



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# FLUORIDOVÉ KONVERZNÍ POVLAKY NA HOŘČÍKOVÝCH MATERIÁLECH

FLUORIDE CONVERSION COATINGS ON MAGNESIUM MATERIALS

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jan Staněk

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Matěj Březina, Ph.D.

BRNO 2021

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1614/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Jan Staněk**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Matěj Březina, Ph.D.**

### Název bakalářské práce:

Fluoridové konverzní povlaky na hořčíkových materiálech

### Zadání bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je studium současné literatury zabývající se konverzními povlaky na hořčíku se zaměřením na fluoridové konverzní povlaky. Experimentální část bude zaměřena na přípravu fluoridových konverzních povlaků na hořčíkových materiálech. Hlavním cílem bude srovnání fluoridového konverzního povlaku na tvářeném hořčíku a hořčíku připraveném práškovou metalurgií.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

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

---

Jan Staněk  
student(ka)

---

Ing. Matěj Březina, Ph.D.  
vedoucí práce

---

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

V Brně dne 1.2.2021

---

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce se zabývá protikorozi ochranou hořčíkových materiálů konverzními povlaky. Cílem je charakterizace a srovnání vlastností fluoridových povlaků vytvořených na tvářeném hořčíku a na hořčíkovém materiálu připraveném práškovou metalurgií.

V teoretické části jsou shrnuty základní poznatky o čistém hořčíku, hořčíkových slitinách, technologii práškové metalurgie, korozi a ochraně proti ní. V rešeršní části jsou uvedeny výsledky výzkumu fluoridových konverzních povlaků na hořčíkových materiálech v posledních deseti letech.

Experimentální část se zaměřuje na přípravu fluoridových povlaků na jednotlivých typech vzorků v tavenině tetrafluoroboritanu sodného a koncentrované kyselině fluorovodíkové, charakterizaci struktury a složení povlaků pomocí EDS analýzy a ověření protikorozi ochrany pomocí potenciodynamické polarizace.

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with the topic of corrosion protection of magnesium materials by conversion coatings. The aim is to characterize and compare properties of fluoride conversion coatings formed on wrought magnesium sample and magnesium sample prepared by powder metallurgy.

Basic knowledge of pure magnesium, magnesium alloys, powder metallurgy, corrosion, and protection against it are described in the theoretical part. Recent results of corrosion protection by fluoride conversion coatings on magnesium materials are summarised in the recherche part.

The experimental part is focused on preparation of fluoride conversion coatings on each type of sample by immersion in Na[BF<sub>4</sub>] molten salt and by dipping in hydrofluoric acid. Surface morphology and composition of coatings were characterized by EDS analysis and corrosion protection was evaluated by potentiodynamic measurements.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Hořčíkové slitiny, Prášková metalurgie, Koroze, Fluoridové konverzní povlaky

## **KEY WORDS**

Magnesium alloys, Powder metallurgy, Corrosion, Fluoride conversion coatings

## **CITACE**

STANĚK, Jan. *Fluoridové konverzní povlaky na hořčíkových materiálech*. Brno, 2021. 48 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Matěj Březina.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
Podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Tímto bych rád poděkoval Ing. Matěji Březinovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, cenné rady, trpělivost a čas, který mi věnoval při tvorbě této práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Michaelae Hasoňové, Ph.D. za její rady a připomínky.

# OBSAH

<b>1 ÚVOD</b> .....	7
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	8
2.1 Hořčík.....	8
2.1.1 Výroba hořčíku.....	8
2.2 Hořčíkové slitiny.....	9
2.2.1 Dělení a značení hořčíkových slitin.....	9
2.2.2 Hliník jako legující prvek.....	10
2.2.3 Zinek jako legující prvek.....	11
2.2.4 Mangan jako legující prvek.....	11
2.2.5 Zirkonium jako legující prvek.....	11
2.3 Prášková metalurgie.....	11
2.3.1 Příprava a výroba prášků.....	12
2.3.1.1 Mletí a drcení.....	12
2.3.1.2 Rozstříkování taveniny kovu (atomizace).....	13
2.3.2 Zhutňování prášků.....	14
2.3.2.1 Lisování za studena.....	14
2.3.2.2 Izostatické lisování za studena.....	15
2.3.2.3 Lisování za tepla.....	15
2.3.2.4 Izostatické lisování za tepla.....	15
2.3.3 Slinování prášků.....	16
2.4 Koroze.....	19
2.4.1 Rozdělení koroze podle mechanismu.....	19
2.4.2 Rozdělení koroze podle napadení a korozní charakteristika hořčíku.....	21
2.5 Protikorozní ochrana hořčíkových slitin.....	23
2.5.1 Konverzní povlaky na hořčíkových slitinách.....	24
2.5.1.1 Fluoridové konverzní povlaky.....	24
2.6 Rešerše současného stavu výzkumu dané problematiky.....	24
<b>3 CÍLE PRÁCE</b> .....	29
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	30
4.1 Použité přístroje a pomůcky.....	30

4.2	Použité chemikálie.....	30
4.3	Experimentální materiál .....	30
4.4	Postupy .....	31
4.4.1	Příprava vzorků k povlakování .....	31
4.4.2	Příprava povlaků .....	31
4.4.3	Příprava vzorků k pozorování mikrostruktury .....	31
4.4.4	Potenciodynamická měření .....	32
4.4.5	Stanovení mikrotvrdości vzorků .....	32
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>33</b>
5.1	Struktura vzorků bez povlaku.....	33
5.2	Struktura a složení fluoridových povlaků.....	35
5.2.1	Povlaky z taveniny tetrafluoroboritanu sodného.....	35
5.2.2	Povlaky z koncentrované kyseliny fluorovodíkové .....	38
5.2.3	XRD analýza povlaků .....	39
5.3	Korozní vlastnosti experimentálních materiálů .....	40
5.4	Mikrotvrdość připravených materiálů .....	41
<b>6</b>	<b>ZÁVĚRY.....</b>	<b>43</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....</b>	<b>44</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>48</b>

# 1 ÚVOD

Materiály na bázi hořčíku jsou v současnosti velmi perspektivní a prodělávají v posledních letech intenzivní rozvoj. Důvodem je nízká měrná hmotnost (hořčík má více než čtyřikrát nižší hustotu než železo) a dobré mechanické vlastnosti hořčíkových slitin, čehož je využíváno v celé řadě průmyslových odvětví. V dopravním průmyslu se hořčíkové materiály využívají ke snížení celkové hmotnosti dopravních prostředků při zachování velmi dobrých mechanických vlastností, v medicíně nalézají hořčíkové materiály uplatnění díky své biokompatibilitě, biodegradabilitě a vlastnostem podobným lidským kostem.

Specifickou metodou přípravy hořčíkových materiálů je prášková metalurgie, která spočívá ve slisování kovového prášku do požadovaného tvaru a následném tepelném zpracování (slinování), kterým dojde ke spojení práškových částic v soudržný celek. Výhodami této technologie je především úspora materiálu, jelikož z prášku lze kompaktizací vytvořit tvarově přesný výrobek, který poté není nutné nijak dále opracovávat. Hlavní nevýhodou je nutnost pracovat při přípravě i tepelném zpracování v inertní atmosféře, aby bylo zabráněno povrchové oxidaci kovového prášku.

Významný problém, který se pojí s materiály na bázi hořčíku, je jejich nízká korozní odolnost, která tak brání praktickému využití těchto materiálů ve větším měřítku. Protikorozní ochrana se v případě hořčíkových materiálů zajišťuje nejčastěji tvorbou konverzních povlaků, tedy vrstev nerozpustných sloučenin podkladového kovu a látky, se kterou kov chemicky reaguje. Výsledkem je tenký film představující bariéru mezi kovem a korozním prostředím. Nej kvalitnějšími jsou chromátové povlaky, které jsou však v posledních letech legislativně zakazovány kvůli možnému uvolnění karcinogenního šestimocného chromu. Dalšími používanými konverzními povlaky jsou např. fluoridové povlaky, jejichž hlavní výhodou je jejich biokompatibilita.

Tato práce se věnuje přípravě a charakterizaci fluoridových povlaků na tvářeném hořčíku, na materiálu připraveném slisováním hořčíkového prášku bez slinutí a na materiálu, který byl po slisování prášku ještě podroben slinování. Hlavní důraz byl kladen na porovnání struktury, složení a korozních vlastností fluoridových povlaků mezi jednotlivými typy vzorků.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Hořčík

Hořčík je stříbřitě bílý, lesklý, lehký a měkký kov II. skupiny periodické soustavy prvků, patří tedy mezi kovy alkalických zemin [1]. V přírodě se kvůli své reaktivitě nevyskytuje v elementární formě, ale pouze ve sloučeninách. Důvodem vysoké reaktivity jsou velmi nízké hodnoty elektrodového potenciálu a přítomnost dvou elektronů ve valenční sféře atomu, které se snadno odštěpují a vzniká dvojmocný hořečnatý kation  $Mg^{2+}$  [2]. Hořčík je šestým nejrozšířenějším prvkem na Zemi a tvoří přibližně 2,7 % hmoty zemské kůry. Mezi nejdůležitější sloučeniny, a tedy i zdroje hořčíku, patří minerály dolomit ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ) a magnezit ( $MgCO_3$ ), k méně důležitým lze zařadit serpentinit ( $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) a karnalit ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ). Dalším významným zdrojem hořčíku je také mořská voda, která obsahuje cca 0,13 % hořčíku [3].

Tabulka 1: Základní fyzikální a chemické vlastnosti hořčíku [1]

Protonové číslo	12
Relativní atomová hmotnost	24,3050
Teplota tání	648,8 °C
Teplota varu	1090 °C
Hustota (při 20 °C)	1738 kg·m <sup>-3</sup>
Elektronegativita	1,31
Standardní elektrodový potenciál	-2,372 V
Tepelná vodivost (při 20 °C)	156 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Elektrická vodivost (při 20 °C)	22,4·10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>
Tvrdost podle Mohse	2,5
Modul pružnosti v tahu	45 GPa

Hořčík krystalizuje v šesterečné (hexagonální) těsně uspořádané krystalografické soustavě (HCP) s mřížkovými parametry  $a = 0,32092$  nm a  $c = 0,52105$  nm. Hodnota osového poměru mezi těmito mřížkovými parametry  $c/a = 1,633$  se považuje u HCP soustav za ideální, a proto má hořčík s osovým poměrem  $c/a = 1,6236$  téměř ideální nejtěsnější uspořádání [3].

#### 2.1.1 Výroba hořčíku

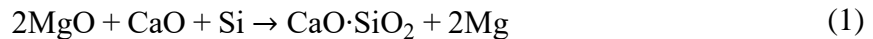
V současnosti se hořčík ze svých surovin vyrábí buď elektrolýzou taveniny  $MgCl_2$  nebo méně často termickou redukcí  $MgO$  [3].

Příprava chloridu hořečnatého, potřebného pro elektrolytický způsob výroby hořčíku, probíhá rozdílnými způsoby podle toho, která vstupní surovina je použita. Pokud je jako výchozí surovina použit dolomit ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ), výroba začíná pálením dolomitu za vzniku oxidů  $MgO$  a  $CaO$ , následuje hydratace těchto oxidů za vzniku hydroxidů  $Mg(OH)_2$  a  $Ca(OH)_2$ . Nerozpustný hydroxid hořečnatý se poté podrobí kalcinaci a vzniklý oxid hořečnatý se chloruje za přítomnosti uhlíku za vzniku  $MgCl_2$  [1]. Jestliže je jako vstupní surovina použit serpentinit ( $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), výroba spočívá v louhování serpentinitu v kyselině chlorovodíkové, vzniklý chlorid hořečnatý vykrystalizuje z roztoku a poté je po opětovném rozpuštění čištěn



iontoměničovými technikami [3]. Nejjednodušší metodou přípravy chloridu hořečnatého je využití karnalitu ( $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), který se pouze kalcinací zbaví krystalové vody a je připraven k elektrolýze. Samotná elektrolýza probíhá při teplotách 700–750 °C a vzniklý surový hořčík je poté nutné rafinovat v inertní atmosféře argonu [1].

Výrobu hořčíku termickou redukcí oxidu hořečnatého lze provádět několika způsoby, v současnosti se v průmyslu využívá pouze tzv. silikotermický způsob. Tento způsob spočívá v redukcí páleného dolomitu křemíkem nebo ferrosiliciem při teplotách až 2 000 °C. Výhodou silikotermického způsobu je vysoká čistota získaného hořčíku (až 99,9 %), a tudíž není nutné provádět rafinaci [1]. Průběh této reakce je znázorněn chemickou rovnicí:



## 2.2 Hořčíkové slitiny

Čistý hořčík nenalézá v průmyslu velké uplatnění kvůli své nedostatečné tvrdosti, nízké tvarovatelnosti za studena, špatné odolnosti proti opotřebení a nízké korozní odolnosti. Mezi jeho výhodné vlastnosti patří velmi nízká hustota (hustota hořčíku tvoří 2/3 hustoty hliníku a 1/4 hustoty železa), dobrá svařitelnost, slévateľnost a recyklovateľnost. Negativní vlastnosti čistého hořčíku lze zlepšit přidáním legujících prvků, které tvoří s hořčíkem slitiny. Není však možné přidat legující prvek v libovolném množství, jeho maximální množství je limitováno rozpustností daného prvku v tuhém hořčíku. Legury zpravidla ovlivňují více než pouze jednu vlastnost výsledné slitiny, nejvýznamnějšími jsou hliník, zinek, mangan a zirkonium. Hořčíkové slitiny jsou v současnosti stále více využívány jako konstrukční materiál díky své nízké hustotě, dobré zpracovatelnosti a jednoduché recyklovateľnosti [3].

### 2.2.1 Dělení a značení hořčíkových slitin

Komerčně využívané hořčíkové slitiny se obecně rozdělují do pěti skupin podle převažujícího legujícího prvku. Méně často se využívá dělení na slitiny obsahující zirkonium (zirconium-containing alloys) a slitiny, které zirkonium neobsahují (zirconium-free alloys) [3].

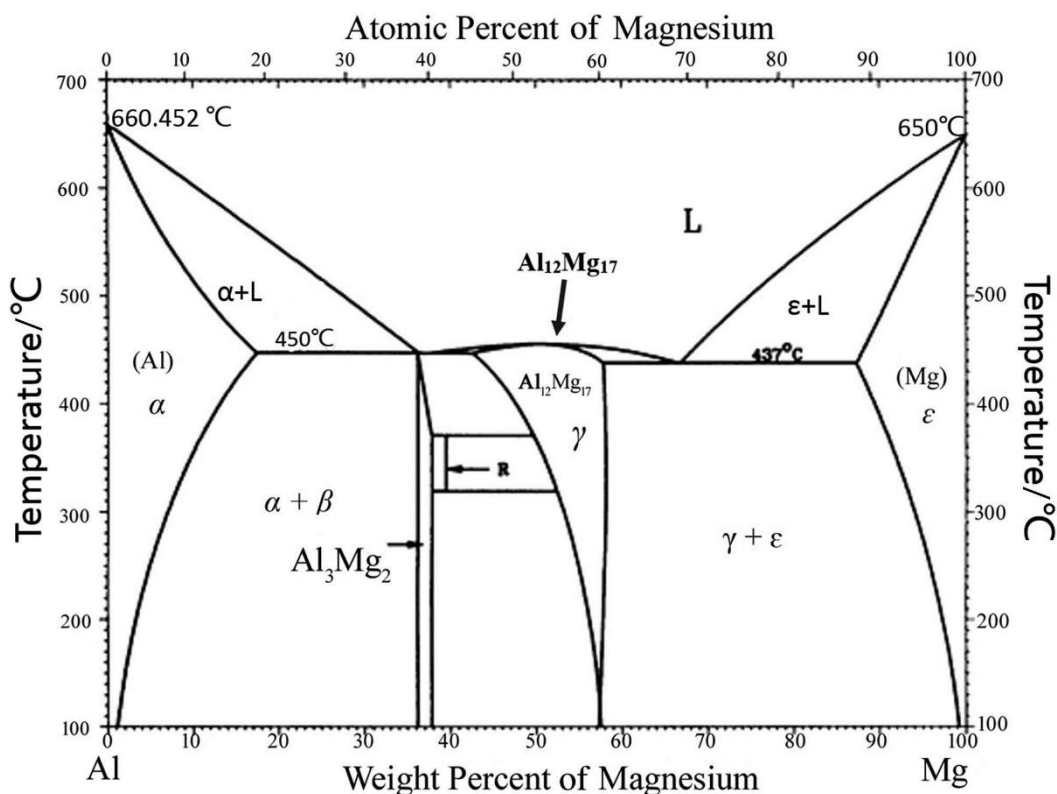
Výsledkem snahy vytvořit mezinárodní značení je systém klasifikace hořčíkových slitin podle normy ASTM (American Society for Testing and Materials). Název slitiny se skládá z velkých písmen, které označují legující prvky, a z číselných indexů, které udávají obsah daných legujících prvků ve slitině (hmotnostní procenta daných legujících prvků jsou zaokrouhlena na celá čísla). Písmena i číselné indexy jsou seřazeny podle snižujícího se obsahu daného prvku ve slitině [3]. Příkladem může být slitina s názvem AZ63, která podle výše zmíněného systému obsahuje 6 hm. % hliníku (A) a 3 hm. % zinku (Z).

Tabulka 2: Označení vybraných legujících prvků v hořčíkových slitinách [3]

Písmeno	Legující prvek
A	hliník
Z	zinek
M	mangan
K	zirkonium
H	thorium
E	kovy vzácných zemin

## 2.2.2 Hliník jako legující prvek

Hliník je využíván nejčastěji jako legující prvek do hořčíkových slitin. Jeho přidavek vede ke zlepšení pevnosti, tvrdosti, slévateľnosti a odolnosti proti atmosférické korozi. Pokud slitina obsahuje více než 6 % hliníku, stává se tepelně vytvrditelná [3]. Proces vytvrzování využívá rozpadu přesyceného tuhého roztoku, při kterém dochází ke vzniku krystalů intermetalických fází, které hořčík s hliníkem vytváří při ochlazování. Často se do slitin přidává hliník spolu se zinkem nebo manganem, v těchto případech slitina obsahuje zpravidla 2 až 9 % hliníku. Maximální rozpustnost hliníku v hořčíku je 12,7 hm. % při 437 °C [4].



Obrázek 1: Binární diagram Mg a Al; temperature – teplota, atomic percent of magnesium – atomární procenta hořčíku, weight percent of magnesium – hmotnostní procenta hořčíku [5]

### 2.2.3 Zinek jako legující prvek

Zinek nemá vedoucí úlohu v hořčíkových slitinách, většinou doprovází hliník, zirkonium nebo kovy vzácných zemin za účelem zvýšení pevnosti a slévárenských vlastností [3]. Obsah zinku by však neměl překročit 3 hm. %, jelikož poté může v materiálu docházet při teplotních výkyvech k pnutí a slitina se tak stane křehčí a méně houževnatá [4]. Zinek také zvyšuje korozní odolnost tím, že pomáhá omezit korozní účinky různých nečistot obsažených ve slitině, zpravidla to bývají těžké kovy jako železo, nikl nebo měď [3].

