



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MALONAN A JANTARAN JAKO POTENCIÁLNÍ INHIBITORY KOROZE HOŘČÍKOVÉ SLITINY AZ31 V 0,9% NACL

MALONATE AND SUCCINATE AS POTENTIAL CORROSION INHIBITORS OF AZ31 MAGNESIUM ALLOY IN
0.9% NaCl

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Karolína Tkáčová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1983/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Karolína Tkáčová**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Malonan a jantaran jako potenciální inhibitory koroze hořčíkové slitiny AZ31 v 0,9% NaCl

Zadání diplomové práce:

- Literární rešerše o vlivu malonanu a jantaranu na korozní chování hořčíkových slitin.
- Zjistit koncentrační vliv malonanu a jantaranu na korozi hořčíkové slitiny AZ31 v 0,9% NaCl.
- Charakterizace korozních produktů (např. SEM–EDS, FTIR, XRD).
- Vyhodnocení dat, zda zkoumané látky mohou sloužit jako inhibitory koroze.

Termín odevzdání diplomové práce: 29.4.2024:

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

Bc. Karolína Tkáčová
studentka

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

Cílem této práce bylo zhodnocení inhibičních účinků kyseliny malonové, kyseliny jantarové a jejich směsi v 0,15M roztoku NaCl při pH 7 na hořčíkové slitině AZ31. Teoretická část se zaměřuje na hořčík, jeho slitiny a legovací prvky. Dále na korozi hořčíku ve vodném prostředí a vlivem mikrostruktury na korozi. Poslední část je věnována inhibitorům koroze a malým alifatickým kyselinám. Praktická část této práce se zabývá potenciodynamickým měřením, ponorovými testy a následnou analýzou povrchů slitin. Ke studiu inhibičních vlastností byly zvoleny následující koncentrace kyselin: 0,025M, 0,05M, 0,075M a 0,1M a následně i v různých poměrech ve směsi obou kyselin. U ponorových testů bylo pozorováno potlačení koroze jak u obou kyselin samostatně tak v jejich směsi. Nejlepších inhibičních výsledků jak při PDP analýze tak při ponorových testech dosáhla směs 0,025M roztoku kyseliny malonové a 0,075M roztoku kyseliny jantarové.

Klíčová slova: hořčíková slitina, AZ31, koroze, inhibitor, kyselina malonová, kyselina jantarová

Abstract

The aim of this work was to evaluate the inhibitory effects of malonic acid, succinic acid and their mixture in a 0,15M NaCl solution at pH 7 on AZ31 magnesium alloy. The theoretical part focuses on magnesium, its alloys and alloying elements. It also discusses magnesium corrosion in aqueous environments and the influence of microstructure on corrosion. The final section is dedicated to corrosion inhibitors and small aliphatic acids. The practical part of this work involves potentiodynamic measurements, immersion tests, and subsequent analysis of alloy surfaces. The following concentrations of acids were chosen for studying inhibitory properties: 0.025M, 0.05M, 0.075M, and 0.1M, as well as various mixtures of both acids. Suppression of corrosion was observed in immersion tests for both acids individually and in their mixture. The best inhibitory results in both potentiodynamic polarization (PDP) analysis and immersion tests were achieved with a mixture of 0.025M malonic acid solution and 0.075M succinic acid solution.

Key Words: magnesium alloy, AZ31, corrosin, inhibitor, malonic acid,
succinic acid

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

TKÁČOVÁ, Karolína. Malonan a jantaran jako potenciální inhibitory koroze hořčíkové slitiny AZ31 v 0,9% NaCl [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-04-29]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/155741>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Leoš Doskočil

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně odcitovala. 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.

V Brně dne 29.4.2024

.....

podpis

Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé diplomové práce, Ing. Leoši Doskočilovi, Ph.D., za jeho velkou pomoc, ochotu, čas, zájem o mé pochopení dané problematiky a velmi cenné rady, které mi během práce předal. Děkuji i mé rodině a kamarádům za trpělivost a vyslechnutí mého naříkání, a že tady pro mě vždy byli a hlavně bych chtěla poděkovat Víťovi, Domikovi a Petrovi za vše, co pro mě kdy udělali.

Obsah

1	Úvod	1
2	Teoretická část	2
2.1	Hořčík a jeho slitiny	2
2.1.1	Legovací prvky	2
2.2	Slitiny AZ	4
2.2.1	AZ31	4
2.3	Koroze	4
2.3.1	Koroze hořčíku ve vodném prostředí	5
2.3.2	Vliv mikrostruktury na průběh koroze v přítomnosti chloridových iontů	9
2.4	Inhibitory koroze	10
2.4.1	Malé alifatické kyseliny	13
2.4.2	Inhibiční účinky karboxylových kyselin	13
3	Experimentální část	15
3.1	Použitý materiál a roztoky	15
3.1.1	Materiál	15
3.1.2	Roztoky	15
3.2	Použité metody a přístroje	15
3.2.1	Potenciodynamická polarizační měření	15
3.2.2	Infračervená spektroskopie	16
3.2.3	SEM-EDS analýza	16
3.2.4	Ponorové testy	16
3.3	Metalurgické výbrusy	17
4	Výsledky a diskuze	18
4.1	Potenciodynamické měření	18
4.1.1	Vliv kyseliny malonové na korozní vlastnosti	18
4.1.2	Vliv kyseliny jantarové na korozní vlastnosti	19

4.1.3	Vliv směsi kyseliny malonové a kyseliny jantarové na korozní vlastnosti	21
4.2	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	23
4.3	Analýza povrchu	24
4.3.1	Makroskopické pozorování	24
4.3.2	Metalurgické výbrusy	28
4.3.3	SEM-EDS analýza	30
5	Závěr	33
	Seznam zkratk	I
	References	II

1 Úvod

Hořčíkové slitiny patří mezi významný materiál v moderním průmyslu. Díky svým vlastnostem jako jsou vysoká pevnost a nízká hustota se staly jedněmi z nejžádanějších. Kombinace těchto vlastností umožňuje výrobu vysoce odolných konstrukcí a zároveň lehkých v mnoha průmyslových odvětvích. Mezi jejich nevýhody však patří nízká korozní odolnost, která je v posledních letech podrobená intenzivnímu výzkumu. Vyvíjejí se různé povlaky, hledají se nové hořčíkové slitiny, metalurgické úpravy, ale taky se zkoumají a hledají nové korozní inhibitory, které by významně zbrzdily korozní rychlost. Mezi nejžádanější inhibitory patří takové, kdy i jejich malé množství by významně zbrzdilo korozní proces a jejich chemické složení by bylo šetrné k životnímu prostředí. Příkladem takových inhibitorů může být například dusičnan draselný, hydrogen uhličitan sodný či malé alifatické kyseliny.

Mezi malé alifatické kyseliny patří například kyselina malonová a kyselina jantarová, které se staly cílem studia této práce, která se zabývá, zda tyto kyseliny v různých koncentracích nebo jejich směsi mohou působit jako inhibitory koroze u slitiny hořčíku AZ31. Korozní testy byly provedeny v 0,15M roztoku NaCl obsahujícím různé koncentrace těchto kyselin (0,025M, 0,05M, 0,075M a 0,1M), pH 7 ± 4 , pomocí potenciodynamické polarizace a ponorových testů. Vzorky slitiny byly po ukončení testů podrobeny povrchové analýze, která zahrnovala určení morfologie a chemického složení korozních produktů.

2 Teoretická část

2.1 Hořčík a jeho slitiny

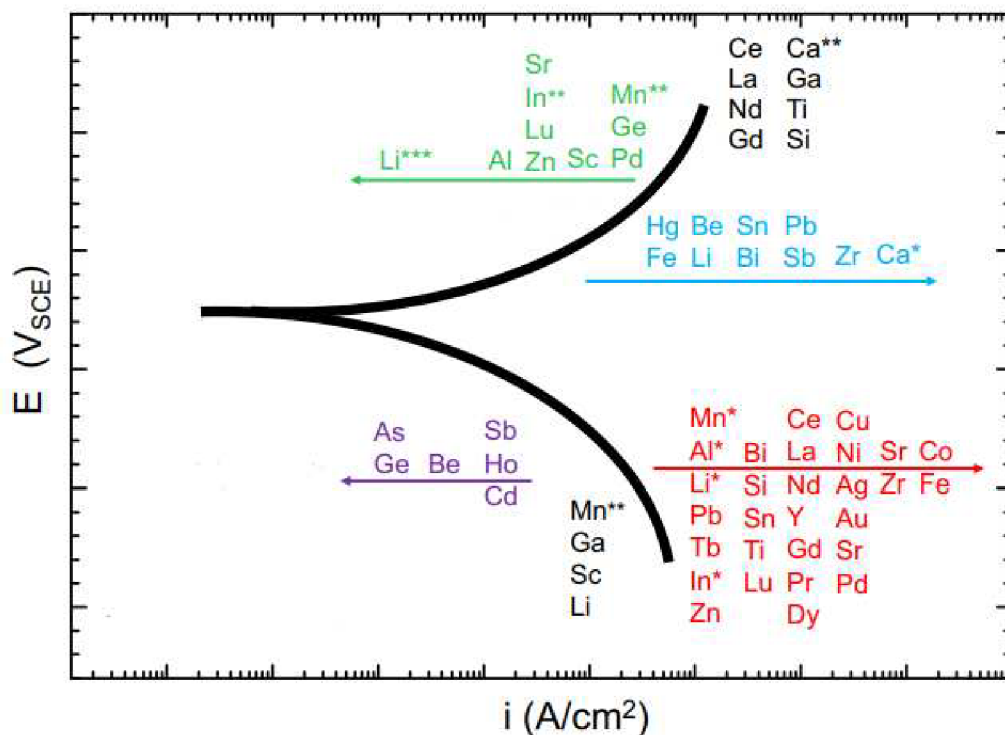
Hořčík (*lat. magnesium*) - prvek, který je v periodické soustavě prvků zařazen mezi kovy alkalických zemin. Jedná se o lehký kov s hustotou $1,738 \text{ g/cm}^3$ [1]. Díky své vysoké reaktivitě se v přírodě nevyskytuje jako elementární prvek, ale nalezneme jej pouze ve formě různých sloučenin, kde tvoří dvojmocný kation - Mg^{2+} , v této formě jej nalezneme i v lidském těle, kde je nezbytný pro správné fungování lidského metabolismu. Je kofaktorem mnoha enzymů a stabilizuje strukturu RNA a DNA - [2, 1]. Najdeme jej i v kostech. Je také osmým nejrozšířenějším prvkem zemské kůry a nachází se v řadě minerálů, kde se nejčastěji vyskytuje jako uhličitan (např. magnesit MgCO_3 , dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

Hořčík sám o sobě má velmi špatné fyzikálně-mechanické vlastnosti (korozní odolnost, pevnost, slévatelnost, tažnost), a proto bývá často legován jinými prvky. Tímto způsobem vznikají hořčíkové slitiny, které se označují jako Mg-X, kde X je legující prvek (např. Mg-Al, Mg-Zn, Mg - Si, ... [3]).

Použitím legujících prvků vzniká vícefázový systém, kdy vlastnosti těchto slitin závisí právě na obsahu těchto prvků. Díky různým legovacím prvkům mají hořečnaté slitiny široké spektrum mechanických vlastností, např. modul pružnosti, creep, únavový modul [4, 5, 3]. Kromě mechanických vlastností legující prvky ovlivňují i elektrochemické vlastnosti vzniklých slitin. Za účelem zvýšení korozní odolnosti se přidávají k hořčíku mangan a zinek, díky kterým dochází k navázání železa a niklu. Na obr.1 vidíme přehled nejčastějších legujících prvků a jejich vlivu na elektrochemické vlastnosti (proudovou hustotu a elektrodový potenciál) výsledných slitin.

2.1.1 Legovací prvky

Hliník (Al) je nejběžnějším legovacím prvkem hořčíkových slitin. V jeho přítomnosti může docházet ke vzniku diskontinuální sraženiny ve formě intermetalické fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, jejíž následkem je zvýšení tvrdosti a pevnosti slitiny. [3]. Avšak kromě po-



Obrázek 2.1: Vliv legujících prvků v hořecnatých slitinách na elektrodový potenciál (osa y) a proudovou hustotu (osa x) - upraveno [3]

zitivních účinků má přidavek hliníku i negativní důsledky např. zhoršuje plastické vlastnosti hořecnatých slitin a jejich odolnost vůči tečení.

Dalším častým legovacím prvkem je zinek (Zn). I legování tímto prvkem je dvou- sečné, pokud přidáme zinek do 1 hm. % vede to ke zlepšení pevnosti slitiny při poko- jové teplotě. V případě většího obsahu zinku dochází ve slitinách při změně teplotu ke vzniku mikropórů a následně vnitřního pnutí. Dále může vyšší množství zinku způsobit zvýšení teplotního intervalu krystalizace slitin, a tím k vyšší náchylnosti růstu zrn [6, 3].

