



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA POVLAKU NA BÁZI YTTRIA PRO ZVÝŠENÍ KOROZNÍ ODOLNOSTI HOŘČÍKOVÉ SLITINY AZ31

PREPARATION OF YTTRIUM-BASED COATING TO INCREASE THE CORROSION RESISTANCE OF AZ31
MAGNESIUM ALLOY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Václav Kolařík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1838/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Václav Kolařík**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Příprava povlaku na bázi yttria pro zvýšení korozní odolnosti hořčíkové slitiny AZ31

Zadání bakalářské práce:

- Literární rešerše o podvojných vrstevnatých hydroxidech na hořčíku a jeho slitinách. Rešerše bude také zahrnovat využití sloučenin yttria pro přípravu povlaků pro ochranu hořčíkových slitin.
- Příprava povlaku na slitině AZ31, který bude vycházet ze soli yttria (např. dusičnan yttritý, chlorid yttritý).
- Charakterizace připraveného povlaku pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, elektrochemických korozních testů a spektrometrických metod (XRD, FTIR).

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

Václav Kolařík
student

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Předmětem bakalářské práce byla příprava a charakterizace (morfologická a chemická) povlaků na bázi vrstvených podvojných hydroxidů (LDH) s yttriem na hořčíkové slitině AZ31 pro zlepšení korozní odolnosti slitiny. Povlaky byly připraveny za mírných a hydrotermálních podmínek a syntéza byla podpořena termodynamickými předpoklady. Korozní odolnost slitiny AZ31 s povlaky byla popsána potenciodynamickými měřeními a srovnána s čistou slitinou AZ31. Následoval popis morfologického a prvkového složení skrze SEM-EDS analýzu a potvrzení vzniku struktur, vypořizovaných touto metodou, bylo provedeno skrze FTIR analýzu. Nejlepším povlakem připraveným za mírných podmínek byl vzorek připravený při 90 °C po 24 h s koncentrací yttria 0,05 M a za hydrotermálních podmínek to byl povlak připravený při 120 °C po 30 h s koncentrací yttria 0,075 M. SEM-EDS a FTIR analýza neprokázala vznik MgY-LDH, nýbrž vznik Mg(OH)₂. Yttrium bylo v povlacích minoritně zastoupeno, kde se mohlo nacházet, např. ve formě Y(OH)₃. Bylo prokázáno, že yttrium má pozitivní vliv na přípravu povlaků ve srovnání se vzorkem připraveným bez yttria za stejných reakčních podmínek.

ABSTRACT

The subject of the bachelor thesis was the preparation and characterization (morphological and chemical) of coatings based on layered double hydroxides (LDH) with yttrium on AZ31 magnesium alloy to improve the corrosion resistance of the alloy. The coatings were prepared under mild and hydrothermal conditions and the synthesis was supported by thermodynamic assumptions. The corrosion resistance of the AZ31 alloy with coatings was described by potentiodynamic measurements and compared with the pure AZ31 alloy. This was followed by a description of the morphological and elemental composition through SEM-EDS analysis, and confirmation of the formation of the structures observed by this method was performed through FTIR analysis. The best coating prepared under mild conditions was a sample prepared at 90 °C for 24 h with a yttrium concentration of 0,05 M and under hydrothermal conditions it was a coating prepared at 120 °C for 30 h with a yttrium concentration of 0,075 M. SEM-EDS and FTIR analysis did not show the formation of MgY-LDH but the formation of Mg(OH)₂. Yttrium was minorly represented in the coatings where it could be present, e.g. as Y(OH)₃. Yttrium was shown to have a positive effect on the preparation of the coatings compared to the sample prepared without yttrium under the same reaction conditions.

KLÍČOVÁ SLOVA

slitina AZ31, povlak na bázi yttria, LDH povlak, koroze

KEYWORDS

AZ31 alloy, yttrium-based coating, LDH coating, corrosion

KOLARÍK, Václav. *Příprava povlaku na bázi yttria pro zvýšení korozní odolnosti hořčikové slitiny AZ31*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/143835>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Leoš Doskočil.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Leoše Doskočila, PhD 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.

.....

podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Leoši Doskočilovi, PhD za cenné rady, profesionální přístup, odborné vedení práce, ochotu při konzultacích a v neposlední řadě rozšíření znalostí v dané problematice.

OBSAH

1 Úvod	7
2 Teoretická část	8
2.1 Hořčík a jeho slitiny	8
2.1.1 Legující prvky hořčíkových slitin	8
2.2 Slitiny na bázi Mg-Al-Zn	9
2.2.1 Slitina AZ31	10
2.2.2 Mikrostruktura slitiny AZ31	11
2.3 Koroze hořčíku a hořčíkových slitin	12
2.4 Koroze ve vodném prostředí s přítomností chloridů	12
2.4.1 Vliv mikrostruktury na korozi Mg-Al-Zn slitin	14
2.4.2 Koroze matrice (α fáze)	15
2.4.3 Vliv β intermetalické fáze	15
2.5 LDH povlaky	16
2.5.1 Obecná příprava LDH povlaků	18
2.5.2 Koprecitační metoda	18
2.5.3 In-situ růstová metoda	19
2.6 Současný stav problematiky MgY-LDH povlaků	20
3 Cíle práce	23
4 Experimentální část	24
4.1 Použité chemikálie a přístroje	24
4.2 Použitý materiál	24
4.2.1 Příprava povlaků za mírným podmíněk	25
4.2.2 Příprava povlaků za hydrotermálních podmíněk	25
4.3 Metody charakterizace vzorků povlaku	26
4.3.1 Potenciodynamická měření	26
4.3.2 SEM-EDS analýza	26
4.3.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	26
5 Výsledky a diskuse	27
5.1 Teoretické výchozí předpoklady pro přípravu MgY-LDH povlaku	27
5.2 Potenciodynamické polarizační měření	30
5.2.1 Mírné podmínky přípravy	30
5.2.2 Hydrotermální podmínky přípravy	31

5.2.3 Příprava povlaků s koncentrací Y^{3+} 0,05 M.....	31
5.2.4 Příprava povlaků s koncentrací Y^{3+} 0,075 M.....	33
5.3 SEM-EDS analýza připravených povlaků.....	34
5.3.1 Mírné podmínky přípravy	34
5.3.2 Vliv Y na morfologii povlaku připraveného za mírných podmínek.....	36
5.3.3 Hydrotermální podmínky přípravy	38
5.4 FTIR analýza připravených povlaků	40
6 Závěr.....	43
7 Literatura	45

1 ÚVOD

Hořčík a hlavně hořčíkové slitiny jsou v současné době považovány za velmi perspektivní kovové materiály. Předurčuje je k tomu kombinace výhodných vlastností jako nízká hustota, tudíž i hmotnost, vysoký útlum vibrací, relativně dobré možnosti zpracování, atd. Naopak disponují třeba špatnou pevností. Nejčastěji se používají slitiny na bázi Mg-Al-Zn, jako např. AZ91 či AZ31. Typickými průmyslovými odvětvími, které využívají hořčíkové slitiny právě díky těmto vlastnostem, jsou letecký, automobilový nebo třeba biomedicínský průmysl. Pro použití hořčíkových slitin v medicínském průmyslu je klíčová jejich biokompatibilita. Zde se však naskytuje úskalí v podobě nedostatečné korozní odolnosti [1–3].

Vzhledem k vysoké reaktivitě hořčíkových slitin v různých prostředích, což znamená zvýšenou náchylnost ke korozi, se hledají progresivní postupy, jak tomuto nedostatku předejít. Jedním ze slibných přístupů je syntéza povlaků na povrchu slitin na bázi vrstvených podvojných hydroxidů (LDH). LDH povlaky se skládají z vrstev hydroxidu hořečnatého, kde došlo k částečné substituci hořečnatých kationtů jinými kationty (trojmocnými) a mezi těmito vrstvami jsou vázané anionty, např. CO_3^{2-} , NO_3^- , atd. Tyto povlaky totiž fungují jako lapače agresivních iontů, způsobujících korozi slitin, např. Cl^- . V nedávné době byly úspěšně připraveny LDH povlaky na bázi MgAl nebo ZnAl, které prokazatelně zlepšily korozní vlastnosti hořčíkových slitin. Ukázalo se, že hydrotermální metody jsou vyhovující pro přípravu LDH povlaků [4, 5].

Předmětem inovace LDH povlaků je např. studium nových trojmocných kovových kationtů, které by se mohly substituovat do struktury $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a zlepšit tak korozní chování těchto povlaků. Yttrium představuje slibnou variantu, jelikož tento přechodný kov disponuje různými faktory vhodnými pro syntézu LDH povlaků na bázi yttria na hořčíkových slitinách. Mezi tyto faktory patří např. iontový poloměr či hydratační energie [6].

Práce se zabývá studiem přípravy povlaku na bázi yttria syntetizovaného na slitině AZ31 a jeho vlivu na korozní odolnost hořčíkové slitiny. Zabývá se rovněž dvěma způsoby přípravy a vlivu syntézních podmínek (teplota, čas, koncentrace). Korozní vlastnosti slitiny AZ31 s připravenými povlaky byly stanoveny potenciodynamickými měřeními. Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byla zkoumána morfologická a prvková povaha povlaků, doplněná o analýzu infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, pro bližší určení chemické povahy povlaků.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hořčík a jeho slitiny

Hořčíkové slitiny disponují zajímavou kombinací vlastností čistého hořčíku a legujících prvků. Hlavními přednostmi hořčíkových slitin jsou nízká hustota (1760–1990 kg/m³), která je činí nejlehčími průmyslově používanými slitinami, měrná pevnost, vysoká rezistivita vůči tečení, dobrá obrobiteľnosť či slévateľnosť. Mezi jejich negativa spadá nízká pevnost, špatná tvárnosť při pokojové teplotě, nižší tažnosť, snížená korozní odolnosť v důsledku vysoké reaktivity hořčíku nebo vyšší náklady na výrobu a zpracování než v případě slitin hliníku. Pro definování vlastností konkrétního typu hořčíkové slitiny je stěžejní její složení a mikrostruktura.

Hořčíkové slitiny se vyrábí zejména ve formě odlitků, přičemž dominuje technologie tlakového lití. Tváření tvoří pouze minoritní podíl, jelikož je značně obtížné [1–3].

Automobilový a letecký průmysl sdílí totožný záměr spočívající ve snížení hmotnosti, který však doprovází vyšší cena finálního produktu. Velmi perspektivní je i biomedicínská aplikace slitin hořčíku, jelikož vlastnosti určitých typů hořčíkových slitin, čítající např. hustotu, modul pružnosti či pevnost v tlaku, se značně podobají lidské kosti. V medicínském průmyslu se z hořčíkových slitin mohou zhotovovat implantáty, biodegradovatelné či nikoliv. Problém však představuje nedostatečná korozní odolnosť vůči fyziologickým roztokům, tělním tekutinám či tkáním, což může mít pro toto použití devastující dopad [7].

Hořčíkové slitiny jsou charakterizovány např. dle mezinárodně nejpoužívanější americké normy ASTM (American Society for Testing Materials). Základní značka se následně skládá ze 4 jednotek, přičemž velká písmena reprezentují hlavní legující prvky a následuje zaokrouhlené číselné označení procentového množství těchto prvků. Slitina AZ31 tedy obsahuje 3 % Al (písmeno A) a 1 % Zn (písmeno Z). Značení slitin dle ASTM bývá doplněno o písmenové označení stupně čistoty, pomlčkou a specifikací zpracování slitiny [7].

2.1.1 Legující prvky hořčíkových slitin

Legující prvky pro výrobu hořčíkových slitin se vybírají na základě požadovaných vlastností a směřovaného použití slitiny. Určitý prvek zlepšuje specifickou vlastnost, avšak může zároveň negativně ovlivňovat vlastnost druhou. Díky chemickým vlastnostem Mg existuje pouze limitovaný seznam prvků, které se používají při výrobě slitin hořčíku. Mezi používané legující prvky hořčíkových slitin patří hliník, křemík, lithium, mangan, stroncium, cer, kovy vzácných zemin, thorium, vápník, yttrium, zinek, zirkonium a další. Nejpoužívanější jsou slitiny na bázi Mg-Al-Zn. Přehled vybraných legujících prvků a vliv jejich přídavku je uveden v tabulce 1 [1, 8].

Tabulka 1: Vliv přídavku vybraných legur na vlastnosti Mg slitin [8]

Prvek	Vliv přídavku
Al	<ul style="list-style-type: none"> ▪ zvyšuje pevnost, slévatelnost a tvrdost ▪ s rostoucím obsahem Al klesá tvárnost
Si	<ul style="list-style-type: none"> ▪ zlepšuje odolnost proti creepu při zvýšených teplotách ▪ zvyšuje tekutost roztavených slitin ▪ v kombinaci s Fe snižuje odolnost proti korozi
Li	<ul style="list-style-type: none"> ▪ zlepšuje tažnost a elasticitu na úkor pevnosti ▪ snižuje hustotu
Mn	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ve slitinách s Al zvyšuje korozní odolnost proti slané vodě ▪ zvyšuje napětí na mezi kluzu ▪ snižuje rozpustnost Fe a potlačuje jeho nežádoucí účinky
Ca	<ul style="list-style-type: none"> ▪ zlepšuje tepelné a mechanické vlastnosti ▪ zjemňuje zrna ▪ snižuje oxidaci v tavenině při zpracování
Y	<ul style="list-style-type: none"> ▪ zvyšuje pevnost za vysokých teplot ▪ zvyšuje creepovou odolnost do 300 °C
Zn	<ul style="list-style-type: none"> ▪ zvyšuje tekutost slitin při lití ▪ může zlepšit korozní odolnost ▪ při obsahu 2 a více % zvyšuje náchylnost k prasknutí za tepla

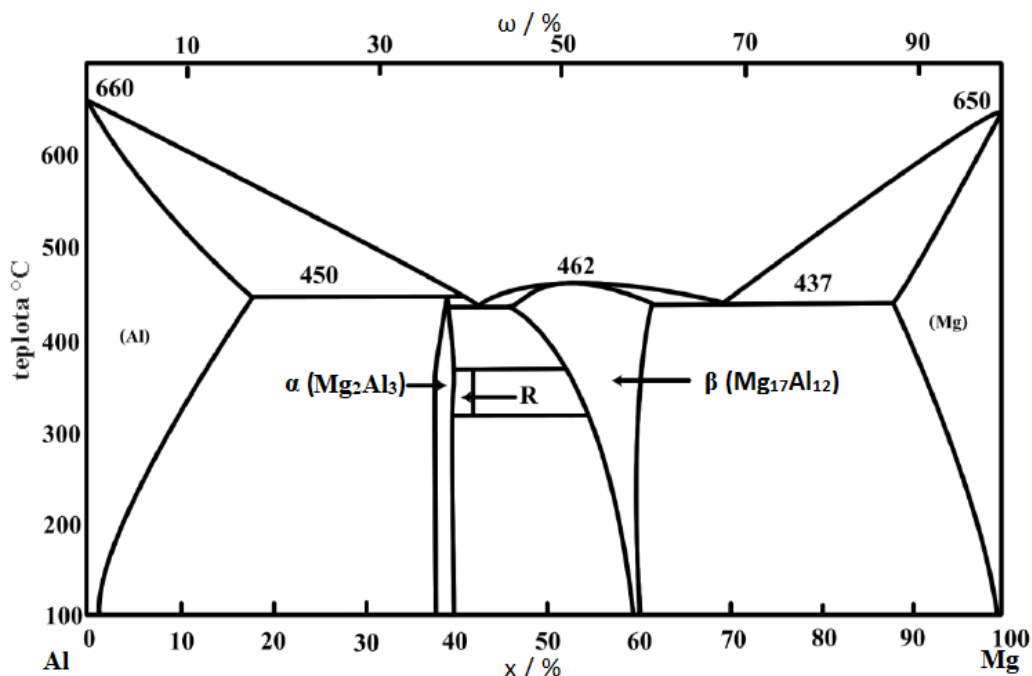
2.2 Slitiny na bázi Mg-Al-Zn

Slitiny na bázi Mg-Al-Zn, označované jako elektrony, běžně obsahují 2–9 % Al a 0,5–3 % Zn. V tomto slitinovém systému představuje Al zpevňující funkci. Zinek působí velmi podobně jako Al, avšak důvod jeho nižšího obsahu připadá snižující se houževnatosti slitiny právě při vyšším obsahu Zn. Přítomnost Zn rovněž pozitivně přispívá ke korozní odolnosti slitiny, jeho negativním příspěvkem je zvýšená náchylnost k tvorbě mikropórů [1, 9].

Při výrobě Mg-Al-Zn slitin je velmi důležité dbát vysoké čistoty, jelikož i stopová množství prvků jako Fe, Ni či Cu znatelně snižuje korozní odolnost. Vychází se z taveniny, kdy při jejím ochlazení dochází k tvorbě intermetalických fází [9].

Pro názornost vzniku intermetalických fází v systému Mg-Al-Zn postačí pouze dvoufázový diagram Mg-Al (obrázek 1), jelikož v ternárním systému nedochází ke vzniku dalších fází, pokud se poměr hliníku k zinku rovná minimálně 3:1. Při teplotě 450 °C vzniká α fáze (substituční roztok Al v Mg) odpovídající stechiometrii Mg_2Al_3 . Následným ochlazením taveniny a dosažením eutektické teploty 437 °C vzniká β (někdy označovaná jako γ) fáze se stechiometrií $Mg_{17}Al_{12}$, která je stěžejním aspektem slitin s příměsí Al. Pro vysrážení této fáze nehraje roli pouze teplota, ale i obsah hliníku. Maximální rozpustnost pevného Al v Mg je při eutektické teplotě 12,9 hm. % Al a jakmile obsah Al překročí hranici maximální rozpustnosti Al, dochází k vysrážení β fáze. Při příliš vysokém obsahu β fáze se však promítá její vysoká křehkost do výsledných vlastností slitiny, čímž je poté limitována v praktickém použití. V systému Mg-Al-Zn je tvar β fáze ovlivněn přítomností Zn. Zinek rovněž snižuje rozpustnost

Al v Mg, čímž se zvyšuje množství precipitátů vytvořených v průběhu stárnutí a tím narůstá i pevnost. Dalším ochlazením pod eutektickou teplotu se $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ vylučuje i z přesyceného roztoku α fáze a to v důsledku snižující se rozpustnosti Al v Mg. Precipitace β fáze probíhá kontinuálně i diskontinuálně, přičemž právě kontinuální precipitace je majoritně zodpovědná za vytvrzování slitin při stárnutí [1, 10].



Obrázek 1: Dvoufázový diagram systému Mg-Al [11, upraveno]

Nejvyšší rozpustnost Zn, při eutektické teplotě 340 °C, v primární fázi Mg se zinkem dosahuje 6,2 %. Zároveň dochází při vzájemné reakci k tvorbě sekundární intermetalické fáze o stechiometrii Mg_7Zn_3 . Rozpustnost Zn v Mg matrici se snižuje s klesající teplotou a při 100 °C nabývá hodnoty cca 2 %.

