

ŽILINSKÁ UNIVERZITA V ŽILINE
Výskumné centrum
UNIZA

Zborník príspevkov z vedeckej konferencie



8. október 2024

Výskumné centrum UNIZA, Žilina

ISBN 978-80-554-2127-8

Zborník príspevkov z vedeckej konferencie EkoMatech 2024

Prvé vydanie, 2024

Spôsob rozširovania: elektronicky

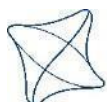
Zostavovateľ: Ing. Filip Pastorek, PhD., Ing. Štefan Šedivý, PhD.

Za odbornú, jazykovú a technickú úroveň zborníka zodpovedá zostavovateľ a autori jednotlivých príspevkov

Vydala Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, www.uniza.sk / EDIS-vydavateľstvo UNIZA

© Žilinská univerzita v Žiline, 2024

ISBN 978-80-554-2127-8



Obsah

Sekcia Ekologické technológie

| | |
|--|-------|
| Vplyv plazmovej elektrolytickej depozície na korózne a únavové charakteristiky horčíkovej zliatiny AZ31 | 5-8 |
| <i>V. Pirošík Mešková – L. Trško – D. Kajánek – M. Jambor</i> | |
| Porovnanie dvoch technológií na výrobu masívnych dielov strojov | 9-12 |
| <i>D. Ivković – I. Zuziaková – R. Nikolić – D. Arsić</i> | |
| Zvýšenie koróznej odolnosti PEO vrstiev pomocou tvorby polymérnych povlakov | 13-16 |
| <i>D. Kajánek – I. Zuziaková – P. Minárik – Ľ. Halimovič</i> | |
| Beyond DC: Odhalenie energeticky účinného potenciálu pulzného napájania pri príprave PEO vrstvy | 17-19 |
| <i>P. Belány – V. Pirošík Mešková – Z. Florková – P. Hrabovský</i> | |
| Termovízna analýza tepelných procesov v polovodičových súčiastkach | 20-23 |
| <i>P. Hrabovský – M. Janovčík</i> | |
| Analýza efektívnosti variantných spôsobov fosfátovania na životnosť zliatin horčíka | 24-27 |
| <i>J. Pastorková – M. Janovčík – I. Zuziaková – F. Pastorek</i> | |
| Meranie aerosólov v podmienkach spaľovania | 28-29 |
| <i>N. Čajová Kantová – A. Čaja – M. Vantúch – E. Vangelová</i> | |
| Návrh napájacieho zdroja pre pulznú elektrochemickú oxidáciu horčíkových zliatin | 30-32 |
| <i>P. Belány – D. Kajánek – V. Pirošík Mešková – Z. Florková</i> | |
| Hodnotenie vplyvu prúdovej hustoty a času tvorby DCPD vrstvy na životnosť zliatin horčíka | 33-36 |
| <i>F. Pastorek – A. Dávidíková – T. Krajňák – D. Kollár</i> | |
| Aplikácia nedeštruktívnej analýzy pretvorenia povrchovej vrstvy ocele AISI 1070 | 37-39 |
| <i>L. Trško – M. Murín – V. Pirošík Mešková</i> | |
| Kombinovaný efekt neharmonických prúdov na kvalitu energie v priemyselných procesoch | 40-43 |

| | |
|--|-------|
| Tuhé znečisťujúce látky a ich tvorba pri odlišnom prietoku spaľovacieho vzduchu | 44-45 |
|--|-------|

N. Čajová Kantová – A. Backa – E. Vangelová

| | |
|--|-------|
| Meranie parametrov prúdenia vzduchu priestore | 46-49 |
|--|-------|

P. Hrabovský – M. Janovčík

| | |
|---|-------|
| Priebeh zvyšovania koróznej odolnosti zliatiny Mg-3Al-1Zn počas fosfátovania | 50-53 |
|---|-------|

J. Sovík – B. Hadzima – A. Dávidíková – F. Pastorek

| | |
|---|-------|
| Analýza vplyvu anodickej oxidácie na zlepšenie mechanických vlastností hliníkových zliatin | 54-57 |
|---|-------|

L. Trško – V. Pirošík Mešková

Sekcia Ekologické technológie

| | |
|---|-------|
| Porovnanie náchylnosti zliatin horčíka na koncentráciu chloridov v elektrolyte | 59-62 |
|---|-------|

B. Hadzima – M. Janovčík – A. Kampová – F. Pastorek

| | |
|---|-------|
| Posúdenie materiálových vlastností poškodenej časti turbíny plánovanej na opravu | 63-66 |
|---|-------|

D. Arsić – R. Nikolić – I. Zuziaková – A. Arsić

| | |
|--|-------|
| Vplyv tepelného spracovania na korózne charakteristiky horčíkovej zliatiny AS31 | 67-70 |
|--|-------|

Ľ. Halimovič – A. Dávidíková – B. Hadzima

| | |
|---|-------|
| Protikorózna ochrana kovových materiálov využívaných v priemyselných aplikáciách | 71-74 |
|---|-------|

D. Kajánek – M. Jacková – A. Dávidíková

| | |
|---|-------|
| Mechanické vlastnosti uniformného zvarového spoja na vysokopevnej oceli upravenej kalením a temperovaním | 75-78 |
|---|-------|

L. Trško – G. Gašpar

| | |
|---|-------|
| Korózne charakteristiky horčíkovej zliatiny legovanej hliníkom po brúsení a tryskaní | 79-82 |
|---|-------|

B. Hadzima – F. Pastorek – M. Janovčík – J. Pastorková

| | |
|---|-------|
| Vplyv LSC metódy na korózne charakteristiky horčíkovej zliatiny AZ80 | 83-86 |
|---|-------|

E. Vangelová – Ľ. Halimovič – B. Hadzima

| | |
|---|--------|
| Porovnanie teploty tavitelnosti popola drevných peliet a agropeliet <i>N. Čajová Kantová – A. Backa – E. Vangelová</i> | 87-89 |
| Degradačné vlastnosti biokompatibilných zliatin horčíka <i>D. Kajánek – E. Vangelová – Ľ. Halimovič</i> | 90-93 |
| Náchylnosť vysokopevnej ocele po mechanickom spracovaní na koróziu v prostredí chloridov <i>F. Pastorek – T. Krajňák – A. Dávidíková</i> | 94-97 |
| Analýza závislosti rastu hrúbky hurealitu na fosfátovacím čase vysokopevnej ocele <i>J. Pastorková – M. Skovajsa – P. Minárik – F. Pastorek</i> | 98-101 |



Sekcia

Ekologické technológie



Vplyv plazmovej elektrolytickej depozície na korózne a únavové charakteristiky horčíkovej zliatiny AZ31

Veronika Pirošík Mešková - Libor Trško - Daniel Kajánek - Michal Jambor

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Plazmová elektrolytická oxidácia (PEO) je metóda povrchovej úpravy horčíkových zliatin, ktorej cieľom je zvýšenie ich koróznej odolnosti. Tieto vrstvy však obsahujú veľké množstvo defektov, napríklad pórov a mikrotrhlín, ktoré môžu negatívne ovplyvniť mechanické vlastnosti týchto materiálov najmä v podmienkach cyklického namáhania. Výsledky experimentálnych prác na horčíkovej zliatine AZ31 v liatom stave potvrdili, že PEO vrstva síce zvýšila koróznú odolnosť viac ako desaťnásobne, avšak spôsobila pokles únavovej životnosti zliatiny približne o 15 % v celom meranom rozsahu. Fraktografická analýza lomových plôch preukázala, že počas mechanického namáhania nedošlo k delaminácii PEO vrstvy, čo svedčí o príbuznosti modulov pružnosti substrátu a povrchovej vrstvy a teda nedochádza k vzniku mechanického namáhania na ich rozhraní. Z uvedeného vyplýva, že dôvodom poklesu únavovej životnosti sú s najväčšou pravdepodobnosťou skutočne iba defekty v PEO vrstve, ktoré je potrebné minimalizovať.

Kľúčové slová: horčíková zliatina, AZ31, plazmová elektrolytická oxidácia, únavová životnosť, korózna odolnosť

1. Úvod

Horčík a jeho zliatiny majú veľký potenciál pre výrobu biodegradovateľných chirurgických implantátov. Problémom je však ich vysoká korózna rýchlosť [1,2], kvôli ktorej v súčasnosti nedokážu poskytnúť dostatočne dlhú dobu fixácie, aby došlo k zahojeniu zranenia. Z tohto dôvodu sa v súčasnosti stále najviac využívajú implantáty, ktoré je potrebné po požadovanej dobe fixácie manuálne odstrániť reoperáciou. Jedným z potenciálnych riešení ako zvýšiť koróznú odolnosť a zároveň zachovať biokompatibilitu a biodegradovateľnosť horčíkového implantátu je vytvorenie ochrannej povrchovej vrstvy metódou plazmovej elektrolytickej oxidácie (PEO). Napriek tomu, že PEO vrstvy sú zvyčajne pomerne pórovité, ich výrazný pozitívny vplyv na koróznú odolnosť bol preukázaný už v niekoľkých prácach [3,4]. Nedostatočne preskúmanou oblasťou je však vplyv tejto vrstvy na odolnosť voči cyklickému namáhaniu, nakoľko už zmienená pórovitosť a prípadné iné defekty tejto vrstvy môžu výrazne znížiť únavovú životnosť implantátu [5].

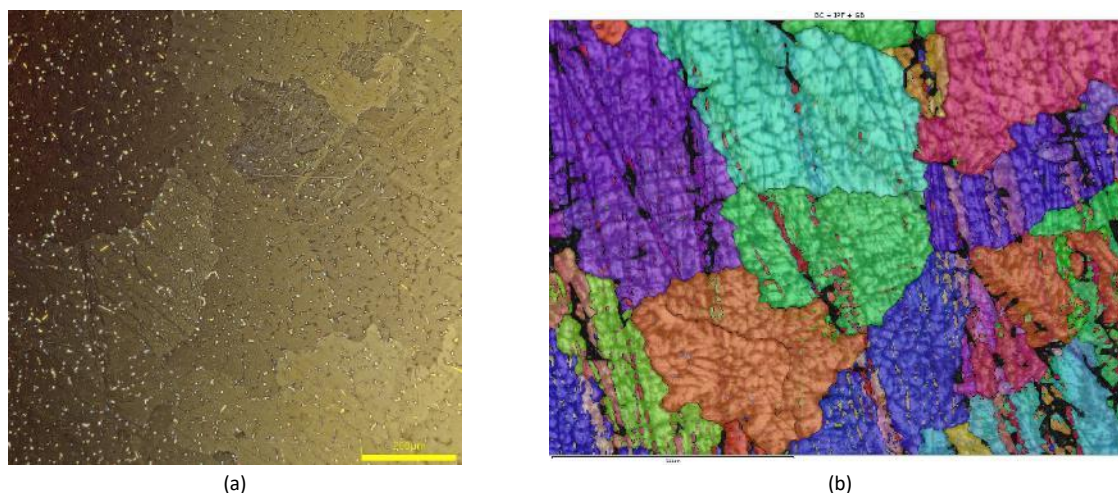
2. Experimentálny materiál a povrchová úprava

Ako experimentálny materiál bola použitá horčíková zliatina AZ31 v liatom stave, s chemickým zložením podľa Tab. 1. Mikroštruktúra je tvorená polyedrickými zrnami, ktoré sú charakteristické liacou dendritickou štruktúrou (Obr. 1). Lokálne sa v štruktúre taktiež vyskytovala mikropórovitosť, ktorá charakteristická pre odlievané ľahké kovy.

Plazmová elektrolytická oxidácia bola realizovaná v elektrolyte obsahujúcom 12 g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 1 g/L KOH pri prúdovej hustote 0.05 A/cm². Experimentálny materiál bol k zdroju elektrického napätia pripojený ako anóda a ako katóda bola použitá doska z Cr-Ni nehrdzavejúcej ocele. Celkový čas depozície bol 10 minút.

Tabuľka 1. Chemické zloženie zliatiny AZ31 v hmotnostných %.

| Prvok | Al | Zn | Mn | Si | Cu | Mg |
|-------|------|------|------|------|-------|---------|
| hm. % | 3,11 | 0,68 | 0,22 | 0,07 | 0,001 | matrica |



Obr. 1 Mikroštruktúra liatej horčíkovej zliatiny AZ31: polyedrická štruktúra v polarizovanom svetle (a); zviditeľnenie dendritickej subštruktúry pomocou IPF mapingu (b).

3. Výsledky experimentálnych prác

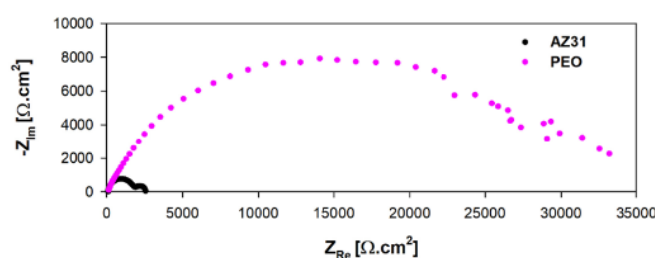
3.1. Hodnotenie koróznej odolnosti

Korózna odolnosť materiálu v stave po odliatí a s vytvorenou PEO vrstvou bola hodnotená metódou elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) v 0.1 M roztoku NaCl po expozícii trvajúcej 168 h pri izbovej teplote. Skúšky EIS boli vykonané s použitím koróznej cely s troj-elektrodovým zapojením: vzorka zapojená ako pracovná elektróda, Pt elektróda slúžila ako pomocná a nasýtená kalomelová elektróda plnila úlohu referenčnej elektródy. Meranie prebiehalo vo frekvenčnom rozsahu od 100 kHz do 10 mHz s amplitúdou potenciálového signálu 15 mV. Stredná hodnota potenciálu bola nastavená identická ako potenciál otvoreného obvodu (OCP). Výsledná hodnota koróznej odolnosti bola vyhodnotená ako R_{sum} , t. j. suma parciálnych odporov R_1 a R_2 .

Výsledky hodnotenia koróznej odolnosti (Tab. 2) metódou EIS určené z Nyquistových diagramov (Obr. 2) pomocou metódy ekvivalentného obvodu preukazujú výrazné zvýšenie koróznej odolnosti horčíkovej zliatiny AZ31 vďaka depozícii PEO. Uvedené zlepšenie koróznej odolnosti je viditeľné najmä z výrazného nárastu hodnoty polarizačného odporu R_{sum} , ktorý je viac ako 13-krát vyšší u vzorky pokrytej PEO, než u vzorky s brúseným povrchom.

Tabuľka 2. Elektrochemické charakteristiky merané v 0.1M NaCl.

| | $R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_1 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_2 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{sum} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|-------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| AZ31 | 107 | 1828 | 728 | 2556 |
| PEO | 103 | 6465 | 27692 | 34157 |

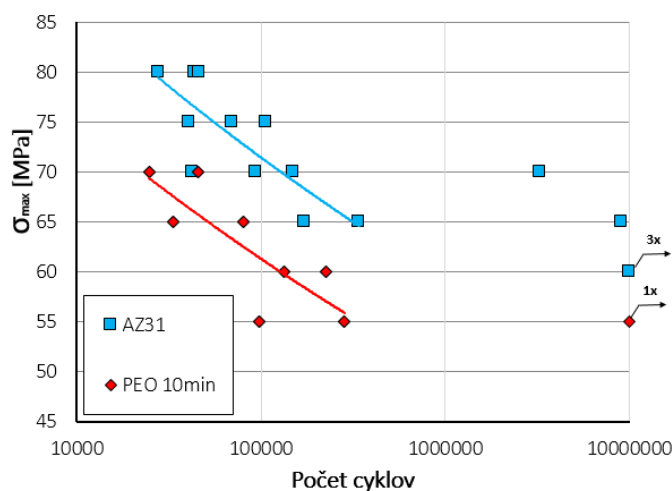


Obr. 2 Nyquistove diagram zliatiny AZ31 s povrchom po brúsení a po depozícii PEO vrstvy.

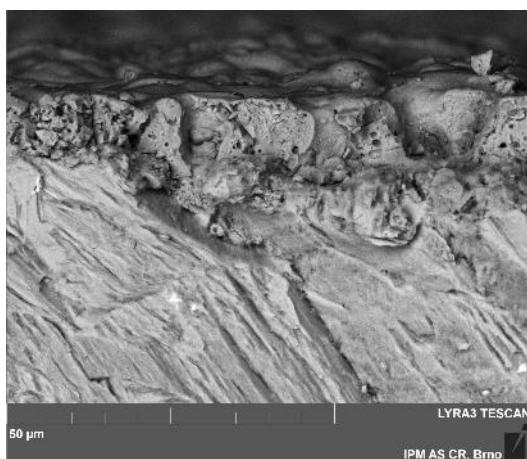
3.2. Hodnotenie únavovej životnosti

Únavová životnosť pred a po depozícii PEO vrstvy bola hodnotená skúškami na únavu v režime symetrického ťahu-tlaku ($R = -1$) pri frekvencii 40 Hz. Na základe experimentálnych výsledkov (Obr. 3) je zrejmé, že únavová životnosť horčíkovej zliatiny AZ31 v liatom stave je všeobecne veľmi nízka, avšak po depozícii PEO ju ešte zhoršuje. Pre porovnanie, ak uvažujeme 1×10^5 zaťažovacích cyklov, materiál v liatom stave dokáže vydržať namáhanie 70 MPa, avšak po depozícii PEO vrstvy, klesne táto hodnota na 60 MPa. Pokles únavovej životnosti je rovnomerný v celom meranom rozsahu počtu cyklov.

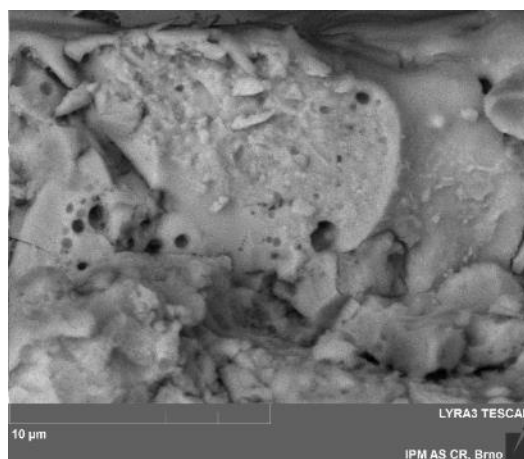
Fraktografická analýza lomových plôch porušených skúšobných tyčí, vykonaná pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie, (Obr. 4a) preukázala, že PEO vrstva sa neoddelila od substrátu ani pri dynamickom zaťažovaní, ani pri následnom raste únavovej trhliny po priereze skúšobnej tyče. Potvrdená bola taktiež predpokladaná pórovitosť PEO vrstvy (Obr. 4b).



Obr. 3 Krivky únavovej životnosti horčíkovej zliatiny AZ31.



(a)



(b)

Obr. 4 Lomová plocha rozhrania medzi substrátom a PEO vrstvou (a) ; detail pórovitosti v PEO vrstve (b).



4. Diskusia

Skutočnosť, že počas únavového namáhania nedošlo k delaminácii PEO vrstvy svedčí o tom, že substrát aj vrstva musia mať podobné hodnoty modulu pružnosti. Hodnota modulov pružnosti bola určovaná v prácach [6,7] a na základe výsledných hodnôt bola potvrdená ich podobnosť. Vďaka tejto podobnosti nedochádza k nárastu namáhania na rozhraní substrát/vrstva, čo by viedlo k oddeleniu povlaku. Póry vo vrstve zjavne pôsobia ako koncentrátoři napätia a akcelerujú iniciačný proces únavovej trhliny. Z tohto dôvodu po depozícii PEO vrstvy únavová životnosť výrazne klesá.

Aj napriek tomu, že PEO vrstva obsahuje veľké množstvo defektov, tieto nie sú vzájomne pospájané. Vrstva tak vytvára dostatočný bariérový efekt a úspešne zabraňuje agresívnym iónom Cl^- z elektrolytu, aby prišli do kontaktu so základným materiálom a úspešne zlepšuje koróznú odolnosť.

Záver

Na základe výsledkov experimentálnych prác štúdia vplyvu PEO vrstvy na korózne a únavové vlastnosti liatej horčíkovej zliatiny AZ 31 je možné konštatovať:

- Aplikácia PEO viac ako desaťnásobne zvyšuje koróznú odolnosť horčíkovej zliatiny AZ31.
- Aplikácia PEO vrstvy znižuje únavovú životnosť približne o 15 % v porovnaní so základným materiálom v liatom stave.
- Počas únavového zaťažovania ani pri raste únavovej trhliny nedochádza k delaminácii vrstvy a tá zostáva pevne prilnutá k substrátu.
- Zníženie únavovej životnosti je s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobené prítomnosťou defektov (najmä pórov) v PEO vrstve, ktoré akcelerujú proces iniciácie únavovej trhliny.

PodĎakovanie

Výsledky výskumu vznikli financovaním z prostriedkov projektu VEGA č. 1/0117/21.

Referencie

- [1] Atrens, A. et al.: Review of Mg alloy corrosion rates, Journal of Magnesium and Alloys, 8, 4, 2020, pp. 989-998.
- [2] Fuyong, C. et al.: Corrosion and passivation of magnesium alloys, Corrosion Science, 111, 2016, pp. 835-845.
- [3] Kajanek, D. et al.: Impact of shot peening on corrosion performance of AZ31 magnesium alloy coated by PEO: Comparison with conventional surface pre-treatments, Surface and Coatings Technology 446, 10, 2022, pp. 1 - 20.
- [4] Drabikova, J. et al.: Structure and growth kinetic of unconventional fluoride conversion coating prepared on wrought AZ61 magnesium alloy, Surface and Coatings Technology, 399, 2020.
- [5] Nemcova, A. et al.: Influence of plasma electrolytic oxidation on fatigue performance of AZ61 magnesium alloy, Corrosion Science 82, 2014, pp. 58-66.
- [6] Sankalp, A. et al.: Biodegradable magnesium alloys for orthopedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications, Materials Science and Engineering: C, 68, 2016, pp. 948-963.
- [7] Lashkararam, S. et al.: Mechanism of plasma electrolytic oxidation in Mg_3ZnCa implants: a study of double-layer formation and properties through nanoindentation, Scientific Reports, 14, 2024.

Porovnanie dvoch technológií na výrobu masívnych dielov strojov

Djordje Ivković¹ – Ingrid Zuziaková² - Ružica Nikolić² - Dušan Arsić¹

¹Inžinierska fakulta, Univerzita Kragujevac, Sestre Janjić 6, 34000 Kragujevac, Srbsko

²Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

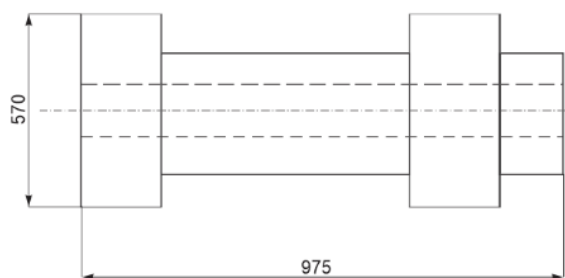
Abstrakt

V tomto článku je prezentované porovnanie dvoch technológií na výrobu masívneho a zodpovedného strojového dielu, liatia do piesku a zvarania. Diel ťažkého stroja bol najskôr vyrobený liatím do piesku, po ktorom sa počas testovania, vykonávaného vizuálnymi kontrolami a metódami penetrácie tekutín, zistili chyby. Následne bol rovnaký diel vyrobený obrábaním a zvaraním, po ktorých vykonané testy nepreukázali žiadne poškodenia v podobe pórovitosti a prasklín. Preto sa dospelo k záveru, že na sériovú výrobu takéhoto dielu by bolo lepšie použiť druhú testovanú technológiu.

Kľúčové slová: ťažký strojový diel, liatie do piesku, obrábanie, zvaranie, K+T oceľ, G42CrMo4, nedeštruktívne testy

1. Úvod

Pri výbere optimálnej technológie výroby určitého strojného dielu sa okrem ekonomických parametrov (cena a možnosť nákupu materiálu) zvažujú aj technologické faktory, ako sú mechanické, chemické a metalurgické vlastnosti uvažovaného materiálu, ako aj jeho technologické možnosti použitia a obmedzenia postupov. Znalosť uvedených vlastností je nanajvýš dôležitá vzhľadom na ich veľký vplyv na výslednú kvalitu vyrábaných dielov. Pre zodpovedné časti a konštrukcie sa vždy kladie požiadavka na kvalitu na najvyššej úrovni. Zodpovedná časť uvažovaná v tomto článku je vyrobená z ocele 42CrMo4 vyrobenej K+T (kalením a temperovaním) a odlievanej ocele G42CrMo4, ktorej náčrt je znázornený na Obrázku 1.



Obr. 1 Schematický pohľad na zodpovednú časť.

2. Liatie do piesku

Analýzou dostupných materiálov, technických možností ako aj požiadaviek na geometriu a rozmery častí, bola pre výrobu zobrazenej časti primárne zvolená technológia odlievania do piesku. Odlievacím materiálom bol G42CrMo4. Chemické zloženie a mechanické vlastnosti sú uvedené v Tabuľkách 1 a 2, [1].

Tabuľka 1. Chemické zloženie G42CrMo4

| Chemické zloženie | %C | %Si | %Mn | %Cr | %Mo | %P | %S |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|-------|
| Štandardné | 0,38-0,45 | max. 0,40 | 0,60-0,90 | 0,90-1,20 | 0,15-0,30 | 0,025 | 0,035 |

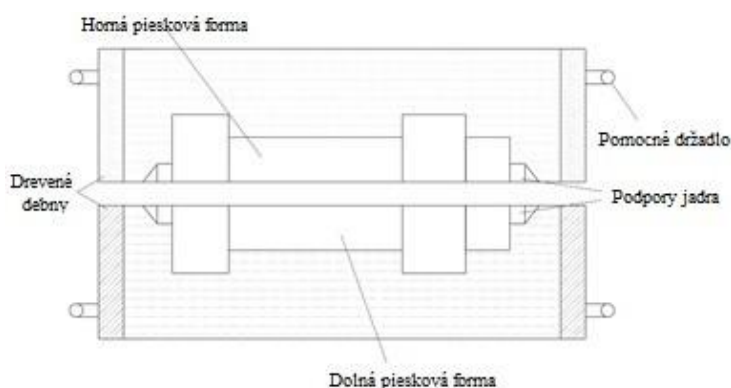
Tabuľka 2. Mechanické vlastnosti ocele G42CrMo4 (normalizované)

| Mechanické vlastnosti | ReH, MPa | Rm, MPa | A, % | Z, % | KV | HB |
|-----------------------|----------|----------|--------|------|-------|---------|
| Norma | 350-700 | 650-1000 | 10-12% | 60 | 16-31 | 150-200 |

Ťahové skúšky boli vykonané na skúšobnom stroji ZWICK/ROELL Z100 s maximálnou nosnosťou 100 kN (10 t). Požiadavka na medzu klzu, ReH bola stanovená na minimálnu povolenú hodnotu 230 MPa. Boli testované tri vzorky a získali sa hodnoty 324, 320 a 329 MPa. Keďže bola splnená stanovená požiadavka, nebolo potrebné žiadne dodatočné tepelné spracovanie materiálu.

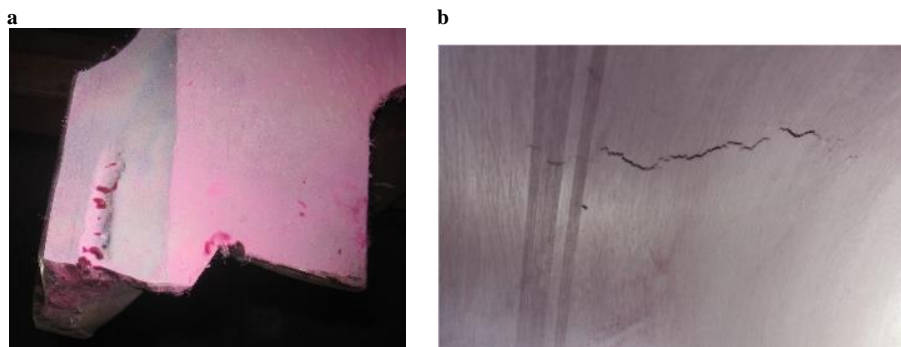
Skúšky rázovej húževnatosti boli vykonané podľa Charpyho metódy s použitím vzoriek s V-zárezom. Testy boli vykonané pri teplote 20 °C a -20 °C. Vzorky pre Charpyho test pod 0 °C sa ochladili v zmesi suchého ľadu a alkoholu. Získané výsledky boli taktiež nad požadovanou minimálnou hodnotou pri oboch testovacích teplotách.

Po potvrdení mechanických vlastností oceľového odlievaného dielu, sa začalo s odlieváním dielov do piesku. Bola pripravená piesková forma na liatie roztaveného kovu, Obrázok 2.



Obr. 2 Schematický pohľad na hornú a dolnú pieskovú formu.

Po ukončení prvej sériovej výroby boli vykonané nedeštruktívne skúšky. Boli použité dve metódy, vizuálna a penetračná kvapalinová metóda. Obe metódy preukázali závažné a neopraviteľné chyby na vyrobených dieloch, t.j. pórovitosť a povrchové trhliny. Hlavným dôvodom vzniku pórovitosti sú veľké rozmery dielca a tým aj objem pieskovej formy. Veľké rozmery vedú k intenzívnejšiemu vedeniu tepla z liateho tekutého kovu, preto ostalo menej času na únik rozpustených plynov [1], [2]. Príčina vzniku trhlín súvisí aj s vedením tepla. Existuje rozdiel medzi rýchlosťami ochladzovania roztaveného kovu na povrchu a v objeme odlievanej časti, takže hodnoty zvyškového napätia v ťahu môžu potenciálne prekročiť pevnosť materiálu, čo spôsobuje vznik trhlín. Niektoré z pozorovaných defektov sú znázornené v Obrázku 3.



Obr. 3 Zobrazenie niektorých zistených nedostatkov: (a) červovitá pórovitosť; (b) trhlina.

U niekoľkých vyrobených odliatkov bola vykonaná oprava, aby sa dali osadiť do finálneho produktu. Oveľa väčší počet odliatkov bol klasifikovaný ako nevyhovujúci a bol odoslaný do šrotu. Záver bol teda taký, že je potrebné zmeniť výrobnú technológiu.

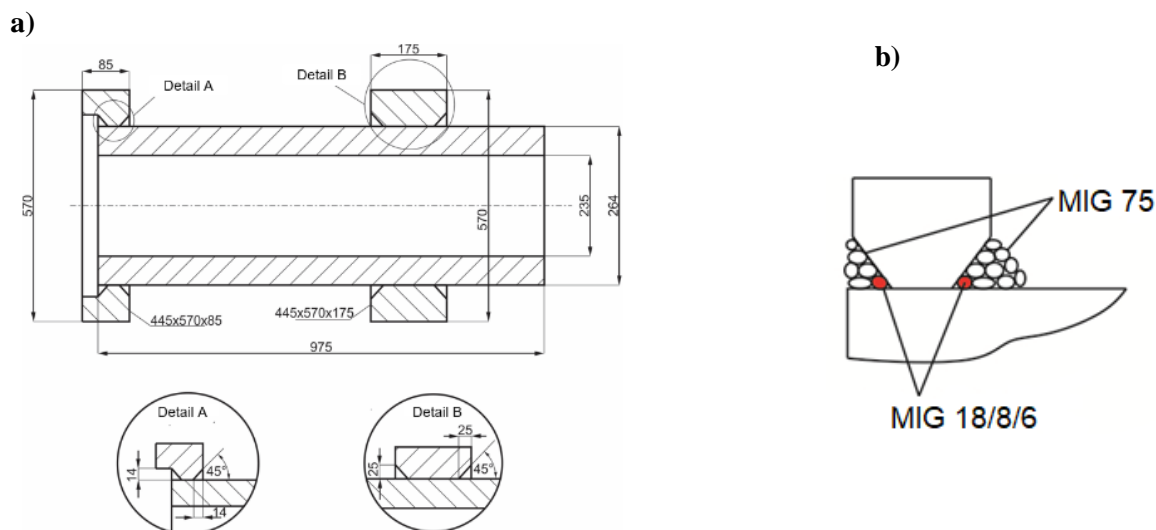
3. Zváranie

Aby sa predišlo skôr popísaným problémom, bolo zvolené rozhodnutie použiť niektorú z dostupných technológií. Ako riešenie bola zvolená kombinácia obrábania a zvárania. Na uľahčenie výrobného procesu bola geometria dielu rozdelená na tri menšie časti (dve prizmatické a jedna valcová), ktoré boli opracované jednotlivo pomocou frézovacích a sústružníckych operácií. Po opracovaní bolo potrebné spojiť tri diely, na ktoré sa použili dostupné postupy zvárania (MIG/MAG).

Pred výrobou dielu bolo potrebné vyhodnotiť zvárateľnosť ocele 42CrMo4. Vypočítaný uhlíkový ekvivalent bol 0,815, čo je viac ako je povolená hodnota pre tento typ ocelí, 0,5, takže pri tomto zváraní bolo potrebné použiť špeciálne opatrenia (predhrievanie a tepelné spracovanie po zváraní) [2-4].

Použitá technológia stanovila požiadavky na nanášanie koreňových zvarov pomocou austenitického prídavného materiálu, zatiaľ čo na prídavné zvary bolo potrebné použiť drôt vyššej pevnosti. Podľa stanoveného kritéria boli vybrané prídavné materiály G 18 8 Mn a Mn3Ni1CrMo, SI Jesenice, Slovinsko, [5].

Po opracovaní dielov a posúdení priaznivej technológie zvárania bola pripravená zostava na zváranie, Obrázok 4.



Obr. 4 a) Schéma zostavy pripravenej na zváranie; b) Schéma nanášania zvaracích vrstiev.

Na získanie dobrých vlastností konečného produktu sa použilo predhrievanie, ako aj tepelné spracovanie po zváraní. Po zváraní nasledovalo normalizačné žihanie (pri 800 °C), kalenie (z 800 °C ochladenie v oleji) a popúšťanie pri (600 °C).

Po ukončení zvarovania prvého dielu a úspešnom tepelnom spracovaní boli diely podrobené nedeštruktívnym skúškam, rovnako ako pri odliatkoch. Bolo pozorovaných oveľa menej nedostatkov. Na Obrázku 5 je znázornený príklad dobrého zvarovania. Zvarený diel bol testovaný aj v reálnych pracovných podmienkach a vykazoval dobrý výkon pri intenzívnom nárazovom zaťažení.



Obr. 5 Príklad dobrého zvaru na vyrobenom diele.

4. Závěry

Pri výbere vhodnej výrobnéj technológie je potrebné zvážiť množstvo faktorov, akými sú dostupnosť materiálov na trhu alebo vlastné technologické možnosti. Pri výrobe ťažkého, masívneho a/alebo zodpovedného strojného dielu je však potrebné zvážiť ďalšie faktory, ktoré ovplyvňujú kvalitu konečného produktu, keďže kvalita, ako aj spoľahlivosť vyrábaného dielu sú najdôležitejšie.

V tomto článku je prezentovaný výber optimálnej technológie výroby masívneho strojného dielu. Keďže prvá použitá technológia, liatie do piesku, vytvorila súčiastku s početnými defektmi, pórovitosťou a povrchovými trhlinami, bolo potrebné použiť alternatívnu technológiu. Kombinácia obrábania a zvarovania bola zvolená ako riešenie, aby sa predišlo zisteným problémom. Masívna časť bola rozdelená na tri kusy, vyrobené opracovaním a následne spojené zvaraním.

Keďže uhlíkový ekvivalent vypočítaný na základe chemického zloženia bol väčší ako prípustná hodnota pre tento typ ocele (42CrMo4), bolo potrebné prijať určité opatrenia. Pred zvaraním bol diel predhriate a po zvaraní bolo potrebné vykonať aj dodatočné tepelné spracovanie pozostávajúce zo žihania a kalenia + popúšťania. Prídavné materiály a parametre zvarovania boli vybrané na základe odporúčaní z referencií a bol výrobcom materiálu.

Aj keď bol tento postup zvarovania veľmi zložitý, t. j. zahŕňal predhrievanie, samotné zvarovanie a tepelné spracovanie po zvaraní, s rôznymi prídavnými kovmi aplikovanými na koreňovú a výplňovú vrstvu, diely boli vyrobené úspešne, pretože sa znížil počet šrotu. Opodstatnenosť zvolenej technológie výroby bola overená výkonom dielov v reálnych prevádzkových podmienkach.

Pod'akovanie

Project TR35024 of the Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia.

5. Referencie

- [1] F. Dimitrijević, "Selection of most favourable heat-treatment regime for steel cast G42CrMo4 and steel 42CrMo4", Master's thesis, Faculty of Engineering, University of Kragujevac, Kragujevac, Serbia (2020). (In Serbian).
- [2] M. Jovanović, V. Lazić, "Casting and welding technology", University textbook, Faculty of Engineering, University of Kragujevac, Serbia (2015). (In Serbian).
- [3] Dj. Ivković, "Heat-treatment application for producing responsible structure from Q+T steel 42CrMo4", Master's thesis, Faculty of Engineering, University of Kragujevac, Kragujevac (2022). (In Serbian).
- [4] D. Arsić, V. Lazić, R. Nikolić, N. Sczygiol, B. Krstić, Dj. Ivković, B. Hadzima, F. Pastorek, R. Ulewicz, "Weldability assessment of various steels by hard-facing", Materials, 2022, vol. 15(9), 3082, <https://doi.org/10.3390/ma15093082>,
- [5] https://honex.rs/wp-content/uploads/downloads/Elektrode_web.pdf, accessed on 20/01/2024 16:30h.



Zvýšenie koróznej odolnosti PEO vrstiev pomocou tvorby polymérnych povlakov

Daniel Kajánek – Ingrid Zuziaková – Peter Minárik – Ľuboš Halimovič

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Výskum je zameraný na zvyšovanie koróznej odolnosti pórovitých vrstiev pripravených plazmovou elektrolytickou oxidáciou (PEO) na povrchu horčíkovej zliatiny AZ31. Na tento účel bol použitý postup prípravy povlaku na báze kombinácie polyvinylalkoholu (PVA) a glycerolu. Morfológia PEO vrstvy a kombinácie PEO s PVA povlakom bola hodnotená pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu. Pre posúdenie dopadu utesnenia pórov na koróznú odolnosť zliatiny bolo zvolené meranie zmien elektrochemických charakteristík pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie v agresívnom prostredí obsahujúcom chloridové ióny. Z analýz výsledkov vyplýva, že polymérna vrstva na báze PVA vyplnila pórovité štruktúry PEO vrstvy a zvýšila koróznú odolnosť ochranného systému vrstiev na horčíkovej zliatine AZ31.

Kľúčové slová: korózia, horčík a jeho zliatiny, plazmová elektrolytická oxidácia

1. Úvod

Horčík ako konštrukčný materiál je stále viac vyhľadávaným riešením konštruktérov, pokiaľ je cieľom znížiť hmotnosť navrhovanej konštrukcie alebo súčasti, keďže hustota Mg zliatin je výrazne nižšia v porovnaní s oceľami alebo zliatinami hliníka [1]. Vďaka vlastnostiam podobným ľudskej kosti sa s týmito materiálmi stále viac pracuje aj v oblasti biomedicínskeho inžinierstva, najmä pokiaľ sa jedná o biodegradovateľné implantáty [2]. Typickou negatívnou vlastnosťou materiálov na báze horčíka, ktorá limituje ich širšie použitie v oboch týchto odvetviach, je ich nízka korózná odolnosť [3]. Jednou z najzásadnejších metód pre odstránenie tohto problému je tvorba povrchových úprav. Významný pokrok v tomto smere predstavuje plazmová elektrolytická oxidácia (PEO), ktorou možno vytvoriť ekologické kvázi-keramické vrstvy poskytujúce dobrú koróznú odolnosť a zvýšené mechanické vlastnosti povrchu [4]. Ich hlavnou nevýhodou je pórovitosť, ktorá predstavuje komplikácie pri dosahovaní zvýšenej koróznej odolnosti, keďže póry predstavujú „slabé“ miesta, cez ktoré môže prostredie prenikať k základnému materiálu a rozrušovať ho [5]. Z uvedeného dôvodu sa prezentovaný výskum zameriava na zvýšenie kompaktnosti PEO vrstvy pomocou ekologického polymérneho povlaku na báze polyvinylalkoholu (PVA) a posilneniu bariérového efektu poskytovaného PEO vrstvou horčíkovej zliatiny AZ31 v agresívnom prostredí.

2. Experimentálny materiál a metódy

Pred vytváraním PEO vrstvy boli vzorky brúsené SiC brúsnyimi papiermi až po zrnitosť p1200. PEO proces prebiehal za pomoci dvojelektrodového zapojenia so vzorkou zapojenou ako anóda a plechom z nehrdzavejúcej ocele slúžiacim ako katóda v roztoku zloženom z 12g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a 1g/L KOH s pH 11. Na vzorku bola aplikovaná prúdová hustota $50\text{mA}/\text{cm}^2$ po dobu 10 minút. Po skončení PEO boli vzorky vysušené prúdom vzduchu.

Utesnenie pórovitých štruktúr PEO vrstvy polymérnym povlakom prebiehalo v roztoku zloženom z 6,5g polyvinylalkoholu (PVA) rozpustenom v 200 ml glycerínu. Vzorka bola ponorená v neustále premiešavanom roztoku zohrievanom na 60°C po dobu 24h. Druhý krok pozostával z polymerizácie, pričom vzorka bola po vyňatí z kúpeľa umiestnená do pece vyhrievanej na teplotu 120°C po dobu 3h.

Morfológia vytvorených PEO vrstiev a kombinácie PEO + PVA bola hodnotená pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu LYRA TESCAN 3 s využitím metódy spätné odrazených elektrónov (BSE).

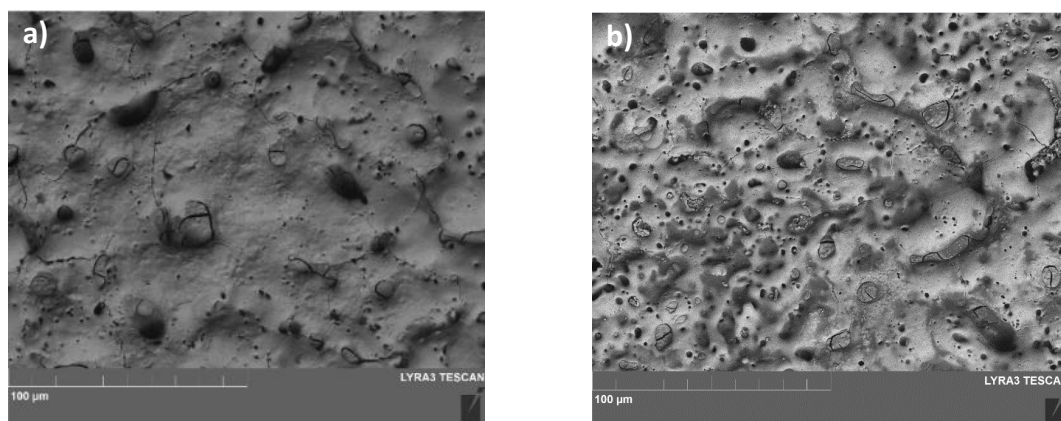
Korózná odolnosť základného materiálu, PEO vrstvy ako aj kombinácie PEO + PVA bola hodnotená elektrochemickou impedančnou spektroskopiou v prostredí 0,9% NaCl pri laboratórnej teplote. Na tento účel bol využitý laboratórny potenciostat Bio-Logic VSP, pričom merania prebiehali v koróznej cele s použitím štandardného trojelektrodového zapojenia. EIS merania prebiehali vo frekvenčnom rozsahu od 100kHz po 10mHz so zmenou frekvencie 10-krát za dekádu a amplitúda potenciálového signálu bola 15mV. Stredná hodnota signálu totožná s voľným potenciálom pred každým meraným časom. Celková doba expozície v agresívnom prostredí bola

4h. Výstupom meraní sú Nyquistove diagramy, ktoré boli analyzované štandardnými ekvivalentnými obvodmi pre tieto typy povrchov. Výsledkom analýz sú hodnoty impedancie značené ako R_{sum} . Hodnota tejto veličiny je priamo úmerná koróznej odolnosti meraného povrchu.

3. Výsledky a diskusia

Na Obr. 1a je zdokumentovaná vytvorená PEO vrstva na povrchu Mg zliatiny AZ31. Je tvorená typickými pórovitými štruktúrami a trhlinami, ktoré vznikajú počas PEO procesu. S rastúcim napätím počas PEO procesu rastie hrúbka PEO vrstvy a jej elektrický odpor. Po dosiahnutí tzv. kritického napätia dochádza k elektrickému prerazu vrstvy a vzniku výbojov na povrchu vzorky. Vysokoteplotné výboje natavujú okolitú oxidovú vrstvu a postupne vytlačajú roztavený materiál smerom od vzorky. Roztavené oxidy pri kontakte s chladným elektrolytom v okolí stuhnú. Tento proces sa neustále opakuje a dochádza k nárastu kompaktnosti a hrúbky PEO vrstvy. Miesta, kde dochádza k prerazu výbojov skrz už vytvorenú vrstvu potom predstavujú póry. Časť pórov v rámci vrstvy súvisí so vznikom vodíkových bublín počas samotného procesu, ktoré zostanú uviaznuté na povrchu. Trhliny sú zase dôsledkom tepelných pnutí vznikajúcich počas PEO procesu. Na základe literárneho prieskumu je PEO vrstva tvorená najmä MgO a $Mg_3(PO_4)_2$. Na základe prítomnosti hliníka v zliatine je vysoký predpoklad prítomnosti malého množstva Al_2O_3 , ktoré vzniká oxidáciou základného materiálu počas vytvárania vrstvy [4-6].

Obr. 1b zobrazuje povrch, ktorý vznikol kombináciou vrstvy PEO a PVA povlaku. Snímka dokumentuje úspešné vyplnenie pórovitých štruktúr a defektov PEO vrstvy polymérnym povlakom. Vírením média, v ktorom bol rozpustený PVA došlo k postupnému vyplneniu pórov. Počas miešania sa média OH^- z glycerínu reagujú s Mg^{2+} za vzniku $Mg(OH)_2$ vo vnútri pórov. Následným sieťovaním v peci potom vznikne súvislá PVA vrstva na PEO povrchu, ktorá povrch prekryje.



Obr. 1 Snímky povrchu zliatiny AZ31 s povrchovou úpravou PEO (a) a PEO + PVA(b)

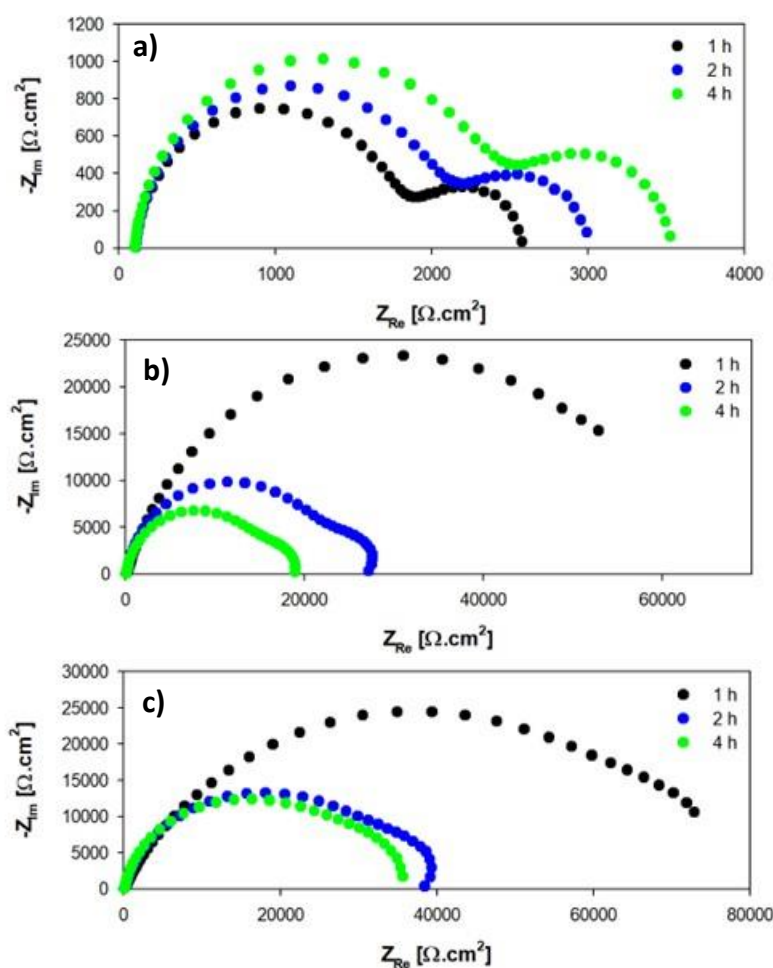
Nyquistove diagramy po expozičných časoch namerané pre všetky tri sledované stavy povrchu (brúsený, PEO, PEO + PVA) dokumentuje Obr. 2. Výsledné hodnoty impedancií R_{sum} po všetkých expozičných časoch uvádzajú Tab. 1-3. Pri globálnom pohľade na hodnoty R_{sum} je zrejmé, že obidve povrchové úpravy výrazným spôsobom zlepšil koróznú odolnosť zliatiny AZ31, čo dokazujú vyššie hodnoty R_{sum} pre PEO a PEO + PVA v porovnaní s brúseným povrchom.

Pri detailnejšom pohľade na impedancie brúseného povrchu po jednotlivých časoch (Tab. 1) je viditeľný trend mierneho nárastu koróznej odolnosti s rastúcim časom. Ten je možné pripísať tvorbe koróznych produktov najmä na báze $Mg(OH)_2$ a $MgCl_2$. Tie vznikajú reakciou substrátu s okolitým prostredím a vytvárajú na povrchu kvázi-pasívny oxidický film. Takýto film je do značnej miery porézny a pri neutrálnych hodnotách pH stabilný len vo veľmi obmedzenej miere [3]. Pri dlhších expozičných časoch teda zo svojej podstaty neposkytuje horčíkovému substrátu adekvátnu protikoróznú ochranu.

Hodnoty R_{sum} pre vrstvu vytvorenú metódou PEO (Tab. 2) dokumentujú výrazné zvýšenie koróznej odolnosti po 1h expozičie v porovnaní s brúseným povrchom, pričom sa jedná o takmer 25 násobný nárast tejto elektrochemickej charakteristiky. To dokumentuje prítomnosť silného bariérového efektu v úvodnej etape expozičie a je kľúčové z pohľadu oddialenia totálnej degradácie materiálu. S pokračujúcou expozičiou vykazuje PEO vrstva postupný pokles koróznej odolnosti. Príčinou tohto poklesu je s najväčšou pravdepodobnosťou samotná pórovitosť vrstvy, prítomnosť ďalších defektov v nej ako aj jej chemické zloženie. Niektoré póry v rámci vrstvy

sú natoľko rozsiahle, že vedú od povrchu až k základnému materiálu. Cez tieto póry môžu potom počas expozície postupne penetrovať agresívne chloridové ióny Cl^- smerom k základnému materiálu a následne ho rozrušovať, čím dochádza k oslabeniu protikorózneho ochrany [5,6]. Ďalším faktom, ktorý môže byť spoluzodpovedný za pokles korózneho odolnosti je spomínané chemické zloženie. Ako bolo uvedené vyššie, dominantnou zložkou PEO vrstvy je MgO . Preň platí, že pri jeho kontakte s vodným prostredím dochádza k jeho hydratovaniu a transformácii na $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [1,3]. Následne tu dochádza do určitej miery k uplatňovaniu podobného degradačného mechanizmu ako je tomu v prípade brúseného povrchu, t.j. nejedná sa o zlúčeninu termodynamicky stabilnú v danom testovacom prostredí s neutrálnym pH a dochádza k jeho postupnému rozpúšťaniu. Dôležité je však poznamenať, že na konci expozície vykazuje PEO vrstva viac ako 5 násobne vyššiu koróznou odolnosť v porovnaní s brúseným povrchom.

