

ŽILINSKÁ UNIVERZITA V ŽILINE
Strojnícka
fakulta

AUTOREFERÁT DIZERTAČNEJ PRÁCE

Žilina, 2024

Ing. Ján Sovík



ŽILINSKÁ UNIVERZITA V ŽILINE
Strojnícka
fakulta

Ing. Ján Sovík

AUTOREFERÁT DIZERTAČNEJ PRÁCE

Zvýšenie koróznej odolnosti horčíkovej zliatiny AZ80 aplikáciou plazmovej elektrolytickej oxidácie a pulzného lasera

Na získanie akademického titulu **doktor**
(„philosophiae doctor“, v skratke „PhD.“)
v študijnom odbore **Strojárstvo**
v študijnom programe doktorandského štúdia **Technické materiály**

Žilina 2024

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na Žilinskej univerzite v Žiline, Strojníckej fakulte, Katedra materiálového inžinierstva.

Predkladateľ: Ing. Ján Sovík
Katedra materiálového inžinierstva
Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina

Školiteľ: prof. Ing. Branislav Hadzima, PhD.
Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina

Oponenti:

1. doc. Ing. Dagmar Draganovská, PhD.
Katedra technológií, materiálov a počítačovej podpory výroby
Technická univerzita v Košiciach, Strojnícka fakulta, Mäsiarska 74, 040 01
Košice
2. prof. RNDr. Miloš Janeček, CSc.
Katedra fyziky materialů
Univerzita Karlova, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha,
ČR
3. Ing. Filip Pastorek, PhD.
Žilinská univerzita v Žiline, Výskumné centrum, Univerzitná 8215/1, 010 26
Žilina

Autoreferát bol rozoslaný dňa:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa 27.8. 2024 o 10:00 hod. v miestnosti BB218 na SjF, Univerzitná 8215/1, 010 26, Žilina, pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce schválenou odborovou komisiou v študijnom odbore doktorandského štúdia **Strojárstvo**, v študijnom programe doktorandského štúdia **Technické materiály**, vymenovanou dekanom Strojníckej fakulty, Žilinskej univerzity v Žiline.

S dizertačnou prácou je možné sa oboznámiť na referáte pre vedu a výskum dekanátu SjF, UNIZA, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina.

prof. Ing. František Nový, PhD.
predseda komisie pre obhajobu dizertačnej práce
v študijnom odbore Strojárstvo

Obsah

Úvod	5
Súčasný stav poznatkov	6
Ciele dizertačnej práce	11
Experimentálny materiál	12
Metodika experimentov.....	13
Závery.....	20
Najdôležitejšie literárne pramene.....	22
Publikované práce uchádzača.....	23
Resumé.....	24
Summary	24

Úvod

V dnešnej dobe sú vo všetkých priemyselných odvetviach kladené vysoké požiadavky na kvalitu používaného materiálu. Dôležitými faktormi, na ktoré sa v súčasnosti kladie veľký dôraz je potreba zníženia spotreby vozidla, zníženie škodlivých výfukových plynov, ale i nevyhnutnosť zníženia výrobných a prevádzkových nákladov. Aj toto sú príčiny, pre ktoré nahrádzajú materiály s nižšou hmotnosťou (zliatiny Al, plasty alebo kompozitné materiály), bežne používané ocele v širokej škále priemyslu. Je však potrebné dodať, že i zliatiny horčíka sa stávajú čoraz viac požadovaným materiálom. Vďaka vynikajúcim mechanickým a biomedicínskym vlastnostiam sú tieto zliatiny využívané v rôznych priemyselných aplikáciách či už v automobilovom, elektrotechnickom, leteckom alebo biomedicínskom odvetví. Za účelom zlepšenia jednotlivých vlastností čistého horčíka sa pri jeho odlievaní pridávajú ďalšie legujúce prvky. Výhodou zliatin horčíka je aj možnosť ich aplikácie v ľudskom tele v podobe dočasných implantátov v podobe biokompatibilného materiálu, ktorý po zavedení do ľudského tela postupne biodegraduje bez jeho ovplyvnenia (Ghani 2012; Banerjee 2019; Chen 2014).

Napriek výhodám, ktorými tento materiál disponuje, má i nevýhody ako napr. vysoká reaktivita, nízka odolnosť voči opotrebeniu, ale najmä slabá korózna odolnosť. V prípade korózie má veľký vplyv na jej priebeh práve rýchlosť jej šírenia. Vysoká korózna rýchlosť je ovplyvnená veľkým množstvom faktorov ako sú teplota, zvýšený popripade znížený obsah legúr a proces prípravy odliatkov. K zaisteniu väčšej koróznej odolnosti je potrebné aby sa pri odlievaní horčíkových zliatin zabezpečila ich vyššia čistota. Ďalšou možnosťou ochrany, ktorá môže pomôcť pri spomalení korózie je prítomnosť prirodzene vytvoreného pasívneho filmu (Hadzima 2008; Esmaily 2016; Tan 2021).

Náchylnosť horčíkových zliatin voči korózii výrazne obmedzuje ich využitie v rôznych aplikáciách. Možnosť vytvorenia ochrannej povrchovej vrstvy sa javí byť ako najvhodnejšie riešenie. Medzi najrozšírenejšie metódy, ktoré sa na tento proces používajú patria elektrochemické metódy ako sú plátovanie, konverzné povlakovanie, anódová oxidácia, organické povlakovanie, povlakovanie v plynnej fáze a plazmová elektrolytická oxidácia. Dôležitou súčasťou tohto procesu je aj predúprava povrchu rôznymi spôsobmi (Hu 2014). V súčasnosti je veľmi atraktívnou metódou povrchovej úpravy horčíkových zliatin práve plazmová elektrolytická oxidácia (PEO). Počas samotného PEO procesu sa na povrchu horčíkovej zliatiny vytvorí tvrdá, oxidicko-keramická vrstva, ktorá sa vytvára pri vyššom napätí (> 400 V) (Blawert 2010). Vrstva, ktorá vznikne na povrchu horčíkovej zliatiny zabezpečuje zlepšenie koróznej odolnosti. Na druhej strane veľkosť mikropórov a ich šírenie a zamedzenie vzniku mikrotrhlín nebolo vylepšené v dostatočnej miere (Farshid 2021).

Možnosťami ako zamedziť danému problému a tým znížiť prítomnosť pórov a súčasne zvýšiť koróznou odolnosť vo vytvorenej PEO vrstve sa zaoberajú výskumníci po celom svete. Jednou z alternatív je možnosť utesnenia pórov, ktoré vznikajú počas PEO procesu a sú typické pre štruktúru PEO vrstiev. Za týmto účelom boli vykonané rôzne výskumy, kde tento utesňovací proces vzniknutých pórov vytvorenej PEO vrstvy bol uskutočnený vo vriacej destilovanej vode (Pezzato 2019), konzervačnom minerálnom oleji alebo bola horčíková zliatina s vytvorenou PEO vrstvou najskôr umiestnená do vákuovej filtračnej fľaše a následne bol do tejto fľaše pridaný koróznym inhibítor rozpustený v bezvodom etanolovom roztoku. Sú aj ďalšie možnosti, ktoré umožňujú utesnenie pórov, prípadne k zabráneniu ich vzniku a súčasnému zvýšeniu koróznej odolnosti danej vrstvy (Yang 2024).

Na základe daných poznatkov je hlavným zámerom práce po vykonaní procesu plazmovej elektrolytickej oxidácie (PEO) aplikovať zvolenú nekonvenčnú metódu laser cleaning a následne opäť proces PEO, čo by zabezpečilo dostačujúcu koróznou odolnosť vytvorenej vrstvy na povrchu horčíkovej zliatiny AZ80. Overenie koróznej odolnosti bude vykonané prostredníctvom dostupných metód s využitím elektrochemických techník.

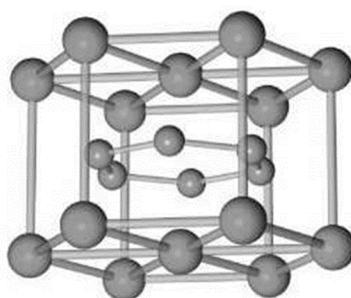
Dizertačná práca bola vypracovaná v rámci riešenia projektov VEGA č. 1/0117/21 a č. 1/0153/21.

Autor dizertačnej práce Ing. J. Sovík ďakuje za podporu.

Súčasný stav poznatkov

Horčík a jeho zliatiny

Horčík je mäkký, ľahký, dvojmocný a nepolymorfný kov, ktorý označujeme Mg a má atómové číslo 12. Kryštalizuje v hexagonálnej tesne usporiadanej mriežke (HCP) (obr. 1). Jeho hodnota elektronegativity je 1,31. V periodickej sústave prvkov sa nachádza v II.A skupine a v 2. perióde, vďaka čomu patrí do skupiny kovov alkalických zemín. Medzi jeho charakteristické vlastnosti patrí mäkkosť, ale aj nízka hmotnosť (Hanusa 2021; Sheardown 2019).



Obr. 1 Kryštálová mriežka horčíka
(Angst 2003)

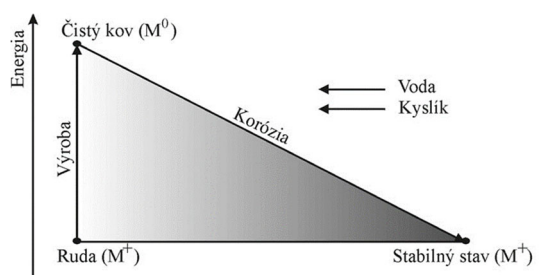
Tento ľahký kov sa vyznačuje skvelým pomerom medzi vysokou pevnosťou pri nízkej hmotnosti, vďaka čomu sa používa v rôznych zliatinách. Vďaka tomuto faktoru sa využitie horčíka rozšírilo natoľko, že sa stal tretím najčastejšie používaným prvkom v konštrukčných materiáloch hneď po železe a hliníku. V dôsledku nízkych mechanických vlastností čistého horčíka je možnosť jeho využitia veľmi obmedzená. S cieľom zlepšenia jednotlivých vlastností sa pri výrobe pridávajú do čistého Mg prísady, vďaka ktorým je túto úlohu možné jednoduchšie zrealizovať. Horčíkové zliatiny je po tomto kroku možné využiť v rôznych aplikáciách (Hussein 2014).

