



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**KOMPLETNÍ CHARAKTERIZACE A POROVNÁNÍ
SYSTÉMU LAK/NI-P/AZ91 A LAK/AZ91**

COMPLETE CHARACTERIZATION AND COMPARISON OF LACQUER / NI-P / AZ91 AND LACQUER / AZ91
SYSTEMS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Pavlína Šomanová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Martin Buchtík

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1348/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Pavlína Šomanová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Martin Buchtík**

Název bakalářské práce:

Kompletní charakterizace a porovnání systému lak/Ni–P/AZ91 a lak/AZ91

Zadání bakalářské práce:

V rámci BP připravit Ni–P povlak na hořčíkovou slitinu AZ91.

Optimalizovat povrch, z pohledu korozní odolnosti, nanesením krycího laku na bázi PUR na Mg slitinu a na Mg slitinu s Ni–P povlakem.

Charakterizovat tento systém z hlediska mechanických, korozních a elektrochemických vlastností

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

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

Bc. Pavlína Šomanová
student(ka)

Ing. Martin Buchtík
vedoucí práce

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

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce bylo porovnat vliv Ni-P povlaku a nátěrové hmoty na korozní a chemicko – fyzikální (adheze) vlastnosti na hořčíkové slitině AZ91. V teoretické části jsou shrnuté poznatky o samotné slitině AZ91 a její mikrostruktura. Dále jsou zde diskutovány vlastnosti Ni-P povlaku a postup jeho bezproudé depozice a složení niklovací lázně. Důležitou kapitolou jsou také nátěrové hmoty, kde je diskutováno jejich složení, funkce a postup jejich nanášení na povrch substrátu. Závěrem teoretické části je současný výzkum v oblasti Ni-P povlaků na hořčíkových slitinách.

V experimentální části byla analyzována mikrostruktura slitiny AZ91. Následně byla pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) a světelného mikroskopu analyzována struktura Ni-P povlaku a systému Mg slitina/Ni-P povlak/lak. V případě Ni-P povlaku byla měřena tloušťka povlaku, jeho tvrdost a jeho složení pomocí EDS analýzy. Zohledňoval se zde i faktor tepelného vytvrzení a jeho vlivu na mikrostrukturu, tvrdost a korozní odolnost. Nakonec byly vzorky upraveny pomocí nátěrové hmoty, kde byla hodnocena tloušťka nátěru a vliv na korozní odolnost. Vzorky byly zkoumány pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie EIS, a korozní odolnost byla pozorována také v neutrální solné mlze NSS. Adhezní vlastnosti Ni-P povlaku a laku byly zkoumány pomocí mřížkové zkoušky. Ve výsledcích se projevilo, že Ni-P povlak má pozitivní vliv na zvýšení korozní odolnosti i tvrdosti. Tepelně vytvrzené vzorky vykazovaly nižší hodnoty korozní odolnosti, protože během vytvrzení dochází ke smrštění a vzniku trhlin v povlaku. Stejně tak i vrstva nátěrové hmoty podpořila protikorozní odolnost.

ABSTRACT

The aim of this bachelor thesis was to compare the influence of Ni-P coating and varnish on the corrosion properties and chemical – physical properties (adhesion) of the magnesium alloy AZ91. The theoretical part contains the information about the alloy AZ91 itself and its microstructure, following by discussion about Ni-P coating, its properties, the process of the electroless deposition and composition in the nickel bath. Next chapter focuses on information about varnishes, its function and the process of its application on the surface of the substrate. Theoretical part closes with the summary of current research in the field of Ni-P coatings applied on magnesium alloys.

The experimental part focuses on analysis of the microstructure of AZ91 alloy. The microstructure of the Ni-P coating and of the system Mg alloy/Ni-P coating/varnish was

examined by scanning electron microscope (SEM) and inverted microscope. During the next phase was thickness and hardness measured and composition measured by EDS analysis. The factor of the heat treatment of the samples and its impact on the final microstructure, hardness and corrosion resistance was taken in account. Finally, several samples were modified with the layer of the varnish and its thickness and the influence on the corrosion resistance were measured. Samples were tested with electromechanical impedance spectroscopy (EIS), the corrosion resistance were tested by neutral salt spray (NSS) and adhesive test was performed. The results showed, that Ni-P coating and the layer of varnish had positive impact on the corrosion resistance and the hardness of AZ91. The corrosion resistance of the samples modified with heat treatment was much lower, because of the contracting, which causes creation of the cracks. Also, the layer of varnish had positive effect on anticorrosion properties of tested AZ91 alloy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Ni-P povlaky, bezproudá depozice, hořčíková slitina AZ91, mikrotvrдость, nátěrové hmoty

KEYWORDS

Ni-P coatings, electroless deposition, magnesium alloy AZ91, microhardness, varnish

ŠOMANOVÁ, P. *Kompletní charakterizace a porovnání systému lak/Ni-P/AZ91 a lak/AZ91*.
Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 54 s. Vedoucí bakalářské práce
Ing. Martin Buchtík.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu bakalářské práce Ing. Martinovi Buchtíkovi za odborné vedení práce, dobré rady a vstřícnost při konzultacích a také za pomoc při zpracování.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Hořčíkové slitiny	8
2.1.1	Slitina AZ91	9
2.2	Ni-P Povlaky a jejich základní charakteristika	11
2.2.1	Bezprudá depozice Ni-P povlaků a složky niklovací lázně.....	13
2.3	Nátěrové hmoty	15
2.3.1	Složení nátěrových hmot	15
2.3.2	Rozdělení nátěrových hmot.....	17
2.4	Úprava povrchu před nanášením nátěrové hmoty	19
2.4.1	Způsoby nanášení nátěrových hmot	20
2.5	Současný výzkum	22
3	CÍL PRÁCE	27
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	28
4.1	Seznam použitých chemikálií a přístrojů.....	28
4.2	Použitý materiál a příprava vzorků.....	29
4.2.1	Příprava vzorků	29
4.2.2	Lakování.....	31
4.3	Charakterizace slitiny AZ91	32
4.4	Charakterizace slitiny AZ91 s Ni-P povlakem a lakem.....	33
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	37
5.1	Hodnocení mikrostruktury slitiny AZ91	37
5.2	Charakterizace Ni-P povlaku	40
5.3	Hodnocení mikrotvrdomosti	41
5.4	Charakterizace lakovaných vzorků.....	42
5.5	Hodnocení přilnavosti laku.....	43
5.6	Hodnocení korozní odolnosti.....	45
6	ZÁVĚR	50
7	CITACE	52

1 ÚVOD

Hořčíkové slitiny jsou v dnešní době velmi diskutovaným materiálem. Nabízejí dobré mechanické vlastnosti a zároveň velmi nízkou hustotu. Jsou pro společnost přínosné jak z hlediska ekonomiky, ale i ekologie. Mají široké uplatnění jako konstrukční materiál nebo také v leteckém a automobilovém průmyslu. Jejich negativní vlastností je však nízká korozní odolnost, která omezuje jejich širší využití.

Za účelem zvýšení korozní odolnosti slitiny a zároveň i jejich mechanických vlastností se slitina povrchově upravuje pomocí anorganických i organických povlaků, nátěrových hmot nebo pokovováním. Požítým povlakem byl nikl-fosforový povlak Ni-P. K aplikaci povlaku se používá bezproudá depozice nebo galvanické nanášení. Ni-P povlaky v kombinaci s polyurethanovým lakem na bázi akrylové pryskyřice zvyšují korozní odolnost materiálu a poskytují i dobrou adhezi k substrátu. Jako další možnost úpravy se volí tepelné vytvrzování povlaků, díky čemuž dojde ke zvýšení jejich výsledné mikrotvrdosti.

Výhodou bezproudé depozice Ni-P je výsledná rovnoměrná vrstva povlaku. Stejně tak vykazují vysokou tvrdost, obzvláště v případě tepelného vytvrzení při teplotě 400 °C. Tento typ povlaků je také zkoumán z hlediska zvýšení korozní odolnosti hořčíkových slitin, a to pomocí měření v solné komoře (NSS), elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) nebo ponorových zkoušek. Pro komplexní zlepšení této vlastnosti se na povrch nanáší i vrstva laku.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hořčíkové slitiny

Hořčík se jako čistý prvek vyznačuje jak pozitivními vlastnostmi, tak i negativními. Mezi pozitivní vlastnosti řadíme nízkou hustotu, dobré slévárenské vlastnosti a dobrou obrobiteľnosť. Jako negativní vlastnosti můžeme označit nízkou korozní odolnosť, tepelnou roztažnosť nebo výrazné zhoršení mechanických vlastností za zvýšených teplot. Jako čistý prvek má hořčík v praxi velmi malé využití, častěji se využívá hořčíkových slitin.

Pro zlepšení výše zmíněných negativních vlastností se v praxi využívají slitiny hořčíku s přidavkem různých legujících prvků. Legováním lze pozitivně ovlivnit jejich určité vlastnosti, na druhou stranu zlepšení jedné vlastnosti může mít za následek zhoršení jiných vlastností slitiny (např.: přidavkem Al do slitiny Mg lze zvýšit pevnost slitin, ale dochází k poklesu tažnosti). [1]

Slitiny lze dělit dle počtu jednotlivých složek nebo prvků na binární, ternární, kvartérní a komplexní. Nejpoužívanějšími hořčíkovými slitinami jsou slitiny na bázi Mg-Al, kde se ovšem přidávají i další legující prvky, nejčastěji zinek a mangan. Tyto slitiny se pak v praxi využívají jako konstrukční materiály nejčastěji v automobilovém a leteckém průmyslu. Nejpoužívanější z nich je slitina AZ91. [2]

Na základě druhu a množství legujících prvků lze užit formu značení hořčíkových slitin dle normy ASTM (American Society for Testing and Materials). Tato norma vyjadřuje chemické složení slitiny, a to konkrétně zastoupení jednotlivých legujících prvků. Příkladem tohoto značení může být hořčíková slitina AZ91, kde první dvě písmena seřazená abecedně vyjadřují majoritní zastoupení hlavních legujících prvků. (Tabulka č. 1). Číslo uvádí jeho zastoupení v hmotnostních procentech. Slitina AZ91 obsahuje prvek Al v zastoupení 9 hm. % a Zn v zastoupení 1 hm. %. [2]

V tomto značení může být za číslicí uvedeno další písmeno, a to v abecedním pořadí A-E, které značí čistotu slitiny, kdy A označuje slitiny s vysokou čistotou. A případně další písmena, která uvádí druh zpracování slitiny. [3]

Tabulka č. 1 Tabulka zkratk legujících prvků Mg slitin [1]

Písmeno ledujícího prvku ve značce slitiny	Značka prvku	Název prvku
A	Al	Hliník
E	-	Kovy vzácných zemin
H	H	Thorium
K	Zr	Zirkonium
L	Li	Lithium
M	Mn	Mangan
Q	Ag	Stříbro
S	Si	Křemík
W	Y	Yttrium
Y	Sb	Antimon
Z	Zn	Zinek

2.1.1 Slitina AZ91

Jak je uvedeno výše, Slitina AZ91 obsahuje vedle hořčíku 9 hm. % hliníku a 1 hm. % zinku. Tato hořčíková slitina se v praxi vedle slitin AZ31 a AZ61 využívá nejvíce. Jedná se o materiál s vysokou pevností a také dobrou slévatelností. Její mechanické vlastnosti se odvíjejí v závislosti na teplotě. V případě teplot vyšších jak 120 °C dochází k znatelnému zhoršení těchto vlastností v důsledku nízké tepelné stability fáze $Mg_{17}Al_{12}$. [1]

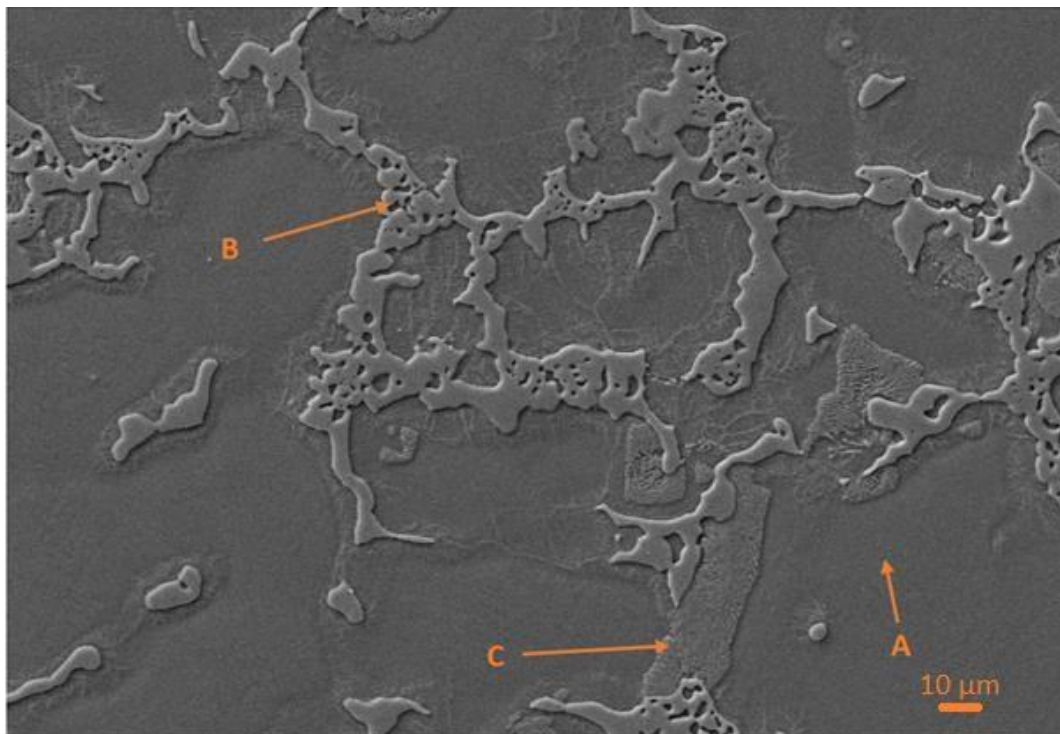
Hliník se v rámci tohoto typu slitin používá nejčastěji. Důvodem je jeho pozitivní vliv na zvyšování pevnosti slitiny. Na druhou stranu, v případě vyššího zastoupení hliníku, dochází ke snížení tažnosti slitiny a zvyšování podílu intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$, neboli fáze β , (Obrázek č. 1). Slitiny, které obsahují vyšší podíl této fáze, jsou v praxi omezeně používané z důvodu vysoké křehkosti. [2]

Zinek, jako druhý legující prvek této slitiny, zlepšuje její pevnost. Zn se podílí na tvorbě primárního tuhého roztoku α -Mg a jeho zpevnění. Na základě pozorování bylo zjištěno, že přítomný zinek ve slitině difunduje do intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$, kde dochází k částečné substituci hliníku a dochází tak ke vzniku ternární intermetalické sloučenině $Mg_{17}Al_{11,5}Zn_{0,5}$ neboli $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$. Na druhou stranu, při vyšším obsahu zinku je jeho negativní vlastností zvýšená tendence k tvorbě mikropórů a mikrotrhlin. Podíl zinku se v hořčíkových slitinách

pohybuje v rozmezí 1-3 hm. %. Při vyšším podílu zinku dochází ke snižování korozní odolnosti a také k zvyšování hustoty slitiny a růstu zrna. [4]

Jako další legující prvek se do slitiny AZ91 může přidávat mangan v zastoupení 0,13 hm. %, který se také podílí na zlepšení korozních vlastností materiálu. Mangan z primárního tuhého roztoku slitiny vyváže železo a těžké kovy a v důsledku toho dochází k potlačení jejich nepříznivých vlivů na vlastnosti slitiny. Mn se ve slitině nachází převážně ve formě intermetalických fází typu AlMn. Dle dostupných studií se v případě slitiny nejčastěji jedná o fáze Al_8Mn_5 a $Al_{11}Mn_4$. [4]

Jak již bylo výše uvedeno, AZ91 má heterogenní strukturu (Obrázek č. 1), která se skládá z intermetalické fáze β , neboli $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ a substitučního tuhého roztoku α - Mg v hexagonální těsně uspořádané mřížce. Na hranicích jednotlivých zrn se v závislosti na tepelném zpracování vylučuje intermetalická fáze β ve formě nerovnovážného eutektika $\alpha + \beta$ a fáze β ve formě diskontinuálního precipitátu. Diskontinuální precipitát je tvořen intermetalickou fází β a vlivem jeho nízké houževnatosti může mít negativní vliv na mechanické vlastnosti slitiny. [4]



Obrázek č. 1 Snímek slitiny AZ91 pomocí SEM. A – α -Mg fáze, B – eutektikum $\alpha + \beta$, C – diskontinuální precipitát.

