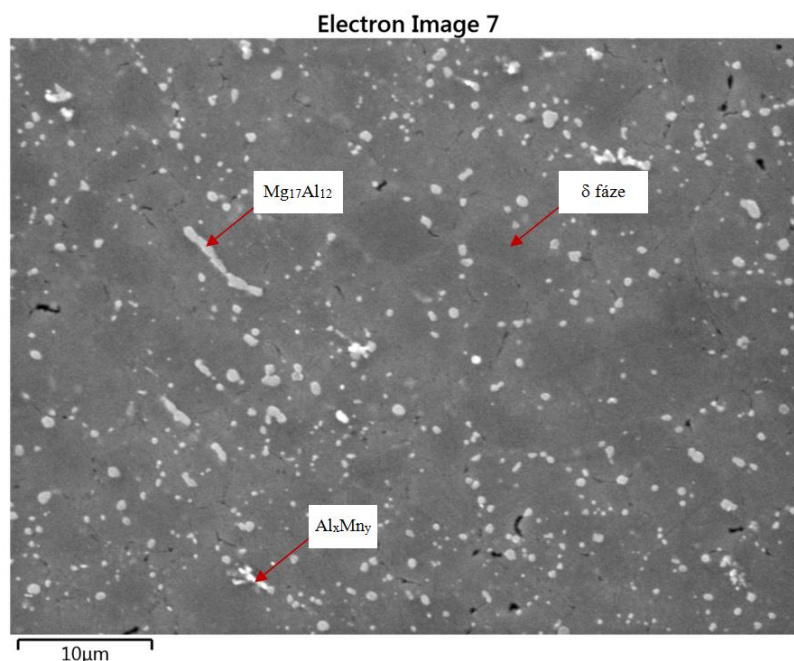
Do této skupiny prvků se řadí také kovový nikl, u kterého byly v publikaci od Höllrigl-Rosta a kolektiv prokázány 35 až 75 násobně škodlivější korozní účinky na tlakově litou a tvářenou slitinu AZ81 než v případě přítomnosti mědi. V následujících letech sledoval v práci P. Bakke a kol. podobné účinky niklu, mědi, křemíku a kobaltu na korozní vlastnosti tvářených a litých plechů z hořčikové slitiny AZ91. Při teplotě 650 °C je rozpustnost niklu v hořčiku přibližně 32 hm. %, ale jeho rozpustnost se významně snižuje v přítomnosti legujícího prvku hliníku. Při koncentraci hliníku 3 hm. % klesá rozpustnost niklu při teplotě 650 °C v slitině typu Mg-Al až na hodnotu 0,15 hm. %. Z důvodu splnění korozní odolnosti podle normy ASTM B93 je maximální přípustný obsah niklu pro ingoty 0,001 hm. %, respektive 0,002 hm. % pro tlakově lité slitiny.

Rozpustnost železa v čistém hořčíku při teplotě 650 °C je maximálně 0,018 hm. %, ale při zvýšení teploty na hodnotu 750 °C vzroste rozpustnost až na 0,040 hm. %. Způsob odstranění železa z hořčíkových slitin pomocí přídatku manganu a hliníku byl poprvé popsán v rozmezí let 1926-1929 v publikacích , nicméně průmyslového uplatnění tyto postupy dosáhly až po roce 1980. V článku Holta a kolektiv studovali metalurgické procesy, kterými by bylo možné odstranit přítomné železo z hořčíkových slitin. Zabývali se vzájemnou rozpustností železa a manganu v různých typech slitin. Jejich výsledky také poukázaly na skutečnost, že vyšší množství manganu, než je potřebné pro vznik fází s železem negativně ovlivní korozní odolnost slitin. Pro průmyslové aplikace norma ASTM B93 připouští maximální obsah železa 0,004 hm. % pro ingoty a pro tlakově lité slitiny maximálně 0,005 hm. %.

Hlavním problémem kobaltu je jeho přídavek do barev, kterými se následně upravuje povrch hořčíkových slitin. Po skončení živostnosti příslušného výrobku dochází ke kontaminaci těchto slitin během procesu recyklace. V práci od Hanawalta a kol. se píše, že škodlivost kobaltu je srovnatelná s niklem, nicméně v dalších letech nebyla více tomuto tématu věnována pozornost. Výrobci připouští maximální obsah kobaltu ve slitinách do 10 ppm a navazující výsledky z práce poukazují na nutnost zařadit kobalt do skupiny sledovaných prvků s normou definovaným hmotnostním obsahem.

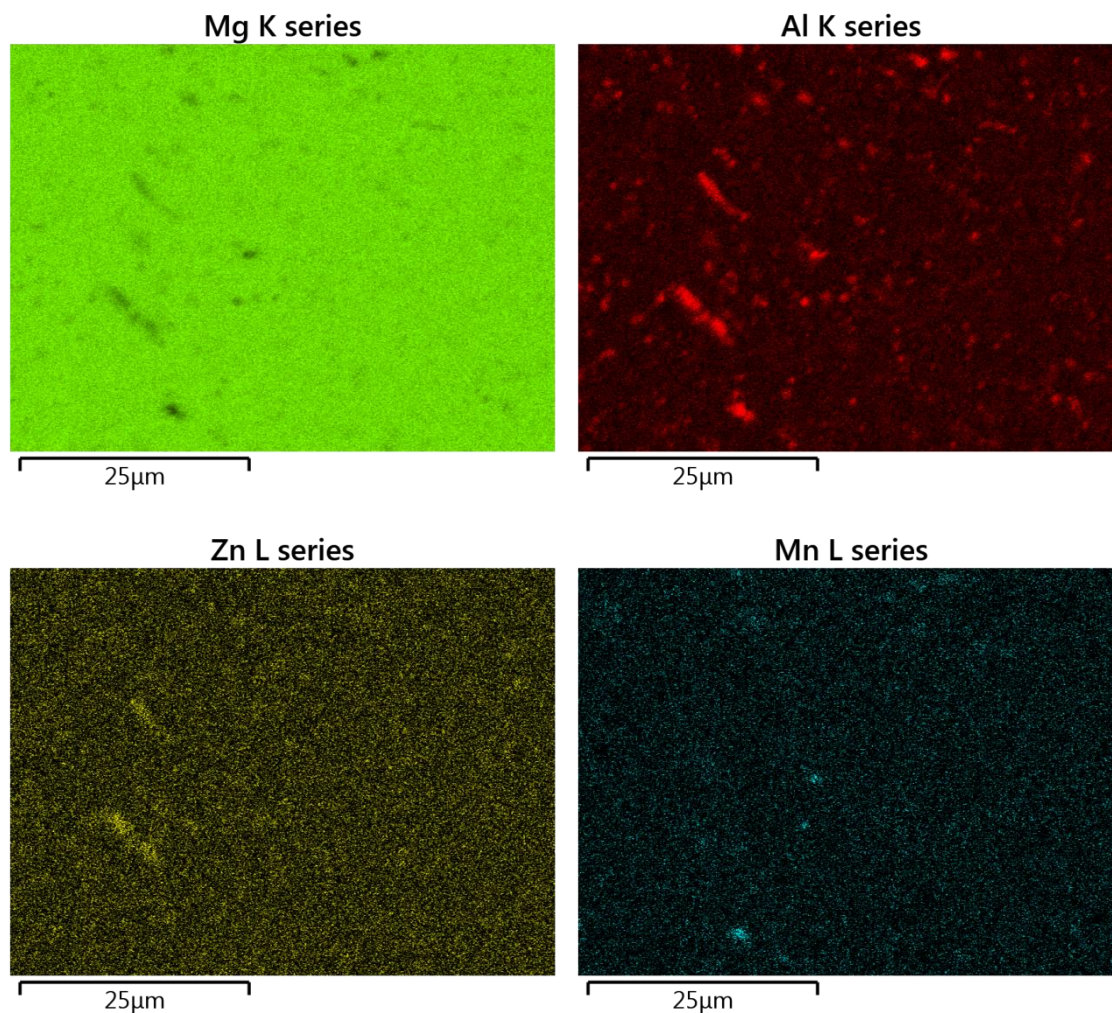
2.1.2 Fázové složení slitiny AZ61

Další hořčíkovou slitinou ze skupiny typu Mg-Al-Zn je slitina AZ61, kdy její strukturu tvoří převážně substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku (δ fáze) a stejně jako u slitiny AZ31 s klesající teplotou postupně roste rozpustnost hliníku v tomto roztoku. Po dosažení eutektické teploty 437 °C (Obrázek 1) dochází následně k precipitaci intermetalické sloučeniny $Mg_{17}Al_{12}$ (γ fáze). Na následujícím obrázku (Obrázek 5) jsou dobře pozorovatelné jednotlivé fáze této slitiny.



Obrázek 5: Typický vzhled mikrostruktury slitiny AZ61, elektronový rastrovací mikroskop

Přítomnost legujícího prvku manganu umožňuje vznik částic na bázi Al_xMn_y . Na snímku z rastrovacího elektronového mikroskopu (Obrázek 5) se jedná o menší světlejší částice. Výše popsany proces chlazení taveniny (str.17-18) přesně odpovídá změřeným prvkovým mapám, které byly provedeny na SEM pomocí EDS analýzy. Podlouhlé světlejší částice na (Obrázek 6) odpovídají sloučenině typu $Mg_{17}Al_{12}$. Zbývá šedá oblast je tvořena hlavní fází, a to substitučním tuhým roztokem hliníku v hořčíku.



Obrázek 6: Prvkové mapy (hořčíku, hliníku, zinku a manganu) zobrazující rozložení jednotlivých prvků na povrchu slitiny AZ61; elektronový rastrovací mikroskop s EDS analýzou

Stejně jako předchozí slitina obsahuje AZ61 legující prvek zinek (Z), kdy jeho obsah je přibližně jedno hmotnostní procento. Zinek opět tvoří s hořčíkem substituční tuhý roztok. Z důvodu nerovnovážných podmínek při procesu chlazení začne ihned precipitace intermetalické sloučeniny $Zn_{13}Mg_{12}$.

2.1.3 Fázové složení slitiny AZ91

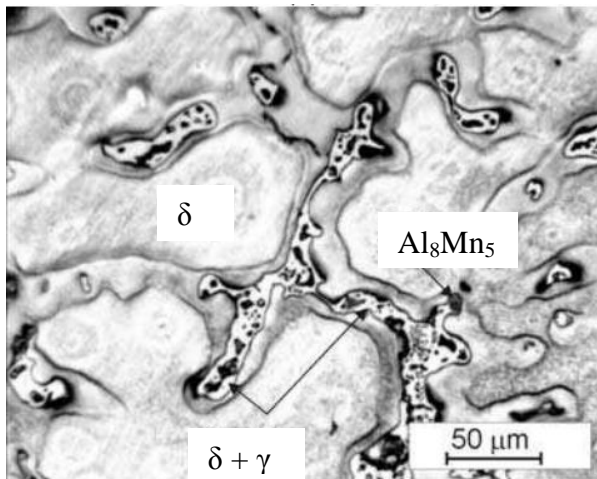
Podle rovnovážného fázového diagramu Al-Mg (Obrázek 1) by měl být v hořčíkové slitině AZ91 po ztuhnutí přítomen pouze substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku. Nicméně tuhnutí probíhá při nerovnovážných podmínkách, kdy vznikají ve slitině AZ91 velké primární krystaly δ -fáze, spotřebovávají se legující prvky a hliník je posunován směrem ven

do interdendritických prostorů. V posledním stadiu tuhnutí se vytvoří při teplotě 437 °C částečně odloučená binární eutektická fáze (δ -fáze + γ -fáze).

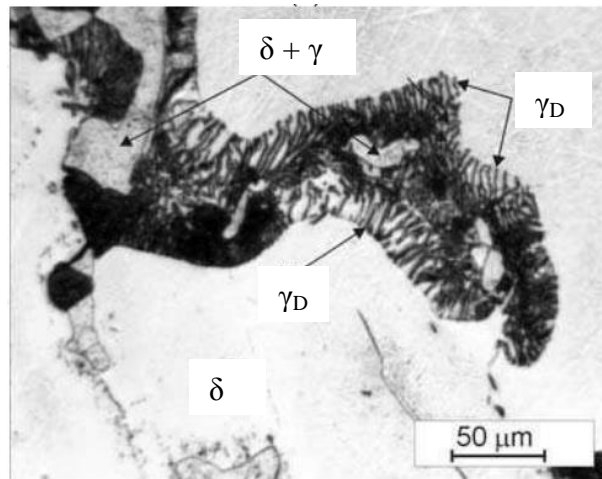
V hořčikovcích slitinách je typická segregace legujících prvků, kdy konkrétně v tomto případě byla nerovnoměrná distribuce hliníku v dendritických oblastech. Dendritická mikrostruktura je charakterizována přítomností substitučního tuhého roztoku a eutektickou fází ($\delta + \gamma$). V centrální oblasti dendritů byl silně vyčerpán hliník, zatím co v eutektických oblastech byla jeho koncentrace vyšší. Taková distribuce hliníku je velmi často pozorována v gravitačně odlité slitině AZ91. Přítomnost malého množství manganu ve zkoumané slitině AZ91 způsobí také tvorbu fáze Al_8Mn_5 .

Při odlévání do pískové formy je čas tuhnutí slitiny 680 sekund, kdy během této doby se ve struktuře vytvoří diskontinuální precipitáty, které vznikají z přesyceného tuhého roztoku hliníku v hořčíku v důsledku pomalého ochlazování odlitků pod teplotu solvus (solvus – křivka charakterizující v rovnovážném fázovém diagramu závislost rozpustnosti legujícího prvku v tuhém roztoku). Diskontinuální nebo také buněčná precipitace je střídání se vrstev precipitátu a téměř rovnovážné matricové fáze (substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku).

A)

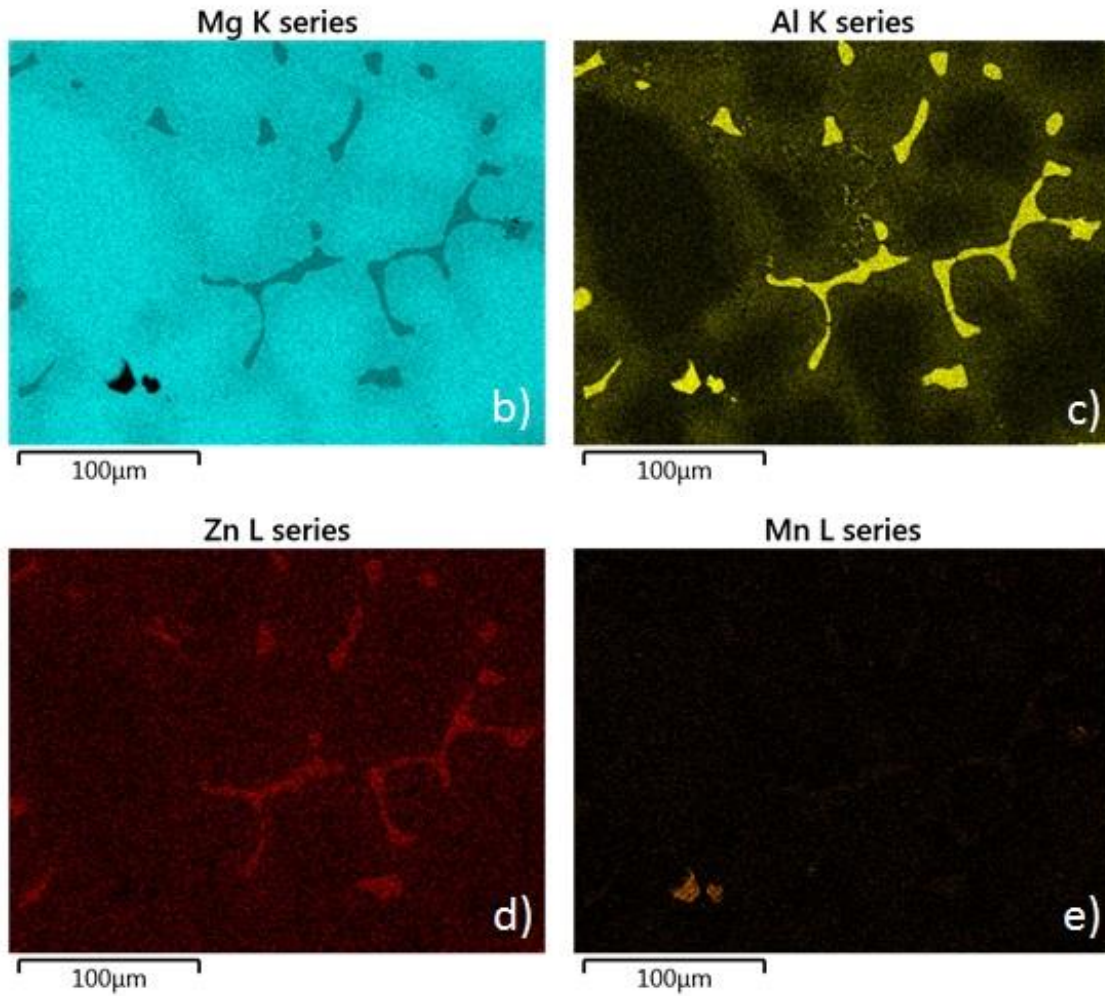
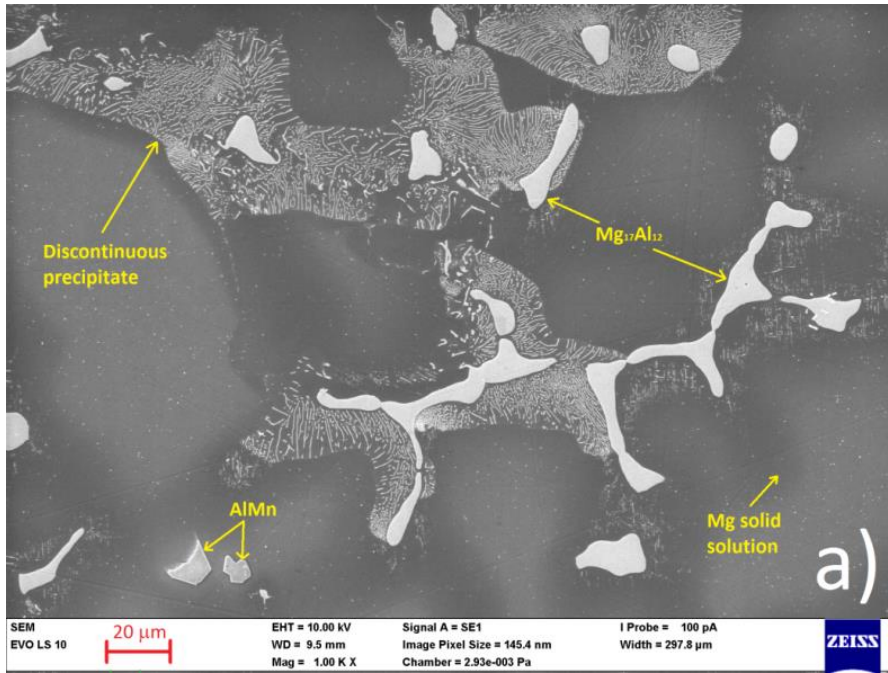


B)



Obrázek 7: A) Mikrostruktura slitiny AZ91 lité do ocelové formy a B) Mikrostruktura slitiny AZ91 lité do pískové formy, detail diskontinuálního precipitátu (γ_D); invertovaný světelný mikroskop

Naopak v článku od autora Tkacz J. a kol. je uvedeno, že diskontinuální precipitát neobklopuje eutektickou fází (δ -fáze + γ -fáze), ale intermetalickou sloučeninu $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Hlavní fází podle autora je stejně jako v článku substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku. S ohledem na přidavek legujícího prvku manganu jsou také pozorovatelné ostře ohraničené světlé částice fáze na bázi Al_xMn_y .



Obrázek 8: Typický vzhled mikrostruktury slitiny AZ91 a prvkové mapy zobrazující rozložení jednotlivých prvků na povrchu slitin; elektronový rastrovací mikroskop s EDS analýzou

2.1.4 Vliv legujících prvků na slitiny typu Mg-Zn-Zr-RE

Hlavními legujícími prvky u tohoto typu slitin jsou kovy vzácných zemin (REM – rare-earth metal), které se označují také jako prvky vzácných zemin (REE – rare-earth element). Do základní kompozice se přidávají ve formě tzv. Mischmetal. Mischmetal je slitina kovů vzácných zemin, kdy typické složení odpovídá přibližně 50 hm. % ceru, 25 hm. % lanthanu a 15 hm. % neodymu a 10 hm. % ostatních kovů vzácných zemin. Jejich potenciálním využitím je výroba komponent a kostních náhrad pro biomedicínu, na rozdíl od typu Mg-Al-Zn, které se mohou aplikovat jako konstrukční materiál v technologické praxi.

Vliv neodymu v koncentraci od 0 do 0,7 hm. % na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti extrudované hořčikové slitiny ZK20 je popsán v článku od Zhao Y. a kolektiv. Měřením průměrné velikosti zrn na optickém světelném mikroskopu a rastrovacím elektronovém mikroskopu XL30-TMP bylo zjištěno, že nejmenší zrna jsou ve slitině s 0,5 hm. % Nd. Maximální hodnoty meze kluzu 152,0 MPa a pevnosti v tahu 237,4 MPa byly změřeny u slitiny ZK20+0,5 Nd. Vyšší přídavek neodymu, tj. 0,7 hm. % naopak způsobil mírný pokles meze kluzu a pevnosti v tahu. Jiná situace byla u prodloužení, u kterého byl změřen značný nárůst už po přidání 0,1 hm. % Nd. Dále prodloužení mírně rostlo až do hodnoty koncentrace 0,5 hm. %, kdy bylo dosaženo maximální hodnoty a další zvyšování množství Nd ve slitině způsobilo naopak mírný pokles hodnoty prodloužení. Pozorováním lomových ploch jednotlivých slitin na SEM bylo zjištěno, že rostoucí množství neodymu má vliv na typ lomu, který se změní z původního křehkého u slitiny ZK20 na lom smíšený u slitiny ZK20+0,5 Nd. RTG analýza potvrdila postupnou precipitaci fáze Mg-Zn-Nd, která vytvoří ve slitině ZK20+0,7 Nd síť. Tato ternární fázová síť se zcela nerozpustí během homogenizace do základní matrice α -Mg, a může tak být hlavním důvodem hrubnutí zrn u této konkrétní slitiny.

Zhou H. T. a kolektiv se v článku se zabývali vlivem přídavku Nd a Y na strukturu a mechanické vlastnosti slitiny ZK60. Jejich experimentální výsledky prokázaly, že přídavek těchto prvků vyvolá precipitaci nových fází $Mg_{41}Nd_5$ a Mg_3Zn_6Y . Při procesu dynamické rekrytalizace dochází v přítomnosti těchto prvků také k významnému zmenšení velikosti zrn ve struktuře a zvýšení meze kluzu a pevnosti v tahu.

V článku od autora Cui X. a kolektiv je popsán vliv praseodymu na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti lité hořčikové slitiny AZ91D. V hořčikových slitinách příměs praseodymu zlepšuje mechanické vlastnosti. U slitin, které obsahují hliník a mangan tvoří na hranici zrn fáze typu $Al_{11}Pr_3$ a Al_6Mn_6Pr . Maximální možné množství Pr ve slitině je do 0,8 hm. %, kdy při překročení této hodnoty dochází k zhoršení mechanických vlastností.

R. Ahmad a kolektiv v práci studovali vliv praseodymu na mikrostrukturu a mikrotvrdost lité hořčikové slitiny ZRE1. Na optickém světelném mikroskopu a rastrovacím elektronovém mikroskopu JEOL-JSM-6380LA byla charakterizována mikrostruktura hořčikové slitiny, kdy bylo pozorováno snížení průměrné velikosti zrn z původní hodnoty 72,40 μm při 0 hm. % Pr na hodnotu 45,41 μm při 1 hm. % Pr. EDS analýzami a rentgenovou difrakcí bylo prokázáno, že s rostoucí koncentrací Pr klesá rozpustnost zinku v hořčíku a naopak se při procesu tuhnutí tvoří na hranici zrn částice bohatší na zinek (Mg-Zn-Ce-Pr). Přídavek praseodymu ve slitině ZRE1 má pozitivní vliv na mikrotvrdost, která se zvýšila z původní hodnoty 47 HV na konečnou hodnotu 58,5 HV.

Z důvodu potřeby hořčíkových slitin s vysokou mezí pevnosti, vysokou tažností, zvýšené odolnosti proti tečení za zvýšených teplot a celkovému snížení průměrné velikosti zrn se B. H. Kim a kol. v práci zabývali vlivem ceru na litou slitinu typu Mg-4Al-2Sn-1Ca. S přidavkem 1,0 hm. % Ce do lité slitiny Mg-4Al-2Sn-1Ca se průměrná velikost zrn základní matrice α -Mg snížila z hodnoty 105 μm na 63 μm . Současně bylo pozorováno na rastrovacím elektronovém mikroskopu, že fáze na typu CaMgSn byla rovnoměrně homogenizována v celé vnitřní ploše zrn. Měřením pevnosti v tahu a míry prodloužení byl autory prokázán pozitivní vliv ceru na tyto veličiny, kdy došlo k zvýšení hodnoty pevnosti v tahu na 194 MPa a prodloužení na 11,4 %. Pro stanovení odolnosti proti tečení byly použity následující podmínky testu – dvě rozdílné teploty 150 °C a 200 °C a konstantní napětí 70 MPa. Došlo k zvýšení odolnosti proti tečení za zvýšených teplot z důvodu precipitace tepelně stabilní fáze $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ na hranici zrn, která následně omezí růst zrn fáze α -Mg.

Vliv mischmetalů na cerité bázi s přidavkem lanthanu na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti lité slitiny Mg-Al-RE je studován v článku . Pro experimenty byla použita slitina AE44 a ALa44. Výsledky z rentgenové difrakce ukazují, že u slitiny AE44 se tvoří podél hranice zrn fáze $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ a Al_2RE , kdežto u slitiny AL44 se tvoří tuhý roztok hořčíku v hliníku a fáze $\text{Al}_{11}\text{La}_3$. Výsledkem je homogennější jemnozrnnější struktura a se současným zlepšením pevnosti v tahu a creepové odolnosti.

V publikaci od autora E. Willbold a kol. je popsán vliv kovů vzácných zemin (lanthanu, neodymu, ceru) na biodegradabilitu a biokompatibilitu hořčíkových slitin. Zásadní zlepšením po přimísení těchto prvků do hořčíkových slitin je zvýšení meze pevnosti, zvýšení odolnosti proti tečení a hlavně významné snížení korozní rychlosti. Pro testování korozních vlastností slitiny typu Mg-La, Mg-Ce a Mg-Nd byly použity testy in vitro (ponorové testy podle normy ASTM-G31-72, elektrochemická měření na přístroji CHI660C a cytotoxické testy na buňkách MC3T3-E1) a jedna metoda in vivo (implantát do kosti zajíce). Testy in vitro byla změřena nejvyšší korozní rychlost u slitiny typu Mg-La $14,7 \pm 0,9 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$ (ponorový test), respektive $2,15 \pm 0,18 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$ (elektrochemické měření) a naopak nejnižší u slitiny typu Mg-Nd $4,1 \pm 0,3 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$ (ponorový test), respektive $1,25 \pm 0,10 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$ (elektrochemické měření). Stejně výsledky potvrdily také testy in vivo, kdy nejnižší korozní rychlost byla pozorována u slitiny typu Mg-Nd. Cytotoxické testy prokázaly, že degradující slitiny nevolňují žádné korozní produkty s cytotoxikologickými účinky a nejnižší cytotoxicita vůči buňkám MC3T3-E1 byla zjištěna u slitiny typu Mg-Ce. Bylo také prokázáno, že v oblasti 750 μm kolem implantátu všechny tři tyto prvky sice nepodpoří růst kostní tkáně, ale naopak byl pozorován zvýšený růst kosti ve větší vzdálenosti od implantátu.

Tamura Y. a kolektiv se v práci zabývali vlivem lanthanu a zirkonu na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti lité hořčíkové slitiny na bázi Mg-La-Zr. Přítomnost lanthanu v slitině Mg-33Zr způsobí mírné zjemnění zrna, kdy uvnitř těchto zrn se nachází primární α -Mg dendrity a v mezidendritických oblastech se vyskytuje degenerovaná laminární eutektická směs fází α -Mg a Mg_{12}La . Z důvodu hrubé dendritické struktury lité Mg-2,1La tato slitina vykazuje relativně nízkou hodnotu tažnosti a trhliny se při zkoušce lomem šíří nejen podél, ale také napříč těmito dendrity. Přidáním zirkonu v přibližné koncentraci 0,5 hm. % vznikají jemné globulární zrna fáze α -Mg, která jsou současně obklopena eutektickou fází. Tyto změny ve struktuře mají za následek zvýšení meze kluzu na 141,3 MPa, pevnosti v tahu na 203 MPa a také dochází k zvýšení hodnoty prodloužení až na 25,2 % při koncentraci lanthanu 1,6 hm. %. Hodnota tvrdosti lineárně roste se zvyšujícím se množstvím přidaného

lanthanu, respektive zvyšujícím se množstvím tvrdé eutektické fáze La_{12}Mg . Výsledky pozorování lomových ploch ukázaly, že zvyšující velikost oblastí s eutektickou fází způsobí dekohezi, šíření trhlin do těchto oblastí a ve výsledku se tak sníží tažnost slitiny.

Erbium je jedním z prvků kovů vzácných zemin, které je dobře rozpustné v hořčíku. Po procesu rekrystalizace je možné při obsahu 6 hm. % Er zvýšit tažnost slitiny až 29,4 %, ale nejvyšší hodnoty meze kluzu a meze pevnosti v tahu bylo dosaženo už u slitiny typu Mg-2Er s 2 hm. % erbia.

U hořčikové slitiny ZK60-1Er byla v publikaci od autora Wanga Z. j. a kol. pozorována transmisním elektronovým mikroskopem a transmisním elektronovým mikroskopem s vysokým rozlišením struktura po procesu tepelného stačení (hot compression) při teplotě 450 °C na přístroji Gleeble 1500D a rychlosti deformace $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Výsledky ukázaly, že tato slitina obsahuje v základní matici mnoho nových W fází ($\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Er}_2$, FCC). Tyto nové W fáze vystupují jako dvě různé morfologie, a to buď jako nepravidelný obdélník, nebo tyčinka. Hodnota mřížkových konstant nepravidelného obdélníku byla 0,706 nm a tyčinky 0,692 nm. Obě hodnoty jsou mírně vyšší v porovnání s mřížkovou konstantou W fáze obsahující prvek Y ($\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Y}_2$), která měla hodnotu 0,685 nm.