### 2.2.4 Mangan jako legující prvek

Největším problémem při využití manganu jako legujícího prvku je jeho nízká rozpustnost v hořčíku, a proto ho komerčně využívané slitiny obsahují do 1,5 hm. %. Pokud mangan doprovází hliník, obsah manganu nepřekročí 0,5 hm. % (proto se např. u slitiny AM60 může zdát, že obsahuje 6 hm. % hliníku a 0 hm. % manganu, ale protože ASTM klasifikace zaokrouhluje hmotnostní procenta prvků na celá čísla, tento zápis znamená, že slitina obsahuje mezi 0,1 a 0,4 hm. % manganu). Mangan v hořčíkových slitinách zvyšuje korozní odolnost zejména proti působení mořské vody a to tak, že se v tavenině naváže na nečistoty (zpravidla v podobě těžkých kovů jako železo, nikl nebo měď) a vzniklé intermetalické sloučeniny se díky své vysoké měrné hmotnosti oddělí. Mangan také ve speciálních hořčíkových slitinách zvyšuje lomovou houževnatost [3].

### 2.2.5 Zirkonium jako legující prvek

Zirkonium vytváří v mikrostruktuře hořčíkových slitin jemnější a pravidelnější zrna, jelikož jeho mřížkové parametry jsou velmi podobné mřížkovým parametrům hořčíku [3]. Díky této vlastnosti zlepšuje ve slitinách pevnost v tahu, pevnost v kluzu a odolnost proti tečení [4]. Zirkonium se přidává do slitin spolu se zinkem, kovy vzácných zemin a thoriem. Maximální rozpustnost zirkonia v hořčíku je pouze 0,6 hm. %, a proto je spolu se zirkoniem nutná přítomnost dalšího legujícího prvku [3].

## 2.3 Prášková metalurgie

Prášková metalurgie (PM) je v současnosti velmi progresivní technologie výroby nejrůznějších kovových produktů do velkého množství průmyslových odvětví. Zahrnuje samotnou výrobu prášků a poté jejich zhutnění a kompaktizaci (lisováním a slinováním). Z kovového prášku se lisováním vytvaruje přímo tvar finálního výrobku, a tudíž není po slinování nutné obrábění výrobku, což zaručuje velkou úsporu materiálu a energie [6]. Slinovaný materiál se poté podrobí procesu slinování, kdy se za zvýšené teploty jednotlivé práškové částice spojí za vzniku kompaktního materiálu. Výhodami práškové metalurgie je možnost přípravy tvarově složitých výrobků s jemnou mikrostrukturou a vysokou chemickou homogenitou, což se projevuje nižší náchylností těchto výrobků k defektům oproti výrobkům připraveným tradičními slévárenskými technologiemi [7]. S tímto se pojí i fakt, že pomocí práškové metalurgie lze vytvářet materiály s unikátním složením. Některé kovy totiž mají velmi vysoké teploty tavení, a tudíž je lze jen obtížně odlévat (například wolfram, molybden či tantal), nebo jsou teploty tavení jednotlivých komponent příliš rozdílné, popřípadě je velmi nízká

rozpuštěnost jedné složky ve druhé v tekutém stavu. Nelze opomenout také nízkou časovou náročnost celého procesu výroby materiálů pomocí práškové metalurgie [6].

Mezi nevýhody práškové metalurgie lze zařadit nutnost speciálního vybavení pro slinovací procesy a nemožnost přípravy výrobků libovolných rozměrů, jelikož velikost finálního produktu je limitována maximální lisovací silou příslušných zařízení [6].

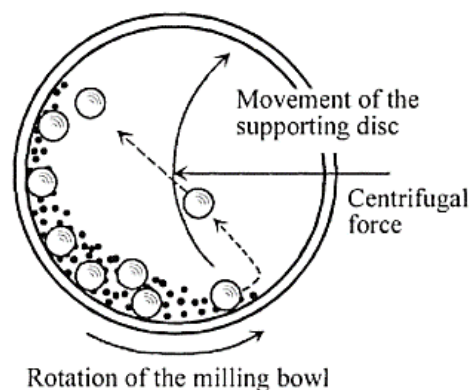
Při aplikaci technologie práškové metalurgie pro výrobu hořčkových materiálů nastává problém v kontaminaci čistého hořčíku vrstvou oxidů, jelikož hořčík má vysokou afinitu ke kyslíku. Z tohoto důvodu je nutné veškerou manipulaci s hořčíkem provádět v inertní atmosféře (obvykle dusíku nebo argonu) [7].

### 2.3.1 Příprava a výroba prášků

Kovové prášky pro práškovou metalurgii lze připravit několika způsoby, nejpoužívanějšími jsou mechanické rozmělnování (drcení a mletí), fyzikálně-mechanický způsob (zejména rozstříkávání taveniny neboli atomizace) a chemický způsob (redukce kovových sloučenin pomocí pevného nebo plynného redukčního činidla) [6]. Nejčastější postupy přípravy prášků, které jsou využity pro práškovou metalurgii materiálů na bázi hořčíku, jsou uvedeny níže.

#### 2.3.1.1 Mletí a drcení

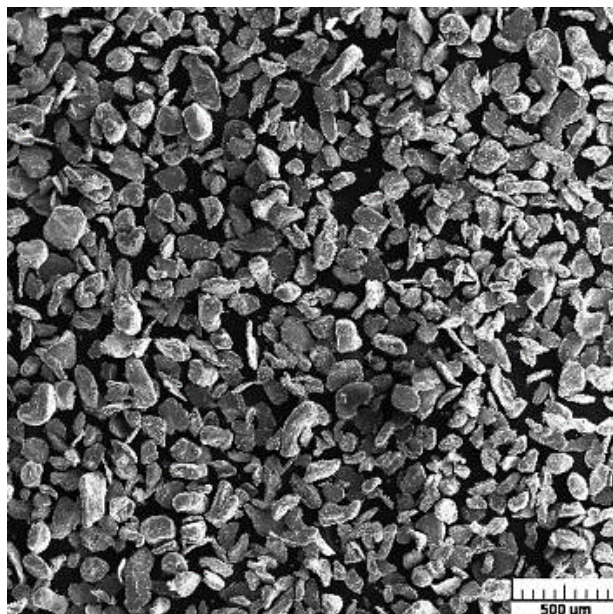
Mechanický způsob přípravy prášků začíná rozmělnováním větších kusů kovu v čelistových nebo kladivových drtičích, kde dochází ke vzniku hrubého prášku, který se poté domílá v nejrůznějších typech mlýnů. Nejjednodušším typem mlýnu je kulový mlýn, kde je prášek rozmělnován nárazy mlecích těles, které jsou na prášek vynášeny rotačním pohybem bubnu [6]. Mezi pokročilejší zařízení schopné vytvořit prášek o velikosti zrna do 1  $\mu\text{m}$  využívající navíc odstředivé síly patří planetový mlýn [8], který se skládá z mlecích nádob, které se podobně jako planety v planetární soustavě otáčejí na oběžné dráze kolem středu disku, ke kterému jsou nádoby upevněny. Samotné mletí zajišťují mlecí kuličky v nádobách [9].



Obrázek 2: Detail mlecí nádoby; movement of the supporting disc – pohyb podpěrného disku, centrifugal force – odstředivá síla, rotation of the milling bowl – otáčení mlecích nádob [9]

Kvůli podstatě mechanického rozmělnování jsou těmito metodami vytvářeny prášky nepravidelného tvaru o velikosti částic zpravidla 10–1000  $\mu\text{m}$  [7]. Široký rozsah velikostí částic může činit problém při slinovacím procesu, a tudíž je nutné částice separovat podle velikosti [8]. Pro získání frakce o větší velikosti částic (cca 50  $\mu\text{m}$ ) lze použít prosévání přes

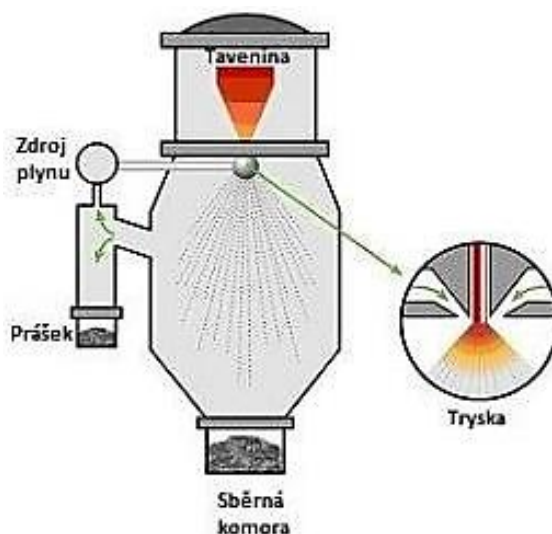
soustavu sít, pro jemnější zrnitosti se využívá sedimentační metoda nebo vzdušná separace, která je však pro hořčík kvůli přítomnosti kyslíku ve vzduchu nevhodná [7].



Obrázek 3: Výsledná struktura a velikost částic Mg prášku [10]

### 2.3.1.2 Rozstříkávání taveniny kovu (atomizace)

Podstatou tohoto fyzikálně-mechanického způsobu výroby prášku je rozpad proudu taveniny kovu působením média (plynu nebo vody) nebo odstředivých sil. Tekutý kov putuje tryskou a je rozstříkáván médiem do podoby kapiček, které následně tuhnou v chladicí nádobě [11]. Výhodou využití vody jako média je vysoká rychlost ochlazování a ekonomická nenáročnost, ale kvůli reaktivitě hořčíku je nutné využít rozstříkávání inertním plynem (dusíkem, argonem) za sníženého tlaku. O velikosti a struktuře získaných tuhých částic rozhoduje zejména teplota taveniny, její viskozita a volba rozstříkovacího média. Obecně platí, že čím vyšší je teplota taveniny a mechanická energie působící na taveninu, tím větší je podíl jemného prášku [6].



Obrázek 4: Schéma atomizace inertním plynem [6]

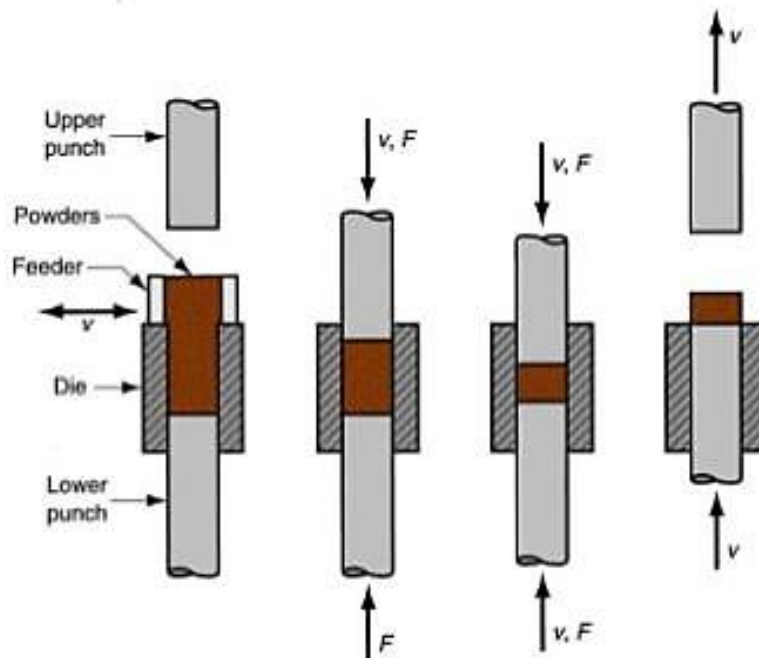
Díky charakteru procesu vznikají na rozdíl od mechanického způsobu především globulární (kulovité) částice o velikosti cca 6–400  $\mu\text{m}$ , jejichž tvar je výhodnější při procesu slinování [7].

### 2.3.2 Zhutňování prášků

Zhutňování je proces, při kterém se působením tlakové síly vytvoří z kovového prášku polotovar konečných rozměrů a tvaru, který se poté podrobí procesu slinování [8]. V případě, že se použije při zhutňování zvýšené teploty, lze prášek zhutnit a slinout zároveň [7]. Cílem zhutňování je snížení porozity a zvýšení adheze mezi jednotlivými částicemi, čímž dojde ke zpevnění a zvýšení soudržnosti částic. Zhutňování se nejčastěji provádí lisováním [6].

#### 2.3.2.1 Lisování za studena

Lisování za studena (tj. za laboratorní teploty) je nejčastější metoda zhutňování kovových prášků, pro tuto metodu se využívají mechanické i hydraulické lisy. Lze použít jednosměrné nebo obousměrné lisování [6]. U jednosměrného lisování je pohyblivý pouze jeden razník a druhý je statický, což vede k nerovnoměrnému rozložení hustoty ve výsledném polotovaru, jelikož zde není dosaženo ideálního přenosu tlaku ve formě kvůli tření částic o sebe a o boční stěnu formy [12]. Nejnižší lisovací tlak je na spodním okraji vylisovaného polotovaru. U obousměrného lisování jsou pohyblivé oba razníky, což zajišťuje homogennější rozložení hustoty ve vylisku díky rovnoměrnějšímu rozložení tlaku ve formě. Vysoká hustota vylisku zajišťuje vyšší pevnost a malé smrštění při následném procesu slinování. Aplikované tlaky se pohybují mezi 69 až 830 MPa [6].



Obrázek 5: Schéma obousměrného lisování za studena; upper punch – horní razník, lower punch – dolní razník, feeder – dávkovač, die – forma, powder – prášek [13]

### **2.3.2.2 Izostatické lisování za studena**

Mezi pokročilejší lisovací techniky patří tzv. izostatické lisování za studena (CIP – cold isostatic pressing) probíhající taktéž při laboratorní teplotě. Při tomto procesu je prášek lisován ve formě z elastického materiálu, která je ponořena v kapalném médiu (nejčastěji olej nebo voda), které na formu vyvíjí tlak. Forma pro tuto lisovací techniku musí mít speciální vlastnosti. Při vysokých tlacích je nutné, aby se chovala jako kapalina, aby izostaticky přenášela tlak na lisovaný prášek. Na druhou stranu při plnění formy kovovým práškem před započítím procesu (při normálním tlaku) se musí forma chovat jako pevná látka, aby pod vahou prášku stále držela svůj tvar [12]. Hlavní výhodou této techniky je to, že na zhutňovaný prášek působí tlak rovnoměrně z více směrů, což zajišťuje rovnoměrnou hustotu výlisků v celém objemu. Aplikované tlaky se pohybují okolo 400 MPa. Touto technikou je také možné připravovat výrobky komplexních tvarů [6].

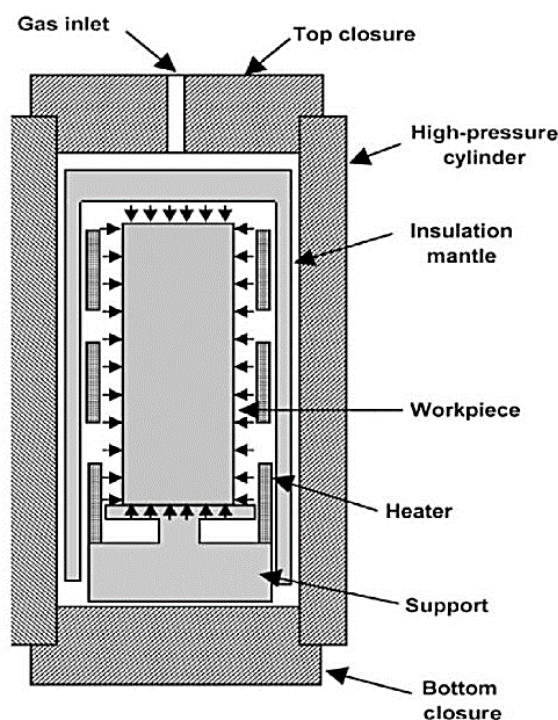
### **2.3.2.3 Lisování za tepla**

Jak bylo zmíněno výše, při aplikaci zvýšené teploty lze prášek v jednom kroku zhutnit a zároveň slinout, k tomu se využívá technologie lisování za tepla. Nejdříve je prášek stlačen tlakem a poté je ohřát na požadovanou teplotu. Využívá se nepřímého (prostřednictvím ohřívací trubky nebo spirály) i přímého (ohřev průchodem proudu přes razníky nebo ohřev formy) ohřevu [6]. Aplikované tlaky se pohybují mezi 100 až 800 MPa při teplotách od 300 do 600 °C [7].

Tato technologie se zpravidla využívá pro prášky, které se špatně slinují. Hlavní výhodou oproti lisování prášků za studena je to, že není nutné využívat vysoké tlaky, jelikož vysokou teplotou klesá u kovových materiálů odpor k plastické deformaci [7].

### **2.3.2.4 Izostatické lisování za tepla**

I v případě lisování za tepla je možné využít techniky izostatického lisování (HIP – hot isostatic pressing), kde je jako tlakové médium využíván inertní plyn (nejčastěji argon), který působí ze všech směrů na hermeticky uzavřenou a evakuovanou formu za současného zvyšování teploty. V tomto případě jsou topná tělesa umístěna uvnitř tlakové nádoby. Výhodami HIP je nízká porozita, vysoká pevnost a životnost výrobku [6]. Opět z důvodu vysoké reaktivity hořčíku je tato metoda vhodná pro zpracování hořčíkových materiálů.



Obrázek 6: Schéma zařízení pro izostatické lisování za tepla; gas inlet – přívod plynu, top closure – vrchní uzávěr, bottom closure – spodní uzávěr, high-pressure cylinder – vysokotlaká válcová nádoba, insulation mantle – izolační plášť, workpiece – zpracovávaný materiál, heater – topné těleso, support – podstavec [14]

### 2.3.3 Slinování prášků

Slinování (spékání, sintrace) je proces, při kterém přechází zhutněný materiál na kompaktní celek působením zvýšené teploty, aniž by však byla dosažena teplota tání materiálu. Rozdělují se na slinování v tuhé fázi, kdy dochází ke slinování prášků ve zcela tuhém stavu, a slinování v kapalně fázi, kdy je přítomna jedna složka v kapalně fázi. Slinovací procesy obvykle probíhají v řádu jednotek až nižších desítek hodin [6].

Při slinování v tuhé fázi se jednotlivé práškové částice spojují různými mechanismy přenosu hmoty, zpravidla takovými, při kterých se přenos hmoty uskutečňuje pohyby atomů látky na větší vzdálenosti, než je jejich vzdálenost v krystalové mřížce. Pohybují se buď jednotlivé atomy (různé typy difuze), nebo celé mřížkové oblasti (plastická deformace) [6]. Pohyblivost těchto atomů je závislá na teplotě, při zvyšování teploty roste počet atomů, které se mohou uvolnit ze své vazby, a tudíž také roste pravděpodobnost, že se atom dostane z povrchu částice do oblasti styku dvou částic, kde vazbou mezi jednotlivými částicemi dochází ke tvorbě materiálových spojů (krčků) a snížení celkové povrchové energie [7]. Hnací silou slinování je tedy snížení celkové povrchové energie částic, což má za následek snížení porozity a zvýšení pevnosti [6].