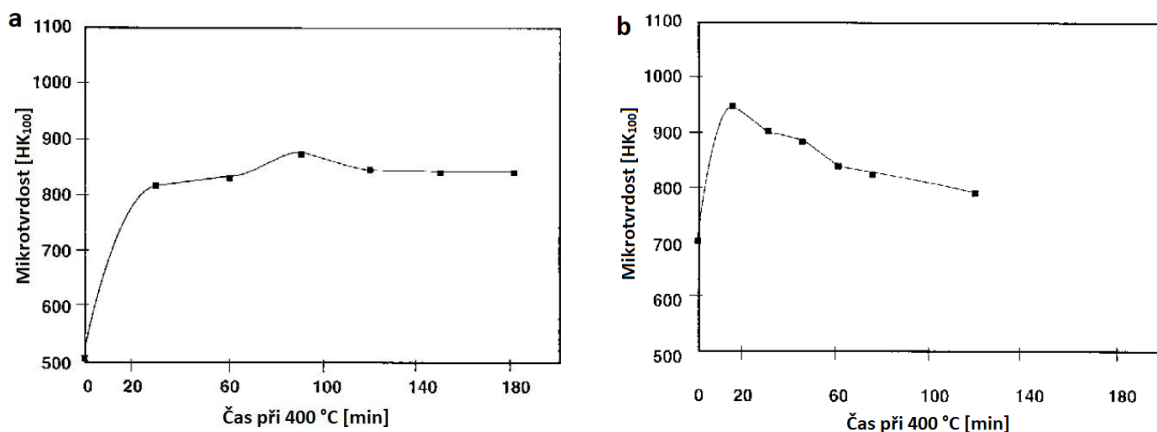
2.2 Ni-P Povlaky a jejich základní charakteristika

Depozice nikl-fosforových povlaků je významný technologický postup, při kterém se upravuje kovový povrch vzorku za účelem získání jeho lepších povrchových vlastností. Depozice povlaku na povrch vzorku probíhá z vodného roztoku niklovací lázně. Množství vyloučeného fosforu v Ni-P povlaku se pohybuje primárně v rozmezí 2-13 hm. %. Podle obsahu fosforu se povlaky dělí na nízkofosforové (2-5 hm. %), středofosforové (6-9 hm. %) a vysokofosforové (10-13 hm. %). [5] Ve výsledku je to právě zastoupení fosforu v povlaku, které umožňuje ovlivňovat výsledné povrchové vlastnosti kovu. Z hlediska mikrostruktury lze nízkofosforové povlaky považovat za krystalické. Při vyšším obsahu fosforu již dochází k růstu obsahu amorfni fáze. Tudíž středofosforové povlaky jsou semikrystalické. Povlaky, které již mají vysoký podíl fosforu, jsou čistě amorfni. Hustota Ni-P povlaků se pohybuje v rozmezí 7,75-8,59 g·cm⁻³ a teplota tání je mezi 880–1275 °C. Obě veličiny jsou závislé na obsah fosforu v povlaku. Například teplota tání s rostoucím podílem fosforu klesá. Obecně platí, že s rostoucím podílem fosforu v povlaku klesá jeho tvrdost v důsledku neuspořádanosti struktury povlaku. [5]

Ni-P povlaky jsou v praxi využívány také díky jejich vysoké tvrdosti. Tuto tvrdost lze zvýšit tepelným vytvrzením vzorku. Obecně platí, že pro dosažení maximální tvrdosti povlaku probíhá tepelné vytvrzení při teplotě 400 °C a po dobu 1 hodiny (Obrázek č. 2), kdy dochází ke krystalizaci niklu a k precipitaci fosfidu niklu Ni₃P. Hodnotu tvrdosti ovlivňuje obsah fosforu v povlaku (Obrázek č. 3) a také čas a teplota v průběhu tepelného vytvrzení. [5]

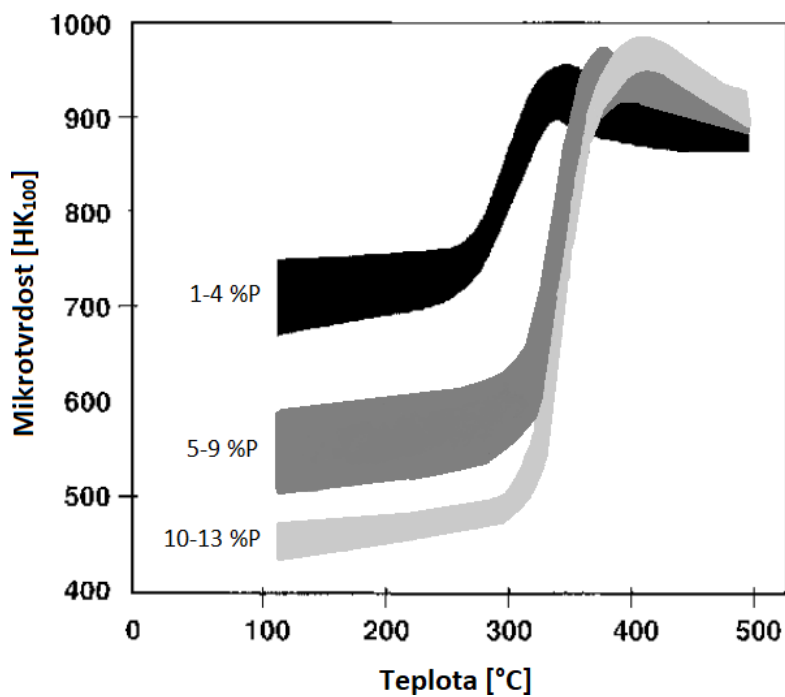
Důvodem aplikace Ni-P povlaků na povrch substrátu, je zlepšení jeho korozních, mechanických a tribologických vlastností. [5]

Korozní vlastnosti u amorfni materiálů jsou z obecného hlediska lepší než u slitin z polykrystalických materiálů. Dále obecně platí, že slitiny s vyšším obsahem fosforu poměrně dobře odolávají kyselému a neutrálnímu prostředí. Oproti tomu slitiny s nižším obsahem fosforu zase lépe odolávají zásaditému prostředí. V případě tepelného vytvrzení Ni-P povlaku dochází ke snížení obsahu fosforu v Ni-P povlaku, čímž se snižuje i jeho korozní odolnost. V povlaku vlivem tepelného vytvrzení dochází ke krystalizaci, což vede ke vzniku pnutí a trhlin, které jsou důvodem snížené korozní odolnosti povlaku. [5]



Obrázek č. 2 Na snímku a) je graf závislosti doby vytvrzování při 400 °C na mikrotvrdości pro vysokofosforové Ni-P povlaky na snímku b) je graf této závislosti pro vysokofosforové Ni-P povlaky.

[5]



Obrázek č. 3 Graf závislosti teploty tepelného vytvrzování na tvrdosti povlaku dle obsahu fosforu v povlaku [5]

2.2.1 Bezproudá depozice Ni-P povlaků a složky niklovací lázně

Jedná se o chemickou reakci v průběhu, které dochází k vyredukování elementárního niklu a fosforu na povrchu vzorku a současně dochází k uvolňování plynného vodíku. Během reakce dochází k přenosu elektronů, a tudíž ji označujeme jako oxidačně redukční. Depozice probíhá v bezproudé niklovací lázni, která se skládá z několika stěžejních složek (Tabulka č. 2). Složky nezbytné pro tento proces jsou redukční činidlo, zdroj niklu, pufr, stabilizátory, komplexotvorná činidla a urychlovače či regulátory pH. [6] [7]

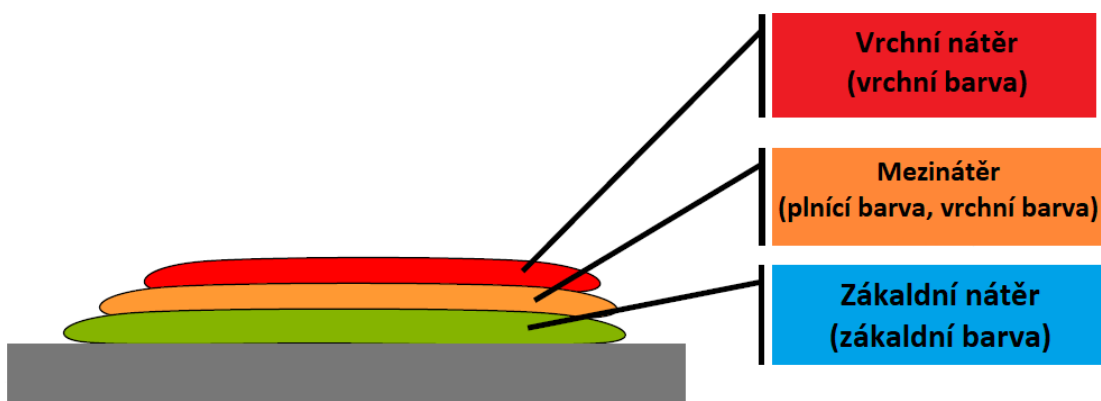
Tabulka č. 2 Základní složky niklovací lázně [8]

Složka	Charakteristika působení	Příklad
Sloučenina niklu	Zdroj nikelnatého kationtu.	NiSO₄ NiCl ₂ (CH ₃ COO) ₂ Ni
Redukční činidlo	Poskytuje elektrony, které jsou potřebné k redukci niklu přímou oxidací vlastního atomu nebo odštěpením redukující částice.	NaH₂PO₂ NaBH ₄ N ₂ H ₄ ·H ₂ O
Komplexotvorné činidlo	Podporuje tvorbu nikelnatých komplexů, čímž dochází k redukci volných nikelnatých kationtů a zabraňuje vzniku nikelnatých solí Ni(H ₂ PO ₂) ₂ . Působí jako pufr.	Monokarboxylové kyseliny Dikarboxylové kyseliny Hydroxokarboxylové kyseliny Aminoalkoholy
Urychlovač	Urychluje depozici díky oslabení vazby P – H. Jedná se o tzv. Brønstedové báze.	Dikarboxylové kyseliny Fluoridy Bromidy
Stabilizátor	Chrání katalyticky aktivní místa (nuklea), čímž zabraňuje rozkladu roztoku lázně.	Thiomočovina Kationty Pb, Mo, Cd, Sn, As, Tl
Pufr	Dlouhodobá regulace pH	Sodná sůl komplexu
Regulátor pH	Regulace pH na požadovanou hodnotu.	HCl NH ₃ H ₂ SO ₄
Smáčecí činidlo	Hydrofobní část molekuly je orientována ke kovovému povrchu, čímž se zvyšuje jeho smáčivost. Za účelem snížení povrchového napětí je hydrofilní část zase orientována do vodného roztoku.	Povrchově aktivní látky (iontové, neiontové)

2.3 Nátěrové hmoty

Aplikace nátěrových hmot se řadí mezi jednu ze základních operací povrchových úprav materiálů. Nátěrové hmoty se používají za účelem ochrany povrchu materiálu, ale také z hlediska estetického a dekorativního. V rámci povrchové ochrany slouží tyto nátěry jako ochrana proti korozi, klimatickým podmínkám, chemickému působení nebo jako mechanická ochrana proti otěru. Z hlediska estetického použití slouží nátěry pro získání výsledné barvy materiálu nebo například lesku. Tyto povrchové úpravy vedou ke zlepšení vlastností materiálu, a to mechanických a chemických.

Jako nátěrové hmoty se označují přípravky, jejichž základní součástí jsou filmotvorné látky a slouží tedy pro úpravu povrchů. Nátěr se na povrch materiálu aplikuje ze stavu kapalného, pevného, práškovitého nebo gelového, a to pomocí několika základních metod (nátěr štětcem, nástřikem a další). Aplikací nátěrových hmot se na povrchu substrátu vytvoří tzv. nátěr čili tuhý film (Obrázek č. 4). Nátěr se na povrch může nanášet v jedné nebo ve více vrstvách. Vhodnou kombinací výchozích nátěrových látek může vznikat tzv. nátěrový systém. [9] [10]



Obrázek č. 4 Jednotlivé složky nátěrového systému [11]

2.3.1 Složení nátěrových hmot

Obecné složení nátěrových hmot se skládá z pojiva, rozpouštědla, pigmentů, plniva a aditiv a specifických přísad.

Pojiva – Pojiva jsou jednou z nejdůležitějších složek nátěrových hmot, které obsahují filmotvorné a těkavé látky neboli rozpouštědla. Pojiva charakterizují výsledný nátěr z hlediska jeho fyzikálních vlastností. Nejčastěji zastoupená pojiva jsou asfaltové, olejové, alkydové, nitrocelulózoové a další.

- **Filmotvorné látky** jsou netěkavou složkou pojiva, která na povrchu vytváří jednolité, souvislý film o dané tloušťce. Typickými zástupci této složky jsou vysychavé oleje (živočišné, rostlinné, syntetické), přírodní pryskyřice, deriváty kaučuku (chlorovaný kaučuk) a deriváty celulózy (nitrocelulóza, acetylcelulóza). V případě potřeby se do filmotvorných látek přidávají i změkčovadla, jako je například chlorovaný parafin nebo dibutylftalát. Změkčovadla jsou netěkavé látky, které jsou buď vysoce viskózní, nebo přímo tuhé. Tyto látky ve výsledku nezasychají ani nevytváří výsledný film. Do pojiva se přidávají proto, aby rozpustily filmotvorné složky. Jejich rozpuštěním dojde k upravení jejich vysoké křehkosti a tvrdosti a docílí se tak nátěru o požadovaných vlastnostech.
- **Rozpouštědla** – Rozpouštědla jsou těkavé látky, ve kterých se rozpouštějí filmotvorné složky. Rozpuštěním těchto složek dojde ke snížení viskozity nátěrové hmoty a tím se usnadňuje její nanášení na povrch materiálu. Mezi rozpouštědla se řadí ethylalkohol, ethylacetát, toluen, benzen a další. Pro úpravu tekutosti nátěrové hmoty lze použít i ředidla či směsi rozpouštědel. Volba rozpouštědla závisí na příslušné filmotvorné složce a její rozpustnosti.

Pigmenty – Pigmenty jsou nerozpustné látky, organického i anorganického původu, které pojivu dodávají příslušnou barvu a zvyšují výslednou odolnost proti korozi. Jsou v kapalném nebo práškovém stavu. Podle toho, jaký má pigment vliv na korozi, se pigmenty dělí do tří kategorií.

- Inhibiční pigmenty – Jejich účel je zpomalení koroze. (zinkový prach)
- Neutrální pigmenty – Tyto pigmenty korozi neovlivňují, respektive nezrychlují ani nezpomalují. (oxid železitý)
- Stimulující – Ve výsledku způsobují zrychlení koroze. (grafit)

Plniva – Plniva jsou pevné částice, které jsou v pojivu nerozpustné a přidávají se do něj za účelem zlepšení jeho vlastností, jako jsou tvrdost, pevnost či odolnost proti korozi. Jako plniva se používají oxid vápenatý, mastek a křída.

Jiná aditiva – Do nátěrových hmot jsou přidávány i další specifické přísady, které modifikují jejich výsledné mechanické a fyzikální vlastnosti. Jako tato aditiva slouží emulgátory, stabilizátory, tužidla, sušidla a další. [9], [11]

2.3.2 Rozdělení nátěrových hmot

Nátěrové hmoty se dělí do několika základních kategorií. Hlavními kritérii pro dělení jsou použité látky, dále druh pojiva a způsob tvorby nátěrového filmu a další.

Dělení podle pojiva

Asfaltové nátěrové hmoty se vyrábějí z přírodních a ropných asfaltů. Slouží jako protikorozní ochrana v chemickém průmyslu a také jako vrchní nátěry u kovových konstrukcí, které jsou vystavovány působení vody (uplatnění při povrchových úpravách lodí). Jsou odolné proti působení kyselin, ale vykazují nízkou odolnost v případě povětrnostních vlivů. Zasychají samovolně na vzduchu anebo za zvýšených teplot 160–200 °C.

Nitrocelulóзовé nátěrové hmoty, jinak také označované jako „acetonové“, slouží v průmyslu na výrobu fólií na obaly, autoemaly a v nábytkářství. Jako filmotvorná látka se u těchto nátěrových hmot používá směs nitrocelulózy s umělými pryskyřicemi a případně zvláčňovadly pro zvýšení jejich lesku. Jako ředidlo zde slouží nitroředidlo. Nevýhodnou vlastností je malá slévatelnost a nízká vydatnost, což v důsledku způsobuje, že nátěr kopíruje i malé nerovnosti. Zasychají na vzduchu v rozmezí 30–60 min.

Olejové nátěrové hmoty slouží, díky jejich dobré odolnosti proti povětrnostním vlivům, k ochraně konstrukcí a staveb proti povětrnostním podmínkám. Vynikají také dobrou odolností proti vodě a výborným rozlivem. Negativní vlastností je jejich malá odolnost proti chemikáliím, primárně zásadám. Zasychání v tomto případě za normálních podmínek probíhá velmi pomalu 8–72 h, proto se v praxi používá přisoušení do 80 °C.

Alkydové nátěrové hmoty jsou vhodnou kombinací výhod olejových a celulóзовých nátěrových hmot. Díky jejich dobré odolnosti proti povětrnosti a přilnavosti k hladkým povrchům se používají v průmyslu a stavebnictví.

Akrylátové nátěrové hmoty jsou rychle-schnoucí s vysokým leskem a odolností proti povětrnosti. Vykazují vysokou průhlednost laků a také pružnost.

