

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ
Ústav chemie materiálů



HABILITAČNÍ PRÁCE

Pokročilé povrchové úpravy nejlehčích kovových
konstrukčních slitin

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

E-mail: wasserbauer@fch.vut.cz

Tel.: 604 186 385

Brno, 2020

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Ústav chemie materiálů (U16130)
Purkyňova 464/118
612 00 Brno

www.fch.vut.cz

Abstrakt

Cílem habilitační práce je zevrubný popis přípravy a charakterizace strukturně-mechanických a korozních vlastností zavedených i progresivních povlaků na hořčíkových slitinách. Povrchové úpravy byly realizovány technikami na chemické, elektrochemické, fyzikální nebo chemicko-fyzikální bázi. Tato práce se zaměřuje na vybrané techniky z jednotlivých odvětví od bezproudé depozice, přes žárové nástřiky, difuzi z taveniny, až po galvanické pokovování. Pro přípravu povlaků byly jako substrát použity hořčíkové slitiny AZ31, AZ61, AZ91, ZE10 a ZE41. Pomocí bezproudé depozice byly připraveny nikl-fosforové povlaky o různých obsazích fosforu a s různým tepelným zpracováním. Pro galvanické pokovování slitin měděným povlakem bylo nutné použití mezivrstvy připravené bezproudou depozicí. Kovový povlak Diamalloy 1010 a kovo-keramický povlak WC-10Co-4Cr byl připraven metodou žárového stříkání vysokorychlostním plamenem (High Velocity Oxygen Fuel – HVOF). Čistě keramický povlak 8-YSZ byl nanesen pomocí metody plasmatického nástřiku na vzduchu (Air Plasma Spraying – ASP). Biokompatibilní fluoridové konverzní povlaky byly připraveny difúzně ponořením v tavenině soli Na[BF₄].

Strukturní vlastnosti povlaků (tloušťka, reliéf a mikrostruktura) byly určovány pomocí světelné a rastrovací elektronové mikroskopie. Prvkové a fázové složení bylo analyzováno pomocí energiově disperzní spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy. Stanovení mechanických vlastností bylo provedeno měřením mikrotvrdosti, adheze (scratch test) a měřením tribologických vlastností. Korozní vlastnosti byly testovány pomocí potenciodynamických měření, elektrochemické impedanční spektroskopie, expozičních testů v neutrální solné mlze a ponorových testů.

Z hlediska mechanických vlastností a korozní odolnosti byly jako nejvhodnější povlaky pro hořčíkové slitiny určeny bezproudově nanesené Ni-P povlaky a žárově stříkaný kovový povlak Diamalloy 1010. Pro medicínské aplikace byla potvrzena vhodnost fluoridového konverzního povlaku na hořčíkových slitinách.

Abstract

The aim of the habilitation thesis is a comprehensive description of the preparation and characterization of structural-mechanical and corrosion properties of introduced and progressive coatings on magnesium alloys. The surface treatments were carried out by chemical, electrochemical, physical or chemical-physical techniques. This thesis focuses on selected techniques from individual branches from electroless deposition, through thermal spraying, melt diffusion, to electroplating. Magnesium alloys AZ31, AZ61, AZ91, ZE10, and ZE41 were used as substrates for the preparation of coatings. Nickel-phosphorus coatings with different phosphorus contents and with different heat treatments were prepared by electroless deposition. For the electroplating of the alloys with a copper coating, it was necessary to use an intermediate layer prepared by

electroless deposition. Diamalloy 1010 metal coating and WC-10Co-4Cr metal-ceramic coating were prepared by high-velocity flame spraying (HVOF). The pure ceramic coating of 8-YSZ was applied using the Air Plasma Spraying (ASP) method. Biocompatible fluoride conversion coatings were prepared by diffusion dipping in Na[BF₄] salt melt.

The structural properties of the coatings (thickness, relief, and microstructure) were determined by light and scanning electron microscopy. Elemental and phase composition was analyzed by energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The mechanical properties were determined by measuring microhardness, adhesion (scratch test) and tribological properties. Corrosion properties were tested by potentiodynamic measurements, electrochemical impedance spectroscopy, neutral salt spray exposure tests and immersion tests.

In terms of mechanical properties and corrosion resistance, the most suitable coatings for magnesium alloys were the electroless Ni-P coatings and the heat-sprayed metal coating Diamalloy 1010.

Obsah

| | |
|---|----|
| Úvod..... | 7 |
| Cíle práce | 8 |
| Hořčíkové slitiny a jejich vlastnosti – úvod do problematiky | 10 |
| 3.1 Vliv legujících prvků..... | 14 |
| 3.2 Hořčíkové slitiny použité v této habilitační práci..... | 18 |
| 3.2.1 AZ91..... | 19 |
| 3.2.2 AZ61..... | 20 |
| 3.2.3 AZ31..... | 21 |
| 3.2.4 ZE41 | 22 |
| 3.2.5 ZE10 | 23 |
| Povrchové úpravy..... | 24 |
| 4.1 Bez proudě Ni-P povlaky | 27 |
| 4.1.1 Předúprava Mg slitin před bezproudou depozicí Ni-P povlaku | 28 |
| 4.1.2 Besproudá depozice Ni-P povlaku..... | 29 |
| 4.1.3 Mechanismy depozice Ni-P povlaku..... | 30 |
| 4.1.4 Vlastní výsledky a diskuse..... | 42 |
| 4.2 Galvanické pokovování – měď..... | 56 |
| 4.2.1 Předúprava Mg slitiny pro galvanické pokovování Cu povlakem..... | 56 |
| 4.2.2 Galvanická depozice Cu povlaku | 56 |
| 4.2.3 Výsledky a diskuse – galvanická depozice | 57 |
| 4.3 Žárové nástřiky..... | 60 |
| 4.3.1 Předúprava Mg slitin pro žárové stříkání..... | 62 |
| 4.3.2 Kovový žárový nástřik – Diamalloy 1010 | 66 |
| 4.3.3 Kovokeramický žárový nástřik – WC-CoCr | 68 |
| 4.3.4 Keramický žárový nástřik – YSZ | 70 |
| 4.3.5 Výsledky a diskuse – žárové nástřiky | 72 |
| 4.4 Biokompatibilní konverzní povlaky – fluoridové..... | 82 |
| 4.4.1 Předúprava Mg slitin pro fluoridové konverzní povlaky..... | 82 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.4.2 | Depozice fluoridových konverzních povlaků..... | 82 |
| 4.4.3 | Mechanismus tvorby fluoridových konverzních povlaků..... | 83 |
| 4.4.4 | Výsledky a diskuse – fluoridové konverzní povlaky..... | 84 |
| | Shnutí, závěry a diskuse | 99 |
| | Literatura | 103 |

Symbols a zkratky

| SYMBOL | ČESKÝ NÁZEV – příp. [JEDNOTKY] | ANGLICKÝ NÁZEV |
|-------------------|---|--|
| A | tažnost – [%] | ductility |
| ASP | plasmatický nástřik na vzduchu | Air Plasma Spraying |
| AZ31 | Mg slitina s hlavními prvky: Al (3 hm. %) a Zn (1 hm. %) | Mg alloy with alloying elements: Al (3 wt. %) and Zn (1 wt. %) |
| AZ61 | Mg slitina s hlavními prvky: Al (6 hm. %) a Zn (1 hm. %) | Mg alloy with alloying elements: Al (6 wt. %) and Zn (1 wt. %) |
| AZ91 | Mg slitina s hlavními prvky: Al (9 hm. %) a Zn (1 hm. %) | Mg alloy with alloying elements: Al (9 wt. %) and Zn (1 wt. %) |
| COF | frikční/třecí koeficient [-] | Coefficient Of Friction |
| Diamalloy 1010 | slitina na bázi Fe-Cr-Ni použitá jako kovový povlak | Fe-Cr-Ni based alloy used as a metal coating |
| E_{corr} | korozní potenciál [mV] | corrosion potential |
| E_{pitt} | potenciál bodové koroze [mV] | pitting potencial |
| EDS | energiově disperzní spektroskopie | Energy-dispersive X-ray spectroscopy |
| EIS | elektrochemická impedanční spektroskopie | Electrochemical Impedance Spectroscopy |
| FIB | zaostřený iontový svazek | Focused Ion Beam |
| GDOES | optická emisní spektrometrie s doutnavým výbojem | Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy |
| HV | tvrdost podle Vickerse [-] | Vickers Hardness |
| HVOF | metoda nástřiku vysokorychlostním plamenem | High Velocity Oxygen-Fuel |
| i_{corr} | korozní proudová hustota [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] | corrosion current density |
| IT | ponorový test | Immersion Test |
| K_{IC} | lomová houževnatost [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$] | Fracture toughness |
| LM | světelná mikroskopie | Light Microscopy |
| NiCrAlY | superslitina na bázi Ni použitá jako vazný povlak | Ni-base superalloy used as the boadcoat |
| Ni-P | nikl-fosfor | nickel-phosphorus coating |
| NSS | test v neutrální solné mlze | Neutral Salt Spray test |
| OCP | potenciál nezatíženého obvodu | Open Circuit Potential |

| | | |
|-------------------|---|--|
| PD | potenciodynamické měření | Potentiodynamic measurement |
| R_a | průměrná aritmetická odchylka profilu drsnosti [μm] | Roughness arithmetical – arithmetical mean deviation of the profile |
| R_e | mez kluzu [MPa] | yield strength |
| $R_{0,2}; R_{e1}$ | smluvní mez kluzu, tj. napětí, které způsobí trvalou deformaci o velikosti 0,2 resp. 1 % z počáteční délky testovaného tělesa [MPa] | proof stress |
| R_m | mez pevnosti [MPa] | ultimate strength |
| R_c | pevnost v tlaku [MPa] | compressive strength |
| SBF | simulovaná tělní tekutina | Simulated Body Fluid |
| SCE | nasyčená kalomelová elektroda | Saturated Calomel Electrode |
| SEM | rastrovací elektronová mikroskopie | Scanning Electron Microscopy |
| TBC | povlaky tvořící tepelnou bariéru | Thermal Barrier Coatings |
| TEM | transmisní elektronová mikroskopie | Transmission Electron Microscopy |
| v_{corr} | rychlost koroze [$\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$] | corrosion rate |
| WC-CoCr | karbid wolframu v kobaltochromové matici použitý jako kovokeramický povlak | tungsten carbide in a cobalt-chromium matrix used as a metal-ceramic coating |
| XRD | metoda rentgenové difrakce | X-Ray Diffraction |
| 8-YSZ | ZrO ₂ stabilizovaný pomocí 8 mol. % Y ₂ O ₃ použitý jako keramický povlak | Yttria Stabilized Zirconia used as a ceramic coating |
| ZE10 | Mg slitina s hlavními prvky: Zn (1 hm. %) a prvky vzácných zemin (do 1 hm. %) | Mg alloy with alloying elements: Zn (1 wt. %) and Rare-earth element (up to 1 wt. %) |
| ZE41 | Mg slitina s hlavními prvky: Zn (4 hm. %) a prvky vzácných zemin (1 hm. %) | Mg alloy with alloying elements: Zn (4 wt. %) and Rare-earth element (1 wt. %) |
| ρ | hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] | density |

Úvod

Hořčík a hořčíkové slitiny byly vyráběny v tisících tun už na počátku 20. století, kdy sloužily především pro vojenské a pyrotechnické účely. Zajímavostí je, že první aplikací lité Mg slitiny (Elektronu, tj. AZ91) pro automobily (ve velkém měřítku) byl blok osmiválcového, vzduchem chlazeného motoru i převodovky do Tatry 87, vyráběných v Kopřivnici od roku 1937, navržených Hansem Ledwinkou. Hořčíkové slitiny jsou pro svůj výborný poměr pevnosti k hmotnosti stále více vyhledávaným materiálem především tam, kde je nutné snížení hmotnosti výrobku. Nicméně všechny hořčíkové slitiny mají jeden společný nedostatek, a to je nízká korozní odolnost. Hořčíkové slitiny mají tak vysokou chemickou reaktivitu, že při havárii výrobku při působení ohně, může dojít i ke vznícení Mg slitiny. Pro aplikace, kde dochází k mechanickému namáhání je limitující nízká tvrdost Mg a jeho nízká odolnost proti abrazi. U biomedicínských aplikací je vysoká korozní rychlost Mg také nežádoucím jevem, který může způsobovat přílišný vývoj vodíku v těle operovaného. Dnes používané výrobky z hořčíkových slitin jsou aplikovány tak, aby se minimalizoval jejich styk s korozním prostředím a nedocházelo k lokálnímu mechanickému namáhání povrchu výrobku. V případě vnějšího použití Mg slitin (např. disky kol tzv. elektronky, či šasi elektroniky) slouží jako ochrana proti korozi pouze barva, či lak. Proto je pro širší použití hořčíkových slitin nezbytné nalezení vhodných povrchových úprav pro konkrétní aplikace. Základními parametry pro použitelnost povrchové úpravy v průmyslovém měřítku je snadná předúprava Mg slitiny i samotné povlakování zohledňující vysokou reaktivitu Mg slitin. V případě biomedicínských aplikací je nutné zajistit zdravotní nezávadnost povrchové úpravy.

Tato práce vznikla zpracováním experimentálních dat, získaných na vzorcích hořčíkových slitin (AZ31, AZ61, AZ91, ZE10 a ZE41) upravených perspektivními povlaky (Ni-P, Cu, Diamaloy 1010, WC-CoCr, 8-YSZ a MgF₂). Téměř všechny získané výsledky, použité v této práci, byly již publikovány v impaktovaných časopisech. Autorské a spoluautorské publikace jsou v této práci označeny římskými číslicemi.

Cíle práce

Cílem práce bude prohloubit znalosti o povrchových úpravách hořčíkových slitin, zejména o předúpravě hořčíkových slitin, podmínkách a mechanismu depozice povlaků. Dalším cílem bude analyzovat vlastnosti a diskutovat možné využití jednotlivých povrchových úprav. Tohoto cíle bude dosaženo zpracováním a shrnutím experimentálních dat získaných v Laboratoři kovů a koroze na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně. Hořčíkové slitiny, povrchové úpravy a experimenty budou následující:

- Na hořčíkové slitiny (AZ31, AZ61, AZ91, ZE10, ZE41) budou bezproudou depozicí nanoseny nikl-fosforové povlaky a jejich modifikace. Nikl-fosforové povlaky budou tepelně vytvrzovány. Budou měřeny mechanické vlastnosti a korozní odolnost materiálů s Ni-P povlaky, které budou následně diskutovány v závislosti na podmínkách přípravy povlaků.
- Na hořčíkovou slitinu AZ91 bude galvanicky nanesen měděný povlak, pod který bude nutné nalézt vhodný bond coat. V případě takto povlakované slitiny bude hodnocena převážně korozní odolnost.
- Na hořčíkové slitiny (AZ31, AZ91) bude pomocí žárového stříkání nanesen kovový (Fe-Cr-Ni), kovo-keramický (WC-CoCr) a keramický (8-YSZ) povlak. Bude pozorována mikrostruktura připravených povlaků, měřeny mechanické vlastnosti, odolnost proti opotřebení a korozní odolnost povlakovaných materiálů.
- Na hořčíkové slitiny (AZ31, AZ61, ZE10, ZE41) bude difúzně z taveniny soli Na[BF₄], připraven fluoridový konverzní povlak. Vzhledem k biokompatibilitě povlaků a povlakovaných slitin bude hodnocena především korozní odolnost povlakovaných slitin v roztoku simulovaných tělních tekutin.

Všechny připravené povlaky a provedené experimenty budou provedeny na běžně dostupných hořčíkových slitinách. Dosažené výsledky budou diskutovány ve vztahu

k použité metodě přípravy povlaků a vlivu povlaků na vlastnosti použitých hořčíkových slitin. Výsledky tak mohou sloužit k většímu rozšíření použití hořčíkových slitin především v automobilovém průmyslu a biomedicínských aplikacích.

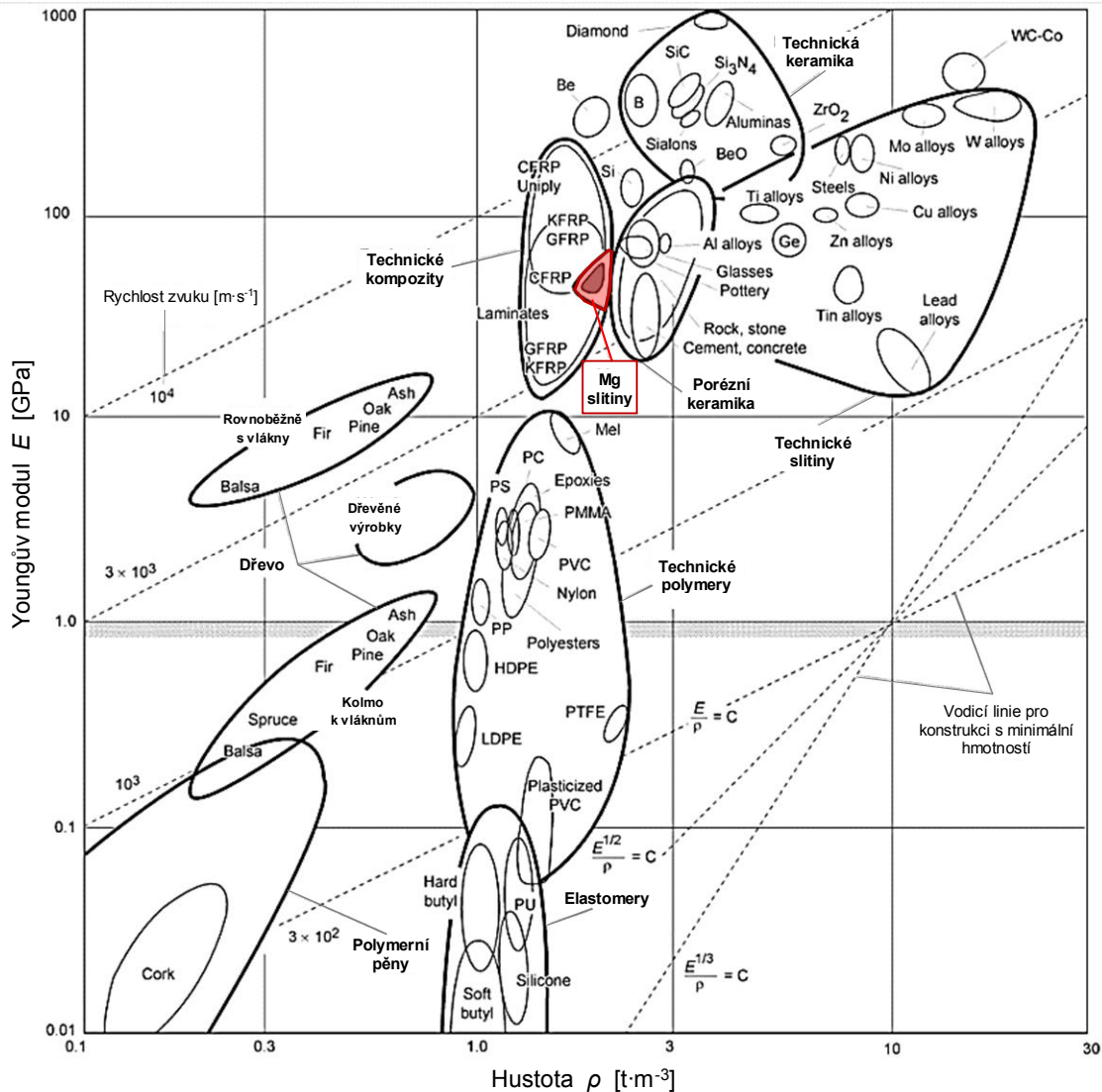
Hořčíkové slitiny a jejich vlastnosti – úvod do problematiky

Hořčíkové slitiny jsou nejjednodušší konstrukční kovové materiály [1]. Jsou tedy progresivním materiálem pro mnoho aplikací, především v automobilovém, leteckém, elektrotechnickém i vojenském průmyslu kvůli jejich nízké hustotě, vysokému poměru pevnosti k hmotnosti (**Obrázek 1**), dobré lomové houževnatosti (**Obrázek 2**) a dalším mechanickým vlastnostem (např. schopnosti tlumení vibrací) [2-4]. V automobilovém průmyslu se již používají jako nosné konzole spojky, brzdového pedálu, pouzdra zámků, pouzdra manuálních převodovek, rámy sedadel, disky kol – elektrony, kryty zavazadlového prostoru i jako deformační prvky [5,6]. V průmyslových strojích, jako jsou tiskařské a textilní stroje, se hořčíkové slitiny používají pro části, které pracují při vysokých rychlostech, a proto musí být lehké, aby se minimalizovaly setrvačné síly. Hořčíkové slitiny se používají i jako zařízení pro manipulaci, např. jako nakládací plošiny, lopaty a gravitační dopravníky. V letectví jsou žádané z důvodu nízké hustoty a vysoké měrné pevnosti za pokojové i zvýšené teploty. Komerční aplikace zahrnují ruční nářadí, zavazadla, počítačové skříně, pouzdra elektroniky a žebříky [6]. Kromě zmíněných pozitivních vlastností vykazují hořčíkové slitiny také dobrou obrobitelnost a slévateľnost. Pokud se Mg slitiny legují prvky vzácných zemin, vyznačují se dobrými creepovými vlastnostmi a jsou aplikovatelné až do teploty 200 °C [7].

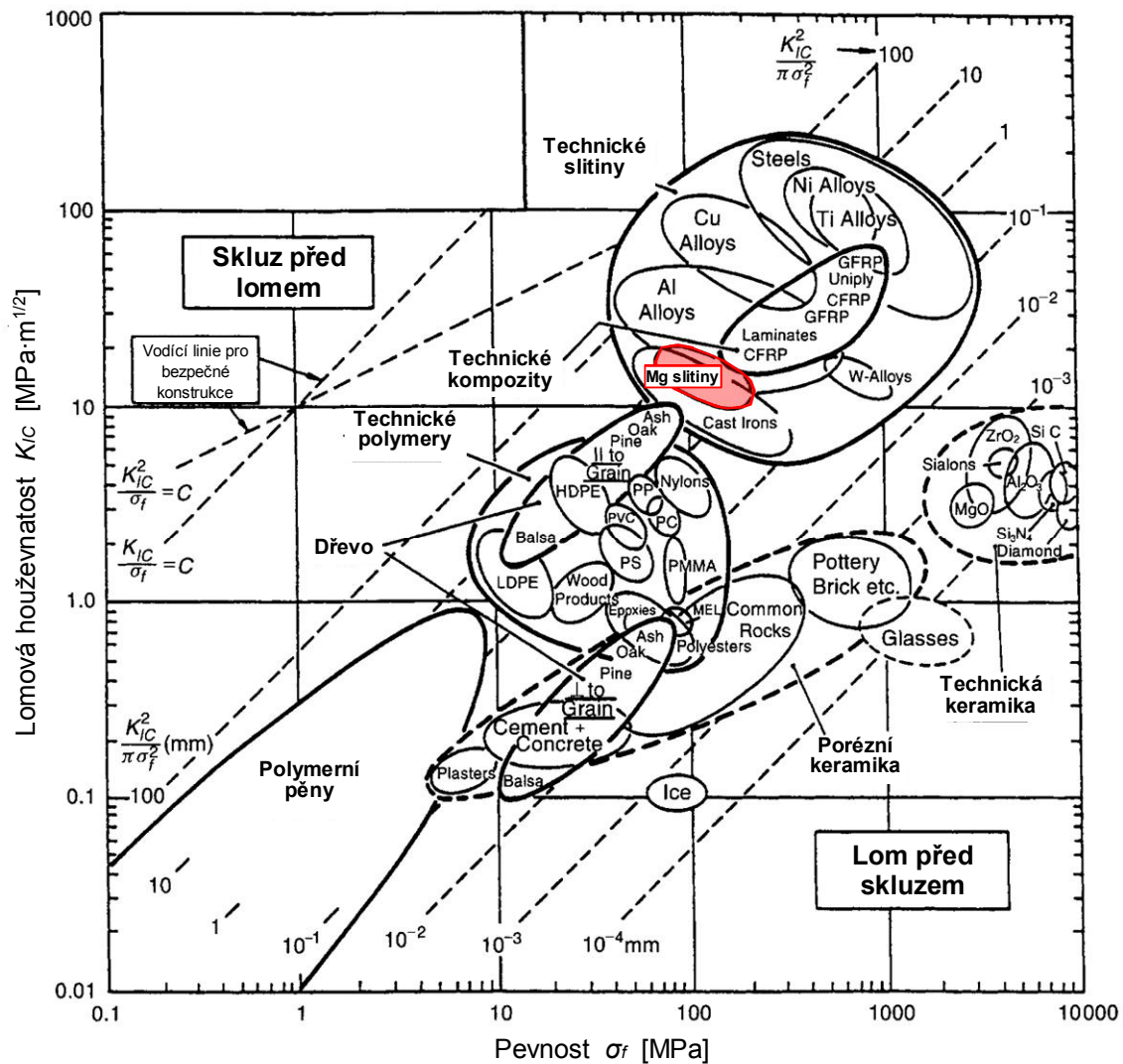
Širší použití hořčíkových slitin je však omezené kvůli vysoké chemické reaktivitě, nízké korozní odolnosti (**Tabulka 10**, strana 24), nízké tvrdosti, odolnosti proti abrazi, špatné roztažnosti a tvářitelnosti za běžných¹ teplot [8-10].

Díky povrchové úpravě hořčíkové slitiny dosahují vyšší tvrdosti, odolnosti proti abrazi, a především lepší korozní odolnosti, a proto pro mnoho aplikací je povrchová úprava hořčíkových slitin nezbytná. Jako vhodné povlaky se jeví bezproudové, konverzní nebo žárově stříkané. Lze zmínit také možnost úpravy povrchu pomocí organických či keramických povlaků [11,12].

¹ Průměrných vnějších teplot vzduchu, kde se kovové materiály používají, tj. od -5 do 20 °C.



Obrázek 1 Ashbyho diagram Youngova modulu (E) vyneseno proti hustotě (ρ) pro různé inženýrské materiály. Tučně vyznačené oblasti obsahují data pro danou třídu materiálu. Čárkované diagonální přímky vyznačují hodnoty rychlosti zvuku. Vodící linie konstanty E/ρ , $E^{1/2}/\rho$ a $E^{1/3}/\rho$ umožňují výběr materiálů s minimální hmotností konstrukce s omezeným průhybem. [13]



Obrázek 2 Diagram umožňující navrhnout materiál pro bezpečnou konstrukci/výrobek proti lomu. Lomová houževnatost (K_{IC}) oproti mezi kluzu pro kovy ($R_{e0.2}$) a polymery (R_{e1}), pevnosti v tlaku (R_c) pro keramiku a skla nebo pevnosti v tahu (R_m) pro kompozity. U pevnosti v tlaku nutno pamatovat, že je přibližně 15-krát větší než pevnost v tahu. Čárkované přímky určené vztahem $\frac{K_{IC}^2}{\pi \sigma_f^2}$ v [mm] udávají kritickou velikost defektu pro vznik nestabilní trhliny. [14]

Hořčíkové slitiny jsou zároveň vhodné pro biomedicínské aplikace [4,15-17], avšak jejich přímé použití je silně limitováno jejich vysokou reaktivitou a korozní rychlostí i v tělním prostředí. Ovšem u implantátů lze této "nevýhody" využít k celkové adsorpci implantátu, po uplynutí doby jeho funkčnosti. Hořčík je netoxický a jeho přebytek v těle lze snadno a neškodně vylučovat močí [18]. Hořčík může stimulovat růst nové kostní tkáně, díky čemuž je zvláště vhodný pro ortopedické aplikace. Zároveň hustota, modul pružnosti a mez kluzu v tlaku jsou v ortopedických aplikacích v případě Mg blíže

hustotě kostí, než je tomu u konvenčních kovů (**Tabulka 1**) a dochází tak k zamezení nebo minimalizaci šíření napětí a vzniku osteopenie [17,19,20].

Tabulka 1 Porovnání hodnot fyzikálních a mechanických vlastností kostí savců s různými materiály používanými na implantáty [21]

| Fyzikální a mechanické vlastnosti | Kost savců | Mg slitiny | Ti slitiny | Co-Cr slitiny | Korozi-vzdorné oceli | Syntetický hydroxyapatit |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|---------------|----------------------|--------------------------|
| ρ [g·cm ⁻³] | 1,8–2,1 | 1,74–2,0 | 4,4–4,5 | 8,3–9,2 | 7,9–8,1 | 3,1 |
| E [GPa] | 3–20 | 41–45 | 110–117 | 230 | 189–205 | 73–117 |
| R_c [MPa] | 130–180 | 65–100 | 758–1117 | 450–1000 | 170–310 | 600 |
| K_{IC} [MPa·m ^{1/2}] | 3–6 | 15–40 | 55–115 | – | 50–200 | 0,7 |

Značení hořčíkových slitin

Hořčíkové slitiny se nejčastěji značí podle ASTM B403-12 [22]. Příklad hořčíkové slitiny: AZ91E-T6, kde velká tiskací písmena označují hlavní legující prvky (**Tabulka 2**), následující číslice udávají přibližná hm. % daných legujících prvků. Další písmeno, v rozmezí A až E, označuje čistotu slitiny, kde A značí nejnižší čistotu. Poslední část za pomlčkou informuje o způsobu zpracování (**Tabulka 2**). [23]

Tabulka 2 Značení legujících prvků a značení dalšího zpracování Mg slitin [13,24]

| Písmeno | Legující prvek | Písmeno | Typ zpracování |
|---------|--------------------------|---------|---|
| A | hliník | F | bez tepelného zpracování |
| C | měď | H | deformační zpevnění |
| E | kovy vzácných zemin (RE) | O | rekrytalizační žíhání (pouze kované výrobky) |
| H | thorium | T | tepelné zpracování pro vytvoření stabilního stavu |
| K | zirkonium | W | rozpuštěcí žíhání (nestabilní stav) |
| L | lithium | | |
| M | mangan | | |
| Q | stříbro | | |
| S | křemík | | |
| Y | yttrium | | |
| Z | zinek | | |
| X | vápník | | |

3.1 Vliv legujících prvků

Zvolení vhodné kombinace legujících prvků je klíčové pro výrobek a prostředí, kde bude hořčíková slitina používána – průmyslové vs. biomedicínské aplikace. Pro průmyslové aplikace je nejdůležitější pevnost, tažnost, odolnost proti korozi a tyto vlastnosti za zvýšených teplot (stovky stupňů celsia). Pro biomedicínské aplikace jde především o zaručení biokompatibility výsledné slitiny s fyziologickým prostředím. Vliv jednotlivých legujících prvků je uveden v **Tabulce 3** a podrobnější informace o vlivu nejčastějších legujících prvků jsou uvedeny níže.

Tabulka 3 Vliv jednotlivých legujících prvků hořčíkových slitin na mechanické vlastnosti, odolnost proti korozi a biokompatibilitu [25]

| Legující prvek | Mechanické vlastnosti | | | Odolnost proti korozi | Biokompatibilita/toxicita |
|----------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------------------|---|
| | Pevnost v tahu | Tažnost | Odolnost proti tečení | | |
| Al | + | + | | | Podezření na neurotoxicitu |
| Ca | + | | ++ | - | Esenciální prvek |
| RE | | | ++ | | Může docházet k jejich agregaci v mozku |
| Mn | + | + | + | + (pouze v kombinaci s Al) | Esenciální prvek, toxický při velkém obsahu |
| Zn | + | - (při velkém obsahu) | | | Esenciální prvek, toxický při velkém obsahu |
| Zr | + | + | | | Může souviset se vznikem rakoviny břicha a plic |
| Sr | + | + | + | | Stopový prvek s podobným efektem jako Ca |
| Li | - | + | | - | Žádné významné riziko |
| Ag | + | | + | - | Nejistá |

++ velmi pozitivní vliv, + dobrý vliv, - negativní vliv

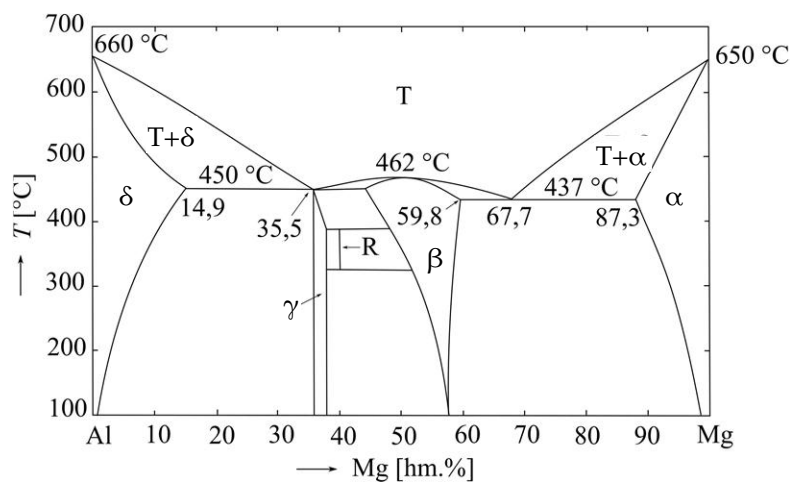
Hliník (Al)

Jedná se o nejčastější legující prvek hořčíkových slitin. Hliník zvyšuje pevnost, snižuje smrštění během tuhnutí a částečně tvoří korozní ochranu hořčíkových slitin díky vzniku tenké vrstvy Al_2O_3 na povrchu výrobku. Maximální rozpustnost Al v Mg je 12,7 hm. % (11,5 at. %) při teplotě 437 °C (**Obrázek 3**), kdy při této teplotě vzniká eutektikum, které je tvořené směsí α a β fází, někdy též označované jako δ a γ fází². Jako α fáze se označuje

² O tomto označení se vedou stále spory ve vědecké komunitě v oblasti hořčíkových materiálů a toto různé označení lze nalézt i ve vědeckých publikacích. Jedná se ovšem pouze o terminologickou formalitu, kdy označení závisí na tom, jestli se začínají značit fáze v binárním diagramu Mg-Al od 100 % hořčíku či od 100 % hliníku.

substituční tuhý roztok Al v Mg (hexagonální mřížka) a jako β fáze se označuje intermetalická, Hume-Rotheryho elektronová sloučenina $Mg_{17}Al_{12}$ (kubická mřížka). Mg slitiny nad 6 hm. % Al mohou být tepelně zpracovávány. Z termodynamického hlediska se při eutektické teplotě tavenina dále neochlazuje do doby, než dojde k jejímu veškerému ztuhnutí. Při dalším ochlazování klesá rozpustnost Al v Mg na přibližně 1 hm. % za laboratorní teploty. Během ochlazování dochází k přesycení primárního tuhého roztoku Al v Mg (α fáze) a dochází k jeho rozpadu za současného vzniku křehké intermetalické fáze β . Hliník zlepšuje pevnost a tvrdost slitiny právě prostřednictvím intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$. Kvůli nerovnovážným podmínkám a pomalé difúzi při nižší teplotě během ochlazování dochází k vytvoření určitého podílu této fáze, a to převážně diskontinuálně na hranicích zrn, kdy se vylučuje jako eutektikum tvořené směsí tuhého roztoku Al v Mg a fáze $Mg_{17}Al_{12}$ anebo ve formě diskontinuálního precipitátu obklopujícího fázi $Mg_{17}Al_{12}$. Fáze $Mg_{17}Al_{12}$ je ovšem velmi křehká, z toho důvodu nepřekračuje obsah Al v hořčíkových slitinách 10 hm. %. Kvůli fázi $Mg_{17}Al_{12}$ také nejsou slitiny typu AZ vhodné pro použití za vyšších teplot, jelikož fáze $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ je za vyšších teplot méně stabilní a nemá tak pevnou vazbu s okolními zrny [10,26-31].

Obsah Al je nutné kontrolovat především v biomedicínských aplikacích, a to pro jeho možnou akumulaci v lidském těle spojenou s negativním vlivem na nervový systém. Normální množství Al v krevním séru se pohybuje v rozmezí 2,1-4,8 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [32]. Zároveň však dlouhodobé negativní účinky expozice hliníku na lidský organizmus nejsou stále prokázány, a proto stále probíhá výzkum hořčíkových slitin legovaných Al se zaměřením na medicínské aplikace [33–35].

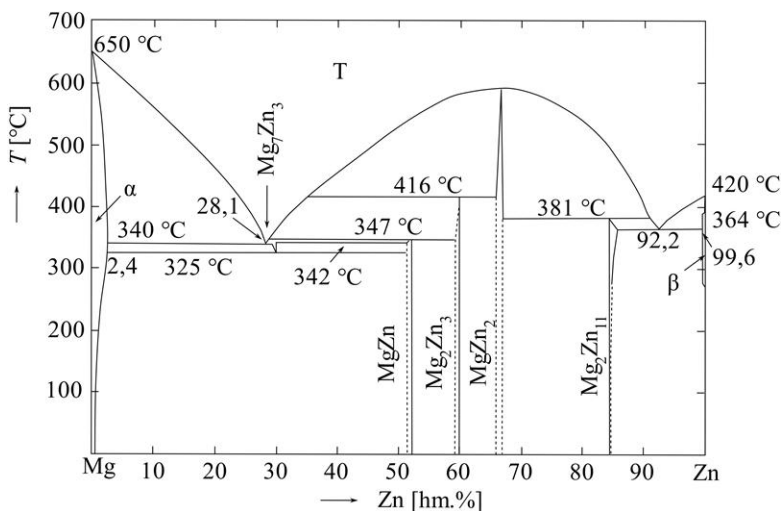


Obrázek 3 Binární diagram Al-Mg

Zinek (Z)

Je jedním z nejpoužívanějších legujících prvků. Binární diagram Mg-Zn je uvedený na **Obrázku 4**. Zn je používán ve spojení převážně s hliníkem (např. AZ91³, AZ63³, AZ81³, AZ92³, AZ10⁴, AZ21⁴, AZ31⁴, AZ61⁴, AZ80⁴), nebo se zirkoniem (např. ZK51³, ZK61³, ZK21⁴, ZK40⁴, ZK60⁴), thoriem (např. HZ32³, ZH62³) a prvky vzácných zemin (např. ZE41³, ZE63³, ZE10⁴). Zinek se do Mg slitin přidává pro zlepšení pevnosti za laboratorní teploty a zároveň zlepšuje korozní odolnost. Jestliže Mg slitina obsahuje 7-10 hm. % hliníku, tak by přídavek zinku neměl překročit 1 hm. %. Slitina je poté náchylná ke vzniku vnitřního pnutí při změnách teplot a ke vzniku mikropórů. Vysoký obsah zinku může také způsobit zvýšení teplotního intervalu krystalizace, což souvisí s náchylností k růstu zrn slitiny. Použití zinku v kombinaci se zirkoniem a prvky vzácných zemin slouží k výrobě precipitačně zpevněných Mg slitin a na eliminaci negativního vlivu Fe a Ni. V případě slitin typu Mg-Al-Zn dochází k částečnému nahrazení Al ve fázi $Mg_{17}Al_{12}$ a vzniká ternární intermetalická sloučenina $Mg_{17}Al_{11,5}Zn_{0,5}$, častěji uváděná jako $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$. I když je poměr Al k Zn větší než 3:1, již nedochází ke vzniku nových fází [7,10,28,36].

Pro lidské tělo je zinek nezbytný esenciální stopový prvek, který se podílí na kostním metabolismu, či funkci imunitního systému [37]. Až 90 % z jeho celkového obsahu v lidském těle se nachází ve svalech a v kostní tkáni. Udržuje fyziologické funkce v těle a zlepšuje aktivitu osteoblast fosfatázy v kostech [10]. Normální množství zinku v krevním séru se pohybuje v rozmezí $12,4-17,4 \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ [32]. Při vyšších koncentracích Zn existuje podezření na neurotoxické účinky [38].



Obrázek 4 Binární diagram Mg-Zn

Mangan (M)

Mangan není přidáván do Mg slitin samostatně, ale s dalšími prvky, např. hliníkem a je tak přítomen téměř ve všech Mg slitinách. Zvyšuje odolnost proti korozi (ve slitinách

³ Slitiny odlévané do forem – lité slitiny

⁴ Extrudované tyče a jiné tvary – tvářitelné slitiny

Mg-Al a Mg-Al-Zn váže Fe a těžké kovy na stabilní sloučeniny) za současného nárůstu tuhosti a lomové houževnatosti díky vzniku fází na bázi Al_xMn_y ($AlMn$, Al_4Mn , Al_6Mn , Al_8Mn_5). Dále zjemňuje zrno a zlepšuje svařitelnost Mg slitin. Maximální množství manganu v hořčíku je 1,5-2 hm. % [24].

Mangan je v lidském těle esenciální prvek. Ovlivňuje funkci imunitního systému, růst kostí, srážení krve a syntézu neurotransmiterů. Také sehrává důležitou úlohu v metabolickém cyklu lipidů, aminokyselin a sacharidů. Normální množství manganu v krevním séru se pohybuje v rozmezí 0,05-0,12 $\mu\text{g}\cdot\text{dl}^{-1}$. Mangan má prokázané negativní působení při jeho nadbytku, kdy může dojít ke vzniku neurologických poruch, závažné cytotoxicitě, má negativní vliv na životaschopnost a proliferaci buněk [25,32,39-41].

Prvky vzácných zemin (E)

Jedná se o 17 prvků: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc a Y, které se do Mg slitin přidávají především ve formě přírodních směsí mischmetal (obsahuje přibližně 50 hm. % Ce a zbytek složený z La a Nd), anebo didymium (směs 85 % Nd a 15 % Pr). Prvky vzácných zemin v Mg slitinách, díky nízké schopnosti difúze, zlepšují pevnosti za vyšší teploty a odolnosti proti tečení. Redukují praskání svarů a pórovitost odlitků, protože zužují oblast tuhnutí slitin. V případě binárních systémů, které se prakticky nepoužívají, Mg s Ce a La vznikají intermetalické sloučeniny $Mg_{12}Ce$ a $Mg_{12}La$, které jsou ušlechtlejší v porovnání s čistým Mg a způsobují urychlení koroze slitiny prostřednictvím vzniku mikročlánků [10,25,42,43].

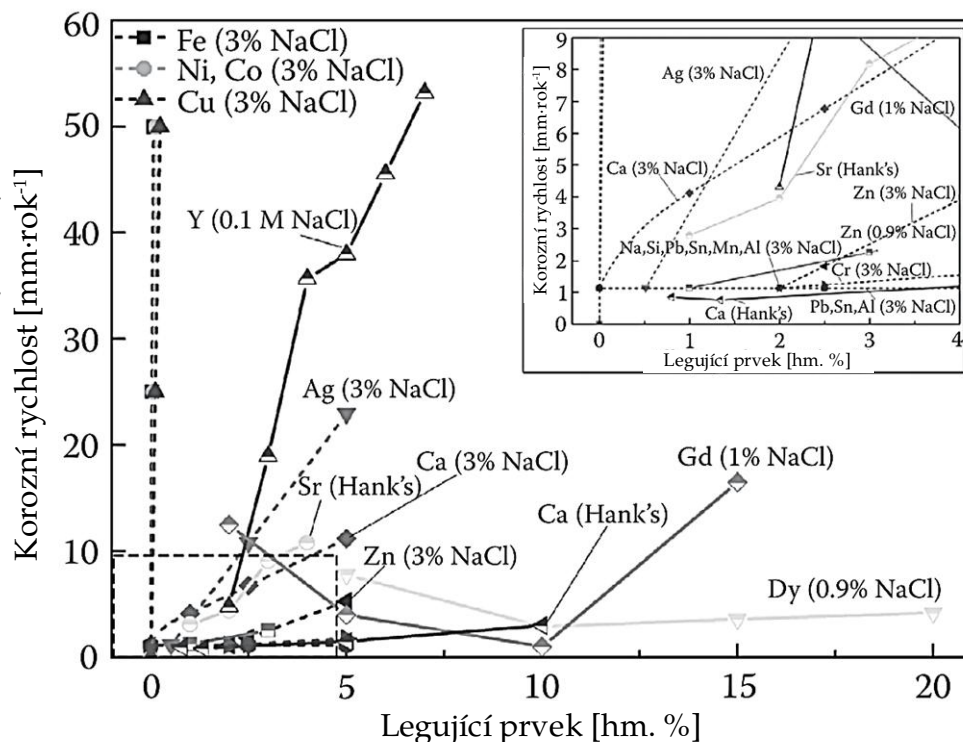
Prvky vzácných zemin v Mg slitinách zlepšují i bio-kompatibilitu ve fyziologickém prostředí, dokonce byl prokázaný pozitivní účinek na léčbu rakoviny, ale zároveň existuje podezření na jejich potenciální cytotoxicitu [25,38,44].

Zirkonium (K)

Využívá se na zjemnění zrna Mg slitin, které obsahují Zn, RE, Th a Y (nebo jejich kombinace) protože s těmito legurami Zr netvoří stabilní sloučeniny. Zr nelze použít v Mg slitinách, které obsahují Al či Mn, protože s nimi tvoří stabilní sloučeniny. Pouze rozpuštěné Zr je efektivní na zjemnění zrna. Maximální rozpustnost Zr v Mg je 0,6 hm. % [10,24,45].

Dosavadní výsledky ohledně bio-kompatibility Zr poukazují na možnost vzniku zdravotních problémů, jelikož některé druhy rakoviny (rakovina plic a jater) byly spojeny s přítomností Zr v organismu [45].

Nejdůležitější vlastností pro hořčíkové slitiny je korozní odolnost, proto je uveden **Obrázek 5**, který přehledně shrnuje vliv působení některých legujících prvků v (pouze) binárních hořčíkových slitinách na korozní odolnost.



Obrázek 5 Vliv legujících prvků na korozní odolnost binárních hořčíkových slitin [25]; pozn.: Hank's je simulovaná tělní tekutina (SBF)

3.2 Hořčíkové slitiny použité v této habilitační práci

Nejčastěji v průmyslu používanými hořčíkovými slitinami jsou slitiny typu AZ, tj. s obsahem hliníku a zinku. Obsah hliníku se v těchto slitinách pohybuje od 1 do 9 hm. % a obsah zinku od 0,5 do 3 hm. %.

V této habilitační práci byly použity slitiny AZ31, AZ61, AZ91, ZE10 a ZE41.