Aplikáciou PVA povlaku na povrch PEO vrstvy došlo opätovne k nárastu korózneho odolnosti zliatiny AZ31 po 1h expozície, čo dokumentujú hodnoty R_{sum} v Tab.3. V porovnaní so samotným brúseným povrchom sa v tomto prípade jedná až o takmer 30 násobný nárast korózneho odolnosti. S narastajúcim časom expozície dochádzalo k poklesu korózneho odolnosti podobne ako pri samotnej PEO vrstve. Napriek tomu boli hodnoty R_{sum} v priebehu celej expozície vyššie ako v prípade PEO vrstvy. Kľúčová je v tomto smere najmä hodnota po štyroch hodinách expozície, kedy kombinácia PEO+PVA vykazuje takmer dvojnásobne vyššiu hodnotu R_{sum} v porovnaní s PEO a pokiaľ ide o porovnanie s brúseným povrchom tak sa jedná o viac ako desaťnásobné navýšenie impedancie. Zvýšenie korózneho odolnosti PEO vrstvy po aplikácii PVA možno prisúdiť vyplneniu defektov polymérom, čím došlo k ich utesneniu a značnému posilneniu bariérového efektu. Kritické miesta ako póry alebo trhliny boli úspešne zaplnené, čím bolo dosiahnuté zvýšenie elektrochemickej stability najmä v úvode pôsobenia agresívneho média. Postupný pokles korózneho odolnosti je spojený s podstatou polyméru na báze PVA, ktorý je rozpustný vo vodných prostrediach. Nepretržitou expozíciou v 0,9% NaCl dochádzalo k postupnému oslabovaniu PVA vrstvy, pričom v prípade slabšie pokrytých miest mohlo dôjsť lokálne k obnaženiu PEO vrstvy, čo sa prejavilo postupným poklesom hodnôt R_{sum} [5,6]. Z Tab. 2 a 3 je zrejmé, že k celkovému rozpusteniu PVA polyméru počas expozície nedošlo a stále poskytoval podporu korózneho ochrane poskytovanej PEO vrstvou.



Obr. 2 Nyquistove diagramy horčíkovej zliatiny AZ31 v brúsenom stave (a), PEO (b) a PEO + PVA (c) namerané v prostredí 0,9% NaCl po rôznych časoch expozície



Tabuľka 1 Elektrochemické charakteristiky zliatiny AZ31 v brúsenom stave namerané v 0,9% NaCl

| Brúsená AZ31 | $R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{p1} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{p2} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{\text{sum}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|--------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1h | 111 | 2008 | 604 | 2612 |
| 2h | 109 | 2417 | 627 | 3044 |
| 4h | 108 | 2738 | 841 | 3579 |

Tabuľka 2 Elektrochemické charakteristiky zliatiny AZ31 o úprave PEO namerané v 0,9% NaCl

| PEO | $R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{p1} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{p2} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{\text{sum}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|-----|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1h | 109 | 960 | 64272 | 65232 |
| 2h | 107 | 24050 | 4405 | 28455 |
| 4h | 107 | 15947 | 2799 | 18746 |

Tabuľka 3 Elektrochemické charakteristiky zliatiny AZ31 po úprave PEO+PVA namerané v 0,9% NaCl

| PEO + PVA | $R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{p1} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{p2} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{\text{sum}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|-----------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1h | 108 | 77005 | - | 77005 |
| 2h | 108 | 34156 | 6307 | 40463 |
| 4h | 107 | 29704 | 6523 | 36227 |

4. Závěry

Na základe vykonaných experimentov a analýz možno konštatovať nasledovné závery:

- Snímky SEM dokazujú, že aplikáciou použitých parametrov PEO procesu došlo k vytvoreniu poréznej PEO vrstvy na povrchu zliatiny AZ31,
- Polymérny povlak na báze PVA úspešne prekryl problematické miesta z pohľadu koróznej odolnosti, ako sú póry alebo trhliny, čím bola posilnená kompaktnosť ochranného systému,
- Samostatná PEO vrstva výrazne zvýšila koróznú odolnosť zliatiny AZ31, pričom vykazovala výrazne vyššiu koróznú odolnosť aj po 4h expozície v prostredí 0,9% NaCl,
- Kombinácia PEO + PVA dosahovala počas celej doby expozície 0,9% NaCl najvyššiu koróznú odolnosť vďaka posilnenému bariérovému efektu poskytovanému zliatine AZ31.

PodĎakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Vytvorenie digitálnej biobanky na podporu systémovej verejnej výskumnej infraštruktúry, kód ITMS: 313011AFG4, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a vďaka projektu VEGA č. 1/0153/21.

Referencie

- [1] BANERJEE et al., Electrochemical investigation of the influence of laser surface melting on the microstructure and corrosion behaviour of ZE41 magnesium alloy - An EIS based study, Corros. Sci. 53 (2011) 1505–1514.
- [2] J. LOU et. al., Effects of MgF2 coating on the biodegradation and biological properties of magnesium, Surf. Coatings Technol. 422 (2021) 127552.
- [3] B. VAGHEFINAZARI et al. Chromate-Free Corrosion Protection Strategies for Magnesium Alloys—A Review: PART I—Pre-Treatment and Conversion Coating, Materials (Basel). 15 (2022).
- [4] M. MOHEDANO et al., Cerium-based sealing of PEO coated AM50 magnesium alloy, Surf. Coatings Technol. 269 (2015) 145–154
- [5] S. LIU et al., A chemical-free sealing method for Micro-arc oxidation coatings on AZ31 Mg alloy, Surf. Coatings Technol. 406 (2021) 126655.
- [6] B. MINGO et al., Influence of sealing post-treatments on the corrosion resistance of PEO coated AZ91 magnesium alloy, Appl. Surf. Sci. 433 (2018) 653–667.



Beyond DC: Odhalenie energeticky účinného potenciálu pulzného napájania pri príprave PEO vrstvy

Pavol Belány – Veronika Pirošík Mešková – Zuzana Florková – Peter Hrabovský

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Plazmová elektrolytická oxidácia (PEO) je dobre zavedená technika na zvýšenie odolnosti kovov a zliatin proti korózii. Konvenčný režim jednosmerného napájania však trpí vysokou spotrebou energie, čo obmedzuje jeho priemyselnú životaschopnosť. Táto štúdia skúmala použitie režimu pulzného napájania na vytváranie vrstiev PEO na čistom horčíku. Výsledky ukázali, že pulzný režim nielenže spotreboval menej energie, ale vytvoril aj vrstvy PEO s menším počtom defektov a vynikajúcou odolnosťou proti korózii v porovnaní s režimom DC. To dokazuje, že pulzný režim napájania je lepší pre čistý horčík a ponúka významné výhody, ako je nižšia spotreba energie, lepšia kvalita vrstvy a zvýšená ochrana proti korózii.

Kľúčové slová: plazmová elektrolytická oxidácia, spotreba elektriny, meranie, horčík, oxidácia, zdroj jednosmerného prúdu, korózia.

1. Úvod

Plazmová elektrolytická oxidácia (PEO) je najmodernejšia metóda úpravy kovových povrchov. V porovnaní s tradičným eloxovaním ponúka PEO výrazné vylepšenia. PEO vytvára na povrchu kovu hustú, hrubú vrstvu oxidu, čím sa výrazne zvyšuje jeho odolnosť voči opotrebovaniu a korózii. Tento proces využíva elektrolyty šetrné k životnému prostrediu (kyslé aj alkalické, netoxické) a vysoké napätie na vytvorenie vrstvy oxidu na upravovanom kove [1-5]. Oxidová vrstva vytvorená z PEO môže byť pozoruhodne hrubá, v rozsahu od desiatok do stoviek mikrometrov. Táto značná hrúbka vrstvy sa premieta do vynikajúcej odolnosti proti opotrebovaniu, zlepšenej ochrany proti korózii a lepších vlastností tepelnej bariéry materiálu. Vďaka týmto výhodám sa PEO považuje za vynikajúci prístup pre rôzne aplikácie v oblastiach, ako je biomedicína, elektronika, letecký a automobilový priemysel, čím preyšuje ostatné konvenčné metódy povrchovej úpravy [1-8].

V nasledujúcej časti je súhrn kľúčových bodov týkajúcich sa výhod PEO v porovnaní s anodizáciou:

- Vynikajúci výkon: PEO ponúka výrazne lepšiu odolnosť proti opotrebovaniu a korózii ako eloxovanie [2].
- Vylepšené vlastnosti: Okrem odolnosti proti opotrebovaniu a korózii PEO tiež zlepšuje biokompatibilitu, biologickú odbúrateľnosť, dielektrické vlastnosti a tepelnú stabilitu ošetreného povrchu [2-10].
- Konkurenčné výhody: Vďaka týmto zlepšeniam a svojej celkovej jednoduchosti môže PEO efektívne konkurovať iným zavedeným technikám, ako je tvrdá anodizácia a plazmové striekanie [2].

Výzvy PEO

Hoci PEO ponúka množstvo výhod, stále je potrebné prekonať niekoľko prekážok:

- Vysoká spotreba energie: Súčasný proces PEO vyžaduje značnú spotrebu energie na výrobu ochranných vrstiev, čo si vyžaduje ďalšiu technickú a ekonomickú optimalizáciu, aby bola udržateľnejšia [3]. Celkovo je PEO sľubnou metódou povrchovej úpravy s vynikajúcimi vlastnosťami v porovnaní s anodizáciou. Kľúčovou oblasťou budúceho rozvoja však zostáva znižovanie jeho spotreby energie.

2. Zníženie spotreby energie v PEO

Ako bolo spomenuté vyššie, vysoká spotreba energie je hlavnou nevýhodou PEO pre niektoré pokročilé technológie. Tu je rozpis možných riešení navrhnutých Mohenadom a kol. na vyriešenie tohto problému [7]:



- Prepnutie z jednosmerného prúdu (DC) na striedavý prúd (AC): Použitie striedavého prúdu namiesto jednosmerného prúdu umožňuje presnejšiu kontrolu spotreby energie a trvania mikrovýbojov v rámci procesu PEO. To umožňuje cielenejší prístup a potenciálne znižuje celkovú spotrebu energie [8-12].
- Optimalizácia geometrie článku a katódy: Dizajn PEO článku a geometrie katódy môže významne ovplyvniť efektivitu procesu. Optimalizácia týchto prvkov môže viesť k lepšiemu využitiu energie počas PEO.
- Prísady do elektrolytov: Zavedenie špecifických prísad do elektrolytu môže zvýšiť účinnosť procesu PEO. Tieto prísady môžu ovplyvniť faktory, ako je tvorba oxidovej vrstvy, čo môže potenciálne znížiť množstvo potrebnej energie.
- Predúprava anodizáciou: Vykonanie konvenčnej anodizačnej úpravy pred PEO môže byť prospešné. Táto predbežná úprava môže ovplyvniť následný proces PEO, čo potenciálne umožní nižšiu spotrebu energie pri dosiahnutí požadovaných výsledkov [8-11].

3. Výpočet spotreby

Spotreba energie bola vypočítaná integráciou okamžitých hodnôt napätia a prúdu (Rovnica. 1):

$$E_{celk} = \int u(t) * j(t) dt \quad (1)$$

kde: E_{celk} je celková spotreba energie v [Ws],

$u(t)$ je elektrické napätie vo [V],

$j(t)$ je prúdová hustota v [A/m²].

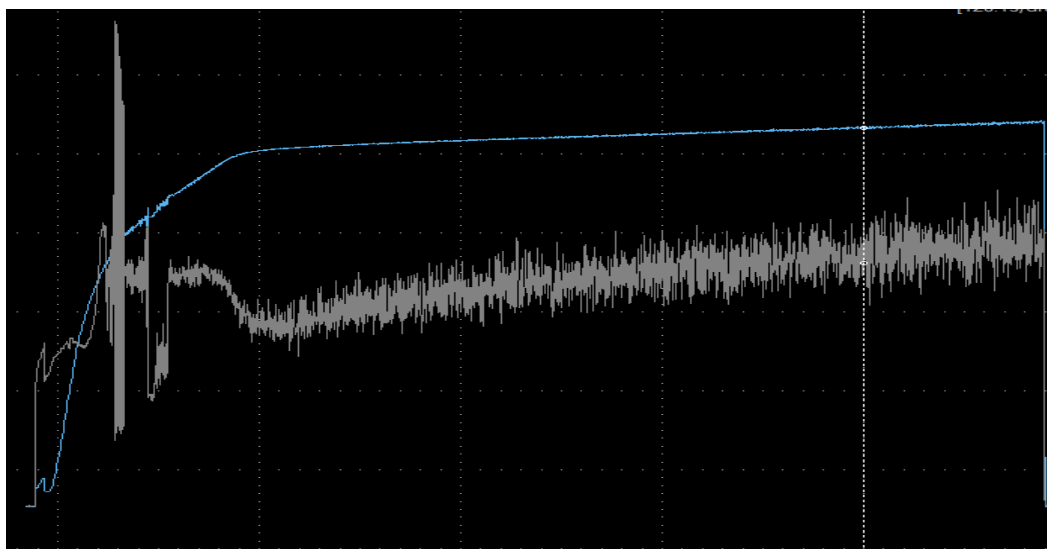
Vzorky čistého Mg prešli 10-minútovým ošetrením PEO. Vrstvy PEO boli vytvorené pomocou unipolárneho pulzného napájania.

Tabuľka 1 uvádza spotrebu energie a hodnoty odolnosti PEO vrstiev vytvorených pri zvolených prúdových hustotách.

Tabuľka 1. Celková spotreba energie (celková) pri rôznych hustotách jednosmerného prúdu pre vzorky čistého horčíka.

| Č.m. | J [mA·cm ⁻²] | E_{celk} [Wh·cm ⁻²] |
|------|--------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 30 | 1.76 |
| 2 | 60 | 3.99 |
| 3 | 120 | 9.12 |
| 4 | 160 | 11.26 |

Obr. 1. zobrazuje priebeh napätia a prúdu v čase. Modrý priebeh zodpovedá napätiu a sivý elektrickému prúdu.



Obr. 1 Priebeh napätia a prúdu



4. Záver

Táto štúdia poukazuje na nadradenosť režimu pulzného napájania pri vytváraní vrstiev PEO odolných voči korózii na čistom horčíku v porovnaní s metódou jednosmerného prúdu (DC). Impulzný výkon ponúka niekoľko výhod oproti jednosmernému prúdu, vrátane:

- Znížená spotreba energie: Pulzné napájanie spotrebuje podstatne menej energie ako jednosmerný prúd, čo je rozhodujúci faktor pre priemyselné aplikácie.
- Minimalizované defekty: Pulzný prístup vytvára vrstvy PEO s menším počtom defektov vďaka zlepšenej kontrole plazmového výboja, čím sa minimalizuje tvorba defektov.
- Zvýšená odolnosť proti korózii: Vrstvy PEO vytvorené pomocou impulzného výkonu vykazujú vynikajúcu odolnosť proti korózii v porovnaní s vrstvami generovanými jednosmerným prúdom. Vyplýva to zo schopnosti pulznej metódy vytvárať vrstvy PEO s hustejšou štruktúrou a menším počtom defektov.

PodĎakovanie

-

Referencie

- [1] Sikdar, S.: Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process-Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials* 11 (6), 1–40 (2021).
- [2] Lu, X.: Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. *Surface and Coatings Technology* (307), 1165–1182 (2016).
- [3] Yerokhin, A.L.: Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology* (110), 140–146 (2016).
- [4] Darband, Gh. B.: Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys* 5 (1), 74–132 (2017).
- [5] Wiswanathan, S. S., Narayanan, T. S. N. S., Chen, X.: *Conversion coatings for magnesium and its alloys*. Springer, Cham, Switzerland (2022).
- [6] Gao, Y.: *Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation of Commercially Pure Magnesium For Biomedical Applications*. PhD thesis, University of Sheffield (2014).
- [7] Mohedano, M.: Energy consumption, wear and corrosion of PEO coatings on preanodized Al alloy: the influence of current and frequency. *Journal of Materials Research and Technology* (21), 2061–2075 (2022).
- [8] Timoshenko, A.V.: Investigation of plasma electrolytic oxidation processes of magnesium alloy MA2-1 under pulse polarisation modes. *Surface and Coatings Technology* 199 (2-3), 135–140 (2005).
- [9] Wang, S.: Preparation and performance of MAO coatings obtained on AZ91D Mg alloy under unipolar and bipolar modes in a novel dual electrolyte. *Ceramics International* 40(1), 93–99 (2014).
- [10] Cui, X.: Microstructure and Properties of MAO Coatings for AZ91D Magnesium Alloy in Various Work Modes. *Materials Science Forum* (747-748), 178–183 (2013).
- [11] Chang, L.: Influence of electric parameters on MAO of AZ91D magnesium alloy using alternative square-wave power source. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21 (2), 307–316 (2011).
- [12] J. Clerk Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 3rd ed., vol. 2. Oxford: Clarendon, 1892, pp.68–73.



Termovízna analýza tepelných procesov v polovodičových súčiastkach

Peter Hrabovský – Michal Janovčík

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Zvýšená hustota integrácie a výkon polovodičových súčiastok vedú k neustálemu narastaniu tepelných zátŕaží. Efektívne odvádzanie tepla je kľúčovým faktorom pre spoľahlivú prevádzku elektronických zariadení. Termovízia sa v posledných rokoch stala nenahraditeľným nástrojom pre vizualizáciu a kvantifikáciu teplotných polí v elektronických súčiastkach. Cieľom tejto práce je experimentálne študovať prenos tepla v výkonových tranzistoroch pomocou termovízie a porovnať získané výsledky s numerickými simuláciami. Výsledky tejto štúdie môžu prispieť k optimalizácii chladenia výkonových elektronických zariadení a zvýšeniu ich spoľahlivosti.

Kľúčové slová: prenos tepla, termovízia, kondukcia, konvekcia, žiarenie

1. Úvod

V súčasnosti sa čoraz väčší dôraz kladie na miniaturizáciu elektronických zariadení, čo vedie k zvýšeniu hustoty výkonu v polovodičových súčiastkach. Dôsledkom je zvýšené generovanie tepla, ktoré môže mať negatívny vplyv na spoľahlivosť a životnosť zariadení. Tento príspevok sa zameriava na analýzu tepelných procesov a šírenie tepla v polovodičových súčiastkach pri definovanom výkone pasívnom chladení.

Pri prúde elektrického prúdu polovodičovým zariadením dochádza k premene elektrickej energie na teplo. Toto teplo sa šíri vodivosťou, prúdením a žiarením. Nadmerné teplo môže spôsobiť zhoršenie elektrických parametrov zariadenia, ako je zvýšenie odporu, zníženie zosilnenia a zvýšenie šumu. Okrem toho môže viesť k tepelnej roztŕažnosti, ktorá môže spôsobiť mechanické namáhanie a poškodenie spojov. V extrémnych prípadoch môže dôjsť k tepelnému prehriatiu, čo má za následok zničenie zariadenia.

2. Spôsoby prenosu tepla

Teória prenosu energie tvorí základ výpočtov pri konštrukcii, návrhu a prevádzke tepelných zariadení. Je nevyhnutným predpokladom pre kvalifikované riešenie úloh optimalizácie spotreby tepla a chladu vo všetkých tepelnotechnických zariadeniach.

Teplo sa šíri vedením, prúdením, sálaním a prenosom hmoty (vlhkosti). Tieto formy prenosu sa značne líšia, preto sa riadia rôznymi zákonmi.

Teplo je podľa kinetickej teórie celková kinetická energia neusporiadaného pohybu častíc, z ktorých sa látka skladá. Premenu mechanickej práce na teplo vysvetľuje kinetická teória ako premenu energie usporiadaného pohybu na kinetickú energiu neusporiadaného pohybu častíc.

Teplo prúdi z teplejšieho telesa do chladnejšieho. V skutočnosti prúdi energia, ktorá sa premieňa na neusporiadaný pohyb molekúl látky (pri plynách) alebo zvyšuje kmitanie atómov v kryštálovej mriežke (pri pevných látkach) – teda zväčšuje (alebo znižuje) jeho teplotu. Teplo je teda mierou energie, ktorú odovzdá teplejšie teleso chladnejšiemu pri výmene tepla. Keď telo prijíma energiu vo forme tepla, jeho vnútorná energia stúpa [1].

Všetky prechody z jedného stavu (vyparovanie, tuhnutie, topenie, kondenzácia, vyparovanie, sublimácia a desublimácia) do iného sú spojené so zmenou vnútornej energie. Počas pracovného cyklu tepelnej trubice sa vo výparníku pôsobením tepla mení kvapalné skupenstvo pracovnej látky na plyné. Prúdením plyného skupenstva cez kondenzačnú časť dochádza k zrážaniu na stenách kondenzátora, plyné skupenstvo pracovnej látky sa mení na kvapalinu.



2.1. Prenos tepla kondukciou

Prenos tepla vedením sa uskutočňuje prenosom molekulárnej energie medzi látkami alebo ich časticami, ktoré prichádzajú do styku a majú rozdielne teploty; voľné elektróny sú zapojené do kovových telies. Kvantitatívne závisí od fyzikálnych a geometrických tvarov a rozmerov teplovodivých látok a od rozdielu teplôt medzi ich časťami (resp. povrchmi) [2].

Najjednoduchším prípadom vedenia tepla je tyč s konštantným prierezom S a dĺžkou L , ktorej konce majú teploty T_1 a T_2 . Teplo sa potom prenáša medzi týmito dvoma koncami v čase t :

$$\Delta Q = \frac{\lambda \cdot S \cdot (T_2 - T_1)}{L} \Delta t \quad (1)$$

Kde λ je tepelná vodivosť ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ΔQ je prenesené teplo ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$). Hodnoty tepelnej vodivosti pre rôzne látky sa značne líšia. Kovy majú zvyčajne vysokú tepelnú vodivosť (napríklad meď $390 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, hliník $240 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, plastina $70 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, oceľ $40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

2.2. Prenos tepla konvekciou

Konvekcia je proces prenosu tepla spojený s makroskopickým pohybom častíc tekutiny (kvapaliny alebo plynu). Tento pohyb je spôsobený rozdielmi v hustote tekutiny, ktoré vznikajú v dôsledku nerovnomerného rozloženia teploty. Vzniknuté prúdy spôsobujú intenzívnejšie premiešavanie tekutiny a tým aj efektívnejší prenos tepla v porovnaní s kondukciou. Prirodzená konvekcia je spôsobená vztlakovými silami, ktoré vznikajú v dôsledku rozdielov v hustote teplejších a chladnejších častíc tekutiny. Nútená konvekcia je spôsobená vonkajšou silou, ako je napríklad pohyb čerpadla alebo ventilátora. Tento typ konvekcie je zvyčajne intenzívnejší ako prirodzená konvekcia.[3]

2.3. Prenos tepla žiarením

Tepelné žiarenie je proces, pri ktorom sa vnútorná energia telies šíri do okolia emisiou tepelného žiarenia z jeho povrchu (pevné telesá) alebo z jeho objemu (plynné telesá). Keď tepelné žiarenie dopadá na iné telesá, môže byť absorbované a premenené na vnútornú energiu týchto telies (zvýšenie ich teploty).

Žiarenie je výsledkom zmien v mikroštruktúre telies, v jeho elektrónovej, resp. iónovej zložení a podľa toho vznikajú elektromagnetické vlny, ktorými sa táto energia šíri [4]. napr. oscilácia iónov zodpovedá nízkym vlnovým frekvenciám, ale zmeny v zložení elektrónov sú vysoké. Žiarenie má vlnový aj korpuskulárny charakter. Vzťah medzi vlnovým a korpuskulárnym žiarením udáva Planck, podľa ktorého telesá vyžarujú alebo absorbujú energiu len v určitých množstvách, ktorých energia je úmerná frekvencii vln:

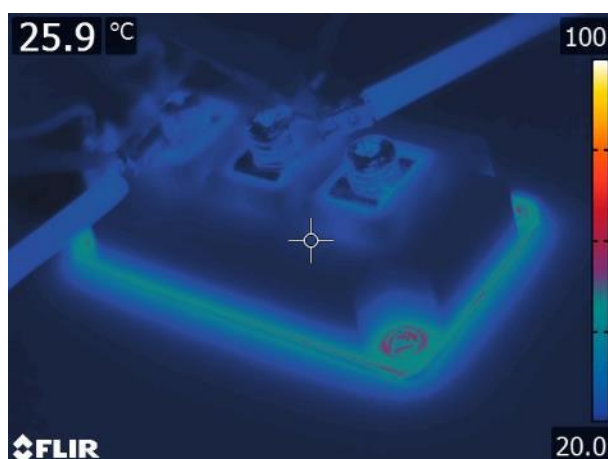
$$Q = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Kde $h=6,626 \cdot 10^{-34}$ (J.s) je Plancková konštanta, ν je frekvencia (s^{-1}), λ je vlnová dĺžka (m), $c=2,999 \cdot 10^8$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) je rýchlosť svetla vo vákuu, Q je prenesené teplo žiarením (J)

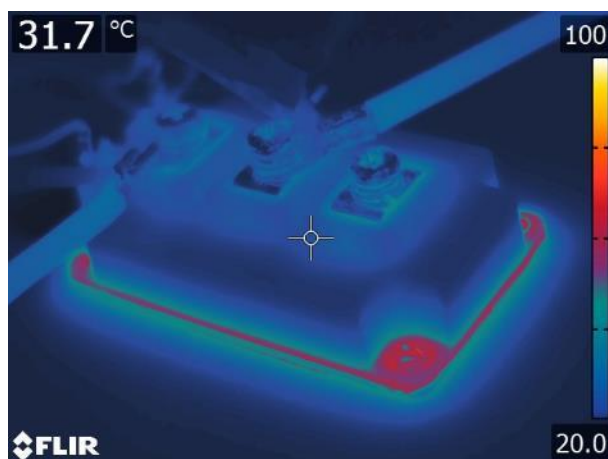
3. Analýza prenosu tepla

Cieľom experimentu bolo charakterizovať tepelné správanie polovodičového výkonového komponentu, široko využívaného v elektromobilite, dátových centrách a vesmírnych aplikáciách. Pomocou termovízie boli analyzované teplotné polia na povrchu komponentu pri rôznych úrovniach dodávaného elektrického výkonu v rozsahu 20 až 80W.

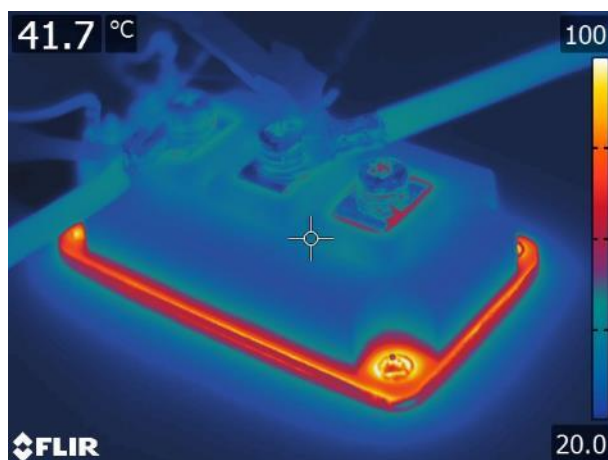
Výsledky meraní ukázali, že pri nízkych výkonových zaťaženiach dochádza k tvorbe teplotných gradientov vnútri samotného polovodičového výkonového komponentu, čo indikuje prevahu tepelného vedenia. S narastajúcim výkonom sa zvyšuje teplota polovodičového výkonového komponentu a dochádza k intenzívnejšiemu prenosu tepla na okolité prostredie, najmä na podložku z vysokoteplotne odolného tepelnoizolačného materiálu (sibral). Tento jav je dôkazom o významnom podiele konvekcie a žiarenia na celkovom prenose tepla pri vyšších teplotách. Na obrázkoch 1 až 5 je zobrazený jav prenosu tepla kondukciou a sálaním.



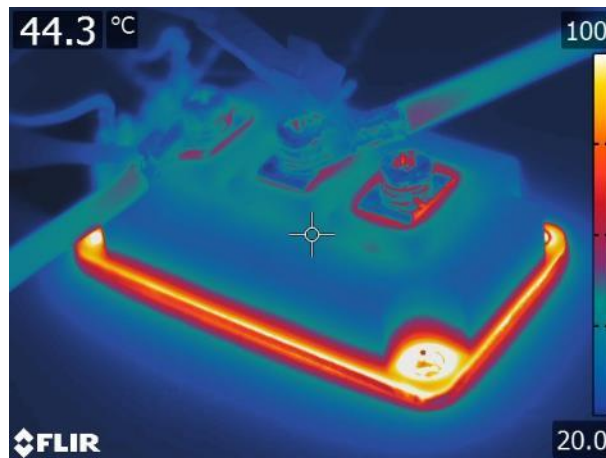
Obr. 1. Tepelná analýza pri iniciácii tranzistorov v polovodičovom výkonovom komponente.



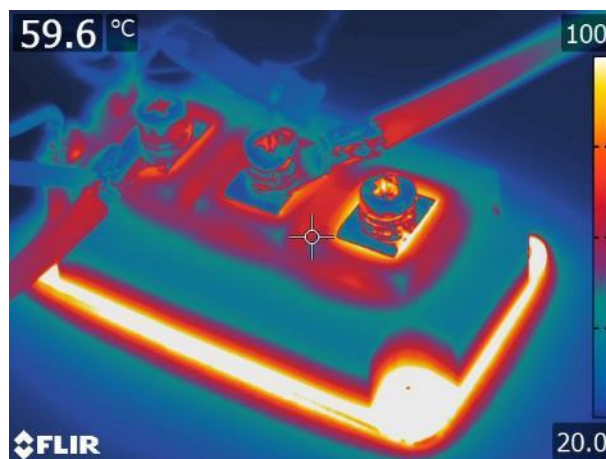
Obr. 2. Tepelná analýza polovodičového výkonového komponentu pri elektrickom výkone 20W.



Obr. 3. Tepelná analýza polovodičového výkonového komponentu pri elektrickom výkone 35W.



Obr. 4. Tepelná analýza polovodičového výkonového komponentu pri elektrickom výkone 70W.



Obr. 5. Tepelná analýza polovodičového výkonového komponentu pri elektrickom výkone 80W.

4. Záver

Komplexná analýza teplotných polí v polovodičovej súčiastke, získaná pomocou termografie, umožní zohľadniť multifyzikálne interakcie a navrhnuť chladiaci systém, ktorý zabezpečí nielen efektívny odvod tepla, ale aj mechanickú stabilitu a dlhodobú funkčnosť zariadenia..

Pod'akovanie

-

Referencie

- [1] G. D. RAITHBY a kol., 1985. Natural convection. Handbook of heat transfer fundamentals, 2, 1-6.
- [2] D REAY, Heat Pipes: Theory, Design and Applications. 5. Butterworth-Heinemann, 2006. 384 s. ISBN-13: 978-0-756-6754-8, ISBN-10: 0-7506-6754-0, 2006
- [3] F. J. STENGER, „Experimental Feasibility Study of Water-Filled Capillary-Pumped Heat Transfer Loops,“ NASA TM-X-1310, 1966
- [4] D. WOLF, „Investigation of Temperature Control Characteristics of Loop Heat Pipe,“ 24th International Conference on Environmental Systems, Society of Automotive Engineers, Friedrichshafen, Germany (SAE Paper No. 941576), 1944



Analýza efektívnosti variantných spôsobov fosfátovania na životnosť zliatin horčíka

Jana Pastorková – Michal Janovčík – Ingrid Zuziaková - Filip Pastorek

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Vysoko amplitúdová sinusoidálna voltametria (LASV) je moderná, ale málo preskúmaná technika v oblasti povrchového inžinierstva. Cieľom predloženého výskumu je preto porovnanie techniky LASV a metódy štandardnej chronoamperometrie (CA) z hľadiska kvality prípravy povrchovej vrstvy na báze vápenatého fosfátu (CaP) na zliatine horčíka legovanej hliníkom. Kvalita vytvorených vrstiev bola hodnotená pomocou svetelnej mikroskopie a elektrochemickej impedančnej spektroskopie v agresívnom roztoku s obsahom chloridov. Výsledky výskumu odhalili, že CaP vrstva pripravená pomocou LASV môže dosiahnuť výrazne lepšiu protikoróznú odolnosť v porovnaní so štandardnou vrstvou pripravenou pomocou CA.

Kľúčové slová: horčíková zliatina, vápenatý fosfát, korózia, elektrodepozície, vysoko amplitúdová sinusoidálna voltametria.

1. Úvod

Medzi základné metódy katodickej depozície, ktoré sa využívajú na prípravu CaP vrstiev patria galvanostatické (konštantná hodnota prúdovej hustoty) a potenciostatické (konštantný potenciál) metódy [1, 3-5] z dôvodu ich procesnej nenáročnosti a efektivity. Galvanostatické a potenciostatické metódy tvorby vápenatých fosfátov na zliatinách horčíka boli testované v nedávnej minulosti [1], [6], [7]. Hoci tieto vrstvy preukázali určité zlepšenie odolnosti proti korózii zliatin horčíka, spomínané metódy vytvárajú CaP vrstvy so stále vysokým obsahom defektov. V prípade galvanostatického spôsobu je prúdová hustota udržiavaná konštantná, zatiaľ čo potenciál elektródy (v tomto prípade zliatiny horčíka) sa mení, t.j. posúva sa s narastajúcim časom v negatívnom smere v dôsledku odporu vytvárajenej vrstvy. Tento posun je však sprevádzaný vývojom vodíka, ktorý môže mať na kvalitu vytvorenej vrstvy nežiaduci vplyv. Vodíkový plyn môže priľnúť k povrchu základného kovu a spomaľovať nukleáciu a depozíciu kryštálov CaP vrstvy, čo môže viesť k vrstve s nízkou adhéziou k základnému materiálu a horšej homogenite. V prípade elektrodepozície pri konštantnom potenciáli sa síce elektrochemický potenciál nemení, ale problém súvisiaci s vytváraním záporne nabitej vrstvy na katódovom povrchu pretrváva, a teda bráni adhézii iónov na substráte [8].

Vysoko amplitúdová sinusoidálna voltametria (LASV) je technika, ktorá sa na účely výroby povrchovej vrstvy CaP na zliatinách horčíka veľa neskúmala [9]. Tento spôsob by teoreticky mohol prekonať nevýhody metód s konštantným prúdom / potenciálom vybíjaním negatívne nabitej vrstvy a umožnením difúzie iónov smerom k substrátu. To by viedlo k rovnomernejšej distribúcii iónov počas fosfátovania. Výsledkom obmedzeného vývoja vodíka by teda mohlo byť vytvorenie vrstvy CaP s menšou pórovitosťou a lepšou odolnosťou proti korózii v porovnaní so štandardnými elektrodepozíčnymi metódami.

2. Materiál a metódy

Pri tomto výskume sa použila zliatina horčíka AZ31 s chemickým zložením uvedeným v tabuľke 1. Materiál sa pripravil kontinuálnym liatím, po ktorom nasledovalo homogenizačné starnutie pri teplote 420 °C počas 16 hodín.

Tabuľka 1. Chemické zloženie zliatiny AZ31

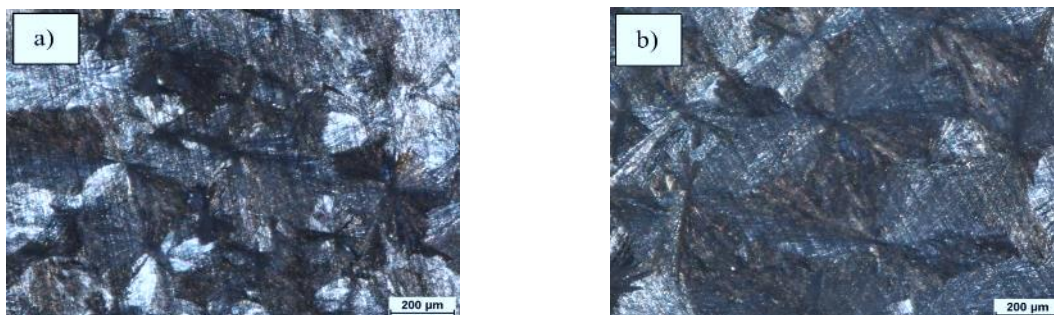
| Komponent | Al | Zn | Mn | Si | Cu | Ni | Fe | Mg |
|-----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| hm. % | 2.96 | 0.828 | 0.433 | 0.004 | 0.004 | 0.001 | 0.002 | zvyšok |

Pred použitím samotných elektrodepozičných metód boli vzorky najskôr obrúsené brúsnym papierom P1000, aby sa zabezpečila rovnaká drsnosť povrchu u všetkých vzoriek. Obe testované metódy elektropozície CaP sa uskutočňovali pri teplote 22 ± 2 °C počas 60 minút v roztoku $0,1 \text{ M Ca (NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 0,06 \text{ M NH}_4\text{HPO}_4 + 10 \text{ ml.dm}^{-3} 50 \text{ obj.\% H}_2\text{O}_2$, s pH 4 [10]. Chronoamperometrická technika (CA) sa použila ako metóda na elektrodepozíciu CaP pri konštantnom potenciáli a ako nástroj na monitorovanie prúdovej hustoty počas procesu. Potenciál procesu elektrodepozície bol nastavený na $-1,9 \text{ V}$ oproti potenciálu nasýtenej kalomelovej referenčnej elektródy (SCE). Samotné hodnotenie procesu potenciálovo riadenej elektrodepozície bolo podrobne popísané v predchádzajúcej štúdii [2].

Elektrodepozičný proces realizovaný pomocou LASV sa uskutočňoval v potenciálnom rozsahu $-1,9 \text{ V}$ až $-1,5 \text{ V}$ vs. SCE s frekvenciou $0,017 \text{ Hz}$, aby sa dosiahol dostatočný časový priestor na prebehnutie všetkých depozičných procesov. Ako korózne médium sa použil Hankov roztok, pričom merania sa realizovali pri teplote 37 °C [11], [12]. Elektrochemické korózne charakteristiky boli vyhodnotené pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS). Frekvencia skenovania EIS sa pohybovala od 100 kHz do 10 mHz s amplitúdou 10 mV .

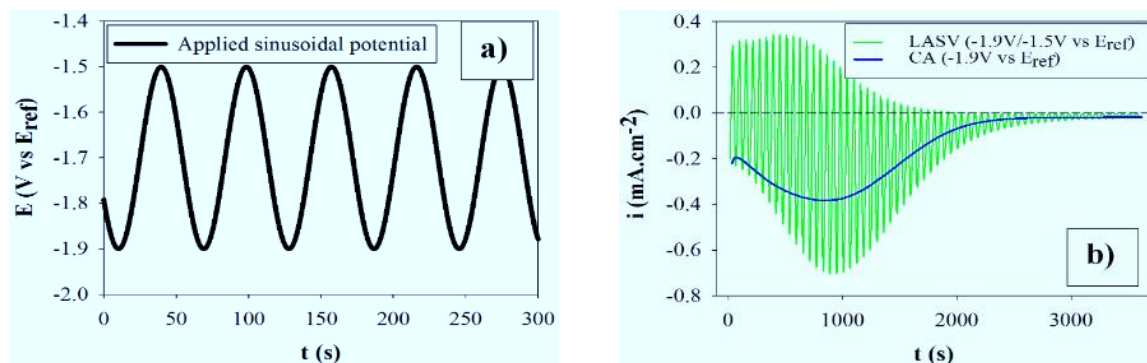
3. Výsledky a diskusia

EDX analýza preukázala, že povrchová vrstva vytvorená elektrodepozíciou pri oboch metódach je tvorená vápenatým fosfátom. Morfológia povrchu zliatiny AZ31 s vrstvami CaP pripravenými dvoma rôznymi metódami elektrodepozície je znázornená na Obr. 1. Obe vrstvy CaP sú z morfologického hľadiska podobné a odhaľujú pravidelnú vložkovitú štruktúru, ktorá sa rozvetvuje od stredu k okraju pokrývajúci celý povrch vzorky. To dokazuje, že vrstvy CaP sú rovnakého typu. Je však medzi nimi niekoľko rozdielov. Kryštály vrstvy CaP vytvorenej pomocou LASV elektrodepozície sú výrazne väčšie, poskytujú intenzívnejšie pokrytie povrchu a zníženie nedokonalostí povlaku spôsobujúcich problémy s odolnosťou proti korózii, ako je opísané inde [10].



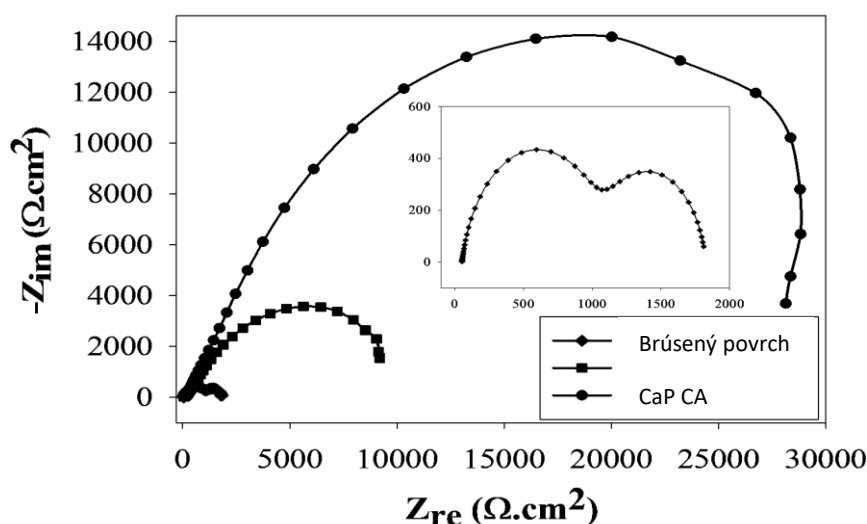
Obr. 1 Povrchová morfológia vrstiev CaP na horčíkovej zliatine AZ31 pripravených pomocou rôznych techník elektrodepozície, svetelná mikroskopia: (a) chronoamperometria, zv. 100x; (b) LASV, zv. 100x

Rozdiel v procese elektrodepozície CaP vykonávaného pomocou LASV a CA je uvedený na Obr. 2 pomocou zaznamenaných diagramov časovej závislosti prúdových hustôt. Okamžitá hodnota voľného potenciálu medzi zliatinou horčíka AZ31 a vybraným roztokom na prípravu CaP je asi $-1,7 \text{ V}$ vs. Eref, pričom v dôsledku vytvárania vrstvy CaP na povrchu vzorky jeho hodnota v absolútnej hodnote klesá. Celý proces elektrodepozície s konštantným potenciálom je realizovaný v katódovej oblasti, čo spôsobuje problémy s produkciou vodíka na fosfátovanom povrchu a tvorbou negatívne nabitej vrstvy, ako bolo uvedené vyššie. Výsledkom je tvorba poréznej a nerovnomernej vrstvy na báze CaP. Použitím rozsahu potenciálu medzi $-1,9$ a $-1,5 \text{ V}$ vs. Eref pri metóde LASV je v prvých fázach procesu elektrodepozície zahrnutá aj anodická oblasť. Zmenou povrchovej polarizácie vzoriek je povrch prirodzene zbavený všetkého zvyšného vodíka a samotná tvorba CaP môže pokračovať po prechode späť do katódickej oblasti. Anodická perióda trvá iba niekoľko sekúnd, takže počas tejto krátkej doby nedôjde k tvorbe korózných produktov. Pozitívny účinok anodickej čistenej povrchu sa preukazuje výrazným zvýšením katódovej prúdovej hustoty, ktorá je zodpovedná za intenzívnejšiu nukleáciu a tvorbu kryštálov CaP. Pomer anodickej fázy cyklu LASV sa postupne znižuje tvorbou vrstvy CaP a súvisiacim poklesom voľného potenciálu. Po 40 minútach LASV elektrodepozície je hodnota voľného potenciálu nižšia ako $-1,5 \text{ V}$ vs. Eref a proces pokračuje už len v katódickej oblasti. Celý povrch je pokrytý kryštálmi CaP po 50 minútach elektrodepozície, čo dokazuje saturácia hodnôt korózneho prúdového hustoty. Po tomto okamihu dochádza už iba k postupnému rastu veľkosti kryštálov CaP, ako sa preukázalo aj v predchádzajúcej štúdii [2].



Obr. 2 Elektrodepozícia CaP na povrchu horčíkovej zliatiny AZ31: (a) aplikovaný potenciál pri LASV metóde; (b) časová závislosť prúdovej hustoty pri CA a LASV metóde

Obr. 3 zobrazuje Nyquistove diagramy, ktoré vyplynuli z meraní EIS pre vzorky s vrstvou CaP a čisto brúsené vzorky. Hodnoty polarizačného odporu R_p a ďalších prvkov ekvivalentných obvodov boli stanovené softvérovou analýzou v programe EC-Lab V10.12 ich hodnoty sú uvedené v tabuľke 2.



Obr. 3. Nyquistove diagramy vzoriek AZ31 s vrstvou CaP po rôznych spôsoboch elektrodepozície a bez nej v Hankovom roztoku

Tabuľka 2. Elektrochemické charakteristiky vzoriek AZ31 s vrstvou CaP a bez nej v Hankovom roztoku

| Povrchová úprava | | | |
|---|----------------|--|--|
| El. char. | Brúsený povrch | CaP by CA (-1.9V vs E _{ref}) | CaP by LASV (-1.9V/-1.5V vs E _{ref}) |
| R_Ω ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | 52 | 53 | 48 |
| R_{p1} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | 1075 | 10029 | 30102 |
| R_{p2} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | 700 | - | - |
| R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | 1775 | 10029 | 30102 |
| CPE_1 ($10^{-6} \cdot \text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$) | 18,0 | 22,9 | 4,9 |
| CPE_1 ($10^{-6} \cdot \text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$) | 0.8 | - | - |
| n_1 | 0,86 | 0,71 | 0,91 |
| n_2 | 0,89 | - | - |

Ako je možné vidieť z vypočítaných hodnôt polarizačných odporov R_p , vytvorenie vrstvy CaP výrazne zvyšuje odolnosť zliatiny proti korózii. Polarizačný odpor brúseného povrchu v Hankovom roztoku pri 37 ° C je 1775 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, čo je viac ako 5-krát nižšia hodnota v porovnaní s vrstvou CaP pripravenou elektrodepozíciou s konštantným potenciálom (10029 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Vrstva CaP vytvorená pomocou LASV dosahuje hodnotu R_p



30102 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, čo predstavuje ďalšie trojnásobné zvýšenie koróznej odolnosti povrchovej vrstvy v porovnaní s CaP vytvorenou pomocou CA.

Tieto výsledky dokázali, že metóda LASV umožňuje vytvorenie vrstvy CaP s výrazne lepšími koróznymi vlastnosťami v porovnaní s metódou CA s konštantným aplikovaným potenciálom pri zvolených parametroch elektrodepozície. Súčasné výsledky sú v súlade s nedávnou prácou Kannana a kol. [1], hoci sa použili iné metódy povrchovej úpravy a materiály.

4. Závěry

V predloženej práci sa uskutočnilo porovnanie elektrodepozície CaP pomocou CA s konštantným potenciálom a LASV metódou na povrchu horčíkovej zliatiny AZ31 so zameraním na detekciu procesných odlišností a korózne charakteristiky v Hankovom roztoku. Výsledky možno zhrnúť takto:

- Zvolený proces LASV elektrodepozície pozostáva z katodickej i anodickej fázy. Táto metóda umožňuje vytvorenie rovnomernejšej a menej pórovitej povrchovej vrstvy CaP s väčšou veľkosťou kryštálov vďaka obmedzeniu negatívneho vplyvu vodíka a tvorby záporne nabitej vrstvy spôsobujúcich problémy pri CA metódach.
- Maximálny polarizačný odpor R_p vrstvy CaP dosiahnutý po LASV elektrodepozícii (30102 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) mal 3-krát vyššiu hodnotu v porovnaní s vrstvou CaP pripravenou pomocou CA elektrodepozície pri konštantnom potenciáli a 17-krát vyššiu hodnotu v porovnaní s brúseným povrchom horčíkovej zliatiny AZ31.

Pod'akovanie

-

Referencie

- [1] M.B. Kannan, O. Wallipa. Potentiostatic pulse-deposition of calcium phosphate on magnesium alloy for temporary implant applications — An in vitro corrosion study. *Mater. Sci. and Eng.: C* 2013; 33: 675-79.
- [2] F. Pastorek, B. Hadzima. Study of calcium phosphate (DCPD) electrodeposition process on a Mg-3Al-1Zn magnesium alloy surface. *Mater Eng – Mater inž* 2012;19:54-63.
- [3] D. Shi, *Biomaterials and Tissue Eng*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004.
- [4] M. Manso, C. Jimenez, C. Morant, P. Herrero, J.M. Martinez-Duart. Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions. *Biomater.* 2000; 21: 1755-61.
- [5] H. Dumelie, H. Benhayoune, D. Richard, D. Laurent-Maquin, G. Balossier. In vitro precipitation of electrodeposited calcium-deficient hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrate. *Mater. Charact.* 2008; 59: 129-33.
- [6] Y. Song, S. Zhang, J. Li, C. Zhao, X. Zhang. Electrodeposition of Ca-P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behaviour. *Acta Biomater.* 6 (2010) 1736-42.
- [7] H.X. Wang, S.K. Guan, X. Wang, C.X. Ren, L.G. Wang. In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process. *Acta Biomater.* 2010; 6: 1743-8.
- [8] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, *Electrochim. Pulse and pulse reverse plating-Conceptual, advantages and applications. Electrochimica Acta* 2008; 53: 3313-22.
- [9] Kajánek, D., Hadzima, B., Pastorek, F., Jacková, M. N. (2018). Evolution of the dicalcium phosphate-dihydrate (DCPD) coating created by large amplitude sinusoidal voltammetry (LASV) on corrosion resistance of the ZW3 magnesium alloy in chloride containing environment. *Koroze a ochrana material* 2018; 62(1): 14-18.
- [10] B. Hadzima, M. Mhaede, F. Pastorek. Electrochemical characteristics of calcium-phosphatized AZ31 Magnesium alloy in 0.9% NaCl Solution. In *Journal of Mater. Sci.: Mater. in Med.* 2014; 25: 1227-1237.
- [11] Gholami, M., Mhaede, M., Pastorek, F., Altenberger, I., Hadzima, B., Wollmann, M., & Wagner, L. Corrosion Behavior and Mechanical Properties of Ultrafine-Grained Pure Copper with Potential as a Biomaterial. *Advanced Engineering Materials* 2016;18(4): 615-623.
- [12] Minárik, P., Král, R., Hadzima, B. Substantially higher corrosion resistance in AE42 magnesium alloy through corrosion layer stabilization by ECAP treatment. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics* 2012; 122(3): 614.

Meranie aerosólov v podmienkach spaľovania

Nikola Čajová Kantová – Alexander Čaja – Martin Vantúch – Eva Vangelová

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Medzi zdroje aerosólov patria aj spaľovacie procesy. Tento príspevok sa zameriava na meranie hmotnostnej koncentrácie aerosólov v podmienkach spaľovania. Na meranie hmotnostnej koncentrácie sa použilo zariadenie TSI OPS 3330 s rozsahom od 0,3 do 10 μm . Na základe realizovaných experimentálnych meraní možno zhodnotiť, že samotný proces spaľovania drevných peliet nemal vplyv na tvorbu aerosólov. Hmotnostná koncentrácia aerosólov však významne narastla pri podávaní drevných peliet do zásobníka kotla.

Kľúčové slová: aerosóly, hmotnostná koncentrácia, spaľovanie

1. Úvod

Aerosóly sú mikroskopické častice vznášajúce sa vo vzduchu, ktoré môžu ovplyvniť nielen viditeľnosť a klímu, ale aj naše zdravie a celkovú kvalitu života [1]. Už častice menšie ako 10 mikrometrov predstavujú riziko pre ľudské zdravie, pretože sú schopné preniknúť do dýchacích ciest a spôsobiť rôzne respiračné problémy. Častice menšie ako 0,1 mikrometra môžu prenikať až hlboko do pľúc, odkiaľ sa môžu dostať do krvného obehu a následne do rôznych orgánov v tele. Dlhodobé vystavenie vysokým koncentráciám aerosólov môže viesť k závažným ochoreniam pľúc, srdca a iných orgánov [2].

Aerosóly tvoria teda dvojfázové systémy, pretože sa skladajú z častíc a plynu. Medzi ich najdôležitejšie vlastnosti patrí veľkosť častíc, ktorá sa najčastejšie vyjadruje v mikrometroch (μm). Najbežnejšie meranou vlastnosťou je však hmotnostná koncentrácia, ktorá je kľúčová pre posúdenie vplyvu aerosólov na zdravie a životné prostredie. Primárnymi zdrojmi aerosólov v mestských oblastiach sú výfukové plyny z vozidiel, letísk, tepelné elektrárne, priemyselné podniky a rôzne spaľovacie procesy [1,3].