Zhang J. a kolektiv v článku studovali vliv malého množství erbia na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti slitiny Mg-Zn-Zr během lití, homogenizování, předehřívání a vytlačování za tepla. Výsledky ukázaly, že erbium zlepšuje deformovatelnost slitiny a současně vzniká rovnoměrnější a jemnozrnější mikrostruktura. Během extruze za horka proběhla také precipitace fáze MgZn_2 s modifikovanou kulovou morfologií a zvýšila se mez kluzu na hodnotu 313 MPa. Následné stárnutí slitiny s Er způsobilo dodatečné zvýšení této hodnoty o 30 MPa.

Rozpustnost gadolinia v hořčíku při eutektické teplotě je 23,49 hm. % . Vzniklé slitiny typu Mg-Gd se svými vlastnostmi velmi podobají hutné kostní tkáni (umístěna na povrchu kosti) a mají daleko lepší tažnost až do meze pevnosti v tahu než jiné typy kovových implantátů (vyrobených například z nerezové oceli).

Peng Q. a kol. uvádějí, že slitina Mg-20Gd připravená technologií zvláknování z taveniny obsahuje pouze přesycený tuhý roztok gadolinia v hořčíku, kdežto slitina připravená jako odlitek obsahuje tuhý roztok α -Mg a Mg_5Gd . V této studii vykazovala slitina Mg-20Gd (zvláknování z taveniny) jemnozrnější morfologii, díky tomu dosahuje vyšší hodnoty meze pevnosti v tahu, než hořčiková slitina připravená litím. Stanford a kol. zkoumali vztah mezi mikrostrukturou, texturou a deformačním chováním hořčikových slitin na bázi Mg-Gd s obsahem gadolinia 0 až 4,65 hm. %. Přídavek gadolinia do 1 hm. % významně sníží rekrystalizační schopnost po válcování za tepla a žihání, nicméně další přídavek gadolinia podle autorů už změny textury slitiny nezpůsobí. Podobné chování bylo zjištěno u meze kluzu a meze pevnosti v tahu, kdy největší nárůst byl změřen při koncentraci 1 hm. % a následné zvyšování množství gadolinia ve slitině již nemělo významný vliv na tyto veličiny. Autoři uvedli, že tuhý roztok gadolinia v hořčíku vytvořený po rekrystalizačním žihání uzamyká pohyb dislokací a způsobí tak zpevnění matrice. Nicméně je v práci konstatováno, že tento proces nemá negativní vliv na tažnost slitin Mg-Gd. Přídavek gadolinia do hořčíku oslabuje původní texturu a vytváří se textura se složkami kovů vzácných zemin. Tyto nové složky kovů vzácných zemin následně zvyšují tažnost slitiny ve směru extruze. U slitiny Mg-1,55Gd byla hodnota tažnosti při extruzi za teploty 450 °C 23,9 % a při teplotě 510 °C dosáhla pouze

15,8 %. Uvedený pokles je způsoben potlačením schopnosti gadolinia při vyšší teplotě tvořit v základní hořčikové matici složky kovů vzácných zemin. Nejvyšší tažnosti (29,8 %) bylo dosaženo u válcované slitiny s příměsí 1 hm. % gadolinia, která byla po válcování při teplotě 400 °C následně jednu hodinu žíhána v rozsahu teplot 350 až 450 °C a na závěr zakalena do vody.

Příměs gadolinia do hořčikové slitiny ZK60 způsobilo výrazné zvýšení odolnosti slitiny proti stárnutí. Na rozdíl od předchozích výše uvedených publikací autoři prokázali současný pokles meze kluzu a meze pevnosti. Tento doprovodný negativní efekt je kompenzován vznikem jemnozrnější struktury a zvýšením hodnoty prodloužení.

Posledními legující prvky, které se přidávají do hořčikových slitin typu Mg-Zn-Zr-RE, jsou yttrium a zirkon. První uvedený má pozitivní vliv na mechanické vlastnosti a creepovou odolnost až do teploty 300 °C. Legující kov zirkon má významný vliv na zjemnění zrn a celkovou homogenizaci heterogenní struktury těchto slitin. Používá se společně se zinkem, kovy vzácných zemin, thoriem anebo jinou kombinací kovů vzácných zemin. Nicméně v přítomnosti hliníku a manganu tvoří společně stabilní sloučeniny, kdy v těchto sloučeninách nemá zirkon vliv na zjemnění struktury slitiny. Současně zirkon tvoří také stabilní sloučeniny s Fe, Si, C, N, O a H. Typickou nežádoucí nečistotou je železo, které způsobuje korozi hořčikových slitin. Zirkon tvoří velmi stabilní a nerozpustné částice fáze Fe₂Zr. Tyto částice klesnou v tavenině ke dnu a je tak možné připravit hořčikovou slitinu s velmi vysokou čistotou.

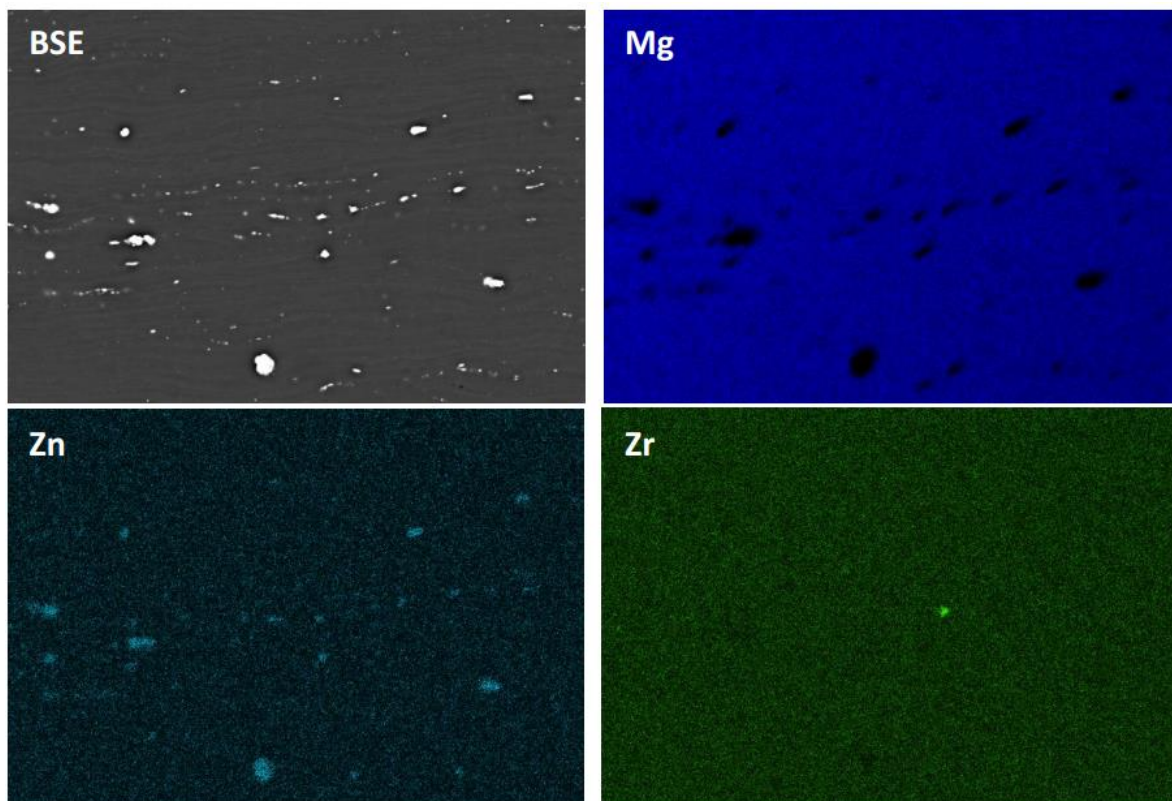
Úloha vícenásobného mikrolegování je zkoumána v publikaci od autora Y. Huanga, kdy k základní lité hořčikové slitině typu Mg-0,5Zr jsou přidávány kovy vzácných zemin až do celkového množství 0,4 hm. %. Vyšší množství je z technologických důvodů nežádoucí, protože se významně navýší výrobní cena slitiny. Tyto mikrolegury způsobí nárůst tažnosti při pokojové teplotě z původní hodnoty $4,3 \pm 2,5$ % (Mg-0,5Zr-0,4Y) až na $30,8 \pm 0,6$ % (Mg-0,5Zr-0,4Gd-0,4Dy-0,4Sm). Zvýšení hodnoty prodloužení úzce souvisí s rostoucím přídatkem kovů vzácných zemin, kdy vzniká jemnozrnější struktura, ve které jsou eliminovány sekundární precipitáty. Ve srovnání se hořčikovou slitinou AZ31, tyto slitiny mají nižší mechanickou anizotropii a také deformace během mechanického namáhání je homogennější. Ponorové korozní testy a elektrochemická měření pomocí potenciostatu v prostředí roztoku chloridu sodného prokázaly, že slitiny na bázi Mg-Zr-Re jsou korozně odolnější než slitina AZ31.

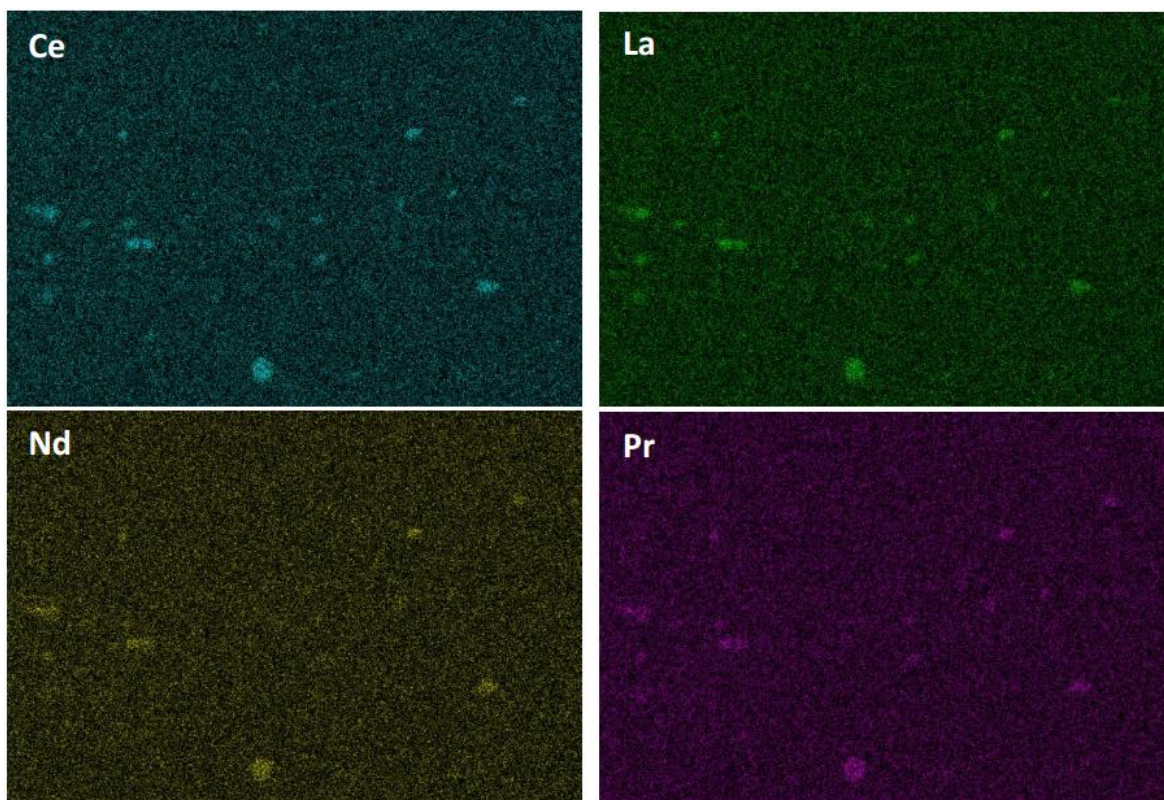
V práci od Qian M. a Das. A. je uveden vliv přídatku zirkonu v optimálním koncentračním rozsahu od 0,2 do 0,3 hm. % na zjemnění zrna hořčikové slitiny Mg-3,8%Zn-2,2%Ca. Tento optimální koncentrační rozsah Zr umožní proběhnutí procesu, při kterém se sloupcovitá zrna transformují na zrna rovnoosá (columnar to equiaxed transition – CET). V případě, že v slitině Mg-3,8%Zn-2,2%Ca není přítomen zirkon, tak se sloupcovitá zrna transformují na dendritická s různou orientací a netvoří se žádná rovnoosá. Na základě těchto pozorování bylo zjištěno, že téměř rovnoosých zrn při podmínkách lití do písku je možné dosáhnout při obsahu Zr 0,22 hm. %. Výsledky studie poukázaly na skutečnost, že zjemnění zrna je možné dosáhnout při nižší koncentraci zirkonu, než by bylo nutné podle podmínek peritektické přeměny v binárním diagramu Mg-Zr.

2.1.5 Fázové složení slitiny ZE10

Tato hořčíková slitina se řadí do skupiny slitin označovaných jako Mg-Zn-Zr-RE. Hlavním rozdílem oproti slitinám typu Mg-Al-Zn je nepřítomnost hliníku, respektive jeho fáze v mikrostruktuře těchto slitin. Zásadní nevýhodou uvedeného typu slitiny je jejich nízká odolnost vůči creepu za zvýšených teplot. Přidáním legujícího prvku zinku v koncentračním rozmezí od 0,3 až 5 hm. % je možné efektivně zvýšit creepovou odolnost v rozsahu teplot 550 až 650 °C. Přítomnost zinku ve slitině vede k tvorbě rovinných vad, kdy se zvyšující se koncentrací roste také jejich hustota. Tyto rovinné vady fungují jako překážky pro nebazální skluz dislokací.

Mikrostruktura slitiny ZE10 je převážně tvořena substitučním tuhým roztokem zinku v hořčíku (δ fáze) a fázemi, které jsou uspořádány v řádcích ve směru technologického tváření plechu. Na snímku (*Obrázek 9*) jsou pozorovány také v podélném směru uspořádané pásy substitučního roztoku zinku v hořčíku, které vznikly při válcování plechu. Heterogenní rozložení minoritních fází obsahující kovy vzácných zemin je podrobně zobrazeno na následujícím obrázku (*Obrázek 9*), kde intenzita signálu odpovídá množství jednotlivých prvků. Tyto minoritní fáze jsou na bázi $MgZnRE$, přičemž předpokládané složení je Mg_7Zn_3RE . Světlé pásy, které mají světlejší barvu, jsou bohatší na obsah zinku a zirkonu.



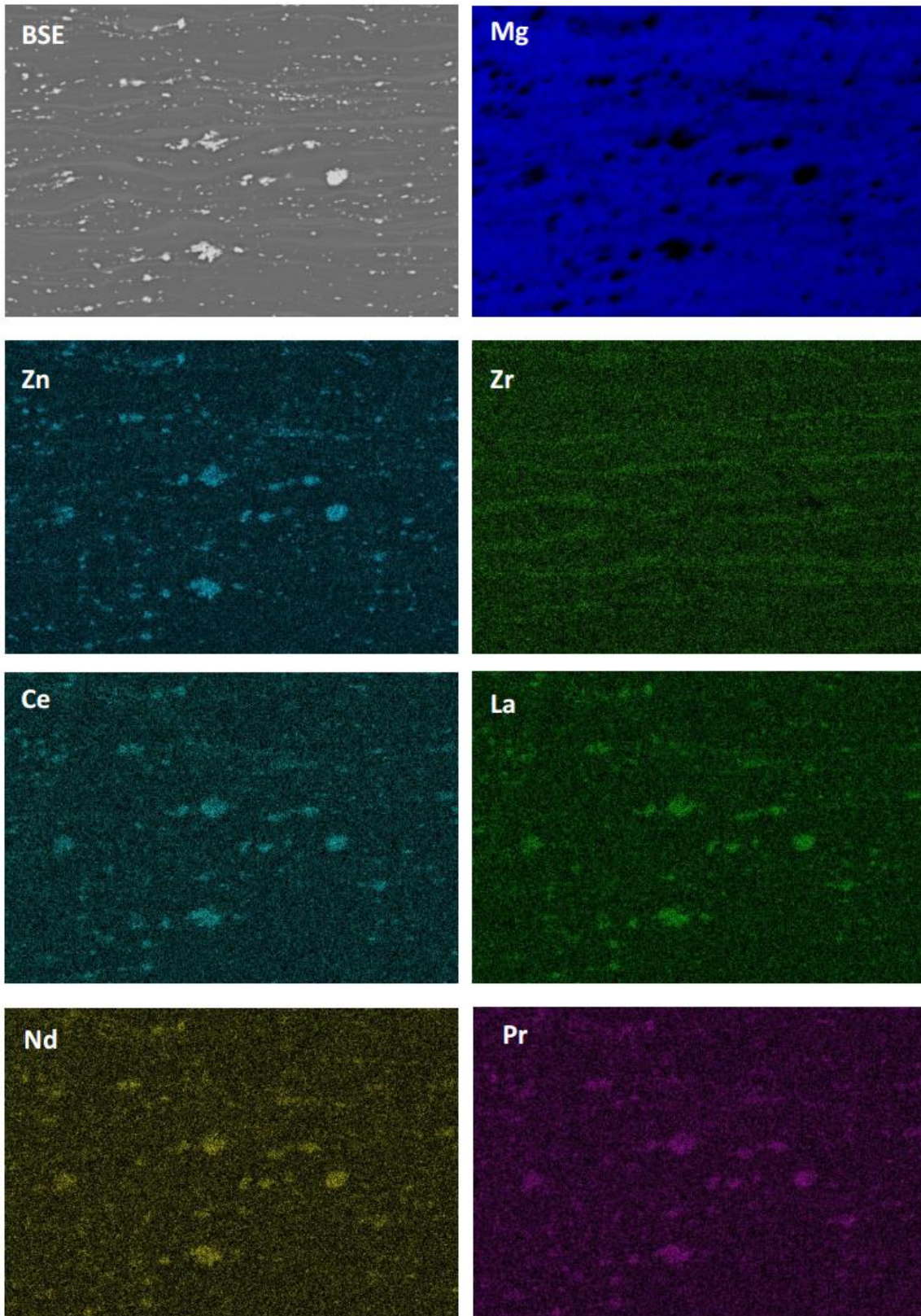


Obrázek 9: Snímek mikrostruktury slitiny ZE10 a prvkové mapy kovů vzácných zemin zobrazující rozložení jednotlivých prvků v řezu slitiny ZE10; elektronový rastrovací mikroskop s EDS analýzou

2.1.6 Fázové složení slitiny ZE41

Slitina ZE41 se stejně jako předchozí slitina ZE10 řadí do skupin slitin označovaných jako Mg-Zn-Zr-RE. Hlavním rozdílem oproti ZE10 jsou rozdílná množství legujících prvků, respektive obsah zinku a zirkonu. Předepsané množství pro ZE10 je 1,0-1,5 hm % zinku a nulový obsah zirkonu, kdežto pro ZE41 3,5-5,0 hm % zinku a 0,4-1,0 hm % zirkonu.

Stejně jako slitina ZE10 je slitina ZE41 převážně tvořena substitučním tuhým roztokem zinku v hořčíku a fázemi, které jsou uspořádány v řádcích ve směru technologického tváření plechu. Na snímku (Obrázek 10) jsou pozorovány také v podélném směru uspořádané pásy substitučního roztoku zinku v hořčíku, které vznikly při válcování plechu. Heterogenní rozložení minoritních fází obsahující kovy vzácných zemin je podrobně pozorovatelné na následujícím obrázku (Obrázek 10), kde intenzita signálu odpovídá množství jednotlivých prvků. Tyto minoritní fáze jsou na bázi $MgZnRE$, přičemž předpokládané složení je Mg_7Zn_3RE . Světlé pásy, které mají světlejší barvu, jsou bohatší na obsah zinku a zirkonu.



Obrázek 10: Snímek mikrostruktury slitiny ZE41 a prvkové mapy kovů vzácných zemin zobrazující rozložení jednotlivých prvků v řezu slitiny ZE41; elektronový rastrovací mikroskop s EDS analýzou

2.2 Bezproudá depozice

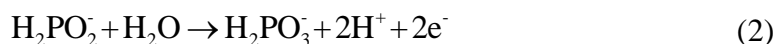
Proces je založen na přenosu elektronů pomocí chemické reakce, proto se někdy označuje jako proces chemické depozice. Postupy vylučování kovů bezproudou depozicí lze dle autora Gawrilova rozdělit do následujících tří skupin:

1. Depozice založená na iontové výměně nebo na výměně nábojů (cementace, ponorové povlakování¹, vytěšňovací reakce).
2. Depozice, při které je pokovovaný kov ponořen společně s druhým kovem (stejný jako kov v roztoku) do lázně obsahující pokovující kov.
3. Depozice, kdy je z roztoku obsahující redukční činidlo vylučován pokovující kov na katalyticky aktivní povrch pokovovaného kovu.

Metody založené na redukcí pokovujícího kovu dosáhly širšího uplatnění až na konci 90. let 20. století, kdy v některých aplikacích nahradily galvanické vylučování těchto kovů (např. Ni,..).

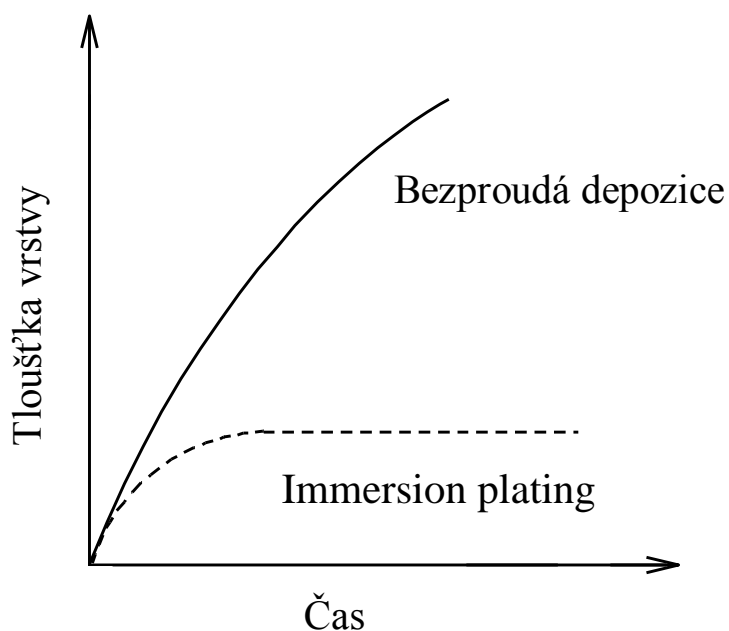
2.2.1 Bezproudá depozice niklu

Chemickou depozicí niklu pomocí dihydrido-dioxofosforečnanu sodného (v technické praxi, a bohužel často též i v odborné literatuře, označovaného nesprávně fosforan) lze popsat níže uvedenými oxidačně redukčními reakcemi (*Rovnice 1 a 2*). Redoxní potenciál proti standardní vodíkové elektrodě (standard hydrogen electrode, SHE) tohoto procesu nabývá kladné hodnoty a je roven +0,25 mV.



Tyto reakce nepřesně popisují průběh bezproudého pokovování, jelikož depozice kovu je také doprovázena vývinem plynného vodíku a redukcí fosforu v oxidačním čísle V na fosfor elementární. Detailní popis reakčního mechanismu bude uveden v následujících kapitolách. Výhoda chemické depozice spočívá v tom, že při stejných časech lze dosáhnout vyšších hodnot tloušťky o rovnoměrné tlusté vrstvě i u rozměrově složitých vzorků než v případě použití immersion plating (Obrázek 11).

¹ Jedná se o překlad z anglického „immersion plating“, což lze v anglicky psané literatuře (např. v [55]) v dané souvislosti chápat již jako terminus technicus. Český překlad je zde poněkud zavádějící, protože ponorovým způsobem lze provádět téměř všechny typy povrchových úprav.



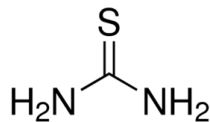
Obrázek 11: Závislosti tloušťky vyloučené vrstvy na čase

2.2.2 Přehled komponent lázně pro bezprúdovou depozici niklu

Lázně pro bezprúdové (chemické) niklování jsou velmi komplexní systémy, které se skládají z celé řady složek. Nejvhodnější rozdělení těchto složek je dle jejich funkce, jež plní v niklovací lázni. Souhrnný přehled složek, včetně jejich funkce a příkladů jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 1).

Tabulka 1: Přehled složek lázně pro bezprúdovou depozici niklu

Složka	Obecný popis působení	Příklad
Sloučenina niklu	Zdroj nikelnatého kationtu	NiSO ₄ NiCl ₂ (CH ₃ COO) ₂ Ni
Redukční činidlo	Dodává elektrony potřebné k redukci niklu přímou oxidací některého vlastního atomu (hydrazin) nebo odštěpením redukující částice (hydridy)	NaH ₂ PO ₂ NaBH ₄ N ₂ H ₄ ·H ₂ O
Komplexotvorné činidlo	Tvoří nikelnaté komplexy o vhodné stereochemii a s přiměřeně nízkou konstantou stability, snižuje koncentraci volných kationtů a zabraňuje tak srážení Ni(H ₂ PO ₂) ₂ , působí jako pufr.	monokarboxylové kyseliny R-COOH dikarboxylové kyseliny HOOC-R-COOH hydroxykarboxylové kyseliny HO-R-COOH

		Aminoalkoholy HO-R-NH ₂
Urychlovač	Aktivuje H ₂ PO ₂ ⁻ . Jedná se o brønstedovské báze, které oslabují vazbu P-H a urychlují tak depozici, mechanismus působení oponuje stabilizátorům (viz níže) a komplexotvorným činidlům (tvoří stabilnější komplexy, ze kterých se nikl obtížněji uvolňuje).	Aniont od mono- nebo dikarboxylové kyseliny Fluoridy Boridy
Stabilizátor	Zabraňuje nežádoucím reakcím rozkladu roztoku tím, že chrání katalyticky aktivní nuklea (viz níže).	Kationty Pb, Sn, As, Mo, Cd, Tl, Thiomočovina 
Pufr	Dlouhodobější regulace pH	Sodná sůl komplexu, volba závisí na použitém pH.
Regulátor pH	Korekce pH na požadovanou hodnotu.	NH ₃ HCl H ₂ SO ₄ Na ₂ CO ₃
Smáčecí činidlo	Orientací hydrofobní části molekuly ke kovovému povrchu (případně působením na mastné znečištění) zvyšují jeho smáčivost (hydrofilní část molekuly je orientována do vodného roztoku – dojde ke snížení povrchového napětí (případně dispergaci mastných nečistot)	Iontové a neiontové povrchově aktivní látky

Tato tabulka poskytuje pouze informace obecného charakteru, proto důvody výběrů konkrétních typů látek a detailní popisy jejich funkce v niklovacích lázních jsou popsány v pracích, a .

2.2.3 Mechanismy účinku dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu

Rovnici popisující vylučování nikl-fosforového povlaku (Ni-P povlak) na kovový substrát lze souhrnně zapsat jako:



V následující části jsou shrnuty poznatky jednotlivých výzkumných skupin. Je zřejmé, že navrhované mechanismy se mezi sebou liší v některých případech jen formálně. Samotná pozornost výzkumných skupin směřující k popisu tohoto procesu začala teprve v poválečných letech (např. publikace Brennera a Ridella z roku 1946 a sledovaný vývoj pokračoval přibližně do poloviny 80. let dvacátého století. Současný stav výzkumu v této oblasti je popsán podrobněji v kapitole 2.4.

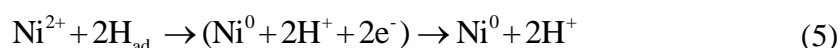
2.2.4 Mechanismus uvažující adsorpci atomárního vodíku

Podle rovnice 3 by rychlost vylučování niklu měla být úměrná koncentraci použitých reaktantů. Nicméně Gutzeit ve svých pracích předpokládá, že u kyselé lázně pro pokovování ($\text{pH} > 3,0$) je rychlost depozice reakcí prvního řádu a závisí tak pouze na koncentraci dihydrido-dioxofosforečnanových aniontů (široký rozsah koncentrací). Při koncentraci $\text{Ni}^{2+} c = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ v roztoku je depoziční rychlost rovna nule, nezávisle na koncentraci nikelnatých kationtů.

V člancích od autorů Brennel a Riddell je popsána bezproudá depozice pomocí několika rovnic, které zpřesňují principy vzniku Ni-P povlaku z kyselých a zásaditých niklovacích lázní. Současně je v těchto pracích také uvedena sekundární reakce, při které vzniká redukci z dihydrido-dioxofosforečnanu elementární fosfor. V případě prvního mechanismu autoři předpokládali, že redukčním činidlem je atomární vodík, který dále reaguje heterogenní katalýzou za vzniku niklového povlaku.



Kde $\text{H}_{\text{ad.}}$ je vodík, který je naadsorbován na povrchu pokovovaného substrátu. Naadsorbovaný vodík následně redukuje nikelnaté ionty přítomné na povrchu substrátu.



Vývoj plynného vodíku, který doprovází katalyzovanou redukci niklu je způsoben rekombinací dvou atomárních vodíků.



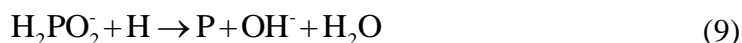
Gutzeit ve své práci souhlasí s tím, že při redukci nikelnatých iontů dochází k vzniku atomárního vodíku, ale jeho vznik připisuje dehydrogenaci dihydrido-dioxofosforečnanu na metafosforečnan.



Následuje reakce (Rovnice 8), při které produkt předchozí reakce (Rovnice 7) reaguje s molekulou vody za vzniku molekuly hydrogenorthofosforečnanu a kationtu vodíku.



Sekundární reakce mezi dihydrido-dioxofosforečnanem a atomárním vodíkem poskytuje elementární fosfor, který se společně s částicemi niklu zabudovává při bezproudé depozici do Ni-P povlaku.

