



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# HODNOCENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH CHARAKTERISTIK TVÁŘENÉ HOŘČÍKOVÉ SLITINY AZ31

EVALUATION OF ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF AZ31 WROUGHT MAGNESIUM ALLOY

## BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Hána

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Juliána Drábiková

BRNO 2016



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

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	<b>FCH-BAK0943/2015</b>	Akademický rok: <b>2015/2016</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Tomáš Hána</b>	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	<b>Ing. Juliána Drábiková</b>	
Konzultanti:		

### Název bakalářské práce:

Hodnocení elektrochemických charakteristik tvářené hořčíkové slitiny AZ31

### Zadání bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce je hodnocení elektrochemických charakteristik tvářené hořčíkové slitiny AZ31. Korozní odolnost hořčíkové slitiny AZ31 bude hodnocena pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie a potenciodynamických zkoušek v 0,1 M roztoku NaCl. Cílem práce je posouzení vlivu výroby, chemického složení a struktury hořčíkové slitiny na výsledné elektrochemické charakteristiky.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Tomáš Hána  
Student(ka)

-----  
Ing. Juliána Drábiková  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá problematikou elektrochemické charakterizace tvářené hořčíkové slitiny AZ31, která byla vystavena koroznímu prostředí  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  roztoku chloridu sodného. Pro vyhodnocení elektrochemických charakteristik jako jsou korozní rychlost, korozní proudová hustota, korozní potenciál a polarizační odpor byly použity metody elektrochemické impedanční spektroskopie a potenciodynamické zkoušky.

V teoretické části jsou shrnuty způsoby výroby hořčíkových slitin, vliv legujících prvků na vlastnosti materiálu a typy koroze, které vedou k degradaci materiálu. V experimentální části jsou popsány použité metody, jejich výsledky a nakonec je uvedena diskuze získaných dat a jejich srovnání.

## **ABSTRACT**

This thesis deals with the issue of electrochemical characterization of AZ31 wrought magnesium alloy, which was exposed to corrosive environment of  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  solution of sodium chloride. Electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic tests were used for evaluation of electrochemical characteristics such as corrosion rate, corrosion current density, corrosion potential and polarization resistance.

There is a summary of ways of a production of magnesium alloys, influence of alloying element on properties of material and types of corrosion, which leads to degradation of material in the theoretical part. In the experimental part there is characterization of used methods, summary of results and a discussion of obtained data and its comparison.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Tvářená hořčíková slitina AZ31, koroze, korozní odolnost, potenciodynamické zkoušky, elektrochemická impedanční spektroskopie.

## **KEYWORDS**

AZ31 wrought magnesium alloy, corrosion, corrosion resistance, potentiodynamic test, electrochemical impedance spectroscopy.

HÁNA, T. *Hodnocení elektrochemických charakteristik tvářené hořčíkové slitiny AZ31*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 51 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Juliána Drábiková.

## **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
Tomáš Hána

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval vedoucí mé bakalářské práce Ing. Juliáně Drábikové za poskytnutí odborných rad, věcné připomínky, ochotu a trpělivost při zpracovávání mé práce.

Také bych chtěl poděkovat mé rodině a přátelům za podporu a povzbuzování po dobu celého mého studia a zpracovávání této práce.

Tato práce byla podpořena projektem r. č. LO1211, Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně - udržitelnost a rozvoj (Národního programu udržitelnosti I, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy).

## OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2. HOŘČÍK</b> .....	<b>8</b>
<b>3. SLITINY HOŘČÍKU</b> .....	<b>9</b>
3.1 Legující prvky.....	9
3.2 Značení slitin.....	10
3.3 Výroba slitin .....	11
3.3.1 Odlévací metody.....	11
3.3.1.1 Gravitační lití .....	11
3.3.1.2 Tlakové lití .....	11
3.3.1.3 Squeeze casting .....	11
3.3.2 Tvářecí metody .....	12
3.3.2.1 Válcování .....	12
3.3.2.2 Kování.....	12
3.3.2.3 Protlačování .....	12
<b>4. AZ31</b> .....	<b>14</b>
<b>5. KOROZE</b> .....	<b>15</b>
5.1 Chemická koroze .....	15
5.2 Elektrochemická koroze .....	15
5.3 Termodynamika koroze .....	15
5.4 Kinetika koroze.....	16
5.4.1 Transportní děje .....	16
5.4.2 Chemické reakce.....	16
<b>6. KOROZE HOŘČÍKU A JEHO SLITIN</b> .....	<b>18</b>
6.1 Vliv prostředí na korozi hořčíku .....	18
6.2 Koroze hořčíkových slitin Mg–Al–Zn.....	18
<b>7. HODNOCENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ</b> .....	<b>19</b>
7.1 Potenciodynamické zkoušky.....	19
7.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie .....	20
<b>8. VÝSLEDKY VÝZKUMU KOROZE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN</b> .....	<b>22</b>
<b>9. CÍL PRÁCE</b> .....	<b>25</b>
<b>10. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>26</b>
10.1 Přístroje a pomůcky .....	26
10.2 Chemikálie .....	26
10.3 Materiál.....	27
10.4 Příprava vzorků.....	27
10.5 Elektrochemické zkoušky .....	27
10.6 Zkoumání povrchu .....	27
<b>11. VÝSLEDKY</b> .....	<b>28</b>
11.1 Mikrostruktura .....	28
11.2 Potenciodynamické zkoušky.....	28
11.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie .....	31
11.3.1 Vzorky s broušeným povrchem .....	32

11.3.2	Vzorky s leštěným povrchem .....	36
11.3.3	Shrnutí výsledků EIS .....	39
<b>12.</b>	<b>DISKUZE</b> .....	<b>42</b>
12.1	Výsledky slitiny AZ31 .....	42
12.1.1	Potenciodynamické zkoušky .....	42
12.1.2	Elektrochemická impedanční spektroskopie .....	42
12.2	Srovnání vlivu materiálu.....	43
<b>13.</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>45</b>
<b>14.</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	<b>46</b>
<b>15.</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>50</b>

## 1. ÚVOD

Hořčíkové slitiny patří v dnešní době mezi perspektivní konstrukční materiály. Jejich mechanické vlastnosti jako je relativně vysoká pevnost a prostorová stálost v kombinaci s nízkou hustotou poskytují vhodný materiál pro konstrukční účely, u kterých je žádaná nízká hmotnost. Nevýhodami hořčíkových slitin jsou prudký pokles pevnosti při vyšších teplotách a velmi nízká korozní odolnost.

Kvůli své vysoké reaktivitě hořčík snadno reaguje se svým okolím, vznikající korozní produkty nemají dostatečné vlastnosti, aby ochránily jeho povrch, před další degradací. Proto se zkoumá vliv legujících prvků na korozní odolnost a je snaha optimalizovat složení slitiny, aby se vytvořily materiály kombinující dobré mechanické vlastnosti, vysokou korozní odolnost a nízkou hustotu. Další možností je tvorba ochranných povlaků, které ochrání slitinu před vlivem vnějšího prostředí.

Tyto materiály se poté uplatňují zejména v automobilovém a leteckém průmyslu. Díky nízké hustotě se snižuje celková hmotnost konstrukcí, což vede mimo jiné k nízké spotřebě paliva a nižším emisím. Další možností jsou biokompatibilní kostní náhrady. Hořčík jako biogenní prvek není pro tělo toxický a organismus ho dokáže snadno vstřebávat. Je ovšem nutné optimalizovat tyto protézy tak, aby nedegradovaly příliš rychle, což by mělo za následek vysoký vývoj vodíku a také by nedošlo k optimálnímu uzdravení kosti.

Tato práce se zabývá korozní odolností tvářené hořčíkové slitiny AZ31 bez ochranného povlaku. Cílem je získat elektrochemické charakteristiky základního materiálu a stanovit vliv povrchové úpravy a chemického složení. [1–3]

## 2. HOŘČÍK

Hořčík je stříbrolesklý měkký tažný a kujný kov, krystaluje v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání. Je to šestý nejrozšířenější prvek v přírodě, v zemské kůře je jeho obsah asi 2,76 % a v mořské vodě přibližně 0,13 %, což jsou prakticky neomezené zásoby pro jeho výrobu. V přírodě se díky své vysoké reaktivitě nachází pouze ve formě sloučenin s oxidačním stupněm II. V současnosti je hořčík konstrukčním prvkem s nejnižší hustotou, to je důvodem jeho využití například v leteckém nebo automobilovém průmyslu. Nevýhodou je jeho vysoká reaktivita, snadno se rozpouští i ve zředěných kyselinách nebo vroucí vodě za vývoje vodíku. Při zvýšené teplotě hořčík reaguje se všemi nekovy kromě uhlíku. V tabulce č. 1 jsou uvedeny základní vlastnosti hořčíku. [1, 2]

Tabulka 1: Fyzikální a mechanické vlastnosti hořčíku [4]

Atomová hmotnost	24,305 g · mol <sup>-1</sup>
Hustota (20 °C)	1 738 kg · m <sup>-3</sup>
Teplota tání (atmosférický tlak)	650 °C
Teplota varu (atmosférický tlak)	1107 °C
Standardní elektrodový potenciál	-2,37 V
Koeficient tepelné roztažnosti	26,1 · 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Tepelná vodivost	148–171 W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
Modul pružnosti v tahu	45 GPa
Mez pevnosti (litý stav)	85 GPa
Mez pevnosti (tepelně zpracovaný)	190 GPa
Tvrdost (Mohsova stupnice)	2,5



### 3. SLITINY HOŘČÍKU

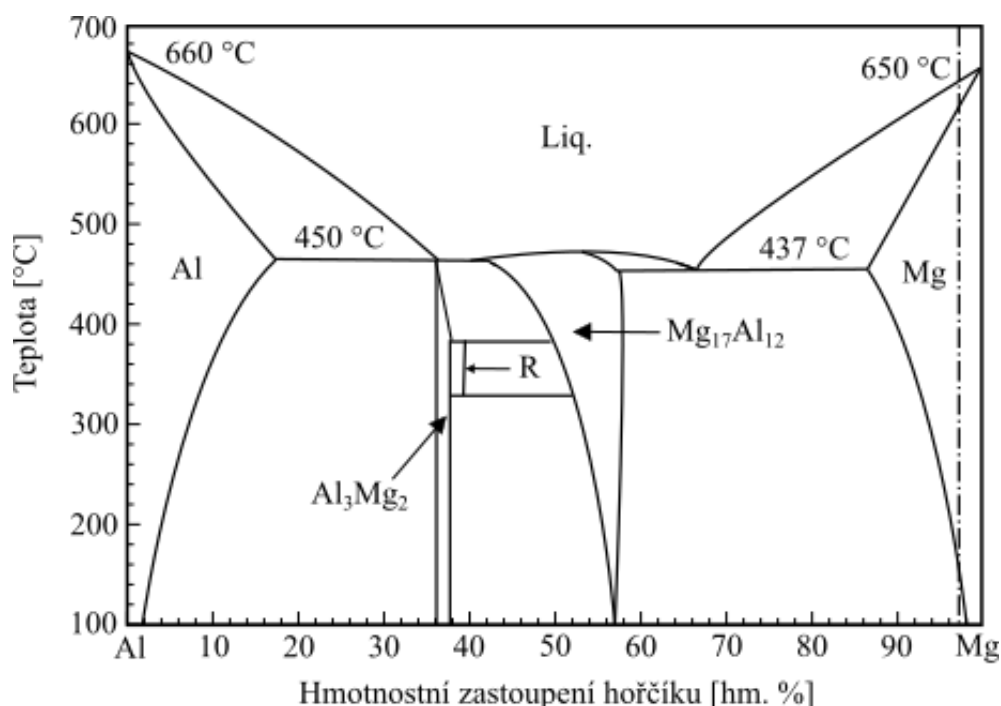
V praxi se čisté kovy téměř nevyužívají, využití nalézají pouze jejich slitiny. Výjimku tvoří například měď, která je dobrý elektrický vodič a používá se i ve formě čistého kovu v elektrotechnice. Slitiny se mohou skládat ze dvou a více prvků a tvořit tak slitiny podvojně (binární), potrojně (ternární) až komplexní, které obsahují více než čtyři prvky. Prvky tvořící slitiny mohou být pouze kovy nebo mohou být tvořeny kovem a nekovem, jako je tomu například u uhlíkových ocelí.

Důvodem pro tvoření hořčíkových slitin je zlepšení mechanických vlastností hořčíku, jako jsou pevnost, tvárnost a také zvýšení jeho korozní odolnosti. [4, 5]

#### 3.1 Legující prvky

Legující prvky upravují vlastnosti slitin na základě vlastností čistého prvku. Nejčastěji používané legující prvky ve slitinách s hořčíkem jsou hliník, zinek, mangan, křemík, vápník, zirkon a beryllium. [2, 5]

**Hliník:** Rozpustnost hliníku v hořčíku dosahuje 12,7 hm. % při teplotě 437 °C a s teplotou klesá na 3 hm. % při 93 °C. Přidavek hliníku zlepšuje pevnost, slévatelnost a odolnost proti korozi při laboratorní teplotě. Na druhou stranu snižuje tvárnost a lomovou houževnatost slitiny. Na obrázku č. 1 je uveden fázový diagram Mg-Al.



Obrázek 1: Fázový diagram Mg-Al s vyznačením složení slitiny AZ31 (čerchované) [7]

**Zinek:** Rozpustnost zinku je 6,2 hm. % při 341 °C a při 204 °C pouze 2,8 hm. %. Přítomnost zinku v hořčíkové slitině zlepšuje pevnost a tekutost taveniny. Obsah zinku větší než 2 hm. % může způsobit praskání a snížení tažnosti slitiny.

**Mangan:** Přidává se za účelem snížení negativních efektů, které jsou způsobeny přítomností nečistot ve formě železa. Jeho rozpustnost je pouhé 1 hm. % při 482 °C. [5]

### 3.2 Značení slitin

Pojmenování hořčíkových slitin se nejčastěji provádí podle normy American Society for Testing and Materials (ASTM) B951-11 [6] nebo evropské normy ČSN EN 1754 [7] pro značení hořčíku a jeho slitin. První část názvu slitiny (podle ASTM) označuje hlavní legující prvky a druhá část určuje obsah těchto prvků ve slitině v hmotnostních procentech zaokrouhlených na jednotky. Dále je možné specifikovat slitiny skládající se ze stejných hlavních legujících prvků přidáním dalšího písmena A až E, podle kterého je možné dohledat přesné složení slitiny. Nakonec je možné uvést za pomlčku písmeno následované číslicí, které charakterizují způsob zpracování. V tabulce č. 2 je uveden seznam legujících prvků a jejich značení a v tabulce č. 3 způsob zpracování slitin a jeho značení, které se uvádí za pomlčkou. [5]

Tabulka 2: Označení legujících prvků [6]

A	Hliník	F	Železo	N	Nikl	T	Cín
B	Bismut	H	Thorium	P	Olovo	W	Yttrium
C	Měď	K	Zirkon	Q	Stříbro	X	Slitiny ve vývoji
D	Kadmium	L	Lithium	R	Chrom	Y	Antimon
E	Vzácné zeminy	M	Mangan	S	Křemík	Z	Zinek

Tabulka 3: Označení způsobu zpracování slitin [4, 6]

Označení	Způsob zpracování
F	Bez tepelného zpracování
O	Žihání a rekrystalizace kovaných výrobků
H	Deformační zpevnění
T	Jiný způsob tepelného zpracování
W	Rozpouštěcí žihání
Specifikace deformačního zpevnění	
H1	Pouze deformační zpevnění
H2	Deformační zpevnění a částečné žihání
H3	Deformační zpevnění a stabilizace
Jiné způsoby tepelného zpracování	
T1	Ochlazení a přirozené stárnutí
T2	Žihání litých produktů
T3	Rozpouštěcí žihání a deformace za studena
T4	Rozpouštěcí žihání
T5	Ochlazení a umělé stárnutí
T6	Rozpouštěcí žihání a umělé stárnutí
T7	Rozpouštěcí žihání a stabilizace
T8	Rozpouštěcí žihání, deformace za studena a umělé stárnutí
T9	Rozpouštěcí žihání, umělé stárnutí a deformace za studena
T10	Ochlazení, umělé stárnutí a deformace za studena

### 3.3 Výroba slitin

Pro výrobu hořčkových slitin se používají metody lící a tvářecí. Nejčastěji se vyrobí polotovar pomocí některé z lících metod, který se dále zpracovává tvářením za účelem zlepšení jeho mechanických vlastností zjemněním mikrostruktury nebo orientací zrn slitiny. [5, 8, 9]

#### 3.3.1 Odlévací metody

Největším problémem při tavení slitin a jejich zpracování je velká reaktivita hořčíku s kyslíkem a vzdušnou vlhkostí, kdy dochází k oxidaci povrchu. Při styku s kyslíkem může dojít i ke vznícení taveniny. Proto musí být zařízení sestavena tak, aby se slitina nedostala do styku se vzduchem, nebo je použita ochranná atmosféra. [8, 9]

##### 3.3.1.1 Gravitační lití

Tato technologie se používá zejména pro kusovou a malosériovou výrobu. Jedná se o klasické odlévání do pískových nebo kovových forem, přičemž je nutné udržovat po celou dobu ochrannou atmosféru, aby nedocházelo k oxidaci hořčíku. Nejčastěji se provádí za atmosférického tlaku, ale je možná i evakuace formy ke zlepšení zabíhavosti taveniny. Používá se pro slitiny s obsahem hliníku maximálně 5 hm. %. Slitiny s větším obsahem hliníku mají tendence ke tvorbě mikrostáženin a ředin, což je podpořeno i působením pouze gravitační síly k vyplnění formy a nevyskytuje se zde další vnější síla, která by podpořila vyplnění formy např. použitím vnějšího tlaku. [5, 8]

##### 3.3.1.2 Tlakové lití

Jedná se o nejčastěji používaný způsob zpracování hořčkových slitin. Výhodou této technologie je velká tvarová přesnost výrobku a kvalitní povrch. Nevýhodou je možnost znečištění výrobku mazadly popřípadě reakcí s materiálem formy. Další nevýhodou tlakového lití jsou turbulence vznikající při transportu kovu do formy, které mohou způsobit oxidaci kovu.

Provádí se dva způsoby tlakového lití: se studenou nebo s teplou lící komorou. Rozdíl je v konstrukci zařízení, které v případě teplé lící komory obsahuje udržovací komoru, takže tavenina se neochlazuje do okamžiku kontaktu s formou, ale zařízení se studenou lící komorou umožňuje tvorbu větších odlitků. Tlakové lití se provádí nejčastěji u slitin AZ91, které mají díky vysokému obsahu hliníku dobrou zabíhavost. [5, 8]

##### 3.3.1.3 Squeeze casting

Je to technologie lití do kovových forem, která kombinuje výhody pomalého plnění formy a vysokého tlaku během tuhnutí odlitku. Existují dva způsoby provedení, přímý a nepřímý squeeze casting.

Technologie přímého squeeze castingu se provádí nalitím kovu do spodní části dvoudílné formy a následným uzavřením horní části, která vyvíjí konstantní tlak při tuhnutí. Po ztuhnutí se odlitek vytlačí z formy pomocí vyhazovačů.