Korózia horčíka a jeho zliatin

Korózia je jav, ktorý u väčšiny technických kovov prebieha spontánne, pretože ich hlavnou snahou je dostať sa do prirodzeného termodynamicky stabilného stavu (v akom sa nachádzajú v prírode). V prípade výroby čistého kovu je treba na tento proces vynaložiť veľké množstvo energie, ktorej časť sa potom stáva súčasťou čistého kovu. Energeticky bohatší stav čistého kovu M^0 sa označuje ako metastabilný a má snahu sa za normálnych podmienok vrátiť do stavu stabilného M^+ (obr. 2). Priebeh tejto reakcie vyjadríme nasledujúcou rovnicou (Hadzima 2008):



Kde M^0 je čistý kov; M^{n+} je oxidovaný kov, n je počet elektrónov, e^- je elektrón



Obr. 2 Energetická bilancia prechodu kovu M^0
do stavu oxidovaného M^{n+} a opačne

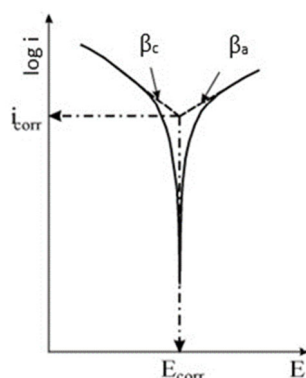
Elektrochemické metódy hodnotenia koróznej odolnosti

Podstata elektrochemických metód hodnotenia koróznej odolnosti spočíva v elektrochemickej teórii korózie vo vodivých prostrediach. Korózný mechanizmus sa pri tomto type reakcií nachádza v elektrochemickom prostredí. Elektrochemické metódy sa delia na: potenciodynamické, potenciostatické, galvanostatické, elektrochemická impedančná spektroskopia, chronoamperometria a voltametrické metódy (Hadzima 2008).

Potenciodynamické skúšky (PD)

Prostredníctvom potenciodynamickej polarizácie sa meria závislosť prúdovej hustoty (i) na potenciáli testovanej vzorky voči referenčnej elektróde. Na vzorke, ktorá je ponorená do elektrolytu dôjde po určitej dobe k ustáleniu jej potenciálu voči referenčnej elektróde. Tento potenciál sa vyznačuje určitou hodnotou prúdovej hustoty a odpovedá koróznemu potenciálu E_{corr} . Potenciál E_{corr} môžeme definovať ako potenciál, pri ktorom je rýchlosť oxidácie rovnaká ako rýchlosť redukcie (Kajánek 2019; Drábiková 2018; Telegdi 2018).

Po vykonaní potenciodynamických skúšok získame namerané hodnoty vo forme potenciodynamických polarizačných kriviek (obr. 3), ktoré sú najčastejšie uvádzané v semilogaritmických súradniciach. Následným vykonaním Tafelovej (1. Sternovej) analýzy týchto kriviek dokážeme určiť sklon anodickej (β_a) a katodickej (β_c) krivky.



Obr. 3 Tafelova analýza potenciodynamickej krivky (Hadzima 2003; Hadzima 2008)

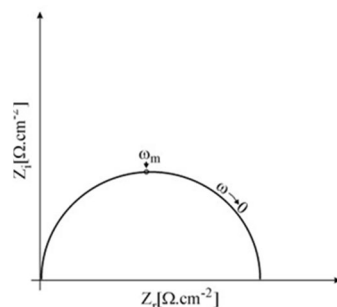
Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS)

Elektrochemická impedančná spektroskopia je v súčasnosti veľmi rozšírená elektrochemická metóda, ktorá sa vyznačuje presnosťou a výkonnosťou. Jej hlavným aplikačným využitím je určovanie koróznych vlastností materiálu v rôznych priemyselných odvetviach ako je napr. biomedicína, vo výskume a v iných aplikáciách. V ekvivalentnom obvode je meraná impedancia (Z), ktorej jednotka je ohm (Ω). Impedancia je závislá od frekvencie a je možné ju vyjadriť podľa nasledovného vzťahu (3):

$$Z = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (3)$$

Kde E_0 je označenie pre amplitúdu napätia; I_0 označuje amplitúdu prúdu; ω je uhlová frekvencia; t je čas a ϕ je fázový posun potenciálu a prúdu.

Hodnoty impedancie sa najčastejšie zobrazujú pomocou Nyquistovho diagramu (obr. 4), pričom každá hodnota na diagrame merania korešponduje s určitou frekvenciou merania. Dáta sú vynesené v súradniciach reálna zložka impedancie (Z_{Re}) v závislosti od zápornej hodnoty imaginárnej zložky impedancie ($-Z_{Im}$) (Kajánek 2019).



Obr. 4 Nyquistov diagram pre ekvivalentný obvod jednoduchého korózneho systému

Povrchové úpravy zliatin horčíka

Existujú rôzne povrchové úpravy horčíkových zliatin, ktorých cieľom je zvýšenie ich koróznej odolnosti. Zvýšenie odolnosti voči korózii sa uskutočňuje prostredníctvom vytvorenia ochrannej povrchovej vrstvy alebo povlaku. Hlavnou úlohou tejto ochrany je predídenie priamemu kontaktu medzi horčíkovou zliatinou a agresívnym prostredím (Rendon 2019). Medzi typické povrchové úpravy horčíkových zliatin patria: fluoridová úprava, plazmová elektrolytická oxidácia (PEO alebo MAO), povlakovanie a proces elektrodepozície (Kuang 2019; Wu 2020).

Plazmová elektrolytická oxidácia (PEO)

Plazmová elektrolytická oxidácia (PEO) taktiež známa pod názvom micro-arc oxidation (MAO), je technológia povrchovej úpravy materiálu. Pôsobením elektrických veličín na povrch materiálu dôjde k vzniku ochrannej keramickej vrstvy. Využitie tejto metódy je najmä v oblasti ľahkých kovov a ich zliatin. Vzhľadom k tomu, že vzniknutá vrstva je pórovitá, umožňuje materiálovým vedcom a inžinierom impregnovaním prostredníctvom týchto pórov rôzne činidlá, ktoré prispôbia vlastnosti samotnej vrstvy. Vytvorením PEO vrstvy na povrchu kovu vedie k zlepšeniu jeho jednotlivých vlastností ako je zvýšenie koróznej odolnosti, vznik tvrdých keramických fáz na povrchu, zlepšenie odolnosti voči opotrebeniu, ale aj zlepšenie tepelných vlastností (Darband 2017; Sikdar 2021).

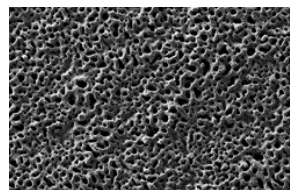
Štruktúra PEO vrstiev

Zásadný vplyv na charakter mikroštruktúry vrstiev majú prevažne rôzne parametre ich prípravy. Počas PEO procesu majú tieto parametre výrazný vplyv na hrúbku vrstvy, ktorá sa pohybuje v rozhraní od desiatok do niekoľkých stoviek mikrometrov. Rozhranie vrstvy je vytvorené v "cik-cakovitej" forme. Pri vykonávaní daného procesu, dochádza k vzniku plazmových výbojov, ktoré sa vyskytujú na povrchu kovu, ktorý je ponorený v elektrolyte (Hussein 2010).

PEO vrstva je tvorená vonkajšou poréznu vrstvou, kompaktnou tenkou vrstvou v strede a prechodnou celistvou vrstvou (obr. 5). Práve kompaktná stredná vrstva je zodpovedná za dobrú odolnosť voči opotrebeniu a korózna odolnosť je daná kvalitou vnútornej celistvej podvrstvy (Yerokhin 1999; Darband 2017; Mi 2014).



a) zloženie PEO vrstvy



b) mikroštruktúra pórovitej vrstvy

Obr. 5 PEO vrstva

Mechanizmy vytvárania PEO vrstvy

Počas tejto povrchovej úpravy je využitý veľký rozsah napätia (od 95 V do 750 V). Kov vystupuje pri danom procese ako pracovná elektróda (anóda) a dochádza k prenosu elektrónov medzi kovom a opačne polarizovanou elektródou (katódou). Obe elektródy sú ponorené do elektrolytu a pripojené k elektrickému zdroju. V priebehu samotného procesu prebieha elektrochemický proces reakcií vývoja kyslíka (4) a oxidácia kovu (5) nastane počas PEO procesu na anóde.

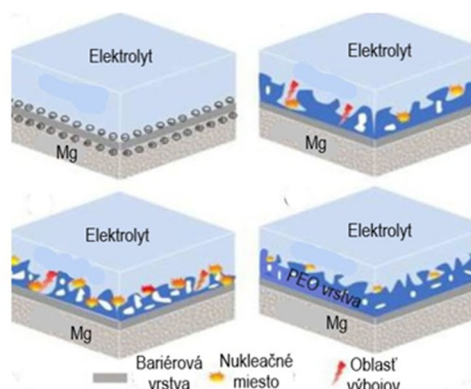


Kde **M** je označenie pre kovový materiál, na ktorom PEO proces prebieha; **n** je počet premiestnených elektrónov; **e⁻** je elektrón.

Všeobecné mechanizmy, ktoré prebiehajú počas PEO procesu sú:

- vytvorenie oxidickej vrstvy na hranici medzi kovom a elektrolytom,
- nárast rozdielu potenciálu cez dve strany dielektrickej vrstvy oxidu,
- a rozpad dielektrickej vrstvy oxidu (Lugovskoy 2013).

V prvom kroku oxidačného procesu nastane hrubnutie oxidickej vrstvy smerom von, pričom za tým nasleduje hrubnutie oxidickej vrstvy smerom dnu. Keď dôjde k zvýšeniu napätia na katóde bude prevládať oxidácia substrátu a vrstva bude rásť dovnútra (Li 2016). Oxidická vrstva zvyčajne vznikne v tuhšej kryštalickej štruktúre (obr. 6) (Clyne 2019).



Obr. 6 Schématické znázornenie rastu PEO vrstvy
(Chaharmahali 2020)

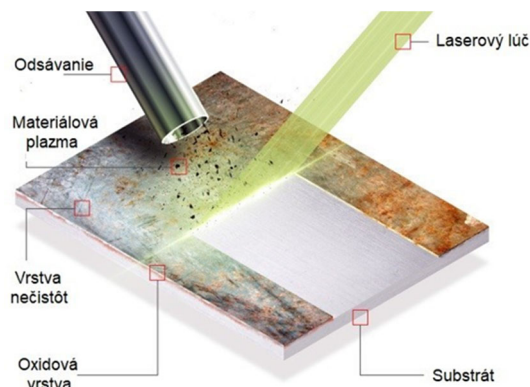
Pri spustení PEO procesu dochádza v jeho prvom štádiu k prudkému nárastu napätia v závislosti od času, pričom táto oblasť nie je charakteristická výskytom výbojov na povrchu vzorky, ale dochádza v nej k tvorbe pasívnej vrstvy. Toto štádium prebieha až do dosiahnutia hodnoty kritického napätia. V druhom štádiu je nárast napätia stále lineárny, avšak jeho strmosť sa pomaly ustáluje. Dochádza tu k vzniku prvých malých nejasných až bielych výbojov na celom povrchu materiálu. Pre posledné štádium tvorby PEO vrstvy nájde vývoj napätia svoju stabilnú hodnotu, čiže dôjde k jeho ustáleniu. Výboje sa vyskytujú aj počas tohto štádia, avšak ich farba sa zmenila z bielych na žlté až oranžové a ich veľkosť sa tiež výrazne zväčšila pričom dochádza k ich výskytu po celom povrchu vzorky. Intenzita daných výbojov sa však postupom poslednej fázy znižuje (Tavares 2019).