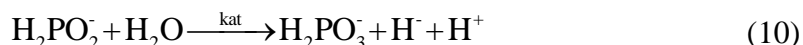


Ačkoliv si atomární vodíkový mechanismus získal podporu několika autorů, nedokáže vysvětlit některé další jevy. Reakční schéma nebere v úvahu současně probíhající redukci nikelnatých iontů a vodíku. Dále nepodává vysvětlení, z jakého důvodu při redukci zreaguje maximálně 50 % stechiometrického množství dihydrido-dioxofosforečnanu.

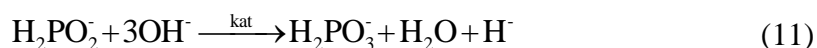
2.2.5 Mechanismus hydridového přenosu

Druhý mechanismus založený na principu hydridového přenosu poprvé popsal ve své práci Hersch, který předpokládal, že redukce nikelnatých kationtů je podobná redukci boridových iontů. Dihydrido-dioxofosforečnan měl být dle tohoto mechanismu dárce hydridových aniontů (H^-), které poté redukují Ni^{2+} ionty. Navrhovaný mechanismus byl později upraven Lukesem.

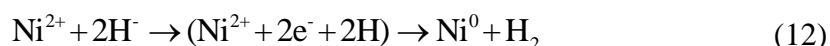
V kyselých roztocích se jako primární krok uplatňuje vzájemná reakce vody a dihydrido-dioxofosforečnanu podle níže uvedené souhrnné rovnice 10.



Obdobná reakce probíhá také v alkalických niklovacích roztocích, kde na rozdíl od předchozí rovnice s H_2PO_2^- reagují hydroxylové ionty.



Navazující redukce nikelnatých kationtů absorbovaných na povrchu substrátu probíhá dle mechanismu uvedeného v rovnici 12:



Hydridové ionty mohou současně reagovat s vodou (Rovnice 13) anebo s vodíkovým kationtem (Rovnice 14) za vzniku plynného vodíku, který se uvolňuje z roztoku během depozice.

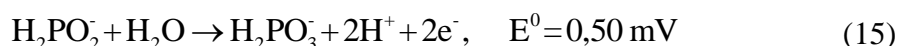


Lukes rovněž předpokládá, že hydridové ionty byly původně navázány na fosfor, který se nachází ve struktuře dihydrido-dioxofosforečnanu a jeho redukce na elementární formu probíhá podle rovnice 9, přičemž autor nebere v úvahu, že v této rovnici se hydridový vodík nevyskytuje. Hydridový mechanismus zároveň uspokojivě podává vysvětlení sružené redukce niklu a vodíku.

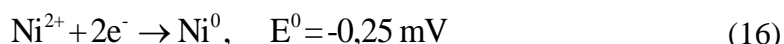
2.2.6 Elektrochemický mechanismus

Třetí popis původně navrhli autoři Brenner a Riddel, další autoři tento mechanismus po úpravě publikovali. Princip je nazýván elektrochemickým, neboť ostře odděluje v popisu zdroj elektronů (Rovnice 15) od tří možných redukčních reakcí (16 – 18), které tyto elektrony spotřebují.

1. anodická reakce (reakce je z důvodu názornosti oddělení anodického a katodického děje oproti konvenci napsána ve směru oxidace!):



2. katodické reakce:

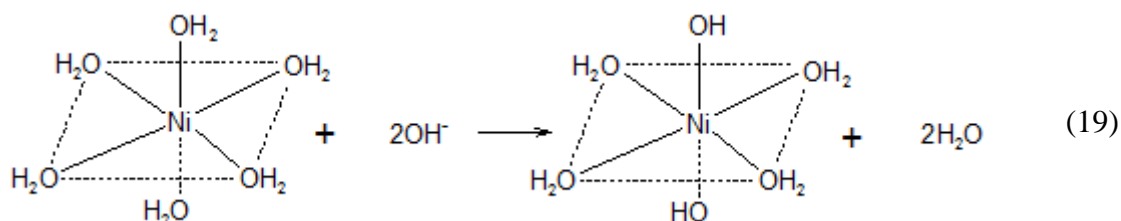


Výše popsaný mechanismus předpokládá, že koncentrace nikelnatých iontů má vliv na rychlost depozice (patrně s ohledem na Nernstův vztah, ale dle praktických pozorování opak je pravdou). Je však třeba dbát ohledu na diskutovaný koncentrační rozsah (srovnání například).

2.2.7 Donor-akceptorní mechanismy

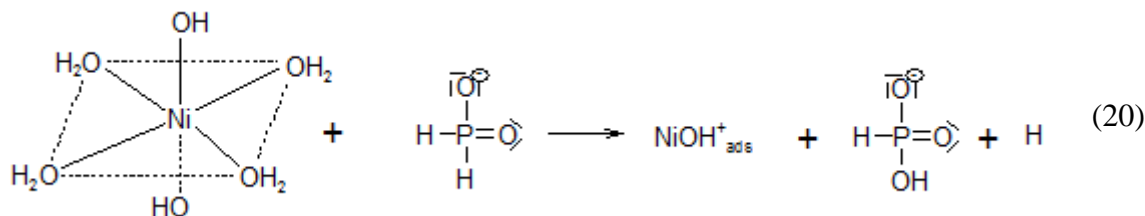
Čtvrtý mechanismus využívá k popisu bezproudé depozice vytvoření donor akceptorových vazeb mezi hydroxylovými ionty a oktaedrickým hexaaquanikelnatým komplexem, který je přítomen v niklovací lázni. Tento mechanismus, který jako první navrhli Cavalloti a Salvago ve své práci, odpovídá také výsledkům kalorimetrických studií provedených autory Rondin a Hintermann.

Je třeba podotknout, že v následujících odstavcích převládá naše vlastní interpretace údajů uvedených v poměrně stroze. V publikaci není příliš rozváděna struktura účinkujících molekul a iontů, místy není vyrovnaná nábojová bilance reakčních schémat apod. S ohledem na výsledky uvedené v práci lze považovat tento model i přes formální nedokonalost za poměrně realistický.

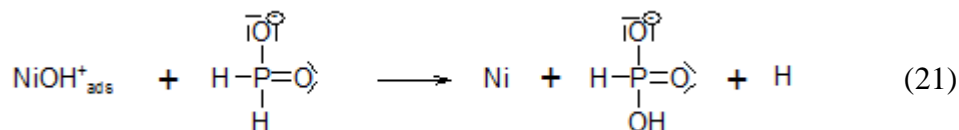


Vzniklý dihydroxotetraaquanikelnatý komplex při reakci s dihydrido-dioxofosforečnanem postupně uvolňuje hydroxidové anionty, které atakují vazbu P-H v H_2PO_2^- aniontu (pevnost vazby $321 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Reakcí vzniká hydridohydrogenfosforečnanový aniont s vazbou P-OH, jejíž pevnost je $335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a zároveň postupným vyprázdněním koordinační sféry niklu dojde ke vzniku hydroxonikelnatého kationtu. Tento kationt je naadsorbovaný

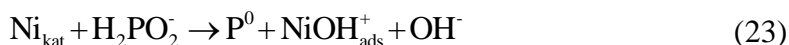
na pokovovaném substrátu a vzniká v poslední fázi vyprazdňování koordinační sféry. Dochází k přesmyku a vytvoří se kovalentní vazba. Během této reakce (Rovnice 20) se také uvolňují hydridové ionty, přičemž autoři zde pravděpodobně nerespektují zachování náboje, kdy u vodíku chybí záporný náboj (hydridový aniont).



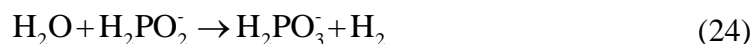
V druhé fázi postupné redukce reaguje hydroxonikelnatý kationt s molekulou aniontu dihydrido-dioxofosforečnanu za vzniku kovového niklu a atomárního vodíku, který v dalším kroku reaguje za vzniku plynného vodíku.



Dle autorů Cavalloti a Salvago může katalyticky aktivní nikl na povrchu pokovovaného substrátu reagovat s dihydrido-dioxofosforečnanem za vzniku elementárního fosforu.



Současně probíhá zpětná hydrolýza hydroxonikelnatých kationtů. Nicméně autoři Cavalloti a Salvago připouštějí možnost konkurenční reakce katalyticky aktivního niklového povlaku s dihydrido-dioxofosforečnanovým aniontem, kdy tato reakce hraje roli v laminární morfologii obsahu fosforu v Ni-P povlaku. Jestliže je na povrchu substrátu zajištěn stálý přísun hydroxonikelnatých kationtů, tak k redukci fosforu nedochází (Rovnice 21). Pokud tomu tak není, probíhá konkurenční reakce (Rovnice 23) a v Ni-P povlaku se při redukci zvyšuje obsah elementárního fosforu. Silné redukční účinky dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu rovněž mohou dle těchto autorů způsobovat také redukci vody za uvolňování plynného vodíku.



Autoři Randin a Hintermann dle konvence popisují rovnici bezproudé depozice niklu pomocí níže uvedeného schématu, kde molární poměr $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ má hodnotu 0,25.



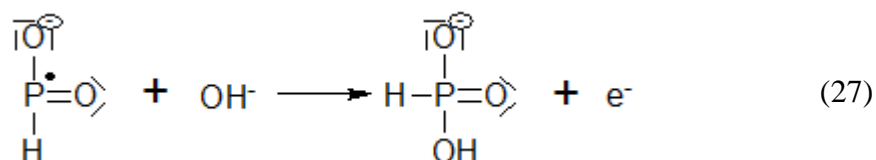
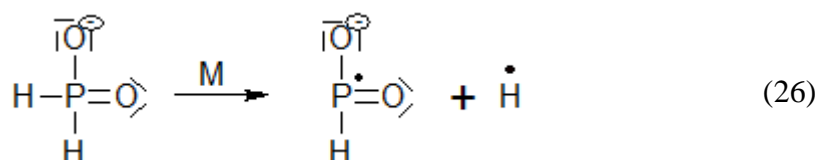
2.2.8 Popis mechanismu depozice Ni- P povlaku podle J. E. A. M. van den Meerakera

Základním předpokladem při návrhu možného mechanismu depozice Ni-P povlaku je přítomnost katalyticky aktivních kovů, které působí jako dobré hydrogenačně-dehydrogenační

katalyzátory. Současně je nutné v lázni snížit koncentraci látek, které působí jako jedy na tyto hydrogenačně-dehydrogenačních reakce. Do uvedené skupiny látek se hlavně řadí stabilizátory (thiomočovina nebo merkaptobenzothiazol), které jsou přítomny téměř ve všech niklovacích lázních a jejich koncentrace by neměla řádově přesáhnout miligramové množství na litr pokovující lázně.

Studie anodické oxidace molekuly dihydrido-dioxofosforečnanu sodného na membráně z palladia ukázaly, že vodíkové atomy uvolněné při oxidaci redukčního činidla mohou difundovat skrz membránu na druhou stranu, kde jsou následně oxidovány. To znamená, že redukční činidlo je dehydrogenováno na povrchu palladia a uvolněný atomární vodík je meziproduktem při anodické oxidaci.

Na základě přechozích poznatků autor J. E. A. M. van den Meerakera ve své práci navrhuje, že první fázi depozice Ni-P povlaku musí proběhnout dehydrogenace redukčního činidla H_2PO_2^- (Rovnice 26). Při dehydrogenaci na katalyticky aktivním povrchu kovu zaniká vazba P-H v molekule dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu, nicméně energetické nároky jsou poměrně vysoké a hodnota aktivační energie procesu dosahuje $17,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Molekula $\text{H}\dot{\text{P}}\text{O}_2^-$ je dále oxidována hydroxylovým aniontem na konečný produkt anodické oxidace (Rovnice 27).

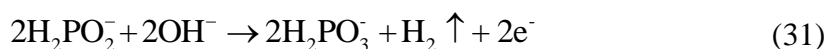


Současně probíhají na povrchu pokovovaného kovu dvě konkurenční reakce a to buď rekombinace atomů vodíků (Rovnice 28), nebo jejich oxidace. Která z reakcí bude převládat, zaleží na vlastnostech pokovovaného kovu, pH roztoku a smíšeném potenciálu procesu. Vzájemná konkurenční soutěž ovlivňuje účinnost redukčního činidla, přičemž účinnost je definována jako poměr teoretického množství redukčního činidla potřebného na depozici jednoho molu kovu a skutečného množství redukčního činidla spotřebovaného během procesu depozice.

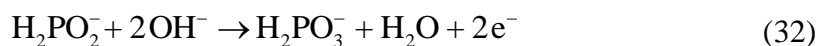
Pro samotný zápis oxidace existují dva možné způsoby, kdy zaleží na konkrétní použité hodnotě pH niklovací lázně. Prvním případem je depozice z kyselých lázní (Rovnice 29) a druhým je vylučování niklfosforových povlaků ze zásaditých lázní (Rovnice 30).



V případě, že převládá rekombinace dvou atomů vodíku (*Rovnice 28*), tak sumární obecný zápis anodické oxidace redukčního činidla odpovídá následující *rovnici 31*. Je zřejmé, že maximální účinnost redukčního činidla může být podle této rovnice 50 %.



Naopak, když se bude atom vodíku oxidovat, tak sumární zápis anodické oxidace redukčního činidla přejde do tvaru:

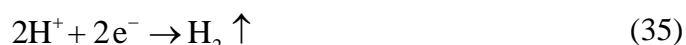


U depozice Ni-P povlaků probíhá pouze rekombinace dvou atomů vodíku a není tak možné dosáhnout vyšší účinnosti procesu než 6-45 %. K vyšší účinnosti redukčního činidla během procesu povlakování je nutná přítomnost kovu, který podporuje oxidaci atomů vodíku, například rhenium nebo palladium.

Předchozí rovnice detailně popisují anodické reakce při bezproudé depozici Ni-P povlaků, nicméně současně probíhající katodické reakce, které nejsou J. E. A. M. van den Meerakkerem detailněji specifikovány. V práci je uveden pouze obecný zápis redukce nikelnatých kationtů a také samotného redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného.

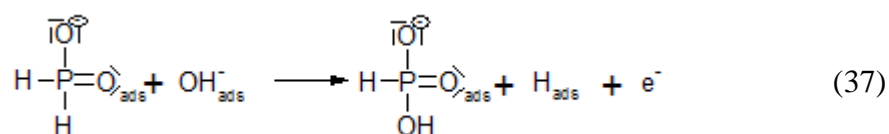


Vedlejší katodickou reakcí při redukci nikelnatých kationtů a redukčního činidla je vznik plynného vodíku. Z předchozích odstavců je zřejmé, že niklovací lázně se mohou lišit hodnotou pH. Jestliže je pH niklovací lázně kyselé, tak se uplatňuje *rovnice 35*. Naopak když je pH lázně nastaveno do alkalické oblasti, tak vznik vodíku probíhá podle *rovnice 36*.



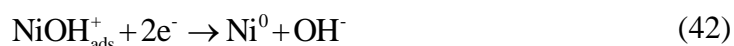
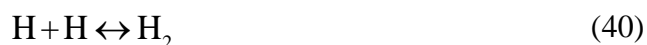
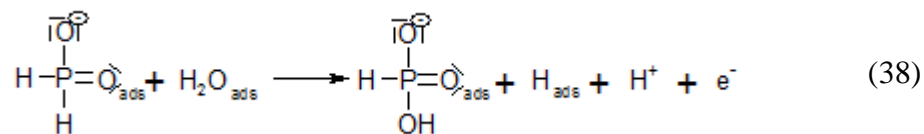
2.2.9 Mechanismus adsorpce H_2PO_2^- a OH^- na katalyticky aktivní niklový povrch

Následující mechanismus chemické depozice Ni-P povlaku na kovový substrát popsal ve své práci Bielinski. Autor předpokládal, že v první fázi depozice dochází k adsorpci H_2PO_2^- a OH^- iontů na katalyticky aktivní niklový povrch (*Rovnice 37*) a v další fázi se iniciují řetězové na sebe navazující redukčně oxidační elektrochemické reakce.



Jelikož chemická depozice niklu probíhá ve vodném prostředí, tak dihydrido-dioxofosforečnanové ionty mohou s tímto prostředím reagovat podle *rovnice 38*. Následující

sled reakcí (rovnice 39-44) popisuje vylučování částic niklu a elementárního fosforu na pokovovaném substrátu.

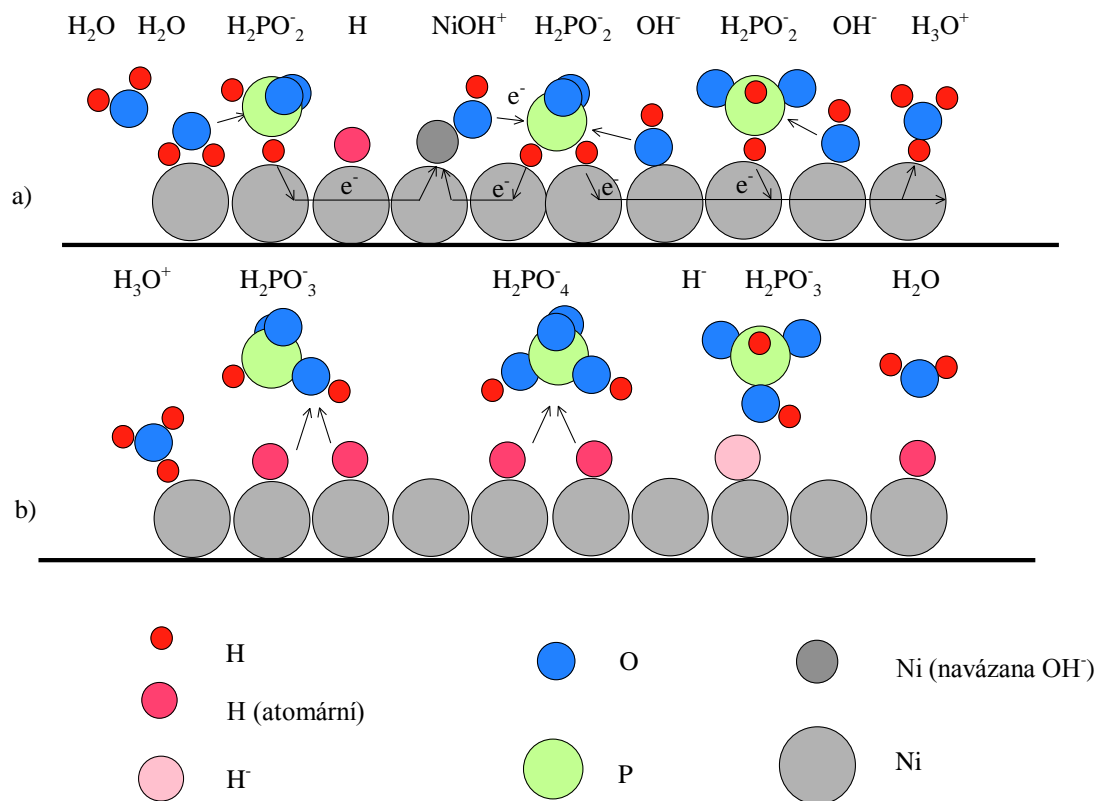


nebo



Schematické znázornění vzniku Ni-P povlaku metodou bezproudé depozice podle autora Bielinského lze vidět na (Obrázek 12), přičemž schéma vychází z výše uvedených rovnic, které platí za těchto předpokladů.

1. Částice niklu na povrchu pokovovaného substrátu mají obvykle v důsledku adsorpce okolních iontů záporný náboj a před zahájením reakcí jsou adsorpčním mechanismem pokryty silnou vrstvou molekul H_2O , OH^- , NiOH^+ , H_2PO_2^- a dalšími speciemi. Důležité je, aby byly nejsilněji adsorbovány právě molekuly H_2PO_2^- .
2. Elektrony uvolněné z dihydrido-diofosforečnanového aniontu jsou přenášeny do rohu tetraedru přes atomy vodíku a mohou být dále předány např. niklu, kde umožní jeho redukci. Může však docházet k hromadění hydridových iontů až do stavu, kdy proběhne redukce NiOH^+ nebo jiných specií.
3. Elektrokatalytické vlastnosti pokovovaného kovu ovlivňují životnost hydridových iontů na povrchu tohoto kovu.



Obrázek 12: Schéma chemické depozice Ni-P povlaku a) před depozicí, b) po depozici

Pro úplnost lze konstatovat, že vznikla též řada publikací sledujících vlivy konkrétních podmínek při depozicích, za všechny může být zmíněno, kde Parker řeší vliv složení lázně na rychlost depozice, stabilitu a životnost lázně a v neposlední řadě se zabýval kvalitou depozice. Naopak autor Elze ve své práci popisuje vliv inhibitorů na chemickou depozici Ni-P povlaku.

2.2.10 Popis mechanismu depozice Ni-P povlaků pomocí molekulových orbitalů

Předchozí studie mechanismu depozice Ni-P povlaků vycházejí převážně ze základních znalostí chemie a praktického pozorování. Zcela odlišný přístup k popisu oxidace dihydrido-diofosforečnanového aniontu je uveden v práci od autora T. Homma a kol., kteří pro popis mechanismu depozice využili studium molekulových orbitalů (MO) ve výpočetním programu GAUSSOVA 98 rev. A 7. Tento výpočetní program využívá ab initio MO výpočtů (vycházejí přímo z teoretických principů). V případě semiempirických MO výpočtů se aplikuje metoda MOPAC (Molecular Orbital Package = uspořádání molekulových orbitalů). Jedním z nejjednodušších přístupů k neempirickému řešení Schrödingerovi rovnice je použití Hartreeho-Fockovi metody. H-F metoda zanedbává ve výpočtu Columbické elektron-elektron repulze (nezahrnuje elektronovou korelaci), přičemž vlnová funkce se hledá jako součin vlnových funkcí jednotlivých elektronů (ϕ_i), které se nazývají molekulové orbitály. Tato metoda je založena na skutečnosti, že čím přesněji jsou určeny elektronové vlnové funkce zkoumané molekuly pro i -tý elektronový stav (ψ_i), tím menší je energie interakcí (MO je místem, kde má elektron nejnižší energii). Rozdíl mezi HF limitní energií a exaktním řešením se Schrödingerovy rovnice se nazývá korelační energie. Pro výpočet korelační energie se uplatňuje Møller-Plessetova pertubační teorie 2. řádu (MP2).

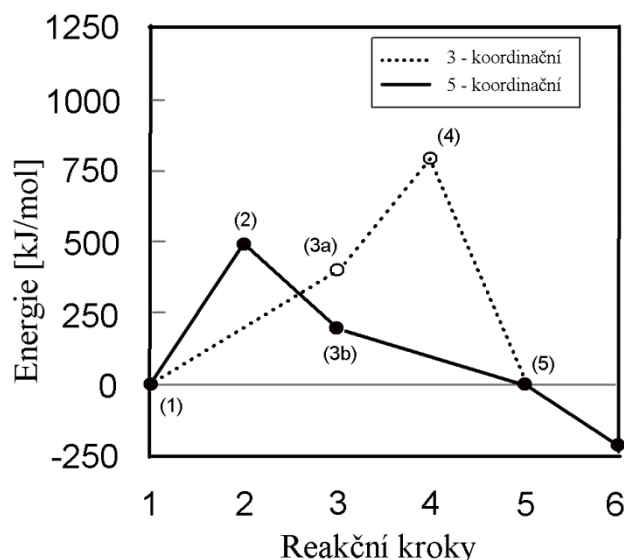
Vhodný výběr sady bází (báze je soubor funkcí, jejíž lineární kombinací jsou tvořeny molekulové orbitály a funkce v něm jsou bazové) má významný vliv na přesnost a spolehlivost výsledků. Názorným příkladem jsou výsledky MP2 výpočtů pro elektronovou afinitu aniontu OH⁻ s použitím různých sad bází (Tabulka 2).

Tabulka 2: *Experimentální a vypočtené hodnoty afinity OH*

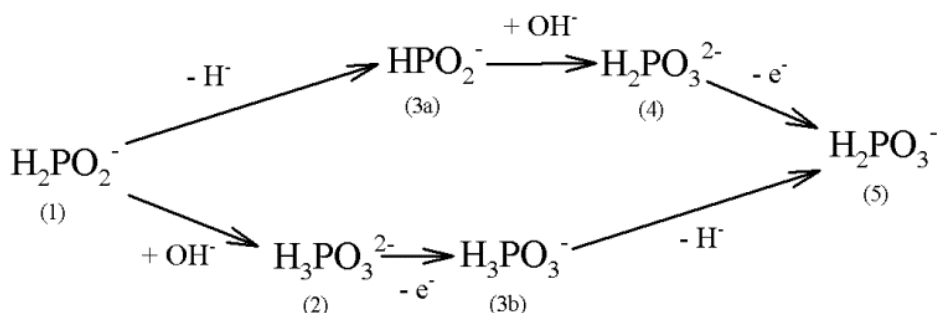
	Sada bází	Elektronová afinita OH ⁻ (kJ·mol ⁻¹)
A)	6-31G ^{**}	-15,77
B)	6-31 + G ^{**}	160,33
C)	cc-pVDZ	-45,14
D)	Aug-cc-pVDZ	183,55
Experimentální hodnota		176,56

Ačkoliv se vypočtené hodnoty pro různé sady bází liší od hodnoty stanovené experimentálně, tak rozdíl hodnot elektronové afinity u sady bází 6-31 + G^{**} a AUG-CC-pVDZ není tak významný a lze tyto sady bází použít pro další výpočty.

Podle autora J. E. A. M. van den Meerakera probíhá dehydrogenace redukčního činidla přes meziprodukt s koordinačním číslem tři (viz. *Rovnice 26*). Alternativní reakční cestou je prvotní navázání hydroxylového aniontu na molekulu redukčního činidla za vzniku meziproduktu s pěti koordinačními vazbami, který dehydrogenuje v další části depozice. V diagramu energií (Obrázek 13) a reakčním schématu (Obrázek 14) jsou ukázány dvě možné cesty oxidace redukčního činidla dihydrido-dioxfosforečnanu včetně hodnot reakčních tepel potřebných k dosažení jednotlivých stavů. Poslední reakční krok č. 6 odpovídá rekombinaci dvou vznikajících radikálů vodíku, přičemž celková reakce je exotermní s množstvím uvolněného tepla 218 kJ·mol⁻¹.



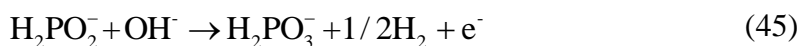
Obrázek 13: Energetický diagram procesu oxidace redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu přes meziprodukt s třemi anebo pěti koordinačními vazbami; označení jednotlivých stavů je shodné s (Obrázek 14)



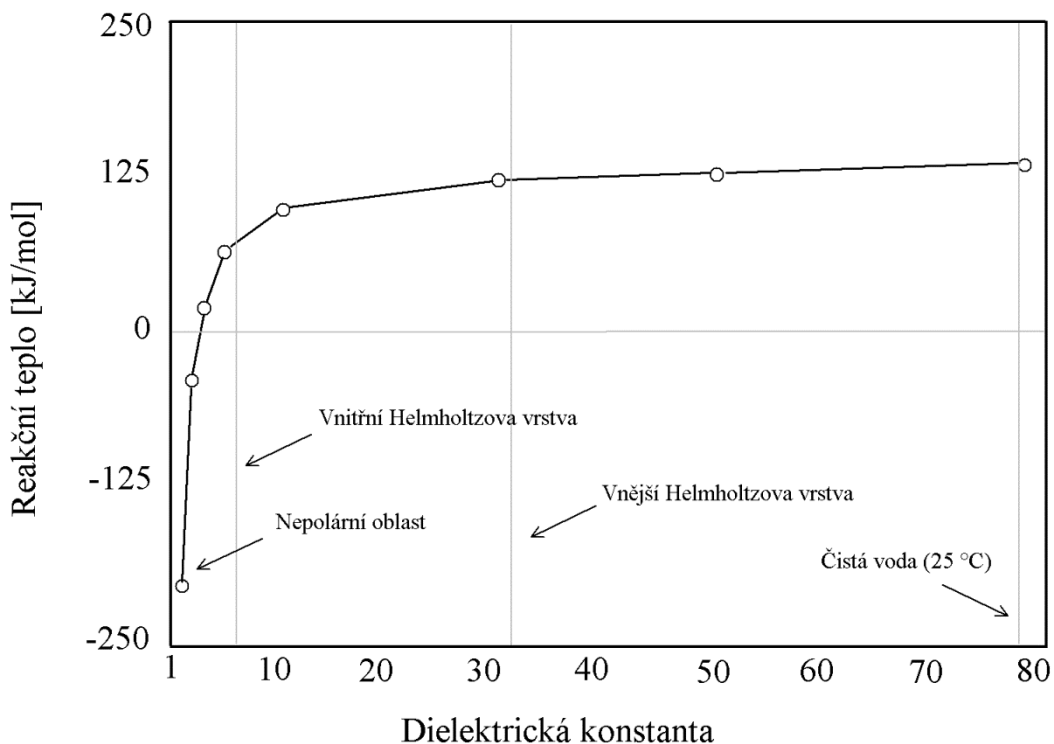
Obrázek 14: Reakční cesty procesu oxidace redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu přes meziprodukt s třemi anebo pěti koordinačními vazbami

Z článku od autora H. Nakai a kol. a (Obrázek 13) je dobře patrné, že reakční teplo u meziproduktu s pěti koordinačními vazbami ($\text{H}_2\text{PO}_2(\text{OH})^-$) je přibližně o $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ nižší než v případě cesty s meziproduktem s třemi koordinačními vazbami (HPO_2^-).

Metoda SCRF-IPCM (self-consistent reaction field method with an isodensity surface polarized continuum model) byla využita pro kvantitativní stanovení dielektrických konstant roztoku během reakce (Rovnice 45), při které se na molekulu dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu naváže hydroxylová skupina.

