

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 663

ISSN 1213-418X

Jaromír Wasserbauer

**POKROČILÉ POVRCHOVÉ ÚPRAVY
NEJLEHČÍCH KOVOVÝCH
KONSTRUKČNÍCH SLITIN**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

Ústav chemie materiálů

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

**POKROČILÉ POVRCHOVÉ ÚPRAVY
NEJLEHČÍCH KOVOVÝCH
KONSTRUKČNÍCH SLITIN**

ADVANCED SURFACE TREATMENTS
OF THE LIGHTEST METAL STRUCTURAL ALLOYS

ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE
V OBORU
CHEMIE, TECHNOLOGIE A VLASTNOSTI MATERIÁLŮ



BRNO 2020

KLÍČOVÁ SLOVA

Hořčíkové slitiny, povrchové úpravy, bezproudé Ni-P povlaky, galvanické povlaky, žárové nástřiky, biokompatibilní konverzní povlaky

KEYWORDS

Magnesium alloys, surface treatments, electroless Ni-P coatings, galvanic coatings, thermal spraying, biocompatible conversion coatings

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE:

Rukopis habilitační práce, jejíž zásadní výstupy shrnuje tento autoreferát, je uložený v knihovně FCH (Fakulta chemická) a ÚSI (Ústav soudního inženýrství):

Knihovna FCH VUT v Brně

Purkyňova 464/118

612 00 Brno

e-mail: knihovna@fch.vut.cz

tel.: +420 541 149 462

web: <https://www.fch.vut.cz/studenti/knihovna>

OBSAH

1	PŘEDSTAVENÍ AUTORA PRÁCE.....	4
2	ÚVOD	5
3	HOŘČÍKOVÉ SLITINY A JEJICH VLASTNOSTI.....	6
3.1	Vliv legujících prvků	6
4	POVRCHOVÉ ÚPRAVY	7
4.1	Bezproude Ni-P povlaky.....	7
4.1.1	<i>Předúprava Mg slitin před bezproudou depozicí Ni-P povlaku [I-VIII].....</i>	<i>8</i>
4.1.2	<i>Bezproude depozice Ni-P povlaku.....</i>	<i>8</i>
4.1.3	<i>Vlastní výsledky a diskuse.....</i>	<i>11</i>
4.2	Galvanické pokovování – měď [XI].....	17
4.2.1	<i>Předúprava Mg slitiny pro galvanické pokovování Cu povlakem.....</i>	<i>17</i>
4.2.2	<i>Galvanická depozice Cu povlaku.....</i>	<i>17</i>
4.2.3	<i>Výsledky a diskuse – galvanická depozice.....</i>	<i>17</i>
4.3	Žárové nástřiky	18
4.3.1	<i>Předúprava Mg slitin pro žárové stříkání [XII-XV].....</i>	<i>20</i>
4.3.2	<i>Kovový žárový nástřik – Diamalloy 1010 [XV].....</i>	<i>20</i>
4.3.3	<i>Kovokeramický žárový nástřik – WC-CoCr [XII].....</i>	<i>20</i>
4.3.4	<i>Keramický žárový nástřik – YSZ [XIV].....</i>	<i>21</i>
4.3.5	<i>Výsledky a diskuse – žárové nástřiky [XII-XV].....</i>	<i>22</i>
4.4	Biokompatibilní konverzní povlaky – fluoridové.....	25
4.4.1	<i>Předúprava Mg slitin pro fluoridové konverzní povlaky [XVI-XXIV].....</i>	<i>25</i>
4.4.2	<i>Depozice fluoridových konverzních povlaků [XVI-XXIV].....</i>	<i>25</i>
4.4.3	<i>Mechanismus tvorby fluoridových konverzních povlaků [XXII].....</i>	<i>25</i>
4.4.4	<i>Výsledky a diskuse – fluoridové konverzní povlaky [XVI-XXIV].....</i>	<i>26</i>
5	SHRNUTÍ, ZÁVĚRY A DISKUSE	33
6	LITERATURA	35
7	ABSTRACT.....	39

1 PŘEDSTAVENÍ AUTORA PRÁCE

V následujícím textu jsou kompaktní formou shrnuty základní údaje o autorovi předkládané teze habilitační práce v oboru Chemie, technologie a vlastnosti materiálů, kterým je:

Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D.

Vysoké učení technické v Brně (VUT)

Fakulta chemická (FCH)

Ústav chemie materiálů (UCHM, 16130)

Purkyňova 464/118 Tel.: 541 14 9458; místnost E430

612 00 Brno

E-mail: wasserbauer@vutbr.cz



Jaromír Wasserbauer se narodil v roce 1985 v Havlíčkově Brodě. V roce 2009 absolvoval magisterské studium¹ oboru Chemie, technologie a vlastnosti materiálů na FCH VUT v Brně. Následně byl přijat na doktorské studium v oboru Chemie, technologie a vlastnosti materiálů na téže fakultě, které dokončil v roce 2013 obhajobou disertační práce².

Od roku 2011 do 2014 byl zaměstnán na FCH VUT jako technický pracovník pro elektronovou mikroskopii. Od roku 2013 do současnosti je zaměstnancem na Fakultě chemické VUT v Brně na pozici odborný asistent na Ústavu chemie materiálů. Od roku 2014 je současně vedoucím Laboratoře kovů a koroze v rámci Centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, kde vedl tým až deseti vědeckých pracovníků. Vedený vědecký tým se specializuje na základní i aplikovaný výzkum v oblasti kovových materiálů, povrchových úprav a korozního chování.

Od roku 2009 se aktivně podílí na výuce praktik, cvičení i přednášek. Vyučoványi předměty jsou: Kovové materiály, Praktikum z kovových materiálů, Chemické inženýrství I a II, Praktikum z anorganické chemie I a II, Úvod do chemie a technologie materiálů, Praktikum z preparačních a testovacích metod III a Praktický úvod do nanotechnologií. Od roku 2009 se aktivně podílí na výuce předmětu Chemie a metodiky konzervování předmětů vyrobených z anorganických materiálů III na Masarykově univerzitě. Dále je autorem skript³, školitelem specialistou studentů doktorského studia⁴ a vedoucím 9 obhájených diplomových a bakalářských prací.

V oblasti výzkumu svůj zájem upírá především do oblasti lehkých konstrukčních slitin a jejich povrchových úprav. Další své výzkumné aktivity věnuje charakterizaci korozního napadení kovových materiálů. Jaromír Wasserbauer (h-index 10)⁵ je spoluautorem několika odborných článků v mezinárodních vědeckých časopisech – 6 zařazených dle WoS do Q1; 8 do Q2; 5 do Q3 a 9 do Q4.⁵ Publikace uveřejněné ve vědeckých časopisech mají dle SCI (Science Citation Index) 327 citací⁵ bez vlastního citování.

¹ Název diplomové práce: Lokální zkoušky mechanických vlastností materiálů.

² Název disertační práce: Mechanické vlastnosti mikrostrukturních komponent anorganických materiálů.

³ Název skript: Praktikum z kovových materiálů.

⁴ Jednoho aktivního studenta a dvou obhájených prací.

⁵ Přehled k datu této publikace.

2 ÚVOD

Předkládaná teze (autoreferát) habilitační práce si klade za cíl poskytnout ucelený přehled o podstatných výsledcích výzkumné činnosti autora, která se zaměřuje především na povrchovou úpravu hořčíkových slitin. Jako povrchové úpravy Mg slitin byly použity čtyři odlišné techniky a to: bezproudá depozice, galvanické pokovování, žárové stříkání a difuze z taveniny.

Byl proveden 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.

3 HOŘČÍKOVÉ SLITINY A JEJICH VLASTNOSTI

Hořčíkové slitiny jsou nejlehčí 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, dobré lomové houževnatosti 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 náradí, 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, nízké tvrdosti, odolnosti proti abrazi, špatné roztažnosti a tvářitelnosti za běžných 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].

Hořčíkové slitiny jsou zároveň vhodné pro biomedicínské aplikace [4,13-15], 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 [16]. 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 a dochází tak k zamezení nebo minimalizaci šíření napětí a vzniku osteopenie [15,17,18].

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 1** a podrobnější informace o vlivu nejčastějších legujících prvků jsou uvedeny níže.

Tabulka 1 Vliv jednotlivých legujících prvků hořčíkových slitin na mechanické vlastnosti, odolnost proti korozi a biokompatibilitu [19]

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

4 POVRCHOVÉ ÚPRAVY

Povrchová úprava je, vzhledem k zmíněným vlastnostem hořčíkových slitin v **Kapitole 3**, pro většinu aplikací nezbytná. V případě průmyslových aplikací se od povlaků vyžaduje zvýšení odolnosti proti korozi, opotřebení a povrchové tvrdosti. 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.

4.1 BEZPROUDÉ NI-P POVLAKY

Bezprudé 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 2**. Příčinou rozdílných vlastností dosahovaných v závislosti na obsahu fosforu je rozdílná struktura.

Tabulka 2: Fyzikální, mechanické vlastnosti a korozní odolnost Ni-P povlaku při různých obsazích fosforu [20]

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

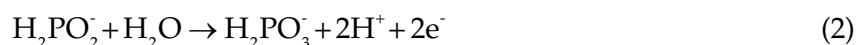
4.1.1 Předúprava Mg slitin před bezproudou depozicí Ni-P povlaku [I-VIII]

Pro úspěšnou depozici Ni-P je naprosto klíčovým bodem předúprava povrchu substrátu, kdy u hořčikovými 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 hořčikové slitiny. Dalším procesem je alkalické čištění, při kterém je povrch hořčikovými 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. Posledním a v případě hořčikovými slitin zcela klíčovým krokem je kyselé moření. Při tomto procesu dochází k sjednocení povrchu, zvýšení drsnosti a jeho aktivaci.

4.1.2 Beproudá depozice Ni-P povlaku

Beproudá 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 [21], lze velmi zjednodušeně popsat oxidačně redukčními reakcemi (Rovnice 1 a 2) [22].



Tento velmi zjednodušený popis průběhu beproudého pokovování je nepřesný, jelikož depozice niklu je doprovázena vývinem plynného vodíku a redukcí fosforu z oxidačního čísla ^v na fosfor elementární. Nově navržený mechanismus je zkráceně uveden níže.