Laser Cleaning

Táto metóda sa využíva na odstraňovanie nečistôt na povrchu materiálu. Horčíkové zliatiny sú charakteristické nízkou odolnosťou voči korózii a preto sa pri kontakte s vlhkým prostredím pokrývajú pasívnou oxidickou vrstvou, ktorá má za úlohu spomaliť priebeh korózie. Jej korózna odolnosť je však veľmi nízka a z tohto dôvodu neposkytuje dostatočnú ochranu voči korózii. Pre túto skutočnosť je potrebné vzniknutú vrstvu odstrániť. Vhodnou metódou na vykonanie tohto úkonu je laserové čistenie (laser cleaning). Daná metóda je charakteristická veľkým množstvom výhod, medzi ktoré patrí vysoká presnosť a miera automatizácie, vyššia účinnosť čistenia a efekt čistenia, nižšie náklady a ochrana životného prostredia (Chen 2010; Cui 2008). Je to pomerne nová metóda pulzného lasera. Jej využitie v súvislosti s koróznou odolnosťou kovov bolo len čiastočne preskúmané u ocelí a hliníkových zliatin. Korózne správanie daných materiálov bolo po vystavení voči laseru značne lepšie (Wang 2022; Park 2024; Zhang 2018; Zhuang 2021 a Wang 2024). Avšak hodnotenie koróznej odolnosti horčíkových zliatin za použitia povrchovej úpravy prostredníctvom metódy laser cleaning nebolo doposiaľ ešte skúmané. Prístroj na laser cleaning môže byť na manuálne alebo automatické použitie. Jeho výkon môže byť od 50 do 2000 – 3000 W.

Proces laser cleaningu (obr. 7) pozostáva z nasledovných krokov:

- ostreľovanie kontaminovaného povrchu guľkami infračerveného svetla,
- kontaminovaný povrch (KP) absorbuje energiu svetla a dôjde k ich náhlemu zahriatiu,
- základný materiál (ZM) však ostane chladný,
- v dôsledku rozdielov medzi teplotami (KP a ZM) dochádza k zmršťovaniu KP,
- odstránená vrstva môže byť povysávaná,
- výsledkom je čistý povrch bez poškodenia.



Obr. 7 Proces laser cleaningu

Základné mechanizmy laser cleaningu

Pôsobenie laserového lúča na ovplyvňovaný materiál pozostáva z veľkého množstva fyzikálnych a chemických procesov, medzi ktoré patrí rozklad materiálu, ionizácia, vibrácie, odparovanie a rozpínanie ovplyvneného materiálu a iné (Liu 2020). V súčasnosti sa mechanizmy metódy laser cleaning delia najmä na mechanizmus tepelnej ablácie, mechanizmus tepelného namáhania a mechanizmus plazmovej rázovej vlny (Zhou 2023).

Ciele dizertačnej práce

Hlavným cieľom dizertačnej práce je zvýšenie koróznej odolnosti horčíkovej zliatiny AZ80 aplikáciou plazmovej elektrolytickej oxidácie (PEO) a pulzného lasera pri optimalizovaných parametroch prípravy.

Za účelom splnenia tohto cieľa boli použité nasledovné metódy:

- mikroštruktúrna analýza experimentálneho materiálu pomocou svetelného optického mikroskopu, riadkovacieho elektrónového mikroskopu, EDS analýzy jednotlivých fáz a meranie drsnosti povrchu,
- štúdium vplyvu optimalizovaného času a aplikovanej prúdovej hustoty na prípravu PEO vrstiev, ich morfológiu a následnú koróznú odolnosť,
- štúdium ovplyvnenia vytvorených PEO vrstiev prostredníctvom pulzného lasera pri optimalizovaných parametroch (výkon lasera, pulzná energia lasera a rýchlosť lasera),
- štúdium vplyvu optimalizovaných časov opätovnej prípravy PEO vrstiev na ich prípravu, morfológiu a koróznú odolnosť,
- analýza vplyvu uvedených parametrov pri všetkých povrchových úpravách pomocou riadkovacej elektrónovej mikroskopie, stereoskopického mikroskopu, EDS analýz, meraní drsností povrchu a hrúbok vytvorených vrstiev,
- analýza koróznej odolnosti horčíkovej zliatiny AZ80 po jednotlivých povrchových úpravách bola vykonaná prostredníctvom metód elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) a potenciodynamických skúšok (PDP),
- diskusia nameraných výsledkov a závery.

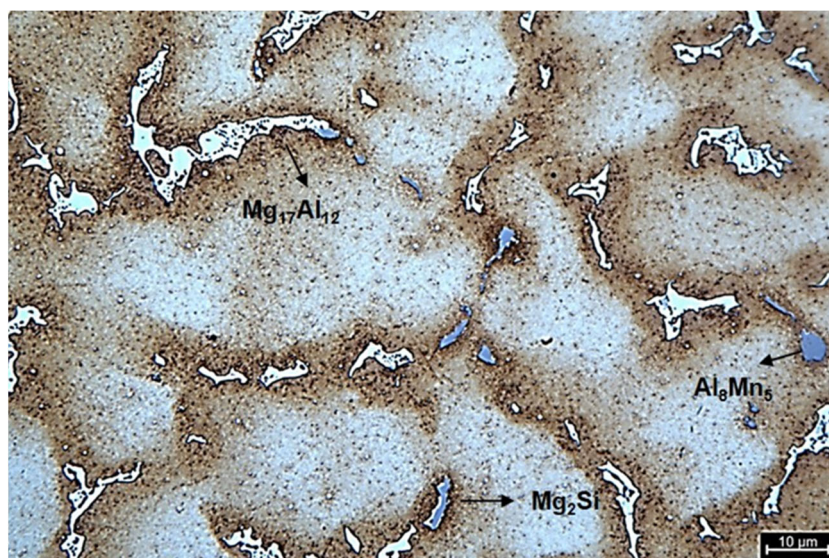
Experimentálny materiál

Ako experimentálny materiál bola na vykonanie jednotlivých skúšok použitá horčíková zliatina AZ80, ktorá bola vyrobená kontinuálnym liatím vo firme NeoCast v Poľsku. Chemické zloženie (tab. 1) tejto zliatiny bolo zistené pomocou prístroja ARL QUANTX EDXRF Spectrometer, ktorý sa nachádza na Výskumnom centre Žilinskej univerzity v Žiline.

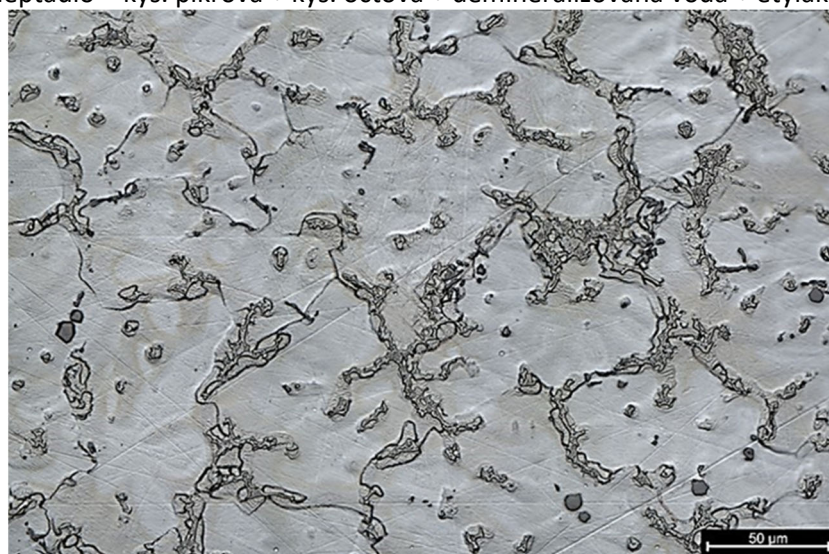
Tab. 1 Chemické zloženie horčíkovej zliatiny AZ80

Prvky	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Ca
hm. %	zvyšok	8,99	0,47	0,26	0,07	0,06

Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ80 (obr. 8) je tvorená dendritmi, ktoré sa nachádzajú v polyedrických zrnách a samotné zrná pozostávajú z tuhého roztoku hliníka a zinku v horčíku. V štruktúre uvedenej na obr. 13a sa nachádza α – Mg fáza tvoriaca maticu, ale taktiež sú tu prítomné aj intermetalické fázy β – $Mg_{17}Al_{12}$, Al_8Mn_5 a Mg_2Si . Pre intermetalickú fázu β je typické, že sa vyskytuje rovnomerne rozložená pozdĺž hraníc jednotlivých zrn, narozdiel od intermetalických fáz Al_8Mn_5 a Mg_2Si , pre ktoré je typické, že sú vylúčené vo vnútornej oblasti zrn. Toto tvrdenie potvrdzuje obr. 8b, z ktorého je zrejmé, že usporiadanie jednotlivých fáz v štruktúre zliatiny zodpovedá obr. 8a.



a) leptadlo – kys. pikrová + kys. octová + demineralizovaná voda + etylakohol



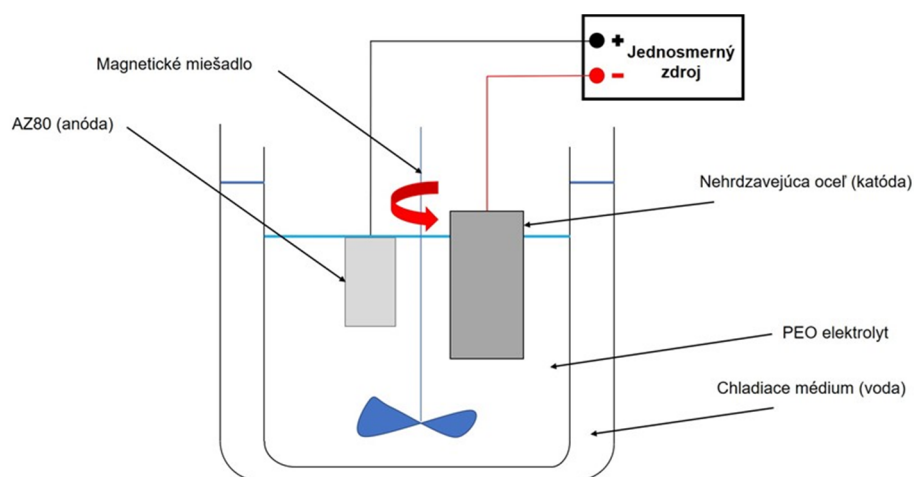
b) leptadlo – kys. octová + kys. dusičná + etylénglykol + demineralizovaná voda (Voort)