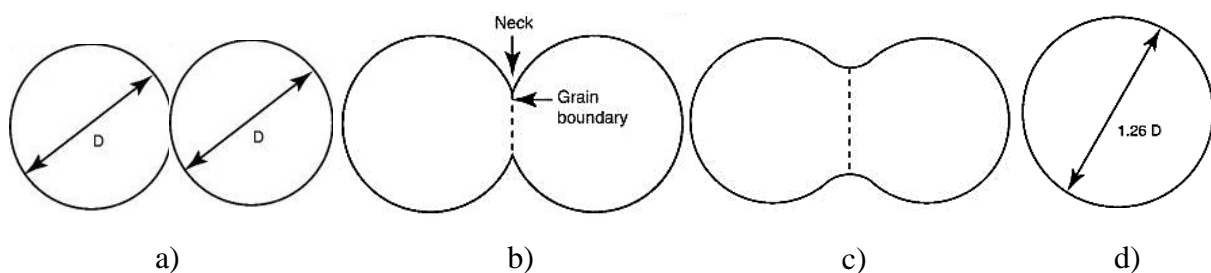
Pohyb atomů ke krčkům probíhá několika mechanismy, které se obecně rozdělují na povrchové a objemové mechanismy přenosu [6].



Povrchové transportní procesy vznikají a končí u povrchu částic a mají za následek růst spojů bez změny mezičásticové vzdálenosti, tudíž nedochází ke smrštění. Do této kategorie spadá povrchová difuze a vypařování-kondenzace. Povrchovou difuzí se rozumí pohyb atomů podél povrchu částice ke krčku mezi jednotlivými defekty, jelikož povrch částic není nikdy dokonale hladký a obsahuje různé výstupky, vakance a další nedokonalosti. Povrchová difuze je dominantním mechanismem přenosu během ohřevu na konečnou slinovací teplotu. Vypařování-kondenzace je založena na tom, že odpařené atomy z povrchu částice kondenzují v oblasti krčku. Tento mechanismus nemá příliš velký význam, při běžných slinovacích teplotách probíhá velmi pomalu [6].

Při procesech objemového přenosu se vedle růstu krčku mění mezičásticová vzdálenost, středy částic se přibližují a výsledkem je smrštění výlisku. Tyto transportní procesy jsou neaktivnější při vyšších teplotách. Patří sem objemová difuze (mřížková difuze, difuze skrz mřížku), difuze po hranicích zrn a plastická deformace (plastický tok). Objemová difuze je založena na pohybu atomů přes krystalovou strukturu a jejich následnou depozici (uložení) v materiálovém krčku [6]. Hranice zrn se ve slinutém spoji tvoří mezi jednotlivými částicemi z důvodu jejich krystalické nestejnorodosti. Ta je důvodem defektního charakteru hranic zrn, který umožňuje tok hmoty (proti defektům se pohybuje proud atomů) [12]. Plastický tok je zjednodušeně pohyb mřížkových dislokací v důsledku slinovacího napětí [6].

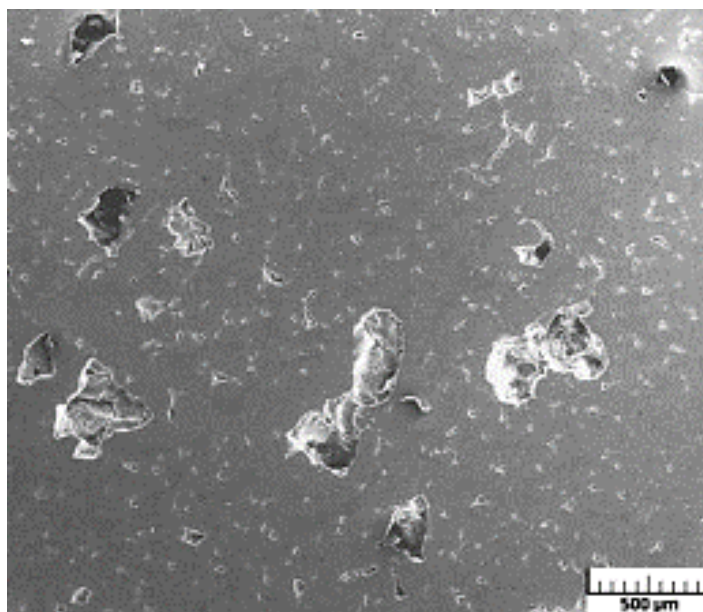
Průběh slinování lze rozdělit do tří stádií. Při počátečním stádiu dochází k vytváření krčků a k jejich růstu. Střední stádium se také někdy nazývá stádium rychlého smršťování, jelikož při něm dochází k největšímu smrštění. Poté, co krček dosáhne určité velikosti, začnou jednotlivé částice ztrácet svůj původní tvar a společně vytvářet kompaktnější celek, vznikající útvar vytváří „mapy“, zrna vznikající z částic začnou růst a vytvářet novou mikrostrukturu [6]. V konečném stádiu se ztrácí spojení pórů s jednotlivými částicemi prášku (vznikají uzavřené póry) a zrna dostávají konečný tvar [12].



Obrázek 7: Schéma stádií slinovacího procesu na modelu dvou sférických částic; a) volné částice; b) počáteční stádium, neck – krček, grain boundary – hranice zrn; c) střední stádium; d) konečné stádium [15]

Výše znázorněné schéma stádií slinovacího procesu je uvedeno na modelu, který uvažuje zjednodušené podmínky, a to kulovitý (sférický) tvar částic o stejné velikosti. V tomto případě se slinují dvě kulovité částice o průměru  $D$  (které jsou tak malé, že lze zanedbat jejich hmotnost) a po veškerém smrštění v průběhu slinování vzniká zrno tvaru koule o průměru  $D_f = 1,26 D$  [6].

Jak bylo zmíněno výše, reaktivita hořčíku a jeho vysoká afinita ke kyslíku způsobuje problémy při přípravě prášku, jeho zhutňování a totéž platí i pro slinování. Hlavní potíží je existence oxidické vrstvy na povrchu hořčíkových prášků, která brání difuzi kovového hořčíku. Stejně jako u ostatních procesů práškové metalurgie je nutné provádět slinování v inertní atmosféře, popřípadě za sníženého tlaku, což však způsobuje při zvýšené teplotě sublimaci hořčíku [7]. Nejvhodnějšími metodami jsou tedy ty, které porušují nežádoucí oxidickou vrstvu, a to výše zmíněné lisování za studena i za tepla (prováděné v inertní atmosféře), nebo jejich izostatické varianty.



*Obrázek 8: Mikrostruktura a porozita hořčíkového materiálu po slinování v inertní atmosféře technického argonu po dobu 24 hodin [16]*

Předcházející odstavce se týkaly slinování jednosložkového systému, tedy prášku jednoho kovu. Jedna z hlavních zmíněných výhod práškové metalurgie je ale výroba materiálů skládajících se ze směsi kovů. Při slinování směsi dvou různých kovů opět dochází ke tvorbě krčku, nicméně v tomto místě dojde mezi odlišnými kovy k vytvoření slitiny. Rychlost tvorby krčku tak přestává být závislá pouze na rychlosti difuze jednoho kovu, ale také na rozdílných difuzních rychlostech mezi jednotlivými fázemi slitin [7]. Kvůli rozdílným koeficientům teplotní roztažnosti fází mohou při ochlazování vznikat pnutí, ta se ale dají odstranit plasticou deformací [6].

Pokud má jedna ze složek směsi prášků nižší teplotu tání, než je teplota slinování (než je teplota tání hlavní složky systému), dojde v průběhu ohřevu a slinování k roztavení této složky. Poté se jedná o slinování v kapalně fází. Vzniklá tavenina pak v závislosti na své rozpustnosti a množství vytváří s tuhým fází druhého kovu tuhý roztok/tuhé roztoky [7]. Mohou nastat tři možnosti. V prvním případě jsou oba kovy neomezeně mísitelné (tzn. teoreticky je možné vytvořit řadu plynule na sebe navazujících tuhých roztoků od čistého prvního kovu až k čistému druhému kovu) a vzniká proto jeden tuhý roztok [4]. Druhý případ je vznik dvou tuhých roztoků, pokud jsou kovy omezeně mísitelné. Třetí možnost nastává, jestliže je rozpustnost jednoho kovu ve druhém omezená a jeho množství je zvýšeno nad jeho maximální rozpustnost

v základním kovu v tuhém stavu, přebytečné množství vytvoří po vzniku slitiny novou, tzv. intermetalickou fázi [4]. Výsledkem je tedy vznik intermetalické fáze a dvou tuhých roztoků.

Slinování je posledním technologickým krokem práškové metalurgie, výsledkem jsou finální výrobky nebo výrobky, které jsou poté podrobeny jen konečným minoritním úpravám.

## 2.4 Koroze

Koroze je nežádoucí proces, jejíž podstatou je degradace vlastností daného materiálu způsobená fyzikálním a chemickým působením prostředí. Je to samovolný proces, v případě kovů se jedná o fyzikálně-chemickou interakci povrchu kovu s okolním prostředím [17]. Kov v průběhu koroze přechází do stabilnějšího stavu s méně uspořádanou strukturou, dochází k úbytku materiálu zprvu v mikroskopickém, postupem času i v makroskopickém měřítku. Kovy tak ztrácejí své mechanické, elektrické i estetické vlastnosti [18]. Koroze se rozděluje do mnoha kategorií podle různých hledisek, nejdůležitější je rozdělení koroze z hlediska mechanismu na chemickou a elektrochemickou. Mechanismem se rozumí vlastní přenos částic (atomů, molekul nebo iontů) na rozhraní kovu [17]. Pojmenování je však poněkud zavádějící, jelikož i elektrochemická reakce je reakcí chemickou.

### 2.4.1 Rozdělení koroze podle mechanismu

Chemická koroze probíhá v nevodivém prostředí, nedochází tedy ke vzniku elektrického proudu. Nejčastěji se jedná o interakci na rozhraní kovu s plynem, příkladem může být oxidace kovů vzdušným kyslíkem [17].

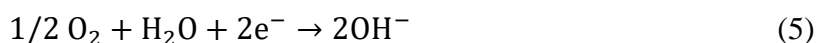
Většina korozních reakcí probíhá mechanismem elektrochemické koroze, při které dochází ke vzniku elektrického proudu. Podmínkou uskutečnění elektrochemické koroze je přítomnost elektricky vodivého prostředí (roztoku nebo taveniny), na jehož rozhraní s kovem koroze nastává [17]. Dojde ke vzniku galvanického článku, jeho anoda podléhá oxidaci a na katodě dochází k redukci [18]. Anodou je povrch kovu (zde dochází k úbytku kovu) a jeho oxidace probíhá podle obecné rovnice [19]:



Proudící elektrony jsou pohlcovány katodou, která se tím redukuje [19].



Akceptorem elektronů jsou zpravidla  $O_2$  nebo  $H^+$ , v souvislosti s kovovými materiály nazývány jako depolarizační činidla, a proto se někdy redukce na katodě označuje jako depolarizace [20]. Podle výše zmíněných akceptorů se rozděluje na kyslíkovou a vodíkovou, rovnice 4 popisuje kyslíkovou depolarizaci v kyselém prostředí, rovnice 5 v zásaditém prostředí. Analogicky jsou uvedeny rovnice vodíkové depolarizace, rovnice 6 pro kyselé prostředí a rovnice 7 pro zásadité [18].





Spojíme-li rovnice (2) a (3), získáme obecnou rovnici elektrochemické reakce [19]:



Elektrochemická koroze je závislá na dvou aspektech, a to na termodynamickém a kinetickém. Termodynamika obecně určuje podmínky, za kterých korozní reakce může nebo nemůže probíhat, kinetické parametry rozhodují o rychlosti reakce. Míra termodynamické uskutečnitelnosti elektrochemické reakce je spojena se změnou tzv. Gibbsovy energie  $\Delta G$ , kterou lze vyjádřit vztahem [18], [19]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{a_{\text{X}}^m \cdot a_{\text{M}^{m+}}^n}{a_{\text{M}}^n \cdot a_{\text{X}^{n+}}^m} \quad (9)$$

kde  $\Delta G^0$  – standardní Gibbsova volná energie,  $T$  – termodynamická teplota v K,  $R$  – univerzální plynová konstanta ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $a$  – aktivity reaktantů a produktů rovnice (8) v  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Aktivity jednotlivých reagentů jsou spojeny s koncentrací podle rovnice [18]:

$$a = c \cdot f \quad (10)$$

kde  $c$  – koncentrace v  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a  $f$  – bezrozměrný aktivitní koeficient

Pokud je  $\Delta G$  kladná, systém přijímá práci a děj neprobíhá samovolně, je-li  $\Delta G$  nulová, reakce je v rovnováze a je-li  $\Delta G$  záporná, systém práci vykonává a reakce probíhá samovolně [18]. Tendence ke spontánnímu průběhu reakce roste se zápornější hodnotou Gibbsovy volné energie [20]. Gibbsovu volnou energii a standardní Gibbsovu volnou energii je také možné vyjádřit podle rovnic (11) a (12), jejichž dosazením do rovnice (9) lze získat vztah známý jako Nernstova rovnice [18], [19]:

$$\Delta G = -zFE \quad (11)$$

$$\Delta G^0 = -zFE^0 \quad (12)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{X}}^m \cdot a_{\text{M}^{m+}}^n}{a_{\text{M}}^n \cdot a_{\text{X}^{n+}}^m} \quad (13)$$

kde  $z$  – počet vyměněných elektronů v jednom kroku reakce,  $F$  – Faradayova konstanta ( $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $E$  – elektrodový potenciál ve V,  $E^0$  – standardní elektrodový potenciál ve V

Nernstova rovnice vyjadřuje velikost elektrodového potenciálu, který je dán rozdílem elektrických potenciálů elektrolytu a kovové elektrody. Elektrodový potenciál nelze měřit přímo, ale je nutné spojit měřenou elektrodu s tzv. srovnávací (referenční) elektrodou o známém potenciálu [19]. Hodnoty těchto standardních elektrodových potenciálů byly získány ponořením čistého kovu do roztoku své soli o jednotkové aktivitě a jsou tabelovány proti tzv. standardní vodíkové elektrodě, jejíž potenciál byl smluvně stanoven na 0,000 V [20]. V minulosti byla vytvořena řada kovů, kde se nalevo od vodíku vyskytují kovy se záporným elektrodovým potenciálem (nazývány neušlechtilé kovy), a napravo od vodíku kovy s kladným elektrodovým potenciálem (nazývány ušlechtilé kovy). Tato řada se nazývá podle svého tvůrce

jako Beketovova řada napětí kovů [18]. Obecně platí, že čím zápornější hodnotu elektrodového potenciálu kov má, tím více je z termodynamického hlediska náchylnější podléhat korozi [20].

Tabulka 3: Hodnoty standardních elektrodoých potenciálů vybraných kovů [20]

Reakce kovu	Standardní elektrodoý potenciál [V]
$Mg^{2+} \rightarrow Mg$	-2,370
$Al^{3+} \rightarrow Al$	-1,660
$Zn^{2+} \rightarrow Zn$	-0,440
$Fe^{2+} \rightarrow Fe$	-0,762
$Sn^{2+} \rightarrow Sn$	-0,136
$Cu^{2+} \rightarrow Cu$	0,337
$Ag^+ \rightarrow Ag$	0,800
$Au^{3+} \rightarrow Au$	1,520

Povrch některých kovů se může samovolně pokrývat tenkou vrstvou nerozpustných produktů korozní reakce, které mají schopnost zpomalovat průběh koroze tím, že potlačují následné anodické reakce. Tento jev se nazývá pasivace a jsou ji schopny kovy jako např. hliník nebo chrom [18].

#### 2.4.2 Rozdělení koroze podle napadení a korozní charakteristika hořčíku

Dělení koroze podle napadení je jinak nazýváno taktéž dělení podle rozsahu a zahrnuje tzv. rovnoměrnou (celkovou, plošnou) korozi a nerovnoměrnou (místní, lokalizovanou) korozi. Jednotlivé typy se liší v rozsahu poškození povrchu materiálu a u některých dochází až k prorůstání koroze hlouběji do objemu materiálu [18]. Popsány budou typy koroze postihující hořčíkové slitiny.

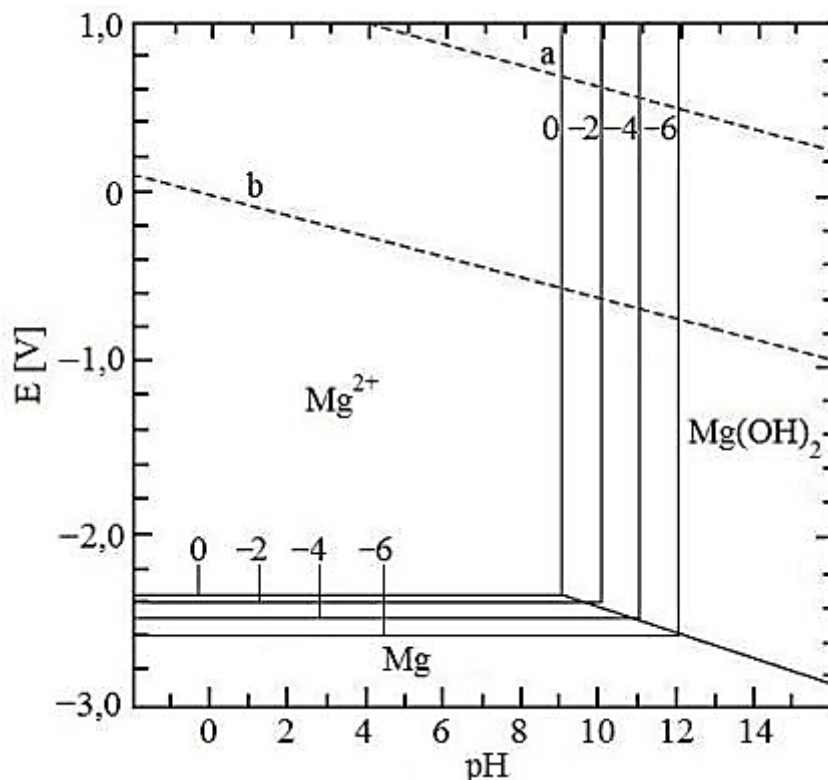
Plošná koroze probíhá na celém povrchu kovu, který je vystaven koroznímu prostředí, přibližně stejnou rychlostí. Na celém povrchu tedy dochází k přibližně srovnatelnému úbytku materiálu [18].

Mezi nerovnoměrnou korozi běžně pozorovanou u hořčíkových slitin patří koroze bodová a mezikrystalová. Podstatou bodové koroze je nejčastěji soutěžení chloridových iontů, které narušují pasivní vrstvu, a hydroxidových iontů, které pasivní vrstvu vytvářejí. Mění se podmínky na povrchu kovu vedou k tvorbě mikroskopických důlků, které se mohou dále prohlubovat, přičemž okolní povrch zůstane neporušený. Z tohoto důvodu se bodová koroze těžko odhaluje a postupem času může způsobit až úplné proděravění. Příčinou mezikrystalové koroze je chemická a strukturní nehomogenita kovu na hranicích zrn, která vzniká většinou při svařování. Materiál koroduje do hloubky na malé ploše po hranicích zrn v podobě mikrotrhlin, tudíž zpočátku bez pozorovatelné změny vzhledu. Postupně dochází ke zvětšování trhlin a k úplné ztrátě mechanických vlastností. Podobným mechanismem se vyznačuje tzv. transkrystalová koroze, při které se trhliny oproti mezikrystalové korozi šíří přes zrna (napříč zrny) [18].