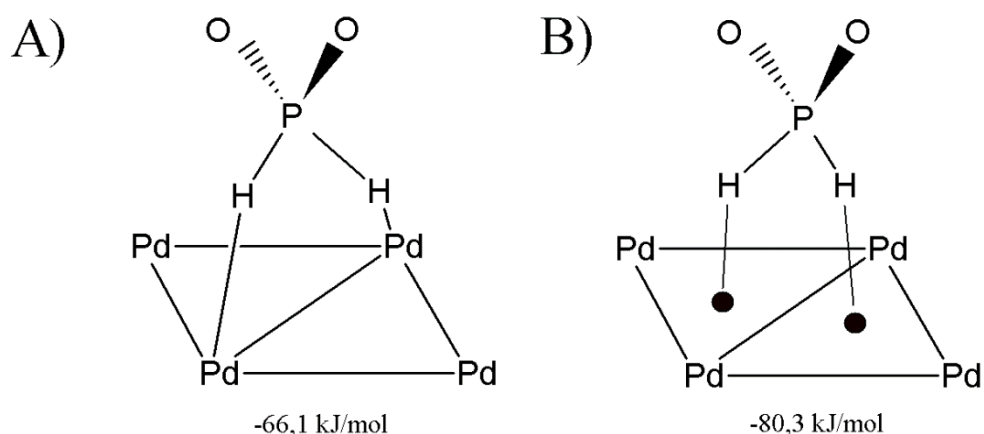


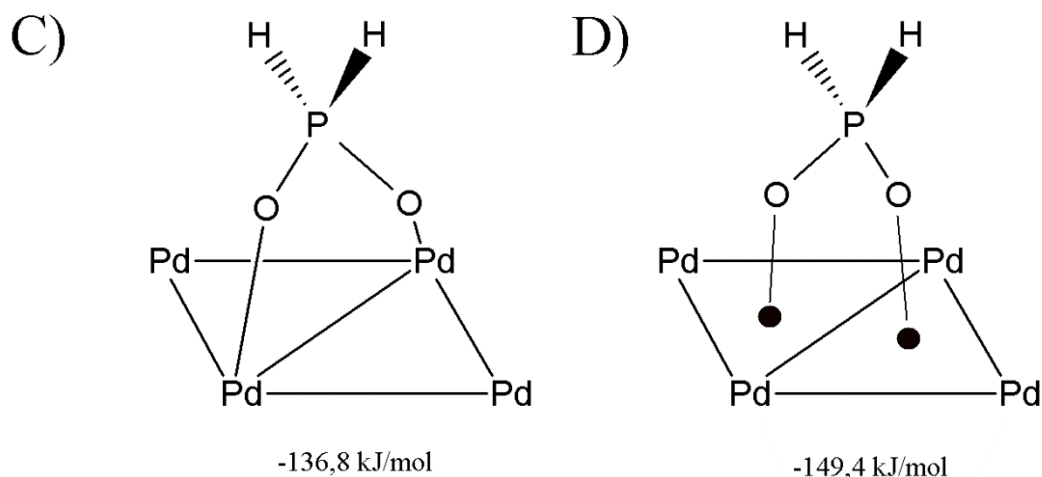
Pro tento konkrétní případ se dielektrické konstanty měnily od 1 (nepolární rozpouštědlo) až do 78,3 (čistá voda) a byl pozorován jejich vliv na hodnotu reakčního tepla. Na (Obrázek 15) je vynesena závislost změny reakčního tepla na dielektrické konstantě, kdy se původně exotermní reakce ($-218 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mění účinkem solvatace na reakci endotermní ($126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Z těchto výsledků lze očekávat, že tato reakce bude snáze probíhat u povrchu pokovovaného kovu.



Obrázek 15: Závislost změny reakčního tepla na dielektrické konstantě během oxidační reakce dihydrodioxofosforečnanového aniontu

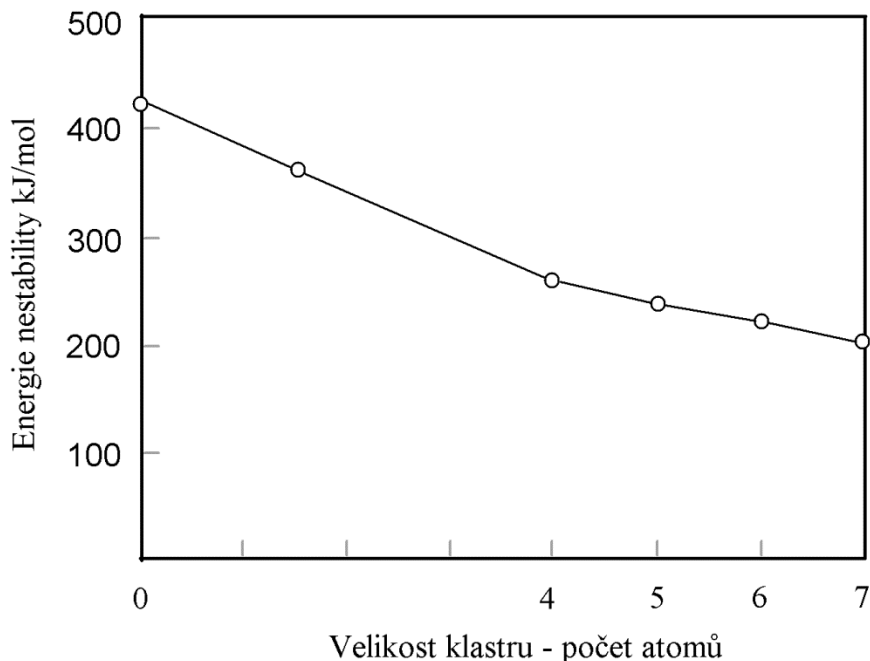
Součástí výzkumu v článku bylo využití klastru palladia jako modelu kovového povrchu pro popis katalytických účinků. Nejdříve byla změřena katalytická aktivita (111) povrchu klastru palladia, který se skládá ze čtyř až sedmi atomů a zároveň měl pevně zafixovanou geometrii (délka vazby Pd-Pd 0,275 nm). Následně byla simulována adsorpce dihydrodioxofosforečnanového aniontu, která je prvním krokem oxidační reakce, na povrch Pd klastru. Touto teoretickou simulací bylo zjištěno, že nejstabilnější geometrie je dosaženo, při adsorpci kyslíkových míst molekuly H_2PO_2^- do „dutých“ míst v povrchu Pd.





Obrázek 16: Čtyři různé adsorbované geometrie a energie stability dihydrodioxofosforečnanového aniontu na Pd_4 klastru; A) vodíky naadsorbovány na atomy Pd, B) vodíky naadsorbovány do „dutých“ míst povrchu Pd_4 klastru, C) kyslíky naadsorbovány na atomy Pd, D) kyslíky naadsorbovány do „dutých“ míst povrchu Pd_4 klastru

Obrázek 17 znázorňuje vliv velikosti Pd_4 klastru na hodnoty energie nestability adsorbované molekuly H_3PO_3 na klastru palladia. Nestabilita se zmenšuje s rostoucí velikostí klastru v důsledku stabilizačního vlivu Pd povrchu, který může být jedním z původů katalytické aktivity. Měřením katalytické aktivity různých kovů bylo zjištěno, že měď není katalyticky aktivní (před bezproudou depozicí Ni-P je nutné vytvořit tenkou vrstvou galvanicky vyloučeného niklu) a depozice na jejím povrchu nemůže probíhat. Tuto skutečnost potvrdily praktické zkušenosti s depozicí na měděné povrchy, kdy bylo pozorováno, že nelze přímo bezproudou depozicí vyloučit kovový nikl na měděné povrchy. Opakem byl povrch niklu, u kterého reakční dráha přes 5-koordináční meziproduct vykazovala nejnižší energii, což ukazuje, že tento povrch má nejvyšší katalytickou aktivitu.

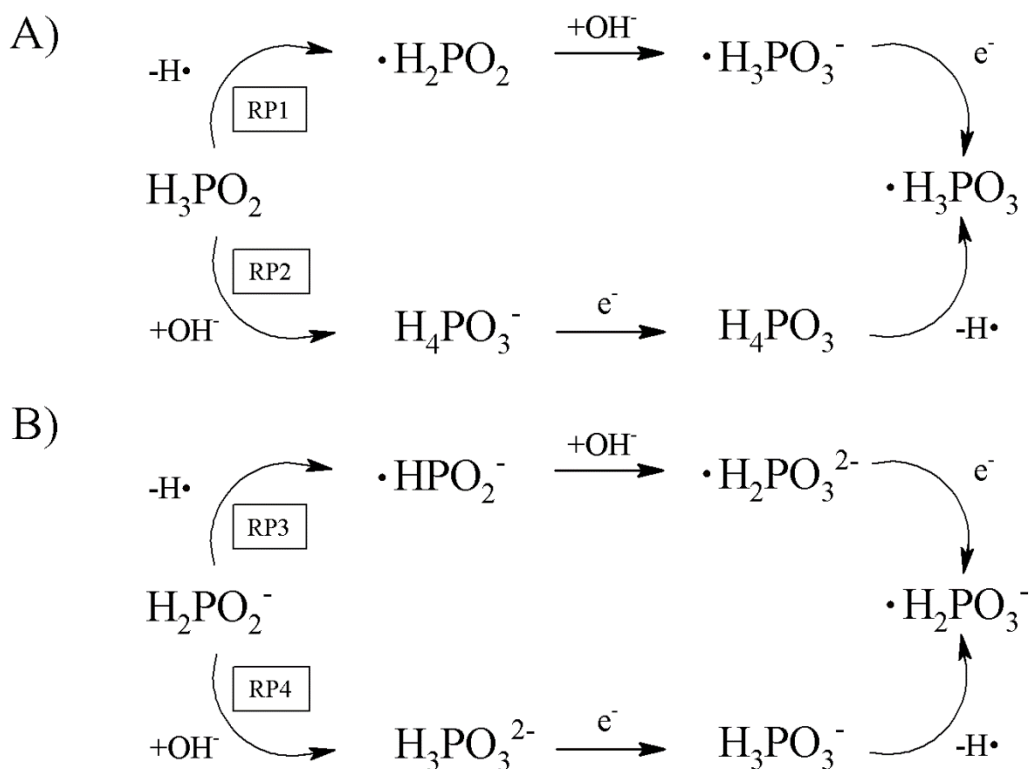


Obrázek 17: Vliv velikosti Pd_4 klastru na hodnoty energie nestability adsorbované molekuly $H_2PO_2(OH)^{2-}$ s ohledem na adsorbovanou molekulu $H_2PO_2^-$

2.2.11 Využití EIS pro popis oxidace dyhydrido-dioxofosrečnanové aniontu

Na předchozí výzkum v oblasti popisu mechanismu oxidace dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu během depozice Ni-P povlaku od autorů T. Homma a kol. navázali G. Cui a kol., kteří v práci využili elektrochemické impedanční spektroskopie a základů teorie funkcionálu hustoty (DFT) spolu s analýzou přirozených vazebných orbitalů (NBO) k studiu oxidace $H_2PO_2^-$ při reakci s nikelnatými kationty v kyselých a alkalických niklovacích lázních.

Autory bylo metodu EIS prokázáno, že v rozsahu pH 5,5 až 9,5 existují tři hlavní elektrochemické děje při procesu bezproudé depozice Ni-P povlaku. První část křivky je přiřazená kapacitní smyčce ve vysokofrekvenční oblasti (CL-H), druhou je indukční smyčka v středofrekvenční složce (IL-M) a poslední kapacitní smyčka se nachází v nízkofrekvenční oblasti (CL-L). Současně v kombinaci s metodou DFT a NBO může elektrochemická impedanční spektroskopie poskytnout přesvědčivé důkazy o probíhajících dějích a zároveň jim přiřadit příslušné EIS smyčky. V první fázi byly prokázány pro každé prostředí dvě možné reakční cesty (Obrázek 18).



Obrázek 18: Mechanismus oxidace molekuly dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu v kyselém prostředí (A) a v alkalickém prostředí (B)

Jednou z nich je primární dehydrogenací molekuly dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu (D-RP, direct reduction pathways) nebo druhá adsorpce OH^- na molekulu H_2PO_2^- (A-RP, addition reduction pathways). Porovnáním energetických hladin všech reagujících specií, které se procesu účastní, bylo možné dojít k závěru, že reakční cesta přes adsorpci OH^- je energeticky výhodnější jak v kyselých tak v alkalických niklovacích lázních.

Podle výsledků získaných oběma metodami může být přítomnost smyčky IL-M ve středofrekvenční oblasti přičítána tvorbě a následnému rozpadu $[\text{Ni}^{\text{I}}-\text{H}_3\text{PO}_2(\text{OH})]$ a kapacitní smyčka (CL-L) v nízkofrekvenční oblasti odpovídá vzniku $[\text{H}_2\text{PO}_2(\text{OH})]$ na povrchu elektrody. Kombinace metod EIS a teorie DFT je užitečná a použitelná pro studium povahy interakce katodových a anodových reakcí během procesu depozice Ni-P povlaků.

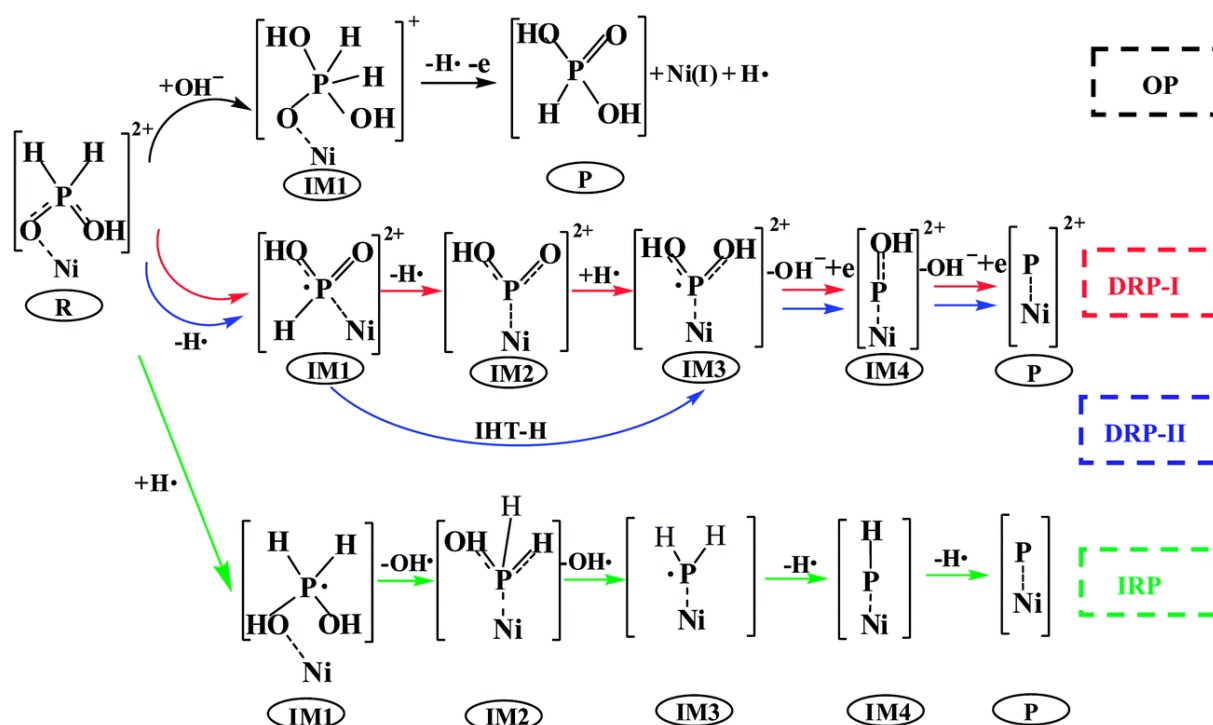
Pro popis mechanismus redukce molekuly dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu, respektive kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové existují dva možné přístupy. První popsal ve své práci A. Brenner, který předpokládá přímý vznik elementárního fosforu, kdy redukční činidlo obsahující fosfor nejdříve ztratí oba navázané vodíky a v další fázi děje zanikají dvě vazby P-O. Zcela odlišná je reakční cesta popsána v literatuře, při které naopak vzniká elementární fosfor nepřímou reakcí. Klíčovým meziproduktem této reakční cesty je sloučenina PH_3 , která vznikne zánikem dvou vazeb P-O a následným spojením s jedním radikálem vodíku.

Autoři G. Cui a kol. se v článku zabývali experimentálním a teoretickým popisem mechanismu depozice Ni-P povlaků pomocí metody DFT a EIS a navazujícímu využití těchto poznatků pro přípravu nemagnetických Ni-P vrstev na HDD discích. Všechny výpočty DFT

metody byly provedeny softwarem Gaussian 03 za požití hybridního funkcionalu B3LYP (nepoužívanější kvantově-chemická metoda). Při výpočtech byla pro vodík, kyslík, chlor a fosfor použita báze typu 6-311G(d,p) a báze LANL2DZ pro atomy niklu.

Metodou rentgenové fluorescence (XRF) bylo analyzováno, že s rostoucí hodnotou pH niklovací lázně klesá obsah fosforu v Ni-P povlácích z původní hodnoty 13,8 hm. % při pH = 5 na konečnou hodnotu 4,3 hm. % při pH = 9. Z tvaru hysterezních smyček Ni-P povlaků s různým obsahem fosforu bylo dále prokázáno, že Ni-P povlaky s vysokým obsahem fosforu vykazují nemagnetické vlastnosti a jsou vhodnou povrchovou úpravou pro HDD disky.

Na (Obrázek 19) jsou znázorněny spřažené reakční cesty nikelnatého kationtu a molekuly redukčního činidla dihydrido-diofosforečnanového aniontu respektive kyseliny dihydrido-diofosforečnanové. Reakční cesty zahrnují jednu oxidační dráhu (oxidation pathway, OP) a tři možné redukční dráhy (direct reduction pathways: DRP-I, DRP-II a indirect reduction pathway: IRP). Během reakční cesty OP se adsorbuje OH⁻ na $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{PO}_2)]^{2+}$ a vzniká meziprodukt $[\text{Ni}(\text{H}_4\text{PO}_3)]^+$ (označení: IM1), který se dále rozkládá za uvolnění radikálu vodíku a jednoho elektronu. V případě reakční cesty DRP-I se z $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{PO}_2)]^{2+}$ postupně uvolňují dva radikály vodíku, přičemž v dalším kroku se hydrogenací změní vazba P=O na vazbu jednoduchou P-OH. Konečným reakčním krokem je ztráta dvou hydroxylových skupin z meziprojektu $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)]^{2+}$ (označení: IM3). Reakční dráha DRP-II se od předchozí DRP-I liší tím, že dochází k intermolekulárnímu přenosu vodíku u meziprojektu IM1. V prvním kroku se opět z $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{PO}_2)]^{2+}$ uvolňuje jeden radikál vodíku a vzniká meziprodukt IM1. V navazující fázi dochází k intermolekulárnímu přenosu vodíku z atomu fosforu na atom kyslíku. Poslední částí je stejně jako u předchozí reakční dráhy DRP-I ztráta dvou hydroxylových aniontů. Redukce fosforu a s tím související dopování niklového povlaku fosforem probíhá reakční dráhou IRP. Na atom kyslíku v $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{PO}_2)]^{2+}$ se naadsorbuje radikál vodíku a vzniká meziprodukt IM1, který následně postupně ztrácí dva hydroxylové aniony. Vytvoří se tak radikálový meziprodukt $[\text{Ni}(\text{PH}_2)]$, z kterého se postupně odštěpí oba hydridové vodíky.



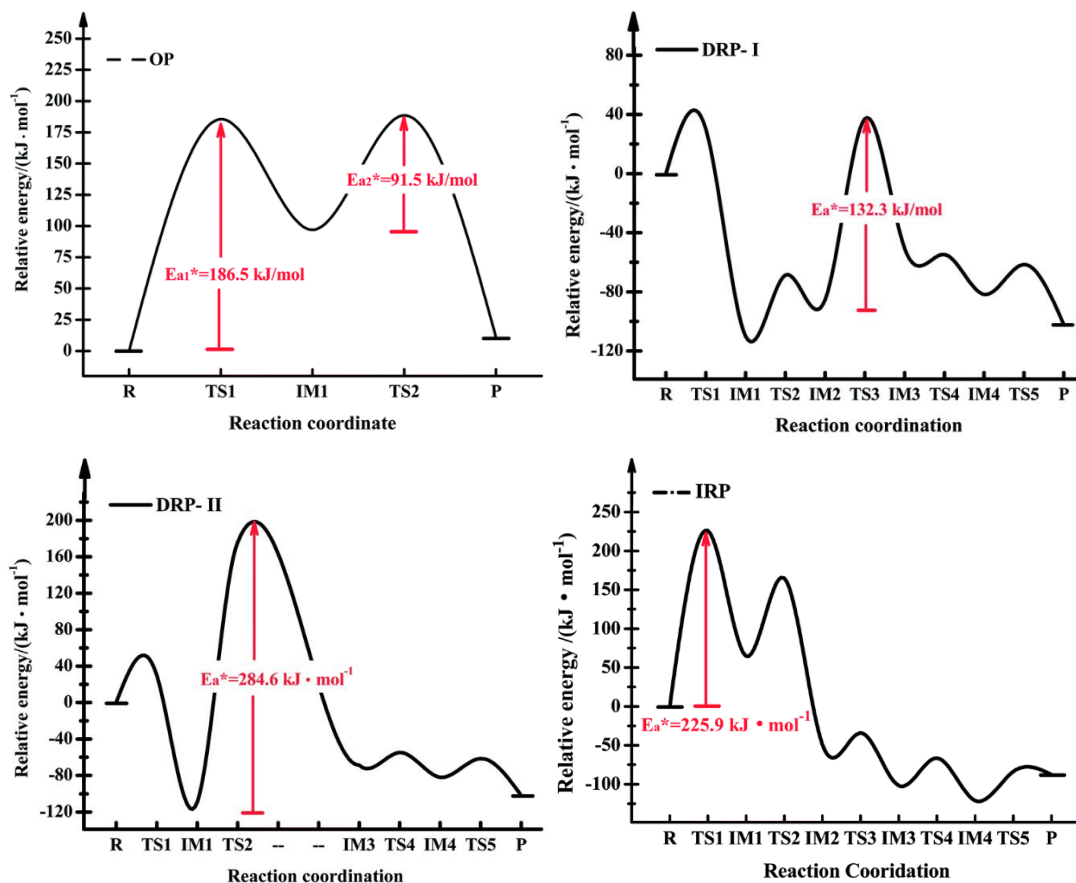
Obrázek 19: spřažené reakční cesty nikelnatého kationtu a molekuly redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu respektive kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové; oxidační dráha (OP) označena černou čarou, přímá redukční dráha (DRP-I) označena červenou čarou, přímá redukční dráha (DRP-II) označena modrou čarou a nepřímá redukční dráha (IRP) označena zelenou barvou

Výše popsané reakční dráhy byly studovány také z pohledu energetických bariér, které je nutné překonat při vzniku jednotlivých intermediálních (IM) a tranzitních (T) stavů kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové. U oxidační dráhy (OP) je dosaženo nejvyšší energetické bariéry $186,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ při ztrátě jednoho atomu vodíku a jednoho elektronu, kdy vzniká sloučenina typu TS1. V porovnání s hodnotu $236,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, kterou vypočítal T. Homma, je tato hodnota energetické bariéry nižší. Snížení hodnoty energie může být přičítáno katalytickým účinkům Ni(II) a Ni_9 klastru.

Při přímé redukci DRP-I je energetická bariéra sloučeniny TS1 $42,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, přičemž po zániku vazby P-H v sloučenině IM1a následně hydrogenaci atomu vodíku na vazbu P=O vzniká meziprodukt IM3 s nejvyšší energetickou bariérou $132,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Na rozdíl od DRP-I se u reakční dráhy DRP-II uplatňuje intermolekulární přenos vodíku z atomu fosforu na atom kyslíku. Konkrétně se P-H vazba nejdříve rozdělí a v dalším kroku se vodík přenesse na atom kyslíku a vytvoří se vazba P-OH. Energetická bariéra vzniku meziproduktu IM3 byla vypočtena $284,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Během nepřímé redukce se v první fázi po adsorpci radikálu vodíku na atom kyslíku přeruší vazba P=O a vzniká meziprodukt IM1 s energetickou bariérou $225,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Meziprodukt IM1 následně postupně ztrácí dva hydroxylové anionty. Vytvoří se tak radikálový meziprodukt $[Ni(PH_2)]$, z kterého se dále odštěpí oba hydridové vodíky. V zásadě je možné konstatovat, že po překročení stavu TS1 probíhá redukce na elementární fosfor s relativně nízkými energetickými bariérami.

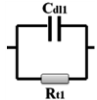



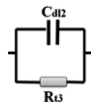
Obrázek 20: Potenciální profil energie pro jednotlivé reakční cesty s označením maximální energetické bariéry; R – reaktant, P – produkt, TS – tranzitní stav meziprojektu a IM – intermediální stav meziprojektu

Je zřejmé, že energetická bariéra v DRP-I dráze je mnohem nižší než v případě dráhy DRP-II nebo IRP. To znamená, že DRP-I reakční cesta je považována za dominantní během redukce molekuly dihydrido-dioxfosforečnanového aniontu. Současně energetická bariéra cesty IRP je blízka OP (186,5 vs. 225,9 kJ·mol⁻¹) a je velmi obtížné je rozlišit pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie.

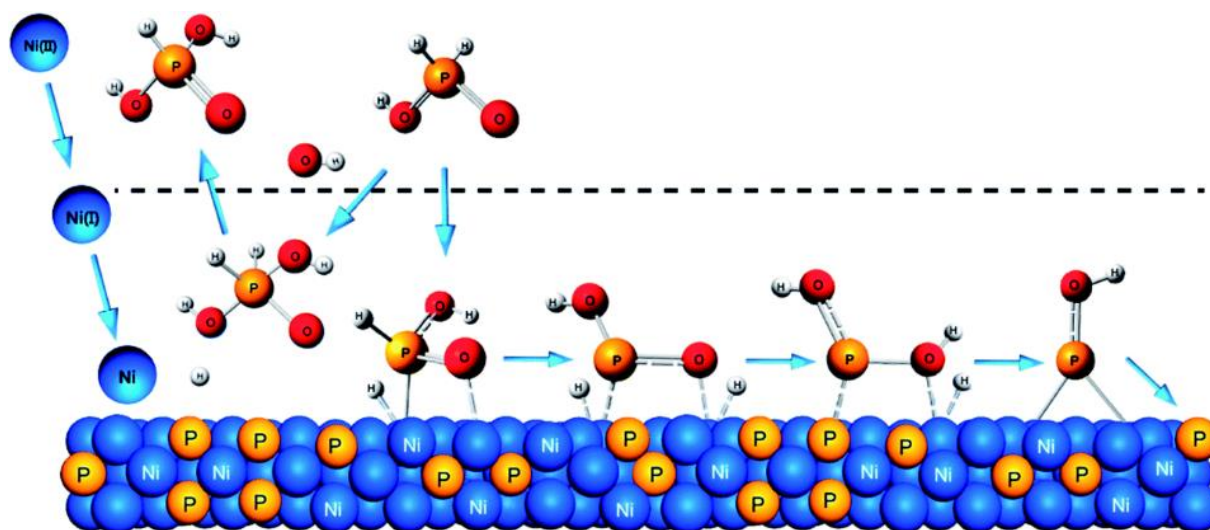
Elektrochemická impedanční spektroskopie prokázala, že během procesu depozice Ni-P vrstev probíhají na povrchu pokovovaného kovu tři hlavní elektrochemické procesy. Patří mezi ně nabíjení a vybíjení v elektrické dvojvrstvě, dále adsorpce nestabilních meziprojektů na povrch niklu a také adsorpce Ni-P sloučenin meziprojektů na povrch niklu.

Tabulka 3: Vztah mezi Nyquistovým grafem a mezifázovou reakční charakteristikou

Frekvenční oblast	Elektrický element	Mezifázová reakční charakteristika	Odpovídající specie
Vysoká		Nabíjení - vybíjení v elektrické dvojvrstvě	Ni ²⁺ , H ₂ PO ₂ ⁻ , H ₃ PO ₃ ⁻ H ⁺ , OH ⁻
Střední		Adsorpce nestabilního meziprojektu na povrch niklu	Ni (I)

Nízká		Adsorpce Ni-P sloučenin meziproduktů na povrch niklu	OP-IM1, H RP-IM2, IM3, IM4, P
-------	---	---	----------------------------------

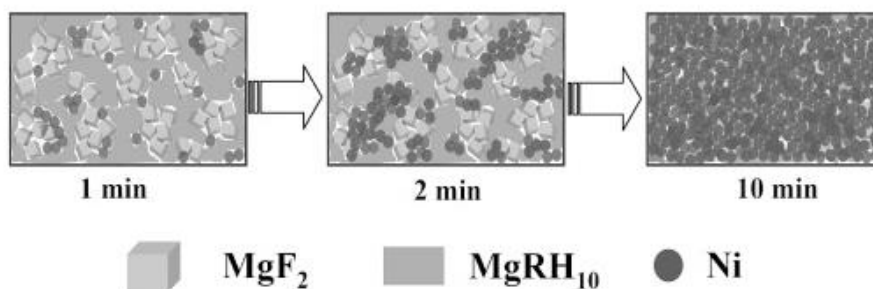
Z naměřených dat a teoretických poznatků autoři formulovali možný mechanismus procesu bezproudé depozice Ni-P povlaků (Obrázek 21). Po čas depozice přijímají nikelnaté kationty elektrony, které se uvolnily z vodíkového radikálu při reakci s hydroxylovým aniontem. Během oxidace kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové $[H_3PO_2]$ se po adsorpci hydroxylového aniontu uvolní jeden radikál vodíku a elektron. Vyšší koncentrace hydroxylových aniontů podporuje právě oxidaci kyseliny. Na druhé straně se při redukcí kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové $[H_3PO_2]$ krok za krokem uvolní dva vodíkové radikály a vzniklý meziprodukt $[HPO_2]^{2+}$ je schopen zpět zachytit jeden radikál vodíku. Následné postupné uvolnění dvou hydroxylových skupin z $[H_2PO_2]^{2+}$ vede k dopování niklového povlaku elementárním fosforem. Vodíkové radikály jsou více stabilní v prostředí s relativně nízkým pH, protože nemají možnost vzájemné reakce s hydroxylovými anionty.



