

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PASIVACE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN
PASSIVATION OF MAGNESIUM ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

DANA KREJČÍŘOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PASIVACE HOŘČÍKOVÝCH SLITIN

PASSIVATION OF MAGNESIUM ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

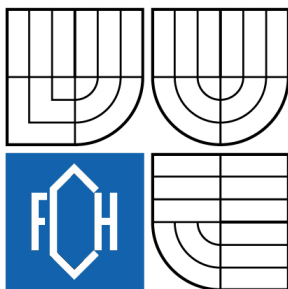
DANA KREJČÍŘOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. MARTIN ZMRZLÝ, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

FCH-DIP0197/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie materiálů

Student(ka)

Krejčířová Dana

Studijní program

Chemie a technologie materiálů (M2808)

Studijní obor

Chemie materiálů (2808T004)

Vedoucí diplomové práce

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce

Název diplomové práce:

Pasivace hořčíkových slitin

Zadání diplomové práce:

Přehled perspektivních konstrukčních slitin hořčíku o velmi nízké hustotě, přehled známých a používaných způsobů pasivací. Příprava povlaků na hořčíkových slitinách a optimalizace metod jejich analýzy

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Dana Krejčířová
student(ka)

Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce se zabývá technologií povrchových úprav hořčíkových slitin.

V teoretické části shrnuji základní poznatky z oboru koroze kovových materiálů, rozdělení koroze dle způsobu napadení, korozního prostředí aj. Následuje výčet způsobů korozní ochrany. V další kapitole je rozvinuta problematika povrchových úprav s důrazem na pasivaci konverzními povlaky a jejich analýzu. Následuje charakteristika hořčíku a jeho slitin jakožto perspektivních konstrukčních materiálů. Další kapitoly, které tvoří těžiště rešeršních výsledků, blíže specifikují problematiku slitin hořčíku s lithiem, možnosti jejich pasivace a ověřování korozní odolnosti.

V experimentální části je nejprve uveden výčet užitých zařízení, chemikálií a materiálů. Následuje charakterizace používaných slitin a popis vytvoření standartu korozní odolnosti v podobě chromátové pasivace na slitině AZ91. Dále je popsán výzkum přípravy analogické pasivace na slitině obsahující 12% lithia.

Následuje ověření použitelnosti korozní zkoušky navržené na základě rešeršních výsledků, a výsledky této zkoušky pro pasivované i neupravené vzorky a srovnávací materiál (feritickou ocel). Vyvrcholením práce je návrh, aplikace a korozní zkouška bezchromátové pasivace slitiny obsahující 12% lithia.

ABSTRACT

This thesis deals with the technology of surface modifications of magnesium alloys.

In an initial theoretical part I summarize basic knowledges from the field of the corrosion of metal materials, the division corrosion according to way of attack and corrosion environment, etc. Further, there is an enumeration of ways of the corrosion defence. The next chapter amplifies the dilemma of surface modifications with an emphasis on passivation by conversion coating and its analysis. Then there follows the characteristics of magnesium and its alloys being prospective constructional materials. Subsequent chapters constituting the focal point of background research results specify the dilemma of magnesium alloys with lithium, possibilities of its passivation and the verification of corrosion resistance.

The experimental part firstly lists the enumeration of the used devices, chemicals and materials. Then it proceeds to the characteristics of the used alloys and the description of conversion coating creation of the corrosion resistance standard being the chromate passivation on the alloy AZ91. Further, there is a description of a research on the analogical passivation on the alloy containing 12 percent of lithium.

Lastly, the thesis deals with the verification of the corrosion test usability based on the suggestion of the background research results; the test results for passivated as well as untreated samples and the reference material (steel). The climax of the thesis is the proposal, the application and the corrosion test with the chromate-free passivation of the alloy containing 12 percent of lithium.

KLÍČOVÁ SLOVA

Konverzní povlaky, hořčíkové slitiny, bezchromátová pasivace, korozní odolnost.

KEYWORDS

Conversion coating, magnesium alloys, chromate-free passivation, corrosion resistance.

KREJČÍŘOVÁ, D. *Pasivace hořčkových slitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 50 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat Ing. Martinu Zmrzlému za vedení a pomoc při tvorbě této diplomové práce.

Obsah

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	KOROZE.....	8
2.1.1	<i>Dělení koroze kovů</i>	8
2.1.1.1	Dělení koroze kovů z hlediska mechanismu	9
2.1.1.2	Dělení koroze kovů z hlediska vzhledu napadeného povrchu.....	12
2.1.1.3	Dělení koroze kovů podle druhu korozního prostředí	12
2.2	OCHRANA PROTI KOROZI	13
2.2.1	<i>Elektrochemické ochrany</i>	13
2.2.1.1	Anodická ochrana.....	13
2.2.1.2	Katodická ochrana	13
2.2.2	<i>Ochranné povlaky</i>	13
2.3	TECHNOLOGIE POVRCHOVÝCH ÚPRAV	14
2.4	KONVERZNÍ POVLAKY	14
2.4.1	<i>Chromátování</i>	15
2.4.2	<i>Černění</i>	15
2.4.3	<i>Eloxování</i>	15
2.4.4	<i>Silikátování</i>	15
2.5	CHROMÁTOVÁNÍ.....	15
2.5.1	<i>Mechanismus inhibice chromátovými konverzními povlaky</i>	17
2.5.2	<i>Analýza chromátových povlaků</i>	17
2.5.2.1	Infračervená spektrometrie (IR)	17
2.5.2.2	Scanovací elektronová mikroskopie (SEM).....	17
2.5.2.3	Energiově disperzní analýza prvků (EDS)	17
2.5.2.4	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS).....	18
2.5.2.5	Ultrafialová a viditelná spektrometrie (UV a VIS)	18
2.6	HOŘČÍK	18
2.7	SLITINY HOŘČÍKU	19
2.7.1	<i>Korozní vlastnosti hořčíkových slitin</i>	20
2.8	POVRCHOVÉ ÚPRAVY HOŘČÍKOVÝCH SLITIN.....	20
2.8.1	<i>Bezproudivé a galvanické nanášení</i>	20
2.8.2	<i>Konverzní povlaky</i>	20
2.8.2.1	Chromátové povlaky.....	20
2.8.2.2	Fosfátové povlaky.....	20
2.8.2.3	Ciničitanové povlaky	21
2.8.2.4	Ceričitanové povlaky	21
2.9	PASIVACE NA SLITINĚ MG-LI.....	22
2.10	ZKOUŠKY KOROZNÍ ODOLNOSTI KONVERZNÍCH POVLAKŮ	22
3	CÍLE PRÁCE	26

4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
4.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	27
4.2	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	27
4.3	POUŽITÉ ZAŘÍZENÍ	27
4.4	VÝSLEDKY A DISKUSE	28
4.4.1	<i>Struktura slitin AZ91 a AZ91-12%Li.....</i>	28
4.4.2	<i>Zjištění standardního roztoku pro přípravu konverzního chromátového povlaku na slitinách AZ91 a AZ91-12%Li.....</i>	29
4.4.2.1	Standard pro slitinu AZ91-12%Li	29
4.4.2.2	Standard pro slitinu AZ91	30
4.4.2.3	Pozorování standardního chromátového povlaku pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu	30
4.4.3	<i>Měření hmotnostních změn na slitině AZ91-12%Li zapříčiněných nanesením povlaku.....</i>	38
4.4.4	<i>Měření plošné hmotnosti použitých konverzních povlaků.....</i>	40
4.4.5	<i>Ověření korozního testu podle [51].....</i>	41
4.4.5.1	Korozní rychlost feritické oceli bez konverzního povlaku.....	41
4.4.5.2	Měření korozní rychlosti na slitině AZ91.....	42
4.4.5.3	Měření korozní rychlosti na slitině AZ91-12%Li	44
4.4.5.4	Měření korozní rychlosti na slitině AZ91-12%Li s fosfát-manganistanovým povlakem	45
5	ZÁVĚR	47
6	SEZNAM LITERATURY	48
7	SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	50

1 ÚVOD

Obor materiálového inženýrství hořčkových slitin prodělává v posledních desetiletích bouřlivý rozvoj. V tomto rozvoji se odráží rostoucí nároky na užité vlastnosti nových materiálů i požadavky environmentální kompatibility výrobních technologií i samotných výrobků.

Oblast hořčkových slitin je v tomto ohledu obzvláště perspektivní, neboť tyto materiály dosahují mechanických parametrů ocelí při méně než poloviční specifické hmotnosti. Uplatnění konstrukčních prvků těchto vlastností vede ke snižování hmotnosti dopravních prostředků při zachování předepsaných bezpečnostních parametrů. Je zřejmé, že potom dochází ke snížení spotřeby pohonných hmot a pozitivní efekt tak leží nejen v rovině ekonomické, ale i ekologické.

Environmentální aspekty mají v případě hořčkových slitin ještě jeden význam. Je všeobecně známo, že nejslabší stránkou těchto materiálů je jejich nízká korozní odolnost. V případě hořčkových slitin se po dlouhou dobu úspěšně využívalo pasivace chromátovými povlaky. Bohužel, tyto povlaky obsahují karcinogenní šestimocný chrom, a jejich užívání je tedy celosvětově omezováno. Legislativa Evropské Unie [1] zakazuje, s několika výjimkami, jejich užívání úplně.

Tato práce je věnována výzkumu možností povrchových úprav hořčkových slitin obsahujících lithium s ohledem na výše zmíněnou problematiku environmentálních dopadů v případě průmyslového použití.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Koroze

Koroze je definována jako znehodnocení materiálu způsobené chemickým nebo fyzikálně chemickým působením prostředí [2].

Korozi kovů rozumíme znehodnocení kovu vlivem vnějších podmínek vyvolané reakcí povrchu kovu a jeho okolím [3].

Z termodynamického hlediska jsou téměř všechny kovy nestabilní, což platí především o technických kovech, které v přírodě nenalzáme v ryzím stavu, ale ve formě stabilních sloučenin [4]. Koroze kovů se projevuje úbytkem materiálu a tvorbou korozního produktu a také změnou materiálu, která se může projevit korozním poškozením struktury [5]. Korozi kovů můžeme třídit podle řady hledisek, např. podle korozního systému (korodujícího materiálu a korozního prostředí), podle vzhledu, podle místa vzniku, podle fyzikálních podmínek vzniku, podle korozních produktů, podle hlavního poškozovacího děje, aj. [6]



Obrázek 1: Urychlení koroze železného šroubu v místě průchodu měděným pláštěm [7].

2.1.1 Dělení koroze kovů

Z hlediska mechanismu můžeme korozi kovů rozdělit na dva základní druhy – chemickou, tj. reakci kovu se vzdušným kyslíkem, vlhkostí a v ní rozpuštěnými oxidy uhlíku a síry; a elektrochemickou, tj. kdy na styku dvou různých kovů ve vlhkém prostředí vznikají lokální články. Elektrochemická koroze proces podstatně urychluje [3].

Z hlediska vzhledu napadeného povrchu můžeme korozi dělit na rovnoměrnou a nerovnoměrnou. Dále můžeme korozi rozdělit podle druhu korozního prostředí na atmosférickou korozi, korozi v kapalinách a půdní korozi.

2.1.1.1 Dělení koroze kovů z hlediska mechanismu

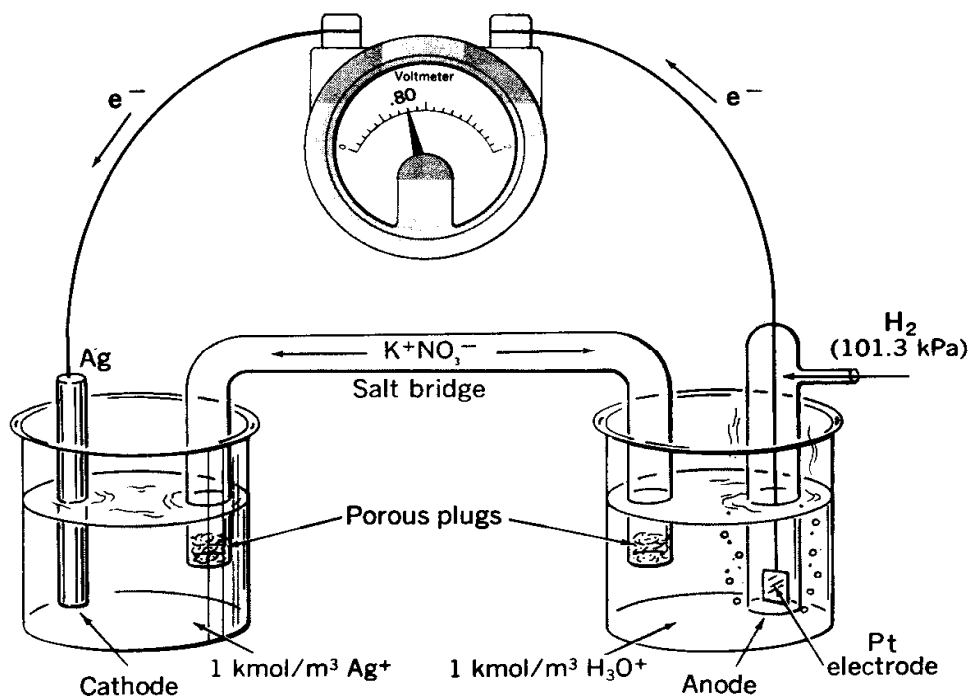
Chemická koroze

Je to znehodnocení vznikající vzájemným působením kovu a korozního prostředí. Nejčastěji jde o oxidaci kovu v prostředí přehřáté páry a při jeho ohřevu. Dochází pouze k chemickým reakcím mezi prostředím a kovem, probíhá v elektricky nevodivém prostředí.

Technicky významná chemická koroze je koroze kovů v plynech oxidační i redukční povahy za vyšších teplot. Účinek plynů, oxidační i redukční, závisí na chemických a termodynamických vlastnostech reagujících látek, na reakčních podmínkách a rovnovážné konstantě reakce [8].

Elektrochemická koroze

Elektrochemická koroze je velmi častým případem, lze ji popsat jako vzájemné porušování kovů s různým elektrickým potenciálem. Předpokladem pro průběh elektrochemické koroze je nutná přítomnost elektrolytu, tedy elektricky vodivých roztoků nebo tavenin. Na rozhraní dvou různých kovů vznikají galvanické články.



Obrázek 2 : Galvanický článek vznikající při elektrochemické korozi (Daniellův článek - Ag/H₂ standardní článek).

Působením makročlánků dochází k intenzifikaci koroze na povrchu kovu, který je v daných podmínkách anodický a naopak koroze kovu, který je katodický, je tímto spojením koroze omezoována. Činnost článku je vždy vyvolána heterogenitou složení. Urychlení koroze na kovové zařízení v důsledku činnosti článku je závislé na mnoha faktorech. Patří sem vedle rozdílu samovolných korozních potenciálů v daném prostředí a polarizovatelnosti spojovaných kovových povrchů, také vodivost elektrolytu, geometrické uspořádání a poměr ploch povrchů. Pro činnost článků je nezbytné elektrické spojení obou materiálů, přičemž

nejdůležitější bývá údaj o odporu elektrolytu, který je podstatně větší jak díky malé vodivosti korozního prostředí, tak díky geometrickému uspořádání. Např. články v atmosférických podmínkách mohou působit jen ve velmi tenké vrstvě elektrolytu, a proto je jejich dosah malý a silný účinek je lokalizovaný. Naopak v objemu vodivého elektrolytu dochází sice vlivem článku k intenzivnímu ovlivnění koroze anodického kovu, ale účinek není tak lokalizován na oblast přiléhající ke spoji [7].

Shodný potenciál dosáhnou kovy pouze v místě bezprostředního kontaktu, které je ve styku s korozním prostředím. Se vzdáleností od spoje se posun zmenšuje, až od určité vzdálenosti je ovlivnění spojením zanedbatelné. Míra ovlivnění koroze článkem je ve vodivých prostředích výrazně závislá také na poměru ploch anodického a katodického kovu. Při spojení malé anody a velké katody je zesílení koroze maximální. Pokud je naopak anodický povrch velký, oproti katodickému, pak urychlení koroze se projeví jen málo. Pravidlo ochrany před vlivem makročlánků, nespojovat malou anodu a velkou katodu, vede i ke zdánlivě nelogickému postupu ochrany nátěry, které je nejlépe nanést na katodický povrch, který nekoroduje přednostně. Každý nátěr má vždy vadu a v tomto místě je s korozním prostředím v kontaktu podkladní kov. V případě, že by to byl kov anodický, pak vzniká spojení malá anoda - velká katoda a koroze je pak v místě poruchy nátěru značně urychlena. V případě nátěru na katodický kov je činnost článku prakticky zcela eliminována, malý povrch katody (místa nezakrytá nátěrem) nemůže ovlivnit korozi velkého anodického povrchu [7].

Článek může mít záporný vliv i na katodu. Ta se může zaktivovat, případně může dojít ke ztrátě mechanických vlastností, když se začne na katodickém materiálu, citlivém na vodíkovou křehkost, vylučovat vodík (např. u titanu) [7].

Ochrana před účinky makročlánků spočívá především ve výběru vhodné kombinace materiálů. Spojovat lze materiály s velmi blízkými korozními potenciály, nebo materiály, které spojením nezmění korozní potenciál mimo pasivní oblast. Korozní důsledky makročlánků lze omezit také vhodnou volbou inhibitorů, obecně snížením korozní agresivity. V některých případech lze eliminovat činnost článků elektrickým odizolováním. To je ale často dlouhodobě nespolehlivé a navíc nereálné u konstrukcí, které musí být z bezpečnostních důvodů uzeměny. Činnosti článků lze předejít i elektrochemickou ochranou na potenciály, kdy oba spojené materiály mají přijatelnou korozní rychlost. Patří sem i odstranění článku dvou materiálů instalací třetího s nejzápornějším korozním potenciálem, v podstatě obětovaná, snadno vyměnitelná anoda [7].



Obrázek 3: Galvanický článek měď - železo. Vliv poměru ploch (nahore malá katoda - velká anoda, dole velká katoda - malá anoda) [7].

Eliminovat urychlující účinek článku dvou kovů v atmosférických podmínkách, lze pouze zvětšením nejbližší vzdálenosti povrchů, které jsou v kontaktu, tedy např. pomocí izolační pásky s přesahem. Činnost článků se dá využít i k protikorozní ochraně, jako je tomu u kovových zinkových povlaků, u hořčíkových, zinkových nebo hliníkových obětovaných anod v elektrochemické ochraně, případně při vyvolání pasivity spojením pasivovatelného kovu s kovem, jehož samovolný, korozní nebo oxidačně-redukční potenciál je v oblasti pasivity anodického kovu [7].

Tabulka 1: Vliv spojení kovových materiálů na korozi v atmosférických podmínkách (svise je kov spojením ovlivňovaný, vodorovně ovlivňující) [7].