Táto práca sa zameriava na meranie hmotnostnej koncentrácie aerosólov v podmienkach spaľovania. Hmotnostná koncentrácia bola meraná prostredníctvom optického čítača častíc (OPS) v laboratórnych podmienkach s automatickým zdrojom tepla so zásobníkom na spaľovanie drevných peliet.

2. Materiál a metodika

Na meranie hmotnostnej koncentrácie aerosólov sa použilo zariadenie TSI OPS 3330 (Obr. 1). Optický počítač častíc TSI OPS 3330 je ľahké a prenosné zariadenie, ktoré poskytuje rýchle a presné meranie koncentrácie častíc a ich distribúcie podľa veľkosti v rozsahu 0,3 až 10 μm . Využíva technológiu počítania jednotlivých častíc a meria až 16 užívateľsky nastaviteľných veľkostných kanálov s frekvenciou až raz za sekundu (1 Hz). Pracuje na princípe rozptylu svetla na jednotlivých časticách. Keď častica prechádza laserovým lúčom, rozptyľuje svetlo, ktoré je detegované a analyzované [4].



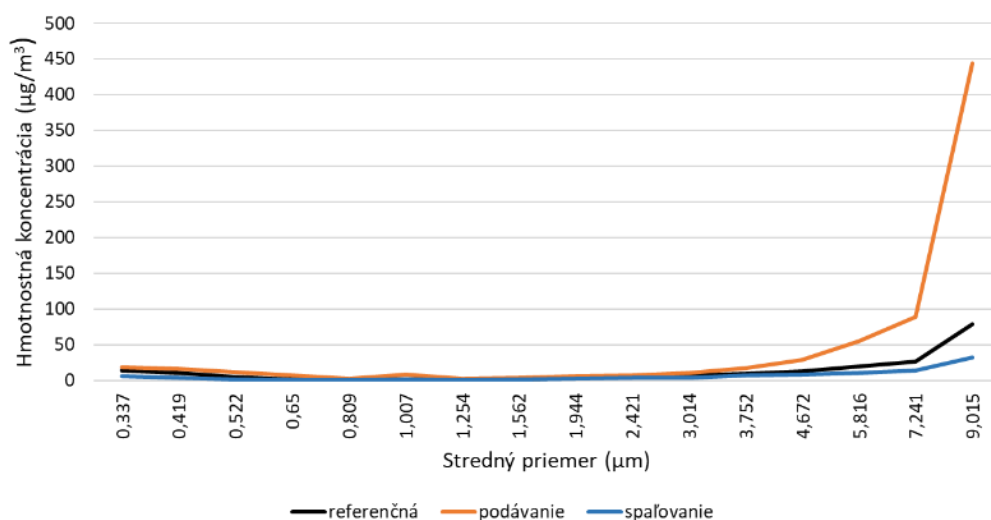
Obr. 1. Zariadenie TSI OPS 3330 na meranie hmotnostnej koncentrácie aerosólov.

Zariadenie TSI OPS 3330 sa pevne umiestnilo pred automatický zdroj tepla so zásobníkom na drevné pelety v laboratórnych podmienkach. Realizovali sa tri typy meraní aerosólov v odlišných laboratórnych podmienkach.

Prvé meranie sa realizovalo ako referenčné bez vonkajších vplyvov na prostredie, druhé meranie prebiehalo počas podávania paliva do zásobníka kotla a tretie meralo sa realizovalo počas spaľovania drevných peliet. Merania sa realizovali ako série desiatich jedno-minútových meraní.

3. Dosiahnuté výsledky

Výsledky meraní sú spracované do grafu znázorneného na Obr. 2 so stredným priemerom jednotlivých rozsahov na osi x a hmotnostnou koncentráciou na osi y . Hmotnostná koncentrácia referenčného merania a merania počas spaľovania drevných peliet je porovnateľná, pri vyššom strednom priemere (7,241 – 9,015 μm) o niečo vyššia pri referenčnom meraní. Hmotnostná koncentrácia aerosólov je však výrazne vyššia (hlavne od stredného priemeru 3,752 μm) pri meraní počas podávania paliva do zásobníka automatického kotla.



Obr. 2. Hmotnostná koncentrácia meraných aerosólov.

4. Záver

Tento príspevok sa zameriaval na meranie hmotnostnej koncentrácie aerosólov v podmienkach spaľovania. Na základe realizovaných experimentálnych meraní možno zhodnotiť, že samotný proces spaľovania drevných peliet nemal vplyv na tvorbu aerosólov. Hmotnostná koncentrácia aerosólov však významne narástla pri podávaní drevných peliet do zásobníka kotla.

Podakovanie

Táto publikácia vznikla s podporou VEGA 1/0150/22: Energetické zhodnocovanie produkovaného odpadu v súvislosti s pandémiou COVID-19 prostredníctvom peliet ako alternatívneho paliva.

Referencie

- [1] Hinds, W. C., „Aerosol Technology. Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles“. Second Edition. A Wiley – interscience publication : John Wiley & Sons, inc., 1999.
- [2] Jandačka, J., Malcho, M., Mikulík, M., „Ekologické aspekty zámeny fosílnych palív za biomasu“, 2008, ISBN 978-80-969595-5-6, Jozef Bulejčík, 01001Mojš 94.
- [3] Ahlm, L., Liu, S., Day, D.A., Russell, L.M., Weber, R., Gentner, D.R., Goldstein, A.H., DiGangi, J.P., Henry, S.B., Keutsch, F.N., „Formation and growth of ultrafine particles from secondary sources in Bakersfield, California“. Journal of geophysical research, Vol. 117, 13 p., 2012.
- [4] tsi.com, “Optical Particle Sizer (OPS) 3330”: [https://tsi.com/products/particle-sizers/supramicron-capable-particle-sizer-spectrometers/optical-particle-sizer-\(ops\)-3330/](https://tsi.com/products/particle-sizers/supramicron-capable-particle-sizer-spectrometers/optical-particle-sizer-(ops)-3330/).



Návrh napájacieho zdroja pre pulznú elektrochemickú oxidáciu horčíkových zliatin

Pavol Belány – Daniel Kajánek - Veronika Pirošík Mešková – Zuzana Florková

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

V článku sme sa zamerali na vývoj nového postupu pre výrobu tenkých oxidových vrstiev na povrchu horčíkových zliatin pomocou pulznej elektrochemickej oxidácie. Experimentálne výsledky ukázali, že navrhovaný postup umožňuje získať oxidové vrstvy s výrazne zlepšenými adhéznymi a korózne odolnými vlastnosťami v porovnaní s konvenčnými metódami. Optimalizáciou parametrov procesu sme dosiahli zvýšenie tvrdosti a húževnatosti oxidových vrstiev. Získané výsledky otvárajú nové možnosti pre aplikáciu horčíkových zliatin v prostrediach s vysokými nárokmi na odolnosť proti korózii.

Kľúčové slová: horčíková zliatina, plazmová elektrolytická oxidácia, korózia, pulzný prúd,

1. Úvod

Plazmová elektrolytická oxidácia (PEO) je inovatívna technológia povrchovej úpravy kovov, ktorá umožňuje vytvárať keramické vrstvy s výnimočnými vlastnosťami. Tento proces je ekologicky šetrný, pretože sa vyhýba použitiu agresívnych chemikálií. Vrstvy získané pomocou PEO vykazujú vysokú tvrdosť, odolnosť voči korózii a opotrebovaniu, ako aj vynikajúce izolačné vlastnosti. Vďaka týmto benefitom nachádzajú uplatnenie v širokom spektre odvetví, od priemyslu a dopravy až po medicínu. V biomedicíne sú obzvlášť cenené pre svoju biokompatibilitu, čo otvára nové možnosti v oblasti implantátov a zdravotníckych nástrojov [1-11].

PEO vrstvy ponúkajú širokú škálu možností prípravy. Môžu byť vytvorené pomocou jednosmerného alebo striedavého prúdu. Jednosmerný prúd vytvára hrubšie vrstvy, ale s väčším množstvom pórov. Striedavý prúd zase vytvára vrstvy s menším množstvom pórov, ale tenšie. Vedci zistili, že kombinovaním týchto dvoch prístupov, konkrétne použitím špeciálneho pulzujúceho prúdu, je možné vytvoriť vrstvy s minimálnym množstvom pórov a vynikajúcou odolnosťou voči korózii [3-5,8-10].

Napriek intenzívnemu výskumu v tejto oblasti sa pórovitosť PEO vrstiev nedá úplne eliminovať. Vedci a inžinieri sa však zameriavajú na rôzne stratégie, ktorými sa snažia minimalizovať jej vplyv:

- **Aditívne vrstvy:** Jednou z možností je nanášanie ďalších vrstiev na povrch PEO vrstvy. Tieto aditívne vrstvy môžu fyzicky vyplniť póry alebo vytvoriť bariéru, ktorá zabráni prenikaniu korózných látok. Výber vhodného materiálu pre aditívnu vrstvu závisí od konkrétnej aplikácie a požadovaných vlastností [5].

Modifikácia parametrov prípravy PEO vrstiev:

- **Zmena chemického zloženia elektrolytu:** Elektrolyt je roztok, v ktorom prebieha proces PEO. Zmenou jeho zloženia môžeme ovplyvniť vlastnosti vznikajúcej vrstvy, vrátane jej pórovitosti.
- **Úprava elektrických parametrov:** Elektrické parametre, ako je napätie, prúd a frekvencia, majú zásadný vplyv na štruktúru a vlastnosti PEO vrstvy. Optimalizáciou týchto parametrov je možné dosiahnuť zníženie pórovitosti [3,8,10].

Súčasná zariadenia na špeciálnu úpravu povrchu kovov (plazmovú elektrolytickú oxidáciu, PEO) sú drahé a neumožňujú dostatočne flexibilné nastavenie prevádzkových podmienok. To vedie k potrebe používať viacero rôznych zariadení, čo zvyšuje celkové náklady a nároky na priestor v laboratóriu [2,5,6].

Návrh prináša inovatívne riešenie tohto problému. Návrh zariadenia umožňuje výrazne znížiť náklady na PEO proces. Zároveň ponúka široký rozsah nastaviteľných parametrov, čo umožňuje optimalizovať proces pre rôzne materiály a aplikácie. Kompaktné rozmery zariadenia šetria cenný laboratórny priestor [4,7].

2. Návrh zariadenia na prípravu PEO vrstiev

Podstatou je návrh a realizácia impulzného zdroja jednosmerného napätia a prúdu určeného na generovanie oxidačnej vrstvy na horčíkových zliatinách. Navrhovaný zdroj využíva modernú polovodičovú technológiu – bipolárny tranzistor s izolovaným hradlom (IGBT). V kombinácii s budičom, prepínačom, generátorom signálov a jednosmerným zdrojom tvorí výkonový spínač schopný generovať pulzné výstupné napätie a prúd. Kľúčovým prvkom je IGBT, ktorý sa spína pomocou pulznej šírkovej modulácie (PWM) generovanej budičom. Týmto spôsobom je možné presne regulovať amplitúdu, frekvenciu a tvar výstupných impulzov. Ako vstupný signál môže slúžiť buď konštantný jednosmerný zdroj (napr. 15 V) alebo variabilný generátor signálov, ktorý umožňuje širšiu škálu nastavení. Výhodou tohto riešenia je flexibilita v nastavovaní parametrov výstupného signálu, čo umožňuje optimalizáciu procesu oxidácie pre rôzne typy horčíkových zliatin a požadované vlastnosti oxidačnej vrstvy.

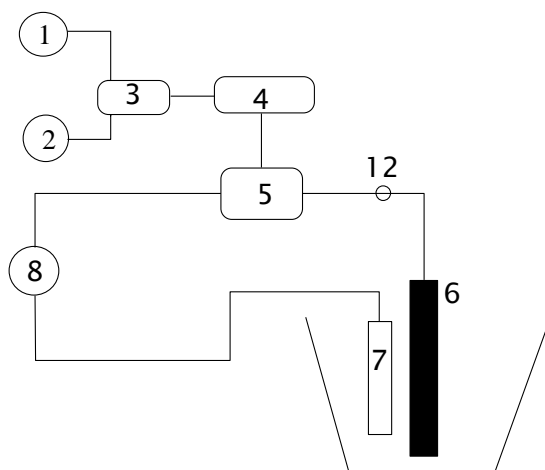
Ďalšou významnou výhodou je výrazné zvýšenie energetickej účinnosti procesu tvorby oxidačnej vrstvy pri súčasnom zlepšení jej kvality v porovnaní s konvenčnými metódami využívajúcimi kontinuálne pôsobenie jednosmerného prúdu. Impulzné pôsobenie elektrického prúdu umožňuje efektívnejšie využitie elektrickej energie a vedie k tvorbe oxidačnej vrstvy s lepšou adhéziou, menším vnútorným napätím a vyššou hustotou. Tento pozitívny vplyv je spôsobený niekoľkými faktormi:

- Znížené tepelné namáhanie: Počas krátkych impulzov sa materiál menej zahrieva, čo minimalizuje riziko vzniku trhlin a iných defektov v oxidačnej vrstve [9,11].
- Optimalizované podmienky pre elektrochemické reakcie: V časových intervaloch medzi jednotlivými impulzmi dochádza k relaxácii systému a k optimálnemu priebehu elektrochemických reakcií zodpovedných za rast oxidačnej vrstvy. To umožňuje dosiahnuť vyšších hrúbok oxidačných vrstiev (PEO vrstiev) pri zachovaní vynikajúcich mechanických a elektrických vlastností.
- Zvýšená bariérová ochrana: Hrubšia a kvalitnejšia oxidačná vrstva účinnejšie bráni prenikaniu korózných činidiel k podkladovému materiálu, čím výrazne zvyšuje odolnosť proti korózii [7,9,10]

Popis návrhu:

- Príprava súčiastky: Súčiastka, ktorú chceme upraviť (označená ako 6), je ponorená do nádoby s elektrolytom (10). Elektrolyt je špeciálna kvapalina, ktorá umožňuje prechod elektrického prúdu medzi elektródami.
- Pripojenie elektród: Súčiastka je pripojená k pozitívnemu pólu zdroja elektrického prúdu (anóda) a ďalšia elektróda, zvyčajne z nehrdzavejúcej ocele (7), je pripojená k zápornému pólu (katóda).
- Generovanie elektrického impulzu: Kľúčovú úlohu zohráva IGBT tranzistor (5), ktorý funguje ako rýchly spínač. Na základe signálu z budiča (4) sa pravidelne zapína a vypína, čím vytvára krátké elektrické impulzy. Tvar a frekvencia týchto impulzov sa dajú nastaviť pomocou arbitrárneho generátora signálov (1).
- Vznik plazmy: Keď elektrický prúd prechádza cez elektrolyt, vzniká medzi elektródami plazma. Táto plazma interaguje s povrchom súčiastky a spôsobuje tvorbu oxidačnej vrstvy.
- Regulácia procesu: Prepínač (3) umožňuje vybrať si medzi rôznymi režimami prevádzky. V jednom režime je prúd kontinuálny, v druhom pulzný a v treťom je zariadenie vypnuté.
- Meranie a analýza: Priebeh napätia a prúdu počas procesu sa meria pomocou sond a zaznamenáva sa osciloskopom (12). Namerané údaje slúžia na analýzu procesu a optimalizáciu parametrov.

Na nasledujúcom obr. 1 je bloková schéma zapojenia.



Obr. 1 Bloková schéma zapojenia



3. Záver

Na základe získaných výsledkov môžeme konštatovať, že plazmová elektrolytická oxidácia predstavuje účinnú a flexibilnú metódu povrchovej úpravy horčíkových zliatin. Získané oxidové vrstvy vykazujú vynikajúcu adhéziu, odolnosť proti korózii a opotrebovaniu. Optimalizáciou parametrov procesu je možné dosiahnuť požadované vlastnosti oxidačnej vrstvy pre konkrétne aplikácie. Budúce výskumy by sa mohli zamerať na ďalšie zlepšenie kvality oxidových vrstiev a rozšírenie spektra použiteľných materiálov.

V rámci tejto práce je prezentovaný nový prístup k pulznej výrobe oxidových vrstiev. Navrhované zariadenie využíva IGBT tranzistor na generovanie presne definovaných pulzných profilov elektrického prúdu a napätia. Experimentálne výsledky naznačujú, že takto vytvorené oxidové vrstvy vykazujú výrazne zlepšené elektrické aj mechanické vlastnosti v porovnaní s konvenčnými metódami.

Článok predstavuje inovatívne riešenie pre výrobu oxidových vrstiev prostredníctvom pulznej elektrolýzy. Implementovaný IGBT tranzistor umožňuje presnú kontrolu parametrov procesu, čo vedie k zvýšenej reprodukovateľnosti a lepšej kvalite výsledných vrstiev. Navrhovaný systém prináša významný pokrok v oblasti povrchových úprav a otvára nové možnosti pre aplikácie v rôznych odvetviach.

Predložený návrh dosahuje nasledujúce zlepšenia procesu PEO:

- Vysoká kvalita oxidačnej vrstvy: Vzniká tvrdá, adhézna a odolná oxidová vrstva.
- Presná regulácia vlastností vrstvy: Zmenou parametrov procesu (napr. prúdová hustota, frekvencia) môžeme ovplyvniť hrúbku a vlastnosti vrstvy.
- Široké spektrum použitia: Metóda je vhodná pre rôzne druhy kovov, najmä pre ľahké kovy ako hliník a horčík.
- Ekologická nezávadnosť: Proces neprodukuje škodlivé odpady.

PodĎakovanie

Výsledky výskumu vznikli financovaním z prostriedkov projektu VEGA č. 1/0153/21.

Referencie

- [1] Sikdar, S.: Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process-Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials* 11 (6), 1–40 (2021).
- [2] Lu, X.: Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. *Surface and Coatings Technology* (307), 1165–1182 (2016).
- [3] Yerokhin, A.L.: Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys. *Surface and Coatings Technology* (110), 140–146 (2016).
- [4] Darband, Gh. B.: Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys* 5 (1), 74–132 (2017).
- [5] Wiswanathan, S. S., Narayanan, T. S. N. S., Chen, X.: *Conversion coatings for magnesium and its alloys*. Springer, Cham, Switzerland (2022).
- [6] Gao, Y.: *Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation of Commercially Pure Magnesium For Biomedical Applications*. PhD thesis, University of Sheffield (2014).
- [7] Mohedano, M.: Energy consumption, wear and corrosion of PEO coatings on preanodized Al alloy: the influence of current and frequency. *Journal of Materials Research and Technology* (21), 2061–2075 (2022).
- [8] Timoshenko, A.V.: Investigation of plasma electrolytic oxidation processes of magnesium alloy MA2-1 under pulse polarisation modes. *Surface and Coatings Technology* 199 (2-3), 135–140 (2005).
- [9] Wang, S.: Preparation and performance of MAO coatings obtained on AZ91D Mg alloy under unipolar and bipolar modes in a novel dual electrolyte. *Ceramics International* 40(1), 93–99 (2014).
- [10] Cui, X.: Microstructure and Properties of MAO Coatings for AZ91D Magnesium Alloy in Various Work Mode. *Materials Science Forum* (747-748), 178–183 (2013).
- [11] Chang, L.: Influence of electric parameters on MAO of AZ91D magnesium alloy using alternative square-wave power source. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21 (2), 307–316 (2011).



Hodnotenie vplyvu prúdovej hustoty a času tvorby DCPD vrstvy na životnosť zliatin horčíka

Filip Pastorek¹ – Andrea Dávidíková¹ – Tomáš Krajňák¹ – Drahomír Kollár²

¹Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

²Ministerstvo zdravotníctva SR, Limbová 2, 837 52 Bratislava 37, Slovenská republika

Abstrakt

Predložený výskum sa zaoberá problematikou koróznej odolnosti horčíkovej zliatiny AZ31 po úprave povrchu elektrodepozíciou vápenatého fosfátu (DCPD) realizovanou pri rôznych teplotách a prúdových hustotách. Vplyv na morfológické vlastnosti povrchovej vrstvy bol hodnotený pomocou svetelnej mikroskopie a termodynamické a kinetické korózne charakteristiky vytvorených vrstiev zas pomocou potenciodynamické polarizácie v roztoku 0,9% NaCl. Na základe získaných výsledkov bola vybraná najvhodnejšia kombinácia sledovaných parametrov.

Kľúčové slová: horčíková zliatina, korózia, elektrodepozícia, vápenatý fosfát

1. Úvod

Povrchové vrstvy môžu byť na horčíkové zliatiny nanášané rozličnými metódami, ako sú plazmové nástreky, rozprašovanie, sol-gelové technológie, pulzná laserová depozícia, elektroforéza, elektrodepozícia, atď. Elektrochemická katódická depozícia (elektrodepozícia) predstavuje finančne nenáročný proces, pri ktorom je možné získať vápenatý fosfát alebo hydroxyapatit ako priamu povrchovú vrstvu materiálu z elektrolytu obsahujúceho rozpustený vápnik a fosfór [1].

Najvýznamnejší svetoví autori v oblasti vytvárania vápenatých fosfátov nepoužívajú jednotnú technológiu tvorby DCPD ako medzikroku prípravy známejšieho vápenatého fosfátu – hydroxyapatitu [2], [3], [4], [5]. Taktiež v súčasnosti neexistuje ucelená štúdia zameraná na vlastnosti DCPD vrstvy vytvorenej elektrodepozíciou na horčíkovej zliatine AZ31. Kvôli týmto dôvodom je cieľom tejto práce nájsť najvhodnejšiu kombináciu vybraných parametrov ovplyvňujúcich kvalitu vytvorenej povrchovej DCPD vrstvy a vykonať hodnotenie zvýšenia jej koróznej odolnosti v porovnaní so základným materiálom predstavujúcim horčíkovú zliatinu AZ31. Pozitívny výsledok v rámci zlepšenia korózných vlastností povrchovej vrstvy zliatiny AZ31 by mal veľmi výrazný vplyv na jej aplikačné možnosti.

2. Experimentálny materiál a metódy

Experimentálny materiál predstavovala horčíková zliatina AZ31 vyrobená kontinuálnym liatím a homogenizačne žiadaná pri 420 °C po dobu 6 hodín. Jej chemické zloženie je uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Chemické zloženie zliatiny AZ31

| Prvok | Al | Zn | Mn | Si | Cu | Ni | Fe | Mg |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| Obsah prvku v (hm. %) | 2,960 | 0,828 | 0,433 | 0,004 | 0,004 | <0,001 | 0,002 | zvyšok |

Potenciodynamické skúšky boli vykonávané v rozsahu potenciálov od -200 mV do +300 mV voči hodnote voľného potenciálu E_{oc} po 5 minútach expozície v skúšobnom roztoku, s krokom 1 mV.s⁻¹. Na základe Tafelovej analýzy vykonanej programom EC-Lab V10.12 boli zistené hodnoty korózneho potenciálu E_{corr} , transpasivačného potenciálu E_i , koróznej prúdovej hustoty i_{corr} a Tafelových koeficientov b_a a b_c , ktoré program doplnil o hodnoty korózneho rýchlosti r .

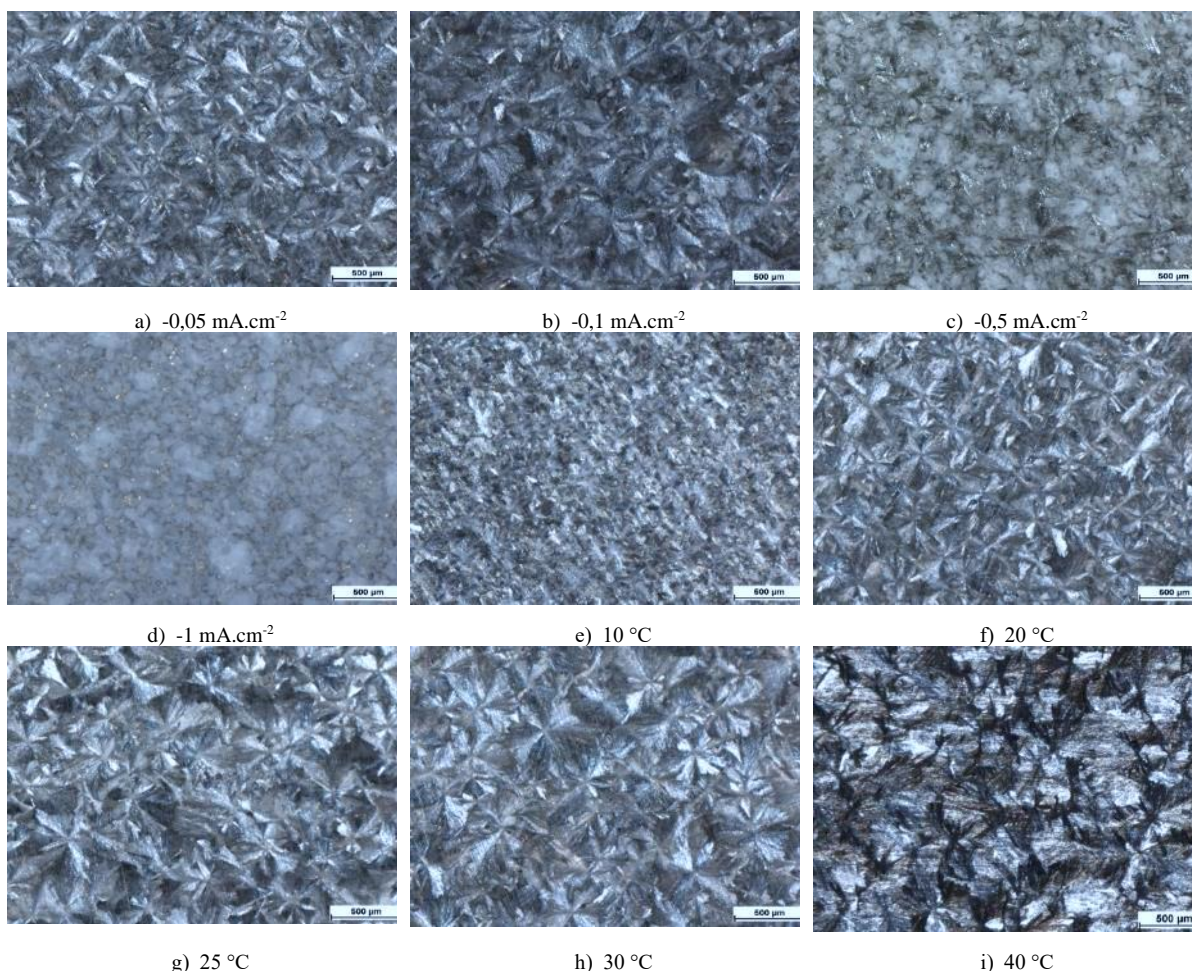
3. Výsledky a diskusia

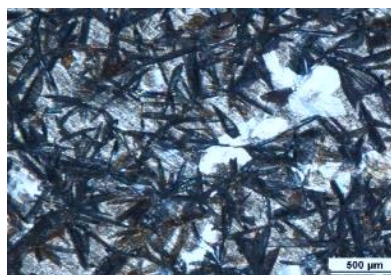
Alternatívu k potenciálovo riadenej elektrodepozícii predstavuje prúdovo riadená elektrodepozícia. Pri tejto metóde ide o rovnaký princíp tzn. hlavným účelom je polarizovať vzorku do katódovej oblasti. V tomto prípade sa však namiesto konštantného aplikovaného katódického potenciálu využíva konštantná aplikovaná prúdová

hustota [6, 7]. Tým pádom nie je potrebné brať do úvahy hodnotu voľného potenciálu daného materiálu v danom prostredí. Vzorky boli polarizované prúdovou hustotou od $-0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$ až po -1 mA.cm^{-2} . Morfológia DCPD vrstiev vytvorených elektrodepozíciou pri rôznych prúdových hustotách je dokumentovaná na Obr. 1a-d. Ako je možné vidieť, morfológia DCPD vrstvy pri použití nízkych prúdových hustôt t.j. $-0,05$ a $-0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ je veľmi podobná, s tým rozdielom, že pri $-0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ došlo k miernemu nárastu veľkosti útvarov DCPD. Pri zvýšení aplikovanej prúdovej hustoty na hodnoty $-0,5$ až -1 mA.cm^{-2} došlo k zmene charakteru vrstvy DCPD, k poklesu jej homogenity a výraznejšej lokálnej formácii DCPD kryštálov. Na povrchu týchto vzoriek je tým pádom možné pozorovať miesta s nedostatočným pokrytím.

Teplota pri ktorej sa proces povrchovej úpravy vykonáva, zohráva vždy dôležitú úlohu čo do kvality vytvorenej vrstvy alebo povlaku. To, do akej miery je tento vplyv výrazný, závisí od mnohých faktorov, či už od typu základného materiálu, použitej technológie alebo druhu vytvárané povrchovej vrstvy atď. Vo všeobecnosti platí, že so zvyšovaním teploty roztoku, v ktorom vytváranie povrchovej vrstvy prebieha, dochádza k lepšej difúzii častíc roztoku k povrchu materiálu, taktiež k intenzívnejším chemickým reakciám a potencionálne k rýchlejšiemu rastu vytvárané vrstvy. Na druhej strane však, hlavne čo sa týka horčikových zliatin, sa ich povrch stáva pri zvýšenej teplote aktívnejším, čo nemusí mať vždy pozitívny efekt na kvalitu vytvárané vrstvy. Vrstvy vápenatých fosfátov môžu taktiež so zmenou teploty meniť svoj charakter a rozpustnosť [8].

Druhá časť výskumu je teda zameraná na hodnotenie vplyvu teploty procesu elektrodepozície na kvalitu vytvorenia vrstvy DCPD. Elektrodepozícia prebiehala pri $-1,8 \text{ V}$ vs E_{ref} po dobu 1h. Morfológia DCPD vrstiev vytvorených elektrodepozíciou pri rôznych teplotách je dokumentovaná na Obr. 1e-j. Ako je možné vidieť, s narastajúcou teplotou elektrodepozície dochádza k zväčšovaniu útvarov DCPD a tým aj k nárastu hrúbky vytvorenej povrchovej vrstvy až do 30°C . Pri tejto hraničnej teplote je však už možné pozorovať aj lokality s nedostatočným pokrytím. Ďalšie zvyšovanie teploty elektrodepozície viedlo k zmene morfológie a tvaru útvarov DCPD vrstvy. Pri maximálnej použitej teplote (50°C) bola už DCPD vrstva tvorená nepravidelnými nehomogénne rozmiestnenými ihlicovitými útvarmi, ktoré nezabezpečovali dostatočné pokrytie povrchu základného materiálu.



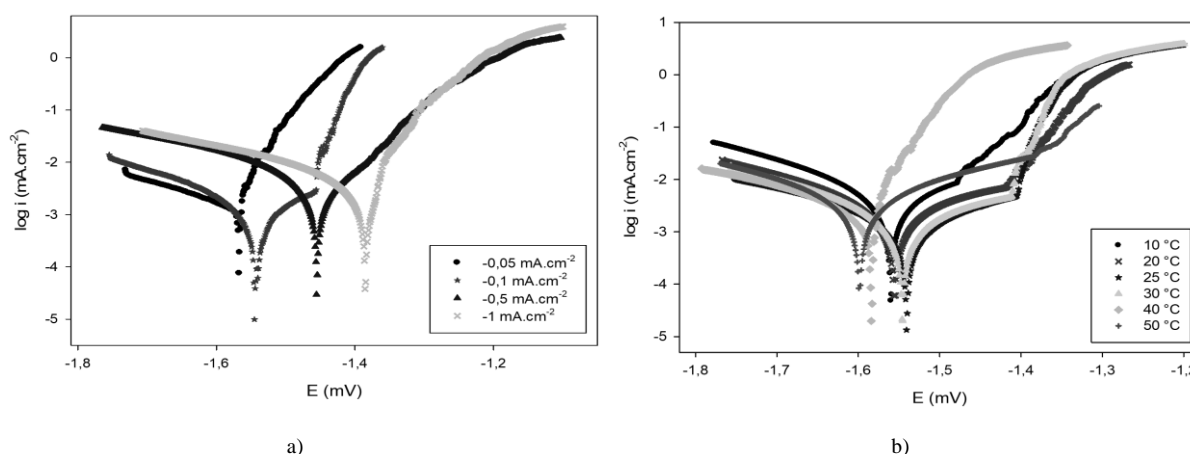


j) 50 °C

Obr. 1. Morfológia vrstvy DCPD vytvorenej pri rôznych aplikovaných prúdových hustotách a teplotách fosfátovania

Namerané potenciodynamické krivky vzoriek zliatiny AZ31 s vrstvami DCPD vytvorenými pri rôznych prúdových hustotách elektrodepozície sú zobrazené na Obr. 2a a jednotlivé elektrochemické charakteristiky získané ich analýzou sú uvedené v tabuľke 2. V prípade použitia katódovej prúdovej hustoty dochádza pri jej zvyšovaní k posunu korózneho potenciálu E_{corr} vzoriek s vrstvou DCPD k pozitívnejším hodnotám, pričom rozdiel medzi najvyšším koróznym potenciálom dosiahnutým pri použití $-0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$ (-1567 mV) a najnižším E_{corr} dosiahnutým pri použití -1 mA.cm^{-2} predstavoval 182 mV . Korózna prúdová hustota i_{corr} dosiahla svoje minimum pri vzorkách s vrstvou DCPD vytvorenou pri $-0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ($1,11 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Ďalšie zvýšenie aplikovanej prúdovej hustoty na $-0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ zapríčinilo takmer 3 násobný nárast i_{corr} , ktorý sa pokračujúcim zvyšovaním prúdovej hustoty elektrodepozície ešte zvýšil.

Namerané potenciodynamické krivky vzoriek s vrstvou DCPD vytvorenou elektrodepozíciou pri rôznych teplotách sú zobrazené na Obr. 2b a jednotlivé elektrochemické charakteristiky získané ich analýzou sú uvedené v tabuľke 2. Rozmedzie v dosiahnutých hodnotách korózneho potenciálu E_{corr} pri jednotlivých teplotách elektrodepozície nebolo veľmi výrazné a predstavovalo iba 58 mV . Najpozitívnejšia hodnota E_{corr} (-1540 mV) bola pritom dosiahnutá na vzorke po elektrodepozícii pri teplote 25°C . Pri tejto použitej teplote elektrodepozície bola taktiež dosiahnutá minimálna hodnota korózneho prúdového i_{corr} ($0,96 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Ďalšie zvyšovanie a taktiež znižovanie teploty elektrodepozície sa prejavilo postupným zvyšovaním hodnoty i_{corr} až na hodnotu $2,43 \mu\text{A.cm}^{-2}$ dosiahnutú pri 10°C a $2,81 \mu\text{A.cm}^{-2}$ dosiahnutú pri 50°C .



Obr. 2 Potenciodynamické krivky zliatiny AZ31 s vrstvou DCPD vytvorenou elektrodepozíciou: (a) pri rôznych aplikovaných prúdových hustotách (roztok 0,9% NaCl); (b) pri rôznych teplotách (roztok 0,9% NaCl)



Tabuľka 2 Hodnoty elektrochemických charakteristík vzoriek AZ31 s vrstvou DCPD vytvorenou elektrodepozíciou pri rôznych aplikovaných prúdových hustotách a teplotách fosfátovania (roztok 0,9% NaCl)

| Elchem. Char. | Parameter procesu | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|-------------------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | -0,05 mA | -0,1 mA | -0,5 mA | -1 mA | 10 °C | 20 °C | 25 °C | 30 °C | 40 °C | 50 °C |
| E_{corr} (mV) | 1567 | -1546 | -1455 | -1385 | -1560 | -1556 | -1540 | -1546 | -1584 | -1598 |
| | ± 24 | ± 9 | ± 9 | ± 36 | ± 12 | ± 10 | ± 10 | ± 11 | ± 24 | ± 21 |
| i_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$) | 1,58 | 1,11 | 3,04 | 3,16 | 2,43 | 1,66 | 0,96 | 1,32 | 2,63 | 2,81 |
| | ± 0,09 | ± 0,10 | ± 0,12 | ± 0,14 | ± 0,13 | ± 0,09 | ± 0,11 | ± 0,13 | ± 0,12 | ± 0,15 |

4. Závěry

Z vykonaných experimentov a analýz vyplynuli nasledovné závery:

- V rámci hodnotenia spôsobov prúdovo riadenej elektrodepozície bola najkvalitnejšia DCPD vrstva dosiahnutá po elektrodepozícii vykonanej pri $-0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a naopak najhoršie výsledky boli dosiahnuté na vzorke upravenej elektrodepozíciou pri najvyššej aplikovanej prúdovej hustote (v absolútnej hodnote) $-1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Zvyšovanie katodickej aplikovanej prúdovej hustoty (v absolútnej hodnote) nad $-0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ viedlo k takmer identickým negatívnym zmenám a efektom ako tomu je v prípade potenciálovo riadenej elektrodepozície.
- Najkvalitnejšia DCPD vrstva bola dosiahnutá po elektrodepozícii vykonanej pri teplote v okolí $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a naopak najhoršie výsledky boli dosiahnuté na vzorke upravenej elektrodepozíciou pri najvyššej testovanej teplote t.j. $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Zvyšovanie teploty nad hodnoty $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ viedlo k zmene tvaru kryštálov DCPD a narastajúcej nekompaktnosti vytvorenej vrstvy. Pri znižovaní teploty pod $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zas dochádzalo v dôsledku zhoršených podmienok pre difúziu a spomaleniu elektrochemických reakcií k zmenšovaniu rozmeru DCPD kryštálov a tým pádom aj hrúbky DCPD vrstvy.

Pod'akovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Systémová verejná výskumná infraštruktúra – biobanka pre nádorové a zriedkavé ochorenia, kód ITMS: 313011AFG5, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Referencie

- [1] R. Narayanan, S. Dutta, S.K. Seshadri, „Hydroxy apatite coatings on Ti-6Al-4V from seashell“. In Surface and Coatings Technology. ISSN 0257-8972, 2006, vol. 200, no. 16-17, p. 4720-4730, 2006
- [2] M. Jamesh, S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, „Electrodeposition of hydroxyapatite coating on magnesium for biomedical applications“. In Journal of Coatings Technology and Research. ISSN 1547-0091, 2012, vol. 9, no. 4, p. 495-502.
- [3] M.B. Kannan, O. Wallipa, „Potentiostatic pulse-deposition of calcium phosphate on magnesium alloy for temporary implant applications - An in vitro corrosion study“. In Materials Science and Engineering C, ISSN 0928-4931, 2013, vol. 33, no. 2, p. 675-679.
- [4] G.L. Song, „Electroless" deposition of a pre-film of electrophoresis coating and its corrosion resistance on a Mg alloy“. In Electrochimica Acta. ISSN 0013-4686, 2010, vol. 55, no. 7, p. 2258-2268.
- [5] CH.Y. Zhang et al. „Comparison of calcium phosphate coatings on Mg-Al and Mg-Ca alloys and their corrosion behavior in Hank's solution“. In Surface and Coatings Technology. ISSN: 0257-8972, 2010, vol. 204, no. 21-22, p. 3636-3640.
- [6] Y. Song et al. „Electrodeposition of Ca-P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behavior“. In Acta Biomaterialia. ISSN 1742-7061, 2010, vol. 6, no. 5, p. 1736-1742.
- [7] C. Wen et al. „Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications“. In Applied Surface Science. ISSN: 0169-4332, 2009, vol. 255, no. 13-14, p. 6433-6438.
- [8] F. Pastorek, B. Hadzima, M. Omasta, M. Mhaede, „Effect of electrodeposition temperature on corrosion resistance of calcium phosphate“. In Acta Metallurgica Slovaca. ISSN 1338-1156, 2014,



Aplikácia nedeštruktívnej analýzy pretvorenia povrchovej vrstvy ocele AISI 1070

Libor Trško – Matúš Murín – Veronika Pirošík Mešková

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Tryskanie je v súčasnosti jednou z najpoužívanějších metód povrchového spevňovania, najmä za účelom zvýšenia odolnosti voči únavovému namáhaniu. Výsledky a správnosť procesu tryskania sa však v súčasnosti overuje iba deštruktívnym spôsobom, a to meraním hĺbkového profilu zvyškových napätí odvíťavaním alebo röntgenovou difrakciou. Metóda detekcie hodnoty Barkhausenovho šumu sa javí ako možná aplikovateľná metóda pre nedeštruktívne hodnotenie ovplyvnenia povrchovej vrstvy tryskaním feromagnetických materiálov. Výsledky experimentálnych prác naznačujú, že MBN parameter je veľmi citlivý na mikroštruktúrne zmeny spôsobené tryskaním pri rôznych aplikovaných Almenových intenzitách tryskacieho procesu.

Kľúčové slová: Barkhausenov šum, tryskanie, zvyškové napätia.

1. Úvod

Tryskanie je často využívaná metóda povrchovej úpravy, ktorá zlepšuje mechanické vlastnosti povrchovej vrstvy, a tým aj vlastnosti celej súčiastky, najmä v oblasti odolnosti voči únavovému poškodeniu. Tryskanie vo všeobecnosti ovplyvňuje povrchovú morfológiu a podpovrchovú mikroštruktúru – veľkosť zrna, hustotu dislokácií a stav napätosti. Pre zabezpečenie požadovaných vlastností povrchovej vrstvy a opakovateľnosť procesu sa využíva meranie Almenovej intenzity a pokrytia povrchu [1-5].

Ako porovnávacia a nedeštruktívna metóda merania parametrov trykaných povrchov feromagnetických materiálov sa javí využitie Barkhausenovho šumu. Meranie Barkhausenovho šumu (MBN) je magnetická technika založená na nevratnom a diskontinuálnom pohybe doménových stien [6-8]. Pohyb doménových stien a korešpondujúci MBN signál je citlivý na napäťový stav a zmeny v mikroštruktúre. Napäťový stav ovplyvňuje najmä usporiadanie doménových stien, kde mikroštruktúrne zložky ovplyvňujú voľnú dráhu doménových stien. Je známe, že vyššie hodnoty MBN parametra sú namerané pri ťahovom napätí a nižšie pri tlakovom napätí.

2. Experimentálny materiál a experimentálne metódy

Experimentálne práce boli realizované na Almenových pásikoch typu A vyrobených z pružinovej ocele AISI 1070 (pevnosť v ťahu 640 MPa, medza klzu 495 MPa, tvrdosť 44 – 45 HRC). Chemické zloženie ocele AISI 1070 je uvedené v tabuľke 1. Rozmer pásikov bol: dĺžka 76,2 mm; šírka 19,05 mm a hrúbka 1,295 mm. Dĺžka pásika je definovaná ako smer valcovania (RD), šírka pásika je definovaná ako priečny smer (TD). Parametre tryskania a výsledná drsnosť povrchu je uvedená v tabuľke 2. Obr. 2 znázorňuje vývoj Almenovej intenzity pre rôzne režimy tryskania.

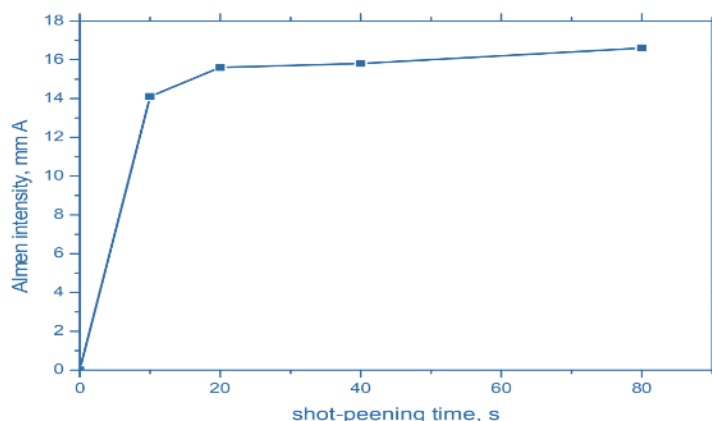
Tabuľka 1. Chemické zloženie ocele AISI 1070 MC.

| Prvok | Fe | C | Mn | P | S |
|---------------|---------|------|------|-----------|----------|
| Obsah (hm. %) | Matrica | 0,70 | 0,75 | Max. 0,04 | Max 0,05 |



Tabuľka 2. Parametre tryskania a výsledná drsnosť povrchu.

| Čas tryskania (s) | Almenova Intenzita (mmA) | Ra (μm) | Rz (μm) |
|-------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| 10 | 14,1 | 4,41 | 31,53 |
| 20 | 15,6 | 4,70 | 34,00 |
| 40 | 15,8 | 4,59 | 33,02 |
| 80 | 16,6 | 5,48 | 37,67 |



Obr. 1 Vývoj Almenovej intenzity v závislosti od času tryskania.

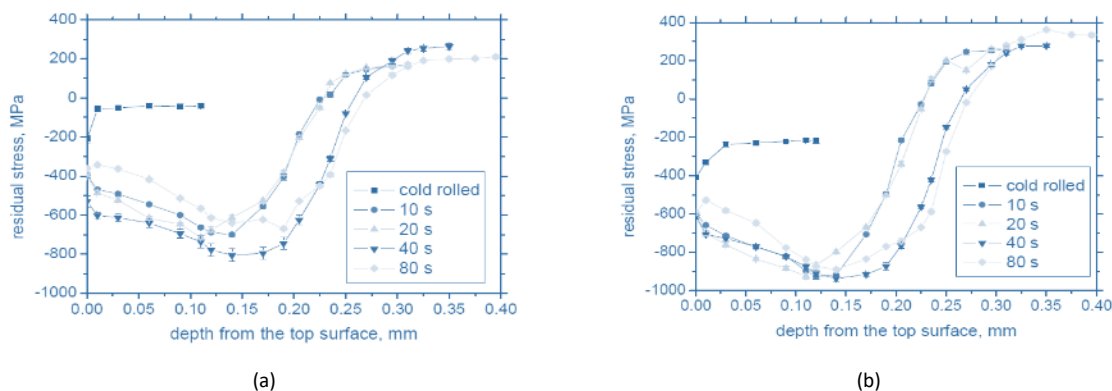
Pre určenie vplyvu tryskania na povrchové vlastnosti Almenových pásikov boli merané zvyškové napätia a MBN parameter Barkhausenovho šumu. Zvyškové napätia boli merané pomocou difraktometra Proto iXRD Combo pri použití radiácie $\text{CrK}\alpha$ a metódy $\sin^2\psi$. Pre získanie hĺbkového profilu bolo využité striedavé meranie a elektro-chemické odlešťovanie. Parameter MBN bol meraný s použitím prístroja RollScan 350.

3. Výsledky experimentov

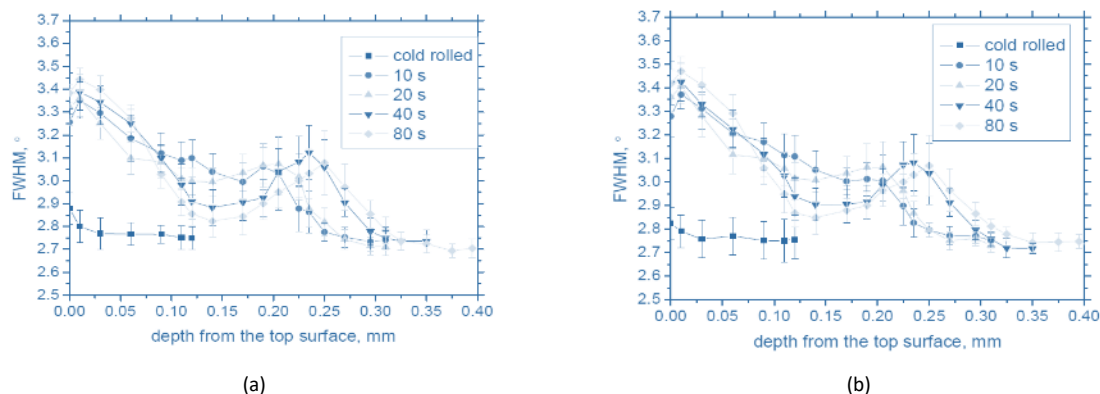
Postupným zvyšovaním času tryskania dochádzalo k zvýšeniu hĺbky a amplitúdy hodnoty tlakových zvyškových napätí akumulovaných v podpovrchovej vrstve materiálu v oboch smeroch merania (RD a TD) – Obr. 2.

Počas merania zvyškových napätí bol vyhodnocovaný aj FWHM parameter, šírka difrakčného peaku v polovici jeho výšky, ktorý reprezentuje integrálnu hodnotu mikronapätí, veľkosti kryštalitu a dislokačnej hustoty – Obr. 3.

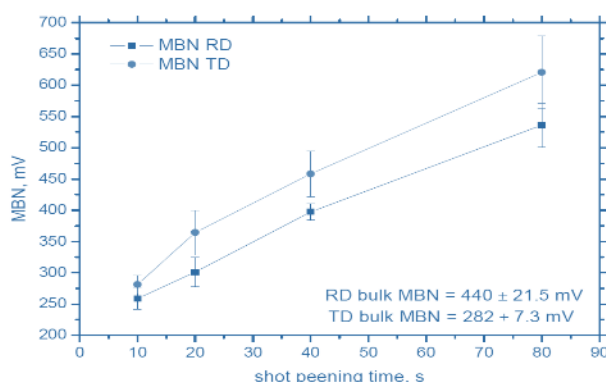
MBN parameter má stúpajúcu charakteristiku v závislosti od narastajúceho času tryskania, čo je znázornené na Obr. 4.



Obr. 2 Hodnoty zvyškových napätí indukovaných tryskaním: (a) smer RD, (b) smer TD.



Obr. 3 Hodnoty FWHM parametra: (a) smer RD, (b) smer TD.



Obr. 4 Závislosť MBN parametra od času tryskania.

4. Diskusia a závery

Parameter MBN stúpa v závislosti od tryskacieho času. Smer RD vykazuje vyššiu emisiu MBN ako smer TD. Toto správanie je opačné v porovnaní s vývojom Almenovej intenzity (kde dochádza k saturácii po určitom čase tryskania) a parameter MBN stúpa skoro lineárne. Na základe nameranej charakteristiky MBN je pravdepodobné, že metóda detekcie Barkhausenovho šumu môže byť využitá ako nedeštruktívne porovnávacie meranie parametrov spevnených povrchových vrstiev feromagnetických materiálov.

PodĎakovanie

-

Referencie

- [1] X. Kleber, S. P. Barroso "Investigation of shot-peened austenitic stainless steel 304L by means of magnetic Barkhausen noise," *Mater. Sci. and Eng. A* 2010, 527, 6046-6052, DOI: 10.1016/j.msea.2010.06.008.
- [2] O. Unal, R. Varol "Surface severe plastic deformation of AISI 304 via conventional shot peening, severe shot peening and re-peening," *Appl. Surf. Sci.* 2015, 351, 289-295, DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.05.093.
- [3] P. Fu, R. Chu, Z. Xu, G. Ding, Ch. Jiang "Relation of hardness with FWHM and residual stress of GCr15 steel after shot peening," *Appl. Surf. Sci.* 2018, 431, 165-169, DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.09.136.
- [4] Y. Sekine, H. Soyama "Evaluation of the surface of alloy tool steel treated by cavitation shot less peening using an eddy current method," *Surf. Coating Technol.* 2009, 203, 2254-2259, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.018.
- [5] O. Unal, "Optimization of shot peening parameters by response surface methodology," *Surf. Coating Technol.* 2016, 305, 99-109, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.004.
- [6] V. Moorthy, B. A. Shaw, P. Mountford, P. Hopkins "Magnetic Barkhausen noise emission technique for evaluation of residual stress alteration by grinding in case - carburized En36 steel," *Acta Mater.* 2005, 53, 4997-5006, DOI: 10.1016/j.actamat.2005.06.029.
- [7] A. Dhar, L. Clapham, D. L. Atherton "Influence of uniaxial plastic deformation on magnetic Barkhausen noise in steel," *NDTE Int.* 2001, 34, 507-514, DOI: 10.1016/S0963-8695(00)00079-7.
- [8] F. Fiorillo, M. Küpferling, C. Appino "Magnetic hysteresis and Barkhausen noise in plastically deformed steel sheets," *Met.* 2018, 8, 1-17, DOI: 10.3390/met8010015.



Kombinovaný efekt neharmonických prúdov na kvalitu energie v priemyselných procesoch

Pavol Belány – Peter Hrabovský – Ingrid Zuziaková – Nikola Čajová Kantová

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Kvalita elektrickej energie zohráva rozhodujúcu úlohu pri efektívnej a spoľahlivej prevádzke priemyselných procesov, najmä v energeticky náročných odvetviach, ako je spracovanie sekundárneho odpadu. Táto štúdia sa ponorí do dôsledkov kvality energie kombinovania rôznych zariadení s neharmonickými prúdovými profilmi v sekundárnom zariadení na spracovanie odpadu. Článok využíva spoločné meranie v bode spoločného pripojenia (PCC).