Obrázek 21: Oxidačně-redukční reakční mechanismy kyseliny dihydrido-dioxofosforečné během depozice Ni-P povlaku na povrchu niklu

2.3 Současný výzkum v oblasti bezproudého niklování

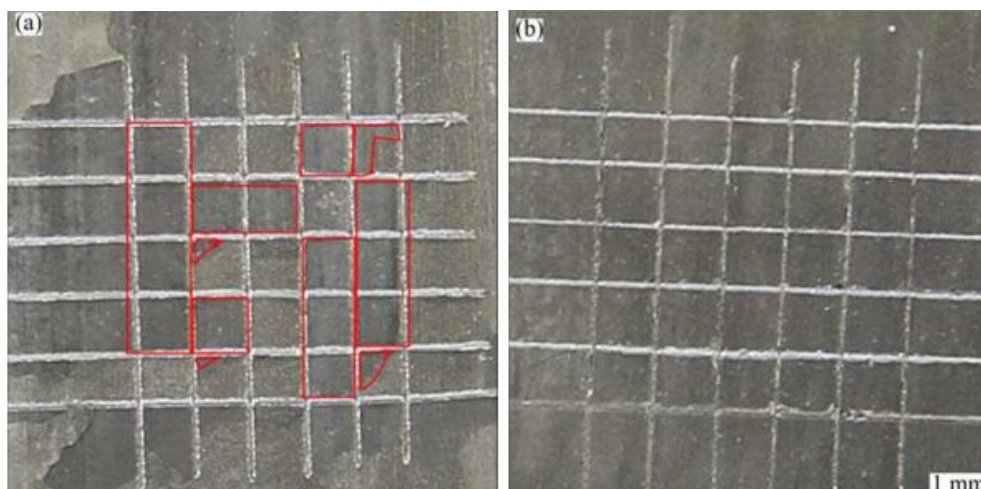
V článku se Hu a kol. zabývali depozičním chováním nikl-fosforového povlaku na hořčíkové slitině v slabě kyselém prostředí niklovací lázně. Korozí hořčíkové slitiny AZ91D v niklovací lázni byla inhibována použitím hydroxidu nikelnatého a přidávkem kyseliny fytové, kdy optimální koncentrace hydroxidu nikelnatého byla $8,8 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ a kyseliny fytové $4 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$. Proces depozice niklového povlaku, respektive obsah fosforu v povlaku byl sledován pomocí elektronového rastrovacího mikroskopu Hitachi S-4800. Následně byly vypočteny aktivační energie jednotlivých reakcí z Arrheniovy rovnice, kdy v první fázi probíhá inhibice procesu korozí hořčíkové slitiny a výměna niklu (přibližná aktivační energie $97,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. V druhé fázi, aktivační energie přibližně $51,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, se autokatalyticky redukují nikelnaté kationty na povrchu substrátu.



Obrázek 22: Schématický náčrtek procesu růstu Ni-P povlaku na hořčíkových slitinách

V práci od autora Gan a kol. se řeší využití konverzních povlaků na bázi manganistanu draselného (MCC) a na bázi manganistanu draselného s přidavkem křemičitanu sodného (MSCC) jako antikoroziní utěšňovací vrstva pro bezproudé nikl-fosforové na uhlíkové oceli, které by mohly nahradit procesu používajících chrom v oxidačním čísle VI. Pomocí EDX Phenom proX, Phenom-World B.V., Netherlands a rentgenové difrakce Bruker D8 ADVANCE X-ray diffractometer, Bruker AXS GmbH, German byl sledován obsah Ni(OH)₂, NiO a MnO₂ v povlaku, které tvoří fyzikální bariéru pro přenos náboje a pohyb iontů během působení korozního prostředí. Výsledky z potenciometrického měření na IM6ex, Zahner, Germany ukázali, že korozně nejodolnější je povlak MSCC, kdy korozní potenciál byl 0,050 μA·cm². Následné zkoušky v neutrální solné mlze (YWX/Q-250, Changzhou Golden Eagle, China) potvrdily, že povlak MSCC může zvýšit korozní odolnost bezproudého niklového povlaku, přičemž může plnohodnotně nahradit povlaky tvořené chromem v oxidačním čísle VI.

Článek od autora Liu a kol. popisuje vylučování Ni-Sn-P mezivrstvy na povrch hořčíkové slitiny AZ31B během depozice nikl-fosforového povlaku z kyselé lázně. Morfologie povrchu a mikrostruktura nikl-fosforového povlaku a nového přechodového povlaku typu Ni-Sn-P byla analyzována na elektronovém rastrovacím mikroskopu Hitachi S-570 a rentgenové difrakci Rigaku D/Max-3C. Korozní odolnost povlaků byla sledována pomocí testu porosity, potenciodynamická měření na potenciostatu Autolab PGSTAT302 a elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS).



Obrázek 23: Srovnání výsledků mřížkových zkoušek při testu adheze povlaků a) alkalická Ni-P vrstva s červeně označenými oblastmi s odtrženým povlakem b) přechodová vrstva typu Ni-Sn-P

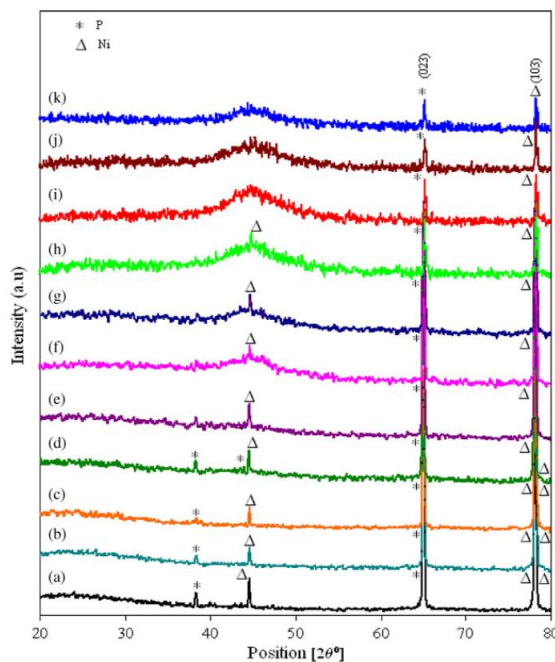
Výsledky potvrdily, že přechodová vrstva typu Ni-Sn-P o tloušťce přibližně 6 μm má pozitivní vliv na korozní odolnost povlaku, respektive protikorozní ochranu slitiny AZ31B. Součástí měření byly testy adheze povlaků k substrátu provedené pomocí mřížkových zkoušek, kdy porovnáním alkalického Ni-P povlaku a nového povlaku typu Ni-Sn-P bylo zjištěno, že lepší adheze je dosaženo u Ni-Sn-P vrstvy.

V práci se Sun a kol. věnovali homogenizační předúpravě povrchu hořčikové slitiny AZ91D a následně depozici bezproudého Ni-P povlaku. K zjištění chemického složení, morfologie a mikrostruktury povlaku a slitiny AZ91D byl použit rastrovací elektronový mikroskop NOVA NanoSEM 230, USA. Krystalografická struktura byla charakterizována pomocí rentgenové difrakce D/MAX2550vl/84) a elektrochemické vlastnosti (potenciodynamické křivky a elektrochemická impedanční spektroskopie) byly měřeny na potenciostatu PARSTAT 2273. Autoři zjistili, že po rozpuštění intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ a následným vyloučením vrstvy zinku je možné zaručit homogenní povrch AZ91D pro depozici bezproudého nikl-fosforového povlaku. Rychlost depozice Ni-P povlaku po homogenizační předúpravě dosahuje přibližně $22 \mu\text{m}\cdot\text{hod}^{-1}$ a tento povlak splňuje také požadavky na korozní odolnost, kdy původní korozní potenciál čisté slitiny AZ91D -1,485 V klesne po vyloučení povlaku na hodnotu -0,387V.

V následujícím článku se Wang a kol. se zabývali vlivem nových ligandových systémů (kyselina citronová, glycin a alanin v poměru 7:3:1) na proces bezproudého niklování hořčikové slitiny AZ91D z kyselých niklovacích lázní. Sledovaný rozsah koncentrace ternárního ligandového systému v niklovací lázni byl $0,005$ až $0,050 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, kdy nejvyšší depoziční rychlosti (více jak $25 \mu\text{m}\cdot\text{hod}^{-1}$) bylo dosaženo při koncentraci $0,020 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Struktura a morfologie jednotlivých povlaků byla studována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu QUANTA 450, FEI s EDX detektorem a rentgenovou difrakcí Rigaku D/max- 2000. Data změřena na diferenční kompenzační kalorimetri DSC, Q20, USA ukázala, že s rostoucí koncentrací ternárního ligandového systému v niklovací lázni, se snižovala krystalizační teplota Ni_3P fáze při teplotě tepelného vytvrzení $400 \text{ }^\circ\text{C}$, a současně proběhlo zvýšení množství uvolněného tepla během krystalizace. Korozní odolnost jednotlivých povlaků byla měřena na potenciostatu CS310 Wuhan CorrTest Instrument Co. Ltd.. Z výsledku měření autoři zjistili, že optimální koncentrace ternárního ligandového systému kyselina citronová, glycin a alanin v kyselé niklovací lázni je $0,035 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

D. G. Yan a kol. v práci řešili využití inovativního postupu bezproudého niklování hořčikové slitiny AZ91D v niklovacích lázních, které neobsahují fluoridové anionty. Na slitině AZ91D byla v prvním kroku vytvořena vrstva Ni-P povlaku z alkalické lázně (alkalický niklový povlak) a následně druhá vrstva Ni-P povlaku, která byla vyloučena z kyselé niklovací lázně (kyselý niklový povlak). Morfologie, struktura a složení povlaku bylo analyzováno pomocí elektronového rastrovacího mikroskopu JSM-5610 a rentgenové difrakce SHIMADZU-6100. Autoři potvrdili významný vliv alkalického niklového povlaku v případě lázní neobsahující fluoridové anionty, kdy poskytují aktivní místa pro další procesy pokovování. Z výsledků rentgenové difrakce bylo zjištěno, že alkalický niklový povlak je krystalický, kdežto Ni-P povlak vyloučený z kyselé lázně je amorfní. U obou povlaků je také rozdílný obsah fosforu, přičemž u alkalického niklového povlaku je 3,3 hm. % a u kyselého niklového povlaku 12,1 hm. %. Systém dvojitého povlaku poskytuje také podle měření na potenciostatu Gamry Instruments, USA stejnou hodnotu korozního potenciálu, -0,39 V jako v případě použití lázně obsahující fluoridové ionty.

N- Latha a kol. se v práci zabývali vlivem doby pokovování v rozsahu od 20 do 1800 sekund na růst nanokrystalického nikl-fosforového povlaku na hliníkové slitině AA 1100. Na povrchu slitiny AA 1100 byl anodickou oxidací v 10% kyselině sírové vytvořen nanoporézní film oxidu hlinitého, kdy tento film byl následně aktivován chloridem palladnatým. V dalším kroku depozice byly do těchto pórů naneseny nanočástice Ni-P povlaku. Morfologie niklových povlaků byla sledována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu JEOL-Japan-JSM-840A, mikroskopie atomárních sil Digital Instruments CP-II Veeco Company, USA). Struktura byla měřena na rentgenové difrakce Philips X'pert X-ray diffractometer a velikost zrn byla vypočtena pomocí Scherrerovi rovnice z RTG difrakcí.



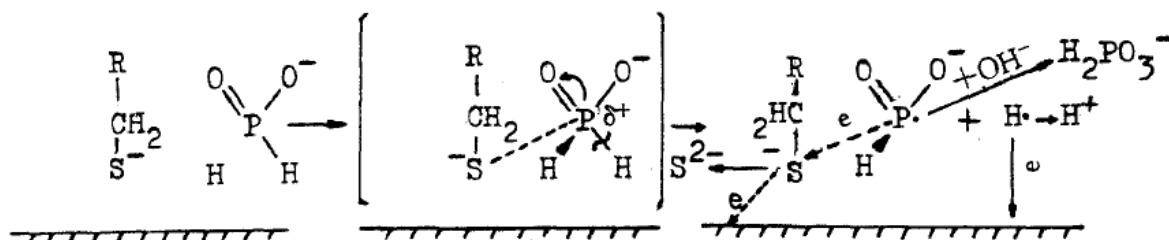
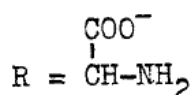
Obrázek 24: XRD spektra chemicky vyloučených Ni-P povlaků na anodicky oxidovaném povrchu slitiny AA 1100 a) 20 s, b) 30 s, c) 50 s, d) 90 s, e) 120 s, f) 180 s, g) 300 s, h) 600 s, i) 900 s, j) 1200 s a k) 1800 s

Z výsledků rentgenové difrakce vyplývá, že v první fázi depozice Ni-P povlaku se tvoří uniformní nanokrystaly, které obsahují vyšší množství fosforu v kubické struktuře niklu (111). S rostoucí dobou depozice dochází naopak ke vzniku amorfních krystalů s průměrnou velikostí od 54 do 72 nm.

2.4 Výzkum v oblasti mechanismu bezproudého niklování

V článku od Han a kol. se řeší vliv cysteinu na kinetiku procesu bezproudého niklování uhlíkové oceli. Využití cysteinu spočívá v urychlení depozice Ni-P povlaku na povrch oceli a současném zvýšení množství uvolňovaného vodíku. Elektrochemická charakterizace niklových povlaků byla provedena pomocí potenciostatu EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/ Galvanostat Model 273. Pro analýzu struktury povlaku byl použit fotoelektronový mikroskop Perkin-Elmer PHI 550 ESCA/SAM. Vysoké rozlišení metody XPS ukazují, že molekula cysteinu byla adsorbována v povrchové vrstvě pokovovaného substrátu a samotná skupina S^{2-} byla adsorbována ve vnitřní vrstvě. Autoři také zjistili, že přítomnost cysteinu v niklovací lázni snižuje aktivační energii procesu a s rostoucí jeho koncentrací posouvá hodnotu ustáleného potenciálu o 300 mV k zápornější hodnotě přibližně -331 mV. Výsledná měření katodických a anodických polarizačních křivek ukazují, že

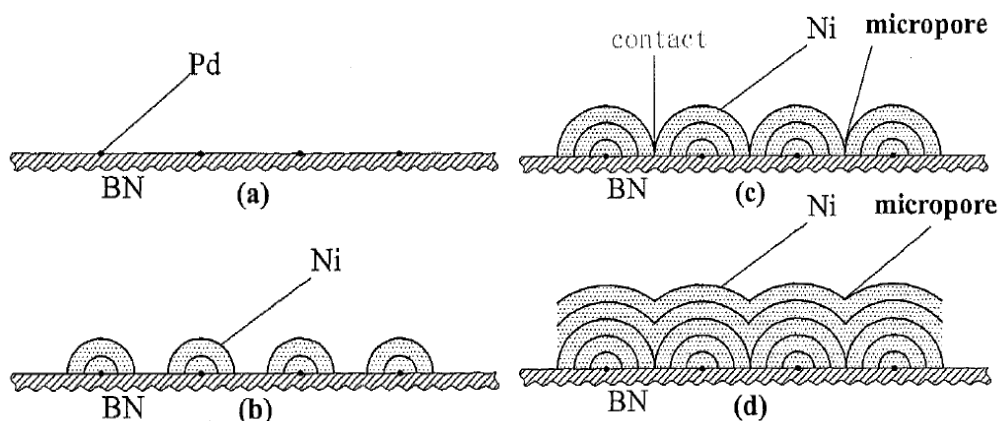
přidaný cystein v lázni se může účastnit vzniku reaktivního meziprojektu a usnadnit tak oxidaci molekuly H_2PO_2^- .



Obrázek 25: Model akceleračního účinku cysteinu na proces bezproudého vylučování nikl-fosforového povlaku

P. Cavallotti a kol. ve své práci popisují vliv přidaných prvků na autokatalytickou chemickou depozici nikl-fosforového povlaku. Simulace ukázaly, že rychlost oxidace molekuly H_2PO_2^- je určující krok pro celý proces bezproudé depozice. Vzniká můstkový meziprojekt H_2PO_2^- a kationtu niklu, přičemž tuto skutečnost podporují kvantově mechanické výpočty. Při porovnání autokatalytické chemické depozice (ACD) a elektrochemické depozice (EDC) je pozorována antikorelace při uvolňování vodíku během depozice, kdy ACD je v přímém vztahu k elektrolytickému uvolňování vodíku. Bylo zjištěno, že kovy jako Co, Fe a Zn vykazují anomální chování, když jsou vylučovány elektrochemicky v přítomnosti niklu. Při procesu ACD z alkalických lázní je normální chování v případě přidání kobaltu a malý pokles depoziční rychlosti v případě Fe a Zn. S rostoucí koncentrací prvků Fe a Zn dochází k silné inhibici procesu depozice. Kovy jako wolfram a molybden nemohou být elektrolyticky vylučovány z vodného roztoku obsahující jejich ionty, ale mohou být vylučovány v přítomnosti jiného kovu, např. Ni, Co nebo Fe. Vzájemná co-depozice těchto kovů u ACD procesu ovlivňuje množství fosforu v povlaku, kdy s rostoucí koncentrací klesá obsah fosforu. Jasně Ni-P povlaky vyloučené metodou ACD je možné připravit z lázní s přídavkem Bi, Te, Cd, Sb nebo Cu, přičemž tyto kovy stabilizují vývin vodíku během procesu.

V článku Li F. a kol. studovali kinetiku procesu redukce nikelnatých kationtů pomocí hydrazinu při procesu bezproudého niklování mikročástic nitridu boru. Koncentrace nikelnatého kationtu v roztoku byla sledována pomocí spektrometru ThermoTM Genesis-20. K vytvoření aktivním center na povrchu BN částic v počáteční fázi byl použit chlorid palladnatý, kdy na tyto místa byly následně naadsorbovány aktivní H^* atomy. Autory byla potvrzena vzájemná interference nikelnatých kationtů a naadsorbovaných atomů vodíku (H_{ads}^*) za vzniku kovového niklu a kladně nabitého iontu vodíku. Nadeponovaný nikl se v dalším kroku stane aktivním centrem pro depozici nikl-fosforového povlaku.



Obrázek 26: Schématická ilustrace depozice Ni-P povlaku na BN částice, a) vytvoření aktivních center palladia, b) vzájemná interference H_{ads}^* a Ni^{2+} , c) a d) vznik aktivních center Ni a růst částic Ni-P povlaku

Vypočtená zdánlivá aktivační energie byla v případě předúpravy BN částic v dodecyl síranu sodného $117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a bez předúpravy v dodecyl síranu sodném $217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

B. J. Hwang a kol. se v článku zabývali vlivem procesních parametrů na depoziční rychlost vylučování niklu respektive fosforu a současným sledováním množství uvolněného vodíku během procesu depozice na částice Al_2O_3 . Změřená experimentální data byly použita pro korelaci redukce H_2PO_2^- v niklovací lázni s dvoufázovým smíšeným kinetickým modelem, který zahrnuje homogenní reakce v roztoku a heterogenní reakce na povrchu pokovovaného substrátu. Autoři potvrdili shodu mezi experimentálně změřenými daty a teoretickými rovnicemi. Dvoufázový smíšený kinetický model poskytuje úplnější popis procesu redukce molekul H_2PO_2^- v niklovací lázni než předchozí modely.

V práci od L. Wu a kol. se autoři zabývali studiem kinetiky procesu depozice Ni-P povlaku na hořčikovou slitinu AZ91D s využitím zdroje niklu, který neobsahoval síranové ani chloridové ionty. Závislosti depoziční rychlosti na parametrech experimentu, jako je morfologie a korozní odolnost povlaku byly charakterizovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Hitachi s-3400N, elektrochemické impedanční spektroskopie v prostředí 3,5 % chloridu sodného a gravimetrické metody. Na vybroušený povrch slitiny byl postupně při teplotách 50, 55, 60, 65 a 67 °C vyloučen Ni-P povlak. Ze zvyšující se teplotou rostla depoziční rychlost a při porovnání s vypočtenými hodnotami byl prokázán vliv teploty na rychlost depozice Ni-P povlaku podle Arrheniovy rovnice. Depoziční rychlost Ni-P povlaku se zvyšovala s rostoucí koncentrací sloučenin $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$, respektive $\text{Ni}_2\text{H}_2\text{PO}_2$ v niklovací lázni. Doplňující částí bylo pozorování vlivu koncentrace $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$, kdy bylo zjištěno, že maximální depoziční rychlosti je dosaženo při koncentraci $30 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, respektive $3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Výsledky z elektrochemických měření Ni-P povlaků prokázaly pozitivní vliv na korozní rychlost, kdy vzorky s povlakem vykazovali vyšší korozní odolnost.

3 CÍLE PRÁCE

V dizertační práci bude provedena kompletní optimalizace složení předchozí niklovací lázně pro bezproudou depozici Ni-P povlaků s universálním použitím pro celé spektrum materiálů včetně hořčíkových slitin.

Další část bude věnována přesné charakterizaci povahy vodíku v molekule dihydrido-diofosforečnanu sodného a výslednému ověření redukčních vlastností tohoto hydridového aniontu.

Navazující fáze výzkumu bude zaměřena na samotný děj nukleace a růstu částic Ni-P povlaku, kdy bude celý proces sledován z pohledu vlivu heterogenního fázového složení hořčíkových slitin na tyto procesy.

Doplňující částí bude studium vlivu předúpravy hořčíkových slitin na bezproudou depozici nikl-fosforového povlaku.

Závěrečná část výzkumu bude věnována experimentálnímu stanovení a studiu mechanismu tohoto procesu, respektive probíhajícím reakcím. Kompletní a detailní návrh možného mechanismu bezproudé depozice.

S ohledem na celkový rozsah dizertační práce a náročnost na logické členění textu v experimentální části jsou následující kapitoly vždy uvedeny hlavním nadpisem, který vystihuje jejich obsah, respektive náplň daného cíle.

Hořčíkové slitiny

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST I

4.1 Technologický popis hořčkových slitin

Pro experimenty byly použity hořčkové slitiny AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41, které byly dodány ve formě tvářených plechů firmou Salzgitter Magnesium-Technologie GmbH. Hořčkové plechy AZ31 (tl. 1,6 mm), ZE10 (tl. 1,6 mm) a ZE41 (tl. 2 mm) byly vyrobeny metodou Direct Chill casting a AZ61 (tl. 0,8 mm) metodou Twin Roll casting. Naopak pláty slitiny AZ91 (tl. 5 mm) byly vyrobeny metodou tlakového lití firmou China Hunan High Broad New Material Co., Ltd.

4.2 Metodika chemického a metalografického hodnocení hořčkových slitin

Pro hodnocení mikrostruktury a chemického složení jednotlivých hořčkových slitin byl ze základních plechů odříznut vždy kousek vzorku o přibližných rozměrech 15×15 mm. Chemické složení bylo zjištěno pomocí optického emisního spektrometru s doutnavým výbojem SPECTRUMAT GDS-750.

V dalším kroku byly vzorky zalisovány za horka na automatickém lisu Citopress-10 (STRUERS) a po zalisování do tablet bylo provedeno broušení a leštění na metalografické brusce Tegramin-25 (STRUERS) podle postupu uvedeným v následující tabulce.

Tabulka 4: *Postup a podmínky procesu broušení a leštění hořčkových slitin AZ31, AZ61, AZ91, ZE10 a ZE41*

Proces		Brusné/leštící medium	Smáčedlo
Broušení	#320 SiC papír	–	voda
	#800 SiC papír	–	voda
	#1200 SiC papír	–	voda
	#4000 SiC papír	–	voda
Leštění	MOL plátno	Diamantová pasta 3 μm	isopropanol
	NAP plátno	Diamantová pasta 1 μm	isopropanol
	NAP plátno	Diamantová pasta ¼ μm	isopropanol

Vyleštěné plochy vzorků slitin AZ31, AZ61, AZ91 a ZE10 byly leptány v řádu jednotek sekund pomocí leptadla acetic picral (4,2 g kyseliny pikrové, 10 ml kyseliny octové, 10 ml vody a 70 ml ethanolu). Vzorek slitiny ZE41 byl v první fázi leptán také leptadlem acetic picral, nicméně po naleptání byl ještě vystaven na několik sekund leptadlu Nital (2 hm. % kyseliny dusičné a 98 hm. % ethanolu).

Základní pozorování mikrostruktury jednotlivých hořčkových slitin bylo provedeno na invertovaném světelném mikroskopu ZEISS AXIO OBSERVER. Při pozorování ve světlém poli bylo použito objektivů EC EPIPLAN – APOCHROMAT 50×/0,95 a EC EPIPLAN – NEOFLUAR 10×/0,25.

K detailnějšímu popisu minoritních fázových oblastí byl použit rastrovací elektronový mikroskop Zeiss Evo LS-10 s energiově dispersním analyzátozem (EDS) OXFORD X-Max 80 mm². Procentuální obsah majoritních i minoritních prvků jednotlivých fází ve strukturách hořčíkových slitin byl zjištěn energiově dispersním analyzátozem OXFORD X-Max 80 mm². Parametry analýzy: urychlovací napětí 15 kV; pracovní vzdálenost 12 mm; mrtvý čas detektoru kolem 60 %; celkové spektrum složeno ze 700 000 countů; kalibrace byla provedena na monokrystalu křemíku. Naměřená data byla vyhodnocena pomocí softwaru Oxford AZtec. Obsah majoritních i minoritních prvků byl vyhodnocen s přesností na 0,5 %.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE I

5.1 Popis struktury a chemická analýza slitiny AZ31

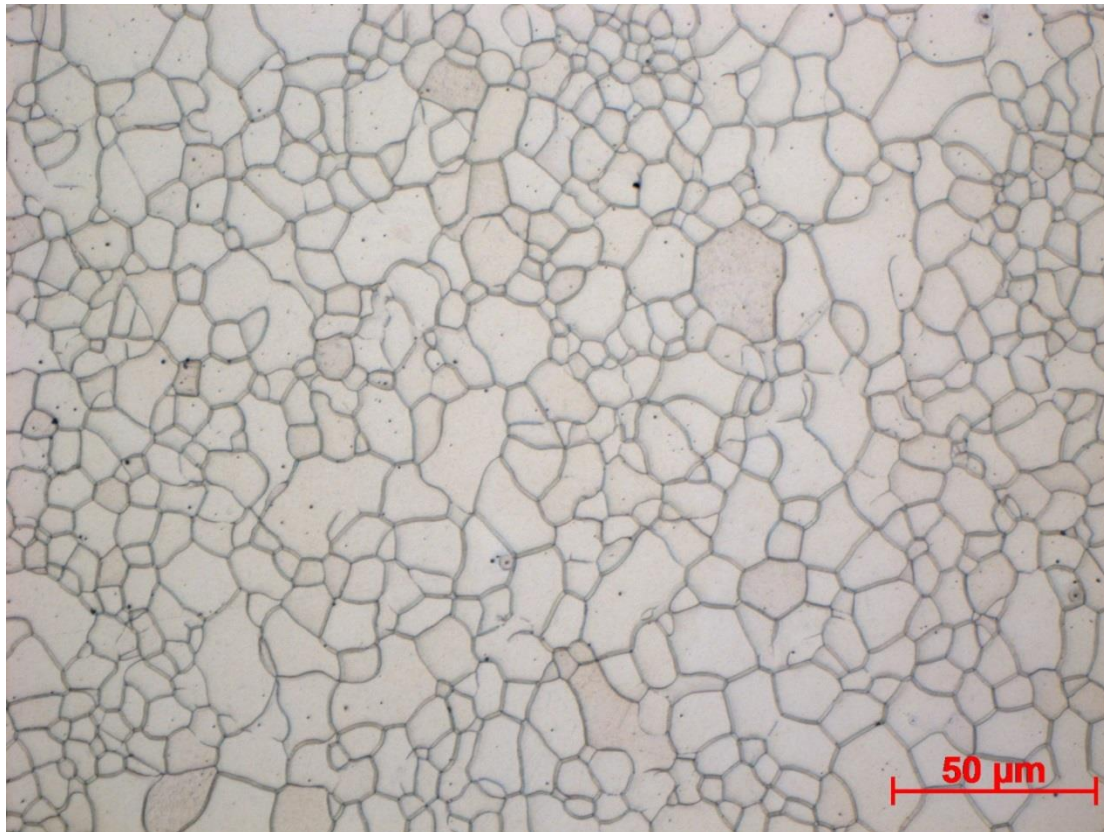
Chemické složení slitiny AZ31 změřené metodou GD-OES bylo porovnáno s předepsaným složením podle normy ASTM B90M . Bylo potvrzeno, že slitina AZ31 svým složením vyhovuje této normě.

Tabulka 5: Složení slitiny AZ31 definované normou ASTM B90M a experimentálně stanovené metodou GD-OES

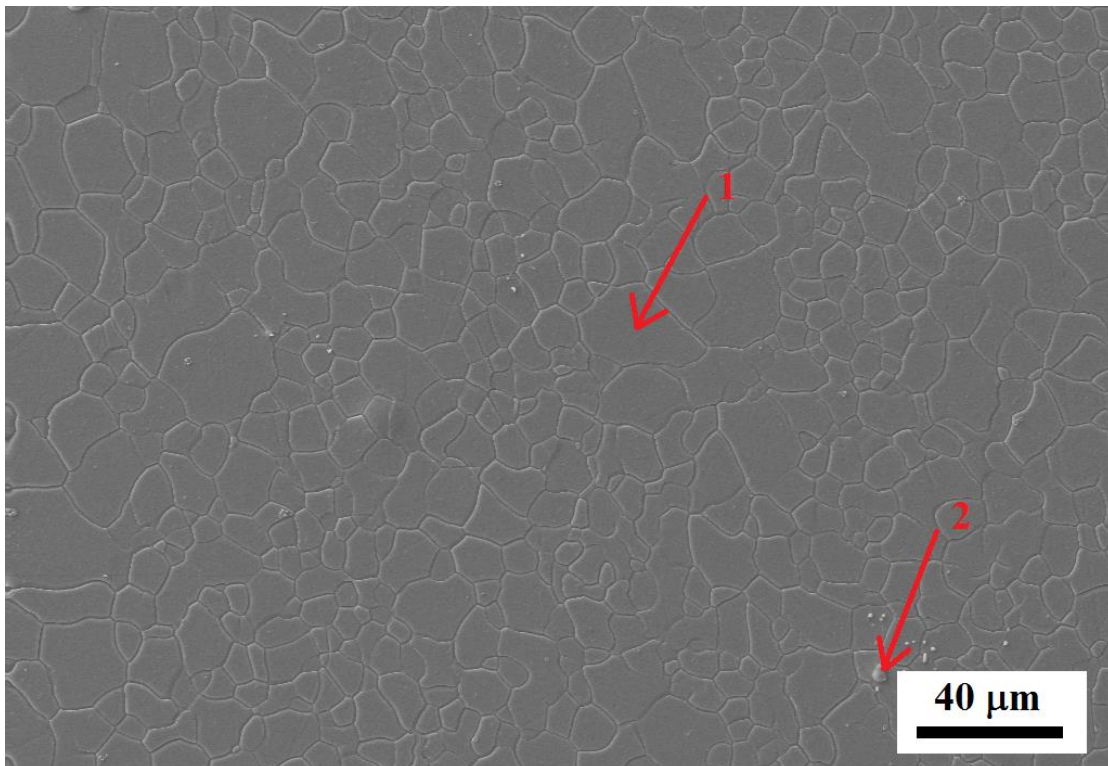
Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg	ostatní
	[hm. %]								
Norma	2,5-3,5	0,7-1,3	0,2-1,3	max. 0,1	max. 0,005	max. 0,005	max. 0,1	bal.	max. 0,3
Naměřené hodnoty	3,01	0,83	0,28	0,00	0,004	0,000	0,00	bal.	max. 0,01

S ohledem na skutečnost, že Ni-P povlaky jsou vylučovány na povrch pokovovaného substrátu, tak pro studium mikrostruktury byla vždy leptána plocha příslušné slitiny bez ohledu na směr válcování.

