



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**POVRCHOVÁ PŘEDÚPRAVA KONSTRUKČNÍCH
HLINÍKOVÝCH SLITIN PRO LEPENÉ SPOJE**

SURFACE PRE-TREATMENT OF STRUCTURAL ALUMINUM ALLOYS FOR BONDED JOINTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Pikner

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1263/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Jan Pikner**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Povrchová předúprava konstrukčních hliníkových slitin pro lepené spoje

Zadání diplomové práce:

Cílem diplomové práce je charakterizace a nalezení vhodné povrchové úpravy konstrukčních hliníkových slitin pro následnou operaci – lepení.

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

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

Bc. Jan Pikner
student(ka)

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá předúpravou povrchu hliníkových slitin. Teoretická část se zaměřuje na vlastnosti hliníku a jeho slitin, metody úprav povrchu a možnostmi hodnocení kvality předupraveného povrchu. Experimentální část se zabývá nalezením vhodného způsobu předúpravy. Kvalita předúpravy povrchu je hodnocena pomocí pozorování rastrovacím elektronovým mikroskopem s energiově disperzním spektrometrem a následně pomocí tahových zkoušek lepených spojů. Na základě vyhodnocených výsledků jsou nalezené metody povrchové úpravy kvalitativně a následně i finančně porovnány s komerčním prostředkem.

ABSTRACT

This thesis deals with pre-treatment of surface of aluminium alloys. The theoretical part focuses on the properties of aluminium and its alloys, on methods of surface treatment and the possibilities of quality assessment of pre-treated surface. The experimental part deals with finding of a proper method of pre-treatment. The quality of surface pre-treatment is assessed by observation by SEM with EDS and by single lap shear tests of adhesive joints. According to evaluated results, the optimised methods are qualitatively and financially compared with the commercial method.

KLÍČOVÁ SLOVA

Hliníkové slitiny, AlMg₃, AlMgSi, předúprava povrchu, pasivace, SEM, EDS, lepené spoje

KEYWORDS

Aluminium alloys, AlMg₃, AlMgSi, surface pre-treatment, passivation, SEM, EDS, adhesive joints

PIKNER, J. *Povrchová předúprava konstrukčních hliníkových slitin pro lepené spoje*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 68 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Jan Pikner

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Jaromíru Wasserbauerovi, Ph.D. za odborné vedení mé práce, cenné rady a připomínky. Dále bych chtěl poděkovat Bc. Radce Piše, Ing. Leoši Kosinovi a Ing. Davidu Šáchovi z firmy IFE, Modřice za dodání materiálu, lepení lepených spojů a možnost jejich testování. Velký dík za podporu při psaní práce náleží také rodině a přítelkyni.

OBSAH

1. ÚVOD.....	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Hliník (vlastnosti).....	8
2.1.1 Slitiny hliníku.....	8
2.1.2 Označování hliníku a slitin hliníku podle ČSN EN	10
2.1.3 AlMg ₃ (AW-5754).....	10
2.1.4 AlMgSi (AW-6060)	11
2.2 Vliv prostředí na hliník a jeho slitiny	12
2.2.1 Vzduch	12
2.2.2 Voda	13
2.2.3 Roztoky solí.....	13
2.2.4 Anorganické kyseliny.....	13
2.2.5 Hydroxidy.....	13
2.2.6 Organické kyseliny.....	14
2.3 Povrchové napětí a povrchová energie.....	14
2.4 Způsoby stanovení povrchového napětí a povrchové energie.....	15
2.4.1 Fixy.....	15
2.4.2 Inkousty.....	15
2.4.3 Další metody stanovení povrchové energie nebo detekce nečistot	16
2.5 Povrchové úpravy.....	17
2.5.1 Odmašťování.....	17
2.5.2 Pasivace povrchu hliníku	18
2.6 Spojování materiálů lepením	19
2.7 Metody zkoumání povrchu.....	20
2.7.1 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) s energiově disperzním spektrometrem (EDS).....	20
2.7.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)	21
2.7.3 Měření pevnosti lepeného spoje ve smyku	22
2.8 Současný výzkum zkoumané problematiky	22
2.8.1 Shrnutí řešerše	26

3. CÍLE PRÁCE.....	28
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	29
4.1 Přístroje a pomůcky	29
4.2 Použité chemikálie.....	29
4.3 Příprava vzorků.....	29
4.4 Příprava pasivačních lázní	30
4.5 Pasivace (předúprava) povrchu	30
4.6 Pozorování pomocí SEM s EDS.....	30
4.7 Příprava lepených spojů.....	30
4.8 Testování smykové pevnosti lepených spojů	31
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	31
5.1 Charakterizace předupravených povrchů	31
5.1.1 Vzorek č. 1 – referenční (komerční), 60 s.....	32
5.1.2 Vzorek č. 2 – komerční, 300 s	34
5.1.3 Vzorek č. 3 – 0,1 M H ₂ SO ₄ , 60 s	36
5.1.4 Vzorek č. 4 – 0,1 M NaOH, 60 s.....	38
5.1.5 Vzorek č. 5 – 0,1 M H ₂ SO ₄ + 0,06 ml/l HF, 60 s.....	40
5.1.6 Vzorek č. 6 – 0,2 M H ₃ PO ₄ + 1 ml/l HF, 60 s.....	42
5.1.7 Vzorek č. 11 – 0,1 M H ₂ SO ₄ + 1 ml/l HF, 60 s	44
5.1.8 Vzorek č. 12 – 0,2 M H ₃ PO ₄ + 0,5 ml/l HF, 60 s	46
5.1.9 Vzorek č. 13 – 0,2 M H ₃ PO ₄ + 0,75 ml/l HF, 60 s	47
5.1.10 Vzorek č. 15 – 0,1 M H ₂ SO ₄ + 0,75 ml/l HF, 60 s	48
5.2 Měření pevnosti lepených spojů ve smyku.....	51
5.2.1 Materiál AlMg ₃	51
5.2.2 Materiál AlMgSi	58
5.3 Charakterizace povrchu pomocí metody XPS.....	62
5.4 Finanční rozvaha.....	63
6. ZÁVĚRY	65
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	66

1. ÚVOD

Hliník je nejrozšířenějším kovem v zemské kůře, a co se týká jeho použití, tak je druhým nejvýznamnějším kovem po železu. Na rozdíl od železa je však využíván teprve od 19. století. Vzhledem k jeho nízkým pevnostem v čistém stavu se nedá využít jako konstrukční materiál, ale v mnoha aplikacích je možné využít jeho tvárnost. Hliník je výborným vodičem elektrického proudu, což je důvodem, proč se dříve často používal na výrobu vodičů. V dnešní době je v této oblasti nahrazen mědí. Hliník je rovněž dobrým tepelným vodičem.

Hlavní výhodou hliníku a jeho slitin je odolnost vůči korozi a to zejména na vzduchu nebo ve vodě, kde se pasivuje za vzniku kompaktní tenké vrstvy oxidačních produktů. Další důležitou výhodou zejména vůči železu je poměrně nízká hustota, díky níž našel hliník a jeho slitiny své uplatnění v dopravním průmyslu a to jak v pozemním (vlaky, automobily, tramvaje), tak i v leteckém (letadla, raketoplány). Za výhodu hliníku je možné považovat i nízkou teplotu tání čistého hliníku, což nám umožňuje snížit potřebnou energii pro jeho výrobu na zanedbatelné množství vůči železu, ale i dalším materiálům. Naopak mezi nevýhody hliníku kromě jeho nízké pevnosti patří neekologická výroba z bauxitu, kdy dochází ke vzniku tzv. červeného kalu, který je toxický a v případě úniku může způsobit ekologický problém.

Tato práce se zabývá předúpravou hliníkové slitiny AlMg3, jež se společně se slitinou AlMgSi využívá jako základní materiál pro výrobu dveřních systémů kolejových vozidel. Cílem je nalezení vhodné předúpravy pro uvedené slitiny tak, aby připravená metoda byla vhodná pro následné lepení a měla srovnatelné vlastnosti s komerčně dostupnými produkty. K vizuálnímu hodnocení kvality předúpravy je využita technologie rastrovací elektronové mikroskopie s energiově disperzním spektrometrem pro určení prvkového složení. Dále je kvalita předúpravy hodnocena na základě výsledků tahových zkoušek lepených spojů.

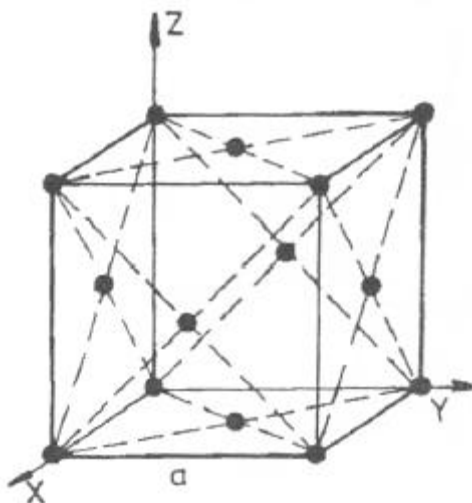
2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hliník (vlastnosti)

Hliník je nejrozšířenější kov v zemské kůře, jehož výroba však začala teprve v 19. století. V přírodě se nachází v přibližně 250 různých minerálech, z nichž nejznámější jsou korund, spinel a kaolinit. Nejvýznamnější ekonomicky využitelnou rudou pro výrobu hliníku je bauxit, což je hornina skládající se z hydratovaných oxidů hliníku, zejména gibbsitu, boehmitu a diasporu. V současnosti se těží 130 milionů tun bauxitu ročně, z nichž se 123 milionů tun využije na výrobu oxidu hlinitého a zbylých 7 % na speciální aplikace. Výroba hliníku z bauxitu je většinou prováděna Bayerovou metodou [1].

Hliník je díky svým vlastnostem nejvýznamnějším neželezným kovem, jehož teplota tání činí 660 °C, hustota je 2,69 g/cm³ a modul pružnosti v tahu je 71 GPa. Na vzduchu je hliník poměrně stabilní díky tvorbě pasivační vrstvy Al₂O₃ na povrchu. Jeho elektrická vodivost odpovídá 60 % vodivosti čisté mědi, což z něj dělá výborný elektrický vodič. Hliník je i dobrým tepelným vodičem. Krystalová struktura hliníku je kubická plošně centrovaná (FCC), díky čemuž je hliník poměrně měkký a tvárný. Jako konstrukční materiál nelze čistý hliník použít kvůli jeho nízké pevnosti, proto se často leguje vhodnými zpevňujícími prvky (Cu, Mg, Zn, Mn). Využití hliníku a hliníkových slitin je poměrně široké a můžeme se s ním setkat v různých oblastech od stavebnictví přes dopravní prostředky a elektrotechniku až po obalové materiály [2].

V hliníku i jeho slitinách se vždy vyskytuje malé množství nežádoucích prvků, jako jsou Fe, O nebo H. Tyto prvky pak mají negativní vliv na mechanické vlastnosti. V případě některých tvářených slitin je nežádoucím prvkem i křemík, který je naopak základní legurou slévárenských slitin siluminů [2, 3].

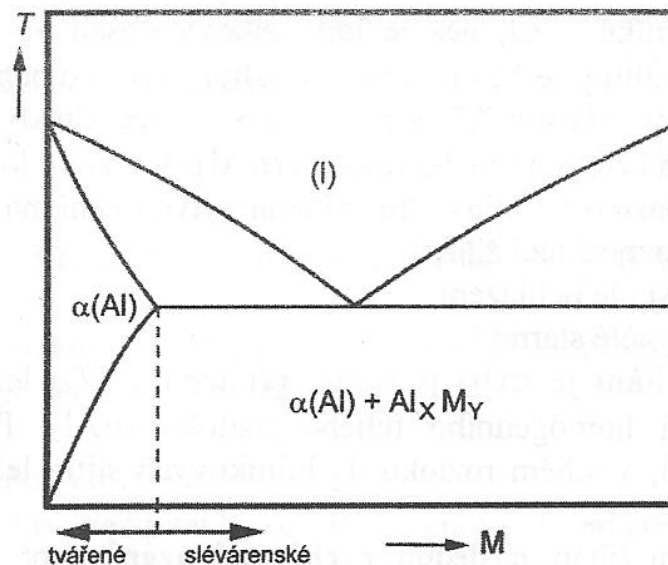


Obr. 1: Kubická plošně centrovaná mřížka (FCC) [4]

2.1.1 Slitiny hliníku

Jak už bylo zmíněno, čistý hliník je sice plastický, ale kvůli nízké pevnosti je pro konstrukční účely je nevhodný, proto se hliník leguje dalšími prvky za vzniku slitin. Dle technologie

zpracování dělíme slitiny na slitiny pro tváření a slitiny slévárenské. Přibližné rozdělení slitin pro tváření a slitin slévárenských s legujícím kovem M je uvedeno na obr. 2. Nejčastějšími legujícími prvky jsou Cu, Mg, Mn, Si, Zn, Li [2].



Obr. 2: Dělení slitin hliníku na slévárenské a tváření [2]

Slitiny vhodné pro tváření obsahují nižší podíl legujících prvků tak, aby v jejich mikrostruktuře převládal plastický tuhý roztok $\alpha(\text{Al})$. Slévárenské slitiny obsahují větší podíl legujících prvků, proto jsou pro tváření méně vhodné a v mikrostruktuře je možné pozorovat křehké a tvrdé fáze.

Vysokých pevnostních vlastností je u hliníkových slitin dosahováno pomocí procesu tepelného zpracování-precipitačním vytvrzováním. Pokud u slitin dojde aplikací tohoto procesu k dostatečnému zlepšení mechanických vlastností, tak je možné slitiny dělit na vytvrditelné a nevytvrditelné [2].

2.1.1.1 Tváření vytvrditelné hliníkové slitiny

Patří sem slitiny na o prvkovém složení Al – Cu, Al – Cu – Mg, Al – Mg – Si, Al – Zn – Mg, Al – Zn – Mg – Cu a Al – Li.

Slitiny Al – Cu a Al – Cu – Mg se nazývají duraly a obsahují přibližně 1–6 % mědi a méně než 2 % hořčíku. Dosahují ve vytvrzeném stavu velmi dobrých mechanických vlastností, ale rovněž se vyznačují nízkou korozní odolností, a proto se často pokrývají tenkou vrstvou hliníku. Využívají se převážně v leteckém a automobilovém průmyslu.

Slitiny Al – Mg – Si mají obsah legujících prvků do 1,5 %. Jejich mechanické vlastnosti jsou horší než u duralů, ale vyznačují se naopak vyšší korozní odolností. Využívají se pak v dopravních prostředcích, stavebnictví a dalších odvětvích.

Další slitiny na bázi Al – Zn – Mg, Al – Zn – Mg – Cu dosahují nejvyšších pevností, proto se využívají v leteckém a automobilovém průmyslu na výrobu vysoce namáhaných součástek.

Za zmínku stojí rovněž slitiny Al – Li, které díky své nízké hustotě nachází využití v leteckém průmyslu. Binární slitiny Al – Li jsou však velmi křehké, proto se v praxi často používají v kombinaci s Cu nebo Mg [2].

2.1.1.2 Tvářené nevytvrditelné hliníkové slitiny

Do této skupiny patří slitiny Al – Mn a Al – Mg. Jejich vyšší pevnost vůči čistému hliníku je dána substitučním zpevněním tuhého roztoku. Dalšího zpevnění lze dosáhnout pouze tvářením za studena.

U slitin Al – Mn je obsah manganu do 1,5 % a tyto materiály jsou dobře tvářitelné i svařitelné. Využití nachází převážně v potravinářském a chemickém průmyslu.

Slitiny Al – Mg mají obsah hořčíku do 6 %, protože při vyšším obsahu hořčíku mají sklon ke korozi v oblasti hranic zrn. Tyto slitiny jsou dobře svařitelné s dobrou korozní odolností. Díky korozní odolnosti se proto využívají při výrobě součástí lodních trupů [2, 5].

2.1.1.3 Slévárenské hliníkové slitiny

Nejvýznamnější slévárenské slitiny jsou Al – Si, známé jako siluminy. Tyto slitiny nelze precipitačně vytvrzovat. Praktické využití mají slitiny s obsahem křemíku v rozmezí 5–25 %. Slitiny hliníku s křemíkem patří vedle litin k nejlepším slévárenským slitinám. Jejich mechanické vlastnosti se odvíjí od množství křemíku, přičemž s rostoucím obsahem Si roste jejich tvrdost a mírně klesá tažnost. Pro zvýšení pevnostních vlastností bývají tyto slitiny legovány dalšími prvky (Mg, Cu). Využití pak tyto slitiny nachází jako bloky spalovacích motorů, ráfky, disky, kryty čerpadel nebo elektrických zařízení [2].

2.1.2 Označování hliníku a slitin hliníku podle ČSN EN

Slitiny hliníku jsou označovány dle příslušných norem, v případě tvářených slitin jsou značeny písmeny EN AW a čtyřmi číslicemi, případně i chemickým označením, např. EN AW-5052 [AlMg2.5]. Nejdříve je předpona EN následovaná mezerou, poté písmeno A značící hliník, písmeno W pro tvářené výrobky nebo písmeno C pro odlitky. Poté následuje spojovací čárka a čtyři číslice (v případě odlitků pět číslic) označující chemické složení.

První z číslic udává skupinu slitin podle hlavních slitinových prvků, viz tab. 1. Pro odlitky obdobné jen počet číslic je pět [1].

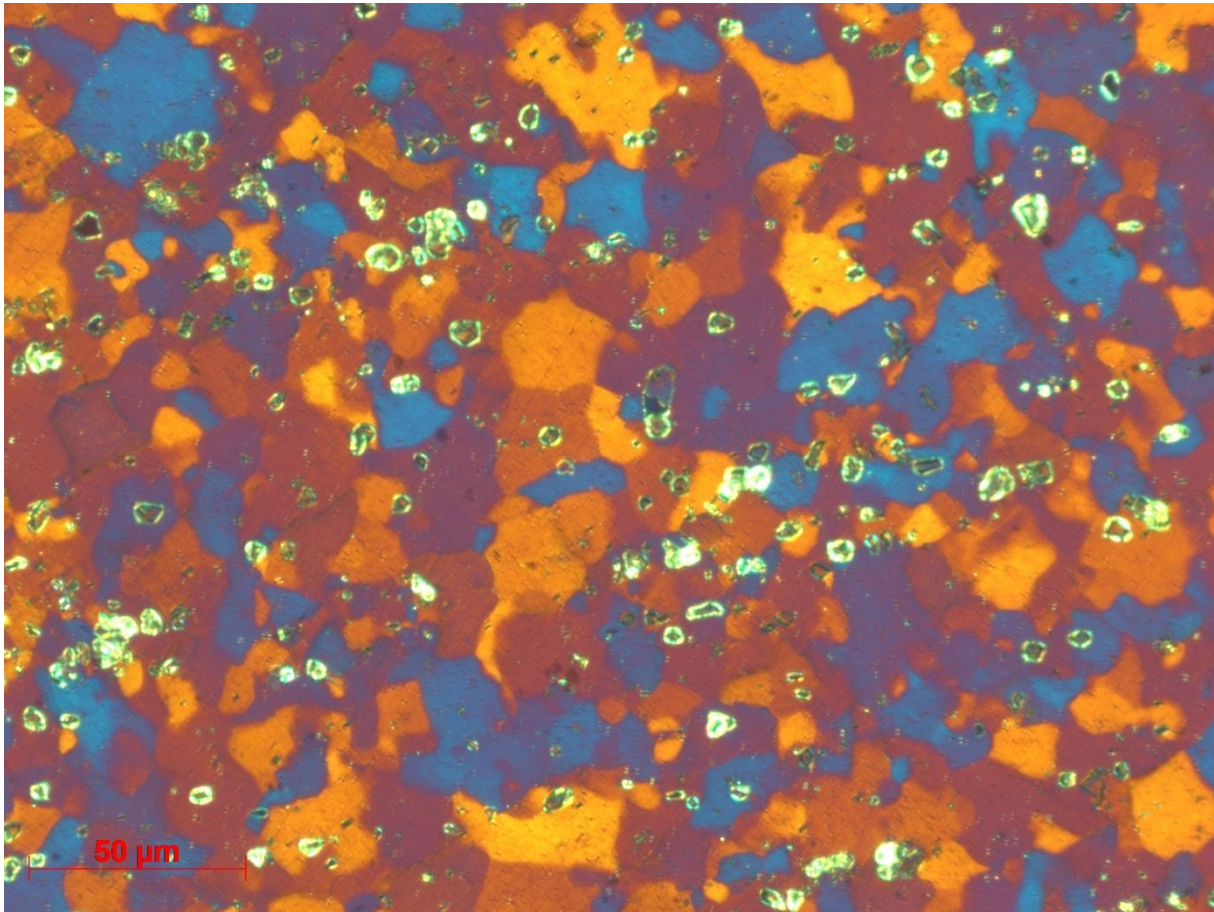
Tab. 1: Označování slitin dle první číslice [1]

Řada 1000	Al minimálně 99 %	Řada 5000	Slitina AlMg
Řada 2000	Slitina AlCu	Řada 6000	Slitina AlMgSi
Řada 3000	Slitina AlMn	Řada 7000	Slitina AlZn
Řada 4000	Slitina AlSi	Řada 8000	Slitina Al a různé další prvky

2.1.3 AlMg3 (AW-5754)

Je to tepelně nevytvrditelná slitina patřící do řady 5000, jejíž pevnost může být zvýšena tvářením za studena, což ale vede ke snížení další tvářitelnosti. Tato slitina se vyznačuje výbornou korozní odolností vůči mořské vodě i atmosférickým vlivům. Je velmi dobře

svařitelná všemi běžnými postupy svařování hliníku a za určitých podmínek je možné ji tepelně zpracovávat žiháním. Chemické složení této slitiny je uvedeno v tab. 2. Mikrostrukturu této slitiny je možné pozorovat na obr. 3. Z obrázku je patrné, že slitina AlMg3 má jemnozrnnou mikrostrukturu s poměrně rovnoměrným rozložením intermetalických fází (je možné pozorovat jejich řádkování), které však byly i během krátké doby nutné k vyvolání mikrostruktury vyleptány, což nám dokazují zářivá místa viditelná na obrázku [6].



Obr. 3: Snímek mikrostruktury slitiny AlMg3 při zvětšení 500x za použití polarizovaného světla

Tab. 2: Procentuální složení slitiny AlMg3 [7]

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ostatní	Al
0,4	0,4	0,1	0,5	2,6–3,6	0,3	0,2	0,15	0,15	Zbytek

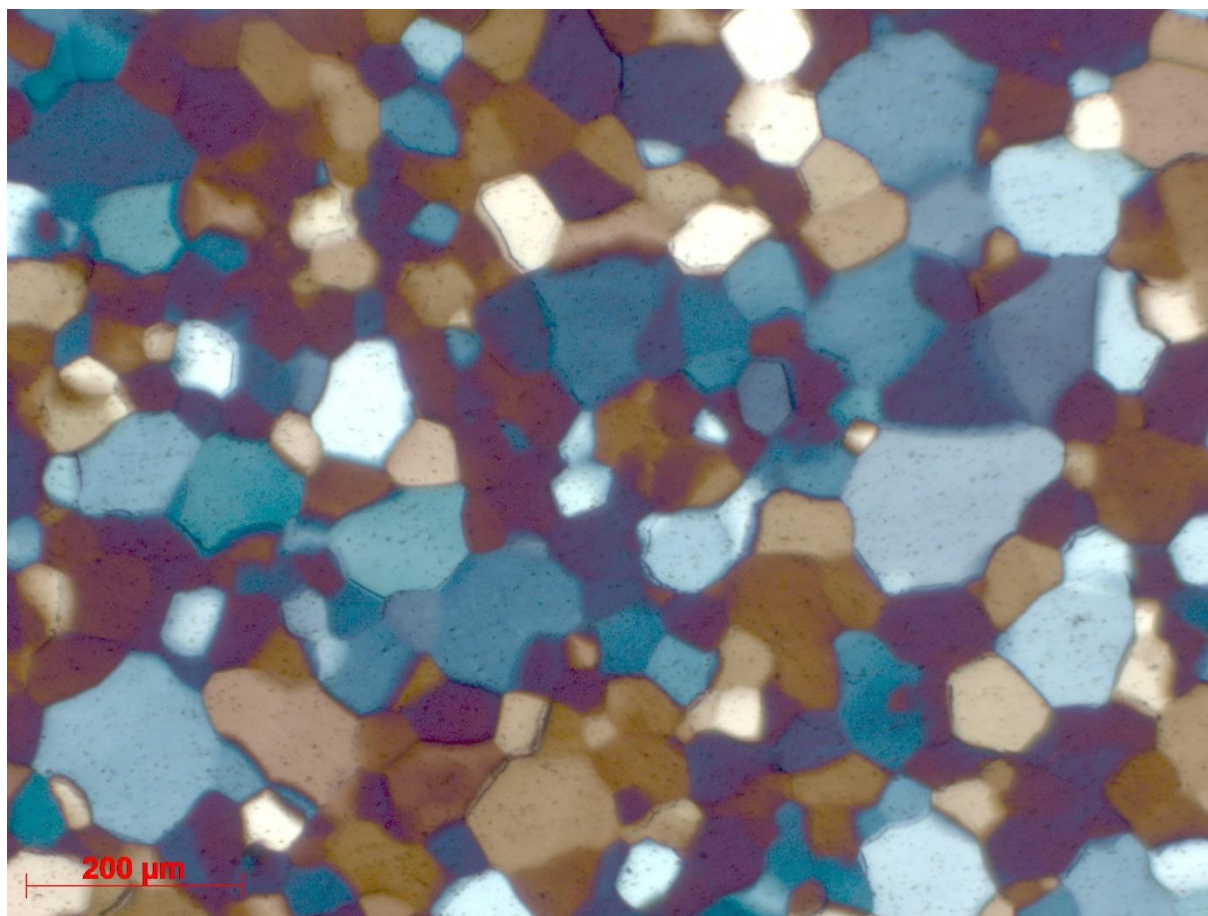
2.1.4 AlMgSi (AW-6060)

Tato slitina je precipitačně vytvrditelná. Díky dobré tvářitelnosti a dobré pevnosti ve vytvrzeném stavu se používá zejména při výrobě různých profilů (až 80 % hliníkových profilů je řady 6000). Profily jsou obvykle v tepelně vytvrzeném stavu. Odolnost vůči korozi je relativně dobrá, ale je možné ji ještě zvýšit pomocí anodické oxidace výrobků. Slitina je svařitelná všemi běžnými postupy svařování hliníku, ale svar má nižší pevnost než základní

materiál. Po vytvrzení za tepla je tato slitina dobře obrobitelná. Chemické složení této slitiny je uvedeno v tab. 3. Mikrostrukturu je možné pozorovat na obr. 4. Na snímku je možné pozorovat poměrně velká zrna bez přítomnosti intermetalických fází. Tmavé tečky na snímku povrchu jsou způsobeny přepleptáním daných oblastí [6].

Tab. 3: Procentuální složení slitiny AlMgSi [7]

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ostatní	Al
0,3–0,6	0,1–0,3	0,1	0,1	0,35–0,6	0,05	0,15	0,1	0,15	Zbytek



Obr. 4: Snímek mikrostruktury slitiny AlMgSi při zvětšení 125x za použití polarizovaného světla

2.2 Vliv prostředí na hliník a jeho slitiny

2.2.1 Vzduch

Hliník i jeho slitiny jsou na vzduchu poměrně stálé. V případě mírně agresivního prostředí dochází na povrchu k tvorbě oxidické vrstvy, která je pasivní a elektricky nevodivá. V silně agresivním prostředí dochází k důlkové korozi, která ale ani po delší době neproniká do hloubky materiálu. Rychlost koroze na vzduchu je u slitin ovlivněna jejich složením. Legury snižují pasivitu hliníku a dochází tak k porušení, ke kterým by bez přítomnosti legur v dané atmosféře nedošlo [1].

