Korózna odolnosť horčíkovej zliatiny AZ31 upravenej plazmovou elektrolytickou oxidáciou

Corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy treated by plasma electrolytic oxidation

Kajánek D.^{1,2}, Hadzima B.², Tkacz J.³, Pastorková J.², Jacková M.², Wasserbauer J.³

¹ Žilinská univerzita v Žiline, Strojnícka fakulta, Katedra materiálového inžinierstva

² Žilinská univerzita v Žiline, Výskumné centrum

³ Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Centrum materiálového výzkumu

E-mail: daniel.kajanek@fstroj.uniza.sk

Na povrchu horčíkovej zliatiny AZ31 bola pomocou plazmovej elektrolytickej oxidácie (PEO) pripravená vrstva s cieľom hodnotenia jej vplyvu na koróznú odolnosť. Na vzorku bol aplikovaný jednosmerný prúd v roztoku zloženom z 10 g/l $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 1 g/l KOH. Z dôvodu sledovania vývoja vrstvy boli pripravené aj vzorky s časom prípravy 2 a 4 minúty. Morfológia vrstiev bola hodnotená skenovacou elektrónovou mikroskopiou a ich chemické zloženie bolo hodnotené EDX analýzou. Vplyv PEO vrstvy na elektrochemické charakteristiky bol hodnotený pomocou potenciodynamických skúšok a elektrochemickej impedančnej spektroskopie v roztoku 0,1 M NaCl pri laboratórnej teplote. Získané dáta boli prezentované vo forme potenciodynamických kriviek a Nyquistových diagramov. Z výsledkov analýz vyplýva, že PEO vrstva priaznivo ovplyvňuje koróznú odolnosť horčíkovej zliatiny AZ31 vo zvolenom koróznom prostredí.

The coating prepared by plasma electrolytic oxidation (PEO) was created on AZ31 magnesium alloy surface with the aim to evaluate its effect on corrosion resistance. The DC current was applied on the sample in solution consisted of 10 g/l $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and 1 g/l KOH. Additional samples were prepared with 2 and 4 minutes of preparation to observe evolution of the PEO coating. Morphology of the coatings was evaluated by scanning electron microscopy and chemical composition was examined by EDX analysis. Electrochemical characteristics were measured by potentiodynamic polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy in 0.1 M NaCl at the laboratory temperature. Obtained data were presented in form of potentiodynamic curves and Nyquist diagrams. Results of analysis showed that plasma electrolytic oxidation coating positively influence corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy in chosen corrosive environment.

ÚVOD

Horčík a jeho zliatiny predstavujú zaujímavú možnosť z hľadiska potreby zníženia hmotnosti súčastí, prístrojov alebo dopravných prostriedkov, keďže patria medzi najľahšie technicky používané materiály. Poskytujú vynikajúci pomer medzi pevnosťou a hustotou (špecifická pevnosť), vysoký tlmiaci účinok a rozmerovú stálosť. Za účelom zlepšenia mechanických, ale aj korózných vlastností sa horčík leguje rôznymi prísadami. Systém Mg-Al-Zn patrí medzi najrozšírenejšie systémy z pohľadu horčíkových zliatin využívaných pri izbových teplotách najmä v dopravných prostriedkoch [1-4]. Využitie týchto materiálov však zostáva značne limitované. Okrem schopnosti horenia, rýchlej oxidácie roztaveného Mg na vzduchu a možnosti jeho samovznietenia, je hlavným problémom jeho nízka korózna odolnosť vyplývajúca z vysokej reaktivity. Tento nedostatok je pripisovaný synergickému efektu negatívneho štandardného potenciálu horčíka (-2,36 V vs. SHE), prítomnosti inklúzií na báze Fe, Cu Ni atď.,

