



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PROTIKOROZNÍ OCHRANA HOŘČÍKOVÝCH SLITIN ZE10 A ZE41 POMOCÍ FLUORIDOVÝCH KONVERZNÍCH POVLAKŮ

CORROSION PROTECTION OF ZE10 AND ZE41 MAGNESIUM ALLOYS WITH
FLUORIDE CONVERSION COATINGS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lukáš Matějka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Stanislava Fintová, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1182/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Lukáš Matějka**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů Studijní obor:
Chemie, technologie a vlastnosti materiálů Vedoucí práce: **Ing. Stanislava
Fintová, Ph.D.** Akademický rok: 2017/18

1 Název diplomové práce:

Protikorozní ochrana hořčíkových slitin ZE10 a ZE41 pomocí fluoridových konverzních povlaků

2 Zadání diplomové práce:

Hlavním cílem práce je zvýšení korozní odolnosti zkoumaných hořčíkových slitin pomocí fluoridových konverzních povlaků. Během řešení diplomové práce bude stanoven vliv podmínek přípravy konverzních povlaků na zvýšení korozní odolnosti hořčíkových slitin ZE10 a ZE41. Bude stanoven vliv mikrostruktury povlakovaných hořčíkových slitin na tvorbu povlaku a budou navrženy vhodné parametry tvorby fluoridových konverzních povlaků na protikorozní ochranu hořčíkových slitin ZE10 a ZE41.

3 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. Lukáš Matějka student(k)

Ing. Stanislava Fintová, Ph.D. vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. vedoucí
ústavu

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D. děkan

V Brně dne 31.1.2018

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá přípravou fluoridových konverzních povlaků a hodnocením elektrochemických korozních charakteristik hořčíkových slitin ZE10 a ZE41 v SBF roztoku. Hlavním cílem práce je zvýšení korozní odolnosti zkoumaných hořčíkových slitin pomocí fluoridových konverzních povlaků. Bude zkoumán vliv podmínek přípravy konverzních povlaků na jejich morfologii a zvýšení korozní odolnosti povlakovaných slitin. Elektrochemické korozní charakteristiky hořčíkových slitin s konverzními povlaky budou hodnoceny pomocí potenciodynamických zkoušek a elektrochemické impedanční spektroskopie.

KLÍČOVÁ SLOVA

ZE10; ZE41; fluoridový konverzní povlak; koroze; elektrochemická impedanční spektroskopie; potenciodynamická zkouška

ABSTRACT

The diploma thesis deals with preparation of fluoride conversion coatings and evaluation of electrochemical corrosion characteristics of magnesium alloys ZE10 and ZE41 in SBF solution. The main aim of the work is to increase the corrosion resistance of the investigated magnesium alloys using fluoride conversion coatings. The influence of the conditions of the preparation of the conversion coatings on their morphology and the corrosion resistance of the coated alloys will be studied. The electrochemical corrosion characteristics of the magnesium alloys with conversion coatings will be evaluated by potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy.

KEYWORDS

ZE10; ZE41; fluoride conversion coating; corrosion; electrochemical impedance spectroscopy; potentiodynamic test

MATĚJKA, L. *Protikorozi ochrana hořčíkových slitin ZE10 a ZE41 pomocí fluoridových konverzních povlaků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 100 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Stanislava Fintová, Ph.D.

Prohlášení

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

.....

podpis diplomanta

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucí Ing. Stanislavě Fintové, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a cenné rady. Dále děkují Ing Drábikové za její obětavost, bezúnavné nasazení a pomoc. Také bych rád poděkoval Ing. Jozefu Mindovi a Ing. Martinu Buchtíkovi za jejich rady a ochotu.

OBSAH

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Hořčík	8
2.2	Hořčíkové slitiny	8
2.3	Slitiny systému Mg-Zn-Zr-REE	10
2.4	Koroze kovů	13
2.4.1	Chemická koroze	13
2.4.2	Elektrochemická koroze	15
2.4.3	Mechanismus korozních reakcí	19
2.4.4	Druhy korozního napadení	21
2.4.5	Koroze hořčíku	23
2.4.6	Metody studia korozního chování	25
2.4.7	Potenciodynamická zkouška	26
2.4.8	Elektrochemická impedanční spektroskopie	29
2.5	Technologie protikorozní ochrany	34
2.5.1	Konverzní povlaky	34
3	Cíl práce	37
4	Experimentální část	37
4.1	Použité chemikálie	37
4.2	Popis použitého materiálu	38
4.3	Postupy	40
4.3.1	Příprava vzorků	40
4.3.2	Metalografická analýza	40
4.3.3	Příprava povlaků	40
4.3.4	Potenciodynamická zkouška	41
4.3.5	Ponorové zkoušky	41
4.3.6	Elektrochemická impedanční spektroskopie	41
4.3.7	Hodnocení morfologie, chemického složení a tloušťky povlaků	41
4.4	Výsledky	42
4.4.1	Nárůst velikosti zrn žíháním	42
4.4.2	Výsledky potenciodynamických zkoušek	45
4.4.3	Výsledky ponorových zkoušek	47
4.4.4	Výsledky elektrochemické impedanční spektroskopie	54
4.4.5	Výsledky hodnocení povrchu, složení a tloušťky povlaků	59
5	Diskuze	68

6	Závěr.....	72
7	Seznam zkratek	73
8	Bibliografie.....	75
9	Příloha	81

1 Úvod

Hořčíkové slitiny jsou konstrukčním materiálem s nejnižší hustotou a s dobrou specifikou pevností. Tyto materiály jsou perspektivní např. pro automobilový průmysl ve snaze o snížení emisí a spotřeby paliva výměnnou ocelových, litinových a hliníkových dílů za hořčíkové [1].

Hořčíkové slitiny nacházejí využití i v medicíně a to ve formě biodegradabilních implantátů. Hořčík je přítomný ve velkém množství v lidském organismu a je nezbytný pro jeho funkci. Běžná denní dávka Mg pro dospělého člověka činí 300 – 400 mg. Nadbytek kationtů hořčíku je bezpečně odbourán a vyloučen. Přítomnost hořčíku podporuje růst kostí a zvyšuje jejich pevnost. Hořčíkové slitiny mají navíc porovnatelnou hustotu a modul pružnosti s kostmi na rozdíl od v medicíně běžně využívaných titanových slitin [2, 3].

Jedním z hlavních nedostatků hořčíkových slitin je jejich malá korozní odolnost a to nejen v prostředích obsahující chloridy, ale i v tělních tekutinách jako je krev nebo plasma. Rychlá koroze hořčíkových slitin v tkáni vede k zvýšení pH, což může způsobit nekrózu tkáně, a vést k velkému vývoji vodíku, který může způsobit zánět. Z těchto důvodů je pro využití těchto materiálů pro implantáty nezbytné zvýšit jejich korozní odolnost [4].

Jedním z hlavních způsobů zvýšení korozní odolnosti kovových materiálů je vytvořením ochranné vrstvy na jejich povrchu. Běžně používanou povrchovou úpravou kovových materiálů pro medicínské aplikace je kalcium fosfátový povlak, který prokazatelně zvyšuje cytokompatibilitu hořčíkových slitin. Jedním z nových postupů pro zvýšení korozní odolnosti hořčíkových slitin je vytvoření fluoridového povlaku. Fluorid hořečnatý, kterým je tento druh povlaku tvořen, má nízkou cytotoxicitu a je bioaktivní. Tento povlak značně zvyšuje korozní odolnost a zvyšuje biokompatibilitu hořčíkových slitin, což bylo potvrzeno výsledky in vivo testů. Tato povrchová úprava se tak jeví jako perspektivní pro využití hořčíkových slitin v medicíně [5, 6].

Diplomová práce se právě proto zabývá přípravou fluoridových povlaků na hořčíkových slitinách a studiem korozního chování povlakovaných slitin s cílem optimalizovat podmínky jejich přípravy.

2 Teoretická část

2.1 Hořčík

Hořčík je prvek druhé skupiny periodické tabulky prvků a osmý nejběžnější prvek v zemské kůře. Je to stříbrně lesklý kov nízké hustoty ($1,74 \text{ g/cm}^3$) a teplotou tání $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Krystalografická soustava hořčíku je hexagonální nejtěsnější uspořádání (HCP) s omezenou tvářitelností za studena. Hořčík je velice náchylný ke korozi, o čemž vypovídá i jeho standartní elektrodový potenciál o hodnotě $-2,372 \text{ V}$.

V přírodě se hořčík nejčastěji vyskytuje ve formě uhličitanů a to dolomitu ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) a magnezitu (MgCO_3). Dále je obsažen ve značné míře v mořské vodě ve formě chloridu hořečnatého (MgCl_2), z které se elektrolýzou vyrábí [7, 8].

V biologických systémech je hořčík součástí mnohých kofaktorů enzymů a jiných funkčních proteinů (např. Chlorofyl). V lidském těle je dále obsažen hlavně v kostech nebo měkkých tkáních a je nezbytný pro mnohé biochemické procesy. Díky tomu, že je hořčík běžný v organismech a díky svým mechanickým vlastnostem, které se blíží mechanickým vlastnostem kostí, jsou hořčík a jeho slitiny předmětem studií využití jakožto biodegradabilních materiálů s nízkou toxicitou.

Využití čistého hořčíku v průmyslu je velice limitované. Využívá se buď jako legující prvek nebo ve formě slitin, kde tvoří majoritní prvek. Slitiny hořčíku jsou ceněny pro svoji nízkou hustotu a relativně dobré mechanické vlastnosti [7 – 11].

2.2 Hořčíkové slitiny

Hořčík je ceněný pro svůj dobrý poměr mezi pevností a hustotou. Pro zvýšení korozní odolnosti bylo vyvinuto velké množství slitin, s různými legujícími prvky, které zlepšují i mechanické vlastnosti hořčíku. [12, 13]

Pro hořčíkové slitiny se běžně používá značení American Society for Testing and Materials (ASTM). Toto značení se skládá ze tří částí. První část se skládá z abecedního obsahově sestupného označení dvou legujících prvků s největším obsahem. Druhá část je složena ze zaokrouhlených hmotnostních procent vyjadřující obsah těchto dvou prvků ve slitině. Třetí část abecedně rozlišuje slitiny se stejným složením dvou legujících prvků s nevyšším obsahem. Například slitina AZ31B obsahuje okolo 3 % hliníku, okolo 1 % zinku a písmeno B poukazuje na to, že to byla druhá slitina registrovaná s tímto označením. Značení ostatních prvků je uvedeno v tabulce 1 [12, 13].

Tabulka 1 Značení legujících prvků hořčíkových slitin [13]

Značení	Prvek	Značení	Prvek
A	Hliník	N	Nikl
B	Bismut	P	Olovo
C	Měď	Q	Stříbro
D	Kadmium	R	Chrom
E	Prvky vzácných zemin	S	Křemík
F	Železo	T	Cín
H	Thorium	W	Yttrium
K	Zirkonium	Y	Antimon
L	Lithium	Z	Zinek
M	Mangan		

Hořčíkové slitiny nalézají značné využití např. v automobilovém a leteckém průmyslu, díky čemuž byl vliv legujících prvků na mechanické a korozní vlastnosti hořčíkových slitin důkladně prozkoumán. Předmětem mnoha studií je využití těchto slitin jako biodegradabilních, a to v medicíně. Hlavní překážkou použití některých slitin v medicíně je toxicita některých legujících prvků. Vliv konkrétních prvků na mechanické a korozní vlastnosti hořčíkových slitin je uveden v tabulce 2 [12 – 16].

Dalšími způsoby zlepšení mechanických vlastností hořčíkových slitin jsou tepelné vytvrzení a mechanické zpracování [12 – 14].

Tabulka 2 Vliv legujících prvků na mechanické a korozní vlastnosti Mg slitin [12 – 16]

Al	Jeden z nejpoužívanějších prvků, hliník, zvyšuje pevnost v tahu a tvrdost, a to hlavně zjemněním mikrostruktury a vyloučením intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$, která je stabilní do 120 °C. I přes rozpustnost hliníku v Mg maximálně 12,7 hm. % bylo pozorováno zjemnění mikrostruktury jen do přídatku 5 hm. % Al. Při styku s korozním prostředím se fáze $Mg_{17}Al_{12}$ pasivuje, avšak v důsledku rozdílného elektrodového potenciálu od tuhého roztoku dochází ke vzniku mikročlánku, kde intermetalická fáze figuruje jako katoda, což urychluje korozi tuhého roztoku.
Be	Tento prvek se používá jen ve velmi malých množstvích a jeho hlavní rolí je snížit oxidaci taveniny na vzduchu a zvýšení teploty vznícení taveniny. Dále tvoří stabilní fáze s železem, které jsou v hořčíkových slitinách nežádoucí.
Ca	Vápník má velké využití jako levná náhražka hliníku, která zlepšuje creepovou odolnost. I obsahem pod 1 hm. % výrazně zjemňuje mikrostrukturu, čímž výrazně zvyšuje tvrdost materiálu. Avšak intermetalická fáze Mg_2Ca , která se v těchto slitinách tvoří, je křehká, čímž snižuje tažnost slitin. Dále tato fáze vytváří s tuhým roztokem mikročlánek, čímž zhoršuje korozní odolnost, a proto je optimální obsah $Ca \leq 1$ hm. %.
Li	Přídavek lithia snižuje hustotu a zvyšuje tažnost, ale snižuje pevnost Mg slitin. Korozní odolnost slitin se zvyšuje jen do 9 hm. % Li, další přídatky lithia korozní odolnost rapidně zhoršují.
Mn	Jeden z nejběžnějších legujících prvků, avšak používá se hlavně v systémech s dalšími prvky (hlavně s hliníkem). Mangan zvyšuje pevnost v tahu a snižuje rozpustnost železa v Mg. Přídavek manganu do 0,4 hm. % značně zjemňuje mikrostrukturu a do 1 hm. % zvyšuje korozní odolnost čistého hořčíku. Obsah manganu nad 1 hm. % v Mg slitinách způsobuje vyloučení stabilních intermetalických fází s ostatními legujícími prvky (např. $MnAl_x$ atd.), které vytváří s tuhým roztokem Mg mikročlánek, čímž značně zhoršují korozní odolnost slitin.
Zn	Tvoří s železem a niklem stabilní intermetalické fáze. Přídavek zinku zjemňuje mikrostrukturu a zvyšuje pevnost. Přídavek nad 5 hm. % způsobuje vyloučení intermetalických fází, které zhoršují korozní odolnost vytvořením mikročlánku.
Zr	I přes nízkou mísitelnost s hořčíkem razantně zjemňuje mikrostrukturu nukleací zrn. Zvyšuje pevnost v tahu a samo o sobě má velice dobrou korozní odolnost. V korozním prostředí vytváří na povrchu zrn vrstvu pasivační oxyhydroxidů Mg a Zr. Zirkonium tvoří velice stabilní sloučeniny s hliníkem, křemíkem a manganem, proto se nesmí přidávat do Mg slitin s těmito legurami.
REE	Všechny prvky vzácných zemin tvoří s Mg stabilní fáze, které zjemňují mikrostrukturu, zvyšují pevnost za zvýšené teploty a creepovou odolnost slitin. Nejčastěji se používá směs těchto prvků a to hlavně Cer, Yttrium a Neodym. Cer tvoří stabilní intermetalika na hranicích zrn, čímž tvoří bariéru, kterou zvyšují korozní odolnost Mg slitin. Kromě těchto tří prvků se používá v průmyslu celá řada dalších a jejich vliv na vlastnosti jednotlivých systému je předmětem rozsáhlého výzkumu.

I přes pozitivní vliv legujících prvků na mechanické a korozní vlastnosti Mg slitin je pro jejich využití v medicíně stěžejní biokompatibilita. Prvky obsažené v Mg slitinách pro medicínské aplikace by měli být odbouratelné biologickými procesy, měli by tvořit rozpustné korozní produkty a měli by mít nízkou cytotoxicitu. V tomto ohledu byly hořčík a běžně používané legující prvky rozděleny do několika kategorií.

Bioaktivní prvky, které jsou běžně zastoupeny v lidském organismu a jsou škodlivé jen ve vysokých koncentracích. Biokompatibilní prvky, které při dostatečně malé koncentraci nevykazují toxicitu. Esenciální stopové prvky, které jsou nezbytné pro správnou funkci lidského organismu, avšak pro stanovení jejich koncentračních limitů je nutný další výzkum. Potenciálně biokompatibilní prvky, u kterých nebyla biokompatibilita vyvrácena ani potvrzena a nebyly stanoveny jasné koncentrační limity. Nevhodné prvky, které jsou toxické i při nízkých koncentracích. Podrobné rozdělení prvků do těchto kategorií je uvedeno v tabulce 3 [16].

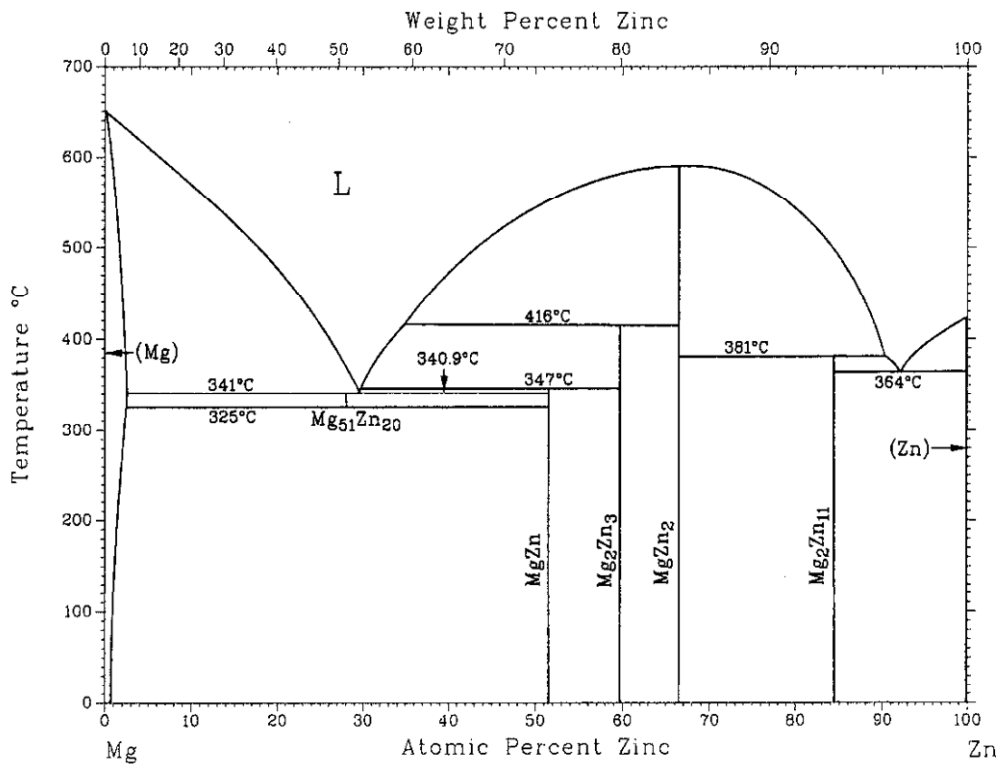
Tabulka 3 Rozdělení prvků obsažených v Mg slitinách podle jejich chování v lidském organismu [16]

Bioaktivní	Ca, St
Biokompatibilní	Zr, Mg
Esenciální stopové prvky	Mn, Zn
Potenciálně biokompatibilní	Y, Gd, Li, La, Ce, Nd
Nežádoucí toxické prvky	Al, Er

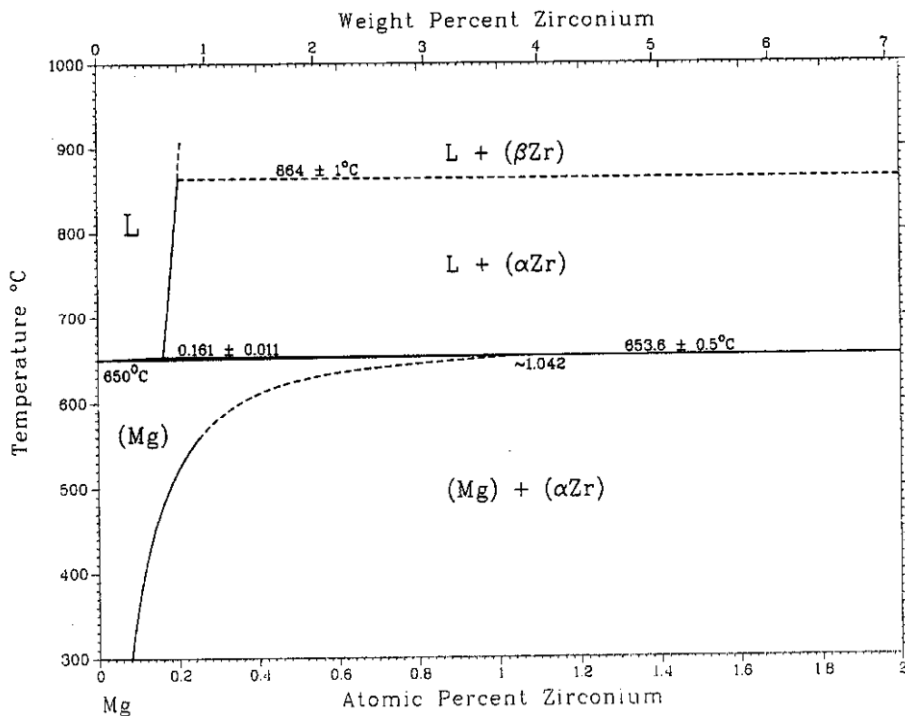
2.3 Slitiny systému Mg-Zn-Zr-REE

Slitiny systému hořčík, zinek, zirkonium a prvky vzácných zemin jsou nejpoužívanější slitiny v automobilovém průmyslu a nacházejí využití v medicíně např. pro biodegradabilní endoprotézy [17]. Mají střední pevnost a dobrou tažnost. Jak už bylo zmíněno v předešlé kapitole, přídavek zirkonia a zinku zlepšuje mechanické vlastnosti zjemněním zrn materiálu a přídavek prvků vzácných zemin navíc k zjemnění mikrostruktury zlepšuje korozní odolnost [18].

Z obrázku 1, na kterém je vyobrazen fázový diagram systému Mg-Zn, je viditelná malá rozpustnost zinku v hořčíku. Slitina je proto tvořena jak δ -tuhým roztokem hořčíku a částicemi metastabilní intermetalické fáze Mg_7Zn_3 s příměsí prvků vzácných zemin (hlavně Ceru, Lanthanu, Praseodymu a Neodymu). Na obrázku 2 je vyobrazen fázový diagram systému Mg-Zr. Z tohoto diagramu je viditelná špatná mísitelnost hořčíku a zirkonia, díky čemuž je většina zirkonia vyloučena ve formě částic [18].



Obr. 1 Fázový diagram Mg-Zn systému [18]



Obr. 2 Fázový diagram systému Mg-Zr [18]

Prvky vzácných zemin se přidávají ve formě směsi 50 hm. % Ceru (zbytek Lanthan a Neodym). Malá difuzivita těchto prvků způsobuje zvýšenou odolnost slitiny proti creepu. Navíc tyto prvky navzájem snižují svou rozpustnost v Mg tuhém roztoku, což vede k dalšímu zpevnění.

Biokompatibilita prvků vzácných zemin je stále předmětem studií. Slitiny na bázi Zn-Zr-Gd popřípadě Ytria a Neodymu podle některých studií vykazují dobrou biokompatibilitu a jiné poukazují na akutní toxicitu těchto prvků. Slitiny s Lanthanem a Cerem jsou málo prozkoumané. Binární systémy s těmito prvky a jejich korozní produkty mají údajně nízkou lokální i systematickou cytotoxicitu, avšak další studie poukazují na akumulaci těchto prvků v nervové soustavě a to hlavně v mozku [19].

In vitro testy Mg slitin na bázi zinku a zirkonia vykazují dobrou cytotoxicitu a hemokompatibilitu. Dále byly provedeny in vivo testy na laboratorních subjektech. Po devíti týdnech byla mezi vrstvou korozních produktů a kostí vytvořena nová tkáň bez viditelných defektů nebo zánětu. Nově vytvořená část kosti nevykazovala značné rozdíly v mikrostruktuře od stávající kosti a dále nebyly pozorovány žádné změny v biochemické kompozici krve. Což poukazuje, že hořčíkové slitiny jsou vhodné pro použití v ortopedii [20].

Další z parametrů biokompatibility je změna pH v okolí slitiny a vývoj vodíku. V práci [21] byl studován vliv chloridů a sulfidů, které jsou běžně obsažené v tělních tekutinách, na rychlost koroze, resp. na korozní odolnost ZE41. Pomocí potenciodynamické zkoušky a elektrochemické impedanční spektroskopie v roztocích s různou koncentrací chloridů a sulfidů byla prokázána zhoršující se korozní odolnost slitiny se zvyšující se koncentrací těchto aniontů. Hlavním důvodem byla náchylnost vrstvy $Mg(OH)_2$, která vzniká při korozi slitiny na jejím povrchu, na napadení těmito ionty. Příliš rychlá degradace materiálu by mohla vést k zvýšení pH popř. ke vzniku bublin vodíku a tím k nekróze tkání.

V práci [2] byl studován vývoj vodíku na vzorcích hořčíku komerční a vysoké čistoty, na slitinách ZE41, AZ91D a binárních systémech Mg1.0Zn a Mg2Zn0.2Mn. Vzorek hořčíku komerční čistoty byl anodizován v roztoku K_2SiO_3 a KOH pro vytvoření povlaku tvořeného oxidy/hydroxidy hořčíku a křemíku. Všechny vzorky byly ponořeny do 250 ml Hankova roztoku simulujícího tělní tekutiny a do byřety byl sbírán vznikající vodík. Nejvíce vodíku vzniklo z komerčního hořčíku a to $26 \text{ ml/cm}^2/\text{den}$, poté ze ZE41 $1.502 \text{ ml/cm}^2/\text{den}$, $0,068 \text{ ml/cm}^2/\text{den}$ z AZ91D. Ze vzorku hořčíku komerční čistoty s anodizovaným povrchem nebyl ani po měsíci detekován vývoj vodíku.

V práci [22] byly provedeny in vivo testy, kde byly do testovacích subjektů zavedeny čepy připravené z AZ91D. Po jednom týdnu byly pozorovány bubliny vodíku, které po třech týdnech zmizely. Je zde uveden závěr, že tento jev poukazuje na schopnost testovacích subjektů absorbovat a vyloučit vodík a že množství vzniklé koroze vzorku slitiny AZ91D se blíží limitu těchto mechanismů. Z čehož vyplývá, že koroze ZE41 je pro biologické prostředí příliš rychlá, ale výsledky anodizovaného vzorku hořčíku komerční čistoty otevírají možnost povrchové úpravy této slitiny pro zpomalení biodegradace při další aplikaci.

2.4 Koroze kovů

Koroze je obecně druh degradace materiálů ať kovových nebo jiných. Korozi kovů přesně definuje norma ČSN EN ISO 8044 [23] jako „Fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami“. Koroze je samovolný proces, jehož mechanismus je závislý nejen na termodynamických vlastnostech kovů, ale i na vlastnostech konkrétního prostředí. Z tohoto pohledu je možné korozi kovů rozdělit na elektrochemickou, probíhající v elektrolytech, a chemickou, probíhající v nevodivém prostředí [24].

2.4.1 Chemická koroze

Chemická koroze, jak už bylo zmíněno, je heterogenní reakce mezi pevným kovem a nevodivým plynným prostředím. Rychlost koroze v tomto prostředí řeší reakční kinetika a to hlavně závislost rychlosti reakce na teplotě. Tendenci kovu ke korozním reakcím popisují termodynamické veličiny. Při řešení problematiky koroze však není možné řešit kinetiku, termodynamiku a mechanismus odděleně. Například vysoká afinita kovu k prostředí negarantuje rychlou korozi. Pro hodnocení korozního chování kovu v daném prostředí je tedy nutné hodnotit tyto aspekty jako celek [25, 26].

Výsledkem reakcí plynu s kovem je ve většině případů oxidace daného kovu. Dochází ke vzniku kationtu kovu a aniontu plynu. K těmto reakcím nedochází jen v přítomnosti plynů s kyslíkem v molekule jako např. vodní pára, oxidy dusíku, oxid siřičitý atd., ale i účinkem halogenů, halogenovodíků, H₂S atd. Výsledkem je tedy vznik vrstvy oxidů, popř. sulfidů, halogenidů nitridů a dalších [25, 26].

Korozní reakce vedou za dané teploty a tlaku ke vzniku stabilnějších sloučenin než je výchozí kov. Jsou to tedy reakce, které posunují systém plyn-kov do rovnováhy. Samovolnost reakcí popisuje Gibbsova energie. Termodynamická kritéria se vyjadřují jako rozdíl dvou stavů. Změna Gibbsovy energie popisuje rozdíl stavu systému od stavu rovnovážného, pokud je tedy změna Gibbsovy energie záporná bude systém samovolně různými reakcemi směřovat do rovnováhy, kde je Gibbsova energie nulová. Změnu Gibbsovy energie popisuje rovnice (1.0) [25, 26]:

$$\Delta G = \Delta H + T \cdot \Delta S \quad (1.0)$$

ΔG je změna Gibbsovy energie, ΔH je změna entalpie, T je termodynamická teplota v Kelvinech a ΔS je změna entropie.

Rychlost chemické reakce je podle Guldberg-Waagova zákona úměrná aktivitě reagujících složek. Chemickou rovnováhu reakce při konstantní teplotě popisuje rovnovážná konstanta, která je rovna součinu aktivit reakčních produktů dělenému součinem aktivit výchozích látek. Závislost Gibbsovy energie na rovnovážné konstantě popisuje rovnice (1.1) [25, 26]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K \quad (1.1)$$

ΔG je změna Gibbsovy energie, ΔG^0 je změna Gibbsovy energie při standartním tlaku 101 325 Pa a aktivitě rovné 1, R je univerzální plynová konstanta 8,314 J/K·mol, T je termodynamická teplota v Kelvinech, K je rovnovážná konstanta.

Za předpokladu, že v rovnováze je změna Gibbsovy energie rovna nule, je možné vztah (1.1) zjednodušit na vztah (1.2) [25, 26]:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (1.2)$$

ΔG^0 je změna Gibbsovy energie při standardním tlaku 101 325 Pa a aktivitě rovné 1, R je univerzální plynová konstanta 8,314 J/K·mol, T je termodynamická teplota v Kelvinech, K je rovnovážná konstanta.

Při heterogenních reakcích se uvažuje aktivita pevné fáze jako jednotková a tak je možné výraz (1.2) dále upravit a dosadit za rovnovážnou konstantu aktivitu plynných složek, např. kyslíku, čímž získáme vztah (1.3). Aktivitu plynu je možné nahradit tlakem, popř. parciálním tlakem reagující složky v plynné fázi [25, 26]:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{1}{a_{O_2}} \quad (1.3)$$

ΔG^0 je změna Gibbsovy energie při standardním tlaku 101 325 Pa a aktivitě rovné 1, R je univerzální plynová konstanta 8,314 J/K·mol, T je termodynamická teplota v Kelvinech, a_{O_2} je aktivita kyslíku.

Rychlost chemických reakcí popisuje rychlostní konstanta a její závislost na teplotě. Rychlostní konstanta, která definuje úbytek koncentrace jedné ze složek v čase, je definována Arrheniovým zákonem uvedeným rovnicí (1.4) [25, 26]:

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (1.4)$$

k je rychlostní konstanta, A je frekvenční faktor, e je základ přirozených logaritmů, E_a je aktivační energie, R je univerzální plynová konstanta 8,314 J/K·mol, T je termodynamická teplota v Kelvinech.

Rychlost korozní reakce je silně závislá na teplotě. Se zvýšením teploty z 10 na 20 °C se může i zněkolikanásobit. Jak už bylo řečeno, korozními reakcemi vznikají korozní produkty, které tvoří vrstvu na rozhraní plyn-kov. Rychlost reakce je dále závislá na difuzi reakčních složek (molekul plynu, iontů, elektronů) skrz tuto vrstvu. Difuze je obecně popsána Fickovými zákony. Vrstva korozních produktů může působit jako difuzní bariéra a tím reakci značně zpomalit. Schopnost vrstvy korozních produktů chránit kov (pasivovat ho) popisuje Pilling-Bedworthovo pravidlo. Vztah pro výpočet tohoto pravidla je uveden rovnicí (1.5) [25, 26]:

$$PB = \frac{V_{oxid}}{V_m} = \frac{M_{oxid} \cdot \rho_{oxid}}{M_m \cdot \rho_m \cdot n} \quad (1.5)$$

V_{oxid} je molární objem oxidické vrstvy, V_m je molární objem kovu, M_{oxid} je molární hmotnost oxidu, M_m je molární hmotnost kovu, ρ_{oxid} je hustota oxidu, ρ_m je hustota kovu a n je počet atomů kovu v oxidu.

Pokud je molární objem vznikající vrstvy menší, než molární objem kovu ($PB < 1$). Bude tato vrstva tenká a popraskaná. Tyto korozní produkty nevykazují dobrou ochrannou schopnost (platí např. pro Hořčík). Pokud jsou si hodnoty molárního objemu blízké ($PB = 1 - 2$), vzniká celistvá vrstva s potenciální ochranou schopností (např. pro Hliník a Zinek). Když je molární objem korozních produktů moc velký ($PB > 2$), vzniká ve vznikající vrstvě velké vnitřní pnutí, které vede k praskání a delaminaci vrstvy (např. pro Železo). Toto kritérium však nezahrnuje vliv prostředí (rozpuštění korozních produktů vlivem pH) ani mechanismus vzniku vrstvy např. či difunduje přes vznikající vrstvu kyslík nebo ionty kovu [27].

2.4.2 Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze je děj probíhající v systému kov-elektrolyt. Kov figuruje jako elektroda, na jejímž rozhraní dochází k redoxním dějům. Elektrodou může být jakákoliv složka systému, která je elektronově vodivá. Elektrolyt může být jakákoliv složka vodivá pro ionty. Soustava několika elektrod a elektrolytu tvoří elektrochemický článek. Pokud spojenými elektrodami probíhá proud v důsledku samovolných reakcí, nazývá se tento článek galvanický. Pokud dochází k elektrochemickým dějům působením vnějšího zdroje, nazývá se takový článek elektrolytický [28, 29].

Přenos náboje v článku je zprostředkován ionty. Ty se pohybují elektrolytem buď volnou difuzí, konvekcí nebo migrací způsobenou gradientem potenciálu na elektrodách. V elektrolytu je vždy zachována elektroneutralita (stejný počet kladných a záporných nábojů), jen na povrchu elektrody je adsorbováno velké množství iontů s opačným nábojem kompenzující náboj elektrody. Tyto ionty tvoří tzv. elektrochemickou dvojvrstvu [28, 29].

Hnací sílu, samovolnost reakcí a energetické změny popisuje termodynamika. Ta v kontextu koroze popisuje tendenci kovu k redoxním reakcím v určitém směru. Nepopisuje však rychlost těchto reakcí. Rovnováhy ustanovující se na elektrodách popisuje Nernstova rovnice (1.6) [28, 29]:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1.6)$$

E_r je rovnovážný potenciál, E^0 je standardní elektrodový potenciál, R je univerzální plynová konstanta 8,314 J/K·mol, T je termodynamická teplota v Kelvinech, F je Faradayova konstanta, z je počet přenesených nábojů, a_{ox} je aktivita oxidované formy, a_{red} je aktivita redukované formy.

Rovnovážný potenciál je spojen se změnou Gibbsovy energie popisující samovolnou uskutečnitelnost elektrodového děje. Tento vztah je vyjádřen rovnicí (1.7) [28, 29]:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E_r \quad (1.7)$$

G je změna Gibbsovy energie, z je počet přenesených nábojů, F je Faradayova konstanta, E_r je rovnovážný potenciál.

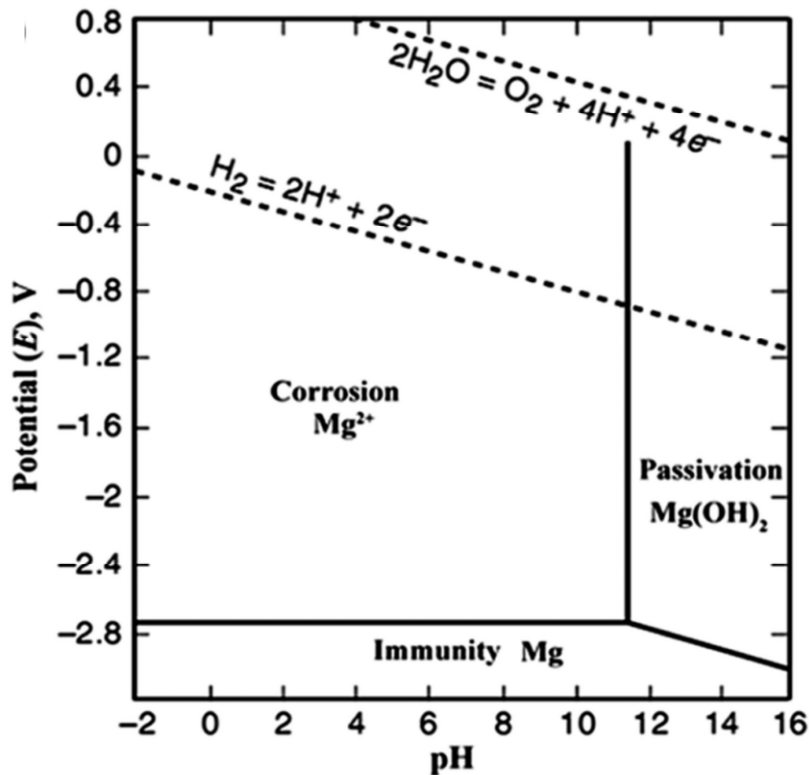
Pro porovnání termodynamických vlastností kovů byl zaveden tzv. standartní potenciál. Je to potenciál kovu měřený v elektrolytu s jednotkovou aktivitou iontů daného kovu. Přímé měření elektrodového potenciálu není možné. Měřitelný je však rozdíl elektrodového potenciálu k potenciálu další elektrody. Proto byla zavedena tzv. standartní vodíková elektroda, jejíž potenciál byl smluvně dán roven nule. Podle standartního elektrodového potenciálu je možné rozdělit kovové prvky na prvky ušlechtilé s kladným potenciálem a neušlechtilé se záporným [28, 29]. V tabulce 4 jsou uvedeny standartní potenciály některých kovů.

Tabulka 4 Standartní potenciály některých kovů [25]

Reakce	E^0 [V]
$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+}$	1,500
$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$	0,799
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	0,340
$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+$	0,000
$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	0,130
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	0,760
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$	1,660
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$	2,370

Avšak odhad korozní odolnosti ze standartního potenciálu je velice nepřesný a někdy odporuje běžným zkušenostem. Například hliník je korozně odolný avšak je neušlechtilý a má zápornější potenciál než železo. Standartní potenciál uvažuje ideální případ jednotkové aktivity iontů daného kovu, bez dalších nečistot, komplexotvorných složek, vlivu pH a vzniku nerozpustných korozních produktů zmíněných více [29].

Vliv pH a vznik nerozpustných korozních produktů zohledňuje potenciál-pH diagram tzv. Pourbaixův diagram. Tento diagram vymezuje oblasti oxidační schopnosti prostředí a pH při konstantní teplotě. Vymezuje oblast imunity, kde je kov stabilní, oblast aktivity, kde jsou stabilní ionty kovu a oblast pasivity, kde vznikají oxidy a hydroxidy. Dále je v tomto diagramu vyznačena oblast stability vody, kde se voda rozkládá pod hranicí stability za vývoje vodíku nebo nad hranicí stability za vývoje kyslíku. Výskyt oblasti pasivity kovu v oblasti stability vody umožňuje využití kovu v čisté vodě [29].



Obr. 3 E-pH diagram hořčíku [30]

Na obrázku 3 je uveden tento diagram popisující chování čistého hořčíku. Z tohoto diagramu je viditelné, že se hořčík pasivuje v rozmezí vysokých pH 12 – 16. Hořčík vykazuje imunitu ve všech pH, ale až při velmi nízkém potenciálu. Při výkyvu pH z oblasti pasivity se pasivační vrstva oxidu rychle rozpouští za vzniku iontů. Tento diagram však nezahrnuje přítomnost dalších složek, jako např. chloridů [30].

Rychlost elektrochemické reakce je možné vyjádřit pomocí elektrického proudu. Látková bilance takového děje vychází z Faradayova zákona o elektrolýze. Vyjádření je uvedeno rovnicí (1.8) [24, 29]:

$$\frac{m}{\tau} = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \quad (1.8)$$

m je hmotnost, τ je čas, M je molární hmotnost, F je Faradayova konstanta, z je počet přenesených nábojů, I je procházející proud.