Zařízení pro metodu nepřímého squeeze castingu se skládá z formy pro odlitek, pod kterou je umístěna výklopná komora. Kov se dávkuje do vychýlené výklopné komory, která se po nalití taveniny vrátí do pracovní polohy. Kov se malou rychlostí (nevznikají turbulence a s tím spojené komplikace) vytlačuje do formy. [8]

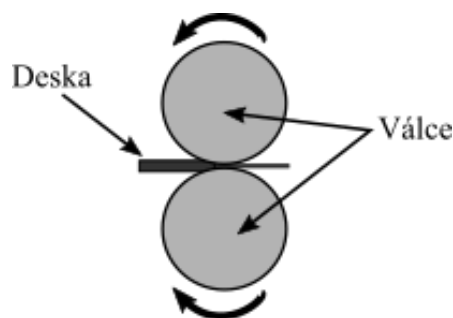
### 3.3.2 Tvářecí metody

Další způsob zpracování hořčíkových slitin jsou tvářecí metody jako válcování, kování nebo protlačování. Tvářeni se provádí za zvýšené teploty, aby se zvýšila plasticita materiálu. Tyto metody slouží ke zjemňování zrn materiálu a tím zvyšují jeho pevnost a zlepšují mechanické vlastnosti. Nevýhodou je riziko vzniku prasklin, při použití příliš nízké nebo naopak vysoké teploty. [3, 5, 10]

#### 3.3.2.1 Válcování

Válcování je hlavní technologický postup sloužící k výrobě plechů, které se dále zpracovávají zejména v automobilovém a leteckém průmyslu. Jako polotovary pro výrobu plechů se používají desky příslušné slitiny hořčíku vyrobené tlakovým nebo gravitačním litím.

Slitina je po odlití schlazena, aby tvořila pevnou desku, a následně se předehřívá na optimální teplotu, při které je možné ji válcovat (obr. 2). Pro slitinu AZ31 se používá teplota 250–450 °C. Předehřátá deska prochází mezi dvěma válci, jejichž vzdálenost je menší, než je výška kovové desky, takže dochází k plastické deformaci a zjemňování zrn materiálu. Při válcování dochází k rekrytalizaci a tedy ke ztrátám poruch vzniklých při odlévání.



Obrázek 2: Schéma válcování předehřáté hořčíkové slitiny [11]

Další variantou válcování je tzv. twin-roll-casting, při kterém se vynechá krok tuhnutí odlitku a tavenina se rovnou válcuje a při válcování tuhne, díky chlazeným válcům. Výhodou jsou nižší náklady na výrobu a ještě jemnější struktura, než je tomu při klasickém válcování. [10]

#### 3.3.2.2 Kování

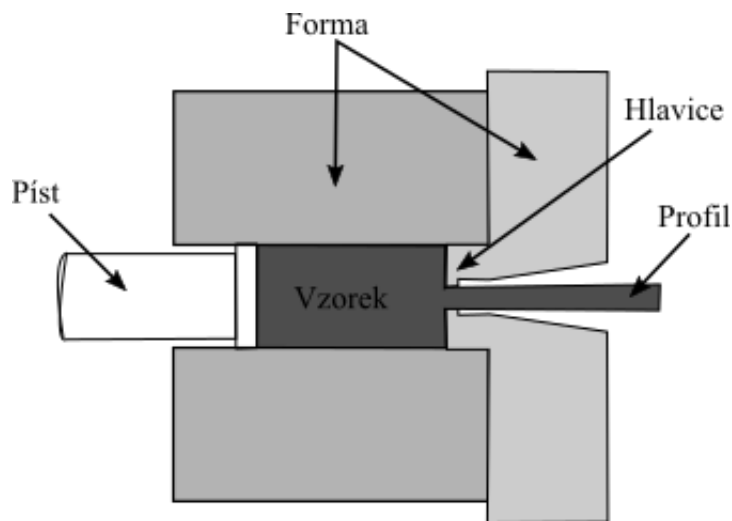
Ve srovnání s jinými metodami mají kované výrobky velmi dobré mechanické vlastnosti jako je vysoká dynamická pevnost. To je způsobeno jemnou krystalickou strukturou. Kované výrobky neobsahují téměř žádné póry ani mikrostaženiny.

Jako polotovary pro kování se používají extrudované profily, které jsou předehřáté na teplotu 290–420 °C (pro hořčíkové slitiny s hliníkem a zinkem). Při příliš nízké teplotě se snižuje tvárnost materiálu a při příliš vysoké teplotě by mohlo docházet k praskání a zvýšení hrubosti zrn. Tyto polotovary jsou poté kovány ve formě pomocí mechanického kladiva. Všechny části formy musí být temperovány, aby nedocházelo ke ztrátě tepla výrobku. [10]

#### 3.3.2.3 Protlačování

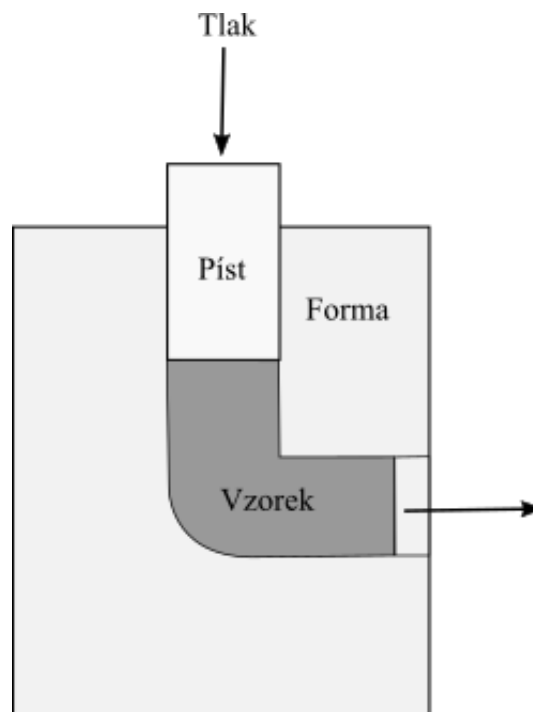
Nejčastěji používaný proces je přímé protlačování zobrazené na obrázku č. 3. Ingot je předehříván na teplotu 300–400 °C a protlačován skrze hlavici, která udává tvar vzniklého profilu. Metoda protlačování umožňuje velkou tvarovou změnu bez porušení celistvosti

materiálu. Vzniklý profil je dále upravován, než se použije jako konstrukční prvek. Jediné slitiny, které se používají ke zpracování pomocí protlačování, jsou AZ31, AZ61 a Mg2. [9]



Obrázek 3: Schéma tvářecí metody protlačování [10]

Speciální metodou protlačování je metoda bezkontrakčního protlačování (ECAP z anglického equal channel angular pressing, obr. č. 4). Materiál tvaru tyče nebo hranolu je přehříván na určitou teplotu (pro hořčikové slitiny je to 200–300 °C) a protlačován skrze formu, jejíž vstupní a výstupní kanál svírají úhel 90–120 °. Za účelem získání co nejjemnější struktury materiálu se provádí několikanásobné protlačování materiálu, výsledkem je ultra jemná struktura slitiny. [3, 11]



Obrázek 4: Schéma tvářecí metody bezkontrakčního protlačování [10]

## 4. AZ31

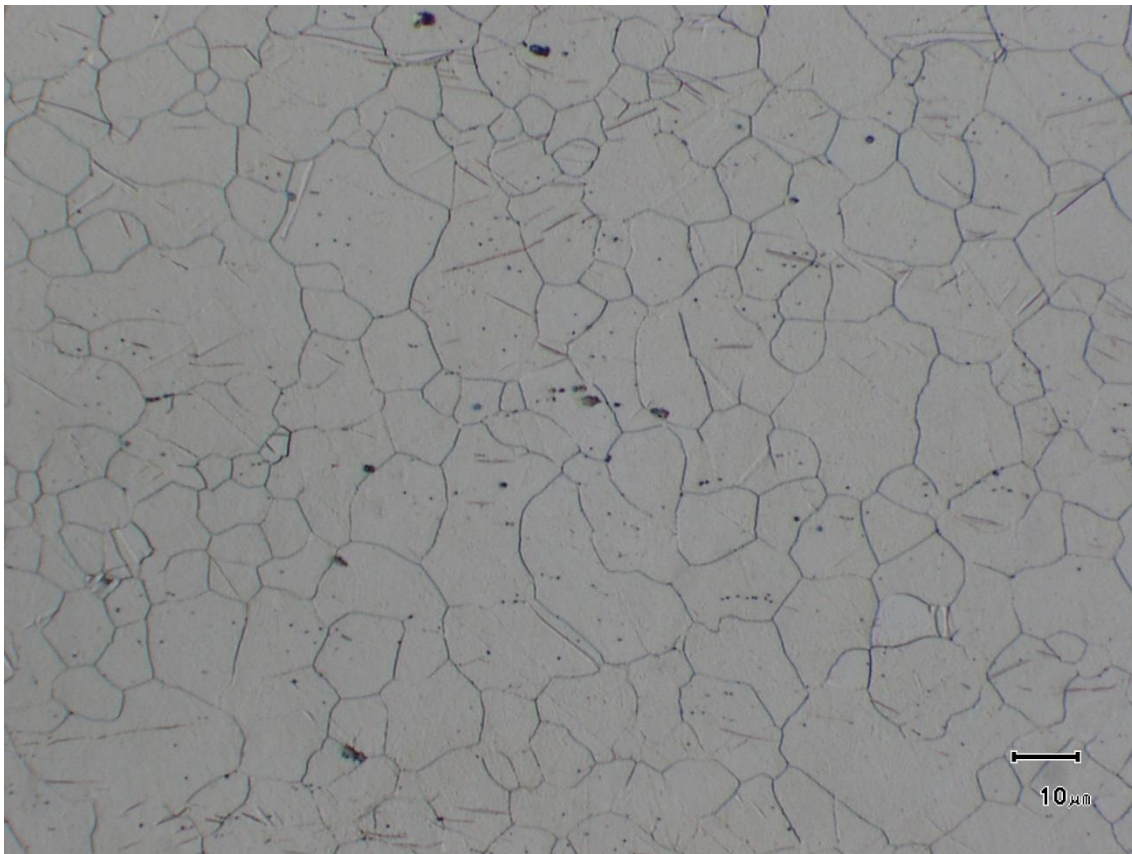
Tvářená hořčíková slitina AZ31, jejíž složení podle normy ASTM B90M [12] je uvedeno v tabulce č. 4:

Tabulka 4: Hmotnostní zastoupení prvků ve slitině AZ31 [13]

Prvek	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu
Obsah [hm. %]	Báze	2,5–3,5	0,7–1,3	0,2–1,0	< 0,1	< 0,005	< 0,005	< 0,05

Slitina se obvykle zpracovává válcováním za zvýšené teploty (více než 350 °C), aby nedocházelo k praskání. Může být zpracována i za studena, ale pouze s nízkou úrovní deformace, aby se těmto praskáním předešlo. Slitina se obvykle po válcování rekrystalizačně žihá. [9, 10]

Na velikost zrn mají vliv teplota zpracování slitiny i redukce tloušťky při válcování. Jemnější mikrostruktura zajišťuje materiálu lepší mechanické vlastnosti. Vliv jemnosti mikrostruktury na korozní odolnost slitiny nebyl zatím upřesněn, ale ve většině případů má jemnější mikrostruktura za následek horší korozní odolnost. Na obrázku č. 5 je znázorněna mikrostruktura válcované slitiny AZ31 [14, 15]:



Obrázek 5: Snímek mikrostruktury válcované slitiny AZ31, světelný mikroskop [13]

Bylo prokázáno, že vyšší obsah hliníku v hořčíkových slitinách zvyšuje korozní odolnost, ale ve slitině AZ31 je jeho obsah stále příliš malý, a proto je její korozní odolnost nízká v porovnání se slitinami s vyšším obsahem hliníku jako jsou AZ80 nebo AZ91. [16–18]

## 5. KOROZE

Podle evropské normy ČSN EN ISO 8044 [19] je koroze definována jako fyzikálně-chemická interakce mezi kovem a okolním prostředím vedoucí ke změně vlastností kovu a významné změně funkce kovu.

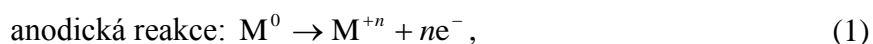
Koroze kovů probíhá samovolně, protože kov má snahu dosáhnout termodynamicky stabilnějšího stavu (tj. stav, ve kterém se nachází v přírodě). Energetický stav čistého kovu se nazývá metastabilní a k jeho dosažení bylo při výrobě vynaloženo značné množství energie, která se stala jeho součástí. Po vystavení kovu určitému prostředí dochází k samovolné oxidaci, jejíž rychlost je ovlivněna okolními podmínkami, jako je tlak, teplota, záření aj. V závislosti na vodivosti prostředí se rozděluje koroze na chemickou (v nevodivém prostředí) a elektrochemickou (ve vodivém prostředí). [20, 21]

### 5.1 Chemická koroze

Protože chemická koroze probíhá v elektricky nevodivém prostředí nebo na elektricky nevodivých materiálech, nedochází k elektrochemické reakci. Jako chemická koroze kovu se označuje oxidace kovů ve vysokých teplotách a koroze kovů v kapalinách, které nejsou elektricky vodivé. [20]

### 5.2 Elektrochemická koroze

Elektrochemická reakce zahrnuje chemickou reakci a výměnu elektronů mezi kovem a prostředím. Ponořením kovu do elektricky vodivého prostředí začne probíhat anodická reakce, při které přecházejí kationty kovu do roztoku a zároveň katodická reakce, při které dochází k redukci oxidačního činidla:



kde  $M^0$  značí kov s oxidačním číslem 0,  $M^{+n}$  kationty kovu,  $n$  je počet elektronů,  $e^-$  elektron a zkratky Ox a Red značí oxidovanou a redukovanou formu kovu. Kov se díky elektronům, které do roztoku nepřecházejí, polarizuje (nabíjí se záporně). Vodivým spojení anody a katody dochází k proudění elektronů ke katodě a zde elektrony způsobují redukci oxidačního činidla v roztoku, tak ztrácí kov záporný náboj a dochází k jeho depolarizaci. Počet odevzdaných a přijatých elektronů je stejný pro anodickou i katodickou reakci.

Katodická a anodická reakce probíhají na povrchu kovu, což je umožněno přítomností tzv. mikrokatod, které jsou tvořeny například intermetalickými fázemi hliníku a hořčíku. Ve skutečnosti totiž není povrch kovů zcela homogenní, proto se katodické a anodické reakce částečně lokalizují. [20, 21]

### 5.3 Termodynamika koroze

Při konstantní teplotě a tlaku má v korozním systému každá látka vlastní chemický potenciál, který je definován jako:

$$\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln a, \quad (3)$$

$\mu^0$  značí standardní chemický potenciál látky (při standardních podmínkách  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $a = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $p = 101,325 \text{ kPa}$ ),  $R$  je molární plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $a$  je aktivita látky.

Směr reakce:



je určován změnou Gibbsovy energie ( $\Delta G$ ). Platí, že změna Gibbsovy energie musí být menší než nula, aby uvedená reakce probíhala samovolně. Změna Gibbsovy energie je definována:

$$\Delta G = \mu_C + \mu_D - (\mu_A + \mu_B). \quad (5)$$

$\mu$  značí chemický potenciál reaktantů (A, B) a produktů (C, D).  $\Delta G$  udává tzv. užitečnou práci, kterou může soustava vykonat při vratném ději a konstantní teplotě a tlaku. [20, 21]

## 5.4 Kinetika koroze

Rychlost koroze je určována pomalejším ze dvou základních dějů podílejících se na korozních procesech. Jedná se o transportní děje (konvekce, difuze, migrace), které dopravují k povrchu kovu složky prostředí a odvádějí produkty koroze od povrchu. Druhým dějem jsou chemické reakce probíhající mezi kovem a prostředím. [20, 21]

### 5.4.1 Transportní děje

Difuze zajišťuje transport látky účastníci se reakce z objemu roztoku, její hnací silou je koncentrační gradient. Difuze probíhá v elektrolytu i bez vnějšího zásahu. U povrchu kovu vzniká difuzní vrstva, jejíž tloušťka závisí na podmínkách konvekce, ve které se ustálí koncentrační spád a tedy rychlost difuze je v této vrstvě konstantní. Difuze dosahuje nejvyšší rychlosti v případě, kdy klesne koncentrace elektroaktivní látky v roztoku vlivem elektrodové reakce na nulu. Dosáhne se tak limitního difuzního proudu. V důsledku anodického mezního difuzního proudu, který vzniká kvůli minimální koncentraci iontů rozpouštějícího se kovu, vzniká na povrchu kovu nebo v jeho blízkosti vrstva tuhé fáze, která zpomaluje korozní děje.

Mimo difuzní vrstvu dochází k transportu elektroaktivní látky pomocí konvekce, což je pohyb elektrolytu. Konvekce může být urychlena mícháním, tím se zmenšuje difuzní vrstva.

Vlivem průchodu proudu v roztoku dochází k migraci částic nesoucích elektrický náboj. Velikost migračního proudu je ovlivněna vodivostí elektrolytu (s větší vodivostí klesá velikost migračního proudu), přídavkem indierentního elektrolytu, který se neúčastní reakce, se může zvýšit vodivost elektrolytu a snížit tak vliv migrace. [20, 21]

### 5.4.2 Chemické reakce

Rychlost chemických reakcí ovlivňují zejména koncentrace reagujících látek, tlak, teplota nebo přítomnost katalyzátoru a inhibitorů. Aby reakce probíhala, musí docházet ke střetu reagujících látek. Když se  $x$ krát zvýší koncentrace jedné z reagujících látek, zvýší se  $x$ krát i velikost přírůstku produktu. Rychlost reakce  $v$  je charakterizována vztahem:

$$v = k \cdot c_x \cdot c_y \quad (6)$$

kde  $k$  značí rychlostní konstantu a  $c_x$ ,  $c_y$  koncentraci reaktantů.



Největší podíl na řízení rychlosti chemických reakcí má teplota. S rostoucí teplotou se zvyšuje rychlost pohybu reagujících látek, dochází tak k častějším střetům a obvykle se tak zvyšuje rychlost reakce. Vliv teploty charakterizuje Arrheniova rovnice pro rychlostní konstantu  $k$ :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}, \quad (7)$$

$A$  je frekvenční faktor,  $e$  Eulerovo číslo,  $E_A$  aktivační energie,  $R$  molární plynová konstanta a  $T$  je termodynamická teplota. [20, 21]

## 6. KOROZE HOŘČÍKU A JEHO SLITIN

Největší nevýhodou hořčíku a jeho slitin je nízká korozní odolnost v mnohých prostředích. Hořčík má nízkou hodnotu standardního potenciálu ( $-2,36\text{ V}$  [22]), proto dochází snadno k jeho oxidaci. Nečistoty v kovu přispívají k rychlejšímu průběhu koroze, protože tvoří tzv. mikrokatody, které korozi urychlují. [22]

### 6.1 Vliv prostředí na korozi hořčíku

V suché atmosféře vzniká na povrchu hořčíku vrstva oxidu hořečnatého, která se objevuje už při výrobě. Oxidová vrstva není příliš pevná a je porézní, proto neposkytuje příliš dobrou korozní ochranu. Při kontaktu s vodou dochází ke vzniku hydroxidu hořečnatého, který dále reaguje s oxidem uhličitým na uhličitán hořečnatý. Hydroxid a uhličitán hořečnatý zvyšují korozní odolnost. V atmosféře se však vyskytují i další znečišťující látky jako oxid siřičitý, oxidy dusíku a chloridy (zejména v přímořských oblastech), které zvyšují korozní poškození.