2.2.2 Voda

Hliník a jeho slitiny jsou v čisté vodě odolné až do teploty bodu varu a takto vzniklá pasivní vrstva je odolnější než v případě vrstvy vzniklé na vzduchu. Je to z důvodu, že vyvařením dojde k utěsnění pórů, čímž se zvyšuje korozní odolnost. Při teplotě nad bodem varu se tenká pasivující vrstva mění na silnou vrstvu korozních produktů a dochází k napadení materiálu mezikrystalovou korozi, které může vést až k praskání. V přítomnosti neutrálních vod o pH od 5,5 do 8,5 dochází pouze k nízkým úbytkům hmotnosti. Korozní vlastnosti vody jsou dány látkami v ní obsaženými. Největší vliv na vznik důlkové koroze hliníku a jeho slitin mají halogenidové ionty v pořadí Cl^- , Br^- , F^- , I^- , dále pak SO_4^{2-} , NO^- a PO_4^{3-} . Přítomnost Fe^{3+} a Cu^{2+} kationtů stimuluje korozní proces. Hliník je jedním z nevhodnějších konstrukčních kovových materiálů pro prostředí mořské vody, kde jeho odolnost klesá v pořadí od čistého hliníku přes slitiny AlMg3, AlMgMn, AlMg5, atd. Odolnost slitin s obsahem mědi je nízká [1].

2.2.3 Roztoky solí

Chování hliníku a jeho slitin v roztocích solí je ovlivněno pH a přítomnými ionty, přičemž nejagresivnější jsou chloridy. Jejich agresivita roste s počtem pórů a poškozených míst v pasivační vrstvě [1].

2.2.4 Anorganické kyseliny

Silné koncentrované kyseliny rozpouští hliník za vývinu vodíku. V případě oxidačních kyselin dochází k pasivaci povrchu. Nejagresivnější vůči hliníku jsou halogenvodíkové kyseliny, z oxidujících kyselin pak kyselina dusičná, sírová, kyselina trihydrogenfosforečná a siřičitá. Rychlost koroze je však závislá na teplotě a koncentraci konkrétní kyseliny, přičemž maximální korozní rychlost bývá obvykle při středních koncentracích, zatímco při vyšších koncentracích se korozní rychlost snižuje kvůli poklesu aktivity vodíkových iontů nebo vlivem pasivace povrchu. S rostoucí teplotou obvykle rychlost koroze roste. Výjimkou je kyselina trihydrogenfosforečná, u níž je maximální rychlost koroze při 50 °C a při dalším nárůstu teploty klesá až se dostane na úroveň korozní rychlosti při lab. teplotě.

Hliník a jeho slitiny jsou nevhodné pro prostředí kyseliny sírové, protože zejména při vyšších teplotách dochází k výraznému poklesu korozní odolnosti. Na odolnost hliníku a jeho slitin v prostředí kyseliny sírové mají rovněž vliv ionty těžkých kovů, halogenidy nebo Fe^{3+} , které urychlují korozi.

Velmi agresivní vůči hliníku je kyselina dusičná, jejíž agresivita prudce vzrůstá po 30 – 50 %, kde dosahuje maxima a při vyšších koncentracích už rychlost koroze opět klesá. Korozní rychlost závisí na obsahu příměsí, přičemž největší negativní vliv má křemík, měď a železo.

Z halogenvodíkových kyselin je nejagresivnější kyselina chlorovodíková, jejíž agresivita je při nízkých koncentracích velmi vysoká a s rostoucí teplotou se ještě zvyšuje [1].

2.2.5 Hydroxidy

Alkalické hydroxidy reagují s hliníkem velmi intenzivně a poškozují ho. V porovnání s kyselinami o stejném disociačním stupni je rozsah napadení několikanásobně vyšší.

Nejagresivnější jsou hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, přičemž u obou skupin rychlost koroze klesá s rostoucím protonovým číslem. Rostoucí koncentrace a teplota korozní rychlost zvyšuje. Naopak s rostoucí čistotou hliníku dochází k poklesu korozní rychlosti [1].

2.2.6 Organické kyseliny

Vzhledem k tomu, že organické kyseliny jsou slabé, tak je korozní rychlost v jejich prostředí obvykle minimální. Nejagresivnější kyselinou z této skupiny je kyselina mravenčí při nízkých koncentracích a zvýšené teplotě. Odolnost hliníku a jeho slitin v organických kyselinách zvyšuje přítomnost křemíku [1].

2.3 Povrchové napětí a povrchová energie

Tyto dva termíny se u kapalin často zaměňují, protože se shodují jak rozměrově, tak i číselně. Na fázových rozhraních jsou interakce mezi molekulami odlišné od interakcí v objemu. V případě rovnováhy kapaliny a její páry působí na molekulu v objemu kapaliny síly, které se navzájem vykompenzují, zatímco molekula na povrchu je vystavena pouze silovému působení molekul, které s ní sousedí jen ze strany kapalné fáze. Výslednicí těchto sil, snažících se o zmenšení velikosti povrchu kapaliny a tím i o minimalizaci energie je tah do nitra kapaliny – povrchové napětí. Toto napětí je definováno jako tečná síla působící ve směru povrchu na úsečku jednotkové délky. Jednotka povrchového napětí bývá obvykle uváděna jako mN/m, případně mJ/m².

Naproti tomu pevné látky nemůžou zaujmout tvar o nejmenším povrchu, protože jejich atomy jsou za běžných teplot relativně nepohyblivé. K určitým deformacím může docházet až za vysokých tlaků a teplot poblíž teploty tání. Pak se povrchová energie může projevovat podobně jako u kapalin. Existence povrchové energie se projevuje zejména při rozměňování tuhých látek, kdy dochází ke zvětšování jejich povrchu. K tomuto procesu je nutné vynaložit energii a nastává ve dvou fázích. V první fázi dojde ke vzniku nového povrchu, přičemž atomy zachovávají polohy, které měly v objemu. Ve druhé fázi pak dochází k jejich přeuspořádání do konečných rovnovážných poloh, což je velmi pomalý a zdlouhavý proces [10].

Přestože se tato práce zabývá slitinami hliníku, tak při měření nejde o určení absolutní povrchové energie samotné slitiny, ale o nepřímou detekci nečistot, zejména mastnoty na hliníkových slitinách. Důvodem sledování povrchové energie na slitinách hliníku je dosažení potřebné adheze materiálu, protože platí, že čím vyšší je hodnota povrchové energie materiálu, tím lepší má materiál adhezi vůči budoucím nátěrům, lepidlům nebo dalším aplikacím. Přítomné tuky, oleje, nebo otisky prstů na materiálu povrchovou energii snižují a tím dochází ke snížení adheze. Ke zbavení mastnoty se v praxi často využívá krok čištění/odmaštění. Tento krok je pro budoucí aplikaci klíčový. Metody hodnocení kvality čištění povrchu jsou uvedeny v následující kapitole.

2.4 Způsoby stanovení povrchového napětí a povrchové energie

Povrchové napětí kapalin se dá měřit statickými metodami jako je metoda kapilární elevace, metody založené na sledování tvaru kapek a bublin nebo Wilhelmyho metoda vyvažování destičky nebo semistatickými metodami mezi které patří metoda odtrhování prstence, metoda vážení kapky a nebo pomocí dynamických metod, jejichž příkladem je metoda oscilujícího paprsku [11].

Všechny výše uvedené metody stanovují absolutní hodnotu povrchového napětí, ale pro stanovení povrchové energie na pevné podložce jsou nevhodné. Proto budou v následujících odstavcích rozebrány metody, které nám sice neposkytnou konkrétní hodnotu povrchové energie, ale jsou dostačující pro analýzu povrchu z pohledu jeho kontaminace mastnotou.

2.4.1 Fixy

Tato metoda umožňuje velmi rychlé stanovení povrchové energie pomocí interakce testovacích kapalin o různých velikostech povrchového napětí s měřeným povrchem. Metoda obvykle probíhá tak, že se měřený povrch nejdříve obarví fixem s nejnižší hodnotou povrchového napětí a postupně se používají fixy s vyšším povrchovým napětím. Pokud bude povrchová energie povrchu větší než povrchové napětí fixu, tak bude nanosená vrstva homogenní. V opačném případě vytvoří kapalina fixu na povrchu kapičky a povrchová energie pevného materiálu je nižší. Povrchová energie se pak odhadne jako hodnota povrchového napětí toho fixu, u kterého dojde jako první k vytvoření kapiček fixu na povrchu [12, 13].



Obr. 5: Porovnání povrchu o nižší povrchové energii (vlevo) s povrchem o vyšší povrchové energii pomocí testu fixou [13]

Velkou výhodou této metody je rychlé stanovení povrchové energie a jednoduchost. Má však i nevýhody, mezi které patří nepřesnost, toxicita testovacích kapalin, omezená životnost fixů. V některých případech může docházet i k chemickým reakcím s měřeným povrchem, může tomu tak být například u polymerů málo odolných vůči organickým rozpouštědlům [12].

2.4.2 Inkousty

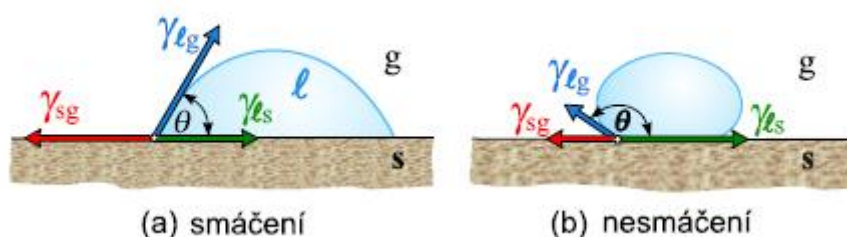
Metoda požití inkoustů je ve svém principu velmi podobná fixům. Opět se využívá množství kapalin o různých povrchových napětích a sleduje se homogenita nanosené vrstvy na povrchu. Výhodou inkoustů je hlavně nižší cena, než je tomu u fixů, ale na druhou stranu je potřeba větší množství laboratorního vybavení (pipety, tyčinky) na jejich nanášení a s tím i větší riziko kontaminace inkoustů vedoucí k jejich znehodnocení [13].

2.4.3 Další metody stanovení povrchové energie nebo detekce nečistot

Měření kontaktního úhlu testovací kapaliny je metoda, při níž se na zkoumaný povrch nanese jedna nebo více kapek testovacích kapalin a je měřen úhel, který svírá tečna k profilu kapky v místě styku všech tří fází (pevná látka, kapalina, pára) s rovinou povrchu pevné látky. V rovnováze je kontaktní úhel určen pomocí tří druhů napětí (mezifázové energie): pevná fáze/kapalina, kapalina/plyn a plyn/pevná fáze. Tvar kapky je ovlivněn i gravitací, jejíž vliv je možné eliminovat využitím malých objemů kapalin. Stanovení povrchové energie pevné látky je pak dáno Youngovou rovnicí (1):

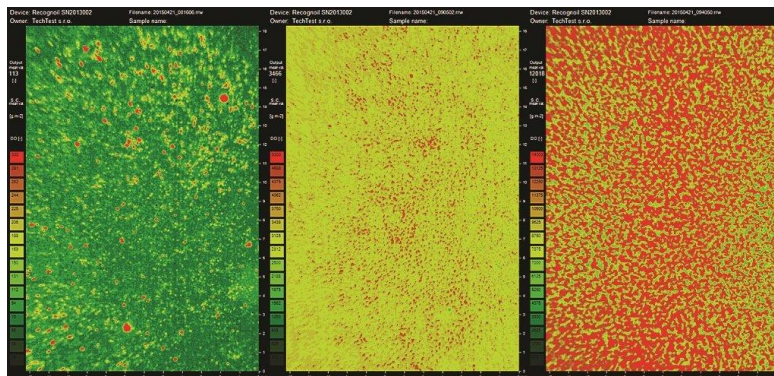
$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta, \quad (1)$$

kde γ_{sv} je mezifázová energie rozhraní pevná fáze/plyn, γ_{sl} je mezifázová energie rozhraní pevná fáze/kapalina a γ_{lv} je mezifázová energie rozhraní kapalina/plyn a θ je kontaktní úhel. Na základě kontaktního úhlu jsme pak schopni určit, zda kapalina smáčí nebo nesmáčí povrch a následně podle smáčení vodou můžeme povrchy rozlišit na hydrofobní a hydrofilní. Přičemž hydrofilní povrchy mají obvykle vysokou povrchovou energii a hydrofobní povrchy nízkou [12].



Obr. 6: Chování kapky na povrchu pevné látky [10]

Další metodou pro určení čistoty povrchu je metoda **porušení souvislého vodního filmu**. Tato metoda využívá povrchového napětí vody. Po vyjmutí vzorku z demineralizované vody na čistém povrchu vznikne souvislý vodní film. Nečistoty na povrchu způsobí změnu povrchového napětí a dojde k porušení tohoto filmu. Měří se čas od vyjmutí z vody po porušení vodního filmu na povrchu. Tato metoda se v praxi z důvodu nepoužívá zejména kvůli její nepraktičnosti a delší době testování [14].



Obr. 7: Porovnání téměř čistého (vlevo), mírně zamaštěného a silně zamaštěného povrchu pomocí fluorescenční metody přístroje Recognoil [15]

Metoda měření fluorescence může v oblasti analýzy mastných látek nahradit výše zmíněné postupy. Jejím principem je vyvolání luminiscence kontaminujících látek, její následné zachycení a vyhodnocení počítačovým softwarem. Čím nižší je hodnota fluorescence, tak tím menší množství nečistot povrch obsahuje. Tato metoda je při použití vhodného vybavení velice rychlá a nedestruktivní. Nevýhodou může být pořizovací cena přístroje [15].

2.5 Povrchové úpravy

Povrchovou úpravou se obvykle rozumí taková modifikace povrchu, která vede ke zlepšení vlastností materiálu nebo výrobku. Existuje mnoho druhů povrchových úprav. Mohou být ochranné (chrání materiál před škodlivými vlivy prostředí), dekorativní nebo speciální (dosahují u podkladu zvýšení tvrdosti povrchu, odolnosti proti opotřebení, odolnosti proti teplotním vlivům, požadované vodivosti a dalších vlastností). Základními povrchovými úpravami kovových materiálů jsou předúpravy materiálů, anorganické povrchové úpravy, povlaky a smalty.

Hlavním cílem předúprav je dosažení zhotovované povrchové úpravy. Během výrobního procesu a skladování dochází na povrchu výrobků ke vzniku poruch, znečištění povrchu provozními kapalinami, prachem a dalšími vlivy, které mají negativní vliv na konečnou povrchovou úpravu. Předúpravy materiálů mohou být buď mechanického, chemického nebo elektrochemického charakteru. Mezi mechanické předúpravy řadíme otryskávání, broušení, leštění a omílání. Chemické a elektrochemické metody se často prolínají a jsou mezi ně řazeny metody odmašťování (alkalické, kyselé, organickými rozpouštědly, elektrochemické), dezoxidace, chemické a elektrochemické leštění.

Kovy a slitiny jsou často upravovány anorganickými úpravami pomocí vhodných chemických roztoků za vzniku požadovaných vrstev nebo povlaků na povrchu. Tyto úpravy se často označují jako konverzní. Vytváření těchto povrchů se obvykle provádí chemickými nebo elektrochemickými postupy. Nejčastěji používané povlaky jsou chromátové, fosfátové nebo oxidové. Anodická oxidace hliníku není považována za vytváření konverzních povlaků, přestože definici vyhovuje.

Dalšími povrchovými úpravami je nanášení kovových, slitinových nebo kompozitních povlaků. Za zmínku rovněž stojí organické povlaky ve formě nátěrů, případně pak smaltování, které se využívá třeba ve šperkařství [16].

2.5.1 Odmašťování

Široké uplatnění alkalického a kyselého odstraňování mastnoty a ostatních nečistot je dáno dobrou dostupností používaných surovin, ať už jde o hydroxidy, kyseliny, uhličitany nebo i účinné povrchově aktivní látky. Rozlišujeme pak ponorové a postřikové odmašťování, přičemž účinnější je jednoznačně postřikové, kde se využívá tlakového postřiku roztoku odmašťovacího přípravku. Účinnost obou těchto typů je možné ovlivnit změnou teploty a závisí rovněž na členitosti odmašťovaného výrobku.

Odmašťování organickými rozpouštědly využívá rozpustnosti mastnoty v organických rozpouštědlech, ale z ekologického hlediska je snaha tyto technologie omezovat.

Dalším typem je ultrazvukové odmašťování využívající kavitačních dějů, které dokáže odstranit mastnotu ze všech povrchů. Využití pak tento způsob nachází převážně u jednotlivých výrobků malých rozměrů.

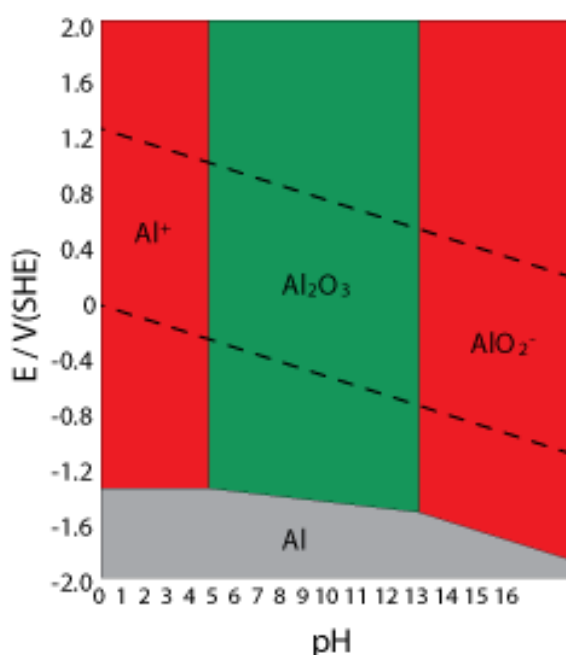
Elektrochemické odmašťování se využívá před galvanickým pokovováním. Je v podstatě ponorovým odmašťováním, jen využívá pro zvýšení mechanického účinku elektrického proudu na tvorbu plynného vodíku a kyslíku [16].

2.5.2 Pasivace povrchu hliníku

Povrch hliníku se na vzduchu oxiduje za vzniku vrstvy oxidu hlinitého. Dle hodnoty Pilling-Bedworthova poměru R_{pb} (1,28 [1]) splňuje oxid hlinitý podmínku uvedenou v rovnici 2 [17], kde M_{Me} a M_{MeO} jsou molární hmotnosti kovu případně oxidu daného kovu, ρ_{Me} a ρ_{MeO} jsou hustoty kovu a jeho oxidu, n pak vyjadřuje počet atomů v dané molekule oxidu. Takto vzniklá oxidická vrstva má ochrannou funkci, proto je pasivace hliníku a jeho slitin velmi výhodná. Pasivace je považována za chemickou nebo elektrochemickou (elektrochemická oxidace = elox) úpravu povrchu, která zvyšuje odolnost povrchu kovu vůči koroznímu prostředí. Pasivační vrstva je velmi slabá a její ochranná účinnost je proto poměrně omezená. Kvůli tomu, že se často používá pro mezioperační ochranu materiálu při přepravě a skladování před následnou úpravou, tak je pasivace obvykle řazena mezi povrchové předúpravy [16].

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

Dle Pourbaixova diagramu uvedeného na obr. 8 zasahuje oblast pasivity jak do zásadité, tak i do kyselé oblasti, což umožňuje pasivování hliníkových výrobků jak alkalickou, tak i kyselou cestou.



Obr. 8: Pourbaixův diagram pro hliník, oblast pasivity je zelená, oblast imunity šedá a oblast koroze hliníku je červená [18]

V praxi se nejčastěji využívá anodická oxidace hliníku a jeho slitin. Během anodické oxidace vzniká na povrchu kompaktní vrstva oxidů hliníku. Vlastnosti takové vrstvy se liší dle použitého postupu, kterých se využívá nepřehledné množství. Připravené oxidické vrstvy mohou mít tloušťku od 0,3 do 200 μm , mohou být jak čiré, tak i barevné nebo mohou obsahovat zapuštěné částice.

Nejrozšířenější metodou anodické oxidace je metoda kyseliny sírové o koncentraci 180–200 g/l za použití stejnosměrného proudu (GS metoda). Touto metodou vznikají bezbarvé vrstvy. Hlavními výhodami této metody jsou nízká spotřeba energie, nízké pracovní napětí (13–20 V), cenově dostupné chemikálie a vysoká provozní spolehlivost. Vrstvy vytvořené touto metodou mají dobrou odolnost vůči opotřebení a vůči klimatickým vlivům. Využití pak nachází v různých průmyslových oblastech. Přidáním kyseliny šťavelové do roztoku kyseliny sírové vzniká tvrdší a celistvější anodická vrstva (metoda GSX).

Metodou kyseliny šťavelové vznikají silnější bezbarvé vrstvy odolné vůči opotřebení s poměrně velkým množstvím pórů. Používané napětí je poměrně vysoké (minimálně 50 V) a využití těchto vrstev se týká jen několika speciálních případů.

V leteckém průmyslu se využívá metoda kyseliny chromové. Takto vzniklé vrstvy mají výbornou korozní odolnost a přilnavost pro lakování. Použité napětí dosahuje hodnot do 50 V [1].

2.6 Spojování materiálů lepením

Technologie lepení se využívá pro lepení podobných i odlišných materiálů. Nejjednodušším způsobem je vytvoření adhezivní vrstvy mezi dvěma adherendy a aplikace tlaku na oblast překrytí po specifickou dobu potřebnou pro vytvrzení adheziva. Výhodami lepení vůči jiným použitelným technikám je rovnoměrné rozložení zatížení, nejsou nutné otvory potřebné pro upevňovací prvky (šrouby, hřebíky, ...), nižší hmotnost a lepší odolnost vůči poškození. Nevýhodou může být naopak zmíněná nutnost čištění a ošetření povrchu před lepením, stejně jako nemožnost využití této techniky pro materiály vystavené vyšší teplotě. Technika lepení se velmi osvědčila v řadě odvětví. Za zmínku stojí letectví a automobilový průmysl [19].

Velké množství adheziv je na bázi epoxidových pryskyřic, což jsou obvykle bezbarvé až nažloutlé látky obsahující zpravidla více než jednu epoxidovou skupinu. Tato skupina je reaktivní s velkým počtem sloučenin a tvoří tak zesíťované makromolekulární produkty s velkou adhezí k většině ostatních materiálů. Vytvrzování epoxidových pryskyřic se ve většině případů uskutečňuje polyadicí sloučenin s aktivním vodíkovým atomem (polyaminy, anhydridy, polythioly, ...) na epoxidové skupiny. Vytvrzení probíhá i za normální teploty, ale v praxi je urychlováno zvýšením teploty. Výhodou epoxidových pryskyřic je odolnost vůči zásadám i zředěným roztokům jak anorganických, tak i organických kyselin. Odolnost epoxidových pryskyřic roste se stupněm zesíťování [20].

2.7 Metody zkoumání povrchu

2.7.1 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) s energiově disperzním spektrometrem (EDS)

Principem této metody je dopad urychlených primárních elektronů (PE) na vzorek, což vede k interakcím, které přináší informace o chemických a fyzikálních vlastnostech objektu. Energie PE určená urychlovacím napětím má vliv na tvar oblasti pod povrchem preparátu, ve které se uvolňují jednotlivé signály. S klesající hodnotou energie je tato oblast mělčí, ale širší, což vede ke snížení rozlišovací schopnosti. Dopad urychleného PE způsobí, že pod povrchem vzorku se vlivem pružných i nepružných srážek PE pohybují velmi chaoticky. Na své chaotické dráze generují pružnými srážkami s jádrem atomů zpětně odražené elektrony. Nepružnými srážkami jsou generovány další signály, jako jsou sekundární elektrony (SE), Augerovy elektrony (AE) a rentgenové záření (RTG). Každý druh signálu má svůj význam, a proto se v SEM využívá mnoho detektorů.

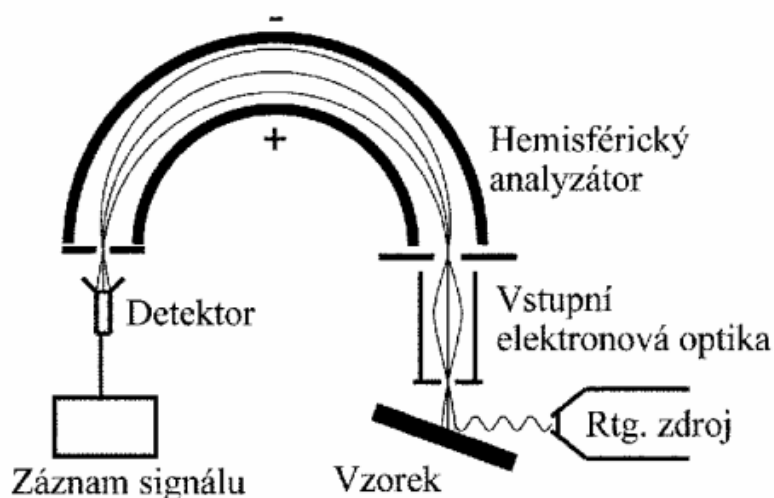
K zobrazení topografie vzorku se využívají SE nebo odražené elektrony. SE mají energii přibližně 50 eV a vystupují z hloubky v řádech desítek nm. Naproti tomu odražené elektrony vychází z větších hloubek a poskytují nám informace o změně složení na základě protonového čísla v daném místě. Oblasti atomů s nižším protonovým číslem se pak na obrazovce jeví jako tmavší oblasti než oblasti s výskytem těžších atomů. Detekce SE a odražených elektronů probíhá odděleně, proto si můžeme vybrat, zda budeme měřit v režimu odražených elektronů nebo SE. K popisu povrchových jevů pevných látek jsou vhodné AE. Ty jsou generovány vyražením elektronu z vnitřních vrstev elektronového obalu, čímž vznikne nezaplněná, která je okamžitě zaplněna elektronem z vyšší vrstvy atomu. Tím dojde k uvolnění energie ve formě fotonu rentgenového záření nebo předáním této energie elektronu z vnější slupky, který ji může opustit. Takto vzniklé AE mají nízkou energii a jsou registrovány z nanometrových hloubek od povrchu. Zkoumáním emitovaného rentgenového záření jsme schopni provést prvkovou analýzu vzorku, což významně ovlivňuje využitelnost této metody. Rentgenové záření může být spojitě neboli brzdné, toto záření je vzniklé zpomalením urychleného PE ve vzorku a zhoršuje výsledky analýzy charakteristického rentgenového záření. Při popisu charakteristického rentgenového záření vycházíme z toho, že elektrony se pohybují okolo jádra v orbitalech. Kvantová fyzika přiřadila jednotlivým orbitalům (hladinám) značení od jádra, kdy nejbližší hladina je K, další pak jsou L, M, N. Počet hladin závisí na protonovém čísle atomu. Každá hladina má určitou energii (eV). Přejechy elektronů mezi hladinami vedou k uvolnění energie odpovídající energii rentgenového záření. Rozdíl energií mezi hladinami, kde se přechod odehrál je vyzářen ve formě kvanta rentgenového záření nebo je předán výše zmíněnému AE. Přejechy mají konkrétní značení, pro případ, kdy elektron z hladiny L_3 přeskočí na K je přechod značen jako $K_{\alpha 1}$, tím dojde opět k uvolnění místa na hladině L_3 a následným přeskokem elektronu z vyšší hladiny opět dojde k vyzáření o charakteristickou energii. Tyto energie jsou tabelovány a umožňují nám identifikaci vzorku.

K detekci rentgenového záření a následnému vyhodnocení se využívá buď EDS nebo WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer). Systém EDS je díky rychlejšímu získání spektra a přijatelnější ceně častěji používán. Principem EDS analýzy je detektorem analyzována

energie vzniklého charakteristického rentgenova záření. Vzniklé spektrum je určeno četností rentgenova signálu v jednotlivých energetických oblastech, čímž vznikají charakteristické píky odpovídající jednotlivým prvkům. Nevýhodou této metody oproti WDS je horší detekční limit a rozlišení. [21, 3].

2.7.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

Je to jedna z nejrozšířenějších technik zkoumání povrchů látek. Dokáže poskytnout informace nejen o prvkovém složení povrchu, ale i o vazbách mezi atomy. Tato technika podává kvantitativní informace o složení a rovněž dokáže i měřit tloušťku tenkých vrstev. Na obr. 9 je možné pozorovat schéma aparatury pro XPS.