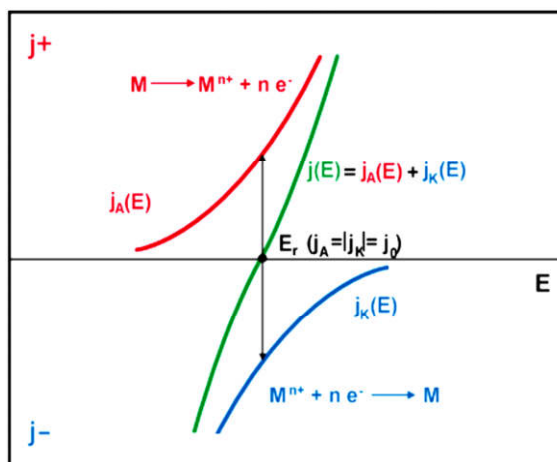
Pokud je procházející proud vztažen na vymezenou plochu je možné ho nahradit proudovou hustotou (i). Elektrodové děje, které způsobují tok proudu, je možné rozdělit na anodické a katodické. Anodické děje jsou reakce na anodě, při kterých dochází k uvolňování elektronů tedy k oxidaci. Katodické děje jsou tak reakce na katodě, při kterých dochází k přijmutí náboje tedy k redukci. Polarita těchto elektrod závisí na tom, jestli se jedná o člunek galvanický nebo elektrolytický. V elektrolytickém člunku, kde je elektrochemický děj vynucen vložením vnějšího napětí, je katoda záporná a anoda kladná [24, 29].

Při pohledu zvenku žádný z těchto procesů při rovnovážném potenciálu E_r neprobíhá. To je způsobené tím, že jak oxidace, tak redukce probíhají stejnou rychlostí. Jde tedy o dynamickou rovnováhu. Rychlost s jakou probíhá oxidace resp. redukce je vyjádřena výměnnou proudovou hustotou i_0 . Vztah mezi proudovými hustotami je vyjádřen rovnicí (1.9) [24, 29]:

$$i_0 = i_A = |i_K| \quad (1.9)$$

i_0 výměnná proudová hustota, i_A a i_K jsou dílčí anodické a katodické proudové hustoty.

Jestliže má elektrochemická reakce dosáhnout v jednom směru rychlosti odlišné od té rovnovážné, musí probíhat při jiném potenciálu než při rovnovážném. Posun potenciálu do oblasti oxidace zvýší rychlost tvorby iontů kovu a naopak bude zpomalovat rychlost redukce kovu. Naopak posun potenciálu do oblasti redukce bude podporovat redukci iontů kovu a zpomalovat oxidaci kovu. Závislost proudové hustoty resp. rychlosti reakce na potenciálu popisuje polarizační křivka uvedena na obrázku 4 [24, 29].



Obr. 4 Polarizační křivka vratné elektrochemické reakce [29]

Rychlost oxidačních či redukčních reakcí bude záviset na rozdílu potenciálu, při kterém reakce probíhá, a rovnovážným potenciálem. Tento rozdíl se nazývá přepětí. Definice přepětí je uvedena rovnicí (2.0) [24, 29].:

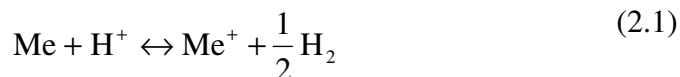
$$\eta = E - E_r \quad (2.0)$$

η je přepětí, E je potenciál reakce a E_r je rovnovážný potenciál elektrochemické reakce.

Za nerovnovážných podmínek mohou elektrochemické reakce probíhat, jen pokud jsou od povrchu kovu odváděny vznikající ionty (oxidace), nebo jsou přiváděny k jeho povrchu (redukce). Reakční kinetiku tak ovlivňují jak mechanismus, tak difuze. Rozlišuje se několik druhů přepětí a to aktivační, koncentrační, reakční a krystalizační. Aktivační přepětí popisuje energetickou bariéru, která brzdí probíhající reakce. Tento brzdný moment je závislý na složení elektrolytu, zejména na obsahu aniontů. Koncentrační přepětí je spojeno s přenosem hmoty k elektrodě. Toto přepětí reprezentuje zpomalení reakce difuzí složek z elektrolytu k elektrodě nebo difuzí složek do elektrolytu. Reakční přepětí je způsobeno pomalou reakcí na povrchu elektrody, v objemu elektrolytu, např. disociací slabých kyselin nebo rychlou rekombinací vodíkových iontů. Krystalizační přepětí reprezentuje pomalé zabudování redukovaných atomů na povrch a týká se čistě katodických dějů [24, 29].

2.4.3 Mechanismus korozních reakcí

Každý korozní proces kovů spočívá v jejich oxidaci prostředím. Zjednodušeně je možné takový proces zapsat rovnicí (2.1) [24, 29]:

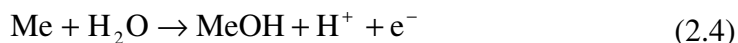


Me je kov, H^+ je vodíkový kationt, Me^+ je kovový kationt, H_2 je vodík.

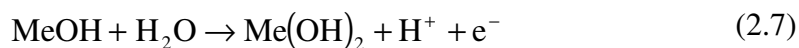
Každou korozní reakci je možné rozdělit na dílčí anodickou reakci (produkce elektronů) a katodickou reakci (spotřebovávání elektronů). Anodickou reakcí přechází kov do stavu hydratovaných kationtů. Atomy na povrchu kovu při oxidaci uvolní elektrony a solvatují se. Oxidace většinou nepostupuje do nejvyššího stupně jednou reakcí. Anodickou oxidací do druhého stupně je tak možné napsat dvěma rovnicemi (2.2) a (2.3) [29]:



Oba tyto kroky jsou však energeticky náročné a probíhají tímto způsobem až za vysokých proudových hustot. Za běžných podmínek usnadňují oxidaci anionty za vzniku nestabilních meziproduktů. Ve vodném prostředí se vždy alespoň částečně uplatňuje hydroxidový mechanismus anodického rozpouštění, který je možné popsat následujícími rovnicemi (2.4) – (2,6) [29]:



Meziprodukt MeOH může dále reagovat s vodou za vzniku hydroxidu. Tato reakce je základem pro pasivaci mnoha kovů. Tento mechanismus je popsán rovnicí (2.7) [29]:



Vzhledem k časté přítomnosti chloridů ve vodném prostředí je možné tzv. chloridové anodické rozpouštění kovu. Tento mechanismus je popsán rovnicemi (2.8) – (3.0) [29]:



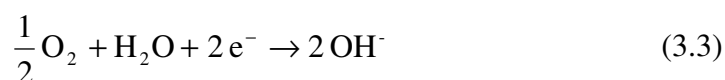
Pokud při žádném z těchto kroků nevzniká meziproduct nebo nerozpustný chlorid, vrací se aniont do reakce a působí jako katalyzátor anodického rozpouštění. V řadě korozních systémů si chloridové a hydroxylové anionty vzájemně konkurují, neboť hydroxidový mechanismus obvykle dává možnost vzniku pasivační vrstvy, chloridový nikoli. V těchto případech je možné rozlišit mezi podmínkami pro pasivaci a aktivaci daného kovu pouze podle poměru koncentrací chloridových a hydroxidových iontů v prostředí a podmínkách specifických pro daný kov [29]. Chemické rovnice, uvedené pro chloridový mechanismus anodického rozpouštění kovů platí obdobně např. pro síranový mechanismus anodického rozpouštění kovů, který se uplatňuje zejména u železa v atmosférických podmínkách. U kovu korodujícího v aktivním stavu dochází k oxidaci na mezifázovém rozhraní, a pokud následně vzniká pevný korozní produkt, je to obvykle následnou precipitací produktů hydrolyzy na povrchu kovu. Takové vrstvy nemají ochrannou funkci. [29].

Elektrony uvolněné anodickými reakcemi jsou spotřebovány reakcemi katodickými, při kterých dochází k redukci některé ze složek elektrolytu. Ve vodných prostředích jsou nejběžnějšími katodickými reakcemi vylučování vodíku a redukce kyslíku. Vylučování vodíku lze popsat dvěma rovnicemi pro dvě různé reakce. První se uplatňuje především v kyselém prostředí, kde je dostatek vodíkových iontů a druhá hlavně v neutrálním a alkalickém prostředí, kde je přítomno málo vodíkových iontů. Hlavním zdrojem vodíku je přímý rozklad vody. Mechanismus vylučování vodíku je popsán rovnicemi (3.1) a (3.2) [29]:



Druhá reakce (3.2) se uplatňuje při zápornějších potenciálech než reakce první (3.1). Redukce vodíkového kationtu může probíhat při různých podmínkách. Rychlost vylučování vodíku také závisí na materiálu elektrody. Korozní rychlost není v aktivním stavu dána jen potenciálovou závislostí anodické oxidace, ale také rychlostí, s jakou je prostředí schopno se na příslušném kovovém povrchu redukovat. Důležitá je v tomto případě potenciálová závislost rychlosti katodické reakce a hodnota její výměnné proudové hustoty [29].

Nejběžnější katodickou reakcí v elektrolytech, které jsou v kontaktu s atmosférou, je redukce kyslíku. Vzhledem k malé rozpustnosti kyslíku ve vodném prostředí dochází při korozi kovu v aktivním stavu často k omezení korozní rychlosti limitní proudovou hustotou redukce kyslíku. Redukce kyslíku je podle prostředí popsána rovnicemi (3.3) pro neutrální prostředí a (3.4) pro kyselé [29]:



Kyslík se může redukovat i v oblasti stability vody a může tak doprovázet i anodickou oxidací ušlechtilých kovů. Vedle vylučování vodíku a redukce kyslíku může oxidaci kovů doprovázet celá řada dalších redukčních reakcí, jako například redukce železitých kationtů na železnaté, měďnatých na měďné nebo redukce dusičnanů [29].

2.4.4 Druhy korozního napadení

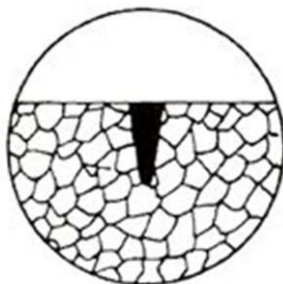
Korozní napadení zahrnuje velké množství změn materiálu. Můžeme jej hodnotit jako úbytek hmotnosti a rozměrů, podle tvorby korozních produktů nebo podle strukturních změn. Podle rozsahu korozního poškození je možné rozdělit korozi na homogenní (plošnou) a heterogenní (lokální) [29, 31].

Plošná koroze je jev, při kterém je celý povrch exponovaného kovu korodován stejnou rychlostí. Plošnou korozi jsou napadány hlavně kovy, jejíž korozní produkty jsou rozpustné nebo dovolují difuzi iontů po celém fázovém rozhraní. Rychlost plošné koroze je možné vyjádřit úbytkem hmotnosti $g/m^2 \cdot \text{den}$ nebo úbytkem tloušťky v mm/rok [29, 31].

Nerovnoměrná koroze zahrnuje lokální děje, ke kterým většinou dochází anodickým rozpouštěním při porušení pasivity nebo vlivem heterogenit mikrostruktury. Výjimkou je např. poškození vyvolané vodíkem. Heterogenní korozi je možné rozdělit na korozi bodovou a důlkovou, korozi mezikrystalovou a selektivní, na korozní praskání a poškození vyvolané vodíkem [29, 31].

Bodová koroze (pitting) je druh lokálního napadení, při kterém vznikají hluboké důlky bez značného narušení okolí. Na tento druh napadení jsou náchylné i kovy, které se pasivují a jsou odolné proti rovnoměrné korozi. Jako příklad je možné uvést korozivzdorné oceli a hliník, které jsou za určitých podmínek náchylné na pitting. Vznik tohoto typu koroze je podmíněn konkurenčními hydroxidovými a chloridovými mechanismy popsány v předchozí kapitole. Slabá místa v pasivační vrstvě jsou napadena halogenovými ionty. Může tak vzniknout stabilní důlek, který se nemusí znova zacelit.

Další koroze takto vzniklého defektu je urychlena potenciálovým rozdílem mezi pasivovaným povrchem a povrchem důlku, kde defekt figuruje jako anoda a koroduje přednostně. Vznik a šíření bodové koroze je usnadněno nejen koncentrací agresivních iontů, ale i zvýšenou teplotou, přítomností oxidačních činidel a nízkým pH. Schéma bodové koroze je uvedeno na obrázku 5 [29, 31].



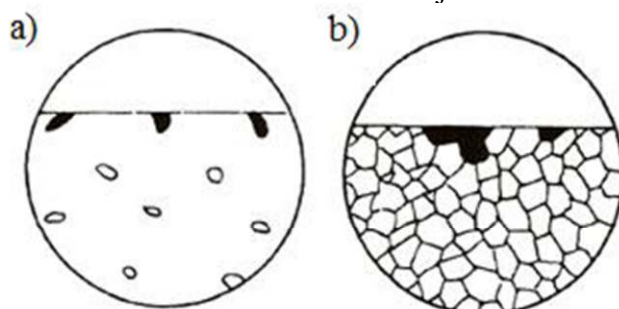
Obr. 5 Schéma bodové koroze [31]

Důlková koroze je velice podobná bodové. Vzniká zde aktivní centrum koroze poškozením pasivační vrstvy. Hlavní rozdíl mezi pittingem a důlkovou korozi jsou rozměrové poměry. Zatímco u bodové koroze vzniklý defekt zasahuje do hloubky, defekty vzniklé důlkovou korozi mají porovnatelnou šířku a hloubku. Schéma důlkové koroze je uvedeno na obrázku 6 [31].



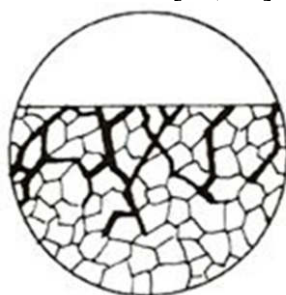
Obr. 6 Schéma důlkové koroze [31]

Selektivní koroze se projevuje často u slitin s více fázovou mikrostrukturou. V takových případech koroduje přednostně jedna fáze, některá zrna nebo precipitáty. Jako příklad je možné uvést odzinkování mosazi. Dochází zde k anodickému rozpouštění mědi a zinku. V důsledku konkurenčního hydroxidového a chloridového mechanismu dojde za určitých podmínek k vyloučení mědi. Schéma selektivní koroze je uvedeno na obrázku 7 [29, 31].



Obr. 7 Schéma selektivní koroze; a) napadena jedna fáze vícefázové struktury, b) napadení jednotlivých zrn jednofázové struktury [31]

Mezikrystalová koroze vzniká kvůli nehomogenitám mikrostruktury. Hranice zrn jsou zde napadány preferenčně oproti zrnům tuhého roztoku. Materiál napadený tímto typem koroze rychle ztrácí mechanické vlastnosti. Korozivzdorné oceli a sváry na nich jsou obzvláště náchylné na mezikrystalickou korozi. Ochránit ocele proti mezikrystalové korozi je možné stabilizací legujícími prvky (titan, niob) a vhodným tepelným zpracováním. Schéma mezikrystalové koroze je uvedeno na obrázku 8 [29, 31].



Obr. 8 Schéma mezikrystalové koroze [31]

Korozní praskání je jev, ke kterému dochází, pokud je materiál pod napětím a zároveň je v korozním prostředí. Vzniklé trhliny se šíří buď mezikrystalově po hranicích zrn nebo transkrystalicky přes zrna. Mechanismus průběhu korozního praskání u kovů je vysvětlen anodickým rozpouštěním kovu v čele trhliny, kde se koncentruje napětí. Ke koroznímu praskání není nutné vnější namáhání, stačí vnitřní pnutí způsobené např. tvářením za studena nebo svařováním [29].

Poškození vodíkem je další významný jev probíhající v místech kontaktu kovu s vodíkem. Vodík vzniká na povrchu kovu hlavně katodickými reakcemi a vstupuje do mřížky kovu v atomární formě. Rekombinace difundujícího vodíku v poruchách mřížky kovu vede ke vzniku značného vnitřního pnutí. I bez vnějšího zatížení tak dochází k mechanickému poškození tzv. vodíkové puchýře. Dalším projevem je tzv. vodíková křehkost, kdy kov ztrácí vlivem difuze atomárního vodíku mechanickou pevnost [32].

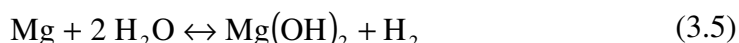
2.4.5 Koroze hořčíku

Relativně malou korozní odolnost hořčíku a hořčíkových slitin je možné připsat dvěma hlavním faktorům. Zaprvé má vysoce elektronegativní standardní potenciál, který je důsledkem vysoké reaktivity hořčíku, který koroduje i v prostředí bez přítomnosti kyslíku katodickou redukcí vody. Zadruhé, malá ochranná odolnost vznikající vrstvy korozních produktů, které jsou částečně rozpustné ve vodném prostředí a reagují i se vzdušnou vlhkostí [33].

Atmosférická koroze je závislá na vlhkosti vzduchu, která hydrolyzuje vzniklou oxidovou vrstvu na povrchu kovu. Snadné narušení oxidové vrstvy umožňuje nebráněnou korozi podkladového kovu. Rozpouštění oxidu umožňuje katodickou redukcí kyslíku a vody a tím anodické rozpouštění hořčíku. Za nepříznivých atmosférických podmínek (déšť, mlha, rosa) se na povrch adsorbuje velké množství vody. V takových podmínkách hořčík reaguje jako by byl plně ponořen ve vodném prostředí. Kromě vlhkosti silně ovlivňuje korozi hořčíku teplota a přítomnost minoritních složek jako například oxidu uhličitého, oxidu siřičitého, ozonu, oxidů dusíku, kyseliny chlorovodíkové, kyseliny sírové, kyseliny dusičné, organických kyselin a sazí. Role těchto složek se výrazně liší od kyselých/bazických sloučenin rozpuštěných v dešti, přes oxidační činidla až po nečistoty, které mohou fungovat jako katody (saze). Jako další významné složky figurují chloridy, ve formě mořské soli, která se adsorbuje na povrch a tvoří rozpustné sloučeniny, značně vodivé [33].

Vrstva vznikajícího oxidu na povrchu má nízkou hodnotu Pilling-Bedworthova poměru (0,81), což poukazuje na vznik vrstvy s vnitřním pnutím a diskontinuitami. V přítomnosti vlhkosti dochází k chemisorpci vody a hydroxilaci oxidové vrstvy. Vznik hydroxidu je termodynamicky výhodný a dochází tak k tvorbě vícevrstvé struktury oxidového podkladu a hydroxidového povrchu. Oba tyto produkty jsou rozpustné ve vodě a tak nemají žádnou ochrannou schopnost v neutrálním a kyselém pH. Rozpouštěním této vrstvy se odhaluje povrch kovu a tím koroze pokračuje. Nečistoty, sekundární fáze a inkluze můžou dále způsobit lokální polarizaci a tím podpořit heterogenní korozi [33].

Anodické rozpouštění hořčíku je možné popsat jednoduchou rovnicí, kdy vzniká hořečnatý kationt a uvolní se dva elektrony. Tyto elektrony jsou spotřebovány mnohými dílčími katodickými reakcemi, které mohou probíhat v závislosti na pH. Pokud je katodická reakce redukce vody, je možné korozi hořčíku zjednodušeně popsat rovnicí (3.5) [33]:



V prostředí tělních tekutin je koroze hořčíku mnohem komplikovanější. Tělní tekutiny obsahují průměrně 0,14 mol/l NaCl. Dále jsou přítomné další anorganické jako např. vápenaté kationty, uhličitany a fosforečnany, s mnohými organickými molekulami jako např. proteiny. Přítomnost chloridů značně zhoršuje korozní odolnost, zatímco fosforečnany a uhličitany by mohly tvořit pasivační vrstvy. Teplota 37 °C také ovlivňuje korozní kinetiku, ale i rozpustnost vápenatých solí. Běžné pH krve je kolem 7,4 stabilizované systémem $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ [33].

Roztoků simulujících tělní tekutiny (SBF) se používá velké množství, a to s různým složením. Jaké složení roztoku nejlépe odpovídá in vivo podmínkám, není jasné. Také není jasná konkrétní role anorganických a organických složek při korozi hořčíku. Jednoznačně v SBF roztocích při korozi Mg vznikají různorodější korozní produkty než v roztoku chloridů, jako např. různé kombinace vápenatých a hořečnatých fosforečnanů popř. uhličitánů [33]. Jiné složení vrstvy korozních produktů má samozřejmě vliv na další průběh koroze a na korozní odolnost materiálu.

Chování hořčíku v buněčné kultuře je dále komplikováno přítomností buněk a proteinů. Při expozici buňkám se tvoří komplexní pasivační vrstva, ale jen pokud byl zajištěn přístup vzduchu. Docházelo zde k značnému nárůstu pH, které zpomalovalo rozpouštění hořčíku a tvorbu vodíkových bublin. Z toho vyplývá, že všechny podmínky experimentu od teploty až po atmosféru silně ovlivňují výsledky. Volba roztoku pro in vitro testy je klíčová. Roztoky s aminokyselinami poskytují rozdílné výsledky kvůli chelačním reakcím s kovy. Přítomnost proteinů také hraje roli, avšak jakou není jednoznačné. Můžou tvořit kovové komplexy a tím zrychlovat korozi, ale také se mohou adsorbovat na povrch a vytvořit ochrannou vrstvu. Vznikající ionty, vodík a změny pH také ovlivňují adhezi a bujení buněk na povrchu hořčíku. Byly provedeny testy zkoumající vliv adheze buněk na povrchu na korozi, jejíž výsledky poukazují na inhibiční efekt buněk, avšak je nutné provést další výzkum [33].

Jak už bylo zmíněno v předchozí kapitole, mechanismus a rychlost koroze mají zásadní vliv na biokompatibilitu hořčíku a jeho slitin. Vliv pH, vznikajícího vodíku a legujících prvků na chování buněk je předmětem dalších studií. Kromě popisu mechanismů je dále velkým problémem v medicínských aplikacích hořčíku moc velká korozní rychlost hořčíku. Řešením je vývoj vhodných biokompatibilních korozně odolných slitin a různých povrchových úprav [33].

2.4.6 Metody studia korozního chování

Koroze kovů běžně probíhá jako elektrochemický proces. Takový proces vyžaduje přítomnost aspoň dvou elektrod spojených vodivým prostředím např. elektrolytem. Tok elektronu plochou mezi elektrodami je úměrný rychlosti elektrochemické reakce a udává informaci o kinetice koroze. Pomocí metod využívajících vložené napětí nebo proud je možné získat informace jak o kinetice probíhající reakce (zmíněno výše) tak o termodynamické tendenci systému k probíhajícím reakcím (měření potenciálu). Metody studující elektrochemické charakteristiky systémů je možné rozdělit mezi stacionární a nestacionární [34, 35].

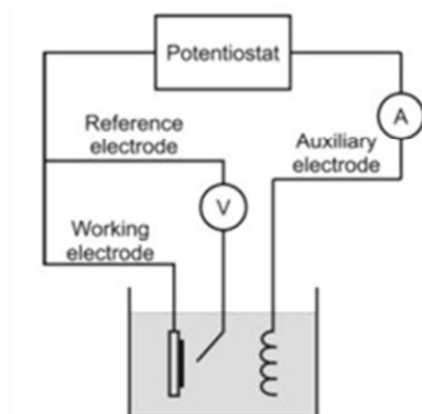
Stacionární metody využívají konstantního vloženého potenciálu popř. proudu mezi referenční a měrnou elektrodou, což způsobí odezvu v podobě proudu mezi elektrodami popř. změně potenciálu. Mezi tyto metody patří např. [34, 35]:

- Metoda potenciálové výdrže, kdy je zaveden konstantní potenciál po celou dobu experimentu.
- Quasistacionární potenciostatická metoda, kdy je vložený potenciál držen na konstantní hodnotě až do konstantní odezvy proudu.
- Galvanostatická metoda využívající dávky konstantního proudu pomocí série rezistorů o známém a konstantním odporu a vložení konstantního napětí.

Nestacionární metody využívají konstantní nebo cyklické změny potenciálu popř. proudu pro vyvolání ekvivalentní odezvy. Mezi tyto metody patří např. [34, 35]:

- Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) využívající sinusoidní změnu potenciálu vložením střídavého napětí pro získání hodnot imaginární a reálné složky impedance systému, jejíž poměr se mění v závislosti na chování systému při různých frekvencích napětí.
- Potenciodynamická zkouška (PD), též metoda lineární polarizace, získává hodnoty odezvy proudových hustot (výslednice příspěvku anodických a katodických reakcí) lineární změnou potenciálu v čase.
- Cyklická voltametrie používající cyklické změny potenciálu vyvolávající odezvu popisující elektrochemické děje v neznámých systémech.

Nejběžnější instrumentace těchto metod spočívá v tříelektrodové měrné cele zapojené do potenciostatu, který figuruje jako zdroj, regulátor a analyzátor systému. Příklad takového zařízení je uveden na obrázku 3. V nejjednodušším dvouelektrodovém sestavení je článek složen z měrné elektrody a protielektrody mezi nimiž se měří napětí [36].



Obr. 9 Příklad schématu zapojení tříelektrodové měrné cely s potenciostatem [37]

Při dynamických zkouškách, kde se mění proud popř. vložený potenciál, by nebyl potenciál protielektrody konstantní. Tento problém je vyřešen zavedením pomocné elektrody, která uzavírá s pracovní elektrodou obvod, přes který je veden proud [36].

2.4.7 Potenciodynamická zkouška

Potenciodynamická zkouška (PD) využívá lineární změny vloženého potenciálu v čase na pracovní elektrodu. Tato elektroda musí mít vodivý povrch a musí být ponořená ve vodivém prostředí. Vzniká tak nenulová odezva ve formě proudové hustoty i (nebo j podle literárních zdrojů) v důsledku elektrochemických dějů probíhajících ve vytvořeném článku. Vztah mezi proudovou hustotou a rychlostí reakce vyjadřuje rovnice (3.6) [38]:

$$i = n \cdot F \cdot J \quad (3.6)$$

i je proudová hustota A/cm^2 , n je počet ekvivalentních nábojů přenesených na mol, F je Faradayova konstanta 96 484,6 coulomb/ekvivalent. náboj a J je konverzní hustota reakce v $mol/cm^2 \cdot s$.

Termodynamickou tendenci k samovolným elektrochemickým reakcím v systému popisuje Nernstova rovnice (3.7). Uvedené vyjádření této rovnice je pro případ oxidace kovu. Při vložených potenciálech kladnějších než E_{redox} má systém tendenci k oxidaci kovu a při zápornějších potenciálu má systém větší tendenci k redukci kovu [38].

$$E_{redox} = E_0 + 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log M^{n+} \quad (3.7)$$

E_{redox} je redoxní potenciál, n je počet přenesených nábojů, F je Faradayova konstanta, T termodynamická teplota v Kelvinech, R je univerzální plynová konstanta $J/mol \cdot K$, E_0 je standardní potenciál článku za standardních podmínek vztažený k vodíkové elektrodě.

Z těchto předpokladů vyplývá, že rychlost reakce resp. proudová hustota je funkcí rozdílu vloženého potenciálu od E_{redox} . Tuto závislost popisuje Butler-Volmerova rovnice (3.8) [38]:

$$i_{celkový} = i_{ox} + i_{red} = i_{ex} \cdot \left[\exp \frac{\alpha_a \cdot F \cdot (E - E_{redox})}{R \cdot T} - \exp \frac{\alpha_c \cdot F \cdot (E - E_{redox})}{R \cdot T} \right] \quad (3.8)$$

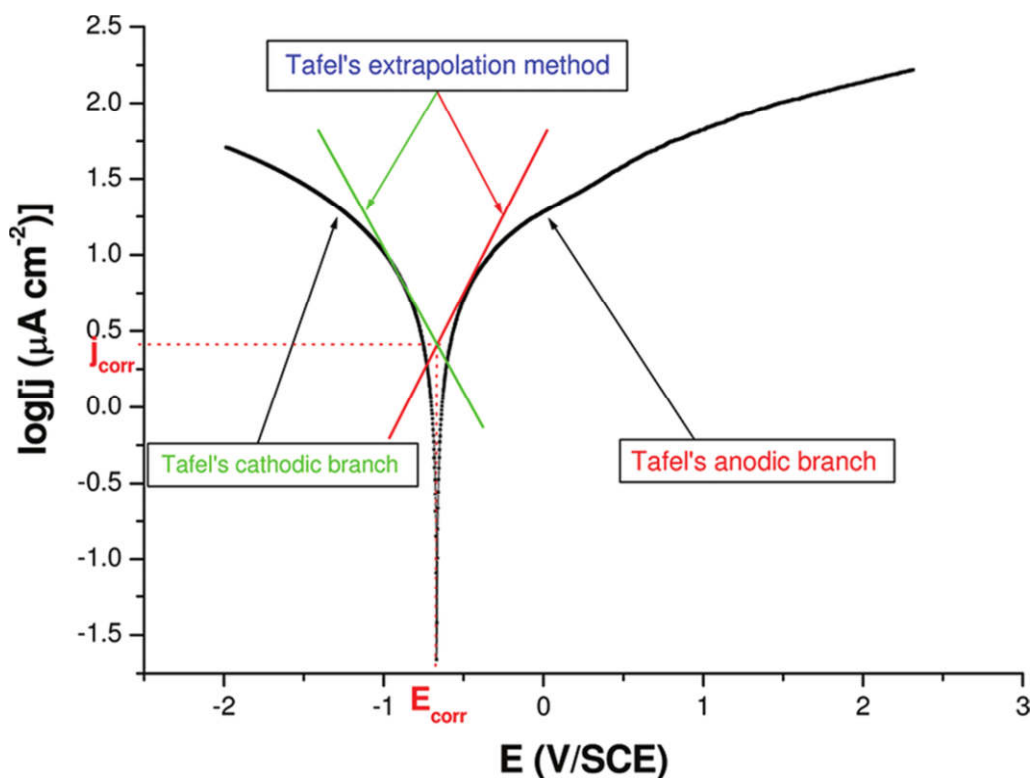
i_{celk} je celková proudová hustota, i_{ox} je proudová hustota oxidace, i_{red} je proudová hustota redukce, i_{ex} je proudová hustota výměny nábojů i_{ex} je proudová hustota výměny nábojů, E_{redox} je redoxní potenciál, E je vložený potenciál, α jsou faktory symetrie popisující transferové koeficienty, F je Faradayova konstanta, T termodynamická teplota v Kelvinech, R je univerzální plynová konstanta J/mol·K.

Uvedená rovnice popisuje jednoelektronový redoxní přenos. Pro korozi kovu, kdy probíhá aspoň jedna katodická a jedna anodická reakce je možné tuto rovnici upravit na rovnici (3.9) [38]:

$$i_{app} = i_{ex} \cdot \left[\exp \frac{\alpha_a \cdot F \cdot (E - E_{corr})}{R \cdot T} - \exp \frac{\alpha_c \cdot F \cdot (E - E_{corr})}{R \cdot T} \right] \quad (3.9)$$

i_{app} je měřená proudová hustota, E_{corr} je korozní potenciál, i_{ex} je proudová hustota výměny nábojů i_{ex} je proudová hustota výměny nábojů, E_{redox} je redoxní potenciál, E je vložený potenciál, α jsou faktory symetrie popisující transferové koeficienty, F je Faradayova konstanta, T termodynamická teplota v Kelvinech, R je univerzální plynová konstanta J/mol·K.

Měřením této závislosti proudové hustoty na potenciálu dostaneme polarizační křivku nebo tzv. Tafelovu křivku [38].



Obr. 10 Obecná polarizační křivka redoxní reakce [39]

Extrapolací lineárních oblastí katodické (vlevo) a anodické (vpravo) křivky je možné získat z výsledného průsečíku odečíst korozní potenciál, vypovídající o tendenci kovu ke korozi a proudovou korozní hustotu, vypovídající o kinetice koroze. Z hodnot proudové korozní hustoty je možné vyjádřením z prvního Faradayova zákona vyhodnotit korozní rychlost pomocí rovnice (4.0) [38]:

$$CR = \frac{\bar{K} \cdot i_{corr} \cdot EW}{\rho} \quad (4.0)$$

CR je korozní rychlosti v mm/rok, i_{corr} je proudová korozní hustota $\mu A/cm^2$, EW je ekvivalentní hmotnost získaná jako podíl atomové hmotnosti kovu a počtu přenesených nábojů oxidací, ρ je hustota g/cm^3 a \bar{K} je konstanta úměrnosti pro získání výsledku CR v uvedených jednotkách $3,27 \cdot 10^{-3}$.

Toto vyhodnocení korozní rychlosti je však aplikovatelné jen pro případ rovnoměrné koroze resp. když je hustota korozního proudu rovnoměrná na celém povrchu [38].

Variací potenciodynamické zkoušky je metoda měření lineárního polarizačního odporu. Polarizace jako taková je změna potenciálu elektrody vložení vnějšího napětí. Za předpokladu, že měření probíhá při malém přepětí (E se liší ± 10 mV od E_{corr}) je závislost proudové hustoty na potenciálu lineární [40, 41].

Závislost polarizačního odporu na potenciálu a proudové hustotě popisuje Stern-Gearyho rovnice (4.1) [40, 41]:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{i_{corr}} \quad (4.1)$$

R_p je polarizační odpor, ΔE je změna potenciálu, Δi je změna proudové korozní hustoty, β_a a β_c jsou sklony anodické oblasti (vlevo) a katodické oblasti (vpravo) v polarizační křivce, i_{corr} je proudová korozní hustota.

Z této rovnice vyplývá, že polarizační odpor je nepřímo úměrný korozní proudové hustotě. Je tedy možné polarizační odpor interpretovat jako odpor proti korozi měřeného kovu v měřeném prostředí. Pro správnou interpretaci této veličiny musí být splněno několik předpokladů. Polarizace musí probíhat v blízkosti korozního potenciálu, aby byla splněna linearita vyjádřená Stern-Gearyovou rovnicí. Polarizační odpor popisuje celý systém článku čili i odpor prostředí. Aby byl příspěvek odporu elektrolytu co nejnižší, musí být solný můstek referenční elektrody co nejbližší měrné elektrodě. Rychlost změny potenciálu má razantní vliv na výsledky měření, proto musí být zvolena vhodně nízká změna vloženého potenciálu. Korozní proudová hustota je závislá na ploše měrné elektrody. Pokud se tato plocha během koroze rapidně mění, výsledky jsou zkreslené. Dále je tuto metodu vhodné použít jen při rovnoměrné korozi. Při nerovnoměrné korozi je korozní proudová hustota značně ovlivněna a výsledky polarizačního odporu jsou zkreslené [40, 41].

Pro získání přesných dat potenciodynamickými metodami a jejich správnou interpretaci je nutné zhodnotit několik faktorů. Použití vhodného rozsahu měření potenciálu a vhodné rychlosti jeho změny. Použití moc velkého rozsahu potenciálu a velké rychlosti jeho změny může vést ke změně mechanismu elektrochemických procesů, které by se při měření s konstantním potenciálem nevyskytly, a tím došlo ke zkreslení výsledků. Dále je nutné zvážit délku relaxačního času po každé změně potenciálu. Při každé hodnotě potenciálu musí dojít k ustanovení rovnováhy a ustálení hustoty proudu [42].

Všechny potenciodynamické metody jsou rychlé a relativně přesné pro popis kinetiky a termodynamiky elektrochemického chování a jejich změn, což je jejich výhoda. Avšak tyto metody neslouží k dlouhodobé predikci korozního chování a odolnosti [42].

2.4.8 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Další z často využívaných metod pro studování elektrochemického chování je elektrochemická impedanční spektroskopie. EIS je nedestruktivní metoda využívaná pro popis elektrochemických charakteristik procesů. Aplikace EIS je velice rozsáhlá např.:

- Popis mezifázových procesů – redoxní reakce na elektrodách, adsorpce, kinetika homogenních reakcí s redox procesy, in situ popis povrchů.
- Popis geometrických efektů – stanovení odporu prostředí, popis porézních elektrod, popis difuzních efektů.
- Popis galvanických článků, koroze, povlaků, elektrokatalytických dějů, vodivých polymerů, biomembrán atd.

Elektrochemická impedanční spektroskopie se od potenciodynamických metod liší použitím střídavého napětí místo stejnosměrného. Proudová hustota popř. napětí je tak sledována jako funkce frekvence místo času. Vložení sinusoidního napětí o dané frekvenci popsané rovnicí (4.2) vyvolá odezvu proudu o stejné frekvenci [43]. V lineárním systému dochází k fázovému posunu odezvy o úhel ϕ [44].

$$E_t = Y_0 \cdot \sin(\omega t) = \overline{E_0} \cdot e^{j\omega t} \quad (4.2)$$

E_t je funkce potenciálu v čase, Y_0 je amplituda funkce, $\overline{E_0}$ je amplituda potenciálu, ω je úhlová frekvence, t je čas, j je imaginární číslo.

Odezva proudu je popsána rovnicemi (4.3) a (4.4) [45]:

$$I_t = Y_0 \cdot \sin(\omega t + \phi) = I_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (4.3)$$

$$Y_0 = |Y_0| \cdot e^{-i\phi} \quad (4.4)$$

I_t je funkce odezvy v čase, Y_0 je amplituda funkce, ω je úhlová frekvence, t je čas, ϕ je úhel fázového posunu, j je imaginární číslo.

Impedance je sumární odporový efekt proti toku elektronů resp. proudu. V obvodech pod stejnosměrným napětím je tento jev tvořen odporem vodiče a rezistoru. Při použití střídavého napětí k impedanci přispívá konduktance (kondenzátor) a induktance (cívka) [46]. Vyjádřením Ohmova zákona je možné definovat impedanci pomocí rovnice (4.5) [44]:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{\overline{E_0} \cdot \sin(\omega t)}{\overline{I_0} \cdot \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (4.5)$$

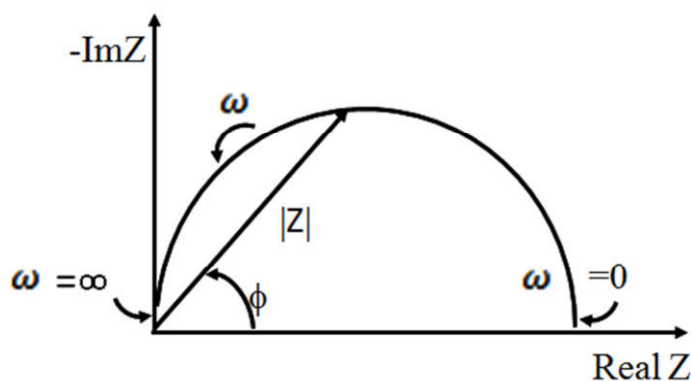
Z je funkce impedance, E_t je funkce potenciálu v čase, $\overline{E_0}$ je amplituda potenciálu, I_t je funkce proudu v čase, $\overline{I_0}$ je amplituda proudu, $\overline{Z_0}$ je amplituda impedance, ω je úhlová frekvence, t je čas, ϕ je úhel fázového posunu.

Vyjádřením impedance pomocí Eulerovy věty získáme tvar (4.6) [44]:

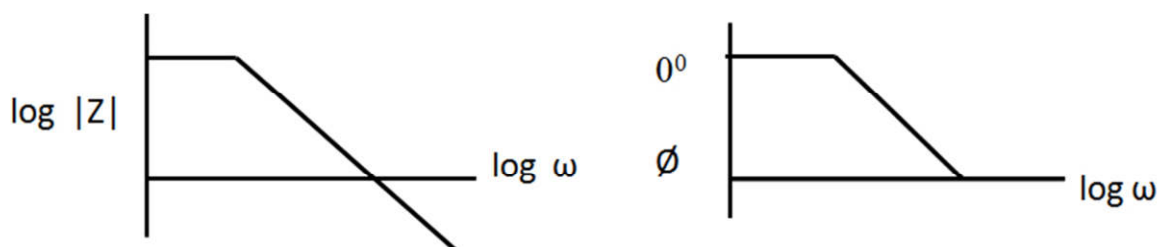
$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = \bar{Z}_0 e^{j\phi} = \bar{Z}_0 \cdot (\cos \phi + j \sin \phi) = Z' + Z'' \quad (4.6)$$

Z je funkce impedance, E je potenciál, I je proud, \bar{Z}_0 je amplituda impedance, j je imaginární číslo, ϕ je úhel fázového posunu, Z' je reálná část impedance, Z'' je imaginární část impedance.

Naměřené hodnoty impedance se nejčastěji graficky znázorňují pomocí Nyquistova nebo Bodeho diagramu. Nyquistův diagram znázorňuje závislost imaginární složky impedance na reálné složce impedance. Z tohoto grafického znázornění je jasný počet časových konstant ekvivalentního obvodu, ale nejsou jasně viditelné konkrétní hodnoty frekvence ani fázového posunu. Nyquistův diagram je uveden na obrázku 11. Bodeho diagram, uvedený na obrázku 12, popisuje závislost hodnoty vektoru impedance na frekvenci popř. závislost fázového posunu na frekvenci [47].