Kľúčové slová: harmonické zložky, kvalita elektrickej energie, meranie, pelety, spracovanie odpadu.

1. Úvod

Globálna produkcia FFP2 masiek prudko vzrástla v dôsledku pandémie COVID-19. To viedlo k výraznému zvýšeniu množstva odpadu z FFP2 masiek, čo môže predstavovať výzvu pre systémy odpadového hospodárstva. FFP2 masky pôvodne neboli určené na recykláciu [1]. Avšak vzhľadom na ich rozšírené používanie počas pandémie COVID-19 je teraz potrebné preskúmať najefektívnejšie spôsoby ich recyklácie a opätovného využitia po splnení ich primárnej funkcie, aby sa znížil ich environmentálny vplyv [2].

Jedným z nádejných prístupov k likvidácii odpadu z FFP2 masiek je jeho využitie pri výrobe drevených peliet. Drevené pelety sú typom tuhého biopaliva, ktoré sa môže používať na vykurovanie a iné účely. Zmiešanie FFP2 masiek s drevnými peletami môže pomôcť znížiť environmentálny vplyv odpadu z FFP2 masiek a zároveň poskytnúť cenný zdroj energie [1-5].

Pôvodne sa uvažovalo o spaľovaní FFP2 masiek ako o jednom zo spôsobov zníženia odpadu na skládkach, pretože sú vyrobené z horľavého materiálu. Je však potrebné poznamenať, že spaľovanie FFP2 masiek môže v dôsledku zloženia ich materiálu viesť k vzniku nežiaducich emisií. Preto je nevyhnutné prijať vhodné opatrenia na zmiernenie environmentálneho vplyvu spaľovania tohto odpadu. Týmto spôsobom sa môže výrazne znížiť uhlíková stopa odpadu v podobe FFP2 masiek

Využitie FFP2 masiek v drevených peletách ako prístup k odpadovému hospodárstvu prináša sľubné vyhliadky, ale nie je bez prekážok. Jednou z hlavných výziev je vysoká energetická náročnosť procesu [2].

Proces začlenenia FFP2 masiek do drevených peliet:

- **Predspracovanie masiek:** Pred zmiešaním s drevnými peletami je potrebné FFP2 masky rozdrviť na veľkosť vhodnú na peletizáciu. Táto fáza mletia si vyžaduje stroje, ktoré spotrebávajú elektrinu [1].
- **Výroba peliet:** Po rozdrvení sa materiál z masiek zhutní s drevnými štiepkami na pelety. Aj tento proces lisovania si vyžaduje zariadenia napájané elektrinou [2, 3].

Celkovo môže byť začlenenie FFP2 masiek do drevených peliet udržateľným riešením pre odpadové hospodárstvo, ale kľúčová je optimalizácia spotreby energie v celom procese.

2. Kvalita elektrickej energie

Harmonické, elektrické prúdy s frekvenciami, ktoré sú celými násobkami základnej výkonovej frekvencie, sú prítomné v elektrickej sieti už desaťročia. Pôvodne boli hlavnými vinníkmi priemyselné zariadenia, ako sú ortuťové usmerňovače používané v elektrických vlakoch. Situácia sa však v posledných rokoch výrazne zmenila [6-11].

Vzostup harmonických zdrojov:

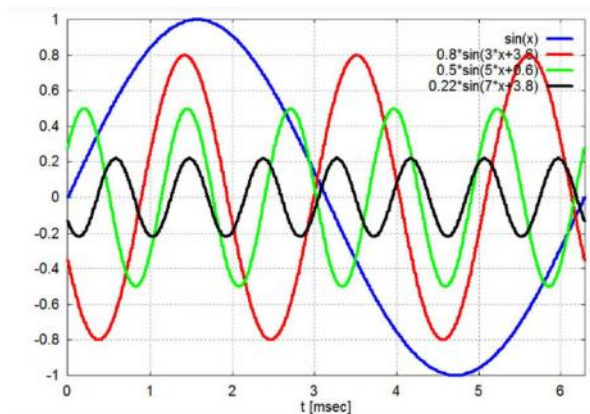
Objavil sa prudký nárast zariadení, ktoré generujú harmonické, ktoré zahŕňajú hlavne:

- Pohony s premenlivou rýchlosťou (VSD): Bežne používané v priemyselných aplikáciách, ako sú mlyny na pelety, ponúkajú VSD výhody účinnosti, ale významne prispievajú k harmonickému skresleniu.
- Výkonová elektronika: Zariadenia ako nabíjačky batérií, osobné počítače a spínané napájacie zdroje sú všadeprítomné a vnášajú do siete harmonické [9].

Predtým sa harmonické prúdy týkali predovšetkým komunikačných a bezpečnostných systémov. Situácia sa však vyvinula. So zvýšeným výskytom zariadení generujúcich harmonické sa tento problém teraz dotýka všetkých používateľov elektrickej siete. To sa premieta do poklesu celkovej kvality elektrickej energie, čo ovplyvňuje každého od domácností po továrne [6,8]

2.1 Harmonické zložky

Základná frekvencia, základný tvar striedavého prúdu elektrickej siete, je vo väčšine regiónov zvyčajne 50 Hz. Harmonické frekvencie sú násobky tejto základnej hodnoty. Napríklad tretia harmonická má frekvenciu 150 Hz a piata harmonická má frekvenciu 250 Hz [10].



Obr. 1. Harmonické zložky

2.2. Škodlivé účinky harmonických zložiek vyšších rádov

Harmonické môžu spôsobiť zmätok v elektrickom zariadení a samotnej elektrickej sieti. Tieto negatívne vplyvy možno kategorizovať ako krátkodobé a dlhodobé:

- Krátkodobé účinky: Okamžite sa môže vyskytnúť znížený účinník, prehriatie zariadenia, poruchy komunikačných systémov a narušenie výkonu motora.
- Dlhodobé účinky: Harmonické skreslenie môže časom viesť k predčasnému zlyhaniu zariadenia, zvýšeným nákladom na údržbu a zníženiu účinnosti systému.

2.3 Zmiernenie hrozby harmonických zložiek vyšších rádov

Našťastie existujú riešenia na boj proti výzvam, ktoré predstavujú harmonické. Harmonické filtre inštalované v bode spoločného pripojenia (PCC), kde sa elektrický systém zariadenia pripája k rozvodnej sieti, môžu výrazne znížiť harmonické skreslenie. Tieto filtre v podstate absorbujú harmonické prúdy, čím zaisťujú čistejšiu a spoľahlivejšiu energiu pre všetkých používateľov [5,7,9,11].

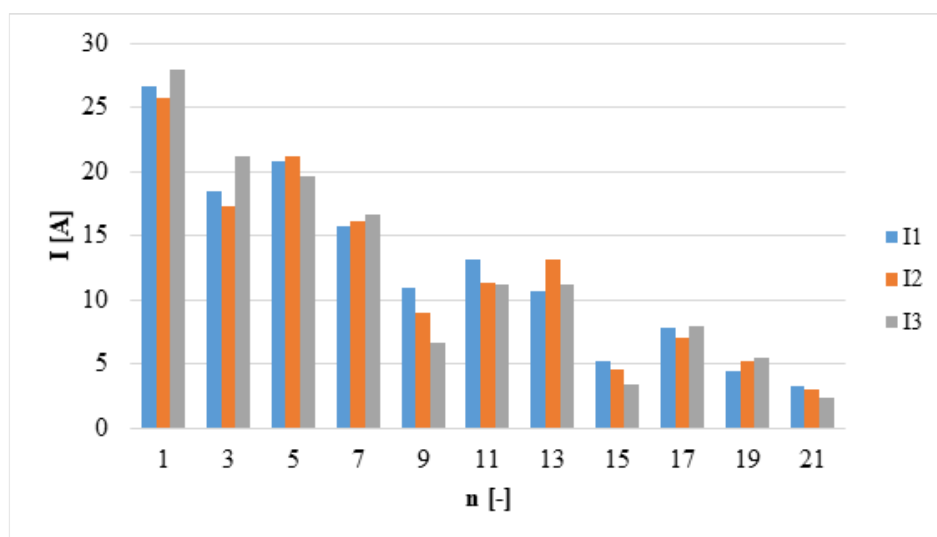
Harmonické zložky v procese výroby peliet:

Pelletizačné stroje, najmä tie, ktoré využívajú VSD, sú známe ako významné generátory harmonických. Implementáciou harmonických filtrov na PCC môžu prevádzkovatelia pelletovacích strojov efektívne minimalizovať svoj príspevok k harmonickému skresleniu a zabezpečiť, aby boli zodpovednými užívateľmi siete.

Harmonické sa zmenili z okrajového záujmu na rozšírenú výzvu ovplyvňujúcu kvalitu energie v celej sieti. Pochopením zdrojov a účinkov harmonických a použitím stratégií na zmiernenie, ako sú harmonické filtre, môžeme zabezpečiť čistejšiu, spoľahlivejšiu a udržateľnú energetickú sieť do budúcnosti.

3. Meranie

Pri meraní bol ako primárny merací prístroj použitý analyzátor kvality elektrickej energie ENA 330A. Toto zariadenie bolo strategicky prepojené do spoločného napájacieho bodu pre proces výroby peliet. Softvér ENA Touch uľahčil získavanie údajov a počítačnú analýzu. Následne boli dáta exportované do MS Excel na komplexné vyhodnotenie. Bol prijatý nasledujúci prístup merania. Uskutočnilo sa meranie v spoločnom napájacom bode za účelom zistenia celkového vplyvu celej prevádzky sekundárneho spracovania odpadu na kvalitu elektrickej energie. Tento kombinovaný prístup poskytol podrobné pochopenie kvality energie počas celého procesu. Hodnotenie kvality elektrickej energie zahŕňalo pripojenie všetkých fáz spracovania k jedinému bodu spoločného pripojenia (PCC). Táto konfigurácia efektívne zaobchádza s celým výrobným procesom ako s konsolidovanou záťažou s odhadovaným pripojeným výkonom 25 kW. Uznáva sa, že vyššie úrovne pripojeného výkonu by mohli potenciálne zhoršiť problémy s kvalitou napájania, ktoré nemusia byť zrejme pri nižších úrovniach výkonu. Vykonaním simultánnych meraní na PCC experiment využil princíp superpozície. Vlastné fázové posuny medzi jednotlivými stupňami mali za následok priaznivejšie rozloženie harmonického obsahu. Tento jav je zrejмый na obrázku 2, kde celkový tvar vlny vykazuje klesajúci trend v súlade so zákonom amplitúdy (hoci jednotlivé harmonické úrovne môžu stále prekračovať prijateľné limity).



Obr. 2 Fázové posuny medzi jednotlivými stupňami

Kombinovaná prevádzka rôznych zariadení s rôznymi úrovňami výkonu a neharmonickými prúdovými profilmi preukázateľne zlepšila celkové skreslenie prúdu. Toto pozorovanie je potvrdené hodnotou celkového harmonického skreslenia prúdu (THDI), ktorá je približne 100 %. Je pozoruhodné, že prúd vykazuje najmenšie harmonické skreslenie. Napätový priebeh si na druhej strane zachováva minimálne harmonické skreslenie, čo dokazuje hodnota celkového harmonického skreslenia napätia (THDU) približne 2 %, čo je v súlade s štandardnými pozorovaniami. Kombinovaná prevádzka zariadení viedla aj k zlepšeniu účinníka, ktorý dosiahol približnú hodnotu 0,7. To znamená efektívnejšie využitie energie. Celková záťaž vykazuje kapacitnú charakteristiku, pravdepodobne v dôsledku prítomnosti frekvenčného meniča použitého na riadenie jednotlivých stupňov.

4. Záver

Článok priniesol posúdenie kvality energie počas spracovania sekundárneho odpadu prinieslo cenné poznatky:

- Kombinovaná distribúcia energie a harmonických: Prepojenie všetkých stupňov v bode spoločného pripojenia (PCC) efektívne spracovávalo proces ako jednu záťaž a využívalo superpozíciu



na distribúciu harmonických, čo viedlo k vizuálne zníženému celkovému skresleniu tvaru vlny (obr. 7). Jednotlivé harmonické úrovne však môžu stále vyžadovať pozornosť.

- Priaznivé skreslenie prúdu: Kombinovaná prevádzka rôznych zariadení s neharmonickými prúdovými profilmi viedla k prekvapivo nízkemu celkovému harmonickému skresleniu prúdu (THDI) približne 100%, čo vykazuje najmenšie harmonické skreslenie spomedzi všetkých meraní.
- Minimálne skreslenie napätia: Napäťová vlna si zachováva minimálne harmonické skreslenie s celkovým harmonickým skreslením napätia (THDU) približne 2 %, čo je v súlade s predchádzajúcimi pozorovaniami.
- Zlepšený účinník: Kombinácia zariadení podporila zlepšenie účinníka na približnú hodnotu 0,7, čo naznačuje efektívnejšie využitie energie.
- Charakteristika kapacitnej záťaže: Celková záťaž vykazovala kapacitnú charakteristiku, ktorú možno pripísať prítomnosti frekvenčného meniča používaného na ovládanie jednotlivých stupňov ovládača.

Budúce práca

Aj keď tieto zistenia ponúkajú pozitívny výhľad na kombinovaný vplyv rôznych zariadení na kvalitu napájania, je potrebné ďalšie skúmanie:

- Na zabezpečenie súladu s príslušnými normami je potrebná podrobnejšia analýza jednotlivých úrovní harmonických ako ja jednotlivých stupňov procesu výroby peliet..
- Potenciálny vplyv vyšších úrovní pripojeného výkonu na parametre kvality napájania si zaslúži ďalšie skúmanie.

Celkovo táto štúdia ukazuje, že kombinovanie rôznych zariadení s neharmonickými prúdovými profilmi v sekundárnej operácii spracovania odpadu môže viesť k prekvapivo priaznivým výsledkom pre celkové skreslenie prúdu a účinník. Komplexné pochopenie jednotlivých harmonických úrovní a vplyvu vyššej výkonovej záťaže však zostáva kľúčové pre zabezpečenie optimálnej kvality napájania.

PodĎakovanie

Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00312.

Referencie

- [1] Luo, Y.: Carbon footprint assessment of face masks in the context of the COVID-19 pandemic: Based on different protective performance and applicable scenarios. *Journal of Cleaner Production* (387), 1-14 (2023).
- [2] Wei, Z.: Recent development in production of pellet fuels from biomass and polyethylene (PE) wastes. *Fuel* (358), 1-18 (2024).
- [3] Sarker, T. R.: Optimization of pelletization process conditions and binder concentration for production of fuel pellets from oat hull and quality evaluation. *Biomass and Bioenergy* (174), 1-14 (2023).
- [4] Thek, G., Obernberger, I.: *The Pellet Handbook: The Production and Thermal Utilization of Biomass Pellets*. 1st edition. Routledge, London (2010).
- [5] Solís, A.: Preliminary assessment of hazelnut shell biomass as a raw material for pellet production, *Fuel* (333), 1-11 (2023).
- [6] Fuchs, E. F., Masoum, M. A. S.: *Power Quality in Power Systems, Electrical Machines, and Power-Electronic Drive*. 3th edition. Academic Press, (2023).
- [7] Dugan, R. C., McGranaghan, M. F., Santoso, S., Beaty, H. W.: *Electrical Power Systems Quality*. 3th edition, The McGraw-Hill Companies, Inc., NY, USA (2012).
- [8] Singh, B., Chandra, A., Al-Haddad, K.: *Power Quality Problems and Mitigation Techniques*. Wiley, (2015).
- [9] Vule, Y.: Comprehensive modeling and formulation of split DC link capacitors balancing problem in Three-Phase Three-Level bidirectional AC/DC converters operating with arbitrary power factor. *Alexandria Engineering Journal* (83), 195-211 (2023).
- [10] Mazur, G. A.: *Power Quality Measurement and Troubleshooting*. 3rd edition. American Technical Publishers, (2019).
- [11] Standard EN 50160 – Voltage Characteristics of Public Distribution Systems, (2023).



Tuhé znečisťujúce látky a ich tvorba pri odlišnom prietoku spaľovacieho vzduchu

Nikola Čajová Kantová – Alexander Backa – Eva Vangelová

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Tuhé znečisťujúce látky sú zložkou atmosféry, ktorá škodlivo pôsobí na ľudské zdravie. Na ich tvorbu v procese spaľovania tuhých palív vplyva viacero faktorov, medzi nimi aj množstvo spaľovacieho vzduchu. Tento príspevok sa zameriava na meranie produkcie tuhých znečisťujúcich látok gravimetrickou metódou pri odlišnom prietoku spaľovacieho vzduchu počas spaľovania drevných peliet. Na základe realizovaných experimentálnych meraní možno zhodnotiť, že produkcia tuhých znečisťujúcich látok bola porovnateľná pre nastavenie ventilátora v rozsahu od 2 do 6. Počas meraní nedošlo k nedostatočnému prívodu spaľovacieho vzduchu a teda nedošlo k nedokonalému spaľovaniu drevných peliet, čomu odpovedajú aj pomerne nízke namerané hodnoty koncentrácie tuhých znečisťujúcich látok.

Kľúčové slová: tuhé znečisťujúce látky, emisie, spaľovanie

1. Úvod

Spaľovanie tuhých palív na vykurovanie domácností je celosvetovo dôležitým zdrojom emisií, hlavne tuhých znečisťujúcich látok (TZL) [1]. Tuhé znečisťujúce látky sú vetrom unášané častice pevného a kvapalného materiálu s veľkosťou od niekoľkých nanometrov až do 0,5 mm, ktoré po určitý čas zotrvávajú v ovzduší. Jedná sa o prachové častice, ktoré môžu vzniknúť nedokonalým spaľovaním, vyskytujú sa následne v podobe sadzí, popolčeka a dechtu. Sadze obsahujú najmä nespálený uhlík, ktorý sa vyzráža pri prudkom ochladení plameňa v dôsledku nedokonalého spálenia uhlíka [2]. Tvoria významnú zložku znečistenia atmosféry, ktorá sa podieľa na škodlivom pôsobení na ľudské zdravie. Dlhodobé vystavenie vysokým koncentráciám týchto látok môže viesť k závažným ochoreniam pľúc, srdca a iných orgánov [3]. Na tvorbu tuhých znečisťujúcich látok vplyva viacero faktorov, medzi nimi sú to spôsob spaľovania, druh, tvar a vlhkosť paliva, rozloženie paliva v kúrenisku, dávka paliva, množstvo spaľovacieho vzduchu, spôsob a rýchlosť prívodu spaľovacieho vzduchu, spaľovacia teplota a podobne [2,4].

Táto práca sa zameriava na meranie produkcie tuhých znečisťujúcich látok gravimetrickou metódou pri odlišných podmienkach spaľovania drevných peliet. Odlišné podmienky spaľovania sa dosiahli rôznymi nastaveniami otáčok ventilátora (2-6), čo spôsobilo rozdielny prietok prívodu vzduchu do kúreniska.

2. Materiál a metodika

Ako palivo sa použili drevné pelety, ktoré sa spaľovali v automatickom kotle na pelety so zásobníkom. Odlišné podmienky spaľovania sa dosiahli rôznymi nastaveniami otáčok ventilátora (2-6), čo spôsobilo rozdielny prietok prívodu vzduchu do kúreniska. Merania sa realizovali po dobu 30 minút, ťah komína bol v rozsahu od 10 do 14 Pa.

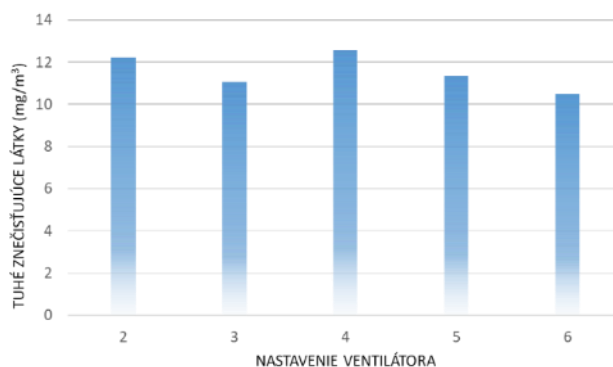
Produkcia tuhých znečisťujúcich látok sa vyhodnocovala gravimetrickou metódou. Princíp gravimetrickej metódy spočíva v odbere vzorky pomocou sondy (Obr. 1) z prúdiaceho prúdu spalín. Je založená na stanovení množstva znečisťujúcich látok z rozdielu hmotnosti membránového filtra pred odberom vzorky a po odbere. Pre zabezpečenie izokinetickej podmienky odberu pri reálnych meraniach emisií tuhých znečisťujúcich látok bolo potrebné merať rýchlosť spalín pomocou Pitotovej trubice. Na základe nameranej rýchlosti sa doregulovalo množstvo odsávaných spalín cez odberovú sondu so záchytným filtrom tak, aby sa dosiahla medzi nameranou rýchlosťou spalín a odberovou rýchlosťou zhoda. Pitotova trubica bola pripojená k automatickej odberovej jednotke Tecora. Jednotka Tecora bola spojená s chladiacim boxom a silikagélovým sušičom kvôli úprave horúcej vzorky spalín.



Obr. 1 Odberná sonda s filtrami na tuhé znečisťujúce látky.

3. Dosiahnuté výsledky

Výsledky meraní produkcie tuhých znečisťujúcich látok sú spracované do grafu znázorneného na Obr. 2. Produkcia tuhých znečisťujúcich látok bola porovnateľná v rozsahu od 10 do 13 mg/m³. Najnižšia produkcia bola nameraná pri nastavení 6 a najvyššia pri nastavení 4. Počas meraní nedošlo k nedostatočnému prívodu spaľovacieho vzduchu a teda nedošlo k nedokonalému spaľovaniu drevných peliet.



Obr. 2 Produkcia tuhých znečisťujúcich látok v závislosti od nastavenia ventilátora.

4. Záver

Tento príspevok sa zameriaval na meranie produkcie tuhých znečisťujúcich látok gravimetrickou metódou pri odlišnom prietoku spaľovacieho vzduchu počas spaľovania drevných peliet. Na základe realizovaných experimentálnych meraní možno zhodnotiť, že produkcia tuhých znečisťujúcich látok bola porovnateľná a to v rozsahu od 10 do 13 mg/m³ pre nastavenie ventilátora v rozsahu od 2 do 6. Počas meraní nedošlo k nedostatočnému prívodu spaľovacieho vzduchu a teda nedošlo k nedokonalému spaľovaniu drevných peliet, čomu odpovedajú aj pomerne nízke hodnoty koncentrácie tuhých znečisťujúcich látok. Zároveň ani nedošlo k priveľkému množstvu dodania spaľovacieho vzduchu, čo by mohlo mať za následok zníženie teploty plameňa.

PodĎakovanie

Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00529.

Referencie

- [1] JANDAČKA, J., VANTÚCH, M., LENHARD, R., KADÚCHOVÁ, K., ČAJA, A. „Emisné zaťaženie životného prostredia“, Vydavateľstvo EDIS – vydavateľstvo Žilinskej univerzity v Žiline, 2015, 101 s., ISBN 978-80-554-1074-6.
- [2] TISSARI, J. „Fine particle emissions from residential wood combustion“. Doctoral dissertation Kuopio University Publications C. Natural and Environmental Sciences 237. 2008. 63 p. ISBN 978-951-27-1090-4 (PDF), Finland, Kuopio 2008.
- [3] JANDAČKA, J., MALCHO, M., MIKULÍK, M. „Ekologické aspekty záměny fosilných palív za biomasu“, 2008, ISBN 978-80-969595-5-6, Jozef Bulejčík, 01001Mojš 94.
- [4] JANDAČKA, J., HOLUBČÍK, M., PATSCH, M., VANTÚCH, M. „Moderné zdroje tepla na vykurovanie“, 2016, ISBN 978-80-554-1230-6.



Meranie parametrov prúdenia vzduchu priestore

Peter Hrabovský – Michal Janovčík

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Článok hovorí o tom, ako sa udržiava príjemná teplota a vzduch v laboratóriu, kde ľudia pracujú dlhší čas. V laboratóriu sú automatické systémy, ktoré merajú teplotu, vlhkosť a množstvo oxidu uhličitého vo vzduchu. Keď sa v laboratóriu pracuje, vzniká viac tepla a oxidu uhličitého. Preto sa vzduch v miestnosti častejšie vymieňa za čerstvý. Ale príliš veľké prúdenie vzduchu môže niektorým ľuďom vadiť a spôsobovať, že sa necítia dobre. Preto sa snažia nájsť správny spôsob, ako regulovať vzduch tak, aby bol príjemný pre všetkých. Aby zistili, či je vzduch v laboratóriu naozaj dobrý, používajú špeciálne prístroje, ktoré merajú rôzne hodnoty. Vďaka týmto meraniam môžu zistiť, či je potrebné niečo zmeniť, napríklad presunúť nejaké zariadenie. Cieľom je vytvoriť také podmienky, aby sa ľudia v laboratóriu cítili dobre a mohli pohodlne pracovať.

Kľúčové slová: teplota prostredia, operatívna teplota, vlhkosť, rýchlosť vzduchu, prievan

1. Úvod

Ako ovplyvňuje prostredie našu prácu?

Či sa pri práci cítime príjemne, závisí od toho, čo robíme a akí sme. Napríklad, keď sedíme pri počítači, potrebujeme iné podmienky ako keď pracujeme fyzicky. Takisto ženy a muži môžu mať rôzne preferencie. Dôležité je, aby sme sa pri práci cítili dobre. Preto máme v budovách systémy, ktoré regulujú teplotu, vlhkosť a čistotu vzduchu.[1] Tieto systémy sa môžu ovládať automaticky alebo ručne. V niektorých priestoroch, napríklad v laboratóriách, je kvalita vzduchu veľmi dôležitá. Prístroje, ktoré sa tam používajú, môžu znižovať kvalitu prostredia a spôsobovať negatívne dopady na prítomné osoby. Napríklad prievan môže spôsobiť bolesti hlavy alebo svalov.[2] Aby sme sa cítili príjemne, musíme nájsť správne nastavenie. To znamená zvoliť správnu teplotu, vlhkosť a zabezpečiť, aby nám nevadil prievan. Môžeme to dosiahnuť napríklad zmenou umiestnenia nábytku alebo použitím špeciálnych systémov na reguláciu vzduchu.[3] Predtým, než sa nejaká miestnosť postaví, sa dá vypočítať, ako bude prúdiť vzduch a aká bude v nej teplota. Vďaka tomu sa dá vytvoriť prostredie, ktoré bude pre ľudí najpríjemnejšie.[4] Ak chceme zistiť, či je v miestnosti príjemne, môžeme použiť špeciálne prístroje. Tieto prístroje nám povedia, či je teplota a vlhkosť v poriadku a či nám nevadí prievan. Cieľom je, aby sa každý pri práci cítil komfortne.

2. Metóda merania

Metóda predikcie tepelnej pohody a pocitu tepelnej nespokojnosti u ľudí vystavených teplom zaťaženému prostrediu umožňuje analytické stanovenie a interpretáciu tepelnej pohody pomocou hodnotiacich kritérií PMV a PPD podľa nastavených klimatických podmienok miestnosti. Tento spôsob hodnotenia a predikcie tepelnej pohody v budovách je vhodný pri navrhovaní nových prostredí alebo pri posudzovaní existujúcich prostredí.

Metóda merania bola použitá s meracím systémom Dantec Comfort Sense. Merací systém zaznamenáva zmeny teploty, vlhkosti, prietoku. Na základe nameraných hodnôt získame výpočet podľa medzinárodných noriem EN 13182, ISO 7726, 7730, ASHRAE normy 113 a ASHRAE normy 55. Základné hodnotiace kritériá na zabezpečenie tepelnej pohody PPD a PMV nás informujú o kvalite prostredia z hľadiska teploty a výmeny vzduchu na percentách zamestnancov.

2.1. Parametre meracích snímačov

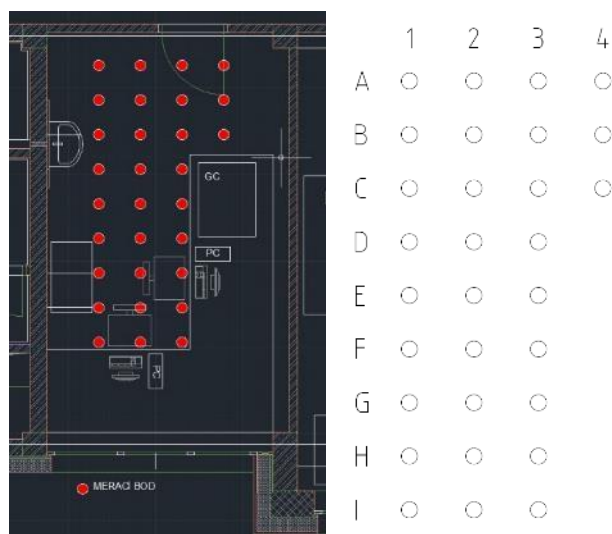
Základná rýchlostná a teplotná sonda má rozsah rýchlosti v rozsahu 0,05 až 5 m/s, možnosť detekcie maximálne do 10 m/s a teplota je meraná v rozsahu -20 až 80 °C pre oba typy. Vysoko-rýchlostná a teplotná sonda má rozsah rýchlosti 0,1 až 30 m/s. Rozsah vlhkosti je 0 až 100 %. Dantec má aj operatívnu teplotnú sondu, ktorá predstavuje stojacu osobu vo zvislej polohe, sediacu osobu pri naklonení o 30 °C od zvislej polohy a ležiacu osobu vo vodorovnej polohe s teplotným rozsahom 0 až 45 °C



Obr. 1. Meracie sondy teploty, rýchlosti, vlhkosti, operatívnej teploty a hardvérového sériového rozhrania.

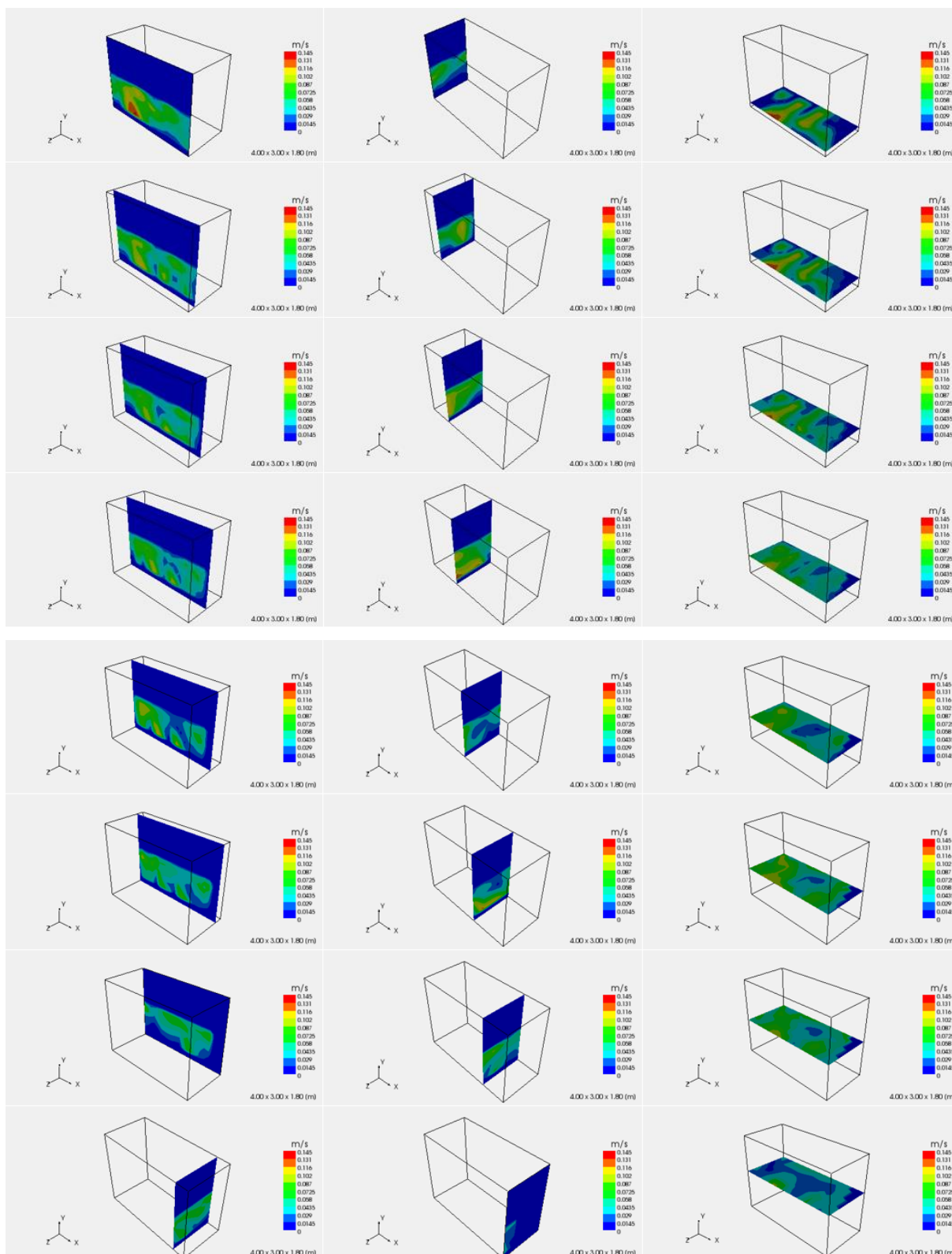
3. Priebeh a výstup merania

Predmetom merania prietoku vzduchu je laboratórna miestnosť, v ktorej je umiestnený analyzátor chemických roztokov. Počas prevádzky zariadenia dochádza k zvýšenej produkcii odpadového tepla, čo je príčinou zmien klimatických podmienok komfortu a tepelnej pohody prítomných osôb. Meranie prebiehalo v realizačnej časti miestnosti podľa obrázku 2 vyznačenej červenými bodmi. Základné meracie body boli definované rovnomerným rozložením podľa predpokladaného pohybu a zotrvania osoby v priestore.



Obr. 2. Rozloženie meracích bodov v analyzovanom priestore.

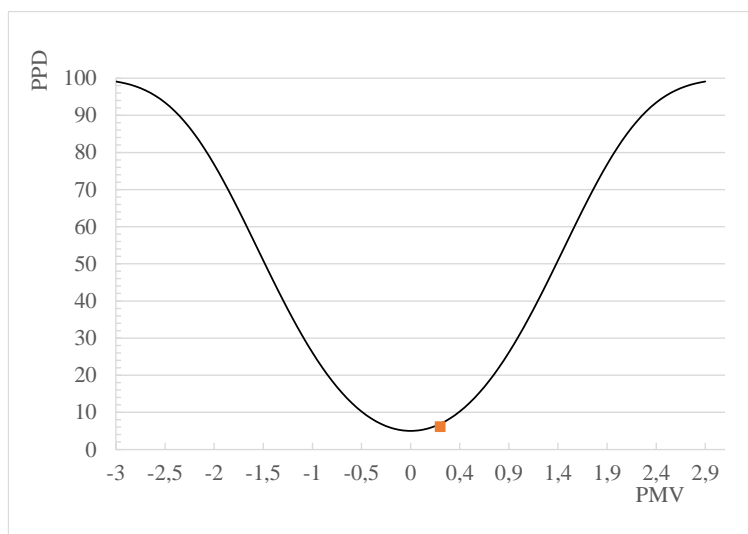
Očakávaným výstupom merania je výsledok priestorových rovin na obrázku 3, ktoré nám znázorňujú jednotlivé miesta resp. polohy s definovanou rýchlosťou vzduchu. Z jednotlivých priestorových úrovní a ich vzájomnej kombinácie možno usudzovať negatívny vplyv na prítomnosť osoby v jednotlivých pozíciách v priestore, ale aj pozíciách s priaznivými podmienkami na zotrvanie osoby pri zachovaní komfortu a tepelnej pohody.



Obr. 3. Meraný výstup rýchlosti vzduchu v priestorových rovinách.

Obrázok 4 nám ukazuje celkový výsledok hodnotenia komfortu a tepelnej pohody laboratórnej miestnosti. Základné klimatické podmienky miestnosti boli stabilizované na týchto hodnotách: teplota vzduchu v miestnosti 24 °C, vlhkosť vzduchu 30 %, rýchlosť prúdenia vzduchu 8 m/s. Výsledok hodnotenia je daný parametrom PMV, ktorý je podľa vyššie uvedených noriem na hranici neutrálneho a mierne teplého prostredia. PMV predstavuje

priemernú hodnotu subjektívneho ohodnotenia tepelného komfortu skupinou osôb. Hodnoty PMV sa pohybujú od -3 (veľmi chladno) po +3 (veľmi teplo). PPD udáva predpokladané percento osôb, ktoré budú nespokojné s tepelnou pohodou v priestore.



Obr. 3. Funkčná závislosť parametrov PPD a PMV

4. Záver

Navrhovanie interiérov a optimalizácia dispozície zariadení sa tradične zameriava na estetické a funkčné aspekty. Avšak, pre dosiahnutie maximálnej produktivity a pohody užívateľov je nevyhnutné komplexné hodnotenie vplyvu fyzikálnych faktorov pracovného prostredia. Príspevok sa zameriava na analýzu prúdenia vzduchu v interiéri za podmienok ustáleného stavu a jeho vplyvu na tepelný komfort. Experimentálne získané dáta o teplote, vlhkosti a rýchlosti prúdenia vzduchu poslúžia ako podklad pre vývoj numerického modelu. Tento model umožní simulovať rôzne klimatické podmienky a dispozičné riešenia, čím prispeje k optimalizácii návrhu nových, ako aj úprave existujúcich interiérov. Cieľom je vytvoriť univerzálny nástroj na predpovedanie tepelného komfortu a kvality vnútorného prostredia s dôrazom na vplyv prúdenia vzduchu.

PodĎakovanie

-

Referencie

- [1] K. Parsons, Human Thermal Environmental, CRC Press, 635 p. (2014)
- [2] S. Carlucci, Thermal Comfort Assessment of Buildings, Springer-Verlag Mailand, (2013)
- [3] STN 73 0540-3:2012: Thermal protection of buildings. Thermal performance of buildings and components. Part 3: Properties of environments and building products
- [4] STN EN ISO 7730:2006: Ergonomics of the thermal environment - Analytical determination and interpretation of thermal comfort using calculation of the PMV and PPD indices and local thermal comfort criteria (ISO 7730:2005)



Priebeh zvyšovania koróznej odolnosti zliatiny Mg-3Al-1Zn počas fosfátovania

Ján Sovík – Branislav Hadzima – Andrea Dávidíková – Filip Pastorek

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Optimalizácia procesu fosfátovania realizovaného na povrchoch zliatiny Mg-3Al-1Zn sa realizovala voltamperometrickými testami podporenými fotodokumentáciou. Depozícia fosfátu na báze DCPD bola realizovaná elektrochemickou metódou vo vodnom roztoku obsahujúcom $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a H_2O_2 . Proces tvorby vrstvy DCPD bol rozdelený do niekoľkých krokov, pričom parciálne prírastky vrstvy boli sledované pomocou svetelnej mikroskopie. Nárast protikoróznej ochrany vytvorenej vrstvy DCPD v koróznom prostredí po jednotlivých krokoch elektrodepozície bol vyhodnotený elektrochemickou impedančnou spektroskopiou.

Kľúčové slová: horčíková zliatina, elektrodepozícia, vápenatý fosfát, elektrochemická impedančná spektroskopia, korózna odolnosť

1. Úvod

Biodegradovateľné materiály pre implantáty sú vyvíjané tak, aby bolo dosiahnuté úplné rozpustenie implantátu po procese hojenia bez nutnosti akýchkoľvek ďalších operácií za účelom jeho odstránenia [1], [2]. Taktiež použitie týchto biodegradovateľných implantátov eliminuje komplikácie spojené s dlhodobým umiestnením týchto prostriedkov v ľudskom tele. Ako revolučný materiál na implantáty prekonávajúci obmedzenia súčasných kovových materiálov na implantáty bol navrhnutý horčík. Mg je ľahký kov s nízkou hustotou, vykazujúci vysoký pomer pevnosť/hmotnosť [3]. Modul pružnosti Mg je 45 GPa [4], čo je omnoho bližšie k modulu pružnosti ľudskej kosti v porovnaní so súčasnými kovmi na klinické použitie.

Biodegradácia Mg a jeho zliatin má však aj negatívnu stránku. Mg je vysoko reaktívny kov a jeho korózne úbytky po ponorení do fyziologického roztoku sú vysoké. Aby mohol byť tento materiál vhodný pre ortopedické aplikácie, je nutná redukcia a kontrola jeho korózných mechanizmov. Za týmto účelom sa na horčíkových zliatinách vyvíjajú rôzne druhy povrchových biodegradovateľných vrstiev, ktoré redukujú expozíciu základného materiálu v koróznom prostredí, čím sa zníži aj rýchlosť korózie [5], [6], [7] [8]. Jednými z najperspektívnejších druhov povrchových vrstiev na biomedicínske implantáty sú vápenaté fosfáty ako: hydroxyapatit (HA), oktavápenatý fosfát (OCP) a brushite (DCPD), kvôli ich vynikajúcej biokompatibilite, netoxicity a bioaktivite [9].

Kvôli týmto dôvodom je cieľom tejto práce vytvoriť na povrchu horčíkovej zliatiny AZ31 vrstvu vápenatého fosfátu DCPD s čo najvyššou úrovňou protikoróznej ochrany technológiou elektrodepozície.

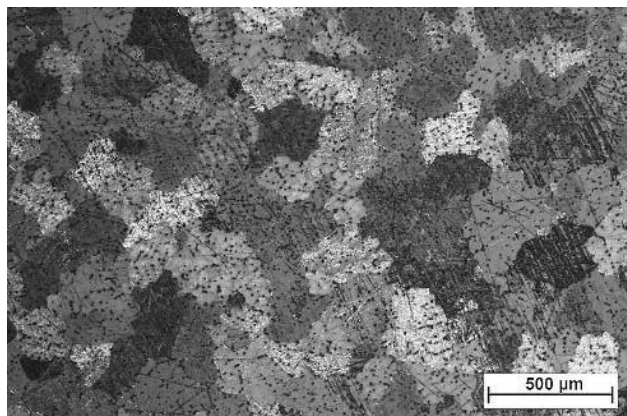
2. Podmienky a priebeh experimentov

Ako experimentálny materiál bola použitá horčíková zliatina AZ31 vyrobená kontinuálnym liatím. Chemické zloženie zliatiny AZ31 je uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Chemické zloženie zliatiny AZ31 podľa ASTM

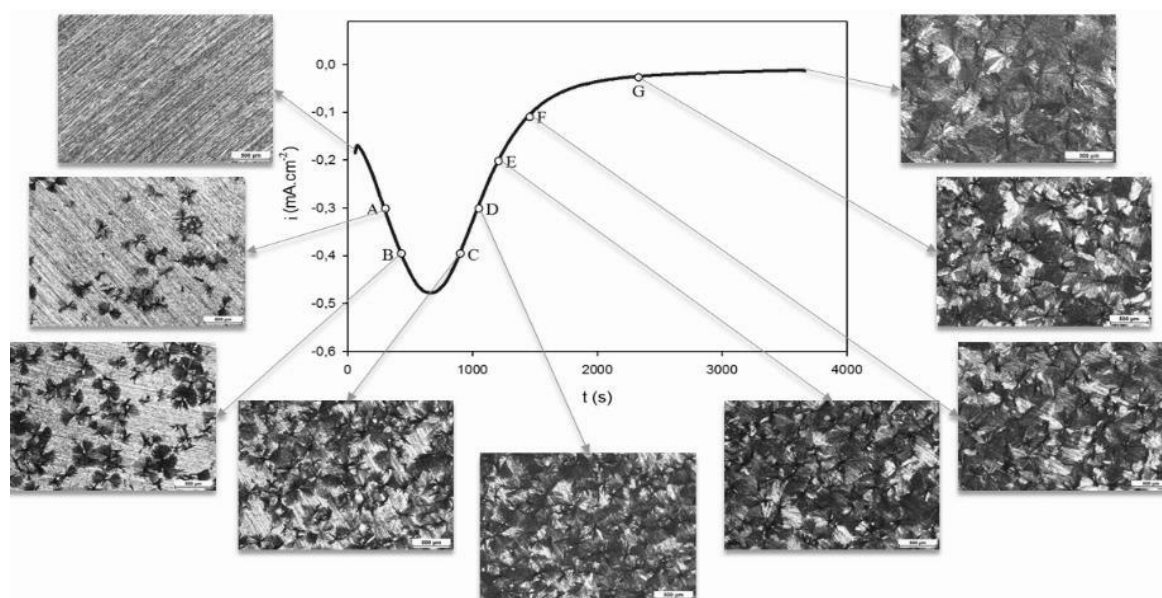
| Prvok | Al | Zn | Mn | Si | Cu | Ni | Fe | Mg |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| Obsah prvku v (hm. %) | 2,960 | 0,828 | 0,433 | 0,004 | 0,004 | <0,001 | 0,002 | zvyšok |

Metalografická príprava vzoriek sa uskutočnila bežným postupom. Mikroštruktúra zliatiny AZ31 (Obr. 1) je tvorená polyedrickými zrnami tuhého roztoku hliníka, zinku a ostatných prísadových prvkov v horčíku (tuhý roztok δ). Priemerná veľkosť zŕn fázy δ je 220 μm .



Obr. 1 Mikroštruktúra zliatiny AZ31, svetelná mikroskopia (polariz. svetlo), lept. kys. pikrová + kys. octová + etanol + voda

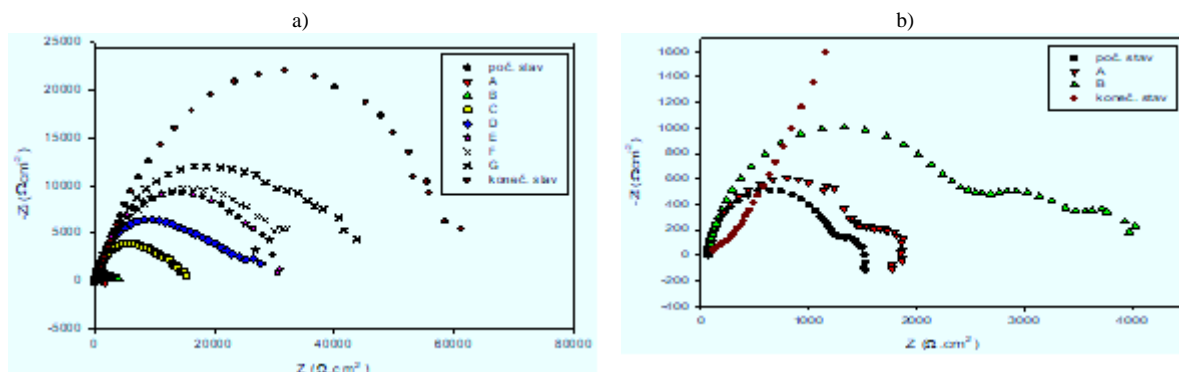
Pred samotným procesom elektrodpozície boli vzorky obrúsené na brúsnom papieri so zrnitosťou 1000 na zabezpečenie rovnej drsnosti povrchu, opláchnuté v demineralizovanej vode a nakoniec osušené prúdom suchého vzduchu. Druhým krokom bolo samotné vytvorenie vápenatého fosfátu (DCPD) na predupravenom povrchu. Pre tento účel bol použitý elektrolyt obsahujúci $0,1 \text{ M Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $0,06 \text{ M NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + $10 \text{ ml.l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$. Po rozpustení všetkých komponentov sa pH roztoku ustálilo na hodnote 4. Proces vytvárania DCPD bol vykonaný elektrodpozíciou pomocou laboratórneho zariadenia VSP, pričom bol použitý trojelektrodový systém pozostávajúci z pracovnej (vzorka), pomocnej (platinová elektróda) a referenčnej (nasýtená kalomelová elektróda) elektród. Elektrodpozícia bola vykonávaná pri potenciáli -100 mV voči hodnote ustáleného voľného potenciálu po dobu 1h pri teplote $22 \pm 2^\circ \text{C}$, pričom vzorka bola katódou a platinová elektróda anódou. Vzorka bola umiestnená vertikálne, vždy na rovnakú vzdialenosť voči platinovej elektróde (3,5 cm). Ihneď po elektrodpozícii bola vzorka opláchnutá destilovanou vodou a vysušená prúdom horúceho vzduchu. Priebeh elektrodpozície spolu so snímkami povrchovej morfológie vzoriek v jednotlivých štádiách elektrodpozície je znázornený na Obr. 2. Pre zistenie korózne odolnosti zliatiny AZ31 pred elektrodpozíciou a počas jednotlivých štádií elektrodpozície vápenatého fosfátu bola použitá elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS). Merania prebiehali pri $22 \pm 1^\circ \text{C}$ v roztoku $0,9\% \text{ NaCl}$. Merania prebiehali vo frekvenčnom rozsahu od 100 kHz do 10 mHz so zmenou frekvencie 10 krát na dekádu. Amplitúda striedavého napätia bola 15 mV . Zapojenie a princíp merania je uvedený v literatúre [13], [14].



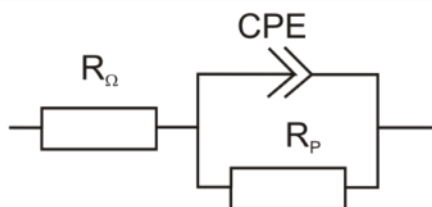
Obr. 2. Priebeh elektrodpozície vápenatého fosfátu spolu s fotodokumentáciou

Výstup z EIS meraní vzoriek po jednotlivých štádiách elektrodpozície DCPD predstavujú Nyquistove diagramy (Obr. 3.), ktoré boli ďalej analyzované softwarom EC-Lab V10.12 s použitím ekvivalentných obvodov znázornených

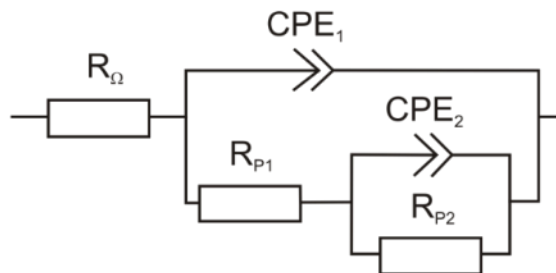
na Obr. 4. a Obr. 5. Na základe analýzy Nyquistových diagramov boli stanovené hodnoty polarizačného odporu R_p predstavujúceho elektrochemickú charakteristiku vyjadrujúcu odpor povrchovej vrstvy materiálu proti korózii. Hodnoty polarizačného odporu získané po jednotlivých štádiách elektrodepozície sú uvedené v tabuľke 2.



Obr. 3. a) Nyquistove diagramy vytvárajúcej sa povrchovej vrstvy na AZ31 v rôznych fázach elektrodepozície DCPD (0,9% NaCl), b) Detailné zobrazenie Nyquistových diagramov v začiatkových štádiách elektrodepozície



Obr. 4. Ekvivalentný obvod pre Nyquistove diagramy s jedným kapacitným oblúkom



Obr. 5. Ekvivalentný obvod pre Nyquistove diagramy s dvoma kapacitnými oblúkmi

Tabuľka 2. Hodnoty polarizačného odporu vzoriek AZ31 po v jednotlivých štádiách elektrodepozície (prostredie 0,9% NaCl)

| | počiat. stav | Bod A | Bod B | Bod C | Bod D | Bod E | Bod F | Bod G | koneč. stav |
|---|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| $R_p (10^3 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2)$ | 1,40 | 1,78 | 3,90 | 15,01 | 27,72 | 30,37 | 33,51 | 41,02 | 60,63 |

3. Diskusia

Elektrodepozícia za stanovených podmienok viedla k vzniku tenkej vrstvy vápenatého fosfátu (Obr. 2.). Ako je možné vidieť, táto vrstva súvisle pokrývajúc celý povrch je tvorená nepravidelnými rozvetvenými útvarmi, ktoré sa vzájomne prekrývajú. Chemické zloženie sledovanej vrstvy je $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ako vidno z priebehu závislosti prúdovej hustoty na čase na Obr. 2. znázorňujúcom priebeh procesu elektrodepozície na povrchu základného materiálu doplneného o fotodokumentáciu, po počiatočnom nábehu dochádza v priebehu prvých 10 minút k plynulému nárastu prúdovej hustoty až po jej maximálnu hodnotu $-0,48 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, čo zapríčiňuje heterogénna nukleácia zárodkov DCPD na povrchu materiálu na miestach s najväčším termodynamickým predpokladom t.j. na miestach, v ktorých došlo procesom brúsenia a predchádzajúcich technologických operácií k najväčšiemu zvýšeniu vnútornej energie. S narastajúcim časom elektrodepozície dochádza k postupnému zväčšovaniu počtu týchto vytvorených zárodkov a ich pozvoľnému rastu na povrchu základného materiálu, čo sa prejavuje na náraste prúdovej hustoty $0,044 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ za minútu elektrodepozície. Keď už vytvárajúca sa vrstva priestorovo rozvetvených útvarov DCPD začne pokrývať väčšiu časť povrchu základného materiálu, prejaví sa to postupným znižovaním prúdovej hustoty (rovnako intenzívnym ako pri predchádzajúcom náraste), čo zapríčiňuje práve fakt, že intenzívneho procesu vytvárania DCPD sa zúčastňuje čím ďalej, tým menšia časť povrchu základného materiálu. Keď už je takmer celý povrch materiálu pokrytý vrstvou útvarov DCPD, prejaví sa to poklesom rýchlosti znižovania prúdovej hustoty a jej postupným ustáľovaním. Tento jav je zapríčinený tým, že už nedochádza k ďalšej nukleácii útvarov DCPD, ale už iba k ich postupnému rastu a vzájomnému prekrývaniu sa, čo však samo o sebe nemá taký radikálny vplyv na pokles

prúdovej hustoty, a tým pádom dôjde počas druhej polhodiny procesu elektrodpozície k zníženiu prúdovej hustoty len o $0,038 \text{ mA.cm}^{-2}$ až na svoju minimálnu hodnotu $-0,012 \text{ mA.cm}^{-2}$, ktorá už predstavuje takmer nevodivý stav, čo je z hľadiska elektrochemickej korózie veľmi významné zistenie.

