



Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: NAUKI INŻYNIERYJNO - TECHNICZNE

DYSCYPLINA: INŻYNIERIA CHEMICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Technologie chromianowania trójwartościowego stopów odlewniczych aluminium z zastosowaniem związków fluorokompleksowych metali grup przejściowych

Mgr inż. Eryk Gralak

Promotor: dr hab. inż. Juliusz Lesław Winiarski

Słowa kluczowe: *Powłoki konwersyjne, aluminium, pasywacja, badania korozyjne, chromianowanie Cr(III), XPS, SEM*

WROCŁAW 2024

Serdeczne podziękowania kieruję do promotora
mojej pracy Pana dr hab. inż.
Juliusza Winiarskiego, za wsparcie, cenne rady
oraz poświęcony mi czas w trakcie tworzenia tej
pracy.

Spis treści

Wykaz akronimów i oznaczeń.....	5
1. Wstęp.....	8
1.1 Aluminium jako materiał konstrukcyjny.....	8
1.1.1. Własności fizyczne aluminium.....	8
1.1.2. Odporność na korozję aluminium.....	9
1.1.3. Gatunki aluminium i ich zastosowanie.....	11
1.2. Stopy aluminium.....	12
1.2.1. Klasyfikacje stopów aluminium.....	12
1.3. Metody obróbki powierzchni aluminium.....	16
1.3.1. Mechaniczne metody obróbki powierzchni aluminium.....	16
1.3.2. Chemiczne metody obróbki powierzchni aluminium.....	22
1.3.2.1. Fosforanowanie.....	22
1.3.2.2. Powłoki chromianowe.....	24
1.3.2.3. Powłoki konwersyjne na bazie Cr(III) i bezchromowe.....	28
2. Hipoteza i cel naukowy.....	38
3. Część doświadczalna.....	39
3.1. Materiały i odczynniki.....	39
3.2. Przygotowanie powierzchni.....	40
3.3. Wytwarzanie powłok konwersyjnych.....	41
3.4. Techniki badawcze.....	43
3.4.1. Analiza morfologii powierzchni i składu chemicznego.....	43
3.4.2. Analiza topografii powierzchni.....	44

3.4.3. Badania strukturalne podłoża i powłok konwersyjnych.....	44
3.4.4. Badanie odporności na korozję.....	44
3.5. Wyniki i dyskusja.....	45
3.5.1. Charakterystyka materiału podłoża (stopu aluminium).....	45
3.5.2. Dobór składu kąpeli do wytwarzania powłok konwersyjnych.....	53
3.5.3. Wpływ składu kąpeli na wygląd , morfologię i topografię powierzchni Al226 i Al231.....	56
3.5.3.1. Wpływ składu kąpeli do pasywacji na morfologię powierzchni stopu Al226.....	56
3.5.3.2. Wpływ składu kąpeli do pasywacji na morfologię powierzchni stopu Al231.....	73
3.5.4. Wpływ składu kąpeli do pasywacji na skład chemiczny powłok wytworzonych na stopach Al226 i Al231.....	82
3.5.5. Wpływ składu kąpeli na odporność na korozję.....	85
3.5.5.1. Odporność na korozję stopów z powłokami konwersyjnymi – badania polaryzacyjne.....	85
3.5.5.2. Odporność na korozję stopów z powłokami konwersyjnymi – badania komorowe.....	90
3.5.6. Wpływ stężenia cyrkonu w kąpeli konwersyjnej na właściwości powłok wytworzonych na stopie Al231.....	98
3.6. Działanie wdrożeniowe technologii.....	122
4. Wnioski.....	132
5. Bibliografia.....	135

WYKAZ AKRONIMÓW I OZNACZEŃ

% mas. – procentowy udział masowy	[%]
Ra – chropowatość liczona jako średnia arytmetyczna rzędnych profilu	[Ra]
P40 – granulacja materiału ściernego wg norm FEPA oznacza się symbolicznie za pomocą litery „P”	
SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa	
EDXS – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii	
CCC – chromianowa powłoka konwersyjna (<i>ang. chromium conversion coating</i>)	
TCCC – powłoka konwersyjna na bazie Cr(III) (<i>ang. trivalent chromium conversion coating</i>)	
ICP-OES – spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej	
TCP – pasywacja na bazie Cr(III) (<i>ang. trivalent chromium passivation</i>)	
NCP – pasywacja bezchromowa (<i>ang. non-chromium passivation</i>)	
NSST – test komory solnej w warunkach obojętnej mgły solnej (<i>ang. neutral salt spray test</i>)	
ELV – dyrektywa o pojazdach wycofanych z eksploatacji (<i>ang. end live of vehicles</i>)	
RoHS – dyrektywa o graniczeniu substancji niebezpiecznych (<i>ang. Restriction of Hazardous Substances</i>)	
WEEE – dyrektywa w sprawie zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (<i>ang. Waste of Electrical and Electronic Equipment</i>)	
VCC – wanadowa powłoka konwersyjna (<i>ang. vanadium-based conversion coating</i>)	
VZO – kompozytowa powłoka konwersyjna wanadowo-cyrkonowa (<i>ang. V–Zr composite conversion coating</i>)	

Streszczenie

Powłoki konwersyjne oparte na Cr(III) wytwarzane metodą chemiczną znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym i wojskowym ze względu na swoje dobre właściwości użytkowe, a zwłaszcza antykorozyjne. Jest to ogólnie obowiązujący kierunek w przemyśle, który umożliwia wyeliminowanie z tego obszaru szkodliwych związków Cr(VI). Popularnymi materiałami używanymi w technice, które podlegają obróbce konwersyjnej są elementy zbudowane ze stopu aluminium EN-AC 46000 (Al226) z wysoką zawartością krzemu oraz miedzi w swoim składzie stopowym i EN-47100 (Al231) z wysoką zawartością krzemu w swoim składzie stopowym. Oba stopy charakteryzują się wyraźną segregacją pierwiastków stopowych i występowaniem faz międzymetalicznych.

Przedmiotem zrealizowanych badań są powłoki konwersyjne otrzymane w technologii chromianowania trójwartościowego z zastosowaniem związków fluorokompleksowych metali grup przejściowych. Pierwszy etap badań stanowiły badania wstępne, które obejmowały dobranie materiałów i odczynników chemicznych w celu zaplanowania i przeprowadzenia procesu przygotowania powierzchni oraz wytwarzania powłok konwersyjnych w różnych kompozycjach składu chemicznego procesu pasywacji. Badania wstępne obejmowały również dobranie odpowiednich parametrów fizycznych taki jak temperatura, czas poszczególnych etapów procesu i pH kąpeli. Odrębną część stanowiły badania materiałowe: analizy składu chemicznego, morfologii, struktury i wybranych właściwości wytworzonych powłok w tym odporności na korozję dla różnych kompozycji składu kąpeli do pasywacji zawierających związki chromu (III), cyrkonu, tytanu, kobaltu i wanadu.

W zasadniczej części badań wybrano optymalny skład kąpeli na podstawie badań i przeniesiono proces ze skali laboratoryjnej do skali pilotażowej na automatyczną linię galwaniczną w celu potwierdzenia właściwości ochronnych powłok konwersyjnych wytworzonych w warunkach przemysłowych. Przeprowadzone badania korozyjne NSST potwierdziły pozytywny wpływ związków cyrkonu i wanadu w budowaniu powłok konwersyjnych i ich właściwości ochronnych. Wytworzone powłoki spełniają standardy motoryzacyjne a wyniki odporności na korozję potwierdza niezależny raport.

Słowa kluczowe: *powłoki konwersyjne, aluminium, pasywacja, badania korozyjne, chromianowanie Cr(III), XPS, SEM*

Abstract

Conversion coatings based on Cr(III) produced by chemical method are widely used in automotive, aviation and military industries due to their good functional properties, especially anticorrosion properties. This is a generally applicable direction in industry, which allows to eliminate harmful Cr(VI) compounds from this area. Popular materials used in technology, which are subject to conversion treatment are elements made of aluminum alloy EN-AC 46000 (Al226) with high content of silicon and copper in its alloy composition and EN-47100 (Al231) with high content of silicon in its alloy composition. Both alloys are characterized by clear segregation of alloying elements and the occurrence of intermetallic phases.

The subject of the research carried out are conversion coatings obtained by trivalent chromating technology using fluorocomplex compounds of transition group metals. The first stage of the research was preliminary research, which included the selection of materials and chemical reagents in order to plan and carry out the surface preparation process and the production of conversion coatings in various chemical compositions of the passivation process. Preliminary research also included the selection of appropriate physical parameters such as temperature, time of individual process stages and pH of the bath. A separate part consisted of material tests: analyses of the chemical composition, morphology, structure and selected properties of the produced coating, including corrosion resistance for various compositions of the passivation bath containing compounds of chromium (III), zirconium, titanium, cobalt and vanadium.

In the main part of the research, the optimal composition of the bath was selected based on the research and the process was transferred from the laboratory scale to the pilot scale to an automatic galvanic line in order to confirm the protective properties of the conversion coatings produced in industrial condition. The conducted NSST corrosion tests confirmed the positive effect of zirconium and vanadium compounds in building conversion coatings and their protective properties. The produced coatings meet automotive standards and the corrosion resistance results are confirmed by an independent report.

Keywords: *conversion coatings, aluminum, passivation, corrosion tests, Cr(III) chromating, XPS, SEM*

1. Wstęp

1.1. Aluminium jako materiał konstrukcyjny

Aluminium (Al, glin) należy do grupy metali, zaraz po żelazie, o bardzo dużym znaczeniu technicznym. W skorupie ziemskiej jest trzecim najczęściej występującym pierwiastkiem zaraz po tlenie i krzemie o udziale masowym 7,45%. Aluminium pozyskuje się głównie z boksytów na które składają się: diaspor, gipsyt i bemit. Z boksytu wytwarza się czysty tlenek glinu (Al_2O_3), a następnie na drodze elektrolizy tlenku rozpuszczonego w stopionym kriolicie, otrzymuje się aluminium hutnicze poprzez procesy hydrometalurgiczne, które może być poddane dalszej rafinacji [1].

1.1.1. Własności fizyczne aluminium

Aluminium jest plastycznym metalem o barwie srebrzysto-niebieskawej z wysokim połyskiem. Krystalizuje w sieci regularnej typu A1 ściennie centrowanej o parametrze 0,40408 nm. Aluminium charakteryzuje się gęstością równą $2,6989 \text{ kg/m}^3$, która stanowi $\frac{1}{3}$ wartości gęstości żelaza oraz bardzo dobrą plastycznością co umożliwia wytwarzanie cienkich folii oraz blach [1,2].

Wybrane własności aluminium przedstawiono w Tab.1.

Tab.1. Wybrane własności aluminium [1]

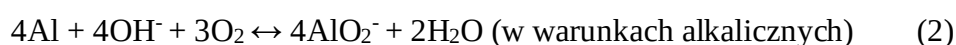
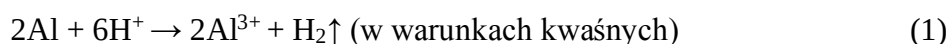
LP.	Własność	Jednostka	Wartość
1	Moduł Younga	GPa	70
2	Struktura krystaliczna	-	A1
3	Temperatura topnienia	°C	660,4
4	Temperatura wrzenia	°C	2494
5	Gęstość w 20°C	g/cm^3	2,6989
6	Przewodność cieplna	W/(mK)	247

7	Przewodność elektryczna	MS/m	37,74
8	Wydłużenie	%	30÷45
9	Przewężenie	%	80÷95
10	Granica plastyczności	MPa	20÷40
11	Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	70÷120
12	Twardość	HBW	30÷58

Aluminium cechuje się wysoką wartością przewodności cieplnej i elektrycznej. Przewodność elektryczna o wartości 37,74 MS/m wynosi około 65% przewodności elektrycznej miedzi i zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości domieszek i zanieczyszczeń takich jak Si, Fe oraz Cu, Zn, Ti [2].

1.1.2 Odporność na korozję aluminium

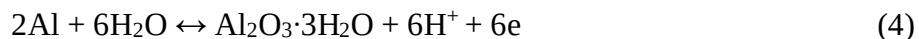
Aluminium jest termodynamicznie aktywnym metalem nieszlachetnym, który wykazuje dużą odporność na korozję przy niskim potencjale normalnym wynoszącym - 1,67 V wzgl. nasyconej elektrody wodorowej. W środowisku zawierającym tlen zawarty w powietrzu lub rozpuszczony w wodzie na powierzchni metalicznego aluminium tworzy się jednak warstwa tlenków i metal ten przechodzi w stan pasywny. Warstwa pasywna wytworzonego tlenku jest odporna na korozję atmosferyczną i działanie wody [5]. Jednak w wyniku mechanicznego zarysowania albo w wyniku ataku chlorków lub fluorków, działania wodorotlenków (NaOH, HOH), wody morskiej i jonów rtęci następuje pogorszenie lub uszkodzenie warstwy tlenkowej a zarazem przyspieszenie korozji aluminium. Zgodnie z literaturą rozpuszczanie aluminium następuje podczas zarodkowania wżerów w następujący sposób [6,7,8,9]:



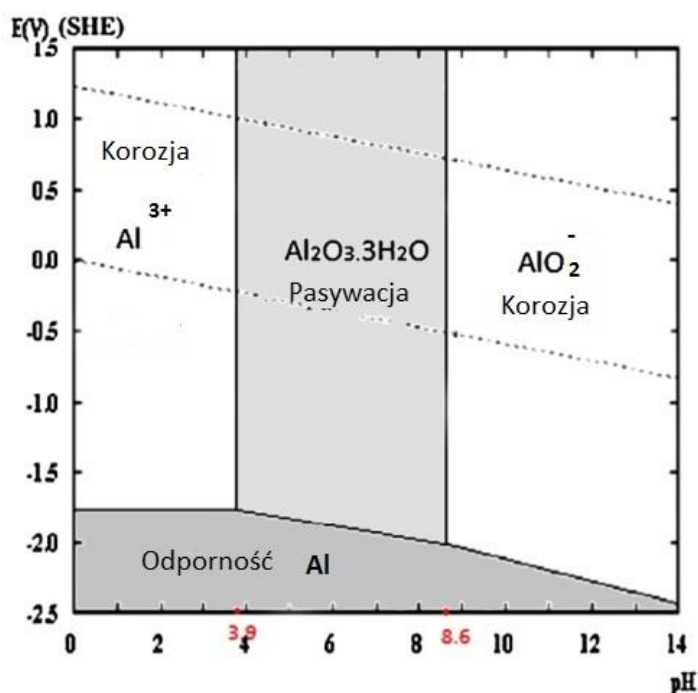
Podczas rozpuszczania glinu w środowisku silnie kwaśnym ($\text{pH} < 4$) dominuje kation Al^{3+} (reakcja (1)), natomiast w obszarze wysokiego pH ($\text{pH} > 9$, reakcja (2)) dominuje kation AlO_2^- . Reakcję równowagową pomiędzy jonami Al^{3+} i AlO_2^- przedstawia reakcja (3).



$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ powstający w reakcji (4) uważany jest za stabilną fazę glinową w zakresie pH 4–9 [8,9].



Odporność aluminium w znacznym stopniu zależy od składników stopowych w nim zawartych. Wraz ze wzrostem zanieczyszczeń takich jak: Cu, Fe, Ni, Sn, Ag (wyjątkiem jest Mg) spada jego odporność na korozję ze względu na charakter katodowy (domieszki) względem aluminium (osnowy), co prowadzi do powstawania mikroogniw korozyjnych [5]. Na rysunku 1 przedstawiono wykres Pourbaix dla stabilności termodynamicznej glinu w wodzie wyrażonej potencjałem w funkcji pH. Na wykresie powierzchnia podzielona jest na obszary korozji (trwałe są substancje rozpuszczone i gazowe), obszary pasywacji (trwały tlenek lub inny związek stały) i obszary odporności (trwały metal). Obszar pomiędzy liniami przerywanymi oznacza termodynamiczną trwałość wody. Tlenek i wodorotlenek glinu wykazują właściwości amfoteryczne, poprzez co aluminium jest nieodporne w środowiskach silnie alkalicznych i środowiskach silnie kwaśnych. Przy niskim potencjale metal wykazuje odporność na korozję, ponieważ reakcja korozji jest energetycznie niemożliwa. Natomiast w obszarze pasywności stałą postacią jest tlenek, wodorotlenek, sól lub wodorek, które tworzą cienką warstwę o różnym stopniu przyczepności i porowatości. W obszarze pasywności, który przedstawiono na rysunku 1, aluminium jest odporne na działanie roztworów wodnych w zakresie pH 3,9 do 8,6. Natomiast korozja następuje przy niskich wartościach pH tworząc jony Al^{3+} i AlO_2^- przy wysokich wartościach pH [25].



Rys. 1. Diagram Pourbaix dla układu glin-woda [25].

1.1.3. Gatunki aluminium i ich zastosowanie

Metal wytwarza się w 17 gatunkach charakteryzującym się różnym stopni czystości w zakresie 99,99 ÷ 99,0 %. Rozróżnia się aluminium hutnicze o zawartości 99,5 ÷ 99,7 % Al oraz aluminium o dużej czystości 99,99 % Al w których występują pierwiastki metaliczne oraz kilka pierwiastków niemetalicznych. Znacznie szersze zastosowanie posiadają jednak stopy aluminium [3,4].

Główne gatunki aluminium i ich zastosowanie przedstawiono w tabeli 2.

Tab.2. Gatunki aluminium i ich zastosowanie [3,4]

Gatunki aluminium - symbol	Zawartość aluminium, min. [%]	Zastosowanie
Al99,99	99,99	Produkcja folii, produktów przeznaczenia spożywczego, powłok kablowych
Al99,8	99,80	
Al99,5	99,50	Produkcja przewodów elektrycznych, produktów przeznaczenia spożywczego

Al99	99,00	Produkcja wyrobów ekstrudowanych codziennego użytku (sztuće, naczynia), folii
------	-------	---

1.2. Stopy aluminium

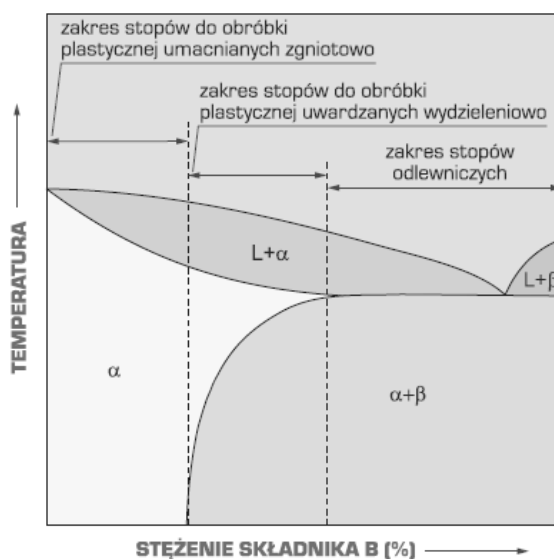
Stopy aluminium znalazły szerokie zastosowanie w gałęziach przemysłu ze względu na ich wysokie właściwości wytrzymałościowe w porównaniu do czystego aluminium. Składają się z co najmniej dwóch pierwiastków, z których przynajmniej jeden jest metalem. Metal ten najczęściej domieszkowany jest z: krzemem, miedzią, cynkiem, magnezem, manganem. Natomiast rzadziej stosuje się takie dodatki stopowe jak: nikiel, żelazo, tytan, wanad, chrom, kobalt. Stopy charakteryzują się zawartością aluminium na poziomie od 90 do 96% mas. aluminium, pozostałą masę stanowią pierwiastki stopowe, które zapewniają specyficzne cechy użytkowe oraz zmianę właściwości fizyko-chemicznych [10,11]. W wyniku obróbki cieplnej wykazują się lepszymi własnościami wytrzymałościowymi i niższą odpornością korozyjną w stosunku do czystego aluminium. Cechują się korzystnymi parametrami konstrukcyjnymi w stosunku wytrzymałości do ciężaru właściwego, który jest większy niż dla stali. Dodatkowo ich udułość nie zmniejsza się wraz ze spadkiem temperatury, dzięki czemu w niskich temperaturach mają większą udułość niż stal. Natomiast ich wadą jest niska wytrzymałość zmęczeniowa [5].

1.2.1. Klasyfikacja stopów aluminium

Stopy aluminium dzielą się na odlewnicze oraz do obróbki plastycznej, ze względu na sposób ich wytwarzania. Odlewnicze stopy aluminium charakteryzują się dodatkami stopowymi o dużym stężeniu, tj. od 5 do 25% mas., głównie krzemu, miedzi, niklu, magnezu i cynku [2]. Wyróżnia je dobra lejność, mały skurcz odlewniczy oraz niska powstawanie porowatości gazowej. Stopy odlewnicze wykazują gorsze właściwości mechaniczne niż stopy po obróbce plastycznej i są przeznaczone głównie do elementów o złożonej geometrii. Odlewane są jako odlewy ciśnieniowe, w formach piaskowych lub kokilach [6]. Stopy przeznaczone do obróbki plastycznej zawierają mniejsze ilości dodatków stopowych w porównaniu ze stopami odlewniczymi do około 5% mas. (magnez do 6% mas., miedź do 5% mas., mangan do 1,5% mas., w mniejszych zawartościach nikiel, chrom, tytan i krzem). Stopy mogą być stosowane po procesie wyżarzania rekrystalizującego, w stanie zgniecionym lub poddawane utwardzaniu wydzieleniowemu [1,6].

Na rysunku 2 przedstawiono fragment wykresu równowagi stopów aluminium zakresem dodatków stopowych składnika B, definiujący sposób ich obróbki. Dla niskich

zawartości dodatków stopowych, aluminium przeznaczone jest do obróbki umacnianych zgniotowo a wraz z jego wzrostem stężenia kolejno do obróbki plastycznej i utwardzanej wydzieleniowo.



Rys. 2. Wykresu równowagi stopów aluminium z zaznaczeniem zakresów stężeń dodatków stopowych do obróbki plastycznej umacnianych zgniotowo, utwardzanych wydzieleniowo i stopów odlewniczych [1].

Od 1970 roku w celu unifikacji i ujednolicenia oznaczenia stopów do obróbki plastycznej został wprowadzony Międzynarodowy System Oznaczenia Aluminium IADS (ang. *The International Alloy Designation System*) przez Stowarzyszenie Aluminium (ang. *The Aluminum Association system*) [11]. Zgodnie z klasyfikacją stopów IADS obowiązująca w Polsce norma opisująca rodzaje stopów, skład i własności to PN-EN 573 "Aluminium i stopy aluminium - Skład chemiczny i rodzaje wyrobów przerobionych plastycznie". Natomiast norma opisująca stopy odlewnicze aluminium to PN-EN 1706 "Aluminium i stopy aluminium - Odlewy - Skład chemiczny i własności mechaniczne". Zgodnie z klasyfikacją IADS-XXXX, pierwsza cyfra wskazuje pierwiastek, który jest głównym składnikiem. Druga cyfra w układzie oznaczenia, jeśli jest różna od zera oznacza modyfikację danego stopu, cyfra trzecia i czwarta służą do identyfikacji konkretnego stopu w serii. Odmienna sytuacja jest dla serii 1XXX o zawartości minimalnej 99,00% aluminium, gdzie dwie ostatnie cyfry oznaczają procentową zawartość aluminium w stopie dla miejsc dziesiętnych, tzn. dla stopu 1060 oznacza czystość 99,60%. W tabeli 3 przedstawiono oznaczenie stopów [11,12].

Tab.3. Klasyfikacja stopów do przeróbki plastycznej wg IADS [11,12]

Seria stopu	Główne dodatki stopowe	Oznaczenie	Zastosowanie
1XXX	Aluminium min 99,00%	1000	Przemysł elektryczny i chemiczny
2XXX	Miedź	2000	Przemysł lotniczy
3XXX	Mangan	3000	Zastosowania architektoniczne
4XXX	Krzem	4000	Przemysł motoryzacyjny i spawalnictwo
5XXX	Magnez	5000	Przemysł morski
6XXX	Magnez i Krzem	6000	Przemysł motoryzacyjny i zastosowania architektoniczne
7XXX	Cynk	7000	Przemysł lotniczy i maszynowy
8XXX	Pozostałe stopy	8000	Inne zastosowania

Stopy odlewnicze aluminium według Polskiej Normy PN-EN 1706 oznaczane są w 5-cyfrowej formie mającej postać: EN AC-XXXXX i określającej granice składu chemicznego stopu. Oznaczenie składa się z przedrostka EN po którym litera A oznacza stop aluminium i litery określającej postać wyrobu, tzn. B – w przypadku gąsek przeznaczonych do przetopienia z aluminium stopowego; C – dla odlewów; M – w przypadku stopów wstępnych. Pierwsza z pięciu cyfr określa główny składnik stopowy Xxxxx zgodnie z tabelą 4 [13].

Tab.4. Klasyfikacja stopów wg. PN-EN 1706 [13]

Seria stopu	Główne dodatki stopowe	Oznaczenie
2XXXX	Miedź	20000
4XXXX	Krzem	40000
5XXXX	Magnez	50000
7XXXX	Cynk	70000

Druga cyfra w oznaczeniu numerycznym xXxxx wskazuje modyfikację danej grupy stopów. Trzecia i czwarta cyfra xxXXx identyfikuje konkretny stop odlewniczy w danej serii. Ostatnia z pięciu cyfr xxxxX powinna wynosić 0, poza zastosowaniami w kosmonautyce i lotnictwie. Dodatkowo na końcu oznaczenia norma określa podział na różne procesy odlewania oraz rodzaj obróbki cieplnej:

- a) S - odlewanie w formach piaskowych
- b) K - odlewanie w kokilach lub formach trwałych
- c) D - odlewanie pod ciśnieniem
- d) L - odlewanie metodą wytapianych modeli [13]

Stopy aluminium do przeróbki plastycznej są według Polskiej Normy PN-EN 573 oznaczane w 4-cyfrowej formie numerycznej EN AW-XXXX. Oznaczenie składa się z przedrostka EN, litery „A” oznaczającej aluminium oraz litery „W” oznaczającej obróbkę plastyczną. Oznaczenie składające się z czterech cyfr określa skład chemiczny. Pierwsza z nich w systemie oznaczeń wskazuje na grupę stopu, według tabeli 5 [3].

Tab.5. Klasyfikacja stopów wg. PN-EN 573 [3]

Seria stopu	Główne dodatki stopowe	Oznaczenie
1XXX	Aluminium min 99,00%	1000
2XXX	Miedź	2000
3XXX	Mangan	3000

4XXX	Krzem	4000
5XXX	Magnez	5000
6XXX	Magnez i Krzem	6000
7XXX	Cynk	7000
8XXX	Inne pierwiastki	8000
9XXX	Seria niestosowana	9000

W serii 1XXXX dwie ostatnie cyfry wskazują na minimalną wartość procentową aluminium w stopie. Druga cyfra xXxx w systemie oznaczeń wskazuje dodatek stopowy lub zmianę w zakresie zanieczyszczeń. W serii stopów od 2XXX do 9XXX dwie ostatnie cyfry służą do identyfikacji stopów aluminium w danej grupie [3].

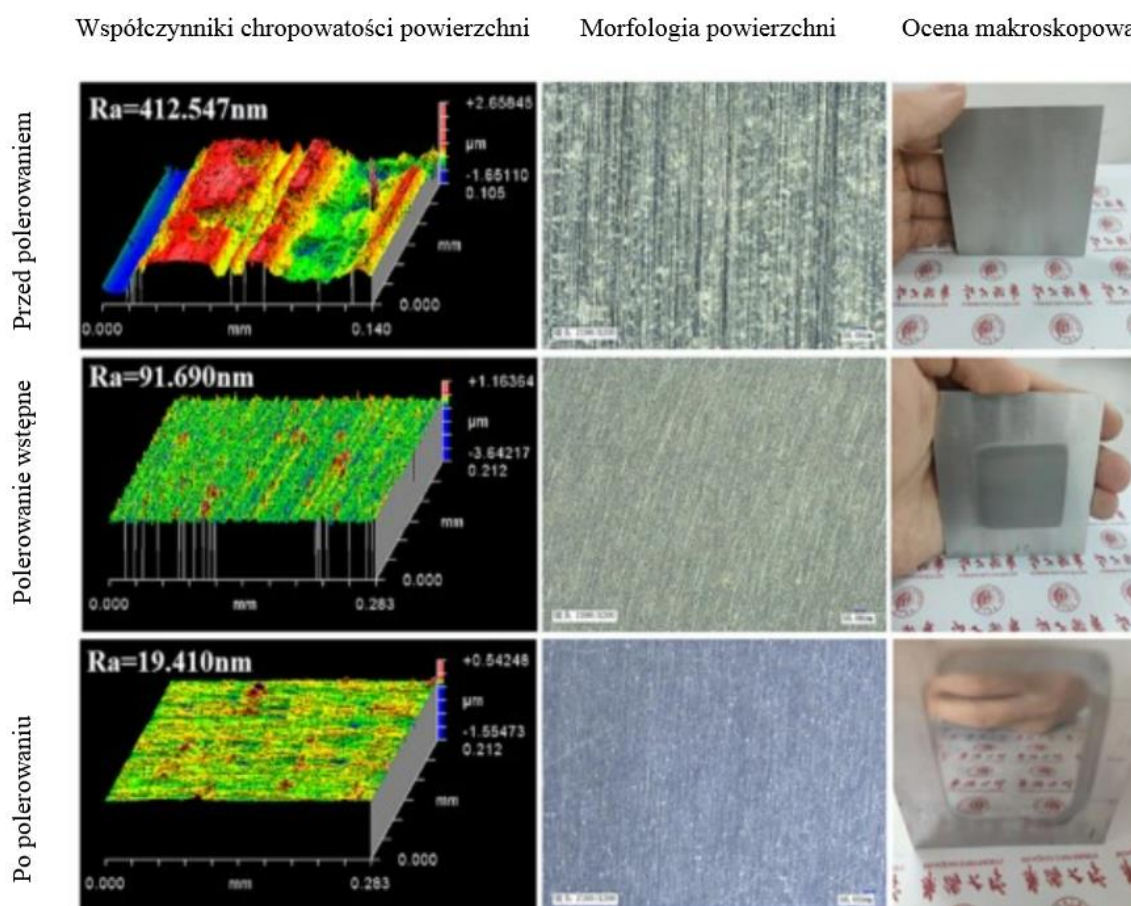
1.3 Metody obróbki powierzchni aluminium

1.3.1 Mechaniczne metody obróbki powierzchni aluminium

Celem stosowania mechanicznej obróbki powierzchni aluminium jest nadanie stanu wyjściowego powierzchni aluminium poprzez zmianę kształtu, rozmiaru, stopnia chropowatości, usunięcia mniejszych wad z powierzchni metalu. Najważniejszymi mechanicznymi metodami przygotowania powierzchni są:

- a) polerowanie - daje błyszczącą, wypolerowaną powierzchnię o niskim współczynniku chropowatości (Ra), ale wady powierzchni są usuwane tylko częściowo. W procesie polerowania cząstki ściernie zawarte w roztworze polerskim są w przestrzeni styku pomiędzy talerzem polerskim a powierzchnią przedmiotu obrabianego. Cząstek ściernie są w stanie ruchu, który można podzielić na stan toczenia i stan ślizgania. Gdy cząstki ściernie są w stanie toczenia, w którym dominuje zużycie zmęczeniowe to ilość usuwanego materiału jest niewielka, a miejscowe wykończenie ma na celu ujednolicenie powierzchni. Natomiast gdy cząstki ściernie znajdują się w stanie ślizgowym to są równoważne dla stałego materiału ściernego osadzonemu na powierzchni talerza polerskiego i ślizgają się względem powierzchni przedmiotu obrabianego. Proces ten nie tylko poprawia atrakcyjność wizualną, ale także może zwiększyć odporność metalu na czynniki środowiskowe. Rys. 3 przedstawia obraz morfologii powierzchni,

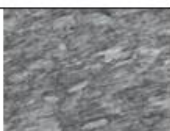
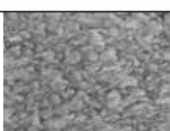
chropowatość powierzchni oraz zdjęcia makroskopowe obszaru po polerowaniu punktowym dwoma materiałami ściernymi Al_2O_3 o różnej wielkości cząstek ($2,5\text{ }\mu\text{m}$, $0,1\text{ }\mu\text{m}$) w użyciu z roztworem polerskim. Po procesie polerowania uzyskano efekt powierzchni lustra [14,16,17].



Rys. 3. Integralność powierzchni przedmiotu obrabianego przed i po polerowaniu na płasko [16].

b) szlifowanie - daje stosunkowo jednolity, ale nieco matowy wygląd. Wszelkie występujące wady powierzchni są częściowo eliminowane, ale w zależności od grubości ścierniwa mogą być widoczne rowki szlifierskie [14]. Proces szlifowania jest najpopularniejszą metodą obróbki mechanicznej, która ma na celu ścieranie twardych materiałów i niwelowanie tolerancji powierzchni obrabianej. Najczęściej wykorzystuje się do tego szlifierkę rotacyjną do której przymocowany jest materiał cierny o różnym stopniu gradacji. Stosowany zakres gradacji materiału ściernego jest zazwyczaj używany w zakresie od P40 do P1000. Chropowaty materiał ścierny ociera się o powierzchnię metalu, usuwając z niej nadmiar materiału i nierówności. Proces generuje znaczne ilości ciepła, dlatego odbywa się przy niskiej prędkości szlifowania wraz z chłodziwem.

Proces szlifowania jest najczęściej wykonywany ręcznie, szczególnie w przypadku powierzchni części o zróżnicowanym kształcie. Na rys. 4 przedstawiono wizualny stan powierzchni wraz ze zmniejszającym się współczynnikiem chropowatości po każdym etapie szlifowania zmniejszając każdorazowo gradację materiału ściernego. Po każdym etapie procesu obróbki mechanicznej poprawia się jakość powierzchni i aspekt wizualny obrabianego elementu [20].

Krok procesu	Ocena wizualna	Fotografie konfokalne	Chropowatość
Materiał początkowy			$Ra=2,87\mu m$
Etap 1			$Ra=2,03\mu m$
Etap 2			$Ra=0.62\mu m$
Etap 3			$Ra=0.33\mu m$
Etap 4			$Ra=0.17\mu m$

Rys. 4. Zmiana współczynnika chropowatości względem etapu procesu szlifowania wraz z wizualną oceną jakości powierzchni [20].

szczotkowanie - pozwala uzyskać jednolitą, jasną powierzchnię z widocznymi śladami szczotki. Wady powierzchniowe są usuwane tylko częściowo. W procesach obróbki powierzchniowej stosowane szczotkowanie zaleca się do usuwania zadziorów, oczyszczaniu powierzchni, zaokrąglania krawędzi oraz w nadawaniu połysku. Dodatkowo służy do wytworzenia określonej kierunkowości struktury geometrycznej powierzchni nadającej efekt dekoracyjny, poprzedza proces łączenia lub generuje określone właściwości powierzchni obrabianej. Mierzony współczynnik chropowatości w obszarze krawędzi powinien być zawsze nie gorszy niż uzyskany po procesie

poprzedzającym lub na tym samym poziomie [14,19]. Przykładowe rodzaje odmian konstrukcyjnych szczotek oraz materiałów włókien narzędzi stosowanych na rynku przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Rodzaje materiałów stosowanych na włókna szczotek [14,18]

Symbol	Miękkie	Symbol	Średniotwarde	Symbol	Twarde
M1	Drut ze stali bessemeowskiej falisty Ø 0,06 - 0,25 mm	S1	drut stalowy o twardości naturalnej, falisty Ø 0,06 - 0,80 mm	T1	drut stalowy, hartowany, twardy i ciągliwy, falisty Ø 0,20-0,50mm
M2	drut z fosforobrazu (CuSn), gładki lub falisty Ø 0,05 - 0,5 mm	S2	drut stalowy, hartowany, gładki Ø 0,30 - 1,20 mm	T2	drut stalowy mosiądzowany, sprężysty, ciągliwy, pleciony, falisty Ø 0,15-0,38mm
M3	drut mosiężny (CuZn) gładki lub falisty Ø 0,06 - 0,56 mm	S3	drut stalowy, nierdzewny i kwasoodporny, gładki lub falisty Ø 0,30 - 1,00 mm	T3	drut stalowy mosiądzowany, pojedynczy, sprężysty, falisty Ø 0,15-0,38mm
M4	drut z mosiądzu wysokoniklowego (CuNi), falisty Ø 0,06 - 0,25 mm	S4	drut specjalny, odporny na korozję, odporny na opary powstające w procesach produkcyjnych do temp. 650°C, gładki lub falisty Ø 0,3 - 0,50 mm	T4	drut stalowy, hartowany, twardy i ciągliwy, gładki Ø 0,35-0,80mm
		S5	drut specjalny odporny na temperatury do 1350°C, falisty Ø 0,3 - 0,50 mm	T5	drut płaski, hartowany, gładki 1,1 x 0,25 do 3,3 x 0,75 mm

Rodzaje szczotek można podzielić na walcowe i czołowe a w przypadku większej ingerencji w powierzchnię materiału można zastosować szczotki z drutu plecionego. Zmienne parametry technologiczne takie jak rodzaj zastosowanego materiału włókna, jego długość, twardość czy średnica, dają szeroką gamę możliwości oddziaływania obróbki szczotkowaniem na powierzchnię materiału obrabianego [19].

c) obróbka strumieniowo-ścierna – stosuje się ją w celu oczyszczenia i ujednolicenia powierzchni przy tym nie powodując uszkodzeń oczyszczanego materiału. W metodzie uzyskuje się odpowiednią czystość i chropowatość materiału [15]. Obróbka strumieniowo-ścierna jest w porównaniu do innych metod obróbki najbardziej wydajną metodą. Jej podstawowy podział wyróżnia obróbkę wirnikową (wirnikowe oczyszczarki strumieniowo-ścierne), pneumatyczną (oczyszczarki pneumatyczne) i hydrościerną (urządzenia do obróbki strugą wodno-ścierną). Współczesne rozwiązania obróbki strumieniowo-ścierniej charakteryzują się wysoką wydajnością procesu, selektywnością metody, obróbką większości rodzajów i kształtów powierzchni oraz uzyskania różnych stanów jakości obrobionej powierzchni. Proces zapewnia różnorodne efekty obróbki, z których najważniejsze to: zwiększenie współczynnika chropowatości, oczyszczanie powierzchni, ujednolicenie nierówności, umocnienie powierzchni [21]. W procesie używane ścierniwa potocznie zwane śrutami dzielą się na metalowe i niemetalowe. Metody i wymagania dotyczące ścierniw metalowych określa norma PN-EN 11124. Natomiast dla ścierniw niemetalowych wytyczne precyzuje norma PN-EN 11126. Wyszczególnione normy opisują rodzaje śrutów stosowanych w procesie obróbki powierzchni:

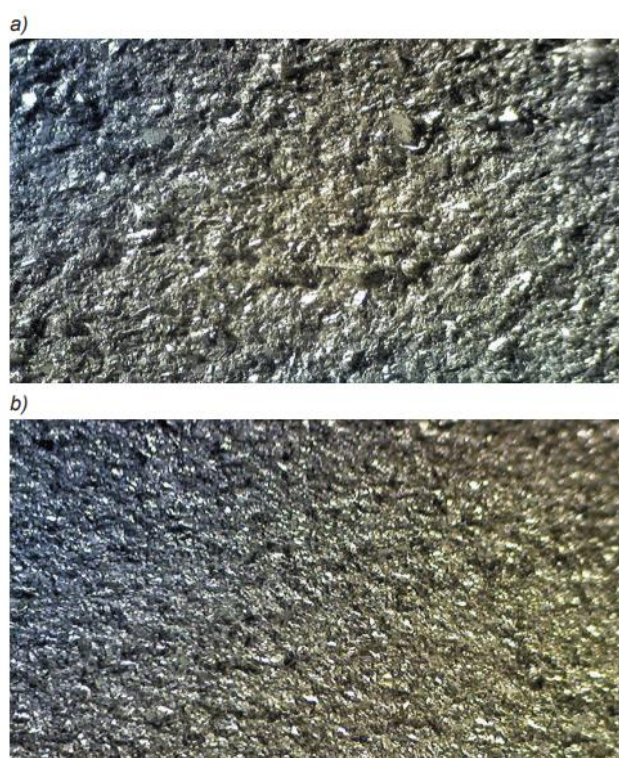
- śruty metalowe: staliwny wysokowęglowy, staliwny niskowęglowy, stalowy z drutu ciętego, żeliwny [22].
- śruty niemetalowe: żużel pomiedziowy, żużel paleniskowy, żużel ponikłowy, elektrokorund, piasek kwarcowy, piasek oliwinowy [23].