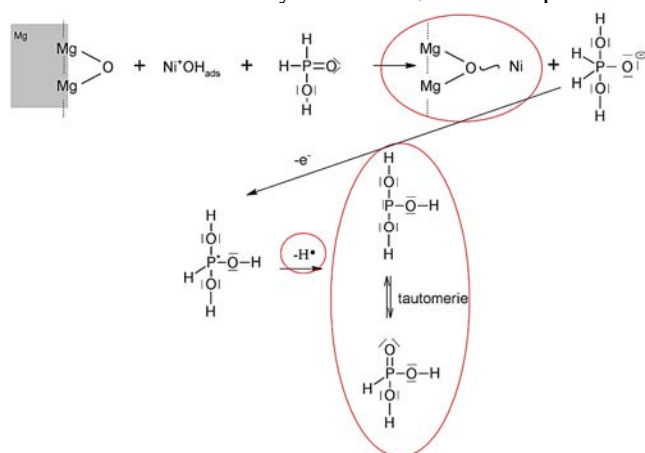
Mechanismus – navržený na FCH VUT [V]

Dostupné výzkumné výsledky v oblasti beproudé 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 1 až 11 popisuje mechanismus vzniku Ni-P povlaku na Mg slitině po ponoření do niklovací lázně – přes O či OH:

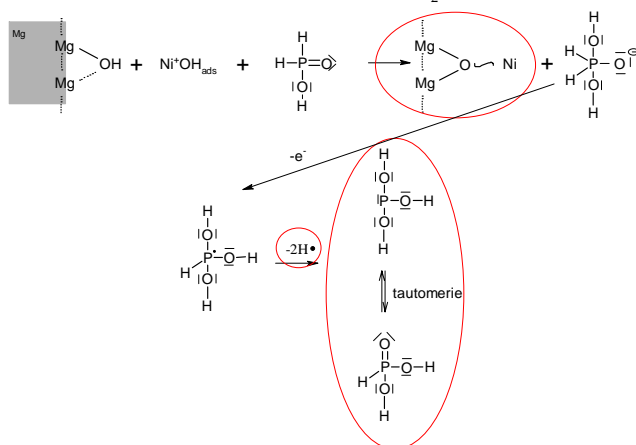
1. adsorpce Ni⁺OH na oxid hořečnatý v přítomnosti kyseliny dihydrido-dioxofosforečné, následná oxidačně-redukční reakce za vzniku kovového niklu a dihydrido-trioxofosforečnaného aniontu, nakonec oxidace až na H₃PO₃ (Rovnice 3)
2. rekombinace radikálu vodíku, což je vedlejší produkt předchozí reakce, za vzniku plynného vodíku, který se uvolňuje z lázně (Rovnice 4)
3. 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 H₃PO₃ (Rovnice 5) – stejný mechanismus, jen vzniká dvojnásobné množství vodíkových radikálů
4. na oxidy (Rovnice 6), resp. hydroxidy (Rovnice 7) hořečnaté se slabými Van der Waalsovými silami naváže dihydroxotetraaquanikelnatý komplex, uvolní se hydroxidový aniont, resp. molekula vody
5. po adsorbci molekuly kyseliny dihydrido-dioxofosforečné proběhne reakce a produkty je kovový nikl a elementární fosfor (Rovnice 8)
6. po vyloučení prvních částic Ni-P, se uplatňuje efekt katalyticky aktivního povrchu niklu (Rovnice 9), tj. vznik fosforu a molekuly Ni⁺OH_{ads}, která se poté účastní 1. a 3. fáze.



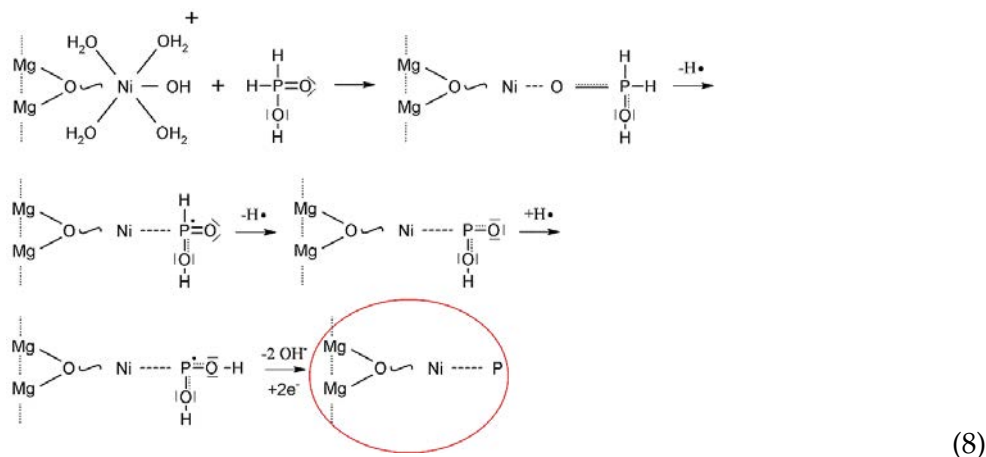
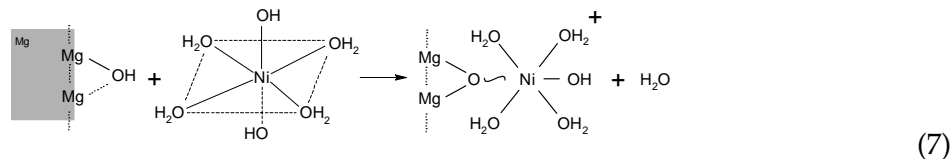
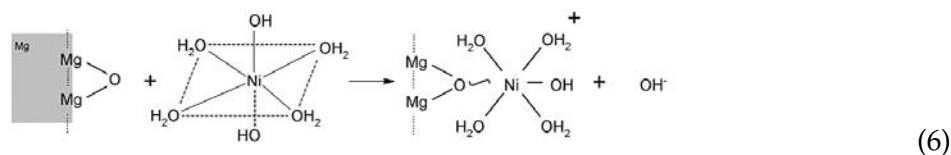
(3)



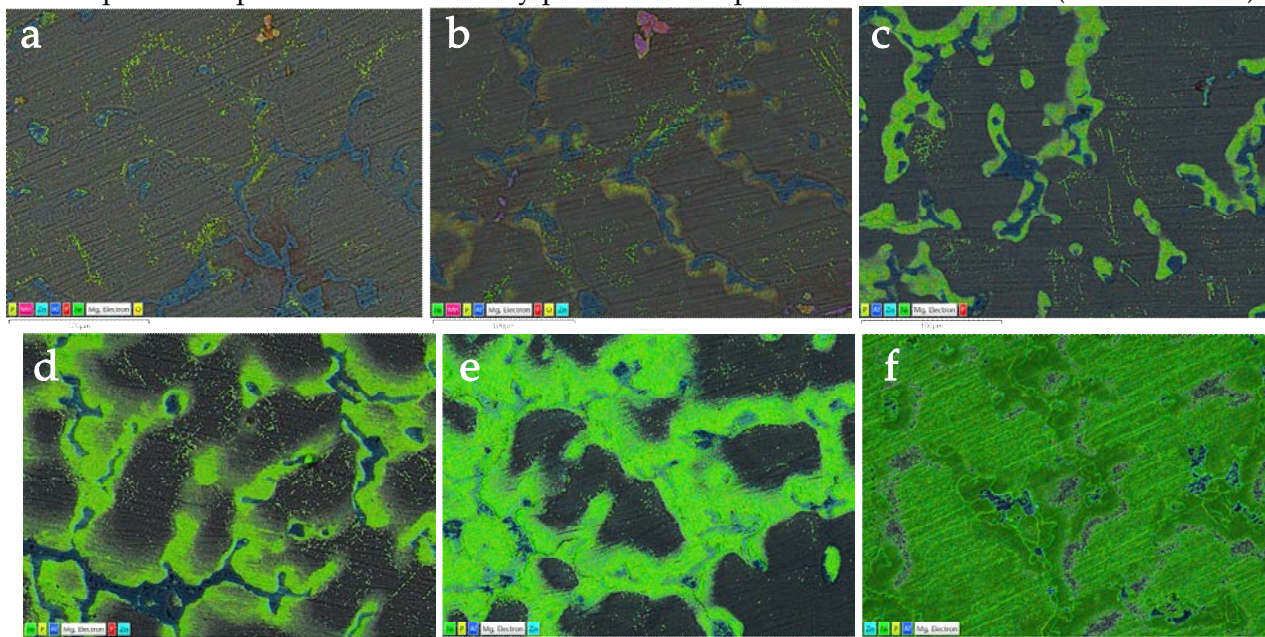
(4)



(5)



Po 3 sekundách ponoření byly pozorovány první oblasti (v místech substitučního tuhého roztoku legujících prvků v hořčíku se zvýšeným obsahem hliníku) výskytu fluoru (**Obrázek 1a**), 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 1b-e**).



Obrázek 1 Prvkové mapy povrchu hořčíkové 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 Mg₁₇(Al, Zn)₁₂, zeleno-žluté oblasti – částice Ni-P povlaku; červené – MgF₂, růžová oblast – fáze Al₈Mn₅.

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-diofosforečnanu 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.

4.1.3 Vlastní výsledky a diskuse

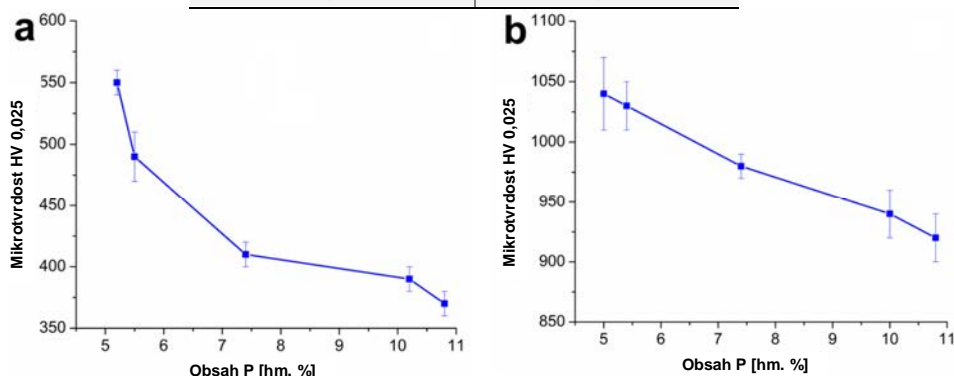
V této části budou jednotlivě diskutovány výsledky, kterých bylo dosaženo při přípravě a charakterizaci bezproudých Ni-P povlaků na hořčíkových slitinách. Díky modifikovatelnosti Ni-P povlaku a různých Mg slitin budou výsledky rozděleny do několika kapitol.