ktoré spôsobujú vznik mikrogalanických článkov v rámci štruktúry a tiež kvázi-pasívnemu filmu na báze MgO alebo $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ktorý poskytuje ochranu len v silno zásaditých prostredíach. Typickým znakom korózie horčíka a jeho zliatin je reakcia, pri ktorej dochádza k vývoju plynného vodíka. Vývoj vodíka (VV) je primárne katódová reakcia zúčastňujúca sa na korózii horčíka, ale objavuje sa aj pri jeho anódovej polarizácii spôsobujúcej rozpúšťanie. S rastúcou anódovou polarizáciou narastá aj rýchlosť vývoja vodíka. Tento jav býva označovaný anglickým názvom negative „negative difference effect” (NDE) [5-7]. Dôkladná úprava povrchu horčíkových zliatin sa ukazuje ako efektívna metóda pre minimalizovanie ich korózneho aktivity a vo väčšine prípadov spočíva vo vytvorení bariéry medzi materiálom a prostredím. Medzi populárne techniky prípravy vrstiev patrí chemické konverzné plátovanie, elektrodepozícia, anódová oxidácia, nanášanie plynné fázy, sól-gél technika a rôzne organické povlaky [8,9]. Popularitu si získava pomerne nová technika nazývaná plazmová elektrolytická oxidácia

(PEO alebo MAO), pomocou ktorej možno pripraviť na povrchu zliatin horčíka vrstvy keramického charakteru. Jedná sa vysokonapäťový (400 až 600 V) o finančne nenáročný proces, ktorý je navyše ekologický, keďže k príprave elektrolytov sa používajú chemické látky prijateľné pre životné prostredie. Okrem dobrej koróznej odolnosti vykazujú tieto vrstvy aj dobrú odolnosť voči opotrebeniu. S úspechom sú používané aj pri hliníkových a titánových zliatinách [10,11]. PEO určená najmä pre zliatiny ľahkých kovov. Takto upravené povrchy dosahujú zvýšenú odolnosť voči opotrebeniu, vysokú koróznú odolnosť a tepelnú stálosť. Pri PEO dochádza k plazmovým výbojom na povrchu upravovanej súčiastky ponorenej v elektrolyte, čo vedie k čiastočnému natavovaniu už vzniknutého oxidového filmu a formovaniu extrémne adhézne vrstvy na báze oxidov. Výslednú kvalitu vrstvy ovplyvňuje množstvo faktorov ako použitý elektrický zdroj, čas prípravy, zloženie elektrolytu a veľkosť napätia/prúdovej hustoty [12,13].

Cieľom experimentálnej časti je stanoviť vplyv vrstvy pripravenej pomocou plazmovej elektrolytickej oxidácie na koróznú odolnosť horčíkovej zliatiny AZ31 formou merania elektrochemických charakteristík v prostredí obsahujúcom chloridy.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálne práce boli vykonané na horčíkovej zliatine AZ31. Po odliatí bola homogenizačne žiňaná pri teplote 420 °C po dobu 16 hodín. Chemické zloženie bolo zistené EDXRF analýzou na prístroji ARL QUANT'X EDXRF a uvádza ho Tab.1. Metalografická príprava vzoriek bola vykonaná štandardným spôsobom a pozostávala z odberu vzoriek, zalievania do živice, brúsenia/leštenia a leptania. Na zviditeľnenie mikroštruktúry bolo použité leptadlo zložené z 2,5 ml kyseliny octovej + 2,1 g kyseliny pikrovej + 5 ml demineralizovanej vody + 35 ml etylalkoholu [14], pričom doba leptania bola 10 sekúnd. Po leptaní boli vzorky opláchnuté demineralizovanou vodou, etylalkoholom a vysušené prúdom vzduchu. Mikroštruktúra zliatiny AZ31 bola pozorovaná na svetelnom metalografickom mikroskope ZEISS Axio Observer Z1 a snímky boli vyhotovené pomocou programu AxioVision Rel 4.5

Pred povrchovou úpravou boli vzorky brúsené brúsnym papierom o zrnitosti p1000 pre zabezpečenie rovnakej drsnosti naprieč upravovaným povrchom. Následne boli vzorky opláchnuté demineralizovanou

vodou, etylalkoholom a vysušené prúdom vzduchu. Pred aplikovaním plazmovej elektrolytickej oxidácie (PEO) boli vzorky vymáčané v etylalkohole v ultrazvukovej práčke pre dôkladné odstránenie nečistôt po brúsení. Plazmová elektrolytická oxidácia bola vykonaná s využitím jednosmerného laboratórneho elektrického zdroja Keysight N8762A s parametrami 600V/8,5 A a výkonom 5100 W. Použitý bol dvojelektrodový systém, pričom vzorka AZ31 bola zapojená ako anóda a ako katóda slúžila elektróda z nehrdzavejúcej ocele. Schému celého zariadenia na prípravu PEO vrstiev dokumentuje Obr. 1. PEO prebiehala v elektrolyte zloženom z 10 g/l $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 1 g/l KOH a jeho pH sa ustálilo na hodnote 12,5. Počas PEO procesu bol elektrolyt ochladzovaný vodou a neustále premiešavaný laborátnym miešadlom. Teplota elektrolytu bola udržiavaná pod hodnotou 50 °C. Na vzorku bola aplikovaná konštantná prúdová hustota o veľkosti 0,1 A/cm² po dobu 6 minút. Pre sledovanie procesu vytvárania vrstvy boli pripravené aj vzorky s časom prípravy 2 a 4 minúty. Po ukončení vytvárania vrstvy boli vzorky vysušené prúdom vzduchu.