Mezi další časté prvky, které se využívají k legování hořecnatých slitin, patří mangan (Mn). Ten spolu s železem a těžkými kovy vytváří stabilní sloučeniny, čímž zvyšuje korozní odolnost slitin. Přidavek manganu může vést ke zlepšení slévatelnosti a zjemnění zrn. Dále zvyšuje korozní odolnost slitin, zjemňuje zrno a zlepšuje jejich slévatelnost [6, 3].

Tabulka 2.1: Prvkové složení slitiny AZ31 [10]

Prvek [hm. %]	Al	Zn	Mn	Si	Sn	Fe
AZ31	3,6	1,34	0,28	0,03	0,01	0,002

2.2 Slitiny AZ

Slitiny hořčíku AZ skládající se z hořčíku, hliníku a zinku mají výborné mechanické vlastnosti, dobrou zpracovatelnost a odlévatelnost. Díky těmto vlastnostem patří mezi nejpoužívanější slitiny poslední doby. Jejich označení odpovídá hmotnostnímu složení jednotlivých legujících prvků. Ve větší míře bývá zastoupen hliník. Na základě zastoupení těchto prvků se pak liší chemické a fyzikální vlastnosti jednotlivých slitin AZ.

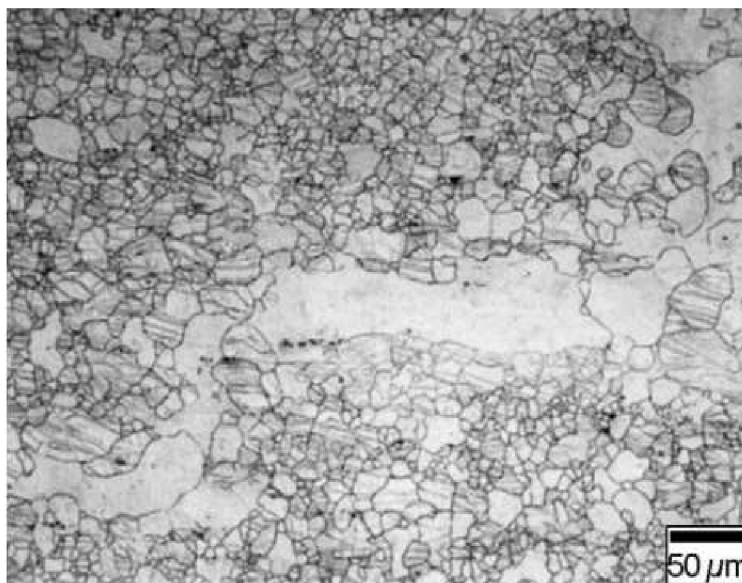
2.2.1 AZ31

Slitina AZ31 je jednou z nejpoužívanějších slitin hořčíku. Obsahuje 3% hm. hliníku a 1% hm. zinku. Složení je dáno normou ASTM B90M (2.1. Tato slitina nachází své hlavní využití v leteckém průmyslu díky nízké hustotě a výborným mechanickým vlastnostem, kde se z ní vyrábí jednotlivé díly.

Vlastnosti slitiny závisí na velikosti zrn, kdy jemnější mikrostruktura (2.2) vykazuje lepší mechanické vlastnosti, ale horší korozní odolnost. Velikost zrn je závislá na způsobu přípravy slitiny, kdy nejčastěji se slitina válcuje za vyšší teploty, kdy nedochází k praskání slitin jako u válcování za studena [7, 8]. Na základě výzkumů se ukázalo, že obsah hliníku výrazně zvyšuje korozní odolnost, avšak v AZ31 se jej nachází tak malé množství, že korozní odolnost této slitiny je mnohem nižší, než u slitin s vyšším obsahem hliníku (např. AZ91, AZ80) [9].

2.3 Koroze

Stejně jako většina kovů ve vodném prostředí, tak i hořčík podléhá korozi. Jedná se o neušlechtilý kov se záporným elektrochemickým potenciálem (-2,37 V - stanoven vůči standardní vodíkové elektrodě při 25°C [11]), díky čemuž je hořčík vysoce



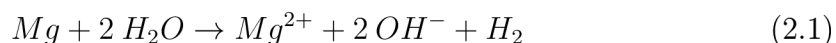
Obrázek 2.2: Optická metalurgická mikrostruktura výlisku [7]

reaktivní. Jako důsledek jeho reaktivity vzniká galvanická koroze (hořčík se chová jako anoda), ta se projevuje jako silná lokální koroze.

Ve vodném prostředí je však hodnota elektrochemického potenciálu vyšší (-1,5 V [11]), což je způsobeno pokrytím povrchu vrstvou hydroxidu hořečnatého ($Mg(OH)_2$). Co se korozní rychlosti týče, tak ta je u čistého hořčíku na vzduchu poměrně nízká, avšak v roztoků chloridů se zrychluje. Samotné korozní chování hořčíku a jeho slitin pak hlavně závisí na jejich chemické aktivitě a obsahu nečistot. U více fázových slitin pak hraje důležitou roli i mikrostruktura. Jak je zmíněno výše, tak rychlost koroze se odvíjí i od chemického složení prostředí a jeho pH [12, 13].

2.3.1 Koroze hořčíku ve vodném prostředí

Jedná se o sled elektrochemických dějů, který se skládá z anodických (oxidačních) a katodických (redukčních) reakcí. Souhrnně můžeme korozi ve vodném prostředí vyjádřit následující rovnicí (2.1).



V průběhu anodické reakce dochází k rozpouštění hořčíku (2.2).



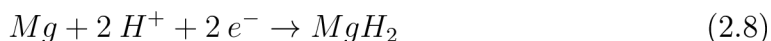
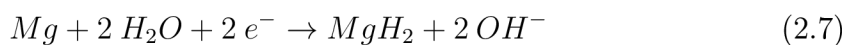
Rozpouštění hořčíku na anodě však neprobíhá tak jednoduše, jak ukazuje rovnice (2.2). Předpokládá se, že anodický rozklad probíhá v několika mezikrocích za vzniku nestabilního kationtu Mg^{+} , i když existence tohoto kationtu nebyla doposud dokázána a okamžitě dochází k přeměně na stabilnější hořečnatý kationt Mg^{2+} . Jednotlivé mezikroky anodické reakce mohou být uvedeny rovnicemi 2.3,2.4:



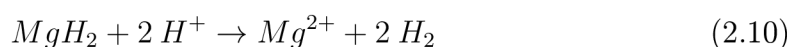
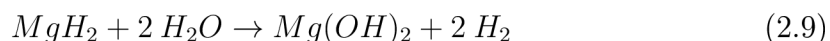
U katodických reakcí je vhodnější charakterizovat jejich průběh na základě prostředí, ve kterém probíhají. Nejdůležitějším probíhajícím procesem těchto reakcí je vývoj vodíku. Většina literatury nezohledňuje redukci kyslíku, jelikož má na samotné katodické reakce nízký vliv. Během reakce v neutrálním nebo zásaditém prostředí dochází k vývoji kyslíku a současně k uvolňování hydroxidových aniontů (OH^{-}) (2.5). Vývoj vodíku v kyselém prostředí probíhá podle rovnice (2.6).



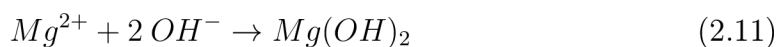
Stejně jako u anodických reakcí se předpokládá, že i katodická reakce se skládá z mezikroků, během kterých dochází k tvorbě méně stabilních produktů. V případě koroze hořčíku jim může být hydrid MgH_2 , jehož vznik ukazují následující rovnice 2.7 pro neutrální a zásadité prostředí a rovnice 2.8 pro kyselé prostředí.



Následně dochází k reakci hydridu s vodou a jeho rozkladu na H_2 , Mg^{2+} a $Mg(OH)_2$. Tento proces je opět znázorněn rovnicemi (2.9) pro neutrální a zásadité prostředí a (2.10) pro kyselé prostředí.

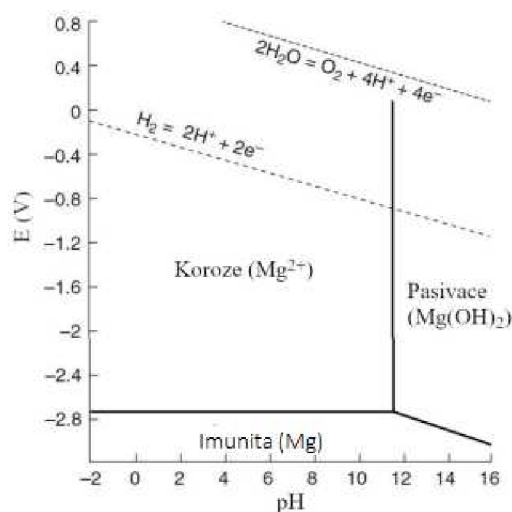


Výsledným produktem koroze hořčíku ve vodném prostředí je vytvoření povrchové vrstvy $Mg(OH)_2$ 2.11.



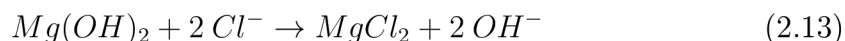
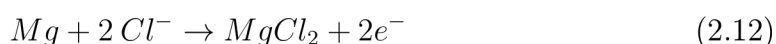
Hydroxid hořečnatý vytvoří film, který pasivuje povrch slitiny. Tento film nemá dostatečné vlastnosti, aby ochránil hořčík a jeho slitiny proti korozi, jelikož je poměrně slabý, není kompaktní a je snadno narušitelný působením agresivních iontů (např. chloridy). Ve vodném prostředí má alespoň mírnící účinky [14].

Na obrázku 2.3 lze vidět Pourbaixův diagram, který znázorňuje korozní chování hořčíku ve vodném prostředí. Udává povahu kovu v závislosti elektrodového potenciálu E na pH . V diagramu jsou pomocí plných čar vymezeny 3 hlavní oblasti - oblast aktivity (koroze), imunity (Mg je stabilní a nereaktivní) a pasivity (tvorba ochranné vrstvy na Mg). Z diagramu je patrné, že k pasivaci hořčíku by mělo docházet v alkalických oblastech ($pH > 11$ [15]), díky vzniku $Mg(OH)_2$. V reálném případě však může docházet k pasivaci i v neutrálním či slabě kyselém prostředí a to z toho důvodu, že dochází k alkalizaci vlastního povrchu v průběhu koroze.



Obrázek 2.3: Pourbaixův diagram systému Mg-H₂O - upraveno [16]

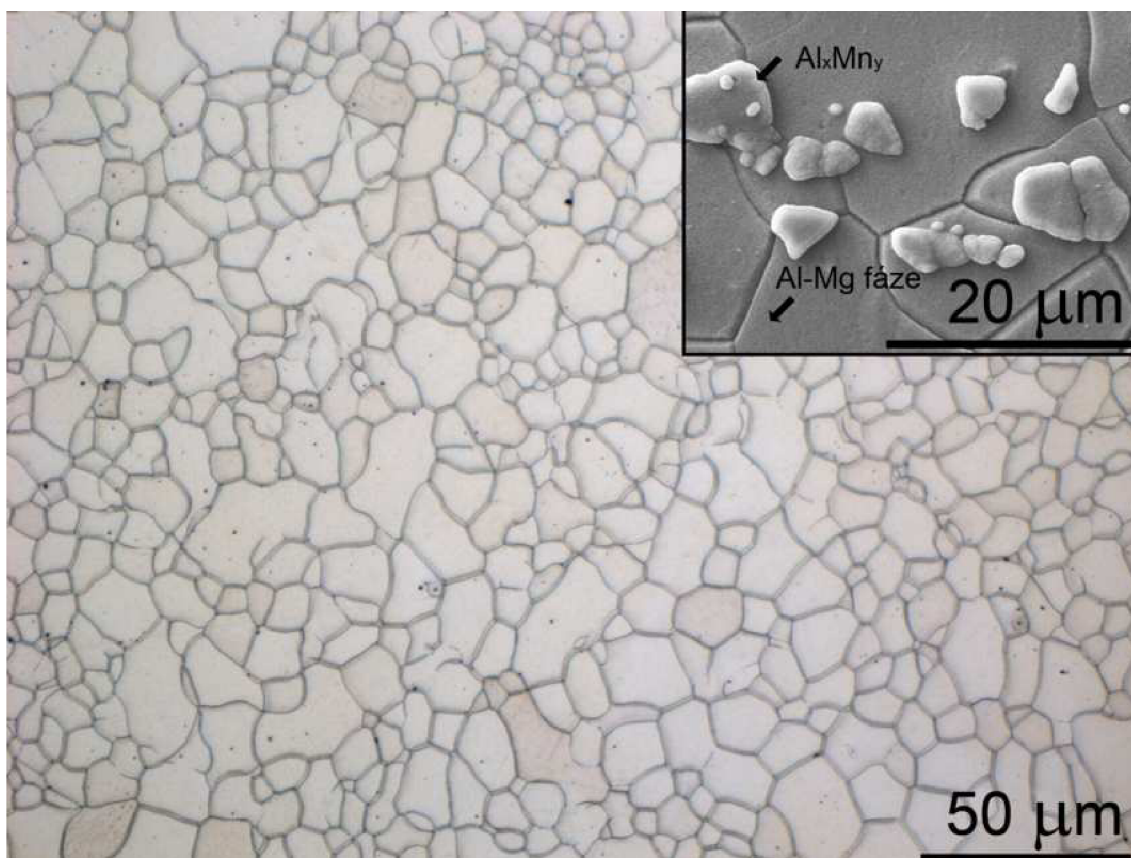
Na povrchu hořčíku a jeho slitin může docházet, kromě hydroxidové vrstvy, i k tvorbě oxidové vrstvy složené z MgO. Oxidová vrstva má podobné ochranné vlastnosti jako vrstva hydroxidu. V roztocích obsahujících chloridové anionty dochází k rozpouštění obou typů vrstev na rozpustný chlorid hořečnatý (2.12, 2.13) [17].



