

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

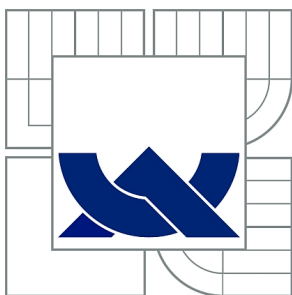
REAKTIVITA A ÚPRAVA VLASTNOSTÍ KOVOVÝCH MATERIÁLŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

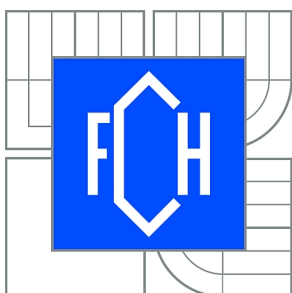
Bc. JAKUB TKACZ

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

REAKTIVITA A ÚPRAVA VLASTNOSTÍ KOVOVÝCH MATERIÁLŮ

REACTIVITY AND CONTROL OF PROPERTIES OF METALLIC MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JAKUB TKACZ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2010



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0427/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Jakub Tkacz	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů

Zadání diplomové práce:

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

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

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

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

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

Bc. Jakub Tkacz
Student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt:

Tato práce se zaměřuje na korozní vlastnosti hořčíkových slitin AZ 91. Zvláštní zřetel se přikládá korozi materiálů v některých prostředích zejména s ohledem na stanovení korozní rychlosti a morfologie korozního napadení.

Teoretická část této práce se zabývá slitinami hořčíku, obecnou teorií koroze a speciálními aspekty koroze hořčíkových slitin. V rešeršní části jsou kriticky zhodnoceny výhody a nevýhody různých metod výzkumu koroze, jakož i konkrétní výsledky publikované v odborné literatuře v posledních cca deseti letech.

V experimentální části jsou nejprve popsány konkrétní použité postupy, charakteristiky studovaného materiálu (AZ 91) a vlastnosti korozního prostředí, jakému byl vystaven. Sledovanými prostředími jsou: destilovaná voda, teplá užitková voda (TUV) a roztok 3% NaCl (model mořské vody). Následuje souhrn naměřených dat (korozní rychlost v závislosti na délce expozice a korozním prostředím, hloubka korozního napadení, metalografie zkorodovaných struktur a statistické zhodnocení chyb výsledků). V následující diskusi jsou získané výsledky korozních rychlostí konfrontovány s literárními údaji a jsou předloženy možné interpretace výsledků založené na mechanismech publikovaných v literatuře.

Závěry práce shrnují dosažené komplexní výsledky, zejména nízkou korozní odolnost fáze $Mg_{17}Al_{12}$ v prostředí destilované vody s obsahem CO_2 . Výsledky jsou zde podány včetně nejpravděpodobnějších mechanismů a z těchto závěrů plynoucí doporučení pro další práci.

Klíčová slova

Hořčíkové slitiny, Elektrochemická koroze, Metalografie, Konverzní povlaky, Ponorové zkoušky

Abstract:

This thesis is focused on corrosion protection of magnesium alloys AZ 91. Very important topic is material corrosion in some environments, regarding to assessment of corrosion rate and morphology of corrosion attack.

Theoretical part of this thesis deals with magnesium alloy, general theory of corrosion and special aspects of magnesium alloy corrosion. In recherche, the critical review advantages and disadvantages of different corrosion research methods is given. Published results of last approx. ten years are summarized.

In experimental part, there are described procedures, which were used, characterizations of used material (AZ 91 alloy) and properties of corrosion mediums which were used. The corrosion mediums are: distilled water, tap water and sodium chloride solution (3%). Follows the summary of obtained data (corrosion rate vs. exposure time and corrosion environment, depth of corrosion attack, metallography of corroded structure and statistical evaluation of standard deviations). In discussion, there are reviewed obtained data of corrosion rate with hints in literature and there are also consulted interpretations of corrosion mechanisms.

Finally, the results are summarized, mainly the low corrosion resistance of $Mg_{17}Al_{12}$ phase in distilled water containing dissolved CO_2 . Probable principles of observed phenomena are suggested together with recommendations for following research.

Keywords

Magnesium alloys, Electrochemical corrosion, Metallography, Conversion coatings, Immersion tests

Citace

TKACZ, J. *Reaktivita a úprava vlastností kovových materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 71 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

Prohlášení

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

.....
Podpis studenta

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu práce, Ing. Martinovi Zmrzlému, Ph.D. za podporu, pomoc a rady při tvorbě této práci. Také bych rád poděkoval rodině a přátelům za duševní podporu.

Obsah

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	HOŘČÍK	9
2.2	SLITINY HOŘČÍKU	10
2.3	VÝROBA HOŘČÍKU	12
2.3.1	Tavná elektrolyza $MgCl_2$	13
2.3.2	Termická redukce MgO	13
2.3.3	Tavení slitin hořčíku [1]	13
2.4	KOROZE	15
2.4.1	Elektrochemická koroze	15
2.4.2	Vznik korozního článku [7]	15
2.4.2.1	Depolarizace	16
2.4.2.2	Termodynamické aspekty	16
2.4.2.3	Kinetické aspekty	17
2.5	ZÁKLADNÍ TYPY KOROZE KOVŮ	19
2.6	PONOROVÉ ZKOUŠKY	20
2.7	KOROZE HOŘČÍKU V NĚKTERÝCH PROSTŘEDÍCH [7]	21
2.7.1	Atmosféra	21
2.7.2	Voda	22
2.7.3	Roztoky solí	22
2.7.4	Kyselá prostředí	22
2.7.5	Alkalické prostředí	22
2.7.6	Organické sloučeniny	23
2.7.7	Plyny za vyšších teplot	23
2.8	MOŽNOSTI PROTIKOROZNÍ OCHRANY [13]	23
2.8.1	Anorganické povrchové úpravy	23
2.9	SOUČASNÉ VÝSLEDKY VÝZKUMU PASIVACE HOŘČÍKOVÝCH SLITN	24
3	CÍLE PRÁCE	34
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	35
4.1	POMŮCKY	35
4.2	CHEMIKÁLIE	35
4.3	MATERIÁL	35
4.4	CHARAKTERIZACE KOROZNÍCH PROSTŘEDÍ	35
4.5	POSTUPY	36
4.5.1	Příprava vzorků	36
4.5.2	Stanovení doby čištění korozních produktů	37
4.5.3	Ponorová korozní zkouška	37
4.5.4	Stanovení chyby měření	37
4.5.5	Metalografická analýza	37
5	VÝSLEDKY	39
5.1	STANOVENÍ DOBY ČIŠTĚNÍ	39
5.2	STANOVENÍ CHYBY MĚŘENÍ	40
5.3	RYCHLOST KOROZE	42
5.4	METALOGRAFIE	46
5.4.1	Vzorky po 1 hodině koroze	46
5.4.2	Vzorky po 168 hodinách koroze	50
5.4.3	Efekt destilované vody	53
5.4.4	Měření hloubky korozního napadení	53

6	DISKUSE	56
6.1	STANOVENÍ ČISTÍCÍ KŘIVKY	56
6.2	STANOVENÍ CHYBY MĚŘENÍ.....	56
6.3	RYCHLOST KOROZE.....	56
6.4	METALOGRAFIE.....	59
6.5	MĚŘENÍ HLOUBKY KOROZNÍHO NAPADENÍ.....	59
7	ZÁVĚRY	61
8	POUŽITÁ LITERATURA	63
9	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ	66
10	PŘÍLOHA 1	67

1 Úvod

Význam hořčíkových slitin v posledních desetiletích prudce vzrůstá a to nejen z důvodů jejich slibných mechanických vlastností při velmi nízké hustotě, ale také z širšího hlediska zahrnující i ekologii a ekonomiku provozu v budoucnu vyráběných dopravních prostředků i jiných zařízení. Jednoduchým dopadem těchto vynikajících vlastností je mimo jiné také celkové odlehčení konstrukcí a tedy i snížení spotřeby pohonných hmot.

Jako každý materiál, i tyto slitiny mají kromě pozitivních vlastností i svá negativa. Všeobecně známou slabinou hořčíkových slitin (a o to více modifikovaných lithiem) je jejich nízká korozní odolnost. Výzkumu vhodných protikorozních systémů je tedy obecně více než vhodné věnovat odpovídající výzkumnou pozornost.

Poměrně specifickou vlastností diskutovaných materiálů je jejich relativně komplikovaná fázová struktura, odrážející se i v nehomogenitě nejen jejich korozního napadení, ale např. i interakce s pasivačními činidly za současného růstu konverzních vrstev různé povahy, lišících se mikrostrukturní složkou tvořící jejich podklad.

Z výše uvedeného tedy jasně vyplývá, že základem výzkumu v dané oblasti je dokonalé zvládnutí zvýraznění mikrostruktury zkoumaných materiálů. Zvládnutí tohoto úkolu si klade za cíl experimentální část předkládané práce.

2 Teoretická část

2.1 Hořčík

Hořčík je šestým nejrozšířenějším prvkem a tvoří 2 % zemské kůry. Patří mezi prvky 2. skupiny periodické soustavy prvků. Je velmi reaktivní, proto se vyskytuje pouze ve sloučeninách. Pro výrobu hořčíku má význam především magnezit (MgCO_3), dolomit ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) a karnalit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Významným zdrojem hořčíku je mořská voda, která obsahuje 0,13 % hořčíku, tj. 1,1 kg hořčíku na 1 m^3 vody [1].

Hořčík krystalizuje v hexagonální soustavě. Vyznačuje se nejtěsnějším uspořádáním s mřížkovými konstantami $a = 0,32092 \text{ nm}$, $c = 0,52105 \text{ nm}$. Osový poměr je $c/a = 1,623$, což je velmi blízko ideálnímu osovému poměru pro nejtěsnější uspořádání 1,633.

Hořčík je neušlechtilý kov, je velmi reaktivní. Díky tomu vytváří stabilní sloučeniny. Vyrábí se elektrochemickou nebo termickou redukcí. Tyto procesy vyžadují vysoký energetický vklad (40-80 MJ/kg) a sofistikovanou technologii. Tyto procesy jsou zatížením pro životní prostředí a jsou zde i bezpečnostní rizika [1].

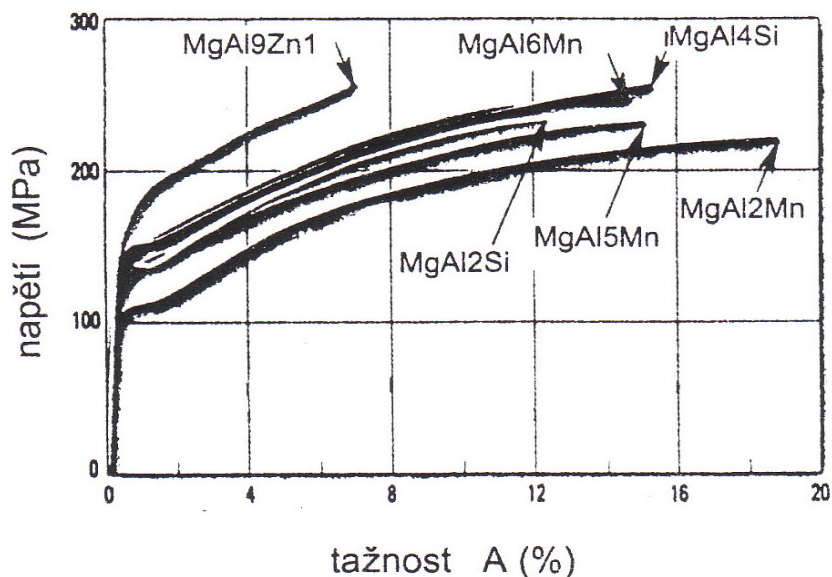
Hořčík a jeho slitiny jsou nejlehčími užívanými konstrukčními materiály. Deformace při mechanickém zatížení probíhá tzv. dvojčatěním. Nad teplotu 225 °C se hořčík stává dobře tvárným materiálem, díky aktivaci dalších systémů skluzových rovin. Některé fyzikální vlastnosti čistého hořčíku jsou uvedeny v tabulce č. 1 [1].

Tabulka č. 1 Fyzikální vlastnosti čistého hořčíku [1]

relativní atomová hmotnost	$24,3050(6) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
hustota (20 °C)	$1740 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
teplota tavení	650 °C
teplota varu	1107 °C
skupenské teplo tavení	$372 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
měrná tepelná kapacita (20 °C)	$1,03 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
tepelná vodivost (20 °C)	$155 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
lineární tepelná roztažnost ($20\text{-}100 \text{ °C}$)	$26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
součinitel kontrakce při tuhnutí	4,2%
modul pružnosti (25 °C)	45 GPa

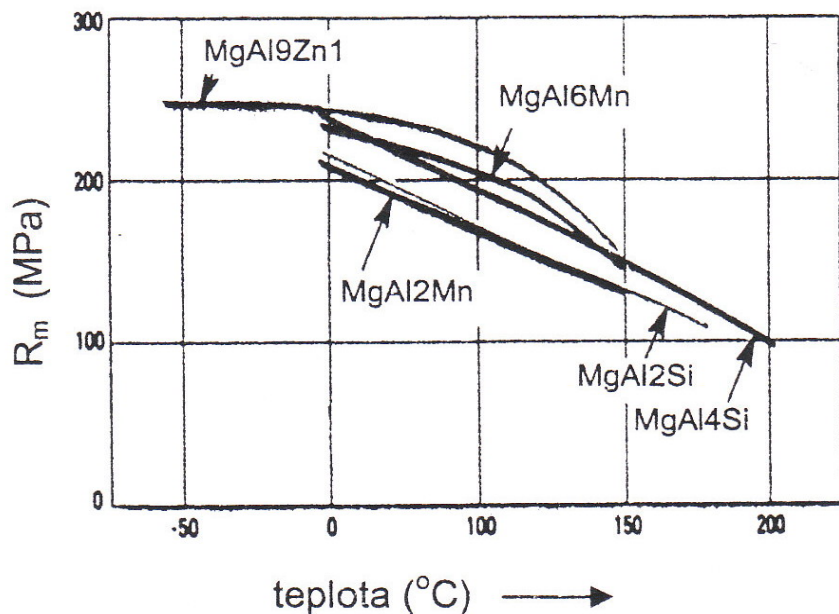
2.2 Slitiny hořčíku

Slitiny hořčíku mají dobré slévárenské vlastnosti, velmi dobrou obrobitelnost a dobré možnosti recyklace. Negativem je špatná tvářitelnost (se zvyšující se teplotou se zlepšuje) a svařitelnost. Porovnání mechanických vlastností některých hořčíkových slitin je uvedeno na Obr. 1.



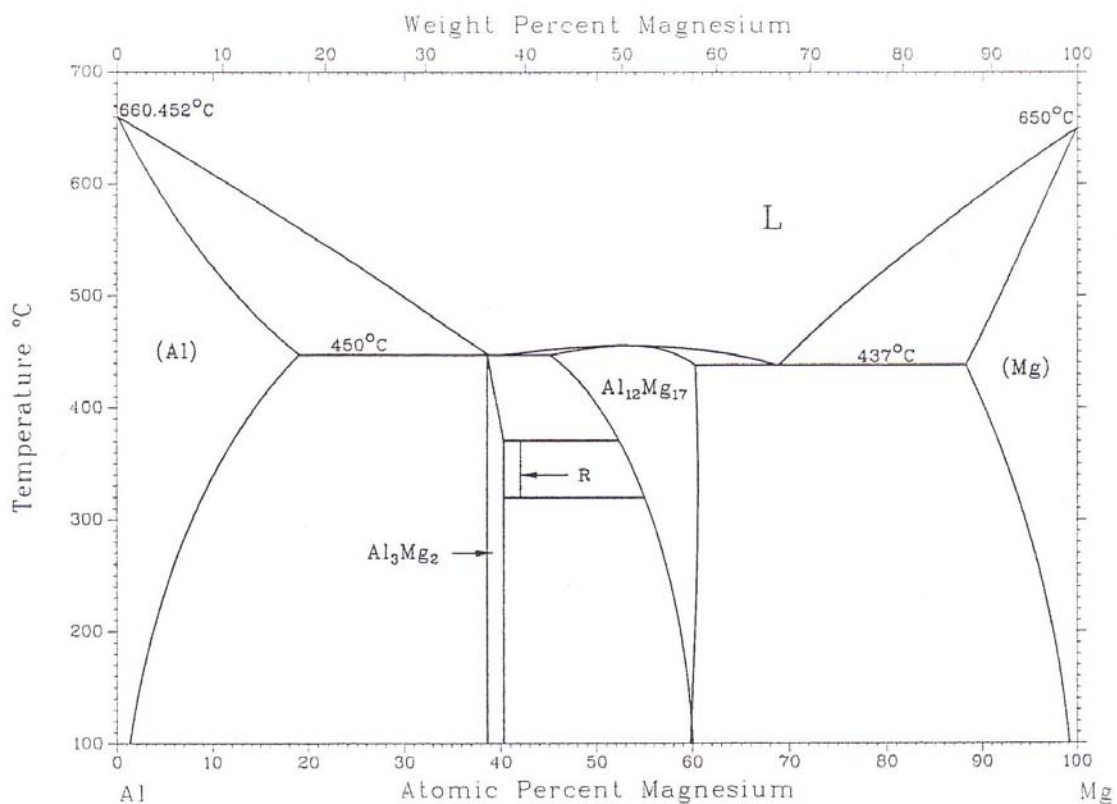
Obr. 1 Tahový diagram některých slitin hořčíku [1]. Z grafu je možno odečíst mez kluzu, modul pružnosti, tvárnost a mez pevnosti.

Slitina, kterou se bude práce především zabývat a která je nejčastěji používaná má označení AZ91, obsahuje kromě hořčíku také průměrně 9% hliníku (A) a 1% zinku (Z). Vyznačuje se vynikající zabíhavostí a umožňuje odlévat tenkostěnné a tvarově komplikované odlitky. Slitina se vyznačuje vysokou pevností, ale nízkou rázovou houževnatostí a střední tažností. Nad 120 °C se mechanické vlastnosti rychle snižují [1], viz. Obr. 2.



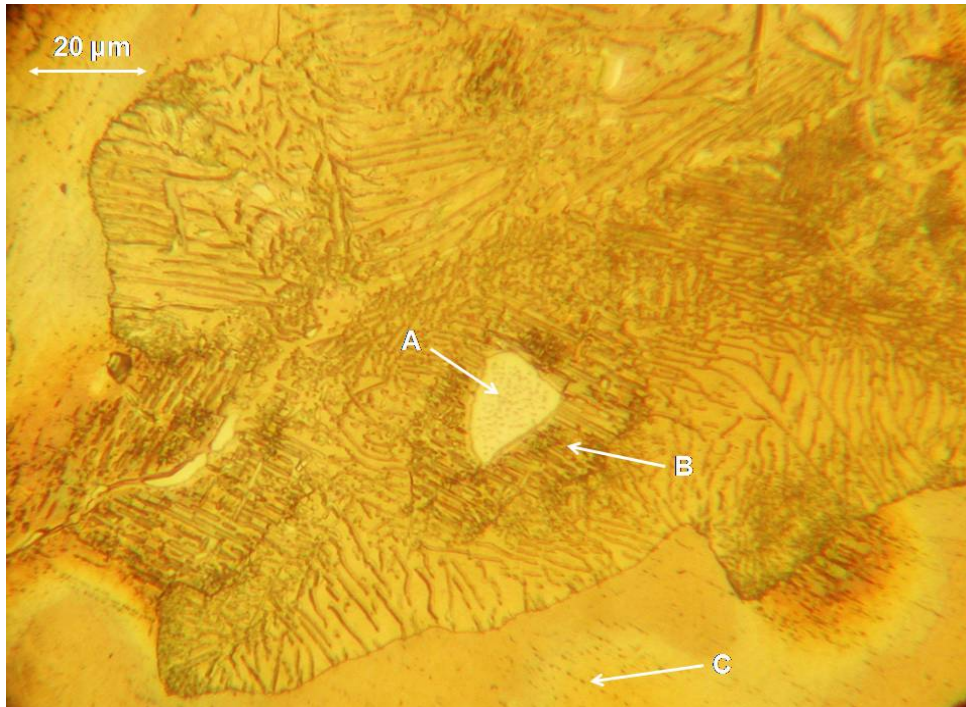
Obr. 2 Mez pevnosti hořčíkových slitin v závislosti na teplotě za vyšších teplot [1]. Pro AZ91 je dobře patrný prudký pokles při 120 °C.

Při eutektické teplotě (437 °C, Obr. 3) je rozpustnost hliníku v hořčíku 12 hm.% (11,5 at.%) [2]. Rozpustnost klesá s teplotou a při pokojové teplotě je přibližně 1 at.%. Eutektická reakce probíhá při teplotě 437 °C. Při této teplotě se vytvoří α a β fáze. α fáze je substituční tuhý roztok hliníku v hořčíku a β fáze je intermetalická sloučenina $Mg_{17}Al_{12}$ (tato sloučenina hraje důležitou roli ve slitinách obsahujících hliník). Binární fáze $Mg_{17}Al_{12}$ je velmi křehká. Dále se do slitiny založené na Mg-Al přidávají další legující prvky. V případě slitiny AZ91 je to zinek. Od jeho přítomnosti závisí tvar β fáze. Je-li zinek přítomen, pak se ve slitině tvoří masivní částice β fáze s ostrůvky substitučního tuhého roztoku. Precipitace β fáze z přesyceného substitučního tuhého roztoku může být spojitá, nebo nespojitá. Pokud slitina obsahuje více než 8 % hliníku, pak při ochlazování dochází k precipitaci na hranicích zrn primárního roztoku a má tvar lamel. Díky přítomnosti zinku ve slitině se zvyšuje pevnost. Problémem však je, že zinek zvyšuje tendenci k tvorbě mikropórů [2].

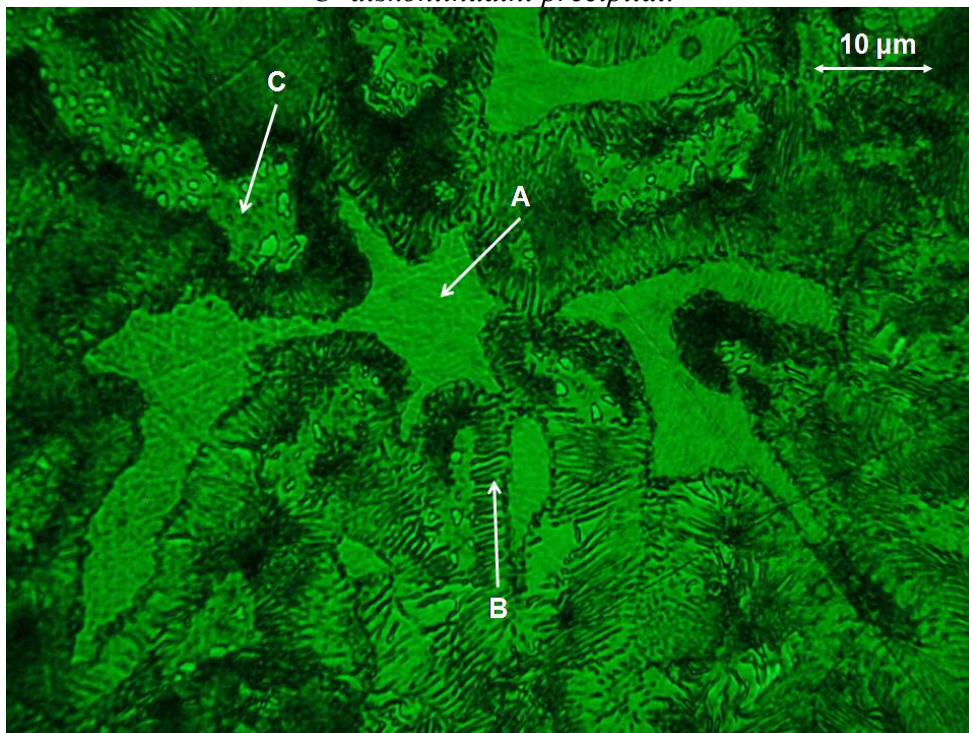


Obr. 3 Binární diagram systému hořčík-hliník [2].

Z dalších legur pro tyto slitiny zmiňme alespoň lithium. Slitiny AZ91 s přidavkem lithia jsou zkoumány jako perspektivní, neboť lithium zabraňuje tvorbě masivních fází $Al_{12}Mg_{17}$. Dochází ke zlepšení tažnosti a dalšímu snížení hustoty. Fáze $Al_{12}Mg_{17}$ vzniká na hranicích zrn tuhého roztoku. Během chladnutí dochází k tvorbě tzv. diskontinuálního precipitátu. Tato fáze má laminární tvar. Kontinuální precipitát vzniká vylučováním fáze $Al_{12}Mg_{17}$ z diskontinuálního precipitátu. Kontinuální precipitát je nejpříznivější z hlediska mechanických vlastností, neboť má zpevňující účinek díky disperzi obvykle velmi jemných částic [4]. Diskontinuální precipitát a masivní částice jsou nejméně příznivé z hlediska mechanických vlastností, neboť mají malou houževnatost. Obr. 4 a 5 zobrazují naleptaný povrch vzorků AZ91 s přidavkem lithia.



Obr. 4 Slitina AZ91 s 8% Li, zvětšeno 1000krát [3], A- γ -fáze, B- eutektikum, C- diskontinuální precipitát.



Obr. 5 Slitina AZ91 s 12% Li, zvětšeno 2000krát, imersní objektiv [3], A- γ -fáze, B- eutektická směs, C- další intermetalická fáze, jejíž složení nelze zjistit.

2.3 Výroba hořčíku

Hlavními sloučeninami, které jsou využívány k výrobě hořčíku jsou oxid hořečnatý (MgO) a chlorid hořečnatý (MgCl₂) [2]. Výroba hořčíku z těchto sloučenin se dělí podle jejich vlastností na:

1. tavná elektrolýza MgCl₂ v prostředí roztaveného chloridového elektrolytu
2. termická redukce MgO vhodným redukovadlem

2.3.1 Tavná elektrolýza $MgCl_2$

Výroba elektrolýzou je tvořena dvěma kroky:

- příprava bezvodého chloridu hořečnatého
- elektrolýza chloridové taveniny obsahující $MgCl_2$

Nejvíce se používají mořská voda, vody solných jezer (např. Mrtvé moře) a minerály, bischofit, karnalit, magnezit nebo serpentinit. Oxidové suroviny se upravují mokrou chlorací v roztoku HCl (podstatou tohoto procesu je louhování v roztoku HCl).

Dále se tyto technologie liší tím, jestli se připravuje $MgCl_2$ dehydratací roztoku, nebo jestli se připravuje konverzí roztoku $MgCl_2$ na MgO. MgO se poté, plynnou chlorací, přemění na bezvodý $MgCl_2$. Technologie výroby dehydratací hydrátů $MgCl_2$ jsou velmi náročné.

Samotná elektrolýza se může lišit podle typu a konstrukce elektrolýzérů. Elektrolýza probíhá při teplotě 700 – 750 °C, pracovním napětí 5 – 7 V a intenzitě proudu 200 kA, proudová hustota se pohybuje v rozmezí od 1000 do 5000 $A \cdot m^{-2}$ (optimum je 2000 $A \cdot m^{-2}$).

Technologie, které reprezentují elektrolytické procesy, jsou Norsk Hydro – Porsgrunn (Norsko) a Dow chemical(USA). Tyto procesy jsou historicky nejstarší. Ostatní procesy jsou odvozeny od těchto procesů [2].

2.3.2 Termická redukce MgO

Oproti elektrolýze $MgCl_2$ je termická redukce MgO mnohem jednodušším výrobním procesem výroby hořčíku. Podstatou termické redukce MgO je tvorba par kovového hořčíku. K tvorbě par dochází při vlastní redukci MgO.

Dělení termických procesů podle použitého redukčního činidla:

- karbotermická redukce pomocí uhlíku jako redukčního činidla,
- karbotermická redukce pomocí karbidu vápenatého (CaC_2), popř. karbidu hlinitého (Al_2C_3) jako redukčního činidla,
- metalotermická redukce pomocí kovů a jejich slitin (Si, Al, Ca, AlSi, FeSi, atd.) jako redukčních činidel.

Nejdražší část vsádky jsou právě redukovala. Proto se v současné době nejvíce používá silicidotermická redukce prostřednictvím slitiny ferosilicia FeSi75.

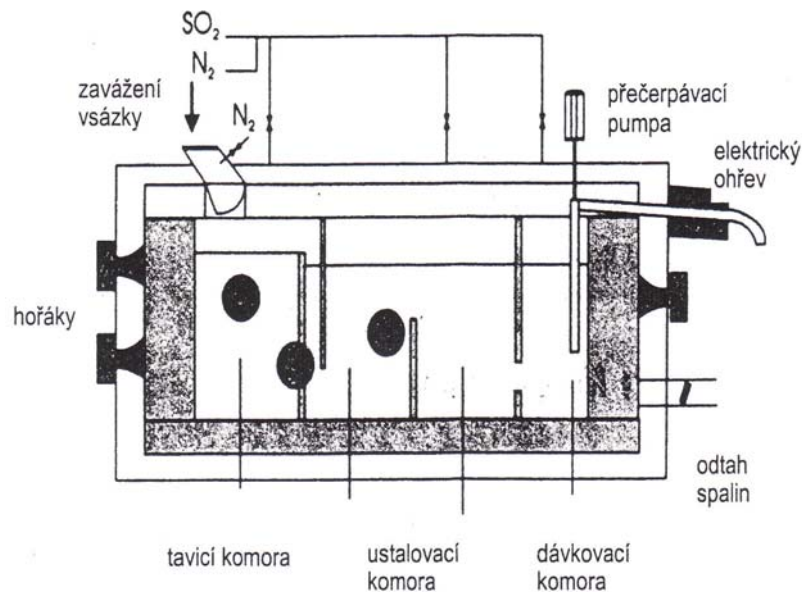
Během termické redukce dochází k tvorbě hořčíkových par. Ostatní složky vsádky zůstávají ve stavu kapalném, popř. pevném (kromě případně vznikajícího CO). Termická redukce se musí provádět ve vakuu, nebo v inertní atmosféře (např. argon), neboť hořčíkové páry vykazují vysokou afinitu ke kyslíku.