Zelená – korozní ovlivnění je zanedbatelné (kombinace kovů nemá vliv)

Žlutá – koroze ve spojení mírně zvýšena (kombinace dvou kovů je přijatelná)

Červená – korozní ovlivnění je velké (kombinace kovů se nedoporučuje)

	<i>uhlíková ocel, litina</i>	<i>korozivzdorné oceli</i>	<i>měď a slitiny</i>	<i>hliník a slitiny</i>	<i>zinek</i>	<i>olovo, cín, pájky</i>	<i>zlato</i>
<i>uhlíková ocel, litina</i>	Zelená	Žlutá	Červená	Červená	Zelená	Žlutá	Žlutá
<i>korozivzdorné oceli</i>	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
<i>měď a slitiny</i>	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Žlutá
<i>hliník a slitiny</i>	Žlutá	Žlutá	Červená	Zelená	Zelená	Zelená	Červená
<i>zinek</i>	Červená	Červená	Červená	Červená	Zelená	Zelená	Červená
<i>olovo, cín, pájky</i>	Zelená	Žlutá	Žlutá	Zelená	Zelená	Zelená	Žlutá
<i>zlato</i>	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená

2.1.1.2 *Dělení koroze kovů z hlediska vzhladu napadeného povrchu*

Rovnoměrná koroze

Rozšířená forma koroze, projevující se ztrátou hmotnosti korodujícího kovu. Z hlediska spolehlivosti jde o nejpříznivější typ koroze, umožňující relativně snadno stanovit rychlost úbytku materiálu. Principem tohoto typu koroze je, že na povrchu kovu se utvoří velký počet aktivních míst, což je závislé na vzájemné reaktivitě obou složek systému, tedy kovu a prostředí, a díky tomu je povrch kovu napadán rovnoměrně [9].

Nerovnoměrná koroze

K tomuto typu koroze dochází při nižší reaktivitě složek korozního systému. Počet aktivních míst na povrchu je tedy málo. Rozdílné vlastnosti kovu, složení prostředí, složení korozních zplodin, různá rychlost transportu složek prostředí i zplodin v různých částech povrchu vyvolává nerovnoměrné napadení. Hloubka průniku je v tomto případě v některých místech podstatně větší než v jiných. Příčinou nerovnoměrné koroze jsou většinou koncentrační články, styk korozně odlišných kovů apod. [9].

2.1.1.3 *Dělení koroze kovů podle druhu korozního prostředí*

Atmosférická koroze

Tento typ koroze je nejrozšířenější, protože většina výrobků z kovů plní svou funkci v atmosféře. První z vlivů, které spolupůsobí na atmosférické korozi, jsou klimatické podmínky dané vlhkostí a teplotou vzduchu a jeho znečištěním. Tím je dán i elektrochemický charakter této koroze. Korozní děj probíhá pod velmi tenkou vrstvou vody, nasycené rozpustnými složkami z atmosféry, hlavně oxidem siřičitým, oxidem uhelnatým, amoniakem, chlorovodíkem a aerosoly. Tento vodní film o tloušťce 50 až 150 mikrometrů vzniká kondenzací vodních par, obsažených ve vzduchu, jeho vznik je tedy podmíněn relativní vlhkostí vzduchu. Norma rozděluje atmosféry podle korozní agresivity do pěti stupňů (C1 až C5) od velmi nízké po velmi vysokou.

Koroze v kapalinách

Největší význam má koroze ve vodách. Do styku s vodou přicházejí vodní stroje, stroje a zařízení na výrobu páry, chladicí systémy motorů, kompresorů a jiných strojů. Rozvodná potrubí a armatury pitných a průmyslových vod aj. Agresivita vod z hlediska koroze je kromě tvrdosti závislá na hodnotě pH, na množství plynů rozpuštěných ve vodě, hlavně kyslíku, na teplotě a proudění vody. Kyslík se v průběhu elektrochemické koroze uplatňuje jako depolarizátor. Vody pro průmyslové účely se změkčují, chemicky upravují a odplyňují.

Půdní koroze

Ve své podstatě je to koroze ve vodách různého složení. Půda se skládá z plynné, kapalné a tuhé fáze. Vlastním korozním prostředím je kapalná fáze půdy, která jí dává elektrickou vodivost. Z plynné fáze se uplatňuje opět kyslík jako depolarizátor.

2.2 Ochrana proti korozi

Metody na ochranu proti korozi můžeme rozdělit podle technického hlediska na několik druhů: volba materiálu a ovlivnění jeho odolnosti úpravou složení, úprava korozního prostředí, úpravy konstrukce a výrobní technologie, elektrochemické ochrany, ochranné povlaky

V praxi se často používají kombinace více metod protikorozi ochrany [10].

2.2.1 Elektrochemické ochrany

Principem elektrochemické ochrany je záměrná změna potenciálu kovu vůči danému elektrolytu. Touto změnou ovlivňujeme velikost proudu na rozhraní kovu s elektrolytem. Elektrochemická ochranu můžeme rozdělit na anodickou a katodickou [5].

2.2.1.1 Anodická ochrana

Tento typ elektrochemické ochrany můžeme použít u kovů, které jsou schopny přecházet za vhodných podmínek do potenciálové oblasti, ve které je příslušný kov korozně odolnější. Na povrchu kovu se vytvoří pasivační oxidová vrstva, která je elektrochemicky ušlechtilější. Této ochrany dosahujeme stejnosměrným elektrickým proudem, kdy kov je zapojen jako anoda na kladný pól zdroje. Anodická ochrana se osvědčuje hlavně v kyselém a alkalickém prostředí. Výhodou této ochrany je velká setrvačnost i po vypnutí proudu, kde tedy máme možnost provést přerušovanou protikorozi ochranu [5].

2.2.1.2 Katodická ochrana

Principem tohoto typu ochrany je, že v korozním článku anoda chrání katodu. Můžeme použít vnější zdroj stejnosměrného napětí na vytvoření katodické ochrany nebo vytvořit umělý korozní makročlánek a to spojením chráněného kovu s jiným kovem, méně ušlechtilým. Katodickou ochranu používáme nejčastěji k ochraně kabelů, potrubí a dalších předmětů zabudovaných v půdě, dále k ochraně lodních trupů aj. [5]. Tento typ ochrany se osvědčil především v neutrálním a alkalickém prostředí. Narozdíl od anodické ochrany musíme v tomto případě udržovat stálý proud [11].

2.2.2 Ochranné povlaky

Ochranný povlak musí mít dostatečnou korozní odolnost a tloušťku, aby zaručoval požadovanou životnost zařízení. Povlaky mohou být kovové, anorganické nekovové, organické a nanášeny jsou řadou různých technologií. Povlaky zvyšují korozní odolnost tím, že mohou měnit chemické či elektrochemické vlastnosti kovu, nebo zamezují přístupu korozního prostředí k povrchu kovu a tím ho chránit bariérově [5].

Účinek organických povlaků spočívá ve vytvoření bariéry na povrchu kovu. Stejně tak můžeme použít organické povlaky z nátěrových hmot, jejichž základní složkou jsou filmotvorné látky, které po zaschnutí vytvářejí na povrchu souvislou pružnou vrstvu. Pokud do nátěrové hmoty přidáme pigment, získáme nátěrovou barvu. Pigmenty jsou nejčastěji oxidy kovů nebo soli a rozdělujeme je podle jejich funkce protikorozi ochrany na inhibiční pigmenty (sulfan, zinková žluť, zinkový prach aj.), neutrální pigmenty (chroman olovnatý, titanová běloba, oxid železitý aj.) a stimulující pigmenty (grafit, saze, některé oxidy železa aj.) [5].

Kovové povlaky dělíme podle funkce v elektricky vodivém prostředí na katodické a anodické vzhledem k základnímu kovu v daném prostředí. Katodické povlaky jsou

z ušlechtlejšího kovu, fungují jako katoda. Nevýhodou je, že při jejich narušení ovšem začne probíhat intenzivní koroze anody, tedy základního kovu. Na rozdíl od toho, anodické kovové povlaky slouží jako anoda, která produkuje korozní zplodiny, které odolávají korozi za daných podmínek [5].

Můžeme také použít povlaky pro dočasnou ochranu materiálu proti atmosférické korozi např. po dobu skladování či přepravy. Pro tento druh ochrany používáme konzervační prostředky (vosky, vazelíny, emulze aj.) jejichž ochranný účinek je založen na principu bariéry, tedy dokonalá izolace od vnějšího prostředí.

Na stejném principu izolace fungují také nekovové anorganické povlaky, kam patří konverzní povlaky (viz.kapitola 2.4), keramické smaltování, vysokotavitelné keramické povlaky, anorganické nátěry, vyzdívký a obklady [5].

2.3 Technologie povrchových úprav

Základní zásadou pro vytvoření dokonalé povrchové protikorozní ochrany je jeho čistota, povrch tedy zbavujeme všech nečistot. Zabezpečíme tím co nejlepší přilnavost povrchu a vytvoříme podmínky pro vyšší korozní odolnost. Tento druh úprav se všeobecně nazývá předúpravy, které můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin, a to mechanické úpravy povrchu a metody ostatní, jako jsou chemické, elektrochemické, tepelné úpravy aj. [5].

Mezi mechanické metody pro úpravu povrchu patří především broušení, leštění, kartáčování, omílání, otryskávání, oklepávání, opalování plamenem a čištění kapalinou o vysokém tlaku. Účelem mechanických metod úprav není jen důkladné očištění povrchu, ale i zlepšení mechanických vlastností povrchu a jeho vzhledu. Při mechanických úpravách může také docházet ke strukturním změnám povrchových vrstev [5].

Chemické a elektrochemické úpravy mají význam především v odstraňování nečistot z povrchu materiálu. Dochází zde k chemickým a chemicko-fyzikálním interakcím mezi chemickým činidlem a znečištěným povrchem. Patří sem odmašťování, kdy odstraňujeme látky např. tukového charakteru, prach či kovové třísky, a moření, kde rozpouštíme korozní zplodiny na povrchu kovu pomocí mořidel. Mořidla jsou roztoky, které reagují se zplodinami na povrchu kovu a zároveň příliš nenapadají kov [5].

2.4 Konverzní povlaky

Konverzní povlaky vznikají přeměnou povrchu kovu na sloučeninu, kterou obvykle tvoří oxid, fosforečnan, chroman, případně kombinace nebo komplexy těchto látek a sloučenin kovu se složkami roztoku použitého ke konverzi. Jejich vytváření se provádí chemickými nebo elektrochemickými postupy. Tyto povlaky vznikají směrem od povrchu do materiálu. Konverzní povlaky zvyšují korozní odolnost kovu, zlepšují vzhled, zajišťují přilnavost nátěrových systémů nebo povlaků práškových plastů, usnadňují hluboké tváření tažením, protlačováním a lisováním, usnadňují záběh povrchu pohyblivých strojních součástí namáhaných třením, používají se při vytváření platinových povrchů a vytváření izolačních vrstev [8].

2.4.1 Chromátování

Při tomto procesu se na povrchu kovu vytváří anorganická amorfni vrstva působením speciálně formulovaných prostředků s obsahem sloučenin chromu. Chromátování je oxidačně-redukční proces elektrochemické úpravy neželezných kovů. Nejčastější vytváření chromanových konverzních povlaků je chemickou reakcí Cr (IV) s kovovým povrchem v přítomnosti jiných složek, tzv. aktivátorů, v kyselé chromátovací lázni. Šestimocný chrom se při této reakci částečně redukuje na trojmocný, což způsobuje vzrůst pH. Vytvořený povlak je složen ze směsi bazických sloučenin chromu a základního kovu [5].

Konverzní povlaky šestimocného i trojmocného chromu jsou porézní, přirozené adsorbují a jejich tloušťka je omezená [12].

2.4.2 Černění

Provádí se v alkalických lázních, na povrchu kovu se tak vytvoří tenký povlak oxidů a hydroxidů železa [5].

2.4.3 Eloxování

Protikorozi ochranu tvoří uměle vytvořený oxid hlinitý ve vodném roztoku kyseliny sírové, chromové, šťavelové aj. Probíhá zde elektrochemická oxidace hliníku a jeho slitin [5].

2.4.4 Silikátování

Silikátové povlaky se používají při povrchové úpravě zinkových nebo hliníkových podkladů. Tvorba povlaku je podmíněna reaktivitou těchto kovů a schopností vytvářet hydroxidové a oxidové sloučeniny v oblasti vysokých hodnot pH [8].

2.5 Chromátování



Obrázek 4: Galvanicky zinkované konstrukční díly s chromátovou pasivací.

Chromátování je jeden z nejefektivnějších způsobů protikorozní ochrany pro široké spektrum technicky významných kovů a slitin, především pro hliníkové slitiny a pozinkované oceli v atmosférických podmínkách. Využívá se k tomuto procesu sloučenin šestimocného chromu. Ochranný protikorozní systém můžeme doplnit o tzv. bariérovou ochranu, kterou provádíme pomocí nanášení organických povlaků. Takový systém označujeme jako TRI-COAT a chromátováním tedy nejen zvyšujeme korozní odolnost ale i adhezi mezi kovem a možnou následně nanášenou vrstvou organického povlaku. Organické povlaky nejsou dokonale nerozpustné pro vodu a kyslík, což jsou hlavní složky nutné pro průběh koroze na povrchu kovu, proto tedy je nezbytná přítomnost inhibitorů v nátěrovém systému. Nežádoucí vliv na korozní ochranu mají agresivní ionty, jejichž přístupu nátěrové hmoty zabraňují, často však jsou tyto ionty přítomny na povrchu kovu již při aplikaci nátěru. Musíme také počítat s přítomností lokálních poruch na povrchu kovu (defekty, póry), což je další z nežádoucích vlivů [8,13].

Obvyklé metody pro vytváření chromátových konverzních povlaků jsou ponor, stříkání, naválcování a rozetření. Při metodě ponorem používáme chromátovací lázeň, což je kyselý roztok, který obsahuje soli šestimocného chromu s dalšími solemi, které mohou ovlivňovat vzhled a tvrdost povlaku. Typ konverzního povlaku závisí také na hodnotě pH roztoku, na teplotě a době expozice [14]. Chromátové povlaky můžeme dělit podle barvy na modré, žluté, olivové a černé, kdy maximální protikorozní ochranu má chromát olivový. Podle barvy chromátu můžeme přibližně stanovit tloušťku vrstvy. Další vlastností chromátové vrstvy je její vodivost a používá se proto pro elektrotechnické účely [5].

Tabulka 2: Typy chromátových povlaků na hliníku a slitinách hliníku [12].

Označení typu	Vzhled	Plošná hmotnost [g · m ⁻²]	Ochrana proti korozi	Jiné vlastnosti
A	bezbarvý	0,5 až 0,2	malá	dekorativní, nízký izolační odpor
C1	žlutý (světlý až duhový)	0,4 až 1,0	střední	podklad pod nátěry nebo ke spojení pryže s podkladovým kovem
C2	žlutý až hnědý	1,0 až 3,0	vysoká	obvykle konečná povrchová úprava
E1	světle zelený ^{*)}	0,4 až 1,2	střední	podklad pod nátěry nebo ke spojení pryže s podkladovým kovem
E2	zelený ^{*)}	2,0 až 5,0	střední	obvykle konečná povrchová úprava

<sup>*) chromátofosfátové konverzní povlaky,
^{+) i ve verzi ČSN, BS, DIN, NF.}</sup>

Úprava podkladového kovu před chromátováním

Aby se zamezilo praskání povlaku v důsledku jeho dehydratace, provádí se tepelné zpracování výrobku za účelem snížení vodíkové křehkosti a to před nanesením chromátového povlaku. Před chromátováním je také potřeba z povrchu odstranit všechny okuje, korozní produkty, maziva, oleje, otisky prstů a cizí částice. Při použití chemických roztoků pro odstranění oxidů jsou nezbytné důkladné oplachy [12].

2.5.1 Mechanismus inhibice chromátovými konverzními povlaky

Chromátové konverzní povlaky nejen obsahují, ale i uvolňují šestimocný chrom, který opravuje defekty a poškození konverzních povlaků. Uvolňování šestimocného chromu z konverzních i organických povlaků je v posledních letech studována v souvislosti s hledáním alternativních systémů. Je důležité si uvědomit, že elektrické vlastnosti chromu poskytují velmi rozdílné chování pro oxo- a hydroxo- sloučeniny. Tetraedrické šestimocné oxoanion sloučeniny chromu se rozpouští jako stabilní komplexy ve vodě, snadno se transportují a adsorbují na povrchu. Oktaedrické trojmocné sloučeniny chromu utváří velmi stabilní, kineticky inertní, těžce rozpustné oxidy. Ionty šestimocného chromu jsou v matici vázány vratně a za laboratorní teploty nedochází k jejich redukci. Výsledným efektem je optimální hospodaření s ionty šestimocného chromu obsaženými v konverzním povlaku, kdy je jejich koncentrace v roztoku v kontaktu s konverzním povlakem řízena poměrem plochy povlaku k objemu roztoku a ne rozpustností. Významnou vlastností konverzních povlaků s obsahem šestimocného chromu je schopnost omezovat korozní napadení v místě poruch povlaku, tzv. self-healing ability [15-19], kdy se šestimocný chrom nejprve uvolní z povlaku do roztoku, poté je šestimocný chrom transportován k povrchu kovu, kde se adsorbuje přímo na povrch a tvoří ochrannou vrstvu spojenou s částečnou nebo kompletní redukcí na trojmocný chrom [20].

2.5.2 Analýza chromátových povlaků

Analytické metody použitelné pro vyhodnocení složení chromátových konverzních povlaků.

2.5.2.1 *Infračervená spektrometrie (IR)*

Principem je absorpce infračerveného záření molekulami látek. Infračervené záření má větší délku a nižší energii než záření ultrafialové a viditelné. Záření pokrývá část elektromagnetického spektra v intervalu mezi 0,78 a 1000 μm . V infračerveném spektru se běžně místo vlnové délky používá vlnočet. Nejdůležitější oblast pro infračervenou spektrometrii je 4000 – 670 cm^{-1} . Infračervené záření způsobuje změny vibračních a rotačních stavů molekul. Absorpční spektra jsou tedy spektra vibračně-rotační [21].

2.5.2.2 *Scanovací elektronová mikroskopie (SEM)*

Metodou lze detekovat pružně odražené primární elektrony, sekundární elektrony vyražené z atomů primárním svazkem a charakteristické rentgenovo záření vzniklé v důsledku uvolnění sekundárních elektronů. Rozlišovací schopnost rastrovacích elektronových mikroskopů je asi 2 nm. Zvětšení je 10 000 – 20 000krát s vysokou hloubkou ostrosti [4].

2.5.2.3 *Energiově disperzní analýza prvků (EDS)*

Energiově disperzní systém analyzuje rentgenovo spektrum na základě energie jednotlivých čar. Po uvolnění sekundárního elektronu z vnitřní slupky atomu dopadne na jeho místo elektron ze slupky vyšší, přičemž vyzáří kvantum energie o vlnové délce spadající do oblasti rentgenového záření. Tyto přechody, označované podle uvolněné slupky (K, L, M) a vyšší slupky (α , β , γ), ze které dopadá další elektron, jsou pro každý prvek charakteristické. Změřením spektra rentgenového záření vzorku, na který dopadají elektrony, je možno identifikovat jeho chemické složení. Po úpravě a porovnání intenzit čar lze složení vyjádřit i kvantitativně [4].

2.5.2.4 *Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)*

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je v současnosti jednou z nejrozšířenějších metod studia povrchu látek a velmi tenkých vrstev. Mezi její přednosti patří schopnost získat informace nejen o tom, z jakých prvků je povrch složen, ale i o vazbách atomů ke svému okolí [22].