Polyuretanové nátěrové hmoty jsou většinou dvousložkové systémy, kde vlivem jejich vzájemné reakce dochází k zesíťování výsledného systému. Tento systém vykazuje vysokou tvrdost, odolnost proti chemikáliím a povětrnosti.

Další nátěrové hmoty jsou chlorkaučukové, epoxyesterové, lihové, epoxydové, silikátové. [9], [11]

Dělení podle obsahu plniva a pigmentu

Pigmentovaná pojiva obsahují pigment a plniva, které způsobují, že výsledná nátěrová hmota je neprůhledná, lesklá až případně matná. Řadí se zde email, barva, tmel.

Transparentní pojiva, pro tyto nátěrové hmoty je typické, že pojiva neobsahují žádná plniva ani pigmenty, díky tomu vytváří na povrchu průhledné filmy. Jsou bezbarvé anebo dobarvené pomocí barviv. Do této skupiny se řadí laky, fermeže a napouštědla. [11]

Dělení podle způsobu tvorby nátěrového filmu

Fyzikální zasychání je vratný děj, při kterém dojde k odpaření rozpouštědla, a makromolekuly pojiva jsou v tomto případě uloženy na sobě.

Zasychání s oxidačním vytvrzením je děj, který je nevratný a opět při něm dochází k odpaření molekul rozpouštědla. Poté probíhá reakce pojiva se vzdušným kyslíkem, díky tomu se molekuly pojiva spojí vodíkovými můstky.

Chemické vytvrzování je proces, kdy se smíchá pojivo a tužidlo, tím se vytvoří směs dvou druhů molekul. Pojivo obsahuje dlouhé molekuly a tužidlo krátké. Následnou chemickou reakcí vzniknou příčné vazby a zformuje se tak síťová struktura. Jedná se o nevratný děj. [9]

Dělení podle počtu složek

Jednosložkové nátěrové hmoty, jsou hmoty, které k zasychání nebo vytvrzení nepotřebují další přidanou látku/složku.

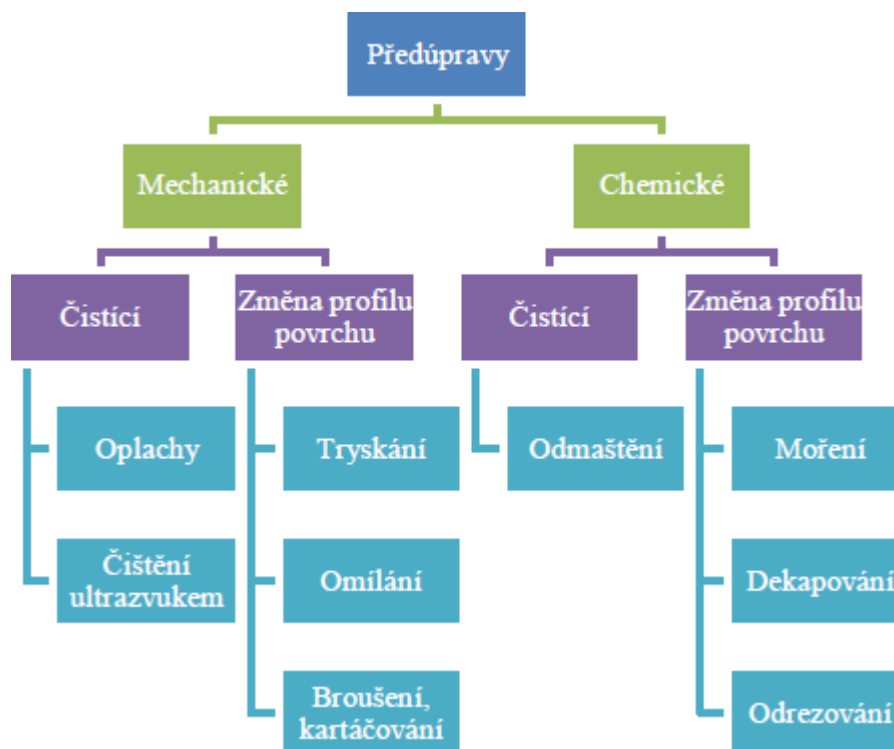
Vícesložkové nátěrové hmoty potřebují k zasychání nebo vytvrzení další přidanou látku/složku. [9]

2.4 Úprava povrchu před nanášením nátěrové hmoty

Samotnému nanášení nátěrové hmoty předchází úprava povrchu materiálu. Při nedostatečném před upravení povrchu často nastává chybné nanesení nátěrové hmoty a poškození výsledného nátěru, díky tomu se nedosáhne požadovaných vlastností. Předúprava povrchu se dělí na mechanickou a chemickou.

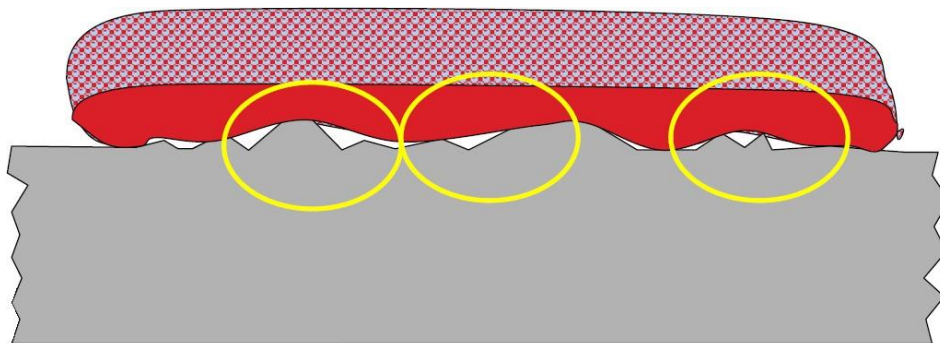
Mechanická úprava povrchu – během těchto úprav se povrch materiálu očistí od nečistot. Povrch se upraví tak, aby se zvýšila přilnavost nátěrové hmoty. Řadí se zde procesy, jako jsou omílání, broušení, kartáčování, leštění.

Chemická úprava povrchu – během těchto úprav dochází k reakci chemického činidla s nečistotami na povrchu materiálu. Mezi tyto procesy se řadí odmašťování, moření a nános konverzní vrstvy. [12] [13]



Obrázek č. 5 Schéma povrchových předúprav

Chybné nanášení nátěrové hmoty také souvisí i s nízkým naředěním hmoty samotné. V případě, že je nátěr málo naředěný a má tak vysokou konzistenci, může dojít k tomu, že nátěr nezateče do všech prohlubní a vytvoří se tak uzavřený prostor. V tomto prostoru pak dochází ke korozi, vlivem uzavřené vzdušné vlhkosti. V kombinaci s nedostatečně upraveným povrchem, může dojít ke špatné přilnavosti nátěru k povrchu. Tyto vady jsou uvedeny na obrázku č. 6. [11]



Obrázek č. 6 Zobrazení špatné přilnavosti nátěru k povrchu vlivem chybné předúpravy povrchu a nízkého naředění nátěru. [11]

2.4.1 Způsoby nanášení nátěrových hmot

Způsobů nanášení nátěrových hmot je celá řada. Pro volbu správného způsobu je nutno zaměřit se na několik základních parametrů. Jako parametry zde vystupují tvar, velikost a povrch materiálu, požadované vlastnosti výsledného nátěru a také zohlednění vlastností nátěrové hmoty (rychlost zasychání, slévatelnost a další.). V neposlední řadě se zohledňuje i pracnost nanášení, ekonomické a ekologické hledisko. [11]

Způsoby nanášení nátěrových hmot:

Ruční nanášení nátěrové hmoty je hojně a dlouhodobě využívaná metoda. Nanášení probíhá pomocí štětce nebo válečku. Tato metoda je poměrně efektivní z hlediska kvality přilnavosti nátěru, možnosti zpracování libovolných tvarů a malých ztrát nátěrové hmoty. Nevýhodou této metody je pracnost a časová náročnost. [11]

Nástřik nátěrové hmoty je metoda kdy se využívá vzduchového nebo bezvzduchového stříkání. Tento nástřik se provádí pomocí stříkací pistole a je automatizovaný nebo se může provádět ručně. Pro vytvoření kvalitního filmu je nutno nanést tlustou a zároveň stejnoměrnou vrstvu nástřiku. [11]

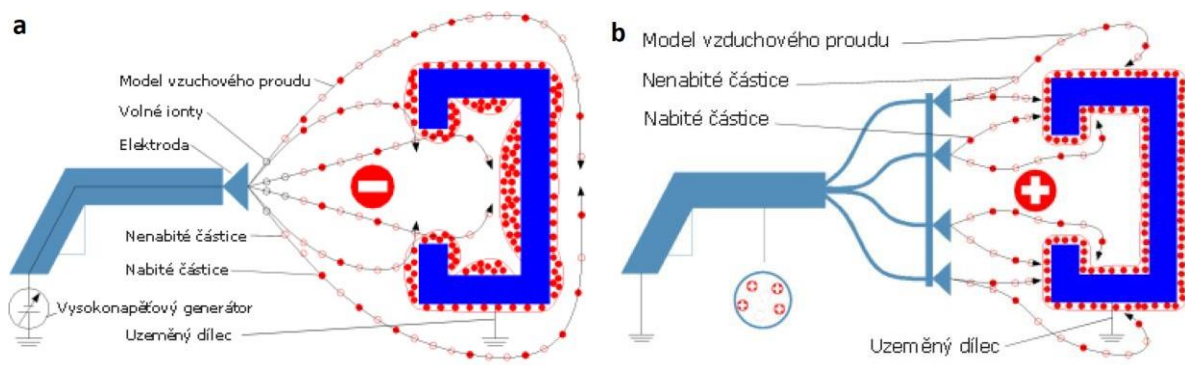
Nanášení nátěrových hmot v elektrostatickém poli je způsob, který je založený na vzájemné přitažlivosti dvou částic s opačným nábojem. Na obrázku č. 7a je uveden princip elektrostatického nanášení práškových nátěrových hmot. Princip nanášení nátěrové hmoty pomocí této metody spočívá v tom, že práškové částice nátěrové hmoty jsou nabity pomocí elektrody vysokého napětí. Prášek prochází ionizovaným vzduchem, ve kterém se na částice

prášku přichytí volné ionty, čímž se na částicích vytvoří záporný náboj. Zatímco lakovaný předmět je uzemněn. Díky výsledné elektrostatické přitažlivé síle vzniká dostatečná vrstva prášku na předmětu, které se potom roztaví a přilne k povrchu. [11]

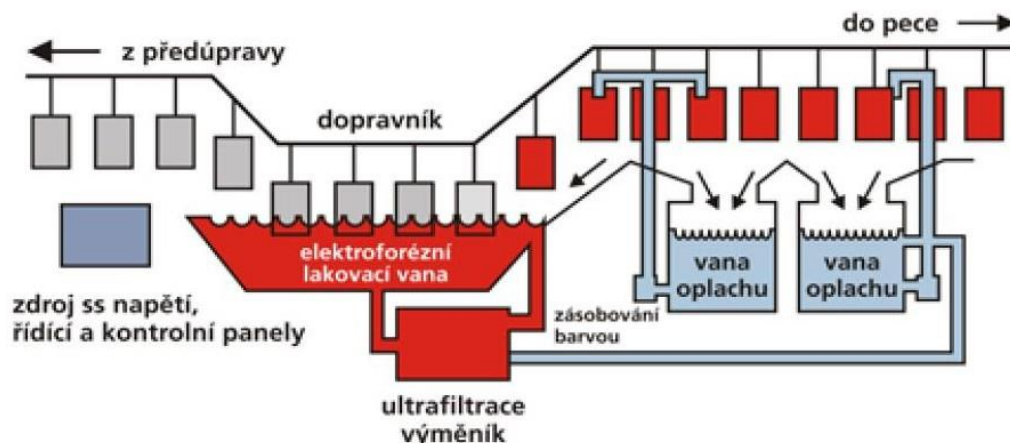
Elektroforézní nanášení nátěrové hmoty je ponorný proces, při kterém současně působí stejnosměrný proud. Působením elektrického pole se koloidní částice nabíjí a dle jejich polarity se pohybují k elektrodě. Elektrodě odevzdají náboj a vysráží se. Na tomto principu funguje i kataforéza, která je jednou ze základních metod povrchových úprav kovů a lakování. (Předmět se namočí do vodného roztoku epoxidové barvy – tzv. anolytu. Tento předmět ve stejnosměrném poli funguje jako katoda, která na sebe přitahuje anionty barvy.) Schéma kataforického lakování je uvedeno na obrázku č. 8. [11]

Elektrokinetické nanášení nátěrové hmoty jinak označováno jako tzv. Tribo, slouží k nanášení práškových nátěrových hmot. Tohle zařízení je jednoduché a levné. Tato metoda je vhodná pro nanášení na díly se záhlubněmi. K nabíjení částic se používá tření v trubici, která je vyrobena z izolantu, jako je například teflon. Částice jsou nabity kladným nábojem a jsou přitahovány k uzemněnému tělesu. Díky nepřítomnosti elektrického pole se zde nevyskytují neutrální místa, což zajišťuje vyšší účinnost. Princip Triba je znázorněn na obrázku č. 7b. [11]

Další metody nanášení nátěrových hmot poléváním, navalováním, odstředováním, máčením a další. [11]



Obrázek č. 7 a – Elektrostatické nanášení práškových nátěrových hmot tzv. Korona, b – Elektrokinetické nanášení práškových nátěrových hmot tzv. Tribo [11]



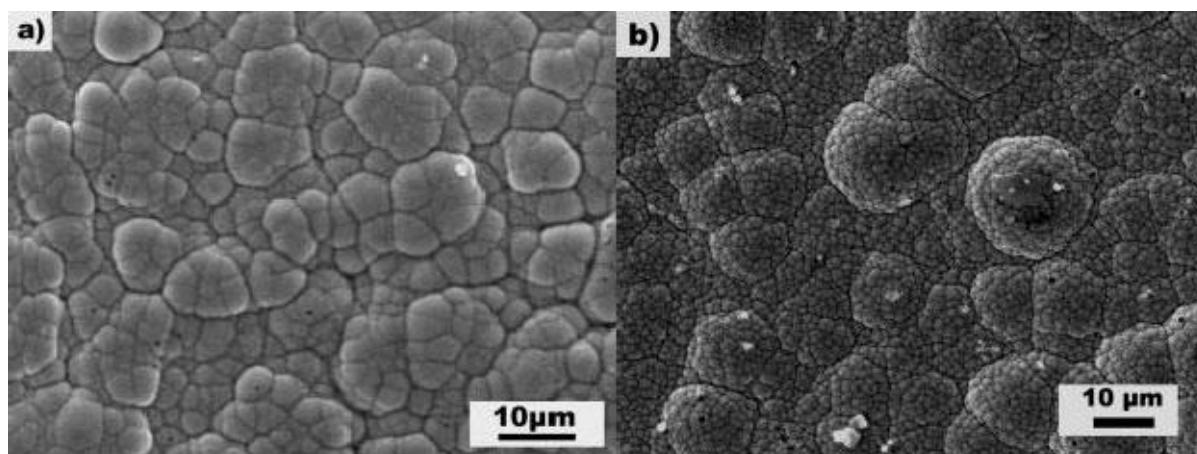
Obrázek č. 8 Kataforetické lakování – Systém elektroforézy. [11]

2.5 Současný výzkum

Ansari, Thakur a kolektiv se ve své studii zabývali vlivem povrchově aktivních látek na vlastnosti slitiny AZ91 s deponovanými Ni-P povlaky. Pozorovali, že přidavkem povrchově aktivní látky ALS (dodecylsíran amonný) v niklovací lázni v rozsahu 0,5 – 2 g/l, docházelo k nárůstu částic Ni-P povlaku. EDS analýza prokázala, že s rostoucím obsahem povrchově aktivních látek v Ni-P lázních dochází k nárůstu obsahu fosforu v deponovaném povlaku. Bez přidavku povrchově aktivních látek byl obsah fosforu 7 hm. % a při koncentraci ALS 2 g/l došlo k nárůstu obsahu fosforu až na 9 hm. %. S rostoucí koncentrací povrchově aktivní látky vykazuje povlak lepší otěrové vlastnosti a zároveň docházelo k poklesu hodnoty frikčního koeficientu z 0,22 na 0,17. [14]

Gu a kolektiv se zabýval depozicí vícevrstevných Ni-P povlaků na hořčíkovou slitinu AZ91D za účelem zlepšení korozní odolnosti. Na slitinu byly nanášeny celkem tři vrstvy Ni-P povlaku. První vrstva byla ochranná, která obsahovala 2,5 hm. % (10 μm), na ní byla nanášena Ni-P povlak o obsahu 9,2 hm. % (20 μm) a svrchní vrstva obsahovala 5,4 hm. % fosforu (15 μm). Obrázek č. 9a zobrazuje morfologii ochranné vrstvy a obrázek č. 9b morfologii vícevrstevného systému. Ochranná vrstva byla kompaktní a uniformní. Vícevrstevný povlak se vyznačoval typickou strukturou. V závěru bylo vyhodnoceno, že depozicí Ni-P povlaku došlo k výraznému zlepšení elektrochemických vlastností v 3 % NaCl, kdy docházelo k nárůstu korozního potenciálu a k poklesu korozní proudové hustoty. Hodnoty korozního potenciálu a proudové hustoty jsou uvedeny v tabulce č. 3. Nejlepších hodnot bylo dosaženo v případě vzorku s deponovanou

ochrannou vrstvou a na ní vloženým Ni-P povlakem obsahující 9,2 hm. % fosforu. Pozorováním mikrostruktury z kolmého výbrusu bylo možné pozorovat, že bodová koroze prostupuje svrchní vrstvou povlaku až k mezivrstvě Ni-P povlaku s 9,2 hm. % fosforu. A ochranná vrstva slitiny není napadena. [15]