2.3.3 Tavení slitin hořčíku [1]

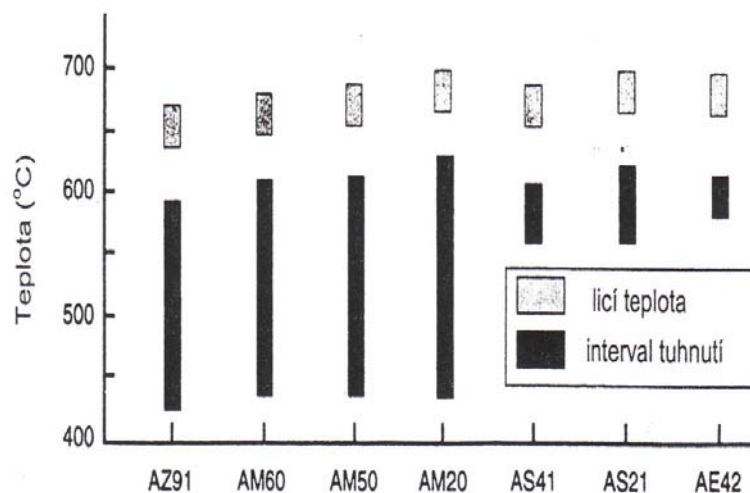
Největším problémem tavení slitin hořčíku je vysoká afinita hořčíku ke kyslíku. Z tohoto důvodu se probíhá tavení pod vrstvou ochranné strusky nebo v inertní atmosféře. Ochrana se také provádí pomocí rafinačních solí, které obsahují chloridy (popř. fluoridy) vápenaté, hořečnaté, sodné a draselné (v různém poměru). Tyto soli mají většinou vyšší hustotu, proto postupem času klesají ke dnu. Některé složky mají schopnost vázat vměstky (provádí se jimi i rafinace). Dnes se již převážně využívá ochrana pomocí inertních plynů- SO_2 , SF_6 , CO_2 a Ar. Fluorid sírový patří mezi plyny, které narušují ozónovou vrstvu atmosféry a způsobují skleníkový efekt. Proto jeho použití musí podléhat ekologickým předpisům a je snaha o nahrazení jinými plyny [1].

Vsázka, která se přivádí do lázně tekutého kovu, musí být předehřátá [1].

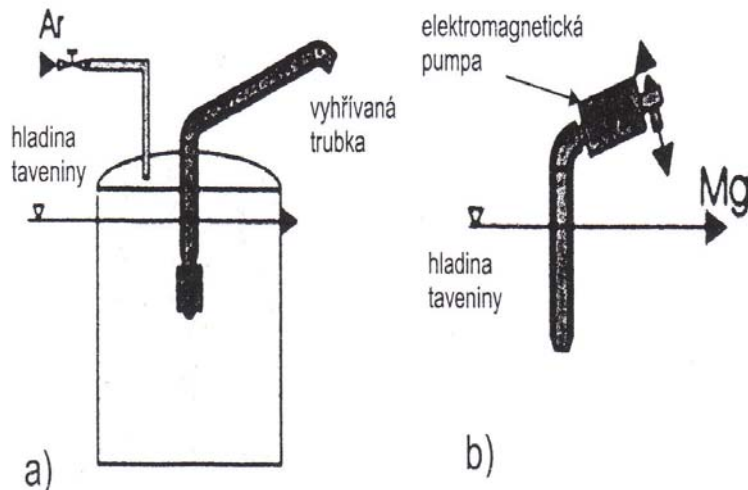
Nejčastěji se tavení provádí v elektrických odporových nebo indukčních pecích. Nejvýhodnějšími pecemi jsou pece odporové, neboť v nich dochází k minimálnímu pohybu taveniny a lze velmi přesně regulovat teplotu [1]. Jedna varianta pece pro slitiny hořčíku je zobrazena na Obr. 6. Na Obr. 7 jsou znázorněny intervaly tuhnutí a lící teploty některých slitin hořčíku. Teoretická spotřeba energie pro tavení je 310 kWh/t. Reálná spotřeba (s ohledem i na předehřívání) činí kolem 400-500 kWh/t. Pro vyzdívku se mohou používat keramiky na bázi oxidů hořčíků (popř. vysokohlinitanové žáruvzdorné hmoty). V žádném případě nelze použít vyzdívku na bázi křemičitanů, protože by došlo k reakci za vzniku hořečnaté keramiky (např. forstenit) [5].



Obr. 6 Vícekomorová tavící pec pro slitiny hořčíku [1]. Na obrázku je uveden přívod dusíku jako inertní atmosféry. S ohledem na možnost tvorby nitridů [6] je však jeho použití v metalurgii hořčíku přinejmenším diskutabilní.



Obr. 7 Intervaly tuhnutí a lící teploty některých slitin hořčíku [1]. Obecně jsou výhodné nižší tavicí teploty a z technologického hlediska je výhodný delší interval tuhnutí (možnost odstranění vad např. tzv. squeeze castingem).



Obr. 8 Některé způsoby transportu slitiny hořčíku [1]

2.4 Koroze

Podstatou koroze jsou chemické (popř. chemickofyzikální) interakce materiálu s prostředím. Důsledkem je zhoršení mechanických vlastností (tudíž spolehlivosti) materiálu na určité hladině pravděpodobnosti [7].

Existuje mnoho druhů koroze. Kromě způsobu napadení je studována rychlost koroze a možnosti jejího snížení. Inženýrské výpočty pak vedou k navrhování konstrukcí trubek, stěn, nosníků, atd. tak, že mají dostatečnou tloušťku, aby se minimalizovala možnost protržení.

2.4.1 Elektrochemická koroze

Tento druh korozních procesů se nejčastěji vyskytuje v korozních prostředích jako je např. voda, atmosféra, roztoky kyselin a zásad, apod. Vždy dochází ke vzniku tzv. korozního článku.

2.4.2 Vznik korozního článku [7]

Ponoří-li se dva termodynamicky rozdílné kovy do vodivého prostředí, dochází u obou nezávisle ke koroznímu procesu za tvorby korozních produktů. Po jejich ponoru např. do vodných roztoků (např. chloridu sodného) je za krátkou dobu pouhým okem pozorovatelný vznik koroze na povrchu destiček. Pokud se obě destičky propojí vodičem, dojde ke korozi elektronegativnějšího kovu a druhý kov zůstane beze změny.

Elektrochemickou korozi rozumíme děj, který se skládá ze dvou základních elektrodových dějů, kterými jsou:

- anodický děj: tvorba hydratovaných iontů kovu v elektrolytu a volných elektronů na anodických místech.
- katodický děj: asimilace elektronů ionty nebo molekulami roztoku, které se redukují na katodických místech.

Hromadění elektronů na anodě předchází katodickému ději, což způsobuje zápornější potenciál elektrody. Elektroda se polarizuje za současného pohybu elektronů v kovu a současné výměny kationtů a aniontů v roztoku. Produkce a asimilace elektronů v těchto dějích musí být shodná a materiálový efekt koroze je přednostně na anodických místech korodujícího kovu.

2.4.2.1 Depolarizace

Koroze kovu, který je v kontaktu s vodným roztokem může být popsán obecně použitelným zápisem rovnice [8]



Kde uvolněné elektrony jsou odebírány tzv. depolarizačními reakcemi:

- v kyselém prostředí



a/nebo



- v zásaditém prostředí



a/nebo

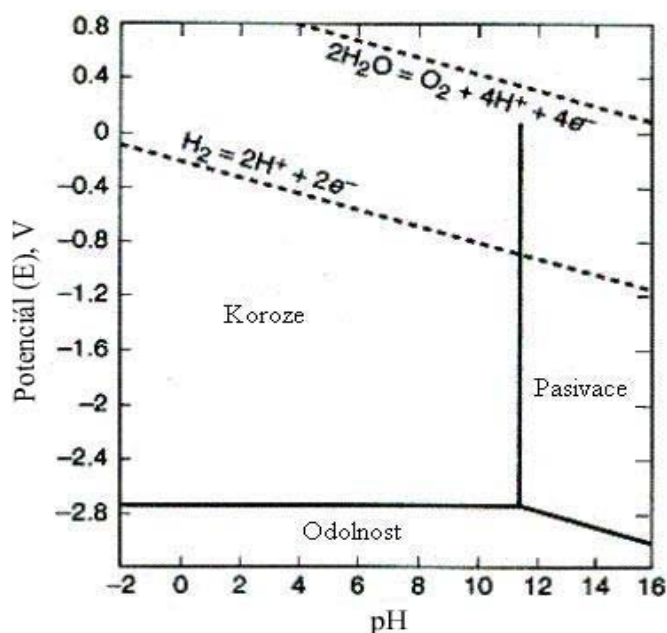


Povrch kovu může reagovat s ionty OH^{-} , za vzniku nerozpustné vrstvy, která chrání kov před korozními procesy. Tyto reakce závisí na okolním pH, které se však mění v okolí kovu i v důsledku neuvedených reakcí. Vzniklé látky tak mohou být pro korozní děj jak autokatalyzátorem, tak inhibitorem nebo dokonce pasivátorem. Rychlost koroze je závislá na pH, parciálním tlaku kyslíku a dalších faktorech. Systém musí vytvořit elektrický obvod a proto je důležitá vodivost roztoku.

2.4.2.2 Termodynamické aspekty

Termodynamické informace jsou shrnuty v tzv. Pourbaix diagramech (Obr. 9). V tomto diagramu je potenciál závislý na pH. Iontová aktivita v roztoku ovlivňuje umístění hranice mezi jednotlivými oblastmi.

Z diagramu je zřejmé, že hranice imunity leží při velmi záporném potenciálu a její dosažení je (kromě užití vnějšího zdroje proudu) možné jen v prostředí velmi silných redukčních činidel, navíc velmi hluboko pod redukčním potenciálem vodíku, čemuž odpovídá vodíkový mechanismus depolarizace. Rovněž pasivace ve vodném roztoku je nemožná při pH menším než 11.

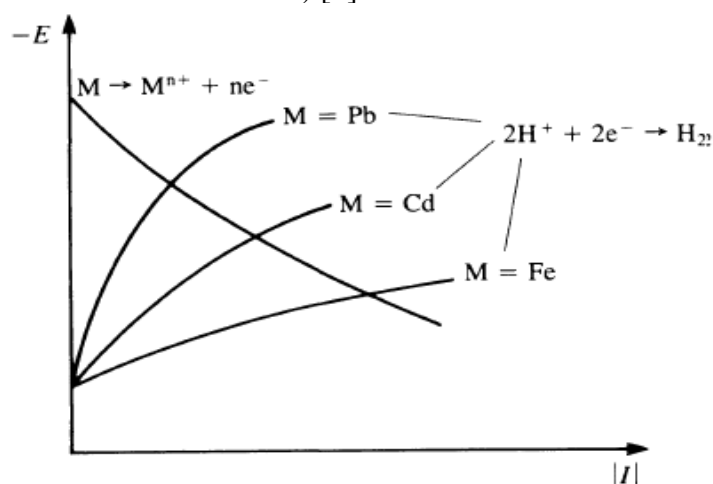


Obr. 9 Pourbaix diagram pro hořčík při 25 °C [9]. Přerušované čáry udávají oblast stability vodných roztoků.

2.4.2.3 Kinetické aspekty

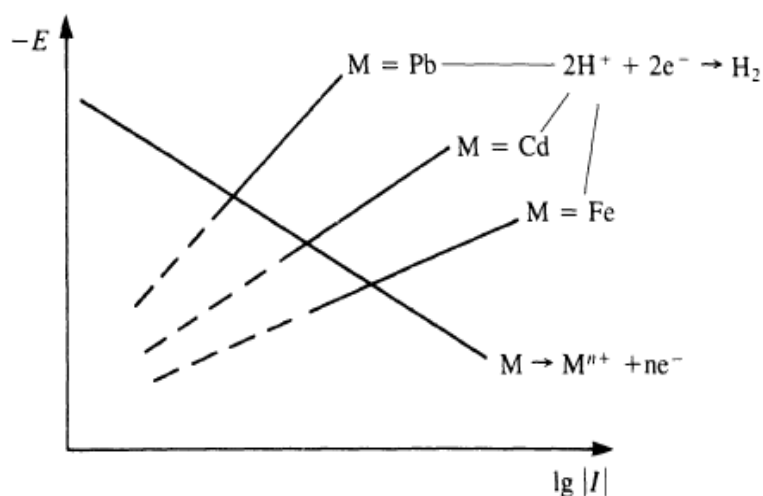
Kinetické aspekty jsou pro korozi z hlediska praxe závažnější, než termodynamické aspekty. V elektrochemii může být koroze studována pomocí voltametrie. Kinetické parametry mohou být vypočítány z tzv. Tafelových diagramů a z impedančních dat.

Nejdůležitější veličinou je tzv. korozní potenciál, E_{corr} . Je to potenciál otevřeného (rozpojeného) obvodu, tedy potenciál, kdy obvodem neprochází žádný proud, jehož hodnota se může s časem měnit. Jelikož anodové a katodové reakce se od sebe liší hodnotou rovnovážného potenciálu a všechny probíhají podle teorie smíšených článků [10] na povrchu korodujícího kovu, korozní potenciál E_{corr} je potenciálem smíšeným. Parciální anodický a katodický proud, v tomto potenciálu, se nazývá tzv. korozní proud I_{corr} (související s rychlostní konstantou elektrodové reakce) [8].



Obr. 10 Evansův diagram pro korozi kovů v kyselém prostředí [7]. Zobrazuje vliv kinetiky vzniku molekul vodíku na povrchu daného kovu.

Jestliže je proud I závislý na potenciálu E , pak je tato závislost nazývána tzv. Evansův diagram (Obr. 10), který se často používá v metalurgii. Tento diagram dává kvantitativní závěry, např. když je kinetika redukce H^+ silně závislá na kovu. Pro kvantitativní závěry se používá diagram, kde je Tafelova křivka potenciálu E závislá na logaritmu proudu $\lg|I|$ (Obr. 11). Tento diagram dává stejné informace, ale zjišťování korozního proudu I_{corr} je mnohem přesnější.



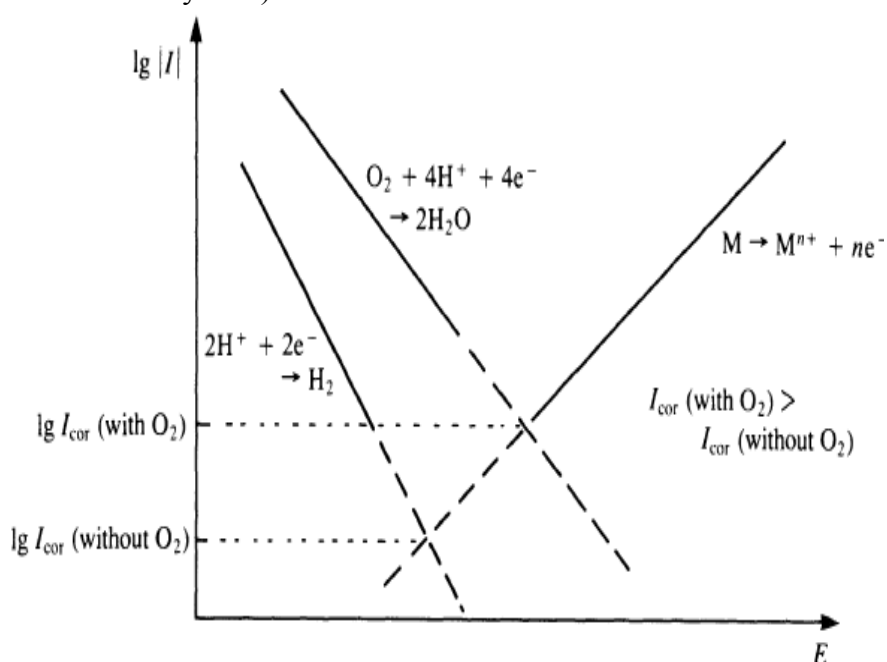
Obr. 11 Tafelova křivka pro stejný případ jako na Obr. 10 [7], jen se zlogaritmovaným proudem.

Tafelův diagram se používá ke zjištění rychlostní konstanty reakce a ke zjištění měnící se míry přenosu. Z Tafelových diagramů se zjišťují především parametry a a b Tafelovy křivky, popsané vztahem:

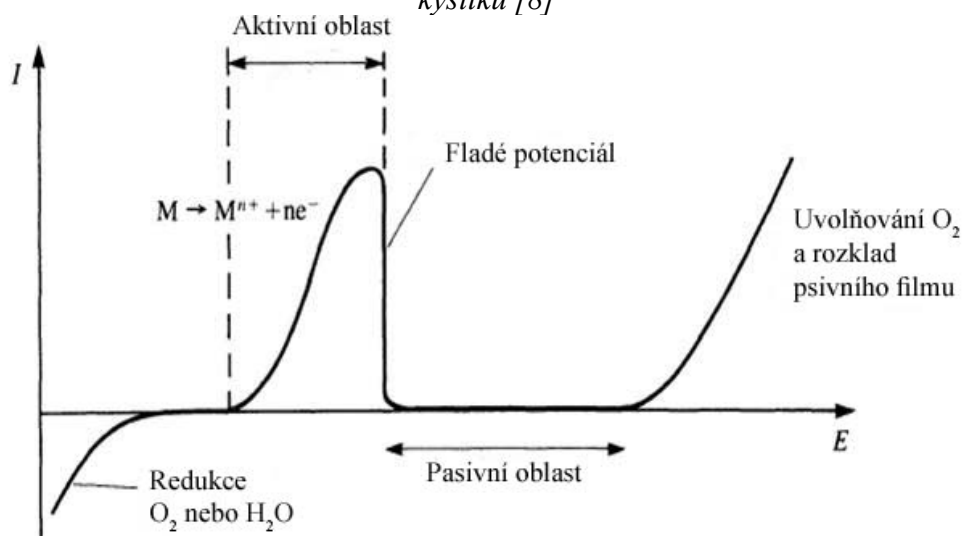
$$E = a + b \cdot \log |j|, \quad (6)$$

kde a je konstanta odpovídající rovnovážnému potenciálu reakce v dané soustavě a b je Tafelova směrnice daná tzv. faktorem asymetrie α , který popisuje tvar křivky aktivační energie procesu přenosu náboje.

Dalším aspektem, který je třeba brát v potaz je přítomnost či absence kyslíku v roztoku [8]. To je znázorněno na Obr. 12. Obsah rozpuštěného kyslíku bývá řádově vyšší (v neutrálních a zásaditých roztocích, než je koncentrace oxoniového kationtu. Tím pádem je rychlost katodické reakce dána prakticky pouze kyslíkovou depolarizací (navíc je třeba uvážit řádový rozdíl rychlosti kyslíkové a vodíkové depolarizace- součet v semilogaritmickém měřítku odpovídá křivce redukce kyslíku).



Obr. 12 Tafelova křivka pro korozi kovů v kyselém prostředí za přítomnosti a nepřítomnosti kyslíku [8]



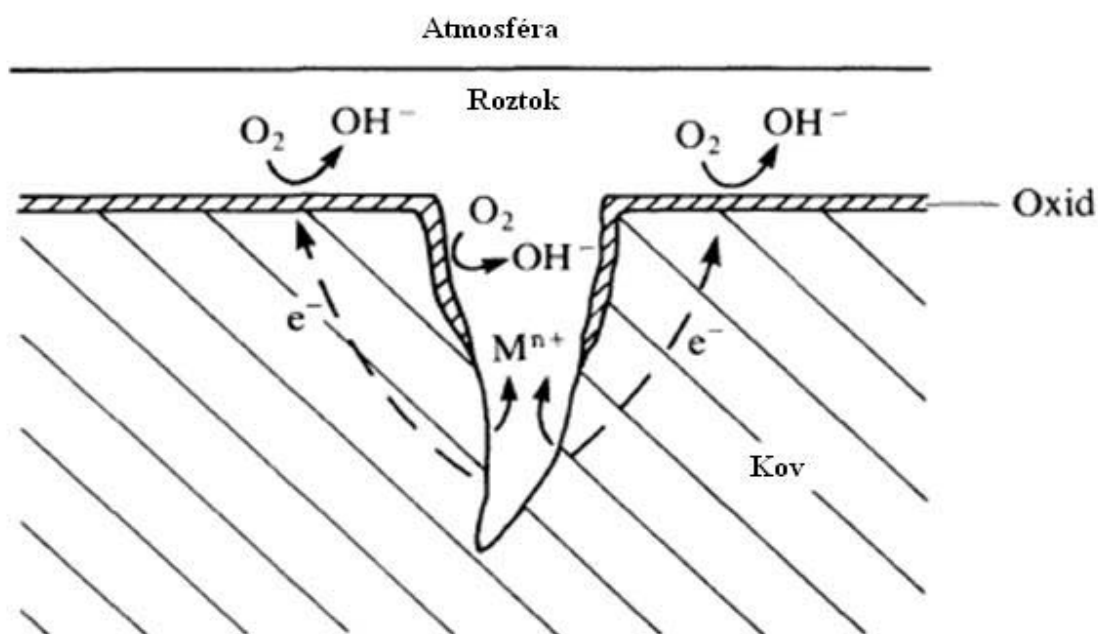
Obr. 13 Voltametrická křivka pro kov, který utváří pasivní vrstvu [8]

Obr. 13 ukazuje typický voltametrický profil kovů. Tzv. Fladé potenciál je potenciál, kde nastává pasivace.

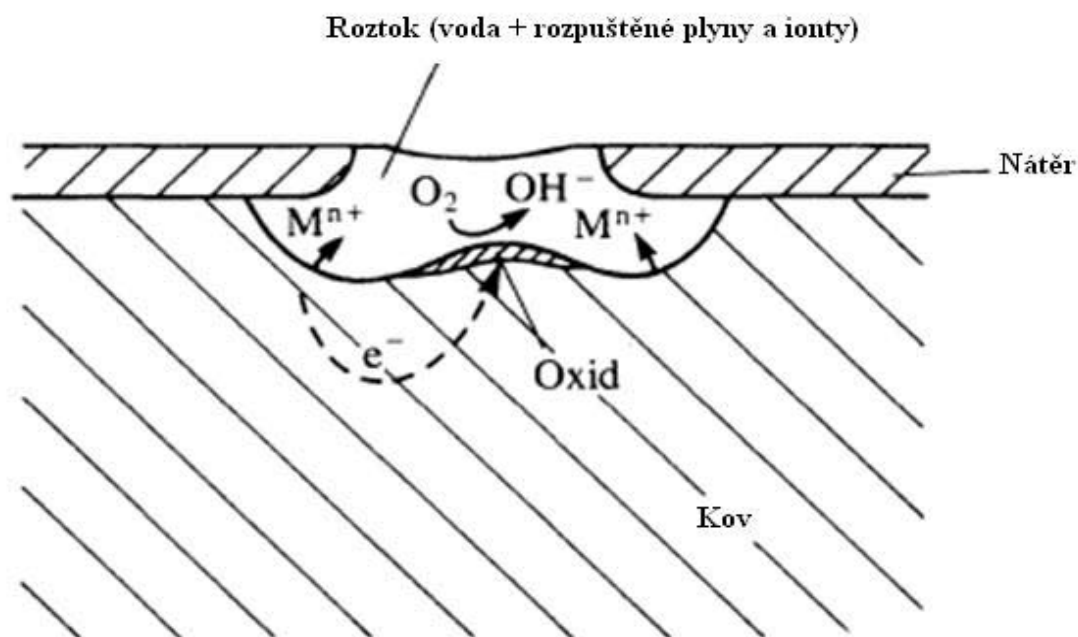
Pasivita kovů je jev, při kterém dochází ke zpomalení korozního děje v prostředích, které mají oxidační charakter. Pro určení pasivní oblasti kovu, nebo jeho slitiny, se používá tzv. Pourbaix diagram (závislost potenciálu na pH), jak je znázorněno na Obr. 9. Tento diagram znázorňuje oblasti, kde je kov pasivní, odolný vůči korozi, nebo kde kov koroduje. Pasivita tedy závisí na pH okolního prostředí, popř. potenciálu.

2.5 Základní typy koroze kovů

Povrch kovů a jejich slitin není ideální. To může vést k tzv. trhlinové korozi (Obr. 14). Trhlinová koroze nejčastěji nastává poškozením ochranné vrstvy.

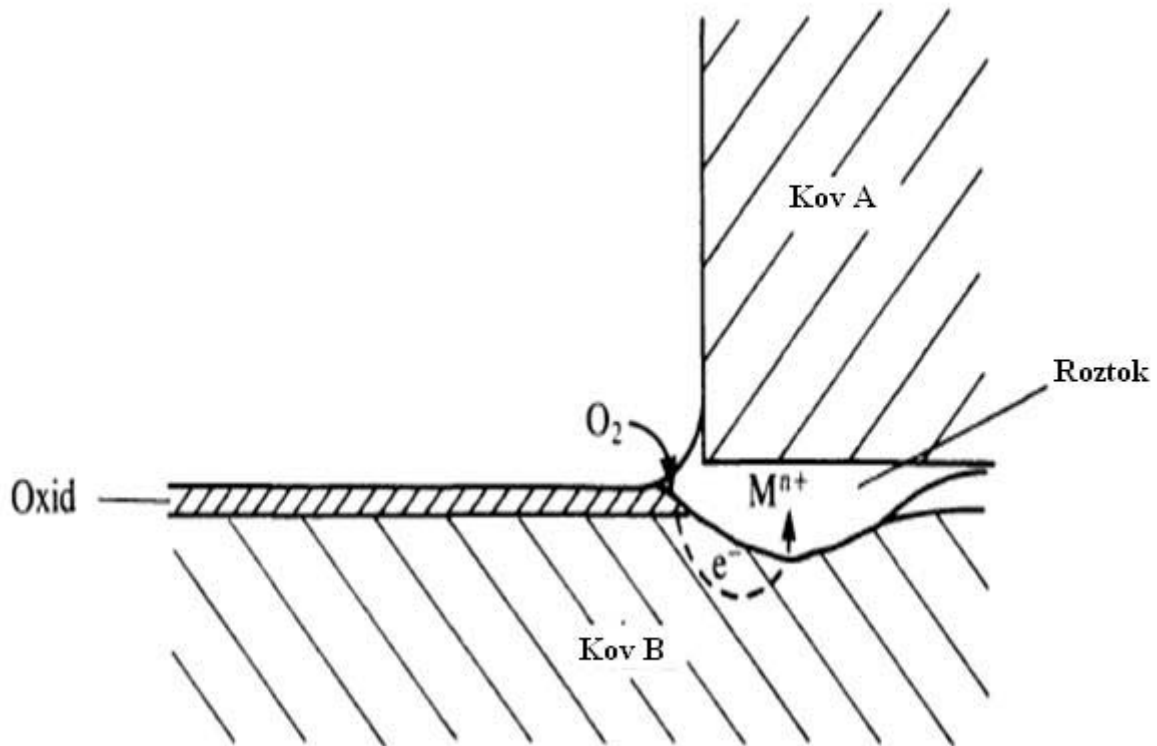


Obr. 14 Schéma trhlinové koroze [8].



Obr. 15 Koroze následkem defektu v nátěru- tzv. podkorodování [8].

Dalším typem koroze, který může nastat, je tzv. bimetalická koroze (Obr. 15), ke které dochází na místě spojení dvou různých kovů. V tomto případě, tenká vrstva roztoku tvoří elektrický obvod.



Obr. 16 Koroze kovu B (je aktivnější, než kov A) ve formě štěrbin na místě spojení dvou kovů [8].

Jestliže jsou na kov vyvíjeny mechanické síly, může se projevit tzv. napěťová koroze. Tato koroze je ovlivňována tzv. vodíkovým křehnutím. To způsobuje snižování pevnosti materiálu. Vodíkové atomy jsou velmi malé a díky tomu vstoupit do krystalové mřížky kovů. Korozní únava může mít podobné efekty. Polokulovité díry nebo důlky, na povrchu kovu, mohou vést k tzv. důlkové korozi. Tato koroze je většinou způsobena přítomností chloridových iontů. Chloridové ionty mohou projít přes ochranný film, poté iniciují korozní procesy a díky tomu ochranný film praská. Toto je jedna z nejdestruktivnějších forem koroze [8]. K důlkové korozi nejčastěji dochází v přímořských oblastech.

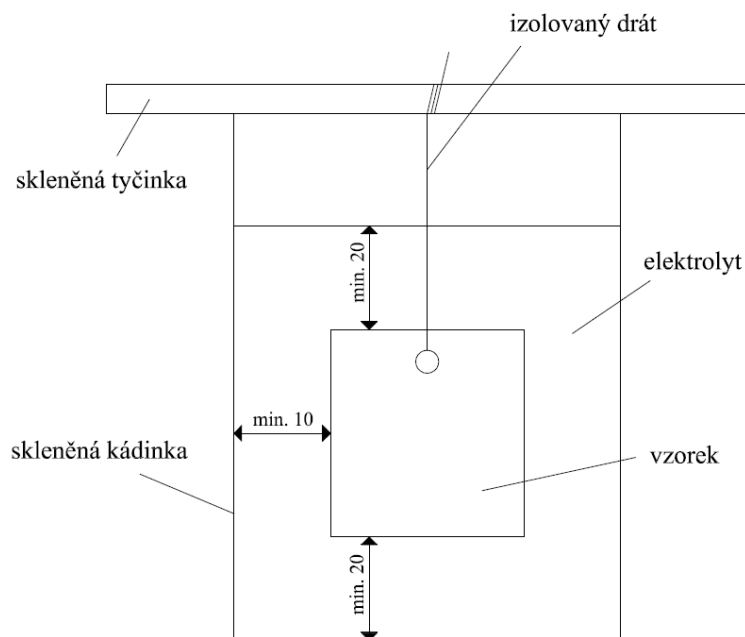
2.6 Ponorové zkoušky

Zkouška úplným ponorem je jednou z metod zjišťování korozní odolnosti materiálů v různých prostředích. Jedná se o nejjednodušší způsob testování materiálů, při kterém se vzorek ponoří zkušebního prostoru elektrolytu. V praxi se také využívají tzv. přerušované ponorové zkoušky, kdy je v předem zvolených cyklech vzorek střídavě ponořený a vytažený z korozního prostředí. Přerušované zkoušky často simulují časové podmínky z praxe [11].

Vzorky by měly mít tvar takový, aby bylo možné bez problému definovat exponovanou plochu. Většinou se pro základní výzkum používají vzorky ve tvaru kvádru, v praxi se pak používají vzorky ve tvaru konečného výrobku. Povrch vzorku se musí upravit (např. brusným papírem SiC č. 600), očistit od všech nečistot a zvážit na analytických vahách.

Vzorek je během zkoušky zavěšený na skleněné tyčince pomocí izolovaného drátu [12]. Vzorek musí být ve skleněné kádince, naplněné elektrolytem, umístěn tak, aby nemohlo dojít k ovlivnění probíhajících procesů. Musí se dodržet minimální vzdálenost od stěn kádinky (min. 10 mm), ode dna (min. 20 mm) a od hladiny elektrolytu (min. 20 mm) (Obr. 17). Pokud

se v kádince nachází více vzorků, vzorky se navzájem nesmí dotýkat, aby nedocházelo k ovlivnění korozních procesů mezi vzorky.



Obr. 17 Schéma ponorové zkoušky.

Po vytažení z roztoku se musí odstranit všechny korozní produkty tak, že se vzorek ponoří do čistícího roztoku. Poté se vzorek důkladně opláchne, osuší a zváží na analytických vahách.