Na následujících snímcích (Obrázek 27) a (Obrázek 28) je možné pozorovat snímky mikrostruktury hořčíkové slitiny AZ31 ze světelného mikroskopu, respektive rastrovacího elektronového mikroskopu. Z výsledků EDS analýz je zřejmé, že majoritní fází je substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku (δ -fáze) a naopak minoritní fází jsou světlé částice na bázi Al_xMn_y . Ve struktuře nebyla prokázána přítomnost intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$, protože se při procesu válcování za tepla zřejmě rozpustila do substitučního roztoku hliníku v hořčíku.



Obrázek 27: Mikrostruktura povrchu hořčíkové slitiny AZ31; leptáno acetic picral; invertovaný světelný mikroskop; zvětšení 500×



Obrázek 28: Popis fází hořčíkové slitiny AZ31; leptáno acetic picral; rastrovací elektronový mikroskop; 1) δ -fáze, 2) světlé částice fází na bázi Al_xMn_y

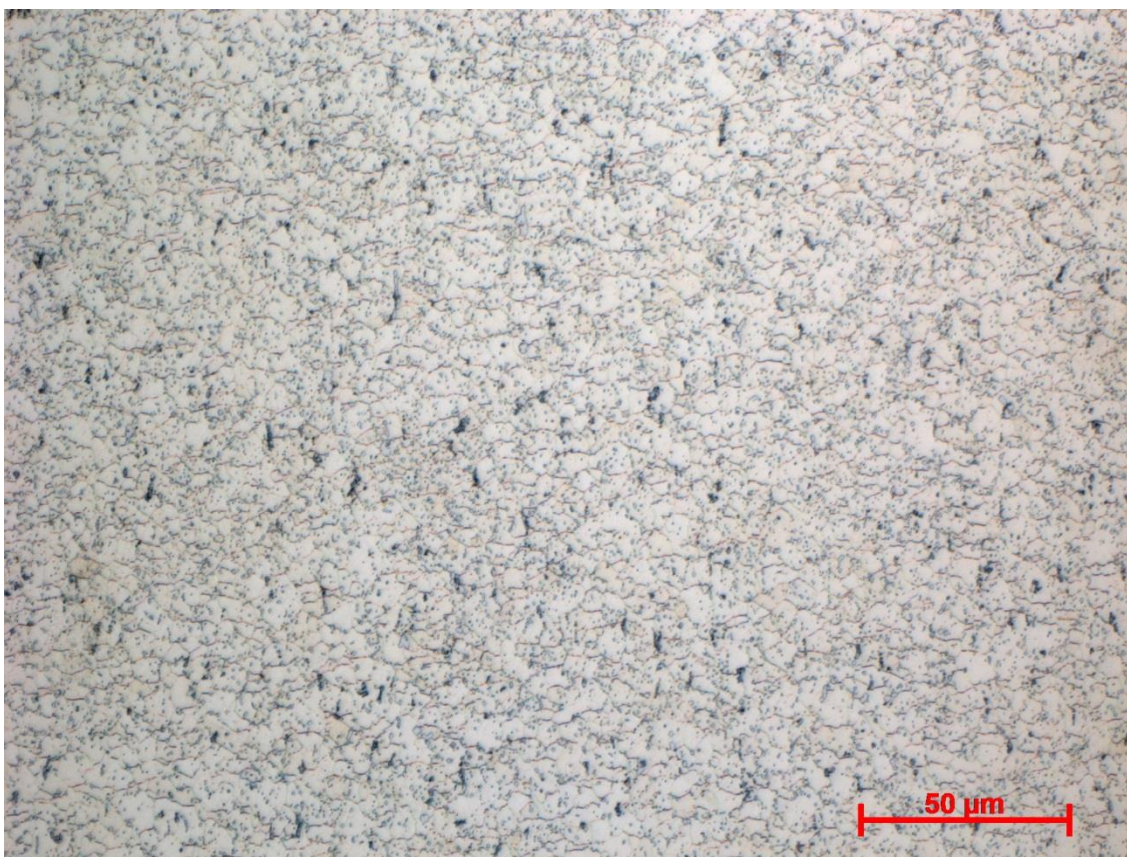
5.2 Popis struktury a chemická analýza slitiny AZ61

Chemické složení slitiny AZ61 změřené metodou GD-OES bylo porovnáno s předepsaným složením podle normy ASTM B107M. Bylo potvrzeno, že slitina AZ61 svým složením vyhovuje této normě.

Tabulka 6: Složení slitiny AZ61 definované normou ASTM B107M a experimentálně stanovené metodou GD-OES

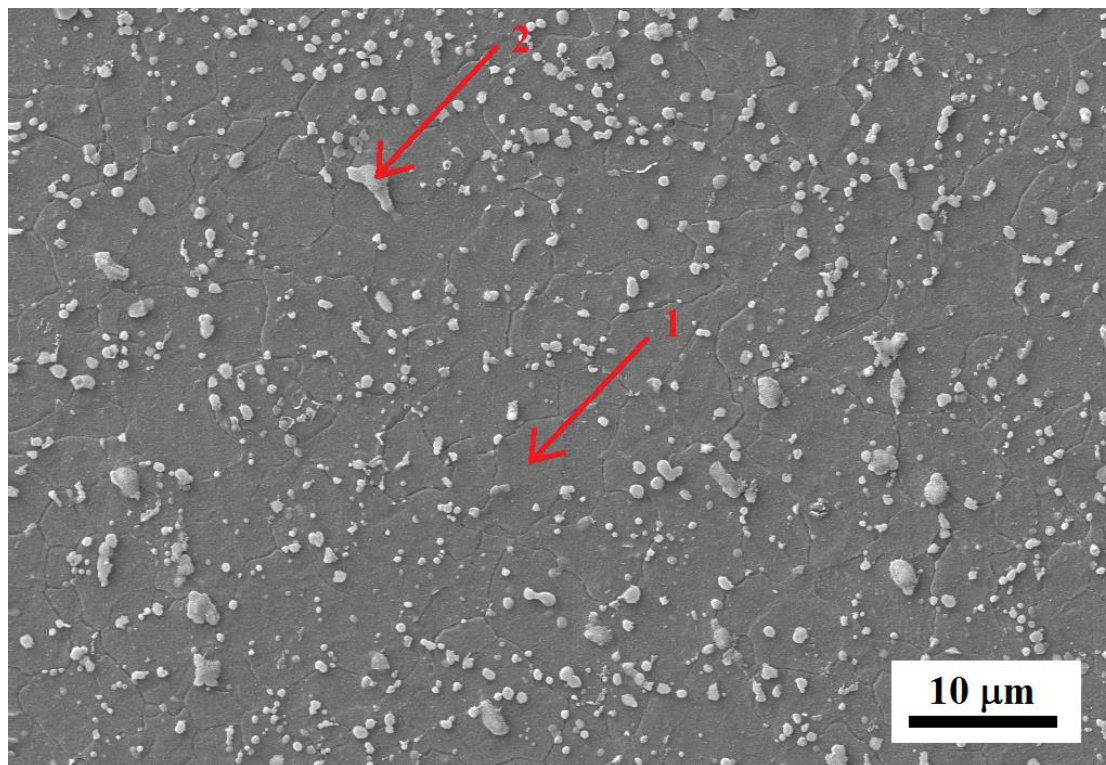
Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg	ostatní
	[hm. %]								
Norma	5,8-7,2	0,4-1,5	0,15-0,5	max. 0,15	max. 0,005	max. 0,005	max. 0,05	bal.	max. 0,3
Naměřené hodnoty	6,20	0,78	0,28	0,00	0,003	0,000	0,00	bal.	0,00

Na snímcích (Obrázek 29) a (Obrázek 30) je zobrazena mikrostruktura povrchu slitiny AZ61, kdy v porovnání s hořčikovou slitinou AZ31 je AZ61 jemnozrnnější. Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu bylo provedeno tzv. prvkové mapování povrchu AZ61, kdy bylo EDS detektorem stanoveno zastoupení jednotlivých prvků ve slitině.



Obrázek 29: Mikrostruktura povrchu hořčikové slitiny AZ61; leptáno acetic picral; invertovaný světelný mikroskop; zvětšení 500×

Stejně jako u předchozí slitiny AZ31 byl majoritní fází substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku (δ -fáze). Naopak rozdílný byl obsah minoritních fází, kdy z důvodu vyššího množství hliníku, který se při válcování za tepla nerozpustil do tuhého roztoku hliníku v hořčíku, byla ve struktuře přítomna intermetalická fáze $Mg_{17}Al_{12}$. Další fáze v minoritním množství byly vměstky na bázi Al_xMn_y .



Obrázek 30: Popis fází hořčíkové slitiny AZ61; leptáno acetic picral; rastrovací elektronový mikroskop; 1) δ -fáze, 2) světlé částice fází $Mg_{17}Al_{12}$ a Al_xMn_y

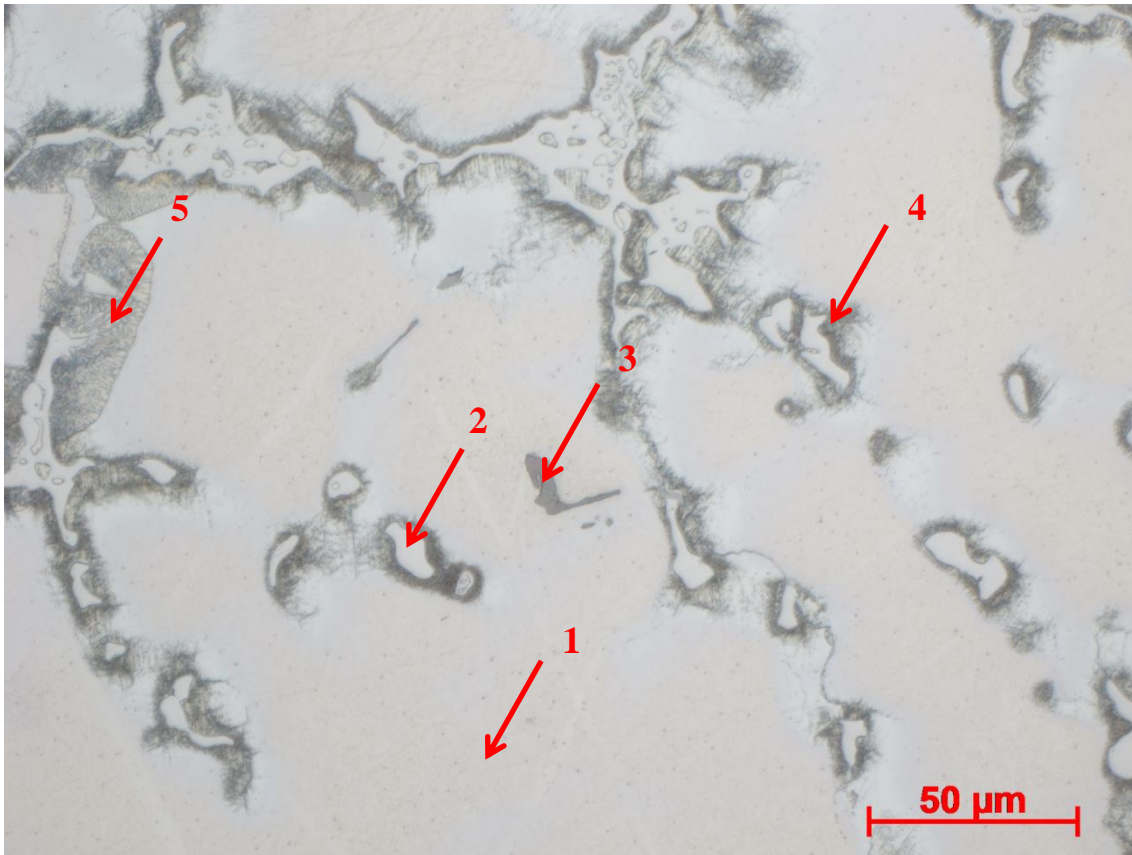
5.3 Popis struktury a chemická analýza slitiny AZ91

Chemické složení slitiny AZ91 změřené metodou GD-OES bylo porovnáno s předepsaným složením podle normy ASTM B93/B93M-15 a ASTM B94-13. Bylo potvrzeno, že slitina AZ91 svým složením vyhovuje této normě.

Tabulka 7: Složení slitiny AZ91 definované normou ASTM B93/B93M-15, ASTM B94-13 a experimentálně stanovené metodou GD-OES

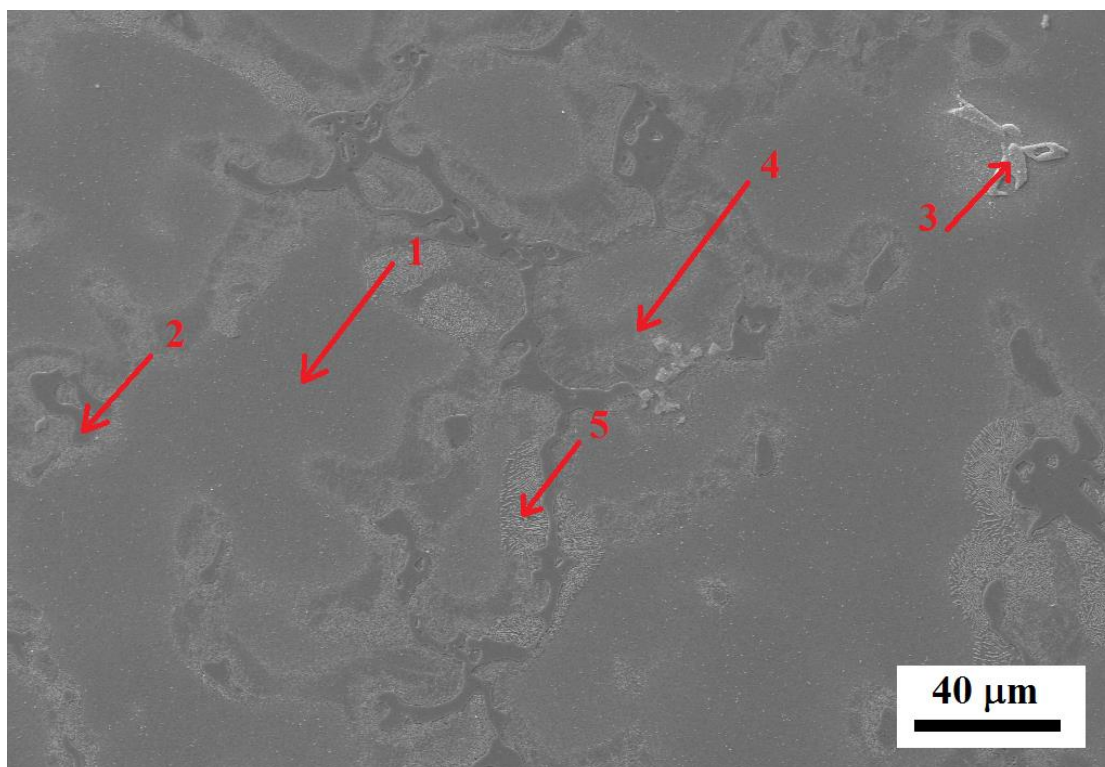
Prvek	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg	ostatní
	[hm. %]								
Norma	8,7-9,3	0,8-1,2	0-1,5	max. 0,02	max. 0,02	max. 0,005	max. 0,02	bal.	max. 0,3
Naměřené hodnoty	8,8	0,81	0,32	0,01	0,004	0,00	0,00	bal.	0,02

Po naleptání lité hořčíkové slitiny AZ91 pomocí acetic picral byla mikrostruktura slitiny pozorována na světelném mikroskopu (Obrázek 31), respektive rastrovacím elektronovým mikroskopu (Obrázek 32).



Obrázek 31: Mikrostruktura povrchu hořčikové slitiny AZ91; leptáno acetic picral; invertovaný světelný mikroskop; zvětšení 500×; 1) substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku, 2) $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$, 3) částice fáze Al_xMn_y , 4) substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku s vyšším obsahem hliníku, 5) diskontinuální precipitát ($Mg_{17}Al_{12} + \delta$ -fáze)

Majoritní fází je stejně jako u tvářených slitin AZ31 a AZ61 substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku (δ -fáze), kdy ostře ohraničené tmavě šedé oblasti viz obr. 33 (označení 2) odpovídají $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ a oblasti naopak nejsvětlejší (označení 3) ukazují na přítomnost fázi na bázi Al_xMn_y . V těsném okolí zrn $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ jsou pozorovatelné tmavší oblasti (označení 4) fáze substitučního tuhého roztoku legujících prvků v hořčíku s vyšším obsahem hliníku. Oblasti s výraznou lamelovou strukturou (označení 5) odpovídají diskontinuálnímu precipitátu ($Mg_{17}Al_{12} +$ substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku).



Obrázek 32: Popis fází hořčíkové slitiny AZ91; leptáno acetic picral; rastrovací elektronový mikroskop; 1) substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku, 2) $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$, 3) světlé částice fáze Al_xMn_y , 4) substituční tuhý roztok legujících prvků v hořčíku s vyšším obsahem hliníku, 5) diskontinuální precipitát ($Mg_{17}Al_{12} + \delta$ -fáze)

5.4 Popis struktury a chemická analýza slitiny ZE10

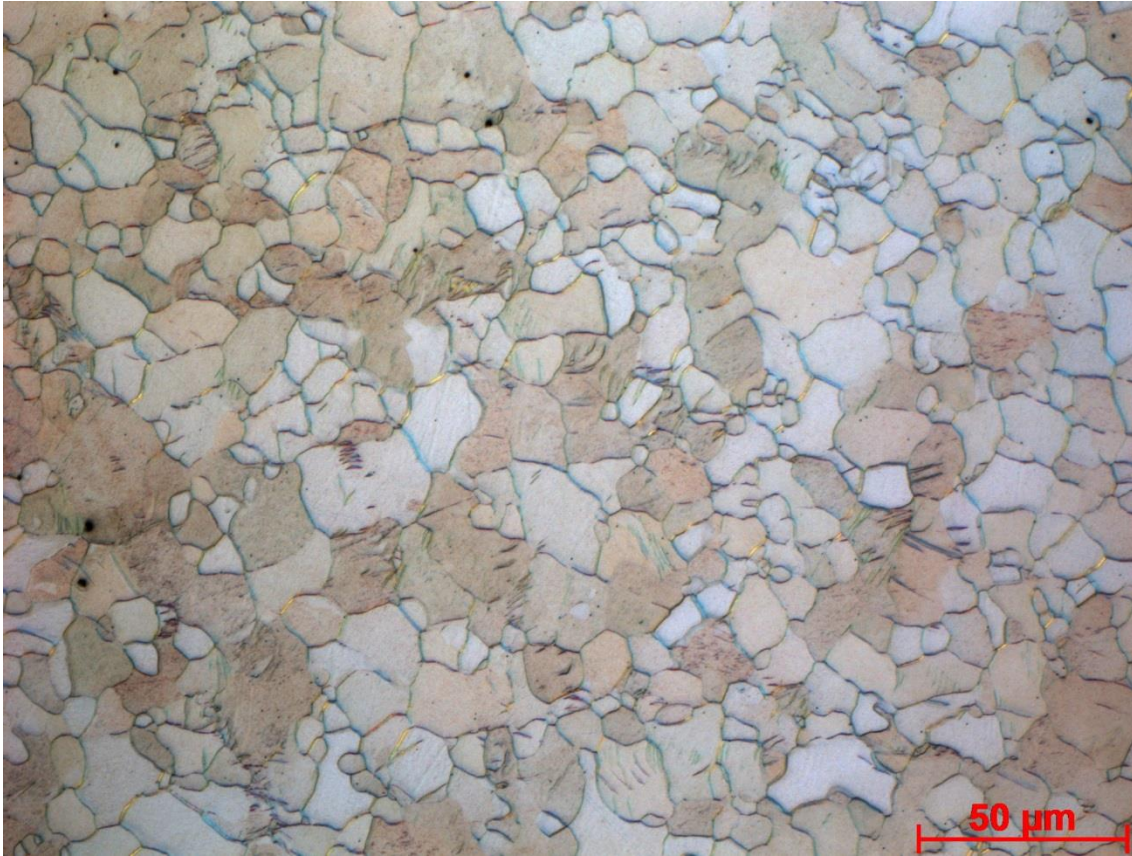
Chemické složení slitiny ZE10 změřené metodou GD-OES bylo porovnáno s předepsaným složením podle normy ASTM B90M . Bylo potvrzeno, že slitina ZE10 svým složením vyhovuje této normě. Procentuální podíl prvků vzácných zemin nebylo možné stanovit, jelikož v optickém emisním spektrometru nebyly na příslušných vlnových délkách umístěné prvkové kanály.

Tabulka 8: Složení slitiny ZE10 definované normou ASTM B90M a experimentálně stanovené metodou GD-OES

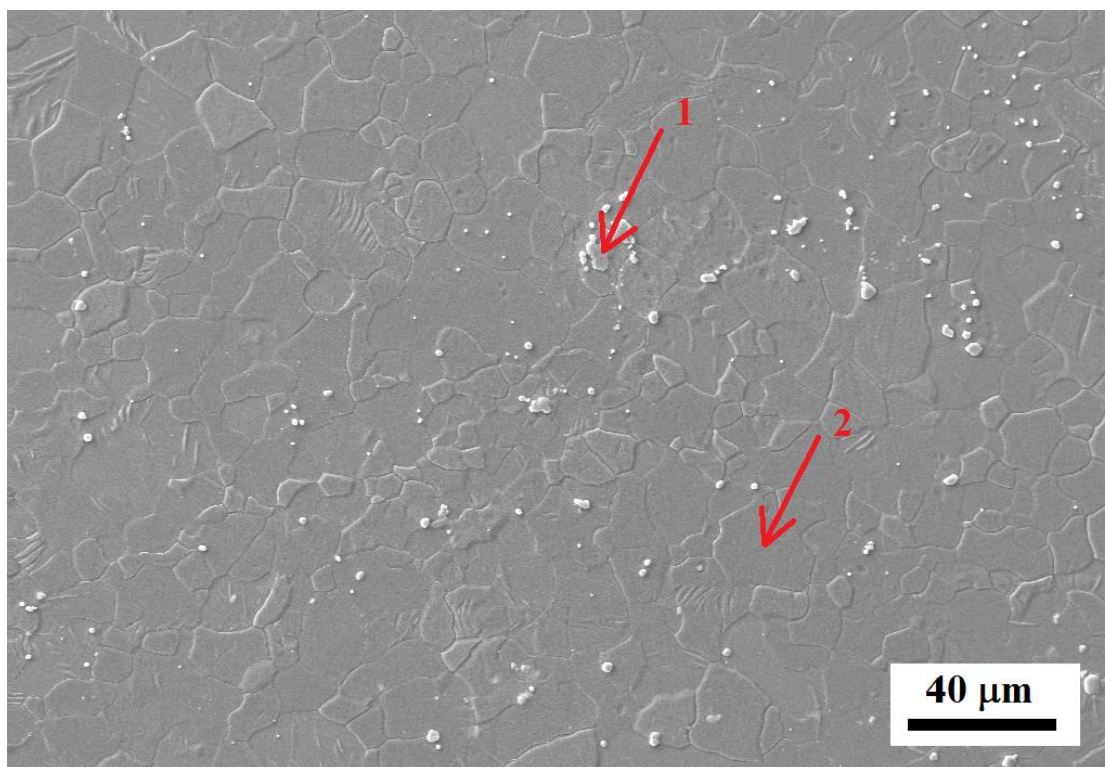
Prvek	Zn	Zr	Mn	Fe	Mg	ostatní
	[hm. %]					
Norma	1,0-1,5	–	–	–	bal.	max. 0,3
Naměřené hodnoty	1,41	0,14	0,08	0,005	bal.	max. 0,03

Naleptaný povrch slitiny ZE10 byl pozorován na světelném mikroskopu, kdy na snímku (Obrázek 33) je možné pozorovat oblasti s deformačními dvojčaty. Přítomnost těchto dvojčat ve struktuře odpovídá způsobu zpracování slitiny válcováním za tepla. Doplňující EDS analýza potvrdila, že převažující fází této slitiny je substituční tuhý roztok zinku v hořčíku, přičemž světlé částice patří fázím typu $Mg_7Zn_3(Re)$, precipitátům Zr_2Zn anebo fázi tvořené

klastry globulárního precipitátu bohatého na zirkon. EDS mapování obsahu jednotlivých prvků v povrchu slitiny ZE10 prokázal přítomnost kovů vzácných zemin (praseodym, lanthan, cer a neodym) v světlých částicích. S ohledem na nízké koncentrace těchto kovů vzácných zemin ve slitině nebylo možné metodou EDS přesně identifikovat jednotlivé tyto minoritní fáze.



Obrázek 33: Mikrostruktura povrchu hořčikové slitiny ZE10; leptáno acetic picral; invertovaný světelný mikroskop; zvětšení 500×



Obrázek 34: Popis fází hořčíkové slitiny ZE10; leptáno acetic picral; rastrovací elektronový mikroskop; 1) světlé částice: fáze $Mg_7Zn_3(Re)$, fáze tvořena klastry globulárního precipitátu bohatého na zirkon anebo nerozpuštěný zirkon; 2) substituční tuhý roztok zinku v hořčíku

5.5 Popis struktury a chemická analýza slitiny ZE41

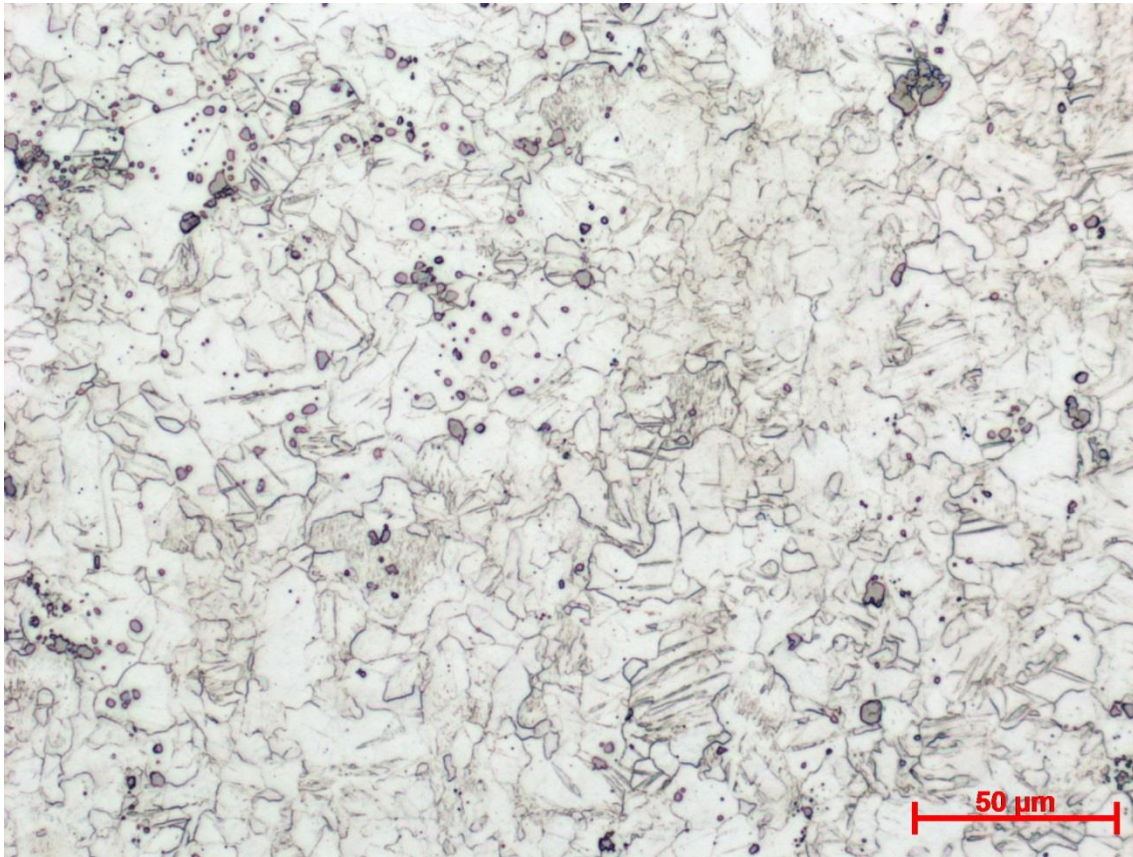
Chemické složení slitiny ZE41 změřené metodou GD-OES bylo porovnáno s předepsaným složením podle normy ASTM B80 . Bylo potvrzeno, že slitina ZE41 svým složením vyhovuje této normě. Procentuální podíl prvků vzácných zemin nebylo možné stanovit, jelikož v optickém emisním spektrometru nebyly na příslušných vlnových délkách umístěné prvkové kanály.