Obecně platí, že rozpouštění v zásaditějších roztocích je jen velmi omezené. Neutrální a hlavně kyselé roztoky podporují adsorpci chloridových aniontů na povrch, přičemž stěžejní faktorem je jejich koncentrace. Rychlost koroze je bez ohledu na pH prostředí přímo úměrná koncentraci Cl⁻. Tyto ionty pak následně difundují skrze povrchový film, což urychlí průběh koroze. V případě Mg(OH)₂ bude tento film rozpouštěn hlavně Cl⁻ ionty. Difuze hlavně probíhá přes defekty a místa porušeného ochranného filmu [12].

2.3.2 Vliv mikrostruktury na průběh koroze v přítomnosti chloridových iontů

Na obrázku (2.4) můžeme vidět mikrostrukturu slitiny AZ31. Ta je tvořena polyedrickými zrny substitučního tuhého roztoku hliníku v hořčíku, fázemi na bázi Al_xMn_y a popřípadě velmi malým množstvím precipitátů fáze $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ na hranicích zrn.



Obrázek 2.4: Mikrostruktura slitiny hořčíku AZ31

Klíčovou roli pro korozní vlastnosti představuje výskyt intermetalické fáze β - $Mg_{17}Al_{12}$ a následně její množství a rozložení. Důvodem je chování této fáze. Chová se jako katoda a tedy podporuje tvorbu mikrogalvanických článků. Vysoký obsah této fáze se projeví na velikost zrn anodické fáze, která budou malá a β -fáze se ve struktuře rovnoměrně rozprostře, díky čemuž může vytvářet bariéru bránící další korozi. Nastane-li opačná situace, kdy budou zrna anodické fáze větší, dojde ke zvýšení vzdálenosti β -fáze a pak může docházet ke galvanické korozi, což zapříčiní

snížení korozní odolnosti [18], [19], [20].

Jak bylo zmíněno výše velký vliv na korozní odolnost má hmotnostní zastoupení hliníku ve slitině. Tímto problémem se zabývá několik prací, kdy například Wang a kol. [21] zkoumali průběh koroze ve zředěném roztoku NaCl. V experimentu se zaměřil na vzorky AZ31, AZ91 a Mg. Průběh koroze byl zkoumán elektrochemickým měřením, kdy bylo prokázáno, že vliv hliníku a mikrostruktura mají vliv na její průběh a pasivaci. Další práce od Pardo a kol. [22] se zabývala korozním chováním AZ31, AZ80 a AZ91D v 3,5 % roztoku NaCl. Ve své práci potvrdili, že dochází k vytvoření galvanického článku na rozhraní fázi a po určité době se začne vytvářet málo odolná a nepravidelná vrstva korozních produktů, hlavně $Mg(OH)_2$. Původ této vrstvy byl ve fázi α -Mg. Dále prokázali, že s rostoucím obsahem hliníku ve slitině dochází ke snižování aktivity α -fáze, a tím i ke zpomalení průběhu koroze [23], [14].

2.4 Inhibitory koroze

Jedná se o látky, které se využívají k ochraně povrchů kovových materiálů před korozí. Inhibitory fungují na principu reakce s povrchem kovů nebo prostředím v okolí kovů a brání tím vývoji korozních procesů.

Korozní inhibitory se dělí do několika skupin:

1. **anorganické inhibitory** - reagují s povrchem kovů za tvorby vrstvy oxidů nebo jiných inertních sloučenin, které pak vytváří ochrannou vrstvu. Kromě mechanické ochrany, jíž je vytvořená vrstva, mohou měnit pH prostředí v okolí kovů a tím ovlivnit korozní rychlost. Patří zde například chromany, fosforečnany.
2. **organické inhibitory** - ty vytvářejí na povrchu tenkou vrstvu, která slouží jako ochranná bariéra proti korozním vlivům, jako je například vlhkost nebo kyseliny. Dále mohou tvořit chemické vazby s povrchem kovů, čímž zabrání naadsorbování vody nebo iontů, jež by mohly způsobit nebo zrychlit korozní procesy. Mezi organické inhibitory patří organické sloučeniny obsahující síru,

dusík, aminy atd.. (např. karboxylové kyseliny - kyselina malonová a kyselina jantarová).

Dále se inhibitory mohou dělit na základě jejich mechanismu:

1. **katodické inhibitory** - principem je zpomalování katodických reakcí nebo selektivní blokáce katodických míst. Pro hořčík se jako katodické inhibitory zinkové sloučeniny, chromany nebo organické sloučeniny.
2. **anodické inhibitory** - blokují anodická místa, čímž brzdí neboli pasivují anodickou reakci. Příkladem těchto inhibitorů pro hořčík jsou fosfáty (např. kyselina fosforečná) nebo chromany.
3. **smíšené inhibitory** - kombinují vlastnosti jak katodických tak anodických inhibitorů, a tím poskytují komplexní ochranu proti korozi.

Funkce inhibitoru mohou být založeny na několika mechanismech: adsorpce, vysrážení a vyvázání nečistot.

1. **adsorpce** neboli navázání inertních sloučenin na povrch kovu. Tímto způsobem dojde k vytvoření ochranného filmu, který zabraňuje přístupu korozního prostředí ke kovovému materiálu. Dále může snižovat rychlost difuze iontů a molekul, což má za následek další omezení korozních procesů.
2. **vysrážením** dojde k modifikaci povrchových vlastností kovů vytvořením rozpustné sloučeniny, což může zapříčinit změnu jeho chemických a fyzikálních vlastností a následně i jeho reaktivitu. Dále mohou vysráženiny obsadit aktivní místa na povrchu kovu, která jsou často náchylná k elektrochemickým reakcím souvisejících s korozi. [3][24]
3. **vyvázání nečistot** jako je Fe pomocí komplexních látek, kdy dojde k vytvoření komplexních sloučenin s Fe^{3+} . Z experimentu [25] vyplývá, že dobrou inhibiční účinnost vykazují oxalát a thiokynát.

Pro zvýšení inhibičního účinku se využívá synergického efektů, kdy kombinace dvou nebo více inhibitorů dosahuje lepších výsledků než jednotlivé složky samostatně. Tohoto jevu se využívá v nových inhibičních metodách. Inhibiční účinek

může být definován prostřednictvím rychlosti koroze (r) a odolnosti proti korozi (R) následovně:

$$\eta = \frac{r_0 - r}{r_0} = \frac{R - R_0}{R} \quad (2.14)$$

kde r_0 je rychlost koroze nechráněného vzorku, r je rychlost koroze chráněného vzorku a R a R_0 jsou polarizační odpory chráněného a nechráněného vzorku. Takto definovaná účinnost je bezrozměrnou veličinou a nabývá hodnot

$$\langle 0, 1 \rangle$$

pro inhibitory koroze, zatímco pro aktivátory koroze $\eta < 0$. Často se účinnost koroze vyjadřuje v %.

Dále je dobré definovat i aktivitu koroze (α), která je definována jako:

$$\alpha = 1 - \eta \quad (2.15)$$

kdy aktivita koroze je normalizována na nechráněný vzorek ($\eta = 0$), pro který platí $\alpha = 1$. U dokonalého inhibitory budou hodnoty přesně opačné.

Kombinace dvou výše uvedených rovnic 2.14 a 2.15 snadno dokazují, že označení *aktivita koroze* je velmi příhodné [26].

$$\frac{r}{r_0} = \frac{R_0}{R} = 1 - \eta = \alpha \quad (2.16)$$

Existují různé způsoby, jak k synergickému efektu dochází:

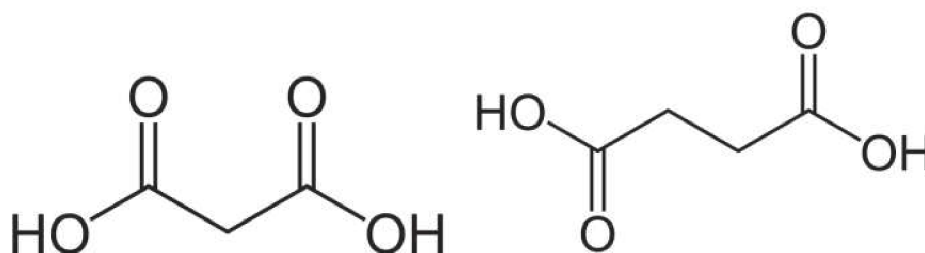
1. **komplementarita mechanismů** - jednotlivé inhibitory působí v různých fázích koroze nebo na různé korozní mechanismy. Jejich spojením dojde k rozšíření spektra jejich účinků.
2. **vzájemná podpora** - určité inhibitory mohou zlepšit účinnost jiných tak, želepší jejich vlastnosti jako je například jejich adsorpce na povrchu kovu nebo schopnost reagovat s korozivními látkami.
3. **synergie fyzikálních vlastností** - kombinaci inhibitorů můžeme docílit vzniku nových fyzikálních struktur nebo vrstev na povrchu kovu, které pak vykazují větší inhibiční účinnost [27],[28], [29].

2.4.1 Malé alifatické kyseliny

Jedná se o organické sloučeniny, které obsahují v molekule karboxylovou funkční skupinu.

Příkladem těchto kyselin jsou:

kyselina malonová jejíž molekula obsahuje 2 karboxylové skupiny (2.5) a **kyselina jantarová** v jejíž struktuře najdeme také 2 karboxylové skupiny, kterou jsou však odděleny dvouuhlíkatým řetězcem (2.5). Obě tyto kyseliny, přesněji jejich soli mohou, díky svým komplexotvorným vlastnostem, ovlivnit korozi hořčíku.



Obrázek 2.5: Strukturní vzorce kyseliny malonové (vpravo) a kyseliny jantarové (vlevo)

Tyto dlouhé alifatické kyseliny mohou interagovat s povrchem slitiny a vytvářet ochranný film, který zabraňuje korozi. Dále může docházet ke změně pH prostředí. Avšak tyto kyseliny nejsou téměř vůbec prozkoumány a proto jsme se na ně zaměřili v této práci.

2.4.2 Inhibiční účinky karboxylových kyselin

Jako inhibitory se mohou používat alkyلكarboxyláty, což jsou aniontové tenzidy s polárními karboxylovými funkčními skupinami a dlouhými hydrofobními alkylovými řetězci. U karboxylátu může dojít k fyzisorpci mezi jejich aniontovou hlavičkou a ionty Mg^{+2} , které jsou na nedokonalostech povrchového filmu vytvořeného nad α -Mg[30].

Dalším způsobem inhibice pomocí karboxylových kyselin je jejich adsorpce na vnitřní pasivační vrstvu velmi malé tloušťky (několik nm), čímž dojde ke zvýšení stability této vrstvy a lepší funkci jako bariéry. Avšak toto chování záleží na elektrickém

náboji molekuly. Snadnější adsorpce bylo dosaženo u kyselin, které mají dvě karboxylové skupiny a obě dvě deprotonované (např. fumarát) [31].

3 Experimentální část

3.1 Použitý materiál a roztoky

3.1.1 Materiál

Pro experimentální část této práce byla použita hořčíková slitina AZ31. Tato slitina byla nařezaná na vzorky o rozměrech 20x20x5 mm za pomoci metalografické pily Dicotom6 s použitím kotouče pro neželezné kovy. Následovalo opracování brusným papírem (SiC) o drsnosti 800 (800 zrn/cm²) a následně 1200 (1200 zrn/cm²). Obroušení bylo provedeno za pomoci metalografické brusky Kompakt 1031. Poté byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou, ethanolem a vysušeny.