2.7 Koroze hořčíku v některých prostředích [7]

2.7.1 Atmosféra

Během atmosférické koroze vznikají korozní zplodiny. Množství korozních zplodin závisí na vlhkosti a znečištění prostředí, ve kterém se materiál nachází. V čisté atmosféře, která má nízký výskyt kondenzace, vykazují slitiny hořčíku korozi, která má rychlost pronikání necelý 1 μm za rok. Pokud se povrch ošetří oxidací ionty CrO_4^{2-} (chromátování), prakticky nedochází k pronikání koroze přes tuto vrstvu. Tato technologie je dnes již s ohledem na toxikologické vlastnosti šestimocného chrómu nepřípustná.

Pokud atmosféra obsahuje velké množství vzdušné vlhkosti, dochází k hydrataci oxidu na povrchu hořčíku, na hydroxid, který dále podléhá přeměně na uhličitán. Vznik uhličitánu na povrchu zvyšuje ochranný účinek vrstvy. Díky tomu je rychlost pronikání koroze ve vlhkém prostředí řádově v mikronech za rok.

Nachází-li se hořčík v průmyslových atmosférách, obsahují korozní produkty i siřičitany a sírany. Nachází-li se v přímořských oblastech korozní produkty tvoří i chloridy, popř. oxychloridy. Tyto ionty nemají žádné ochranné účinky. Naopak jsou hygroskopické a na povrchu hořčíku způsobují zvýšení rychlosti pronikání koroze. Jelikož jsou tyto ionty rozpustné ve vodě, korozní zplodiny jsou kontinuálně smývány z povrchu materiálu a koroze rychle pokračuje.

Ve znečištěných atmosférách může kromě tohoto druhu koroze dojít i k bodové korozi nebo k praskání hořčíkových materiálů kvůli napětí.

U hořčíkových slitin ve znečištěné atmosféře dochází k rychlosti pronikání koroze 30 až 50 μm za rok. Tato rychlost je sice menší, než úbytek některých oceli za rok, přesto se však

musí materiál chránit nanesením nátěrů. Tato možnost protikorozi ochrany není nejvhodnější, jelikož korozní produkty hořčíku mají alkalický výluh. Tato alkalita zvyšuje rychlost znehodnocování většiny organických ochranných povlaků. Tento efekt je možno omezit důkladným očištěním povrchu od nečistot, popř. koroze před samotným nanesením nátěru na povrch hořčíkových slitin. Vhodné je upravit povrch před nanesením povlaku chemickou oxidací. Tím se zvýší i stálost povrchové ochrany. Pokud dojde k narušení organického ochranného povlaku, aniž by byl povrch před tím upraven chemickou oxidací, může dojít k ještě rychlejší korozi, než u nechráněného povrchu.

2.7.2 Voda

Hořčík a jeho slitiny silně korodují v jakémkoliv typu vod. Pokud dochází k pohybu prostředí a zvyšování teploty, koroze se značně urychluje. Žádná povrchová ochrana není dostatečně účinná vůči korozi ve vodě. Na organické povlaky působí alkalický výluh korozních produktů a zároveň vodík, který vniká korozi. Těmito faktory jsou organické povlaky rychle znehodnocovány.

2.7.3 Roztoky solí

V roztocích rolí závisí koroze na druhu přítomných kationtů i aniontů. Korozi urychlují kationy těžkých kovů, které vyloučením na povrchu hořčíkové slitiny podporují tvorbu mikrokatod.

U aniontů záleží na reakci s hořčíkem, zda tvoří rozpustné, nebo nerozpustné sloučeniny. Mezi aniony, které tvoří s hořčíkem nerozpustné sloučeniny patří např. chromany, fosforečnany, dusičnany, fluoridy. Sloučeninám hořčíku reakcí s těmito aniony vznikne na povrchu ochranná vrstva, která zabraňuje korozi. Pokud nepoklesne pH, pak je koroze v těchto prostředích minimální. Oproti tomu reakce hořčíkových slitin s anionty jako jsou například chloridy, bromidy, sírany nepodporuje vznik ochranných vrstev. Díky tomu hořčíkové slitiny korodují velmi rychle. Bodová koroze hrozí zkombinováním těchto dvou typů aniontů, např. chromové a chloridové. Proto roztoky obsahující anionty tvořící ochranné vrstvy nesmí obsahovat korozi podporující anionty.

2.7.4 Kyselá prostředí

Hořčík a jeho slitiny jsou napadány prakticky všemi anorganickými i organickými kyselinami [7]. Kyselina fluorovodíková o koncentraci nad 2 % je v tomto směru výjimkou. Za normální teploty je díky vznikajícímu MgF_2 rychlost koroze řádově v desítkách mikronů za rok.

Technicky přijatelnou protikorozi ochranou je roztok kyseliny chromové. Nesmí však obsahovat ani stopové množství chloridových nebo síranových iontů, které vedou k bodové korozi, popř. strukturnímu napadení materiálu.

Některé organické kyseliny, jako např. mastné kyseliny, vytváří s hořčíkem nerozpustné sloučeniny, které částečně ochraňují materiál před korozi. V běžných organických kyselinách jsou však hořčíkové slitiny nepoužitelné.

2.7.5 Alkalické prostředí

Výborná korozní odolnost hořčíku a jeho slitin v alkalických prostředích je dána reakcí hořčíku se zředěnými alkalickými roztoky za vzniku málo rozpustného $Mg(OH)_2$. Tato korozní odolnost se prakticky nemění až do bodu varu. U koncentrovaných alkalických

roztoků klesá korozní odolnost se vzrůstající teplotou. Pokud se v alkalickém roztoku vyskytne agresivní aniont (např. chloridový iont), který urychluje korozi materiálu.

2.7.6 Organické sloučeniny

Kromě organických kyselin jsou hořčík a hořčíkové slitiny poměrně dobře odolné vůči korozi v organických kapalinách. Agresivně působí na hořčík a jeho slitiny bezvodý methylalkohol a chlorované organické sloučeniny, u kterých hrozí hydrolytické uvolnění chloridových iontů, které urychlují korozi materiálu.

2.7.7 Plyny za vyšších teplot

S ohledem na mechanické vlastnosti, lze hořčík použít v mnoha plynných prostředích při vysokých teplotách. Hořčík a hořčíkové slitiny jsou odolné vůči suchým halogenům, kyselině fluorovodíkové. Zajímavá je odolnost hořčíku a jeho slitin vůči SO_2 , který působí na materiál dokonce inhibičně. Při koncentraci SO_2 nad 0,5 % dochází ke snížení oxidace hořčíku na vzduchu za vyšších teplot.

Naopak, korozní odolnost hořčíku a jeho slitin vůči účinkům vodní páry a plynných spalin je velmi nízká a koroze probíhá velmi rychle.

2.8 Možnosti protikorozní ochrany [13]

Systém ochrany je definován jako souhrn technických, technologických a ekonomických opatření zahrnující :

- volbu dostatečně odolných konstrukčních materiálů,
- konstrukční a technologická řešení, bránící vzniku míst se sníženou jakostí ochrany a umožňující racionální použití dalších opatření,
- použití ochranných povlaků,
- použití dočasné ochrany,
- úpravu korozního prostředí,
- kombinace uvedených opatření.

2.8.1 Anorganické povrchové úpravy

Často se označují jako konverzní povrchové úpravy, neboť dochází na povrchu k přeměně kovu na sloučeninu obvykle obsahující oxid, fosforečnan, chroman, popř. komplexy těchto látek.

Konverzní povlakování se provádí chemickými nebo elektrochemickými postupy. Nejčastějšími konverzními povlaky jsou chromátové a fosfátové povlaky, popřípadě anodická oxidace.

Podstatou fosfátování je tvorba konverzního povlaku na povrchu kovu reakcí kyseliny fosforečné (popř. rozpustných solí této kyseliny) s kovem. Vytvoří se vrstva nerozpustných nebo špatně rozpustných fosforečnanů tohoto kovu, které zabraňují přístupu vnějšího prostředí ke kovu.

Zkvalitnění povlaku se dosahuje přidáním urychlovačů, které zkracují fosfatizaci až na několik minut.

Chromátování je oxidačně-redukční proces chemické, resp. elektrochemické úpravy neželezných kovů při kterém se na povrchu vytváří působením speciálně formulovaných procesů s obsahem sloučenin chromu, anorganická amorfní vrstva [13].

Anorganické povrchové úpravy chrání kov především proti:

- klimatickým činitelům- vlhkost, teplota, sluneční záření, aj.
- chemickým a elektrochemickým korozím- roztoky, taveniny,
- biotickým činitelům- houby, plísně, hmyz, aj.
- mechanickým činitelům,
- jiným (speciálním) činitelům.

2.9 Současné výsledky výzkumu pasivace hořčíkových slitin

V práci [14] Zhao a kol. studovali bezchromové konverzní povlaky vzniklého použitím fosforečnano-manganistanového roztoku na slitině AZ91D. Dříve se slitiny hořčíku musely nejprve zbavit povrchové vrstvy mořením v kyselině fosforečné. Pro aktivaci povrchu se musela slitina mořit v kyselině fluorovodíkové. Teprve potom mohla být slitina hořčíku ošetřena fosforečnano-manganistanovým roztokem. Zhao a kolektiv se snažili zjednodušit tento proces, kdy se snažili odstranit kroky moření v kyselině fosforečné a kyselině fluorovodíkové. Studovali vlastnosti povlakování fosforečnano-manganistanového povlaku, kdy povrch slitiny přijme fosforečnan společně s hydrogenufosforečnanem draselným a manganistanem.

Ošetření fosforečnano-manganistanovým roztokem produkovalo homogenní vrstvu povlaku. Tloušťka konverzního povlaku se pohybovala od 7 μm do 10 μm . Adheze povlaku k povrchu byla velmi dobrá. Prvková analýza konverzního povlaku na slitině AZ91D potvrdila přítomnost Mg, O, P, K, Al a Mn. Nejdůležitějším faktorem pro tvorbu kvalitního povlaku byla hodnota pH, která se pohybovala mezi 3 a 5. Testem solnou mlhou a elektrochemickým potenciodynamickým polarizačním experimentem bylo dokázáno, že odolnost fosforečnano-manganistanového povlaku vůči korozi je srovnatelná s odolností povlaku ošetřeného roztokem Dow 1 obsahujícím chromát [15].

V práci [16] Zhao a kolektiv se zabývali konverzní ochranou hořčíkových slitin a to čištěním v kyselinách, ponořením do roztoku fluoridů a chemickou konverzní ochranou. Změna složení a morfologie byly studovány pomocí SEM a EDX. Konverzní povlak na vzorku očištěném kyselinou octovou byl poměrně hrubý. Vrstva povlaku vytvořená po očištění kyselinou sírovou byla nekompaktní. Vrstva povlaku vytvořená očištěním kyselinou fosforečnou obsahovala O, Mn, P, Ca stejně jako Mg. Potenciodynamickými polarizačními křivkami byla určována hustota korozního proudu. Lepší konverzní povlaky byly vytvořeny následující procedurou: čištění kyselinou fosforečnou po alkalickém čištění, ponoření do roztoku NaHF_2 a po té konverzní povlakování, takto vzniklý povlak vykazoval menší hustotu korozního proudu a lepší odolnost vůči korozi.

Bylo zjištěno, že čištění kyselinou fosforečnou nejméně ovlivnilo hmotnostní ztrátu, naopak čištění kyselinou octovou výrazněji ovlivňuje ztrátu hmotnosti.

V práci [17] Zhao a kolektiv studovali bezchromový multielementární komplexní povlak (MECC) na hořčíkové slitině AZ91D. V tomto postupu vynechali krok moření kyselinou. Vrstva povlaku se vytvořila za méně než 10 minut ponořením vzorku do lázně o teplotě 55 $^{\circ}\text{C}$. Složení a mikrostrukturu povlaku zjišťovali metodami SEM, EDX a XRD a zjistili, že obsahuje Mg, Al, P, K, Ca, Mn, Zn a O. Dobrá adheze povlaku k povrchu byla zajištěna obsahem sloučenin $\text{Ca}_{0,965}\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{Mn}_{5,64}\text{P}_3$, ZnAl_2O_4 a $(\text{Mg}_{0,66}\text{Al}_{0,34})(\text{Al}_{0,83}\text{Mg}_{0,17})_2\text{O}_4$. Produkty koroze MECC byly hlavně složeny z Ca_4OCl_6 , MgCl_2 , Mg_6MnO_8 , ZnO a $(\text{MgO})_{0,43}(\text{MnO})_{0,57}$. Testy solnou mlhou ukazují dobrou odolnost těchto povlaků vůči korozi (plocha koroze byla 4,203 %). Elektrochemickým potenciodynamickým polarizačním

experimentem provedeným v 5 % roztoku NaCl byla porovnána odolnost povlaků vůči korozi. Výsledky srovnání korozi studovaných povlaků a povlaku Dow 1 byly $2,1348 \text{ mm}\cdot\text{rok}^{-1}$, respektive $13,2033 \text{ mm}\cdot\text{rok}^{-1}$. Z toho vyplývá, že tyto studované povlaky jsou efektivnější v ochraně vůči korozi.

Galiccia a kol. [18] pozorovali elektrochemii slitin hořčíku v málo agresivním prostředí pomocí místního a celkového měření odporu. Bylo potvrzeno, že mechanismus koroze slitiny AZ 91, obsahující 2 fáze, je stejný jako korozní mechanismus čistého hořčíku, pouze kinetika β -fáze je pomalejší, než kinetika α -fáze.

Chen a kol. [19] prováděli cyklické kondenzační zkoušky na slitině AZ 91. Pozorováním bylo zjištěno, že korozní produkty ovlivňují na povrchu vzorku vznik a růst mikrokapek, hranice zrn čistého hořčíku a β -fáze slitiny AZ 91 však nemají na tento proces žádný vliv. Dále bylo pozorováno, že přidání hliníku k čistému hořčíku způsobuje snížení hydrofilnosti povrchu materiálu.

Stejný tým [20] studoval bodovou korozi pasivované slitiny AZ 91. Bylo potvrzeno, že k bodovému napadení dochází jen pod zrny soli z korozního média.

Proces korozního praskání slitiny AZ 91 byl zkoumán v práci [21]. Bylo prokázáno, že určujícím mechanismem je proces vodíkového křehnutí. Médiem byl rozmrazovací roztok MgCl_2 . Při namáhání v $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztoku a v $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roztoku byly získány meze kluzu 40 MPa, respektive 90 MPa, což odpovídá třetině, resp. třem čtvrtinám hodnoty meze kluzu odlité slitiny AZ 91 (120 MPa).

Lindström a kol. v práci [22] pozorovali pasivační vliv CO_2 v atmosféře při $22 \text{ }^\circ\text{C}$ v umělém prostředí s přesně udržovanou vlhkostí (95%) a koncentrací oxidu uhličitého (0, nebo 350 ppm). Koroze se objevila v prostředí, kde nebyl žádný oxid uhličitý, což souvisí s obsahem ušlechtilého kovu v matrici. Po odstranění korozních produktů byla pozorována důlková koroze na povrchu vzorku. Důlková koroze se objevila i v prostředí, kde se nacházel oxid uhličitý, ale se stejným vývojem korozních produktů. Kromě toho, obsah ušlechtilého kovu neměl žádný vliv na distribuci koroze.

Elektrochemická studie jednotlivých fází byla provedena týmem Mathieu a kol. [23] Jednotlivé fáze slitiny AZ 91 (α -fáze, β -fáze, fáze MnAl) byly zkoumány odděleně a na každé z nich byla elektrochemicky studována jejich korozní odolnost ve vodě s pH 8,3. Oddělené fáze byly charakterizovány pomocí korozního potenciálu, polarizační resistance a polarizační křivky. Rychlost koroze tuhého roztoku α úzce souvisí s obsahem hliníku ve slitině. Hliník zlepšuje odolnost α -fáze vůči korozi během tvorby specifické vrstvy, obohacené hliníkem. β -fáze je o 150 mV ušlechtilejší, než α -fáze, ale jejich korozní rychlosti jsou si podobné. Galvanické proudy jsou nízké (menší, než $20 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$) a snižují se s rostoucím obsahem hliníku v α -fázi.

Nordlien a kol. [24] pozorovali charakter oxidových vrstev vzniklých na hořčíku ve vlhkém prostředí po vytvoření defektu v původní oxidové vrstvě. Ve vlhkém vzduchu rostla vrstva na rozhraní kov/iniciační vrstva (difúze vody iniciační vrstvy ke kovu). Ve vodě navíc probíhal růst na rozhraní vrstva/voda.

Hmotnostní spektroskopie času letu sekundárních iontů (Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS) byla využita v práci Seyeux a kol. [25]. Vzorek čistého hořčíku byl ponořen na 2 minuty do ultra čisté vody. Na povrchu vzorku se vytvořily hydridy hořečnaté. Podstatou korozního mechanismu je katodická reakce, kdy hořčík přechází na hořečnatý kation ($\text{Mg} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^- \rightarrow \text{MgH}_2$). Hořčík byl stabilní při potenciálu negativnějším, než $\sim -2,4 \text{ V}_{\text{SHE}}$. Při pozitivnějších potenciálech byly stabilní Mg^+ a Mg^{2+} .

Hydrid hořečnatý byl stabilní při potenciálu negativnějším, než $-2,3 V_{SHE}$, Mg^+ byl stabilní při potenciálu od $-2,3 V_{SHE}$ do $-2,07 V_{SHE}$ a Mg^{2+} byl stabilní při potenciálu pozitivnějším, než $-2,07 V_{SHE}$.

V práci Wang a kol. [26] byly pomocí XPS studovány korozní a pasivní oblasti Pourbaix diagramu slitin AZ 31 a AZ 91. Slitiny AZ 31 i AZ 91 byly polarizovány potenciostaticky v roztoku 0,01M NaCl a hodnota napětí v pasivované oblasti byla $-1,4 V_{SCE}$ a v korozní oblasti $-1,5 V_{SCE}$. Hodnota $-1,4 V_{SCE}$ určuje hranici mezi korozní oblastí a pasivovanou oblastí. Ačkoliv podle Pourbaix diagramu není možné hořčík pasivovat změnou potenciálu (viz Obr. 9), je třeba pamatovat na poměrně vysoký obsah hliníku v uvedených slitinách. V korozní oblasti byly zaznamenány sloučeniny hydroxidu hořečnatého a uhličitanu hořečnatého. Tyto sloučeniny se nacházely na vnějším povrchu, zatímco ve vnitřní vrstvě byl zaznamenán kromě hydroxidu hořečnatého a uhličitanu hořečnatého také oxid hořečnatý. Přítomnost hlinitého kationtu na povrchu vedla k tvorbě sloučenin oxidu hlinitého a hydroxidu hlinitého a vytvoření uhličitanů poskytovalo lepší pasivaci na povrchu. Tyto sloučeniny hliníku způsobily zpomalení koroze materiálu způsobené chloridovými ionty v pasivované oblasti. V citované práci je rovněž popsán mechanismus rozpuštění CO_2 v povrchovém elektrolytu obsahujícím korozní produkty. Tento elektrolyt je vysoce bazický a oxid uhličitý působí neutralizací za vzniku málo rozpustných uhličitanů.

Podle Lin a Li [27] postupuje koroze nejrychleji v prostředí, kde se nacházejí chloridové ionty a nevyskytuje se žádný oxid uhličitý. Pokud bylo do prostředí, kde se nachází $70 \mu g \cdot cm^{-2}$ NaCl, přidá 350 ppm oxidu uhličitého, rychlost koroze se snížila na třetinu až čtvrtinu.

V další práci Wang a kol. [28] sledovali korozní reakce slitiny AZ 91 ve zředěném roztoku NaCl opět pomocí elektrochemického měření na základě elektrochemického potenciálu a koncentrace chloridových iontů. Zajímavým přínosem byla zejména identifikace korozního produktu $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Pasivní oblast se zužovala s rostoucí koncentrací chloridových iontů. Hodnoty potenciálu otevřeného obvodu se nacházely v pasivní oblasti při koncentraci chloridových iontů menší, než $0,5 mol \cdot dm^{-3}$.

Winzer a kol. [29] pozorovali rychlost šíření trhlin vzniklých při korozním praskání. Zpožděné hydridové praskání (DHC) jako mechanismus transkrystalického praskání (TGSCC) je důležitým jevem koroze a degradace hořčíkových slitin. Model zpožděného hydridového praskání předpokládá:

1. difúzi vodíku směrem k čelu trhliny, řízenou tlakem a koncentračním gradientem vodíku,
2. precipitaci hydridu, po překročení meze rozpustnosti vodíku v kovu,
3. propagaci trhlin díky vysokému počtu precipitátů, když jejich velikost dosáhne kritické hodnoty $\sim 0,8 \mu m$.

Rychlost korozního praskání ve vodných roztocích (NaCl + K_2CrO_4 , NaBr, Na_2SO_4) byla zjištěna $\sim 10^{-7} m \cdot s^{-1}$ pomocí metody zpožděného korozního praskání. Pouze u destilované vody byla naměřená jiná hodnota rychlosti korozního praskání $\sim 10^{-4} m \cdot s^{-1}$, která však nemůže být popsána uvedeným jednoduchým mechanismem DHC.

Cyklické zkoušky v solné mlze a ponorové zkoušky v 3% roztoku NaCl prováděli Zhao a kol. [30] na čistém hořčíku a slitinách AZ 31, AZ 91, AM 30, AM 60 a ZE41. U ponorových experimentů bylo kromě měření úbytků měřeno též uvolňování vodíku a v pokusu byla vyhodnocena korozní rychlost pomocí Tafelovy extrapolace z katodické části polarizační křivky.

Korozní rychlost ponořených vzorků byla řízena následujícími faktory:

1. složení α -Mg matrice,
2. objemová frakce druhé fáze,
3. elektrochemické vlastnosti druhé fáze.

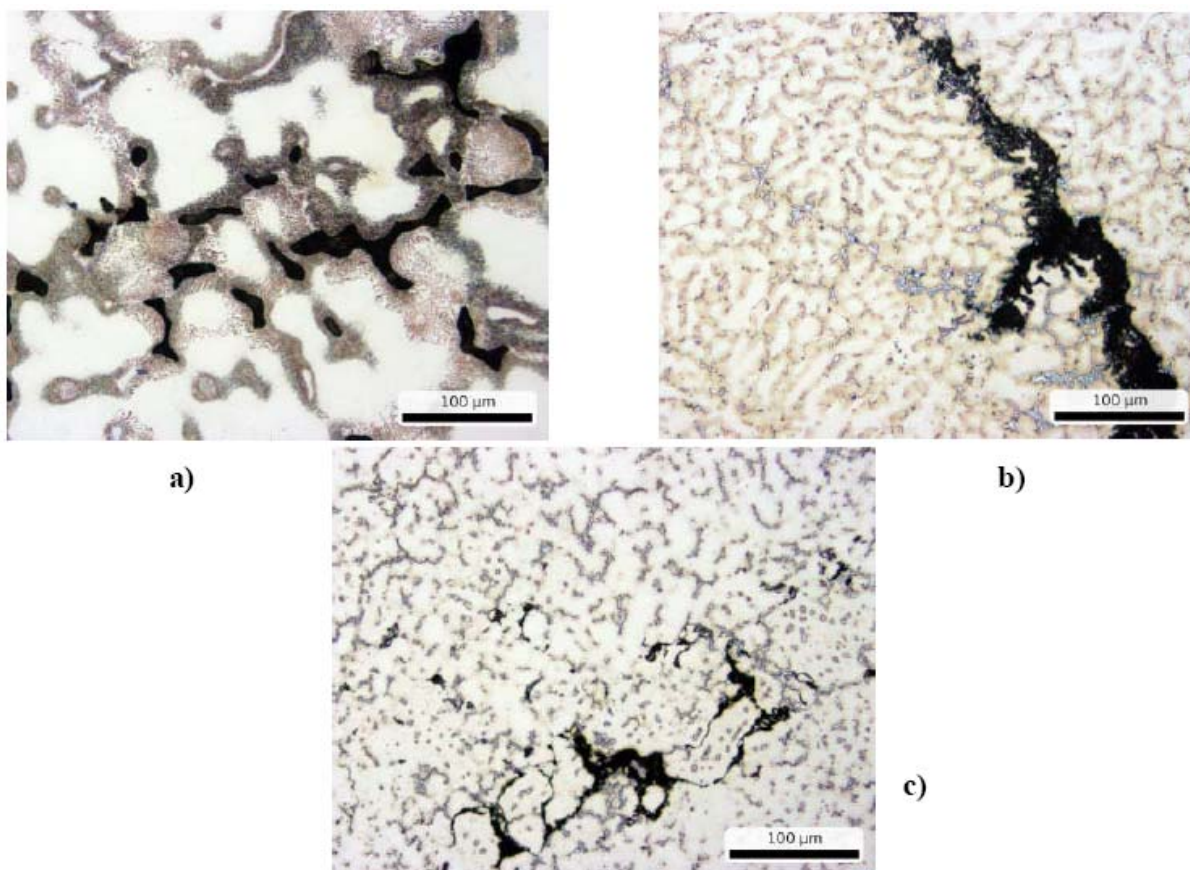
Výsledkem jsou doporučení pro nastavení cyklických zkoušek. V ideálním případě by měla trvat délka vystavení vzorků solné mlze X minut a následující postup sušení (120 – X) minut. Vhodný přístroj by měl rychle dosáhnout 20% relativní vlhkosti (RH) během několika minut po dokončení cyklu se solnou mlhou a udržovat relativní vlhkost na této úrovni během celého sušícího cyklu. Dále byl zjištěn nesoulad výsledků metody měření objemu uvolněného vodíku, metody měření proudu elektrochemických reakcí a metody hmotnostního úbytku.

V případě plynoměrného stanovení je předpokládaným vysvětlením jev zvaný anodické uvolňování vodíku (který zkresluje výsledný objem vodíku) a v případě polarizační křivky je navrženo vysvětlení v proměnném množství kationtu hořečného [31], který vzniká jako meziprodukt anodické oxidace hořčíku. Tento kation způsobuje ve výpočtu chybu, neboť anodický proud uvažovaný pro jednoduché výpočty úbytku kovu předpokládá dvouelektronový proces (vznik Mg^{2+}) nebo alespoň konstantní podíl uni-valentního procesu.

Tato skutečnost byla potvrzena i Shiem, Liem a Atrensem v práci z roku 2009 [32], kde byl stanoven rozdíl korozní rychlosti stanovené zkouškou korozního úbytku a Tafelovy extrapolace v rozsahu 48 – 96 %. Na závěr však ve vzájemné kombinaci metody měření objemu vodíku, Tafelovu extrapolaci a měření korozního úbytku autoři doporučují i nadále používat.

Hadzima ve své práci [12] porovnával hořčíkové slitiny Mg-Al-Zn, po různém tepelném zpracování, v různých prostředích (průmyslové, mořské, pitné, destilované a říční vodě) a potenciodynamicky. Slitiny AZ91, AZ91HP a AZ63HP byly zpracovány metodami T4 (rozpuštěcí žíhání) a T6 (rozpuštěcí žíhání a umělé stárnutí). Rychlost koroze v pitné a říční vodě byly ovlivněny obsahem soli. V simulované mořské vodě byly slitiny úplně degradovány po 7 dnech. Porovnáním ponorových a potenciodynamických zkoušek prokázalo, že potenciodynamické zkoušky charakterizují vliv různých prostředí na slitiny hořčíku pouze na začátku ponorových zkoušek. Jedny z nejdůležitějších výsledků byli vliv teploty na potenciodynamické křivky. Vyplývá z nich, že s rostoucí teplotou klesá hodnota korozních potenciálů, ale naopak roste korozní proud a tím i rychlost koroze.

Pořícký [33] pozoroval ve slitinách AZ 91-H (volné lití), AZ 91-V (vakuované lití při 700 °C) a AZ 91-N (nevakuované lití při 725 °C) mezidendritické staženiny (Obr. 18).



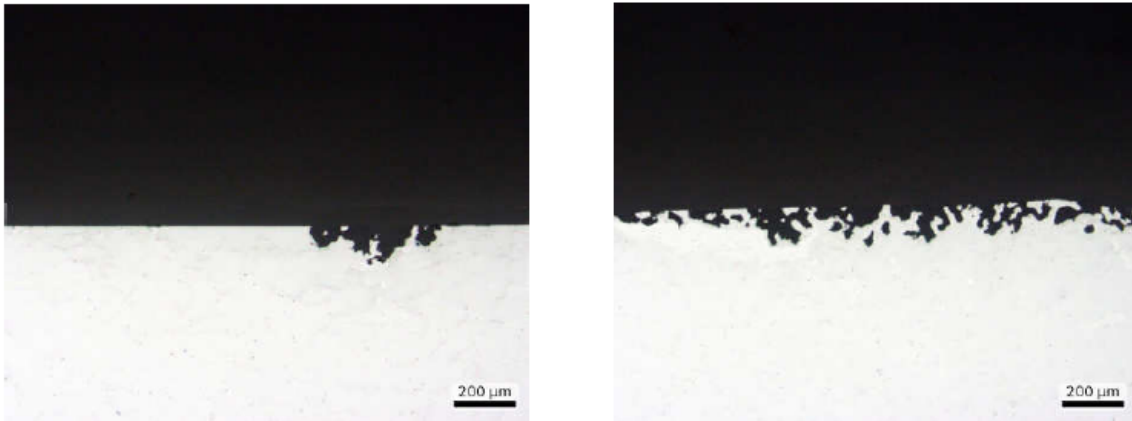
Obr. 18: Mezidendritické sraženiny slitin a) AZ 91-H, b) AZ 91-V a c) AZ 91-N.

Ve slitině AZ 91-SC (použitá technika Squeeze casting) se mezidendritické sraženiny prakticky nevyskytovaly. Rychlost koroze jednotlivých slitin je zobrazena v Tab. 1.