Hořčík je kvůli svému vysoce negativnímu elektrodovému potenciálu velmi reaktivním kovem. Na rozdíl od většiny dalších kovů, jejichž koroze je spojena s přítomností kyslíku, je koroze hořčíku a jeho slitin zapříčiněna převážně přítomností vody a chloridů a probíhá mechanismem vodíkové depolarizace. Rozpouštění hořčíku ve vodném prostředí lze popsat následujícími rovnicemi anodické a katodické reakce [19].



Pro popis chování kovů při určitých hodnotách elektrodového potenciálu a pH byly vytvořeny tzv. Pourbaixovy diagramy. Marcel Pourbaix a jeho kolektiv sestrojili tyto diagramy podle termodynamických údajů za předpokladu mnoha možných chemických rovnováh ve vodném prostředí s využitím Nernstovy rovnice, součinů rozpustnosti pevných produktů a dalších veličin. Diagramy popisují závislost elektrodového potenciálu na pH za standardních podmínek (teplota 298,15 K a tlak 101 325 Pa) [18]. Na obrázku 9 je znázorněn Pourbaixův diagram pro hořčík.



Obrázek 9: Pourbaixův diagram hořčíku [20]

Diagramy znázorňují oblasti oxidační schopnosti prostředí a hodnoty pH, při kterých je termodynamicky stabilní kov (oblast tzv. imunity kovu kdy nedochází ke korozi, na obrázku 9 označena Mg), nebo jeho kationty v roztoku (oblast tzv. aktivity kovu kdy kov podléhá korozi, na obrázku 9 označena Mg<sup>2+</sup>) nebo nerozpustné oxidy a hydroxidy (oblast tzv. pasivity kovu kdy se kov pokrývá ochrannou vrstvou nerozpustných korozních produktů, na obrázku 9 označena jako Mg(OH)<sub>2</sub>) [18]. Z diagramu je vidno, že ochranná vrstva hydroxidu hořečnatého existuje pouze při vysokých hodnotách pH, tedy v silně alkalickém prostředí. Přímk

s označením 0, -2, -4 a -6 (logaritmického měřítka) znázorňují aktivitu  $Mg^{2+}$  iontů v roztoku [20]. Diagramy dále obsahují linie vymezující oblast stability vody, v diagramu hořčíku výše se jedná o linie *a* a *b*. Nad linií *a* je termodynamicky stabilní plynný kyslík, v praxi to znamená rozklad vody za vývoje kyslíku. Pod touto linií dochází ke kyslíkové depolarizaci a pod linií *b* se nachází oblast produkce vodíku a dochází k vodíkové depolarizaci [18].

## 2.5 Protikorozní ochrana hořčíkových slitin

Rozsáhlým výzkumem koroze bylo pro kovové materiály sestaveno několik opatření, která slouží ke snížení korozního poškození. Jedná se o volbu materiálu, úpravu korozního prostředí, elektrochemickou ochranu, konstrukční řešení a povrchové úpravy [18].

Úprava korozního prostředí zahrnuje například snížení rychlosti jeho proudění, což má za následek omezení transportu korozně agresivní složky k povrchu kovu. Dále se může v případě hořčíku a jeho slitin jednat o odstranění chloridů, které jsou mimo jiné zodpovědné za korozi hořčíku. Úprava prostředí také zahrnuje aplikaci inhibitorů, které buď svojí redukcí zvyšují rychlosti katodického děje, nebo brzdí anodický proces. Zpravidla se do korozního prostředí zavádí směs inhibitorů, jelikož kovová zařízení tvoří slitiny kovů a univerzální jednosložkový inhibitor neexistuje [18].

Elektrochemická ochrana je založena na účinku stejnosměrného elektrického proudu, který prochází povrchem chráněného kovu a vede ke snížení korozní rychlosti, jelikož dochází ke změně elektrodového potenciálu kovu. Zahrnuje anodickou a katodickou ochranu. Podstatou anodické ochrany je posun elektrodového potenciálu kovu z oblasti aktivity do oblasti pasivity průchodem stejnosměrného proudu. Tato ochrana se ale využívá pouze v přítomnosti silně agresivních elektrolytů. Katodická ochrana se uskutečňuje spojením chráněného kovu s dalším kovem, který má v daném prostředí zápornější elektrodový potenciál než chráněný kov. Chráněný kov se tedy stává katodou a přednostně oxiduje druhý kov, který se tak nazývá obětovaná anoda. Hořčík má však velmi zápornou hodnotu elektrodového potenciálu, a proto u něj katodická ochrana spojením s dalším kovem není realizovatelná [18].

Konstrukční řešení zahrnuje mechanické úpravy povrchu za účelem vytvoření co nejhladšího povrchu bez drsností a nerovností. Nekvalitní svařování, pájení nebo obrábění totiž vyvolává v kovových materiálech vnitřní pnutí způsobující korozní praskání nebo způsobuje strukturní nehomogenitu kovu vedoucí k dalším typům koroze. Homogenita povrchu kovu a jeho čistota je také podmínkou dobré adheze ochranného povlaku k povrchu kovu [18].

V případě hořčíkových slitin se zvýšení odolnosti proti korozi nejčastěji a nejefektivněji docílí povrchovými úpravami, a to vytvořením ochranného povlaku na povrchu kovu, který funguje jako bariéra proti koroznímu prostředí. Mezi technologie povlakování Mg slitin patří např. galvanické pokovování, bezproudé pokovování, nanášení organických povlaků, a často také aplikace tzv. konverzních povlaků [21]. Tato práce se zaměřuje na technologii konverzních povlaků na bázi fluoridů.

### 2.5.1 Konverzní povlaky na hořčkových slitinách

Konverzní povlaky jsou vrstvy nerozpustných sloučenin kovu a jiné látky, se kterou kov reaguje. Vznikají chemickou reakcí na rozhraní kovu s touto látkou [22]. Povlak je poté chemicky vázán na povrch kovu a zvyšuje jeho korozní odolnost tím, že tvoří pevnou neprostupnou bariéru mezi kovem a korozním prostředím. Antikorozní ochrana některých konverzních povlaků také spočívá v tom, že obsahuje sloučeniny inhibující korozi [21]. Konverzní povlaky dále slouží jako podkladová vrstva pro barvy nebo laky a také jako základní vrstva při dalších povrchových úpravách [22].

Ve spojení s protikorozní ochranou hořčkových slitin jsou nejefektivnější konverzní povlaky na bázi chromanů, jejichž používání je však omezováno kvůli riziku vyloučení karcinogenního šestimocného chromu. Dalšími využívanými a zkoumanými jsou povlaky na bázi fosforečnanu, manganistanu nebo kovů vzácných zemin [21]. Výhodou fluoridových konverzních povlaků je především jejich biokompatibilita a dále také lepší kompaktnost v porovnání s ostatními konverzními povlaky [22].

#### 2.5.1.1 Fluoridové konverzní povlaky

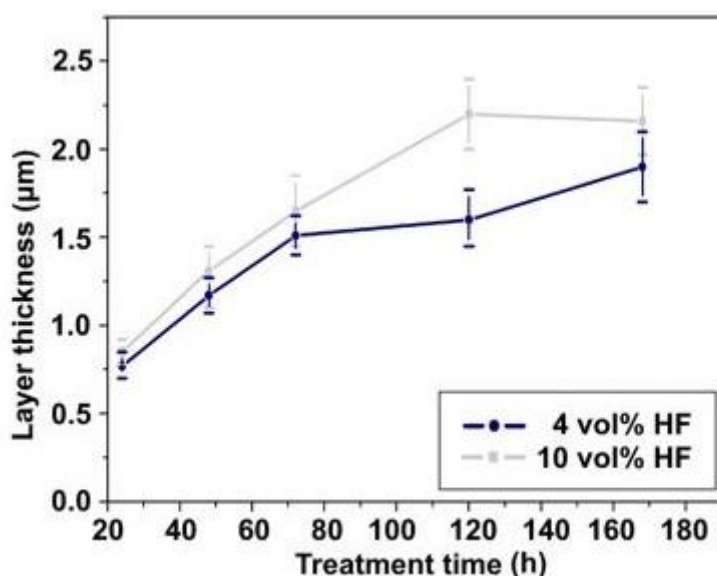
Příprava fluoridových konverzních povlaků se nejčastěji provádí ponořením hořčkové slitiny do lázně s roztokem kyseliny fluorovodíkové (HF) různé koncentrace na různě dlouhou dobu. Nekonenční metodou přípravy je ponor slitiny do taveniny soli tetrafluoroboritanu sodného ( $\text{Na}[\text{BF}_4]$ ). V prvním případě lze mechanismus vyjádřit následovně. Hořčík reaguje s kyselinou fluorovodíkovou a vodou za vzniku fluoridu hořečnatého ( $\text{MgF}_2$ ) a hydroxidu hořečnatého ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  je v kyselém prostředí nestabilní a může opět reagovat s HF za vzniku  $\text{MgF}_2$ , nebo se rozkládá na oxid hořečnatý ( $\text{MgO}$ ) a vodu. Výsledný konverzní povlak je tvořen sloučeninami, jejichž obecný vzorec lze zapsat jako  $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ . Při použití nekonenční metody vznikají ve výsledku dvě vrstvy, a to primární vrstva  $\text{MgF}_2$  na povrchu samotného kovu, a sekundární vrstva fluoridu sodno-hořečnatého ( $\text{NaMgF}_3$ ) tvořící se na primární vrstvě. Na průběh povlakování a výslednou strukturu povlaku mají vliv také minoritní příměsi použitých slitin [22].

### 2.6 Rešerše současného stavu výzkumu dané problematiky

V práci [23] Barajas a kolektiv vyhodnocovali vliv mikrostruktury, koncentrace roztoku HF a dobu ponoru hořčkové slitiny AZ31 v roztoku HF na průběh tvorby fluoridového konverzního povlaku a na jeho korozní odolnost. Vzorky slitiny byly ponořeny do roztoků HF o koncentracích 4 a 10 % při laboratorní teplotě na dobu 24, 48, 72 a 168 hodin. Mikrostruktura výsledného povlaku byla zkoumána prostřednictvím rastrovací elektronové mikroskopie (SEM), složení povlaku pomocí energiově disperzní fluorescenční analýzy (energy dispersive X-ray Spectroscopy, EDX), tloušťka povlaku byla stanovena pomocí přístroje POSITECTOR 6000 FN a korozní chování ošetřených vzorků bylo vyhodnocováno pomocí potenciodynamické polarizace a vážkové analýzy (gravimetrie) v Hankově roztoku jako elektrolytu o pH 7,79. Hankův roztok je roztok simulující fyziologické podmínky tekutin v lidském těle skládající se především z NaCl (v koncentraci až  $8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), dále z glukosy, KCl,  $\text{NaHCO}_3$  a  $\text{CaCl}_2$ .



Tloušťka fluoridového povlaku stoukala s dobou ponoru přibližně parabolicky a od doby ponoru 72 hodin se na povrchu objevovaly praskliny, výraznější v případě použití 10% roztoku. Zároveň bylo prokázáno, že roztok HF o vyšší koncentraci vytvářel silnější vrstvu povlaku. Graf závislosti tloušťky povlaku na době ponoru je zobrazen na obrázku 10. EDX analýza dále prokázala, že hlavními komponenty povlaku byl fluor a kyslík, což nasvědčuje složení povlaku obecného vzorce  $Mg(OH)_{2-x}F_x$ . Vyšší doba ponoru stejně jako vyšší koncentrace roztoku HF podporovaly vytváření povlaku s vyšším poměrem  $F/OH^-$  iontů. Polarizační metodou bylo potvrzeno, že fluoridové konverzní povlaky zvyšují korozní odolnost použitých slitin v Hankově roztoku tím, že snižují korozní proudovou hustotu o přibližně 3 řády, přičemž mírně vyšších korozních odolností dosahovaly vzorky ošetřené 10% roztokem HF. Gravimetrická metoda potvrdila zvyšování korozní odolnosti se zvyšující se koncentrací roztoku HF. Mikrostruktura slitin měla zásadní vliv na průběh koroze, rozpouštění intermetalických fází způsobovalo vznik defektů na povrchu fluoridového povlaku, což podporovalo difuzi korozních činitelů k povrchu podkladového kovu po vystavení Hankově roztoku. Toto vedlo k nahromadění korozních produktů na rozhraní substrátu a povlaku způsobující praskání fluoridového povlaku.



Obrázek 10: Graf závislosti tloušťky fluoridového konverzního povlaku na době ponoru v roztoku HF [23]

V práci [24] Pereda a kolektiv sledovali elektrochemické chování vzorků hořčíkového materiálu připraveného technologií práškové metalurgie ošetřených fluoridovým konverzním povlakem. Povlaky byly vytvářeny na předem zkorodovaných a na čistých vzorcích. Dále zkoumali odolnost těchto povlaků proti působení chloridových iontů a zároveň bez přítomnosti jiných iontů, které by mohly proces narušovat. První sada vzorků určených k počátečnímu zkorodování byla ponořena do roztoku NaCl o koncentraci  $8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  po dobu jedné hodiny, poté byla spolu s druhou sadou vzorků namáčena v roztocích KF o koncentracích 0,01 M, 0,03 M, 0,1 M a 0,3 M opět jednu hodinu. Vzorky s vytvořeným povlakem byly následně ponořeny do stejného roztoku NaCl o koncentraci  $8 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  na jednu hodinu. Mikrostruktura povlaků byla

zkoumána pomocí SEM, složení povlaků prostřednictvím EDX a korozní odolnost povlaků byla testována pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS).

Bylo zjištěno, že u předem zkorodovaných vzorků následně opatřených povlakem dosahoval nejlepších strukturních vlastností vzorek ponořený do 0,1 M roztoku KF. V případě čistých vzorků bylo dosaženo kompaktního povlaku při všech koncentracích roztoku KF až na 0,3 M, kdy došlo k vytvoření trhlin a štěrbin na povrchu povlaku. Z elektrochemických analytických metod bylo zjištěno, že poté, co byl vzorek ponořen do roztoku NaCl, začalo docházet k soutěžení chloridů z roztoku s fluoridy z povlaku o adsorbční místa. Chloridové ionty způsobovaly rozpouštění ochranných produktů na bázi fluoridů, jejichž obsah v povlaku drasticky klesal. Tím se stal povrch materiálu náchylnější ke koroznímu napadení a postupně se začaly vytvářet korozní produkty. Výsledky dále ukázaly, že toto chování chloridů je zesíleno, pokud je na kovovém materiálu přítomna pouze tenká vrstva povlaku (tudiž při nízkých dobách ponoru v roztoku KF). Nejlepší odolnost vykazoval vzorek ponořený do 0,1 molárního roztoku KF, kdy bylo dosaženo nejvyššího obsahu fluoridů bez vzniku trhlin v povrchu povlaku. Z výsledků je patrné, že korozní odolnost závisí na koncentraci roztoku KF a době ponoru vzorků v roztoku.

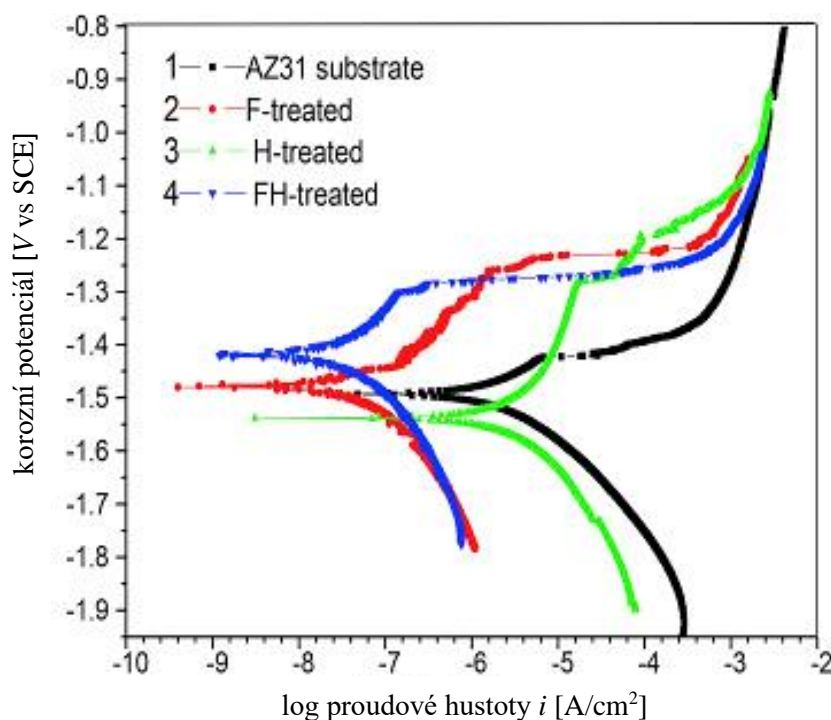
Ve studii [25] Zhang a kolektiv porovnávali elektrochemické a korozní vlastnosti vzorků slitiny AZ31 ošetřených fluoridovým povlakem ( $MgF_2$ ), povlakem na bázi hydroxyapatitu (HA) a hybridním povlakem hydroxyapatitu a fluoridu ( $HA/MgF_2$ ). Fluoridový povlak byl vytvořen ponořením vzorků do roztoku HF o koncentraci 40 hm. % při laboratorní teplotě po dobu 120 hodin. HA povlak byl na neošetřené slitině a na slitině s fluoridovým povlakem vytvářen hydrotermálním způsobem za použití 0,25 M vodných roztoků vápenato-disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové (Ca-EDTA) a dihydrogenfosforečnanu draselného ( $KH_2PO_4$ ). Ošetřené vzorky byly následně k vyhodnocení korozní odolnosti ponořeny do Hankova roztoku po dobu 15 dní. Mikrostruktura a složení povlaků byly zkoumány pomocí SEM a EDX, přítomnost povlaků byla potvrzena prostřednictvím rentgenové difrakce (X-ray Diffraction, XRD) a korozní odolnost povlaků byla měřena pomocí elektrochemické polarizace a testována pomocí EIS.

Vytvořený  $MgF_2$  povlak byl cca 4  $\mu m$  silný, kompaktní a ojediněle obsahoval póry vzniklé pravděpodobně při úniku vodíku. Bylo zjištěno, že povlak připravený hydrotermální metodou na neošetřené slitině se skládal z vnitřní hutnější a vnější poréznější a silnější vrstvy. Obě vrstvy byly složeny ze sloučeniny na bázi hydroxyapatitu. Tento povlak se i na slitině s  $MgF_2$  povlakem skládal ze dvou vrstev, přičemž vnitřní byla tvořena fosforečnanem vápenatým a fluoridem hořečnatým. Tloušťka fluoridového povlaku se totiž během následného povlakování snížila na cca 2  $\mu m$ , část povlaku se rozložila a uvolnila  $Mg^{2+}$  ionty, které svým kladným nábojem napomohly nukleaci fosforečnanu.