Obr. 11 Nyquistův diagram [48]



Obr. 12 Bodeho diagram [48]

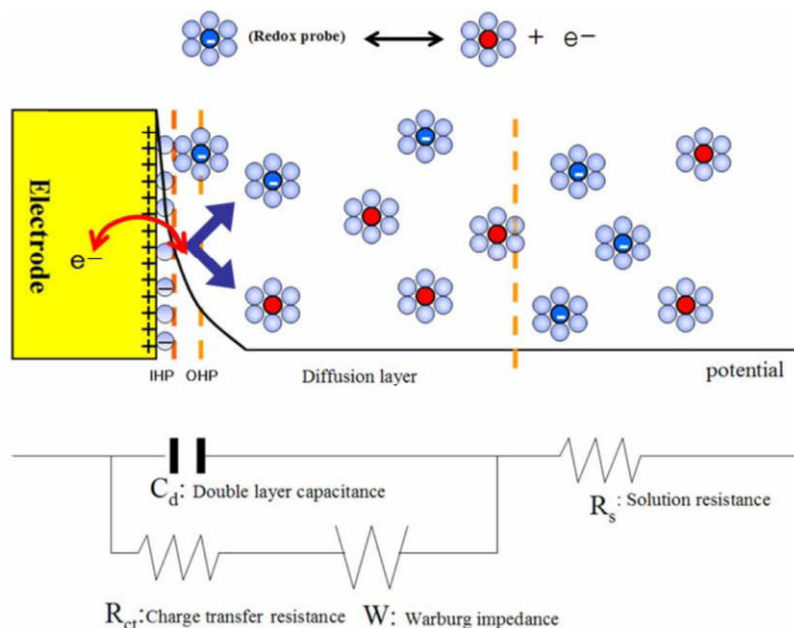
Pro korektní vyhodnocení dat musí systém splňovat několik podmínek. Zaprvé musí být splněna kauzalita systému. Odezva musí být jasně způsobena vloženým signálem. Dále musí být systém stabilní. Nesmí docházet k driftu odezvy v čase. Nakonec musí být splněna linearita odezvy k signálu. Elektrochemické systémy bývají často nelineární. Tento problém se řeší zavedením signálu o velmi malé amplitudě (kolem 10 mHz). Tím je dosažena pseudolinearita [49].

Výsledky měření impedance se vyhodnocují porovnáváním dat s matematickými modely tzv. ekvivalentních obvodů složených z elektrických elementů. Nejčastěji používanými elementy jsou odpor, kapacitance, indukance a Warburgova impedance. První element je odpor reprezentovaný rezistorem. Odpor je bez fázového posunu odezvy a nezávisí na frekvenci. Odpor může reprezentovat vodivostní odpor prostředí nebo odpor proti přenosu náboje. Druhý element je kapacitance. Příspěvek tohoto elementu je nepřímo úměrný frekvenci a je fázově posunut o 90°. Kapacitance může popisovat přítomnost elektrochemické dvojvrstvy na elektrodě. Kondenzátor v ekvivalentním obvodu je často nahrazen elementem s konstantní fází (CPE), který lépe popisuje reálné chování systému zavedením empirického exponentu, který zohledňuje neideální chování. Třetí element je indukance. Příspěvek indukance je přímo úměrný frekvenci a je ve fázovém posunu - 90°. Indukance může popisovat adsorbční děje nebo přítomnost galvanického článku. Poslední element je Warburgova impedance, která je spojená s difuzí skrz elektrochemickou dvojvrstvu [44, 48]. Značení elementů ekvivalentních obvodů a závislost impedance na nich je uvedena v tabulce 5.

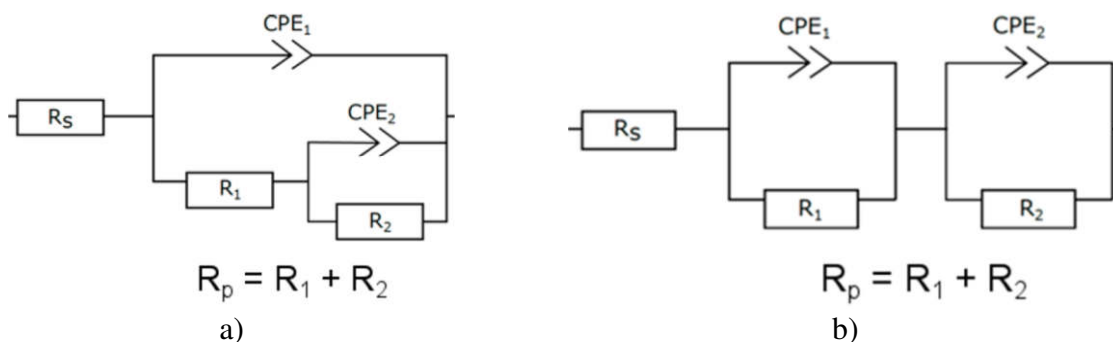
Tabulka 5 Výčet elementů ekvivalentních obvodů a závislost impedance na nich [44, 48]

Element obvodu	Značka	Impedance
Odpor	R	R
Kondenzátor	C	$\frac{1}{j\omega C}$
Cívka	L	$j\omega L$
Warburgova impedance (nekonečná)	W	$\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}}$
Warburgova impedance (nekonečná)	O	$\frac{\tan(B\sqrt{j\omega})}{Y_0 \sqrt{j\omega}}$
CPE	Q	$\frac{1}{(j\omega C)^\alpha}$

Běžný příklad ekvivalentního obvodu je Randlesův článek. Tento obvod se často používá jako podklad pro modelování složitějších obvodů. Na obrázku 13 je uveden příklad tohoto článku. Uspořádání elementů v tomto obvodu je porovnáváno s fyzikálními ději na elektrodě. Zprava je první prvek R_s popisující ohmický odpor roztoku daný měrnou vodivostí prostředí a teplotou. Dále je zde prvek W Warburgovi impedance znázorňující závislost kinetiky procesů probíhajících na elektrodě na přenosu hmoty. Třetí je prvek C_d popisující kapacitanci elektrické dvojvrstvy, v tomto případě vnější a vnitřní Helmholtzovi vrstvy, na které dochází k adsorpci iontů. Poslední prvek R_{ct} popisuje odpor proti přenosu náboje skrz dvojvrstvu [50] [51]. Randlesův článek se často používá pro kovy pokryté ochrannou vrstvou popř. vrstvou korozních produktů [47].

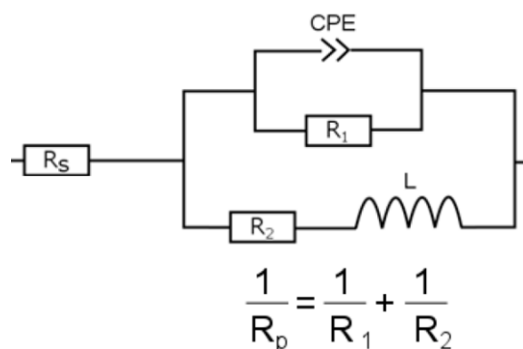


Obr. 13 Randlesův článek a příklad jeho fyzikální podstaty [51]



Obr. 14 Ekvivalentní obvody pro popis korodovaného povrchu s ochrannou vrstvou [52]

Ekvivalentní obvod uvedený na obrázku 14 a) je variací Randlesovy cely. Stejně jako u předchozího obvodu označuje prvek R_s ohmický odpor elektrolytu. Prvky R_1 a CPE_1 popisují odpor rozhraní povlaku a jeho kapacitanci vyjádřenou Constant phase elementem. CPE_2 popisuje kapacitanci vzniklé elektrické dvojvrstvy v místě koroze. R_2 popisuje odpor přenosu náboje v místě probíhající koroze a reprezentuje kinetiku korozní reakce a vznik korozních produktů. Tento obvod je reprezentován jednou kapacitní půlkružnicí stejně jako Randlesova cely, avšak část křivky popisující nízké frekvence je nesymetricky posunuta do vyšších hodnot reálné impedance. Ekvivalentní obvod vyobrazený na obrázku 14 b) také obsahuje dvě časové konstanty jako obvod b), avšak jsou orientované v sérii. Pokud je koroze rozsáhlá, ochranná vrstva delaminuje popř. je vrstva korozních produktů porézní nebo neplní ochranou funkci, tvoří druhá časová konstanta vlastní kapacitní půlkružnici v oblasti nízkých frekvencí Nyquistovy křivky [53 – 55].



Obr. 15 Ekvivalentní obvod s indukčním prvkem [52]

Další běžně využívaný ekvivalentní obvod je uveden na obrázku 15. R_1 popisuje odpor povrchové vrstvy např. korozních produktů a CPE její kapacitanci. Tento obvod obsahuje navíc oproti předchozím obvodům indukční prvek. Prvky R_2 a L mohou být spojeny s existencí metastabilního Mg^+ iontu během rozpouštění hořčíkové slitiny popř. iniciací nerovnoměrné koroze. Tyto děje se se projevují indukční křivkou se zápornou imaginární složkou impedance v oblasti nízkých frekvencí na Nyquistově křivce [56, 57].

EIS je nedestruktivní metoda běžně používaná pro popis elektrochemického chování kovů, hořčíkových slitin nevyjímaje.

Např. v práci [58] byl studován vývoj vodíku, úbytek hmotnosti, impedance a korozní rychlost hořčíku. Měření proběhlo se vzorky vysoce čistého hořčíku v prostředí 0,1, 1 a 5M roztoku NaCl. Hodnoty polarizačního odporu v této práci vykazovaly dobrou korelaci s vývojem dalších parametrů (úbytek hmotnosti a vývoj vodíku), jak v čase, tak na daném prostředí. V této práci bylo prokázáno, že EIS je vhodná metoda pro popis koroze hořčíku.

Jako další příklad je možné zmínit práci [59], v které byly připraveny sol-gel metodou povlaky na slitině AZ31B. Tyto povlaky byly připraveny z epoxysiloxanu, tris(trimethylsilyl) fosfátu a zirkoničitého popř. titaničitého prekurzoru. Pomocí EIS byla stanovena korozní odolnost těchto povlaků v prostředí 0,005M NaCl. Vzorky byly vystaveny tomuto prostředí po dobu dvou týdnů. Z provedených měření metodou EIS je zřejmé, že tyto povlaky zvýšily korozní odolnost slitiny a to v celém rozsahu experimentu.

2.5 Technologie protikorozní ochrany

Zvýšení korozní odolnosti materiálů je možné dosáhnout mnoha způsoby. Zvýšit korozní odolnost je možné správným legováním slitiny, čímž získá tuhý roztok slitiny ušlechtlejší charakter popř. lepší schopnost se pasivovat. Dalším způsobem je příprava ochranné vrstvy na povrchu kovového materiálu. Jako příklad je možné uvést elektrochemická anodická popř. katodická ochrana nebo aplikace povrchových vrstev na ohrožený povrch materiálu. Ochranný efekt povrchových úprav může být uplatněn několika mechanismy. Vytvořením fyzické bariéry izolující povrch kovu od korozního prostředí, katodickou ochranou kovu vytvořením obětované anody na jeho povrchu nebo pasivací povrchu konverzním povlakem [60].

Jedním z významných typů povrchových úprav je vytvoření vrstvy kovu na povrchu podkladového materiálu. Kovové povlaky je možné rozdělit na povlaky, které jsou ušlechtlejší než matrice (katodické) a ty které jsou méně ušlechtilé než matrice (anodické). Hlavní rozdíl mezi těmito typy je v tom, že katodické povlaky tvoří ochrannou bariéru, ale při porušení vytvoří s povlakovaným materiálem galvanický člunek a urychlují další korozi. Anodické povlaky na druhou stranu chrání podklad i při svém porušení korozi místo matrice. Nejběžnějším anodickým povlakem je žárový zinek aplikovaný na oceli. Zinek je méně ušlechtilý kov, než železo, ale na rozdíl od něj se pasivuje. Na jeho povrchu tak vzniká ochranná vrstva. V případě porušení vrstvy až na podkladovou ocel vzniká za přítomnosti vzdušné vlhkosti člunek, ve kterém se zinek anodicky rozpouští a ocel se redukuje [60, 61].

Nezanedbatelně využívané jsou i keramické povlaky oxidů, nitridů, karbidů, boridů atd. Keramické povlaky se často připravují pomocí plamenných popř. plasmových sprejovacích metod. Materiály s těmito povlaky se často využívají ve vysokoteplotních aplikacích [60].

2.5.1 Konverzní povlaky

Konverzní povlaky jsou typy povlaků vznikajících v důsledku chemických nebo elektrochemických reakcí. Takto vzniklá vrstva zajišťuje zvýšenou korozní odolnost popř. i ošetrzdornost a různé estetické funkce [62].

Nejnámější technikou přípravy konverzních povlaků je anodizace též známá jako eloxování. Tato technika je založena na řízené elektrolýze povrchu kovového materiálu k vytvoření homogenní vrstvy korozních produktů. Tento druh korozní ochrany se nejčastěji využívá na hliníkových slitinách. Výrobky z této slitiny jsou ponořeny do roztoku elektrolytu (roztoky různých kyselin) a je na ně přiveden vnější proud. Hliníková slitina figuruje jako anoda a koroduje. Vzniká tlustá vrstva oxidu hlinitého, která pasivuje povrch hliníkové slitiny. Jako další druhy technik přípravy povlaků je možné uvést chromátování a fosfátování [63].

Jedním z typů povlaků, který se v posledních letech používá na hořčíkových slitinách, jsou fluoridové povlaky. Jedním ze způsobů přípravy fluoridového konverzního povlaku je ponoření hořčíkové slitiny do roztoku obsahující fluoridové ionty. Běžně se používá roztok kyseliny fluorovodíkové. Vlastnosti takto připraveného povlaku závisí na koncentraci kyseliny, době expozice a teplotě roztoku. Povlaky připravené touto metodou jsou tvořeny oxidy a hydroxidy. Ty vznikají reakcí hořčíku s vodou a je možné je konvertovat použitím vyšší koncentrace kyseliny fluorovodíkové. Obsah hydroxidů v povlaku má razantní vliv na korozní odolnost. Čím vyšší obsah hydroxidů, tím menší korozní odolnost. Avšak použití velmi koncentrované HF může vyústit v malou tloušťku povlaku. Optimální podmínky jsou rozdílné pro různé hořčíkové slitiny [64].

Další metodou přípravy fluoridového povlaku, kterou se zabývá i tato práce, je ponoření vzorku hořčíkové slitiny do taveniny soli $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Takový povlak byl připraven v práci [65] na leštěném vzorku hořčíkové slitiny AZ31. Tento vzorek byl ponořen do taveniny zmíněné soli při teplotě $450\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 h. Výsledný vzorek s fluoridovým povlakem byl testován proti neupravené slitině v 1% roztocích NaCl , HCl , HNO_3 a H_2SO_4 . Připravený povlak byl studován rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM) a rentgenovou diffrakcí (XRD). Povlak měl tloušťku kolem $10\text{ }\mu\text{m}$ bez viditelných pórů a prasklin. Připravený povlak byl podle výsledků XRD tvořen binárním fluoridem NaMgF_3 . Testováním vzorků v roztoku 1% NaCl byla na neupravené slitině viditelná koroze od začátku testu s viditelnou šterbinovou korozi po 1,2 ks. Vzorek s povlakem vykazoval korozní napadení ve formě vodíkových bublin až po 1 123 ks a šterbinová koroze byla viditelná až po 1 296 ks. V roztoku 1% HCl byla šterbinová koroze viditelná po 29 ks, v 1% HNO_3 po 37,2 ks a v 1% H_2SO_4 po 3,0 ks. Z těchto výsledků je viditelné razantní zlepšení korozní odolnosti hořčíkové slitiny přípravou fluoridového konverzního povlaku.

Tito autoři pokračují v práci [66] ve výzkumu vlastností takto připraveného povlaku. Mimo jiné zde autoři zkoumají kompozici připraveného povlaku pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) a synchrotronové difrakce (SR). Hořčíková slitina pokrytá fluoridovým povlakem byla rozpuštěna v roztoku HCl a methanolu v poměru 1 : 2. Pomocí SR byla detekována fáze MgF_2 a NaMgF_3 . Fáze NaMgF_3 se rozpustila při extrakci povlaku z povrchu hořčíkové slitiny, z čehož vyplývá, že korozní odolnost této vrstvy v kyselém prostředí je nižší, než MgF_2 . Sloučenina MgF_2 má vyšší molární obsah hořčíku než NaMgF_3 , což naznačuje, že hořčíková slitina byla pokryta vrstvou MgF_2 , která byla pokryta vrstvou NaMgF_3 , což potvrdilo měření TEM. Výdrž vrstvy MgF_2 v silně kyselém prostředí roztoku použitého pro odstranění slitiny poukazuje na velmi dobrou korozní odolnost za těchto podmínek.

V práci [67] se autorka zabývá významem difuze při vzniku takového povlaku. Na vzorku hořčíkové slitiny AZ31 byl připraven povlak vystavením tohoto vzorku působení tavenině $\text{Na}[\text{BF}_4]$ při $420\text{ }^\circ\text{C}$ v intervalech 0,5 – 3 h. Z těchto vzorků byly připraveny výbrusy a na SM byly provedeny měření tloušťky vzniklého povlaku. Z hodnot získaných tímto měření je zde uvedena grafická závislost růstu tloušťky povlaku v čase. Byla tak získána exponenciální funkce růstu povlaku s mocninovým exponentem 0,58. Ten je sice blízko teoretické hodnotě 0,50, který počítá s čistě difuzním charakterem procesu, avšak měření je zatíženo velkou chybou a je tak možné, že kromě difuze se na růstu podílí i redoxní reakce. Dále byly provedeny dva experimenty, kde byly vzorky AZ31 vloženy do pece při teplotě $420\text{ }^\circ\text{C}$ s práškovým MgF_2 nebo CaF_2 . Z výsledků prvkového mapování je zde viditelné v obou případech ostré rozhraní mezi podkladem a vrstvou fluoridů. Z čehož vyplývá, že vrstva je pozůstatek použitého práškového materiálu a že pro vznik a růst povlaku je nutná i redoxní reakce. Dále je zde prokázána možnost vzniku povlaku reakcí s plynnými produkty rozkladu $\text{Na}[\text{BF}_4]$ podle rovnice (4.7):



Dále byla porovnáním spekter elementárního bóru a částice na povrchu povlaku získaných použitím vlnově-disperzní spektroskopie (WDS), prokázána schopnost boritých iontů se redukovat a oxidovat hořčík. Z těchto poznatků je možné sestavit rovnici (4.8) předpokládaného mechanismu redoxní reakce [67]:



V práci [68] byly studovány korozní charakteristiky povlaků připravených na slitině AZ61. Ty byly připraveny expozicí tavenině $\text{Na}[\text{BF}_4]$ při 450 °C v intervalech 1, 2, 4, 8 a 12 h. Takto připravené vzorky byly vyvařeny v destilované vodě do odstranění sekundární vrstvy NaMgF_3 . Tyto vzorky byly podrobeny potenciodynamické zkoušce v prostředí Hankova roztoku při teplotě 37 °C. Z hodnot korozního potenciálu a korozní proudové hustoty získaných Tafelovou analýzou polarizačních křivek je viditelný posun hodnot potenciálů ke kladnějším hodnotám s časem expozice tavenině a výrazný pokles proudových korozních hustot s časem expozice tavenině. Hodnoty korozních proudových hustot se snížily až o 9 řádů oproti neupravenému vzorku. Byla tak prokázána vysoká korozní odolnost takto připraveného povlaku.

V další práci [69] byla porovnávána korozní chování fluoridového konverzního povlaku připraveného konvenčně v HF a v tavenině $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Konvenční povlak byl připraven na vzorcích slitiny AZ61 ponorem do 38% HF po dobu 24 h. Nekonvenční byl připraven expozicí vzorků stejné slitiny tavenině $\text{Na}[\text{BF}_4]$ při teplotě 450 °C po dobu 2 h. Vzorky byly podrobeny potenciodynamické zkoušce v Hankově roztoku při teplotě 37 °C. Tafelovou analýzou byly vyhodnoceny korozní potenciál a korozní proudová hustota vzorku neupravené slitiny, konvenčního a nekonvenčního povlaku. Z výsledných hodnot je viditelný posun korozního potenciálu ke kladnějším hodnotám, který je větší u nekonvenčního povlaku. Dále je viditelné snížení hodnot korozních proudových hustot oproti neupravenému vzorku. Tento pokles je viditelně větší u vzorku nekonvenčního povlaku, než u vzorku konvenčního povlaku

3 Cíl práce

Hlavním cílem práce je zvýšení korozní odolnosti hořčíkových slitin ZE10 a ZE41 pomocí fluoridových konverzních povlaků. Pro splnění cíle je nutné provést následující dílčí úkoly:

- Stanovit vliv podmínek přípravy povlaků na mikrostrukturu slitin ZE10 a ZE41
- Stanovit korozní chování slitin ZE10 a ZE41 a vzorků s povlaky na nich v Hankově roztoku pomocí potenciodynamické zkoušky.
- Stanovit korozní chování slitin a vzorků s povlaky v Hankově roztoku pomocí ponorových zkoušek.
- Stanovit korozní odolnost slitin a vzorků s povlaky v Hankově roztoku pomocí EIS.
- Stanovit vliv mikrostruktury slitin ZE10 a ZE41 na morfologii povlaků.
- Stanovit ze získaných hodnot optimální podmínky pro přípravu povlaků.

4 Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

Během experimentální práce byly na přípravu vzorků a jejich následné testování použity tyto chemikálie:

Destilovaná voda (FCH VUT)
Ethanol (Lihovar Kolín)
Tetrafluoroboritan Sodný technický (Ampere)
Kyselina pikrová (Lachema)
Kyselina octová konc. (Lachema)
Isopropanol (Nanobala)
Chlorid Sodný (Dorapis)
Chlorid Draselný (Lachema)
Glukoza (Penta)
Hydrogenfosforečnan sodný (Penta)
Dihydrogenfosforečnan draselný (Lachema)
Uhlíčan Sodný (Sigma Aldrich)

4.2 Popis použitého materiálu

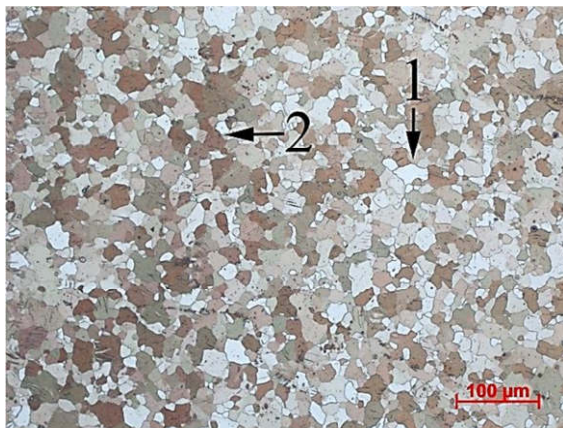
Mikrostruktura tvářené slitiny ZE10, poskytnuté ve spolupráci s FSI VUT, je vyobrazena na obrázcích 16 a) a b). Jsou zde viditelné polyedrická zrna δ -Mg tuhého roztoku (Značka 1) a částice intermetalické fáze (Značka 2). Střední velikost zrn v podélném řezu je rovna $16,6 \pm 1,1 \mu\text{m}$, v příčném řezu je střední velikost zrn v horizontálním směru $16,7 \pm 1,1 \mu\text{m}$ a ve vertikálním $12,9 \pm 1,1 \mu\text{m}$. Na obrázku 16 b) je dále viditelné značné deformační dvojčatění zrn. Chemické složení slitiny ZE10 dle normy ASTM B90M je uvedené v tabulce 6.

Mikrostruktura tvářené slitiny ZE41, též poskytnuté ve spolupráci s FSI VUT, je vyobrazena na obrázcích 16 c) a d). Jsou zde viditelné polyedrická zrna δ -Mg tuhého roztoku (Značka 1) a částice intermetalické fáze (Značka 2). Střední velikost zrn v podélném řezu je rovna $10,8 \pm 0,5 \mu\text{m}$, v příčném řezu je střední velikost zrn v horizontálním směru $14,3 \pm 1,8 \mu\text{m}$ a ve vertikálním $6,1 \pm 1,8 \mu\text{m}$. Složení slitiny ZE41 dle normy ASTM B90M je uvedeno v tabulce 6.

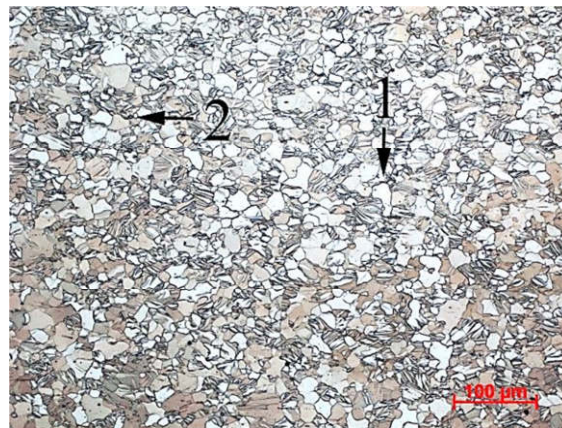
Připravené metalografické výbrusy vzorků slitin byly leptány v leptadle pikral, připraveném z 35 ml ethanolu, 5 ml dest. vody, 2,5 ml konc. kyseliny octové a 2 g kyseliny pikrové. Mikrostruktury slitin ZE10 a ZE41 zdokumentované na světelném mikroskopu Zeiss AxioObserver Z1m (SM).

Tabulka 6 Složení slitiny deklarované normou ASTM B90M [31]. hm. %

	Mg	Zn	Zr	Ce	Cu	Mn	Ni	Ostatní
ZE10	Báze	1–1,5						max. 0,3
ZE41	Báze	3,5–5	0,4–1	0,75–1,75	max. 0,1	max. 0,15	max. 0,01	



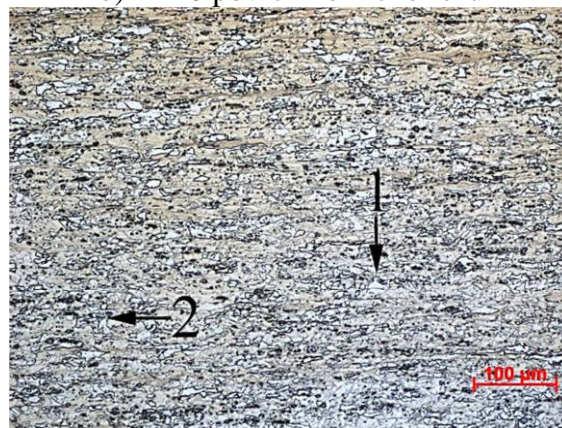
a) ZE10 povrch podélného řezu



b) ZE10 povrch kolmého řezu



c) ZE41 povrch podélného řezu



d) ZE41 povrch kolmého řezu

Obr. 16 Mikrostruktura ZE10 leptaná 3 s pikralem a ZE41 leptaná 8 s pikralem, SM

4.3 Postupy

4.3.1 Příprava vzorků

Z plechů slitin ZE10 a ZE41 byly na metalografické pile nařezány vzorky o velikosti 20×20 mm a 42×40 mm. Vzorkům o velikosti 42×40 mm byly seříznuty rohy. Zbylé části plechu, z kterých nebylo možné připravit vzorky o předem zmíněných rozměrech, byly použity pro studium změny mikrostruktury materiálu v důsledku vystavení teplotě použité pro přípravu povlaků. Odřezky slitin byly žíhány při teplotě 430 °C nebo při teplotě 450 °C po dobu 0,5; 2 a 8 h v muflové peci. Takto vyžíhané vzorky byly zalisovány za tepla do pryskyřice pro přípravu podélných a kolmých výbrusů.

Všechny vzorky byly vybroušeny a vyleštěny na automatické metalografické brusce. Broušení proběhlo na brusných kotoučích o zrnitosti 320, 1200 a 2400 po dobu 15 s. Na kotoučích o zrnitosti 320 až 1200 byla použita voda jako lubrikant a chladící medium. Pro brusný kotouč o zrnitosti 2400 byl použit isopropanol.

Všechny vzorky byly 4 min leštěny na plátěném kotouči s diamantovou pastou o průměrné velikosti částic 3 μm, 3 min s pastou o průměrné velikosti částic 1 μm a 6 min s pastou o průměrné velikosti částic 0,25 μm. Jako lubrikant a chladící medium byl vždy použit isopropanol.

4.3.2 Metalografická analýza

Metalografické vzorky odebrané v příčném a podélném řezu vůči směru přípravy plechů slitin ZE10 a ZE41 byly zalisovány za tepla do pryskyřice, broušeny a vyleštěny výše uvedeným postupem. Vzorky příčných řezů, podélných řezů a žíhané vzorky byly leptány 8 s v leptadle pikral, připraveném z 35 ml ethanolu, 5 ml dest. vody, 2,5 ml konc. kyseliny octové a 2 g kyseliny pikrové. Vzorky byly po leptání omyty destilovanou vodou a isopropanolem. Mikrostruktura byla zdokumentována na invertovaném světelném mikroskopu Zeiss AxioObserver Z1m (SM).

Rovněž byla sledována změna průměrné velikosti zrn studovaných materiálů v důsledku expozice na teplotách použitých pro přípravu povlaků. Mikrostruktura žíhaných vzorků byla zdokumentována na světelném mikroskopu Zeiss AxioObserver Z1m. Pro získání průměrné velikosti zrn byla použita lineární metoda podle normy ČSN 42 0462. Na žíhaných vzorcích byly pořízeny 3 snímky při zvětšení 200×, z každého z nich bylo získáno 5 měření. Všechny hodnoty byly pořízeny ze snímků povrchů podélných řezů vzorků. Výsledné hodnoty byly statisticky vyhodnoceny v programu Excel.

4.3.3 Příprava povlaků

Do korundového kelímku bylo na předvážkách naváženo 120 g technické soli Na[BF₄]. Přikrytý kelímek byl vložen do muflové pece vytemperované na 430 °C popř. 450 °C. Po roztavení soli byly kelímky vyjmuty a do vzniklé taveniny byly vloženy vzorky slitiny ZE10 a ZE41 (1 vzorek na kelímek). Kelímky se vzorky byly vloženy zpět do pece, kde setrvali po dobu 0,5, 2 nebo 8 h. Poté byly vzorky vyjmuty a 1 h vyvařeny v destilované vodě.

4.3.4 Potenciodynamická zkouška

Měření bylo provedeno na potenciostatu BioLogic VSP-300 Jako medium do korozní cely bylo použito 250 ml Hankova roztoku. Tento roztok měl následující koncentraci použitých složek: NaCl 8 000 mg/dm³, Glukosa 1 000 mg/dm³, KCl 400 mg/dm³, KH₂PO₄ 60 mg/dm³, Na₂HPO₄ 8 000 mg/dm³ a Na₂CO₃ 350 mg/dm³. Bylo naměřeno 6 polarizačních křivek leštěných vzorků každé slitiny bez povlaku. Pro každý povlak připravený v uvedeném intervalu a teplotě v peci byly vykonané 2 měření. Ze zadní strany každého vzorku byl odstraněn brusným papírem povlak pro zaručení vodivého kontaktu. Všechny vzorky byly před měřením očištěny isopropanolem a vysušeny horkým vzduchem.

Vzorky byly jednotlivě upevněny do korozní cely, která byla posléze naplněna Hankovým roztokem vytemperovaným na magnetické míchačce na 37 °C. Poté byly zapojeny do obvodu jednotlivé elektrody (pomocná platinová elektroda, referenční standartní kalomelová elektroda (SCE) a vzorek jako měrná elektroda). Měření proběhlo v modu lineární polarizace s limity měření – 5 V; 5 V s rychlostí změny vloženého potenciálu 1 mV/s. Exponovaná plocha vzorku byla rovna 1 cm².

4.3.5 Ponorové zkoušky

Vzorky slitin s připravenými povlaky byly pokryty ochrannou vrstvou vosku, která vymezovala plochu 1 cm², která byla posléze vystavena Hankově roztoku. Vzorky byly vloženy do kádinky s 250 ml Hankova roztoku s výše uvedeným složením. Kádinky se vzorky byly vloženy do termostatu temperovaného na 37 °C. Vzorky byly v časových intervalech (5 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h, 48 h, 96 h a 168 h) vyjmuty, omyty isopropanolem a vysušeny horkým vzduchem. Povrch vzorků byl zdokumentován na světelném mikroskopu Zeiss Axio Observer Z1M.

4.3.6 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Vzorky byly upevněny do korozní cely, která byla posléze naplněna 250 ml Hankova roztoku o výše uvedeném složení. Korozní cela se vzorkem byla vložena do termostatu temperovaného na 37 °C. Korozní cela byla v časových intervalech (5 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 24 h, 48 h, 96 h a 168 h) vyjmuta z termostatu a zapojena do obvodu. Samotné měření proběhlo za těchto podmínek:

- Exponovaná plocha: 1 cm²
- Doba ustálení: 5 min.
- Limity měření: – 5 V; 5 V
- Rozsah frekvence: 10 mHz až 100 kHz
- Sinusoidní amplituda: 4 mV

4.3.7 Hodnocení morfologie, chemického složení a tloušťky povlaků

Morfologie povlaků byla zdokumentována na rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM) Zeiss EVO LS 10. Pro stanovení chemického složení povlaku byla použita energiově disperzní spektroskopie (EDS). Dále byly připraveny výbrusy vzorků slitin s povlaky, na kterých byla pomocí SEM stanovena tloušťka připravených povlaků.

4.4 Výsledky

4.4.1 Nárůst velikosti zrn žháním

Snímky mikrostruktur vzorků po teplotní expozici jsou uvedeny na obrázcích 17 a 18. Na snímku 17 a) slitiny ZE10 po 0,5 h v peci při 430 °C jsou viditelné modré intermetalické fáze a velké množství malých zrn tuhého roztoku. Na snímku 17 b) téže slitiny po 2 h expozice v peci je viditelné menší množství intermetalických fází a zvětšení zrn tuhého roztoku. Po 8 h vystavení teplotě 430 °C je viditelný úbytek intermetalických fází a úbytek malých zrn tuhého roztoku.

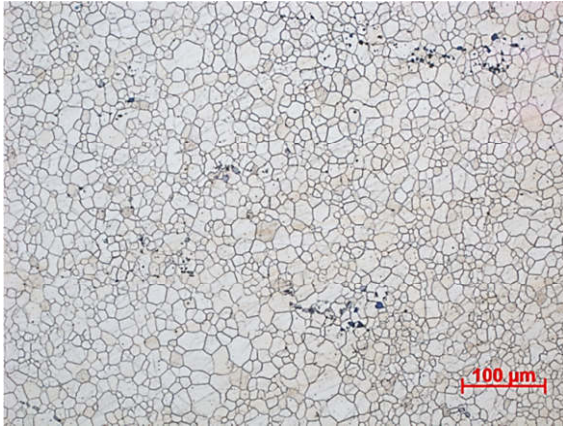
Ze snímků 17 d), 17 e) a 17 f) je viditelné, že množství intermetalik se v mikrostruktuře slitiny ZE41 značně nemění. Nárůst velikosti zrn také není razantní.

Snímky na obrázku 18 popisují vývoj mikrostruktur slitin ZE10 a ZE41 při expozici teplotě 450 °C v peci. Ze snímků 18 a), 18 b) a 18 c) je viditelný nárůst velikosti zrn. U slitiny ZE10 byl po 0,5 h viditelný nárůst velikosti některých zrn tuhého roztoku na úkor menších zrn. Dále zde je viditelné menší množství intermetalik. Po 2 h vymizela většina malých zrn tuhého roztoku a část částic intermetalik. Po 8 h expozice byl viditelný nárůst velikosti zrn tuhého roztoku a úbytek intermetalik. Podobný průběh byl viditelný na slitině ZE41. Na snímku 18 d) je možné vidět velké množství částic intermetalik a malých zrn tuhého roztoku. Po 2 h expozice se zmenšil počet částic intermetalik a narostla velikost zrn tuhého roztoku. Po 8 h je ze snímku 18 f) viditelné, že nedošlo k značným změnám počtu částic intermetalik a velikosti zrn tuhého roztoku.

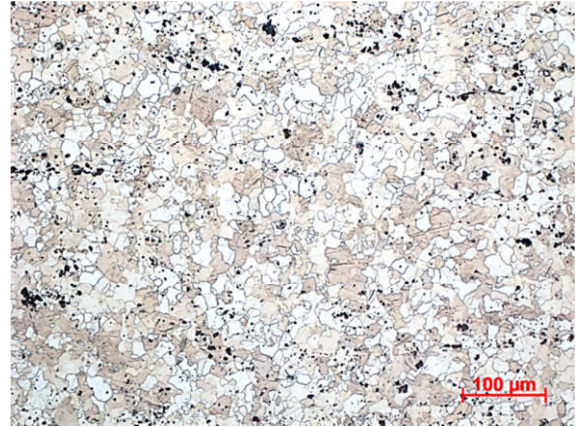
Průběh změny střední velikosti zrn je vyobrazen na obrázku 19. K největšímu nárůstu dochází u všech vzorků mezi základním stavem a 2 h v peci. Při 430 °C dojde k nárůstu střední velikosti zrn v tomto intervalu z 12,6 na 14,2 μm (cca 13 %) pro vzorek slitiny ZE10 a z 10,8 na 15,3 μm (cca 42 %) pro vzorek slitiny ZE41. Při 450 °C dojde k nárůstu střední velikosti zrn v tomto intervalu z 12,6 na 17,1 μm (cca 36 %) pro vzorek slitiny ZE10 a z 10,8 na 16,5 μm (cca 53 %) pro vzorek slitiny ZE41.

V intervalu mezi 2 a 8 h v peci dochází ke zpomalení růstu zrn. Při 430 °C dojde k nárůstu střední velikosti zrn v tomto intervalu z 14,2 na 15,6 μm (cca 10 %) pro vzorek slitiny ZE10 a z 15,3 na 17,1 μm (cca 12 %) pro vzorek slitiny ZE41. Při 450 °C dojde k nárůstu střední velikosti zrn v tomto intervalu z 17,1 na 19,3 μm (cca 13 %) pro vzorek slitiny ZE10. Průměrná velikost zrn vzorku slitiny ZE41 žháněho při 450 °C se v tomto intervalu zvýší z 16,5 na 17,4 μm (cca 6 %), avšak měření je zatíženo velkou chybou způsobenou značnou heterogenitou mikrostruktury ZE41 a komplikovaností leptání mikrostruktury této slitiny., Proto je možné pokládat průměrnou velikost zrn v tomto intervalu za konstantní.

Tabulka 15 s hodnotami velikostí zrn vzorků slitiny a jejich směrodatnými odchylkami je uvedena v příloze.