Do téměř všech hořčíkových slitin se přidává i mangan, jenž zahrnuje i slitinový systém Mg-Al-Zn. Zřídka však obsah Mn ve slitině přesahuje 1,5 %, obvykle se obsah Mn pohybuje v desetínách hmotnostního procenta. Přítomnost Mn v systému obsahující Al inklinuje k tvorbě sekundárních fází právě mezi těmito dvěma legurami. Obecná stechiometrie těchto fází je Al_xMn_y , např. Al_8Mn_5 . Rozpustnost Mn v Mg, oproti Al a Zn, je nízká, přičemž nejvyšší hodnoty 2,1 % dosahuje při teplotě 652 °C a při pokojové teplotě je téměř nulová [8].

2.2.1 Slitina AZ31

Slitina AZ31 patří mezi nejpoužívanější tvářené hořčíkové slitiny a současně je předmětem mnoha výzkumů pro zdokonalování vlastností. Vyznačuje se dobrým poměrem pevnosti a tažnosti. V tabulce 2 je uvedeno reprezentativní chemické složení slitiny AZ31 dle normy ASTM [7, 12].

Tabulka 2: Obecné chemické složení slitiny AZ31 [7]

Prvek [hm. %] / slitina	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Mg
AZ31	2,5–3,5	0,2–1	0,6–1,4	max 0,1	max 0,05	max 0,005	max 0,005	Bal.

Přehled vlastností tvářené slitiny AZ31 je prezentován tabulkou 3 a mechanické vlastnosti desky/plechu slitiny AZ31 jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 3: Fyzikálně-chemické vlastnosti slitiny AZ31 [13]

Slitina	AZ31 B
Měrná hmotnost	1,78
Tepelná vodivost ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	76,9
Měrné teplo ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	1040
Elektrický odpor ($n\Omega \cdot m$)	92
Bod tání ($^{\circ}C$)	566–632
Poissonovo číslo	0,35

Tabulka 4: Mechanické vlastnosti slitiny AZ31 [13]

Slitina	AZ31 B	
Mez kluzu (MPa)	V tahu	110–180
	V tlaku	150–220
Pevnost v tahu (MPa)	255–290	
Prodloužení (%)	15–21	
Pevnost ve smyku (MPa)	160	

Konkrétní technologie výroby AZ31 slitin se liší, nejčastěji se však používá ve formě desek a plechů. Mezi vlastnosti spojené s průmyslovým použitím patří dobrá tvárnost, výborná svařitelnost, vysoká elektrická a tepelná vodivost a nemagnetičnost. V automobilovém průmyslu se plech ze slitiny AZ31 superplasticky tváří za vysokých teplot z důvodu zhotovení komplikovaných automobilových komponent, dále se mohou používat např. v počítačovém a elektronickém průmyslu jako kryty [13].

2.2.2 Mikrostruktura slitiny AZ31

Matrici lité slitiny AZ31 tvoří α -Mg pevný roztok, ve kterém je integrovaný Al a na hranicích zrn α fáze dochází k tvorbě sekundární fáze β -Mg₁₇Al₁₂. Po tepelném zpracování při 430 °C a následném ochlazení obsahuje struktura slitiny AZ31 nízké množství β precipitátů. Tato β fáze je nerovnoměrně rozložena v hořčíkové matrici a její koncentrace závisí na obsahu Al ve slitině. Slitina s vyšším obsahem Al (AZ91) obsahuje diametrálně větší množství fáze β než slitina AZ31. S vyšším obsahem Al ve slitině roste i kontinuita β fáze, jelikož precipituje převážně na

hranicích zrn, vytváří různě rozsáhlé síťovité struktury. Precipitáty β nabývají tyčinkovitého nebo destičkovitého tvaru a jsou obvykle krystalograficky orientovány totožně s maticí [8, 14].

Shang a kol. [15] předpovídali hmotnostní obsah precipitačních fází pomocí termochemického softwaru FactSage a vypočetli, že při 100 °C je teoretický obsah β fáze ve slitině AZ31 4,6 hm. %. Množství $Mg_{17}Al_{12}$ fáze je tedy závislé na množství legujících prvků obsažených ve slitině.

S obsaženým Mn ve slitině dochází k tvorbě sekundárních Al-Mn fází, standardní úkazem je fáze Al_8Mn_5 , jež má nepravidelný tvar často tvarovaný sféroidně nebo jehličkovitě [7, 15].

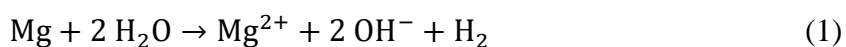
2.3 Koroze hořčíku a hořčíkových slitin

Hořčík disponuje velmi nízkým elektrodočným potenciálem s hodnotou -2,37 V (stanoven vůči standardní vodíkové elektrodě), což podporuje korozi hořčíku a jeho slitin i v bezkyslíkatém prostředí a bez vnější ochranné vrstvy. Ve vodném prostředí však běžně vykazuje hodnotu elektrochemického potenciálu -1,5 V v důsledku tvorby filmu hydroxidu hořečnatého ($Mg(OH)_2$) na povrchu. Korozní rychlost čistého hořčíku na vzduchu je poměrně nízká, avšak v roztoku chloridů je vysoká. Korozní chování hořčíkových slitin závisí obecně na jejich chemické aktivitě a obsahu nečistot. Velmi důležitou roli však hraje mikrostruktura slitiny, zejména pokud se jedná o vícefázové hořčíkové slitiny. Mikrostrukturu a tudíž i korozní chování udává metoda zpracování slitiny.

Rychlost koroze se také odvíjí od chemického složení korozního prostředí a jeho pH, kterému jsou hořčíkové slitiny vystaveny [16–19].

2.4 Koroze ve vodném prostředí s přítomností chloridů

Koroze hořčíku ve vodném prostředí je sled elektrochemických procesů, který se sestává z anodických (oxidačních) a katodických (redukčních) reakcí. Souhrnně lze korozi ve vodném prostředí vyjádřit rovnicí (1).



Anodickou reakcí se rozumí rozpouštění hořčíku, což lze demonstrovat rovnicí (2):

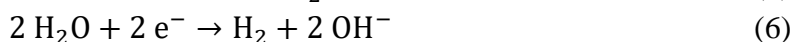


Anodické rozpouštění hořčíku však probíhá mnohem složitěji. Předpokládá se, že probíhá přes mezikroky za vzniku nestabilního kationtu Mg^+ , jehož existence dosud nebyla prokázána a bezprostředně se transformuje na podstatně stabilnější Mg^{2+} . Sled mezikroků rozpouštění hořčíku je uveden v rovnicích (3) a (4):

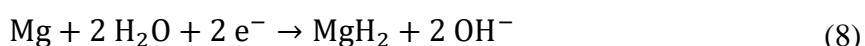


Redukční reakce je příhodnější charakterizovat dle povahy prostředí, přičemž vývoj vodíku je nejdůležitějším probíhajícím procesem. Většina autorů zanedbává redukci kyslíku, protože podle jejich názoru má na katodické reakce velmi nízký vliv. V kyselém prostředí probíhá vývoj

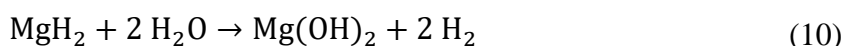
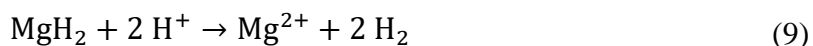
vodíku dle rovnice (5), zatímco v neutrálním či zásaditém prostředí dochází k vývoji vodíku spolu s uvolňováním OH^- iontů (rovnice 6).



Jako v případě anodického rozpouštění hořčíku i pro katodické reakce platí zahrnutí procesních mezikroků, které vedou k tvorbě termodynamicky méně stabilních korozních produktů. Konkrétně se jedná o hydrid MgH_2 , jehož vznik v kyselých roztocích je demonstrován rovnicí (7) a v neutrálních a zásaditých prostředích rovnicí (8).



Tato sloučenina se následně v reakci s vodou rozkládá na H_2 , Mg^{2+} a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (rovnice 9 platí pro kyselé prostředí a rovnice 10 pro neutrální a alkalické).

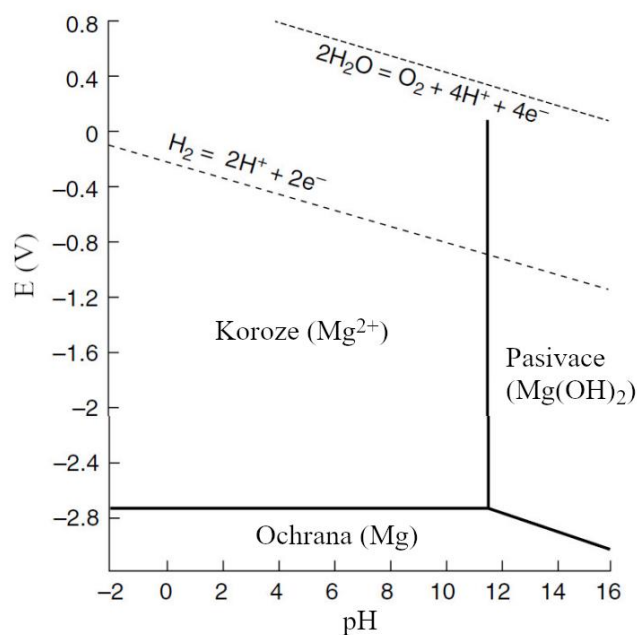


Spojením anodických a katodických reakcí (rovnice 2, 5 a 6) dostáváme reakci Mg^{2+} a OH^- s výsledným produktem v podobě povrchové vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$, jež je uvedena v rovnici (11).



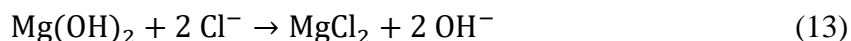
Tento $\text{Mg}(\text{OH})_2$ film pasivuje povrch hořčíkové slitiny. Není však natolik funkční, aby dokázal korozně ochránit hořčík a jeho slitiny, jelikož je poměrně slabý, není zcela kompaktní a velice snadno jej narušuje působení agresivních iontů. Ve vodném prostředí však napomáhá mírnit korozi [20].

Korozní chování Mg ve vodném prostředí znázorňuje Pourbaixův diagram (obrázek 2), které vyobrazuje povahu kovu v závislosti elektrodového potenciálu E na pH. Tři základní a stěžejní oblasti, definované v diagramu plnými čarami, jsou oblast imunity (ochrana Mg), aktivity (koroze) a pasivity. Z diagramu vyplývá, že hořčík by se měl pasivovat v alkalických oblastech pH. Realita se však liší, jelikož Mg se může pasivovat i v neutrálním či slabě kyselém prostředí z důvodu alkalizace vlastního povrchu během koroze.



Obrázek 2: Pourbaixův diagram systému Mg-H₂O [21, upraveno]

Na povrchu hořčíku i hořčíkových slitin se mimo jiné tvoří i oxidové vrstvy o složení MgO a platí pro ně obdobné ochranné vlastnosti jako pro vrstvu Mg(OH)₂. Oba typy vrstvy se rozpouští, v roztocích obsahující Cl⁻ ionty, na rozpustný MgCl₂ podle chemických reakcí 12 a 13 [22].



Obecně platí, že v zásaditých a slabých pufových roztocích dochází k rozpouštění jen velmi málo. Neutrální a zejména kyselé prostředí podporují adsorpci Cl⁻ iontů na povrch hořčíkové slitiny, přičemž stěžejním faktorem je koncentrace Cl⁻ iontů. S rostoucí koncentrací Cl⁻ iontů roste i rychlost koroze bez ohledu na hodnotu pH prostředí. Chloridové ionty následně difundují povrchovým filmem a zefektivňují tak korozní průběh. Difúze probíhá zejména skrze defekty a v místech zlomu ochranného filmu [18].

2.4.1 Vliv mikrostruktury na korozi Mg-Al-Zn slitin

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.2.2, mikrostruktura slitin na bázi Mg-Al-Zn se sestává převážně z α fáze tuhého roztoku a intermetalické fáze β (Mg₁₇Al₁₂). Vzhledem k poměru matrice slitiny ku Mg₁₇Al₁₂ (β) je málo pravděpodobné, že tak malé množství β fáze dokáže vytvořit galvanický pár s primární α fází a podporovat korozi. Jakmile jsou však v kontaktu α fáze obohacená o Al a β fáze, tento kontakt může být příhodný pro tvorbu galvanického článku a korozní vlastnosti by tak mohly být ovlivněny. Se zvyšujícím se obsahem Al v α fázi roste velikost galvanického proudu mezi touto fází a Mg₁₇Al₁₂ [23, 24].

Nejednotnost povrchu a mikrostruktury slitiny (zahrnuje i orientaci a velikost zrn) může způsobit vznik galvanických párů, které podstatnou mírou ovlivňují celkovou korozi slitiny.

Souhrnně lze použít pojem mikrogalvanická koroze, přičemž hořčíková matrice vždy zastává roli mikroanody a nejvíce podléhá korozi. Mikrokatodami mohou být různě orientovaná zrna, oblasti pevného roztoku s odlišnou koncentrací legujících prvků (zejména Al) v rámci matrice, sekundární β fáze nebo nečistoty (např. Fe, Ni, Cu).

S nerovnoměrností mikrostruktury se dá předpokládat i nerovnoměrnost koroze. Četná řada studií se shoduje, že bude dominovat lokalizovaná koroze. Nerovnoměrnost koroze může být v určitém případě po celou dobu procesu zachována, např. když galvanická koroze probíhá na základě rozdílné orientace zrn. Na druhou stranu je předpokládána úprava nerovnoměrnosti pokud galvanický pár tvoří matrice a sekundární fáze. Tyto aspekty mohou tvořit základ nepředvídatelnosti reálného průběhu koroze a s tím spojené komplikace při povrchové protikorozi ochraně slitiny [25].

2.4.2 Koroze matrice (α fáze)

Matricová fáze tvoří majoritní složku a proto koroze této fáze určuje korozi celé slitiny. S rostoucím obsahem Al v α fázi klesá její elektrochemická aktivita. V rámci jednoho zrna může docházet k tvorbě mikrogalvanického článku v důsledku rozdílné koncentrace Al uprostřed a podél hranice zrna. Jelikož obsah Al podél hranice zrna je vyšší než uprostřed, koroze probíhá přednostně ve vnitřní oblasti zrna. Korozní rychlost jednotlivých matricových zrn se liší na základě orientace a krystalové roviny, přičemž elektrochemická aktivita jednotlivých krystalových rovin ve vodném prostředí se liší. Orientace zrn rovněž ovlivňuje tvorbu a efektivnost filmu jakožto korozního produktu na povrchu slitiny [25].

2.4.3 Vliv β intermetalické fáze

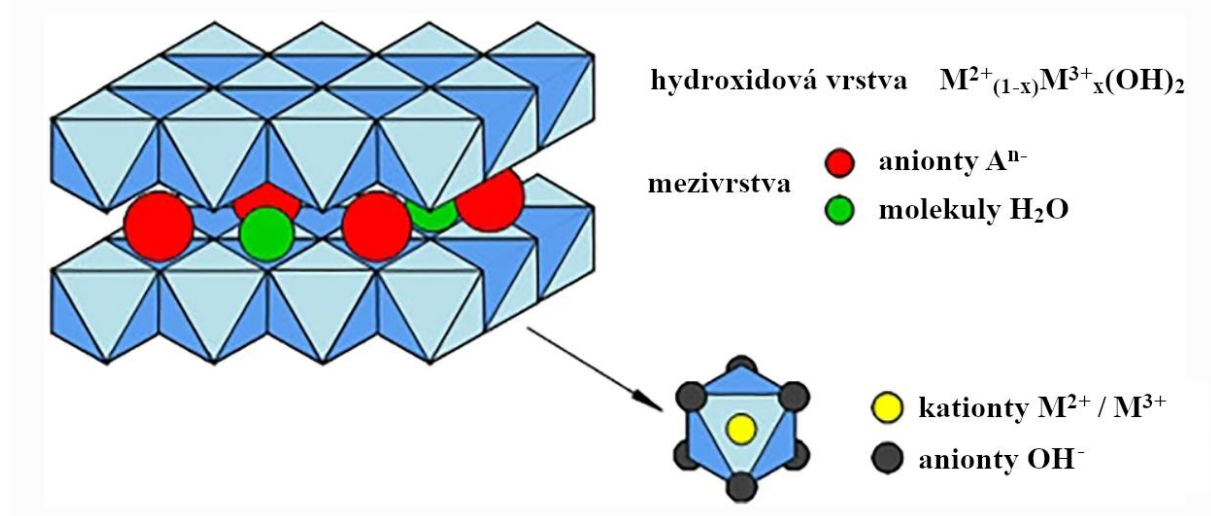
Beta ($Mg_{17}Al_{12}$) fáze disponuje výrazně pozitivnějším korozním potenciálem (o cca 400 mV) a vyšší hustotou proudu než v případě α matricové fáze. Studie se však jednotně neshodují v mechanismu vlivu β fáze na korozi slitiny a je jí přisuzována dvojí role. Fáze β se může chovat jako katoda pro matricovou fázi a způsobovat tak mikrogalvanickou korozi matrice. Platí, že hustota korozního proudu mezi oběma fázemi roste se zvětšující se katodickou plochou a proto je očekávána rozsáhlejší koroze matrice s rostoucím množstvím β fáze. Bylo prokázáno, že korozní rychlost se zvětšuje do maximální hodnoty rychlosti a poté klesá.

Druhou variantou je bariérový efekt β fáze, jelikož je výrazně chemicky stabilnější než matrice slitiny. V AZ slitinách β fáze nepodléhá korozi ani pokud je vystavena působení roztoku NaCl. Jakmile prostupující koroze AZ slitinou narazí na β fázi, zastaví se. Výsledný charakter β fáze je dán její kontinuitou a množstvím. Malé množství β fáze spolu s nespojitým rozložením bude podporovat galvanický efekt a koroze slitiny jako celku se bude prohlubovat. Naopak větší množství a především spojitost fáze bude izolovat matricová zrna a převažující bariérový efekt bude korozi brzdít [25].

Dvojímu charakteru β fáze lze přisoudit fakt, že slitina AZ91 je korozně stabilnější než slitina AZ31 právě z důvodu distribuce a spojitosti β fáze. V případě slitiny AZ31 β fáze neprecipituje v takovém množství, postrádá spojitost a tudíž nebude uplatňován bariérový efekt jako v případě slitiny AZ91, která kritéria bariérového efektu skrze množství a spojitost β fáze splňuje.