Materiał ścierny może być również podzielony na 3 grupy ze względu na kryterium pochodzenia:

- materiały ścierne pochodzenia naturalnego (piasek kwarcowy, granat, hematyt, oliwin, granulaty kukurydziane, granulaty orzecha włoskiego),

- materiały ściernie otrzymane w specjalnych procesach technologicznych (mikrokulki ceramiczne, elektrokorund, mikrokulki szklane, śruty z tworzyw sztucznych, węglan sodu, boksyt spieczony),
- materiały powstające z produktów ubocznych bądź odpadowych w określonych procesach technologicznych (żużel pomiedziowy, żużel ponikłowy, stłuczka szklana, żużel paleniskowy) [22,23].

Na rys 5 przedstawiono powierzchnię stopu aluminium (PA6) po zastosowaniu obróbki strumieniowo-ścierniej suchej przy użyciu ziaren ściernych elektrokorundu o wielkości ok. 250 μm . Zastosowany kierunek strumienia mieszaniny powietrza i ziaren ściernych w płaszczyźnie prostopadłej to 90° i 30° . Zauważono, że im mniejszy kąt padania strugi tym mniejszy jest współczynnik chropowatości [24].

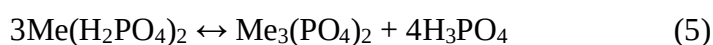


Rys. 5. Porównanie dwóch powierzchni po obróbce stopu aluminium (PA6) – powiększenie mikroskopowe 80x. Kąty padania strugi: a) 90° b) 30° [24].

1.3.2 Chemiczne metody obróbki powierzchni aluminium

1.3.2.1 Fosforanowanie

Powłoki fosforanowe wytwarza się na powierzchniach żeliwa, cynku, aluminium oraz stali. Proces fosforanowania jest metodą zabezpieczenia antykorozyjnego polegającą na wytworzeniu warstwy fosforanowej na powierzchni podłoża poprzez reakcje chemiczne zachodzące pomiędzy składnikami roztworu do fosforanowania a podłożem [10,26,27,28]. Powłoki fosforanowe dzielą się na powłoki amorficzne i krystaliczne, których powstanie kontrolowane jest zmianami pH. Powiązane jest to z przesuwaniem równowagi dla poniżej przedstawionej reakcji.



Kąpiel do procesu fosforanowania powinna mieć tak dobrane stężenia jonów Me^{2+} i H_2PO_4 , aby w temperaturze procesowej równowaga chemiczna po nieznacznym zmniejszeniu stężenia jonów wodorowych mogła przesunąć się w prawo w kierunku powstawania nierozpuszczalnej warstwy fosforanów.

Powłoki krystaliczne powstają po zanurzeniu metalu w odpowiednio dobranej kąpieli o odczynie kwaśnym (pH od 2,0 do 3,0). W procesie tworzą się zarodki krystalizacji, które ulegają nakładaniu się na siebie i tym samym powodują rozrost powłoki. Powłoki odznaczają się dobrą przyczepnością do podłoża i są najczęściej stosowane w ochronie antykorozyjnej powierzchni metalu.

Powłoki amorficzne powstają w środowisku lekko kwaśnym o pH od 4,0 do 6,0 poprzez oddziaływanie substancji utleniających w kąpieli z powierzchnią metalu. W procesie powstaje powłoka bezpostaciowa (amorficzna), która składa się z soli fosforanowej metalu i warstwy tlenkowej żelaza. Powłoka amorficzna stosowana jest głównie przed procesami malowania i odznacza się nieciągłością warstwy oraz spękaniami powierzchni [10,26,29]. Technologia procesu fosforanowania dla stopów aluminium składa się z przygotowania powierzchni (odtłuszczanie chemiczne, dekapowanie), procesu właściwego fosforanowania oraz etapu procesu wykańczania powierzchni i jej wysuszeniu. Schemat przedstawiono w tabeli 7 [30].

Tabela 7. Przykładowy ciąg technologiczny dla procesu fosforanowania [30]

Odłuszczenie organiczne
Odłuszczenie alkaliczne
Płukanie wodą
Dekapowanie
Płukanie wodą
Fosforanowanie
Płukanie
Uszczelnianie
Suszenie

- Odłuszczenie – w odłuszczeniu ultradźwiękowym części zanurza się w roztworze acetonu lub mieszaninie alkoholi poddanym działaniu ultradźwięków [31]. Natomiast w odłuszczeniu chemicznym bazowymi składnikami są NaOH, KOH, Na_2CO_3 . Proces ma na celu usunięcie cząstek smaru i oleju z powierzchni detalu [32,33].
- Dekapowanie – przeprowadza się w roztworze na bazie kwasu azotowego lub kwasu siarkowego (oczywiście w odpowiednim rozcieńczeniu). Proces ma na celu usunięcie z powierzchni detalu tlenków oraz jej aktywację [34,35].
- Fosforanowanie – wyróżnia się fosforanowanie żelazowe i cynkowe i jest oparte na związkach soli fosforanowej metalu. Proces ma na celu wytworzenie warstwy konwersyjnej w celu poprawy odporności na korozję [36].
- Uszczelnianie – przeprowadza się w roztworze na bazie kwasu heksafluorocyrykonowego. Proces ma zapewnić dodatkowe zabezpieczenie antykorozyjne lub przygotować podłoże pod malowanie [36].

Główne zastosowania powłok fosforanowych [10]:

- Ochrona czasowa wyrobów na czas transportu, magazynowania lub w trakcie eksploatacji,
- Warstwy ułatwiające obróbkę plastyczną metali na zimno,
- Warstwy izolujące w elektrotechnice,
- Warstwy poprawiające odporność korozyjną i adhezję podłoża.

1.3.2.2 Powłoki chromianowe

Powłoki chromianowe wytwarza się metodami chemicznymi i elektrochemicznymi. Główny proces chromianowania wykonuje się zazwyczaj w temperaturze otoczenia (temp. 15-21 °C) w czasie zanurzenia od 10 s do 3 min. Zwiększenie czasu zanurzenia powoduje wzrost grubości wytworzonej warstwy chromianowej i zwiększenie intensywności zabarwienia. Grubsze powłoki mają mniejszą odporność na ścieranie. Proces jest stosowany w celu [10,37]:

- Zwiększenia odporności korozyjnej metalu lub metalowej powłoki ochronnej,
- Zwiększenia przyczepności powłok malarskich lub innych powłok organicznych,
- Zmniejszenia podatności powierzchni na tworzenie się na nich odcisków palców,
- Uzyskania efektów barwnych lub dekoracyjnych.

Proces chromianowania nazywany jest w literaturze również jako proces „pasywacji”, ale nie zawsze wytworzone powłoki charakteryzują się wyraźnym wzrostem potencjału tych metali w kierunku wartości dodatnich. Należy w tym miejscu jednak wyraźnie zaznaczyć, że chromianowanie, nazwane potocznie jako tzw. pasywacja, nie ma nic wspólnego ze zjawiskiem pasywacji czy pasywności, wykazywanym przez metale takie jak: chrom, nikiel, tytan, glin, itp. W przemyśle proces chromianowania nazywany jest zamiennie „pasywacją” i oznacza zarówno cały proces technologiczny, główny etap procesu technologicznego jak i wytworzoną warstwę ochronną [10].

Procesy chromianowania mogą być wykonane ręcznie, pół- lub całkowicie automatycznie. Detale przeznaczone do chromianowania zawieszają się na zawieszkach lub uchwytach, a w przypadku drobniejszych części umieszcza się je w odpowiednich koszach. Roztwór przeznaczony do chromianowania można nakładać poprzez zanurzenie, natrysk

oraz poprzez szczotkowanie za pomocą pędzla lub szczotki. Proces technologiczny chromianowania jest zawarty w tabeli 8.

Tabela 8. Proces technologiczny chromianowania [10].

Odłuszczenie chemiczne
Płukanie wodą
Dekapowanie / Rozjaśnianie
Płukanie wodą
Chromianowanie
Płukanie wodą
Suszenie

Chromianowanie aluminium ma na celu zwiększenie odporności korozyjnej stopu, która też zależy od ich składu stopowego, obróbki cieplnej oraz składników i parametrów pracy kąpieli do chromianowania [10,38,39,40,41]. Przykładowe składniki i parametry pracy kąpieli do chromianowania aluminium i stopów aluminium podano w Tabeli 9.

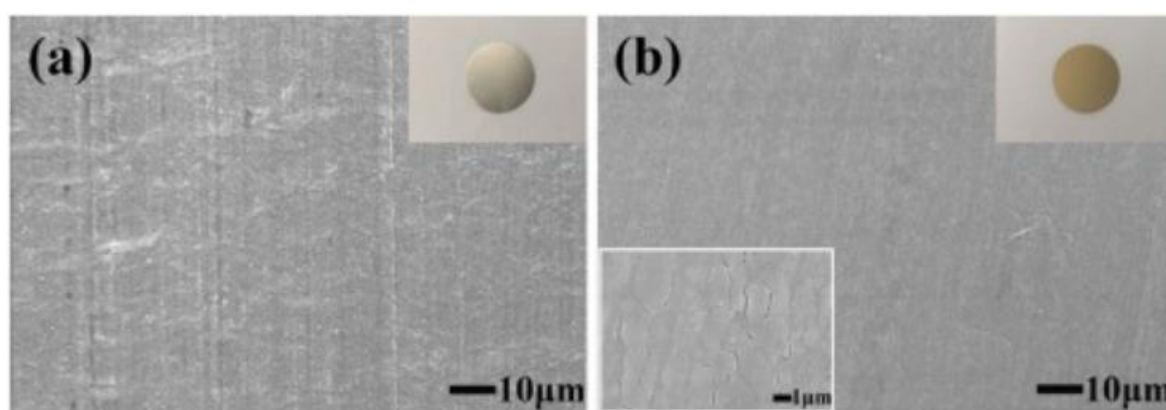
Tabela 9. Kąpiele do chromianowania aluminium i stopów aluminium [10]

Kąpiel	Składniki kąpieli [g/dm ³]		Parametry pracy		
			Temperatura [°C]	Czas zanurzenia [s]	pH
1	Dichromian amonu	10-350	1-5	-	poniżej 3
	Kwas fluorowodorowy	0,25-11			
2	Węglan sodu	20	65	20	5-6
	Dichromian potasu	10			
3	Tlenek chromu(VI)	3-7	30-35	2-5	1,2-1,8

	Dichromian sodu lub potasu 3-6			
	Fluorek potasu 0,5-1			

Do najczęściej stosowanych badań własności otrzymanej powłoki chromianowej można zaliczyć inspekcje oceny wizualnej powłoki, badanie odporności na korozję na działanie obojętnej mgły solnej czy badanie odporności powłoki chromianowej na ścieranie [10].

Jako przykład procesu technologicznego można powołać się na pracę Nan Pio i in. [42], w której wytworzono na powierzchni aluminiowego kolektora prądu warstwę konwersyjną opartą na związkach Cr(VI). Aluminiową elektrodę poddano wstępnej obróbce i odtłuszczeniu alkoholem, a następnie przemyto wodą destylowaną i zanurzone w roztworze konwersyjnym złożonym z: CrO_3 - $4,5 \text{ g/dm}^3$, NaF - $1,0 \text{ g/dm}^3$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ - $1,0 \text{ g/dm}^3$ przez 60 sekund w temperaturze pokojowej, a następnie przemyto wodą destylowaną i suszono w temperaturze 60°C przez 6 godzin. Na rys. 6 przedstawiono wygląd powierzchni elektrody aluminiowej. Na rysunku po lewej stronie (Rys. 6a), aluminium jest bez obróbki konwersyjnej powierzchni a na jej powierzchni można zauważyć smugi wynikające z mechanicznej obróbki powierzchni. Natomiast na rysunku po prawej stronie (Rys. 6b), aluminium jest po obróbce konwersyjnej powierzchni a na jej powierzchni można zaobserwować drobne mikropęknięcia. Element bez obróbki ma charakterystyczny metaliczny szary kolor, natomiast po obróbce konwersyjnej powierzchni jest koloru złotego [38].

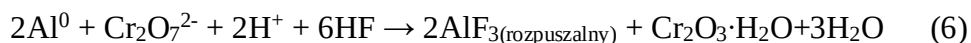


Rys. 6. Obrazy SEM a) powierzchnia aluminium bez obróbki konwersyjnej, b) powierzchnia aluminium z obróbką konwersyjną [42].

W badaniach [42] wykazano, że elektroda po obróbce powierzchniowej z wytworzeniem warstwy konwersyjnej na bazie Cr(VI) skutecznie ogranicza powstawanie korozji w

elektrolitach na bazie soli imidowych. Testy elektrochemiczne wykazały, że gęstość prądu korozyjnego aluminium z wytworzoną powłoką konwersyjną Cr(VI) wynosi tylko około 1% gęstości prądu aluminium bez chemicznej obróbki powierzchniowej. Natomiast zachowanie pojemności ogniwa NMC333||Li wynosi ponad 90% dla ogniwa z kolektorem aluminiowym po obróbce konwersyjnej Cr(VI), podczas gdy dla kolektora aluminiowego bez obróbki powierzchniowej Cr(VI) wynosi tylko 12% [37].

Natomiast Brown i in. [43,44] badali w jaki sposób tworzy się powłoka chromianowa na czystym aluminium w typowej kąpeli zawierającej CrO_3 i NaF. Autorzy ustalili, że początkowe miejsca tworzenia powłoki były miejscami wad na powierzchni, takie jak granice ziaren i dyslokacje. Wady te służyły jako miejsca katodowe w stosunku do otaczającej matrycy ze względu na gromadzenie się zanieczyszczeń. Ponadto, istniejące wcześniej grzbiety na powierzchni metalu zlokalizowane w miejscach zanieczyszczeń sugerują, że zawierają pęknięcia o wymiarach nanometrowych w tlenkach aby pełnić funkcję transportu masy. Reakcja wzrostu powłoki konwersyjnej na czystym aluminium jest następująca [43,44,69]:



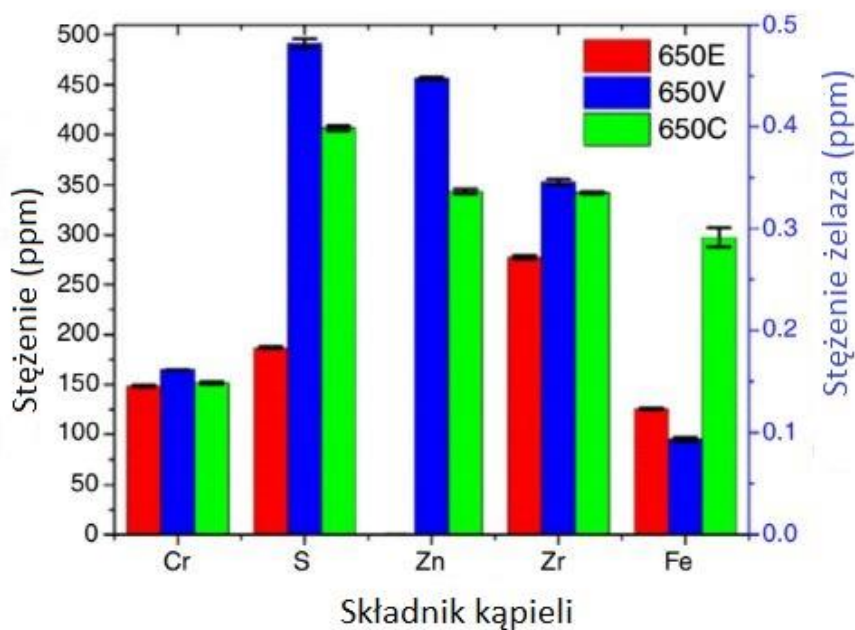
Badania tworzenia powłoki konwersyjnej opartej na związkach chromu sześciowartościowego przeprowadzono również na stopach aluminium [45-47]. Obserwacja tworzenia powłoki na stopie aluminium umożliwiła ustalenie mechanizmu tworzenia powłoki, morfologie powierzchni i zachowanie elektrochemiczne na różnych fazach międzymetalicznych w matrycy aluminium, np. Al-Cu-Mn-Fe, Al-Cu-Mg w EN AW-2024. Niejednorodna mikrostruktura, tj. obecność faz międzymetalicznych, zapewnia w lokalnych obszarach anodowe lub katodowe właściwości przy czym najczęściej obserwowane są katodowe, biorąc pod uwagę bardziej szlachetne pierwiastki niż aluminium [45-47]. Badano tworzenie i wzrost powłoki konwersyjnej na stopie EN AW-2024 przy użyciu SEM, EDXS i skaningowej mikroskopii sił atomowych z sondą Kelvina (SKPFM). W badaniach stwierdzono, że w trakcie tworzenia warstwy następuje redukcja chromianów sześciowartościowych i odpowiadające im wytrącanie związków chromu trójwartościowego w pierwszej kolejności w pobliżu faz międzymetalicznych ze względu na ich bardziej katodowy potencjał. Zaproponowano, że cienka i zwarta powłoka konwersyjna utworzona na fazie międzymetalicznej zmniejsza transfer elektronów i migrację jonów, w wyniku

czego powłoka konwersyjna oparta na Cr(VI) może się dalej osadzać nad aluminiowej matrycy. Powłoka, która się tworzy ma strukturę porowatą i guzkowatą, a jej wzrost jest zależny od długości czasu zanurzenia w roztworze do obróbki konwersyjnej. W wytworzonej warstwie konwersyjnej wykazano obecność wodorotlenku glinu analizując widmo Al KL_{2,3}L_{2,3} techniką spektroskopii elektronów Augera [47,48].

1.3.2.3 Powłoki konwersyjne na bazie Cr(III) i bezchromowe

Przez właściwości kancerogenne i toksyczne chromu Cr(VI) coraz częściej stosuje się procesy alternatywne bądź jego zamienniki, co determinuje stały rozwój technologii wytwarzania powłok konwersyjnych [40,49,59,60,61]. Ponadto narażenie na związki chromu Cr(VI) poprzez kontakt ze skórą, wdychanie lub układ pokarmowy może powodować poważne problemy zdrowotne po przedostaniu się ich do komórek ludzkiego ciała. Prowadzić to może do zmian genetycznych poprzez uszkodzenie jądra komórki, w którym znajduje się DNA [62,63,64]. Ze względu aspekty zdrowotne i bezpieczeństwo pracy wprowadzono zakaz stosowania związków Cr(VI) obowiązujący od września 2017 r. na mocy rozporządzenia w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) [65]. Powszechnie wiadomo, że zamiennikami tradycyjnych powłok chromianowych opartych na Cr(VI) są powłoki oparte na związkach Cr(III). Kąpiele nowego typu pozwalają na uzyskanie powłok z odpornością korozyjną porównywalną do tradycyjnych powłok chromianowych ale wiąże się to m.in. z zużyciem większej ilości energii na ogrzanie kąpeli lub stosowanie wyższych stężeń substancji chemicznych w procesie. Ograniczeniem tej technologii jest brak możliwości uzyskania niektórych barw takich jak brąz, czarny czy tzw. oliwka. Możliwe są również inne procesy alternatywne, które nie zawierają w wytworzonej powłoce chromu a uzyskiwane są m.in. z roztworów fluorokompleksów cyrkonu, fluorokompleksów tytanu, silanów, związków molibdenu, związków wanadu lub roztworów związków organo-metalicznych [49-58]. Nadal można jednak stosować związki Cr(VI) w technologii chemicznej obróbki powierzchni po uzyskaniu stosownego zezwolenia. Przykładem dalszego stosowania związków chemicznych Cr(VI) jest sektor lotniczy, ze względu na niepotwierdzoną skuteczność ochronną alternatywnych powłok nanoszonych na powierzchni elementów konstrukcyjnych, które znajdują się w trudno dostępnych miejscach a wymiana tych powłok na nowe nie jest możliwa. Do chwili obecnej związki Cr(VI) zapewniają aktywną ochronę przed korozją wewnątrz konstrukcyjnych samolotów [66]. Koncepcja procesu osadzania powłok opartych na związkach Cr(III) (*ang. trivalent chromium conversion coatings-*

TCCC) opracowana została w 1951 r. jako alternatywna technologia procesu opartego na szkodliwych związkach Cr(VI). Natomiast w 1994 r. technologia pasywacji TCC została zastosowana na elementach aluminiowych przez NAVAIR (ang. *US Naval Air Systems Command*). Przeprowadzono testy komorowe odporności na korozję dla osadzonych powłok w 5% wag. roztworze soli NaCl, które wykazały 96-godzinną ochronę powierzchniową. Rozwój technologii TCC nastąpił wraz z wejściem w życie powszechnie przyjętych dyrektyw zakazujących stosowania związków chromu sześciowartościowego. W skład kąpeli do pasywacji opartej na związkach chromu trójwartościowego wchodzi również związki heksafluorocyrykonowe (H_2ZrF_6 lub K_2ZrF_6), tlenki chromu trójwartościowego (Cr_2O_3 lub $\text{Cr}(\text{OH})_3$), siarczan chromu ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) i fluorek sodu (NaF) lub zamiennie fluoroboran (BF_4). Do regulacji wartości pH kąpeli (zakres pracy 3,8-4,0) przeznaczonej dla stopów aluminium stosuje się dodatkowo kwas siarkowy (H_2SO_4), wodorotlenek sodu (NaOH) i kwas fluorowodorowy (HF) [57]. Munson i in. przy użyciu ICP-OES określili w badaniach skład chemiczny roztworów SurTec 650 E, V, C stosowanych w obróbce powierzchni TCC dla podłoża aluminium i jego stopów [68].

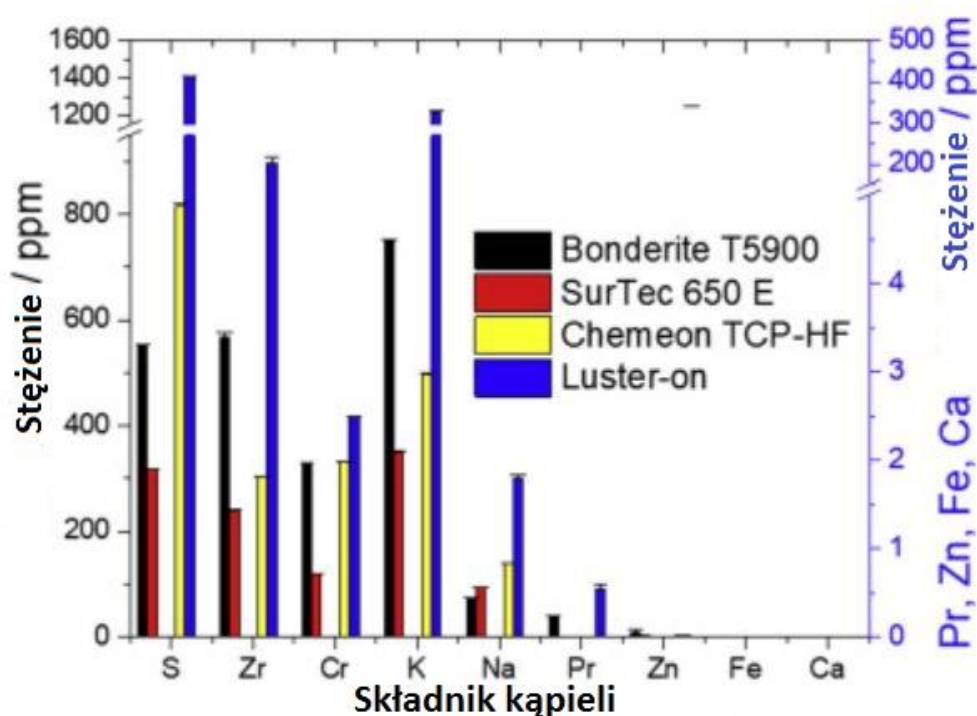


Rys. 7. Składy kąpeli określone na podstawie ICP-OES dla roztworów TCC: SurTec 650E (czerwony), 650V (niebieski), 650C (zielony) [68].

We wszystkich rodzajach kąpeli SurTec 650 głównymi składnikami kąpeli były związki chromu, siarki, cynku, cyrkonu i żelaza. Stężenie Cr jest porównywalne dla wszystkich kąpeli do obróbki konwersyjnej i wynosi około 150 ppm [68]. Natomiast stężenie Zr we

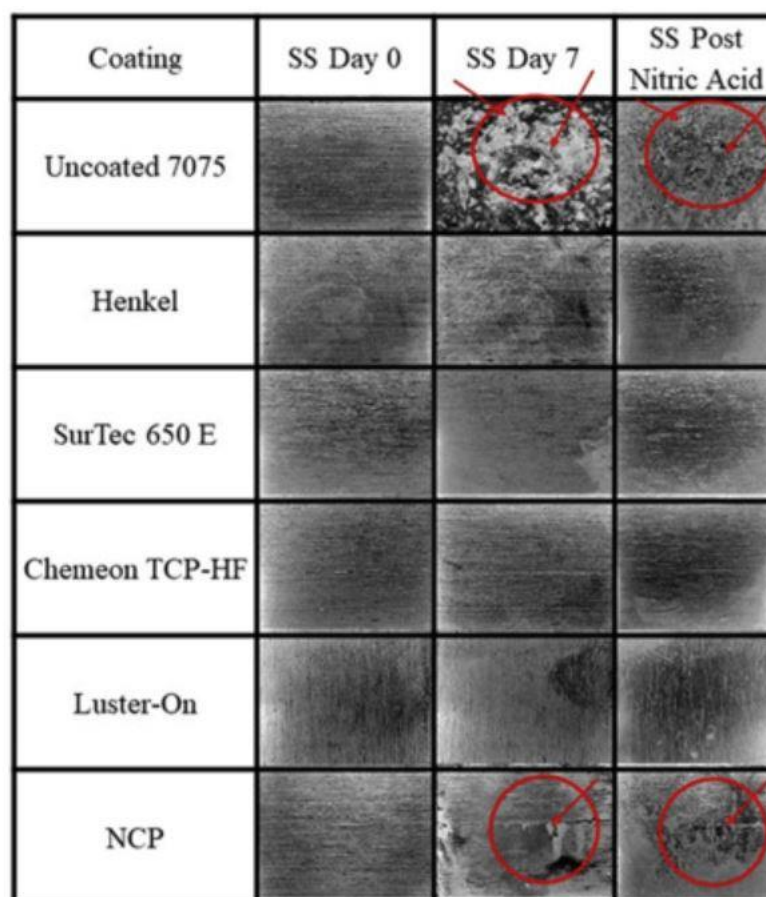
wszystkich badanych roztworach jest wyższe od Cr a stosunek Zr/Cr wynosi w przybliżeniu 2:1. Preparat SurTec 650E bazuje na składzie kąpieli wg. NAVAIR, gdzie głównymi składnikami jest Cr^{3+} i Zr^{4+} , pozostałe rodzaje SurTec 650 V i C są kolejnymi jej generacjami. SurTec 650C zawiera najwyższe stężenie Fe w przybliżeniu większe o 0,2 ppm od pozostałych generacji preparatu. Natomiast SurTec 650V w swoim składzie zawiera najwyższe stężenia: Cr, S, Zn i Zr. Powłoki konwersyjne wytworzone tylko z tlenków cyrkonu wykazują niską odporność korozyjną. Dopiero modyfikacje składu kąpieli o związki Cr^{3+} znacząco wpływają na wzrost skuteczności ochrony przed korozją. Zbadano również wpływ czasu zanurzenia w roztworze TCC na odporność korozyjną [66]. W celu przeprowadzenia testów próbki poddano obróbkę powierzchniową w czasie 300, 600, 900 i 1800 s, a następnie wykonano badania polaryzacyjne w roztworze NaCl o stężeniu 0,05M. Badania wykazały, że najlepsze właściwości barierowe powłoki uzyskuje się w czasie 300 i 600 s. Zwiększenie czasu procesu wpływa negatywnie na właściwości ochrony przed korozją ze względu na dalszy wzrost grubości powłoki i jej pęknięcia w strukturze [68]. Na szybkość tworzenia warstw konwersyjnych ma wpływ wzrost temperatury procesu pasywacji. Badania osadzania powłok TCC dla stopów aluminium przeprowadzono w zakresie temperatury otoczenia do 40 °C pracy kąpieli [68].

W swojej pracy Munson i in. [71], badali odporność na korozję w 7 dniowym teście komorowym w warunkach obojętnej mgły solnej tzw. test NSST dla stopu aluminium 7075-T6. Stop aluminium poddany został procesowi pasywacji TCP i NCP przy użyciu produktów branżowych takich jak: Bonderite T-5900 (Henkel) TCP, 650 chromitAL (SurTec) TCP, TCP-HF (Chemeon) TCP, Aluminescent (Luster-on) TCP, NCP (NAVAIR) NCP. Wszystkie kąpiele zostały poddane analizie przy użyciu ICP-OES w celu określenia składu pierwiastkowego kąpieli. Porównanie składu elementarnego kąpieli do wytwarzania warstw konwersyjnych przedstawiono na rys. 8 [71].



Rys. 8. Skład kąpieli do chemicznej obróbki powierzchni TCP i NCP określone za pomocą techniki ICP-OES [71].

Kąpiel do obróbki powierzchniowej Luster-On TCP (416 ppm) zawiera w swoim składzie nominalnym najwyższe stężenie Cr. Następnie w Chemeon TCP stężenie Cr wynosiło 332 ppm, Bonderite T5900 TCP stężenie Cr to 327 ppm, a najniższe w SurTec 650E 119 ppm. W kąpieli NAVAIR NCP nie stwierdzono obecności Cr. Innym ważnym parametrem, ze względu na współosadzanie jest stosunek stężeń Zr/Cr gdzie najwyższy stosunek jest zachowany w kąpieli Luster-on (2,1) i kolejno w SurTec 650E (2,0), Henkel Bonderite T59000 (1,7) i najmniejszy w Chemeon (0,9). Wyniki badań stopu aluminium 7075-T6 po 7 dniach ekspozycji w warunkach obojętnej mgły solnej przedstawiono na rys. 9 [71].



Rys. 9. Porównanie mikrofotografii przy użyciu mikroskopu optycznego próbek aluminium AA7075-T6 bez procesu pasywacji, po procesach TCP i NCP oraz stanu powierzchni przed i po 7-dniowym teście w obojętnej mgie solnej. Przedstawiono także mikrofotografie próbek po usunięciu produktów korozji w kwasie azotowym. Czerwone kółka wyznaczają obszary uszkodzeń powierzchni i powstawania produktów korozji widoczne w dniu 7 testu, a czerwone strzałki wyznaczają obszary zlokalizowanych wżerów [71].

Rysunek 9 przedstawia mikrofotografie optyczne próbek stopu aluminium bez procesu pasywacji, po pasywacji TCP i NCP po 7 dniach NSST. Wszystkie stopy aluminium po procesie pasywacji TCP nie wykazują widocznych śladów białej korozji na powierzchni i przebarwień. Natomiast stop aluminium po pasywacji NCP wykazuje znaczące wady powierzchni po inspekcji wizualnej i są bardziej zlokalizowane w przeciwieństwie do elementu bez procesu pasywacji gdzie produkty korozji są na większości powierzchni. Po 7 dniach testu NSS elementy poddane zostały czyszczeniu w kwasie azotowym i ocenione ponownie. Po oczyszczeniu powierzchni z produktów korozji, próbki oznaczone na czerwono mają chropowatą powierzchnię oraz liczny rozkład dużych i małych wżerów (czarne plamy) [71].

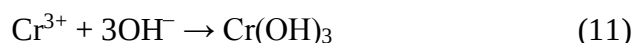
Na powierzchni stopu aluminium podczas zanurzenia w kąpeli do TCP zachodzą reakcje tworzenia warstwy. Jony Fluoru niszczą warstwę pasywną tlenku glinu co prowadzi do mikrotrawienia struktury metalicznego aluminium przesuwając potencjał elektrody w kierunku ujemnym [70]:



Przy takim potencjale elektrody zachodzi jednocześnie redukcja rozpuszczonego tlenu jak i wydzielanie wodoru:



Poprzez reakcje katodowe następuje lokalny wzrost pH. Alkaliczne środowisko powoduje wytrącanie się na powierzchni aluminium tlenku cyrkonu wraz z tlenkiem chromu:



Tworzenie powłoki konwersyjnej TCP indukowane lokalnym wzrostem pH zasadniczo różni się od procesu tworzenia powłoki CCC poprzez reakcje redox pomiędzy jonami Cr(VI) a podłożem aluminiowym [70].

Przykładem komercyjnej technologii TCP do chemicznej obróbki powierzchniowej jest preparat firmy SurTec o nazwie handlowej SurTec 650. Preparat jest dedykowany do nanoszenia warstw konwersyjnych dla aluminium i stopów aluminium w układzie zanurzeniowym, natryskowym jak również do aplikacji manualnej. Produkt oparty jest na związkach chromu trójwartościowego spełniający wymagania ELV (ang. *End-of Life Vehicle*), RoHS (ang. *Restriction of Hazardous Substances*) i WEEE (ang. *waste electrical and electronic equipment*). Proces technologiczny pasywacji aluminium według producenta został przedstawiony w tabeli 10 [72].

Tabela 10. Proces technologiczny pasywacji aluminium [73]

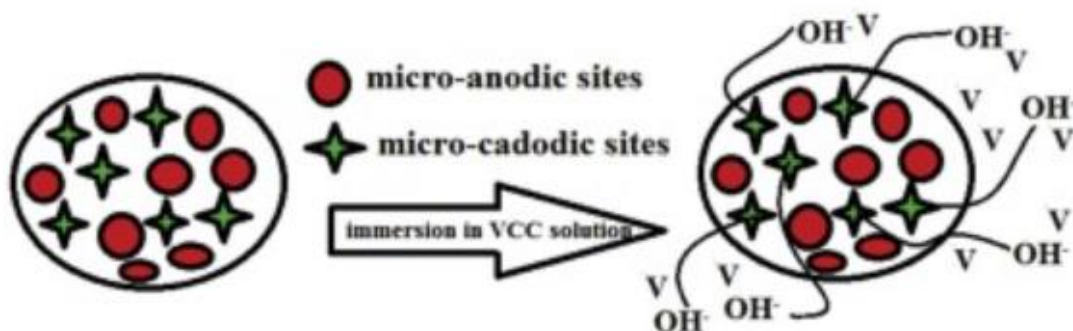
Etap procesu technologicznego	Produkt branżowy
Średnio alkaliczne odtłuszczenie	SurTec 061
Płukanie	-

Dekapowanie	SurTec 495L
Płukanie	-
Pasywacja	SurTec 650
Płukanie	-
Suszenie	-

Przed procesem pasywacji powierzchnię stopu aluminium należy poddać odłuszczeniu i usuwaniu tlenków. Pasywację przeprowadza się w temperaturze pracy 30-40 °C (zalecane optimum to 40 °C), stężeniu preparatu SurTec 650 10-50%obj. (zalecane optimum to 25 %obj.) i pH 3,7-3,95 (zalecane optimum to 3,9). Kąpiel do pasywacji koryguję się w zależności od docelowego pH 5% kwasem siarkowym lub 1% wodorotlenkiem sodu. Przy ustawieniu parametrów procesu występuje efekt odwrotny temperatury od czasu procesu. Im niższa temperatura tym należy zastosować dłuższy czas obróbki powierzchni a przy wyższych temperaturach wymagane są dłuższe czasy zanurzenia aluminium w kąpeli do pasywacji. Temperatura suszenia nie powinna być wyższa niż 65 °C ze względu na zbyt szybkie wysuszenie powłoki i wysokie prawdopodobieństwo do tworzenia na jej powierzchni mikro pęknięć powodując osłabienie odporności na korozję [72].