Obr. 1. Schéma zariadenia na prípravu PEO vrstiev
Fig. 1. Scheme of equipment for preparation of PEO coatings

Morfológia PEO vrstiev pozorovaná pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu SEM Carl Zeiss EVO 50 a tiež bola vykonaná EDX analýza vrstiev po všetkých časoch prípravy pre ich zistenie chemického zloženia.

Korózna odolnosť brúsených vzoriek zliatiny AZ31 pred a po úprave PEO bola hodnotená meraním a analyzovaním elektrochemických charakteristík v 0,1M NaCl simulujúcom agresívne prostredie obsahujúce chloridy [15]. Ako nástroj hodnotenia koróznej odolnosti boli použité potenciodynamické (PD) skúšky a elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS). Merania prebiehali na laboratórnom potenciostate VSP Biologic pri teplote 22 ± 2 °C. Použitý bol trojelektrodový systém v ktorom bola vzorka AZ31 zapojená ako pracovná elektróda, platínová elektróda ako pomocná elektróda a nasýtená kalomelová elektróda slúžila

Tab. 1. Chemické zloženie Mg zliatiny AZ31 / Chemical composition of AZ31 Mg alloy

Prvok	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Mg
hm. %	3,31	0,65	0,23	0,114	0,004	0,001	zv.

ako referenčná elektróda (+0.2446 V vs. SHE). Doba stabilizácie (ustálenia) potenciálu medzi vzorkou a elektrolytom bola pre všetky merania nastavená na 5 minút.

Potenciodynamické skúšky prebiehali v rozsahu meraných potenciálov od -200 mV do +500 mV voči voľnému potenciálu (OCP) a rýchlosť zmeny potenciálu bola nastavená na 1 mV.s⁻¹. Vysoký anódový rozsah bol zvolený za účelom prípadného výskytu transpasívnej oblasti [16]. Na analýzu nameraných kriviek bola použitá Tafelova analýza s využitím softvéru EC Lab V10.40. Takto boli získané hodnoty korózneho potenciálu E_{corr} , koróznej prúdovej hustoty i_{corr} a pomocou nich bola softvérom vypočítaná korózna rýchlosť r_{corr} .

Elektrochemická imedančná spektroskopia bola vykonaná v rozsahu frekvencií od 100 kHz po 10 mHz, pričom sa frekvencia menila 10-krát za dekádu. Amplitúda striedavého napätia bola nastavená na hodnotu 15 mV [17]. Stredná hodnota napätia bola totožná s hodnotou voľného potenciálu. Výsledkom EIS meraní sú Nyquistove diagramy, ktoré boli analyzované metódou ekvivalentných obvodov v softvéri EC Lab V10.40. Pri analýze diagramov boli použité ekvivalentné obvody uvedené na Obr. 2. Najdôležitejším prvkom týchto obvodov je z hľadiska korózneho odporu prvok R_p (polarizačný odpor). Obvod na Obr. 2a je jednoduchý obvod používaný pre diagram s jednou kapacitnou slučkou. Popisuje homogénne elektrochemické správanie na meranom povrchu. Nyquistov diagram tvorený dvomi kapacitnými slučkami si vyžaduje zložitejší obvod, ktorý je na Obr. 2b. Dve kapacitné slučky poukazujú na prítomnosť dvoch oblastí s rozdielnym

elektrochemickým správaním. V prípade, že na rozhraní fáz dochádza k výskytu oblastí s rozdielnou elektrochemickou povahou sa celkový polarizačný odpor rovná súčtu čiastkových odporov R_{p1} a R_{p2} . Prvok R_Ω predstavuje odpor elektrolytu a prvok CPE sa nazýva konštantný fázový element. Simuluje nehomogenitu povrchu elektródy [18]. Interpretácia čiastkových odporov R_{p1} a R_{p2} závisí od konkrétneho systému a bude popísaná v nasledujúcej časti.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ31 je uvedená na Obr. 3. Tvorená je polyedrickými zrnami tuhého roztoku hliníka, zinku a ostatných prísadových prvkov v horčíku. Priemerná veľkosť zrna je 220 μm . Možno tiež pozorovať dvojčatá, ktoré vznikli pravdepodobne pri deformácii počas odberu a prípravy vzoriek [14].