Podstatou fotoelektronové spektroskopie je měření rozdělení kinetické energie fotoelektronů. Ze zdroje emitované rentgenové záření dopadá na vzorek. V XPS se standardně používá zdroj vybavený dvěma různými anodami – hořčikovou a hliníkovou, jimž přísluší charakteristické rentgenové čáry Mg K_{α} a Al K_{α} . Fotony tohoto záření pronikají do hloubky několika mikrometrů pod povrch vzorku a v celé povrchové oblasti vzorku mohou být absorbovány atomy, které se zde nacházejí. Energie absorbovaného fotonu je předána vnitřnímu elektronu, který je následně z atomu emitován s kinetickou energií, která je rovna rozdílu energie fotonu a vazebné energie elektronu v atomu. Fotoelektrony „vznikající“ v povrchových oblastech (několik nm) mohou vzorek opustit a být detekovány [22].

2.5.2.5 *Ultrafialová a viditelná spektrometrie (UV a VIS)*

Podstatou ultrafialové a viditelné spektrometrie je absorpce ultrafialového a viditelného záření (200 až 800nm) zředěnými roztoky molekul. Absorbovaná kvanta energie vyvolávají přechody valenčních elektronů, které jsou součástí molekulových orbitalů. Proto molekulová absorpční spektra v ultrafialové a viditelné oblasti jsou svou podstatou elektronová spektra. Absorpční přechod je charakterizován hodnotou vlnové délky pro maximum pásu λ_{\max} a intenzitou pásu. Tato intenzita se nejjednodušeji vyjadřuje hodnotou molárního absorpčního koeficientu ε_{\max} [21].

2.6 Hořčík

Hořčík je šestým nejrozšířenějším prvkem a tvoří 2% hmoty zemské kůry. Hořčík patří mezi alkalické kovy, je velmi reaktivní, proto se vyskytuje pouze ve sloučeninách. Pro výrobu kovového hořčíku má význam zejména magnezit $MgCO_3$, dolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ a karnalit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Významným zdrojem hořčíku je mořská voda, která obsahuje 0,13%Mg, tj. 1,1 kg hořčíku na $1m^3$ vody [23].

Tabulka 3: Fyzikální vlastnosti čistého hořčíku [23].

atomová hmotnost	24,31
hustota (při 20 °C)	1740 kg/m ³
teplota tavení	650°C
teplota varu	1107°C
skupenské teplo tavení	372 KJ/kg
měrná tepelná kapacita (při 20 °C)	1,03 KJ/kg.K
tepelná vodivost (při 20 °C)	155 W/m.K
lineární tepelná roztažnost (20 - 100 °C)	26.10 ⁻⁶ 1/K
součinitel stahování při tuhnutí	4,20%
modul pružnosti	45 GPa

Hořčík se ze svých surovin vyrábí převážně elektrolyticky nebo tepelnou redukcí. Vztaženo na jednotky hmotnosti je výroba hořčíku energeticky velmi náročná a pohybuje se v rozmezí 40 – 80 MJ/kg. S ohledem na objem (a mechanické vlastnosti se vždy stahují na rozměry průřezů) je však energetická spotřeba dokonce nižší než u jiných běžných kovů [23].

Hořčík krystalizuje v těsné hexagonální soustavě, proto jej není za normální teploty možno tvářet. Při mechanickém zatížení se deformuje dvojčatěním. Čistý hořčík a konvenčně lité slitiny hořčíku mají sklon ke vzniku křehkých interkrystalických lomů v rovinách dvojčatění nebo v bazálních rovinách {0001}. Při teplotách nad 225°C. Vznikají nové bazální roviny {1011} a hořčík se stává dobře tvárným materiálem [23].

2.7 Slitiny hořčíku

Čistý hořčík není konstrukčně využíván, binární systémy hořčíku jsou však velmi dobře prozkoumány. Slitiny hořčíku jsou v současné době materiálovou skupinou s nejrychlejším nárůstem objemu výroby. Důvodem je především nízká hustota, je konstrukčním kovem s nejnižší hustotou, pouze 2/3 hustoty hliníku, dále výborné fyzikální a mechanické vlastnosti, dobré slévárenské vlastnosti, velmi dobrá obrobiteľnosť a dobrá možnosť recyklácie. K negativním vlastnostem (kromě špatné tváriteľnosti za studena) patří zvláště špatná odolnosť proti korozi a poněkud větší tepelná roztažnosť, než mají slitiny hliníku [23].

Využití hořčíkových slitin zaznamenalo během posledních dvaceti let značný rozvoj. Výroba samotného hořčíku je poměrně technologicky náročná, dnes již dobře technologicky zvládnutá [24], problematické je ale odlévání slitin, zejména díky vysoké afinitě hořčíku ke kyslíku. Obecně se při odlévání používá ochranných atmosfér, nejčastěji s obsahem SF₆, který je velmi těžkým plynem a dobře se udržuje nad hladinou taveniny. Většina slitin je určena k odlévání.

Předepsané vlastnosti hořčíkových slitin pro běžné i tlakové odlévání jsou specifikovány v normách ASTM [25-27].

Slitina AZ91

Nejběžněji používanou slitinou je zřejmě slitina označovaná jako AZ91 (symbol dle ASTM [28] vyjadřuje hořčíkovou slitinu s 9%Al, 1%Zn). Má vysokou pevnost, avšak tažnost a rázová houževnatost je pouze střední, relativně k ostatním hořčíkovým slitinám. Mechanické vlastnosti jsou závislé na teplotě, nad teplotou 120°C se rychle zhoršují. Na výsledném chování hořčíkových slitin se nejvíce projevuje přítomnost intermetalických fází. Jejich vlastnosti závisí nejen na složení slitiny, ale i na způsobu precipitace na hranicích zrn. V případě slitiny AZ91 je klíčovou intermetalickou fází Al₁₂Mg₁₇, která se projevuje jako kontinuální síť, diskontinuální ostrůvky, případně i masivní zrna [29].

Slitiny Mg-Li

Jde o nejllehčí známé slitiny, lze u nich dosahovat hustot 1330-1350 kg/m³. Z binárního fázového diagramu jsou zřejmé široké oblasti existence tuhých roztoků [30], jejichž mechanické vlastnosti jsou velmi atraktivní.

Nevýhodami slitin s lithiem je jejich vysoká cena, technologická náročnosť výroby a veľmi nízka korozní odolnosť. Navíc zde selhávají pasivační postupy, které se využívají u ostatních hořčíkových slitin [31]. Což je patrně způsobeno značnou rozpustností lithných solí,

nerozpustné jsou jen křemičitany a manganičitan lithný. Tyto nevýhody prozatím vylučují použití slitin hořčíku s lithiem do oblasti kosmického výzkumu [32].

2.7.1 Korozní vlastnosti hořčíkových slitin

Hořčík má značně negativní standardní elektronový potenciál (-1,55 V), je tedy vysoce reaktivní. Při jeho korozi v elektrolytech tedy převládá vodíková depolarizace. Stálost vrstvy korozních produktu je tedy rozhodující pro jeho použitelnost [33].

Hořčík je relativně stálý v alkalických prostředích, v kyselých aktivně koroduje. Ve vodách dochází ke korozi, zejména je-li produkt odplavován pohybem média. U roztoků solí záleží na rozpustnosti produktu. V atmosférických podmínkách dochází ke vzniku uhličitanu, který má ochranné účinky. Při průmyslovém znečištění atmosféry vznikají sírany a siřičitany, v přímořských oblastech (při zimní údržbě vozovek) vznikají chloridy a oxichloridy. Tyto produkty znečištěné atmosféry jsou rozpustné a nemají ochranné účinky. U hořčíku je velmi dobře znám jev korozního praskání. Hranice zrn jsou elektrochemicky ušlechtilější než objem zrn a tak praskání hořčíku probíhá obvykle transkrystalicky [33].

U dvoufázových slitin dochází k rozdílům v napadení jednotlivých fází. Z hlediska vzniku makročlánků je patrně nejnebezpečnější styk s nechráněnou uhlíkovou i korozivzdornou ocelí, zatímco eloxované hliníkové slitiny jsou ve spojení se slitinou AZ91 poměrně kompatibilní [34].

2.8 Povrchové úpravy hořčíkových slitin

2.8.1 Bezproudové a galvanické nanášení

Běžně se používá přímé niklování nebo předzinkování, kdy povlaky jsou tvořené pouze zinkem (bez niklování) s bezchromátovou pasivací [35].

Pro alternativní povlaky můžeme použít cín, hliníkování v bezvodém prostředí, stříbro, mangan, kobalt aj. [36].

2.8.2 Konverzní povlaky

Obvykle jednoduché povlaky lišící se korozní odolností, přilnavostí, kompatibilitou s nátěry, environmentálními aspekty aj. Nemůžeme zanedbat i tepelnou stabilitu, kdy může dojít k dehydrataci a jiným rozkladným procesům.

2.8.2.1 Chromátové povlaky

Používá se šestimocný chrom, což je prokázaný karcinogen a na základě směrnic EU není možné postup nadále průmyslově využívat. Pro slitiny hořčíku a lithia byl vyvinut proces s dobrými výsledky [37], avšak vzhledem k výše uvedeným skutečnostem zde není využití do budoucna.

2.8.2.2 Fosfátové povlaky

Fosfát-manganistanový proces

Vlastnosti povlaku jsou srovnatelné s chromátováním, avšak provoz je čistší z ekologického hlediska. Výsledky jsou publikovány cca od roku 2000 [38], kdy byly vyvinuty lázně obsahující manganistan draselný a fosforečnan sodný, vytvářející

stejnoseměrné, homogenní a nepráškové povlaky. Nejdůležitějšími faktory procesu jsou pH a obsah fosforečnanu v lázni. Pozorovaná korozní odolnost slitiny AZ91 je pak srovnatelná s aplikací chromátových povlaků. Byla rovněž zkoušena přilnavost a adhezivita nátěrů [39] při procesu E-coating. Zjištěné výsledky byly pozitivní.

Hypermangan je zdrojem manganu, který působí jako akcelerátor procesu, aniž by se vylučoval kovový mangan. Získané povlaky byly tvořeny dobře vyvinutými krystaly fosforečnanů. Bylo zjištěno [40], že pro vyloučení stejnosměrného povlaku je třeba provést předúpravu kyselinou fosforečnou. Při alkalickém čištění totiž docházelo k nerovnoměrné desoxidaci povrchu. Odvozeným procesem může být proces, kdy na povrch kovu působí manganistan draselný a kyselina fluorovodíková nebo dusičná [41]. V prvním případě (kyselina fosforečná) byl vytvořen velmi tenký amorfni povlak obsahující fluorid hořečnatý, hydroxidy a oxidy manganu. Ve druhém případě byl povlak tlustší a byl zde pozorován krystalický oxid manganičitý. Odolnost tohoto povlaku byla stejná jako v případě chromátových povlaků.

Fosforečnano- zinečnaté povlaky

Povlaky fosforečnanu zinečnatého (hopeitu) jsou vylučovány z roztoků obsahujících ionty zinečnaté, manganaté, fosforečnanové a kyselinu fluorovodíkovou [42,43]. Nukleace krystalů hopeitu byla pozorována na mikrokatodických bodech. Přídavek aminu má do lázně má inhibiční vliv proti naleptání podkladu, což zvyšuje korozní odolnost [44].

2.8.2.3 Ciničitanové povlaky

Při procesu tvoření těchto povlaků vznikají 2-5 μm velké krystaly ciničitanu manganatého. Vrstva dosahuje tloušťky jen asi 2-3 μm . Autoři [45] popisují úspěšnou depozici Ni-P povlaku na ciničitanový konverzní povlak na slitině AZ91. S využitím fotoelektrických spekter byla vrstva charakterizována spíše jako směsný hydroxid $\text{MgSn}(\text{OH})_6$, než jako hydrát ciničitanu hořečnatého [46]. Povlak na slitině AZ91 složený ze dvou vrstev o různých morfologiích byl popsán v [47]. Byl rovněž pozorován vliv pH na koncentraci ciničitanu.

2.8.2.4 Ceričitanové povlaky

Relativně neprozkoumané jsou možnosti vytváření konverzních povlaků obsahujících cer. Korozně odolné, avšak snadno odstranitelné povlaky byly vytvořeny z lázně $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [48]. Povlaky ceričitanů byly již dříve používány pro úpravu hliníku.

Dalšími konverzními povlaky mohou být hybridové povlaky, laserové povlakování a legování, organické (polymerní) povlaky, fluoro-zirkoničitanové procesy, ale také povlaky nanášené jinak než z roztoku metodami např. žárovým stříkáním či difúzní povlaky.

2.9 Pasivace na slitině Mg-Li

Studie [49] je zaměřena na vývoj konverzního povlaku bez použití šestimocného chrómu na slitině hořčík-lithium za účelem zvýšení korozní rezistence tohoto druhu slitin. V minulosti byla korozní ochrana těchto slitin tradičně založena na chromátových konverzních povlácích, což je ale nežádoucí kvůli vysoké toxicitě výše zmíněného šestimocného chrómu. Jsou tedy vyvíjeny další typy konverzních povlaků pro toto použití bez obsahu chrómu, jako fosfátové, fosfátové – manganistanové, ciničitanové povlaky aj. Pro tento výzkum byl vybrán fosfátový – manganistanový povlak a byla zjišťována morfologie a získaná korozní rezistence. Pro srovnání probíhaly paralelně testy s chromátovými povlaky na stejné slitině.

Výchozí slitina o složení 10wt% Li, 1wt% Zn, 89wt% Mg byla připravena procesem odlévání. Slitinu tvoří dvoufázový systém, kde α fáze je roztok lithia v hořčíku s těsnou hexagonální strukturou (HCP), zatímco β fázi tvoří roztok hořčíku v lithiu s tělesně centrovanou strukturou (BCC).

Jednotlivé vzorky měly velikost 15 mm×10mm×4mm. Nejdříve byl jejich povrch mechanicky ošetřen, poté byly vzorky omyty v acetonu a v alkalickém detergentu. Dále ponořeny do lázně fosfátu a manganistanu, kde došlo k vytvoření konverzního povlaku. Lázeň tvořil roztok 40g/l KMnO_4 s 50g/l KH_2PO_4 , reakce probíhala za teploty 328K a doba expozice byla 20 minut. Poté omyty ve vodě a osušeny v horkém vzduchu. Mezi každým krokem postupu byly vzorky vždy důkladně omyty v destilované vodě, aby se zabránilo dekontaminaci jednotlivých lázní.

Analýza povrchu byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie. Tyto analýzy potvrdily, že vytvořený fosfátový povlak byl složen hlavně z hořčíku, kyslíku, draslíku, fosforu a manganu. Na vytvořeném konverzním fosfátovém povlaku byly pod mikroskopem patrné četné nepravidelné praskliny, které byly rozšířené po celém povrchu povlaku.

Dále bylo prováděno elektrochemické měření a také testy korozní rezistence pomocí ponoru do roztoku 3,5% NaCl. Výsledky tohoto měření potvrdily, že fosfátový-manganistanový konverzní povlak je schopný poskytovat korozní ochranu pro slitiny hořčík-lithium.

2.10 Zkoušky korozní odolnosti konverzních povlaků

V oblasti koroze oceli i jiných technicky používaných kovů (včetně AZ91) je běžně používanou metodou zkouška v neutrální solné mlze. [50]

Tato zkouška je však relativně náročným testem materiálu a reaktivní hořčíkové slitiny reagují poměrně rychle s menší možností kontroly. Kromě toho naše pracoviště tímto vybavením nedisponuje, a tak bylo vhodné nalézt alternativní způsob korozního testu, který by však byl v daném oboru všeobecně uznáván. Po provedení rešerše byl zvolen test v 3,5% roztoku NaCl. Pro porovnatelnost uveďme výsledky publikované v práci [51].

Korozní a elektrochemické chování bylo sledováno na slitinách AZ91D, připravené dvěma různými technologickými postupy a to odléváním a tlakovým litím. Toto měření bylo prováděno v 3,5% roztoku NaCl při pH 7,25. Techniky, kterými byl experiment proveden, zahrnovaly měření konstantního ponoru, pozorování in-situ a elektrochemickou polarizaci.

Při měření v konstantním ponoru byly vzorky vystaveny působení 3,5% roztoku NaCl ve 150 ml. Ponoru předcházely standardní předúpravy ASTM G-I-72 [52]. Vzorky byly vystaveny působení roztoku po různé časové intervaly. Nakonec byly očištěny ponořením do

roztoku 15% CrO_3 + 1% AgCrO_4 + 100ml vody ve varu. Další čištění bylo provedeno v acetonu. Před a po experimentu byly vzorky vždy zváženy a byla u nich vyhodnocena rychlost koroze.

Pozorování korozního chování in-situ bylo prováděno tak, že na povrch vzorku byly umístěny kapky 3,5% roztoku NaCl. Korozní chování pod kapkami bylo poté sledováno pomocí optického mikroskopu.

Ke zkoumání mikrostruktury a morfologie povrchu bylo použito optického mikroskopu (ZEISS Model) a rastrovacího elektronového mikroskopu (JEOL Model No. 5600LV), pro koncentrační profily hliníku a zinku ve slitinách bylo použito EDX (Oxford Model) spolu s rastrovacím elektronovým mikroskopem. Rentgenové difrakce (Philips, Model No. PW1830) bylo použito pro analýzu zkorodovaného povrchu a korozních produktů.

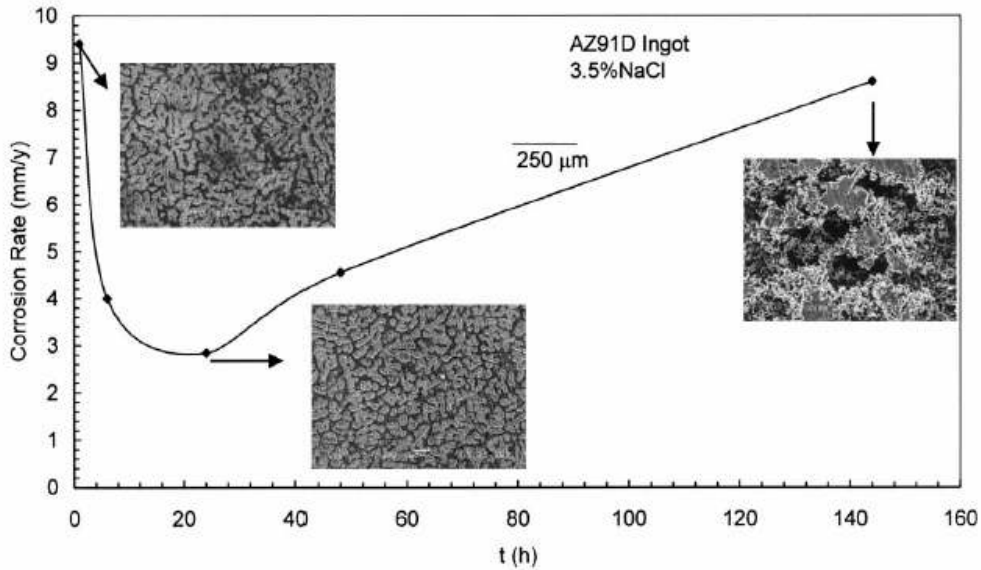
Při těchto zkouškách bylo potvrzeno rozdílné korozní chování mikrosložek slitiny, tedy hlavně primární α fáze, eutektické α fáze a β fáze [53]. Byl zjištěn podstatný vliv obsahu hliníku v jednotlivých fázích na korozní chování. Obecně obsahuje β fáze a eutektická α fáze více hliníku než α fáze [53], přičemž β fáze má vyšší katodický potenciál ve srovnání s α maticí [54]. Rozdílná příprava slitiny vede k rozdílné distribuci β fáze a povrch slitin je potom elektrochemicky heterogenní, což také vede k rozdílnému koroznímu chování.