Tabulka 9: Složení slitiny ZE41 definované normou ASTM B80 a experimentálně stanovené metodou GD-OES

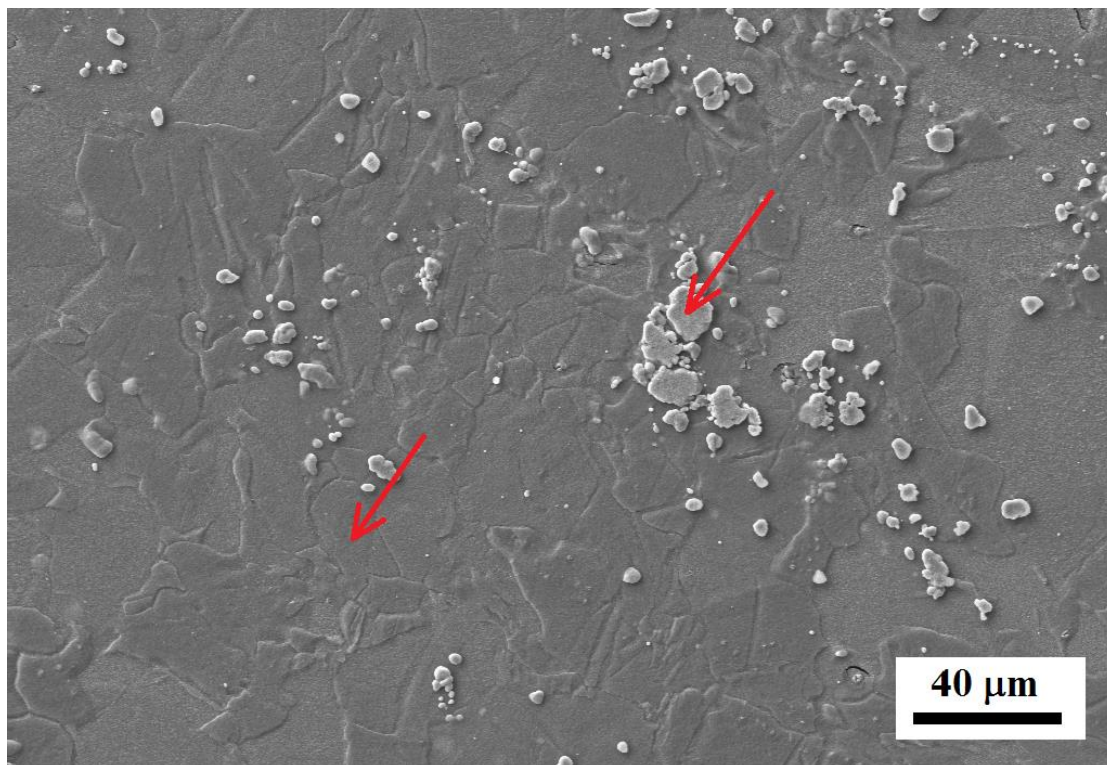
Prvek	Zn	Zr	Ce	Cu	Mn	Ni	Fe	Mg	ostatní
	[hm. %]								
Norma	3,5-5,0	0,4-1,0	0,75-1,75	max. 0,1	max. 0,15	max. 0,01	–	bal.	max. 0,3
Naměřené hodnoty	5,10	0,50	–	0,01	0,08	0,00	0,008	bal.	max. 0,05

Ve struktuře poslední hořčíkové slitiny ZE41 je možné pozorovat stejně jako z ZE10 oblasti s deformačními dvojčaty, které ve struktuře vzniknou při procesu válcování za tepla. Při srovnání mikrostruktury, respektive EDS analýz povrchu slitin ZE41 s ZE10 bylo zjištěno, že stejně jako u ZE10 je hlavní fází substituční tuhý roztok zinku v hořčíku, přičemž světlé

částice patří fázím typu $Mg_7Zn_3(Re)$, precipitátům Zr_2Zn anebo fázi tvořené klastry globulárního precipitátu bohatého na zirkon.



Obrázek 35: Mikrostruktura povrchu hořčíkové slitiny ZE41; leptáno acetic picral a následně Nital; invertovaný světelný mikroskop; zvětšení $500\times$



Obrázek 36: Popis fází hořčikové slitiny ZE41; leptáno acetic picral a následně Nital; rastrovací elektronový mikroskop; 1) světlé částice: fáze $Mg_7Zn_3(Re)$, fáze tvořena klastry globulárního precipitátu bohatého na zirkon anebo nerozpuštěný zirkon; 2) substituční tuhý roztok zinku v hořčíku

Optimalizace Ni-P lázně

Charakterizace povahy vodíku v molekule H_2PO_2^-

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST III

6.1 Metoda analýzy povahy vodíku v NaH_2PO_2

Sloučenina dihydrido-dioxofosforečnanu sodného byla analyzována pomocí metody rentgenové fotoelektronové spektrometrie (XPS). XPS analýza byla realizována na spektrometru Kratos Axis Ultra DLD s použitím monochromatického zdroje rentgenového záření $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,7 \text{ eV}$) s výkonem 150 W (10 mA, 15 kV). Spektra byla získána z přibližné oblasti $300 \times 700 \mu\text{m}$ a při tlaku vakua $2 \cdot 10^{-8}$ torr. XPS spektrum s vysokým rozlišením bylo měřeno s velikostí kroku 0,1 eV a průchozí energií (pass energy) 20 eV. K vyhodnocení byl využit software CasaXPS (verze 2.3.15) s použitím Shirleyho pozadí a hlavní čárou uhlíku C 1s (C-C, C-H) korigovanou na 284,40 eV.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE III

7.1 Hydridový vodík v molekule NaH_2PO_2

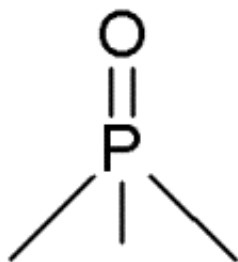
Jednou z hlavních složek niklovací lázně je redukční činidlo dihydrido-dioxofosforečnan sodný (oxidační číslo fosforu +V), který je velmi často odbornou veřejností nesprávně označován jako fosforan sodný s oxidačním číslem fosforu +I. Základním předpokladem pro přesné určení oxidačního stavu fosforu, respektive jeho oxidačního čísla v sloučenině dihydrido-dioxofosforečnanu sodného je použití správných pravidel uvedených v tzv. Zlaté knize (Compendium of Chemical Terminology). Oxidační stav je definován jako náboj, který by atom mohl mít, když budou elektrony sčítány podle níže uvedených pravidel.

1. Oxidační stav volného prvku (nekombinovaného) je nula.
2. Pro jednoduchý (monoatomický) iont se oxidační stav rovná čistému náboji na iontu.
3. Vodík má oxidační stav +1 a kyslík -2, pokud jsou přítomny ve sloučenině. Výjimkou je, že vodík má oxidační stav -1 v hydridech a kyslík má oxidační stav -1 v peroxidech.
4. Algebraický součet oxidačních stavů v neutrální molekule musí být nulový, zatímco v iontech musí být algebraický součet oxidačních stavů roven náboji iontu.

Termíny oxidační stav a oxidační číslo jsou velmi často vzájemně zaměňovány, nicméně v případě koordinačních sloučenin má oxidační číslo mírně odlišný význam a pravidla pro jeho výpočet se liší. Každý z elektronů donor-akceptorní vazby patří bez ohledu na elektronegativitu vždy ligandu. Podle definice IUPAC odpovídá oxidační číslo centrálního atomu v koordinačních sloučeninách náboji, který by měl nést, kdyby byly odstraněny všechny ligandy spolu s elektronovými páry, které byly sdíleny s tímto centrálním atomem.

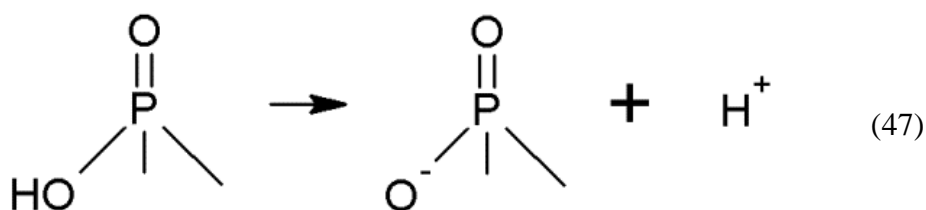
Pro navržení možného mechanismu depozice Ni-P povlaků je přesná identifikace struktury redukčního činidla zcela zásadní a je potřeba se zaměřit na základní sloučeninu, z které je dihydrido-dioxofosforečnan sodný průmyslově vyráběn. Průmyslová výroba spočívá v neutralizaci kyseliny dihydrido-dioxofosforečné hydroxidem sodným. Tato kyselina se řadí do rozsáhlé skupiny oxokyselin, respektive oxoaniontů fosforu, u kterých se ve struktuře

nachází fosfor s koordinačním číslem 4 a obsahují nejméně jednu jednotku P=O (Obrázek 46).

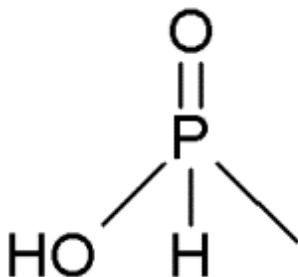


Obrázek 46: *Strukturní vzorec znázorňující vazbu P=O v oxokyselině fosforu*

Všechny atomy fosforu v oxokyselinách mají nejméně jednu skupinu P-OH, která je ionizovatelná a chová se jako donor protonů (H^+).



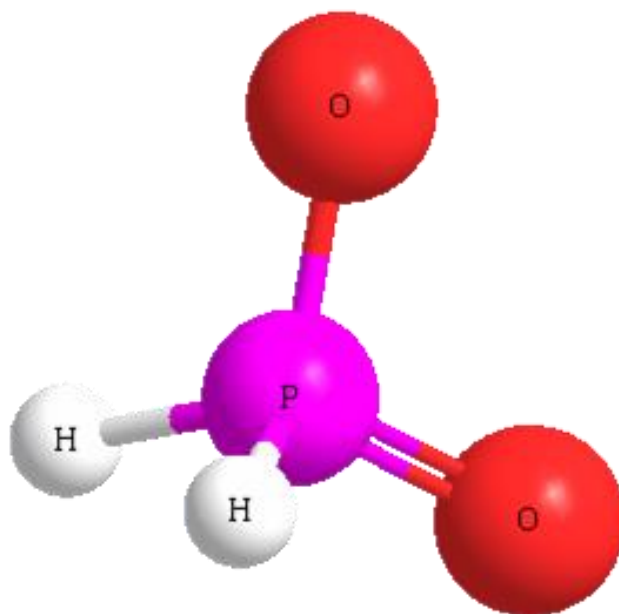
V některých oxokyselinách fosforu se může vyskytovat jedna nebo více skupin P-H, kde tyto přímo vázané atomy vodíku (hydridové anionty) nejsou na rozdíl od skupin P-OH ionizovatelné.



Obrázek 47: *Strukturní vzorec znázorňující vazbu P-H v oxokyselině fosforu*

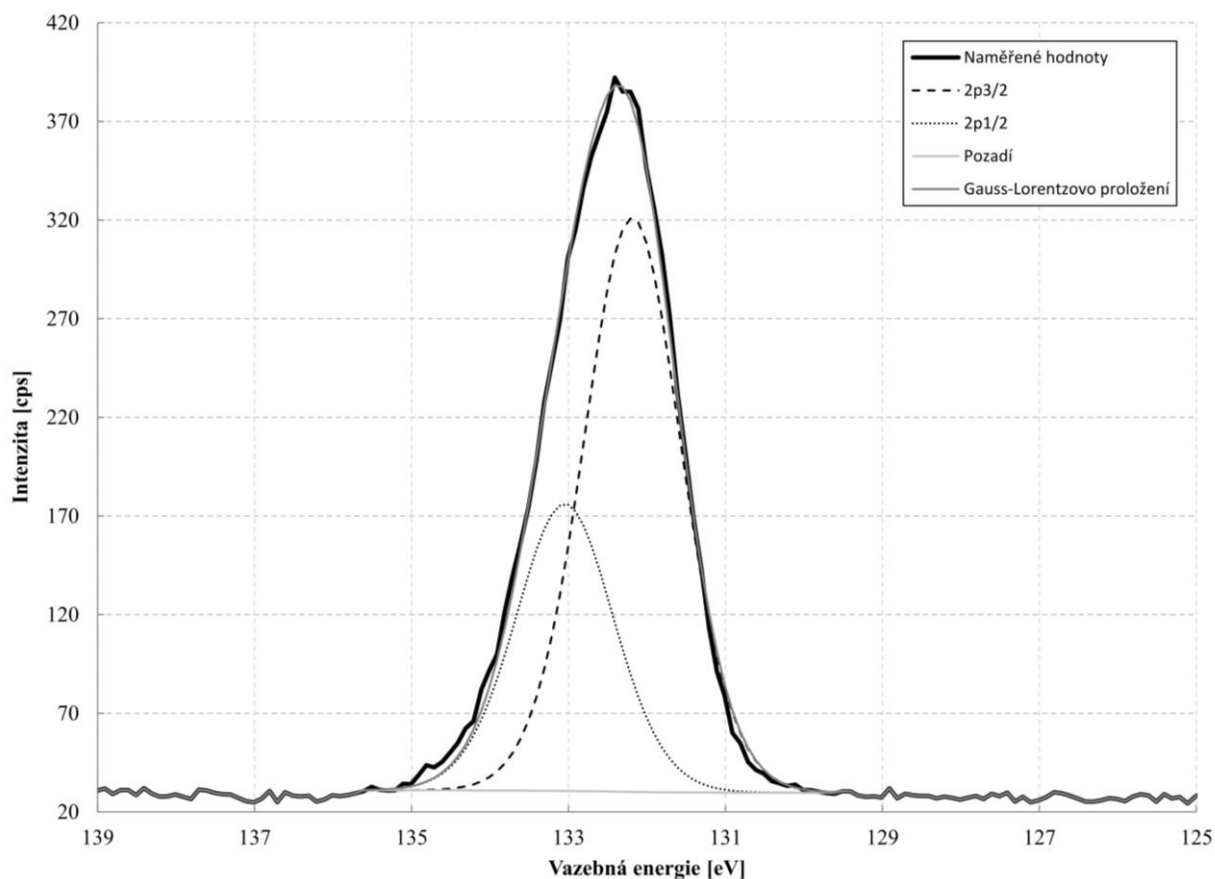
Z těchto strukturních principů vyplývá, že každý atom fosforu je pětivazný, nicméně oxidačního stavu +5 dosahuje jenom za předpokladu, že jsou na něj navázány čtyři atomy kyslíku, respektive čtyři vazby P-OH. Jestliže je jedna z vazeb P-OH nahrazena vazbou P-P, tak se oxidační stav snižuje o jeden stupeň a v případě nahrazení vazbou P-H tak se oxidační stav fosforu snižuje o dva stupně. Dihydrido-dioxofosforečnan sodný patří do skupiny koordinačních sloučenin s koordinačním číslem čtyři, kterému odpovídá tetraedrické nebo čtvercové uspořádání koordinační sféry.

Na základě výše uvedených teoretických poznatků je možné konstatovat, že v redukčním činidle dihydrido-dioxofosforečnanu sodném je fosfor v oxidačním stavu +1, ale oxidační číslo je +V. Podle názvosloví IUPAC pro koordinační sloučeniny je nejpřesnější sumární zápis redukčního činidla pro bezproudou depozici $Na[P(H)_2(O)_2]$.



Obrázek 48: Kuličkový model aniontu redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného

Pro ověření výše uvedených teoretických poznatků oxidačního stavu fosforu v redukčním činidle dihydrido-dioxofosforečnanu sodného byla zvolena metoda rentgenové fotoelektronové spektrometrie, která umožňuje změřit vazebnou energii konkrétního vybraného prvku (fosforu). Na obrázku níže (Obrázek 49) je změřené XPS spektrum (závislost intenzity signálu na vazebné energii) sloučeniny dihydrido-dioxofosforečnanu sodného. Naměřené hodnoty vazebné energie (černá křivka) byly ve shodě s Gauss 30%-Lorentzovým 70 % proložením (tmavě šedá). Při fotoelektronovém ději během XPS měření dochází u p-prvků k spinovému štěpení. Štěpení odpovídá výslednému stavu atomu po vyražení fotoelektronu, jelikož vazebná energie je rozdíl energií počátečního a koncového stavu. Koncový stav závisí na spinu elektronu, který v něm zůstal (efekt opačného spinového momentu). Redukční činidlo dihydrido-dioxofosforečnan sodný obsahuje fosfor, který patří do skupiny p- prvků a dochází u něho k spinovému štěpení na $2p_{3/2}$ a $2p_{1/2}$ (poměr ploch píku 1:½). Změřená hodnota vazebné energie pro pík P $2p_{3/2}$ měla hodnotu 132,2 eV, kdy tato hodnota odpovídá vazebné energii fosforu ve fosforečnanovém aniontu (132,4 eV) s tetraedrickou strukturou.



Obrázek 49: XPS analýza molekuly redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného; rentgenové fotoelektronové spektrometrie

Teoretické poznatky a také měření na XPS potvrdily, že oxidační číslo fosforu v molekule redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného nabývá hodnoty +V a ve struktuře se nachází dva hydridové anionty.

Předúprava Mg slitin a její vliv na nukleaci a růst částic Ni-P

**Stanovení poměru $\text{Ni}^{2+}/\text{NaH}_2\text{PO}_2$ a
navržení mechanismu bezproudé depozice**

8 ZÁVĚR

V disertační práci byla provedena detailní rešerše dosavadních publikovaných výsledků zabývajících se mechanismem bezproudého nanášení nikl-fosforového povlaku a to od roku 1946 až do roku 2017.

Pro testy kvality a rychlosti depozice Ni-P povlaku bylo použito pět hořčikových slitin (AZ31, AZ61, AZ91, ZE10 a ZE41), které byly vybrány na základě potenciálu pro průmyslové využití. V *experimentální části I* byly všechny tyto používané slitiny podrobně charakterizovány a popsány.

V *experimentální části II* byly provedeny stovky testů (jen zmíněných testů v této disertaci je 114, kdy mnohé „zkušební“ experimenty nejsou uvedeny) za účelem optimalizace Ni-P lázně. Uvedený počet testů byl nižší z důvodu dříve optimalizované předúpravy hořčikových slitin. Při optimalizaci Ni-P bylo pamatováno na všechny požadované vlastnosti pro použití v průmyslové praxi, tj. stabilita lázně, životnost lázně, kvalita vyloučeného povlaku, depoziční rychlost, korozní odolnost (v rámci obsahu P) a (ze standardně používaných 90 °C) a použití chemikálií nezatežujících životní prostředí, či zdraví (Cr^{VI} , Cd^{II} , Pb^{II} free). Všechny uvedené požadavky byly splněny a bylo nalezeno optimální složení niklovací lázně pro bezproudou depozici Ni-P povlaku. Uvedená niklovací lázeň je zároveň univerzální pro všechny bezproudově/chemicky pokovovatelné materiály – od ocelí, přes hořčikové slitiny, až po plastové materiály s vhodnou předúpravou.

Pomocí metody rentgenové fotoelektronové spektrometrie, v *experimentální části III*, bylo jednoznačně potvrzeno, že oxidační číslo fosforu, v molekule redukčního činidla dihydrido-diofosforečnanu sodného, má hodnotu $+^{\text{V}}$. Ve struktuře molekuly NaH_2PO_2 se také nachází dva hydridové anionty, viz kapitola 9.1.

Prvková analýza ve spojení s rastrovacím elektronovým mikroskopem byla použita pro studium vlivu předúpravy hořčikových slitin na bezproudou depozici Ni-P povlaku. V *experimentální části IV* (kapitola 11.1) byl prokázán zásadní vliv kyselého moření povrchu hořčikových slitin před bezproudou depozicí.

Vzhledem k výše uvedeným bodům lze konstatovat, že úlohy disertační práce byly splněny.

9 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. **ROUČKA, Jaromír.** *Metalurgie neželezných slitin.* Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, 148 s. ISBN 80-214-2790-6.
2. **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.
3. Al - Mg. *SGTE 2014 Alloy Phase Diagrams.* [Online] Montreal Quebec Canada: Centre de Recherche en Calcul Thermochemique, 2014 [cit. 2016-04-14]. Dostupné z: http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Al-Mg.jpg&dir=SGTE2014.
4. Al - Mn. *SGTE 2014 Alloy Phase Diagrams.* [Online] Montreal Quebec Canada: Centre de Recherche en Calcul Thermochemique, 2014 [cit. 2016-04-14]. Dostupné z: http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Al-Mn.jpg&dir=SGTE2014.
5. **CAO, Peng, David H. STJOHN a Ma QIAN.** The Effect of Manganese on the Grain Size of Commercial AZ31 Alloy. *Materials Science Forum.* 2005, 488-489, 139-142. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.488-489.139. ISSN 1662-9752.
6. **AVEDESIAN, M. M. a Hugh. BAKER.** *Magnesium and magnesium alloys.* Materials Park, OH: ASM International, 1999. 298 s. ISBN 0871706571.
7. **SHUKLA, Adarsh a Arthur D. PELTON.** Thermodynamic Assessment of the Al-Mn and Mg-Al-Mn Systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* [Online] 2009, 30(1), 28-39 [cit. 2016-01-08]. DOI: 10.1007/s11669-008-9426-5. ISSN 1547-7037.
8. **DARGUSCH, M. S., K. PETTERSEN, K. NOGITA, M. D. NAVE a G. L. DUNLOP.** The Effect of Aluminium Content on the Mechanical Properties and Microstructure of Die Cast Binary Magnesium-Aluminium Alloys. *Materials Transactions.* 2006, 47(4), 977-982. DOI: <http://doi.org/10.2320/matertrans.47.977>.
9. **FELIU, S., M.C. MERINO, R. ARRABAL, A.E. COY a E. MATYKINA.** XPS study of the effect of aluminium on the atmospheric corrosion of the AZ31 magnesium alloy. *Surface and Interface Analysis.* 2009, 41(3), 143-150. DOI: 10.1002/sia.3004.
10. **SAJURI, Z. B., Y. MIYASHITA, Y. HOSOKAI a Y. MUTOH.** Effects of Mn content and texture on fatigue properties of as-cast and extruded AZ61 magnesium alloys. *International Journal of Mechanical Sciences.* 2006, 48(2), 198-209. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2005.09.003.
11. **GHOSH, P., M. MEZBAHUL-ISLAM a M. MEDRAJ.** Critical assessment and thermodynamic modeling of Mg-Zn, Mg-Sn, Sn-Zn and Mg-Sn-Zn systems. *Calphad* . [online]. 2012, 36, 28-43 [cit. 2016-01-08]. DOI: 10.1016/j.calphad.2011.10.007. ISSN 03645916.
12. Mg - Zn. *SGTE 2014 Alloy Phase Diagrams.* [Online] Montreal Quebec Canada: Centre de Recherche en Calcul Thermochemique, 2014 [cit. 2016-04-14]. Dostupné z: http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Mg-Zn.jpg&dir=SGTE2014.
13. **YIN, D., E. ZHANG a S. ZENG.** Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg-Zn-Mn alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2008, 18(4), 763-768.

14. **MINDA, Jozef.** *Electrochemické charakteristiky hořčkových slitin AZ31 a AZ61 v Hankových roztocích.* Brno, 2015. Diplomová práce. Vedoucí práce Jakub Tkacz.
15. **YIN, D. S., E. L. ZHANG a S. Y. ZENG.** Effect of Zn content on microstructure, mechanical properties and fracture behavior of Mg-Mn alloy. . *China Foundry.* 2009, 6(1), 43-47.
16. **TATHGAR, H. S.** *Solubility of Nickel in Mg-Al, Mg-Al-Fe, and Mg-Al-Mn Systems.* Trondheim, 2001. Norwegian University of Science and Technology. Vedoucí práce Thorvald Abel Engh.
17. **UNSWORTH, W. a KING, W.** Recent Casting Alloy Developments. *Proc. of Intl. Conf. on Magnesium Technology.* London, UK, 1986, , 25-29.
18. **NAYEB-HASHEMI, A. A. a J. B. CLARK.** *Phase diagrams of binary magnesium alloys.* Metals Park, Ohio: ASM International, 1988. ISBN 08-717-0328-9.
19. **ASTM B93 / B93M-15.** *Standard Specification for Magnesium Alloys in Ingot Form for Sand Castings, Permanent Mold Castings, and Die Castings.* West Conshohocken: ASTM International, 2015.
20. **HÖLLRIGL-ROSTA, F., E. JUST, E. KÖHLER a H. J. MELZER.** Magnesium in Volkswagen. *Proceedings of the 37th IMA Annual World Magnesium Conference.* 38-45.
21. **BAKKE, P., S. SANNES a D. ALBRIGHT.** Effects of Ni, Cu, Si and Co on the Corrosion Properties of Permanent Mould Cast Medallions and Die Cast Plates of Magnesium Alloy AZ91. . *SAE transactions.* . 1999, 108(5), 775-784. DOI: 10.4271/1999-01-0926. Dostupné také z: <http://papers.sae.org/1999-01-0926/>.
22. **BAKKEN, H. E.** *Magnesium - aluminium alloy.* US 1,584,688. Uděleno 1926.
23. **BECK, A. a W. SCHMIDT.** *Verfahren zur Entfernung von suspendierten Teilchen von Eisen und ähnlichen fein verteilte Verureinungen von nicht salzartigem Charakter aus Magnesium und hochprozentigen Magnesiumlegierungen.* . German Patent No. 604 580. Uděleno 1929.
24. **HOLTA, O., H. WESTENGEN a J. RØEN.** High Purity Magnesium Die Casting Alloys: Impact of Metallurgical Principles on Industrial Practice. *Proc. 3rd Intl. Magnesium Conf., ed. G.W. Lorimer.* London: Institute of Materials, 1997, 75-88.
25. **HANAWALT, J. a J. A. PELOUBET.** Corrosion Studies of Magnesium and its Alloys. *Trans. AIME.* 147, 273-299.
26. **KLIMČÁKOVÁ, KATEŘINA.** *Nekonvenční metody svařování tvářených hořčkových slitin.* Brno, 2011. Diplomová práce. Vedoucí práce Pavel Doležal.
27. **BRASZCZYŃSKA-MALIK, K. N. a A. ZYSKA.** Influence of solidification rate on microstructure of gravity cast AZ91 magnesium alloy. *Archives of Foundry Engineering.* 2010, 10(1), 23-26.
28. **BRASZCZYŃSKA-MALIK, K.** Precipitates of γ -Mg₁₇Al₁₂ Phase in AZ91 Alloy. CZERWINSKI, F. *Magnesium alloys - Design, Processing and Properties.* . InTech, 2011, s. 95-112. DOI: 10.5772/13115. ISBN 978-953-307-520-4. Dostupné také z: <https://www.intechopen.com/books/magnesium-alloys-design-processing-and-properties/precipitates-of-gamma-mg17al12-phase-in-mg-al-alloys>.

29. **TKACZ, J., J. MINDA, S. FINTOVÁ a J. WASSERBAUER.** Comparison of Electrochemical Methods for the Evaluation of Cast AZ91 Magnesium Alloy. *Materials*. 2016, 9(11), 925-. DOI: 10.3390/ma9110925. ISSN 1996-1944. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/9/11/925>.
30. **GUPTA, C a N KRISHNAMURTHY.** *Extractive metallurgy of rare earths*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, c2005. ISBN 04-153-3340-7.
31. **ZHAO, Y., F. PAN, J. PENG, W. WANG a S. LUO.** Effect of neodymium on the as-extruded ZK20 magnesium alloy. *JOURNAL OF RARE EARTHS*. 2010, 28(4), 631-635.
32. **ZHOU, H.T., Z.D. ZHANG, C.M. LIU a Q.W. WANG.** Effect of Nd and Y on the microstructure and mechanical properties of ZK60 alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2007, 445-6, 1-6. DOI: 10.1016/j.msea.2006.04.028. ISSN 09215093. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509306004564>.
33. **CUI, Xiao-peng, Hai-feng LIU, Jian MENG a De-ping ZHANG.** Microstructure and mechanical properties of die-cast AZ91D magnesium alloy by Pr additions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010, 20, s435-s438. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60513-4. ISSN 10036326.
34. **AHMAD, R., Z. M. SHEGGAF, M. B. A. ASMAEL a M. Z. HAMZAH.** Effect of praseodymium addition on microstructure and hardness of cast ZRE1 magnesium alloy. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016, 11(10), 6485-6489.
35. **KIM, B. H., H. KIMURA, Y. H. PARK a I. M. PARK.** The Effect of Cerium on Microstructures and Mechanical Properties of Mg-4Al-2Sn-1Ca Alloy. *MATERIALS TRANSACTIONS*. 2010, 51(7), 1346-1349. DOI: 10.2320/matertrans.M2010042. ISSN 1345-9678. Dostupné také z: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/51/7/51_M2010042/_article.
36. **ZHANG, Jinghuai, Peng YU, Ke. LIU, Daqing FANG, Dingxiang TANG a Jian MENG.** Effect of substituting cerium-rich mischmetal with lanthanum on microstructure and mechanical properties of die-cast Mg–Al–RE alloys. *Materials*. 2009, 30(7), 2372-2378. DOI: 10.1016/j.matdes.2008.10.028. ISSN 02613069. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306908005402>.
37. **WILLBOLD, Elmar, Xuenan GU, Devon ALBERT, Katharina KALLA, Katharina BOBE, Maria BRAUNEIS, Carla JANNING, Jens NELLESEN, Wolfgang CZAYKA, et al.** Effect of the addition of low rare earth elements (lanthanum, neodymium, cerium) on the biodegradation and biocompatibility of magnesium. *Acta Biomaterialia*. 2015, 11(1), 554-562. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.09.041.
38. **TAMURA, Y., S. KAWAMOTO, H. SODA a A. MCLEAN.** Effects of Lanthanum and Zirconium on Cast Structure and Room Temperature Mechanical Properties of Mg-La-Zr Alloys. *Materials Transactions*. 2011, 52(9), 1777-1786.
39. **WU, B.L., G. WAN, X.H. DU, Y.D. ZHANG, F. WAGNER a C. ESLING.** The quasi-static mechanical properties of extruded binary Mg–Er alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2013, 573(20), 205-214.