2.5 LDH povlaky

Vrstvené podvojně hydroxidy (LDH) jsou anorganický materiál složený ze záporně nabitých aniontů a kladně nabitých vrstev směsných hydroxidů kovů. LDH lze charakterizovat obecným vzorcem $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}\cdot yH_2O]^{x-}$, kde M^{2+} a M^{3+} jsou dvojmocné a trojmocné kationty kovů, x představuje poměr mezi jednotlivými kationty $[M^{3+}/M^{2+}+M^{3+}]$, A^{n-} je anion a y udává počet molekul vody integrovaných mezi vrstvami. Mezi vhodné dvojmocné kationty patří Mg, Zn, Cu, Co, Ni, Mn, Ti, Cd, Ca, Fe a trojmocné kationty mohou být Al, Cr, Co, Fe, Y, Mn, Ga i lanthanoidy. Anionty mohou být anorganické, organické, polymerní nebo třeba koordinační sloučeniny. Základní strukturální jednotkou kationtové vrstvy je oktaedr a dvojmocné a trojmocné kationty jsou vmezeřené do otvorů a OH^- ionty zaujímají místa na vrcholech jednotky. Oktaedrické jednotky jsou poskládány za sebou a poutají se skrze OH^- ionty za vzniku kompaktní vrstvy. Soudržnost kladně nabitě vrstvy je zajištěna záporně nabitou mezivrstvou, která se skládá z molekul vody a aniontů, kdy se uplatňují elektrostatické interakce. Strukturu LDH, viz obrázek 3, lze připodobnit ke struktuře hydroxidu hořečnatého ($Mg(OH)_2$) s tím rozdílem, že vzdálenost jednotlivých vrstev je větší a je definována zejména velikostí aniontů interkalovaných v mezivrstevovém prostoru. Vlastnosti a funkčnost LDH povlaků mohou být velmi variabilní právě kvůli typu iontových komponent (složením) a výslednou strukturou.



Obrázek 3: Obecná struktura LDH povlaku [24, upraveno]

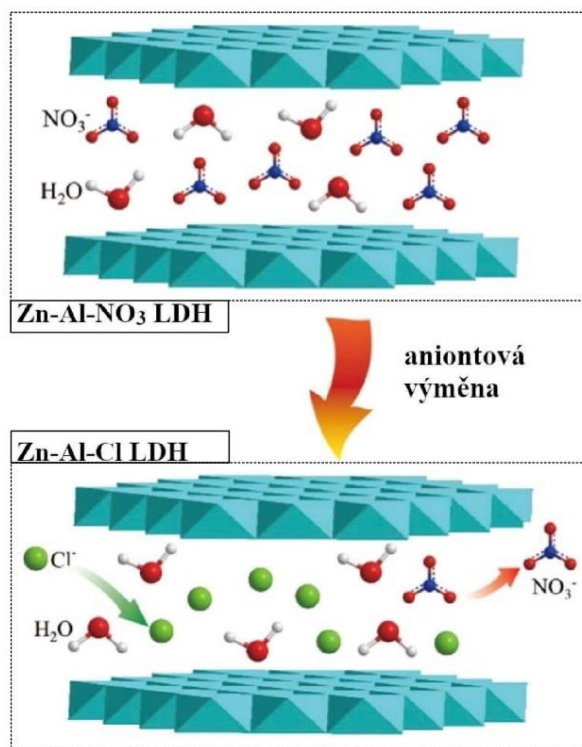
LDH povlaky vykazují zásaditý i kyselý charakter, obecně však platí zvyšující se bazická povaha povlaku s vyšší koncentrací hydroxylových skupin. Kyselý charakter udávají interkalované anionty a vznikající oxidy trojmocného kovu.

Aniontová výměna je stěžejní vlastností LDH povlaků. Jedná se o schopnost zachycení potenciálně nebezpečného (korozního) aniontu, zejména Cl^- , v mezivrstevovém prostoru prostřednictvím mechanismu iontové výměny s interkalovaným aniontem. Rychlost koroze se sníží v důsledku omezení koncentrace agresivního iontu mezi povrchem hořčíkové slitiny a LDH povlakem nebo úplným zabráněním v přístupu korozního iontu k slitinovému substrátu. Schéma aniontové výměny je uvedeno na obrázku 4.

Dynamická rovnováha aniontové výměny je řízena různými faktory, např. koncentrací a nábojem aniontů, pH, teplotou atd. Nejvhodnějším prekurzorovým aniontem interkalovaným ve struktuře LDH se jeví NO_3^- , protože jsou velmi snadno vyměnitelné. Na druhou stranu CO_3^{2-} anionty vykazují velkou afinitu k LDH, tudíž jsou ve struktuře silně zakomponovány, avšak jejich vazebné interakce mohou být částečně překonány např. nahrazením aniontem NO_3^- v NaNO_3 methanolickeém roztoku. Výše aniontové výměnné kapacity LDH povlaku je dána typem přítomných kovových kationtů M^{2+} a M^{3+} . Z toho důvodu jsou LDH povlaky považovány za velmi slibnou variantu protikoroziční ochrany hořčíkových slitin [4, 5].

Pozoruhodnou vlastností LDH povlaků je strukturní paměťový efekt, který umožňuje zpětnou rekonstrukci vrstvené struktury po tepelné degradaci. Produktem tepelného rozkladu LDH je vrstvený oxid, které po ponoření do roztoku s vhodným aniontem dává základ regeneračnímu procesu. Obnovená struktura může, ale nemusí být stejná. Stěžejním kritériem paměťového efektu je kalcinační teplota LDH, přičemž s rostoucí rozkladnou teplotou klesá regenerační schopnost až do kritické teploty, při které již rozložená vrstvená struktura nemůže být obnovena. Rychlost rekonstrukce se odvíjí od prostředí, ve kterém probíhá.

Wong a kol. [26] studovali kinetiku obnovy připraveného Li-Al LDH v různých prostředích při rozdílných rozkladných (kalcinačních) teplotách. Rekonstrukce LDH probíhala výrazně rychleji ve vodných roztocích, avšak proces regenerace se dokázal katalyzovat i vlhký vzduch. Nejvhodnější výsledky vykazovalo ponoření rozloženého LDH do 0,5M NaCl a ke kompletní strukturní rekonstrukci došlo po 5 dnech, kdežto při vystavení vlhkému vzduchu bylo potřeba minimálně 30 dní [5, 26].



Obrázek 4: Aniontová výměna NO₃⁻ a Cl⁻ iontů v Zn-Al LDH povlaku [27, upraveno]

2.5.1 Obecná příprava LDH povlaků

Perspektivní aplikace LDH filmů jakožto korozivzdorné povlaky hořčíkových slitin vnesla velký důraz na hledání nových či zdokonalení stávajících metod přípravy. Zcela běžným postupem syntézy je naočkování povrchu hořčíkového substrátu a přímý růst LDH filmu na něm. V oblasti syntézy LDH povlaků se setkáváme s pojmy jako jsou koprecitační metoda, jednokroková nebo dvoukroková in-situ růstová metoda s hydrotermální či jinou procesní úpravou, elektrodepozice nebo třeba aniontová výměna, již zmíněná v kapitole 2.5. Dále budou podrobněji rozebrány vybrané procesní metody z předchozího výčtu s důrazem na metody spjaté s hydrotermální úpravou [4, 28].

2.5.2 Koprecitační metoda

Koprecitační metoda je jednoduchá syntézní metoda. Reakční médium je tvořeno směsným roztokem dvojmocných a trojmocných rozpustných solí kovů (dusičnany, sírany, aj.) o definované koncentraci. Podmínkou vzniku LDH filmu je alkalická povaha roztoku, běžně se koriguje v rozsahu pH 10–12 a teplotní regulace syntézního procesu. Vzniknuvší LDH povlak vykazuje amorfni strukturu, která při dosažení určité teploty krystalizuje. Úskalí této syntézní metody spočívá ve slabší vazebné schopnosti mezi LDH povlakem a hořčíkovou slitinou. Vliv korozního prostředí může vést k delaminaci povlaku, což výrazně ovlivní protikorozní funkci povlaku.

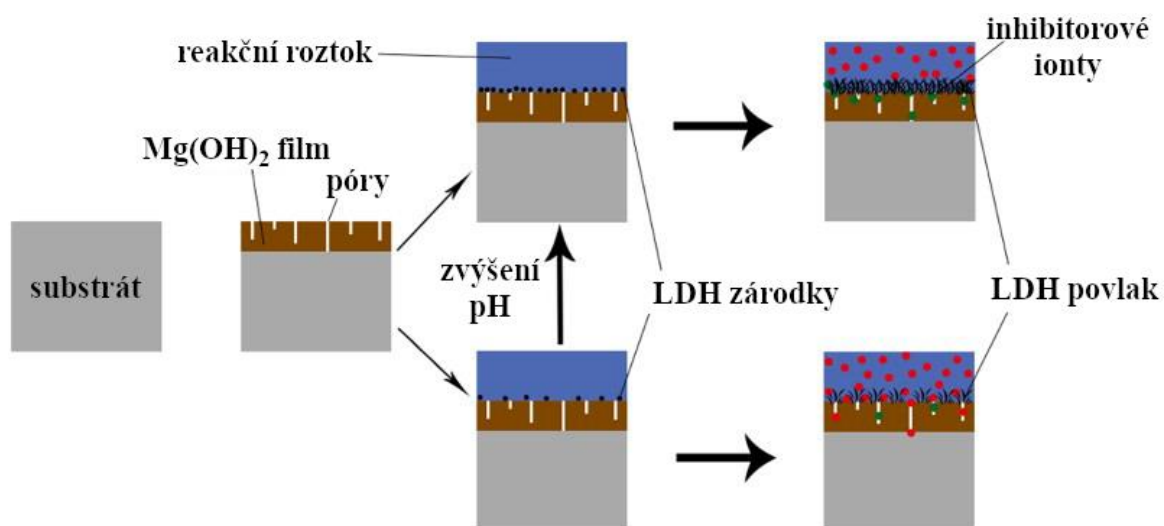
Nevýhoda v podobě slabé adheze LDH filmu na hořčíkovém substrátu však může být překonána spojením koprecitační metody s hydrotermální úpravou. Hydrotermální úpravou se rozumí použití autoklávu (nerezová konstrukce s vnitřní teflonovou vrstvou) jako reakční

nádoby s cílem dosažení a snadné regulace vysokých reakčních teplot a tlaků. Použití autoklávu se upřednostňuje, nemusí však být pravidlem. Výhodou hydrotermálního procesu je příprava variabilní řady LDH povlaků bez ohledu na povahu slitinového podkladu, chemické složení hydroxidových vrstev či druh aniontů interkalovaných v mezivrsteví [28–30]

Zhang a kol. [31] úspěšně připravili MgAl-LDH povlak na slitině AZ31 spojením koprecitační s hydrotermální metodou. Interkalovanými anionty sice byly CO_3^{2-} ionty, avšak docílili snížení hustoty korozního proudu LDH vrstvy až o 3 řády v porovnání s hustotou korozního proudu čisté slitiny AZ31 ponořené do 3,5% roztoku NaCl.

2.5.3 In-situ růstová metoda

In-situ růstová metoda, doplněná o hydrotermální podmínky, je nejpoužívanější a považovaná za jednu z nejvýhodnějších metod syntézy LDH povlaků na povrchu kovových slitin a je uveden na obrázku 5. Relativně snadnou se jeví regulace parametrů povlaku (včetně mikrostruktury) skrze syntézní podmínky (teplota, reakční doba, atd.). Metoda růstu in-situ, na rozdíl od koprecitační metody, zahrnuje pouze reakční roztok trojmocného kationtu kovu M^{3+} a samotný slitinový substrát přispívá svým dvojmocným kationtem M^{2+} . V případě hořčíkových slitin dochází k pasivaci povrchu za vzniku $\text{Mg}(\text{OH})_2$ filmu, který se následně v roztoku reaktantu rozpouští za vzniku Mg^{2+} a OH^- , což dává základ vzájemné reakci dvou kationtů. Z důvodu, že krystaly LDH rostou přímo z povrchu slitinového substrátu, je zaručena vysoká vazebná síla mezi LDH povlakem a slitinou. Součástí reakčního roztoku je vhodně zvolený aniont, který v případě protikorozní ochrany funguje jako inhibitor koroze a žádoucí je rovněž alkalický charakter prostředí. Pro pH reakčního roztoku platí obdobný předpoklad jako při koprecitační syntéze, a to, že vhodný rozsah hodnoty pH je 10–12. Při vyšším pH se tvoří kompaktnější struktura s vyšší krystalinitou, tudíž LDH povlak má příznivější protikorozní předpoklady. Na druhou stranu příliš vysoké pH má na vznik a strukturní vlastnosti LDH filmu negativní dopad [32].



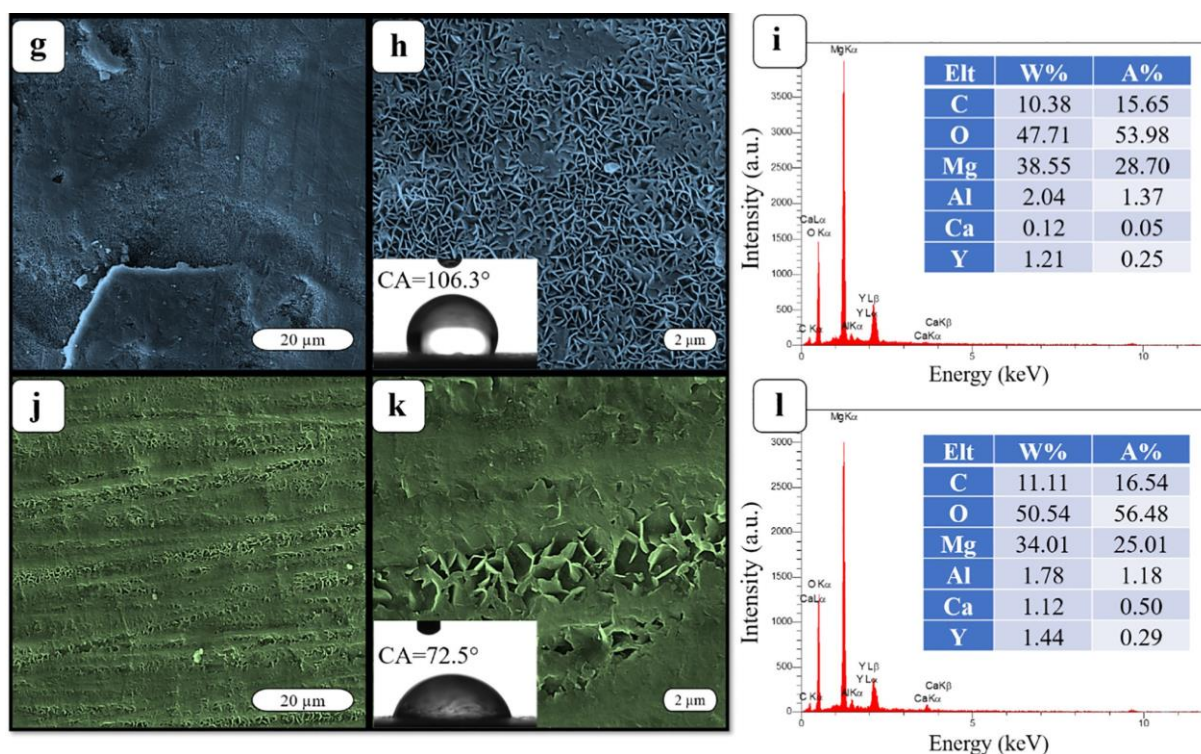
Obrázek 5: Mechanismus in-situ růstové metody LDH povlaků [32, upraveno]

Wu a kol. [32] studovali vliv pH na vznik a protikorozní ochranu MgAl-LDH povlaků na slitině AZ31. Syntetizovali povlaky na Mg slitině hydrotermální in-situ metodou při pěti hodnotách pH v rozmezí 8,72–12,04. Při hodnotě pH = 8,72 nedošlo k vytvoření LDH povlaku a při hodnotě pH < 10 vyzorovali značné póry a trhliny ve struktuře již vzniknuvšího LDH povlaku. Nejlepší výsledky vykazovalo pH = 11,72, přičemž povrch slitiny byl pokryt kompaktním filmem hustě rozprostřenými nanovrstvami LDH. Sníženou kvalitu LDH povlaku však poskytla hodnota pH = 12,04, jelikož při takové je potlačeno srážení Al^{3+} iontu a nanovrstvy LDH byly na povrchu řídky distribuovány. U korozní zkoušky byly prokázány korespondující výsledky s pH parametry syntézy. Hustota korozního proudu i_{kor} při pH = 8,72 byla nejvyšší, při pH = 11,72 nejnižší, tudíž tento povlak disponoval nejlepší korozní odolností, avšak při pH = 12,04 došlo ke zvýšení hodnoty i_{kor} a rovněž ke zhoršení protikorozní ochrany.

2.6 Současný stav problematiky MgY-LDH povlaků

K dnešnímu dni existuje pouze hrstka publikací, které se zabývají zakomponováním yttria jakožto trojmocného kationtu do struktury LDH povlaků připravených na hořčkových slitinách.

Asl a kol. [33] se ve své publikaci věnuje studiu CaCe(Y)-LDH povlaků deponovaných na slitině AZ31 pomocí hydrotermálního procesu, morfologii jejich povrchu a vlivu na korozní odolnost. Byly připraveny 2 vzorky CaY-LDH povlaku, lišící se koncentračním poměrem Ca/Y při 125 °C po dobu 24 hodin. První vzorek byl připraven s poměrem Ca/Y 2:1 a druhý vzorek byl připraven s Ca/Y 3:1. Autoři uvádí, že za daných podmínek připravili CaY-LDH povlaky, avšak jak ukázala EDS analýza, dominantní zastoupení měl $Mg(OH)_2$. Morfologie a prvkové zastoupení povlaků vystihuje obrázek 6, z něhož je patrné, že yttrium je zastoupené minoritně. Hmotnostní zastoupení Y bylo 1,21 % pro Ca/Y 2:1 a 1,44 % pro Ca/Y 3:1. Povlaky sice měly vysokou tloušťku (okolo 65 mikrometrů), ale obsahovaly četné mikrotrhliny, přičemž povlak připravený s nižším poměrem Ca/Y měl podíl mikrotrhlin vyšší.



Obrázek 6: (g–i) morfologie a prvkové zastoupení povlaků s Ca/Y 2:1, (j–l) morfologie a prvkové zastoupení povlaků s Ca/Y 3:1 [33]

Potenciodynamické zkoušky, prováděné v SBF roztoku, ukázaly, že povlak s nižším poměrem Ca/Y vykazoval asi dvojnásobně vyšší hodnotu proudové hustoty než povlak s poměrem Ca/Y 3:1. To by mohlo být v souladu se strukturou a hustotou mikrotrhlin a defektů jednotlivých povlaků. Ve srovnání s čistou slitinou AZ31 však došlo ke značnému snížení korozní rychlosti o dva řády.

Autoři práce uvádí, že byl připraven LDH povlak na bázi yttria na slitině AZ31. Tento závěr je však přinejmenším zavádějící, neboť povlak byl především tvořen $Mg(OH)_2$ a minoritně sloučeninou yttria, jak už bylo zmíněno.