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

Na hořčíkové slitině AZ91 bylo připraveno pět typů Ni-P povlaků s různými obsahy fosforu (Tabulka 3). Takto povlakované vzorky byly tepelně vytvrzeny při 400 °C po dobu 1 hodiny.

Tabulka 3 Obsah fosforu v 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 ± 0,2
0,45	5,5 ± 0,1
0,3	7,4 ± 0,1
0,2	10,1 ± 0,2
0,1	10,8 ± 0,1



Obrázek 2 Mikrotvrdość povlaků (HV 0,025) v závislosti na obsahu fosforu v Ni-P povlacích (a) nevytvrzený, (b) vytvrzený.

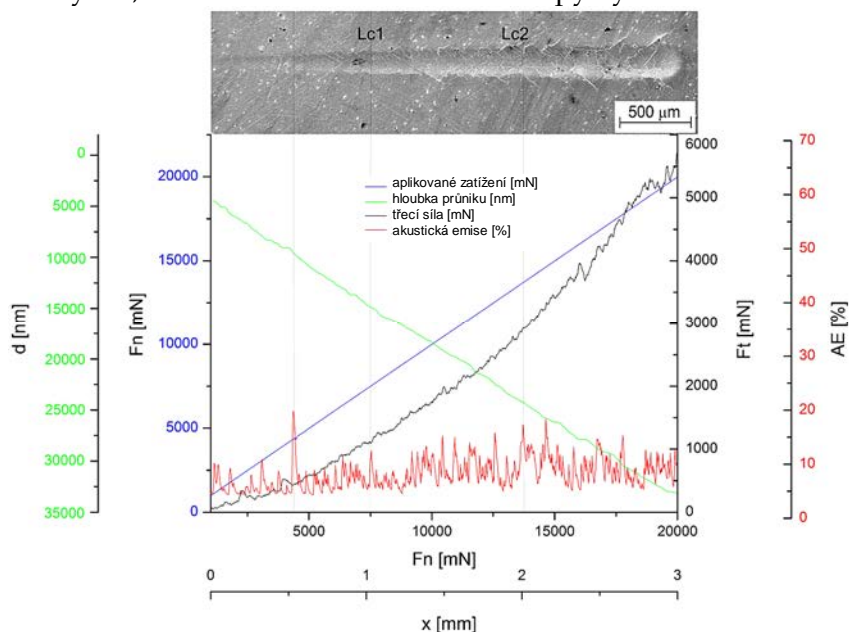
Struktura nevytvrzených a vytvrzených Ni-P povlaků byla shodná bez ohledu na obsah fosforu. Průměrná tloušťka všech povlaků byla 30 μm , kdy povlak byl kompaktní, bez strukturních defektů i mezi povlakem a AZ91. Tepelné zpracování neovlivnilo tloušťku ani celkové chemické složení deponovaných Ni-P povlaků.

Tvrdość nevytvrzených i vytvrzených Ni-P povlaků klesá se zvyšujícím se obsahem fosforu (Obrázek 2) u nevytvrzených z 550 na 370 HV 0,05 a u vytvrzených z 1040 na 920 HV 0,05.

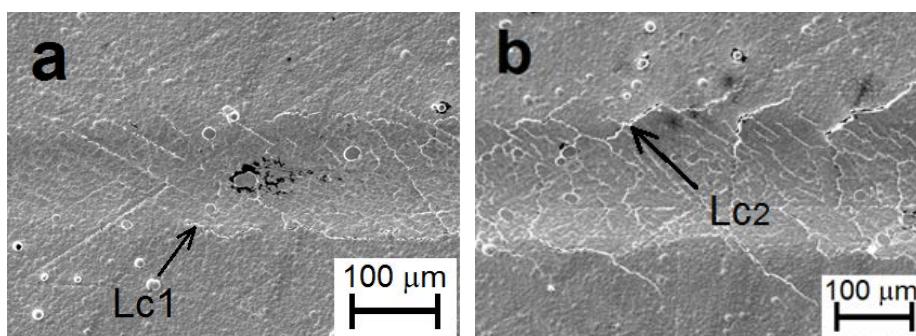
Ni-P povlak na AZ31, AZ61, ZE10, ZE41 – hodnocení adheze [III, IV, VI, VIII]

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 $1,58 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ a celková délka stopy byla 3 mm.



Obrázek 3 Vyhodnocení scratch testu pro Ni-P povlak na hořčikové slitině ZE41



Obrázek 4 Detail typických poškození povlaku při aplikovaném zatížení (a) L_{c1} , (b) L_{c2}

Tabulka 4 Naměřené hodnoty kritických normálových sil (L_{c1} , L_{c2}) a třecích sil (F_{t1} , F_{t2}) nízkofosforových Ni-P povlaků deponovaných na hořčikových 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)	7,3	12,3	1,1	2,6
AZ61		6,9	11,9	0,8	2,2
ZE10	Ni-P	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 4a** 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 4b**). 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.

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

Na hořčikovou slitinu ZE41 byl nadeponován nízko-fosforový 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 $R_a \approx 0,1 \mu\text{m}$. Tvrdost naneseného povlaku byla změřena (při zátěži 25 g s výdrží 10 s) podle normy ASTM E384. Korozní odolnost hořčikové 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 cm^2 , doba stabilizace 5 minut, polarizační rozsah od -75 mV do 200 mV vůči potenciálu nezátíženého 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 10.

$$v_{\text{corr}} = 3272 \cdot \frac{i_{\text{corr}} \cdot EW}{\rho \cdot S} [\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}], \quad (10)$$

kde EW je ekvivalentní hmotnost [$\text{g}\cdot\text{ekvivalent}$], 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 hořčikové slitiny ZE41 s naneseným povlakem Ni-P do 0,1 M roztoku NaCl po dobu 1 hodiny.

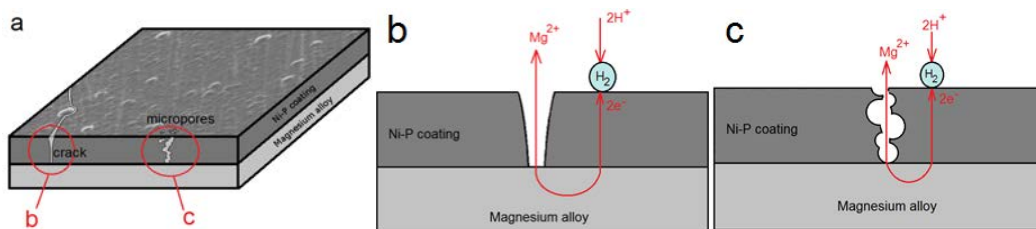
Potenciodynamická polarizace a ponorové testy

Z výsledných hodnot korozních parametrů (Tabulka 5), poloh polarizačních křivek i stavu vzorku 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 hořčikové slitině ZE41 byla způsobena interakcí hořčikového substrátu s korozivním prostředím obsahujícím chloridové ionty kvůli mikropórům v naneseném Ni-P povlaku. Rychlost koroze byla zvyšována sekundární tvorbou trhlin v povlaku Ni-P, kdy trhliny vznikaly podkorodováním povlaku kvůli vniknutí korozivního prostředí mikropóry (Obrázek 5a, c). Při kontaktu korozivního prostředí a hořčikové slitiny docházelo k oxidaci hořčikové slitiny na Mg^{2+} podle Rovnice 11, jak je znázorněno na Obrázku 5b, c. Důvodem praskání Ni-P povlaku byla tvorba korozních produktů, které mají větší objem v porovnání s kompaktním kovem a kvůli vzniku H_2 .

Tabulka 5 Korozní parametry hořčikové 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 \pm 17	22,8 \pm 6,3	510 \pm 54
Ni-P povlak	-487 \pm 13	0,50 \pm 0,04	11,7 \pm 0,9

⁶ Je nutné si uvědomit, že rychlost koroze v_{corr} je, pro hořčikové slitiny, a především pro povlakované hořčikové 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.



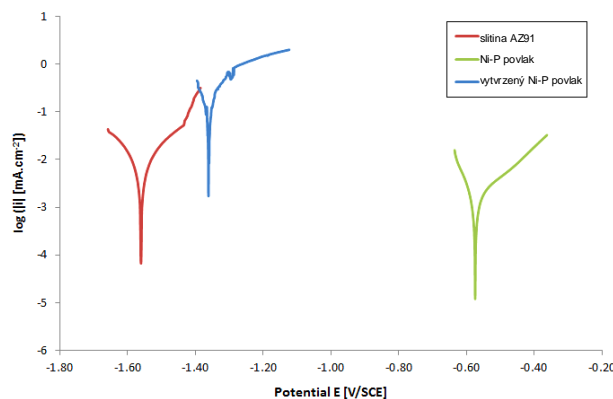
Obrázek 5 Vliv trhlin nebo mikropórů na korozi hořčíkového substrátu a degradaci povlaku Ni-P (a) schematické znázornění přítomnosti trhliny nebo mikropórů v Ni-P povlaku naneseném na hořčíkové slitině, (b) trhliny v naneseném Ni-P povlaku, většinou sekundárně způsobené, (c) přítomné mikropóry, primární porucha umožňující přístup korozního prostředí k substrátu.



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

Na hořčíkovou slitinu AZ91 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) hořčíkové slitiny AZ91 s Ni-P povlakem (nevytvrzeným a vytvrzeným).