Obr. č. 9 Povrchová morfologie povlaků na hořčíkové slitině AZ91D, a) ochranná vrstva, b) vícevrstevný povlak. [14]

Tabulka č. 3 Hodnoty korozního potenciálu a korozní proudové hustoty vycházející z elektrochemických polarizačních křivek [15]

Vzorek	Korozní potenciál vs Ag/AgCl E_{corr} [V]	Korozní proudová hustota i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
Substrát slitina AZ91D	-1,475	1500
Substrát + ochranná vrstva	-1,396	330
Substrát + Ni-P povlak	-0,362	6,7
Substrát + vícevrstevný povlak	-0,556	8,9

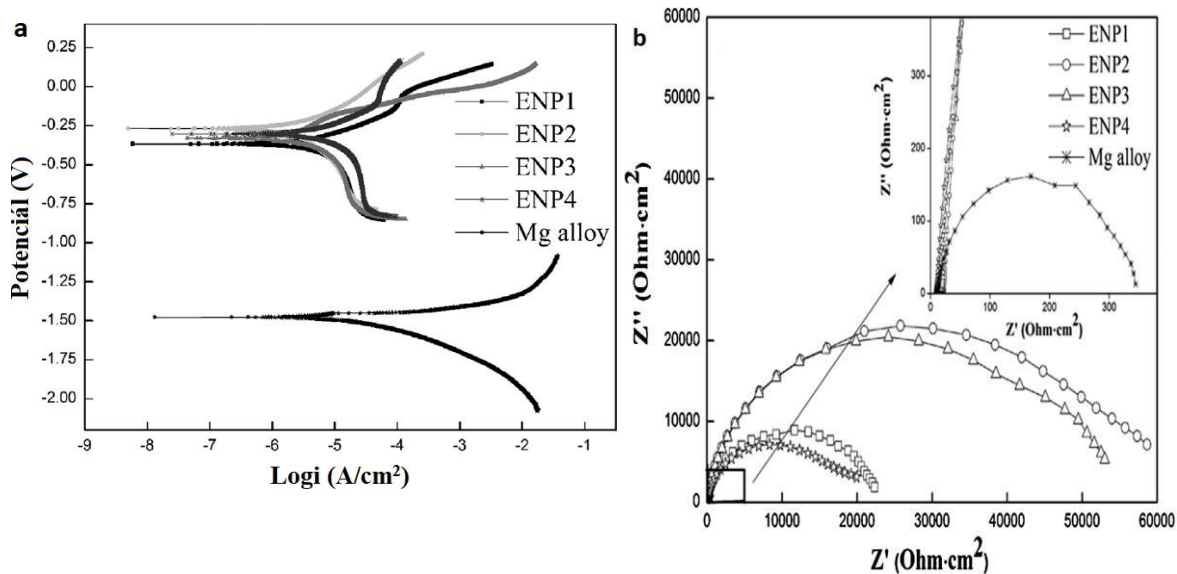
Sahala se ve své studii zabýval vlivem povrchově aktivních látek a nano aditiv na vlastnosti Ni-P povlaku na slitině AZ91D. Bez přídavku povrchově aktivních látek tvořil povlak aglomeráty okolo $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, což vedlo k zvýšení drsnosti povrchu povlaku. V případě přídavku povrchově aktivních látek, C-Tab a SLS (dodecylsírán sodný), došlo k rovnoměrné distribuci Ni-P povlaku. V případě povrchově aktivní látky C-Tab došlo k potlačení nukleace Ni-P povlaku na fázi β již při dávce 1 g/l, povlak posléze nevykazoval drsnost a byl rovnoměrně vyloučený.

V případě SLS docházelo ke zlepšení distribuce Ni-P povlaku až při koncentraci 18 g/L. Jako aditiva byla použita Al₂O₃, ZnO, SiO₂. Oxid hlinitý zajistil rovnoměrnou distribuci Ni-P povlaku na povrchu hořčíkové slitiny už při koncentraci 0,6 g/l. Stejných výsledků bylo dosaženo i u SiO₂ a ZnO. [16]

Guo a kolektiv se zabývali charakterizací bezproudých Ni-P povlaků na hořčíkové slitině AZ31B v závislosti na složení niklovací lázně. Studie byla zaměřená na zkoumání vlivu přídavku PVP (polyvinylpyrrolidon) na rychlost depozice. S rostoucí koncentrací PVP v lázni docházelo k poklesu depoziční rychlosti a nárustu obsahu fosforu v Ni-P povlaku (Obrázek č. 10). Ve výsledcích se projevilo, že v případě koncentrace PVP v lázni 5 g/l byla rychlost depozice příliš vysoká a oproti tomu při koncentracích PVP 15 g/l a 20 g/l byla zase příliš nízká. V případě koncentrace 10 g/l se jednalo o neoptimálnější rychlost depozice. Přídavkem PVP došlo ke značnému zlepšení mikrotvrdosti a korozní odolnosti. Obsah PVP v lázni měl také pozitivní vliv na povrchovou morfologii povlaku. Jak je možné pozorovat z tabulky č. 4 depozicí Ni-P povlaku docházelo k nárustu korozního potenciálu a poklesu korozní proudové hustoty, zároveň byl pozorován nárůst polarizačního odporu. [17]

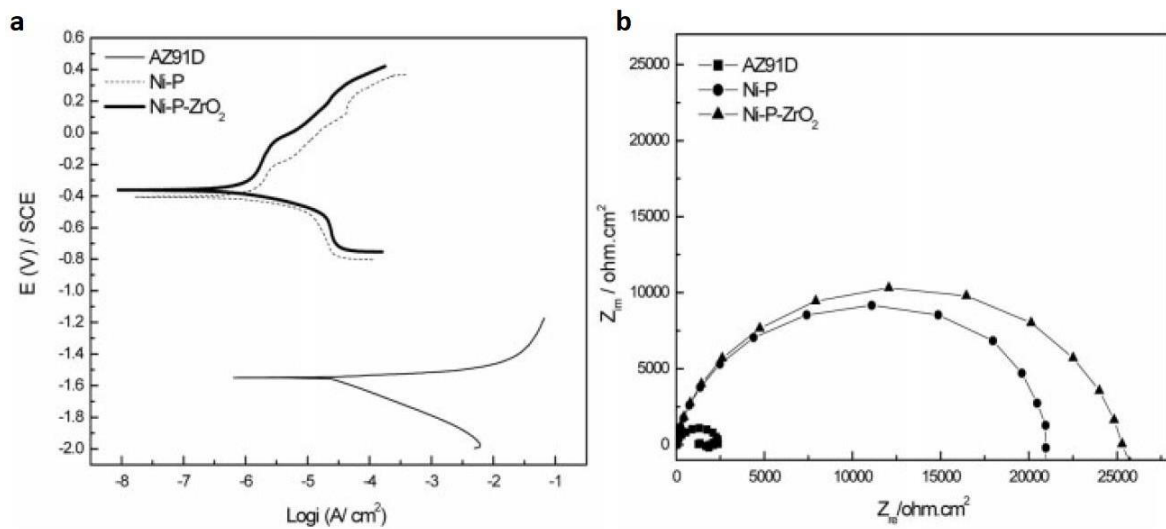
Tabulka č. 4 Elektrochemické korozní parametry různých povlaků slitiny AZ31B [17]

Vzorek	E_{corr} [V]	I_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	R_p [$\text{k}\Omega/\text{cm}^2$]
ENP1	-0,37	5,19	21,35
ENP2	-0,27	1,95	53,44
ENP3	-0,33	3,95	50,97
ENP4	-0,30	7,50	17,88
Hořčíková slitina AZ31B	-1,48	23,40	0,33



Obrázek č. 10 a) Potenciodynamické křivky Ni-P povlaků o různé koncentraci PVP v lázni a křivka čisté hořčíkové slitiny, b) Nyquistovy křivky pro Ni-P povlaky o různé koncentraci PVP v lázni. [17]

Song a kolektiv se zabývali vlivem ZrO_2 částic v Ni-P povlácích na korozní vlastnosti povlaku na hořčíkové slitině AZ91D. Z potenciodynamického měření v 3,5 % NaCl vyplývá, že depozicí Ni-P povlaku došlo ke zlepšení korozních vlastností, k poklesu korozní proudové hustoty a nárůstu korozního potenciál (Obrázek č. 11a). Z obrázku č. 11b je možné pozorovat, že došlo k nárůstu polarizačního odporu, v případě Ni-P povlaku byla hodnota R_p 21 040 $\Omega \cdot cm^2$. Přídavkem ZrO_2 částic došlo k nárůstu až na hodnotu 24 931 $\Omega \cdot cm^2$. Vystavením vzorku 5 % roztoku NaCl (NSS) v solné mlze bylo pozorováno, že doba expozice u samotného povlaku dosáhla 102 h a v případě Ni-P- ZrO_2 kompozitního povlaku byla doba expozice 192 h. Což vykazuje, že korozní odolnost kompozitního povlaku byla vyšší. Pozorováním morfologie vzorků po provedení NSS byla zřejmá degradace povrchu v důsledku reakce Ni^{2+} iontů s Cl^- ionty za vzniku rozpustného $NiCl_2$. [18]



Obrázek č. 11 a) potenciodynamické křivky a b) EIS vyhodnocení v 3,5 % roztoku NaCl [18]

3 CÍL PRÁCE

V rámci BP je cílem připravit Ni-P povlak na hořčíkovou slitinu AZ91. Optimalizovat povrch, z pohledu korozní odolnosti, nanesením krycího laku na bázi PUR na Mg slitinu a na Mg slitinu s Ni-P povlakem. Charakterizovat tento systém z hlediska mechanických, korozních a elektrochemických vlastností

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Seznam použitých chemikálií a přístrojů

Seznam použitých chemikálií

- Destilovaná voda (FCH VUT v Brně, vodivost $0,7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
- Ethanol (Lihovar Kolín, min. 96 %)
- Niklovací lázeň (LKK FCH VUT)
- Alkalická odmašťovací lázeň (FCH VUT)
- Kyselá mořící lázeň (FCH VUT)
- Kyselina octová (PENTA s.r.o., 99,8 %)
- Kyselina pikrová (DORAPIS s.r.o., p.a.)
- Pyskyřice pro zalisování vzorků AkaClear (AKASEL)
- Polyurethanový lak PercoTop CS811 2K MS Helacryl Clearcoat (AXALTA)
- Tužidlo CS711 PercoTop Activator VHS Standard (AXALTA)
- Ředidlo CS620 PercoTop Thinner Standard (AXALTA)

Seznam použitých přístrojů

- Discotom-6 (Struers), metalografická pila
- Kompakt 1031 (MTH Hrazdil s.r.o.), metalografická bruska
- Julabo ED, topné těleso
- Elektrická pec 018LP
- Proteco, HVLP Stříkací pistole
- Citopress – 10 (Struers), Automatický lis
- AXIO OBSERVER Z1m (ZEISS), Invertovaný světelný mikroskop
- EVO LS-10 s EDS OXFORD X-MAX 80 mm² (ZEISS), Elektronový rastrovací mikroskop
- LECO AMH55, Mikrotvrdoměr
- Tegramin 25 (Struers), Automatická laboratorní bruska

4.2 Použitý materiál a příprava vzorků

Jako substrát byla zvolena hořčíková slitina AZ91. Prvkové zastoupení v této slitině bylo stanoveno pomocí metody GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) za využití analyzátoru Spectrumat. Složení slitiny je uvedeno v tabulce č. 5. Naměřené složení odpovídá složení uvedeném v normě ASTM B93/B93M-15 a ASTM B94.

Tabulka č. 5 Složení slitiny AZ91 dle normy ASTM B93/B93M-15 a ASTM B94 a dle měření GDOES

AZ91	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Ni	Cu	Mg
Obsah dle normy [hm.%]	8,7 – 9,3	0,8 – 1,2	0,0 – 1,5	Max. 0,02	Max. 0,02	Max. 0,005	Max. 0,05	zbytek
GDOES AZ91 [hm. %]	8,80	0,81	0,32	0,01	0,004	0	0	Zbytek

4.2.1 Příprava vzorků

Příprava vzorků pro následnou depozici Ni-P povlaků zahrnovala několik základních kroků, kdy nejprve byla hořčíková slitina AZ91 rozřezána pomocí metalografické pily Discotom-6 na vzorky o potřebných rozměrech (viz Tabulka č. 6). Vzorky pro stanovení korozní odolnosti v 5 % solné mlze, stanovení elektrochemických vlastností pomocí EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) a pro materialografické hodnocení měly rozměry 25 x 25 x 7 mm. Pro stanovení přilnavosti laků na Ni-P povlacích byly připraveny Mg substráty o rozměrech 40 x 40 x 7 mm.

Tabulka č. 6 Parametry použitých vzorků pro použité metody

Rozměry [mm]	Metoda
25 x 25	Stanovení korozních vlastností, 5 % NSS Stanovení elektrochemických vlastností (EIS) Stanovení mikrostruktury a prvkového složení (SEM + EDS) Mechanické vlastnosti – tvrdost HV
40 x 40	Přilnavost povlaku – Mřížková zkouška

Nařezané vzorky byly následně vybroušeny pomocí SiC brusných papírů # 220, 600 a 1200 na brusce Kompakt 1031 (MTH Hrazdil), aby se tak docílilo jejich předem definované drsnosti a došlo k odstranění nečistot z povrchu.

Takto předupravené vzorky byly vloženy do alkalické odmašťovací lázně, kde byly po dobu 20 minut. Následně byly vzorky dány do kyselé mořící lázně, kde došlo k aktivaci povrchu vzorků a ke zvýšení drsnosti, aby se tak zvýšila adheze povlaku k Mg substrátu. Nakonec byl takto upravený vzorek ponechán v niklovací lázni po dobu 4 h. Mezi každým krokem byl vzorek opláchnutý v destilované vodě (dvoustupňový oplach), opláchnutý v isopropanolu, a nakonec byly vzorky osušeny proudem horkého vzduchu. Celkový proces depozice, včetně předúpravy vzorků, je přehledně shrnutý v tabulce č. 7.

Tabulka č. 7. Jednotlivé procesy bezproudé depozice Ni-P povlaku

Proces	Podmínky	Použité látky
Broušení	SiC brusný papír 220, 600, 1200.	-
Alkalické odmaštění	20 min. 60 °C.	Roztok NaOH + Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O
Kyselá moření	5 s, laboratorní teplota	Kyselá mořící lázeň (LKK FCH VUT)
Depozice Ni-P povlaku	teplotu 60 °C, doba depozice 4 h.	složky niklovací lázně (vývoj v LKK FCH VUT)

Po depozici Ni-P povlaků na Mg slitině AZ91, byl každý druhý vzorek dodatečně tepelně vytvrzen v muflové peci Lac LM07 s teplotním čidlem Mikrotherm 825. Vytvrzování probíhalo při teplotě 400 °C po dobu 1 hodiny. Následně byly vzorky ochlazeny na vzduchu při laboratorní teplotě.

4.2.2 Lakování

Z celkového počtu zkoumaných vzorků (viz. Tabulka č. 8) bylo ponecháno několik vzorků čisté slitiny AZ91 bez povrchové úpravy povlakováním v niklovací lázni a lakováním. Zbývající vzorky byly povrchově upraveny pomocí Ni-P povlaku a laku. (AZ91, AZ91 + lak, AZ91 + Ni-P + lak, AZ91 + ΔT Ni-P + lak).

Aplikace laku na Mg slitinu AZ91 a pokovené vzorky slitiny AZ91 byla provedena postříkem pomocí nízkotlaké stříkací pistole Protoco. Během nástřiku laku bylo využito metody HVLP (High Volume Low Pressure), která byla vyvinuta za účelem lepšího využití nástřikové barvy. Principem této metody je, že čím větší proud vzduchu je využito, tím kvalitnější je nástřik hmoty. S tím souvisí i snížený tlak, jelikož díky němu se zajistí malý rozstřík barvy a tím menší budou ztráty.

Jako krycí lak byl zvolen speciální bezbarvý polyurethanový lak na bázi akrylové pryskyřice pro lakování lehkých kovů a niklu CS811 2K MS Helacryl Clearcoat (PercoTop) od společnosti AXALTA.

Dle dodavatele vykazuje lak vysokou pružnost a přilnavost k řadě kovovým a plastovým podkladům. Vhodné podklady pro tento typ laku jsou hliníkové výplně a motory, měď, nikl, stříbro a mosaz a několik druhů plastů.