Roztok NaCl (3,5%) byl stanoven jako agresivní prostředí pro stanovované slitiny. Velké zvýšení korozní rychlosti bylo pozorováno při účinku tohoto roztoku, pravděpodobně díky účasti chloridových iontů při rozpouštěcí reakci. Tyto ionty jsou agresivní jak pro hliník, tak pro hořčík. Adsorpce chloridových iontů na hořčíkovém povrchu vede k přeměně $\text{Mg}(\text{OH})_2$ na snadněji rozpustný MgCl_2 [55]. Nesmíme zapomenout také na vliv pH roztoku na rychlost koroze. Ve vysoce alkalických roztocích je korozní rychlost slitiny srovnatelně nižší díky stabilní $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vrstvě vytvořené na povrchu.

V místech s obsahem nižším než 8% Al byla prokázána větší náchylnost ke vzniku koroze než místech s obsahem vyšším nebo v místech β fáze. V [54,56] byla popsána β fáze jako stabilnější fáze díky přítomnosti vyššího množství hliníku.

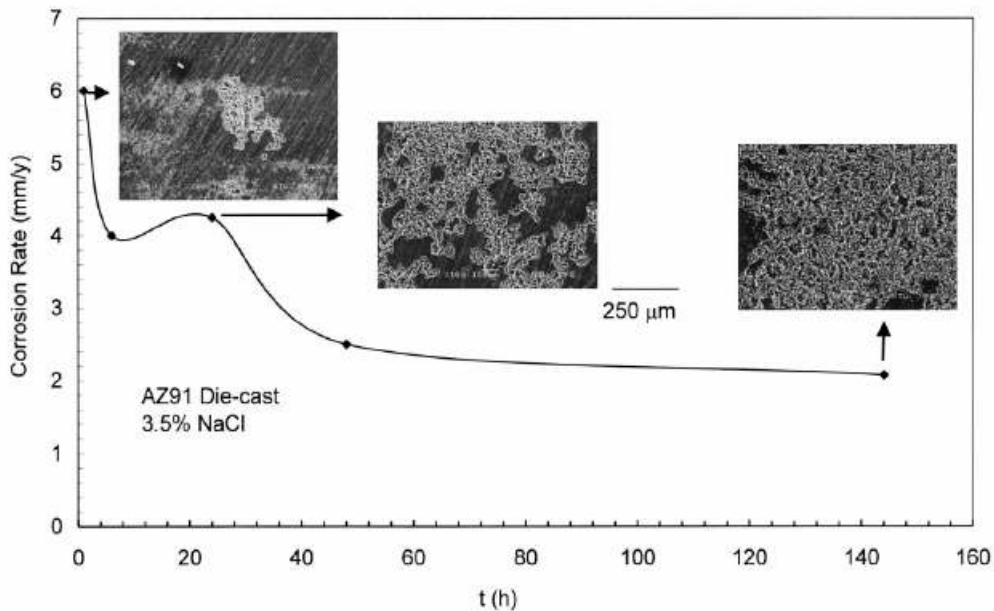
Tato β fáze projevila v obou případech maximální korozní rezistenci ke koroznímu prostředí. Fáze nepodléhala korozi v 3,5% roztoku NaCl kromě případu, kdy byla fáze podemleta díky korozi na fázovém rozhraní. Vliv této fáze na korozní chování slitin byl odlišný, díky odlišné morfologii. Struktura slitiny zhotovené pomocí tlakového lití má menší zrna a jemnou β fázi, což se projevilo nižší korozní rychlostí a lepší pasivační schopností ve srovnání se slitinou zhotovenou odléváním. Dřívější vyšetřování korozního chování slitiny AZ91 dokázalo, že β fáze by mohla hrát dvojí roli v chování při tavení [57]. Může se chovat jednak jako galvanická katoda nebo jako kinetická bariéra při tavení [57]. Pokud jsou zrna α fáze jemná a frakce β fáze není příliš nízká, potom vrstva oxidu vytvořená na β fázi je téměř souvislá [57]. Ve slitině zhotovené tlakovým litím vytvořila β fáze těsnou síť. Ve slitině zhotovené odléváním byly vzdálenosti mezi jednotlivými β fázemi příliš velké, takže vytvoření sítě bylo nemožné, což vysvětluje rozdílnou korozní odolnost.

Výše zmíněné podemílání β fáze, které je způsobeno korozi na fázovém rozhraní, vede postupně k redukci frakce β fáze na povrchu což dále vede ke zvýšení korozní rychlosti. Toto můžeme pozorovat u slitiny připravené odléváním na obrázku č. 5, kde čas expozice vzorku činil 6 hodin.

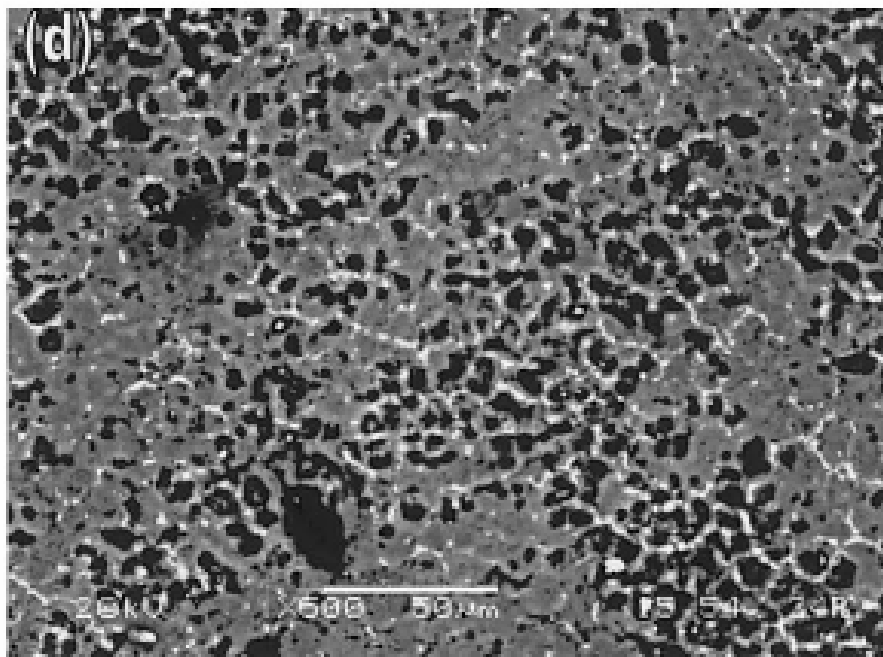


Obrázek 5: Korozní rychlost slitiny AZ91D připravené odléváním [50].

Pomocí XRD se zjistilo, že redukce β fáze v případě odlévané slitiny je dosti velká. Narozdíl od tlakově lité slitiny, kde toto podemílání bylo srovnatelně nižší a frakce β fáze se na povrchu slitiny s postupujícím časem zvyšovala, až to nakonec vedlo k vytvoření sítě, jak bylo popsáno výše, a tedy ke snížení korozní rychlosti v závislosti na čase. Tuto závislost můžeme vidět na obrázku č. 5. a na obrázku č. 6. Na obrázku č. 7. můžeme vidět detail sítě vytvořené z β fáze na povrchu slitiny.



Obrázek 6: Korozní rychlost slitiny AZ91D připravené tlakovým litím [51].



Obrázek 7: Detail sítě β fáze na slitině připravené tlakovým litím [51].

Větší vliv na korozní chování měla podle provedených experimentů také α fáze. Speciálně to platilo pro odlévanou slitinu. Na povrchu existují velmi široké oblasti s obsahem hliníku a bylo zjištěno, že zárodky koroze na tomto druhu slitiny vznikaly vždy v místech s obsahem hliníku menším než 8%. Vliv obsahu hliníku na korozní chování hořčikovými slitin byl již dříve zkoumán v [56,57,58,59,60]. Obecně bylo zjištěno, že přítomnost hliníku je výhodná a zlepšuje korozní odolnost hořčíku. Později bylo také naměřeno, že zde existuje určitá hodnota obsahu hliníku ve slitině, od které se korozní ochrana stává efektivní. Tato optimální hodnota je kolem 8% [54]. Současné studia ukazují, že koncentrace hliníku se postupně snižuje, jak se vzdalujeme od β fáze až k hodnotě kolem 6% obsahu v α matici. Ze srovnání koncentračních profilů s korozní morfologií vyplývá, že oblasti, které přednostně korodují, jsou ty s obsahem hliníku nižším než 8%, což se shoduje s výsledky z [54]. Samozřejmě poté i tyto oblasti korodovaly při změně podmínek experimentu, např. snížení pH nebo zvýšení času expozice vzorků.

Srovnání všech výsledků ukázalo, že slitina připravená tlakovým litím má obecně vyšší korozní odolnost než slitina připravená odléváním. U slitiny připravené tlakovým litím se koroze projevovala hlavně jako důlková, zatímco u odlévané slitiny byla koroze spíše plošná. U obou slitin byla zjištěna podobná korozní odolnost na eutektické α fázi, díky obsahu hliníku v této fázi, přičemž ve slitině připravené tlakovým litím byl tento obsah ve srovnání vyšší. Z elektrochemického hlediska se oba vzorky slitin se chovaly podobně, přičemž více katodická byla tlakově litá slitina AZ91D.

3 CÍLE PRÁCE

Za účelem objektivního posouzení nových systémů korozní ochrany je třeba zvolit referenční materiál. Vzhledem k dlouholetým dobrým zkušenostem s chromátovými povlaky bude cílem vytvořit jakožto standard kompaktní vrstvu na materiálu AZ91. Ačkoliv je použití těchto roztoků průmyslově nepřijatelné, v odborné literatuře [28] jsou jakožto referenční povlaky používány právě tyto chromátové vrstvy. Jedním z problémů, které je třeba překonat je rozdílná reaktivita jednotlivých strukturních složek slitiny AZ91, dobře popsána např. v [49]. Je také třeba ověřit v podmínkách našeho pracoviště v literatuře popsané korozní testy [51].

Naším cílem tedy je:

- Vytvoření chromátového povlaku na slitině AZ91 pokrývajícího všechny strukturní fáze.
- Ověření korozního testu v 3,5% roztoku NaCl (včetně odstranění korozních produktů).
- Vytvoření chromátového povlaku na slitině AZ91-12% Li a vyhodnocení jeho korozní odolnosti.
- Návrh bezchromátového povlaku na slitině AZ91-12% Li, jeho realizace a vyhodnocení jeho korozní odolnosti.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály

AZ91: Odlévaná slitina hořčíku, matricí slitiny je hořčík s přídatkem 9% Al a 1% Zn. Pyknometricky stanovená hustota slitiny činila 1,8198 g/cm³.

AZ91-12%Li: Odlévaná slitina hořčíku, matricí slitiny je hořčík s přídatkem 12% Li; 7,9% Al a 0,9% Zn. Pyknometricky stanovená hustota slitiny činila 1,5863 g/cm³.

Ferit: Feritická ocel (Ferrona Brno). Výrobce udaná hustota 7,8 g/cm³.

4.2 Použité chemikálie

Chemikálie použité pro přípravu konverzních povlaků

K₂Cr₂O₄: Lachema Brno, p. a.

KMnO₄: Lach-Ner, p. a.

NaH₂PO₄·H₂O: Fluka, 99%

HCl: Lach-Ner, s.r.o., 35%

Chemikálie použité při korozních zkouškách

NaCl: Lachema Brno, p. a.

CrO₃: Lachema Brno, 98%

K₂CrO₄: Lach-Ner, p. a.

Ag₂CrO₄¹

Chemikálie použité při ostatních operacích

Kyselina pikrová: Fluka, p. a.

Urotropin: Fluka, p. a.

Ethanol: Lihovar Kojetín, 96,4%

4.3 Použité zařízení

Metalografický lis MTH Standard 30

Metalografická bruska MTH kompakt 1031

pH metr pH Gryf 208

Optický mikroskop NeophOt 21, Zeiss

Rastrovací elektronový mikroskop Philips XL 30

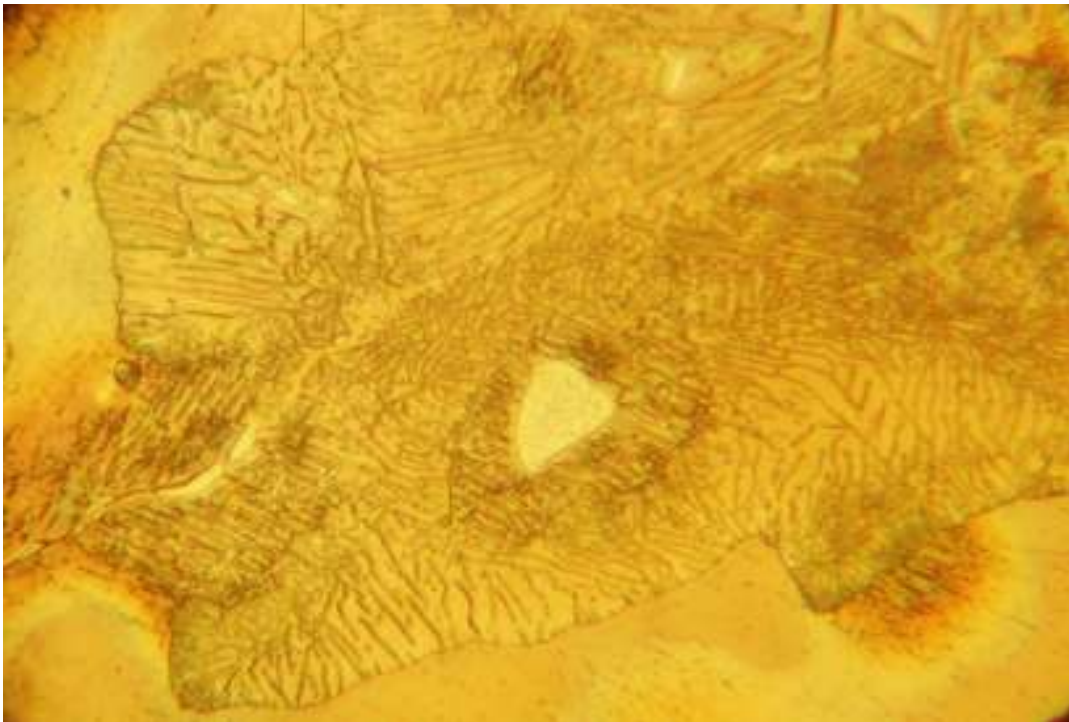
Ultrazvuková lázeň K5 Kraintek

¹ Ag₂CrO₄ byl připraven srážecí reakcí. V kádince byl připraven 0,1M roztok AgNO₃ a to rozpuštěním 5,1g AgNO₃ v 300ml destilované vody. Do druhé kádinky byl připraven 0,1M roztok K₂CrO₄, rozpuštěním 2,9g K₂CrO₄ v 151ml destilované vody. Za pomalého přidávání roztoku K₂CrO₄ k druhému roztoku AgNO₃ a stálého míchání probíhala srážecí reakce, jejímž produktem byl Ag₂CrO₄. Poté byl roztok opakovaně dekantován a filtrován. Výsledný produkt byl vysušen v sušárně. Bylo takto získáno 4,8g Ag₂CrO₄, což bylo dostatečné množství potřebné pro účely dalšího měření.

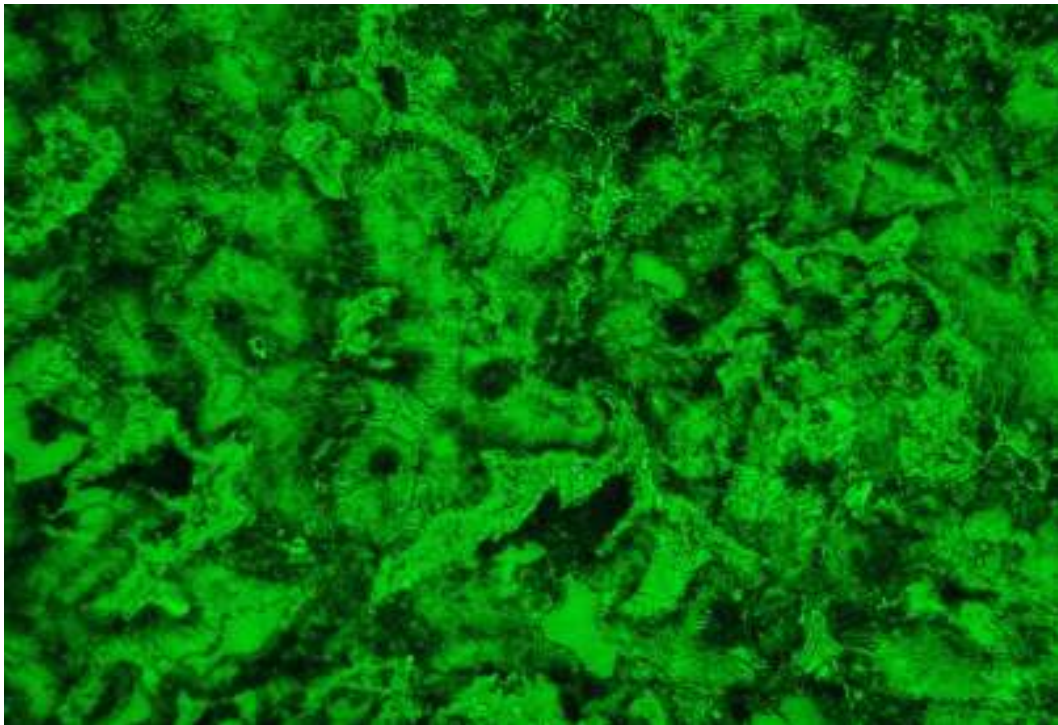
4.4 Výsledky a diskuse

4.4.1 Struktura slitin AZ91 a AZ91-12%Li

Vzorky slitiny AZ91 byly pořízeny na FSI VUT v Brně z litých bloků blíže nespécifikovaného průmyslového původu. Slitina AZ91-12%Li byla připravena speciální technologií na FSI VUT v Brně (doc. Zemčík) ze slitiny AZ91 a 99,9% lithia. Po přepočtu tedy vychází její složení na 12,0% Li, 7,9%Al, 0,9% Zn a 79,2%Mg.



Obrázek 8: Struktura slitiny AZ91. Standardní metalografický výbrus, leptáno 5% pikralem. Pozorováno na Neophotu 21 při zvětšení 1000x, snímek pořízen fotoaparátem Olympus C-3000. Na snímku jsou patrné velké plochy tuhého roztoku legur v hořčíku (α), eutektoidní struktury a světlé malé plochy fáze β ($Mg_{17}Al_{12}$).



Obrázek 9: Struktura slitiny AZ91-12%Li, Standardní metalografický výbrus, leptáno 1% pikralem. Pozorováno na Neophotu 21 při zvětšení 1000x, snímek pořízen fotoaparátem Olympus C-3000. Na snímku jsou patrné zejména eutektoidní struktury, rozptýlené plochy tuhého roztoku legur v hořčíku (α), a světlé malé (cca 1 μ m) plochy intermetalických fází

4.4.2 Zjištění standardního roztoku pro přípravu konverzního chromátového povlaku na slitinách AZ91 a AZ91-12%Li

Jako výchozí roztok pro přípravu chromátového povlaku byl zvolen 0,35 M roztok dichromanu draselného (na základě rešeršních výsledků [61]) připraven rozpuštěním 101,77g $K_2Cr_2O_7$ v 1l destilované vody za použití ultrazvukové lázně. Cílem bylo zjištění jaké pH, čas expozice a jaká koncentrace tohoto roztoku je potřeba k vytvoření stálého chromátového povlaku na povrchu vzorků slitin AZ91 a AZ91-12%Li.