Obr. 9: Schéma aparatury používané při metodě XPS [22]

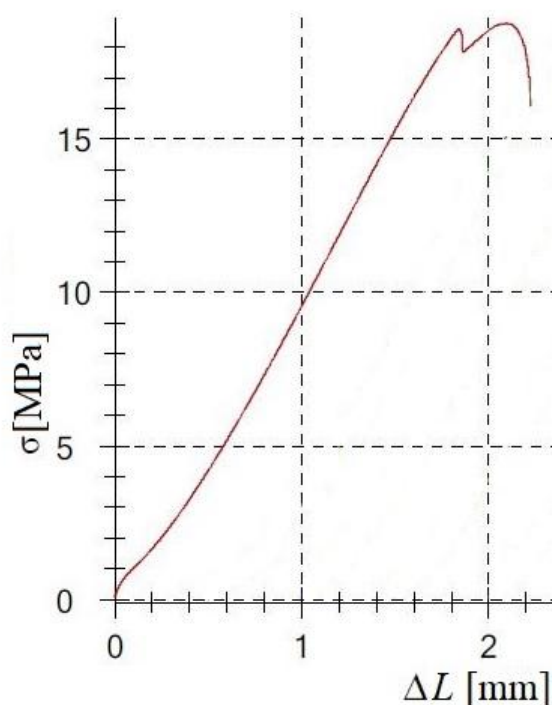
Zdroj rentgenového záření je tvořen dvěma anodami (obvykle hořčíkovou a hliníkovou). Tyto anody poskytují záření o charakteristické energii, které dopadá na vzorek. Fotony pronikají do hloubky několika mikrometrů pod povrch vzorku a mohou být absorbovány přítomnými atomy. Energie absorbovaného fotonu je předána vnitřnímu elektronu a ten může být následně emitován ven z atomu s energií odpovídající rozdílu energie fotonu a vazebné energie příslušného elektronu. Takto vzniklé fotoelektrony mohou vzorek opustit a být detekovány hemisférickým analyzátozem. Tento analyzátozem je nastaven na určitou energii, kterou elektron musí mít, aby proletěl skrz do detektoru. V opačném případě analyzátozem neproletí. Pro dosažení lepšího rozlišení bývá před vstupem do analyzátozem použito brzdné pole, které zpomalí elektrony na nastavenou energii analyzátozem (průchozí energii). K fokusaci a vymezení elektronů vstupujících do analyzátozem je použita vstupní optika, která nám ovlivní úhlovou akceptanci spektrometru a velikost analyzované plochy vzorku .

Výstupem této metody je pak fotoelektronové spektrum, což je závislost počtu detekovaných fotoelektronů na kinetické energii. V takto vytvořeném spektru je možné pozorovat kromě vlastních fotoelektronových čar a pozadí i další jevy, jako je chemický posuv vzniklý vazbou pozorovaných atomů na atomy různých prvků. Kvantitativní analýza se provádí z intenzit příslušných čar ve spektru [22].

2.7.3 Měření pevnosti lepeného spoje ve smyku

Tato metoda je destruktivní a obvykle se používá pro lepené spoje vytvořené přeplátováním. Zkouška spočívá v namáhání přeplátovaného lepeného spoje statickým tahem definované rychlosti ve směru podélné osy do porušení vzorku. Tento typ zkoušky je vhodný zejména pro kovy, u nichž nedochází během zkoušky k větší deformaci. V případě plastů dochází v průběhu zkoušky k jejich protažení a naměřené hodnoty smykové pevnosti jsou zkrácené [23].

Výstupem této metody je závislost smykového napětí σ (Pa) na prodloužení Δl (mm), jejíž příklad je uveden na obr. 10. Přičemž hodnota smykové pevnosti materiálu je maximální dosažené smykové napětí. Dalším kritériem pro hodnocení lepeného spoje je charakter porušení vzorku, kde se pomocí optických metod zkoumá, zda došlo k porušení uvnitř adheziva (kohezní porušení) nebo na rozhraní adhezivum/adherend (adhezní porušení).



Obr. 10: Příklad tahové křivky pro měření smykové pevnosti lepených spojů

2.8 Současný výzkum zkoumané problematiky

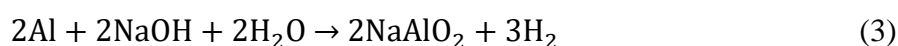
Yasmina Boutar a kol. se ve své práci [24] zabývali vlivem povrchové úpravy hliníkových slitin na lepené spoje v automobilovém průmyslu. Jako zkoumanou povrchovou úpravu si zvolili broušení a sledovali vliv zrnitosti broušení (nebroušený, p1000, p180, p50) na drsnost povrchu substrátu, jímž byla slitina na bázi Al – Mg. V závislosti na naměřené drsnosti byla sledována smáčivost jednotlivých vzorků pomocí metody kontaktních úhlů a smyková pevnost pomocí tahových zkoušek lepených spojů.

Pomocí metody kontaktního úhlu za použití deionizované vody byl naměřen nejnižší průměrný kontaktní úhel ($62,0^\circ$) u vzorku, jenž byl broušený papírem o zrnitosti p1000, poté následoval nebroušený vzorek ($74,6^\circ$) a vzorky broušené papírem o zrnitosti p180 ($79,5^\circ$)

respektive p50 (80,3°), jejichž hodnoty jsou při započtení statistické chyby shodné. Dále bylo zjištěno, že nejvyšší hodnoty smykové pevnosti dosahuje rovněž vzorek broušený papírem o zrnitosti p1000 (3,97 MPa), s klesající zrnitostí dochází k poklesu smykové pevnosti p180 (3,52 MPa) a p50 (3,00 MPa), což je v rámci statistické chyby srovnatelná hodnota s nebroušeným vzorkem (2,92 MPa). Závěrem je, že broušením povrchu pomocí brusného papíru o zrnitosti 1000 dojde k nárůstu drsnosti z 0,3 μm na 0,6 μm, což způsobí pokles kontaktního úhlu ze 74,6° na 62,0° a současně díky zvýšení měrného povrchu nárůst smykové pevnosti o 1 MPa na maximum 3,97 MPa. Při snižování zrnitosti se drsnost zvyšuje, ale dochází k poklesu smykové pevnosti a s tím souvisí i horší smáčivost vyjádřená zvýšením kontaktních úhlů, což je způsobeno tím, že morfologie povrchu brání volnému rozpínání kapky a dochází k narušení spojitosti fáze kapalina-pevná látka [24].

N. Saleema a kol. [25] se zaměřili na úpravu povrchu hliníkové slitiny AW-6061 pomocí 0,1 M hydroxidu sodného. Odmaštěný substrát byl za působení ultrazvuku vystaven působení hydroxidu po dobu 5, 30 a 60 min. Takto upravené vzorky byly následně za působení ultrazvuku dvakrát opláchnuty deionizovanou vodou po dobu 5 min poté sušeny v peci při 70 °C po dobu 16 hod bez přístupu vlhkosti. Upravené povrchy byly charakterizovány pomocí různých analytických technik, jimiž bylo dosaženo změření drsnosti, určení hm. % kyslíku na povrchu, hodnocení smáčivosti na základě kontaktních úhlů a smykové pevnosti lepených spojů.

V případě měření drsnosti byl nejdříve zaznamenán její pokles z $0,42 \pm 0,07 \mu\text{m}$ na $0,3 \pm 0,06 \mu\text{m}$, jenž je způsoben odstranění kontaminantů z povrchu během prvních 5 min. Při delší době se vlivem leptání povrchu drsnost zvyšuje na $0,5 \pm 0,06 \mu\text{m}$ pro 30 min a $0,94 \pm 0,06 \mu\text{m}$ pro 60 min vystavení vlivu 0,1 M NaOH. Pro porozumění chemii průběhu reakcí na povrchu byly vzorky zkoumány IR spektrometrií. Bylo zjištěno, že reakce probíhá dle rovnic 3, 4 a 5, kde reakcí hliníku s hydroxidem sodným ve vodném prostředí vzniká hlinitan sodný, který hydrolyzuje na hydroxid hlinitý, jenž při sušení přechází na oxid hlinitý.



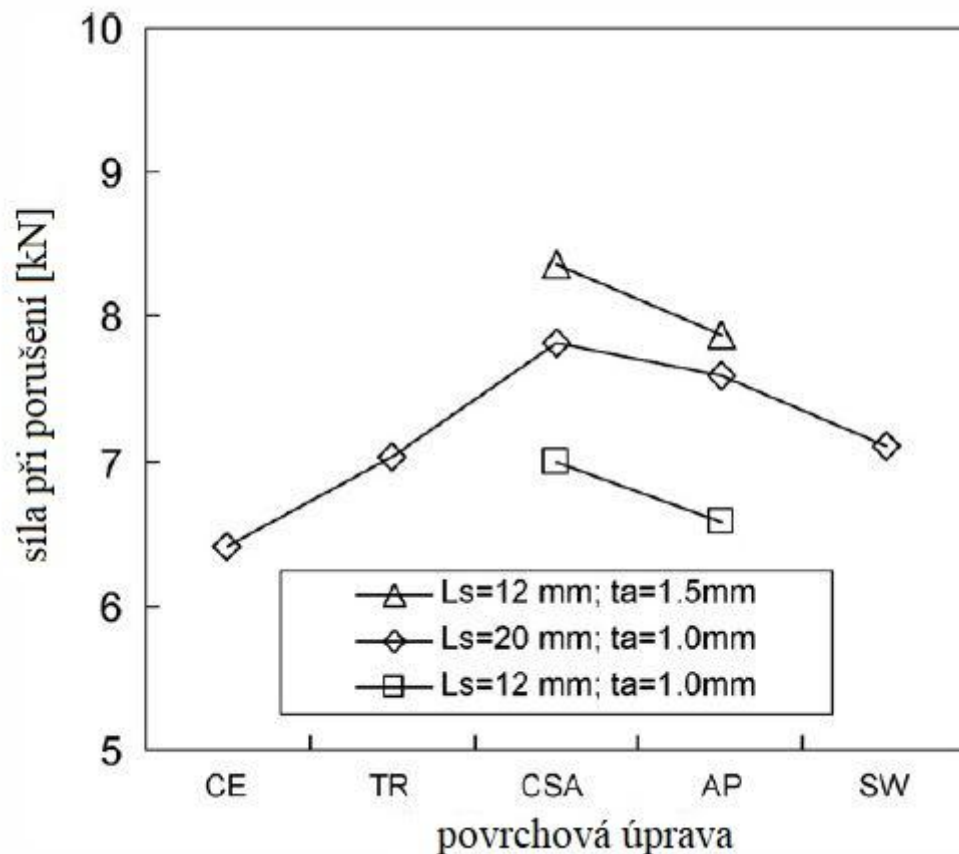
Pomocí EDS analýzy byl sledován obsah kyslíku na povrchu. Bylo zjištěno, že do 30 min obsah kyslíku na povrchu roste v důsledku růstu nové oxidační vrstvy. Po 30. minutě však dochází k poklesu z důvodu částečného odleptání nově vzniklé vrstvy korozních produktů. Při měření smáčivosti metodou kontaktního úhlu byl díky vlivu NaOH zaznamenán už po 5 min nárůst z 75,3° na přibližně 96°. Velikost kontaktního úhlu nad 90° je příkládána uvěznění vzduchu v nerovnostech povrchu, což způsobuje naměření vyšších kontaktních úhlů. S rostoucí dobou už se kontaktní úhel neměnil. Smyková pevnost pro neupravený povrch materiálu byla stanovena na $14,5 \pm 7 \text{ MPa}$, v případě upravených povrchů to bylo $21,7 \pm 3,2 \text{ MPa}$ pro 5 min, $21,8 \pm 0,5 \text{ MPa}$ pro 30 min a $21,4 \pm 2,9 \text{ MPa}$ pro 60 min. Při čase 30 min bylo pozorováno na rozdíl od ostatních vzorků jen kohezní porušení. Tento čas se tedy jevil jako nejlepší pro úpravu povrchu zkoumané slitiny pomocí NaOH [25].

Prolongo a Ureňave své práci [26] porovnávali vlivy různých povrchových předúprav na smykovou pevnost u lepených spojů. Použitým substrátem byly slitiny AW-1050 (téměř čistý hliník) a AW-2024. Použitá lepidla byla na bázi epoxidových pryskyřic. Byl porovnáván vliv předúpravy broušením přípravkem Scotchbrite s následným odmaštěním, alkalickým čištěním pomocí NaOH 100 g/l při 60 °C po dobu 1 min s následným oplachem vodou, předúprava ponořením ve vodném roztoku 185 ml/l kyseliny sírové (97 %) a 50 g/l dichromanu draselného při 60 °C po dobu 15 min s následným oplachem vodou. Posledním typem předúpravy bylo ponoření ve vodném roztoku 185 ml/l kyseliny sírové a 127 g/l sulfátu železitého při 65 °C a po dobu 8 min s následným oplachem vodou. U takto předupravených vzorků byla srovnávána změna pevnosti lepených spojů a vliv předúpravy na povrch z pohledu porozity vzniklé oxidické vrstvy, jenž byla určena na základě změny hustoty vzorků. Vzhledem k rozdílnému prvkovému složení obou slitin bylo i jejich chování během předúprav různé, z tohoto důvodu byl dále sledován převážně vliv předúpravy na slitinu AW-2024.

Slitina AW-2024 je kvůli jejímu složení a vlivům jednotlivých intermetalik náchylnější ke korozi než slitina AW-1050, proto je podstatně více ovlivněna chemickým leptáním. Princip kyselých předúprav spočívá v odstranění samovolně vzniklé původní oxidické vrstvy a formování nové porozní vrstvy, což vede ke snížení hustoty. Naměřené hustoty byly $2,7605 \pm 0,0004 \text{ g/cm}^3$ pro původní materiál AZ 2024, $2,7600 \pm 0,0004 \text{ g/cm}^3$ pro broušený, $2,7603 \pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$ pro alkalicky upravený a $2,7559 \pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$ resp. $2,7559 \pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$ pro kyselou předúpravu. Při EDS analýze bylo zjištěno, že předúprava pomocí hydroxidu poskytuje nejvíce kyslíku v povrchové oblasti, což souvisí se selektivními reakcemi s přítomnými kovy. Na povrchu vzorků předupravených kyselé bylo množství kyslíku menší, což nasvědčuje vzniku tenké vrstvy. Na rozdíl od alkalického leptání není kyselou leptání selektivní a povrch působí homogennějším dojmem. Při porovnání smykového napětí pro jednotlivé typy předúprav lze říci, že nejhorších výsledků pro všechna lepidla dosahují broušené vzorky, přičemž porušení je u nich adhezivního charakteru. Za nimi následují vzorky předupravené alkalicky, důvodem je selektivní leptání. Obě kyselou metody poskytují vyšší smykové pevnosti než výše zmíněné metody a dle celkových výsledků autoři poukazují, že dichromátovou metodu lze nahradit ekologičtější metodou na bázi sulfátu železitého, jež současně díky vlivu vyšší porozity vzniklé oxidické vrstvy poskytuje vyšší smykové pevnosti [26].

Pereira a kolektiv se ve své práci [27] zabývají povrchovou předúpravou slitiny AW-6082. Povrch byl v prvním případě (CE) předupraven ponorem v roztoku NaOH (10 g NaOH, 90 ml H₂O) po dobu 5–15 min při teplotě 60–70 °C, poté opláchnut ve vodě, ponořen do 50 % HNO₃, znovu opláchnut ve vodě a osušen. Další vzorek byl předupraven pomocí Tuckerova činidla (TR) (45 ml HCl, 15 ml HNO₃, 15 ml HF, 25 ml vody) při ponorech 10–15 s a jejich opakování až do dosažení požadovaného výsledku. Další vzorek byl předupraven pomocí CSA leptací směsi (CSA) na bázi vodného (650 g) roztoku kyseliny sírové (275 g) a dichromanu sodného (75 g) do níž byl vzorek ponořen na 30 min při teplotě 60–65 °C. Další metody pak byly broušení papírem o zrnitosti 220 (AP) a stíráním povrchu substrátu acetonem (SW). Kvalita předúpravy pak byla hodnocena na základě naměřené síly při porušení lepeného spoje (kN), drsnosti, dále byl zkoumán vliv tloušťky substrátu.

Na základě měření síly (viz obr. 11) při porušení vzorku se jako nejlepší předúprava jevílo CSA leptadlo, což je dle autorů způsobeno vyšší porozitou vzniklé vrstvy, přičemž se autoři odkazují na práci Prolonga a Ureňi [26]. Jako nejhorší způsoby předúpravy se jevíly stírání povrchu acetonem a leptání hydroxidem sodným. Z hlediska drsnosti bylo nejnižší drsnosti dosaženo u CSA leptadla a to 5,6 μm , dále u stírání acetonem 6,1 μm , broušení 7,2 μm , Tuckerova činidla 9,5 μm a u leptání NaOH 18,6 μm . Výsledek CSA leptadla odpovídá nejvyšší hodnotě síly potřebné k porušení lepeného spoje, což je vysvětleno tím, že při nižší drsnost odpovídá nižší hodnotě kontaktního úhlu a proto je povrchová energie takto předupraveného povrchu vyšší. Při zvětšení tloušťky substrátu z 1,0 na 1,5 mm bylo dosaženo nárůstu síly při porušení lepeného spoje o 18 % pro CSA leptací směs. Je to vysvětleno tím, že substrát se stane méně náchylný k plastické deformaci a tím pádem lepidlo dosáhne své maximální kapacity odporu vůči přetržení. Naopak při zvětšení délky překrytí lepeného spoje dochází k poklesu smykové pevnosti [27].



Obr. 11: Závislost síly při porušení lepeného spoje na povrchové úpravě (CE – NaOH, TR – Tuckerovo činidlo, CSA – CSA leptadlo, AP – broušení, SW – stírání acetonem) při různých délkách překryvu (L_s), respektive při různých tloušťkách substrátu (t_a) [27]

Zheng a kolektiv se ve své práci [28] zabývali vlivem horkého vlhkého prostředí na pevnost lepených spojů hliníkových slitin Novelis X610-T4PD a Novelis X626-T4P, jejichž složení odpovídá slitinám systému Al – Mg – Si. Autoři připravili lepené spoje, na povrchu byla testována sočivost pomocí metody kontaktního úhlu. Připravené lepené spoje byly

vystaveny teplotě 40 °C a vlhkosti 98 % po dobu 240 hod. Po vyjmutí z klimakomory byly testovány tahovými zkouškami.

Autoři zjistili, že po 240 hod v klimakomoře došlo k výraznému poklesu pevnosti lepených spojů, což je potvrzeno při pohledu na fraktografii vzorků, kde je pozorován mnohem větší podíl adhezního porušení vůči koheznímu, než tomu bylo u vzorků, jenž vlivu klimakomory nebyly vystaveny. Pro lepší porozumění autoři odstranili z testovaných vzorků lepidlo a podrobili ho metodě DSC (diferenční skenovací kalorimetrie). Tato metoda prokázala, že vliv degradace lepidla při teplotě 40 °C je tak malý, že může být zanedbán. Při podrobnějším zkoumání autoři zjistili, že vliv teplého a vlhkého prostředí ovlivňuje fyzikální adhezi mezi lepidlem a substrátem a to tak, že polární molekuly H₂O ničí vodíkové můstky a rozpouští polární molekuly, což vede k úbytku polárních komponent substrátu a oslabení pevnosti lepených spojů. Navíc mohou molekuly vody difundovat do rozhraní mezi substrátem a lepidlem, kde může jejich přítomnost vést k elektrochemické reakci dle rovnic 6, 7 a 8.



Pro potvrzení průběhu těchto reakcí použili autoři metodu EDS, díky níž prokázali nárůst množství kyslíku na povrchu lepených spojů, což znamená, že podrobení vzorků vlhkému a teplému prostředí vede ke korozi substrátu. Navíc zvýšená teplota urychluje průběh této koroze [28].

2.8.1 Shrnutí rešerše

Na základě průzkumu rešeršních zdrojů [24, 25, 26, 27, 28] bylo zjištěno, že předúprava povrchu je pro výslednou smykovou pevnost lepených spojů naprosto zásadní. Pro hliníkové slitiny je dostupných mnoho druhů předúprav od nejjednodušších, jako je očištění vzorku rozpouštědlem přes broušení, leptání jednosložkovými systémy, až po komplikované leptací procedury. Stejně jako mnoho druhů předúprav existuje i velké množství metod hodnocení jejich kvality, přičemž nejčastější způsoby hodnocení jsou tahové zkoušky lepených spojů a metoda kontaktního úhlu.

Při porovnání jednotlivých metod předúpravy povrchu lze říct, že chemické předúpravy dominují nad metodami fyzikálními, což bylo potvrzeno v práci Prolonga [26] a následně i Pereiry a kol. [27]. Zároveň je nutné zmínit, že žádná chemická předúprava není univerzální pro všechny slitiny a musí být přizpůsobena složení jednotlivých slitin. Toto zjištění může nahrávat aplikacím, kde nejsou nutné vysoké pevnosti, a je možné si vystačit s broušením. V takovém případě se jeví jako nejvýhodnější metoda broušení papírem o zrnitosti 1000, jak uvádí ve své práci Yasmina Boutar a kol. [24]. Co se týká výběru vhodné chemické předúpravy, tak je patrné, že v případě hliníkových slitin se jeví jako vhodnější kyselé předúpravy než alkalické, což potvrzuje jak Prolongo, tak i Pereira [26, 27]. Hlavním problémem alkalických předúprav je selektivní leptání substrátu. V případě kyselých předúprav je leptání poměrně homogenní a v některých případech dochází ke vzniku tenké vrstvy oxidačních produktů, jež díky své porozitě zvyšuje pevnost lepených spojů.

Na pevnost lepených spojů má vliv i teplota a vlhkost prostředí. Při vystavení lepených spojů 40 °C a 98 % vlhkosti Zheng a kol. zjistili, že dochází k degradaci lepených spojů v důsledku koroze substrátu, jejíž rychlost s rostoucí teplotou narůstá [28].

3. CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce je nalezení vhodných způsobů předúpravy hliníkových slitin a jejich následné porovnání s komerčně dostupným prostředkem.

Pro naplnění cílů byly provedeny následující úkony:

- Byly připraveny vzorky pro následnou předúpravu.
- Byly vybrány vhodné chemikálie pro předúpravu hliníkových slitin.
- Připravené vzorky byly očištěny a následně předupraveny v předchystaných lázních.
- Pomocí metody SEM s EDS byla hodnocena kvalita předúpravy na základě porovnání s komerčním prostředkem.
- Na základě pozorování předupravených povrchů byly nejvhodnější metody určeny k přípravě lepených spojů.
- Použité metody byly porovnány dle výsledků tahových zkoušek lepených spojů.
- Byla porovnána cena komerčního prostředku vůči připraveným použitým metodám.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Přístroje a pomůcky

Laboratorní sklo, pila Struers Discotom-6, vrtačka, světelný mikroskop Axio Observer Z1M, elektronový mikroskop Zeiss EVO LS-10 (Carl Zeiss Ltd., Cambridge, UK) s energiově disperzním spektrometrem (OXFORD Instruments X-MAX 80 mm², Abingdon, UK), stroj pro statické zkoušení Zwick/Roell Z010



Obr. 12: Elektronový mikroskop Zeiss EVO LS-10 (vlevo) a stroj pro statické zkoušení Zwick/Roell Z010

4.2 Použité chemikálie

- kyselina sírová (96 %, lach:ner),
- kyselina trihydrogenfosforečná (85 %),
- kyselina fluorovodíková (49–51 %, lach:ner),
- hydroxid sodný (mikroperly, lach:ner),
- destilovaná (deionizovaná) voda (FCH VUT v Brně),
- etanol (96 %, Lihovar Kolín),
- isopropanol (99,9 %, NANObala s r.o., Lipník nad Bečvou)
- kyselina dusičná (65 %, lach:ner),
- komerční přípravek na odmaštění a deoxidaci (na bázi kys. sírové a povrchově aktivních látek,
- komerční přípravek na pasivaci povrchu (na bázi kys. sírové, hexafluorotitaničité a fluorovodíkové).

4.3 Příprava vzorků

Z plechů slitiny AlMg3 byly na pile Discotom-6 kotoučem typu 10S nařezány vzorky čtvercového tvaru o rozměrech 100×100 mm o tloušťce 1,5 mm. Takto připravené vzorky byly v několika případech následně ještě nařezány na čtverce o velikosti 50×50 mm. Každý vzorek měl jednu stranu broušenou a druhou bez povrchové úpravy. Do vzorku byl vyvrtán

otvor na protažení drátku při jeho následném uchycení. Plechové hřebeny použité na vzorky pro tahové zkoušky byly dodány firmou IFE a jejich rozměr a povrch nebyl upravován.

Povrch vzorků byl odmaštěn a deoxidován pomocí komerčního přípravku k tomuto procesu určeného. Byla vytvořena lázeň o koncentraci 1,5 hm. % tohoto přípravku při teplotě 60 °C s dobou ponoru 30 s. Poté byly provedeny dva oplachy v destilované (deionizované) vodě a třetí oplach etanolem, respektive isopropanolem. Poté byl vzorek vysušen pomocí fénu.

4.4 Příprava pasivačních lázní

Pro optimalizaci procesu povrchové předúpravy bylo postupnými kroky připraveno 18 typů pasivačních lázní, přičemž bylo 17 lázní kyselých a jedna zásaditá.

První pasivační lázeň (referenční) byla připravena dle návodu k použitému komerčnímu přípravku. Koncentrace tohoto přípravku v lázni byla 1,5 hm. %. Dle obsahu jednotlivých složek přípravku byla určena jejich koncentrace, ze které se následně vycházelo při přípravě vlastních lázní.

Na základě předpokládaných koncentrací a studia chování použité hliníkové slitiny v přítomnosti charakteristických rozpouštědel a vlivu pH, byly připraveny další lázně. Kyselé lázně byly připraveny na bázi kyselin sírové, trihydrogenfosforečné, dusičné, fluorovodíkové a jejich kombinací. Zásaditá lázeň byla připravena pomocí hydroxidu sodného.

Přesné koncentrace a důvody jejich použití jsou vysvětleny v kapitole.

4.5 Pasivace (předúprava) povrchu

Bezprostředně po odmaštění a vysušení vzorků byla prováděna předúprava povrchu ponorem v pasivačních lázních za laboratorní teploty při pasivačním čase 1 min, který odpovídal přibližně středu doporučené doby pasivace udané výrobcem komerčního přípravku. Po samotné pasivaci následovaly dva oplachy v destilované (deionizované) vodě a třetí oplach etanolem, respektive isopropanolem a následné osušení fénem stejně jako po odmaštění. Poté byl vzorek umístěn do připraveného uzavíracího boxu tak, aby nedocházelo k jeho znečištění.

4.6 Pozorování pomocí SEM s EDS

Pro pozorování na elektronovém mikroskopu byly už předupravené vzorky nařezány na menší části. Veškerá pozorování byla provedena na rastrovacím elektronovém mikroskopu Zeiss EVO LS-10. Pomocí EDS bylo možné sledovat kromě reliéfu i prvkové složení v pozorované oblasti povrchu vzorku.

4.7 Příprava lepených spojů

Byly připraveny lepené spoje na předupravených hřebenech materiálů AlMg3 a AlMgSi. Příprava lepených spojů na předupravených hřebenech byla provedena kvalifikovaným pracovníkem ve firmě IFE dle firemních norem. Použitá lepidla byla Acralock SA 10-05 BLK a Redux 609. Po slepení vzorků lepidlem Acralock byly vzorky umístěny na 24 hodin do přípravku, kde došlo k vytvrzení lepidla při laboratorní teplotě. V případě lepidla Redux byly vzorky slepeny, umístěny do přípravku a následně přesunuty i s přípravkem do lisu, kde došlo k vytvrzení lepidla při tlaku 20 bar a teplotě 130 °C. Vytvrzovací doba činila 45 min.

Následně byly vzorky s lepidlem redux ponechány v přípravku ke schlazení a poté byly vyjmuty. Po vyjmutí vzorků z přípravku, byly vzorky rozděleny na referenční a vzorky určené ke klimatické zátěži. Polovina vzorků byla tedy umístěna na dva týdny do klimakomory. Teplotní režim byl pro každý týden nastaven na ohřev na 70 °C po dobu půl hodiny při 98 % vlhkosti s následnou výdrží po dobu 144,5 hod při 70 °C s 98 % vlhkostí. Poté následoval hodinový pokles na -20 °C s výdrží 15 hod při této teplotě a 0 % vlhkosti.

4.8 Testování smykové pevnosti lepených spojů

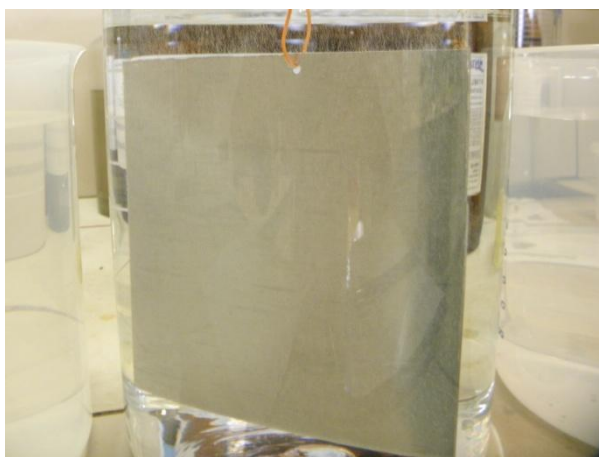
Testování smykové pevnosti bylo provedeno na přístroji Zwick/Roell Z010 ve společnosti IFE. Rychlost deformace byla nastavena na 1 mm/min. Smyková pevnost je definována jako podíl maximální dosažené síly F_{\max} a plochy lepeného spoje S (viz rovnice 9). Plocha byla pro každý lepený spoj vypočtena z hodnot naměřených posuvným měřidlem.