40. **TEKUMALLA, S., S. SEETHARAMAN, A. ALMAJID a M. GUPTA.** Mechanical Properties of Magnesium-Rare Earth Alloy Systems: A Review. . *Metals*. 2015, 5(1), 1-39. DOI: 10.3390/met5010001.
41. **WANG, Z. j., Q. x. YANG a J. QIAO.** Phase structure of ZK60-1Er magnesium alloy compressed at 450 °C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010, 20(2), 567-570.
42. **ZHANG, Jing, Qi MA a Fusheng PAN.** Effects of trace Er addition on the microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Zr alloy . *Materials*. 2010, 31(9), 4043-4049. DOI: 10.1016/j.matdes.2010.05.008. ISSN 02613069. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026130691000289X>.
43. **HORT, N., Y. HUANG, D. FECHNER, a kol.** Magnesium alloys as implant materials – Principles of property design for Mg–RE alloys. *Acta Biomaterialia*. 2010, 6(5), 1714-1725. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.09.010. ISBN 10.1016/j.actbio.2009.09.010. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706109004036>.
44. **PENG, Qiuming, Yaoming WU, Daqing FANG, Jian MENG a Limin WANG.** Microstructures and Properties of Melt-Spun and As-Cast Mg-20Gd Binary Alloy. *Journal of Rare Earths*. . 2006, 24(4), 466-470. DOI: 10.1016/S1002-0721(06)60145-2. ISBN 10.1016/S1002-0721(06)60145-2. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072106601452>.
45. **STANFORD, Nicole, Dale ATWELL a Matthew R. BARNETT.** The effect of Gd on the recrystallisation, texture and deformation behaviour of magnesium-based alloys. *Acta Materialia*. . 2010, 58(20), 6773-6783. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.09.003. ISBN 10.1016/j.actamat.2010.09.003. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645410005689>.
46. **STANFORD, N. a M.R. BARNETT.** The origin of “rare earth” texture development in extruded Mg-based alloys and its effect on tensile ductility. *Materials Science and Engineering: A*. . 2008, 496(1-2), 399-408. DOI: 10.1016/j.msea.2008.05.045. ISBN 10.1016/j.msea.2008.05.045. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509308006643>.
47. **BASU, I. a T. AL-SAMMAN.** Triggering rare earth texture modification in magnesium alloys by addition of zinc and zirconium. *Acta Materialia*. 2014, 67, 116-133. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.12.015. ISBN 10.1016/j.actamat.2013.12.015. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645413009506>.
48. **HE, S.M., L.M. PENG, X.Q. ZENG, W.J. DING a Y.P. ZHU.** Comparison of the microstructure and mechanical properties of a ZK60 alloy with and without 1.3wt.% gadolinium addition. *Materials Science and Engineering: A*. 2006, 433(1-2), 175-181. DOI: 10.1016/j.msea.2006.06.063. ISSN 09215093. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509306010926>.
49. **CAO, P., Ma QIAN, D. H. STJOHN a M. T. FROST.** Uptake of iron and its effect on grain refinement of pure magnesium by zirconium. DOI: 10.1179/026708304225012314. ISBN 10.1179/026708304225012314. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/>.

50. **HUANG, Y., W. GAN, K. U. KAINER a N. HORT.** Role of multi-microalloying by rare earth elements in ductilization of magnesium alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2014, 2(1), 1-7. DOI: 10.1016/j.jma.2014.01.005. ISSN 22139567. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213956714000140>.
51. **QIAN, Ma a A. DAS.** Grain refinement of magnesium alloys by zirconium: Formation of equiaxed grains. *Scripta Materialia*. 2006, 54(5), 881-886. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.11.002. ISBN 10.1016/j.scriptamat.2005.11.002. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964620500713X>.
52. **SUZUKI, M., T. KIMURA, J. KOIKE a K. MARUYAMA.** Strengthening effect of Zn in heat resistant Mg–Y–Zn solid solution alloys. *Scripta Materialia*. 2003, 48(8), 997-1002. DOI: 10.1016/S1359-6462(02)00590-0. ISSN 13596462. Dostupné také z: <http://linkinghub.els>.
53. **VEIS, S.** *Prvková analýza hořčkových slitin pomocí spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 55 s. Vedoucí bakalářské práce Pavel Doležal.
54. **Engineers, NPCS Board of Consultants &** *Handbook on Rare Earth Metals and Alloys (Properties, Extraction, Preparation and Applications)*. Delhi, India: ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc, 2009. ISBN 9788178331201.
55. **GAWRILOV, G.G.** *Chemical (Electroless) Nickel Plating*. Redhill: Portcullis Press. 1979, 189 s. ISBN 0861080238.
56. **RIEDEL, Wolfgang.** *Electroless nickel plating*. Reprinted. Metals Park, Ohio: ASM International, 1991. ISBN 09-044-7712-6.
57. **MALLORY G. O., JUAN B. HAJDU.** *Electroless plating: fundamentals and applications*. Reprint ed. Norwich, NY: Knoyes Publications/William Andrew Publishing, 2009. ISBN 978-081-5512-776.
58. **KOSÁR, P.** *Niklové povlaky hořčkových slitin*. Brno, 2013. Diplomová práce. VUT Brno, Fakulta chemická. Vedoucí práce ZMRZLÝ, M.
59. **BRENNER, A. a G. E. RIDDELL.** Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1946, roč. 37, s. 31-34.
60. **GUTZEIT, G.** *Plating and Surface Finishing*. 1959, roč. 46, s. 1158, 1275, 1377.
61. **GUTZEIT, G.** *Plating and Surface Finishing*. 1960, roč. 47, s. 63.
62. **BRENNER, A., G. RIEDDELL.** Deposition of Nickel and Cobalt by Chemical Reduction. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* . 1947, roč. 39, č. 5, s. 385-395.
63. **HERSCH, P.** *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1955-1956, roč. 33, s. 417.
64. **LUKES, R.M.** *Plating and Surface Finishing*. 1964, roč. 51, s. 969.
65. **KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ.** *Obecná a anorganická chemie* . Vyd. 1. Praha: SNTL-nakladatelství technické literatury, 1985, 591 s.

66. **CAVALLOTTI, P. a G. SALVAGO.** Studies on chemical reduction of nickel and cobalt by hypophosphite II. Characteristics of the process. *Electrochimica Metallorum*. 1968, roč. 3, s. 239-266.
67. **RANDIN, J. P. a HINTERMANN . A.** Calorimetric Study of the Electroless Deposition of Nickel. *The Electrochemical Society*. 1970, roč. 117, č. 2, s. 160-167.
68. **KOTLÍK, B. et al.** *Matematické, fyzikální a chemické tabulky*. 1. vydání. Havlíčkův Brod: Fragment DTP, s.r.o., 2005, 288 s. ISBN 80-7200-521-9.
69. **COTTRELL, T. L.** *The Strengths Of Chemical Bonds*. 2. vydání. London: Butterworths scientific publications, 1958, 317 s.
70. **GORBUNOVA, K.M., M.V. IVANOV a A.A. NIKIFOROVA.** STABILIZATION OF BOROHYDRIDE SOLUTIONS FOR CHEMICAL NICKEL PLATING. *Prot. Metals*. 1970, 6(5), 470-474.
71. **PEARLSTEIN, F. a R.F. WEIGHTMAN.** Electroless Deposition of Silver Using Dimethylamine Borane. *Plating*. 1974, 61, 154.
72. **SAUBESTRE, , E.B.** Stabilizing Electroless Plating Solutions. *Plating*. 1972, 59, 563-566.
73. **VERESHCHINSKII, , S. Yu.** *Tr. Moskow Energy Inst.* 1972, 112, 93.
74. **VAN DEN MEERAKKER, J. E. A. M.** On the mechanism of electroless plating. II. One mechanism for different reductants. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1981, 11(3), 395-400. DOI: 10.1007/BF00613960. ISSN 0021-891x. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00613960>.
75. **PEARLSTEIN, F. a R.F. WEIGHTMAN.** Electroless Deposition of Nickel Alloys. *Electrochem. Technol.* 1968, 6(11-12), 427-430.
76. **LUNECKAS, A. a I. GENUITIENE.** *Liet. TSR, Moslu Akad. DarK, Set. B*. 1975, 4, 13.
77. **RANDIN, J.P. a H.E. HINTERMANN.** Electroless Nickel Deposited at Controlled pH; Mechanical Properties as a function of Phosphorus Content. *Plating*. 1967, 54(5), 523-532.
78. **BIELINSKI, J.** Untersuchugen zur Optinierugn von Loesunger zur chemischen Vernickeling. *Metalloberfläche*. 1984, roč. 38, č. 1, s. 20-26.
79. **PARKER, K.** The formulation of electroless nickel-phosphorus plating bath. *Plating and Surface Finishing*. 1987, roč. 74, č. 2, s. 60-65.
80. **ELZE, J.** *Mettal*. 1960, roč. 14, s. 104-112.
81. **HOMMA, T., I. KOMATSU, A. TAMAKI, H. NAKAI a T. OSAKA.** Molecular orbital study on the reaction mechanisms of electroless deposition processes. *Electrochimica Acta*. 2001, 47(1-2), 47-53. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00574-6. ISSN 00134686. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468601005746>.
82. **Frisch, M.J. a kol..** GAUSSIAN 98, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 199.
83. **SZABO, A. a N. S. OSTLUND.** *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Mineola, N.Y.: Dover Publications, 1996. ISBN 978-0486691862.

84. **NAKAI, H., T. HOMMA, I. KOMATSU a T. OSAKA.** Ab Initio Molecular Orbital Study of the Oxidation Mechanism of Hypophosphite Ion as a Reductant for an Electroless Deposition Process. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001, 105(9), 1701-1704. DOI: 10.1021/jp001816p. ISSN 1520-6106. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp001816p>.
85. **CUI, G., H. LIU, G. WU, J. ZHAO, S. SONG a P. K. SHEN.** Electrochemical Impedance Spectroscopy and First-Principle Investigations on the Oxidation Mechanism of Hypophosphite Anion in the Electroless Deposition System of Nickel. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, 112(12), 4601-4607. DOI: 10.1021/jp7097119. ISSN 1932-7447. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp7097119>.
86. **BRENNER, A.** *Electrodeposition of alloys : principles and practice*. 2. New York: Academic Press, 1963, 714 s. ISBN 978-1-4831-9807-1.
87. **SAITOU, M., Y. OKUDAIRA a W. OSHIKAWA.** Amorphous Structures and Kinetics of Phosphorous Incorporation in Electrodeposited Ni-P Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003, 150(3), 140-143. DOI: 10.1149/1.1545459. ISSN 00134651. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1545459>.
88. **ZELLER, R. L.** Electrodeposition of Ductile Ni-P Amorphous Alloys Using Periodic-Reverse Current. *Journal of The Electrochemical Society*. 1991, 138(4), 1010-1017. DOI: 10.1149/1.2085707. ISSN 00134651. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2085707>.
89. **HARRIS, T. M.** The Mechanism of Phosphorus Incorporation during the Electrodeposition of Nickel-Phosphorus Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*. 1993, 140(1), 81-83. DOI: 10.1149/1.2056114. ISSN 00134651. Dostupné také z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2056114>.
90. **CUI, G., S. LIU, K. WANG, Q. LI a G. WU.** Discovering p-doped mechanism in non-magnetic Ni-P films for HDD substrate: a combined experimental and theoretical study. *RSC Advances*. 2014, 4(28), 14663-14672. DOI: 10.1039/c3ra47217e. ISSN 2046-2069. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra47217e>.
91. **R., Hu, Su Y a Liu H.** Depozice chování nikl fosforu povlaku na hořčíkové slitiny ve slabém korozivní niklování lázni. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 658, 555-560.
92. **GAN, Yiwei, Dexin CHEN a Zhixin KANG.** A highly anticorrosive chromium-free conversion coating prepared on electroless Ni-P coating. *Surface and Coatings Technology*. 2016, 287, 25-32. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.080. ISSN 02578972. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897215305107>.
93. **LIU, W., D.-d. XU, G.-s. ZHAO, L.-m. CHANG a X. LI.** Structure and effects of electroless Ni-Sn-P transition layer during acid electroless plating on magnesium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015, 25(5), 1506-1516. DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63752-9.
94. **SUN, Can, Xing-wu GUO, Shao-hua WANG, Jia-cheng GUO a Wen-jiang DING.** Homogenization pretreatment and electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. [online]. 2014, 24(12), 3825-3833 [cit.

2016-04-19]. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63539-1. ISSN 10036326. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632614635391>.

95. **WANG, Hui-long, Ling-yun LIU a Wen-feng JIANG.** Effect of novel ternary ligand system on acidic electroless Ni-P plating on AZ91D magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. [online]. 2014, 24(9), 3014-3022 [cit. 2016-04-19]. DOI: 10.1016/S1003-6326(14)63439-7. ISSN 10036326. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632614634397>.

96. **YAN, Dalong, Gang YU, Bonian HU, Jun ZHANG, Zhengwei SONG a Xueyuan ZHANG.** An innovative procedure of electroless nickel plating in fluoride-free bath used for AZ91D magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. [online]. 2015, 653, 271-278 [cit. 2016-04-19]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.08.210. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815309063>.

97. **LATHA, N, V RAJ a M SELVAM.** Effect of plating time on growth of nanocrystalline Ni-P from sulphate/glycine bath by electroless deposition method. *Bulletin of Materials Science*. [online]. 2013, 36(4), 719-727 [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1007/s12034-013-0501-0. ISSN 0250-4707. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12034-013-0501-0>. ISSN 0250-4707. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s12034-013-0501-0>.

98. **HAN, K.P. a J.L. FANG.** Effect of cysteine on the kinetics of electroless nickel deposition. *Journal of Applied Electrochemistry*. [online]. 1996, 26(12), - [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1007/BF00249930. ISSN 0021-891x. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00249930>.

99. **CAVALLOTTI, P.L., L. MAGAGNIN a C. CAVALLOTTI.** Influence of added elements on autocatalytic chemical deposition electroless NiP. *Electrochimica Acta*. [online]. 2013, 114, 805-812 [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.09.083. ISSN 00134686. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613018458>.

100. **LI, Fan, Dengjun ZHANG a Du SICHEN.** A kinetic study of nickel coating on boron nitride micro-particles. *International Journal of Materials Research*. [online]. 2007, 98(6), 526-534 [cit. 2016-04-21]. DOI: 10.3139/146.101501. ISSN 1862-5282. Dostupné z: <http://www.hanser-elibrary.com/doi/abs/10.3139/146.101501>.

101. **HWANG, Bing-Joe a Yeong-Tay SHIH.** Two-phase mixed kinetic model for hypophosphite-reduced electroless nickel plating on alumina substrate. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*. 1994, 25(6), 349-359.

102. **WU, L., Z. YANG a G. QIN.** Kinetic study of a novel electroless NiP deposition on AZ91D magnesium alloy using nickel hypophosphite as the metal salt. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017, 694, 1133-1139. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.141. ISSN 09258388. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092583881633256X>.

103. **BUCHTIK, M.** *Příprava povlaků na bázi Ni-P na tvářených hořčikových slitinách*. Brno: VUT Brno, Fakulta chemická, 2016. 76 s. Vedoucí diplomové práce Jaromír Wasserbauer.

104. *ASTM B90 / B90M-15. Standard Specification for Magnesium-Alloy Sheet and Plate*. West Conshohocken: ASTM International, 1993.

105. *ASTM B107 / B107M - 13. Standard Specification for Magnesium-Alloy Extruded Bars, Rods, Profiles, Tubes, and Wire.* West Conshohocken: ASTM International, 2013.
106. *ASTM B94-13: Standard Specification for Magnesium-Alloy Die Castings.* . West Conshohocke: ASTM International, 2013.
107. **FRIEDRICH, H. E. a B. L. MORDIKE.** *Magnesium technology metallurgy, design data, automotive applications.* Berlin: Springer-Verlag, 2004, 667 s. ISBN 978-3-540-30812-6.
108. *ASTM B80 - 15. Standard Specification for Magnesium-Alloy Sand Castings.* West Conshohocken: ASTM International, 2015.
109. **CHEN, B.-H., L. HONG, Y. MA a T.-M. KO.** Effects of Surfactants in an Electroless Nickel-Plating Bath on the Properties of Ni–P Alloy Deposits. *Industrial.* 2002, 41(11), 2668-2678. DOI: 10.1021/ie0105831. ISSN 0888-5885. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0105831>.
110. **LATT, K. M.** *Effects of surfactants on characteristics and applications of electroless nickel-phosphorous deposits.* . NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE, 2003. Vedoucí práce YU LIYA.
111. **ELANSEZHIAN, R., B. RAMAMOORTHY a P. Kesavan NAIR.** The influence of SDS and CTAB surfactants on the surface morphology and surface topography of electroless Ni–P deposits. *Journal of Materials Processing Technology.* 2009, 209(1), 233-240. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.01.057. ISSN 09240136. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092401360800112X>.
112. **MALIK, M. A., M. A. HASHIM, F. NABI a S. A. AL-THABAIT.** Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE.* 2011, 6, 1927-1948.
113. **SONG, G. L.** *Corrosion prevention of magnesium alloys.* Oxford: Woodhead Publishing, 2013, 582 s. ISBN 08-570-9896-9.
114. **HU, B., R. SUN, G. YU, L. LIU, Z. XIE, X. HE a X. ZHANG.** Effect of bath pH and stabilizer on electroless nickel plating of magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology.* 2013, 228, 84-91. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.04.011. ISSN 02578972. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897213003435>.
115. **LINKA, G. a W. RIEDEL.** Korrosionsbeständigkeit von chemisch-reduktiv abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Legierungsüberzügen als Funktion des Badalters. *Galvanotechnik.* 1986, 77(3), 568-573.
116. **SUDAGAR, J., J.S. LIAN, Q. JIANG, Z.H. JIANG, G.Y. LI a R. ELANSEZHIAN.** The performance of surfactant on the surface characteristics of electroless nickel coating on magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings.* 2012, 74(4), 788-793. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.10.022. ISSN 03009440. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944011003651>.
117. **KUMAR BULASARA, V, Ch S N MAHESH BABU a R UPPALURI.** *Effect of surfactants on performance of electroless plating baths for nickel–ceramic composite membrane fabrication.* . 2013, 28(1), 44-48. DOI: 10.1179/1743294411Y.0000000035. ISSN

- 0267-0844. Dostupné také z:
<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743294411Y.0000000035>.
118. **MUKERJEE, P. a K. J. MYSELS.** *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*. U.S.: National Bureau of Standards, 1971, 227 s.
119. TERGITOL™ NP-9 Surfactant: Product Information. DOW. [Online] online]. U.S., 2017 [cit. 2017-06-29]. Dostupné z:
http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/tergitol/tergitol_np-9/tds/tergitol_np-9tds.pdf.
120. TRITON™ X-100 Surfactant: Product Information. DOW. [Online] [online]. U.S., 2017 [cit. 2017-06-29]. Dostupné z:
http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/triton/triton_x-100/tds/triton_x-100.pdf.
121. **KAREN, P., P. MCARDLE a J. TAKATS.** Comprehensive definition of oxidation state (IUPAC Recommendations 2016). . *Pure and Applied Chemistry*. . 2016-01-1, 88(8), -. DOI: 10.1515/pac-2015-1204. ISSN 1365-3075. Dostupné také z:
<https://www.degruyter.com/view/j/pac.2016.88.issue-8/pac-2015-1204/pac-2015-1204.xml>.
122. —. Toward a comprehensive definition of oxidation state (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2014, 86(6), -. DOI: 10.1515/pac-2013-0505. ISSN 1365-3075. Dostupné také z: <https://www.degruyter.com/view/j/pac.2014.86.issue-6/pac-2013-0505/pac-2013-0505.xml>.
123. **GOLD, Victor.** *Compendium of chemical terminology: IUPAC recommendations*. 2. vydání. Boston: Blackwell Scientific Publications, 1987. ISBN 06-320-1765-1.
124. **GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW.** *Chemistry of the elements*. . 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, c1997. ISBN 978-0-7506-3365-9.
125. **MATHIEU, S., a kol.** A corrosion study of the main constituent phases of AZ91. *Corrosion Science*. . 2003, no. 45, s. 2741-2755. DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00109-4.
126. **SEEL, F.** *ie komplexometrische Titration. Die chemische Analyse. Band 45. Von G. Schwarzenbach und H. Flaschka*. 5. vyd. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1965, 339 s.
127. **COBLENTZ, V.** *A manual of volumetric analysis*. USA. Philadelphia, Blakiston, 1901, 194 s.
128. **SCHMIFT, H. W.** *A MANUAL OF VOLUMETRIC ANALYSIS FOR THE USE OF PHARMACISTS, SANITARY AND FOOD CHEMISTS*. USA: New York: JOHN Wiley, 1909, 725 s.
129. **ESMAILY, M., J.E. SVENSSON, S. FAJARDO, a kol.** Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. . *Progress in Materials Science*. . 2017, 89, 92-193. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.011. ISSN 00796425. Dostupné také z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642517300506>.
130. **KRUGLIÁKOV, P. M.** *Hydrophile-lipophile balance of surfactants and solid particles: physicochemical aspects and applications*. New York: Elsevier Science B. V., 2000. Studies in interface science, v. 9. ISBN 978-044-4502-575.

131. **SONG, G.-L.** *Corrosion prevention of magnesium alloys*. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2013, 582 s. ISBN 978-0-85709-437-7.

132. **DEAN, J.A.** *Lange's handbook of chemistry*. 15th ed. New York: McGraw-Hill, 1999. ISBN 00-701-6384-7.

10 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

α -Mg	substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku
β -Mn(Al)	substituční tuhý roztok hliníku v manganu
δ -fáze	substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku
γ -fáze	intermetalická sloučenina Mg ₁₇ Al ₁₂
φ_i	součin vlnových funkcí jednotlivých elektronů
ψ_i	elektronová vlnová funkce zkoumané molekuly pro i-tý elektronový stav
ab initio	vycházející přímo z teoretických principů
ACD	autokatalytická chemická depozice
AE44	hořčíková slitina (4 % hm. Al, 4 hm. % mischmetal, zbytek Mg)
ALa44	hořčíková slitina (4 % hm. Al, 4 hm. % lanthan, zbytek Mg)
AZ31	hořčíková slitina (3 hm. % Al, 1 hm. % Zn a zbytek Mg)
AZ61	hořčíková slitina (6 hm. % Al, 1 hm. % Zn a zbytek Mg)
AZ81	hořčíková slitina (8 hm. % Al, 1 hm. % Zn a zbytek Mg)
AZ91	hořčíková slitina (9 hm. % Al, 1 hm. % Zn a zbytek Mg)
AM	hořčíková slitina s přidavkem legujících prvků hliníku a manganu
AZ	hořčíková slitina s přidavkem legujících prvků hliníku a zinku
BSE	detektor zpětně odražených elektronů
CET	columnarto equiaxed transition
CL-H	kapacitní smyčka ve vysokofrekvenční oblasti
CL-L	kapacitní smyčka v nízkofrekvenční oblasti
DFT	základ teorie funkcionálu hustoty
DRP-I	direct reduction pathway I
DRP-II	direct reduction pathway II
OP	oxidation pathways
EBS	difrakce zpětně odražených elektronů
ECD	elektrochemická depozice
EDS	energieově disperzní rentgenový detektor
EDTA	disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové
EDX	energieově disperzní rentgenový detektor
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
ESCA/SAM	rentgenová fotoelektronová spektrometrie

GD-OES	optický emisní spektrometr s doutnavým výbojem
HDD	hard disc drive
H-F metoda	Hartree-Fockova metoda
HV	Vickersova tvrdost
Chelaton 3	disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové
IL-M	indukční smyčka v středofrekvenční oblasti
IM1	intermediální meziprodukt reakce 1
IM2	intermediální meziprodukt reakce 4
IM3	intermediální meziprodukt reakce 3
IM4	intermediální meziprodukt reakce 4
IRP	indirect reduction pathway
in vitro	pozorování/ testování v umělých podmínkách
in vivo	pozorování/testování v živých organismech
KMK	kritická micelární koncentrace
MTO	metal turn over
Mg-Al	hořčíková slitina s přídavkem legujících prvků hliníku a zinku
Mg-Ce	hořčíková slitina s přídavkem legujícího prvku ceru
Mg-2Er	hořčíková slitina s přídavkem 2 hm. % legujícího prvku erbia
Mg-Gd	hořčíková slitina s přídavkem legujícího prvku gadolinium
Mg-1,55Gd	hořčíková slitina s přídavkem 1,55 hm. % legujícího prvku gadolinium
Mg-20Gd	hořčíková slitina s přídavkem 20 hm. % legujícího prvku gadolinium
Mg-La	hořčíková slitina s přídavkem legujícího prvku lanthanu
Mg-Nd	hořčíková slitina s přídavkem legujícího prvku neodymu
Mg-0,5Zr	hořčíková slitina s přídavkem 0,5 hm. % legujícího prvku zirkonu
Mg-0,5Zr-0,4Y	hořčíková slitina s přídavkem legujících prvků 0,5 hm. % zirkonu a 0,4 hm. % yttria
Mg-0,5Zr-0,4Gd-0,4Dy-0,4Sm	hořčíková slitina s přídavkem legujících prvků 0,5 hm. % zirkonu, 0,4 hm. % gadolinia, 0,4 hm. % dysprosia a 0,4 hm. % samaria
Mg-Al-Zn	hořčíková slitina s přídavkem legujících prvků hliníku a zinku
Mg-La-Zr	hořčíková slitina s přídavkem legujících prvků lanthanu a zirkonu
Mg-Zn-Mn	hořčíková slitina s přídavkem legujících prvků zinku a manganu
Mg-Zn-Nd	hořčíková slitina s přídavkem legujících prvků zinku a neodymu

Mg-Zn-Re	hořčíková slitina s přidavkem legujícího prvku zinku a kovů vzácných zemin
Mg-Zn-Zr	hořčíková slitina s přidavkem legujících prvků zinku a zirkonu
Mg-Zn-Zr	hořčíková slitina s přidavkem legujících prvků zinku, zirkonu a kovů vzácných zemin
MO	molekulový orbital
MOPAC	Molecular Orbital Package = uspořádání molekulových orbitalů
NBO	analýza přirozených vazebných orbitalů
Ni-P	nikl-fosforový povlak vyloučený bezproudou depozicí
Ni-Sn-P	nikl-fosforový povlak vyloučený bezproudou depozicí s přidavkem cínu
MCC	konverzní povlak na bázi manganistanu draselného
MSCC	konverzní povlak na bázi manganistanu draselného s přidavkem křemičitanu sodného
P	vznikající látka, produkt
PAL	povrchově aktivní látky
R	reagující látka
REE	rare-erth element = prvky vzácných zemin
REM	rare-erth metal = kovy vzácných zemin
RTG	rentgenová difrakce
SCRIF-IPCM	self-consistent reaction field method with an isodensity surface polarized continuum model
SE	detektor sekundárních elektronů
SEM	elektronový rastrovací mikroskop
SDS	dodecylsírán sodný
SHE	standard hydrogen electrode
S-N křivka	únavová křivka napětí
T	transitní stav meziprojektu reakce
WDS	vlnově disperzní rentgenový detektor
W-fáze	fáze obsahující prvek Y ($Mg_3Zn_3Y_2$),
XPS	rentgenová fotoelektronová spektrometrie
XRD	rentgenová difrakce
XRF	rentgenová fluorescence
ZC63	hořčíková slitina (6 hm. % Al, 3 hm. % měď a zbytek Mg)
ZE10	hořčíková slitina (1 % hm. Zn, 1 hm. % mischmetal, zbytek Mg)

ZE41	hořčíková slitina (4 % hm. Zn, 1 hm. % mischmetal, zbytek Mg)
ZK20	hořčíková slitina (2 % hm. Zn, zirkon, zbytek Mg)
ZK60	hořčíková slitina (6 % hm. Zn, zirkon, zbytek Mg)
ZK60-1Er	hořčíková slitina (6 % hm. Zn, 1 % hm. erbium, zirkon, zbytek Mg)
ZRE1	hořčíková slitina (zinek, zirkon, mischmetal, zbytek Mg)

10.1 Seznam publikací

BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; DOLEŽAL, P. Charakterizace Ni-P povlaku připraveného bezproudou depozicí na hořčíkové slitině AZ31. *Koroze a ochrana materiálu*. (on-line) Asociace korozních inženýrů JK, 2017, roč. 61, č. 1, s. 1-6. ISSN: 1804-1213.

BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; ZMRZLÝ, M. Electroless Deposition of Ni-P/ SiO₂ Composite Coating. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 2016, roč. 64, č. 5, s. 1459-1464. ISSN: 1211-8516.

BÍLEK Jr., V.; PAŘÍZEK, L.; KOSÁR, P.; KRATOCHVÍL, J.; KALINA, L. Strength and Porosity of Materials on the Basis of Blast Furnace Slag Activated by Liquid Sodium Silicate. In 6th Conference on Chemistry and Life. *Materials Science Forum*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2016. s. 45-50. ISSN: 0255-5476.

WASSERBAUER, J.; DOLEŽAL, P.; KOSÁR, P.; BUCHTÍK, M. Electroless Deposition of Ni-P Coating on Wrought Mg-3Al- 1Zn Magnesium Alloys. *Programme and The Book of Abstracts / Seventeenth Annual Conference YUCOMAT 205*, Herceg Novi, August 31–September 4, 2015. Dragan P. Uskoković, Velimir R. Radmilović. Belgrade: Materials Research Society of Serbia, 2015. s. 58-58. ISBN: 978-86-919111-0-2.

KOSÁR, P.; ZMRZLÝ, M.; WASSERBAUER, J. Využití metalografie při charakterizaci procesu bezproudého niklování. In *Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů*. 2014. s. 121-126. ISBN: 978-80-01-04822-1.

SOLNÝ, T.; KOSÁR, P.; KALINA, L. Surface treatment of concrete roof tiles. In *Ecology and New Building Materials and Products. Advanced Materials Research*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2014. s. 261-264. ISSN: 1022-6680.

KOSÁR, P.; ZMRZLÝ, M.; WASSERBAUER, J. Electroless nickel plating of the magnesium alloys. In *XXI. International Students' Day of Metallurgy*. 2014. s. 56-58. ISBN: 978-3-00-045996- 2.

KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; HAVLICA, J. Electroless nickel plating as corrosion resistant layer on the magnesium alloy AZ91. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2014*. 2014. s. 293-296. ISBN: 978-80-214-5078-3.

BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; ZMRZLÝ, M. Bezproudá depozice kompozitního povlaku na bázi Ni-P/ SiO₂. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2013*. 2013. s. 38-43. ISBN: 978-80-214-4823-0.

KOSÁR, P.; ZMRZLÝ, M.; WASSERBAUER, J. Bimolekulární mechanismus bezproudého niklování na hořčíkových slitinách. *Koroze a ochrana materiálu*. (on-line) Asociace korozních inženýrů JK, 2013, roč. 4, č. 57, s. 99-103. ISSN: 1804- 1213.