Ako vidno z nameraných Nyquistových diagramov po určitých časoch elektrodpozície (Obr. 3.), nárast polarizačného odporu je postupný, avšak je možné pozorovať oblasti, kde dochádza k intenzívnejšiemu nárastu R_p . Jednou z týchto oblastí je štádium procesu elektrodpozície medzi maximom dosiahnutej prúdovej hustoty ($-0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$) a bodom D, kde dochádza k intenzívnemu znižovaniu prúdovej hustoty. Druhá oblasť predstavuje posledné štádium procesu elektrodpozície (za bodom G), kedy síce už nepozorujeme výrazné pokrývanie povrchu základného materiálu novými útvarmi DCPD, avšak dochádza k ich rastu, vzájomnému prekryvaniu a v konečnom dôsledku k zväčšovaniu hrúbky vytvorenej vrstvy, čo má za následok práve intenzívnejší nárast R_p . To dáva odpoveď na otázku, prečo je nutné dodržať stanovený čas elektrodpozície 1h, hoci už po pol hodine procesu nedochádza k výraznému znižovaniu prúdovej hustoty daného procesu. U vzoriek AZ31, pri ktorých bola vykonaná elektrodpozícia DCPD je možné jednoznačne konštatovať, že táto technológia úpravy povrchu zabezpečuje podstatné zvýšenie hodnoty R_p v porovnaní s hodnotou R_p nameranou u čisto brúseného povrchu. Po 5 minútach expozície je hodnota R_p vytvoreného vápenatého fosfátu ($60627 \Omega.\text{cm}^2$) 43-krát vyššia oproti čisto brúsenému povrchu pri tom istom expozičnom čase.

4. Závery

Na základe experimentálnych prác a analýzy výsledkov môžeme stanoviť tieto závery:

- Vrstva vápenatého fosfátu vytvoreného elektrodpozíciou súvisle pokrýva celý povrch základného materiálu a je tvorená nepravidelnými rozvetvenými útvarmi, ktoré sa vzájomne prekryvajú.
- Monitorovanie prúdovej hustoty počas elektrodpozície je veľmi potrebné kvôli hodnoteniu správnosti vykonávaného procesu. Tento proces dosahuje najlepšie výsledky, ak sa na krivke objaví lokálne maximum prúdovej hustoty nasledované poklesom hodnôt prúdovej hustoty k nule.
- Hoci už po pol hodine procesu elektrodpozície pri stanovených podmienkach nedochádza k výraznému poklesu prúdovej hustoty, je potrebné kvôli zvýšeniu hodnôt R_p v procese pokračovať.
- Okamžitý polarizačný odpor povrchu s vrstvou vápenatého fosfátu DCPD po 5 minútach ustálenia v 0.9% NaCl je 43-krát vyšší v porovnaní s polarizačným odporom čisto brúseného povrchu, čo má za následok výrazné zvýšenie koróznej odolnosti povrchovej vrstvy základného materiálu a zníženie koróznej rýchlosti.

Podakovanie

Výsledky výskumu vznikli financovaním z prostriedkov projektu VEGA č. 1/0153/21.

Referencie

- [1] Hamid, H., Coltart, J.: Miracle Stents—A Future Without Restenosis, *McGill J. Med.*, 10, 2007, p. 105–111.
- [2] Peeters, P., Bosiers, M., Verbist, J., Deloose, K., Heublein, B.: Preliminary Results After Application of Absorbable Metal Stents in Patients with Critical Limb Ischemia, *J. Endovasc. Ther.*, 12, 2005, p. 1–5.
- [3] Mordike B., Ebert T.: Magnesium: properties–applications–potential, *Mater. Sci. Eng. A*, 302, 2001, p. 37–45.
- [4] Zeng, R., Dietzel, W., Witte, F., Hort, N., Blawert, C.: Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials, *Adv. Eng. Mater.*, 10, 2008, p. 3–14.
- [5] Denkena, B., Lucas, A.: Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials – adjusted surface and subsurface properties by machining processes, *CIRP Ann. – Manuf. Technol.*, 56, 2007, p. 113–6.
- [6] Zberg, B., Uggowitzer, P.J., Löffler, J.F.: MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants, *Nat. Mater.*, 8, 2009, p. 887–891.
- [7] Witte, F., Kaese, V., Haferkamp, H., Switzer, E., Meyer-Lindenberg, A., Wirth, C., et al.: In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, *Biomaterials*, 26, 2005, p. 3557–3563.
- [8] Song, G., Atrons, A.: Understanding magnesium corrosion – a framework for improved alloy performance, *Adv. Eng. Mater.*, 5, 2003, p. 837–858.
- [9] Zhang, Ch. Y. et al.: Comparison of calcium phosphate coatings on Mg–Al and Mg–Ca alloys and their corrosion behavior in Hank's solution, *In Surf. Coat. Technol.*, 204, 2010, p. 3636–3640.



Analýza vplyvu anodickej oxidácie na zlepšenie mechanických vlastností hliníkových zliatin

Libor Trško – Veronika Pirošík Mešková

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Mnoho vlastností konštrukčných materiálov je determinovaných vlastnosťami povrchovej vrstvy a jadro materiálu má iba sekundárnu úlohu. Medzi takéto vlastnosti patrí aj odolnosť voči cyklickému namáhaniu, kde únavová trhlina iniciuje zvyčajne na voľnom povrchu súčiastky. Medzi aplikovateľné metódy povrchovej úpravy pre zvýšenie únavovej životnosti vysokopevných hliníkových zliatin patrí anodická oxidácia a tryskanie. Výsledky experimentálnych prác preukázali, že vďaka týmto dvom povrchovým úpravám, po optimalizácii parametrov, je možné zvýšiť únavovú životnosť až do 20 %.

Kľúčové slová: hliník, anodická oxidácia, tryskanie

1. Úvod

Vysokopevné hliníkové zliatiny sú v súčasnosti jedným z hlavných konštrukčných materiálov v leteckom priemysle, najmä z dôvodu veľmi dobrého pomeru medzi hmotnosťou a pevnosťou a taktiež vďaka vysokej koróznej odolnosti v atmosférických podmienkach. Hlavným mechanizmom zvyšovania pevnosti komplexne legovaných hliníkových zliatin je vytvrdzovanie, kde dochádza k celobjemovému spevneniu materiálu prostredníctvom vylúčenia precipitátov, ktoré slúžia ako prekážky v pohybe dislokácií [1-3].

Keďže únavová životnosť konštrukčných materiálov vo veľkej miere závisí od povrchových vlastností súčiastky, metódy modifikácie povrchových vlastností sa ukazujú ako veľmi efektívne pre zabezpečenie vyššej odolnosti voči cyklickému namáhaniu. Medzi povrchové úpravy, ktoré majú význam pre aplikovanie na hliníkových zliatinách patrí anodická oxidácia a povrchové spevnenie tryskaním [4-6].

2. Experimentálny materiál a povrchové úpravy

Ako experimentálny materiál bola použitá hliníková zliatina AW6082 s chemickým zložením podľa tabuľky 1 a mechanickými vlastnosťami podľa tabuľky 2 a hliníková zliatina AW 7075 s chemickým zložením podľa tabuľky 3 a mechanickými vlastnosťami podľa tabuľky 4.

Tabuľka 1. Chemické zloženie hliníkovej zliatiny AW6082.

| Prvok | Mg | Si | Fe | Cu | Mn | Zn | Ti | Cr | Al |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| Obsah (hm. %) | 0,76 | 0,88 | 0,35 | 0,04 | 0,45 | 0,04 | 0,03 | 0,04 | zvyšok |

Tabuľka 2. Mechanické vlastnosti hliníkovej zliatiny AW6082.

| Medza klzu (MPa) | Pevnosť v ťahu (MPa) | Ťažnosť (%) | Modul pružnosti (GPa) |
|------------------|----------------------|-------------|-----------------------|
| 222 | 307 | 13,5 | 68,1 |

Tabuľka 3. Chemické zloženie hliníkovej zliatiny AW7075.

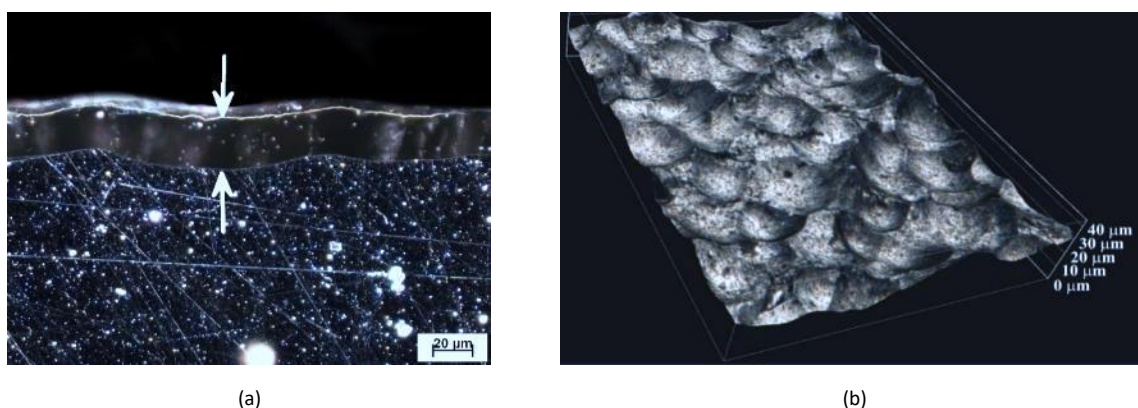
| Prvok | Al | Cr | Cu | Zn | Mg | Fe |
|---------------|-------------|-------------|----------|-----------|-------------|--------------|
| Obsah (hm. %) | 87,1 ÷ 91,4 | 0,18 ÷ 0,28 | 1,2 ÷ 2 | 5,1 ÷ 6,1 | 2,1 ÷ 2,9 | max. 0,5 |
| Prvok | Mn | Si | Ti | Zr + Ti | Iné - každý | Iné - dokopy |
| Obsah (hm. %) | max. 0,3 | max. 0,4 | max. 0,2 | max. 0,25 | max. 0,05 | max. 0,15 |

Tabuľka 4. Mechanické vlastnosti hliníkovej zliatiny AW7075.

| Pevnosť v ťahu (MPa) | Ťažnosť (%) | Kontrakcia (%) | Tvrdosť HV10 |
|----------------------|-------------|----------------|--------------|
| 631 | 4,9 | 15,7 | 175 |

Skúšobné tyče z hliníkovej zliatiny boli povrchovo upravené dvoma spôsobmi, a to anodickou oxidáciou a spevnené tryskaním Almenovou intenzitou 6N s pokrytím 100 %. Charakter vrstvy vytvorenej anodickou oxidáciou a topografia povrchu po tryskaní je uvedená na Obr. 1.

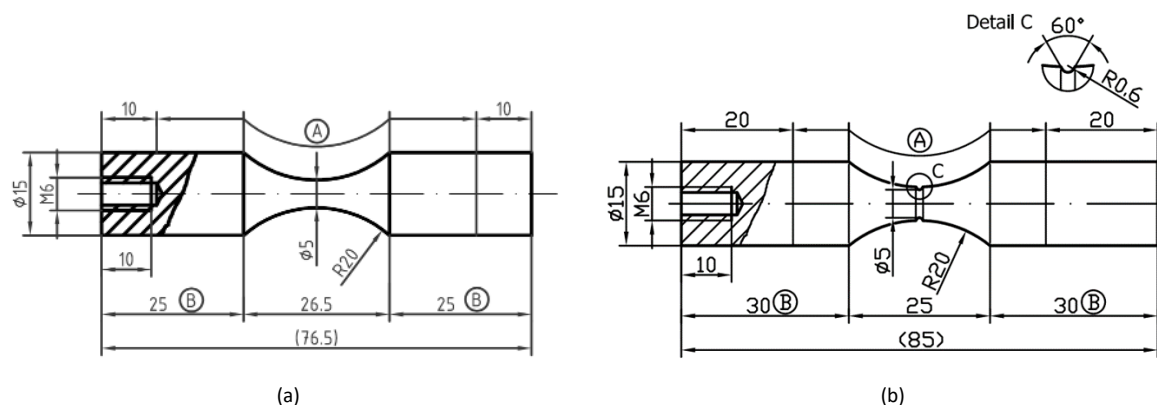
Pre štúdium únavových vlastností hliníkovej zliatiny AW7075 boli použité dva typy skúšobných tyčí a to tzv. hladké a s vrubom, Obr. 2. Skúšobné tyče z hliníkovej zliatiny AW 7075 boli tryskané radom postupne narastajúcich Almenových intenzít a u dvoch bolo použité aj extrémne vysoké pokrytie: 8.3N/100%, 9.6N/650%, 6.9A/100%, 14.4A/100%, 14.9A/650%.



(a)

(b)

Obr. 1 Charakter anodizovanej vrstvy (a) a topografia povrchu po tryskaní (b)



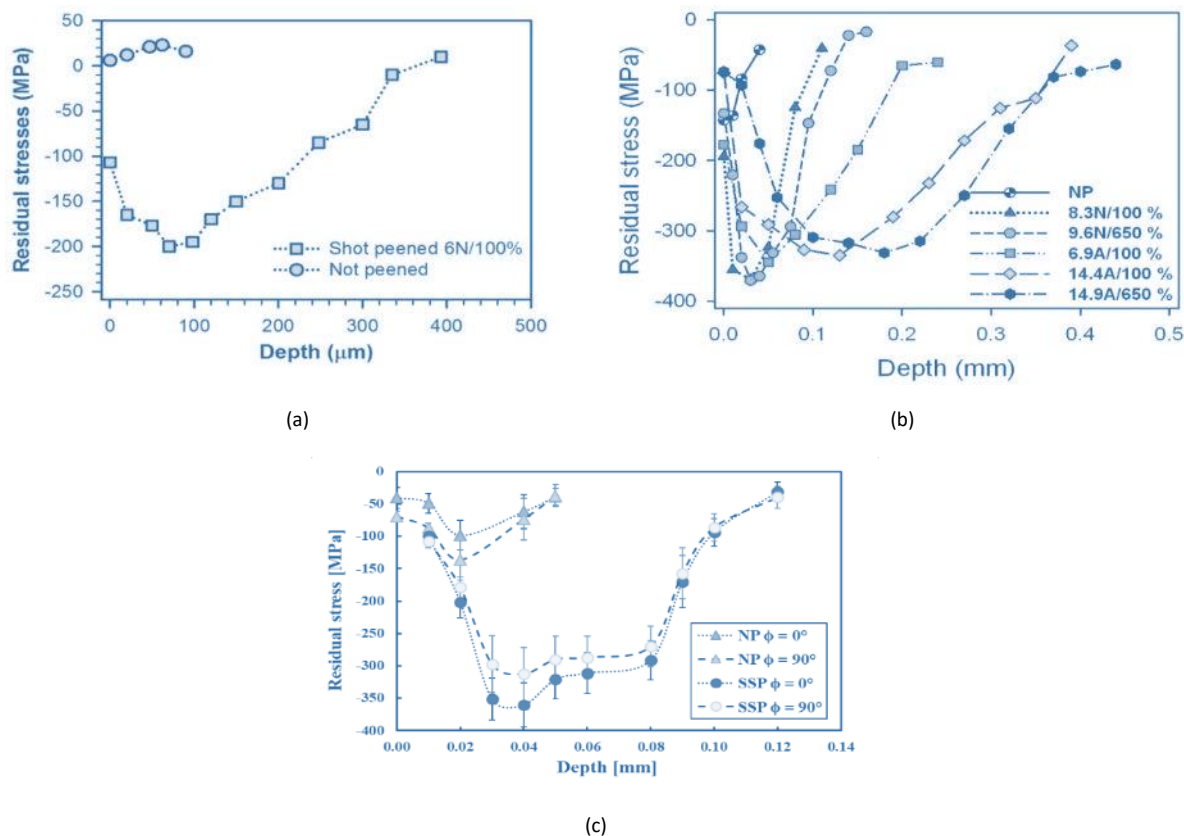
(a)

(b)

Obr. 2 Skúšobné tyče z hliníkovej zliatiny AW7075: hladké (a), s vrubom (b).

3. Výsledky experimentov

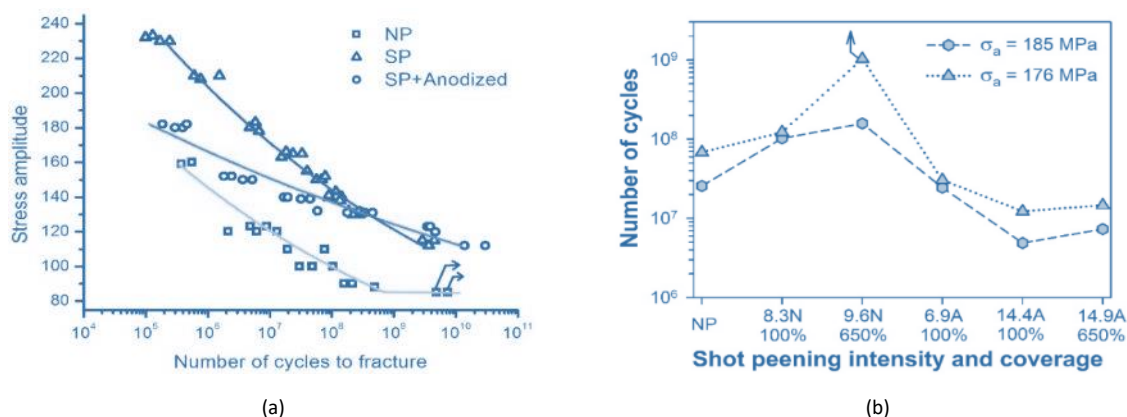
Aplikácia tryskania viedla u oboch materiálov k akumulácii tlakových zvyškových napätí do podpovrchových vrstiev materiálu, Obr. 3. So stúpajúcou intenzitou tryskania stúpala aj hĺbka ovplyvnenej vrstvy, avšak amplitúda hodnoty zvyškových napätí kulminovala a po aplikovaní vyšších intenzít klesala.



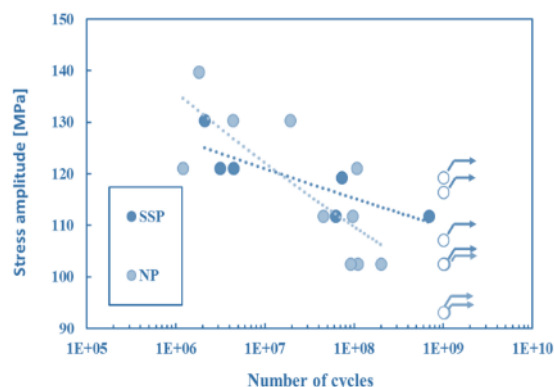
Obr. 3 Hodnoty tlakových zvyškových napätí u dvoch hliníkových zliatin: AW6082 (a) a AW7075 (b, c).

Aplikovanie anodickej oxidácie a tryskania na povrch hliníkovej zliatiny malo za následok nárast únavovej životnosti, čo bolo preukázané skúškami na únavu v režime ťah-tlak ($R = -1$) pri vysokofrekvenčnom zaťažovaní $f = 20$ kHz, Obr. 4a.

Aplikovanie postupne narastajúcich intenzít a pokrytia tryskania u hliníkovej zliatiny AW 7075 malo za následok najskôr nárast únavovej životnosti, avšak po dosiahnutí maxima u tryskacích parametrov 9,6N/650%, únavová životnosť začala postupne klesať a pri posledných dvoch najväčších intenzitách, bola nižšia ako u základného materiálu, Obr. 4b. U skúšobných tyčí s vrubom došlo taktiež k významnému nárastu únavovej životnosti v dôsledku spevnenia povrchovej vrstvy tryskaním, Obr. 4c.



Obr. 4 Výsledky únavovej životnosti: AW6082 (a), AW7075 – hladké tyče (b) a AW7075 – tyče s vrubom (c).



(c)

Obr. 4 Výsledky únavovej životnosti: AW6082 (a), AW7075 – hladké tyče (b) a AW7075 – tyče s vrubom (c).

4. Diskusia a závery

Vplyvom anodickej oxidácie a tryskania vhodnými parametrami je možné výrazné zvýšenie únavovej životnosti dvoch testovaných hliníkových zliatin. Tento efekt je spôsobený najmä v dôsledku akumulácie tlakových zvyškových napätí v podpovrchových vrstvách materiálu. Po prekročení určitej limitnej hodnoty intenzity tryskania, dochádza k výraznej deštrukcii povrchovej vrstvy, jej popraskaniu a odlupovaniu, čo má za následok opätovné zhoršovanie odolnosti voči únavovému porušeniu. Počas cyklického namáhania taktiež dochádza k relaxácii tlakových zvyškových napätí a teda efekt tryskania sa v priebehu cyklovania vytráca.

PodĎakovanie

-

Referencie

- [1] J. E. Hatch (ed.) "Aluminum: Properties and physical metallurgy," Metals Park, OH: ASM, 1984.
- [2] ASM Handbook: "Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials," ASM International, Novelty, 1992.
- [3] I. Polmear "Light alloys - from traditional alloys to nanocrystals," Butterworth-Heinemann, 2006. 416 p. ISBN-10 0750663715.
- [4] L. Trško, O. Bokůvka, F. Nový, M. Guagliano "Effect of severe shot peening on ultra-high-cycle fatigue of a low-alloy steel," In Materials & Design. ISSN 0261-3069, 2014, vol. 57, p. 103-113.
- [5] A. Moridi, S.M. Hassani-Gangaraj, S. Vezzú, L. Trško, M. Guagliano "Fatigue behavior of cold spray coatings: The effect of conventional and severe shot peening as pre-/post-treatment," Surface and Coatings Technology, Volume 283, 15 December 2015, Pages 247-254, ISSN 0257-8972
- [6] Y. Lv, L. Lei, L. Sun, "Effect of shot peening on the fatigue resistance of laser surface melted 20CrMnTi steel gear," Materials Science and Engineering: A, Volume 629, 1 April 2015, Pages 8-15, ISSN 0921-5093



Sekcia

Ekologické materiály



Porovnanie náchylnosti zliatin horčíka na koncentráciu chloridov v elektrolyte

Branislav Hadzima – Michal Janovčík - Anna Kampová – Filip Pastorek

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Predložený výskum sa venuje analýze degračných vlastností vybraných typov horčíka a jeho zliatin s rôznym chemickým zložením a spôsobom výroby. Prostredníctvom expozičných a elektrochemických metód hodnotí citlivosť jednotlivých zliatin na koncentráciu chloridov v ich okolitom prostredí. Na základe získaných výsledkov možno tvrdiť, že v prostrediach bez vysokých koncentrácií agresívnych chloridov môže byť použitie komerčnej zliatiny horčíka AZ31, ktorá vykazuje elektrochemické vlastnosti porovnateľné s čistým horčíkom alebo recyklovanou zlatinou AS31, postačujúce pre praktické aplikácie. Avšak v prostrediach s vyššou koncentráciou chloridov je použitie zliatin AZ31 a AS31 bez povrchovej úpravy nevhodné kvôli zvýšenému riziku degradácie.

Kľúčové slová: horčíková zliatina, korózia, recyklácia, potenciodynamická polarizácia

1. Úvod

Použitie konštrukčných materiálov na báze horčíka predstavuje potenciálne výhodné riešenie, keďže hustota Mg zliatin je najnižšia spomedzi kovových konštrukčných materiálov [1]. Hlavnou „Achillovou päťou“ horčíka, ktorá obmedzuje jeho širšiu použiteľnosť v priemyselných aplikáciách, je však jeho nízka odolnosť voči korózii [2]. Táto náchylnosť ku koróznym procesom je spôsobená tým, že horčíkové zliatiny majú tendenciu rýchlo reagovať v prostredí so zvýšenou vlhkosťou a chloridovými iónmi, čo môže viesť k značnej degradácii materiálu. Na zlepšenie týchto negatívnych vlastností horčíka sa vyvíjajú nové zliatiny s vylepšenými mechanickými vlastnosťami a odolnosťou voči korózii. Recyklovateľné horčíkové zliatiny majú zas potenciál znížiť produkčné náklady a ekologický dopad, keďže ich výroba je energeticky efektívnejšia a ekonomicky výhodnejšia v porovnaní s výrobou primárneho horčíka [3, 4]. Táto práca ponúka pohľad na problematiku korózne odolnosti rôznych typov horčíkových zliatin v agresívnych prostrediach obsahujúcich chloridové ióny a môže slúžiť ako cenný zdroj informácií pre ďalší výskum a vývoj v tejto oblasti.

2. Experimentálny materiál a metódy

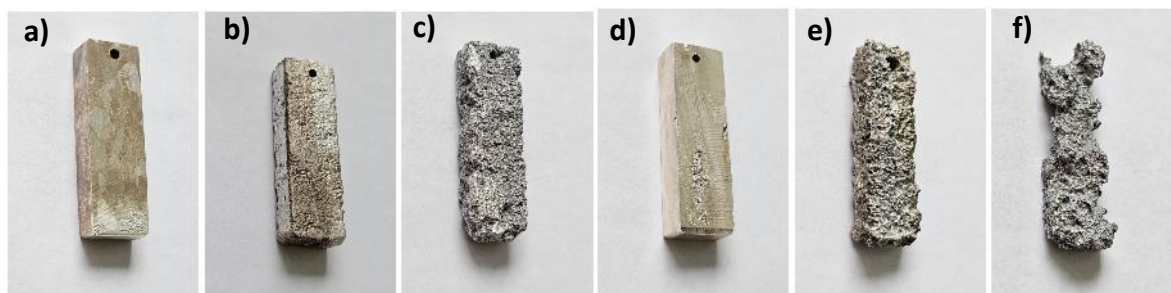
Experimentálny materiál predstavovali horčíkové zliatiny AZ31 a AS31 a taktiež čistý horčík Mg 99%. Zliatina AZ31 bola vyrobená kontinuálnym liatím, homogenizačne žiadaná pri teplote 420 °C po dobu 6 hodín, čo predstavuje východiskové spracovanie pre použitie v priemyselných aplikáciách. Zliatina AS31 predstavuje najbežnejší druh recyklovanej zliatiny horčíka. Bola vyrobená vo firme Magontec GmbH (Nemecko) recykláciou odpadových produktov z tlakovo liatych zliatin horčíka. Ako referenčný materiál bol použitý odlatok čistého horčíka Mg99%, ktorý bol vyrobený konvenčným procesom gravitačného liatia bez tepelného spracovania.

Na pripravených vzorkách boli vykonané porovnávacie analýzy pomocou expozičnej skúšky a potenciodynamickej polarizácie (PDP). Expozičná skúška ponorom bola vykonaná v klimatickej komore Vötsch VC³ pri zvýšenej teplote 37 °C v 5 hm.% roztoku NaCl v samostatných kadičkách po maximálnu expozičnú dobu 336 hodín. Potenciodynamické skúšky boli vykonávané v rozsahu potenciálov od -300 mV do +500 mV voči hodnote voľného potenciálu E_{oc} po 10 minútach expozičie v v 3 rôznych prostrediach: demineralizovanej vode, 1% roztoku NaCl a 5% roztoku NaCl, s krokom 1 mV.s⁻¹. Na základe Tafelovej analýzy vykonanej programom EC-Lab V10.12 boli zistené hodnoty korózneho potenciálu E_{kor} , korózne prúdovej hustoty i_{kor} , korózne rýchlosti r_{kor} a Tafelových koeficientov β_a a β_c .

3. Výsledky a diskusia

Vzorky testovaných zliatin po expozičnej skúške a odstránení korózných produktov v roztoku Cortec VpCI 422 sú uvedené na Obr. 1 pričom namerané hmotnostné úbytky sú uvedené v tabuľke 1. Získané potenciodynamické

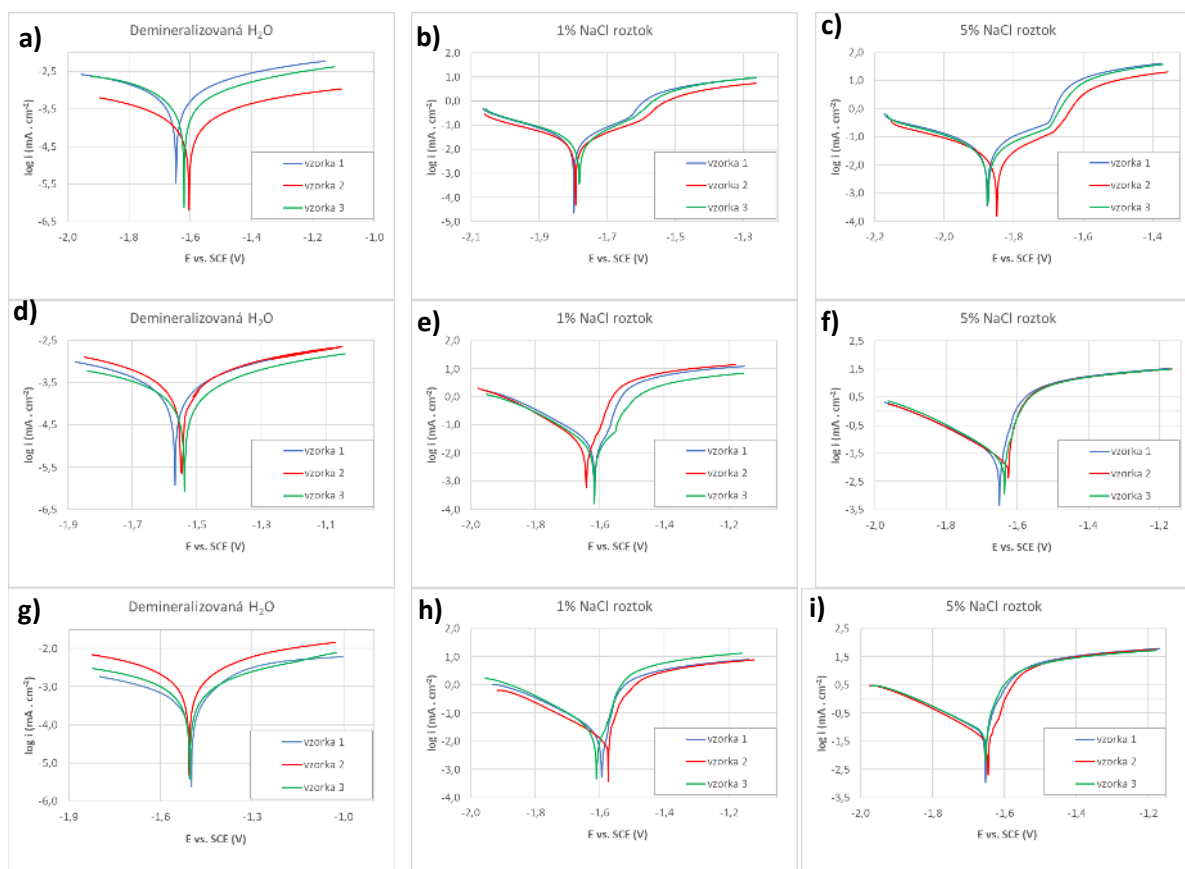
krivky testovaných materiálov na báze horčíka v jednotlivých elektrolytoch sú uvedené na Obr. 2 a sumárne získané elektrochemické charakteristiky v tabuľke 2.



Obr. 1 Vzorky po odstránení korózných produktov: po 1. týždni (a-Mg99, b-AZ31, c-AS31); po 2. týždni (d-Mg99, e-AZ31, f-AS31)

Tabuľka 1 Hmotnosť vzoriek po expozičnej skúške v 5% NaCl roztoku

| Vzorka | Pred skúškou (g) | Po 1 týždni s koróz. produktami (g) | Po 2 týždni s koróz. produktami (g) | Po odstránení koróz. produktov (g) |
|------------|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Mg99% vz.1 | 10,15 | 10,15 | x | 9,56 |
| Mg99% vz.2 | 10,93 | x | 10,94 | 10,28 |
| AZ31 vz.1 | 10,56 | 10,22 | x | 9,54 |
| AZ31 vz.2 | 10,52 | x | 8,19 | 7,43 |
| AS31 vz.1 | 10,52 | 9,35 | x | 8,52 |
| AS31 vz.2 | 10,39 | x | 5,08 | 4,42 |



Obr. 2. Potenciodynamické krivky vzoriek Mg99% (a-c), AZ31 (d-f) a AS31 (g-i) v rôznych expozičných prostrediach



Tab. Chyba! Dokument neobsahuje žiadny text so zadaným štýlom.-6 Priemerné hodnoty elektrochemických charakteristík testovaných vzoriek Mg99%, AZ31 a AS31 v sledovaných elektrolytoch

| Elektrolyt | Vzorka | E_{kor} (mV vs.SCE) | i_{kor} ($\mu A \cdot cm^{-2}$) | r_{kor} ($\mu m \cdot rok^{-1}$) | β_a (mV.dek ⁻¹) | β_k (mV.dek ⁻¹) |
|------------------------|--------|--------------------------|-------------------------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Demi. H ₂ O | Mg99% | -1622 | 0,27 | 6,2 | 236 | 232 |
| | AZ31 | -1501 | 0,14 | 3,2 | 220 | 229 |
| | AS31 | -1503 | 0,53 | 12,0 | 182 | 235 |
| 1% NaCl | Mg99% | -1791 | 20,27 | 464,4 | 154 | 169 |
| | AZ31 | -1575 | 24,23 | 553,8 | 62 | 145 |
| | AS31 | -1543 | 24,61 | 563,9 | 43 | 166 |
| 5% NaCl | Mg99% | -1846 | 30,59 | 741,2 | 165 | 200 |
| | AZ31 | -1587 | 45,95 | 1069,0 | 35 | 169 |
| | AS31 | -1600 | 79,11 | 1810,5 | 41 | 160 |

Zvolené analytické metódy určené na determináciu vývoja korózných procesov na všetkých vzorkách v testovacích prostrediach s rôznym obsahom chloridov boli použité za účelom simulácie elektrochemickej korózie v prímorských oblastiach a rovnako tak aj v oblastiach, kde sa používa posypová soľ počas zimnej sezóny.

V experimentálnom prostredí demineralizovanej vody sa zliatina AZ31 vyznačovala najnižšou koróznou rýchlosťou, s priemernou hodnotou 3,2 $\mu m \cdot rok^{-1}$. Avšak, všetky testované materiály na báze horčíka dosiahli v prostredí demineralizovanej vody pomerne nízke a porovnateľné hodnoty korózneho rýchlosti. Z tohto pozorovania je zrejmé, že všetky testované materiály sú vhodné na krátkodobú expozíciu vo vodnom prostredí s nízkou vodivosťou bez obsahu chloridov. Hodnota korózneho potenciálu E_{kor} , ktorá prezentuje stav termodynamickej rovnováhy prebiehajúcich anódových a katódových reakcií na sledovanom povrchu bola v prostredí demineralizovanej vody a 5% NaCl roztoku najpozitívnejšia pre zliatinu AZ31, a tak je možné túto zliatinu označiť v týchto prostrediach z termodynamického hľadiska ako najstabilnejšiu.

Pri pôsobení 1% NaCl a 5% NaCl roztoku, z pomedzi všetkých vzoriek najnižšiu koróznou rýchlosť vykázal čistý horčík, a to na úrovni 464,4 $\mu m \cdot rok^{-1}$ resp. 741,2 $\mu m \cdot rok^{-1}$. Z toho vyplýva, že jeho náchylnosť na obsah chloridov v okolitom vodnom prostredí je pri testovaných podmienkach nižšia ako pri zvyšných testovaných zliatinách, hoci zliatina AZ31 preukázala v nekontaminovanom prostredí demineralizovanej vody polovičnú priemernú koróznou rýchlosť. Tento výsledok potvrdila aj expozičná ponorová skúška, kde vzorky Mg99% zaznamenali výrazne najnižšie hmotnostné úbytky. Paletu priaznivých korózných vlastností podčiarkujú aj jednoznačne najvyššie dosiahnuté priemerné hodnoty Tafelovho anodického koeficientu β_a oproti ostatným zliatinám, obzvlášť v prostrediach s obsahom chloridov. Vyššie hodnoty β_a znamenajú, že anodické reakcie sú menej citlivé na zmeny potenciálu, čo indikuje stabilnejšie korózne podmienky alebo účinnejšiu tvorbu korózných produktov s ochranným efektom. Dôvodom tejto vyššej korózne odolnosti čistého horčíka môže byť práve jeho chemická homogenita vedúca k tvorbe homogénnej ochrannnej vrstvy korózných produktov, čo je jasne zreteľné

z vykonanej fotodokumentácie. Pri zliatinách AZ31 a AS31 došlo pravdepodobne v dôsledku prítomnosti intermetalických fáz v ich štruktúre, ktoré pôsobili ako lokálne katódy k rozvoju mikrogalanickej korózie, ktorá bola akcelerovaná práve zvýšením obsahom chloridov, ktoré sa okrem radikálneho zvýšenia vodivosti prostredia aj priamo podieľali na degradácii povrchu tvorbou chloridových zlúčenín, tak ako uvádza Pastorek [5]. O významnom zhoršení korózných podmienok pre všetky testované materiály na báze horčíka v dôsledku narastajúceho množstva chloridových iónov svedčí aj značný posun priemerných hodnôt ich korózných potenciálov k zápornejším a teda termodynamicky menej stabilným hodnotám. Náchylnosť zliatin AZ31 a AS31 na zvyšovanie agresivity prostredia prejavená zmenou korózneho potenciálu však bola citeľne nižšia (v priemere iba 86 resp. 97 mV) oproti čistému horčíku (v priemere 224 mV) berúc do úvahy rozdiel medzi prostredím demineralizovanej vody a 5% NaCl. Pravdepodobný pôvod tohto javu tkvie práve vo vplyve legovania horčíka najmä hliníkom spôsobujúcom stabilizáciu termodynamických vlastností vytvorených zliatin. Termodynamické a kinetické vlastnosti zliatin AZ31 a AS31 boli v 1% NaCl roztoku na základe získaných elektrochemických charakteristík veľmi podobné, čo teoreticky obhajuje ich vzájomnú nahraditeľnosť v aplikačných prostrediach s nízkou agresivitou a teda možný posun k ekologickejšim konštrukčným riešeniam.



Napriek tomu, že v 1% roztoku NaCl bol rozdiel priemerných okamžitých korózných rýchlostí zliatin AZ31 a AS31 takmer nebadateľný (iba $10,1 \mu\text{m.rok}^{-1}$), zliatina AS31 dosiahla v prostredí s 5% NaCl už približne 1,7-násobne vyššiu priemernú hodnotu koróznej rýchlosti oproti AZ31 (rozdiel $741,5 \mu\text{m.rok}^{-1}$). Možným dôvodom tohto javu je výraznejšia mikrogalvanická korózia medzi fázami s obsahom hliníka, kremíka a matricou spôsobená väčším termodynamickým posunom (výraznejší posun E_{kor} smerom k zápornejším hodnotám) v porovnaní so zliatinou AZ31 s vyšším obsahom zinku a nižším obsahom kremíka. Práve vplyv obsahu kremíka (hoci pomerne malý), ktorý má podľa Polmeara [6] škodlivý účinok na koróznou odolnosť zliatin horčíka, sa mohol naplno prejavíť práve pri vyššej agresivite prostredia. Toto výrazné zhoršenie korózných vlastností recyklovanej zliatiny AS31 v agresívnom prostredí 5 % NaCl bolo preukázané aj počas 14 dňovej expozičnej ponorovej skúšky, kde boli na zliatine AS31 zaznamenané jednoznačne najväčšie hmotnostné úbytky až na úrovni 57,46 %.

4. Závěry

Z vykonaných experimentov a analýz vyplynuli nasledovné závery:

- Výrazne najvyšší hmotnostný úbytok bol zaznamenaný na recyklovanej zliatine AS31, pri ktorej došlo až ku 57,46% redukcii jej pôvodnej hmotnosti po 2 týždňoch expozície. Z vysokého percenta hmotnostného úbytku vyplýva, že použitie predmetnej zliatiny bez dodatočného tepelného spracovania, či povrchovej úpravy je v pracovných prostrediach s vysokou koncentráciou chloridov aj pri mierne zvýšených teplotách veľmi nevhodné.
- Vďaka chemickej homogenite čistého horčíka Mg99% a tvorbe homogénnej ochrannnej vrstvy korózných produktov boli na jeho vzorkách zaznamenané jednoznačne najnižšie hodnoty hmotnostných úbytkov po jednotlivých expozičných časoch v porovnaní so zliatinami AZ31 a AS31. Aj po 2 týždňoch expozície boli hmotnostné úbytky iba na úrovni 6 %.
- Z kinetického i termodynamického hľadiska bola najodolnejším testovaným materiálom v prostredí demineralizovanej vody zliatina AZ31 dosahujúca najnižšiu hodnotu priemernej koróznej prúdovej hustoty a najpozitívnejšiu hodnotu korózneho potenciálu. Všetky testované materiály na báze horčíka však dosiahli v prostredí demineralizovanej vody pomerne nízke a porovnateľné hodnoty koróznej rýchlosti, vďaka čomu sa ich krátkodobá expozícia v tomto prostredí neprejavila pozorovateľným koróznym napadnutím povrchu.
- Recyklovaná zliatina AS31 je mimoriadne citlivá na vyššie koncentrácie chloridov v roztoku. Ešte pri 1% NaCl roztoku dosahuje podobné hodnoty priemernej okamžitej koróznej rýchlosti ako zliatina AZ31 a čistý horčík (vyššia r_{kor} iba o 1,8% resp. 21 %). V prostredí 5% NaCl však nárast koróznej rýchlosti predstavoval 69 % v porovnaní so zliatinou AZ31 a 144 % v porovnaní s čistým horčíkom.
- Čistý horčík dosiahol vo všetkých testovaných prostrediach, vrátane demineralizovanej vody, 1% a 5% NaCl roztoku, najvyššiu hodnotu Tafelovho anodického koeficientu β_a oproti ostatným zliatinám, čo dokazuje jeho významne nižšiu citlivosť na polarizáciu v anodickej oblasti.

PodĎakovanie

Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V03-00036.

Referencie

- [1] SONG, J. et al. 2022. Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2021. In: Journal of Magnesium and Alloys. [online]. 2022, roč. 10, č. 4, s. 863–898M. James, S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, „Electrodeposition of hydroxyapatite coating on magnesium for biomedical applications“. In Journal of Coatings Technology and Research. ISSN 1547-0091, 2012, vol. 9, no. 4, p. 495-502.
- [2] ESMAILY, M. et al. 2017. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. In: Progress in Materials Science. ISSN 0079-6425, 2017, č. 89, s. 92-193.
- [3] ROSE, A. R. – AATTHISUGAN. 2020. Fabrication and characterization of Magnesium Metal Composite by Stir Casting. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. [online]. 2020, roč. 912, č. 3
- [4] SALMAN, S. – GOUDA. M. K. 2023. Biodegradable Mg Alloys for Orthopedic Implant Materials. In: Handbook of Biodegradable Materials. [online]. Cham: Springer International Publishing, 2023, s. 1211–1239
- [5] PASTOREK, F. 2022. Horčík a jeho zliatiny. In: Korózne vlastnosti vybraných kovov v podmienkach ich používania. Žilina: EDIS - vydavateľstvo UNIZA, 2022. 138-149 s. ISBN 978-80-554-1916-9.
- [6] POLMEAR, L. 2005. Light Alloys. In: Traditional Alloys to Nanocrystals. 4. Oxford: Elsevier, 2005. s. 416. ISBN 0750663715.

Posúdenie materiálových vlastností poškodenej časti turbíny plánovanej na opravu

Dušan Arsić¹ - Ružica Nikolić² - Ingrid Zuziaková² - Alexander Arsić¹

¹Inžinierska fakulta, Univerzita Kragujevac, Sestre Janjić 6, 34000 Kragujevac, Srbsko

²Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

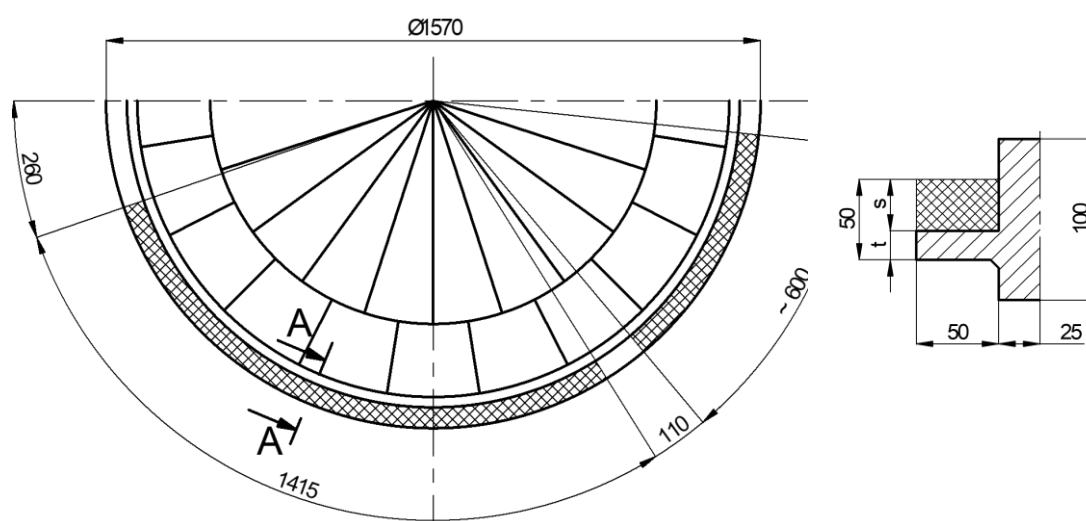
Predmetom výskumu, ktorého čiastkové výsledky sú prezentované v tomto článku, je poškodená membrána turbíny zo železiarskeho závodu. V dôsledku opotrebovania počas procesu dlhodobého využívania došlo k poškodeniu dvoch tretín ložiskového objemu membrány turbíny a strate jej funkčných vlastností. Podľa užívateľskej dokumentácie bola membrána turbíny vyrobená zo sivej liatiny EN-GJL-150. Prezentované sú výsledky chemického zloženia, mechanických vlastností a metalografickej štruktúry základného materiálu membrány turbíny. Neskôr boli použité na analýzu možnosti a opodstatnenosti opravy bránice a na definovanie vhodnej metodiky jej obnovenia. Obnovenie bolo vykonané tvrdým navarením, čo sa ukazuje ako nákladovo efektívne, keďže náklady na opravu touto technikou spravidla nepresahujú 20 % ceny obstarania nového dielu.

Kľúčové slová: poškodená membrána turbíny, chemické zloženie, mechanické vlastnosti, metalografické výskumy, naváranie/zváranie, zvárateľnosť

1. Úvod

Sivá liatina patrí do skupiny zle zvárateľných materiálov, avšak v priemyselnej praxi sa často môžeme stretnúť s poškodenými dielmi z tohto materiálu, ktoré si vyžadujú opravu. Najčastejšie ide o pracovné časti zložitej geometrie a veľkej hmotnosti, ktorých opätovná výroba by bola príliš náročná a nákladná. Problémy pri zváraní odliatkov sa prejavujú v možnosti vzniku trhlín vo zvarovom spoji v dôsledku nízkej deformačnej schopnosti materiálu a v dôsledku veľkého teplotného gradientu [1, 2]. Aby sa tejto skutočnosti zabránilo, je potrebné vykonávať zváranie/opravu mimoriadne opatrne.

V tomto článku sa uvažuje o možnosti opravy poškodenej masívnej membránovej turbíny. Jej priemer je Ø1570 mm, Obrázok 1.



Obr. 1. Vzhľad poškodenej časti membrány turbíny; detail vpravo je rez A-A; t je minimálna hrúbka (18/22/35 mm – reliéf), s je hrúbka navárannej vrstvy (32/28/15), šrafovaný je povrch, ktorý sa bude navárať.



2. Experimentálne skúmanie

Vzhľadom na to, že bolo rozhodnuté o renovácii membrány turbíny zvaraním, časť materiálu na skúšky a vykonanie skúšok bola dodaná. Sivá liatina je liaty materiál, ktorý pozostáva najmä so železa s uhlíkom, ktorý je prítomný vo forme lamelárneho grafitu.

2.1. Chemické zloženie a skúšky mechanických vlastností

Poškodená časť membrány turbíny je schematicky znázornená na obrázku 1 a chemické zloženie a mechanické vlastnosti jej materiálu, sivej liatiny EN-GJL-150, sú uvedené v tabuľkách 1 a 2, [3].

Tabuľka 1. Chemické zloženie sivej liatiny, hmotnostné percento

| Sivá liatina | C | Si | Mn | S | P |
|--------------|---------|---------|----------|------------|----------|
| EN-GJL-150 | 2,5-4,0 | 1,0-3,0 | 0,25-1,1 | 0,025-0,25 | 0,05-1,0 |

Tabuľka 2. Mechanické vlastnosti sivej liatiny

| Sivá liatina | Medza klzu YS [MPa] | Pevnosť v ťahu TS [MPa] | Predĺženie A5 [%] | Celková energia dopadu E _I [J] |
|--------------|------------------------|----------------------------|-------------------|---|
| EN-GJL-150 | 100 | 150 | 0,6 | 8-13 |

Tieto vlastnosti bolo potrebné overiť, aby sa vybral vhodný materiál na opravu. Výsledky skúšky chemického zloženia sú uvedené v Tabuľke 3. Skúšky mechanických vlastností zahŕňali stanovenie pevnosti v ťahu, medze klzu a predĺženia (skúška vykonaná na skúšobnom stroji ZWICK/ROELL Z100 s maximálnou nosnosťou 100 kN), celkovo nárazová energia (test vykonaný podľa Charpyho metódy s použitím vzoriek s V-zárezom) a merania tvrdosti podľa Brinella. Výsledky testov sú uvedené v Tabuľke 4.

Tabuľka 3. Chemické zloženie sivej liatiny, hmotnostné percento

| Gray cast iron | C | Si | Mn | S | P |
|----------------|------|------|------|------|------|
| EN-GJL-150 | 3,62 | 0,72 | 0,50 | 0,15 | 0,55 |

Tabuľka 4. Mechanické vlastnosti sivej liatiny

| Sivá liatina EN-GJL-150 | Medza klzu YS [MPa] | Pevnosť v ťahu TS [MPa] | Predĺženie A5 [%] | Energia dopadu E _I | Tvrdosť [HB] |
|----------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------------|
| | 98 | 141 | 0,6 | 8,1 | 148 |

Na základe výsledkov vykonaných skúšok je možné vidieť, že iba obsah Si je nižší ako norma o cca 30 %, čo malo vplyv na zníženie pevnosti v ťahu a medze klzu.

2.2. Metalografické skúšky

Štruktúra skúmaných vzoriek zodpovedá štruktúre sivej liatiny podľa príslušnej normy [2]. Grafické lamely sú na obrázku 2(a) rozmiestnené vo feriticko-perlitickom podklade miestami vo forme roziet a vo väčšom percente sú rozmiestnené podľa Obrázku 2(b). Účasť grafitu v štruktúre nie je všade rovnaká, ako vidno z týchto obrázkov.