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{S} \text{ [Pa]}, \quad (9)$$

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Charakterizace předupravených povrchů

Stav povrchů všech vzorků byl nejdříve pozorován vizuálně, přičemž bylo sledováno chování vzorku v lázni a následný vzhled povrchu (viz obr. 13). Dle průběhu reakce a vzhledu povrchu byly vybrány vzorky určené k pozorování metodou SEM s EDS. Vzorky byly pozorovány i pomocí světelného mikroskopu. Tato metoda charakterizace povrchu se pro nízkou rozlišovací schopnost projevila jako neprůkazná. Jako neprůkazný byl hodnocen i test mikrotvrdosti, protože tloušťka vzniklé pasivační vrstvy byla tak nízká, že i při nejmenším zatížení byla měřena tvrdost samotné slitiny. Jako nejvhodnější metoda pro charakterizaci povrchu byla tedy určena metoda rastrovacího elektronového mikroskopu s použitím energiově disperzního spektrometru pro prvkovou analýzu.



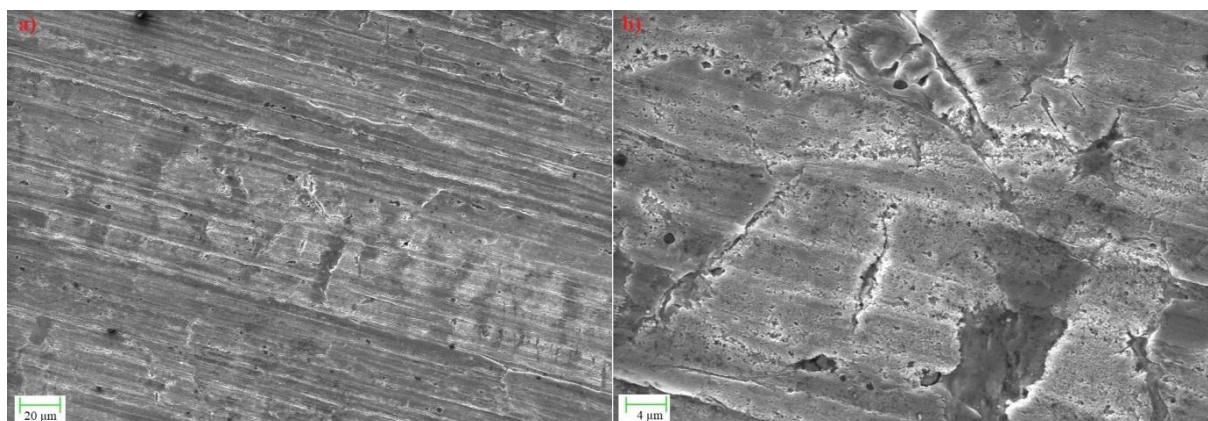
Obr. 13: Reakce na povrchu vzorku doprovázená vznikem bublin z celého povrchu



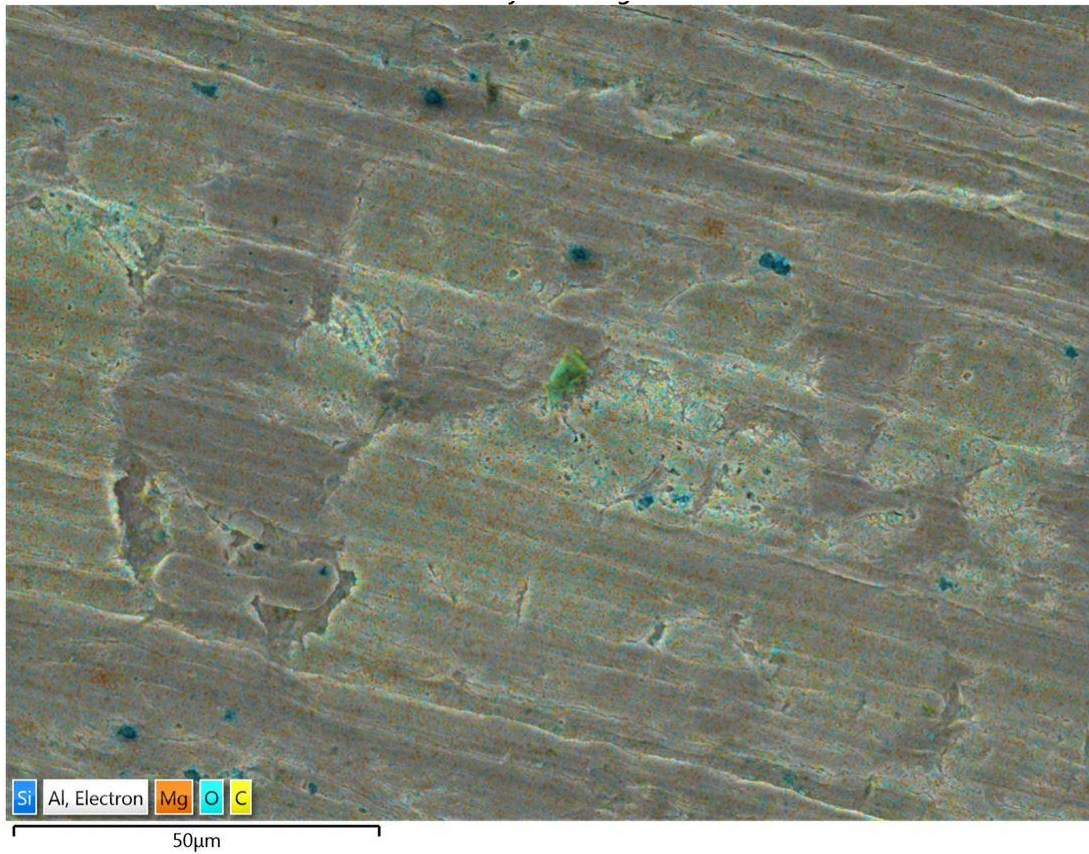
Obr. 14: Porovnání nepředupraveného (nahore) a předupraveného povrchu

5.1.1 Vzorek č. 1 – referenční (komerční), 60 s

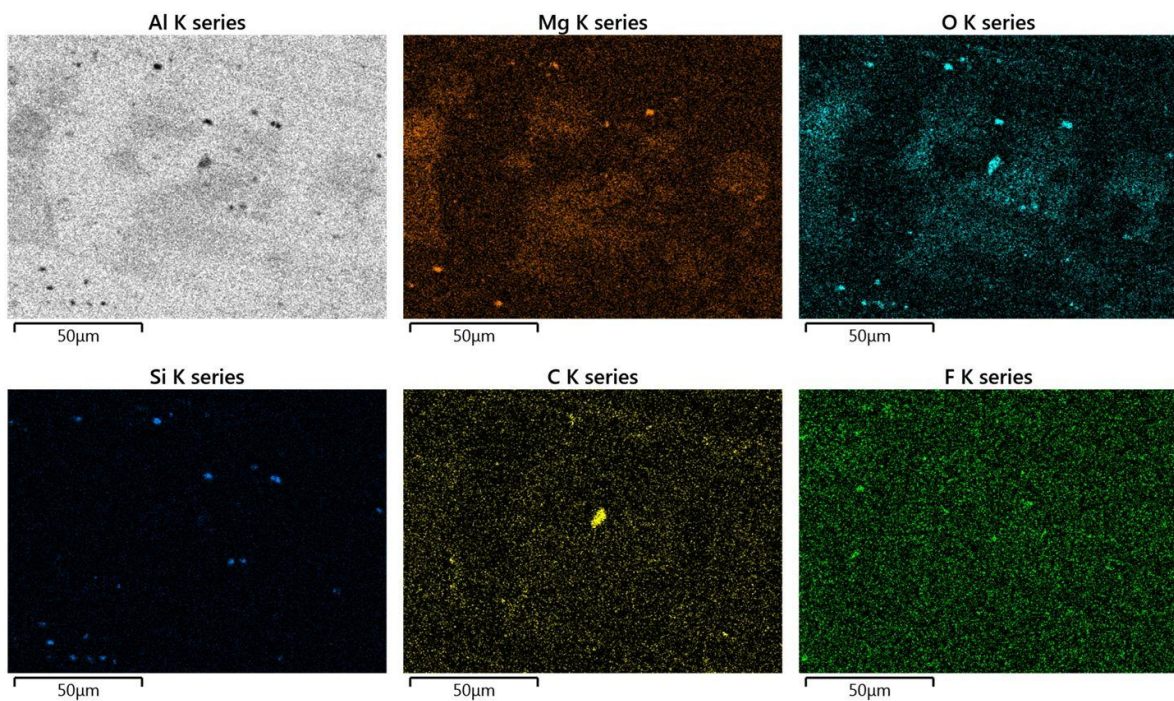
Vzorek číslo jedna byl předupraven pomocí komerčního přípravku při koncentraci 1,5 obj. % a byl zvolen jako referenční stav pro další vzorky. Při ponoření do připravené pasivační lázně byl od začátku pozorován poměrně bouřlivý průběh reakce (uvolňování velkého množství bublin z celého povrchu). Tento průběh byl zpočátku přisuzován vzniku konverzního povlaku na bázi titanu, jak uvádí výrobce tohoto komerčního přípravku. Tato domněnka byla vyvrácena při pozorování vzorku metodou SEM s EDS, kdy bylo prokázáno, že na povrchu vzorku se Ti nevyskytuje. Zároveň bylo zjištěno, že nedochází ani ke vzniku souvislého konverzního povlaku na bázi oxidu hlinitého, jak by se dalo předpokládat dle chování hliníku v přítomnosti silných oxidačních činidel. Na obr. 15 je možné pozorovat zřetelný reliéfový charakter, který znamená, že vzorek podléhá mnohem více leptání (rozpuštění za vývinu vodíku) než předpokládané pasivaci. Pozitivní vliv na následné lepení u této předúpravy (spíše než ve vzniku konverzního povlaku), spočívá v nárůstu měrného povrchu vlivem leptání v přítomnosti fluoridů, jejichž vliv na hliník byl zmíněn v kapitole 2. 2. 4. Při pohledu na obr. 15 při zvětšení $1000\times$ je možné pozorovat, že vzorek je naleptán poměrně rovnoměrně. Při přiblížení $5000\times$ je možné pozorovat jemně porézní strukturu leptání.



Obr. 15: Detail povrchu vzorku číslo 1 (referenční vzorek), a) snímek SEM při přiblížení $1000\times$, b) snímek SEM při přiblížení $5000\times$



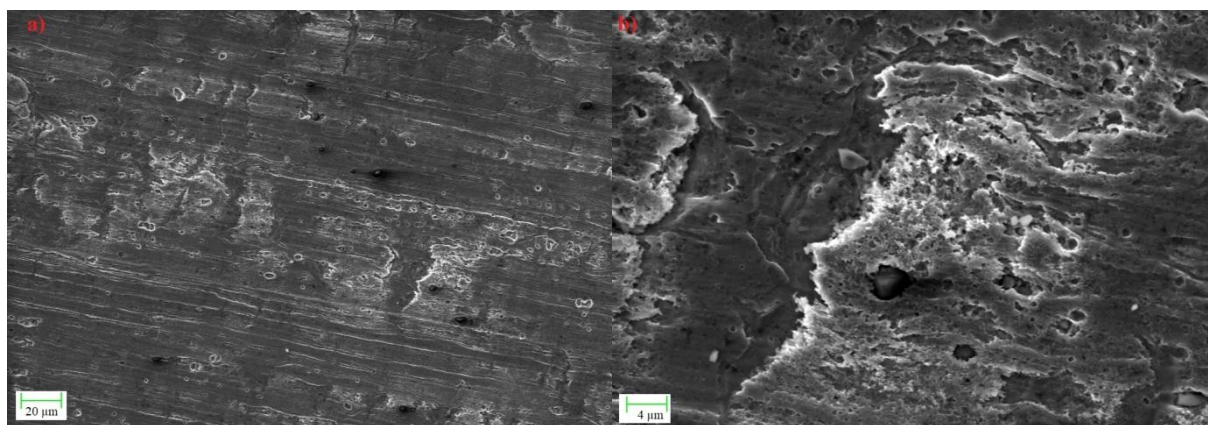
Obr. 16: Prvková mapa povrchu vzorku 1 získaná pomocí SEM s EDS při přiblížení 2000×



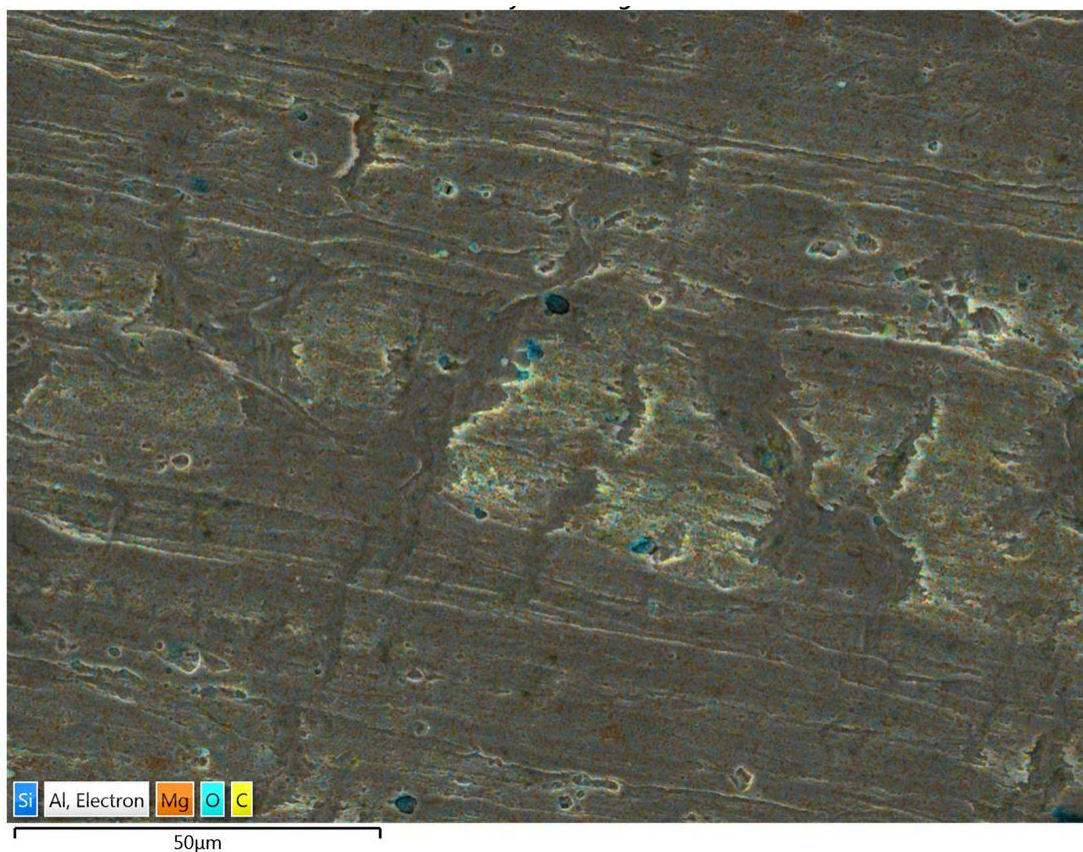
Obr. 17: Prvkové mapy jednotlivých prvků získané pomocí SEM s EDS při zvětšení 2000× – vzorek č. 1

5.1.2 Vzorek č. 2 – komerční, 300 s

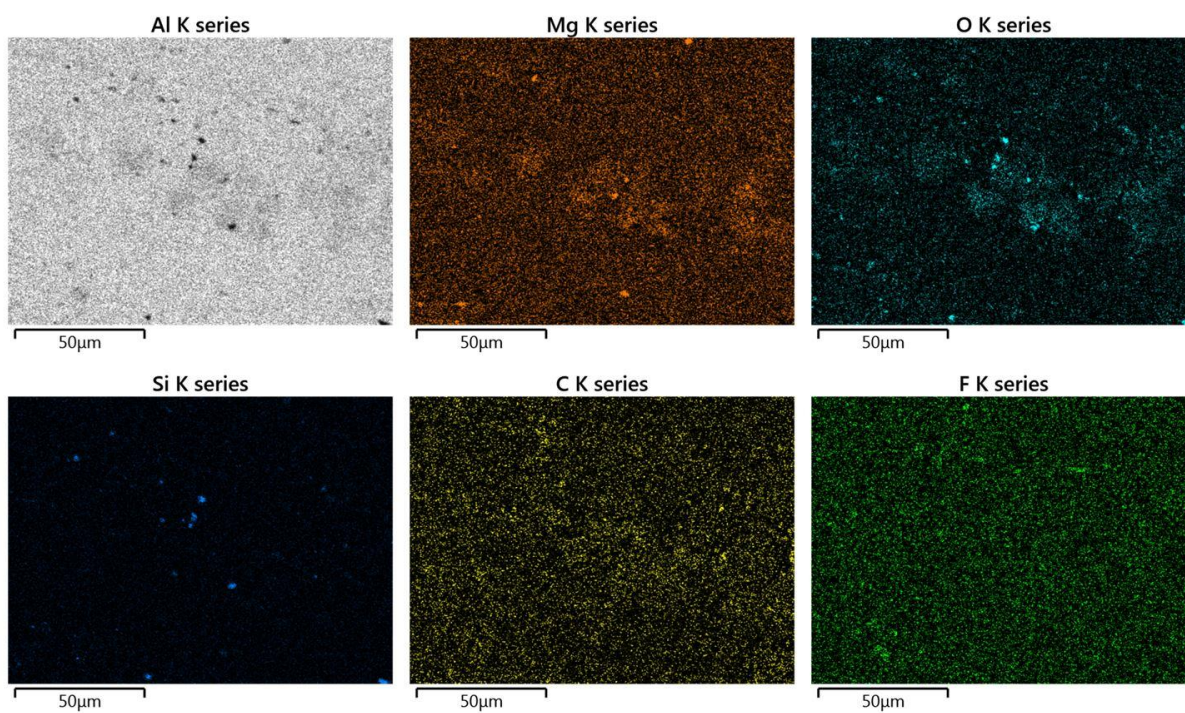
Druhý vzorek byl předupraven stejným způsobem jako vzorek č. 1, jen doba ponoru byla prodloužena na 5 min, aby bylo možné pozorovat vliv doby ponoru na výsledný stav povrchu. Stejně jako u prvního vzorku nebyla ani u tohoto vzorku prokázána přítomnost titanu. Na první pohled působily vzorky téměř identicky. Při pozorování pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu je možné sledovat, že povrch vzorku č. 2 je (obr. 18) podstatně více naleptaný, než v případě vzorku č. 1 (obr. 15). Tento předpoklad je dokázán při pohledu na oba vzorky při přiblížení $5000\times$. Jemně porézní struktura pozorovaná u vzorku č. 1 zde již není téměř patrná a je možné pozorovat, že povrch je odleptán mnohem více do hloubky. Při studiu prvkové mapy pro jednotlivé prvky není pozorován žádný rozdíl oproti vzorku č. 1. Stejně tak není pozorovatelný výrazný rozdíl v prvkovém složení povrchové vrstvy (viz tab. 6, str. 49). Obsah kyslíku se liší pouze o 0,6 hm. %, což může naznačovat, že oxidační vrstva s rostoucím časem nejenže nenarůstá, ale vlivem fluoridových aniontů se může její velikost dokonce zmenšovat.



Obr. 18: Detail povrchu vzorku číslo 2, a) snímek SEM při přiblížení $1000\times$, b) snímek SEM při přiblížení $5000\times$



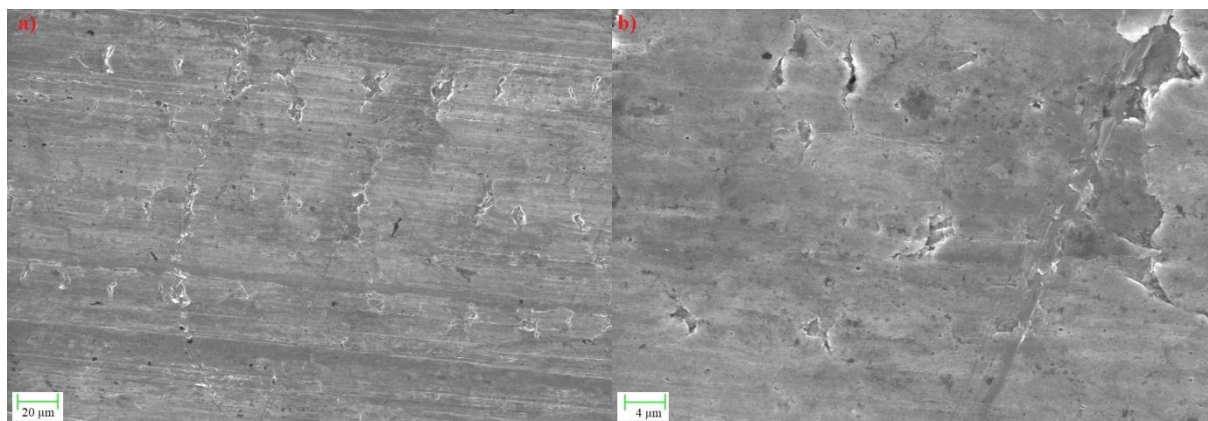
Obr. 19: Prvková mapa povrchu vzorku 2 získaná pomocí SEM s EDS při přiblížení 2000×



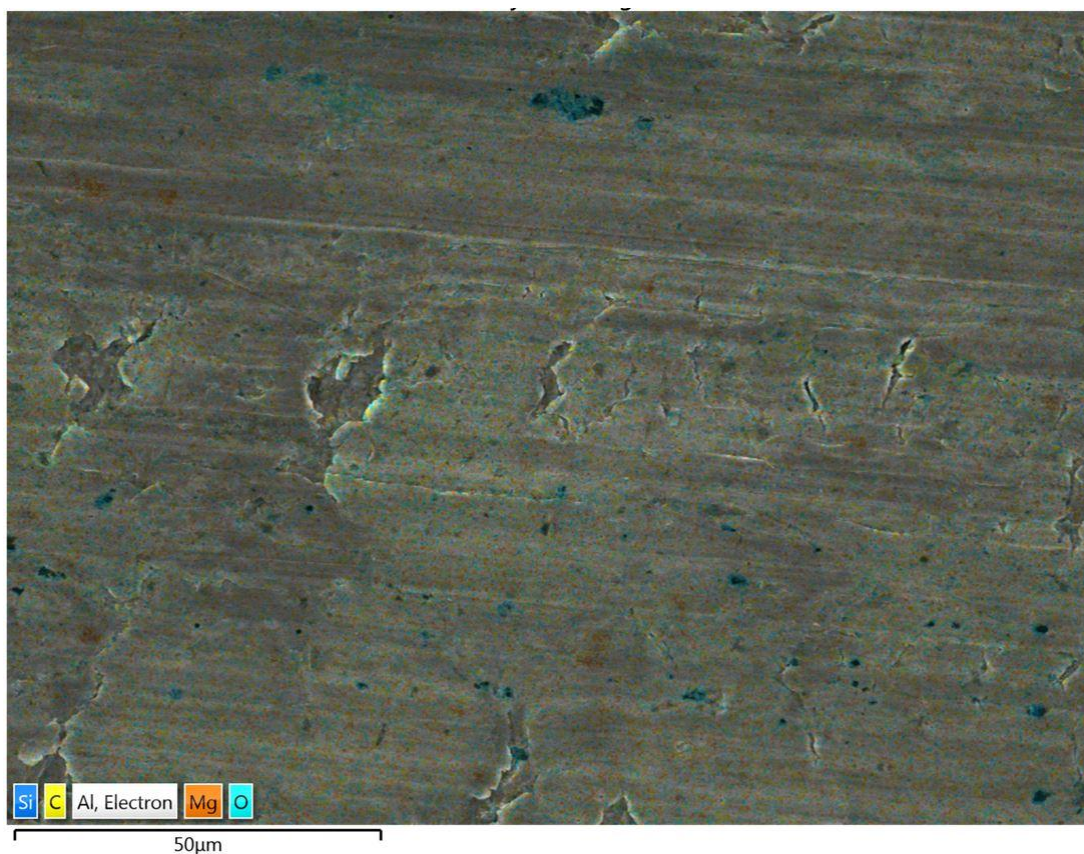
Obr. 20: Prvkové mapy jednotlivých prvků získané pomocí SEM s EDS při zvětšení 2000× – vzorek č. 2

5.1.3 Vzorek č. 3 – 0,1 M H₂SO₄, 60 s

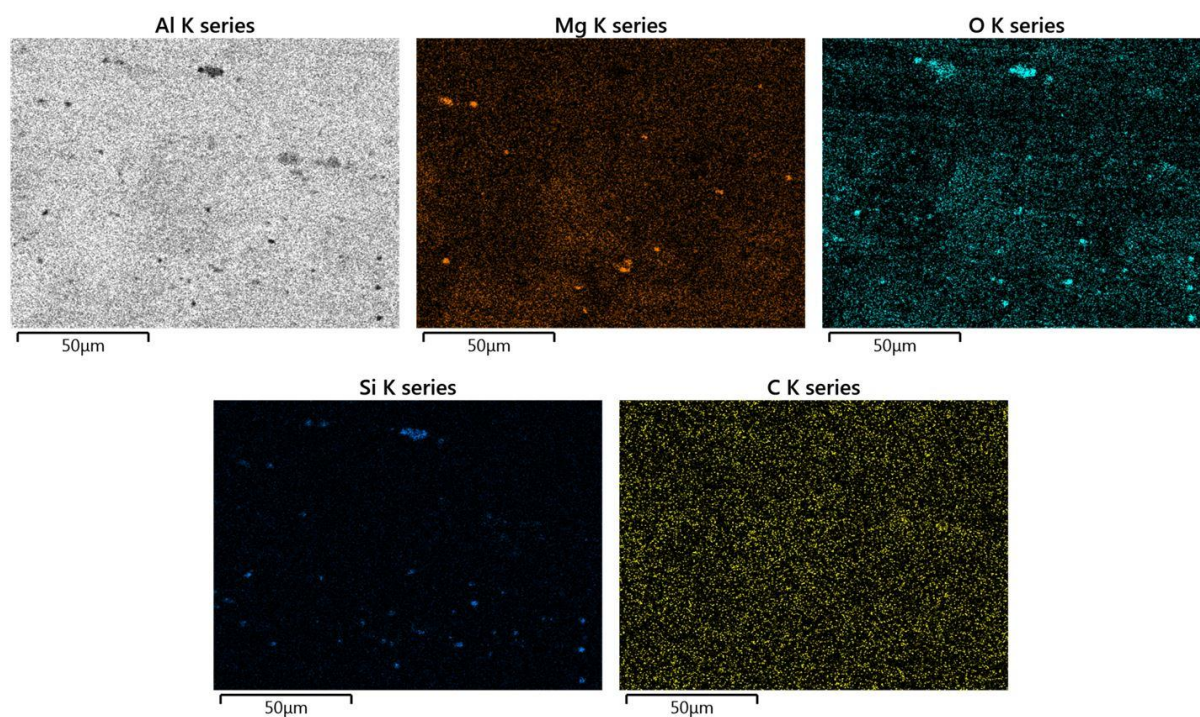
Vzorek č. 3 byl předupraven pomocí 0,1 M kyseliny sírové při době ponoru 1 min. Na obr. 21 a) a b) je možné pozorovat, že povrch vzorku je v porovnání s předchozími vzorky téměř nenaleptaný. To bylo možné pozorovat při ponoření vzorku do kyseliny sírové, kde po celou dobu ponoru bylo spatřeno jen malé množství bublin vodíku charakterizujících průběh chemické reakce u komerčního prostředku. Při porovnání prvkového složení dle tab. 6 na str. 49 je největší rozdíl v obsahu kyslíku, což značí, že došlo ke vzniku silnější oxidické vrstvy na povrchu. Při pohledu na prvkové mapy pro jednotlivé prvky (obr. 23) je možné, stejně jako u všech ostatních vzorků, pozorovat zvýšené množství kyslíku v místech s obsahem křemíku, což je přisuzováno vzniku komplexu [SiO₄]⁴⁻ [29]. Toto tvrzení by potvrzoval jas kyslíku v uvedených spektrech, který je vyšší než jas u křemíku, kterého je v daném komplexu čtyřikrát méně. Co se týká vhodnosti pro budoucí lepení, tak byl tento způsob vyhodnocen jako nevyhovující, protože nedochází k dostatečnému nárůstu měrného objemu. Z tohoto důvodu byla provedena série pokusů, kdy byla postupně zvyšována koncentrace kyseliny sírové a byl sledován průběh reakce. Bylo zjištěno, že při koncentraci 0,3 M reakce neběží, stejně tak u 0,5 M, 1 M i 2 M kyseliny sírové. Důvodem je pasivace povrchu zabraňující další oxidaci. Při přidání 3 kapek kyseliny fluorovodíkové do 100 ml 0,1 M kyseliny sírové došlo ke spuštění reakce. Optimalizace tímto postupem je rozebrána v následujících odstavcích.