Ve vodných roztocích závisí korozní odolnost na jejich složení. V závislosti na korozních činitelích mohou vznikat korozní produkty jako chloridy, uhličitany, hydroxo-uhličitany, sírany a další. Přičemž chloridy, bromidy nebo sírany nepodporují vznik ochranných vrstev a zvyšuje se rychlost koroze. V roztocích těžkých kovů vznikají na povrchu kovu mikrokatody, které urychlují proces koroze. Málo rozpustný hydroxid hořečnatý způsobuje dobrou stabilitu hořčíku ve vodných a zředěných alkalických roztocích. S rostoucí teplotou a v kyselých roztocích se rychlost koroze zvyšuje. Kyselé prostředí v kombinaci s roztokem chloridových iontů způsobuje největší korozní poškození. [22–28]

### 6.2 Koroze hořčíkových slitin Mg–Al–Zn

Čistý hořčík má velmi nízkou korozní odolnost, proto se vyrábějí slitiny hořčíku s legurami, které zvyšují jejich korozní odolnost (hliník nebo zinek).

Hliník se využívá kvůli jeho pasivačním schopnostem. Na povrchu hořčíkových slitin obsahujících hliník vznikají sloučeniny jako oxid hořečnatý, oxid hlinitý, hydroxid hořečnatý, hydroxid hlinitý nebo oxid hořečnato-hlinitý. Vzniká tak více vrstev, které chrání povrch, před dalšími účinky prostředí.

Zinek také snižuje dopad koroze na slitinu, díky tvorbě oxidu zinečnatého, který se tvoří pomaleji než oxid hořečnatý, proto se vyskytuje ve vnitřních vrstvách ochranného povlaku, zatímco oxid hořečnatý se kvůli vyšší reaktivitě hořčíku vyskytuje zejména na povrchu ochranné vrstvy. Zásadní je obsah zinku ve slitině, při vyšších zastoupeních zinku sice vzniká silnější ochranná vrstva, ale ta je stále příliš volná a odpadává. Dále je nepříznivý vyšší výskyt fází  $\text{Mg}_x\text{Zn}_y$ , které fungují jako mikrokatody a zvyšují riziko koroze slitiny v jejich okolí. [25, 29]

## 7. HODNOCENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ

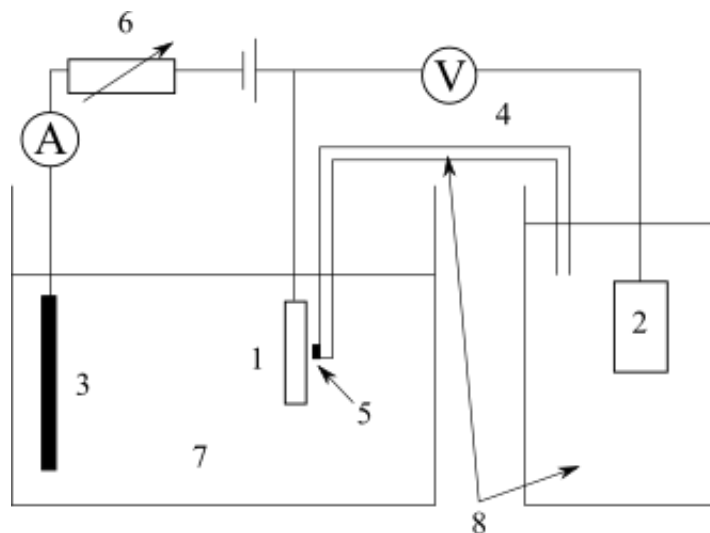
Pro hodnocení elektrochemických charakteristik se používají elektrochemické zkušební metody, které jsou založeny na elektrochemické teorii koroze. Na základě výsledků těchto zkoušek je možné vypočítat rychlost koroze a určit tak korozní odolnost testovaného materiálu v určitém prostředí. Nejčastěji používané elektrochemické metody jsou potenciodynamické (PD, měření závislosti proudové hustoty na potenciálu testovaného vzorku), potenciostatické (měření časové závislosti proudové hustoty při konstantním potenciálu vzorku) a galvanostatické (měření časové závislosti potenciálu při konstantní hodnotě proudové hustoty) zkoušky a elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS). [21, 30]

### 7.1 Potenciodynamické zkoušky

Při ponoření kovového vzorku do elektrolytu dojde k ustálení hodnoty potenciálu vůči referenční elektrodě. Tato hodnota odpovídá tzv. koroznímu potenciálu, při kterém vykazuje vzorek katodické i anodické proudy, které mají stejnou velikost a v tomto případě je vzorek v rovnováze s prostředím. Při polarizaci (vkládáním vnějšího napětí) v kladném nebo záporném směru dojde ke zvýšení anodického (katodického) proudu a vzorek se chová více jako anoda (katoda). Výsledný proud je součtem anodického a katodického proudu. Pokud pokračuje polarizace vzorku například v kladném směru, stane se katodická složka zanedbatelná vůči anodické.

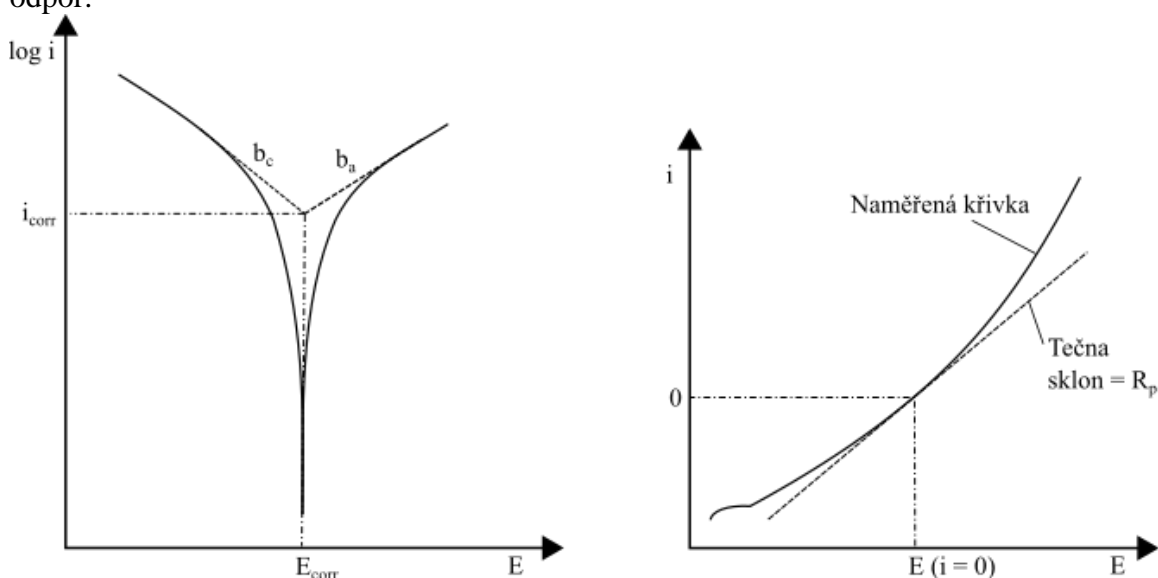
Potenciodynamické zkoušky jsou vhodné pro určení elektrochemických charakteristik vzorků s čistým vodivým povrchem a v elektricky vodivých elektrolytech. Měření nelze provést, pokud je vzorek pokryt nevodivým nátěrem nebo pokud se vzorek pokrývá vrstvou nevodivých korozních produktů.

Stanovení se provádí připojením vzorku do obvodu, který je znázorněn na obrázku 6.



Obrázek 6: Schéma zapojení měření potenciodynamických zkoušek (1 – vzorek, 2 – referenční elektroda, 3 – pomocná elektroda, 4 – solný můstek, 5 – polopropustná membrána, 6 – regulovatelný zdroj napětí, 7 – elektrolyt, 8 – roztok referenční elektrody) [21]

Při stanovování potenciodynamických charakteristik je na vzorek vkládán měnící se potenciál  $E$  a sleduje se závislost proudové hustoty na tomto potenciálu (při stanovení dochází k velkým změnám proudové hustoty  $i_{corr}$ , proto se vynáší v logaritmickém měřítku). Při určité hodnotě potenciálu dosáhne proudová hustota svého minima, které odpovídá koroznímu potenciálu  $E_{corr}$  a korozní proudové hustotě. Tyto hodnoty se mohou stanovit pomocí Tafelovy analýzy (obr. 7 vlevo). Pomocí Sternovy analýzy (obr. 7 vpravo) je možné stanovit polarizační odpor.



Obrázek 7: Grafy Tafelovy analýzy (vlevo) a Sternovy analýzy (vpravo) potenciodynamické křivky [21]

Po stanovení těchto korozních charakteristik se může vypočítat rychlost koroze vzorku podle Faradayova zákona:

$$v_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot M}{n \cdot F}, \quad (8)$$

kde  $v_{corr}$  značí rychlost koroze,  $i_{corr}$  proudovou hustotu,  $M$  molární hmotnost,  $n$  počet vyměňovaných elektronů,  $F$  Faradayovu konstantu. Proudová hustota se vypočte podle vztahu:

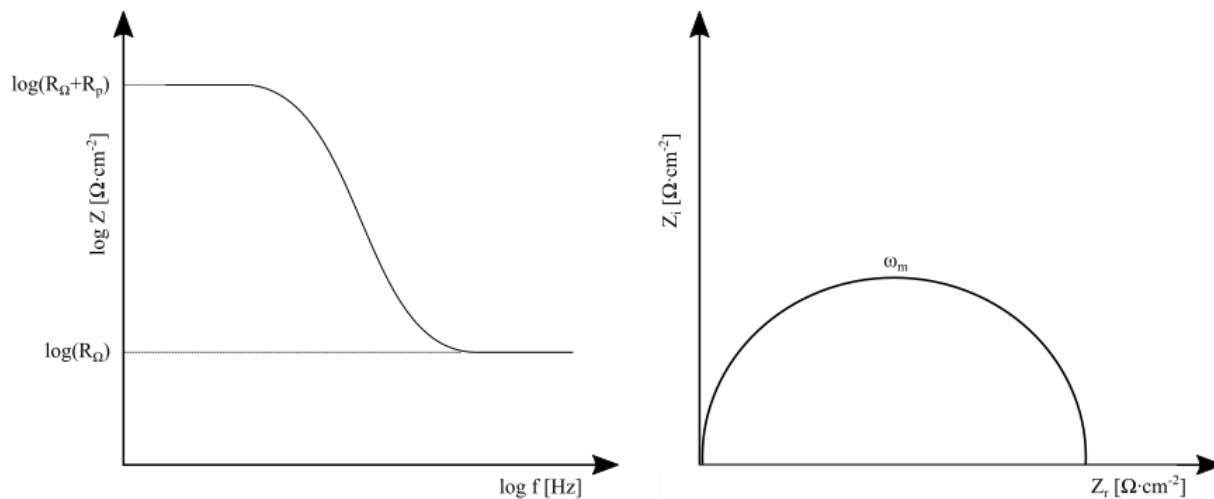
$$i_{corr} = \frac{1}{2,303 \cdot R_p} \cdot \frac{\beta_a \cdot |\beta_c|}{\beta_a + |\beta_c|}, \quad (9)$$

kde  $R_p$  značí polarizační odpor,  $\beta_a$  je směrnice anodové křivky a  $\beta_c$  je směrnice katodové křivky. [21, 30]

## 7.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Při měření elektrochemických vlastností vzorků pomocí EIS se do obvodu vkládá střídavé napětí. Díky tomu je možné měřit i vzorky s relativně nízkou vodivostí, která při potenciodynamických zkouškách zkresluje měření.

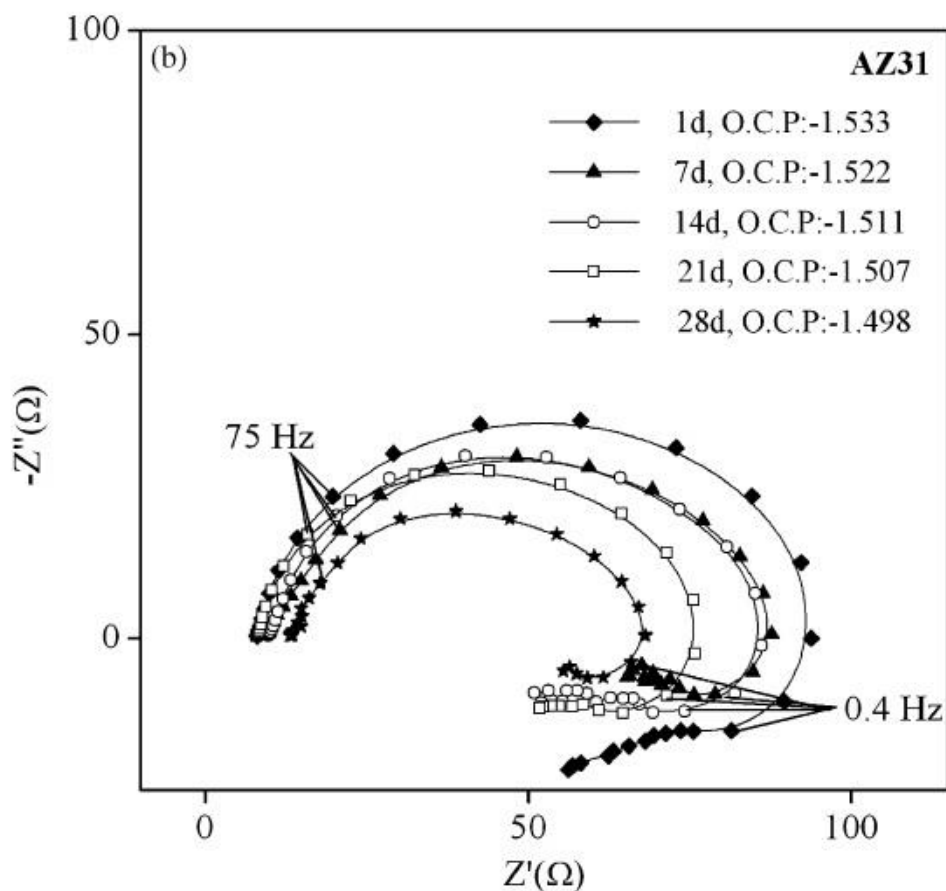
Při EIS se měří impedance v závislosti na frekvenci, která nabývá hodnot od stovek kHz po jednotky mHz. Výsledkem měření jsou komplexní čísla impedance odpovídající určité hodnotě frekvence. Naměřená data se vynášejí do tzv. logaritmické frekvenční charakteristiky (obr. 8 vlevo) nebo do Nyquistova diagramu (obr. 8 vpravo), který znázorňuje závislost imaginární složky impedance na reálné složce. Průměr půlkružnice Nyquistova diagramu odpovídá polarizačnímu odporu vzorku, který charakterizuje jeho korozní odolnost. [21, 30]



Obrázek 8: Grafy logaritmicke frekvenční charakteristiky jednoduchého korozního systému (vlevo) a Nyquistův diagram pro stejný obvod (vpravo) [21]

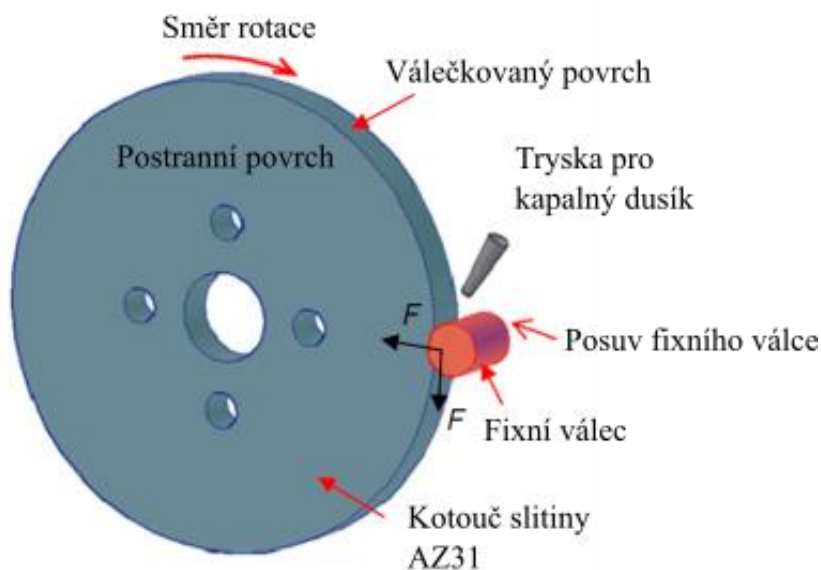
## 8. VÝSLEDKY VÝZKUMU KOROZE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN

Studie [31] autorů Pardo a kolektiv zabývající se vlivem hmotnostního zastoupení hliníku v hořčíkové slitině, popisuje chování hořčíkových slitin v 3,5 hm. % roztoku chloridu sodného. Bylo zjištěno, že s vyšším obsahem hliníku ve slitině (AZ80 a AZ91D) stoupala korozní odolnost slitiny i při delších expozičních časech (28 dní), naproti tomu slitina s nižším obsahem hliníku (AZ31) vykazovala nižší korozní odolnost, která se po 7 dnech expozice stále zhoršovala, jak je vidět na obrázku 9. Autoři to vysvětlují vznikem oxidů hliníku, jejichž zastoupení bylo vyšší, protože docházelo k rozpouštění hořčíku a povrch se začal obohacovat o hliník. Vzniká tak kompaktnější vrstva oxidu hlinitého, která více chránila slitiny AZ80 a AZ91D proti koroznímu napadení. Tyto výsledky souhlasí i s výsledky dřívější studie [16] stejného autora.



Obrázek 9: Nyquistův diagram slitiny AZ31, expozice 28 dní [16]

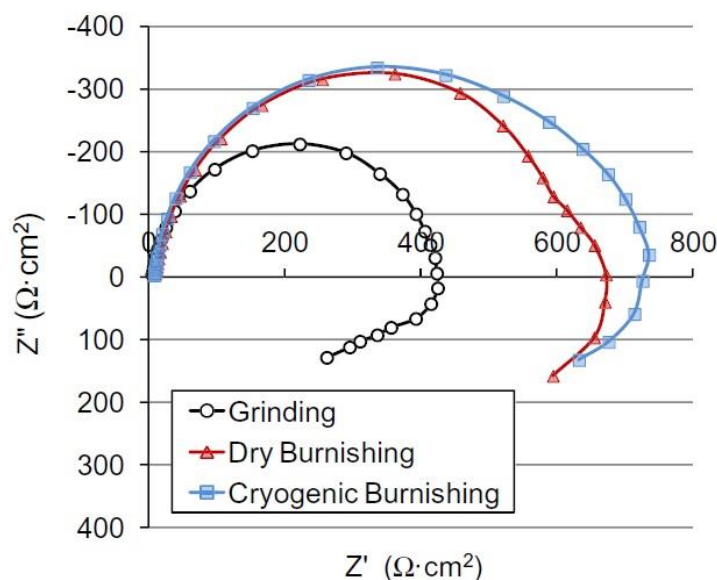
Song a kolektiv se ve svém článku [18] zabývali vlivem povrchové úpravy na korozní odolnost válcované slitiny AZ31B v roztoku 5 hm. % chloridu sodného. Zajímali se zejména o metodu tzv. válečkování, kdy dochází k plastické deformaci povrchu materiálu a zároveň k jeho leštění. Válečkování je metoda používaná ke zjemnění mikrostruktury povrchu materiálu a ke zvýšení jeho tvrdosti. Na obrázku 10 je uvedeno uspořádání této metody.