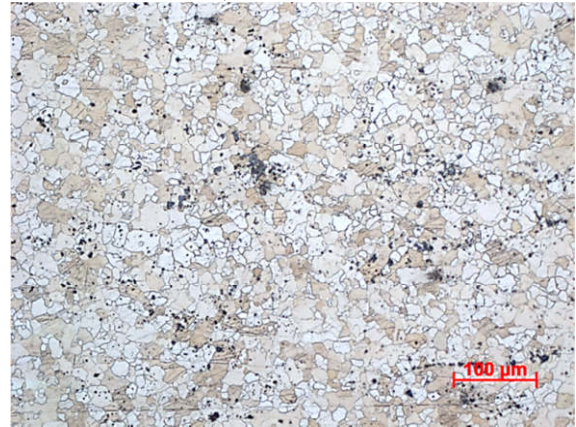
a) ZE10, 0,5 h



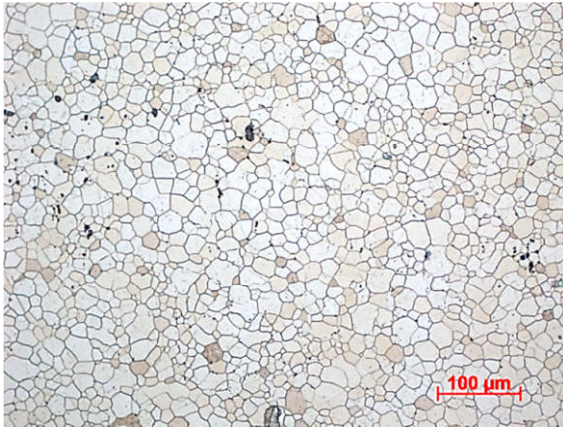
d) ZE41, 0,5 h



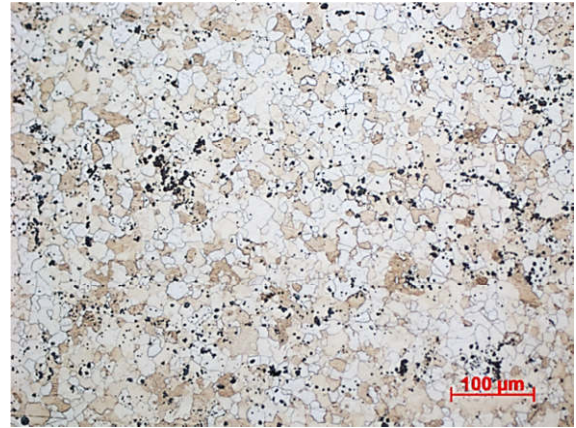
b) ZE10, 2 h



e) ZE41, 2 h

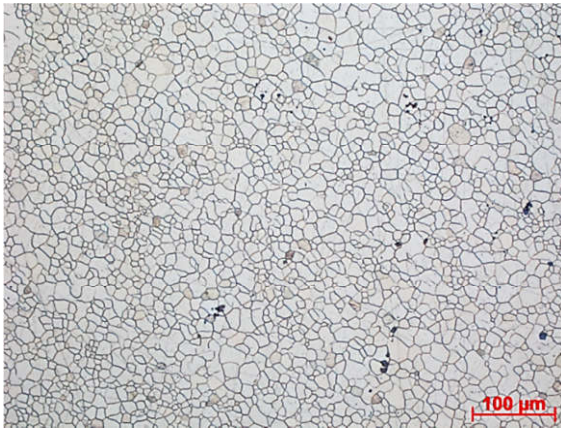


c) ZE10, 8 h

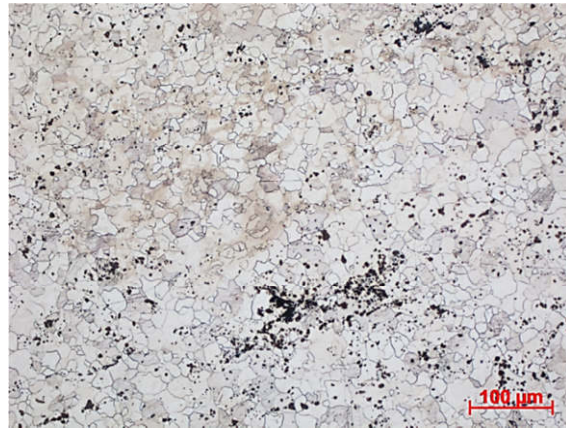


f) ZE41, 8 h

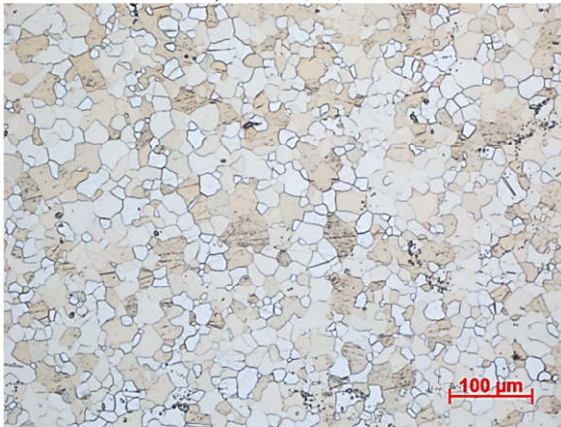
Obr. 17 Fotky mikrostruktur slitin ZE10 a ZE41 žíhaných při 430 °C



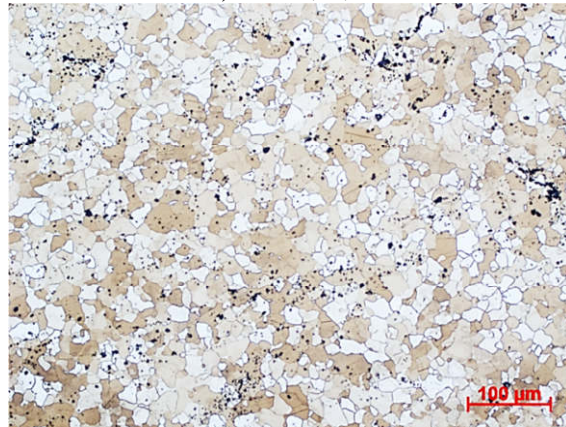
a) ZE10, 0,5 h



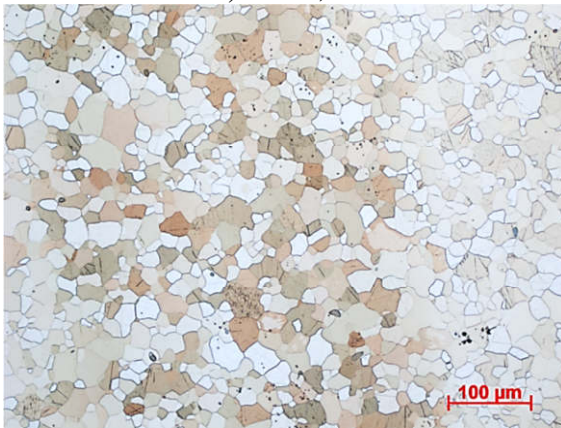
d) ZE41, 0,5 h



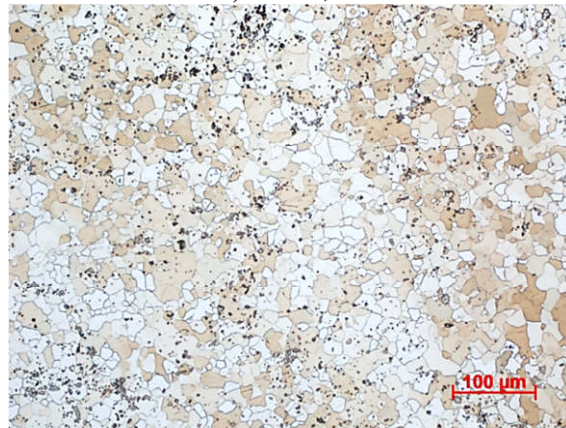
b) ZE10, 2 h



e) ZE41, 2 h

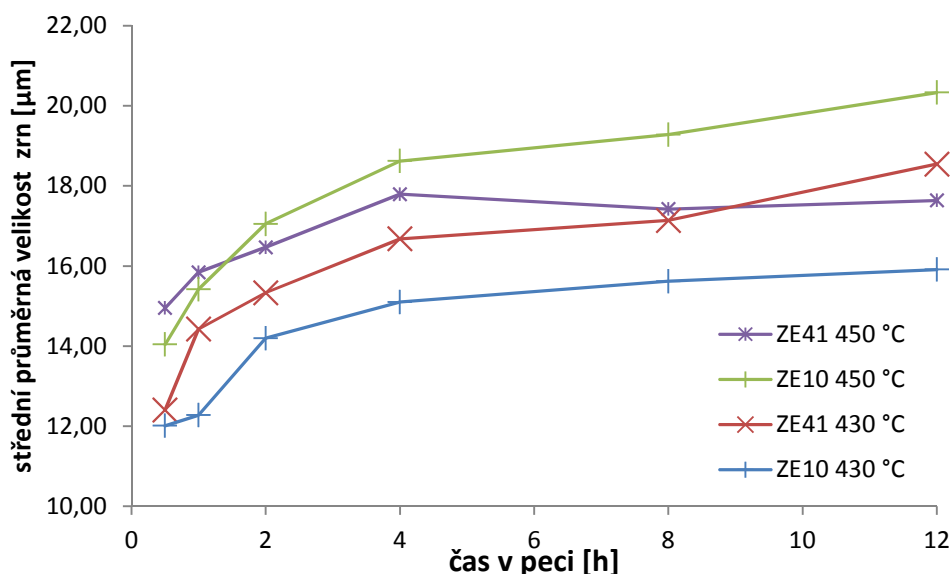


c) ZE10, 8 h



f) ZE41, 8 h

Obr. 18 Fotky mikrostruktur slitin žíhaných při 450 °C



Obr. 19 Graf nárůstu střední velikosti zrn vzorků slitin ZE41 a ZE10 v čase

4.4.2 Výsledky potenciodynamických zkoušek

V tabulce 7 jsou uvedeny statisticky zpracované elektrochemické veličiny korozních charakteristik studovaných vzorků vyhodnocené Tafelovou analýzou v programu EC-Lab a Excel. Naměřené potenciodynamické křivky jsou uvedeny na obrázku 20.

Tabulka 7 Shrnutí výsledných korozních potenciálů a korozních proudových hustot měřených vzorků

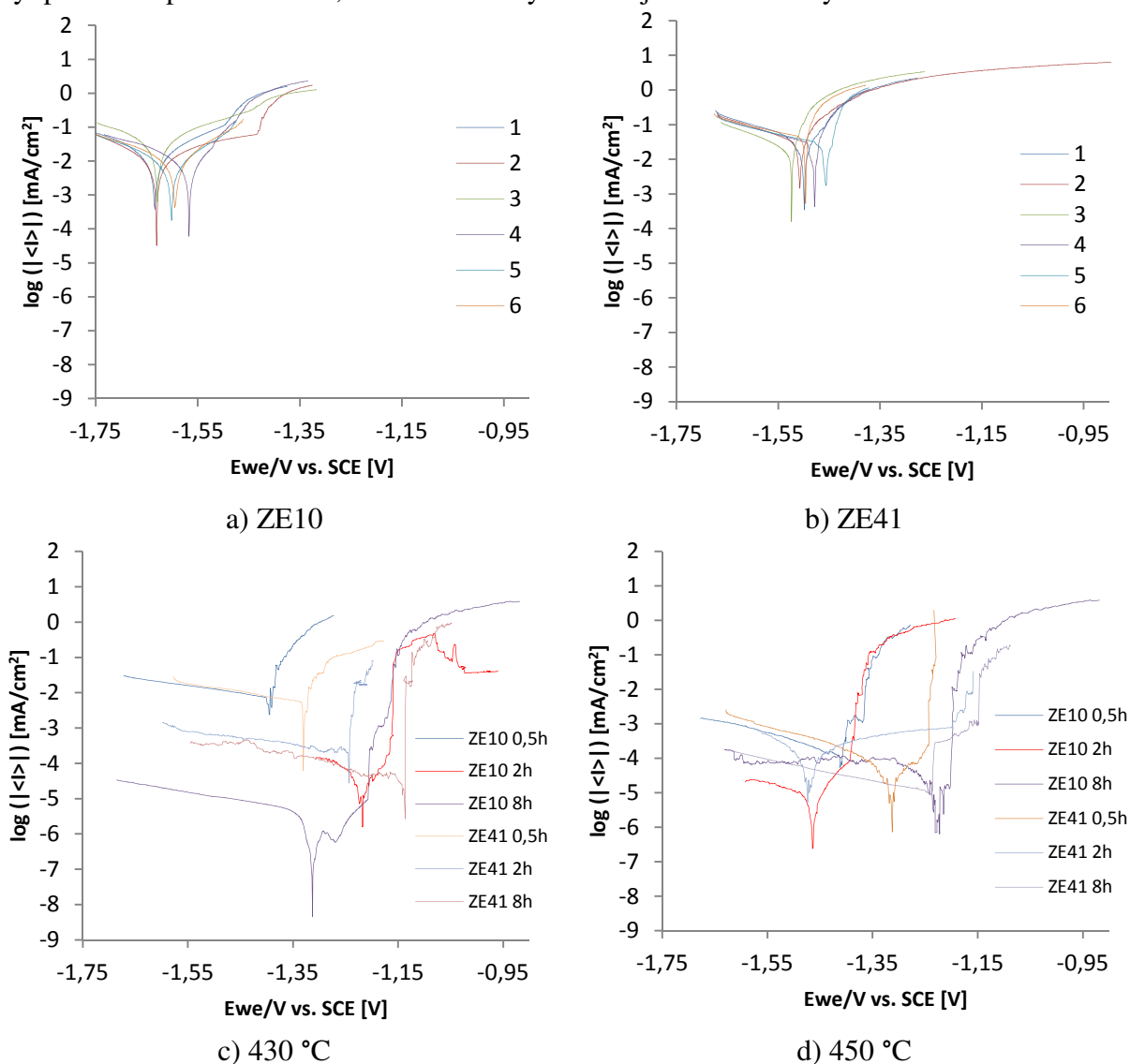
	Vzorky	E_{corr} [V]	i_{corr} [nA/cm ²]
Bez povlaku	ZE10	-1,60±0,03	18 700±9 300
	ZE41	-1,49±0,02	29 100±7 200
430 °C	ZE10 0,5 h	-1,39	7 400
	ZE10 2 h	-1,32±0,15	900±1 100
	ZE10 8 h	-1,31	4
	ZE41 0,5 h	-1,34±0,02	8 400±2 900
	ZE41 2 h	-1,24	200
	ZE41 8 h	-1,14	2,5
450 °C	ZE10 0,5 h	-1,44±0,06	400±200
	ZE10 2 h	-1,45	10
	ZE10 8 h	-1,22	80
	ZE41 0,5 h	-1,29±0,03	200±100
	ZE41 2 h	-1,47±0,02	86,3±2,4
	ZE41 8 h	-1,24±0,01	9,7±1,4

Testováním vzorků slitin a vzorků povlaků byly sledovány dva parametry. Zaprvé rozdíl mezi korozními charakteristikami vzorků slitin bez povlaku a s povlakem. Zadruhé rozdíl korozních charakteristik mezi vzorky s povlakem s rozdílnou teplotou a časem přípravy.

Z tabulky 7 je viditelné, že hodnoty korozních proudových hustot (i_{corr}) měřených vzorků, které popisují kinetiku koroze, se snižují se zvyšující se dobou přípravy povlaků v tavenině $\text{Na}[\text{BF}]_4$. Je také viditelný pokles hodnot i_{corr} vzorků s povlakem oproti vzorkům bez povlaku. U vzorků s povlakem připravenými při $430\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží v peci 0,5 h je viditelný pokles hodnot i_{corr} vůči vzorkům bez povlaku o 60 – 70 %. U vzorků s povlakem připravenými při $450\text{ }^\circ\text{C}$ s výdrží v peci 0,5 h naroste pokles hodnot i_{corr} vůči vzorkům bez povlaku až na 99 %. Vzorky s povlakem připravenými po výdrží 8 h v tavenině vykazují pokles hodnot i_{corr} oproti podkladovému materiálu až o 4 řády.

Z hodnot korozních potenciálů vzorků s povlakem, které vyjadřují termodynamickou tendenci materiálu ke korozi, je viditelný posun do kladnějších hodnot. To poukazuje na snižující se tendenci měřených vzorků s povlakem ke korozi s rostoucí dobou přípravy těchto povlaků.

Ne všechny hodnoty uvedené v tabulce 7 mají uvedenou směrodatnou chybu. Každý vzorek byl proměřen pouze dvakrát, a to z toho nebylo často jedno měření vyhodnotitelné.

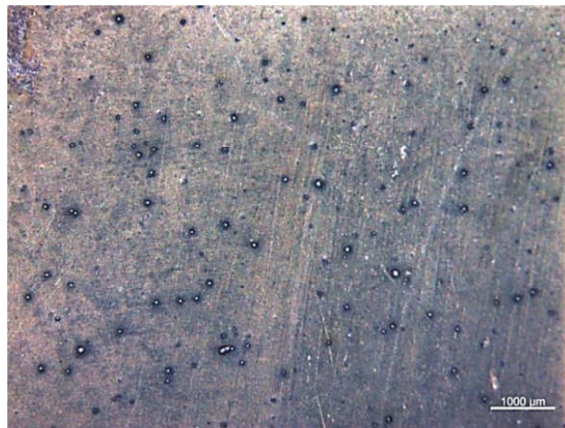


Obr. 20 Potenciodynamické křivky vzorků slitin bez povlaku a vzorků povlaků připravených při teplotě $430\text{ }^\circ\text{C}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$

4.4.3 Výsledky ponorových zkoušek

V intervalech uvedených v metodice provedení ponorových zkoušek byly vyhotoveny snímky povrchů vzorků pomocí světelného mikroskopu. Do uvedených obrázků byly vybrány detaily snímků počátečního a koncového stavu. Detaily snímků průběhu koroze jsou uvedeny v příloze na obrázcích 38 –47.

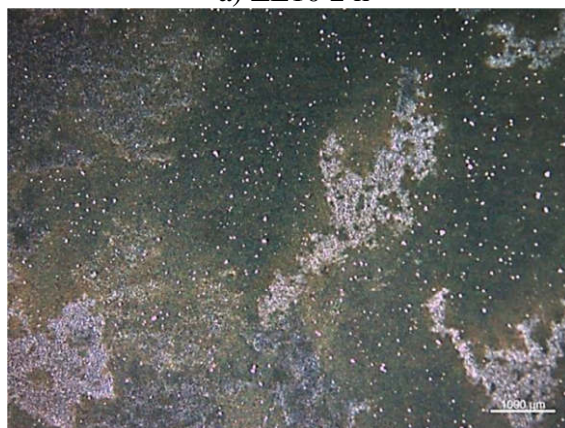
Na snímcích 21 a) a c) po 2 h byly povrchy leštěných vzorků slitin ZE10 a ZE41 pokryty vrstvou korozních produktů zbarvující jejich povrch. Dále zde byly viditelná místa lokálního napadení nehomogenní koroze. Po 8 h expozice bylo viditelné na vzorcích slitiny rozsáhlejší pokrytí povrchu korozními produkty. Po 24h expozici byla většina povrchu vzorků pokryta korozními produkty. Vzorek slitiny ZE41 po této době měl na povrchu značnou prohlubeň v pravé dolní části snímku způsobenou lokálním napadením vzorku. Na snímcích vzorků po expozici 48 h byl obdobný defekt viditelný na vzorku slitiny ZE10 v horní části snímku. Defekt na vzorku slitiny ZE41 byl vyplněn korozními produkty. Povrch vzorku slitiny ZE10 byl v delších časech experimentu více pokryt korozními produkty, jak je možné vidět ze snímku 21 b). Dále zde byly viditelné další lokální defekty. Povrch vzorku slitiny ZE41 se v delších časech experimentu výrazně neměnil. Konečný stav povrchu vzorku ZE41 je viditelný na snímku 21 d)



a) ZE10 2 h



b) ZE10 168 h



c) ZE41 2 h



d) ZE41 168 h

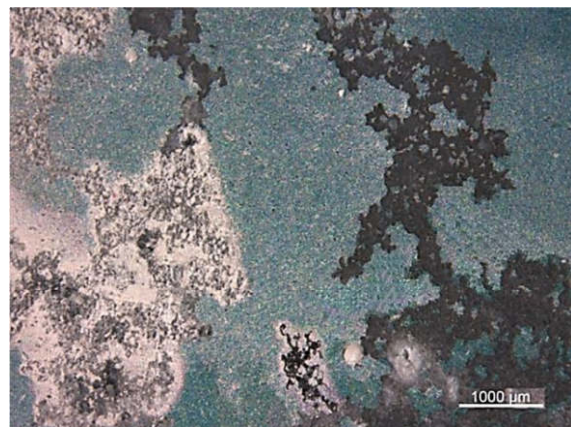
Obr. 21 Morfologie povrchů vzorků slitin ZE10 a ZE41 bez povlaku exponovaného v Hankově roztoku při 37 °C

Povrch vzorku s povlakem připraveným na slitině ZE10 vytavením 0,5 h tavenině a teplotě 430 °C korodoval již po 2 h expozice, jeho povrch je vyobrazen na snímku 22 a). Po 8 h expozice vzorek dále korodoval s viditelnými bílými korozními produkty na povrchu vzorku. Vzorek byl po 24 h expozice značně zkorodovaný s viditelnou korodovanou prohlubní v pravé dolní části snímku. Po 48 h se bílá vrstva korozních produktů rozpustila a povrch vzorku nebyl viditelně více zkorodovaný než na předchozím snímku. Tmavé korozní produkty pravděpodobně vytvořily pasivační vrstvu. Postup koroze v defektu situovaném v pravé dolní části snímku nebyl viditelný. Povrch vzorku byl po 96 h expozice více zkorodovaný, než po 48 h, avšak bez značného rozdílu. Tmavé oblasti na snímku vzorku exponovaného 168 h Hankově roztoku vyobrazené na snímku 22 b) nevykazovaly velkou změnu. Objevily se zde však nové korodované oblasti pokryté bílými korozními produkty, které pokrývaly velkou část vzorku a to i defekt v pravé dolní části snímku.

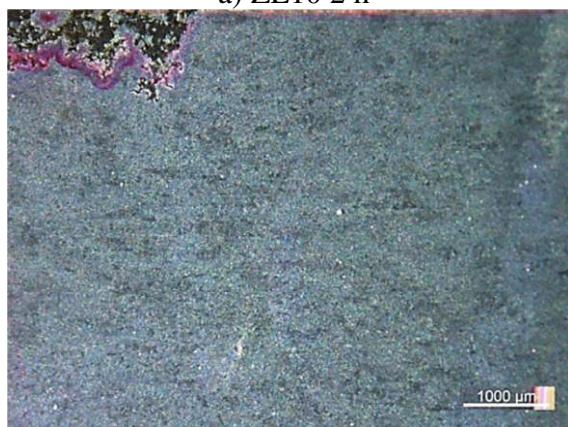
Vzorek s povlakem připraveným na slitině ZE41 vytavením 0,5 h tavenině a teplotě 430 °C uvedený na snímku 22 c) byl už po 2 h expozice v blízkosti ochranné vrstvy vyhraňující exponovanou plochu viditelně korodován. Z tohoto místa se po 8 h koroze povrchu rozšířila přes většinu exponované plochy vzorku. Po 24 h byla exponovaná plocha značně zkorodovaná a pokryta viditelnou vrstvou bílých korozních produktů. Tato vrstva se na povrchu vzorku po 48 h expozice rozpustila. Zůstaly zde zkorodovaná místa pokrytá tmavými korozními produkty, které částečně bránily dalšímu šíření koroze. Po 96 h se na napadených místech vytvořila nová vrstva bílých korozních produktů, která se po 168 h znovu rozpustila, jak je možné vidět ze snímku 22 d). Ze snímků tohoto vzorku po 48 a 168 h expozice je viditelné, že se textura povrchu za tuto dobu moc nezměnila. To může poukazovat buď na šíření koroze do hloubky místo do šířky nebo na vytvoření pasivační vrstvy.



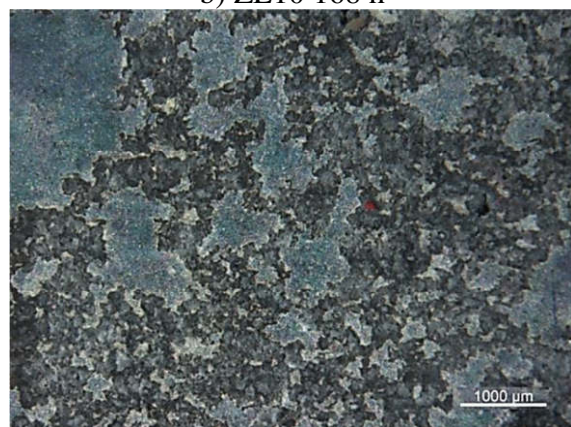
a) ZE10 2 h



b) ZE10 168 h



c) ZE41 2 h

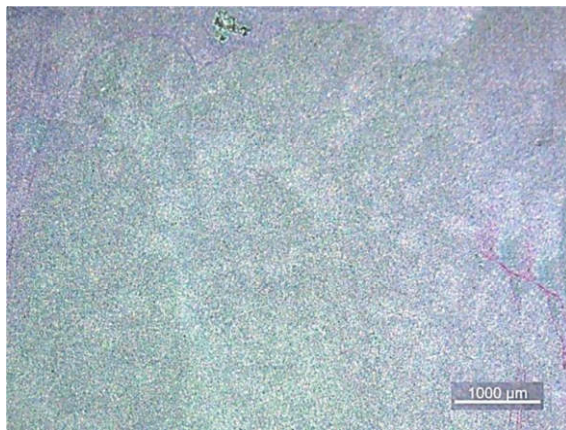


d) ZE41 168 h

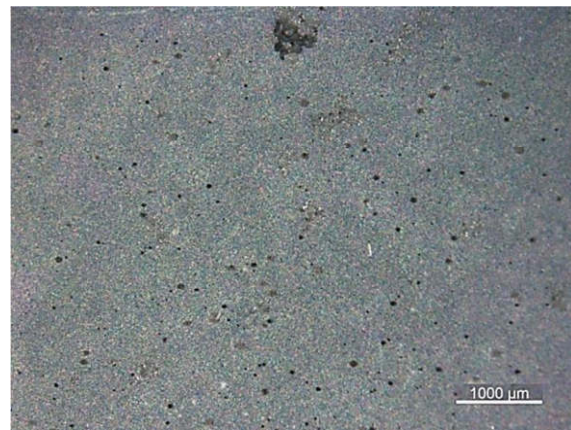
Obr. 22 Detail povrchů vzorků s povlaky exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE10 a ZE41 s dobou přípravy 0,5 h v tavenině při 430 °C

Už od prvního snímku 23 a) vyobrazujícího povrch vzorku s povlakem připraveným na slitině ZE10 vytavením 0,5 h tavenině a teplotě 450 °C vzorku po 2 h expozice byl v horní části snímku viditelný defekt. Ten v časovém rozsahu experimentu rostl, avšak ne výrazně. To může poukazovat na vznik pasivační vrstvy částečně chránící povrch. Až do 168 h nebyly pozorovány žádné výrazné změny, jak je možné vidět ze snímku 23 b).

V horní části snímku 23 c) povrchu vzorku s povlakem připraveným na slitině ZE41 vytavením 0,5 h tavenině a teplotě 450 °C byla viditelná zkorodovaná oblast. Při porovnání tohoto defektu ze snímku po 8 h expozice a s následujícími snímky je viditelné, že v této oblasti vzorku nedocházelo v tomto rozsahu k značným změnám. To poukazuje na vytvoření pasivační vrstvy korozními produkty, která přinejmenším částečně chránila podkladový materiál před další korozi. Další korozní napadení je viditelné až na snímku 23 d) po 168 h expozice. V levé části posledního snímku tohoto vzorku je viditelná značně zkorodovaná oblast ohraničená bílými korozními produkty. Dále zde jsou viditelné černé tečky po celém povrchu vzorku, stejně jako na vzorku slitiny ZE10 s povlakem připraveným při stejné teplotě, nasvědčující dalšímu heterogennímu koroznímu napadení, avšak s jiným mechanismem, než koroze viditelná na předešlých snímcích.



a) ZE10 2 h



b) ZE10 168 h



c) ZE41 2 h



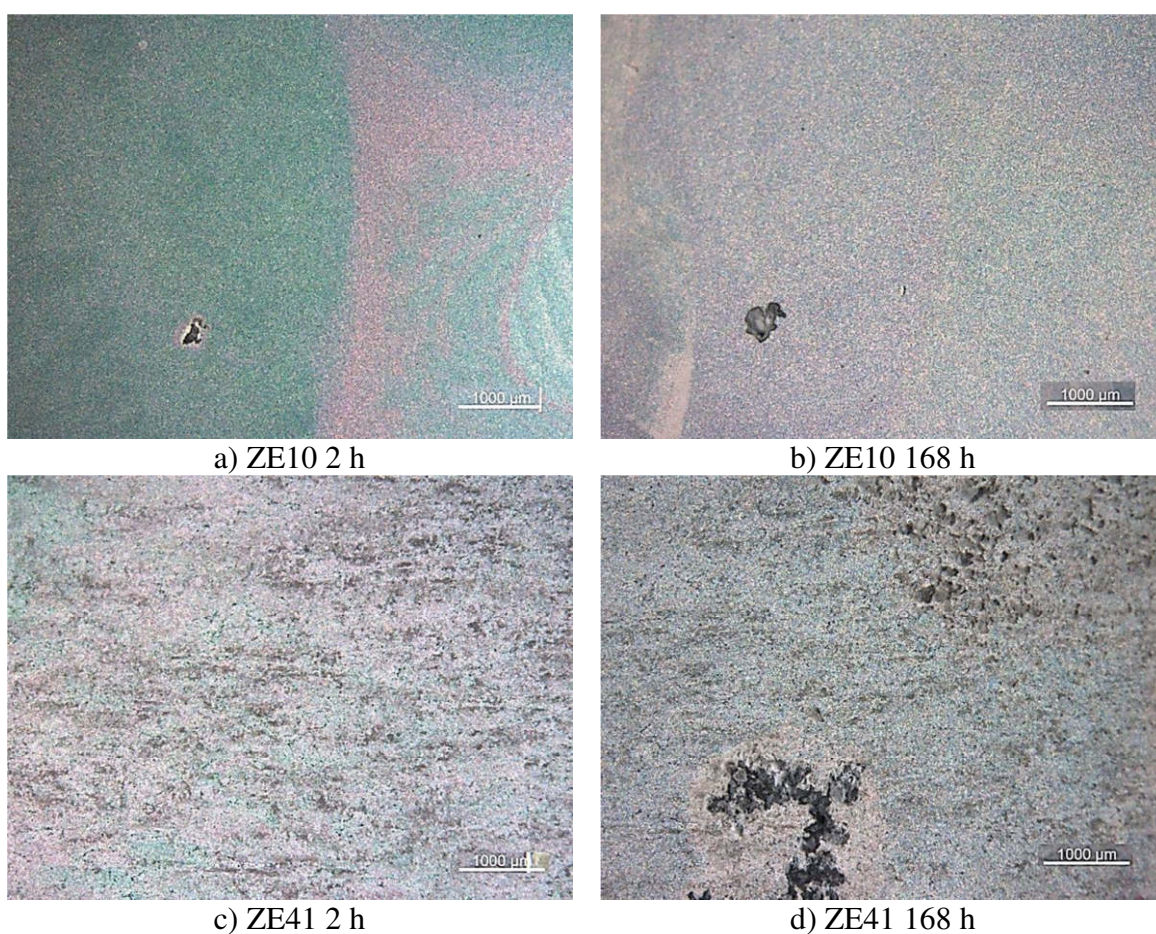
d) ZE41 168 h

Obr. 23 Detail povrchů vzorků s povlaky exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE10 a ZE41 s dobou přípravy 0,5 h v tavenině při 450 °C

Z fotek uvedených na obrázku 24 je viditelné, že vzorky slitin s povlaky připravenými při 430 °C měli po 168 h expozice značně zkorodovaný povrch a to do větší míry než povrchy vzorků s povlaky připravenými při 450 °C.

Po 2 h je na povrchu vzorku s povlakem připraveným na slitině ZE10 vytavením 2 h tavenině a teplotě 430 °C uvedeného na snímku 24 a) viditelné lokální korozní napadení. Po 8 h expozice se tento defekt pokryl bílými korozními produkty. Ty se po 24 h expozice rozpustily. Zmíněný defekt se v rozsahu experimentu výrazně nemění. Po 96 h expozice se na povrchu vyskytl podlouhlý defekt, který nebylo možné odstranit destilovanou vodou ani isopropanolem. Tento defekt se po 168 h expozice na snímku 24 b) už nevyskytoval a povrch byl bez poškození, takže se pravděpodobně jednalo o nečistotu.

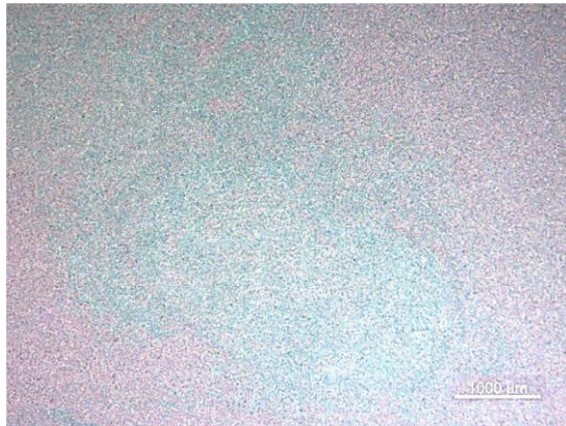
Povrch vzorku s povlakem uvedený na snímku 24 c) připravený na slitině ZE41 vytavením 2 h tavenině a teplotě 430 °C se až do 72 h expozice neměnil. Po 96 h expozice se na povrchu vytvořily krystaly, které pokrývaly část exponované oblasti. Po 168 h byla dolní část vzorku, viditelná na snímku 24 d), značně zkorodovala.



Obr. 24 Detail povrchů vzorků s povlaky exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE10 a ZE41 s dobou přípravy 2 h v tavenině při 430 °C

Povrch vzorku s povlakem připraveným na slitině ZE10 vytavením 2 h tavenině a teplotě 450 °C se na začátku experimentu, jak je možné vidět ze snímku 25 a), neměnil. Po 24 h expozice se objevil v levé horní části snímku defekt. Ten se v rozsahu měření výrazně neměnil. Ani po 168 h ze snímku 25 b) expozice není viditelné další lokální napadení.

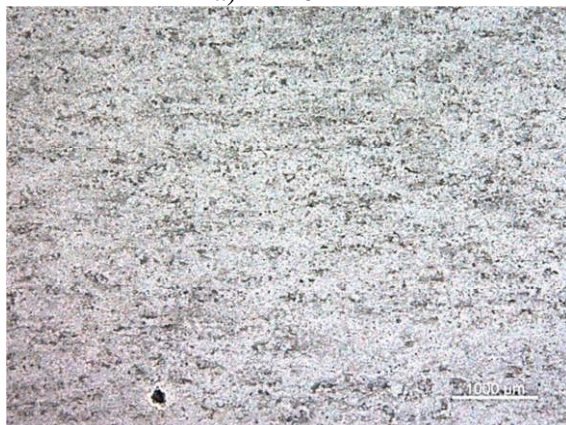
Na povrchu vzorku s povlakem připraveným na slitině ZE41 vystavením 2 h tavenině a teplotě 450 °C bylo už po 2 h expozice na snímku 25 c) viditelné lokální korozní napadení. Tento defekt se po 8 h expozice vyplnil bílými korozními produkty, které se po 24 h expozice rozpustily. Po 48 h byl korozními produkty znovu vyplněn a ty se po 96 h znovu rozpustily. Po 168 h expozice se povrch vzorku slitiny s povlakem na snímku 25 d) ani už vzniklý defekt na něm nezměnil.



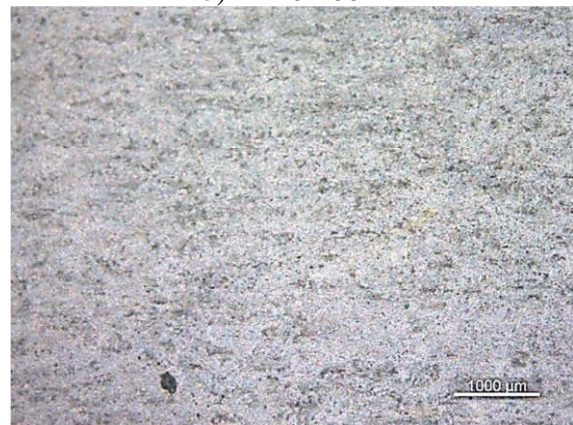
a) ZE10 2 h



b) ZE10 168 h



c) ZE41 2 h



d) ZE41 168 h

Obr. 25 Detail povrchů vzorků s povlaky exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE10 a ZE41 s dobou přípravy 2 h v tavenině při 450 °C

Již po 2 h expozice se na povrchu vzorku s povlakem připraveným na slitině ZE10 vytavením 8 h tavenině a teplotě 430 °C uvedeného na snímku 26 a) objevily ve středu vyhraničené oblasti 4 defekty. Ty se až do 24 h expozice neměnily. Po 24 h expozice byly levý horní a pravý dolní defekt viditelně větší a pravý horní defekt byl vyplněn korozními produkty. Po 96 h expozice došlo k nárůstu korozních produktů kolem horního pravého defektu a nad ním se objevil pátý menší defekt, avšak ostatní zůstaly beze změny. Po 168 h expozice nedošlo na povrchu vzorku slitiny s povlakem uvedeném na snímku 26 b) k výrazným změnám.

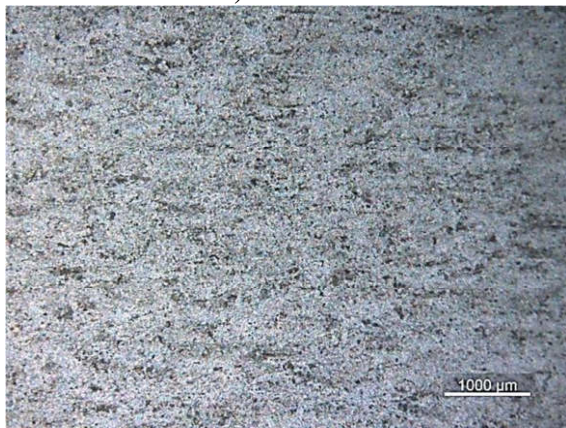
Povrch vzorku s povlakem připraveným na slitině ZE41 vytavením 8 h tavenině a teplotě 430 °C se v celém rozsahu experimentu neměnil, jak je možné vidět z povrchů tohoto vzorku uvedených na snímcích 26 c) a d).



a) ZE10 2 h



b) ZE10 168 h



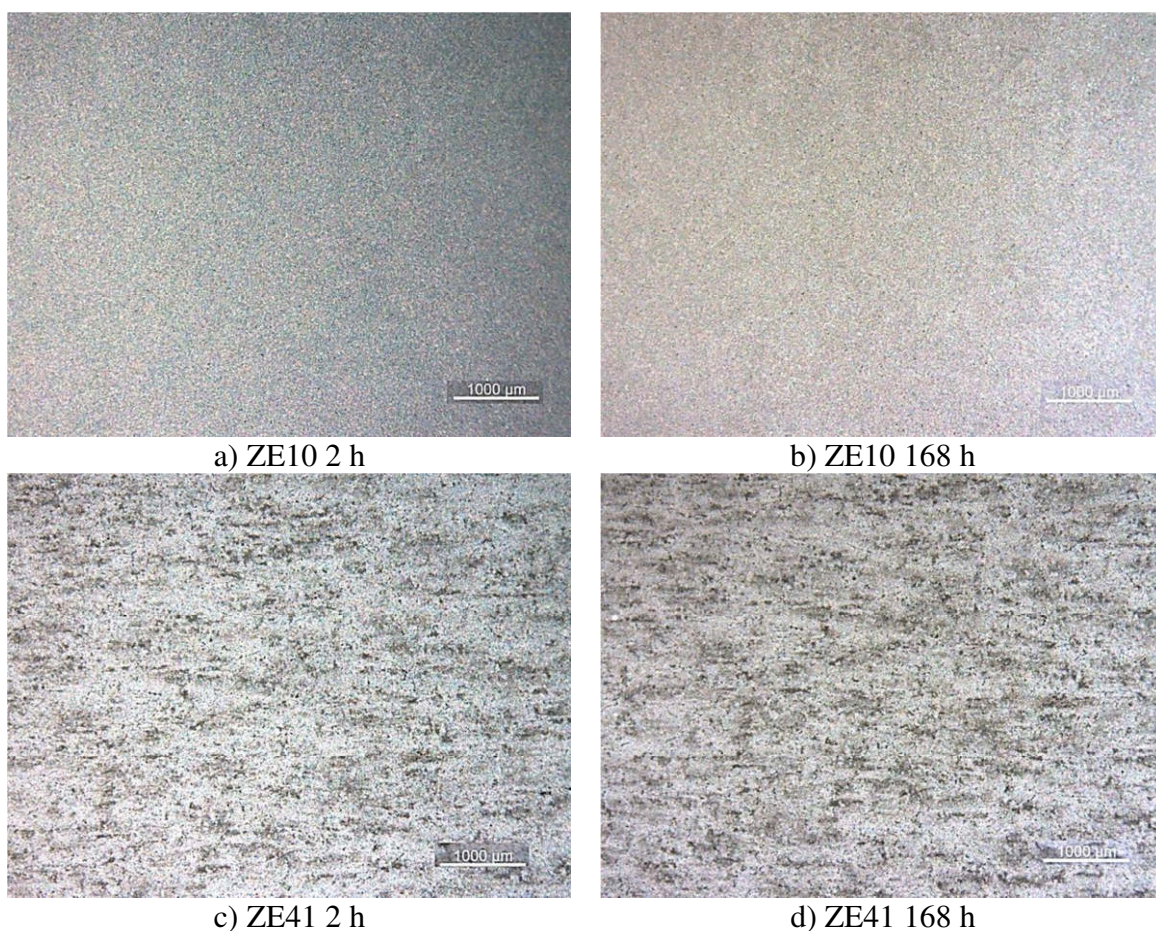
c) ZE41 2 h



d) ZE41 168 h

Obr. 26 Detail povrchů vzorků s povlaky exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE10 a ZE41 s dobou přípravy 8 h v tavenině při 430 °C

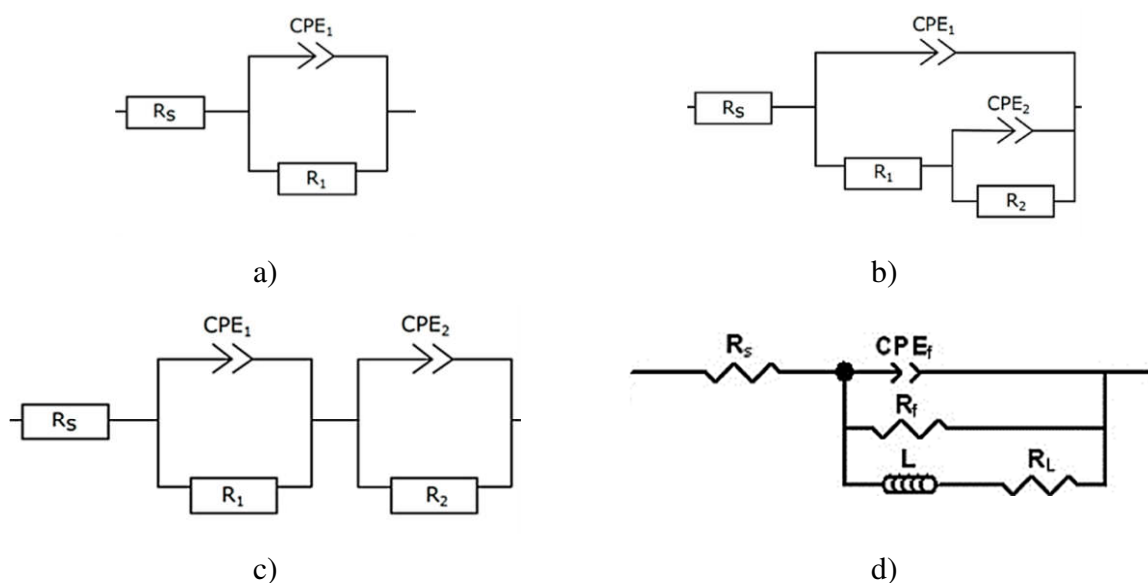
Povrchy vzorků s povlaky připravenými na slitinách ZE10 uvedených na snímcích 27 a) a b) a ZE41 uvedených na snímcích 27 c) a d) vytavením 8 h tavenině a teplotě 450 °C nezkorodovaly ani po 168 h expozice Hankově roztoku.