Průměrná hodnota mikrotvrdosti středně-fosforového Ni-P povlaku byla $560 \pm 20 \text{ HV } 0,025$, po vytvrzení $1030 \pm 20 \text{ HV } 0,025$. Na základě výsledků potenciodynamických měření (**Obrázek 6**) byly určeny hodnoty E_{corr} a i_{corr} a vypočítány hodnoty v_{corr} (**Tabulka 6**). 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 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 a tím umožní vstup korozivního roztoku hlouběji pod Ni-P povlak, až do struktury hořčíkové slitiny.



Obrázek 6 Potenciodynamické křivky hořčíkové slitiny AZ91 a deponovaného Ni-P povlaku (nevytvrzeného a vytvrzeného) na AZ91 v 0,1 M NaCl při laboratorní teplotě

Tabulka 6 Korozní parametry hořčíkové slitiny AZ91, 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

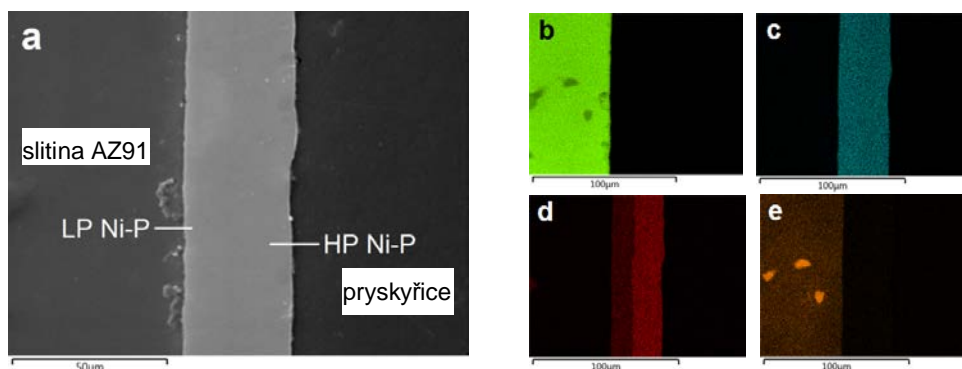
Duplexní Ni-P povlaky – hodnocení korozní odolnosti v různých prostředích [IX]

Na hořčíkovou slitinu AZ91 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 následně byl nanesen středně-fosforový Ni-P povlak. 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 7**. Byla změřena tvrdost (HV) a korozní odolnost (PD) hořčíkové slitiny AZ91 s duplexním Ni-P povlakem. 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.

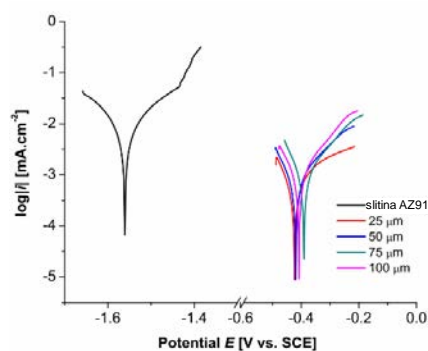
Korozní odolnost povlakovaných materiálů byla hodnocena i pomocí ponorových testů. Testy byly provedeny ponořením vzorků hořčíkové slitiny AZ91 s nanesenými duplexními Ni-P povlaky o různé tloušťce do 3,5 hm. % roztoku NaCl, 10 hm. % roztoku HCl a 10 hm. % roztoku NaOH. Jednotlivé ponorové testy byly ukončeny, jakmile se objevila první nejpravděpodobnější 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 7 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 7 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 8 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 8 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

Tabulka 9 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 mikrotvrdosti 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 8**). 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 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ byla naměřena u duplexního Ni-P povlaku s tloušťkou 100 μm v 0,1 M roztoku NaCl po 168 hodinách. Ostatní vzorky vykazovaly nižší hodnotu R_p v důsledku interakce korozivního prostředí a hořčíkové slitiny po 168 hodinách (duplexní Ni-P povlaky 25 a 50 μm) nebo v důsledku strukturálních defektů povlaku Ni-P (duplexní Ni-P povlak 75 μm).

Ponorové testy prokázaly, že se zvyšující se tloušťkou se zvyšuje korozní odolnost duplexního Ni-P povlaku (**Tabulka 9**) 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 [23]. V případě hořčkových 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 hořčkové slitiny AZ91 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 hořčkové 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 .

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). [24]

Hořčková slitina AZ91 pokovená vysoko-fosforovým Ni-P povlakem byla zapojena jako katoda a ponořena do galvanické lázně (**Tabulka 10**). Prvních 15 minut byla proudová hustota nastavena na 0,08 A·dm⁻² (proud 0,02 A) a vytvořila se počáteční měděná vrstva. Po 15 minutách byla proudová hustota nastavena na 0,4 A·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 12)

$$t = \frac{d \cdot z \cdot F \cdot A \cdot \rho}{I \cdot M} \quad (12)$$

kde t je čas, d je tloušťka povlaku, z je valenční počet iontů látky, F je Faradayova konstanta (96485 C·mol⁻¹), A je povrch vzorku, I je elektrický proud, M je molární hmotnost. [24]

Tabulka 10 Galvanická lázeň pro depozici měděného povlaku [23,24]

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

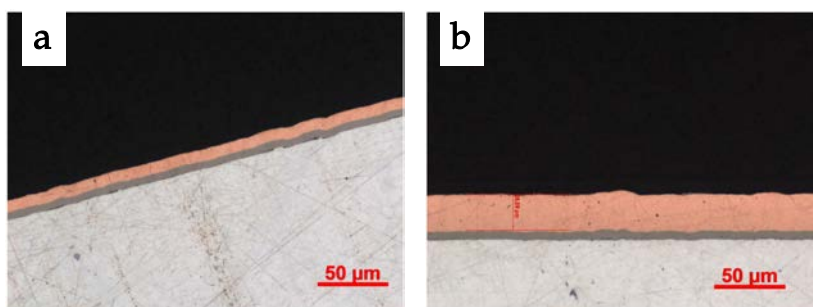
4.2.3 Výsledky a diskuse – galvanická depozice

Postupnou optimalizací procesu niklování a následné galvanické depozice mědi na hořčkovou 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 11 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 $_{SEN-Cu10}$	6 μm	10 μm
AZ91 $_{SEN-Cu25}$	6 μm	25 μm
AZ91 $_{DEN-Cu10}$	11 μm	10 μm



Obrázek 9 Jednotlivé vzorky po galvanickém pokovování mědí (a) příčný výbrus vzorku AZ91 $_{SEN-Cu10}$, (b) příčný výbrus vzorku AZ91 $_{SEN-Cu25}$

Tabulka 12 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 11**). Na **Obrázku 9** 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.

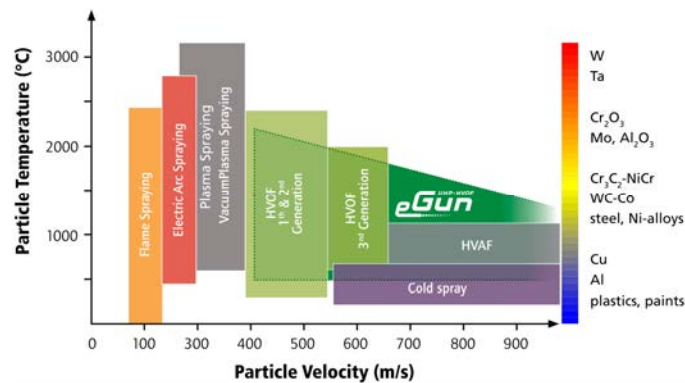
Průměrná hodnota mikrotvrdosti vysoko-fosforového (11,2 hm. % P) Ni-P povlaku byla $411 \pm 10 \text{ HV } 0,005$ a galvanického Cu povlaku $207 \pm 2 \text{ HV } 0,01$.

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 12**).

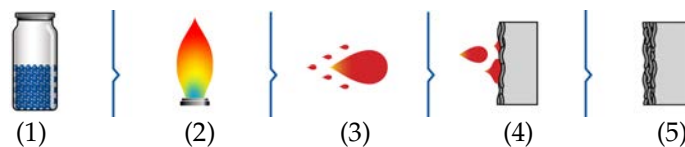
4.3 ŽÁROVÉ NÁSTŘIKY

Žárové stříkání je univerzálním procesem pro nanášení kovových, kovokeyarmických, a dokonce i zcela keramických materiálů na kovový substrát. Podle typu nanášeného materiálu se volí metoda žárového stříkání (**Obrázek 10**) – v této práci metoda nástřiku vysokorychlostním

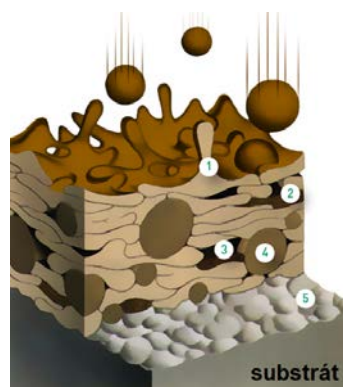
plamenem (HVOF) a metoda plasmatického nástřiku na vzduchu (ASP). Nanášené materiály bývají ve formě prášků, drátů, tyčí nebo kapalných suspenzí. Tyto materiály jsou, podle použité metody, značně urychleny (až $1000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) a nanášeny v nataveném, částečně nataveném nebo nenataveném stavu na povrch pokovovaného substrátu. Po dopadu částic na substrát dojde k jejich částečné nebo úplné deformaci, k prudkému ochlazení a zatuhnutí. Zjednodušený princip žárového stříkání je uveden na **Obrázku 11**. Takto připravené povlaky mají typickou strukturu (**Obrázek 12**), kterou lze ovlivnit zejména teplotou, rychlostí dopadání zahřátého nanášeného materiálu, velikostí částic, stříkaným materiálem, typem substrátu, pracovní vzdáleností, rychlostí a geometrií stříkání, atd. [25-28] Na hořčíkových slitinách nejsou standardně žárové nástřiky používány, jelikož se jedná o velmi reaktivní materiál, a proto převládá obava nad vysokým zoxidováním povrchu Mg slitiny, špatnou adhezí žárového povlaku, či případným vznícením samotné Mg slitiny.