Obrázek 10: Schéma uspořádání metody válečkování [18]

Byly použity metody suchého válečkování a válečkování chlazené kapalným dusíkem. Pro srovnání byla testována slitina s broušeným povrchem. Při válečkování dochází k výraznému zjemnění mikrostruktury, které má za následek zvýšenou korozní odolnost.

Oba válečkované vzorky dosáhly lepší korozní odolnosti, než broušený vzorek. To je vysvětleno vznikem velmi jemné mikrostruktury, přičemž nečistoty se rozpustily do hranic zrn. Obsah anodických a katodických oblastí se zvýšil natolik, že docházelo k rovnoměrnému působení koroze. Vznikla tak kompaktnější ochranná vrstva korozních produktů. Výsledky po 70 h expozice jsou znázorněny na obrázku 11.



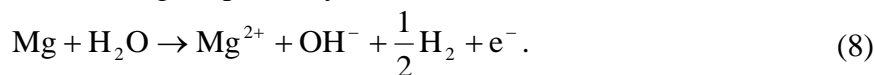
Obrázek 11: Nyquistův diagram slitiny AZ31 broušené (grinding), válečkované za sucha (dry burnishing), válečkované s chlazením kapalným dusíkem (cryogenic burnishing) [18]

Biodegradabilní chování slitiny AZ31 sledoval Song a kolektiv v článku [32] za použití Hankova roztoku simulujícího tělní tekutiny. Doba expozice byla 72 h. Po 1 h expozice docházelo, dle EIS, k tvorbě povlaku na povrchu slitiny, který ovšem nechránil celou

exponovanou plochu, proto dále docházelo k reakci slitiny s korozním prostředím. Níže je uveden mechanismus tvorby korozních produktů. V anodické oblasti probíhala reakce:



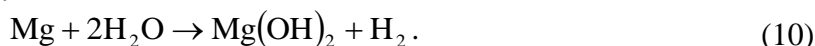
Vznikající  $\text{Mg}^+$  má pravděpodobně za následek vznik indukčního oblouku po 1 h expozice. Tento kationt se snadno oxidoval na  $\text{Mg}^{2+}$ , spolu s vývinem vodíku. Celková anodická reakce:



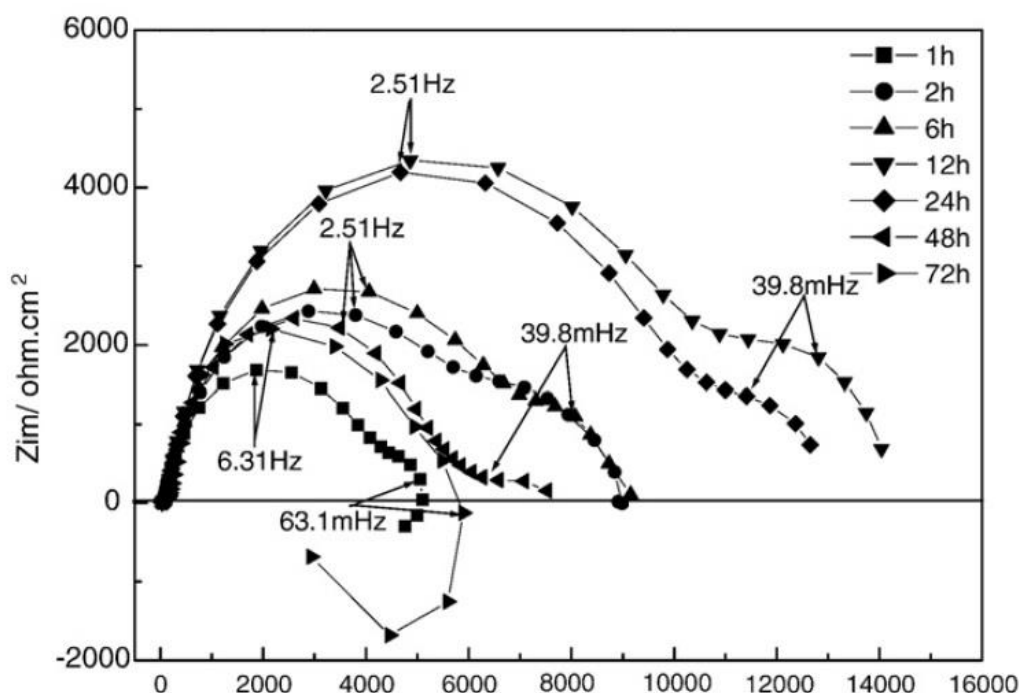
Na katodě dochází ke vzniku hydroxidových iontů dle reakce:



Celková reakce probíhá jako:



Tvořila se stále odolnější vrstva korozních produktů, která chránila slitinu, což je patrné i z Nyquistových diagramů na obrázku 12. Polarizační odpor dosáhl maxima při 12 h expozice, poté došlo k mírnému poklesu, způsobeném porušením ochranné vrstvy a po 72 h expozice došlo k úplnému prasknutí a odplavení ochranné vrstvy, proto nastal značný pokles polarizačního odporu a také začalo docházet k pittingu. K zeslabení ochranné vrstvy docházelo také v důsledku působení korozních medií, jako jsou chloridové ionty. Narušení ochranné vrstvy chloridy probíhalo podle reakce:



Obrázek 12: Nyquistův diagram slitiny AZ31 exponované v Hankovu roztoku [32]



## 9. CÍL PRÁCE

Cílem bakalářské práce je charakterizace korozních vlastností tvářené hořčíkové slitiny AZ31 v prostředí  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku chloridu sodného. Jednotlivé části problematiky jsou zpracovány v těchto okruzích:

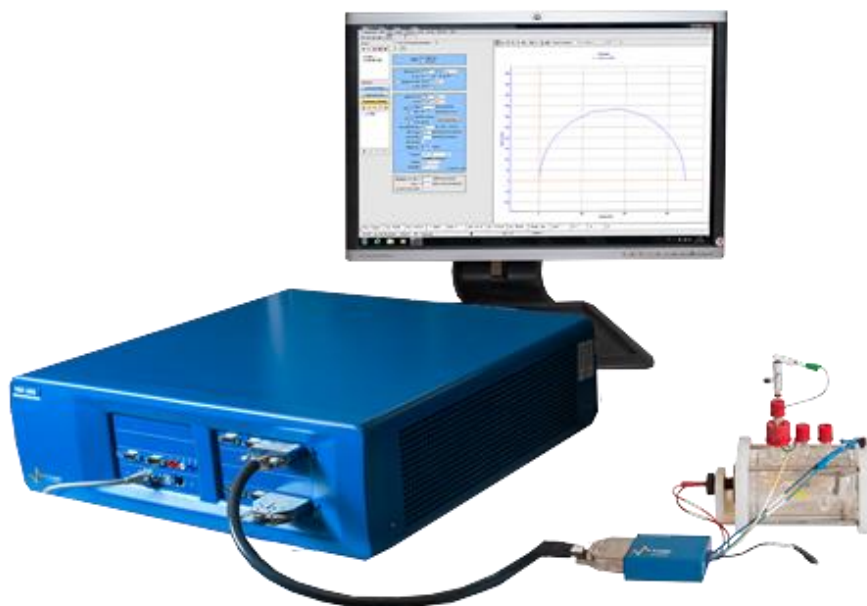
- literární rešerše současné problematiky koroze hořčíkové slitiny AZ31,
- příprava vzorků pro metalografické hodnocení a měření elektrochemických charakteristik,
- stanovení elektrochemických charakteristik tvářené hořčíkové slitiny AZ31,
- vyhodnocení naměřených dat,
- diskuze vlivu struktury a úpravy povrchu hořčíkové slitiny AZ31 na její korozní odolnost.

## 10. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 10.1 Přístroje a pomůcky

Použité laboratorní přístroje a pomůcky:

- laboratorní sklo,
- metalografická pila Discotom-6 (Struers),
- rozbrušovací kotouč Struers 10S25,
- metalografická bruska Tegamin-25 (Struers),
- brusné SiC papíry zrnitosti 600, 1 200 a 4 000,
- lešticí kotouč,
- diamantová pasta 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  a 0,25  $\mu\text{m}$ ,
- lis na vzorky CitoPress-10 (Struers),
- stereomikroskop ZEISS STEMI 2 000C,
- světelný mikroskop Axio Observer Z1M (ZEISS),
- potenciostat/galvanostat Bio-Logic VSP-300 (obr. 13).



Obrázek 13: Potenciostat/galvanostat Bio-Logic VSP-300 [33]

### 10.2 Chemikálie

Pro provedení požadovaných zkoušek a k úpravě vzorků před měřením byly použity chemikálie:

- destilovaná voda (FCH VUT v Brně),
- etanol (FCH VUT v Brně),
- isopropanol (Nanobala),
- chlorid sodný (Lachner),
- kyselina octová (Lachner),
- kyselina pikrová (Lachner),
- pryskyřice Clarofast (Struers).

### 10.3 Materiál

Na experiment byl použit vzorek tvářené hořčíkové slitiny AZ31 o prvkovém složení uvedeném v tabulce č. 4 (kap. 4). Slitina byla tvářená válcováním.

### 10.4 Příprava vzorků

Z plechu byly nařezány vzorky o rozměrech 20×20×2 mm na metalografické pile Discotom-6 pro automatické a manuální řezání metodou abrazivního rozbrušování pomocí kotouče Struers 10S25. Při řezání byly vzorky chlazeny vodou.

Byly připraveny dvě sady vzorků. První sada byla broušena brusným SiC papírem nejprve se zrnitostí 600, poté 1 200 zrn·cm<sup>-2</sup> po dobu jedné minuty. Při prvním broušení byla použita jako smáčedlo destilovaná voda a při druhém broušení isopropanol. Druhá sada vzorků byla broušena kotouči se zrnitostí 600, 1 200 a 4 000 zrn·cm<sup>-2</sup> a následně leštěna lešticím kotoučem s diamantovou pastou o zrnitosti 3 μm, 1 μm a 0,25 μm. Při prvním a druhém broušení byla použita destilovaná voda jako smáčedlo, poté se již používal jako smáčedlo isopropanol i při leštění.

Broušení i leštění bylo provedeno na metalografické brusce Tegamin-25. Mezi jednotlivými kroky byly vzorky opláchnuty isopropanolem a důkladně vysušeny.

Dále byl připraven vzorek pro sledování mikrostruktury. Vzorek slitiny AZ31 byl nejprve zalisován pomocí přístroje CitoPress-10 do pryskyřice Clarofast při teplotě 180 °C, tlaku 350 bar po dobu 4,5 min a chlazen po dobu 6,5 min. Zkoumání povrchu slitiny bylo provedeno pomocí světelné mikroskopie přístrojem Axio Observer Z1M (ZEISS) po naleptání leštěného vzorku. Leptání se provádělo po dobu 10 s v roztoku o složení:

- 2,5 ml kyselina octová,
- 2,1 g kyselina pikrová,
- 5,0 ml destilovaná voda,
- 35 ml etanol.

### 10.5 Elektrochemické zkoušky

Zkoušky byly provedeny v 0,1 mol·dm<sup>-3</sup> roztoku chloridu sodného, při atmosférickém tlaku a laboratorní teplotě. K měření byla použita měrná cela (obr. 13, kap. 10.1) s tříelektrodovým zapojením. Jako referenční elektroda byla použita nasycená kalomelová elektroda, jako pomocná elektroda byla použita platinová síťka a jako pracovní elektrody sloužily připravené vzorky.

Ke krátkodobým měřením byla použita metoda LP (lineární polarizace), kdy měření proběhlo po 5 min expozice vzorku koroznímu prostředí. Pro dlouhodobé měření byla použita metoda EIS. Měření EIS probíhalo po 5 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h a 168 h expozice v roztoku 0,1 mol·dm<sup>-3</sup> chloridu sodného. Byly měřeny broušené i leštěné povrchy vzorků AZ31.

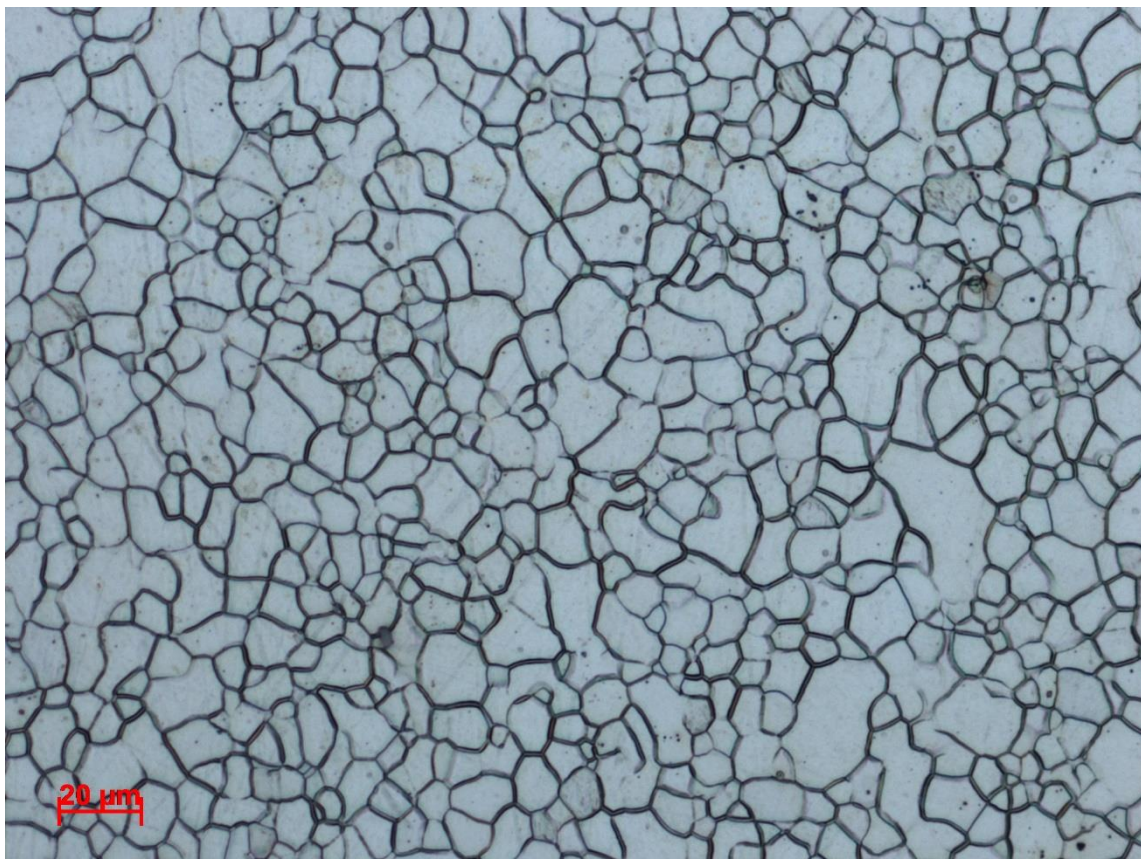
### 10.6 Zkoumání povrchu

Po ukončení elektrochemických zkoušek byly všechny vzorky podrobeny snímkování pomocí stereomikroskopu za účelem získání snímků korozního napadení vzniklého v důsledku provedených experimentů. Bylo použito 10,4násobné zvětšení pro získání snímků.

## 11. VÝSLEDKY

### 11.1 Mikrostruktura

Na obrázku 14 je uvedena mikrostruktura plochy použitého materiálu slitiny AZ31 při 500násobném zvětšení. Slitina AZ31 obsahuje malé množství legujících prvků, proto se v její struktuře vyskytuje jen malé množství intermetalických fází. Struktura slitiny se skládá zejména z tuhého roztoku  $\alpha$ -Mg.

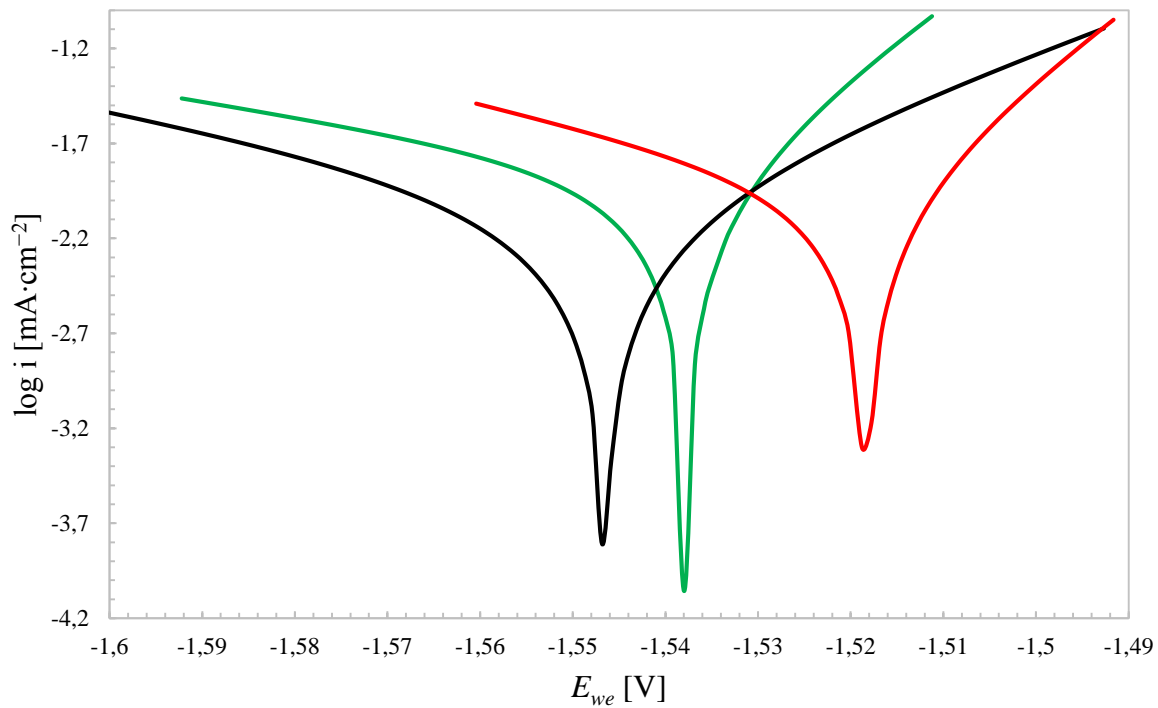


Obrázek 14: Snímek plochy mikrostruktury slitiny AZ31, 500násobné zvětšení, světelný mikroskop

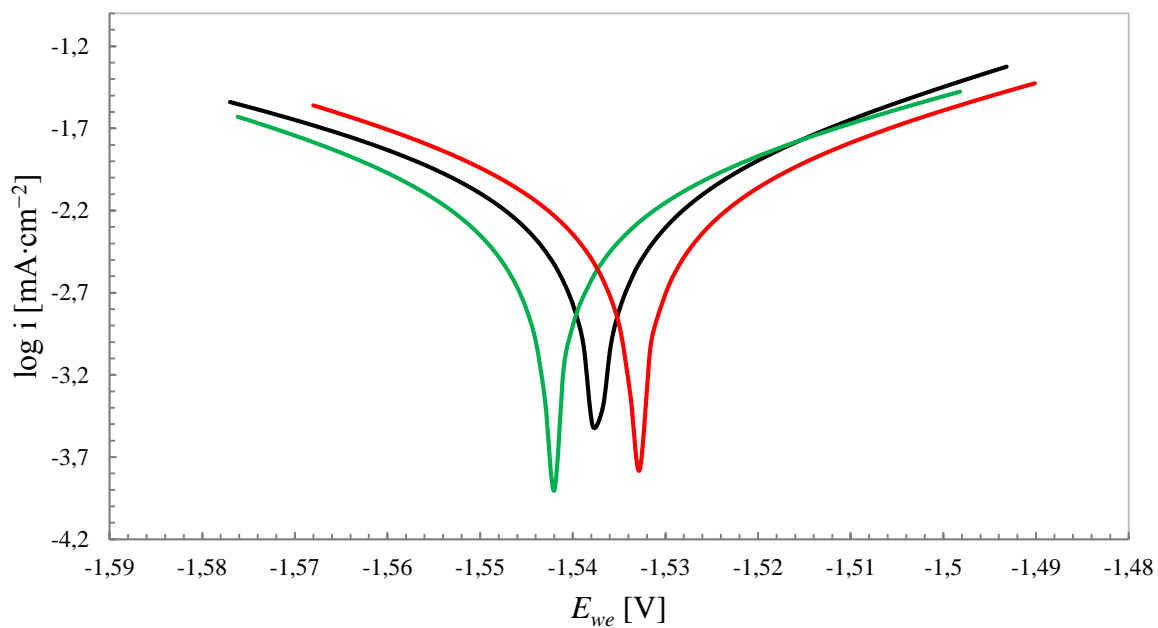
### 11.2 Potenciodynamické zkoušky

Vyhodnocení potenciodynamických zkoušek bylo provedeno metodou lineární polarizace (LP) pomocí programu EC-Lab® V10.21 pomocí Tafelovy analýzy. Měření proběhlo v rozsahu  $-0,075$  V až  $+0,200$  V od potenciálu nezatíženého obvodu ( $E_{OCP}$ ). Doba ustálení potenciálu po kontaktu vzorku a elektrolytu byla 5 min.