García a kol. [6] studovali přípravu MgAl-LDH (struktura podobná přírodnímu hydrotalcitu) s interkalovanými CO_3^{2-} a se zakomponováním iontů Cr^{3+} a Y^{3+} do struktury. Jako prekurzory kovových kationtů byly použity hexahydráty chloridů Mg, Al, Cr a Y a poměr $Mg^{2+}:M^{3+}$ byl vždy 2:1. Sloučeniny byly připraveny srážecí metodou za laboratorní teploty. Chemická analýza prvků ukázala nízké hmotnostní zastoupení inkorporovaných iontů, kdy se podařilo připravit MgAl-LDH s 2–3 % Cr^{3+} a 0,5–1 % Y^{3+} , kde chrom a yttrium zčásti substituoval hliník. Začleněním Y^{3+} (Cr^{3+}) může docházet k deformaci struktur LDH na základě rozdílu v iontových poloměrech kationtů a to ovlivňuje růst krystalů. S rostoucím zastoupením yttria, potažmo chromu, klesala krystalinita struktur. Autoři tedy prokázali, že sloučeniny LDH s yttriem se podařilo připravit.

Wu a kol. [34] se zabývali přípravou kompozitního povlaku z prekurzorových vrstvených Ti_3C_2 (MXeny) a MgAl-LDH s přidáním $Y(NO_3)_3$ in-situ růstovou metodou, které měly zvýšit korozní odolnost slitiny AZ31. Z MXenů byly opakovanou exfoliací vytvořeny několikavrstvé MXeny (FLMs). Výsledky XRD analýzy ukázaly, že se podařilo připravit

struktury podvojně sloučeniny FLM s MgAl-LDH a při přidání yttria pravděpodobně došlo ke kombinaci Y^{3+} a OH^- na povrchu FLM. Rovněž bylo naznačeno, že docházelo k interkalaci NO_3^- mezi vrstvy LDH. Výsledky analýzy SEM-EDS Y + FLM povlaku na slitině AZ31 prokázala hustou a hladkou morfologii bez trhlin a defektů, což vedlo k výbornému protikoroznímu chování. Atomové zastoupení yttria v povlaku bylo 7,2 %. Hodnota i_{kor} Y + FLM povlaku byla o 4 řády nižší než pro čistou slitinu AZ31, což odpovídalo dramatickému snížení korozní rychlosti. Tendence ke korozi povlaku (E_{kor}) byla cca 4krát nižší než u čisté AZ31. Tyto výsledky byly získány z potenciodynamického měření.

Povlak s obsahem yttria se podařilo úspěšně připravit a vykazoval výbornou protikorozní odolnost. Yttrium v povlaku vznikalo ve formě $Y(OH)_3$ a mohlo dojít k částečnému zakomponování do struktury LDH za tvorby MgAlY-LDH.

Dosavadní experimenty ukázaly, že je možné připravit MgAl-LDH povlaky, v nichž část Al^{3+} kationtů je nahrazena Y^{3+} kationtem. Nebyla však prezentována taková práce, která by přímo popsala přípravu MgY-LDH povlaku. Výjimkou může být nedávný článek, podle jehož se autorům podařilo připravit povlak na bázi CaY-LDH.

3 CÍLE PRÁCE

Cílem práce bylo připravit povlak na bázi yttria, který by vedl ke zlepšení korozní odolnosti hořčíkové slitiny AZ31. Korozní zkoušky byly provedeny potenciodynamickou polarizací v 0,15M NaCl. Připravené povlaky byly charakterizované rastrovacím elektronovým mikroskopem s energiově disperzním spektrometrem (SEM-EDS) a infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR).

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie a přístroje

Všechny chemikálie použité v rámci experimentální části bakalářské práce jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Použité chemikálie

Chemikálie	Výrobce; čistota
Hydroxid sodný	Lach-Ner; p.a.
Dusičnan sodný	Lach-Ner; p.a.
Chelaton 3	Lachema; čistý
Chelaton 2	Lach-Ner; p.a.
Dusičnan yttritý hexahydrát	Puralab; p.a.
Chlorid sodný	Lach-Ner; g.r.
Destilovaná voda	FCH VUT
Ethanol	FCH VUT

Přístroje a zařízení, použité v rámci experimentální části bakalářské práce, jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6: Použité přístroje

Přístroj	Výrobce
Metalografická pila Discotom-6	Struers
Laboratorní bruska MTH Kompakt	Hrazdil
Sušárna Memmert UF55m	Memmert
Rastrovací elektronový mikroskop Zeiss Evo LS 10 s EDS detektorem Xmax 80 mm ²	Zeiss
Potenciostat BioLogic VSP-300	BioLogic
Spektrometr Nicolet iS10	Thermo Fisher Scientific

4.2 Použitý materiál

Podkladem pro přípravu povlaků byla tvářená hořčíková slitina AZ31 se složením uvedeným v tabulce 7. Prvkové zastoupení slitiny bylo stanoveno pomocí GDOES (Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy) a provedeno na Strojní fakultě Vysokého učení technického v Brně.

Tabulka 7: Prvkové složení použité slitiny AZ31

Obsah (%)	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Sn	Mg
AZ31	3,60	1,34	0,28	0,03	0,002	0,01	Bal.

Plát slitiny AZ31 byl nařezán na metalurgické pile Discotom-6 na vzorky o velikosti 20×20×5 mm. Do vzorků, které byly použity na přípravu povlaků za hydrotermálních podmínek (v autoklávu), byla do rohů vyvrtána dírka. Povrch takto předchystaných slitinových vzorků byl broušen pomocí laboratorní brusky MTH Kompakt. Pro první broušení byl použit brusný papír SiC 800 a posléze byl povrch dobroušen pomocí jemnějšího brusného papíru SiC 1200. Vzorky byly neprodleně očištěny v demineralizované vodě, opláchnuty ethanolem a vysušeny proudem vzduchu.

4.2.1 Příprava povlaků za mírných podmínek

Nejprve byl připraven základ reakčního roztoku. Do kádinky o objemu 150 ml bylo připraveno 50 ml 0,1M roztoku Chelatonu III (EDTA) a obsah kádinky byl intenzivně míchán. V průběhu míchání bylo upraveno pH roztoku EDTA na hodnotu 7. Pro tuto úpravu byl použit předem připravený 1M roztok NaOH, který byl přidáván pomocí kapátka. Následně byla do kádinky přidána navážka hexahydrátu dusičnanu yttritěho pro koncentraci $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a navážka dusičnanu sodného pro koncentraci $0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Roztok s přidanými komponenty byl stejným způsobem za intenzivního míchání upraven pomocí 1M roztoku NaOH na hodnotu pH = 10. Posléze bylo odměřeno 50 ml připraveného reakčního roztoku a tento objem byl nalit do kádinky o objemu 100 ml. Vzorek předchystané slitiny AZ31 byl vložen do reakčního roztoku, kádinka byla přikryta hodinovým sklíčkem a překryta hliníkovou fólií.

Nakonec byly kádinky se vzorky vloženy do sušárny Memmert a ponechány po dobu 6 či 24 h při teplotě 80, 90 a 95 °C. Vzorky byly vytaženy, ozeřetně očištěny demineralizovanou vodou a ethanolem a vysušeny proudem vzduchu. Tento postup přípravy byl totožný pro všechny vzorky připravené při mírných podmínkách, vyjma vzorku připraveného při laboratorní teplotě. Ten byl ponechán v přikryté kádince 24 h v digestoři při teplotě 25 °C.

Teplota přípravy a doba přípravy byly sledovanými parametry vlivu na přípravu povlaků při mírných podmínkách.

4.2.2 Příprava povlaků za hydrotermálních podmínek

Základ reakčního roztoku byl připraven obdobně jako v předchozím případě. Do kádinky o objemu 200 ml bylo připraveno 100 ml 0,1M roztoku Chelatonu III a pH roztoku bylo upraveno pomocí 1M roztoku NaOH na hodnotu 7. Do roztoku EDTA byly přidány navážky $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro koncentrace $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a $0,075 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a navážka NaNO_3 pro koncentraci $0,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Takto připravené roztoky byly rovněž upraveny 1M roztokem NaOH na hodnotu pH = 10. Bylo odměřeno 100 ml reakčního roztoku a tento objem byl přelit do teflonové vložky.

Předupravený vzorek slitiny AZ31 byl pomocí teflonové pásky zavěšen do roztoku v teflonové vložce tak, aby byl ponořen v první polovině reakčního roztoku a během přípravy nedošlo k přilnutí vzorku ke stěně vložky. Teflonová vložka byla vložena do ocelového autoklávu a autokláv byl uzavřen. Autoklávy se vzorky byly umístěny do sušárny Memmert po dobu 3, 24 či 30 h při teplotách 100, 110, 120 a 140 °C. Nakonec byly autoklávy odstaveny

a ponechány ke zchladnutí při teplotě laboratoře, vzorky byly vytaženy, očištěny demineralizovanou vodou a ethanolem a vysušeny proudem vzduchu.

Sledovaným parametrem vlivu na přípravu povlaků za hydrotermálních podmínek byla kromě procesní teploty a doby přípravy i koncentrace Y^{3+} iontu v reakčním roztoku.

4.3 Metody charakterizace vzorků povlaku

4.3.1 Potenciodynamická měření

Potenciodynamická měření byla provedena skrze potenciostat/galvanostat VSP-300 (BioLogic) a jako korozní prostředí byl použit roztok 0,15M NaCl. Systém potenciodynamické zkoušky byl složen z korozní cely, do níž byl pomocí měděné součástky upevněn vzorek, který figuroval jako pracovní elektroda v tříelektrodevém zapojení. Referenční elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda (SCE) a pomocnou elektrodu představovala platinová síťka. Do korozní cely bylo nalito cca 200 ml roztoku 0,15M NaCl. Měření, uskutečněné prostřednictvím softwaru EC-Lab, bylo provedeno ve dvou fázích, 1. ustanovení potenciálu (*OCP* 1 h), 2. samotné měření v rozsahu -150 mV až 500 mV vztažené k *OCP*. Výstupem potenciodynamické zkoušky byla závislost $\log|i| = f(E)$, ze které byly následně prostřednictvím Tafelovy metody určeny hodnoty hustoty korozního proudu i_{kor} a korozního potenciálu E_{kor} . Vyhodnocení potenciodynamických křivek proběhlo na základě proložení katodické větve.

4.3.2 SEM-EDS analýza

Analýza SEM-EDS byla provedena prostřednictvím rastrovacího elektronového mikroskopu Zeiss EVO LS10 s detektorem Oxford Instruments X-max 80 mm². Tato metoda sloužila k určení morfologie připravených povlaků (z mikroskopického hlediska) s vyhodnocením prvkového složení daných povlaků.

4.3.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Metoda infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) byla prováděna na spektrometru Nicolet iS10. Sloužila jako podpůrná metoda pro charakterizaci povlaků připravených za mírných a hydrotermálních podmínek. Před samotným měřením byly vzorky umístěny na cca 24 h do sušárny při 55 °C s cílem odstranit vlhkost ze vzorku, které by mohla narušit měření. Poté bylo ze vzorků opatrně seškrábáno malé množství povlaku a dáno na důkladně očištěný diamantový krystal, který zprostředkoval metodu zeslabeného celkového odrazu (ATR) v rozsahu spektra 4000–400 cm⁻¹ s krokem 4 cm⁻¹ a 126 skeny.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

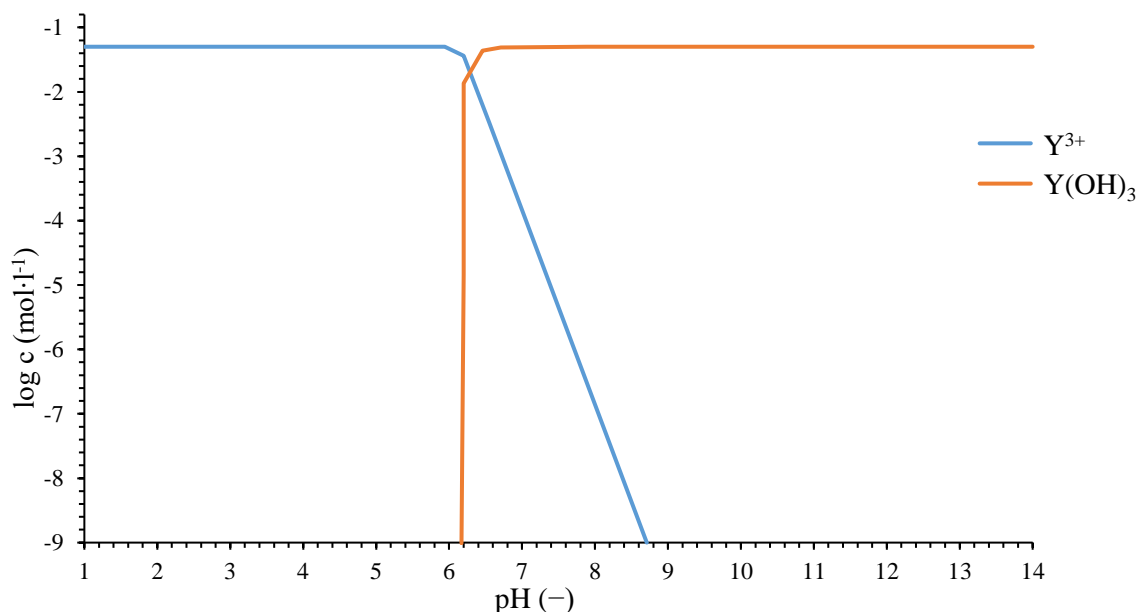
5.1 Teoretické výchozí předpoklady pro přípravu MgY-LDH povlaku

Byly vytvořeny termodynamické předpoklady zahrnující závislosti koncentrace na pH za cílem vytvoření teoretického modelu a důkazu možného vzniku LDH povlaku na bázi yttria. Termodynamické diagramy byly vytvořeny využitím softwaru Hydra Medusa za podmínek uvedených v tabulce 8.

Tabulka 8: Zvolená teplota a koncentrace složek teoretického reakčního prostředí Mg-Y LDH povlaku pro tvorbu předpokladů

Teplota (°C)	25		
Koncentrace (mol/l)	Mg ²⁺	Y ³⁺	EDTA
	0,1	0,05	0,1

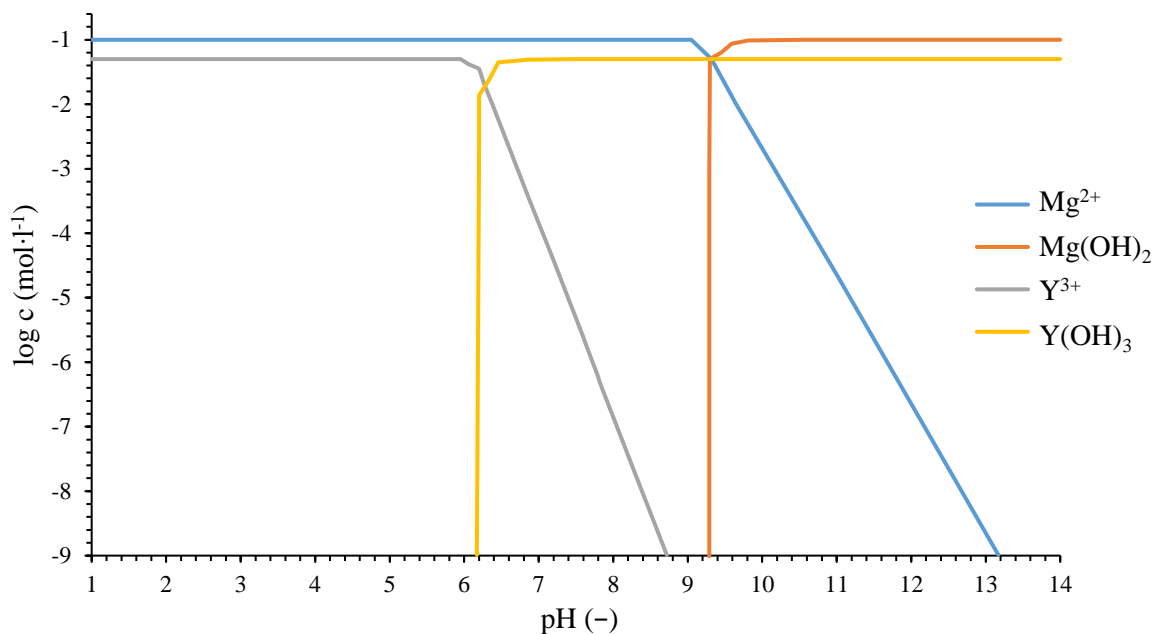
Nejprve se vycházelo ze samostatné stability yttritického kationtu Y³⁺ v závislosti na pH (obrázek 7), aby byla předpovězena dostupnost Y³⁺ pro vznik LDH povlaku. Bylo zjištěno, že Y³⁺ bude dostupný pro reakci pouze do hodnoty pH = 6,2. Při této hodnotě pH již dochází k srážení yttria na hydroxid yttritý Y(OH)₃ a od hodnoty pH ≈ 6,46 již bude se yttrium nacházet pouze ve formě sraženiny. Hydroxid yttritý je nerozpustná sloučenina (součin rozpustnosti: 1 · 10⁻²²), proto vznik MgY-LDH je nepravděpodobný, neboť LDH podle teorie vzniká při pH = 10 a ionty yttria jsou v této oblasti nedostupné.