Výsledky dále ukázaly, že nejvyšší korozní odolnosti dosahovaly vzorky s fluoridovým povlakem, HA povlak se v přítomnosti Hankova roztoku postupně rozkládal, až nebyla po 15 dnech prokázána jeho přítomnost. Odolnost  $HA/MgF_2$  povlaku byla nižší než  $MgF_2$  povlaku z důvodu rozkladu jeho části při hydrotermálním ošetřování. Bylo však prokázáno, že vrstva hydroxyapatitu chránila fluoridovou vrstvu a zpomalovala její rozklad.

Z elektrochemických analytických metod bylo zjištěno, že vzorky s  $MgF_2$  a  $HA/MgF_2$  povlakem vykazovaly téměř 50krát nižší korozní rychlost (v mm/rok) než neošetřené vzorky a

vzorky s HA povlakem. Hodnota proudové hustoty byla snížena z hodnoty  $467 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pro neošetřenou slitinu, na hodnotu  $11,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pro  $\text{MgF}_2$  povlak a na hodnotu  $9,12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pro HA/ $\text{MgF}_2$  povlak. Polarizační křivky všech vzorků jsou znázorněny na obrázku 11.



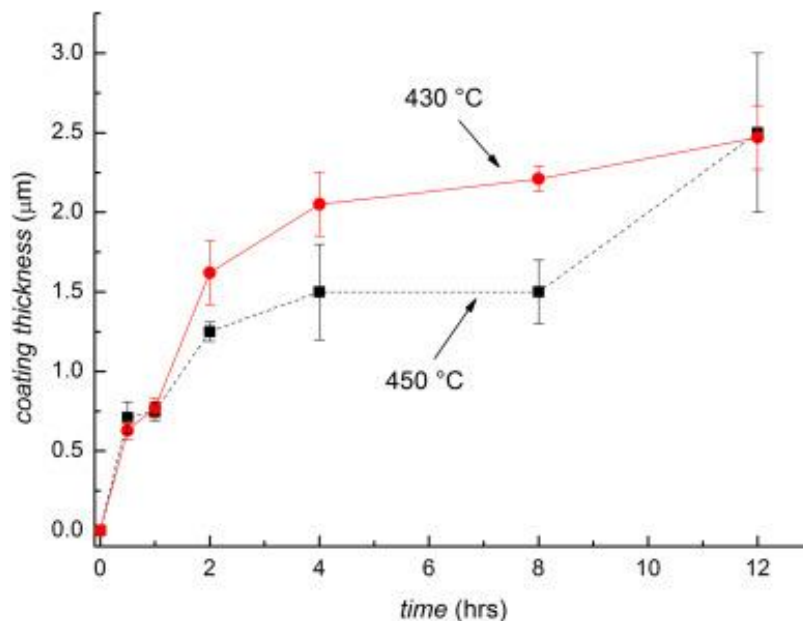
Obrázek 11: Polarizační křivky neošetřené slitiny, slitiny s fluoridovým povlakem, slitiny s povlakem hydroxyapatitu a slitiny s hybridním povlakem hydroxyapatitu a fluoridu [25]

Nekonvenční způsob přípravy fluoridového konverzního povlaku byl použit v práci [26]. Fintová a kolektiv vytvořili fluoridový povlak na slitině AZ61 ponořením vzorků do taveniny soli  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  při teplotách 430 a 450 °C na dobu 0,5; 1; 2; 4; 8 a 12 hodin a vyhodnocovali jejich korozní vlastnosti. Důležitým poznatkem je zde to, že na rozdíl od konvenční metody je nutno ošetřené vzorky vyvařit v destilované vodě za účelem odstranění zbytku soli a sekundární vrstvy povlaku, která by potencionálně mohla být toxická kvůli přítomnosti sodíku. Vzorky byly v tomto případě ponechány ve vroucí vodě po dobu od 0,5 až 3 hodin v závislosti na době povlakování. Korozní odolnost vzorků byla testována v simulované tělní tekutině (Simulated body fluid, SBF, složením blízkým lidské krevní plazmě) skládající se zejména z  $\text{NaCl}$ , glukosy,  $\text{KCl}$  a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  po dobu od 5 minut do 168 hodin. Mikrostruktura a složení povlaků byly zkoumány pomocí SEM, EDX a rentgenové fotoelektronové spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) a korozní vlastnosti byly měřeny pomocí elektrochemické polarizace a testovány prostřednictvím EIS.

Povlaky vzniklé při obou teplotách byly tvořeny sloupcovitými krystaly, jemnějšími a menšími v případě povlakování při 430 °C. Povlaky se skládaly z vnitřní  $\text{MgF}_2$  a vnější  $\text{NaMgF}_3$  vrstvy, která byla, jak je zmíněno výše, odstraněna ve vroucí destilované vodě. Bylo zjištěno, že na površích povlaků se vyskytovaly malé dutiny, ale na rozdíl od povlaků připravených standardní metodou v roztoku  $\text{HF}$  z jiných studií, neobsahovaly na povrchu praskliny. Připravené povlaky dále vykazovaly určitý stupeň zvlnění, který se snižoval se zvyšující se dobou ponoru vzorků v tavenině soli. Silnější vrstvy povlaku byly zaznamenány

na vzorcích podrobených povlakování při 430 °C. Graf závislosti tloušťky povlaku na době ponoru pro obě teploty je zobrazen na obrázku 12.

Bylo zjištěno, že korozní odolnost ošetřených vzorků se zvýšila až o 4 řády oproti neošetřeným vzorkům. Výsledky dále ukázaly, že mírně lepší korozní odolnosti dosahovaly vzorky podrobené povlakování při 450 °C, a to jak z termodynamického (pozitivnější hodnoty elektrodového potenciálu), tak z kinetického (nižší hodnoty proudové hustoty) hlediska, pravděpodobně díky hladšímu povrchu povlaku tvořeném většími zrny. Hladký povrch má totiž oproti drsnějšímu menší stykovou plochu s korozním médiem.



Obrázek 12: Graf závislosti tloušťky fluoridového konverzního povlaku na době ponoru v tavenině soli  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  pro teploty 430 a 450 °C [26]

V práci [27] Panemangalore a kolektiv studovali vliv zinku a erbia na korozní vlastnosti hořčíkových slitin ošetřených fluoridovým konverzním povlakem. Čtyři sady vzorků, sestávající z čistého hořčíku, slitiny hořčíku s 2 % Zn, slitiny s 2 % Zn a 2 % Er a slitiny s 3 % Zn a 0,5 % Er, byly ponořeny do 40% roztoku HF na dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Korozní vlastnosti vzorků byly testovány ve fosfátovém fyziologickém roztoku (Phosphate Buffered Saline, PBS) sestávající zejména z  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  a  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  po dobu 1, 3 a 7 dnů. Morfologie a složení povlaků byly zkoumány pomocí SEM a EDX a korozní odolnost povlaků byla měřena pomocí elektrochemické polarizace.

Vytvořené povlaky dosahovaly na všech vzorcích tloušťky přibližně 1 μm, přičemž lepší adheze povlaku k povrchu slitiny dosahovaly vzorky s vyšším obsahem Zn. Výsledky ukázaly, že u ošetřených vzorků klesly hodnoty proudové hustoty až o 2 řády oproti neošetřeným vzorkům. Z elektrochemických analytických metod bylo dále zjištěno, že nejlepší korozní odolnosti dosahovaly vzorky slitiny Mg s 2 % Zn a 2 % Er. To mohlo být pravděpodobně způsobeno dvěma faktory. Prvním je tzv. scavenger efekt, jehož princip lze vysvětlit jako zmírnění vlivu nečistot na korozi díky reakci erbia s těmito nečistotami. Druhým možným vysvětlením je to, že erbium dokáže díky své hexagonální těsně uspořádané soustavě společné s hořčíkem nahradit  $\text{Mg}^{2+}$  ionty v povlaku a potlačit pronikání  $\text{Cl}^-$  iontů k povrchu povlaku a tím zvýšit jeho korozní odolnost.

### 3 CÍLE PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je připravit a charakterizovat fluoridové konverzní povlaky na hořčíkových materiálech a porovnat tyto povlaky na tvářeném hořčíku a na hořčíkovém materiálu připraveném technologií práškové metalurgie. Jedna skupina vzorků vyrobených touto metodou bude pouze zhutněna lisováním, druhá bude dále podrobena i procesu slinování. Dále bude v práci popsán možný mechanismus vzniku fluoridového konverzního povlaku. Experimentální materiály budou charakterizovány prostřednictvím:

- Popisu struktury a složení povlaků s důrazem na srovnání povlaků vytvořených na jednotlivých typech vzorků
- Popisu korozní odolnosti vzorků
- Stanovení mikrotvrdosti vzorků

## **4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

### **4.1 Použité přístroje a pomůcky**

Metalografická pila Discotom-6 (Struers)  
Metalografická pila Secotom-50 (Struers)  
Testovací přístroj Instron 5985 (Instron)  
Glove box (Plas Labs)  
Vakuovací komora CitoVac (Struers)  
Metalografická bruska Tegramin-25 (Struers)  
Metalografická bruska MTH KOMPAKT 1031 (MTH Hrazdil)  
Laboratorní muflová pec LAC LM07 (LAC) s teplotním čidlem Mikrotherm 825  
Laboratorní trubková pec (CLASIC)  
Mikrotvrdoměr LM 248 AT (LECO)  
Zlatička Polaron SC7640 (Quorum)  
Invertovaný světelný mikroskop ZEISS AXIO OBSERVER (Zeiss)  
Rastrovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F (Jeol) s EDS analyzátozem Ultim Max  
Potenciostat VSP-300 (BioLogic)  
Elektrický vysoušeč Remington D-5000 (Remington)  
Laboratorní váhy  
Běžné laboratorní sklo  
Ocelové lisovnice a lisovníky  
Kompozitní brusné kotouče 220–1200, Largan (Struers)  
SiC brusné kotouče 320–2500  
Leštící plátna 3, 1 a 1/4  $\mu\text{m}$  (Struers)  
Diamantové leštící pasty 3, 1 a 1/4  $\mu\text{m}$  (Struers)

### **4.2 Použité chemikálie**

Destilovaná voda (FCH VUT v Brně)  
Ethanol (96%, Lihovar Kolín)  
Isopropanol (Nanobala)  
Dvousložková pryskyřice k zalévání vzorků za studena ClaroCit (Struers)  
Tetrafluoroboritan sodný (LACH:NER)  
Kyselina fluorovodíková (40%, LACH:NER)

### **4.3 Experimentální materiál**

Pro experimentální část byl využit čistý hořčík v podobě tvářené tyčky a v podobě hořčíkového prášku od společnosti Goodfellow o střední velikosti částic 27,5  $\mu\text{m}$ . Tvar částic byl nepravidelný, a to z důvodu přípravy prášku mletím.

## 4.4 Postupy

### 4.4.1 Příprava vzorků k povlakování

Z tvářené Mg tyčky byly na metalografické pile Discotom-6 odřezány čtyři vzorky, které byly dále pomocí metalografické brusky MTH KOMPAKT 1031 broušeny na SiC brusných kotoučích zrnitosti 320, 800 a 1200 a bezprostředně před povlakováním ještě na kotouči o zrnitosti 2500. Rychlost broušení byla nastavena na 300 otáček za minutu. Takto připravené vzorky byly opláchnuty isopropanolem a vysušeny horkým vzduchem.

S hořčičovým práškem bylo pracováno v glove boxu v dusíkové atmosféře, aby bylo zabráněno další oxidaci vzdušným kyslíkem, nebo aby bylo v extrémním případě zamezeno úplnému vznícení prášku. Na vahách bylo naváženo  $2,50 \pm 0,05$  g prášku, který byl umístěn do lisovnic a poté podroben obousměrnému lisování za studena na přístroji Instron 5985, který prášek stlačil do podoby kompaktních tabletek tlakem 400 MPa (s výdrží na tomto tlaku jednu minutu) rychlostí  $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Vzniklé tablety měly průměr cca 20 mm a výšku cca 5 mm. Tablety byly před procesem povlakování vybroušeny a opláchnuty stejným způsobem jako v případě vzorků z tvářeného hořčíku.

Hořčičové tablety určené ke slinování byly umístěny do grafitové formy, ta byla následně zabalena do grafitové folie a umístěna do skleněné trubice. Do obou ústí trubice byla vložena nehořlavá hlinitokřemičitanová vata Sibal, do níž bylo ještě nasypáno malé množství hořčičového prášku pro zachycování zbytkového kyslíku v peci, aby se kyslík nedostal k hořčičovým tabletám. Takto připravený materiál byl umístěn do laboratorní trubkové pece ke slinování. Proces slinování probíhal při teplotě  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 20 hodin, poté byl materiál ponechán v peci ke zchladnutí. Vzorky byly před povlakováním opět vybroušeny a opláchnuty stejným způsobem jako v případě tvářených a pouze zhutněných vzorků.

### 4.4.2 Příprava povlaků

Pro vytvoření povlaku byl využit nekonvenční způsob ponořením vzorků do taveniny soli tetrafluoroboritanu sodného ( $\text{Na}[\text{BF}_4]$ ). Tavenina byla připravena v laboratorní muflové peci v korundovém kelímku a pec byla poté vyhřáta na  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vzorky připravené k povlakování byly umístěny do kelímku s taveninou a v něm ponechány po dobu čtyř hodin, následně vyjmuty z pece a ochlazeny na vzduchu. Vzorky byly pak vyvařeny v destilované vodě po dobu jedné hodiny za účelem odstranění zbylé taveniny  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  a sekundární vrstvy fluoridu sodnohořečnatého ( $\text{NaMgF}_3$ ).

Dále byly připraveny povlaky ponořením vzorků do kyseliny fluorovodíkové (HF). Připravené vzorky byly v digestoři umístěny do koncentrované kyseliny fluorovodíkové po dobu 24 hodin, poté byly důkladně opláchnuty isopropanolem a vysušeny horkým vzduchem.

### 4.4.3 Příprava vzorků k pozorování mikrostruktury

Vzorky určené ke sledování mikrostruktury byly přeříznuty na poloviny a vzniklé řezy byly následně zality do pryskyřice ClaroCit a poté broušeny na metalografické brusce Tegramin-25 na soustavě kompozitních brusných kotoučů o zrnitostech 220, 600, 1200 a na kotouči Largan pro jemné broušení. Dále byly vzorky leštěny leštícími plátny s příslušnými diamantovými pastami o středních velikostech částic 3, 1 a  $1/4 \text{ } \mu\text{m}$ . Při těchto procesech byl jako smáčedlo a

oplachovadlo opět použit isopropanol. Vybroušené a vyleštěné vzorky byly důkladně omyty isopropanolem a vysušeny horkým vzduchem.

Mikrostruktura experimentálních materiálů byla sledována prostřednictvím invertovaného světelného mikroskopu ZEISS AXIO OBSERVER ve světlém a tmavém poli. Mikrostruktura a prvkové složení povlaků byly sledovány na elektronovém mikroskopu JEOL JSM-7600F s EDS analyzátozem Ultim Max. Před vlastním pozorováním v elektronovém mikroskopu bylo zapotřebí část každého vzorku pozlatit.

#### **4.4.4 Potenciodynamická měření**

Korozní testy byly prováděny pomocí potenciodynamické polarizace (PDP) za použití potenciostatu VSP-300. Připravené vzorky byly umístěny do korozní cely s tříelektrodovým zapojením, experimentální materiál byl zapojen jako pracovní elektroda, jako pomocná elektroda byla použita platinová síťka a jako referenční elektroda nasycená kalomelová elektroda (SCE). Měření byla prováděna v Hankově roztoku (HS) vždy po 30 minutách stabilizace. Na vzorky bylo vkládáno napětí v rozsahu od -200 mV do 200 mV konstantní rychlostí  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  proti potenciálu otevřeného obvodu (OCP). Získaná data byla vyhodnocována pomocí programu EC-Lab.

#### **4.4.5 Stanovení mikrotvrdomosti vzorků**

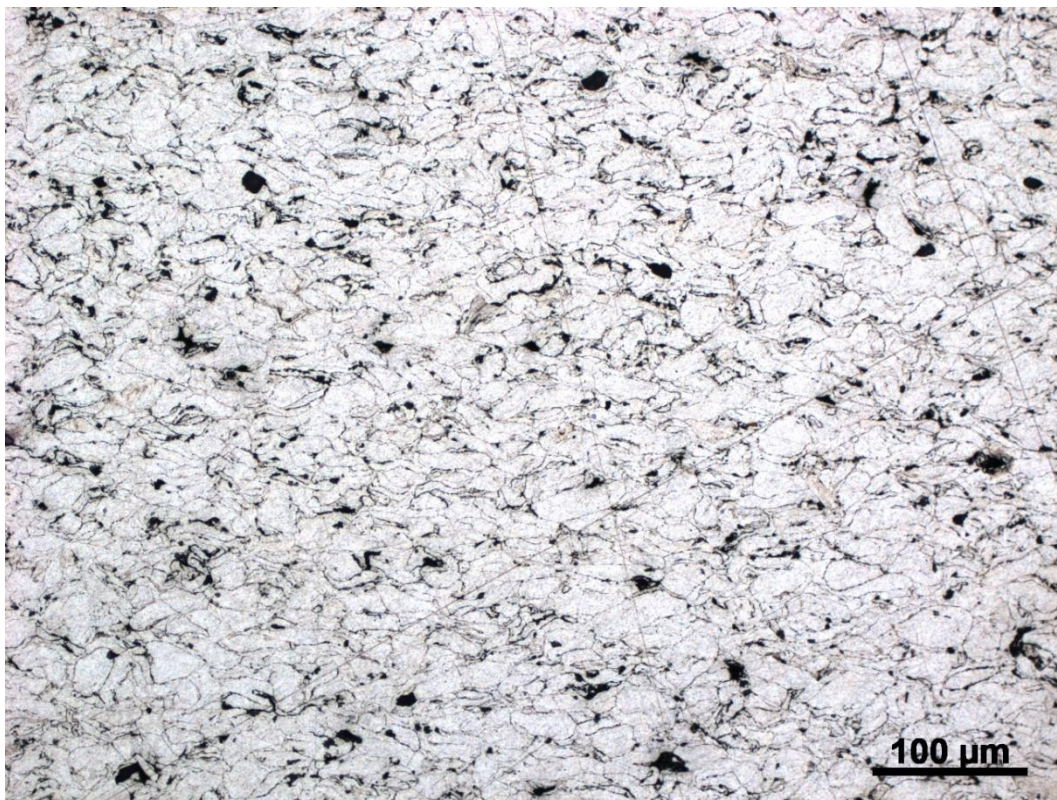
Mikrotvrdomost vzorků podle Vickerse byla měřena pomocí mikrotvrdoměru LM 248 AT a vyhodnocována pomocí programu Cornerstone. Metoda podle Vickerse patří mezi statické zkoušky tvrdosti, jejíž podstatou je vnikání tělesa (indentoru) kolmo do povrchu pozorovaného vzorku konstantní rychlostí. Indentor má tvar pravidelného čtyřbokého jehlanu se čtvercovou základnou [28]. Měření bylo prováděno na metalografických výbrusech vždy ve středu vzorku v množství šesti vtisků, síla zatížení byla nastavena na 1 kgf (z anglického kilogram-force, odpovídá přibližně 10 N). Mikrotvrdomost byla měřena u všech typů vzorků bez povlaku a s povlakem.



## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

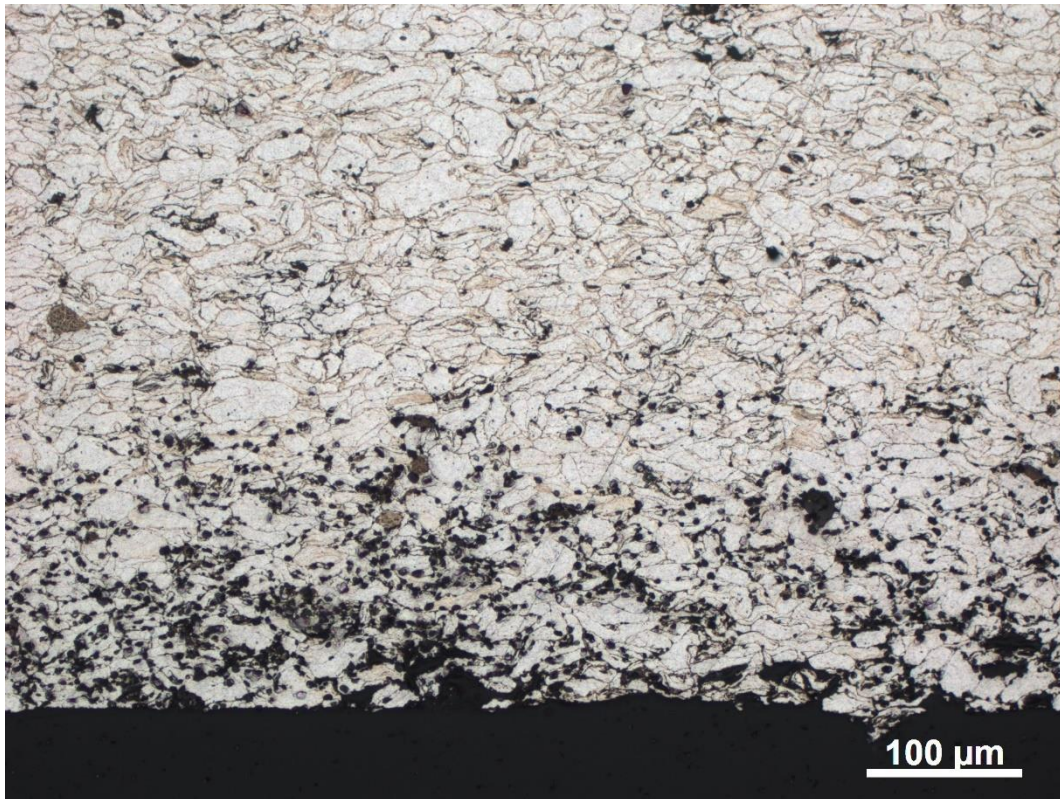
### 5.1 Struktura vzorků bez povlaku

Na obrázku 13 je snímek struktury materiálu připraveného lisováním hořčíkového prášku za studena bez slinování. Na snímku jsou poměrně zřetelně vidět hranice jednotlivých práškových částic, tmavá místa reprezentují buď póry, vypadlé částice, vměstky, popřípadě shluky oxidů.

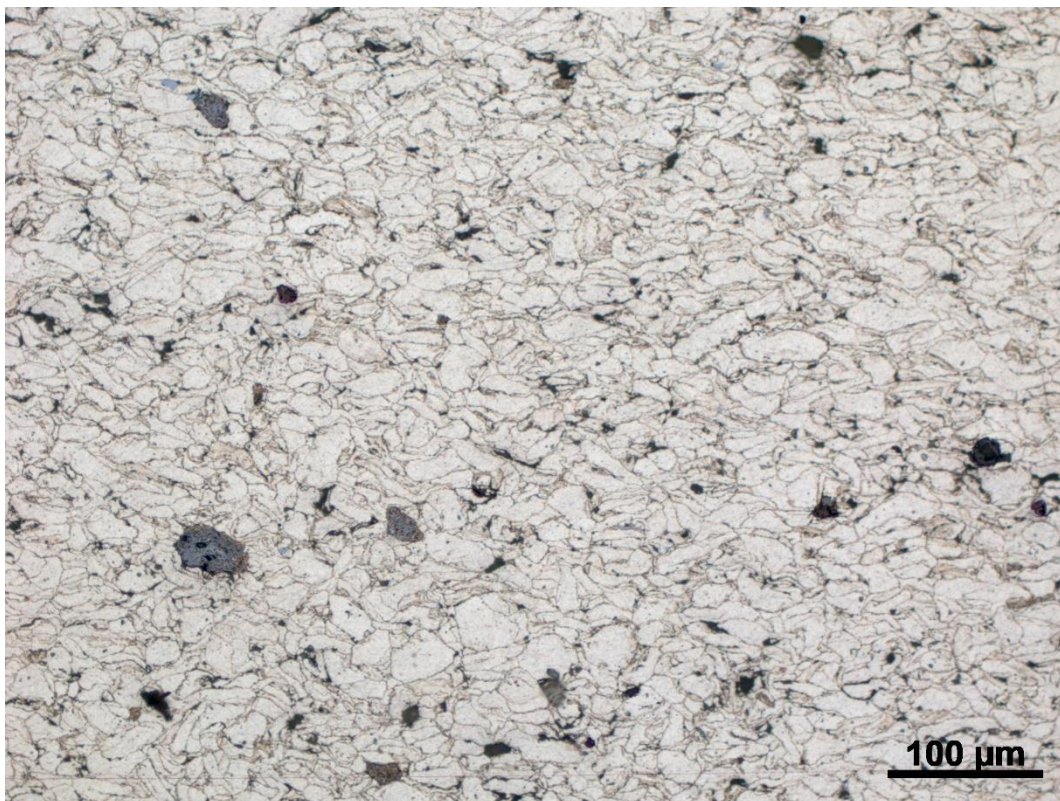


*Obrázek 13: Struktura vzorku připraveného lisováním Mg prášku za studena*

Na obrázku 14 je snímek hranice vzorku, připraveného lisováním Mg prášku a následným slinutím, s pryskyřicí. Rozhraní odpovídá struktuře na povrchu vzorku, jelikož snímek byl pořízen na řezu. Na snímku lze vidět poměrně vysokou koncentraci oxidů sahajících do hloubky cca 175 μm, což lze vysvětlit zbytkovým množstvím kyslíku v trubkové peci, ve které byl vzorek slinut.

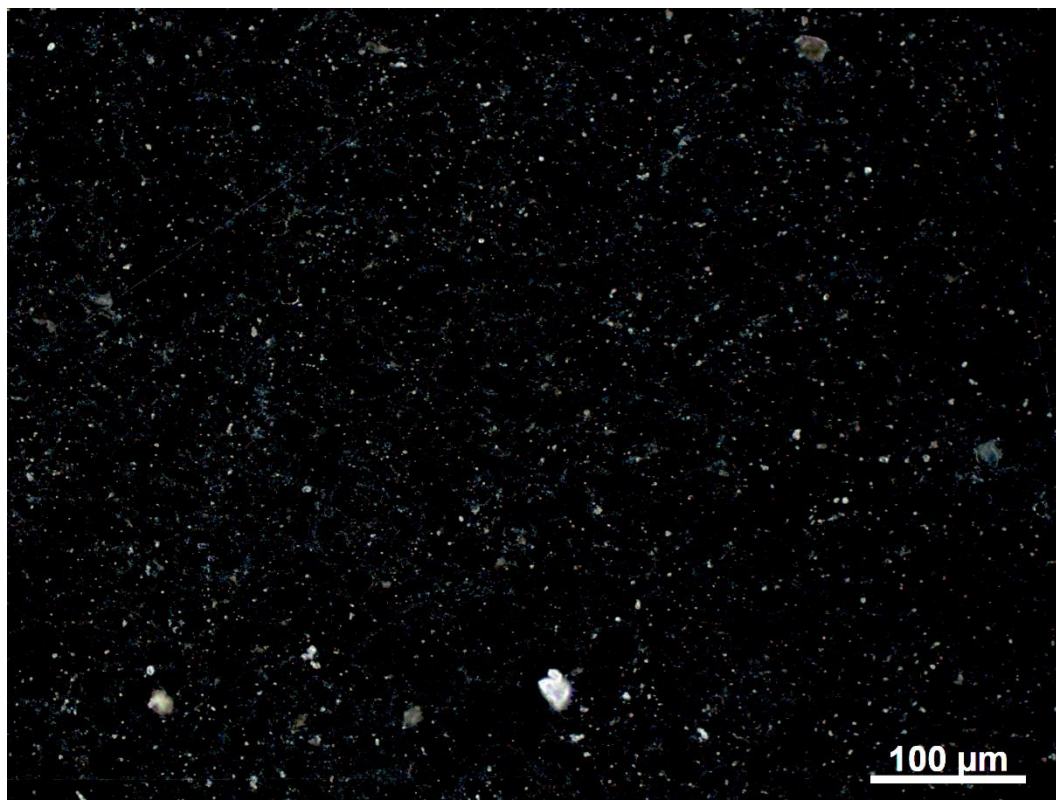


*Obrázek 14: Struktura hranice slinutého Mg vzorku s pryskyřicí*



*Obrázek 15: Struktura slinutého Mg vzorku ve světlém poli*

Z pohledu světelné mikroskopie se struktura vzorku připraveného pouze zhutněním Mg prášku a vzorku, který byl navíc slinut, téměř neliší. Na obrázcích 15 a 16 jsou zachyceny snímky stejného místa ve struktuře slinutého vzorku, ale jeden ve světlém, a druhý snímek v tmavém poli. Jasně bílé tečky v tmavém poli představují póry, větší jasné částice mohou být větší póry, vměstky, oxidy či jiné heterogenní částice, obecně se jedná o struktury vystupující z povrchu materiálu. Ze snímků tedy vyplývá, že ne všechny tmavé částice ve světlém poli jsou póry.

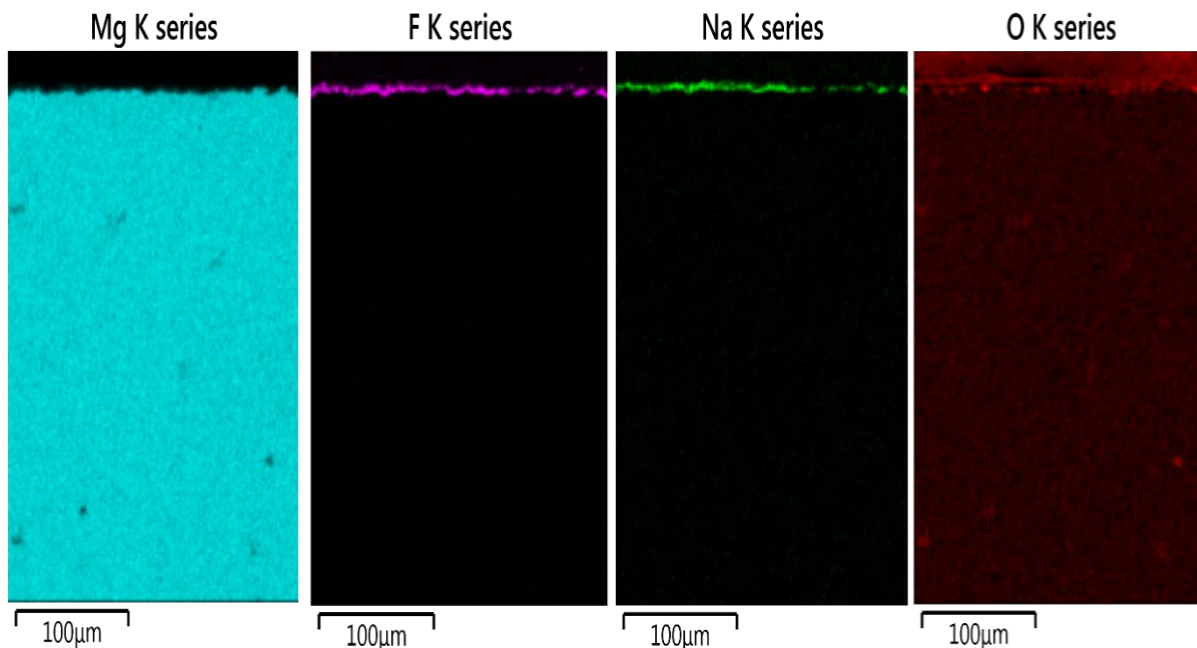


Obrázek 16: Struktura slinutého Mg vzorku v tmavém poli

## 5.2 Struktura a složení fluoridových povlaků

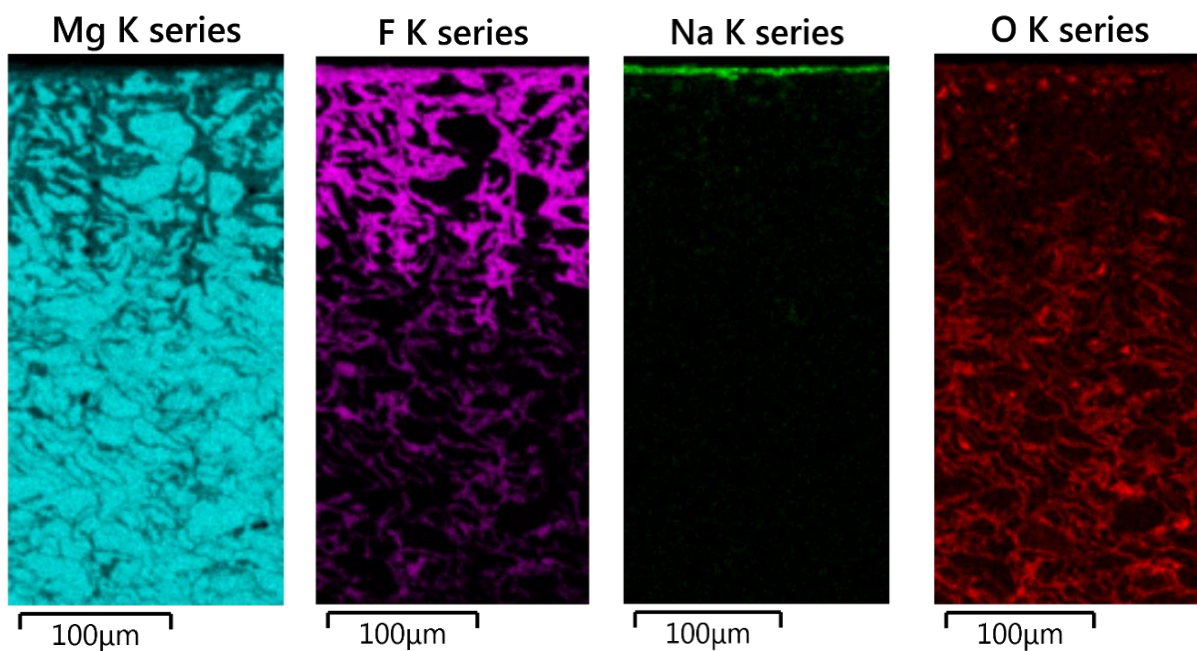
### 5.2.1 Povlaky z taveniny tetrafluoroboritanu sodného

Pomocí EDS analýzy byly pro každý vzorek vytvořeny tzv. prvkové mapy znázorňující rozložení jednotlivých prvků ve vybrané oblasti. Na obrázku 17 jsou prvkové mapy hořčíku, fluoru, sodíku a kyslíku pro tvářený hořčík. Tvářený materiál není porézní, a proto se fluoridový povlak vytvořil pouze na povrchu vzorku a v různé tloušťce a kompaktnosti, což mohlo být způsobeno nerovnoměrností povrchu vzorku. Sekundární vrstva obsahující sodík se vytvořila na primární vrstvě fluoridového povlaku. Prvková mapa kyslíku ukazuje zoxidovaný povrch vzorku.



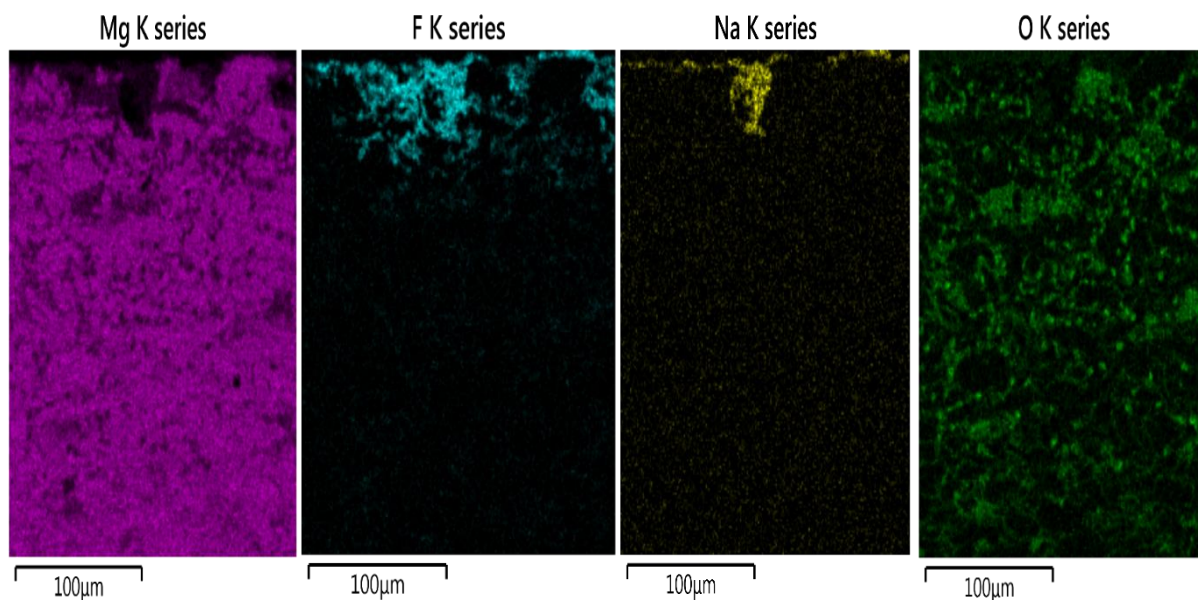
Obrázek 17: Prvkové mapy pro tvářený hořčík

Na obrázku 18 jsou prvkové mapy pro vzorek připravený zhuštěním Mg prášku bez slinování. V tomto případě se povlak nevytvořil pouze na povrchu, ale fluor pronikl hluboko do materiálu, což je pravděpodobně způsobeno vysokou porozitou vzorku. Značné množství fluoru lze pozorovat až do hloubky cca 150 µm. Z těchto prvkových map lze usuzovat, že vytváření povlaku neprobíhá mechanismem průniku taveniny do hloubky, jelikož mapy neukazují přítomnost sodíku ani boru v objemu materiálu. Vrstva sodíku se opět vytvořila pouze na primární vrstvě. Práškové částice jsou již z výroby pokryty oxidem, a proto kyslík zůstává ve struktuře materiálu. V oblasti blíže k povrchu je ho však méně, protože byl vytlačen fluorem, který v průběhu povlakování zreagoval s MgO.