Obr. 27 Detail povrchů vzorků s povlaky exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE10 a ZE41 s dobou přípravy 8 h v tavenině při 450 °C

4.4.4 Výsledky elektrochemické impedanční spektroskopie

Měření každého vzorku slitiny nebo vzorku s povlakem bylo provedeno nejméně dvakrát. V níže uvedených tabulkách je uvedeno jedno z charakteristických měření pro každý typ vzorku. Výsledky dalšího měření vzorků s povlakem jsou uvedeny v příloze v tabulkách 20 – 23. Sledovanými faktory jsou vývoj polarizačního odporu v průběhu experimentu, vliv doby přípravy povlaku a vliv teploty přípravy povlaku. Hodnoty R_p byly získány softwarovou analýzou naměřených dat v programu EC-lab použitím vhodných ekvivalentních obvodů uvedených na obrázku 28. Naměřené Nyquistovy diagramy jednotlivých vzorků jsou uvedeny v příloze na obrázcích 48 – 61.



Obr. 28 Ekvivalentní obvody použité pro vyhodnocení měření

Použité slitiny ZE10 a ZE41 se podle získaných dat uvedených v tabulce 8 chovají v Hankově roztoku rozdílně. Nyquistův diagram slitiny ZE10 po 5 min expozice tvořila jedna kapacitní křivka s rozšířením v oblasti nízkých frekvencí. Na vyhodnocení tohoto měření byl použit obvod 28 b) se dvěma kapacitními prvky pro dvě rozhraní. Křivky expozičních časů 1 – 8 h vykazovali indukční smyčku vyvolanou nerovnoměrnou korozí vzorku, proto byl použit obvod 28 d). Na křivky expozičních časů 16 – 168 h byl použit jednoduchý obvod 28 a) s jedním kapacitním prvkem pro jedno rozhraní vrstvy korozních produktů na povrchu vzorku slitiny.

Slitina ZE41 vykazovala do 8 h o řád nižší polarizační odpor, než slitina ZE10. Od 8 h do 48 h a po 168 h byly hodnoty R_p obou slitin porovnatelné. Všechny naměřené křivky této slitiny vykazovaly kapacitní a indukční oblouk, proto byl použit pro vyhodnocení naměřených křivek pro celý rozsah experimentu obvod 28 d). Hodnoty polarizačních odporů měřených vzorků slitin v čase expozice jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8 Hodnoty R_p slitin bez povlaků

Doba expozice	R_p [Ω/cm^2]	
	ZE10	ZE41
5 min	3 871	312
1 h	1 560	375
2 h	2 284	361
4 h	3 486	701
8 h	6 419	1 426
16 h	6 531	1 184
24 h	6 884	1 316
48 h	7 448	1 043
96 h	5 834	965
168 h	5 068	1 107

V tabulce 9 jsou uvedeny hodnoty R_p studovaných vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE10 při 430 °C. Vzorek s povlakem připraveným imerzí 0,5 h do taveniny soli při 430 °C v peci nevykazoval během expozice Hankově roztoku dramatické změny. Hodnoty R_p se v celém rozsahu experimentu pohybují v jednom řádu. Povlak vykazoval o jeden řád vyšší hodnoty polarizačního odporu než vzorek nepovlakované slitiny. Pro vyhodnocení naměřených křivek byl v celém rozsahu experimentu použit jednoduchý obvod 28 a). Vzorek korodoval rovnoměrně na rozhraní podkladového materiálu a roztoku s vytvořením vrstvy korozních produktů, které měli vyšší korozní odolnost, než na vzorku slitiny bez povlaku.

Vzorek s povlakem připraveným imerzí 2 h do taveniny soli při 430 °C v peci vykazoval dynamický průběh vývoje hodnot R_p . Pro časy expozice 5 min a 48 h byl použit jednoduchý obvod 28 a). Pro ostatní křivky byl použit obvod 28 b). Tento povlak vykazoval od 5 min do 24 h velmi vysoké hodnoty polarizačního odporu v intervalu $10^6 - 10^7$ prokazující vysokou korozní odolnost v Hankově roztoku. Od 96 h se hodnoty R_p snížily až na porovnatelné hodnoty s povlakem připravených imerzí 0,5 h v tavenině.

Vzorek s povlakem připraveným imerzí 8 h do taveniny soli při 430 °C v peci nevykazoval v intervalu od 5 min do 48 h značné změny. Pro křivky od 5 min do 4 h byl použit jednoduchý obvod 28 a). Pro zbytek měření byl použit obvod 28 b). Hodnoty R_p se až do 48 h expozice držely okolo 10^7 . Po 96 h se hodnoty R_p snížily o jeden řád.

V tabulce 10 jsou uvedeny hodnoty R_p studovaných vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE10 při 450 °C. Vzorek s povlakem připraveným imerzí 0,5 h do taveniny soli při 450 °C v peci vykazoval porovnatelné hodnoty R_p jako povlak připravený se stejnou dobou expozice tavenině při 430 °C, jehož hodnoty polarizačního odporu jsou uvedeny v tabulce 9. Pro vyhodnocení křivek tohoto vzorku byl použit jednoduchý obvod 28 a).

Vzorek s povlakem připraveným imerzí 2 h do taveniny soli při 450 °C v peci vykazoval po většinu časového rozsahu měření hodnoty R_p v intervalu $10^6 - 10^7$. Po 168 h expozice Hankově roztoku se hodnota R_p snížila o 3 řády. To poukazuje na porušení povlaku a korodování podkladového materiálu. Pro vyhodnocení měření tohoto vzorku byl použit obvod 28 b).

Vzorek s povlakem připraveným imerzí 8 h do taveniny soli při 450 °C v peci vykazoval v průběhu experimentu viditelné změny. Od 5 min do 1 h rostly hodnoty R_p až na 10^7 . Po 2 h se hodnoty R_p snížily na 10^4 , což poukazuje na korodování povlaku. Od 4 h expozice se hodnoty R_p držely okolo 10^5 . Pro vyhodnocení Nyquistovy křivky naměřené po 5 min expozice Hankově roztoku byl použit obvod 28 b). Pro expoziční časy 1, 96 a 168 h byl použit jednoduchý obvod 28 a). Pro křivky s dvěma kapacitními oblouky pro dobu expozice 2 – 48 h byl použit obvod 28 c).

V tabulce 11 jsou uvedeny hodnoty R_p studovaných vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE41 při 430 °C. Vzorek s povlakem připraveným imerzí 0,5 h do taveniny soli při 430 °C v peci na slitině ZE41 se podobal předchozím vzorkům připravených imerzí 0,5 h na slitině ZE10. I tento vzorek vykazoval v celém rozsahu experimentu polarizační odpor v řádu 10^4 . Naměřené křivky byly v celém rozsahu experimentu vyhodnoceny stejně aplikací jednoduchého obvodu 28 a).

Vzorky s povlaky připravenými imerzí 2 a 8 h v tavenině při 430 °C v peci se velice podobaly. Oba tyto vzorky vykazovaly R_p v rozmezí hodnot $10^6 - 10^7$ poukazující na dobrou korozní odolnost. Pro oba vzorky byl použit jednoduchý obvod 28 a) pro expoziční časy 5 min a 1 h. Pro zbytek měření byl pro oba vzorky použit obvod 28 b).

V tabulce 12 jsou uvedeny hodnoty R_p studovaných vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE41 při 450 °C. Vzorek s povlakem připraveným imerzí 0,5 h do taveniny soli při 450 °C v peci vykazoval rozdílný vývoj hodnot R_p než předchozí vzorky se stejnou dobou přípravy. Hodnoty polarizačního odporu tohoto vzorku jako jediné s dobou přípravy 0,5 h dosáhly 10^5 a to až do 2 h expozice. Od 4 h expozice jsou hodnoty R_p porovnatelné s ostatními vzorky se stejnou dobou přípravy. I pro tento vzorek byl použit pro vyhodnocení jednoduchý obvod 28 a).

Vzorek s povlakem připraveným imerzí 2 h do taveniny soli při 450 °C v peci se vývojem hodnot R_p od ostatních vzorků se stejnou dobou přípravy lišil. V intervalu expozičních časů 5 min až 16 h byly hodnoty polarizačních odporů v rozsahu $10^6 - 10^7$. Po 24 h se hodnoty R_p snížily na 10^5 , po 48 h na 10^4 a od 96 h vzrostly zpět na 10^5 . Tento průběh poukazuje na korodování povlaku a na vytvoření korozních produktů s částečnou ochrannou schopností. Pro vyhodnocení křivek v intervalu expozičních časů 2 – 16 h byl použit obvod 28 b). Pro zbytek měření byl použit jednoduchý obvod 28 a).

Vzorek s povlakem připraveným imerzí 8 h do taveniny soli při 450 °C v peci se hodnotami polarizačního odporu podobal vzorku povlaku připraveného na stejné slitině se stejnou dobou přípravy, ale při nižší teplotě. Hodnoty R_p se v celém rozsahu experimentu pohybovaly v intervalu $10^6 - 10^7$. Pro expoziční časy 2, 4 a 48 h byl použit jednoduchý obvod 28 a). Pro vyhodnocení zbytku měření byl použit obvod 28 b).

Tabulka 9 Hodnoty R_p vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE10 při teplotě 430 °C

Doba expozice	R_p [Ω/cm^2]		
	0,5 h	2 h	8 h
5 min	16 872	2 722 000	47 720 000
1 h	29 504	11 304 000	45 500 000
2 h	19 761	14 302 000	53 280 000
4 h	31 349	2 328 804	51 120 000
8 h	24 094	6 001 000	59 530 000
16 h	19 851	2 488 569	43 720 000
24 h	24 859	2 404 025	49 920 000
48 h	15 518	552 692	21 048 000
96 h	13 641	57 312	6 982 000
168 h	15 193	35 656	4 036 426

Tabulka 10 Hodnoty R_p vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE10 při teplotě 450 °C

Doba expozice	R_p [Ω/cm^2]		
	0,5 h	2 h	8h
5 min	85 825	8 970 000	7 214 000
1 h	73 323	11 841 000	25 530 000
2 h	60 211	14 905 000	29 162
4 h	53 418	25 064 000	133 462
8 h	90 666	21 337 000	240 253
16 h	51 676	40 380 000	481 953
24 h	55 000	54 790 000	599 228
48 h	86 632	43 650 000	712 039
96 h	23 392	25 080 000	414 836
168 h	30 051	32 313	236 252

Tabulka 11 Hodnoty R_p vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE41 při teplotě 430 °C

Doba expozice	R_p [Ω/cm^2]		
	0,5 h	2 h	8h
5 min	19 303	14 330 000	5 691 000
1 h	30 326	7 048 000	22 100 000
2 h	20 866	8 709 000	19 764 746
4 h	36 405	8 343 000	22 020 000
8 h	23 664	14 415 000	11 602 000
16 h	19 566	15 086 000	11 849 000
24 h	27 080	7 651 000	3 339 386
48 h	14 731	9 540 000	4 157 000
96 h	13 204	2 210 253	3 463 638
168 h	15 695	1 593 891	1 989 373

Tabulka 12 Hodnoty R_p povlaků připravených na slitině ZE41 při teplotě 450 °C

Doba expozice	R_p [Ω/cm^2]		
	0,5 h	2 h	8h
5 min	436 123	2 676 000	20 721 000
1 h	258 308	13 530 000	35 895 000
2 h	115 885	2 148 290	31 620 000
4 h	86 088	3 127 186	41 590 000
8 h	61 318	3 898 767	2 767 807
16 h	39 464	4 308 000	15 818 000
24 h	37 136	569 131	34 680 000
48 h	30 307	82 429	12 680 000
96 h	14 335	237 149	3 986 225
168 h	11 438	284 482	2 203 000

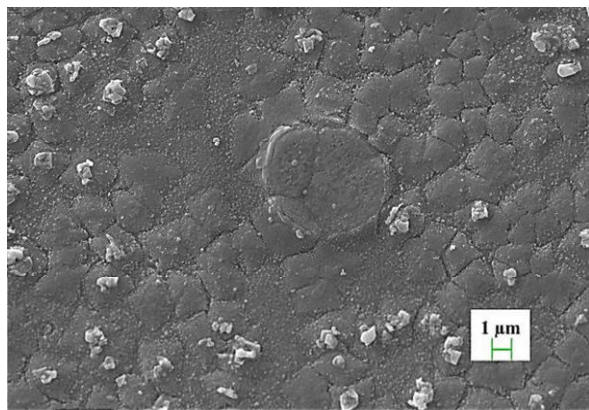
4.4.5 Výsledky hodnocení povrchu, složení a tloušťky povlaků

Na obrázcích 29 a 30 jsou výstupy SEM analýzy povrchů vzorků s povlaky připravenými na slitinách ZE10 a ZE41 a po 1 h vyvaření v destilované vodě. Většina povrchů vzorků s povlaky byla homogenní bez viditelného zvrásnění či prasklin. Výjimkou byly vzorky s povlaky připravenými na slitině ZE10 expozicí tavenině 0,5 h při 430 °C a 8 h při 450 °C, které byly viditelně členité, pravděpodobně v důsledku nedostatečného vyvaření pro odstranění sekundární vrstvy povlaku a zbytků taveniny. Dále byly na povrchu vzorku s povlakem připraveným na slitině ZE41 expozicí tavenině 0,5 h při 450 °C, vyobrazeného na snímku 29 d), viditelné prohlubně označené šipkou, které pravděpodobně nedosahovaly až na podkladový materiál. Na všech snímcích jsou viditelná vyvýšená místa intermetalických částic pokrytých povlakem.

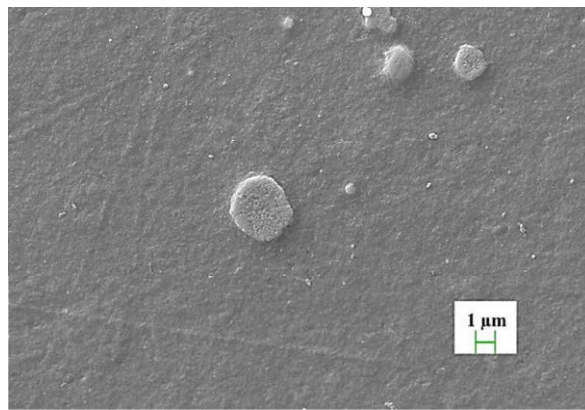
Dále byla provedená prvková analýza pomocí metody EDS. Bylo provedeno jedno měření povlaku na zrnech tuhého roztoku slitin a na intermetalických fázích. Výsledky v atomových procentech jsou uvedeny v tabulkách 13 a 14. Výsledky prvkového složení byly použity pro výpočet prvkového poměru, který je uveden rovnicí (4.9). Pro ukázkový výpočet byly použity výsledky měření povlaku připraveného na slitině ZE10 expozicí tavenině po dobu 8 h při teplotě 430 °C v peci.

$$\begin{aligned} F &= 65,97 \% & \frac{\text{at.}\%_F}{\text{at.}\%_{Mg}} &= \frac{65,79}{31,03} = 1,94 \rightarrow \text{MgF}_{1,94} \approx \text{MgF}_2 & (4.9) \\ Mg &= 34,03 \% \end{aligned}$$

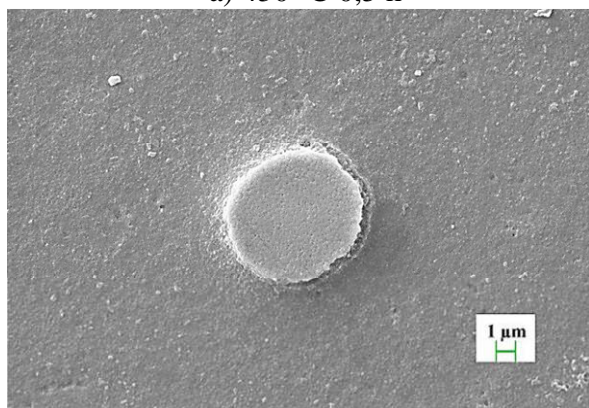
Na obrázcích 31 a 32 je uvedena závislost vypočítaného poměru fluoru k hořčíku podle výše uvedeného výpočtu na době přípravy povlaků. Z těchto grafů je viditelný rozdíl výsledků nejen v souvislosti s dobou přípravy, ale i podle volby místa měření. Podle prvkové analýzy povlaků na vyvýšeninách, které jsou podle obsahu těžkých kovů intermetalické fáze, je viditelné, že poměr F:Mg je blízký dvěma. Výjimkou jsou výsledky měření vzorků povlaků připravených expozicí 0,5 h a to na slitině ZE10 při 450 °C a na slitině ZE41 při 430 °C. Tyto odchylky však jsou pravděpodobně výsledkem chyby měření. Dramatické rozdíly jsou však ve výsledcích měření složení povlaků na zrnech tuhého roztoku. Z těchto výsledků je viditelné, že poměr F:Mg je u 0,5 h přípravy bližší 1 než 2. Tento poměr však s časem přípravy roste ke 2. Výjimkou je vzorek povlaku připraveného na slitině ZE41 expozicí 8 h tavenině při 450 °C v peci. Tento vzorek poměr F:Mg kolem 1. Interakční objem měření EDS je pravděpodobně větší než tloušťka povlaku, a tak jsou výsledky zkrácené odezvou podkladového materiálu.



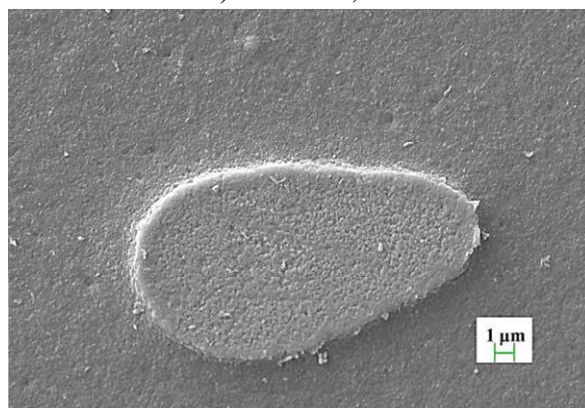
a) 430 °C 0,5 h



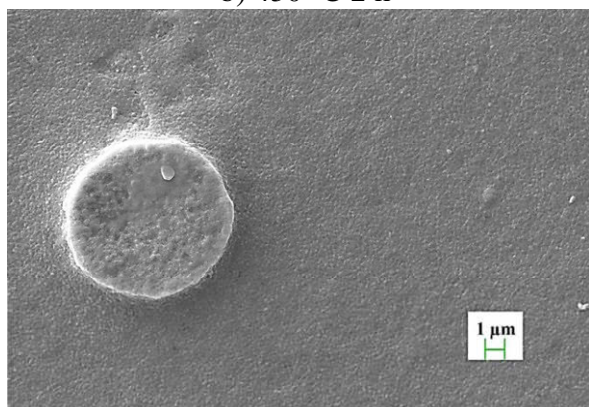
d) 450 °C 0,5 h



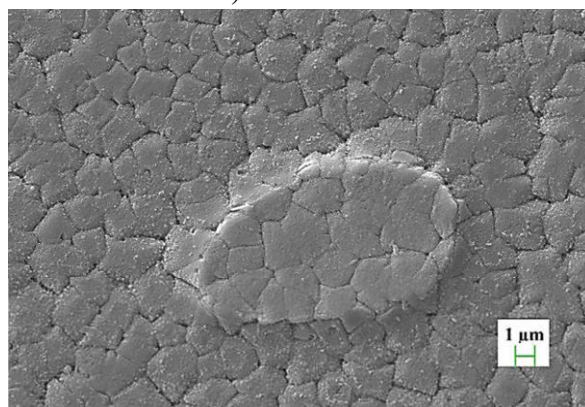
b) 430 °C 2 h



e) 450 °C 2 h

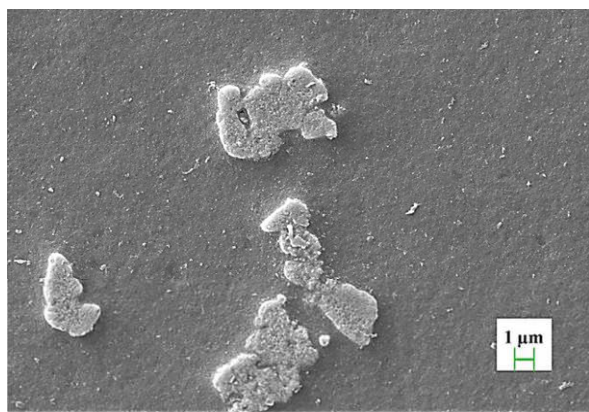


c) 430 °C 8 h

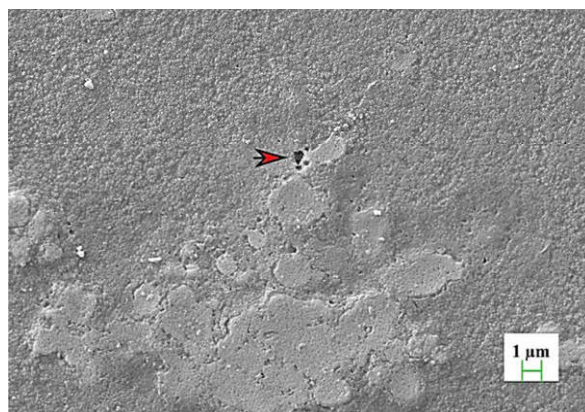


f) 450 °C 8 h

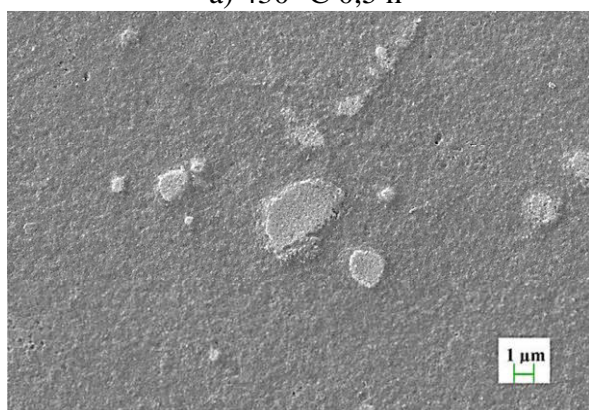
Obr. 29 Snímky povrchů vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE10 pořízené pomocí SEM



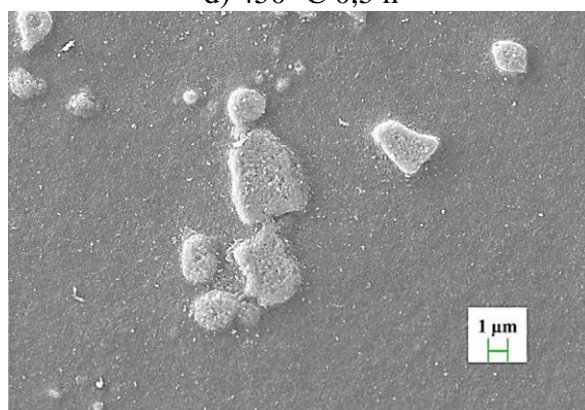
a) 430 °C 0,5 h



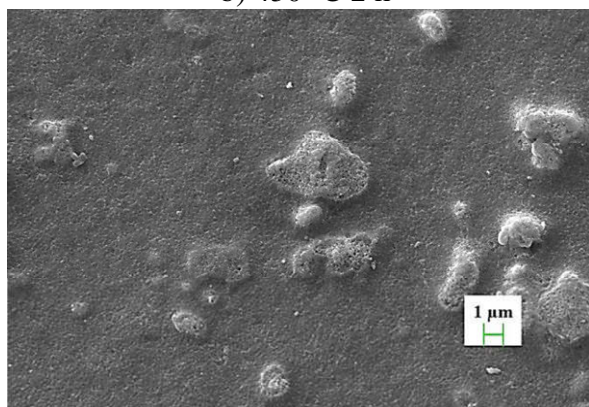
d) 450 °C 0,5 h



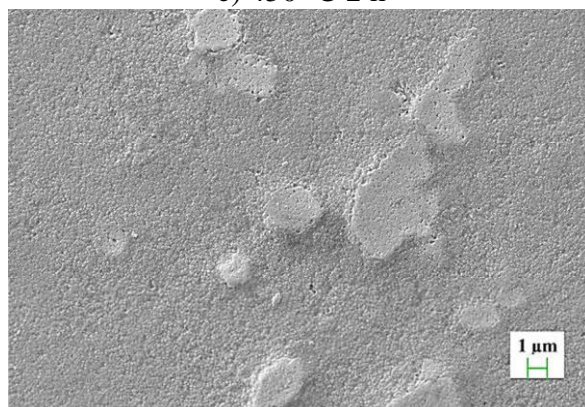
b) 430 °C 2 h



e) 450 °C 2 h



c) 430 °C 8 h



f) 450 °C 8 h

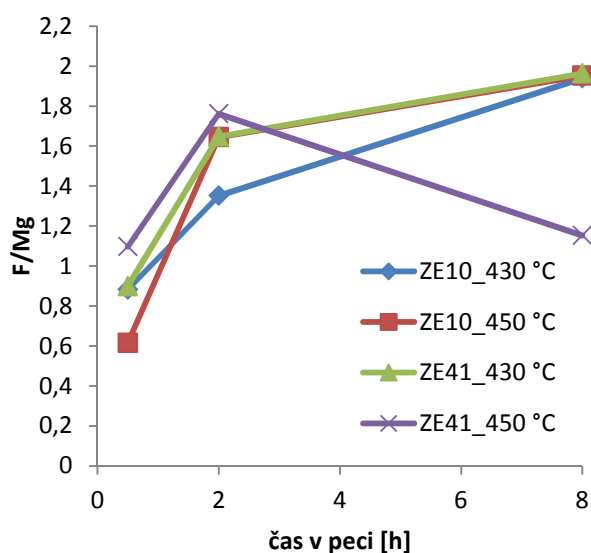
Obr. 30 Snímky povrchů vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE41 pořízené pomocí SEM

Tabulka 13 Výsledky EDS analýzy vzorků s povlaky na zrnech tuhého roztoku

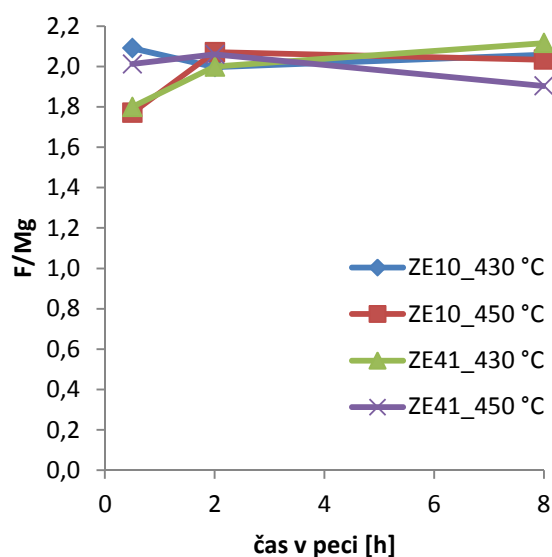
Vzorky		Prvky [at. %]		
		F	Mg	Zn
ZE10 430 °C	0,5 h	46,56	53,44	/
	2 h	57,47	42,53	/
	8 h	65,97	34,03	/
ZE10 450 °C	0,5 h	38,13	61,87	/
	2 h	62,18	37,82	/
	8h	66,12	33,88	/
ZE41 430 °C	0,5 h	47,20	52,47	0,33
	2 h	62,00	37,64	0,36
	8h	66,17	33,71	0,11
ZE41 450 °C	0,5 h	52,14	47,53	0,33
	2 h	63,68	36,16	0,16
	8h	53,27	46,21	0,52

Tabulka 14 Výsledky EDS analýzy vzorků s povlaky na intermetalických fázích

Vzorky		Prvky [at. %]					
		F	Mg	Zn	La	Ce	Nd
ZE10 430 °C	0,5 h	63,47	31,21	2,86	1,10	1,36	/
	2 h	63,34	31,72	2,32	1,08	1,53	/
	8 h	63,52	30,86	3,09	1,01	1,52	/
ZE10 450 °C	0,5 h	60,90	34,40	2,97	0,68	1,05	/
	2 h	64,28	31,05	2,33	0,87	1,47	/
	8h	64,02	31,49	2,11	0,94	1,43	/
ZE41 430 °C	0,5 h	62,01	34,46	2,30	0,39	0,62	0,20
	2 h	61,19	30,61	6,18	0,65	0,99	0,37
	8h	63,57	30,05	3,96	0,84	1,19	0,38
ZE41 450 °C	0,5 h	62,40	31,01	4,29	0,75	1,10	0,45
	2 h	62,16	30,18	4,80	1,07	1,44	0,35
	8h	60,67	31,88	5,04	0,88	1,20	0,33

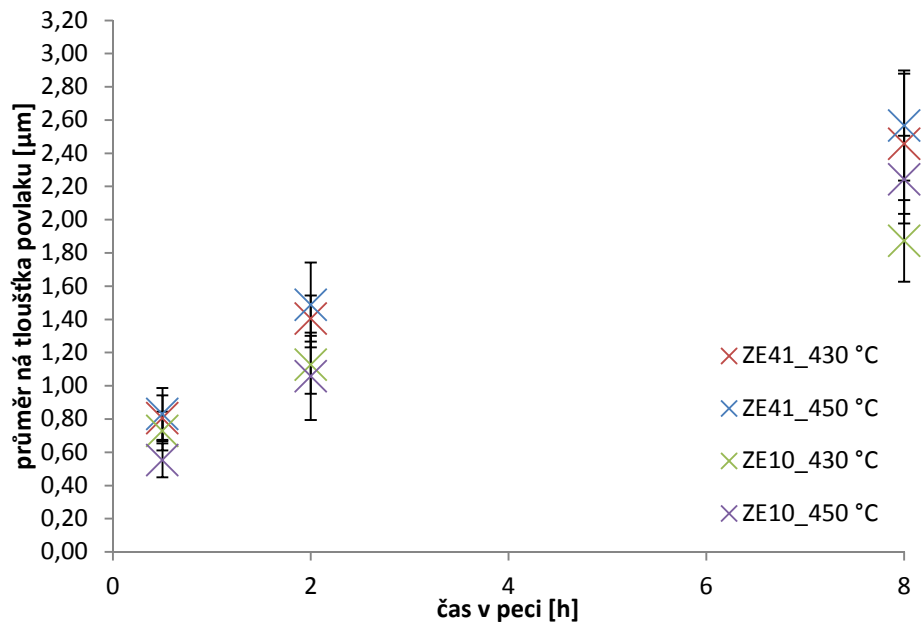


Obr. 31 Prvkový poměr fluoru k hořčíku v místech povlaku na zrnech tuhého roztoku slitin



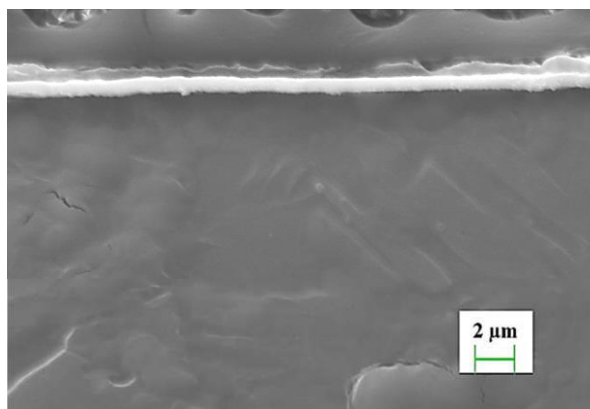
Obr. 32 Prvkový poměr fluoru k hořčíku povlaku na intermetalických fázích

Ze vzorků s povlaky byly připraveny příčné řezy, na kterých byly pomocí SEM zhotoveny snímky povlaků. V grafickém editoru byla z těchto snímků stanovena tloušťka připravených povlaků. Vyhodnocená data byla statisticky zpracována s chybou měření 2σ . Hodnoty tloušťek povlaků s chybou měření jsou uvedeny v příloze v tabulce 20. Získaná data jsou vyobrazeny na obrázku 33 popisující závislost tloušťky povlaků na teplotě přípravy, době přípravy a na použité slitině. Z uvedeného grafu je zřejmé, že mezi růstem tloušťky povlaku při různých teplotách je malý rozdíl. Malý rozdíl v růstu je viditelný mezi jednotlivými slitinami. Povlak na slitině ZE41 narostl po 8 h v tavenině do tloušťky $2\,57\ \mu\text{m}$ při $450\ ^\circ\text{C}$ a $2\,48\ \mu\text{m}$ při $430\ ^\circ\text{C}$ zatímco na slitině ZE10 narostl povlak po 8 h v tavenině do tloušťky $2\,24\ \mu\text{m}$ při $450\ ^\circ\text{C}$ a $1\,87\ \mu\text{m}$ při $430\ ^\circ\text{C}$.

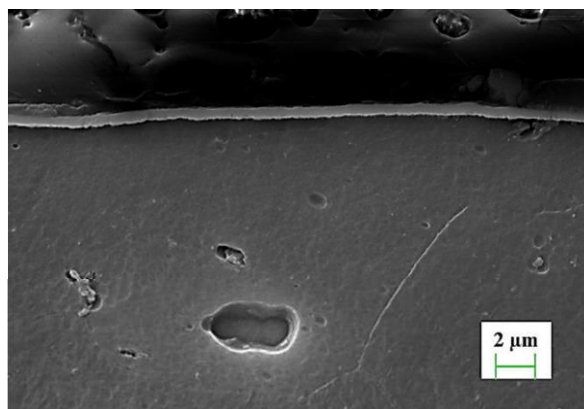


Obr. 33 Závislost tloušťky povlaků na teplotě přípravy, době přípravy a použité slitině

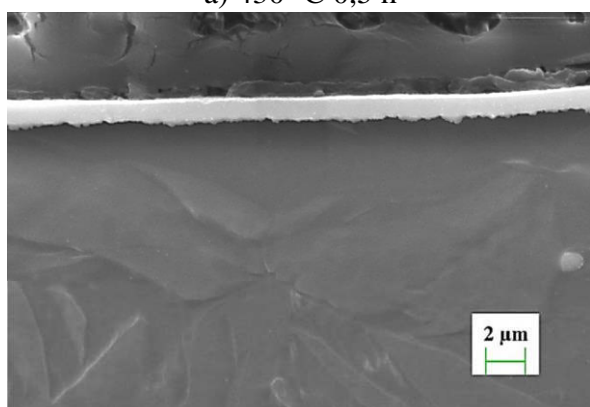
Na obrázcích 34 a 36 jsou uvedeny snímky povrchů příčných řezů vzorků slitin s povlaky pořízené pomocí SEM. Z těchto snímků je viditelné, že povlak kopíruje povrch slitiny a je mírně zvlňný. Na obrázcích 35 a 37 jsou vyobrazeny snímky povrchů příčných řezů vzorků slitin s povlaky pořízené pomocí SEM, na kterých jsou viditelné částice intermetalik. Tyto částice jsou inkorporované do povlaku bez viditelných pórů nebo prasklin. Povlak je okolo výrazně zvlňný v důsledcích nerovnoměrného broušení okolo intermetalických fází.