Na základe chemického zloženia, pevnosti v ťahu, tvrdosti a metalografických snímok, možno potvrdiť, že testovaná vzorka možno zaradiť do materiálovej triedy EN-GJL-150.

Klasifikácia a kategorizácia sivej liatiny sa zvyčajne určuje na základe veľkosti uhlíkového ekvivalentu Ce a vplyvu rýchlosti tuhnutia. Empirický výraz Ce obsahuje množstvo celkového uhlíka Te (C – viazaný v kovovej báze – viazaný a voľný uhlík – grafit) a také množstvo kremíka a fosforu, ktoré sú svojim účinkom ekvivalentné uhlíku. Získané výsledky pre tento materiál boli Ce < 4,3, čo znamená, že patrí medzi hypotektoidné odliatky, ktoré majú zvyčajne vločkovitú grafitovú štruktúru.

a



b



Obr. 2. Výsledky metalografickej skúšky; (a) Veľké grafítové lamely (zväčšenie 100×); (b) Jemnejšie grafítové lamely (zväčšenie 100×).
Leptané v 3 % roztoku nitalu.

2.2.1 Vplyv rýchlosti tuhnutia

Vplyv rýchlosti tuhnutia na štruktúru materiálu a tým aj na jeho mechanické vlastnosti je príčinou veľkých rozdielov vo vlastnostiach v rôznych prierezoch a hrúbkach stien rovnakého odliatku z obyčajnej sivej liatiny. V hrubšej stene (nad 12 mm) je štruktúra prevažne len z feritu a hrubého grafitu. Nevýhody obyčajnej sivej liatiny možno zmierniť špeciálnymi prísadami (modifikačnými činidlami), čo v tomto prípade nebolo vykonané. Preto má sivá liatina triedy EN-GJL-150 najslabšie mechanické vlastnosti.

2.2.2 Zvárateľnosť sivej liatiny

Aplikácia navárania/zvárania pri oprave poškodených odliatkov zo sivej liatiny má tepelný vplyv na vlastnosti základného materiálu, preto je potrebné poznať tepelné a fyzikálne vlastnosti sivej liatiny, z ktorej je vyrobený predmetný diel, Tabuľka 5.

Tabuľka 5. Tepelné a fyzikálne vlastnosti sivej liatiny [4]

| Materiál | Hustota pri 20°C [g/cm ³] | Koeficient tepelnej rozťažnosti od 100 do 700 °C [$\alpha_t \cdot 10^{-6}$] | Koeficient tepelnej vodivosti |
|------------|--|--|-------------------------------|
| EN-GJL-150 | 7,8 | 11,0 | 0,66 |

Keďže bolo navrhnuté, že membrána turbíny bude opravená navarením/zvárením, bolo potrebné zvážiť aj zvariteľnosť základného kovu.

Pod vlastnosťou zvariteľnosti sivej liatiny sa rozlišuje fyzikálna a technologická zvariteľnosť. Fyzikálna zvariteľnosť je charakterizovaná možnosťou vykonávania fyzikálno-chemických procesov na vytvorenie zvarového spoja, zatiaľ čo technologická zvariteľnosť je charakterizovaná súhrnom vlastností základného kovu, ktoré určujú jeho reakcie na zmeny, ku ktorým dochádza počas zvarovania. Fyzikálna zvariteľnosť sivej liatiny je teda dobrá a technologická zvariteľnosť je zlá. Získanie požadovaných vlastností zvarového spoja je možné len za predpokladu, že sa aplikujú určité technologické opatrenia na zlepšenie zvariteľnosti.

Dosiahnutie toho, že navarené vrstvy budú mať čo najbližšie mechanické vlastnosti k základnému materiálu, závisí od: chemického zloženia základného materiálu, chemického zloženia prídavného materiálu a rýchlosti ochladzovania zvarového/tvrdo navareného spoja.

Zvariteľnosť odliatku je lepšia, ak je povrch lomu svetlosivý, a horšia, ak je lom čierny, čo je prípad membrány turbíny.

3. Záver

Vzhľadom na výsledky skúšky základného materiálu, zabezpečenie súvisiacich vlastností základného materiálu a zvarového kovu membrány turbíny súvisí najmä s reguláciou rýchlosti chladenia. V závislosti od rýchlosti chladenia šedá liatina tuhne v stabilnom alebo nestabilnom systéme. Skutočnosť, že rýchlosť ochladzovania



pri tuhnutí zvarového kovu sivej liatiny je niekoľko desiatok krát vyššia ako rýchlosť ochladzovania pri grafitizácii odliatkov, určuje tvrdenie a ochladzovanie zvarového spoja podľa metastabilného systému.

Na zváranie/naváranie sivej liatiny možno použiť dva spôsoby: zváranie za tepla/naváranie a zváranie za studena/naváranie.

Ak sa požaduje, aby chemické zloženie základného materiálu a zvarového kovu bolo podobné, zváranie za tepla sa aplikuje pomocou vysokoteplotného predohrevu. Proces zvárania/navárania s vysokoteplotným predhrievaním môže predísť problémom s vytvrdzovaním štruktúry v tepelne ovplyvnenej zóne, pretože tepelný cyklus zvárania/navárania je do určitej miery regulovaný (najmä znížením rýchlosti chladenia). Avšak do akej miery aplikácia technologických opatrení zabezpečí tvrdonávarovú vrstvu s požadovanými vlastnosťami, bez trhlín, závisí od chemického a štruktúrneho zloženia konkrétneho odliatku, ktoré je v súvislosti s rokmi využívania a rozsahu poškodenia membrány turbíny ťažko predvídateľné.

Podakovanie

Project TR35024 of the Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia.

4. Referencie

- [1] Dj. Ivković, D. Arsić, V. Lazić, R.R. Nikolić, O. Bokuvka, Procedure for replacing the material for manufacturing the responsible welded structure, 26th International PhD. students' seminar SEMDOK 2023, Western Tatras-Zuberec, Slovakia, 2023, 1-3, pp. 51-58, ISBN 978-80-554-1947-3.
- [2] Dj. Ivković, D. Arsić, R. Prokić Cvetković, O. Popović, R. Nikolić, O. Bokuvka, How to replace the original material for the welded structure manufacturing, Production Engineering Archives, Vol. 29, No. 4, pp. 369-378, <https://doi.org/10.30657/pea.2023.29.42>, 2023OI
- [3] ISO 185:2020, Grey cast iron-Classification, International Organization for Standardization, 2020, <https://www.iso.org/standard/67753.html>
- [4] R. Wei, M. Mao, J. Liang, C. Zhao, C. Ouyang, R. Wang, Q. Bai, R. Deng, H. Li, Q. Bian. Study of the effect of overlap rate on the failure form, microstructure and wear resistance of multilayer laser cladding on grey cast iron surfaces. Tribology International, 2024, vol. 194, June 2024, 109568.

Vplyv tepelného spracovania na korózne charakteristiky horčíkovej zliatiny AS31

Ľuboš Halimovič - Andrea Dávidíková - Branislav Hadzima

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Predkladaný článok sa zaoberá vplyvom tepelného spracovania na korózne charakteristiky recyklovanej horčíkovej zliatiny AS31. Recyklovaním materiálov je možné predísť ekonomickému aj ekologickému kolapsu. Nie je však jednoznačné, či recyklácia zabezpečí kvalitu a čistotu materiálov, ktoré už boli raz použité a zdegradovali či už koróznym, alebo iným procesom. Elektrochemickou impedančnou spektroskopiou boli merané polarizačné odpory základného materiálu a tepelne spracovaného stavu materiálu. Ako tepelné spracovanie bolo použité rozpúšťacie žihanie pri teplote 450 °C s dobou výdrže 40 h a následným ochladením vo vode. Napriek dlhej výdrži sa predpokladané rozpustenie intermetalických fáz do tuhého roztoku neuskutočnilo. Tento jav negatívne ovplyvnil koróznou odolnosť tepelne spracovaných vzoriek oproti základnému materiálu.

Kľúčové slová: korózia, korózia horčíkových zliatin, tepelné spracovanie, recyklované materiály

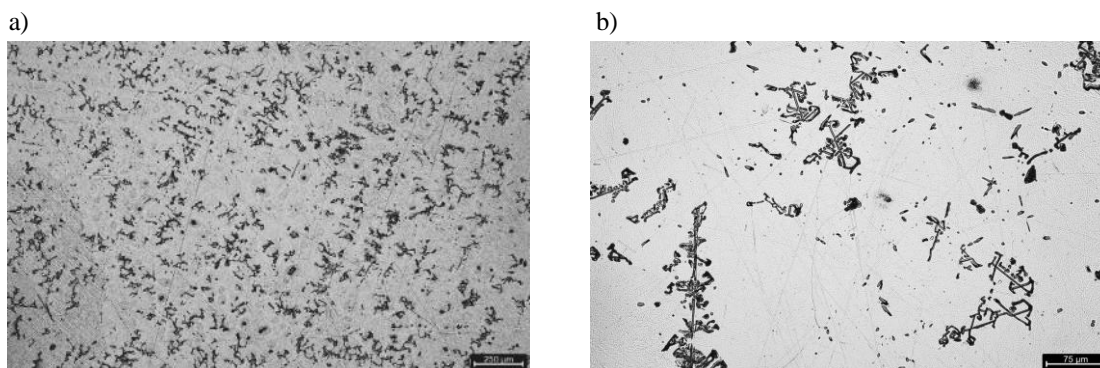
1. Úvod

Požiadavky na nízku environmentálnu záťaž a na skvalitnenie životného prostredia sú v súčasnosti veľmi prísne, no zároveň potrebné. Recyklovaním materiálov a ich vrátením do obehu je možné znížiť ekonomickú aj ekologickú záťaž [1]. Znížením hmotnosti vozidla vhodnou voľbou materiálov je možné do značnej miery znížiť aj jeho spotrebu, čím sa zníži aj produkcia emisií [2]. Medzi materiály vhodné pre redukovanie hmotnosti, nie len vozidiel, patrí hliník, horčík, po prípade kompozitné materiály [3].

Horčík, ako jedna z možností, má na rozdiel od hliníka, či niektorých kompozitných materiálov veľmi slabú koróznou odolnosť voči väčšine prostredí. Je taktiež veľmi náchylný na atmosférickú koróziu [4]. Práve toto je jeden z dôvodov, prečo nie je možné horčík v technickej praxi používať ako čistý kov. Jeho zliatiny sú však taktiež veľmi náchylné na koróziu v rôznych prostrediach [4]. Tepelné spracovanie je jednou z možností, ako zvýšiť koróznou odolnosť týchto zliatin [5].

2. Experimentálny materiál a metodika experimentu

Ako experimentálny materiál bola použitá recyklovaná horčíková zliatina AS31 (Tab. 1). Mikroštruktúra zliatiny je uvedená na Obr. 1. Zo snímok je zrejmé, že mikroštruktúra zliatiny je tvorená veľkými zrnami tuhého roztoku α a intermetalickými fázami na báze Mg-Si vo forme „čínskeho písma“ [6]. Literatúra ďalej uvádza, že v zliatine sú taktiež prítomné fázy na báze Mg-Al, konkrétne eutektická fáza $Mg_{17}Al_{12}$ [6], [7].



Obr. 1 Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AS31 (a); detail (b)

Tabuľka 1. Chemické zloženie zliatiny AZ31 v hmotnostných %.

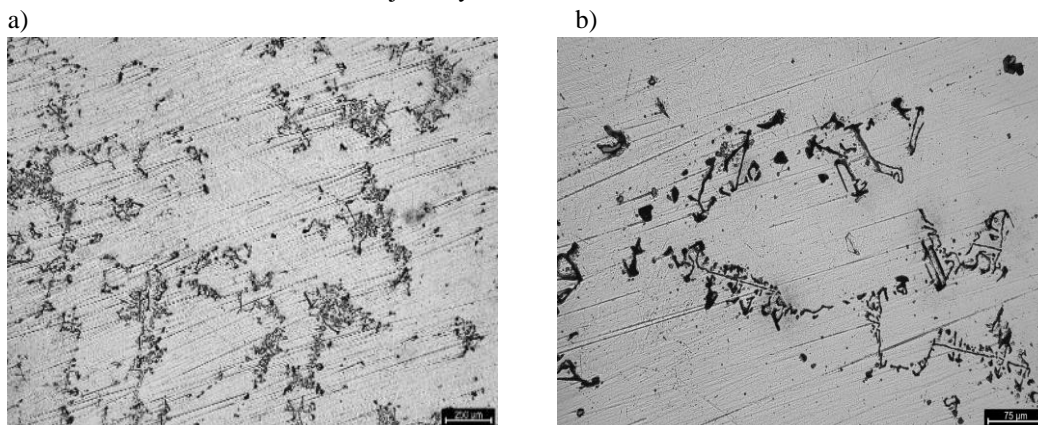
| Prvok | Al | Si | Mg |
|--------------|------|------|--------|
| Hmotnostné % | 2,88 | 1,71 | zvyšok |

Tepelné spracovanie zliatiny pozostávalo z rozpúšťacieho žihania na teplote 450°C. Po výdrži na danej teplote bola vzorka zliatiny prudko ochladená vo vode. Čas výdrže bol stanovený na 40h. Po ochladení bola vzorka brúsená na brúsnom papieri P180 a P1200. Rovnako bola upravená aj vzorka základného materiálu.

Vzorky boli podrobené metalografickej analýze a elektrochemickým meraniam. Pre zhodnotenie elektrochemických charakteristík bola využitá metóda elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS). Ako elektrolyt bol použitý 0,1 M roztok NaCl. Ako referenčná elektróda bola použitá nasýtená kalomelová elektróda (+ 0.2446 V vs. SHE) [8]. Sínusová polarizácia prebiehala v prednastavených podmienkach +/- 5 mV oproti ustálenému potenciálu. Skenovacie frekvencie prebiehali od 100 kHz po 10 mHz, amplitúda sínusového signálu bola 10 mV. Vzorky boli prostrediu elektrolytu vystavené po dobu 168h, pri čom meranie prebiehalo po 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 96 a 168 h. Veľkosť exponovanej plochy prostrediu bola 1 cm². Počas celej doby merania bola zachovaná laboratórna teplota 22 ± 2 °C.

3. Výsledky experimentu

Mikroštruktúra po rozpúšťacom žihaní (Obr. 3) bola obdobne, ako pri nespracovanej forme, tvorená veľkými zrnami tuhého roztoku α . Zároveň boli prítomné aj fázy na báze Mg-Si vo forme čínskeho písma. Je možné sledovať mierne sferoidizovanie menších častí tejto fázy.

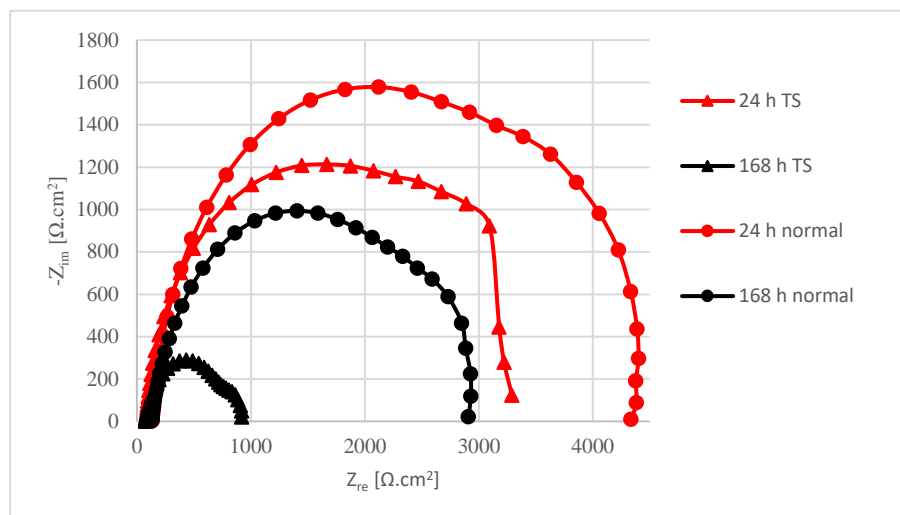


Obr. 3 Mikroštruktúra tepelne spracovanej horčíkovej zliatiny AS31 (a); detail (b)

EIS merania jednoznačne preukázali zníženú koróznú odolnosť tepelne spracovaného stavu zliatiny oproti nespracovanému stavu (Tab. 1). V prípade pôvodného stavu dochádzalo k nárastu polarizačného odporu (R_p) povrchu voči koróznemu prostrediu až po dobu 96 h. Po 168 h expozície došlo k poklesu tejto hodnoty o dvojnásobok. V prípade tepelne spracovaného stavu bol trend nárastu R_p rovnaký, avšak nie s takým nárastom ako pri pôvodnom stave. Najvyššia hodnota R_p bola pri tepelne spracovanej vzorke zaznamenaná po 24 h expozície (Obr. 3). Po 168 h bol rozdiel hodnoty R_p medzi pôvodným a tepelne spracovaným stavom takmer 2000 Ω (Obr. 3).

Tabuľka 1. Polarizačné odpory pôvodného a tepelne spracovaného stavu horčíkovej zliatiny AS31 počas expozície.

| Stav povrchu/čas expozície | R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] | | | | | | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | 1 h | 2 h | 4 h | 8 h | 12 h | 24 h | 48 h | 96 h | 168 h |
| Pôvodný | 2619 | 3112 | 3813 | 3874 | 4280 | 4302 | 4556 | 4521 | 2844 |
| Tepelne spracovaný | 1677 | 2154 | 3655 | 2560 | 3070 | 3253 | 2486 | 1554 | 848 |



Obr. 3 Nyquistove diagramy zliatiny AS31 v prostredí 0.1 M NaCl

4. Diskusia

Vplyv tepelného spracovania na tento typ zliatin je podľa literatúry pozitívny [6], [9]. Meraniami bolo preukázané, že korózna odolnosť horčíkovej zliatiny AS31 však nebola zlepšená tepelným spracovaním zliatiny. Nakoľko došlo k čiastočnému sferoidizovaniu malých častíc Mg-Si fáz, predpokladaný efekt rozpustenia a zhomogenizovania jednotlivých štruktúrnych zložiek v zliatine nenastal. Negatívny vplyv na výslednú koróznú odolnosť má s najväčšou pravdepodobnosťou heterogenita materiálu a vysoká energia dodaná rýchlym ochladením z rozpúšťacej teploty. Zliatina je podľa mikroštruktúry plná mikropórov, ktoré zvyšujú elektrochemicky aktívnu plochu, čím sa znižuje aj korózna odolnosť [8]. Tento faktor fungoval synergicky spolu so zvýšenou povrchovou energiou povrchu tepelne spracovaného stavu. Ako výsledok tohto procesu došlo k výraznému zníženiu koróznej odolnosti. Jednou z možností je zvýšiť homogenitu a správne dispergovanie intermetalických fáz do materiálu vhodným spracovaním zliatiny, či už valcovaním, riadeným odlievaním, alebo postupmi termomechanického spracovania.

5. Záver

Na základe uvedených výsledkov je možné konštatovať:

- Rozpúšťacie žihanie, ako jedna z metód tepelného spracovania, nie je vhodná pre zvýšenie koróznej odolnosti recyklovanej horčíkovej zliatiny AS31
- Metalografická analýza potvrdila, že v materiáli nedošlo k výrazným štruktúrnym zmenám.
- Vplyvom rýchleho ochladenia a dlhšej výdrži na rozpúšťacej teplote bola do materiálu dodaná energia, ktorá následne spolu s pórovitým charakterom matrice uľahčila priebeh korózneho procesu. To malo za následok výrazné zhoršenie koróznej odolnosti tepelne spracovaného stavu v porovnaní s pôvodným stavom počas cele doby týždňovej expozície koróznemu prostrediu.

PodĎakovanie

Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V03-00036.

Referencie

- [1] G. Hanko, H. Antrekowitsch, and P. Ebner, "Recycling Automotive Magnesium Scrap."
- [2] J. A. G. Musfirah A.H., "ORIGINAL ARTICLES Magnesium and Aluminum Alloys in Automotive Industry," *J Appl Sci Res*, vol. 8, no. 9, pp. 4865–4875, 2012, [Online]. Available: <http://www.worldaluminium.org>,
- [3] E. G. S. Cole and A. M. Sherman, "Lightweight Materials for Automotive Applications."
- [4] Guang-ling Song, *Surface engineering of light alloys : aluminum, magnesium and titanium alloys*. Woodhead Pub. ; CRC Press, 2010.



- [5] M. Mohammadi Zerankeshi, R. Alizadeh, E. Gerashi, M. Asadollahi, and T. G. Langdon, "Effects of heat treatment on the corrosion behavior and mechanical properties of biodegradable Mg alloys," Jul. 01, 2022, *National Engg. Reaserch Center for Magnesium Alloys*. doi: 10.1016/j.jma.2022.04.010.
- [6] B. Wang, X. Wang, J. Zhou, G. Zhang, and F. Liu, "Effects of solution heat treatment on microstructure and mechanical properties of Mg-3Al-1Si-0.3Mn-xSr alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 618, pp. 210–218, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.msea.2014.09.044.
- [7] S. Zhu *et al.*, "Evaluation of Magnesium Die-Casting Alloys for Elevated Temperature Applications: Microstructure, Tensile Properties, and Creep Resistance," *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci*, vol. 46, no. 8, pp. 3543–3554, Aug. 2015, doi: 10.1007/s11661-015-2946-9.
- [8] D. Kajánek, Štúdium mechanizmov korózneho napadnutia povrchovo upravených horčíkových zliatin; dizertačná práca. Žilina : Žilinská univerzita v Žiline, 2019. 136 s.
- [9] K. U. . Kainer, *Magnesium : Proceedings of the 6th International Conference - Magnesium Alloys and Their Applications*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2006.



Protikorózna ochrana kovových materiálov využívaných v priemyselných aplikáciách

Daniel Kajánek – Martina Jacková – Andrea Dávidíková

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Článok sa zaoberá protikoróznou ochranou kovových materiálov v agresívnych prostrediach vytváranou pomocou povrchových úprav. Predmetom výskumu je oceľ DC01, hliníková zliatina AW6082 a horčíková zliatina AZ80. Korózna stabilita povrchov pred a po úprave bola hodnotená potenciodynamickými skúškami v prostredí 0,1M NaCl. Úpravy povrchu prebiehali fosfátovaním (oceľ), anódovou oxidáciou (AW6082) a elektrodpozíciou vápenatého fosfátu DCPD (AZ80). Morfológie vytvorených vrstiev boli posudzované pomocou svetelného mikroskopu. Vo všetkých prípadoch došlo vytvorením vrstvy k zlepšeniu koróznej odolnosti, pričom najlepšiu elektrochemickú stabilitu dosiahla upravená hliníková zliatina AW6082 a najhoršie vlastnosti v tomto smere vykazovala povrchovo upravená oceľ DC01.

Kľúčové slová: elektrochémiá, oxidácia, oceľ, hliníková zliatina, horčíková zliatina

1. Úvod

Ocele patria medzi najpoužívanejšie konštrukčné materiály v priemyselných aplikáciách s výrazným zastúpením naprieč jednotlivými segmentmi [1]. Aj tieto materiály však (najmä nízkouhlíkové ocele) nemusia v niektorých agresívnych prostrediach poskytovať dostatočnú koróznou odolnosť. Navyše, najmä v automobilovom priemysle rastie v posledných rokoch tlak na znižovanie hmotnosti dopravných prostriedkov, čo by vo výsledku viedlo k redukcii produkovaných emisií. Ako vhodný materiál pre nahradenie niektorých oceľových komponentov sa už niekoľko rokov používajú hliníkové zliatiny, použitím ktorých je dosahovaná práve redukcia hmotnosti [2]. Ďalším perspektívnym materiálom sú horčíkové zliatiny, použitím ktorých je možné dosiahnuť ešte výraznejšie zníženie hmotnosti v porovnaní so zliatinami hliníka. Aj v prípade týchto typov zliatin je však potrebná protikorózna úprava pre zaistenie dlhej životnosti komponentov pracujúcich v agresívnych prostrediach [3].

Výskum sa v rámci tohto článku sa zameriava na povrchové úpravy troch typov materiálov (oceľ, Al zliatina a Mg zliatina) a vzájomné porovnanie ich koróznej stability v agresívnom koróznom prostredí simulovanom pomocou roztoku 0,1M NaCl.

2. Experimentálny materiál a metódy

Ako experimentálny materiál bola použitá oceľ DC01, hliníková zliatina AW6082 a horčíková zliatina AZ80. Oceľ DC01 bola dodaná vo forme valcovaného plechu. Hliníková zliatina AW6082 bola v extrudovanom stave a Mg zliatina AZ80 bola vyrobená kontinuálnym liatím bez tepelného spracovania.

Pred fosfátovaním bola vzorka DC01 brúsená na brúsnom papieri so zrnitosťou p500, opláchnutá v demineralizovanej vode a vysušená prúdom vzduchu. Samotné fosfátovanie bolo vykonané vo fosfátovacom kúpeli, ktorý pozostával z 2 g/l kyseliny fosforečnej a 2 g/l chloridu železitého rozpustených vo vode. Vzorka bola po celý čas fosfátovania umiestnená v kúpeli. Fosfátovanie prebiehalo pri teplote 93 ± 3 °C po dobu 1h. Následne bola vzorka opláchnutá vodou a vysušená prúdom vzduchu.

Vzorka Al zliatiny AW6082 bola pred povrchovou úpravou brúsená na brúsnom papieri so zrnitosťou p500, opláchnutá demineralizovanou vodou a vysušená prúdom vzduchu. Taktiež bolo potrebné vypočítať plochu vzorky kvôli stanoveniu veľkosti prúdu, pri ktorom bude anódová oxidácia prebiehať. Samotný proces anódovej oxidácie potom prebiehal v prostredí 20% H_2SO_4 po dobu 1 hodiny pri veľkosti jednosmerného prúdu 0,1 – 0,2 A. Použitý bol systém dvoch elektród, pričom vzorka bola zapojená ako anóda a hliníková platňa ako katóda. Po anódovej oxidácii bola vzorka utesnená vo vriacej vode po dobu 30 minút.

Vzorka Mg zliatiny AZ80 bola pred úpravou obrúsená na papieri so zrnitosťou p500, následne opláchnutá demineralizovanou vodou, etanolom a vysušená prúdom vzduchu. Nasledoval proces vytvorenia povrchovej vrstvy. Ako elektrolyt bol použitý roztok zložený z 0,1 M $Ca(NO_3)$, 0,06 M $NH_4H_2PO_4$ a H_2O_2 a jeho pH bolo 4,4. Pre elektrodpozíciu bol použitý systém troch elektród, kde vzorka bola katóda, platínová elektróda anóda

a nasýtená kalamelová elektróda bola referenčnou elektródou. Vzorka bola v systéme umiestnená zvisle a vo vzdialenosti 3 cm od platínovej elektródy. Vytváranie vrstvy prebiehalo po dobu 1 hodiny pri potenciáli -1,8 V voči potenciálu referenčnej elektródy. Po elektrodepozícii bola vzorka opláchnutá v demineralizovanej vode a vysušená.

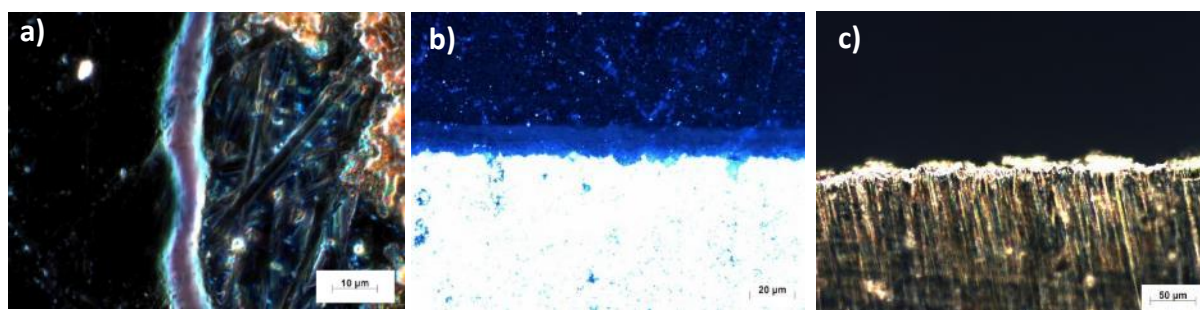
Pre stanovenie koróznej odolnosti boli použité potenciodynamické (PD) skúšky v 0,1M NaCl. PD skúšky boli vykonané na laboratórnom potenciostate Biologic VSP. Pred samotným meraním bol nastavený čas ustálenia potenciálu medzi elektrolytom a danou vzorkou na 5 minút. Rozsah aplikovaných potenciálov bol nastavený od -200 mV do +300 mV vs. OCP (potenciál otvoreného obvodu) s krokom $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a plocha meranej vzorky bola 1 cm^2 . Referenčnou elektródou bola nasýtená kalamelová elektróda (SCE). Pomocou programu EC-Lab V10.12 sme vykonali Tafelovu analýzu kriviek a zistili tak hodnoty korózneho potenciálu E_{corr} , koróznej prúdovej i_{corr} a vypočítaná bola korózna rýchlosť r_{corr} pre jednotlivé vzorky.

3. Výsledky a diskusia

Fosfátovanie ocele DC01 pri daných podmienkach viedlo k vzniku tenkej vrstvy kryštálikov fosfátu na povrchu vzorky (Obr. 1a). Počas procesu fosfátovania aktivuje chlorid železitý povrch materiálu a následne s povrchom reaguje kyselina fosforečná. Na povrchu sa vytvorí vrstva železnatého fosfátu, ktorá je vo vode nerozpustná. Priemerná hrúbka vrstvy je $6,93\text{ }\mu\text{m}$.

Anódová oxidácia Al zliatiny AW 6082 viedla pri vytvorených podmienkach k vzniku a zosilneniu vrstvy oxidu hlinitého Al_2O_3 , známeho ako korund, na povrchu vzorky (Obr. 1b). Táto vrstva ovplyvňuje do istej miery aj podpovrchovú vrstvu materiálu. Proces anódovej oxidácie prebiehal tak, že elektrolytom v ktorom bola vzorka AW6082 zapojená ako anóda, prechádzal jednosmerný prúd, ktorý postupne uvoľňoval oxid na vzorku. Tým pádom na povrchu vzorky postupne vznikala a silnela vrstva Al_2O_3 . Po anodickej oxidácii bola vzorka ešte ponechaná v horúcej vode, aby došlo k upchatiu pórov na vrstve.

Pri elektrodepozícii vznikla na povrchu vzorky AZ80 vrstva vápenatého fosfátu vo forme kryštálikov (Obr. 1c) Počas elektrodepozície začali na povrchu vznikať zárodky vápenatého fosfátu. S rastúcim časom elektrodepozície rastie aj počet zárodkov a postupne pokrýva celý povrch. Toto sa prejavuje postupným klesaním hodnôt prúdovej hustoty až k minimálnym hodnotám a má teda veľký vplyv na koróznou odolnosť zliatiny. Je to dané vznikom bariéry, ktorá zhoršuje prechod aktívnych látok zúčastňujúcich sa korózneho procesu.



Obr. 1 Snímky vrstiev vytvorených na oceli DC01 (a), Al zliatine AW6082 (b) a Mg zliatine AZ80 (c)

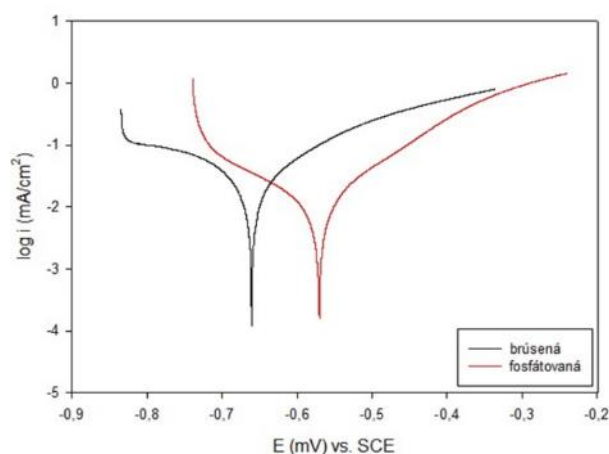
Pri oceli DC01 (Tab. 1, Obr. 2) bola hodnota korózneho potenciálu E_{corr} pozitívnejšia pri fosfátovanom povrchu (-569 mV) a negatívnejšia pri brúsenom povrchu (-661 mV). Tieto hodnoty hovoria, že oceľ DC01 je po fosfátovaní termodynamicky stabilnejšia. Z hľadiska prúdovej hustoty bola nižšia hodnota dosiahnutá pri povrchovo upravenej oceli ($8,1\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Pri brúsenej vzorke bola dosiahnutá hodnota $i_{\text{corr}} = 44,1\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Je teda zrejmé, že pri fosfátovanej vzorke je korózna prúdová hustota 5-krát nižšia ako pri brúsenom stave, čo je významné z hľadiska kinetiky korózie. Korózna prúdová hustota súvisí s koróznou rýchlosťou, a teda hovorí ako intenzívne bude korózia prebiehať [4,5].

Pre Al zliatinu AW6082 (Tab.1, Obr. 3) bola nameraná hodnota korózneho potenciálu pozitívnejšia pri povrchu upravenom anódovou oxidáciou (-710 mV). Pri brúsenom povrchu sme dosiahli hodnotu negatívnejšiu (-823 mV). Znamená to, že vzorka zliatiny upravená anódovou oxidáciou je z termodynamického hľadiska stabilnejšia. Pri vzorke povrchovo upravenej anódovou oxidáciou bola nameraná výrazne nižšia hodnota korózneho prúdovej hustoty ($0,01\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Pri brúsenej vzorke bola nameraná hodnota $i_{\text{corr}} = 7,3\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Hodnota korózneho prúdovej hustoty je nižšia až o 3 rády a môžeme povedať, že intenzita korózie bude pri vzorke povrchovo upravenej anódovou oxidáciou výrazne nižšia [5]. Taktiež môžeme konštatovať, že anódová oxidácia hliníka je finálnou povrchovou úpravou. Nie je potrebná ďalšia povrchová úprava.

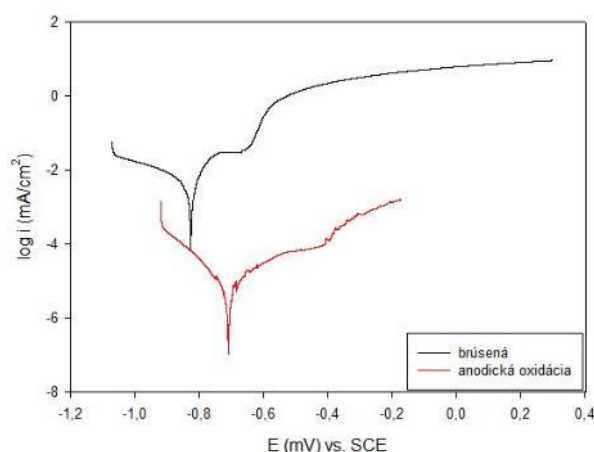
Pri Mg zliatine AZ80 bola mierne pozitívnejšia hodnota korózneho potenciálu nameraná pri deponovanej vzorke (-1457 mV). Naopak, pri brúsennej vzorke bola dosiahnutá negatívnejšia hodnota $E_{\text{corr}} = -1543$ mV. Tieto výsledky hovoria, že vzorka zliatiny AZ80 upravená vrstvou DCPD vykazuje väčšiu termodynamickú stabilitu ako brúsená vzorka tejto zliatiny [5,6]. Ak na základe výsledkov z Tab. 1, Obr. 4 porovnáme hodnoty koróznej prúdovej hustoty pre brúsený stav ($32,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) a stav povrchovo upravený vrstvou DCPD ($5,9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) zistíme, že hodnota i_{corr} je pri vzorke AZ80 s DCPD 6-krát nižšia ako pri brúsennej vzorke AZ80. Z týchto výsledkov vyplýva záver, že pri vzorke zliatiny AZ80 s vrstvou DCPD bude korózný proces prebiehať s nižšou intenzitou ako pri vzorke tej istej zliatiny bez povrchovej úpravy.

Tabuľka 1 Elektrochemické charakteristiky testovaných materiálov a povrchových úprav v 0,1M NaCl

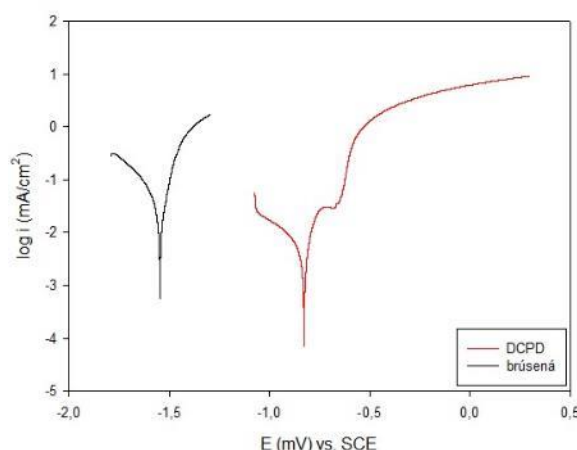
| Stav | E_{corr} (mV) | i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) | r_{corr} (mm.rok $^{-1}$) |
|-------------|------------------------|--|-------------------------------------|
| DC01 | -661 | 44,1 | 1,01 |
| DC01 fosfát | -569 | 8,1 | 0,19 |
| AW6082 | -823 | 7,3 | 0,22 |
| AW6082 AO | -710 | 0,01 | $0,11\cdot 10^{-3}$ |
| AZ80 | -1543 | 32,2 | 1,49 |
| AZ80 DCPD | -1457 | 5,9 | 0,27 |



Obr. 2 Potenciodynamické krivky pre oceľ DC01 v brúsenom a fosfátovanom stave v prostredí 0,1M NaCl



Obr. 3 Potenciodynamické krivky pre Al zliatinu AW6082 v brúsenom a anodizovanom stave v prostredí 0,1M NaCl



Obr. 4 Potenciodynamické krivky pre Mg zliatinu AZ80 v brúsenom stave a s DCPD v prostredí 0,1M NaCl

4. Závěry

Z výsledkov vykonaných experimentov, analýz a výsledkov vyplývajú nasledovné závery:

- Pri všetkých troch testovaných materiáloch došlo na základe použitých parametrov prípravy k úspešnému vytvoreniu protikorózných ochranných vrstiev, čo je dokumentované zlepšením ich koróznej odolnosti
- V prípade ocele DC01 došlo vytvorením fosfátovej vrstvy k zvýšeniu termodynamickej stability povrchu a taktiež k výraznému spomaleniu kinetiky korózie, čo sa prejavilo zníženou koróznou rýchlosťou,
- Tvorbou oxidovej vrstvy na povrchu Al zliatiny AW6082 došlo jednak k zlepšeniu termodynamickej stability zliatiny, ale najmä k výraznému spomaleniu kinetiky korózneho procesu, keďže korózna prúdová hustota klesla až o dva rády v porovnaní s neupraveným povrchom. Zároveň sa v tomto smere jedná o materiál s najlepšou koróznou odolnosťou,
- Vrstva DCPD okrem zlepšenia termodynamickej stability Mg zliatiny AZ80 výrazne zlepšila koróznou odolnosť aj z pohľadu kinetiky korózie, kedy bola korózna prúdová hustota aplikáciou vrstvy znížená až o jeden rád. Pri porovnaní s ostatnými materiálmi je zrejmé, že tento materiál vykazuje po úprave lepšiu koróznou odolnosť ako fosfátovaná oceľ DC01.

PodĎakovanie

Výsledky výskumu vznikli financovaním z prostriedkov projektu VEGA č. 1/0117/21.

Referencie

- [1] DU, C. et al. Corrosion behavior and mechanism of 921 A high-strength low-alloy steel in harsh marine atmospheric environments. In: International Journal of Electrochemical Science. 2024, vol. 19, no. 9, 100755.
- [2] YASAKU, K.A. et al. Corrosion and Corrosion Protection of Aluminum Alloys. In: Encyclopedia of Interfacial Chemistry (Surface Science and Electrochemistry). 2018, s. 115-127.
- [3] ESMAILY, M. et al.. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. In: Progress in Materials Science. 2017, vol. 89, s. 92-193.
- [4] BAGOTSKY, V.S. Fundamentals of electrochemistry. Wiley Interscience. 2006, 2nd edition, ISBN 0-0471-70058-4.
- [5] COMPTON, R.G.; BANKS, C.E. Understanding voltammetry. World Scientific publishing Co. 2007, ISBN-13 978-981-270-625-6.
- [6] BARD, A.J.; Mirkin M.V. Scanning Electrochemical Microscopy. CRC Press Taylor and Francis Group. 2012, ISBN 978-1-4398-3112-0.



Mechanické vlastnosti uniformného zvarového spoja na vysokopevnej oceli upravenej kalením a temperovaním

Libor Trško – Gabriel Gašpar

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Pri súčasnej požiadavke zlepšovania pomeru pevnosť/hmotnosť ocelových konštrukcií sú neustále viac využívané vysokopevné ocele, resp. ocele so zvýšenou medzou klzu. Tieto špeciálne typy ocelí majú nízky obsah legujúcich prvkov, aby bola zachovaná vynikajúca zvárateľnosť konvenčnými technológiami, a ich nezvyčajne vysoké mechanické vlastnosti sú zabezpečené špeciálnym procesom termo-mechanického spracovania. Pri zvaraní však dochádza k parciálnej rekryštalizácii mikroštruktúry základného materiálu a tým aj k miernemu zníženiu pevnosti zvarového spoja v porovnaní so základným materiálom. Cieľom experimentálnych prác bolo popísať tento pokles mechanických vlastností na základe mechanických skúšok a mikroštruktúrnej analýzy.

Kľúčové slová: zvarový spoj, vysokopevná ocel, tvrdosť, mikroštruktúra

1. Úvod

Ocele so zvýšenou medzou klzu a pevnosti dovoľujú pri dizajne zvaraných konštrukcií použiť vyššie návrhové napätie, čím dostávame menšie hrúbky stien, teda ľahšiu konštrukciu. Použitie vysokopevných ocelí vo výrobe dopravnej a stavebnej techniky, mobilných tlakových nádob a stavebných konštrukcií má významné opodstatnenie s cieľom znižovania celkovej hmotnosti výrobkov a prispievania k zelenej ekonomike. Hlavnou výhodou vysokopevných ocelí je celkové zníženie hmotnosti konštrukcií, ktorá sa prejaví aj na znížení nákladov pri výrobe, príprave a montáži. Ľahké a tenké prvky sú rovnako žiadané napríklad v architektúre, kde umožňujú estetickjší dizajn. Zmenšenie hrúbok konštrukčných častí znamená aj nižšiu spotrebu ocele v stavebníctve, čo má priaznivý prínos pre životné prostredie. Tieto ocele však musia spĺňať požiadavky kladené na dobré spracovateľské vlastnosti, najmä pokiaľ ide o zváranie. Ocele s veľmi vysokou pevnosťou (až do 1 100 MPa) sa zvyčajne vyrábajú kalením a temperovaním (Q + T). Mimoriadne vysoká pevnosť je vo väčšine prípadov spojená s vyšším množstvom uhlíka a legujúcich prvkov, čo vedie k vyšším tvrdostiam a k poklesu húževnatosti. Z toho dôvodu môže dochádzať k väčšiemu riziku krehkých lomov a pri použití v zvaraných konštrukciách k praskaniu spôsobenému vodíkom, najmä ak nie sú dodržané optimálne parametre vyhotovenia zvarového spoja. V rámci praktického využitia je vhodné siahnuť po oceliach so strednou pevnosťou, ale zároveň s dobrou zvárateľnosťou. Tieto vlastnosti je možné dosiahnuť použitím termomechanicky riadeného procesu (TMCP). Dobrá zvárateľnosť týchto materiálov umožňuje výber efektívnych a úsporných procesov zvarovania [1-5].

2. Experimentálny materiál a experimentálne metódy

Pre experimentálne práce bola použitá vysokopevná ocel Strenx 700 MC s chemickým zložením uvedeným v tabuľke 1 a mechanickými vlastnosťami v tabuľke 2. Použité boli platne hrúbky 10 mm a zvarané metódou MAG do V kanála s uhlom 60°. Celkovo boli potrebné 4 zvarové vrstvy pre vyplnenie celého zvarového kanála (Obr. 1).

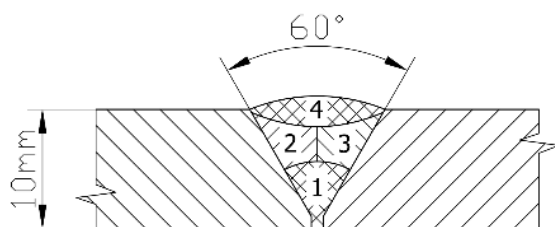
Pre kvalitatívne hodnotenie bolo vykonané meranie mikrotvrdosti, skúška ťahom a metalografická analýza všetkých zvarových oblastí.

Tabuľka 1. Chemické zloženie ocele Strenx 700 MC.

| Prvok | C | Si | Mn | S | P | Al | Nb | V | Ti |
|---------------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Obsah (hm. %) | 0,11 | 0,093 | 0,64 | 0,017 | 0,009 | 0,017 | 0,088 | 0,19 | 0,14 |

Tabuľka 2. Mechanické vlastnosti ocele Strenx 700 MC.

| Medza klzu [MPa] | Pevnosť v ťahu [MPa] | A5 [%] | KV [J] | | |
|------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| 741 | 823 | 11,5 | +20 °C | -20 °C | -30 °C |
| | | | 76 | 51 | 49 |



(a)



(b)

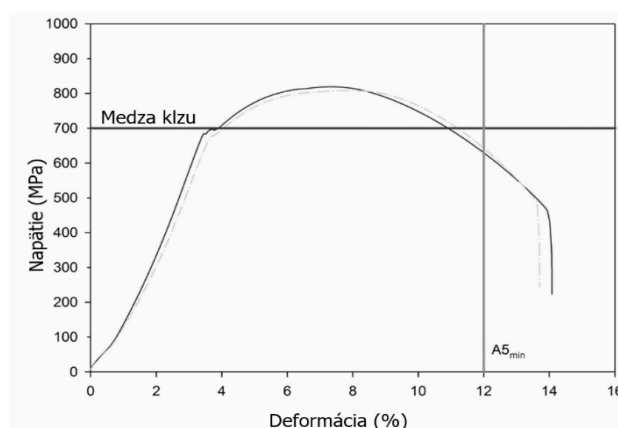
Obr. 1 Viacvrstvý zvarový spoj ocele Strenx 700 MC s hrúbkou 10 mm: a) schéma postupu zvarovania, b) makrorept hotového zvarového spoja

3. Výsledky experimentov

Zo zváraných platní boli trieskovým obrábaním vyrobené dve skúšobné tyče pre skúšku ťahom tak, že zvar sa nachádzal v strede mernej časti. Výsledky skúšky ťahom sú uvedené v tabuľke 3 a korešpondujúce ťahové diagramy na Obr. 2.

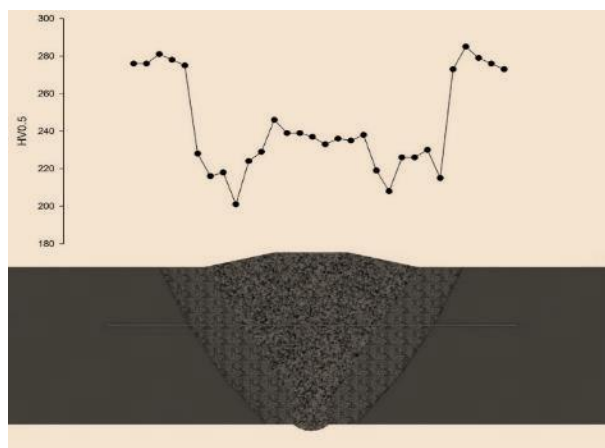
Tabuľka 2. Mechanické vlastnosti ocele Strenx 700 MC.

| Vzorka č. | Medza klzu [MPa] | Pevnosť v ťahu [MPa] | A5 [%] |
|-----------|------------------|----------------------|--------|
| 1 | 679 | 810 | 12,1 |
| 2 | 684 | 821 | 12,8 |
| Priemer | 682 | 816 | 12,5 |

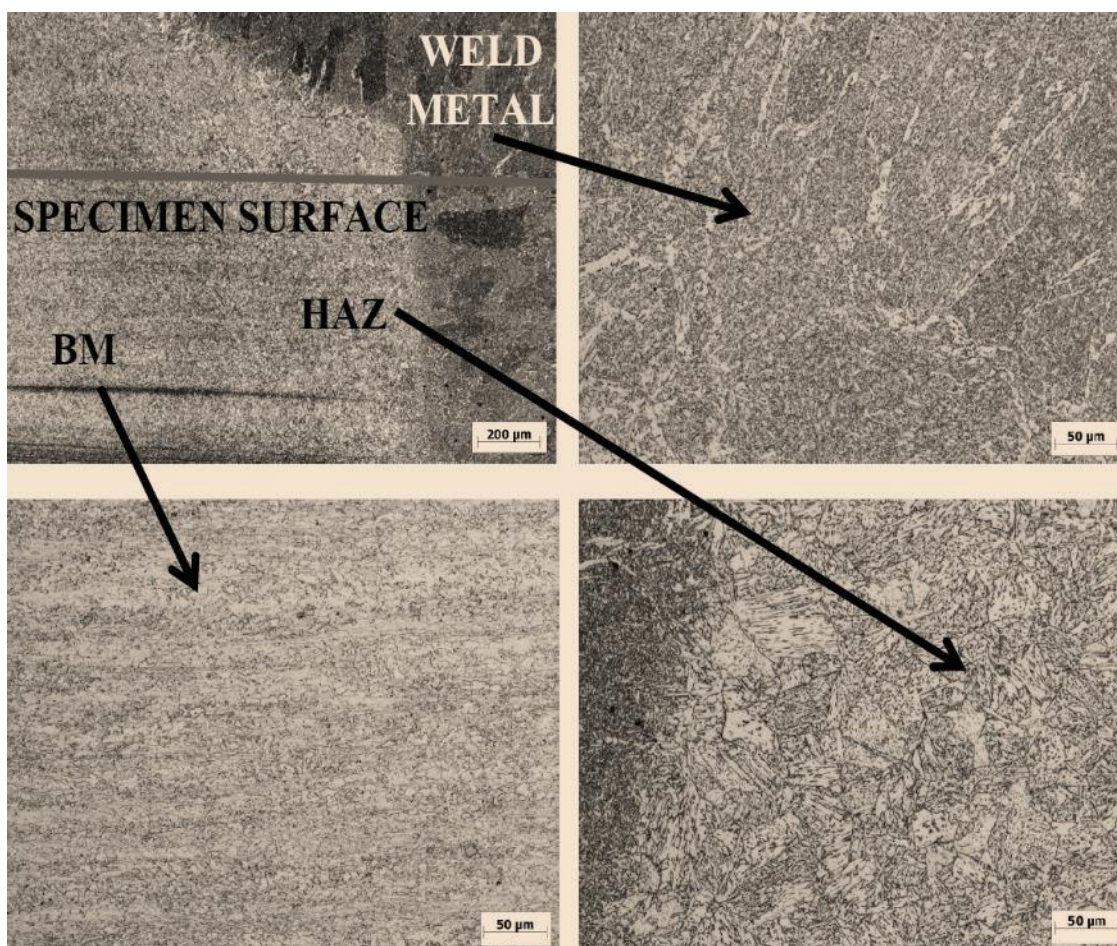


Obr. 2 Závislosť Napätie – Deformácia zvarových spojov z ocele Strenx 700 MC

Priebeh mikrotvrdoosti zvarového spoja bol meraný v jednej tretine hrúbky zváraného materiálu podľa Obr. 3. Priebeh mikrotvrdoosti HV0,5 bol meraný od základného materiálu, cez teplom ovplyvnenú oblasť do zvarového kovu a následne znovu do teplom ovplyvnenej oblasti a základného materiálu. Výsledky merania mikrotvrdoosti sú uvedené na Obr. 3. Metalografická analýza bola vykonaná na pozdĺžnom reze cez jednotlivé zóny zvarového spoja.



Obr. 3 Priebeh mikrotvrdosti cez jednotlivé zóny zvarového spoja.



Obr. 4 Mikroštruktúra jednotlivých zón zvarového spoja ocele Strenx 700 MC.