Obrázek 7: Závislost $\log c = f(\text{pH})$ pro Y³⁺, Y(OH)₃

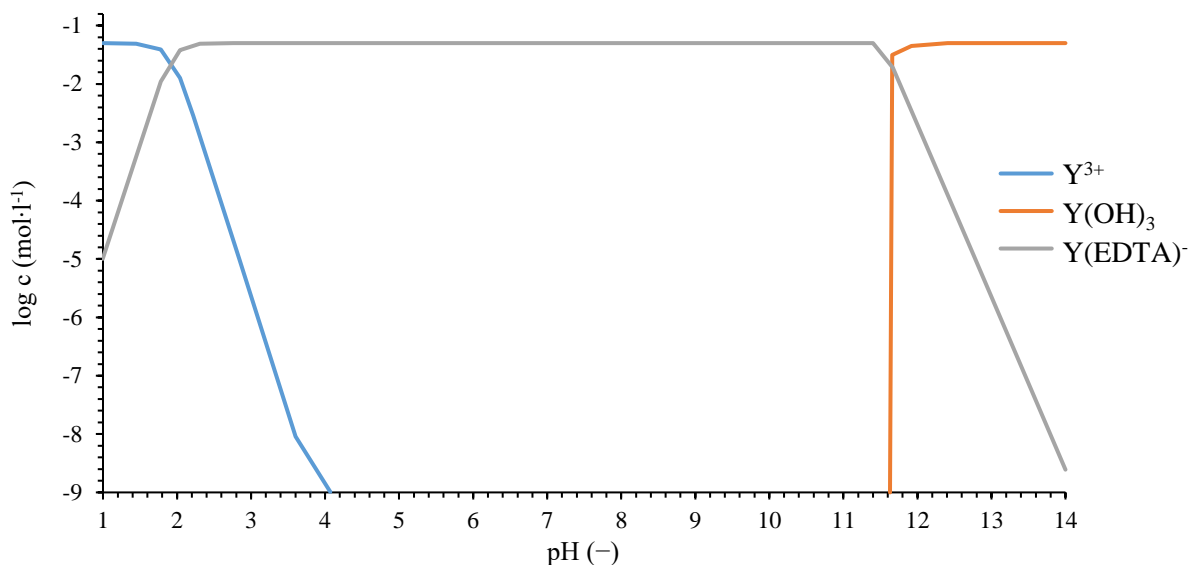
Druhým teoretickým předpokladem, reprezentovaným obrázkem 8, bylo ovlivnění chování Y³⁺ v přítomnosti hořečnatého kationtu Mg²⁺, jehož zdrojem by v experimentech byla hořčíková slitina AZ31. Pro teoretické výpočty bylo předpokládáno, že při povrchu slitiny AZ31 se uvolní 0,1 M Mg²⁺. Tento předpoklad vychází z literární rešerše [35]. Byl vypořádaný totožný trend

dostupnosti a srážení Y^{3+} , avšak Mg^{2+} by byl pro reakci dostupný pouze do hodnoty $pH = 9,3$ a následně by docházelo k tvorbě $Mg(OH)_2$. Tento předpoklad srážení Mg^{2+} není kompetentní s předpokladem potřebného alkalického reakčního prostředí (okolo $pH = 10$) pro vznik LDH, jelikož by při hodnotám pH vyšších než $9,3$ nebyl dostupný pro tvorbu podvojného hydroxidu. Proto další úvaha vedla k využití chelatačního činidla, které by mohlo „chránit“ yttrium a také hořčík před srážením. K modelaci bylo zvoleno nejběžnější chelatační činidlo EDTA, které se již osvědčilo např. při přípravě $MgAl$ -LDH povlaků na hořčíkových slitinách za laboratorních a mírných reakčních podmínek [36].



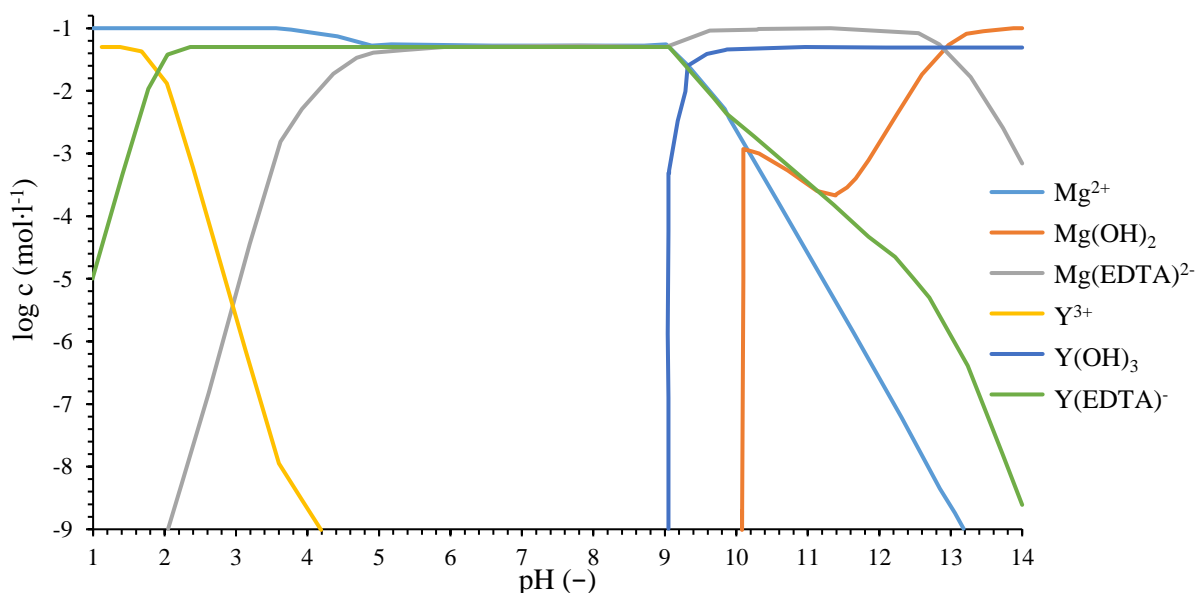
Obrázek 8: Závislost $\log c = f(pH)$ pro Mg^{2+} , $Mg(OH)_2$, Y^{3+} , $Y(OH)_3$

Při přidavku EDTA dochází ke vzniku komplexu s Y^{3+} , čímž výrazně posouvá dostupnost kationtu Y^{3+} pro LDH povlak do hodnot pH vyšších než 11 a teprve při dosažení hodnoty $pH = 11,66$ se začíná srážet $Y(OH)_3$. Na základě dostupnosti Y^{3+} iontu při $pH = 10$ byl dán teoretický předpoklad, že je možný vznik LDH povlaku na bázi yttria, viz obrázek 9.



Obrázek 9: Závislost $\log c = f(\text{pH})$ pro Y^{3+} , $\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{EDTA})^-$

Pro komplexní zhodnocení byly zahrnuty do termodynamické modelace všechny tři složky (Y, EDTA a Mg), viz obrázek 10. Yttritý kation navázaný v EDTA ($\text{Y}(\text{EDTA})^-$) se začíná srážet v $\text{Y}(\text{OH})_3$ při hodnotě pH okolo 9,6 a v alkalické oblasti při $\text{pH} = 10$ se již bude vyskytovat jeho určitý podíl ve formě $\text{Y}(\text{OH})_3$. To by však nemělo hrát zásadní roli v dostupnosti Y^{3+} pro vznik LDH, jelikož z diagramu vyplývá, že při $\text{pH} = 10$ bude v systému přítomno stále dostatečné množství kationtu Y^{3+} navázaného v chelatačním činidle. Obdobný trend lze pozorovat pro kation Mg^{2+} , ačkoliv tvorba $\text{Mg}(\text{OH})_2$ by měla začínat při $\text{pH} = 10,1$, v systému bude stále dostatečné množství dostupného kationtu Mg^{2+} při $\text{pH} = 10$ díky koncentraci volného Mg^{2+} i Mg^{2+} navázaného v EDTA ($\text{Mg}(\text{EDTA})^{2-}$).



Obrázek 10: Závislost $\log c = f(\text{pH})$ pro Mg^{2+} , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{EDTA})^{2-}$, Y^{3+} , $\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{EDTA})^-$

Výsledné poznatky z termodynamických předpokladů jsou následující. Yttritý i hořečnatý kation se bude v alkalickém prostředí při $\text{pH} = 10$ z určité části srážet, avšak v systému jich

bude dostačující koncentrace pro tvorbu LDH povlaku díky EDTA, které bude tvořit komplexy s ionty Y^{3+} a Mg^{2+} . Použití chelatačního činidla pro tvorbu LDH povlaku na bázi yttria je tedy stěžejním aspektem. Z výchozích podmínek pro vytvoření termodynamických diagramů, konkrétně zvolené teploty 25 °C, rovněž vyplývá, že LDH povlak by měl vzniknout i za laboratorní teploty.

5.2 Potenciodynamické polarizační měření

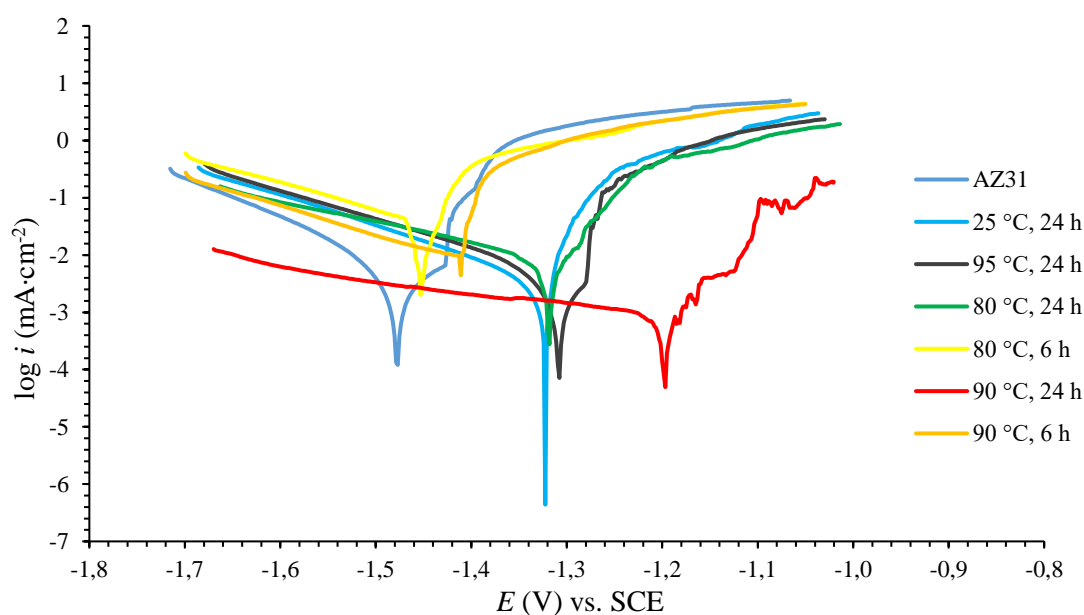
Vyhodnocení korozních zkoušek bylo členěno na 2 sekce podle charakteru přípravy povlaků, vzorky připravené při mírných a hydrotermálních podmínkách.

5.2.1 Mírné podmínky přípravy

Vyhodnocení potenciodynamických zkoušek vzorků připravených za mírných podmínek byla členěna dle teploty přípravy 25, 80, 90 a 95 °C a následně dle doby přípravy. Výčet vzorků připravených za určitých podmínek spolu s hodnotami korozní proudové hustoty i_{kor} a korozního potenciálu E_{kor} je uveden v tabulce 9. Závislosti proudových hustot na korozním potenciálu ve srovnání se slitinou jsou uvedeny na obrázku 11.

Tabulka 9: Hodnoty E_{kor} a i_{kor} pro povlaky připravené za mírných podmínek s koncentrací 0,05M Y^{3+} a referenční vzorek slitiny AZ31

Teplota (°C)	AZ31	25	80		90		95
Čas (h)		24	6	24	6	24	24
E_{kor} (V)	-1,48	-1,32	-1,45	-1,32	-1,41	-1,20	-1,31
i_{kor} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	5,71	3,46	37,29	8,25	7,44	1,05	4,66



Obrázek 11: Závislost $\log i = f(E)$ vzorků připravených za mírných podmínek a referenčního vzorku slitiny AZ31

Povlak připravený při nejnižší procesní teplotě (25 °C) byl demonstračním případem, který vycházel z teoretických termodynamických předpokladů. Cílem bylo podložit předpoklad, že MgY-LDH povlak by mělo být možné připravit i při laboratorní teplotě. Takto připravený povlak vykazoval mírně lepší korozní odolnost než slitina AZ31, což vyplývá z hodnot E_{kor} a i_{kor} .

Při zvýšení procesní teploty na 80 °C bylo vyzorováno, že tyto povlaky (bez ohledu na dobu přípravy) jsou méně korozně odolné než samotná slitina AZ31, zejména v případě rychlosti koroze. Hodnota i_{kor} po 6 h byla cca 6,5krát vyšší než u slitiny AZ31. Korozní proudová hustota vzorku připravovaného 24 h již nebyla tak vysoká, avšak stále téměř zdvojnásobovala korozní rychlost povlaku oproti slitině AZ31. Hodnota E_{kor} pro 6h vzorek byla shodná s hodnotou pro slitinu AZ31, v případě 24hodinového vzorku došlo k navýšení hodnoty E_{kor} , tudíž alespoň v tomto případě byla snížena tendence povlaku ke korozi z termodynamického hlediska.

Povlak připravený při 90 °C vykazoval po 6 h rovněž vyšší hodnotu i_{kor} a shodnou hodnotu E_{kor} jako slitina AZ31. Velmi zajímavým se však jevil vzorek připravovaný 24 h při teplotě 90 °C, jelikož měl výrazně nižší hodnotu i_{kor} a vyšší hodnotu E_{kor} ve srovnání s celým souborem připravených povlaků i slitinou AZ31. V případě vzorku připraveného při 95 °C a porovnání hodnot i_{kor} a E_{kor} se slitinou AZ31 došlo k nepatrnému zvýšení korozní odolnosti.

Z výsledků vyplývá, že z hlediska hodnot E_{kor} a i_{kor} došlo ke zlepšení protikorozní ochrany slitiny AZ31 u vzorků připravovaných 24 h při teplotách 25, 90 a 95 °C, avšak nejlepší korozní vlastnosti byly pozorovány u vzorku připraveného při 90°C po 24 h.

5.2.2 Hydrotermální podmínky přípravy

Korozní zkoušky povlaků připravených za hydrotermálních podmínek byly rovněž rozděleny dle procesních teplot 100, 110, 120 a 140 °C. Následně byl zkoumán vliv koncentrace kationtu Y^{3+} (0,05 M a 0,075 M) a doby přípravy (3, 24 a 30 h) na vlastnosti korozního chování slitiny AZ31.

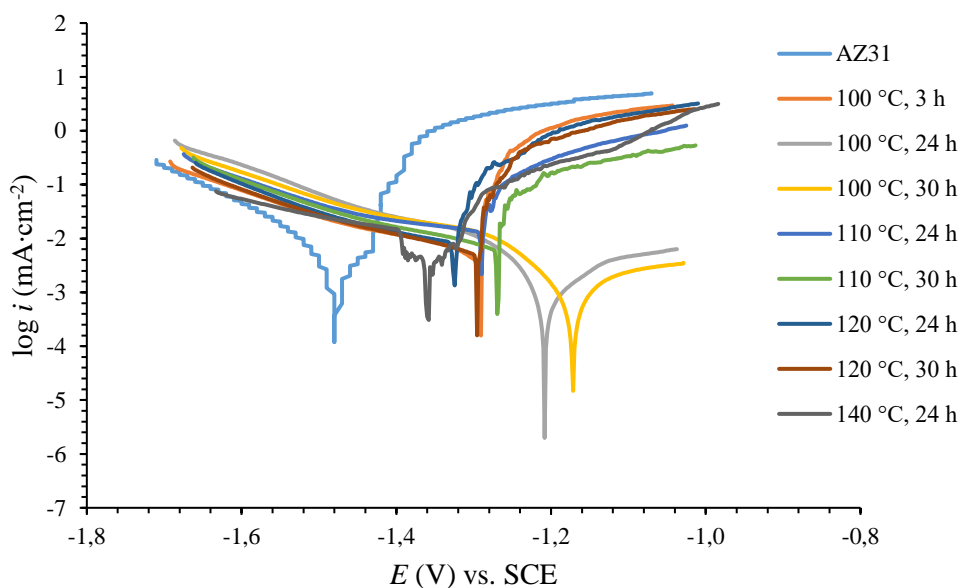
5.2.3 Příprava povlaků s koncentrací Y^{3+} 0,05 M

Hodnoty E_{kor} a i_{kor} pro vzorky s koncentrací Y^{3+} 0,05 M byly uvedeny v tabulce 10 a grafická závislost korozní proudové hustoty na korozním potenciálu těchto vzorků byla uvedena na obrázku 12.

Tabulka 10: Hodnoty E_{kor} a i_{kor} pro povlaky připravené za hydrotermálních podmínek s koncentrací $0,05M Y^{3+}$ a referenční vzorek slitiny AZ31

Teplota (°C)	Čas (h)	E_{kor} (V)	i_{kor} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)
AZ31		-1,48	5,71
100	3	-1,29	5,94
	24	-1,21	2,64
110	30	-1,18	1,92
	24	-1,29	12,62
120	30	-1,27	6,84
	24	-1,33	7,52
140	30	-1,3	5,13
	24	-1,36	10,84

Z hodnot E_{kor} a i_{kor} , viz tabulka 10, pro povlaky připravené při nižší koncentraci Y^{3+} ($0,05 M$) při procesních teplotách $100, 110$ a 120 °C je patrný následující trend. Se zvyšující se dobou přípravy klesají hodnoty i_{kor} , což znamená, že s vyšší dobou přípravy se snižuje korozní rychlost. Na druhou stranu zvýšení korozní odolnosti (snížení korozní rychlosti z hlediska i_{kor}) oproti slitině AZ31 bylo dosaženo pouze u vzorků připravených při 100 °C (24 a 30 h) a téměř zanedbatelné zvýšení u vzorku při 120 °C a 30 h přípravy. Tendence ke korozi z termodynamického hlediska byla snížena u všech připravených vzorků, jelikož hodnoty E_{kor} byly kladnější než v případě slitiny AZ31. Nejhůře z korozních zkoušek vyšly povlaky připravené při 110 °C a 140 °C po 24 h, kdy se korozní rychlost oproti slitině AZ31 přibližně zdvojnásobila a naopak nejlepší korozní vlastnosti byly pozorovány u vzorku připraveného při 100 °C po 30 h.



Obrázek 12: Závislost $\log i = f(E)$ vzorků s koncentrací $0,05 M Y^{3+}$ připravených za hydrotermálních podmínek a referenčního vzorku slitiny AZ31

5.2.4 Příprava povlaků s koncentrací Y^{3+} 0,075 M

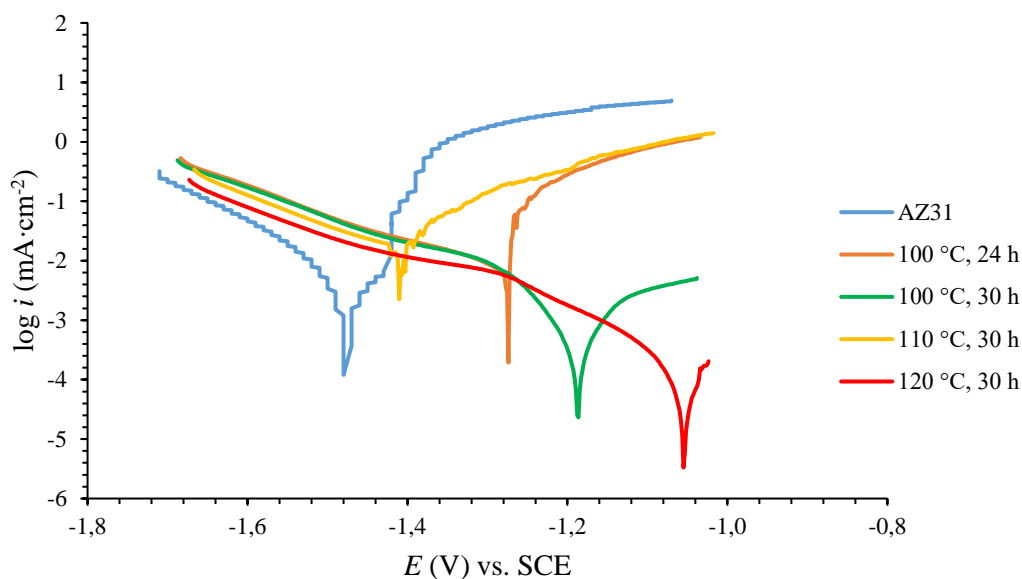
Jelikož vzorky připravené při nižší koncentraci Y^{3+} vykazovaly lepší korozní vlastnosti po 30 h přípravy, používal se tento čas v případě zvýšení koncentrace Y^{3+} (0,075 M) primárně. Testem, zdali následuje tento trend i při zvýšení koncentrace, byla teplota 100 °C, kdy se připravovaly vzorky 24 i 30 h. Hodnoty E_{kor} a i_{kor} pro vzorky připravené s koncentrací Y^{3+} 0,075 M byly uvedeny v tabulce 11 a grafická závislost korozní proudové hustoty na korozním potenciálu těchto vzorků byla uvedena na obrázku 13.