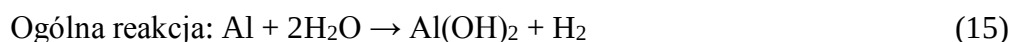
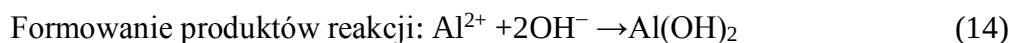
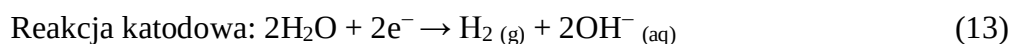
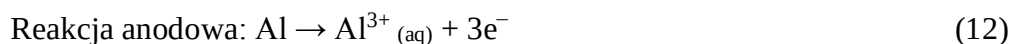
Obecnie prowadzonych jest wiele badań mających na celu znalezienie odpowiednich alternatyw dla chromianowych powłok konwersyjnych. Jedną z nich są powłoki konwersyjne oparte na solach wanadu. Powłoka konwersyjna osadzona na aluminium zawierająca sole wanadu ma porównywalną odporność na korozję jak w przypadku powłok chromianowych. Dodatkową właściwością tej powłoki są jej zdolności samonaprawcze [73,74]. W pracy Janqour L.M i in. przeprowadzono badania na płytkach aluminiowych EN AW 2024 do oceny właściwości powłoki konwersyjnej na bazie związków wanadu. Przed procesem konwersyjnym płytki zostały poddane szlifowaniu przy użyciu papieru ściernego o gradacji 800. Następnie były zanurzone na 6 minut w 2 M roztworze wodorotlenku sodu w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych oraz na 5 minut w 50% kwasie azotowym w celu usunięcia warstwy tlenków (próbki były za każdym razem płukane wodą destylowaną). Wszystkie etapy procesu przygotowania powierzchni były prowadzone w temperaturze otoczenia. W badaniach tworzenia powłoki VCC, określono parametry zmienne procesu takie jak stężenie soli wanadu (optymalne stężenie roztworu - 10 g/l), czas zanurzenia

(optymalny czas obróbki powierzchni - 4 minuty), temperaturę roztworu (optymalna temperatura - 25 °C) i jego pH (optymalne pH 4) [73]. Przy optymalnych parametrach pracy kąpieli uzyskano najniższą gęstość prądu korozyjnego ($0,13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) oraz najwyższą rezystancję polaryzacji ($147 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$) co wskazuje na osadzenie poprawnie powłoki na powierzchni aluminium oraz najwyższą odporność na korozję względem innych wykonanych prób przy zmiennych parametrach. Sugerowany mechanizm powstawania powłoki przedstawiono na rys. 10 [73].



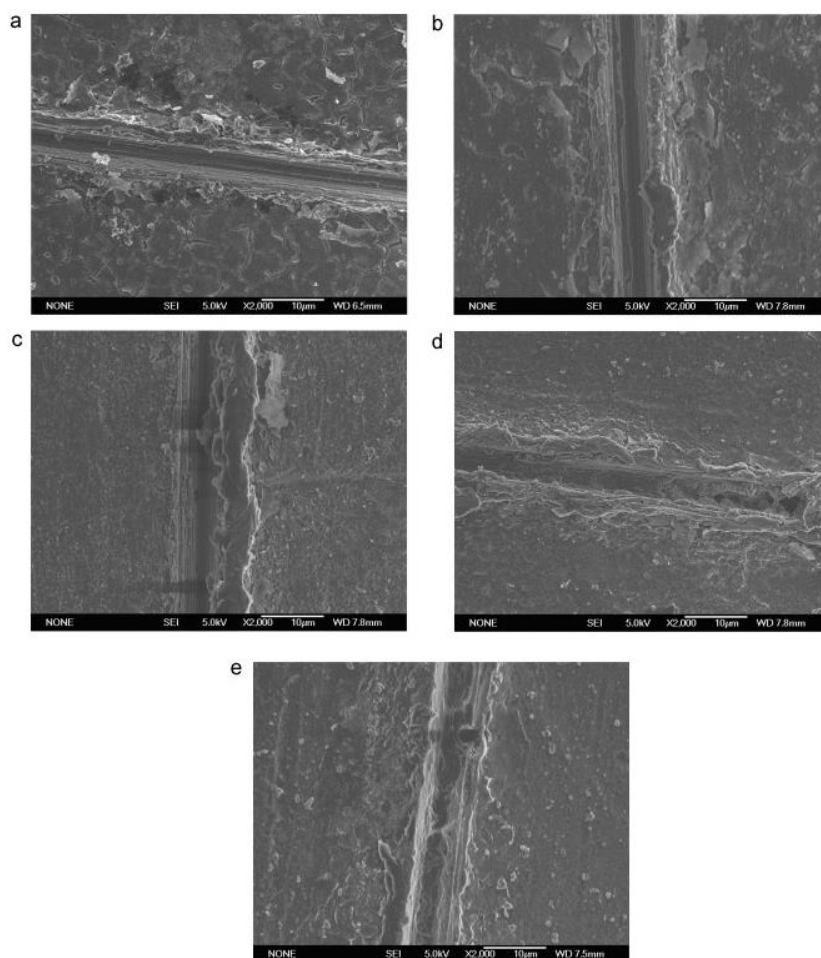
Rys. 10. Sugerowany mechanizm formowania powłoki opartej na solach wanadu [73]

Na rys. 10 przedstawia sugerowany mechanizm formowania powłoki konwersyjnej na stopie EN AW 2024 zawierających kilka miejsc mikroanodowych zaznaczonych czerwonymi polami i mikrokatodowych zaznaczonych zielonymi gwiazdami. Na powierzchni stopu EN AW 2040 występują fazy α -Al o niskim potencjale anodowym i AlCu, które mają większy potencjał katodowy. Podczas obróbki powierzchniowej VCC, na granicy faz występują poniższe reakcje:



Proces tworzenia warstwy jest podobny do tworzenia powłok zol-żel, który może zostać zainicjowany poprzez oddziaływanie wzajemne jonów wanadu, pH kąpieli do obróbki konwersyjnej i zmiany pH w obszarach międzyfazowych [73].

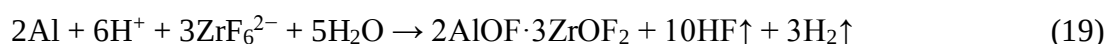
W publikacji Jia Y. i in. opisano badania dotyczące tworzenia kompozytowej powłoki konwersyjnej V-Zr na podłożu aluminium EN AW 6063. Praca miała na celu zbadanie powłoki konwersyjnej pod względem właściwości ochrony przed korozją i jej zdolności samonaprawczych. Powierzchnię stopu aluminium szlifowano papierami ściernym o gradacji 600-1200 a następnie płukano w wodzie dejonizowanej. Powłokę konwersyjną wytworzono zanurzając próbki przez 5 minut w roztworze VZO o temperaturze 30 °C przy pH 3. Kąpiel konwersyjna zawierała: H_2ZrF_6 , NaVO_3 , NaNO_3 , czteroboran sodu, NaF , H_2O_2 . Próbki z wytworzoną warstwą VZO zarysowano mechanicznie i zanurzono w 3,5% roztworze NaCl (rys. 11) [75].



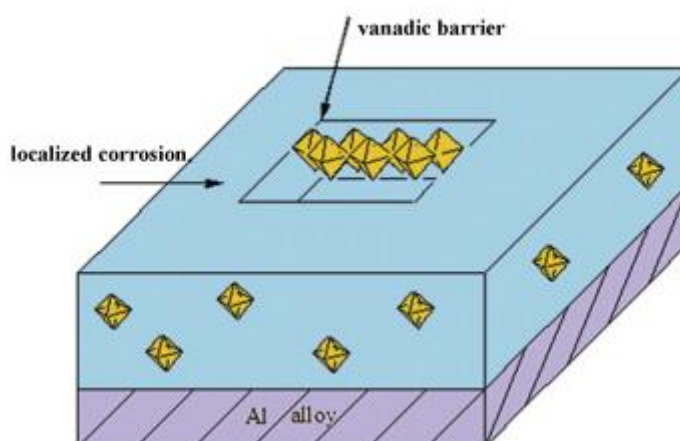
Rys. 11. Mikrofotografie SEM dla powłoki VZO w badaniach korozyjnych w funkcji czasu: (a) 0 h; b) 4 godziny; (c) 1 d; (d) 3 d; (e) 5 d [75].

Na Rys. 11a widać wyraźnie przerwanie ciągłości warstwy z ostro zakończonymi brzegami. Następnie na kolejnych zdjęciach do 3 doby badania, można zaobserwować wypełnianie struktury powierzchni na dnie rysy aż do jej całkowitego wypełnienia w 5 dobie. Związki V^{4+} ulegają częściowemu utlenieniu w obecności H_2O_2 do związków V^{5+} tworząc warstwę

V_2O_5 w obecności ZrO_2 zdolną do samonaprawy. W miejscu powstania ogniska korozji V^{5+} tworzą hydraty, które mogą łączyć się z tlenkiem cyrkonu stanowiąc barierę na jej powierzchni. Na podstawie uzyskanych wyników przedstawiono reakcje tworzenia warstwy konwersyjnej VZO:

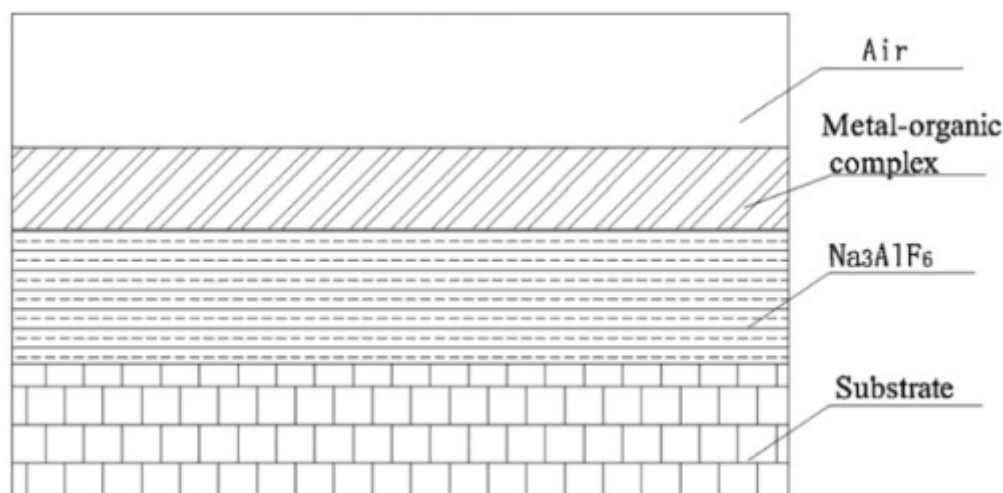


Natomiast proces samonaprawy powłoki konwersyjnej poprzez transfer hydratów wanadu w miejscu powstania korozji przedstawia rys. 12 [75].



Rys.12. Transfer hydratów wanadu z wnętrza powłoki w miejsce uszkodzenia powłoki ochronnej [75].

W pracy Yi i in.[76] przedstawiono proces wytworzenia warstwy konwersyjnej o barwie złotej na stopie aluminium EN AW 6063. W badaniach użyto kąpieli opartej na związkach: H_2TiF_6 , H_2ZrF_6 , NaF w obecności kwasu garbnikowego. Ustalono, że struktura duplex składa się z Na_3AlF_6 oraz warstwy metaloorganicznego kompleksu Ti i Al z niewielką zawartością: tlenku glinu, tlenku tytanu i fluorku tytanu. Warstwa metaloorganicznego kompleksu powstała w wyniku reakcji kwasu galusowego z kationami Ti^{4+} i Al^{3+} . Natomiast kwas galusowy otrzymano w wyniku hydrolizy kwasu garbnikowego, który ze względu na polifenolowe grupy hydroksylowe w pozycji -orto może reagować z jonami metal. Strukturę powłoki konwersyjnej przedstawiono na rys. 13.



Rys.13. Struktura powłoki konwersyjnej wytworzona w kąpeli Ti/Zr [76].

Odporność na korozję oceniono metodą potencjodynamicznych krzywych polaryzacyjnych w 3,5% roztworze chlorku sodu. Aluminium EN AW 6063 poddano obróbce powierzchniowej w kąpeli Ti/Zr przez 25 min. W pracy [76] autorzy wykazali wzrost odporności na korozję ze względu na spadek prądu korozyjnego z $5,9 \mu\text{A cm}^{-2}$ do $0,9 \mu\text{A cm}^{-2}$ i znaczny wzrost (296 mV) różnicy pomiędzy potencjałem korozji a potencjałem korozji wżerowej [76].

2. Hipoteza i cel naukowy

W niniejszej rozprawie przyjęto następującą hipotezę badawczą:

Wprowadzenie do kąpeli związków fluorokompleksowych cyrkonu lub tytanu w optymalnym stężeniu oraz innych składników dodatkowych wpłynie na zwiększenie odporności na korozję powłok konwersyjnych wytwarzanych na stopach odlewniczych EN AC 47100 i EN AC 46000.

Za cel naukowy przyjęto następujące działania badawcze:

- Dobór składu chemicznego kąpeli do pasywacji aluminium, obejmujący opracowanie podstawowego składu kąpeli, tzw. bazy, oraz określenie zakresu stężeń dodatkowo wprowadzanych związków fluorokompleksowych metali przejściowych oraz pozostałych dodatków.
- Dobór parametrów procesu pasywacji i przeprowadzenie prób na wybranych stopach aluminium.

- Znalezienie kluczowych powiązań pomiędzy warunkami prowadzenia procesu pasywacji, a właściwościami użytkowymi otrzymanych powłok konwersyjnych.
- Określenie roli składników kąpeli do pasywacji w procesie powstawania powłoki konwersyjnej na wybranych stopach aluminium.
- Scharakteryzowanie mikrostruktury i składu chemicznego wybranych stopów aluminium. Zbadanie wpływu mikrostruktury stopów na proces tworzenia powłok, morfologię, skład chemiczny i właściwości użytkowe otrzymanych powłok konwersyjnych.

Za cel wdrożeniowy przyjęto następujące działania:

- Stworzenie koncepcji ciągu technologicznego pasywacji wysokokrzemowych stopów aluminium.
- Dobór składu chemicznego preparatów i optymalizacja parametrów procesów odtłuszczania, dekapowania oraz pozostałych operacji poprzedzających i następujących po procesie pasywacji.
- Dostosowanie składu kąpeli, warunków procesu pasywacji oraz procesów towarzyszących do warunków pracy linii galwanicznej,
- Przeniesienie opracowanej technologii ze skali laboratoryjnej do skali pilotażowej w warunkach pracy linii galwanicznej i wykonanie obróbki na detalach przeznaczonych do produkcji. Weryfikacja otrzymanych rezultatów.

3. Część doświadczalna

3.1 Materiały i odczynniki

Powłoki konwersyjne wytwarzano na podłożach ze stopów odlewniczych aluminium EN AC 47100 i EN AC 46000 o składzie nominalnym przedstawionym w tabeli 11. Materiał do badań otrzymano od producenta odlewów ciśnieniowych Limatherm S.A. W celu uproszczenia oznaczeń dla stopów odlewniczych aluminium EN AC 47100 i EN AC 46000 (według normy PN-EN 1706) użyto w dalszej części pracy oznaczeń według DIN 1725 kolejno: „Al231” i „Al226”.

Tab.11 Skład nominalny stopów Al231 i Al226 [77]

Pierwiastek		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Sn	Ti	Pb	Cr
Al231	% mas.	10,5-13,5	1,3	0,7-1,2	0,55	0,35	0,3	0,55	0,1	0,2	0,2	0,1
Al226	% mas.	8,0-11,0	1,3	2,0-4,0	0,55	0,05-0,55	0,55	1,2	0,25	0,25	0,35	0,15

W badaniach do sporządzania kąpeli procesowych użyto: czteroboran sodu (Chempur), fosforan sodu (Chempur), dodecylosiarczan sodu (Sigma-Aldrich), kwas siarkowy 96% (Honeywell), siarczan chromu (III) (Chempur), kwas fluorowodorowy 40% (Chempur), kwas heksafluorotytanowy 60% (Sigma-Aldrich), kwas heksafluorocytrkonowy 50% (Sigma-Aldrich), siarczan kobaltu (Chempur), wanadan sodowo-amonowy (JUBO Technologies), woda amoniakalna (Chempur).

3.2 Przygotowanie powierzchni

Próbki stopów aluminium Al231 i Al226 poddano przygotowaniu powierzchni w celu usunięcia olejów, tłuszczu oraz aktywacji powierzchni z zastosowaniem płukań międzyoperacyjnych zgodnie ze schematem technologicznym przedstawionym w Tabeli 12. Na etap przygotowania powierzchni składa się odtłuszczanie, płukania międzyoperacyjne oraz dekapowanie. Odtłuszczanie polega na usuwaniu z powierzchni elementu wszelkich zanieczyszczeń olejowych, tłuszczów lub zanieczyszczeń innego pochodzenia (jak np. kurz). Płukanie ma na celu rozdzielenie kolejnych etapów procesu oraz usunięcie z powierzchni elementu obrabianego pozostałości po poprzednim procesie. Skuteczności płukań międzyoperacyjnych wpływa znacząco na jakość powierzchni w przygotowaniu elementu do kolejnego etapu procesu. Proces dekapowania, nazywany też aktywacją, polega na usunięciu filmu tlenkowego z powierzchni obrabianego elementu i zapewnienie właściwej przyczepności do wytwarzania warstwy konwersyjnej.

Tabela 12. Przygotowanie powierzchni wraz z całkowitym przebiegiem technologicznym				
Proces	Temperatura [°C]	pH	Czas [s]	Skład kąpieli
Odtłuszczenie	55-65	9,2	480	- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (49 g/dm ³) - $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0,5 g/dm ³) - SDS (15 mg/dm ³)
Płukanie	Temp. pokojowa	-	60	Woda sieciowa
Płukanie	Temp. pokojowa	-	90	Woda sieciowa
Dekapowanie	Temp. pokojowa	-	40	H ₂ SO ₄ 96% (5ml/l)
Płukanie	Temp. pokojowa	-	60	Woda demineralizowana
Płukanie	Temp. pokojowa	3,5-4,0	90	Woda demineralizowana
Pasywacja	38-40	3,8-4,0	240	Skład kąpieli podany w rozdziale 3.3
Płukanie	Temp. pokojowa	-	60	Woda demineralizowana
Płukanie	Temp. pokojowa	-	90	Woda demineralizowana
Ciepłe płukanie	50-60	-	90	Woda demineralizowana
Suszenie	50-60	-	600	-

3.3 Wytwarzanie powłok konwersyjnych

Proces wytwarzania powłok konwersyjnych został przeprowadzony w kąpielach do pasywacji różniących się składem chemicznym. Każda z próbek dla stopu aluminium serii Al231 i Al226 przebywała w kąpieli przez 240 sekund. W tabeli 13 zostały podane składy poszczególnych kąpielei, gdzie dla poszczególnych roztworów wprowadzono substancje

chemiczne o różnym stężeniu. Wartość pH poszczególnych roztworów do pasywacji kontrolowana była poprzez dodatek 5% roztworu H_2SO_4 lub 5% roztworu amoniaku.

Tabela 13. Składy chemiczne kąpiei do pasywacji

Lp.	Roztwór	Skład kąpiei
1	Roztwór bazowy Cr [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$]	480 ppm Cr
2	Roztwór bazowy + Zr (H_2ZrF_6) + HF	480 ppm Cr + 200 ppm Zr + 100 ppm HF
3		480 ppm Cr + 400 ppm Zr + 100 ppm HF
4		480 ppm Cr + 600 ppm Zr + 100 ppm HF
5		480 ppm Cr + 800 ppm Zr + 100 ppm HF
6	Roztwór bazowy + Ti (H_2TiF_6) + HF	480 ppm Cr + 200 ppm Ti + 100 ppm HF
7		480 ppm Cr + 400 ppm Ti + 100 ppm HF
8		480 ppm Cr + 600 ppm Ti + 100 ppm HF
9	Roztwór bazowy + Co (CoSO_4) + HF	480 ppm Cr + 100 ppm Co + 100 ppm HF
10		480 ppm Cr + 200 ppm Co + 100 ppm HF
11		480 ppm Cr + 300 ppm Co + 100 ppm HF

12	Roztwór bazowy + V [(NH ₄)Na ₃ (V ₄ O ₁₁) ₂] + HF	480 ppm Cr + 25ppm V [(NH ₄)Na ₃ (V ₄ O ₁₁) ₂] + 100 ppm HF
13		480 ppm Cr + 50ppm V [(NH ₄)Na ₃ (V ₄ O ₁₁) ₂] + 100 ppm HF
14		480 ppm Cr + 75ppm V [(NH ₄)Na ₃ (V ₄ O ₁₁) ₂] + 80 ppm HF
15	Roztwór bazowy + Zr (H ₂ ZrF ₆) + V [(NH ₄)Na ₃ (V ₄ O ₁₁) ₂] + HF	480 ppm Cr + 600 ppm Zr + 5ppm V [(NH ₄)Na ₃ (V ₄ O ₁₁) ₂] + 80 ppm HF
16		480 ppm Cr + 600 ppm Zr + 10ppm V [(NH ₄)Na ₃ (V ₄ O ₁₁) ₂] + 80 ppm HF
17		480 ppm Cr + 600 ppm Zr + 15ppm V [(NH ₄)Na ₃ (V ₄ O ₁₁) ₂] + 80 ppm HF

3.4 Techniki badawcze

3.4.1 Analiza morfologii powierzchni i składu chemicznego

Morfologię powłok analizowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM Quanta 250 (FEI). Analizy wykonywano przy napięciu przyspieszającym w zakresie 5 kV – 25 kV w próżni 10⁻⁴ Pa. Obrazowanie prowadzono w trybie elektronów wtórnych (SE) lub wstecznie rozproszonych (BSE). Skład chemiczny próbek charakteryzowano półilościowo z punktu lub obszaru metodą rentgenowskiej spektroskopii dyspersji energii (EDXS) wykorzystując detektor Octane Elect Plus SDD. Tą samą technikę wykorzystano do tzw. mappingu czyli analizy rozmieszczenia pierwiastków na analizowanym obszarze. Ze względu na dość dużą głębokość próbkowania w metodzie EDXS, wynoszącą zwykle kilka mikrometrów, w porównaniu z niewielką grubością wytworzonych warstw konwersyjnych wyniki tych pomiarów traktowano jedynie orientacyjnie.

Analizę składu powierzchniowego, a więc właściwego składu chemicznego powłok konwersyjnych, wykonano techniką rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) za pomocą spektrometru PHOIBOS 100 (SPECS) z anodą magnezową (1253,6 eV). Widma wysokorozdzielcze rejestrowano przy mocy 250 W. Powierzchnię trawiono wiązką jonów Ar⁺ o energii 1,5 keV przy gęstości prądu 2,3 μA cm⁻².

Widma przetwarzano oraz dekonwoluwano w oprogramowaniu SPECLAB wykorzystując rozkład Gauss–Lorenz oraz odcięcie tła metodą Shirley’a. Widma kalibrowano na pik węgla C 1s z maksimum energii przy 284,8 eV.

3.4.2 Analiza topografii powierzchni

Badania topografii powierzchni wybranych próbek przeprowadzono za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) Nanosurf FLEX-Axiom w trybie kontaktowym (igła NanoWorld Contr: grubość 2 μm , długość 450 μm , szerokość 50 μm , częstotliwość rezonansowa 13 kHz, stała siłowa 0,2 N m⁻¹). Analizowano obszar 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ z rozdzielczością 512 pixels $\times$ 512 pixels. Obróbkę danych wykonano w programie Gwyddion.

3.4.3 Badania strukturalne podłoża i powłok konwersyjnych

Skład fazowy podłoża stopowego zbadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Dyfraktogramy próbek zarejestrowano na dyfraktometrze Siemens D 5000 z promieniowaniem CuK α ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) w temperaturze pokojowej w zakresie 2θ : 20-100°. Analizę składu fazowego przeprowadzono w oparciu o bazę danych PDF-4+ database (International Center for Diffraction Data) w oprogramowaniu MATCH! (wersja 3.8.3).

Analizy przekrojów poprzecznych powłok konwersyjnych oraz podłoża wykonano techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z wykorzystaniem preparatyki próbek techniką FIB (ang. *focused ion beam*). Użyto dwuwiązkowego mikroskopu Helios NanoLab™ 600i (FEI) SEM/Ga-FIB. Analizowaną powierzchnię przed wykonaniem cięcia jonowego zabezpieczono lamelą platynową. Obrazowanie wysokorozdzielcze wykonano przy napięciu przyspieszającym 2 kV w trybie imersyjnym i przy pochyleniu powierzchni próbki 52°.

3.4.4 Badania odporności na korozję

Odporność na korozję stopów z powłokami konwersyjnymi badano metodami elektrochemicznymi oraz komorowymi przyspieszonymi. Jako podstawowe narzędzie w badaniach laboratoryjnych wykorzystano nieniszczącą technikę liniowego oporu polaryzacji (ang. *linear polarization resistance technique, LPR*). Pomiary polaryzacyjne techniką LPR prowadzono w 0,05 mol dm⁻³ roztworze NaCl przez 120 h ekspozycji próbek co umożliwiło określenie kierunku zmian chwilowej szybkości korozji. W metodzie LPR próbkę polaryzowano od -15 do +15 mV względem potencjału obwodu otwartego (E_{OC}) zmieniając

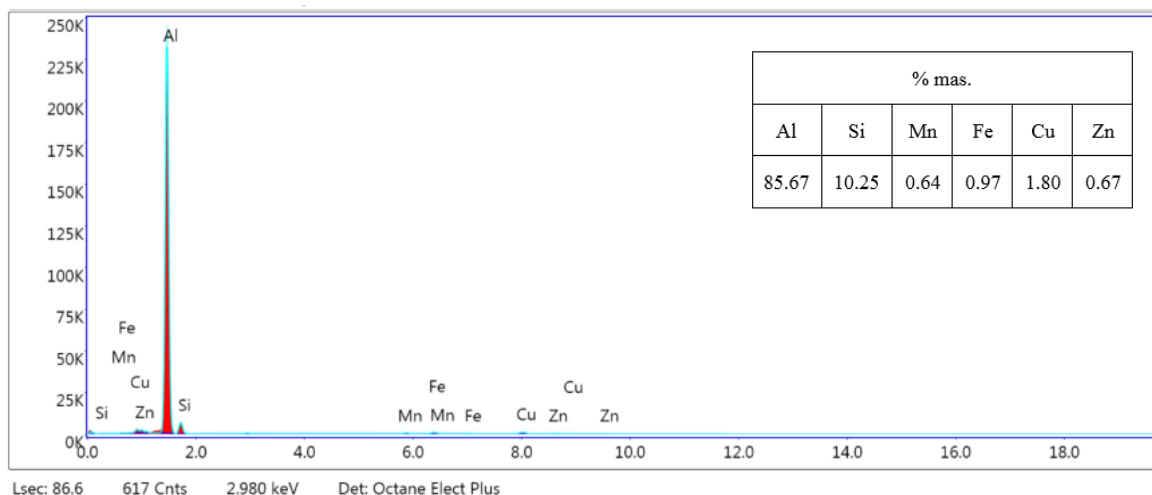
potencjał z szybkością $0,125 \text{ mV s}^{-1}$. Na samym końcu ekspozycji rejestrowano krzywe polaryzacyjne w trybie potencjodynamicznym z szybkością zmiany potencjału $0,167 \text{ mV s}^{-1}$ w zakresie potencjałów od $-0,1$ do $+0,1 \text{ V}$ względem potencjału obwodu otwartego. W przypadku wybranych próbek z powłokami konwersyjnymi zakres polaryzacji anodowej rozszerzono do $+0,5 \text{ V}$ względem E_{oc} . We wszystkich pomiarach wykorzystano naczynie korozyjne o pojemności 400 ml (Metrohm-Autolab) oraz potencjostat Reference 1010E (Gamry). W skład układu pomiarowego, oprócz elektrody badanej o powierzchni 1 cm^2 wchodziła elektroda pomocnicza – płytka platynowa o powierzchni 4 cm^2 oraz chlorosrebrowe półogniwo odniesienia $\text{Ag}|\text{AgCl}$ (3 M KCl , Metrohm) zamontowane w kapilarze Ługina. Rezystancję polaryzacji (R_p), potencjał korozji (E_{kor}) oraz nachylenia krzywych polaryzacyjnych wyznaczano z wykorzystaniem dedykowanego oprogramowania EchemAnalyst (Gamry) software.

Badania komorowe odporności na korozję elementów poddanych pasywacji przeprowadzono w atmosferze obojętnej mgły solnej wg normy PN-EN ISO 9227:2012. Test wykonano w komorze solnej ERICHSEN Basic 606/1000 w warunkach środowiska $5\% \pm 0,5\% \text{ NaCl}$ w temperaturze $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, pH opadu $6,5-7,2$ i ilości zebranego opadu $1,5 \text{ ml/h} \pm 0,5 \text{ ml/h}$. Badanie prowadzono przez 240 h zgodnie z wymaganiami sektora motoryzacyjnego i oceną zgodności do 8% białej korozji względem powierzchni elementu poddanemu warunkom obojętnej mgły solnej. Opad roztworu NaCl zbierano w celu kontroli środowiska do dwóch cylindrów miarowych co odpowiada obszarowi zbierania około 80 cm^2 w cyklu 24-godzinny z częstotliwością czterech razy w tygodniu. pH opadu koryguje się za pomocą wodorotlenku sodu, kwasu chlorowodorowego lub wodorowęglanu sodu. Przewodność wody demineralizowanej użytej w badaniach nie może być wyższa niż $20 \mu\text{S/cm}$.

3.5 Wyniki i dyskusja

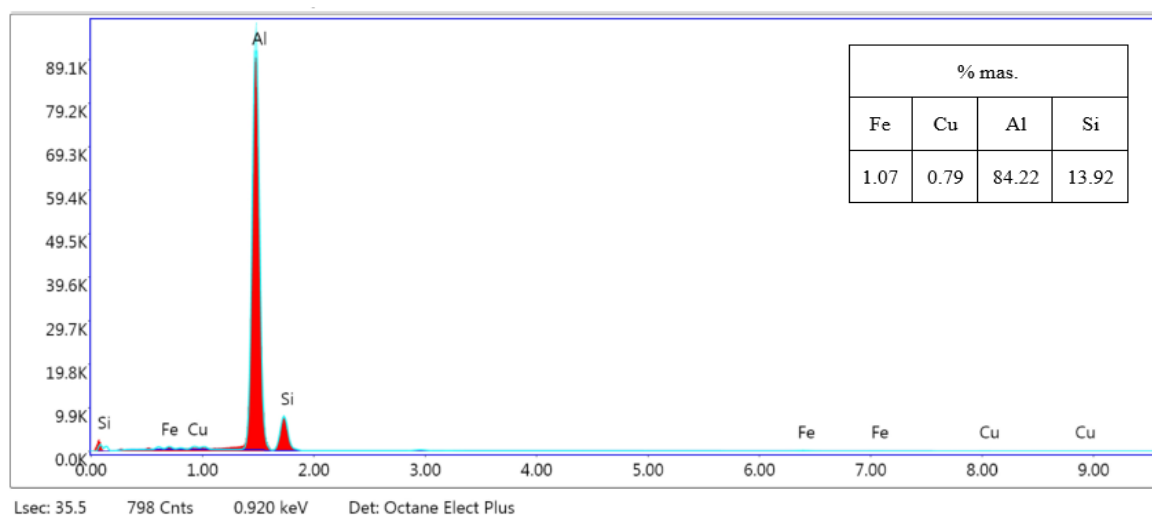
3.5.1 Charakterystyka materiału podłoża (stopu aluminium)

Na Rys. 14 przedstawiono widmo zarejestrowane z obszaru techniką EDXS oraz półilościowy skład chemiczny wyznaczony dla stopu Al231 nie poddanego obróbce chemicznej. Oprócz glinu, oznaczono krzem, mangan, żelazo, miedź i cynk. Zawartości pozostałych pierwiastków stopowych nie udało się oznaczyć tą techniką.



Rys. 14. Widmo EDXS zarejestrowane z wypolerowanej powierzchni stopu Al231 bez żadnej obróbki chemicznej oraz wynik półilościowej analizy składu chemicznego.

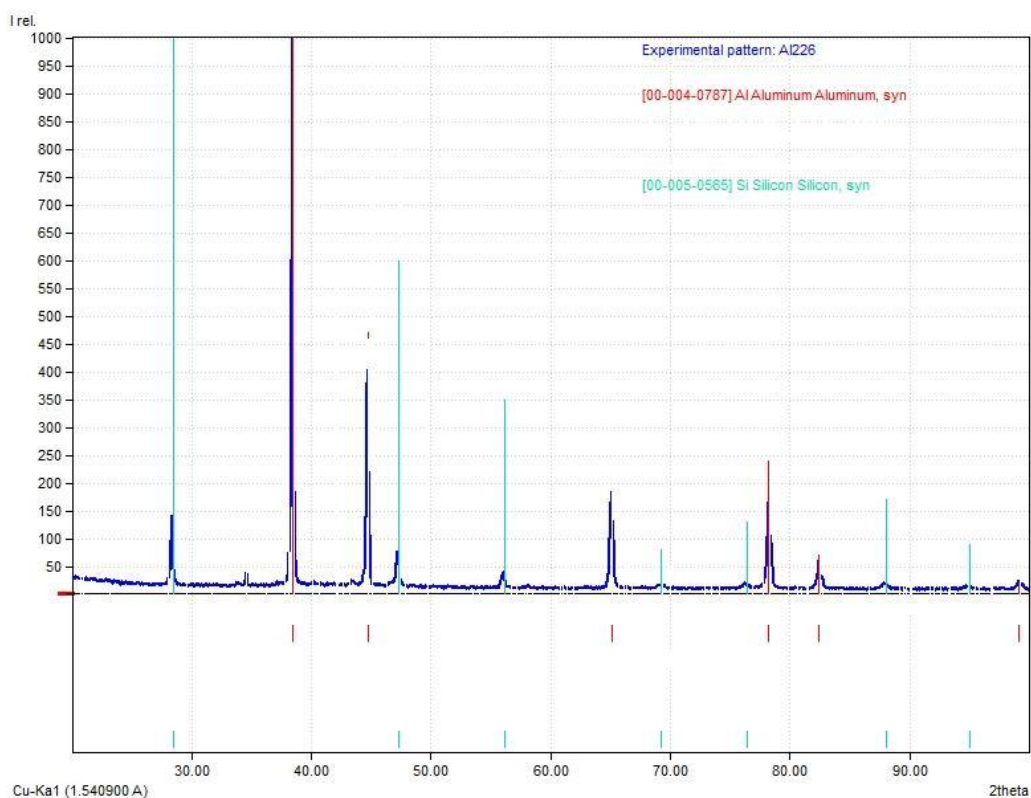
Na rys. 15 przedstawiono widmo zarejestrowane z obszaru techniką EDXS oraz półilościowy skład chemiczny wyznaczony dla stopu Al226 nie poddanego obróbce chemicznej. Oprócz glinu, oznaczono jedynie krzem, żelazo i miedź. Zawartości pozostałych pierwiastków stopowych, które wynikają ze składu nominalnego, nie udało się oznaczyć tą techniką.



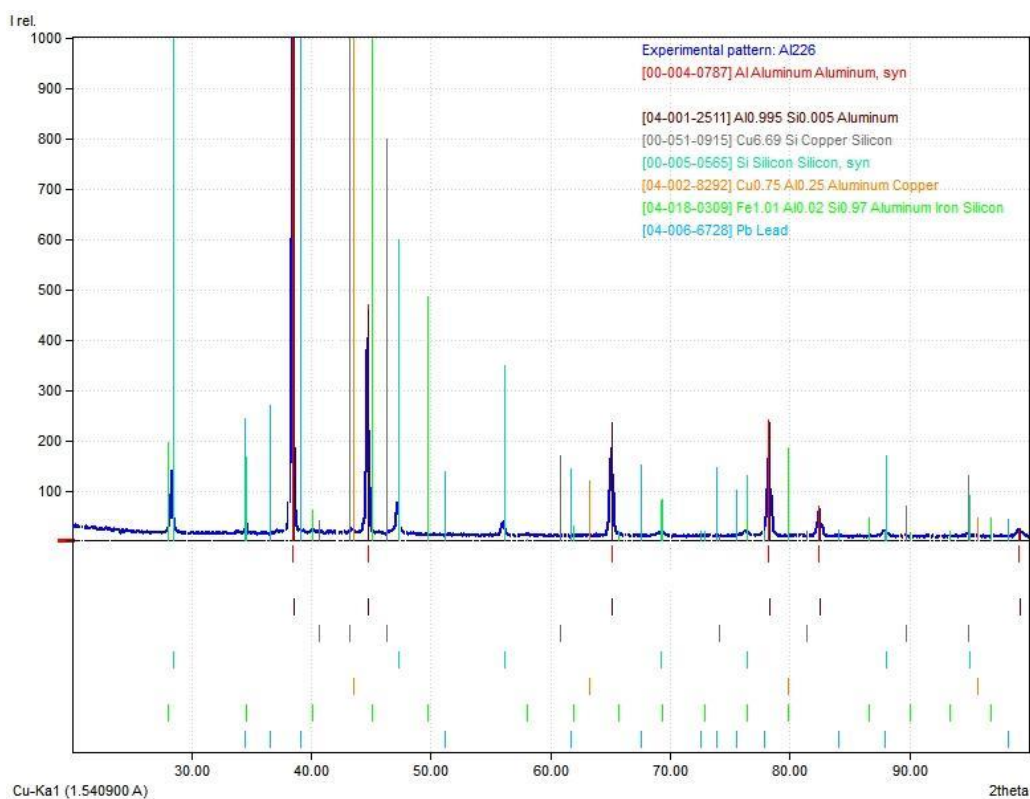
Rys. 15. Widmo EDXS zarejestrowane z wypolerowanej powierzchni stopu Al226 bez żadnej obróbki chemicznej oraz wynik półilościowej analizy składu chemicznego.