Obr. 3. Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ31
Fig. 3. Microstructure of AZ31 Mg alloy

Obr. 2. Ekvivalentné obvody pre Nyquistov diagram s jednou kapacitnou slučkou (a) a pre diagram s dvomi kapacitnými slučkami (b)

Fig. 2. Equivalent circuits for Nyquist diagrams with one capacitance loop (a) and for diagram with two capacitance loops (b)

Snímky vrstiev PEO vytvorených pri 2, 4 a 6 minútach pomocou SEM sú uvedené na Obr. 4. Z fotodokumentácie je možné vidieť, že všetky vrstvy vykazujú poréznu štruktúru typickú pre PEO vrstvy. Vznik mikropórov je spojený s prítomnosťou roztavených oxidov a plynových bublín vznikajúcich počas výbojov na povrchu vzorky. Takisto je vo vrstvách možné pozorovať mikrotrhliny. Pri kontakte roztavených oxidov s chladným elektrolytom dochádza k ich prudkému ochladeniu, čo vedie k vzniku pnutí vo vrstve majúcich za následok iniciáciu a šírenie mikrotrhlín [13].

Zo snímok vrstiev možno pozorovať, že vrstva vytváraná dve minúty vykazuje nedokonalé pokrytie s nehomogenitami. Po štyroch minútach prípravy je vzorka pokrytá homogénnejšie. Stále však možno po-

zorovať nerovnomernosti. Po 6 minútach bola dosiahnutá výrazne vyššia homogenita vrstvy v porovnaní s nižšími časmi prípravy. S narastajúcim časom prípravy rástla aj hrúbka vrstiev. Priemerná hrúbka vrstvy pripravovanej 2 minúty bola 8,15 μm . Po 4 minútach bola dosiahnutá priemerná hrúbka 13,11 μm a po 6 minútach bola hrúbka 17,82 μm . Keďže hrúbka vrstvy je funkciou času a prúdovej hustoty, tak takéto zmeny v morfológii PEO vrstiev možno vysvetliť tým, že reakcie/výboje, pri ktorých dochádzalo k formovaniu vrstvy a vzniku MgO a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ prebiehali dlhší čas a preferenčne boli tieto výboje lokalizované na miestach s najlepším termodynamickým predpokladom, t.j. na nepokrytých, resp. slabšie pokrytých miestach vzhľadom na okolie. Dochádzalo tak k nárastu vrstvy a zrovnomeniu pokrytia povrchu vzoriek [12].

Na vrstvách bola vykonaná aj EDX analýza pre zistenie chemického zloženia. Z výsledkov vyplýva, že vrstvy obsahujú najmä prvky ako Mg, O, P a Al a malé množstvá prvkov ako napr. Na. Zistené hodnoty obsahu

Tab. 2. Chemické zloženie vrstiev s rôznym časom prípravy / Chemical composition of coating with different time of preparation

Čas prípravy	2 min.	4 min.	6 min.
Mg [at. %]	36,91	35,69	35,7
O [at. %]	45,21	45,63	46,03
P [at. %]	14,23	17,45	16,14
Al [at. %]	1,31	1,34	2,13

najviac zastúpených prvkov uvádza Tab. 2 Z výsledkov EDX analýzy je zrejmé, že prvkové zloženie vrstiev sa výrazne neodlišuje naprieč jednotlivými časmi prípravy. Taktiež z toho vyplýva, že na vytváraní vrstvy sa podieľajú jednak zložky elektrolytu (fosfor), ale aj materiál (horčík, hliník) [20].