Tabulka 11: Hodnoty E_{kor} a i_{kor} pro povlaky připravené za hydrotermálních podmínek s koncentrací 0,075M Y^{3+} a referenční vzorek slitiny AZ31

Teplota (°C)	Čas (h)	E_{kor} (V)	i_{kor} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)
AZ31		-1,48	5,71
100	24	-1,27	8,7
	30	-1,19	1,54
110	30	-1,41	15,01
120	30	-1,05	0,18

Test porovnání doby přípravy při 0,075M Y^{3+} vyšel stejně jako v případě 0,05M, a to že vzorek po 30 hodinách vykazoval lepší korozní vlastnosti, čímž byl potvrzen úsudek o době přípravy ze skupiny vzorků s koncentrací 0,05M. Povlak připravený při 100 °C vykazoval po 30 h výrazně sníženou hodnotu i_{kor} . Nejhorší (z hlediska i_{kor}) se jevil vzorek připravený při 110 °C, kdy i_{kor} nabylo téměř trojnásobné hodnoty. Lze tedy soudit, že nehledě na koncentraci Y^{3+} , pracovní teplota 110 °C je nevyhovující. Nejlepším byl naopak (z hlediska E_{kor} i i_{kor}) vzorek připravený při 120 °C, kdy byla nejvíce snížena tendence ke korozi a rychlost koroze byla přibližně 31krát menší než v případě slitiny AZ31.

Srovnání korozních vlastností povlaků připravených za stejných reakčních podmínek (teplota, čas) ukazuje, že použití vyšší koncentrace yttria vedlo k horším hodnotám i_{kor} povlaků. Výjimkou byl pouze povlak připravený při 120 °C po 30 h z roztoku obsahujícího 0,075 M Y^{3+} .



Obrázek 13: Závislost $\log i = f(E)$ vzorků s koncentrací $0,075 \text{ M Y}^{3+}$ připravených za hydrotermálních podmínek a referenčního vzorku slitiny AZ31

Zvýšením koncentrace Y^{3+} došlo k zlepšení korozních vlastností povlaků připravených při 100 a 120 °C po 30 h, kdežto u povlaků připravených při 100 °C po 24 h a 110 °C po 30 h se korozní vlastnosti zhoršily.

5.3 SEM-EDS analýza připravených povlaků

Posouzení charakteru povlaků z morfologického hlediska a prvkového složení bylo členěno dle způsobu přípravy, jako v případě vyhodnocení potenciodynamických zkoušek.

5.3.1 Mírné podmínky přípravy

Snímky morfologií povlaků připravených za mírných podmínek jsou uvedeny na obrázku 14 a SEM-EDS analýza byla provedena u vzorků po 24 h přípravy, jelikož měly lepší korozní vlastnosti.

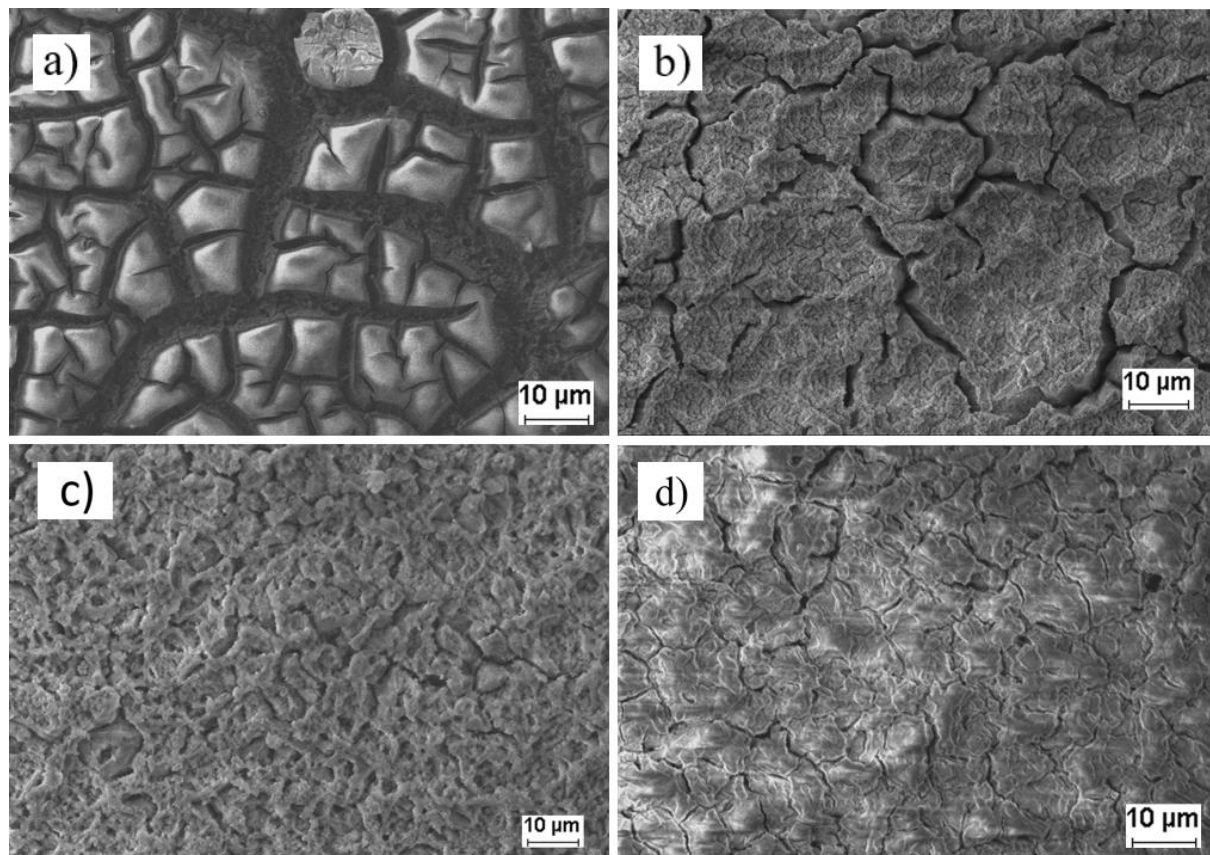
Na povlaku připraveném při laboratorní teplotě, viz obrázek 14a, jsou patrné 2 typy struktur. Jednak síťovitá struktura, kterou bylo možné popsat jako zvrásnělá a částečně pórovitá. Tato struktura je pokryta ostrůvky větších útvarů. Tato morfologie značí sníženou korozní odolnost první vrstvy, jelikož korozivní ionty mají spoustu prostoru prostoupit ke spodní vrstvě povlaku.

Povlak připravený při 80 °C je viditelný na obrázku 14b. Vzorek je po celém svém povrchu pokrytý povlakem s vrásčitým povrchem. Je patrné značné narušení kompaktnosti povlaku rozsáhlými trhlinami, přes které mohou snadno prostupovat korozivní ionty k substrátu slitiny AZ31. To by mohlo vysvětlovat nejhorší výsledek korozní zkoušky pro tento povlak.

Na druhou stranu zvýšením procesní teploty na 90 °C (obrázek 14c) vykazuje vzorek značně odlišnou morfologii. Povlak je tvořen více reliéfním povrchem se síťovou strukturou. Místy se shlukují do větších útvarů nepravidelného tvaru, jak je patrné uprostřed nebo v levé spodní části

snímku. Povlak neobsahuje rozsáhlé trhliny jako v případě 80 °C a právě tento aspekt může přispívat k nejprůzračnějšímu výsledku korozní zkoušky tohoto povlaku.

Zvýšením teploty z 90 °C na 95 °C je opět pozorovatelná odlišná morfologie povlaku, viz obrázek 14d, která se do značné míry podobala povlaku připravenému při 80 °C. Taktéž celistvost povlaku je narušena rozsáhlou sítí drobnějších i větších trhlin.



Obrázek 14: Vzorky povlaků připravených za mírných podmínek po 24 h při teplotě: a) 25 °C, b) 80 °C, c) 90 °C, d) 95 °C

Analýza EDS byla zhodnocena komplexně pro všechny vzorky. Ukázala, že všechny povlaky připravené za mírných podmínek obsahovaly O a Mg v hmotnostním i atomovém podílu v poměru Mg:O zhruba 1:2–2,5, vyšší podíl Al a atomové zastoupení yttria bylo v rozmezí 0,46–1,23 %. Z toho lze vyvodit, že za mírných podmínek s vysokou pravděpodobností nedošlo ke vzniku struktur na bázi MgY-LDH, ale povrch slitiny se pokryl převážně vrstvou Mg(OH)₂, případně minoritně sloučeninami Al s O (např. Al₂O₃, Al(OH)₃). Nicméně, nelze vyloučit, že se mohl v malé míře vytvořit také MgAl-LDH, ale jeho přítomnost nebyl identifikována. Vzhledem k tomu, že Y v povlacích mělo určité minoritní zastoupení, mohlo dojít k vytvoření některých sloučenin Y s O, z nichž v úvahu jako nejpravděpodobnější přichází Y(OH)₃. Tabulka 12 uvádí atomové a hmotnostní zastoupení (v %) prvků v povlacích připravených za mírných podmínek po 24 h. Přítomnost uhlíku může být z části vysvětlená vznikem uhličitánů např. s hořčíkem díky rozpuštěnému vzdušnému CO₂. Hmotnostní procentuální zastoupení v povlacích velmi dobře odpovídá hodnotám, které vloni publikoval Asl a kol. [33] pro povlak na AZ31 obsahující CaY-LDH a Mg(OH)₂.

Tabulka 12: Atomové a hmotnostní zastoupení prvků povlaků připravených za mírných podmínek po 24 h

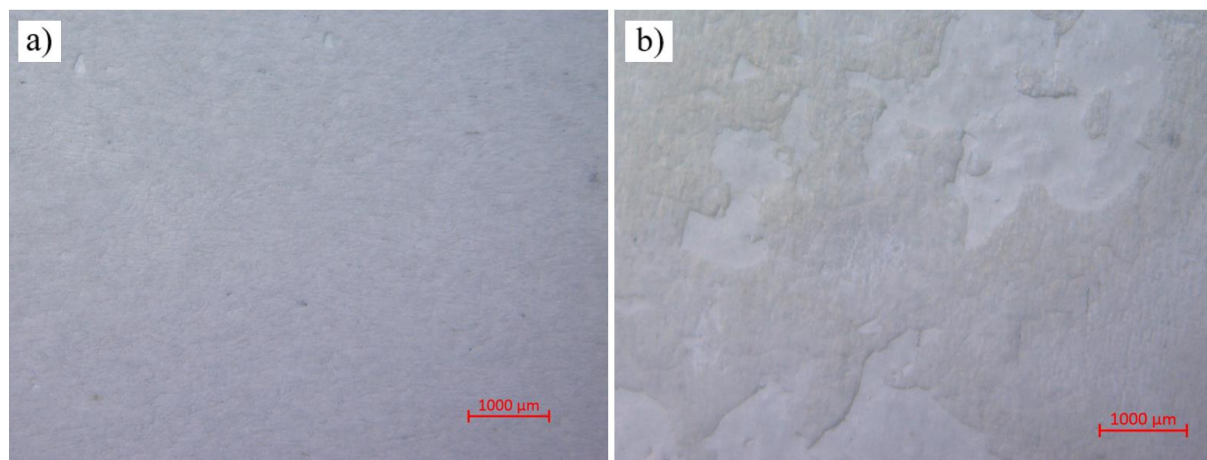
Teplota (°C)	25		80		90		95	
	at. %	hm. %	at. %	hm. %	at. %	hm. %	at. %	hm. %
O	56,94	47,27	57,06	47,18	58,54	46,57	59,49	49,97
Mg	23,49	29,63	21,54	27,6	21,50	25,45	31,57	40,30
Al	5,77	8,53	4,42	6,17	5,55	7,44	1,38	1,95
Y	1,23	5,69	0,68	3,10	0,68	3,10	0,46	2,16
ostatní	12,57	9,32	16,31	16,5	14,18	17,54	7,10	5,62

5.3.2 Vliv Y na morfologii povlaku připraveného za mírných podmínek

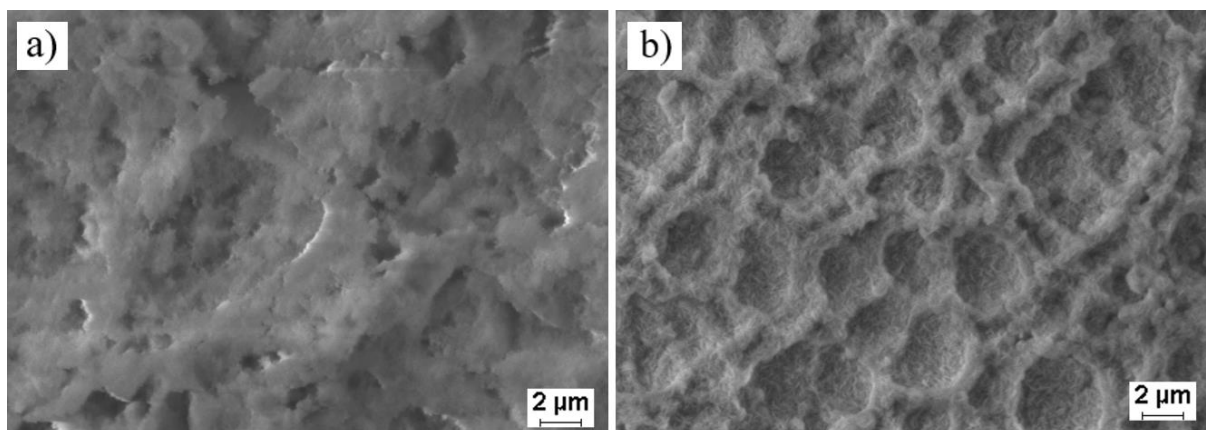
Vzhledem k tomu, že se vzorek 90 °C, 24 h se jevil jako vzorek s nejlepší korozní odolností připravený při mírných podmínkách, byl připraven i vzorek za stejných podmínek bez Y^{3+} (blank). Následně byla provedena SEM analýza blanku a vzorek byl rovněž podroben potenciodynamické zkoušce, načež byl studován příspěvek Y^{3+} .

Z obrázku 15 je patrné, že yttrium hraje roli v kompaktnosti povlaku. Blank (obrázek 15b) je pokrytý slabou vrstvou světlého povlaku s mapovitými útvary v podobě šupinek, které mají nízkou adhezi k povlaku či substrátu slitiny AZ31. Při odloupení šupinky prosvítal skrze povlak povrch slitiny AZ31. Obsažením yttria v reakčním roztoku (obrázek 15a) vznikl kompaktní bílý povlak, jehož morfologie skrze SEM-EDS analýzu byla diskutována v kapitole 5.3.1.

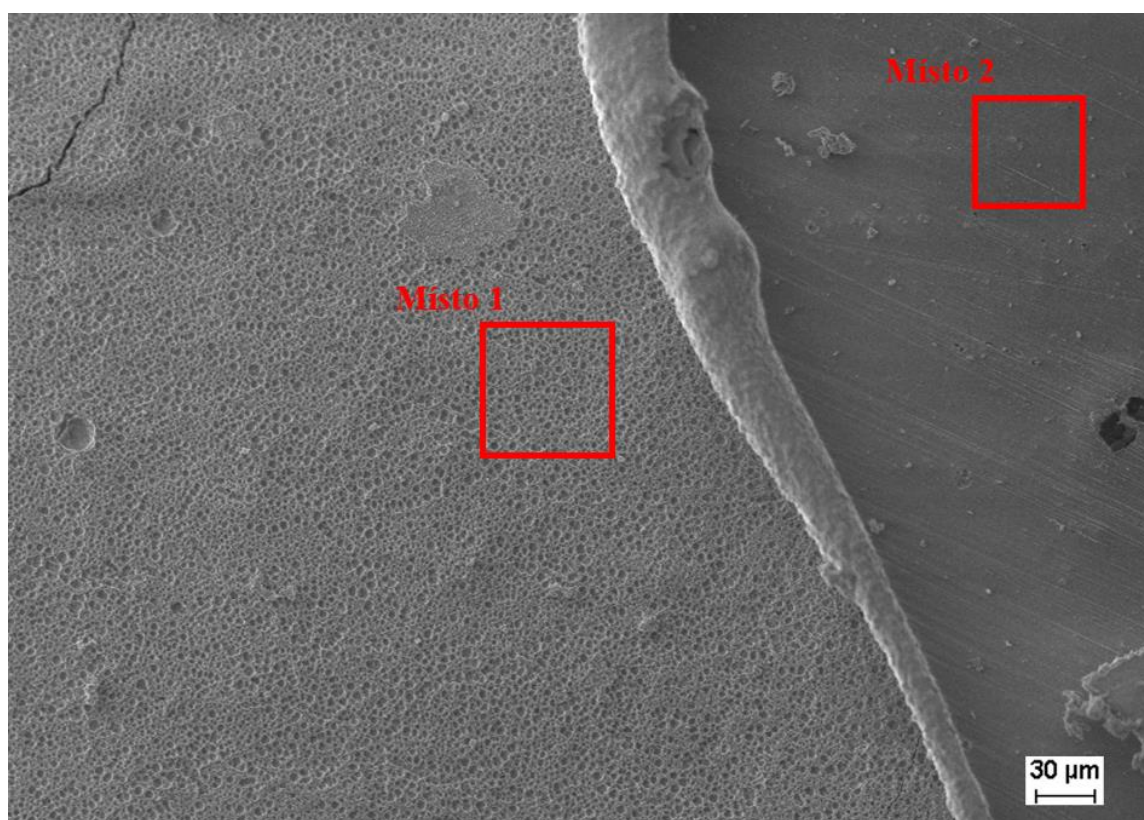
Morfologie povrchů blanku a vzorku připraveného za stejných podmínek s yttriem byly zkoumány analýzou SEM-EDS a jsou uvedené na obrázcích 16 a 17. EDS analýza 2 odlišných struktur blanku je uvedena v tabulce 13. Z výsledků je patrné, že obě odlišné struktury jsou totožného prvkového charakteru a jednalo se převážně o $Mg(OH)_2$. Stejně tak žádné rozdíly nebyly pozorovány mezi složením povlaku v přítomnosti Y, viz tabulka 12. Obrázek 16 napovídá, že růst krystalů $Mg(OH)_2$ může být rychlejší v přítomnosti yttria. Morfologie blanku (obrázek 16b) se jeví jemnější a jsou patrné oblasti zrna α fáze slitiny AZ31.