Byly porovnány polarizační křivky slitiny AZ31 po dvou různých povrchových úpravách. Na obrázku 15 jsou polarizační křivky vzorků broušené slitiny ( $1\ 200$  zrn $\cdot$ cm $^{-2}$ ) a na obrázku 16 jsou polarizační křivky vzorků leštěné slitiny (diamantová pasta  $0,25\ \mu\text{m}$ ). Dále je uvedena tabulka 5 s průměrnými naměřenými hodnotami korozního potenciálu ( $E_{corr}$ ), korozní proudové hustoty ( $i_{corr}$ ), směrnice katodové ( $\beta_c$ ) a anodové ( $\beta_a$ ) oblasti polarizační křivky, polarizační odpor vzorku ( $R_p$ ) a korozní rychlost ( $v_{corr}$ ) vypočtené pomocí vztahů 8 a 9 uvedených v kapitole 7.1. Průměrné hodnoty potenciodynamických charakteristik jsou uvedeny s chybou  $2\sigma$ .



Obrázek 15: Graf polarizačních křivek vzorků broušené slitiny AZ31

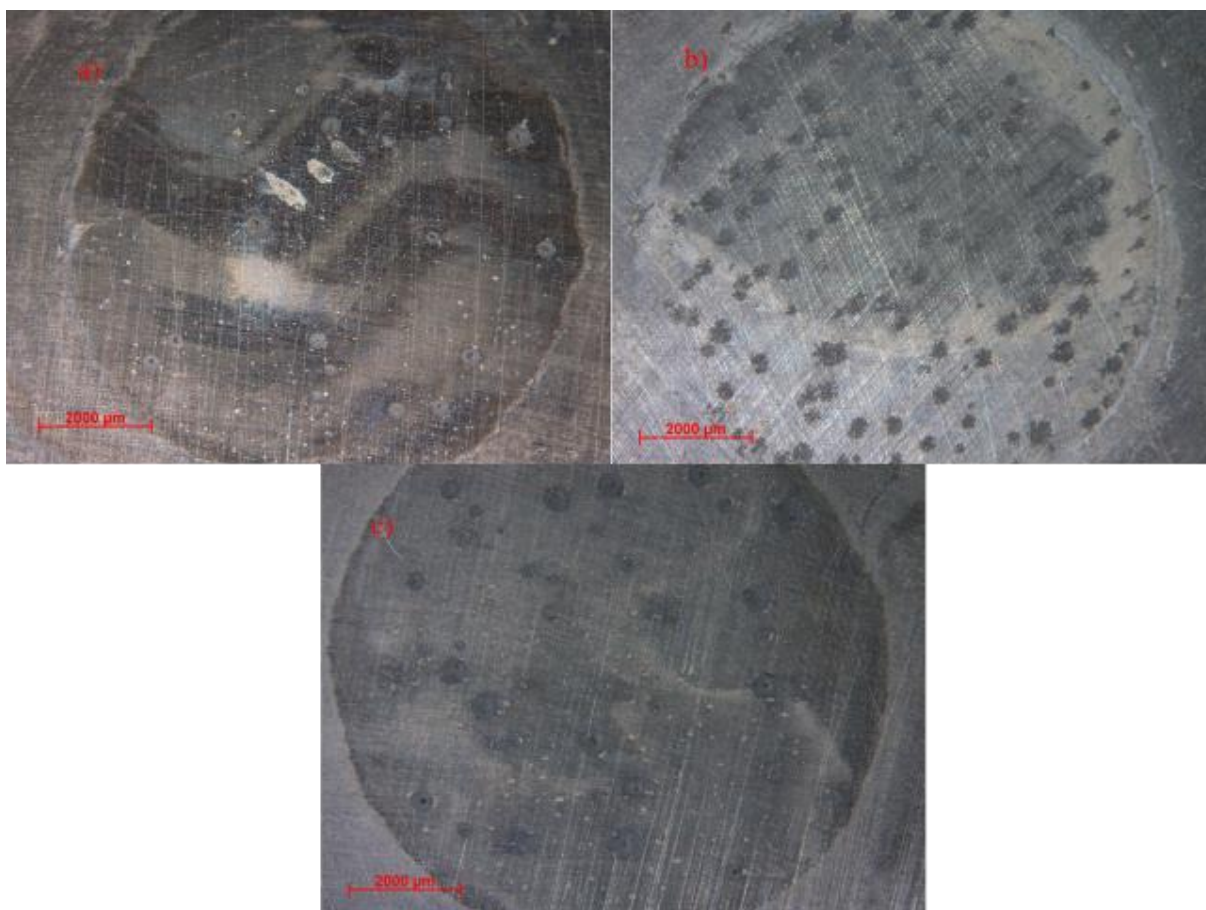


Obrázek 16: Graf polarizačních křivek vzorků leštěné slitiny AZ31

Tabulka 5: Výsledky potenciodynamických zkoušek

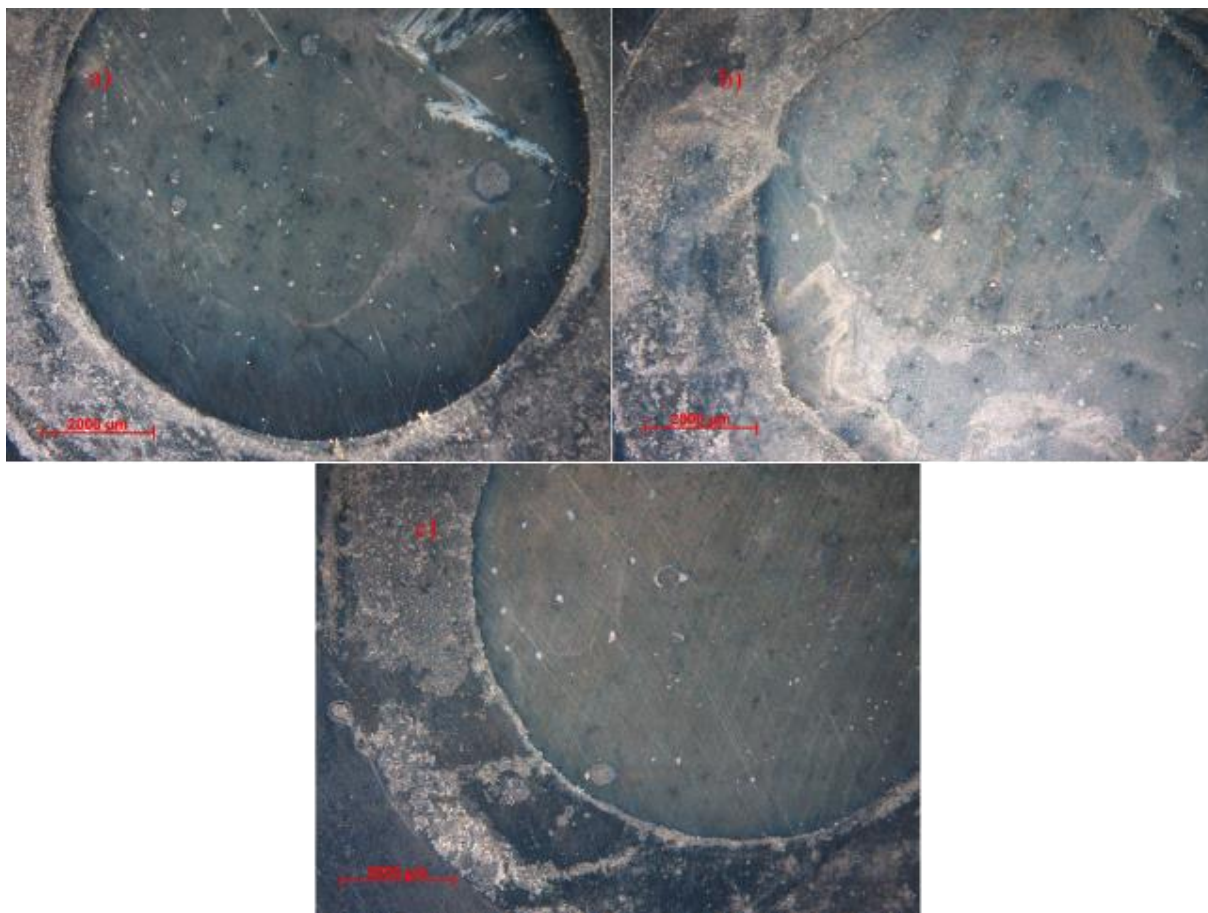
Úprava	$E_{corr}$ [mV]	$I_{corr}$ [ $\mu$ A]	$\beta_c$ [mV]	$\beta_a$ [mV]	$R_p$ [ $\Omega$ ]	$v_{corr}$ [mm·rok <sup>-1</sup> ]
Broušená	-1 530 $\pm$ 20	11 $\pm$ 2	100 $\pm$ 20	40 $\pm$ 20	1 100 $\pm$ 500	90 $\pm$ 20
Leštěná	-1 538 $\pm$ 5	9,6 $\pm$ 0,6	74 $\pm$ 4	69 $\pm$ 6	1 600 $\pm$ 200	76 $\pm$ 5

Na obrázku 17 jsou uvedeny snímky vzorků broušené slitiny AZ31 po ukončení PD. Na všech vzorcích jsou patrné stopy korozního napadení.



Obrázek 17: Broušené vzorky AZ31 po ukončení PD, zvětšení 10,4 $\times$  a) vz. 1, b) vz. 2, c) vz. 3

Obrázek 18 znázorňuje leštěné vzorky AZ31 po ukončení PD. Opět je možné pozorovat stopy korozního napadení stejně jako u broušených vzorků.

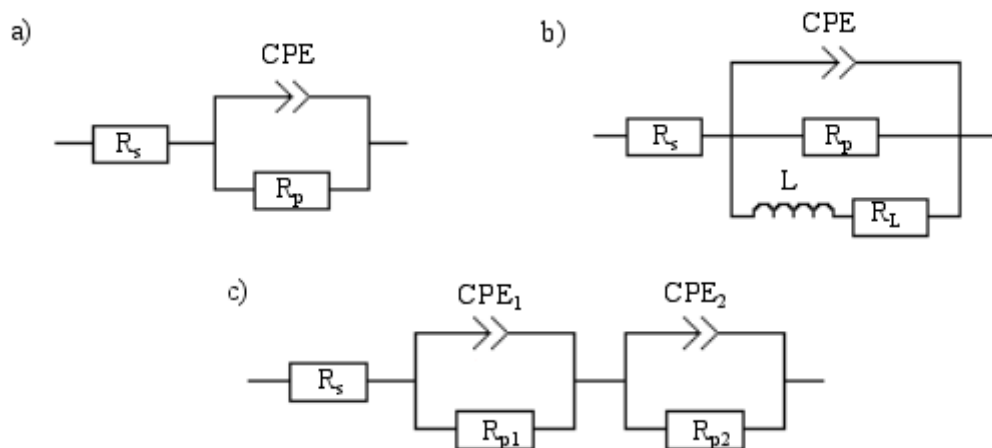


Obrázek 18: Leštěné vzorky AZ31 po ukončení PD, zvětšení  $10,4\times$  a) vz. 1, b) vz. 2, c) vz. 3

### 11.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Měření proběhlo v potenciostatickém režimu EIS ve frekvenčním rozsahu 100 kHz až 10 mHz. Doba pro ustálení byla 5 min od kontaktu vzorku s elektrolytem. Data byla znázorněna pomocí Nyquistova diagramu a vyhodnocena pomocí programu EC-Lab® V10.21.

Pro metodu EIS byly použity vzorky hořčíkové slitiny AZ31 s broušeným a leštěným povrchem. Vyhodnoceny byly veličiny polarizační odpor  $R_p$ , který je veličinou charakterizující míru korozní odolnosti,  $R_s$  elektrický odpor roztoku elektrolytu,  $CPE$  (constant phase element) kapacitní prvek charakterizující kapacitu elektrické dvojvrstvy a frakční koeficient  $n$ . Tyto veličiny byly vyhodnoceny z naměřených dat pomocí programu EC-Lab® V10.21 aplikací vhodného ekvivalentního obvodu. Pro vyhodnocení dat byly použity tři typy ekvivalentních obvodů. Na obrázku 19 a) je znázorněn jednoduchý obvod popisující proces na rozhraní elektrolyt-vzorek. Dále byl použit indukční obvod (obr. 19 b)) a obvod se dvěma kapacitními oblouky (obr. 19 c)), z nichž první ( $R_{p1}$ ) je tvořen rozhraním elektrolyt-vrstva korozních produktů a druhý ( $R_{p2}$ ) je rozhraní elektrolyt-vzorek.

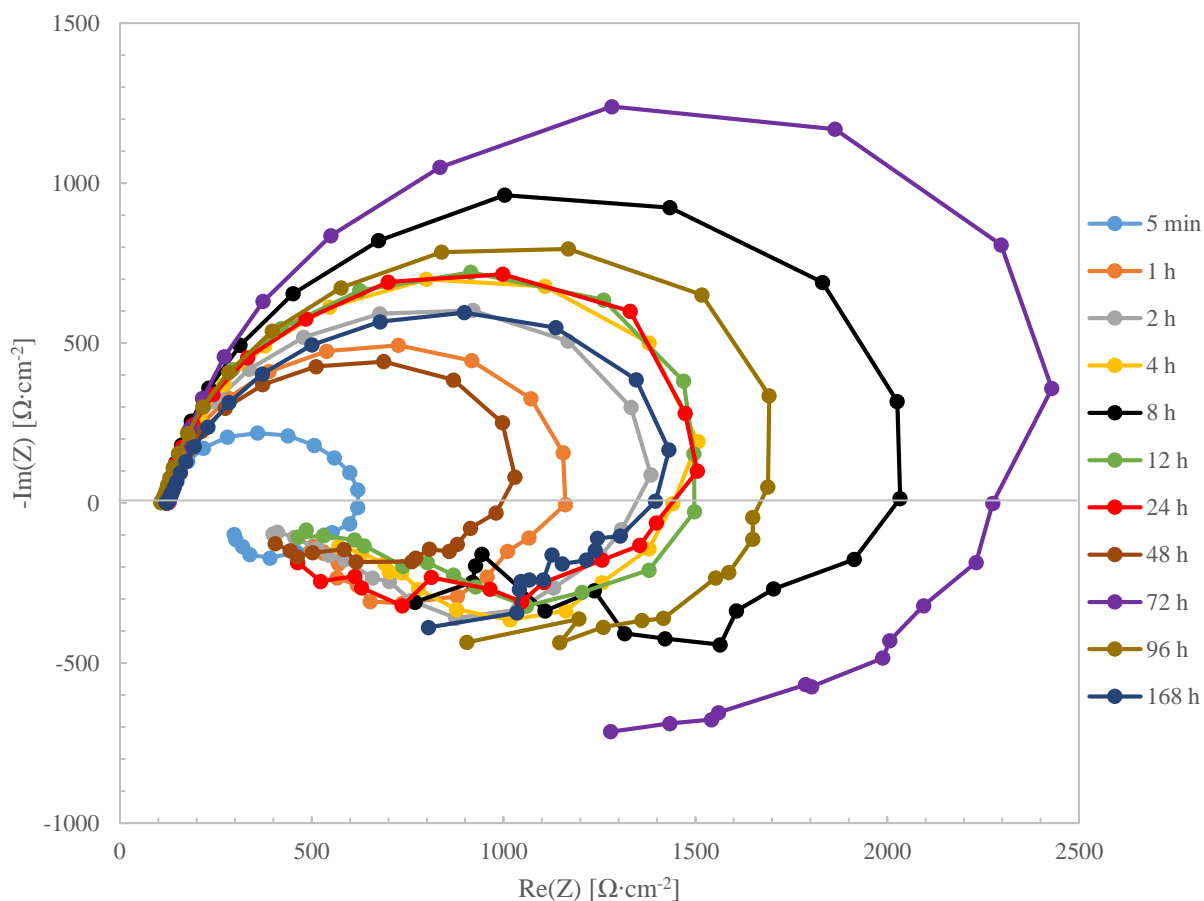


Obrázek 19: Schémata použitých ekvivalentních obvodů na vyhodnocení Nyquistových diagramů

### 11.3.1 Vzorky s broušeným povrchem

Ze získaných hodnot vzorku č. 1 (obr. 20, tab. 6) je patrné, že v intervalu 5 min až 8 h se zvyšoval  $R_p$ , což lze vysvětlit růstem ochranné vrstvy tvořené korozními produkty. Po 12 h nastává pokles  $R_p$ , z toho můžeme usoudit, že došlo k porušení ochranné vrstvy, jejímu popraskání nebo odloupenutí. Po 72 h hodnota  $R_p$  vzrostla, to souvisí s nárůstem ochranné vrstvy. Následně došlo k poklesu a poté se již hodnota  $R_p$  výrazně nemění. Na vzorku byla od začátku zaznamenána přítomnost indukčního oblouku v Nyquistově diagramu.