Na Obr. 5 sú zobrazené potenciodynamické krivky namerané pre brúsené vzorky a PEO vzorky pripravované 2, 4 a 6 minút. Hodnoty elektrochemických charakteristík získaných Tafelovou analýzou sú uvedené v Tab. 3. Z nameraných PD kriviek a hodnôt elektrochemických charakteristík je možné vidieť, že všetky PEO

Obr. 5. Potenciodynamické krivky Mg zliatiny AZ31 s rôznym stavom povrchu v 0,1M NaCl

Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of AZ31 Mg alloy with various states of surface measured in 0.1M NaCl

Obr. 4. Priebieh vytvárania vrstvy pomocou PEO: 2 min (a, d), 4 min. (b, e) a 6 min (c, f)

Fig. 4. Process of creation of PEO coating: 2 min. (a, d), 4 min. (b, e) and 6 min. (c, f)

vrstvy bez ohľadu na čas prípravy dosiahli pozitívnejší korózny potenciál E_{corr} v porovnaní s brúsenou vzorkou, ktorej korózny potenciál mal hodnotu (-1579 mV). Najpozitívnejšiu hodnotu korózneho potenciálu dosiahla vzorka s PEO vrstvou pripravovanou 4 minúty (-1462 mV). Korózny potenciál hovorí o termodynamickej stabilite/ušľachtilosti povrchu a preto možno konštatovať, že vytvorenie PEO vrstvy viedlo k vyššej termodynamickej stabilite v porovnaní s neupraveným brúseným povrchom. Z hľadiska termodynamiky nie je medzi vzorkou pripravenou 2, 4 a 6 minút žiaden podstatnejší rozdiel. Pri porovnaní hodnôt korózneho prúdového hustoty i_{corr} je viditeľný výrazný rozdiel. Vzorky s PEO vrstvami dosiahli o dva, resp. tri rády nižšiu hodnotu prúdovej hustoty v porovnaní s brúsenými vzorkami ($10,415 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). S rastúcim časom prípravy PEO vrstiev dochádzalo k poklesu prúdovej hustoty. Vzorky pripravované 2 a 4 minúty dosiahli porovnateľnú hodnotu i_{corr} 0,152, resp. 0,127 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pri šiestich minútach došlo v porovnaní s kratšími časmi prípravy k redukcii prúdovej hustoty o jeden rád na hodnotu 0,086 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Táto hodnota je takmer dvojnásobne nižšia v porovnaní s hodnotou i_{corr} dosiahnutou po dvoch minútach prípravy vrstvy a viac 121-násobne nižšia v porovnaní s hodnotou brúsených vzoriek. Takéto výrazné zníženie korózneho prúdového hustoty je významné z hľadiska kinetiky korózneho procesu. Keďže korózna prúdová hustota je priamoúmerná korózne rýchlosti r_{corr} , možno konštatovať, že aplikácia PEO vrstiev vedie k výraznému zníženiu korózneho rýchlosti.

Nyquistove diagramy namerané v prostredí 0,1M NaCl pre brúsené vzorky a vzorky s PEO úpravou 2, 4 a 6 minút sú uvedené na Obr. 6. Výsledné hodnoty

Tab. 3. Elektrochemické charakteristiky (PD skúšky) Mg zliatiny AZ31 v 0,1M NaCl / *Electrochemical characteristics (PD tests) of AZ31 Mg alloy in 0.1M NaCl*

Elektrochemická charakteristika	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	r_{corr} (mm·rok ⁻¹)
Brúsená	-1579 ± 22	10,415 ± 0,6	0,477
PEO 2 min.	-1507 ± 27	0,152 ± 0,016	0,003
PEO 4 min.	-1462 ± 14	0,127 ± 0,009	0,003
PEO 6 min.	-1501 ± 19	0,086 ± 0,006	0,002