4. Diskusia a závery

Mechanické vlastnosti zvarového spoja sú mierne nižšie v porovnaní so základným materiálom (tabuľka 3). K tomuto poklesu dochádza najmä v dôsledku tepelného ovplyvnenia materiálu pri zvaracom procese. Mikroštruktúra základného materiálu, ktorého pevnosť je zabezpečená intenzívnym termo-mechanickým spracovaním sa zotavila a čiastočne rekryštalizovala.



Tento jav je dobre zdokumentovaný pomocou priebehu mikrotvrdosti cez jednotlivé zvarové zóny, kde k najväčšiemu poklesu dochádza práve v teplom ovplyvnenej oblasti (Obr. 3).

Mikroštruktúra základného materiálu pozostáva z veľmi jemných feritických zŕn a vyprecipitovaných karbidov, Obr. 4 – BM. Základný materiál ma silnú deformačnú textúru po termomechanickom spracovaní. V teplom ovplyvnenej oblasti došlo k miernemu zhrubnutiu zrna základného materiálu, čo je spôsobené tepelným ovplyvnením základného materiálu v dôsledku tepelného príkonu pri zváraní, Obr. 4 – HAZ. Zvarový kov voľne kryštalizoval z taveniny vzniknutej pri zváraní a teda jeho mikroštruktúra je polyedrická a veľkosť zrna je výrazne väčšia ako u základného materiálu, Obr. 4 – WM.

Aj napriek miernemu poklesu mechanických vlastností zvarového spoja v porovnaní so základným materiálom, zvarový spoj stále vykazuje veľmi vysoké pevnostné charakteristiky.

PodĎakovanie

-

Referencie

- [1] Y. Shao, C. Liu, Z. Yan, H. Li, Y. Liu "Formation mechanism and control methods of acicular ferrite in HSLA steels: A review, " J. Mater. Sci. Technol. 2018, 34, 737-744, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.020>.
- [2] D. B. Park, M. Y. Huh, Shim, J. H. Shim, J. Y. Suh, K. H. Lee, W. S. Jung "Strengthening mechanism of hot rolled Ti and Nb microalloyed HSLA steels containing Mo and W with various coiling temperature, " J. Mater. Sci. Eng. A. 2013, 560, 528 - 534, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.09.098>.
- [3] A. Bakkaloglu, "Effect of processing parameters on the microstructure and properties of an Nb microalloyed steel," Mater. Lett. 2002, 56, 263-272
- [4] D. Harmaniak, M. Mičian, M. Jambor, L. Trško "Špecifiká zvárania vysokopevných ocelí, " Strojárstvo / Strojírenství.
- [5] J. Lago, L. Trško, M. Jambor, F. Nový, O. Bokůvka, M. Mičian, F. Pastorek "Fatigue Life Improvement of the High Strength Steel Welded Joints by Ultrasonic Impact Peening" Metals 2019, 9, 619; doi:10.3390/met9060619



Korózne charakteristiky horčíkovej zliatiny legovanej hliníkom po brúsení a tryskaní

Branislav Hadzima - Filip Pastorek – Michal Janovčík – Jana Pastorková

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Prezentovaný výskum sa zaoberá hodnotením korózných charakteristík horčíkovej zliatiny AZ31 po rôznych povrchových úpravách v agresívnom vodnom prostredí obsahujúcom chloridy o koncentrácii 0,9 %. Horčíková zliatina bola mechanicky opracovaná brúsením a taktiež tryskaním keramickými guľôčkami pri rôznych Almenových intenzitách. Na takto pripravených povrchoch bola následne vytvorená vrstva vápenatého fosfátu na báze DCPD elektrochemickou depozíciou v roztoku obsahujúcom 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,06 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a 10 ml/l H_2O_2 . Elektrochemické korózne skúšky sa uskutočňovali pri teplote $22 \pm 1^\circ\text{C}$ pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie a potenciodynamickej polarizácie. Získané výsledky sa analyzovali metódou ekvivalentných obvodov. Výsledky ukázali, že použitie technológie tryskania s následnou aplikáciou vrstvy vápenatého fosfátu výrazne zlepšuje korózne vlastnosti povrchu horčíkovej zliatiny, čím rozširuje jej aplikačné možnosti.

Kľúčové slová: horčíková zliatina, elektrochemické charakteristiky, tryskanie, vápenatý fosfát, korózia

1. Úvod

Horčík predstavuje revolučný materiál vhodný pre implantáty prekonávajúci obmedzenia v súčasnosti používaných kovových materiálov. Mg má nízku hustotu a vykazuje vysoký pomer pevnosti voči hmotnosti [1]. Modul pružnosti Mg dosahuje 45 GPa [2], čo je omnoho bližšie k modulu pružnosti ľudskej kosti v porovnaní s bežnými biomateriálmi pre klinické použitie. Mg je taktiež schopný biodegradácie, a tak pokiaľ je rýchlosť jeho degradácie kontrolovaná, materiál pomaly zdegraduje v ľudskom tele, čo odstraňuje nutnosť druhého operačného zákroku. Navyše bolo preukázané, že na rozdiel od ostatných kovových biomateriálov, prípadné produkty opotrebovania Mg implantátov sú naopak pre ľudský organizmus potencionálne prospešné [3], [4].

Biodegradácia Mg a jeho zliatin má však aj negatívnu stránku. Mg je vysoko reaktívny kov a jeho korózne úbytky po ponorení do fyziologického roztoku sú vysoké. Aby mohol byť tento materiál vhodný pre ortopedické aplikácie, je nutná redukcia a kontrola jeho korózných mechanizmov. Za týmto účelom sa na horčíkových zliatinách vyvíjajú rôzne druhy povrchových biodegradovateľných vrstiev, ktoré redukujú expozíciu základného materiálu v koróznom prostredí, čím sa zníži aj rýchlosť korózie [5], [6].

Jednou z alternatív povrchových vrstiev pre biomedicínske aplikácie sú vápenaté fosfáty. Medzi najviac skúmané patrí hydroxyapatit (HAP), oktavápenatý fosfát (OCP), brushite alebo vápenatý fosfát dihydrát (DCPD), monetit, monovápenatý fosfát monohydrát (MCPM), trivápenatý fosfát (TCP), tetravápenatý fosfát (TTCP) a amorfný vápenatý fosfát (ACP) [7].

Tryskanie je technológia mechanickej povrchovej úpravy materiálu predstavujúca jednoduchú a pomerne lacnú metódu pre zlepšenie únavových vlastností konštrukčných kovových materiálov ako ocele, hliníka, titánu [8-10] a Mg-Al zliatin ako AZ31, AZ80 [10], [11] a pod. Pri tomto procese dochádza k bombardovaniu povrchu materiálu kovovými, sklenenými alebo keramickými guľôčkami dostatočnou intenzitou, aby došlo k vytvoreniu plastickej deformácie [12].

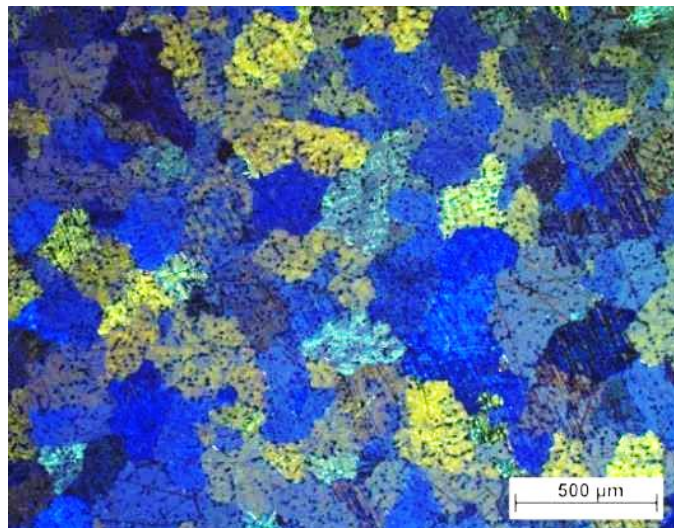
Cieľom tejto práce je vytvoriť na povrchu horčíkovej zliatiny AZ31 predupravenej tryskaním vrstvu vápenatého fosfátu a tým zlepšiť korózne a únavové vlastnosti jej povrchovej vrstvy.

2. Experimentálny materiál a metódy

Ako experimentálny materiál bola zvolená horčíková zliatina AZ31 vyrobená kontinuálnym liatím, ktorá bola homogenizačne žihaná pri 420°C po dobu 6 hodín. Jej chemické zloženie je uvedené v tabuľke 1. a mikroštruktúra je znázornená na Obr. 1.

Tabuľka 1. Chemické zloženie zliatiny AZ31

| Prvok | Al | Zn | Mn | Si | Cu | Ni | Fe | Mg |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| hm. % | 2,960 | 0,828 | 0,433 | 0,004 | 0,004 | 0,001 | 0,002 | zvyšok |



Obr. 1. Mikroštruktúra zliatiny AZ31, svetelná mikroskopia (polarizované svetlo)

Pred samotným procesom elektrodepozície vápenatého fosfátu a tryskaním (shot peening - SP) boli vzorky horčíkovej zliatiny AZ31 obrúsené brúsnym papierom so zrnitosťou 1000. Tryskanie prebiehalo pri Almenových intenzitách 0,262 mmN, 0,140 mmN a 0,042 mmN pomocou keramických guľôčok Z850 (Φ 850 μ m). Po tryskaní boli vzorky zbavené nečistôt pomocou silného prúdu vzduchu a ultrazvukového čistenia v etanole. Elektrodepozícia bola vykonávaná pri teplote 20 ± 2 °C po dobu 60 minút v roztoku obsahujúcom 0,1M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,06M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a 10ml/l H_2O_2 . Vzorky boli zapojené ako katóda pri stabilnej hodnote potenciálu -1,8 V voči kalomelovej referenčnej elektróde (saturated calomel electrode - SCE). Platínová elektróda slúžila ako anóda. Korózna odolnosť rôzne upravených povrchových vrstiev bola hodnotená pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) a potenciodynamickej polarizácie (PD) v roztoku 0,9% NaCl pri teplote 22 ± 2 °C. Na elektrochemické skúšky bol použitý klasický trojelektrodový systém. Frekvencia aplikovaného napätia bola v rozmedzí od 100 kHz do 10 mHz s amplitúdou 10 mV.

3. Dosiahnuté výsledky a diskusia

Na brúsenom povrchu vzoriek horčíkovej zliatiny AZ31 pred a po aplikácii DCPD vrstvy boli vykonané merania jednotlivých parametrov drsnosti. Získané hodnoty sú uvedené v tabuľke 2. Ako je možné vidieť, vrstva DCPD výrazne zvyšuje povrchovú drsnosť zliatiny, čím sú dosiahnuté lepšie osteointegračné vlastnosti.

Tabuľka 2 Drsnosť povrchu pred a po elektrodepozícii vrstvy DCPD

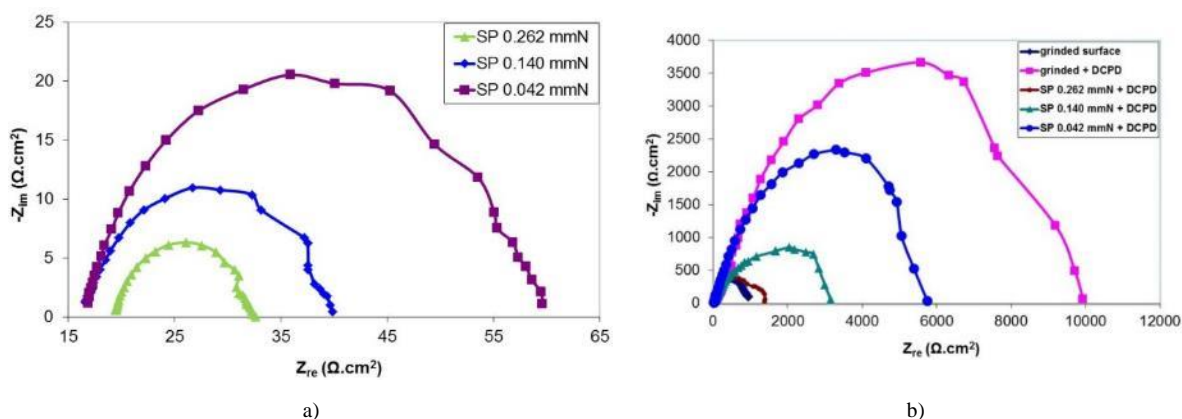
| Vzorka | Parameter drsnosti | | |
|------------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|
| | R_{max} (μ m) | R_z (μ m) | R_a (μ m) |
| brúsený povrch | 2,98-3,72 | 2,75-2,93 | 0,32-0,34 |
| brúsený povrch + DCPD vrstva | 46,91-50,81 | 25,50-27,86 | 3,22-4,29 |

Potenciálovo riadenou elektrodepozíciou došlo na všetkých predupravených povrchoch zliatiny AZ31 k vytvoreniu vápenatého fosfátu na báze DCPD (dicalcium phosphate dihydrate). Obr. 2. znázorňuje Nyquistove diagramy po jednotlivých povrchových úpravách získané z EIS meraní. Jednotlivé komponenty ekvivalentných obvodov boli získané pomocou softvérovej analýzy v programe EC-Lab V10.12 a ich hodnoty sú uvedené v tabuľke 3. Výstup z potenciodynamickej polarizácie predstavujú potenciodynamické polarizačné krivky vybraných vzoriek, ktoré sú uvedené na Obr. 3. Na všetkých zaznamenaných Nyquistových diagramoch došlo k vykresleniu iba jedného kapacitného poloblúka. Na popis procesov prebiehajúcich na rozhraní vzorka-elektrolyt

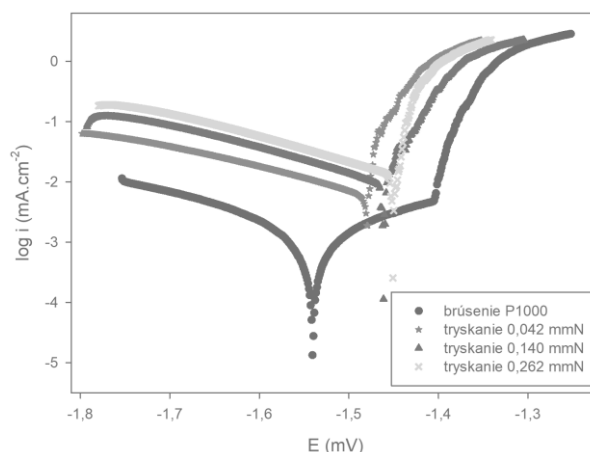
bol preto použitý jednoduchý ekvivalentný obvod zahrňujúci komponenty R_e (odpor elektrolytu), CPE (konštantný fázový element) a R_p (polarizačný odpor). R_p je veľmi dôležitou elektrochemickou charakteristikou vyjadrujúcou odolnosť povrchovej vrstvy (alebo vrstiev) materiálu proti korózii. A teda povrchová vrstva s vyššou hodnotou R_p dosahuje aj vyššiu koróznú odolnosť.

Ako vidno z dosiahnutých hodnôt R_p , tryskanie veľmi negatívne ovplyvnilo koróznú odolnosť povrchu zliatiny AZ31. V porovnaní s brúseným povrchom došlo po tryskaní pri minimálnej Almenovej intenzite 0,042 mmN k 22 násobnému poklesu hodnôt R_p a po tryskaní pri maximálnej Almenovej intenzite 0,262 mmN ku 71 násobnému poklesu hodnôt R_p . Tento výrazný pokles koróznej odolnosti je zapríčinený zvýšenou povrchovou energiou a vytvorením zvyškových napätí v materiáli v blízkosti povrchovej vrstvy, čo má za následok vyššiu reaktivitu povrchu tryskaného materiálu. Preto bola najnižšia hodnota R_p ($13 \Omega \cdot \text{cm}^2$) získaná na povrchu tryskanom maximálnou prípustnou Almenovou intenzitou 0,262 mmN.

Elektrodepozíciou DCPD na všetkých tryskaných povrchoch došlo v porovnaní s brúseným povrchom k zvýšeniu hodnôt R_p . Najvyššia hodnota R_p ($9244 \Omega \cdot \text{cm}^2$), a teda aj najvyššia korózná odolnosť povrchovej vrstvy bola však zaznamenaná na povrchu, ktorý bol pred procesom elektrodepozície iba brúsený. To znamená, že predúprava povrchu tryskaním negatívne vplyva na koróznú odolnosť nie len základného materiálu, ale aj vytvorenej vrstvy DCPD a to tým výraznejšie, čím bolo tryskanie intenzívnejšie. Tento pokles polarizačného odporu však už nie je tak markantný, ako je tomu pri porovnávaní povrchov bez vrstvy DCPD. Tieto výsledky potvrdili aj potenciodynamické polarizačné krivky, kde je jasný zjavný nárast hodnôt koróznej prúdovej hustoty pri všetkých tryskaných vzorkách s vrstvou DCPD v porovnaní s brúseným povrchom s vrstvou DCPD.



Obr. 2. Nyquistove diagramy zliatiny AZ31: a) po povrchovej úprave tryskaním (SP); b) po predúprave povrchu a následnej elektrodepozícii vápenatého fosfátu



Obr. 3. Potenciodynamické krivky zliatiny AZ31 s vrstvou DCPD vytvorenou na rôzne mechanicky upravených povrchoch (roztok 0,9% NaCl)



Tabuľka 3. Elektrochemické charakteristiky zliatiny AZ31 po rôznych povrchových úpravách

| | $R_e [\Omega \cdot \text{cm}^2]$ | $R_p [\Omega \cdot \text{cm}^2]$ | $\text{CPE} [\text{F} \cdot \text{s}^{(n-1)} \cdot \text{e}^{-6}]$ | n | $i_{\text{corr}} [\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$ |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|------|--|
| Brúsený povrch + DCPD | 29 | 9244 | 13 | 0,84 | 2 |
| SP 0,042 mmN + DCPD | 25 | 7015 | 24 | 0,70 | 20 |
| SP 0,140 mmN + DCPD | 16 | 3500 | 18 | 0,55 | 22 |
| SP 0,262 mmN + DCPD | 20 | 1493 | 20 | 0,54 | 38 |
| Brúsený povrch (zrnitosť 1000) | 20 | 934 | 25 | 0,91 | 4 |
| SP 0,042 mmN | 17 | 42 | 44 | 0,96 | 416 |
| SP 0,140 mmN | 17 | 23 | 68 | 0,96 | 883 |
| SP 0,262 mmN | 20 | 13 | 90 | 0,98 | 1137 |

4. Závěry

V tomto príspevku bol sledovaný vplyv rôznych povrchových úprav na koróznú odolnosť horčíkovej zliatiny AZ31. Na základe experimentálnych prác a analýz výsledkov môžeme stanoviť tieto závery:

- Technológia tryskania veľmi negatívne ovplyvňuje koróznú odolnosť povrchu horčíkovej zliatiny AZ31. V porovnaní s brúseným povrchom došlo k 22-71 násobnému poklesu hodnoty polarizačného odporu R_p v závislosti od použitej Almenovej intenzity.
- Elektrodepozíciou vápenatého fosfátu (DCPD) na tryskaný povrch došlo k zvýšeniu hodnôt R_p v porovnaní s iba brúseným povrchom. Maximálna hodnota R_p však bola dosiahnutá pri povrchu, ktorý bol priamo po brúsení pokrytý vrstvou DCPD.
- Berúc do úvahy pozitívny efekt tryskania na únavové charakteristiky základného materiálu a hľadisko koróznej odolnosti, najvhodnejšou technológiou povrchovej úpravy je kombinácia tryskania Almenovou intenzitou 0,042 mmN a následnej elektrodepozície DCPD.

PodĎakovanie

Táto práca bola financovaná EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V03-00036.

Referencie

- [1] Mordike, B., Ebert, T.: Magnesium: Properties - applications - potential. Materials Science and Engineering A, Vol. 302, No. 1, pp. 37-45, 2001.
- [2] Zeng, R. C., Dietzel, W., Witte, F., Hort, N., Blawert, C.: Progress and Challenge for Magnesium Alloys as Biomaterials. Advanced Biomaterials, Vol. 10, No. 1, pp. 3-14, 2008.
- [3] Agins, H., Alcock, N., Bansal, M., Salvati, E., Wilson, P., Pellicci, P.: Metallic wear in failed titanium-alloy total hip replacements. A histological and quantitative analysis. The Journal of Bone and Joint Surgery, Vol. 70, No. 3, pp. 347-356, 1988.
- [4] Albrektsson, T.: The response from bone to titanium implants. Critical Reviews of Biocompatibility, Vol. 1, No. 1, pp. 53-84, 1985.
- [5] Denkena, B., Lucas, A.: Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials - adjusted surface and subsurface properties by machining processes, CIRP Ann. - Manuf. Technol., 56, 2007, p. 113-6.
- [6] Song, G., Atrens, A.: Understanding magnesium corrosion - a framework for improved alloy performance, Adv. Eng. Mater., 5, 2003, p. 837-858.
- [7] Song, Y., Zhang, S., Li, J., Zhao, Ch., Zhang, X.: Electrodeposition of Ca-P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behaviour. Acta Biomaterialia, Vol. 6, No. 5, pp. 1736-1742, 2010.
- [8] Lindemann J, Grossmann K, Wagner L. Z Metallkd 2003;94:711.
- [9] Lang KH, Schulze V, Vořinger O. In: Wagner L, editor. Shot peening. Weinheim: Wiley-VCH; 2003. p. 281.
- [10] Wagner L. Mechanical surface treatments on titanium, aluminum and magnesium alloys. Mater Sci Eng A 1999;263:210-6.
- [11] P. Zhang, J. Lindemann, Influence of shot peening on high cycle fatigue properties of the high-strength wrought magnesium alloy AZ80, Scripta Materialia 52 (2005) 485-490.
- [12] Y. Fouad, M. El Batanouny, Effect of surface treatment on wear behaviour of magnesium alloy AZ31, Alexandria Engineering Journal (2011) 50, 19-22.

Vplyv LSC metódy na korózne charakteristiky horčíkovej zliatiny AZ80

Eva Vangelová - Ľuboš Halimovič – Branislav Hadzima

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Povrchové úpravy sú dôležitou súčasťou procesu zvyšovania koróznej odolnosti. Pre správnu úpravu povrchu je dôležité povrch vhodne predupraviť. Medzi najbežnejšie spôsoby predúprav povrchu patrí brúsenie, leštenie, či morenie. Naproti bežným, konvenčným metódam je snaha nájsť nové, nekonvenčné metódy predúpravy povrchu. Nekonvenčné metódy by mali byť jednoduchšie, presnejšie, ale hlavne ekologickejšie a ekonomickejšie. Medzi ekologickú nekonvenčnú metódu patrí aj čistenie povrchu laserom (LSC). Potenciodynamickou polarizáciou bolo zistené, že laser negatívne ovplyvnil koróznú prúdovú hustotu a taktiež aj termodynamickú stálosť povrchu oproti brúsenému a leštenému povrchu.

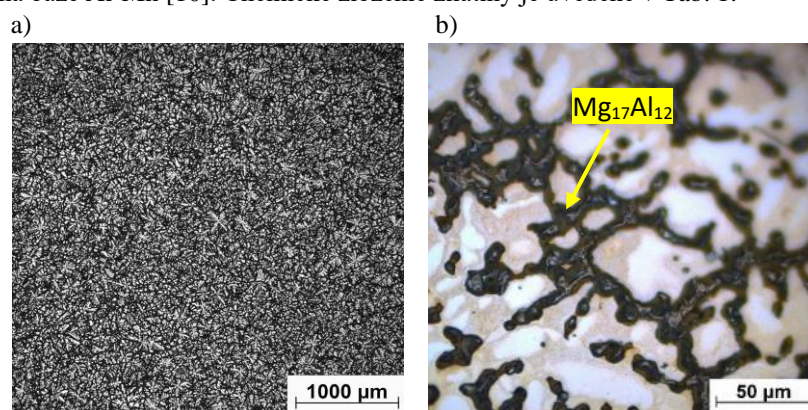
Kľúčové slová: korózia, horčíkové zliatiny, predúprava povrchu, laserové čistenie

1. Úvod

Horčík a jeho zliatiny sú jednou z možných náhrad bežne používaných konštrukčných materiálov. Je to hlavne z dôvodu jeho nízkej mernej hmotnosti, čo umožňuje významne znížiť celkovú hmotnosť výrobkov [1], [2]. Veľkým problémom v používaní horčíka a jeho zliatin v praxi je problematická korózna ochrana, nakoľko horčík nie je stabilný vo väčšine koróznych prostredí [3], [4]. Z tohto dôvodu je prakticky nemožné vyrábať z horčíka a jeho zliatin bezpečné a trvácne výrobky a to hlavne pre automobilový priemysel. Vhodným spôsobom ako zvýšiť koróznú odolnosť takýchto materiálov je povrchová úprava. Medzi povrchové úpravy patria rôzne predúpravy povrchu ako brúsenie, leštenie, či bežné trieskové formy obrábania [5]. Konvenčné procesy sú dnes často nahrádzané nekonvenčnými, alebo sú kombinované do technologických procesov s nekonvenčnými metódami. Medzi nekonvenčné procesy ovplyvnenia povrchu sa radia laserové metódy, povlakovanie rôznymi prvkami elektrolyzou, fyzikálnym alebo chemickým deponovaním atď. [6], [7], [8], [9].

2. Experimentálny materiál a metodika experimentu

Ako experimentálny materiál bola použitá horčíková zliatina AZ80. Zliatina bola odliať do teplej formy bez ďalšieho tepelného spracovania. Mikroštruktúra zliatiny (Obr. 1) bola tvorená jemnými dendritmi tuhého roztoku α . Na hraniciach osí dendritov bola vylúčená fáza β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$). V zliatine sa taktiež nachádzajú aj ťažšie identifikovateľné fázy na báze Al-Mn [10]. Chemické zloženie zliatiny je uvedené v Tab. 1.



Obr. 1 Mikroštruktúra horčíkovej zliatiny AZ80; (a) makroskopický pohľad, (b) detail.



Tabuľka 1. Chemické zloženie horčíkovej zliatiny AZ80.

| Prvok | Al | Zn | Mn | Mg |
|--------------|------|------|------|--------|
| Hmotnostné % | 8,99 | 0,45 | 0,24 | zvyšok |

Pre stanovenie elektrochemických charakteristík boli vykonané potenciodynamické polarizačné skúšky (PDP). Merania prebiehali v klasickom trojelektrodovom zapojení, kde ako referenčná elektróda bola použitá štandardná nasýtená kalomelová elektróda (+ 0,2446 V vs. SHE) [11]. Ako pomocná elektróda bola použitá platínová elektróda a pracovnú elektródu reprezentovala vzorka. Ako elektrolyt bol použitý 0.1 M NaCl roztok. Polarizácia prebiehala od -200 mV po 500 mV oproti ustálenému potenciálu. Ustálenie potenciálu trvalo 10 minút.

Vzorky boli povrchovo upravené konvenčnými metódami brúsením na brúsnom plátne P1200 a leštením na leštiacom plátne so zrnitosťou 1 μm . Ovplynenie povrchu laserom bolo vykonané pomocou ručného laserového prístroja s prednastavenými parametrami. Pred ovpynením boli vzorky leštené na leštiacom plátne so zrnitosťou 1 μm . Čas ovpynenia bol stanovený na 2 minúty. Výkon lasera bol 100 W, pulzná frekvencia 60 Hz s dĺžkou pulzu 180 ns, vlnová dĺžka lasera $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Laserová šošovka bola vzdialená od povrchu 320 mm pre správnu interakciu lasera s povrchom. Pre zhodnotenie zmeny vlastností povrchu bola vykonaná analýza drsnosti povrchu. Sledovaný parameter zmeny drsnosti bol S_a .

3. Výsledky experimentu

3.1. Analýza drsnosti povrchu

Drsnosť povrchu bola povrchovými úpravami značne zmenená (Tab. 2). V prípade konvenčných povrchových úprav sa hodnoty S_a pohybovali v rovnakých rádoch. Rozdiel medzi brúseným a lešteným povrchom bol takmer 4-násobný. Najdrsnejší povrch bol povrch ovpynený metódou LSC. Rozdiel medzi lešteným povrchom a povrchom ovpyneným LSC bol viac ako 70-násobný.

Tabuľka 2. Priemerné výšky ovpynených oblastí povrchov horčíkovej zliatiny AZ80.

| Typ ovpyneného povrchu | S_a |
|------------------------|---------------------|
| Brúsený | 598,88 nm |
| Leštený | 156,49 nm |
| Upravený laserom | 11,52 μm |

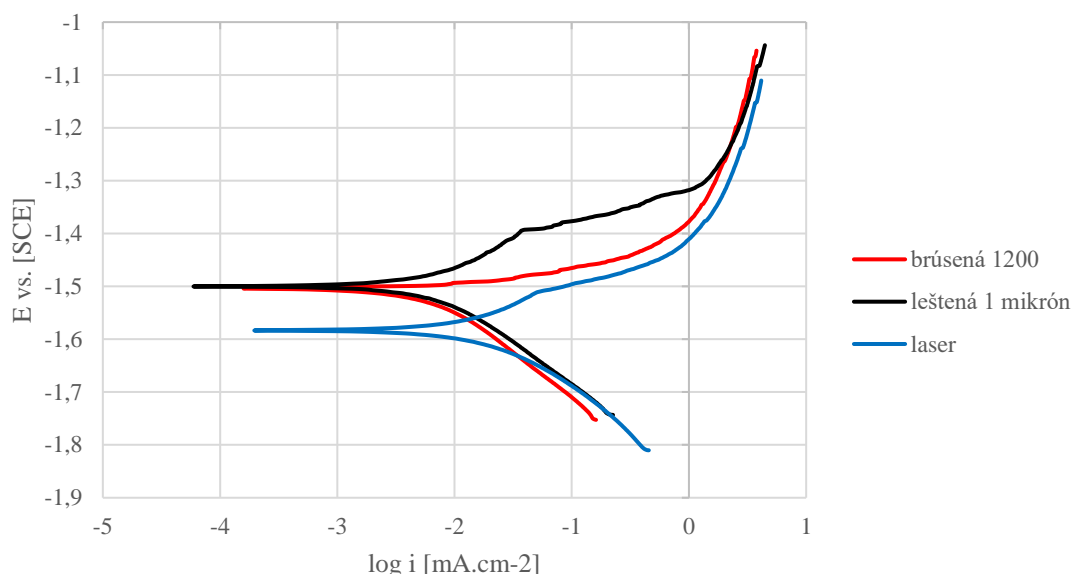
3.2. Analýza PDP meraní

Elektrochemické charakteristiky horčíkovej zliatiny AZ80 získané Tafelovou analýzou potenciodynamických kriviek sú uvedené v Tab. 3. Získané boli hodnoty E_{kor} , i_{kor} , r_{kor} a sklony katódovej (β_c) a anódovej (β_a) časti krivky Z tabuľky je zrejmé, že trend zhoršenia korózných charakteristík je rastúci v smere od lešteného povrchu k povrchu upravenému laserom.

Tabuľka 3. Elektrochemické charakteristiky ovpynených povrchov horčíkovej zliatiny AZ80.

| Meraná veličina | E_{kor} [mV] | i_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$] | β_c [mV/dek] | β_a [mV/dek] | Korózna rýchlosť r_{kor} [mm/rok] |
|------------------|-----------------------|---|--------------------|--------------------|--|
| Brúsený | -1520 \pm 11 | 8,1 \pm 1,2 | 155 \pm 7 | 56 \pm 12 | 0,18 \pm 0,02 |
| Leštený | -1507 \pm 17 | 7,2 \pm 1,1 | 151 \pm 2 | 129 \pm 17 | 0,15 \pm 0,01 |
| Upravený laserom | -1566 \pm 4 | 12,8 \pm 1,4 | 137 \pm 3 | 80 \pm 5 | 0,30 \pm 0,02 |

Vybrané potenciodynamické krivky sú uvedené na Obr. 2. Brúsený a leštený stav nadobudol aj podľa Tab. 3 obdobný korózný potenciál. Avšak tvar anódovej časti krivky je rozdielny. V prípade brúseného povrchu je možné sledovať kontinuálny nárast prúdovej hustoty s nárastom polarizácie. V prípade lešteného povrchu je možné sledovať pomalší nárast prúdovej hustoty až do momentu, kedy potenciál dosiahol hodnotu o niečo kladnejšiu ako -1,4 V. V prípade povrchu upravenom laserom bol potenciál výrazne posunutý k zápornejším hodnotám. Zároveň tvar krivky pripomína tvar krivky lešteného povrchu, čo znamená, že počas expozície dochádzalo k tvorbe oxidov.



Obr. 3 Reprezentatívne potenciodynamické krivky ovplyvnených povrchov zliatiny AZ80

4. Diskusia

Zvýšená drsnosť povrchu je preukázateľne jeden z faktorov vplývajúcich na koróznú odolnosť [12], [13]. Vplyvom vyššej drsnosti povrchu dochádza k zvýšeniu elektrochemicky aktívnej plochy, čo znamená, že povrch je vo väčšom kontakte s elektrolytom [11]. Ďalším faktorom, ktorý negatívne ovplyvnil ako termodynamickú stabilitu povrchu, tak aj koróznú prúdovú hustotu je zvýšená povrchová energia. Vplyvom laseru bola do povrchu dodaná energia, čím došlo k zvýšenej reaktivite. Práve z dôvodu zvýšenej reaktivity povrchu došlo k tvorbe oxidov a hydroxidov na báze MgO a Mg(OH)₂, čo bolo možné vidieť aj na tvare potenciodynamickej krivky povrchu upraveného laserom (Obr. 3) [1]. Skutočnosť, že povrch ovplyvnený LSC metódou znižuje koróznú odolnosť nesedí ale na všetky materiály, nakoľko pri Zhang vo svojej publikácii preukazuje značné navýšenie koróznej odolnosti hliníkovej zliatiny [14]. Teóriu, že povrch bol značne nabitý energiou vplyvom laseru podporujú aj iné metódy nekonvenčného ovplyvnenia povrchu. V porovnaní s tryskaním, kde aj keď je princíp metódy odlišný, dochádza taktiež k výraznému deformovaniu povrchu, čím sa zvyšuje aj povrchová energia. Bagherifard a Hadzima vo svojich publikáciách potvrdzujú, že po intenzívnom vystavení horčíkovej zliatiny tryskaniu dochádza k vzniku nestabilnej oxidickej vrstvy, ktorá je ďalej schopná rýchlo degradovať [7], [15]. Z tohto dôvodu je preto vhodné uvažovať o LSC metóde len ako o predúprave a nie ako o konečnej úprave povrchu. Možnými budúcimi aplikáciami je kombinácia LSC metódy s PEO úpravou, po prípade s inými možnosťami deponovania povlakov.

5. Záver

Z uvedených výsledkov je možné vysloviť nasledovné závery:

- Analýzou drsnosti povrchu bolo zistené, že najhomogénnejší povrch bol povrch leštený, za ním brúsený a povrch s najväčšou drsnosťou bol povrch upravený laserom.
- Merania potenciodynamickou polarizáciou preukázali, že drsnosť má významný vplyv na koróznú odolnosť, kde najstabilnejší povrch bol leštený, nasledoval brúsený a povrch ovplyvnený LSC metódou bol najmenej stabilný. V rovnakej postupnosti sa vyvíjala aj korózná prúdová hustota.
- Z vyššie spomínaných faktov vyplýva, že metóda LSC nie je vhodná pre používanie na horčíkovej zliatine AZ80 za cieľom zvýšenia koróznej odolnosti.

PodĎakovanie

Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V03-00036.



Referencie

- [1] Guang-ling Song, *Surface engineering of light alloys : aluminum, magnesium and titanium alloys*. Woodhead Pub. ; CRC Press, 2010.
- [2] E. G. S. Cole and A. M. Sherman, "Lightweight Materials for Automotive Applications."
- [3] A. Atrens, G. L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, and M. S. Dargusch, "Review of recent developments in the field of magnesium corrosion," Apr. 01, 2015, Wiley-VCH Verlag. doi: 10.1002/adem.201400434.
- [4] G. Song and A. Atrens, "Recent insights into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestions," *Adv Eng Mater*, vol. 9, no. 3, pp. 177–183, Mar. 2007, doi: 10.1002/adem.200600221.
- [5] H. E.-H. H. E.-H. Youssef, *Traditional Machining Technology: Machine Tools and Operations*, 2nd ed. CRC Press, 2020.
- [6] C. Liu, H. Zheng, X. Gu, B. Jiang, and J. Liang, "Effect of severe shot peening on corrosion behavior of AZ31 and AZ91 magnesium alloys," *J Alloys Compd*, vol. 770, pp. 500–506, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.141.
- [7] D. Kajánek *et al.*, "Impact of shot peening on corrosion performance of AZ31 magnesium alloy coated by PEO: Comparison with conventional surface pre-treatments," *Surf Coat Technol*, vol. 446, p. 128773, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128773.
- [8] L. A. Dobrzański, K. Lukaszewicz, D. Paku3a, and J. Miku3a, "Archives of Materials Science and Engineering Corrosion resistance of multilayer and gradient coatings deposited by PVD and CVD techniques," 2007. [Online]. Available: www.archivesmse.org
- [9] Y. Bohne, D. Manova, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, and S. Mändl, "Influence of ion energy on morphology and corrosion properties of Mg alloys formed by energetic PVD processes," *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, vol. 257, no. 1–2, pp. 392–396, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.nimb.2007.01.030.
- [10] M. Esmaily *et al.*, "Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion," Aug. 01, 2017, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.011.
- [11] D. Kajánek, "Štúdium mechanizmov korózneho napadnutia povrchovo upravených horčíkových zliatin," dissertation thesis, University of Žilina, Žilina, 2019.
- [12] R. Walter and M. B. Kannan, "Influence of surface roughness on the corrosion behaviour of magnesium alloy," *Mater Des*, vol. 32, no. 4, pp. 2350–2354, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.matdes.2010.12.016.
- [13] U. Reddy *et al.*, "Effect of Surface Roughness Induced by Milling Operation on the Corrosion Behavior of Magnesium Alloys," *J Mater Eng Perform*, vol. 30, no. 10, pp. 7354–7364, Oct. 2021, doi: 10.1007/s11665-021-05933-8.
- [14] F. D. Zhang *et al.*, "Corrosion behaviour of laser-cleaned AA7024 aluminium alloy," *Appl Surf Sci*, vol. 435, pp. 452–461, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.11.141.
- [15] B. Hadzima, M. Bukovina, and P. Doležal, "SHOT PEENING INFLUENCE ON CORROSION RESISTANCE OF AE21 MAGNESIUM ALLOY," 2010.



Porovnanie teploty tavitel'nosti popola drevných peliet a agropeliet

Nikola Čajová Kantová – Alexander Backa – Eva Vangelová

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Spaľovanie agropeliet v porovnaní so spaľovaním drevných peliet prináša rôzne problémy ako je nízka teplota tavitel'nosti popola, ktorá súvisí s tvorbou spekančov a aglomerátov. Tento príspevok sa zameriava na porovnanie teploty tavitel'nosti popola drevných peliet a agropeliet. Na základe realizovaných experimentálnych meraní možno zhodnotiť, že agropelie mali podstatne nižšie teploty tavitel'nosti ako drevné pelety. Tavenie popola začalo ešte pri teplote nižšej ako 1000°C, čo znamená, že agropelie sú veľmi ľahko tavitel'né. Zlepšenie vlastností poľnohospodárskej biomasy je však možné dosiahnuť pridávaním rôznych prísad, ktoré zvyšujú teplotu tavenia popola alebo optimalizáciou spaľovacieho zariadenia, resp. spoluspaľovaním s iným palivom.

Kľúčové slová: teplota tavitel'nosti, spaľovanie, pelety

1. Úvod

Spaľovanie agropeliet so sebou prináša rôzne problémy a jedným z najčastejších je nízka teplota tavitel'nosti popola. Najdôležitejšou otázkou je deformačná teplota popola, t.j. kedy sa popol začne lepiť na steny a časti kotla. Po dosiahnutí deformačnej teploty sa popol mení na trosku, spekance a aglomeráty. Tieto aglomeráty bránia prívodu vzduchu do základnej horiacej vrstvy, takže proces spaľovania môže byť obmedzený. To znamená, že spaľovanie je narušené a môže byť dokonca zastavené nedostatkom vzduchu. Niektoré častice popola sú prenášané spalínami a vytvárajú usadeniny na stenách kotla. Nevýhodou slamy a iných zvyškov je aj vyššie množstvo popola a tvorba agresívnych zlúčenín pri spaľovaní. Zlepšenie vlastností poľnohospodárskej biomasy je možné dosiahnuť aj pridávaním rôznych prísad, ktoré zvyšujú teplotu tavenia popola alebo optimalizáciou spaľovacieho zariadenia, resp. spoluspaľovaním rastlinnej biomasy s iným palivom. [1-5]

Táto práca sa zameriava na porovnanie teploty tavitel'nosti popola drevných peliet a agropeliet (peliet zo slamy a sena) prostredníctvom analyzátoru LECO AF 700.

2. Materiál a metodika

Prostredníctvom analyzátoru LECO AF 700 bola zistená teplota, pri ktorej sa začne taviť skúšobné teliesko v tvare ihlana vytvoreného zo vzoriek popola. Popol sa získal spálením vzoriek peliet v muflovej peci pri maximálnej teplote 550°C. Pred meraniami bolo potrebné pripraviť vzorky popola. Popol zmiešaný s prípravkom Dextrin sa vytvaroval pomocou formy do ihlanov. Vzorky ihlanov nalepené pomocou keramikého lepidla na keramikú podložku sa vložili do pece, kde boli zahrievané na až teplotu do 1500 °C.

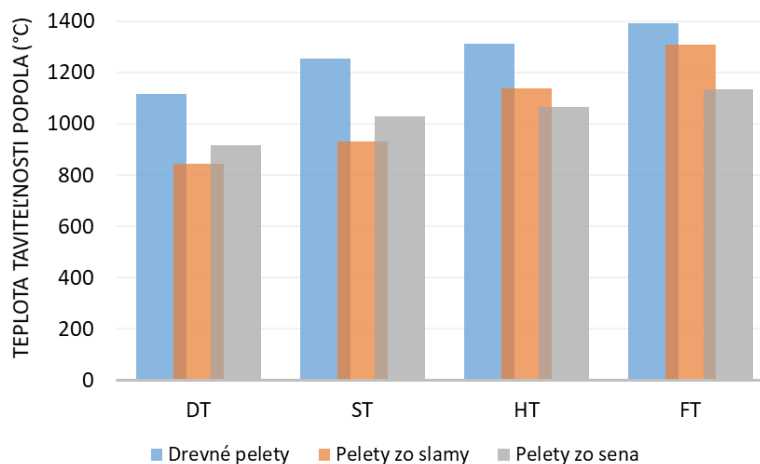
Merali sa 4 rôzne teploty definované ako: teplota deformácie DT (teplota, pri ktorej dochádza k prvotnému zmršťovaniu testovacieho ihlana a zaobleniu špičky alebo hrán); teplota guľovitého tvaru ST (teplota, pri ktorej sa šírka základne rovná výške testovanej vzorky); teplota polguľovitého tvaru HT (teplota, pri ktorej testovací kus tvorí približne polguľu, to znamená, keď sa výška rovná polovici priemeru základne); teplota tečenia FT (teplota, pri ktorej je tavenina popola roztečie na podpornú podložku vo vrstve, pričom výška skúšobnej vzorky je jedna tretina výšky testovacieho kusu pri teplote HT). Meranie prebiehalo v oxidačnej atmosfére podľa normy ISO 21404: 2020 [6]. Pomocou digitálnej kamery sa zobrazili zmeny tvaru vzoriek v závislosti od zvyšujúcej sa teploty v analyzátore. Po dokončení meraní bolo potrebné vyhodnotiť teplotu tavitel'nosti popola na základe vizuálneho pozorovania kamerou.



Obr. 1. Analyzátor LECO AF 700 na pozorovanie teploty tavitelnosti popola.

3. Dosiahnuté výsledky

Výsledky meraní sú spracované do grafu znázorneného na Obr. 2. Najvyššie deformačné teploty dosiahli drevné pelety. Pelety zo slamy mali najnižšie hodnoty pre teploty DT a ST. Pelety zo sena mali zas najnižšie hodnoty pre teploty HT a FT. Experimentálne získané výsledky potvrdili, že agropelety majú vo všeobecnosti nižšie teploty tavitelnosti ako drevné pelety. Skúšobné teliesko vytvorené z popola agropelet sa začalo taviť ešte pri teplote nižšej ako 1000°C.



Obr. 2. Teplota tavitelnosti popola drevných peliet a agropeliet.

4. Záver

Tento príspevok sa zameriaval na porovnanie teploty tavitelnosti popola drevných peliet a agropeliet (peliet zo slamy a sena). Na základe realizovaných experimentálnych meraní možno zhodnotiť, že agropelety mali podstatne nižšie teploty tavitelnosti ako drevné pelety. Tavenie popola začalo ešte pri teplote nižšej ako 1000°C, čo znamená, že agropelety sú veľmi ľahko tavitelné. Nízka teplota tavitelnosti môže byť zapríčinená aj chemickým zložením paliva (Si, Na, K), ktoré vedie napr. tvorbe ľahko natavitelných kremičitanov. Zlepšenie vlastností poľnohospodárskej biomasy je však možné dosiahnuť pridávaním rôznych prísad, ktoré zvyšujú teplotu tavenia popola (Ca, Mg) alebo optimalizáciou spaľovacieho zariadenia, resp. spoluspaľovaním s iným palivom.



PodĎakovanie

Táto publikácia vznikla s podporou VEGA 1/0150/22: Energetické zhodnocovanie produkovaného odpadu v súvislosti s pandémiou COVID-19 prostredníctvom peliet ako alternatívneho paliva.

Referencie

- [1] Nosek, Radovan, Alexander Backa, Peter Ďurčanský, Michal Holubčík, and Jozef Jandačka. "Effect of Paper Sludge and Dendromass on Properties of Phytomass Pellets" *Applied Sciences* 11, no. 1: 65, 2021.
- [2] Van Loo, S.; Koppejan, J. „The Handbook of Biomass Combustion and CO-Firing“, 1st ed.; Routledge: London, UK, 2008; ISBN 978–1849711043.
- [3] Fournel, S.; Palacios, J.H.; Godbout, S.; Heitz, M. „Effect of additives and fuel blending on emissions and ash-related problems from small-scale combustion of reed canary grass“. *Agriculture* 2015, 5, 561–576.
- [4] Wang, L.; Hustad, J.E.; Skreiberg, Ø.; Skjevraak, G.; Grønli, M. A. „Critical Review on Additives to Reduce Ash Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications“. *Energy Procedia* 2012, 20, 20–29.
- [5] Steenari, B.M.; Lundberg, A.; Pettersson, H.; Wilewska-Bien, M.; Andersson, D. „Investigation of ash sintering during combustion of agricultural residues and the effect of additives“. *Energy Fuels* 2009, 23, 5655–5662.
- [6] ISO 21404:2020: Solid biofuels — Determination of ash melting behaviour.



Degradčné vlastnosti biokompatibilných zliatin horčíka

Daniel Kajánek – Eva Vangelová – Ľuboš Halimovič

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Výskum je zameraný na štúdium a analýzu degradačných procesov a meranie elektrochemických charakteristík biokompatibilných zliatin horčíka v prostredí 0,9% NaCl. V rámci experimentov bol testovaný čistý horčík a Mg zliatiny typu AZ31, WE43 a ZRE1. Korózna stabilita a degradačné mechanizmy boli analyzované pomocou kombinácie potenciodynamických skúšok a ponorových skúšok počas dlhodobej expozície trvajúcej 672h v 0,9% NaCl pri teplote 37°C. Súčasťou experimentov bolo aj priebežné meranie pH testovacieho média, v ktorom boli vzorky exponované. Výsledky preukázali, že najvhodnejšou zlatinou na tento typ aplikácii je Mg zliatina WE43.

Kľúčové slová: horčíkové zliatiny, biodegradácia, korózna odolnosť

1. Úvod

Dominantné postavenie pri výrobe biomedicínskych implantátov majú dnes tradičné kovové materiály ako nehrdzavejúce ocele, zliatiny kobaltu a titánové zliatiny [1,2]. Tieto materiály sú dnes nezastupiteľné v oblasti trvalých implantátov, ako sú kĺbové náhrady, ale pre krátkodobé fixačné implantáty je ich odolnosť voči degradácii nevýhodou. Tieto implantáty je nutné z ľudského tela po určitej dobe odobrať, čo vyžaduje ďalší operačný zákrok a tým sa zvyšuje dĺžka rekonvalescencie pacienta, potenciálne riziko spojené s druhou operáciou a v neposlednom rade aj nutné náklady na zdravotnú starostlivosť. Aplikácia nových biodegradovateľných implantátov môže tento problém vyriešiť. Počas hojenia kostného tkaniva by tento nový druh implantátov postupne cielene degradoval, vstrebal sa do okolitého tkaniva a prebytočné látky by boli z tela vylučované. Pre väčšie a najmä mechanicky namáhané implantáty sa poslednú dekádu ukazuje ako zaujímavé riešenie použitie zliatin horčíka, ktoré predstavujú biodegradovateľné materiály vďaka ich atraktívnym biologickým vlastnostiam a schopnosti bezpečnej degradácie v prostredí ľudského tela. V súčasnej dobe existujú malé odbúrateľné horčíkové implantáty určené primárne ako cievne výstuže (stenty) a malé fixačné skrutky. Použitie horčíkových zliatin na výrobu väčších fixačných implantátov ako sú dlahy, piny a skrutky je stále veľmi obmedzené predovšetkým tým, že nemožno dostatočne kontrolovať rýchlosť a homogenitu korózneho napadnutia, pričom napriek úsiliu vedeckých tímov nie je tento nedostatok doposiaľ úspešne odstránený [3,4].

Úlohou predkladaného výskumu je porovnanie degradačných vlastností v simulovanom prostredí podmienok ľudského tela a stanovenie najvhodnejšej alternatívy pre použitie v biomedicínskych aplikáciách.

2. Experimentálny materiál a metódy

Ako experimentálny materiál boli použité 4 horčíkové materiály: **čistý horčík** – vyrobený konvenčným kontinuálnym liatím bez tepelného spracovania; **AZ31** – (typ Mg-Al-Zn) zliatina vyrobená procesom kontinuálneho odlievania pri vysokej teplote (homologickej) – heat mold continous casting process pri teplote 690 °C; **WE43** – (typ Mg-Y-Nd) komerčná zliatina vyrobená extrudovaním, extrúzný pomer je 25 %; **ZRE1** – (typ Mg-Zn-Ce) vyrobená kontinuálnym gravitačným liatím bez tepelného spracovania.

Z dôvodu stanovenia okamžitej koróznej odolnosti boli testované horčíkové zliatiny podrobené potenciodynamickým skúškam. Povrch vzoriek bol pred každým meraním brúsený brúsnym papierom zrnitosti p1200. Po obrúsení sa musel povrch materiálov opláchnuť vodou a etanolom. Skúšky prebiehali v trojelektrodovom zapojení so vzorkou zapojenou ako pracovná elektróda, nasýtenou kalomelovou elektródou ako referenčnou elektródou a Pt sieťkou ako pomocnou elektródou. Merania prebiehali pri teplote 37°C v prostredí 0,9% NaCl po ustálení 30 minút a rozsah meraných potenciálov bol od -200 mV do +300 mV voči ustálenému potenciálu. Použitý bol laboratórny potenciostat Bio-Logic VSP.