4.4.2.1 Standard pro slitinu AZ91-12%Li

Nejdříve bylo určováno standardní pH roztoku $K_2Cr_2O_7$. Do kádinky bylo vždy nalito 100 ml připraveného 0,35 M roztoku $K_2Cr_2O_7$ a jeho pH bylo nastavováno pomocí přídatku 1M roztoku HCl a to na hodnoty 3,7; 2,9; 2,1; 1,5; 1,3; 1,2; 1,1; 1,0; 0,9; 0,8; 0,7 a 0,6. Přesné pH bylo měřeno pH metrem. Poté byl do každého takto připraveného roztoku ponořen vzorek AZ91-12%Li na 1 minutu, po vyjmutí opláchnut destilovanou vodou, etanolem a důkladně vysušeny elektrickým vysoušečem. Účinek každého roztoku na povrch vzorku byl sledován vizuálně. Vzorek byl před ponořením do roztoku vždy důkladně obroušen na metalografické brusce, očištěn etanolem a osušen. Jako optimální pH bylo určeno pH 1,2. Ponořením do roztoku o tomto pH se na povrchu vzorku vytvořila velmi tenká, světlá, avšak souvislá vrstva konverzního chromátového povlaku.

Dále byla určena standardní doba expozice vzorku dostačující k vytvoření konverzního povlaku. pH roztoku bylo upraveno na standardní pH 1,2. Do kádinky bylo opět nalito 100ml připraveného 0,35 M roztoku $K_2Cr_2O_7$ a vzorek byl postupně vystaven působení roztoku na 60s, 30s, 15s a 5s, poté omyt destilovanou vodou, etanolem a důkladně vysušen elektrickým vysoušečem. Podle vzhledu vytvořeného povlaku na povrchu vzorků byla stanovena optimální doba expozice na 15s. Vzorek byl před ponořením do roztoku opět důkladně obroušen na metalografické brusce, očištěn etanolem a vysušen.

Jako poslední byla stanovena standardní koncentrace roztoku dichromanu draselného. Ředěním destilovanou vodou bylo do kádinek připraveno vždy 100ml roztoku o nové koncentraci a to 0,12 M (1/3 původní koncentrace roztoku $K_2Cr_2O_7$); 0,035M (1/10 původní koncentrace roztoku $K_2Cr_2O_7$) a 0,0035 M (1/100 původní koncentrace roztoku $K_2Cr_2O_7$). pH každého roztoku bylo nastaveno na standardní 1,2 a vzorek byl ponořen vždy na 15s. Před ponořením do roztoku byl povrch vzorku obroušen, očištěn a vysušen, po vyjmutí z roztoku byl vzorek opláchnut destilovanou vodou, etanolem a důkladně vysušen elektrickým vysoušečem. Vizualním pozorováním vytvořeného chromátového povlaku na povrchu vzorků byla určena standardní koncentrace roztoku $K_2Cr_2O_7$ na 0,12 M (1/3 původní koncentrace roztoku $K_2Cr_2O_7$). Při nižších koncentracích se vytvářela na povrchu příliš silná tmavá vrstva a docházelo spíše už ke kyselému leptání povrchu kovu.

Standardní chromátovací proces pro slitinu AZ91-12%Li:

$c = 0,12M$ roztok $K_2Cr_2O_7$

$pH = 1,2$

$t_{\text{expozice}} = 15s$

4.4.2.2 *Standard pro slitinu AZ91*

Při určování standardních podmínek pro vytvoření konverzního chromátového povlaku na slitině AZ91 jsme postupovali stejným způsobem jako u slitiny AZ91-12%Li.

Standardní chromátovací proces pro slitinu AZ91:

$c = 0,12M$ roztok $K_2Cr_2O_7$

$pH = 0,6$

$t_{\text{expozice}} = 15s$

4.4.2.3 *Pozorování standardního chromátového povlaku pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu*

Pro toto pozorování byly připraveny celkem tři vzorky s naneseným chromátovým povlakem. Dva vzorky slitiny AZ91 připravené odlišně za účelem porovnání a jeden vzorek slitiny AZ91-12%Li.

a) Slitina AZ91

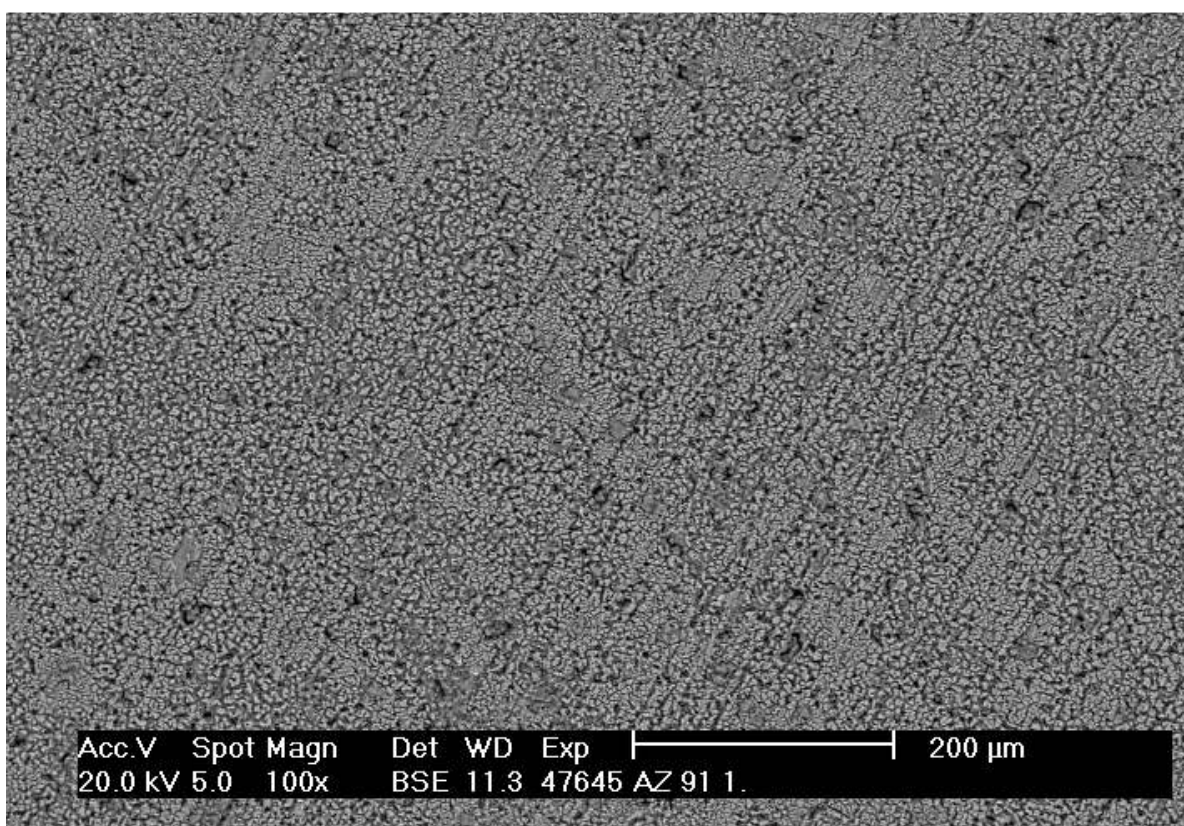
Podmínky pro přípravu konverzního povlaku (standard):

$c = 0,12M$ roztok $K_2Cr_2O_7$

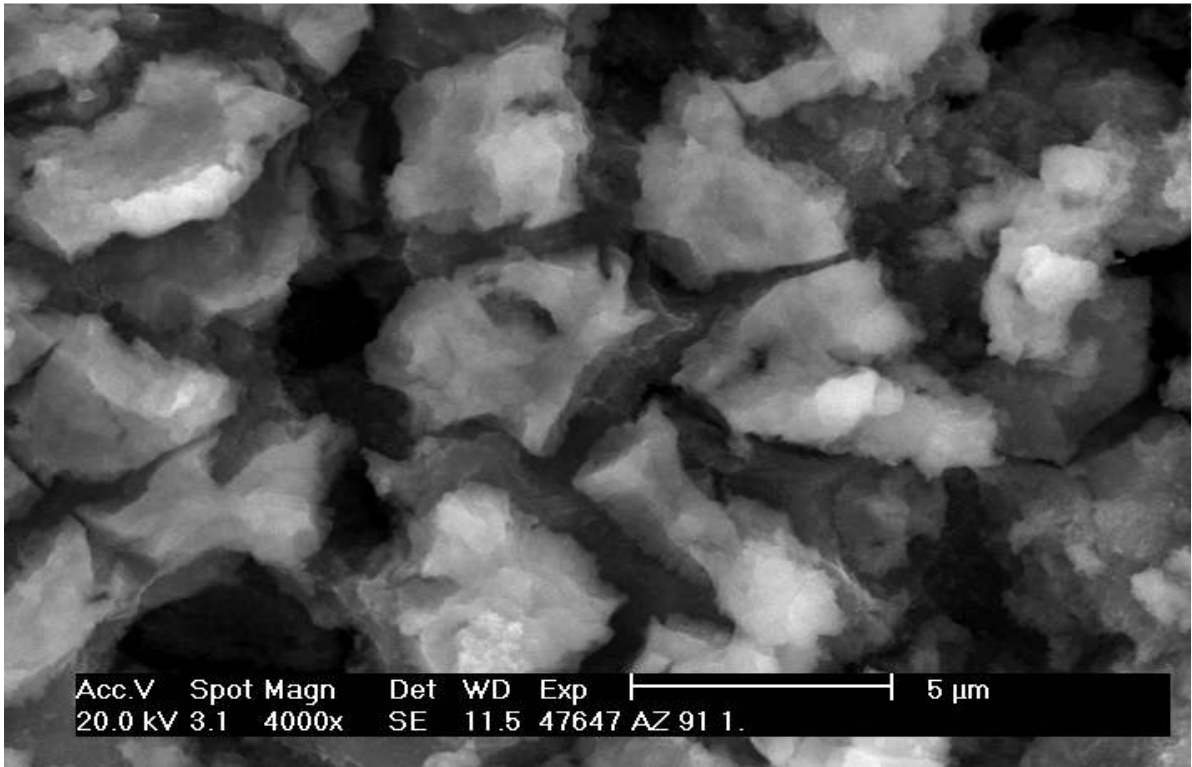
$pH = 0,6$

$t_{\text{expozice}} = 15s$

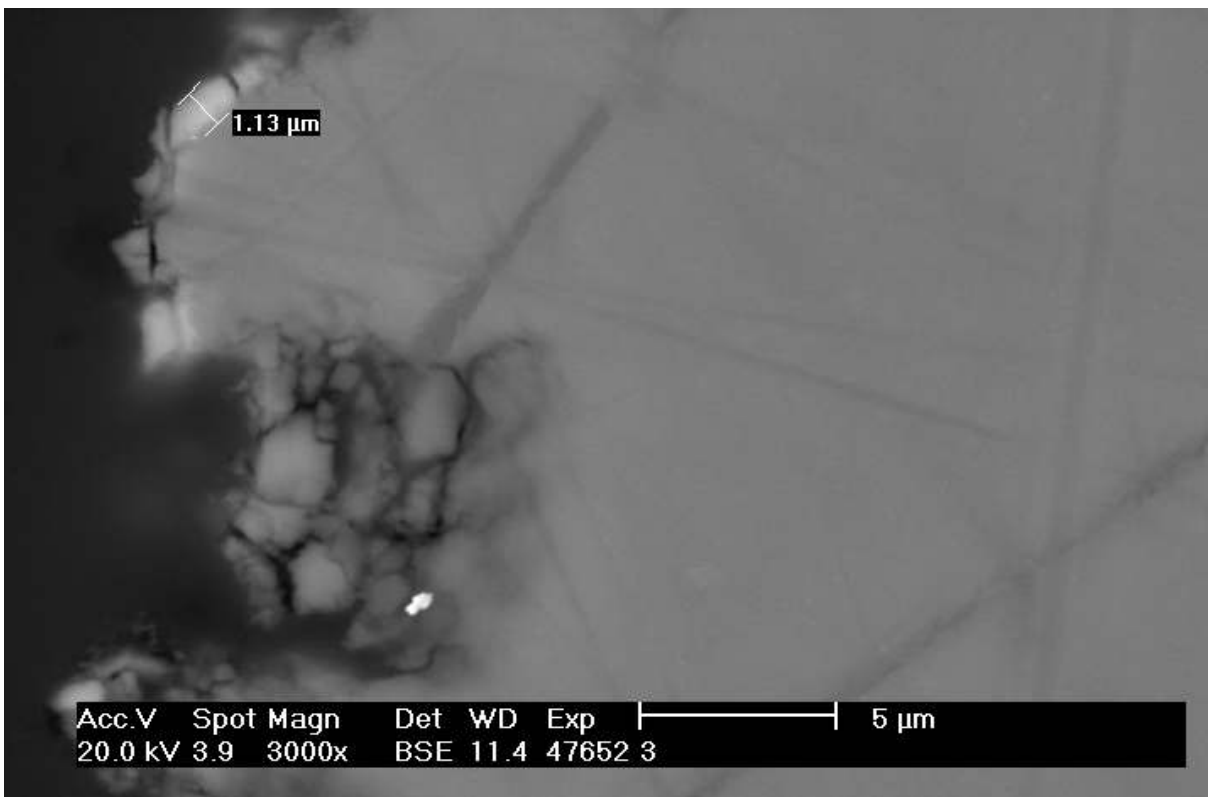
Vrstva konverzního povlaku připraveného za těchto podmínek byla poměrně souvislá a homogenní. Vzorek byl pozorován také v průřezu, zjištěná tloušťka konverzního povlaku byla $1,13 \mu m$. Na obrázku č. 11 můžeme snadno pozorovat rozdíl v hrubosti zrn konverzního povlaku, způsobený dvoufázovou strukturou slitiny AZ91. Dále bylo zjištěno složení povrchové vrstvy. Z povahy metody EDS vyplývá, že graf zahrnuje i složení slitiny těsně pod povlakem. Toto složení ukazuje graf na obrázku č. 13.



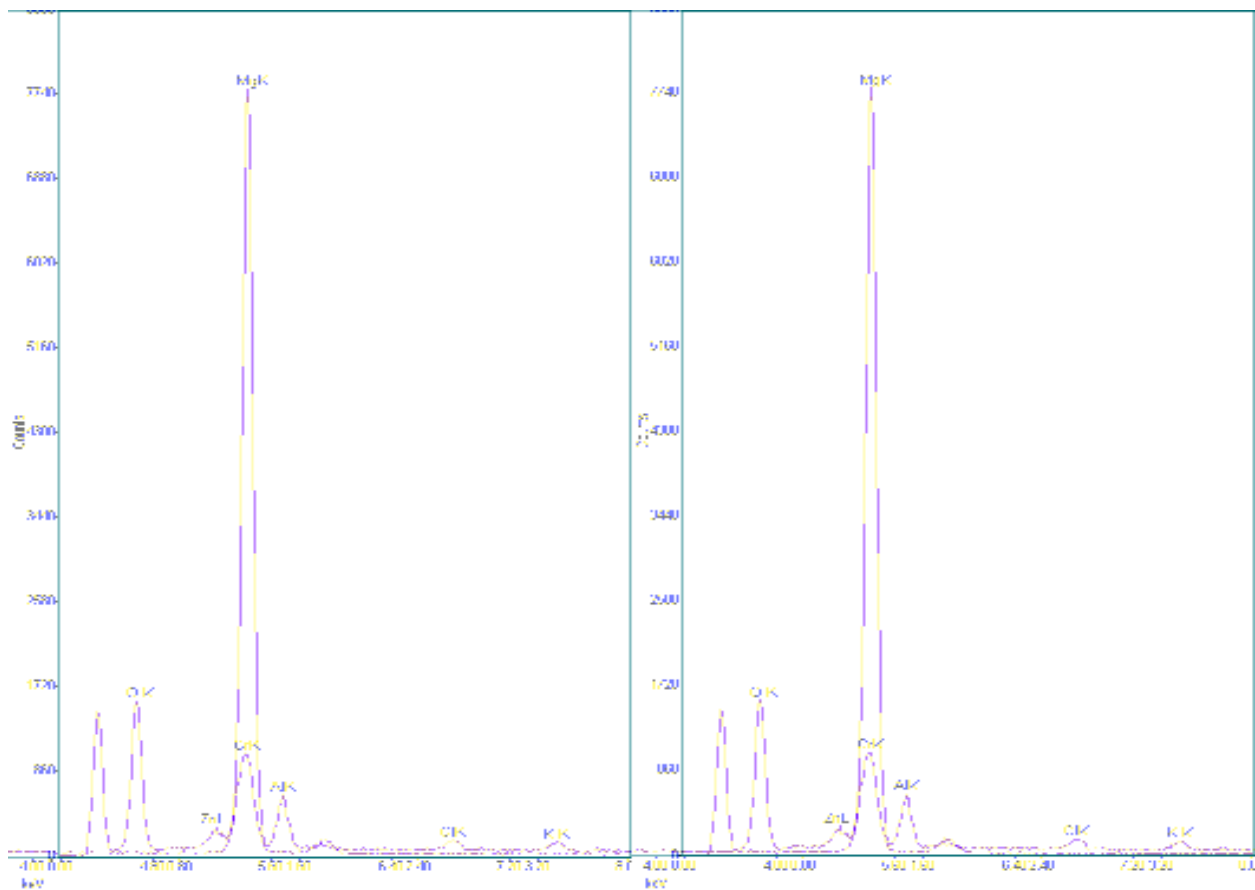
Obrázek 10 : Povrch chromátového povlaku na slitině AZ91 a). Přiblížení $100\times$.



Obrázek 11 : Povrch chromátového povlaku na slitině AZ91 a). Přiblížení 4000×.



Obrázek 12: Průřez vzorku s chromátovým povlakem na slitině AZ91 a). Přiblížení 3000×.



Obrázek 13 : Složení chromátového povlaku na slitině AZ91 a).

Tabulka 4: Prvkové složení odpovídající grafu na obrázku 13.