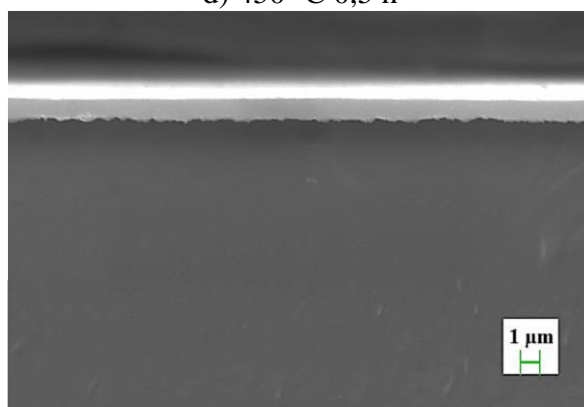
a) 430 °C 0,5 h



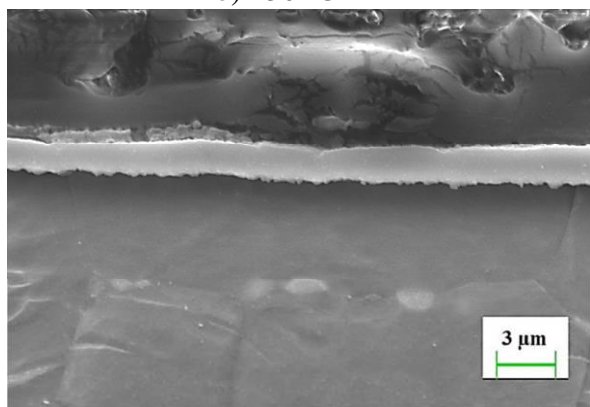
d) 450 °C 0,5 h



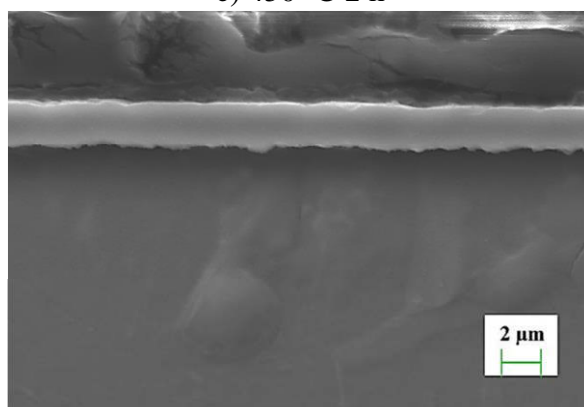
b) 430 °C 2 h



e) 450 °C 2 h

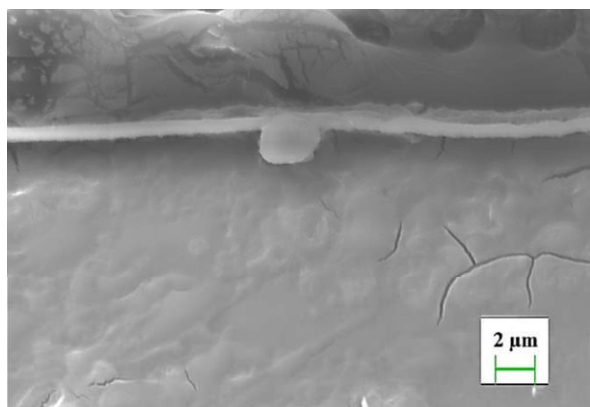


c) 430 °C 8 h

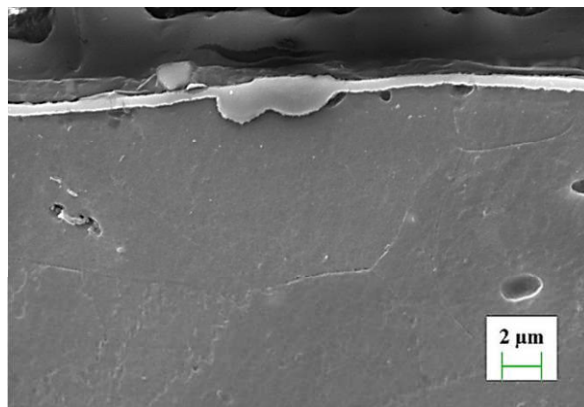


f) 450 °C 8 h

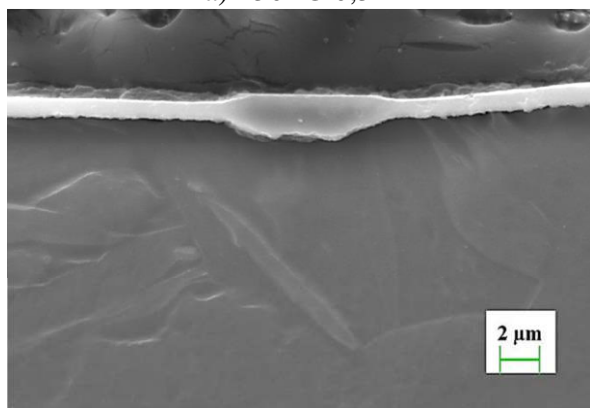
Obr. 34 Snímky povrchů příčných řezů vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE10



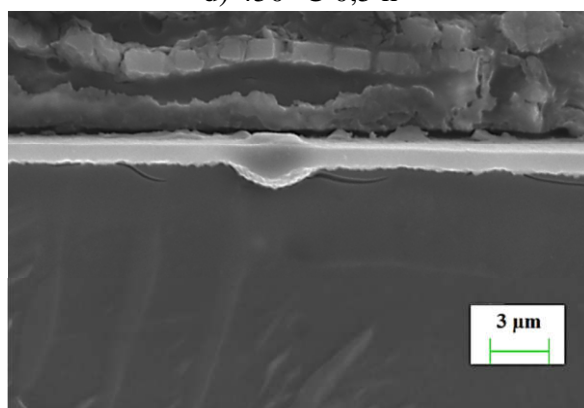
a) 430 °C 0,5 h



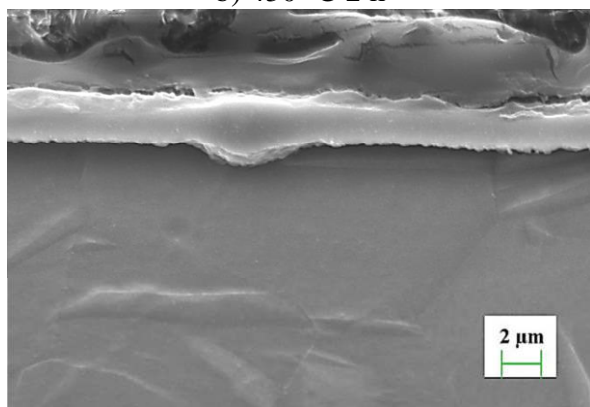
d) 450 °C 0,5 h



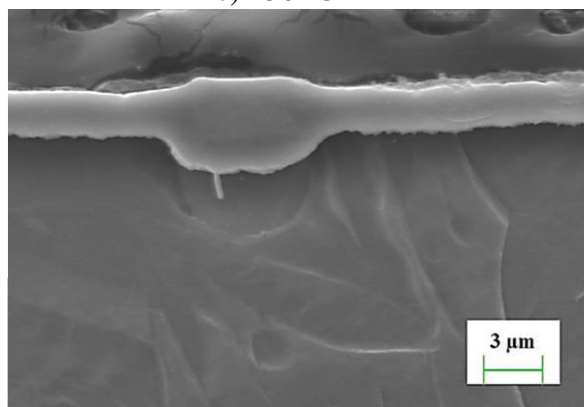
b) 430 °C 2 h



e) 450 °C 2 h

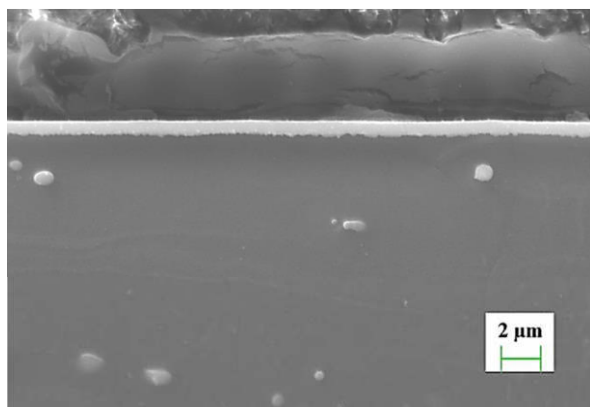


c) 430 °C 8 h

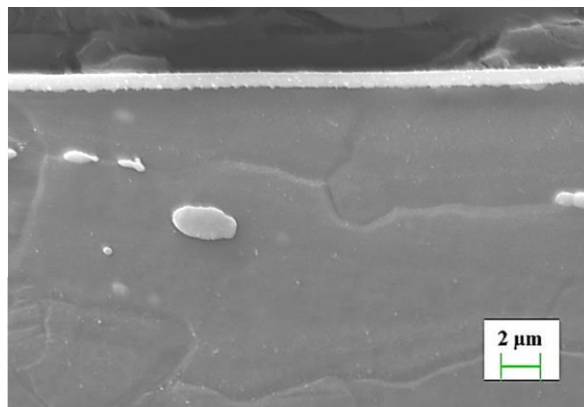


f) 450 °C 8 h

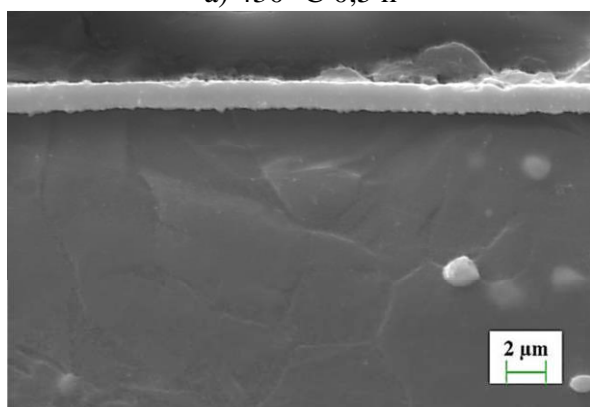
Obr. 35 Snímky povrchů příčných řezů vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE10 s viditelnými intermetalickými částicemi v povlaku



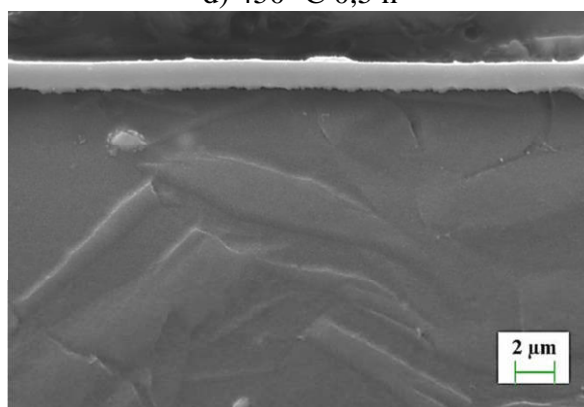
a) 430 °C 0,5 h



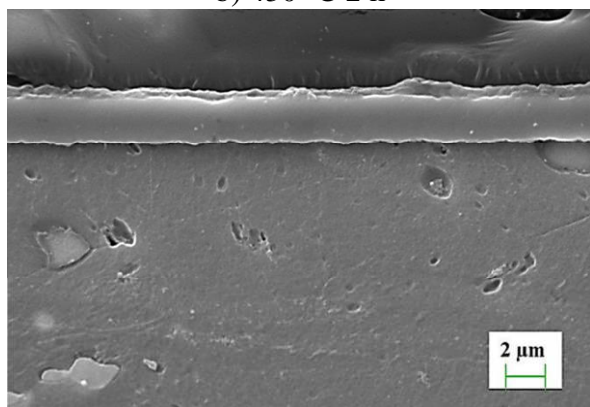
d) 450 °C 0,5 h



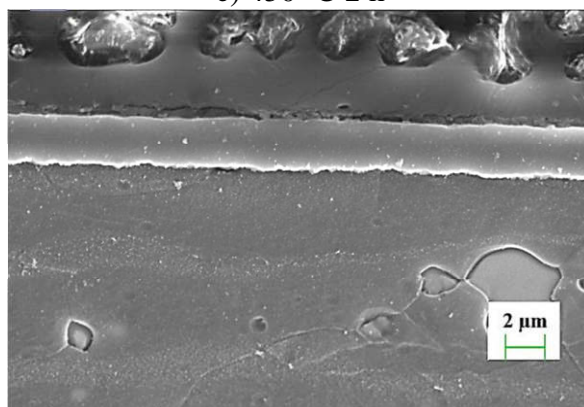
b) 430 °C 2 h



e) 450 °C 2 h

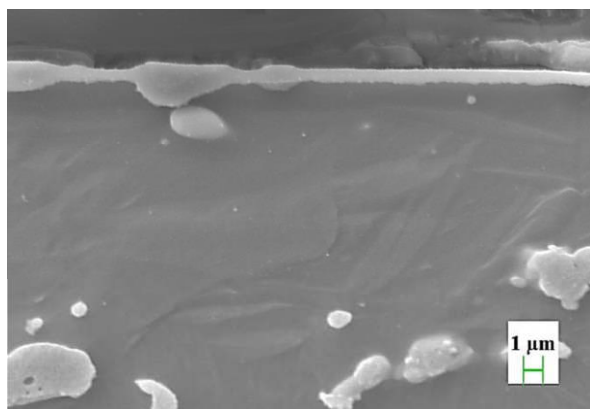


c) 430 °C 8 h

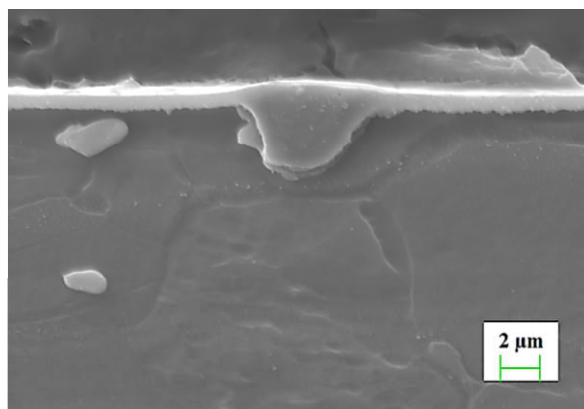


f) 450 °C 8 h

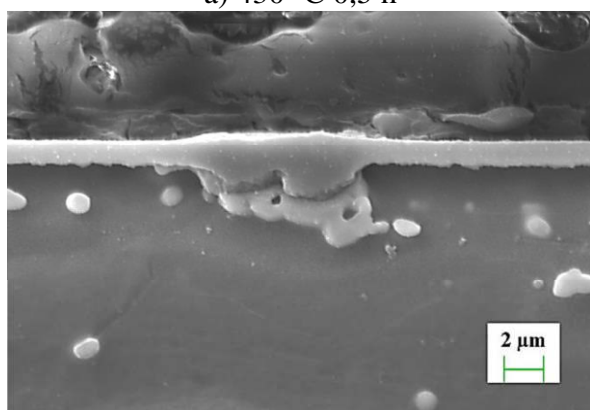
Obr. 36 Snímky povrchů příčných řezů vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE41



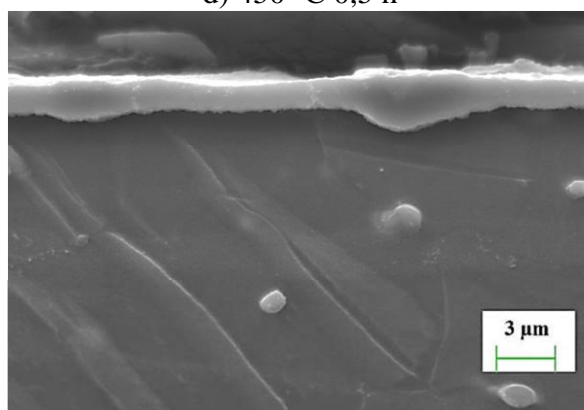
a) 430 °C 0,5 h



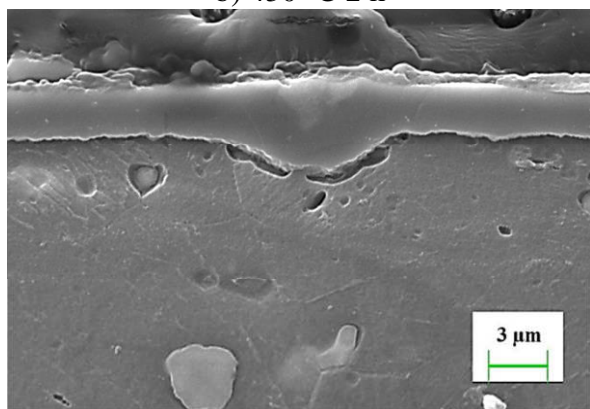
d) 450 °C 0,5 h



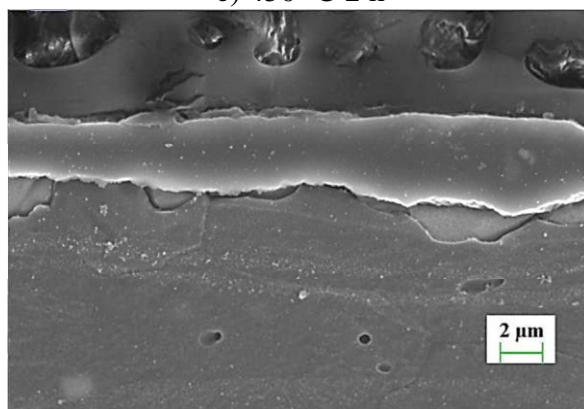
b) 430 °C 2 h



e) 450 °C 2 h



c) 430 °C 8 h



f) 450 °C 8 h

Obr. 37 Snímky povrchů příčných řezů vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE41 s viditelnými intermetalickými částicemi v povlaku

5 Diskuze

První provedený experiment měl popsat vliv podmínek přípravy povlaků na mikrostrukturu použitých slitin. Podle očekávání došlo u všech vzorků při expozici teplotám 430 a 450 °C k nárůstu střední průměrné velikosti zrn. Hnací silou pro růst velikosti zrn v materiálech je snížení povrchu fázových rozhraní a tím snížení Gibbsovy volné energie systému, která je funkcí povrchu a křivosti zrn. Rychlost růstu zrn je dána difuzí atomů, která je funkcí teploty, a jejich zabudování do krystalové mřížky rostoucího zrna [70]. Z uvedených výsledků je viditelné, že při použité teplotě a v použitém časovém intervalu nedochází k razantním změnám mikrostruktury slitin. K největšímu nárůstu střední velikosti zrn dochází po 2 h teplotní výdrže a to konkrétně z 10,8 na 16,5 μm (cca 53 %) pro vzorek slitiny ZE41 při 450 °C. Od 2 h teplotní výdrže nedochází k značnému růstu střední velikosti zrn ani k rozpuštění všech intermetalických částic do tuhého roztoku slitin, v důsledku velice malé rozpustnosti legujících prvků v Mg, jak už bylo zmíněno v předešlých kapitolách. Podmínky přípravy povlaků, jak je možné vidět z výše uvedených výsledků v kapitole 4.4.1, mají malý vliv na střední velikost zrn tuhých roztoků slitin a jsou nedostatečné pro úplné rozpuštění všech intermetalických fází. Mikrostruktura použitých slitin se při podmínkách přípravy vzorků povlaků razantně nemění a tak je nepravděpodobné, že by se v jejím důsledku měnila struktura a morfologie povlaku vznikajícího na ní.

První metodou pro popis korozního chování vzorků slitin a vzorků s povlakem byla potenciodynamická zkouška. Z výsledků uvedených v kapitole 4.4.2 je viditelné snížení termodynamické tendence ke korozi posunem hodnot E_{corr} ke kladnějším hodnotám s rostoucí dobou přípravy vzorků s povlakem a snížení hustoty korozního proudu až o 4 řády oproti nepovlakovaným slitinám. Ze získaných výsledků není viditelný výrazný vliv teploty přípravy povlaků na výsledné elektrochemické charakteristiky slitin.

Výsledky měření potenciodynamické zkoušky na vzorcích s povlakem je možné porovnat s povlakem připraveným konvenčně pomocí HF. Autoři v práci [71] připravili fluoridový povlak ponořením vzorku hořčíku o komerční čistotě do 48 % HF po dobu 24 h. Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byla stanovena tloušťka tohoto povlaku na 1,5 μm. Takto připravený vzorek s povlakem byl podroben potenciodynamické zkoušce v Hankově roztoku při 37 °C. Výsledný E_{corr} a i_{corr} byly porovnány s neupraveným hořčíkem. Elektrochemické charakteristiky hořčíku zde byly stanoveny na $E_{corr} = -1,85$ V a $i_{corr} = 400$ μA/cm². Elektrochemické charakteristiky vzorku s povlakem byly stanoveny na $E_{corr} = -1,58$ V a $i_{corr} = 10$ μA/cm². V porovnání s výsledky povlaků připravených v tavenině Na[BF₄] na hořčíkových slitinách ZE10 a ZE41 je viditelný pokles i_{corr} oproti neupravenému podkladovému materiálu mnohem větší než u vzorku povlaku připraveného pomocí HF.

Na polarizačních křivkách uvedených v kapitole 4.4.2 je viditelný velký nárůst korozní proudové hustoty v anodické oblasti. Tento jev je spojován s lokálním napadením nebo heterogenní korozi [72].

Z výsledků měření polarizačního odporu v práci [67] je zřejmé, že takto připravený povlak je nevodivý, což je limitující faktor pro získání reprodukovatelných a konzistentních výsledků pomocí PD. Z tohoto důvodu spolu s malou nebo žádnou statistickou vahou jsou uvedené výsledky potenciodynamické zkoušky jen doplňkové a jakékoliv chování vzorků je nutné potvrdit dalšími metodami.

Pro popis dlouhodobého korozního chování vzorků byly vykonány ponorové zkoušky a měření EIS. I zde byly hlavními studovanými parametry vliv podmínek přípravy na korozní chování vzorků s povlaky. Ze snímků uvedených v kapitole 4.4.3 je viditelné, že vzorky připravené expozicí tavenině po dobu 0,5 h při teplotě 430 °C a 450 °C se od sebe liší. Vzorky připravené při nižší teplotě korodovaly od začátku měření rovnoměrně po celou dobu experimentu, zatímco vzorky připravené při vyšší teplotě měly na svém povrchu lokální defekty vyplněné korozními produkty, které se v rozsahu experimentu výrazně neměnily. Až po 168 h začal povrch vzorků s povlaky připravenými expozicí tavenině 0,5 h při 430 °C výrazně korodovat. Povlak pravděpodobně tvořil homogennější vrstvu, která však neochránila podkladový materiál v celém rozsahu experimentu.

Vzorky s povlaky připravenými expozicí 2 h tavenině při různých teplotách se chovali různě. Na povrchu vzorku s povlakem připraveným na slitině ZE10 při 430 °C se od 2 h expozice Hankově roztoku objevil lokální defekt, který se však dál výrazně nerostl. Na vzorku s povlakem připraveným na slitině ZE41 při stejné teplotě se lokální koroze projevila až po 72 h, avšak po 168 h byl povrch tohoto vzorku výrazněji více zkorodován než u povlakovaného vzorku slitiny ZE10. Oba vzorky s povlaky připravenými 2 h expozicí tavenině při 450 °C měli na povrchu lokální defekty, které se v rozsahu experimentu takřka neměnily. Na povrchu povlakované slitiny ZE10 se defekt povrchu objevil po 24 h expozice Hankově roztoku, zatímco na povrchu povlakované slitiny ZE41 se defekt povrchu objevil po 2 h.

Jediný vzorek s dobou přípravy 8 h, který v rozsahu experimentu zkorodoval, byl vzorek s povlakem na slitině ZE10 připraveném při 430 °C. Tento vzorek měl na svém povrchu již po dvou hodinách expozice několik lokálních defektů.

Z těchto výsledků je zřejmé, že chování vzorků s povlaky je komplikované. Viditelný rozdíl mezi vzorky připravenými při různé teplotě je vidět u sady vzorků s povlaky připravenými 0,5 h expozicí tavenině. Vzorky připravené při 450 °C, ale neochránily podkladový materiál dostatečně. Vzorky s dobou přípravy 2 h v tavenině jsou po 168 h expozice Hankově roztoku viditelně méně zkorodované, než ty s dobou přípravy 0,5 h. Vzorek s povlakem připraveným na slitině ZE10 při 450 °C dosáhl trochu lepšího výsledku, než vzorek s povlakem na stejné slitině se stejnou dobou přípravy, ale při 430 °C. Opačný výsledek je viditelný na vzorcích s povlaky připravenými na slitině ZE41. Zatímco vzorek s povlakem připraveným při 430 °C výrazně zkorodoval až po 72 h expozice Hankově roztoku, vzorek s povlakem připraveným při 450 °C korodoval takřka hned, ale do mnohem menší míry. Vzorky s povlaky s dobou přípravy 8 h na slitině ZE41 nezkorodovaly ani po 168 h expozice Hankově roztoku, takže podle těchto výsledků je možné předpokládat, že vzorky s povlaky s dobou přípravy 8 h na slitině ZE41 jsou odolnější, než vzorky s povlaky na stejné slitině s dobou přípravy 2 h. Avšak vzorek s povlakem připraveným na slitině ZE10 při 430 °C s dobou přípravy 8 h byl po 168 h expozice více zkorodovaný než vzorky s povlaky připravenými na stejné slitině, ale s dobou přípravy 2 h. Je pravděpodobné, že na odolnost vzorků s povlaky s dobou přípravy 2 a 8 h má výrazný vliv heterogenita podkladového materiálu.

Tuto hypotézu dokládají i výsledky EIS. Výsledné hodnoty polarizačních odporů a jejich vývoj se v některých případech liší mezi jednotlivými měřeními vzorků s povlaky se stejnými parametry přípravy. Například vzorek s povlakem připraveným na slitině ZE41 s dobou přípravy 8 h při 450 °C v jednom případě vykazoval velmi vysoké hodnoty R_p i po 168 h expozice Hankově roztoku, zatímco v dalším ten stejný typ vzorku po 16 h zkorodoval. Konzistentní výsledky podávaly vzorky s povlaky připravenými na obou slitinách s dobou přípravy 0,5 h při 450 °C, které vykazovali o řád vyšší hodnoty polarizačních odporů v obou měřeních v celém rozsahu experimentu než vzorky nepovlakovaných slitin.

A to i než vzorky se stejnou dobou přípravy při 430 °C, které měli v jednom měření hodnoty R_p po 168h porovnatelné s nepovlakovanými slitinami, což koreluje s výsledky ponorových zkoušek. Také zde není jednoznačně viditelný vliv doby přípravy. Například vzorek s povlakem připraveným na slitině ZE10 s dobou přípravy 2 h při 450 °C zkorodoval později než vzorek s povlakem připraveným na stejné slitině s dobou přípravy 8 h a stejné teplotě. V dalším případě vzorky s povlaky připravenými na slitině ZE41 při 430 °C s dobou přípravy 2 a 8 h vykazovaly porovnatelně vysoké hodnoty R_p .

Některé výsledky EIS korelují s výsledky ponorových zkoušek. Například vzorky s povlaky připravenými na slitině ZE41 s dobou přípravy 8 h při 430 °C a při 450 °C vykazovaly v celém rozsahu měření EIS velmi vysoké hodnoty polarizačních odporů a během ponorových zkoušek žádný z těchto vzorků nezkorodoval. Například vzorek s povlakem připraveným na slitině ZE10 s dobou přípravy 8 h při 450 °C zkorodoval v obou měřeních, ale v ponorových zkouškách tento typ vzorku nevykazoval žádné změny i po 168 h expozice Hankově roztoku.

Z těchto důvodů je zřejmé, že na korozní chování vzorků s povlaky v Hankově roztoku má velký vliv použitý podkladový materiál a od doby přípravy 2 h větší než samotné parametry přípravy.

Výsledky měření EIS vzorků s povlaky je možné porovnat se vzorkem hořčíkové slitiny s konvenčně připraveným fluoridovým povlakem v práci [73]. Zde byly připraveny vzorky 11 mm × 11 mm × 3 mm extrudované hořčíkové slitiny AZ31B, které byly broušeny na SiC brusných kotoučích s konečnou zrnitostí 2000 a posléze omyty acetonem a absolutním ethanolem a vysušeny proudem vzduchu. Takto připravené vzorky byly vloženy na 48 h do 50 hm.% HF. V lázni HF byla udržována teplota 30 °C. Po 48 h byly vzorky vyjmuty, omyty destilovanou vodou a vysušeny proudem vzduchu. Vzorky byly posléze upevněny do korozní cely, kde byly 30 min vystavovány SBF při 37 °C. Poté byly pomocí potenciostatu naměřeny EIS Nyquistovy křivky. Výsledná hodnota polarizačního odporu takto připravených vzorků byla 429 640 Ω/cm^2 . Tento výsledek je horší než některé vzorky s povlaky s dobou přípravy 2 h v tavenině soli reprezentované v diplomové práci. Je však nutné podotknout, že byla použita jiná slitina, vzorky nebyly vyleštěny a že použitý SBF roztok neměl stejné složení jako zde použitý Hankův roztok.

Z výsledků chemické analýzy povlaků je zřejmé, že atomový poměr fluoru k hořčíku odpovídá sloučenině MgF_2 , který tvoří primární vrstvu povlaku, což je v korelaci se zdroji uvedenými v teoretické části [65 – 67]. Z výsledků měření tloušťky povlaků je zřejmé, že rychlost růstu povlaků na jednotlivých slitinách se při různé teplotě výrazně neliší. Rozdíl teplot přípravy vzorků s povlaky není pravděpodobně dostačující, aby kinetiku vzniku povlaku viditelně ovlivnil. V rámci chyby měření není velký rozdíl ani mezi povlaky na slitině ZE10 a ZE41.

Ze snímků výbrusů je viditelné, že povlaky prorostly do intermetalických částic na povrchu vzorků slitin. Tím došlo k vyrovnání potenciálového rozdílu fází, což by v korozním prostředí vedlo k vytvoření mikročlánku. Není jasné, v jaké formě jsou legující prvky, které tvořili intermetalickou fázi. Zda tvoří fluoridy nebo jen inkluze v krystalické mřížce MgF_2 , a jaký mají vliv na chování povlaku.

V práci [67] byly připraveny vzorky slitiny AZ31, které byly postupně broušeny SiC brusnými kotouči o zrnitosti až 1200. Takto připravené vzorky byly omyty ethanolem, osušeny proudem vzduchu a odmaštěny acetonem v ultrazvukové lázni. Tyto vzorky byly vloženy do korundových kelímků s taveninou $\text{Na}[\text{BF}_4]$, které byly posléze vloženy zpět do muflové pece vyhřáté na 420 °C. Doba přípravy povlaků byla zvolena na 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; a 3,0 h. Vzorky slitiny AZ31 s připraveným povlakem byly poté vyjmuty z kelímků a 10 min vařeny v destilované vodě pro odstranění zbytků taveniny a sekundární vrstvy povlaku.

Z takto připravených vzorků byly vyhotoveny výbrusy, na kterých byla pomocí invertovaného světelného mikroskopu zdokumentována tloušťka připravených povlaků. Povlak připravený na slitině AZ31 s dobou přípravy 3 h dosahoval tloušťky 3 μm . Tento povlak dosáhl větší tloušťky po 3 h než zde uvedené povlaky připravené na slitinách ZE10 a ZE41 s dobou přípravy 8 h. Avšak vzorky slitiny AZ31 byly pouze vybroušeny a nebyly leštěny. Povlak na nich připravený kopíruje a vyhlazuje povrch, což má za následek vysokou chybu měření. Dále byly povlaky připraveny při jiné teplotě, než v diplomové práci.

V práci [74] byly také připraveny povlaky na slitině AZ31. I zde byly připraveny vzorky postupným broušením SiC brusnými kotouči o zrnitosti až 1200. Avšak byla dále připravena další sada vzorků, které byly broušeny dále kotoučem o zrnitosti 400 a posléze vyleštěny na diamantové pastě o průměrné velikosti částic až 0,25 μm . Takto připravené vzorky slitiny AZ31 byly vloženy do korundových kelímků s taveninou Na[BF₄], které byly posléze vloženy zpět do muflové pece vyhřáté na 450 °C. Doba přípravy povlaků byla zvolena na 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 8, 12; 24 a 48 h. Z takto připravených vzorků s povlaky byly vyhotoveny výbrusy, na kterých byla pomocí invertovaného světelného mikroskopu zdokumentována tloušťka připravených povlaků. Po 8 h expozice tavenině dosahovali povlaky tloušťky 2,4 μm na broušených vzorcích a 3,5 μm na leštěných. Výsledky na broušených vzorcích AZ31 měly porovnatelné tloušťky povlaků s vzorky ZE41 se stejnou dobou přípravy. Naměřené tloušťky povlaků připravených na leštěných vzorcích AZ31 dosahovaly po 8 h expozice tavenině vyšší tloušťky než na broušených vzorcích AZ31 a než na vzorcích slitin ZE10 a ZE41. Je však nutné podotknout, že všechny měření jsou zatíženy velkou chybou a že měření tloušťky povlaků na slitině AZ31 bylo komplikované v důsledku malého kontrastu snímku s polarizačním filtrem, na kterém nebylo jednoduché odlišit hranice povlaku a pryskyřice, do které byly vzorky výbrusů zalisovány.

Studiem slitiny ZE10 a ZE41 povlakovaných fluoridovým konverzním povlakem bylo získáno velké množství informací o chování takto připravených vzorků v prostředí simulující tělní tekutiny. Avšak v rámci této práce nebylo možné experimentálně otestovat vše. Ve studiu této povrchové úpravy je možné pokračovat v mnoha směrech. Jako příklady je možné uvést:

- Nanesením vrstvy čistého hořčíku na povrch slitin, na který by se posléze deponoval fluoridový povlak, by se mohl odstranit vliv podkladového materiálu na korozní chování vzorků s těmito povlaky. Mohla by se tím zvýšit reprodukovatelnost výsledků.
- Stanovit chemické složení korozních produktů povlakovaných slitin v Hankově roztoku.
- Stanovit vliv různých, běžně používaných prostředí simulující tělní tekutiny na elektrochemické a korozní chování povlakovaných hořčíkových slitin.
- Stanovit vliv přítomnosti bílkovin a buněk na elektrochemické a korozní chování povlakovaných hořčíkových slitin.
- Stanovit elektrochemické a korozní chování povlakovaných hořčíkových slitin v dlouhodobějších intervalech než je 168 h.
- Stanovit adhezi a cytotoxicitu slitin ZE10 a ZE41 s fluoridovým povlakem připraveným v tavenině Na[BF₄].
- Stanovení tvrdosti povlaku připraveného v tavenině Na[BF₄].
- Stanovení tribologických vlastností povlaku připraveného v tavenině Na[BF₄].

6 Závěr

Z uvedených výsledků byla jednoznačně prokázána schopnost konverzních fluoridových povlaků připravených v tavenině Na[BF₄] značně zvýšit korozní odolnost hořčíkových slitin ZE10 a ZE41 v Hankově roztoku. Dále byly splněny všechny dílčí úkoly pro splnění tohoto cíle:

- Byl stanoven vliv podmínek přípravy povlaků na mikrostrukturu hořčíkových slitin ZE10 a ZE41. Při expozici slitin teplotám použitým pro přípravu povlaků dochází k viditelnému avšak ne razantnímu nárůstu průměrné střední velikosti zrn s narůstající dobou přípravy. Různá teplota přípravy neměla velký vliv na nárůst průměrné střední velikosti zrn na době přípravy. Teplota a doba přípravy jsou nedostatečné pro rozpuštění všech intermetalických fází do tuhého roztoku Mg. Naměřené hodnoty jsou zatíženy velkou chybou v důsledku heterogenity mikrostruktury těchto slitin.
- Pomocí potenciodynamické zkoušky byly stanoveny elektrochemické charakteristiky vzorků slitin ZE10 a ZE41 s povlakem, které byly porovnány s neupravenými slitinami. Bylo prokázáno snížení termodynamické tendence ke korozi všech povlakovaných vzorků posunem E_{corr} ke kladnějším hodnotám a kinetiky koroze snížením hodnot i_{corr} s dobou přípravy povlaků. Nebyl viditelný rozdíl mezi vzorky s různou teplotou přípravy. Výsledky jsou však jen doplňkové a mají nízkou statistickou váhu.
- Výsledky ponorových zkoušek potvrdily zvýšení korozní odolnosti hořčíkových slitin jejich povlakováním. Korozní odolnost se zvyšuje s dobou přípravy povlaků a to až do 2 h přípravy, od kdy má na korozní chování větší vliv charakter podkladového materiálu než teplota přípravy a doba přípravy povlaků.
- Měření EIS potvrzuje zvýšení korozní odolnosti vzorků slitin aplikací konverzního fluoridového povlaku zvýšením hodnoty polarizačního odporu. Hodnoty R_p rostou s dobou přípravy a to až do 2 h. U vzorků s dobou přípravy 8 h je vývoj hodnot polarizačních odporů porovnatelný s vývojem hodnot vzorků s dobou přípravy 2 h. Z vývoje hodnot R_p jednotlivých vzorků s povlakem je po 2 h přípravy vidět větší rozdíl korozního chování vzorku v závislosti na podkladovém materiálu než na teplotě a době přípravy.
- Stanovením chemického složení povlaků byl vyhodnocen poměr F/Mg, který se na intermetalických fázích pohybuje kolem 2 a na fázi tuhého roztoku Mg roste s dobou přípravy povlaků. Povlak je v místech tuhého roztoku tenčí než je interakční objem EDS analýzy. Zhotovením výbrusů vzorků s povlakem byla stanovena závislost růstu povlaku na teplotě přípravy, době přípravy a na použitém podkladovém materiálu. Z těchto výsledků není viditelný značný vliv teploty přípravy na nárůst povlaku a v rámci chyby měření není velký rozdíl mezi povlakem na různých slitinách. Ze snímků výbrusů pořízených ze SEM je viditelné, že povlak kopíruje povrch a prorůstá do intermetalických fází, čímž vyrovnává potenciálový rozdíl mezi fázemi mikrostruktury slitin.
- Podle výsledných hodnot zhotovených měření jsou optimální podmínky přípravy konverzního povlaku v tavenině Na[BF₄] 2 h přípravy při teplotě 430 °C.

7 Seznam zkratek

<i>A</i>	Frekvenční faktor
a_{O_2}	ktivita kyslíku
ASTM	American Society for Testing and Materials
AZ31	Hořčíková slitina s 3 % hliníku a 1 % zinku
AZ91	Hořčíková slitina s 9 % hliníku a 1 % zinku
CPE	Constant phase element
<i>CR</i>	Korozní rychlosti v mm/rok
<i>E</i>	Vložený potenciál
<i>e</i>	Základ přirozených logaritmů
E_0	Standartní potenciál článku za standartních podmínek vztažený k vodíkové elektrodě
$\overline{E_0}$	Amplituda potenciálu
E_a	Aktivační energie
EDS	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
E_p	Potenciál pittingu
E_r	Potenciál repasivace
E_{redox}	Redoxní potenciál
<i>EW</i>	Ekvivalentní hmotnost získaná jako podíl atomové hmotnosti kovu a počtu přenesených nábojů oxidací
<i>F</i>	Faradayova konstanta
<i>j</i>	Proudová hustota
i_{app}	Odezva proudové hustoty na aplikovaný potenciál
$i_{celkový}$	Celková proudová hustota
i_{corr}	Korozního proudová hustota v $\mu A/cm^2$
i_{corr}	Korozní proudová hustota
i_{ex}	Proudová hustota výměny nábojů
i_{ox}	Proudová hustota vzniklá oxidací
i_{red}	Proudová hustota vzniklá redukcí
I_t	Funkce proudu v čase
$\overline{I_0}$	Amplituda proudu
<i>J</i>	Konverzní hustota reakce
<i>j</i>	Imaginární číslo
<i>k</i>	Rychlostní konstanta
\overline{K}	Konstanta úměrnosti pro získání výsledku CR v uvedených jednotkách $3,27 \cdot 10^{-3}$
<i>M</i>	Molární hmotnost
<i>Me</i>	Kov
M_m	Molární hmotnost kovu
M_{oxid}	Molární hmotnost oxidu
<i>n</i>	Počet ekvivalentních nábojů přenesených na 1 mol
<i>n</i>	Počet atomů kovu v oxidu
PD	Potenciodynamická zkouška
<i>R</i>	Univerzální plynová konstanta
R_p	Polarizační odpor
SBF	Roztok simulující tělní tekutiny
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
SM	Světelný mikroskop

SR	Synchrotronová difrakce
T	Termodynamická teplota
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
V_m	Molární objem kovu
V_{oxid}	Molární objem oxidu
XRD	Rentgenová difrakce
Y_0	Amplituda funkce
z	Počet přenesených nábojů
Z	Impedance
\overline{Z}_0	Amplituda impedance
Z'	Reálná složka impedance
Z''	Imaginární složka impedance
ZE10	Hořčíková slitina s 1 % zinku a méně než 0,3 % ostatních prvků
ZE41	Hořčíková slitina s 4 % zinku, 1 % zirkonia a 1 % prvků vzácných zemin
α	Faktory symetrie popisující transferové koeficienty
ΔG	Změna Gibbsovy energie
ΔG^0	Změna Gibbsovy energie při standardním tlaku 101 325 Pa a aktivitě rovné 1
ΔH	Změna entalpie
ΔS	Změna entropie
η	Přepětí
ρ	Hustota
ρ_m	Hustota kovu
ρ_{oxid}	Hustota oxidu

8 Bibliografie

- [1] MORDIKE, B.L a T EBERT. Magnesium. *Materials Science and Engineering: A*. 2001, **302**(1), 37-45. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01351-4. ISSN 09215093. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509300013514>
- [2] SONG, Guangling. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2007, **49**(4), 1696-1701. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.01.001. ISSN 0010938x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X07000029>
- [3] WITTE, F., J. FISCHER, J. NELLESEN, C. VOGT, J. VOGT, T. DONATH a F. BECKMANN. In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442 ☆. *Acta Biomaterialia*. 2010, **6**(5), 1792-1799. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.10.012. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706109004474>
- [4] XU, Liping, Feng PAN, Guoning YU, Lei YANG, Erlin ZHANG a Ke YANG. In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy. *Biomaterials*. 2009, **30**(8), 1512-1523. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.12.001. ISSN 01429612. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961208009289>
- [5] DRYNDA, Andreas, Thomas HASSEL, René HOEHN, Angela PERZ, Friedrich-Wilhelm BACH a Matthias PEUSTER. Development and biocompatibility of a novel corrodible fluoride-coated magnesium-calcium alloy with improved degradation kinetics and adequate mechanical properties for cardiovascular applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2009, **9999**, -. DOI: 10.1002/jbm.a.32582. ISSN 15493296. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.a.32582>
- [6] DRYNDA, Andreas, Juliane SEIBT, Thomas HASSEL, Friedrich BACH a Matthias PEUSTER. Biocompatibility of fluoride-coated magnesium-calcium alloys with optimized degradation kinetics in a subcutaneous mouse model. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2013, **101**(1), 33-43. DOI: 10.1002/jbm.a.34300. ISSN 15493296. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.a.34300>
- [7] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0600-1.
- [8] Hořčík. *Periodická soustava prvků* [online]. 2009 [cit. 2017-07-24]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/12.html>
- [9] Magnesium: Fact Sheet for Health Professionals. *National Institute of Health: Office of Dietary Supplements* [online]. USA, 2016 [cit. 2017-07-24]. Dostupné z: <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Magnesium-HealthProfessional/>
- [10] Magnesium: the essentials. *WebElements* [online]. 1993 [cit. 2017-07-24]. Dostupné z: <https://www.webelements.com/magnesium/>
- [11] AGARWAL, Sankalp, James CURTIN, Brendan DUFFY a Swarna JAISWAL. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2016, **68**, 948-963 [cit. 2017-07-24]. DOI: 10.1016/j.msec.2016.06.020. ISSN 09284931. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493116305902>
- [12] PREPARED UNDER THE DIRECTION OF THE ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE., . *Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials*. 10th ed. Materials Park, OH: ASM International, 1990. ISBN 978-087-1703-781.

- [13] EDITED BY K.U. KAINER, a TRANSLATION BY FRANK KAISER. *Magnesium alloys and technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. ISBN 978-352-7602-049.
- [14] BOYER, Howard. Heat Treating of Nonferrous Alloys. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2013, **2**(3), 190-195. DOI: 10.1007/s13632-013-0074-8. ISSN 2192-9262. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s13632-013-0074-8>
- [15] FRIEDRICH, Horst a Barry MORDIKE. *Magnesium technology: metallurgy, design data, applications*. New York: Springer, 2006. ISBN 35-402-0599-3.
- [16] DING, Yunfei, Cuie WEN, Peter HODGSON a Yuncang LI. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review. *J. Mater. Chem. B*. 2014, **2**(14), 1912-1933. DOI: 10.1039/C3TB21746A. ISSN 2050-750x. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3TB21746A>
- [17] *Implantable medical endoprostheses*. 2008. USA. US 12/017,491. Uděleno 31. červenec 2008. Zapsáno 22. leden 2008.
- [18] DRÁPALA, Jaromír. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs: Magnesium, its alloys and Mg-admixture binary systems*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004. ISBN 80-248-0579-0.
- [19] YUFENG, Zheng. *Magnesium alloys as degradable biomaterials*. CRC Press, 2015. ISBN 14-665-9804-2.
- [20] PIETAK, Alexis, Patricia MAHONEY, George DIAS a Mark STAIGER. Bone-like matrix formation on magnesium and magnesium alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2008, **19**(1), 407-415. DOI: 10.1007/s10856-007-3172-9. ISSN 0957-4530. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10856-007-3172-9>
- [21] DINODI, Nandini a A. NITYANANDA SHETTY. Electrochemical investigations on the corrosion behaviour of magnesium alloy ZE41 in a combined medium of chloride and sulphate. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2013, **1**(3), 201-209. DOI: 10.1016/j.jma.2013.08.003. ISSN 22139567. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213956713000388>
- [22] WITTE, F., V. KAESE, H. HAFERKAMP, E. SWITZER, A. MEYER-LINDENBERG, C.J. WIRTH a H. WINDHAGEN. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*. 2005, **26**(17), 3557-3563. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.09.049. ISSN 01429612. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961204008762>
- [23] *Koroze kovů a slitin - Základní termíny a definice*. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [24] BARTONÍČEK, Robert. *Navrhování protikorozní ochrany*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1980. Koroze a ochrana materiálů.
- [25] ČERNÝ, Miroslav. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1984.
- [26] BENEŠ, Antonín. *Kovové materiály: vlastnosti a použití*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1968. Česká matice technická (SNTL).
- [27] Pilling-Bedworth ratio. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2018-03-13]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Pilling%E2%80%93Bedworth_ratio
- [28] BENEŠ, Antonín, František DRASLÍK, Zdeněk HOSTINSKÝ, Jaroslav KOUTSKÝ a Josef NĚMEC. *Nauka o kovech*. 2. Praha: SNTL, 1974. Řada hutnické literatury.