Tabulka 1: Rychlost koroze jednotlivých slitin v [$\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$]

Mg slitina	Čas expozice				
	6	12	24	48	96
AZ 91-H	0,350	0,236	0,714	0,869	1,017
AZ 91-V	0,481	0,415	0,709	1,076	0,964
AZ 91-N	1,213	0,964	1,267	0,999	0,970
AZ 91-SC	2,874	3,017	2,210	3,111	3,570

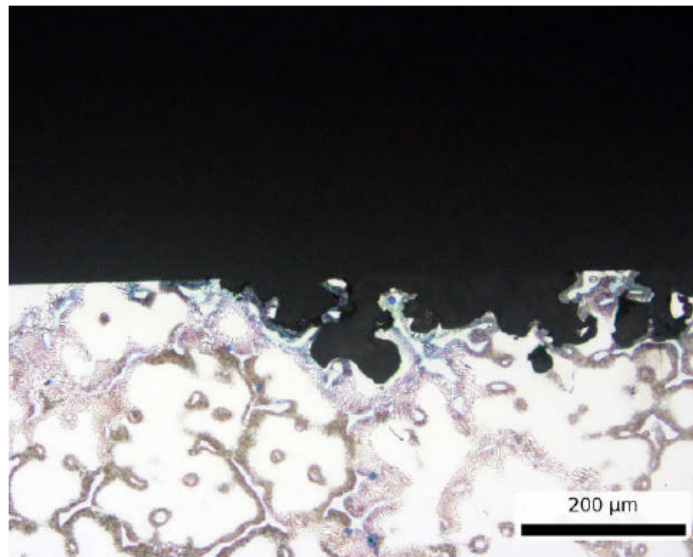
Charakter korozního napadení byl zkoumán u vzorku AZ 91-H, který byl exponován v prostředí 5% roztoku NaCl. U tohoto vzorku bylo, po čase 6 a 96 hodin, zdokumentováno korozní napadení povrch před naleptáním (Obr. 19) a po naleptání (Obr. 20). Bylo konstatováno, že korozní napadení po 96 hodinách bylo ve větším rozsahu, než po 6 hodinách (spíše lokální koroze), ale že hloubka korozního napadení se s časem v podstatě nemění.



a)

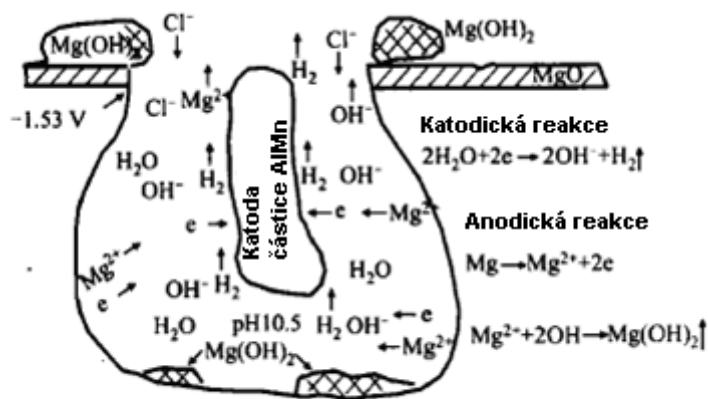
b)

Obr. 19 Korozní napadení slitiny AZ 91-H po a) 6 hodinách a b) 96 hodinách před naleptáním.

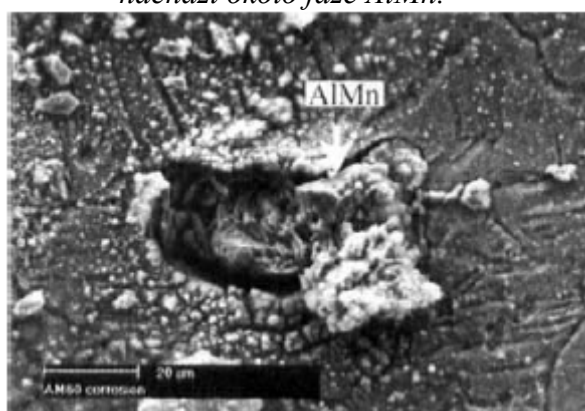


Obr. 20 Korozní napadení slitiny AZ 91-H po 6 hodinách po naleptání.

V tomto přehledovém článku [34] byly diskutovány galvanická koroze, důlková koroze (Obr. 21, 22), mezykrystalová koroze (IC), nitková koroze, trhlinová koroze, korozní praskání (SCC) a korozní únava (CF). Také se diskutuje vliv metalurgických faktorů (např. legující prvky, mikrostruktura a druhé fáze), výrobních faktorů (např. tepelné zpracování a svařování) a faktorů prostředí (např. teplota, relativní vlhkost, pH a koncentrace) na korozi. Standardní elektrodový potenciál pro hořčík má hodnotu $E_{\text{mg}^{2+}/\text{mg}}^0 = -2,37 \text{ V}$, ale v roztoku 3% NaCl má tento potenciál hodnotu $E_{\text{mg}^{2+}/\text{mg}}^0 = -1,63 \text{ V}$, měřeno SCE [34]. Důvodem špatné odolnosti hořčíku a hořčíkových slitin je zaprvé špatná ochrana a neúplné pokrytí oxidové vrstvy a zadruhé galvanická a bimetalická koroze mohou být zapříčiněny příměsmi, jako jsou například $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ [35-38], AlMn [39], Al_8Mn_5 [40], Mg_{12}Nd [41] Mg_2Pb [42], atd., obzvláště, když jsou v kontaktu se železem, niklem nebo mědí [34]. Mechanismus působení těchto fází je uveden na příkladu fáze AlMn na Obr. 21.



Obr. 21: Důlková koroze pro hořčíkovou slitinu AM 60 [39] a jak je vidět, koroze se nachází okolo fáze AlMn.



Obr. 22: Morfologie důlkové koroze slitiny AM 60 v roztoku 3,5% NaCl [39], korozní důlky vznikly v okolí fáze AlMn.

Nukleace důlků u důlkové koroze může mít za následek tvorbu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a uvolňování vodíku podle reakcí:

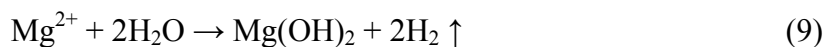
Anodická reakce



Katodická reakce



Celková reakce

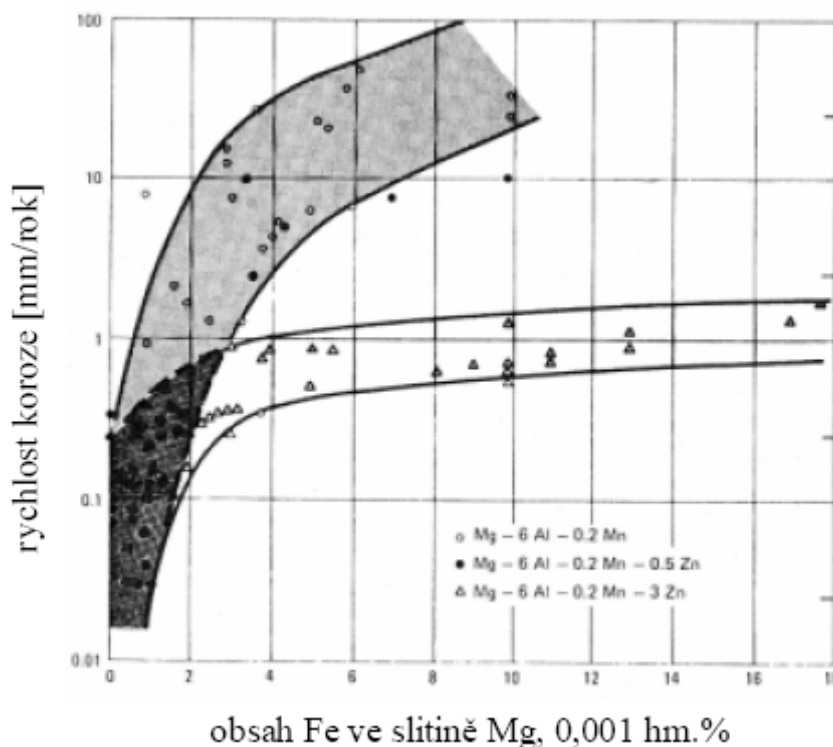


Fáze AlMn, která se vyskytuje ve slitině hořčíku má vyšší potenciál, než fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (Tab. 2). Z toho vyplývá, že fáze AlMn má hůře působí na slitinu hořčíku, než fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Např. korozní důlky ve slitině AM 60, ponořené v roztoku 3,5% NaCl, jsou způsobené spíše fází AlMn, než fází $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (Obr. 22) [44]. Podobný vliv můžeme očekávat od druhých fází slitin s jiným složením.

Tabulka č. 2: Korozní potenciál čistých fází, ponořených ve vodě ASTM D1384 (počáteční pH = 8,3) [43]

Fáze	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	Fáze	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$
Mg	-1,55	$\alpha 5\text{Al}$	-1,45
$\alpha 3\text{Al}$	-1,49	$\alpha 9\text{Al}$	-1,40
$\alpha 5\text{Al}_{0,5}\text{Zn}$	-1,43	$\beta 1\text{-Zn}$	-1,24
$\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$	-1,31	AlMn	-1,28

Kromě fází $Mg_{17}Al_{12}$ a $AlMn$, mají ještě nejvyšší katodický potenciál fáze bohaté na železo, především fáze $FeAl$ (Tab. 3) [37]. Je to jedna z nejškodlivějších katodických fází ve slitinách hořčíku. Důvodem jsou jejich potenciál a nízké vodíkové přepětí [34]. Značný význam příměsi železa je komentován i v práci [44] (Obr. 23).



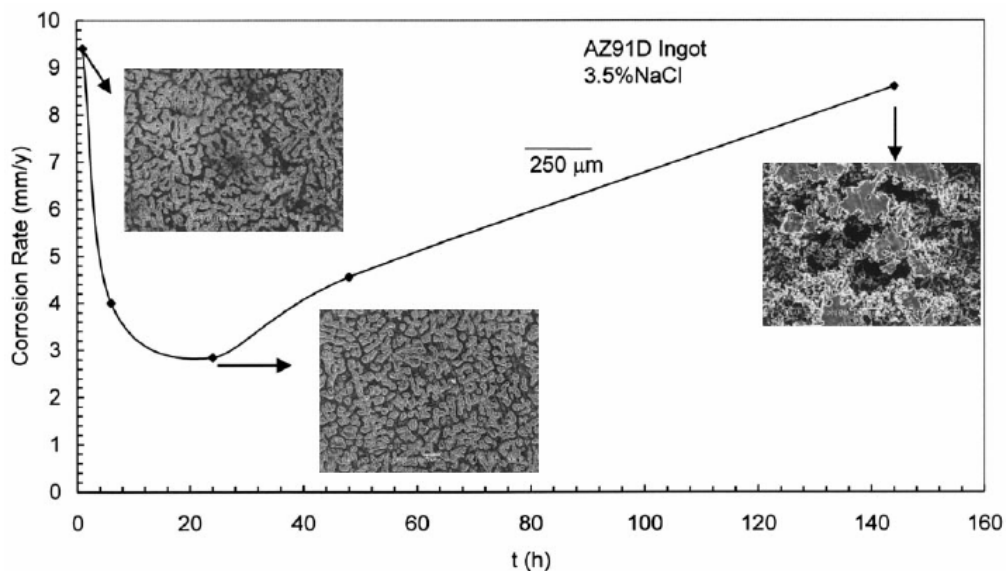
Obr. 23 Vliv obsahu zinku na vztah mezi obsahem železa a rychlostí koroze u slitiny $Mg-6Al-0,2Mn$ v 3% roztoku $NaCl$ [44].

Korozní potenciál se díky povrchovým reakcím po ponoření elektrody do roztoku změní. Stav po dvou hodinách pro jednotlivé fáze zachycuje Tab. 3.

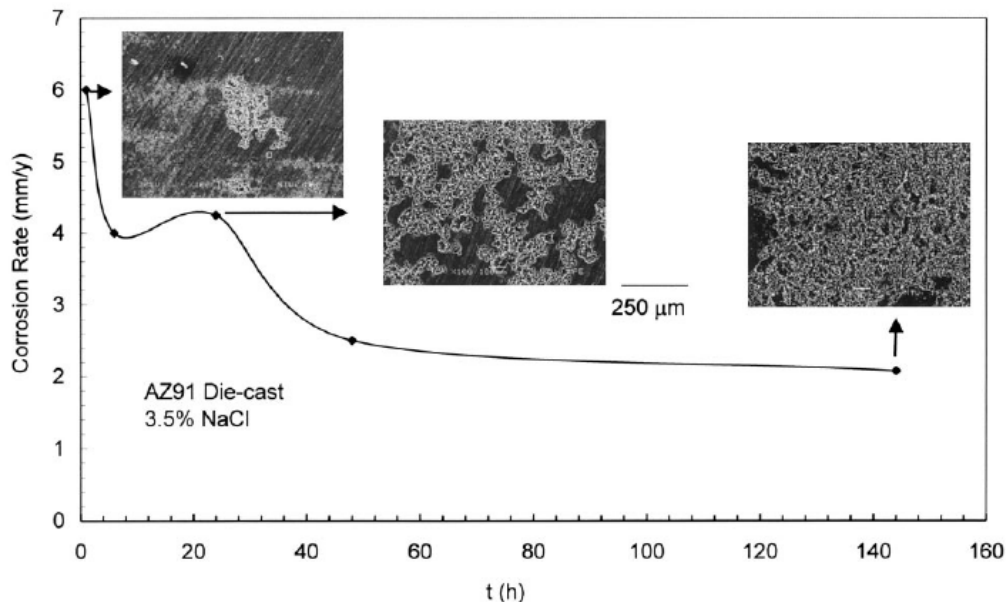
Tabulka č. 3: Charakteristické hodnoty korozního potenciálu hořčíku a běžných fází obsahujících hořčík, po 2 hodinách v odvzdušněném roztoku 5% $NaCl$, nasyceném $Mg(OH)_2$ ($pH = 10,5$) [37]

Fáze	φ_{corr}/V	Fáze	φ_{corr}/V
Mg	-1,65	Beta-Mn	-1,17
Mg_2Si	-1,65	Al_4MM	-1,15
Al_6Mn	-1,52	$Al_6Mn(Fe)$	-1,10
Al_4Mn	-1,45	$Al_6(MnFe)$	-1,00
Al_8Mn_5	-1,25	$Al_3Fe(Mn)$	-0,95
$Mg_{17}Al_{12}(\beta)$	-1,20	Al_3Fe	-0,74
$Al_8Mn_5(Fe)$	-1,20		

Ambat, Aung a Zhou [45] pozorovali korozi a elektrochemické chování slitiny AZ 91D, připravené tlakovým litím a odléváním, v roztoku 3,5% NaCl a pH 7,25. Experiment byl proveden: konstantním ponorem, pozorováním in-situ a elektrochemickou polarizací. Bylo prokázáno rozdílné korozní chování primární α -fáze, eutektické α -fáze a β -fáze. Pokud je obsah hliníku menší než 8%, podléhají tyto slitiny snáze koroznímu napadení. Proto je β -fáze, díky vyššímu obsahu hliníku, stabilnější, než α -fáze. Slitina tlakovým litím má menší zrna a jemnější β -fázi, než slitina připravená odléváním. Díky tomu byla sledovaná korozní rychlost u slitiny připravené tlakovým litím nižší korozní rychlost a lepší pasivační schopnost.



Obr. 24 Korozní rychlost slitiny AZ 91D (litá gravitačně) [45].



Obr. 25 Korozní rychlost slitiny AZ 91D (připravená tlakovým litím) [45].

Z oboru technologie povrchových úprav zmiňme alespoň perspektivní postup navržený Zhangem a kol. [46]. Jedná se o stříkání hliníkového prášku za studena (míněno pod bodem tání) rychlostí blízcí se rychlosti zvuku. Tímto způsobem je povrch hořčíku mechanicky obohacen hliníkem a při následném žihání dojde k metalurgické reakci a vzniku intermetalických slitin $Mg_{17}Al_{12}$ (β - fáze) a Mg_2Al_3 (γ -fáze) na povrchu substrátu. Tyto vrstvy vykazují lepší mikromechanické vlastnosti vedoucí ke snížení modulu pružnosti a zvýšení

nanointentační tvrdosti hořčíkových slitin. V kombinaci s jejich vylepšenou korozní odolností je zřejmé, že se mohou vrstvy β - fáze a γ -fáze používat pro ochranu hořčíkových slitin. V porovnání s dosud uplatňovanými postupy shrnutými např. v přehledovém článku [47] se jedná o značný pokrok. Po zavedení směrnice [48] EU 2002/95/ES (tzv. RoHS) byly oblíbené chromátové povlaky nahrazovány fosfát-manganistanovým systémem [49]. Nevýhodou těchto povlaků je jejich krystalická struktura spojená vždy s určitou porozitou. Systém ochrany založený na povrchovém vytvoření odolných intermetalik tedy působí velice perspektivně.

3 Cíle práce

Práce si klade za cíl stanovit kvantitativní charakteristiky ponorových zkoušek slitiny AZ 91 a to včetně stanovení statistického popisu chyb stanovení, rozptylu výsledků, ověření správnosti postupů na základě normativních předpisů a následně konfrontací s údaji publikovanými v odborném tisku. Z konkrétních výstupů je předpokládáno zejména:

- Stanovení křivky rozpouštění korozních produktů v lázni dle ČSN ISO 8407 [51],
- Stanovení spolehlivosti získaných údajů (Q-test, absolutní a relativní chyby),
- Získání křivky korozní rychlosti slitiny AZ 91 v 3,0% roztoku NaCl a její konfrontace s publikovanými výsledky, např. [45],
- Získání křivky korozní rychlosti v užitkové vodě a destilované vodě,
- Metalografická analýza charakteru a hloubky průniku koroze v závislosti na čase a korozním prostředí.

4 Experimentální část

4.1 Pomůcky

Běžné laboratorní sklo, SiC brusné kotouče 60-1200 (Hermes), kotouč DP Mol (Struers), diamantová pasta 1 μm (Urdiamant), bruska MTH-1031 (MTH Hrazdil), metalografický mikroskop Neophot 21 (Zeiss), digitální fotoaparát Olympus C-3000, analytické váhy (Sartorius), vařič 310990010 (ETA), pilka na železo, razníky, ultrazvuková lázeň Kraintek 5, lis MTH Standard 30 (MTH Hrazdil), pH metr GMH 3530 (Greisinger), kalomelová elektroda 710-101G, Metex M-3660D, fén Shower 2000 (Elite).

4.2 Chemikálie

Destilovaná (deionizovaná) voda (FCH VUT v Brně),
užitková voda (BVK, po ohřevu kotlem FCH),
ethanol (96%, Lihovar Kolín),
izopropanol (čistý, Lach-Ner),
chlorid sodný (čistý, Lachema),
oxid chromový (čistý, Lach-Ner),
chroman draselný (min. 99%, Lach-Ner),
dusičnan stříbrný (min. 99,8%, Lach-Ner),
bakelit se skelnými vlákny (MTH Hrazdil).

4.3 Materiál

Použitým materiálem byla gravitačně odlitá slitina AZ 91 bez tepelné úpravy (Kovolit Modřice). Prvková analýza (Tab. 4) byla provedena na přístroji Spectrumat GDS 750 (optická emisní spektroskopie s doutnavým výbojem) na FSI VUT v Brně.

Hustota této slitiny činí $\rho = 1,8198 \text{ g.cm}^{-3}$ [33].

Tabulka č. 4: Použitá slitina hořčíku

Obsah prvků ve vzorku		
Al [%]	Zn [%]	Mn [%]
8,90	0,68	0,20

4.4 Charakterizace korozních prostředí

Korozní experimenty byly prováděny při 23 °C v deionizované vodě ($0,04 \mu\text{S.cm}^{-1}$), v užitkové vodě po jejím ochlazení (analýza zdrojové vody je uveden v Tab. 5) a v 3,0% roztoku NaCl v uvedené deionizované vodě.

Tabulka č. 5: Analýza zdrojové vody [50]

Fyzikálně-chemické ukazatele	jednotky	limit dle vyhlášky	Vodojem
		MZČR č. 252/2004 Sb.	Palackého vrch
Barva	mg Pt/l	20	6
Zákal	NTU	5	0,7
Železo	mg/l	0,2	0,02
pH		6,5-9,5	7,17
Celková tvrdost	oDH	11,2-19,6	16,7
Celková tvrdost	oF	20-35	29,9
Celková tvrdost	mmol/l	2-3,5	2,99
Amonné ionty	mg/l	0,5	<0,01
Dusičnany	mg/l	50	40,0
Dusitany	mg/l	0,5	<0,012
Chloridy	mg/l	100	21,2
CHSK - Mn	mg/l	3	0,32
Volný chlor	mg/l	0,3	0,03
Vodivost	mS/m	125	51,1
Mikrobiologické ukazatele			
Koliformní bakterie	KTJ/100ml	0	0
Enterokoky	KTJ/100ml	0	0

Naměřené hodnoty pH všech tří prostředí při teplotě 23 °C jsou uvedeny v Tab. 6. Naměřené hodnoty korozního potenciálu slitiny AZ 91 v těchto prostředích proti kalomelové elektrodě (SCE, 0,242 V, proti SHE) jsou uvedeny v Tab. 7.

Tabulka č. 6: pH korozních prostředí

Vzorek	pH
Užitková voda	8,38
Destilovaná voda	5,44
3 % NaCl	6,48

Tabulka č. 7: Korozní potenciál slitiny AZ 91 v korozních prostředích

Vzorek	E_{corr} [V]	Odchylka [\pm]
Užitková voda	-1,91	0,02
Destilovaná voda	-1,46	0,02
3 % NaCl	-1,68	0,02

4.5 Postupy

4.5.1 Příprava vzorků

Povrch vzorku ve tvaru kvádrů byl nejprve vybroušen brousícími kotouči, v pořadí 60, 280 a 600 (smáčedlem byla voda). Rychlost broušení byla 400 otáček/minutu. Poté byla na vzorky vyražena čísla a byly změřeny velikosti stran pomocí posuvného měřidla a byl vypočten obsah povrchu vzorku S . Takto upravený vzorek byl opláchnut vodou a vložen do odmašťovací lázně (saponát s vodou, 1:2) a tato lázeň byla vložena na 2 minuty do ultrazvukové lázně. Po odmaštění byl vzorek důkladně opláchnut vodou a ethanolem. Poté byl důkladně osušen proudem teplého vzduchu a zvážen na analytických vahách (hmotnost m_1).

4.5.2 Stanovení doby čištění korozních produktů

V závislosti na povaze korozního produktu i na povaze slitiny je třeba stanovit optimální dobu čištění podle normy ČSN ISO 8407 [51]. Důvodem je skutečnost, že čisticí činidlo obvykle v malé míře napadá i podkladový kov. Úbytek hmotnosti podkladového kovu pro daný interval čištění je třeba při analýze korozního úbytku odečíst v případě, že hodnota směrnice rychlosti snižování hmotnosti je řádově srovnatelná pro korozní produkt a samotnou slitinu.

Pro kontrolu správného postupu čištění vzorku od korozních produktů byl jeden vzorek ponořen 48 hodin v roztoku 3,0% NaCl a druhý vzorek byl pouze vybroušen, shodně s výše uvedeným postupem, až brusným kotoučem 600 (nezkorodovaný). Po té byly oba vzorky vystaveny působení čisticího roztoku a byla sledována závislost jejich hmotnosti na délce působení roztoku. Celková doba činila 180 s, jednotlivé intervaly činily 30 s (Tab. 9).

4.5.3 Ponorová korozní zkouška

Po zvážení byl vzorek upevněn na izolovaném drátě a vložen do roztoku (3% NaCl, destilovaná voda, nebo teplá užitková voda), viz. Obr. 17, po stanovenou dobu t (1 hodina, 8 hodin, 2 dny, nebo 7 dní). Po uplynutí stanovené doby byl vzorek vyjmut z roztoku a zdokumentován fotoaparátem, poté byl opláchnut vodou a ethanolem. Pro odstranění korozních produktů byl použit modifikovaný čisticí roztok [51]- 15% oxidu chromového, s přísadkou 5 g chromanu stříbrného. Chroman stříbrný byl připraven reakcí dusičnanu stříbrného a chromanu draselného s následnou dekantací. Teplota roztoku činila 90 – 100°C, optimální doba čištění byla stanovena na 60 sekund. Po odstranění korozních produktů byl vzorek důkladně opláchnut vodou a ethanolem, důkladně osušen proudem teplého vzduchu a zvážen na analytických vahách (hmotnost m_2). Rychlost koroze byla stanovena podle vztahu

$$v_{corr} \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \rho \cdot t} \cdot h_r \text{ [mm.rok}^{-1}\text{]}, \quad (10)$$

kde faktor h_r udává počet hodin v roce (8760).

4.5.4 Stanovení chyby měření

Pokusy se vzorkem, ponořeným 1 hodinu byly provedeny šestkrát (Tab. 12), aby mohla být zjištěna průměrná hodnota korozní rychlosti v daných prostředích a směrodatná odchylka tohoto průměru. Ke zjištění zda není některá z hodnot zatížená chybou (není odlehlá) byl použit Q – test (Tab. 10).

4.5.5 Metalografická analýza

Vizuálním prozkoumáním povrchu vzorku byly vybrány zkorodované oblasti a v tomto místě byl veden řez pilkou na železo. Poté byl vzorek zalisován do bakelitu se skelnými vlákny a broušen brousícími kotouči, v pořadí 60, 280, 600, 800 a 1200. Rychlost broušení byla 300 otáček/minutu. Poté byl vzorek leštěn na leštícím kotouči DP Mol, na kterém byla nanesená diamantová pasta 1 μm (smáčedlem byl izopropanol). Rychlost leštění byla 150 otáček/minutu. Takto upravený vzorek byl ponořen do předem připraveného leptadla (0,4 g kyseliny pikrové; 0,7 ml destilované vody; 0,3 ml kyseliny octové a 40 ml ethanolu) na předem stanovenou dobu. Po uplynutí této doby byl vzorek opláchnut vodou, poté ethanolem a důkladně osušen. K ohodnocení účinků koroze byl použit optický mikroskop (všechny vzorky byly dokumentovány při zvětšení 400 krát, některé při zvětšení 1000 krát a 50 krát). Přenos snímků do paměti PC byl proveden pomocí software Olympus Camedia Master.

Hloubka korozního napadení byla měřena pomocí okulárového rastru. Přesnost odečtu je dána velikostí dílku, 2,8 μm /dílek při zvětšení 400x, 1,1 μm /dílek při zvětšení 1000x a 22,5 μm /dílek při zvětšení 50x.

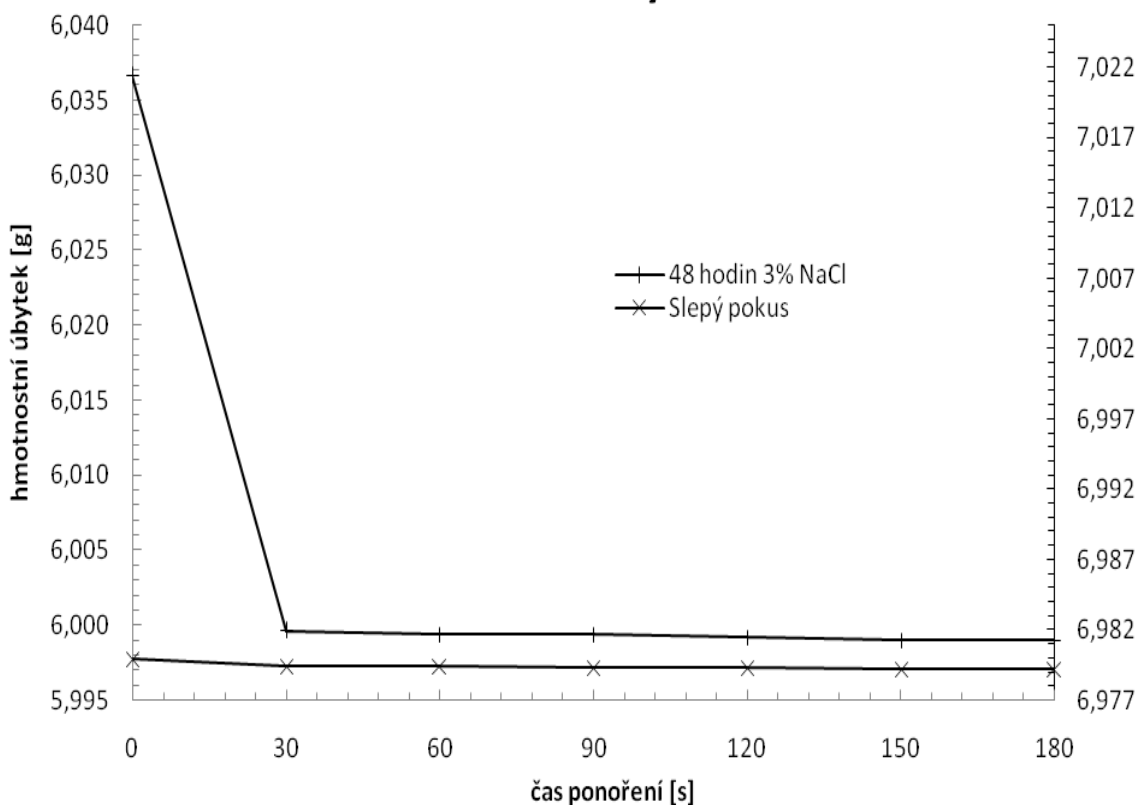
5 Výsledky

5.1 Stanovení doby čištění

Tabulka č. 9: Hmotnostní úbytek vzorku ponořeného 48 hodin v roztoku 3% NaCl a neponořeného (čistého) vzorku v čistícím roztoku

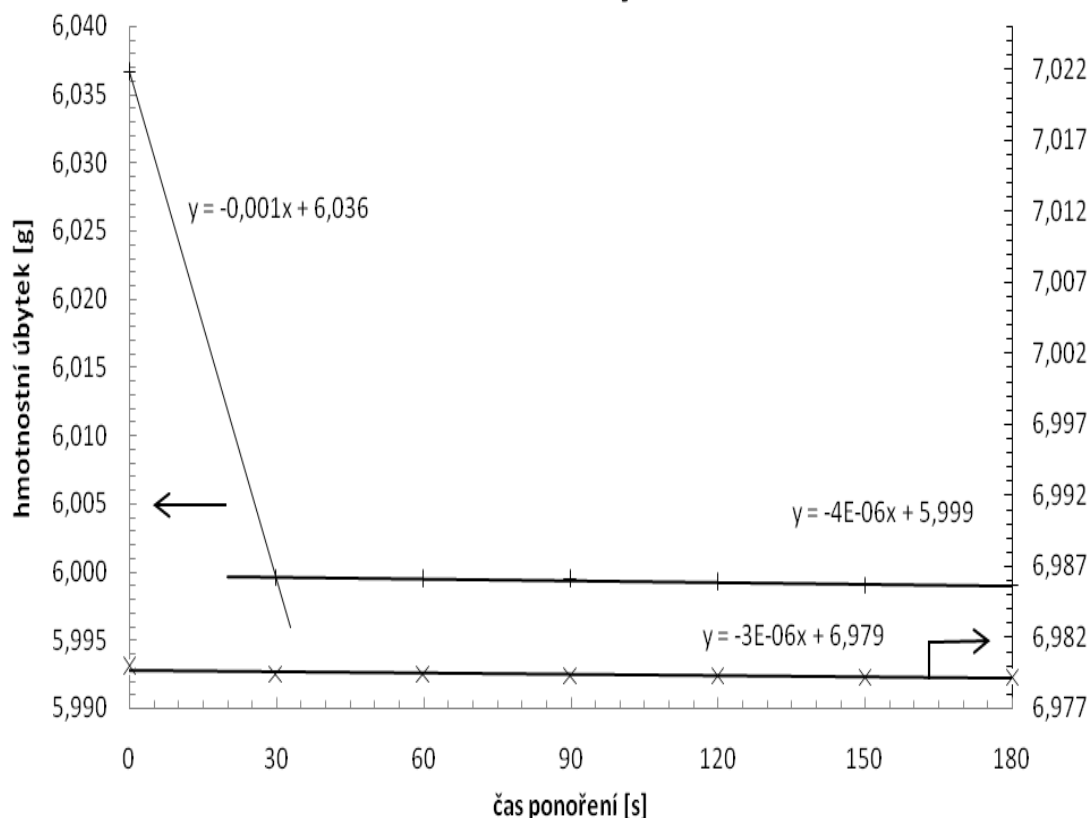
Úbytek hmotností [g]			
Čas [s]	Ponory	3% NaCl	Nezkorodovaný
0	0	6,0366	6,9799
30	1	5,9996	6,9794
60	2	5,9994	6,9794
90	3	5,9994	6,9793
120	4	5,9992	6,9793
150	5	5,9990	6,9792
180	6	5,9990	6,9792

Stanovení křivky čištění



Graf č. 1: Stanovení křivky čištění pro vzorek ponořený 48 hodin v roztoku 3% NaCl a nezkorodovaný vzorek (slepý pokus).