Obrázek 10 Volba metody žárového stříkání podle požadovaného nanášeného materiálu – jednotliví zástupci uvedeny vpravo [29]



Obrázek 11 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 [29]



Obrázek 12 Typická struktura nanášeného 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 [29]

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

Hořčíkové slitiny AZ31 a AZ91 bylo nutné před samotným žárovým stříkáním předupravit pomocí tryskání syntetickým hnědým korundem a pro keramický povlak (8-YSZ) byl jako vazná mezivrstva (bond coat) použit povlak NiCrAlY.

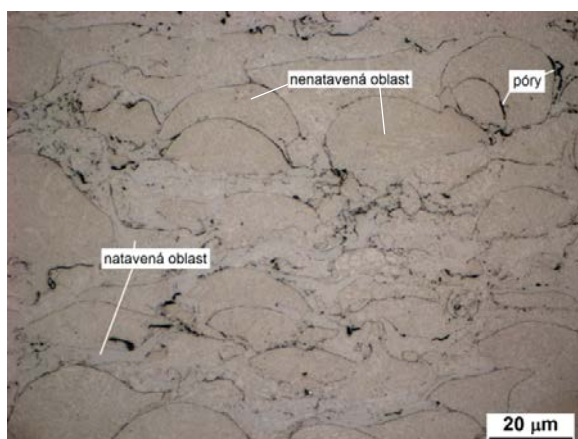
4.3.2 Kovový žárový nástřik – Diamalloy 1010 [XV]

Na otryskané hořčíkové slitiny AZ31 a AZ91 byl z kovového prášku o složení uvedeném v **Tabulce 13** pomocí metody HVOF nastříkán kovový povlak o tloušťce cca 500 μm .

Tabulka 13 Prvkové složení kovového prášku Diamalloy 1010 – složení udávané výrobcem

Výrobce	Prvkové složení Diamalloy 1010 [hm. %]					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	C
	zbytek	28	16	4,5	1,5	1,75

V mikrostruktuře 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 AZ31 i AZ91. 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 a přítomné póry (**Obrázek 13**). V nenatavených a částečně natavených deformovaných částicích byla pozorována velmi jemná dendritická struktura.



Obrázek 13 Detail mikrostruktury naleptaného povlaku Diamalloy 1010 na slitině AZ31

4.3.3 Kovokeramický žárový nástřik – WC-CoCr [XII]

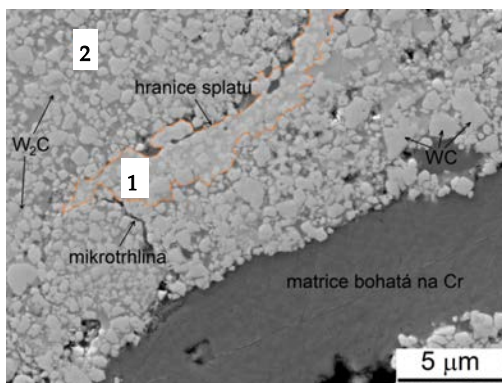
Na otryskané hořčíkové slitiny AZ31 a AZ91 byl z kovokeramického prášku o složení uvedeném v **Tabulce 14** pomocí metody HVOF nastříkán kovokeramický povlak o tloušťce cca 400 μm .

Tabulka 14 Prvkové složení kovokeramického prášku WC-10Co-4Cr – složení udávané výrobcem

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

Povlak WC-10Co-4Cr byl nastříkán rovnoměrně bez lokální zvýšené porozity, makrotrhlin a zoxidovaných pásů mezi jednotlivými vrstvami nástřiku. Mezi deponovaným povlakem a hořčíkovými slitinami nebyla pozorována oxidická mezivrstva. V povlaku WC-10Co-4Cr byly pozorovatelné hranice splatek, WC částice a CoCr matrice. Homogenost povlaku byla narušena většími oblastmi CoCr matrice, která mají nepříznivý účinek na lokální tvrdost a oteřuvzdornost

povlaku. Obrazovou analýzou byla kvantitativně stanovena porozita, na AZ31 měl povlak WC-CoCr porozitu 5,6 % a na AZ91 5,3 %. Na **Obrázku 14** bylo pozorováno částečné rozpouštění WC do matrice, kdy v oblasti 1 došlo k výraznějšímu rozpouštění (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 [30].



Obrázek 14 Detail mikrostruktury povlaku WC-10Co-4Cr s vyznačenou oblastí 1, kde došlo k výraznějšímu rozpouštění WC do matrice, než v oblasti 2

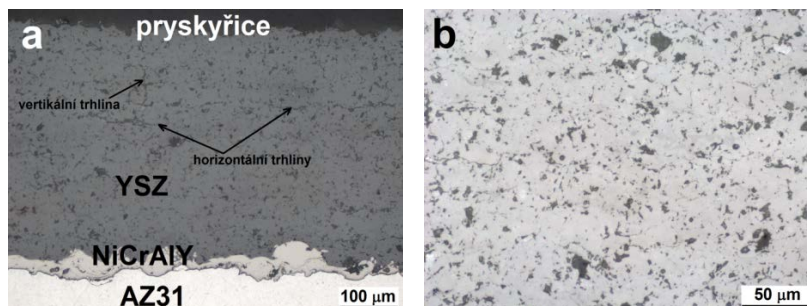
4.3.4 Keramický žárový nástřik – YSZ [XIV]

Na otryskané hořčičkové 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 15** pomocí metody ASP nastříkán keramický povlak o tloušťce cca 300 µm.

Tabulka 15 Prvkové složení keramického prášku 8-YSZ – složení udávané výrobcem

	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

V mikrostruktuře povlaku 8-YSZ nebyla pozorována vrstevnatost, kterou by mohl způsobit nedokonalý proces nástřiku. Avšak na **Obrázku 15** byly pozorovány trhliny a póry. Byly pozorovány jak horizontální, tak vertikální trhliny (**Obrázek 15a**), které místy vedly přes celý povlak. Z vertikálních trhlin se šířily podélné horizontální trhliny, především po hranicích splatů a přes póry. Obrazovou analýzou byla kvantitativně stanovena porozita, na AZ31 měl povlak 8-YSZ porozitu 11,15 % a na AZ91 11,63 %. Dutiny a póry byly způsobeny nedostatečným překrýváním dopadajících natavených částic a případně zachytáváním vzduchu během nástřiku. Dutiny a trhliny mohly být způsobeny kontrakcemi jednotlivých splatů při procesu tuhnutí. Dále vysoké vnitřní pnutí mohlo být iniciátorem vzniku trhlin. [31,32]



Obrázek 15 Mikrostruktura povlaku 8-YSZ a bond coatu NiCrAlY na slitině AZ31 (a) přehledový snímek povlaku, (b) detail povlaku

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

Vzhledem k značnému množství výsledků i přehlednosti budou jednotlivé metody rozděleny do jednotlivých kapitol.

Tvrдость

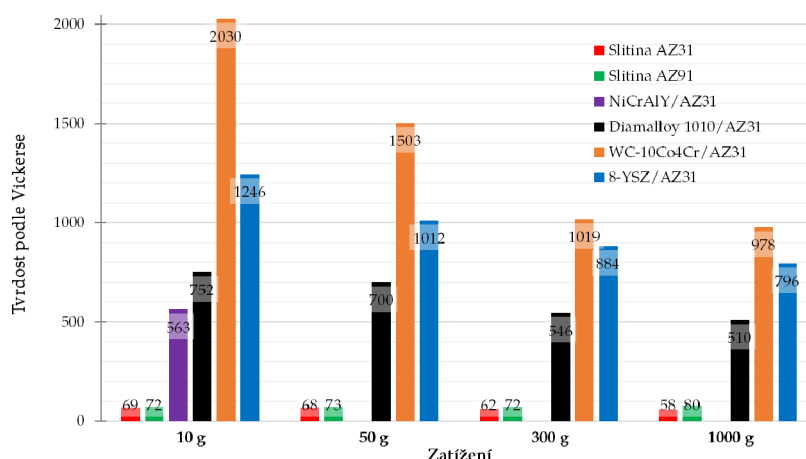
Tvrдость je základní vlastností charakterizující mechanické vlastnosti žárových nástřiků. Byla změřena tvrдость jednotlivých žárových nástřiků, bond coatu a hořčíkových slitin před i po depozici. Tvrдость podle Vickerse byla měřena dle normy ASTM E384.

Tvrđostní profil Mg slitin od žárového nástřiku

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

Tvrđost žárových nástřiků a hořčíkových slitin

Pro vyšší spolehlivost hodnoty tvrđosti byly proměřeny všechny povlaky i Mg slitiny při různých zatíženích indentoru a to 10, 50, 300 a 1000 g. Názorně zobrazené hodnoty tvrđostí, s pozorovatelným výrazným rozdílem mezi hořčíkovými slitinami a žárovými povlaky jsou uvedeny na **Obrázku 16**. Z **Obrázku 16** je patrný pokles tvrđosti povlaků se zvyšujícím se zatížením. U kovového povlaku Diamalloy 1010 byly při vyšších zatíženích v okolí vtisku pozorovány trhliny způsobené delaminací a štěpením hranic splatů. U kovokeramického povlaku WC-10Co-4Cr byla na hodnotách tvrđosti pozorovatelná jeho heterogenita mechanických vlastností v podobě tvrdých WC zrn a relativně měkké CoCr matrice, tj. při nízkém zatížení (10 g) byly hodnoty tvrđosti dvakrát vyšší (z důvodu vtisku přímo do WC zrn, či jeho okolí pod pozorovaným povrchem), než při vyšším zatížení (1000 g), kdy tvrđost 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 strukturálních defektů.



Obrázek 16 Přehled hodnot tvrđostí žárových nástřiků a hořčíkových slitin při různém zatížení

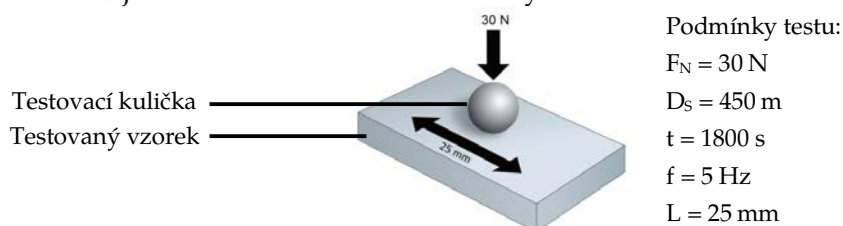
Tribologické vlastnosti – frikční koeficient

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 17**, za sucha i pod olejem (10W-40). Materiál kuličky byl volen tak, aby byl tvrdší než testovaný materiál a 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 13 vyhodnocen frikční/třecí koeficient (COF) a pomocí analytických vah byl stanoven hmotnostní úbytek.

$$COF = \frac{F_t}{F_n} \quad (13)$$

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



Obrázek 17 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/nelepšího frikčního koeficientu (COF 0,07) dosahoval kovový povlak Diamalloy 1010 měřený pod olejem (**Tabulka 16**). Hlavním 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.