3.1.2 Roztoky

Pro simulování prostředí byl namíchán 0,15M roztok chloridu sodného (NaCl), a následně za pomoci něj byly namíchány roztoky kyseliny malonové, kyseliny jantarové v koncentrační řadě (0,01M, 0,025M, 0,05M, 0,075M a 0,1M) a jejich směsí, kdy se lišily poměr kyseliny malonové a jantarové (0,025M a 0,075M; 0,05M a 0,05M; 0,075M a 0,025M), Následně bylo pomocí hydroxidu sodného upraveno na hodnotu $\text{pH}=7 \pm 4$.

3.2 Použité metody a přístroje

3.2.1 Potenciodynamická polarizační měření

K provedení potenciodynamické zkoušky byla použita korozní cela s tříelektrodevým uspořádáním. Měření bylo provedeno pomocí potenciostatu VSP-300 (BioLogic) a jako korozní prostřední byly použity námi připravené roztoky. Do korozní cely byl vložen upravený vzorek, jež představoval pracovní elektrodu, pomocnou elektrodou byla platinová síťka. Do korozní cely bylo nalito přibližně 200 ml roztoku a vložena kalomelová elektroda, která představovala referenční elektrodu. Měření, uskutečněné v softwaru EC-Lab, probíhalo ve dvou krocích. Prvním krokem bylo ustanovení klidového potenciálu (OCP (*open circuit potential*) 1 hodina), krokem druhým bylo samotné měření v rozsahu -150 mV a 400 mV vzhledem k OCP s rychlostí 1 mV/s.

Výstupem potenciodynamické zkoušky je závislost $\log|i| = f(E)$ (proudová hustota na potenciálu), ze které bylo softwarově pomocí Tafelovy metody určeny hodnoty korozního potenciálu E_{kor} a hustoty korozního proudu i_{kor} . Potenciodynamické křivky byly vyhodnoceny na základě proložení katodické větve.

3.2.2 Infračervená spektroskopie

Pro charakterizování korodovaného povrchu byla použita infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací za pomoci spektrometru Nicolet iS10. Měření bylo provedeno metodou zeslabeného celkového odrazu (ATR) ve spektrálním rozsahu $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ s rozlišením 4 cm^{-1} a průměrem 128 skenů. Po jednotlivých měřeních byl diamantový měřicí krystal očištěn isopropanolem a následně pečlivě vysušen. Z námi vybraných vzorků bylo opatrně seškrábáno malé množství korodovaného povrchu, kdy jsme se snažili seškrábnout pouze nadsorbovanou vrstvu bez samotné slitiny AZ31.

3.2.3 SEM-EDS analýza

K prvkové a mikroskopické analýze povrchu byla provedena SEM-EDS analýza na rastrovacím elektronovém mikroskopu Zeiss EVO LS10 s detektorem Oxford Instruments X-max 80 mm^2 . Před samotnou analýzou byly vzorky pokryty vrstvičkou zlata, za použití zlatičky Polaron, pro zlepšení vodivosti vzorků.

3.2.4 Ponorové testy

Ponorové zkoušky byly provedeny v ponorových celách o objemech 200 ml, při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pro roztoky o koncentracích 0,15M NaCl, 0,025M kyseliny malonové (MA), 0,075M kyseliny jantarové (SA) a směsi těchto dvou kyselin o složení 0,025M MA a 0,075M SA po dobu 168 hodin. pH roztoku bylo upraveno na hodnotu pH=7. Po skončení ponorových testů byly charakterizovány povrchy slitiny, které byly vystaveny koroznímu prostředí.

3.3 Metalurgické výbrusy

Pro posouzení hloubky koroze byly vzorky, jež byly podrobeny ponorovým testům, rozříznuty na dvě části, kdy každá část byla následně zalitá do pomalu tuhnoucí epoxidové pryskyřice. Po zatuhnutí byly tyto metalurgické tablety zkoumány pod mikroskopem.

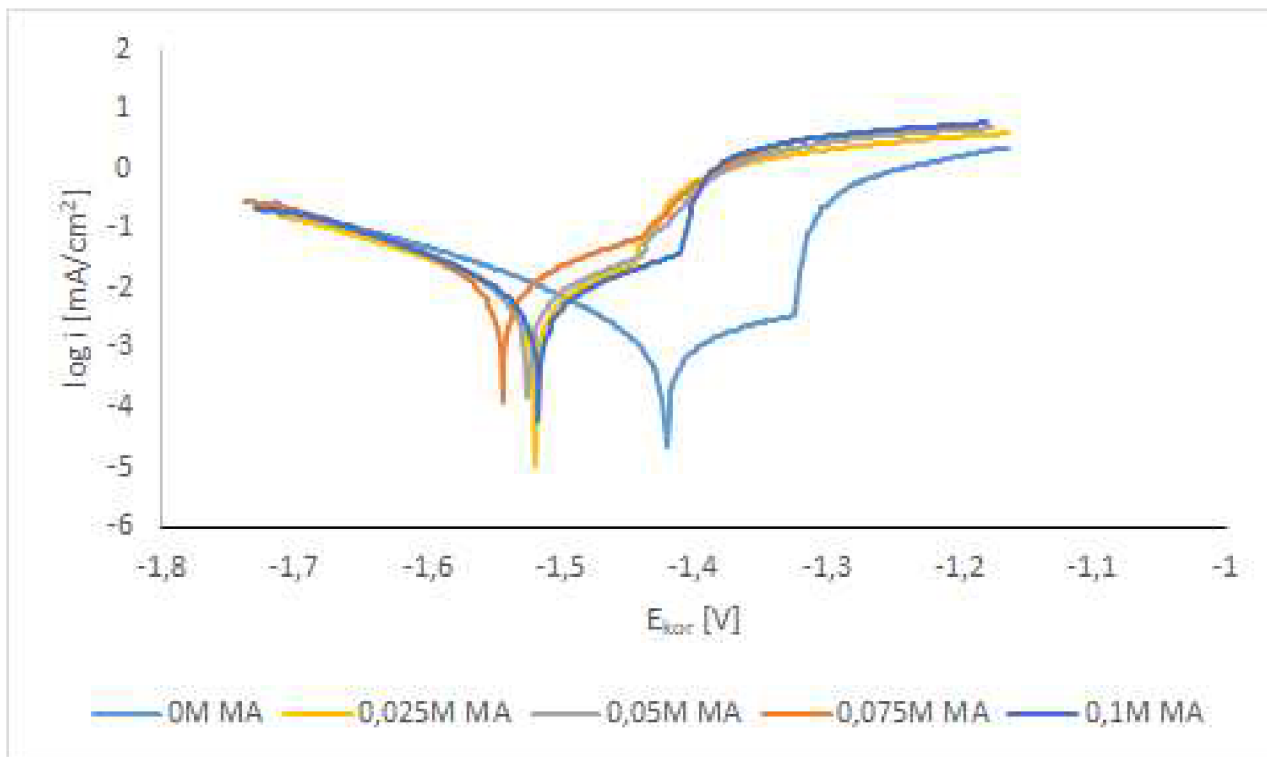
4 Výsledky a diskuze

4.1 Potenciodynamické měření

Potenciodynamickým měřením byl sledován vliv koncentrace, jednotlivých kyselin a jejich směsí v 0,15M roztoku NaCl, na korozní charakteristiky slitiny AZ31, při $\text{pH} \pm 4$. Získané potenciodynamické křivky byly vyhodnoceny proložením katodické větve přímkou. Vše bylo provedeno ručně v programu EC-lab (V.11.43). Získané hodnoty korozního potenciálu (E_{kor}) a korozní proudové hustoty (I_{kor}) jsou pro jednotlivé roztoky uvedeny v příslušných tabulkách.

4.1.1 Vliv kyseliny malonové na korozní vlastnosti

Na základě potenciodynamických křivek (obrázek 4.1), pro roztoky kyseliny malonové v různých koncentracích vidíme, že nejnižší náchylnost ke korozi má čistý roztok NaCl. Pro roztoky s kyselinou malonovou se nejlépe ukazuje roztok o koncentraci 0,1M spolu s koncentrací 0,05M, však pro všechny koncentrace jsou rozdíly minimální. V anodických částech křivek můžeme vidět zlomy, na základě kterých lze předpokládat, že došlo k porušení pasivace a významnému zvýšení anodické proudové hustoty v porovnání s 0,15M NaCl. Můžeme tedy říci, že kyselina malonová ovlivnila anodické reakce. Další informace můžeme získat na základě hodnot korozní proudové hustoty, kdy tyto hodnoty vidíme spolu s hodnotami korozního potenciálu v tabulce (4.1). Hodnoty i_{kor} jsou ve shodě s potenciodynamickými křivkami, kdy nejnižší hodnoty, a tedy nejnižší rychlost koroze, má čistý 0,15M roztok NaCl, podobných hodnot opět dosahují roztoky kyseliny malonové o koncentracích 0,025M a 1M. Hodnoty inhibičních účinnosti jednotlivých roztoků, nám potvrzují, že kyselina malonová není vhodným inhibitorem koroze.



Obrázek 4.1: Potenciodynamické křivky pro různé koncentrace roztoku kyseliny malonové v 0,15M roztoku NaCl při pH=7

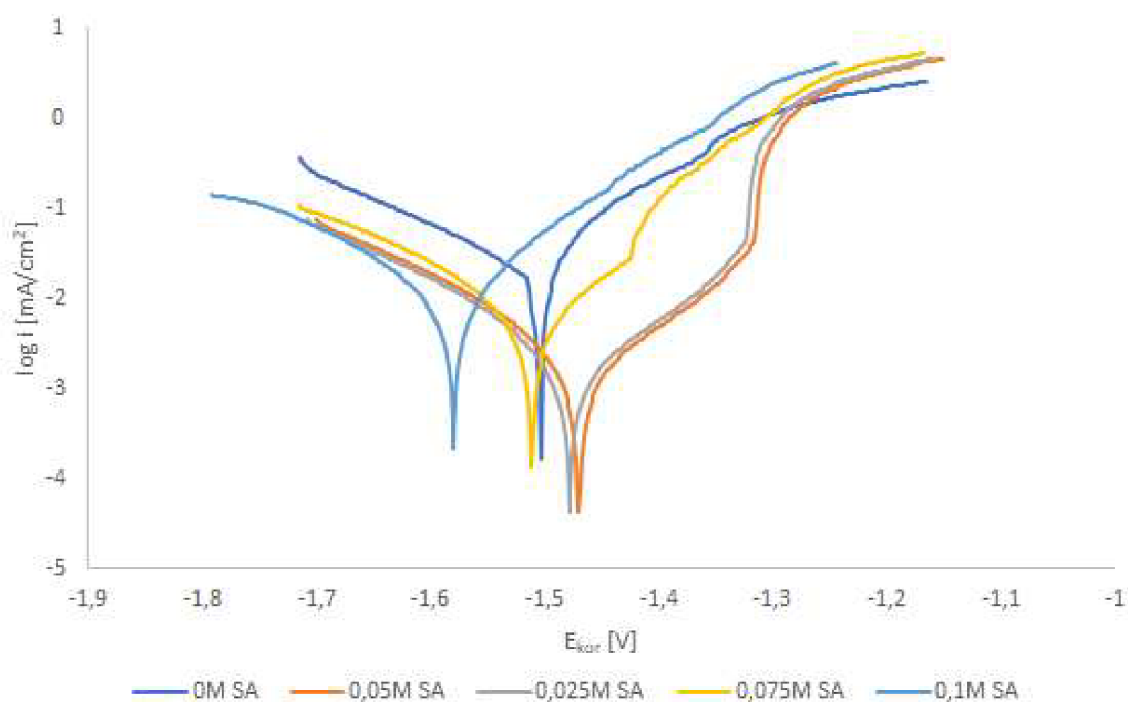
Tabulka 4.1: Korozní charakteristiky pro roztoky kyseliny jantarové v 0,15M roztoku NaCl při pH=7

koncentrace kyseliny malonové [mol/l]	E_{kor} [V]	i_{kor} [A/cm ²]	inhibiční účinnost
0	-1,42	1,74	0
0,025	-1,52	7,02	-3,03
0,05	-1,52	9,81	-4,63
0,075	-1,54	12,81	-6,36
0,1	-1,52	7,35	-3,22

4.1.2 Vliv kyseliny jantarové na korozní vlastnosti

Z potenciodynamických křivek pro různé koncentrace kyseliny jantarové (obrázek 4.2) vidíme, že nižší koncentrace kyseliny (0,025M a 0,05M) vykazují vyšší hodnoty E_{kor} (korozního potenciálu), a tedy i nižší náchylnost ke korozi. Dále vidíme, že

dochází ke změnám v anodických částech křivek, kdy můžeme tedy předpokládat, že přítomnost kyseliny jantarové měla vliv na průběh anodických reakcí. Zlom na křivce pro koncentraci 0,075M by mohl poukazovat na porušení pasivace, a také si můžeme všimnout, že došlo ke snížení nejen anodické proudové hustoty vůči 0,15M NaCl, ale došlo také ke snížení katodické proudové hustoty. Toto naznačuje, že přítomnost kyseliny jantarové ovlivňuje průběh nejen anodických, ale i katodických reakcí. Avšak více vypovídající jsou hodnoty i_{kor} (korozní proudové hustoty). Z tabulky (4.2) je patrné, že nejnižší hodnotu má roztok o koncentraci 0,05M, což je v souladu s i potenciodynamickou křivkou. Naopak nejvyšší hodnoty nabývá roztok o koncentraci 0,1M a tedy má i nejvyšší rychlost koroze, neboť platí, že čím vyšší korozní proudová hustota, tím rychleji bude koroze probíhat, což opět koresponduje i s potenciodynamickou křivkou, kdy křivka roztoku této koncentrace je nejvíce vlevo. Korozní charakteristiky (E_{kor} a i_{kor}) pro námi zvolené koncentrace roztoku kyseliny jantarové jsou uvedeny v tabulce (4.2).