Stanovení křivky čištění



Graf č. 2: Časová závislost úbytku hmotnosti v závislosti na čase pro stanovení křivky čištění.

5.2 Stanovení chyby měření

Stanovení chyby bylo provedeno postupem popsáním v odstavci 4.5.4. Zpracování Q-testu bylo provedeno podle postupu uvedeného v literatuře [52].

Tabulka č. 10: Q-test pro korozní rychlost [$\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$] v jednotlivých prostředích po 1 hodině expozice

Užitková voda	Q-test	Destilovaná voda	Q-test	roztok 3% NaCl	Q-test
1,95		1,82		4,34	
2,05	0,21	1,90	0,11	4,46	0,16
2,15	0,21	1,95	0,07	4,55	0,12
2,25	0,21	2,10	0,20	4,67	0,16
2,40	0,32	2,36	0,34	4,77	0,13
2,42	0,04	2,58	0,29	5,09	0,43

Výpočet hodnot Q-testu :

$$Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (11)$$

Tabulka č. 11: Tabulka Q-testu [52]

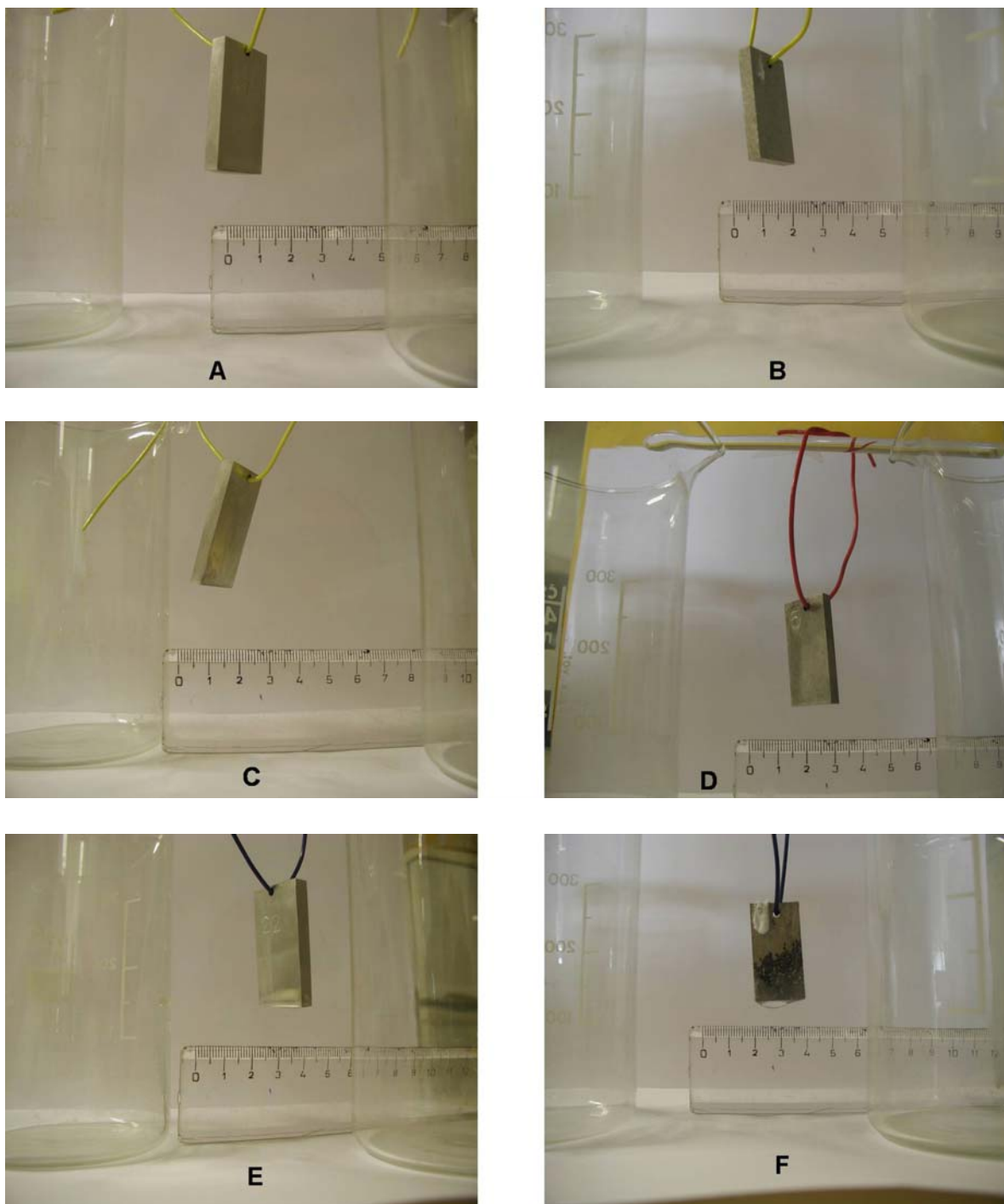
n	(1- α)	
	0,95	0,99
3	0,941	0,988
4	0,765	0,889
5	0,642	0,760
6	0,560	0,698
7	0,507	0,637
8	0,468	0,590

Tabulka č. 12: Průměr korozní rychlosti pro 1 hodinu

Rychlost koroze [mm·rok ⁻¹]		
Užitková voda	Destilovaná voda	3% NaCl
1,95	1,82	4,34
2,05	1,90	4,46
2,15	1,95	4,55
2,25	2,10	4,67
2,40	2,36	4,77
2,42	2,58	5,09
Průměr [mm·rok ⁻¹]		
2,2	2,1	4,7
Směrodatná odchylka [mm·rok ⁻¹]		
0,2	0,3	0,2
Relativní chyba [%]		
9	14	4

5.3 Rychlost koroze

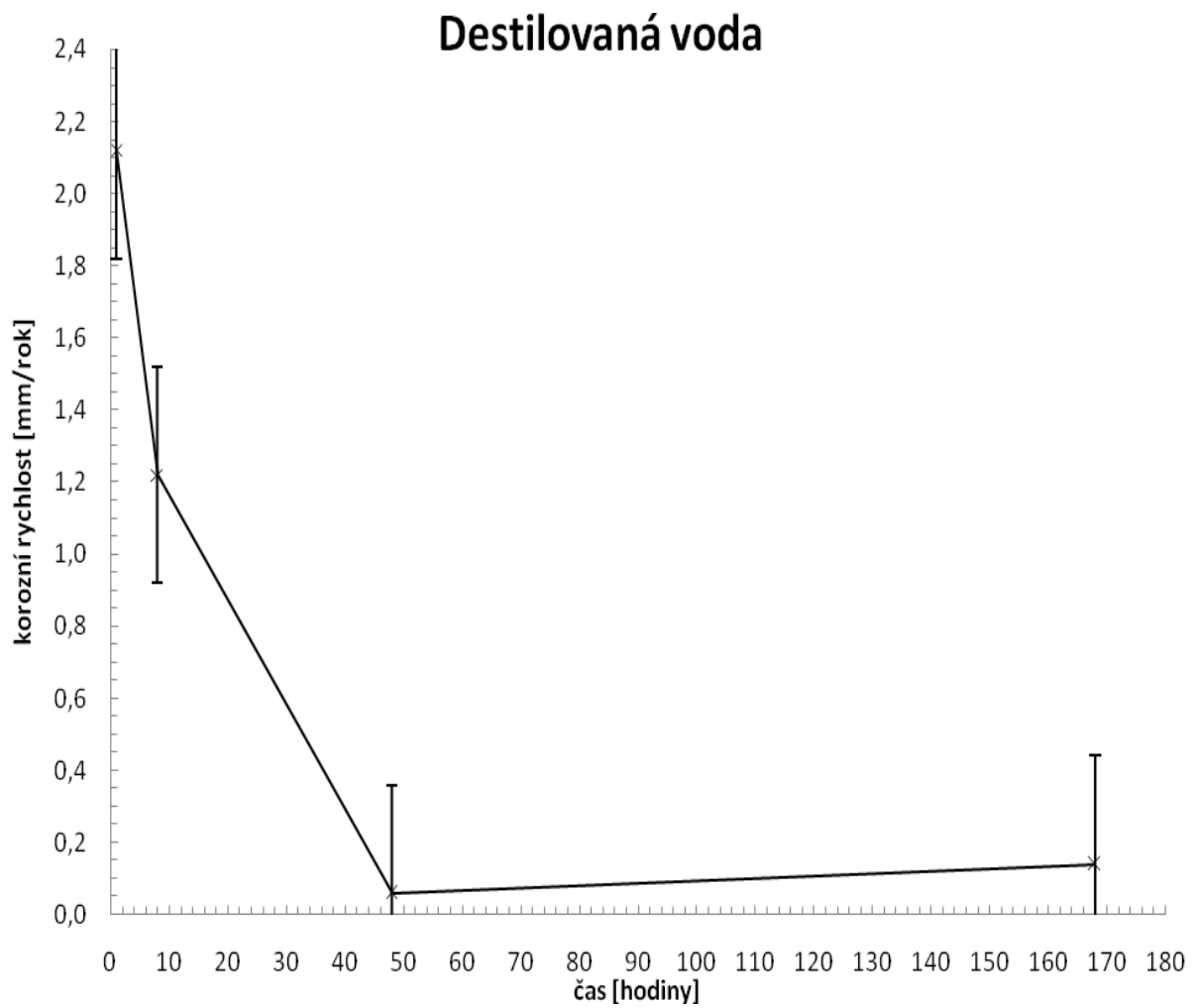
Na Obr. 26 jsou představeny vzorky vytažené z korozních prostředí (neupravené). Rychlosti koroze jsou uvedeny v Tab. 15 – 17 a graficky jsou znázorněny v grafech č. 3 – 5.



Obr. 26 Vzorky vytažené z korozního prostředí užitkové vody- a) 1 hodina, b) 168 hodin, korozního prostředí destilované vody- c) 1 hodiny, d) 168 hodin a z korozního prostředí roztoku 3,0% NaCl.

Tabulka č. 15: Rychlost koroze v destilované vodě

Destilovaná voda	
čas [hod.]	korozní rychlost [mm·rok ⁻¹]
1	2,12
8	1,22
48	0,06
168	0,14

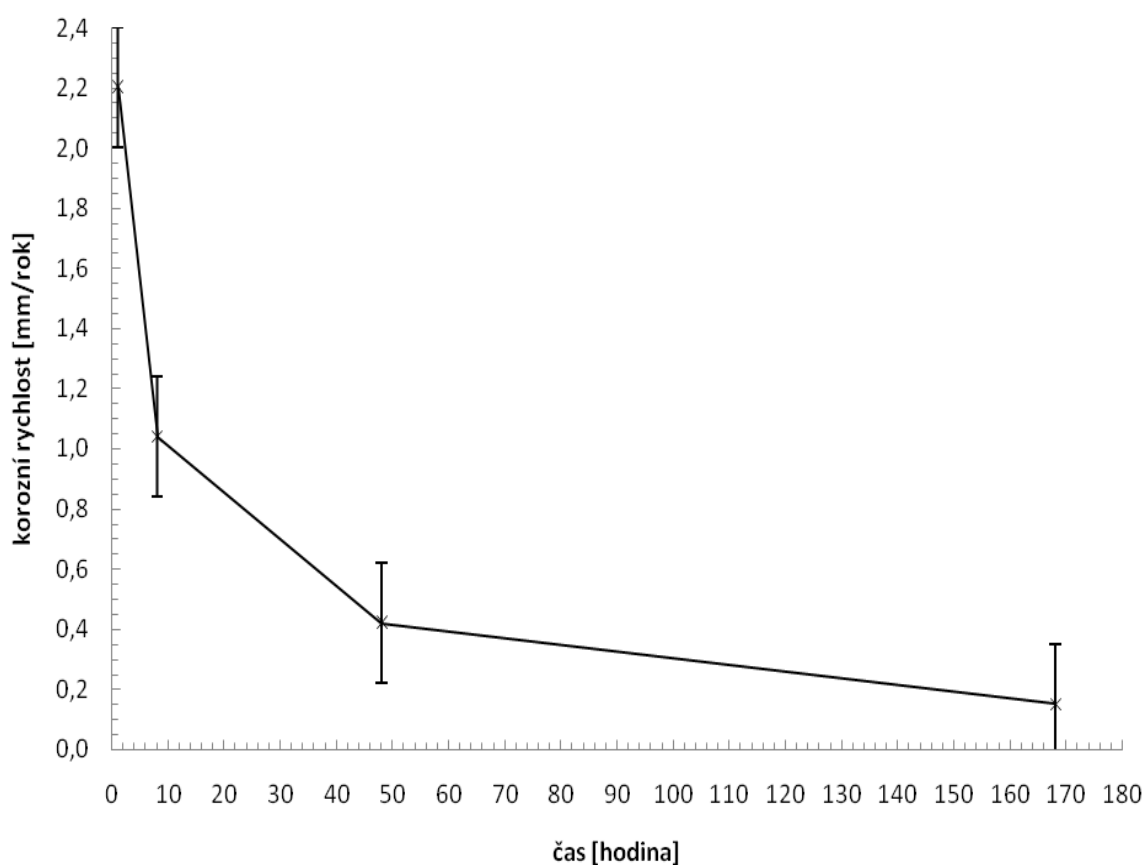


Graf č. 3: Korozní rychlost v závislosti na čase v destilované vodě.

Tabulka č. 16: Rychlost koroze v užitkové vodě

Užitková voda	
čas [hod.]	korozní rychlost [mm·rok ⁻¹]
1	2,20
8	1,04
48	0,42
168	0,15

Užitková voda

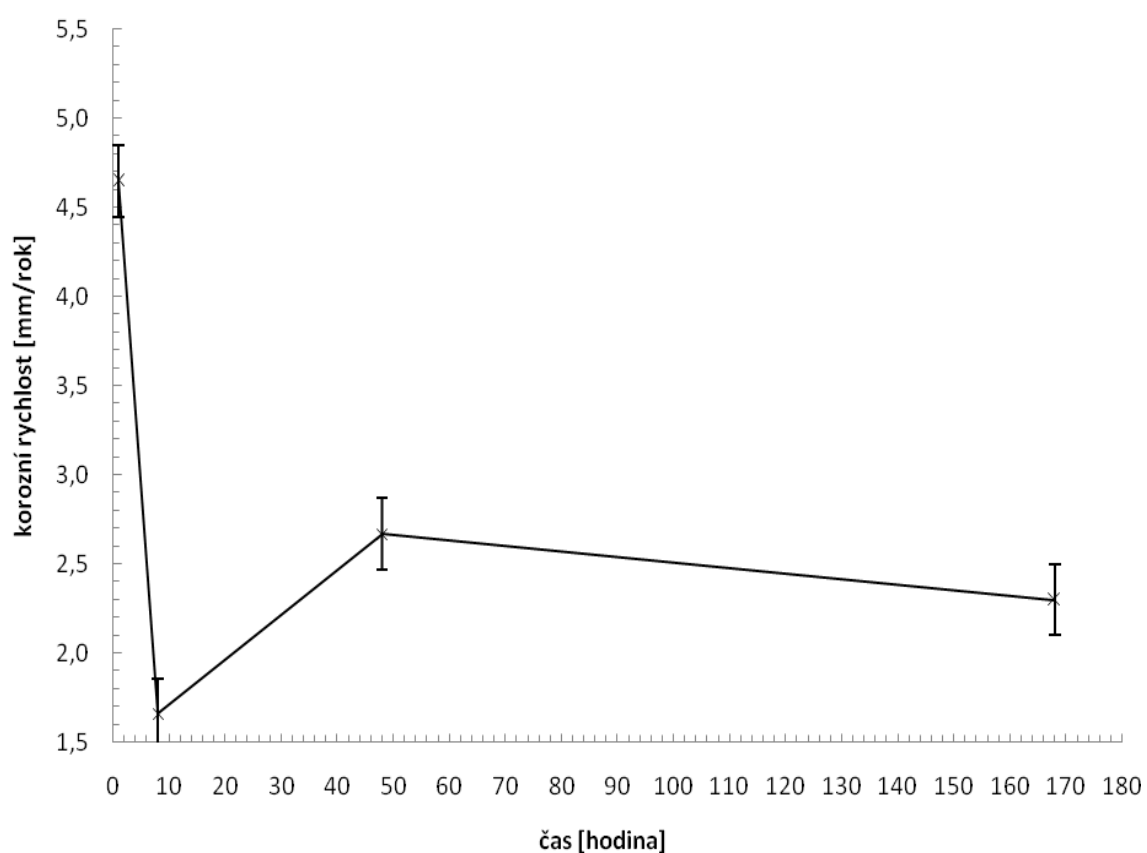


Graf č. 4: Korozní rychlost v závislosti na čase v užitkové vodě.

Tabulka č. 17: Rychlost koroze v roztoku 3,0% NaCl

3,0% roztok NaCl	
čas [hod.]	korozní rychlost [mm·rok ⁻¹]
1	4,65
8	1,66
48	2,67
168	2,30

3,0% roztok NaCl



Graf č. 5: Korozní rychlost v závislosti na čase v roztoku 3,0% NaCl.

5.4 Metalografie

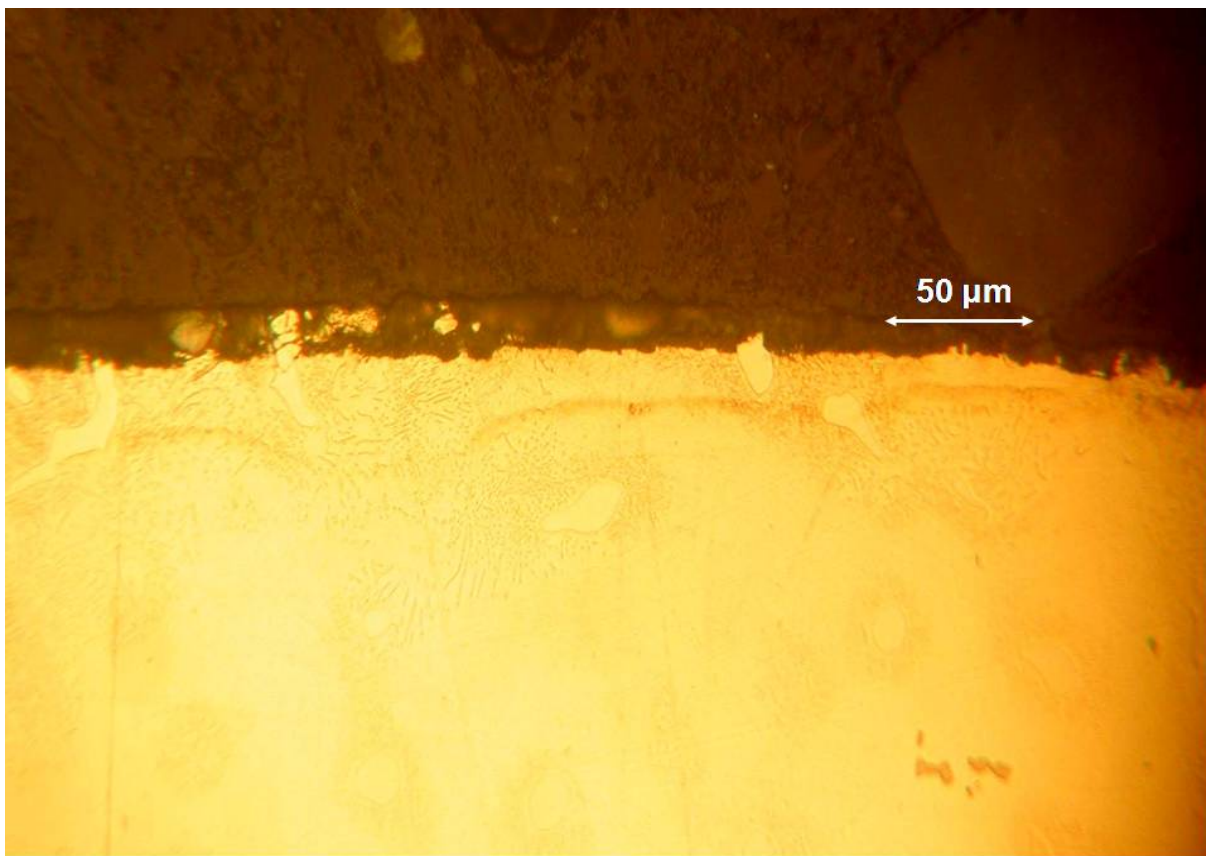
V této části jsou komentovány výbrusy vzorků po 1 a 168 hodinách koroze. Všechny pořízené snímky (tedy i z ostatních délek korozních expozií) jsou uvedeny v příloze 1.

5.4.1 Vzorky po 1 hodině koroze

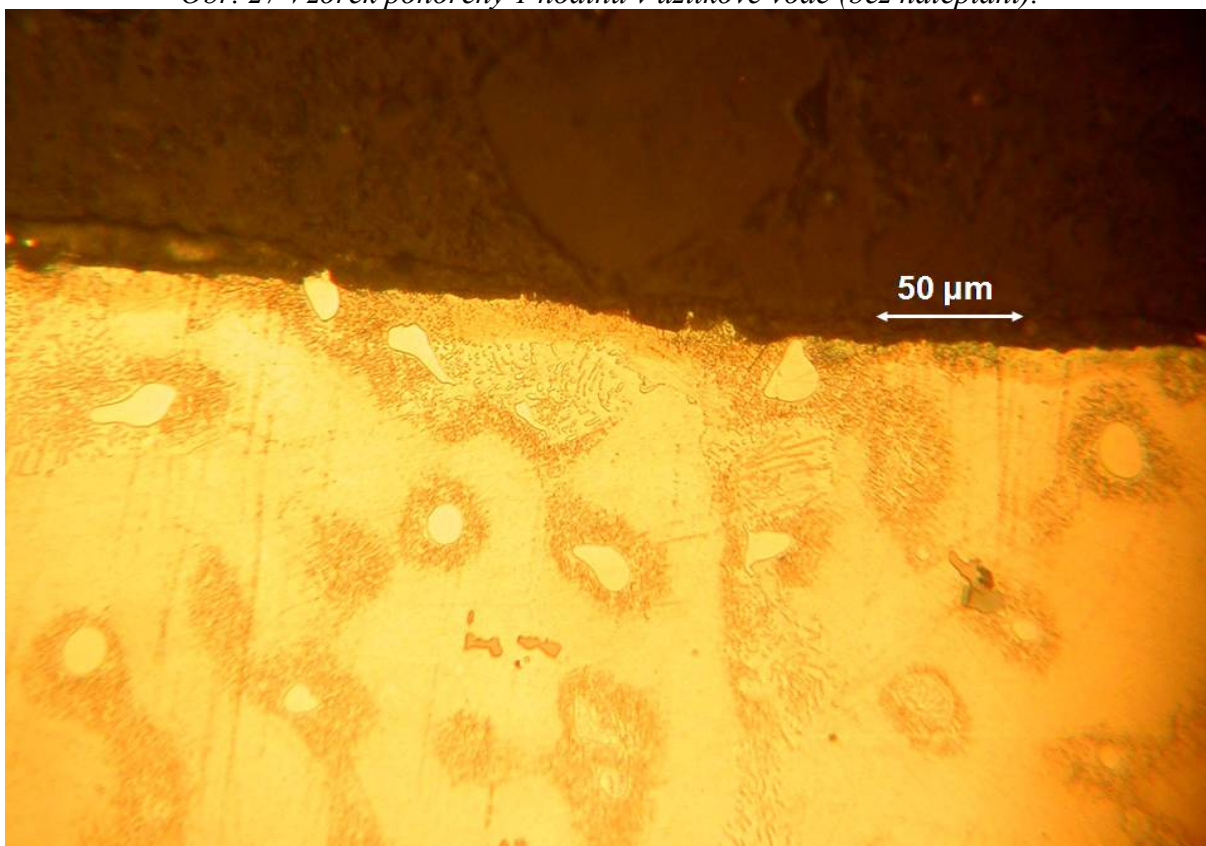
Na Obr. 27 je uveden výbrus povrchu vzorku po 1 h v užitkové vodě. Nepatrné zvýraznění struktury je dáno nedopatřením způsobeným použitím ethanolu při leštění. Je patrná cca 20 μm rovnoměrná tlustá vrstva korozních zplodin. Na obr. 28 je znázorněno totéž místo po vyvolání struktury. Neuvažujeme-li povrchovou vrstvu vytvořenou na povrchu, jedná se o prakticky původní, nenarušený stav struktury slitiny AZ 91.

Na Obr. 29 a 30 jsou uvedeny a nenaleptaný resp. naleptaný výbrus vzorku exponovaného 1h v destilované vodě. Popis struktury je stejný jako v předchozím případě, chybí však povrchová korozní vrstva.

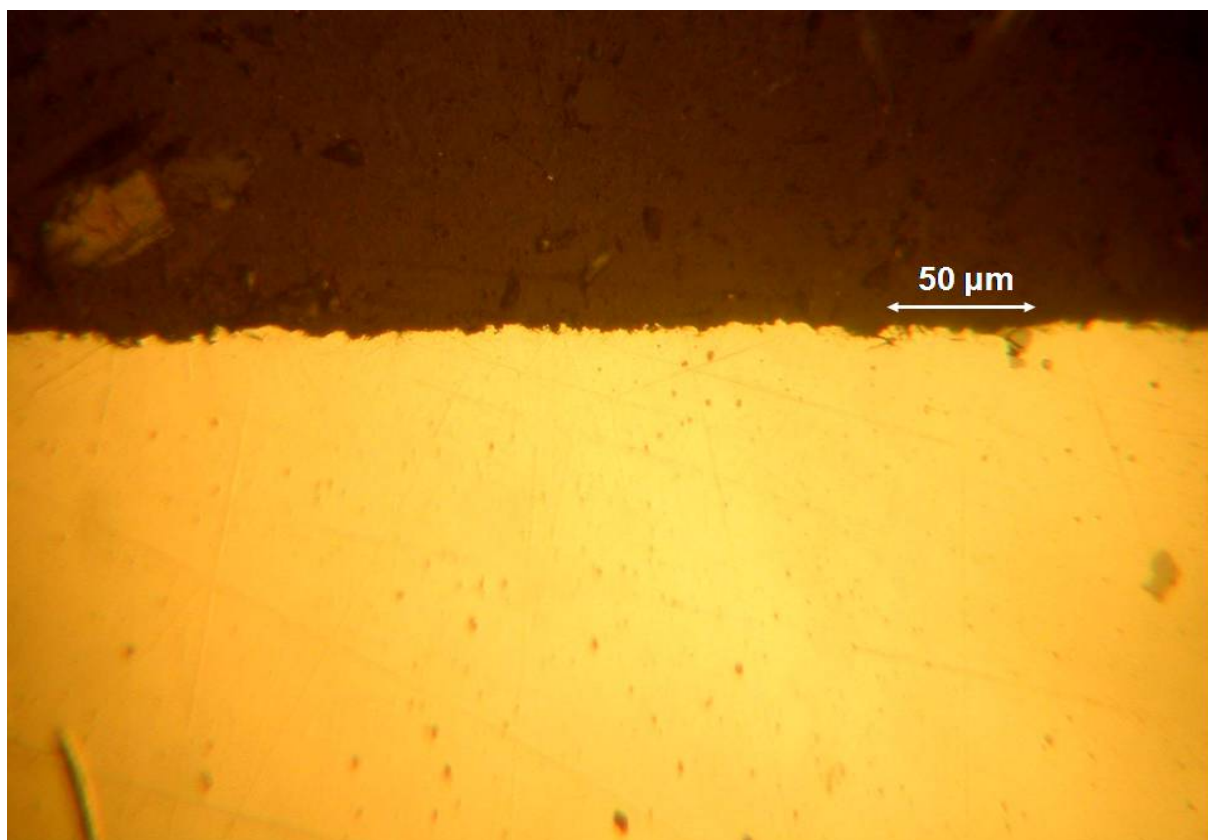
Na Obr. 31 a 32 jsou uvedeny a nenaleptaný resp. naleptaný výbrus vzorku exponovaného 1h v 3,0% roztoku NaCl. Snímek je pořízen při zvětšení 1000x. Je dobře patrné bodové korozní napadení napadení zasahující do hloubky cca 60 μm .



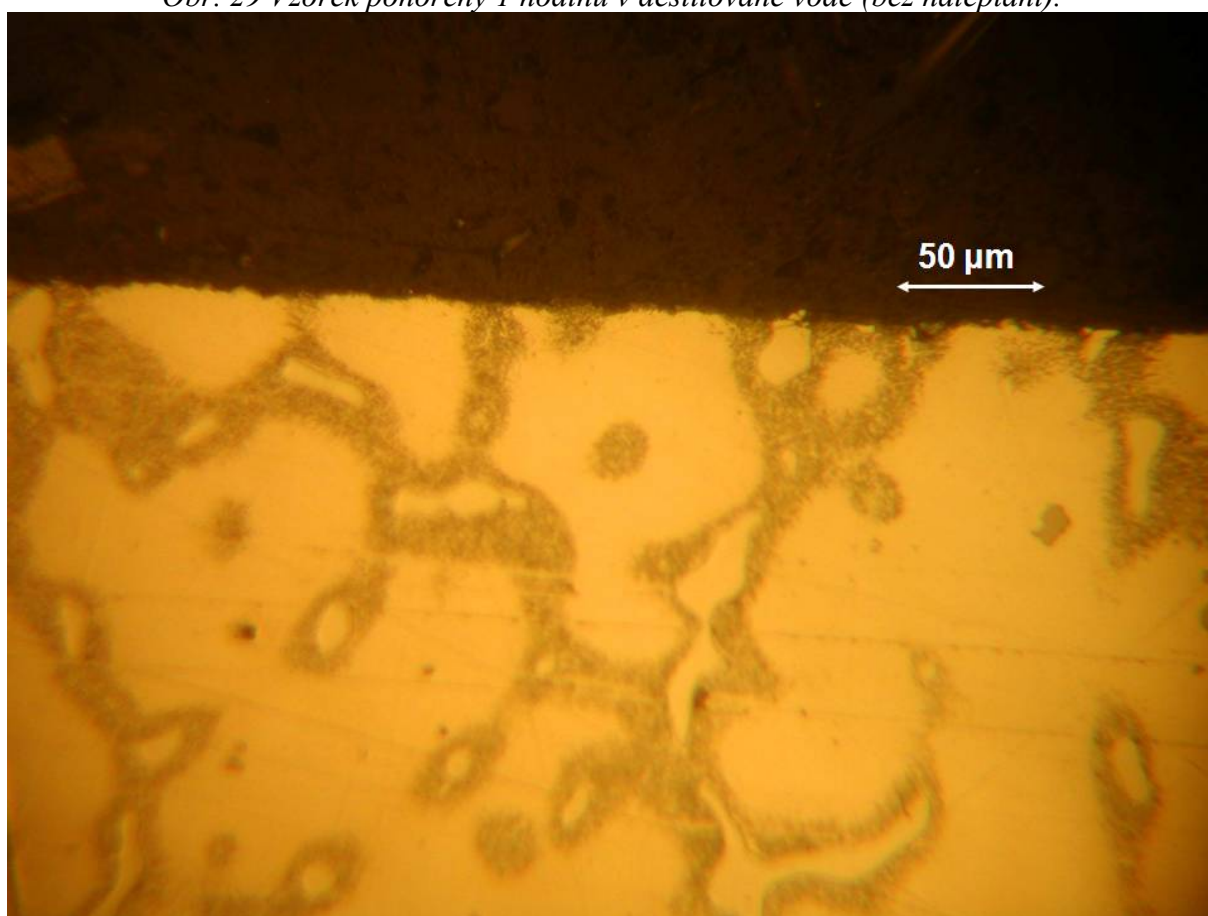
Obr. 27 Vzorek ponořený 1 hodinu v užitkové vodě (bez naleptání).