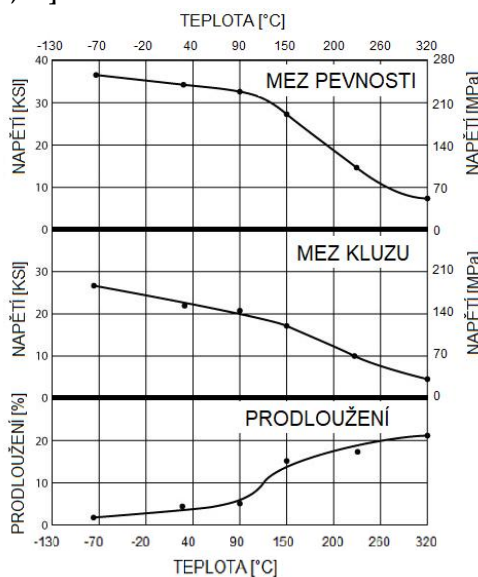
Tabulka 4 Souhrn vlastností použitých hořčíkových slitin [6,13,46]

| Slitina | ρ [kg·m ⁻³] | R_e [MPa] | R_m [MPa] | E [GPa] | A [%] | HB | Počáteční teplota tání [°C] | i_{corr} [nA·cm ⁻²] v SBF |
|---------------------|------------------------------|-------------|-------------|-----------|---------|----|-----------------------------|--|
| AZ91 ⁽¹⁾ | 1810 | 150 | 230 | 45 | 3 | 63 | 421 | 6000 ± 1000 ⁽⁶⁾ |
| AZ61 ⁽²⁾ | 1800 | 230 | 310 | 45 | 16 | 60 | 418 | 27000 ± 3000 |
| AZ31 ⁽³⁾ | 1770 | 200 | 260 | 45 | 15 | 49 | 438 | 19200 ± 1100 |
| ZE41 ⁽⁴⁾ | 1820 | 140 | 205 | 45 | 3,5 | 62 | 500 ^[25] | 26300 ± 800 |
| ZE10 ⁽⁵⁾ | 1760 | 124 | 207 | 45 | 15 | 44 | 402 ^[25] | 10500 ± 2000 |

⁽¹⁾ AZ9A,B a D-F tlakové lití, ⁽²⁾ AZ61A-F extrudované tyče a jiné tvary, ⁽³⁾ AZ31B a C-F extrudované tyče a jiné tvary, ⁽⁴⁾ ZE41A-T5 odlitek, ⁽⁵⁾ ZE10A-O, ⁽⁶⁾ v 0,1 M NaCl

3.2.1 AZ91

AZ91 je nejvíce používaná slitina typu AZ určená na odlitky [24]. Tato slitina vykazuje uspokojivé mechanické vlastnosti a houževnatost, dobrou třískovou obrobiteľnost a je vhodná ke svařování. Kvůli fázi $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$ není příliš vhodná pro tepelné zpracování, ale lze ji zpracovávat pomocí T4 nebo T6, kdy rozpouštěcím žíháním při teplotě 430 °C dochází k rozpuštění této fáze. Při překročení teploty cca 120 °C dochází k výraznému poklesu mechanických vlastností (**Obrázek 6**), což je způsobeno měknutím fáze $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$. Proto odlitky z této slitiny nejsou vhodné pro použití za zvýšených teplot. [7,24,47,48]



Obrázek 6 Vliv teploty na mechanické vlastnosti lité hořčíkové slitiny AZ91 [47]

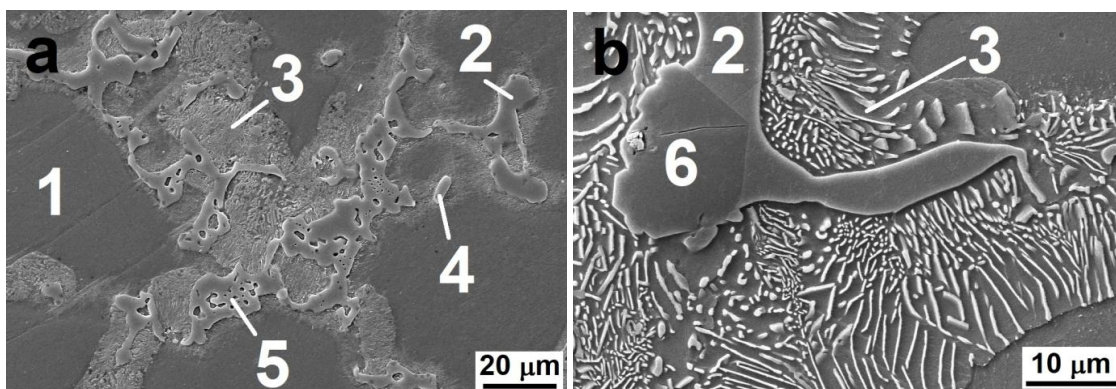
Mikrostruktura lité hořčíkové slitiny AZ91 je, kvůli vysokému obsahu Al a minoritnímu obsahu Mn a Si, poměrně heterogenní (**Obrázek 7**) a je tvořena:

- fáze α – substituční tuhý roztok Al v Mg
- fáze β – intermetalická elektronová sloučenina $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$
- diskontinuální precipitát $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$
- fáze Al_xMn_y (Al_8Mn_5)
- eutektikum $\alpha+\beta$
- částice Mg_2Si

Vznik diskontinuálního precipitátu je silně závislý na rychlosti difúze. Spolu s diskontinuálním precipitátem se vylučuje i kontinuální precipitát, u kterého nedochází po ohřevu ke změně velikosti ani morfologie. Prvkové složení AZ91D dle normy ASTM je uvedeno v **Tabulce 5**. [10,24,49]

Tabulka 5 Prvkové složení hořčíkové slitiny AZ91D dle normy ASTM B 94 [49]

| Obsah [hm. %] | Al | Zn | Mn | Si | Fe | Ni | Cu | ostatní | Mg |
|---------------|---------|----------|-------|------|--------|--------|-------|-----------|--------|
| AZ91D | 8,3-9,7 | 0,35-1,0 | ≥0,15 | <0,1 | <0,005 | <0,002 | <0,03 | max. 0,02 | zbytek |



Obrázek 7 Mikrostruktura lité hořčíkové slitiny AZ91: 1 – fáze α , substituční tuhý roztok Al v Mg, 2 – fáze β , intermetalická elektronová sloučenina $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$, 3 – diskontinuální precipitát $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$, 4 – fáze na bázi $Al_xMn_y(Al_8Mn_5)$, 5 – eutektikum $\alpha+\beta$, 6 – částice Mg_2Si [24,50]

3.2.2 AZ61

AZ61 dosahuje vyšších hodnot meze pevnosti oproti AZ31 a nižších oproti AZ91, především díky většímu obsahu hliníku. Používá se hlavně na tváření a po tváření se rekrystalizačně žílá.

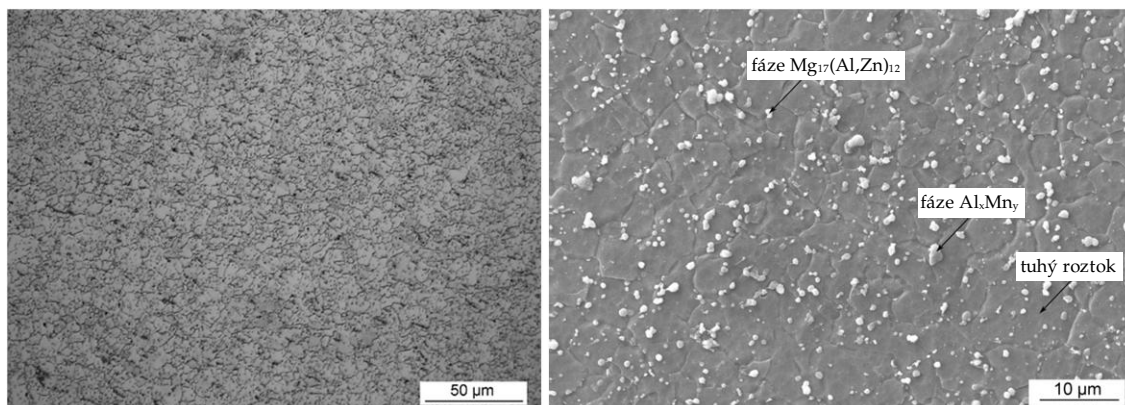
Mikrostruktura tvářené slitiny AZ61 (**Obrázek 8**) je tvořena:

- fáze α – substituční tuhý roztok Al v Mg
- fáze β – intermetalická elektronová sloučenina $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$
- fáze $Al_xMn_y(Al_8Mn_5)$

Prvkové složení AZ61A dle normy ASTM je uvedeno v **Tabulce 6**. [6,10]

Tabulka 6: Prvkové složení hořčíkové slitiny AZ61A dle normy ASTM B 107 [6]

| Obsah [hm. %] | Al | Zn | Mn | Si | Fe | Ni | Cu | ostatní | Mg |
|---------------|---------|---------|-------|------|--------|--------|-------|----------|--------|
| AZ61A | 5,8-7,2 | 0,4-1,5 | ≥0,15 | <0,1 | <0,005 | <0,005 | <0,05 | max. 0,3 | zbytek |



Obrázek 8 Mikrostruktura tvářené hořčíkové slitiny AZ61

3.2.3 AZ31

AZ31 má dobré mechanické vlastnosti (tažnost cca 15 %), dobrou třískovou obrobitelnost a je vhodná ke svařování, ale nevhodná pro vysoké zatížení a teploty. Je použitelná ve formě plechů, různých profilů a za tepla tvářených výkovek. Slitinu není možno tepelně vytvrzovat [10,51].

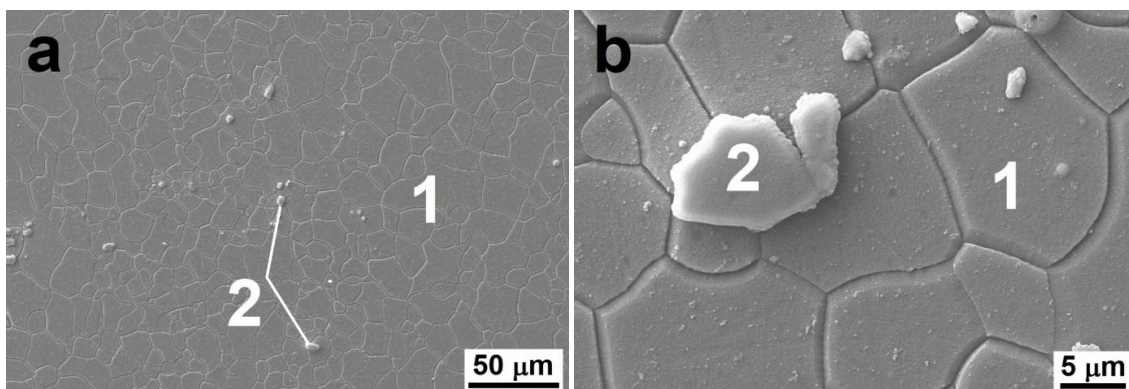
Mikrostruktura tvářené slitiny AZ31 (Obrázek 9) je tvořena:

- α fází – substitučního tuhého roztoku Al v Mg
- fází Al_xMn_y (Al_8Mn_5)

Ve slitině AZ31 nedochází k precipitaci fáze $Mg_{17}(Al,Zn)_{12}$, a to kvůli nerovnovážným podmínkám tuhnutí, nízké rychlosti difúze a nízkému obsahu Al. AZ31 je náchylná ke korozi ve vlhkém prostředí nebo v prostředí obsahujícím NaCl. Pro snadnější formování bývá tvářena při cca 260 °C, kdy dochází k aktivaci skluzových rovin. Prvkové složení AZ31B dle normy ASTM je uvedeno v Tabulce 7 [52-55].

Tabulka 7: Prvkové složení tvářené hořčíkové slitiny AZ31B dle normy ASTM B 90M [55]

| Obsah [hm.%] | Al | Zn | Mn | Si | Fe | Ni | Cu | Ca | ostatní | Mg |
|--------------|---------|---------|------------|-------------|---------------|---------------|--------------|--------------|-------------|--------|
| AZ31B | 2,5-3,5 | 0,6-1,4 | $\geq 0,2$ | max. 0,1 | max. 0,005 | max. 0,005 | max. 0,05 | max. 0,04 | max. 0,3 | zbytek |



Obrázek 9 Mikrostruktura tvářené hořčíkové slitiny AZ31: 1 – α fáze, zrna substitučního tuhého roztoku Al v Mg, 2 – fáze Al_xMn_y (Al_8Mn_5)

3.2.4 ZE41

ZE41 obsahuje zirkoniuim v rozmezí 0,4 až 1,0 hm. %, které působí na zjemnění zrna a tím zlepšení mechanických vlastností slitiny. Vykazuje relativně dobré mechanické vlastnosti, ale má velmi malou odolnost proti korozi. Za vyšších teplot dosahuje vyšších pevností a odolnosti proti tečení než slitiny typu Mg-Al-Zn.

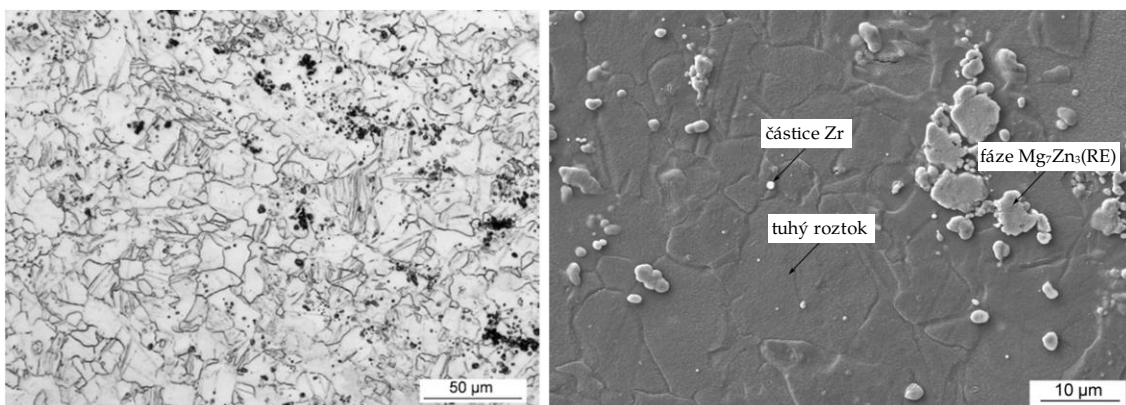
Mikrostruktura tvářené hořčíkové slitiny ZE41 (**Obrázek 10**) je tvořena:

- substitučním tuhým roztokem legujících prvků v hořčíku
- intermetalickou fází Mg-Zn-RE (Mg_7Zn_3RE)
- nerozpuštěnými částicemi Zr

Prvkové složení ZE41A dle normy ASTM je uvedeno v **Tabulce 8** [10,56,57].

Tabulka 8: Prvkové složení tvářené hořčíkové slitiny ZE41A dle normy ASTM B 80 [6,57]

| Obsah [hm.%] | Zn | RE | Zr | Mn | Ni | Cu | ostatní | Mg |
|--------------|---------|-----------|---------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------|
| ZE41A | 3,5-5,0 | 0,75-1,75 | 0,4-1,0 | max. 0,15 | max. 0,01 | max. 0,10 | max. 0,3 | zbytek |



Obrázek 10 Mikrostruktura tvářené slitiny ZE41

3.2.5 ZE10

ZE10 obsahuje velmi malý obsah RE a to z většího podílu Cr a La s procentuálním obsahem od 0,1 do 0,2 hm. %. Využívá se na konstrukční účely, protože přidání malého množství prvků vzácných zemin se zlepšuje tvářitelnost a slitiny vykazují poměrně dobrou odolnost proti koroznímu praskání.

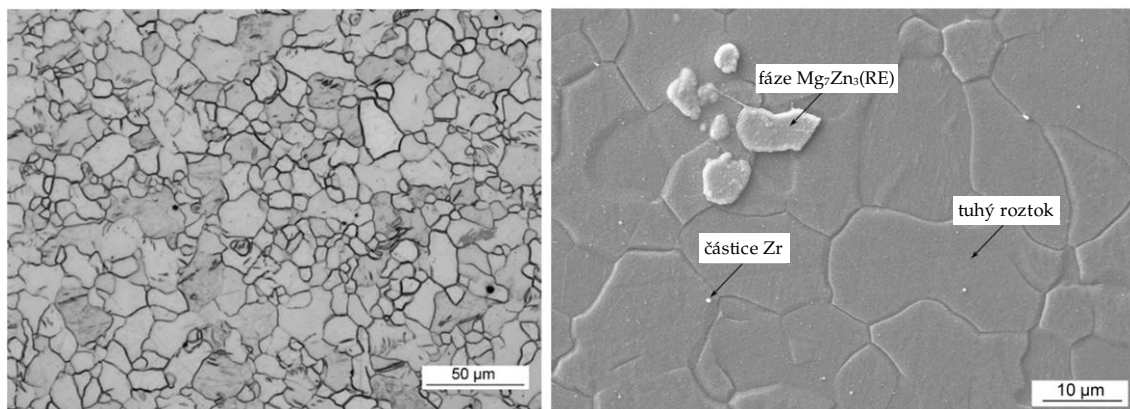
Mikrostruktura tvářené hořčíkové slitiny ZE10 (**Obrázek 11**) je tvořena:

- substitučním tuhým roztokem legujících prvků v hořčíku
- intermetalickou fází Mg-Zn-RE (Mg_7Zn_3RE)
- nerozpuštěnými částicemi Zr

Prvkové složení ZE10A dle normy ASTM je uvedeno v **Tabulce 9** [10].

Tabulka 9: Prvkové složení tvářené hořčíkové slitiny ZE10A dle normy ASTM B 107 [24,58]

| Obsah [hm. %] | Zn | RE | ostatní | Mg |
|---------------|---------|-----------|----------|--------|
| ZE10A | 1,0-1,5 | 0,12-0,22 | max. 0,3 | zbytek |



Obrázek 11 Mikrostruktura slitiny ZE10

Povrchové úpravy

Povrchová úprava je, vzhledem k zmíněným vlastnostem hořčíkových slitin v **Kapitole 3**, pro většinu aplikací nezbytná. Pro vyšší přehlednost a zdůraznění nutnosti povrchových úprav bylo provedeno srovnávací hodnocení odolnosti hořčíku/hořčíkových slitin v různých prostředích, **Tabulka 10**.

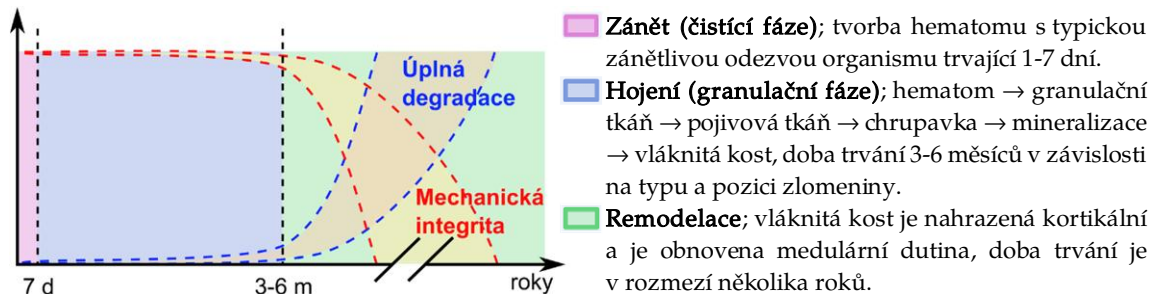
Tabulka 10: Odolnost hořčíku a hořčíkových slitin (s případnou oxidickou pasivační vrstvou) v různých látkách [24]

| Skupina látek | Korozní prostředí | Odolnost |
|---|---|----------|
| Odolnost proti anorganickým látkám | | |
| Voda | Voda obsahující CO ₂ , odpadní či kohoutková voda | – |
| | Mořská voda, slaná pramenitá voda, při jakékoliv teplotě | – |
| | Destilovaná voda až do 100 °C | + |
| Kyseliny | Čistá HF při jakékoliv koncentraci | + |
| | Všechny anorganické kyseliny, jako HCl, H ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₃ , HNO ₃ , H ₃ PO ₃ , H ₃ BO ₃ ve vodném roztoku (platné pro všechny teploty, koncentrace a slitiny), CO ₂ (včetně plynného skupenství, pokud je přítomna vlhkost) | – |
| Soli halogenových kyselin | Vodné roztoky solí halogenových kyselin (s výjimkou fluoridů), např. NH ₄ Cl, NaCl, MgCl ₂ , ZnCl ₂ , BaCl ₂ , KCl, CaCl ₂ , NiCl ₂ při jakékoliv teplotě, koncentraci a pro všechny slitiny. KF, NaF, NH ₄ F platí pro všechny slitiny, přičemž čistý hořčík vykazuje nejlepší vlastnosti | – |
| Síra a sírné sloučeniny | Síra v kapalně nebo plynné formě (platné pro všechny slitiny) | + |
| | (NH ₄) ₂ S, CS ₂ (pro všechny slitiny) | + |
| | Vodné roztoky síranů, např. Al ₂ (SO ₄) ₃ , KAl(SO ₄) ₂ , FeSO ₄ , ZnSO ₄ , CuSO ₄ ve všech koncentracích, pro všechny slitiny | – |
| Sloučeniny dusíku | Vodné amonné roztoky (testováno o koncentraci 5% a vyšší, při pokojové teplotě) | + |
| | Směs amoniak-vzduch (pro všechny slitiny) | ± |
| | NH ₄ OH, N ₂ O plyny, KNO ₃ , KNO ₂ | – |
| | Vodné roztoky NaOH, KOH (včetně vysokých koncentrací) | – |

| | | |
|---|---|---|
| Různé sloučeniny | Alkalické křemičitanové roztoky (použitelné pro slitiny s ohledem na pouze dočasné působení) | ± |
| | Alkalické roztoky chromanů a dichromanů (pro všechny koncentrace, teploty a slitiny) | + |
| | Pálené vápno, vápenné směsi, beton, malta (platí pouze pro čistý hořčík a AM 50) | ± |
| | Rtuť při 20 °C (za předpokladu nepřítomnosti vlhkosti) | ± |
| | Soli rtuti (pro všechny teploty, koncentrace, slitiny) | - |
| Odolnost proti organickým látkám | | |
| Alifatické směsi | Uhlovodíky jako CH ₄ , C ₂ H ₆ , suchý C ₂ H ₄ , C ₆ H ₁₄ , dehet, benzen, ropa, asfalt, lignitový vosk (pro všechny sloučeniny) | + |
| | Halogenové deriváty | Trichlorethylen, tetrachlormethan, dichloropropanol, epichlorhydrin, dibromoethan |
| Alkoholy | Chlormethan, chlorethan jako suchý plyn ve vodném a alkoholovém roztoku | + |
| | Dichlormethan bezvodý a bezalkoholový | + |
| | Methanol | - |
| Ethers | Methanol jako přídavek do paliva (nad 10 %) | + |
| | Ethanol bezvodý | + |
| | Methylované alkoholy | + |
| | Obilná kaše, mladina | - |
| | Glycerol, nemrznoucí chladicí kapalina, ethylenglykol a jeho směsi s vodou | - |
| Aldehydy a ketony | Ethylether, ethyl-acetát | + |
| Kyseliny | Formaldehyd, acetaldehyd, trichloraldehyd, benzaldehyd | - |
| | Aceton | + |
| Vosky | Mravenčí, octová, máselná, valerová, palmitová, šťavelová, jantarová, mléčná, vinná, citronová, salicylová, ovocné džusy | - |
| | Voskové výrobky neobsahující kyseliny, včelí vosk | + |
| Sloučeniny dusíku | Tuky neobsahující kyseliny a oleje | + |
| | Močovina ve vodném roztoku, studená | + |
| Výbušniny-průmyslové produkty | Močovina ve vodném roztoku, teplá | - |
| | Nitroglycerin, olovo(II) 2,4,6-trinitrobenzen-1,3-bis(olát), azid olovnatý, glyceroltrinitrát, fulminát rtuťnatý | - |
| Sacharidy | Cukrové roztoky neobsahující kyselinu, celulóza | + |
| Heterocykly | Želatina, pyridin, pokud neobsahují kyseliny | + |
| Palivové produkty | Benzín, benzen, benzoát sodný (aditivum do paliva) | + |
| Aromatické sloučeniny | Surový dehet a jeho frakce, benzen, toluen, xylen, fenol, kresol, naftalen, antracen, lysol, creolin, tetralin | + |
| | Kyselina anthranilová, kafr, kopolymerní pryskyřice, přírodní guma | + |

+ odolnost, - nízká odolnost (koroze), ± střední úroveň odolnosti

Povrchové úpravy pro biologické aplikace musí splňovat několik speciálních podmínek najednou, např. biokompatibilita, bioaktivita, bioinertnost, schopnost počáteční inhibice a následného postupného rozpouštění až do umožnění úplného vstřebání hořčíkové slitiny (**Obrázek 12**).



Obrázek 12 Schématický diagram degradačního chování a mechanické integrity biomateriálů využívaných při léčbě zlomenin kostí [59]

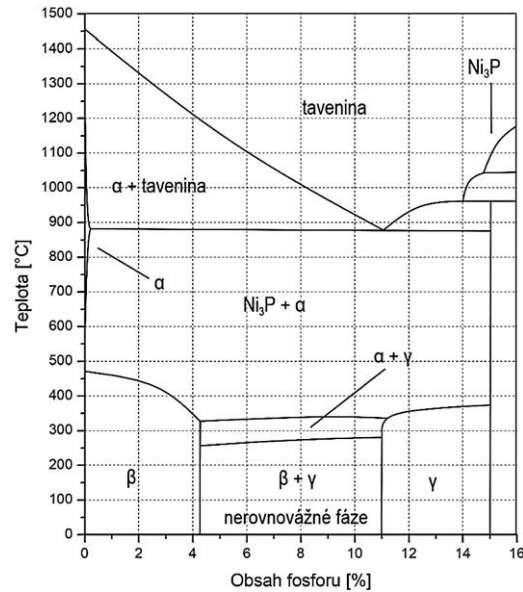
V případě průmyslových aplikací se od povlaků vyžaduje zvýšení odolnosti proti korozi, opotřebení a povrchové tvrdosti.

4.1 Bezproudé Ni-P povlaky

Bezproudé nikl-fosforové povlaky mají oproti galvanickému niklování značné množství výhodných vlastností, např. rovnoměrnou tloušťku povlaku i na dílech složitého tvaru; vysokou tvrdost (cca 550 HV vs. 300 HV), kterou lze zvýšit tepelným vytvrzováním; dobrou odolnost proti oděru; nízký koeficient tření a v případě vyššího obsahu fosforu (nad 9 hm. %) i výbornou korozní odolnost. Dalšími pozitivními vlastnostmi Ni-P povlaků jsou: dobrá smáčivost olejem; nejsou toxické, proto jsou vhodné i pro zdravotnický a potravinářský průmysl a nízká absorbovatelnost vodíku. Přehledně jsou jejich fyzikální i mechanické vlastnosti a korozní odolnost uvedeny v **Tabulce 11**. Příčinou rozdílných vlastností dosahovaných v závislosti na obsahu fosforu je rozdílná struktura, kdy její vznik a příslušné fáze jsou uvedeny v nerovnovážném fázovém diagramu (**Obrázek 13**) [60-62].

Tabulka 11: Fyzikální, mechanické vlastnosti a korozní odolnost Ni-P povlaku při různých obsazích fosforu [60]

| Vlastnost | obsah fosforu [hm. %] | | |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------|---------|
| | 3–4 | 6–9 | 11–12 |
| struktura | krystalická | semikrystalická | amorfní |
| vnitřní pnutí [MPa] | -10 | 40 | -20 |
| teplota tání [°C] | 1275 | 1000 | 880 |
| hustota [g·cm ⁻³] | 8,6 | 8,1 | 7,8 |
| pevnost v tahu [MPa] | 300 | 900 | 800 |
| tažnost [%] | 0,7 | 0,7 | 1,5 |
| modul pružnosti [GPa] | 130 | 100–120 | 170 |
| tvrdost [HV 0,1] | 700 | 600 | 530 |
| korozní odolnost | nízká | střední | vysoká |



Obrázek 13 Nerovnovážný fázový diagram, který zahrnuje metastabilní fázi β (v nevytvrzeném Ni-P povlaku), která je krystalická a fázi γ , která je zcela amorfní. Diagram zahrnuje také krystalické fáze přítomné po tepelném vytvrzení ve stavu blízcím se rovnováze, konkrétně fázi α a fázi Ni_3P [61].

4.1.1 Předúprava Mg slitin před bezproudou depozicí Ni-P povlaku [I-VIII]

Pro úspěšnou depozici Ni-P je naprosto klíčovým bodem předúprava povrchu substrátu, kdy u hořčíkových slitin je tento bod ještě více důležitý než např. u ocelí, na nichž ani není nutná aktivace povrchu. Prvním procesem je mechanické odstranění hrubých nečistot, mastnoty, vměstků a oxidické vrstvy z povrchu hořčíkové slitiny, pomocí postupného broušení až do zrnitosti brusiva #1200 SiC, kdy výsledný povrch má drsnost R_a přibližně $0,1 \mu\text{m}$. Dalším procesem je alkalické čištění, při kterém je povrch hořčíkových slitin dokonale očištěn od zbývajících nečistot a mastnoty a dochází k mírnému vyhlazení ostrých hran vzniklých po broušení. Od tohoto kroku není možné se vzorky manipulovat bez použití ochranných pomůcek či manipulačního nářadí (manipulace je možná pouze při použití laboratorních rukavic, pinzet, manipulátorů atd.). Posledním a v případě hořčíkových slitin zcela klíčovým krokem je kyselé moření. Při tomto procesu dochází k sjednocení povrchu, zvýšení drsnosti a jeho aktivaci. Pro přehlednost celého postupu předúpravy hořčíkových slitin je uvedena **Tabulka 12**.

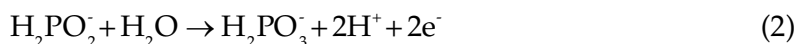
Tabulka 12: Jednotlivé kroky procesu předúpravy hořčkových slitin pro následnou depozici nikl-fosforových povlaků – postup předúpravy vyvinutý na FCH VUT [V]

| Proces | Látka | Koncentrace | Podmínky |
|-------------------|---|--|---------------------------|
| Broušení | SiC (#1200) | - | smáčedlo H ₂ O |
| Oplach | H ₂ O (CH ₃) ₂ CHOH | destilovaná 99,9 % | následně osušení |
| Alkalické čištění | NaOH Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O | 10 [g·l ⁻¹] 50 [g·l ⁻¹] | 60 °C 20 min |
| Oplach | H ₂ O (CH ₃) ₂ CHOH | destilovaná 99,9 % | následně osušení |
| Kyselé moření | NaNO ₃ CH ₃ COOH | 5-10 [g·l ⁻¹] 20-40 [ml·l ⁻¹] | 20 °C 5 sekund |
| Oplach | H ₂ O (CH ₃) ₂ CHOH | destilovaná 99,9 % | následně osušení |

4.1.2 Bezproudá depozice Ni-P povlaku

Bezproudá depozice někdy též označována jako chemická depozice, je založena na přenosu elektronů pomocí chemických reakcí. V případě depozice nikl-fosforového povlaku se velmi zjednodušeně jedná o proces depozice niklu a fosforu z vodného roztoku na povrch katalyticky aktivního substrátu bez využití elektrického proudu.

Chemickou depozici niklu pomocí dihydrido-diofosforečnanu sodného, jehož chemické složení bylo prokázáno v práci [63], lze velmi zjednodušeně popsat oxidačně redukčními reakcemi (Rovnice 1 a 2) [64].



Tento velmi zjednodušený popis průběhu bezproudého pokovování je nepřesný, jelikož depozice niklu je doprovázena vývinem plynného vodíku a redukcí fosforu z oxidačního čísla ^V na fosfor elementární. Teoretické mechanismy depozice i nově navržený mechanismus jsou zkráceně uvedeny v kapitole 4.1.3.

Ve finální pro Mg slitiny vyvinuté (prakticky použitelné) lázni (**Tabulka 13**) je kromě sloučeniny niklu a redukčního činidla i řada dalších složek: *komplexotvorné činidlo* (tvoří nikelnaté komplexy o vhodné stereochemii s přiměřeně nízkou konstantou stability, snižuje koncentraci volných kationtů a zabraňuje tak srážení Ni(H₂PO₂)₂), *urychlovač* (aktivuje H₂PO₂⁻, jedná se o Brønstedovské báze, které oslabují vazbu P-H a urychlují tak depozici), *stabilizátor* (zabraňuje nežádoucím reakcím rozkladu roztoku tím, že chrání katalyticky aktivní nuklea), *pufr* (dlouhodobější regulace pH), *regulátor pH* (korekce pH na požadovanou hodnotu) a *smáčecí činidlo* (zvyšující smáčivost kovového povrchu tím, že orientuje hydrofobní části molekuly a tak dochází ke snížení povrchového napětí).

Tabulka 13: Složení lázně a podmínky pro depozici nikl-fosforových povlaků na hořčíkové slitiny – bezproudá niklovací lázeň vyvinutá na FCH VUT [V]

| Proces | Látka | Koncentrace | Podmínky |
|---------------------------------|--|------------------------------|--|
| Besproudá depozice Ni-P povlaku | NiSO ₄ ·6H ₂ O | 32,1 [g·l ⁻¹] | 60 °C |
| | NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O | 26,8 [g·l ⁻¹] | pH 6,8 ± 0,1 |
| | C ₂ H ₅ NH ₂ (glycin) | 16,1 [g·l ⁻¹] | (upraveno roztokem NaOH) |
| | NH ₄ HF ₂ | 16,1 [g·l ⁻¹] | |
| | Kyselina maleinová | 1,0-2,0 [g·l ⁻¹] | čas dle požadované tloušťky (Ø depoziční rychlost 7,5 μm·hod ⁻¹) |
| | Dodecylsírán sodný | 8,0 [g·l ⁻¹] | |
| | Triton™ X-100 | 500 [pmm·l ⁻¹] | |

4.1.3 Mechanismy depozice Ni-P povlaku

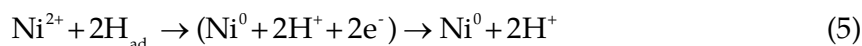
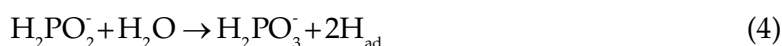
Souhrnnou rovnicí popisující vylučování niklového povlaku (bez sekundární reakce/redukce, kdy vzniká fosfor) na kovový substrát lze zapsat jako:



Podle této rovnice by rychlost vylučování niklu měla být úměrná koncentraci použitých reaktantů, což ovšem úplně neodpovídá skutečně probíhajícím dějům, viz mechanismy níže.

4.1.3.1 Mechanismus – adsorpce atomárního vodíku [65,66]

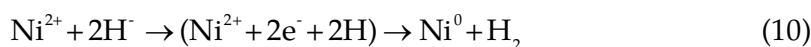
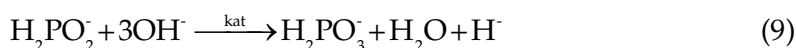
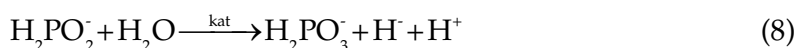
Bližší popis bezproudé depozice zpřesňující principy vzniku Ni-P povlaku z kyselých a zásaditých niklovacích lázní je popsán rovnicemi 4 až 7. Je zde již uvedena sekundární reakce, při které vzniká redukcí z dihydrido-dioxofosforečnanu elementární fosfor. Předpokladem je, že redukčním činidlem je atomární vodík (H_{ad.} je naadsorbovaný vodík na povrchu pokovovaného substrátu), který dále reaguje s nikelnatými kationty heterogenní katalýzou za vzniku niklového povlaku. Rekombinací dvou atomárních vodíků vzniká plynný vodík. Současně probíhá výše zmíněná sekundární reakce, při které vzniká P⁰, který společně s Ni⁰ tvoří Ni-P povlak.



Tento přesnější mechanismus přesto nebere v úvahu současně probíhající redukcí nikelnatých iontů a vodíku a nepodává vysvětlení, z jakého důvodu při redukcí zreaguje maximálně 50 % stechiometrického množství dihydrido-dioxofosforečnanu [64].

4.1.3.2 Mechanismus – hydridový přenos [67,68]

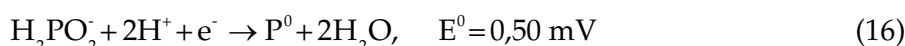
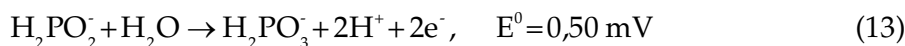
V tomto mechanismu jde o předpoklad, že dihydrido-dioxofosforečnan je dárce hydridových aniontů H^- (Rovnice 8), které redukují nikelnaté kationty Ni^{2+} (Rovnice 10). Primárním krokem je reakce vody a dihydrido-dioxofosforečnanu (Rovnice 8), ze předpokladu kyselého roztoku. V případě alkalických niklovacích roztoků reaguje dihydrido-dioxofosforečnan s hydroxylovými ionty (Rovnice 9). Následuje redukce nikelnatých kationtů absorbovaných na povrchu substrátu (Rovnice 10). Plynný vodík (pozorovatelný během depozice) vzniká reakcí hydridových iontů s vodou či vodíkovým kationtem (Rovnice 11 a 12).



Mechanismus hydridového přenosu sice vysvětluje redukci niklu současně s vodíkem, ale stále nevysvětluje 50 % reakci stechiometrického množství dihydrido-dioxofosforečnanu [64].

4.1.3.3 Mechanismus – elektrochemický [64]

Elektrochemický mechanismus odděleně popisuje zdroj elektronů (Rovnice 13) a redukční reakce (Rovnice 14 až 16), které elektrony spotřebovávají.

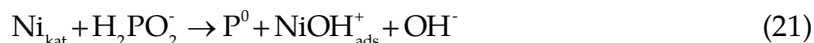
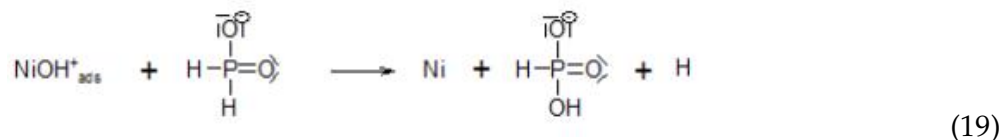
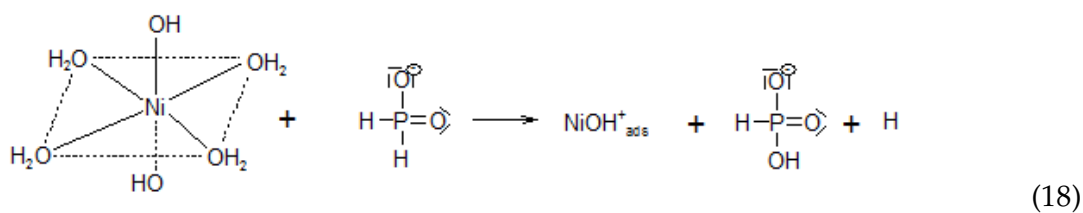
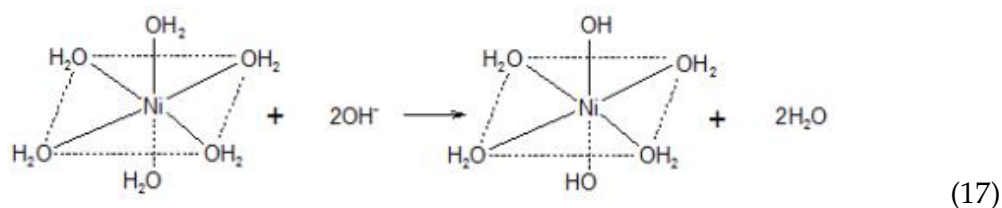


Z tohoto elektrochemického mechanismu lze předpokládat, že koncentrace nikelnatých iontů má vliv na rychlost depozice, avšak praktické testy tento předpoklad vyvracejí.

4.1.3.4 Mechanismus – donor-akceptorní [69]

Předpokladem pro tento mechanismus je vytvoření donor akceptorových vazeb mezi hydroxylovými ionty a oktaedrickým hexaaquanikelnatým komplexem, který je přítomen v niklovací lázni. Dihydroxotetraaquanikelnatý komplex při reakci s dihydrido-dioxofosforečnanem postupně uvolňuje hydroxidové anionty, které atakují vazbu P-H ($321 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) v $H_2PO_2^-$ aniontu a vzniká hydridohydrogenfosforečnanový aniont s vazbou P-OH ($335 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a zároveň postupnými reakcemi dojde ke vzniku hydroxonikelnatého kationtu. Hydroxonikelnatý kationt vznikající v poslední fázi vyprazdňování koordinační sféry je naadsorbovaný na pokovovaném substrátu,

následně dochází k přesmyku a vytvoří se kovalentní vazba. Souběžnými reakcemi je redukce hydroxonikelnatého kationtu s molekulou aniontu dihydrido-dioxofosforečnanu za vzniku kovového niklu a atomárního vodíku, který reaguje za vzniku plynného vodíku. Katalyticky aktivní nikl na povrchu pokovovaného substrátu reagovat s dihydrido-dioxofosforečnanem za vzniku elementárního fosforu. Zároveň probíhá zpětná hydrolýza hydroxonikelnatých kationtů. Je možná i konkurenční reakce katalyticky aktivního niklového povlaku s dihydrido-dioxofosforečnanovým aniontem za vzniku fosforu, pokud ale je na povrchu substrátu zajištěn stálý přísun hydroxonikelnatých kationtů, tak k redukci fosforu nedochází. Silné redukční účinky dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu také mohou způsobovat redukci vody za uvolňování H₂. Na závěr je uvedena shrnující Rovnice 23, kde molární poměr Ni²⁺/H₂PO₂⁻ má hodnotu 0,25.

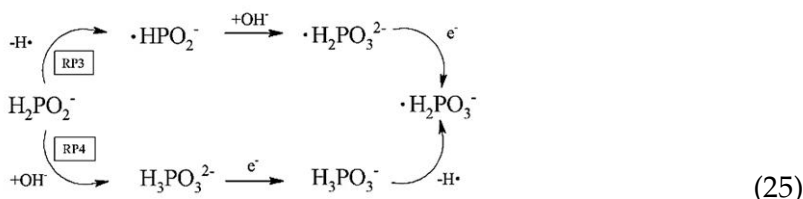
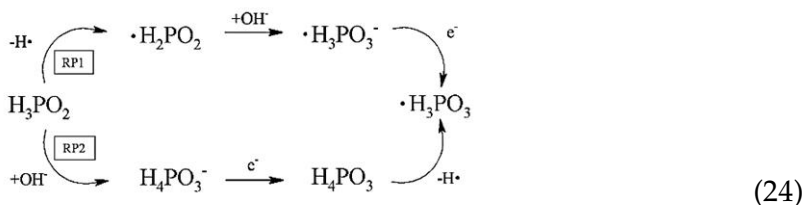


S ohledem na dosavadní výsledky v oblasti bezproudé depozice Ni-P povlaků, lze tento mechanismus považovat, za poměrně realistický.

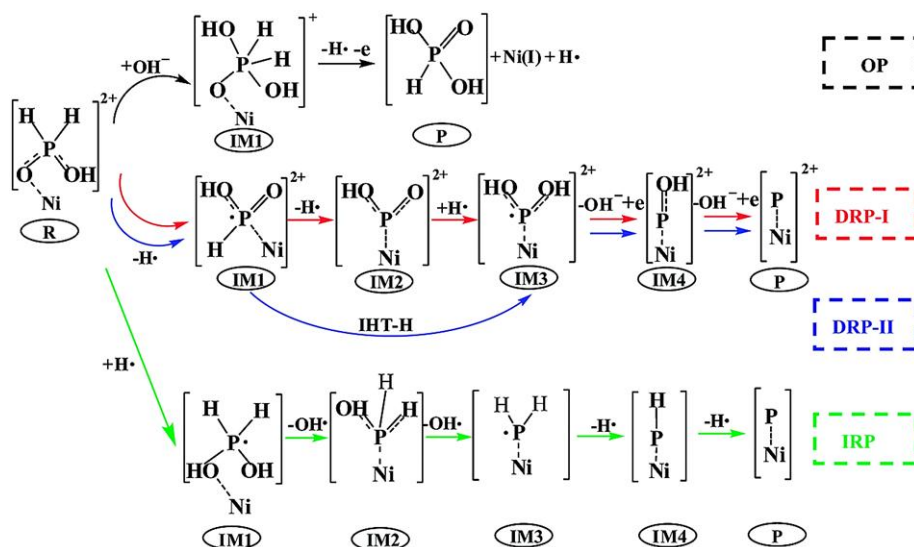
4.1.3.5 Mechanismus – podrobný popis oxidace dyhydrido-dioxofosrečnanového aniontu pomocí EIS [70,71]

Metodou elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) bylo prokázáno, že v rozsahu pH 5,5 až 9,5 existují při procesu bezproudé depozice Ni-P povlaků tři hlavní elektrochemické děje. Ke studiu oxidace H₂PO₂⁻ při reakci s nikelnatými kationty v kyselých a alkalických niklovacích lázních bylo využito EIS a základů teorie funkcionálu hustoty (DFT) spolu s analýzou přirozených vazebných orbitalů (NBO). Pro každé

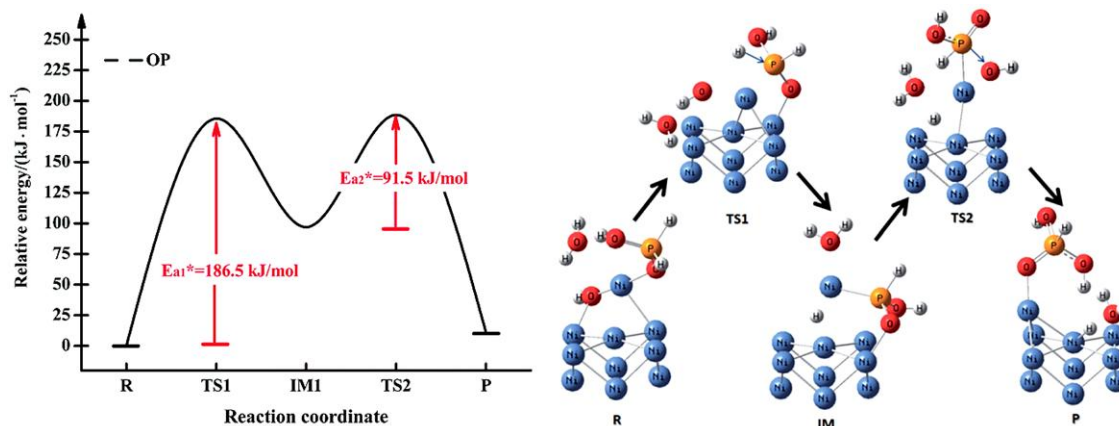
prostředí byly prokázány (kyselé Rovnice 24 a alkalické Rovnice 25) dvě možné reakční cesty, kdy po porovnání energetických hladin všech reagentů, bylo zjištěno, že reakční cesta přes adsorpci OH⁻ je energeticky výhodnější jak v kyselých tak v alkalických niklovacích lázních.