Obr. 8 Intermetalické fázy Mg zliatiny AZ80 – OM

Metodika experimentov

Na základe vykonaných experimentov a použitia získaných poznatkov je hlavným zámerom experimentálnej časti dizertačnej práce podať spôsob zlepšenia korózneho správania horčíkovej zliatiny AZ80. Experimentálny materiál bol ponorený do zásaditého, ekologicky nezávadného elektrolytu, v ktorom došlo za využitia konvenčnej povrchovej úpravy (plazmová elektrolytická oxidácia (PEO)) k vytvoreniu ochrannej povrchovej vrstvy. Za účelom zlepšenia korózných vlastností vrstvy bola vzorka so vzniknutou vrstvou ovplyvnená pôsobením pulzného lasera. Po vykonaní daného kroku bol experimentálny materiál opätovne ponorený do elektrolytu so zámerom zopakovania PEO procesu. Morfológia jednotlivých vrstiev bola hodnotená pomocou riadkovacej elektrónovej mikroskopie (REM) a drsnosť povrchu bola určená prostredníctvom mikroskopu s konfokálnou hlavou v priestoroch Výskumného centra Žilinskej univerzity. Následne boli vzorky s PEO vrstvami vystavené voči 0,1 M roztoku NaCl, kde bolo pomocou elektrochemických meraní pri teplote 22 ± 2 °C na laboratórnom zariadení VSP300 Biologic, hodnotené ich korózne správanie. Hodnotenie korózných charakteristík bolo vykonané prostredníctvom potenciodynamickej polarizácie (PDP) a elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS).

Vytvorenie PEO vrstvy na povrchu experimentálneho materiálu prebiehalo v elektrolyte, ktorý pozostával z 12 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 1g KOH rozpustených v 1 l destilovanej vody s výslednou zásaditou hodnotou pH prostredia. Na chod procesu bol použitý elektrický jednosmerný zdroj značky **KEYSIGHT N8762 A** s parametrami **600V/8.5A** a výkonom **5100W**. Elektrolyt bol naliaty do kadičky, do ktorej bolo vložené laboratórne miešadlo na zaistenie miešania elektrolytu počas procesu. Daný systém bol následne vložený do plastovej vane naplnenej studenou vodou, ktorá udržiavala teplotu elektrolytu na hodnote **50 °C** a zabráňovala jeho prehriatiu vplyvom zvyšujúceho sa napätia (obr. 9).



Obr. 9 Zapojenie PEO procesu (Sovík 2023)

PEO proces prebiehal pri konštantnej hodnote prúdu, ktorá bola určená na základe vzťahu (6), a rastúcom napätí. Priebeh procesu bol zaznamenaný prostredníctvom počítačového softvéru **BenchVue** a následne boli zo získaných dát vytvorené grafy závislosti času od napätia. Príprava PEO vrstvy na povrchu Mg zliatiny AZ80 bola rozdelená na dve etapy. V prvej etape trval priebeh vytvorenia PEO vrstvy na povrchu Mg zliatiny AZ80 **14 minút (PEO14)**. Avšak v prípade druhej etapy tvorby PEO vrstiev boli stanovené časy **75 s (PEO1,25)**, **150 s (PEO2,5)** a **300 s (PEO5)**.

$$I = i \cdot S \quad (6)$$

Kde I je označenie prúdu, i je prúdová hustota (v našom prípade bola zvolená hodnota $0,05 \text{ A/cm}^2$) a S je plocha, na ktorú bol tento prúd aplikovaný.

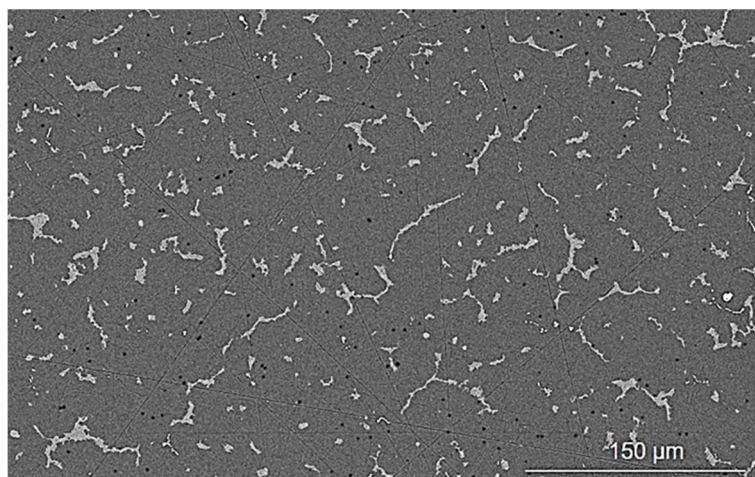
Doba medzi prvou a druhou fázou tvorby PEO vrstiev na vzorkách bola vyplnená o nekonvenčnú povrchovú metódu zrealizovanú prostredníctvom pulzného lasera **QFC-LP Cleaning Laser**. Počas tejto povrchovej úpravy bola použitá optická šošovka s ohniskovou vzdialenosťou **300 mm** od povrchu ovplyvnenej vzorky. Cieľom tohto procesu bolo na základe nastavenia jednotlivých parametrov lasera

na vopred stanovené hodnoty (**výkon lasera (20,5 %)**, **pulzná energia lasera (20,5 %)** a **rýchlosť lasera (40,4 %)**) a pri štyroch pôsobeniach lasera, odstrániť vonkajšiu pórovitú subvrstvu PEO vrstvy a zároveň zvýšiť jej integritu, koróznú odolnosť a znížiť pórovitosť.

Potenciodynamické skúšky boli merané v rozsahu potenciálov **-200 mV** do **+500 mV** oproti hodnote voľného potenciálu (**OCP**). Rýchlosť zmeny potenciálu bola nastavená na **1 mV.s⁻¹**. Doba ustálenia bola v prípade všetkých stavov povrchovej úpravy vzoriek zvolená na **15 min**. Na vyhodnotenie polarizačných kriviek získaných pomocou tejto metódy bol použitý **EC-Lab V11.50** softvér od spoločnosti Biologic, prostredníctvom ktorého bola vykonaná Tafelova analýza. Následne boli získané hodnoty korózneho potenciálu (**E_{corr}**), koróznej prúdovej hustoty (**i_{corr}**), Tafelove koeficienty **β_a** a **β_c** a za pomoci softvéru bola určená aj korózna rýchlosť (**r_{corr}**).

Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) bola meraná po rôznych časoch expozície od **1 hodiny** až po **168 hodín** s cieľom skúmania a popísania mechanizmu korózie. Rozsah frekvencií bol nastavený od **100 kHz** po **10 mHz** a zmena frekvencie bola **10 – krát** za dekádu. Hodnota amplitúdy striedavého napätia bola nastavená na **15 mV**. Prostredníctvom EIS meraní boli dosiahnuté výsledky, ktoré sú znázornené pomocou **Nyquistových diagramov**. Následne boli tieto diagramy analyzované metódou ekvivalentných obvodov, pomocou softvéru **EC-Lab V11.50** od spoločnosti Biologic. Všetky analýzy a pozorovania boli vykonané na Výskumnom centre Žilinskej univerzity v Žiline.

Mikroštruktúra Mg zliatiny AZ80 bola za účelom analýzy fáz a ich chemického zloženia (pomocou **EDS** analýzy) hodnotená pomocou **REM** (obr. 10), nachádzajúcom sa na Výskumnom centre Žilinskej univerzity v Žiline. Namerané percentuálne zastúpenie prvkov vo fázach je uvedené v tab. 2 – tab. 4. Zo zistených hodnôt chemického zloženia fáz je zrejmé, že intermetalické fázy nachádzajúce sa v zliatine AZ80 sú **Mg₁₇Al₁₂**, **Al₈Mn₅** a **Mg₂Si**, čo potvrdzuje tvrdenie z obr. 8a.



Obr. 10 Mikroštruktúra Mg zliatiny AZ80 - REM

Tab. 2 Chemické zloženie intermetalickej fázy nachádzajúcej sa v štruktúre Mg zliatiny AZ80

Prvky	Mg	Al	Si	Mn	Fe
at. %	14,414	49,520	1,123	25,968	8,975

Tab. 3 Chemické zloženie intermetalickej fázy nachádzajúcej sa v štruktúre Mg zliatiny AZ80

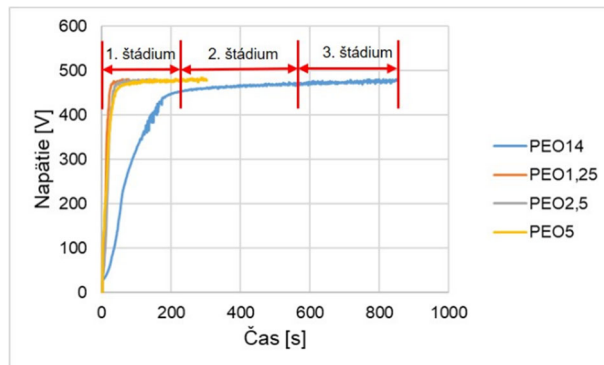
Prvky	Mg	Al	Zn
at. %	70,415	28,446	1,139

Tab. 4 Chemické zloženie intermetalickej fázy nachádzajúcej sa v štruktúre Mg zliatiny AZ80

Prvky	Mg	Al
at. %	97,257	2,743

Grafické znázornenie vývoja napätia v závislosti od času počas priebehu tvorby PEO vrstiev je zobrazené na obr. 11. Proces bolo možné definovať vznikom veľkého množstva malých nejasných

výbojov, ktoré sa na povrchu vzorky začali vyskytovať od veľkosti napätia **180 V**, pričom ich farba sa s rastúcim napätím postupne zmenila na žltú až oranžovú (pri **300 V**) a súčasne sa aj ich veľkosť zväčšila. Počas procesu sa hodnota napätia vyšplhala až na **470 ± 10 V** v prípade oboch etáp. V prípade druhej etapy tvorby PEO vrstiev pozostávajúcej zo vzoriek **PEO1,25**, **PEO2,5** a **PEO5** je zrejmé, že pre priebeh **PEO** procesu je príznačný značne strmší nárast napätia počas tvorby **PEO** vrstiev v porovnaní so vzorkou **PEO14** z prvej etapy **PEO** procesu.

