

Diplomová práce

Příprava keramických vrstev na slitině Al-Si

Jméno autora: Bc. Tomáš Prymus

Rok odevzdání: 2022

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Tomáš Prymus**

Studijní program: N0719A270002 Nanotechnologie

Téma: **Příprava keramických vrstev na slitině Al-Si**
Preparation of ceramic layers on Al-Si alloy

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Práce je zaměřena na přípravu keramické vrstvy na slitině Al-Si s využitím technologie mikroobloukové oxidace. Práce bude zahrnovat řešerše na uvedené téma včetně zhodnocení současných konvenčních a moderních metod povrchové úpravy uvedených slitin. Povrchové vlastnosti připravených vrstev budou hodnoceny z pohledu tribologických a korozních vlastností. Charakterizace povrchu bude provedena s využitím moderních dostupných instrumentálních technik. Celkové zhodnocení dosažených výsledků bude provedeno s cílem vybrat optimální procesní parametry přípravy keramické vrstvy.

Seznam doporučené odborné literatury:

MICHNA, Štefan aj. Encyklopedie hliníku. Prešov: Adin, 2005. 700 s., ISBN 8089041884.

ALIOFKHAZRAEI, Mahmood et al. Handbook of Modern Coating Technologies: Application and Development. Elsevier, 2021. ISBN 978-0-444-63237-1.

RAJENDRAN, Susai et al. Corrosion Protection at the Nanoscale. Elsevier, 2020. ISBN 978-0-12-819359-4.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Roman Gabor, Ph.D.**

Datum zadání: 01.02.2022

Datum odevzdání: 29.04.2022

vedoucí katedry

prof. Ing. Kamila Janovská, Ph.D.
děkanka fakulty

Abstrakt

Cílem práce bylo vytvoření keramické vrstvy na slitině Al10SiMg za účelem zlepšení tribologických a korozních vlastností. Slitina byla modifikována metodou mikro-obloukové oxidace za podmínek, určených pomocí matematické metody návrhu experimentu. Sledovanými vstupními podmínkami procesu byly koncentrace NaOH a Na₂SiO₃ v elektrolytu a použitá frekvence. Vrstvy byly charakterizovány metodami skenovací elektronové mikroskopie s energiově disperzním spektrometrem, mikroskopie atomárních sil, 3D profilometrem a 3D CPEM technologií, X-ray fotoelektronové spektroskopie, tribologickými zkouškami, metodami potenciodynamických polarizačních křivek a zkouškou v solné mlze. Na základě návrhu experimentu byly zjištěny optimální úrovně vstupních podmínek a vlivy jejich nastavení na tribologické a korozní vlastnosti připravených oxidických vrstev. Za účelem zlepšení tribologických vlastností byla provedena finální úprava modifikovaného vzorku lapováním.

Klíčová slova: siluminy; anodizace; MAO; tribologie; návrh experimentu DOE

Abstract

The aim of the work was to create a ceramic layer on Al10SiMg alloy in order to improve tribological and corrosion properties. The alloy was modified by micro-arc oxidation method under conditions determined by mathematical design of experiment method. The input conditions monitored for the process were the concentrations of NaOH and Na₂SiO₃ in the electrolyte and the applied frequency. The layers were characterized by scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer, atomic force microscopy, 3D profilometer and 3D CPEM technology, X-ray photoelectron spectroscopy, tribological tests, potentiodynamic polarization curve methods and salt spray test. Based on the experimental design, the optimum levels of input conditions and the effects of their adjustment on the tribological and corrosion properties of the prepared oxide layers were determined. In order to improve the tribological properties, the final treatment of the modified sample by lapping was carried out.

Key words: silumines; anodization; MAO; tribology; design of experiment DOE

Poděkování:

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Romanu Gaborovi, Ph.D. za jeho cenné rady, ochotu, vstřícnost, veškerou pomoc, věnovaný čas a v neposlední řadě za trpělivost.

Ze všeho nejvíce chci však poděkovat mé rodině, zejména mému bratrově Davidovi a mé mamince, bez které bych takto daleko nikdy nedošel. Mockrát děkuji.

Obsah

1 ÚVOD	11
2 TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1 Vlastnosti hliníku a jeho slitin.....	12
2.2 Slitiny Al-Si (siluminy).....	15
2.3 Současné metody povrchové úpravy hliníkových slitin	18
2.4 Návrh experimentu (DOE).....	26
3 METODY PŘÍPRAVY A CHARAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV	30
3.1 Modifikace povrchů s využitím technik povrchové úpravy	30
3.2 Metody charakterizace povrchu tenkých vrstev.....	31
3.3 Hodnocení korozních vlastností	32
3.4 Tribologie	33
3.5 Limitní hodnoty DOE	34
3.6 Statistická analýza	35
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	36
4.1 Charakterizace povrchu vzorku	36
4.2 Chemické složení a tloušťka vrstev	39
4.3 Tribologické zkoušky	43
4.4 Optimalizace vstupních podmínek MAO procesu	45
4.5 Korozní zkoušky	47
4.6 Finální povrchová úprava za účelem zlepšení tribologických vlastností.....	52
5 ZÁVĚR	59
LITERATURA:.....	61

Seznam použitých symbolů a zkratk

3D CPEM	korelační technika mezi SEM a AFM (z angl... Correlative Probe and Electron Microscopy)
AES-ICP	atomová emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
AFM	mikroskopie atomárních sil
$b_0, \dots b_k$	regresní koeficienty modelu DOE
b_a a b_c	Tafelovy koeficienty
DOE	návrh experimentů (z angl.. design of experiments)
EDX	energievě disperzního spektroskopie
E_{kor}	korozního potenciál [mV]
F	normálové zatížení působící kolmo ke směru pohybu [N]
F	Faradayova konstanta
F_t	třecí síla působící proti směru pohybu [N]
Fcc	kubická plošně centrovaná mřížka
HA	tvrdá anodizace (z angl.. hard anodizing)
k	počet faktorů DOE návrhu
j_{kor}	hustota korozního proudu [$\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$]
LDPE	polyethylen s nízkou hustotou (z angl.. low density polyethylene)
M	molární hmotnost [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
MAO	mikro-oblouková oxidace
n	počet vyměněných elektronů
OCP	potenciál otevřeného obvodu (z angl.. open circuit potencial)

p-value	hodnota pravděpodobnosti, která říká jak pravděpodobné je, že výsledek nastane při dané nulové hypotéze
R_a	aritmetický průměr absolutních hodnot výšek profilů [μm]
R_p	polarizační odpor a hodnoty [$\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$]
R-sq(adj)	procento variability pro posouzení vhodnosti modelu s ohledem na sledovanou proměnnou
R-sq(pred)	procento variability vhodnosti modelu pro predikci výsledku při odstranění libovolné hodnoty sledované veličiny
R_z	průměrná hodnota absolutních hodnot výšek pěti vrcholů s nejvyšším profilem a hloubek pěti nejhlubších bodů [μm]
SEM	skenovacího elektronová mikroskopie
SP	kuličkování (lapování, z angl.. shot peening)
X	nezávislou proměnná
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
Y	závislou proměnná DOE návrhu
μ_k	koeficient tření
v_{kor}	korozní rychlost [nm/rok]

Seznam tabulek a ilustrací

Tab. 1.	Základní fyzikální vlastnosti hliníku str. 12
Tab. 2.	Porovnání metod úpravy hliníkových slitin str. 19
Tab. 3.	Plán experimentu o třech proměnných faktorech str. 27
Tab. 4.	Prvkové složení slitiny AlSi10Mg str. 30
Tab. 5.	Úrovně faktorů str. 34
Tab. 6.	Návrh DOE a naměřená vodivost elektrolytů str. 35
Tab. 7.	Chemická analýza povrchů pomocí EDX str. 42
Tab. 8.	Výsledky potenciodynamických zkoušek str. 49
Tab. 9.	Chemická analýza povrchů pomocí EDX str. 57
Tab. 10.	Srovnání výsledků potenciodynamických zkoušek str. 57
Obr. 1.	Motor Buick 215 OHV V8 – 1961 str. 13
Obr. 2.	Rozdělení hliníkových slitin str. 15
Obr. 3.	Rovnovážný binární diagram Al – Si str. 16
Obr. 4.	Výrobky firmy AAModelleria z Al-Si-Mg – a) kliková skříň; b) hlava válců str. 18
Obr. 5.	Schéma procesu anodizace str. 20
Obr. 6.	Hliníkové díly upravené tvrdou anodizací: a) Ozubená kola a řemenice motoru, b) Performance soustava dílů motoru Chevrolet firmy Jones Machine Racing str. 21
Obr. 7.	Proces chromatování str. 22
Obr. 8.	Zapojení jednotky MAO str. 23
Obr. 9.	Schéma procesu MAO str. 24

Obr. 10.	Schématické znázornění závislosti napětí na čase procesu MAO str. 25
Obr. 11.	Schéma procesu MAO: Č. 1 Proces odmaštění (1M NaOH; 45 °C); Č. 2,3 Oplach (destilovaná voda, vodivost < 10 μS/cm); Č. 4 Moření (20 hm. % HNO ₃ + 2 hm. % HF); Č. 5,6 Oplach (destilovaná voda; vodivost < 10 μS/cm); Č. 7 Proces MAO (elektrolyt; pH ≥ 12). Č. 8,9 Oplach (destilovaná voda; vodivost < 10 μS/cm. str. 31
Obr. 12.	Schéma systému potenciodynamických zkoušek str. 33
Obr. 13.	a) Schéma testu „Pin-on-Disc“; b) vysokoteplotní tribometr CSM THT str. 34
Obr. 14.	SEM snímky substrátu a MAO modifikovaných vzorků str. 36
Obr. 15.	Morfologie povrchů zobrazena s využitím techniky 3D profilometru a CPEM technologie. str. 37
Obr. 16.	Boxplot grafy pro rozptyl hodnot drsnosti jednotlivých testů: a) pro hodnoty R _a ; b) pro hodnoty R _z str. 38
Obr. 17.	SEM snímky vzorků v řezu str. 40
Obr. 18.	Boxplot grafy pro rozptyl hodnot tloušťky vrstvy jednotlivých testů str. 41
Obr. 19.	SEM/EDX snímky mapování prvků vrstvy str. 42
Obr. 20.	XPS spektra vzorků pro Al, C, O a Si str. 43
Obr. 21.	Šířky drah opotřebení vzorků po tribologické zkoušce str. 44
Obr. 22.	Průběh koeficientu tření vzorků a substrátu v PAO oleji str. 45
Obr. 23.	Paretův graf s faktory: A – koncentrace NaOH; B – koncentrace Na ₂ SiO ₃ ; C – frekvence MAO procesu str. 46

Obr. 24.	Optimalizační graf pro minimalizaci šířky tribologické stopy str. 47
Obr. 25.	Mechanismus koroze Al slitiny s MAO vrstvou str. 48
Obr. 26.	Potenciodynamické křivky str. 50
Obr. 27.	Snímky vzorků: a) před zkouškou; b) po 300 h v neutrální solné mlze str. 51
Obr. 28.	Povrch vzorku po korozní zkoušce str. 51
Obr. 29.	XPS záznam vzorku 7 před a po korozi: a) pro Al; b) pro O str. 52
Obr. 30.	Boxplot graf šířek drah opotřebení substrátu a vzorku 5 před a po lapování str. 53
Obr. 31.	Průběh koeficientu tření substrátu a vzorku 5 (před a po lapování) v PAO oleji str. 54
Obr. 32.	SEM snímky povrchu a 3D zobrazení morfologie povrchu vzorku lapovaného: a) 1 min; b) 2 min; c) 3 min str. 55
Obr. 33.	Boxplot grafy drsnosti lapovaných vzorků pro: a) drsnost R_a ; b) drsnost R_b str. 56
Obr. 34.	Srovnání potenciodynamických křivek substrátu a vzorku před a po lapování str. 58

1 ÚVOD

Hliník a především jeho slitiny jsou v současné době stále častěji využívány ve všech průmyslových odvětvích. Nejvýznamnějšími slévárenskými slitinami hliníku jsou Al – Si slitiny – siluminy, které jsou pro své vlastnosti často uplatňovány v automobilovém průmyslu při konstrukci spalovacích motorů, nebo součástí zavěšení vozidla. Výhodami siluminů jsou zejména jejich dobrá slévateľnost. Oproti tomu nevýhodami jsou zhoršená odolnost vůči korozi a tření. Pro zlepšení těchto vlastností byla vyvinuta řada procesů modifikace povrchu. Mikro-oblouková oxidace (MAO) představuje efektivní alternativu k běžným metodám – anodizaci a tvrdé anodizaci. Oxidické vrstvy, vzniklé mikro-obloukovou oxidací, vykazují vyšší korozní odolnost a zvýšenou otěruvzdornost.

Cílem této práce byla úprava povrchu slitiny Al10SiMg procesem mikro-obloukové oxidace pro dosažení optimálních podmínek za účelem zvýšené odolnosti vůči otěru a korozi. Tato práce je zaměřena na možnost využití takto upravených slitin pro výrobu vnitřních částí spalovacích motorů.

Teoretická část této práce je zaměřena na problematiku hliníkových slitin, jejich vlastnosti a rozdělení. V této části práce jsou dále popsány současné metody povrchové úpravy hliníkových slitin a jsou rozebrány výhody a nevýhody jednotlivých metod. Nakonec je popsána možnost optimalizace procesů povrchové úpravy pomocí matematické metody návrhu experimentů (DOE).

V praktické části této práce jsou popsány použité metody charakterizace MAO tenkých vrstev a optimalizace procesu pomocí DOE.

Experimentální část zahrnuje přípravu oxidické vrstvy metodou mikro-obloukové oxidace na slitině Al-Si-Mg. Takto vytvořené vrstvy jsou následně charakterizovány z hlediska povrchu metodami skenovací elektronové mikroskopie, mikroskopie atomárních sil, 3D profilometrem a 3D CPEM technologií. Z hlediska chemického složení a tloušťky vrstev jsou využity metody skenovací elektronové mikroskopie s energiově disperzním spektrometrem a X-ray fotoelektronové spektroskopie. Vzorky jsou charakterizovány tribologickými zkouškami a z hlediska korozních vlastností metodami potenciodynamických polarizačních křivek a zkouškou v solné mlze. Na základě DOE analýzy a diskutovaných výsledků je navržena a provedena finální povrchová úprava za účelem zlepšení tribologických vlastností. Jsou diskutovány změny vlastností takto upraveného vzorku.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Vlastnosti hliníku a jeho slitin

V současnosti můžeme pozorovat rostoucí produkci neželezných kovů, zejména pak hliníku a jeho slitin. Pro své vlastnosti je uplatňován napříč všemi sektory průmyslu. Z fyzikálních vlastností se jedná zejména o dobrou tepelnou vodivost za pokojové teploty (při teplotách pod 1,18 K je supravodivý). Je velmi dobrý elektrický vodič, má vysoký poměr pevnosti vůči hmotnosti, vysokou lomovou houževnatost a odolnost vůči korozi. Společně s nízkou hmotností a relativně nízkou cenou je hliník stále častěji využíván pro konstrukční účely. Jak lze vidět v Tab. 1., hliník má kubickou plošně centrovanou mřížku (fcc) a z tohoto důvodu vykazuje hliník velmi dobré plastické vlastnosti za tepla i za studena [1][2].

Tabulka 1. Základní fyzikální vlastnosti hliníku

Vlastnosti	Hodnoty dané vlastnosti
Mřížka	Kubická plošně centrovaná
Mřížkový parametr	$a = 0,404958 \text{ nm}$
Atomová hmotnost	26,98154
Teplota tavení	660,4 °C
Teplota varu	2494 °C
Hustota	2,6989 g.cm ⁻³ (při 20°C)
Tepelná vodivost	247 W.m ⁻¹ (při 25 °C)
Měrná tepelná kapacita	0,900 KJ/kg.K (při 25 °C)
Elektrický odpor	26,2 n.m (při 20 °C Al 99,999)
Teplota supravodivosti	1.2 K

Z důvodu nízké hmotnosti bylo logickým krokem historicky první uplatnění hliníku v odvětví automotive: V roce 1899 na výstavě Berlin International Motor Wagon Exhibition byl společností Durkopp představen první vůz s hliníkovou karoserií. Pro konstrukci spalovacího motoru hliník poprvé využil už roku 1901 Carl Benz, tento motor se však nikdy nedostal do sériové výroby. Důležitým milníkem je datum 17. 12. 1903, kdy bratři Wilbur a Orville Wrightovi vyvinuli pro první lidstvem uskutečněný let hliníkový motor, kterým z důvodu velké hmotnosti nahradili původně zamýšlený motor z osobního vozu. Trvalo téměř 60 let, než se na trhu objevil první automobil se spalovacím celohliníkovým motorem.

Průkopníkem se roku 1961 stal Land Rover, jehož osmiválcový celohliníkový motor Buick 215 s konstrukcí OHV pushrod (viz. Obr. 1.), se stal celosvětovým hitem [3][4][5].



Obr. 1. Motor Buick 215 OHV V8 – 1961

Z mechanických vlastností hliníku vyplývají jeho výhody, např. dobrá tažnost. Jako nevýhody lze uvažovat nízkou tvrdost a pevnost v tahu. Tyto vlastnosti přetrvávají i ve formě slitin hliníku a lze je kompenzovat procesem legování. Mezi hlavní legující prvky v Al slitinách patří měď, hořčík, křemík, mangan, zinek, nebo lithium. Podle celkového obsahu a druhu legujících prvků jsou slitiny hliníku rozdělovány na slitiny slévárenské a slitiny pro tváření [6][7].

V případě slitin tvářených je celkový obsah legujících prvků zpravidla nižší – v mikrostruktuře tedy převládá tuhý roztok α (Al). Tepelným zpracováním lze dosáhnout zpevnění a vytvrzování – v tuhém roztoku dochází k vylučování velmi jemných zrn (velikost řádově v desítkách nm), tzv. precipitátů, které představují překážku pro skluz dislokací, což vede k nárůstu pevnosti a tvrdosti slitiny. Mezi nejznámější tvářené slitiny, které lze vytvrzovat, patří **Al-Cu** a **Al-Cu-Mg** (duraly), obsahující 1-6% Cu a maximálně 1% Mg. Vynikají skvělými pevnostními vlastnostmi – např. mezi pevnosti v tahu až 450 MPa. Z tohoto důvodu jsou uplatňovány jako konstrukční materiály v automobilovém průmyslu, v letectví, nebo pro výrobu sportovního náčiní. Dalšími rozšířenými slitinami jsou **Al-Mg-Si** (maximální obsah Si 1,5 %), které lze vytvrzovat, ale dosahují nižší meze pevnosti (cca 350 MPa). Své uplatnění nacházejí ve výrobě hliníkových karoserií automobilů, nebo ve stavebnictví. Mezi další vytvrzitelné slitiny patří **Al-Zn-Mg-Cu**, nebo **Al-Li-Cu-Mg**. V některých případech však není nutné použít precipitačního vytvrzování – slitiny **Al-Mg** dosahují pevnosti až 400 MPa

a k tomu skvělé korozivzdornosti. Proto jsou využívány např. jako materiál pro výrobu lodí. [7][8].

Slévárenské slitiny hliníku mají vyšší obsah legujících prvků a z hlediska mikrostruktury obsahují kromě tuhého roztoku α (Al) také další fáze. Využívají se pro výrobu složitějších součástí odléváním. Absolutně dominantní postavení zde mají slitiny Al-Si, mezi jejichž vlastnosti patří vynikající slévatelnost, velmi dobrá odolnost vůči korozi i otěru a mají nízký koeficient tepelné roztažnosti. Na druhou stranu vykazují špatnou mechanickou obrobiteľnost. Malá rozpustnost Si v Al neumožňuje vytvrzování [7].

Slitiny mohou obecně obsahovat čtyři typy prvků – základní, hlavní přísadové, vedlejší přísadové a doprovodné prvky. Základním prvkem je v případě siluminů hliník. Následují tzv. hlavní přísadové prvky, které jsou klíčové k určení vlastností slitin a dohromady se základním prvkem definují typ slitiny. Z hlediska obsahu bývá po základním prvku obvykle druhý nejzastoupenější prvek a nejčastěji se jedná o křemík, hořčík, či měď. V těchto třech případech se slitiny nazývají [1][6]:

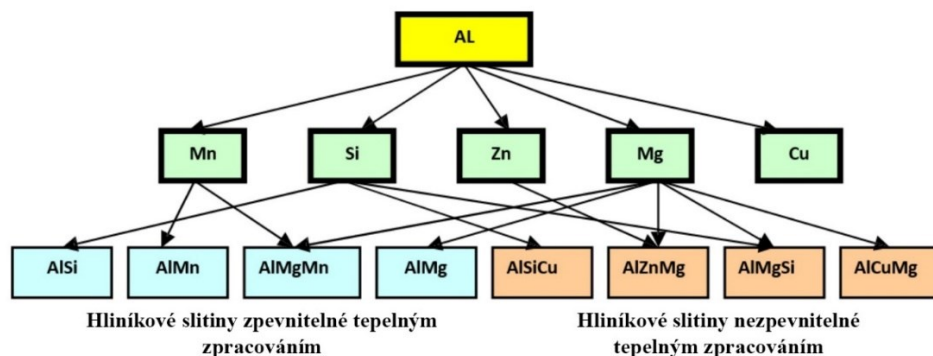
- **Siluminy** – slitiny Al – Si
- **Duraluminium** – slitiny Al – Cu
- **Hydronalium** – slitiny Al - Mg

Třetím prvkem jsou vedlejší přísadové prvky, které dále ovlivňují některé vlastnosti slitin. Poslední jsou doprovodné prvky, které se do slitiny dostávají neúmyslně, narušují čistotu vyráběné slitiny a degradují její vlastnosti – především ovlivňují mechanické a chemické vlastnosti základního prvku [1, 6].

Slitiny se podle počtu přísadových prvků dělí na [6]:

- **Binární** – slitina obsahuje pouze základní a hlavní přísadový prvek
- **Ternární** – slitina obsahuje také jeden vedlejší přísadový prvek
- **Vícesložkové** – slitina obsahuje několik vedlejších přísadových prvků

Pro snadnou rozpoznatelnost hliníkových slitin navrhl American National Standard Institute společně s Aluminium Association systém, který je dodnes velmi využíván. Lze jej vidět na obr. 2. [2].