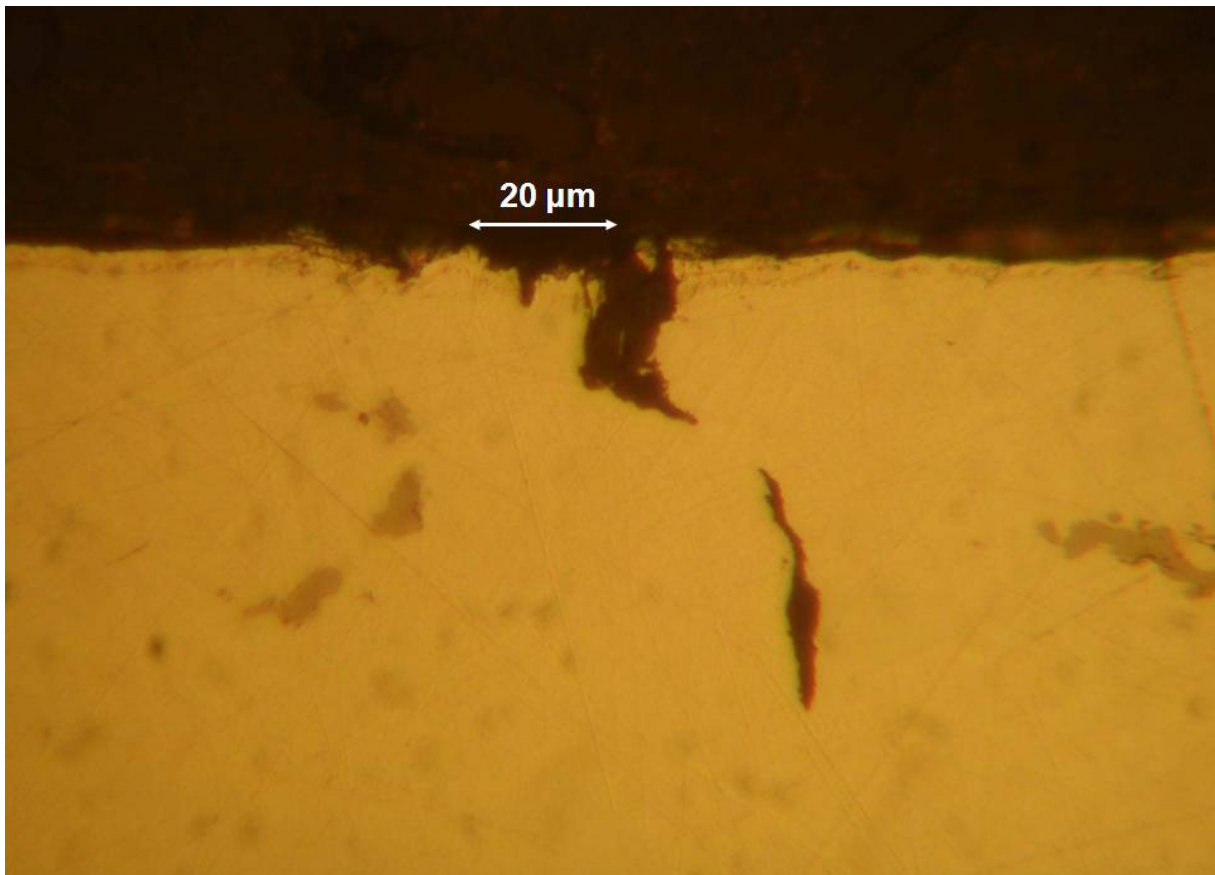
Obr. 28 Vzorek ponořený 1 hodinu v užitkové vodě (leptáno roztokem kyseliny pikrové- viz. odstavec 4.5.5).



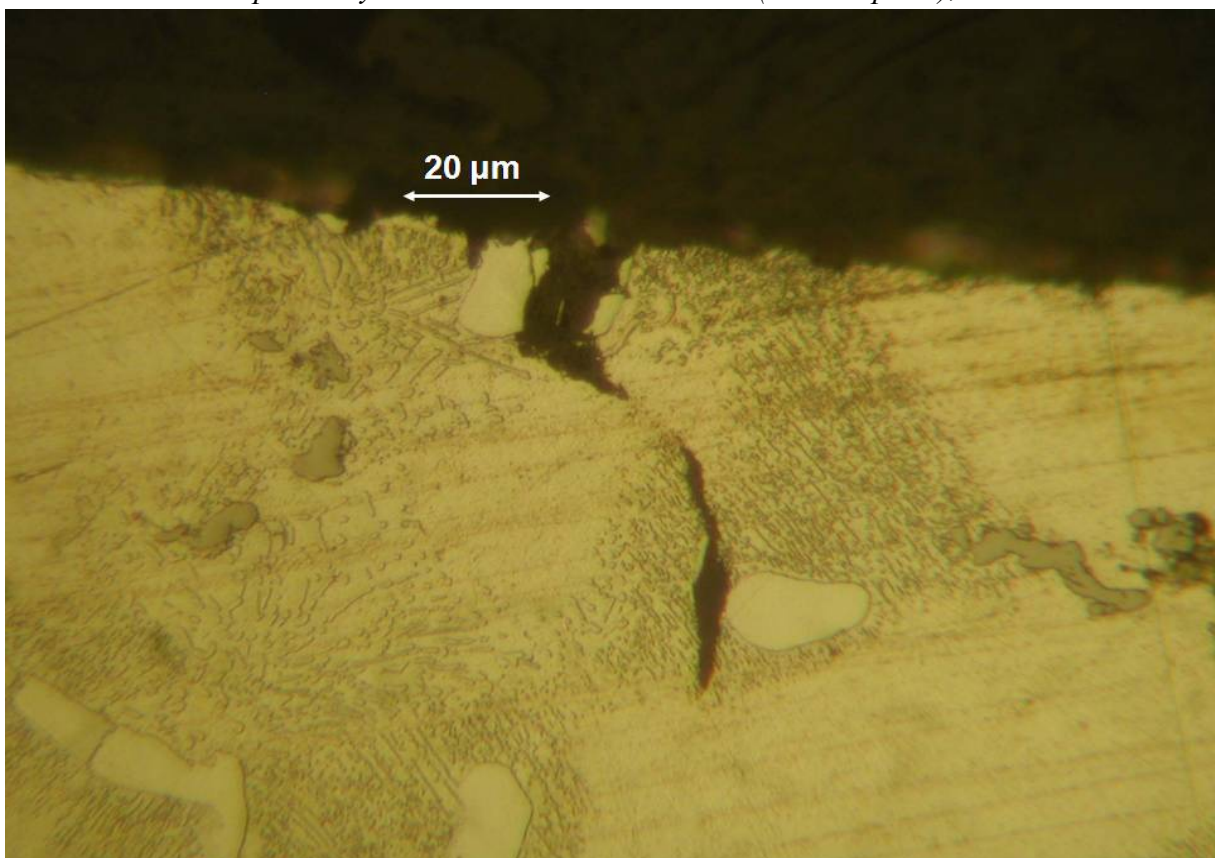
Obr. 29 Vzorek ponořený 1 hodinu v destilované vodě (bez naleptání).



Obr. 30 Vzorek ponořený 1 hodinu v destilované vodě (leptáno roztokem kyseliny pikrové).



Obr. 31 Vzorek ponořený 1 hodinu v roztoku 3% NaCl (bez naleptání), zvětšeno 1000x.



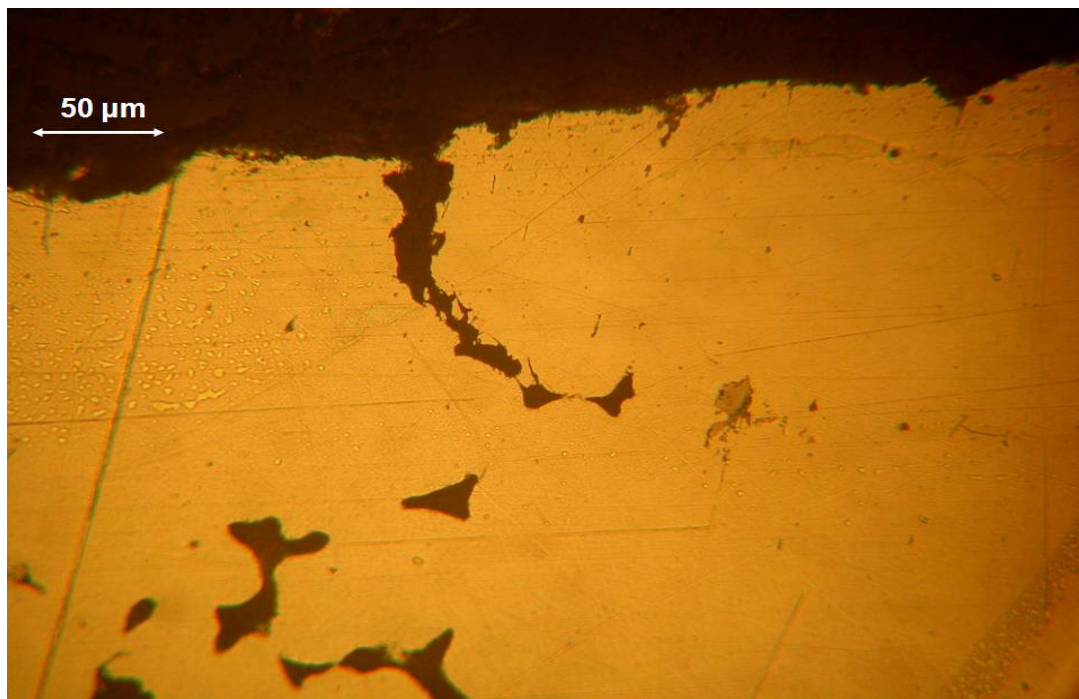
Obr. 32 Vzorek ponořený 1 hodinu v roztoku 3% NaCl (leptáno roztokem kys. pikrové), zvětšeno 1000x.

5.4.2 Vzorky po 168 hodinách koroze

Na obr. 33 je uveden výbrus povrchu vzorku po 168 h v užitkové vodě. Na obr. 34 je znázorněno prakticky totéž místo po vyvolání struktury.

Na obr. 35 a 36 jsou uvedeny a naleptaný a naleptaný výbrus vzorku exponovaného 168 h v destilované vodě. Obrázky zobrazují prakticky totéž místo.

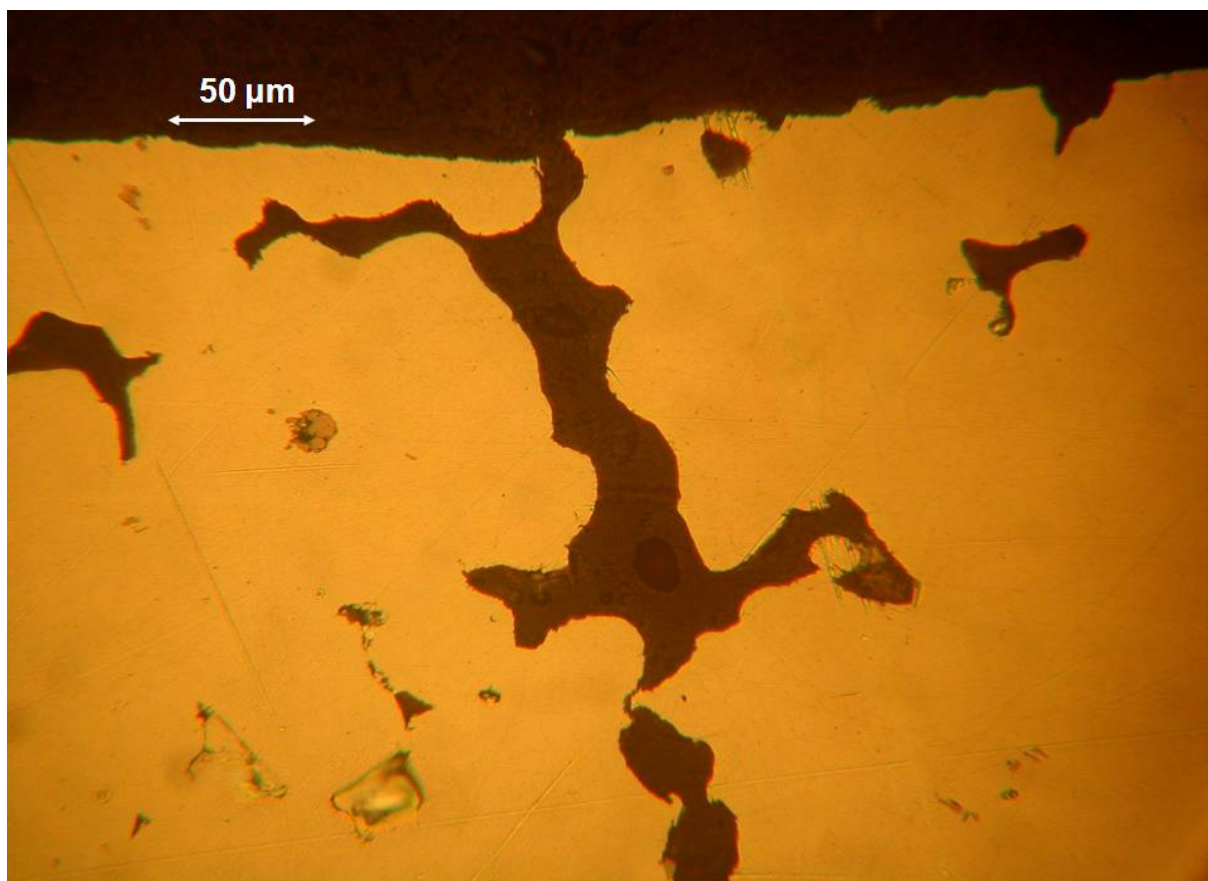
Na obr. 37 a 38 jsou uvedeny a naleptaný resp. naleptaný výbrus vzorku exponovaného 168 h v 3,0% roztoku NaCl. Obrázky zobrazují prakticky totéž místo.



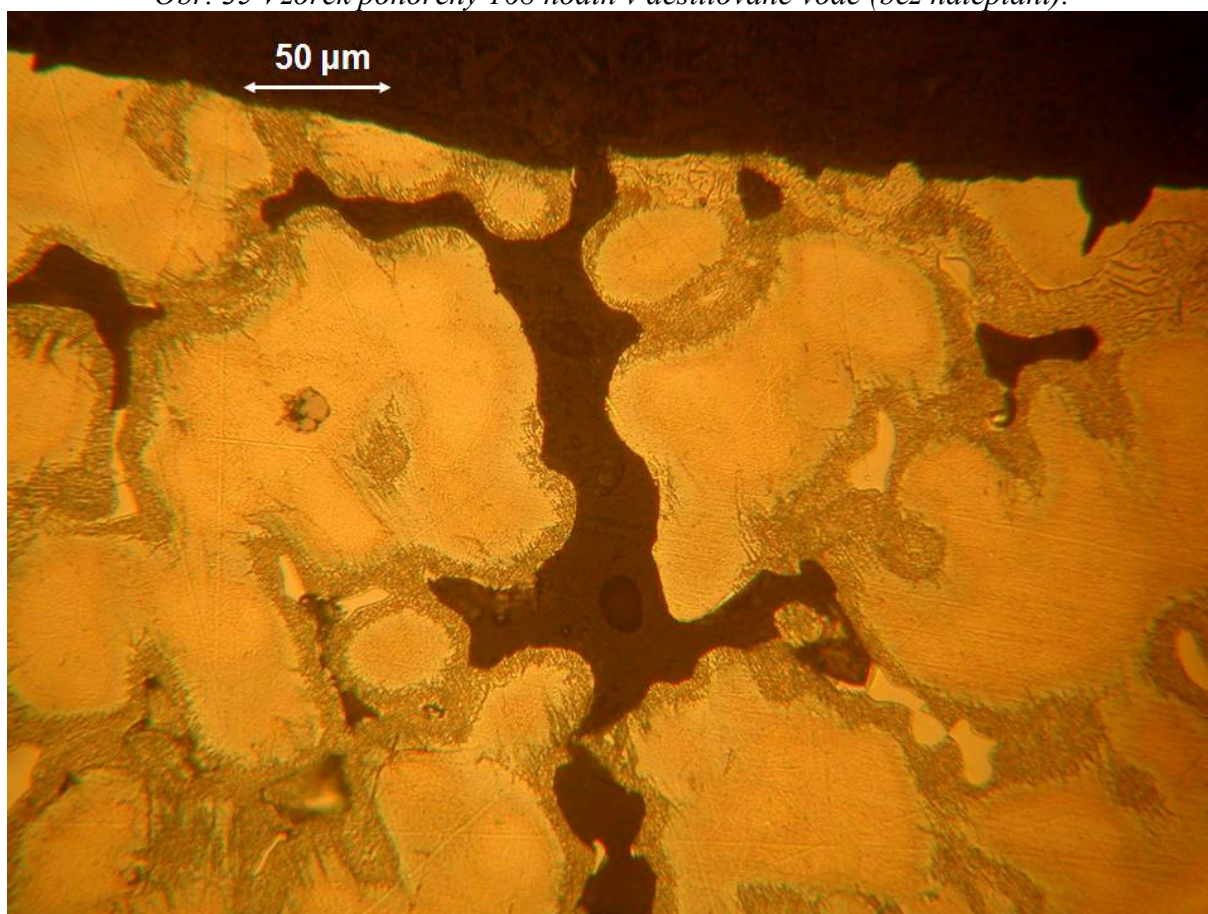
Obr. 33 Vzorok ponořený 168 hodin v užitkové vodě (bez naleptání).



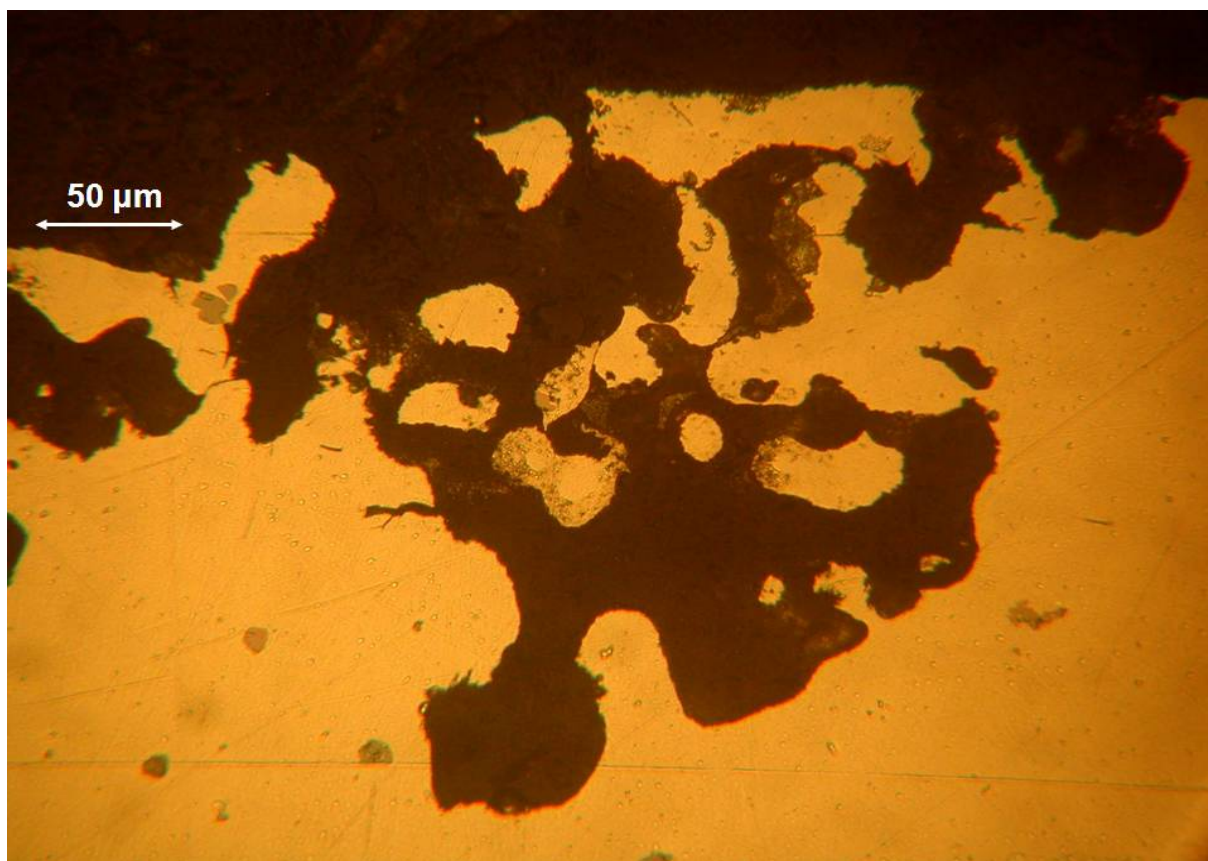
Obr. 34 Vzorok ponořený 168 hodin v užitkové vodě (leptáno roztokem kyseliny pikrové):
A- primární zrno, B- zkorodovaná oblasť, C- eutektikum.



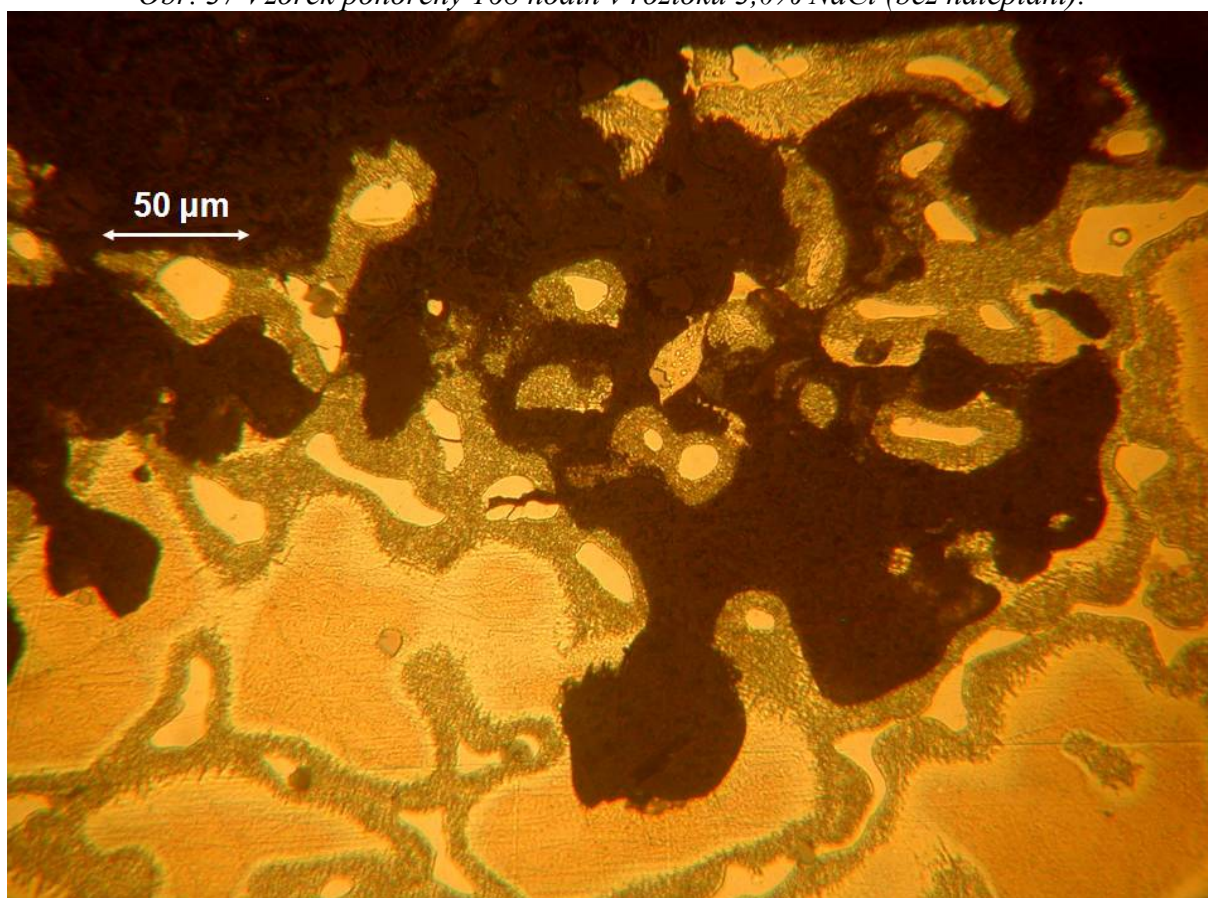
Obr. 35 Vzorek ponořený 168 hodin v destilované vodě (bez naleptání).



Obr. 36 Vzorek ponořený 168 hodin v destilované vodě (leptáno roztokem kyseliny pikrové).



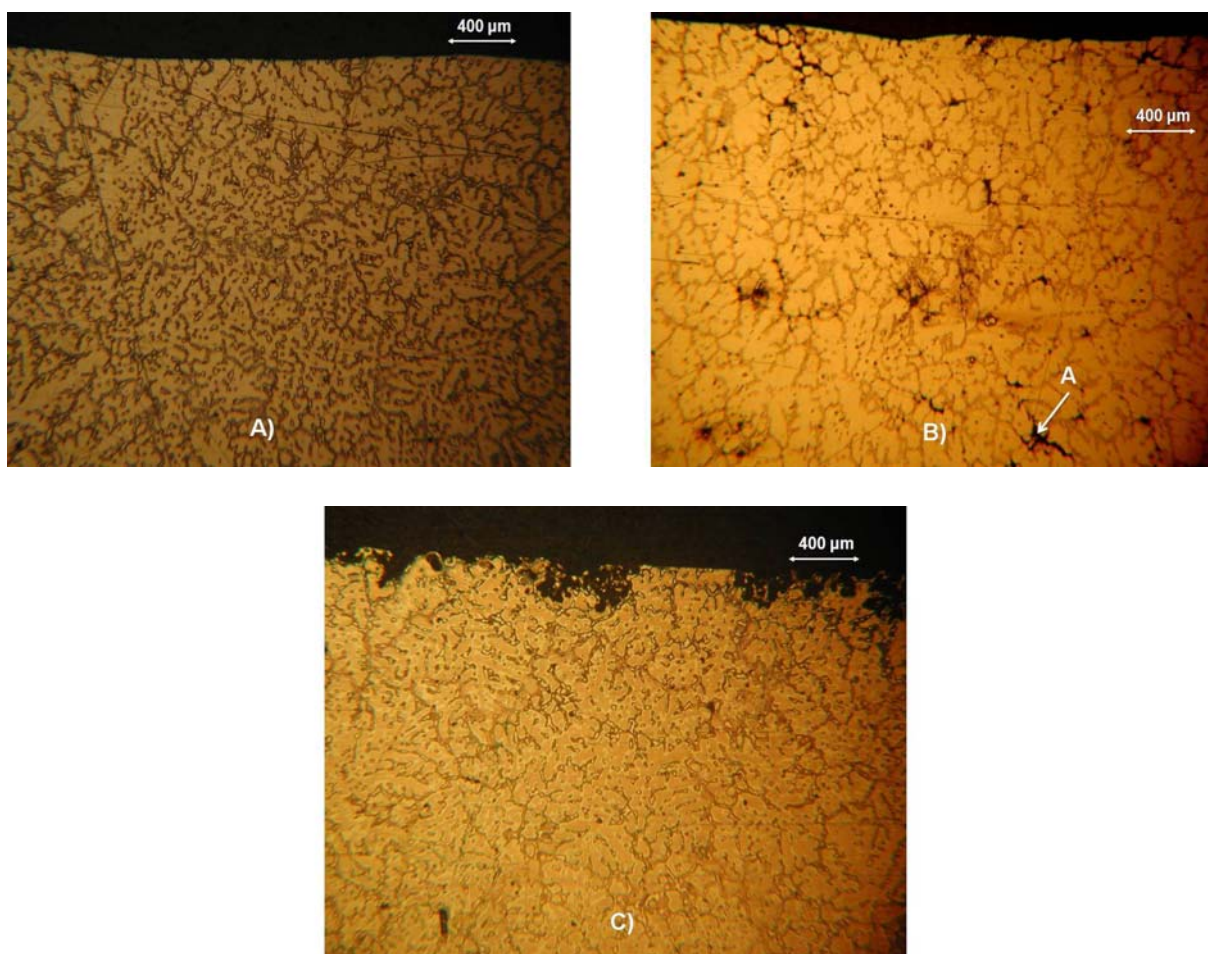
Obr. 37 Vzorek ponořený 168 hodin v roztoku 3,0% NaCl (bez naleptání).



Obr. 38 Vzorek ponořený 168 hodin v roztoku 3,0% NaCl (leptáno roztokem kyseliny pikrové).

5.4.3 Efekt destilované vody

Následující snímky byly pořízeny při zvětšení 50x. Počínaje osmihodinovou expozicí byl na výbrusech vzorků exponovaných destilované vodě pozorován hluboký průnik koroze materiálem (v podstatě celým průřezem), běžící selektivně po fázi beta. Na Obr. 39- A) je zachycena struktura materiálu po jedné hodině expozice v destilované vodě (bez poškození). Na Obr. 39- B) je znázorněn popsáný korozní průnik celou tloušťkou vzorku (po 8 hodinách). Pro porovnání je na Obr. 39- C) znázorněn výbrus vzorku po 168 hodinách v 3,0% roztoku NaCl. Na povrchu sice vznikly hluboké korozní důlky, žádné další napadení materiálu pod touto úrovní však nebylo pozorováno. Na tomto místě je vhodné podotknout, že všechny vzorky byly připraveny z téhož odlitku.