Obr. 21: Detail povrchu vzorku číslo 3, a) snímek SEM při přiblížení 1000×, b) snímek SEM při přiblížení 5000×



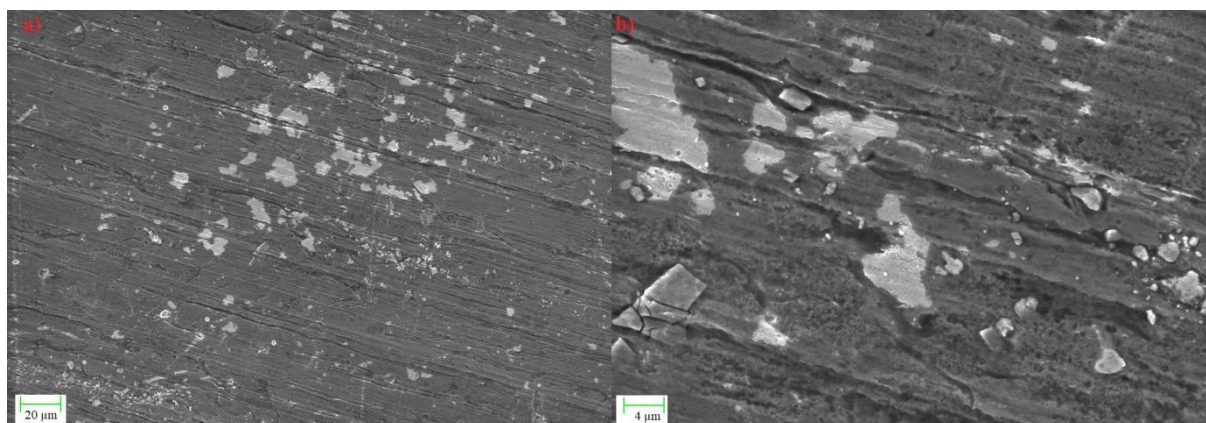
Obr. 22: Prvková mapa povrchu vzorku 3 získaná pomocí SEM s EDS při přiblížení 2000×



Obr. 23: Prvkové mapy jednotlivých prvků získané pomocí SEM s EDS při zvětšení 2000× – vzorek č. 3

5.1.4 Vzorek č. 4 – 0,1 M NaOH, 60 s

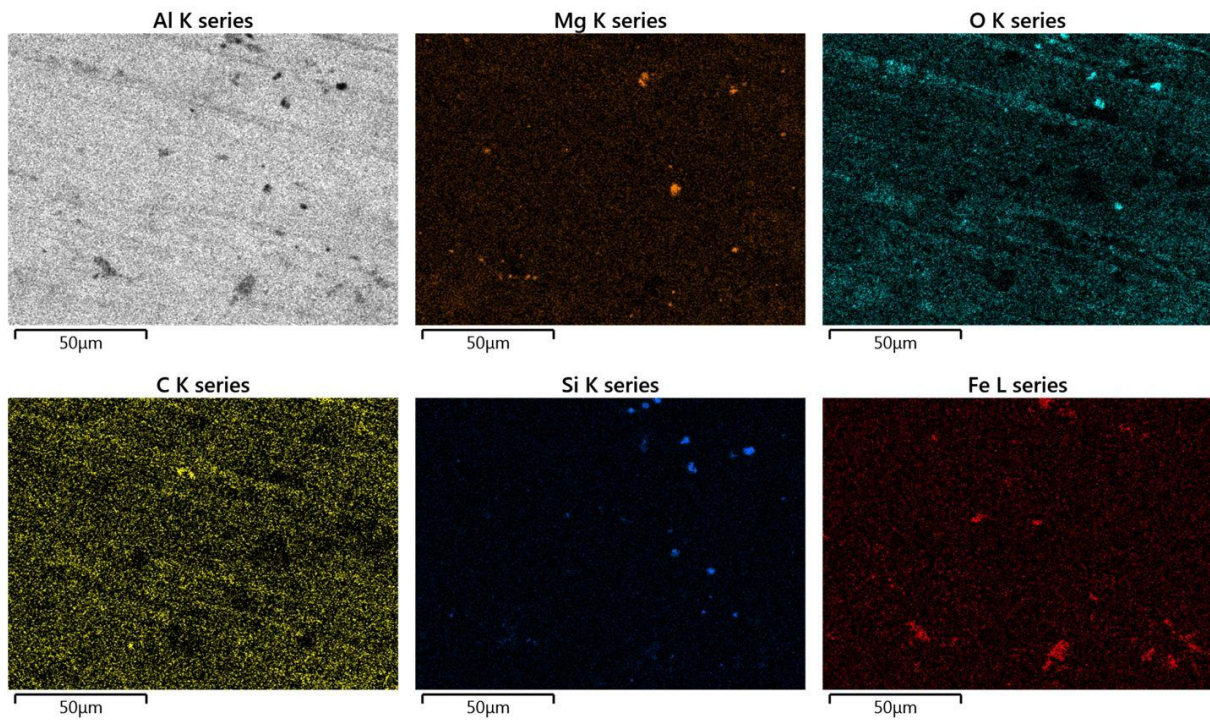
Na obr. 24 je možné pozorovat povrch vzorku číslo 4 předupravený pomocí 0,1 M hydroxidu sodného. Už při ponoření vzorku do připraveného roztoku hydroxidu sodného bylo možné sledovat bouřlivý průběh reakce, kdy se hliník v hydroxidu rozpouštěl. Tento průběh reakce bylo možné sledovat po celou minutu ponoru. Při pohledu na obrázky a) a b) je patrné, že povrch není naleptán homogenně. Na rozdíl od ostatních vzorků je možné sledovat přítomnost železa a manganu ve vzorku (viz tab. 6, str. 49). Tento fakt je přisuzován odleptání hliníku z povrchu, čímž došlo k odkrytí těchto prvků. Jejich zastoupení přibližně odpovídá složení slitiny AlMg3 uvedenému v tab. 2 na str. 11. Vzhledem k nehomogennímu naleptání povrchu se dá předpokládat, že tento způsob předúpravy je pro lepení nevhodný.



Obr. 24: Detail povrchu vzorku číslo 4, a) snímek SEM při přiblížení 1000×, b) snímek SEM při přiblížení 5000×



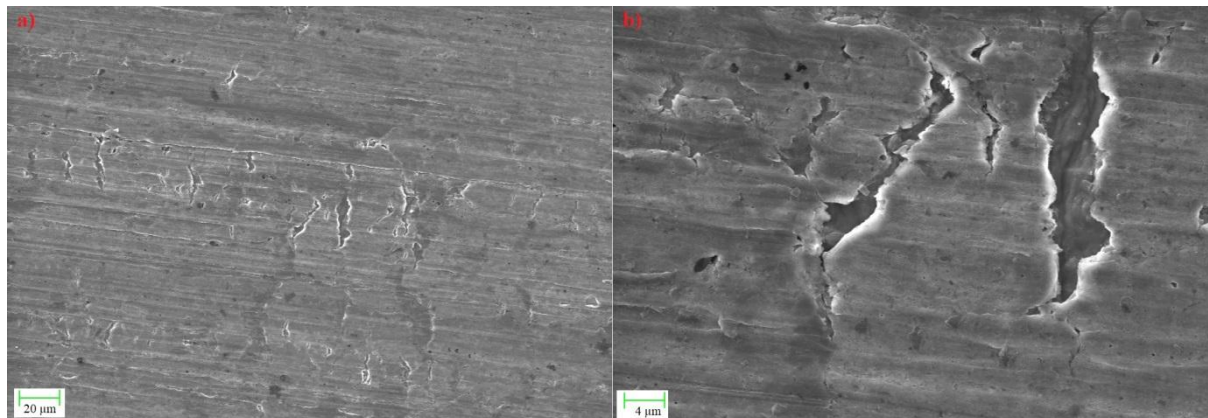
Obr. 25: Prvková mapa povrchu vzorku 4 získaná pomocí SEM s EDS při zblížení 2000×



Obr. 26: Prvkové mapy jednotlivých prvků získané pomocí SEM s EDS při zvětšení 2000× – vzorek č. 4

5.1.5 Vzorek č. 5 – 0,1 M H₂SO₄ + 0,06 ml/l HF, 60 s

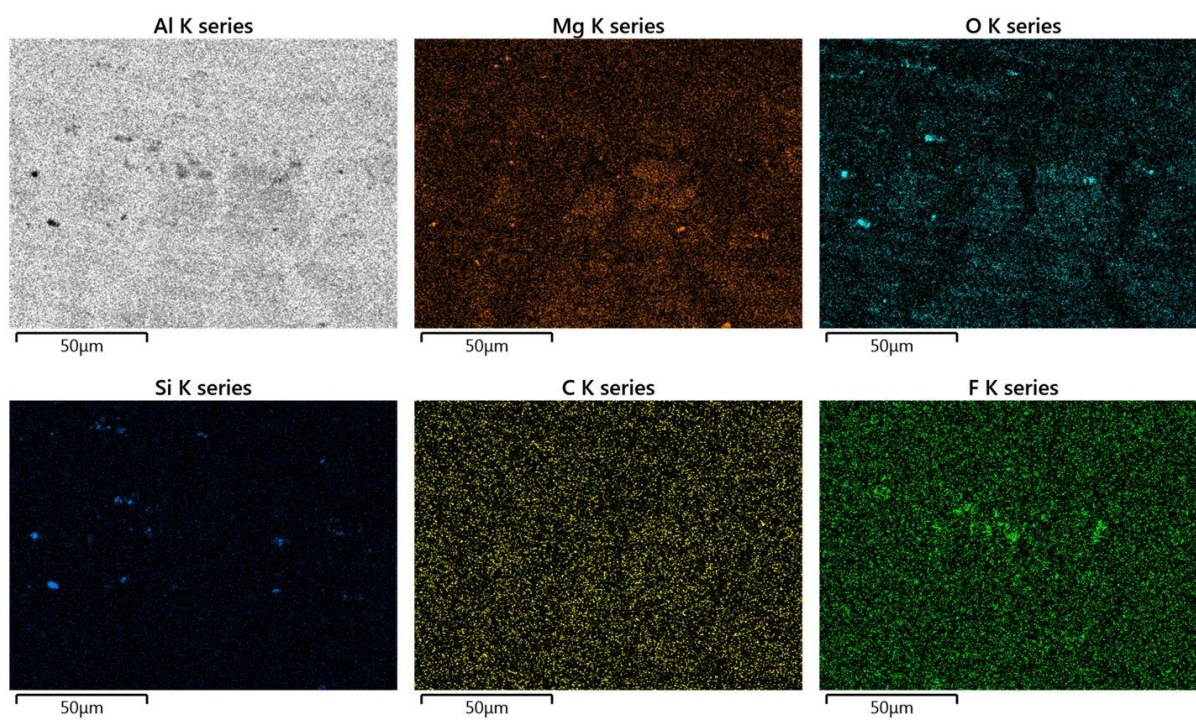
Povrch vzorku č. 5 je možné pozorovat na obr. 27. Tento vzorek byl předupraven pomocí 0,1 M kyseliny sírové s přídavkem 0,12 ml/2 l kyseliny fluorovodíkové. Při ponoru vzorku byl pozorován pomalejší průběh reakce než u vzorků předupravených komerčním prostředkem, což je patrné i při pohledu na obrázky a) a b), avšak při porovnání se samotnou kyselinou sírovou u vzorku č. 3 je patrné, že naleptání vzorku je výraznější. Bylo tedy prokázáno, že k naleptání a zvětšení měrného povrchu je nutná přítomnost fluoridových iontů. Stejně jako u předúpravy hydroxidem sodným je detekováno malé množství manganu ve vzorku, což potvrzuje jeho přítomnost v použité slitině.



Obr. 27: Detail povrchu vzorku číslo 5, a) snímek SEM při přiblížení 1000×, b) snímek SEM při přiblížení 5000×



Obr. 28: Prvková mapa povrchu vzorku 5 získaná pomocí SEM s EDS při přiblížení 2000 \times



Obr. 29: Prvkové mapy jednotlivých prvků získané pomocí SEM s EDS při zvětšení 2000 \times – vzorek č. 5

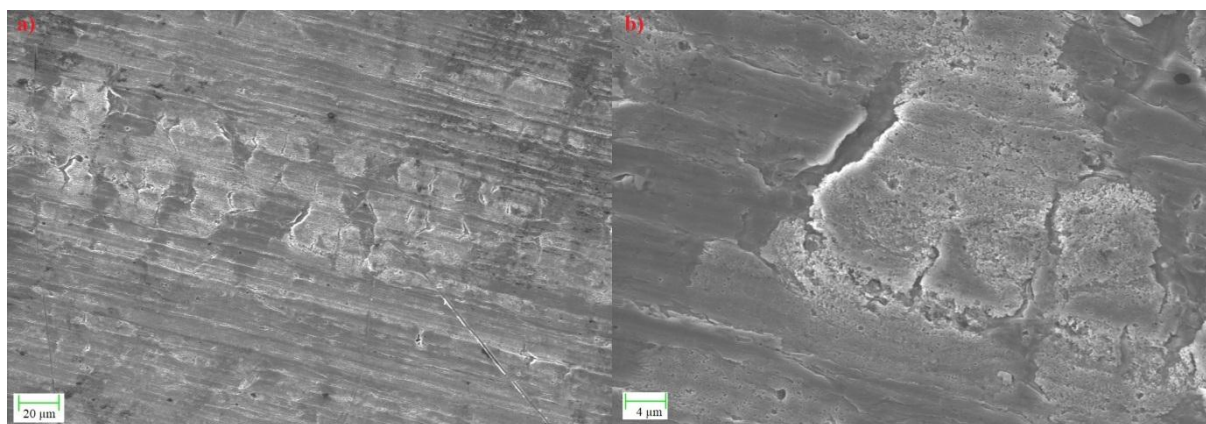
5.1.6 Vzorek č. 6 – 0,2 M H₃PO₄ + 1 ml/l HF, 60 s

Předúpravě vzorku č. 6 předcházelo množství pokusů o předúpravu vzorku pomocí kyseliny trihydrogenfosforečné. Nejdříve byly vzorky předupravovány pomocí samotné kyseliny fosforečné o různých koncentracích. Vzhledem k neuspokojivým výsledkům byla později ke kyselině trihydrogenfosforečné přidána kyselina fluorovodíková v různém množství. Účinnost těchto předúprav byla hodnocena na základě pozorování průběhu reakce. Shrnutí těchto pokusů je uvedeno v tab. 4.

Tab. 4: Experimentální určování optimálních koncentrací pro přípravu vhodné lázně na bázi kyseliny trihydrogenfosforečné

H ₃ PO ₄ [M]	Průběh reakce	H ₃ PO ₄ [M]	HF [ml/100ml]	Průběh reakce
0,1	Reakce neprobíhá	0,1	3 kapky	Pomalý od začátku
0,5	Po minutě začíná probíhat	0,1	0,1	Slabší než komerční
1	Po 20 s začíná běžet	0,1	0,2	Intenzivní od začátku
2	Po 20 s reakce běží rychle	0,2	0,1	Srovnatelné s komerčním

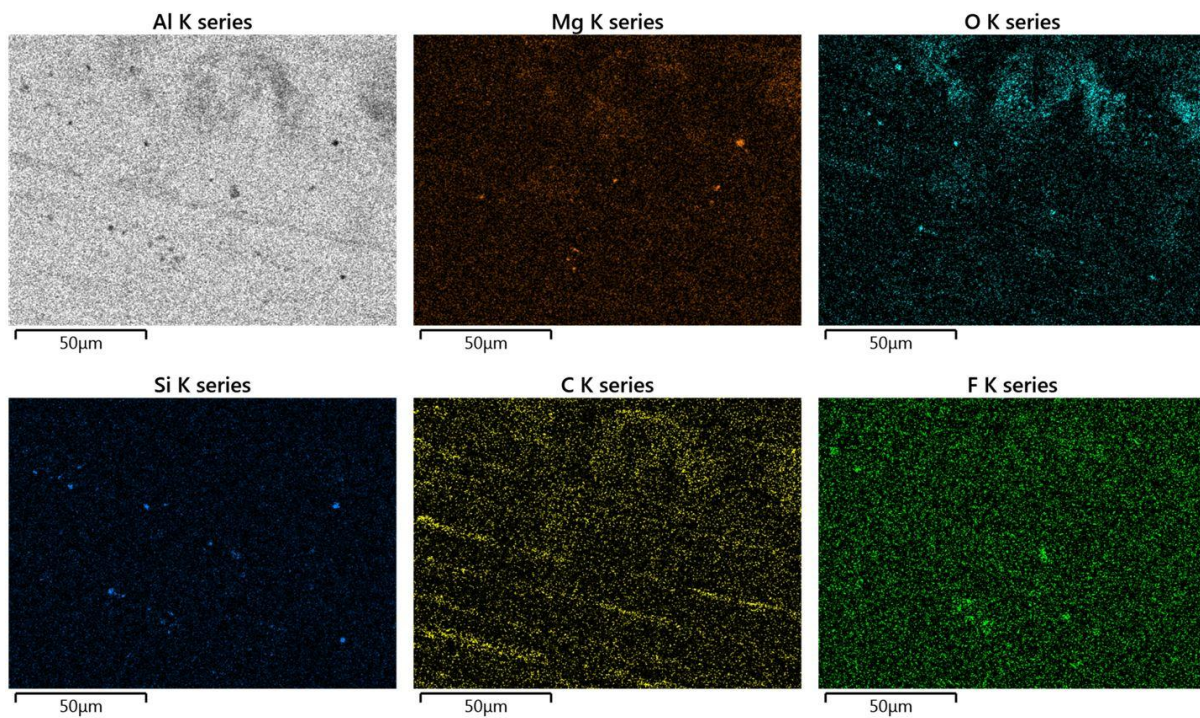
Na obr. 30 je zobrazen povrch vzorku 6, který byl předupraven pomocí kyseliny trihydrogenfosforečné s přidavkem kyseliny fluorovodíkové o koncentraci 1 ml/l. Průběh reakce byl během ponoru srovnatelný s komerčním prostředkem. Porovnáním snímků ze SEM vzorku 6 a vzorku 1 je možné pozorovat, že charakter naleptání je téměř identický, což potvrzuje i možnost sledovat jemně porézní strukturu při 5000 násobném přiblížení. Při pohledu na prvkové spektrum je rovněž možné pozorovat téměř identické prvkové složení a to včetně obsahu kyslíku. Tento způsob předúpravy se na první pohled jeví, jako srovnatelný s komerčním prostředkem. Jedinou nevýhodou je poměrně velká spotřeba kyseliny fluorovodíkové, jejíž následná likvidace by se při uvedení do provozu mohla jevit jako nákladná.



Obr. 30: Detail povrchu vzorku číslo 6, a) snímek SEM při přiblížení 1000×, b) snímek SEM při přiblížení 5000×



Obr. 31: Prvková mapa povrchu vzorku 6 získaná pomocí SEM s EDS při přiblížení 2000×



Obr. 32: Prvkové mapy jednotlivých prvků získané pomocí SEM s EDS při zvětšení 2000× – vzorek č. 6

Pomocí vzorků 3–6 byly zjištěny chemikálie nutné pro předúpravu vzorků a následujícími testy (vzorky 7–15) byly určeny ideální koncentrace jednotlivých složek. V tab. 5 je možné sledovat složení připravených lázní s označením vzorků, na jejichž předúpravu byly použity.

Tab. 5: Postup optimalizace lázní pro úpravu vzorků

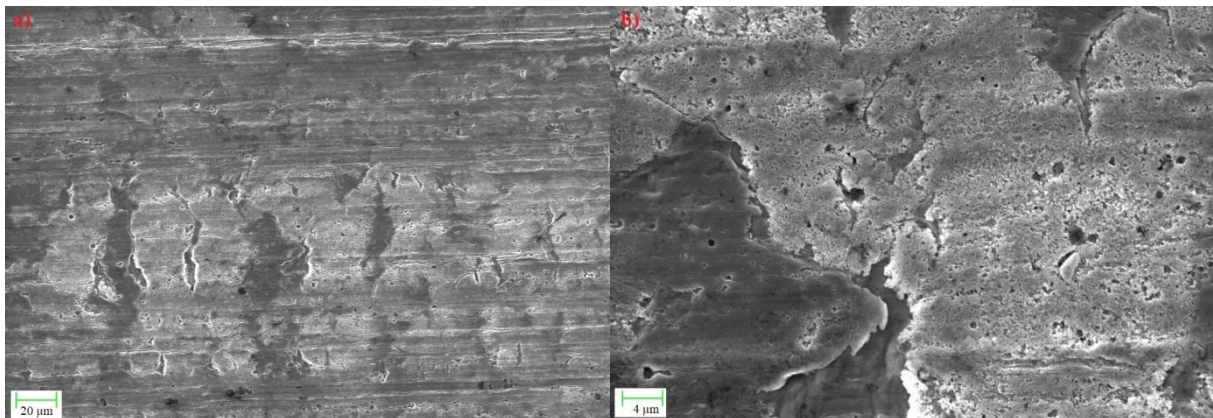
Číslo vzorku	H ₂ SO ₄ [M]	H ₃ PO ₄ [M]	HF [ml/l]
7	0,1	–	0,50
8	0,2	–	0,06
9	0,2	–	0,25
10	0,1	–	0,25
11	0,1	–	1,00
12	–	0,2	0,50
13	–	0,2	0,75
14	–	0,3	0,50
15	0,1	–	0,75

Vzorek 7 byl předupraven pomocí roztoku na bázi kyseliny sírové s přídavkem 0,5 ml/l kyseliny fluorovodíkové. Reakce začala probíhat okamžitě, ale při srovnání s průběhem reakce komerčního prostředku probíhala pomaleji. Na základě tohoto výsledku bylo zjištěno, že při koncentraci kyseliny sírové 0,1 M je nutné použít větší přídavek kyseliny fluorovodíkové. Pro vzorek 8 byla za účelem snížení spotřeby kyseliny fluorovodíkové vyzkoušena směs o dvojnásobné koncentraci kyseliny sírové s přídavkem 0,06 ml/l kyseliny fluorovodíkové. Toto množství bylo vyhodnoceno jako příliš nízké, protože průběh reakce byl mnohem pomalejší než u komerčního prostředku. Pro vzorek 9 bylo zvýšeno množství kyseliny fluorovodíkové na 0,25 ml/l. I při tomto množství byl průběh reakce velmi pomalý a reakce probíhala až po 20 s od ponoření vzorku do lázně. Pro porovnání vlivu rostoucí koncentrace kyseliny sírové byl vzorek 10 předupraven pomocí 0,1 M kyseliny sírové s přídavkem 0,25 ml/l kyseliny fluorovodíkové stejně jako u předchozího vzorku. Bylo prokázáno, že doba počátku reakce je stejná a její průběh je rovněž srovnatelný. Další zvyšování koncentrace kyseliny sírové by dle předchozího pokusu bylo neefektivní, proto pro další vzorky byla opět použita 0,1 M kyselina sírová s větším množstvím kyseliny fluorovodíkové.

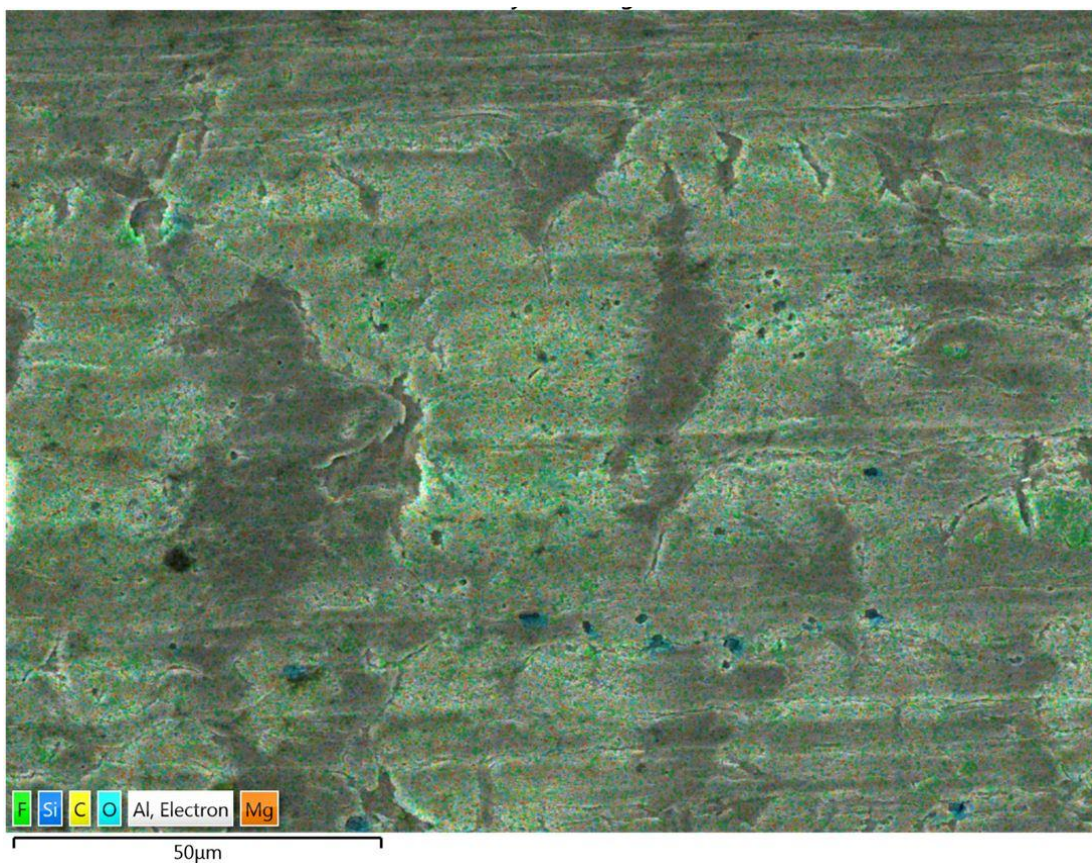
5.1.7 Vzorek č. 11 – 0,1 M H₂SO₄ + 1 ml/l HF, 60 s

Na obr. 33 je možné pozorovat povrch vzorku 11, který byl předupraven pomocí 0,1 M kys. sírové s přídavkem 1 ml/l kys. fluorovodíkové. Reakce se rozběhla v momentu ponoření vzorku do připravené lázně a průběh byl srovnatelný s komerčním prostředkem. Při pohledu na části a) a b) je patrné, že charakter předupraveného povrchu téměř odpovídá povrchu prvního vzorku. Je však možné pozorovat větší obalsti s menším reliéfem, což značí, že v porovnání s komerčním prostředkem by mohl být takto předupravený povrch přepletaný. Porovnání prvkového složení s komerčními prostředky nevykazuje žádné znatelné odchylky.