Obrázek 4.2: Potenciodynamické křivky pro různé koncentrace roztoku kyseliny jantarové v 0,15M roztoku NaCl při pH=7

Tabulka 4.2: Korozní charakteristiky pro roztoky kyseliny jantarové v 0,15M roztoku NaCl při pH=7

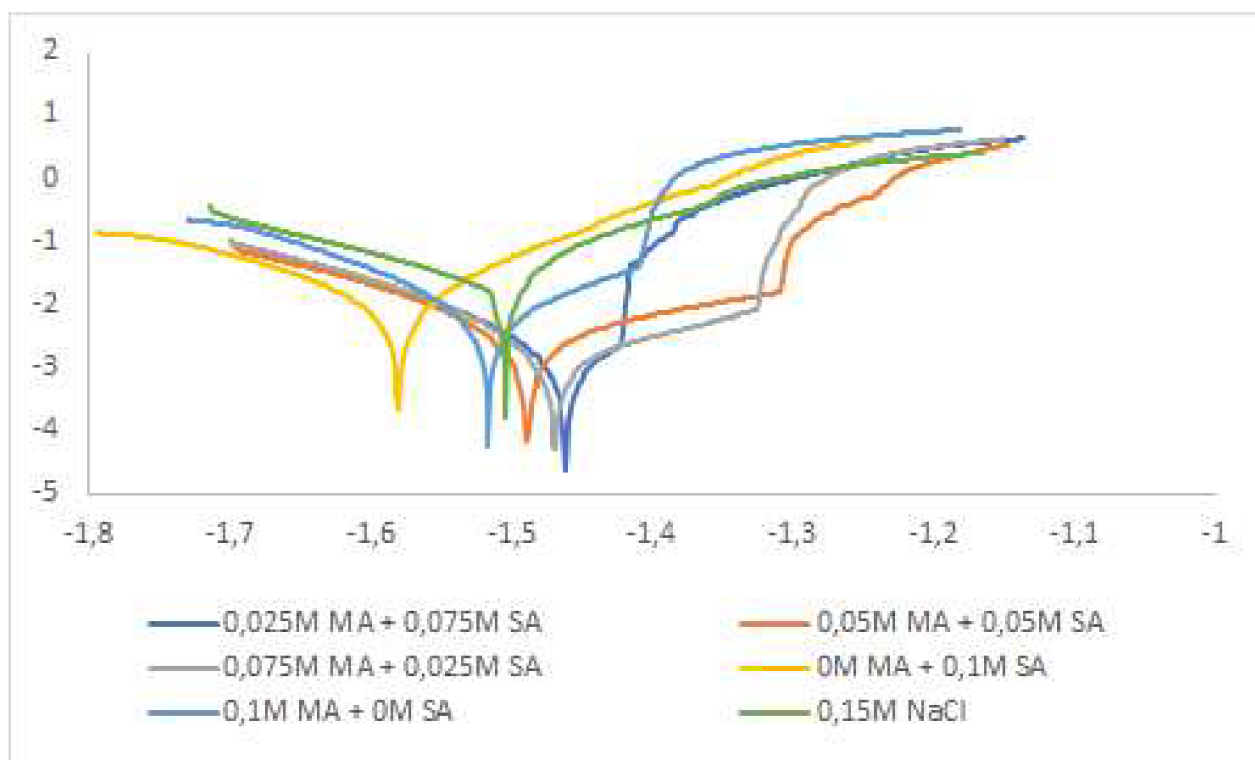
koncentrace kyseliny jantarové [mol/l]	E_{kor} [V]	i_{kor} [A/cm ²]	inhibiční účinnost
0	-1,43	3,02	0
0,025	-1,49	3,86	-0,28
0,05	-1,46	1,26	0,59
0,075	-1,50	5,07	-0,68
0,1	-1,57	10,79	-2,57

Závěrem tedy můžeme říct, že různé koncentrace jantarové kyseliny vykazují odlišné chování, kdy jako potenciální inhibitor koroze nejlépe vychází roztok o koncentraci 0,05M, zatímco roztok s nejvyšší koncentrací kyseliny jantarové (0,1M) dosahuje nejvyšší hodnoty korozní proudové hustoty, a tedy i nejrychlejší průběh koroze. Tyto data jsou v souladu s experimentálními daty Lamaka et al. [25], kdy v jejich experimentů zkoumali inhibiční účinnost 0,04M kyseliny jantarové na slitině AZ31, kdy právě tato koncentrace vykazovala hodnoty podobné těm našim.

4.1.3 Vliv směsi kyseliny malonové a kyseliny jantarové na korozní vlastnosti

Na obrázku (4.3) vidíme potenciodynamické křivky roztoků směsí kyseliny malonové a jantarové v různých poměrech koncentrací. Z těchto křivek je patrné, že nejlepší hodnoty E_{kor} , a tedy nejnižší náchylnost ke korozi, vykazuje roztok o složení 0,025M kyseliny malonové a 0,075M kyseliny jantarové. Naopak nejhorší hodnoty vykazuje roztok o stejné koncentraci obou kyselin (0,05M kyselina malonová a 0,05M kyselina jantarová). Na základě těchto výsledků, můžeme předpokládat, že kyselina malonová podporuje inhibiční účinky kyseliny jantarové a dochází k synergickému efektu, jelikož z potenciodynamických křivek čistých roztoků kyseliny jantarové (obr. 4.2) vidíme, že roztok samotné kyseliny o koncentraci 0,075M vykazuje opačné hodnoty. Toto platí u všech směsí, kdy vidíme, že křivka samotné kyseliny jantarové se nachází nejvíce vlevo, čili má nejvyšší tendenci ke korozi, zatímco křivky směsí

kyseliny jantarové spolu s kyselinou malonovou vykazují posun vlevo, a tím i nižší náchylnost ke korozi. Dále můžeme znovu vidět změny v anodických oblastech, a tedy opět předpokládat ovlivnění anodických reakcí těmito roztoky. Viditelné zlomy opět mohou představovat bodové koroze.



Obrázek 4.3: Potenciodynamické křivky pro různé koncentrace roztoku směsi kyseliny malonové a kyseliny jantarové v 0,15M roztoku NaCl při pH=7

Opět i v tomto případě platí, že hlavním ukazatelem kinetiky koroze je hodnota korozní proudové hustoty. I v tomto případě se nám shodují výsledky potenciodynamických křivek s hodnotami i_{kor} a nejnižší hodnoty, a tedy i nejnižší rychlost koroze vykazuje směs o složení 0,025M kyseliny malonové a 0,075M kyseliny jantarové. Nejvyšších hodnot, a tedy i nejrychlejšího průběhu koroze, dosahují samotné kyseliny obě o koncentracích 0,1M. Pro přehlednost jsou korozní charakteristiky uvedeny v tabulce (4.3). V tabulce dále vidíme i hodnoty inhibiční účinnosti, kdy největší hodnoty, a tedy i nejlepší inhibiční účinnost, vykazuje směs 0,025M roztoku kyseliny malonové a 0,075M roztoku kyseliny jantarové.

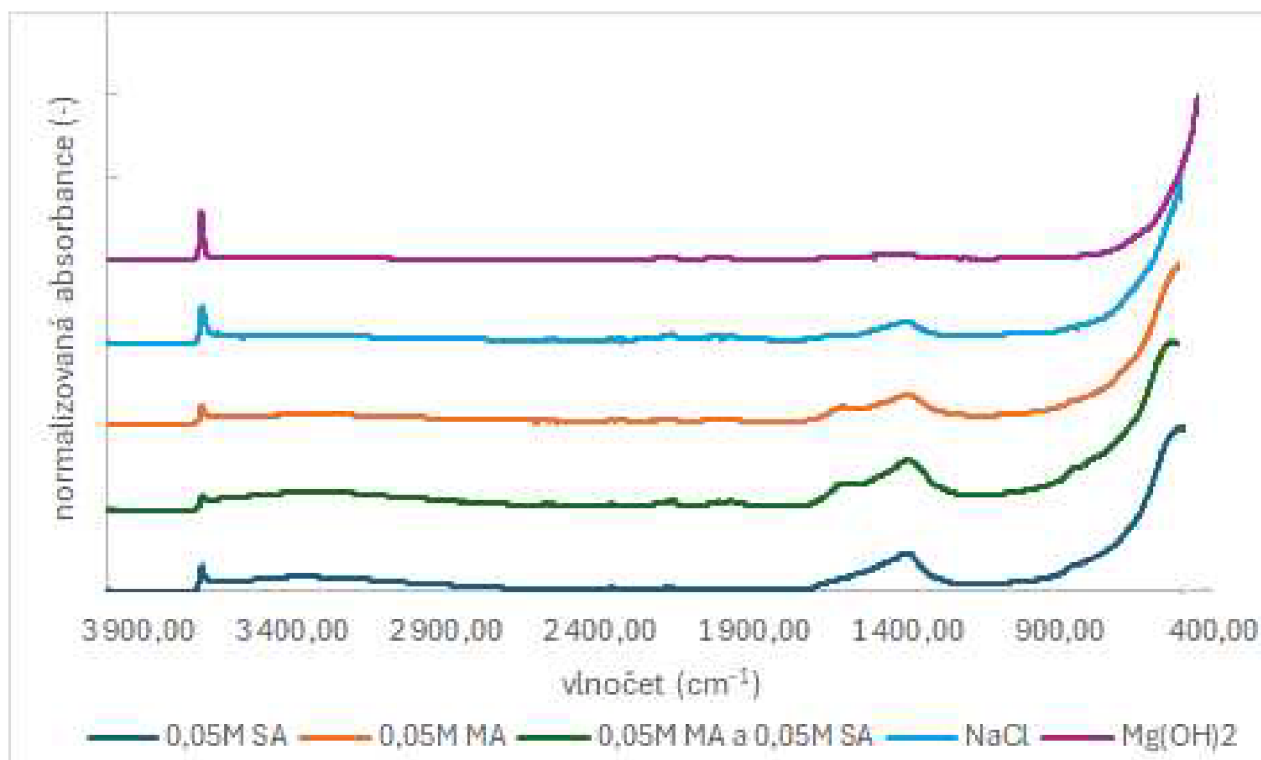
Tabulka 4.3: Korozní charakteristiky pro roztoky kyseliny jantarové v 0,15M roztoku NaCl při pH=7

koncentrace kyseliny malonové a jantarové [mol/l]	E_{kor} [V]	i_{kor} [A/cm ²]	inhibiční účinnost
0/0	-1,42	2,38	0
0,1/0	-1,52	7,35	-8,58
0,025/0,075	-1,45	0,767	0,67
0,05/0,05	-1,48	3,17	-0,33
0,075/0,025	-1,46	1,309	0,45
0/0,1	-1,57	10,79	-3,53

Na základě těchto výsledků můžeme předpokládat synergický efekt těchto dvou kyselin. Dále jako nejvhodnějším inhibítozem koroze se jeví směs kyseliny malonové (0,025M) a kyseliny jantarové (0,075M).

4.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Ke zjištění bližších informací o chemické struktuře vytvořených povlaků byla provedena FTIR analýza. Tato spektra jsou zobrazena na obrázku (4.4), kde můžeme vidět ostrý pás okolo hodnoty vlnočtu 3690 cm⁻¹, který odpovídá vibraci OH skupiny Mg(OH)₂, který by měl být na základě teoretických předpokladů přítomen. Adsorpce kyseliny malonové ani kyseliny jantarové nebyla prokázána, neboť ve spektrech nevidíme jim příslušné pásy (pásy alifatických skupin a karboxylátu). Pásy s maximem okolo 1400 cm⁻¹ a 800 cm⁻¹ jsou připisovány uhličitanům, které se mohly vytvořit vedle Mg(OH)₂ z oxidu uhličitého rozpouštěného ve vodě. Poslední pás okolo 1635 cm⁻¹ s největší pravděpodobností odpovídá vlhkosti.