- [29] NOVÁK, Pavel. *Koroze kovů*. Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Fakulta chemické technologie. Praha, b.r. Dostupné také z: <https://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Koroze%20kov%C5%AF.pdf?redirected>
- [30] ZHANG, Tianran, Zhanliang TAO a Jun CHEN. Magnesium–air batteries: from principle to application. *Mater. Horiz.* 2014, **1**(2), 196-206. DOI: 10.1039/C3MH00059A. ISSN 2051-6347. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3MH00059A>
- [31] ÚMVI FSI VUT V BRNĚ. *Příprava a hodnocení materiálografických vzorků* [online]. ÚMVI FSI VUT V BRNĚ. b.r. [cit. 2015-12-04]. Dostupné z: <http://imse.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/phmv/>
- [32] NOVÁK, Pavel. *Druhy koroze kovů*. Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT. Praha, 2005. Dostupné také z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KPU/koroze%20druhy%20vscht.PDF
- [33] ESMAILY, M., J.E. SVENSSON, S. FAJARDO et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*. 2017, **89**, 92-193. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.011. ISSN 00796425. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642517300506>
- [34] SCHMICKLER, Wolfgang. a Elizabeth. SANTOS. *Interfacial electrochemistry*. 2nd ed. New York: Springer, 2010. ISBN 36-420-4936-2.
- [35] MARCUS, P. a Florian. MANSFELD. *Analytical methods in corrosion science and engineering*. Boca Raton: CRC Press, 2006. Corrosion technology (Boca Raton, Fla.). ISBN 08-247-5952-4.
- [36] ELECTROCHEMICAL METHODS OF ANALYSIS. *TERNOPILOVÁ STÁTNI ZDRAVOTNÍ UNIVERZITA* [online]. Ternopil, b.r. [cit. 2018-02-01]. Dostupné z: http://intranet.tdmu.edu.ua/data/kafedra/internal/pharma_2/classes_stud/en/pharm/prov_pharm/ptn/analytical%20chemistry/2%20course/22%20Electrochemical%20methods%20of%20analysis.htm
- [37] Three electrode measurement for AD5933. *Analog Devices* [online]. Norwood, 2017 [cit. 2018-02-01]. Dostupné z: <https://ez.analog.com/thread/64721>
- [38] BABOIAN, Robert. *Corrosion tests and standards: application and interpretation*. 2nd ed. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2005. ISBN 08-031-2098-2.
- [39] MANSOURI, Khaled, Karim IBRIK, Nasr BENSALAH a Ahmed ABDEL-WAHAB. *Anodic Dissolution of Pure Aluminum during Electrocoagulation Process: Influence of Supporting Electrolyte, Initial pH, and Current Density*. 2011, **50**(23), 13362-13372. DOI: 10.1021/ie201206d. ISSN 0888-5885. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie201206d>
- [40] Linear Polarization Resistance. *Corrosion Glossary* [online]. 2018 [cit. 2018-02-02]. Dostupné z: <https://corrosion-doctors.org/Electrochem/LPR.htm>
- [41] *Autolab Application Note COR03: Corrosion Part 3 – Measurement of Polarization Resistance*. 2017. Dostupné také z: http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_COR03.pdf
- [42] *Internal corrosion of water distribution systems*. 2nd ed. Denver, CO: The Foundation, 1996. Cooperative research report (Denver, Colo.). ISBN 978-0898677591.
- [43] LASIA, Andrzej. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. New York: Springer, 2014. ISBN 978-1-4614-8932-0.

- [44] *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy* [online]. b.r. [cit. 2018-02-28]. Dostupné z: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
- [45] Electrochemical corrosion studies of various metals. *Rhd instruments* [online]. b.r. [cit. 2018-02-01]. Dostupné z: <https://rhd-instruments.de/index.php/en/11-rhdenglisch.html>
- [46] *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy: Application Note AC-1*. b.r. Dostupné také z: http://www.ameteksi.com/-/media/ameteksi/download_links/documentations/library/princetonappliedresearch/app_note_ac-1.pdf?la=en
- [47] *Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy: Gamry Instruments*. b.r. Dostupné také z: <https://www.gamry.com/assets/Uploads/Basics-of-Electrochemical-Impedance-Spectroscopy.pdf>
- [48] In-situ characterization. *National Programme on Technology Enhanced Learning* [online]. b.r. [cit. 2018-02-28]. Dostupné z: <http://www.nptel.ac.in/courses/103102015/15>
- [49] Electrochemistry - Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Theory. In: *Youtube* [online]. 2017 [cit. 2018-02-28]. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=I3uvugRXHG8>
- [50] Electrochemical Impedance Spectroscopy. *The LibreTexts libraries* [online]. 2016 [cit. 2018-03-01]. Dostupné z: https://eng.libretexts.org/Core/Materials_Science/Insulators/Electrochemical_Impedance_Spectroscopy
- [51] PARK, Jin-Young a Su-Moon PARK. DNA Hybridization Sensors Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Detection Tool. *Sensors*. 2009, **9**(12), 9513-9532. DOI: 10.3390/s91209513. ISSN 1424-8220. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/9/12/9513>
- [52] TKACZ, Jakub, Karolína SLOUKOVÁ, Jozef MINDA, Juliána DRÁBIKOVÁ, Stanislava FINTOVÁ, Pavel DOLEŽAL a Jaromír WASSERBAUER. Influence of the Composition of the Hank's Balanced Salt Solution on the Corrosion Behavior of AZ31 and AZ61 Magnesium Alloys. *Metals*. 2017, **7**(11), 465-. DOI: 10.3390/met7110465. ISSN 2075-4701. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/2075-4701/7/11/465>
- [53] DUAN, Hongping, Chuanwei YAN a Fuhui WANG. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D. *Electrochimica Acta*. 2007, **52**(11), 3785-3793. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.10.066. ISSN 00134686. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468606011431>
- [54] ZHELUDKEVICH, M.L., R. SERRA, M.F. MONTEMOR, K.A. YASAKAU, I.M. SALVADO a M.G.S. FERREIRA. Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3. *Electrochimica Acta*. 2005, **51**(2), 208-217. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.04.021. ISSN 00134686. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468605003737>
- [55] ALVES, V.A., R.Q. REIS, I.C.B. SANTOS, D.G. SOUZA, T. DE F. GONÇALVES, M.A. PEREIRA-DA-SILVA, A. ROSSI a L.A. DA SILVA. In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C. *Corrosion Science*. 2009, **51**(10), 2473-2482. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.06.035. ISSN 0010938X. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X09002984>

- [56] SONG, Yingwei, Dayong SHAN, Rongshi CHEN, Fan ZHANG a En-Hou HAN. Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering: C*. 2009, **29**(3), 1039-1045. DOI: 10.1016/j.msec.2008.08.026. ISSN 09284931. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493108002130>
- [57] LIANG, J., P. SRINIVASAN, C. BLAWERT a W. DIETZEL. Comparison of electrochemical corrosion behaviour of MgO and ZrO₂ coatings on AM50 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation. *Corrosion Science*. 2009, **51**(10), 2483-2492. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.06.034. ISSN 0010938X. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X0900287X>
- [58] KING, A.D., N. BIRBILIS a J.R. SCULLY. Accurate Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study. *Electrochimica Acta*. 2014, **121**, 394-406. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.124. ISSN 00134686. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613025772>
- [59] LAMAKA, S.V., M.F. MONTEMOR, A.F. GALIO, M.L. ZHELUDKEVICH, C. TRINDADE, L.F. DICK a M.G.S. FERREIRA. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. *Electrochimica Acta*. 2008, **53**(14), 4773-4783. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.124. ISSN 00134686. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613025772>
- [60] BARDAL, Einar. *Corrosion and protection*. New York: Springer, 2004. ISBN 18-523-3758-3.
- [61] Možnosti ochrany ocelových konstrukcí ve vnějším a agresivním prostředí žárovým zinkováním. *IMaterialy* [online]. Praha, 2007 [cit. 2018-03-22]. Dostupné z: https://imaterialy.dumabyt.cz/rubriky/poruchy/moznosti-ochrany-ocelovych-konstrukci-ve-vnejsim-a-agresivnim-prostredi-zarovym-zinkovanim_44335.html
- [62] Conversion Coating. *Corrosionpedia* [online]. 2018 [cit. 2018-03-22]. Dostupné z: <https://www.corrosionpedia.com/definition/323/conversion-coating>
- [63] WHAT IS ANODIZING?. *Metal Supermarkets* [online]. Toronto, b.r. [cit. 2018-03-22]. Dostupné z: <https://www.metalsupermarkets.com/what-is-anodizing/>
- [64] SANKARA NARAYANAN, T., Il-Song. PARK a Min-Ho LEE. *Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical applications*. 2. Waltham, MA: Elsevier/Woodhead Publishing, 2015. Woodhead Publishing series in biomaterials, no. 89. ISBN 978-1-78242-083-5.
- [65] OHSE, T., Harushige TSUBAKINO a Atsushi YAMAMOTO. Surface Modification on Magnesium Alloys by Coating with Magnesium Fluorides. *Materials Science Forum*. 2005, **475-479**, 505-508. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.475-479.505. ISSN 1662-9752. Dostupné také z: <http://www.scientific.net/MSF.475-479.505>
- [66] YAMAMOTO, A., T. TERAWAKI a H. TSUBAKINO. Microstructures and Corrosion Properties on Fluoride Treated Magnesium Alloy. *Materials Transactions*. 2008, **49**(5), 10421047. DOI: 10.2320/matertrans.MC200704. Dostupné také z: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/49/5/49_MC200704/_article
- [67] DRÁBIKOVÁ, Juliána. *Fluoridové povlaky na hořčíku připravované v taveninách*. Brno, 2014. Diplomová práce. VUT Fch Brno. Vedoucí práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

- [68] DRÁBIKOVÁ, Juliána, F. PASTOREK, P. DOLEŽAL a J. WASSERBAUSER. Zvýšenie koróznej odolnosti bio-kompatibilnej horčikovej zliatiny AZ61 pomocou fluoridového konverzného povlaku. *Koroze a ochrana materiálu*. 2016, **60**(5), 132-138. ISSN 1804-1213.
- [69] DRÁBIKOVÁ, Juliána, Stanislava FINTOVÁ, Jakub TKACZ, Pavel DOLEŽAL a Jaromír WASSERBAUER. Unconventional fluoride conversion coating preparation and characterization. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2017. DOI: 10.1108/ACMM-02-2017-1757. Dostupné také z: <http://www.emeraldinsight.com/doi/10.1108/ACMM-02-2017-1757>
- [70] SUO, Z. *Evolving Small Structures: Lecture 10 Grain Growth*. 2009. Dostupné také z: <http://imechanica.org/files/L10%20grain%20growth.pdf>
- [71] CHIU, K.Y., M.H. WONG, F.T. CHENG a H.C. MAN. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants. *Surface and Coatings Technology*. 2007, (3). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.06.035. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897207006743>
- [72] WALTER, R. a M. KANNAN. Influence of surface roughness on the corrosion behaviour of magnesium alloy. *Materials & Design*. 2011, **32**(4), 2350-2354. DOI: 10.1016/j.matdes.2010.12.016. ISSN 02613069. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306910007442>
- [73] YAN, Tingting, Lili TAN, Bingchun ZHANG a Ke YANG. Fluoride Conversion Coating on Biodegradable AZ31B Magnesium Alloy. *Journal of Materials Science & Technology*. 2014, **30**(7), 666-674. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.12.015. ISSN 10050302. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1005030213002958>
- [74] MATĚJKA, Lukáš. *Příprava a hodnocení konverzních fluoridových povlaků na tvářené hořčikové slitině AZ31*. Brno, 2016. Bc. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Vedoucí práce Fintová, Stanislava.

9 Příloha

Tabulka 15 Průměrné hodnoty velikostí zrn vzorků slitin ZE10 a ZE41

	Čas expozice při teplotě [h]	Průměrná velikost zrna L [μm]	Směrodatná odchylka 1σ [μm]
ZE10		12,6	1,2
ZE41		10,8	0,5
ZE10 430 °C	0,5	12,0	0,9
	2	14,2	1,3
	8	15,6	1,4
ZE41 430 °C	0,5	12,4	1,0
	2	15,3	1,7
	8	17,1	1,4
ZE10 450 °C	0,5	14,0	1,1
	2	17,1	0,9
	8	19,3	1,8
ZE41 450 °C	0,5	15,0	1,4
	2	16,5	0,7
	8	17,4	1,6



a) 2 h



b) 8 h



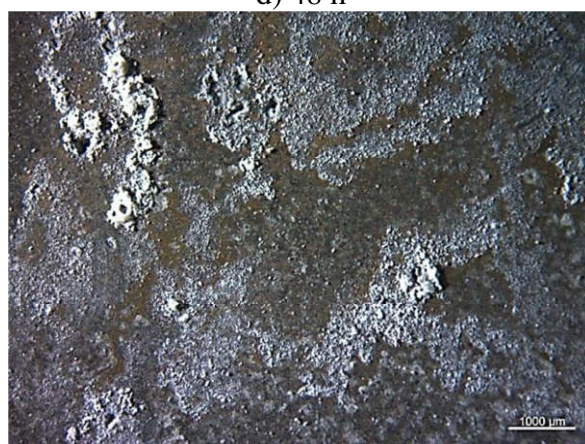
c) 24 h



d) 48 h

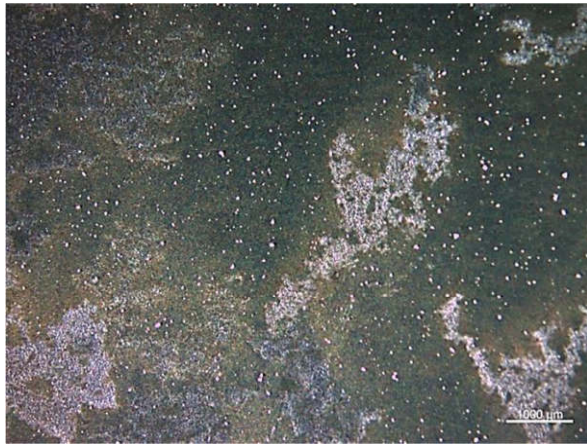


e) 96 h



f) 168 h

Obr. 38 Morfologie povrchu vzorku slitiny ZE10 bez povlaku exponovaného v Hankově roztoku při 37 °C



a) 2 h



b) 8 h



c) 24 h



d) 48 h

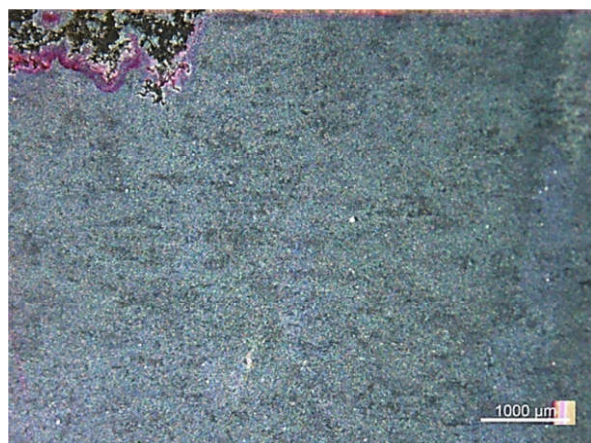


e) 96 h

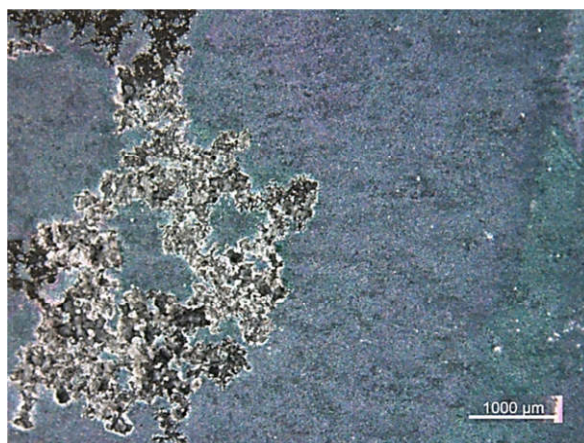


f) 168 h

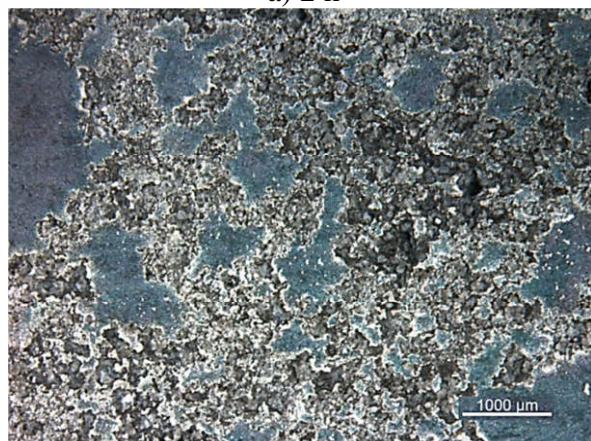
Obr. 39 Morfologie povrchu vzorku slitiny ZE41 bez povlaku exponovaného v Hankově roztoku při 37 °C



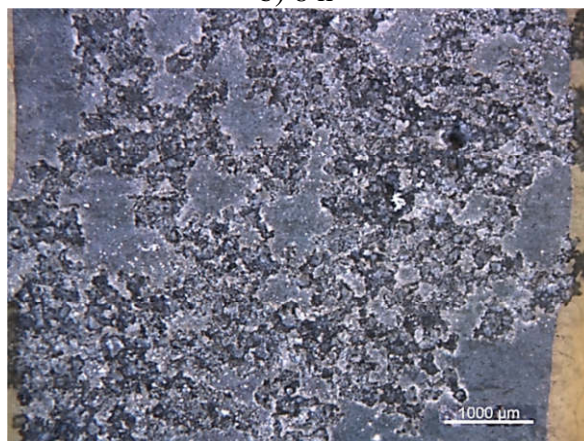
a) 2 h



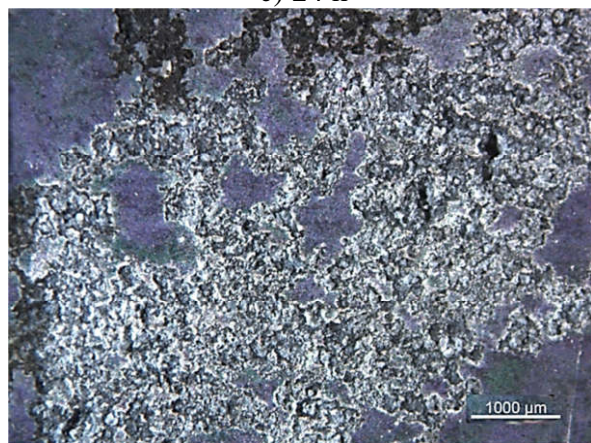
b) 8 h



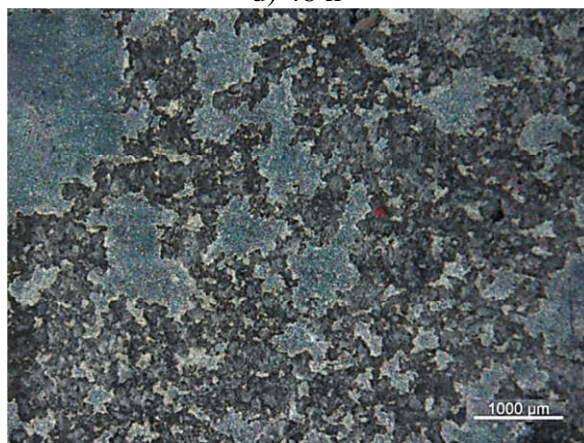
c) 24 h



d) 48 h

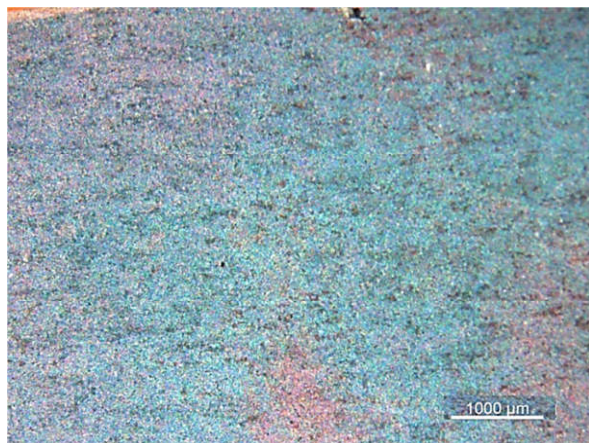


e) 96 h

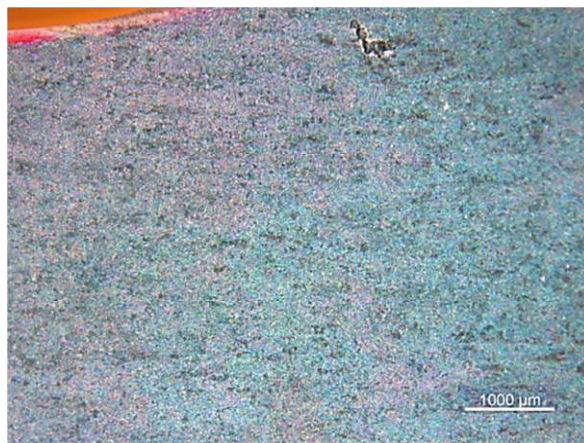


f) 168 h

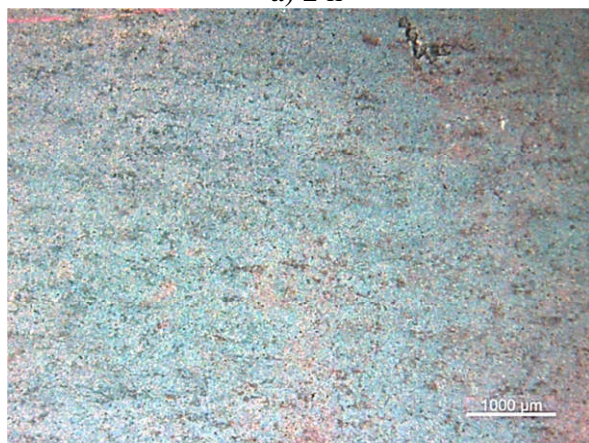
Obr. 40 Detail povrchů povlaků exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE41 0,5 h v tavenině při 430 °C



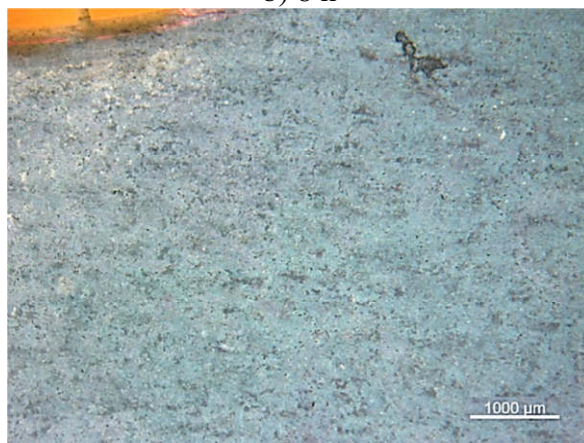
a) 2 h



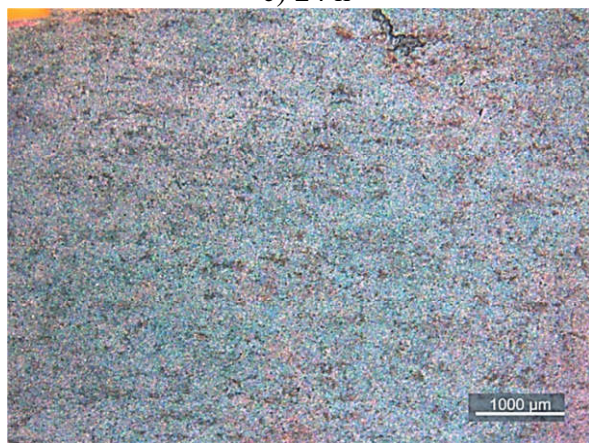
b) 8 h



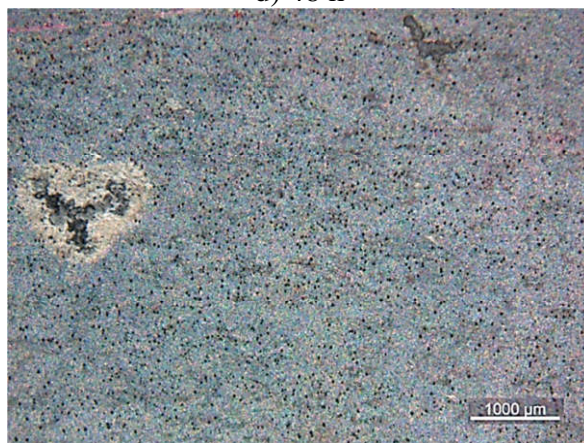
c) 24 h



d) 48 h

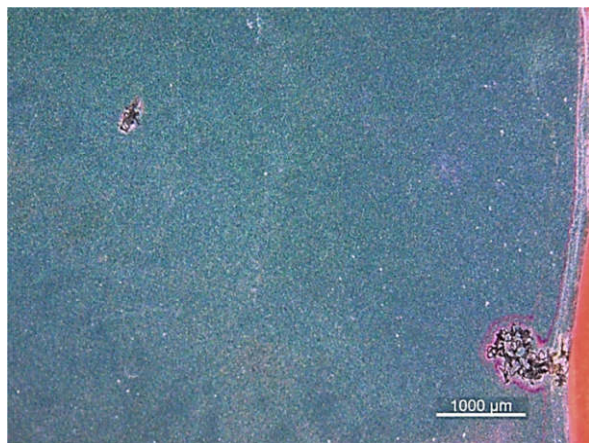


e) 96 h

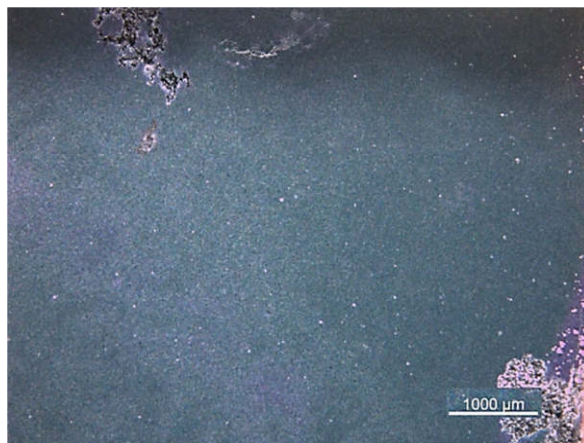


f) 168 h

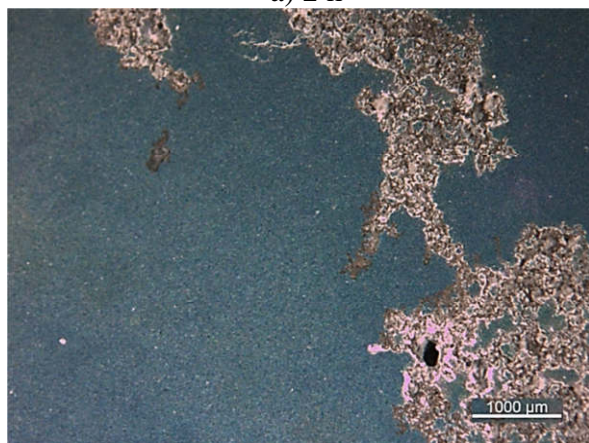
Obr. 41 Detail povrchů povlaků exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE41 0,5 h v tavenině při 450 °C



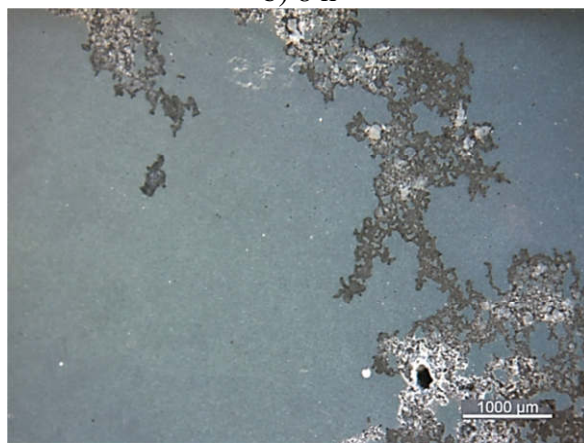
a) 2 h



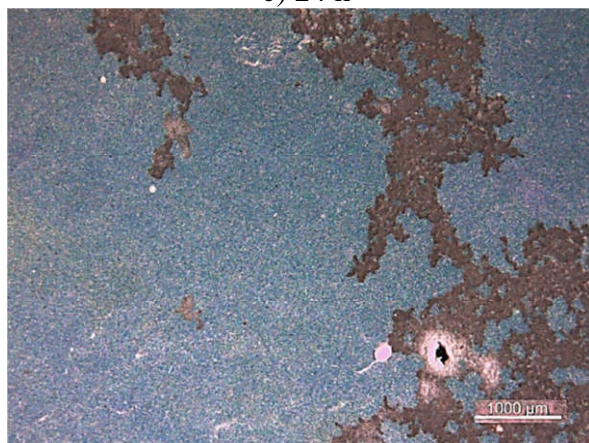
b) 8 h



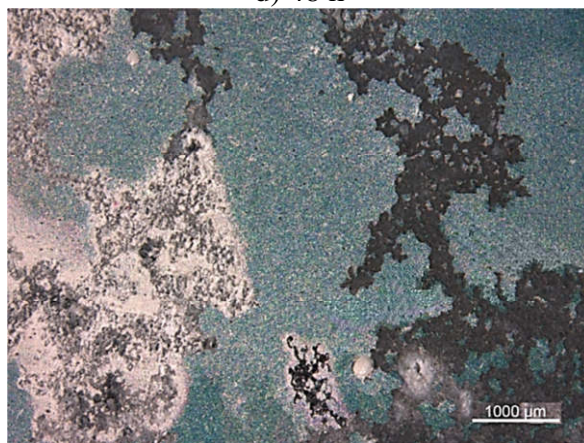
c) 24 h



d) 48 h

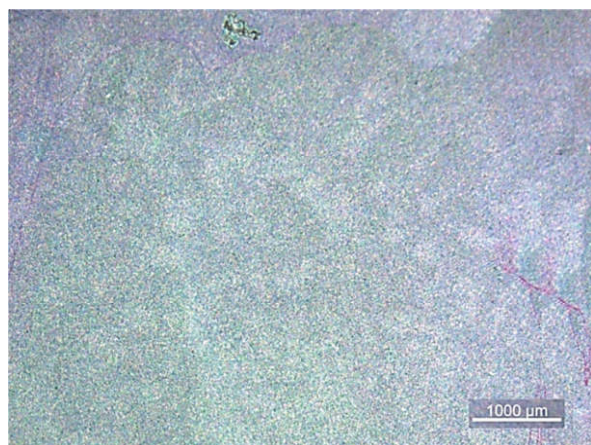


e) 96 h

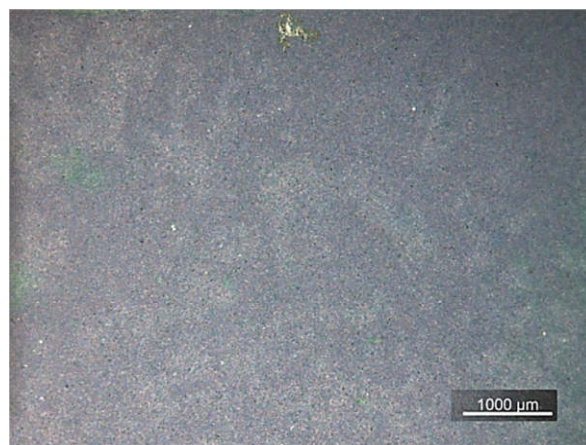


f) 168 h

Obr. 42 Detail povrchů povlaků exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE10 0,5 h v tavenině při 430 °C



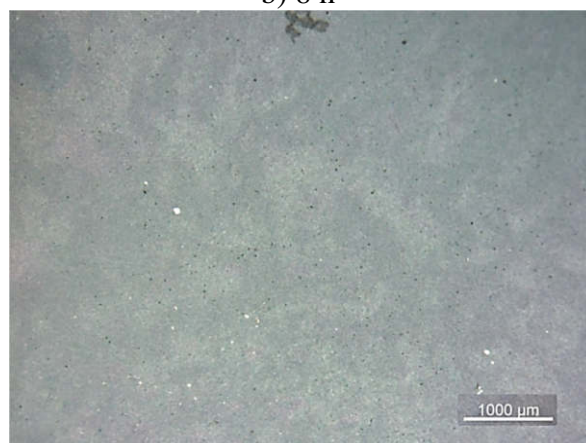
a) 2 h



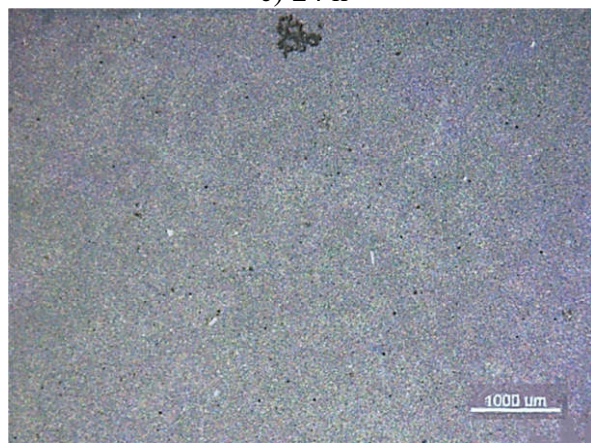
b) 8 h



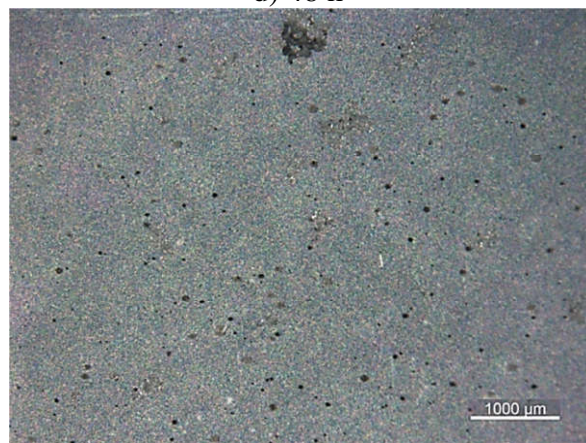
c) 24 h



d) 48 h



e) 96 h

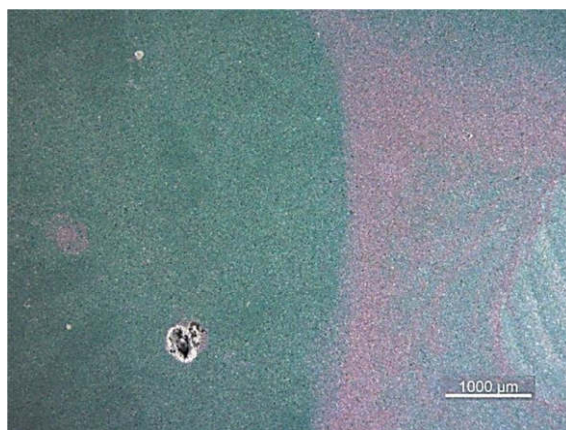


f) 168 h

Obr. 43 Detail povrchů povlaků exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE10 0,5 h v tavenině při 450 °C



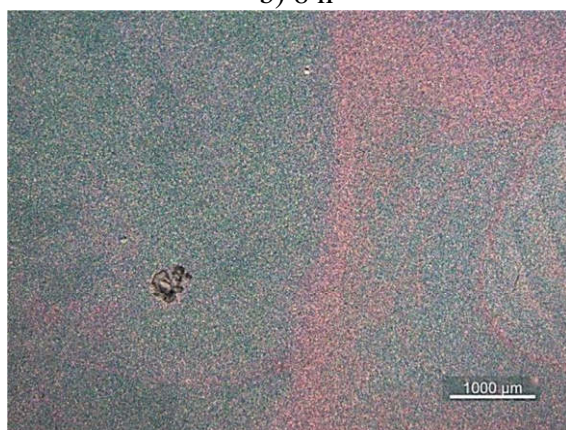
a) 2 h



b) 8 h



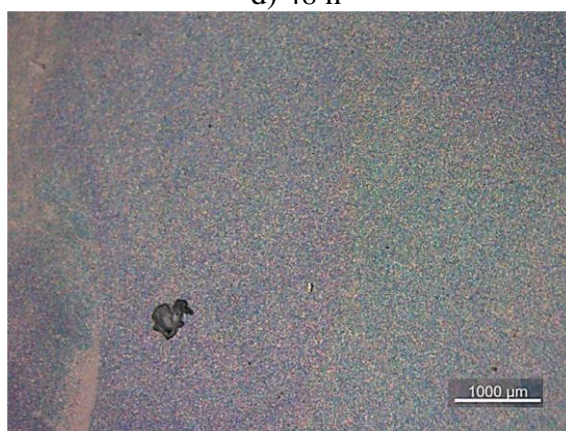
c) 24 h



d) 48 h

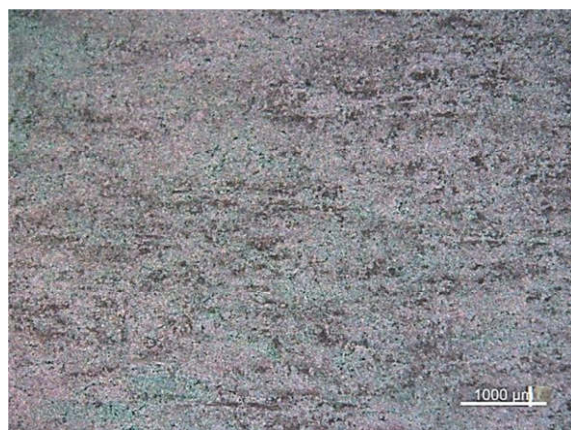


e) 96 h



f) 168 h

Obr. 44 Detail povrchů povlaků exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE10 2 h v tavenině při 430 °C



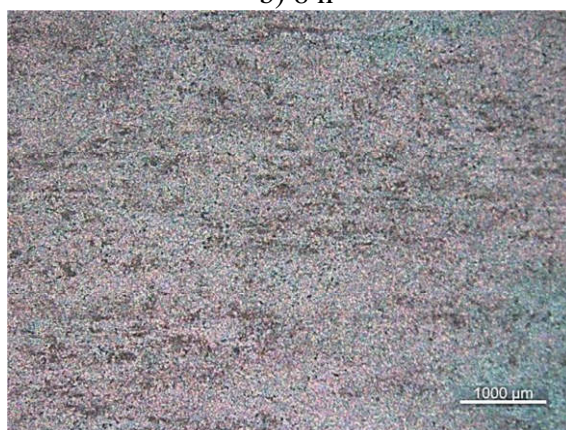
a) 2 h



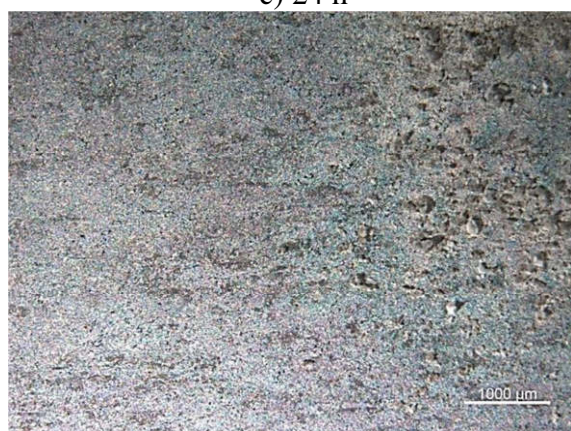
b) 8 h



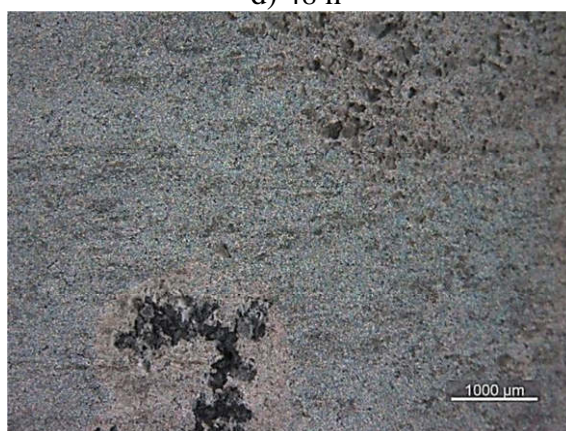
c) 24 h



d) 48 h



e) 96 h

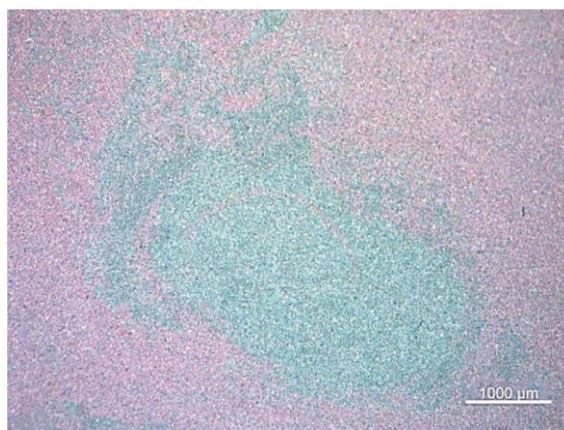


f) 168 h

Obr. 45 Detail povrchů povlaků exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE41 2 h v tavenině při 430 °C