Jak uvádí dodavatel v technickém listu, pro zvolenou metodu HVLP se příprava směsi nátěrové hmoty sestává se smísení laku s tužidlem v poměru 8:1. K této směsi bylo přidáno 30 hm. % ředidla jakožto rozpouštědla. Konkrétní namíchané množství uvádí tabulka č. 9.

Tabulka č. 8 Seznam použitých vzorků pro jednotlivá měření

Metoda	AZ91	AZ91 + lak	AZ91 + Ni-P + lak	AZ91 + Δ T Ni-P + lak
Elektrochemické impedační spektroskopie (EIS)	1	1	1	1
Korozní zkouška, 5 % NSS	-	2	2	2
Stanovení přilnavosti – mřížkový test	-	1	1	1
Stanovení mikrostruktury a prvkového složení SEM + HV	1	1	1	1

Tabulka č. 9 Složení laku

Látka	Lak	Ředidlo	Tužidlo
Hmotnost [g]	53,2	18	6,6

Jak je uvedeno v technickém listu, celkový počet nástřiků by se měl pohybovat v rozsahu 2-3 pro rozvor trysky 1,3-1,5 mm a tlak 0,7 bar, aby byla zajištěna tloušťka laku 40–60 μ m. Z důvodu nejnižšího možného použitého tlaku stříkací pistole Protoco byl 1 bar, bylo nutné zvýšit počet nástřiků na 3 a 4. Celkový počet nástřiků v případě nekovové slitiny AZ91 byl 3 a v případě slitiny AZ91 s deponovanými Ni-P povlaky byl počet vrstev 4, aby byla zajištěna stejná tloušťka laku. Mezi jednotlivými nástřiky byla zvolena doba 20 minut, aby došlo k primárnímu seschnutí laku.

Po kompletním nanesení nátěrové hmoty se vzorky nechaly na vzduchu zaschnout a zatvrdnout při teplotě 20 °C. Doba zaschnutí byla 16 h.

4.3 Charakterizace slitiny AZ91

Pro strukturní charakterizaci slitiny AZ91 byl vzorek zalisován do pryskyřice AkaClear. Po zatvrdnutí pryskyřice byl proveden metalografický výbrus pomocí laboratorní brusky Tegramin-25, kdy byly vzorky vybroušeny a vyleštěny do zrcadlového lesku. Následně byly vzorky slitiny AZ91 naleptány pomocí leptadla acetic picral, které se skládalo z 4,2 g kyseliny pikrové, 10 ml vody, 10 ml kyseliny otcové a z 70 ml ethanolu.

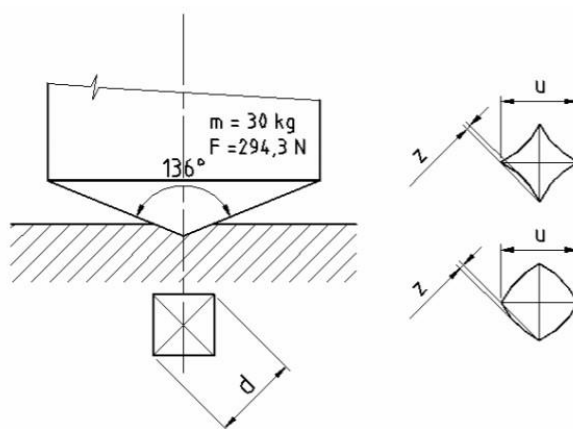
Mikrostrukturní a prvková analýza Mg slitiny AZ91 byla hodnocena pomocí rastrovacího mikroskopu Zeiss EVO LS-10 s energiově disperzním analyzátozem (EDS) Oxford Instrument X-max 80 mm².

4.4 Charakterizace slitiny AZ91 s Ni-P povlakem a lakem

V rámci materialografického hodnocení byly zkoumány 2 vzorky, vzorek s Ni-P povlakem a vzorek s Ni-P povlakem a lakem. Vzorky byly zalisovány do tablet, stejným způsobem jako v případě samotné slitiny AZ91, a byl obdobně připraven i metalografický výbrus.

Následně byla provedena analýza povrchu poniklovaného vzorku před a po tepelném vytvrzení pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Zeiss EVO LS-10 s energiově disperzním analyzátozem (EDS) Oxford Instrument X-max 80 mm² a byl stanovený průměrný obsah fosforu v Ni-P povlacích. Co se týče charakterizace všech vzorků byla provedena charakterizace z hlediska mechanických, elektrochemických, korozních a fyzikálních vlastností.

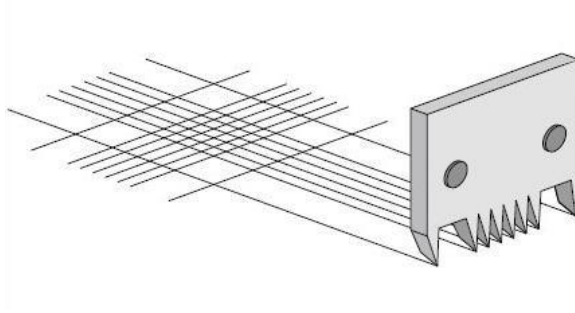
Mikrotvrdość, jakožto mechanická vlastnost Ni-P povlaků a hořčikové slitiny AZ91, byla zkoumána na základě normy ASTM E384 pomocí mikrotvrdoměru LECO AMH55 a byla měřena pomocí metody dle Vickerse. Princip této metody spočívá v pronikání tělesa o tvaru čtyřbokého jehlanu s čtvercovou podstavou do povrchu materiálu, ve kterém ve výsledku vytvoří vtisk čtvercového půdorysu. Vrcholový úhel tohoto jehlanu je 136°. (Obrázek č. 12) Měření bylo provedeno při zatížení 25 g s výdrží 10 s. Celkem bylo na každém povlaku a slitině AZ91 provedeno 10 měření. Hodnoty tvrdosti byly vyhodnoceny v programu Excel. Tvrdost byla vypočítána základě níže uvedeného vztahu.



Obrázek č. 12 Schéma měření tvrdosti dle Vickerse. Náčrt půdorysu vtisku.

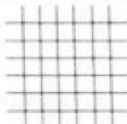
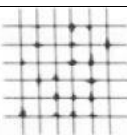
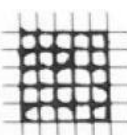
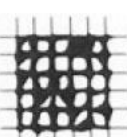
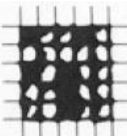
Přilnavost laku k podkladu, respektive k Ni-P povlaku a Mg substrátu, byla zkoumána pomocí mřížkového testu. Zkouška zkoumá odolnost nátěru či povlaku proti oddělení od podkladu. Tento test byl proveden na 3 vzorcích. Jednalo se o vzorky AZ91 + lak, AZ91 + Ni-P + lak a AZ91 + Δ T Ni-P + lak.

Test probíhal podle normy DIN EN ISO 2409 (respektive ASTM D 3002), kdy pomocí řezačky z nástrojové oceli s přesně definovanou tvrdostí a 6 řeznými hranami se vzdáleností mezi noži 1 mm byla provedena mřížka na nastříkaném laku. (Obrázek č. 13) Následně byl povrch vzorku začištěn kartáčem. Poté byla na povrch mřížky umístěna a zahlazena lepící páska. Ta byla stržena jedním prudkým pohybem dolů, aby tak došlo k odstranění volných částí laku, popřípadě povlaku. Výsledný vzhled mřížky byl zkoumána pomocí světelného mikroskopu ZEISS Axio Observer Z1m a Stereomikroskopu ZEISS STEMI-2000-C. Výsledek pak byl vyhodnocen na základě klasifikační tabulky, kterou udává norma DIN EN ISO 2409 (lze taky uvést ČSN EN ISO 2409) (Tabulka č. 10).



Obrázek č. 13 Řez mřížkové zkoušky

Tabulka č. 10 Klasifikační tabulka vyhodnocení mřížkové zkoušky

Klasifikace	Popis	Vzhled povrchu vzorku mřížkové zkoušky
0	Jednotlivé řezy jsou hladké a nedošlo k odloupenutí či poškození žádného čtverce.	
1	Dochází k malému poškození nátěru v oblasti křížení řezů. Poškození plochy je do 5 %.	
2	Nátěr se odlupuje podél řezů a v oblasti jejich křížení. Poškození plochy mřížky je v rozpětí 5 % - 15 %.	
3	Nátěr je poškozen nebo odloupen podél řezů a také v různých oblastech jednotlivých čtverců. Poškození plochy mřížky je v rozmezí 15 % - 35 %.	
4	Nátěr je poškozen, popřípadě zcela odloupen, podél řezů a také může dojít k částečnému poškození nátěru nebo jeho kompletnímu odloupenutí na celé ploše jednotlivých čtverců. Poškození plochy mřížky je v rozsahu 35 % - 65 %.	
5	Poškození a odloupenutí nátěru, které přesahuje klasifikační stupeň číslo 4.	-

Pro vyhodnocení korozní odolnosti byly připravené vzorky vloženy do solné komory Liebisch SKB1000A-TR vyhodnoceny podle normy ČSN EN ISO 9227. Jedná se o laboratorní metodu zkoumání koroze a korozních vlivů různých činitelů. Metoda jistým způsobem napodobuje korozní podmínky a prostředí, kterému mohou být kovové materiály vystaveny, s tím že pro urychlení měření se jako korozní prostředí používá roztok chloridu sodného

5 hm. % při teplotě 35 °C. Zkoumá se korozní odolnost slitin i protikorozních povlaků. U každého vzorku bylo provedeno měření 2x.

Vzorky byly v průběhu testu NSS opakovaně kontrolovány. Měření bylo ukončeno při prvních známkách projevu koroze hořčíkových slitin.

Pro stanovení elektrochemické koroze byla použita Elektrochemická impedanční spektroskopie EIS. Principem této metody je měření proudu, k jehož tvorbě dochází v průběhu elektrochemické koroze. Výsledkem měření jsou informace o korozní rychlosti zkoumaného kovu či slitiny. Na základě této korozní rychlosti je pak možné určit i korozní odolnost materiálu.

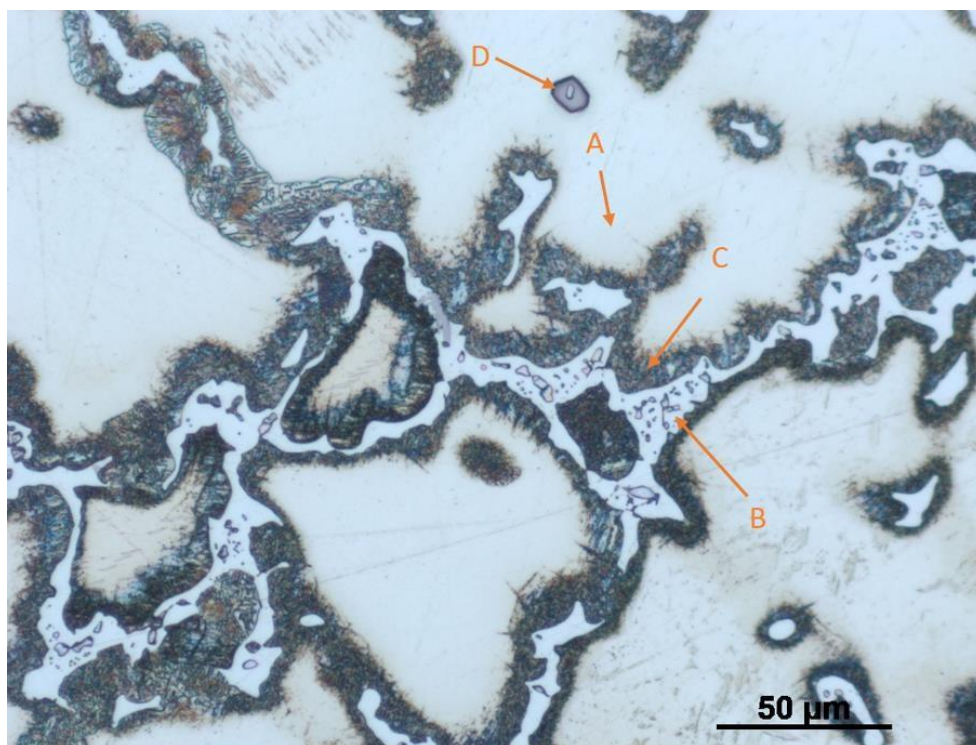
Metodou EIS byly hodnoceny elektrochemické vlastnosti připravených vzorků, celkem se jednalo o 4 vzorky (AZ91, AZ91 + lak, AZ91 + Ni-P + lak, AZ91 + Δ T Ni-P + lak), každý z nich po dobu jednoho týdne. Měření probíhalo v 0,1M roztok NaCl, v rozsahu frekvencí 0,1 Hz – 100 MHz. Jednotlivá měření byla provedena v časech: 5 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 168 h. Výsledná data byla zpracována v programu excel.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Hodnocení mikrostruktury slitiny AZ91

Obrázek č. 14 uvádí mikrostrukturu hořčíkové slitiny AZ91. Jak je z obrázku patrné největší zastoupení tvoří fáze α -Mg (A). Díky nerovnovážnému tuhnutí Mg slitiny se na hranicích zrn vyskytuje eutektikum tvořené fází α a β (B). Dále se ve slitině vyskytuje fáze β ve formě diskontinuálního precipitátu β_D (C). Při zohlednění faktu, že přítomný zinek ve slitině difunduje do intermetalické fáze β , neboli fáze $Mg_{17}Al_{12}$, dochází ke vzniku ternární intermetalické sloučeniny $Mg_{17}Al_{11,5}Zn_{0,5}$. V důsledku přítomnosti legujícího prvku Mn, se ve slitině nachází intermetalická fáze na bázi AlMn (D). Braszczyńska-Malik ve své studii uvádí, že v případě hořčíkové slitiny AZ91 se jedná o fázi Al_8Mn_5 . [4]

Výše uvedená struktura koresponduje s fakty, které uvádí Braszczyńska-Malik ve své studii Precipitates of γ - $Mg_{17}Al_{12}$ Phase in AZ91 Alloy. [4]

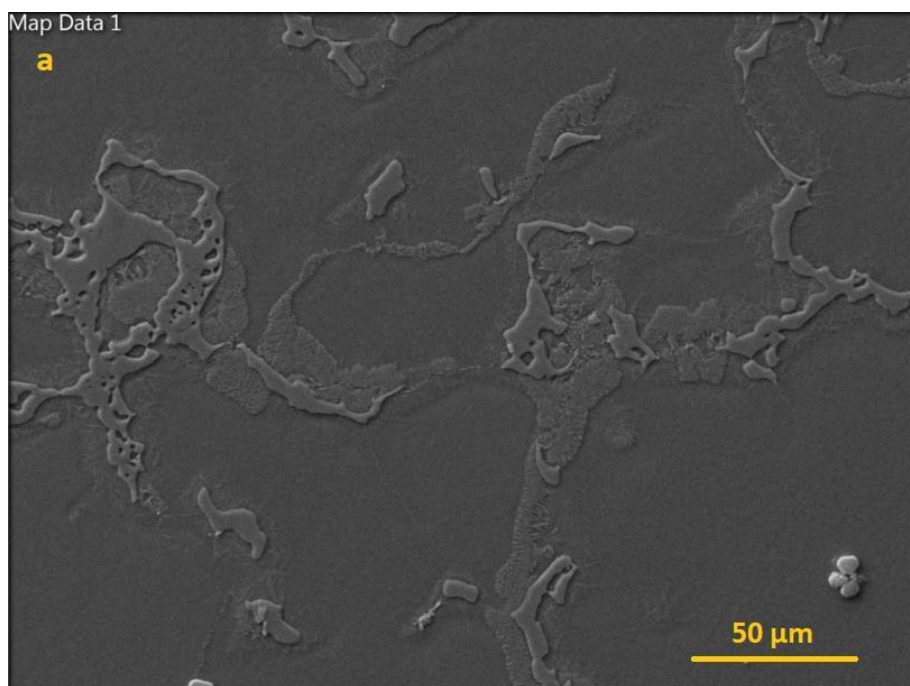


Obrázek č. 14 Snímek slitiny AZ91 při zvětšení 500x, leptaný vzorek leptadlem aceticpicral. A – α -Mg fáze, B – eutektikum $\alpha + \beta$, C – diskontinuální precipitát β_D , D – intermetalická fáze AlMn.

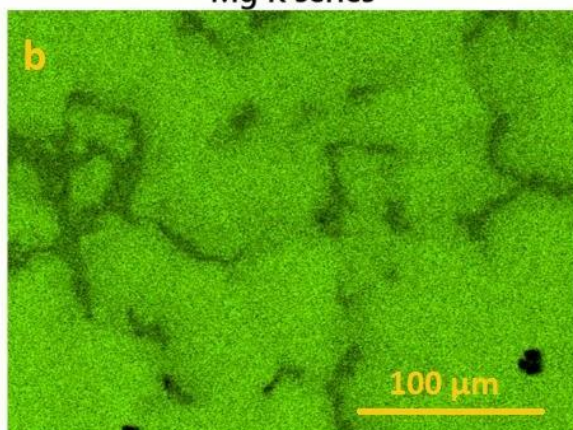
Na obrázku č. 15 je uvedena prvková analýza slitiny AZ91. Na snímcích jsou uvedeny zastoupení jednotlivých prvků ve slitině. Je patrné, že největší koncentrace hořčíku je v oblastech α -Mg fáze, která má i největší podíl ve slitině. Z obrázku C je možné pozorovat, že nejvyšší koncentrace Al je patrná v oblastech eutektika $\alpha + \beta$ a v intermetalické fázi Al_8Mn_5 .