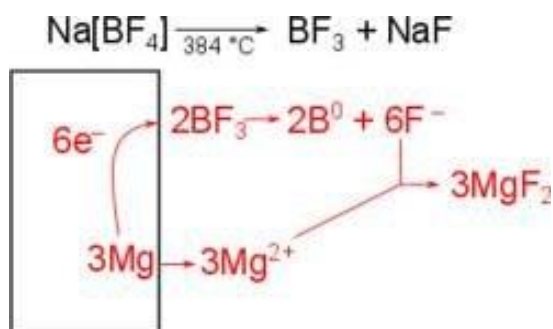
Obrázek 18: Prvkové mapy pro zhuštěný Mg vzorek

Na obrázku 19 jsou analogicky znázorněny prvkové mapy pro slinutý vzorek. Fluor v tomto případě neprostupuje do takové hloubky jako v případě zhutněného vzorku, a to pravděpodobně kvůli tomu, že ve slinutém materiálu je menší množství pórů, kudy fluor primárně proniká. Sodík v tomto případě prostupuje v jednom místě do hloubky cca 50  $\mu\text{m}$ . Kyslík je opět obsažen na povrchu práškových částic už z výroby, a proto zůstává ve struktuře materiálu.



Obrázek 19: Prvkové mapy pro slinutý Mg vzorek

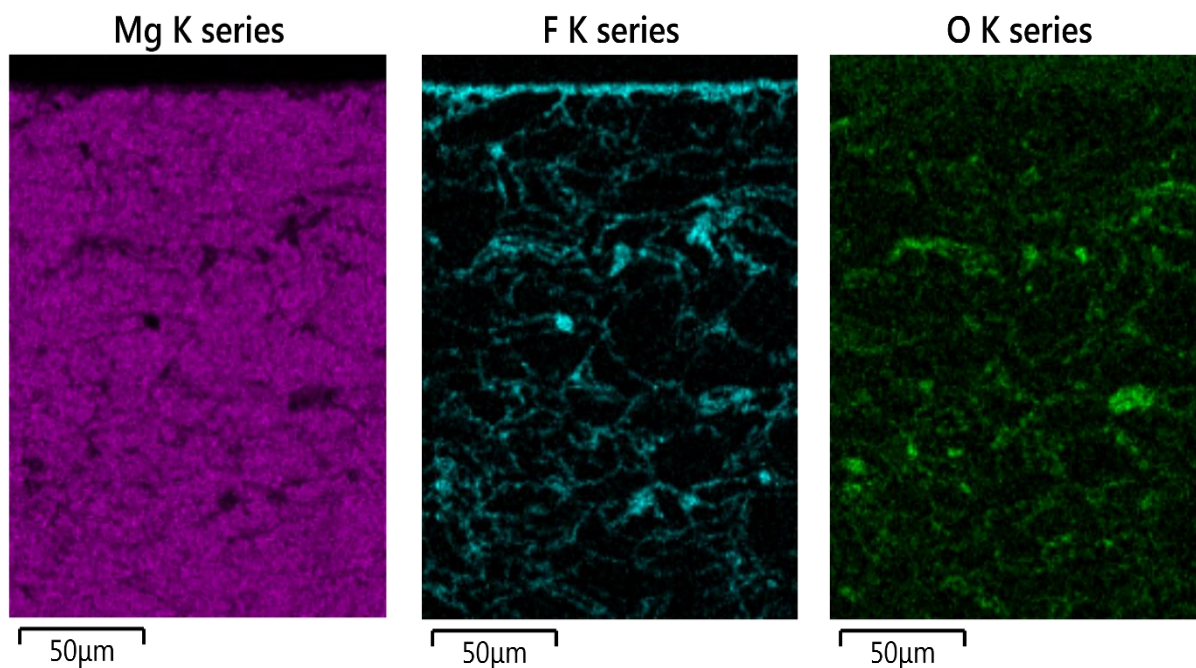
V práci [29] byl předpokládán mechanismus vzniku konverzního povlaku reakcí sloučeniny  $\text{BF}_3$ , uvolněné z roztavené soli  $\text{Na}[\text{BF}_4]$ , s hořčíkovou slitinou. V této práci je však jako experimentální materiál použit čistý hořčík a v jeho případě není mechanismus vzniku povlaku jednoznačný. Lze předpokládat, že mechanismem popsaným v práci [29] vzniká povlak pouze na povrchu vzorků, v objemu materiálu se nemůže uplatňovat, jelikož EDS analýza neprokázala přítomnost boru ve struktuře materiálu. V objemu vzorků nebyla zaznamenána ani přítomnost sodíku, což nasvědčuje tomu, že se do hloubky nedostala ani tavenina  $\text{Na}[\text{BF}_4]$ .  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  se tedy nejspíše rozpadá nejdříve na  $\text{BF}_3$  a tato sloučenina se dále poté rozkládá na fluor postupující do objemu materiálu jako ion  $\text{F}^-$  a bor, který se buď odplaví v tavenině nebo se ve formě sloučeniny vypaří.



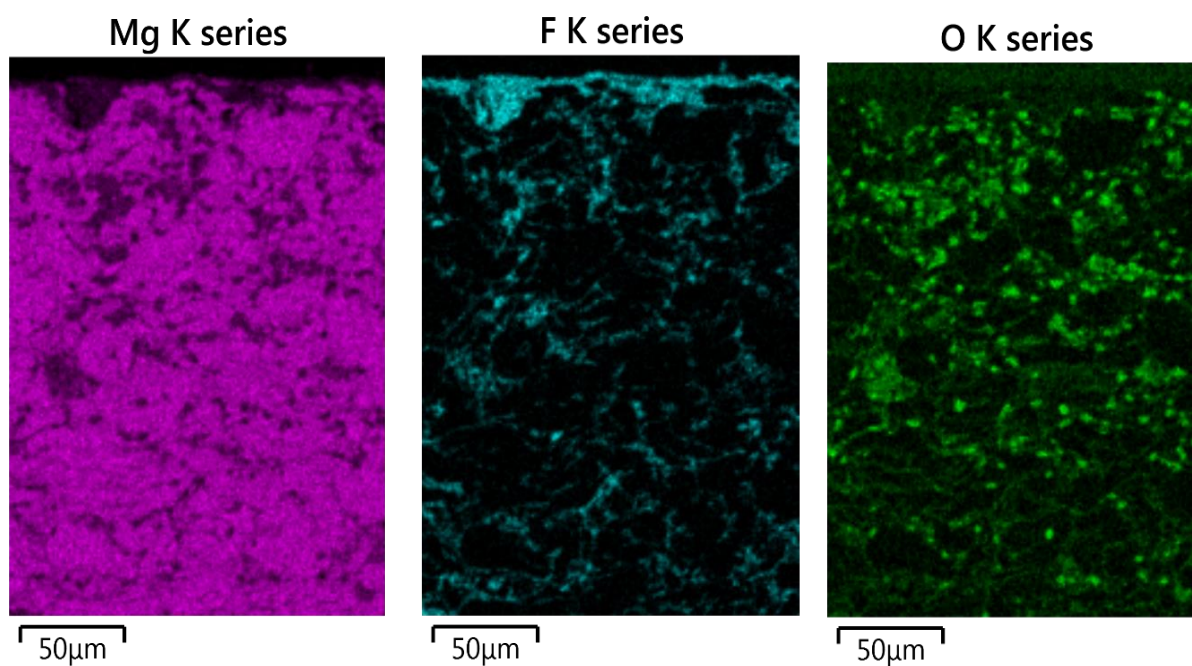
Obrázek 20: schéma mechanismu vzniku konverzního povlaku na povrchu experimentálních materiálů [29]

### 5.2.2 Povlaky z koncentrované kyseliny fluorovodíkové

Na obrázku 21 jsou znázorněny prvkové mapy odpovídající vzorku připravenému zhotovením hořčíkového prášku bez slinutí a na obrázku 22 mapy pro slinutý vzorek. V případě koncentrované kyseliny fluorovodíkové se předpokládá, že fluor prochází materiálem jen jako samostatný ion  $F^-$ . U pouze zhotoveného materiálu není viditelný výrazný rozdíl v hloubce pronikání fluoru mezi vzorkem povlakovaným v tavenině  $Na[BF_4]$  a v koncentrované HF. Zatímco u slinutého Mg vzorku proniká fluor z HF do větší hloubky než v případě vzorku ponořeného do taveniny  $Na[BF_4]$ , protože difuze iontu strukturou probíhá výrazně jednodušeji než difuze molekuly, slinutý materiál totiž nepředstavuje pro fluoridový ion výraznou bariéru.



Obrázek 21: Prvkové mapy pro zhotovený Mg vzorek povlakovaný v HF

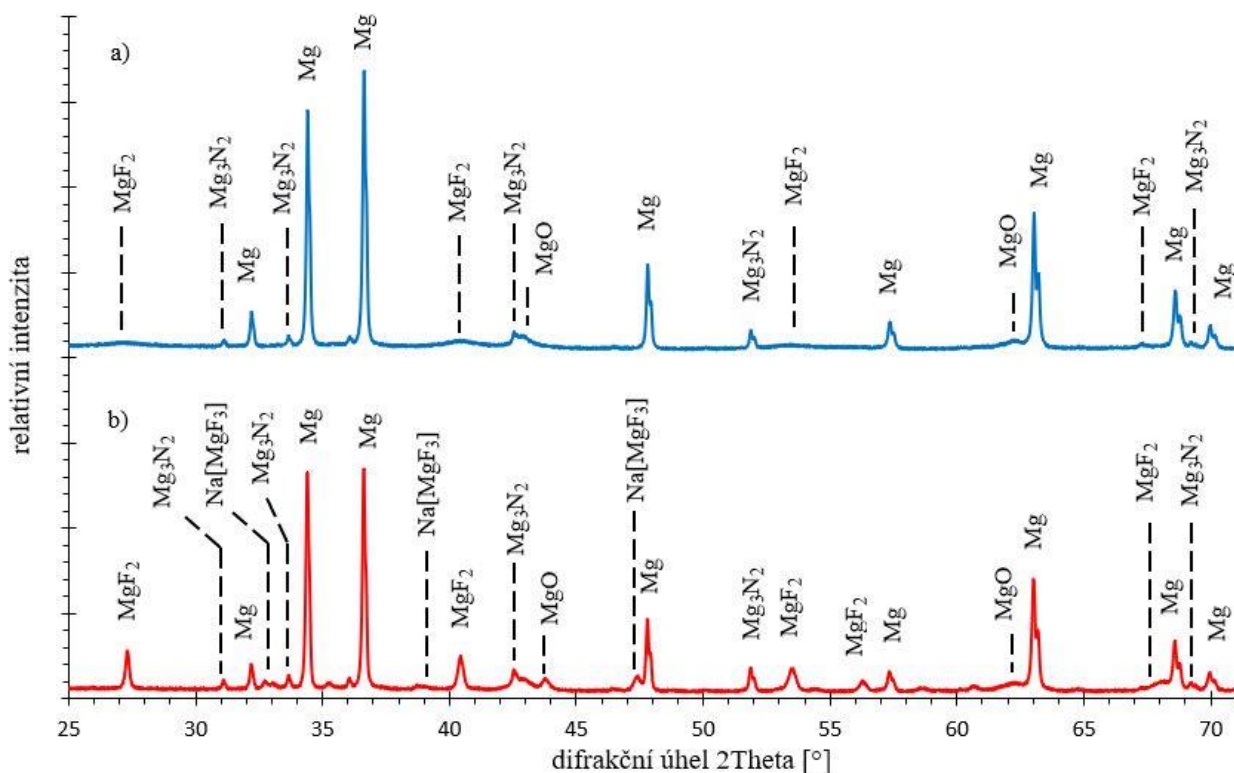


Obrázek 22: Prvkové mapy pro slinutý Mg vzorek povlakovaný v HF

### 5.2.3 XRD analýza povlaků

Rentgenová strukturní analýza je technika, která umožňuje určit krystalografickou strukturu zkoumaného vzorku. Jejím principem je ohyb (difrakce) paprsků rentgenového záření při průchodu zkoumanou látkou a zaznamenávání směru a intenzity difraktovaného záření. Monochromatické rentgenové záření ze zdroje interaguje s elektrony jednotlivých atomů krystalické mřížky a protože energie rentgenového záření je výrazně vyšší než energie valenčních elektronů, elektrony nedokážou záření pohltit a musí ho emitovat, dochází tak k difrakci (ohybu) rentgenových paprsků. Odražené paprsky jsou poté zachycovány detektorem a data jsou následně vyhodnocována v podobě grafu závislosti intenzity signálu na úhlu odrazu theta. Při takových úhlech odrazu, kdy se vlnové délky jednotlivých paprsků liší o celočíselné násobky, se paprsky skládají, dochází k tzv. konstruktivní interferenci, což má za následek vytvoření píku v grafu [30]. Destruktivní interference, kdy se paprsky navzájem vyruší, se v grafu nepromítne. Intenzita (výška) píku dává informaci o poloze jednotlivých atomů v krystalické mřížce, šířka píku poskytuje informaci o velikosti krystalů, čím širší pík, tím menší krystaly tvoří danou sloučeninu [31].

Na obrázku 23 je znázorněn graf z XRD analýzy slinutého vzorku povlakovaném v tavenině  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  a v koncentrované HF. Analýza prokázala, že fluoridový povlak se na obou materiálech vytvořil v podobě stejné sloučeniny  $\text{MgF}_2$ , ale na každém vzorku o jiné krystalinitě. Šířka píků ukazuje, že v případě  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  se vytvořilo malé množství velkých krystalů, zatímco v případě HF velké množství menších krystalů. Nitrid hořečnatý vznikl pravděpodobně v průběhu slinování vzorku ze zbytkového dusíku, který mohl zůstat uzavřen mezi jednotlivými práškovými zrny v průběhu lisování hořčíkového prášku. V případě ošetření v tavenině  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  byla také zaznamenána přítomnost sekundární vrstvy  $\text{NaMgF}_3$ .



Obrázek 23: Graf z XRD analýzy pro slinutý vzorek ošetřený v a) v HF a b) tavenině  $\text{Na}[\text{BF}_4]$

### 5.3 Korozní vlastnosti experimentálních materiálů

Korozní chování vzorků bylo studováno pomocí metody potenciodynamické polarizace (PDP). Po ponoření měřeného vzorku do elektrolytu dojde k ustálení jeho potenciálu na určité hodnotě vůči referenční elektrodě, která je ponořena do roztoku vlastních iontů. Tento roztok je s elektrolytem, ve kterém je ponořen vzorek, spojen přes solný můstek. Hodnota potenciálu, která se ustálila na vzorku, odpovídá hodnotě korozního potenciálu  $E_{\text{corr}}$ , při kterém se na povrchu vzorku vytváří anodické a katodické proudy o stejné velikosti (jen s opačným znaménkem), rychlosti anodické i katodické reakce se tedy rovnají. Aplikací napětí z vnějšího zdroje dojde k vychýlení potenciálu a polarizaci elektrody. Pokud se potenciál posune v kladném směru, generuje se anodický proud a vzorek začne korodovat (oxidovat), kov se nachází v oblasti aktivity. Polarizací v záporném směru se postupně anodická reakce zpomaluje. Kov koroduje až do dosažení proudového maxima, po jeho překročení mohou vznikat nerozpustné korozní produkty chránící povrch kovu a kov přechází do oblasti pasivity [32], [33].

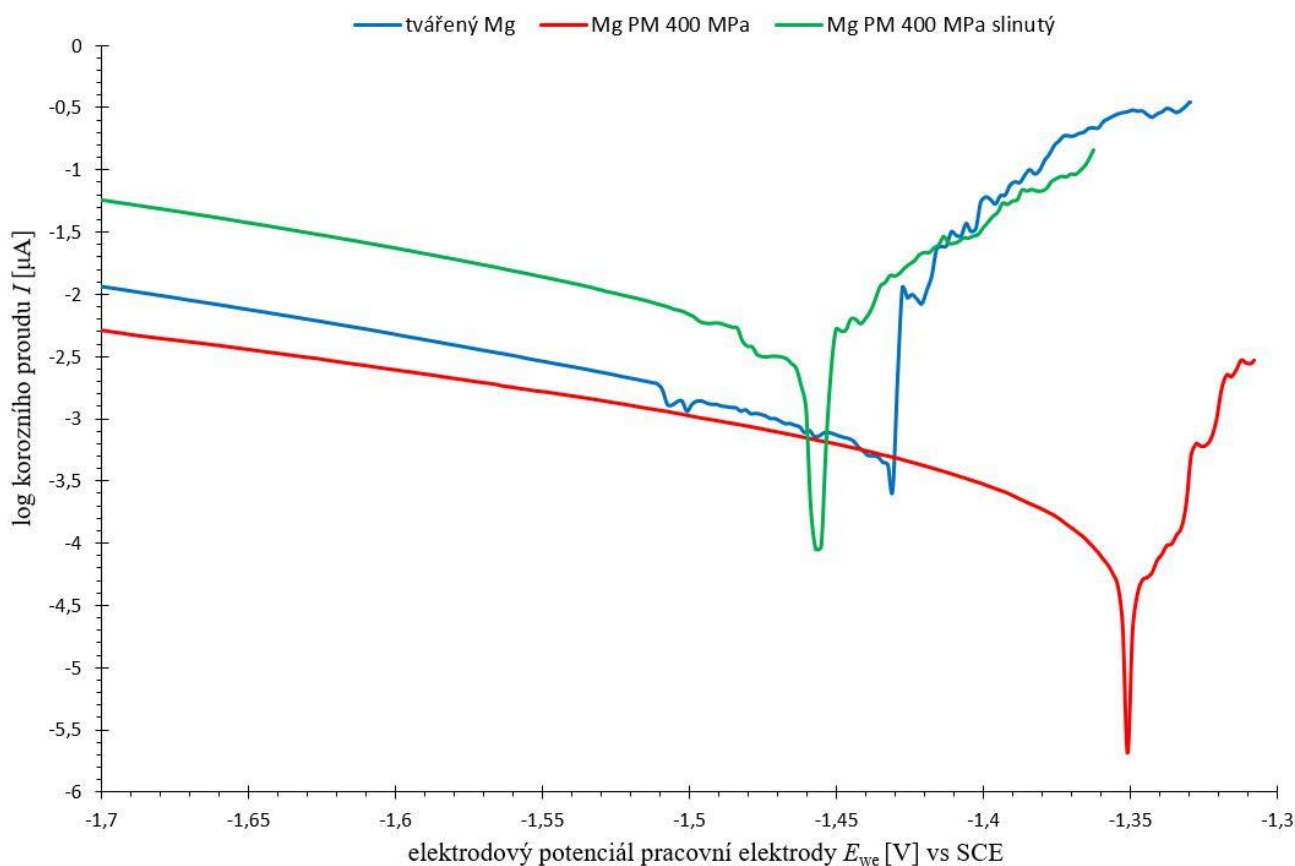
Získaná data vytváří potenciodynamickou polarizační křivku v grafu závislosti korozního proudu na elektrodovém potenciálu. Hodnoty proudu se zpravidla vynášejí v logaritmickém měřítku, jelikož se v průběhu měření mění v rozsahu několika řádů. Pro určení hodnot charakteristických korozních veličin daného materiálu je poté zapotřebí využít tzv. Tafelovu metodu. Potenciodynamická křivka vykazuje při vyšších hodnotách elektrodového potenciálu lineární průběh, k anodické a katodické části polarizační křivky se tak sestrojí tečny a získaný průsečík určuje hodnoty korozního potenciálu  $E_{\text{corr}}$  a korozního proudu  $I_{\text{corr}}$  [32], [33].