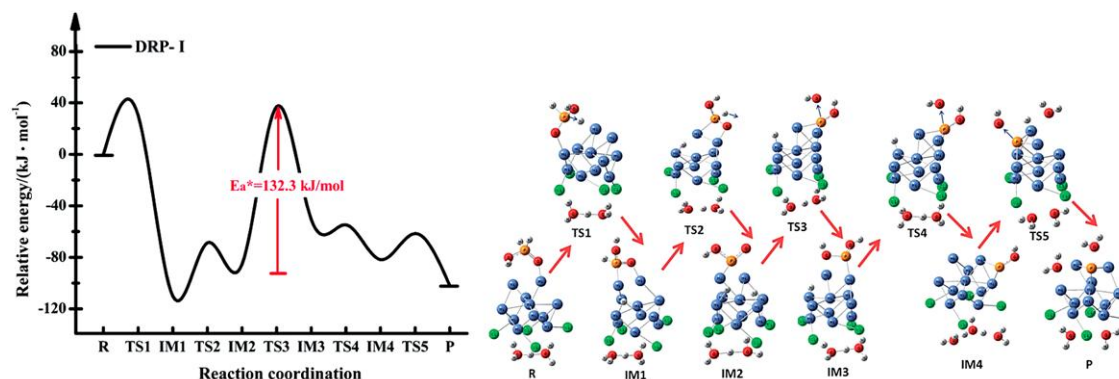
Jednotlivé reakční cesty nikelnatého kationtu a molekuly redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanového aniontu respektive kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové jsou znázorněny na **Obrázku 14**, kdy příslušné energetické bariéry (E_a^* aktivační energie), které je nutné překonat při vzniku jednotlivých intermediálních/excitovaných (IM) a tranzitních (T) stavů kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové jsou uvedeny na **Obrázku 15** až **Obrázku 18**.



Obrázek 14 Reakční cesty nikelnatého kationtu a molekuly redukčního činidla kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové. OP – oxidační dráha; DRP-I – první přímá redukční dráha; DRP-II – druhá přímá redukční dráha a IRP – nepřímá redukční dráha.

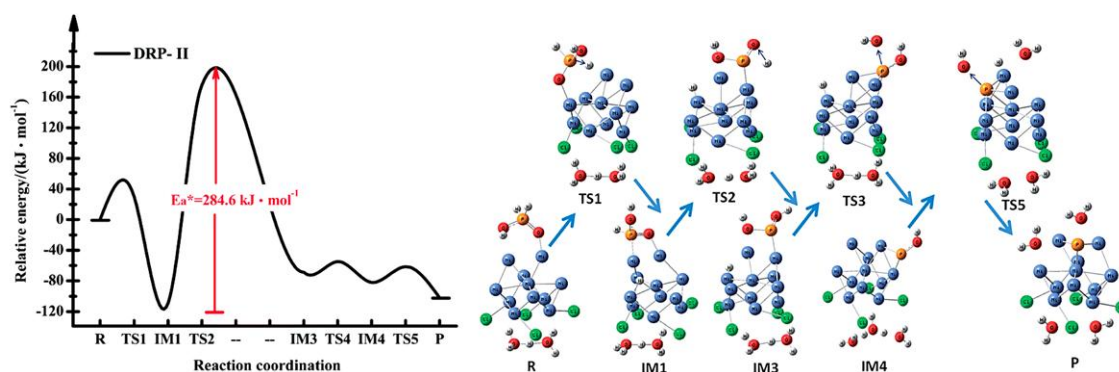


Obrázek 15 Profil potenciální energie a optimalizované geometrie pro oxidaci kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové po oxidační dráze (OP). Barvy atomů: Ni – modrá, O – červená, P – oranžová, H – bílá. Modrá šipka – směr vibrací, tj. vibrační režim při imaginární frekvenci v transičním stavu. R = reaktant, IM = intermediální stav meziprojektu, TS = transiční stav meziprojektu, P = produkt.

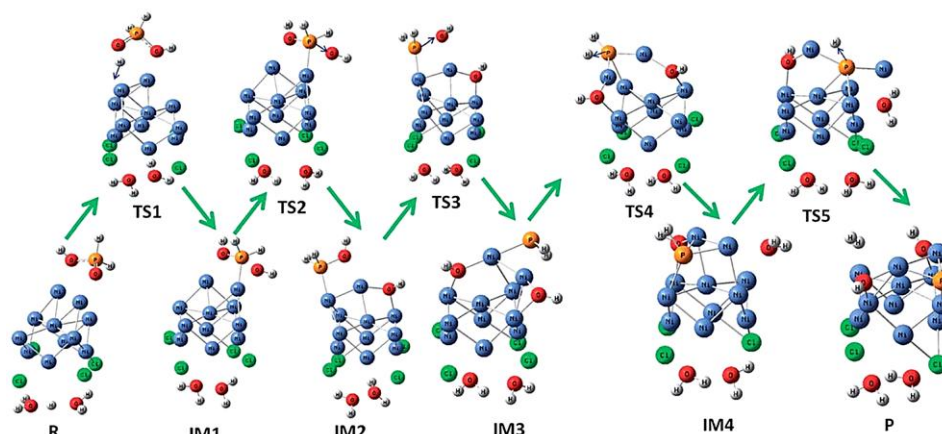
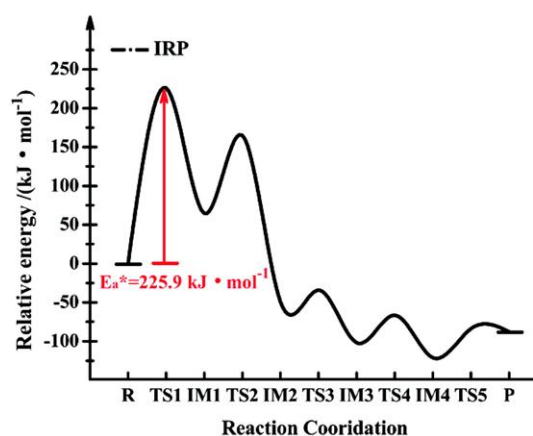


Obrázek 16 Profil potenciální energie a optimalizované geometrie pro redukci kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové po první přímé redukční dráze (DRP-I). Barvy atomů: Ni – modrá, O – červená, P – oranžová, H – bílá, Cl⁵ – zelená. Modrá šipka – směr vibrací. R = reaktant, IM = intermediální stav meziprojektu, TS = transiční stav meziprojektu, P = produkt.

⁵ Chlor je přítomen z důvodu použití FeCl₃ v zinkovací lázni, kterou autoři upravovali hliníkový povrch před samotnou depozicí Ni-P povlaku.

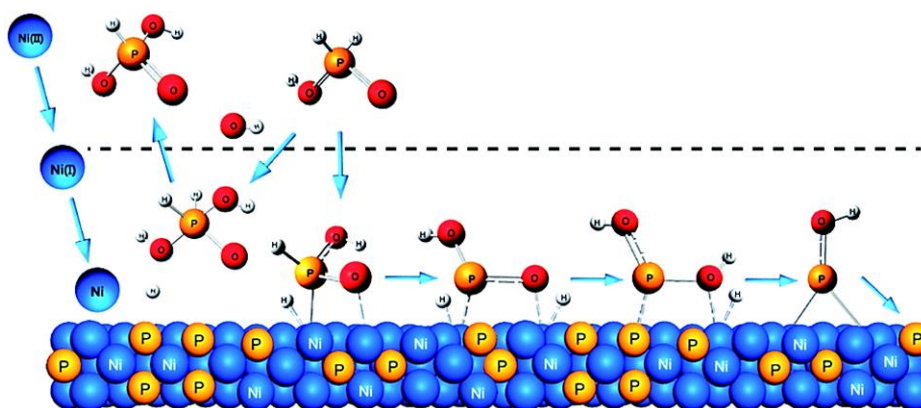


Obrázek 17 Profil potenciální energie a optimalizované geometrie pro redukci kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové po druhé přímé redukční dráze (DRP-II). Barvy atomů: Ni – modrá, O – červená, P – oranžová, H – bílá, Cl – zelená. Modrá šipka – směr vibrací. R = reaktant, IM = intermediátní stav meziprojektu, TS = transiitní stav meziprojektu, P = produkt.



Obrázek 18 Profil potenciální energie a optimalizované geometrie pro redukci kyseliny dihydrido-dioxofosforečnanové po nepřímé redukční dráze (IRP). Barvy atomů: Ni – modrá, O – červená, P – oranžová, H – bílá, Cl – zelená. Modrá šipka – směr vibrací. R = reaktant, IM = intermediátní stav meziprojektu, TS = transiitní stav meziprojektu, P = produkt.

Z výše uvedených energetických bariér (aktivačních energií E_a^*) (**Obrázek 15** až **Obrázek 18**) je pozorovatelné, že v DRP-I dráze je E_a^* přibližně dvojnásobně nižší než v případě dráhy DRP-II nebo IRP. Proto DRP-I reakční cesta je považována za dominantní během redukce molekuly dihydrido-diofosforečnanového aniontu. EIS prokázala, že během procesu depozice Ni-P vrstev probíhají na povrchu pokovovaného kovu tři hlavní elektrochemické procesy: nabíjení a vybíjení v elektrické dvojrůstvě; adsorpce nestabilních meziproductů na povrch niklu; adsorpce Ni-P sloučenin meziproductů na povrch niklu. Na základě teoretických poznatků a naměřených dat byl formulován možný mechanismus bezproudé depozice Ni-P povlaku (**Obrázek 19**), ovšem se značně zkráceným mechanismem redukce niklu.



Obrázek 19 Shrnutí oxidačně-redukčních reakčních mechanismů kyseliny dihydrido-diofosforečné během depozice Ni-P povlaku na povrchu niklu. Barvy atomů: Ni – modrá, O – červená, P – oranžová, H – bílá

Mechanismů depozice je značné množství, kdy do této práce byly vybrány především prvotní návrhy mechanismů, ze kterých již ostatní autoři vycházeli a upřesňovali je.

4.1.3.6 Mechanismus – navržený na FCH VUT [V]

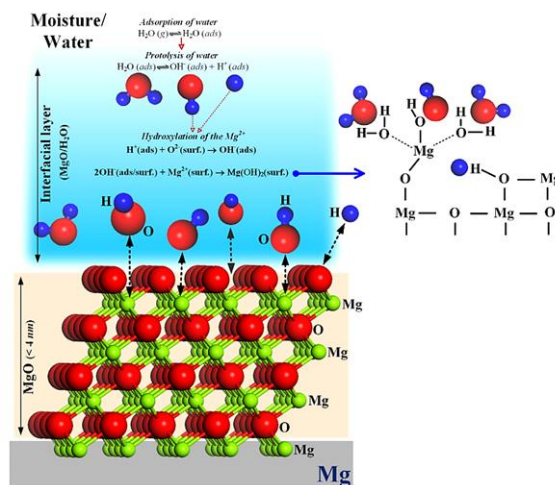
Mechanismy uvedené výše i další dostupné výzkumné výsledky v oblasti bezproudé depozice Ni-P povlaků na kovové substráty obsahují nepřesnosti (nejsou zachovány stechiometrické koeficienty, není zachován náboj atd.) a především v žádném mechanismu není objasněna počáteční fáze depozice, tj. zachycení prvních částic Ni-P povlaku na pokovovaném substrátu. Autoři začínají mechanismy popisovat ve fázi, když už je přítomna Ni-P vrstva. Proto na základě teoretických znalostí a značně rozsáhlé analýzy počáteční fáze Ni-P depozice (nukleace a růst Ni-P částic) v časech 3 až 120 sekund byl na FCH VUT v Laboratoři kovů a koroze navržen pravděpodobný mechanismus depozice Ni-P povlaku.

Vzhledem ke značné složitosti a rozsahu je v této práci uveden stručný popis jednotlivých fází s důrazem na popis uvedených rovnic a zároveň je nutné pamatovat, že jednotlivé fáze procesu často běží současně.

Fáze depozice Ni-P povlaku na hořčíkovou slitinu AZ91

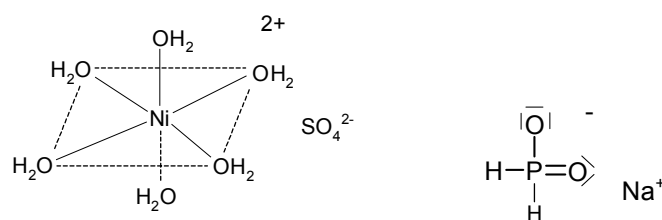
Fáze 1 až 5 se týká pouze stavu Mg slitiny po kyselém moření a stavu niklovací lázně po zahřátí:

1. kyselé moření hořčíkové slitiny – povrch zoxидуje, převážně vzniknou oxidy a hydroxidy hořečnaté (**Obrázek 20**)
2. disociace vody (Rovnice 26) a disociace zdroje Ni²⁺ hexahydrátu síranu nikelnatého a redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného (**Obrázek 21**) – vše v niklovací lázni
3. reakce hexaaquanikelnatého komplexu se dvěma hydroxylovými skupinami, kdy vznikne dihydroxotetraaquanikelnatý komplex a dvě molekuly vody (Rovnice 27)
4. reakce dihydroxotetraaquanikelnatého komplexu s dihydrido-dioxofosforečnanem sodným (Rovnice 28), resp. kyselinou dihydrido-dioxofosforečnou (v niklovací lázni přítomna po disociaci molekuly redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného a reakcí s oxóniovým kationtem)
5. současně probíhající konkurenční reakce – oxidace kyseliny dihydrido-dioxofosforečné (Rovnice 29).

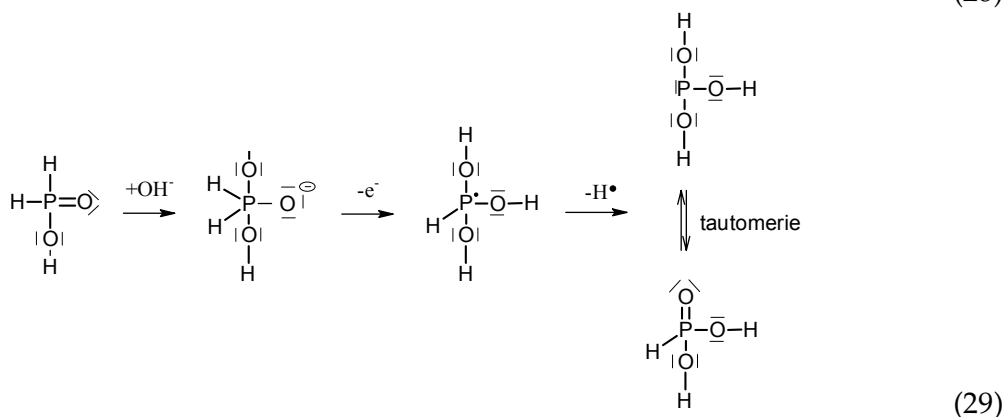
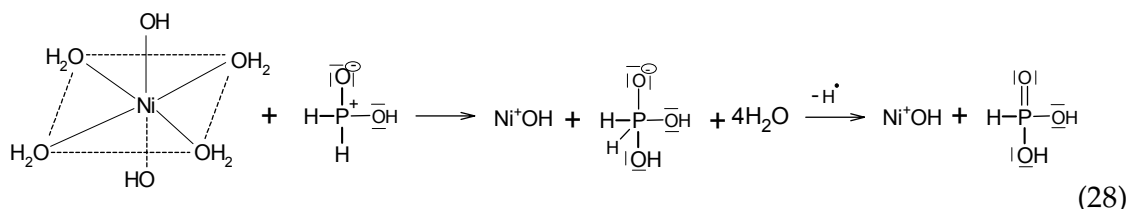
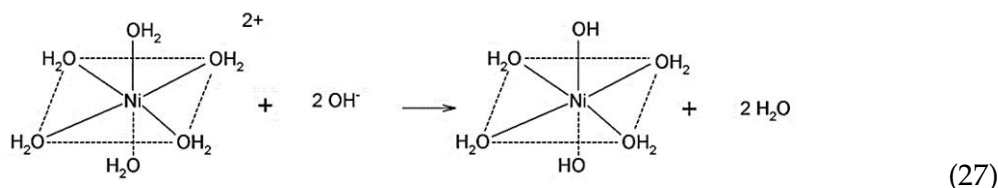


Obrázek 20 Povrch hořčíkové slitiny během expozice ve vodném prostředí [72], či po kyselém moření





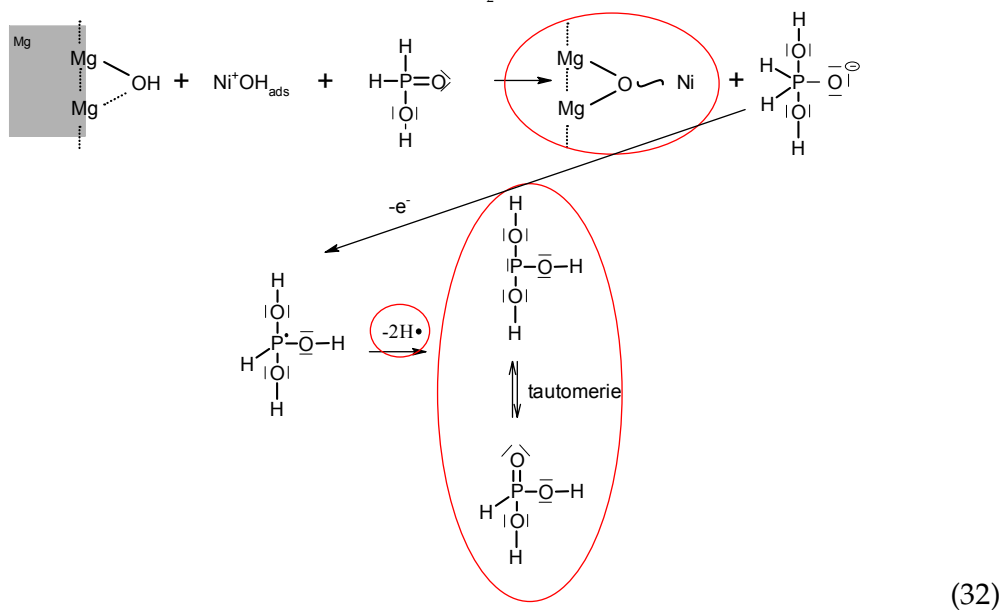
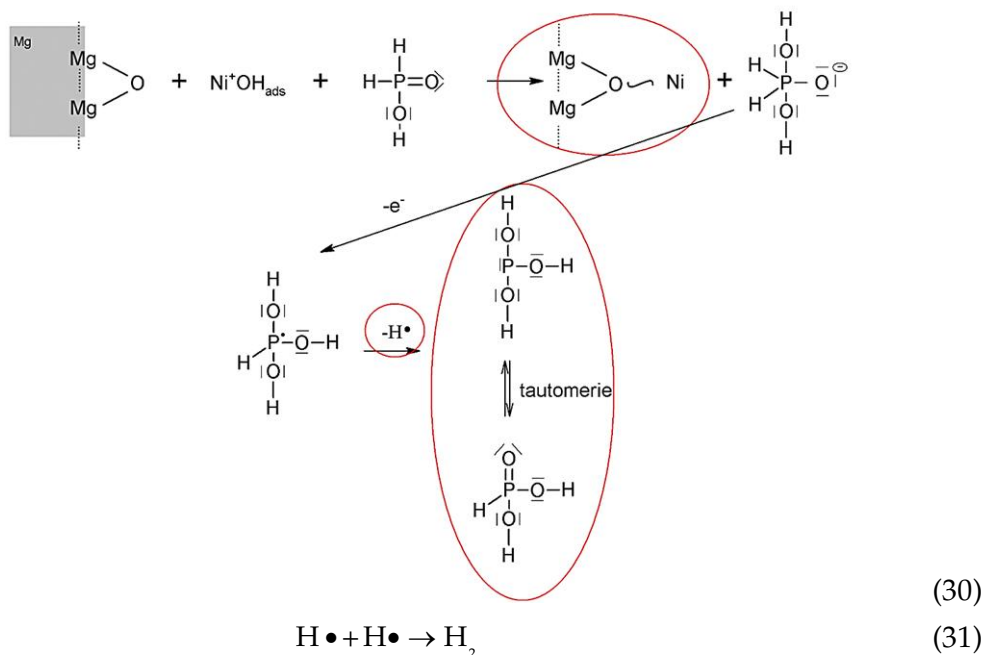
Obrázek 21 Schéma hexahydrátu síranu nikelnatého a dihydrido-dioxofosforečnanu sodného v niklovací lázni

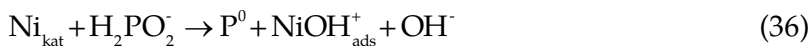
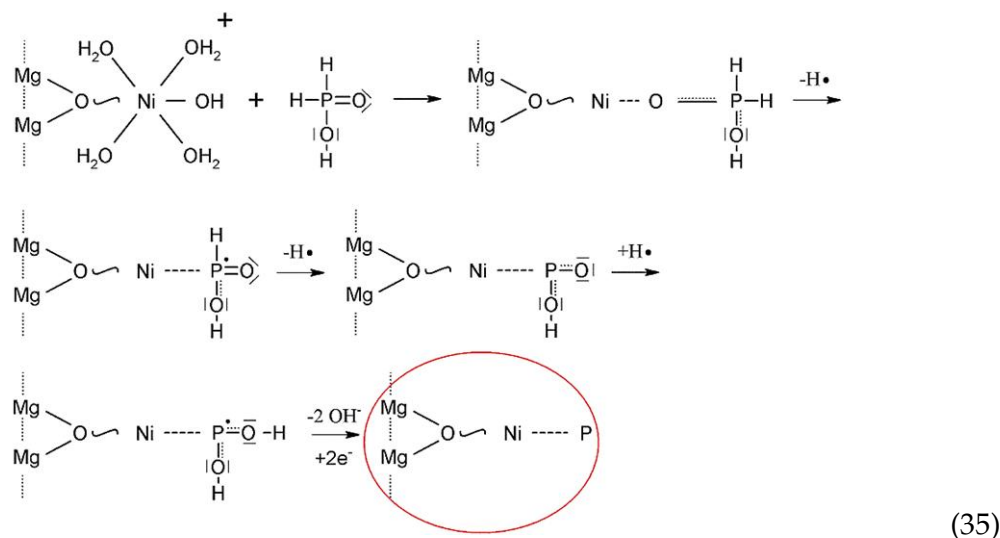
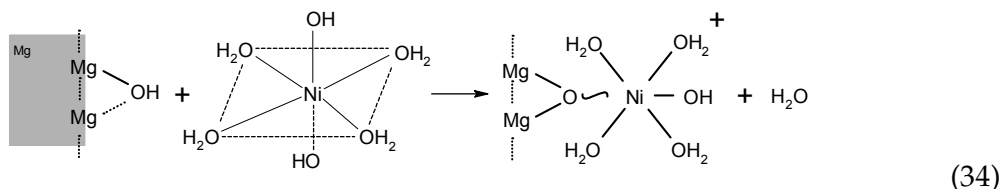
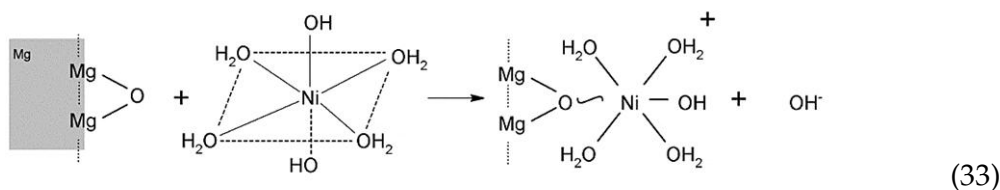


Fáze 6 až 11 popisuje mechanismus vzniku Ni-P povlaku na Mg slitině po ponoření do niklovací lázně – přes O či OH:

6. adsorpce Ni^+OH na oxid hořečnatý v přítomnosti kyseliny dihydrido-dioxofosforečné, následná oxidačně-redukční reakce za vzniku kovového niklu a dihydrido-trioxofosforečnaného aniontu, nakonec oxidace až na H_3PO_3 (Rovnice 30)
7. rekombinace radikálu vodíku, což je vedlejší produkt předchozí reakce, za vzniku plynného vodíku, který se uvolňuje z lázně (Rovnice 31)
8. adsorpce Ni^+OH na hydroxid hořečnatý v přítomnosti kyseliny dihydrido-dioxofosforečné, následná oxidačně-redukční reakce za vzniku kovového niklu a dihydrido-trioxofosforečnaného aniontu, nakonec oxidace až na H_3PO_3 (Rovnice 32) – stejný mechanismus, jen vzniká dvojnásobné množství vodíkových radikálů

9. na oxidy (Rovnice 33), resp. hydroxidy (Rovnice 34) hořečnaté se slabými Van der Waalsovými silami naváže dihydroxotetraaquanikelnatý komplex, uvolní se hydroxidový aniont, resp. molekula vody
10. po adsorbci molekuly kyseliny dihydrido-dioxofosforečné proběhne reakce (po energetické stránce nejvýhodnější, tj. podle **Obrázku 16** DRP-I) a produkty je kovový nikl a elementární fosfor (Rovnice 35)
11. po vyloučení prvních částic Ni-P, se uplatňuje efekt katalyticky aktivního povrchu niklu (Rovnice 36 a 21), tj. vznik fosforu a molekuly $\text{Ni}^+\text{OH}_{\text{ads}}$, která se poté účastní 6. a 8. fáze.





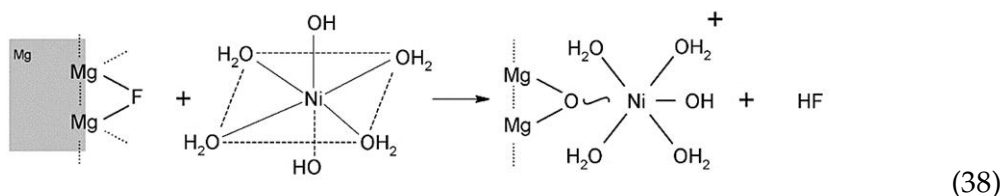
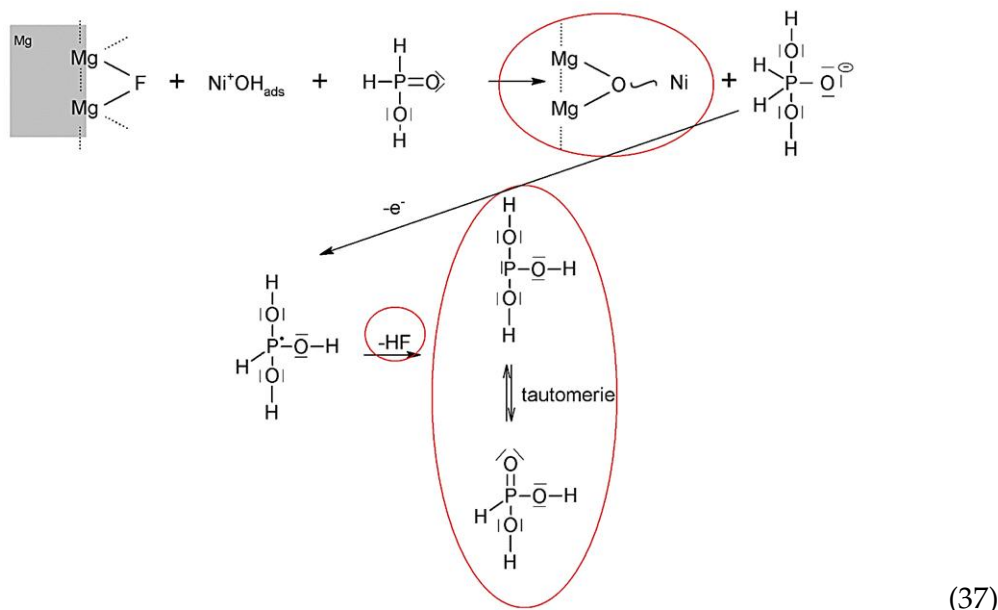
Fáze 6F až 9F popisuje mechanismus vzniku Ni-P povlaku na Mg slitině po ponoření do niklovací lázně – přes F:

6F. adsorpce Ni⁺OH na fluorid hořečnatý v přítomnosti kyseliny dihydrido-dioxofosforečné, následná oxidačně-redukční reakce za vzniku kovového niklu a dihydrido-trioxofosforečnaného aniontu, nakonec oxidace až na H₃PO₃ (Rovnice 37)

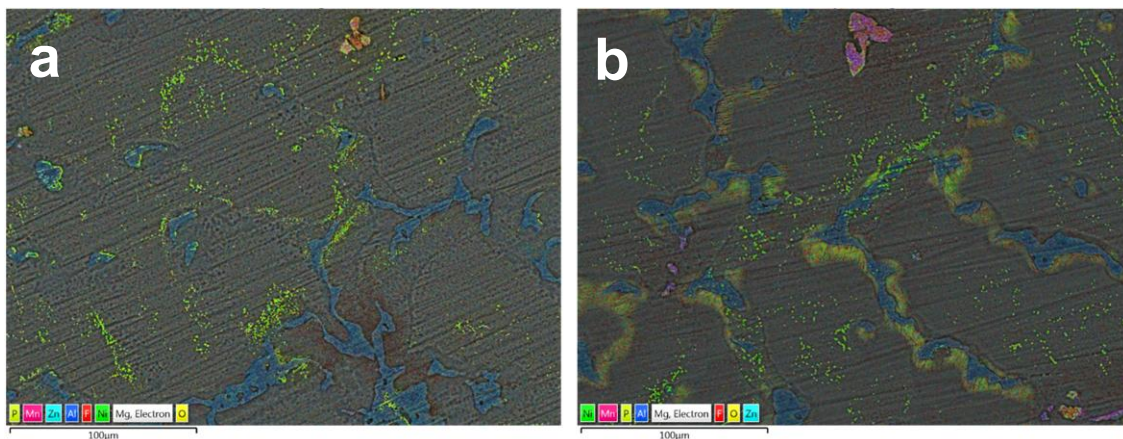
7F. vedlejším produktem předchozí reakce je kyselina fluorovodíková, která se uvolňuje do lázně

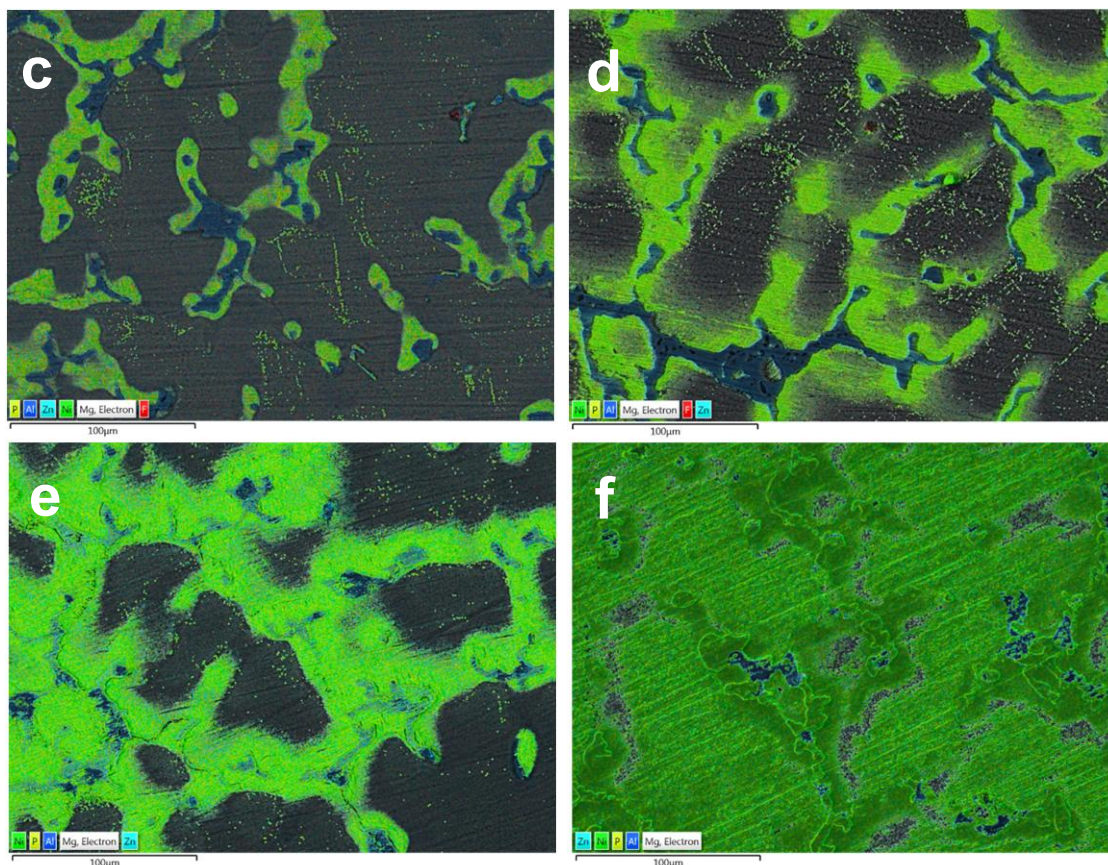
9F. na fluoridy (Rovnice 38) hořečnaté se slabými Van der Waalsovými silami naváže dihydroxotetraaquanikelnatý komplex a uvolní se kyselina fluorovodíková – důkazem přítomnosti HF v lázni je to, že používaná niklovací lázeň naleptává skleněné předměty.

Další fáze jsou totožné s předchozími fázemi 10 a 11.



Tento mechanismus (Rovnice 37 a 38) se uplatňuje po cca 5 sekundách po ponoření do niklovací lázně. Po 3 sekundách ponoření byly pozorovány první oblasti (v místech substitučního tuhého roztoku legujících prvků v hořčíku se zvýšeným obsahem hliníku) výskytu fluoru (**Obrázek 22a**), tj. fluoridu hořečnatého. V místech, kde byl přítomen MgO (Mg-O 394 kJ·mol⁻¹), Al₂O₃ (Al-O 512 kJ·mol⁻¹) a Mg(OH)₂ (Mg-OH 238 kJ·mol⁻¹) došlo k zániku vazeb Mg-O (Al-O) a vzniku MgF₂ (Mg-F 462 kJ·mol⁻¹) či AlF₃ (Al-F 664 kJ·mol⁻¹). Po vzniku těchto fluoridů, přebírá tato oblast svůj vliv na průběh depozice a nikl-fosforový povlak vzniká právě v těchto oblastech (**Obrázek 22b-e**). Lze říci, že fáze 6F až 9F je konkurenční reakcí (probíhající v čase 5 až 120 sekund) k fázi 6 až 9, která probíhá především v časech 0 až 5 sekund a poté až cca od 120 sekund dále.





Obrázek 22 Prvkové mapy povrchu hořčkové slitiny AZ91 získané během depozice Ni-P povlaku, a to v časech (a) 3 s, (b) 10 s, (c) 30 s, (d) 60 s, (e) 120 s a (f) 300 s. Modré oblasti – fáze $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$, zeleno-žluté oblasti – částice Ni-P povlaku; červené – MgF_2 , růžová oblast – fáze Al_8Mn_5 .

Tento mechanismus byl navržen na základě teoretických znalostí z dosavadních výzkumů a zároveň z řady vlastních výsledků, např. byla jednoznačně potvrzena struktura molekuly redukčního činidla dihydrido-dioxofosforečnanu sodného; stanoven poměr Ni^{2+} a NaH_2PO_2 v lázni během depozice; pozorována nukleace a růst částic Ni-P povlaku, a to jak strukturně, tak prvkově atd. Zároveň tento mechanismus poprvé vysvětluje známé pozitivní působení fluoru na rychlost a kvalitu depozice Ni-P povlaku.

4.1.4 Vlastní výsledky a diskuse

V této části budou jednotlivě diskutovány výsledky, kterých bylo dosaženo při přípravě a charakterizaci bezproudých Ni-P povlaků na hořčkových slitinách. Díky modifikovatelnosti Ni-P povlaku a různých Mg slitin budou výsledky rozděleny do několika kapitol.

4.1.4.1 Ni-P povlaky s různými obsahy fosforu a tepelně vytvrzené [II]

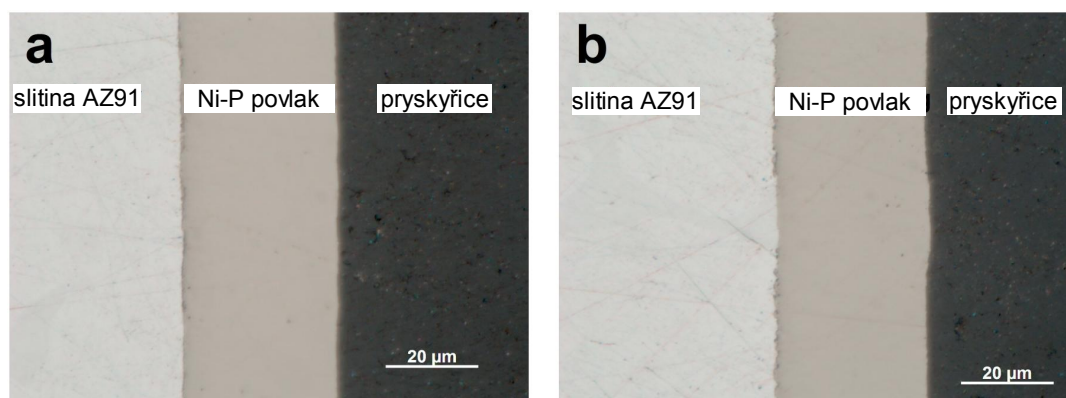
Na hořčíkové slitině AZ91 (chemické složení uvedeno v **Tabulce 14**) bylo připraveno pět typů Ni-P povlaků s různými obsahy fosforu (**Tabulka 15**). Takto povlakované vzorky byly tepelně vytvrzeny při 400 °C po dobu 1 hodiny.

Tabulka 14 Prvkové složení hořčíkové slitiny AZ91 určené pomocí GDOES

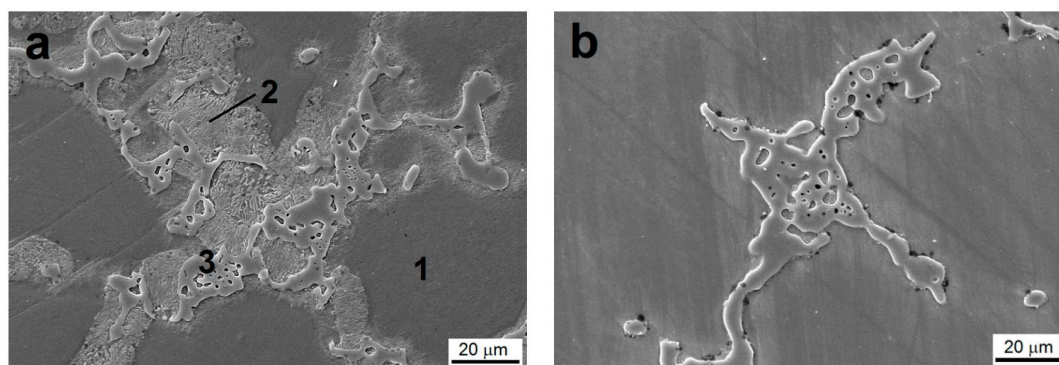
| Prvek | Al | Zn | Mn | Si | Fe | Ni | Cu | Zr | Mg |
|---------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|--------|
| Obsah [hm. %] | 8,80 | 0,81 | 0,32 | 0,01 | 0,004 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | zbytek |

Tabulka 15 Obsah fosforu v nanesených Ni-P povlacích, v závislosti na poměru $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$, určený pomocí EDS

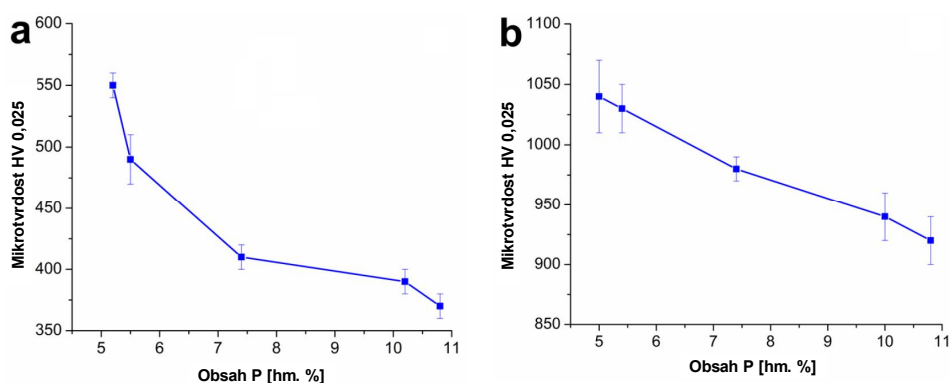
| poměr $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ | obsah P [hm. %] |
|--|-----------------|
| 0,75 | $5,2 \pm 0,2$ |
| 0,45 | $5,5 \pm 0,1$ |
| 0,3 | $7,4 \pm 0,1$ |
| 0,2 | $10,1 \pm 0,2$ |
| 0,1 | $10,8 \pm 0,1$ |



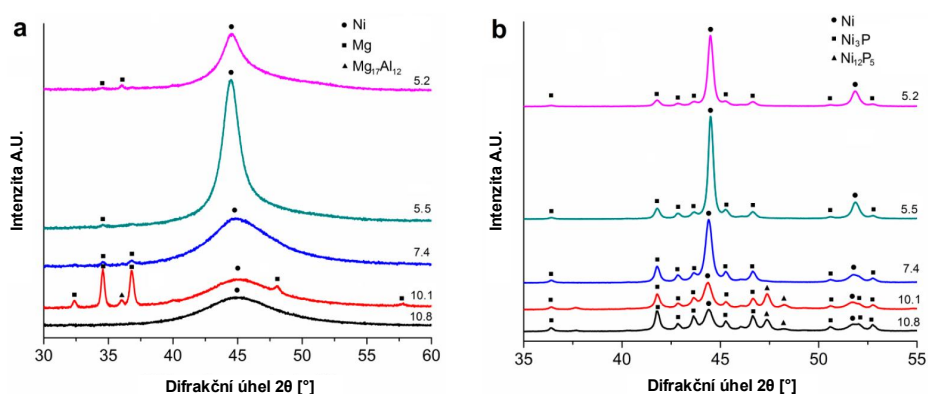
Obrázek 23 Struktura Ni-P povlaku se 7,4 hm. % P (a) nevytvrzený, (b) vytvrzený.



Obrázek 24 Mikrostruktura hořčíkové slitiny AZ91 (a) lité, (b) tepelně zpracované při 400 °C s dobou výdrže 1 hod.



Obrázek 25 Mikrotvrdość povlaků (HV 0,025) v závislosti na obsahu fosforu v Ni-P povlacích (a) nevytvrzený, (b) vytvrzený.



Obrázek 26 Spektra rentgenové difrakce (a) nevytvrzených a (b) vytvrzených Ni-P povlaků s rozdílným obsahem fosforu.

Struktura nevytvrzených a vytvrzených Ni-P povlaků byla shodná bez ohledu na obsah fosforu. Průměrná tloušťka všech povlaků byla 30 μm , kdy povlak byl kompaktní, bez strukturálních defektů i mezi povlakem a AZ91 (**Obrázek 23**). Tepelné zpracování neovlivnilo tloušťku ani celkové chemické složení deponovaných Ni-P povlaků. Mikrostruktura slitiny bez tepelného zpracování (**Obrázek 24a**) je shodná se strukturou popsanou v kapitole 3.2.1. V mikrostruktuře slitiny po tepelném zpracování (**Obrázek 24b**) je pozorovatelné, že diskontinuální precipitát fáze $\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$ je rozpuštěn do substitučního tuhého roztoku.

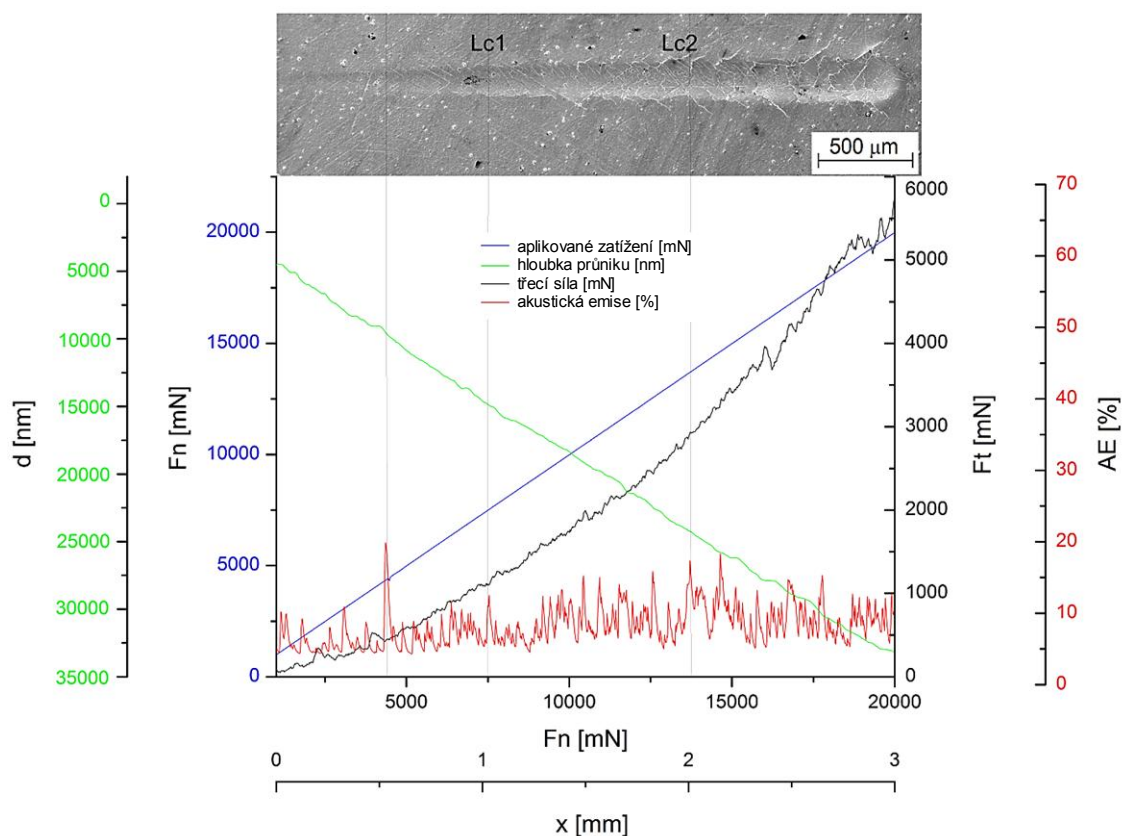
Tvrdość nevytvrzených i vytvrzených Ni-P povlaků klesá se zvyšujícím se obsahem fosforu (**Obrázek 25**) u nevytvrzených z 550 na 370 HV 0,05 a u vytvrzených z 1040 na 920 HV 0,05.