Element	Hm%	At%
O K	25,58	37,99
MgK	48,60	47,51
AlK	5,80	5,10
CrK	0,83	0,55
K K	0,78	0,47
ZnK	17,93	8,19
total	100,00	100,00

b) Slitina AZ91

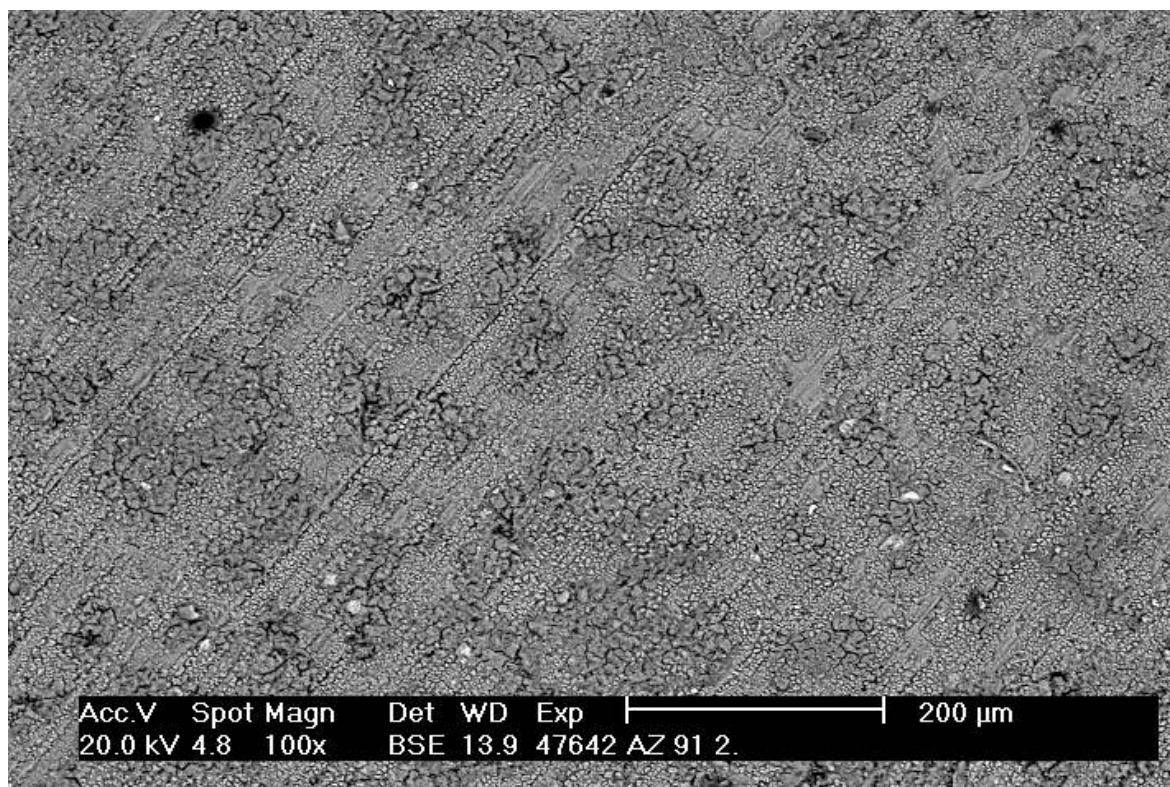
Podmínky pro přípravu konverzního povlaku:

$c = 0,35M$ roztok $K_2Cr_2O_7$

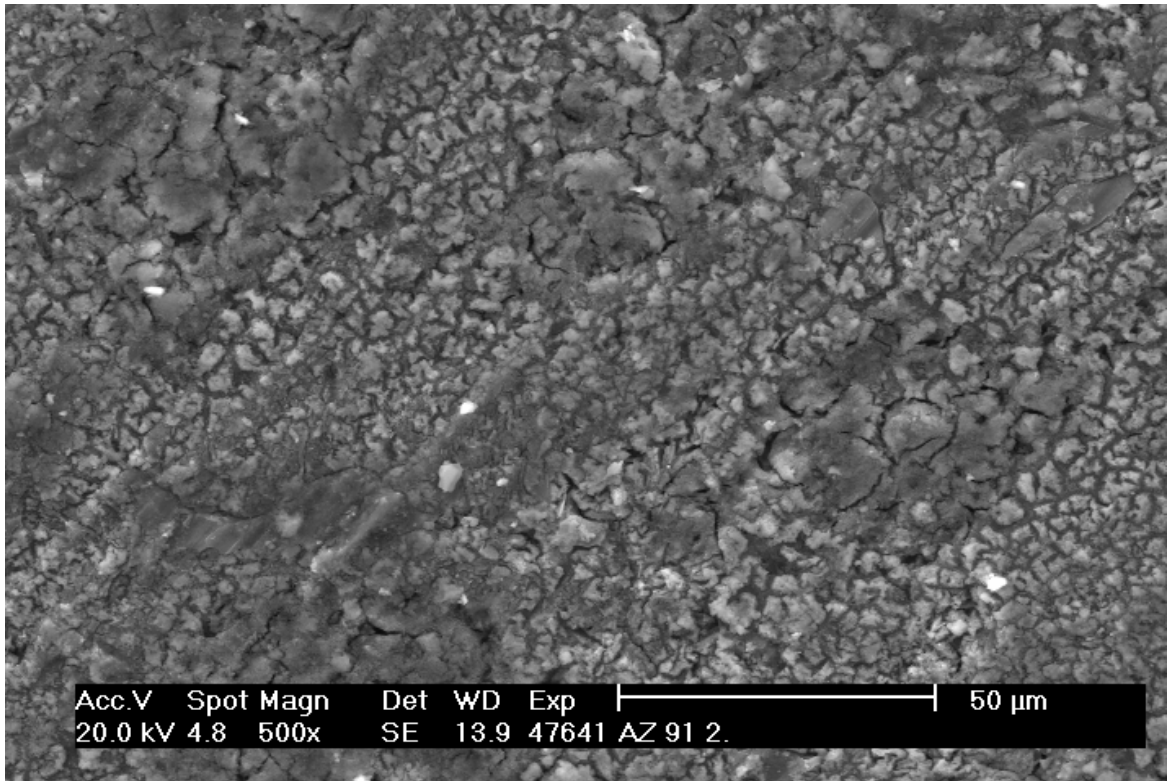
$pH = 0,6$

$t_{\text{expozice}} = 15s$

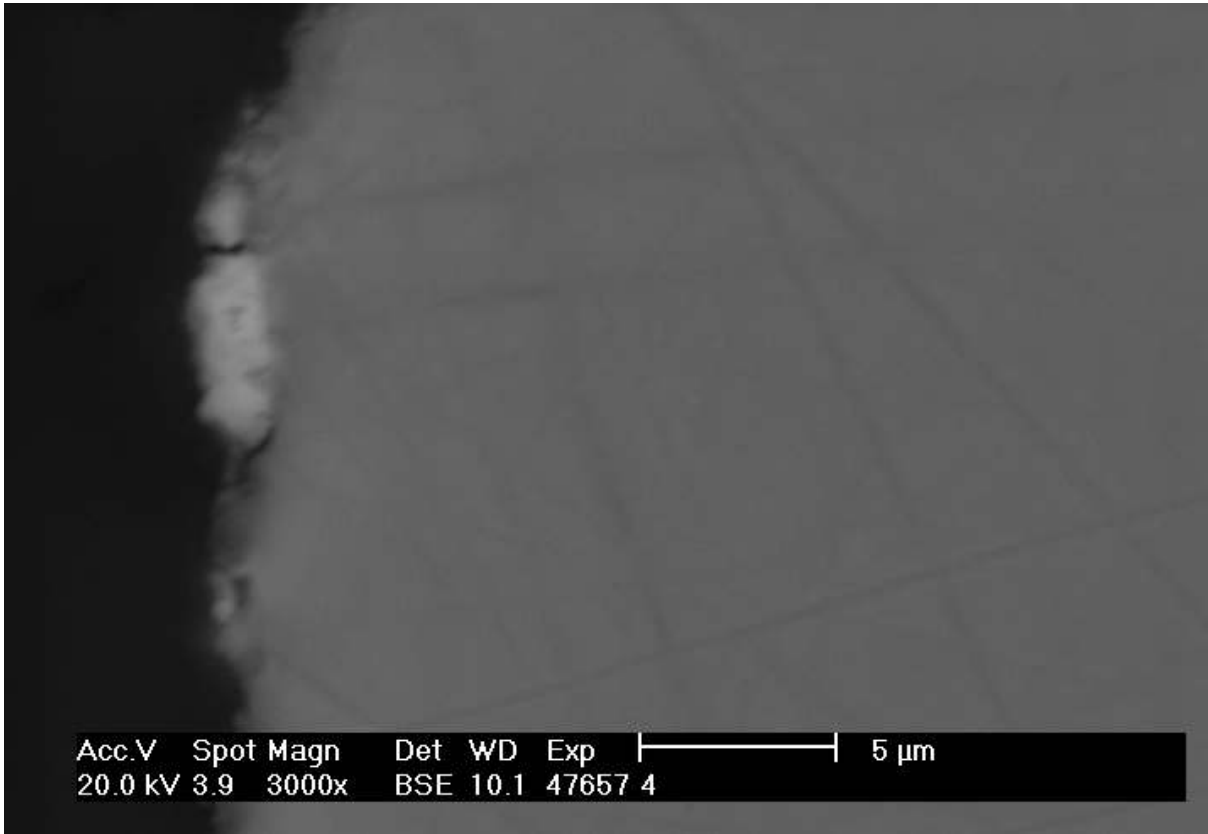
Konverzní chromátový povlak připravený za podmínek b) nebyl tak zcela souvislý (snímky při přiblížení 100×) ve srovnání s povlakem na předcházejícím vzorku připraveným za standardních podmínek. Tato skutečnost byla patrná i na snímku vzorku v průřezu.



Obrázek 14 : Povrch chromátového povlaku na slitině AZ91 b). Přiblížení 100×.



Obrázek 15 : Povrch chromátového povlaku na slitině AZ91 b). Přiblížení 500×.



Obrázek 16: Průřez vzorku s chromátovým povlakem na slitině AZ91 b). Přiblížení 3000×.

c) Slitina AZ91-12%Li

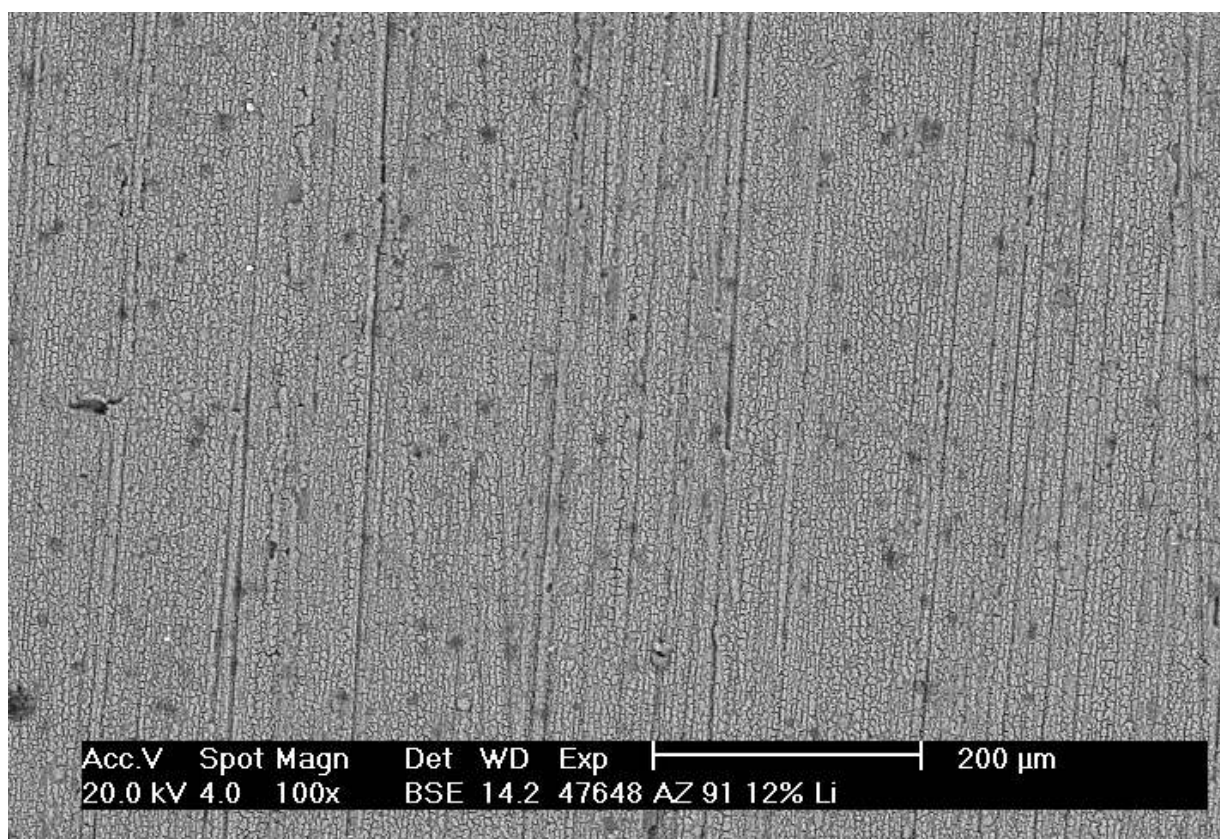
Podmínky pro přípravu konverzního povlaku (standard):

$c = 0,12M$ roztok $K_2Cr_2O_7$

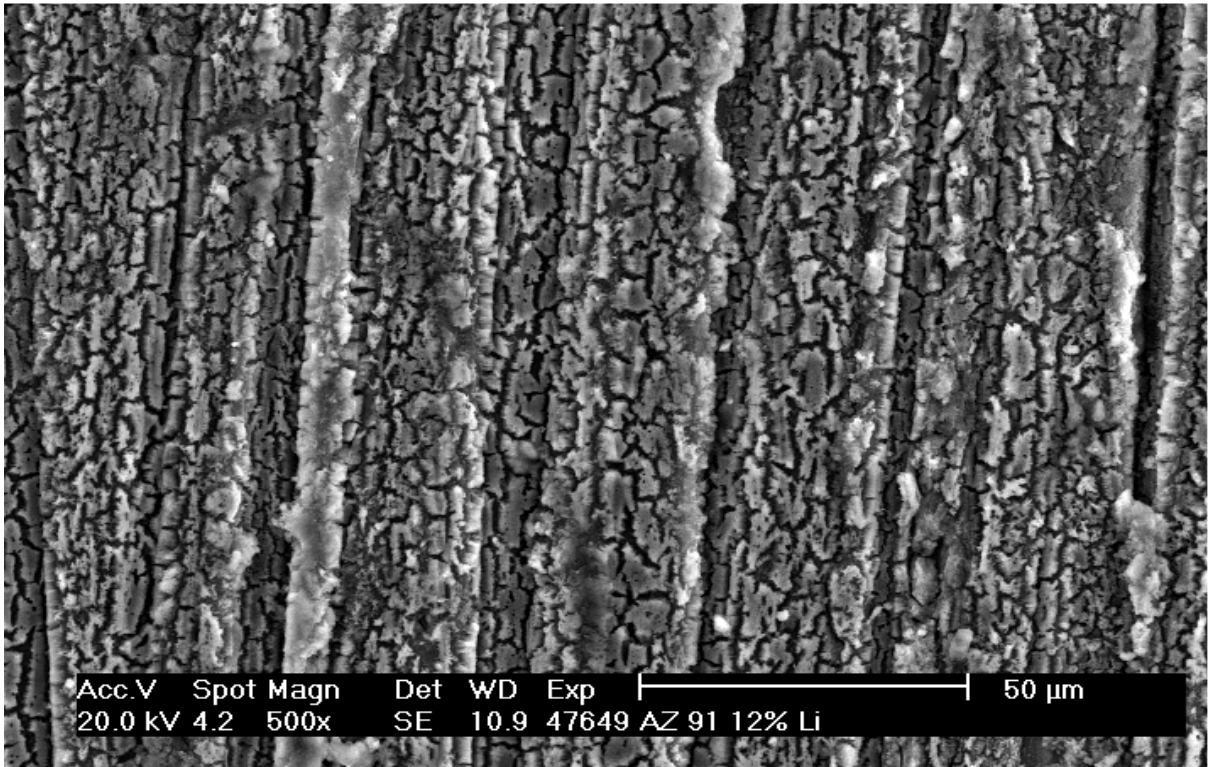
$pH = 1,2$

$t_{\text{expozice}} = 15s$

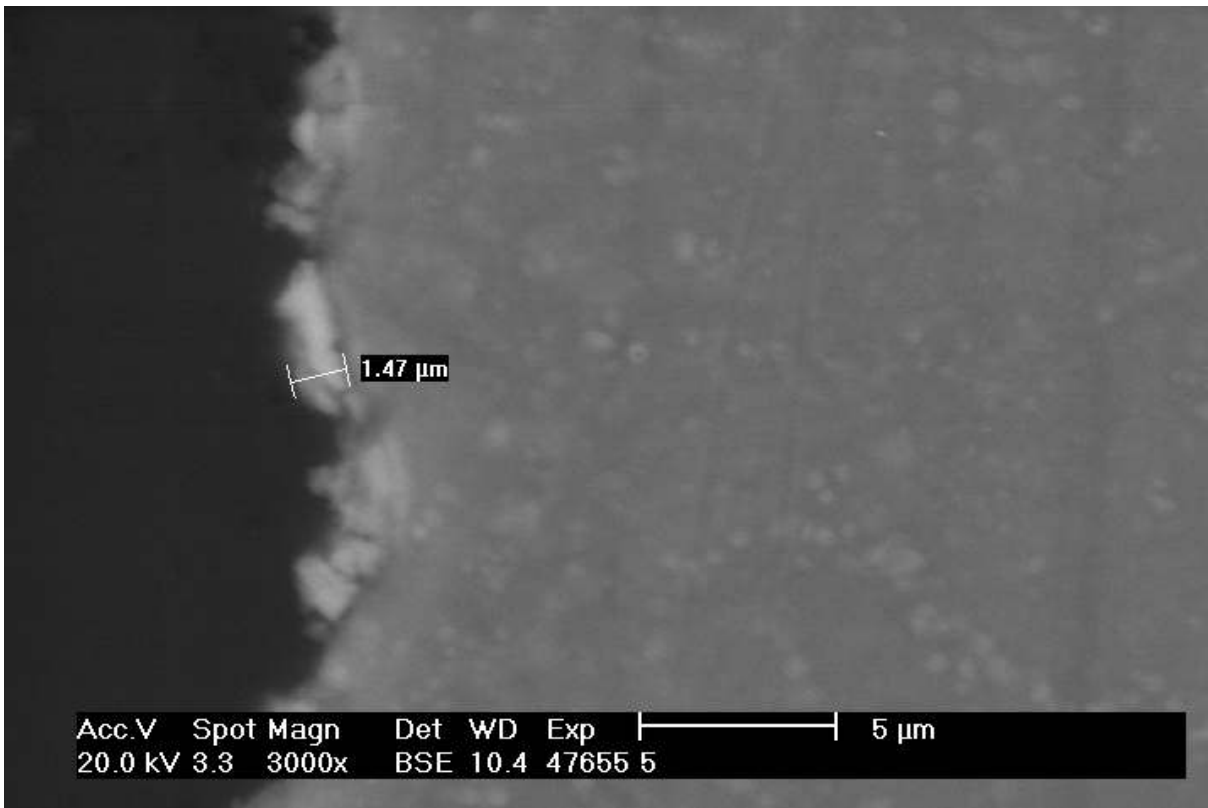
Připravený konverzní chromátový povlak vytvořil na povrchu slitiny AZ91-12%Li souvislou vrstvu. Zjištěná tloušťka konverzního povlaku byla $1,47 \mu m$. Složení chromátového povlaku ukazuje graf na obrázku č. 20.