Na obrázku 24 je znázorněn graf s potenciodynamickými polarizačními křivkami pro tvářený vzorek, zhutněný Mg vzorek a slinutý vzorek, všechny opatřené povlakem z taveniny Na[BF<sub>4</sub>]. Potenciodynamická polarizace prokázala, že nejvyšší korozní odolnosti dosahuje vzorek připravený slisováním hořčíkového prášku, a to jak z termodynamického (nejpozitivnější hodnoty elektrodového potenciálu), tak z kinetického (nejzápornější hodnoty korozního proudu) hlediska.

*Tabulka 4: Naměřené hodnoty korozního proudu  $I_{\text{corr}}$  a korozního potenciálu  $E_{\text{corr}}$  pro jednotlivé vzorky s povlakem; PM – vzorek připravený pouze slisováním Mg prášku, PM slinutý – slinutý vzorek*

tvářený		PM		PM slinutý	
$I_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$E_{\text{corr}}$ [V]	$I_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$E_{\text{corr}}$ [V]	$I_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}$ ]	$E_{\text{corr}}$ [V]
1,153	-1,459	0,220	-1,349	5,261	-1,456





Obrázek 24: Graf závislosti logaritmu korozního proudu na elektrodovém potenciálu pro všechny tři typy vzorků povlakovaných v  $\text{Na}[\text{BF}_4]$

## 5.4 Mikrotvrdoost připravených materiálů

Nejvyšší hodnoty mikrotvrdoosti ze všech vzorků byly naměřeny u materiálů připravených slisováním hořčíkového prášku bez slinování, což je nejspíše způsobeno deformačním zpevněním těchto vzorků, kterého bylo dosaženo v průběhu jejich přípravy. V tomto případě neměla teplota při povlakování na tvrdost téměř žádný vliv, vzorky bez povlaku i s povlakem dosahovaly tvrdosti průměrně 43,5 HV1.

U slinutých vzorků, ať už bez povlaku nebo s povlakem, byly dosaženy hodnoty kolem 41 HV1, tedy přibližně o 6 % nižší než v případě pouze zhutněných materiálů, což nepředstavuje příliš velkou odchylku. Nižší tvrdost je pravděpodobně způsobena tím, že deformačně zpevněné slisované vzorky se v průběhu slinování při teplotě 620 °C vyžihaly a jejich struktura se tak vrátila do stabilnějšího stavu. Zvýšená teplota způsobila snížení hustoty dislokací ve struktuře kovu, princip lze pravděpodobně připodobnit Orowanovu mechanismu zpevnění [34].

U tvářených materiálů byly naměřeny velké rozdíly v tvrdosti mezi vzorkem bez povlaku a vzorkem s povlakem, přesahující 20 procent. Teplota při povlakování dosahovala hodnot kolem 450 °C, což je výrazně vyšší než 150 °C, při které začíná u hořčíku docházet k rekrytalizaci [35], [36]. Při rekrytalizaci materiálu docházelo ke vzniku velkých zrn, která rostla z částí deformovaných zrn po tvářením. Vzniklá struktura skládající se z menšího počtu větších zrn má

nižší tvrdost oproti struktuře skládající se z velkého množství malých zrn, jelikož jakákoli deformace postupuje snadněji díky tomu, že musí překonat menší množství hranic zrn, princip je možné vysvětlit pomocí Hall-Petchova mechanismu zpevňování [37].

*Tabulka 5: Naměřené hodnoty tvrdostí pro jednotlivé vzorky; PM – vzorek připravený pouze slisováním Mg prášku, PM slinutý – slinutý vzorek*

Tvrdost podle Vickerse [HV1]					
tvářený	tvářený (s povlakem)	PM	PM (s povlakem)	PM slinutý	PM slinutý (s povlakem)
33	27	44	43	43	43
36	26	43	44	41	42
32	24	44	44	41	41
33	27	43	44	39	40
35	30	43	43	40	40
35	23	44	43	41	42
$34,0 \pm 1,4$	$26,2 \pm 2,3$	$43,5 \pm 0,5$	$43,5 \pm 0,5$	$40,8 \pm 1,2$	$41,3 \pm 1,1$

## 6 ZÁVĚRY

V teoretické části práce byly shrnuty poznatky o čistém hořčíku, o hořčíkových slitinách a vlivu jednotlivých legujících prvků na vlastnosti výsledné hořčíkové slitiny. Dále byla rozebrána technologie práškové metalurgie a její jednotlivé kroky od přípravy prášků, přes metody zhutňování, až po proces slinování. Následně byla popsána koroze, její mechanismus a druhy, korozní charakteristika hořčíku a protikorozní ochrana kovových materiálů na bázi hořčíku s důrazem na konverzní povlaky na bázi fluoridů. Rešeršní část se věnovala výsledkům současného výzkumu fluoridových konverzních povlaků aplikovaných na hořčíkové materiály.

V experimentální části byly popsány postupy přípravy vzorků a postupy tvorby povlaků. Jako experimentální materiál byly použity tři typy vzorků: tvářený hořčík, materiál připravený zhutněním Mg prášku a materiál připravený zhutněním Mg prášku s následným slinutím.

- Na všech vzorcích byly připraveny souvislé konverzní povlaky na bázi fluoridů. Pro srovnání struktury a složení povlaku byly připraveny fluoridové povlaky ponořením vzorků do taveniny  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  a koncentrované  $\text{HF}$ .
- Prostřednictvím EDS analýzy bylo zjištěno, že v případě tvářeného vzorku se vytvořil fluoridový povlak pouze na povrchu, zatímco u vzorků připravených práškovou metalurgií prostupoval fluor do objemu materiálu, přičemž nejhlouběji a v největší intenzitě pronikal fluor do pouze zhutněného vzorku. Důvodem je pravděpodobně vyšší porozita slisovaného vzorku.
- V případě zhutněného vzorku povlakovaném v  $\text{HF}$  nebyl zaznamenán výrazný rozdíl v hloubce pronikání fluoru oproti vzorku ošetřeném v  $\text{Na}[\text{BF}_4]$ . Naproti tomu u slinutého vzorku, povlakovaném v  $\text{HF}$ , fluor pronikal hlouběji než v případě vzorku ošetřeném v  $\text{Na}[\text{BF}_4]$ . V případě kyseliny fluorovodíkové se totiž předpokládá, že fluor prochází materiálem pouze jako samostatný ion  $\text{F}^-$  a ten proniká jednodušeji do objemu materiálu, než molekula v případě ošetřování v  $\text{Na}[\text{BF}_4]$ .
- XRD analýza prokázala, že na vzorcích ošetřených v  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  i  $\text{HF}$  vznikl fluoridový povlak v podobě stejné sloučeniny  $\text{MgF}_2$ , avšak v případě  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  vzniklo malé množství velkých krystalů, zatímco v případě  $\text{HF}$  velké množství menších krystalů.
- Pomocí potenciodynamické polarizace bylo zjištěno, že nejvyšší korozní odolnost vykazoval vzorek připravený zhutněním Mg prášku, vzorek dosahoval nejnižších hodnot korozního proudu a nejvyšších hodnot korozního potenciálu.
- Nejvyšších hodnot mikrotvrdosti podle Vickerse dosahoval opět vzorek připravený zhutněním Mg prášku, což bylo patrně způsobeno deformačním zpevněním, ke kterému došlo v průběhu lisování prášku.

V diskuzní části práce byl popsán možný mechanismus vzniku fluoridového konverzního povlaku na použitých experimentálních materiálech. Došlo se k závěru, že mechanismus vzniku povlaku je pravděpodobně dvojího charakteru, na povrchu vzorku reakcí sloučeniny  $\text{BF}_3$ , uvolněné z roztavené soli  $\text{Na}[\text{BF}_4]$ , s hořčíkem, a v objemu vzorku difuzí iontu  $\text{F}^-$  uvolněného ze sloučeniny  $\text{BF}_3$ . Ověření tohoto mechanismu může být předmětem výzkumu do budoucna. Shrnutím závěrů lze konstatovat, že cílů práce bylo dosaženo, nejlepších výsledků dosahoval vzorek připravený práškovou metalurgií bez slinování.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Hořčík, chemický prvek Mg, popis a vlastnosti, c2009-2017. Periodická soustava prvků [online]. [cit. 2021-03-05]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/12.html>
- [2] JURSIK, František, 2002. *Anorganická chemie kovů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. ISBN 80-708-0504-8.
- [3] AVEDESIAN, Michael a Hugh BAKER, 1999. *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys*. Materials park, Ohio: ASM International. ISBN 0-87170-657-1.
- [4] VOJTĚCH, Dalibor, 2006. *Kovové materiály*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 80-7080-600-1.
- [5] GAO, Qiong, Sonia MECO, Kehong WANG, Qi ZHOU, Shun GUO a Supriyo GANGULY, 2018. Investigation of latest generation pulsed fiber laser in dissimilar joining of Al and Mg alloys. *Chinese Optics Letters* [online]. **16**(6), 061401 [cit. 2021-03-04]. Dostupné z: <http://www.clp.ac.cn/EN/Article/OJ93038f89aa7148dd?type=html>
- [6] SKOTNICOVÁ, Kateřina a Miroslav KURSA, 2013. *Prášková metalurgie*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. ISBN 978-80-248-3378-1.
- [7] BŘEZINA, Matěj, 2018. *Příprava a charakterizace porézních materiálu na bázi hořčíku* [online]. Brno [cit. 2021-03-03]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=182782](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=182782). Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [8] FOLTÝNEK, Jaroslav, 2011. *Prášková metalurgie a základy procesu slinování* [online]. Brno [cit. 2021-03-03]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=40974](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=40974). Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství
- [9] LU, Yun, Sujun GUAN, Liang HAO a Hiroyuki YOSHIDA, 2015. Review on the Photocatalyst Coatings of TiO<sub>2</sub>: Fabrication by Mechanical Coating Technique and Its Application. *Coatings* [online]. **5**(3), 425-464 [cit. 2021-03-04]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings5030425.
- [10] ČAPEK, Jaroslav a Dalibor VOJTĚCH, 2013. Properties of porous magnesium prepared by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering: C* [online]. **33**(1), 564-569 [cit. 2021-03-04]. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2012.10.002
- [11] KOPELIOVICH, Dmitri, c2012. Powder preparation. *SubsTech (Substances & Technologies)* [online]. Dmitri Kopeliovich [cit. 2021-03-03]. Dostupné z: [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=powder\\_preparation](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=powder_preparation)
- [12] KRAUS, Václav, 2013. *Tepelné zpracování a slinování*. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita. ISBN 978-80-261-0260-1.
- [13] Powder metallurgy, 2015. *Share and Discover Knowledge on SlideShare* [online]. San Francisco: Scribd [cit. 2021-03-04]. Dostupné z: [https://www.slideshare.net/Huai123/topic-6-powder-metallurgy-160214?qid=c79681b8-29ae-4de0-a1bb-56f813290fe3&v=&b=&from\\_search=5](https://www.slideshare.net/Huai123/topic-6-powder-metallurgy-160214?qid=c79681b8-29ae-4de0-a1bb-56f813290fe3&v=&b=&from_search=5)

- [14] MULEY, Aniruddha V., S. ARAVINDAN a I.P. SINGH, 2015. Nano and hybrid aluminum based metal matrix composites: an overview. *Manufacturing Review* [online]. **2** [cit. 2021-03-04]. ISSN 2265-4224. Dostupné z: doi:10.1051/mfreview/2015018
- [15] GERMAN, R.M., 2010. Thermodynamics of sintering. *Sintering of Advanced Materials* [online]. Elsevier, 2010, 3-32 [cit. 2021-03-04]. ISBN 9781845695620. Dostupné z: doi:10.1533/9781845699949.1.3
- [16] ČAPEK, Jaroslav a Dalibor VOJTĚCH, 2014. Effect of sintering conditions on the microstructural and mechanical characteristics of porous magnesium materials prepared by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering: C* [online]. **35**, 21-28 [cit. 2021-03-04]. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2013.10.014
- [17] HLUCHÝ, Miroslav a Václav HANĚK, 2001. *Strojírenská technologie 2. 2.*, upr. vyd. Praha: Scientia. ISBN 80-718-3245-6.
- [18] NOVÁK, Pavel, 2011. *Koroze kovů* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie [cit. 2021-03-03]. Dostupné z: <https://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Koroze%20kov%C5%AF.pdf?redirected>.
- [19] BŘEZINA, Matěj, 2014. *Konverzní povlaky a jejich charakterizace* [online]. Brno [cit. 2021-03-03]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=81592](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=81592). Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [20] RUTTKAYOVÁ, Veronika, 2014. *Ochrana hořčíkových slitin* [online]. Brno [cit. 2021-03-03]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=83191](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=83191). Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [21] GRAY, J.E. a B. LUAN, 2002. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. **336**(1-2), 88-113 [cit. 2021-03-03]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-8388(01)01899-0.
- [22] DRÁBIKOVÁ, Juliána, 2018. *Příprava a charakterizace konverzních fluoridových povlaků na biodegradabilních hořčíkových slitinách* [online]. Brno [cit. 2021-03-03]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=181943](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=181943). Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [23] BARAJAS, J.D., J.C. JOYA, K.S. DURÁN, C.A. HERNÁNDEZ-BARRIOS, A.E. COY a F. VIEJO, 2019. Relationship between microstructure and formation-biodegradation mechanism of fluoride conversion coatings synthesised on the AZ31 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* [online]. **374**, 424-436 [cit. 2021-03-04]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2019.06.010

- [24] PEREDA, M.D., C. ALONSO, M. GAMERO, J.A. DEL VALLE a M. FERNÁNDEZ LORENZO DE MELE, 2011. Comparative study of fluoride conversion coatings formed on biodegradable powder metallurgy Mg: The effect of chlorides at physiological level. *Materials Science and Engineering: C* [online]. **31**(5), 858-865 [cit. 2021-03-04]. ISSN 09284931. Dostupné z: doi:10.1016/j.msec.2011.01.010
- [25] ZHANG, Chunyan, Jun ZHANG, Shiyu ZHANG a Zhenlin WANG, 2018. Comparison of calcium phosphate coatings on AZ31 and fluoride-treated AZ31 alloy prepared by hydrothermal method and their electrochemical corrosion behaviour. *Materials Chemistry and Physics* [online]. **220**, 395-401 [cit. 2021-03-04]. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2018.08.085
- [26] FINTOVÁ, Stanislava, Juliána DRÁBIKOVÁ, Branislav HADZIMA, Libor TRŠKO, Matěj BŘEZINA, Pavel DOLEŽAL a Jaromír WASSERBAUER, 2019. Degradation of unconventional fluoride conversion coating on AZ61 magnesium alloy in SBF solution. *Surface and Coatings Technology* [online]. **380** [cit. 2021-03-04]. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2019.125012
- [27] PANEMANGALORE, Devadas Bhat, Rajashekhara SHABADI, Manoj GUPTA a Gang JI, 2019. Effect of fluoride coatings on the corrosion behavior of Mg–Zn–Er alloys. *Surfaces and Interfaces* [online]. **14**, 72-81 [cit. 2021-03-04]. ISSN 24680230. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfin.2018.11.007
- [28] Metoda Vickers, c2018. *JD Dvořák, s.r.o. - Zkušební technika* [online]. Praha: Dvořák [cit. 2021-6-6]. Dostupné z: <https://www.testsysteme.cz/metoda-vickers>
- [29] DRÁBIKOVÁ, Juliána, Stanislava FINTOVÁ, Jakub TKACZ, Pavel DOLEŽAL a Jaromír WASSERBAUER, 2017. Unconventional fluoride conversion coating preparation and characterization. *Anti-Corrosion Methods and Materials* [online]. **64**(6), 613-619 [cit. 2021-6-18]. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/ACMM-02-2017-1757
- [30] Measurements - JIAM Diffraction Facility, c2021. *X-Ray Diffraction - Joint Institute for Advanced Materials (JIAM) Diffraction Facility* [online]. Knoxville (Tennessee): Joint Institute for Advanced Materials [cit. 2021-6-20]. Dostupné z: <https://www.jiamdiffraction.com/measurement-videos>
- [31] What is X-Ray Diffraction Analysis (XRD) and How Does It Work? - TWI, c2021. *Joining Innovation with Expertise - TWI* [online]. Cambridge, UK: TWI [cit. 2021-6-20]. Dostupné z: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/x-ray-diffraction>
- [32] SRBA, Ondřej, 2007. *Studium mechanických vlastností a mikrostruktury jemnozrnných polykrystalů Cu a slitin Cu* [online]. Praha [cit. 2021-6-20]. Dostupné z: <https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/24723/150009308.pdf?sequence=1>. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta.
- [33] PIKNER, Jan, 2016. *Hodnocení elektrochemických charakteristik hořčíkové slitiny AZ61 připravené metodou squeeze casting* [online]. Brno [cit. 2021-7-21].

Dostupné z:

[https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=124336](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=124336).

Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.

- [34] WOUTERS, Onne, 2006. Dislocations and Precipitation Hardening. *Plasticity in Aluminium Alloys at Various Length Scales*. Groningen: University of Groningen, s. 25-46. ISBN 9036725402.
- [35] PÍŠEK, František, Ladislav JENÍČEK a Přemysl RYŠ, 1968. *Nauka o materiálu: Obecná nauka o kovech*. 2., dopl. vyd. Praha: Academia.
- [36] SITDIKOV, Oleg a Rustam KAIBYSHEV, 2001. Dynamic Recrystallization in Pure Magnesium. *MATERIALS TRANSACTIONS* [online]. **42**(9), 1928-1937 [cit. 2021-6-19]. ISSN 1345-9678. Dostupné z: doi:10.2320/matertrans.42.1928
- [37] HANSEN, Niels, 2004. Hall–Petch relation and boundary strengthening. *Scripta Materialia* [online]. **51**(8), 801-806 [cit. 2021-6-19]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2004.06.002

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

HCP	Šesterečná těsně uspořádaná mřížka
ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
PM	Prášková metalurgie
CIP	Izostatické lisování za studena
HIP	Izostatické lisování za tepla
$\Delta G$	Změna volné Gibbsovy energie
$\Delta G^0$	Standardní Gibbsova volná energie
$R$	Univerzální plynová konstanta
$a$	Aktivita látky
$f$	Aktivitní koeficient
$F$	Faradayova konstanta
$E$	Elektroodový potenciál
$E^0$	Standardní elektroodový potenciál
AZ31	Hořčíková slitina obsahující přibližně 3 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
EDX	Energiově disperzní analýza
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
HA	Hydroxyapatit
XRD	Rentgenová difrakce
AZ61	Hořčíková slitina obsahující přibližně 6 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku
SBF	Simulovaná tělní tekutina
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
PBS	Fosfátový fyziologický roztok
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
PDP	Potenciodynamická polarizace
SCE	Nasyčená kalomelová elektroda
HS	Hankův roztok
OCP	Potenciál otevřeného obvodu
$E_{\text{corr}}$	Korozní potenciál
$I_{\text{corr}}$	Korozní proud
HV1	Jednotka tvrdosti podle Vickerse