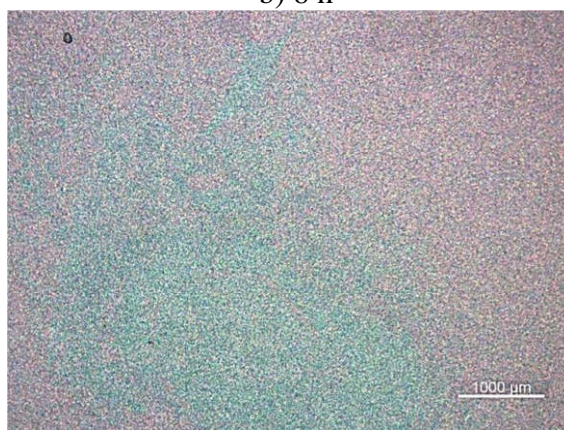
a) 2 h



b) 8 h



c) 24 h



d) 48 h



e) 96 h



f) 168 h

Obr. 46 Detail povrchů povlaků exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE10 2 h v tavenině při 450 °C



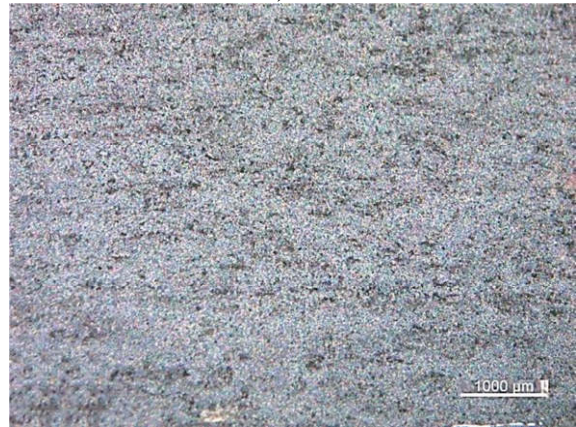
a) 2 h



b) 8 h



c) 24 h



d) 48 h

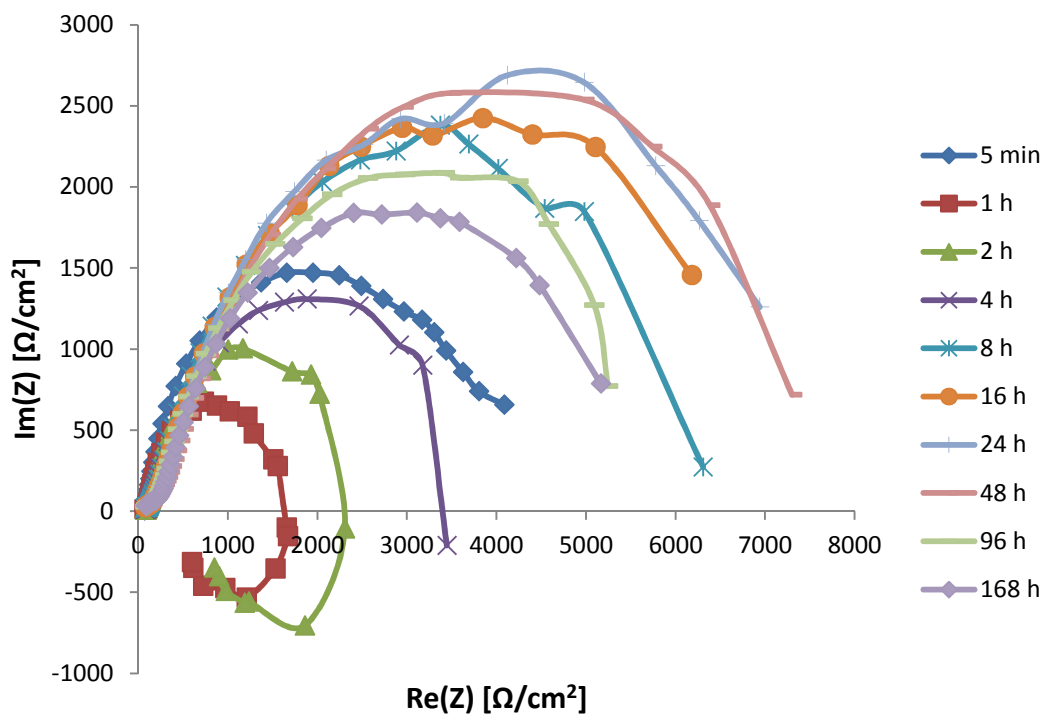


e) 96 h

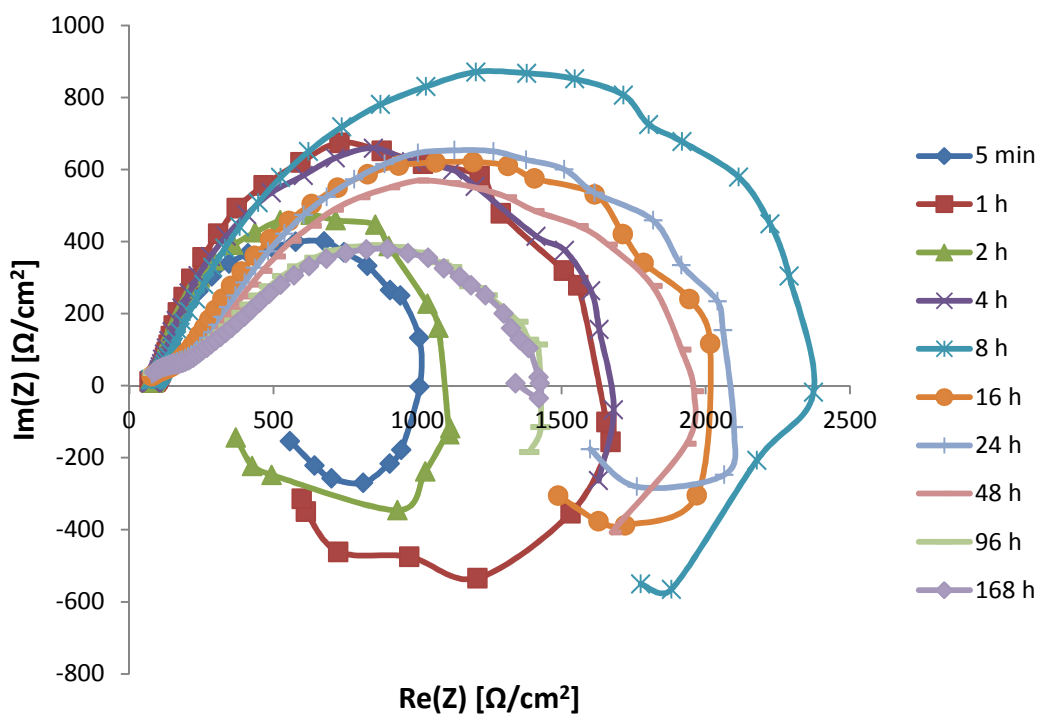


f) 168 h

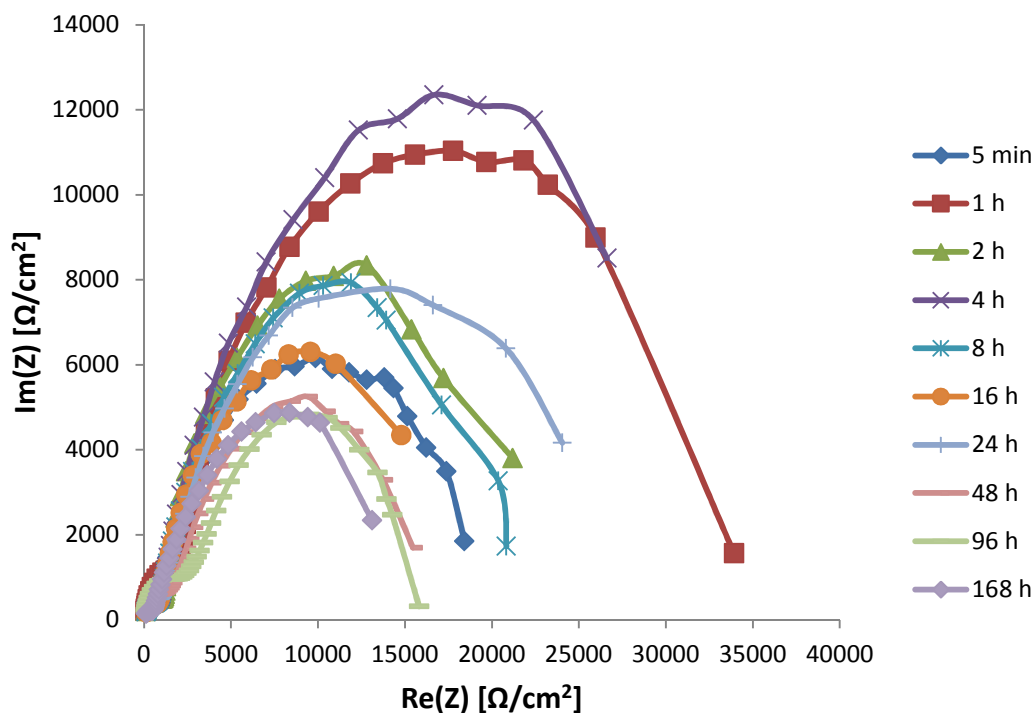
Obr. 47 Detail povrchů povlaků exponovaných Hankově roztoku při 37 °C ZE41 2 h v tavenině při 450 °C



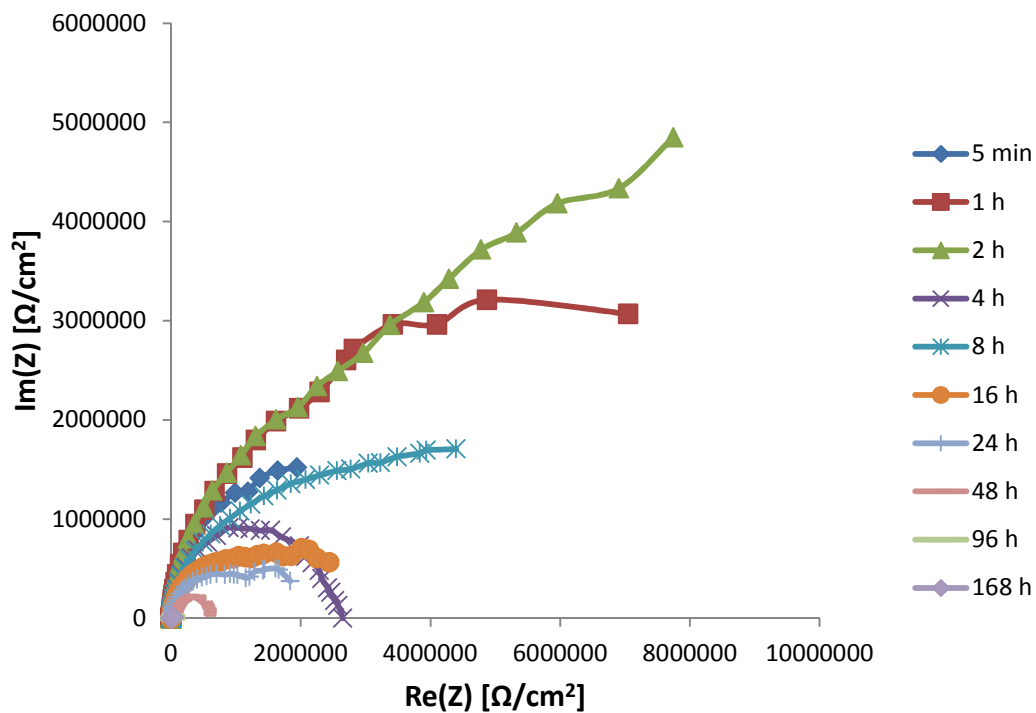
Obr. 48 Nyquistův diagram měření EIS na slitině ZE10 bez povlaku



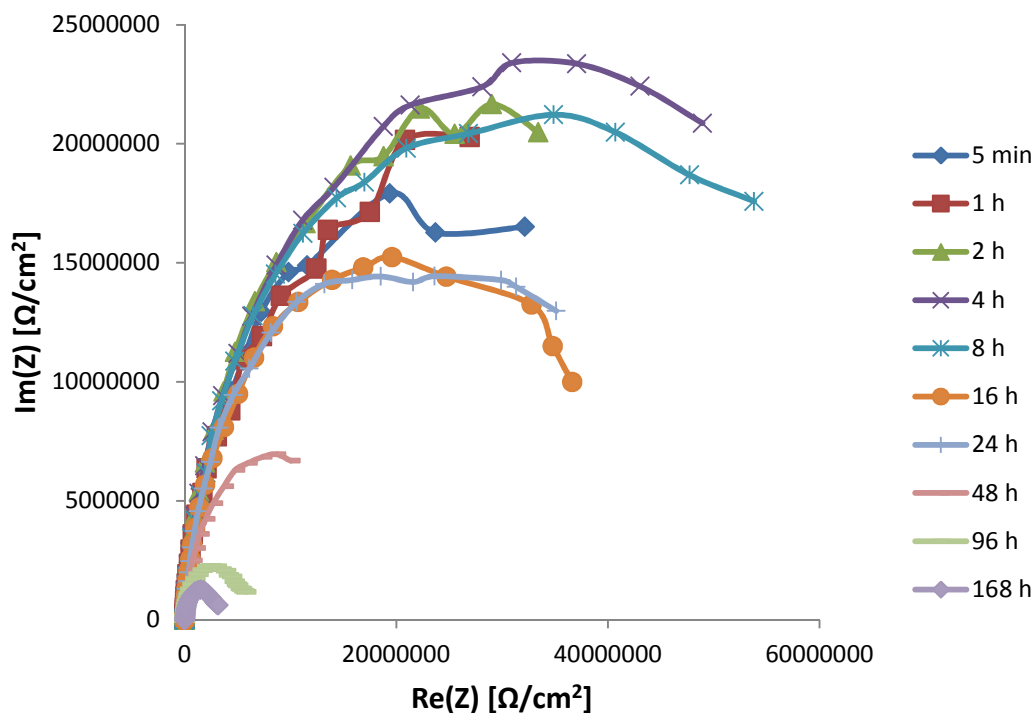
Obr. 49 Nyquistův diagram měření EIS na slitině ZE41 bez povlaku



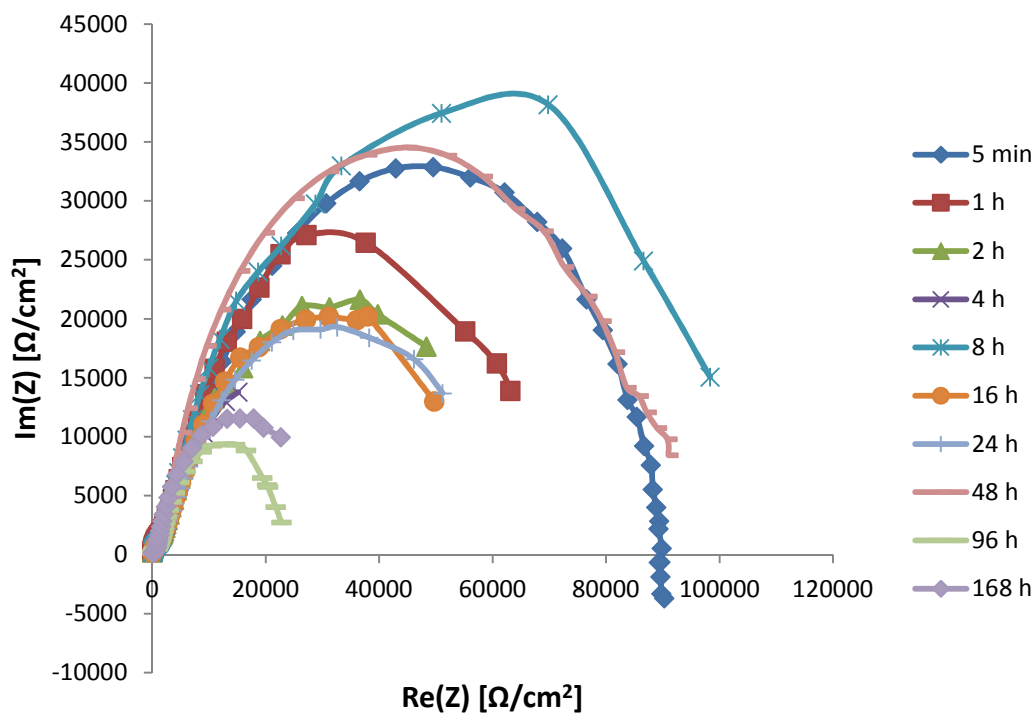
Obr. 50 Nyquistův diagram měření EIS povlaku na slitině ZE10 s dobou přípravy 0,5 h při 430 °C v peci



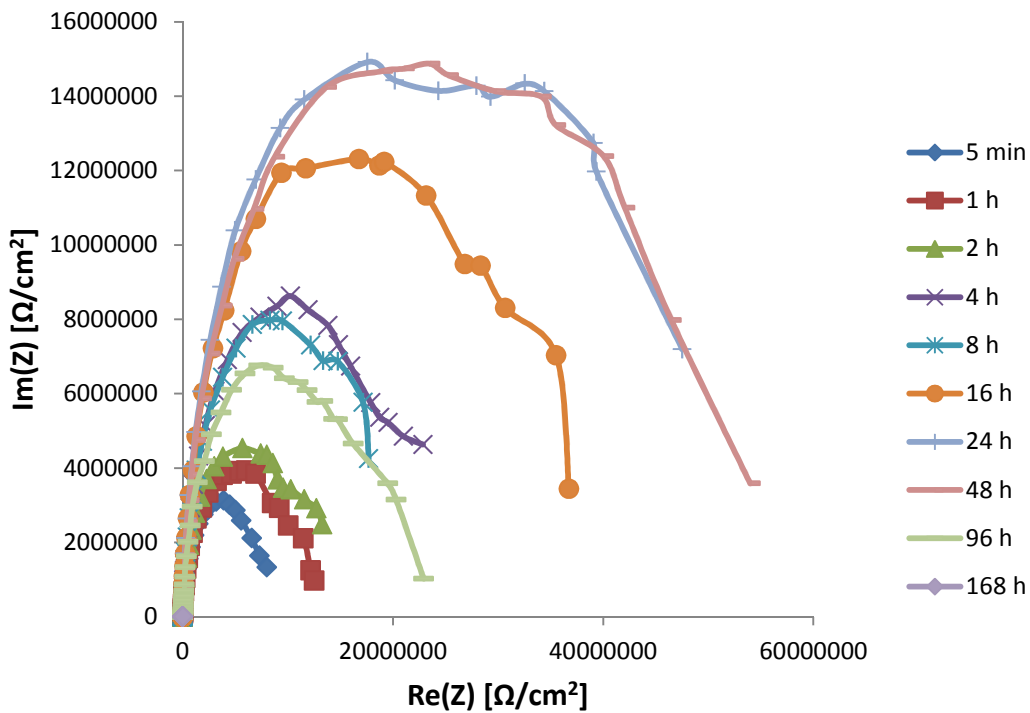
Obr. 51 Nyquistův diagram měření EIS povlaku na slitině ZE10 s dobou přípravy 2 h při 430 °C v peci



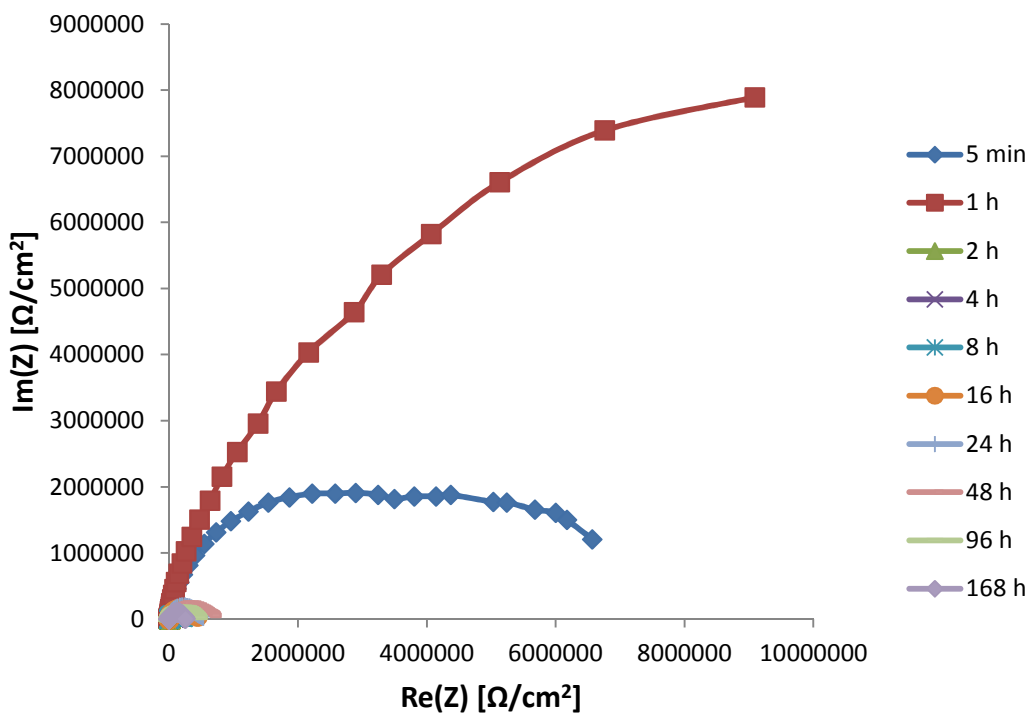
Obr. 52 Nyquistův diagram měření EIS povlaku na slitině ZE10 s dobou přípravy 8 h při 430 °C v peci



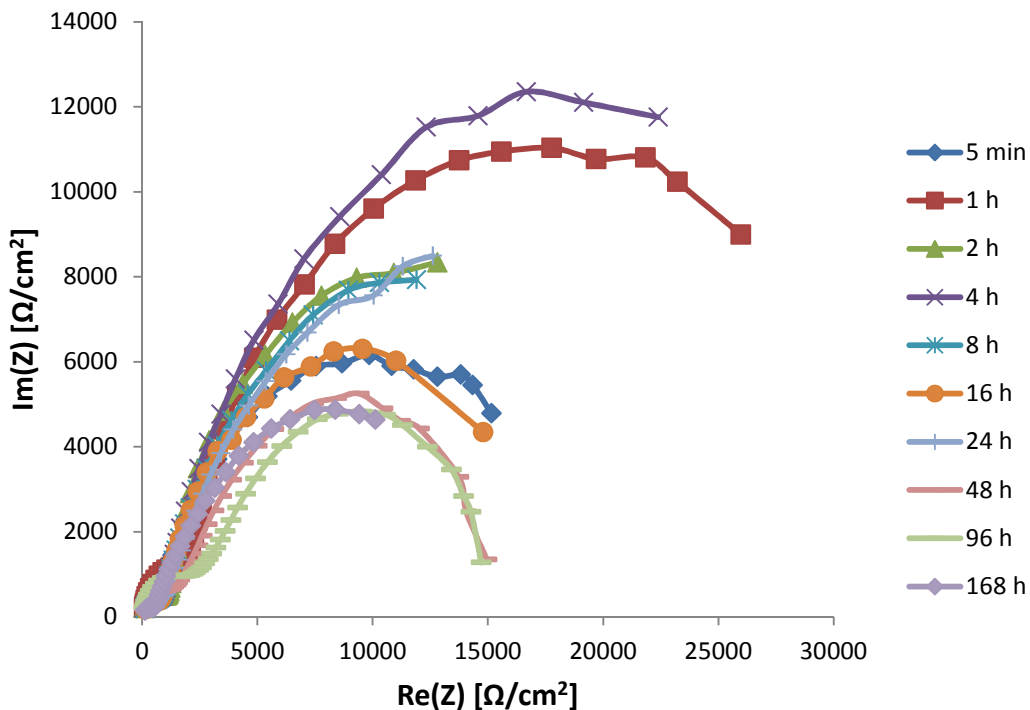
Obr. 53 Nyquistův diagram měření EIS povlaku na slitině ZE10 s dobou přípravy 0,5 h při 450 °C v peci



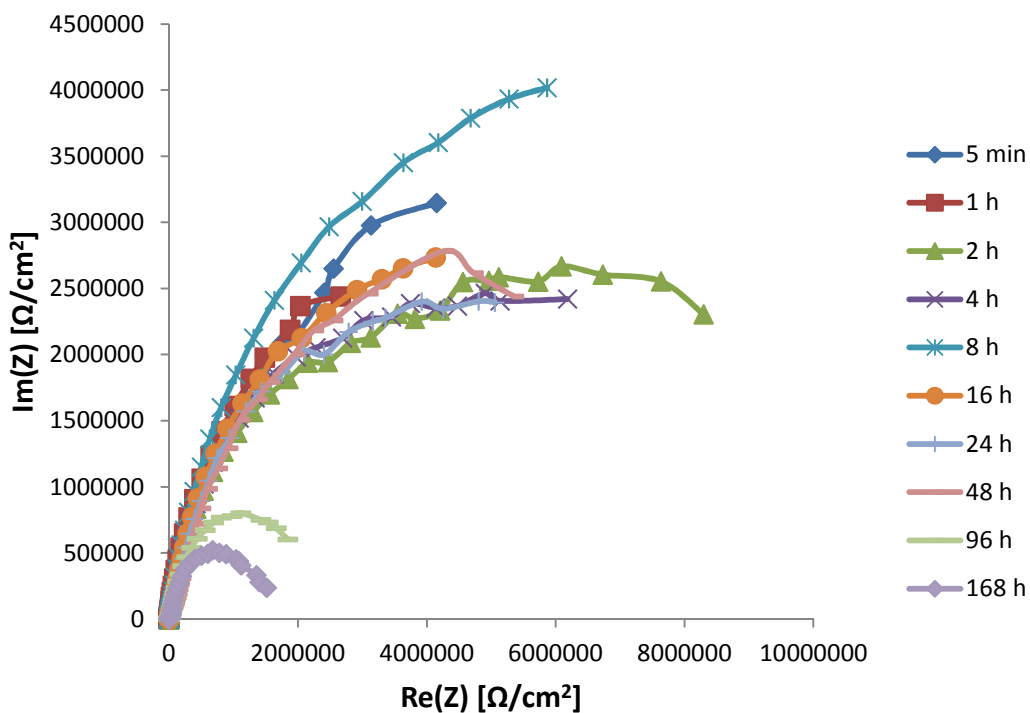
Obr. 54 Nyquistův diagram měření EIS povlaku na slitině ZE10 s dobou přípravy 2 h při 450 °C v peci



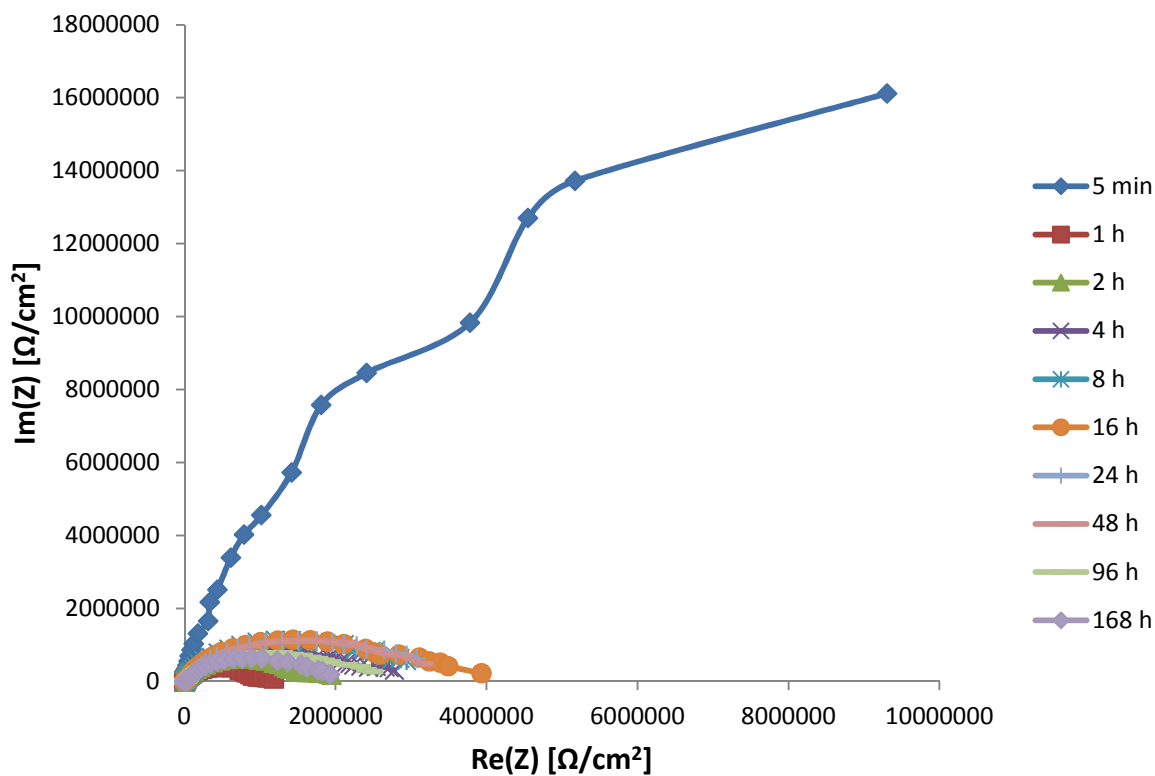
Obr. 55 Nyquistův diagram měření EIS povlaku na slitině ZE10 s dobou přípravy 8 h při 450 °C v peci



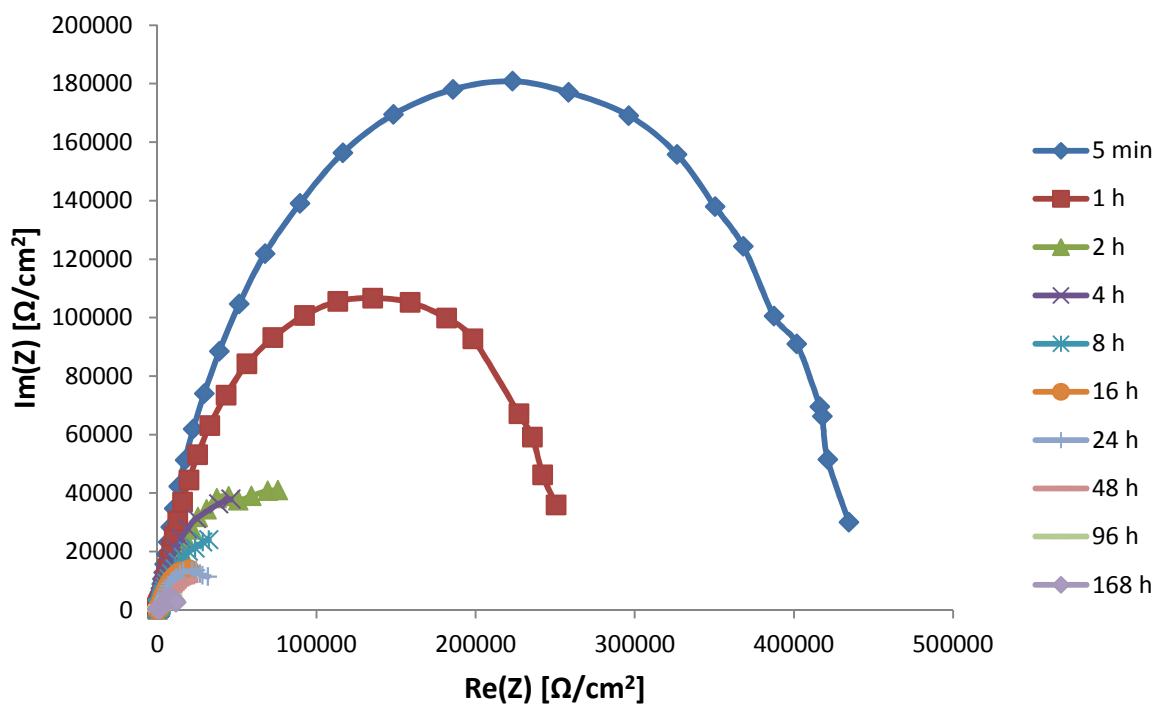
Obr. 56 Nyquistův diagram měření EIS povlaku na slitině ZE41 s dobou přípravy 0,5 h při 430 °C v peci



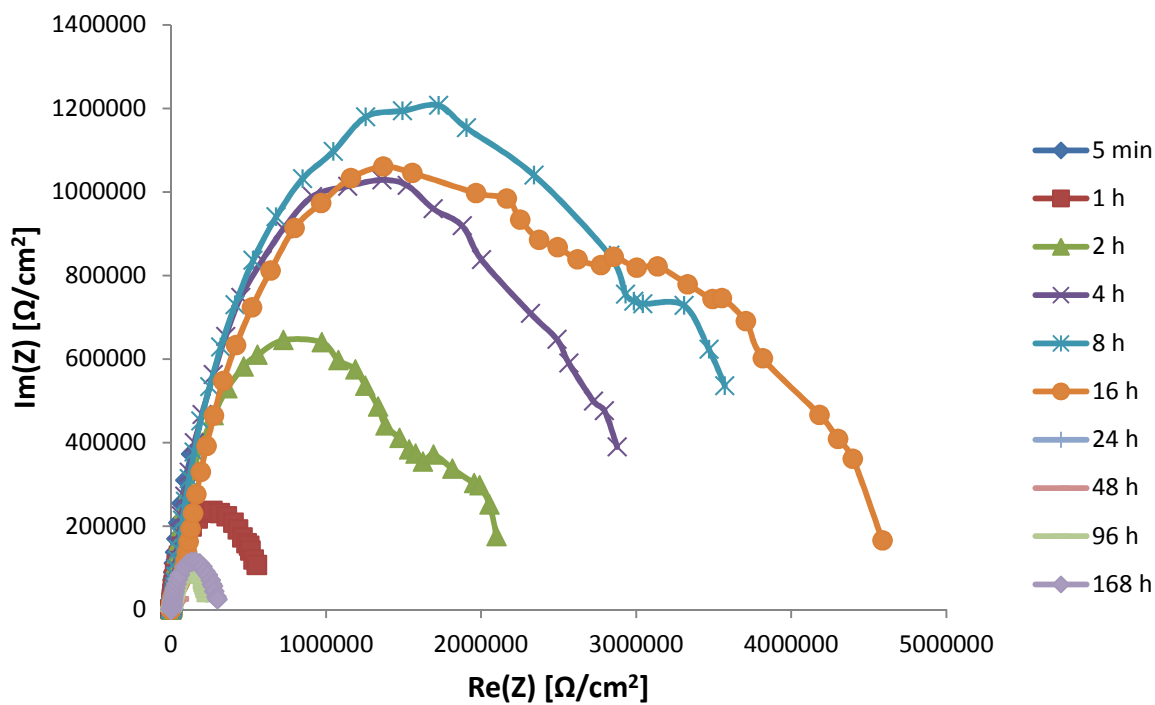
Obr. 57 Nyquistův diagram měření EIS povlaku na slitině ZE41 s dobou přípravy 2 h při 430 °C v peci



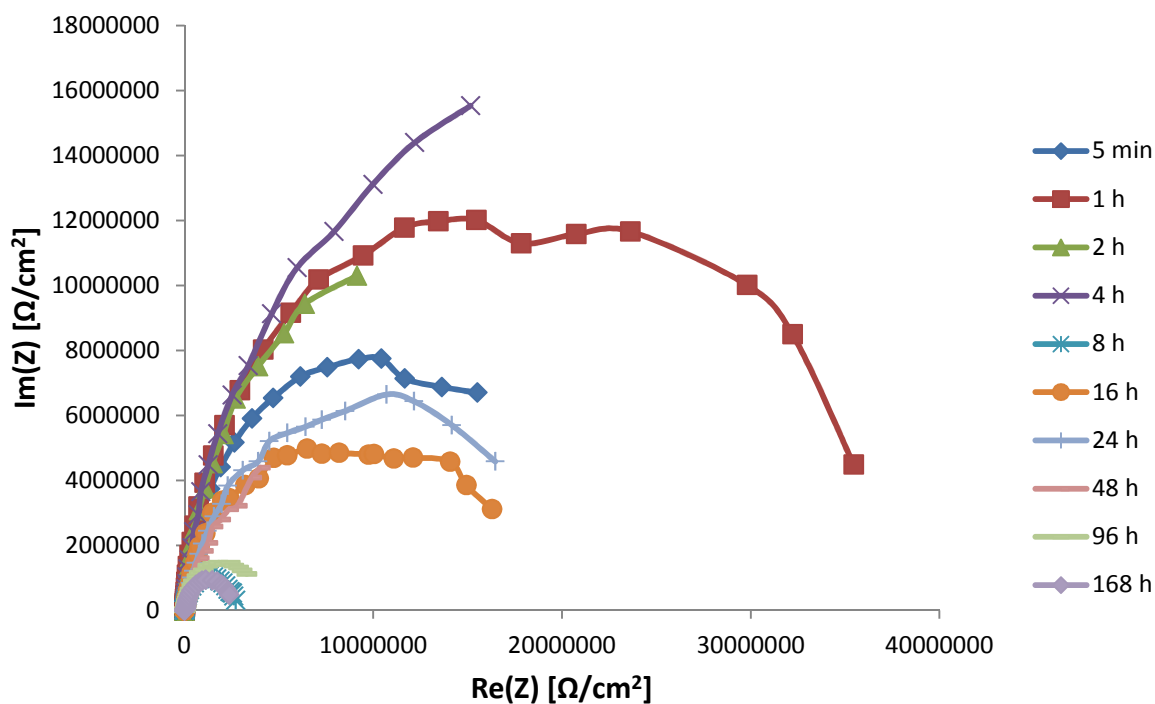
Obr. 58 Nyquistův diagram měření EIS povlaku na slitině ZE41 s dobou přípravy 8 h při 430 °C v peci



Obr. 59 Nyquistův diagram měření EIS povlaku na slitině ZE41 s dobou přípravy 0,5 h při 450 °C v peci



Obr. 60 Nyquistův diagram měření EIS povlaku na slitině ZE41 s dobou přípravy 2 h při 450 °C v peci



Obr. 61 Nyquistův diagram měření EIS povlaku na slitině ZE41 s dobou přípravy 8 h při 450 °C v peci

Tabulka 16 Hodnoty R_p vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE10 při teplotě 430 °C

Doba expozice	R_p [Ω/cm^2]		
	0,5 h	2 h	8 h
5 min	22 622	165 494	21 585
1 h	17 006	909 747	98 440
2 h	19 554	856 675	276 414
4 h	15 282	666 559	496 998
8 h	19 058	1 503 465	835 956
16 h	13 051	606 880	1 373 367
24 h	15 759	169 510	1 655 575
48 h	13 157	853 472	2 642 954
96 h	10 408	80 558	3 583 000
168 h	8 537	62 522	3 796 704

Tabulka 17 Hodnoty R_p vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE10 při teplotě 450 °C

Doba expozice	R_p [Ω/cm^2]		
	0,5 h	2 h	8h
5 min	279 351	8 040 000	122 266
1 h	131 937	1 406 400	21 820 000
2 h	85 253	14 465 000	6 797 000
4 h	61 056	22 685 000	4 418 000
8 h	218 331	27 840 000	9 606 000
16 h	116 593	42 160 000	7 580 000
24 h	79 534	58 370 000	4 231 000
48 h	35 013	55 640 000	1 448 000
96 h	27 125	22 372 000	82 835
168 h	22 973	35 000	30 539

Tabulka 18 Hodnoty R_p vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE41 při teplotě 430 °C

Doba expozice	R_p [Ω/cm^2]		
	0,5 h	2 h	8h
5 min	14 228	13 290 000	5 731 000
1 h	28 265	13 655 000	19 530 000
2 h	10 448	17 010 000	1 998 000
4 h	8 417	24 220 000	2 952 499
8 h	9 795	22 610 000	3 185 653
16 h	8 095	682 919	3 634 929
24 h	8 454	764 296	3 623 000
48 h	5 319	856 450	3 554 458
96 h	3 833	130 914	2 631 639
168 h	3 661	85 911	2 146 980

Tabulka 19 Hodnoty R_p vzorků s povlaky připravenými na slitině ZE41 při teplotě 450 °C

Doba expozice	R_p [Ω/cm^2]		
	0,5 h	2 h	8h
5 min	647 869	296 212	7 353 507
1 h	209 947	1 169 000	5 121 811
2 h	71 161	8 265 000	3 024 000
4 h	145 093	23 565	33 830 000
8 h	53 693	46 644	30 720 000
16 h	39 704	118 724	16 742
24 h	44 189	187 740	243 846
48 h	70 411	53 635	725 668
96 h	20 259	73 519	932 533
168 h	16 108	32 103	970 202

Tabulka 20 Průměrné tloušťky povlaků s chybou měření na vzorcích slitin ZE10 a ZE41

Vzorek	Doba přípravy povlaků [h]	Průměr tloušťky povlaku [μm]	Chyba měření 2σ [μm]
ZE10 430 °C	0,5	0,73	0,12
	2	1,13	0,18
	8	1,87	0,25
ZE10 450 °C	0,5	0,55	0,10
	2	1,06	0,26
	8	2,24	0,26
ZE41 430 °C	0,5	0,80	0,14
	2	1,40	0,14
	8	2,46	0,42
ZE41 450 °C	0,5	0,83	0,16
	2	1,49	0,25
	8	2,57	0,33