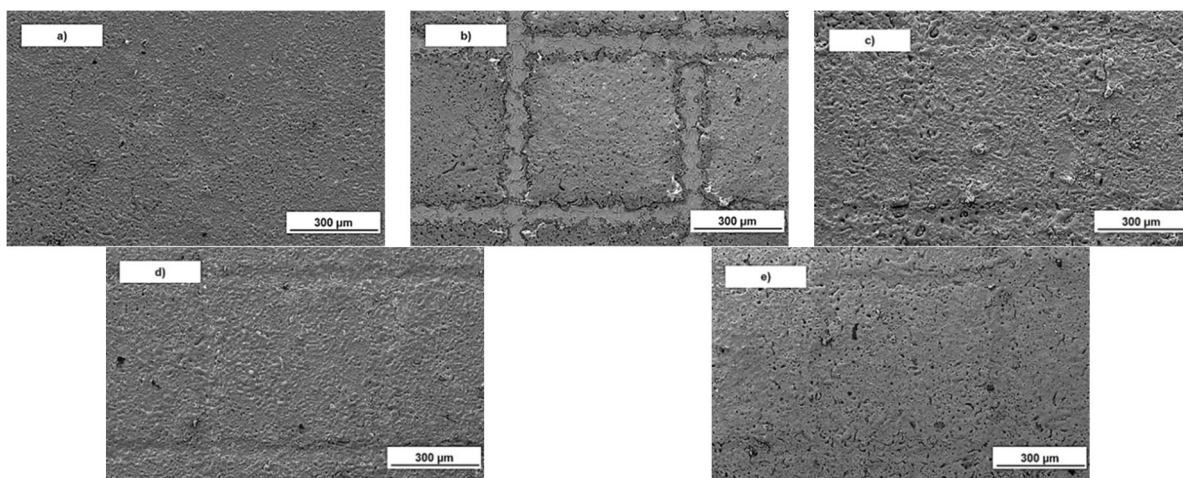


Obr. 11 Záznam vývoja PEO vrstvy v závislosti času od napätia pri prúdovej hustote 0,05 A/cm²

Morfologické vlastnosti PEO vrstiev boli skúmané prostredníctvom REM a sú zobrazené na obr. 12a-e. Vzorka Mg zliatiny AZ80 s **PEO** vrstvou zobrazená na obr. 12a predstavuje jedinou vzorku, ktorej vrstva nebola následne žiadnym spôsobom ovplyvnená. Na danej morfológii je viditeľné veľké množstvo **pórov**, ktoré sú pre **PEO** vrstvu typické (Zhang 2023; Peng 2017).

Na obr. 12b sa nachádza vzorka s **PEO** vrstvou, ktorá bola ovplyvnená laserom. Toto pôsobenie pulzného lasera vytvorilo v morfológii **PEO** vrstvy obraz **štvorcovej siete**. Z danej morfológie je zrejmé, že vplyvom **pulzného lasera** došlo i k nataveniu **PEO** vrstvy. Pórovitosť **PEO** vrstvy zostala v miestach bez ovplyvnenia nezmenená.

Na základe morfológií **PEO** vrstiev ovplyvnených pôsobením pulzného lasera a opakovane vytvorených prostredníctvom **PEO** procesu (obr. 12c-e) je vidieť, že opätovné vytvorenie **PEO** vrstiev na miestach ovplyvnených laserom spôsobilo prekrytie obnaženej plochy vplyvom **lasera**. Avšak i napriek tomuto procesu nedošlo k jej úplnému prekrytiu v prípade žiadnej vzorky. Napriek tomu došlo vplyvom opakovaného **PEO** procesu v miestach, v ktorých sa už **PEO** vrstva nenachádzala, k jej vzniku a v miestach, v ktorých sa ešte nachádzala k jej zhrubnutiu. Vplyvom postupného predlžovania času druhého **PEO** procesu sa **obraz štvorcovej siete** vzniknutý pôsobením **pulzného lasera** stával menej rozlíšiteľný. S novým vznikom **PEO** vrstvy došlo k súčasnemu vzniku **pórov**.



Obr. 12 Morfológia vrstiev pripravených pri rôznych časových kombináciách PEO-laser-PEO: PEO14 (a), PEO14-laser (b), PEO1,25 (c), PEO2,5 (d), PEO5 (e)

V ďalšej časti bol skúmaný vývoj hrúbky PEO vrstiev na priečných rezoch vzoriek **PEO14**, **PEO14-laser**, **PEO1,25**, **PEO2,5** a **PEO5**. Pri skúmaní hrúbky u vzoriek ovplyvnených **laserom** boli miesta na priečných rezoch rozdelené na miesta ovplyvnené pôsobením **pulzného lasera (OPPL)** a neovplyvnených pôsobením pulzného lasera (**NPPL**). V tab. 5 sú uvedené priemerné hodnoty hrúbky **PEO** vrstiev. Priemerná hodnota hrúbky **PEO** vrstvy bez ovplyvnenia laserom dosiahla hodnotu **8,4 µm**. Pri porovnaní hrúbok je zrejmé, že najvyššie priemerné hodnoty hrúbky **PEO** vrstiev boli namerané v prípade vzoriek, ktoré boli po **laserovom** ovplyvňovaní opätovne vystavené **PEO** procesu po dobu **75 s (PEO1,25)** a **150 s (PEO2,5)**. V oboch prípadoch sú najvyššie hrúbky dosiahnuté na plochách neovplyvnených laserom tzn. pre **PEO1,25** neovplyvnená to je **16,77 µm** a pre **PEO2,5** neovplyvnená to je **15,67 µm**. Pri oblastiach, ktoré boli najskôr ovplyvnené laserom, ale následne boli vystavené **PEO** procesu dosiahla najvyššiu priemernú hrúbku **PEO** vrstvy **PEO2,5** ovplyvnená (**8,35 µm**) a za ňou nasledovali vzorky **PEO1,25** ovplyvnená (**7,30 µm**) a **PEO5** ovplyvnená (**7,23 µm**).

Tab. 5 Priemerné hodnoty hrúbky PEO vrstiev

Spôsob úpravy	Hrúbka [µm]
PEO14	8,4 ± 1,74
PEO14-laser	13,23 ± 2,92
OPPL – PEO1,25	7,30 ± 1,50
NPPL – PEO1,25	16,77 ± 2,83
OPPL – PEO2,5	8,35 ± 0,81
NPPL – PEO2,5	15,67 ± 2,61
OPPL – PEO5	7,23 ± 1,37
NPPL – PEO5	14,03 ± 1,44

Priemerné hodnoty parametrov drsnosti **R_a**, **R_z** a **R_{sk}** pre vzorky **Brúsená**, **PEO14**, **PEO14-laser**, **PEO1,25**, **PEO2,5** a **PEO5** sú uvedené v tab.6. Na základe získaných hodnôt je zrejmé, že najvyššie priemerné hodnoty pre parametre **R_a = 1,62 µm** a **R_z = 6,67 µm** boli dosiahnuté pri vzorke **PEO-laser** a parameter **R_{sk}** dosiahol najvyššiu priemernú hodnotu (**R_{sk} = 0,32 µm**) pri vzorke **PEO5**.

Tab. 6 Priemerné hodnoty drsnosti vzoriek po rôznych spôsoboch úpravy povrchu

Spôsob úpravy	Drsnosť [µm]		
	R_a	R_z	R_{sk}
Brúsená	0,18 ± 0,02	0,53 ± 0,28	-0,98 ± 0,14
PEO14	0,46 ± 0,02	2,42 ± 0,74	-0,12 ± 1,06
PEO-laser	1,62 ± 0,36	6,67 ± 0,79	-0,31 ± 0,53
PEO1,25	0,66 ± 0,13	2,89 ± 0,94	-0,22 ± 0,47
PEO2,5	0,56 ± 0,10	2,38 ± 0,51	-0,30 ± 0,38
PEO5	1,25 ± 0,21	6,44 ± 3,93	0,32 ± 1,03

Na **PEO vrstvách** vzoriek **PEO14-laser**, **PEO1,25**, **PEO2,5** a **PEO5** bola vykonaná **EDS** analýza na Výskumnom centre Žilinskej univerzity v Žiline. Zo získaných výsledkov bolo zistené zastúpenie jednotlivých prvkov (v at. %) (tab. 7 – tab. 10) v **PEO vrstvách**. Medzi hlavné prvky, ktoré sa vyskytujú v **PEO vrstve** prirodzene patria **P**, **O**, **Na** a **K**, pretože tieto prvky sa priamo podieľajú na chemickom zložení elektrolytu. Ďalej bola zistená prítomnosť prvkov **Mg** a **Al**, ktoré pochádzajú priamo z experimentálneho materiálu.

Tab. 7 Chemické zloženie PEO vrstvy (PEO14-laser) vytvorenej na povrchu Mg zliatiny AZ80

Prvky	Mg	O	P	Al	Na
at. %	47,930	40,116	6,306	3,502	2,147

Tab. 8 Chemické zloženie PEO vrstvy (PEO1,25) vytvorenej na povrchu Mg zliatiny AZ80

Prvky	Mg	O	P	K	Al	Na
at. %	24,460	59,234	9,959	0,670	1,645	4,033

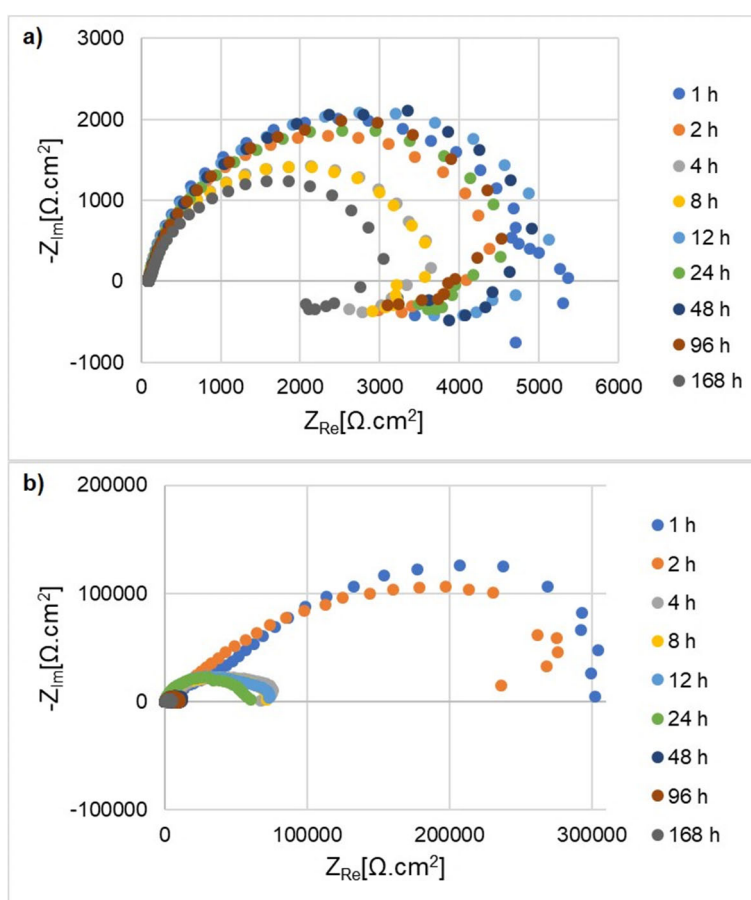
Tab. 9 Chemické zloženie PEO vrstvy (PEO2,5) vytvorenej na povrchu Mg zliatiny AZ80