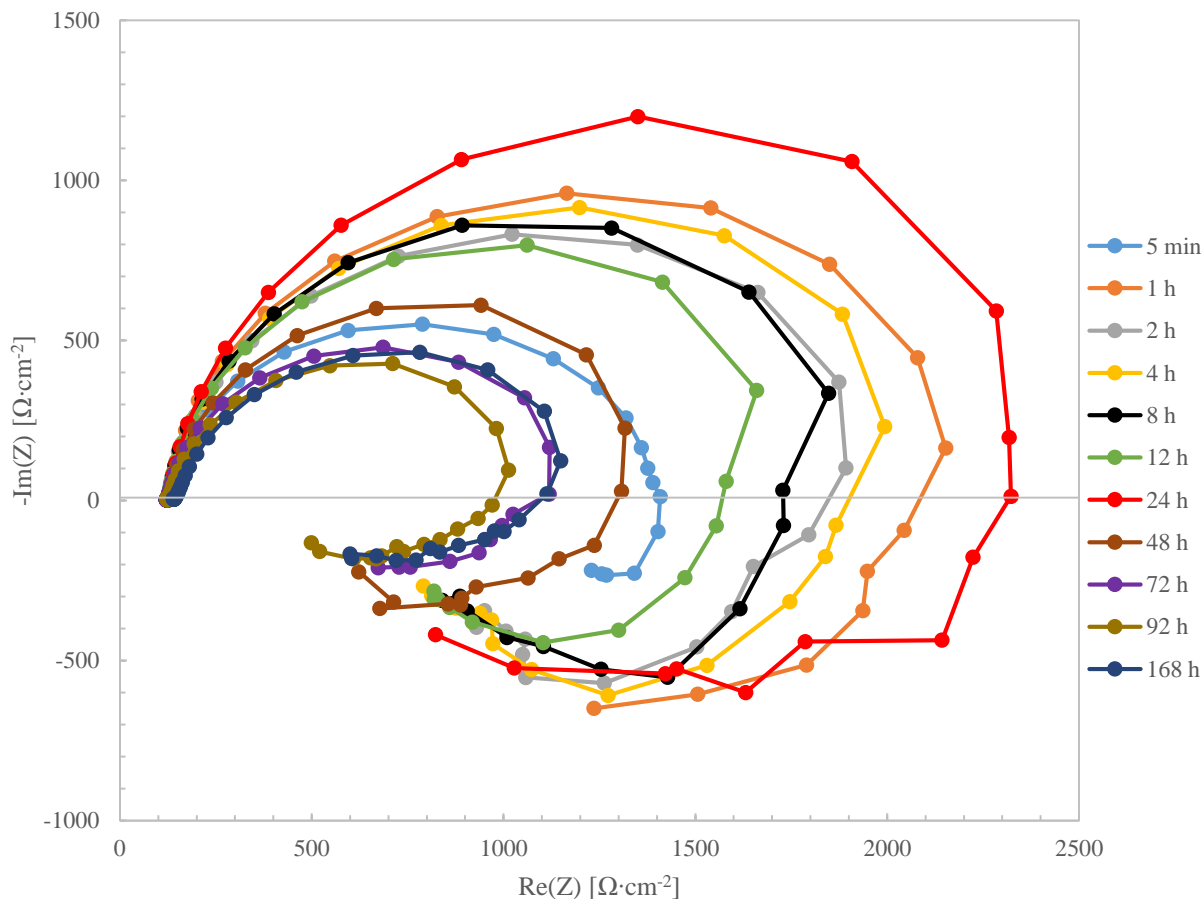


Obrázek 20: Nyquistovy diagramy dlouhodobých zkoušek EIS broušené AZ31 vzorek č. 1

Tabulka 6: Elektrochemické charakteristiky Nyquistových diagramů broušené AZ31 vzorek č. 1

$t$ [h]	$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$CPE$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$n_1$ [-]	$L$ [H]	$R_L$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
0,083	127,7	503	13,29	0,9339	153	581
1	126,0	1024	13,00	0,9570	613	556
2	127,0	1281	15,32	0,9469	608	814
4	127,6	1514	19,52	0,9402	543	1557
8	125,2	2172	22,20	0,9319	1042	2765
12	123,2	1519	23,33	0,9514	731	1436
24	122,6	1549	32,02	0,9374	961	2157
48	125,8	1030	37,67	0,9116	458	1609
72	134,9	2795	25,80	0,9268	1324	4170
96	121,4	1689	24,66	0,9417	2595	2465
168	122,9	1681	39,90	0,8211	498	2487

Vzorek č. 2 (obr. 21, tab. 7) vykazuje podobný průběh experimentu jako první vzorek s rozdílem, že k zaznamenání indukce dochází až po 1 h experimentu. Můžeme pozorovat kolísavý růst  $R_p$  až do doby 24 h. Mírný pokles byl zaznamenán při čase 12 h z důvodu porušení ochranné vrstvy. V čase 48 h došlo k poklesu  $R_p$ , což lze vysvětlit porušením vrstvy korozních produktů. Poté dochází pouze k mírným změnám  $R_p$ .

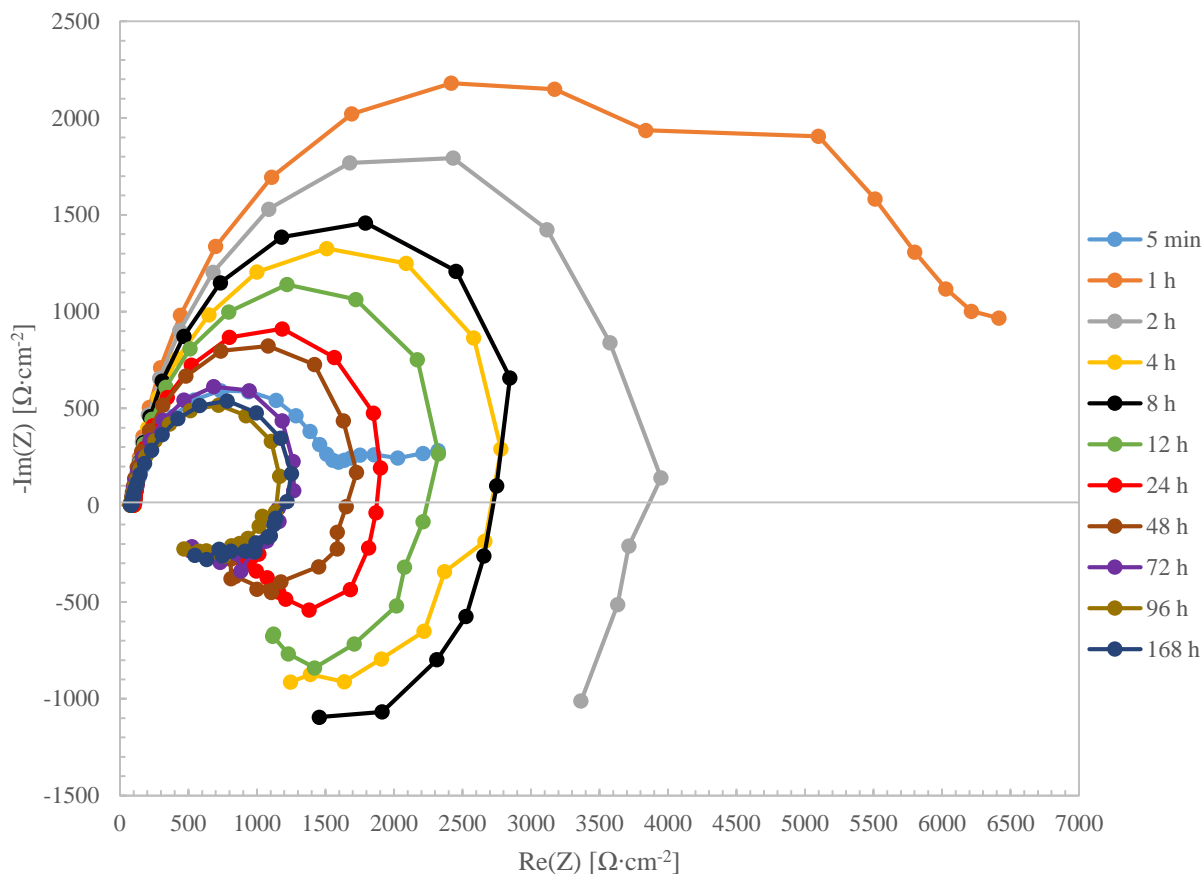


Obrázek 21: Nyquistovy diagramy dlouhodobých zkoušek EIS broušené AZ31 vzorek č. 2

Tabulka 7: Elektrochemické charakteristiky Nyquistových diagramů broušené AZ31 vzorek č. 2

$t$ [h]	$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$CPE$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$n_l$ [-]	$L$ [H]	$R_L$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
0,083	124,7	1272	9,56	0,9249	-	-
1	127,9	2078	8,23	0,9430	1252	1988
2	128,9	1938	10,95	0,9224	573	3096
4	127,9	2132	14,05	0,9133	632	3037
8	123,0	1955	17,86	0,9287	627	2488
12	123,4	1839	22,84	0,9285	472	2447
24	124,4	2507	23,11	0,9364	1993	2955
48	126,6	1331	34,95	0,9359	779	1354
72	122,7	1145	38,92	0,9029	629	2219
96	125,2	975	36,74	0,8938	668	1470
168	141,8	1263	45,86	0,8296	404	2100

Na vzorku č. 3 (obr. 22, tab. 8) lze pozorovat vznik dvou kapacitních oblouků v čase měření 5 min. Po 2 h experimentu došlo k zaznamenání indukce a  $R_p$  dosahoval po 1 h mnohem vyšších hodnot, než předchozí vzorky. Pravděpodobně došlo k vytvoření kompaktnější vrstvy korozních produktů, než je tomu u vzorků 1 a 2. Hodnota  $R_p$  se výrazně neměnila až do doby 48 h, poté došlo k porušení ochranné vrstvy a poklesu hodnoty  $R_p$ . Hodnota konečného  $R_p$  je podobná jako u zbylých vzorků.



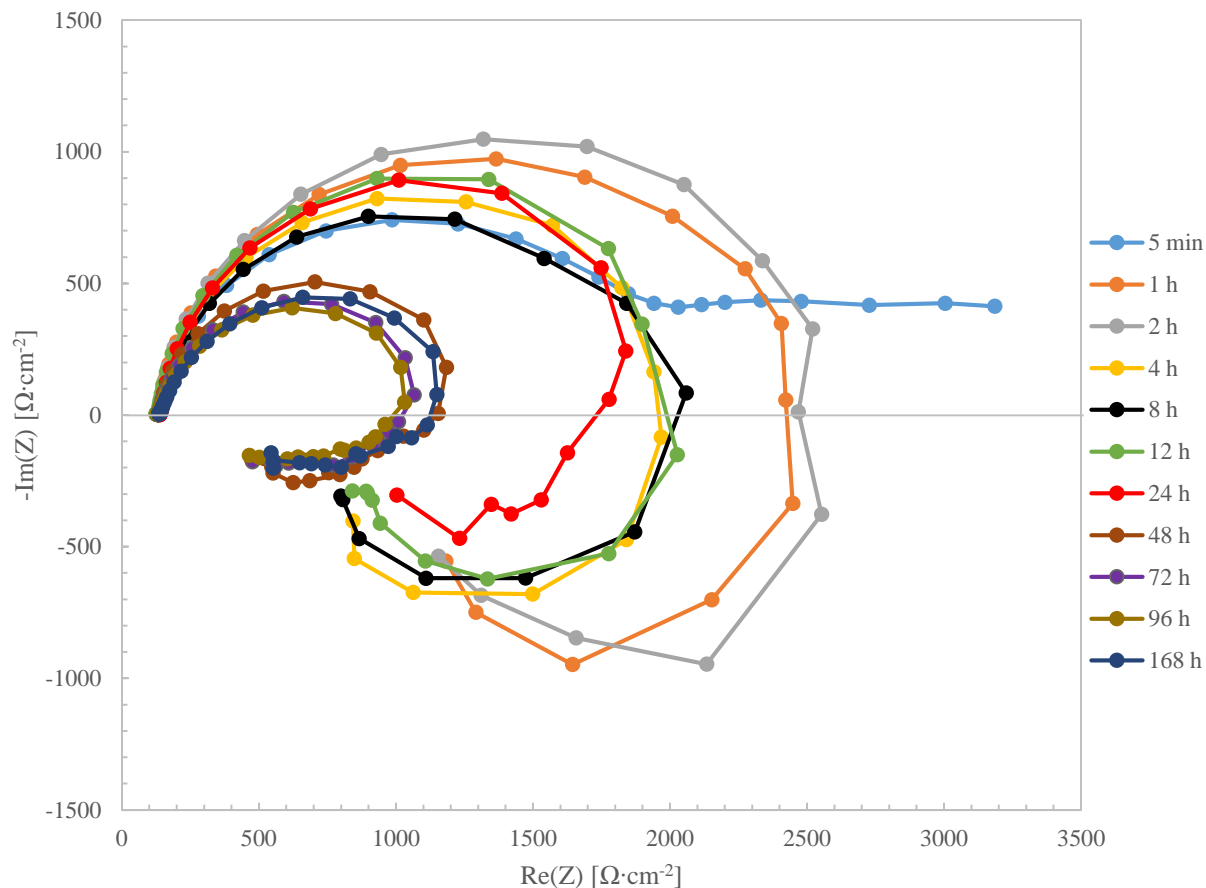
Obrázek 22: Nyquistovy diagramy dlouhodobých zkoušek EIS broušené AZ31 vzorek č. 3

Tabulka 8: Elektrochemické charakteristiky Nyquistových diagramů broušené AZ31 vzorek č. 3

$t$ [h]	$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_{p1}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_{p2}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$CPE_1$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$CPE_2$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$n_1$ [-]	$n_2$ [-]	$L$ [H]	$R_L$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
0,083	105	1411	738	2149	11,59	1392,00	0,902	0,835	-	-
1	105	2370	3700	6070	44,36	8,81	0,984	0,935	-	-
2	104	-	-	4010	8,30	-	0,936	-	2002	3983
4	106	-	-	2976	9,90	-	0,932	-	808	2853
8	103	-	-	2938	11,30	-	0,945	-	1463	1282
12	102	-	-	2284	11,41	-	0,956	-	1419	952
24	101	-	-	1964	18,83	-	0,930	-	1164	1346
48	80	-	-	1945	31,33	-	0,917	-	971	3460
72	81	-	-	1486	37,14	-	0,903	-	499	2895
96	78	-	-	1318	41,05	-	0,865	-	489	1946
168	84	-	-	1452	41,28	-	0,833	-	484	2458

### 11.3.2 Vzorky s leštěným povrchem

U prvního vzorku (obr. 23, tab. 9) došlo k zaznamenání indukčního prvku, až po 1 h. V čase 5 min se objevují dva kapacitní oblouky. V časech 4–24 h nedosahují hodnoty  $R_p$  významných změn. Při čase 48 h došlo k poklesu, způsobenému porušením korozní vrstvy. A nižší hodnota  $R_p$  setrvává až do ukončení experimentu.

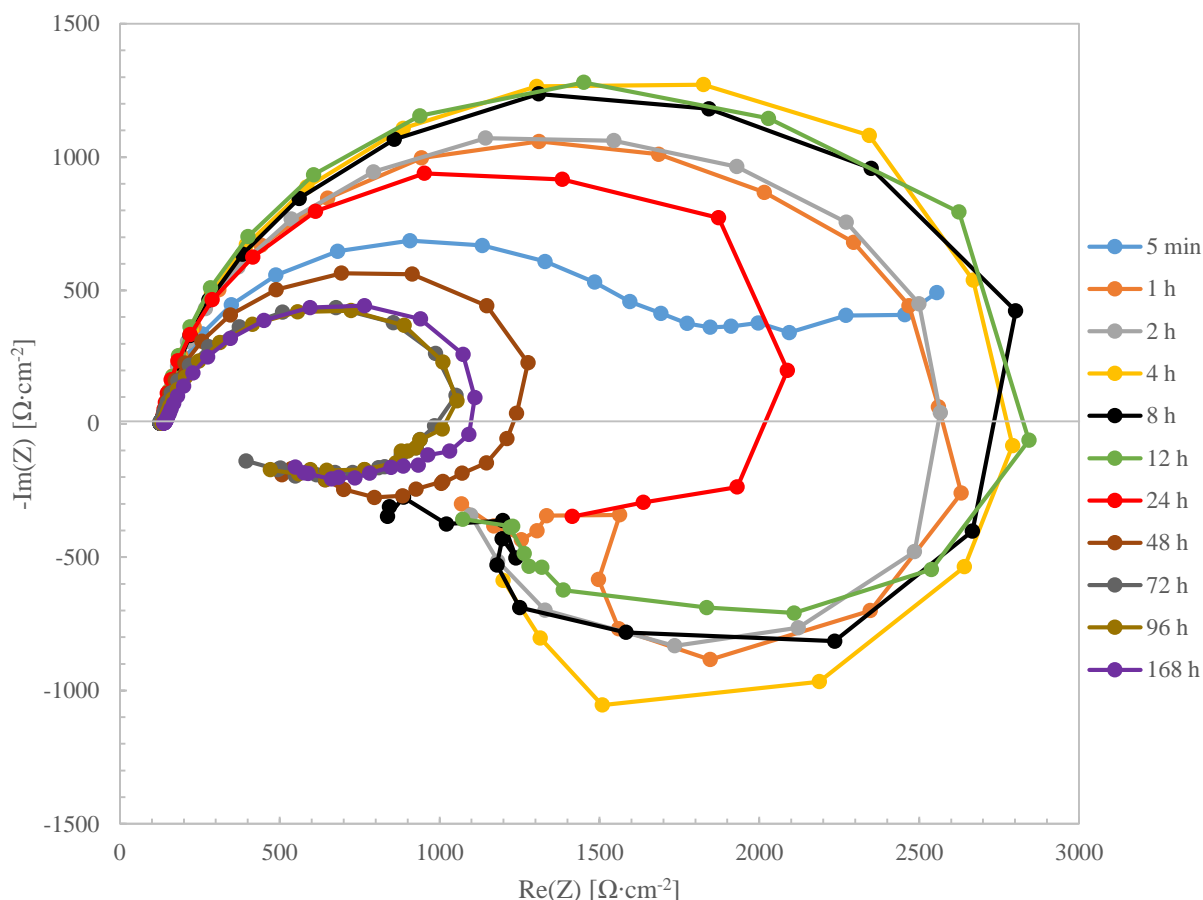


Obrázek 23: Nyquistovy diagramy dlouhodobých zkoušek EIS leštěné AZ31 vzorek č. 1

Tabulka 9: Elektrochemické charakteristiky Nyquistových diagramů leštěné AZ31 vzorek č. 1

$t$ [h]	$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_{p1}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_{p2}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$CPE_1$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n_1} \cdot 10^{-6}$ ]	$CPE_2$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n_2} \cdot 10^{-6}$ ]	$n_1$ [-]	$n_2$ [-]	$L$ [H]	$R_L$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
0,083	133,1	1521	1639	3160	49,00	8,10	0,7369	0,9138	-	-
1	132,2	-	-	2410	8,66	-	0,8988	-	1034	1022
2	128,0	-	-	2488	8,87	-	0,9042	-	1066	38
4	131,1	-	-	1944	12,98	-	0,9095	-	621	508
8	131,8	-	-	2020	24,24	-	0,8687	-	535	539
12	127,7	-	-	2091	26,32	-	0,9184	-	682	813
24	139,2	-	-	2075	34,96	-	0,9192	-	913	3315
48	133,9	-	-	1206	39,00	-	0,9022	-	566	1960
72	130,6	-	-	1075	37,86	-	0,8710	-	519	1881
96	131,3	-	-	1117	44,05	-	0,8269	-	306	1818
168	136,4	-	-	1294	45,90	-	0,8007	-	376	1968

Vrstva korozních produktů na vzorku č. 2 (obr. 24, tab. 10) narůstala po dobu 12 h, v čase 24 h došlo k jejímu porušení a poklesu  $R_p$ . Hodnota  $R_p$  zůstává po 72 h téměř stejná. Dva kapacitní oblouky se vyskytují v čase 5 min a indukční oblouk se projevuje až po 1 h experimentu.