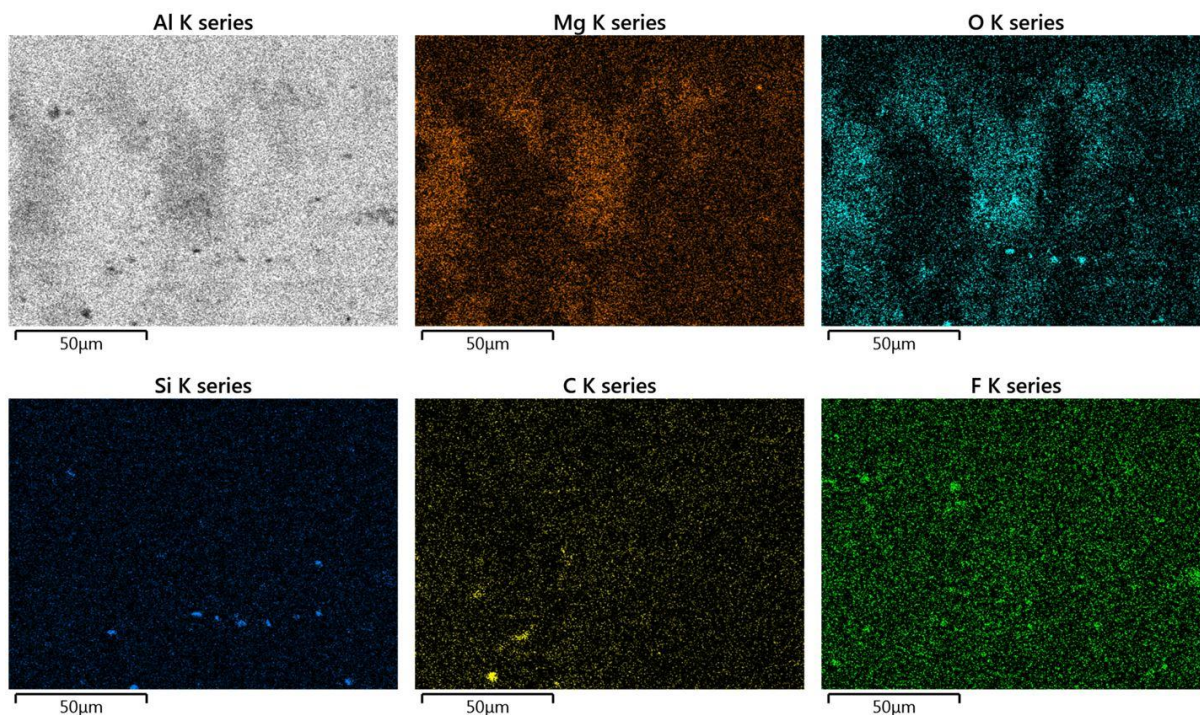
Při hodnocení kvality pro lepení se tento vzorek jeví jako vhodný, protože jeho povrch je naleptaný dostatečně, aby došlo k nárůstu měrného povrchu, který je základním předpokladem pro lepší adhezi.



Obr. 33: Detail povrchu vzorku číslo 11, a) snímek SEM při přiblížení 1000×, b) snímek SEM při přiblížení 5000×



Obr. 34: Prvková mapa povrchu vzorku 11 získaná pomocí SEM s EDS při přiblížení 2000×



Obr. 35: Prvkové mapy jednotlivých prvků získané pomocí SEM s EDS při zvětšení 2000× – vzorek č. 11

5.1.8 Vzorek č. 12 – 0,2 M H_3PO_4 + 0,5 ml/l HF, 60 s

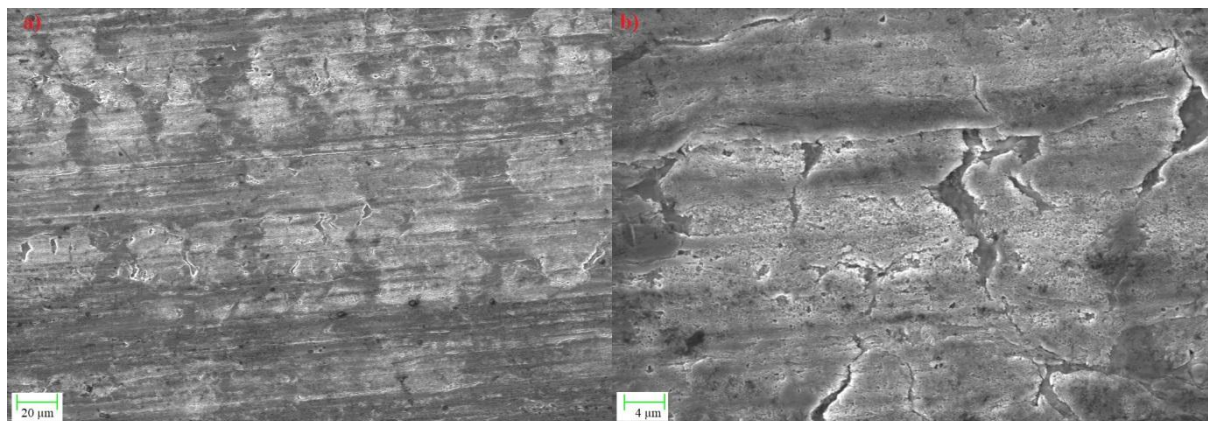
Vzorek 12 byl předupraven 0,2 M kyselinou trihydrogenfosforečnou s přidavkem 0,5 ml/l kyseliny fluorovodíkové. Reakce probíhala okamžitě a její průběh byl srovnatelný s komerčním prostředkem. Při pohledu na obr. 36 je patrné, že povrch je naleptaný, ale podstatně méně než je tomu v případě komerčního prostředku. Proto je množství kyseliny fluorovodíkové hodnoceno jako nedostatečné a takto předupravený vzorek tedy je pro lepení nevhodný.



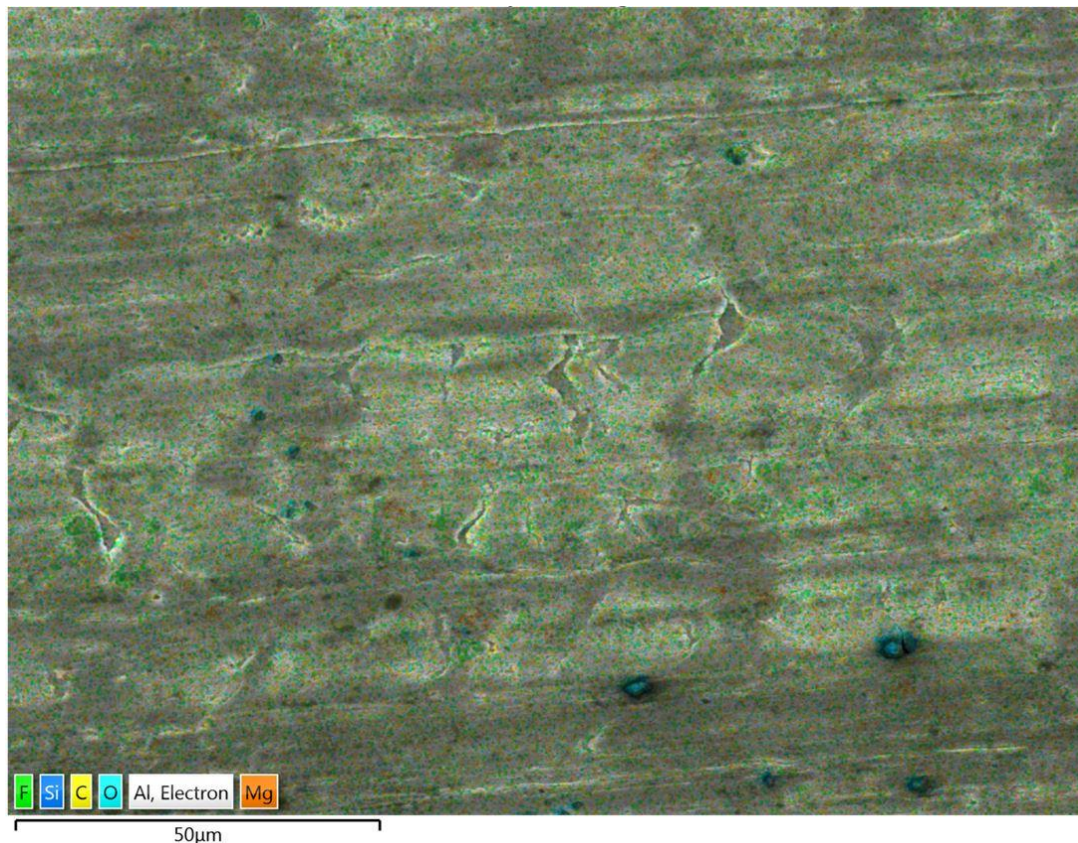
Obr. 36: Detail povrchu vzorku číslo 12, a) snímek SEM při přiblížení 1000×, b) snímek SEM při přiblížení 5000×

5.1.9 Vzorek č. 13 – 0,2 M H₃PO₄ + 0,75 ml/l HF, 60 s

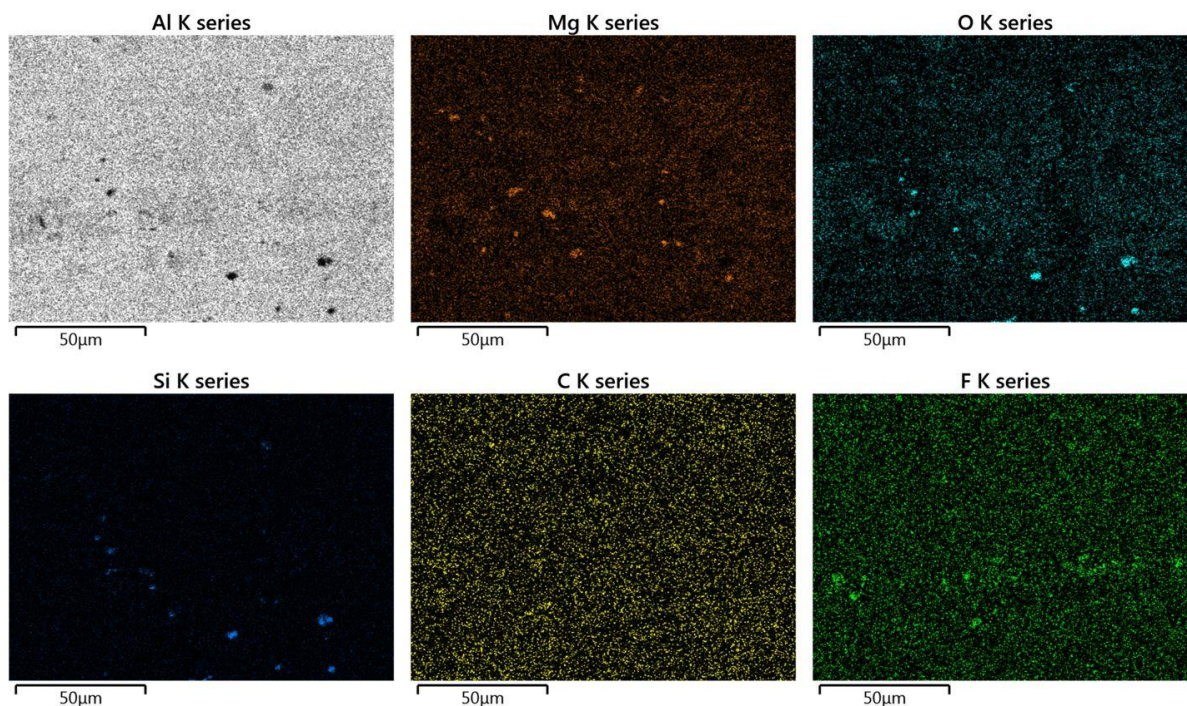
Pro vzorek 13 bylo zvýšeno množství kyseliny fluorovodíkové na 0,75 ml/l, při stejné koncentraci kyseliny trihydrogenfosforečné jako u vzorku 12. Při porovnání částí a) a b) obr. 36 a 37 je rozdíl znatelný. Naleptání je u vzorku 13 výraznější a je opět možné pozorovat jemně porézní strukturu naleptaného povrchu. Úroveň naleptání je srovnatelná s komerčním prostředkem stejně jako prvkové složení povrchu, což tento vzorek činí vhodným pro lepení.



Obr. 37: Detail povrchu vzorku číslo 13, a) snímek SEM při přiblížení 1000×, b) snímek SEM při přiblížení 5000×



Obr. 38: Prvková mapa povrchu vzorku 13 získaná pomocí SEM s EDS při přiblížení 2000×

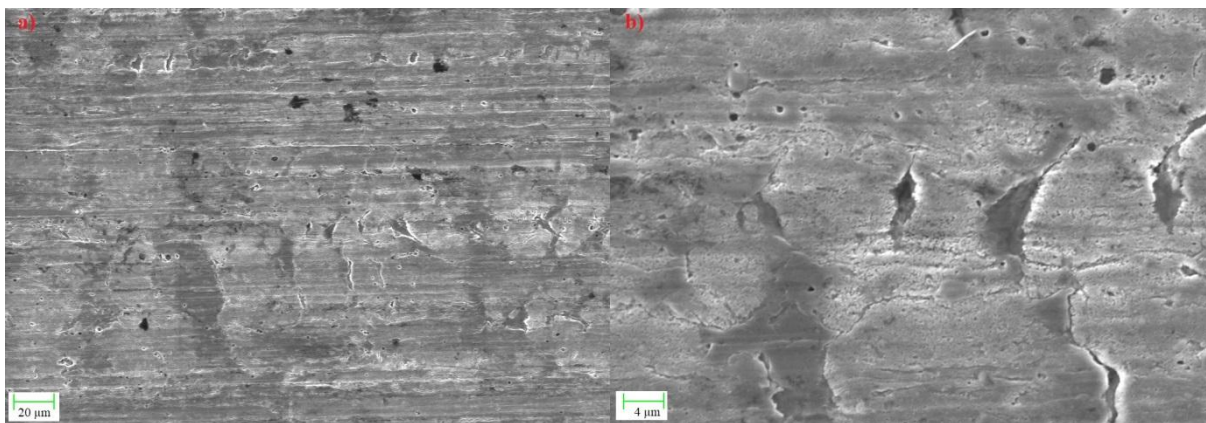


Obr. 39: Prvkové mapy jednotlivých prvků získané pomocí SEM s EDS při zvětšení 2000× – vzorek č. 13

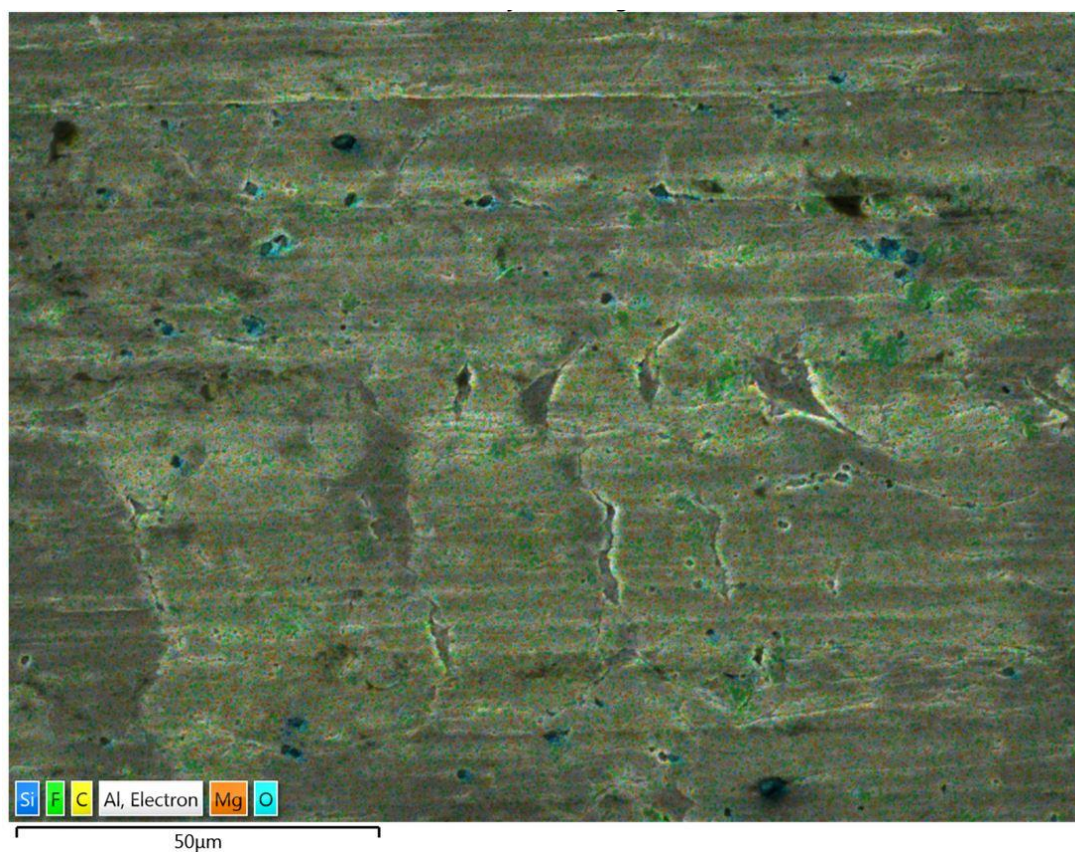
Pro porovnání vlivu koncentrace kyseliny trihydrogenfosforečné byl připraven vzorek 14, kde bylo zvoleno stejné množství kyseliny fluorovodíkové jako u vzorku 12, ale koncentrace kyseliny trihydrogenfosforečné byla zvýšena na 0,3 M. Bylo zjištěno že rostoucí koncentrace kyseliny trihydrogenfosforečné má negativní vliv na průběh reakce, protože reakce se rozběhla po 25 s a celkově byla pomalejší než v případě kyseliny 0,2 M.

5.1.10 Vzorek č. 15 – 0,1 M H₂SO₄ + 0,75 ml/l HF, 60 s

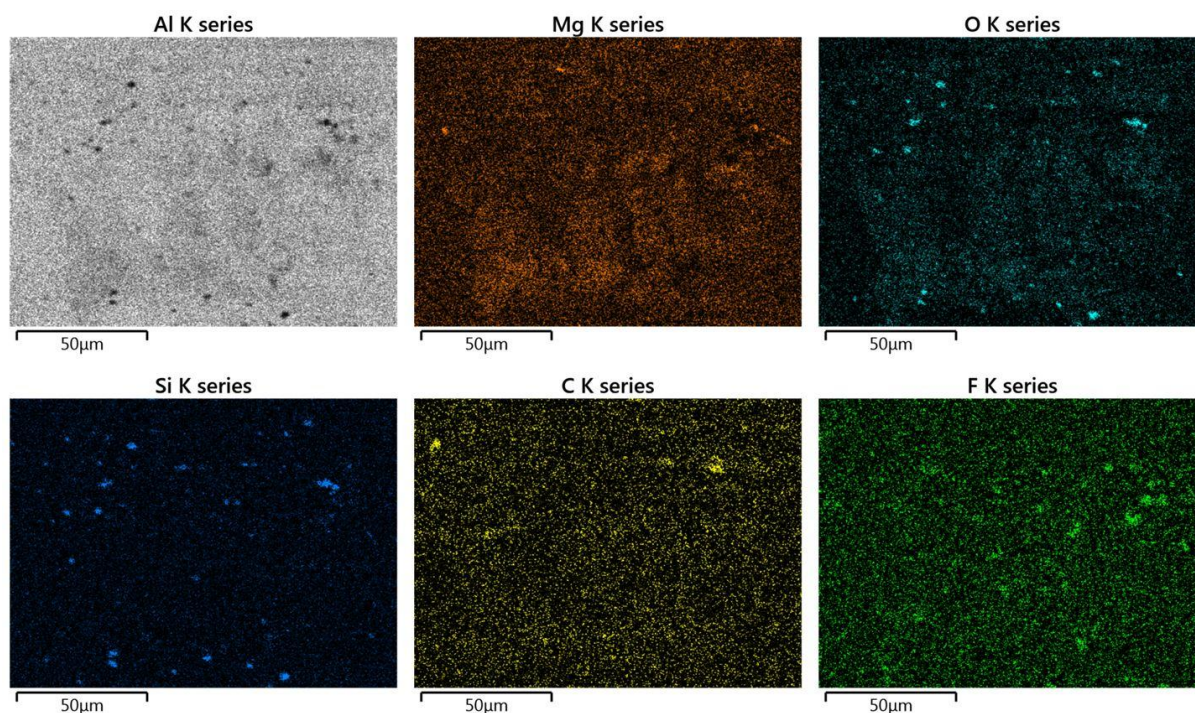
Na obr. 40 je možné sledovat vzorek 15, který byl předupraven 0,1 M roztokem kyseliny sírové s přídavkem 0,75 ml/l kyseliny fluorovodíkové. Průběh reakce byl okamžitý a srovnatelný s komerčním prostředkem. Stejně tak vzhled povrchu i prvkové složení jsou po předúpravě srovnatelné s použitým komerčním prostředkem. Tento způsob předúpravy se jeví jako vhodný pro lepení. Při porovnání se vzorkem 11 nepůsobí povrch přeleptaným dojmem a díky nižšímu množství kyseliny fluorovodíkové je tento způsob i ekologicky šetrnější.



Obr. 40: Detail povrchu vzorku číslo 15, a) snímek SEM při přiblížení 1000×, b) snímek SEM při přiblížení 5000×



Obr. 41: Prvková mapa povrchu vzorku 15 získaná pomocí SEM s EDS při přiblížení 2000×



Obr. 42: Prvkové mapy jednotlivých prvků získané pomocí SEM s EDS při zvětšení 2000× – vzorek č. 15

Vzhledem ke zdravotním rizikům práce s kyselinou fluorovodíkovou, byly připraveny vzorky (16, 17 a 18), kde byla nahrazena kyselinou dusičnou. Ani v jednom případě však nebyl pozorován průběh reakce doprovázený vznikem bublin, což naznačuje, že povrchy vzorků se v přítomnosti kyseliny sírové resp. fosforečné s přídavkem kyseliny dusičné jen pasivovaly, ale k jejich naleptání nedošlo. Kyselina fluorovodíková se tedy jeví jako nenahraditelná, pokud nechceme použité slitiny zničit Cl^- ionty. Z tohoto důvodu je pravděpodobně kyselina fluorovodíková obsažena i v komerčním prostředku.

Jako nejlepší typy předúpravy pro přípravu lepených spojů a následné srovnání s komerčním prostředkem byly zvoleny předúpravy použité pro vzorky 13 a 15. V případě vzorku 13 to byla lázeň 0,2 M kyseliny trihydrogenfosforečné s přídavkem 0,75 ml/l kyseliny fluorovodíkové a u vzorku 15 to byla 0,1 M kyselina sírová se stejným množstvím kyseliny fluorovodíkové. U vzorků č. 13 a 15 rovněž odpovídá množství kyslíku zjištěné metodou EDS při porovnání s referenčním vzorkem č. 1.

Tab. 6: Prvkové složení (hm. %) zjištěné metodou EDS pro jednotlivé vzorky

	vz. 1	vz. 2	vz. 3	vz. 4	vz. 5	vz. 6	vz. 11	vz. 13	vz. 15
Al	90,8	92,1	90,1	82,6	90,4	90,7	89,4	89,1	89,8
C	3,8	3,8	3,8	8,4	3,4	4,8	4,5	5,5	4,6
Mg	3,1	2,5	3,1	2,9	3,1	2,7	3,3	3,0	3,1
O	1,9	1,3	2,7	4,9	2,3	1,6	2,5	2,0	2,0
Si	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3
F	0,2	0,1	–	–	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Fe	–	–	–	0,5	–	–	–	–	–
Mn	–	–	–	0,4	0,4	–	–	–	–

5.2 Měření pevnosti lepených spojů ve smyku

Pevnost připravených lepených spojů byla testována na přístroji Zwick/Roell Z010 při rychlosti 1 mm/min. Lepené spoje byly testovány ve dvou fázích, kdy nejdříve byly testovány vzorky referenční, tzn. vzorky nezatížené klimatickou zátěží. Poté byly testovány vzorky, které prošly dvoutýdenní zátěží v klimakomoře.

5.2.1 Materiál AlMg3

Výsledky referenčních vzorků materiálu AlMg3 pro jednotlivé předúpravy je možné pozorovat v tab. 7 pro lepidlo Acralock a v tab. 9 pro lepidlo Redux 601. Výsledky vzorků po dvou týdnech v klimakomoře jsou uvedeny v tab. 8 a 10. Tahové křivky vzorků po klimatické zátěži jsou společně s křivkami pro referenční vzorky zobrazeny na obr. 45 a 46.

Tab. 7: Výsledky smykových pevností referenčních vzorků lepených spojů pro lepidlo Acralock

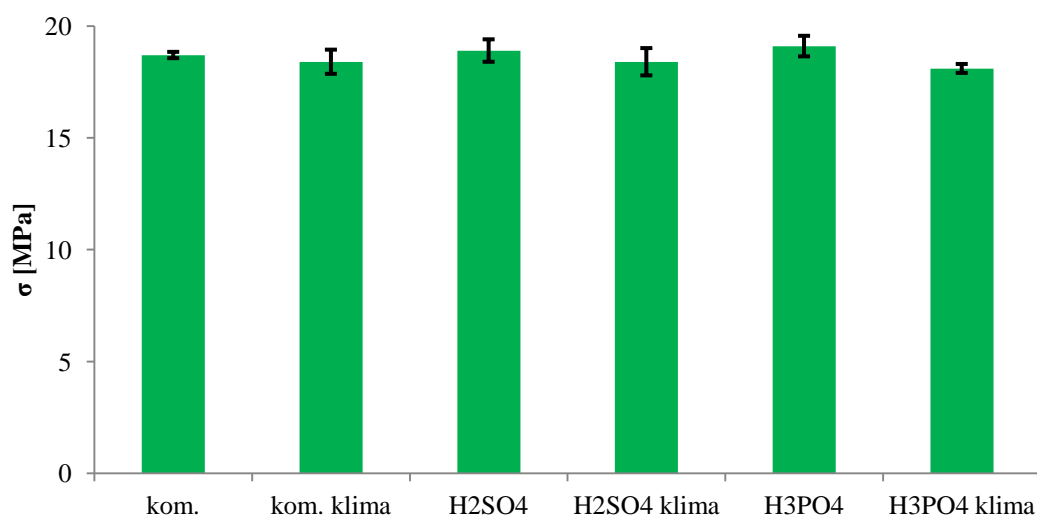
Typ předúpravy	σ (max)	Δl (max)	Průměrné hodnoty	Odchylky 2σ
	MPa	mm		
komerční prostředek-ref-1	18,8	2,1	σ [MPa]	σ [MPa]
komerční prostředek-ref-2	18,7	2,2	18,7	0,1
komerční prostředek-ref-3	18,7	2,1	Δl [mm]	Δl [mm]
komerční prostředek-ref-4	18,6	2,1	2,1	0,1
komerční prostředek-ref-5	18,7	2,1		
kys. sírová-ref-1	19,3	2,2	σ [MPa]	σ [MPa]
kys. sírová-ref-2	19,0	2,1	18,9	0,5
kys. sírová-ref-3	18,6	2,1	Δl [mm]	Δl [mm]
kys. sírová-ref-4	19,0	2,1	2,1	0,1
kys. sírová-ref-5	18,9	2,0		
kys. fosforečná-ref-1	18,8	2,2	σ [MPa]	σ [MPa]
kys. fosforečná-ref-2	19,4	2,2	19,1	0,5
kys. fosforečná-ref-3	19,1	2,2	Δl [mm]	Δl [mm]
kys. fosforečná-ref-4	19,1	2,2	2,2	0,1
kys. fosforečná-ref-5	18,9	2,3		

Při pohledu na výsledky tahových zkoušek referenčních vzorků uvedených v tab. 7 lze vypočítat, že předúprava komerčním prostředkem vykazuje nejhorší výsledné smykové napětí σ (18,7 MPa) při F_{\max} . Při pomnutí chyby měření dopadly nejlépe lepené spoje z materiálu předupraveného pomocí lázně na bázi kyseliny trihydrogenfosforečné (19,1 MPa), které překonaly i předupravené vzorky pomocí lázně na bázi kyseliny sírové (18,9 MPa).

Tab. 8: Výsledky smykových pevností spojů lepených lepidlem Acralock pro vzorky po dvoutýdenní klimatické zátěži

Typ předúpravy	σ (max)	Δl (max)	průměrné hodnoty	Odchytky 2σ
	MPa	mm		
komerční prostředek-cata2W-1	18,7	2,2	σ [MPa]	σ [MPa]
komerční prostředek-cata2W-2	18,0	2,1	18,4	0,5
komerční prostředek-cata2W-3	18,6	2,1	Δl [mm]	Δl [mm]
komerční prostředek-cata2W-4	18,5	2,1	2,1	0,1
komerční prostředek-cata2W-5	18,4	2,2		
kys. sírová-cata2W-1	18,9	2,2	σ [MPa]	σ [MPa]
kys. sírová-cata2W-2	18,6	2,1	18,4	0,6
kys. sírová-cata2W-3	18,3	2,1	Δl [mm]	Δl [mm]
kys. sírová-cata2W-4	18,2	2,1	2,1	0,1
kys. sírová-cata2W-5	18,2	2,2		
kys. fosforečná-cata2W-1	18,0	2,2	σ [MPa]	σ [MPa]
kys. fosforečná-cata2W-2	18,0	2,2	18,1	0,2
kys. fosforečná-cata2W-3	18,2	2,1	Δl [mm]	Δl [mm]
kys. fosforečná-cata2W-4	18,2	2,1	2,2	0,1
kys. fosforečná-cata2W-5	18,1	2,2		

Z výsledků uvedených v tab. 8 je patrné, že použití klimakomory ovlivnilo výsledné smykové napětí u všech typů předúprav. Ve všech případech došlo k mírnému poklesu průměrného smykového napětí. Největší pokles byl zaznamenán v případě předúpravy na bázi kyseliny trihydrogenfosforečné, která při výsledné hodnotě 18,1 MPa zaostala za komerčním prostředkem i předúpravou na bázi kyseliny sírové, přičemž obě metody dosáhli shodného průměrného smykového napětí 18,4 MPa. Pokud budeme počítat s vlivem chyby měření, tak jsou výsledky všech metod shodné.