Na dyfraktogramach obu stopów Al226 (Rys. 16) oraz Al231 (Rys. 17) widoczne są piki charakterystyczne dla Si oraz Al. Piki tych faz z bazy PDF-4+ nie obsadzają jednak wszystkich obecnych w próbkach pików, co wskazuje na istnienie dodatkowej/-ych faz. Na rysunkach 16b i 17b pokazano kąty przy których należałoby szukać fazy Al_2Cu . Ze względu na brak pokrycia dyfraktogramów eksperymentalnych z pikami z bazy istnienie tej fazy w próbkach jest jednak wykluczone.

a)



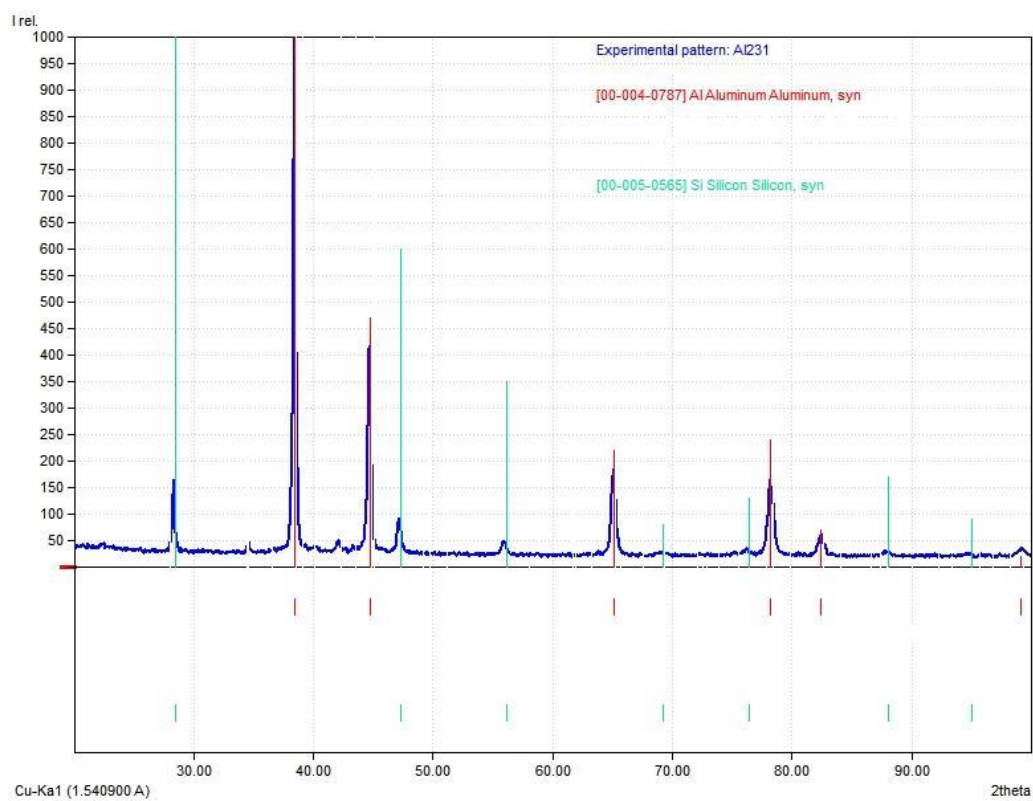
b)



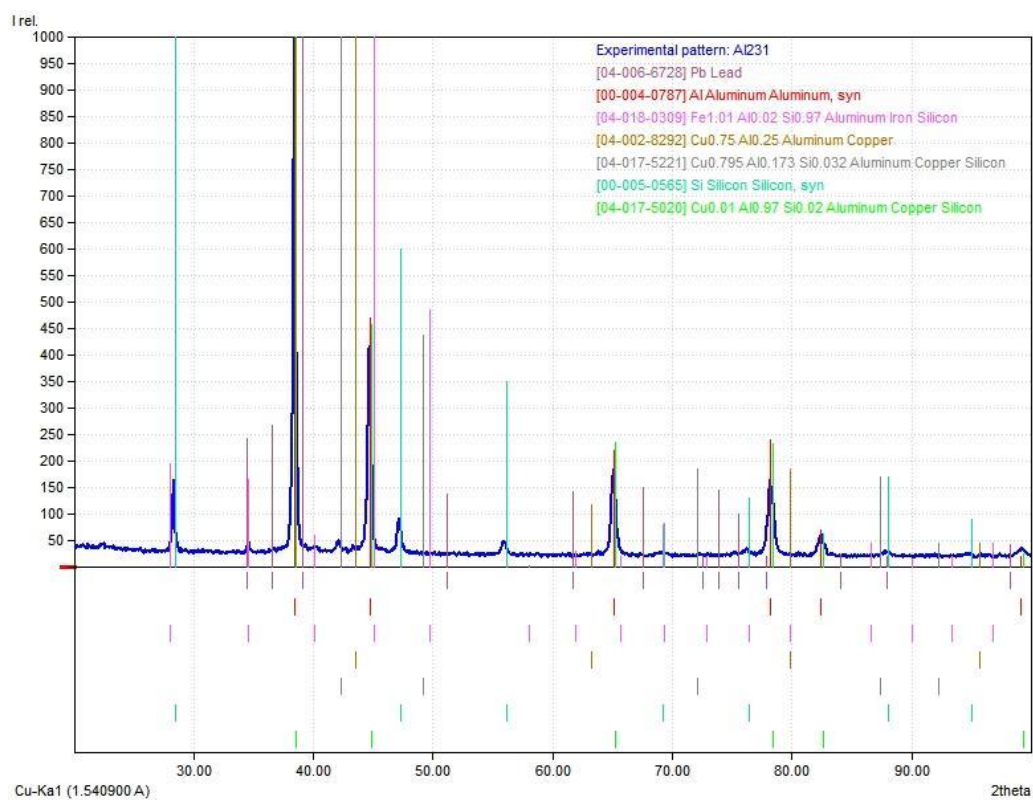
Rys. 16. Dyfraktogramy rentgenowskie surowego stopu Al226 po szlifowaniu i polerowaniu powierzchni. Na rysunku a) przedstawiono fazy obsadzające główne refleksy, natomiast na rysunku b) naniesiono w postaci kolorowych linii wszystkie możliwe fazy uwzględnione w interpretacji.

Na rysunkach 16b i 17b na dyfraktogramy próbek naniesiono także dane dla fazy $\text{Al}_{0.0095}\text{Si}_{0.005}$, oraz $\text{Cu}_{0.01}\text{Al}_{0.97}\text{Si}_{0.02}$ których piki praktycznie pokrywają się z pikami dla czystej fazy Al. Obecność lub brak tych faz są w związku z tym tą metodą niemożliwe do potwierdzenia. Wśród możliwych faz jest $\text{Fe}_{1.01}\text{Al}_{0.02}\text{Si}_{0.97}$, która obsadza większość pików. Jako prawdopodobne wymienić można fazy: $\text{Cu}_{6.69}\text{Si}$, $\text{Cu}_{0.795}\text{Al}_{0.173}\text{Si}_{0.03}$ oraz $\text{Cu}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$, które jednak obsadzają tylko jeden pik przy kącie $2\theta = 43,5^\circ$. Dla próbki Al231 widoczne są dodatkowo piki od ołowiu (Rys. 17b).

a)

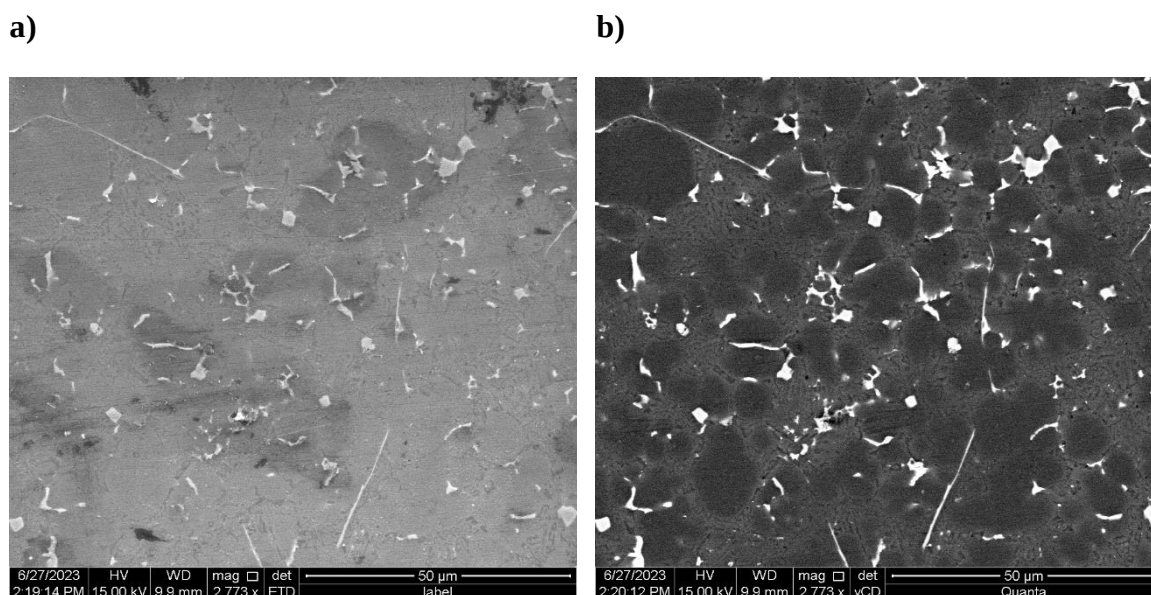


b)



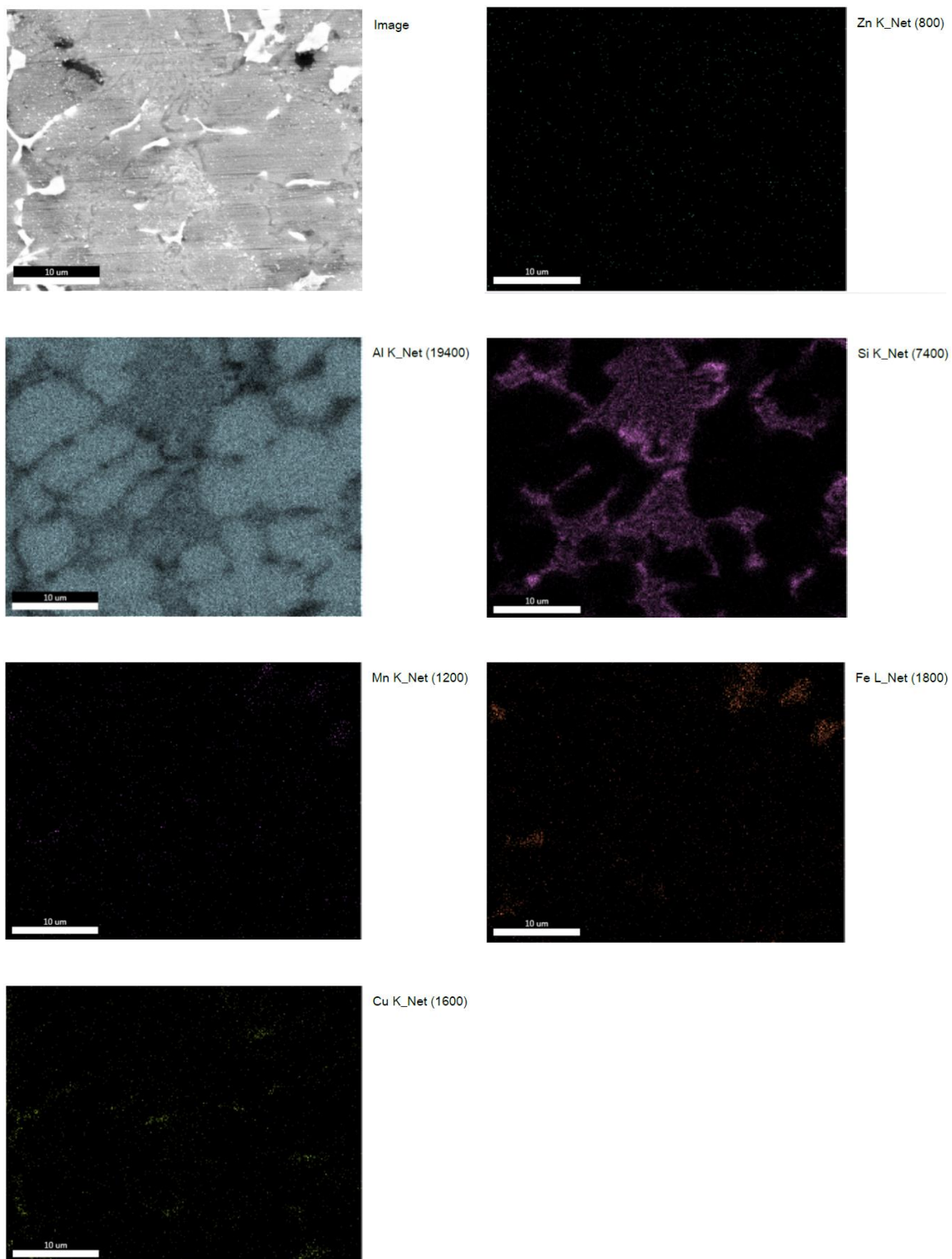
Rys. 17. Dyfraktogramy rentgenowskie surowego stopu Al231 po szlifowaniu i polerowaniu powierzchni. Na rysunku a) przedstawiono fazy obsadzające główne refleksy, natomiast na rysunku b) naniesiono w postaci kolorowych linii wszystkie możliwe fazy uwzględnione w interpretacji.

Analiza mikroskopowa SEM przekrojów poprzecznych obu stopów ujawniła ich zróżnicowaną mikrostrukturę. Rys. 18 pokazuje mikrostrukturę stopu Al231 zarejestrowaną w trybie SE i BSE. W trybie elektronów wtórnych (Rys. 18a) można zauważyć ciemnoszare owalne ziarna otoczone szczelnie nieco jaśniejszymi fazami wykazującymi niejednorodną strukturę. Oprócz nich widać intensywnie jasne wydzielenia posegregowane w obszarach granic międzyziarnowych (Rys. 18a i 18b).



Rys. 18. Obraz mikrostruktury stopu Al231 utworzony w trybie elektronów wtórnych (a) oraz wstecznie rozproszonych (b).

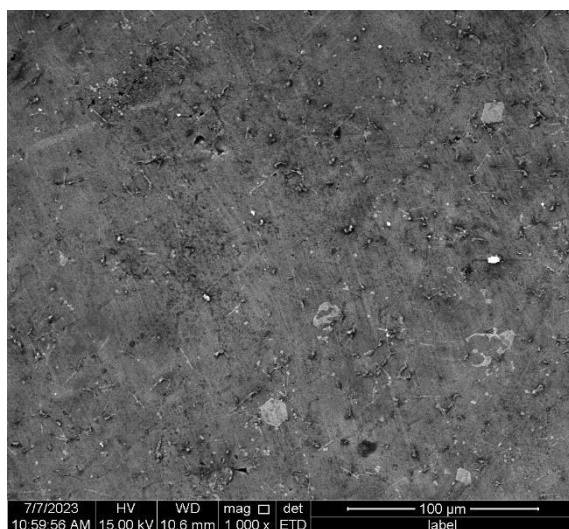
Tzw. mapping, wykonany techniką EDXS, pozwolił scharakteryzować jakościowo mikrostrukturę tego stopu (Rys. 19). Zauważyć można duże owalne ziarna fazy bogatej w glin. Duże przestrzenie pomiędzy ziarnami fazy α -Al wypełnia faza bogata w krzem. Miedź ewidentnie segreguje na granicach ziaren fazy α -Al, natomiast żelazo i mangan pokrywają się występując jako osobna faza (Rys. 19).



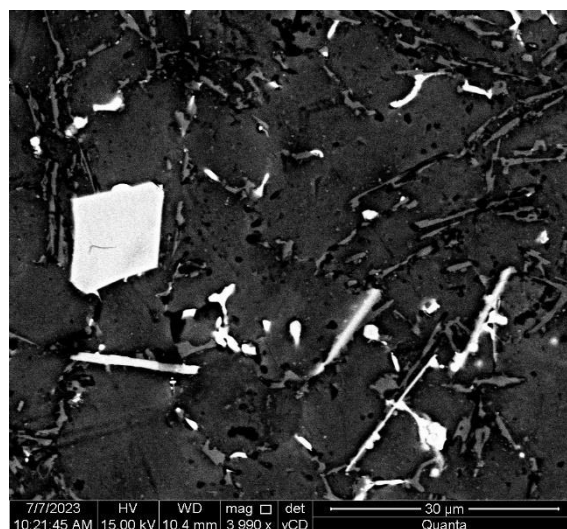
Rys. 19. Mapping wykonany techniką EDXS na przekroju stopu Al231 ujawniający segregację pierwiastków do poszczególnych faz w stopie.

Rys. 20 pokazuje mikrostrukturę stopu Al226 zarejestrowaną w trybie SE i BSE. W trybie elektronów wtórnych uwidaczniających różnice w składzie chemicznym (Rys. 20b) można zauważyć niejednorodność składu fazowego objawiającą się nitkowatymi wydzieleniami faz międzymetalicznych oraz innymi płytkowymi wydzieleniami. Na obrazie BSE widać (Rys. 20b), że faza α -Al występuje w postaci sferycznych ziaren. Losowo rozmieszczone występują jasne nitkowate i płytkowe wydzielenia, natomiast wzdłuż granic międzyziarnowych (fazy α -Al) występuje inna faza międzymetaliczna (Rys. 20b).

a)

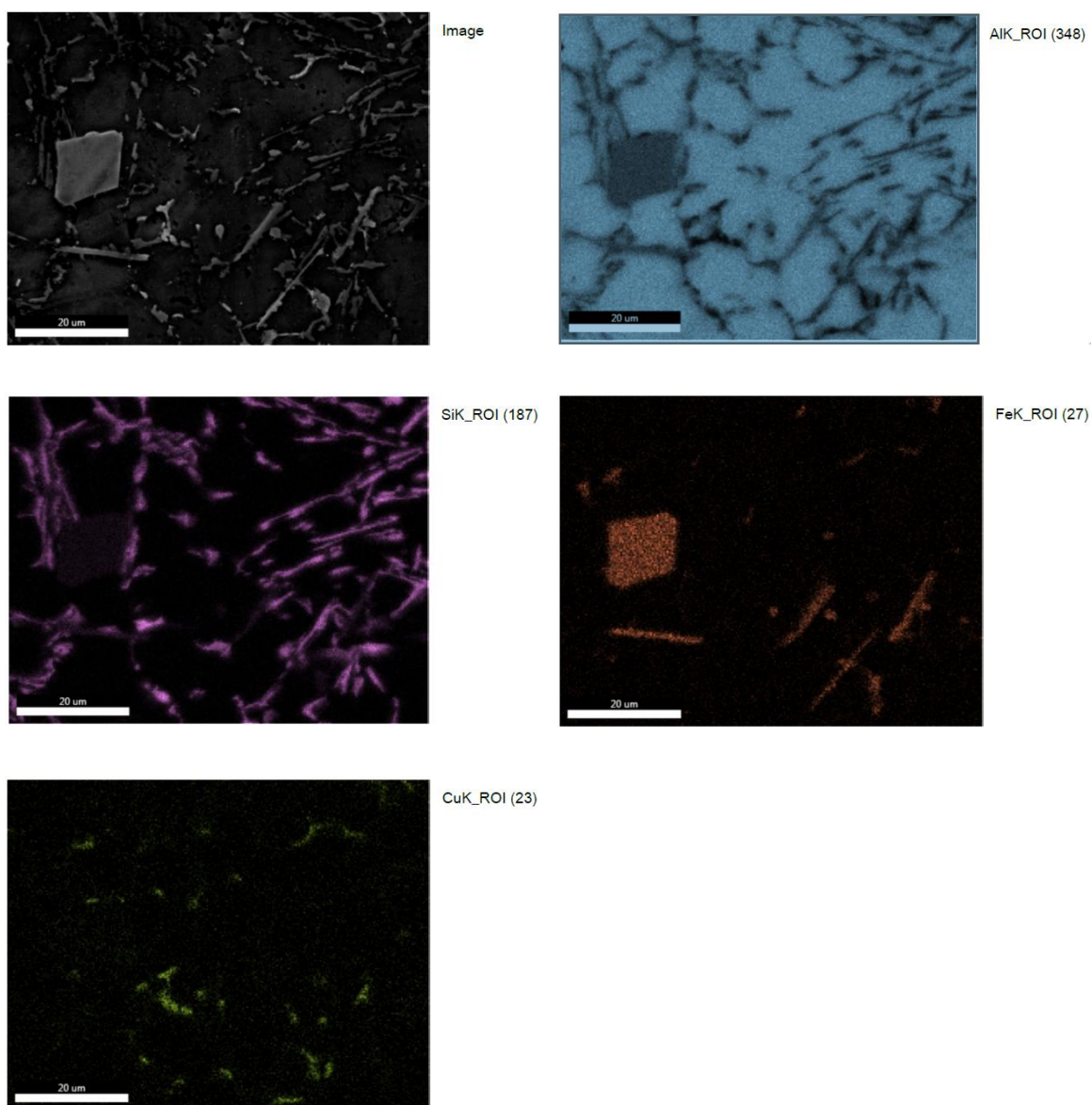


b)



Rys. 20. Obraz mikrostruktury stopu Al226 utworzony w trybie elektronów wtórnych (a) oraz wstecznie rozproszonych (b).

Mapping wykonany techniką EDXS pozwolił scharakteryzować jakościowo mikrostrukturę stopu Al226 (Rys. 21). Porównując obrazy dla glinu i krzemu można wywnioskować, że to właśnie krzem segreguje na granice międzyziarnowe i tworzy tam wydzielenia fazy bogatej w ten pierwiastek. Zaobserwowane wcześniej liczne jasne nitkowate fazy oraz nieliczne jasne płytki, to fazy bogate w żelazo. Miedź segreguje osobno w postaci ziaren innej fazy (Rys. 21).



Rys. 21. Mapping wykonany techniką EDXS na przekroju stopu Al226 ujawniający segregację pierwiastków do poszczególnych faz w stopie.

3.5.2 Dobór składu kąpeli do wytwarzania powłok konwersyjnych

Na potrzeby badań wstępnych przyjęto metodykę oraz składy kąpeli do pasywacji przedstawione w Tabeli 1. Badania te, mające charakter badań screeningowych, uznano jako narzędzie do wytypowania docelowego składu kąpeli. Próbkę oznaczoną jako „*Bez powłoki*” to stop po odtłuszczeniu i dekapowaniu, tzn. bez powłoki konwersyjnej. Najprostsza kąpiel, oznaczona jako „*Baza*”, zawiera jedynie $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ w stężeniu 480 ppm. Ponadto do każdej kąpeli dodano 100 ppm HF, czego nie ujęto w Tabeli 14. Dla wszystkich próbek wykonano analizy morfologii powierzchni techniką SEM, badania w atmosferze

obojętnej mgły solnej oraz stałoprądowe pomiary polaryzacyjne. Wybrane próbki poddano analizom XPS oraz EDS. Dobór składu kąpieli został zaproponowany na podstawie literatury, doświadczenia praktycznego w galwanotechnice i na podstawie stosowanych preparatów w obróbce konwersyjnej aluminium.

Tabela 14. Oznaczenia próbek z powłokami konwersyjnymi wytworzonymi na stopach Al226 i Al231 wraz z zaplanowanymi do wykonania badaniami

stop Al226		stop Al231	
Oznaczenie próbki	Zaplanowane badania	Oznaczenie próbki	Zaplanowane badania
„Bez powłoki”	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	„Bez powłoki”	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
„Baza”	XPS, SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	„Baza”	XPS, SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
„Baza + 200 ppm Zr”	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	„Baza + 200 ppm Zr”	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
„Baza + 400 ppm Zr”	XPS, SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	„Baza + 400 ppm Zr”	XPS, SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
„Baza + 600 ppm Zr”	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	„Baza + 600 ppm Zr”	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
„Baza + 200 ppm Ti”	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	„Baza + 200 ppm Ti”	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne

<i>„Baza + 400 ppm Ti”</i>	XPS, SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	<i>„Baza + 400 ppm Ti”</i>	XPS, SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
<i>„Baza + 600 ppm Ti”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	<i>„Baza + 600 ppm Ti”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
<i>„Baza + 100 ppm Co”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	<i>„Baza + 100 ppm Co”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
<i>„Baza + 200 ppm Co”</i>	XPS, SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	<i>„Baza + 200 ppm Co”</i>	XPS, SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
<i>„Baza + 300 ppm Co”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	<i>„Baza + 300 ppm Co”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
<i>„Baza + 25 ppm V”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	<i>„Baza + 25 ppm V”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
<i>„Baza + 50 ppm V”</i>	XPS, SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	<i>„Baza + 50 ppm V”</i>	XPS, SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
<i>„Baza + 75 ppm V”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	<i>„Baza + 75 ppm V”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
<i>„Baza + 600 ppm Zr + 5 ppm V”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	<i>„Baza + 600 ppm Zr + 5 ppm V”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne

<i>„Baza + 600 ppm Zr + 10 ppm V”</i>	XPS, SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	<i>„Baza + 600 ppm Zr + 10 ppm V”</i>	XPS, SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne
<i>„Baza + 600 ppm Zr + 15 ppm V”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne	<i>„Baza + 600 ppm Zr + 15 ppm V”</i>	SEM, badania komorowe, pomiary polaryzacyjne

* XPS – rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

** SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa

*** badania komorowe – badania w atmosferze obojętnej mgły solnej

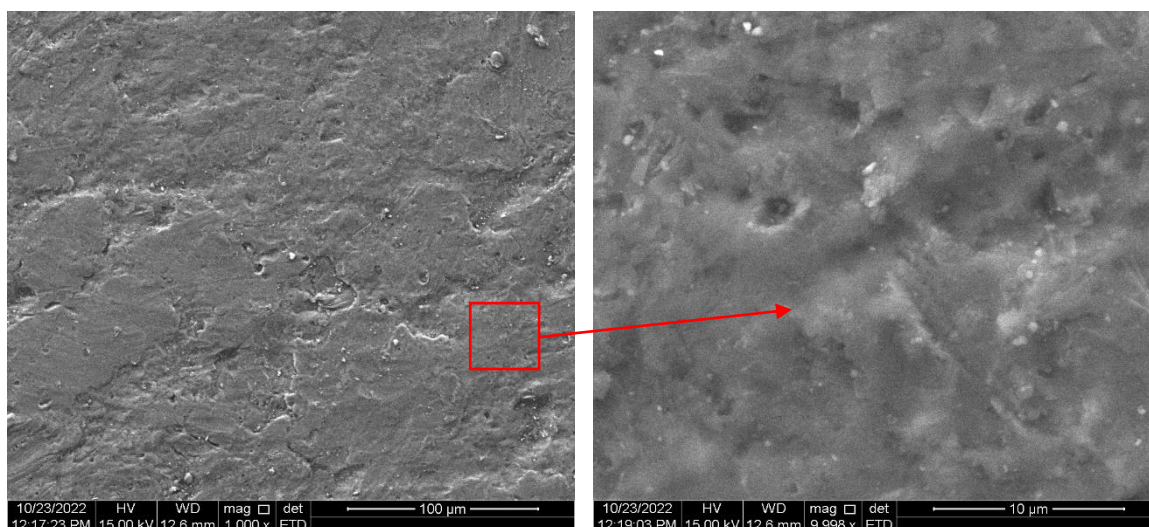
**** pomiary polaryzacyjne – pomiary stałoprądowe (technika LPR oraz krzywe polaryzacyjne)

3.5.3 Wpływ składu kąpieli na wygląd , morfologię i topografię powierzchni Al226 i Al231

Analizę powierzchni wytworzonych warstw konwersyjnych opartych o Cr(III) realizowano za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego z analizatorem EDXS. Badano wpływ rodzaju kąpieli wraz z zastosowaną technologią na morfologię i topografię powierzchni wytworzonych warstw.

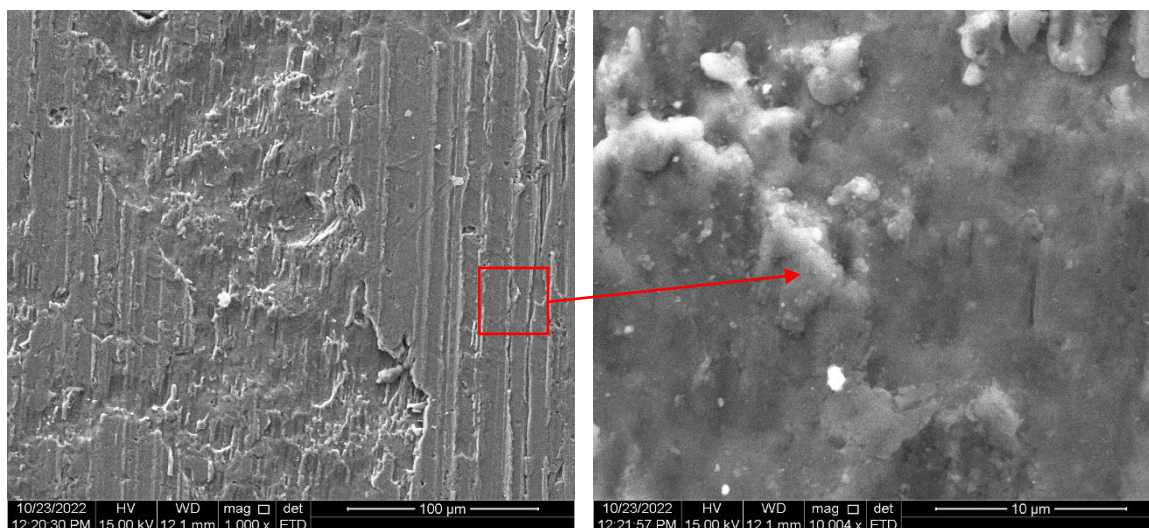
3.5.3.1 Wpływ składu kąpieli do pasywacji na morfologię powierzchni stopu Al226

Powierzchnia stopu Al226 poddanego jedynie odtłuszczeniu i dekapowaniu ma dość zróżnicowaną morfologię (Rys. 22). Widać punktowe niejednorodności, wtrącenia, zagłębienia, pory, a także rysy po mechanicznym przygotowaniu próbki.



Rys. 22. Morfologia powierzchni stopu Al226 bez powłoki konwersyjnej poddanego jedynie odtłuszczeniu i dekapowaniu.

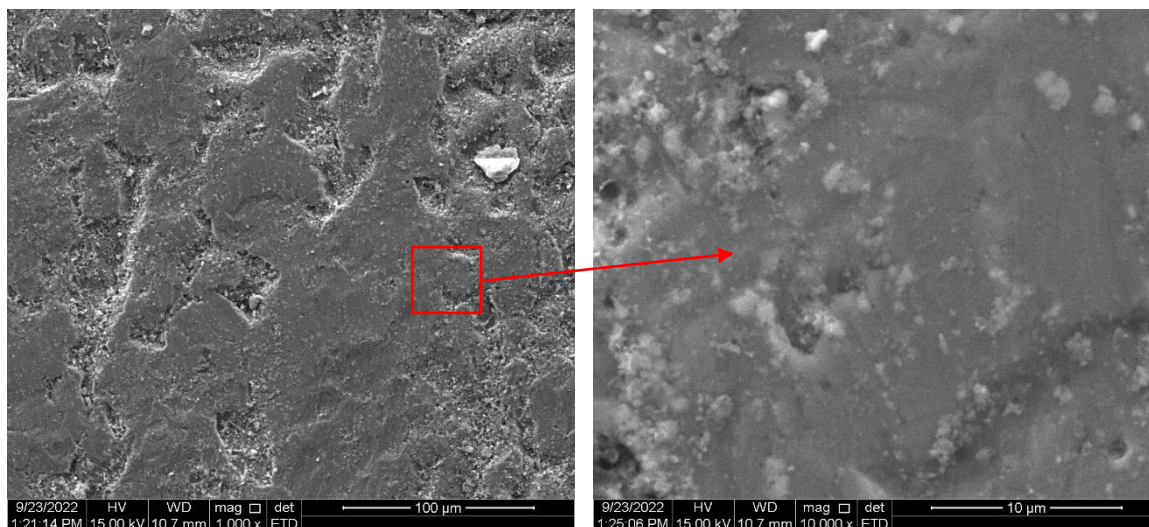
Po poddaniu stopu Al226 pasywacji w kąpeli bazowej (tzw. „Baza”) można zauważyć przy większym powiększeniu niewielką zmianę w morfologii powierzchni (Rys. 23). Powierzchnia staje się bardziej wygładzona i zyskuje delikatną sferoidalną / ziarnistą strukturę. Można jedynie przypuszczać, że te zmiany wynikają z wytworzenia cienkiej powłoki konwersyjnej.



Rys. 23. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza”.

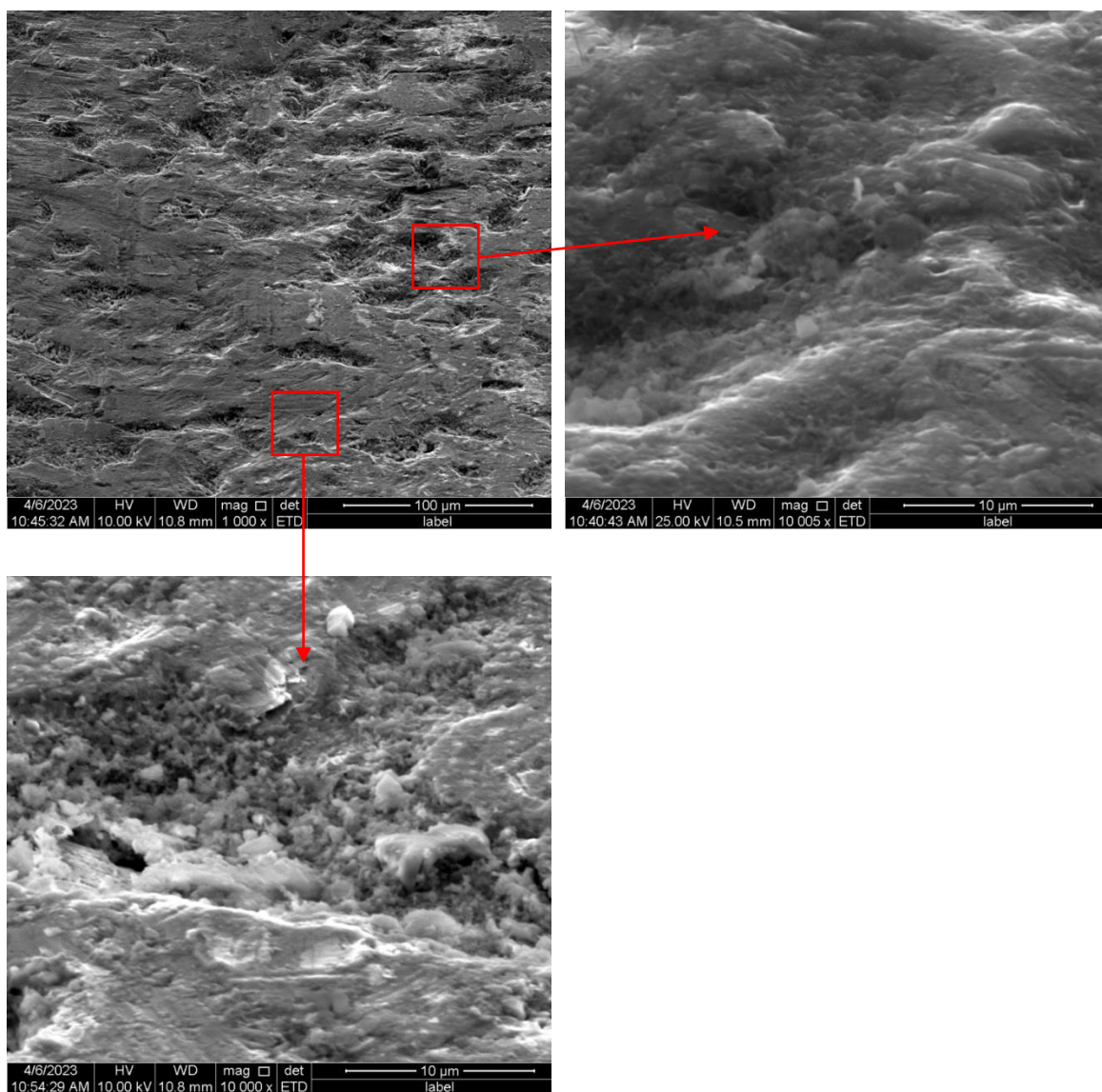
Po poddaniu stopu Al226 pasywacji w kąpeli „Baza + 200 ppm Zr” powierzchnia zyskuje wyraźną ziarnistą morfologię (Rys. 24). Bez wątpienia tworzy się powłoka konwersyjna,

która poza jednorodnymi obszarami, wykazuje lokalne nagromadzenia produktów utleniania / wytrącania powstałych w trakcie tworzenia powłoki.