Tabulka 16 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	COF za sucha	COF pod olejem	Hmotnostní úbytek [mg] za sucha
Diamalloy /AZ31 vs. Si_3N_4	0,25-0,35	0,07-0,08	26,2
Diamalloy/AZ91 vs. Si_3N_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_3N_4	0,2-0,25	0,05-0,08	138,5
AZ91 vs. Si_3N_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

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 tříelektroodový 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 nezátíženého 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.

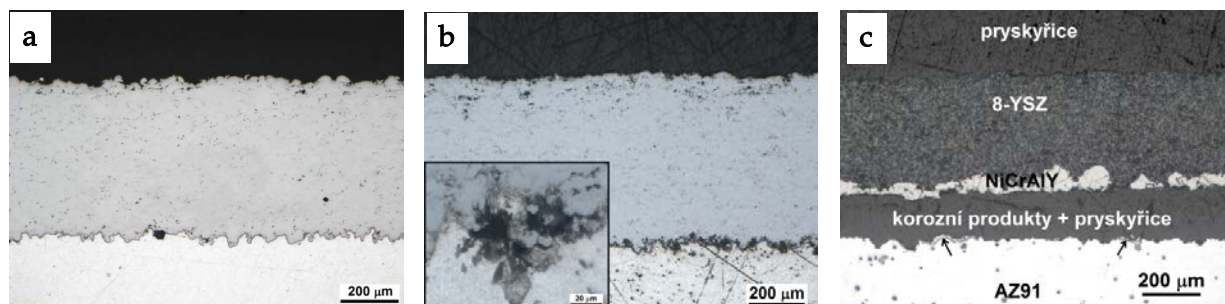
Z výsledných hodnot korozních parametrů (**Tabulka 17**), poloh polarizačních křivek i stavů vzorků (**Obrázek 18**) po vystavení 3,5% roztoku NaCl během potenciodynamického měření, byl jako korozně nejodolnější žárový nástřík vyhodnocen kovový povlak Diamalloy 1010 (**Obrázek 18a**). Kovokeramický povlak WC-10Co-4Cr (**Obrázek 18b**) také vykazoval vyšší korozní odolnost než leštěné Mg slitiny, 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 hořčkových slitin 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 18c**), s bond coatem NiCrAlY, který je z dlouhodobého hlediska nevyhovující z důvodu velkého množství pórů, trhlin, hranic splatů a jiných strukturních defektů. Povlak 8-YSZ sice vykazoval vyšší korozní potenciál, ale zároveň i vyšší proudovou hustotu než leštěné hořčkové slitiny.

Tabulka 17 Korozní parametry hořčkové slitiny AZ31 a žárových nástříků na AZ31 a hořčkové slitiny AZ91 a žárových nástříků na AZ91

Vzorek	E_{corr} [mV]	i_{corr} [$\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	v_{corr} [$\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$]
leštěná AZ31	-1546 ± 13	64 ± 8	1,42 ± 0,19
leštěná AZ91	-1558 ± 3	32 ± 7	1,03 ± 0,21
tryskaná AZ31	-1534 ± 3	930 ± 150	21 ± 3
tryskaná AZ91	-1539 ± 4	1100 ± 90	21,6 ± 1,7
NiCrAlY/AZ31	-1330 ± 60	756 ± 22	16,8 ± 0,5
NiCrAlY/AZ91	-1214 ± 15	780 ± 110	17,7 ± 2,5
Diamalloy 1010/AZ31	-270 ± 30	2,4 ± 0,7	0,06 ± 0,02
Diamalloy 1010/AZ91	-266 ± 26	6,4 ± 1,3	0,10 ± 0,02
WC-CoCr/AZ31	-740 ± 100	16,9 ± 0,7	0,37 ± 0,03
WC-CoCr/AZ91	-836 ± 16	16,5 ± 2,7	0,37 ± 0,06
8-YSZ/AZ31	-1150 ± 70	100 ± 40	2,3 ± 0,8
8-YSZ/AZ91	-1093 ± 21	96 ± 21	2,3 ± 0,6



Obrázek 18 Kolmé výbrusy vzorků vystavených 3,5% roztoku NaCl během PD (a) povlak Diamalloy 1010 na AZ91, (b) povlak WC-10Co-4Cr na AZ91 a (c) povlak 8-YSZ na AZ91

4.4 BOKOMPATIBILNÍ 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 [25].

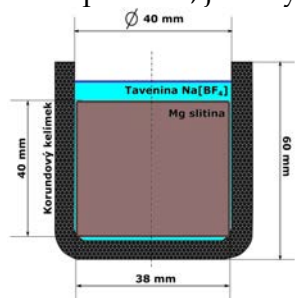
Fluoridové konverzní povlaky na hořčíkových slitinách (na bázi MgF_2) jsou sami o sobě biokompatibilní, velmi málo rozpustné ve vodě ($0,0076 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ při $18 \text{ }^\circ\text{C}$) o letální dávce (LD_{50} , orálně, potkan) $2\,330 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [33,34]. Pro biomedicínské aplikace je možné biokompatibilitu fluoridových konverzních povlaků ještě zlepšit pomocí depozice hydroxyapatitu, fosforečnanu či hydrogenfosforečnanu vápenatého. [35,36]

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 pomocí broušení a leštění až do velikosti částic diamantové pasty $0,25 \text{ } \mu\text{m}$.

4.4.2 Depozice fluoridových konverzních povlaků [XVI-XXIV]

Předupravené vzorky hořčíkových slitin byly ponořeny do vytemperované taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$ v korundovém kelímku (Obrázek 19). 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 $430 \text{ a } 450 \text{ }^\circ\text{C}$
čas od 0,5 do 48 hod.

Úpravy vzorku po depozici:

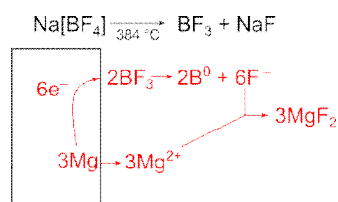
1. 10 min. var v H_2O – odstranění zbytku taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$
2. 1 až 3 hod. var v H_2O – odstranění sekundární vrstvy $\text{Na}[\text{MgF}_3]$

Obrázek 19 Schématický náčrt a podmínky pro přípravu fluoridového konverzního povlaku z taveniny $\text{Na}[\text{BF}_4]$

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 $\text{Na}[\text{BF}_4]$. Předpokládáný

mechanismus vzniku fluoridového konverzního povlaku na hořčíkovém substrátu z taveniny Na[BF₄] je popsán na **Obrázku 20**.



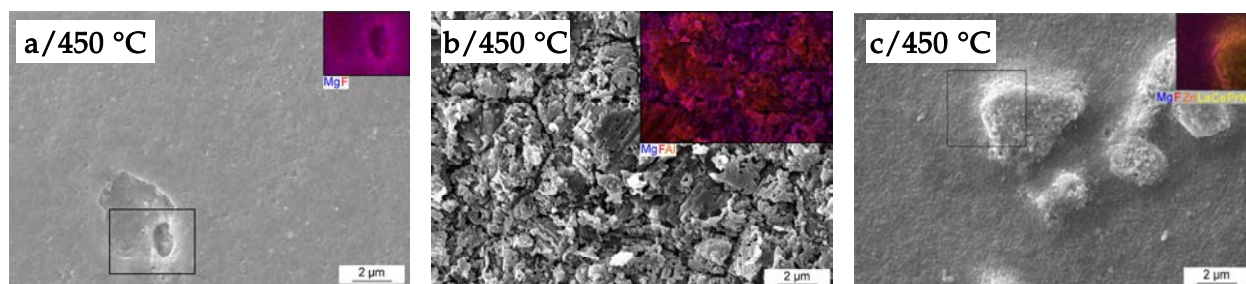
Obrázek 20 Předpokládaný mechanismus vzniku fluoridového konverzního povlaku z taveniny Na[BF₄] – není zde předpoklad ke změně oxidačního čísla F⁻¹ či Na¹, avšak pro vytvoření sloučeniny MgF₂ je nutná oxidace Mg⁰ na Mg^{II}. Z tohoto důvodu je možné předpokládat, že oxidace Mg bude doprovázena redukcí B přítomného ve sloučenině BF₃ z oxidačního čísla ^{III} na ⁰ [37]

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 MgF₂ v závislosti na teplotě taveniny Na[BF₄].

Morfologie povrchu

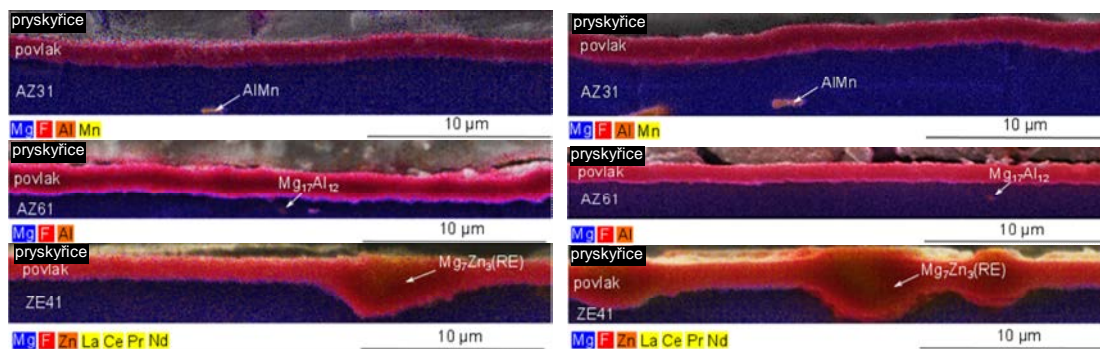
Pomocí SEM byla pozorována morfologie primární vrstvy (tedy po vyvaření sekundární vrstvy Na[MgF₃]) fluoridového konverzního povlaku připraveného na hořčíkových slitinách (**Obrázek 21**) při teplotě taveniny 430 a 450 °C. Bylo pozorováno, že typ hořčíkové slitiny ovlivňuje morfologii fluoridového povlaku. Nejhrubší povlak byl pozorován na Mg slitině AZ61 (**Obrázek 21b**). Na hořčíkových slitinách typu ZE byly na povrchu povlaku pozorovány vyčnívající oblasti, ve kterých byly analyzovány kovy vzácných zemin, tj. intermetalické fáze substrátu (**Obrázek 21c**). V případě AZ slitin byly v povlaku pozorovány defekty (**Obrázek 21a**), avšak EDS analýza ukázala, že celý povrch slitiny byl pokryt povlakem a defekty jsou pouze povrchové a nezasahují až na substrát.