Obrázek 15: Povlaky připravené při 90 °C po 24 h: a) s yttriem, b) bez yttria (blank)



Obrázek 16: Detailní rozlišení povlaků připravených při 90 °C po 24 h: a) s yttriem, b) blank

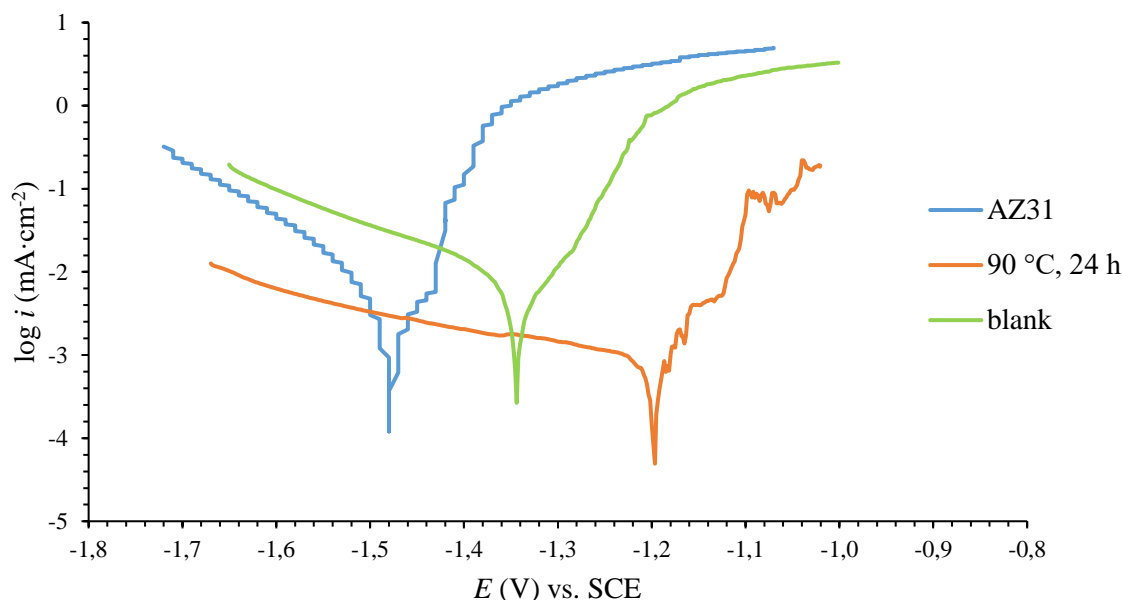


Obrázek 17: Vzorek blanku, místa 1 a 2 jsou místa provedení EDS analýzy

Tabulka 13: Atomové a hmotnostní prvkové složení morfologicky odlišných struktur blanku vyznačených na obrázku 17

	Místo 1		Místo 2	
	at. %	hm. %	at. %	hm. %
C	2,16	1,30	3,56	2,19
O	57,29	45,58	59,64	48,81
Mg	16,86	20,51	15,44	19,20
Al	5,14	6,94	4,69	6,47
ostatní	18,55	25,67	16,67	23,33

Potenciodynamická zkouška (obrázek 18) v prostředí 0,15M NaCl rovněž přisoudila příznivější vlastnosti z hlediska korozní odolnosti povlaku připravenému s yttriem. Z porovnání hodnot E_{kor} a i_{kor} (tabulka 14) pro vzorky s i bez yttria vyplývá nižší tendence ke korozi i nižší korozní rychlost pro povlak připravený s yttriem.



Obrázek 18: Závislost $\log i = f(E)$ vzorků připraveného při 90 °C po 24 h, blanku a referenčního vzorku slitiny AZ31

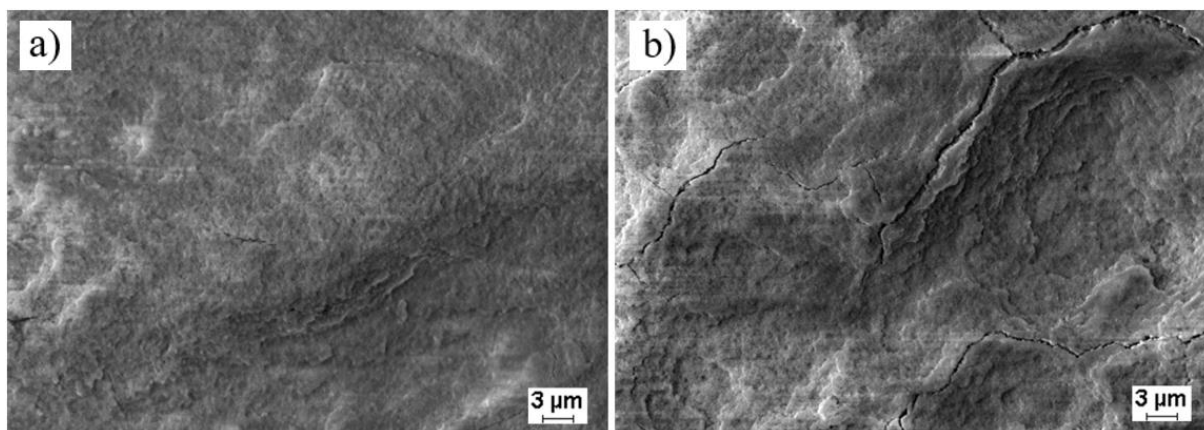
Tabulka 14: Hodnoty E_{kor} a i_{kor} pro vzorky připravené při 90 °C s Y a bez Y (blank) po 24 h a slitinu AZ31

	Vzorek s Y^{3+}	Vzorek bez Y^{3+}	AZ31
E_{kor} (V)	-1,20	-1,35	-1,48
i_{kor} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	1,05	9,56	5,71

Výsledky tedy ukazují, že přítomnost yttria ovlivňuje kvalitu povlaku a tedy i míru korozní odolnosti. Způsob, jakým se to děje, může být předmětem dalšího studia.

5.3.3 Hydrotermální podmínky přípravy

Morfologie povlaků pro nižší (0,05 M) a vyšší (0,075 M) koncentraci Y^{3+} , připravených při 100 °C po 24 h, je možné vidět na obrázku 19. Povlak při koncentraci 0,05 M Y^{3+} (obrázek 19a) měl relativně kompaktní strukturu, ve které nebyly pozorovatelné žádné konkrétní útvary. Povlak s koncentrací 0,075 M Y^{3+} (obrázek 17b) však disponoval větší četností trhlin. Tohle může mít za následek zhoršené korozní vlastnosti oproti povlaku s 0,05 M Y^{3+} . Morfologické a chemické rozdíly obou povlaků byly minimální a na tomto základě byla provedena následující charakterizace povlaků připravených za hydrotermálních podmínek.



Obrázek 19: Povlaky připravené za hydrotermálních podmínek při 100 °C po 24 h:
a) 0,05 M, b) 0,075 M

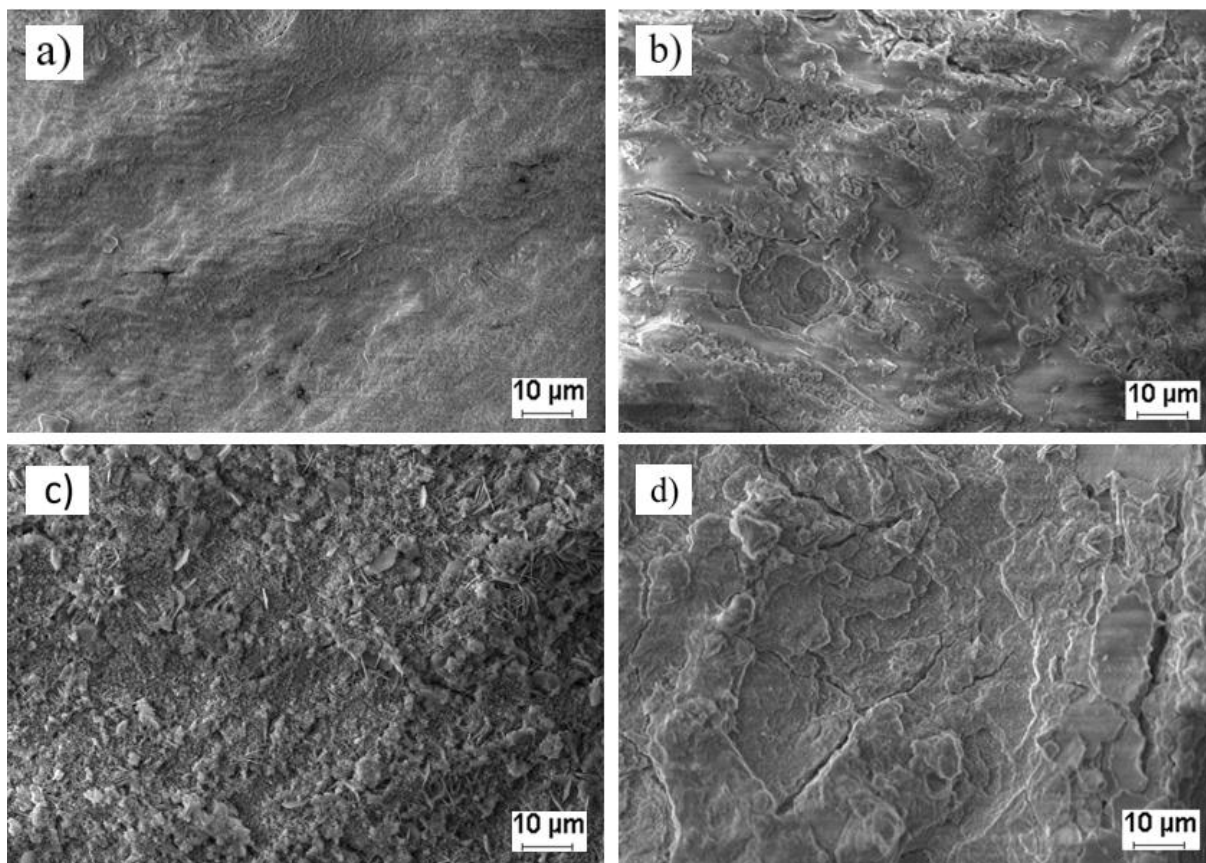
Struktura povlaků se lišila na základě pracovní teploty. Na obrázku 20 jsou uvedeny SEM snímky povlaků připravených při 100, 110, 120 a 140 °C po 24 h a tabulka 15 reprezentuje EDS analýzu těchto povlaků.

Morfologie povlaků připravených při 100 °C, viz obrázek 20a, byly zkoumány již na počátku této kapitoly. Měly hutnou strukturu s lokálními trhlinami. Prvková zastoupení Y, ale i Al, bylo minoritní, což napovídá převažujícímu vzniku struktury $Mg(OH)_2$.

Povlaky připravené při 110 °C, viz obrázek 20b, již měly členitější strukturu. Na povrchu povlaků jsou pozorovatelné nepravidelné útvary a četnost trhlín je nižší. Z prvkového složení této části snímku (tabulka 15) se dá předpokládat, že vzniknuvší struktury jsou povahy $Mg(OH)_2$, potažmo náznaky vzniku MgAl-LDH.

Nejlepší korozní vlastnosti ze všech připravených povlaků (mírné i hydrotermální podmínky) vykazoval povlak připravený při 120 °C (0,075 M), uvedený na obrázku 20c. Z SEM snímku je patrný vznik pravidelných šestiúhelníkových šupinek prorůstajících na povrch povlaku. Tyto struktury jsou ukázkové krystaly MgAl-LDH, což potvrdilo i jejich prvkové složení (Mg:Al v atomovém poměru 3:1, detail není prezentován) a pravděpodobně napomohly nejlepším korozním výsledkům. Prvkové složení (tabulka 15) potvrdilo nepatrnou přítomnost Y, čímž je podloženo vznik MgAl-LDH a nikoliv LDH obsahující yttrium. Trhliny v povlaku jsou spíše povrchové, jejich četnost je minimální a pravděpodobně neprostupují až k substrátu.

Zvýšením teploty na 140 °C, viz obrázek 20d, se vytvořila vrstevnatá šupinovitá struktura, ve které již nebyly viditelné krystalky MgAl-LDH. Je vidět, že kompaktnost povlaku není optimální. Yttrium bylo zastoupené v minoritním podílu, tudíž je předpokládán vznik struktur na bázi Mg, O a Al.



Obrázek 20: Vzorky povlaků připravených za hydrotermálních podmínek po 24 h při teplotě: a) 100 °C, b) 110 °C, c) 120 °C, d) 140 °C

Tabulka 15: Atomové a hmotnostní zastoupení prvků povlaků připravených za hydrotermálních podmínek po 24 h (bez ohledu na koncentraci)

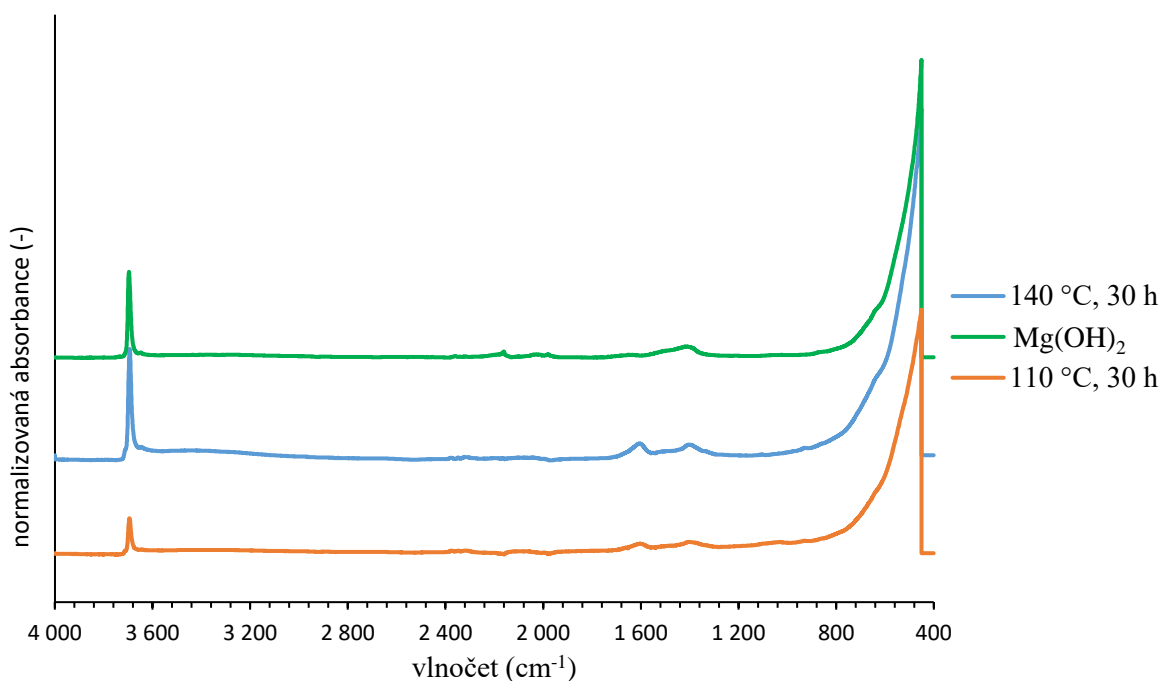
Teplota (°C)	100		110		120		140	
	at. %	hm. %	at. %	hm. %	at. %	hm. %	at. %	hm. %
O	61,52	51,27	60,28	50,74	61,62	51,15	61,30	51,41
Mg	33,69	42,66	33,26	42,98	31,41	39,97	34,24	43,64
Al	0,91	1,27	1,47	2,94	4,33	6,70	1,19	1,68
Y	0,52	2,42	0,29	1,37	0,34	1,55	0,30	1,41
ostatní	3,63	2,39	4,70	2,63	2,30	1,26	2,96	1,87

5.4 FTIR analýza připravených povlaků

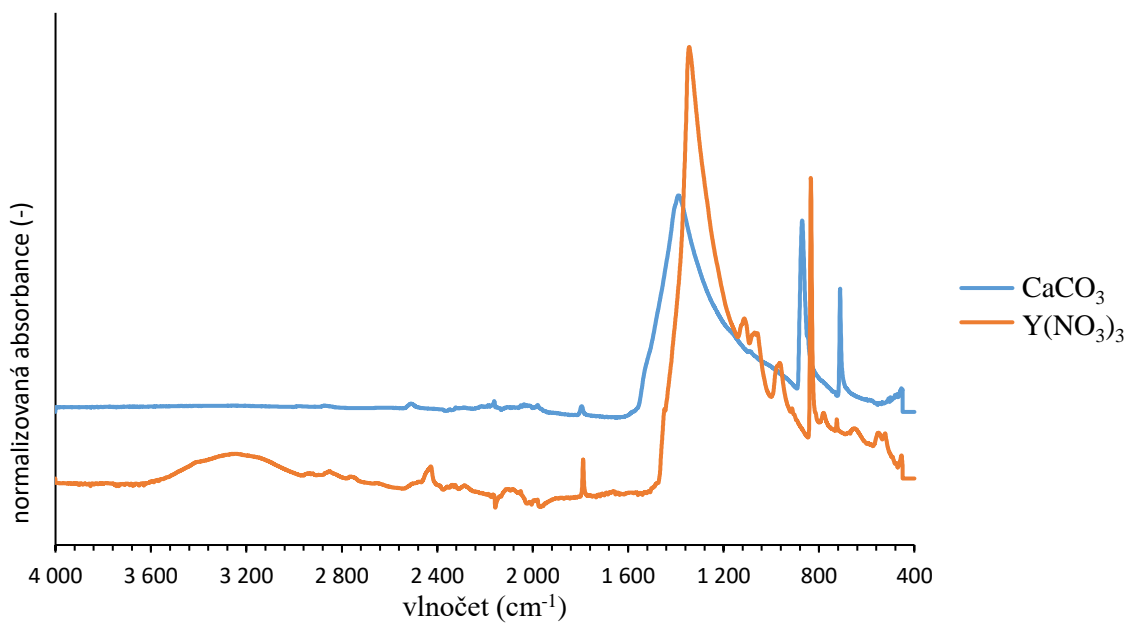
Byla provedena FTIR analýza pro připravené vzorky, která měla poskytnout bližší informace o chemické struktuře povlaků. FTIR spektra povlaků se vzájemně nelišily, proto jsou v obrázku 21 prezentované typické FTIR spektra povlaků získaných za hydrotermálních podmínek. Spektra povlaků obsahovala ostrý pás s vlnočtem 3694 cm^{-1} , který byl připsán vibraci OH skupiny $\text{Mg}(\text{OH})_2$, který byl dominantně přítomný, jak už bylo pozorováno SEM-EDS analýzou. Intenzita signálu pod vlnočtem 1000 cm^{-1} se významně zvyšovala, což je opět připsáno vibračním skupin $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Toto souhlasí s referenčním $\text{Mg}(\text{OH})_2$, který byl připraven vysrážením NaOH z roztoku MgCl_2 . Ve spektrech povlaků byly také přítomny dva pásy

s vlnočty okolo 1605 a 1400 cm^{-1} . Pás 1400 cm^{-1} byl také pozorován ve FTIR spektru referenčního $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Podle literární rešerše a FTIR spektra uhličitanu vápenatého a dusičnanu yttritího (viz obrázek 22) se zdá, že tento pás přísluší uhličitanům, které se mohly tvořit z rozpuštěného vzdušného CO_2 . Avšak pás s vlnočtem okolo 1605 cm^{-1} zůstává neidentifikovaný, ale pravděpodobně bude odpovídat s deformační vibrací vody, která může být součástí povlaku $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Ze závislosti normalizované absorpance na vlnočtu vyplývá, že nejsou pozorovatelné žádné pásy, které by se daly přisoudit vzniknuvšímu MgY-LDH (případně MgAl-LDH). Vzhledem k nízkému zastoupení yttria v povlacích však není ani vyloučené, že yttrium se nacházelo v povlaku ve formě např. $\text{Y}(\text{OH})_3$. Bohužel, původně zamýšlenou metodu XRD nebylo možné použít z technických důvodů.