Zinek se stejně jako Al vyskytuje ve slitině převážně v eutektiku (obrázek D). Obrázek E značí, že výskyt Mn je ve struktuře slitiny omezen pouze na oblasti fáze AlMn, což potvrzuje analýzy výše zmíněných autorů.

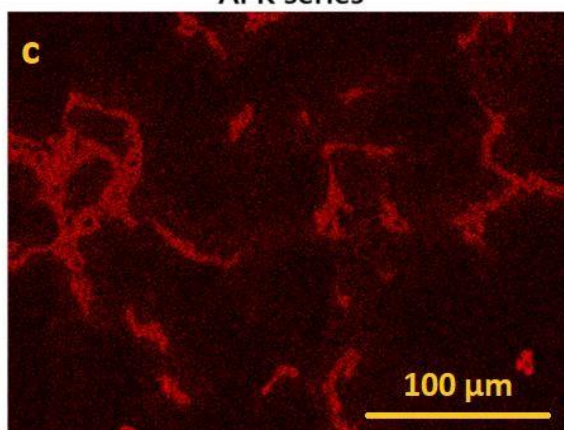
Jako další možný legující prvek se do Mg – Al – Zn slitiny přidává křemík. Přidává se z důvodu zvýšení pevnosti a zabíhavosti. Jak uvádí literatura [19], ve struktuře Mg slitiny AZ91 se nachází ve formě částic Mg_2Si . Přítomností této fáze dochází k poklesu houževnatosti slitiny, jak za normální, tak i zvýšené teploty. Zároveň způsobuje snížení korozní odolnosti. Ve studii [19] se také zohledňuje přídavek antimonu, který modifikuje Mg_2Si fázi a způsobí tak její rovnoměrnou distribuci podél hranice zrna. Přídavek Sb zajistí zlepšení mechanických vlastností za zvýšené teploty. [19]



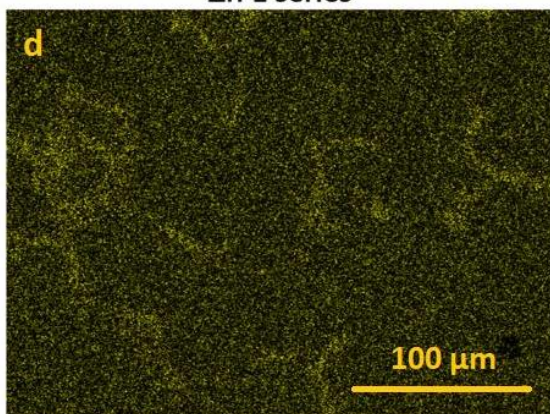
Mg K series



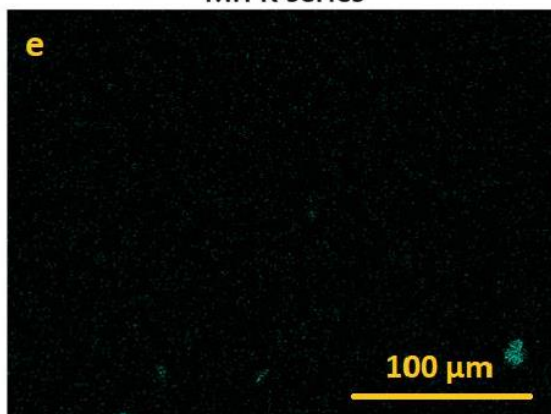
Al K series



Zn L series



Mn K series



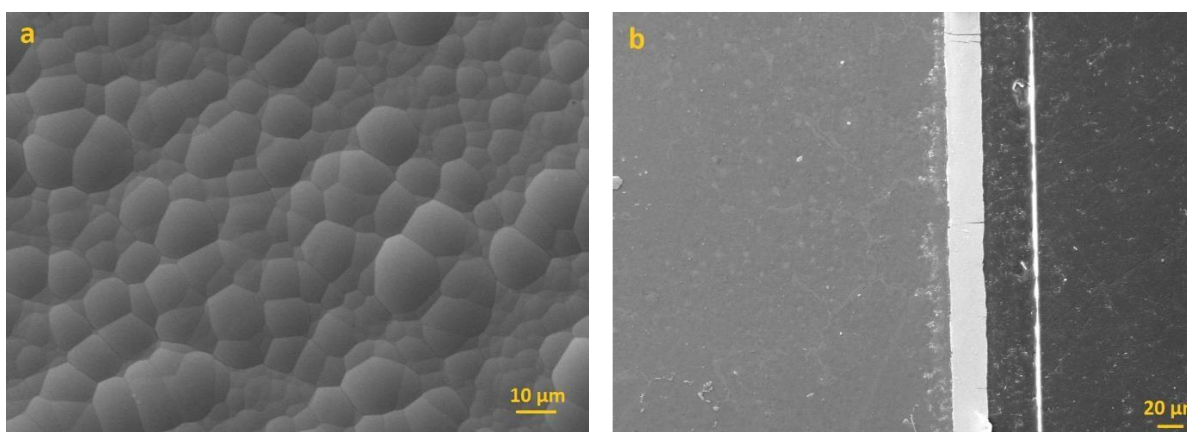
Obrázek č. 15 Prvková analýza slitiny AZ91

5.2 Charakterizace Ni-P povlaku

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byla pozorována mikrostruktura a morfologie povrchu Ni-P povlaků. Na obrázku č. 16a je uvedena typická nodulární morfologie povrchu povlaku. Na povrchu nebyly viditelné žádné makrodefekty ani trhliny nebo póry. [20]

Szczygieł a kol. ve své studii diskutují strukturu a morfologii Ni-P povlaku. Ni-P povlaky vykazují velmi dobré ochranné vlastnosti, dobrou tvrdost a vysokou ořezuvzdornost. Také mají dobrou adhezi ke kovovým materiálům a vytvářejí uniformní a homogenní vrstvu. Struktura a morfologie povlaku se odlišuje podle odlišného obsahu fosforu a také na základě rozdílných podmínek samotné depozice povlaku. Povlaky se středním obsahem fosforu (3–7 %) vykazují vyšší homogenitu nežli nízkofosforové povlaky. S rostoucím obsahem fosforu je výsledná struktura více uniformní. Při následném tepelném vytvrzení dochází ke změně struktury povlaku, a to vznikem dvou krystalických fází, niklu a Ni_3P . [20]

Z kolmého výbrusu (obrázek č. 16b) je zjevné, že povlak je rovnoměrně vyloučený bez případných oxidických mezivrstev mezi Mg slitinou a Ni-P povlakem. Ze snímku 16b je patrné, že tepelně vytvrzené povlaky obsahovaly velké množství trhlín, které vedou skrz celý povlak. Trhliny vznikly v průběhu procesu vytvrzení, kdy dochází k přeměně z mikrokrystalické struktury na krystalickou. Během procesu vytvrzení dochází ke smršťování Ni-P povlaku a jeho krystalizaci, což vede ke vzniku trhlín. Dalším důvodem vzniku trhlín je rozdílná tepelná roztažnost slitiny a povlaku. Navíc během ochlazování na vzduchu může docházet k oxidaci na rozhraní substrát/Ni-P povlak, což zapříčiní jeho výslednou nižší přilnavost k povrchu. [21]



Obrázek č. 16 a) Struktura Ni-P povlaku znázorněna pomocí SEM, b) trhliny v Ni-P povlaku

V rámci prvkové analýzy Ni-P povlaku ve vytvrzeném i nevytvrzeném stavu byl pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu s EDS detektorem stanoven průměrný obsah

jednotlivých prvků. Tabulka č. 11 udává výsledky tohoto měření. Z výsledků měření je patrné, že složení povlaku v případě tepelně vytvrzeného vzorku i nevytvrzeného vzorku, jsou stejné.

Tabulka č. 11 Prvková analýza vytvrzeného a nevytvrzeného Ni-P povlaku

Prvkové složení	Ni-P	ΔT Ni-P
P [hm. %]	5,9±0,5	5,9±0,5
Ni [hm. %]	94,1±0,5	94,1±0,5

5.3 Hodnocení mikrotvrdomosti

V případě měření tvrdosti slitiny AZ91 bylo měření tvrdosti omezeno na oblasti fáze α tak, aby došlo k co nejmenšímu ovlivnění okolním diskontinuálním precipitátem a eutektikem. V případě měření vzorku s Ni-P povlakem byla tvrdost měřena z kolmého výbrusu. Z důvodu stejného zatížení jako v případě slitiny AZ91 (25 g) bylo nutné vyloučit povlak o přibližné tloušťce 30 μm .

Z výsledků je pak patrné, že tvrdost samotné slitiny, v porovnání s Ni-P povlaky, je poměrně nízká. V tabulce č. 12 jsou uvedeny výsledné hodnoty mikrotvrdomosti pro slitinu AZ91 a Ni-P povlaky.

Tabulka č. 12 Hodnoty mikrotvrdomosti slitiny AZ91 a Ni-P povlaků

AZ91	Ni-P	Vytvrzený Ni-P
72 ± 5 HV	542 ± 25 HV	1030 ± 20 HV

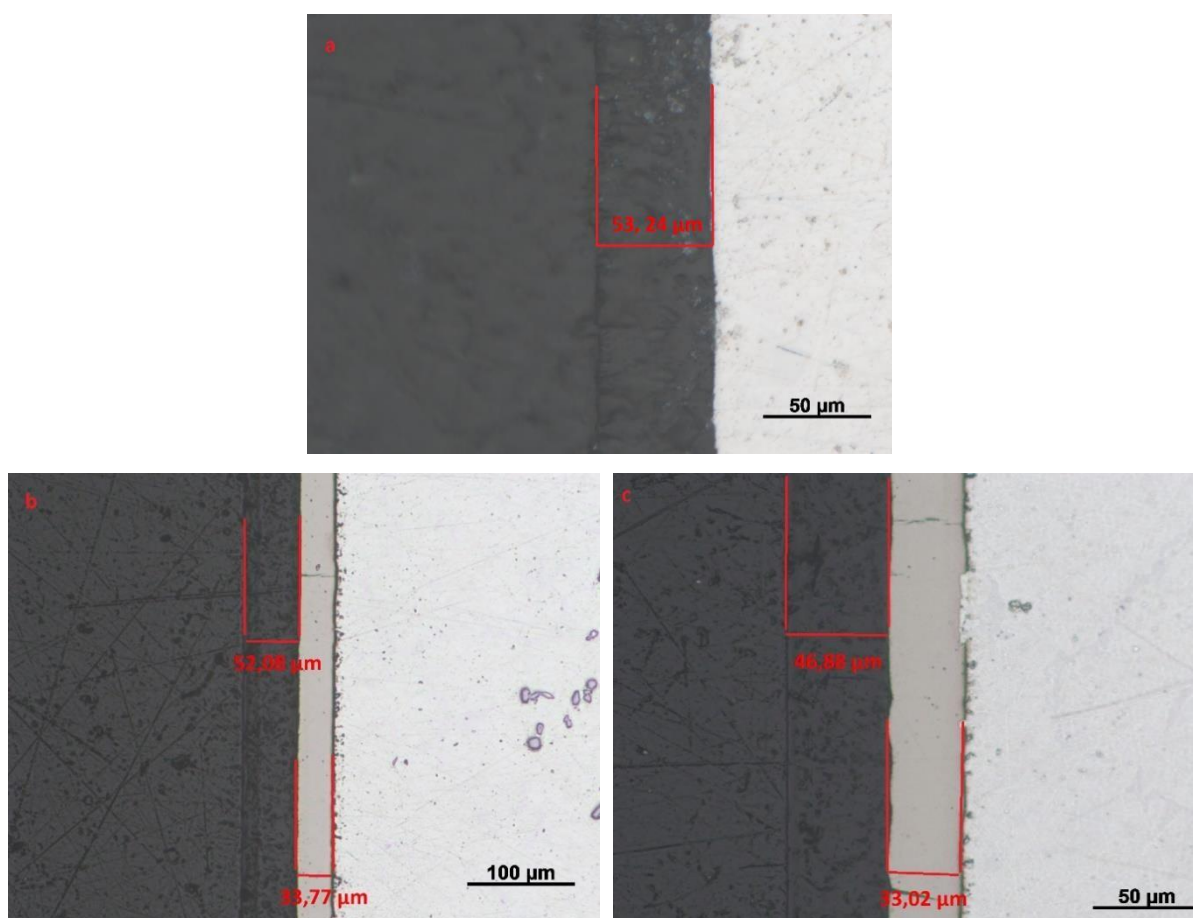
Podle literatury má značný vliv na hodnotu mikrotvrdomosti Ni-P povlaku obsah fosforu. Nejvyšší hodnoty mikrotvrdomosti dosahují nízkofosforové povlaky. S rostoucím obsahem fosforu pak mikrotvrdomost výrazně klesá. [3] Hodnota mikrotvrdomosti pro nízkofosforové Ni-P povlaky se pohybuje okolo 650–750 HV. Zvýšení této tvrdosti až na hodnotu 820 HV lze dosáhnout například přidávkem ZrO_2 do niklovací lázně. Anebo tepelným vytvrzením, kdy dochází k nárůstu až na 1050 HV. [22] [23]

Tvrdomost Ni-P povlaku se zvyšuje pomocí tepelného vytvrzení. Hodnotu tvrdosti ovlivňuje čas a teplota v průběhu tepelného vytvrzení. Pro dosažení maximální tvrdosti nízkofosforového povlaku probíhá tepelné vytvrzení při teplotě 400–425 °C a po dobu 1 hodiny, kdy dochází ke krystalizaci niklu a k precipitaci fosfidu niklu Ni_3P . [5] Podle studie autora Agarwala dochází během tepelného vytvrzování povlaku ke strukturním změnám. Pro nízkofosforový povlak

platí, že během tepelného vytvrzování dochází k tvorbě fází Ni_{12}P_5 , Ni_3P a mikrokrystalického niklu. Během zvyšování teploty vytvrzení až na zmíněných $400\text{ }^\circ\text{C}$, dochází k postupnému přechodu vzniklé metastabilní fáze Ni_{12}P_5 na stabilní fázi Ni_3P a krystalický nikl. Během tepelného vytvrzení dojde k úplné krystalizaci povlaku a ztrátě amorfni fáze. U povlaků s vyšším obsahem fosforu dochází k tvorbě většího počtu nestabilních a metastabilních fází, které také v průběhu zvyšování teploty přechází na stabilní fázi Ni_3P . [21]

5.4 Charakterizace lakovaných vzorků

Jak uvádí obrázek č. 17, tloušťka nanesených laků na Mg slitině AZ91, Ni-P povlaku a na vytvrzeném Ni-P povlaku po zaschnutí a zatuhnutí byla přibližně $50\text{ }\mu\text{m}$. Nános laku byl poměrně rovnoměrný. Případné výkyvy tloušťky byly pozorovány u hran vzorků, jelikož nástříky byl provedeny na zavěšených vzorcích. V horní části vzorku byla tloušťka mírně nižší než v dolní, pravděpodobně díky tomu, že lak během primárního sesychání stékal.

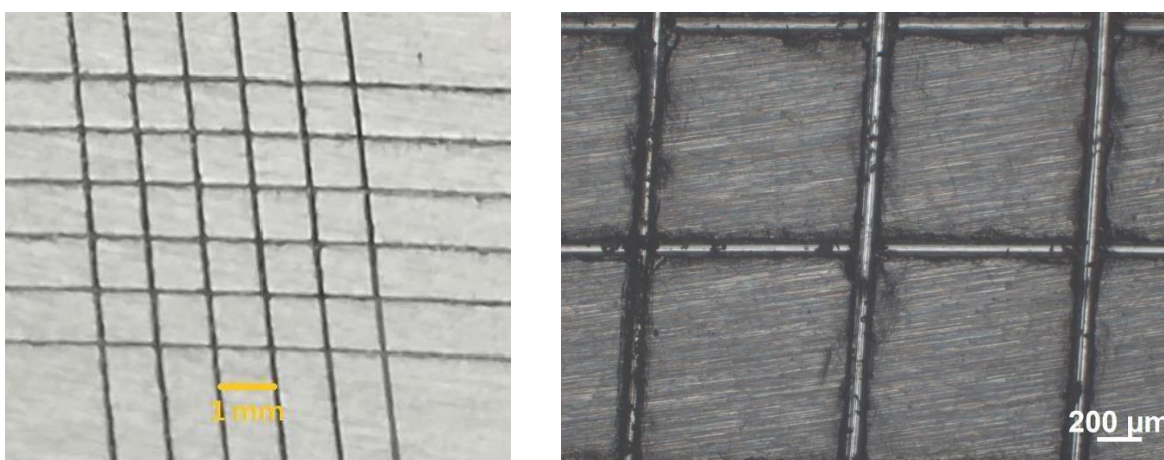


Obrázek č. 17 Snímek tloušťky laku a povlaku na vzorcích slitiny AZ91. a – AZ91 + lak, b – AZ91 + Ni-P + lak, c – AZ91 + ΔT Ni-P + lak.