Obrázek 21 Morfologie fluoridového konverzního povlaku připraveného na hořčíkové slitině (a) AZ31, (b) AZ61, (c) v tavenině Na[BF₄] po 12 hod. depozice při 450 °C

Prvková analýza profilu fluoridových konverzních povlaků

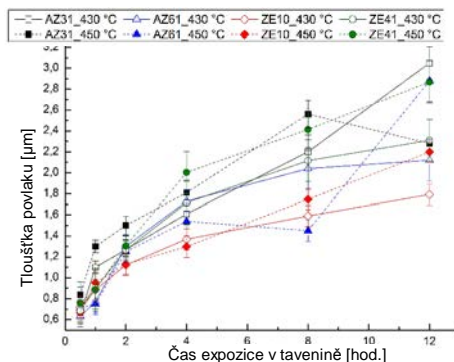
Na kolmých výbrusech hořčíkových slitin po 4 hodinách depozice fluoridových povlaků bylo pomocí SEM analyzováno prvkové složení (**Obrázek 22**). Na hořčíkových slitinách typu AZ byla pozorována jednotná vrstva, na hořčíkových slitinách typu ZE byly pozorovány vyčnívající oblasti obsahující kovy vzácných zemin, které byly identifikovány jako částice intermetalické fáze Mg₇Zn₃(RE).



Obrázek 22 Plošná prvková analýza kolmých řezů hořčíkových slitin AZ31, AZ61 a ZE41 připravených ponořením do taveniny Na[BF₄] po dobu čtyř hodin – vlevo 430 °C, vpravo 450 °C

Depoziční rychlost fluoridových konverzních povlaků

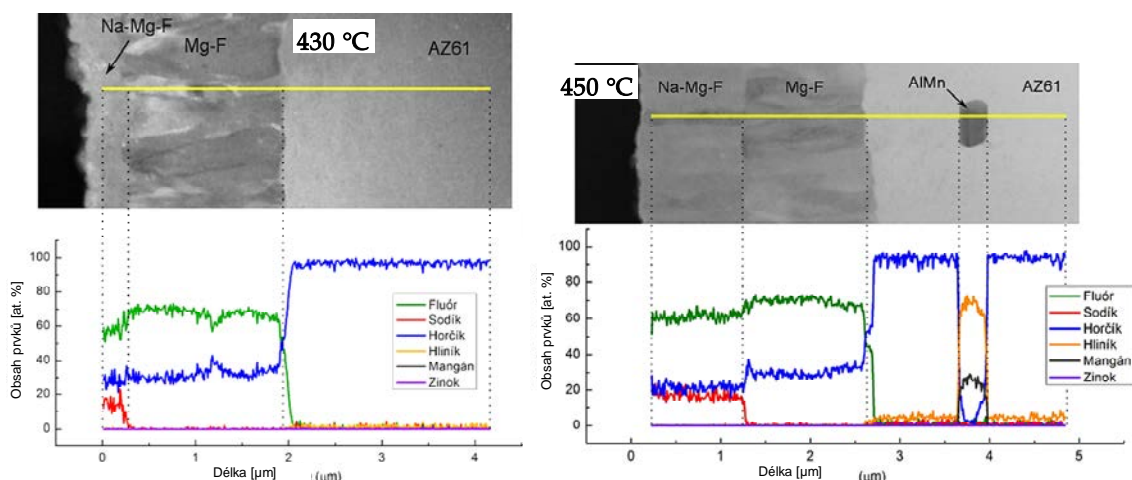
Závislost tloušťky primární vrstvy fluoridového konverzního povlaku vzhledem na čas expozice v tavenině Na[BF₄] je uvedena na **Obrázku 23**. Z grafu je zřejmý postupný nárůst tloušťky povlaku s časem expozice vzorků v tavenině. Do 2 hod. ponoru slitin v tavenině Na[BF₄] byl zaznamenán rychlejší nárůst (0,6 μm·hod⁻¹) tloušťky fluoridového konverzního povlaku v porovnání s delšími časy jeho přípravy (0,1 μm·hod⁻¹).



Obrázek 23 Závislost tloušťky primární vrstvy fluoridového konverzního povlaku na čase expozice Mg slitin v tavenině Na[BF₄]

Detailní analýza fluoridového konverzního povlaku [XVIII]

Na **Obrázku 24** 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 (Na[MgF₃]), obsahuje ve své struktuře i sodík, který pochází z taveniny Na[BF₄].



Obrázek 24 Liniová prvková EDS analýza fluoridového konverzního povlaku po 4 hodinách expozice v tavenině Na[BF₄] při 430 a 450 °C, na FIB fólii, TEM

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.

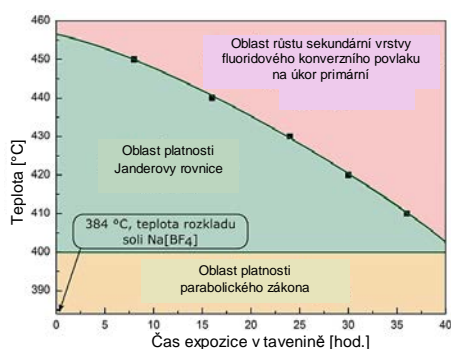
Analýzou dat bylo zjištěno, že primární vrstva fluoridového konverzního povlaku se při teplotě 410 °C řídí parabolickým zákonem

$$\alpha^2 = k \cdot t \quad (14)$$

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

$$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k \cdot t \quad (15)$$

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 [38]. Ze všech testů a analýz byl sestrojen názorný graf (Obrázek 25) zobrazující oblasti uplatňujících se mechanismů růstu primární vrstvy.



Obrázek 25 Zobrazené oblasti uplatňujících se mechanismů růstu primární vrstvy fluoridového konverzního povlaku

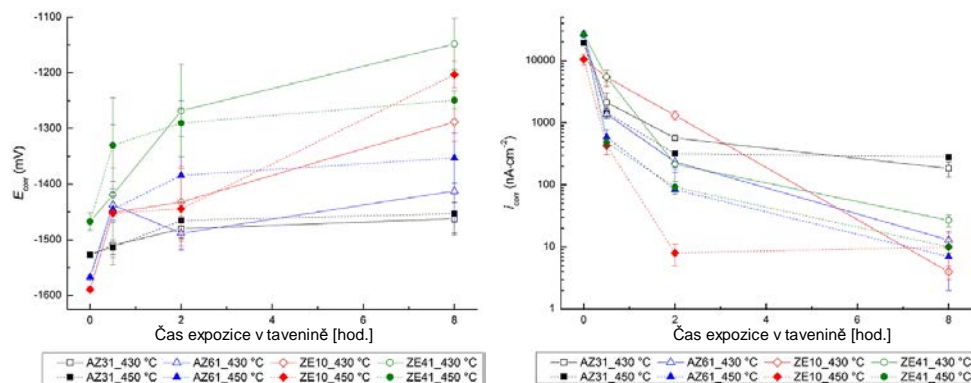
Hodnocení korozní odolnosti

Hodnocení účinnosti ochrany proti koroznímu působení simulované tělní tekutiny (SBF) 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.

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 mV·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.



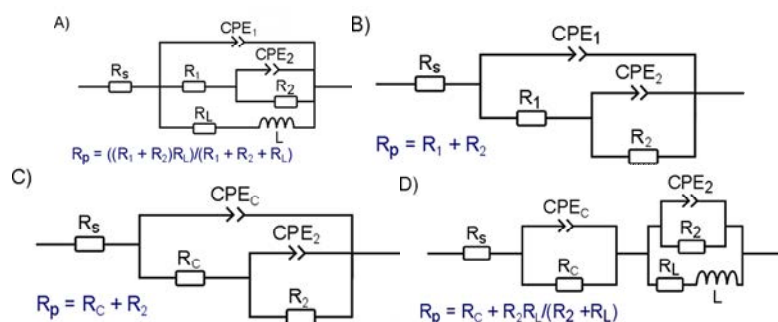
Obrázek 26 Závislost získaných hodnot E_{corr} a i_{corr} na čase expozice hořčíkových slitin v tavenině Na[BF₄] při teplotách 430 a 450 °C

Z výsledných hodnot korozních parametrů (**Obrázek 26**) bylo určeno, že přítomnost konverzních fluoridových povlaků významně pozitivně přispívá ke zvýšení korozní odolnosti Mg slitin – jak z pohledu termodynamiky (E_{corr}), tak kinetiky (i_{corr}). Mechanismem koroze hořčíkových slitin i s fluoridovými konverzními povlaky byl pitting – vznikl galvanický mikročlánek mezi intermetalickými fázemi (mikro-katoda) a tuhým roztokem legujících prvků v hořčíku (mikro-anoda). Nejvyšší korozní odolnost vykazovala povlakovaná hořčíková slitina ZE10, především s povlakem připraveným při expozici v tavenině o teplotě 450 °C.