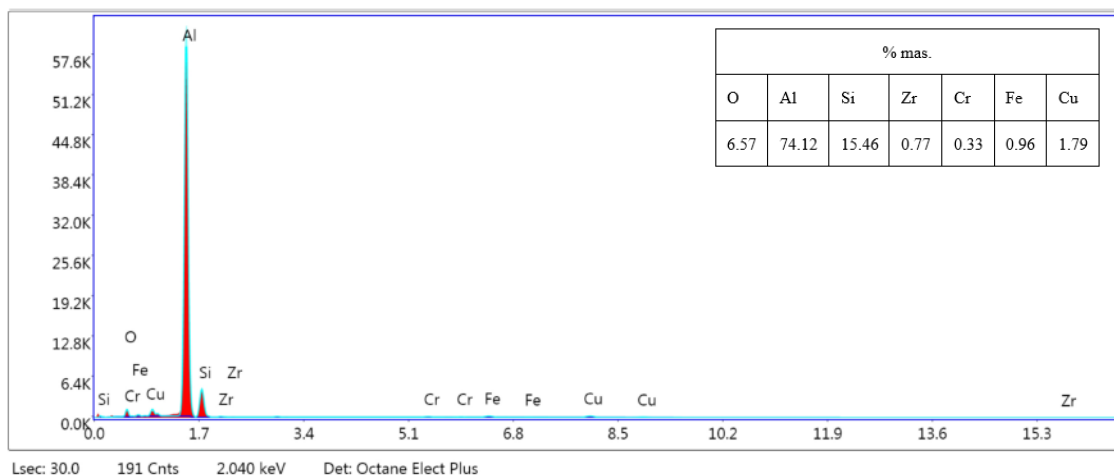
Rys. 24. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 200 ppm Zr”.

W przypadku stopu Al226 z powłoką „Baza + 400 ppm Zr” (Rys. 25) powłoka nie jest już tak zróżnicowana pod względem morfologii jak ta zawierająca tytan „Baza + 400 ppm Ti” przedstawiona w dalszej części badań (Rys. 30). Posiada bez wątpienia drobną, sferoidalną morfologię, ale jest na ogół równomierna, tzn. jedynie w zagłębieniach podłoża ma bardziej rozwiniętą powierzchnię (wydaje się być mniej zwarta). Miejscami widać niewielkie nieciągłości powłoki. Prawdopodobnie mogą być to miejsca niepokryte, ze względu na występującą pod spodem (w podłożu) fazę bogatą w krzem.



Rys. 25. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 400 ppm Zr”.

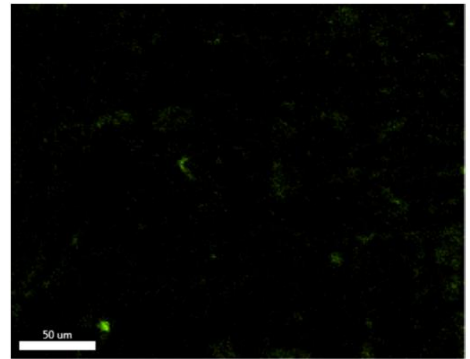
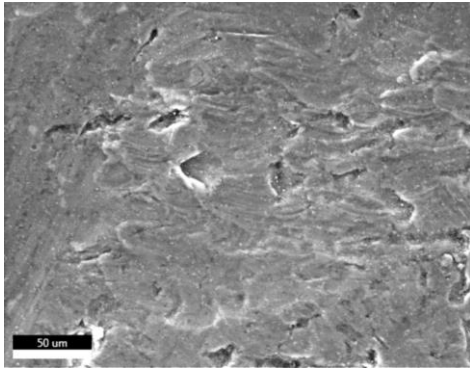
Próbkę poddano analizie EDXS z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego. Wyniki analizy EDXS dla stopu Al226 z powłoką „Baza + 400 ppm Zr” przedstawiono na Rys. 26. Widać, że oprócz glinu i pierwiastków stopowych pochodzących z podłoża obecny jest chrom, cyrkon i tlen, które świadczą o obecności powłoki konwersyjnej.



Rys. 26. Wyniki analizy EDXS dla stopu Al226 z powłoką „Baza + 400 ppm Zr”.

Wykonano analizy rozmieszczenia pierwiastków dla powłoki „Baza + 400 ppm Zr” (Rys. 27). W przypadku powłok z cyrkonem można zaobserwować pewne charakterystyczne cechy związane z rozmieszczeniem pierwiastków:

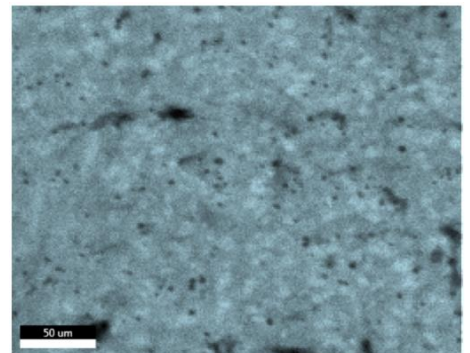
- tlen rozmieszczony jest na ogół równomiernie, a miejscami w postaci większych skupisk,
- sygnał od fluoru jest mało intensywny, a miejsca jego występowania nie do końca pokrywają się z występowaniem tlenu,
- glin jako matryca jest rozproszony w całej objętości analizowanego obszaru, a miejscami nagromadzony w postaci niewielkich ziaren (jasne intensywne punkty),
- krzem występuje w postaci intensywnych i drobnych skupisk, które pokrywają się z miejscami zubożonymi w glin,
- obszary występowania cyrkonu pokrywają się z obszarami występowania dla chromu,
- występowanie miedzi pokrywa się z obszarami występowania niklu, nakładają się na nie również skupiska cynku.



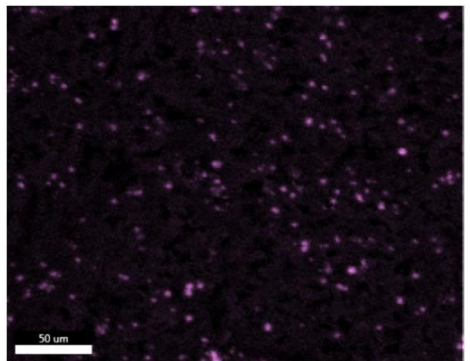
O K_Net (219)



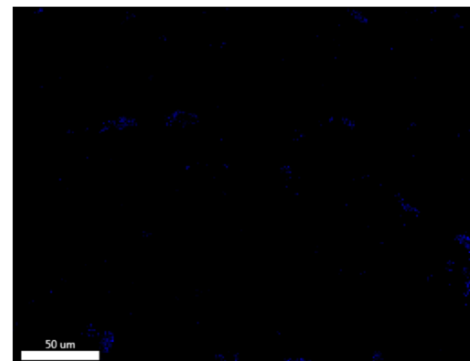
F K_Net (91)



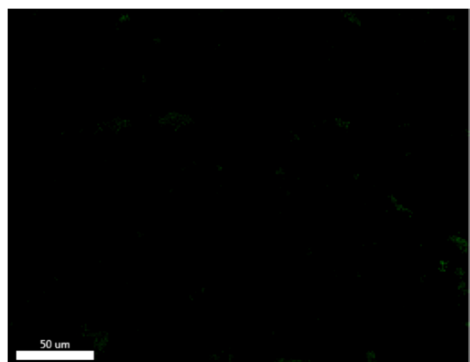
Al K_Net (1700)



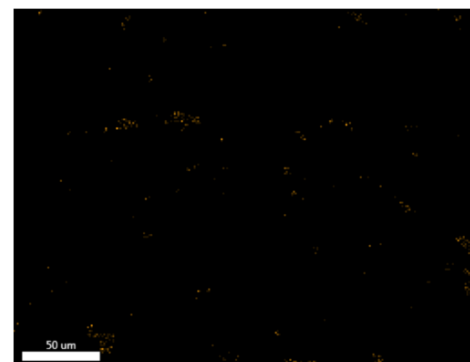
Si K_Net (920)



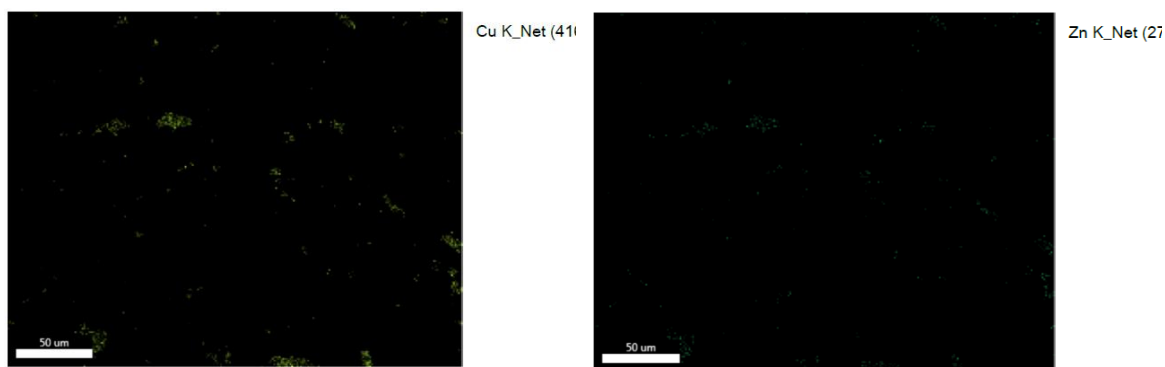
Zr L_Net (38)



Cr K_Net (65)

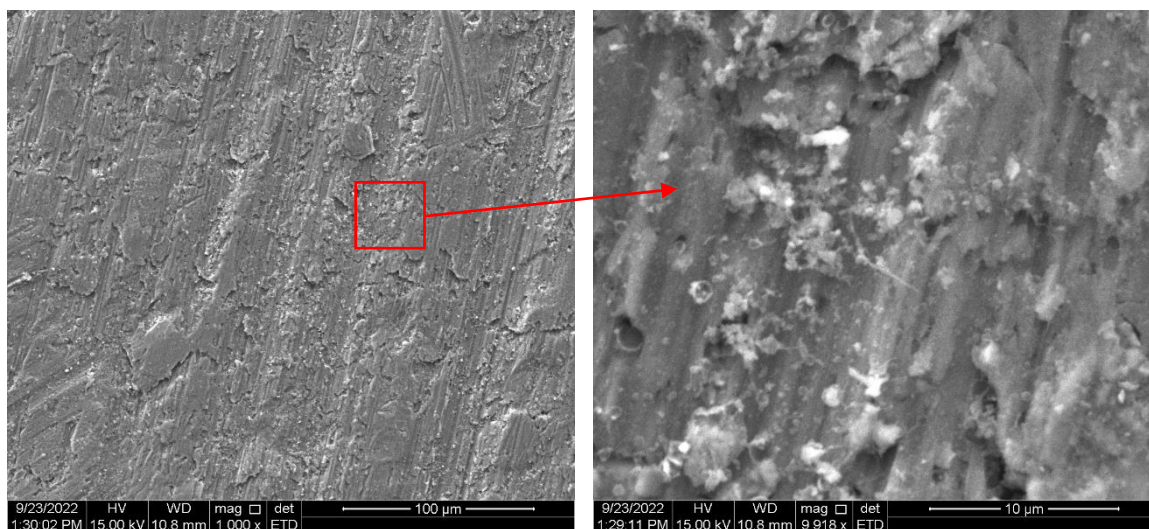


Ni K_Net (22)



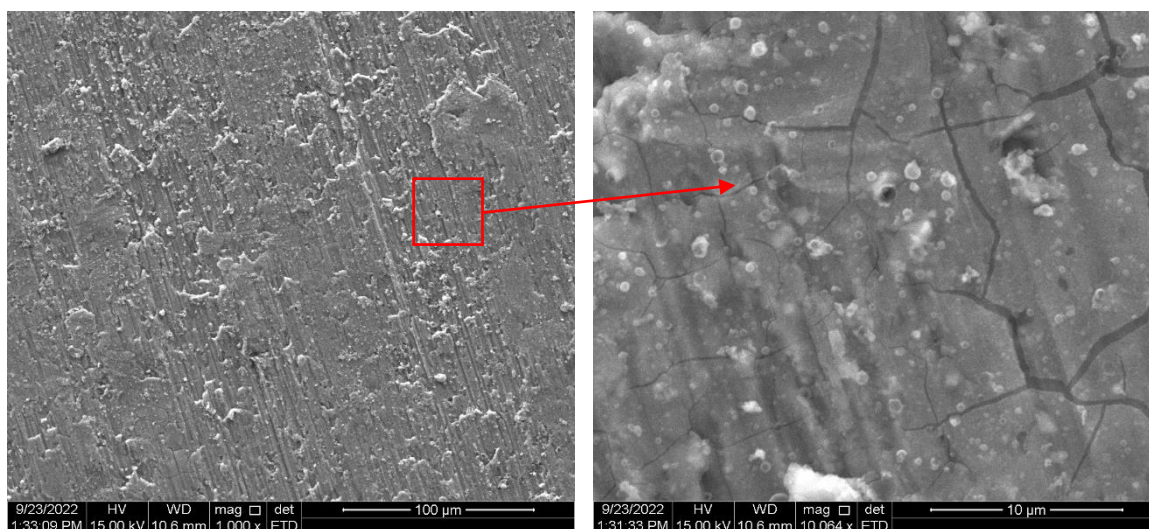
Rys. 27. Mapping powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 400 ppm Zr” wykonany techniką EDS.

Po poddaniu stopu Al226 pasywacji w kąpeli „Baza + 600 ppm Zr” (Rys. 28) trend ulega pogłębieniu, tzn. wytworzona powłoka otrzymuje widoczną już nawet przy większym powiększeniu ziarnistą morfologię, miejscami nawet pewną porowatość, a lokalne niejednorodności (jasne nagromadzenia w trybie obrazowania elektronów wtórnych, SE) stają się bardziej wyraźne.



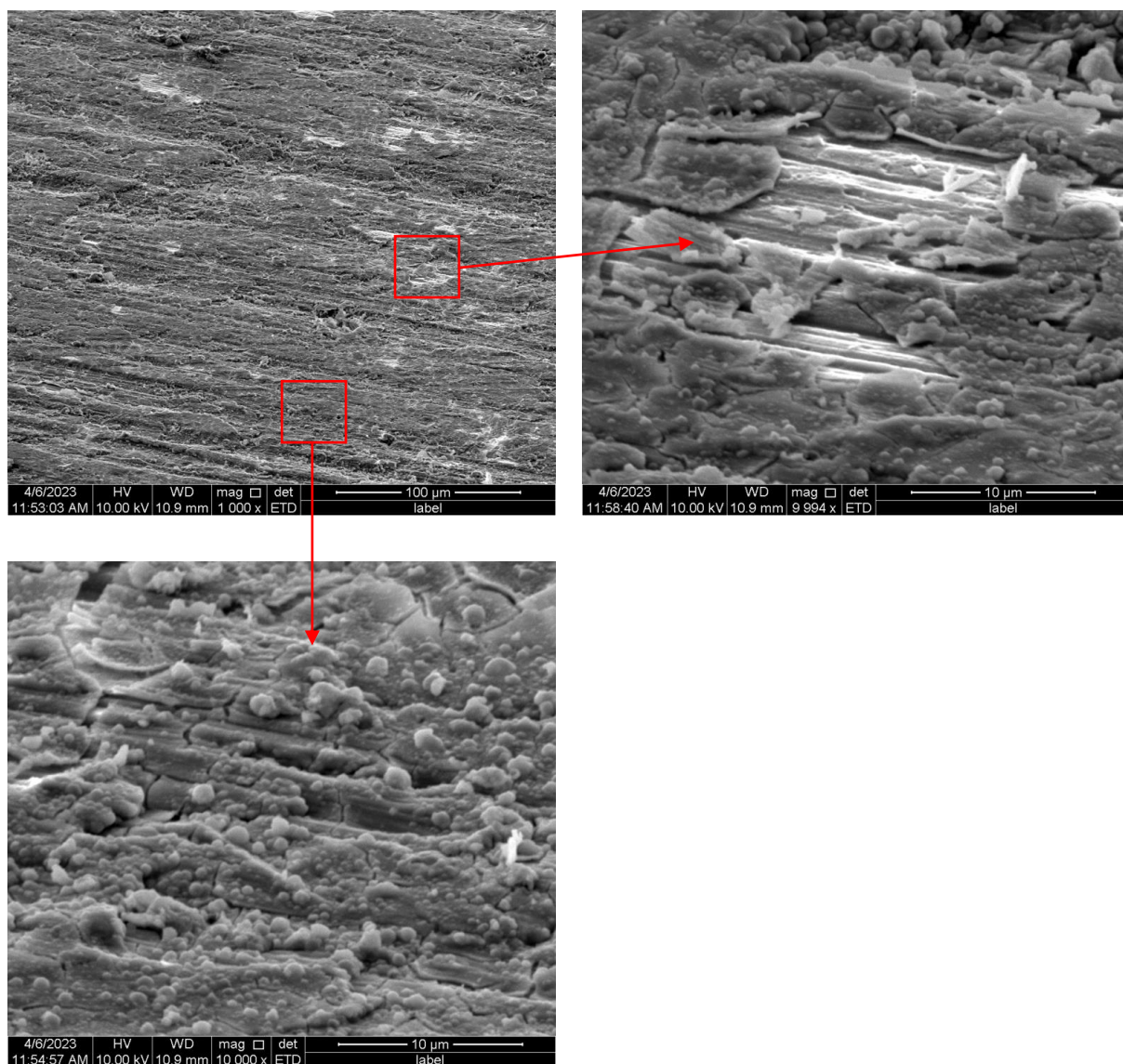
Rys. 28. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 600 ppm Zr”.

Pasywacja stopu Al226 w kąpeli zawierającej fluorokompleks tytanu (próbka „Baza + 200 ppm Ti”) skutkuje wytworzeniem powłoki o zgoła odmiennej od poprzednich powłok morfologii (Rys. 29). Przede wszystkim obecne jest spękanie powłoki. Sama powłoka wykazuje sferoidalną budowę, a wielkość tych struktur lokalnie osiąga nawet 1 µm.



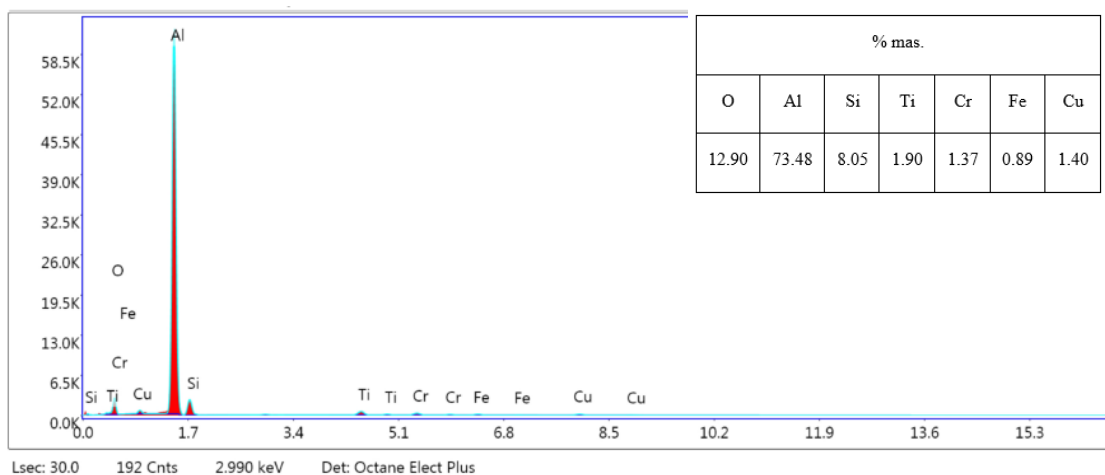
Rys. 29. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 200 ppm Ti”.

W przypadku stopu Al226 z powłoką „Baza + 400 ppm Ti” widać, że powłoka konwersyjna ma bardzo zróżnicowaną i sferoidalną morfologię (Rys. 30). Zbudowana jest ze sferycznych aglomeratów o dużej rozpiętości rozmiarów i jest nierównomiernie spękana. W miejscach pęknięć odstaje od podłoża, co może sugerować że miejscowo ma gorszą przyczepność. Miejscami jest złuszczona, bo widać odsłonięte podłoże aluminiowe z charakterystycznymi rysami po szlifowaniu (mechaniczne przygotowanie powierzchni stopu).



Rys. 30. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 400 ppm Ti”.

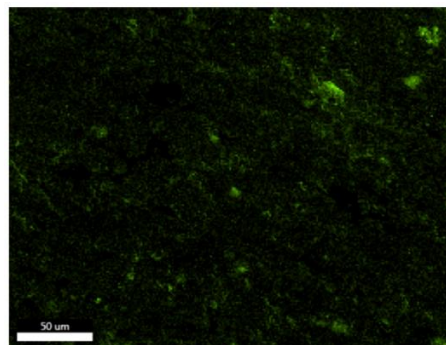
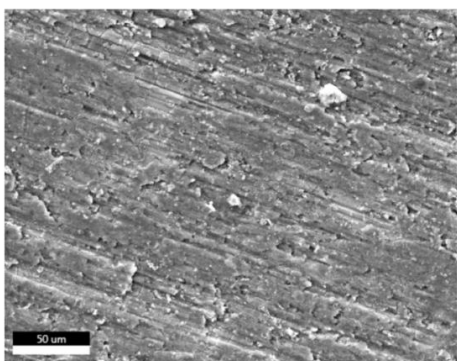
Na kolejnym rysunku (Rys. 31) przedstawiono wyniki analizy EDXS dla stopu Al226 z powłoką „Baza + 400 ppm Ti”. Oznaczono chrom, tytan i tlen, a więc pierwiastki pochodzące z powłoki konwersyjnej. Tutaj jednak zawartość tlenu jest dwukrotnie wyższa (niż w powłoce z cyrkonem „Baza + 400 ppm Zr”), co może świadczyć o większej grubości powłoki konwersyjnej lub o jej większej niejednorodności. Oba spostrzeżenia są zgodne ze spostrzeżeniami z analiz SEM.



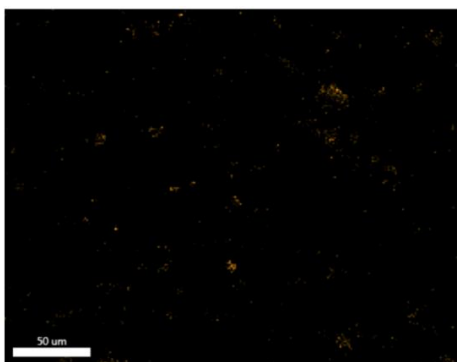
Rys. 31. Wyniki analizy EDXS dla stopu Al226 z powłoką „Baza + 400 ppm Ti”.

Biorąc pod uwagę zauważalną niejednorodność powłoki „Baza + 400 ppm Ti” oraz jej złożoną morfologię wykonano analizę rozkładu pierwiastków na powierzchni tej próbki. Na Rys. 32 można zaobserwować kilka charakterystycznych cech:

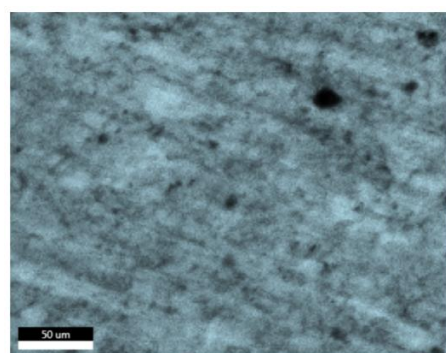
- tlen nie jest równomiernie rozmieszczony i segreguje do skupisk, których położenie koresponduje z większymi skupiskami, które można zaobserwować na obrazie SEM,
- rozmieszczenie tlenu pokrywa się z obszarem występowania fluoru,
- jasne obszary na mapie dla Al, faza α -Al bogata w glin,
- krzem jest posegregowany, ciemne obszary to faza α -Al bogata w glin, w której można zaobserwować śladowe ilości krzemu,
- rozmieszczenie wydzielen tytanu pokrywa się z rozmieszczeniem wydzielen tlenu, – co świadczy o występowaniu utlenionych związków tytanu i tworzeniu powłoki konwersyjnej,
- wydzielenia chromu pokrywają się z tytanem i tlenem – są składnikami powłoki konwersyjnej,
- niklu jest niewiele w stopie, segreguje do faz międzymetalicznych, a jego występowanie pokrywa się z występowaniem miedzi,
- miedź również segreguje do fazy międzymetalicznej, a jej występowanie pokrywa się z niklem.



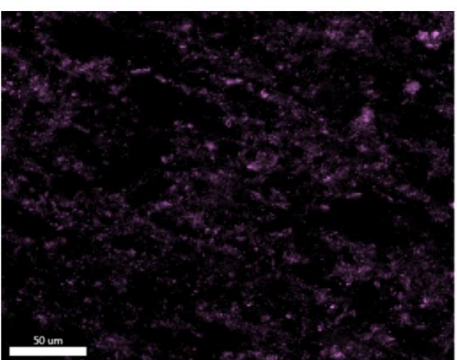
O_K_Net (2020)



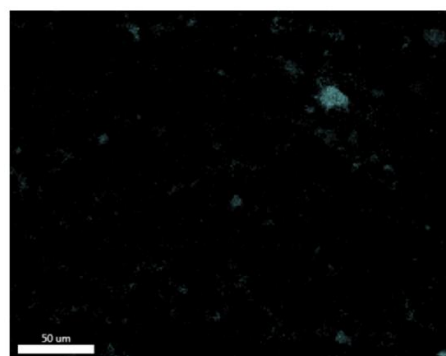
F_K_Net (30)



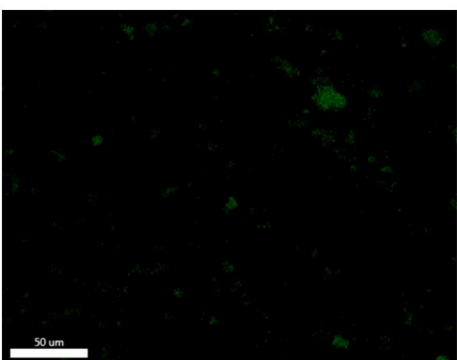
Al_K_Net (16767)



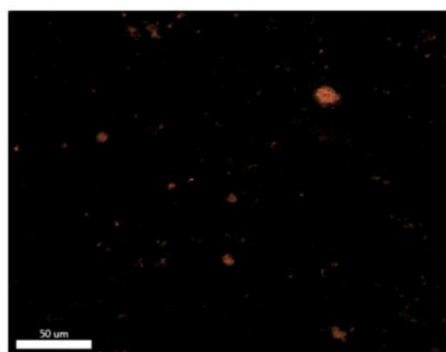
Si_K_Net (494)



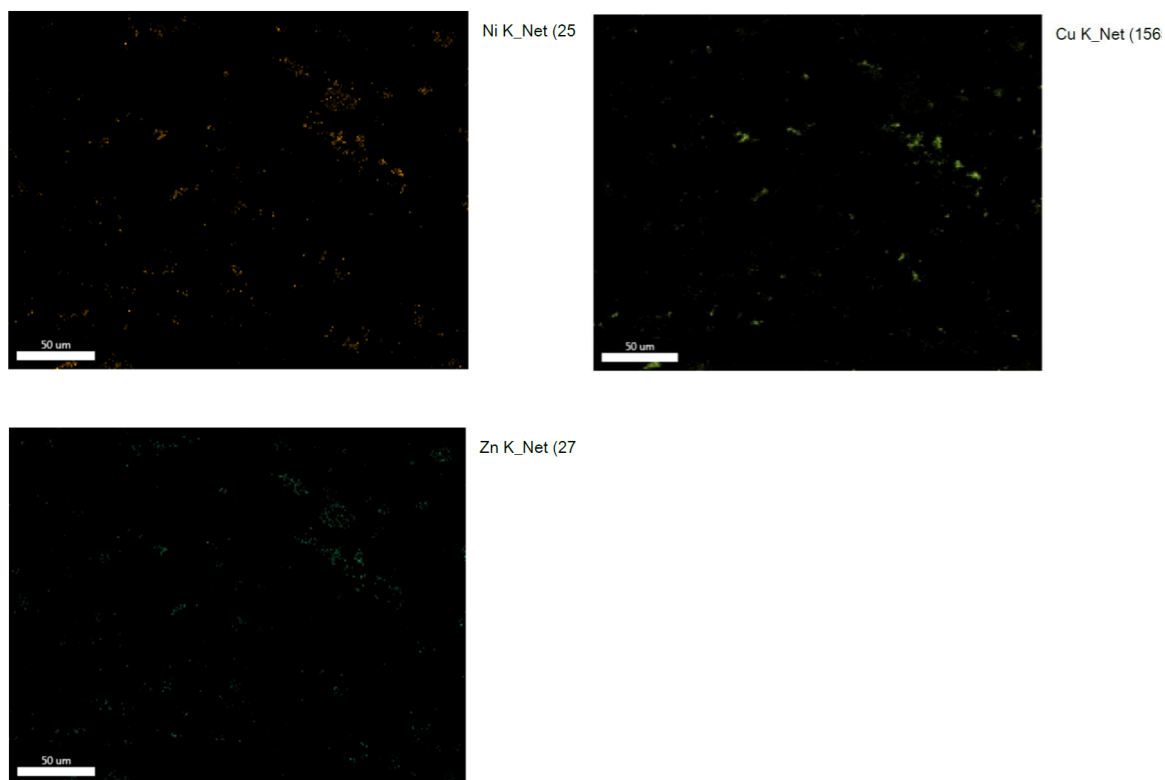
Ti_K_Net (2045)



Cr_K_Net (73)

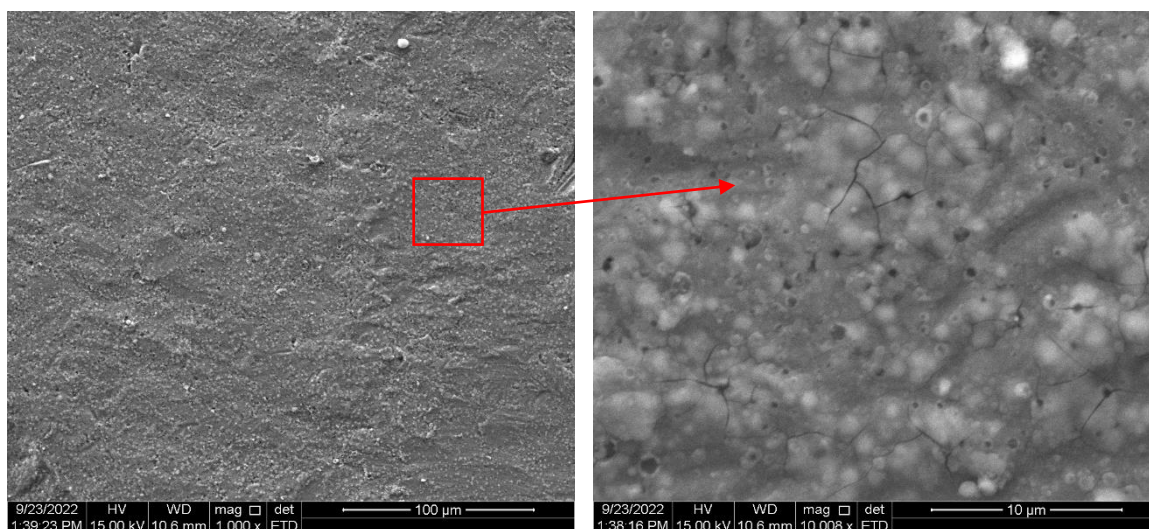


Fe_K_Net (2146)



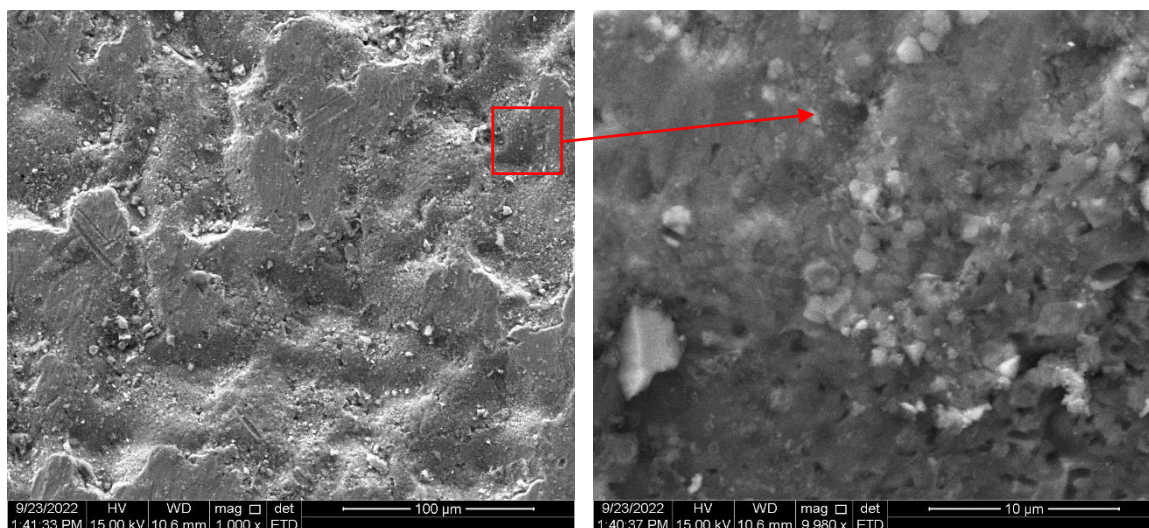
Rys. 32. Mapping powierzchni stopu Al226 z powłoką „*Baza + 400 ppm Ti*” wykonany techniką EDXS.

Dalsze zwiększenie stężenia tytanu w kąpeli do pasywacji stopu Al226 (próbka „*Baza + 600 ppm Ti*”) skutkuje bez wątpienia zwiększeniem grubości powłoki konwersyjnej (Rys. 33). Przemawia za tym stwierdzeniem fakt, że powłoka w pewien sposób niweluje topografię i charakterystyczne cechy podłoża, a mocniej eksponuje swoją morfologię (sferoidalną strukturę, porowatość i spękania).



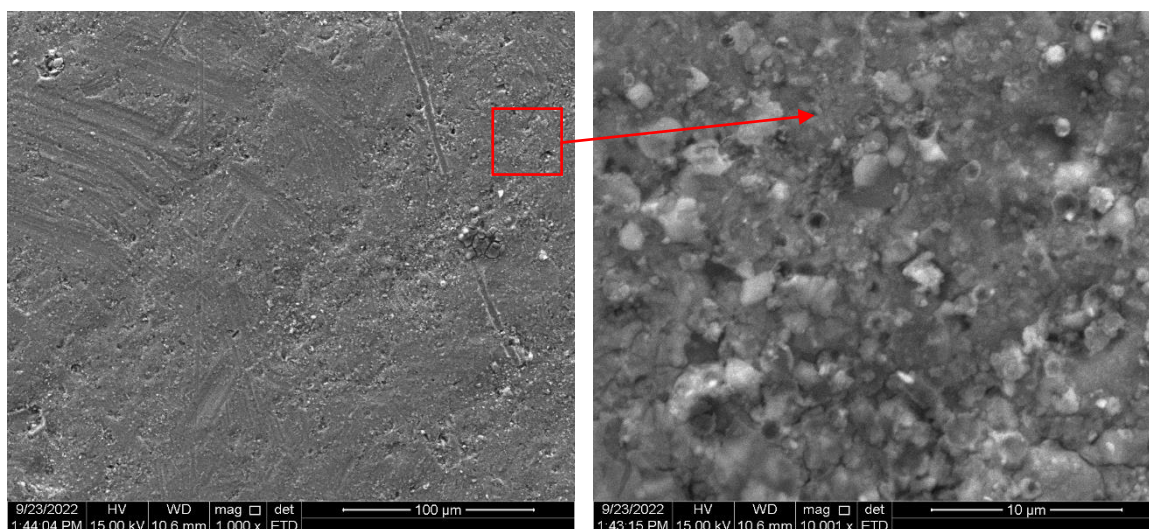
Rys. 33. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 600 ppm Ti”.

Pasywacja stopu Al226 w kąpeli zawierającej kobalt (próbka „Baza + 100 ppm Co”) wywołuje niewielkie zmiany na powierzchni stopu (Rys. 34). Widać dużą niejednorodność materiału podłoża, lokalną porowatość, wydzielania i wtrącenia innych faz. Wytworzona powłoka jest zapewne bardzo cienka i trudno jest wykazać jej obecność tą techniką badawczą na zastosowanym sprzęcie.



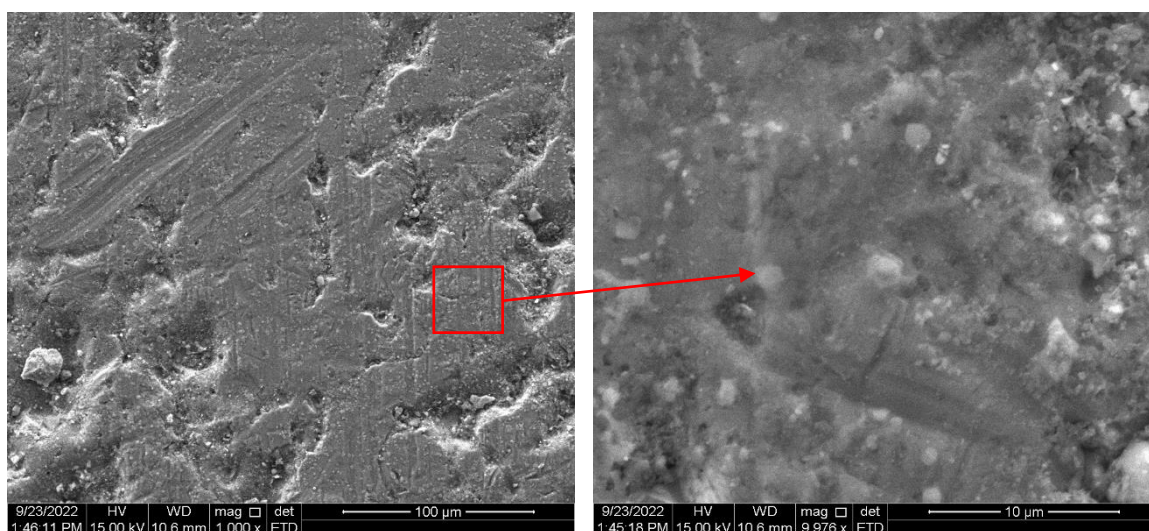
Rys. 34. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 100 ppm Co”.