Obrázek 4.4: Závislost normalizované absorbance na vlnočtu pro kyselinu malonovou, kyselinu jantarovou a jejich směs

4.3 Analýza povrchu

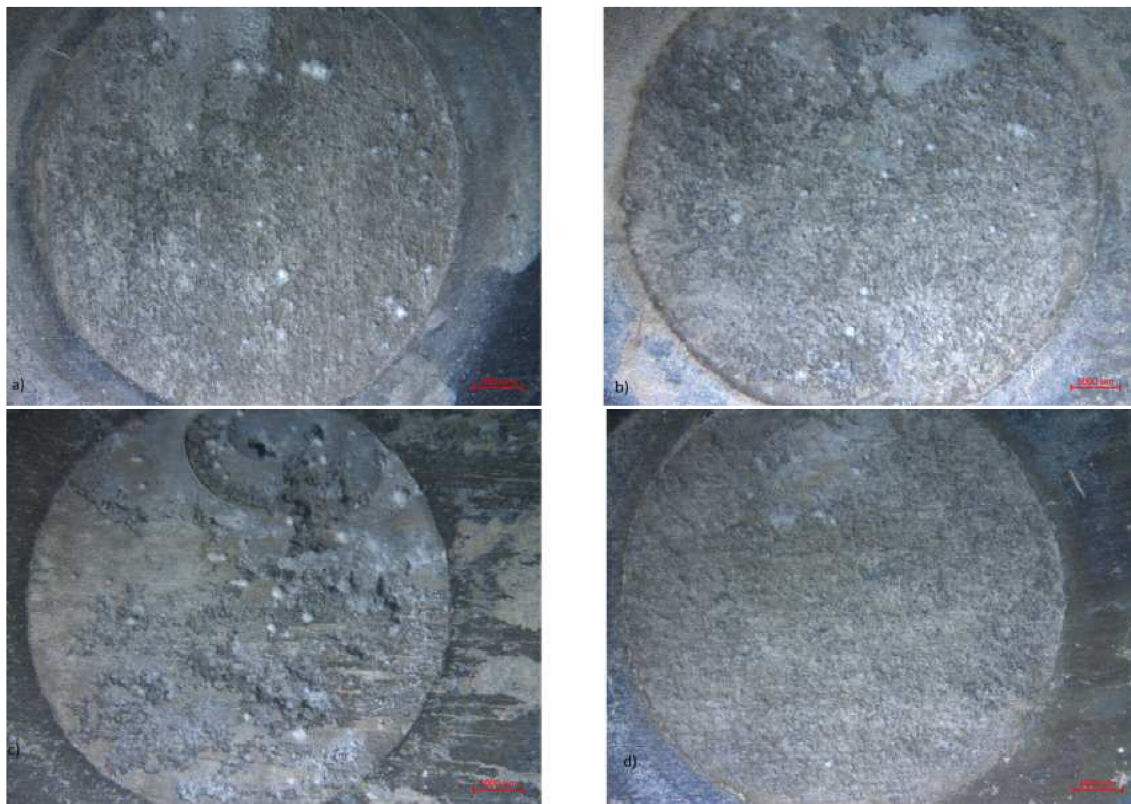
Po provedení ponorových zkoušek po dobu 168 hodin byla provedena analýza povrchu. Nejprve světelným mikroskopem a následně pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s EDS

4.3.1 Makroskopické pozorování

Nejprve byly provedeny ponorové testy pro roztoky o koncentracích: 0,15M NaCl, 0,05M kyselina malonová, 0,05M kyselina jantarová a směs roztoků těchto dvou kyselin, kdy každý byla o koncentraci 0,05M. Tyto vzorky byly následně podrobeny analýze povrchu a jejich snímky světelným mikroskopem vidíme na obrázku (4.5).

Na obrázku (4.5-c) můžeme pozorovat probíhající silnou korozi v 0,15M roztoku NaCl, a nejmenší známky koroze jsou patrné na vzorku (4.5-d), který byl ponořen ve směsi obou kyselin. Tyto výsledky jsou v souladu s výsledky z potenciodynamických křivek, kdy se jako nejlepší inhibitor koroze jevila směs kyseliny malonové a kyseliny

jantarové. Na všech vzorcích je patrný členitý povrch a korozní produkty, kdy bílé tečky jsou $Mg(OH)_2$.



Obrázek 4.5: Vzhled povrchu slitiny AZ31 v **a)** v 0,05M roztoku kyseliny malonové, **b)** v 0,05M roztoku kyseliny jantarové, **c)** v 0,15M roztoku NaCl a **d)** v roztoku směsi 0,05M kyseliny malonové a 0,05M kyseliny jantarové po 168 hodinách.

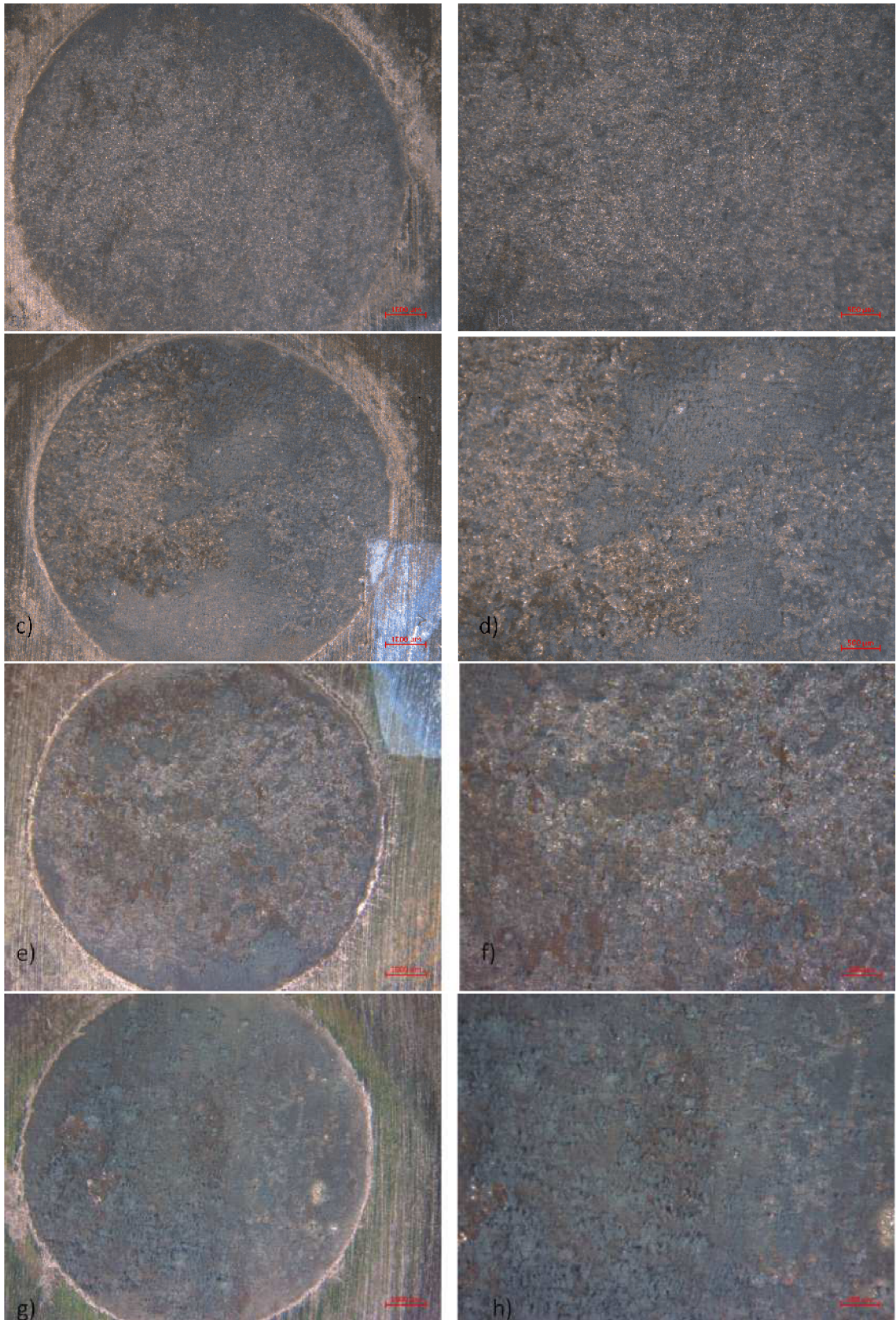
Během ponorových testů těchto vzorků proběhla i analýza korozního prostředí. Měřilo se pH před zahájením a po 168 hodinách. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce (4.4). Z tabulky vidíme, že dochází k posunu pH do zásadité oblasti, to může být zapříčiněno vznikem $Mg(OH)_2$.

Tabulka 4.4: Hodnoty pH a při ponorových zkouškách - před nimi a po nich.

Typ korozního prostředí	pH - před	pH - po	změna pH
0,15M NaCl	6,86	8,82	1,96
0,05M MA	7,16	8,65	1,49
0,05M SA	7,37	8,78	1,41
0,05M MA + 0,05M SA	7,27	8,8	1,53

Jelikož cílem této práce bylo najít koncentrace těchto kyselin, kdy dosahují nejlepších inhibičních účinků, byly na základě PDP testů provedeny další ponorové testy, a to pro následující roztoky: 0,025M roztok kyseliny malonové, 0,075M roztok kyseliny jantarové a směs těchto dvou kyselin, kdy kyselina malonová měla koncentraci 0,025M a kyselina jantarová 0,075M. Dále byl znovu proveden ponorový test i pro 0,15M roztok NaCl.

Výsledky těchto testů vidíme na obrázku (4.6). Na všech 4 vzorcích opět vidíme členitost povrchu a probíhající korozi. U vzorku ponořeném v 0,15M roztoku NaCl (obrázek 4.6g), h) můžeme vidět že došlo k silné degradaci povrchu, což dokládá rozsah šedých oblastí. Tyto oblasti jsou viditelné i u vzorku, který byl ponořený v kyselině jantarové a již méně u vzorku s kyselinou malonovou. Nejmenší výskyt těchto oblastí vidíme u vzorku, který byl ponořen ve směsi obou kyselin, což poukazuje, že koroze byla inhibována, a to je v souladu s daty, které jsme získali z PDP testů.



Obrázek 4.6: Vzhled povrchu slitiny AZ31 v **a),b)** v 0,025M roztoku kyseliny malonové, **c),d)** v 0,075M roztoku kyseliny jantarové, **e), f)** ve směsi kyselin o koncentraci 0,025M kyseliny malonové a 0,075M kyseliny jantarové a **g),h)** v 0,15M roztoku NaCl.

I pro tyto koncentrace proběhla analýza korozního prostředí. Hodnoty pH jsou uvedeny v tabulce (4.5) z níž je patrné, že ve všech případech došlo opět ke zvýšení pH, které je s největší pravděpodobností způsobenou vznikem $Mg(OH)_2$.