Obr. 2. Rozdělení hliníkových slitin

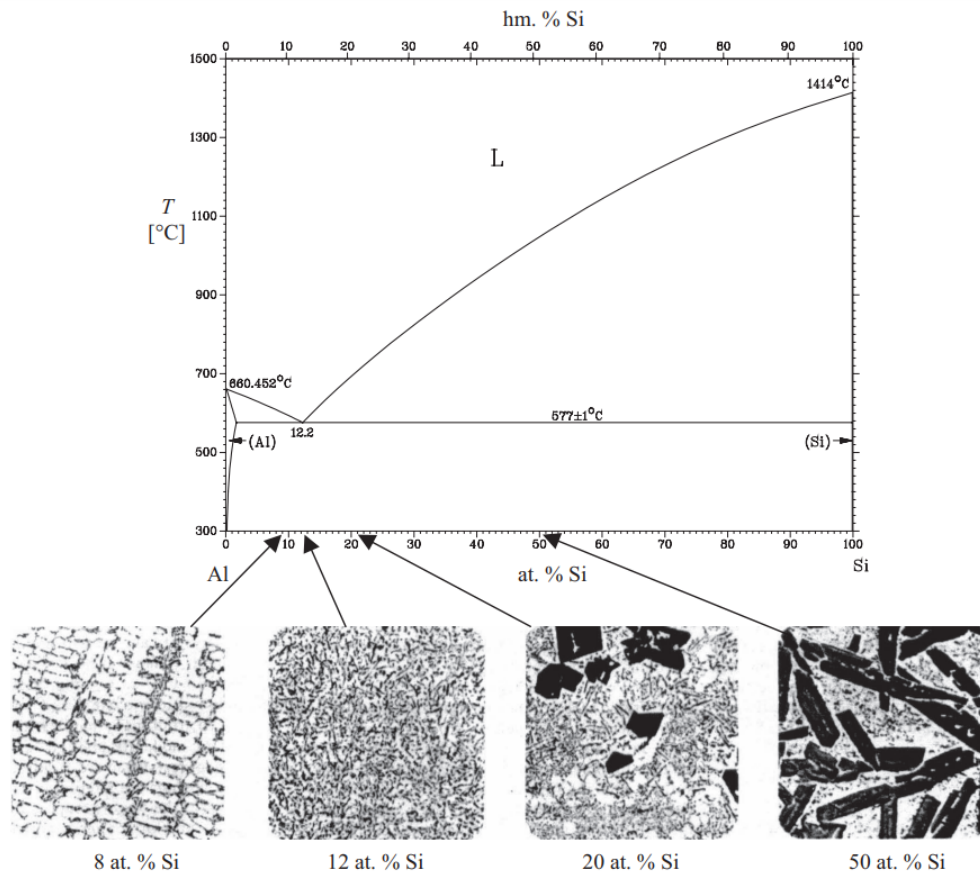
2.2 Slitiny Al-Si (siluminy)

Slitiny Al-Si jsou po litinách nejvýznamnější slévárenské slitiny. Jak již bylo uvedeno, základním prvkem je hliník a hlavním přísadovým prvkem křemík. V případě siluminů dochází z důvodu výrazného vlivu vedlejšího přísadového prvku na výsledné vlastnosti slitin k rozdělení do dalších skupin typu Al – Si – Mg, nebo Al – Si – Cu [1][6][7].

U některých siluminů může být doprovodný prvek zároveň přísadovým prvkem. Příkladem je Al – Si – Cu, ve které měď na jednu stranu snižuje odolnost vůči korozi hliníku, ale výrazně zvyšuje pevnost slitiny a zlepšuje její obrobitelnost. Jedná se tedy o slitinu se sníženým obsahem křemíku a bývá využívána k výrobě odlitků, např. karburátorů nebo armatury motorů. Výhodou je malá schopnost pohlcovat plyny [1][6].

Z hliníkových slitin jsou siluminy nejčastěji uplatňovanou skupinou, zejména pro výrobu odlitků. Výrazně méně jsou využívány duraluminia a ještě méně hydronalia. Nejvíce využívaným systémem je silumin dolegovaný mědí [1][6].

Fázový diagram binárního systému Al – Si lze vidět na Obr. 3. [1] – jedná se o eutektický systém se dvěma tuhými fázemi: Al (KPC) a Si (diamantová kubická mřížka). Obě komponenty mají omezenou rozpustnost v tuhém stavu. Teplota eutektické přeměny je 577 ± 1 °C při složení $12,2 \pm 0,1$ at. % Si.. [1][3][9].



Obr. 3. Rovnovážný binární diagram Al – Si

Tuhé Si částice v systému Al – Si zvyšují otěruvzdornost. Nejdůležitějšími komerčně vyráběnými siluminy jsou s malými přísadami Na nebo Sr (0,01 hm. %). Tyto přísady zlepšují mechanické vlastnosti a mikrostrukturu binárních slitin. Za účelem vytvrzování lze do Al - Si slitin přidávat Cu nebo Mg. Jako modifikující přísada bývá v nadeutektických slitinách přidáván fosfor (méně než 0,01 hm. %) [1].

Protože se v siluminech obvykle vyskytují přísady, při teplotě eutektické přeměny 577 °C se posouvá složení na 11,3 at. % Si (což odpovídá 11,7 hm. % Si). Na základě tohoto složení se siluminy rozdělují dle bazí do tří skupin: [1][10]

- **Eutektické** – s obsahem Si cca. 11,7 hm. % (eutektikum – α + Si)
- **Podutektické** – s obsahem Si menší, než 11,7 hm. % (fáze α + eutektikum)
- **Nadeutektické** - s obsahem Si vyšší, než 11,7 hm. % (primární křemík + eutektikum)

Fáze α zde označuje substituční tuhý roztok Si v Al s maximální rozpustností 1,59 % Si při teplotě 577 °C eutektické přeměny. Při snižování teploty dochází k poklesu rozpustnosti až na

úroveň 0,05 % Si při 200 °C. Eutektikum označuje směs fáze α a eutektického Si, která vzniká eutektickou přeměnou. Směs se skládá z eutektických buněk, což je krystalizační jednotka, která vzniká při eutektické proměně. Tyto eutektika mají charakteristickou vlastnost – neviditelnost rozhraní mezi eutektickými buňkami [1].

Ve slévárenství bývají nejvíce uplatňovány eutektické slitiny, a to zejména pro vlastnosti, jako úzký interval tuhnutí, nebo vyšší pevnost v porovnání s ostatními skupinami siluminů. Oproti tomu podeutektické slitiny jsou lépe slévatelné, ale jsou náchylné ke vzniku trhlin. Nadeutektické siluminy jsou vysoce tvrdé, ale postupy přípravy jsou složitější a výrobky z nich jsou určeny pro speciální aplikace. Slévárenské slitiny obsahují obecně velký podíl eutektika, popř. mají čistě eutektickou strukturu. Proto jsou nejvýznamnějšími faktory, ovlivňující mechanické vlastnosti, rozložení, množství a morfologie eutektického Si, popř. vlastnosti fáze α [1].

Při obsahu Si nad eutektickou hranicí se ve struktuře začínají objevovat primární krystaly křemíku, které jsou velmi křehké, tvrdé a hrubé. Proto v případě použití nadeutektických slitin vyplývá nutnost zjemnění primárních Si krystalů. To se často provádí přísadou červeného fosforu, jehož částice působí jako krystalizační zárodky [11].

Z hlediska modifikace eutektické přeměny se nejčastěji využívá sodík. Na (stejně, jako ostatní povrchově aktivní prvky) způsobuje zpoždění krystalizace eutektického Si. Dochází k posunutí eutektické koncentrace od 11,3 % Si k hodnotě 14 % Si, přičemž teplota eutektické přeměny klesá na 569 °C. Sodík obvykle účinkuje v rozmezí 10 – 30 minut. Použití Na s sebou nese také nevýhody a omezení - příkladem může být vyšší stupeň naplynění siluminů [1].

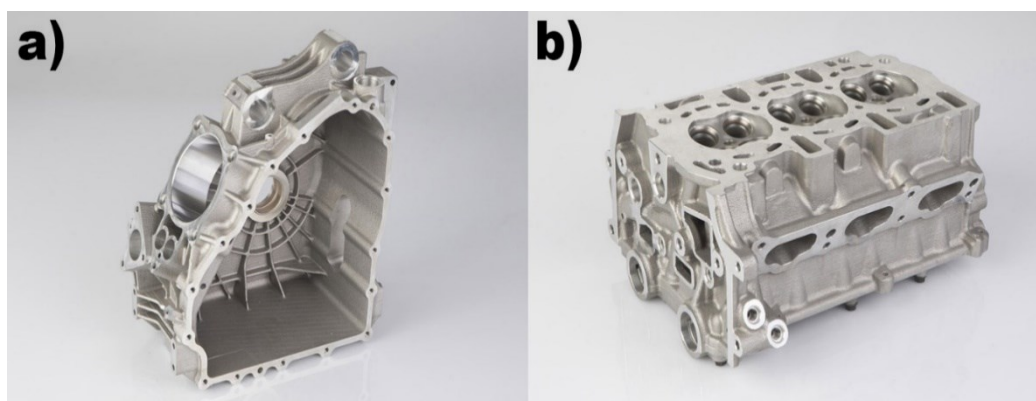
Al – Si - Mg

Slitiny typu Al – Si – Mg jsou do značné míry univerzální. Největší výhodou je dobrá slévatelnost a korozivzdornost. Nevýhodou jsou oproti jiným slitinám hliníku horší mechanické vlastnosti a zhoršená mechanická obrobiteľnosť. Tyto nevýhody platí zejména v litém stavu a lze je částečně redukovat pomocí vytvrzování [1][6][11].

Slitiny Al – Si – Mg se dělí na dvě skupiny – AlSi7Mg a AlSi10Mg. Dle norem ČSN se obsah hořčíku pohybuje v rozmezí 0,10 – 0,70 %, nejčastěji se však pohybuje v rozmezí 0,25 – 0,45%.

V průmyslu jsou slitiny Al-Si-Mg definovány jako středně odolné, tepelně zpracovatelné s vynikající odolností vůči korozi. Z tohoto důvodu se využívají téměř ve všech průmyslových

odvětvích, zejména pro komplikované tenkostěnné odlitky, odolávající vyššímu tlaku (tyto výrobky bývají vystavovány únavovému zatížení). Příkladem reálného použití jsou bloky a hlavy válců spalovacích motorů, či tlakové pumpy. Na Obr. 4. [14] lze vidět klikovou skříň a hlavu válců spalovacího motoru, které jsou vyráběny firmou AAModelleria. Kliková skříň je vyráběná ze slitiny AlSi7Mg0,3 (EN AC-42100) a hlava válců z AlSi10Mg (EN AC-43100) [1][12][13].



Obr. 4. Výrobky firmy AAModelleria z Al-Si-Mg – a) kliková skříň; b) hlava válců

2.3 Současné metody povrchové úpravy hliníkových slitin

Pro zlepšení vlastností při kontaktu mezi slitinou a prostředím (či dalším materiálem) za současného zachování výhodných vlastností povrchu materiálu hliníkových slitin Al-Si se využívá metod povrchové úpravy. Tyto metody spočívají v nanášení oxidu kovů na kovový povrch. Tento film vylepšuje vlastnosti substrátu. Fyzikální metody, mezi které patří fyzikální a chemická depozice par, jsou z důvodu velmi vysokých teplot a neefektivnosti pro průmyslovou výrobu považovány za nevhodné. Nejběžněji uplatňovanými mokkými metodami povrchových úprav slitin hliníku jsou anodizace, tvrdá anodizace a MAO, které jsou založeny na elektrochemických procesech. Pro přehlednost jsou rozdíly v charakteristikách těchto technik shrnuty v tabulce 2 [14]. Další možnou metodou je chromátování [14].

Tabulka 2. Porovnání metod úpravy hliníkových slitin

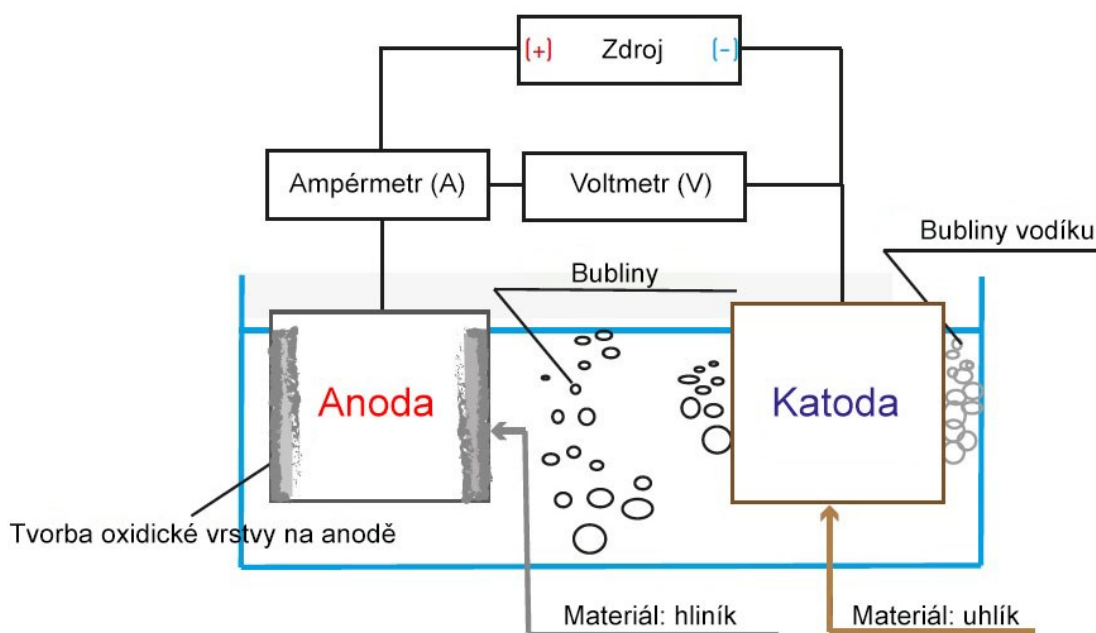
	Elektrolyt	Anodizace	Tvrdá anodizace	MAO
		Kyselina sírová, dusičná, atd. (pH < 5)		Zásady (pH > 10)
Parametry procesu	Napětí [V]	Nízké 10-50	Střední 20 - 120	Vyšší než průrazné
	Hustota proudu [mA.cm ⁻²]		Nízká 5 – 30	Vysoká 50 – 200
	Čas procesu [min]	Střední 10 – 60	Dlouhá 30 – 120	Nízká až střední <10 – 60
	Předúpravy	Důležité	Důležité	Méně důležité
	Tloušťka	Malá	Vysoká	Kontrolovatelná
Parametry povlaku	Rychlost růstu	Nízká	Nízká	Vysoká
	Mikrostruktura	Amorfni	Amorfni	Amorfni + krystalická
	Přilnavost	Vysoká	Střední	Vysoká
	Mikrotvrdost	Nízká	Střední	Relativně vysoká

Anodizace

Anodizace (nebo také eloxování) je nejběžnější ze zmíněných povrchových úprav. Jedná se o proces přípravy oxidické vrstvy na povrchu hliníku a jeho slitin. Standartní potenciál hliníku má hodnotu 1,69 V, což jej řadí k neušlechtilým materiálům. Na chemicky vyčištěném povrchu hliníku vzniká v řádu několika sekund vrstva Al₂O₃ o tloušťce cca. 1 nm. Tato vrstva je zpočátku velmi slabá, ale s časem dochází k zesílení až na 0,1 – 0,5 μm v řádu měsíců. Přirozeně vzniklé vrstvy jsou však snadno mechanicky poškoditelné a málo tvrdé [1][2].

Proces oxidace lze urychlit pomocí elektrolytické oxidace slitiny hliníku. Protože je ke stěně lázně připevněna katoda, hliník přirozeně přebírá roli anody, což umožňuje uvolnění iontů kyslíku a jejich spojení s povrchovým substrátem hliníku. Schéma anodizačního procesu hliníkového vzorku lze vidět na Obr. 5 [15]. Vzniklá oxidická vrstva je velmi tvrdá, keramická, nevodivá, porézní a pevně propojená se slitinou. Eloxováním získá slitina odolnost vůči korozi a mechanickému poškození, tyto změny navíc zůstávají zachovány po dlouhou dobu. Tloušťka

keramické vrstvy se nejčastěji pohybuje mezi 20 – 50 μm. Anodizace je navíc velmi čistý proces – většinu vedlejších produktů lze recyklovat a opětovně použít [1][2][16].



Obr. 5. Schéma procesu anodizace

Mezi přednosti procesu anodizace patří možnost modifikovat povrch téměř libovolného tvaru, dobrá zpracovatelnost a vysoká pevnost výrobku. Poréznost vrstvy dále umožňuje modifikaci mazivy, či materiály pro zvýšení adheze povrchu s jiným povrchem. K nevýhodám eloxování patří nižší tepelná vodivost, ve srovnání s čistým hliníkem. To může za zvýšených teplot (nad 80 °C) způsobit vznik prasklin v materiálu [1][16].

Elektrolytem bývá nejčastěji 10 – 20% H₂SO₄ při teplotě 15 – 30 °C. Pracuje se při napětí 12 – 15 V. Kyselina sírová disocijuje dle rovnice [6]:



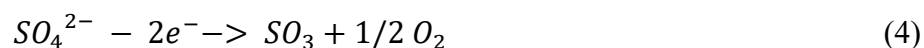
Na elektrodách dochází při anodizaci čistého hliníku k těmto reakcím [6]:

Na katodě:



Na anodě:

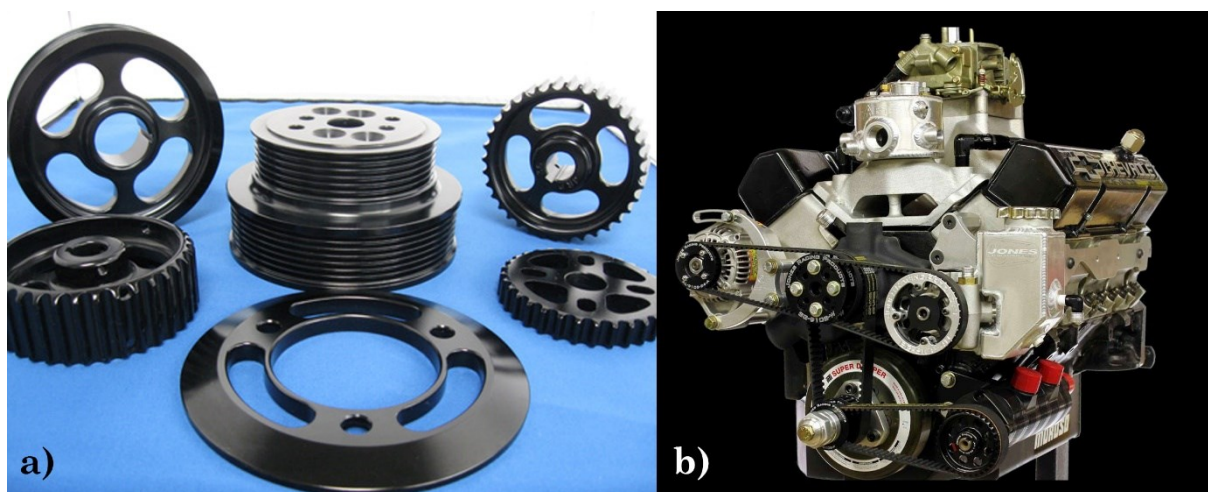




Tvrdá anodizace (Hard anodizing = HA)

Tvrdá anodizace bývá označována také termínem anodizace typu III. Princip tvrdé anodizace je stejný, jako u anodizace běžné. Rozdíl mezi oběma metodami je ve vstupních podmínkách – v tomto případě je proces uskutečněn při nízkých teplotách a vysokých proudech. Obvykle jsou vzorky ponořeny do lázně s kyselinou sírovou o hustotě 180 – 200 g/l. Pracovní teplota tohoto procesu se pohybuje v rozmezí -5 až 0 °C v závislosti na požadovaném produktu [2][17].

Tímto postupem lze dosáhnout velmi tvrdé keramické vrstvy Al_2O_3 , která je odolná vůči otěru. Navíc zůstává vrstva stále porézní, avšak s menším průměrem pórů, než je tomu u klasické anodizace. Naopak stejně, jako u běžného eloxování dochází ke zvýšení odolnosti vůči korozi. Společnost TFC (Titanium Finishing Company) dosáhla v oblasti korozivzdornosti velmi dobrých výsledků - díly pro námořní účely vydržely více než pět let ponořené v mořské vodě prakticky bez újmy [2][17].



Obr. 6. Hliníkové díly upravené tvrdou anodizací: a) Ozubená kola a řemenice motoru, b) Performance soustava dílů motoru Chevrolet firmy Jones Machine Racing

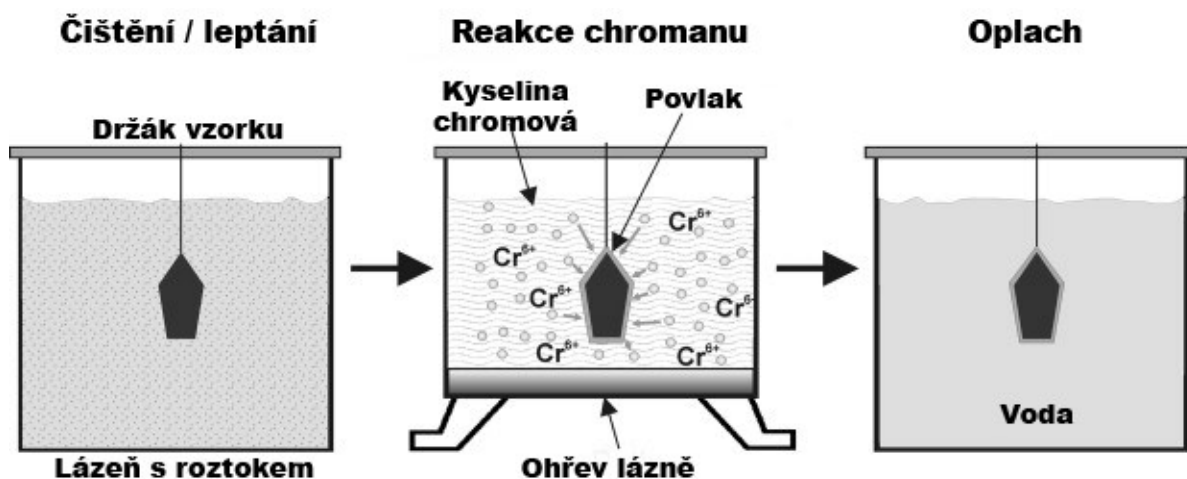
Vzhledem k vysoké tvrdosti oxidického filmu jsou tvrdě eloxované výrobky vhodné pro širokou škálu aplikací, jako jsou mechanické díly, součástky pohonných ústrojí, výrobky pro elektrotechnický průmysl i vojenské aplikace. Části motoru, modifikované tvrdou anodizací,

lze vidět na Obr. 6 [18]. Omezením je skutečnost, že slitiny hliníku s vysokým obsahem mědi nebo křemíku nejsou pro tvrdé eloxování vhodné - získaná vrstva bývá zpravidla porézní a málo tvrdá. Příkladem mohou být slitiny s označením 2011, 2017, nebo 2024, jejichž zastoupení hliníku se pohybuje v intervalu 3,5 – 6%. Alternativním řešením může být pokrytí povrchu slitiny čistou vrstvou hliníku např. magnetronovým napařováním. Tato kombinace však kvůli vysokým nákladům není vhodná pro průmyslovou výrobu [2][17][19].