Po zwiększeniu stężenia kobaltu do 200 ppm (próbka „Baza + 200 ppm Co”) zachodzą już zauważalne zmiany w morfologii powierzchni (Rys. 35). W większym powiększeniu można zauważyć drobne pory, mikropęknięcia, i drobne sferoidalne wydzielania / struktury, które bez wątpliwości świadczą o wytworzeniu powłoki konwersyjnej.



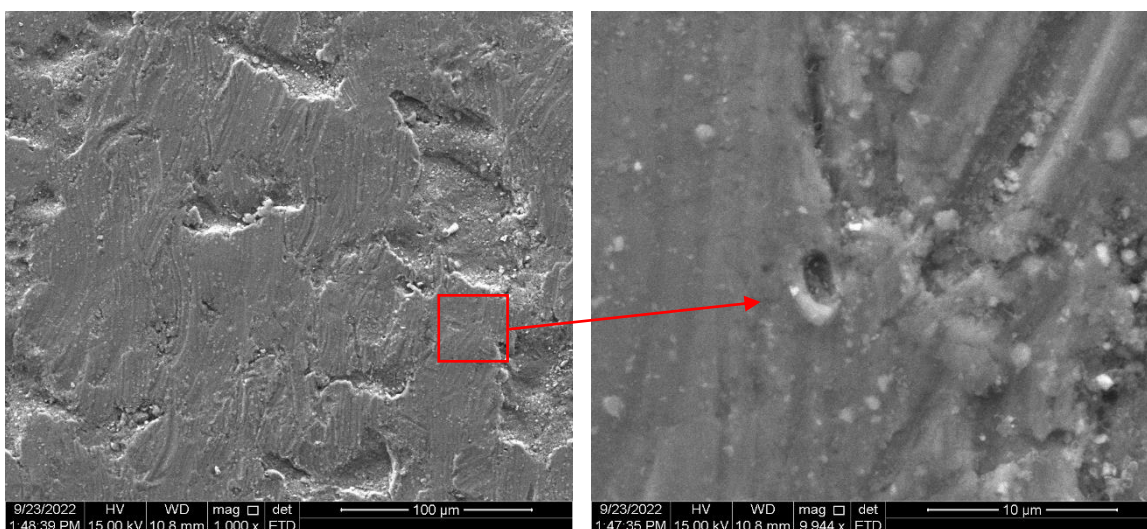
Rys. 35. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 200 ppm Co”.

Przy stężeniu kobaltu wynoszącym 300 ppm (próbka „Baza + 300 ppm Co”) zaobserwowana wcześniej morfologia powłoki się utrzymuje (Rys. 36). Zauważyć można drobną porowatość i lokalne nagromadzenia materiału powłoki.



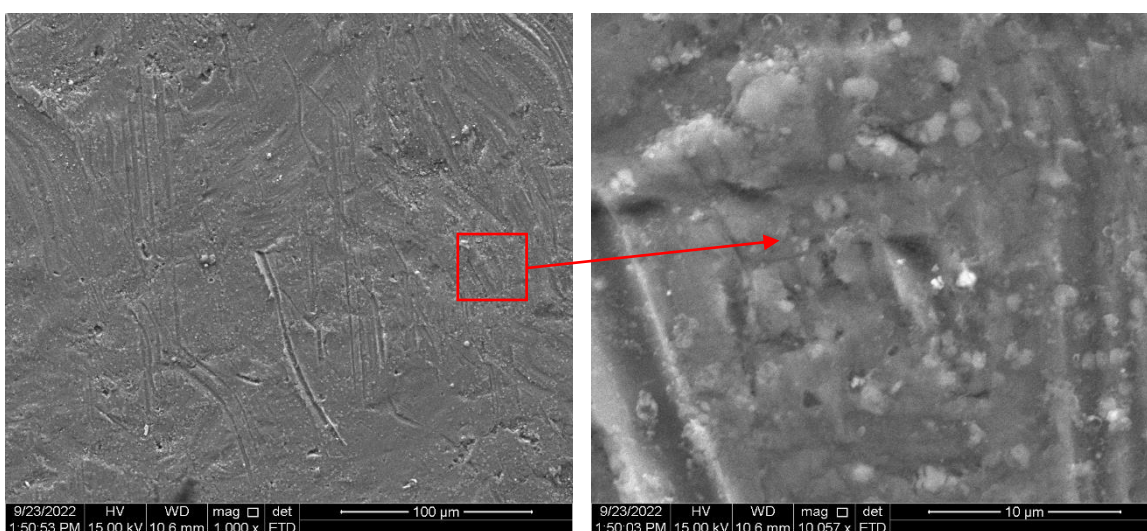
Rys. 36. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 300 ppm Co”.

Po pasywacji stopu Al226 w kąpeli zawierającej wanad (próbka „Baza + 25 ppm V”) trudno jest zauważyć jakiejkolwiek zmiany w morfologii powierzchni próbki (Rys. 37). Być może tworzy się jedynie bardzo cienka warstwa na bazie związków Cr(III) tak jako to miało miejsce w przypadku próbki „Baza”.



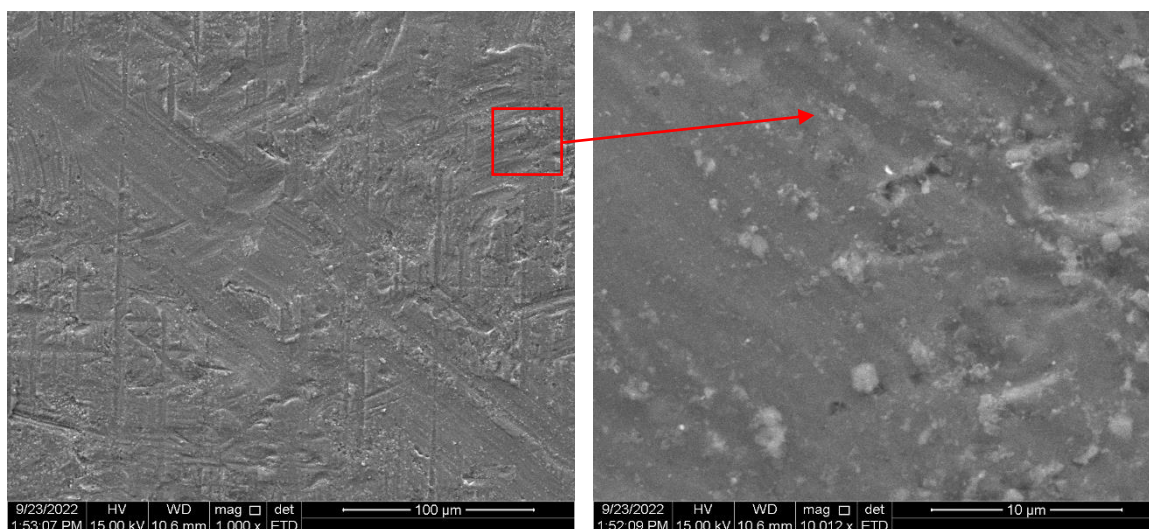
Rys. 37. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 25 ppm V”.

Po zwiększeniu stężenia wanadu z 25 do 50 ppm (próbka „Baza + 50 ppm V”) nie zauważono zmian we wcześniej już zaobserwowanej morfologii powierzchni (Rys. 38).



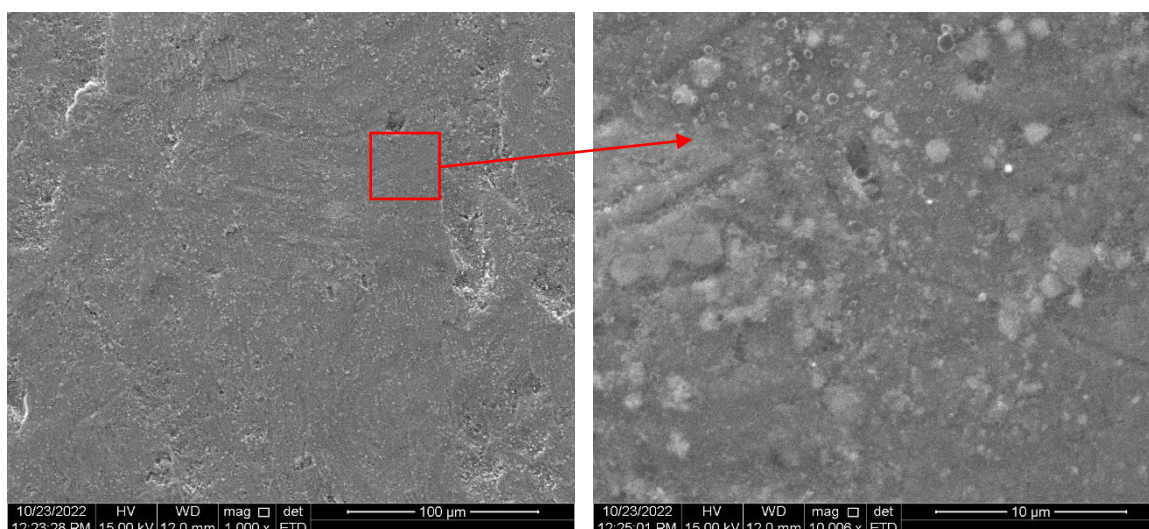
Rys. 38. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 50 ppm V”.

Po zwiększeniu stężenia wanadu z 50 do 75 ppm (próbka „Baza + 75 ppm V”) ponownie nie zauważono zmian we wcześniej już zaobserwowanej morfologii powierzchni (Rys. 39).



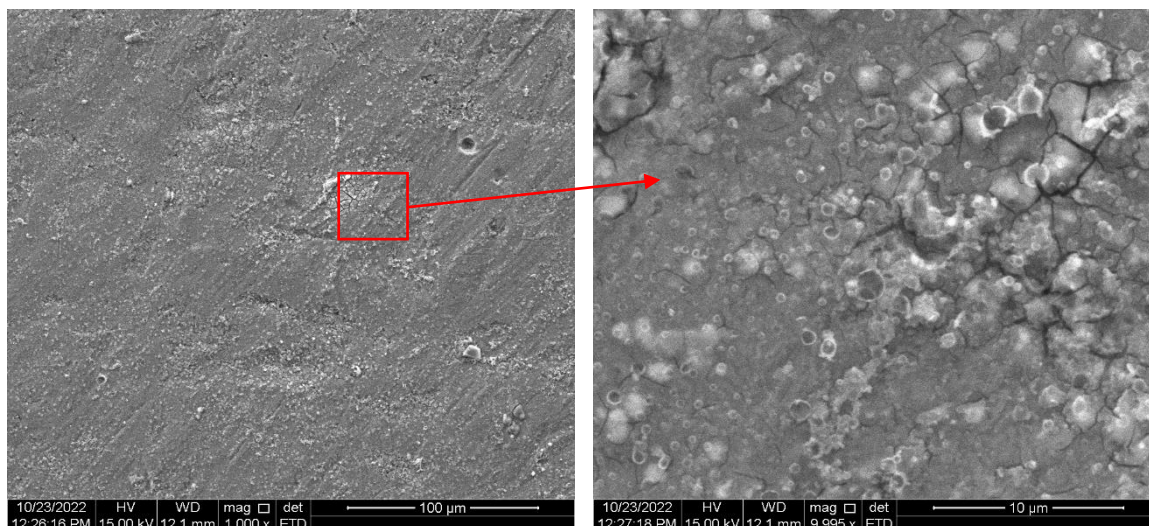
Rys. 39. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 75 ppm V”.

Kierując się doświadczeniem i trendami obowiązującymi w chemicznej obróbce powierzchni stopów odlewniczych aluminium na potrzeby przemysłu samochodowego i lotniczego zdecydowano się na połączenie wybranych związków chemicznych i przeprowadzenie prób pasywacji stopu Al226 w kąpeli zawierającej oprócz związków Cr(III) również fluorokompleksu cyrkonu oraz związku V(V). Po pasywacji stopu Al226 w kąpeli zawierającej cyrkon i wanad w najniższym stężeniu (próbka „Baza + 600 ppm Zr + 5 ppm V”) uzyskano powłokę na ogół jednorodną, pozbawioną spękań i wykazującą drobną ziarnistą / sferoidalną strukturę (Rys. 40).



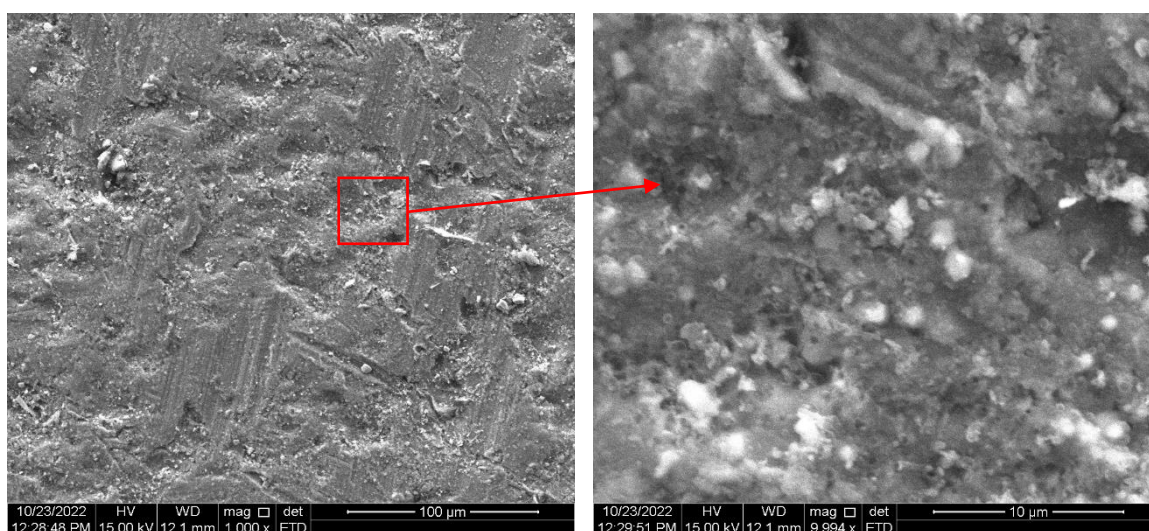
Rys. 40. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 600 ppm Zr + 5 ppm V”.

Po pasywacji stopu Al226 w kąpeli zawierającej cyrkon i wanad w stężeniu 10 ppm (próbka „Baza + 600 ppm Zr + 10 ppm V”) powłoka konwersyjna zyskuje spękania, które kumulują się w miejscach zgrubień powłoki (Rys. 41). Oprócz tej cechy charakterystyczna jest również wyraźna porowatość na zewnętrznej powierzchni powłoki.



Rys. 41. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 600 ppm Zr + 10 ppm V”.

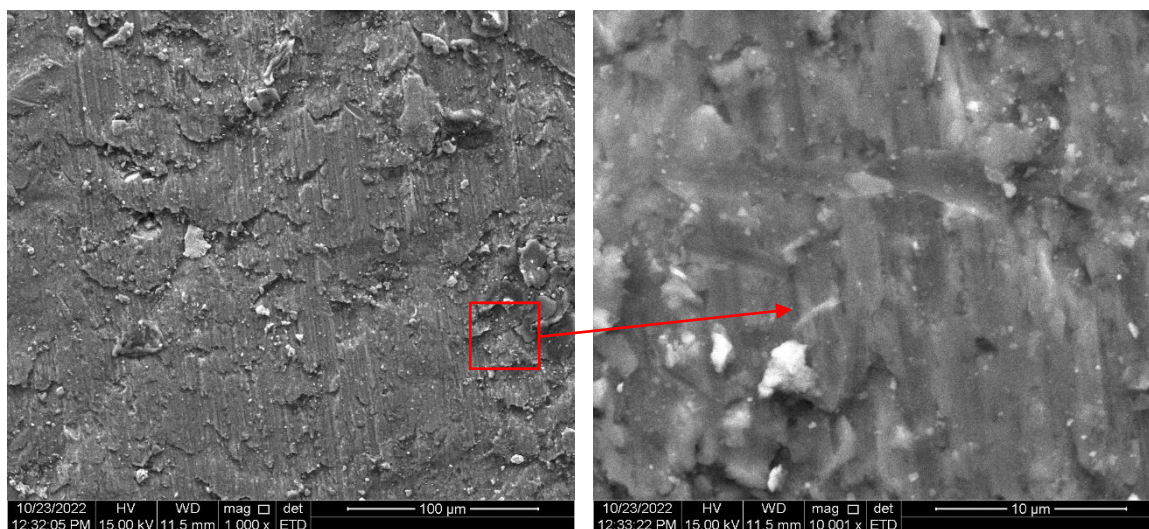
Zwiększenie stężenia wanadu w tej kąpeli z 10 do 15 ppm (próbka „Baza + 600 ppm Zr + 15 ppm V”) nie wywołuje już tak spektakularnej zmiany morfologii powłoki (Rys. 42).



Rys. 42. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 600 ppm Zr + 15 ppm V”.

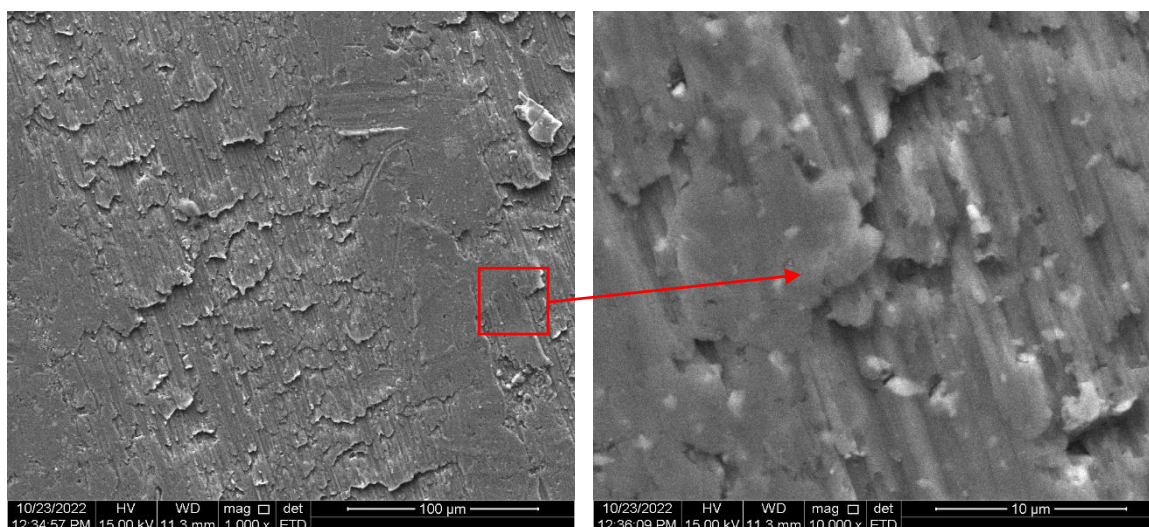
3.5.3.2 Wpływ składu kąpeli do pasywacji na morfologię powierzchni stopu Al231

Powierzchnia stopu Al231 poddanego jedynie odtłuszczeniu i dekapowaniu ma dość zróżnicowaną morfologię (Rys. 43). Widać punktowe niejednorodności, wtrącenia, zagłębienia, pory, rysy po mechanicznym przygotowaniu próbki oraz zawalcowania po obróbce plastycznej (preparatyce próbek do badań przed dalszą obróbką chemiczną).



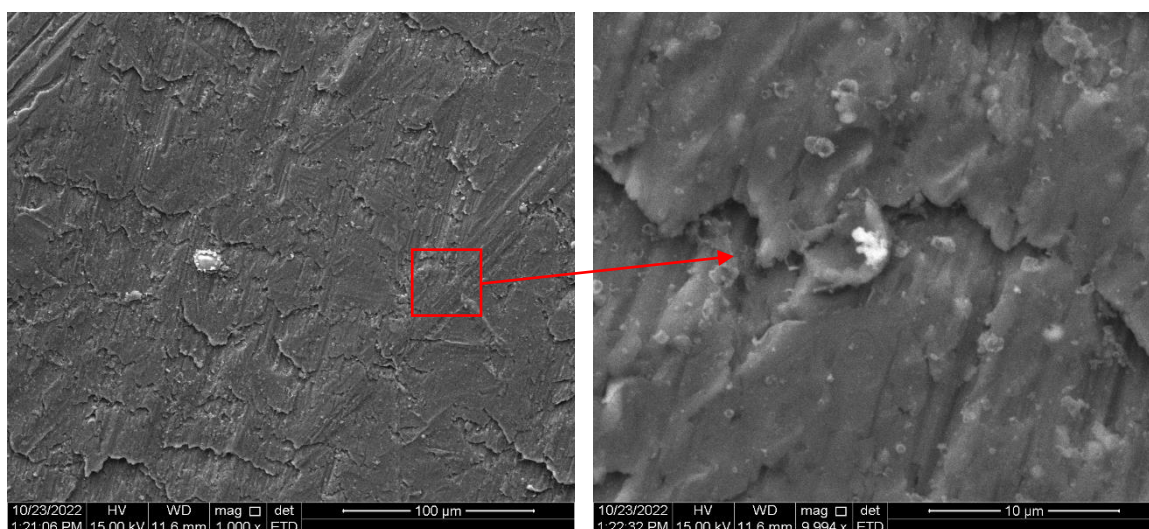
Rys. 43. Morfologia powierzchni stopu Al231 bez powłoki konwersyjnej poddanego jedynie odtłuszczeniu i dekapowaniu.

Po poddaniu stopu Al231 pasywacji w kąpeli bazowej (tzw. „Baza”) można zauważyć przy większym powiększeniu niewielką zmianę w morfologii powierzchni objawiającą się zmniejszeniem ziarnistości (Rys. 44). Powierzchnia staje się bardziej wygładzona.



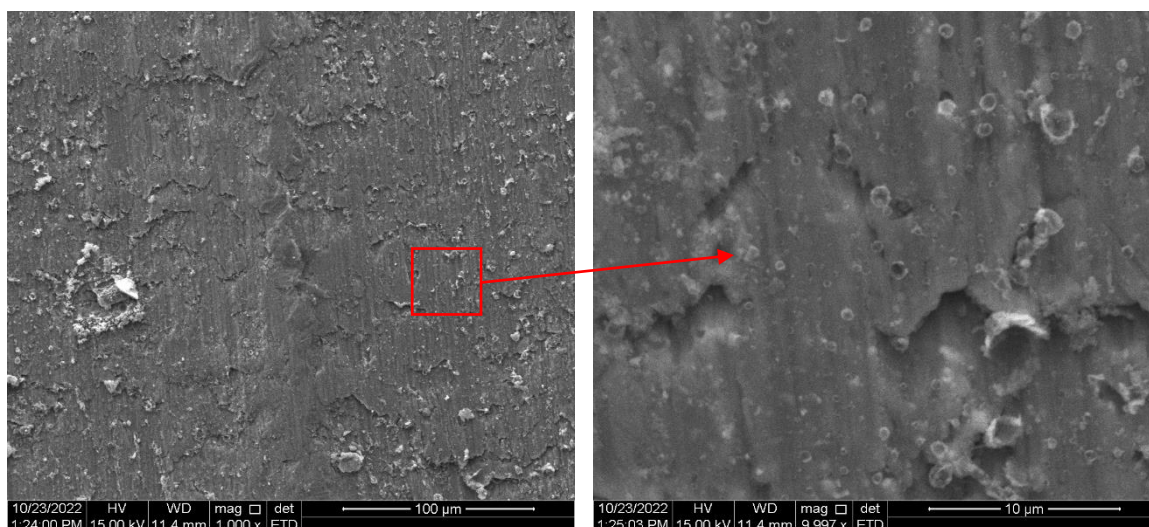
Rys. 44. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza”.

Po poddaniu stopu Al231 pasywacji w kąpeli „Baza + 200 ppm Zr” powierzchnia pokrywa się powłoką (Rys. 45). Charakteryzuje się ona na ogół jednorodną budową z lokalnie występującymi sferoidalnymi nagromadzeniami oraz delikatną porowatością.



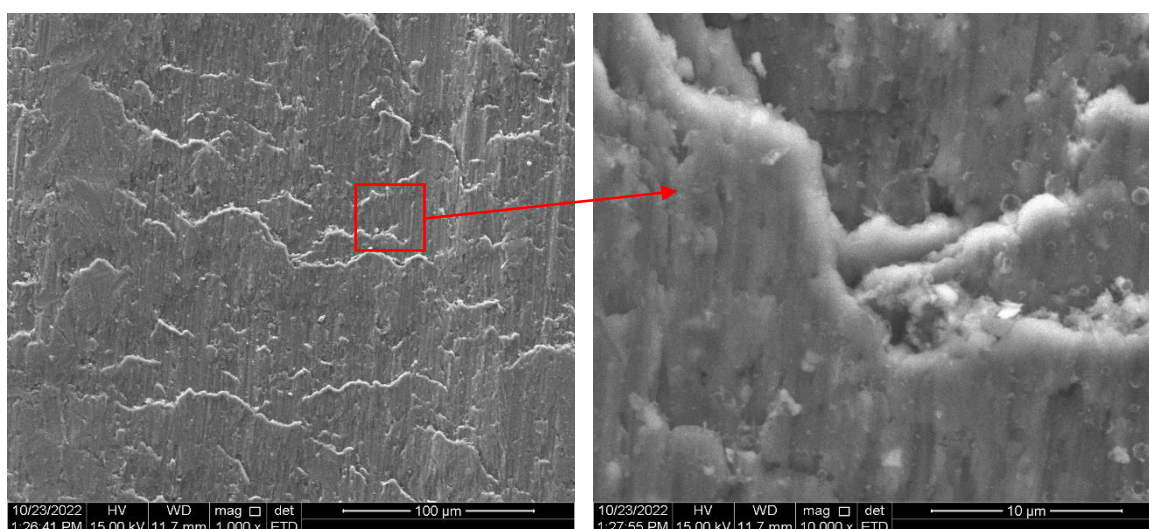
Rys. 45. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza + 200 ppm Zr”.

Po poddaniu stopu Al231 pasywacji w kąpeli „Baza + 400 ppm Zr” powierzchnia pokrywa się większą ilością sferoidalnych nagromadzeń (Rys. 46).



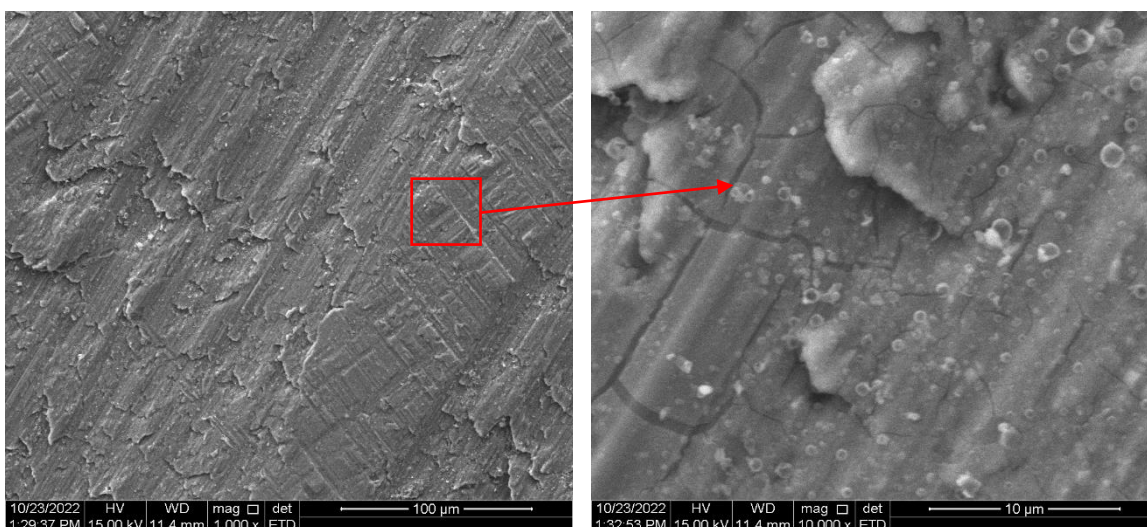
Rys. 46. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza + 400 ppm Zr”.

Po poddaniu stopu Al231 pasywacji w kąpeli „Baza + 600 ppm Zr” (Rys. 47) nie zaobserwowano już dalszych wyraźnych zmian.



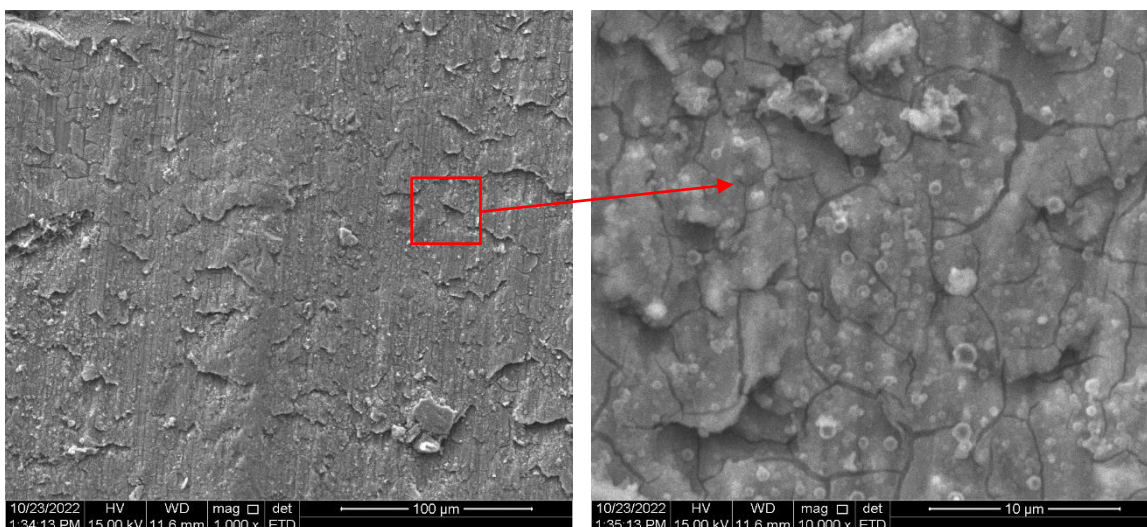
Rys. 47. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza + 600 ppm Zr”.

Pasywacja stopu Al231 w kąpeli zawierającej fluorokompleks tytanu (próbka „Baza + 200 ppm Ti”) skutkuje wytworzeniem powłoki o zgoła odmiennej od poprzednich powłok morfologii (Rys. 48). Przede wszystkim obecne jest spękanie powłoki. Sama powłoka wykazuje sferoidalną budowę, a wielkość tych struktur lokalnie przekracza nawet 1 µm.



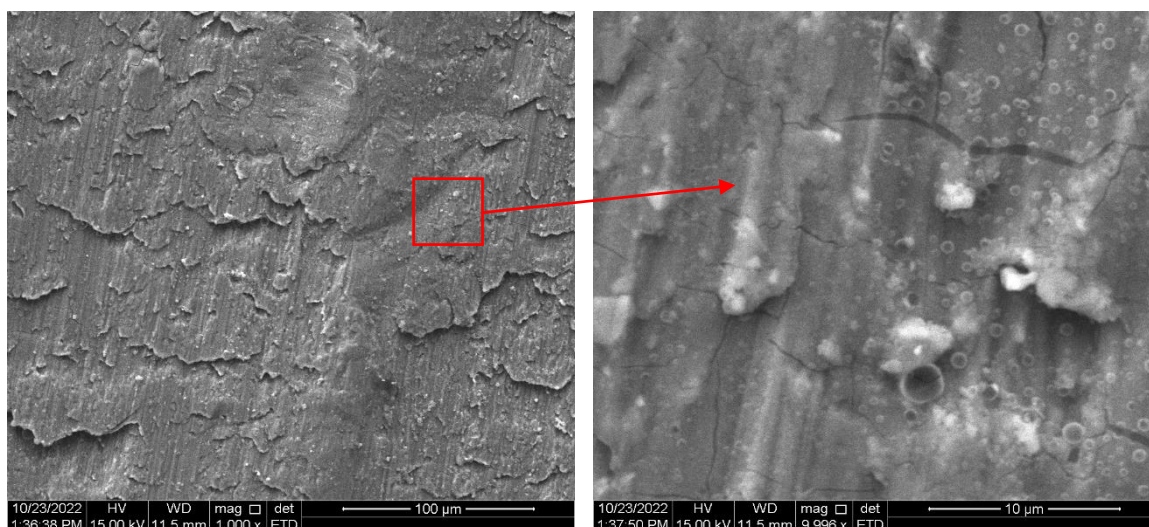
Rys. 48. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza + 200 ppm Ti”.

Pasywacja stopu Al231 w kąpeli zawierającej fluorokompleks tytanu w większym stężeniu (próbka „Baza + 400 ppm Ti”) skutkuje wytworzeniem powłoki spękaną i charakteryzującej się wyraźną sferoidalną budową (Rys. 49).



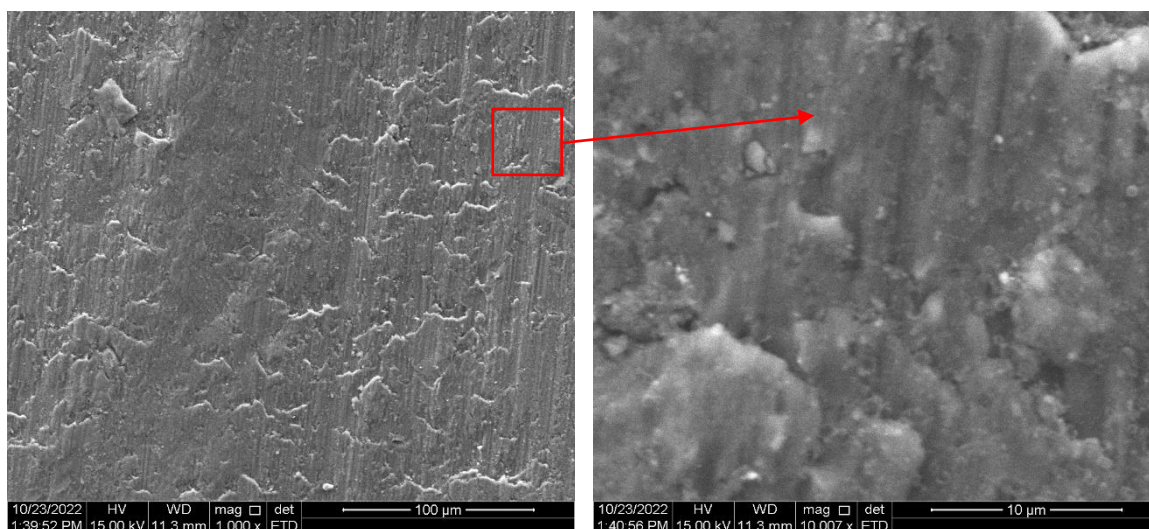
Rys. 49. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza + 400 ppm Ti”.

Zwiększenie stężenia tytanu w kąpeli do pasywacji stopu Al231 (próbka „Baza + 600 ppm Ti”) nie wywołuje już wyraźnych zmian wyglądu powłoki konwersyjnej (Rys. 50).



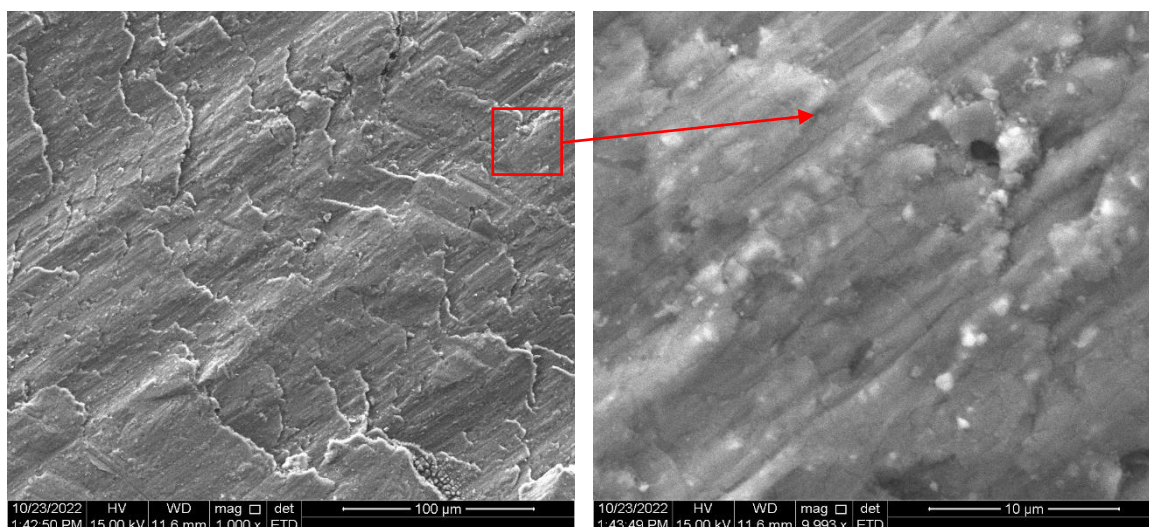
Rys. 50. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 600 ppm Ti”.