elektrochemických charakteristík získaných metódou ekvivalentných obvodov sú zaznamenané v Tab. 4. Diagram pre brúsené vzorky a PEO vzorky s časom prípravy 2 a 4 minúty pozostával z dvoch kapacitných slučiek a diagram pre PEO vrstvy pripravované 6 minút je tvorený jednou kapacitnou slučkou. V prípade brúsených vzoriek predstavuje kapacitná slučka nameraná pri vysokých frekvenciách (odpor R_{p1}) odpor vrstvy koróznych produktov pravdepodobne na báze $\text{Mg}(\text{OH})_2$, resp. MgCl_2 . Slučka nameraná pri nízkych frekvenciách (odpor R_{p2}) popisuje odpor voči prenosu náboja na rozhraní vzorka/elektrolyt. V prípade vzoriek pokrytých PEO vrstvou s časom prípravy 2 a 4 minúty predstavuje vysokofrekvenčná kapacitná slučka (odpor R_{p1}) odpor pórov vrstvy a kapacitná slučka nameraná pri nízkych frekvenciách hovorí o veľkosti odporu vrstvy voči prenosu náboja na rozhraní vzorky a elektrolytu. Diagram PEO vrstvy pripravovanej 6 minút je tvorený len jednou kapacitnou slučkou a táto predstavuje odpor vrstvy voči prenosu náboja na rozhraní vzorka/elektrolyt. Na základe tvaru diagramov možno konštatovať, že mechanizmus degradácie je riadený prenosom náboja [21]. Pri porovnaní hodnôt výsledných polarizačných odporov R_p z Tab. 4 možno vidieť, že

Obr. 6. Nyquistove diagramy Mg zliatiny AZ31 s rôznym stavom povrchu v 0,1M NaCl

Fig. 6. Nyquist diagrams of AZ31 Mg alloy with various states of surface measured in 0.1M NaCl

Tab. 4. Elektrochemické charakteristiky (EIS) zliatiny AZ31 v 0,1M NaCl / *Electrochemical characteristics (EIS) of AZ31 Mg alloy in 0.1M NaCl*

Stav	R_0 [$\Omega\cdot\text{cm}^2$]	R_{p1} [$\Omega\cdot\text{cm}^2$]	R_{p2} [$\Omega\cdot\text{cm}^2$]	R_p [$\Omega\cdot\text{cm}^2$]	CPE_1 [$\text{F}\cdot\text{s}^{n-1}$]	CPE_2 [$\text{F}\cdot\text{s}^{n-1}$]	n_1	n_2
brúsená	108 ± 13	1 212 ± 98	408 ± 52	1 620 ± 150	$8,1\cdot 10^{-6}$	$0,9\cdot 10^{-3}$	0,9	0,9
PEO 2 min.	117 ± 18	9 768 ± 226	62 272 ± 1531	72 040 ± 1757	$0,8\cdot 10^{-6}$	$3,1\cdot 10^{-6}$	0,7	0,7
PEO 4 min.	111 ± 9	15 028 ± 381	60 160 ± 1628	75 188 ± 2009	$0,1\cdot 10^{-6}$	$2,4\cdot 10^{-6}$	0,8	0,7
PEO 6 min.	110 ± 10	220 957 ± 12765	—	220 957 ± 12 765	$0,4\cdot 10^{-6}$	—	0,7	—

prípravou PEO vrstvy na povrchu zliatiny AZ31 došlo k významnému nárastu tejto elektrochemickej charakteristiky. Brúsené vzorky dosiahli hodnotu polarizačného odporu na úrovni $1620 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Vrstvy PEO vytvárané 2 a 4 minúty dosiahli podobné hodnoty polarizačných odporov $72\,040$, resp. $75\,188 \Omega \cdot \text{cm}^2$. To predstavuje v priemere viac ako 45-násobný nárast hodnoty R_p v porovnaní s brúsenými vzorkami. Pri vzorkách s vrstvou PEO pripravenou v čase 6 minút došlo k výraznému navýšeniu polarizačného odporu na hodnotu $220\,957 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Táto hodnota predstavuje v porovnaní s hodnotou brúsených vzoriek viac ako 136-násobný nárast. V porovnaní s predošlými časmi prípravy vrstiev došlo v priemere k trojnásobnému nárastu odporu. Keďže výška polarizačného odporu je v priamej úmere k výške koróznej odolnosti [18], tak možno konštatovať, že aplikácia vrstvy pripravenej metódou plazmovej elektrolytickej oxidácie výrazne zvýšila koróznú odolnosť zliatiny AZ31 v danom prostredí. Najvýraznejší nárast odolnosti bol zaznamenaný pri vrstve vytvárané 6 minút. Výsledky EIS meraní sú v dobrej zhode s výsledkami vykonaných potenciodynamických skúšok.