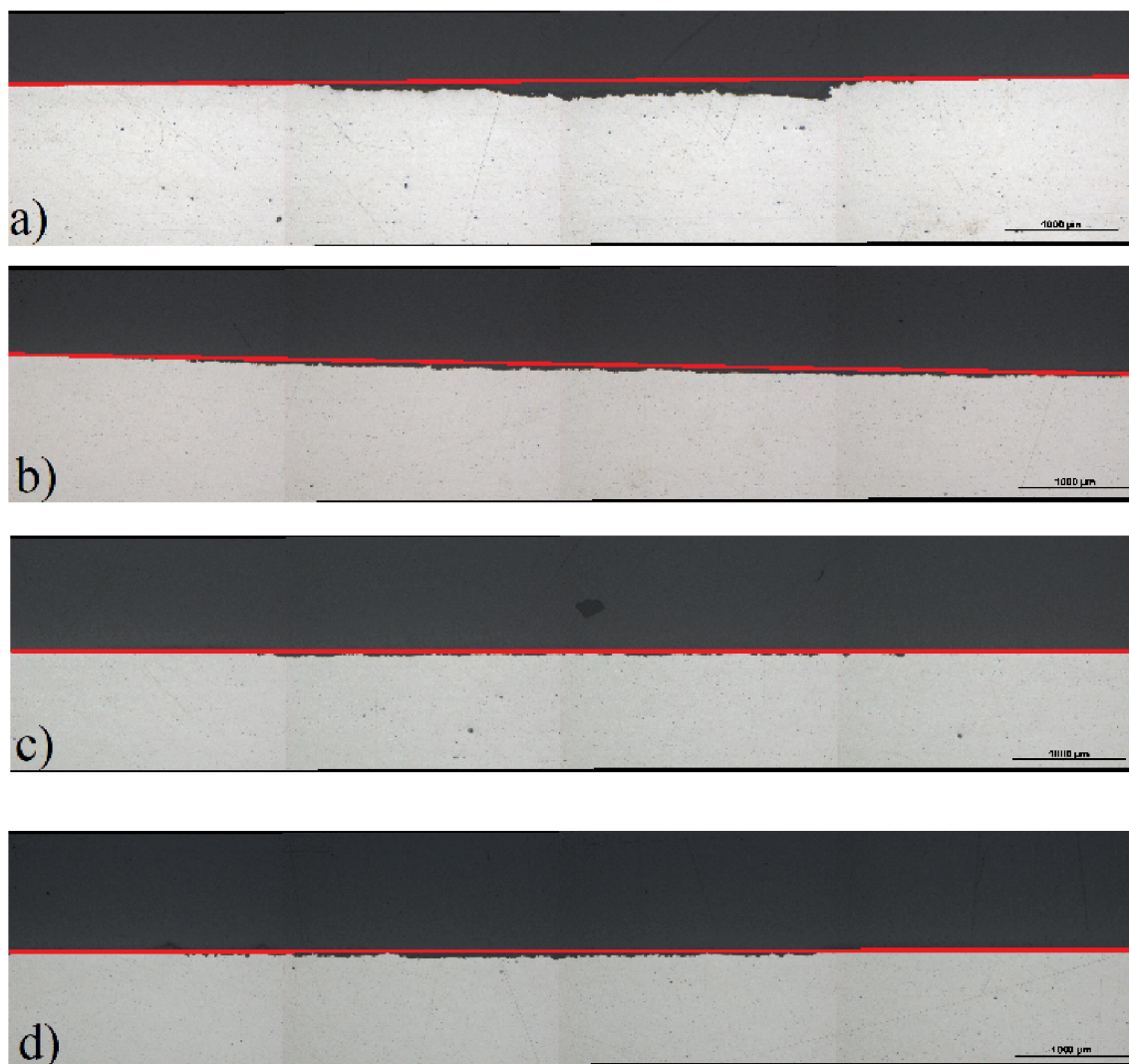
Tabulka 4.5: Hodnoty pH - před nimi a po nich, pro optimální koncentrace

Typ korozního prostředí	pH - před	pH - po	změna pH
0,15M NaCl	6,99	7,36	0,4
0,025M MA	7,06	8,25	1,19
0,075M SA	7,08	8,08	1
0,025M MA + 0,075M SA	7,17	7,97	0,8

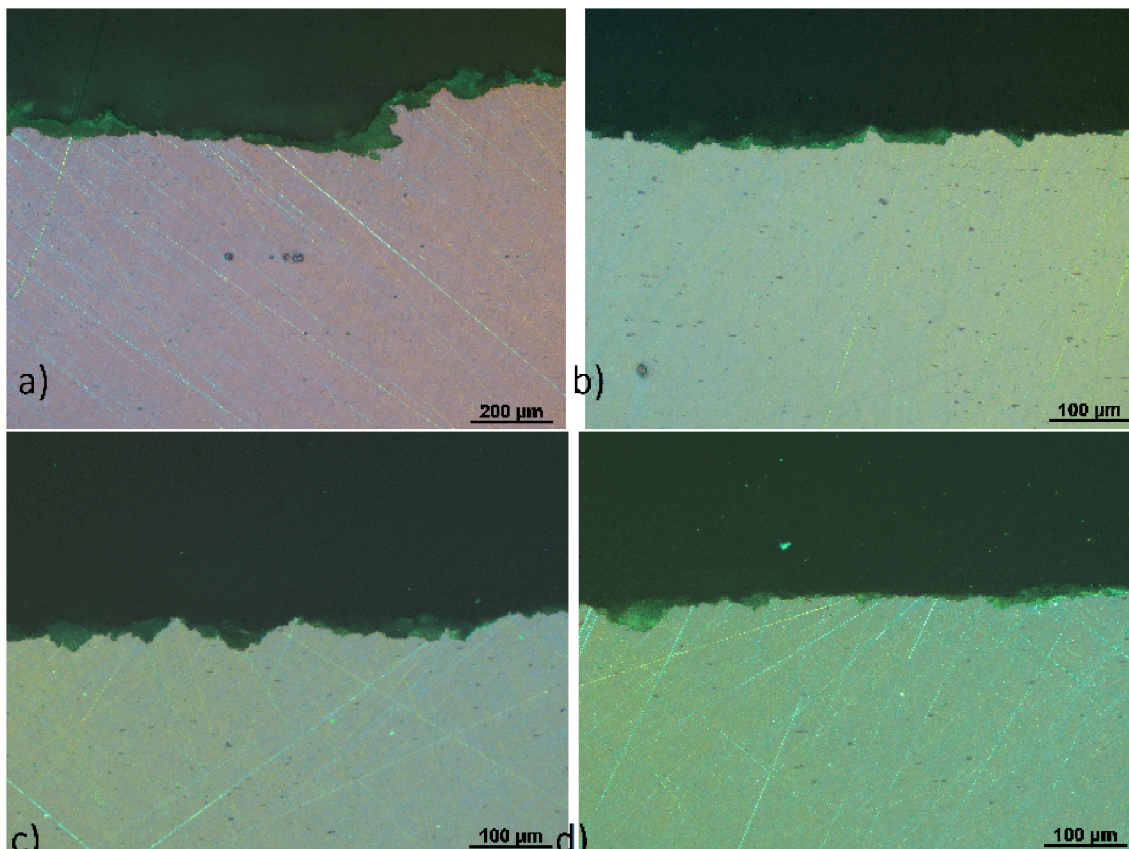
4.3.2 Metalurgické výbrusy

Metalurgické výbrusy byly provedeny pro vzorky s optimálními koncentracemi, tedy 0,025M roztok kyseliny malonové, 0,075M roztok kyseliny jantarové, směs roztoků 0,025M kyseliny malonové a 0,075M kyseliny jantarové a taky pro 0,15M roztok NaCl. Na obrázku (4.7) je červenou čarou zvýrazněna původní rovina vzorků před korozi. Vidíme, že největší množství slitiny AZ31, a tedy i koroze v největším rozsahu, probíhala u vzorku v roztoku NaCl. Pro lepší vyniknutí korozních produktů, byl pořízen snímek v polarizovaném světle. Zeleně svítící vrstva na obrázku (4.8), která kopíruje povrch, reprezentuje tyto korozní produkty. Dále vidíme, že koroze probíhala do větší hloubky u kyseliny jantarové než u kyseliny malonové, toto není zcela v souladu s daty získanými z potenciodynamiky, to může být zapříčiněno různou dobou, po jakou byla slitina v kontaktu s korozním prostředím. V případě potenciodynamiky probíhalo ustálení po dobu 1 hodiny a následně proběhlo měření, zatímco u ponorových zkoušek byla slitina vystavována koroznímu prostředí 168 hodin. Dále samotná metoda PDP vedle ke korozi pittignem, což může vést ke zkreslení výsledků. Na druhou stranu se tyto výsledky shodují s tím, co jsme pozorovali na světelném mikroskopu, tedy že nejsilnější koroze proběhla u vzorku, který byl pouze v 0,15M roztoku NaCl. Jako další vidíme, že nejméně podlehl korozi vzorek, který byl

ve směsi kyselin. Koroze se zdá být rovnoměrná, můžeme spekulovat, zda je to způsobeno právě přítomností kyseliny malonové, a dále zde byla větší vrstva $Mg(OH)_2$, což by mohl být důsledek kyseliny jantarové. Na základě těchto výsledků se směs kyselin o koncentraci 0,025M kyseliny malonové a 0,075M kyseliny jantarové jeví jako dobrý inhibitor koroze pro slitinu AZ31.



Obrázek 4.7: Metalurgické výbrusy slitiny AZ31 v různých korozních prostředích: **a)** v 0,15M roztoku NaCl, **b)** v 0,025M roztoku kyseliny malonové, **c)** v 0,075M roztoku kyseliny jantarové a **d)** ve směsi 0,025M roztoku kyseliny malonové a 0,075M roztoku kyseliny jantarové.



Obrázek 4.8: Detail metalurgického výbrusu slitiny AZ31 v a) 0,15M roztoku NaCl, b) 0,025M roztoku kyseliny malonové, c) 0,075M roztoku kyseliny jantarové a d) ve směsi 0,025M roztoku kyseliny malonové a 0,075M roztoku kyseliny jantarové v polarizovaném světle

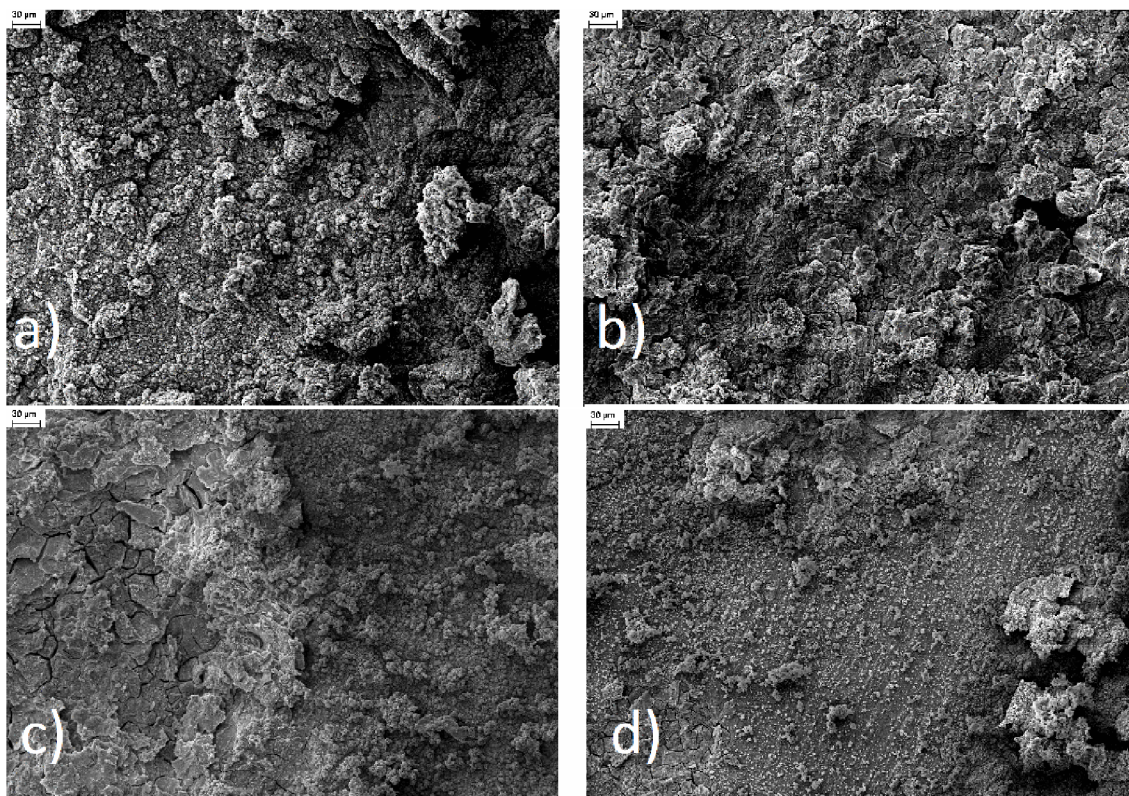
4.3.3 SEM-EDS analýza

Pro zhodnocení povrchu vzorku byl použit rastrovací elektronový mikroskop.

Na obrázku(4.9a)) vidíme povrch slitiny pokrytý krystalky $Mg(OH)_2$. Členitost povrchu ukazuje na proběhlou korozi. Na základě prvkové analýzy, která je uvedena v tabulce (4.6), vidíme, že na povrchu se nevyskytují žádné naadsorbované vzorky, poměr kyslík:hořčík poukazuje, že s největší pravděpodobností se tedy jedná se o vrstvu $Mg(OH)_2$, což je v souladu s FTIR analýzou.

Na povrchu slitiny (obrázek 4.9b)), která byla ponořena v 0,025M roztoku kyseliny malonové, vidíme nerovnoměrný a členitý povrch tvořený útvary $Mg(OH)_2$, jak dokazuje EDS analýza, ale zda se být hladší, než v případě vzorku ponořenem

v NaCl. Podobná členitost povrchu poukazuje opět na rovnoměrný průběh koroze. Na základě prvkové analýzy (tabulka 4.6) vidíme, že došlo minoritně k naadsorbování chloridových aniontů, větší atomová procenta uhlíku by mohly poukazovat, že došlo k naadsorbování kyseliny, což sice FTIR neprokázalo, ale ani tak nemůžeme vyloučit, že se malé množství naadsorbovat mohlo. V neposlední řadě poměr O:Mg 2:1 dokazuje přítomnost $Mg(OH)_2$.