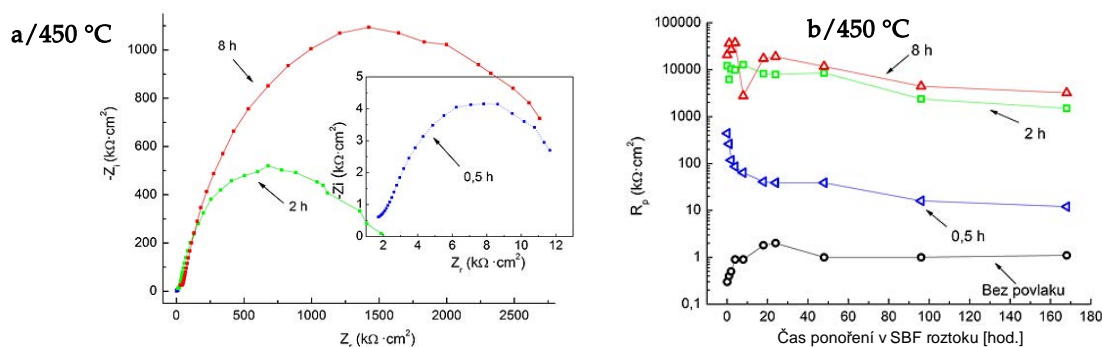
Elektrochemická impedanční spektroskopie

EIS byla zvolena 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 27**. 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 27**). V přítomnosti neporušeného fluoridového konverzního povlaku byl využit obvod C, pokud došlo k jeho porušení, byl využit obvod D.



Obrázek 27 Ekvivalentní obvody využití při vyhodnocování naměřených dat pomocí metody EIS s uvedením vztahů pro výpočet R_p



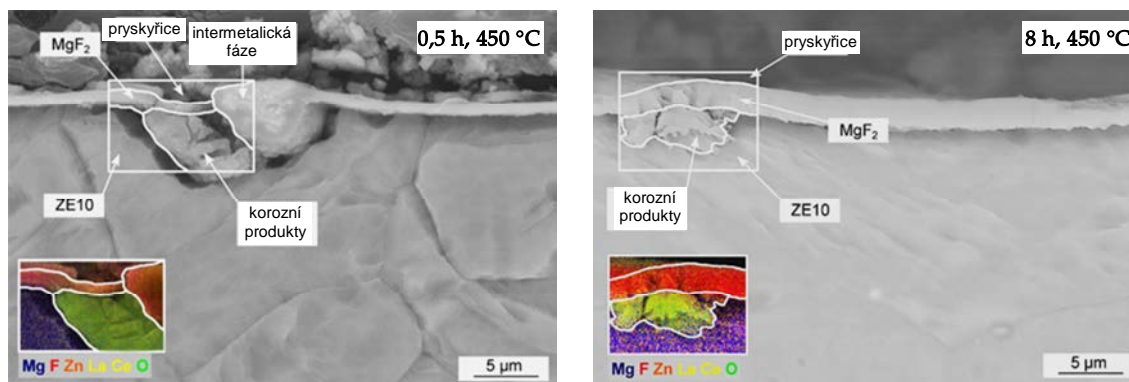
Obrázek 28 (a) Nyquistův diagram a (b) závislost určené hodnoty R_p naměřený po 168 hod. expozice v SBF roztoku při 37 ± 2 °C pro ZE41 s fluoridovými konverzními povlaky připravenými s časy expozice (0,5; 2 a 8 hodin) v tavenině Na[BF₄] při teplotě 450 °C

Z naměřených Nyquistových diagramů a určených hodnot R_p (příklad pro ZE41 **Obrázek 28**) vyzvaly závěry, které potvrzují výsledky PD. 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 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 29**), které byly využity k analýze mechanismu korozního napadení vzorků. Všechny výsledky korozní odolnosti získané ponorovými testy byly shrnuty do **Tabulky 18**.

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



Obrázek 29 Metalografické výbrusy kolmých řezů hořčíkové slitiny ZE10 s fluoridovým konverzním povlakem v oblasti korozního napadení 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. 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 $Na[BF_4]$ nebylo pozorováno žádné korozní napadení ani po 168 hod. expozice v SBF roztoku. Z metalografických výbrusů kolmých řezů hořčíkové slitiny ZE10 s fluoridovým konverzním povlakem po 168 hodinách expozice v SBF roztoku (**Obrázek 29 0,5 h, 430 °C a 0,5 h, 450 °C**) bylo zřejmé, že korozní napadení bylo přítomné v místech poškození v povlaku, a to především u intermetalických sloučenin (**Obrázek 29 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 18 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; **Tyrkysová** – větší rozsah korozního napadení; **Červená** – koroze přítomná na celém povrchu testovaných vzorků

		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	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Červená	Červená	
	430 °C	0,5 h	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
		2 h	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
		8 h	Zelená	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	Zelená
		2 h	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
8 h		Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	
AZ61	Bez povlaku		Žlutá	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Červená	Červená	
	430 °C	0,5 h	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
		2 h	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
		8 h	Zelená	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	Zelená
		2 h	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
8 h		Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	
ZE10	Bez povlaku		Žlutá	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Červená	Červená	
	430 °C	0,5 h	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
		2 h	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
		8 h	Zelená	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	Zelená
		2 h	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
8 h		Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	
ZE41	Bez povlaku		Žlutá	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Tyrkysová	Červená	Červená	
	430 °C	0,5 h	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
		2 h	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
		8 h	Zelená	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	Zelená
		2 h	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená
8 h		Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	Zelená	

Z vizuálního hodnocení exponovaného povrchu (**Tabulka 18**), pozorování a prvkové analýzy oblastí korozního napadení (**Obrázek 29**) hořčíkových slitin bez a s fluoridovým konverzním povlakem při ponorových testech byly určeny 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. expozice 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).

5 SHRNU TÍ, ZÁVĚRY A DISKUSE

Předkládaná teze habilitační práce byla sepsána formou velmi stručně shrnutých výsledků z uveřejněných vědeckých publikací. Kopie článků lze dohledat v podkladech k habilitační práci nebo v příslušných databázích. Mezi nejdůležitější výsledky výzkumné činnosti, které jsou v habilitační práci uvedeny, lze zmínit především následující:

Bezproude Ni-P povlaky

Byla vyvinuta optimální předúprava povrchu Mg slitin, jejímiž stěžejními kroky před bezproude ním jsou alkalické čištění a kyselé moření. Dále byla vyvinuta optimální lázeň pro depozici nikl-fosforových povlaků na Mg slitiny. Byl navržen mechanismus popisující bezproude ním 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 otěruvzdornosti byl pomocí metody ball on plate vyhodnocen třecí koeficient (COF), a to jak za sucha, tak pod olejem. Nejvyšší/nejhorsí třecí koeficient ($COF = 0,9$) dosahoval kovokeramický povlak WC-10Co-4Cr měřený za sucha a nejnižší/nelepší třecí koeficient ($COF = 0,07$) dosahoval kovový povlak Diamalloy 1010 měřený pod olejem. Pomocí potenciodynamických testů byl jako korozně nejodolnější žárový nástřík 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 nanесeny fluoridové konverzní povlaky z taveniny $Na[BF_4]$ při teplotě 430 a 450 °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 $Na[MgF_3]$. 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 °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 $Na[BF_4]$ 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 $Na[BF_4]$ 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 nástříky, MgF_2) 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 $Na[BF_4]$. 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 nástříků prokázáno.

6 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. <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]. <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. 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. 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] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [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] ZHENG, Yufeng. *Magnesium alloys as degradable biomaterials*. 1 edition. B.m.: CRC Press, 2015. ISBN 1466598042.

- [20] 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
- [21] KOSÁR, P. *Modifikace povrchu pokročilých hořčkových 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.
- [22] MALLORY G. O., JUAN B. HAJDU. *Electroless plating: fundamentals and applications*. Reprint ed. Norwich, NY: Knoyes Publications/William Andrew Publishing, 2009. ISBN 978-081-5512-776.
- [23] Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic. *Modern Electroplating*. John Wiley and Sons Ltd, 5th ed. edition, 2010.
- [24] Vladimír Ruml. *Galvanické pokovování*. SNTL, Praha, vyd. 1. edition, 1981.
- [25] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. B.m.: Západočeská univerzita, Strojní fakulta, 2000. ISBN 8070826681.
- [26] AMBROŽ, Oldřich, Jiří. KAŠPAR a TISK 1). *Žárové nástřiky a jejich průmyslové využití* [online]. B.m.: SNTL, 1990 [vid. 2018-11-02]. ISBN 8003003474.
- [27] <https://www.plasmametal.cz/> [online]. [cit. 2019-12-25]. <https://www.plasmametal.cz/>
- [28] FAUCHAIS, Pierre L., Joachim V.R. HEBERLEIN a Maher I. BOULOS. *Thermal spray fundamentals: From powder to part* [online]. 2014. ISBN 9780387689913. doi:10.1007/978-0-387-68991-3
- [29] TECHNOLOGIES, FST-Flame Spray. *Thermal Spray Process* [online]. [vid. 2018-11-02].
- [30] 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 HVOF-sprayed WC-10Co4Cr hardmetal coatings: A comparative assessment. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2015, 265, 125–144. ISSN 0257-8972. doi:10.1016/J.SURFCOAT.2015.01.048
- [31] 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. doi:10.1016/J.CERAMINT.2013.04.068
- [32] 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. doi:10.1016/J.OPTLASENG.2011.12.007
- [33] VOHLÍDAL, Jiří, Karel ŠTULÍK a Alois JULÁK. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha: Grada, 1999. ISBN 9788071698555.
- [34] *Bezpečnostný list, Magnesium fluoride*. 2016. [online]. [vid. 2017-03-07]. <https://www.alfa.com/en/msds/?language=CS&subformat=CLP1&sku=35807>
- [35] 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
- [36] 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
- [37] 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
- [38] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha: tátní nakladatelství technické literatury, 1988.

Autorské a spoluautorské publikace vztahující se k této práci

Bezprůdné 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 bezprůdnou depozicí na hořčikové slitině AZ31*. *Koroze a ochrana materiálu*. (online) Asociace koročních 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. 1, č. 1, 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-CO₂ 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/NICRAL Y DUPLEX COATING ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY*.

- [XV] BUCHTIK, M. *Modifikace povrchu pokročilých hořčkových 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 inženýrstvo (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.

7 ABSTRACT

This thesis summarizes the research activities of Ing. Jaromír Wasserbauer, Ph.D., which include 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.