Obr. 39 Naleptané vzorky: A) po 1 hodině v destilované vodě, B) po 8 hodinách v destilované vodě a C) po 168 hodinách v roztoku 3,0% NaCl.

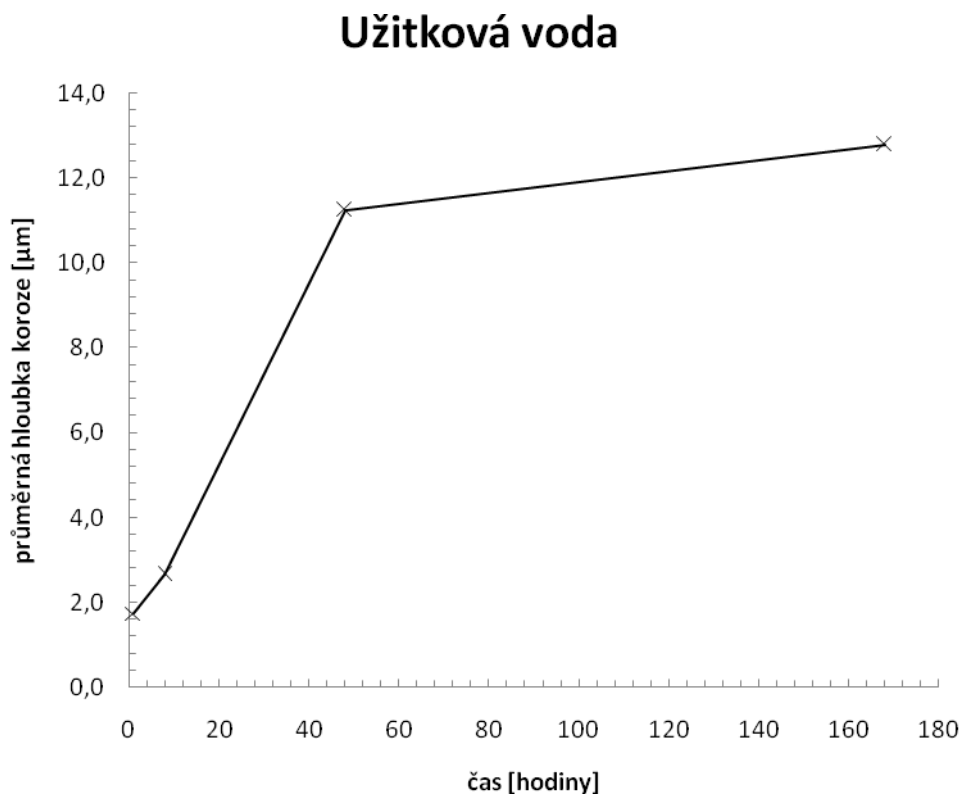
5.4.4 Měření hloubky korozního napadení

Hloubka korozního napadení byla měřena pomocí okulárového rastru. Přesnost odečtu je dána velikostí dílku, 2,8 μm /dílek při zvětšení 400x, 1,1 μm /dílek při zvětšení 1000x a 22,5 μm /dílek při zvětšení 50x. Pro hodnocení byly použity pouze vzorky ponořené v užitkové vodě a roztoku 3,0% NaCl, protože koroze u vzorků ponořených v destilované vodě byla zaznamenána přes celou šířku vzorku.

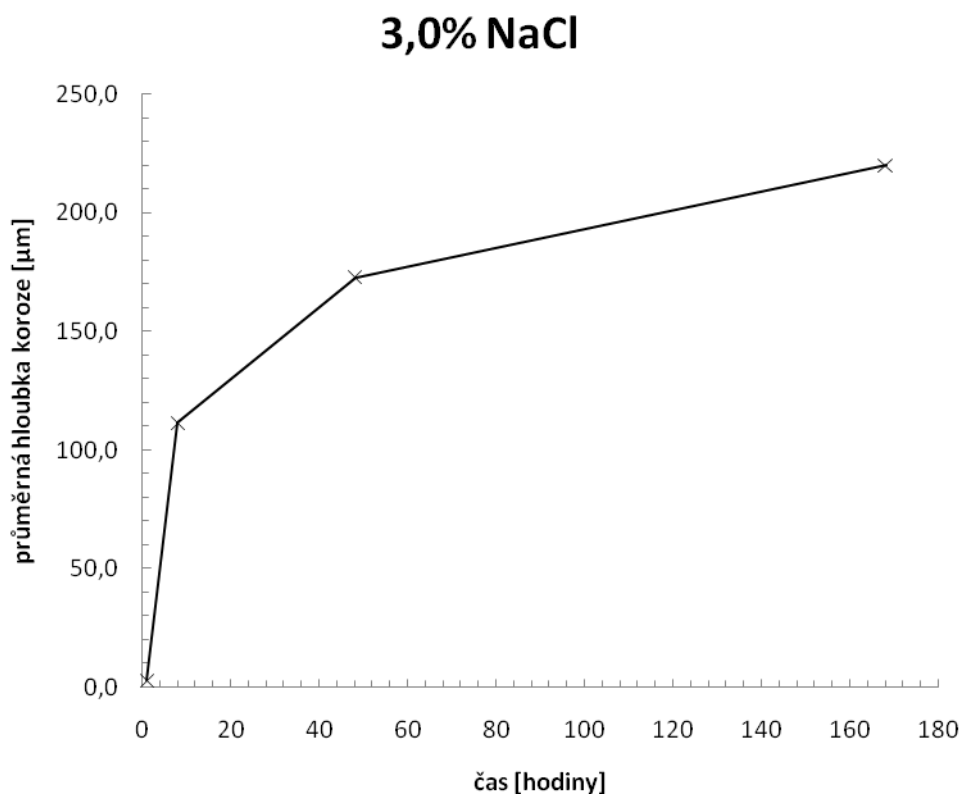
Tabulka č. 18: Průměrná hloubka koroze

Vzorek	Roztok	Doba expozice [hod.]	Průměrná hloubka koroze [μm]
1	Užitková voda	1	$1,7 \pm 0,7$
2	3% NaCl	1	3 ± 1
3	Destilovaná voda	1	$1,6 \pm 0,6$
4	Užitková voda	168	13 ± 4
5	Destilovaná voda	168	1900*
6	3% NaCl	168	220 ± 50
13	Užitková voda	48	11 ± 1
14	Destilovaná voda	48	2100*
15	3% NaCl	48	170 ± 10
16	Užitková voda	8	$2,7 \pm 0,7$
17	3% NaCl	8	112 ± 8
18	Destilovaná voda	8	1550*

* jedná se o průnik celou tloušťkou vzorku, je tedy uvažována poloviční hodnota této tloušťky.



Graf č. 6: Průměrná hloubka koroze v závislosti na čase pro vzorek ponořený v užitkové vodě.



Graf č. 7: Průměrná hloubka koroze v závislosti na čase pro vzorek ponořený v roztoku 3,0% NaCl.

6 Diskuse

6.1 Stanovení čistící křivky

Z porovnání křivky rozpouštění korozních produktů a rychlosti rozpouštění slitiny AZ 91 (Graf 1) je zřejmé, že 30 sekund je pro čištění vzorků, postačující. Po překročení 60 sekund se hmotnostní úbytek příliš nemění, z toho vyplývá, že modifikace čistícího roztoku podle normy ČSN ISO 8407 [51] se vzorkem slitiny AZ 91 příliš nereaguje a překročení času odpovídajícímu průsečíku přímek v Grafu 2 neohrožuje správnost výsledku stanovení. Směrnice přímky pro odstranění korozních zplodin po 48 hodinové expozici v roztoku 3,0% NaCl je o 3 řády vyšší ($10^{-3} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$), než směrnice přímky pro již očištěný vzorek ($4\cdot 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$). Pro přesnější stanovení průsečíku by bylo v další práci vhodné změřit odstraňování korozních zplodin i v kratších časových intervalech (10 s, 20 s a 30 s). S ohledem na nízkou rychlost napadení slitiny však lze v literatuře [51] uvedený čas 60 s považovat za vyhovující.

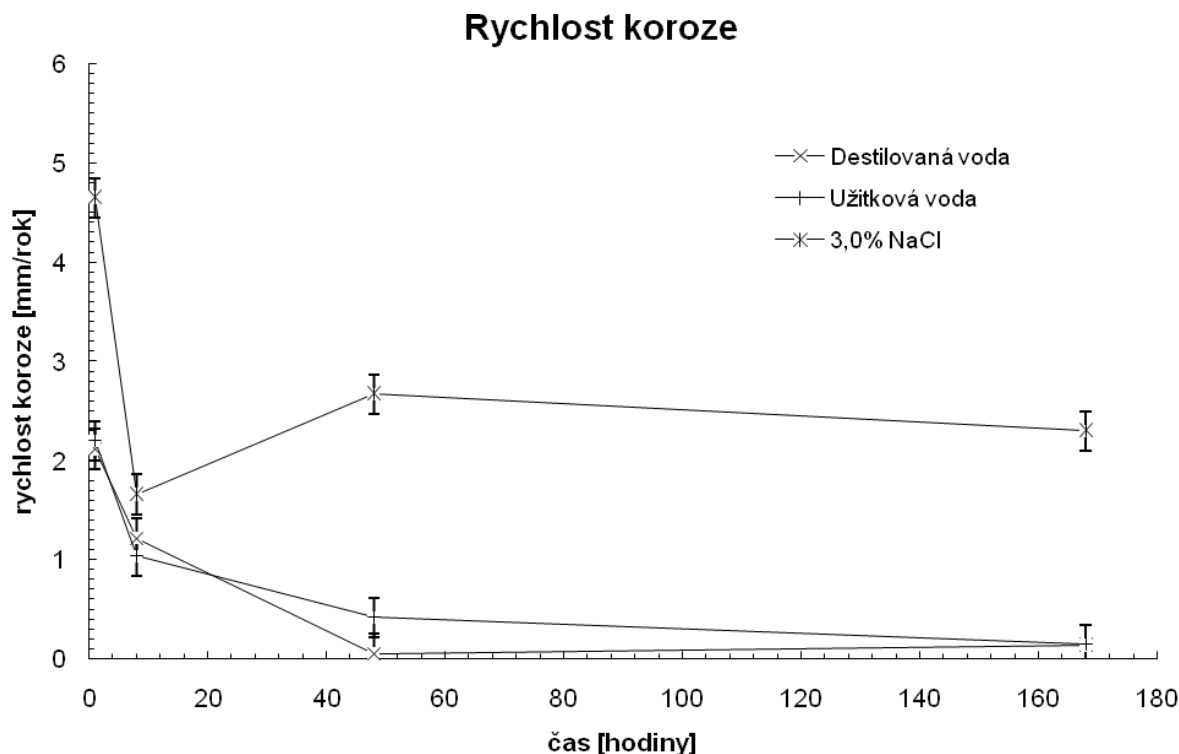
6.2 Stanovení chyby měření

Toto stanovení bylo prováděno na vzorcích s hodinovou expozicí, protože rychlost koroze v tomto případě byla vysoká, hmotnostní změny malé (v důsledku krátké expozice) a proto lze předpokládat, že absolutní chyba měření zde dosahuje maxima. Pro eliminaci odlehlých výsledků byl proveden standardní Q-test (Tab. 10) [52]. Hodnoty všech výsledků spadaly do rozptylu (Tab. 10). Bylo testováno 6 vzorků. Pro úroveň jistoty 95% nesmí být překročena hodnota 0,560 a pro úroveň jistoty 99% nesmí být překročena hodnota 0,698 (Tab. 11). Námi získané hodnoty byly ve všech případech nižší, s nejvyšší hodnotou 0,430. Můžeme tedy konstatovat, že žádný výsledek nebyl odlehlý. Chyba měření byla stanovena jako směrodatná odchylka (užitková voda: $0,2 \text{ mm}\cdot\text{rok}^{-1}$; destilovaná voda: $0,3 \text{ mm}\cdot\text{rok}^{-1}$; roztok 3,0% NaCl: $0,2 \text{ mm}\cdot\text{rok}^{-1}$) a relativní chyba (užitková voda: 9%, destilovaná voda: 14%, roztok 3% NaCl: 4%). S ohledem na stálý postup všech prací, stálé složení všech roztoků a skutečnost, že všechny vzorky byly připraveny z téhož odlitku slitiny AZ 91 lze předpokládat platnost hodnoty relativní chyby. Vzorky s delší dobou expozice měly větší absolutní úbytky hmotnosti, měření je tedy principiálně přesnější. Jak je patrné z Grafů 3-5, byla přesto pro kritičtější zhodnocení výsledků použita chyba absolutní.

6.3 Rychlost koroze

U všech tří prostředí rychlost koroze do doby expozice osmi hodin klesá (Graf 8). Toto snižování korozní rychlosti je popsáno v jakékoliv základní literatuře (např. [7]). Tento jev je způsoben masivním nárůstem korozních produktů, které brání přísunu korozního média k povrchu kovu. Dále se průběh křivek značně odlišuje.

U vzorků ponořených v roztoku 3,0% NaCl byl pozorován téměř totožný průběh korozní rychlosti, jako v nalezených publikacích (např. [45]). Po pasivační periodě dochází k odplavení korozního produktu, tím i zvýšení korozní rychlosti a jejímu ustálení na určité rovnovážné hodnotě. To je umožněno značnou agresivitou prostředí a schopností chloridových iontů pronikat vrstvou korozních produktů za vzniku bodové koroze. Tato byla mj. dobře pozorovatelná pouhým okem na vzorku po 168 hodinách v roztoku 3,0% NaCl.



Graf č. 8: Rychlost koroze v závislosti na čase ve všech třech prostředích.

Je třeba zmínit podstatně vyšší hodnotu pH roztoku (6,48) v porovnání s destilovanou vodou (5,44) z níž byl připraven. Kyselost námi použité destilované vody je způsobena obsahem rozpuštěného oxidu uhličitého, který se ve vodném roztoku vyskytuje jako slabá kyselina uhličitá, disociující podle rovnice [53]

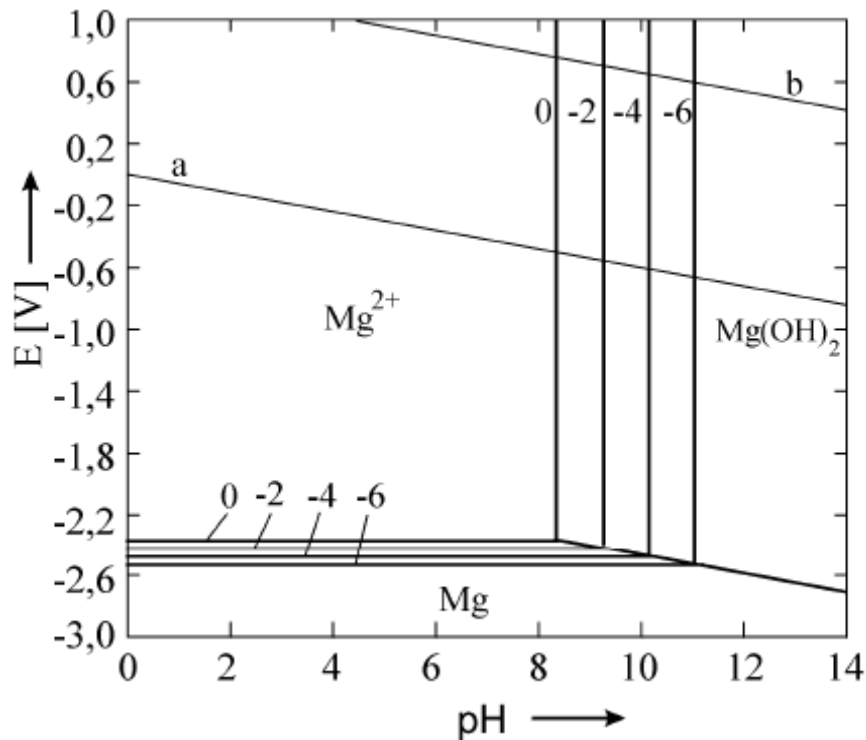


s konstantou acidity $K_{a1} = 2,50 \cdot 10^{-4}$ [6] a jejím záporně vzatým dekadickým logaritmem $\text{p}K_{a1} = 3,60$ při 25 °C. Disociaci do druhého stupně s konstantou acidity $K_{a2} = 5,61 \cdot 10^{-11}$ [6] a jejím záporně vzatým dekadickým logaritmem $\text{p}K_{a2} = 10,33$ není třeba uvažovat vůbec. Takto vzniklou kyselost destilované vody lze částečně odstranit povařením, což však v našem případě nebylo provedeno právě za účelem možnosti pozorování vlivu mírné kyselosti tohoto jinak chemicky čistého prostředí.

Chlorid sodný je nehydrolyzující sůl, tudíž změna pH není způsobena tím, že by se její ionty podílely na ustavení acidobazické rovnováhy. Příčinou jejího vyššího pH je zjevně skutečnost, že s rostoucím obsahem NaCl rozpustnost atmosférických plynů ve vodných roztocích obecně klesá [6]. V roztoku je tedy nižší obsah CO_2 a v důsledku toho je roztok méně kyselý.

Užitková voda byla s hodnotou pH 8,38 nejzásaditější (Tab. 6). Podle údajů dodavatele dosahuje vysokého obsahu uhličitánů a hydrogenuhličitánů (viz. tvrdost, Tab. 5). Tyto ionty reagují s povrchem kovu za vzniku tenké vrstvy nerozpustných sloučenin, čímž je rychlost koroze snížena v důsledku částečné pasivace. Na Obr. 27 a 28 je tato pasivační vrstva dobře patrná. Na vzorcích exponovaných v užitkové vodě delší dobu se tato vrstva již nenachází, protože byla patrně odplavena z povrchu při podkorodování a následném extenzivním vývoji korozních produktů. Ačkoliv v Pourbaix diagramu na Obr. 9 [9] leží hranice pasivní zóny při

hodnotě $\text{pH} = 11$, je třeba uvážit, že uvedený diagram je stanoven pro stopovou koncentraci (aktivitu) hořečnatého iontu $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. V průběhu korozního děje dochází k podstatně vyššímu sycení roztoku ve vrstvě přilehlé k povrchu kovu. Zde je tedy vhodné situaci posoudit s využitím modifikovaného Pourbaix diagramu [12], obr. 40. Zde je zřejmé, že při vyšších koncentracích hořečnatých kationtů se hranice pasivní oblasti posouvá až k hodnotě $\text{pH} = 8$ (Obr. 40).



Obr. 40 Pourbaix diagram pro hořčík. Stabilní oblast voda se nachází mezi přímkami „a“ a „b“, pod přímkou „a“ se uvolňuje vodík a nad přímkou „b“ kyslík [12].

Bazicitu naší užití vody tedy k dosažení této hranice postačuje, což dokládají uvedené snímky výbrusů s pasivační vrstvou i samotný vzhled vzorku po expozici (obr. 26 A). Zde je patrné, že tento vzorek má matný povrch, v porovnání se vzorky exponovanými ostatním dvěma prostředím (Obr. 26 C,E). Vývoj korozní rychlosti v Grafu 4 je tedy monotónně klesající.

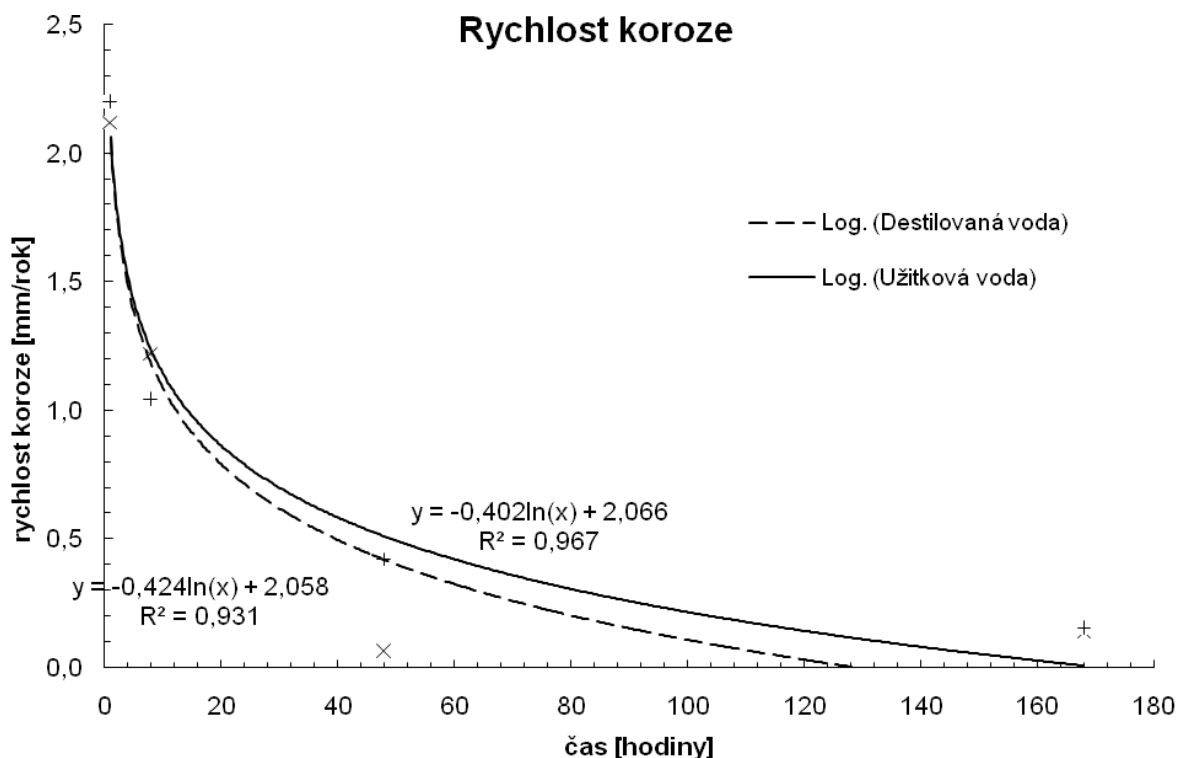
Obdobný graf (Graf 3) pro destilovanou vodu znázorňuje mírný nárůst při délce expozice 168 hodin. S ohledem na stanovenou chybu měření je pojem nárůstu spíše sporný. Při porovnání shody hodnoty pro destilovanou a užitkovou vodu po 168 hodinách a uvážení chybových pásem (oboje v Grafu 8) lze usoudit, že je spíše nepřesně stanovena hodnota korozní rychlosti v destilované vodě po 48 hodinách a průběh korozní rychlosti je v případě obou vod téměř identický, matematicky přibližně popsatelný logaritmickou funkcí (Graf 9)

$$y = -0,424 \cdot \ln x + 2,058 \quad (13)$$

s koeficientem spolehlivosti $R^2 = 0,93$ pro destilovanou vodu a

$$y = -0,402 \cdot \ln x + 2,066 \quad (14)$$

s koeficientem spolehlivosti $R^2 = 0,97$ pro užitkovou vodu. Na základě této analýzy se tedy průběh koroze jeví jako zdánlivě identický.



Graf č. 9: Rychlost koroze v závislosti na čase pro užitkovou a destilovanou vodu.

6.4 Metalografie

Na snímcích naleptaných vzorků jsou patrné γ -fáze, obklopené eutektickou fází a diskontinuálním precipitátem. Tmavé fáze, které se občas vyskytují ve vzorku nebyly analyzovány, ale může se jednat o nekovový vměstek nebo o jinou nečistotu. U vzorků ponořených 168 hodin, v korozním prostředí 3,0% roztoku NaCl a užitkové vody, je patrné, že koroze postupovala přednostně po α -fázích, které obsahují nejméně hliníku [45]. U vzorků ponořených v destilované vodě docházelo k rychlému reagování prostředí také s γ -fází (Obr. 39- B)), kde byla nalezena koroze v celé šířce vzorku (bod A).

6.5 Měření hloubky korozního napadení

V Grafech 6 a 7 je znázorněna závislost hloubky koroze na čase. S rostoucím časem se hloubka koroze zvětšuje, postupně však nastává zpomalování průniku koroze do hloubky. Toto zpomalení je zapříčiněné úbytkem tuhého roztoku α , který obsahuje menší množství hliníku, a proto koroduje snáze (oproti ostatním fázím). Zpomalení průniku koroze do hloubky vzorku je způsobeno také zpomalením přísunu korozního média a tím vodíkové depolarizace [34]. Tento průběh křivek je tedy opět v souladu i se základní literaturou [7]. Patrný je řádový rozdíl maximální hloubky průniku 13 μm resp. 220 μm , způsobený chemickou povahou prostředí. Grafy je možné interpretovat opět s využitím logaritmických funkcí, s ohledem na přehlednost diskuse a relativní nepřínosnost tohoto porovnání však nebudou dále diskutovány.

Hloubku průniku koroze v prostředí destilované vody není relevantní diskutovat ve stejném smyslu, jako v předchozích dvou případech. Příčinou je evidentně odlišný mechanismus napadení materiálu.

Zatímco v roztoku NaCl a užitkové vodě probíhá koroze běžným popsáním způsobem (srov. obr. 21 a např. obr 38), kde fáze gama je ušlechtilejší a korozi odolnější, v prostředí destilované vody probíhá koroze přednostně po fázi gama a to takovou rychlostí, že již po osmi hodinách expozice je tři milimetry tlustý vzorek postižen v celé tloušťce (Obr. 39B). Pro srovnání je uveden stav slitiny po jednohodinové expozici (Obr. 39A), nevykazující žádnou degradaci. Dále je uveden stav struktury po 168 hodinové expozici v 3,0% roztoku NaCl (Obr. 39C). Na povrchu je sice vzorek zasažen hlubokou důlkovou korozi, žádné defekty podobné defektům na Obr. 39B však nejsou pozorovány. Náhodnost jevu byla vyloučena na základě skutečnosti, že všechny vzorky byly připraveny z téhož odlitku a uvedené poškození vykazovaly vždy jen ty, které byly vystaveny destilované vodě.

Uvažované vysvětlení vychází ze skutečnosti dominance vodíkové depolarizace v korozním ději hořčkových slitin. Uvažme hodnotu pH destilované vody, která udává, že aktivita oxoniového kationtu je o jeden a půl řádu vyšší než v neutrálním roztoku. Ačkoliv práce [33] podobné defekty popisuje jako interdendritické staženiny vznikající objemovou změnou fázi při tuhnutí gravitačně lité slitiny, my se k tomuto názoru nepřikláníme, neboť struktura neexponovaného odlitku byla bezdefektní, stejně jako struktury vzorků exponovaných užitkové vodě a roztoku chloridu sodného, a to i po 168 hodinách expozice. Z hlediska významu se jedná zřejmě o nejdůležitější výsledek, který bude v dalších pracích ověřován. Nejprve bude zkouška opakována se slitinou AZ 91 litou metodou squeeze castingu. Jedná se o technologii, kdy je slitina v teplotním intervalu tuhnutí pod stálým tlakem, čímž je zabráněno vzniku takových defektů, jako jsou interdendritické staženiny. Tento experiment by tedy měl vyvrátit interpretaci vzniku defektů podle [33]. Dále bude vhodné připravit vzorky čisté fáze gama a věnovat se výzkumu její chemické reaktivity a elektrochemických charakteristik.

7 Závěry

Byla provedena důkladná rešerše výzkumných výsledků v oblasti koroze hořčkových slitin, a to s důrazem na výsledky publikované v posledních deseti letech. Důležitým výchozím bodem pro další práci se staly publikované skutečnosti týkající se mechanismu vodíkové depolarizace, způsobu napadení vícefázových slitin a zejména kritické zhodnocení potenciostatických metod z roku 2009 [32], upozorňující na chyby způsobené jednoelektronovým mechanismem oxidace hořčíku. Na základě této práce byla jako nejvhodnější metoda výzkumu zvolena analýza ponorových testů.

Experimentálně byly vyšetřeny základní vlastnosti slitiny AZ 91 (struktura, elektrochemický potenciál v různých prostředích). Následně byl optimalizován proces rozpouštění korozních produktů dle normy ČSN ISO 8407 [51]. Statistické zhodnocení experimentálních chyb bylo stanoveno ze souboru šesti vzorků pro každé korozní prostředí. Výsledky byly testovány standardním Q-testem s nejvyšším výsledkem 0,430, což zaručuje 99% jistotu správnosti všech výsledků. Následně stanovená relativní chyba měření byla stanovena na 4% v 3,0% roztoku NaCl, 9% v užitkové vodě a 14% v destilované vodě. V těchto prostředích následně proběhly ponorové zkoušky s následujícími výsledky:

- Rychlost rozpouštění korozních produktů v čistícím roztoku byla u testovacích vzorků s plochou cca 12 cm² stanovena na 1·10⁻³ g·s⁻¹, zatímco rychlost rozpouštění slitiny v čistícím roztoku byla stanovena na 4·10⁻⁶ g·s⁻¹.
- Průběh závislosti korozní rychlosti na čase při korozi v 3,0% roztoku NaCl vykazuje minimum, v našem případě 1,7 ± 0,2 mm·rok⁻¹ po 8 hodinách koroze, počáteční rychlost činí 4,6 ± 0,2 mm·rok⁻¹ po 48 hodinách se ustaluje na hodnotě 2,5 ± 0,2 mm·rok⁻¹. Jak tvar křivky, tak konkrétní hodnoty odpovídají údajům nalezeným v literatuře, čímž byla potvrzena správnost provedení zkoušek.
- Výsledky ponorových zkoušek ukazují pro užitkovou i destilovanou vodu prakticky stejný průběh, který lze přibližně popsat rovnicí $v_k = -0,4 \cdot \ln x + 2,06$, s koeficientem spolehlivosti $R^2 = \min. 0,93$. Křivky jsou monotónní klesající, s počáteční rychlostí 2,2 ± 0,2 mm·rok⁻¹ a po 168 hodinách klesají až na 0,2 ± 0,2 mm·rok⁻¹.
- Na metalografických výbrusech byl pozorován odlišný průběh koroze v uvedených prostředích. V 3,0% roztoku NaCl dochází k důlkové korozi s hloubkou průniku 220 ± 50 μm (po 168 hodinách), v užitkové vodě docházelo k rovnoměrnější korozi 13 ± 1 μm (po 168 hodinách) a v destilované vodě došlo k selektivnímu napadení intermetalické sloučeniny Mg₁₇Al₁₂ zasahující celou tloušťku vzorku již po 8 hodinách expozice. Navrhované vysvětlení jevu je podáno na základě značné kyselosti užití destilované vody v důsledku rozpuštěného atmosférického oxidu uhličitého.