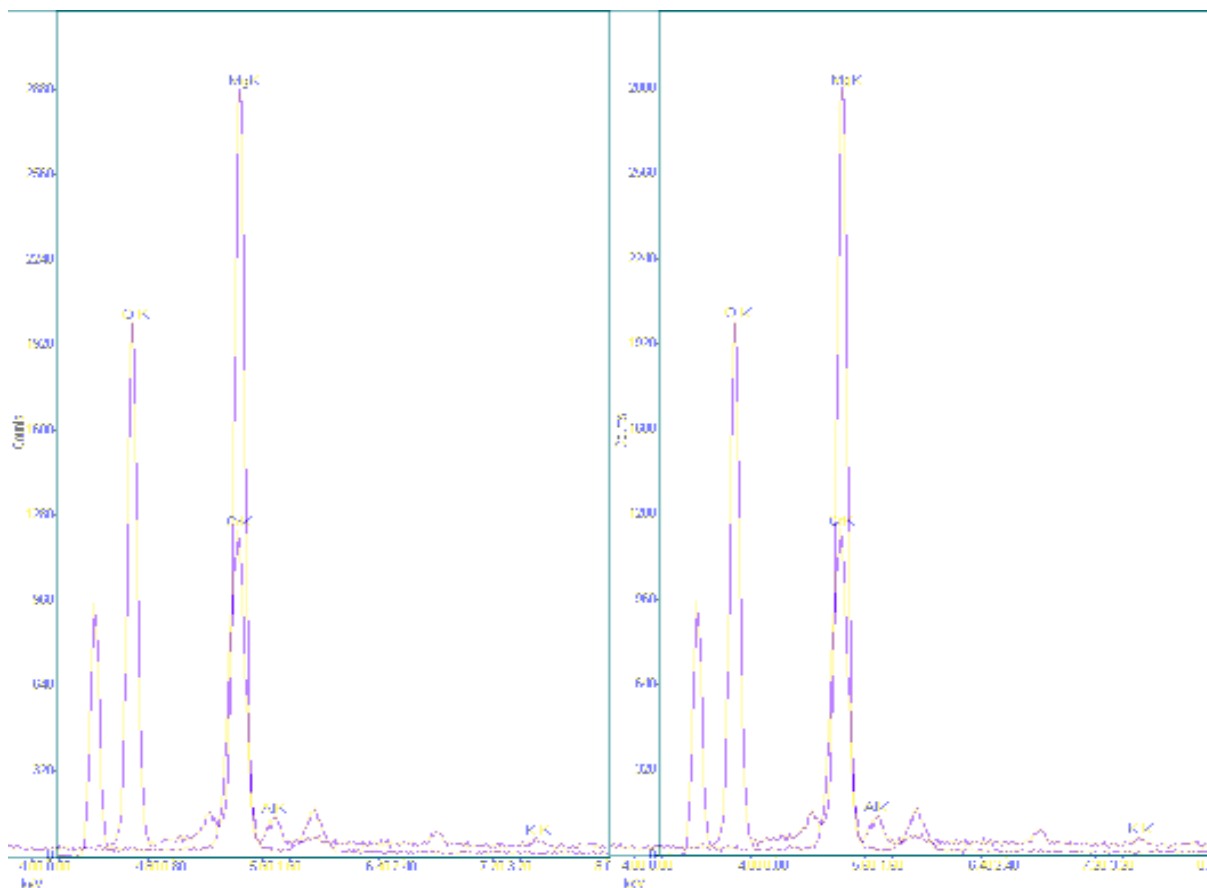
Obrázek 17 : Povrch chromátového povlaku na slitině AZ91-12%Li c). Přiblížení $100\times$.



Obrázek 18 : Povrch chromátového povlaku na slitině AZ91-12%Li c). Přiblížení 500×.



Obrázek 19: Průřez vzorku s chromátovým povlakem na slitině AZ91-12%Li c). Přiblížení 3000×



Obrázek 20 : Složení chromátového povlaku na slitině AZ91-12%Li c).

Tabulka 5 : Prvkové složení odpovídající grafu na obrázku 20.

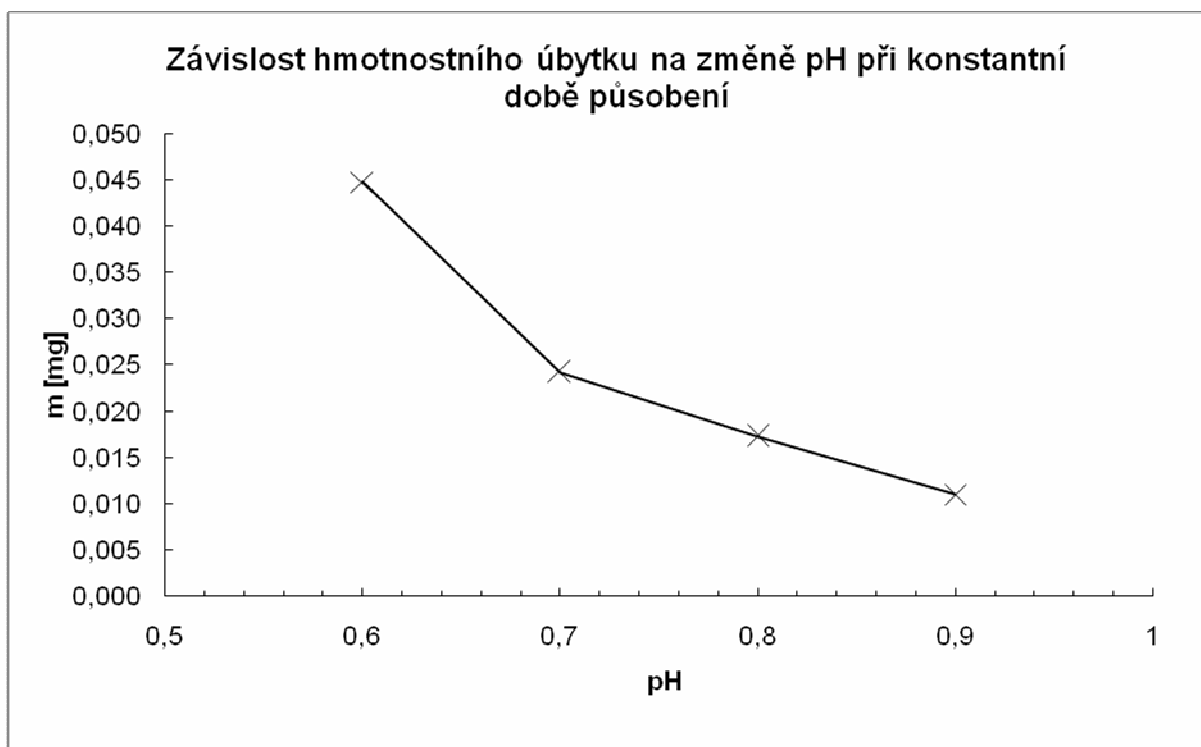
Element	Hm%	At%
O K	37,20	54,53
MgK	32,47	31,32
AlK	0,99	0,86
K K	0,34	0,20
CrK	29,00	13,08
total	100,00	100,00

4.4.3 Měření hmotnostních změn na slitině AZ91-12%Li zapříčiněných nanesením povlaku

Při přípravě chromátového povlaku na vzorky docházelo k celkovému hmotnostnímu úbytku. Tento úbytek se lišil v závislosti na vlastnostech použitého roztoku dichromanu draselného, tedy jeho pH, a také v závislosti na čase expozice.

Toto měření probíhalo pouze se slitinou AZ91-12%Li. Nejdříve byl vyšetřován vliv pH. Do kádinek bylo nalito 100 ml roztoku dichromanu draselného o standardní koncentraci 0,12M. Čas expozice byl zvolen také standardní, tedy 15s. pH bylo upravováno pomocí 1M HCl a to v řadě hodnot 0,6; 0,7; 0,8 a 0,9. Vzorek byl vždy obroušen, očištěn a vysušen. Poté zvážen na analytických vahách. Dále byl ponořením vzorku do připraveného roztoku nanesen chromátový povlak. Po nanesení byl vzorek omyt destilovanou vodou, etanolem a vysušen.

Znovu zvážen na analytických vahách. Byl tak zjištěn hmotnostní úbytek způsobený nanesením konverzního povlaku. Pokus se opakoval se všemi roztoky o různém pH. Zjištěnou závislost ukazuje graf na obrázku č. 21. Můžeme vidět, že s klesajícím pH vzrůstala hodnota hmotnostního úbytku.

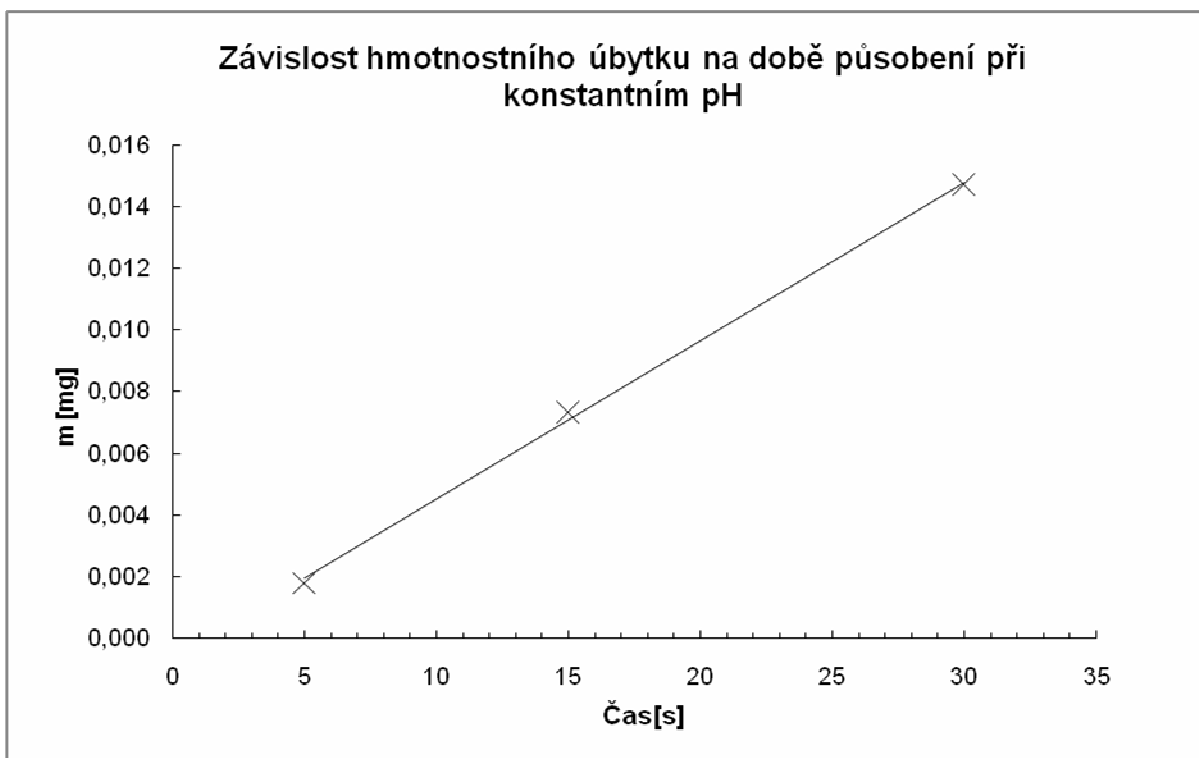


Obrázek 21: Závislost hmotnostního úbytku na změně pH.

Tabulka 6: Zjištěné hodnoty hmotnostních rozdílů při chromatování (viz obr. 21).

pH	čas [min]	m ₁ [mg]	m ₂ [mg]	úbytek [mg]
0,6	1	5,0819	5,0371	0,0448
0,7	1	5,0076	4,9834	0,0242
0,8	1	4,9464	4,9291	0,0173
0,9	1	4,9079	4,8969	0,0110

Dále byl zjišťován vliv změny doby expozice na hmotnostní úbytek materiálu. Postup probíhal stejně jako při vlivu změny pH. Koncentrace dichromanu draselného byla zvolena standardní 0,12 M, hodnota pH byla zvolena 0,6. Vzorek byl vystaven působení roztoku postupně na 30s, 15s a 5s. Vzorek byl opět před každým měřením obroušen, očištěn, vysušen a zvážen na analytických vahách. Po nanesení povlaku byl vzorek opláchnut destilovanou vodou, etanolem, vysušen a zvážen. Hmotnostní úbytky byly zaznamenány do grafu na obrázku č. 22. Se snižujícím se časem expozice se lineárně snižuje také hmotnostní úbytek materiálu.



Obrázek 22: Závislost hmotnostního úbytku na změně času expozice.

Tabulka 7: Zjištěné hodnoty hmotnostních rozdílů při chromátování (viz obr. 22).

pH	čas [s]	m_1 [mg]	m_2 [mg]	úbytek [mg]
0,6	30	4,8728	4,8581	0,0147
0,6	15	4,8272	4,8199	0,0073
0,6	5	4,7897	4,7879	0,0018

Shrnutím výsledků je tedy konstatování, že uvedený roztok slitinu rozpouští a k vytvoření stálé vrstvy dojde až po vyjmutí vzorku z lázně. Při ponechání v lázni se vzorek rozpouští konstantní rychlostí.

4.4.4 Měření plošné hmotnosti použitých konverzních povlaků

Bylo zjištěno, že čistící suspenze na bázi Ag_2CrO_4 používaná pro odstraňování nečistot a korozních produktů při korozních testech popsaných níže, odstraňuje i zbytky konverzního povlaku a změřené hmotnostní úbytky nemohou být objektivní, pokud nebude známa plošná hmotnost povlaku. Proto byly nejdříve zjištěny plošné hmotnosti použitých povlaků na slitinách AZ91 a AZ91-12%Li. Toto měření probíhalo tak, že na vzorky slitin AZ91 a AZ91-12%Li byl nanesen chromátový povlak standardním způsobem, a také fosfátový-manganistanový povlak, který bude popsán níže. Takto připravené vzorky s konverzním povlakem byly zváženy na analytických vahách a změřeny rozměry pomocí posuvného měřítka. Poté byly ponořeny ihned na 1 minutu do vařící suspenze na bázi Ag_2CrO_4 . Dále očištěny destilovanou vodou, etanolem a vysušeny. Nakonec zváženy na analytických vahách.

Vypočítané plošné hmotnosti povlaků jsou uvedeny v tabulce č. 8.

Tabulka 8 : Plošná hmotnost konverzních povlaků

Slitina	Typ konverzního povlaku	Plošná hmotnost povlaku [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
AZ91	Chromátový	660
AZ91-Li	Chromátový	560
AZ91-Li	Fosfát - manganistanový	160

4.4.5 Ověření korozního testu podle [51]

Podle [51] byl připraven roztok 3,5% NaCl rozpuštěním 3,5g v 1l H₂O. Do kádinky bylo vždy nalito 100ml tohoto roztoku. Vzorky byly zváženy na analytických vahách a byly změřeny jejich rozměry pomocí posuvného měřítka. Poté byly ponořeny každý zvlášť do připraveného roztoku NaCl na určenou dobu, v řádech hodin. Po uplynutí této doby byly vzorky vyjmuty a omyty v destilované vodě.

Byla připravena čistící suspenze 2g Ag₂CrO₄ a 30g CrO₃ v 168ml H₂O (dle [51]). Tato směs byla zahřána k varu a opláchnuté vzorky vyjmuté z roztoku NaCl byly ponořeny do této vařící suspenze na dobu 1 minuty za účelem zbavení korozních produktů a zbytků nečistot. Poté byly vzorky opět vyjmuty, opláchnuty destilovanou vodou a etanolem, vysušeny a následně znovu zváženy na analytických vahách.

Byly měřeny korozní rychlosti vzorků obou slitin AZ91 a AZ91-12%Li s konverzním povlakem a pro srovnání i bez konverzního povlaku.

Na základě hmotnostního úbytku, předem pyknometricky stanovené hustoty a změřené plochy každého vzorku byla vypočítána rychlost koroze kovu vystaveného 3,5% roztoku NaCl.

4.4.5.1 Korozní rychlost feritické oceli bez konverzního povlaku

Pro ověření použitelnosti této korozní zkoušky byla provedena tato se vzorkem z feritické oceli bez ochranného povlaku. Vzorek byl zvážen na analytických vahách a jeho rozměry byly změřeny posuvným měřítkem. Vzorek byl ponořen do 100ml roztoku NaCl na dobu 1 hodiny. Po uplynutí této doby byl vzorek vyjmut z kádinky s roztokem, opláchnut v destilované vodě. Pro odstranění korozních produktů byl vzorek feritu ponořen do roztoku 1:1 HCl inhibovaném urotropinem (3g/l), (postup dle [ISO 9227]). Změřená korozní rychlost na feritické oceli v průběhu zkoušky byla velmi nízká a odpovídala běžným hodnotám. Pro měření se slitinami hořčíku je tedy tento test použitelný, protože hořčík ve srovnání s ocelí je mnohonásobně reaktivnější. Korozní rychlost feritu při této zkoušce činila 0,47 mm/rok.

Výsledky tohoto měření jsou shrnuty v tabulce č. 9. Níže jsou uvedeny rovnice (1) a (2) používané pro výpočet korozní rychlosti, v tomto případě pro feritickou ocel.

Tabulka 9: Hodnoty pro výpočet korozní rychlosti pro feritickou ocel.

Čas expozice _{NaCl} [hod]	Hustota - feritická ocel [g/cm ³]:	Plocha vzorku [mm ²]:	Hmotnost počáteční [g]	Hmotnost výsledná [g]
1	7,8	1896	5,5550	5,5542

Příklad výpočtu korozní rychlosti feritické oceli při korozní zkoušce [50]:

Hmotnostní úbytek $m_u = 0,0008 \text{ g}$

Čas expozice $t_{ex} = 1 \text{ hod} = 0,00011 \text{ rok}$

Hustota oceli $\rho_{Fe} = 7,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Plocha vzorku $S_{vz} = 1896 \text{ mm}^2$

Výpočet tloušťky povlaku h :

$$h = \frac{m_u}{S_{vz}} \cdot 1000 \quad (1)$$

$$h = \frac{0,0008 \text{ g}}{1896 \text{ mm}^2} \cdot 1000 = 0,00005409 \text{ mm}$$

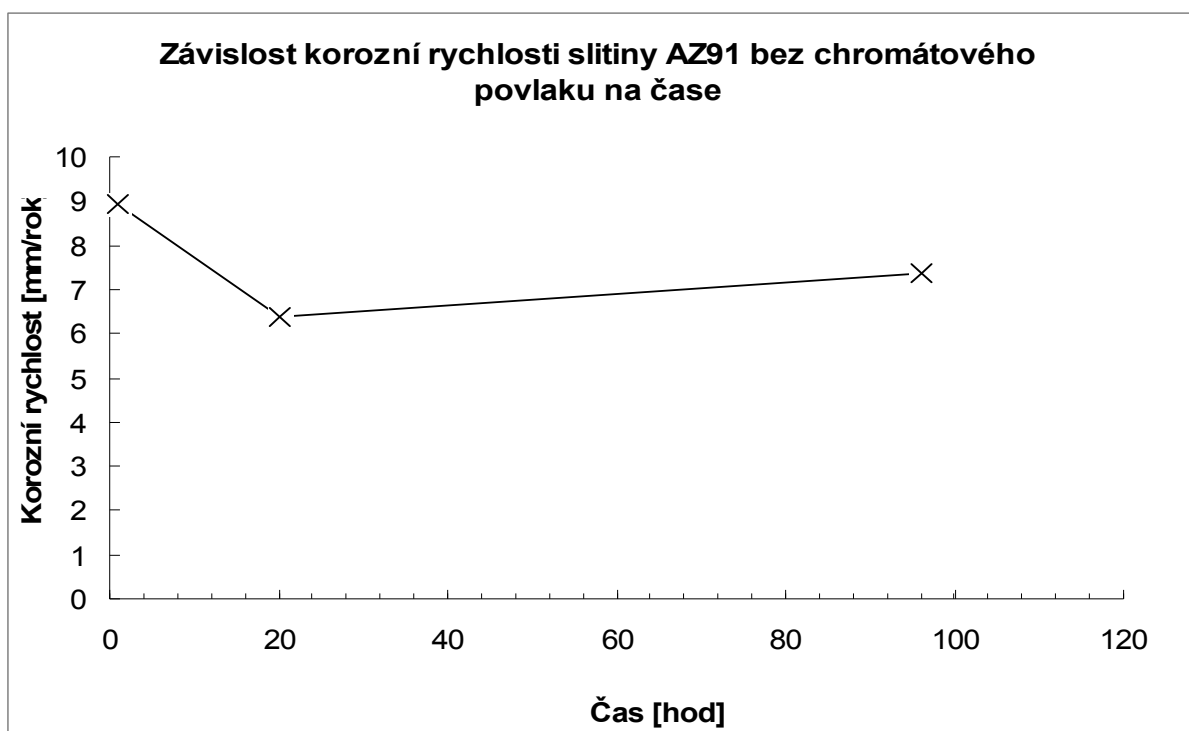
Výpočet korozní rychlosti v_k :

$$v_k = \frac{h}{t_{ex}} \quad (2)$$

$$v_k = \frac{0,00005409 \text{ mm}}{0,00011} = 0,4739 \text{ mm} \cdot \text{rok}^{-1}$$