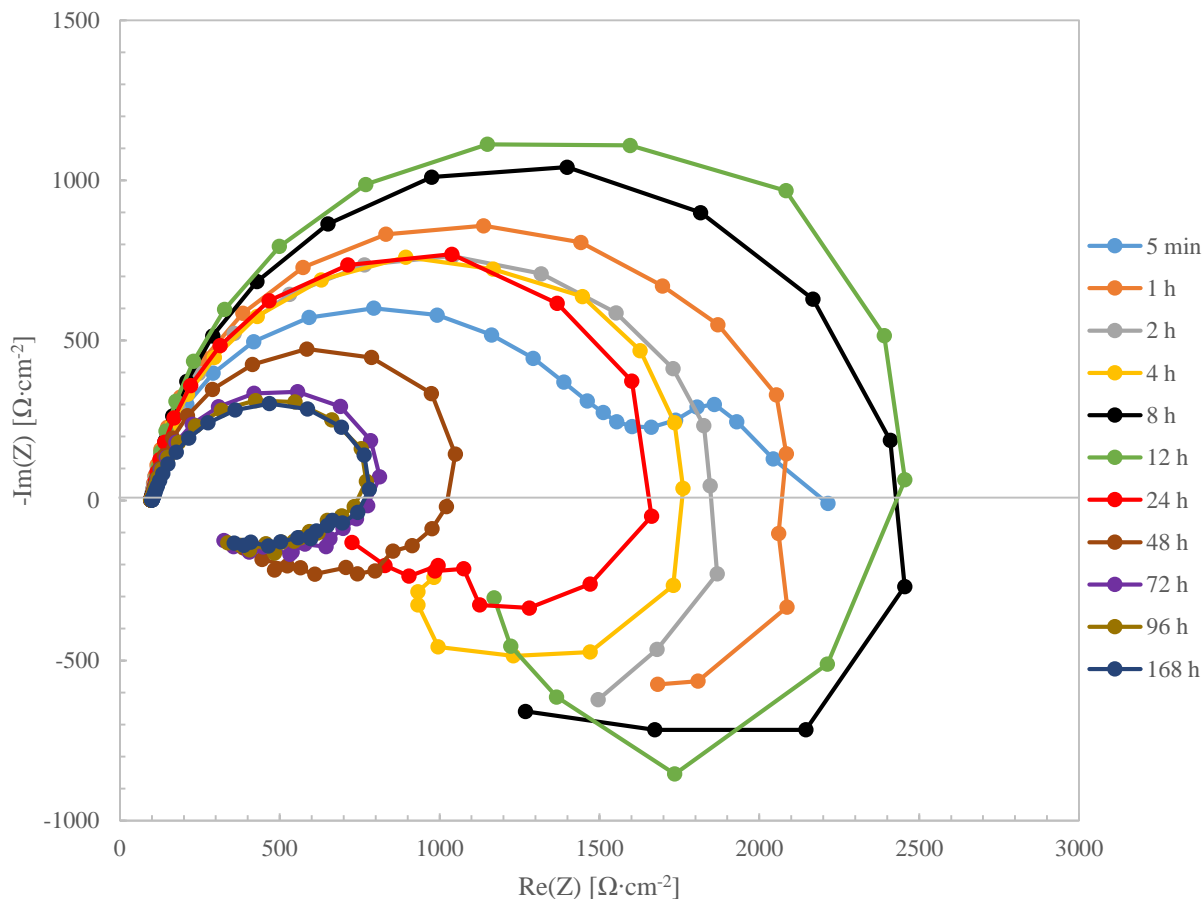


Obrázek 24: Nyquistovy diagramy dlouhodobých zkoušek EIS leštěné AZ31 vzorek č. 2

Tabulka 10: Elektrochemické charakteristiky Nyquistových diagramů leštěné AZ31 vzorek č. 2

$t$ [h]	$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_{p1}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_{p2}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$CPE_1$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$CPE_2$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$n_1$ [-]	$n_2$ [-]	$L$ [H]	$R_L$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
0,083	133,1	1189	1517	2706	583,00	8,70	0,7706	0,9188	-	-
1	123,2	-	-	2547	9,30	-	0,8961	-	1264	765
2	131,0	-	-	2623	10,92	-	0,8985	-	932	1266
4	129,6	-	-	2999	13,45	-	0,8997	-	832	1066
8	127,9	-	-	3085	21,27	-	0,8892	-	787	1151
12	129,7	-	-	3108	24,74	-	0,9141	-	1001	1625
24	129,3	-	-	2338	37,12	-	0,9223	-	786	1925
48	129,3	-	-	1318	37,82	-	0,9140	-	725	1969
72	127,1	-	-	1077	42,69	-	0,8888	-	401	1952
96	134,7	-	-	1128	45,45	-	0,8562	-	329	1870
168	139,6	-	-	1222	47,55	-	0,8260	-	398	1707

Průběh experimentu u vzorku č. 3 (obr. 25, tab. 11) dosahuje maxima  $R_p$  v čase 12 h expozice. V čase 5 min experimentu se objevují dva kapacitní oblouky. V čase 24 h a 48 h dochází k poklesu  $R_p$  v důsledku porušení vrstvy popraskáním nebo odloupenutím. Po 72 h je hodnota  $R_p$  téměř konstantní v důsledku ustálení ochranné vrstvy. Indukce se projevuje po 1 h expozice.



Obrázek 25: Nyquistovy diagramy dlouhodobých zkoušek EIS leštěné AZ31 vzorek č. 3

Tabulka 11: Elektrochemické charakteristiky Nyquistových diagramů leštěné AZ31 vzorek č. 3

$t$ [h]	$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_{p1}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_{p2}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$CPE_1$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$CPE_2$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$n_1$ [-]	$n_2$ [-]	$L$ [H]	$R_L$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
0,083	98,0	750	1330	2080	0,99	9,35	0,7285	0,9244	-	-
1	98,7	-	-	1999	8,90	-	0,9239	-	2114	711
2	99,2	-	-	1776	10,10	-	0,9202	-	1174	877
4	98,4	-	-	1773	13,41	-	0,9049	-	776	954
8	97,9	-	-	2496	17,81	-	0,8990	-	924	409
12	103,0	-	-	2592	20,60	-	0,9258	-	1218	1491
24	99,0	-	-	1807	33,98	-	0,9172	-	635	1425
48	98,9	-	-	1113	44,81	-	0,9090	-	487	1483
72	98,4	-	-	810	48,74	-	0,8968	-	287	1265
96	98,6	-	-	788	53,21	-	0,8767	-	284	1396
168	100,6	-	-	821	57,69	-	0,8290	-	260	1259

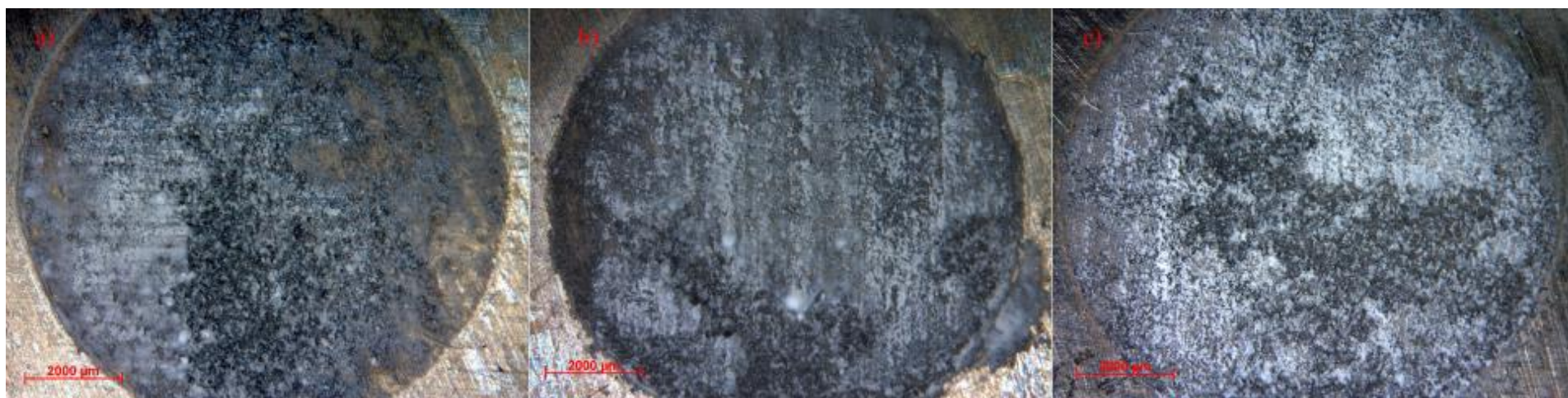
### **11.3.3 Shrnutí výsledků EIS**

V tabulce 12 jsou uvedeny průměrné výsledky broušených vzorků AZ31 po ukončení EIS, výsledky jsou uvedeny s chybou  $2\sigma$ . Na obrázku 26 jsou snímky broušených vzorků AZ31 po ukončení EIS. Na všech vzorcích je patrné značné korozní poškození.

Dále v tabulce 13 jsou uvedeny průměrné výsledky leštěných vzorků AZ31 po ukončení EIS. Níže na obrázku 27 jsou snímky těchto vzorků. U všech vzorků došlo k podobně rozsáhlému koroznímu poškození jako v případě broušených vzorků.

Tabulka 12: Souhrn elektrochemických charakteristik broušených vzorků AZ31

$t$ [h]	$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_{p1}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_{p2}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$CPE_1$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$CPE_2$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$n_1$ [-]	$n_2$ [-]	$L$ [H]	$R_L$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
0,083	120 ± 20	1 411	738	1 300 ± 800	11 ± 2	1 392	0,92 ± 0,02	0,83	-	-
1	120 ± 20	2 370	3 700	3 000 ± 3 000	20 ± 20	9	0,96 ± 0,02	0,94	1 400 ± 500	1 000 ± 200
2	120 ± 20	-	-	2 000 ± 2 000	12 ± 4	-	0,94 ± 0,01	-	1 100 ± 800	1 600 ± 700
4	120 ± 20	-	-	2 200 ± 800	14 ± 5	-	0,93 ± 0,01	-	700 ± 200	800 ± 300
8	120 ± 20	-	-	2 400 ± 600	17 ± 6	-	0,94 ± 0,01	-	1 000 ± 500	800 ± 400
12	120 ± 20	-	-	1 900 ± 400	19 ± 7	-	0,95 ± 0,01	-	900 ± 500	800 ± 500
24	120 ± 20	-	-	2 000 ± 500	25 ± 7	-	0,93 ± 0,01	-	1 400 ± 600	1 000 ± 1 000
48	110 ± 30	-	-	1 400 ± 500	35 ± 4	-	0,92 ± 0,01	-	700 ± 300	1 100 ± 300
72	110 ± 30	-	-	1 800 ± 900	34 ± 7	-	0,91 ± 0,01	-	800 ± 500	1 000 ± 400
96	110 ± 30	-	-	1 300 ± 400	34 ± 9	-	0,90 ± 0,04	-	1 000 ± 2 000	500 ± 300
168	120 ± 30	-	-	1 500 ± 300	42 ± 4	-	0,83 ± 0,01	-	460 ± 50	200 ± 400

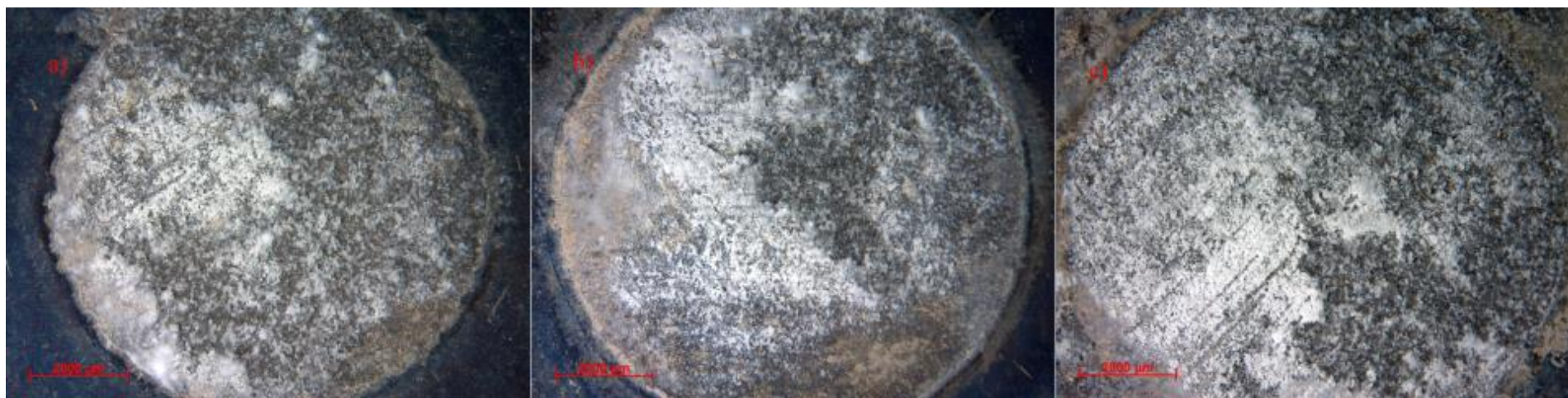


Obrázek 26: Broušené vzorky AZ31 po ukončení EIS, zvětšení 10,4×, a) vz. 1, b) vz. 2, c) vz. 3



Tabulka 13: Souhrn elektrochemických charakteristik leštěných vzorků AZ31

$t$ [h]	$R_s$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_{p1}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_{p2}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$R_p$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]	$CPE_1$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$CPE_2$ [ $\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot 10^{-6}$ ]	$n_1$ [-]	$n_2$ [-]	$L$ [H]	$R_L$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ ]
0,083	120 ± 20	1 200 ± 400	1 500 ± 200	2 600 ± 500	200,0 ± 400	8,72 ± 0,07	0,75 ± 0,02	0,92 ± 0,01	-	-
1	120 ± 20	-	-	2 300 ± 300	9,0 ± 0,3	-	0,91 ± 0,02	-	1 500 ± 600	800 ± 200
2	120 ± 20	-	-	2 300 ± 500	10,0 ± 2	-	0,91 ± 0,01	-	1 100 ± 200	700 ± 700
4	120 ± 20	-	-	2 200 ± 700	13,3 ± 0,3	-	0,90 ± 0,01	-	700 ± 200	800 ± 300
8	120 ± 20	-	-	2 500 ± 600	21,0 ± 4	-	0,89 ± 0,02	-	800 ± 200	700 ± 400
12	120 ± 20	-	-	2 600 ± 600	24,0 ± 3	-	0,92 ± 0,01	-	1 000 ± 300	1 300 ± 500
24	120 ± 20	-	-	2 100 ± 300	35,0 ± 2	-	0,92 ± 0,01	-	800 ± 200	2 200 ± 1000
48	120 ± 20	-	-	1 200 ± 200	41,0 ± 4	-	0,91 ± 0,01	-	600 ± 200	1 800 ± 300
72	120 ± 20	-	-	1 000 ± 200	43,0 ± 6	-	0,89 ± 0,01	-	400 ± 200	1 700 ± 400
96	120 ± 20	-	-	1 000 ± 200	48,0 ± 5	-	0,85 ± 0,03	-	310 ± 30	1 700 ± 300
168	130 ± 30	-	-	1 100 ± 300	50,0 ± 7	-	0,82 ± 0,02	-	340 ± 80	1 600 ± 400



Obrázek 27: Leštěné vzorky AZ31 po ukončení EIS, zvětšení 10,4×, a) vz. 1, b) vz. 2, c) vz. 3

## 12. DISKUZE

### 12.1 Výsledky slitiny AZ31

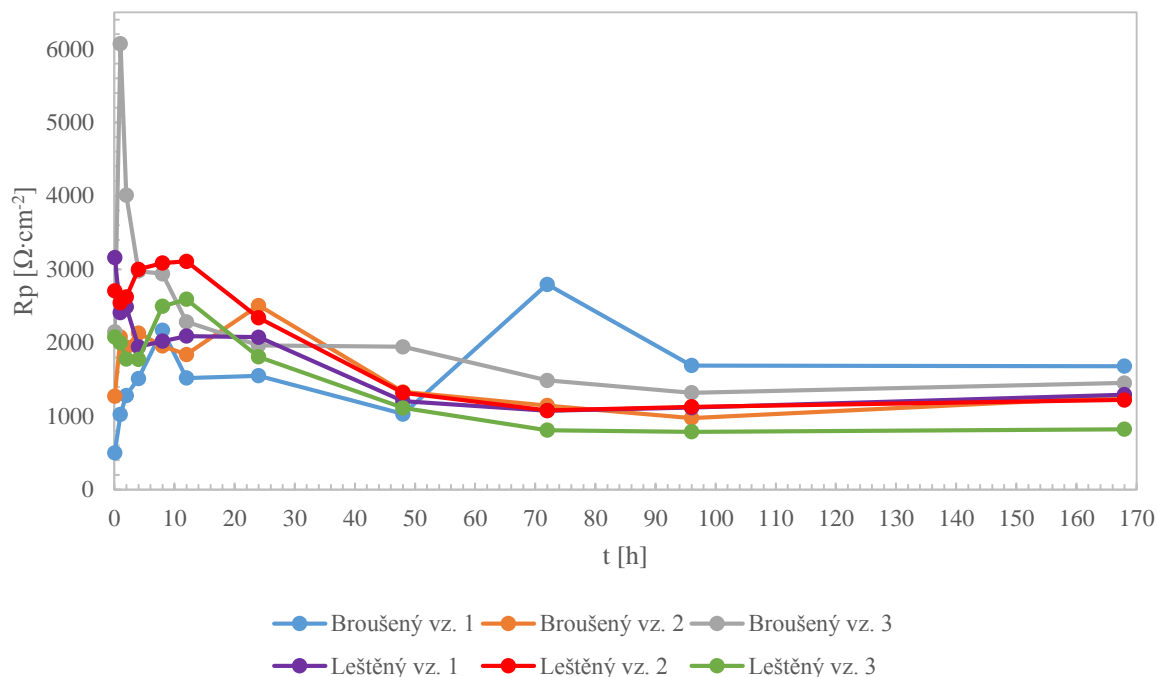
Níže jsou diskutovány výsledky tvářené slitiny AZ31, rozdělené podle použité metody pro stanovení elektrochemických charakteristik.

#### 12.1.1 Potenciodynamické zkoušky

Z potenciodynamických zkoušek (kap. 11.2) vyplývá, že korozně odolnější je slitina AZ31 s leštěným povrchem s korozní rychlostí  $(76 \pm 5) \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$  oproti broušenému vzorku s korozní rychlostí  $(90 \pm 20) \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$ . Chyba měření je ovšem natolik velká, že není možné tyto údaje s jistotou potvrdit.