Prvky	Mg	O	P	K	Al	Na
at. %	25,199	58,402	8,748	1,241	2,100	4,309

Tab. 10 Chemické zloženie PEO vrstvy (PEO5) vytvorenej na povrchu Mg zliatiny AZ80

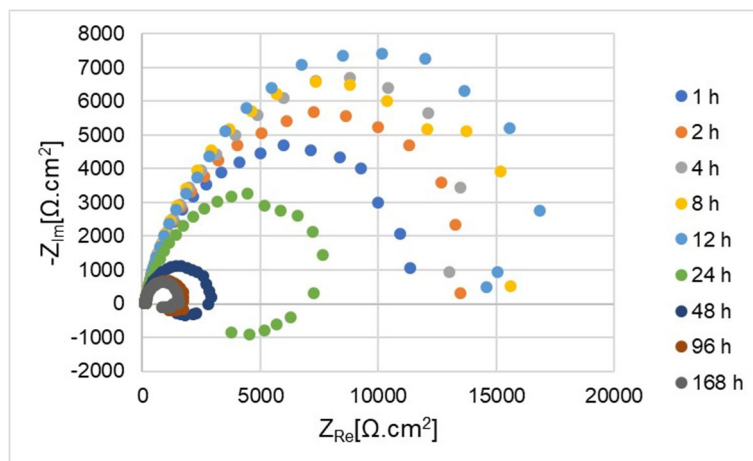
Prvky	Mg	O	P	Al	Na
at. %	39,674	50,414	6,336	0,860	2,716

Pri porovnaní Nyquistových diagramov (obr. 13) a elektrochemických charakteristík v brúsených a povrchoch s PEO vrstvou (PEO14) po 1 hodine a 168 hodinách expozície je zrejmé, že hodnota polarizačného odporu R_p po 1 hodine (**326921 $\Omega \cdot \text{cm}^2$**) pre vzorku **PEO14** bola značne vyššia v porovnaní so vzorkou brúsenou (**3932 $\Omega \cdot \text{cm}^2$**). V priebehu expozície vzoriek v agresívnom médiu 0,1 M NaCl došlo k postupnému prenikaniu média na povrch vzoriek a k súčasnemu poklesu hodnoty R_p . Po 168 hodinách expozície boli hodnoty R_p u oboch vzoriek nižšie (**brúsená (2223 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)**) a **PEO14 (2335 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)**. Výrazne nižšie hodnoty R_p pre stav **brúsená** v porovnaní so stavom **PEO14** je možné vidieť na obr. 19 po **24 hodinu** expozície.



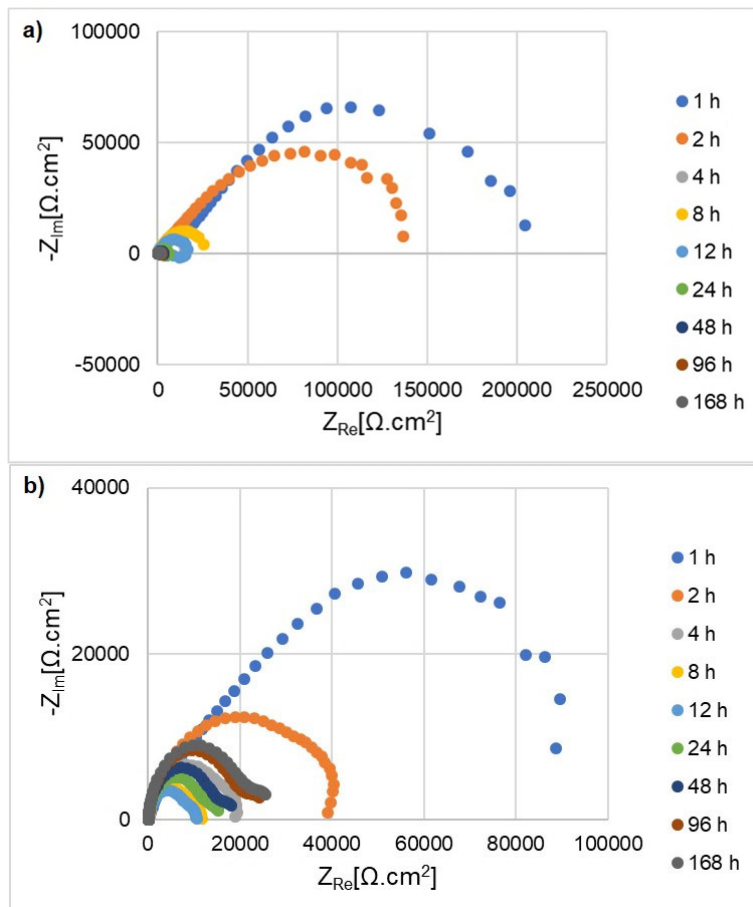
Obr. 13 Nyquistove diagramy zliatiny AZ80 brúseného povrchu (a) a povrchu s vrstvou PEO14 (b)

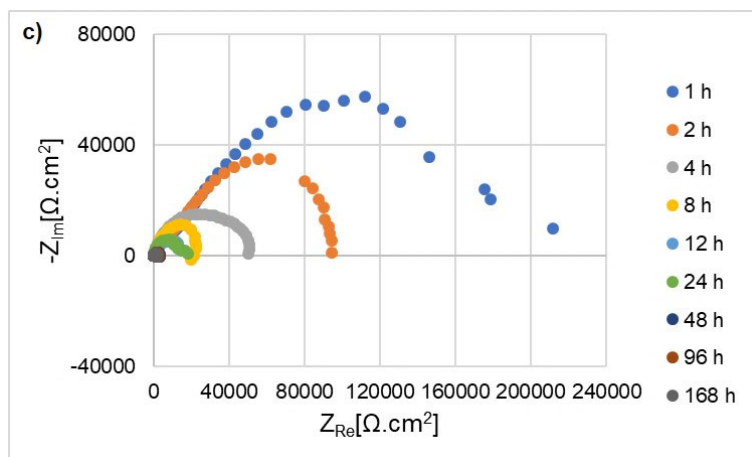
Ovplyvnenie **PEO** vrstvy prostredníctvom pulzného lasera (**PEO14-laser**) spôsobilo výrazný pokles hodnoty R_p počas celej doby expozície v porovnaní so vzorkou **PEO14**, čo je vidieť na obr. 14. Po 1 hodine dosiahla vzorka v stave **PEO14-laser** hodnotu $R_p = 11651 \Omega \cdot \text{cm}^2$, čo je 28-krát nižšia hodnota v porovnaní so vzorkou **PEO14 (326921 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)**. Vplyvom postupného prenikania média na povrch vzorky došlo počas expozície k postupnému znižovaniu hodnoty R_p u vzorky **PEO14-laser**, pričom po 168 h bola hodnota $R_p = 850 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a táto hodnota je takmer 3-krát nižšia v porovnaní so vzorkou **PEO14 (2335 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)**.



Obr. 14 Nyquistove diagramy zliatiny AZ80 povrchu s ovplyvnenou vrstvou PEO14-laser

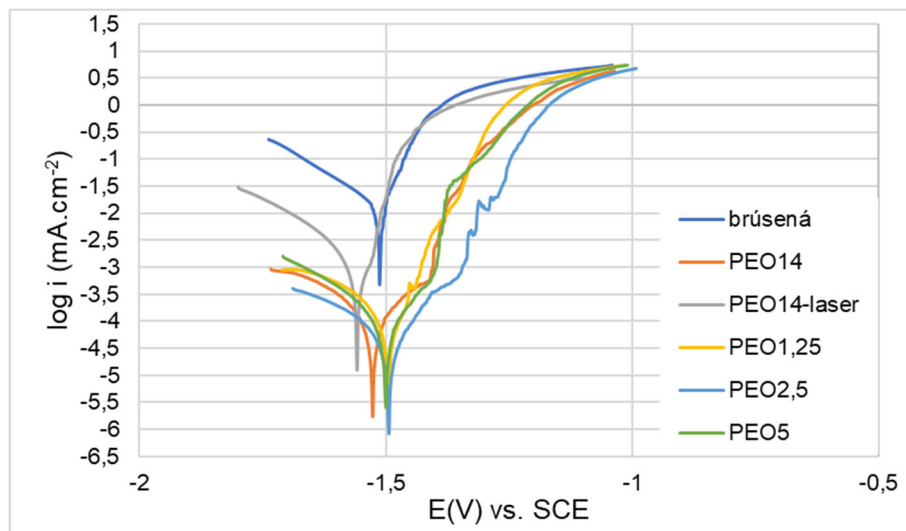
Vytváranie sekundárnej **PEO vrstvy** na povrchoch vzoriek s ovplyvnenou **PEO vrstvou** laserom spôsobilo nárast hodnôt R_p v prípade všetkých povrchov, na ktorých bol aplikovaný **PEO proces** po dobu **75 s (PEO1,25)**, **150 s (PEO2,5)** a **300 s (PEO5)** v porovnaní s povrchom **PEO14-laser**. Nyquistove diagramy povrchov **PEO1,25**, **PEO2,5** a **PEO5** sú zobrazené na obr. 15a-c. Po 1 hodine expozície dosiahla najvyššiu hodnotu R_p vzorka **PEO1,25** (**200560 $\Omega.cm^2$**), čo je v porovnaní s povrchom **PEO14-laser** (**11651 $\Omega.cm^2$**) 17-krát vyššia hodnota. Hodnota R_p povrchu **PEO2,5** po 1 hodine expozície bola **89860 $\Omega.cm^2$** , čo je nižšia hodnota v porovnaní s **PEO1,25**, ale takmer 8-krát vyššia ako **PEO14-laser**. V prípade povrchu **PEO5** bola zanalyzovaná hodnota R_p po 1 hodine **192906 $\Omega.cm^2$** . Po 168 hodinách expozície bola najvyššia hodnota R_p dosiahnutá v prípade povrchu **PEO2,5** (**24390 $\Omega.cm^2$**), za ňou nasledoval povrch **PEO5** (**2072 $\Omega.cm^2$**) a povrch **PEO5** (**824 $\Omega.cm^2$**) dosiahol najnižšiu hodnotu R_p .