5.5 Hodnocení přilnavosti laku

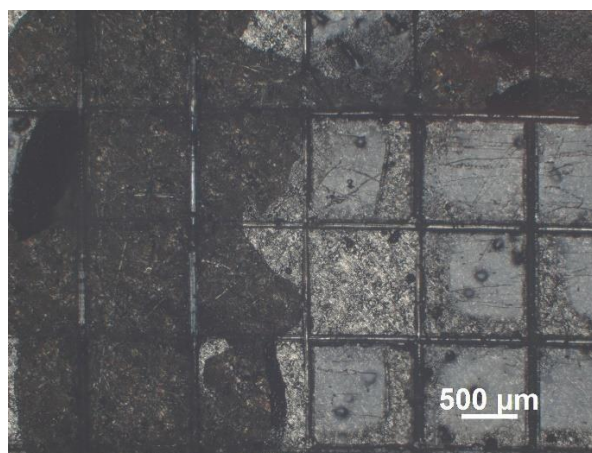
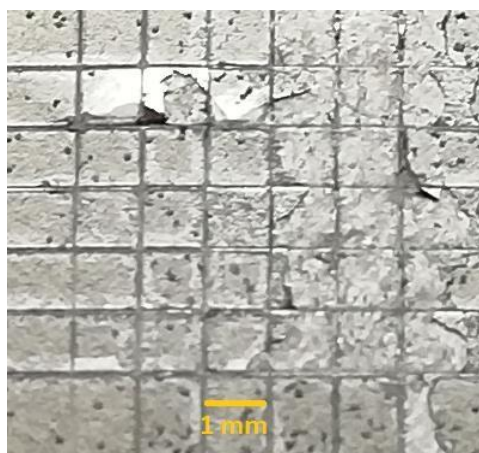
Pro stanovení přilnavosti laku k substrátu, respektive ke slitině AZ91 a případně k povlaku Ni-P, byla použita mřížková zkouška podle normy ČSN EN ISO 2409.

Jako první vzorek byla hodnocena slitina AZ91 s lakem. Na následujícím obrázku č. 18 je patrné, že zde nedošlo k zdatnému odloupení laku od povrchu substrátu. Lak byl poškozen prostřednictvím řezného nástroje, nicméně to nemělo vliv na jeho adhezi k podkladu. Dle klasifikační tabulky č. 10 uvedené v experimentální části, byla mřížková zkouška vyhodnocena klasifikačním stupněm č. 0. „Jednotlivé řezy jsou hladké a nedošlo k odloupení či poškození žádného čtverce.“.



Obrázek č. 18 Struktura povrchu a zobrazení přilnavosti slitiny AZ91 a laku

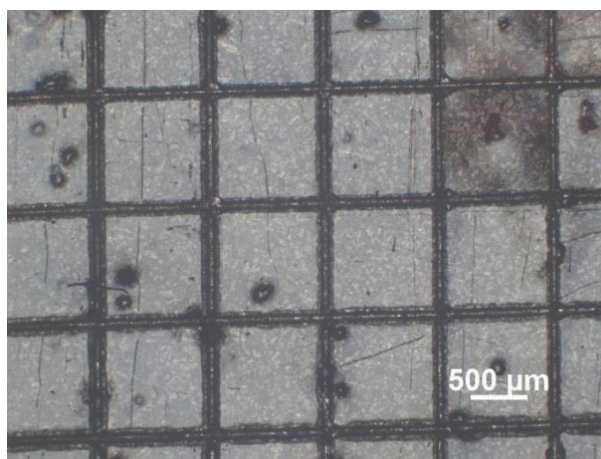
Druhý zkoumaný vzorek byl systém AZ91/Ni-P povlak/lak. Povrch tohoto systému po provedení mřížkového testu je zobrazený na obrázku č. 19. Klasifikace mřížkové zkoušky tohoto vzorku je určena jako č. 4, neboli „Nátěr je poškozen, popřípadě zcela odloupen, podél řezů a také může dojít k částečnému poškození nátěru nebo jeho kompletnímu odloupení na celé ploše jednotlivých čtverců. Poškození plochy mřížky je v rozsahu 35 % – 65 %.“. U vzorku došlo k výraznému poškození na velké ploše vzorku. Jak je ze snímku patrné, velká část laku s Ni-P povlakem byla stržena společně s páskou. Lze tedy konstatovat, že lak mohl mít dobrou adhezi k podkladovému Ni-P povlaku, ale došlo k selhání na rozhraní Ni-P povlak a substrát, pravděpodobně v důsledku nízké adheze povlaku k substrátu. Lepší výsledky adheze vykazoval tepelně vytvrzený povlak.



Obrázek č. 19 Struktura povrchu a zobrazení přilnavosti slitiny AZ91 a nevytvrzeného Ni-P povlaku

Posledním vzorkem byl systém AZ91/vytvrzený Ni-P povlak/lak, u kterého byla hodnocena přilnavost laku k Ni-P povlaku. Na obrázku č. 20, je vidět větší poškození povrchu než u předcházejícího vzorku. Hodnocení přilnavosti v tomto případě spadá do klasifikace č. 1, která zní „Dochází k malému poškození nátěru v oblasti křížení řezů. Poškození plochy je do 5 %.“. Na obrázku je pozorována oblast, kde došlo k odlupování Ni-P povlaku od hořčíkového substrátu k tomu došlo, protože Ni-P povlak obsahoval velké množství trhlin. Působením napětí během provádění řezu na povrch docházelo k částečnému oloupení povlaku.

Novák a kol se ve své studii zabývají hodnocením vlivu tepelného vytvrzení povlaku na jeho adhezi k substrátu. Byla zkoumána slitina AZ91, na kterou byla deponována vrstva Ni-P povlaku o tloušťce 20 μm . Vzorky byly vytvrzeny při teplotě 400–450 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1-8 h. Adheze povlaku k substrátu byla hodnocena pomocí scratch testu. Výsledky ukázaly, že ani při velkém zvyšování zátěže až na 44 N nedochází k oddělení povlaku. To vykazuje fakt, že nezávisle na režimu tepelného vytvrzení, je adheze vytvrzeného povlaku velmi vysoká. [24]



Obrázek č. 20. Struktura povrchu a zobrazení přilnavosti slitiny AZ91 a vytvrzeného Ni-P povlaku.

Na základě mřížkové zkoušky lze posoudit, že nejlepší přilnavost k povrchu měl samotný lak ke slitině. Druhý hodnocený vzorek slitiny AZ91 s tepelně vytvrzeným Ni-P povlakem a lakem, vykazoval také dobrou adhezi k povrchu, a to v důsledku jeho vytvrzení. [24]

5.6 Hodnocení korozní odolnosti

Korozní odolnost lakovaných vzorků byla hodnocena pomocí 5 % NSS. Bylo zkoumáno celkem 6 vzorků, 2 vzorky lakované slitiny, 2 vzorky slitiny AZ91 s Ni-P povlakem a lakem a 2 vzorky AZ91 s vytvrzeným Ni-P povlakem a lakem. Vzorky byly vloženy do solné komory. Vzorky byly vytaženy vždy při prvních známkách projevu koroze. Výsledky této zkoušky jsou uvedeny v následující tabulce č. 13. Nejvyšší korozní odolnost vykazoval systém AZ91/Ni-P povlak/lak, a to v průměru 636 hodin. Vzorky lakované slitiny AZ91 a systém AZ91 s vytvrzeným Ni-P povlakem a lakem měly dobu expozice přibližně shodnou, a to 528 hodin a 516 hodin. [18]

Song a kol. se ve své studii zabývá hodnocením korozní odolnosti Ni-P povlaku a povlaku s přidavkem aditiv ZrO_2 . Za tímto účelem testovali vzorky pomocí solné komory (3,5 % NaCl a 35 °C). Vzorek s Ni-P- ZrO_2 povlakem vykazoval mnohem vyšší odolnost, doba expozice tohoto vzorku byla 192 h, zatímco u vzorku s Ni-P povlakem to bylo 102 h. [18]

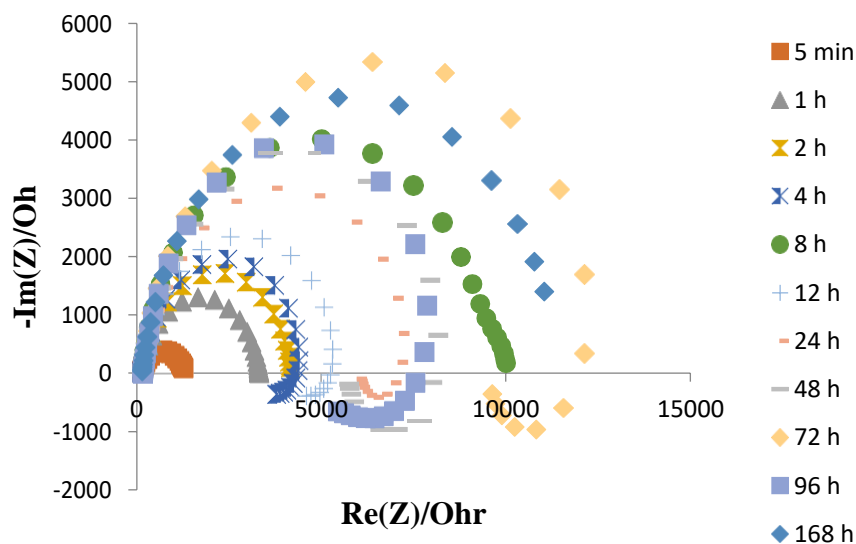
Tabulka č. 13. Výsledky korozní zkoušky NSS

Vzorek	Doba korozní odolnosti [h]		
	Vzorek 1 [h]	Vzorek 2 [h]	Průměr [h]
AZ91 a lak	528	528	528
AZ91 s Ni-P povlakem a lakem	672	600	636
AZ91 s vytvrzeným Ni-P povlakem a lakem	528	504	516

Podle uvedených dob expozice v solné mlze je patrné, že vzorek AZ91 s Ni-P povlakem a lakem, vydržel v solné mlze nejdéle. Průměrná doba expozice byla 636 hodin. Důvodem jeho vysoké odolnosti byl fakt, že Ni-P povlak byl nevytvřený a že lak poskytoval slitině a povlaku povrchovou ochranu před daným prostředím. V případě vzorku AZ91 s vytvrzeným Ni-P povlakem a lakem byla doba expozice již kratší, a to v průměru 516 h. Snížená odolnost byla z důvodu tepelného vytvrzení Ni-P povlaku, jelikož během vytvrzení dochází ke vzniku prnutí

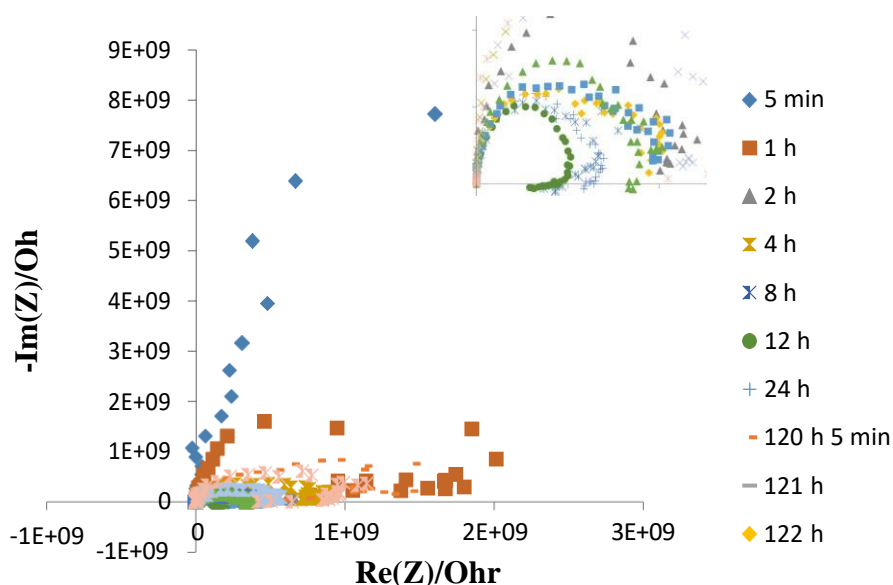
s následným výskytem trhlin. Ke vzniku těchto trhlin může docházet v důsledku rozdílných koeficientů teplotní roztažnosti a v důsledku smrštění povlaku během krystalizace. Navíc během tepelného vytvrzení v peci na vzduchu může docházet k oxidaci. [21]

Elektrochemické vlastnosti byly testovány i pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie EIS. Měření probíhalo v 0,1 M roztoku NaCl. Jednalo se o vzorky AZ91, AZ91 + lak, AZ91 Ni-P + lak a AZ91 + ΔT Ni-P + lak. Vyhodnocení výsledků bylo provedeno pomocí Nyquistových křivek. Obrázek č. 21 zobrazuje Nyquistovy křivky pro slitinu AZ91. U tohoto vzorku došlo ke koroznímu napadení hned na začátku měření, kdy se vzorek začal pokrývat vnitřní vrstvou MgO a vnější vrstvou Mg(OH)₂. Vrstva MgO podléhala hydrataci a docházelo tak ke vzniku Mg(OH)₂, v důsledku toho nastala objemová expanze a došlo k praskání vnější vrstvy Mg(OH)₂. U této vrstvy dochází k neustálému vystavování povrchu kovu koroznímu prostředí. Navíc je v prostředí chloridových iontů nestabilní a dochází k jejímu rozpouštění za vzniku MgCl₂. Z Nyquistových křivek vyplývá, že mezi časem 5 min – 8 h docházelo k nárůstu polarizačního odporu v důsledku nárůstu tloušťky vrstvy Mg(OH)₂. Po perforaci této vrstvy došlo k poklesu hodnoty polarizačního odporu, jehož hodnota posléze narůstala až do 72 h, kdy opět došlo k prasknutí a poklesu hodnoty polarizačního odporu. Další nárůst této hodnoty byl do 168 h měření.



Obrázek č. 21. Nyquistovy křivky pro slitinu AZ91

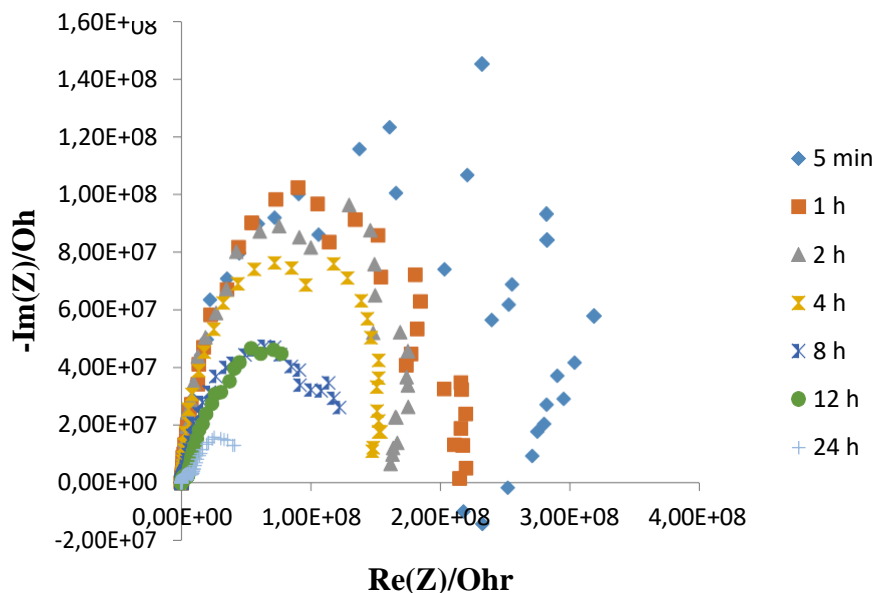
Obrázek č. 22 zobrazuje Nyquistovy křivky pro vzorek slitiny AZ91 s lakem. Polarizační odpor nabývá vysokých hodnot při kratších časech expozice 5 min, a to v důsledku toho, že použitý lak je dielektrikum a je potřeba jistého časového úseku k proniknutí korozního prostředí k substrátu. V moment, kdy korozní roztok prošel k povrchu slitiny AZ91 došlo k rapidnímu poklesu hodnoty polarizačního odporu, jednalo se o časový úsek 1–2 h. Ke koroznímu napadení došlo pravděpodobně poté co roztok s chloridy prošel skrze lak k povrchu slitiny AZ91, kde opět došlo k tvorbě vnitřní vrstvy MgO a vnější Mg(OH)₂. Následující průběh reakce byl analogický s průběhem v případě čisté slitiny AZ91. Při měření při 4 h dochází opětovně k nárůstu hodnoty polarizačního odporu, v důsledku tvorby zmiňované vrstvy Mg(OH)₂. Pro měření při 8–24 h tato hodnota opět klesá.