Chromátování (*Chromating, chromate coating*)

Chromátování je typická úprava modifikace povrchu slitin hliníku, zinku, mědi, cínu nebo hořčíku, či obecně ocelí. Stejně jako v případě anodizace je výhodou chromátování vysoká odolnost vůči korozi. Moderními metodami lze dosáhnout vysoké odolnosti až do 100 °C[2].

V procesu chromátování je kov ponořen do lázně s roztokem, obsahující především sloučeniny šestimocného chromu, zejména chromany a dichromany. Po vytažení je kov opláchnut a vysušen. Schéma procesu lze vidět na Obr. 7 [20][21].



Obr. 7. Proces chromátování

V první fázi procesu jsou chromovací nátěry měkké a gelovité, avšak po 24 hodinovém schnutí dochází k vytvrzení povlaku. Výsledkem je velmi tenká, většinou oxidická vrstva na povrchu kovu, která je hydrofobní a vysoce odolná. V určitých průmyslových odvětvích může být výhodou přilnavost vrstvy k organickým povlakům [20].

Omezení této metody spočívá ve vlastnostech šestimocného chromu, jehož používání je z důvodu zařazení na seznam karcinogenních sloučenin značně omezené. Od roku 2003 byly v Evropě zveřejněny nové předpisy na ochranu životního prostředí, týkající se šestimocného

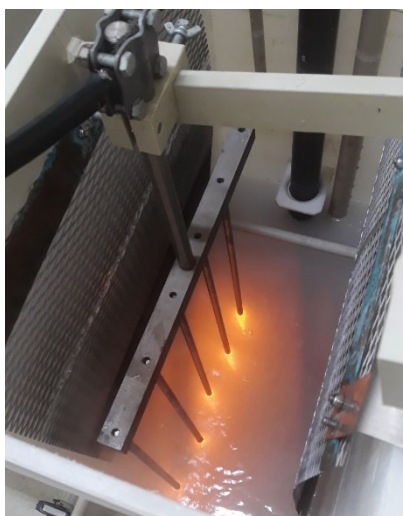
chromu. Z těchto důvodů je metoda chromátování na ústupu, nicméně stále lze najít i v ČR řadu společností, nabízející tento postup modifikace povrchu kovů [20].

Mikro-oblouková oxidace (MAO)

Mikro-oblouková oxidace (MAO, z angl. micro-arc oxidation), známá taky jako plasmová elektrolytická oxidace, nebo mikro plasmová oxidace, je stejně jako tvrdá anodizace proces, založený na anodické oxidaci. MAO a tvrdá anodizace se od sebe liší jak z hlediska procesu úpravy materiálu, tak z hlediska výkonu [22].

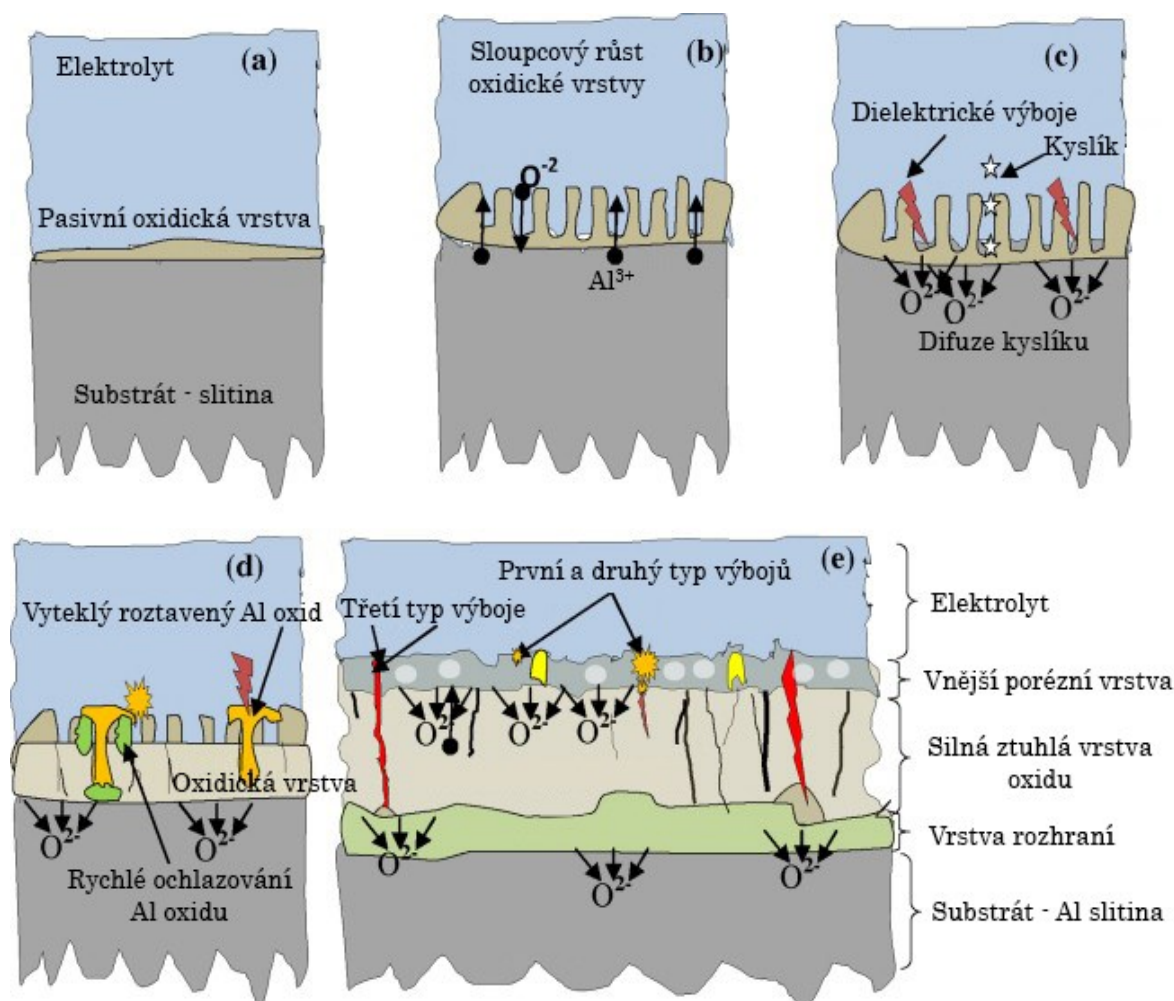
V případě MAO jsou na rozdíl od tvrdého eloxování za tvorbu oxidické vrstvy zodpovědné plazmové výboje, založené na alkalickém elektrolytu. Podstatou procesu je zpracování za výrazně vyšších napětí. Oxidace povrchu slitiny vede k vytvoření krystalicko-keramického povrchu. K reakci dochází za velmi vysokých teplot a tlaků na povrch slitiny. Kombinací těchto vlivů, vhodného elektrolytu a vysokého napětí, za vzniku obloukového výboje, dochází k tvorbě keramické vrstvy, obsahující především Al_2O_3 . Modifikované Al slitiny jsou jedinečné mikrostrukturou, obsahující krystalickou fázi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, která vyniká odolností proti opotřebení [22][23].

Zapojení poloprovodní jednotky lze vidět na Obr. 8. Princip MAO je následující: kov (v tomto případě slitina hliníku) je umístěn do elektrolytu a zapojen jako anoda, elektrolytický článek je zapojen jako katoda. Na systém je aplikováno napětí až 1000 V a vysoký proud [23].



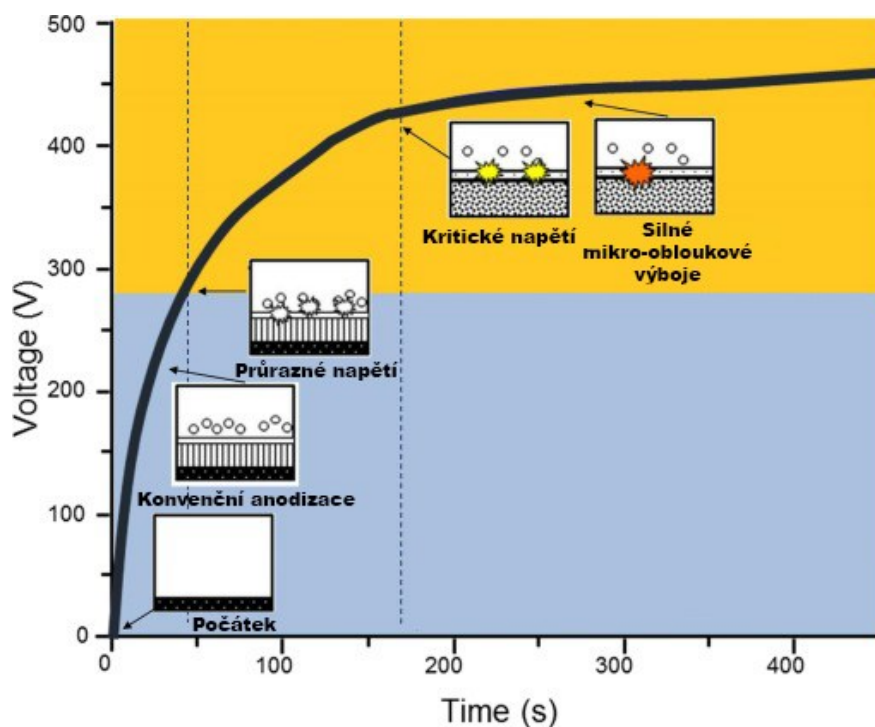
Obr. 8. Zapojení jednotky MAO

Jednotlivé fáze procesu MAO i výslednou komplexní vrstevnatou strukturu lze vidět na Obr. 9 [24]. V první fázi (a) se po připojení napětí se na povrchu kovu okamžitě vytvoří tenká pasivační vrstva oxidu, která následně roste „sloupcově“ roste (b). Napětí mezi substrátem a elektrolytem se plynule zvyšuje s rostoucí tloušťkou oxidické vrstvy, až dosáhne kritické hodnoty. Při této hodnotě napětí dojde k narušení slabých míst filmu za současného vzniku mikro-obloukového výboje (c), v jehož okolí se vytvoří lokální oblast velmi vysoké teploty. To způsobí roztavení části vrstvy, tato oblast má tendenci pohybu směrem z rozhraní substrát-povlak k povrchu vrstvy (d), což po kontaktu s chladnějším elektrolytem vede k rychlému ochlazení, tuhnutí a rekrystalizaci. Tím vznikne keramický film (e). K průrazu dochází vždy v relativně malé oblasti povrchu a po vytvoření filmu se bod průrazu přesune na další nejslabší místo izolační vrstvy. Tímto způsobem vznikne rovnoměrný keramický film. Na keramické vrstvě následně dochází ke vzniku další porézní vnější vrstvy [14][23][24].



Obr. 9. Schéma procesu MAO

Znázornění procesu MAO v závislosti na čase lze vidět na Obr. 10 [14]. Průběh křivky ovlivňuje složení elektrolytu a velikost přivedeného napětí. Při zvyšování napětí křivka téměř lineárně roste až po hodnotu průrazného napětí, které závisí kromě typu modifikovaného materiálu také na iontové vodivosti roztoku. Zde dochází k výboji v nejslabším místě vrstvy. Při dalším zvyšování napětí dochází ke zpomalení růstu oxidické vrstvy. Při kritické hodnotě napětí dochází ke vzniku silnějších, ale méně četných mikro-obloukových výbojů. Barva výbojů se dále mění ze žluté až po velmi silné oranžové výboje [14].



Obr. 10. Schématické znázornění závislosti napětí na čase procesu MAO

Hussein R. O., Nie X., etc. [25] uvádí, že mikrostruktura výsledných vrstev silně závisí na typu mikro-obloukových výbojů. Během MAO procesu Al slitin v silikátovém elektrolytu dochází k různým typům výbojů. První typ se vyskytuje v blízkosti povrchu povlaku, druhý uvnitř pórů vrstvy, třetí je iniciován na rozhraní substrát-povlak. Bylo zjištěno, že v případě prvního a druhého typu výbojů dochází k začleňování složek elektrolytu do vrstvy, zatímco třetí typ silně indukoval přechod složek ze substrátu. Třetí typ je navíc zodpovědný za vznik některých strukturních defektů, děr a spojených pórů. Tyto typy výbojů jsou znázorněny na Obr. 9 e). V závislosti na zvoleném procesu se mohou vyskytnout další dva typy výbojů – čtvrtý probíhá ve vnitřních pórech v blízkosti rozhraní vnitřní a vnější vrstvy, pátý v blízkosti vnější vrstvy, což vede k tvorbě velkých pórů na povrchu výsledné struktury. Oba výboje jsou silné, avšak v porovnání s třetím typem jsou jejich účinky méně významné [25][26].

Důležitým faktorem pro tvorbu povlaku je vznik plynových bublin, které slouží jakožto prekurzory míst pro zapálení výbojů. Složení těchto bublin je závislé na typu elektrolytu i jeho elektrickými vlastnostmi. Obecně však platí, že plyn v bublinách je při MAO Al slitin složen převážně z kyslíku (přes 92 obj. %) [27][28].

Z hlediska tribologických vlastností jsou MAO povlaky žádané pro řadu aplikací. Ve kterých je vyžadována odolnost vůči abrazivnímu opotřebení. Z důvodu silné přilnavosti vrstvy k substrátu je zajištěna vysoká odolnost vůči tření, vrypům a drolení. Maximální hodnoty tvrdosti MAO povlaku Al slitin mohou dosahovat řádově 2200 HV (dle Vickerse). Výrazný pokles tvrdosti filmu lze však očekávat při zvýšení porozity. J. A. Carran a T. W. Clyne zjistili, že 20% porozita MAO vrstvy na Al slitině vede k 60-70% snížení tvrdosti oproti původní hodnotě [27][29].

Úprava MAO slitin obecně výrazně zlepšuje odolnost vůči korozi. Tu však může snížit přítomnost strukturních defektů, např. mikropórů, kanálků, či trhlin, kterými mohou ionty pronikat k substrátu. Antikorozní vlastnosti lze ověřit např. metodou potenciodynamických zkoušek [27].

K výhodám metody MAO patří šetrnost k životnímu prostředí a v porovnání s HA vynikající odolnost vůči korozi, tepelnému a elektrickému poškození, nebo otěruvzdornost. Výhod slitin, modifikovaných MAO, se hojně využívá např. v leteckém průmyslu. Z důvodu cyklického zatěžování se v tomto odvětví klade velký důraz na odolnost vůči opotřebení, korozivzdornost a obecně celkovou životnost. Těchto vlastností lze dosáhnout silnější keramickou vrstvou, často však na úkor únavové životnosti, která se tak stává limitujícím faktorem. Tento nedostatek se zpravidla kompenzuje mechanickým opracováním za studena, předcházející metodě MAO. Často se jedná o kuličkování, neboli shot peening – celý proces bývá označován SP + MAO [22].

2.4 Návrh experimentu (DOE)

DOE (z angl. design of experiments), tedy návrh experimentů, je matematický nástroj pro optimalizaci procesů. Je jedním z nejúčinnějších způsobů, jak zlepšit kvalitu a produktivitu procesu. Jedná se o statistický přístup, umožňující analýzu účinků několika nezávislých faktorů a jejich působení na určitý jev – závislou proměnnou. V tomto přístupu se zavádí experimentální matice, která se skládá z kontrolních koeficientů – nezávislých proměnných, jejichž hodnota (úroveň) se liší pro každý cyklus. Za účelem odhadu rozptylu (tedy chyby),

plynoucí z mírně odlišných vstupních podmínek, se zpravidla přistupuje k několikanásobnému opakování cyklů za stejných podmínek. Souhrnně lze říct, že DOE, jako metodika pro plánování a vyhodnocování experimentů, umožňuje výběr více faktorů při návrhu experimentu, přičemž interakce těchto proměnných vede k určení statisticky významných faktorů. Zpravidla bývá navrhován proces pro 4 a více faktorů na několika úrovních [30][31][32].

Často využívanou metodou DOE je tzv. faktoriální experiment, ve kterém máme předem daný počet faktorů o dvou úrovních (vyšší a nižší – nejjednodušší příklad). Nižší úroveň se označuje -1, vyšší 1. Způsob sestavení plánu experimentu za pomoci tohoto značení lze vidět v Tabulce 3. Celkový počet kombinací je úměrný počtu faktorů – jedná se o tzv. 2^k návrh, kde k označuje počet faktorů. Pro ilustraci v případě třech faktorů o dvou úrovních to dává 8 řádků [33][34].

Tabulka 3. Plán experimentu o třech proměnných faktorech

Pokus	Faktor A	Faktor B	Faktor C
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Pro interpretaci dat se využívá regresního modelu experimentu. Ten vyjadřuje vztah mezi závislou proměnnou Y (tzv. vysvětlovaná proměnná) a nezávislou proměnnou X (tzv. vysvětlující proměnná). Regresní funkce, obsahující více než jednu proměnnou nazýváme vícenásobnou regresní funkcí. V závislosti na tvaru závislé proměnné rozlišujeme tři základní typy modelů [34]:

- 1) Lineární model, kde $Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2$
- 2) Úplný kvadratický model, kde $Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$
- 3) Neúplný kvadratický model, kde $Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2$

V případě modelování malých oblastí lze použít lineární model, u složitějších závislostí je třeba využít kvadratických modelů. Následně je třeba nalézt regresní koeficienty (b_0, \dots, b_k),

poté lze přejít k sestavení modelu experimentu, jehož prostřednictvím předpovídáme hodnotu námi sledované veličiny, na základě vstupních faktorů. K nalezení hodnot regresních koeficientů se využívá metoda nejmenších čtverců [34].

Z důvodu časové úspornosti se využívá také dílčí faktoriální experiment, který dále počítá se stupněm rozlišení návrhu (čím úspornější návrh, tím horší rozlišení). Podle výsledků lze navrhnout zlepšení procesu a posunout úrovně faktorů na optimálnější hodnoty. Další možností je použití Metody odezвовých ploch, pomocí které můžeme zkoumat modely druhého řádu – zakřivení ploch. Ve výsledku tedy lze vykreslit 3D graf (nebo vrstevnicový graf) závislosti dvou faktorů na sledované veličině. Zde je však nutné použít návrhu o minimálně třech úrovních faktorů. DOE se uplatňuje v různých průmyslových odvětvích i oblastech výzkumu. Příklady lze hledat ve výzkumu obnovitelných zdrojů energie, výroby a optimalizace senzorů, kompozitních materiálů nebo koroze [33][35].

V rámci DOE analýz je dále velmi často zmiňována a využívána tzv. Taguchiho metoda. Jedná se o metodu navrhování experimentů, která zkoumá vliv různých faktorů na střední hodnotu a rozptyl sledované veličiny. Namísto testování všech možných kombinací se Taguchiho metoda zaměřuje na dvojice kombinací, což umožňuje zjistit faktory nejvíce ovlivňující kvalitu výrobku, a to při minimálním množství experimentů. Taguchiho metoda často vychází přímo z faktoriálních metod, ale liší se snížením počtu experimentů, zkrácením času a snížením nákladů na analýzu. Nevýhodou je menší přesnost návrhu. Tato metoda je vhodná pro 3 – 50 faktorů při malém počtu interakcí mezi proměnnými a za předpokladu pouze několika výsledků významně ovlivňujících proměnných. Analýza rozptylu dat, zjištěných Taguchiho metodou, bývá nejčastěji prováděna např. metodou ANOVA (variační analýza), Fisherovým testem, nebo vynesáním dat do grafu [27][36][37].

Z důvodu určení hlavních proměnných je velmi důležité pochopit průběh daného procesu, ze kterého vyplývají faktory (tedy proměnné), které nejvíce ovlivňují dynamiku tohoto procesu. Vlastnosti vrstev, vzniklých modifikací povrchu hliníkových slitin, jsou velmi ovlivněny podmínkami procesu. V případě MAO se může jednat např. o čas a teplotu procesu, velikosti napětí a pulzního proudu (a použitá frekvence), složení a koncentrace použitého elektrolytu (a z toho plynoucí pH a vodivost roztoku) [32].

Ve studii I. Mohammadiho, M. Izadiho, etc. byl popsán postup DOE analýzy tvrdosti anodizované vrstvy na povrchu hliníkových slitin. Z experimentální části – samotného procesu anodizace – odhadli proměnné, které mají na průběh procesu a tvrdost výsledné vrstvy největší

vliv. Jednalo se o maximální proudovou hustotu, minimální proudovou hustotu, pracovní cyklus, frekvenci, teplotu a dobu anodizace vzorků [32].

M. Gombár ve své práci, zaměřené na tloušťku anodizované vrstvy hliníku, zkoumal vliv jednotlivých faktorů anodizace pomocí DOE. Pro vyhodnocení a analýzu experimentálně zjištěných dat zvolil proudovou hustotu, ze které pro jednotlivé vzorky zjistil čtyři významné ovlivňující faktory – množství H_2SO_4 v elektrolytu, množství hliníku v elektrolytu, teplotu a dobu procesu. Z nich následně sestavil matematicko-statistické modely pro předpověď tloušťky povrchové vrstvy. Při dodržení optimalizovaných parametrů byl schopen dosáhnout tloušťky vrstvy s relativní přesností do 10 % [35].

V jiné studii A. Vagaská studovala vliv vstupních faktorů na proces anodizace hliníku pro optimalizaci tloušťky a kvality oxidické vrstvy. Uvažovala čtyři chemické vstupní faktory – složení elektrolytu: koncentrace H_2SO_4 , H_3BO_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ a NaCl . Dalšími vstupními faktory byla teplota elektrolytu, velikost přiloženého napětí a doba anodizace. Pro všechny faktory bylo uvažováno pět úrovní. Výsledkem tohoto návrhu experimentu bylo zjištění, že chemické složení elektrolytu má výrazný vliv na kvalitu a tloušťku eloxované vrstvy. Bylo prokázáno, že použití již velmi malého množství NaCl do elektrolytu výrazně snižuje spotřebu ostatních složek při zachování tloušťky vrstvy (za stejnou dobu procesu). Druhou výhodou snížení koncentrace ostatních složek je menší finanční náročnost procesu. Obdobným postupem, upřesňující přijatelné meze důležitých parametrů, lze analyzovat celou řadu procesů včetně MAO [27].