Obrázek 21: Závislost normalizované absorpance na vlnočtu pro povlaky připravené při 110 a 140 °C po 30 h pro $\text{Mg}(\text{OH})_2$



Obrázek 22: Závislost normalizované absorbance na vlnočtu pro chemikálie CaCO_3 a $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$

6 ZÁVĚR

Práce se zabývala syntézou povlaků na bázi yttria, které by vedly ke zvýšení korozní odolnosti slitiny AZ31, pomocí in-situ růstové metody. Teoretická část práce se soustředila na hořčikové slitiny, slitinu AZ31, korozní vlastnosti hořčikových slitin a vlivy (např. mikrostruktura) na korozi slitin. Následoval popis obecné problematiky LDH povlaků, podpořené současným výzkumem povlaků na bázi MgY-LDH. Experimentální část byla zaměřena na přípravu povlaků s yttriem na slitině AZ31 a jejich popis z hlediska korozních vlastností, morfologie či chemické povahy.

Povlaky byly připraveny při mírných a hydrotermálních podmínkách a na základě termodynamických předpokladů a literární rešerše vzniku povlaků bylo pH roztoku vždy nastaveno na hodnotu 10. Zkoumal se vliv pracovní teploty, doby přípravy a v případě hydrotermálních podmínek i vliv koncentrace Y^{3+} .

Charakterizace korozních vlastností povlaků byla provedena skrze potenciodynamická měření a výsledky byly porovnány s čistou slitinou AZ31. Z hlediska hodnot i_{kor} (korozní proudové hustoty) a E_{kor} (korozního potenciálu) se jako nejlepší povlak, připravený při mírných podmínkách, jevil povlak s podmínkami přípravy 90 °C a 24 h. Na tomto základě byl připraven povlak bez obsahu yttria (blank). Blank měl horší korozní odolnost než čistá slitina AZ31 a ukázal, že yttrium nespíše hraje roli v rychlosti tvorby krystalů povlaku a jeho kvalitě.

Pro vzorky s nižší koncentrací yttria (0,05 M) připravených za hydrotermálních podmínek vyplynulo, že při stejné pracovní teplotě s rostoucí dobou přípravy klesala korozní rychlost. Díky tomu byl použit nejdelší čas i pro přípravu povlaků s koncentrací 0,075 M Y^{3+} . Nejlepší korozní odolnosti dosáhl vzorek připravený při 120 °C po 30 h s koncentrací. Tento povlak byl však výjimka, jelikož se ukázalo, že při stejných reakčních podmínkách zvýšení koncentrace yttria vedla k horším hodnotám i_{kor} .

Analýzou SEM-EDS byla studována morfologie povlaků a charakterizace povlaků z hlediska prvkového složení. Vliv koncentrace Y^{3+} na tyto aspekty neměl zásadní dopad. Výsledky však prokázaly, že syntéza MgY-LDH povlaků byla neúspěšná, jelikož povlaky byly složeny hlavně z O, Mg a Al. Hmotnostní obsah yttria dosahoval maximálně 5,69 % při 25 °C po 24 h (mírné podmínky) a 2,42 % při 100 °C po 24 h (hydrotermální podmínky). Z toho vyplývá, že povlaky byly tvořeny převážně $Mg(OH)_2$, minoritně sloučeninami Al s O (např. Al_2O_3 , $Al(OH)_3$) nebo v případě hydrotermálních podmínek, např. vzorek 120 °C po 30 h (0,075 M), MgAl-LDH. FTIR analýza potvrdila vznik $Mg(OH)_2$ a nikoliv struktur na bázi MgY-LDH. Vzhledem k nízkému zastoupení yttria v povlacích však není vyloučené, že se yttrium nacházelo v povlacích ve formě např. $Y(OH)_3$.

Jednou z možných odpovědí neúspěchu přípravy MgY-LDH povlaků může být použité chelatační činidlo. Termodynamické modely sice ukázaly, že EDTA se váže s yttriem a posouvá se oblast srážení yttria nad $pH = 11,66$, ale nelze vyloučit (při neznalosti konstanty stability $Y(EDTA)^-$), že se neochotně uvolňuje z EDTA pro reakci s Mg^{2+} za vzniku vzájemného LDH.

Práce také ukázala, že yttrium může hrát pozitivní roli při přípravě povlaku, neboť povlak připravený za stejných reakčních podmínek v nepřítomnosti yttria má horší vlastnosti. To otvírá další možný směr zkoumání.

7 LITERATURA

- [1] DRÁPALA, Jaromír. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs = Magnesium, its alloys and Mg - admixture binary systems*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004, 172 s. ISBN 80-248-0579-0.
- [2] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. :il. ; 25 cm. ISBN 80-7204-248-3.
- [3] JAYASATHYAKAWIN, S., M. RAVICHANDRAN, N. BASKAR, C. ANAND CHAIRMAN a R. BALASUNDARAM. *Mechanical properties and applications of Magnesium alloy – Review*. In: *Materials Today: Proceedings* [online]. Elsevier, 2020, s. 909-913 [cit. 2023-03-15]. ISSN 2214-7853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2020.01.255
- [4] CAO, Yanhui, Dajiang ZHENG, Fan ZHANG, Jinshan PAN a Changjian LIN. *Layered double hydroxide (LDH) for multi-functionalized corrosion protection of metals: A review*. *Journal of materials science & technology* [online]. Elsevier, 2022, **102**, 232-263 [cit. 2023-05-18]. ISSN 1005-0302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2021.05.078
- [5] JAGTAP, Ameya, Pareena G. WAGLE, Ekta JAGTIANI a Aarti P. MORE. *Layered double hydroxides (LDHs) for coating applications*. *JCT research* [online]. New York: Springer US, 2022, **19**(4), 1009-1032 [cit. 2023-05-18]. ISSN 1547-0091. Dostupné z: doi:10.1007/s11998-022-00624-y
- [6] GARCÍA-GARCÍA, J.M., M.E. PÉREZ-BERNAL, R.J. RUANO-CASERO a V. RIVES. *Chromium and yttrium-doped magnesium aluminum oxides prepared from layered double hydroxides*. *Solid state sciences* [online]. AMSTERDAM: Elsevier Masson SAS, 2007, **9**(12), 1115-1125 [cit. 2023-05-20]. ISSN 1293-2558. Dostupné z: doi:10.1016/j.solidstatesciences.2007.07.029
- [7] B90/B90M. *Standard Specification for Magnesium-Alloy Sheet and Plate*. Conshohocken: ASTM International, 2015
- [8] DOBRZANSKI, Leszek A, Menachem BAMBERGER a George E TOTTEN. *Magnesium and Its Alloys*. 1. Milton: CRC Press, 2020. ISBN 9781466596627. Dostupné z: doi:10.1201/9781351045476
- [9] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. Praha: VŠCHT, 2006, 185 s.: il. ISBN 80-7080-600-1
- [10] CELOTTO, S. *TEM study of continuous precipitation in Mg–9 wt%Al–1 wt%Zn alloy*. *Acta materialia* [online]. United States: Elsevier, 2000, **48**(8), 1775-1787 [cit. 2023-03-15]. ISSN 1359-6454. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-6454(00)00004-5
- [11] LIU, Liming, Daxin REN a Fei LIU. *A review of dissimilar welding techniques for magnesium alloys to aluminum alloys*. *Materials* [online]. BASEL: Mdpi,

- 2014, **7**(5), 3735-3757 [cit. 2023-03-15]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma7053735
- [12] MOHAMMADI, Javad, Marjan GHOREISHI a Yashar BEHNAMIAN. *An investigation into the dissolution characteristics of γ precipitates in Mg-3Al-Zn alloy*. Materials research (São Carlos, São Paulo, Brazil) [online]. SAO CARLOS: Univ Fed Sao Carlos, Dept Engenharia Materials, 2014, **17**(4), 996-1002 [cit. 2023-05-18]. ISSN 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/1516-1439.261814
- [13] GUPTA, Manoj a Sharon Nai Mui LING. *Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites: A Guide*. Wiley-Blackwell, 2011. ISBN 9780470494172
- [14] GRIMM, Michael, Andreas LOHMÜLLER, Robert F. SINGER a Sannakaisa VIRTANEN. *Influence of the microstructure on the corrosion behaviour of cast Mg-Al alloys*. Corrosion science [online]. OXFORD: Elsevier, 2019, **155**, 195-208 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0010-938X. Dostupné z: doi:10.1016/j.corsci.2019.04.024
- [15] SHANG, L., I.H. JUNG, S. YUE, R. VERMA a E. ESSADIQI. *An investigation of formation of second phases in microalloyed, AZ31 Mg alloys with Ca, Sr and Ce*. Journal of alloys and compounds [online]. LAUSANNE: Elsevier B.V, 2010, **492**(1), 173-183 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2009.11.159
- [16] GHALI, Edward, Wolfgang DIETZEL a Karl-ulrich KAINER. *General and Localized Corrosion of Magnesium Alloys: A Critical Review*. Journal of materials engineering and performance [online]. NEW YORK: Springer Nature, 2004, **13**(1), 7-23 [cit. 2023-03-29]. ISSN 1059-9495. Dostupné z: doi:10.1361/10599490417533
- [17] EZHILMARAN, V., P. SUYA PREM ANAND, Suresh KANNAN, N. SIVASHANMUGAM, K. JAYAKRISHNA a G. KALUSURAMAN. *Review of bioresorbable AZ91, AZ31 and Mg-Zn-Ca implants and their manufacturing methods*. Materials science and technology [online]. Taylor & Francis, 2022, **ahead-of-print**(ahead-of-print), 1-25 [cit. 2023-03-29]. ISSN 0267-0836. Dostupné z: doi:10.1080/02670836.2022.2153207
- [18] ABBASI, Somayyeh, Mahmoud ALIOFKHAZRAEI, Hedayat MOJIRI, Mina AMINI, Mohammad AHMADZADEH a Masoud SHOURGESHTY. *Corrosion behavior of pure Mg and AZ31 magnesium alloy*. Protection of metals and physical chemistry of surfaces [online]. Moscow: Pleiades Publishing, 2017, **53**(3), 573-578 [cit. 2023-03-29]. ISSN 2070-2051. Dostupné z: doi:10.1134/S2070205117030029
- [19] AMBAT, Rajan, Naing Naing AUNG a W ZHOU. *Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy*. Corrosion science [online]. OXFORD: Elsevier, 2000, **42**(8), 1433-1455 [cit. 2023-04-10]. ISSN 0010-938X. Dostupné z: doi:10.1016/S0010-938X(99)00143-2
- [20] SONG, G. -L. *Corrosion of Magnesium Alloys*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. ISBN 1845697081. Dostupné z: doi:10.1533/9780857091413

- [21] PREDKO, Pavel, Dragan RAJNOVIC, Maria Luisa GRILLI, Bogdan O. POSTOLNYI, Vjaceslavs ZEMCENKOV, Gints RIJKURIS, Eleonora POLE a Marks LISNANSKIS. *Promising methods for corrosion protection of magnesium alloys in the case of mg-al, mg-mn-ce and mg-zn-zr: A recent progress review*. Metals (Basel) [online]. Basel: MDPI, 2021, **11**(7), 1133 [cit. 2023-05-18]. ISSN 2075-4701. Dostupné z: doi:10.3390/met11071133
- [22] ABADY, Ghada M., Nadia H. HILAL, Mohmmmed EL-RABIEE a Waheed A. BADAWY. *Effect of Al content on the corrosion behavior of Mg–Al alloys in aqueous solutions of different pH*. Electrochimica acta [online]. OXFORD: Elsevier, 2010, **55**(22), 6651-6658 [cit. 2023-03-29]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2010.06.007
- [23] RAMAN, R.K. Singh. *The role of microstructure in localized corrosion of magnesium alloys*. Metallurgical and materials transactions. A, Physical metallurgy and materials science [online]. WARRENDALE: Minerals Metals Materials Soc, 2004, **35**(8), 2525-2531 [cit. 2023-04-10]. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-006-0233-5
- [24] MATHIEU, S, C RAPIN, J STEINMETZ a P STEINMETZ. *A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys*. Corrosion science [online]. OXFORD: Elsevier, 2003, **45**(12), 2741-2755 [cit. 2023-04-10]. ISSN 0010-938X. Dostupné z: doi:10.1016/S0010-938X(03)00109-4
- [25] SONG, Guang - Ling. *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys*. Metals and Surface Engineering. CAMBRIDGE: Woodhead Publishing, 2013, 3-37 [cit. 2023-05-19]. ISBN 9780857094377. Dostupné z: doi:10.1533/9780857098962.1.3
- [26] WONG, F. a R.G. BUCHHEIT. *Utilizing the structural memory effect of layered double hydroxides for sensing water uptake in organic coatings*. Progress in organic coatings [online]. LAUSANNE: Elsevier B.V, 2004, **51**(2), 91-102 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0300-9440. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2004.07.001
- [27] YAN, Luchun, Meng ZHOU, Xiaolu PANG a Kewei GAO. *One-Step in Situ Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Zn–Al Layered Double Hydroxide Film for Enhanced Corrosion Protection of Magnesium Alloys*. Langmuir [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2019, **35**(19), 6312-6320 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/acs.langmuir.9b00529
- [28] TAN, Jesslyn K.E., P. BALAN a N. BIRBILIS. *Advances in LDH coatings on Mg alloys for biomedical applications: A corrosion perspective*. Applied clay science [online]. Elsevier B.V, 2021, **202**, 105948 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0169-1317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2020.105948
- [29] GUO, Lian, Wei WU, Yongfeng ZHOU, Fen ZHANG, Rongchang ZENG a Jianmin ZENG. *Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review*. Journal of materials science & technology [online]. SHENYANG: Elsevier,

- 2018, **34**(9), 1455-1466 [cit. 2023-05-18]. ISSN 1005-0302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2018.03.003
- [30] LIU, Lei, Qiushi DENG, Paul WHITE, Shuai DONG, Ivan S. COLE, Jie DONG a Xiao-bo CHEN. *Hydrothermally prepared layered double hydroxide coatings for corrosion protection of Mg alloys – a critical review*. Corrosion Communications [online]. Elsevier B.V, 2022, **8**, 40-48 [cit. 2023-05-18]. ISSN 2667-2669. Dostupné z: doi:10.1016/j.corcom.2022.07.001
- [31] ZHANG, Fen, Zhen-guo LIU, Rong-chang ZENG, Shuo-qi LI, Hong-zhi CUI, Liang SONG a En-hou HAN. *Corrosion resistance of Mg–Al-LDH coating on magnesium alloy AZ31*. Surface & coatings technology [online]. LAUSANNE: Elsevier B.V, 2014, **258**, 1152-1158 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0257-8972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2014.07.017
- [32] WU, Liang, Fusheng PAN, Yuanhuan LIU, Gen ZHANG, Aitao TANG a Andrej ATRENS. *Influence of pH on the growth behaviour of Mg-Al LDH films*. Surface engineering [online]. ABINGDON: Taylor & Francis, 2018, **34**(9), 674-681 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0267-0844. Dostupné z: doi:10.1080/02670844.2017.1382062
- [33] ASL, Vahdat Zahedi, Mahmood KAZEMZAD, Jingmao ZHAO, Bahram RAMEZANZADEH a Muhammad Junaid ANJUM. *An eco-friendly Casingle bondCe and Casingle bondY based LDH coating on AZ31 Mg alloy: Surface modification and its corrosion studies in simulated body fluid (SBF)*. Surface & coatings technology [online]. Lausanne: Elsevier BV, 2022, **440**, 1 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0257-8972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2022.128458
- [34] WU, Yulong, Liang WU, Wenhui YAO, et al. *Improved corrosion resistance of AZ31 Mg alloy coated with MXenes/MgAl-LDHs composite layer modified with yttrium*. Electrochimica acta [online]. Oxford: Elsevier, 2021, **374**, 137913 [cit. 2023-05-20]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2021.137913
- [35] KARAVAI, O.V., A.C. BASTOS, M.L. ZHELUDKEVICH, M.G. TARYBA, S.V. LAMAKA a M.G.S. FERREIRA. *Localized electrochemical study of corrosion inhibition in microdefects on coated AZ31 magnesium alloy*. Electrochimica acta [online]. OXFORD: Elsevier, 2010, **55**(19), 5401-5406 [cit. 2023-05-18]. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2010.04.064
- [36] SHULHA, T.N., M. SERDECHNOVA, S.V. LAMAKA, D.C.F. WIELAND, K.N. LAPKO a M.L. ZHELUDKEVICH. *Chelating agent-assisted in situ LDH growth on the surface of magnesium alloy*. Scientific reports [online]. LONDON: Springer Nature, 2018, **8**(1), 16409-10 [cit. 2023-05-18]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-34751-7

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Al_yMn_y	Obecný vzorec intermetalické fáze v hořčíkové slitině AZ31
ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
ATR	Metoda zeslabeného celkového odrazu
AZ31	Hořčíková slitina s obsahem 3 % Al a 1 % Zn
AZ91	Hořčíková slitina s obsahem 9 % Al a 1 % Zn
E_{kor}	Korozní potenciál
FTIR	Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací
GDOES	Emisní spektrometrie s doutnavým výbojem
i_{kor}	Korozní proudová hustota
LDH	Vrstvený podvojný hydroxid
OCP	Potenciál elektrody bez přítomnosti polarizace z vnějšího zdroje
SCE	Standardní kalomelová elektroda
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
XRD	Rentgenová difrakce
α fáze	Substituční tuhý roztok Al v Mg
β fáze	Intermetalická fáze $Mg_{17}Al_{12}$