Obrázek č. 22. Nyquistovy křivky pro AZ91 + lak

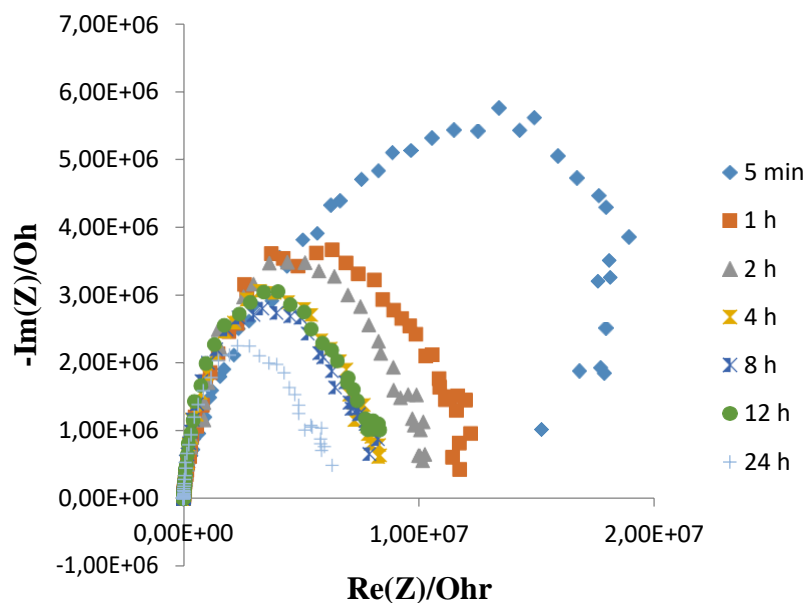
Následující obrázek č. 23 zobrazuje Nyquistovy křivky pro vzorek AZ91 s Ni-P povlakem a lakem. Stejně jako v případě slitiny AZ91 + lak byly při kratších časech expozice 5 min pozorovány vysoké hodnoty polarizačního odporu, v důsledku přítomnosti laku. Po průniku korozního prostředí lakem došlo k poklesu této hodnoty a k interakci Ni-P povlaku s korozním roztokem. V okamžiku interakce korozního prostředí s Ni-P povlakem se na povrchu Ni-P povlaku vytvořila tenká vrstva NiO. Tento film může poskytovat ochranu proti korozi povlaku i samotné slitině AZ91. Vzhledem k tomu, že je Ni-P povlak tvořen velkým množstvím mikroporu a strukturními defekty, dochází k zadržování roztoku NaCl a nedochází tak k vytvoření celistvé NiO pasivační vrstvy. Povrch tak není chráněn na celé ploše. Vzhledem k přítomnosti strukturních defektů (mikropórů) došlo k prostoupení korozního prostředí až na

rozhraní Ni-P povlak/AZ91, kde docházelo k oxidaci Mg substrátu a tvorbě $Mg(OH)_2$ vrstvy. Tím došlo k zvětšení objemu na rozhraní, což vedlo k porušení Ni-P povlaku a k rapidnímu poklesu hodnoty polarizačního odporu v časovém rozpětí 1-24 h.



Obrázek č. 23. Nyquistovy křivky pro AZ91 + Ni-P povlak + lak

Obrázek č. 24 zobrazuje Nyquistovy křivky pro vzorek AZ91 s vytvrzeným Ni-P povlakem a lakem. Na počátku reakce, při čase 5 minut, došlo k velkému nárůstu hodnoty polarizačního odporu, a to z důvodu interakce korozního prostředí s lakem. Při průniku korozního roztoku lakem došlo v čase 1-2 h k výraznému poklesu hodnoty odporu. Tato hodnota nadále klesá, kdy v časovém rozhraní 4-12 h byla přibližně shodná a následně při čase 24 h došlo k opětovnému rapidnímu poklesu tohoto odporu. V okamžiku kdy došlo ke kontaktu Ni-P povlaku a korozního prostředí, lze konstatovat, že došlo k selhání celého vzorku. Jelikož vytvrzený Ni-P povlak je tvořen velkým množstvím trhlin, tak dochází k prostupu roztoku NaCl až na rozhraní Mg substrátu a Ni-P povlaku. Během procesu tepelného vytvrzení Ni-P povlaku dochází ke smršťování a tím vzniku pnutí a výskytu trhliny. Jakmile se korozní roztok dostane rozhraní Ni-P/AZ91, dochází k urychlení koroze v důsledku vytvoření galvanického článku, kdy Mg je anodou, kde dochází k rozpouštění a povlak je katodou.



Obrázek č. 24. Nyquistovy křivky pro AZ91 + vytvrzený Ni-P povlak + lak

Ghoneim a kol. se ve své studii zabývají elektrochemickým chováním slitiny AZ91E a AZ31E v Hankových roztocích. Výsledky studie ukazují, že korozní odolnost AZ91E je oproti AZ31E horší. Jako důvod zde uvádí větší zastoupení fáze $Mg_{17}Al_{12}$ a její rovnoměrné rozložení v matrici. U slitiny AZ91E dochází, na základě odlišných hodnot potenciálu Mg matrice a fáze $Mg_{17}Al_{12}$, k tvorbě mikrogalvanických článků. Tento fakt se při měření EIS projevuje nižšími hodnotami empirického koeficientu n , který charakterizuje stabilitu vrstvy korozních produktů. [25]

6 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla zaměřena na zkoumání Ni-P povlaku a laku na hořčíkové slitině AZ91 a jejich vlivu na chemicko-fyzikální a korozní vlastnosti slitiny. Práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. V teoretické části jsou shrnuty poznatky o Ni-P povlaku, jeho vlastnostech a procesu nanášení bezproudou depozicí. Také je zde uvedeno složení niklovací lázně a jeho vlivu na výsledný povlak. Dále je zde diskutováno téma nátěrových hmot, a to z hlediska jejich složení, funkce a způsobu nanášení na substrát.

Experimentální část je pak zaměřena na jednotlivé testy a měření. Vzorky byly testovány z hlediska jejich mikrostruktury, morfologie a byla měřena tloušťka povlaku a laku. Dále zde byla zkoumána korozní odolnost jednotlivých vzorků pomocí solné komory (5 % NSS) a elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). V rámci stanovení přilnavosti povlaku a laku k substrátu byla zvolena mřížková zkouška.

Následuje shrnutí výsledků experimentální části.

- Byla stanovena mikrostruktura slitiny AZ91 a její prvkové složení.
- Pomocí bezproudé depozice a niklovací lázně byl připraven rovnoměrný Ni-P povlak s homogenní vrstvou a typickou nodulární morfologií. Na povrchu nebyly viditelné žádné makrodefekty ani trhliny nebo póry. Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu s EDS detektorem byl stanoven průměrný obsah jednotlivých prvků v povlaku. Pro vytvrzený i nevytvrzený vzorek bylo složení shodné. Obsah fosforu se byl $5,9 \pm 0,5$ hm. % a niklu $94,1 \pm 0,5$ hm. %.
- Pomocí mikrotvrdoměru LECO AMH55 byla zkoumána mikrotvrdomost vzorků. Nejnižší tvrdost měla samotná slitina AZ91 (72 ± 5 HV). Vzorek AZ91 s Ni-P povlakem již disponoval značně vyššími hodnotami tvrdosti (542 ± 25 HV). Nejvyšší tvrdost vykazoval vzorek slitiny s vytvrzením Ni-P povlakem (1030 ± 20 HV).
- Z hlediska charakterizace laku bylo provedeno měření jeho tloušťky. Doporučená vrstva měla být podle technického listu 40-60 μm . Výsledná tloušťka se pohybovala v průměru okolo 50 μm .
- Pro zkoumání přilnavosti Ni-P povlaku a laku k substrátu byla použita mřížková zkouška podle normy ČSN EN ISO 2409. Nejvyšší adhezi vykazoval lak k čisté slitině bez povlaku. Nižší adhezi vykazoval vzorek AZ91 s Ni-P povlakem a lakem, nicméně na vzorku nedošlo k velkému poškození povrchu. Naopak nejnižší adhezi a největší poškození povrchu, v podobě odloupení povlaku s lakem, vykazoval vzorek AZ91 s nevytvrzeným Ni-P povlakem a lakem.

- Pro hodnocení korozní odolnosti byla použita neutrální solná mlha (5 % NSS). Nejdelší dobu expozice měl vzorek AZ91 s Ni-P povlakem a lakem. Vzorky slitiny AZ91 s lakem a AZ91 s vytvrzeným Ni-P povlakem a lakem vykazovaly průměrně stejnou dobu expozice 528 h a 516 h. Snížená korozní odolnost v případě vytvrzeného Ni-P povlaku byla z důvodu, že během vytvrzení dochází ke smršťování a tím k vzniku pnutí s následným výskytem trhlin.
- Vyhodnocení EIS probíhalo pomocí grafů závislosti reálné složky impedance na imaginární složce impedance, ze kterých byl znatelný nárůst a pokles polarizačního odporu během jednotlivých časových intervalů měření. U vzorku čisté slitiny AZ91 docházelo k opakovanému nárůstu a poklesu hodnoty polarizačního odporu, z důvodu opakované tvorby vrstvy $Mg(OH)_2$ a jejího následného prasknutí. V případě vzorku AZ91 s lakem byla hodnota polarizačního odporu na počátku měření velmi vysoká, a to z důvodu přítomnosti laku, který je dielektrikum. Po prasknutí laku došlo k poklesu hodnoty odporu a k interakci korozního roztoku s Mg substrátem. AZ91 s Ni-P povlakem a lakem vykazovala podobné hodnoty při interakci korozního roztoku s lakem. Když došlo k perforaci laku, nastala interakce Ni-P povlaku s korozním prostředím a docházelo k tvorbě nerovnoměrné vrstvy NiO a následného proniknutí korozního prostředí na rozhraní Ni-P povlak/AZ91. V průběhu těchto reakcí docházelo k neustálému poklesu hodnoty polarizačního odporu. V případě vzorku AZ91 s vytvrzeným Ni-P povlakem a lakem došlo při kontaktu korozního roztoku a Ni-P povlaku ke kompletnímu selhání vzorku. Důvodem je přítomnost velkého množství trhlin, vzniklých během smršťování při tepelném vytvrzování. Hodnota polarizačního odporu je vysoká v kratším čase expozice (5 min), následně začala hodnotu konstantně klesat.

7 CITACE

[1] FRIEDRICH, Horst E. a Barry L. MORDIKE. *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*. Německo: Springer, 2006. ISBN 10 3-540-20599-3.

[2] J., Tkacz. *Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku*. Brno, 2013. Disertační práce. VUT Brno, Fakulta chemická. Vedoucí práce HAVLICA, J.

[3] DRÁPALA, Jaromír, Lumír KUCHAR, Karel TOMÁŠEK a Zuzana TROJANOVÁ. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík-příměs*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2004. ISBN 80-248-0579-0.

[4] BRASZCZYŃSKA-MALIK, Katarzyna N. Precipitates of γ -Mg₁₇Al₁₂ Phase in AZ91 Alloy. *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties* [online]. InTech, 2011, s. 20 [cit. 2019-04-15]. ISBN 978-953-307-520-4. Dostupné z: http://cdn.intechopen.com/pdfs/12741/InTech-Precipitates_of_gamma_mg17al12_phase_in_mg_al_alloys.pdf

[5] PARKINSON, Ron. *Properties and applications of electroless nickel* [online]. 2001, 33 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: https://www.nickelinstitute.org/media/1769/propertiesandapplicationsofelectrolessnickel_10081_.pdf

[6] AMBAT, R. a W. ZHOU. Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2004, **179**(2-3), 124-134 [cit. 2019-05-10]. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00866-1. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897203008661?via%3Dihub>

[7] THAKUR, A., S. GHARDE a B. KANDASUBRAMANIAN. Electroless nickel fabrication on surface modified magnesium substrates. *Defence Technology* [online]. 2018, 1-9 [cit. 2019-05-10]. DOI: 10.1016/j.dt.2019.04.006. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214914718305658#!>

[8] P., Kosár. *Niklové povlaky hořčíkových slitin*. Brno, 2013. Diplomová práce. VUT Brno, Fakulta chemická. Vedoucí práce ZMRZLÝ, M.

[9] LUKAVSKÝ, L., S. BOUŠKA a V. FIALA. *Nátěrové hmoty - 1. díl*. 3. Praha: Merkur, 1993. ISBN 80-7032-301-9.

- [10] LUKAVSKÝ, L. *Nátěrové hmoty a přípravky pro povrchové úpravy*. Praha: Merkur, 1985.
- [11] KUBÍČEK, J. Nátěrové hmoty. In: *Fakulta strojního inženýrství* [online]. [cit. 2019-05-19]. Dostupné z:
http://ust.fme.vutbr.cz/svarovani/img/opory/hpu_renovace_a_povrchove_upravy_naterove_hmoty_2018_kubicek.pdf
- [12] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-7082-668-1.
- [13] TULKA, J. *Povrchové úpravy materiálů*. Brno: VUT, 2005. ISBN 80-214-3062-1.
- [14] ANSARI, M. I. a D. S. G. THAKUR. Improvement of wear resistance of AZ91 magnesium alloy by electroless Ni-P coatings with influence of surfactant. *Materials today: Proceedings* [online]. 2017, **4**(9), 9870-9874 [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.284. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785317310854?via%3Dihub>
- [15] GU, C., J. LIAN a Z. JIANG. Multilayer Ni-P Coating for Improving the Corrosion Resistance of AZ91D Magnesium Alloy. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2005, **7**(11), 1032 - 1036 [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.1002/adem.200500136. Dostupné z:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adem.200500136>
- [16] SAHALA, M. Characterization of NieP coating on AZ91D magnesium alloy with surfactants and nano-additives. *Journal of Magnesium and Alloys* [online]. 2014, **2**(4), 293 - 298 [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.1016/j.jma.2014.10.003. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213956714000632?via%3Dihub>
- [17] GUO, S. Q., L. F. HOU, C. L. GUO a Y. H. WEI. Characteristics and corrosion behavior of nickel-phosphorus coatings deposited by a simplified bath. *Materials and Corrosion* [online]. 2016, **68**(4), 468 - 475 [cit. 2019-05-19]. DOI: 10.1002/maco.201609155. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.201609155>

- [18] SONG, Y.W., D.Y. SHAN a E.H. HAN. Comparative study on corrosion protection properties of electroless Ni-P-ZrO₂ and Ni-P coatings on AZ91D magnesium alloy. *Materials and Corrosion* [online]. 2007, **58**(7), 506 - 510 [cit. 2019-04-15]. DOI: 10.1002/maco.200604033. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/247950223_Comparative_study_on_corrosion_protection_properties_of_electroless_NiP-ZrO₂_and_NiP_coatings_on_AZ91D_magnesium_alloy](https://www.researchgate.net/publication/247950223_Comparative_study_on_corrosion_protection_properties_of_electroless_NiP-ZrO2_and_NiP_coatings_on_AZ91D_magnesium_alloy)
- [19] SRINIVASAN, A., U. T. S. PILLAI a B. C. PAI. Microstructure and mechanical properties of Si and Sb added AZ91 magnesium alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2005, **36**(8), 2235-2243 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1007/s11661-005-0342-6. ISSN 1073-5623. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11661-005-0342-6>
- [20] SZCZYGIEŁ, B., A. TURKIEWICZ a J. SERAFIŃCZUK. Surface morphology and structure of Ni-P, Ni-P-ZrO₂, Ni-W-P, Ni-W-P-ZrO₂ coatings deposited by electroless method. *Surface & Coatings Technology 202* [online]. 2008, **9**(1), 1904-1910 [cit. 2019-05-10]. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.016. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S025789720700895X>
- [21] AGARWALA, R. C. a VIJAYA AGARWALA. Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana* [online]. Springer India, 2003, **28**(3), 475-493 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1007/BF02706445. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/225644838_Electroless_alloycomposite_coatings_A_review
- [22] BUCHTÍK, M., P. KOSÁR, J. WASSERBAUER a P. DOLEŽAL. Charakterizace Ni-P povlaku připraveného bezproudou depozicí na hořčíkové slitině AZ31. *Koroze a ochrana materiálu* [online]. 2007, **61**(1), 1-6 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1515/kom-2016-0026. Dostupné z: <https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/kom.2017.61.issue-1/kom-2016-0026/kom-2016-0026.pdf>

[23] MAINIER, Fernando B., Maria P. CINDRA FRONSECA, Sérgio S. M. TAVARES a Juan M. PARDAL. Quality of Electroless Ni-P (Nickel-Phosphorus) Coatings Applied in Oil Production Equipment with Salinity. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* [online]. 2013, **1**(6), 1-8 [cit. 2019-05-06]. DOI: 10.4236/msce.2013.16001. ISSN 2327-6053. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/msce>

[24] NOVÁK, M., D. VOJTĚCH, P. NOVÁK a T. VÍTŮ. Tribological properties of heat-treated electroless Ni–P coatings on AZ91 alloy. *Applied Surface Science* [online]. 2011, **257**(23), 9982-9985 [cit. 2019-05-10]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.06.119. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211009950>

[25] GHONEIM, A., A. FEKRY a M. AMEER. Electrochemical behavior of magnesium alloys as biodegradable materials in Hank's solution. *Electrochimica Acta* [online]. 2010, **55**(20), 6028-6035 [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.062. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610007>