Z XRD spekter (**Obrázek 26**) je patrné několik vlastností Ni-P povlaků. Na **Obrázku 26a** můžeme pozorovat v blízkosti difrakčního úhlu $2\theta \approx 45^\circ$ pík, který odpovídá fcc niklové krystalové mřížce (1 1 1). Při zvyšování obsahu fosforu ostrý pík (při obsahu P 5,2-5,5 hm. %) postupně mizí, až po vzhled píku při obsahu P 10,8 hm. %, který prozrazuje amorfní strukturu povlaku. Z **Obrázku 26b** je patrné, že stabilní fáze Ni_3P je přítomná ve všech povlacích a její intenzita se se zvyšujícím se obsahem P zvyšuje. V případě

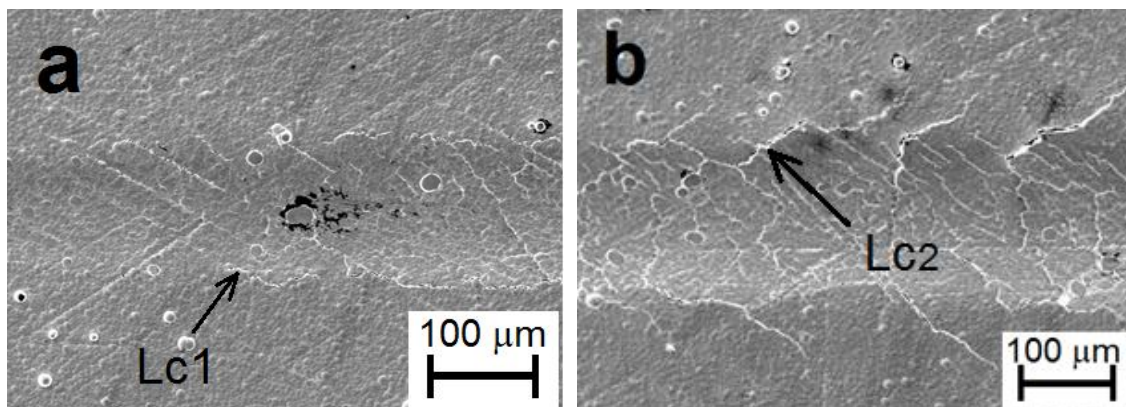
povlaků Ni-P s nízkým obsahem fosforu krystalizuje fáze Ni více (vrchol Ni je ostřejší a s vyšší intenzitou) ve srovnání s Ni-P s vysokým obsahem fosforu. Na druhé straně fáze Ni₃P precipitovala a rostla více v případě Ni-P povlaků s vysokým obsahem fosforu. Přítomnost metastabilní fáze Ni₁₂P₅ byla pozorována v případě vysoko-fosforových Ni-P povlaků.

4.1.4.2 Ni-P povlak na AZ31, AZ61, ZE10, ZE41 – hodnocení adheze [III, IV, VI, VIII]

Na hořčíkových slitinách AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 byl připraven nízko-fosforový Ni-P povlak (cca 95,5 hm. % Ni a 4,5 hm. % P). Předúpravou povrchu substrátu bylo leštění na drsnost $R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$. Adheze mezi Ni-P povlakem a hořčíkovými slitinami byla hodnocena pomocí metody scratch test s Rockwell diamantovým indentorem s vrcholovým úhlem 120° a poloměrem polokulového hrotu 200 μm . Scratch test byl proveden v progresivním zatěžovacím módu. Pokovené vzorky byly podrobeny scratch testu s aplikovaným zatížením v rozsahu od 1 do 20 N. Rychlost indentoru byla 1,58 mm·min⁻¹ a celková délka stopy byla 3 mm.



Obrázek 27 Vyhodnocení scratch testu pro Ni-P povlak na hořčíkové slitině ZE41



Obrázek 28 Detail typických poškození povlaku při aplikovaném zatížení (a) L_{c1} , (b) L_{c2}

Tabulka 16 Naměřené hodnoty kritických normálových sil (L_{c1} , L_{c2}) a třecích sil (F_{t1} , F_{t2}) nízkofosforových Ni-P povlaků deponovaných na hořčíkových slitinách ZE41, AZ31, AZ61 a ZE10

| Substrát | Povlak | L_{c1} [N] | L_{c2} [N] | F_{t1} za L_{c1} [N] | F_{t2} za L_{c2} [N] |
|----------|---|--------------|--------------|--------------------------|--------------------------|
| AZ31 | nízkofosforový (4,5 hm. % P) Ni-P | 7,3 | 12,3 | 1,1 | 2,6 |
| AZ61 | | 6,9 | 11,9 | 0,8 | 2,2 |
| ZE10 | | 7,9 | 13,6 | 0,6 | 3,4 |
| ZE41 | | 7,5 | 13,7 | 1,1 | 2,9 |

Na základě výsledků scratch testů bylo stanoveno, že průměrné hodnoty kritických normálových sil L_{c1} a L_{c2} byly 7,4 N a 12,9 N. Jejich odpovídající třecí síly F_{t1} a F_{t2} byly stanoveny na 0,9 N a 2,8 N. Na **Obrázku 28a** je pozorovatelné, že při dosažení hodnoty L_{c1} bylo možné pozorovat tvorbu šikmých a bočních trhlin na povrchu povlaku. Při dosažení hodnoty L_{c2} bylo pozorováno vytváření příčných trhlin v tahu napříč celou šířkou dráhy (**Obrázek 28b**). Kritická zatížení L_{c1} a L_{c2} byla určena z akustické emise a potvrzena pozorováním pomocí SEM. Z uvedených výsledků bylo určeno, že deponovaný povlak Ni-P lze hodnotit vysokým stupněm přilnavosti k Mg slitinám.

4.1.4.3 Ni-P povlak na ZE41 – hodnocení korozní odolnosti [X]

Na hořčíkovou slitinu ZE41 (**Tabulka 17**) byl nadeponován nízkofosforový Ni-P povlak (95,6 hm. % Ni a 4,4 hm. % P) o tloušťce 10 µm pro potenciodynamické (PD) a ponorové (IT) testy a 30 µm (pro HV). Předúpravou povrchu substrátu bylo leštění na drsnost $R_a \approx 0,1$ µm. Tvrdost naneseného povlaku byla změřena (při zátěži 25 g s výdrží 10 s) podle normy ASTM E384. Korozní odolnost hořčíkové slitiny bez Ni-P povlaku a s Ni-P povlakem byla hodnocena pomocí metody potenciodynamické polarizace (PD) v 0,1 M roztoku NaCl. Elektrochemické korozní charakteristiky byly měřeny při laboratorní teplotě a třikrát pro statistické zpracování. Pro měření bylo použito standardní trojelektrodové zapojení cely (Pt síťka jako protielektroda; nasycená kalomelová elektroda (SCE) jako referenční elektroda a vzorek jako pracovní elektroda), pracovní plocha vzorku 1 cm², doba stabilizace 5 minut, polarizační rozsah od -75 mV do 200 mV

vůči potenciálu nezatíženého obvodu (OCP) a rychlost skenování $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Pomocí Tafelovy analýzy byl stanoven korozní potenciál E_{corr} , korozní proudová hustota i_{corr} a rychlost koroze v_{corr} ⁶ byla vypočtena, podle vztahu Rovnice 39.

$$v_{\text{corr}} = 3272 \cdot \frac{i_{\text{corr}} \cdot EW}{\rho \cdot S} [\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}], \quad (39)$$

kde EW je ekvivalentní hmotnost [g·ekvivalent], ρ je hustota materiálu [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] a S je měřená plocha [cm^2].

Korozní odolnost povlakované slitiny byla hodnocena i pomocí ponorového testu. Test byl proveden ponořením vzorku hořčíkové slitiny ZE41 s naneseným povlakem Ni-P do 0,1 M roztoku NaCl po dobu 1 hodiny.

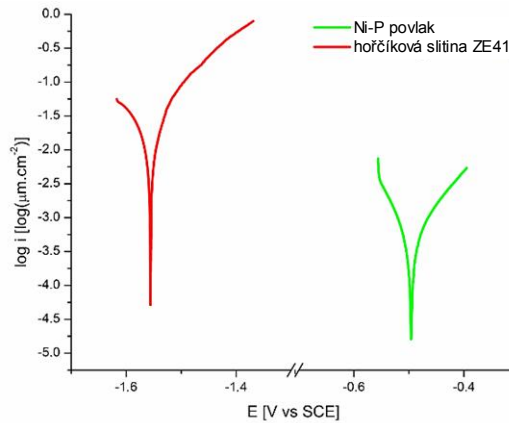
Tabulka 17 Prvkové složení hořčíkové slitiny ZE41 určené pomocí GDOES

| Prvek | Zn | Zr | Ce | Cu | Mn | Ni | Další + La, Pr, Nd | Mg |
|---------------|------|------|------|------|------|------|--------------------|--------|
| Obsah [hm. %] | 5,10 | 0,50 | 1,00 | 0,01 | 0,08 | 0,00 | 0,01 | zbytek |

Potenciodynamická polarizace a ponorové testy

Z výsledných hodnot korozních parametrů (**Tabulka 18**), poloh polarizačních křivek (**Obrázek 29**) i stavu vzorku (**Obrázek 30**) po vystavení 0,1 M roztoku NaCl během potenciodynamického měření a ponorového testu, bylo určeno, že Ni-P povlak pozitivně přispívá ke zvýšení korozní odolnosti, a to jak z pohledu termodynamiky (zvýšení E_{corr}), tak kinetiky (snížení i_{corr}). Dále bylo určeno, že degradace Ni-P povlaku je řízena přítomností strukturálních defektů v povlaku. Degradace naneseného Ni-P povlaku na hořčíkové slitině ZE41 byla způsobena interakcí hořčíkového substrátu s korozivním prostředím obsahujícím chloridové ionty kvůli mikropórům (**Obrázek 31**) v naneseném Ni-P povlaku. Rychlost koroze byla zvyšována sekundární tvorbou trhlin v povlaku Ni-P (**Obrázek 30a** a **Obrázek 32a, b**), kdy trhliny vznikaly podkorodováním povlaku kvůli vniknutí korozivního prostředí mikropóry (**Obrázek 31, Obrázek 32a, c**). Při kontaktu korozivního prostředí a hořčíkové slitiny docházelo k oxidaci hořčíkové slitiny na Mg^{2+} podle Rovnice 40, jak je znázorněno na **Obrázku 32b, c**. Důvodem praskání Ni-P povlaku byla tvorba korozních produktů, které mají větší objem v porovnání s kompaktním kovem a kvůli vzniku H_2 .

⁶ Je nutné si uvědomit, že rychlost koroze v_{corr} je, pro hořčíkové slitiny, a především pro povlakované hořčíkové slitiny, pouze orientační. Důvodem je nerovnoměrná koroze, jako je například pitting, vznik korozního mikročlánku (galvanické koroze) a jiné lokalizované mechanismy koroze. Přesto v této práci bude v_{corr} uváděna z důvodu názornosti a pro porovnání účinnosti povrchových úprav mezi sebou.

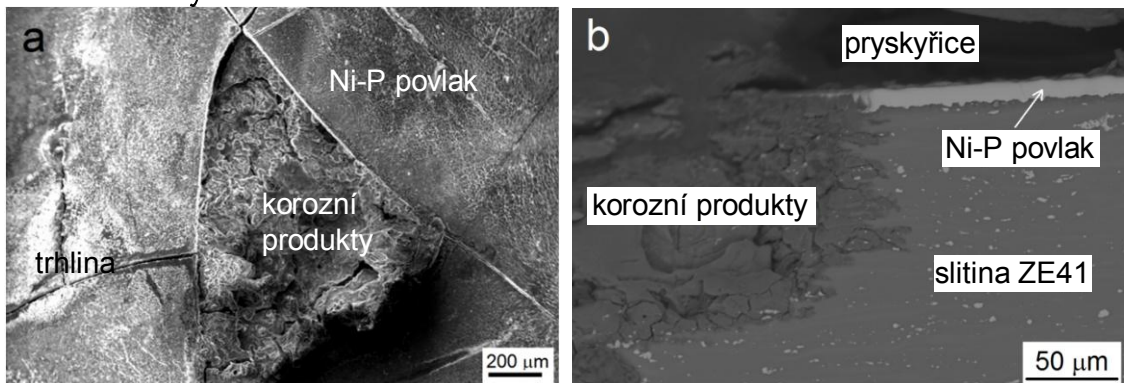


Obrázek 29 Příklad typických potenciodynamických polarizačních křivek hořčíkové slitiny ZE41 a deponovaného Ni-P povlaku na ZE41 v 0,1 M NaCl při laboratorní teplotě

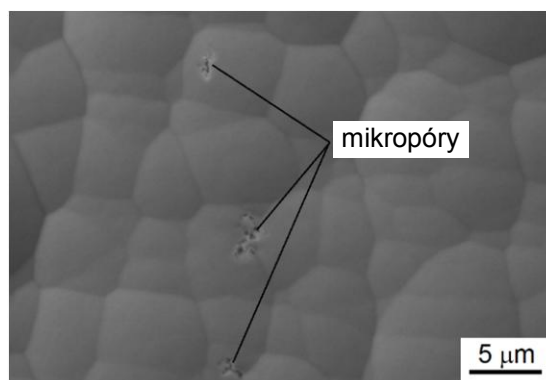
Tabulka 18 Korozní parametry hořčíkové slitiny ZE41 a deponovaného Ni-P povlaku

| | E_{corr} [mV] | i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] | v_{corr} [$\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$] |
|-------------|------------------------|--|---|
| ZE41 | -1556 ± 17 | $22,8 \pm 6.3$ | 510 ± 54 |
| Ni-P povlak | -487 ± 13 | $0,50 \pm 0.04$ | $11,7 \pm 0.9$ |

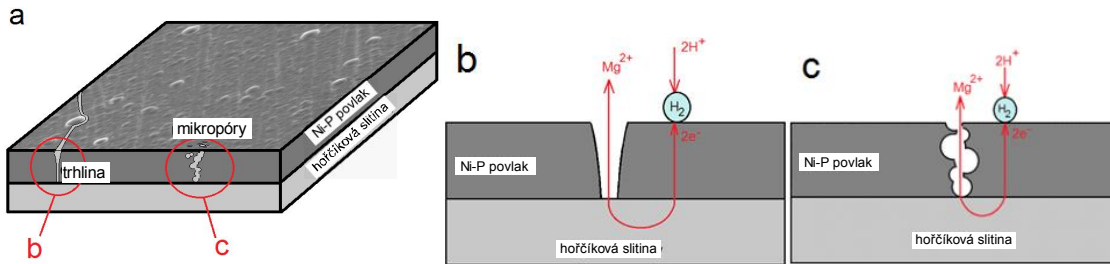
Ponorové testy



Obrázek 30 Korozní napadení Ni-P povlaku po 1 hod. v 0,1 M NaCl na hořčíkové slitině ZE41 (a) povrch, (b) příčný řez



Obrázek 31 Pozorovatelné mikropóry na naneseném Ni-P povlaku o tloušťce 10 μm

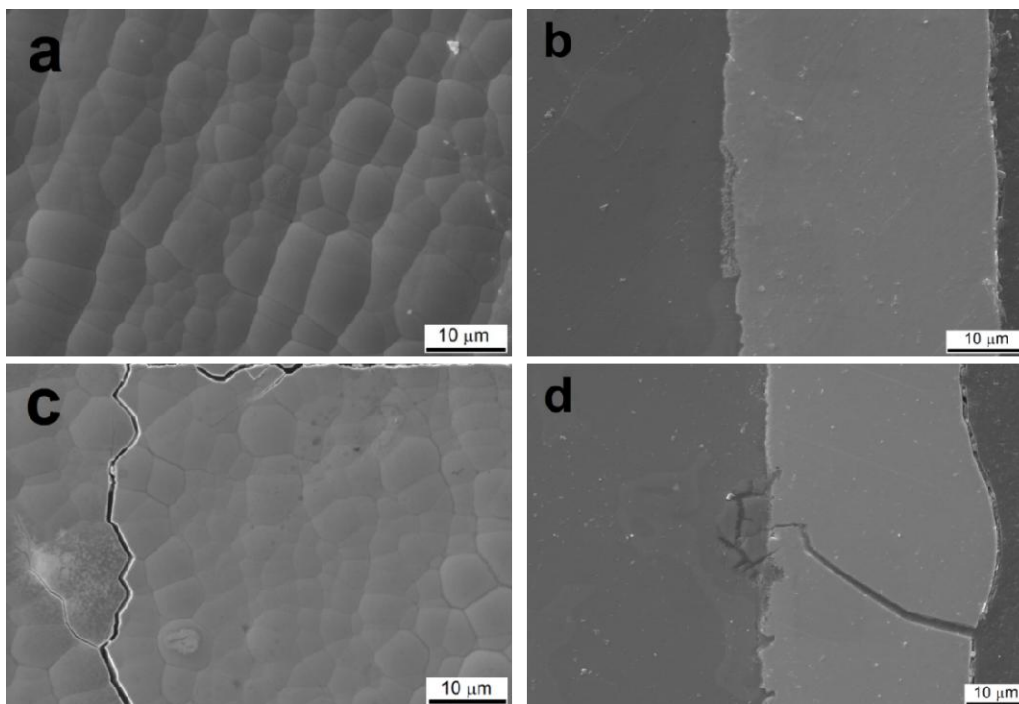


Obrázek 32 Vliv trhlin nebo mikropórů na korozi hořčikového substrátu a degradaci povlaku Ni-P (a) schematické znázornění přítomnosti trhliny nebo mikropórů v Ni-P povlaku naneseném na hořčikové slitině, (b) trhliny v naneseném Ni-P povlaku, většinou sekundárně způsobené, (c) přítomné mikropóry, primární porucha umožňující přístup korozního prostředí k substrátu.



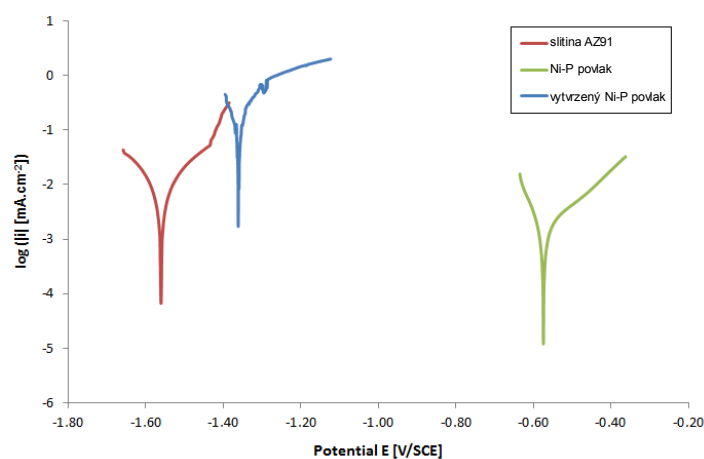
4.1.4.4 Ni-P povlak na AZ91 – tepelné vytvrzení a hodnocení korozní odolnosti [I]

Na hořčikovou slitinu AZ91 (chemické složení je uvedeno v **Tabulce 14**) byl nadeponován středně-fosforový Ni-P povlak (94,1 hm. % Ni a 5,9 hm. % P). Předúpravou povrchu substrátu bylo leštění na drsnost $R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$. Byla změřena tvrdost (HV) a korozní odolnost (PD) hořčikové slitiny AZ91 s Ni-P povlakem (nevytvrzeným a vytvrzeným) za stejných podmínek jako v kapitole 4.1.4.3.



Obrázek 33 Povrchový reliéf a mikrostruktura Ni-P povlaku (a) z povrchu, (b) příčný řez, (c) tepelně vytvrzený – z povrchu, (d) tepelně vytvrzený – příčný řez

Průměrná hodnota mikrotvrdoosti středně-fosforového Ni-P povlaku byla 560 ± 20 HV 0,025, po vytvrzení 1030 ± 20 HV 0,025. Na základě výsledků potenciodynamických měření (**Obrázek 34**) byly určeny hodnoty E_{corr} a i_{corr} a vypočítány hodnoty v_{corr} (**Tabulka 19**). Nevytvrzený Ni-P povlak pozitivně přispěl ke zvýšení korozní odolnosti, a to jak z pohledu termodynamiky (zvýšení E_{corr}), tak kinetiky (snížení i_{corr}). U vytvrzeného povlaku byl pozorován mírný pokles E_{corr} , avšak značné urychlení koroze, tj. zvýšení i_{corr} , způsobené přítomností sítě trhlin v povlaku a tím vzniku korozního mikročlánku (galvanické koroze mezi Ni a Mg). Pozorovatelné trhliny (**Obrázek 33c, d**) zasahující až na substrát, při bližším pozorování bylo zřejmé, že vzniklé trhliny (pravděpodobně způsobené rychlým ochlazením povlaku po vytvrzování) způsobují v křehké β fázi ($\text{Mg}_{17}(\text{Al,Zn})_{12}$) další trhliny (**Obrázek 33d**) a tím umožní vstup korozivního roztoku hlouběji pod Ni-P povlak, až do struktury hořčíkové slitiny.



Obrázek 34 Potenciodynamické křivky hořčíkové slitiny AZ91 a deponovaného Ni-P povlaku (nevytvrzeného a vytvrzeného) na AZ91 v 0,1 M NaCl při laboratorní teplotě

Tabulka 19 Korozní parametry hořčíkové slitiny AZ91, deponovaného Ni-P povlaku a vytvrzeného Ni-P povlaku

| | E_{corr} [V] | i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] | v_{corr} [$\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$] |
|-------------------------------|-----------------------|--|---|
| AZ91 | $-1,56 \pm 0,02$ | $6,3 \pm 0,9$ | $139,5 \pm 0,5$ |
| Ni-P povlak | $-0,59 \pm 0,02$ | $1,4 \pm 0,3$ | 31 ± 1 |
| tepelně vytvrzený Ni-P povlak | $-1,35 \pm 0,05$ | 140 ± 20 | 3021 ± 50 |

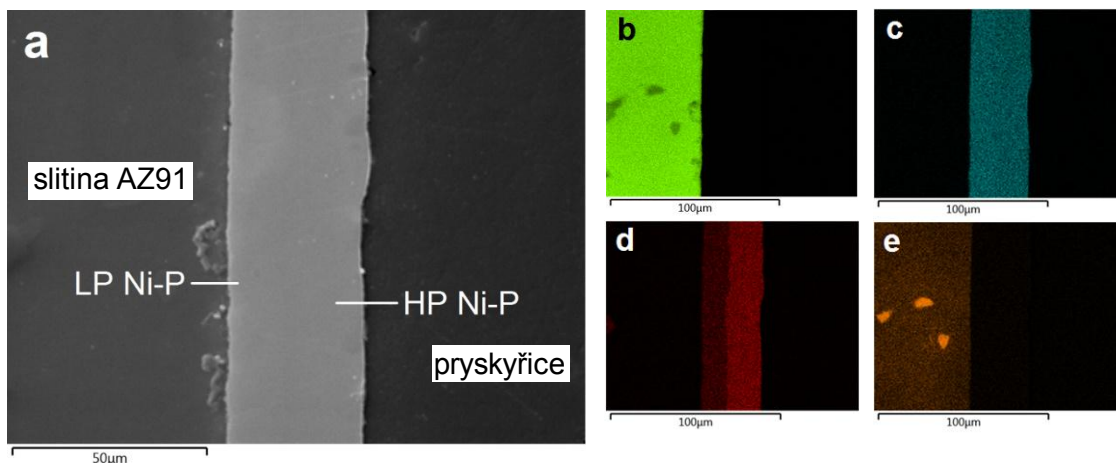
4.1.4.5 Duplexní Ni-P povlaky – hodnocení korozní odolnosti v různých prostředích [IX]

Na hořčíkovou slitinu AZ91 (**Tabulka 14**) byl nadeponován středně-fosforový Ni-P povlak (94,1 hm. % Ni a 5,9 hm. % P), který byl použit jako bond coat a na něj nadeponovaný vysoko-fosforový Ni-P povlak (88,5 hm. % Ni a 11,5 hm. % P). Předúpravou povrchu substrátu bylo leštění na drsnost $R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$ a další proces probíhal podle postupu uvedeného v **Tabulce 12**. Středně-fosforový Ni-P povlak byl připraven podle postupu uvedeného v **Tabulce 13**. Vysoko-fosforový Ni-P povlak byl připraven z průmyslové lázně NiChem HP 1151 (Atotech). Tloušťka finálních duplexních povlaků byla v rozsahu 25 až 100 μm , detailní přehled o jednotlivých tloušťkách povlaků je uveden v **Tabulce 20**. Byla změřena tvrdost (HV) a korozní odolnost (PD) hořčíkové slitiny AZ91 s duplexním Ni-P povlakem za stejných podmínek jako v kapitole 4.1.4.3. EIS byla prováděna v 0,1 M roztoku NaCl za laboratorní teploty pro různé časy: 5 minut, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72, 96 a 168 hodin při frekvenci v rozmezí od 100 kHz až 10 mHz. Amplituda střídavého napětí byla nastavena na 10 mV.

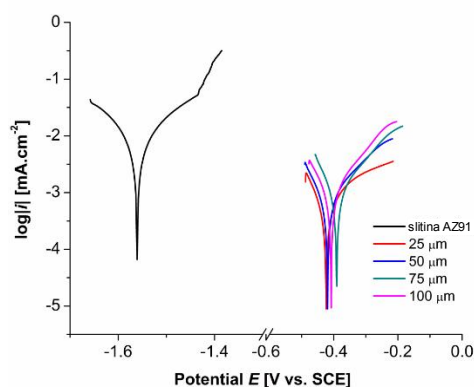
Korozní odolnost povlakovaných materiálů byla hodnocena i pomocí ponorových testů. Testy byly provedeny ponořením vzorků hořčíkové slitiny AZ91 s nanesenými duplexními Ni-P povlaky o různé tloušťce do 3,5 hm. % roztoku NaCl, 10 hm. % roztoku HCl a 10 hm. % roztoku NaOH. Jednotlivé ponorové testy byly ukončeny, jakmile se objevila první nejpravděpodobněji vodíková bublina na povrchu ponořeného vzorku. Posledním testem korozní odolnosti bylo testování v neutrální solné mlze (NSS). Vzorky byly vystaveny (podle normy ASTM B117.6) působení 5 hm. % roztoku NaCl, při teplotě 35 °C. NSS testy byly ukončeny, jakmile došlo k viditelnému koroznímu napadení a poškození povlaku vzorku.

Tabulka 20 Tloušťky jednotlivých Ni-P vrstev v duplexních Ni-P povlacích použitých pro následné analýzy

| duplexní Ni-P povlak | bond coat středně-fosforový Ni-P povlak (5,9 hm. % P) | vysoko-fosforový Ni-P povlak (11,5 hm. % P) |
|----------------------|---|---|
| 25 μm | 14 μm | 11 μm |
| 50 μm | 14 μm | 36 μm |
| 75 μm | 18 μm | 57 μm |
| 100 μm | 18 μm | 82 μm |



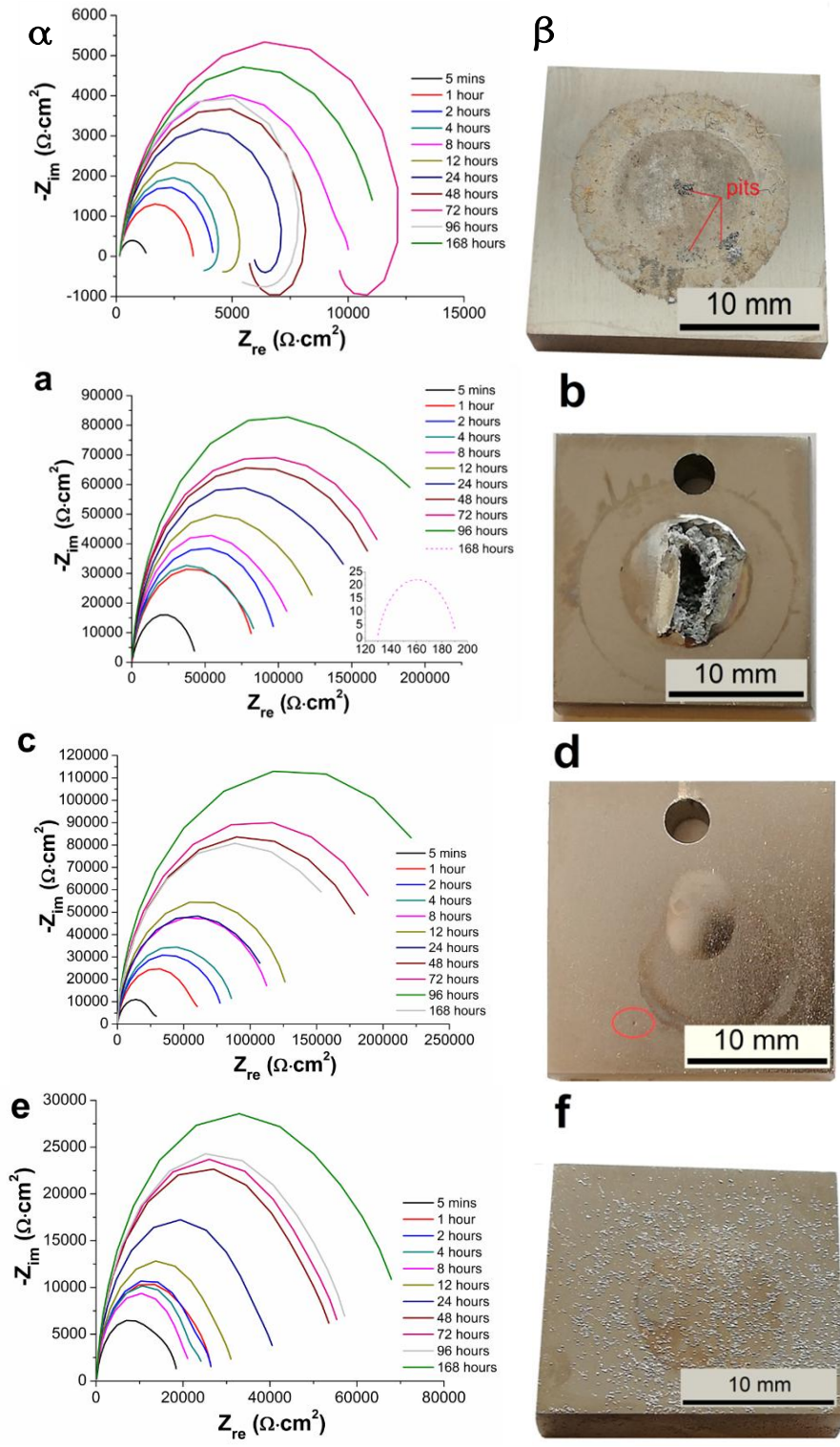
Obrázek 35 Analýza duplexního Ni-P povlaku (a) kde je pozorovatelné zcela bezdefektní spojení středně-fosforového (LP) Ni-P povlaku k hořčíkové slitině AZ91 i vysoko-fosforového (HP) Ni-P povlaku ke středně-fosforovému Ni-P povlaku. K příslušné oblasti je přiložen EDS prvkový mapping (b) hořčík, (c) nikl, (d) fosfor, (e) hliník.

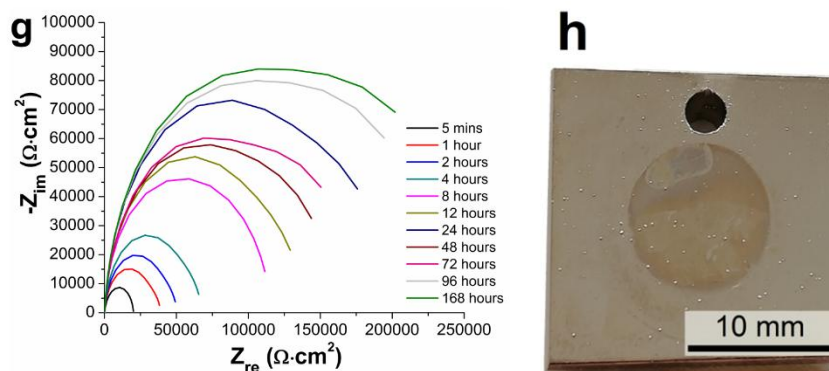


Obrázek 36 Příklad typických potenciodynamických polarizačních křivek duplexních Ni-P povlaků na hořčíkové slitině AZ91 a slitiny AZ91 bez povlaku v 0,1 M NaCl při laboratorní teplotě

Tabulka 21 Korozní parametry hořčíkové slitiny AZ91 a deponovaných duplexních Ni-P povlaků na slitině AZ91

| duplexní Ni-P povlak | E_{corr} [mV] | i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] | v_{corr} [$\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$] |
|----------------------|------------------------|--|---|
| nepovlakovaná AZ91 | -1563 | 6,289 | 140,00 |
| 25 μm | -425 | 0,358 | 7,95 |
| 50 μm | -434 | 0,371 | 8,25 |
| 75 μm | -431 | 0,365 | 8,02 |
| 100 μm | -410 | 0,457 | 10,14 |



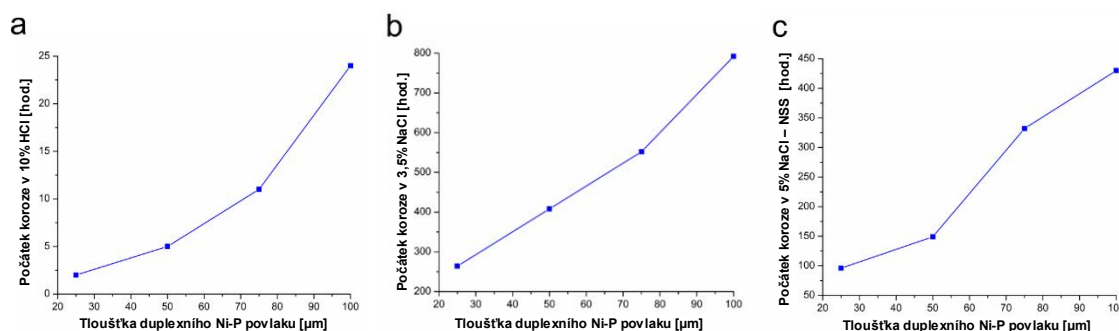


Obrázek 37 Nyquistovy křivky naměřené pro slitinu AZ91 bez a s duplexními Ni-P povlaky: v časech od 5 minut do 168 hodin, (α) EIS AZ91, (β) vzorek AZ91, (a) EIS 25 μm, (b) vzorek 25 μm, (c) EIS 50 μm, (d) vzorek 50 μm, (e) EIS 75 μm, (f) vzorek 75 μm, (g) EIS 100 μm, (h) vzorek 100 μm. Snímky vzorků byly pořízeny po 168 hodinách expozice korozivnímu prostředí.

Tabulka 22 Hodnoty polarizačního odporu nepovlakované hořčíkové slitiny AZ91 a deponovaných duplexních Ni-P povlaků v 0.1 M roztoku NaCl

| duplexní Ni-P povlak | R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | | | | | |
|----------------------|--------------------------------------|--------|---------|--------|---------|---------|
| | 5 min. | 1 hod. | 2 hod. | 4 hod. | 8 hod. | 12 hod. |
| AZ91 | 1 207 | 3 167 | 2 588 | 2 152 | 9 880 | 3 685 |
| 25 μm | 47 787 | 85 110 | 101 112 | 86 969 | 114 169 | 134 782 |
| 50 μm | 36 730 | 70 723 | 80 356 | 88 790 | 118 200 | 131 146 |
| 75 μm | 18 694 | 26 688 | 26 591 | 24 794 | 22 212 | 31 847 |
| 100 μm | 20 136 | 38 920 | 50 203 | 67 388 | 115 983 | 138 065 |

| duplexní Ni-P povlak | R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | | | | |
|----------------------|--------------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| | 24 hod. | 48 hod. | 72 hod. | 96 hod. | 168 hod. |
| AZ91 | 5 786 | 5 543 | 9 011 | 1 294 | 11 342 |
| 25 μm | 164 038 | 181 489 | 190 141 | 233 570 | 63 |
| 50 μm | 120 846 | 201 011 | 214 179 | 264 982 | 218 359 |
| 75 μm | 42 016 | 55 873 | 57 294 | 59 391 | 72 095 |
| 100 μm | 199 510 | 159 432 | 173 856 | 242 660 | 250 167 |



Obrázek 38 Časy počátku koroze, (a) ponorový test v 10 hm. % roztoku HCl, (b) ponorový test v 3,5 hm. % roztoku NaCl, (c) NSS

Tabulka 23 Souhrnná tabulka časů počátku koroze duplexních Ni-P povlaků ve vybraných prostředích

| duplexní Ni-P povlak | Korozivní prostředí | | | |
|----------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------|
| | 10 hm. % roztok HCl | 3,5 hm. % roztok NaCl | 10 hm. % roztok NaOH | 5 hm. % roztok NaCl – NSS |
| 25 μm | 2 | 264 | 1000 | 96 |
| 50 μm | 5 | 408 | 1000 | 149 |
| 75 μm | 11 | 552 | 1000 | 332 |
| 100 μm | 24 | 792 | 1000 | 430 |

Průměrná hodnota mikrotvrlosti středně-fosforového (5,9 hm. % P) Ni-P povlaku byla 620 ± 20 HV 0,025 a vysoko-fosforového (11,5 hm. % P) Ni-P povlaku 580 ± 10 HV 0,025. Pomocí potenciodynamického testu se ukázalo, že použitím duplexního povlaku Ni-P se zvýšila korozní odolnost, a to jak z pohledu termodynamiky (zvýšení E_{corr}), tak kinetiky (snížení i_{corr}) (**Tabulka 21**). Nejvyššího E_{corr} dosáhl 100 μm povlak a nejnižšího i_{corr} dosáhl 25 μm povlak.

Z výsledků dlouhodobých měření EIS bylo stanoveno, že nejvyšší hodnota R_p 250167 $\Omega\text{-cm}^2$ byla naměřena u duplexního Ni-P povlaku s tloušťkou 100 μm v 0,1 M roztoku NaCl po 168 hodinách (**Tabulka 22**). Ostatní vzorky vykazovaly nižší hodnotu R_p v důsledku interakce korozivního prostředí a hořčikové slitiny po 168 hodinách (duplexní Ni-P povlaky 25 a 50 μm – **Obrázek 37b, d**) nebo v důsledku strukturálních defektů povlaku Ni-P (duplexní Ni-P povlak 75 μm – **Obrázek 37f**).

Ponorové testy prokázaly, že se zvyšující se tloušťkou se zvyšuje korozní odolnost duplexního Ni-P povlaku (**Obrázek 38** a **Tabulka 23**) a to ve všech testovaných roztocích. V případě ponorového testu v 10 hm. % roztoku NaOH dosáhla doba odolnosti proti korozi (už při tloušťce 25 μm) hodnoty 1000 hodin, kdy byl test ukončen. Tato korozní odolnost byla způsobena vytvořením dostatečně tlusté ochranné vrstvy $\text{Ni}(\text{OH})_2$ či NiO , což bylo potvrzeno pomocí EDS.

4.2 Galvanické pokovování – měď [XI]

Galvanické pokovování je v průmyslu velmi populární a má několik výhod oproti bezproudému pokovování. Výhodou jsou nižší výrobní náklady, vyšší depoziční rychlost, nižší porozita povlaku a lepší odolnost proti korozi. Největší nevýhodou je nejednotná tloušťka povlaku především na okrajích výrobku (hrany), kde je proudová hustota nejvyšší [73]. V případě hořčíkových slitin je další nevýhodou agresivita galvanických lázní, a proto není možné použití galvanického pokovování u Mg slitin bez předchozí úpravy.

4.2.1 Předúprava Mg slitiny pro galvanické pokovování Cu povlakem

Jako předúprava povrchu hořčíkové slitiny AZ91 (**Tabulka 14**) byl použit shodný postup jako v kapitole 4.1.1, tj. broušení, alkalické čištění a kyselé moření. Následným krokem bylo nadeponování bond coatu, tj. mezivrstvy, která zamezí přístupu galvanické lázně k povrchu hořčíkové slitiny během galvanické depozice. Jako bond coat byla použita vrstva vysoko-fosforového Ni-P povlaku (88,8 hm. % Ni a 11,2 hm. % P) o tloušťce cca 6 μm a 12 μm . Postup bezproudé Ni-P depozice byl shodný jako v **Tabulce 13**, pouze byl upraven poměr $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ na hodnotu 0,1.

4.2.2 Galvanická depozice Cu povlaku

Galvanické (elektrochemické) pokovování je metoda, při které se používá stejnosměrný elektrický proud k redukci kovových kationtů z roztoku (elektrolytu) na povrch elektrody (pokovovaný materiál). [74]

Hořčíková slitina AZ91 pokovená vysoko-fosforovým Ni-P povlakem byla zapojena jako katoda a ponořena do galvanické lázně (**Tabulka 24**). Prvních 15 minut byla proudová hustota nastavena na 0,08 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (proud 0,02 A) a vytvořila se počáteční měděná vrstva. Po 15 minutách byla proudová hustota nastavena na 0,4 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ (proud 0,1 A) po dobu 60 minut a 150 minut, aby se připravila měděná vrstva o tloušťce 10 μm , respektive 25 μm . Časy pokovování byly vypočteny z Faradayova zákona (Rovnice 41)

$$t = \frac{d \cdot z \cdot F \cdot A \cdot \rho}{I \cdot M} \quad (41)$$

kde t je čas, d je tloušťka povlaku, z je valenční počet iontů látky, F je Faradayova konstanta ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), A je povrch vzorku, I je elektrický proud, M je molární hmotnost. [74]

Tabulka 24 Galvanická lázeň pro depozici měděného povlaku [73,74]

| Složka | Koncentrace [g·l ⁻¹] |
|--------|----------------------------------|
| CuCN | 75 |
| KCN | 136 |
| NaOH | 15 |

4.2.3 Výsledky a diskuse – galvanická depozice

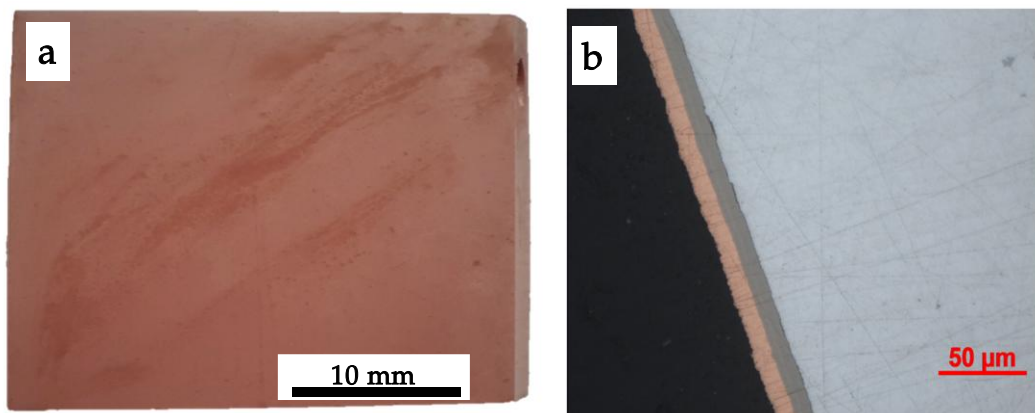
Postupnou optimalizací procesu niklování a následné galvanické depozice mědi na hořčíkovou slitinu AZ91, bylo zjištěno, že nízko-fosforové povlaky (i při tloušťce povlaku 16 μm) nejsou vhodné jako bond coat pro následnou galvanickou depozici. Jako vhodný byl určen vysoko-fosforový povlak (11,2 hm. % P) o tloušťce 6 μm.

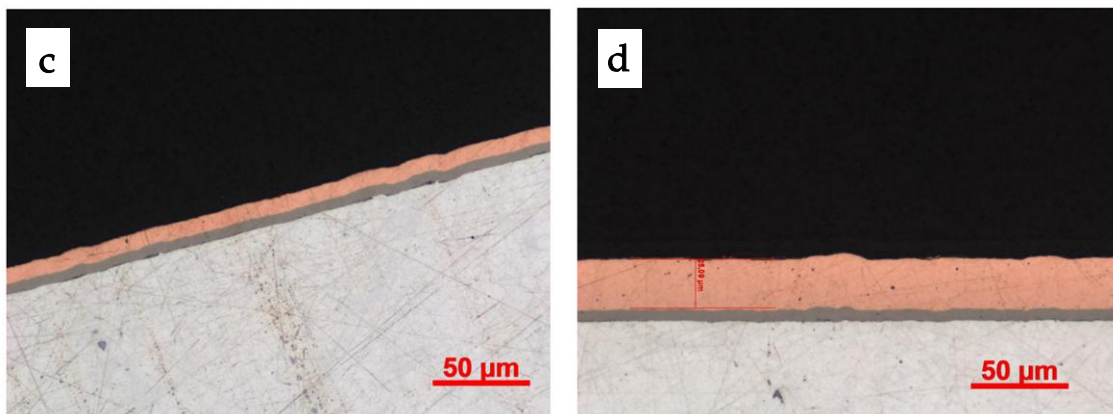
Bylo zjištěno, že rozhodujícím procesem pro získání vysoce kvalitního měděného povlaku je tvorba počáteční vrstvy při nízké proudové hustotě 0,08 A·dm⁻². Poté bylo možné zvýšit proudovou hustotu až na 0,4 A·dm⁻².

Tabulka 25 Tloušťky jednotlivých vrstev na hořčíkové slitině AZ91 pro povrchovou úpravu pomocí galvanického pokovování; _{SEN} = nadeponovaný bezproudý Ni-P povlak, _{DEN} = dvojnásobný čas depozice bezproudého Ni-P povlaku

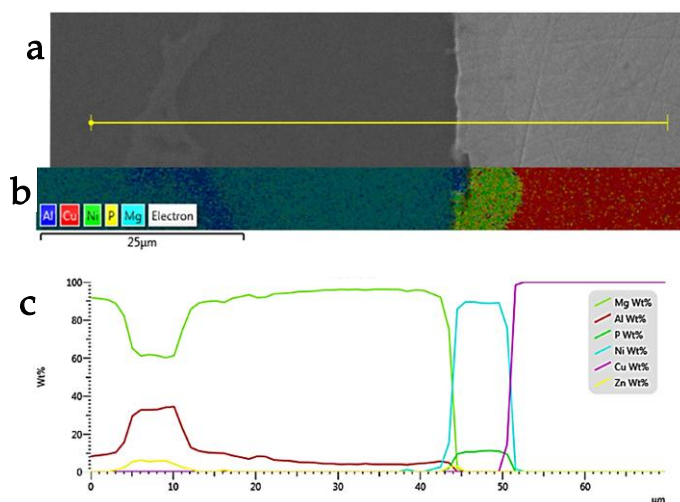
| označení vzorku | bond coat vysoko-fosforový Ni-P povlak (11,2 hm. % P) | galvanický Cu povlak (100 hm. % Cu) |
|---|---|-------------------------------------|
| AZ91 | – | – |
| AZ91 _{SEN} | 6 μm | – |
| AZ91 _{SEN-PrCu10} ⁽¹⁾ | 6 μm | 10 μm |
| AZ91 _{SEN-Cu10} | 6 μm | 10 μm |
| AZ91 _{SEN-Cu25} | 6 μm | 25 μm |
| AZ91 _{DEN-Cu10} | 11 μm | 10 μm |

⁽¹⁾ vzorek kde do procesu pokovování byl přidán jeden krok, a to povrchová úprava před samotným galvanickým pokovováním, kdy byla provedena podle postupu v kapitole 4.1.1

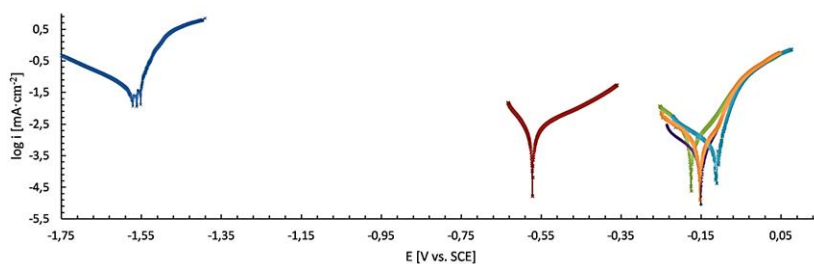




Obrázek 39 Jednotlivé vzorky po galvanickém pokovování mědi (a) vzhled celého vzorku AZ91_{DEN-Cu10}, (b) příčný výbrus vzorku AZ91_{DEN-Cu10}, (c) příčný výbrus vzorku AZ91_{SEN-Cu10}, (d) příčný výbrus vzorku AZ91_{SEN-Cu25}



Obrázek 40 Příčný řez galvanicky pokoveného vzorku (a) AZ91_{SEN-Cu10} s vyznačenou žlutou úsečkou, na které byla prováděna EDS prvková analýza a její (c) výsledné spektrum, (b) EDS prvkový mapping části vzorku.