Pasywacja stopu Al231 w kąpeli zawierającej kobalt (próbka „Baza + 100 ppm Co”) wywołuje niewielkie zmiany na powierzchni stopu (Rys. 51). Wytworzona powłoka jest zapewne bardzo cienka i trudno jest wykazać jej obecność tą techniką badawczą na zastosowanym sprzęcie.



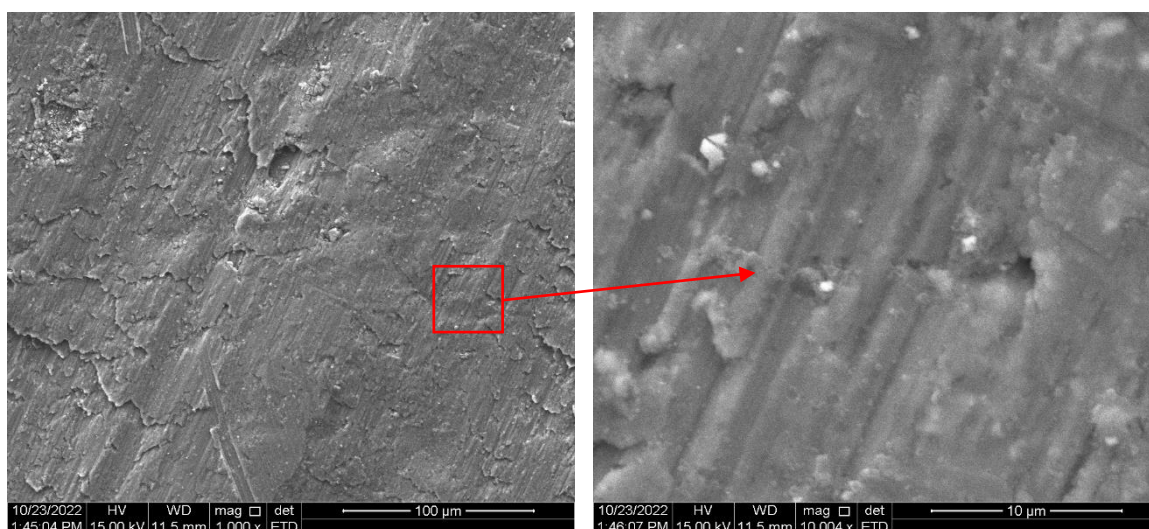
Rys. 51. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 100 ppm Co”.

Po zwiększeniu stężenia kobaltu do 200 ppm (próbka „Baza + 200 ppm Co”) zachodzą już pewne zmiany w morfologii powierzchni (Rys. 52). W większym powiększeniu można zauważyć drobne mikropełnięcia, które bez wątpliwości świadczą o wytworzeniu powłoki konwersyjnej.



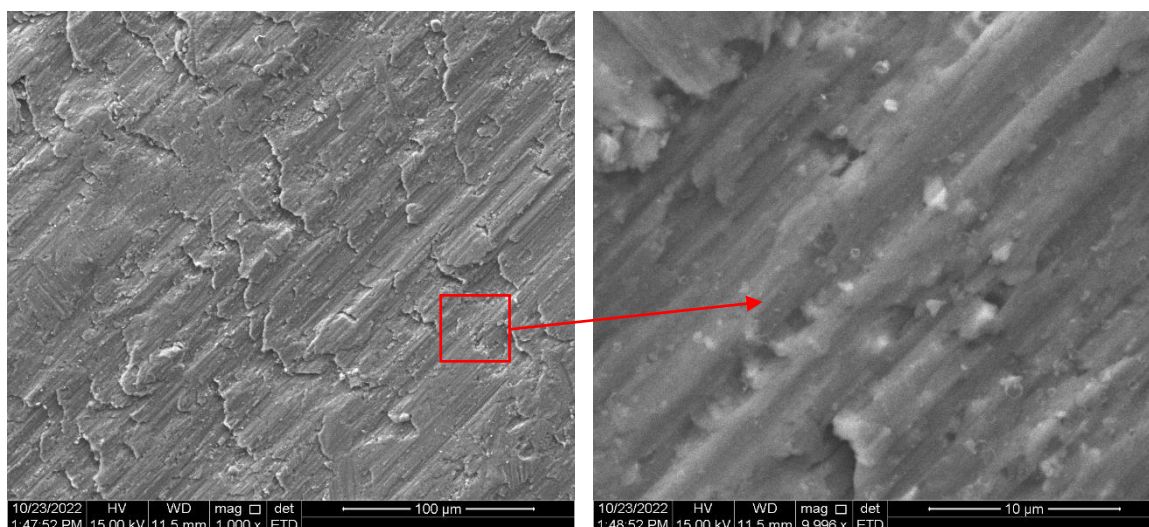
Rys. 52. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza + 200 ppm Co”.

Przy stężenia kobaltu wynoszącym 300 ppm (próbka „Baza + 300 ppm Co”) zaobserwowana wcześniej morfologia powłoki się utrzymuje, choć trudno jest znaleźć obecne w poprzedniej powłoce mikropęknięcia (Rys. 53).



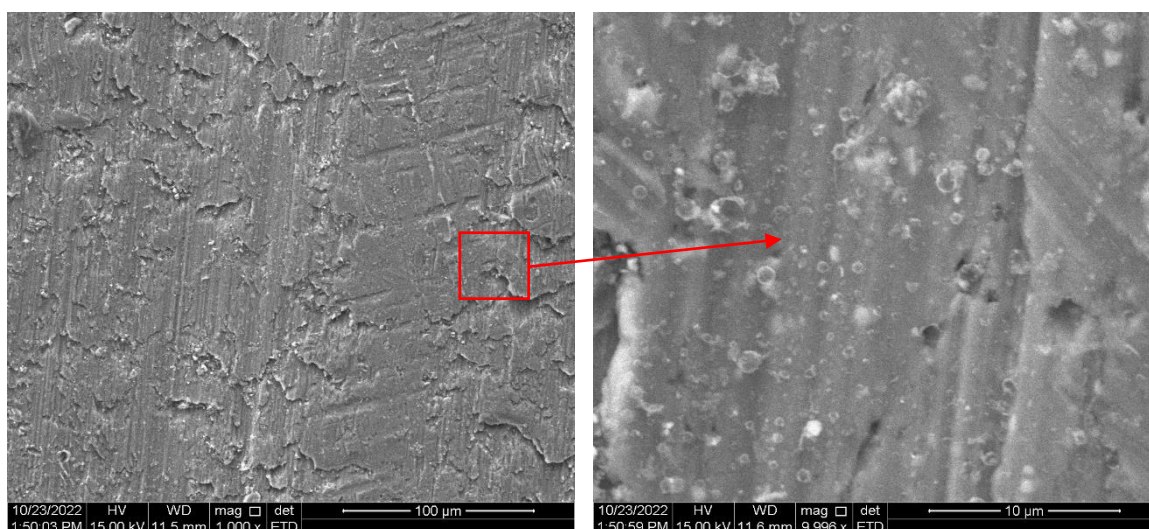
Rys. 53. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza + 300 ppm Co”.

Po pasywacji stopu Al231 w kąpeli zawierającej wanad (próbka „Baza + 25 ppm V”) trudno jest zauważyć jakiegokolwiek zmiany w morfologii powierzchni próbki (Rys. 54). Być może tworzy się jedynie bardzo cienka warstwa na bazie związków Cr(III) tak jako to miało miejsce w przypadku próbki „Baza”.



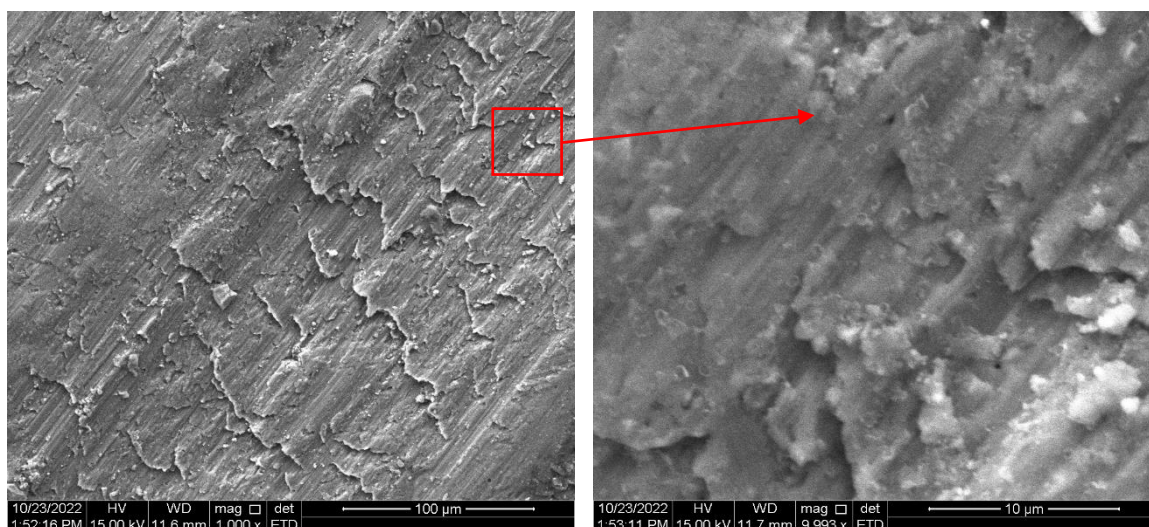
Rys. 54. Morfologia powierzchni stopu Al226 z powłoką „Baza + 25 ppm V”.

Po zwiększeniu stężenia wanadu z 25 do 50 ppm (próbka „Baza + 50 ppm V”) pojawiają się zmiany w morfologii powierzchni (Rys. 55). Charakterystyczne są sferoidalne wydzielania, które świadczą o powstaniu powłoki konwersyjnej w tej kąpeli.



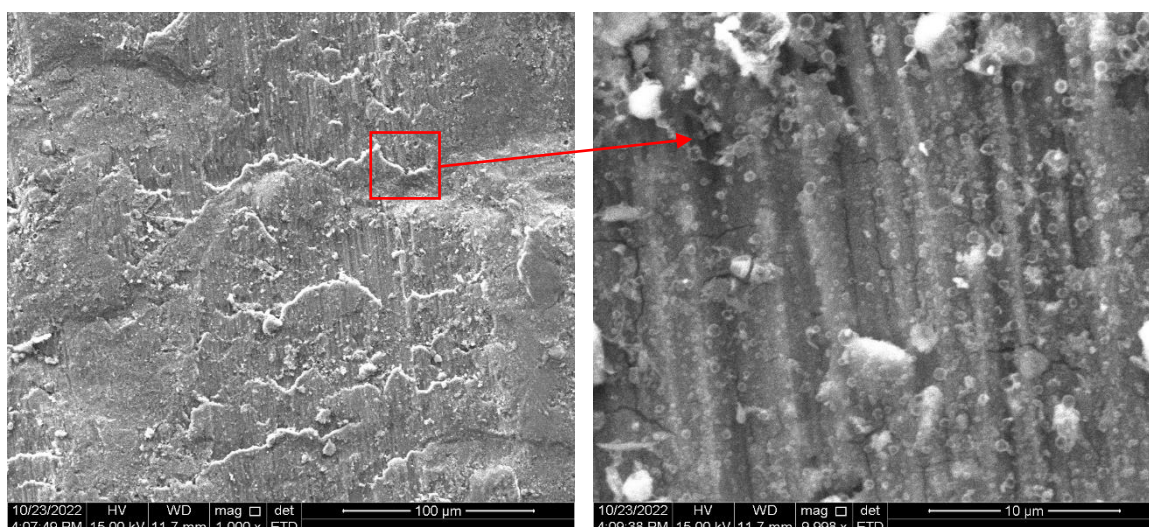
Rys. 55. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza + 50 ppm V”.

Po zwiększeniu stężenia wanadu z 50 do 75 ppm (próbka „Baza + 75 ppm V”) morfologia powłoki utrzymuje się bez większych zmian (Rys. 56).



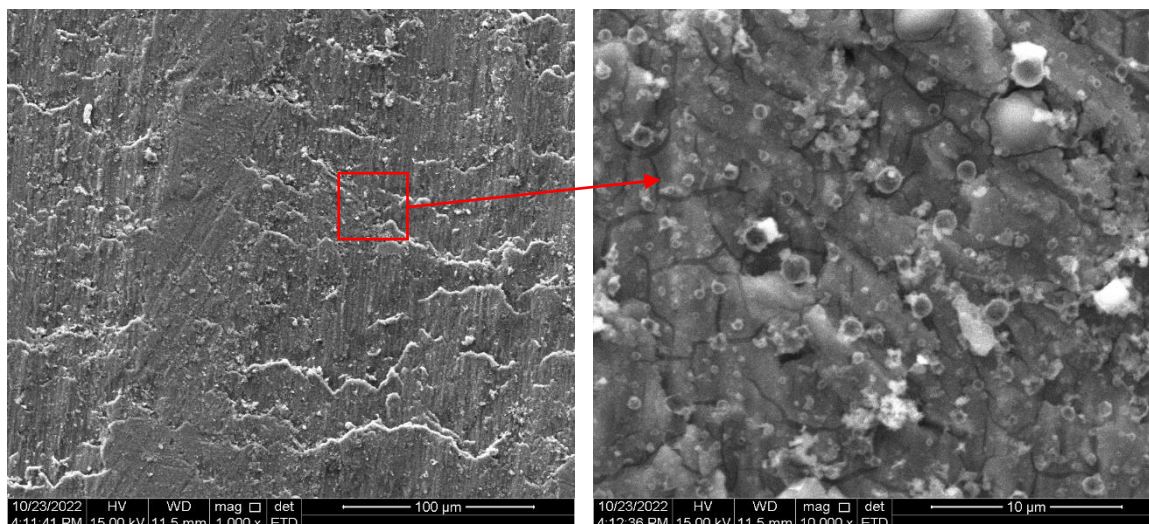
Rys. 56. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza + 75 ppm V”.

Kierując się doświadczeniem i trendami obowiązującymi w chemicznej obróbce powierzchni stopów odlewniczych aluminium na potrzeby przemysłu samochodowego i lotniczego zdecydowano się na połączenie wybranych związków chemicznych i przeprowadzenie prób pasywacji stopu Al231 w kąpeli zawierającej oprócz związków Cr(III) również fluorokompleksu cyrkonu oraz związku V(V). Po pasywacji stopu Al231 w kąpeli zawierającej cyrkon i wanad w najniższym stężeniu (próbka „Baza + 600 ppm Zr + 5 ppm V”) uzyskano powłokę na ogół jednorodną, posiadającą spękania i wykazującą wyraźną ziarnistą / sferoidalną budowę (Rys. 57).



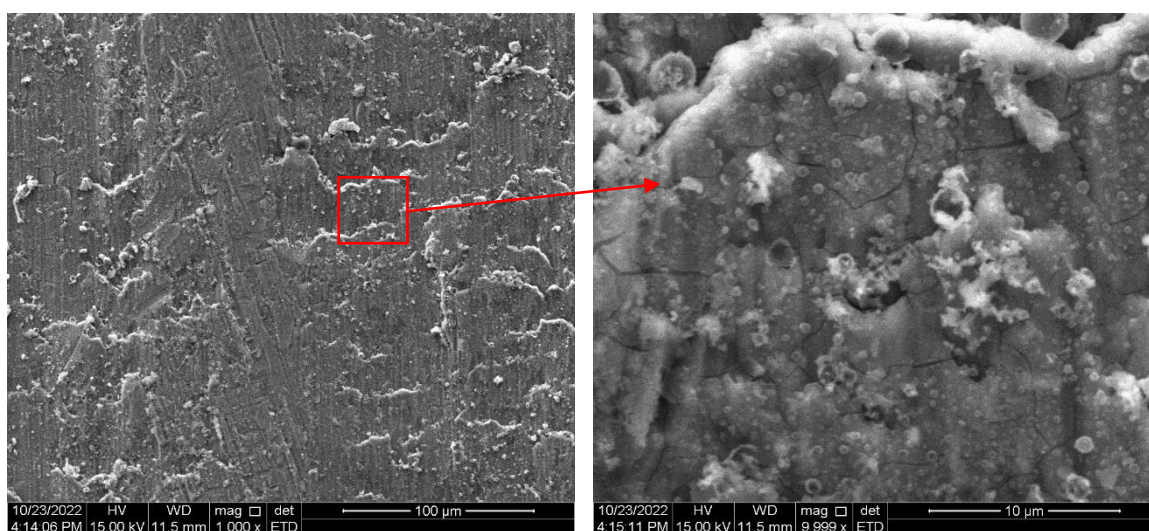
Rys. 57. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza + 600 ppm Zr + 5 ppm V”.

Po pasywacji stopu Al231 w kąpeli zawierającej cyrkon i wanad w stężeniu 10 ppm (próbka „Baza + 600 ppm Zr + 10 ppm V”) powłoka konwersyjna posiada większe i wyraźniejsze spękania, które kumulują się w miejscach zgrubień powłoki (Rys. 58). Oprócz tej cechy charakterystyczna jest również pewna porowatość na zewnętrznej powierzchni powłoki.



Rys. 58. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza + 600 ppm Zr + 10 ppm V”.

Zwiększenie stężenia wanadu w tej kąpeli z 10 do 15 ppm (próbka „Baza + 600 ppm Zr + 15 ppm V”) nie wywołuje już dalszych zmian morfologii powłoki (Rys. 59).



Rys. 59. Morfologia powierzchni stopu Al231 z powłoką „Baza + 600 ppm Zr + 15 ppm V”.

3.5.4 Wpływ składu kąpieli do pasywacji na skład chemiczny powłok wytworzonych na stopach Al226 i Al231

Wybrane próbki poddano w dalszej kolejności analizom składu powierzchniowego za pomocą techniki rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Jest to technika predysponowana do badania składu chemicznego cienkich warstw, jakimi bez wątpienia są powłoki konwersyjne. W Tabelach 15 i 16 zebrano wyniki ilościowe uzyskane z analiz powierzchni w stanie „jak otrzymano”, tzn. bez trawienia jonami Ar^+ , dla powłok wytworzonych na stopach Al226 i Al231. Niestety z uwagi na bardzo wysoką zawartość węgla, która nie malała nawet po dłuższym trawieniu powierzchni jonami argonu, analiza jakościowa i wskazanie rodzaju wiązań tworzonych przez oznaczone pierwiastki były niemożliwe. Warunki wytworzenia próbek powłok w laboratorium zakładowym nie pozwoliły na uzyskanie powierzchni zanieczyszczonych cienką warstwą jedynie tzw. *contamination carbon*. Dlatego dalsza dyskusja ma na celu jedynie potwierdzenie wytworzenia powłok konwersyjnych i wskazanie które pierwiastki z roztworu przechodzą do powłoki.

Tabela 15. Skład powierzchniowy powłok wytworzonych na stopie Al226 w stanie „as-received”							
Nazwa próbki	Obszar spektralny / Zawartość (% at.)						
	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Cr 2p _{3/2}		
„Baza ”	42,61	33,83	19,5	3,85	0,21		
	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Cr 2p _{3/2}	Zr 3d	
„Baza + 400 ppm Zr”	67,9	23,03	1,44	3,39	0,92	3,32	
	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Cr 2p _{3/2}	Ti 2p	
„Baza + 400 ppm Ti”	66,23	27,4	2,52		1,7	2,15	
	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Cr 2p _{3/2}	Co 2p _{3/2}	
„Baza + 200 ppm Co”	63,65	27,9	4,24	1,6	2,49	0,12	

	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Cr 2p _{3/2}	V 2p _{3/2}	
„Baza + 50 ppm V”	68,33	25,08	2,33	1,73	1,79	0,74	
	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Cr 2p _{3/2}	Zr 3d	F 1s
“Baza + 600 ppm Zr + 10 ppm V”	68,23	22,98	2,15	1,56	1,27	2,68	1,13

Z Tabeli 15 można wywnioskować, że tzw. pasywacja stopu Al226 w kąpeli bazowej skutkuje wytworzeniem powłoki zawierającej niewiele chromu lub powłoki na tyle cienkiej, że jej grubość jest porównywalna lub mniejsza niż głębokość próbkowania w metodzie XPS. Natomiast wprowadzenie do kąpeli fluorokompleksu cyrkonu czy tytanu sprzyja zwiększeniu zawartości chromu w powłoce, aczkolwiek to tytan lub cyrkon (oczywiście w formie utlenionej) są dominującymi metalami tworzącymi powłoki konwersyjne. Można również zauważyć, że w przypadku tych próbek, jak i również pozostałych, wielokrotnie maleje zawartość glinu w powłoce (lub powłoka staje się na tyle gruba, że sygnał od glinu pochodzący z metalicznego podłoża zanika). Niestety możliwości dekonwolucji i wydzielenia składowej metalicznej były bardzo ograniczone z uwagi na duże zanieczyszczenie badanych powierzchni węglem i przez to słabą jakość widm poszczególnych pierwiastków. Przeprowadzenie pasywacji w roztworach bazowych z dodatkiem kobaltu lub wanadu sprzyja wbudowaniu się każdego z tych pierwiastków w powłokę konwersyjną (Tabela 15). Co ciekawe, w kąpeli najbardziej złożonej („Baza + 600 ppm Zr + 10 ppm V”) nie oznaczono już wanadu. Obok cyrkonu i chromu wykryto natomiast fluor, który bez wątpienia wchodzi w skład tej powłoki konwersyjnej.

Analiza spektroskopowa XPS powierzchni stopu Al231 poddanego obróbce chemicznej w kąpielach o tym samym składzie co dla stopu Al226 nie wykazała znaczących różnic w składach powłok konwersyjnych (Tabela 16). Proces wykonany w kąpeli bazowej (próbka „Baza”) daje powłokę o niewielkiej grubości i małej zawartości chromu. Wprowadzenie do kąpeli bazowej związku fluorokompleksowego cyrkonu lub tytanu powoduje bardzo duży spadek zawartości glinu w analizowanej powierzchni i wzrost zawartości chromu. Widać, że głównymi pierwiastkami metalicznymi tworzącymi powłoki na próbkach „Baza + 400 ppm Zr” lub „Baza + 400 ppm Zr” są cyrkon lub tytan. Oprócz nich oznaczono także fluor. Wprowadzenie do kąpeli bazowej kobaltu lub wanadu sprawia, że ilość chromu w powłoce wzrasta, a ilość glinu znacząco maleje (w porównaniu do próbki „Baza”) – Tabela 16. Kobalt nie wbudowuje się w powłokę. Wbudowuje się za to wanad. Obróbka stopu Al231

w kąpeli o najbardziej złożonym składzie (próbka „Baza + 600 ppm Zr + 10 ppm V”) skutkuje wytworzeniem powłoki konwersyjnej bogatej w cyrkon, chrom oraz fluor.

Tabela 16. Skład powierzchniowy powłok wytworzonych na stopie Al231 w stanie „as-received”							
Nazwa próbki	Obszar spektralny / Zawartość (% at.)						
	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Cr 2p3/2		
„Baza ”	44,78	30,96	21,96	2,12	0,18		
	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Cr 2p3/2	Zr 3d	F 1s
„Baza + 400 ppm Zr”	68,55	20,62	1,07	4,3	1,06	3,23	1,18
	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Cr 2p3/2	Ti 2p	F 1s
„Baza + 400 ppm Ti”	62,55	26,58	3,21	2,85	1,63	2,18	1
	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Cr 2p3/2		
„Baza + 200 ppm Co”	66,21	24,71	3,04	3,91	2,13		
	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Cr 2p3/2	V 2p3/2	
„Baza + 50 ppm V”	63,01	28,5	2,25	3,45	1,85	0,95	
	C 1s	O 1s	Al 2p	Si 2p	Cr 2p3/2	Zr 3d	F 1s
„Baza + 600 ppm Zr + 10 ppm V”	63,68	23,76	1,81	4,66	1,42	3,12	1,55

Przeprowadzone analizy XPS, pomimo braku możliwości wykonania wiarygodnych dekonwolucji widm wysokorozdzielczych, mimo wszystko niosą pewne istotne informacje co do roli najczęściej spotykanych w przemysłowych kąpielach do tzw. pasywacji stopów aluminium czy nawet powłok cynkowych i cynkowych stopowych, związków chemicznych:

- przede wszystkim należy wskazać na kluczową rolę cyrkonu lub tytanu, których utlenione związki wydają się dominować w wytworzonych powłokach konwersyjnych,
- można przypuszczać, że kobalt sprzyja tworzeniu powłok konwersyjnych opartych na związkach Cr(III), choć sam ulega wbudowaniu w powłokę w niewielkim stopniu lub nie ma go w ogóle (poniżej wykrywalności techniki XPS),
- wanad wydaje się pełnić podobną rolę jak kobalt, przy czym w przypadku obu stopów wanad ewidentnie wbudowuje się w powłokę konwersyjną.

Powyższe spostrzeżenia dały podstawę do ukierunkowania dalszych badań i pogłębienia wiedzy w zakresie wykorzystania i zbadania wpływu związku fluorokompleksowego cyrkonu na proces tworzenia, morfologię, skład chemiczny i właściwości ochronne powłok konwersyjnych wytwarzanych na stopie Al231. Ostateczna decyzja o zastosowaniu tego właśnie stopu była podyktowana jego dominującym udziałem w produkcji HEICHE Sp. z o.o. i możliwością przeprowadzenia na tym stopie działań o charakterze wdrożeniowym.

3.5.5 Wpływ składu kąpeli na odporność na korozję

3.5.5.1 Odporność na korozję stopów z powłokami konwersyjnymi – badania polaryzacyjne

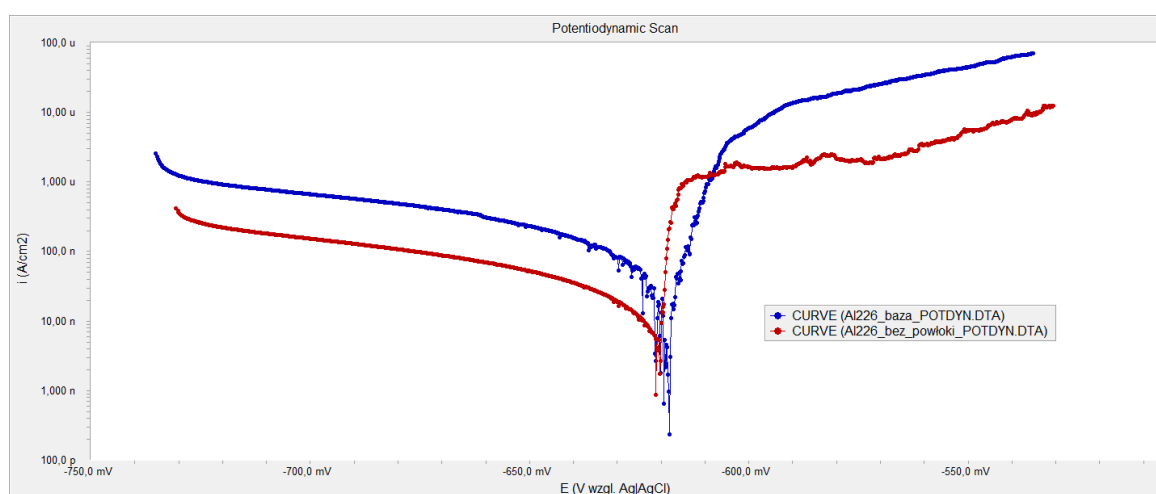
W niniejszym rozdziale podjęto próbę scharakteryzowania odporności na korozję próbek obu stopów z powłokami wytworzonymi w kąpielach o różnych składach (jak w Tabeli 14) za pomocą laboratoryjnych technik polaryzacyjnych oraz metody komorowej.

Zgodnie z przyjętą metodyką krzywe polaryzacyjne rejestrowano po 24 h ekspozycji próbek w 0,05 M roztworze NaCl. Z uwagi na duże różnice w przebiegach gałęzi anodowych, często wykazujące wręcz przebieg charakterystyczny dla materiałów pasywnych, nie przeprowadzono ekstrapolacji odcinków prostoliniowych krzywych i nie wyznaczano gęstości prądu korozji, potencjału korozji, ani nachyleń krzywych. W przypadku niektórych próbek nie udało się zarejestrować poprawnie krzywych polaryzacyjnych i nie przedstawiono dla nich wyników. Jako właściwą metodę oceny odporności na korozję przyjęto zachowanie się próbek w badaniach komorowych. Całość badań, podobnie jak te opisane w poprzednich podrozdziałach, potraktowano jako badania jedynie rozpoznawcze, które pozwoliły wytypować optymalny skład kąpeli do pasywacji. Pod uwagę brano również stabilność kąpeli do pasywacji rozumianą jako brak nadmiernej

ilości wytrącających się w trakcie pracy kąpeli osadów (mętność kąpeli). Z tego względu dążenie do jak najwyższej odporności na korozję nie było w trakcie tych prac celem nadrzędnym.

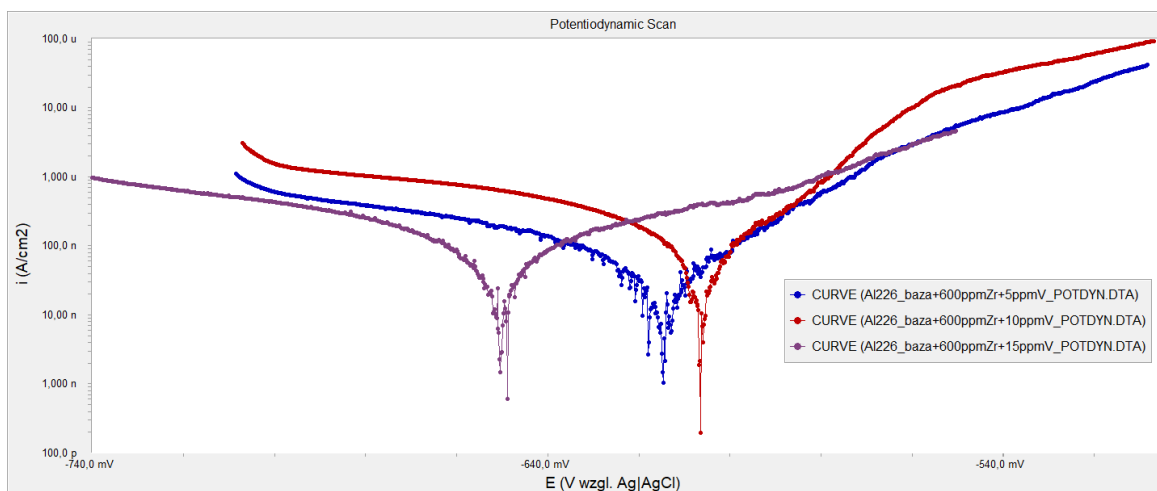
Wpływ składu kąpeli na odporność na korozję stopu Al226 z powłokami konwersyjnymi

Krzywe polaryzacyjne dla stopu z powierzchnią niemodyfikowaną jak i po obróbce w kąpeli bazowej charakteryzują się tym samym potencjałem przejścia katodowo-anodowego (Rys. 60). Co ciekawe, pasywacja w roztworze na bazie Cr(III) bynajmniej nie poprawiła odporności na korozję – prądy w zakresie polaryzacji anodowej jak i katodowej są wyższe niż dla stopu jedynie po odtłuszczeniu i dekapowaniu.



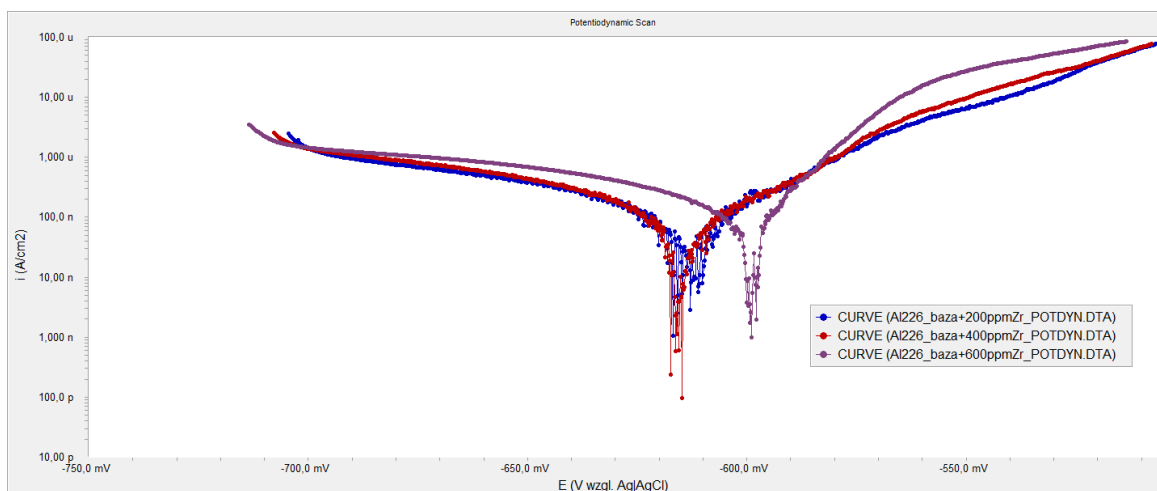
Rys. 60. Krzywe polaryzacyjne zarejestrowane dla stopu Al226 bez powłoki konwersyjnej oraz z powłoką na bazie Cr(III) osadzoną w kąpeli bazowej.

Dodatek wanadu do kąpeli bazowej w większym stężeniu (15 ppm) spowodował delikatne przesunięcie potencjału przejścia katodowo-anodowego w kierunku bardziej ujemnym (Rys. 61).



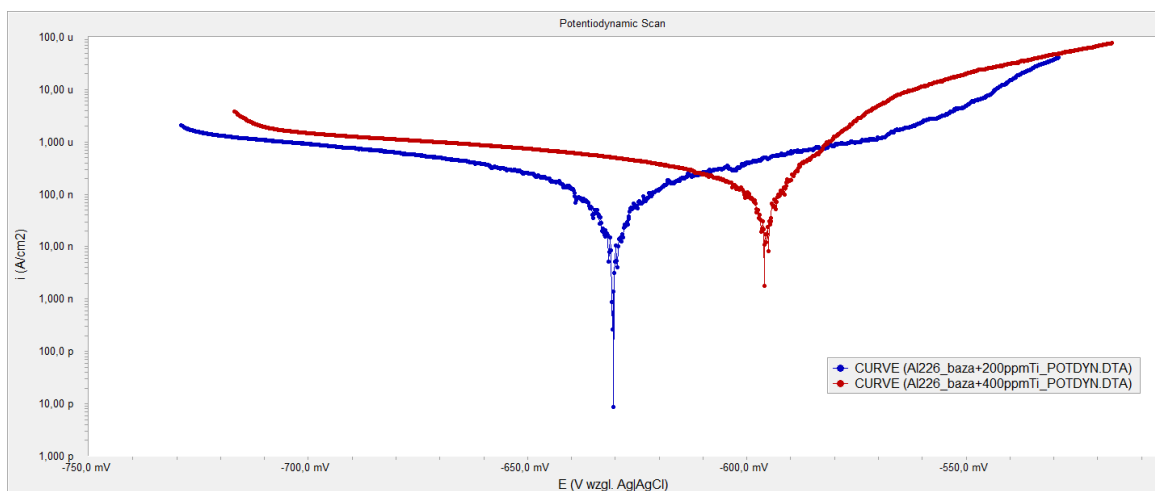
Rys. 61. Krzywe polaryzacyjne zarejestrowane dla stopu Al226 z powłoką osadzoną w kąpeli bazowej z dodatkiem cyrkonu i wanadu.

Dodatek cyrkonu do kąpeli bazowej spowodował przesunięcie potencjału przejścia katodowo-anodowego w kierunku bardziej dodatnim (Rys. 62).



Rys. 62. Krzywe polaryzacyjne zarejestrowane dla stopu Al226 z powłoką osadzoną w kąpeli bazowej z dodatkiem cyrkonu.

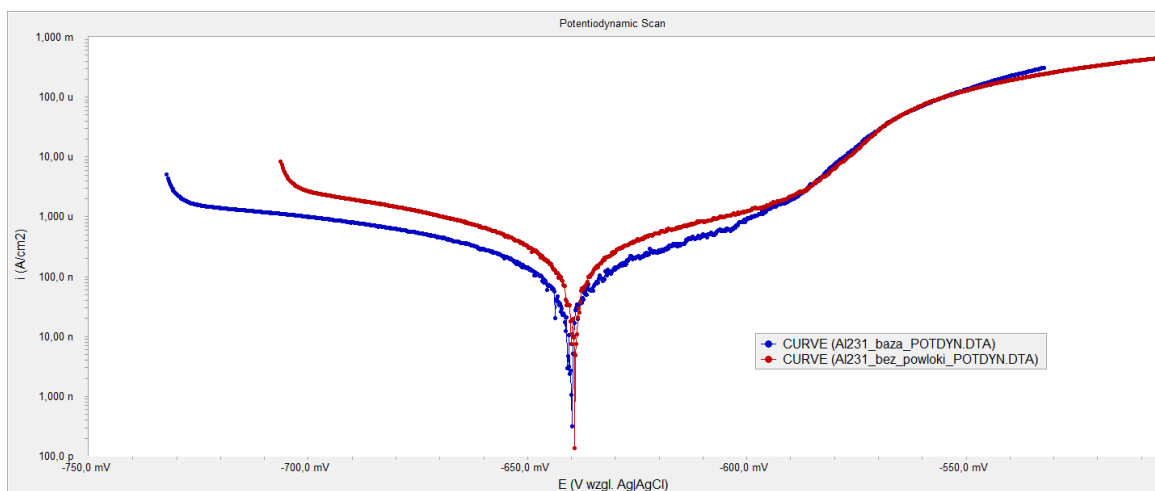
Dodatek tytanu do kąpeli bazowej spowodował przesunięcie potencjału przejścia katodowo-anodowego w kierunku bardziej dodatnim (Rys. 63).