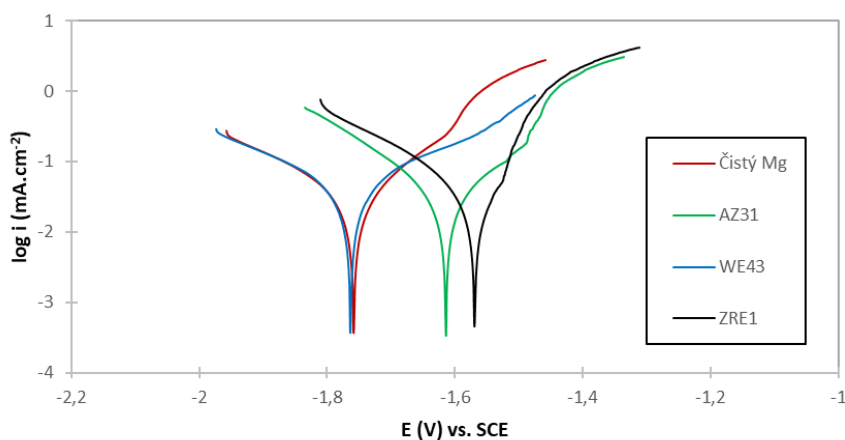
Pre dlhodobé kvalitatívne stanovenie koróznej stability zliatin v simulovaných podmienkach ľudského tela boli vykonané expozičné ponorové skúšky. Ponorové skúšky boli realizované v 0,9 % NaCl. Vzorky boli zavesené na izolovaných drôtoch aby sa zamedzilo vzniku galvanického efektu a boli umiestnené do separátnych uzavretých nádob aby sa zabránilo vyparovaniu. Uzavreté nádoby boli vložené v klimatekovej komore Vötsch VC3 pri teplote

37 °C. Celková doba expozície bola stanovená na 1 mesiac (672 h). Pred expozíciou boli všetky vzorky prebrúsené brúsnym papierom o zrnitosti p1200 aby boli zabezpečené rovnaké podmienky naprieč povrchmi vzoriek. Fotodokumentácia vzoriek bola vyhotovená na stereomikroskope Leica S9D s kamerou Flexacam C3 na softvéri LAS X po na začiatku a na konci expozície.

Okrem fotodokumentácie vzoriek sa po vybraných expozíčných časoch merala aj hodnota pH jednotlivých prostredí, v ktorých boli vzorky umiestnené. Pre meranie pH bol použitý Waterproof pH – Temp Tester.

3. Výsledky a diskusia

Namerané potenciodynamické krivky boli vyhodnotené Tafelovou analýzou, kde boli zistené hodnoty korózneho potenciálu E_{corr} , korózne prúdovej hustoty i_{corr} , a boli vypočítané hodnoty korózne rýchlosti r_{corr} (Tab. 1). Na Obr. 1 sú zobrazené reprezentatívne potenciodynamické krivky pre jednotlivé skúmané vzorky. Z hľadiska korózneho potenciálu bola najpozitívnejšia hodnota E_{corr} (-1559 mV) zaznamenaná pri materiáli ZRE1 a najnegatívnejšia hodnota E_{corr} (-1766 mV) bola zaznamenaná pri čistom Mg. Z hľadiska korózne prúdovej hustoty bola najnižšia hodnota i_{corr} (20,98 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) dosiahnutá pri materiáli AZ31. Najvyššia hodnota i_{corr} (33,24 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) bola naopak dosiahnutá pri materiáli WE43. Z výsledných hodnôt potenciodynamických skúšok je viditeľné, že zliatina AZ31 bola z pohľadu zistených charakteristík korózne najlepšia, čo je pravdepodobne spôsobené prídavkom hliníka v materiáli. Ak uvažujeme čistý Mg ako referenčný materiál bez legujúcich prvkov, tak pri zliatinách Mg-Al je potrebné vziať do úvahy úlohu β fázy (intermetalická zložka $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) v mikroštruktúre, ktorá podľa výskumov pôsobí ako bariéra, brániaca postupu korózie [5]. Naopak, zliatina WE43 bola v tomto smere najhoršia v dôsledku prítomnosti fáz bohatých na zirkón a ytrium, ktoré majú tendenciu spôsobovať mikrogalvanický efekt, a tým je ovplyvnené korózne správanie, pričom dochádza k zvýšenej reaktivite [6]. Podobná situácia je aj pri zliatine ZRE1, ktorá obsahuje kovy vzácnych zemín ako céra a lantán. Li a kol. [7] vo svojom článku rozoberajú korózne správanie zliatiny WE43 a AZ80, kde je výstup potenciodynamických skúšok taký, že zliatina AZ80 mala v prostredí NaCl lepšie výsledky ako zliatina WE43.



Obr. 1 Potenciodynamické krivky testovaných Mg zliatin namerané v prostredí 0,9% NaCl pri 37°C

Tabuľka 1 Elektrochemické charakteristiky testovaných Mg zliatin namerané v prostredí 0,9% NaCl pri 37°C

| Materiál | E_{corr} (mV) | i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) | r_{corr} (mm.rok ⁻¹) |
|----------|------------------------|--|---|
| Mg | -1766 ± 8 | 23,22 ± 2,81 | 0,53 ± 0,06 |
| AZ31 | -1594 ± 20 | 20,98 ± 1,19 | 0,48 ± 0,03 |
| WE43 | -1757 ± 8 | 33,24 ± 1,16 | 0,76 ± 0,03 |
| ZRE1 | -1559 ± 10 | 30,5 ± 0,22 | 0,71 ± 0,01 |

V prípade vzorky čistého Mg v prostredí 0,9 % NaCl možno vidieť, že počas celej doby expozície povrch vzorky postupne tmavol (Obr. 2a-c). Po 48 hodinách (Obr. 2b) je na spodnej hrane vidieť mierne lokálne napadnutie. Po 672 hodinách (Obr. 2c) sa na vrchnej strane vzorky lokálne napadnutie rozšírilo a vytvorila sa hrubšia vrstva korózných produktov, taktiež sa rozšírili aj ostatné oblasti lokálneho napadnutia.

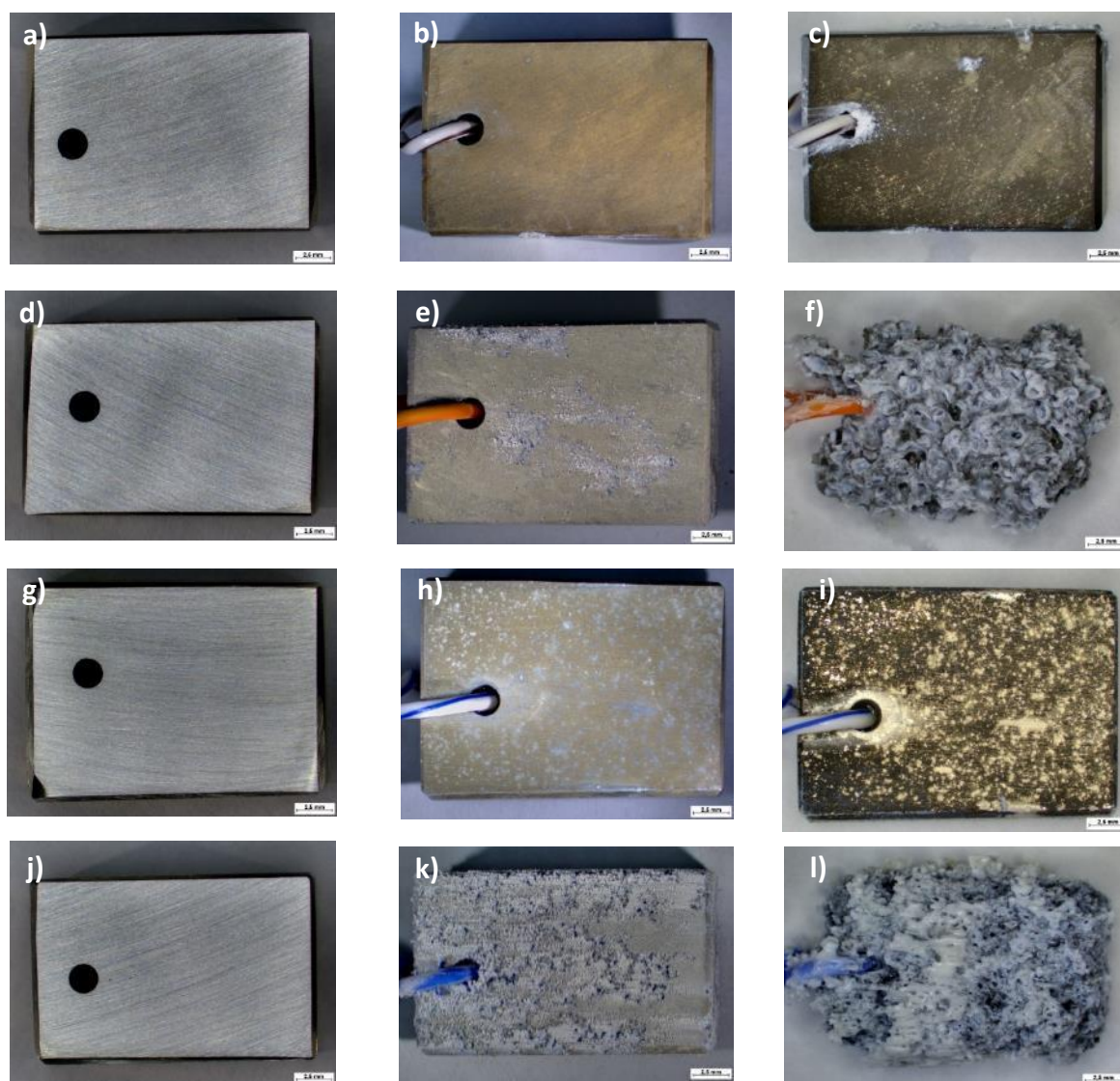
V prípade vzorky AZ31 v prostredí 0,9 % NaCl možno vidieť, že po 48 hodinách začalo lokálne napadnutie mierne postupovať a na povrchu sa začali tvoriť výrazne viditeľné korózne produkty (Obr. 2e). Po 672 hodinách je možno vidieť, že vo viacerých oblastiach materiál úplne odpadol a vzorka je zdegradovaná najvýraznejšie spomedzi všetkých testovaných materiálov (Obr. 2f).

V prípade vzorky WE43 v prostredí 0,9 % NaCl možno vidieť, že počas celej doby expozície povrch vzorky postupne tmavol v dôsledku koróznej aktivity a napadnutá oblasť sa postupne zväčšovala naprieč povrchom materiálu. Okrem toho sa iné výrazné zmeny či defekty na povrchu vzorky nevyskytli (Obr. 2g-i).

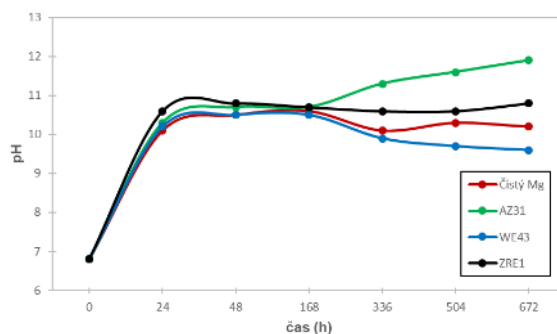
V prípade vzorky ZRE1 v prostredí 0,9 % NaCl možno vidieť, že po 48h je vzorka výrazne korózne napadnutá (Obr. 2k). Po 672 hodinách korózia stále výrazne postupovala a vzorka úplne stratila svoj tvar, taktiež časti vzorky začali postupne viditeľne odpadávať (Obr. 2l).

Z meraní hmotnostných úbytkov vyplýva, že rýchlosť korózie bola najvyššia pri materiáli AZ31 ($2,147 \text{ mm.rok}^{-1}$). Druhá najvyššia rýchlosť korózie bola pri materiáli ZRE1 ($0,871 \text{ mm.rok}^{-1}$). Rýchlosť korózie bola najnižšia pri materiáli WE43 ($0,012 \text{ mm.rok}^{-1}$). Korózna rýchlosť pri čistom Mg bola ($0,282 \text{ mm.rok}^{-1}$). Možno teda konštatovať, že výsledky gravimetrických meraní ukázali zhodu so zisteniami získanými z ponorových skúšok.

Pôvodné pH prostredia pre všetky materiály bolo rovnaké – 6,8 (neutrálne) (Obr. 3). Po 24 hodinách pH prostredia pre všetky materiály prudko stúplo nad 10 (slabo zásadité). Pri čistom Mg bolo pH najvyššie po 168 hodinách – 10,6 (slabo zásadité) a následne začalo mierne klesať. Podobné zmeny pH nastali aj pri materiáli WE43, pričom bolo pH rovnako vysoké pri 48 a 168 hodinách – 10,5 (slabo zásadité). Následne pH začalo klesať a po 672 hodinách bolo 9,6 (slabo zásadité). Pri materiáli AZ31 hodnota pH prostredia kontinuálne stúpala a po 672 hodinách bola najvyššia – 11,9 (zásadité). Pri materiáli ZRE1 hodnota pH prostredia z dlhodobého hľadiska mierne stúpala až na menšie kolísanie v hodnotách pH po 168, 336 a 504 hodinách.



Obr. 2 Korózne napadnutie vzoriek pred expozíciou, po 48 h a 672 h pre Mg (a,b,c), AZ31 (d,e,f), WE43 (g,h,i) a ZRE1 (j,k,l)



Obr. 3 Zmeny pH prostredia počas expozície testovaných materiálov

Výsledky vzoriek pri potenciodynamických skúškach boli odlišné od výsledkov z ponorových skúšok, čo môže byť spôsobené tým, že potenciodynamické skúšky v uskutočnenom prevedení sa používajú na stanovenie okamžitej koróznej odolnosti vzoriek a expozičný čas bol približne 30 minút, zatiaľ čo pri ponorových skúškach ide o dlhodobú expozíciu vzoriek. Pravdepodobné vysvetlenie rozdielov pozorovaných pri dlhodobom monitorovaní korózne degradácie vyplýva zo štruktúry pripravených experimentálnych materiálov. Zliatiny AZ31 a ZRE1 sú vyrobené procesom odlievania a je teda predpoklad, že ich štruktúra je dendritická, zatiaľ čo napr. pri WE43 vyrobenej extrudovaním je štruktúra tvorená polyedrickými zrnami, ktoré sú z pohľadu dlhodobej koróznej odolnosti priaznivejšie, keďže mikrogalvanický efekt spôsobený nehomogenitou štruktúry je extrudovaním do výraznej miery potlačený.

4. Závery

Na základe vykonaných experimentov, nameraných hodnôt a vykonaných analýz možno konštatovať, že:

- Na základe hodnôt koróznych potenciálov vykazovala vzorka zliatiny ZRE1 najvyššiu termodynamickú stabilitu a naopak najhoršiu stabilitu vykazovala vzorka čistého horčíka.
- Na základe hodnôt korózne prúdovej hustoty vykazovala najpomalšiu kinetiku korózie zliatina AZ31. Najhoršie výsledky boli v tomto smere dosiahnuté pri zliatine WE43.
- Dlhodobé ponorové skúšky trvajúce 1 mesiac dokumentujú, že najmenej napadnutá bola po expozícii zliatina WE43 a najvýraznejšie poškodená bola zliatina AZ31.
- Gravimetrické merania spolu s meraním pH ukazujú, že najnižšia rýchlosť korózie v dlhodobom meradle bola dosiahnutá pri zliatine WE43. Najrýchlejšie prebiehala korózia v prípade zliatiny AZ31.

PodĎakovanie

Financované EÚ NextGenerationEU prostredníctvom Plánu obnovy a odolnosti SR v rámci projektu č. 09I03-03-V04-00315.

Referencie

- [1] SINGH, J et al.. Critical review on biodegradable and biocompatibility magnesium alloys: Progress and prospects in bio-implant applications. In: Inorganic Chemistry Communications. 2024, vol. 169, 113111.
- [2] PENG, B. et al. Additive manufacturing of porous magnesium alloys for biodegradable orthopedic implants: Process, design, and modification. In: Journal of Materials Science & Technology. 2024, vol. 182, s. 79-110.
- [3] KRISHNAN, R. et al. Biodegradable magnesium metal matrix composites for biomedical implants: synthesis, mechanical performance, and corrosion behavior – a review. In: Journal of Materials Research and Technology. 2022, vol. 20, s. 650-670.
- [4] KUMAR, K. et al. Recent developments in biodegradable magnesium matrix composites for orthopaedic applications: A review based on biodegradability, mechanical and biocompatibility perspective. In: Materials Today: Proceedings. 2021, vol. 44, no. 1, s. 2038-2042.
- [5] ABBASI, S. et al. Corrosion Behavior of Pure Mg and AZ31 Magnesium Alloy. In: Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017, vol. 53, no. 3, s. 573-578.
- [6] YANG, CH. et al. Effect of Microstructure on Corrosion Behavior of WE43 Magnesium Alloy in As Cast and Heat-Treated Conditions. In: Metals. 2020, vol. 10, no. 10, 1552
- [7] LI, C. et al. Comparison of Corrosion Behavior of WE43 and AZ80 Alloys in NaCl and Na2SO4 Solutions. In: Crystals. 2023, vol. 13, no. 3, 506..



Náchylnosť vysokopevnej ocele po mechanickom spracovaní na koróziu v prostredí chloridov

Filip Pastorek – Tomáš Krajňák - Andrea Dávidíková

¹Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Účelom tejto štúdie bolo vyhodnotenie vplyvov mechanickej predúpravy povrchu (brúsením a tryskaním) na koróznú odolnosť vysokopevnej nízkoalegovanej ocele Domex 700. Ako testovacie prostredie pre elektrochemické testy bol zvolený roztok 0,1M NaCl o teplote okolitého prostredia. Hodnotenie vplyvu mechanickej úpravy povrchu ocele Domex 700 na jej koróznú odolnosť bolo vyhodnotené prostredníctvom elektrochemických testov: potenciodynamické polarizačné skúšky a elektrochemická impedančná spektroskopia (využitie ekvivalentných obvodov). Z nameraných a získaných výsledkov je možné konštatovať, že proces mechanickej úpravy povrchu tryskaním pri zvolených parametroch znižuje koróznú odolnosť ocele Domex 700.

Kľúčové slová: vysokopevná oceľ, elektrochemické charakteristiky, korózia, tryskanie

1. Úvod

V súčasnej dobe je trendom nahrádzať bežné konštrukčné ocele vysokopevnými nízko legovanými (HSLA) oceľami. Pri použití HSLA (vysokopevné nízkoalegované ocele) ocelí namiesto bežných uhlíkových ocelí je možné ušetriť až 20 % hmotnosti pri zachovaní vysokej pevnosti, tuhosti a húževnatosti konštrukcie [1], [2], [3], [4], [5].

Existuje mnoho druhov mechanickeho spracovania povrchu konštrukčných materiálov [6]. Jednou z metód, ktorá sa zaraďuje medzi mechanické opracovania povrchu je brúsenie predstavujúce abrazívnu technológiu, prostredníctvom ktorej je možné povrch materiálu zhomogenizovať a odstrániť korózne produkty a iné nečistoty [7], [8]. Medzi ďalšie mechanické úpravy povrchu sa zaraďuje tryskanie (tzv. „Shot Peening“) materiálu. Tryskanie povrchu je typom mechanickeho spracovania povrchu, ktoré zvyšuje odolnosť kovových komponentov vystavených cyklickému namáhaniu, opotrebeniu a zvyšuje tvrdosť povrchu [9], [10]. Cieľom tejto štúdie je práve porovnanie vyššie spomenutých techník mechanickeho opracovania povrchu z hľadiska vplyvu na koróznú odolnosť vysokopevnej nízkoalegovanej ocele Domex 700.

2. Experimentálny materiál a metódy

Ako experimentálny materiál bola použitá vysokopevná nízkoalegovaná oceľ Domex 700 s chemickým zložením uvedeným v tabuľke 1. Mikroštruktúra ocele Domex 700 je znázornená na Obr. 1.

Tabuľka 1 Chemické zloženie ocele Domex 700 (hm. %)

| C | Si | Mn | S | P | Al | Nb | V | Ti | Fe |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 0,110 | 0,090 | 0,720 | 0,009 | 0,007 | 0,015 | 0,094 | 0,210 | 0,130 | zvyšok |

Pre zaistenie rovnomernosti, homogenity a drsnosti povrchu boli vzorky ocele Domex obrúsené SiC brúsnyim papierom so zrnitosťou 500. Po tomto procese boli ďalšie vzorky ešte upravené tryskaním. Ako tryskacie médium boli použité keramické guľôčky s veľkosťou 125 - 250 μm . Vzdialenosť tryskacej hubice od vzorky bola 100 mm a čas tryskania bol 40 sekúnd. Pre tryskanie ocele Domex 700 boli použité dva rôzne tlaky tryskania a to 0,2 MPa a 0,7 MPa. V závislosti od parametrov tryskania sa menila predovšetkým morfológia, drsnosť, členitosť, homogenita a skutočná plocha povrchu vzorky.

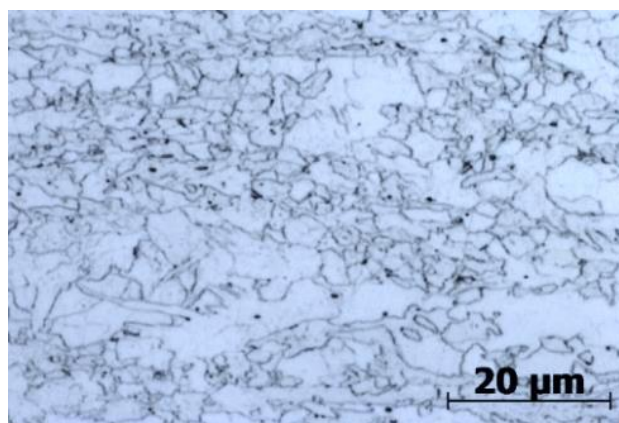
Na zistenie koróznej odolnosti ocele Domex 700 po mechanických úpravách brúsením a tryskaním boli použité dve metódy hodnotenia elektrochemických charakteristík: Potenciodynamické polarizačné merania a elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS). Tie slúžili na získanie jednotlivých elektrochemických korózných charakteristík (polarizačný odpor - R_p , korózný potenciál - E_{corr} , korózna prúdová hustota - i_{corr} , korózna

rýchlosť - v_{corr} , a iné). Všetky elektrochemické merania prebiehali v prostredí 0,1M NaCl pri teplote okolia $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Potenciodynamické polarizačné merania boli realizované v rozsahu potenciálov od -250 mV do +300 mV voči hodnote voľného potenciálu otvoreného obvodu po dobe ustálenia 5 minút. Konštantná rýchlosť zmeny potenciálu bola 1 mV.s^{-1} . Namerané potenciodynamické krivky boli hodnotené prostredníctvom Tafelovej analýzy. Merania EIS prebiehali v rozsahu frekvencií od 100 kHz do 10 mHz s amplitúdou striedavého napätia 10 mV. Jednosmerná zložka napätia, ktorým bola vzorka počas merania polarizovaná, bola nastavená na hodnotu voľného potenciálu dosiahnutú počas ustáľovania. Výstupom z EIS meraní sú Nyquistové diagramy.

3. Výsledky a diskusia

Mikroštruktúra experimentálneho materiálu - oceľ Domex 700 je dokumentovaná na Obr. 1. Je tvorená feritickou maticou s lokálnym výskytom karbidov Fe_3C a s priemernou veľkosťou zrna $10 \mu\text{m}$.



Obr. 1 Mikroštruktúra ocele Domex 700

Vplyvom tryskania došlo k zmene morfológie povrchu materiálu v dôsledku deformácie spôsobenej nárazmi tryskacieho média (keramické guľôčky). Zväčší sa drsnosť a aktívna plocha povrchu. Zmenu drsnosti povrchu ocele Domex 700 po tryskaní dokumentuje tabuľka 2. Po tryskaní materiálu tlakom 0,2 MPa došlo k viac ako 6-násobnému zvýšeniu drsnosti (pre parameter R_a), respektíve k viac ako 4-násobnému zvýšeniu drsnosti (pre parameter R_z) oproti brúsenému povrchu. V prípade tryskaného materiálu tlakom 0,7 MPa došlo k ešte väčšiemu zvýšeniu drsnosti o viac ako 13-krát (pre parameter R_a), respektíve o viac ako 8-krát (v prípade parametra R_z).

Tabuľka 2. Priemerné hodnoty drsností povrchu ocele Domex 700 po mechanickej povrchovej úprave

| p500 | | 0,2 MPa | | 0,7 MPa | |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $R_a [\mu\text{m}]$ | $R_z [\mu\text{m}]$ | $R_a [\mu\text{m}]$ | $R_z [\mu\text{m}]$ | $R_a [\mu\text{m}]$ | $R_z [\mu\text{m}]$ |
| 0,2 | 1,8 | 1,2 | 8,6 | 2,5 | 14,3 |

Obr. 2 zobrazuje namerané potenciodynamické polarizačné krivky vzoriek ocele Domex 700 po brúsení a po tryskaní v roztoku 0,1M NaCl. Elektrochemické korózne charakteristiky (termodynamické: E_{corr} - korózný potenciál a kinetické: i_{corr} - korózna prúdová hustota, r_{corr} - korózna rýchlosť) získané analýzou potenciodynamických polarizačných kriviek prostredníctvom Tafelovej analýzy sú uvedené v tabuľke 3.

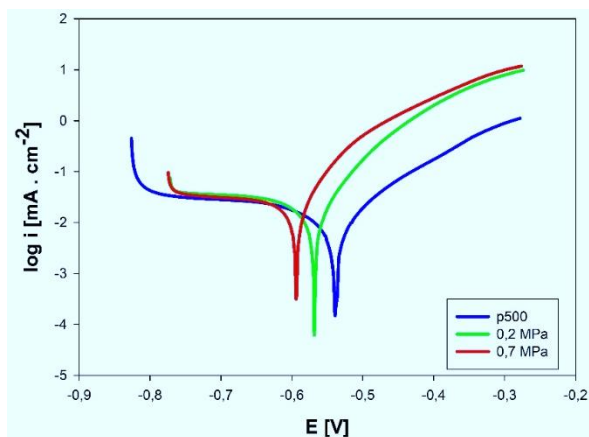
Z priebehov potenciodynamických polarizačných kriviek a výsledkov z Tafelovej analýzy vyplýva, že termodynamická stabilita (E_{corr}) povrchu ocele Domex 700 v prostredí 0,1M NaCl je najvyššia na povrchu brúseného materiálu a dosahuje hodnoty -538 mV, čo je o 30 mV viac ako v prípade tryskaného povrchu tlakom 0,2 MPa a o 55 mV viac ako v prípade povrchu materiálu tryskaného tlakom 0,7 MPa. Pozitívnejšia hodnota tejto elektrochemickej charakteristiky (korózneho potenciálu - E_{corr}) znamená, že povrch ocele Domex 700 po brúsení je elektrochemicky ušľachtilejší a tým pádom aj termodynamicky stabilnejší. Kinetické deje na povrchu testovaných vzoriek, ktoré odrážajú intenzitu prebiehajúceho korózneho procesu v prostredí 0,1M NaCl sú reprezentované hodnotami korózneho prúdového hustoty (i_{corr}) a korózneho rýchlosti (r_{corr}). Najnižšia korózna prúdová hustota i_{corr} ($8,3 \mu\text{A.cm}^{-2}$) a korózna rýchlosť r_{corr} ($192 \mu\text{m.y}^{-1}$) bola opäť dosiahnutá na brúsenom povrchu.

Po procese tryskania tlakom 0,2 MPa došlo v porovnaní s brúseným povrchom k zvýšeniu hodnoty i_{corr} o viac ako 100 % ($17,3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) a zvýšeniu v_{corr} taktiež o viac ako 100 % ($401 \mu\text{m} \cdot \text{y}^{-1}$). So zvýšením tlaku tryskania na 0,7 MPa sa hodnoty i_{corr} a v_{corr} opäť zvýšili. V prípade i_{corr} tento nárast predstavuje $13,3 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ a v prípade v_{corr} $309 \mu\text{m} \cdot \text{y}^{-1}$ v porovnaní s brúseným povrchom. Tieto výsledky z korózných skúšok potvrdili predpoklad, že intenzívnejšia deformácia povrchu materiálu tryskaním spôsobujúca vyššiu koncentráciu štruktúrnych defektov a väčšiu aktívnu plochu povrchu má za následok nižšiu elektrochemickú stabilitu povrchu ocele Domex 700 z termodynamického aj kinetického hľadiska.

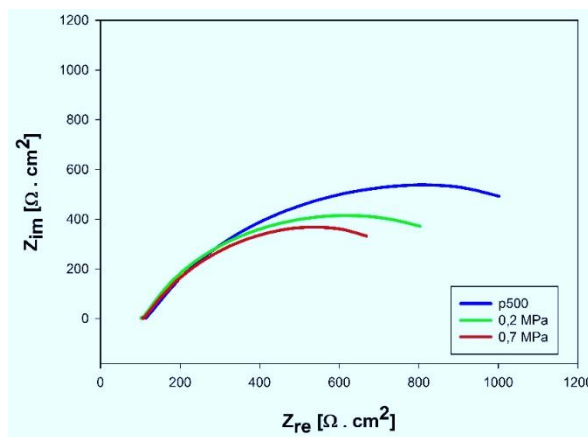
Výsledky potenciodynamických polarizačných meraní sú podporené aj nedeštruktívnymi meraniami prostredníctvom elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS). Na Obr. 3 sú znázornené Nyquistove diagramy vzoriek testovanej ocele Domex 700 po mechanických úpravách povrchu brúsením a tryskaním.

Jednou z najdôležitejších elektrochemických charakteristík vyjadrujúcich odpor povrchu materiálu proti korózii je polarizačný odpor R_p . Hodnoty polarizačných odporov R_p získané analýzou nameraných Nyquistových diagramov sú uvedené v tabuľke 3.

Najvyššia hodnota polarizačného odporu (R_p) povrchu ocele Domex 700 v prostredí 0,1M NaCl bola dosiahnutá na brúsenom povrchu (SiC, p500) a jej hodnota dosahovala $1004 \Omega \cdot \text{cm}^2$, oproti hodnote dosiahnutej na povrchu tryskanom tlakom 0,2 MPa, ktorá bola nižšia o $180 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (čo zodpovedá poklesu hodnoty R_p o viac ako 18 %). Na povrchu tryskanom tlakom 0,7 MPa došlo ešte k väčšiemu poklesu hodnoty polarizačného odporu (R_p) oproti hodnote R_p brúseného materiálu o $312 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (čo zodpovedá poklesu hodnoty R_p o viac ako 31 %). Pokles hodnôt polarizačných odporov tak korešponduje z výsledkami získanými pomocou PD meraní.



Obr. 2. Potenciodynamické polarizačné krivky ocele Domex 700 po povrchovej úprave brúsením a tryskaním



Obr. 3. Nyquistove diagramy ocele Domex 700 po povrchovej úprave brúsením a tryskaním

Tabuľka 3. Elektrochemické korózne charakteristiky ocele Domex 700 po povrchovej úprave brúsením a tryskaním

| Povrchová úprava | Elektrochemická charakteristika | | | |
|--------------------|---------------------------------|--|---|--------------------------------------|
| | E_{corr} [mV vs. SCE] | i_{corr} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$] | r_{corr} [$\mu\text{m} \cdot \text{y}^{-1}$] | R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] |
| brúsená - p500 | -538 ± 6 | $8,3 \pm 0,3$ | 192 ± 5 | 1004 ± 19 |
| tryskaná - 0,2 MPa | -568 ± 9 | $17,3 \pm 0,6$ | 401 ± 12 | 821 ± 24 |
| tryskaná - 0,7 MPa | -593 ± 11 | $21,6 \pm 0,7$ | 501 ± 15 | 692 ± 31 |

Po vykonaní širokospektrálneho hodnotenia elektrochemických korózných charakteristík povrchu vysokopevnej ocele Domex 700 po povrchových úpravách brúsením a tryskaním je možné tvrdiť, že použitá metóda tryskania spôsobuje značné zníženie korózne odolnosti povrchu ocele Domex 700 v prostredí chloridov. Pre aplikácie, kde sa teda vyžaduje zvýšená korózna odolnosť konštrukčných súčastí, sa preto po tryskaní povrchu odporúča zaradenie dodatočnej operácie povrchovej úpravy, či už pomocou rôznych druhov povlakov alebo organických náterových systémov.



4. Závěry

Cieľom tejto štúdie bol výskum vplyvu mechanickej úpravy (predúpravy) povrchu prostredníctvom brúsenia (SiC, p500) a tryskania (0,2 MPa a 0,7 MPa) na korózne správanie a kvalitu povrchu vysokopevnej ocele Domex 700 v prostredí 0,1M NaCl. Z dosiahnutých výsledkov je možné vyvodiť nasledovné závery:

1. Vplyvom procesu tryskania materiálu dochádza k výraznej plastickej deformácii povrchu, čo viedlo k výraznému zväčšeniu drsnosti povrchu testovanej ocele.
2. Z termodynamického aj kinetického hľadiska má spomedzi testovaných technológií najväčšiu koróznú stabilitu v prostredí 0,1M NaCl povrch vysokopevnej ocele Domex 700 po brúsení brúsnym SiC papierom so zrnitosťou p500, čo je potvrdené aj najvyššou dosiahnutou hodnotou polarizačného odporu R_p .
3. Zvýšenie intenzity tryskania spôsobuje ďalšie zníženie koróznej odolnosti povrchu ocele Domex 700 v prostredí chloridov.

Podakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Vytvorenie digitálnej biobanky na podporu systémovej verejnej výskumnej infraštruktúry, kód ITMS: 313011AFG4, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Referencie

- [1] Pastorek, F.; Borko, K.; Fintová, S.; Kajánek, D.; Hadzima, B. Effect of surface pretreatment on quality and electrochemical corrosion properties of manganese phosphate on S355J2 HSLA steel. *Coatings*. 2016. (in press).
- [2] Crouch, G.; Cimpoeu, S., J.; Li, H.; Shanmugam, D. The Science of Armour Materials, Chapter 2 - Armour steels, pp. 55-115. Victoria (in Australia), 2017. ISBN: 978-0-08-101002-0.
- [3] Mohrbacher, H. Green and Sustainable Manufacturing of Advanced Material, Chapter 6 - High-Performance Steels for Sustainable Manufacturing of Vehicles, pp. 135-163. Schilde (in Belgium), 2016. ISBN: 978-0-12-411497-5.
- [4] Smallman, R., E.; Ngan, W., H., A. Modern Physical Metallurgy (8th Edition), Chapter 14 - Selected Alloys, pp. 529-569. Waltham (in USA), 2014. ISBN: 978-0-08-098204-5.
- [5] Hilditch, T., B.; de Souza, T.; Hodgson, D., P. Welding and Joining of Advanced High Strength Steels (AHSS), Chapter 2 - Properties and automotive applications of advanced high-strength steels (AHSS), pp. 9-28. Victoria (in Australia), 2015. ISBN: 978-0-85709-436-0.
- [6] Han, S., H.; Han, J., W.; Nam, Y., Y.; Cho, H., I. Fatigue life improvement for cruciform welded joint by mechanical surface treatment using hammer peening and ultrasonic nanocrystal surface modification. *Fatigue and Fracture Engineering Materials and Structures*. 2009, 32, 573-579.
- [7] Zhongqiu, F.; Bohai, J.; Xiangming, K.; Xiang, Ch. Grinding treatment effect on rib-to-roof weld fatigue performance of steel bridge decks. *Journal of Constructional Steel Research*. 2017, 129, 163-170.
- [8] Neslušan, M.; Mičieta, B.; Mičietová, A.; Číliková, M.; Mrkvica, I. Detection of tool breakage during hard turning through acoustic emission at low removal rates. *Measurement*. 2015, 70, 1-13.
- [9] 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.
- [10] Trško, L.; Guagliano, M.; Bokůvka, O.; Nový, F. Fatigue life of AW 7075 Aluminium Alloy after severe shote peening treatment with different intensities. *Procedia Engineering*. 2014, 74, 246-252.



Analýza závislosti rastu hrúbky hurealitu na fosfátovacom čase vysokopevnej ocele

Jana Pastorková – Martin Skovajsa – Peter Minárik - Filip Pastorek

Žilinská univerzita v Žiline, Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovenská republika

Abstrakt

Účelom tejto štúdie je popísať rozdiely v procese tvorby vrstvy hurealitu na povrchu vysokopevnej nízkoalegovanej ocele (HSLA) mechanicky upravenej konvenčnou technológiou brúsenia a modernou technológiou tryskania. Povrchová morfológia vytvorených vrstiev pri rôznych časoch fosfátovania bola pozorovaná skenovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM), ich chemické zloženie bolo zisťované pomocou EDX analýzy a ich korózná odolnosť bola hodnotená pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) analýzou Nyquistových diagramov vykonanou v roztoku 0,1 M NaCl. Výsledky ukázali, že technológia tryskania negatívne ovplyvňuje fosfátovací proces v dôsledku predĺženia fosfátovacieho času potrebného na dosiahnutie maximálnej protikorózneho ochrany v prostredí s obsahom chloridov. Okrem toho tryskaný povrch spôsobil výrazne zväčšenú veľkosť hurealitových kryštálov a väčšiu hrúbku vrstvy v porovnaní s povrchom predupraveným brúsením na úkor nižšej kompaktnosti a protikorózneho ochrany.

Kľúčové slová: fosfátovanie, HSLA oceľ, hurealit, elektrochemická impedančná spektroskopia, protikorózna ochrana

1. Úvod

Požiadavka zvyšovania korózneho odolnosti vysokopevných ocelí je dôvodom aplikácie povrchových úprav. Fosfátovanie sa zaraďuje medzi jednoduché, dostupné a lacné procesy vytvárania povrchových konverzných vrstiev. Jednotlivé druhy fosfátovania predstavujú prednostnú povrchovú úpravu väčšiny kovových materiálov. Fosfátové vrstvy zlepšujú koróznú odolnosť a oteruvzdornosť, zvyšujú adhéziu na rozhraní kov-náter, slúžia ako nosiče mazív a lubrikantov a pritom vykazujú relatívne nízke náklady v porovnaní s inými náterovými systémami a povrchovými úpravami. Medzi hlavné druhy fosfátovania patria mangánaté, železnaté a zinočnaté fosfátovanie. Mangánaté fosfátovanie má vysokú mechanickú odolnosť a dobré klzné vlastnosti. Vrstva fosfátov vytvorených mangánatým fosfátovaním sa označuje ako hurealit. Dobrá príľnavosť, distribúcia a jednotná veľkosť kryštálov tohto typu fosfátovej vrstvy má za následok zvýšenie odolnosti proti korózii. Výroba kvalitných fosfátových vrstiev na jednotlivých druhoch ocelí však vyžaduje prísnu kontrolu mnohých materiálových a technologických parametrov, menovite: zloženia kovu, štruktúry povrchu kovu, prípravy povrchu, chemického zloženia fosfátovacieho kúpeľa, teploty, pH, času, atď. [1], [2], [3], [4]. Úlohou tejto práce je preto zhodnotiť vplyv mechanickej predúpravy povrchu na proces a kvalitu vytvorenej vrstvy hurealitu na HSLA oceli.

2. Experimentálny materiál a metódy

Ako experimentálny materiál bola použitá vysokopevná nízkoalegovaná oceľ bez dodatočného tepelného spracovania. Jej povrch bol následne upravený kombináciou vhodne zvolených povrchových úprav a predúprav (brúsenie, tryskanie, fosfátovanie). Chemické zloženie testovanej ocele je uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1. Chemické zloženie testovanej HSLA ocele (hm. %)

| C | Si | Mn | S | P | Al | Nb | V | Ti | Fe |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 0,110 | 0,090 | 0,720 | 0,009 | 0,007 | 0,015 | 0,094 | 0,210 | 0,130 | zvyšok |

EIS merania boli vykonávané po 5 minútovom ustáľovaní. Samotné meranie bolo realizované v rozsahu frekvencií od 100 kHz do 10 mHz. Zmena frekvencie počas meraní bola 10-krát za dekádu. Amplitúda aplikovaného striedavého napätia bola 10 mV. Jednosmerná zložka napätia, ktorým bola vzorka počas merania polarizovaná, bola nastavená na hodnotu voľného potenciálu (E_{oc}) dosiahnutú po predchádzajúcom ustálení.

Výstupom z EIS meraní sú Nyquistove diagrany, ktoré boli analyzované prostredníctvom ekvivalentných obvodov.

Povrch vzoriek bol pred tryskaním upravený a zhomogenizovaný brúsením na brúsnom SiC papieri zrnitosti p500. Ako tryskacie médium boli použité keramické (ZrO_2) guľôčky s veľkosťou 125 - 250 μm . Povrch vzoriek bol tryskaný intenzitou 14A so 100 % pokrytím povrchu. Daná intenzita tryskania (14A) bola zvolená na základe literárneho rozboru a na základe konzultácií s odborníkmi na únavovú životnosť.

Proces fosfátovania bol realizovaný pri teplote 90 - 92 $^{\circ}C$ v rozmedzí časov: 45, 75 a 105 minút.

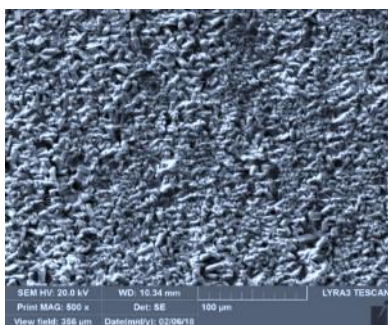
3. Výsledky a diskusia

Morfológia a chemické zloženie vrstvy hurealitu vytvorených na brúsnom a tryskanom povrchu po rôznych časoch fosfátovania sú dokumentované na Obr. 1. resp. v tabuľke 2.

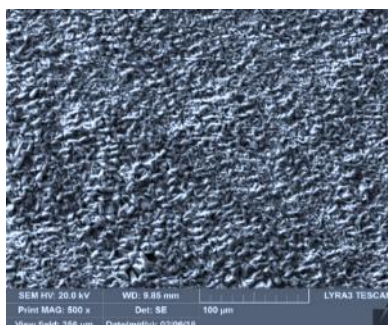
Tabuľka 2. Chemické zloženie vrstvy hurealitu vytvorenej na brúsnom a tryskanom povrchu HSLA ocele, rôzne časy fosfátovania (hm. %)

| Brúsený povrch | | | | |
|------------------|------|------|------|------|
| čas fosfátovania | O | Mn | P | Fe |
| 45 minút | 44,0 | 32,2 | 16,3 | 7,4 |
| 75 minút | 45,6 | 33,6 | 16,1 | 5,0 |
| 105 minút | 43,1 | 33,6 | 16,1 | 7,3 |
| Tryskaný povrch | | | | |
| čas fosfátovania | O | Mn | P | Fe |
| 45 minút | 35,3 | 21,2 | 12,8 | 29,9 |
| 75 minút | 42,1 | 21,5 | 14,3 | 21,5 |
| 105 minút | 43,3 | 28,0 | 15,5 | 12,7 |

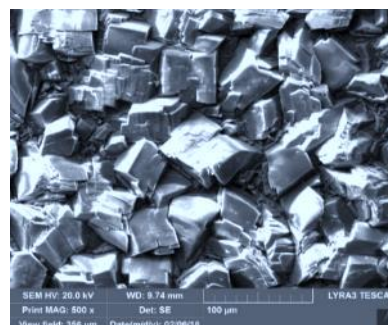
Ako je možné pozorovať, morfológia vrstvy hurealitu sa v závislosti od času fosfátovania na brúsnom povrchu v rozmedzí časov 45-75 minút výrazne nemení. Po 105 minútach fosfátovania však dochádza k výraznému zhrubnutiu kryštálov hurealitu a zhoršuje sa homogenita celej vrstvy. Z obrázkov vrstvy hurealitu pripraveného na tryskanom povrchu a z jeho chemického zloženia vyplýva, že so vzrastajúcim časom sa mení distribúcia, veľkosť a homogenita kryštálov fosfátovej vrstvy a chemické zloženie. Pri nižších časoch fosfátovania je možné pozorovať ešte nepokryté časti povrchu. K vytvoreniu kompaktnej a homogénnej vrstvy hurealitu na povrchu HSLA ocele dochádza až po 105 minútach fosfátovania.



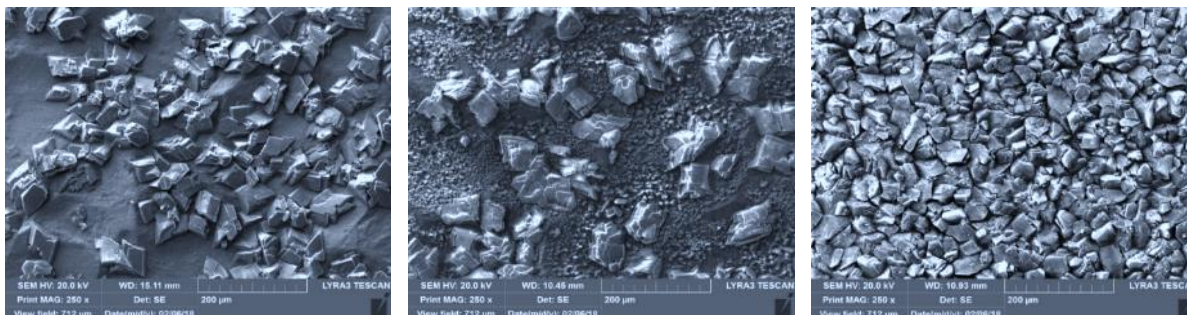
a) 45 minút – brúsený povrch



b) 75 minút – brúsený povrch



c) 105 minút – brúsený povrch



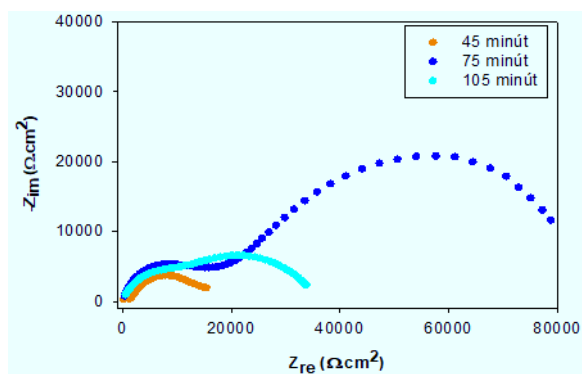
d) 45 minút – tryskaný povrch

e) 75 minút – tryskaný povrch

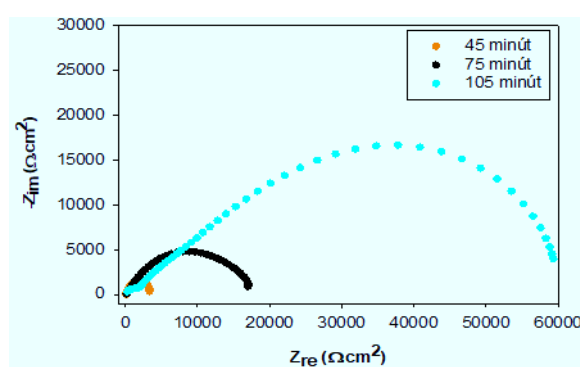
f) 105 minút – tryskaný povrch

Obr. 1. Morfológia vrstiev hurealitu vytvorených na brúsenom a tryskanom povrchu HSLA ocele, rôzne časy fosfátovania

Namerané EIS krivky vrstvy hurealitu vytvorenej na brúsenom a tryskanom povrchu testovanej HSLA ocele pri rôznych časoch fosfátovania sú zobrazené na Obr. 2. a Obr. 3. a hodnoty elektrochemických charakteristík sú uvedené v tabuľke 3.



Obr. 2. Nyquistove diagramy vrstvy hurealitu na brúsenom povrchu, rôzne časy fosfátovania



Obr. 3. Nyquistove diagramy vrstvy hurealitu na tryskanom povrchu, rôzne časy fosfátovania

Tabuľka 3. Hodnoty elektrochemických charakteristík vrstvy hurealitu vytvorenej na brúsenom a tryskanom povrchu testovanej HSLA ocele, rôzne časy fosfátovania - EIS

| Brúsený povrch | | | | | | | | |
|------------------|---|--|--|---|--|--|--------------------|--------------------|
| čas fosfátovania | 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 ($10^{-6} \cdot \text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$) | CPE_2 ($10^{-6} \cdot \text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$) | n_1 | n_2 |
| 45 minút | 109,7 ± 7 | 1 306 ± 19 | 15 213 ± 199 | 16 519 ± 218 | 2,3 $\pm 0,5$ | 13,6 $\pm 1,0$ | 0,80 $\pm 0,03$ | 0,62 $\pm 0,02$ |
| 75 minút | 107,5 ± 6 | 16 214 ± 201 | 66 140 $\pm 1 234$ | 82 354 $\pm 1 435$ | 0,06 $\pm 0,01$ | 7,4 $\pm 0,5$ | 0,75 $\pm 0,05$ | 0,52 $\pm 0,05$ |
| 105 minút | 106,7 ± 9 | 7 977 ± 75 | 28 511 ± 311 | 36 488 ± 386 | 1,09 $\pm 0,8$ | 18,9 $\pm 1,5$ | 0,72 $\pm 0,03$ | 0,57 $\pm 0,07$ |



Tabuľka 3. Hodnoty elektrochemických charakteristík vrstvy hurealitu vytvorenej na brúsenom a tryskanom povrchu testovanej HSLA ocele, rôzne časy fosfátovania – EIS (pokračovanie)

| Tryskaný povrch | | | | | | | | |
|---------------------|---|--|--|---|--|--|------------|------------|
| čas fosfátovania | 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 ($10^{-6} \cdot \text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$) | CPE_2 ($10^{-6} \cdot \text{F} \cdot \text{s}^{n-1}$) | n_1 | n_2 |
| 45 minút | 105,4 | 3 714 | - | 3 714 | 22,6 | - | 0,83 | - |
| | ± 7 | ± 31 | | ± 31 | $\pm 3,25$ | | $\pm 0,07$ | |
| 75 minút | 106,8 | 17 853 \pm | - | 17 853 | 4,2 | - | 0,62 | - |
| | ± 5 | 357 | | ± 357 | $\pm 0,72$ | | $\pm 0,06$ | |
| 105 minút | 103,8 | 6 783 | 59 841 \pm | 66 624 | 0,19 | 3,45 | 0,69 | 0,52 |
| | ± 7 | ± 62 | 1 111 | $\pm 1 173$ | $\pm 0,01$ | $\pm 0,3$ | $\pm 0,06$ | $\pm 0,05$ |

Najvyššia hodnota polarizačného odporu na brúsenom povrchu R_P (82 354 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) bola dosiahnutá po čase fosfátovania 75 minút a na tryskanom povrchu (66 624 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) po 105 minútach fosfátovania.

4. Závery

Z vykonaných experimentov je možné vyvodiť nasledovné závery:

- Najkvalitnejšia vrstva hurealitu na **brúsenom povrchu** testovanej HSLA ocele bola vytvorená spomedzi testovaných časov (45, 75 a 105 minút) po čase fosfátovania **75 minút**, čo potvrdzuje jej štruktúra (homogénna a kontinuálna distribúcia jemných a pravidelných kryštálov), chemické zloženie (vysoký obsah Mn až 33,6 hm. %) a najvýhodnejšie dosiahnuté hodnoty elektrochemických charakteristík, predovšetkým najvyššia hodnota R_P (82 354 $\Omega \cdot \text{cm}^2$).
- Najkvalitnejšia vrstva hurealitu vytvoreného na tryskanom povrchu testovanej HSLA ocele bola vytvorená po čase fosfátovania 105 minút. Predĺžený čas v porovnaní s brúseným povrchom je potrebný na kontinuálne pokrytie povrchu substrátu vrstvou a výsledkom je vytvorenie kryštalickej homogénnej vrstvy hurealitu s najvýhodnejším chemickým zložením a elektrochemickými koróznymi charakteristikami.
- Na tryskanom povrchu pri optimálnych podmienkach fosfátovania dochádza k vytvoreniu kontinuálnej vrstvy s hrubšími kryštálmi hurealitu v porovnaní s vrstvou vytvorenou na brúsenom povrchu, bez výrazných defektných miest.
- Chemické zloženie vrstvy hurealitu na tryskanom povrchu získané EDX analýzou dokazuje, že v štruktúre prevláda hurealit s nižším pomerom Mn (28,0 hm. %) / Fe (12,7 hm. %) v porovnaní s brúseným povrchom.

Podakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Vytvorenie digitálnej biobanky na podporu systémovej verejnej výskumnej infraštruktúry, kód ITMS: 313011AFG4, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Referencie

- [1] PASTOREK, F. et al. 2016. Elektrochemické korózne charakteristiky fosfátovanej ocele S355J2 v prostredí síranov. Koroze a ochrana materiálu. Žilina. 2016. Vol. 60. p. 107-113.
- [2] OLŠOVSKÝ, M. 2015. Základy povrchovej úpravy kovov. MSM Martin. Nováky 2015. ISBN 978-80-971929-9-0.
- [3] GALVAN-REYES, C. SALINAS-RODRÍGUEZ, A. FUENTES-ACEITUNO, J.C. 2015. Degradation and crystalline reorganization of hurealite crystals during the manganese phosphating of a high strength steel. Surface and Coatings Technology. Mexico. 2015. Vol. 275. p. 10-20.
- [4] KELLY, R.G. et al. 2003. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. Boca Raton, USA: CRC Press. 2003. 426s. ISBN 978-0-8247-9917-5.