Obrázek 41 Příklad typických potenciodynamických polarizačních křivek galvanicky pokovených vzorků (AZ91_{SEN-Cu10} – zelená, AZ91_{SEN-Cu25} – fialová, AZ91_{SEN-PtCu10} – světle modrá, AZ91_{DEN-Cu10} – oranžová), hořčkové slitiny s bond coat Ni-P povlakem AZ91_{SEN} – červená, slitiny AZ91 bez povlaku – tmavě modrá, v 0,1 M NaCl při laboratorní teplotě

Tabulka 26 Korozní parametry hořčíkové slitiny AZ91, hořčíkové slitiny s bond coat Ni-P povlakem a galvanicky pokovených vzorků

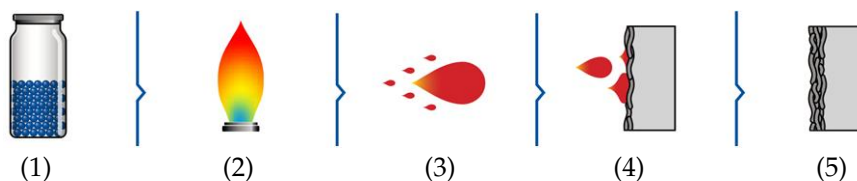
| označení vzorku | E_{corr} [mV] | i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] | v_{corr} [$\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$] |
|----------------------------|-----------------|---|--|
| AZ91 | -1558 | 32,1 | 734 ⁽¹⁾ |
| AZ91 _{SEN} | -590 | 1,4 | 32 |
| AZ91 _{SEN-PrCu10} | -118 | 0,625 | 14 |
| AZ91 _{SEN-Cu10} | -169 | 0,823 | 19 |
| AZ91 _{SEN-Cu25} | -147 | 0,278 | 6 |
| AZ91 _{DEN-Cu10} | -143 | 0,605 | 14 |

⁽¹⁾ vyšší hodnota pro nepovlakovanou AZ91, oproti ostatním výsledkům uvedeným v předchozích kapitolách, byla z důvodu provedení celého procesu předúpravy a tím i aktivace povrchu při kyselém moření

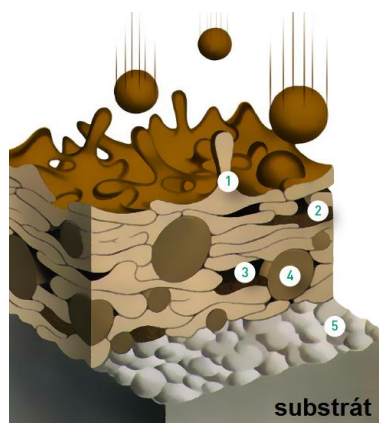
Bylo zjištěno, že pro galvanickou depozici Cu povlaku z agresivního elektrolytu na hořčíkovou slitinu AZ91, je možné použít pouze 6 μm tlustého vysoko-fosforového Ni-P povlaku jako bond coatu (**Tabulka 25**). Na **Obrázku 39** a **Obrázku 40** je pozorovatelné, že byly připraveny vzorky z hořčíkové slitiny AZ91, s bond coat Ni-P vrstvou a vrchní Cu vrstvou bez pozorovatelných defektů, jak v povlacích, tak na jednotlivých rozhraních.

Průměrná hodnota mikrotvrdosti vysoko-fosforového (11,2 hm. % P) Ni-P povlaku byla 411 ± 10 HV 0,005 a galvanického Cu povlaku 207 ± 2 HV 0,01.

Pomocí potenciodynamických testů se prokázalo, že se u vzorků s měděným galvanickým povlakem výrazně zvýšila korozní odolnost, a to jak z pohledu termodynamiky (zvýšení E_{corr}), tak kinetiky (snížení i_{corr}) (**Tabulka 26**).



Obrázek 43 Zjednodušený princip žárového stříkání (1) nanášený materiál, (2) tavení/zahřátí nanášeného materiálu, (3) urychlení zahřátého nanášeného materiálu, (4) dopad zahřátého materiálu na povlakovaný substrát, (5) vzniklý povlak na substrátu [79]

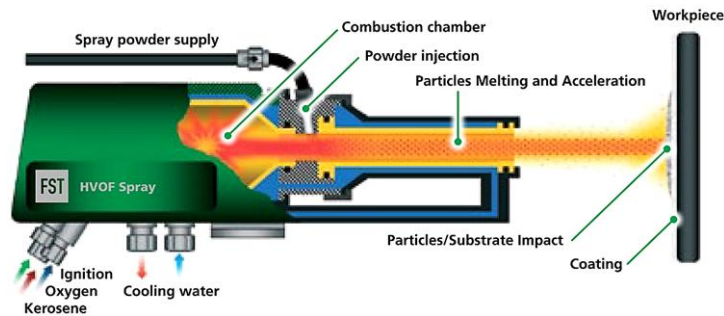


Obrázek 44 Typická struktura naneseného povlaku (1) deformované částice, tzv. splaty, (2) zoxidovaná částice, případně intermediální a metastabilní fáze, (3) póry, (4) nenatavená částice, nebo inkluze (5) tryskaný povrch substrátu [79]

Metoda nástřiku vysokorychlostním plamenem – HVOF

U metody HVOF se do spalovací komory nástřikuje palivo (v této práci kerosin) a kyslík, jejichž směs je následně zapálena jiskrou ze svíčky. Do vzniklých spalin je přiváděn prášek (v proudu nosného inertního plynu – N_2 , či Ar), který je dále i se spalinami urychlován na nadzvukové rychlosti. Prášek je ve spalinách nataven (vzhledem ke krátkému času kontaktu spaliny-prášek, nebývají částice zcela roztaveny), následně dopadá na substrát a vytváří povlak. Celé schéma metody je zobrazeno na **Obrázku 45**. Metodou HVOF jsou připraveny nástřiky s vysokou adhezí, kohezí a nízkou porozitou (pod 2 %). Používanými materiály pro HVOF nástřiky jsou kovy, kovové slitiny a cermety⁷. Nejčastějšími nástřiky jsou právě cermety, např.: WC-CoCr. Nevýhodami této metody jsou vysoká hlučnost při procesu depozice a vysoké ekonomické náklady. [78,79]

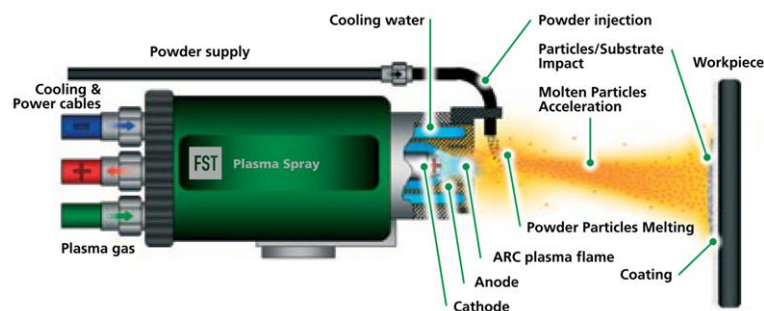
⁷ Označení pro kompozitní materiál vytvořený z kovu (matrice) a keramiky (plnivo). Název vzniknul ze spojení anglických slov **ceramic** a **metal**.



Obrázek 45 Schématický náčrtek s částečným řezem zařízení a vyznačenými důležitými oblastmi pro žárové nástřiky metodou HVOF [79]

Metoda plasmatického nástřiku na vzduchu – ASP

Zdrojem tepla u metody ASP je hořící plazma mezi katodou a anodou (**Obrázek 46**). Plazma je ionizovaný plyn, který je kvazineutrální – jedná se o směs molekul, atomů, iontů v základním i excitovaném stavu, elektronů a fotonů. V praxi se využívá plynů: Ar, Ar-H₂, Ar-He, Ar-He-H₂, N₂, N₂-H₂-Ar. H₂ a He jsou přidávány pro zlepšení přenosu tepla a zvýšení enthalpie plazmatu. Metodou ASP jsou připraveny homogenní, ochranné i funkční povlaky a při vhodných podmínkách depozice téměř bezporézní povlaky. Pro ASP nástřiky je možné použít všechny typy materiálů, tj. kovové, kovokeramické a díky vysokým teplotám (až 20 000 K) i keramické s tloušťkou alespoň 50 μm. Plasmaticky deponované povlaky se používají především jako materiály tvořící tepelnou bariéru (TBC), antikorozi povlaky a povlaky odolné proti opotřebení. Nevýhodami plasmatických nástřiků jsou: u kovů a slitin může být pozorován zvýšený obsah oxidů v povlacích; u keramických materiálů může kvůli vysokým teplotám dojít k fázové transformaci, tím ke změně objemu, případně až ke změně chemického složení. Proces tvorby plasmatických nástřiků je náročný jak z technologického, tak ekonomického hlediska. [78-82]



Obrázek 46 Schématický náčrtek s částečným řezem zařízení a vyznačenými důležitými oblastmi pro žárové nástřiky metodou ASP [79]

4.3.1 Předúprava Mg slitin pro žárové stříkání [XII-XV]

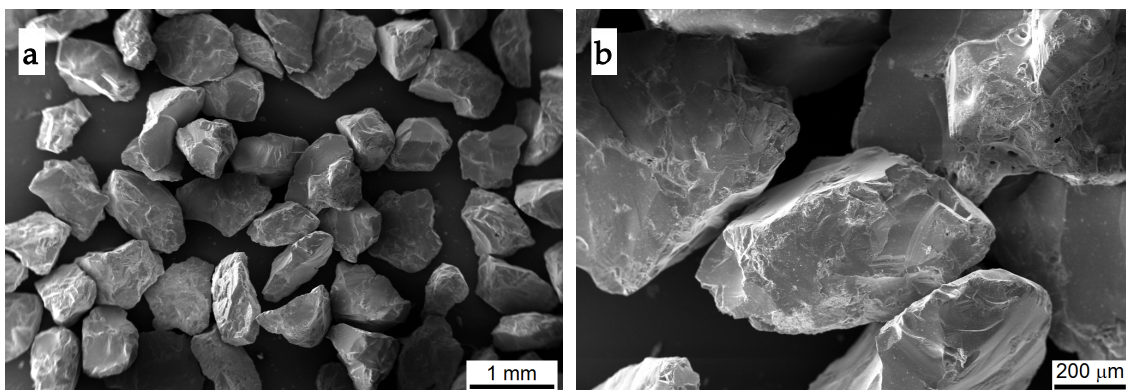
Hořčikové slitiny AZ31 a AZ91 o složení uvedeném v **Tabulce 27** bylo nutné před samotným žárovým stříkáním předupravit.

Tabulka 27 Prvkové složení hořčíkové slitiny AZ31 a AZ91 určené pomocí GDOES

| Slitina | Prvkové složení [hm. %] | | | | | | | |
|---------|-------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | Al | Zn | Mn | Si | Fe | Ni | Cu | Mg |
| AZ31 | 3,45 | 1,30 | 0,28 | 0,03 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 94,94 |
| AZ91 | 8,80 | 0,81 | 0,32 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 90,03 |

4.3.1.1 Tryskání

V průmyslu nejpoužívanější metodou předúpravy pro žárové stříkání je kvůli její účinnosti, rychlosti i příznivého ekonomického hlediska tryskání. Tryskání je mechanická předúprava substrátu, při které se kinetická energie dopadající abrazivní částice využívá k čištění, zdrsnění, sjednocení, zpevnění, aktivaci i zvětšení skutečné plochy (**Obrázek 48**) povrchu substrátu. U hořčíkových slitin jsou pro tryskání přípustné pouze nekovové materiály, jelikož je nutné zabránit zhoršení korozní odolnosti, které by mohlo vzniknout "zaseknutou" kovovou abrazivní částicí v povrchu Mg slitiny a vzniku korozního mikročlánku (galvanické korozi). Pro tryskání hořčíkových slitin byl jako abrazivo vybrán syntetický hnědý korund, který obsahoval co nejnižší množství kovového železa (**Tabulka 28**). Na **Obrázku 47** je možné pozorovat, že částice syntetického hnědého korundu vykazují polygonální/nepřavidelnou ostrohrannou morfolologii téměř bez pozorovatelných/povrchových pórů. Velikost částic se pohybovala v rozmezí 150 až 1100 μm , avšak hodnota mediánu byla 573 μm a modusu 667 μm .

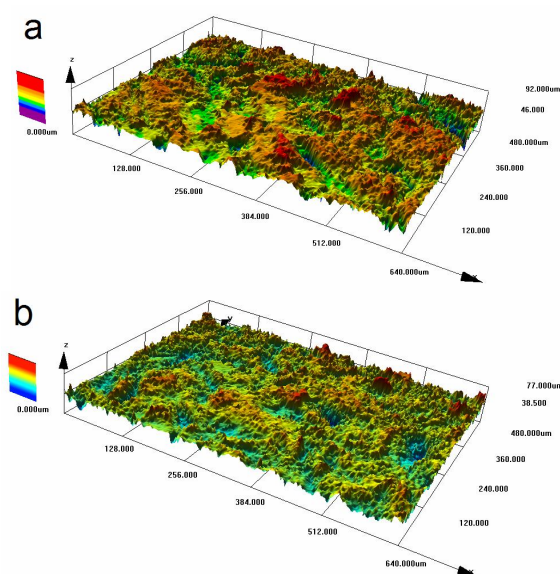


Obrázek 47 Použité abrazivo pro tryskání Mg slitin – syntetický hnědý korund, (a) přehledový snímek, (b) detail částic

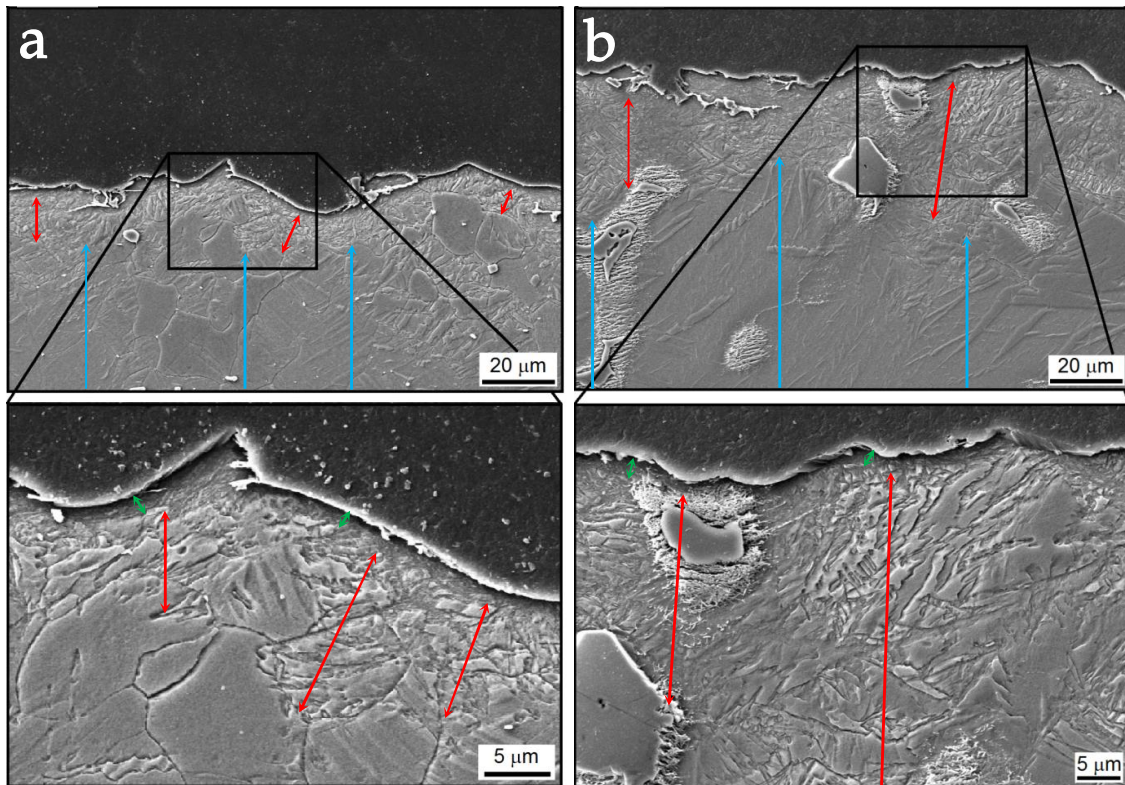
Tabulka 28 Složení tryskacího materiálu, tj. syntetického hnědého korundu – složení udávané výrobcem a prvkové složení naměřené pomocí EDS (pomocí softwaru Oxford AzTech bylo přepočítáno na oxidy)

| | Oxidické složení syntetického hnědého korundu [hm. %] | | | | | | |
|----------------|---|------------------|------------------|------|------|--------------------------------|-----------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | TiO ₂ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | Volné Fe |
| Výrobce | 95,5 | <1,4 | 1,5-3,0 | <0,4 | <0,5 | <0,3 | max. 0,01 |
| EDS | 92,05 | 4,16 | 2,79 | 0,54 | 0,14 | 0,31 | - |

Po otryskání byla naměřena drsnost R_a povrchu Mg slitin, na AZ31 dosahovala hodnoty 5,7 μm a na AZ91 5,2 μm (**Obrázek 48**). Během tryskání dochází k plastické deformaci substrátu do hloubky několika desítek až stovek μm (**Obrázek 49**). Tloušťka deformované vrstvy závisí na několika podmínkách tryskání, např.: na základním materiálu, velikosti abraziva, tlaku, rychlosti dopadu, úhlu dopadu atd. Na obou hořčkových slitinách byly pozorovatelné typické oblasti pro tryskaný materiál, tj. Beilbyho vrstva, kde atomy nemají uspořádání na dlouhé vzdálenosti; deformační vrstva, kde je pozorovatelná plastická deformace – deformační dvojčata. Plastická deformace byla prokázána i nárůstem tvrdosti materiálu: AZ31 v původním stavu $69 \pm 2 \text{ HV } 0,01$ v tryskané povrchové vrstvě (cca 8 μm od povrchu) $93 \text{ HV } 0,01$; AZ91 v původním stavu $72 \pm 3 \text{ HV } 0,01$ v tryskané povrchové vrstvě (cca 8 μm od povrchu) $115 \text{ HV } 0,01$.



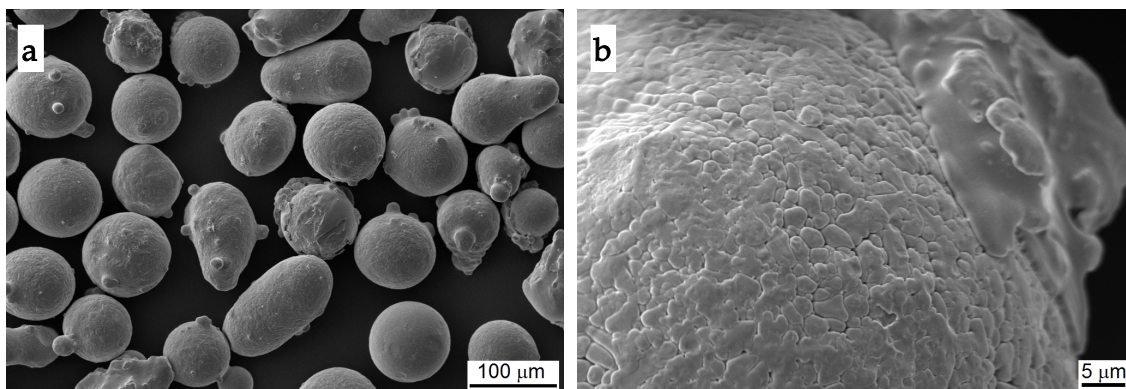
Obrázek 48 Morfologie povrchu tryskané slitiny (a) AZ31 – R_a 5,7 μm , (b) AZ91 – R_a 5,2 μm



Obrázek 49 Mikrostruktura deformačně ovlivněné oblasti pod povrchem tryskané hořčíkové slitiny (a) AZ31 a (b) AZ91; zelené šipky označují Beilbyho vrstvu, červené šipky – značná plastická deformace, modré šipky – malá plastická deformace

4.3.1.2 Bond coat

Pro keramický povlak (8-YSZ) byl jako vazná mezivrstva (bond coat) použit povlak NiCrAlY o složení uvedeném v **Tabulce 29**. Bond coaty mají za úkol chránit substrát před oxidací, či korozí a přemostovat vlastnosti, zejména tepelnou roztažností mezi substrátem a povlakem. Přidávané yttrium v NiCrAlY zlepšuje adhezi následně žárově stříkaných keramických povlaků. Na **Obrázku 50** je možné pozorovat, že částice prášku NiCrAlY mají sféroidní tvar (připraven plynovou atomizací) s dendritickou mikrostrukturou vzniklou rychlým ochlazením při výrobě. Velikost částic prášku NiCrAlY se pohybovala v rozmezí 38 až 130 μm , hodnota mediánu byla 73 μm a modusu 82 μm . Prášek NiCrAlY byl na hořčíkové slitiny nanášen pomocí metody ASP.

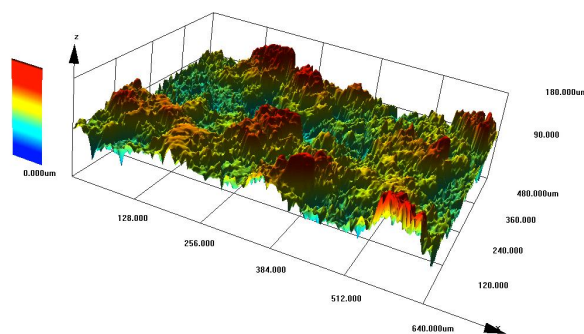


Obrázek 50 Tvar a povrch materiálu pro bond coat – prášek NiCrAlY, (a) přehledový snímek, (b) detail povrchu částice

Tabulka 29 Prvkové složení NiCrAlY použitého jako bond coat – složení udávané výrobcem a složení naměřené pomocí EDS

| | Prvkové složení NiCrAlY [hm. %] | | | | | | |
|---------|---------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| | Ni | Cr | Al | Y | Fe | Si | C |
| Výrobce | 66,43 | 22,15 | 10,01 | 1,13 | 0,06 | 0,01 | 0,01 |
| EDS | 66,28 | 22,90 | 9,50 | 1,23 | 0,09 | - | - |

Po nanesení bond coatu z prášku NiCrAlY byla naměřena drsnost R_a povrchu Mg slitin, na AZ31 s NiCrAlY dosahovala hodnoty $9,97 \mu\text{m}$ a na AZ91 s NiCrAlY $9,4 \mu\text{m}$ (**Obrázek 51**). Žárovým nastříkáním bond coatu tak bylo dosaženo téměř dvojnásobné drsnosti, oproti tryskanému povrchu Mg slitin.

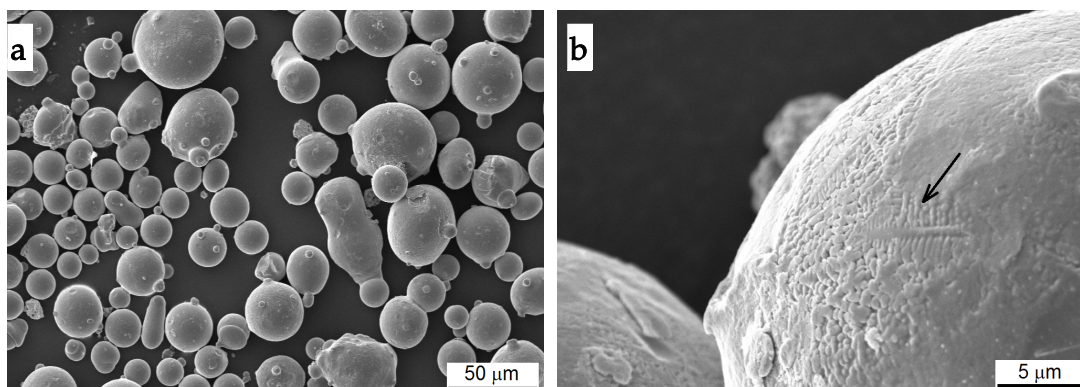


Obrázek 51 Morfologie povrchu po nanesení bond coatu NiCrAlY na tryskanou Mg slitinu AZ31

4.3.2 Kovový žárový nástřik – Diamalloy 1010 [XV]

Na otryskané hořčíkové slitiny AZ31 a AZ91 byl z kovového prášku o složení uvedeném v **Tabulce 27** pomocí metody HVOF nastříkán kovový povlak o tloušťce cca $500 \mu\text{m}$. Na **Obrázku 52** je možné pozorovat, že částice prášku Diamalloy 1010 mají sféroidní tvar (připraven plynovou atomizací) s dendritickou mikrostrukturou (šipka na **Obrázku 52b**).

Velikost částic prášku Diamalloy 1010 se pohybovala v rozmezí 16 až 55 μm , hodnota mediánu byla 30 μm a modusu 33 μm .



Obrázek 52 Tvar a povrch materiálu pro kovový povlak – prášek Diamalloy 1010, (a) přehledový snímek, (b) detail povrchu částice s vyznačeným dendritem

Tabulka 30 Prvkové složení kovového prášku Diamalloy 1010 – složení udávané výrobcem a složení naměřené pomocí EDS

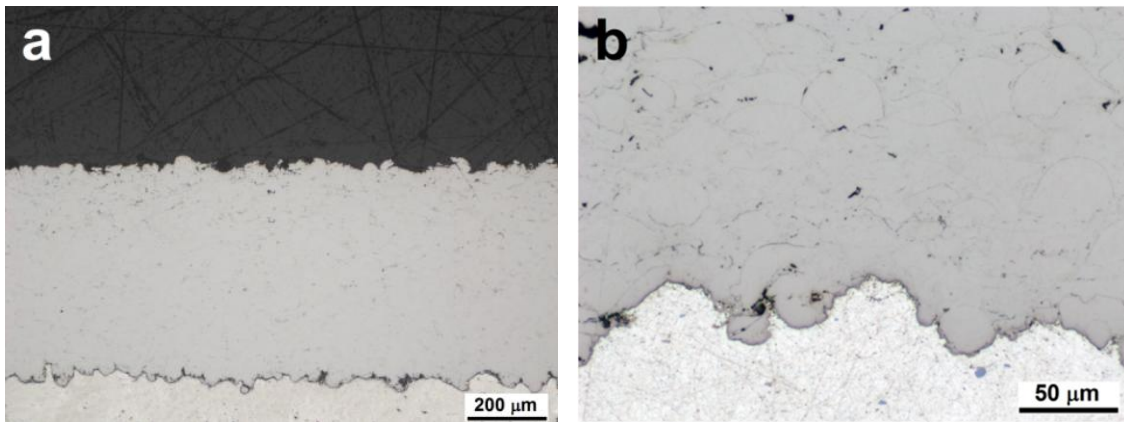
| Prvkové složení Diamalloy 1010 [hm. %] | | | | | | |
|--|--------|-------|-------|------|------|----------------|
| | Fe | Cr | Ni | Mo | Si | C |
| Výrobce | zbytek | 28 | 16 | 4,5 | 1,5 | 1,75 |
| EDS | 49,52 | 28,04 | 16,17 | 4,61 | 1,66 | - ⁸ |

V mikrostruktúře povlaku Diamalloy 1010 nebyly pozorovány žádné trhliny, zoxidované pásy mezi jednotlivými vrstvami nástřiku a nebyla pozorována žádná oxidická mezivrstva mezi deponovaným povlakem a hořčíkovou slitinou AZ31⁹ (**Obrázek 53**) i AZ91. Povlak byl nanesen čtyřmi přeběhy stříkací hlavy, tj. teoreticky tvořen 4 vrstvami. Na povrchu Mg slitiny byly pozorovány výrazné prohlubně (zvýšení drsnosti) způsobené dopadem velmi rychlých částic prášku Diamalloy 1010, které se následně ukotvily na zdrsňený povrch substrátu. Toto mechanické ukotvení a absence oxidické mezivrstvy (**Obrázek 53b**) předurčuje dobrou adhezi povlaku k substrátu. Obrazovou analýzou byla kvantitativně stanovena porozita, na AZ31 měl povlak Diamalloy 1010 porozitu 0,65 % a na AZ91 0,78 %. Zvýrazněním mikrostruktury byly snadno pozorovatelné nenatavené, částečně natavené i natavené oblasti povlaku

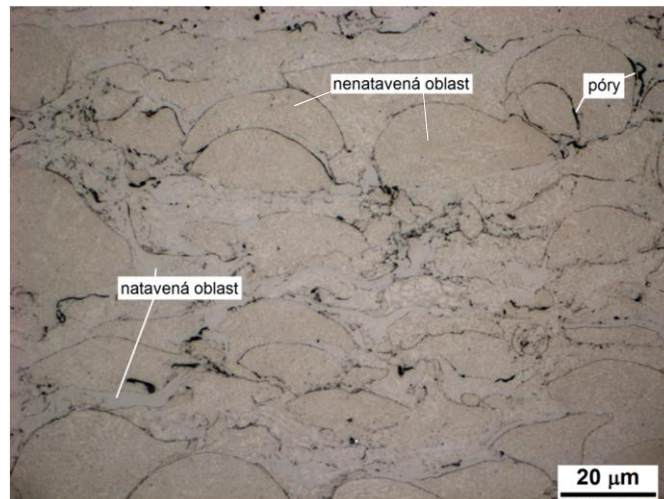
⁸ Pomocí EDS nelze spolehlivě určit obsah uhlíku, jelikož se v komoře elektronovém mikroskopu vyskytují (i přes nízký tlak 10^{-4} Pa) sloučeniny obsahující uhlík (např. CO_2 , výpary z oleje rotační vývěvy, výpary z vysokovakuových tuků, nečistoty a mastnota ze vzorků atd.), kdy z těchto sloučenin se uhlík, během rastrování elektronového svazku, napařuje na analyzovanou oblast a tím se značně zkresluje výsledky prvkové analýzy obsahu uhlíku.

⁹ Vzhledem ke stejnému vzhledu rozhraní slitina-povlak i samotné mikrostruktury povlaků budou uváděny snímky pouze pro slitinu AZ31.

a přítomné póry (**Obrázek 54**). V nenatavených a částečně natavených deformovaných částicích byla pozorována velmi jemná dendritická struktura.



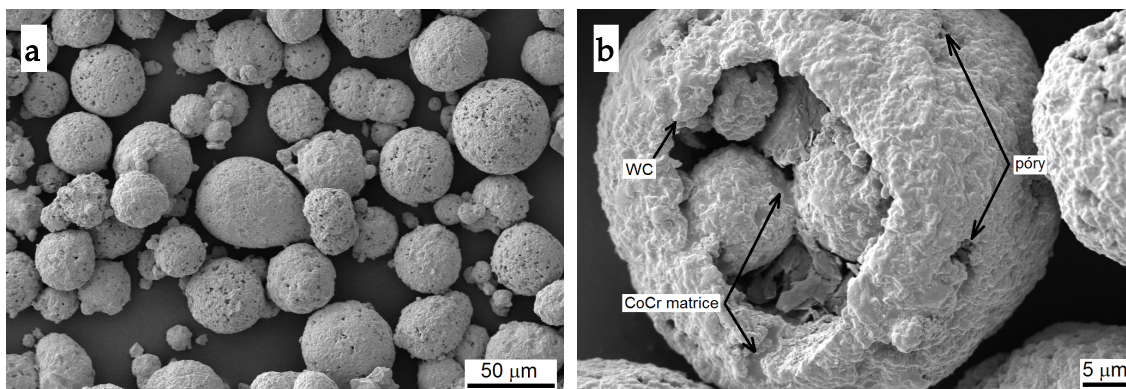
Obrázek 53 Mikrostruktura povlaku Diamalloy 1010 na slitině AZ31 (a) přehledový snímek povlaku, (b) detail rozhraní slitiny a povlaku



Obrázek 54 Detail mikrostruktury naleptaného povlaku Diamalloy 1010 na slitině AZ31

4.3.3 Kovokeramický žárový nástřík – WC-CoCr [XII]

Na otryskané hořčíkové slitiny AZ31 a AZ91 byl z kovokeramického prášku o složení uvedeném v **Tabulce 31** pomocí metody HVOF nastříkán kovokeramický povlak o tloušťce cca 400 µm. Na **Obrázku 55** je možné pozorovat, že částice prášku WC-10Co-4Cr mají sféroidní tvar (připraven aglomerací s následným slinováním) a větší částice mají dutinu (**Obrázek 55b**), ve které jsou další menší částice o shodném složení. Velikost částic prášku WC-10Co-4Cr se pohybovala v rozmezí 16 až 66 µm, hodnota mediánu byla 38 µm a modusu 39 µm.

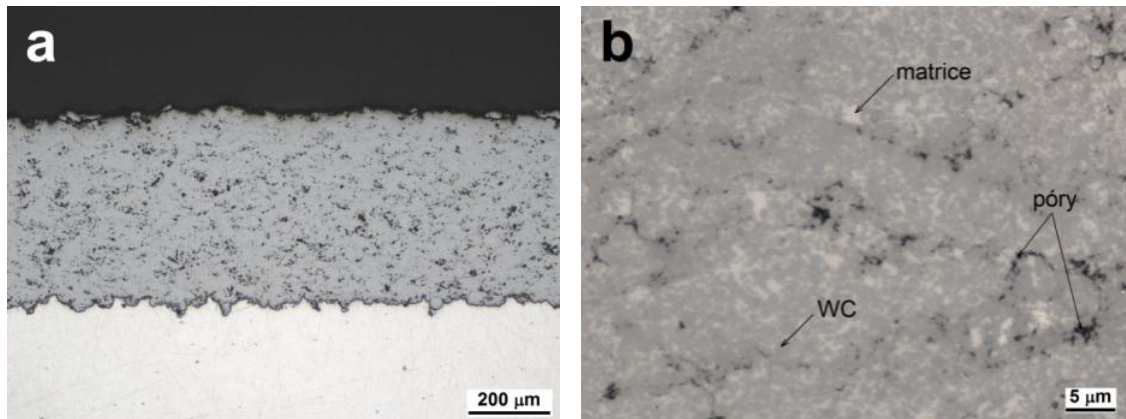


Obrázek 55 Tvar a povrch materiálu pro kovokeramický povlak – prášek WC-10Co-4Cr, (a) přehledový snímek, (b) detail částice s pozorovatelnou dutinou vyplněnou menšími částicemi

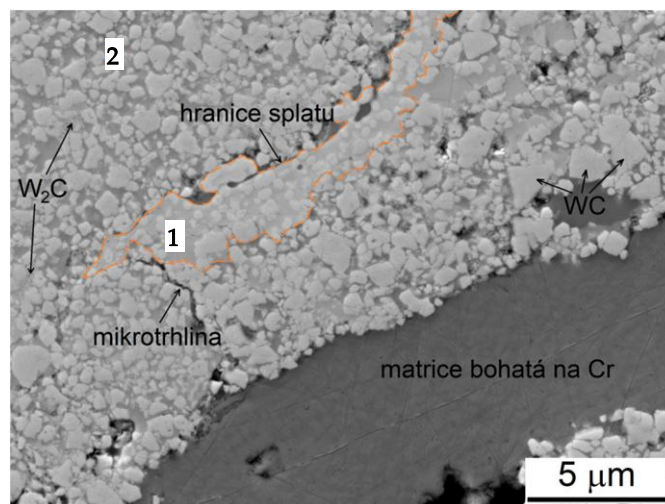
Tabulka 31 Prvkové složení kovokeramického prášku WC-10Co-4Cr – složení udávané výrobcem a složení naměřené pomocí EDS

| | Prvkové složení WC-10Co-4Cr [hm. %] | | | | |
|----------------|-------------------------------------|---------|----------|---------|----------|
| | W | C | Co | Cr | Fe |
| Výrobce | zbytek | 4,8-5,6 | 8,5-11,5 | 3,4-4,6 | max. 0,2 |
| EDS | 85,01 | - | 10,8 | 4,1 | - |

Povlak WC-10Co-4Cr byl nastříkán rovnoměrně bez lokální zvýšené porozity, makrotrhlin a zoxidovaných pásů mezi jednotlivými vrstvami nástřiku (povlak byl nanesen osmi přeběhy stříkací hlavy, tj. teoreticky tvořen 8 vrstvami). Mezi deponovaným povlakem a hořčíkovými slitinami nebyla pozorována oxidická mezivrstva (**Obrázek 56**). V povlaku WC-10Co-4Cr byly pozorovatelné hranice splatů, WC částice a CoCr matrice. Homogenost povlaku byla narušena většími oblastmi CoCr matrice, která mají nepříznivý účinek na lokální tvrdost a ořezuvzdornost povlaku. Obrazovou analýzou byla kvantitativně stanovena porozita, na AZ31 měl povlak WC-CoCr porozitu 5,6 % a na AZ91 5,3 %. Na **Obrázku 57** bylo pozorováno částečné rozpouštění WC do matrice, kdy v oblasti 1 došlo k výraznějšímu rozpuštění (zaoblená zrna WC a světlejší odstín matrice značí obohacování matrice o W), než v oblasti 2. Přítomné mikrotrhliny v povlaku vznikly v důsledku pnutí způsobeného rychlým ochlazením splatu a v důsledku vzniku jiných fází s odlišnými mřížkovými parametry [93].



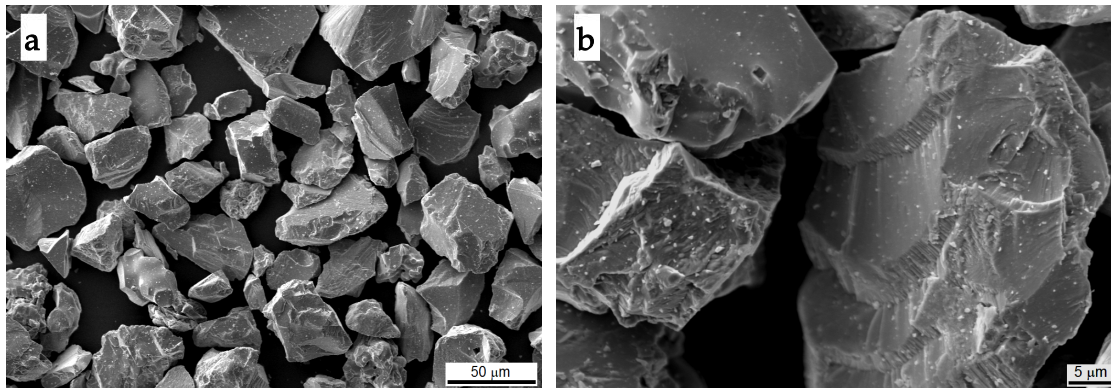
Obrázek 56 Mikrostruktura povlaku WC-CoCr na slitině AZ31 (a) přehledový snímek povlaku, (b) detail povlaku



Obrázek 57 Detail mikrostruktury povlaku WC-10Co-4Cr s vyznačenou oblastí 1, kde došlo výraznějšímu rozpuštění WC do matrice, než v oblasti 2

4.3.4 Keramický žárový nástřik – YSZ [XIV]

Na otryskané hořčíkové slitiny AZ31 a AZ91, s žárově nastříkaným (ASP) bond coatem NiCrAlY o tloušťce cca 70 µm, byl z keramického prášku o složení uvedeném v **Tabulce 32** pomocí metody ASP nastříkán keramický povlak o tloušťce cca 300 µm. Na **Obrázku 58** je možné pozorovat, že částice prášku 8-YSZ mají nepravidelnou ostrohrannou morfologii (připraven společným tavením oxidů a následným drcením). Velikost částic prášku 8-YSZ se pohybovala v rozmezí 10 až 93 µm, hodnota mediánu byla 38 µm a modusu 47 µm.

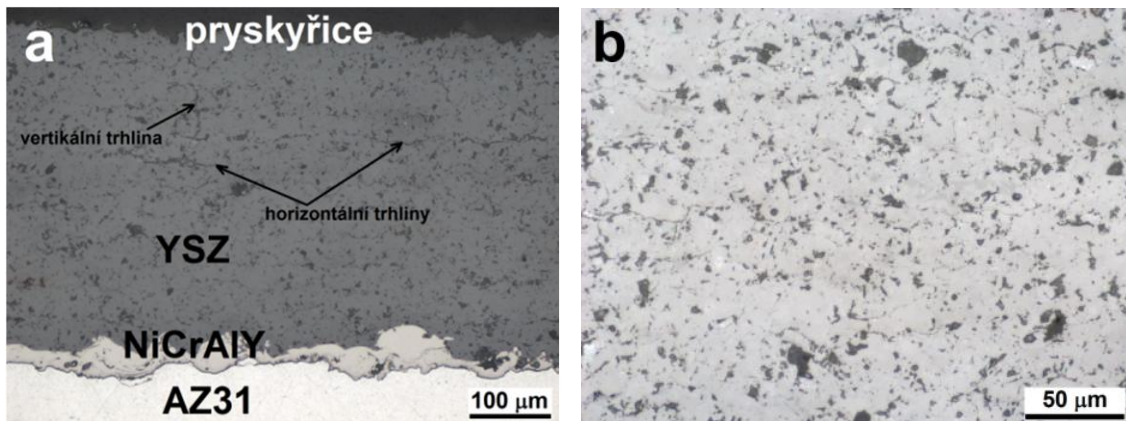


Obrázek 58 Tvar a povrch materiálu pro keramický povlak – prášek 8-YSZ, (a) přehledový snímek, (b) detail částic

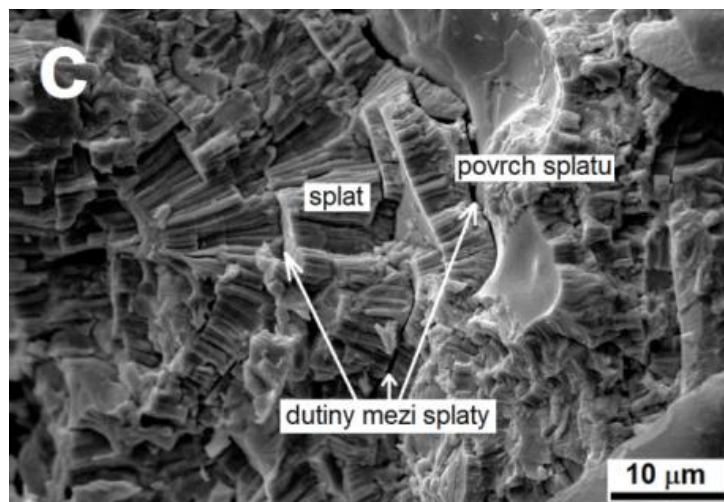
Tabulka 32 Prvkové složení keramického prášku 8-YSZ – složení udávané výrobcem a prvkové složení naměřené pomocí EDS (pomocí softwaru Oxford AzTech bylo přepočítáno na oxidy)

| | Oxidické složení 8-YSZ [hm. %] | | | | | | | | |
|---------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|------------------|--------------------------------|------------------|-------|
| | ZrO ₂ | Y ₂ O ₃ | HfO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO |
| Výrobce | zbytek | 8,35 | zbytek | 0,06 | <0,08 | <0,06 | <0,05 | <0,03 | <0,02 |
| EDS | 90,08 | 7,89 | 1,89 | 0,14 | - | - | - | - | - |

V mikrostruktuře povlaku 8-YSZ nebyla pozorována vrstevnatost, kterou by mohl způsobit nedokonalý proces nástřiku, a to byl povlak nanesen dvanácti přeběhy stříkací hlavy, tj. teoreticky tvořen 12 vrstvami. Avšak na **Obrázku 59** byly pozorovány trhliny a póry. Byly pozorovány jak horizontální, tak vertikální trhliny (**Obrázek 59a**), které místy vedly přes celý povlak. Z vertikálních trhlin se šířily podélné horizontální trhliny, především po hranicích splatek a přes póry. Obrazovou analýzou byla kvantitativně stanovena porozita, na AZ31 měl povlak 8-YSZ porozitu 11,15 % a na AZ91 11,63 %. Na keramickém povlaku byl cíleně proveden lom pro pozorování. Na lomu byla pozorována deformace keramických částic a jejich mikrostruktura po uložení do splatek (**Obrázek 60**). Byla pozorována typická lamelární struktura s kolumnárními zrny, která byla prostoupena příčnými trhlínami, póry, hranicemi a dutinami mezi splateky. Dutiny a póry byly způsobeny nedostatečným překrýváním dopadajících natavených částic a případně zachytáváním vzduchu během nástřiku. Dutiny a trhliny mohly být způsobeny kontrakcemi jednotlivých splatek při procesu tuhnutí. Dále vysoké vnitřní pnutí mohlo být iniciátorem vzniku trhlin. [83,84]



Obrázek 59 Mikrostruktura povlaku 8-YSZ a bond coatu NiCrAlY na slitině AZ31 (a) přehledový snímek povlaku, (b) detail povlaku



Obrázek 60 Lomová plocha 8-YSZ povlaku, kde je pozorovatelná typická lamelární struktura s kolumnárními zrny, které tvoří splaty

4.3.5 Výsledky a diskuse – žárové nástřiky [XII-XV]

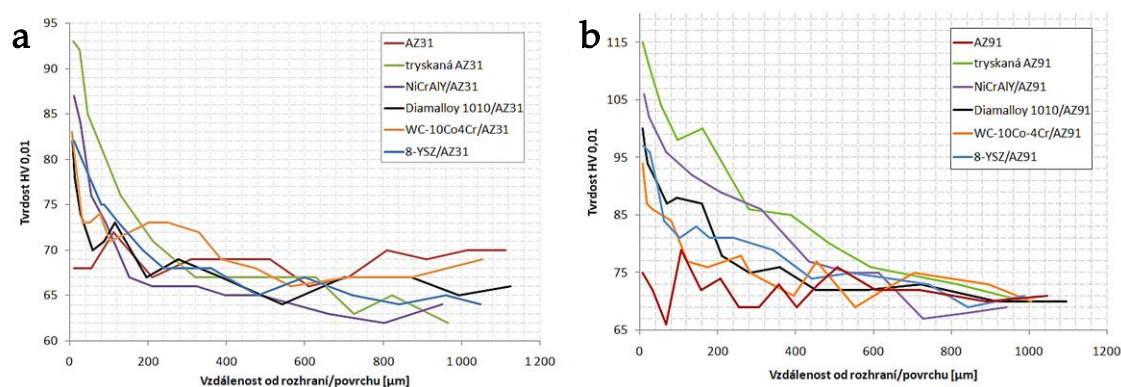
Vzhledem k značnému množství výsledků i přehlednosti budou jednotlivé metody rozděleny do kapitol 4.3.5.1, 4.3.5.2 a 4.3.5.3, v kterých budou mezi sebou porovnány vlastnosti žárových nástřiků.