Po zosumarizovaní výsledkov oboch elektrochemických experimentov je viditeľné výrazné zvýšenie koróznej odolnosti Mg zliatiny AZ31 v 0,1M NaCl. Došlo totiž k vytvoreniu účinnej bariéry, ktorá brzdila prísun agresívnych aktívnych látok (ióny Cl^-) participujúcich na koróznom procese k základnému materiálu vzoriek. V oboch experimentoch bol zistený len malý rozdiel v odolnosti vrstiev pripravovaných 2 a 4 minúty (hodnoty i_{corr} a R_p), čo možno pripísať porovnateľnej nízkej rovnomernosti vytvorených vrstiev. Vrstva PEO vytváraná 6 minút dosiahla vo všetkých ohľadoch najlepšie hodnoty elektrochemických charakteristík. Súvisí to s tým, že vykazovala najväčšiu rovnomernosť v porovnaní s predošlými časmi prípravy, čo bolo dokumentované pomocou SEM. Taktiež pri nej bola dosiahnutá najväčšia hrúbka s pomedzi všetkých časov prípravy. Keďže nerovnomernosti povrchu, nehomogenity a pórovitosť zväčšujú drsnosť povrchu a tým pádom aj elektrochemicky aktívny povrch [22,23], dochádzalo pri vrstvách vytváraných 2 a 4 minúty k intenzívnejšiemu napadnutiu povrchu a degradácii v porovnaní s rovnomernejšou vrstvou získanou po 6 minútach PEO procesu. Napriek tomu, že vrstva vytváraná 6 minút vykazuje najlepšie výsledky z hľadiska okamžitej koróznej odolnosti, nepodarilo sa pri zvolených parametroch úplne obmedziť výskyt pórov vo vrstve. Tento faktor môže byť rozhodujúci v procese korózne degradácie počas dlhších expozičných časov a môže negatívne ovplyvniť životnosť ochrannej funkcie PEO povlaku [19,23]. Nasledujúci výskum by teda mal byť zameraný na overenie dlhodobej stálosti PEO vrstiev a na prípadné minimalizovanie pórovitosti PEO vrstvy či už zmenou parametrov jej prípravy alebo na nájdenie vhodného spôsobu utesnenia/prekrytia pórov.

ZÁVER

Z výsledkov meraní a z vykonaných analýz vyplývajú nasledovné závery:

- Proces plazmovej elektrolytickej oxidácie viedol pri uvedených parametroch k vytvoreniu vrstvy s typickou poréznu štruktúrou pri všetkých zvolených časoch prípravy. Na tvorbe vrstvy sa podieľal elektrolyt aj základný materiál.
- S rastúcim časom prípravy PEO vrstiev dochádzalo aj k nárastu rovnomernosti pokrytia povrchu vzoriek a tiež k nárastu ich hrúbky. Najlepšiu rovnomernosť pokrytia a tiež hrúbku vrstvy dosiahla vzorka po 6 minútach prípravy, keďže sa výboje s rastúcim časom lokalizovali na slabšie pokryté miesta a dochádzalo k vyplňaniu vrstvy.
- Z hľadiska termodynamickej stability došlo aplikáciou PEO vrstiev k posunu korózneho potenciálu E_{corr} k pozitívnejším hodnotám, čo poukazuje na vyššiu termodynamickú ušľachtilosť upravených vzoriek. Medzi jednotlivými vrstvami nebol pozorovaný výraznejší rozdiel v tejto elektrochemickej charakteristike.
- Po vytvorení PEO vrstvy došlo k výraznému zníženiu korózne prúdovej hustoty i_{corr} až o jeden, resp. dva rády v porovnaní s i_{corr} brúsených vzoriek ($10,415 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Vzorky pripravované 2 a 4 minúty dosiahli porovnateľnú hodnotu i_{corr} na úrovni $0,152 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $0,127 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Vzorka pripravovaná 6 minút dosiahla hodnotu korózne prúdovej hustoty $0,086 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, čo predstavuje 121-násobne nižšiu hodnotu v porovnaní s brúsenými vzorkami a v porovnaní s predošlými časmi prípravy i_{corr} poklesla až o jeden rád.
- V prípade PEO vrstiev bol zistený výrazný nárast polarizačného odporu R_p z $1\,620 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dosiahnutých pri brúsenom povrchu na $72\,040 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (2 minúty PEO), resp. $75\,188 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (4 minúty PEO). V priemere to predstavuje 45-násobný nárast odporu. Po šiestich minútach prípravy PEO bol pozorovaný nárast až na $220\,957 \Omega \cdot \text{cm}^2$. V porovnaní s brúseným povrchom došlo k viac ako 136-násobnému nárastu polarizačného odporu a v porovnaní s kratšími časmi prípravy bol dosiahnutý v priemere trojnásobný nárast R_p .