Pro optimalizaci experimentu lze využít změny pouze jedné proměnné při konstantních ostatních proměnných. Tento přístup lze uplatnit pouze v teoretických návrzích experimentu. Reálně je obdobný proces problematický z důvodu nedostatečné predikce vzájemného působení proměnných – při navrhování experimentu je proto nutné na tyto vztahy dbát.

3 METODY PŘÍPRAVY A CHARAKTERIZACE TENKÝCH VRSTEV

Pro hodnocení vlastností deponovaných tenkých vrstev je možné využít řadu metod. K hodnocení topografie povrchu a jeho chemického složení se využívá kombinace skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) a energiově disperzního spektrometru (EDX). Pro detailnější studium povrchu je možné využít techniky mikroskopie atomárních sil a rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Tribologické a korozní vlastnosti tenkých vrstev se obvykle hodnotí pomocí metody Pin-on-Disk a potenciodynamických měření. Kombinací výše uvedených metod byly hodnoceny MAO povlaky připravené s využitím DOE experimentu pro nejběžnější využívanou slévárenskou slitinu AlSi10Mg.

3.1 Modifikace povrchů s využitím technik povrchové úpravy

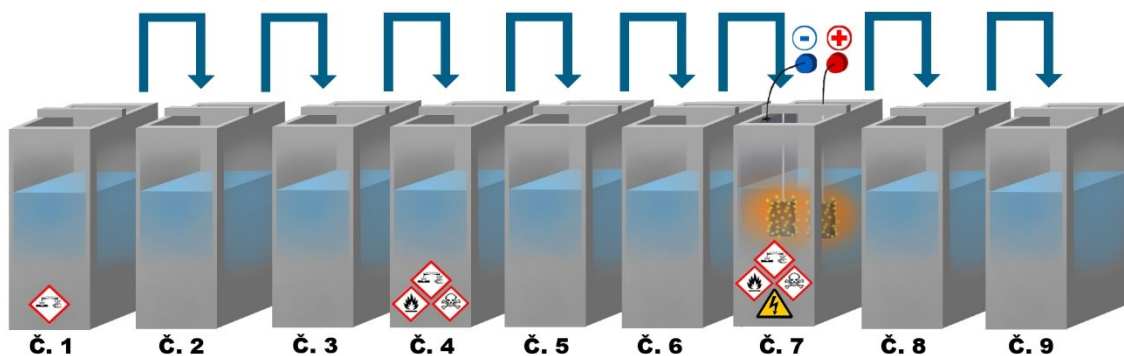
Vzorek slitiny AlSi10Mg, o ploše 3-4 cm² byl za účelem sjednocení povrchu upraven pomocí techniky omílání ve žlabovém vibrátoru HV 20 (OTEC, Německo). Omílání probíhalo za mokra ve dvou krocích – 24 hodin při použití ocelových satelitů (5x3 mm) jako procesního média; 72 hodin při použití plastových tělísek kuželového tvaru.

Prvkové složení vzorku viz Tab. 4. bylo stanoveno metodou atomové emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem AES-ICP (Spectro Arcoss, Německo) po jeho mikrovlnném rozkladu ve směsi kyselin.

Tabulka 4. Prvkové složení slitiny AlSi10Mg

Vzorek	Složení (hm. %)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Pb	Ti
AlSi10Mg	10,0	0,33	0,21	0,03	0,26	0,01	0,07	0,01	0,08

Nanášení tenké vrstvy metodou MAO bylo provedeno za kombinace podmínek, navržených metodou DOE. Proces probíhal na poloprovozní jednotce se zdrojem (DEHOR-elspec. Litvínov s.r.o., Česká republika) se spínanými pulzy po dobu 60 minut při konstantním napětí 500 V. Schéma procesu lze vidět na Obr. 11.



Obr. 11. Schéma procesu MAO: Č. 1 Proces odmaštění (1M NaOH; 45 °C); Č. 2,3 Oplach (destilovaná voda; vodivost < 10 $\mu\text{S/cm}$); Č. 4 Moření (20 hm. % HNO_3 + 2 hm. % HF); Č. 5,6 Oplach (destilovaná voda; vodivost < 10 $\mu\text{S/cm}$); Č. 7 Proces MAO (elektrolyt; $\text{pH} \geq 12$); Č. 8,9 Oplach (destilovaná voda; vodivost < 10 $\mu\text{S/cm}$)

Složení elektrolytu odpovídalo návrhu DOE experimentu. Vzorek byl v systému zapojen jako anoda, nerezový plech (1.4301) o tloušťce 2 mm jako anoda. Proces MAO probíhal za řízené teploty (25 °C) při složení elektrolytu, který odpovídal navržené kombinaci DOE.

Za účelem zlepšení tribologických vlastností byl modifikovaný povrch vybraných MAO vzorků upraven lapováním (AERO LAP YT300-OE, Japonsko). Tribologické vlastnosti byly ověřeny po lapování vzorků v čase 1, 2 a 3 minuty. Pracovní tlak byl 0,7 MPa, pracovní vzdálenost 100 mm. V procesu bylo využito gumových granulí (Multicon) o velikosti 0,5-2 mm s diamantovou pastou jako procesním médiem.

3.2 Metody charakterizace povrchu tenkých vrstev

Povrchy oxidických vrstev byly charakterizovány skenovacím elektronovým mikroskopem s energiově disperzním spektrometrem a X-ray fotoelektronovou spektroskopií.

Skenovací elektronový mikroskop s energiově disperzním spektrometrem (SEM/EDX)

Pro zobrazení povrchu vzorku a tloušťky vrstvy byl použit skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7610F Plus (JEOL, Japonsko). Snímky byly zobrazeny v režimu sekundárních elektronů (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE). Ke zjištění prvkového složení povlaku bylo využito k SEM připojeného energiově disperzního rtg. spektrometru EDX (EDX, ULTIM MAX 65 mm², Oxford Instruments, Anglie).

Mikroskopie atomárních sil

Analýza pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) poskytla informace o morfologii povrchu vzorků. Měření byla vyhodnocena korelační analýzou dat z AFM LiteScope™ (Nenovision s.r.o., Česká republika) a SEM pomocí metody 3D CPEM. Plocha vzorku byla zobrazena optickým 3D senzorem IF-SensorR25 (Bruker Alicona, Rakousko), drsnost povrchů byla změřena kontaktním profilometrem Talysurf 50 (Taylor Hobson, Anglie). Drsnost byla hodnocena pomocí parametrů R_a (aritmetický průměr absolutních hodnot výšek profilů) a R_z (průměrná hodnota absolutních hodnot výšek pěti vrcholů s nejvyšším profilem a hloubek pěti nejhlubších bodů).

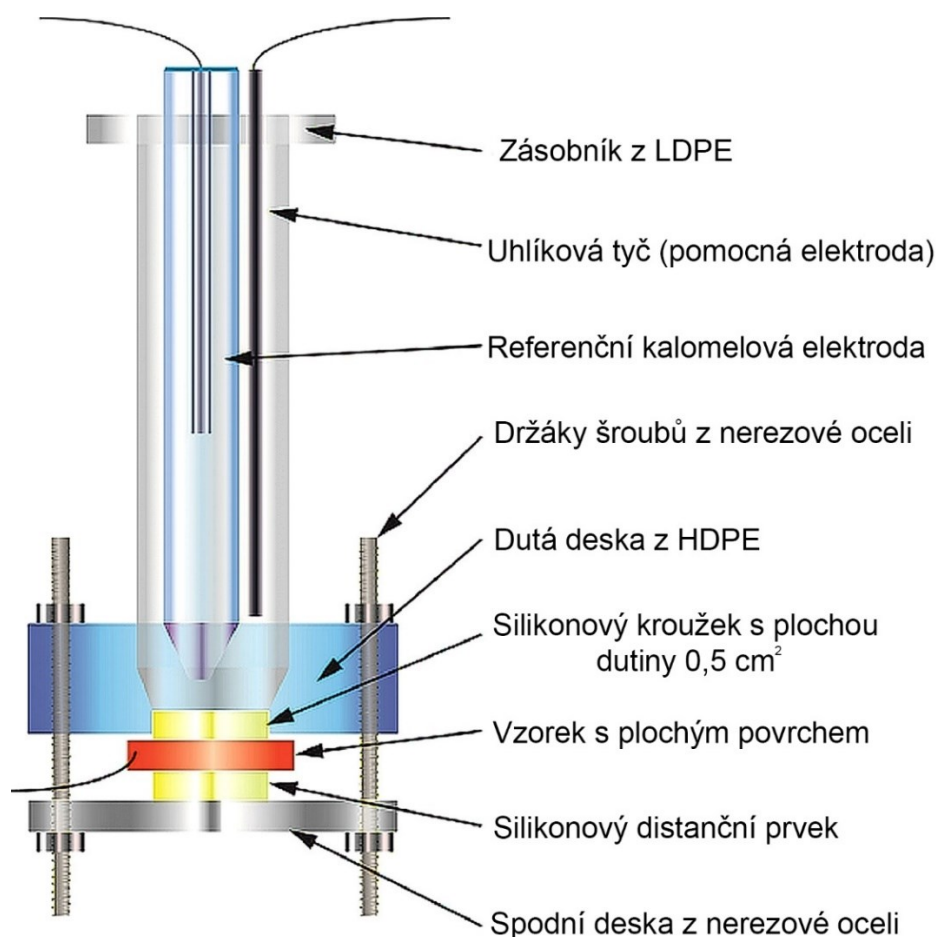
X-ray fotoelektronová spektroskopie (XPS)

K určení chemických stavů jednotlivých prvků MAO povlaků byla provedena analýza rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií. Pracovní tlak byl v oblasti UHV (ultra-high vakuum) se základním tlakem $2,7 \cdot 10^{-7}$ Pa. Systém se skládá z rentgenového zdroje s anodou (Mg/Al) a multikanálového analyzátoru Omicron EA 125. Primárním zdrojem energie byla linie Al K_{α} (1486,6 eV), měřicí systém byl kalibrován podle vazebné energie C1s (284,5 eV).

3.3 Hodnocení korozních vlastností

Byly provedeny korozní zkoušky vzorků v neutrální solné mlze podle ČSN EN ISO 9227 [38] po dobu 300 h s využitím korozní komory SKB 400 A-TR (Gebr. Liebsch GmbH, Německo). Vzorky byly uloženy v komoře s úhlem sklonu $20^{\circ} \pm 5^{\circ}$. Roztok o koncentraci 50 ± 5 g/l s průměrným pH 7,0 byl rozprášen v prostoru komory.

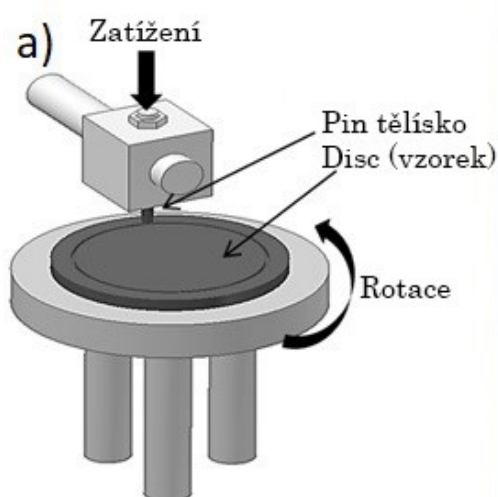
Druhou metodou charakterizace v rámci hodnocení korozních vlastností vzorků byly potenciodynamické zkoušky. Bylo využito tříelektrodového systému (Voltalab PGZ 100, SAS OrigaLys ElectroChem, Francie), ve kterém byl vzorek zapojen jako pracovní elektroda. Referenční elektroda byla kalomelová a uhlíková tyčinka jako pomocná elektroda. Test byl proveden na ploše o jednotkovém průměru ($0,5 \text{ cm}^2$) v 3,5 hm. % roztoku NaCl. Výsledkem jsou potenciodynamické křivky vzorku. Počáteční potenciál potenciodynamických měření byl nastaven na -150 mV vs. OCP (potenciál otevřeného obvodu, z angl. open circuit potencial) po stabilizaci korozní rovnováhy s rychlostí s-polarizace $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Schéma systému lze vidět na Obr. 12 [39].



Obr. 12. Schéma systému potenciodynamických zkoušek

3.4 Tribologie

K určení tribologických vlastností metodou Pin-on-Disc bylo použito tribometru CSM THT (CSM Instruments, Švýcarsko) – viz Obr. 13. K interakci docházelo mezi povrchem kuličky Al_2O_3 o průměru 6 mm a povlakem MAO. Z důvodu simulace podmínek, působící na součásti spalovacích motorů, byly tribologické zkoušky prováděny v polyalfaolefinu (PAO) při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$. Měření bylo provedeno při zatížení Pin tělesa 2 N, počtu cyklů 10.000, poloměru 4 mm a lineární rychlosti kluzu $50\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Všechny vzorky byly změřeny dvakrát. Šířka stopy opotřebení byla vyhodnocena pomocí přístroje Olympus DSX1000 (Olympus Corporation, Japonsko). Frikční koeficient (μ) byl vypočítán z poměru tangenciální frikční síly a normálové síly [40].



Obr. 13. a) Schéma testu „Pin-on-Disc“; b) vysokoteplotní tribometr CSM THT

3.5 Limitní hodnoty DOE

Na základě nejpravděpodobnějších významných proměnných byl navržen DOE experiment o třech faktorech – koncentrace NaOH a Na₂SiO₃ v elektrolytu; frekvence MAO. Byl testován vliv těchto faktorů ve dvou úrovních na tribologické vlastnosti. Úrovně faktorů lze vidět v Tabulce 5. Podle mezních hodnot faktorů byl vytvořen úplný faktoriální návrh bez centrálních bodů (viz Tab. 6.).

Tabulka 5. Úrovně faktorů

Parametr	Faktor	Nižší úroveň (-1)	Vyšší úroveň (+1)
A	NaOH [g/l]	6	12
B	Na ₂ SiO ₃ [g/l]	9	18
C	Frekvence [Hz]	95	130

Tabulka 6. Návrh DOE a naměřená vodivost elektrolytů

Test	NaOH [g/l]	Na ₂ SiO ₃ [g/l]	Frekvence [Hz]	Vodivost [mS/cm]
1	6	12	130	31,7
2	9	12	130	46,6
3	6	18	130	32,4
4	9	18	130	46,1
5	6	12	95	31,7
6	9	12	95	46,6
7	6	18	95	32,4
8	9	18	95	46,1

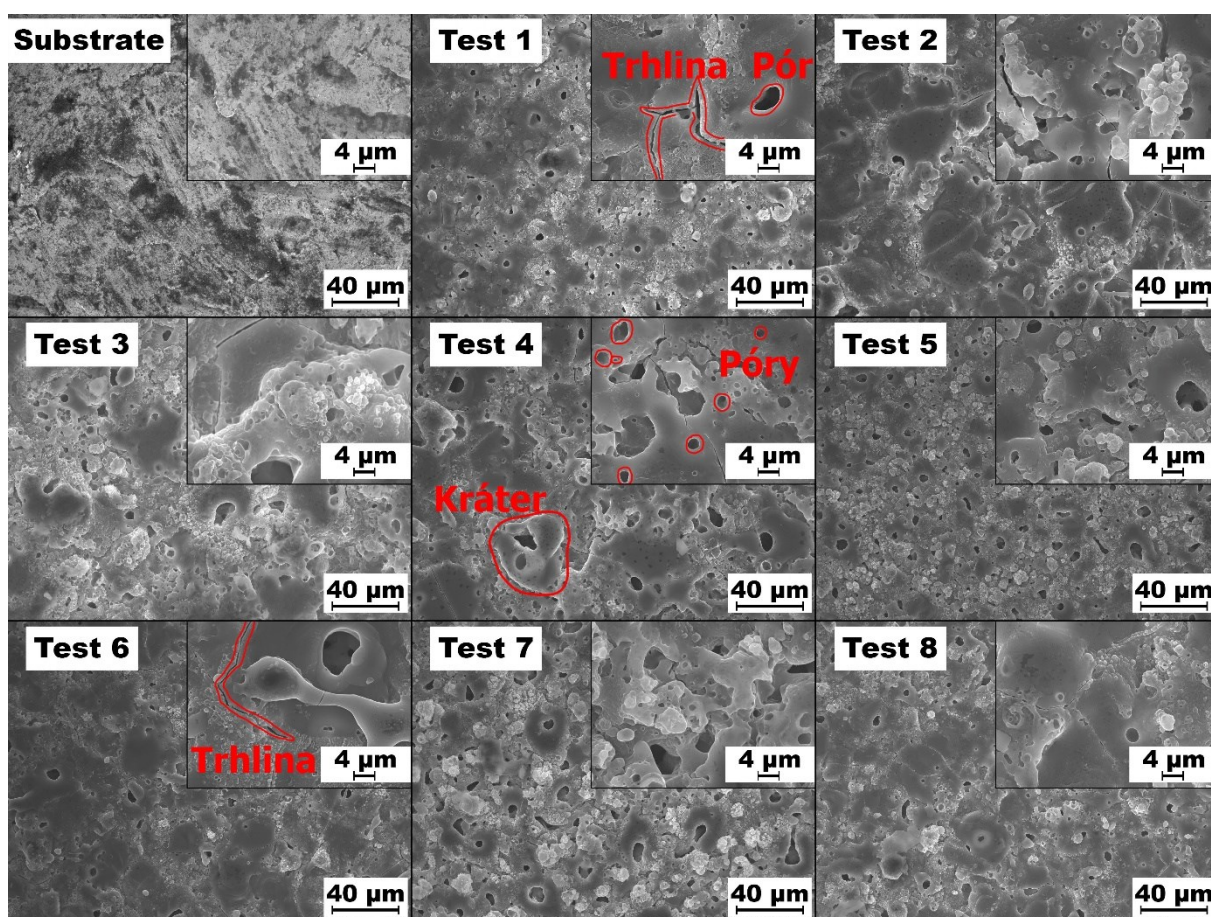
3.6 Statistická analýza

Pro každý z testů byly údaje o morfologii povrchu porovnány statistickou metodou ANOVA (jednosměrná) s následujícím Tukeyho testem v softwaru Minitab® 17. Rozdíly mezi testy byly hodnoceny dle statistické významnosti – při hodnotě $p < 0,01$. Výsledky byly prezentovány jako průměr \pm směrodatná odchylka.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace povrchu vzorku

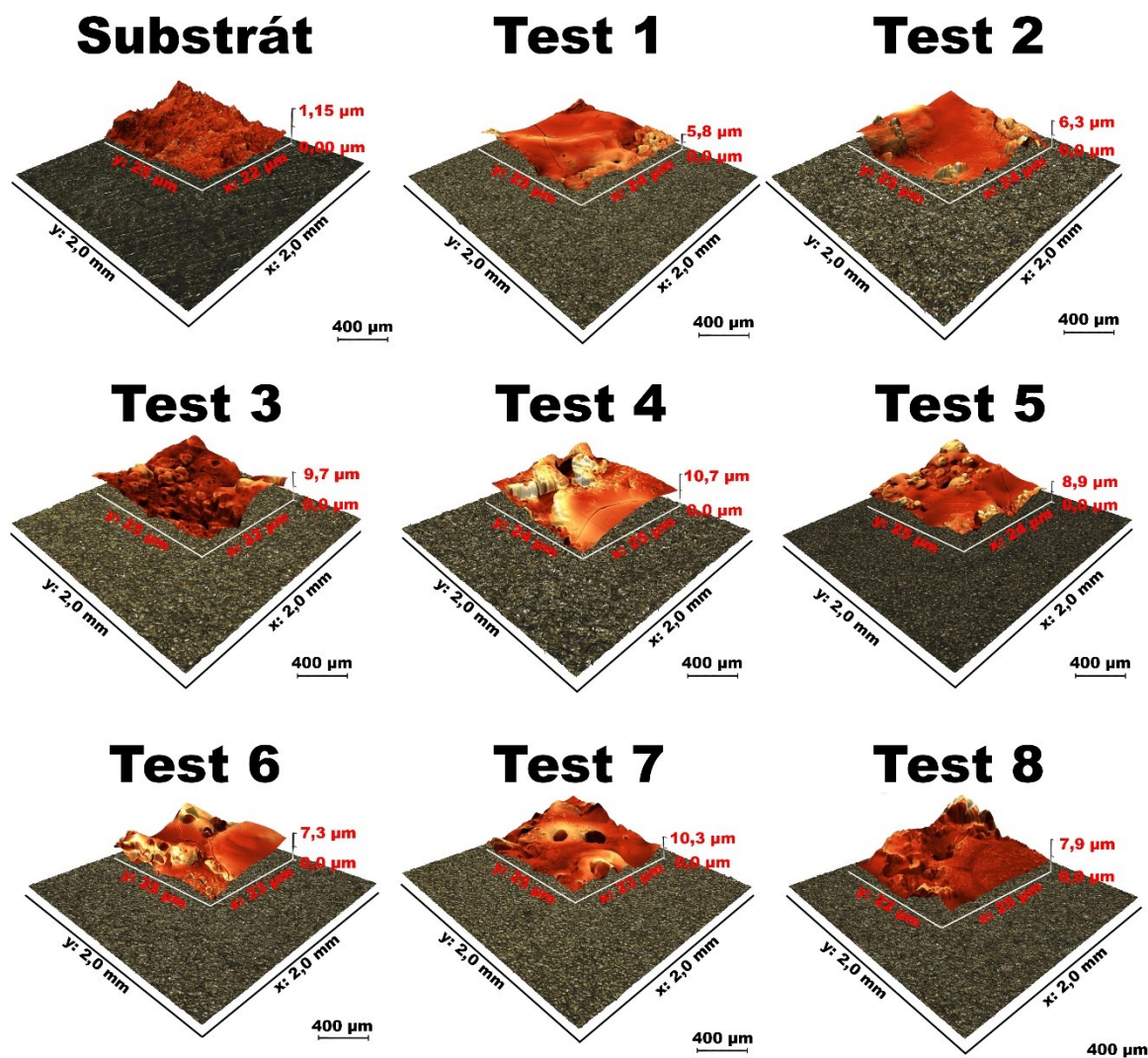
Topografie MAO povrchů připravených dle DOE testů byla zobrazena pomocí SEM - viz Obr. 14. Snímky byly pořízeny v režimu sekundárních elektronů při urychlovacím napětí 25 kV.