Obr. 15 Nyquistove diagramy zliatiny AZ80 povrchu PEO1,25 (a), PEO2,5 (b) a PEO5 (c) namerané v 0,1 M NaCl

Po vykonaní EIS meraní boli vykonané i potenciodynamické skúšky jednotlivých povrchov za účelom dôkladnejšieho preskúmania koróznej odolnosti a lepšieho pochopenia korózných procesov napadnutia povrchov vzoriek s vytvorenými **PEO vrstvami**. Získané potenciodynamické krivky sú zobrazené na obr. 16. Na základe Tafelovej analýzy potenciodynamických kriviek boli získané hodnoty elektrochemických charakteristík korózneho potenciálu E_{corr} , koróznej prúdovej hustoty i_{corr} , koróznej prúdovej hustoty r_{corr} a Tafelových koeficientov β_a a β_c . Najzápornejšia hodnota E_{corr} (**-1550 mV**) bola dosiahnutá pri analýze povrchu **PEO14-laser**. Hodnoty E_{corr} pre povrchy **Brúsený** (**-1491 mV**), **PEO14** (**-1482 mV**), **PEO1,25** (**-1493 mV**), **PEO2,5** (**-1486 mV**) a **PEO5** (**-1486 mV**) boli posunuté ku kladnejším hodnotám, čo hovorí o väčšej termodynamickej stabilite povrchov v porovnaní s **PEO14-laser**. Najnižšia hodnota i_{corr} bola zanalyzovaná v prípade povrchov **PEO2,5** (**0,10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$**) a **PEO5** (**0,10 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$**), pričom pre **PEO1,25** táto hodnota bola 0,13 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Hodnota i_{corr} pri brúsenom povrchu bola **12,16 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$** , ktorá sa po vykonaní PEO procesu znížila takmer 87-krát (**0,14 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$**). Po ovplyvnení povrchu laserom došlo k zhoršeniu i_{corr} (**1,69 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$**) v porovnaní s **PEO14**.



Obr. 16 Potenciodynamické krivky pre rôzne spôsoby úpravy povrchov merané v 0,1 M NaCl

Závery

Teoretická časť dizertačnej práce sa zaoberá súhrnom o aktuálnych poznatkoch o horčíkových zliatinách, ich mechanizmoch korózie, elektrochemických metódach hodnotenia koróznej odolnosti, aktuálnou povrchovou úpravou horčíkových zliatin v podobe plazmovej elektrolytickej oxidácie a nekonvenčnou metódou úpravy povrchu prostredníctvom laser cleaningu. Experimentálna časť je čiastočne zameraná na metalografickú analýzu a popis fázového zloženia mikroštruktúry horčíkovej zliatiny AZ80. Hlavným cieľom tejto časti bolo morfológické hodnotenie vytvorených vrstiev prostredníctvom procesu plazmovej elektrolytickej oxidácie (PEO), ich ovplyvnenia za použitia pulzného lasera (PS) a opätovnej aplikácie PEO procesu. Následne bola hodnotená korózná odolnosť u vzoriek s PEO vrstvami ovplyvnených a neovplyvnených laserom pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) a potenciodynamických polarizačných skúšok (PDP) v agresívnom prostredí 0,1 M NaCl.

V dôsledku vykonaných experimentov a získaných výsledkov boli stanovené nasledovné závery:

- Na základe vykonanej EDS analýzy a zanalyzovaného chemického zloženia jednotlivých fáz východiskového stavu horčíkovej zliatiny AZ80 bolo potvrdené, že mikroštruktúra je tvorená α fázou, ktorá tvorí maticu, β fázou ($Mg_{17}Al_{12}$), ktorej častice sú rozmiestnené pozdĺž hraníc zŕn a intermetalickými fázami Al_8Mn_5 a Mg_2Si , ktoré sú prevažne dispergované vo vnútri zŕn,
- Aplikácia procesu plazmovej elektrolytickej oxidácie na povrchu zliatiny AZ80 umožnila vytvorenie PEO vrstiev s pórovitou štruktúrou a prítomnosťou mikrotrhlín, pričom hrúbka vytvorených vrstiev nebola rovnomerná na celom povrchu materiálu,
- Ovpľyňovanie povrchu vzoriek s vytvorenými PEO vrstvami pomocou pulzného lasera spôsobilo odstránenie vrstiev v miestach pôsobenia lasera až na povrch základného materiálu, pričom miesta s odstránenou vrstvou boli usporiadané do štvorcovej siete,
- Opätovná aplikácia procesu PEO po dobu 75 s (PEO1,25), 150 s (PEO2,5) a 300 s (PEO5) na ovplyvnený povrch PEO vrstiev pomocou lasera, spôsobila obnovu vrstiev s charakteristickou pórovitou štruktúrou v miestach, kde došlo k úplnému odstráneniu PEO vrstvy pôsobením lasera,
- Zvyšovanie času opakovanej tvorby PEO vrstiev umožnilo postupné vyplňanie prázdnych miest vzniknutých pôsobením pulzného lasera, avšak maximálna dĺžka času aplikácie PEO procesu, ktorá spôsobovala nárast hrúbky novovytvorenej vrstvy bola obmedzená hodnotou 150 s – PEO2,5. Pri dlhšom čase aplikácie PEO procesu (300 s – PEO5) dochádzalo k vzniku výbojov, pri raste vrstvy, čo malo negatívny dopad aj na hrúbku a kvalitu vrstvy. Na základe analýzy hrúbky vrstiev sa zistilo, že najväčšia hodnota hrúbky vrstvy bola dosiahnutá v prípade vzorky PEO2,5 v mieste ovplyvneného pôsobením pulzného lasera (8,35 μm) a v neovplyvnenom mieste bola táto hodnota (15,67 μm). V prípade vzorky PEO1,25 bola síce hodnota hrúbky v ovplyvnenom mieste nižšia (7,30 μm) a v neovplyvnenom mieste vyššia (16,77 μm) v porovnaní s PEO2,5, avšak je potrebné podotknúť, že na základe štatistického vyhodnotenia sa hrúbka PEO vrstiev v závislosti od času PEO procesu značne nemení,
- Pri porovnaní hodnôt polarizačných odporov (R_p) analyzovaných prostredníctvom skúšok elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) možno konštatovať, že analyzovaná hodnota R_p po 1 hodine expozície u vzorky PEO14 je 83-násobne vyššia (326921 $\Omega \cdot cm^2$) v porovnaní so vzorkou brúsenou (3932 $\Omega \cdot cm^2$). Avšak rozdiel hodnôt R_p medzi brúsenou (2223 $\Omega \cdot cm^2$) a PEO14 (2335 $\Omega \cdot cm^2$) vzorkou na konci expozície po 168 hodinách bol minimálny,
- Ovpľyňenie PEO vrstvy pôsobením pulzného lasera spôsobilo predpokladaný značný pokles hodnôt R_p v prípade vzorky PEO-laser v porovnaní so vzorkou PEO14, kedy po 1 hodine expozície bola zanalyzovaná u vzorky PEO-laser 28-násobne nižšia hodnota R_p (11651 $\Omega \cdot cm^2$) v porovnaní so vzorkou PEO14. Na konci expozície bola hodnota R_p pre PEO-laser (850 $\Omega \cdot cm^2$) v porovnaní s PEO14 (2335 $\Omega \cdot cm^2$) takmer 3-násobne nižšia,

- Opätovná aplikácia procesu plazmovej elektrolytickej oxidácie na ovplyvnený povrch pôsobením pulzného lasera spôsobila nárast hodnôt R_p po 1 hodine expozície u vzoriek PEO1,25 (200560 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), PEO2,5 (89860 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) a PEO5 (192906 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) v porovnaní so vzorkou PEO-laser (11651 $\Omega \cdot \text{cm}^2$),
- Vytvorené PEO vrstvy na ovplyvnenom povrchu prostredníctvom pulzného lasera mali na konci expozície takmer 29-násobne vyššiu hodnotu R_p (24390 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) pre vzorku PEO2,5 v porovnaní so vzorkou PEO-laser a 2-násobne vyššiu hodnotu pre PEO5 v porovnaní s PEO-laser, kdežto hodnota R_p pre PEO1,25 (824 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) je v porovnaní s PEO-laser (850 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) o niečo nižšia,
- Na základe vykonaných potenciodynamických polarizačných skúšok (PDP) vykonaných v 0,1 M NaCl je zrejmé, že aplikácia procesu plazmovej elektrolytickej oxidácie na brúsenom povrchu posunula hodnotu korózneho potenciálu E_{corr} ku kladnejším hodnotám (-1482 mV) v porovnaní s brúseným povrchom (-1491 mV), čo hovorí o vyššej termodynamickej stabilite PEO vrstvy. Z hľadiska kinetiky došlo pri vytvorení PEO vrstvy až takmer k 87-násobnej redukcii korózneho prúdovej hustoty i_{corr} (0,14 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) v porovnaní s brúseným povrchom (12,16 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$),
- Ovplyvnenie PEO povrchu pôsobením pulzného lasera sa prejavilo i pri potenciodynamických skúškach, kde hodnota E_{corr} sa posunula do zápornejších hodnôt (-1550 mV), čo poukazuje na zníženú termodynamickú stabilitu v porovnaní so vzorkou PEO14. Z kinetického hľadiska došlo k 12-násobnému zhoršeniu hodnoty i_{corr} (1,69 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) pre PEO-laser,
- Opätovne vykonaný proces plazmovej elektrolytickej oxidácie na povrchoch ovplyvnených pôsobením pulzného lasera počas 3 stanovených časov (75 s (PEO1,25), 150 s (PEO2,5) a 300 s (PEO5)) posunul hodnoty E_{corr} do kladnejších hodnôt pre PEO1,25 (-1493 mV), pre PEO2,5 (-1486 mV) a pre PEO5 (-1486 mV) a tým naznačuje vyššiu termodynamickú stabilitu v porovnaní s PEO-laser. Hodnoty i_{corr} sa znížili v prípade všetkých povrchov s PEO vrstvami, kde pri PEO1,25 bola dosiahnutá 13-násobne nižšia hodnota i_{corr} a pri PEO2,5 a PEO5 takmer 17-násobne nižšia hodnota i_{corr} v porovnaní s PEO-laser,
- Pri vzájomnom porovnaní povrchov s opätovne vytvorenými PEO vrstvami môžeme povedať, že pri hodnotách E_{corr} nie sú veľké rozdiely medzi povrchom PEO1,25 (-1493 mV) a povrchmi PEO2,5 (-1486 mV) a PEO5 (-1486 mV), čo tak zásadne neovplyvňuje termodynamickú stabilitu. Z kinetického hľadiska sú však hodnoty i_{corr} pre PEO2,5 (0,10 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) a PEO5 (0,10 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) lepšie v porovnaní s PEO1,25 (0,13 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$),
- Optimalizácia času opätovnej tvorby vrstvy na laserom ovplyvnený povrch s PEO vrstvou ukázala, že povrch vystavený opakovanému procesu plazmovej elektrolytickej oxidácie po dobu 150 s vykazoval najvyššiu strednodobú koróznou odolnosť.