PodĎakovanie

Tento výskum je podporený Slovenskou akadémiou vied cez projekt VEGA č. 1/0045/17, Agentúrou na podporu výskumu a vývoja cez projekt No. APVV-14-0772 a projektom ITMS 26220220121 (70 %). Autori ďakujú za podporu.

LITERATÚRA

- Antonova O. A. et al. Microstructure and texture of pure magnesium after room-temperature lateral extrusion, *Materials Science and Engineering A* **2017**, 26, 319-329.
- Nový F. et al. Very high cycle fatigue behaviour of as-extruded AZ31, AZ80, and ZK60 magnesium alloys, *International Journal of Materials and Research* **2009**, 100, 288-291.
- Homma T., Kunito N., Kamado, S. Fabrication of extraordinary high-strength magnesium alloy by hot extrusion, *Scripta Materialia* **2009**, 61, 644-647.
- Fintová S. et al. Improvement of electrochemical corrosion characteristics of AZ61 magnesium alloy with unconventional fluoride conversion coatings, *Surface and Coatings technology* **2019**, 357, 638-650.
- Curioni M. The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging, *Electrochimica Acta* **2014**, 120, 284-292.
- Atrens A., Dietzel W. The Negative Difference Effect and Unipositive Mg^+ . In *Advanced Engineering Materials*, *Advanced Engineering Materials* **2007**, 9, 292-297.
- Birbilis N. et al. Evidence for enhanced catalytic activity of magnesium arising from anodic activity, *Electrochimica Acta* **2014**, 132, 277-283.
- Esmaily, M. et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion, *Progress in Materials Science* **2017**, 89, 92-193.
- Mhaede M., Pastorek F., Hadzima B. Influence of shot peening on corrosion properties of biocompatible magnesium alloy AZ31 coated by dicalcium phosphate dihydrate (DCPD), *Materials Science and Engineering C* **2014**, 39, 330-335.
- Darband G.B. et al. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications, *Journal of Magnesium and Alloys* **2017**, 5, 74-132.
- Chang L. et al. Growth regularity of ceramic coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 468, 462-465.
- Gu Y. et al. Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid, *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, 543, 109-117.
- Hussein R.O., Northwood D.O., Nie X. The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology* **2013**, 237, 357-368.
- Kajánek D., Hadzima B., Pastorek F. Electrochemical characterization of AZ31 magnesium alloy treated by ultrasonic impact peening, *Komunikácie / Communications – Scientific Letters of the University of Žilina* **2018**, 20, 24-29.
- Raj X.J., Nishimura T. Studies on galvanic corrosion of iron-magnesium couple by scanning electrochemical microscopy in 0.1 M NaCl solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, 41, 141-150.
- Kajánek D. et al. Study of Corrosion Behavior of Dicalcium Phosphate-dihydrate (DCPD) Coating Prepared by Large Amplitude Sinusoidal Voltammetry (LASV) Technique on ZW3, *Procedia Engineering* **2017**, 192, 399-403.
- Kajánek D. et al. Electrochemical impedance spectroscopy characterization of ZW3 magnesium alloy coated by DCPD using LASV deposition technique, *Acta Metallurgica Slovaca* **2017**, 23, 147-154.
- Amirudin A., Thierry D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, *Progress in Organic Coatings* **1995**, 26, 1-28.
- Song G.L. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys, *Advanced Engineering Materials* **2005**, 7, 563-586.
- Liu C. et al. Characterization and corrosion behavior of plasma electrolytic oxidation coated AZ91-T6 magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology* **2016**, 304, 179-187.
- Zhou J. et al. Accelerated Degradation Behavior and Cytocompatibility of Pure Iron Treated with Sandblasting, *Applied Materials and Interfaces* **2016**, 8, 26482-26492.
- Hadzima B. et al. Cathodic anticorrosive protection of magnesium alloy AZ91, *Kovové materiály* **2003**, 41, 257-269.
- Bagherifard S. et al. Effects of nanofeatures induced by severe shot peening (SSP) on mechanical, corrosion and cytocompatibility properties of magnesium alloy AZ31, *Acta Biomaterialia* **2018**, 66, 93-108.