Obr. 14. SEM snímky substrátu a MAO modifikovaných vzorků

MAO modifikované povlaky vykazují porézní strukturu. Póry jsou zpravidla kulovitého tvaru, s velikostí, pohybující se v intervalu 1 – 4 μm. Ke vzniku přítomných trhlin dochází v průběhu výboje, kdy vzniklá tavenina vytéká prostřednictvím pórů a kanálků na povrch, kde dochází v prostředí elektrolytu k rychlému ochlazení a uvolnění přítomného napětí [41]. Za vznik kráterů (viz Obr. 14.) jsou zodpovědné výboje druhého typu, a jejich přítomnost přímo ovlivňuje celkovou drsnost povrchu. Defekty se stávají transportními kanály, kterými mohou k substrátu pronikat agresivní média a mohou tak přímo ovlivnit výslednou korozní odolnost [41][42].

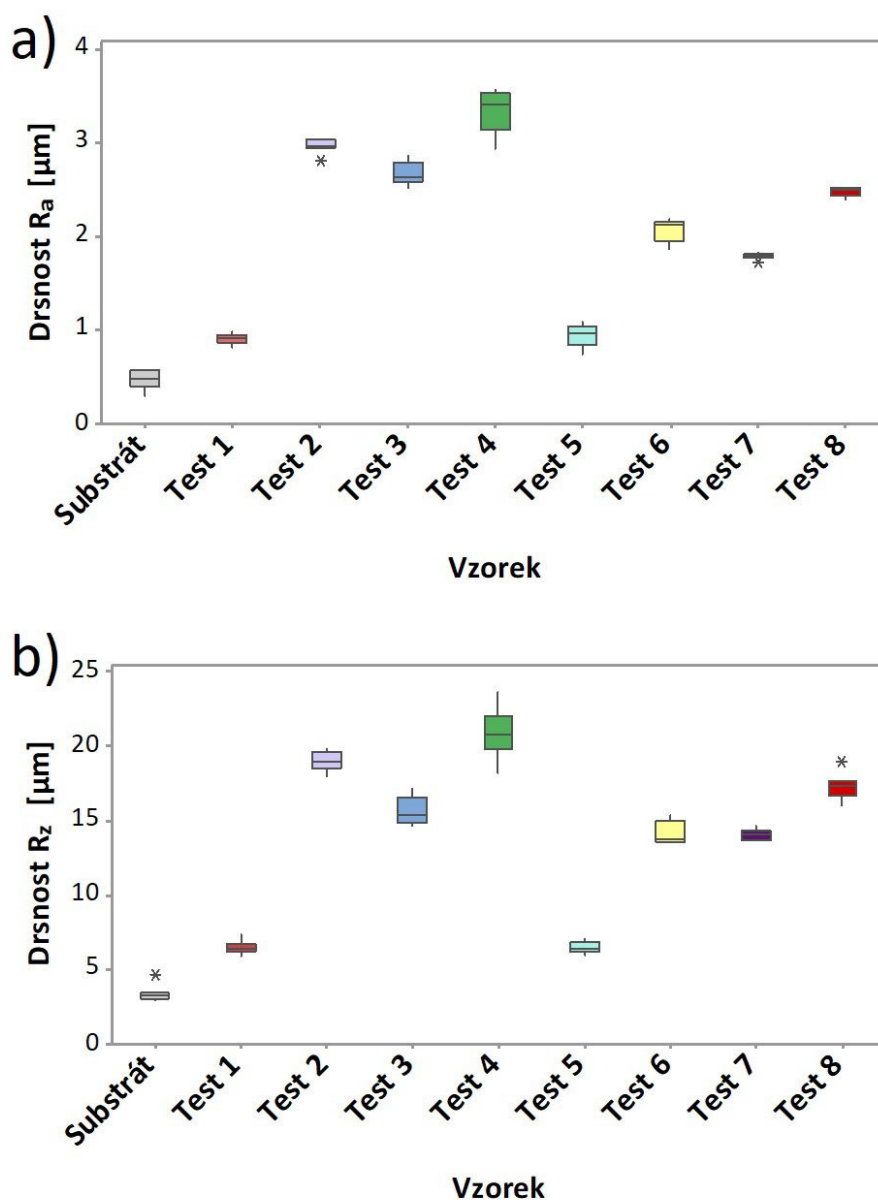
Pro zobrazení morfologie substrátu a MAO povrchů byl využit optický 3D profilometr a 3D CPEM technologie. Na Obr. 15. jsou zdokumentovány na všech MAO povlacích přítomné póry, trhliny a krátery.



Obr. 15. Morfologie povrchů zobrazena s využitím techniky 3D profilometru a CPEM technologie

Pro každý MAO povlak bylo provedeno 8 měření drsnosti povrchu. Ze zjištěných hodnot parametrů drsnosti R_a a R_z byl vykreslen graf typu boxplot, viz Obr 16. Následně byly zjištěné údaje jednotlivých vzorků porovnány metodou matematické statistiky – analýzou rozptylu ANOVA s následným Tukeyho testem. Individuální úroveň spolehlivosti testu byla 99,79 %. Pro hodnoty drsnosti R_a bylo zjištěno, že testy 1 a 5 jsou statisticky shodné ($p = 1,00$). Výsledná nulová hypotéza ($p > 0,01$) odpovídá chemickému složení elektrolytu při použití odlišné frekvence zdroje. V obou případech byla koncentrace NaOH a Na_2SiO_3 stejná za použití odlišné frekvence zdroje.

Parametry drsnosti testů 1 a 5 dosahují nejnižších hodnot (Obr. 16.) při použití nejnižších mezních koncentračních obsahů složek elektrolytu viz Tab. 6. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že vliv na výslednou drsnost povrchů mají obě přítomné složky elektrolytů. Testy 3 a 8 jsou rovněž statisticky shodné ($p = 0,04$). V testech 2 – 4 a 6 – 8 jsou koncentrace alespoň jedné ze složek elektrolytu na vyšší úrovni. Na základě alternativní hypotézy lze vyvodit, že na výslednou drsnost povrchu má výrazný vliv množství Na_2SiO_3 i NaOH , přičemž při nižších úrovních koncentrací obou složek bylo dosaženo nižších drsností R_a i R_z .



Obr. 16. Boxplot grafy pro rozptyl hodnot drsnosti jednotlivých testů: a) pro hodnoty R_a ; b) pro hodnoty R_z

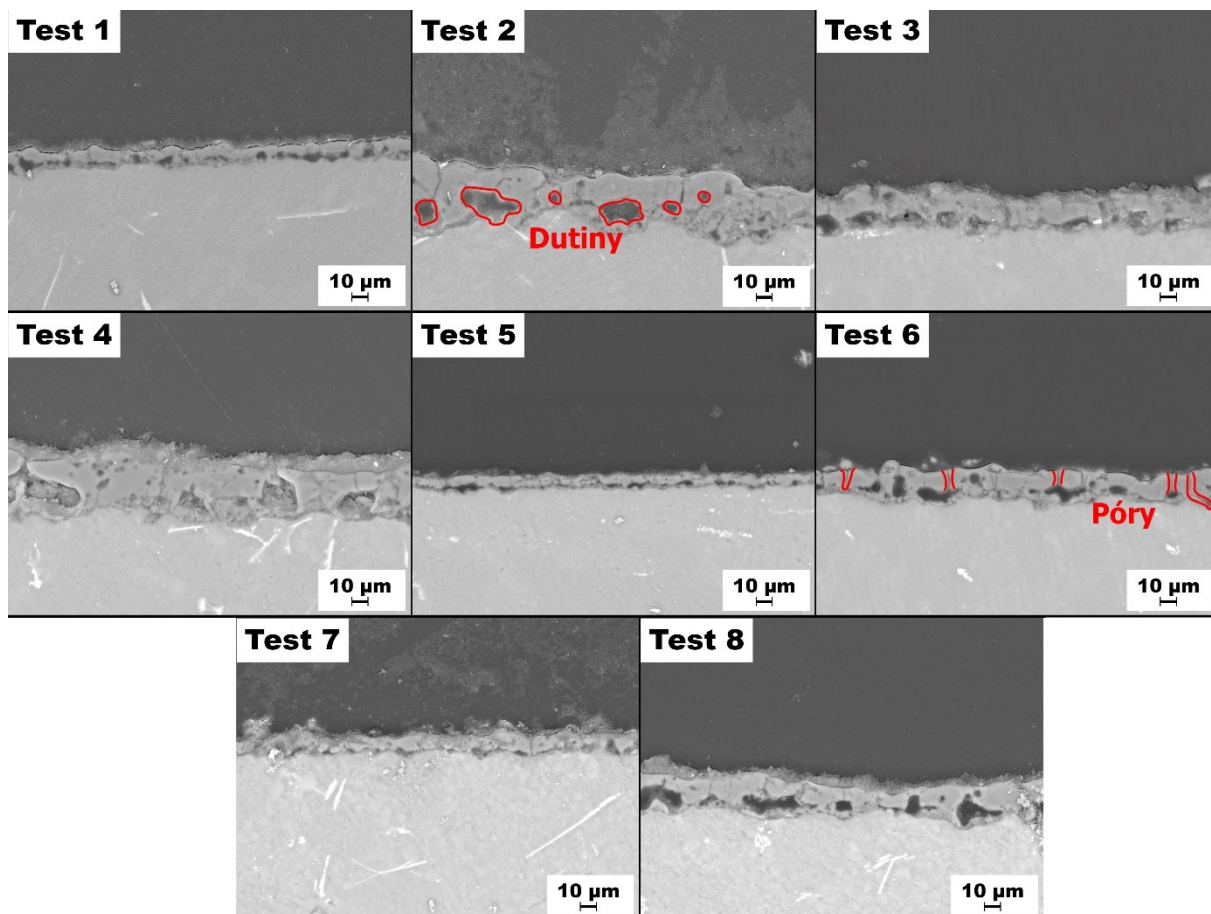
Pro hodnoty drsnosti R_z bylo zjištěno, že testy 1 a 5 jsou statisticky shodné ($p = 1,00$). Dále byla zjištěná statistická shodnost testů 6 a 7 ($p = 1,00$), u kterých byla vždy jedna z úrovní koncentrací (Na_2SiO_3 a NaOH) na vyšší úrovni. Stejně tomu bylo u vzorků 3 a 6 ($p = 0,02$). To potvrzuje předchozí tvrzení, že na drsnost povrchu mají vliv obě koncentrace Na_2SiO_3 i NaOH .

4.2 Chemické složení a tloušťka vrstev

Z hlediska chemických procesů dochází v průběhu tvorby MAO vrstvy k těmto reakcím [43]:



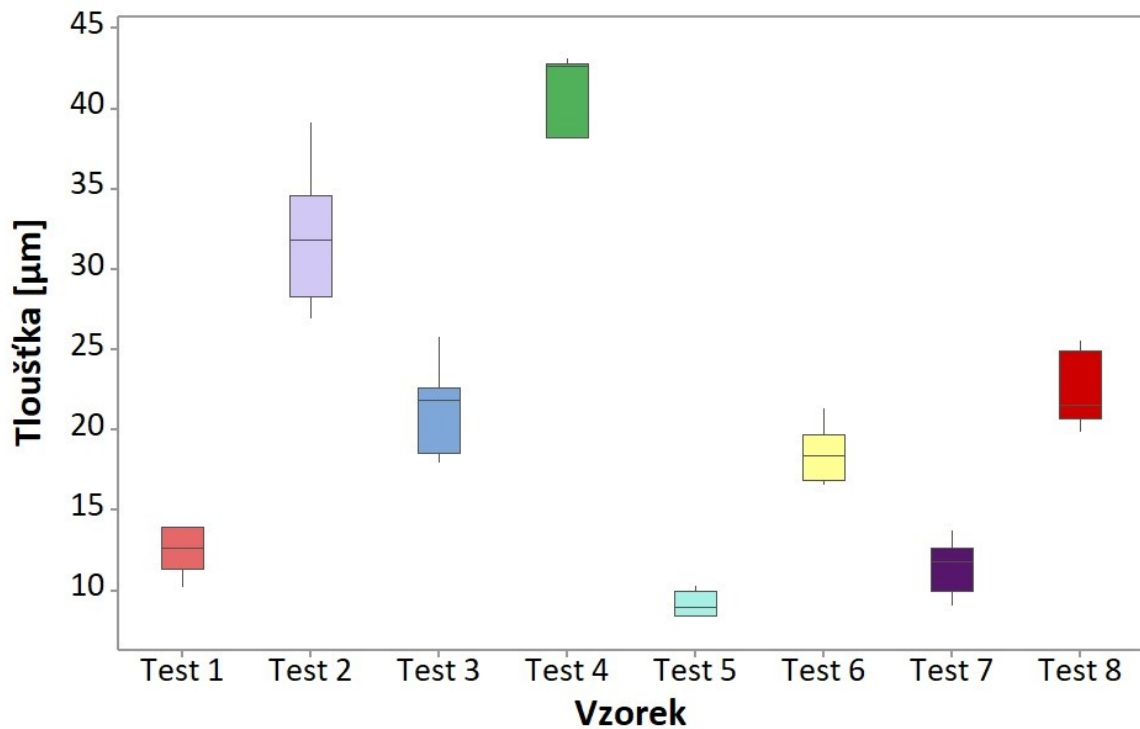
Metalograficky připravené řezy vzorků byly za účelem stanovení tloušťky vrstev zobrazeny pomocí SEM, viz Obr. 17. Zobrazení bylo provedeno v režimu zpětně odražených elektronů (mód COMPO) při urychlovacím napětí 30 kV a zvětšení 500x. Na snímcích testů 2 a 8 jsou dobře viditelné póry v celém objemu vrstvy, stejně jako dutiny či spojitě póry.



Obr. 17. SEM snímky vzorků v řezu

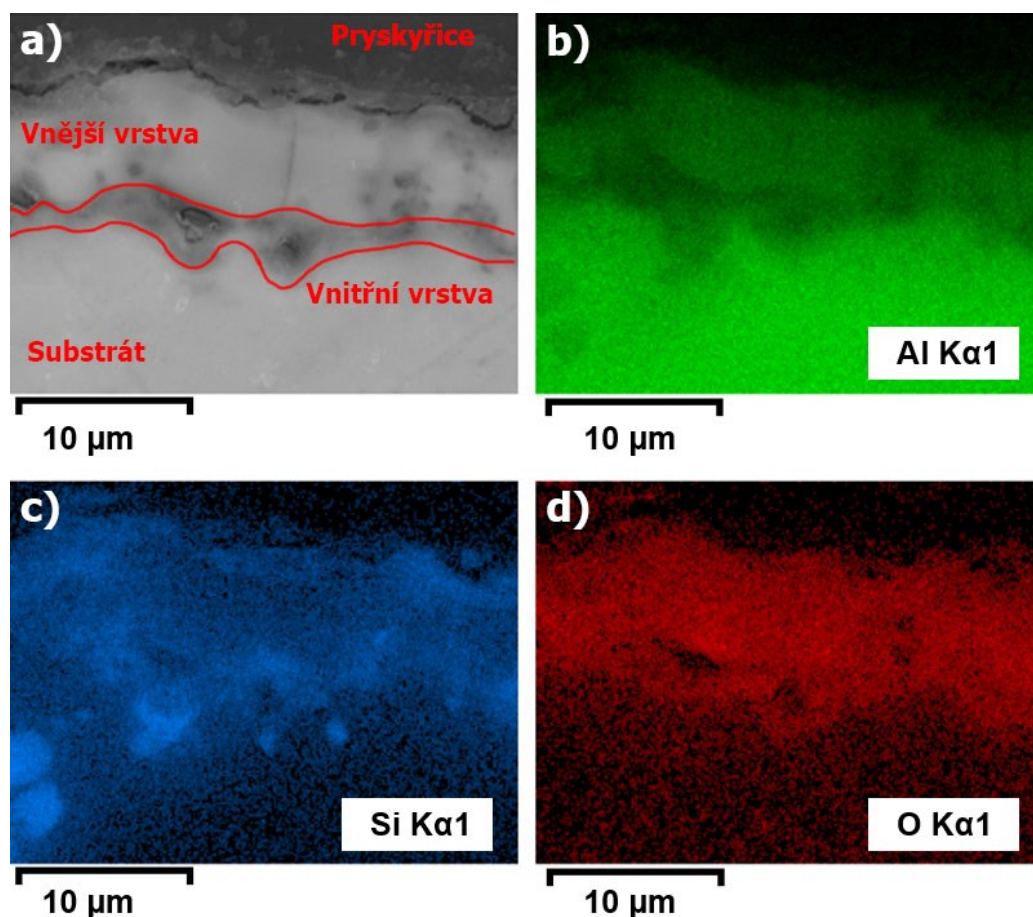
Naměřené hodnoty tloušťky MAO vrstev (7 měření na vzorek) jsou uvedeny na Obr. 18. Tloušťka vrstvy vzorků 1, 5 a 7 byla nejnižší a byla stanovena v rozmezí 8,4 – 13,9 µm. Hodnoty tloušťky vrstev byly porovnány analýzou rozptylu ANOVA s následným Tukeyho testem. Na základě nulové hypotézy ($p > 0,01$) bylo zjištěno, že statisticky shodné jsou všechny uvedené testy (1, 5, 7). Tloušťky vrstvy testů 1, 5 a 7 dosahují nejnižších hodnot (Obr. 18) při nejnižší použité koncentraci složky NaOH (6 g/l). Použití frekvence testů 5 a 7 byla na nižší úrovni (95 Hz).

Další statisticky shodné testy jsou 3 a 6, 3 a 8, 6 a 8. Testy 6 a 8 se lišily pouze úrovněmi koncentrace Na_2SiO_3 při nižší úrovni použité frekvence a vyšší úrovni koncentrace složky NaOH. Naopak u vzorku 3 byla koncentrace NaOH na nižší úrovni a frekvence na vyšší úrovni (viz Tab. 6.). Na výslednou tloušťku vrstvy má tedy výrazný vliv koncentrace NaOH a frekvence použita při MAO procesu. Nejnižších hodnot tloušťky bylo dosaženo při nízkých úrovních těchto parametrů.



Obr. 18. Boxplot grafy pro rozptyl hodnot tloušťky vrstvy jednotlivých testů

Vzorek č. 5 v řezu byl hodnocen pomocí SEM/EDX analýzy pro zjištění prvkového zastoupení. Na SEM snímku uvedeném na Obr. 19 a) v řezu lze rozpoznat jednotlivé vrstvy – substrát, vnitřní a vnější vrstvu. Pomocí EDX analýzy bylo následně provedeno mapování jednotlivých přítomných prvků (Obr. 19 b-d)). Je viditelná přítomnost Al i O ve vrstvě, což naznačuje přítomnost oxidických skupin. Křemík se vyskytuje v těch místech vrstvy, kde je nižší zastoupení hliníku. Vzhledem k přítomnosti kyslíku v celé vrstvě pravděpodobně došlo k oxidaci eutektické fáze Si za vzniku SiO_2 .



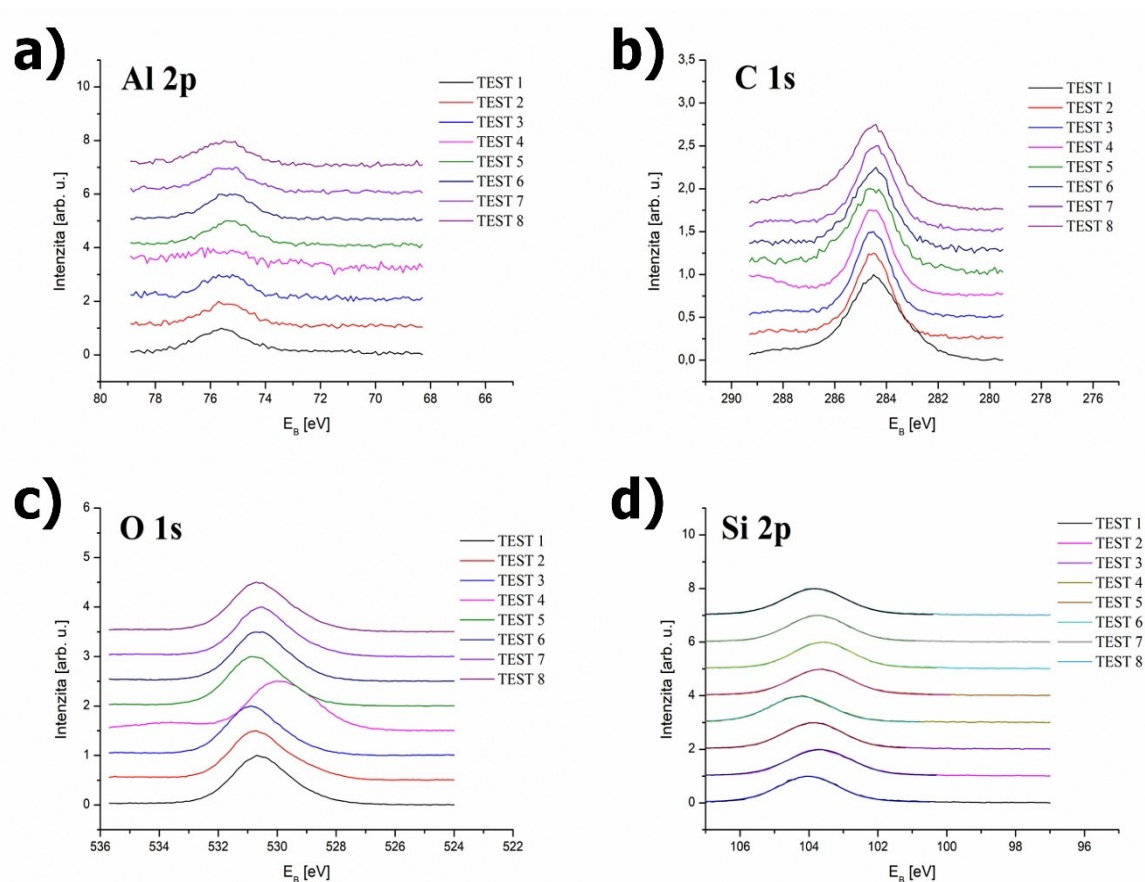
Obr. 19. SEM/EDX snímky mapování prvků vrstvy

Prvkové složení všech vzorků, zjištěné metodou EDX, lze vidět v Tab. 7. Vyšší koncentrace křemíku na vzorcích 3, 4, 7 a 8 lze vysvětlit vyšší úrovní Na_2SiO_3 v elektrolytu.