4.3.5.1 Tvrdost

Tvrdost je základní vlastností charakterizující mechanické vlastnosti žárových nástřiků. Byla změřena tvrdost jednotlivých žárových nástřiků, bond coatu a hořčkových slitin před i po depozici. Tvrdost podle Vickerse byla měřena dle normy ASTM E384.

Tvrdoštní profil Mg slitin od žárového nástřiku

Na průběhu tvrdoštního profilu na hořčíkových slitinách byl pozorován vliv plastické deformace způsobené tryskáním Mg slitin před depozicí povlaků (**Obrázek 61**). Největší deformační zpevnění bylo prokázáno v blízkosti rozhraní mezi Mg slitinou a povlakem. První hodnoty tvrdosti Mg slitin bylo možno zaznamenat ve vzdálenosti cca 8 μm od tohoto rozhraní – kvůli dodržení normy ASTM E384. Na těchto prvních hodnotách tvrdosti Mg slitin byl jasně pozorovatelný mechanismus odpevnění/zotavení deformovaného/tryskaného materiálu vlivem žárového nástřikání povlaků. Z křivek průběhu tvrdoštního profilu bylo určeno, že slitina AZ31 byla deformačně zpevněna cca do 200 μm a slitina AZ91 do 400 μm .



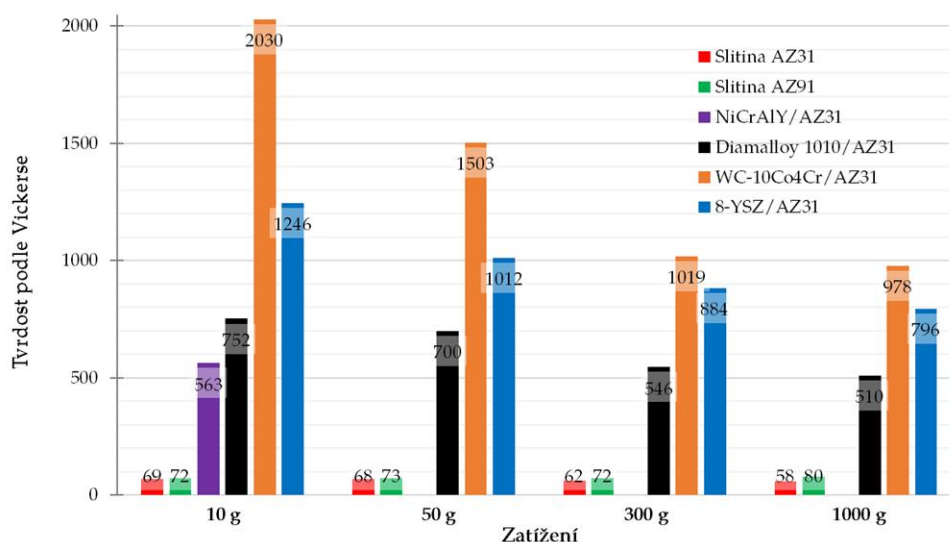
Obrázek 61 Vliv úpravy povrchu hořčíkových slitin tryskáním na tvrdost (HV 0,01) v závislosti na vzdálenosti od rozhraní povrch/žárový povlak-hořčíková slitina (a) AZ31, (b) AZ91

Tvrdoštní žárovných nástřiků a hořčíkových slitin

Pro vyšší spolehlivost hodnoty tvrdosti byly proměřeny všechny povlaky i Mg slitiny při různých zatíženích indentoru a to 10, 50, 300 a 1000 g (**Tabulka 33**). Názorně zobrazené hodnoty tvrdostí, s pozorovatelným výrazným rozdílem mezi hořčíkovými slitinami a žárovými povlaky jsou uvedeny na **Obrázku 62**. Z **Tabulky 33** a především z **Obrázku 62** je patrný pokles tvrdosti povlaků se zvyšujícím se zatížením. U kovového povlaku Diamalloy 1010 byly při vyšších zatíženích v okolí vtisku pozorovány trhliny způsobené delaminací a štěpením hranic splotů. U kovokeramického povlaku WC-10Co-4Cr byla na hodnotách tvrdosti pozorovatelná jeho heterogenita mechanických vlastností v podobě tvrdých WC zrn a relativně měkké CoCr matrice, tj. při nízkém zatížení (10 g) byly hodnoty tvrdosti dvakrát vyšší (z důvodu vtisku přímo do WC zrn, či jeho okolí pod pozorovaným povrchem), než při vyšším zatížení (1000 g), kdy tvrdost ovlivňovala CoCr matrice. U keramického povlaku 8-YSZ během indentace docházelo k delaminaci, štěpení a silnému popraskání v okolí vtisku, což bylo způsobeno vysokou křehkostí a přítomností strukturních defektů viz **Obrázek 60**.

Tabulka 33 Hodnoty tvrdostí žárově stříkaných povlaků a hořčíkových slitin v závislosti na zatížení

| Materiál (povlak/slitina) | Zatížení [g] | | | |
|------------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| | 10 | 50 | 300 | 1000 |
| AZ31 | 69 ± 2 | 68 ± 2 | 62 ± 3 | 58 ± 2 |
| AZ91 | 72 ± 3 | 73 ± 3 | 72 ± 4 | 80 ± 4 |
| NiCrAlY/AZ31 | 563 ± 74 | ¹⁰ | ¹⁰ | ¹⁰ |
| NiCrAlY/AZ91 | 552 ± 78 | ¹⁰ | ¹⁰ | ¹⁰ |
| Diamalloy 1010/AZ31 | 752 ± 43 | 700 ± 25 | 546 ± 11 | 510 ± 20 |
| Diamalloy 1010/AZ91 | 763 ± 40 | 692 ± 31 | 561 ± 39 | 516 ± 30 |
| WC-10Co4Cr/AZ31 | 2030 ± 157 | 1503 ± 74 | 1019 ± 49 | 978 ± 61 |
| WC-10Co4Cr/AZ91 | 2096 ± 196 | 1480 ± 80 | 1030 ± 48 | 980 ± 70 |
| 8-YSZ/AZ31 | 1246 ± 156 | 1012 ± 77 | 884 ± 56 | 796 ± 51 |
| 8-YSZ/AZ91 | 1216 ± 107 | 1035 ± 49 | 847 ± 67 | 787 ± 35 |



Obrázek 62 Přehled hodnot tvrdostí žárových nástřiků a hořčíkových slitin při různém zatížení

4.3.5.2 Tribologické vlastnosti – frikční koeficient

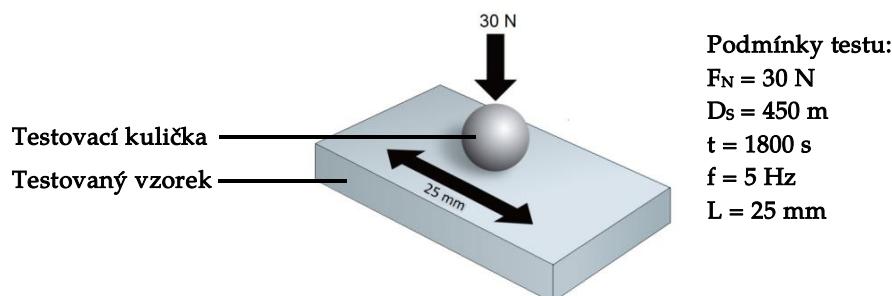
Pro hodnocení tribologických vlastností žárových nástřiků (Diamalloy 1010, WC-10Co-4Cr a 8-YSZ) byl jejich povrch vybroušen a následně vyleštěn pomocí diamantové pasty 1 μm pro dosažení drsnosti Ra cca 0,05 μm . Měření otěruvzdornosti bylo provedeno metodou ball on plate za podmínek měření uvedených na **Obrázku 63**, za sucha i pod olejem (10W-40). Materiál kuličky byl volen tak, aby byl tvrdší než testovaný materiál a

¹⁰ Tvrdość NiCrAlY povlaku byla měřena pouze při zatížení 10 g z důvodu malé tloušťky povlaku.

nedocházelo tak k opotřebení kuličky. Pro povlak Diamalloy 1010 byla použita kulička ze slinutého Si_3N_4 , v případě WC-10Co-4Cr povlaku byla kulička ze slinutého karbidu WC-12Co a v případě keramického 8-YSZ povlaku byla kulička ze slinutého ZrO_2 – průměr kuliček byl 7,5 mm. Pro srovnání bylo provedeno stejné měření, se všemi kuličkami, i na hořčíkových slitinách. Z tribologického měření byl dle Rovnice 42 vyhodnocen frikční/třecí koeficient (COF) a pomocí analytických vah byl stanoven hmotnostní úbytek.

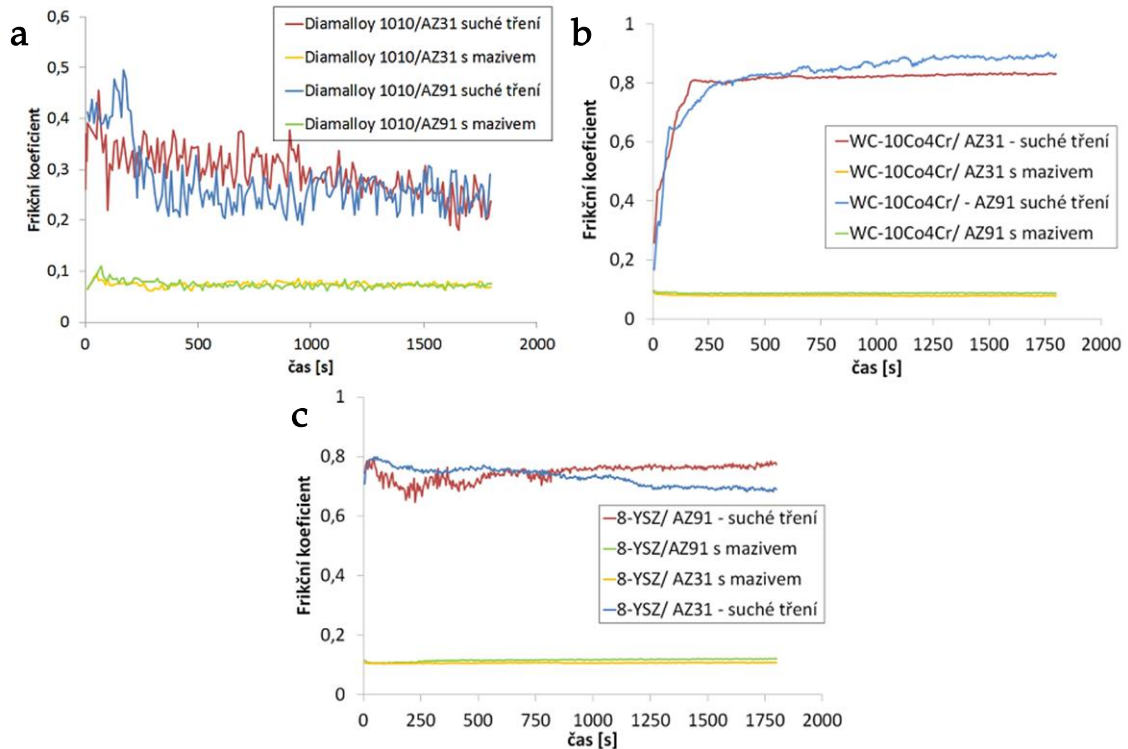
$$COF = \frac{F_t}{F_n} \quad (42)$$

kde F_t je třecí síla a F_n je kolmá tlaková síla mezi tělesy.



Obrázek 63 Schématický náčrt principu metody ball on plate s podmínkami měření všech žárových nástřiků i hořčíkových slitin; F_N – aplikované normálové zatížení, D_S – celková vzdálenost, kterou urazí kulička po vzorku, t – doba měření, f – frekvence kmitání kuličky, L – pracovní dráha po které kmitá kulička

Nejvyššího/nejhoršího frikčního koeficientu (COF 0,9) dosahoval kovokeramický povlak WC-10Co-4Cr měřený za sucha a nejnižšího/nejllepšího frikčního koeficientu (COF 0,07) dosahoval kovový povlak Diamalloy 1010 měřený pod olejem (**Tabulka 34**). Hlavním jasně pozorovatelným (**Obrázek 64**) výsledkem z měření frikčního koeficientu bylo, že při praktickém použití žárových nástřiků tam, kde může docházet k otěru, je nutné použít mazivo. Použitím oleje bylo docíleno mnohem nižších hodnot frikčního koeficientu u všech typů povlaků i hořčíkových slitin v porovnání s měřením za sucha.



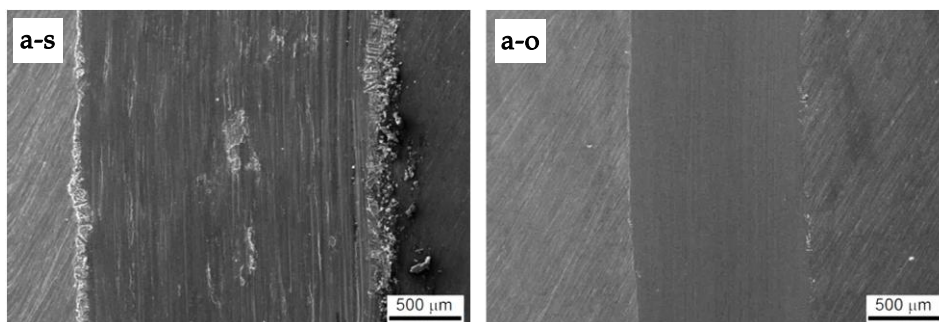
Obrázek 64 Závislost frikčního koeficientu (*COF*) na čase měření (a) kovový povlak Diamalloy 1010, (b) kovokeramický povlak WC-10Co-4Cr, (c) keramický povlak 8-YSZ – červené a modré křivky měření za sucha; žluté a zelené křivky měření pod olejem

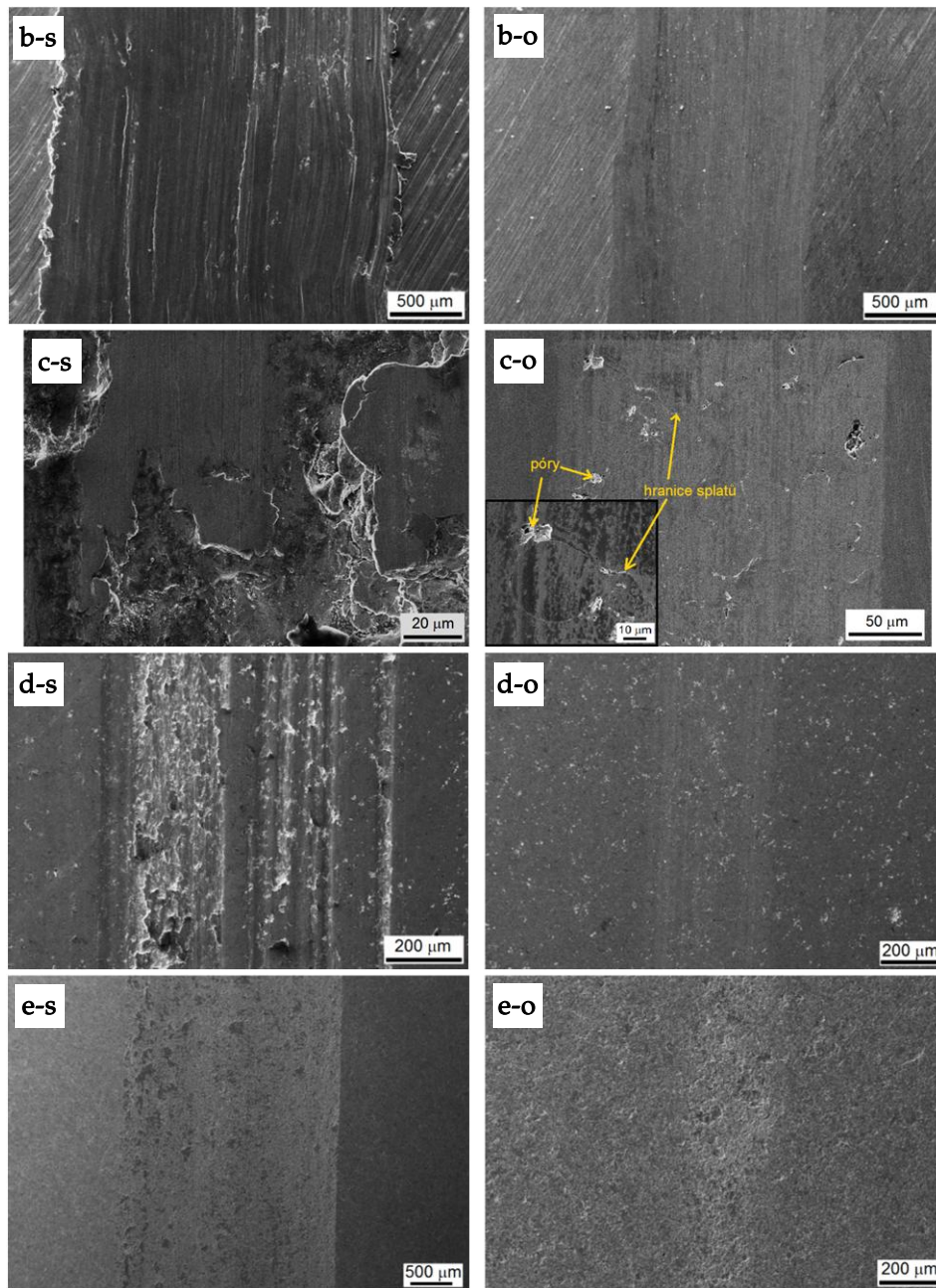
Tabulka 34 Výsledné hodnoty frikčního koeficientu měřeného za sucha i pod olejem 10W-40 a hmotnostní úbytek po měření za sucha – pro všechny žárové povlaky i Mg slitiny

| Vzorek (povlak/slitina) vs. materiál kuličky | <i>COF</i> za sucha | <i>COF</i> pod olejem | Hmotnostní úbytek [mg] za sucha |
|--|---------------------|-----------------------|---------------------------------|
| Diamalloy /AZ31 vs. Si ₃ N ₄ | 0,25-0,35 | 0,07-0,08 | 26,2 |
| Diamalloy/AZ91 vs. Si ₃ N ₄ | 0,2-0,3 | 0,07 | 25,3 |
| WC-CoCr/AZ31 vs. WC-12Co | 0,8 | 0,079 | 5,9 |
| WC-CoCr/AZ91 vs. WC-12Co | 0,8-0,9 | 0,087 | 6,6 |
| 8-YSZ/AZ31 vs. ZrO ₂ | 0,7-0,8 | 0,11 | 52,6 |
| 8-YSZ/AZ91 vs. ZrO ₂ | 0,75 | 0,11-0,12 | 58,0 |
| AZ31 vs. Si ₃ N ₄ | 0,2-0,25 | 0,05-0,08 | 138,5 |
| AZ91 vs. Si ₃ N ₄ | 0,2-0,25 | 0,05-0,07 | 129,7 |
| AZ31 vs. WC-12Co | 0,2-0,25 | 0,05-0,12 | 127,4 |
| AZ91 vs. WC-12Co | 0,2-0,25 | 0,1 | 120,0 |
| AZ31 vs. ZrO ₂ | 0,2 | 0,08-0,1 | 175,9 |
| AZ91 vs. ZrO ₂ | 0,2-0,25 | 0,04-0,06 | 184,0 |

Ze změřených hmotnostních úbytků (**Tabulka 34**) a pozorování povrchů vzorků v pracovní dráze pomocí SEM (**Obrázek 65**), byly odvozeny tyto výsledky:

- u všech vzorků při měření za sucha docházelo ke vzniku podélných rýh, plastické deformaci, vzniku trhlin a případně až důlků
- u vzorků měřených pod olejem výše zmíněné defekty nebyly téměř pozorovatelné
- mechanismem opotřebení nepovlakované AZ31 byla abraze a delaminace, kdy rozhraní α -Mg/intermetalická fáze (AlMn) je snadným zdrojem trhlin
- mechanismus opotřebení nepovlakované AZ91 byl obdobný jako u AZ31, kdy na rozhraní α -Mg/ $Mg_{17}Al_{12}$ byla inicializována trhlina, šířící se na povrch, poté vznikly makrotrhliny, odlupoval se povrch kovu a vznikaly důlky; případně se odlupovala fáze $Mg_{17}Al_{12}$, která dále působila jako abrazivo
- mechanismus opotřebení povlaku Diamalloy1010 byl obdobný jako u Mg slitin, jen iniciátorem trhlin bylo rozhraní karbid/matrice; také mohlo docházet k delaminaci a vytrhávání částí jednotlivých splatů; při použití oleje docházelo pouze k postupnému odbrušování povrchové vrstvy a k odhalení uzavřených pórů a odkrývání hranic splatů
- opotřebení povlaku WC-10Co-4Cr probíhá třemi mechanismy: abrazivním opotřebením kuličkou, či vytrženými částicemi WC; praskáním, fragmentací a vytrháváním zrn karbidu, způsobené uvolněním vnitřního napětí v kovokeramickém povlaku vnějším napětím; oxidací povrchu vlivem uvolněného třecího tepla; při použití oleje byla míra opotřebení minimální, kdy abrazivním opotřebením došlo k odhalení pórů, v kterých byl zadržován olej, což vedlo k poklesu opotřebení
- typ a mechanismus opotřebení byl odlišný už kvůli vyšší drsnosti pracovní dráhy; kvůli přítomným trhlinám, pórům a nízké soudržnosti splatů, docházelo třením k fragmentaci anebo vylomení/vytržení splatu z povrchu povlaku; mechanismus opotřebení byl tvořen kombinací křehkého lomu a abrazivního opotřebení podporovaného delaminací splatů a malých fragmentů z povrchu





Obrázek 65 Vzhled povrchů vzorků v místech pracovní dráhy po tribologickém měření (a-s) AZ31 vs. WC-12Co za sucha, (a-o) AZ31 vs. WC-12Co pod olejem, (b-s) AZ91 vs. WC-12Co za sucha, (b-o) AZ91 vs. WC-12Co pod olejem, (c-s) Diamalloy 1010 vs. Si_3N_4 za sucha, (c-o), Diamalloy 1010 vs. Si_3N_4 pod olejem, (d-s) WC-10Co-4Cr vs. WC-12Co za sucha, (d-o) WC-10Co-4Cr vs. WC-12Co pod olejem, (e-s) 8-YSZ vs. ZrO_2 za sucha, (e-o) 8-YSZ vs. ZrO_2 pod olejem

4.3.5.3 Hodnocení korozní odolnosti

Pro hodnocení korozní odolnosti byly použity vzorky: leštěné ($R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$) slitiny AZ31 a AZ91, tryskané slitiny AZ31 a AZ91, Mg slitiny pouze s bond coat (NiCrAlY)

povlakem, Mg slitiny s povlakem Diamalloy 1010, Mg slitiny s WC-CoCr a 8-YSZ povlakem. Každé PD měření bylo provedeno třikrát v prostředí 3,5% NaCl. Byl použit tříelektrodotový systém zapojení, kdy pracovní elektrodou byl měřený vzorek, referenční elektrodou byla SCE (nasycená kalomelová elektroda) o známé hodnotě potenciálu a jako pomocná elektroda byla Pt síťka. Měření probíhalo v rozsahu -100 mV do +200 mV od potenciálu nezatíženého obvodu OCP (Open Circuit Potential), tedy 100 mV do katodické oblasti a 200 mV do anodické oblasti. Doba ustalování potenciálu při kontaktu vzorku s elektrolytem (roztokem NaCl) byla nastavena na 5 min.

Extrapolací Tafelových oblastí byla stanovena hodnota korozní proudové hustoty i_{corr} , která je mírou korozní rychlosti Rovnice 43.

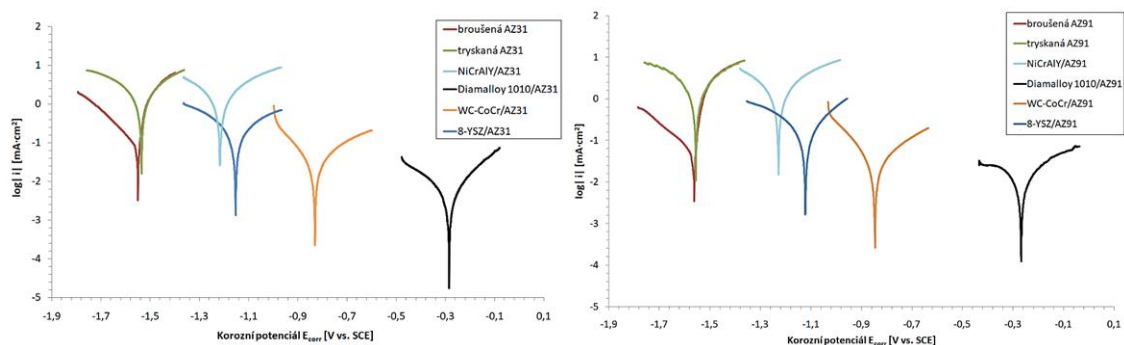
$$v_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot M}{n \cdot F} \quad (43)$$

kde v_{corr} je hodnota korozní rychlosti, M je molární hmotnost vzorku, n je počet vyměněných elektronů a F je Faradayova konstanta $96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$. [85]

Z výsledných hodnot korozních parametrů (**Tabulka 35**), poloh polarizačních křivek (**Obrázek 66**) i stavů vzorků (**Obrázek 67**) po vystavení 3,5% roztoku NaCl během potenciodynamického měření, byl jako korozně nejodolnější žárový nástřík vyhodnocen kovový povlak Diamalloy 1010 (**Obrázek 67e**). Kovokeramický povlak WC-10Co-4Cr (**Obrázek 67f**) také vykazoval vyšší korozní odolnost než leštěné Mg slitiny (**Obrázek 67a, c**), a to v obou případech díky nízké pórovitosti a defektnosti. U těchto povlaků lze očekávat dlouhodobější ochranu proti korozi, ale v případě prostupu korozního prostředí přes povlak k substrátu bude docházet ke galvanické korozi – povlak katoda, substrát obětovaná anoda.

Z hodnot korozních parametrů bylo pozorováno, že tryskáním povrchu hořčíkových slitin (**Obrázek 67b, d**) dochází k nárůstu elektrochemické aktivity, a to z důvodu mechanického porušení povrchu, zvýšení drsnosti a nárůstu velikosti kontaktní plochy s roztokem NaCl.

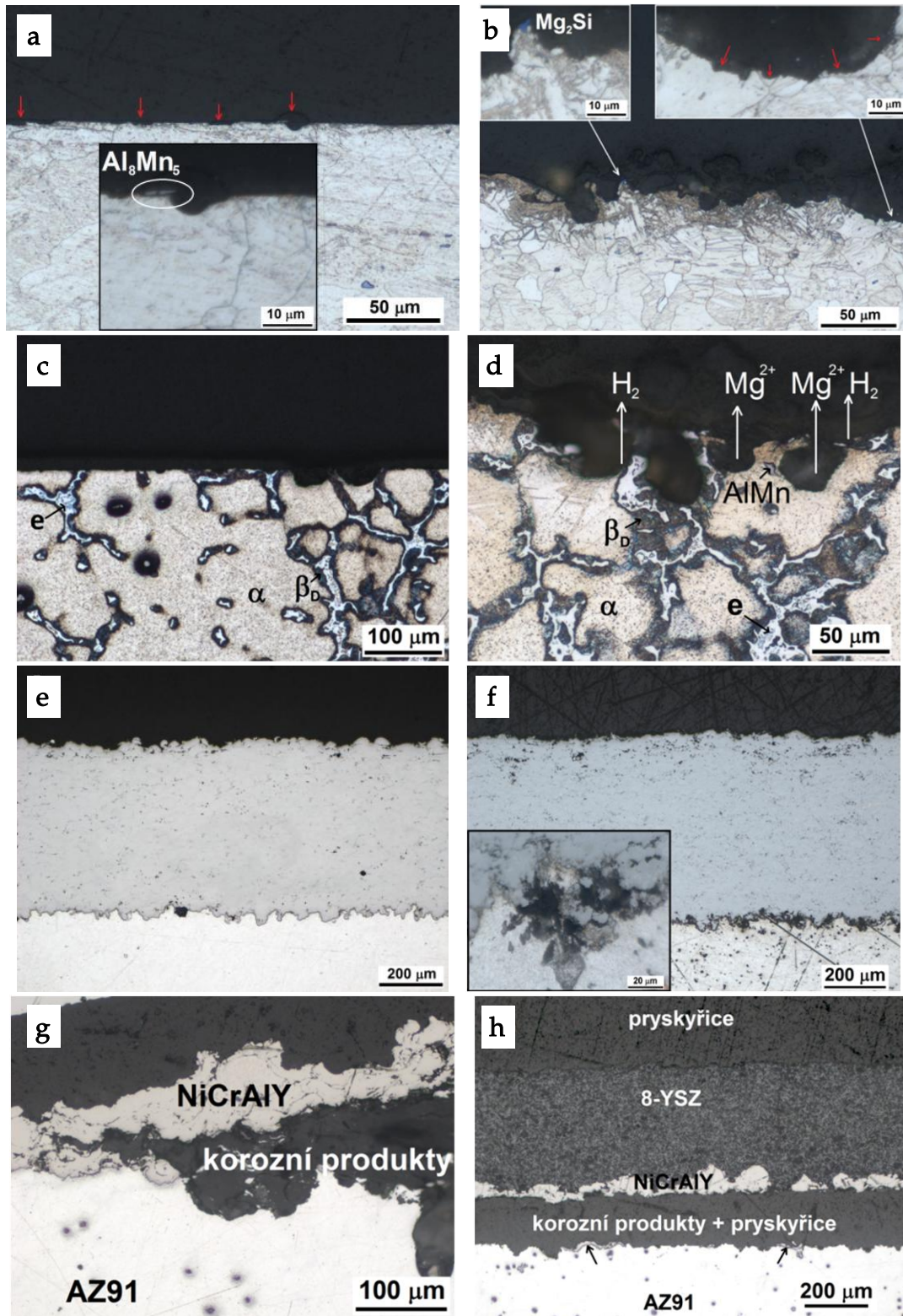
Nejméně korozně odolným v porovnání s ostatními povlaky byl vyhodnocen keramický povlak 8-YSZ (**Obrázek 67h**), s bond coatem NiCrAlY, který je z dlouhodobého hlediska nevyhovující z důvodu velkého množství pórů, trhlin, hranic splatů (**Obrázek 60**) a jiných strukturních defektů. Povlak 8-YSZ sice vykazoval vyšší korozní potenciál, ale zároveň i vyšší proudovou hustotu než leštěné hořčíkové slitiny.



Obrázek 66 Výsledné potenciodynamické polarizační křivky (a) slitiny AZ31 a žárových nástříků na AZ31, (b) slitiny AZ91 a žárových nástříků na AZ91 v 3,5% NaCl při laboratorní teplotě

Tabulka 35 Korozní parametry hořčíkové slitiny AZ31 a žárových nástříků na AZ31 a hořčíkové slitiny AZ91 a žárových nástříků na AZ91

| Vzorek | E_{corr} [mV] | i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$] | v_{corr} [mm·rok ⁻¹] |
|---------------------|-----------------|---|------------------------------------|
| leštěná AZ31 | -1546 ± 13 | 64,19 ± 7,82 | 1,42 ± 0,19 |
| leštěná AZ91 | -1558 ± 3 | 32,06 ± 7,16 | 1,03 ± 0,21 |
| tryskaná AZ31 | -1534 ± 3 | 928,18 ± 152,52 | 20,77 ± 3,38 |
| tryskaná AZ91 | -1539 ± 4 | 1103,59 ± 86,39 | 21,63 ± 1,69 |
| NiCrAlY/AZ31 | -1329 ± 55 | 756,16 ± 22,01 | 16,80 ± 0,49 |
| NiCrAlY/AZ91 | -1214 ± 15 | 777,82 ± 109,16 | 17,65 ± 2,48 |
| Diamalloy 1010/AZ31 | -265 ± 33 | 2,35 ± 0,69 | 0,06 ± 0,02 |
| Diamalloy 1010/AZ91 | -266 ± 26 | 6,35 ± 1,28 | 0,10 ± 0,02 |
| WC-CoCr/AZ31 | -742 ± 105 | 16,93 ± 0,70 | 0,37 ± 0,03 |
| WC-CoCr/AZ91 | -836 ± 16 | 16,47 ± 2,72 | 0,37 ± 0,06 |
| 8-YSZ/AZ31 | -1154 ± 73 | 103,74 ± 36,45 | 2,30 ± 0,81 |
| 8-YSZ/AZ91 | -1093 ± 21 | 95,80 ± 20,89 | 2,26 ± 0,64 |



Obrázek 67 Kolmé výbrusy vzorků vystavených 3,5% roztoku NaCl během PD (a) broušená AZ31, (b) tryskaná AZ31, (c) broušená AZ91, (d) tryskaná AZ91, (e) povlak Diamalloy 1010 na AZ91, (f) povlak WC-10Co-4Cr na AZ91, (g) bond coat NiCrAlY na AZ91, (h) povlak 8-YSZ na AZ91

4.4 Biokompatibilní konverzní povlaky – fluoridové

Konverzní povlaky lze charakterizovat jako nerozpustné vrstvy anorganických krystalů nebo jako kompaktní amorfní filmy vytvořené na kovovém povrchu. Vznikají chemickou reakcí na rozhraní povrchu kovu s jinou látkou. Konverzní povlaky tak tvoří pevnou bariéru mezi kovem a korozním prostředím, což přispívá k nárůstu korozní odolnosti podkladového kovu. Konverzní povlaky se také využívají pro zvýšení adheze laků, či jako bond coat pro další povrchové úpravy [75].

Fluoridové konverzní povlaky na hořčíkových slitinách (na bázi MgF_2) jsou sami o sobě biokompatibilní, velmi málo rozpustné ve vodě (0,0076 g/100 g H_2O při 18 °C) o letální dávce (LD_{50} , orálně, potkan) 2 330 $mg \cdot kg^{-1}$ [86,87]. Pro biomedicínské aplikace je možné biokompatibilitu fluoridových konverzních povlaků ještě zlepšit pomocí depozice hydroxyapatitu, fosforečnanu či hydrogenfosforečnanu vápenatého. [88,89]

4.4.1 Předúprava Mg slitin pro fluoridové konverzní povlaky [XVI-XXIV]

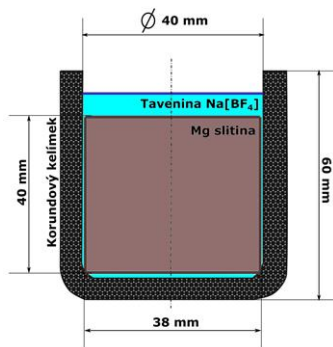
Před samotnou depozicí konverzního fluoridového povlaku byly hořčíkové slitiny AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 upraveny podle postupu uvedeném v **Tabulce 36**.

Tabulka 36: Jednotlivé procesy předúpravy hořčíkových slitin pro následnou depozici konverzního fluoridového povlaku

| Proces | Látka | Drsnost; Koncentrace | Podmínky |
|----------------|----------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Broušení | SiC (#1200) | $R_a \approx 0,1 \mu m$ | smáčedlo H_2O |
| Oplach | H_2O | destilovaná | následně osušení |
| | CH_3CH_2OH | min. 96 % | |
| Broušení jemné | SiC (#4000) | $R_a \approx 0,02 \mu m$ | smáčedlo $(CH_3)_2CHOH$ |
| Oplach | $(CH_3)_2CHOH$ | 99,9 % | následně osušení |
| Leštění | diamantová pasta až 0,25 μm | $R_a \approx 0,004 \mu m$ | smáčedlo $(CH_3)_2CHOH$ |
| Oplach | $(CH_3)_2CHOH$ | 99,9 % | následně osušení |

4.4.2 Depozice fluoridových konverzních povlaků [XVI-XXIV]

Předupravené vzorky (podle postupu uvedeném v **Tabulce 36**) hořčíkových slitin byly ponořeny do vytemperované taveniny $Na[BF_4]$ v korundovém kelímku (**Obrázek 68**). Korundový kelímek byl vybrán pro svoji nereaktivitu s taveninou a aby při případném rozpouštění kelímku nedocházelo k ovlivnění Mg slitiny či fluoridového povlaku, jako by docházelo v případě ocelového či platinového kelímku.



Podmínky depozice:

teplota taveniny 430 a 450 °C

čas od 0,5 do 48 hod.

Úpravy vzorku po depozici:

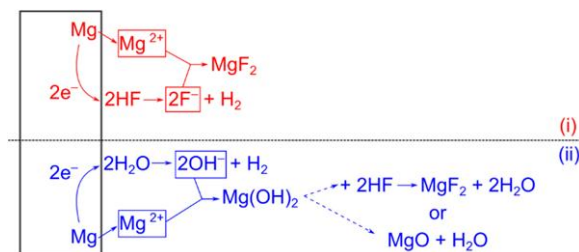
1. 10 min. var v H₂O – odstranění zbytku taveniny Na[BF₄]

2. 1 až 3 hod. var v H₂O – odstranění sekundární vrstvy Na[MgF₃]

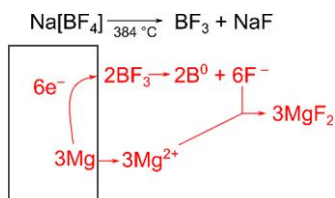
Obrázek 68 Schématický náčrt a podmínky pro přípravu fluoridového konverzního povlaku z taveniny Na[BF₄]

4.4.3 Mechanismus tvorby fluoridových konverzních povlaků [XXII]

Používanými způsoby depozice fluoridových konverzních povlaků na hořčíkové slitiny jsou z kyseliny fluorovodíkové a pomocí roztavené taveniny soli Na[BF₄]. Předpokládaný mechanismus uplatňující se při reakci mezi kyselinou fluorovodíkovou a hořčíkovým substrátem je popsán na **Obrázku 69**. Předpokládaný mechanismus vzniku fluoridového konverzního povlaku na hořčíkovém substrátu z taveniny Na[BF₄] je popsán na **Obrázku 70**.



Obrázek 69 Předpokládaný mechanismus vzniku fluoridového konverzního povlaku z kyseliny HF – hořčík reaguje současně z 2HF a 2H₂O za vzniku MgF₂ případně Mg(OH)₂ – Mg(OH)₂ je nestabilní v daném prostředí a dále může reagovat s 2HF za vzniku MgF₂ případně může dojít k jeho rozkladu na MgO a H₂O [90,91]



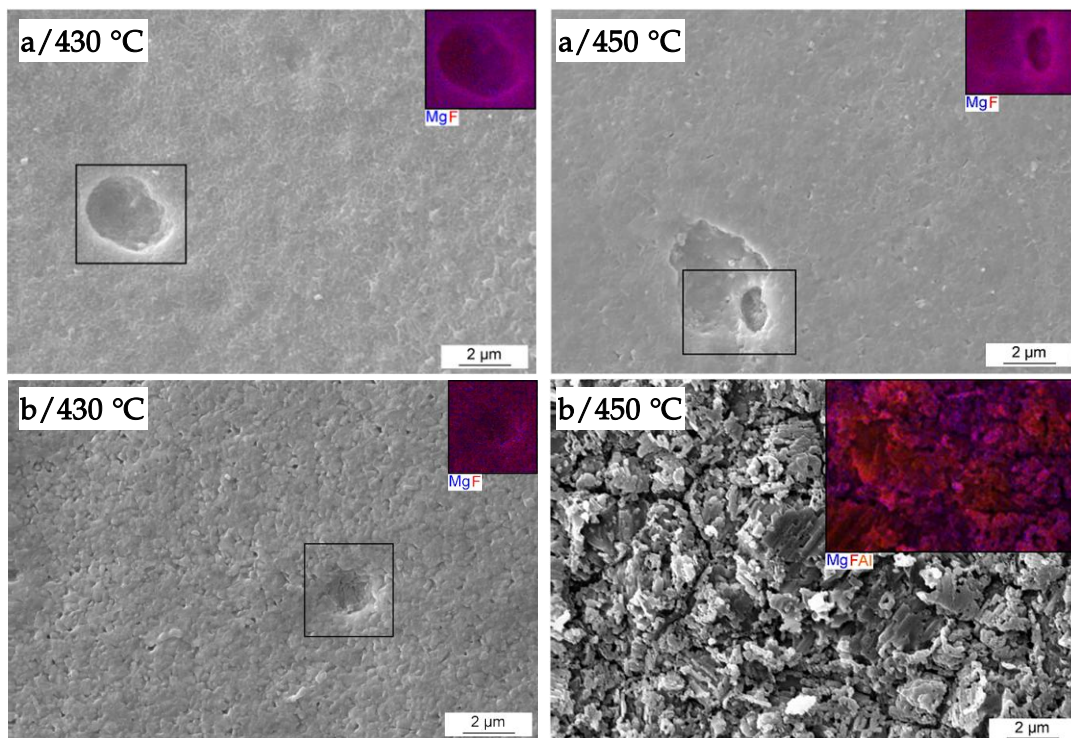
Obrázek 70 Předpokládaný mechanismus vzniku fluoridového konverzního povlaku z taveniny Na[BF₄] – není zde předpoklad ke změně oxidačního čísla F⁻¹ či Na¹, avšak pro vytvoření sloučeniny MgF₂ je nutná oxidace Mg⁰ na Mg^{II}. Z tohoto důvodu je možné předpokládat, že oxidace Mg bude doprovázena redukcí B přítomného ve sloučenině BF₃ z oxidačního čísla ^{III} na ⁰ [90]

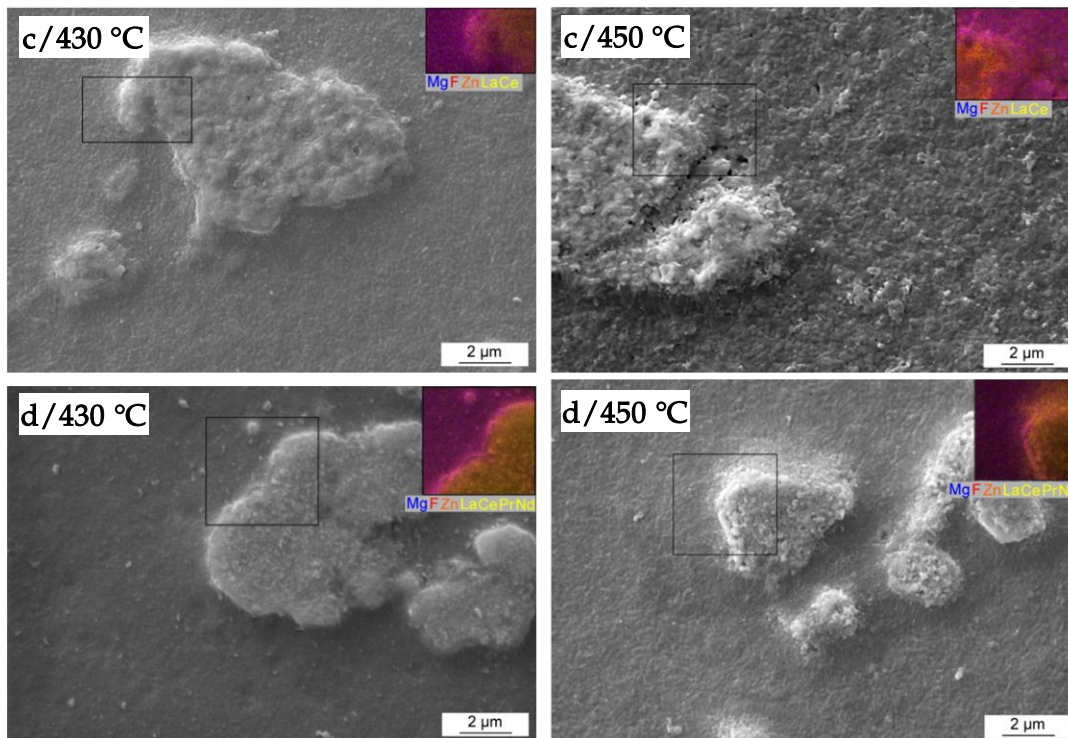
4.4.4 Výsledky a diskuse – fluoridové konverzní povlaky [XVI-XXIV]

Fluoridové konverzní povlaky byly charakterizovány z pohledu morfologie povrchu, tloušťky povlaků, rychlosti depozice, prvkového a chemického složení, korozní odolnosti (PD, EIS, ponorové testy) a byly popsány mechanismy tvorby primární vrstvy MgF_2 v závislosti na teplotě taveniny $Na[BF_4]$.

4.4.4.1 Morfologie povrchu

Pomocí SEM byla pozorována morfologie primární vrstvy (tedy po vyvaření sekundární vrstvy $Na[MgF_3]$) fluoridového konverzního povlaku připraveného na hořčíkových slitinách (**Obrázek 71**) při teplotě taveniny 430 a 450 °C. Bylo pozorováno, že typ hořčíkové slitiny ovlivňuje morfologii fluoridového povlaku. Nejhrubší povlak byl pozorován na Mg slitině AZ61 (**Obrázek 71b**). Na hořčíkových slitinách typu ZE byly na povrchu povlaku pozorovány vyčnívající oblasti, ve kterých byly analyzovány kovy vzácných zemin, tj. intermetalické fáze substrátu (**Obrázek 71c,d**). V případě AZ slitin byly v povlaku pozorovány defekty, avšak EDS analýza ukázala, že celý povrch slitiny byly pokryty povlakem a defekty jsou pouze povrchové a nezasahují až na substrát.