Hlavné prínosy pre inžiniersku prax a výskum:

Na základe vykonanej experimentálnej činnosti a získaných výsledkov z povrchovej úpravy horčíkovej zliatiny AZ80 je hlavným prínosom pre inžiniersku prax využitie postupu prípravy vysoko adhézneho oxidicko-keramickej vrstvy so zámerom utesnenia jej pórov, ktoré vznikli v priebehu tvorenia vrstvy (počas procesu plazmovej elektrolytickej oxidácie (PEO)), ktorá poskytuje zvýšenie korózneho odolnosti zliatiny v agresívnych prostrediach obsahujúcich chloridy. Zvolený postup vytvorenia PEO vrstvy môže slúžiť aj v biomedicínskom inžinierstve pri aplikácii vrstvy na biodegradovateľné implantáty a ich následnom zavedení do postihnutých miest ľudského tela.

Možnosť využitia zvoleného postupu vytvorenia PEO vrstvy je doposiaľ neskúmanou oblasťou vo vedeckom výskume, kde ovplyvnenie povrchu horčíkovej zliatiny s PEO vrstvou prostredníctvom pulzného lasera a opakovanou aplikáciou procesu PEO zapríčiní obnovu PEO vrstvy so zvýšenou koróznou odolnosťou, ale aj zvýšenie mechanických vlastností povrchu. Pri ďalšom štúdiu je potrebné preveriť dôvod zlepšenia korózných vlastností opakovane vytvorenej PEO vrstvy počas stanoveného času aplikácie PEO procesu. Zaujímavým výskumom by bola aplikácia použitého postupu pri horčíkovej zliatine s odlišným percentuálnym zastúpením rovnakých legujúcich prvkov a súčasne aj pri použití horčíkovej zliatiny s iným chemickým zložením. Ďalším cieľom výskumu je zistiť vplyv jednotlivých fáz základného materiálu na opakovanú aplikáciu PEO procesu.

Najdôležitejšie literárne pramene

- Avedesian, M.; Baker, H. (1999). ASM Specialty Handbook: *Magnesium and Magnesium alloys*. Metals Park Ohio, USA: ASM International 1999. pp. 314. ISBN: 0-87170-657-1.
- Birbilis, N.; King, D. A.; Thomas, S.; Frankel, S. G.; Scully, R. J. (2014). *Evidence for enhanced catalytic activity of magnesium arising from anodic dissolution*. In *Electrochimica Acta*. Vol. 132. pp. 277-283.
- Darband, G. B.; Aliofkhazraei, M.; Hamghalam, P.; Valizade, N. (2017). *Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications*. In *Journal of Magnesium and Alloys*. 2 Vol. 5. pp. 74-132.
- Esmaily, M. et al. (2017). *Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion*. In *Progress in Materials Science*. Vol. 89. pp. 92-193.
- Esmaily, M.; Blücher, B. D.; Svensson, E. J.; Halvarsson, M.; Johansson, G. L. (2016). *New insights into the corrosion of magnesium alloys – The role of aluminium*. In *Scripta Materialia*. Vol. 115. pp. 91-95.
- Hadzima, B. (2003). *Korózia Mg-Al-Zn zliatin*. [Dizertačná práca]. Žilina: Žilinská univerzita v Žiline, Stojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva, 129 s.
- Hadzima, B.; Liptáková, T. (2008). *Základy elektrochemickej korózie kovov*. Žilina: EDIS ŽU, 116 s. ISBN 978-80-8070-876-4.
- Huang, J.; Song, L. G.; Zhu, Y.; Zheng, D.; Wang, Z. (2023). *The anodically polarized Mg surface products and accelerated hydrogen evolution*. In *Journal of Magnesium and Alloys*. Vol. 11. pp. 230-248.
- Hussein, R. O.; Nie, X.; Northwood, D.; Yerokhin, A.; Matthews, A. (2010). *Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behavior during the plasma electrolytic oxidation (PEO)*. In *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 40.
- Kajánek, D. (2019). *Štúdium mechanizmov korózneho napadnutia povrchovo upravených horčíkových zliatin*. [Dizertačná práca]. Žilina: Žilinská univerzita v Žiline, Stojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva. 136 s.
- Pezzato, L.; Rigon, M.; Martucci, A.; Brunelli, K.; Dabalà, M. (2019). *Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) as pretreatment for sol-gel coating on aluminium and magnesium alloys*. In *Surface and Coatings Technology*. Vol. 366. pp. 114-123.
- Song, G.; Atrens, A.; Stjohn, D.; Nairn, J.; Li, Y. (1997). *The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 M NaCl*. In *Corrosion Science*. Vol. 37. pp. 855-875.
- Wang, Y.; Wang, X.; Zhang, T.; Wu, K.; Wang, F. (2013). *Role of β Phase during Microarc Oxidation of Mg Alloy AZ91D and Corrosion Resistance of the Oxidation Coating*. In *Journal of Materials Science & Technology*. Vol. 29(12). pp. 1129-1133.
- Wu, G. et al. (2024). *The growth mechanism and corrosion resistance of laser-assisted plasma electrolytic oxidation (PEO) composite coating on AZ31B magnesium alloy*. In *Journal of Magnesium and Alloys*. pp. 17.
- Zhang, F. D. et al. (2018). *Corrosion behaviour of laser-cleaned AA7024 aluminium alloy*. In *Applied Surface Science*. Vol. 435. pp. 452-461.

Publikované práce uchádzača

ADC – Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

1. **Sovík, J.**; Hadzima, B.; Papenberg, N. P.; Arnoldt, R. A.; Gneiger, S. [2023]. Investigations of Electrochemical Characteristics of Mg-Al-Ca Alloys. In: Crystals. Vol. 16, No. 12, 12 p., ISSN 2073-4352.
2. **Sovík, J.**; Kajánek, D.; Pastorek, F.; Štrbák, M.; Florková, Z.; Jambor, M.; Hadzima, B. [2023]. The effect of mechanical pretreatment on the electrochemical characteristics of PEO coatings prepared on magnesium alloy AZ80. In: Materials. Vol. 16, No. 16, 21 p., ISSN 1996-1944.

ADM – Vedecké práce v zahraničných časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS

1. Vaško, A.; **Sovík, J.**; Sedliačková, Z. [2019]. Accuracy of portable hardness testers. In: Manufacturing Technology. Vol. 19, No. 5, pp. 886-890., ISSN 1213-2489.
2. Markovičová, L.; Zatkálíková, V.; **Sovík, J.**; Kojnoková, T. [2022]. Verification of the probability of elastomers degradation in natural environments. In: Production Engineering Archives. Vol. 28, No. 3, pp. 279-282., ISSN 2353-5156.
3. Cibula, R.; Holubčík, M.; Jandačka, D.; Čajová, K. N.; **Sovík, J.** [2023]. Particulate matter (PM) – reliable, fast and economical method for determining the elements bound in PM. In: Advances in Thermal Processes and Energy Transformation. Vol. 6, No. 4, pp. 59-64. ISSN 2585-9102.
4. **Sovík, J.**; Knap, V.; Obertová, V.; Pastorek, F.; Florková, Z.; Hadzima, B. [2023]. Assessment of the effect of surface roughness on electrochemical characteristics of AZ80 magnesium alloy treated by PEO. In: Transportation Research Procedia. Vol. 74, pp. 465-471, ISSN 2352-1457.
5. Obertová, V.; Knap, V.; Štrbák, M.; **Sovík, J.**; Kajánek, D.; Hadzima, B. [2023]. Electrochemical behaviour and surface treatment of magnesium alloy ZK60. In: Transportation Research Procedia. Vol. 74, pp. 770-776, ISSN 2352-1457.
6. Knap, V.; Obertová, V.; **Sovík, J.**; Uhříčik, M.; Hadzima, B. [2023]. Influence of electrolyte composition on corrosion properties of PEO coating prepared on EV31 magnesium alloy. Vol. 74, pp. 763-769, In: Transportation Research Procedia. ISSN 2352-1457.

AFC – Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

1. Vaško, A.; **Sovík, J.**; Krynke, M. [2019]. Determination of accuracy and reliability of portable hardness testers. In: Quality production Improvement. No. 1, ISBN 978-3-11-068058-4., pp. 289-295.

AFD – Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

1. **Sovík, J.**; Florková, Z.; Jacková, M.; Hadzima, B. [2022]. Corrosion comparison of variously treated magnesium alloy by potentiodynamic polarization. In: Advanced manufacturing and repair technologies in vehicle industry. ISBN 978-80-554-1875-9., pp. 125-129.
2. **Sovík, J.**; Gneiger, S.; Papenberg, P. N.; Kajánek, D.; Pastorek, F.; Hadzima, B. [2024]. Investigation of the microstructure and electrochemical behaviour of heat-treated AZ80 alloy. In: SEMDOK 2024.

Resumé

Dizertačná práca sa zaoberá prípravou ochrannej vrstvy prostredníctvom procesu plazmovej elektrolytickej oxidácie (PEO) na povrchu horčíkovej zliatiny AZ80 a nasledujúceho ovplyvnenia vytvorenej vrstvy pomocou pulzného lasera a jej opätovného vytvorenia pomocou procesu PEO, za účelom zlepšenia koróznej odolnosti PEO vrstvy. Morfológia a hrúbka vrstiev bola hodnotená s využitím riadkovacej elektrónovej mikroskopie a chemické zloženie bolo stanovené pomocou EDS analýzy. Na stanovenie drsnosti jednotlivých povrchov bol využitý laserový konfokálny mikroskop. Na analýzu koróznej odolnosti vytvorených PEO vrstiev na povrchu zliatiny AZ80 a štúdium jej korózných mechanizmov bola použitá elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) a potenciodynamické skúšky v prostredí 0,1 M NaCl.

Summary

The dissertation thesis deals with the preparation of the protective layer by the plasma electrolytic oxidation process (PEO) on the surface of the magnesium alloy AZ80 and the subsequent influencing of the formed layer by the pulsed laser and its renewed preparation by the PEO process, in order to improve the corrosion resistance of the PEO layer. The morphology and thickness of the layers were evaluated by scanning electron microscopy and the chemical composition was determined by EDS analysis. A confocal laser microscope was used to determine the roughness of each surface. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic tests in a 0,1 M NaCl environment were used to analyze the corrosion resistance of the PEO layers on the surface of the AZ80 alloy and to investigate their corrosion mechanisms.