Tabulka 7. Chemická analýza povrchů pomocí EDX

Test	Koncentrace [hm. %]		
	O	Al	Si
1	41.87±0.34	39.45±0.28	18.68±0.23
2	39.37±0.37	33.08±0.26	27.55±0.27
3	45.55±0.35	17.42±0.19	37.03±0.28
4	40.90±0.37	26.60±0.24	32.51±0.28
5	39.92±0.34	35.14±0.25	24.94±0.24
6	38.48±0.38	39.09±0.29	22.43±0.25
7	42.29±0.38	21.09±0.22	36.62±0.30
8	38.89±0.35	33.22±0.25	27.89±0.25

Pro zjištění informací o chemických stavech jednotlivých prvků MAO povlaku byla provedena XPS analýza na všech vzorcích. XPS spektra jsou uvedena na Obr. 20 a) - d). Všechny vazebné energie byly kalibrovány na hlavní pík C 1s – 284,5 eV. Vzhledem k nepřítomnosti uhlíku v celém MAO procesu se jedná o příměsi tzv. grafitického uhlíku. Křivky Si 2p mají hlavní pík o energii $103,8 \pm 0,2$ eV, který odpovídá přítomnosti SiO₂. Píky Al 2p mají hodnotu vazebné energie 75,4 eV. K posunu vazebné energie Al₂O₃ k nižším hodnotám (cca o 1 eV) mohlo dojít vlivem vyšší elektronegativity Si oproti Al, což by mohlo vést k přerozdělení elektronů k Si a k poklesu vazebné energie Al. Hodnoty vazebné energie píků O 1s se vyskytují v rozsahu $530,6 \pm 0,1$ eV. Tyto hodnoty přísluší oxidickým fázím [44].

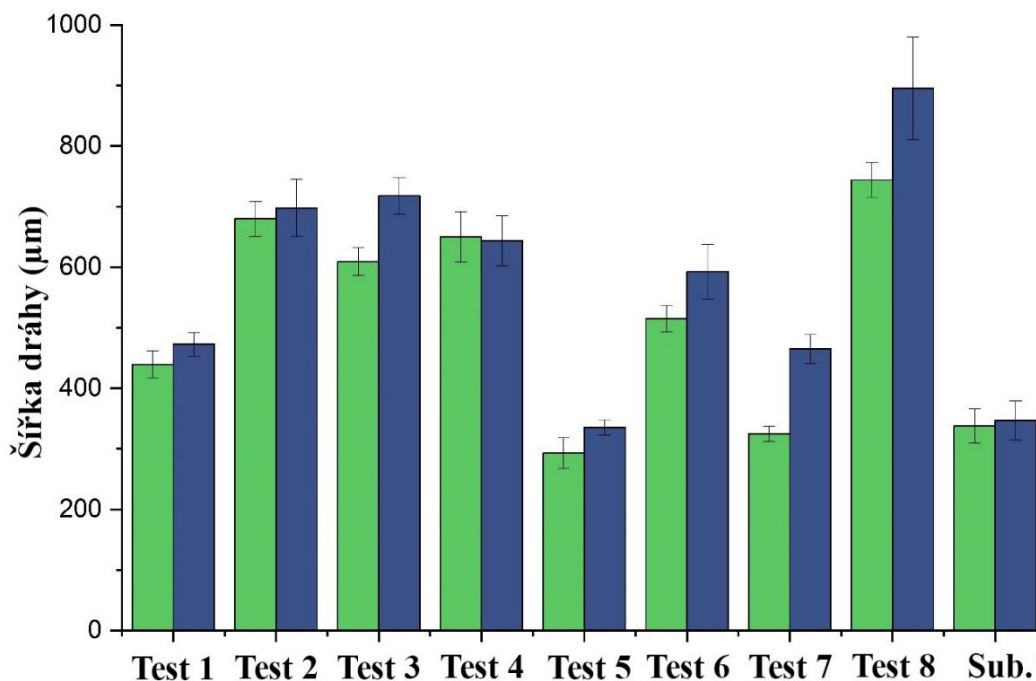


Obr. 20. XPS spektra vzorků pro Al, C, O a Si

4.3 Tribologické zkoušky

Vzorky byly zkoumány tribologickou metodou Pin-on-Disc za účelem stanovení koeficientu tření a šířky stopy opotřebení po 10000 cyklech. Z důvodu zaměření této práce na modifikaci povrchu vnitřních dílů spalovacích motorů byly zkoušky provedeny v prostředí

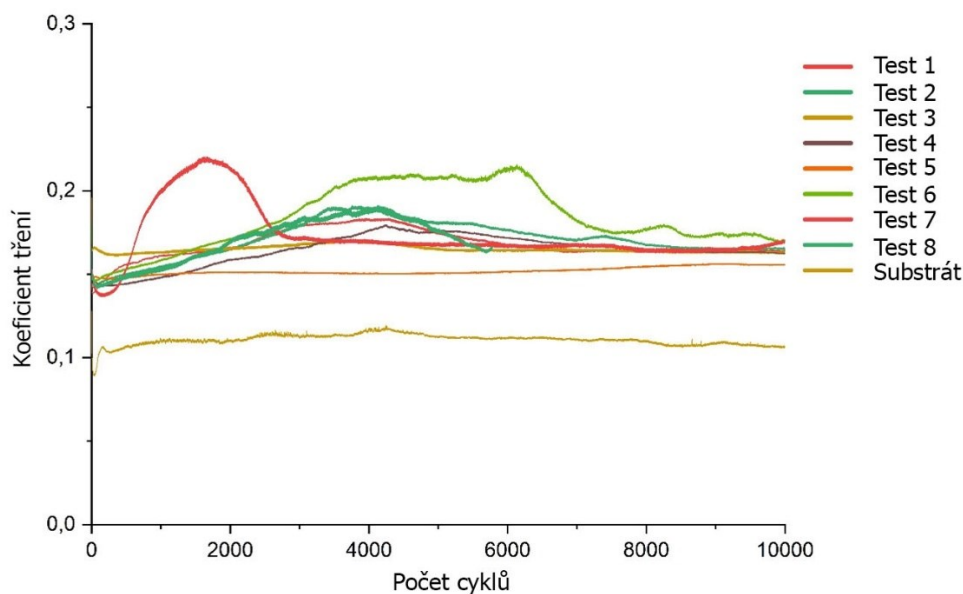
PAO oleje. Šířky drah opotřebení byly změřeny 12x pro každý vzorek a lze je vidět na Obr. 21. Všechna měření byla opakována.



Obr. 21. Šířky drah opotřebení vzorků po tribologické zkoušce

Nejnižší opotřebení (nejmenší šířku stopy) měl samotný substrát a vzorek 5. To potvrzují také naměřené hodnoty drsnosti (Obr. 16 a, b), jelikož drsnost povrchu má přímý vliv na velikost opotřebení a hodnotu koeficientu tření [45]. Průběh koeficientu tření všech vzorků a substrátu lze vidět na Obr. 22. Součinitel tření substrátu byl stabilní po celou dobu testu a měl hodnotu okolo 0,1. Podobný průběh měly testy 5 a 3 s vyššími hodnotami koeficientu tření – a to po celou dobu zkoušky. Koeficient tření se nezvýšil ani po 10000 cyklech, z čehož lze usoudit, že nedošlo k výraznému opotřebení MAO vrstvy, která je i po cyklickém zatěžování plně funkční.

Ostatní vzorky vykazovaly růst koeficientu do cca 4000 cyklů s výjimkou vzorku 1 s výrazným nárůstem do 2000 cyklů, následným poklesem a stabilní hodnotou koeficientu tření od 3000 cyklů. Velký rozdíl v hodnotě c_{of} (koeficient tření) měl také vzorek 6, jehož hodnota stoupala do 6000 cyklů. Koeficient tření všech vzorků s MAO vrstvou se pohyboval v rozmezí 0,14 až 0,23.



Obr. 22. Průběh koeficientu tření vzorků a substrátu v PAO oleji

Koeficient tření je přímý výstup z tribometru. Lze jej vypočítat z Coulombova zákona [45]

$$\mu_k = \frac{F_t}{F} \quad (12)$$

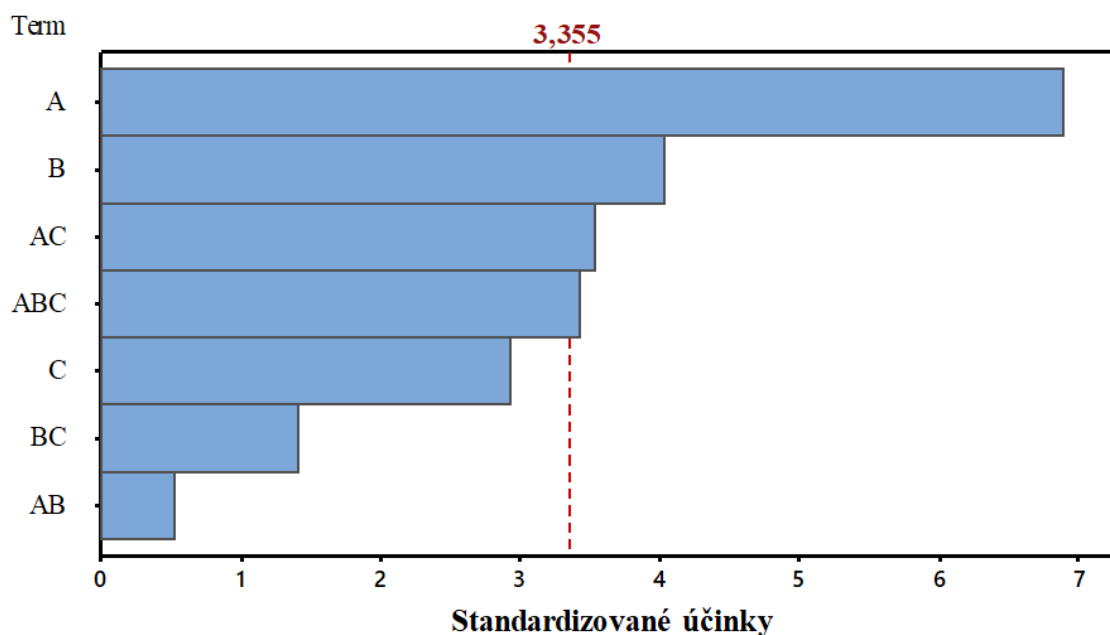
kde μ_k je koeficient tření, F_t je třecí síla, působící proti směru pohybu a F je normálové zatížení působící kolmo ke směru pohybu. Ke snížení koeficientu tření a tedy i drsnosti byl vzorek 5 vybrán pro finální úpravu lapováním [46].

4.4 Optimalizace vstupních podmínek MAO procesu

DOE analýza byla provedena za účelem zjištění ideálních vstupních podmínek MAO procesu v závislosti na šířce tribologické stopy. Byl navržen tzv. „celofaktoriální návrh“ (z angl. full-factorial design) se třemi faktory o dvou úrovních – koncentrace NaOH, Na₂SiO₃ a frekvence. Odezva ($p = 0,01$) byla průměr šířky tribologické stopy s replikou pro každý vzorek. Výsledkem je Paretův graf - viz Obr. 23., kde: A – koncentrace NaOH; B – koncentrace Na₂SiO₃; C – frekvence MAO procesu. Referenční čára má hodnotu 3,355 a vyznačuje, které faktory a jejich kombinace jsou statisticky významné. Závisí na hladině významnosti odezvy ($p = \alpha = 0,01$) [47].

Paretův diagram standardizovaných účinků

(odezva: Stopa; $\alpha = 0,01$)

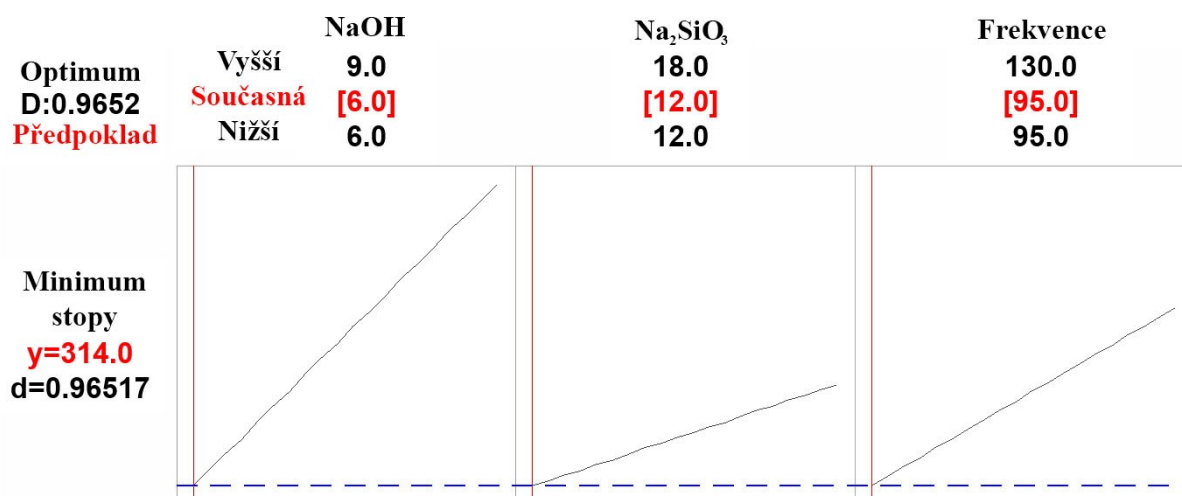


Obr. 23. Paretův graf s faktory: A – koncentrace NaOH; B – koncentrace Na₂SiO₃; C – frekvence MAO procesu

Lze vidět, že největší vliv mají faktory A a B, kombinace faktorů A a C a kombinace všech tří faktorů ABC. Zároveň má na šířku tribologické stopy největší vliv koncentrace NaOH, která má oproti ostatním faktorům a kombinacím téměř dvojnásobný vliv. Analýzou faktoriálního návrhu byla zjištěna regresní rovnice vlivu faktorů a jejich kombinací na šířku tribologické stopy:

$$\text{Stopa} = 5431 - 828 A - 502 B - 52,8 C + 76,2 A*B + 8,26 A*C + 4,77 B*C - 0,694 A*B*C$$

Byl vytvořen optimalizační graf jednotlivých faktorů (viz Obr. 24). Pro minimalizaci tribologické stopy jsou vhodné nižší úrovně všech tří faktorů. Předpokládaná šířka stopy při těchto úrovních je 314 μm . Procento variability R-sq(adj) má hodnotu 86 % a jedná se o veličinu pro posouzení vhodnosti modelu s ohledem na sledovanou proměnnou. Vysoké procento (nad 80 %) R-sq(adj) naznačuje vhodnost návrhu DOE pro predikci sledované veličiny. Předpokládané procento variability R-sq(pred) popisuje vhodnost modelu pro predikci výsledku při odstranění libovolné hodnoty sledované veličiny. Hodnota R-sq(pred) je 70,14 % [47].



Obr. 24. Optimalizační graf pro minimalizaci šířky tribologické stopy

4.5 Korozní zkoušky

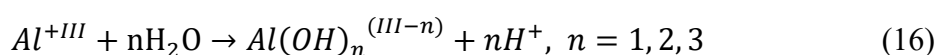
Koroze povrchu vzniká v důsledku pronikání chloridových iontů spojitými póry a trhlinami na rozhraní substrátu a povlaku (viz Obr. 25), přičemž na povrchu substrátu dochází ke vniku hydroxidu. V průběhu koroze hliníku dochází k rozpouštění Al, jak je znázorněno v (13) [48][49][50]:



Elektrony jsou současně spotřebovávány katodickými reakcemi, kterými mohou být redukce kyslíku (14), nebo vznik vodíku (15). Za těchto reakcí vždy vzniká iont hydroxidu [50]:



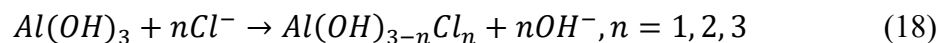
Volný Al^{+III} z (16) může v roztoku jednoduše hydrolyzovat za vzniku korozních produktů. To vede také k poklesu pH [50]:



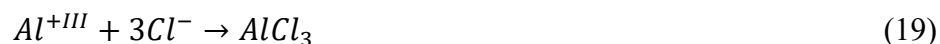
Vzniklý amorfnní korozní produkt Al(OH)₃ se může přeměnit na stabilnější oxid hliníku, jak je znázorněno v (17) [50]:



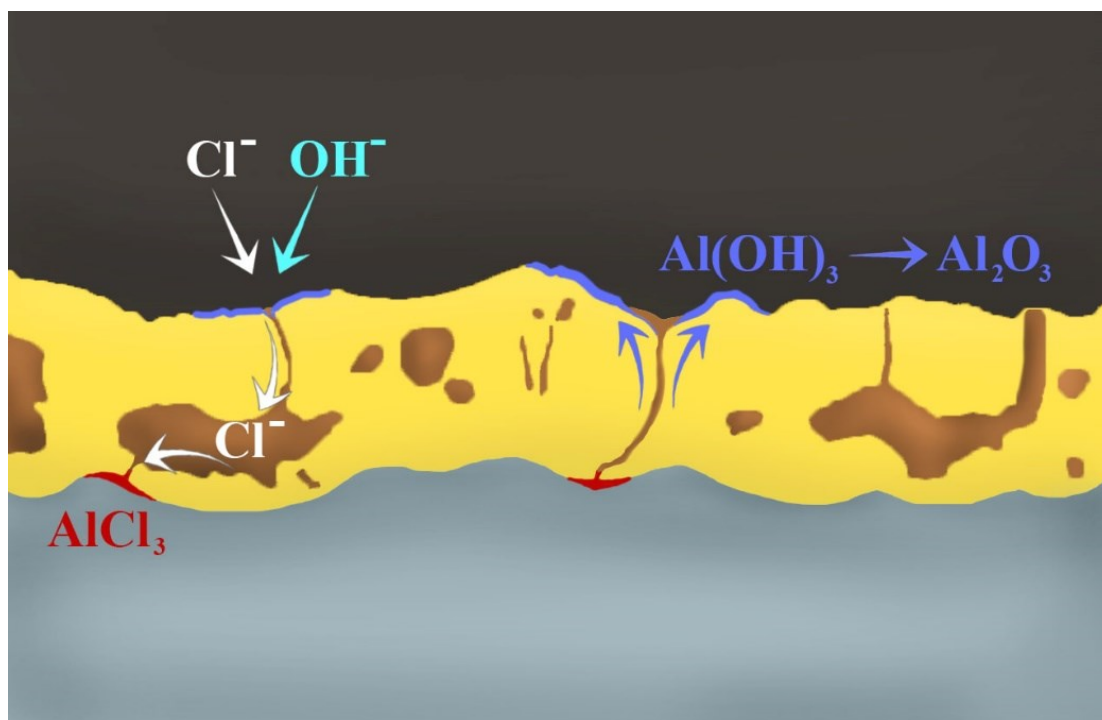
Z tohoto důvodu jsou povrchy hliníkových slitin pokryty pasivujícím hydroxidem či oxidem, vytvářející odolnost vůči korozi ve vodných roztocích. V roztocích, obsahující chloridové ionty může Cl^- zničit pasivační vrstvu a urychlit tak korozi (18) [50]:



V případě průniku Cl^- iontů až k Al substrátu dochází k rozpouštění hliníku, jak je uvedeno v (19) [50]:



Přítomnost Cl^- je tedy z hlediska koroze hliníkových slitin důležitý faktor. Další rozhodující faktory, ovlivňující korozi hliníkových slitin jsou přítomnost O_2 , H_2O a četnost pórů a trhlin, jejichž prostřednictvím mohou tyto molekuly a ionty pronikat až k Al substrátu [50].



Obr. 25. Mechanismus koroze Al slitiny s MAO vrstvou

Povrchy vzorků byly za účelem zjištění korozní odolnosti charakterizovány pomocí potenciodynamických polarizačních křivek a zkouškou v solné mlze. Z potenciodynamických křivek byly Tafelovou metodou zjištěny hodnoty korozního potenciálu a proudové hustoty. Hustotu korozního proudu lze vypočítat dle rovnice:

$$j_{kor} = \frac{1}{2,303R_p} \frac{b_a|b_c|}{b_a+|b_c|} \quad (20)$$

kde j_{kor} je hustota korozního proudu, R_p je polarizační odpor a hodnoty b_a a b_c jsou Tafelovy koeficienty. Korozní rychlost lze následně dopočítat pomocí Faradayova zákona [51]:

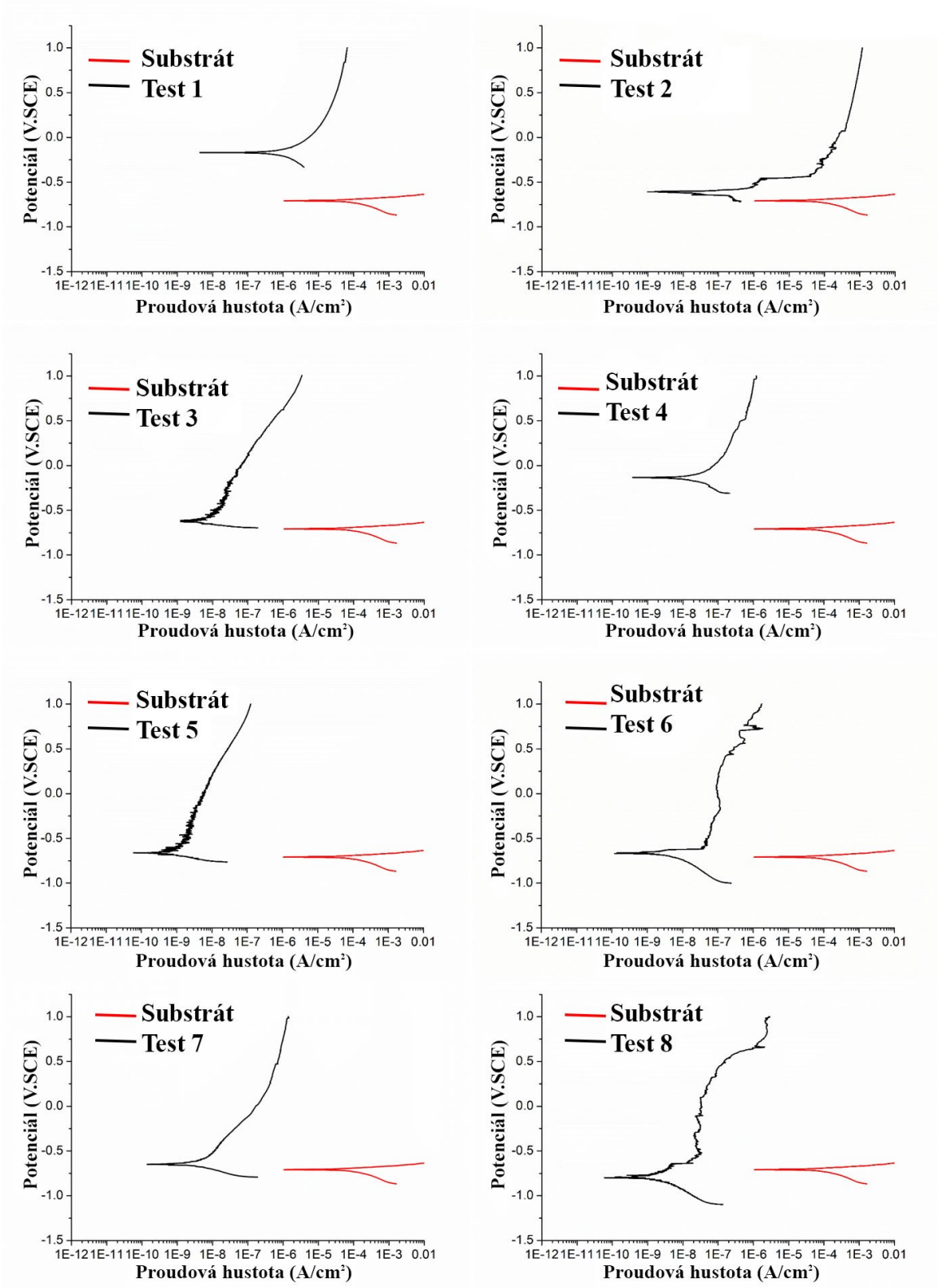
$$v_{kor} = \frac{j_{kor}M}{nF} \quad (21)$$

kde v_{kor} je korozní rychlost M je molární hmotnost [g.mol⁻¹], n je počet vyměněných elektronů a F je Faradayova konstanta. Výsledky potenciodynamických zkoušek lze vidět v Tab. 8 [48][51].