Obr. 43: Graf výsledných smykových pevností v závislosti na zvolené předúpravě pro lepené spoje materiálu AlMg3 lepené lepidlem Acralock

Tab. 9: Výsledky smykových pevností referenčních vzorků lepených spojů pro lepidlo Redux 609

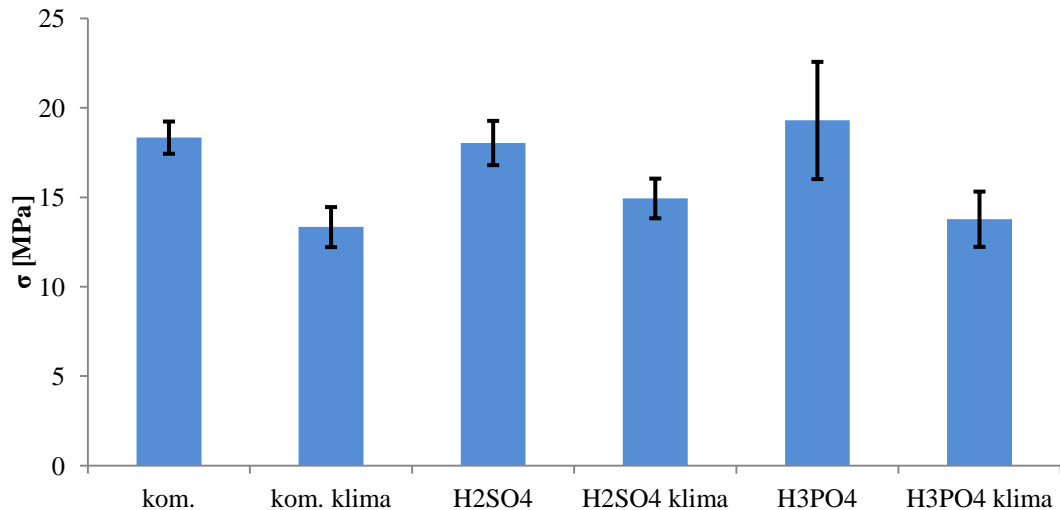
Typ předúpravy	σ (max)	Δl (max)	průměrné hodnoty	Odchylky 2σ
	MPa	mm		
komerční prostředek-ref-1	19,0	2,1	napětí [MPa]	σ [MPa]
komerční prostředek-ref-2	18,5	2,1	18,3	0,9
komerční prostředek-ref-3	18,3	2,0	prodloužení [mm]	Δl [mm]
komerční prostředek-ref-4	17,8	2,0	2,0	0,1
komerční prostředek-ref-5	18,1	2,0		
kys. sírová-ref-1	17,6	2,0	napětí [MPa]	σ [MPa]
kys. sírová-ref-2	17,6	1,9	18,0	1,2
kys. sírová-ref-3	17,9	2,0	prodloužení [mm]	Δl [mm]
kys. sírová-ref-4	18,0	2,0	2,0	0,2
kys. sírová-ref-5	19,1	2,2		
kys. fosforečná-ref-1	17,6	2,0	napětí [MPa]	σ [MPa]
kys. fosforečná-ref-2	18,7	2,3	19,3	3,3
kys. fosforečná-ref-3	21,5	3,2	prodloužení [mm]	Δl [mm]
kys. fosforečná-ref-4	18,2	2,0	2,4	1,0
kys. fosforečná-ref-5	20,5	2,7		

Dle výsledků uvedených v tab. 9 je patrné, že v případě referenčních vzorků dosáhla stejně jako u lepidla Acralock největší průměrné smykové pevnosti předúprava na bázi kyseliny trihydrogenfosforečné (19,3 MPa) před komerčním prostředkem (18,3 MPa) a metodou na bázi kyseliny sírové (18,0 MPa). Na druhou stranu však byla u metody kyseliny trihydrogenfosforečné zaznamenána největší hodnota odchylky, tudíž se dá očekávat nižší stabilita procesu než u dalších metod.

Tab. 10: Výsledky smykových pevností spojů lepených lepidlem Redux 609 pro vzorky po dvoutýdenní klimatické zátěži

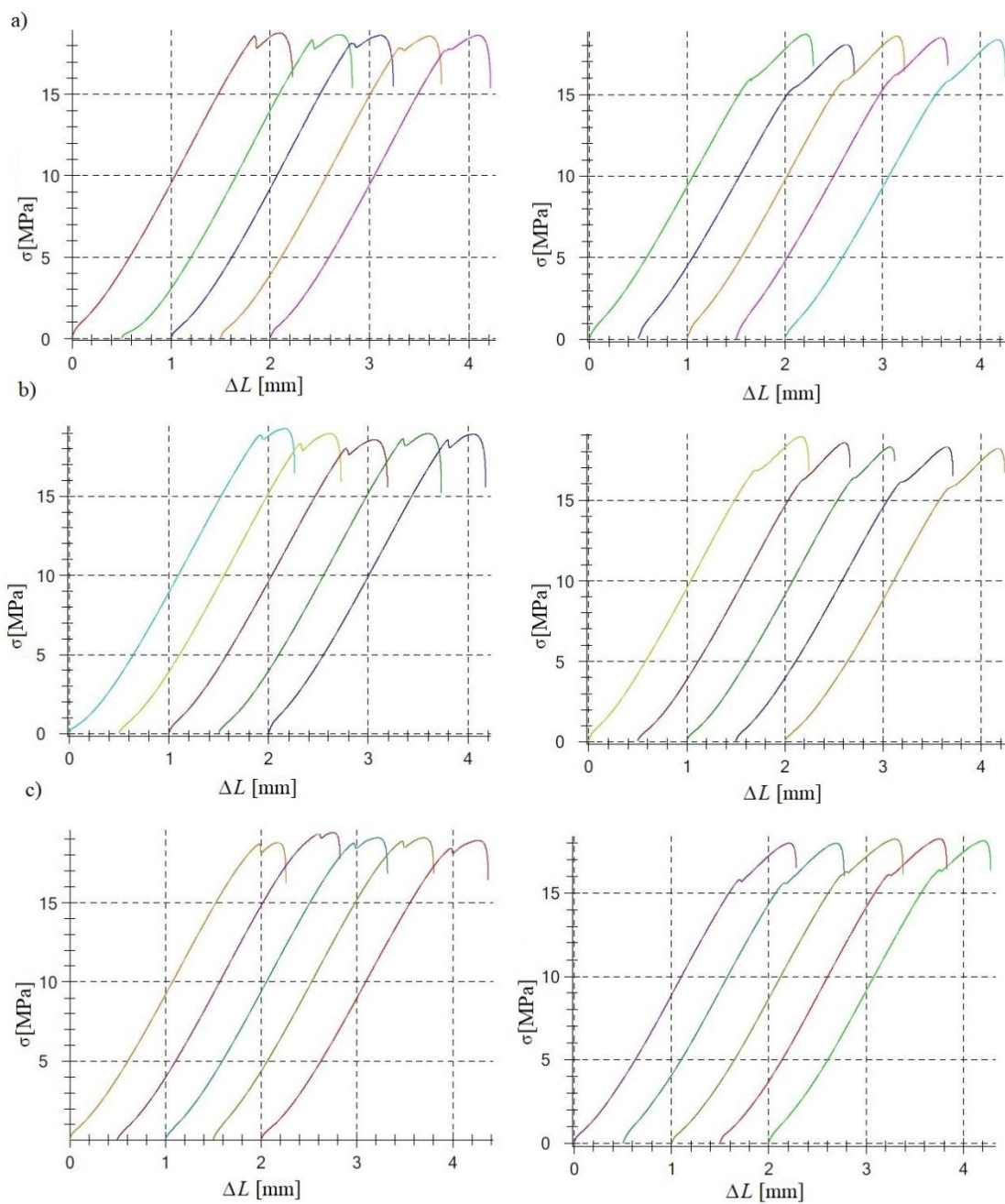
Typ předúpravy	σ (max)	Δl (max)	průměrné hodnoty	Odchylky 2σ
	MPa	mm		
komerční prostředek-cata2W-1	13,3	1,5	napětí [MPa]	σ [MPa]
komerční prostředek-cata2W-2	13,8	1,5	13,3	1,1
komerční prostředek-cata2W-3	12,7	1,4	prodloužení [mm]	Δl [mm]
komerční prostředek-cata2W-4	12,9	1,5	1,5	0,1
komerční prostředek-cata2W-5	14,0	1,6		
kys. sírová-cata2W-1	14,1	1,6	napětí [MPa]	σ [MPa]
kys. sírová-cata2W-2	15,0	1,7	14,9	1,1
kys. sírová-cata2W-3	14,8	1,6	prodloužení [mm]	Δl [mm]
kys. sírová-cata2W-4	15,6	1,7	1,7	0,1
kys. sírová-cata2W-5	15,2	1,7		

kys. fosforečná-cata2W-1	14,1	1,6	napětí [MPa]	σ [MPa]
kys. fosforečná-cata2W-2	15,0	1,7	13,8	1,6
kys. fosforečná-cata2W-3	13,3	1,5	prodloužení [mm]	Δl [mm]
kys. fosforečná-cata2W-4	13,2	1,6	1,6	0,1
kys. fosforečná-cata2W-5	13,3	1,6		

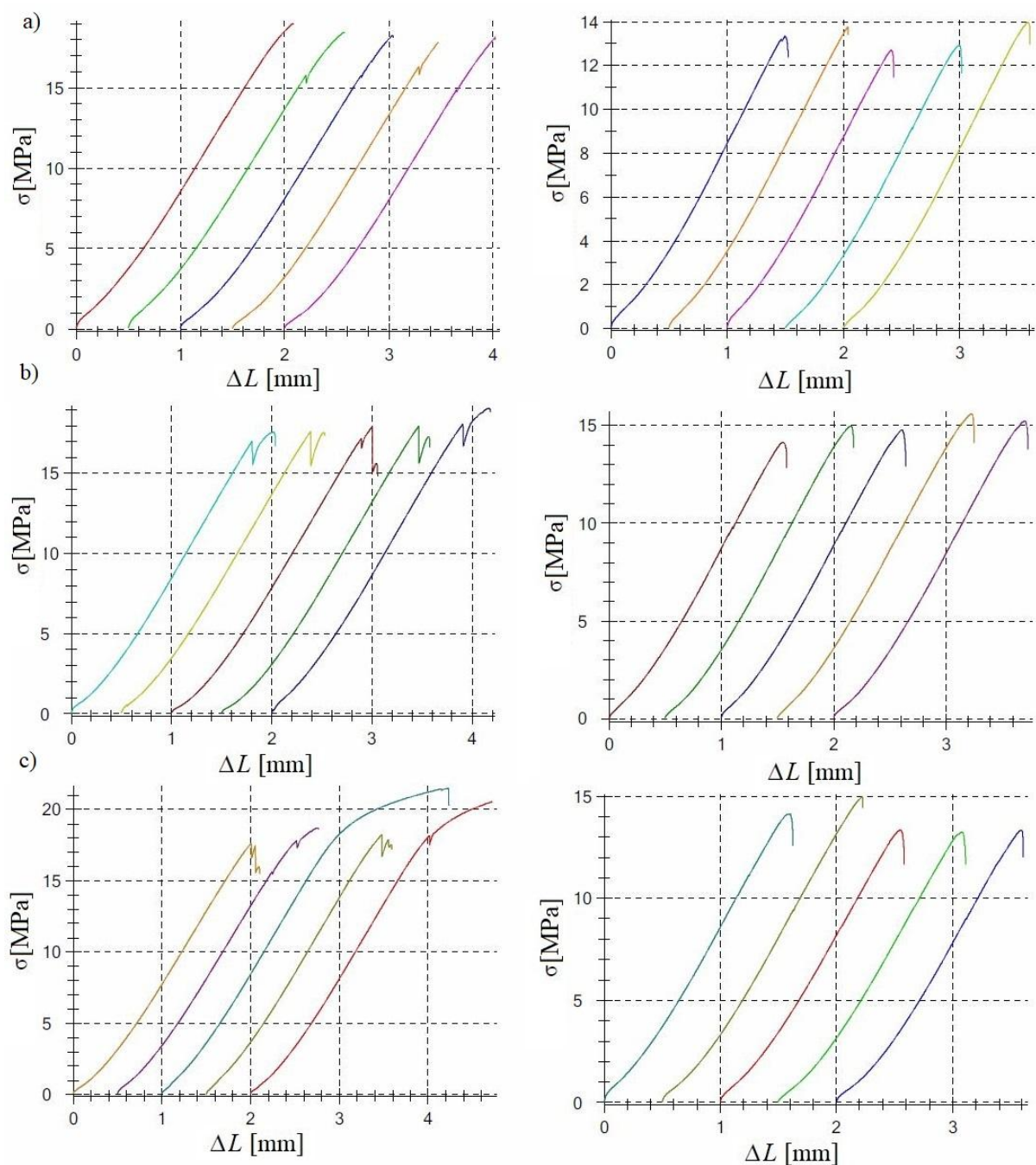


Obr. 44: Graf výsledných smykových pevností v závislosti na zvolené předúpravě pro lepené spoje materiálu AlMg3 lepené lepidlem Redux 609

Z výsledků uvedených v tab. 10 a z grafu na obr. 44 je patrné, že lepidlo Redux 609 má nižší odolnost vůči vlivům klimakomory než lepidlo Acralock. Což je způsobeno tkaninou uvnitř lepidla, jenž v klimakomore usnadňuje přístup vody k rozhraní substrát-lepidlo, což vede ke korozi substrátu. Částečný podíl na poklesu smykové pevnosti může mít i nízká teplota klimakomory, kdy dojde k zamrznutí vody na rozhraní substrát-lepidlo a následnému zvětšení objemu, jenž vede k poklesu pevnosti. Z hlediska dosažených smykových pevností se nejlépe jeví metoda na bázi kyseliny sírové, jenž po zahrnutí vlivu klimakomory poskytuje jak nejvyšší smykové pevnosti, tak i nejnižší odchylku. Při zahrnutí vlivu odchylky je metoda na bázi kyseliny trihydrogen fosforečné srovnatelná s komerčně používanou metodou.

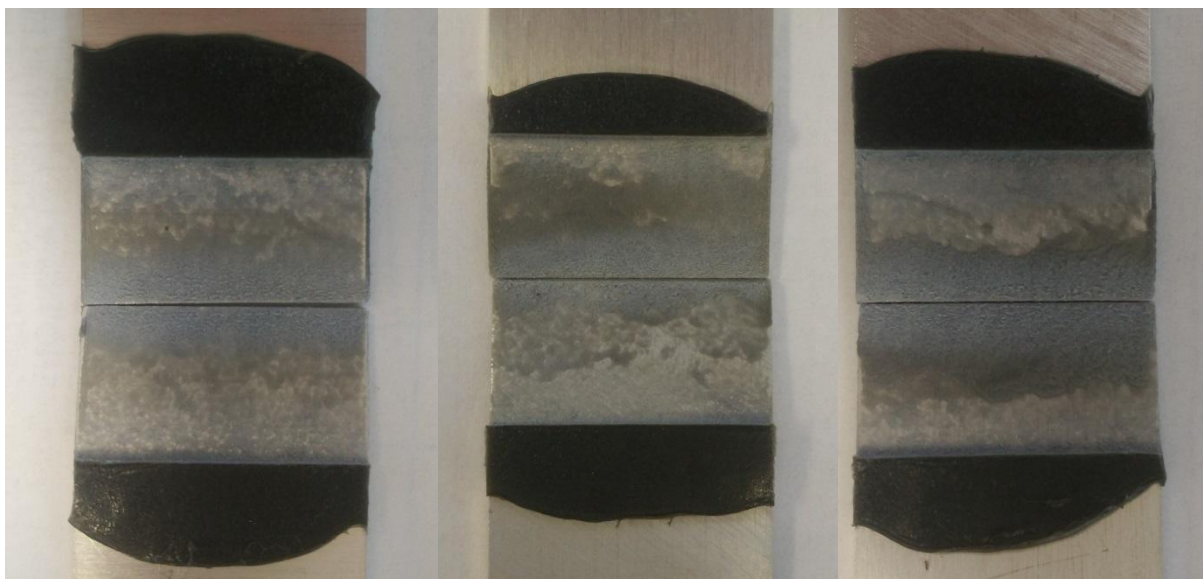


Obr. 45: Tahové křivky lepených spojů pro komerční předúpravu (a), předúpravu na bázi kys. sírové (b) a kyseliny trihydrogenfosforečné (c). V levé části je referenční stav a v pravé stav po zátěži klimakomorou (lepidlo Acralock)

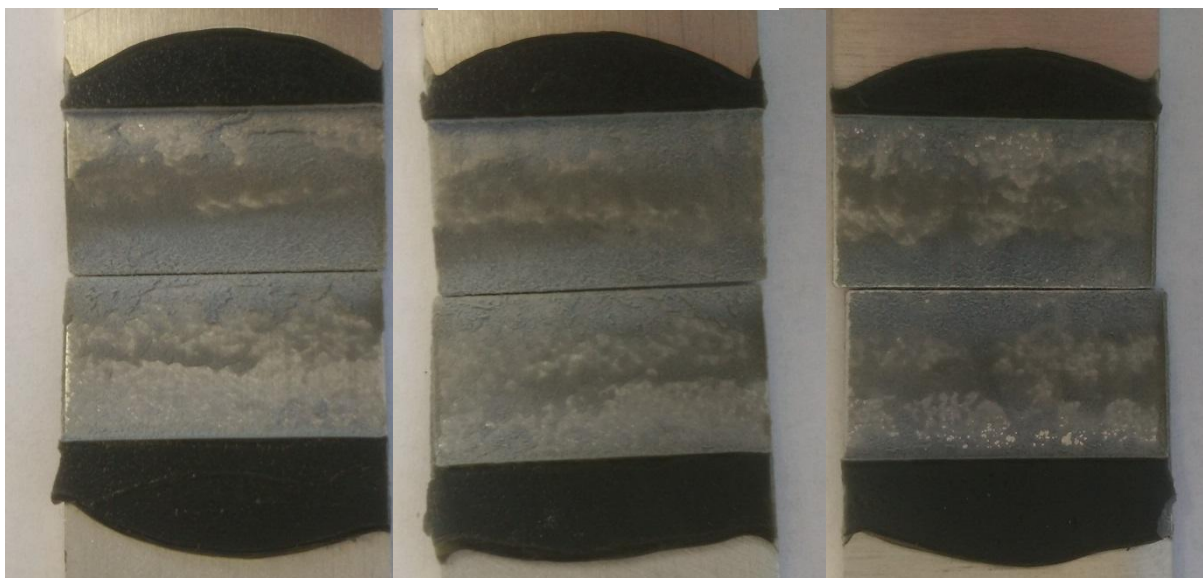


Obr. 46: Tahové křivky lepených spojů pro komerční předúpravu (a), předúpravu na bázi kys. sírové (b) a kyseliny trihydrogenfosforečné (c). V levé části je referenční stav a v pravé stav po zátěži klimakomorou (lepidlo Redux 609)

Při pozorování roztržených lepených spojů splených lepidly Acralock i Redux 609 není pozorován žádný rozdíl mezi použitými metodami předúpravy. Ve všech případech došlo k lomu uvnitř adheziva, přičemž v žádném případě nedošlo k poruše adheze mezi samotným materiálem a použitým lepidlem. Pokud by k tomuto typu porušení došlo, tak by bylo možné sledovat větší plochy samotného materiálu AlMg3, což u žádného vzorku nenastalo. Pro případ porovnání jednotlivých metod předúpravy vizuálně jsou přiloženy obr. 47 a 48.



Obr. 47: Detail referenčních spojů lepených lepidlem Acralock. Zleva komerční předúprava, metoda kys. sírové a metoda kyseliny trihydrogenfosforečné.



Obr. 48: Detail spojů lepených lepidlem Acralock po dvoutýdenní zátěži v klimakomoře. Zleva komerční předúprava, metoda kys. sírové a metoda kyseliny trihydrogenfosforečné

Z dosažených výsledků lze vyvodit, že komerčně používaná předúprava pro lepení je v případě slitiny AlMg3 nahraditelná použitými metodami. Jako vhodnější náhrada se jeví metoda předúpravy na bázi kyseliny sírové, která dosáhla druhé nejlepší hodnoty v případě referenčních vzorků pro obě lepidla, ale po dvoutýdenní zátěži v klimakomoře dosáhla srovnatelného výsledku s komerčním prostředkem pro lepidlo Acralock a v případě lepidla Redux 609 komerční prostředek dokonce předčila. Je nutné zmínit, že i předúprava na bázi kyseliny trihydrogenfosforečné by se mohla jevit jako dobrá náhrada komerčního prostředku, přestože v dlouhodobém testu simulovaném klimakomorou prokázala u obou lepidel mírně horší výsledek než metoda na bázi kyseliny sírové a v případě započítání odchylek byl její výsledek srovnatelný u obou lepidel s komerčním prostředkem. Vzhledem k interním normám společnosti IFE jsou varovné limity smykového napětí pro použité lepidlo Acralock SA 10-05

BLK 13 MPa v případě referenčních vzorků a 11 MPa pro vzorky po dvoutýdenní zátěži v klimakomoře. Minimální požadovaná smyková napětí jsou pak v obou případech dokonce o 1 MPa nižší, což všechny testované vzorky splnily o více než 5 MPa. Všechny použité metody se rovněž osvědčily i v případě vyhovění interním normám pro lepidlo Redux 609. Dalo by se tedy říct, že i připravená lázeň na bázi kyseliny trihydrogenfosforečné je pro náhradu komerčně používaného prostředku vhodná, pokud ho dokáže předčít v jiném aspektu než ve smykové pevnosti (např. cena, bezpečnost, atd.).

5.2.2 Materiál AlMgSi

Hřebeny materiálu AlMgSi byly předupraveny stejným způsobem jako v případě materiálu AlMg3. Výsledky referenčních vzorků slepených lepidlem redux 609 jsou uvedeny v tab. 11. Výsledky vzorků vystavených vlivům klimatické komory jsou uvedeny v tab. 12. Na obr. 50 jsou pak zobrazeny tahové křivky vzorků pro jednotlivé předúpravy.

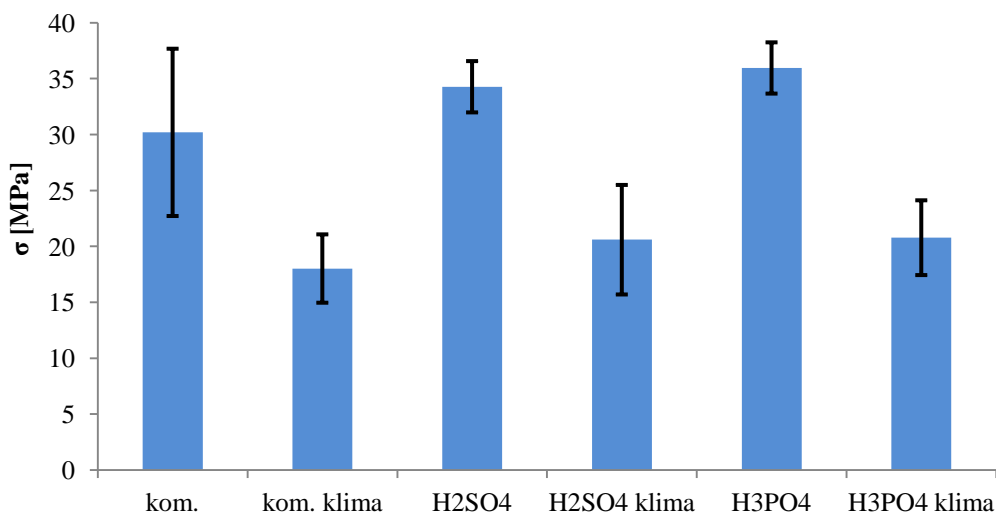
Tab. 11: Výsledky smykových pevností referenčních vzorků materiálu AlMgSi lepených spojů pro lepidlo Redux 609

Typ předúpravy	σ (max)	Δl (max)	průměrné hodnoty	Odchylky 2σ
	MPa	mm		
komerční prostředek-ref-1	33,8	2,9	napětí [MPa]	σ [MPa]
komerční prostředek-ref-2	33,3	2,8	30,2	7,5
komerční prostředek-ref-3	30,5	2,8	prodloužení [mm]	Δl [mm]
komerční prostředek-ref-4	24,6	2,3	2,7	0,5
komerční prostředek-ref-5	28,8	2,6		
kys. sírová-ref-1	35,3	3,1	napětí [MPa]	σ [MPa]
kys. sírová-ref-2	34,4	3,0	34,3	2,3
kys. sírová-ref-3	33,6	3,0	prodloužení [mm]	Δl [mm]
kys. sírová-ref-4	35,4	3,1	3,0	0,3
kys. sírová-ref-5	32,7	2,7		
kys. fosforečná-ref-1	35,9	3,1	napětí [MPa]	σ [MPa]
kys. fosforečná-ref-2	34,4	3,0	36,0	2,3
kys. fosforečná-ref-3	35,4	3,0	prodloužení [mm]	Δl [mm]
kys. fosforečná-ref-4	36,8	3,2	3,1	0,3
kys. fosforečná-ref-5	37,3	3,3		

Z tab. 11 je patrné, že nejvyšší průměrné hodnoty smykové pevnosti dosáhly vzorky připravené metodou založenou na bázi kyseliny trihydrogenfosforečné (36 MPa) před metodou na bázi kyseliny sírové (34,3 MPa) a před komerčním prostředkem (30,2 MPa). Co se týká stability procesu, tak dopadla metoda kyseliny trihydrogenfosforečné srovnatelně s metodou kyseliny sírové, jejichž odchylka (2,3 MPa) činila přibližně třetinu hodnoty odchylky komerčně používané metody (7,5 MPa).