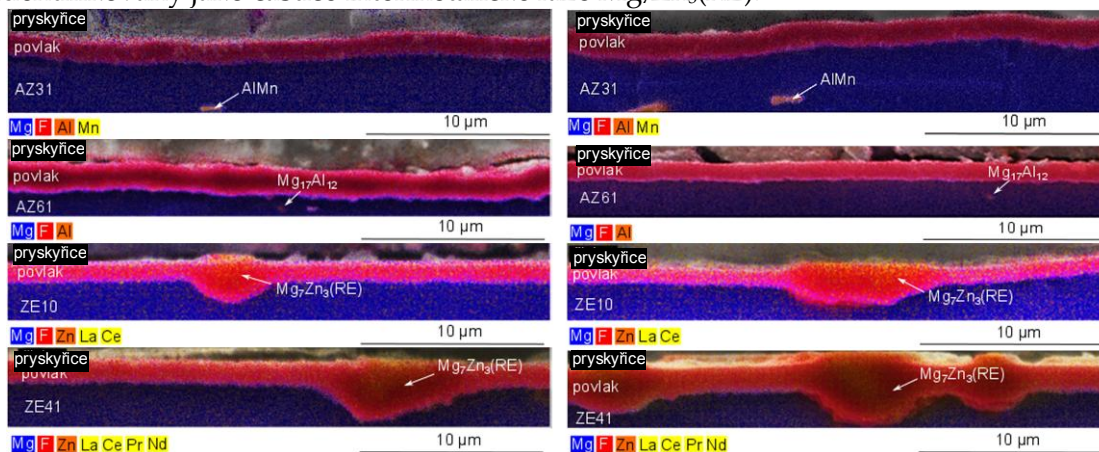




Obrázek 71 Morfologie fluoridového konverzního povlaku připraveného na hořčíkové slitině (a) AZ31, (b) AZ61, (c) ZE10, (d) ZE41 v tavenině Na[BF₄] po 12 hod. depozice a různé teplotě taveniny

4.4.4.2 Prvková analýza profilu fluoridových konverzních povlaků

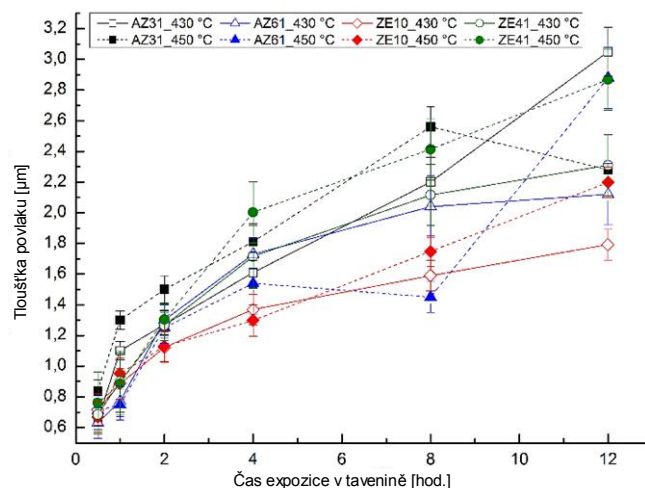
Na kolmých výbrusech hořčíkových slitin po 4 hodinách depozice fluoridových povlaků bylo pomocí SEM analyzováno prvkové složení (**Obrázek 72**). Na hořčíkových slitinách typu AZ byla pozorována jednotná vrstva, na hořčíkových slitinách typu ZE byly pozorovány vyčnívající oblasti obsahující kovy vzácných zemin, které byly identifikovány jako částice intermetalické fáze Mg₇Zn₃(RE).



Obrázek 72 Plošná prvková analýza kolmých řezů hořčíkových slitin AZ31, AZ61, ZE10, ZE41 připravených ponořením do taveniny Na[BF₄] po dobu čtyř hodin – vlevo 430 °C, vpravo 450 °C

4.4.4.3 Depoziční rychlost fluoridových konverzních povlaků

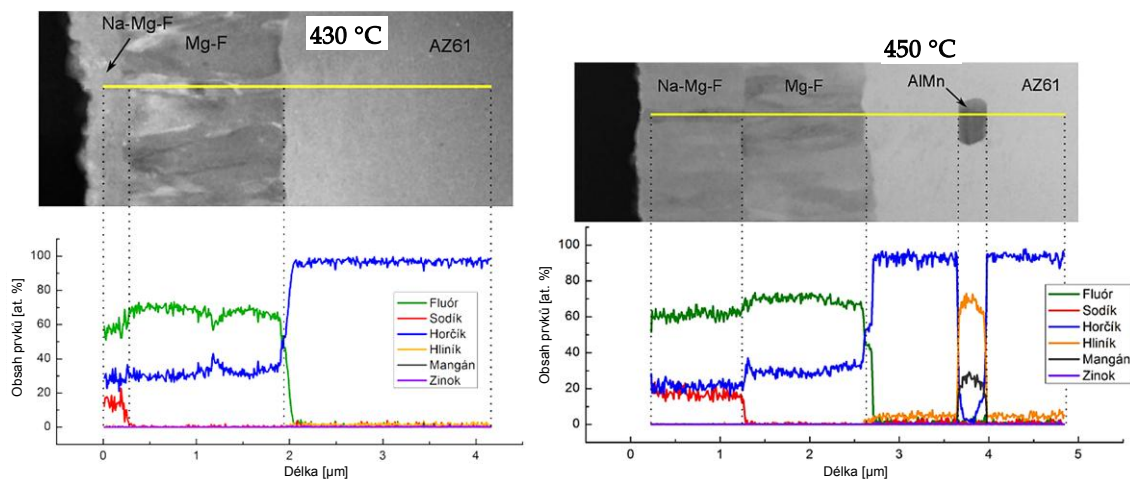
Závislost tloušťky primární vrstvy fluoridového konverzního povlaku vzhledem na čas expozice v tavenině $\text{Na}[\text{BF}_4]$ je uvedena na **Obrázku 73**. Z grafu je zřejmý postupný nárůst tloušťky povlaku s časem expozice vzorků v tavenině. Do 2 hod. ponoru slitin v tavenině $\text{Na}[\text{BF}_4]$ byl zaznamenán rychlejší nárůst ($0,6 \mu\text{m}\cdot\text{hod}^{-1}$) tloušťky fluoridového konverzního povlaku v porovnání s delšími časy jeho přípravy ($0,1 \mu\text{m}\cdot\text{hod}^{-1}$).



Obrázek 73 Závislost tloušťky primární vrstvy fluoridového konverzního povlaku na čase expozice Mg slitin v tavenině $\text{Na}[\text{BF}_4]$

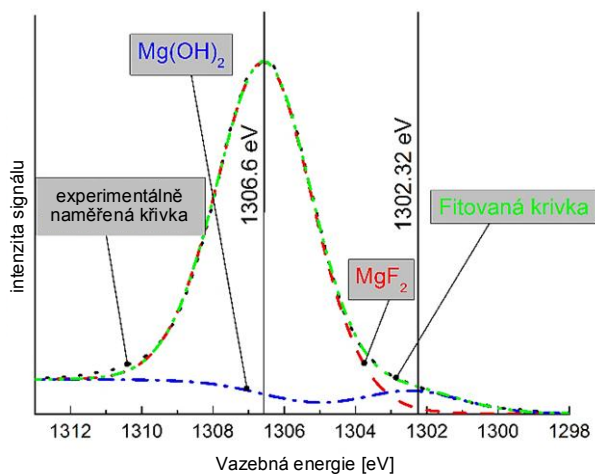
4.4.4.4 Detailní analýza fluoridového konverzního povlaku [XVIII]

Na **Obrázku 74** je dokumentována mikrostruktura příčného řezu (lamela pro pozorování pomocí TEM připravená pomocí FIB) a liniová prvková EDS analýza vzorků s povlaky připravenými při teplotě 430 a 450 °C. Mikrostruktura připravených povlaků je tvořena kolumnárními zrny. V obou případech byla pozorována ostrá rozhraní mezi jednotlivými vrstvami, které byly doprovázeny výraznou změnou obsahu prvků. Z naměřené závislosti je zřejmé, že legury z hořčíkové slitiny nepřecházejí do struktury primární vrstvy, která je tvořena systémem Mg-F. Sekundární vrstva, Na-Mg-F ($\text{Na}[\text{MgF}_3]$), obsahuje ve své struktuře i sodík, který pochází z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$.



Obrázek 74 Liniová prvková EDS analýza fluoridového konverzního povlaku po 4 hodinách expozice v tavenině Na[BF₄] při 430 a 450 °C, na FIB fólii, TEM

Pomocí metody XPS bylo analyzováno chemické složení primární vrstvy fluoridového konverzního povlaku připraveného na slitině AZ61, po době expozice 4 hod. při 450 °C a následném vyvaření v destilované vodě. V XPS bylo z povrchu povlaku odprášeno 36 nm, čímž se odstranily adsorbované nečistoty O₂, CO₂ a N₂. Následně byla provedena chemická analýza s vysokým rozlišením pro vazbovou energii Mg 1s. Analyzované spektrum obsahuje 2 maxima (**Obrázek 75**). První maximum detekované při 1306,6 eV, odpovídá sloučenině MgF₂ a druhé maximum detekované při 1302,32 eV, odpovídá sloučenině Mg(OH)₂.



Obrázek 75 XPS spektrum s vysokým rozlišením z povrchu primární vrstvy fluoridového konverzního povlaku

4.4.4.5 Kinetika a mechanismus růstu primární vrstvy fluoridového konverzního povlaku

Pro určení kinetiky růstu primární vrstvy fluoridového konverzního povlaku byly na slitině AZ61 připraveny povlaky ponořením do taveniny Na[BF₄] na dobu 0,5 až 36 hod. při teplotách 410, 420, 430, 440 a 450 °C. Při jednotlivých teplotách byl sledován stejný trend, kdy do určitého času primární vrstva rostla, ale dále její tloušťka klesala.

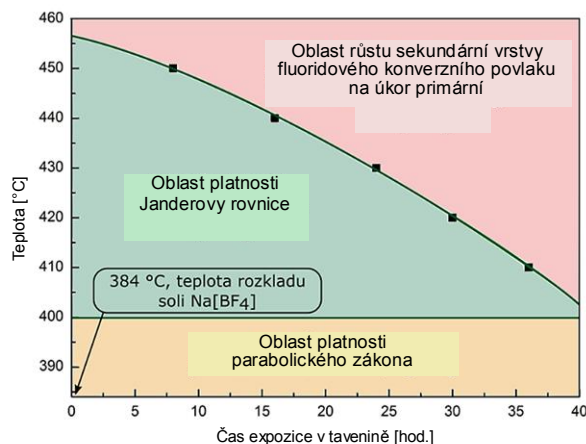
Analýzou dat bylo zjištěno, že primární vrstva fluoridového konverzního povlaku se při teplotě 410 °C řídí parabolickým zákonem

$$\alpha^2 = k \cdot t \quad (44)$$

a při teplotách 420, 430, 440 a 450 °C růst vrstvy probíhá podle Janderovy rovnice

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k \cdot t \quad (45)$$

kde α je stupeň konverze, který vyjadřuje poměr tloušťky povlaku, y_t , v čase t k maximální tloušťce vytvořeného povlaku, y_∞ , v $t = \infty$ a $k(T)$ je rychlostní konstanta růstu vrstvy [92]. Ze všech testů a analýz byl sestaven názorný graf (Obrázek 76) zobrazující oblasti uplatňujících se mechanismů růstu primární vrstvy.



Obrázek 76 Zobrazené oblasti uplatňujících se mechanismů růstu primární vrstvy fluoridového konverzního povlaku

4.4.4.6 Hodnocení korozní odolnosti

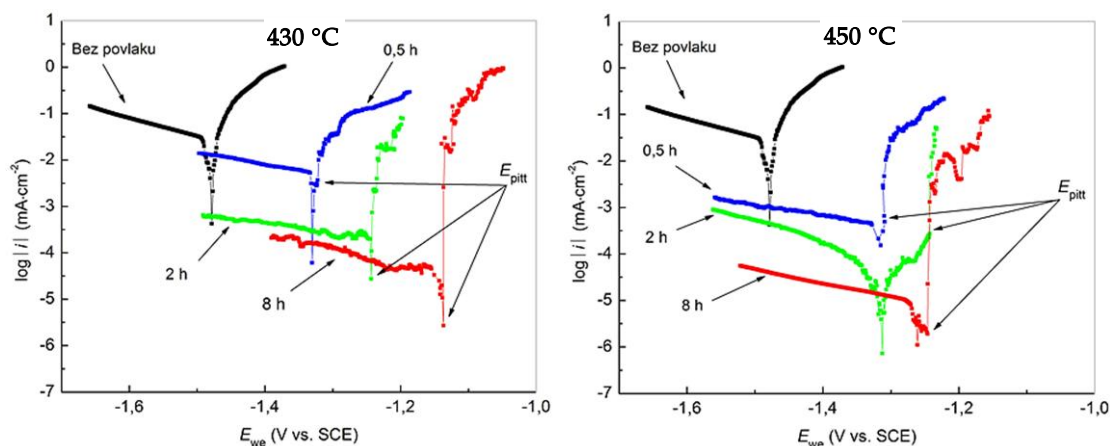
Hodnocení účinnosti ochrany proti koroznímu působení simulované tělní tekutiny (SBF) (Tabulka 37) o teplotě 37 ± 2 °C bylo provedeno na všech povlakovaných Mg slitinách (AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41). Povlaky byly vytvořeny při časech expozice (0,5; 2 a 8 hodin) v tavenině Na[BF₄] při teplotě 430 a 450 °C. Pro porovnání účinnosti byly analyzovány i nepovlakované Mg slitiny. Hodnocení korozní odolnosti bylo provedeno pomocí PD, EIS a IT.

Tabulka 37: Chemické složení SBF roztoku použitého pro hodnocení korozní odolnosti fluoridových konverzních povlaků

| Složka | Koncentrace [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$] |
|----------------------------------|--|
| NaCl | 8 000 |
| Glukosa | 1 000 |
| KCl | 400 |
| NaHCO ₃ | 350 |
| KH ₂ PO ₄ | 60 |
| Na ₂ HPO ₄ | 47,7 |

Potenciodynamické zkoušky

Pro PD bylo využito klasického tříelektrodeového zapojení. Zkoušky probíhaly v rozsahu od $-0,2$ V do $+0,2$ V proti OCP s krokem $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Doba ustalování potenciálu po kontaktu vzorku s elektrolytem (SBF roztokem) při teplotě 37 ± 2 °C byla 5 minut. Byly získány hodnoty E_{corr} , potenciálu bodové koroze (pitting potencial, E_{pitt}) a i_{corr} . Pro statistické zpracování bylo naměřeno vždy 6 polarizačních křivek. Jako příklad výsledných polarizačních křivek jsou uvedeny křivky pro slitinu ZE41 při teplotě taveniny 430 a 450 °C (**Obrázek 77**). Korozní parametry určené na základě PD pro všechny hořčíkové slitiny bez a s fluoridovým konverzním povlakem vytvořeným při teplotě taveniny Na[BF₄] 430 °C jsou uvedeny v **Tabulce 38** a při teplotě taveniny Na[BF₄] 450 °C jsou uvedeny v **Tabulce 39**.



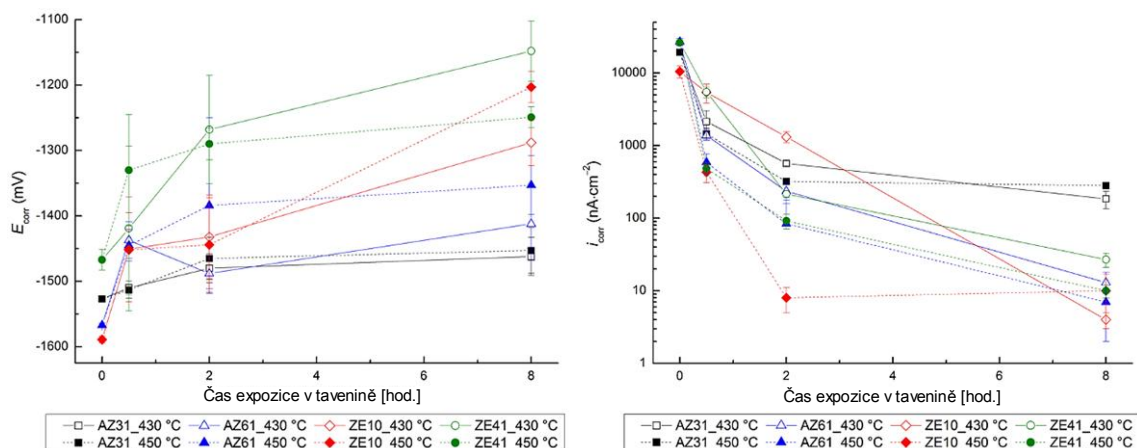
Obrázek 77 Polarizační křivky hořčíkové slitiny ZE41 bez a s fluoridovým konverzním povlakem s časy expozice 0,5; 2 a 8 hodin při teplotě taveniny 430 a 450 °C

Tabulka 38 Korozní parametry určeny z PD u nepovlakovaných Mg slitin a Mg slitin s fluoridovým konverzním povlakem s časy expozice (0,5; 2 a 8 hodin) v tavenině Na[BF₄] při teplotě 430 °C

| Slitina | Doba povlakování [h] | E_{corr} [mV] | E_{pitt} [mV] | i_{corr} [nA·cm ⁻²] |
|---------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|
| AZ31 | bez povlaku | -1 527 ± 5 | -1 441 ± 25 | 19 200 ± 1 115 |
| AZ61 | bez povlaku | -1 567 ± 3 | -1 462 ± 10 | 26 964 ± 3 042 |
| ZE10 | bez povlaku | -1 589 ± 5 | - | 10 494 ± 2 029 |
| ZE41 | bez povlaku | -1 467 ± 16 | - | 26 306 ± 837 |
| AZ31 | 0,5 | -1 510 ± 10 | -1 510 ± 10 | 2 145 ± 883 |
| AZ61 | 0,5 | -1 437 ± 28 | -1 461 ± 7 | 1 379 ± 192 |
| ZE10 | 0,5 | -1 451 ± 80 | -1 453 ± 79 | 5 428 ± 1 573 |
| ZE41 | 0,5 | -1 419 ± 126 | -1 416 ± 131 | 5 478 ± 932 |
| AZ31 | 2 | -1 480 ± 22 | -1 480 ± 20 | 568 ± 40 |
| AZ61 | 2 | -1 488 ± 23 | -1 481 ± 10 | 236 ± 79 |
| ZE10 | 2 | -1 432 ± 64 | -1 442 ± 72 | 1 320 ± 234 |
| ZE41 | 2 | -1 268 ± 83 | -1 273 ± 87 | 216 ± 23 |
| AZ31 | 8 | -1 462 ± 29 | -1 470 ± 27 | 185 ± 50 |
| AZ61 | 8 | -1 412 ± 56 | -1 406 ± 58 | 13 ± 5 |
| ZE10 | 8 | -1 288 ± 35 | -1 288 ± 42 | 4 ± 1 |
| ZE41 | 8 | -1 148 ± 46 | -1 167 ± 54 | 27 ± 6 |

Tabulka 39 Korozní parametry z PD u nepovlakovaných Mg slitin a Mg slitin s fluoridovým konverzním povlakem s časy expozice (0,5; 2 a 8 hodin) v tavenině Na[BF₄] při teplotě 450 °C

| Slitina | Doba povlakování [h] | E_{corr} [mV] | E_{pitt} [mV] | i_{corr} [nA·cm ⁻²] |
|---------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|
| AZ31 | 0,5 | -1 513 ± 13 | -1 515 ± 14 | 1 452 ± 269 |
| AZ61 | 0,5 | -1 445 ± 24 | -1 445 ± 26 | 588 ± 175 |
| ZE10 | 0,5 | -1 452 ± 57 | -1 452 ± 57 | 432 ± 123 |
| ZE41 | 0,5 | -1 330 ± 85 | -1 342 ± 89 | 485 ± 102 |
| AZ31 | 2 | -1 465 ± 32 | -1 465 ± 32 | 319 ± 21 |
| AZ61 | 2 | -1 384 ± 134 | - | 84 ± 93 |
| ZE10 | 2 | -1 444 ± 72 | -1 463 ± 63 | 8 ± 3 |
| ZE41 | 2 | -1 290 ± 24 | -1 298 ± 33 | 92 ± 21 |
| AZ31 | 8 | -1 453 ± 35 | -1 420 ± 10 | 281 ± 31 |
| AZ61 | 8 | -1 353 ± 45 | -1 445 ± 27 | 7 ± 5 |
| ZE10 | 8 | -1 203 ± 24 | -1 204 ± 32 | 10 ± 7 |
| ZE41 | 8 | -1 249 ± 16 | -1 197 ± 68 | 10 ± 2 |



Obrázek 78 Závislost získaných hodnot E_{corr} a i_{corr} na čase expozice hořčíkových slitin v tavenině Na[BF₄] při teplotách 430 a 450 °C

Z výsledných hodnot korozních parametrů (**Obrázek 78**) byly určeny následující výsledky:

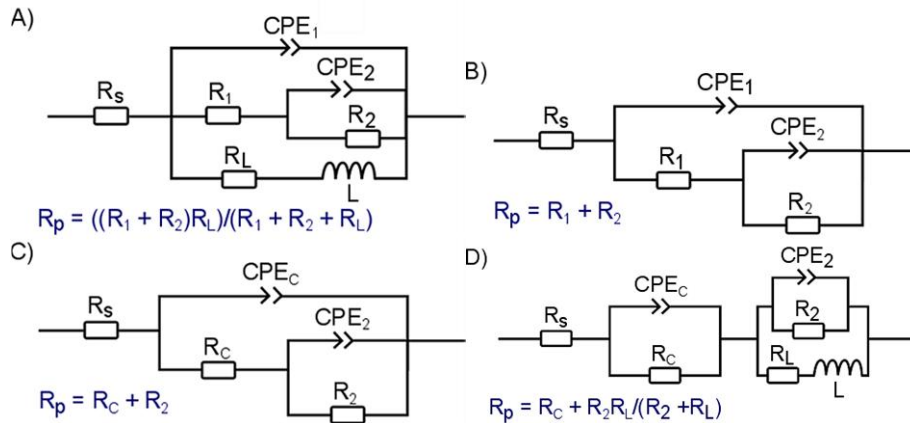
- přítomnost konverzních fluoridových povlaků významně pozitivně přispívá ke zvýšení korozní odolnosti Mg slitin – jak z pohledu termodynamiky (E_{corr}), tak kinetiky (i_{corr})
- fluoridové konverzní povlaky připravené při teplotě taveniny 450 °C vykazovaly při všech časech depozice vyšší korozní odolnost (nižší hodnoty i_{corr}) než při shodných časech depozice povlaky připravené při teplotě taveniny 430 °C
- mechanismem koroze hořčíkových slitin i s fluoridovými konverzními povlaky byl pitting – vznikl galvanický mikročlánek mezi intermetalickými fázemi (mikrokatoda) a tuhým roztokem legujících prvků v hořčíku (mikroanoda)
- nejvyšší korozní odolnost vykazovala povlakovaná hořčíková slitina ZE10, především s povlakem připraveným při expozici v tavenině o teplotě 450 °C

Elektrochemická impedanční spektroskopie

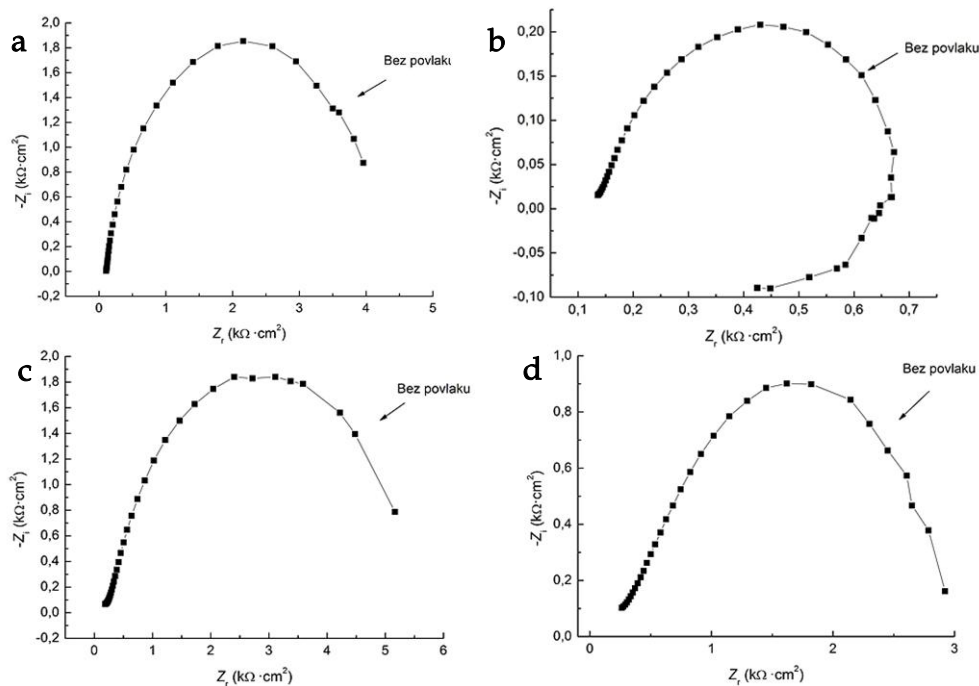
EIS byla zvolená pro komplexnější studium časově závislého korozního chování hořčíkových slitin bez a s fluoridovým konverzním povlakem v SBF roztoku při teplotě 37 ± 2 °C. Pro statistické zpracování proběhlo měření pro každý typ vzorku třikrát. EIS měření probíhalo v rozsahu frekvencí od 100 kHz do 10 mHz se změnou frekvence 10krát za dekádu. Amplituda střídavého napětí byla 10 mV. Jednosměrná složka napětí, kterým byl vzorek polarizován, byla nastavena na hodnotu E_{OCP} dosaženou vždy před samotným začátkem měření. EIS měření probíhali v časovém rozsahu: 5 min. po kontaktu s SBF roztokem, následně po 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96 a 168 hodinách.

Pro popis korozního chování hořčíkových slitin bez fluoridového konverzního povlaku byly využity ekvivalentní obvody A a B na **Obrázku 79**. Obvod A odpovídal korozi probíhající na povrchu hořčíkových slitin s příspěvkem odporu vzniknutých korozních produktů a obvod B odpovídal dějům probíhajícím na povrchu vzorku při vzniku stabilnějších korozních produktů. Obvody C a D byly využity na vyhodnocení

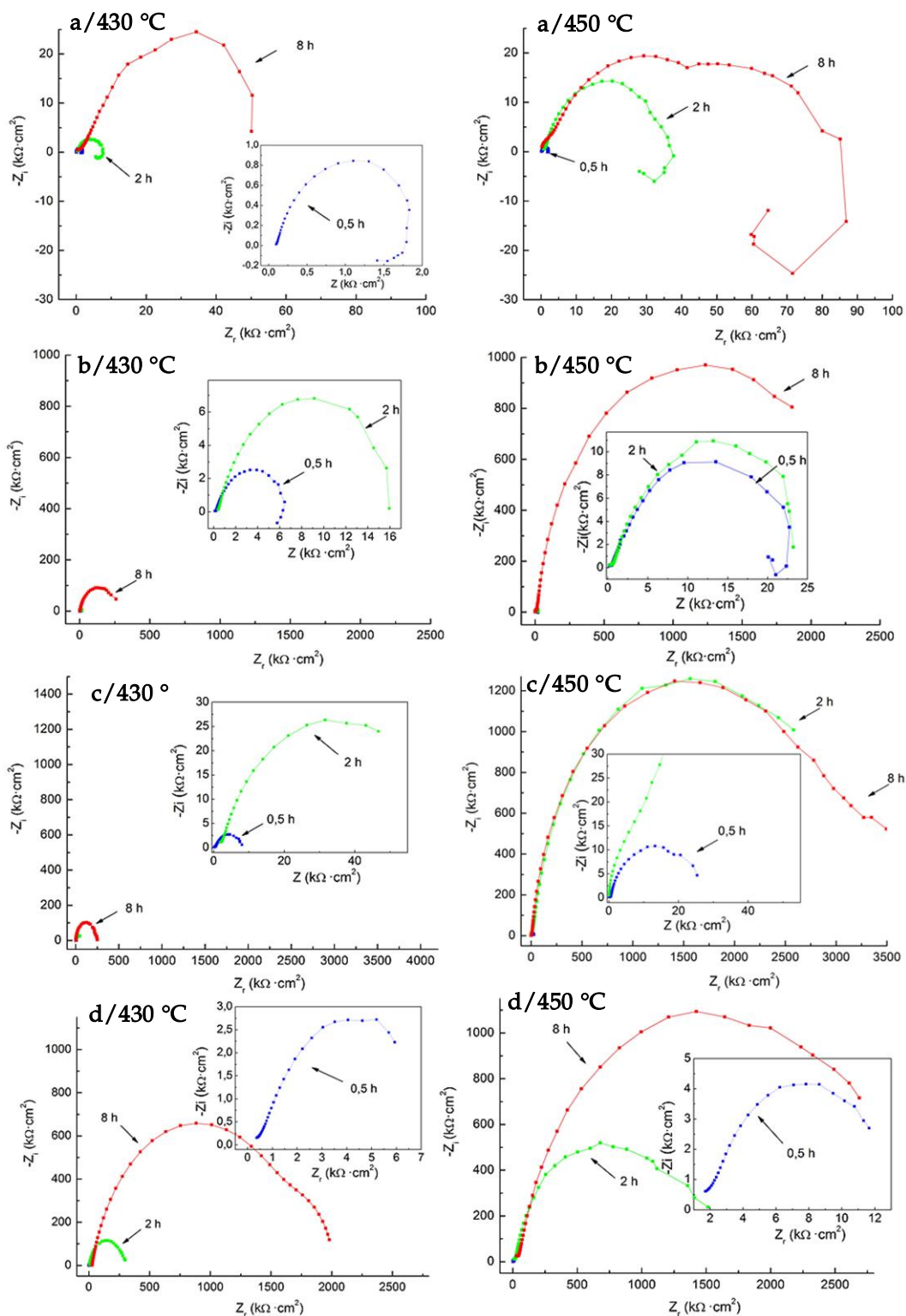
Nyquistových diagramů vzorků s fluoridovým konverzním povlakem (**Obrázek 79**). V přítomnosti neporušeného fluoridového konverzního povlaku byl využit obvod C, pokud došlo k jeho porušení, byl využit obvod D.



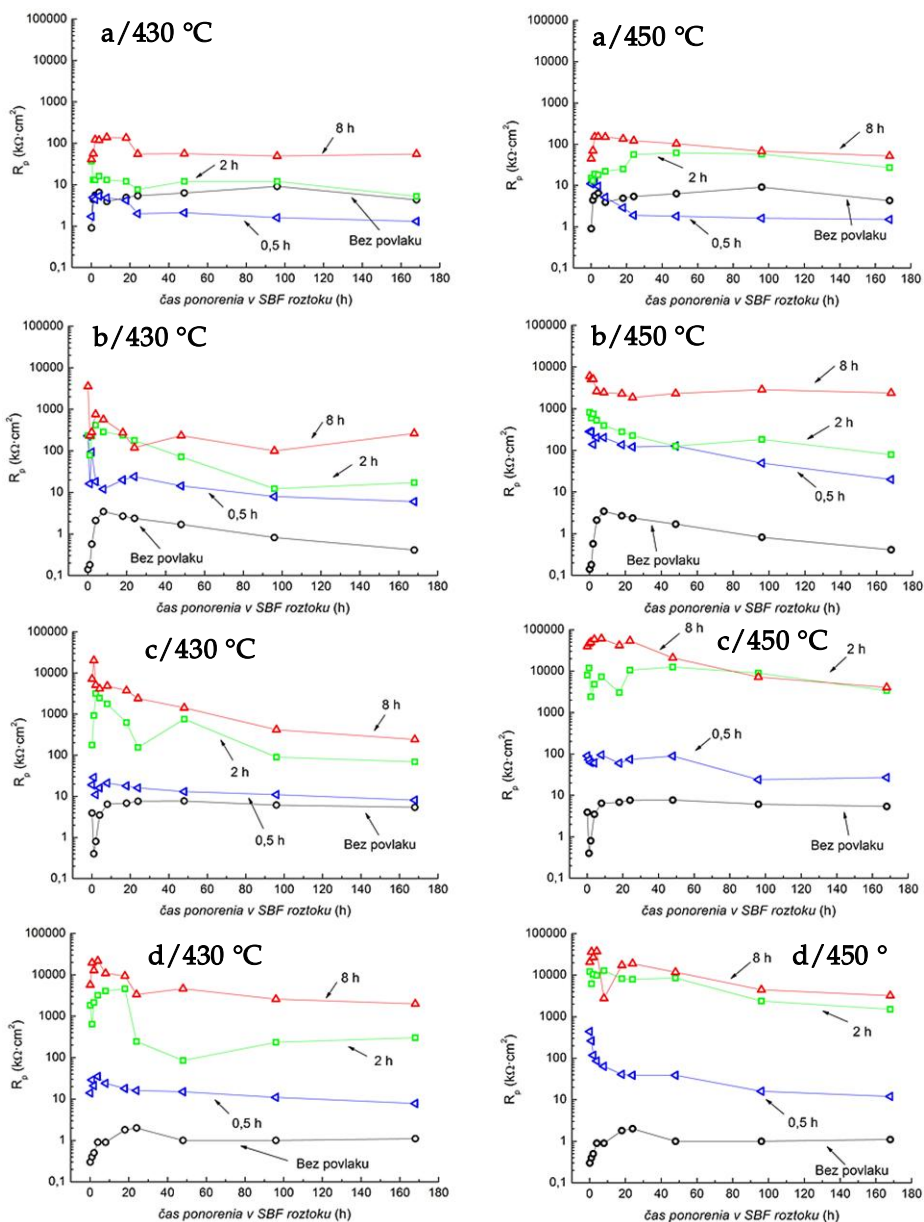
Obrázek 79 Ekvivalentní obvody využitě při vyhodnocování naměřených dat pomocí metody EIS s uvedením vztahů pro výpočet R_p



Obrázek 80 Nyquistovy diagramy naměřené po 168 hod. expozice v SBF roztoku při 37 ± 2 °C pro hořčíkové slitiny bez fluoridového konverzního povlaku (a) AZ31, (b) AZ61, (c) ZE10, (d) ZE41



Obrázek 81 Nyquistovy diagramy naměřené po 168 hod. expozice v SBF roztoku při $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ pro hořčíkové slitiny s fluoridovými konverzními povlaky připravenými s časy expozice (0,5; 2 a 8 hodin) v tavenině $\text{Na}[\text{BF}_4]$ při teplotě 430 a 450 °C (a) AZ31, (b) AZ61, (c) ZE10, (d) ZE41



Obrázek 82 Závislost určené hodnoty R_p na čase ponoření Mg slitin v SBF roztoku při $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ – povlaky připravené s časy expozice (0,5; 2 a 8 hodin) v tavenině $\text{Na}[\text{BF}_4]$ při teplotě 430 a 450 $^\circ\text{C}$ (a) AZ31, (b) AZ61, (c) ZE10, (d) ZE41

Z naměřených Nyquistových diagramů (**Obrázek 81**) a určených hodnot R_p (**Obrázek 82**) vyvstaly následující závěry, které potvrzují výsledky PD:

- Mg slitiny bez fluoridového konverzního povlaku vykazovaly nejdynamičtější chování – cca do 10 až 20 hod. R_p prudce stoupal (vytvářely se korozní produkty, částečně bránící korozi), následně, kolem 24 hod. R_p mírně poklesl (vznikaly defekty ve vrstvě korozních produktů – póry, trhliny) a poté R_p nevykazoval dynamičtější změny (ustálila se tvorba korozních produktů na povrchu Mg slitin)

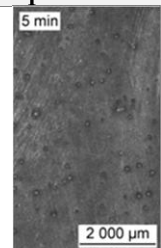
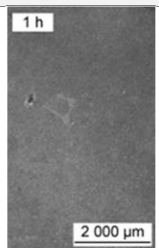
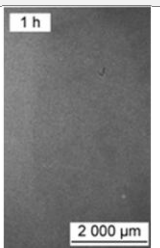
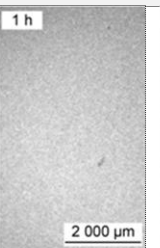
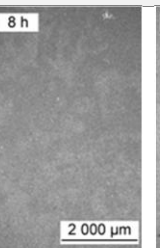
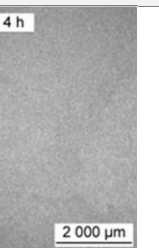
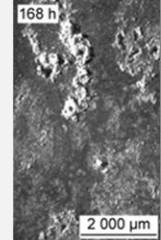
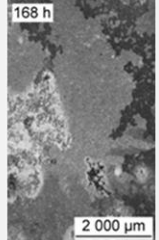
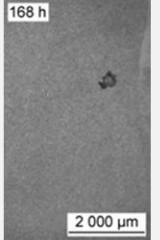
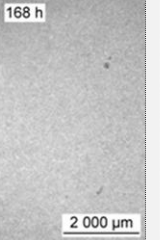
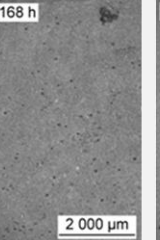
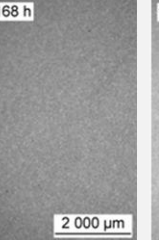
- přítomnost konverzních fluoridových povlaků významně pozitivně přispívá ke zvýšení korozní odolnosti, tj. zvýšení R_p – kromě AZ31 s povlaky o čase expozice 0,5 hod.
- vyšší teplota tvorby povlaku přispěla k zvýšení korozní odolnosti vzorků připravených při stejné době povlakování v tavenině Na[BF₄]
- delší čas expozice v tavenině Na[BF₄] přispěl k zvýšení korozní odolnosti hořčíkových slitin
- nejvyšší hodnoty R_p , tj. korozní odolnost vykazovala opět hořčíková slitina ZE10, především při tvorbě povlaků při expozici v tavenině o teplotě 450 °C

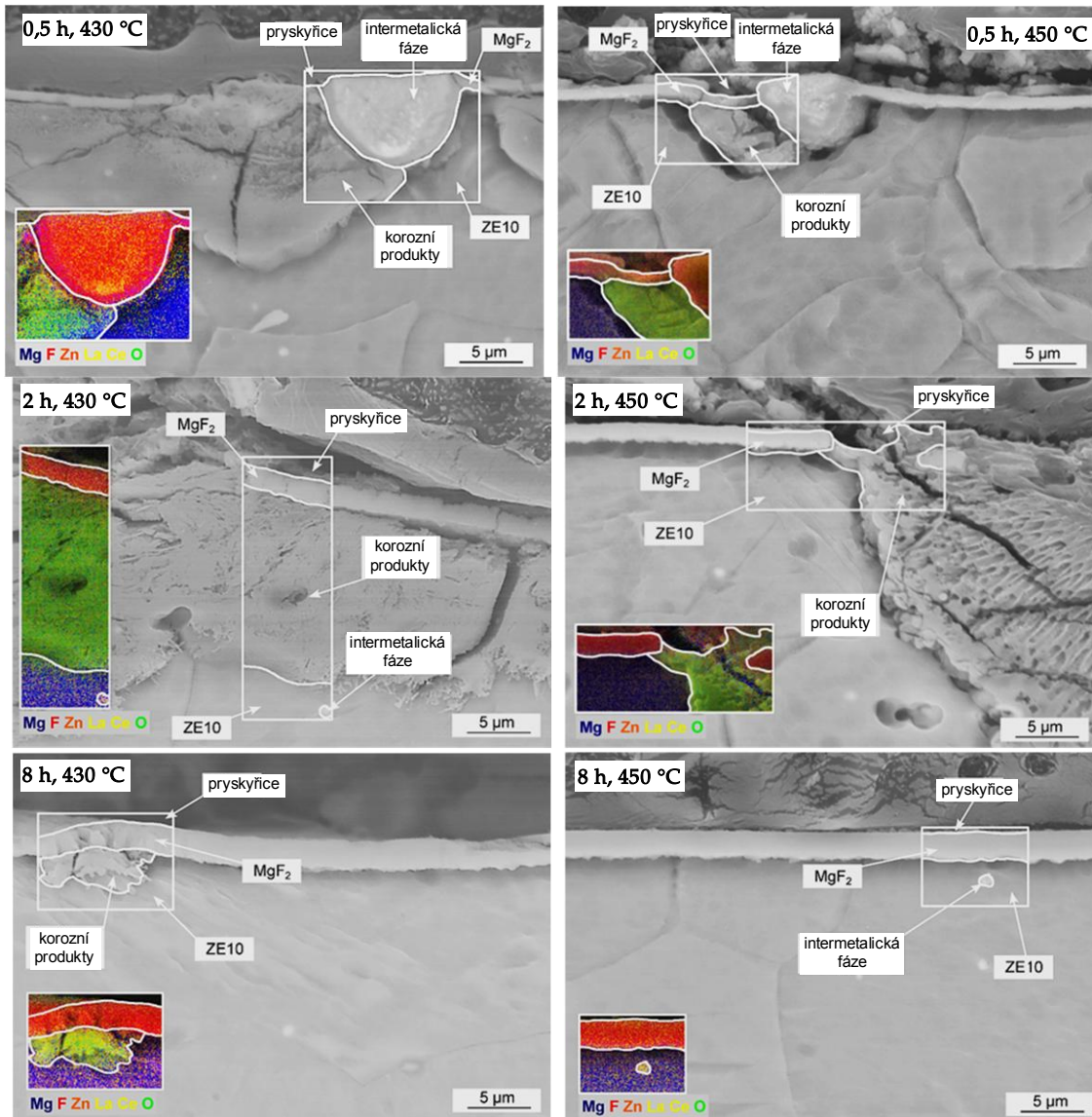
Ponorové testy

Ponorové testy byly provedeny v 250 ml SBF roztoku při 37 ± 2 °C s exponovanou plochou vzorku 1 cm² (okolní plocha byla pokryta/chráněna epoxidovou pryskyřicí). Doba ponoření vzorku v SBF byla 5 min, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96 a 168 hodin. V uvedených časech byly vzorky vyjmuty, omyty destilovanou vodou, vysušeny, nafoceny (jako příklad slitina ZE10 **Tabulka 40**) a znovu ponořeny do SBF roztoku. Po ukončení testu byly v místech korozního napadení (pokud bylo přítomno) provedeny kolmé řezy a připraveny metalografické výbrusy (**Obrázek 83**), které byly využity k analýze mechanismu korozního napadení vzorků. Všechny výsledky korozní odolnosti získané ponorovými testy byly shrnuty do **Tabulky 41**.

Jako vzorový případ hodnocení korozní odolnosti pomocí ponorových testů byla vybrána hořčíková slitina ZE10 (**Tabulka 40**), která při předchozích metodách vykazovala nejvyšší zlepšení korozní odolnosti použitím fluoridových konverzních povlaků.

Tabulka 40 Vizuální hodnocení exponovaného povrchu (v SBF roztoku) hořčíkové slitiny ZE10 bez a s fluoridovým konverzním povlakem s časy expozice (0,5; 2 a 8 hodin) v tavenině Na[BF₄] při teplotě 430 a 450 °C

| ZE10 bez povlaku | Teplota taveniny 430 °C | | | Teplota taveniny 450 °C | | |
|---|---|---|---|--|---|-----------------------------------|
| | 0,5 hod. | 2 hod. | 8 hod. | 0,5 hod. | 2 hod. | 8 hod. |
|  |  |  |  |  |  | nebylo provedeno snímkování |
|  |  |  |  |  |  | |



Obrázek 83 Metalografické výbrusy kolmých řezů hořčíkové slitiny ZE10 s fluoridovým konverzním povlakem v oblasti korozního napadení (kromě 8 h, 450 °C, kde se koroze nevyskytovala) po 168 hodinách expozice v SBF roztoku – vyznačeny oblasti, kde bylo provedeno prvkové mapování a korozní oblast zastupuje prvek kyslík (zelená)

U slitiny ZE10 bez povlaku docházelo k vzniku H_2 na jejím povrchu téměř okamžitě po ponoření do SBF. U totožné slitiny s fluoridovými konverzními povlaky vývoj H_2 na povrchu nebyl pozorován. Hořčíková slitina ZE10 bez povlaku byla korozně napadena už po 5 min. ponoru v SBF roztoku. Po 168 hod. ponoru bylo na povrchu ZE10 bez povlaku pozorováno korozní napadení ve formě nitkové koroze a pittingu (**Tabulka 40**). Hořčíková slitina ZE10 s fluoridovými konverzními povlaky připravenými expozicí v tavenině při 430 °C vykazovala nižší korozní odolnost (pozorováno korozní napadení už po 1 hod.) než ZE10 s povlaky deponovanými při 450 °C (první korozní napadení po 8 hod. u 0,5 hod. depozice a 4 hod. u 2 hod. depozice). U vzorku s fluoridovým

konverzním povlakem připraveným při teplotě 450 °C a času expozice v tavenině Na[BF₄] nebylo pozorováno žádné korozní napadení ani po 168 hod. expozice v SBF roztoku (**Tabulka 40**). Z metalografických výbrusů kolmých řezů hořčíkové slitiny ZE10 s fluoridovým konverzním povlakem po 168 hodinách expozice v SBF roztoku (**Obrázek 83**) bylo zřejmé, že korozní napadení bylo přítomné v místech poškození v povlaku, a to především u intermetalických sloučenin (**Obrázek 83 0,5 h, 430 °C a 0,5 h, 450 °C**). Při přítomnosti korozních produktů (detekované prvky O, P, C, Cl, Na a Ca) pod fluoridovým konverzním povlakem docházelo k jeho deformaci.

Tabulka 41 Vyhodnocení průběhu koroze hořčíkových slitin bez a s fluoridovým konverzním povlakem připraveným s časy expozice (0,5; 2 a 8 hodin) v tavenině Na[BF₄] při teplotě 430 a 450 °C, ponořených do SBF roztoku při 37 ± 2 °C; **Zelená** – bez přítomnosti korozního napadení; **Žlutá** – malý rozsah korozního napadení; **Oranžová** – větší rozsah korozního napadení; **Červená** – koroze přítomná na celém povrchu testovaných vzorků

| Slitina | Povrchová úprava | 5 min | 1 h | 2 h | 4 h | 8 h | 16 h | 24 h | 48 h | 96 h | 168 h | |
|---------|------------------|--------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
| | | | | | | | | | | | | |
| AZ31 | Bez povlaku | Žlutá | Žlutá | Oranžová | Oranžová | Červená | Červená | Červená | Červená | Červená | Červená | |
| | 430 °C | 0,5 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená |
| | | 2 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená |
| 8 h | | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| 450 °C | 0,5 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| | 2 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| | 8 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| AZ61 | Bez povlaku | Žlutá | Oranžová | Oranžová | Oranžová | Červená | Červená | Červená | Červená | Červená | Červená | |
| | 430 °C | 0,5 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená |
| | | 2 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená |
| 8 h | | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| 450 °C | 0,5 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| | 2 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| | 8 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| ZE10 | Bez povlaku | Žlutá | Oranžová | Oranžová | Oranžová | Červená | Červená | Červená | Červená | Červená | Červená | |
| | 430 °C | 0,5 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená |
| | | 2 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená |
| 8 h | | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| 450 °C | 0,5 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| | 2 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| | 8 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| ZE41 | Bez povlaku | Žlutá | Oranžová | Oranžová | Oranžová | Červená | Červená | Červená | Červená | Červená | Červená | |
| | 430 °C | 0,5 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená |
| | | 2 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená |
| 8 h | | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| 450 °C | 0,5 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| | 2 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |
| | 8 h | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | Zelená | |

Z vizuálního hodnocení exponovaného povrchu (**Tabulka 40** a **Tabulka 41**), pozorování a prvkové analýzy oblastí korozního napadení (**Obrázek 83**) hořčíkových slitin bez a

s fluoridovým konverzním povlakem při ponorových testech byly vysloveny následující závěry, které se téměř zcela shodovaly s výsledky PD i EIS zkoušek:

- Mg slitiny bez fluoridového konverzního povlaku jsou velmi náchylné ke koroznímu napadení, kdy už po 5 minutách byla pozorována koroze (kromě slitiny ZE41) a nejpozději do 96 hod. byl korozí pokryt celý jejich povrch
- přítomnost konverzních fluoridových povlaků významně pozitivně přispívá ke zvýšení korozní odolnosti
- vyšší teplota taveniny Na[BF₄] při tvorbě povlaku přispěla ke zvýšení korozní odolnosti vzorků
- delší čas expozice v tavenině Na[BF₄] přispěl k zvýšení korozní odolnosti hořčíkových slitin
- u slitin AZ61, ZE10 a ZE41 bylo, po 8 hod. depozice v tavenině při 450 °C, dosaženo takové korozní odolnosti, že povrch vzorků, i po 168 hod. expozice v SBF, byl bez jakéhokoliv výskytu koroze – shodného výsledku bylo dosaženo u vzorků AZ61 a ZE41 po 2 hod. při 450 °C a 8 hod. při 430 °C
- mechanismus korozního napadení vzorků s fluoridovým konverzním povlakem byl navržen tak, že v růstových defektech povlaku dochází k prostupu SBF roztoku k substrátu, který s ním reaguje za vzniku korozních produktů a H₂. Korozní produkty a uvolněný H₂ (svým objemem) mechanicky poruší povlak a tím umožní přístup SBF roztoku k substrátu a celý proces se ve větší míře dále opakuje (urychluje).