4.4.5.2 Měření korozní rychlosti na slitině AZ91

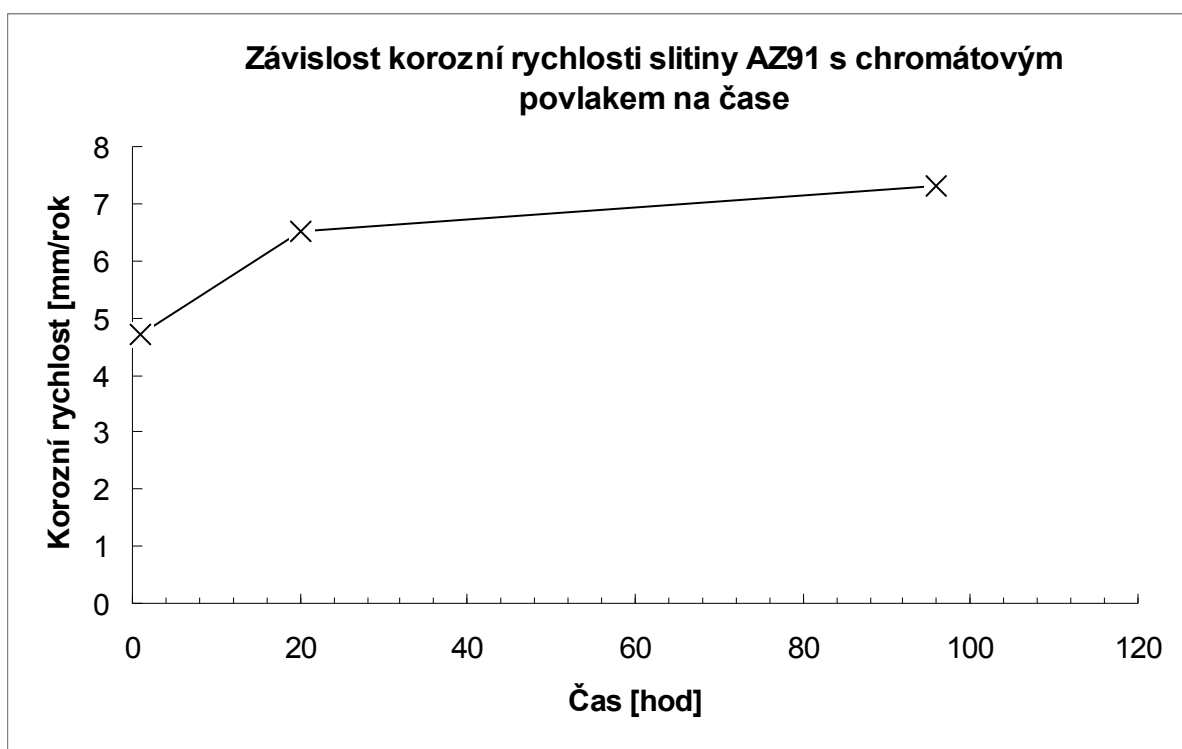
Podle postupu v kap. 4.4.5. byly měřeny korozní rychlosti na slitině AZ91 a to bez konverzního povlaku a s konverzním chromátovým povlakem. Chromátový povlak byl vždy připraven standardně. V tabulce č. 10 jsou shrnuty vypočítané korozní rychlosti pro vzorky bez naneseného konverzního chromátového povlaku, které jsou dále zpracovány v grafu na obrázku č. 23. Průběh závislosti se téměř shoduje s průběhem [51], kde je tato závislost stanovena pro slitinu AZ91D, připravenou odléváním. V tabulce č. 11 jsou pak uvedeny výsledky měření pro vzorky s ochranným chromátovým povlakem a zpracovány dále v grafu na obrázku č. 24.



Obrázek 23: Závislost korozní rychlosti na čase pro slitinu AZ91 bez konverzního povlaku.

Tabulka 10: Výchozí hodnoty pro závislost uvedenou na obrázku č. 23.

Čas expozice [hod]	Čas expozice [rok]	Korozní rychlost [mm/rok]
1	0,00011	8,93
20	0,00228	6,38
96	0,01096	7,35



Obrázek 24: Závislost korozní rychlosti na čase pro slitinu AZ91 s chromátovým povlakem.

Tabulka 11: Výchozí hodnoty pro závislost uvedenou na obrázku č. 24.

Čas expozice [hod]	Čas expozice [rok]	Korozní rychlost [mm/rok]
1	0,00011	4,76
20	0,00228	6,53
96	0,01096	7,34

Lze konstatovat, že nanesený standardní chromátový povlak na vzorek slitiny AZ91 skutečně snižuje korozní rychlost i v tak agresivním prostředí jako je 3,5% roztok NaCl.

4.4.5.3 Měření korozní rychlosti na slitině AZ91-12%Li

Podle postupu v kap. 4.4.5. byly opět měřeny korozní rychlosti tentokrát na slitině AZ91-12%Li a to bez konverzního povlaku a s konverzním chromátovým povlakem. Chromátový povlak byl vždy připraven standardně pro tuto slitinu. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách č. 12, 13.

Tabulka 12: Korozní rychlosti měřené na slitině AZ91-12%Li bez konverzního povlaku.

Čas expozice [hod]	Čas expozice [rok]	Korozní rychlost [mm/rok]
1	0,00011	11,60
26	0,00297	1,90

Tabulka 13: Korozní rychlosti měřené na slitině AZ91-12%Li s chromátovým povlakem.

Čas expozice [hod]	Čas expozice [rok]	Korozní rychlost [mm/rok]
1	0,00011	4,44
26	0,00297	0,25

V případě korozní ochrany slitiny AZ91-12%Li lze hodnotit konverzní chromátový povlak jako velmi účinný. Korozní rychlosti po nanesení povlaku klesly o řád.

4.4.5.4 Měření korozní rychlosti na slitině AZ91-12%Li s fosfát-manganistanovým povlakem

Na základě zadání diplomové práce byly provedeny také pokusy o bezchromátovou pasivaci. Výchozími informacemi byla fakta popsána v [49]. Zde je třeba podotknout, že autoři této studie pracovali s modelovou slitinou 90%Mg s 10% Li, zatímco naše práce vychází z reálných průmyslových potřeb, které předpokládají využití modifikované slitiny AZ91.

Oproti popsaným postupům byla navržena změna a to, namísto KH_2PO_4 byl použit NaH_2PO_4 . Odůvodněním je jednak obecně nižší cena sodných solí ve srovnání s draselnými, a dále samozřejmá snaha po experimentálním výsledku s vlastní inovací oproti výsledkům publikovaným v odborném tisku (ačkoli, jak již bylo zmíněno, originalita práce je zajištěna již rozdílem složení podkladové slitiny oproti [49]).

Byl připraven roztok fosforečnanu a manganistanu rozpuštěním 50g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 40g KMnO_4 ve 100ml destilované vody. Pomocí vařiče byl roztok zahřát na 55°C. Změřený a zvážený vzorek slitiny AZ91-12%Li byl ponořen do takto připraveného roztoku na dobu 20 minut. Po této době byl vzorek vyjmut, opláchnut v destilované vodě a vysušen elektrickým vysoušečem. Na povrchu se vytvořil ochranný fosfát-manganistanový povlak.

Vzorek byl znovu zvážen a podroben korozní zkoušce dle [50], tedy ponořen do 100ml roztoku 3,5% NaCl na 1 hodinu. Poté vyjmut, opláchnut destilovanou vodou, omyt ve vařící suspenzi na bázi Ag_2CrO_4 po dobu 1 minuty. Nakonec očištěn ve vodě, etanolu, vysušen elektrickým vysoušečem a zvážen na analytických vahách.

Tabulka 14: Korozní rychlost měřena na slitině AZ91-12%Li fosfát-manganistanovým povlakem.

Čas expozice [hod]	Čas expozice [rok]	Korozní rychlost [mm/rok]
1	0,00011	3,71

Z hlediska reprezentativnosti výsledků se jako optimální údaj o korozní rychlosti jeví hodnoty zjištěné po jedné hodině experimentu (při kratších časech jsou údaje nespolehlivé, při delší expozici se může projevit rozdíl podkladových slitin, které se rozpouští do zkušební roztoku)

Výsledná korozní rychlost slitiny AZ91-12%Li s tímto ochranným fosfátovým povlakem činila 3,71 mm/rok. Fosfát-manganistanový povlak se tedy jeví jako účinný ochranný povlak použitelný pro slitiny hořčík-lithium.

5 ZÁVĚR

1. Byl nalezen postup přípravy referenčního chromátového povlaku na slitině AZ91, který, pokrýval prokazatelně celý povrch vzorku bez ohledu na místní rozdíly fázového složení. Jedná se o roztok $K_2Cr_2O_7$ o koncentraci 0,12 M, pH nastaveno přidavkem 1M HCl na hodnotu 0,6. Doba ponoru činí 15 s, proces probíhá při laboratorní teplotě. Vytvořený povlak vykazuje plošnou hmotnost $660 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a korozní rychlost v 3,5% roztoku NaCl po 1 hodině 4,76 mm/rok.
2. Byla ověřena použitelnost korozního testu dle [51], včetně způsobu odstranění korozních produktů. Rychlost koroze nechráněné slitiny AZ91 po 1 h testu činí 8,93 mm/rok, v případě slitiny AZ91-12%Li 11,60 mm/rok a v případě feritické oceli poskytuje hodnotu 0,47 mm/rok.
3. Byl vytvořen referenční vzorek chromátového povlaku na slitině AZ91-12%Li. Jedná se o roztok $K_2Cr_2O_7$ o koncentraci 0,12 M, pH nastaveno přidavkem 1M HCl na hodnotu 1,2. Doba ponoru činí 15 s, proces probíhá při laboratorní teplotě. Vytvořený povlak vykazuje plošnou hmotnost $560 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a korozní rychlost v 3,5% roztoku NaCl po 1 hodině 4,44 mm/rok.
4. Byl navržen, vytvořen a otestován proces bezchromátové pasivace slitiny AZ91-12%Li. Jedná se o roztok 50g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ a 40g $KMnO_4$ ve 100ml destilované vody. Proces probíhá při 55°C , doba ponoru činí 20minut. Vytvořený povlak vykazuje plošnou hmotnost $160 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ a korozní rychlost po jedné hodině v 3,5% roztoku NaCl činí 3,71 mm/rok.

Lze tedy konstatovat, že cílů práce bylo dosaženo. Získaná bezchromátová pasivace je patrně efektivní, ačkoliv zvyšování její účinnosti by mělo být tématem navazujících prací, stejně jako ověření jiných důležitých vlastností, např. tepelné odolnosti povlaku.

6 SEZNAM LITERATURY

- [1] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2002/95/ES, 27.01. 2003, s. 1-8.
- [2] J. Chmela: Koroze a ochrana materiálů (kovů), Nová technika, 1979.
- [3] Dostupné z: www.fch.vutbr.cz/home/klucakova/web11.doc.
- [4] P. Verner: Odolnost kovových povlaků proti korozi – Disertační práce, Brno, 2005, s. 11, 15-24, 65-67.
- [5] V. Kreibich: Teorie a technologie povrchových úprav, Praha ČVUT, 1996, ISBN 80-01 01472-X, s. 13-19, 27, 79.
- [6] P. Novák: Druhy koroze kovů. Koroze a ochrana materiálů 49(4), 2005, s. 75-82.
- [7] Dostupné z:
http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/d_makro.htm.
- [8] J. Tulka: Povrchové úpravy material, Brno, 2005, VUT v Brně, Fakulta chemická, s.12-19.
- [9] V. Hrubý: Povrchové úpravy pro 3. Ročník SPŠ hutnických, SPN Praha, 1962, s.16-31.
- [10] R. Bartoníček a kol.: Koroze a protikorozi ochrana kovů, Praha, 1966.
- [11] M. Trojan, M. Kuchler: Obecná technologie VŠCHT, Pardubice, 1990.
- [12] Dostupné z: <http://www.oos.army.cz/cos/pdf/999914.pdf>.
- [13] P. Verner, V. Chrást: Samohojitelný efekt konverzních vrstev, MZLU Brno, s.1.
- [14] ČSN ISO 4520, Chromátové konverzní povlaky na zinku a kadmiu, Technické požadavky.
- [15] C. M. A. Brett, I. A. R. Gomez, J. P. S. Matins, Corrosion Science, 1993, s.34.
- [16] K. Aramaki: Corrosion, 1999, s.55.
- [17] M. W. Kending, A. J. Dawenport, H. S. Isaacs, Corrosion Science, 1994, s.34.
- [18] M. W. Kending, S. Jeanjaquent et al., Surface Coating, technology, 2001, s.140.
- [19] M. J. Vasques, G. P. Halada, C. R. Clayton, Electro-chim.Acta, 1998, s.47.
- [20] T. Prošek, D. Thierry, Sborník conference AKI 2003, Bystřice nad Perštejnem.
- [21] P. Klouda: Moderní analytické metody, Ostrava, 2003, ISBN 80-86369-07-2, s.84-88.
- [22] J. Čechal, T. Šikola: Metoda XPS v laboratoři povrchů a tenkých vrstev ÚFI, VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, s.3-4.
- [23] J. Roučka: Metalurgie neželezných slitin, VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, ISBN 80-214-2790-6, s.1-2, 116-122.
- [24] J. Drápala a kol., Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík-příměs, VŠB-TU, Ostrava, 2004.
- [25] B93/B93M Specification for Magnesium Alloys in Ingot Form for Sand Castings, Permanent Mold Castings, and Die Castings
- [26] B94 Specification for Magnesium-Alloy Die Castings
- [27] B296
- [28] ASTM Standard B 275-05 , “ Standard Practice for Codification of Certain Nonferrous Metals and Alloys, Cast and Wrought,” ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
- [29] Celotto, S., TEM study of continuous precipitation in Mg-9 Wt%Al-1 Wt%Zn alloy, Acta materialia 48 (8), 1775-1787, 2000.
- [30] W. Hume-Rothery, G.V.Raynor and E.Butcher, J. Inst.Met., 71, 589-601 (1945).
- [31] L. Ptáček, M. Zmrzlý, nepublikované výsledky.

- [32] F. Březina a kol.: Chemické tabulky anorganických sloučenin, SNTL, Praha, 1986.
- [33] M. Černý a kol.: Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů, SNTL, Praha, 1984.
- [34] M. Umehara, M. Takaya, T. Itoh, Proceedings of Magnesium 2000, Munich.
- [35] A. Diety, G. Klumpp, Proceedings of Magnesium 2006, Dresden.
- [36] R. Dotzer, K. Stoger, patent US4101386 (1978).
- [37] A.K. Sharma, Metal Finishing 87 (1989) 33.
- [38] I. Azkarate, Proceedings of Magnesium 2000, Munich.
- [39] J. I. Skar, D. Albright, Proceedings of Magnesium 2000, Munich.
- [40] J. I. Skar, Water, D. Albright, Society of automotive engineers, International congress and exposition, 1997.
- [41] H. Umehara, S. Terauchi, M. Takaya, Mater. Sci. Forum 350 – 351 (2000) 273.
- [42] F. Takayuki K. Issao, patent JP6330341A2 (1994).
- [43] M. Naoharu, patent JP9031664A2 (1997).
- [44] S. Ishiziaki, M. Nishida, Y. Sato, patent US 5645650 (1997).
- [45] H. Huo, Y. Li, F. Wang, Corrosion Science 46 (2004) 1467.
- [46] L. Anicai, Corrosion Science 47 (2005) 2883.
- [47] C. S. Lin et al., Corrosion Science 48 (2006) 93.
- [48] A. L. Rudd, C. B. Breslin, F. Mansfeld, Corrosion Science 42 (2000) 275.
- [49] Hua Zhang, Guangchun Yao, Shulan Wang, Yihan Liu, Hongjie Luo, Science Direct, 202 (2008) 1825 – 1830.
- [50] ČSN ISO 9227, Korozní zkoušky v umělých atmosférách, zkoušky solnou mlhou, Český normalizační institut, 1993.
- [51] Rajan Ambat, Naing Naing Aung, W. Zhou, Corrosion Science, 42 (2000) 1433 – 1455.
- [52] Annual Book of ASTM Standards Parts 3 and 4, 1977, p. 722.
- [53] I. J. Polmear, in: Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals, 2nd ed, Edward Arnold, New York, 1989, p. 183.
- [54] O. Lunder, J. E. Lein, T. Kr. Aune, K. Nisancioglu, Corrosion 45 (1989) 741.
- [55] Heike Bommer, in Ref. (D. Magers, Magnesium Alloys and their Applications, in: B. L. Mordike, K. U. Kainer (Eds.), Proc. of the Conf. on Magnesium Alloys and their Applications, Werkstoffinformationsgesellschaft, 1998, p. 79.
- [56] D. Daloz, P. Steinmetz, G. Michot, Corrosion 53 (1997) 944.
- [57] Guangling Song, Andrej Atrens, Matthew Dargusch, Corros. Sci 41 (1999) 249.
- [58] O. Khaselev, J. Yahalom, Corros. Sci 40 (1998) 1149.
- [59] T. J. Warner, N. A. Thorne, G. Nussbaum, W.M. Stobbs, Surf. Interf. Anal 19 (1992) 386.
- [60] F. Hehmann, R. G. J. Edyvean, H. Jones, F. Sommer, in: Proc. of the Int. Conf. on Powder Metallurgy Aerospace Materials, Lucerne, Switzerland, November 2±4, 1987, p. 46 (Shrewsbury, UK; Metal Powder Report Publishing Services, 1987).
- [61] Magnesium Electron, Surface treatments for magnesium alloys in aerospace and defence, 2006.

7 SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

α	tuhý roztok legur v hořčíku
β	intermetalická fáze $Al_{12}Mg_{17}$
M	jednotka molární koncentrace
K_{α}	charakteristická rengenová čára
λ_{\max}	maximální vlnová délka
ε_{\max}	molární absorpční koeficient
wt%	hmotnostní procento
C1-C5	stupně korozní agresivity
K, L, M	nižší atomové slupky
α, β, χ	vyšší atomové slupky
ČSN	česká technická norma
h	tloušťka konverzního povlaku
v_k	korozní rychlost
pikral	roztok kyseliny pikrové v ethanolu (1-5%)
ASTM	americká technická norma (American Society for Testing and Materials)
AZ91	slitina o složení 90%Mg; 9%Al a 1%Zn
AZ91-12%Li	slitina o složení 79,2%Mg; 12,0% Li; 7,9%Al a 0,9% Zn