#### 12.1.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Pro experimenty s dlouhými expozičními časy byla jako vyhodnocovací metoda použita EIS. Na obrázku 28 je graficky znázorněn vývoj polarizačního odporu jednotlivých vzorků v čase. Průměrné hodnoty polarizačního odporu broušených a leštěných vzorků jsou uvedeny v kapitole 11.3.3.



Obrázek 28: Graf časové závislosti polarizačního odporu

Vývoj polarizačního odporu u jednotlivých vzorků i se stejnou povrchovou úpravou se mírně lišil, což bylo způsobeno nehomogenitou materiálu. Z počátku docházelo k nárůstu  $R_p$  u všech vzorků jako důsledek tvorby vrstvy korozních produktů na povrchu materiálu, následně došlo k poklesu  $R_p$ , protože byla korozní vrstva poškozena. Na počátku experimentu vykazovaly leštěné vzorky lepší korozní odolnost, než vzorky broušené s výjimkou broušeného vzorku č. 3, který dosáhl vysoké hodnoty  $R_p$  pravděpodobně z důvodu přítomných nehomogenit. Při vyšších expozičních časech došlo ke snížení rozdílu mezi broušenými a leštěnými vzorky, z důvodu korozního poškození povrchu. Došlo tedy ke snížení vlivu počáteční povrchové úpravy vzorku.

## 12.2 Srovnání vlivu materiálu

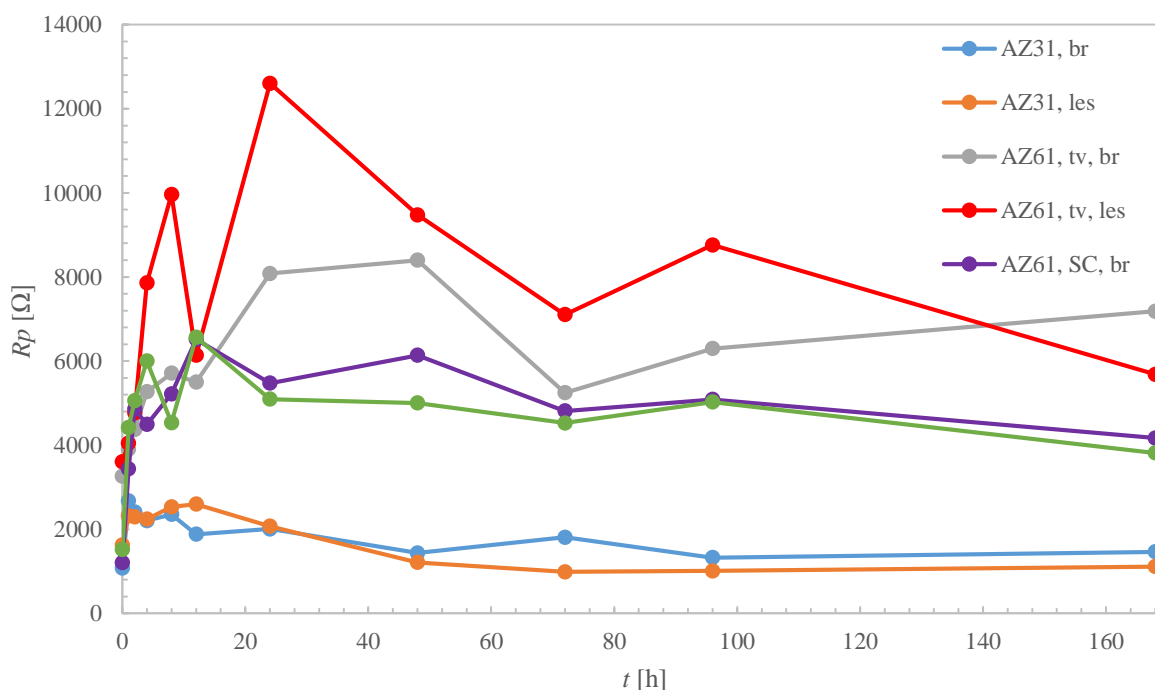
Srovnáním výsledků s pracemi Jakuba Kotka [34] a Jana Piknera [35], kteří prováděli totožné testy pro slitiny AZ61 s tvářenou úpravou a AZ61 vyrobené pomocí metody squeeze-casting (SC), můžeme zjistit jaký vliv má složení slitiny a její zpracování na korozní odolnost.

Porovnáním dat z potenciodynamických zkoušek bylo zjištěno, že nejhorších výsledků korozní rychlosti dosahuje slitina AZ31 s broušenou i leštěnou úpravou. Následuje slitina AZ61 SC, která vykazuje horší korozní odolnost než tvářená slitina AZ61, pravděpodobně kvůli možným nehomogenitám ve struktuře. Nejlepší výsledky vykazuje tvářená slitina AZ61 s leštěnou povrchovou úpravou. Výsledky jsou porovnány v tabulce 14.

Tabulka 14: Srovnání výsledků potenciodynamických zkoušek

Typ slitiny		$E_{corr}$ [mV]	$I_{corr}$ [ $\mu$ A]	$v_{corr}$ [mm·rok <sup>-1</sup> ]
AZ31	Broušená	$-1,53 \pm 0,02$	$11 \pm 2$	$90 \pm 20$
	Leštěná	$-1,538 \pm 0,005$	$9,6 \pm 0,6$	$76 \pm 5$
AZ61	Broušená	$-1,556 \pm 0,006$	$4,7 \pm 0,4$	$37 \pm 9$
	Leštěná	$1,52 \pm 0,02$	$2,8 \pm 0,3$	$23 \pm 6$
AZ61 SC	Broušená	$-1,528 \pm 0,007$	$7 \pm 2$	$59 \pm 8$
	Leštěná	$-1,55 \pm 0,02$	$9 \pm 1$	$71 \pm 4$

Výsledky EIS jsou demonstrovány grafem na obrázku 29, který znázorňuje časovou závislost polarizačního odporu.



Obrázek 29: Graf časové závislosti polarizačního odporu podle typu slitiny

Z grafu je zřejmé, že slitina AZ31 má nejnižší korozní odolnost v porovnání se slitinami tvářené AZ61 a AZ61 SC. To je způsobeno vyšším obsahem hliníku ve slitině AZ61, který zlepšuje její korozní odolnost, což podporují i studie [16] a [31]. Nejlepší korozní odolnost po testech EIS vykazuje tvářená slitina AZ61, která dosáhla nejvyšších hodnot polarizačního odporu (až  $12\,600\ \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Její výsledky jsou pravděpodobně v důsledku přítomností heterogenit nejvíce nestálé.

Dalším faktorem ovlivňujícím korozní odolnost je úprava povrchu materiálu. Z krátkodobého hlediska dosahovaly leštěné vzorky nižších hodnot korozní rychlosti s výjimkou vzorku slitiny AZ61 SC, u kterého měl nižší korozní rychlost broušený vzorek. To bylo pravděpodobně způsobeno přítomností heterogenit ve struktuře materiálu. Naměřená data odpovídají výsledkům studie [18], která se zabývala, vlivem povrchové úpravy vzorku na korozní vlastnosti a bylo zjištěno, že leštěné vzorky mají lepší korozní odolnost. Tyto závěry ovšem nemůžeme určit s jistotou z důvodu velké chyby měření v případě potenciodynamických zkoušek. Z dlouhodobého hlediska dochází ovšem ke vzniku velkého množství korozních produktů a vliv povrchové úpravy na korozní odolnost se snižuje.

### 13. ZÁVĚR

Elektrochemické charakteristiky tvářené hořčíkové slitiny AZ31 byly stanoveny pomocí potenciodynamických zkoušek a metody EIS. Byl stanoven vliv povrchové úpravy, způsobu výroby a chemického složení slitiny na její korozní vlastnosti v prostředí  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  roztoku NaCl, který simuloval korozní prostředí. Vyvozené závěry lze shrnout do několika bodů:

- Bylo stanoveno, že povrchová úprava ovlivňuje korozní odolnost slitiny z krátkodobého hlediska, ale při delších expozičních časech povrchová úprava ztrácí vliv, což potvrzují i výsledky EIS. Pomocí PD bylo stanoveno, že z krátkodobého hlediska má lepší korozní odolnost slitina s leštěným povrchem, ale z důvodu velké chyby měření, která byla způsobena heterogenitami slitiny, není možné potvrdit tento závěr s jistotou.
- Z hlediska způsobu výroby slitiny dosahuje lepších výsledků tvářená slitina, protože při tváření dochází k rovnoměrnějšímu rozložení fází a ke korozi dochází rovnoměrněji a vznikající korozní produkty lépe chrání povrch před dalším působením korozního prostředí.
- Porovnáním výsledků tvářených slitin AZ31 a AZ61 byl posouzen vliv chemického složení na korozní vlastnosti. Bylo zjištěno, že slitina AZ61, která má vyšší hmotnostní zastoupení hliníku, dosahovala vyšších hodnot polarizačních odporů. Z toho vyplývá, že má vyšší korozní odolnost. Tyto závěry potvrzují obě použité metody.

Stanovením těchto závěrů byly splněny cíle práce uvedené v kapitole 9.

## 14. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. V Tribunu EU vyd. 1. Brno: Tribun EU, 2008, 225 s. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-7399-527-0.
- [2] SARAVANAN, R. a M. RANI. *Metal and alloy bonding: an experimental analysis ; charge density in metals and alloys*. London: Springer, 2012. ISBN 978-144-7122-043.
- [3] ZHENG, Yufeng. *Magnesium alloys as degradable biomaterials*. S.l.: Crc Press, 2013. ISBN 978-146-6598-041.
- [4] BENEŠ, Antonín, František DRASTÍK, Zdeněk HOSTINSKÝ, Jaroslav KOUTSKÝ a Josef NĚMEC. *Nauka o kovech*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1974, 355 s. ISBN 04-403-74.
- [5] CZERWINSKI, Frank. *Magnesium Injection Molding*. Ontario: Springer, 2008. ISBN 978-0-387-72528-4.
- [6] ASTM B951-11. *Standard Practice for Codification of Unalloyed Magnesium and Magnesium-Alloys, Cast and Wrought*. West Conshohocken: ASTM International, 2011.
- [7] ČSN EN 1754 (421482). *Hořčík a slitiny hořčíku - Systém označování pro anody, ingoty a odlitky - Značky materiálu a číselné označení materiálu*. Praha: Český normalizační institut, 2016.
- [8] 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, 172 s. ISBN 80-248-0579-0.
- [9] KAINER, K. *Magnesium alloys and technology*. Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2003, viii, 285 p. ISBN 35-273-0570-X.
- [10] BETTLES, Colleen a Matthew BARNETT. *Advances in wrought magnesium alloys: fundamentals of processing, properties and applications*. Oxford, UK: Woodhead Publishing, 2012, xiv, 463 p. Woodhead Publishing in materials. ISBN 18-456-9968-8.
- [11] KIM, W.J., S.I HONG, Y.S KIM, S.H MIN, H.T JEONG a J.D LEE. Texture development and its effect on mechanical properties of an AZ61 Mg alloy fabricated by equal channel angular pressing. *Acta Materialia* [online]. 2003, 51(11), 3293-3307 [cit. 2016-01-25]. DOI: 10.1016/S1359-6454(03)00161-7. ISSN 13596454. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645403001617>.
- [12] ASTM B90 / B90M-15. *Standard Specification for Magnesium-Alloy Sheet and Plate*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
- [13] Multimediální podklady pro studium struktur kovových materiálů. *ÚMVI FSI VUT v Brně* [online]. b.r. [cit. 2016-03-08]. Dostupné z: [http://imse.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/phmv/mg\\_tv\\_az31.php](http://imse.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/phmv/mg_tv_az31.php).
- [14] KIM, W.J., J.B. LEE, W.Y. KIM, H.T. JEONG a H.G. JEONG Microstructure and mechanical properties of Mg–Al–Zn alloy sheets severely deformed by asymmetrical rolling. *Scripta Materialia* [online]. 2007, 56(4), 309-312 [cit. 2016-01-31]. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.09.034. ISSN 13596462. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646206006932>.

- [15] CHANG, Tien-Chan, Jian-Yi WANG, Chia-Ming O a Shyong LEE. Grain refining of magnesium alloy AZ31 by rolling. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2003, 140(1-3), 588-591 [cit. 2016-01-31]. DOI: 10.1016/S0924-0136(03)00797-0. ISSN 09240136. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013603007970>.
- [16] PARDO, A., M.C. MERINO, A.E. COY, R. ARRABAL, F. VIEJO a E. MATYKINA Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5wt.% NaCl. *Corrosion Science* [online]. 2008, **50**(3), 823-834 [cit. 2016-01-31]. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.11.005. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X07003125>.
- [17] CAO, Fuyong, Zhiming SHI, Guang-Ling SONG, Ming LIU, Matthew DARGUSCH a Andrej ATRENS. Influence of hot rolling on the corrosion behavior of several Mg–X alloys. *Corrosion Science* [online]. 2015, 90, 176-191 [cit. 2016-03-08]. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.10.012. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X14004697>.
- [18] PU, Z., G.-L. SONG, S. YANG, J.C. OUTEIRO, O.W. DILLON, D.A. PULEO a I.S. JAWAHIR Grain refined and basal textured surface produced by burnishing for improved corrosion performance of AZ31B Mg alloy. *Corrosion Science* [online]. 2012, **57**, 192-201 [cit. 2016-03-08]. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.12.018. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X11006573>.
- [19] ČSN EN ISO 8044. *Koroze kovů a slitin - Základní termíny a definice*. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [20] LIENGEN, T., FÉRON, BASSÉGUY a BEECH. *Understanding Biocorrosion: Fundamentals and Applications*. Oxford, UK: Woodhead Publishing, 2014. ISBN 978-1-78242-120-7.
- [21] HADZIMA, Branislav a Tatiana LIPTÁKOVÁ. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. Žilina: Žilinská univerzita v Žilině, 2008. ISBN 978-80-8070-876-4.
- [22] POPOV, Branko *Corrosion engineering: Principles and Solved Problems*. Oxford UK: Elsevier, 2015. ISBN 978-0-444-62722-3.
- [23] FOURNIER, V., P. MARCUS a I. OLEFJORD Oxidation of magnesium. *Surface and Interface Analysis* [online]. 2002, 34(1), 494-497 [cit. 2016-01-30]. DOI: 10.1002/sia.1346. ISSN 0142-2421. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.1346>.
- [24] FOTEA, Catalin, James CALLAWAY a Morgan ALEXANDER Characterisation of the surface chemistry of magnesium exposed to the ambient atmosphere. *Surface and Interface Analysis* [online]. 2006, 38(10), 1363-1371 [cit. 2016-01-30]. DOI: 10.1002/sia.2463. ISSN 0142-2421. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/sia.2463>.

- [25] SONG, Yingwei, En-Hou HAN, Kaihui DONG, Dayong SHAN, Chang YIM a Bong YOU. Microstructure and protection characteristics of the naturally formed oxide films on Mg–xZn alloys. *Corrosion Science* [online]. 2013, 72, 133-143 [cit. 2016-03-08]. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.03.021. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X13001005>.
- [26] ZHANG, Yongjun, Chuanwei YAN, Fuhui WANG a Wenfang LI. Electrochemical behavior of anodized Mg alloy AZ91D in chloride containing aqueous solution. *Corrosion Science* [online]. 2005, 47(11), 2816-2831 [cit. 2016-01-30]. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.01.010. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X05000399>.
- [27] HARA, Nobuyoshi, Yasuhiro KOBAYASHI, Daisuke KAGAYA a Noboru AKAO. Formation and breakdown of surface films on magnesium and its alloys in aqueous solutions. *Corrosion Science* [online]. 2007, 49(1), 166-175 [cit. 2016-01-30]. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.05.033. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X06001302>.
- [28] AMBAT, R., N.N. AUNG a W. ZHOU. Studies on the influence of chloride ion and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 2000, 30(7) [cit. 2016-01-30]. DOI: 10.1023/A:1004011916609. ISSN 0021891x. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1004011916609>.
- [29] SONG, Yingwei, En-Hou HAN, Dayong SHAN, Chang YIM a Bong YOU. The effect of Zn concentration on the corrosion behavior of Mg–xZn alloys. *Corrosion Science* [online]. 2012, 65, 322-330 [cit. 2016-03-08]. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.08.037. ISSN 0010938x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010938X12003927>.
- [30] MARCUS, P a Florian MANSFELD. *Analytical methods in corrosion science and engineering*. Boca Raton: CRC Press, 2006, xiv, 760 p. Corrosion technology (Boca Raton, Fla.). ISBN 08-247-5952-4.
- [31] PARDO, A., M. MERINO, A. COY, F. VIEJO, R. ARRABAL a S. FELIÚ. Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media. *Electrochimica Acta* [online]. 2008, 53(27), 7890–7902 [cit. 2016-04-22]. DOI: doi:10.1016/j.electacta.2008.06.001. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S001346860800741X>
- [32] 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* [online]. 2009, 29(3), 1039-1045 [cit. 2016-04-22]. DOI: 10.1016/j.msec.2008.08.026. ISSN 09284931. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493108002130>.
- [33] Přístrojové vybavení. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2016 [cit. 2016-03-13]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-kovu-a-koroze/pristrojove-vybaveni/>.



- [34] KOTEK, Jakub. *Hodnocení elektrochemických charakteristik tvářené hořčikové slitiny AZ61*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016, 43 s.
- [35] PIKNER, Jan. *Hodnocení elektrochemických charakteristik hořčikové slitiny AZ61 připravené metodou squeeze casting*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016, 41 s.

## 15. SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

$a$	aktivity látky
$A$	frekvenční faktor
ASTM	americká společnost pro testování materiálů
AZ31	hořčíková slitina s 3 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku
AZ61	hořčíková slitina s 6 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku
AZ61 SC	hořčíková slitina s 6 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku, připravená metodou squeeze-casting
AZ80	hořčíková slitina s 8 hm. % hliníku a méně než 1 hm. % zinku
AZ91	hořčíková slitina s 9 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku
$\beta_a$	směrnice anodové křivky Tafelovy analýzy
$\beta_c$	směrnice katodové křivky Tafelovy analýzy
$c$	molární koncentrace
$CPE$	neideální kapacitní prvek
$e$	Eulerovo číslo
$E$	potenciál
$e^-$	elektron
$E_A$	aktivační energie reakce
$E_{corr}$	korozní potenciál
$E_{OCP}$	potenciál nezatíženého obvodu
ECAP	metoda bezkontrakčního protlačování
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie
$F$	Faradayova konstanta
$G$	Gibbsova energie
$i_{corr}$	korozní proudová hustota
$k$	rychlostní konstanta
LP	metoda lineární polarizace
$M$	molární hmotnost
$M^0$	kov v oxidačním čísle 0
$M^{+n}$	kation kovu
M2	hořčíková slitina se 2 hm. % manganu
Mg-Al-Zn	slitina hořčíku, hliníku a zinku
$\mu$	chemický potenciál
$\mu^0$	standardní chemický potenciál
$n$	počet elektronů
Ox	oxidovaná forma
$p$	tlak
PD	potenciodynamické zkoušky
$R$	molární plynová konstanta
$R_L$	indukční odpor
$R_p$	polarizační odpor
$R_s$	odpor elektrolytu
Red	redukováná forma

$t$	teplota
$T$	termodynamická teplota
$v$	rychlost reakce
$v_{corr}$	korozní rychlost