Tabulka 8. Výsledky potenciodynamických zkoušek

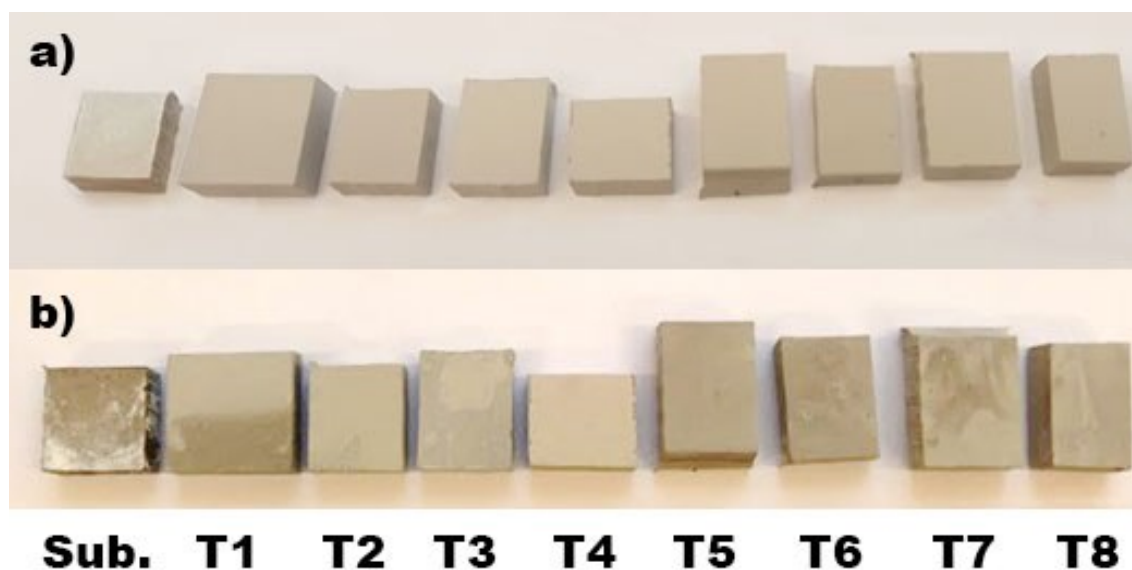
Vzorek	E_{kor} [mV]	j_{kor} [nA.cm ⁻²]	R_p [MΩ.cm ²]	Korozní rychlost [nm/rok]
Substrát	-716,0	5,500.10 ³	0,00420	59,910.10 ³
Test 1	-176,9	0,9835.10 ³	0,03801	10,710.10 ³
Test 2	-621,7	0,0339.10 ³	1,23	368,8
Test 3	-629,6	5,5485	4,82	60,42
Test 4	-143,5	29,4973	1,66	321,2
Test 5	-668,8	0,3000	41,39	3,266
Test 6	-670,1	4,5760	8,48	49,83
Test 7	-653,6	4,0510	8,71	44,11
Test 8	-796,1	2,4339	21,62	26,50

Lze vidět, že při vysoké hodnotě polarizačního odporu je kritická pasivační proudová hustota malá. Stejná nepřímá úměra platí pro parametry R_p a rychlosti koroze. Všechny vzorky měly nižší proudovou hustotu než substrát. Se snižující korozní rychlostí dochází k nárůstu hodnoty E_{kor} (korozní potenciál) v důsledku pasivace povrchu oxidickou vrstvou, zároveň dochází k nárůstu polarizačního odporu. Vzorek 5 měl nejnižší rychlost koroze – o čtyři řády nižší, než substrát. Naopak nejvyšší korozní rychlost měl vzorek 1. Výrazný vliv na rychlost koroze má frekvence, použitá v MAO procesu. Frekvence se odráží na intenzitě plasmatu, přičemž s vyšší frekvencí dochází ke vzniku více intenzivních obloukových výbojů - ty způsobují defekty, snižující celkovou korozivzdornost [52]. Všechny vzorky frekvencí na nižší úrovni mají nízké hodnoty korozní rychlosti. Porovnání potenciodynamických křivek testů oproti substrátu lze vidět na Obr. 26.



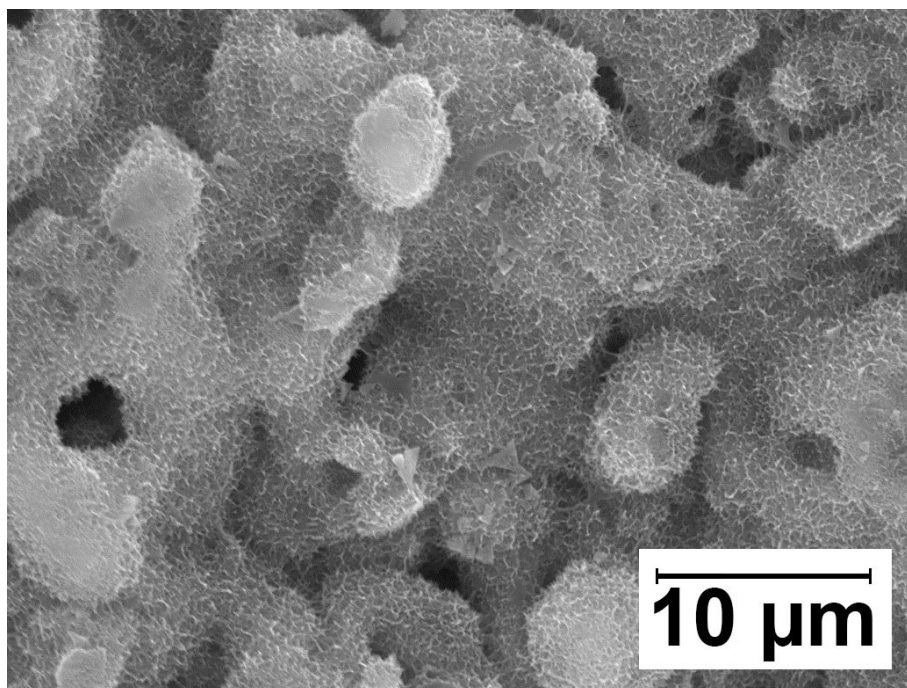
Obr. 26. Potenciodynamické křivky

Dále byly vzorky charakterizovány zkouškou v neutrální solné mlze. Fotografie vzorků před zkouškou a po 300 h lze vidět na Obr. 27. Nejmenší známky koroze jsou na vzorcích 2, 4 a 5, naopak zřetelné známky koroze lze vidět na substrátu a vzorcích 1, 6 a 7.



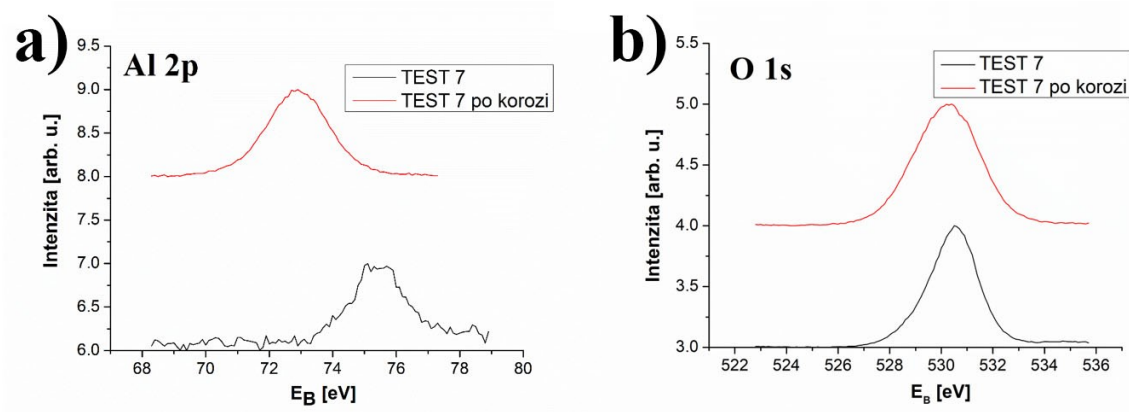
Obr. 27. Snímky vzorků: a) před zkouškou; b) po 300 h v neutrální solné mlze

Povrch vzorku po korozní zkoušce v solné mlze byl zobrazen pomocí SEM (viz Obr. 28.). Lze vidět, že na povrchu vzorku se vyskytují korozní produkty.



Obr. 28. Povrch vzorku po korozní zkoušce

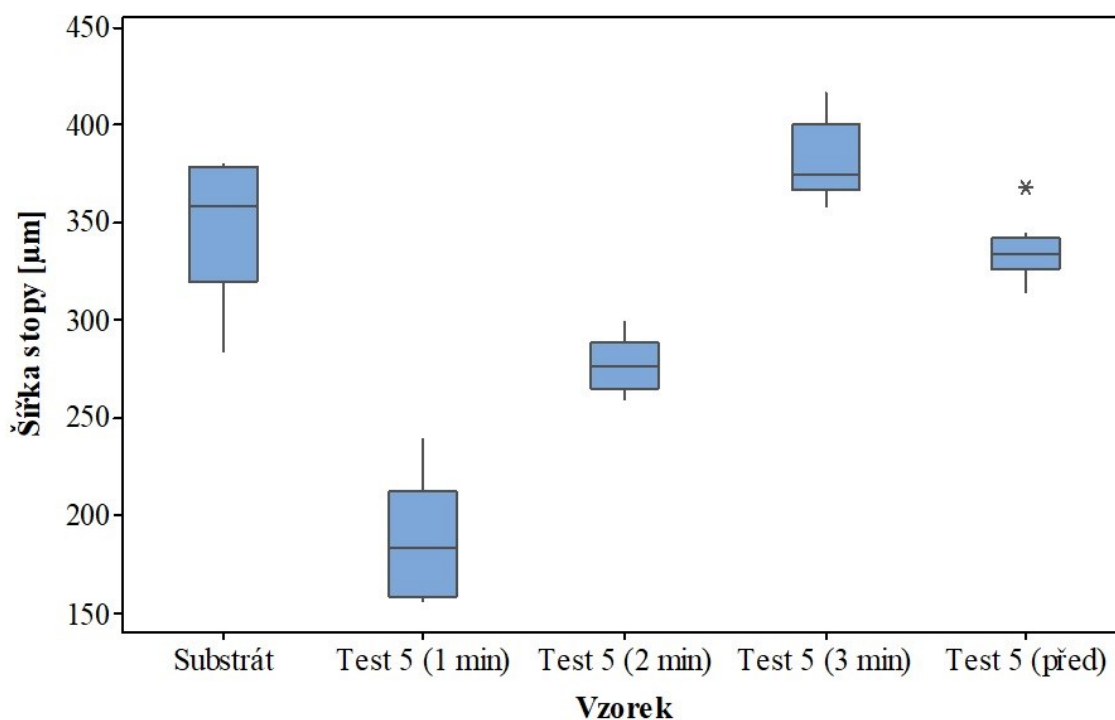
Na Obr. 29. je záznam XPS vzorku 7 po korozi pro prvky O a Al. Po korozi došlo k posunu k nižším energiím o cca 1 eV. To odpovídá oxidu hliníku Al_2O_3 – pravděpodobně tedy došlo k oxidaci korozních produktů přes $\text{Al}(\text{OH})_3$ až na Al_2O_3 . Přítomnost $\text{Al}(\text{OH})_3$ nebyla potvrzena. V rámci píků kyslíku nedošlo k výrazným posunům.



Obr. 29. XPS záznam vzorku 7 před a po korozi: a) pro Al; b) pro O

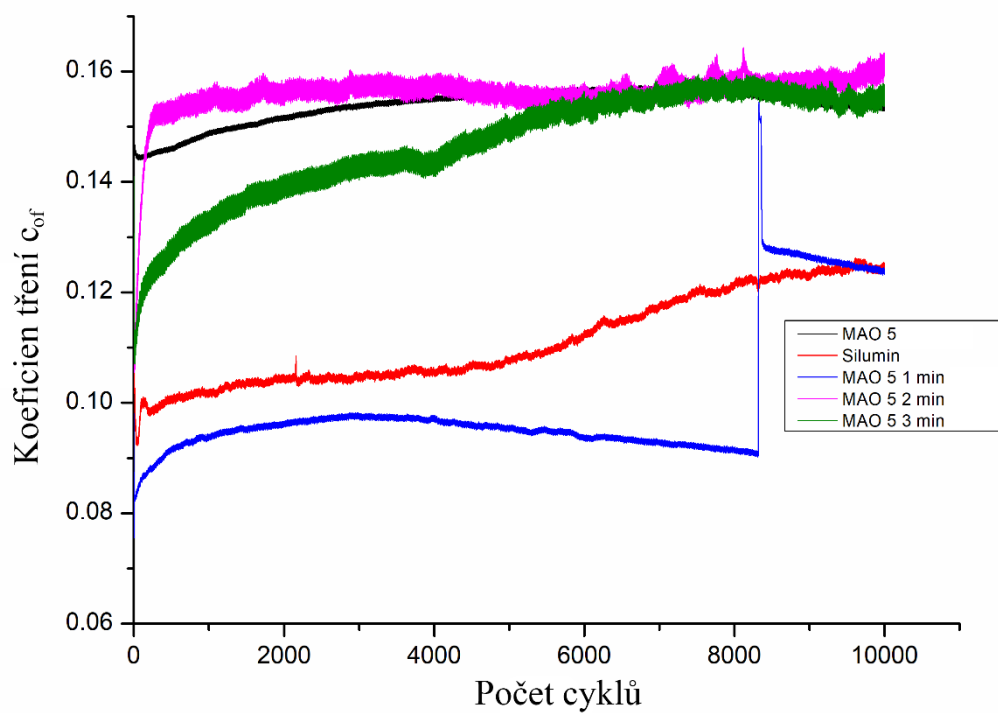
4.6 Finální povrchová úprava za účelem zlepšení tribologických vlastností

Vzorek 5 byl vzhledem k nejlepším výsledkům v rámci všech provedených zkoušek vybrán pro další úpravu a charakterizaci tribologickými zkouškami. Povrch vzorku 5 byl lapován po dobu 1, 2 a 3 minut a následně byl opět podroben metodě Pin-on-Disc. Srovnání hodnot šířky drah opotřebení (na poloměru 4 mm) substrátu a vzorku 5 před a po lapování lze vidět v Obr. 30.



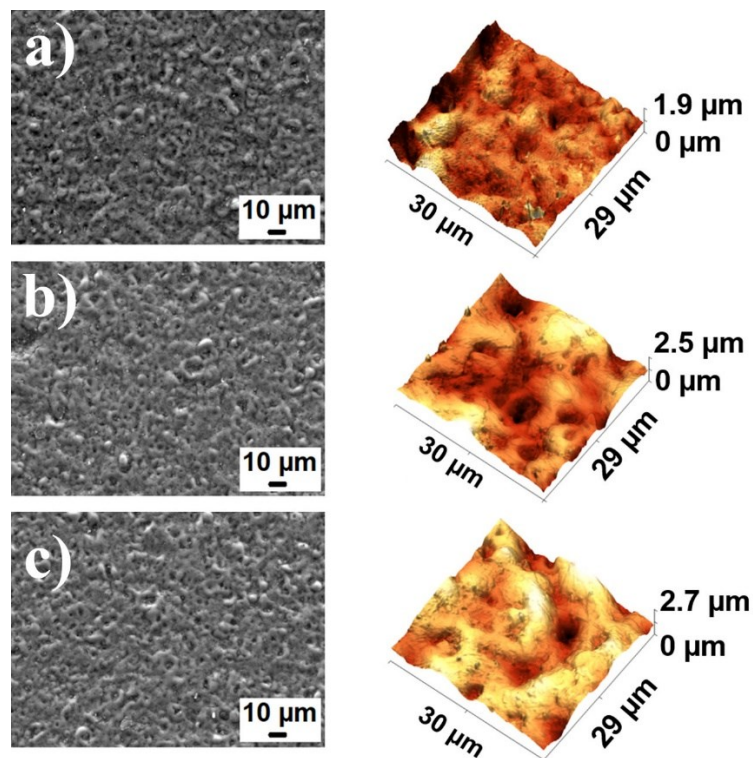
Obr. 30. Boxplot graf šířek drah opotřebení substrátu a vzorku 5 před a po lapování

Lze vidět, že lapování zlepšuje otěruvzdornost vzorku, avšak s delší dobou lapování dochází k většímu narušení povrchu a k opětovnému zvýšení hodnot šířky stopy opotřebení. Šířka stopy byla u vzorku po 1 minutě lapování téměř poloviční. Průběh koeficientu tření vzorku 5 po lapování a substrátu lze vidět na Obr. 31. Lze vidět, že v průběhu celého testu měl vzorek, lapovaný po dobu 1 minuty, nejnižší hodnoty frikčního koeficientu. Zároveň pouze měl tento vzorek lepší hodnoty koeficientu tření, než samotný substrát bez úpravy MAO. Vzhledem k těmto výsledkům lze předpokládat, že lapování skutečně zlepšuje tribologické vlastnosti MAO upravených slitin, avšak delší doba lapování může MAO vrstvu narušit a tribologické vlastnosti opětovně zhoršit. Dále lze vidět, že průběh křivky koeficientu tření vzorku, lapovaného po dobu 1 min., se mezi 8000 a 9000 cykly výrazně zvyšuje. Pravděpodobnou příčinou bylo narušení MAO vrstvy – ke konci zkoušky má koeficient tření hodnoty původního substrátu.



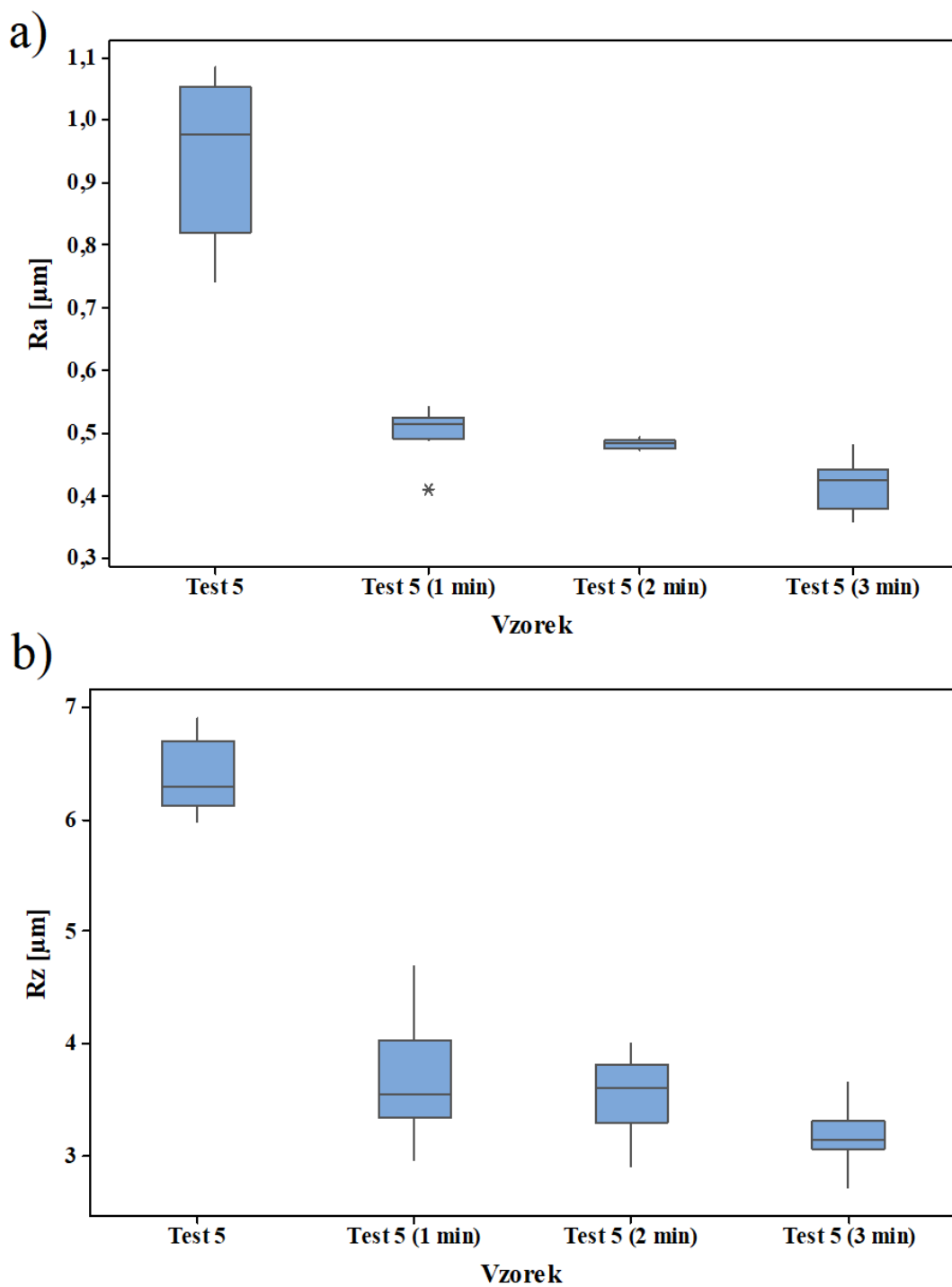
Obr. 31. Průběh koeficientu tření substrátu a vzorku 5 (před a po lapování) v PAO oleji

Povrch vzorku po lapování byl zobrazen pomocí SEM. Pro zobrazení morfologie povrchu lapovaného vzorku bylo využito mikroskopie atomárních sil s technikou 3D CPEM. Snímky lze vidět na Obr. 32. Lze vidět, že oproti povrchu nelapovaného vzorku se morfologie vrstvy změnila.