Obrázek 4.9: Vzorek slitiny AZ31 v **a)** v 0,15M roztoku NaCl, **b)** 0,025M roztoku kyseliny malonové, **c)** 0,075M roztoku kyseliny jantarové a **d)** směsi 0,025M roztoku kyseliny malonové a 0,075M roztoku kyseliny jantarové po 168 hodinách

U vzorku slitiny AZ31, který byl ponořen v 0,075M roztoku kyseliny jantarové (obrázek 4.9c)), vidíme různorodost povrchu. Můžeme pozorovat drobné útvary $Mg(OH)_2$ a zároveň i šupinky. Různorodost poukazuje na nesouměrnost koroze jako tomu bylo i u metalurgických výbrusu. Podle prvkové analýzy (tabulka 4.6))došlo k minimální adsorpci chloridových iontů, na základě procent uhlíku se nepředpokládá adsorpce kyseliny a poměr hořčíku a kyslíku potvrzuje přítomnost hydroxidu hořečnatého.

Tabulka 4.6: Prvkové složení slitiny AZ31 po ponorových testech

Prvek	0,15M NaCl		0,025M MA		0,075M SA		0,025M MA + 0,075M SA	
	Wt %	Atomová %	Wt %	Atomová %	Wt %	Atomová %	Wt %	Atomová %
C	3,96	6,31	8,21	12,67	3,52	5,52	10,85	15,92
O	45,33	54,25	48,23	55,86	49,17	57,90	53,22	58,61
Mg	48,72	38,37	35,09	26,74	46,97	36,80	32,49	23,54
Al	1,16	0,82	4,28	2,94	-	-	2,61	1,70
Zn	0,83	0,24	1,72	0,48	-	-	0,83	0,22
Cl	-	-	2,47	1,29	0,34	0,18	-	-

V neposlední řadě byl zkoumán i povrch slitiny, která byla ve směsi kyseliny malonové a jantarové (obrázek 4.9d). Povrch vykazuje známky koroze a můžeme na něm opět pozorovat drobné krystalky hydroxidu hořečnatého. Lze tedy předpokládat, že směs kyselin působí jako částečný inhibitor koroze. Prvkové složení (tabulka 4.6) potvrzuje přítomnost hydroxidu hořečnatého, a zvýšená přítomnost uhlíku může napovídat, že došlo k adsorpci kyseliny, což opět nebylo prokázáno FTIR analýzou, ale ani tak to nemůžeme vyloučit.

5 Závěr

V rámci diplomové práce byl zkoumán vliv kyseliny malonové a kyseliny jantarové na korozní vlastnosti slitiny hořčíku AZ31 v prostředí 0,15M roztoku NaCl při pH 7. Ke zkoumání vzorku byla použita metoda potenciodynamického měření, infračervená spektroskopie a následně byly provedeny ponorové testy, při kterých proběhla analýza povrchu slitiny po korozi a také analýza korozního prostředí.

Při potenciodynamickém měření bylo zjištěno, že kyselina malonová v různých koncentracích není vhodným inhibičním činidlem pro slitinu AZ31, dále se ukázalo, že její přítomnost ovlivňuje anodické reakce. U kyseliny jantarové nejlepší účinky vykazoval roztok o koncentraci 0,05M, což je v souladu s experimentálními daty Lamaka et al. [25], zatímco nejhorší inhibiční účinky vykazuje roztok kyseliny o koncentraci 0,1M. Přítomnost kyseliny jantarové ovlivňuje jak anodické, tak i katodické reakce. Nejlepší hodnoty vykazují směsi těchto dvou kyselin, konkrétněji o složení 0,025M kyseliny malonové a 0,075M kyseliny jantarové. Tato směs vykazuje 67 % inhibiční účinnost.

Pro analýzu vzniklých povlaků byla použita infračervená spektroskopie. Bylo zjištěno, že povlak se skládá z $Mg(OH)_2$ a uhličitanů. Přítomnost naadsorbovaných kyselin nebyla prokázána, jelikož ve spektru se nevyskytovaly pásy odpovídající karboxylátům a alifatickým skupinám.

Po provedení ponorových testů bylo provedeno zkoumání povrchu slitiny nejprve pod světelným mikroskopem. Bylo zjištěno, že nejsilnější a nejrozsáhlejší koroze probíhala u vzorku, který byl ponořen v čistém 0,15M roztoku NaCl, zatímco nejmenší známky koroze jevil vzorek, jehož korozním prostředím byla směs 0,025M roztoku kyseliny malonové a 0,075M roztoku kyseliny jantarové, došlo tedy i inhibici koroze. Rovnoměrnost koroze vykazoval vzorek, který byl ponořen v kyselině malonové.

Jako další byly na vzorcích provedeny metalurgické výbrusy, kdy opět byla pro-

kázána koroze v největším rozsahu pro vzorek v 0,15M roztoku NaCl. U kyseliny jantarové probíhala koroze do větší hloubky a opět nejmenší známky koroze jevil vzorek v 0,025M roztoku kyseliny malonové a 0,075M roztoku kyseliny jantarové. Nicméně inhibiční efekt prokázaly i kyselina malonová v koncentraci 0,025M a kyselina jantarová při koncentraci 0,075M, neboť na jejich příčných řezech vidíme, že došlo ke korozi v menším rozsahu, než u vzorku v 0,15M NaCl.

Na závěr byla provedena SEM analýza povrchu, kdy ve všech případech došlo k degradaci povrchu a u všech vzorků byla za pomoci EDS analýzy potvrzena přítomnost $Mg(OH)_2$.

Z výsledků této práce lze říci, že samotná kyselina malonová není vhodným inhibitorem koroze, i když týdenní ponorový test ukázal malé známky inhibice. To může být způsobeno rozdílným mechanismem PDP analýzy a ponorového testu. U kyseliny jantarové se jako vhodný inhibitor koroze jeví 0,05M roztok, a to i při ponorových testech i pro 0,075M roztok. Avšak nejlepší výsledky a největší potlačení koroze má směs 0,025M roztoku kyseliny malonové a 0,075M roztoku jantarové, kdy mezi těmito kyselinami dochází k synergickému efektu. Tyto výsledky byly jak pro krátkodobé působení při PDP analýze, tak i při dlouhodobém ponorovém testu.

Seznam zkratk

AZ31	Hořčíková slitina s obsahem 3% Al a 1% Zn
E_{kor}	Korozní potenciál
FTIR	Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací
i_{kor}	Korozní proudová hustota
MA	Malonová kyselina
SA	Jantarová kyselina
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie

Reference

- [1] Dalibor Vojtěch, Vitezslav Knotek, Jaroslav Čapek, and Jiří Kubásek. *HOŘČÍK – KOV PRO MEDICÍNU I PRO SKLADOVÁNÍ VODÍKU*. 07 2011.
- [2] Karl U Kainer. *Magnesium alloys and technology*. John Wiley & Sons, 2003.
- [3] M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, and L.G. Johansson. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science*, 89:92–193, August 2017.
- [4] National Academies Press, January 1975.
- [5] *Corrosion Reviews*, 18(6):499–502.
- [6] Yunfei Ding, Cuie Wen, Peter Hodgson, and Yuncang Li. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review. *J. Mater. Chem. B*, 2(14):1912–1933, 2014.
- [7] Tien-Chan Chang, Jian-Yi Wang, Chia-Ming O, and Shyong Lee. Grain refining of magnesium alloy az31 by rolling. *Journal of Materials Processing Technology*, 140(1–3):588–591, September 2003.
- [8] W.J. Kim, J.B. Lee, W.Y. Kim, H.T. Jeong, and H.G. Jeong. Microstructure and mechanical properties of mg–al–zn alloy sheets severely deformed by asymmetrical rolling. *Scripta Materialia*, 56(4):309–312, February 2007.
- [9] Fuyong Cao, Zhiming Shi, Guang-Ling Song, Ming Liu, Matthew S. Dargusch, and Andrej Atrens. Influence of hot rolling on the corrosion behavior of several mg–x alloys. *Corrosion Science*, 90:176–191, January 2015.
- [10] Leoš Doskočil, Pavlína Šomanová, Jiří Másilko, Martin Buchtík, Michaela Hašonová, Lukáš Kalina, and Jaromír Wasserbauer. Characterization of prepared superhydrophobic surfaces on az31 and az91 alloys etched with zncl₂ and sncl₂. *Coatings*, 12(10):1414, September 2022.

- [11] Edward Ghali, Wolfgang Dietzel, and Karl-Ulrich Kainer. General and localized corrosion of magnesium alloys: A critical review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 13(1):7–23, February 2004.
- [12] Somayyeh Abbasi, Mahmoud Aliofkhazraei, Hedayat Mojiri, Mina Amini, Mohammad Ahmadzadeh, and Masoud Shourgeshty. Corrosion behavior of pure mg and az31 magnesium alloy. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 53(3):573–578, May 2017.
- [13] Rajan Ambat, Naing Naing Aung, and W Zhou. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of az91d magnesium alloy. *Corrosion Science*, 42(8):1433–1455, August 2000.
- [14] Guang-Ling Song. *Corrosion of magnesium alloys*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [15] Naoto Takeno. Atlas of eh-ph diagrams. 2005.
- [16] Pavel Predko, Dragan Rajnovic, Maria Luisa Grilli, Bogdan O. Postolnyi, Vjaceslavs Zemcenkovs, Gints Rijkuris, Eleonora Pole, and Marks Lisnanskis. Promising methods for corrosion protection of magnesium alloys in the case of mg-al, mg-mn-ce and mg-zn-zr: A recent progress review. *Metals*, 11(7):1133, July 2021.
- [17] Ghada M. Abady, Nadia H. Hilal, Mohmmmed El-Rabiee, and Waheed A. Badawy. Effect of al content on the corrosion behavior of mg–al alloys in aqueous solutions of different ph. *Electrochimica Acta*, 55(22):6651–6658, September 2010.
- [18] *Magnesium and Its Alloys: Technology and Applications*. CRC Press, August 2019.
- [19] R. K. Singh Raman. The role of microstructure in localized corrosion of magnesium alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(8):2525–2531, August 2004.

- [20] M. Gururaj Acharya and A. Nityananda Shetty. The corrosion behavior of az31 alloy in chloride and sulfate media – a comparative study through electrochemical investigations. *Journal of Magnesium and Alloys*, 7(1):98–112, March 2019.
- [21] Lei Wang, Tadashi Shinohara, and Bo-Ping Zhang. Corrosion behavior of mg, az31, and az91 alloys in dilute nacl solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(10):1897–1907, March 2010.
- [22] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo, and E. Matykina. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5wt. *Corrosion Science*, 50(3):823–834, March 2008.
- [23] S Mathieu, C Rapin, J Steinmetz, and P Steinmetz. A corrosion study of the main constituent phases of az91 magnesium alloys. *Corrosion Science*, 45(12):2741–2755, December 2003.
- [24] Junjie Yang, Carsten Blawert, Sviatlana V. Lamaka, Kiryl A. Yasakau, Li Wang, Daniel Laipple, Mauricio Schieda, Shichun Di, and Mikhail L. Zheludkevich. Corrosion inhibition of pure mg containing a high level of iron impurity in ph neutral nacl solution. *Corrosion Science*, 142:222–237, September 2018.
- [25] S.V. Lamaka, D. Höche, R.P. Petrauskas, C. Blawert, and M.L. Zheludkevich. A new concept for corrosion inhibition of magnesium: Suppression of iron redeposition. *Electrochemistry Communications*, 62:5–8, January 2016.
- [26] Anton Kokalj. Considering the concept of synergism in corrosion inhibition. *Corrosion Science*, 212:110922, March 2023.
- [27] Saviour A. Umoren and Moses M. Solomon. Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1):246–273, February 2017.
- [28] S.A. Umoren and M.M. Solomon. Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species – a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21:81–100, January 2015.

- [29] Shveta Sharma and Ashish Kumar. Recent advances in metallic corrosion inhibition: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 322:114862, January 2021.
- [30] Nandini Dinodi and A. Nityananda Shetty. Alkyl carboxylates as efficient and green inhibitors of magnesium alloy ze41 corrosion in aqueous salt solution. *Corrosion Science*, 85:411–427, August 2014.
- [31] Junjie Yang, Pingli Jiang, Youmin Qiu, Chih-Yu Jao, Carsten Blawert, Sviatlana Lamaka, Anissa Bouali, Xiaopeng Lu, Mikhail L. Zheludkevich, and Wei Li. Experimental and quantum chemical studies of carboxylates as corrosion inhibitors for am50 alloy in ph neutral nacl solution. *Journal of Magnesium and Alloys*, 10(2):555–568, February 2022.