Shrnutí, závěry a diskuse

V práci bylo popsáno složení, mikrostruktura a pozitivní i negativní vlastnosti hořčíkových slitin – AZ31, AZ61, AZ91, ZE10 a ZE41. Na základě dosažených výsledků byla diskutována nutnost povrchových úprav pro širší použití hořčíkových slitin v průmyslu i medicínských aplikacích.

Bezproude Ni-P povlaky

V Laboratoři kovů a koroze na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, byla vyvinuta optimální předúprava povrchu Mg slitin, jejímiž stěžejními kroky před bezproude niklováním jsou alkalické čištění a kyselé moření. Dále byla vyvinuta optimální lázeň pro depozici nikl-fosforových povlaků na Mg slitiny. Byl navržen mechanismus popisující bezproude depozici Ni-P povlaků na Mg slitinách, který popisuje nukleaci i vznik Ni-P povlaku v prvních okamžicích depozice a zároveň vysvětluje známé pozitivní působení fluoru na rychlost a kvalitu depozice Ni-P povlaku. Pomocí vyvinuté niklovací lázně byly připraveny Ni-P povlaky s obsahem fosforu od 4,4 do 10,8 hm. %. V tomto rozsahu lze obsah fosforu libovolně volit poměrem Ni^{2+} k H_2PO_2^- . Tvrdost u nevytvrzených Ni-P povlaků dosahovala hodnot 370 HV (10,8 hm. % P) až 710 HV (4,4 hm. % P). U nízko-fosforových Ni-P povlaků s 4,5 hm. % P na Mg slitinách AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 bylo pomocí scratch testů určeno, že deponovaný Ni-P lze hodnotit vysokým stupněm přilnavosti k Mg slitinám. Ni-P povlaky byly vytvrzeny při teplotě 400 °C po dobu 1 hod. a poté dosahovaly hodnot tvrdosti 920 HV (10,8 hm. % P) až 1040 HV (5,2 hm. % P). Nevýhodou, tepelně vytvrzených Ni-P povlaků, byly vzniklé trhliny, které zhoršovaly korozní odolnost Mg slitin s těmito povlaky, oproti Mg slitinám bez povlaku. Bylo vyhodnoceno, že nevytvrzené Ni-P povlaky zvyšují korozní odolnost Mg slitin a Ni-P povlakům s vyšším obsahem fosforu se zvyšuje i korozní odolnost. Na slitině AZ91 byly připraveny duplexní Ni-P povlaky, v kterých jako bond coat byl použit středně-fosforový Ni-P povlak (5,9 hm. % P) a jako vrchní vrstva vysoko-fosforový Ni-P povlak (11,5 hm. % P), tyto duplexní povlaky vykazovaly dobrou korozní odolnost – 100 μm duplexní povlak (18 μm středně-fosforový a 82 μm vysoko-fosforový Ni-P povlak) na AZ91 vydržel v solné mlze 430 hodin.

Galvanické pokovování – měď

Před galvanickým pokovováním mědi byla hořčíková slitina AZ91 pokovena vysoko-fosforovým Ni-P povlakem (11,2 hm. % P). Jako předúprava a niklovací lázeň byly použity vyvinuté postupy v Laboratoři kovů a koroze. Jako ochrana slitiny AZ91 proti agresivní (pro Mg slitiny) kyanidovou galvanickou lázní postačil 6 μm tlustý povlak vysoko-fosforového povlaku, na který byla galvanicky nadeponována měď o tloušťce 10 μm nebo 25 μm . Potenciodynamickými testy bylo prokázáno, že galvanický měděný povlak pozitivně přispívá ke zvýšení korozní odolnosti, a to jak z pohledu termodynamiky (zvýšení E_{corr}), tak kinetiky (snížení i_{corr}).

Žárové nástřiky

Před nanesením žárových nástřiků byly hořčíkové slitiny AZ31 a AZ91 upraveny pomocí tryskání korundem (Al_2O_3). V tryskané povrchové vrstvě byla (nárůstem tvrdosti materiálu) prokázána plastická deformace, která se snižovala mechanismem odpevnění/zotavení při nanášení žárových nástřiků. Pomocí metody nástřiku vysokorychlostním plamenem (HVOF) byl na AZ31 a AZ91 nanesen kovový povlak Diamalloy 1010 (o tloušťce cca 500 μm) a kovokeramický povlak WC-10Co-4Cr (o tloušťce cca 400 μm). Pomocí metody plasmatického nástřiku na vzduchu (ASP) byl na AZ31 a AZ91 jako vazná mezivrstva nanesen povlak NiCrAlY (o tloušťce cca 70 μm) a na tuto mezivrstvu nanesen keramický povlak 8-YSZ (o tloušťce cca 300 μm). Byla změřena tvrdost podle Vickerse při různých zatíženích pro charakterizaci heterogenity materiálu a určení případné přítomnosti defektů (póry, trhliny aj.). Nejvyšších hodnot tvrdosti dosahoval kovokeramický povlak WC-10Co-4Cr a nejnižších kovový povlak Diamalloy 1010. Pro vyhodnocení oteřuvzdornosti byl pomocí metody ball on plate vyhodnocen třecí koeficient (COF), a to jak za sucha, tak pod olejem. Nejvyšší/nejhorší třecí koeficient ($COF = 0,9$) dosahoval kovokeramický povlak WC-10Co-4Cr měřený za sucha a nejnižší/nejlepší třecí koeficient ($COF = 0,07$) dosahoval kovový povlak Diamalloy 1010 měřený pod olejem. Pomocí potenciodynamických testů byl jako korozně nejodolnější žárový nástřik vyhodnocen kovový povlak Diamalloy 1010 a jako nejméně korozně odolný v porovnání s ostatními povlaky byl vyhodnocen keramický povlak 8-YSZ, který vykazoval zhoršení korozní odolnosti (zvýšení i_{corr}) i oproti Mg slitinám bez povlaku.

Biokompatibilní fluoridové konverzní povlaky

Na hořčíkové slitiny AZ31, AZ61, ZE10 a ZE41 byly difuzně naneseny fluoridové konverzní povlaky z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ při teplotě 430 a 450 $^{\circ}\text{C}$. Díky detailním analýzám fluoridového konverzního povlaku (SEM, TEM, EDS, XPS), měření depoziční rychlosti, tloušťky povlaku v závislosti na teplotě a času, bylo určeno složení fluoridového konverzního povlaku a mechanismus jeho růstu. Bylo potvrzeno, že fluoridové konverzní povlaky jsou tvořeny z primární vrstvy (MgF_2) a sekundární vrstvy $\text{Na}[\text{MgF}_3]$. Primární vrstva je téměř nerozpustná ve vodě a tvoří odolnou vrstvu mezi korozivním prostředím a Mg slitinou. Sekundární vrstva je velmi dobře rozpustná ve vodě, v důsledku toho nepřispívá ke korozní odolnosti, a proto byla před testováním korozní odolnosti odstraněna/vyvařena pomocí H_2O . Mechanismus růstu primární vrstvy se řídí parabolickým zákonem přibližně do teploty 410 $^{\circ}\text{C}$ a následně (cca do

460 °C) se uplatňuje mechanismus růstu podle Janderovy rovnice. Při vyšší teplotě nebo dlouhém času ponoření v tavenině převládá růst sekundární vrstvy na úkor primární vrstvy. Hodnocení korozní odolnosti bylo provedeno pomocí potenciodynamických zkoušek, elektrochemické impedanční spektroskopie a ponorových testů. Všechny korozní testy byly provedeny v simulované tělní tekutině (SBF) při teplotě 37 ± 2 °C. Bylo určeno, že Mg slitiny jsou velmi náchylné ke koroznímu napadení i v SBF roztoku a že přítomnost konverzních fluoridových povlaků významně pozitivně přispívá ke zvýšení jejich korozní odolnosti. Bylo zjištěno, že fluoridové konverzní povlaky připravené z taveniny Na[BF₄] při teplotě 450 °C vykazovaly vyšší korozní odolnost než povlaky připravené při 430 °C. U slitin AZ61, ZE10 a ZE41 bylo, po 8 hod. depozice v tavenině Na[BF₄] při 450 °C, dosaženo při ponorových testech takové korozní odolnosti, že povrch vzorků byl po 168 hod. expozice v SBF bez jakéhokoliv výskytu koroze.

Nejdůležitější přínosy

Nejdůležitějším výsledkem celého základního a aplikačního výzkumu provedeného v Laboratoři kovů a koroze bylo, že podle všech postupů přípravy (Ni-P, Cu, žárové nástřiky, MgF₂) byly povlaky nanесeny bez pozorovatelných mezivrstev mezi povlakem a hořčíkovou slitinou a nedocházelo tedy k nežádoucí degradaci velmi reaktivního hořčíkového substrátu. Toho bylo dosaženo pomocí úpravy dosavadně používaných postupů, nebo přípravy povlaků navržením zcela nových postupů. Na základě těchto získaných experimentálních výsledků je možné nanášet na Mg slitiny povlaky, které by nebylo konvenčními postupy možné nanést vůbec nebo pouze v omezeném rozsahu a kvalitě, případně bez degradace substrátu.

Dalším stěžejním výsledkem je návrh popisu mechanismů tvorby bezproudých Ni-P povlaků. Rovněž byl objasněn mechanismus vzniku a růstu povlaků připravených z taveniny soli Na[BF₄]. Tyto poznatky jsou podloženy výsledky experimentů a doplňují chybějící data v dané problematice.

Zároveň použité postupy přípravy povlaků jsou bez větších komplikací přenositelné do průmyslového měřítka, jak už bylo v případě žárových nástřiků prokázáno.

Tabulka 42 Souhrn tvrdostí a korozních parametrů u slitin a vybraných/typických povlaků; pozn. pro přehlednost byly vynechány chybové hodnoty a velikost zatížení při měření tvrdosti (kromě žárových nástřiků)

| Slitina+povlak (doplňující informace) | Tloušťka povlaku [μm] | Tvrdost HV | Korozní parametry | | | |
|--|-----------------------------|------------|------------------------|---------------------------|---|--|
| | | | korozivní prostředí | E _{corr} [mV] | i _{corr} [μA·cm ⁻²] | v _{corr} [μm·rok ⁻¹] |
| AZ31 | - | 62 | 3,5% NaCl | -1546 | 64,2 | 1420 |
| AZ61 | - | 68 | SBF 37 °C | -1567 | 26,9 | 615 |
| AZ91 | - | 72 | 3,5% NaCl | -1558 | 32,1 | 1030 |
| ZE10 | - | 60 | 0,1 M NaCl | -1701 | 23,7 | 530 |
| ZE41 | - | 70 | 0,1 M NaCl | -1556 | 22,8 | 510 |
| ZE41+Ni-P (4,4 hm. % P) | 10 | 710 | 0,1 M NaCl | -487 | 0,50 | 11,7 |

| | | | | | | |
|--------------------------------------|-------|--------------------|------------|-------|--------|------|
| AZ91+Ni-P (5,9 hm. % P) | 10 | 560 | 0,1 M NaCl | -0,59 | 1,4 | 31 |
| AZ91+Ni-P (5,9 hm. % P) vytvrzený | 10 | 1030 | 0,1 M NaCl | -1350 | 140 | 3021 |
| AZ91+Ni-P+Ni-P (5,9+11,5 hm. % P) | 18+57 | 620+580 | 0,1 M NaCl | -431 | 0,365 | 8,02 |
| AZ91+Ni-P+Cu (11,2 hm. % P) | 6+10 | 411+207 | 0,1 M NaCl | -169 | 0,823 | 19 |
| AZ91+Ni-P+Cu (11,2 hm. % P) | 6+25 | 411+207 | 0,1 M NaCl | -147 | 0,278 | 6 |
| AZ31+Diamalloy 1010 | 500 | 546 HV 0,3 | 3,5% NaCl | -265 | 2,35 | 60 |
| AZ31+WC-10Co-4Cr | 400 | 1019 HV 0,3 | 3,5% NaCl | -742 | 16,93 | 370 |
| AZ31+8-YSZ | 300 | 884 HV 0,3 | 3,5% NaCl | -1154 | 103,74 | 2300 |
| AZ31+MgF ₂ (450 °C, 8 h) | 2,5 | 700 ⁽¹⁾ | SBF 37 °C | -1453 | 0,281 | 6,4 |
| AZ61+MgF ₂ (450 °C, 8 h) | 1,4 | 700 ⁽¹⁾ | SBF 37 °C | -1353 | 0,007 | 0,16 |
| ZE10+MgF ₂ (450 °C, 8 h) | 1,7 | 700 ⁽¹⁾ | SBF 37 °C | -1203 | 0,01 | 0,23 |
| ZE41+MgF ₂ (450 °C, 8 h) | 2,4 | 700 ⁽¹⁾ | SBF 37 °C | -1249 | 0,01 | 0,23 |

⁽¹⁾ Hodnota z literatury [94]

Návrhy na další výzkum

Ve smyslu základního výzkumu je možné prověřit řadu modifikací postupů a podmínek přípravy povlaků za účelem vylepšení vlastností vyvinutých povlaků. Bylo by vhodné zaměřit se zvláště na tyto směry:

- bezproudé vysoko-fosforové Ni-P povlaky interponovat anorganickými plnivými za účelem zvýšení tvrdosti a otěruvzdornosti
- pro bezproudé nízko-fosforové Ni-P povlaky nalézt nejvhodnější utěšňovač za účelem zvýšení jejich korozní odolnosti
- měděné galvanické povlaky pokovit dalšími vrstvami kovových materiálů používaných v automobilovém průmyslu
- u žárových nástřiků úpravou tryskacích parametrů dosáhnout co nejnižší pórovitosti za účelem zvýšení korozní odolnosti a přidávkem samomazných složek dosáhnout nižšího COF
- na fluoridové konverzní povlaky nanést další biokompatibilní vrstvu, např. hydroxylapatit

Postupy přípravy pro všechny popsané povlaky jsou dovedeny do aplikovatelného stádia v průmyslovém sektoru. Dalším výzkumným krokem by mohlo být ověření funkčnosti povlaků na reálných výrobcích, pro které byly vyvíjeny:

- bezproudé Ni-P povlaky nanesené např. na karoserii, pedály, deformační prvky, aj. díly v automobilu a testovat jejich výdrž při mechanickém a korozním namáhání
- žárové nástřiky nanesené na funkční plochy motoru, převodovky, aj. výrazně mechanicky namáhané díly
- konverzní fluoridové povlaky nanesené na kostní náhradu, stent, vrut, vnitřní dlahu aj. medicínské díly a provést testy in vivo

Literatura

- [1] RODRIGO, P., CAMPO, M., TORRES, B., ESCALERA, M.D., OTERO, E., RAMS, J. Microstructure and wear resistance of Al–SiC composites coatings on ZE41 magnesium alloy. *Applied Surface Science*. 255, 2009, Sv. 22. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433209009684>.
- [2] GARCÍA-RODRÍGUEZ, S., LÓPEZ, A.J., TORRES, B., RAMS, J. 316L stainless steel coatings on ZE41 magnesium alloy using HVOF thermal spray for corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*. 2016, Sv. 287,.
- [3] FRIEDRICH, H., MORDIKE, B. L. Magnesium technology: metallurgy, design data, applications. *New York : Springer*, 2006. 978-3-540-20599-9.
- [4] TKACZ, J., SLOUKOVÁ, K., MINDA, J., DRÁBIKOVÁ J., FINTOVÁ S., DOLEŽAL, P., WASSERBAUER, J. Influence of the Composition of the Hank's Balanced Salt Solution on the Corrosion Behavior of AZ31 and AZ61 Magnesium Alloys. *Metals*. 7, 2017, Sv. 11.
- [5] Luxfer: MEL Technologies [online]. 2019 [cit. 2020-01-06]. Dostupné z: <https://www.luxfermeltechnologies.com/>
- [6] ASM International Handbook Committee. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. 2. vydání. ASM Handbook, 1992, 10.
- [7] CZERWINSKI, Frank. *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties* [online]. 2011. ISBN 978-953-307-520-4. Dostupné z: doi:10.5772/560
- [8] SONG, G.-L.. *Corrosion of magnesium alloys*. B.m.: Woodhead Publishing, 2011. ISBN 9781845697082.
- [9] DALIBOR, Vojtěch. *Kovové materiály* [online]. 1. vyd. 2006. ISBN 80-7080-600-1.
- [10] AVEDESIAN, M. M., Hugh. BAKER a ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE. *Magnesium and magnesium alloys* [online]. B.m.: ASM International, 1999 [vid. 2018-11-01]. ISBN 9780871706577. Dostupné z: https://www.asminternational.org/search/-/journal_content/56/10192/06770G/PUBLICATION
- [11] Active protective coatings. 1. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2016, 428 s. HUGHES A. E., MOL J. M. C., ZHELUDKEVICH M. L., BUCHHEIT R. G. (Editors), ISBN 978-9401775380. [12] RIEDEL, W. Electroless Nickel Plating. Reprinted. Metals Park : Ohio: ASM International, 1991. p. 320 s. ISBN 9780904477122.
- [13] MOOSBRUGGER, Charles a Liz MARQUARD. Engineering properties of magnesium alloys. Materials Park, Ohio: ASM International, 2017. ISBN 978-1-62708-143-6.
- [14] ASHBY, M. F. Materials selection in mechanical design. 2nd ed. Boston, MA: Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 0750643579.

- [15] D.M. Miskovic, K. Pohl, N. Birbilis, K.J. Laws, M. Ferry, Formation of a phosphate conversion coating on bioresorbable Mg-based metallic glasses and its effect on corrosion performance, *Corros. Sci.* 129 (2017) 214–225. doi:10.1016/J.CORSCI.2017.10.014.
- [16] J. Tkacz, J. Minda, S. Fintová, J. Wasserbauer, Comparison of Electrochemical Methods for the Evaluation of Cast AZ91 Magnesium Alloy, *Materials (Basel)*. 9 (2016) 925. doi:10.3390/ma9110925.
- [17] T.F. da Conceição, N. Scharnagl, W. Dietzel, K.U. Kainer, Controlled degradation of a magnesium alloy in simulated body fluid using hydrofluoric acid treatment followed by polyacrylonitrile coating, *Corros. Sci.* 62 (2012) 83–89. doi:10.1016/J.CORSCI.2012.04.041.
- [18] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials*. 27 (2006) 1728–1734. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.10.003.
- [19] K.Y. Chiu, M.H. Wong, F.T. Cheng, H.C. Man, Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2007) 590–598. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.06.035.
- [20] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials*. 27 (2006) 1728–1734. doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2005.10.003.
- [21] STAIGER, Mark P., Alexis M. PIETAK, Jerawala HUADMAI a George DIAS. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*. 2006, 27(9), 1728–1734. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.10.003
- [22] ASTM B403 – 12 Standard Specification for Magnesium-Alloy Investment Castings. ASTM International – Standards Worldwide [online]. West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA: West Conshohocken, 2012. Dostupné z: <https://www.astm.org>
- [23] KAINER, Karl Ulrich. *Magnesium Alloys and Technology*. 21502 Geesthacht, Germany: GKSS-Forschungszentrum Institut für Werkstofforschung, 2003. ISBN 3-527-30570-X.
- [24] FRIEDRICH, Horst E. *Magnesium technology: metallurgy, design data, applications*. Editor Barry L. MORDIKE. Berlin: Springer, 2010. ISBN 978-3-642-05825-7.
- [25] ZHENG, Yufeng. *Magnesium alloys as degradable biomaterials*. 1 edition. B.m.: CRC Press, 2015. ISBN 1466598042.
- [26] ČERNÝ, Miroslav. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. B.m.: SNTL, 1984.
- [27] POKLUDA, J., KROUPA, F. a OBDRŽÁLEK, L. *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek: (kovy, keramika, plasty)*. 1. vyd, Brno: PC-DIR, 1994. ISBN 80-214-0575-9.
- [28] BRASZCZYŃSKA-MALIK, K.N. Discontinuous and continuous precipitation in magnesium–aluminium type alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, 477(1–2), 870–876 [vid. 2018-11-01]. ISSN 0925-8388. Dostupné

- z: doi:10.1016/J.JALLCOM.2008.11.008
- [29] TOLOUIE, Ebrahim a Roohollah JAMAATI. Effect of β -Mg₁₇Al₁₂ phase on microstructure, texture and mechanical properties of AZ91 alloy processed by asymmetric hot rolling. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2018, **738**, 81–89 [vid. 2018-11-01]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:10.1016/J.MSEA.2018.09.086
- [30] KLEINER, S, O BEFFORT, A WAHLEN a P.J UGGOWITZER. Microstructure and mechanical properties of squeeze cast and semi-solid cast Mg–Al alloys. *Journal of Light Metals* [online]. 2002, **2**(4), 277–280 [vid. 2018-11-01]. ISSN 1471-5317. Dostupné z: doi:10.1016/S1471-5317(03)00012-9
- [31] OHNO, M., D. MIRKOVIC a R. SCHMID-FETZER. Liquidus and solidus temperatures of Mg-rich Mg–Al–Mn–Zn alloys. *Acta Materialia* [online]. 2006, **54**(15), 3883–3891 [vid. 2018-11-01]. ISSN 1359-6454. Dostupné z: doi:10.1016/J.ACTAMAT.2006.04.022
- [32] WITTE, Frank, Norbert HORT, Carla VOGT, Smadar COHEN, Karl Ulrich KAINER, Regine WILLUMEIT a Frank FEYERABEND. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008, **12**(5–6), 63–72. doi:10.1016/J.COSSMS.2009.04.001
- [33] FLATEN, Trond Peder. Aluminium as a risk factor in Alzheimer’s disease, with emphasis on drinking water. *Brain Research Bulletin*. 2001, **55**(2), 187–196. doi:10.1016/S0361-9230(01)00459-2
- [34] YOKEL, R A. The toxicology of aluminum in the brain: a review. *Neurotoxicology*. 2000, **21**(5), 813–28.
- [35] EL-RAHMAN, Sahar S.Abd. Neuropathology of aluminum toxicity in rats (glutamate and GABA impairment). *Pharmacological Research*. 2003, **47**(3), 189–194. doi:10.1016/S1043-6618(02)00336-5
- [36] CELOTTO, S. TEM study of continuous precipitation in Mg–9 wt%Al–1 wt%Zn alloy. *Acta Materialia* [online]. 2000, **48**(8), 1775–1787 [vid. 2018-11-01]. ISSN 1359-6454. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-6454(00)00004-5
- [37] LASTRA, Ma D., R. PASTELIN, A. CAMACHO, B. MONROY a A.E. AGUILAR. Zinc intervention on macrophages and lymphocytes response. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2001, **15**(1), 5–10. doi:10.1016/S0946-672X(01)80019-5
- [38] EDDY JAI POINERN, G errard, Sridevi BRUNDAVANAM a Derek FAWCETT. Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant. *American Journal of Biomedical Engineering*. 2013, **2**(6), 218–240. doi:10.5923/j.ajbe.20120206.02
- [39] ASCHNER, Michael, Tom as R. GUILARTE, Jay S. SCHNEIDER a Wei ZHENG. Manganese: Recent advances in understanding its transport and neurotoxicity. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2007, **221**(2), 131–147. doi:10.1016/J.TAAP.2007.03.001
- [40] CROSSGROVE, Janelle a Wei ZHENG. Manganese toxicity upon overexposure.

- NMR in Biomedicine*. 2004, **17**(8), 544–553. doi:10.1002/nbm.931
- [41] HODGE, David R., Benjamin PENG, Celine POMPEIA, Suneetha B. THOMAS, Edward CHO, Peter A. CLAUSEN, Victor E. MARQUEZ a William L. FARRAR. Epigenetic silencing of manganese superoxide dismutase (SOD-2) in KAS 6/1 human multiple myeloma cells increases cell proliferation. *Cancer Biology & Therapy*. 2005, **4**(5), 585–592. doi:10.4161/cbt.4.5.1704
- [42] BIRBILIS, N., M.K. CAVANAUGH, A.D. SUDHOLZ, S.M. ZHU, M.A. EASTON a M.A. GIBSON. A combined neural network and mechanistic approach for the prediction of corrosion rate and yield strength of magnesium-rare earth alloys. *Corrosion Science*. 2011, **53**(1), 168–176. doi:10.1016/J.CORSCI.2010.09.013
- [43] LÜ, Zhong, Jian ZHOU, ZhiMei SUN a RongShi CHEN. Effect of rare earth elements on the structures and mechanical properties of magnesium alloys. *Chinese Science Bulletin*. 2013, **58**(7), 816–820. doi:10.1007/s11434-012-5617-x
- [44] YANG, Weidong, Ping ZHANG, Jiesheng LIU a Yanfang XUE. Effect of Long-Term Intake of Y³⁺ in Drinking Water on Gene Expression in Brains of Rats. *Journal of Rare Earths*. 2006, **24**(3), 369–373. doi:10.1016/S1002-0721(06)60126-9
- [45] SONG, Guangling. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science*. 2007, **49**(4), 1696–1701. doi:10.1016/j.corsci.2007.01.001
- [46] YI, Sangbong, Jan BOHLEN, Frank HEINEMANN a Dietmar LETZIG. Mechanical anisotropy and deep drawing behaviour of AZ31 and ZE10 magnesium alloy sheets. *Acta Materialia* [online]. 2010, **58**(2), 592-605 [cit. 2019-12-04]. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.09.038. ISSN 13596454.
- [47] ULRICH, Karl T a Steven D EPPINGER. Summary „Product Design and Development“. *Economic Analysis*. nedatováno.
- [48] BURŠÍK, Jiří a Milan SVOBODA. A HREM and Analytical STEM Study of Precipitates in an AZ91 Magnesium Alloy. *Microchimica Acta* [online]. 2002, **139**(1–4), 39–42 [vid. 2018-11-01]. ISSN 0026-3672. Dostupné z: doi:10.1007/s006040200036
- [49] ASTM INTERNATIONAL, WEST CONSHOHOCKEN, PA. *ASTM B94 - 18 Standard Specification for Magnesium-Alloy Die Castings* [online]. 2018. Dostupné z: <https://www.astm.org/Standards/B94.htm>
- [50] DRÁPALA, Jaromír a rafinace a recyklace. VŠB - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA. KATEDRA NEŽELEZNÝCH KOVŮ. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs = Magnesium, its alloys and Mg - admixture binary systems* [online]. B.m.: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2004 [vid. 2018-11-01]. ISBN 8024805790. Dostupné z: <http://aleph.nkp.cz/publ/skc/001/03/21/001032150.htm>
- [51] DZIUBIŃSKA, Anna, Andrzej GONTARZ, Karina HORZELSKA a Paweł PIEŠKO. The Microstructure and Mechanical Properties of AZ31 Magnesium Alloy Aircraft Brackets Produced by a New Forging Technology. *Procedia Manufacturing* [online]. 2015, **2**, 337–341 [vid. 2018-11-01]. ISSN 2351-9789. Dostupné z: doi:10.1016/J.PROMFG.2015.07.059
- [52] AUNG, Naing Naing a Wei ZHOU. Effect of grain size and twins on corrosion

- behaviour of AZ31B magnesium alloy. *Corrosion Science* [online]. 2010, **52**(2), 589–594 [vid. 2018-11-01]. ISSN 0010-938X. Dostupné z: doi:10.1016/J.CORSCI.2009.10.018
- [53] HAMU, G. Ben, D. ELIEZER a L. WAGNER. The relation between severe plastic deformation microstructure and corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, 468(1–2), 222–229 [vid. 2018-11-01]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/J.JALLCOM.2008.01.084
- [54] ROUČKA, Jaromír a VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ. *Metalurgie neželezných slitin* [online]. B.m.: Akademické nakladatelství CERM, 2004 [vid. 2018-11-01]. ISBN 8021427906.
- [55] ASTM INTERNATIONAL, WEST CONSHOHOCKEN, PA. *ASTM B90 / B90M - 15 Standard Specification for Magnesium-Alloy Sheet and Plate* [online]. 2015 [vid. 2018-11-01].
- [56] NEIL, W.C., M. FORSYTH, P.C. HOWLETT, C.R. HUTCHINSON a B.R.W. HINTON. Corrosion of magnesium alloy ZE41 – The role of microstructural features. *Corrosion Science*. 2009, **51**(2), 387-394. doi:10.1016/J.CORSCI.2008.11.005
- [57] *ASTM B80 - 15 Standard Specification for Magnesium-Alloy Sand Castings*. [online]. B.m.: West Conshohocken. 2015.
- [58] *ASTM B107 / B107M - 13 Standard Specification for Magnesium-Alloy Extruded Bars, Rods, Profiles, Tubes, and Wire*. [online]. B.m.: West Conshohocken. 2013. doi:10.1520/B0107_B0107M
- [59] DRÁBIKOVÁ, J. *Příprava a charakterizace konverzních fluoridových povlaků na biodegradabilních hořčíkových slitinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 140 s.
- [60] SUDAGAR, Jothi, Jianshe LIAN a Wei SHA. *Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review*. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, 183-204. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.107
- [61] DUNCAN, Ronald. N. The Metallurgical Structure of Electroless Nickel Deposits: Effect on Coating Properties. *Plating & Surface Finishing*. 1996, 65-69.
- [62] BOMEX [online]. khs.digital, 2016 [cit. 2020-01-06]. Dostupné z: <https://www.bomex.cz/technologie/chemicke-niklovani>
- [63] KOSÁR, P. *Modifikace povrchu pokročilých hořčíkových slitin povlaky na bázi Ni-P*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 181 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica DrSc.
- [64] MALLORY G. O., JUAN B. HAJDU. *Electroless plating: fundamentals and applications*. Reprint ed. Norwich, NY: Knoves Publications/William Andrew Publishing, 2009. ISBN 978-081-5512-776.
- [65] BRENNER, A. a G. E. RIDDELL. *Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction*. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1946, roč. 37, s. 31-34.
- [66] BRENNER, A., G. RIEDDELL. *Deposition of Nickel and Cobalt by Chemical Reduction*. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1947, roč. 39, č. 5, s. 385-395.

- [67] HERSCH, P. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1955-1956, roč. 33, s. 417.
- [68] LUKES, R.M. *Plating and Surface Finishing*. 1964, roč. 51, s. 969.
- [69] CAVALLOTTI, P. a G. SALVAGO. *Studies on chemical reduction of nickel and cobalt by hypophosphite II*. Characteristics of the process. *Electrochimica Metallorum*. 1968, roč. 3, s. 239-266.
- [70] CUI, G., H. LIU, G. WU, J. ZHAO, S. SONG a P. K. SHEN. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and First-Principle Investigations on the Oxidation Mechanism of Hypophosphite Anion in the Electroless Deposition System of Nickel*. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, 112(12), 4601-4607. DOI: 10.1021/jp7097119. ISSN 1932-7447.
- [71] CUI, G., S. LIU, K. WANG, Q. LI a G. WU. *Discovering p-doped mechanism in non-magnetic Ni-P films for HDD substrate: a combined experimental and theoretical study*. *RSC Advances*. 2014, 4(28), 14663-14672. DOI: 10.1039/c3ra47217e. ISSN 2046-2069.
- [72] ESMAILY, M., J.E. SVENSSON, S. FAJARDO, a kol. *Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion*. *Progress in Materials Science*. . 2017, 89, 92-193. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.011. ISSN 00796425.
- [73] Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic. *Modern Electroplating*. John Wiley and Sons Ltd, 5th ed. edition, 2010.
- [74] Vladimír Ruml. *Galvanické pokovování*. SNTL, Praha, vyd. 1. edition, 1981.
- [75] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. B.m.: Západočeská univerzita, Strojní fakulta, 2000. ISBN 8070826681.
- [76] AMBROŽ, Oldřich, Jiří. KAŠPAR a TISK 1). *Žárové nástřiky a jejich průmyslové využití* [online]. B.m.: SNTL, 1990 [vid. 2018-11-02]. ISBN 8003003474.
- [77] <https://www.plasmametal.cz/> [online]. [cit. 2019-12-25]. Dostupné z: <https://www.plasmametal.cz/>
- [78] FAUCHAIS, Pierre L., Joachim V.R. HEBERLEIN a Maher I. BOULOS. *Thermal spray fundamentals: From powder to part* [online]. 2014. ISBN 9780387689913. Dostupné z: doi:10.1007/978-0-387-68991-3
- [79] TECHNOLOGIES, FST-Flame Spray. *Thermal Spray Process* [online]. [vid. 2018-11-02].
- [80] HEIMANN, R. B. a WILEY INTERSCIENCE (ONLINE SERVICE). *Plasma-spray coating : principles and applications*. B.m.: VCH, 1996. ISBN 9783527294305.
- [81] FAUCHAIS, P. Understanding plasma spraying. *Journal of Physics D: Applied* [online]. 2004, 37, 86–108 [vid. 2018-11-04]. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/37/9/R02
- [82] BOULOS, Maher I., Pierre FAUCHAIS a Emil PFENDER. The Plasma State. In: *Thermal Plasmas* [online]. Boston, MA: Springer US, 1994 [vid. 2018-11-04], s. 1–47. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4899-1337-1_1
- [83] GHASEMI, Reza, Reza SHOJA-RAZAVI, Reza MOZAFARINIA a Hossein JAMALI. Comparison of microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal

- barrier coatings. *Ceramics International* [online]. 2013, 39(8), 8805–8813 [vid. 2018-11-18]. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:10.1016/J.CERAMINT.2013.04.068
- [84] AHMADI-PIDANI, Raheleh, Reza SHOJA-RAZAVI, Reza MOZAFARINIA a Hossein JAMALI. Improving the thermal shock resistance of plasma sprayed CYSZ thermal barrier coatings by laser surface modification. *Optics and Lasers in Engineering* [online]. 2012, 50(5), 780–786 [vid. 2019-03-26]. ISSN 0143-8166. Dostupné z: doi:10.1016/J.OPTLASENG.2011.12.007
- [85] MINDA, Jozef. *Elektrochemické charakteristiky hořčkových slitin AZ31 a AZ61 v Hankových roztocích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 69 s.
- [86] VOHLÍDAL, Jiří, Karel ŠTULÍK a Alois JULÁK. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha: Grada, 1999. ISBN 9788071698555.
- [87] *Bezpečnostný list, Magnesium fluoride*. 2016. [online]. [vid. 2017-03-07]. Dostupné z: <https://www.alfa.com/en/msds/?language=CS&subformat=CLP1&sku=35807>
- [88] BAKHSHESHI-RAD, H.R., M.H. IDRIS a M.R. ABDUL-KADIR. Synthesis and in vitro degradation evaluation of the nano-HA/MgF₂ and DCPD/MgF₂ composite coating on biodegradable Mg–Ca–Zn alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2013, 222, 79–89. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2013.02.007
- [89] REN, Mengguo, Shu CAI, Tielong LIU, Kai HUANG, Xuexin WANG, Huan ZHAO, Shuxin NIU, Ruiyue ZHANG a Xiaodong WU. Calcium phosphate glass/MgF₂ double layered composite coating for improving the corrosion resistance of magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, 591, 34–40. doi:10.1016/J.JALL COM.2013.12.215
- [90] DRÁBIKOVÁ, Juliána, Stanislava FINTOVÁ, Jakub TKACZ, Pavel DOLEŽAL a Jaromír WASSERBAUER. Unconventional fluoride conversion coating preparation and characterization. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2017, 64(6), 613–619. doi:10.1108/ACMM-02-2017-1757
- [91] YAN, Tingting, Lili TAN, Bingchun ZHANG a Ke YANG. Fluoride Conversion Coating on Biodegradable AZ31B Magnesium Alloy. *Journal of Materials Science & Technology*. 2014, 30(7), 666–674. doi:10.1016/j.jmst.2013.12.015
- [92] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha: tátní nakladatelství technické literatury, 1988.
- [93] BOLELLI, G., L.-M. BERGER, T. BÖRNER, H. KOIVULUOTO, L. LUSVARGHI, C. LYPHOUT, N. MARKOCSAN, V. MATIKAINEN, P. NYLÉN, P. SASSATELLI, R. TRACHE a P. VUORISTO. Tribology of HVOF- and HVAF-sprayed WC–10Co4Cr hardmetal coatings: A comparative assessment. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, 265, 125–144. ISSN 0257-8972. Dostupné z: doi:10.1016/J.SURFCOAT.2015.01.048
- [94] CRYSTRAN: UV, VISIBLE, IR SPECIALIST OPTICS [online]. 1 Broom Road Business Park, Poole, Dorset, BH12 4PA, UK, 2012 [cit. 2020-01-06]. Dostupné z: <https://www.crystran.co.uk/optical-materials/magnesium-fluoride-mgf2>

Autorské a spoluautorské publikace vztahující se k této práci

Bezproude Ni-P povlaky

- [I] WASSERBAUER, J.; BUCHTÍK, M.; BRESCHER, R. *INVESTIGATION OF Ni-P COATINGS ON AZ91 CAST MAGNESIUM ALLOY*. In *METAL 2019, May 22 nd - 24 th 2019, Conference Proceedings*. 1 st Edition, 2019. Ostrava: TANGER Ltd., p. 1192-1196. ISBN: 978-80-87294-92-5.
- [II] BUCHTÍK, M.; KRYSTÝNOVÁ, M.; MÁŠILKO, J.; WASSERBAUER, J. *The effect of heat-treatment on properties of Ni-P coatings deposited on AZ91 magnesium alloy*. *Coatings*, MDPI, 2019, roč. 9, č. 7, s. 1-9. ISSN: 2079-6412.
- [III] BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; TKACZ, J.; DOLEŽAL, P. *Characterization of Electroless Ni-P Coating Prepared on a Wrought ZE10 Magnesium Alloy*. *Coatings*, MDPI, 2018, roč. 3, č. 8, s. 1-14. ISSN: 2079-6412.
- [IV] BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; DOLEŽAL, P. *Charakterizace Ni-P povlaku připraveného bezproudu depozicí na hořčikové slitině AZ31. Koroze a ochrana materiálu*. (on-line) Asociace korozních inženýrů JK, 2017, roč. 61, č. 1, s. 1-6. ISSN: 1804-1213.
- [V] KOSÁR, P. *Modifikace povrchu pokročilých hořčikových slitin povlaky na bázi Ni-P*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 181 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica DrSc., školitel specialista Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.
- [VI] BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; DOLEŽAL, P. *Characterization of Ni-P coating prepared on wrought AZ61 magnesium alloy via electroless deposition*. *Materiali in tehnologije*, 2017, roč. 51, č. 6, s. 925-931. ISSN: 1580-2949.
- [VII] BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; WASSERBAUER, J.; ZMRZLÝ, M. *Electroless Deposition of Ni-P/SiO₂ Composite Coating*. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 2016, roč. 64, č. 5, s. 1459-1464. ISSN: 1211-8516.
- [VIII] WASSERBAUER, J.; DOLEŽAL, P.; KOSÁR, P.; BUCHTÍK, M. *Electroless Deposition of Ni-P Coating on Wrought Mg-3Al-1Zn Magnesium Alloys*. *Programme and The Book of Abstracts / Seventeenth Annual Conference YUCOMAT 205, Herceg Novi, August 31– September 4, 2015*. Dragan P. Uskoković, Velimir R. Radmilović. Belgrade: Materials Research Society of Serbia, 2015. s. 58-58. ISBN: 978-86-919111-0- 2.
- [IX] WASSERBAUER, J.; BUCHTÍK, M.; TKACZ, J.; FINTOVÁ, S.; MINDA, J.; DOSKOČIL, L. *Improvement of AZ91 alloy corrosion properties by duplex Ni-P*

coating deposition. Corrosion and Corrosion Protection for Light Metals/ Alloys, MDPI, 2020, roč. 13, č. 6, s. 1-17. ISSN: 1996-1944.

- [X] WASSERBAUER, J.; BUCHTÍK, M.; KOSÁR, P.; TKACZ, J.; DOLEŽAL, P. *Preparation and characterization of electroless Ni-P coating on wrought ZE41 magnesium alloy*. *Coatings*, MDPI, 2020-2021?, s. 1-18. ISSN: 2079-6412.

Galvanické pokovování – měď

- [XI] ZAHÁLKA, M. *Galvanické pokovování hořčikové slitiny s Ni-P bond coat*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 61 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D..

Žárové nástřiky

- [XII] BUCHTÍK, M.; WASSERBAUER, J.; VYKLIČKÝ, O.; FILIPENSKÝ, J.; PTÁČEK, P. *MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION AND WEAR BEHAVIOR OF WC-CO-CR COATING ON AZ91 MAGNESIUM ALLOY*. In *METAL 2019, May 22 nd - 24 th 2019, Conference Proceedings*. 1 st Edition, 2019. Ostrava: TANGER Ltd., p. 922-927. ISBN: 978-80-87294-92-5.
- [XIII] BUCHTÍK, M.; BŘEZINA, M.; WASSERBAUER, J.; VYKLIČKÝ, O.; FILIPENSKÝ, J. *Failure Mechanism and Mechanical Characteristics of NiCrBSi Coating*. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 2019, roč. 67, č. 3, s. 649-657. ISSN: 1211-8516.
- [XIV] BUCHTÍK, M.; WASSERBAUER, J.; VYKLIČKÝ, O. *CHARACTERIZATION OF PLASMA-SPRAYED 8-YSZ/NICRALY DUPLEX COATING ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY*.
- [XV] BUCHTÍK, M. *Modifikace povrchu pokročilých hořčikových slitin povlaky na bázi Ni-P*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2020. 170 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Petr Ptáček Ph.D., školitel specialista Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

Biokompatibilní konverzní povlaky – fluoridové

- [XVI] WASSERBAUER, J.; DRÁBIKOVÁ, J.; FINTOVÁ, S.; DOLEŽAL, P.; HADZIMA, B. *ZE10 MAGNESIUM ALLOY CORROSION PROPERTIES IMPROVEMENT BY UNCONVENTIONAL FLUORIDE CONVERSION COATING*. In *METAL 2019, May 22 nd - 24 th 2019, Conference Proceedings*. 1 st Edition, 2019. Ostrava: TANGER Ltd., p. 897-902. ISBN: 978-80-87294-92-5.
- [XVII] FINTOVÁ, S.; DRÁBIKOVÁ, J.; HADZIMA, B.; TRŠKO, L.; BŘEZINA, M.; DOLEŽAL, P.; WASSERBAUER, J. *Degradation of unconventional fluoride conversion coating on AZ61 magnesium alloy in SBF solution*. *Surface and Coatings Technology*, 2019, roč. 380, č. 1, s. 1-12. ISSN: 0257-8972.
- [XVIII] FINTOVÁ, S.; DRÁBIKOVÁ, J.; PASTOREK, F.; TKACZ, J.; KUBĚNA, I.; TRŠKO, L.; HADZIMA, B.; MINDA, J.; DOLEŽAL, P.; WASSERBAUER, J.; PTÁČEK, P. *Improvement of electrochemical corrosion characteristics of AZ61*

- magnesium alloy with unconventional fluoride conversion coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2019, roč. 357, č. 1, s. 638-650. ISSN: 0257-8972.
- [XIX] DRÁBIKOVÁ, J.; FINTOVÁ, S.; DOLEŽAL, P.; WASSERBAUER, J.; PTÁČEK, P. *Characterization of unconventional fluoride conversion coating prepared on AZ31 magnesium alloy*. *Materials Engineering - Materiálové inžinierstvo (online version)*, 2018, roč. 24, č. 3, s. 72-81. ISSN: 1338-6174.
- [XX] TKACZ, J.; SLOUKOVÁ, K.; MINDA, J.; DRÁBIKOVÁ, J.; FINTOVÁ, S.; DOLEŽAL, P.; WASSERBAUER, J. *Influence of the Composition of the Hank's Balanced Salt Solution on the Corrosion Behavior of AZ31 and AZ61 Magnesium Alloys*. *Metals*, 2017, roč. 11, č. 7, s. 1-17. ISSN: 2075-4701.
- [XXI] DRÁBIKOVÁ, J.; FINTOVÁ, S.; WASSERBAUER, J.; DOLEŽAL, P.; PTÁČEK, P. *Príprava a charakterizácia fluoridového konverzného povlaku na tvárnenej horčíkovej zliatine AZ61*. 2017.
- [XXII] DRÁBIKOVÁ, J.; FINTOVÁ, S.; TKACZ, J.; DOLEŽAL, P.; WASSERBAUER, J. *Unconventional fluoride conversion coating preparation and characterization*. *ANTI-CORROSION METHODS AND MATERIALS*, 2017, roč. 64, č. 6, s. 613-619. ISSN: 0003-5599.
- [XXIII] DRÁBIKOVÁ, J.; PASTOREK, F.; FINTOVÁ, S.; DOLEŽAL, P.; WASSERBAUER, J. *Zvýšenie koróznej odolnosti bio-kompatibilnej horčíkovej zliatiny AZ61 pomocou fluoridového konverzného povlaku*. *Koroze a ochrana materiálu*. (on-line) Asociace korozních inženýrů JK, 2016, roč. 60, č. 5, s. 132-138. ISSN: 1804-1213.
- [XXIV] DRÁBIKOVÁ, J.; ZMRZLÝ, M.; WASSERBAUER, J. *Formation mechanism of biocompatible fluoride conversion coating on AZ31 magnesium alloy*. *Programme and The Book of Abstracts / Seventeenth Annual Conference YUCOMAT 205, Herceg Novi, August 31– September 4, 2015*. Dragan P. Uskoković, Velimir R. Radmilović. Belgrade: Materials Research Society of Serbia, 2015. s. 88-88. ISBN: 978-86-919111-0- 2.