Tab. 12: Výsledky smykových pevností spojů lepených lepidlem Redux 609 pro vzorky po dvoutýdenní klimatické zátěži

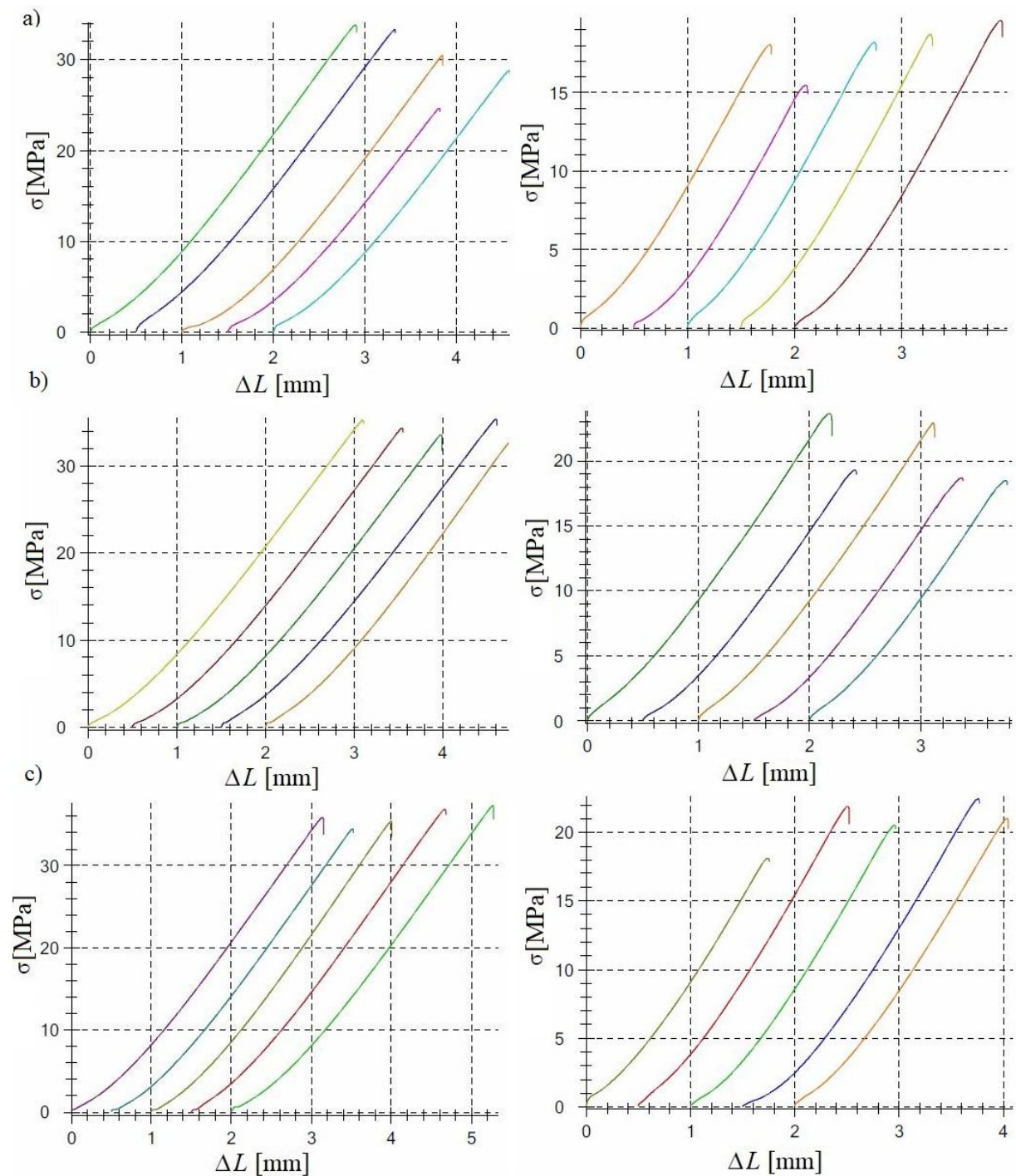
Typ předúpravy	σ (max)	Δl (max)	průměrné hodnoty	Odchylky 2σ
	MPa	mm		
komerční prostředek-cata2W-1	18,1	1,8	napětí [MPa]	σ [MPa]
komerční prostředek-cata2W-2	15,5	1,6	18,0	3,1
komerční prostředek-cata2W-3	18,2	1,7	prodloužení [mm]	Δl [mm]
komerční prostředek-cata2W-4	18,7	1,8	1,8	0,2
komerční prostředek-cata2W-5	19,6	1,9		
kys. sírová-cata2W-1	23,6	2,2	napětí [MPa]	σ [MPa]
kys. sírová-cata2W-2	19,3	1,9	20,6	4,9
kys. sírová-cata2W-3	22,9	2,1	prodloužení [mm]	Δl [mm]
kys. sírová-cata2W-4	18,7	1,9	2,0	0,3
kys. sírová-cata2W-5	18,5	1,8		
kys. fosforečná-cata2W-1	18,1	1,7	napětí [MPa]	σ [MPa]
kys. fosforečná-cata2W-2	21,9	2,0	20,8	3,3
kys. fosforečná-cata2W-3	20,5	2,0	prodloužení [mm]	Δl [mm]
kys. fosforečná-cata2W-4	22,4	2,3	2	0,4
kys. fosforečná-cata2W-5	21,0	2,0		



Obr. 49: Graf výsledných smykových pevností v závislosti na zvolené předúpravě pro lepené spoje materiálu AlMgSi lepené lepidlem Redux 609

Z výsledků uvedených v tab. 12 a grafu na obr. 49 je patrné, že stejně jako u slitiny AlMg3, došlo i v případě slitiny AlMgSi k výraznému poklesu smykového napětí po klimatické zátěži u všech metod předúpravy vlivem koroze substrátu. Dle naměřených výsledků se dá říci, že obě optimalizované metody dokázaly předčít komerční prostředek,

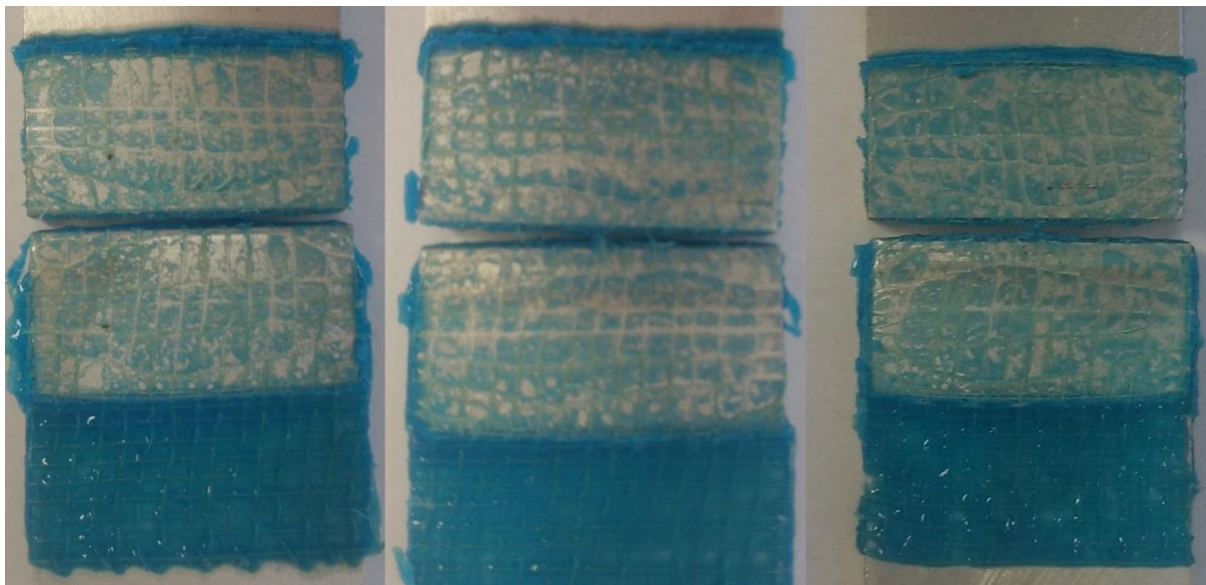
příčemž naměřená smyková napětí byla pro metodu na bázi kyseliny sírové 20,6 MPa a 20,78 pro metodu na bázi kyseliny trihydrogenfosforečné. Komerční prostředek dosáhl průměrné hodnoty smykového napětí 18,02 MPa.



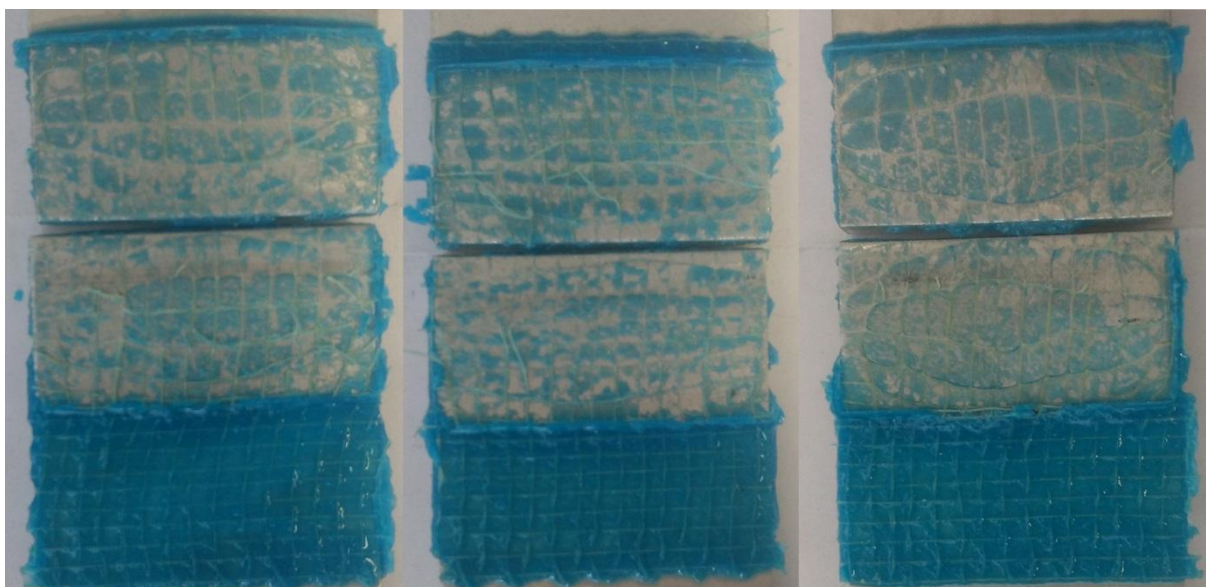
Obr. 50: Tahové křivky lepených spojů pro komerční předúpravu (a), předúpravu na bázi kys. sírové (b) a kyseliny trihydrogenfosforečné (c). V levé části je referenční stav a v pravé stav po zátěži klimakomorou (lepidlo Redux 609)

Na základě vizuálního porovnání detailu roztržených lepených spojů (viz obr. 51 a 52) nebyl pozorován žádný rozdíl mezi použitými metodami. Ve všech případech došlo stejně

jako u lepených spojů slitiny AlMg3 k porušení uvnitř lepidla, převládala tedy kohezní porucha lomu.



Obr. 51: Detail referenčních spojů lepených lepidlem Redux 609. Zleva komerční předúprava, metoda kys. sírové a metoda kyseliny trihydrogenfosforečné

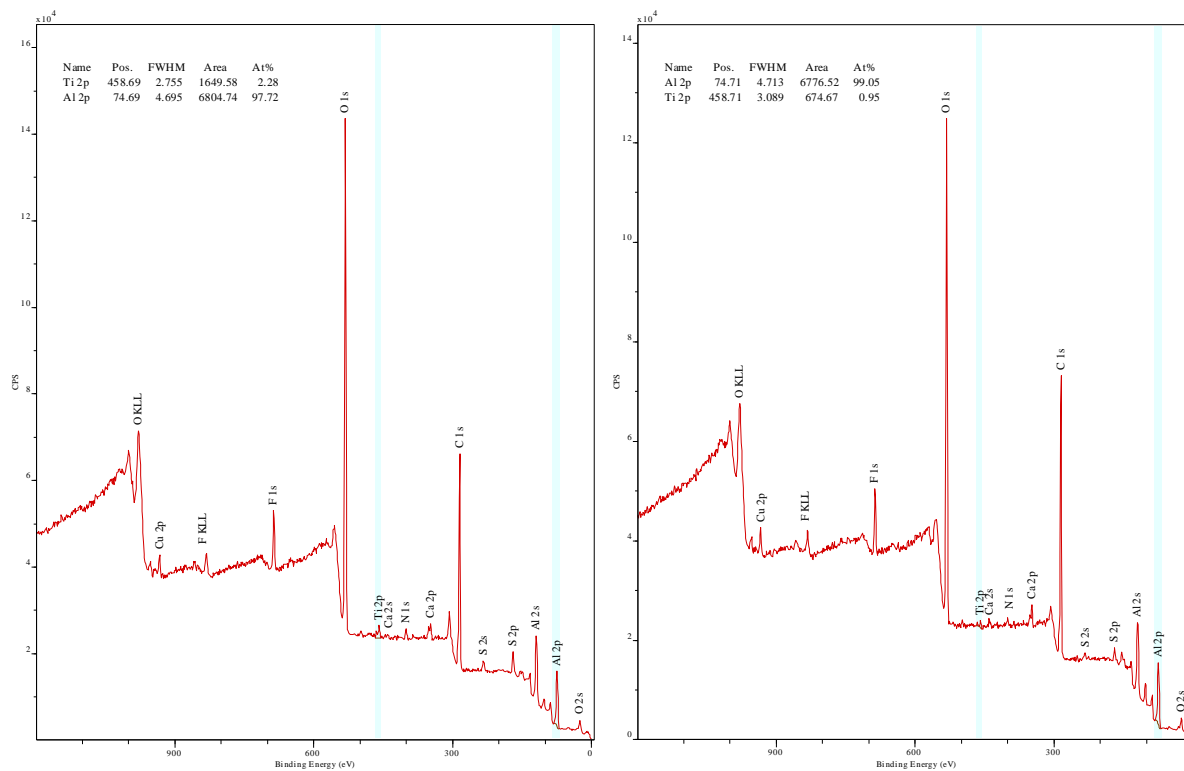


Obr. 52: Detail spojů lepených lepidlem Redux 609 po dvoutýdenní zátěži v klimakomoře. Zleva komerční předúprava, metoda kys. sírové a metoda kyseliny trihydrogenfosforečné

Stejně jako u slitiny AlMg3 je dle získaných výsledků možné komerční prostředek nahradit oběma optimalizovanými metodami, přičemž při rozhodování se jen podle naměřeného smykového napětí a při zanedbání odchylky by se jako nejlepší volba jevila metoda kyseliny trihydrogenfosforečné.

5.3 Charakterizace povrchu pomocí metody XPS

Vzorky 1 a 2, které byly předupraveny komerční metodou byly testovány metodou XPS na přítomnost titanu, který by měl dle výrobce tvořit na povrchu vzorků keramický konverzní povlak, jenž by měl mít zásadní vliv na lepení. Metoda EDS u SEM přítomnost titanu ve vzorcích neprokázala, proto se předpokládalo, že se titan na povrchu nenachází. Na obr. 53 je možné pozorovat XPS spektra pro oba sledované vzorky.



Obr. 53: XPS spektra vzorků č. 1 (vlevo) a 2, předupravených pomocí komerčního prostředku

Pomocí XPS analýzy byl titan na povrchu vzorků č. 1 a 2 nalezen. Jeho množství bylo tak malé, že není možné mu přiřadit větší vliv na proces předúpravy vzorků pro lepení. Při porovnání množství titanu na povrchu obou vzorků bylo zjištěno, že na povrchu vzorku č. 1 bylo přítomno větší množství titanu než na vzorku č. 2, jenž byl v lázni delší dobu. Je to způsobeno tím, že vzorek č. 2 je odleptán více do hloubky a titan, který se vyskytuje po minutě na povrchu vzorku, je při delší době ponoru odleptán.

5.4 Finanční rozvaha

Měsíční spotřeba komerčního přípravku ve firmě IFE je přibližně 12 l, což při dávkování 1,5 obj. % odpovídá 800 l předupravovací lázně. Dle smlouvy s dodavatelem, je cena tohoto přípravku 112 Kč/kg. Při hustotě přípravku 1,333 kg/l je tedy cena za 12 l přípravku 1 792 Kč. Cena za rok pak činí přibližně 21 504 Kč.

Na optimalizovaný prostředek na bázi kyseliny sírové a kyseliny fluorovodíkové by při 800 l lázně bylo nutné použít 4,44 l 96 % kyseliny sírové a 0,6 l 49–51 % kyseliny fluorovodíkové. Při ceně kyseliny sírové 85 Kč/l a ceně kyseliny fluorovodíkové 230 Kč/l by se výsledná částka za měsíc vyšplhala na přibližně 515 Kč [30]. Za rok by to pak bylo 6 184 Kč.

Na prostředek na bázi kyseliny fosforečné a fluorovodíkové by při 800 l lázně bylo třeba použít 5,424 l kyseliny fosforečné 85 % a 0,6 l kyseliny fluorovodíkové 49–51 %. Cena kyseliny fosforečné je 158 Kč/l. Cena kyseliny fluorovodíkové je uvedena v předchozím odstavci. Výsledná částka za měsíc používání tohoto prostředku pak vychází na přibližně 995 Kč. Roční spotřeba činí 11 940 Kč.

Tab. 13: Porovnání cen komerčního prostředku a směsí připravených v laboratoři

	komerční prostředek	H ₂ SO ₄	HF	H ₃ PO ₄	HF
měsíční spotřeba (l)	12	4,44	0,6	5,424	0,6
cena za 1 l (Kč)	149	85	230	158	230
cena za 1 měsíc (Kč)	1792	377	138	857	138
cena za 1 měsíc celkem (Kč)	1792	515		995	
cena za rok (Kč)	21504	6185		11940	

Při porovnání uvedených metod předúpravy, vychází dle tab. 13 nejlevněji směs na bázi kyseliny sírové s přidavkem kyseliny fluorovodíkové při ceně 6 185 Kč/rok. Na pomyslné druhé příčce by byl prostředek na bázi kyseliny fosforečné s přidavkem kyseliny fluorovodíkové při téměř dvojnásobné ceně 11 940 Kč/rok. Nejdražší je pak komerční přípravek při více než trojnásobné ceně 21 504 Kč/rok. U připravených směsí je však počítáno s maloobchodními cenami, zatímco u komerčního prostředku je cena podstatně snížena díky smlouvě mezi firmou IFE a dodavatelem tohoto prostředku. Dá se tedy předpokládat, že při dlouhodobém odběru chemikálií by bylo možné ceny jednotlivých chemikálií zredukovat až o desítky procent. V takovém případě by byl cenový rozdíl mezi připravenými chemikáliemi a komerčním prostředkem mnohem větší.

Na druhou stranu však je nutné vzít v úvahu, že komerční prostředek je už ve finálním stavu, zatímco mnou navržené prostředky by se musely pravidelně připravovat. V takovém případě by bylo nutné připočítat k ceně i práci chemika, který by prostředek předchystal. V případě, že by se prostředek připravoval jednou až dvakrát měsíčně, tak by práce chemika na namíchání tohoto prostředku vyšla přibližně na 1 hod respektive 2 hod. V tomto případě by bylo nutné domluvit na tuto práci externistu nebo ji přidělit některému ze zaměstnanců s patřičným oprávněním k zacházení s chemickými látkami. Využití takového zaměstnance by neměl být problém, protože i k práci s komerčním prostředkem je potřeba kvalifikované

osoby, která dokáže zvládnout metodu titrace a následně vypočítat a dolít potřebné množství komerčního prostředku. Odhadovaná cena práce chemika při přípravě prostředku je tedy při sazbě 200 Kč/hod 200–400 Kč měsíčně.

Co se týká nákladů na likvidaci nebezpečných látek, tak největším problémem je kyselina fluorovodíková. Z tohoto pohledu by však vůči komerčnímu prostředku nenastala žádná změna, protože komerční prostředek kyselinu fluorovodíkovou obsahuje také.

6. ZÁVĚRY

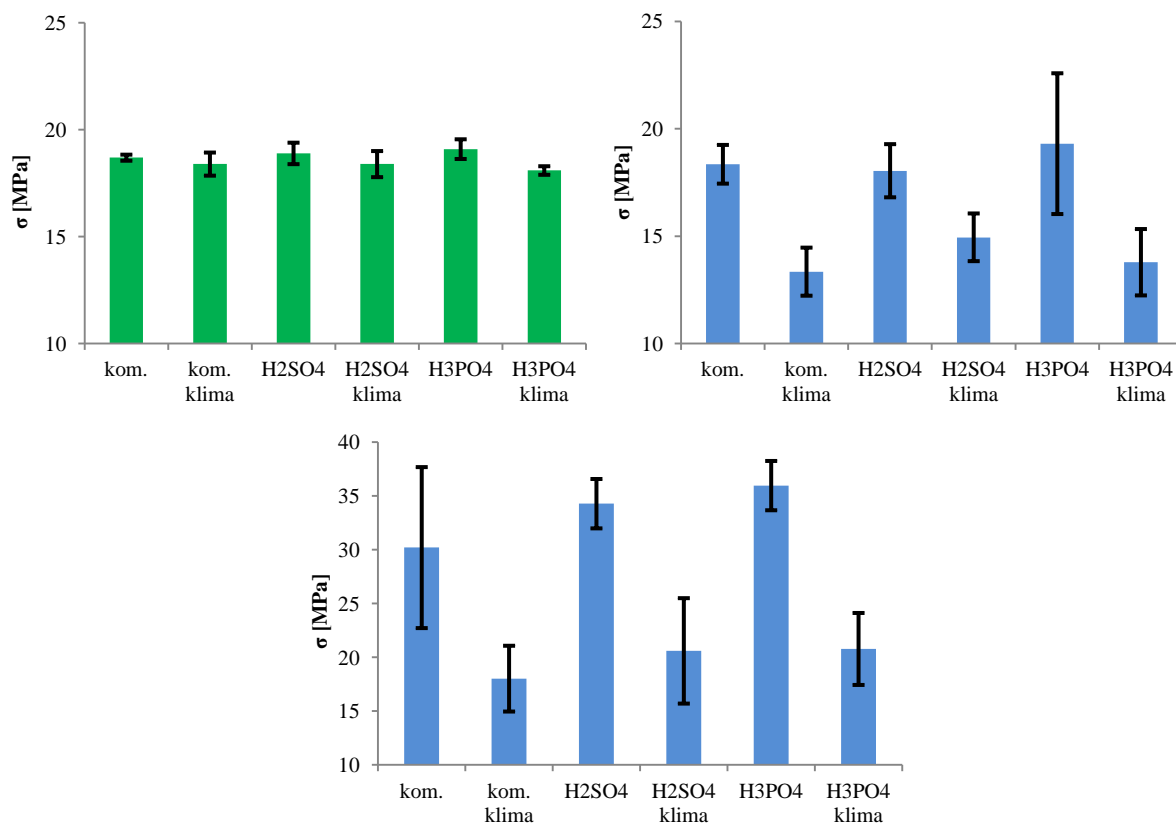
Na základě pozorování povrchu rastrovacím elektronovým mikroskopem s EDS, vyhodnocení tahových křivek připravených lepených spojů a vyhodnocení XPS spekter bylo dosaženo následujících závěrů.

Pomocí vyhodnocení XPS spekter a na základě pozorování povrchu vzorků metodou SEM bylo zjištěno, že účinnost komerčního prostředku nespočívá ve vzniku pasivační vrstvy na bázi titanu, kterou udává výrobce, ale v naleptání povrchu, které způsobí oxidaci a nárůst měrného povrchu, jež je příčinou lepší adheze.

Na základě pozorování rastrovacím elektronovým mikroskopem s EDS bylo prokázáno, že je možné připravit náhradu komerčního prostředku jednoduššího složení a to buď pomocí 0,1 M kyseliny sírové s přídavkem 0,75 ml/l kyseliny fluorovodíkové nebo 0,2 M kyseliny trihydrogenfosforečné s přídavkem 0,75 ml/l kyseliny fluorovodíkové (49–51 %).

Pomocí tahových zkoušek lepených spojů bylo dokázáno, že obě připravené metody předúpravy jsou přinejmenším srovnatelné s komerčním produktem, viz obr. 54.

Dle porovnání ceny připravených metod předúpravy vůči komerčnímu prostředku bylo zjištěno, že připravená metoda na bázi kyseliny sírové odpovídá přibližně 29 % ceny komerčního prostředku. V případě metody na bázi kyseliny trihydrogenfosforečné odpovídá cena přibližně 56 % ceny komerčního produktu.



Obr. 54: Porovnání výsledků tahových zkoušek pro lepidlo Acralock a Redux 609 na hliníkové slitině AlMg3 (horní grafy) a lepidla Redux 609 na AlMgSi (spodní graf)

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MICHNA, Štefan et al. *Encyklopedie hliníku*. Děčín: Alcan Děčín Extrusions, 2005. ISBN 80-890-4188-4.
- [2] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0600-1.
- [3] WASSERBAUER, Jaromír, Jakub TKACZ a Matěj BŘEZINA. *Praktikum z kovových materiálů: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod pro charakterizaci kovových materiálů - oceli, mosazi, hliníkových a jiných slitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. ISBN 978-80-214-5463-7.
- [4] PTÁČEK, Luděk, 2001. *Nauka o materiálu I*. Brno: CERM. ISBN 80-720-4193-2.
- [5] PTÁČEK, Luděk, c1999. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM. ISBN 80-720-4130-4.
- [6] EN AW-5754 H114 (AlMg3 W19), EN AW-5754 H12/H22 (AlMg3 F22/G22). *Alunet* [online]. [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: <http://www.alunet.cz/ENAW-5754>.
- [7] 5754 (AW-AlMg3). *Euralliage* [online]. [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: http://www.euralliage.com/5754_english.htm.
- [8] EN AW-6060 T6 (AlMgSi0,5 F22). *Alunet* [online]. [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: <http://www.alunet.cz/ENAW-6060>.
- [9] Aluminium alloy EN-AW 6060. *Aluminco* [online]. [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: http://www.aluminco.com/media/155961/ALUMINIUM-ALLOY-EN-AW-6060-MATERIAL-DATA-SHEET_ALUMINCO.pdf.
- [10] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [11] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠÍŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0579-X.
- [12] Volná povrchová energie. *IS MUNI* [online]. [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/jaro2015/F8542/um/Volna_povrchova_energie_modely_ucebni_material.pdf
- [13] Testovací fixy a inkousty pro určení povrchového napětí [Online]. Retrieved April 08, 2018, from https://www.gamin.cz/fileadmin/user_upload/Testovaci_fixy_a_inkousty.pdf.
- [14] PRŮŠEK, Jaroslav, 1985. *Hodnocení jakosti a účinnosti protikoročních ochranných strojírenských výrobků*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury.
- [15] ZOUBEK, Michal, Andreas KOPŘIVA a Petr CHÁBERA. Efektivní způsob volby odmašťovacího prostředku. *MM Průmyslové spektrum* [online]. Praha, 2015 [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/efektivni-zpusob-volby-odmastovaciho-prostredku.html>
- [16] TULKA, Jaromír. *Povrchové úpravy materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2005. ISBN 80-214-3062-1.

- [17] TKACZ, Jakub. Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku. Brno, 2013, 222 s. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [18] Examples of a Pourbaix Diagram. *DoITPoMS* [online]. [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/pourbaix/pourbaix_example.php.
- [19] MITTAL, K. L., 2015. *Progress in adhesion and adhesives*. Hoboken, New Jersey: Scrivener Publishing-Wiley. ISBN 978-111-9162-193.
- [20] DUCHÁČEK, Vratislav, 2006. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 80-708-0617-6.
- [21] VŮJTEK, Milan, Roman KUBÍNEK a Miroslav MAŠLÁŇ. *Nanoskopie*. V Olomouci: Univerzita Palackého, 2012. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [22] ČECHAL, J. a T. ŠIKOLA, Metoda XPS v Laboratoři povrchů a tenkých vrstev ÚFI. *NANO[STUDIJNÍ] MATERIÁLY* [online]. Brno [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/608/mod_resource/content/1/XPS.pdf
- [23] OSTEN, Miloš a Josef MLEZIVA, 1996. *Práce s lepidly a tmely*. Praha: Grada. ISBN 80-716-9338-3.
- [24] BOUTAR, Yasmina, Sami NAÏMI, Salah MEZLINI a Moez Ben Sik ALI, 2016. Effect of surface treatment on the shear strength of aluminium adhesive single-lap joints for automotive applications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. (67), 38-43. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2015.12.023. ISSN 01437496. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749615002262>.
- [25] SALEEMA, N., D.K. SARKAR, R.W. PAYNTER, D. GALLANT a M. ESKANDARIAN, 2012. A simple surface treatment and characterization of AA 6061 aluminum alloy surface for adhesive bonding applications. *Applied Surface Science*. (261), 742-748. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.08.091. ISSN 01694332. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433212014699>.
- [26] PROLONGO, S.G. a A. UREÑA, 2009. Effect of surface pre-treatment on the adhesive strength of epoxy–aluminium joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. **29**(1), 23-31. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2008.01.001. ISSN 01437496. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749608000146>.
- [27] PEREIRA, A.M., J.M. FERREIRA, F.V. ANTUNES a P.J. BÁRTOLO, 2010. Analysis of manufacturing parameters on the shear strength of aluminium adhesive single-lap joints. *Journal of Materials Processing Technology*. **210**(4), 610-617. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2009.11.006. ISSN 09240136. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013609004051>.
- [28] ZHENG, Rui, Jian-ping LIN, Pei-Chung WANG a Yong-Rong WU, 2015. Effect of hot-humid exposure on static strength of adhesive-bonded aluminum alloys. *Defence Technology*. **11**(3), 220-228. DOI: 10.1016/j.dt.2015.01.005. ISSN 22149147. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214914715000185>.

[29] PILGAARD, Michael, 2016. Silicon. *Michael Pilgaard's Table of the Elements* [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: <https://pilgaardelements.com/Silicon/Reactions.htm>.

[30] Kyselina sírová. *Lach-Ner* [online]. [cit. 2018-03-31]. Dostupné z: <http://www.lach-ner.com/kyselina-sirova-96-chemc-5000-ml/d-71126/>.