Pro další výzkum je navrhováno opakování experimentů se vzorky připravenými metodou squeezecastingu, příprava intermetalické sloučeniny $Mg_{17}Al_{12}$ metodou práškové metalurgie v ochranné atmosféře a její následné hodnocení z hlediska reaktivity zejména pomocí potenciostatických a potenciodynamických zkoušek. Rovněž bude vhodné ověřit vliv uhličitanové tvrdosti na vznik a průběh pasivace v užitkové vodě, a to jednak důkladnou analýzou této vody, jednak formulací experimentů s uměle odstupňovaným obsahem pasivačních aniontů v roztoku.

Na základě výše uvedeného shrnutí lze konstatovat, že cíle práce byly splněny v plném rozsahu.

8 Použitá literatura

- [1] ROUČKA, J. *Metalurgie neželezných slitin*. Brno : CERM, 2004.
- [2] DRÁPALA, J., a kol. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík-příměs*. Ostrava : VŠB-TU, 2004.
- [3] TKACZ, J. *Pasivace hořčíkových slitin*. Brno, 2008. 39 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
- [4] MAN, O.; PETRENEC, M.; PTÁČEK, L. Materiálový rozbor hořčíkové slitiny AZ 91 s odstupňovaným obsahem lithia. Sborník *Víceúrovňový design pokrokových materiálů '06*, ÚFM AV ČR, Brno, 2006.
- [5] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*, Druhé upravené vydání. Praha, 1988.
- [6] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistra of the elements*, 2nd edition. Elsevier, 1997.
- [7] ČERNÝ, M., a kol. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha : SNTL- Nakladatelství technické literatury, 1984.
- [8] BRETT Ch., M., A. and BRETT A., M., O. *Electrochemistry principles, methods and applications*. Oxford university press. 1994. ISBN 0 19 855389 7
- [9] *Magnesium* [online]. [cit. 2010-05-06]. Magnesium behaviour. Dostupné z WWW: <www.magnesium.com>.
- [10] FONTANA, M. G.; Greene, N. D. *Corrosion Engineering*, 2nd ed. McGraw-Hill Book Co., 1978, ISBN 0-07-021461-1
- [11] SHREIR, L. L. *Corrosion*, 2nd ed., Vol. 2 Corrosion control. London : Newnes-Butterworths, 1965.
- [12] HADZIMA, B. *Korózia zliatin Mg-Al-Zn*. Žilina, 2003. 123 s. Dizertační práce. Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícká fakulta, Katedra materiálového inžinierstva.
- [13] HRUBÝ, V.; TULKA, J. *Koroze a ochrana materiálů*. Brno : VA, 1997.
- [14] ZHAO, M., et al A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate-permanganate solution. *Surface & Coating Technology*, 2006, vol. 200, no. 3, pp. 5407-5412. ISSN 0257-8972
- [15] BOUKOS, N.; ROCOFYLLOU, E.; PAPASTAIKLOUDIS, C. Microstructure of AlLiCuMgZr alloys with In addition. *Materials Science and Engineering A*. 1998, vol. 256, no. 2, pp. 280-288. ISSN 0921-5093
- [16] ZHAO, M., et al Microstructure and corrosion resistance of a chromium-free multi-elements complex coating on AZ91D magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics*. 2006, vol. 99, no. 3, pp. 54-60. ISSN 0254-0584
- [17] ZHAO, M., et al Influence of surface pretreatment on the chromium-free conversion coating of magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics*. 2007, vol. 103, no. 3, pp. 475-483. ISSN 0254-0584
- [18] GALICIA, G., et al. Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour. *Corrosion Science*. 2009, no. 51, s. 1789-1794.
- [19] CHEN, J., et al. In situ observation of formation and spreading. *Corrosion Science*. 2007, no. 49, s. 1625-1634.
- [20] CHEN, J., et al. In situ observation of pit initiation of passivated AZ91 magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2009, no. 51, s. 477-484.
- [21] CHEN, J., et al. Stress corrosion cracking behaviors of AZ91 magnesium alloy in deicer solutions. *Materials Science and Engineering A*. 2009, no. 515, s. 79-84.

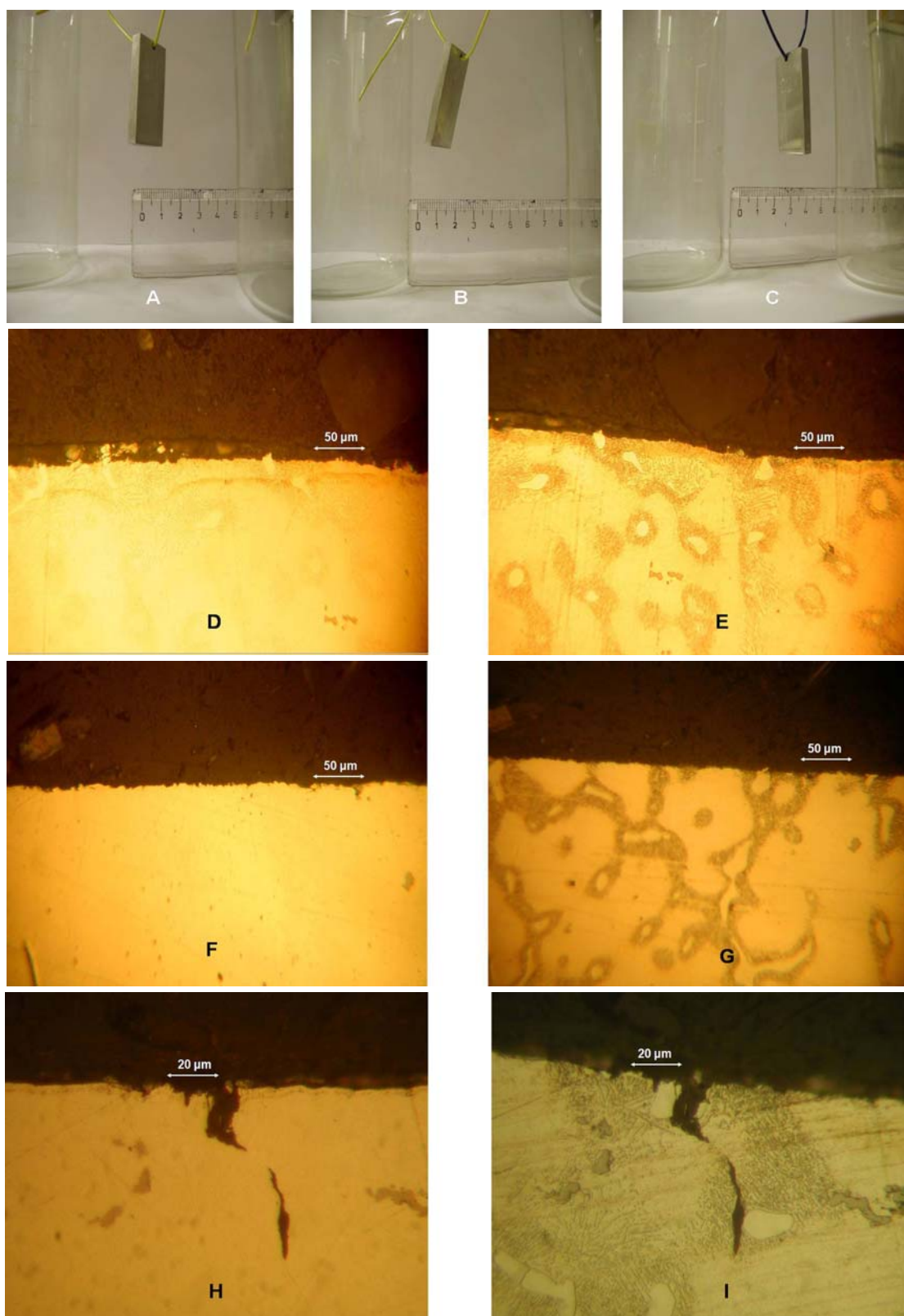
- [22] LINDSTRÖM, R., et al. Corrosion of magnesium in humid air. *Corrosion Science*. 2004, no. 46, s. 1141-1158.
- [23] LIU, M., et al. Electrochemical reactivity, surface composition and corrosion mechanisms. *Corrosion Science*. 2010, no. 52, s. 562-578.
- [24] NORDLIEN, J. H., et al. A tem investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium. *Corrosion Science*. 1997, vol. 39, no. 8, s. 1397-1414.
- [25] SEYEUX, A., et al. ToF-SIMS depth profile of the surface film on pure magnesium formed by immersion in pure water and the identification of magnesium hydride. *Corrosion Science*. 2009, no. 51, s. 1883–1886.
- [26] WANG, L.; SHINOHARA, T.; ZHANG, B. P. XPS study of the surface chemistry on AZ31 and AZ91 magnesium alloys in dilute NaCl solution. *Applied Surface Science*. 2010, no. xxx, s. xxx-xxx.
- [27] LIN, C.; LI, X. Role of CO₂ in the initial stage of atmospheric corrosion of AZ91 magnesium alloy in the presence of NaCl. *Rare Metals*. 2006, no. 25, s. 190-196.
- [28] WANG, L.; ZHANG, B. P.; SHINOHARA, T. Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions. *Materials and Design*. 2010, no. 31, s. 857–863.
- [29] WINZER, N., et al. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2007, no. 466, s. 18-31.
- [30] ZHAO, M. Ch., et al. An exploratory study of the corrosion of Mg alloys during interrupted salt spray testing. *Corrosion Science*. 2009, no. 51, s. 1277–1292.
- [31] PETTY, R. L.; DAVIDSON, A. W.; KLEINBERG, J. The anodic oxidation of magnesium metal: evidence for the existence of unipositive magnesium. *Journal of the American Chemical Society*. 1954, vol. 76, no. 2, s. 363-366.
- [32] SHI, Z.; LIU, M.; ATRENS, A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation. *Corrosion Science*. 2010, no. 52, s. 579–588.
- [33] POŘICKÝ, V. *Hodnocení koroze u vybraných typů hořčíkových slitin*. Brno, 2009. 64 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství.
- [34] ZENG, R. Ch., et al. Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Translation of Nonferrous Metals Society of China*. 2006, no. 16, s. 763-771.
- [35] MAKER G L, KRUGER J. Corrosion of magnesium. *International Material Review*. 1993, no. 38, s. 138-153.
- [36] SONG, G.; ATRENS A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys. *Advance Engineering Materials*. 1999, no. L, s. 11-33.
- [37] SONG, G.; ATRENS, A. Understanding magnesium corrosion. *Advance Engineering Materials*. 2003, vol. 12, no. 5, s. 837-858.
- [38] SONG, G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys. *Advance Engineering Materials*. 2005, vol. 7, no.7, s. 563-586.
- [39] ZENG, R. Ch., et al. Effect of pH value on corrosion of as-extruded AM60 magnesium alloy. *Acta Metallurgica Sinica*. 2005, vol. 3, no. 44, s. 307-311.(in Chinese)
- [40] ELIEZER, D.; UZAN, P.; AGHION, E. Effect of second phases on the corrosion behavior of magnesium alloys. *Material Science Forum*. 2003, no. 419-422, s. 857-866.
- [41] GUO, L. F.; YUE, T. M.; MAN, H. C. Excimer laser surface treatment of magnesium alloy WE43 for corrosion resistance improvement. *Journal of Materials Science*. 2005, no. 40, s. 3531-3533.
- [42] GHALI, E. Corrosion and protection of magnesium alloys. *Materials Science Forum*. 2000, no. 350-351, s. 261-272.

- [43] MATHIEU, S., et al. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2003, no. 45, s. 2741-2755.
- [44] BOYER, H., GALL, T. Properties and Selection: Non-ferrous Alloys and Pure Metals. *Metals Handbook*. Vol. 2. ASM, Metals park, Ohio, 1997. s. 525 – 625. ISBN: 0-87170-188-X.
- [45] AMBAT, R.; AUNG, N. N. ; ZHOU, W. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2000, no. 42, s. 1433-1455.
- [46] ZHANG, M. X., et al. Nanomechanics of Mg–Al intermetallic compounds. *Surface & Coatings Technology*. 2010, no. 204, s. 2118–2122.
- [47] GRAY-MUNRO, J. E.; LUAN, B.; HUNTINGTON, L. The influence of surface microchemistry in protective film formation on multi-phase magnesium alloys. *Applied Surface Science*. 2008, no. 254, s. 2871-2877.
- [48] Směrnice Evropského parlamentu a rady 2002/95/ES ze dne 27. Ledna 2003 o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních.
- [49] KREJČÍŘOVÁ, D. *Pasivace hořčíkových slitin*. Brno, 2008. 50 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
- [50] *Brněnské vodárny a kanalizace* [online]. květen 2010 [cit. 2010-05-05]. Základní ukazatele jakosti. Dostupné z WWW: <www.bvk.cz>.
- [51] ČSN ISO 8407. *Koroze kovů a slitin - Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám*. Praha : ČVUT, leden 1995. 7 s.
- [52] NOVOTNÁ A.; NOVOTNÝ R. *Chemické kontrolní metody pro 4. ročník středních průmyslových školy, potravinářské technologie*. Praha : SNTL- Nakladatelství technické literatury, 1987.
- [53] KLIKORKA, J.; HÁJEK, B.; VOJTÍNSKÝ, J. *Obecná a anorganická chemie*. Praha : SNTL- Nakladatelství technické literatury, 1989.

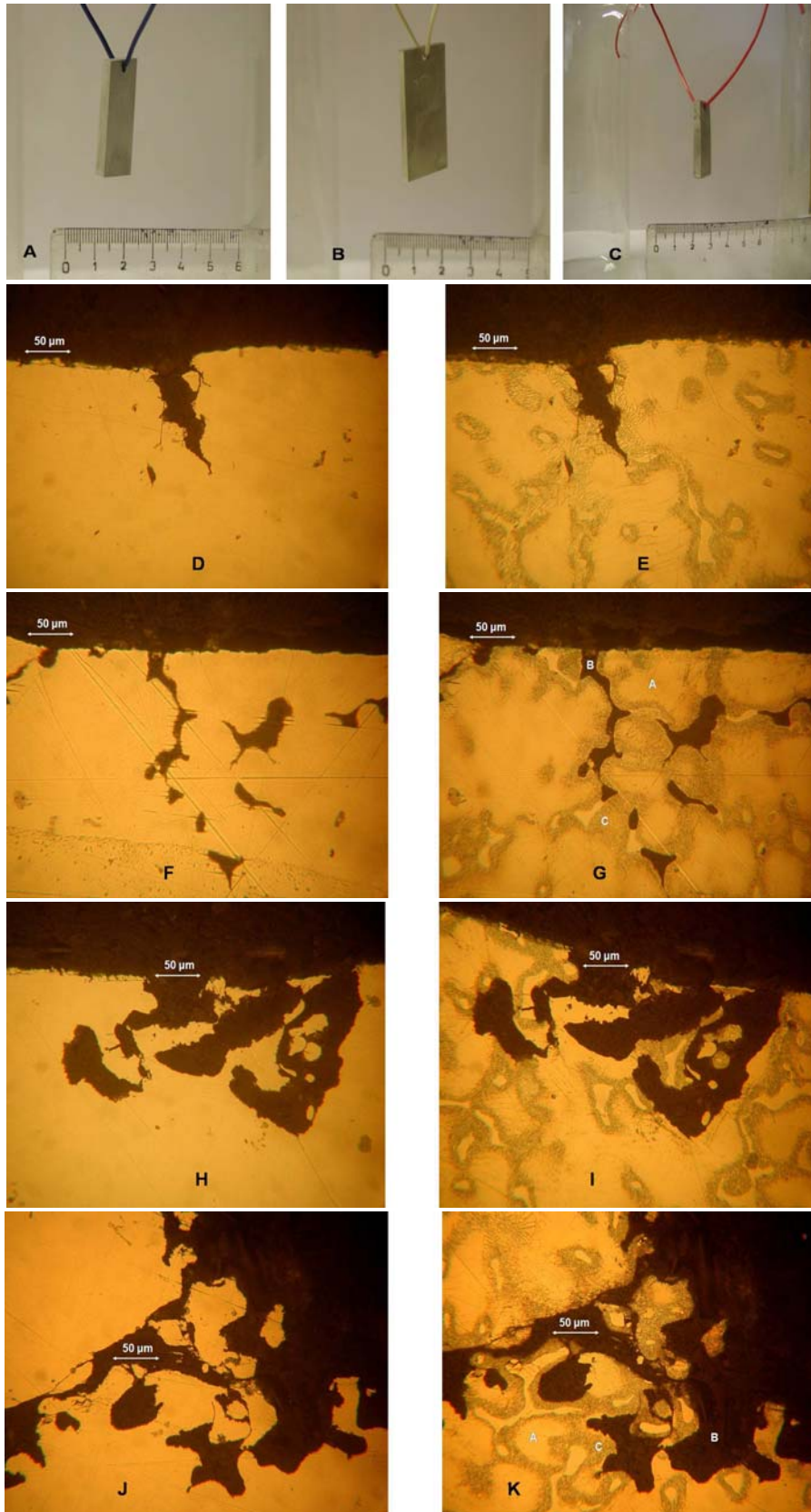
9 Seznam použitých symbolů

AZ 91	slitina hořčíku (9% Al, 1% Zn, zbytek Mg)
α fáze	tuhý roztok legur v hořčíku
β fáze	intermetalická fáze hořčíku $Al_{12}Mg_{17}$ vzniklá na hranicích zrn tuhého roztoku
AZ91D	slitina AZ91 s vyšším obsahem Mn (cca 1%)
AZ91-H	slitina AZ91 připravená volným litím
AZ91-V	slitina AZ91 připravená vakuovaným litím při 700 °C
AZ91-N	slitina AZ91 připravená nevakuovaným litím při 725 °C
AZ91-SC	slitina AZ91 připravená technologií squeeze casting
AZ31	slitina hořčíku s 3% hliníku a 1% zinku
AM60	slitina hořčíku s 6% hliníku a cca 0,5% manganu
AM50	slitina hořčíku s 5% hliníku a cca 0,5% manganu
AM30	slitina hořčíku s 3% hliníku a cca 0,2% manganu
AM20	slitina hořčíku s 2% hliníku a cca 0,1% manganu
AS41	slitina hořčíku s 4% hliníku a cca 1% křemíku
AS21	slitina hořčíku s 2% hliníku a cca 1% křemíku
ZE41	slitina hořčíku s 4% zinku a 1% lanthanoidů
Dow 1	Komerční technologie chromátování
Nital	roztok kyseliny dusičné a ethanolu
MECC	bezchromový multielementární komplexní povlak
v_{corr}	korozní rychlost
E_{corr}	korozní potenciál
I_{corr}	korozní proud
a	konstanta odpovídající rovnovážnému potenciálu reakce
b	Tafelova směrnice daná faktorem symetrie α
α	faktor symetrie
R_m	mez pevnosti
SHE	standardní vodíková elektroda
SCE	standardní kalomelová elektroda
SEM	scanning elektron microscope
EDX	energy dispersive X-ray analysis
XRD	X-ray diffraction
ToF-SIMS	hmotnostní spektroskopie času letu sekundárních iontů
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
DIA	diamantová pasta
DP Mol	leštící kotouč
DHC	zpožděné hydridové praskání
TGSCC	transkrystalické praskání
IC	mezikrystalová koroze
SCC	důlková koroze
CF	korozní únava
ASTM D1384	upravená voda
R^2	faktor spolehlivosti

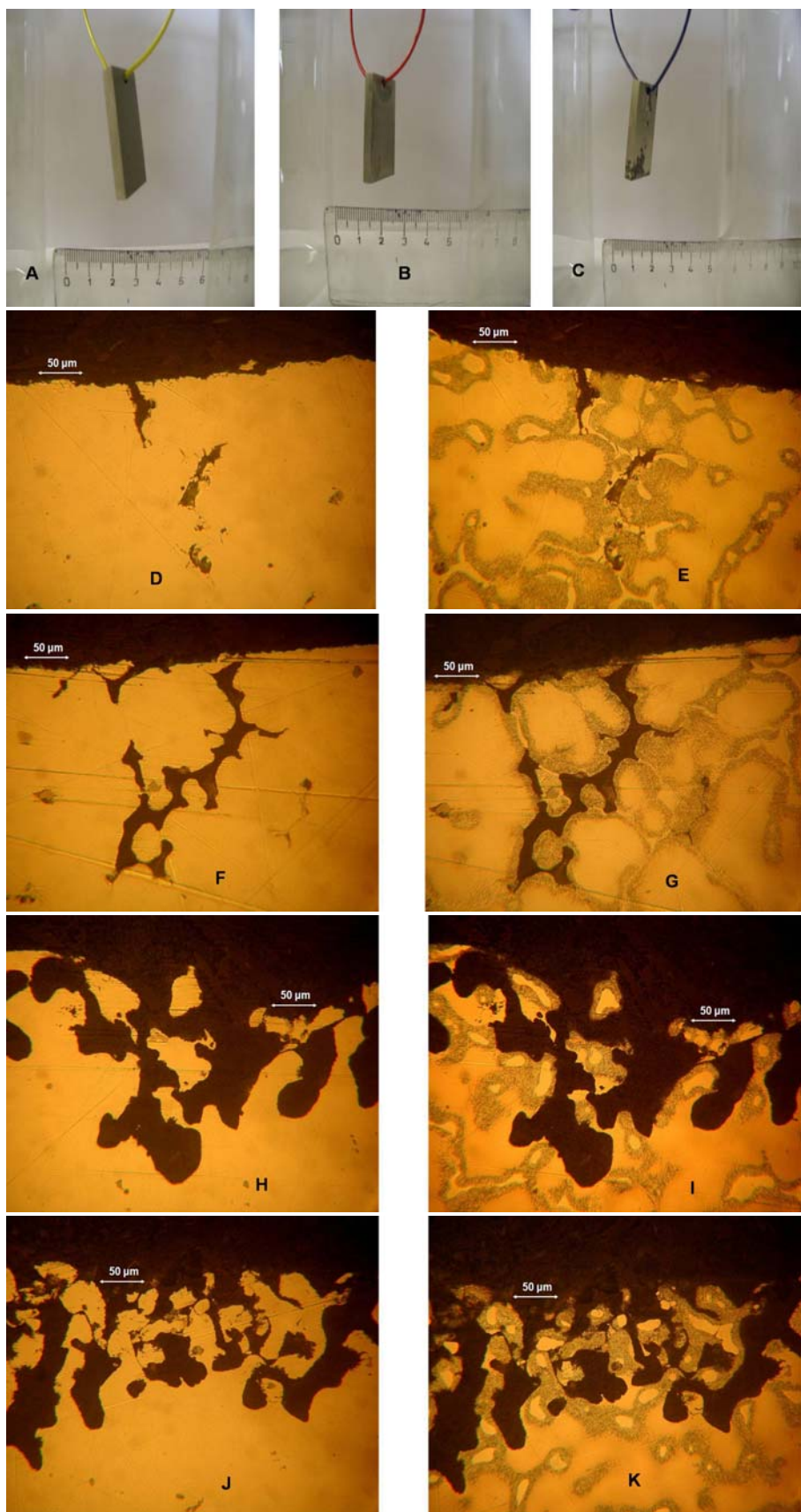
10 Příloha 1



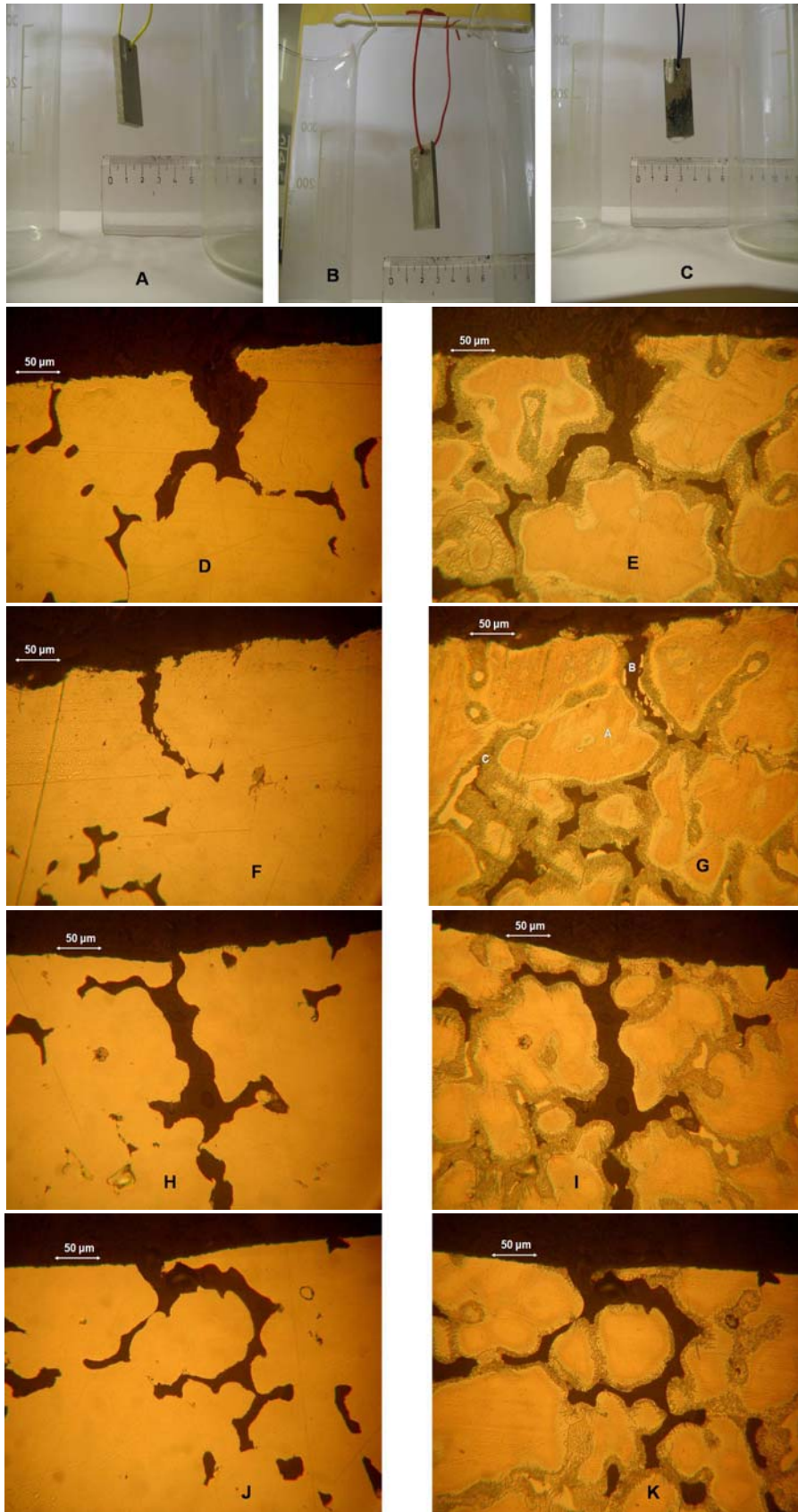
Obr. 41 Vzorky po 1 hodině expozice: A- po vytažení z užitkové vody, B- po vytažení z destilované vody, C- po vytažení z roztoku 3% NaCl, D a E- ponořené v užitkové vodě (bez naleptání a naleptaný), F a G- ponořené v destilované vodě (bez naleptání a naleptaný), H a I- ponořené v roztoku 3% NaCl (bez naleptání a naleptaný).



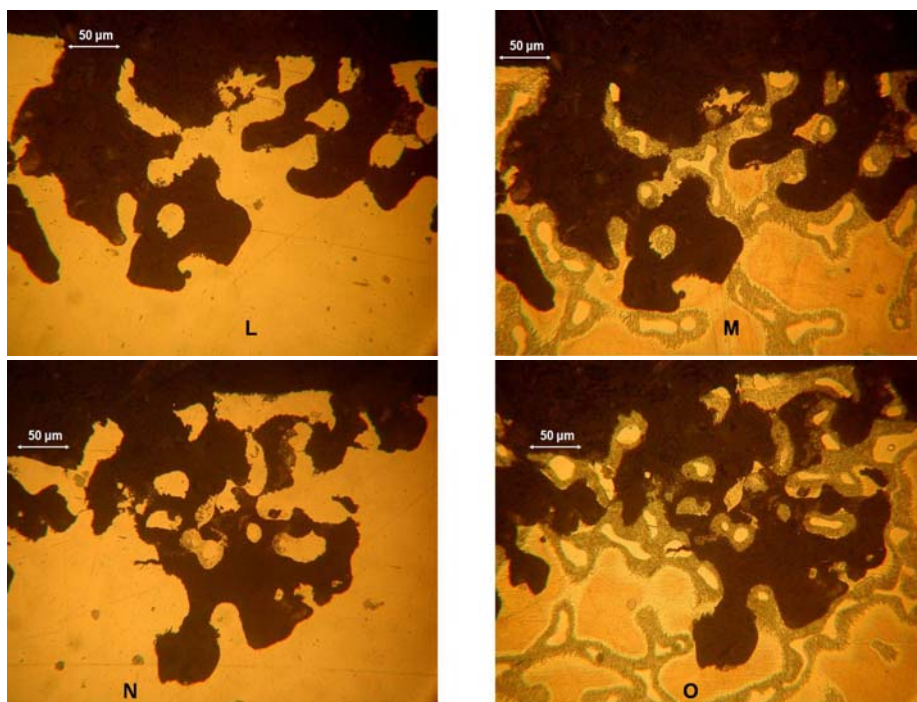
Obr. 42 Vzorčky po 8 hodinách expozice: A- po vytažení z užitkové vody, B- po vytažení z destilované vody, C- po vytažení z roztoku 3% NaCl, D a E- ponořené v užitkové vodě (bez naleptání a naleptaný), F a G- ponořené v destilované vodě (bez naleptání a naleptaný), H, I, J a K- ponořené v roztoku 3% NaCl (bez naleptání a naleptaný). V obrázcích oblasti : A- primární zrna, B- zkorodovaná oblast, C- eutektikum.



Obr. 43 Vzorky po 48 hodinách expozice: A- po vytažení z užitkové vody, B- po vytažení z destilované vody, C- po vytažení z roztoku 3% NaCl, D a E- ponořené v užitkové vodě (bez naleptání a naleptaný), F a G- ponořené v destilované vodě (bez naleptání a naleptaný), H, I, J a K- ponořené v roztoku 3% NaCl (bez naleptání a naleptaný).



Obr. 44 Vzorok po 168 hodinách expozice: A- po vytažení z užitkové vody, B- po vytažení z destilované vody, C- po vytažení z roztoku 3% NaCl, D, E, F a G- ponořené v užitkové vodě (bez naleptání a naleptaný), H, I, J a K- ponořené v destilované vodě (bez naleptání a naleptaný). V obrázcích oblasti: A- primární zrno, B- zkorodovaná oblast, C- eutektikum.



Obr. 45 Vzorčky po 168 hodinách expozice: L, M, N a O- ponořené v roztoku 3% NaCl (bez naleptání a naleptaný).