Obr. 32. SEM snímky povrchu a 3D zobrazení morfologie povrchu vzorku lapovaného:
a) 1 min; b) 2 min; c) 3 min

Pro každý z lapovaných vzorků bylo provedeno 10 měření drsnosti povrchu. Ze zjištěných hodnot parametrů drsnosti R_a a R_z byl vykreslen graf typu boxplot, viz Obr. 33. Lze vidět, že proces lapování výrazně snížil drsnost povrchu. Se zvyšující se dobou lapování však klesají hodnoty R_a i R_z jen mírně. Vzhledem ke tribologickým vlastnostem lapovaných vzorků se čas lapování 1 minuta jeví jako nejlepší pro snížení drsnosti při zachování co nejmenší šířky tribologické stopy.



Obr. 33. Boxplot grafy drsnosti lapovaných vzorků pro: a) drsnost R_a ; b) drsnost R_b

Pro zjištění prvkového složení lapovaných vzorků bylo použito chemická analýzy povrchů pomocí EDX (viz Tab. 9.). Lze vidět, že zastoupení jednotlivých prvků v době lapování 1 a 2 minuty bylo téměř stejné. Nižší zastoupení Si a vyšší zastoupení Al a O po třech minutách lapování lze zdůvodnit odstraněním keramické MAO vrstvy a odhalení substrátu slitiny.

Tabulka 9. Chemická analýza povrchů pomocí EDX

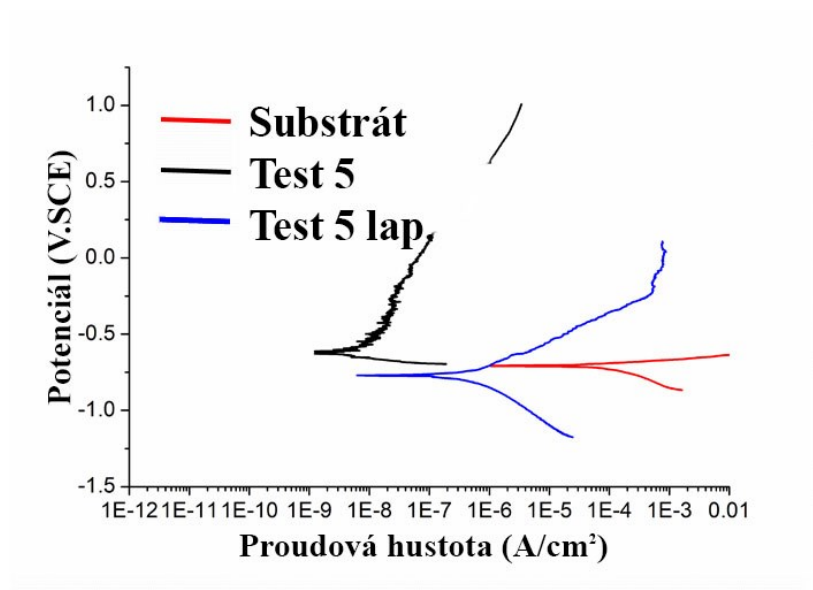
Doba lapování [min]	O	Al	Si
1	37.64±0.28	48.96±0.24	13.40±0.14
2	37.86±0.33	48.91±0.28	13.23±0.16
3	39.18±0.32	50.34±0.28	10.49±0.14

Za účelem zjištění korozní odolnosti byl povrch vzorku, lapovaného po dobu 1 minuty, charakterizován pomocí potenciodynamických polarizačních křivek. Výsledky lze vidět v Tab. 10.

Tabulka 10. Srovnání výsledků potenciodynamických zkoušek

Vzorek	E_{kor} [mV]	j_{kor} [nA.cm ⁻²]	R_p [MΩ.cm ²]	Korozní rychlost [nm/rok]
Substrát	-716,0	5,500.10 ³	0,00420	59,910.10 ³
Test 5	-668,8	0,3000	41,39	3,266
Test 5 lap.	-777,2	0,583.10 ³	0,0755	16,839.10 ³

Z Tab. 10 lze vidět, že vzorek po lapování vykazuje horší korozivzdornost než nelapovaný vzorek. Všechny hodnoty, vycházející z potenciodynamických zkoušek, jsou řádově porovnatelné se substrátem. Oproti tomu nelapovaný vzorek s MAO vrstvou vykazuje o několik řádů lepší korozní vlastnosti – v případě korozní rychlosti o čtyři řády. I přes snížení drsnosti vrstvy a z toho vyplívající zlepšení tribologických vlastností, pravděpodobně došlo k narušení vrstvy, které vedlo k lepšímu transportu látek prostředí k substrátu, vedoucí ke zvýšení korozní rychlosti. Porovnání potenciodynamických křivek substrátu a vzorku 5 před a po lapování lze vidět na Obr. 34.



Obr. 34. Srovnání potenciodynamických křivek substrátu a vzorku před a po lapování

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo připravit s využitím metody DOE tribologicky a korozně odolnou keramickou vrstvu na slévárenské slitině AlSi10Mg. DOE experiment byl navržen se třemi faktory – koncentrace NaOH a Na₂SiO₃ v elektrolytu a frekvence MAO. Pomocí SEM bylo zjištěno, že vrstvy mají při daných vstupních podmínkách porézní strukturu s póry o velikosti 1 – 4 μm. Kromě pórů byla pozorována přítomnost trhlin a kráterů, vzniklé v důsledku intenzity výbojů při procesu MAO. Drsnost R_a i R_z byla nejnižší u testů 1 a 5, jimž odpovídají nižší úrovně koncentrací NaOH a Na₂SiO₃ v elektrolytu. Drsnost nemodifikovaného substrátu však dosahovala nižších hodnot, než u modifikovaných vzorků. Hodnoty tloušťky vrstev byly porovnány analýzou rozptylu ANOVA s následným Tukeyho testem. Nejmenší tloušťky vrstvy dosáhly testy 1, 5, a 7, které jsou statisticky shodné.

Vzhledem k možnosti využití MAO upravených slitin hliníku pro součásti spalovacích motorů byly provedeny tribologické zkoušky v PAO oleji - metodou Pin-on-Disc. Nejnižší opotřebení bylo stanoveno u testu 5, jehož průběh křivky koeficientu tření v závislosti na počtu cyklů byl téměř lineární. Stanovené hodnoty opotřebení jednotlivých keramických vrstev byly za účelem zjištění ideálních vstupních podmínek MAO procesu analyzovány metodou DOE. Statisticky nejvýznamnější byla koncentrace NaOH, dále koncentrace Na₂SiO₃, kombinace koncentrace NaOH a použité frekvence a kombinace všech tří faktorů. Bylo zjištěno, že pro minimalizaci tribologické stopy jsou vhodné nižší úrovně všech tří faktorů. Procento variability R-sq(adj) mělo hodnotu 86 % a tudíž byl návrh DOE vhodný pro predikci sledované veličiny.

Potenciodynamickými testy bylo zjištěno, že nejlepší antikorozi vlastnosti má vzorek s podmínkami testu 5 – korozní rychlost byla 3,266 nm/rok ve srovnání s 59,910.10³ nm/rok substrátu. Stanovená hustota korozního proudu 0,300 nA.cm⁻² testu 5 byla významně nižší při srovnání s hodnotou korozního proudu 5,500.10³ nA.cm⁻² substrátu. Bylo zjištěno, že vzorky měly lepší korozní vlastnosti při nižší frekvenci MAO procesu.

Za účelem zlepšení tribologických vlastností byla navržena finální úprava povrchu testu 5, z důvodu nejlepších výsledků v rámci všech zkoušek. Povrch vzorku byl lapován po dobu 1, 2 a 3 minut. Šířka stopy opotřebení, zjištěná po 1 minutě lapování, byla výrazně nižší, než u substrátu, nebo u nelapovaného vzorku. Při delší době lapování pravděpodobně došlo k narušení vrstvy a opětovnému zhoršení tribologických vlastností. Dále bylo zjištěno výrazné snížení drsnosti povrchu lapovaných vzorků. EDX analýzou bylo stanoveno vyšší zastoupení Al a nižší zastoupení Si u vzorku, lapovaného po dobu 3 minut, což lze zdůvodnit odstraněním

keramické MAO vrstvy a odhalením substrátu slitiny. Potenciodynamickými zkouškami bylo zjištěno, že po lapování došlo k výraznému nárůstu všech parametrů a tudíž ke zhoršení antikoročních vlastností - řádově na úroveň nemodifikovaného substrátu.

Pro budoucí uplatnění MAO modifikované slitiny AlSi10Mg bude důležitá zamýšlená aplikace výrobku. Při preferenci antikoročních vlastností je výhodné použít MAO vrstvy bez finální úpravy lapováním. Příkladem aplikace mohou být součásti, které jsou exponovány agresivnímu prostředí chloridových iontů (např. dílce pro lodní dopravu). Naopak pro původně zamýšlenou aplikaci na vnitřní součásti spalovacích motorů, tedy v prostředí motorového oleje, je velmi výhodné lapování MAO upravené slitiny po dobu 1 minuty z důvodu vynikající otěruvzdornosti povrchu.

LITERATURA:

[1] MICHNA, Štefan, Ivan LUKÁČ, Vladivoj OČENÁŠEK a etc. *ENCYKLOPEDIA HLINÍKU*. Prešov: Adin, 2005. ISBN 80-89041-88-4.

[2] ARDELEAN, Marius, Erika Diana ARDELEAN a Ana JOSAN. Surface treatments for aluminium alloys. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering* [online]. 2018 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/294/1/012042

[3] CHAPPUIS, Laurent a Robert SANDERS. AUTOMOTIVE ALUMINUM--PART 1 THE EARLY DAYS: 1899-1948: The early days of aluminum development occurred between 1886 and 1948, when the aluminum and automotive industries were both new and undergoing rapid changes in technology and scales of production. *Advanced Materials & Processes* [online]. ASM International, 2018(Vol. 176, 4) [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: link.gale.com/apps/doc/A546404873/AONE?u=anon~7f72addc&sid=googleScholar&xid=e4efcfe0

[4] Aluminum and the Auto Industry. *METAL supermarkets* [online]. 2015 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <https://www.metalsupermarkets.com/aluminum-and-the-auto-industry/>

[5] GOFFEY, Chris. History of the Aluminium Alloy V8. *British V8 Newsletter* [online]. ASM International, 1979, 2007(Vol. 15, 3) [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <http://www.britishv8.org/Articles/Rover-Autocar-Article.htm>

[6] LAŠTOVICA, Petr. *POUŽITÍ HLINÍKU A JEHO SLITIN VE SLÉVÁRENSTVÍ* [online]. Brno, 2012 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/5194?show=full>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.

[7] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů* [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005 [cit. 2022-02-27]. ISBN 80-7080-568-4. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-568-4/pages-img/

- [8] MORÁVEK, Jiří. *Sledování vlastností slitin hliníku používaných pro výrobu pístů spalovacích motorů* [online]. Liberec, 2011 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/161302/Konecny_Dan_BP_21_6_2021.pdf?sequence=1. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci.
- [9] DRÁPALA, Jaromír a Miroslav KURSA. *ELEKTROTECHNICKÉ MATERIÁLY* [online]. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2012 [cit. 2022-02-27]. ISBN 978-80-248-2570-0.
- [10] MALÝ, Viktor. *HLINÍK A JEHO SLITINY* [online]. 2008 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <https://adoc.pub/zakladni-rozdleni-slitin-al-z-hlediska-jejich-vhodnosti-ke-t.html>
- [11] HARABIŠ, Ondřej. *Vliv mikrostruktury a vad na mechanické vlastnosti Al-Si slitin po nízkotlakém odlévání* [online]. Ostrava, 2017 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/94772993.pdf>. Bakalářská práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava.
- [12] ALLOY SPECIFICATIONS. *Stena Aluminium* [online]. [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <https://www.stenaaluminium.com/aluminium-alloys-and-services/alloy-specifications/>
- [13] AA MODELLERIA Products gallery. *AA MODELLERIA* [online]. [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <https://www.aamodelleria.com/en/products-gallery/>
- [14] KASEEM, Mosab, Siti FATIMAH a etc. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. *Progress in Materials Science* [online]. 2021, **2021**(Volume 117) [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2020.100735
- [15] Anodizing Aluminum. *Tech-FAQ* [online]. [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <https://www.tech-faq.com/anodizing-aluminum.html>

[16] Anodizing. In: *Ionics Surface Technologies* [online]. [cit. 2022-04-19]. Dostupné z: <https://www.ionics-group.com/en/technologies/anodizing>

[17] HARD ANODIZE OF ALUMINUM. *Titanium Finishing Company* [online]. [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <https://www.titaniumfinishing.com/capabilities/hard-anodize-aluminum/>

[18] Custom Black Hardcoat Anodizing Services of Aluminum Engine Gears & Pulleys for the Automotive Industry. *Modern Metal Finishing Inc.* [online]. [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <https://www.mmfinc.com/black-hardcoat-anodizing-services-aluminum-automotive-gears.html>

[19] ZALNEZHAD, Erfan, Ahmed A. D. SARHAN a Mohd H. A. SHUKOR. Investigating the effects of hard anodizing parameters on surface hardness of hard anodized aerospace AL7075-T6 alloy using fuzzy logic approach for fretting fatigue application. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [online]. **2013**(Vol. 68), 1-12 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1007/s00170-013-4743-1

[20] ANODIZING VS. CHROMATING – METAL FABRICATION FINISHES. *META FAB Incorporated* [online]. 2020 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <https://www.metafab.com/anodizing-vs-chromating/>

[21] SWIFT, K.G. a J.D. BOOKER. *Manufacturing Process Selection Handbook: Chapter 9 - Surface Engineering Processes* [online]. Vgsdc. Butterworth-Heinemann, 2013 [cit. 2022-02-27]. ISBN 9780080993607.

[22] MADHAVI, Y., Krishna L. RAMA a N. NARASIAH. Corrosion-Fatigue Performance of Hard Anodized and MAO-Coated 2024-T3 and 7075-T6 Aerospace Al Alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals* [online]. **2021**(Vol. 74), 2231–2243 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1007/s12666-021-02313-7

[23] YUTING, Dong, Liu ZHIYANG a Ma GUOFENG. The research progress on micro-arc oxidation of aluminum alloy. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2019, **2020**(Vol. 729) [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/729/1/012055

- [24] HUSSEIN, Riyad, Xw NIE a Derek NORTHWOOD. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. *Electrochimica Acta* [online]. **2013**(Vol. 112), 111-119 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2013.08.137
- [25] HUSSEIN, Riyad, Xw NIE, Derek NORTHWOOD a etc. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. **2010**(Vol. 43), 111-119 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/43/10/105203
- [26] CHENG, Ying-liang, Zhi-gang XUE, Qun WANG a etc. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al–Cu–Li alloy. *Electrochimica Acta* [online]. **2013**(Vol. 107), 358-378 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2013.06.022
- [27] VAGASKÁ, Alena, Erika FECHOVÁ, Peter MICHAL a etc. The Influence of Input Factors of Aluminium Anodizing Process on Resulting Thickness and Quality of Aluminium Oxide Layer. *Procedia Engineering* [online]. **2016**(Vol. 149), 512-519 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2016.06.699
- [28] SNIZHKO, Lyubov, Aleksey YEROKHIN a etc. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochimica Acta* [online]. **2004**(Vol. 49), 2085-2095 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2003.11.027
- [29] CURRAN, James a Bill CLYNE. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia* [online]. **2006**(Vol. 54), 1985-1993 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2005.12.029
- [30] GROSSELLE, Fabio, Giulio TIMELLI a Franco BONOLLO. Doe applied to microstructural and mechanical properties of Al–Si–Cu–Mg casting alloys for automotive applications. *Materials Science and Engineering A* [online]. **2010**(Vol. 527), 3536-3545 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2010.02.029

- [31] RAHIMI, Hamed, Reza MOZAFFARINIA, Akbar Hojjati NAJAFABADI a etc. Optimization of process factors for the synthesis of advanced chrome-free nanocomposite sol-gel coatings for corrosion protection of marine aluminum alloy AA5083 by design of experiment. *Progress in Organic Coatings* [online]. **2013**(Vol. 76), 307-317 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.porgcoat.2012.09.025
- [32] MOHAMMADI, Iman, Mazdak IZADI, Mohammad FAROOGHI a etc. Design Experiment Methods for Optimization of Aluminum Anodize Coating Hardness. *JOURNAL OF ADVANCED MATERIALS AND TECHNOLOGIES* [online]. **2018**(Vol. 7), 1-9 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.30501/JAMT.2018.91483
- [33] MILLER, Ivan. *DOE - Návrh a analýza experimentu s pomocí MINITAB*. Praha: InterQuality, 2010. ISBN 978-80-902770-5-2.
- [34] SMAJDOROVÁ, Tereza. *PLÁNOVÁNÍ EXPERIMENTŮ U PROCESŮ S KVALITATIVNÍ PROMĚNNOU* [online]. Ostrava, 2015 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <https://dspace.vsb.cz/handle/10084/109067>. Diplomová práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava.
- [35] GOMBÁR, Miroslav, Alena VAGASKÁ, Marta HARNICAROVA a etc. Experimental Analysis of the Influence of Factors Acting on the Layer Thickness Formed by Anodic Oxidation of Aluminium. *Coating* [online]. (Vol. 57) [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.3390/coatings9010057
- [36] WOOLF, Peter J. *Chemical Process Dynamics and Controls* [online]. 4. vydání. University of Michigan Engineering Controls Group, 2009 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: <https://archive.org/details/ChemicalProcessDynamicsAndControls>
- [37] NICOLAE, Meda, Lobontiu MIRCEA a Ravai Nagy SANDOR. Taguchi versus full factorial design to determine the equation of impact forces produced by water jets used in sewer cleaning. *MATEC Web of Conferences* [online]. **2017**(Vol. 112) [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1051/mateconf/20171120300

[38] ČSN EN ISO 9227 (038132) Korozní zkoušky v umělých atmosférách - Zkoušky solnou mlhou. *TECHNOR* [online]. 2017 [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: <https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-en-iso-9227-038132-162640.html>

[39] GÁBOR, Roman, Ladislav CVRČEK, Simona CAUSIDU a etc. Effect of additive for preparation of reduced-porosity ceramic layer on Ti-6Al-4 V alloy for orthopaedic and trauma implants. *Surfaces and Interfaces* [online]. **2021**(Vol. 25), 101-209 [cit. 2022-02-27]. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfin.2021.101209

[40] DVORSKÝ, Richard. *Přednáška z předmětu Experimentální metody a přípravy nanomateriálů: Excitace nanostruktur fonony (15. 04. 2020)*. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2020.

[41] MANXI, Sun, Huang HONGJIAN a ETC. Aggregation of MAO Coatings and Crack Formation in the Microgrooves on an Aluminum Surface. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2020, **2020**(Vol. 15), 839 – 844 [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: doi:10.20964/2020.01.70

[42] JAYARAJ, R. Kamal, S. MALARVIZHI a V. BALASUBRAMANIAN. Optimizing the micro-arc oxidation (MAO) parameters to attain coatings with minimum porosity and maximum hardness on the friction stir welded AA6061 aluminium alloy welds. *Defence Technology* [online]. 2017, **2017**(Vol. 13), 111-117 [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: doi:10.1016/j.dt.2017.03.003

[43] NIZHKO, Lyubov O., Aleksey L. YEROKHIN a etc. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochimica Acta* [online]. 2004, **2004**(Vol. 49), 2085-2095 [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2003.11.027

[44] MOULDER, John F. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992. ISBN 0962702625

[45] RENDL, Mikoláš. *Tribologie pro letecké aplikace* [online]. 2019, Praha [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/84726/F2-DP-2019-Rendl-Mikolas-DP.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze.

[46] RÁDL, Karel. *Tribologické vlastnosti nanokompozitních organicko – anorganických povlaků* [online]. 2017, Plzeň [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: https://otik.zcu.cz/bitstream/11025/26934/1/Diplomova%20prace%20-%20Tribologicke%20vlastnosti%20nanokompozitnich%20organicko%20_%20anorganickyh%20povlaku.pdf. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni.

[47] Effects plots for Analyze Factorial Design. *Minitab* [online]. [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-factorial-design/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/effects-plots/>

[48] GABOR, Roman, Ladislav CVRČEK a etc. Effect of additive for preparation of reduced-porosity ceramic layer on Ti-6Al-4 V alloy for orthopaedic and trauma implants. *Surfaces and Interfaces* [online]. 2021, **2021**(Vol. 25) [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfin.2021.101209

[49] TAO, M. Jun. *Surface composition and corrosion behavior of an Al-Cu alloy* [online]. Paříž, 2016 [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01412882/document>. Disertační práce. Université Paris VI Pierre et Marie Curie.

[50] XI, Ke, Hao WU a etc. Improved corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation coatings on the 2024 aluminum alloy by incorporation of quasi-two-dimensional sericite microplates. *Applied Surface Science* [online]. 2022, **2022**(Vol. 585) [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: doi:0.1016/j.apsusc.2022.152693

[51] SLOUKOVÁ, Karolína. *Hodnocení elektrochemických charakteristik tvářených hořčíkových slitin typu Mg-Al-Zn* [online]. Brno, 2016 [cit. 2022-04-22]. Dostupné z:

https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=123550. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.

[52] ZHANG, Xuelin, Yufeng ZHANG a etc. Effects of frequency on growth process of plasma electrolytic oxidation coating. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2012, **2012**(Vol. 132), 909-915 [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2011.12.032