Rys. 63. Krzywe polaryzacyjne zarejestrowane dla stopu Al226 z powłoką osadzoną w kąpeli bazowej z dodatkiem tytanu.

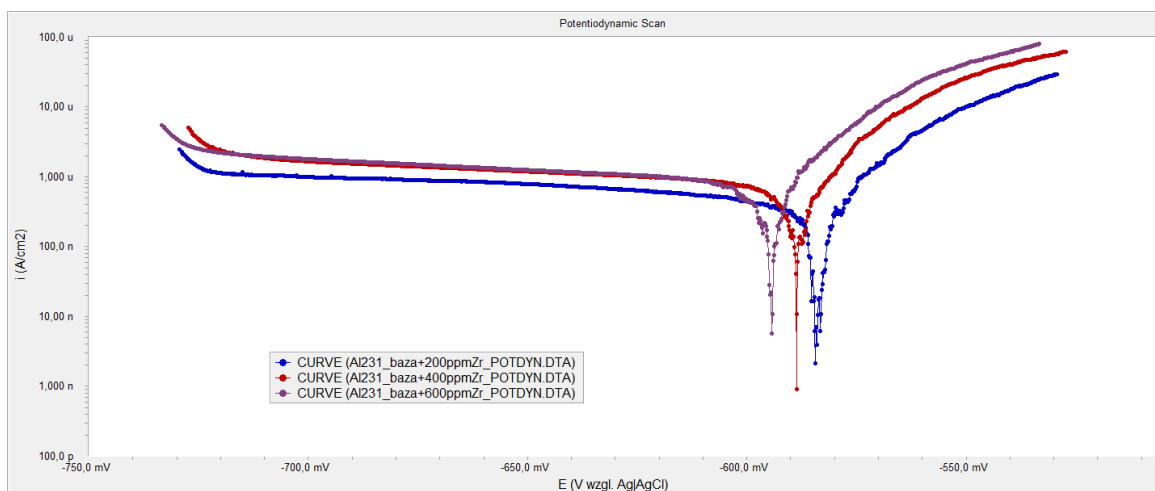
Wpływ składu kąpeli na odporność na korozję stopu Al231 z powłokami konwersyjnymi

Krzywe polaryzacyjne dla stopu z powierzchnią niemodyfikowaną jak i po obróbce w kąpeli bazowej charakteryzują się niemalże tym samym potencjałem przejścia katodowo-anodowego (Rys. 64). Pasywacja w roztworze na bazie Cr(III) nieznacznie obniża prąd korozji oraz prądy w zakresie polaryzacji anodowej oraz katodowej.



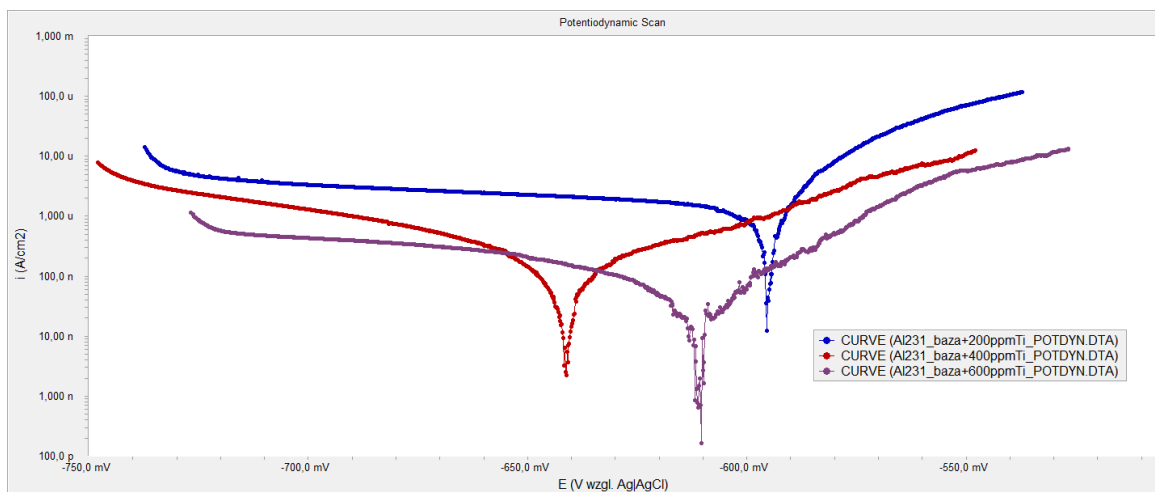
Rys. 64. Krzywe polaryzacyjne zarejestrowane dla stopu Al231 bez powłoki konwersyjnej oraz z powłoką na bazie Cr(III) osadzoną w kąpeli bazowej.

Dodatek cyrkonu do kąpeli bazowej spowodował wyraźne przesunięcie potencjału przejścia katodowo-anodowego w kierunku bardziej dodatnim (Rys. 65). Uzyskano również stosunkowo niskie gęstości prądu.



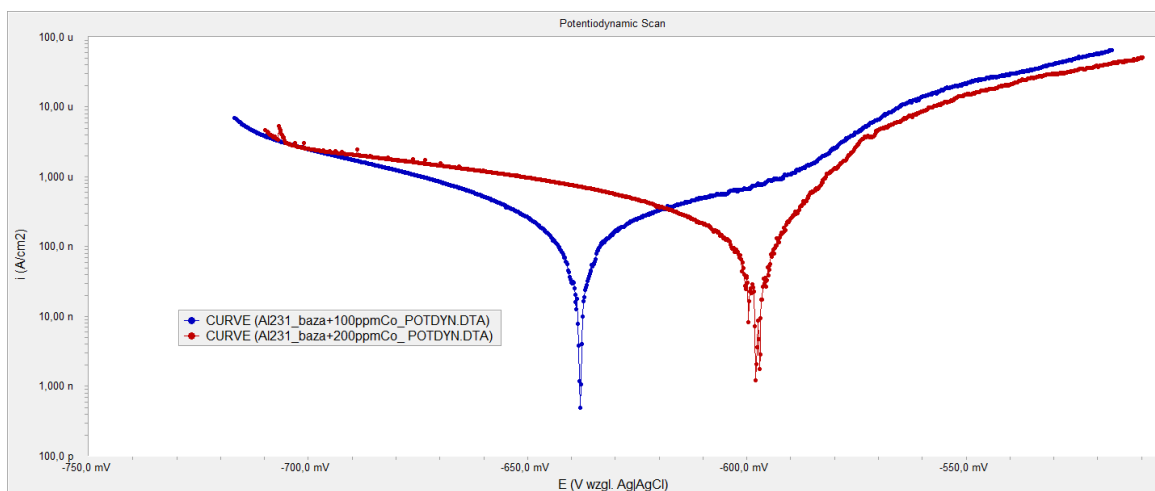
Rys. 65. Krzywe polaryzacyjne zarejestrowane dla stopu Al231 z powłoką osadzoną w kąpeli bazowej z dodatkiem cyrkonu.

W przypadku dodatku tytanu do kąpeli bazowej zaobserwowano spadek gęstości prądu w miarę zwiększania stężenia tytanu w kąpeli. Potencjał przejścia katodowo-anodowego nie zmieniał się według konkretnego trendu (Rys. 66). Zdecydowanie wahał się w zakresie podobnym jak dla poprzednio omawianych próbek.



Rys. 66. Krzywe polaryzacyjne zarejestrowane dla stopu Al231 z powłoką osadzoną w kąpeli bazowej z dodatkiem tytanu.

Dodatek kobaltu do kąpeli bazowej spowodował przesunięcie potencjału przejścia katodowo-anodowego w kierunku bardziej dodatnim (Rys. 67). Nie zaobserwowano natomiast zmian w gęstości prądów.



Rys. 67. Krzywe polaryzacyjne zarejestrowane dla stopu Al231 z powłoką osadzoną w kąpeli bazowej z dodatkiem kobaltu.

3.5.5.2 Odporność na korozję stopów z powłokami konwersyjnymi – badania komorowe

W niniejszym rozdziale porównano odporność na korozję elementów ze stopów aluminium Al231 oraz Al226 poddanych pasywacji w kąpielach o wybranych składach za pomocą testu komorowego w atmosferze obojętnej mgły solnej (tzw. *NSST*). W celach porównawczych badaniom również został poddany element w stanie dostarczenia oraz z warstwą wytworzoną poprzez zanurzenie tylko w roztworze siarczanu(VI) chromu(III). Kolejne testy były oparte o roztwór podstawowy, tzw. „*Baza*” wraz z dodatkami do kąpeli takimi jak roztwory soli: Ti, Zr, V, Co. Oceniono powierzchnię aluminium po 240 godzinach trwania testu na obecność białych produktów korozji. Wymaganiem zgodności elementów jest do 8% tzw. korozji białej względem powierzchni elementu.

a) „Bez powłoki”



b) „Baza”



c) „Baza + 200ppm Zr”



d) „Baza + 400ppm Zr”



e) „Baza + 600ppm Zr”



f) „Baza + 200ppm Ti”



g) „Baza + 400ppm Ti”



h) „Baza + 600ppm Ti”



i) „Baza + 100ppm Co”



j) „Baza + 200ppm Co”



k) „Baza + 300ppm Co”



l) „Baza + 25ppm V”



m) „Baza + 50ppm V”



n) „Baza + 75ppm V”



o) „Baza + 600ppm Zr + 5ppm V”



p) „Baza + 600ppm Zr + 10ppm V”



r) „Baza + 600ppm + 15ppm V”



Rys. 68. Stan powierzchni elementów pomp odlanych ze stopu Al231: bez powłoki ochronnej, z zastosowaniem powłoki otrzymanej w kąpeli bazowej oraz z powłokami konwersyjnymi osadzonymi z kąpeli bazowej z dodatkami Zr, Ti, Co i V po 240 h testu

NSST. Oznaczenia kąpeli, w których poddano obróbce poszczególne detale podano bezpośrednio przy zdjęciach.

Elementy ze stopu aluminium Al231 poddane badaniom korozyjnym (Rys. 68) w stanie dostarczenia oraz poddane obróbce w kąpeli bazowej („Baza”) wykazują znaczny stopień korozji przewyższający 8% korozji białej dla badanej powierzchni. Obróbka w kąpeli bazowej nie wpływa znacząco na poprawę odporności na korozję elementu względem elementu w stanie dostarczenia. Dla detali poddanych obróbce konwersyjnej w kąpielach z dodatkiem cyrkonu wykazano nieznaczny stopień korozji przy 200 ppm Zr (w kąpeli). Natomiast dla wyższych stężeń (400 ppm oraz 600 ppm Zr) nie zaobserwowano korozji białej na powierzchni detali. Przy zastosowaniu kąpeli z dodatkiem 400 ppm tytanu można zaobserwować nieznaczną ilość tzw. korozji białej na powierzchni elementu po przeprowadzeniu testu komorowego. Natomiast przy zastosowaniu w kąpielach pozostałych stężeń tytanu wyniki uległy pogorszeniu. W przypadku detali poddanych obróbce konwersyjnej w kąpeli z dodatkiem kobaltu odporność korozyjna ulegała poprawie wraz ze wzrostem jego stężenia w kąpeli. Natomiast w przypadku dodatku wanadu w kąpeli poprawa odporności korozyjnej na elementach poddanych obróbce ulega poprawie wraz z jego zmniejszeniem stężenia w kąpeli (przy zastosowaniu najwyższego stężenia element wykracza ponad dopuszczalne 8% korozji białej powierzchni badanej). Badanie komorowe dla wytworzonej warstwy konwersyjnej w kąpeli z dodatkami 600 ppm Zr i 10 ppm V nie wykazuje korozji białej. Natomiast przy wprowadzaniu pozostałych stężeń dla wanadu (5 i 15 ppm) odporność korozyjna ulega znacznemu pogorszeniu.

a) „Bez powłoki”



b) „Baza”



c) „Baza + 200ppm Zr”



d) „Baza + 400ppm Zr”



d) „Baza + 600ppm Zr”



e) „Baza + 200ppm Ti”



f) „Baza + 400ppm Ti”



g) „Baza + 600ppm Ti”



h) „Baza + 100ppm Co”



i) „Baza + 200ppm Co”



j) „Baza + 300ppm Co”



k) „Baza + 25ppm V”



l) „Baza + 50ppm V”



m) „Baza + 75ppm V”



o) „Baza + 600ppm Zr + 5ppm V”



p) „Baza + 600ppm Zr + 10ppm V”



r) „Baza + 600ppm + 15ppm V”



Rys. 69. Stan powierzchni elementów pomp odlanych ze stopu Al226 bez powłoki ochronnej, z zastosowaniem tylko „bazy” oraz z powłokami konwersyjnymi osadzonymi w obecności bazy z dodatkami Zr, Ti, Co i V po 240 h testu NSST. Oznaczenia kąpiel, w których poddano obróbce poszczególne detale podano bezpośrednio przy zdjęciach.

Podobnie jak dla materiału odlewniczego Al231 tak i w przypadku elementów ze stopu odlewniczego Al226, które poddano badaniom korozyjnym (Rys. 69) w stanie dostarczenia oraz poddane obróbce w kąpiel „bazowej” wykazują znaczny stopień korozji przewyższający 8% korozji białej dla badanej powierzchni. Element poddany obróbce w kąpiel bazowej nie wpływa znacząco na poprawę odporności na korozję względem elementu w stanie dostarczenia. Natomiast w przypadku kąpiel z dodatkami Zr, Ti, Co

zaobserwowano poprawę odporności korozyjnej wytworzonej warstwy wraz ze wzrostem stężenia wprowadzanego dodatku do kąpeli. Natomiast w przypadku dodatku wanadu w kąpeli odporność korozyjna elementów poddanych obróbce ulega poprawie wraz ze zmniejszeniem jego stężenia w kąpeli. Dla elementów poddanych badaniom w testach komorowych z wytworzonymi warstwami konwersyjnymi w kąpielach zawierających 600 ppm Zr oraz zmienne stężenia wanadu (5 ppm, 10 ppm, 15 ppm) zaobserwowano śladowe ilości produktów korozji białej na badanej powierzchni. Zastosowane zmienne stężenie wanadu w tej kąpeli nie wpływa znacząco na odporność korozyjną wytworzonej warstwy konwersyjnej ale poprawia ją w porównaniu do odporności korozyjnej badanej warstwy konwersyjnej wytworzonej z kąpeli o składzie „Baza + 600 ppm Zr”.

3.5.6 Wpływ stężenia cyrkonu w kąpeli konwersyjnej na właściwości powłok wytworzonych na stopie Al231

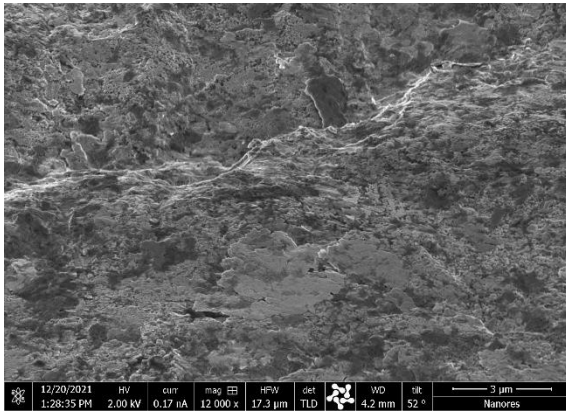
Zagadnienie roli związków fluorokompleksowych obecnych w kąpeli w mechanizmie tworzenia warstw konwersyjnych na stopach aluminium oraz ich wpływ na właściwości powłok zostało już dość dobrze poznane i opisane w literaturze [40,78,79,80]. Większość z tych prac dotyczy jednak stopów przeznaczonych do obróbki plastycznej, tzw. durali. Niewiele praktycznych informacji można znaleźć na temat takich powłok wytwarzanych na stopach odlewniczych w warunkach przemysłowych, zwłaszcza wysokokrzemowych i wysokomiedziowych, jakimi są stopy Al231 i Al226. Biorąc pod uwagę również wdrożeniowy charakter prac, największy nacisk w niniejszej rozprawie doktorskiej położono na dobranie optymalnego stężenia związku fluorokompleksowego w kąpeli do pasywacji [81]. Również ostateczny wybór stopu aluminium nie był przypadkowy – ze względu na profil produkcji Heiche Polska Sp. z o.o. skupiono się na stopie Al231, który stanowił większość poddawanego obróbce asortymentu.

Kąpiel robocza zawierała $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ w stężeniu $3\text{--}20\text{ g dm}^{-3}$. Jako zmienną przyjęto zawartość cyrkonu w kąpeli wynoszącą: 0; 200; 400; 600 lub 800 ppm Zr. Cyrkon wprowadzano do kąpeli w postaci H_2ZrF_6 , a kąpiel stabilizowano dodatkowo HF w stężeniu 100 ppm. Przygotowanie powierzchni i warunki wytwarzania powłok opisano w rozdziale 3.2 i 3.3.

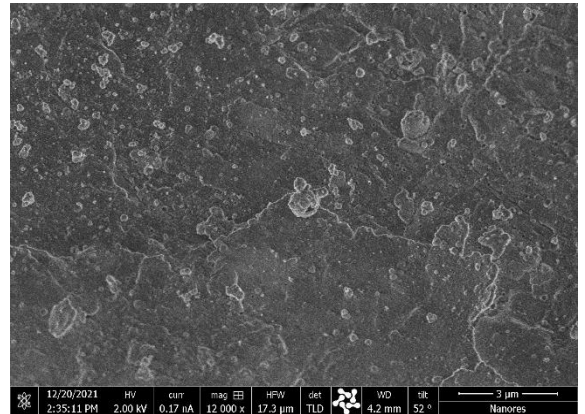
Na Rys. 70 zaprezentowano zdjęcia mikroskopowe SEM powierzchni stopu Al231 z powłokami konwersyjnymi wytworzonymi w kąpielach zawierających cyrkon oraz, jako

odniesienie, stopu z powłoką wytworzoną jedynie w kąpeli bazowej (bez H_2ZrF_6). Analiza SEM nie wykazała jednoznacznie aby na powierzchni stopu poddanego pasywacji w kąpeli niezawierającej H_2ZrF_6 (tzw. „Baza”) była obecna powłoka konwersyjna (Rys. 70a). Zapewne szybkość reakcji tworzenia powłoki w tej kąpeli była zbyt wolna, aby wytworzyć warstwę na tyle grubą, żeby jej obserwacja techniką HR-SEM była możliwa. Dopiero gdy do kąpeli wprowadzono cyrkon w ilości 200 ppm, zaobserwowano zauważalne zmiany w morfologii powierzchni (Rys. 70b). Tym razem stwierdzono obecność powłoki konwersyjnej o czym świadczyła duża ilość sferycznych skupisk, ziarnista morfologia powierzchni oraz drobne pory. Po zwiększeniu stężenia cyrkonu do 400 ppm (Rys. 70c) i 600 ppm (Rys. 70d) zaobserwowano pojawienie się nowych charakterystycznych cech powierzchni, mianowicie obecne były drobne mikropęknięcia. Przy 800 ppm cyrkonu w kąpeli daje o sobie znać wyraźnie sferoidalna morfologia powłoki oraz mikropęknięcia (Rys. 70e). Wspólną cechą wszystkich próbek wytworzonych w kąpielach zawierających Zr jest pewna niejednorodność wytworzonych powłok konwersyjnych. Można również zaryzykować stwierdzenie, że zauważalny jest wzrost wielkości i ilości większych sfer w miarę zwiększania stężenia Zr w kąpeli. Podobną sferoidalną morfologię zaobserwowali J. A. Treverton i in. [82], którzy powiązali ją z tworzeniem żelowatej warstwy wodorotlenku chromu. Z kolei S. Verdier i in. [83] otrzymali powłoki o sferoidalnej morfologii poddając obróbce stop AM60 w roztworze zawierającym H_2ZrF_6 . Średni rozmiar tych sfer wynosił 5-7 μm . Wracając do niniejszej rozprawy jest bardzo prawdopodobne, że te sferoidalne wydzielania oraz liczne mikropęknięcia muszą wynikać z niejednorodności szybkości bądź mechanizmu tworzenia powłok konwersyjnych na powierzchni stopu. Powodem tej niejednorodności jest bez wątpienia mikrostruktura samego stopu, segregacja pierwiastków stopowych, a co za tym idzie istnienie obszarów bardziej szlachetnych elektrochemicznie, na których reakcja katodowa (wydzielanie wodoru w kąpeli o $\text{pH} < 2$) zachodzi po prostu szybciej. Stąd możliwe byłyby lokalne różnice w grubości powłoki konwersyjnej.

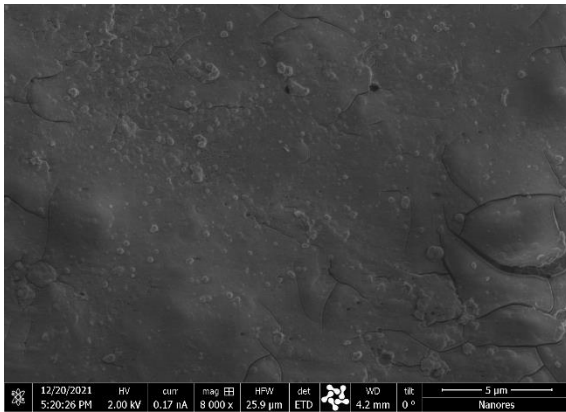
a)



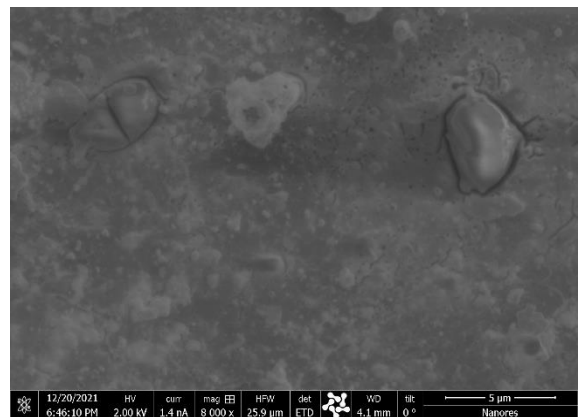
b)



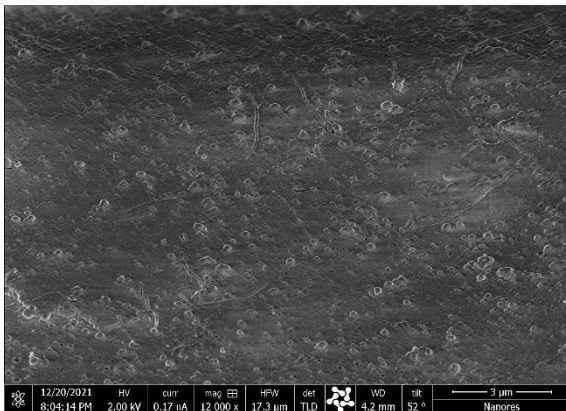
c)



d)



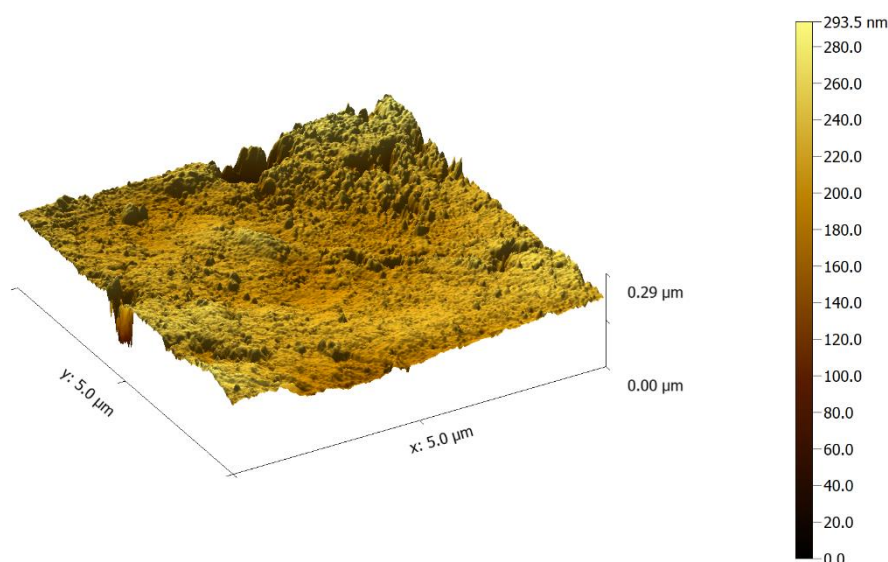
e)



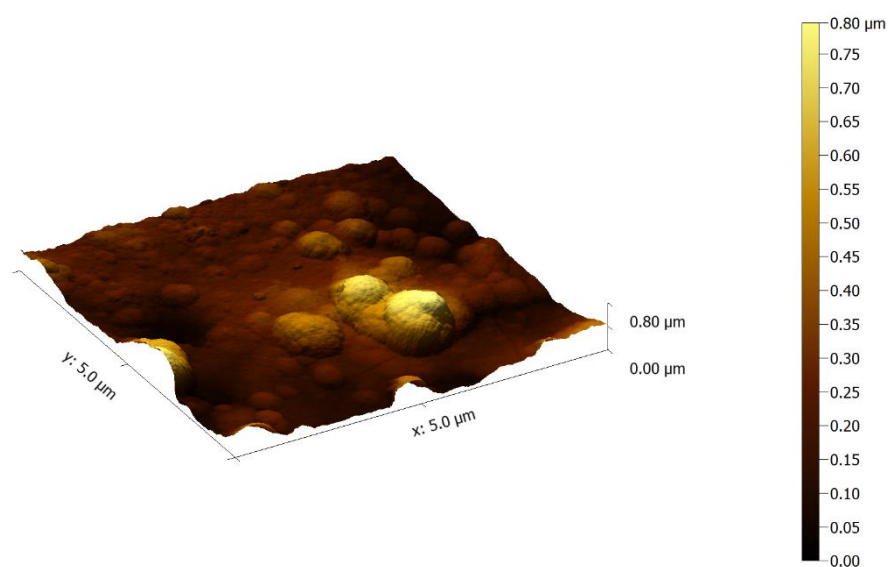
Rys. 70. Morfologia powierzchni stopu Al231 po pasywacji a) w kąpeli zawierającej jedynie Cr(III) i HF (tzw. „Baza”) oraz po pasywacji w kąpielach zawierających dodatkowo cyrkon w ilości: b) 200 ppm, c) 400 ppm, d) 600 ppm i e) 800 ppm [81].

Oprócz analiz typowo mikroskopowych, powierzchnię próbek scharakteryzowano również ilościowo wykonując badania topograficzne przy użyciu mikroskopii sił atomowych (AFM). Do analiz wybrano stosunkowo nieduży obszar tak, aby łatwo było go porównać ze zdjęciami SEM. Podobnie jak w przypadku analiz SEM, powierzchnia stopu Al231 z powłoką Cr(III) (próbka „Baza”) wykazuje niejednorodność wynikającą z mechanicznego przygotowania podłoża (Rys. 71a). Z kolei najważniejszą cechą charakterystyczną powłok tworzonych na stopie aluminium Al231 w obecności fluorokompleksu cyrkonu, którą udało się uchwycić mikroskopem AFM, była bezspornie ich sferoidalna morfologia (Rys. 71b-71e).

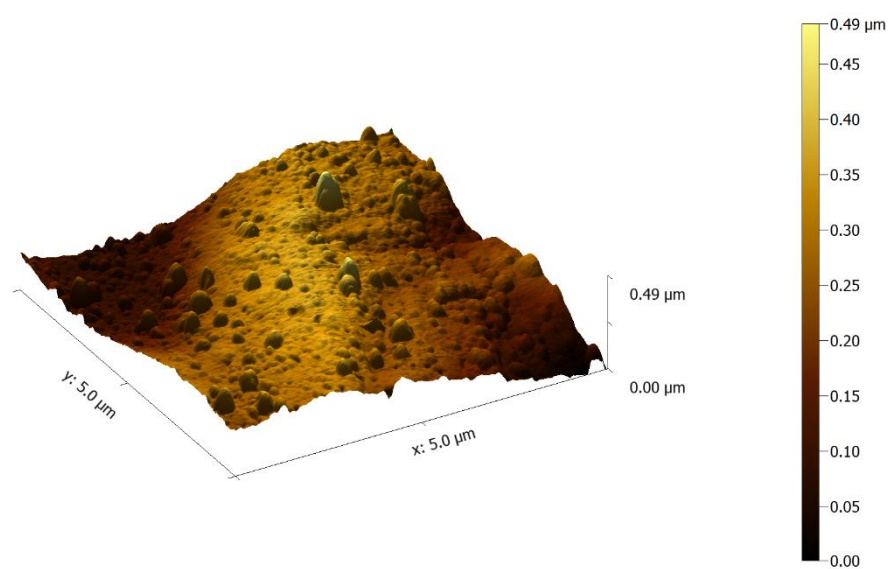
a)



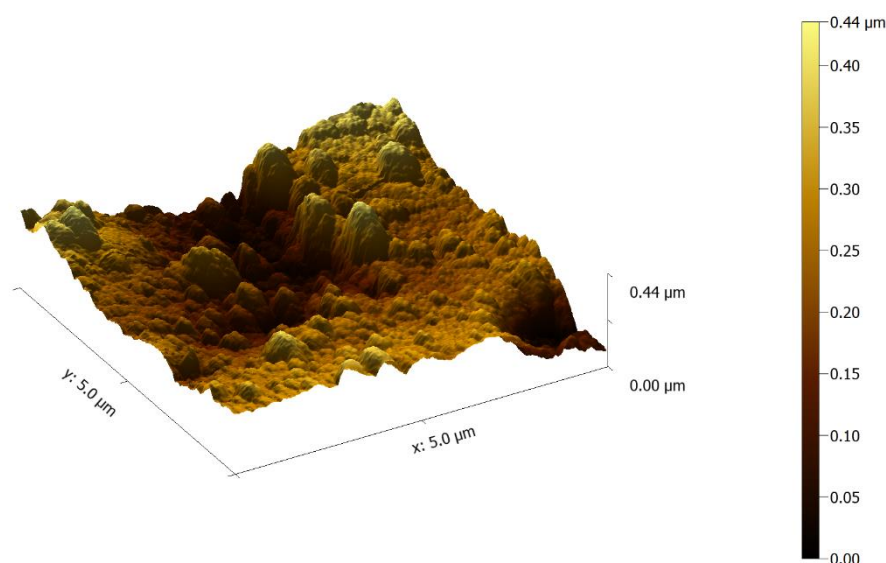
b)



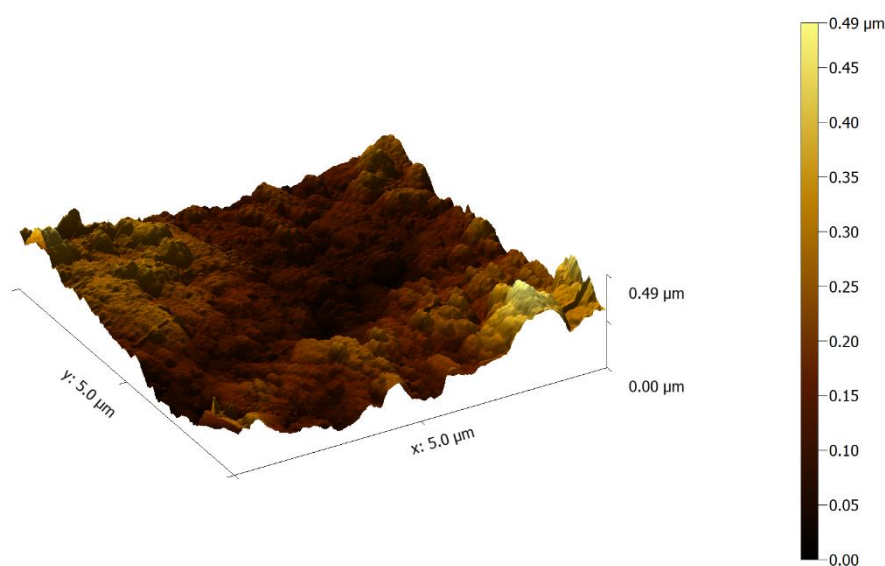
c)



d)



e)



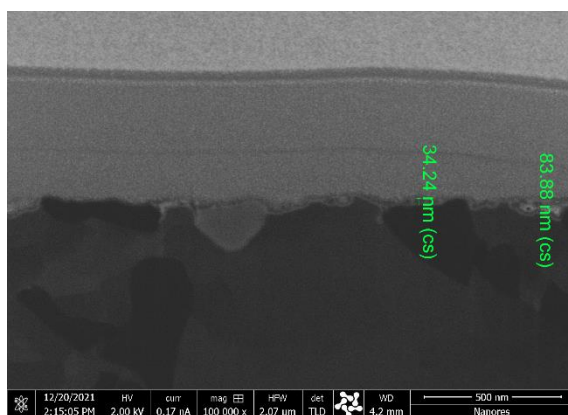
Rys. 71. Topografia powierzchni stopu Al₂₃₁ po pasywacji: a) w kąpeli zawierającej jedynie Cr(III) i HF (tzw. „Baza”) oraz po pasywacji w kąpielach zawierających dodatkowo cyrkon w stężeniu: b) 200 ppm, c) 400 ppm, d) 600 ppm i e) 800 ppm [81].

Na mapach topograficznych można zauważyć, że o ile przy 200 i 400 ppm Zr w kąpeli te sferoidalne twory były stosunkowo luźno rozmieszczone (Rys. 71b i 71c), to przy 600 i 800 ppm Zr zagęściły się i uległy poprzerastaniu tworząc jednolity materiał (Rys. 71d i 71e). Przeglądając literaturę w temacie powłok konwersyjnych Cr(III) z cyrkonem można zauważyć, że podobną morfologię powłok zaobserwowali L. Li i in. [84] oraz P. Ahmadi i

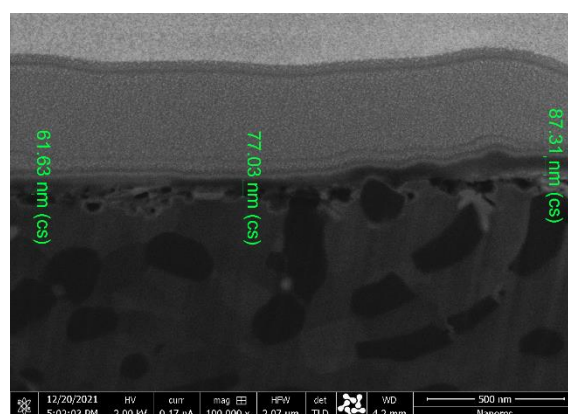
in. [79], którzy uzyskali drobne sferyczne nagromadzenia utlenionych związków cyrkonu na powierzchni aluminium po pasywacji Cr(III) z cyrkonem.

Aby lepiej scharakteryzować morfologię otrzymanych powłok na stopie Al231 zdecydowano się na wykonanie ich przekrojów poprzecznych wraz z towarzyszącym im podłożem, do 1-2 mikrometrów w głąb (Rys. 72). Użyto w tym celu techniki Ga-FIB\SEM. Analiza mikroskopowa przekroju powłoki wytworzonej w kąpeli bez dodatku cyrkonu potwierdziła jej niewielką grubość, która jest trudna do jednoznacznego określenia (Rys. 72a). Widać ponadto, że warstwa jest zapewne niejednorodna z uwagi na znaczną niejednorodność (w rozumieniu topografii jak i mikrostruktury) materiału podłoża.

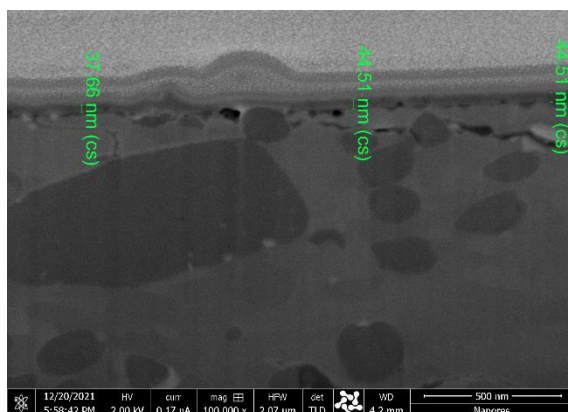
a)



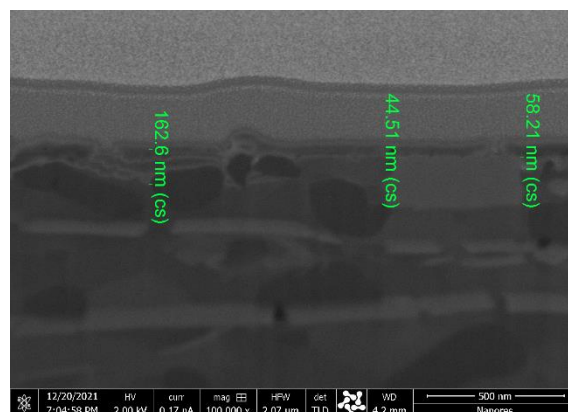
b)



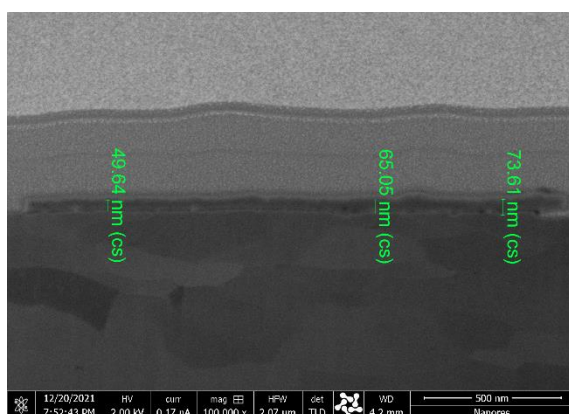
c)



d)



e)

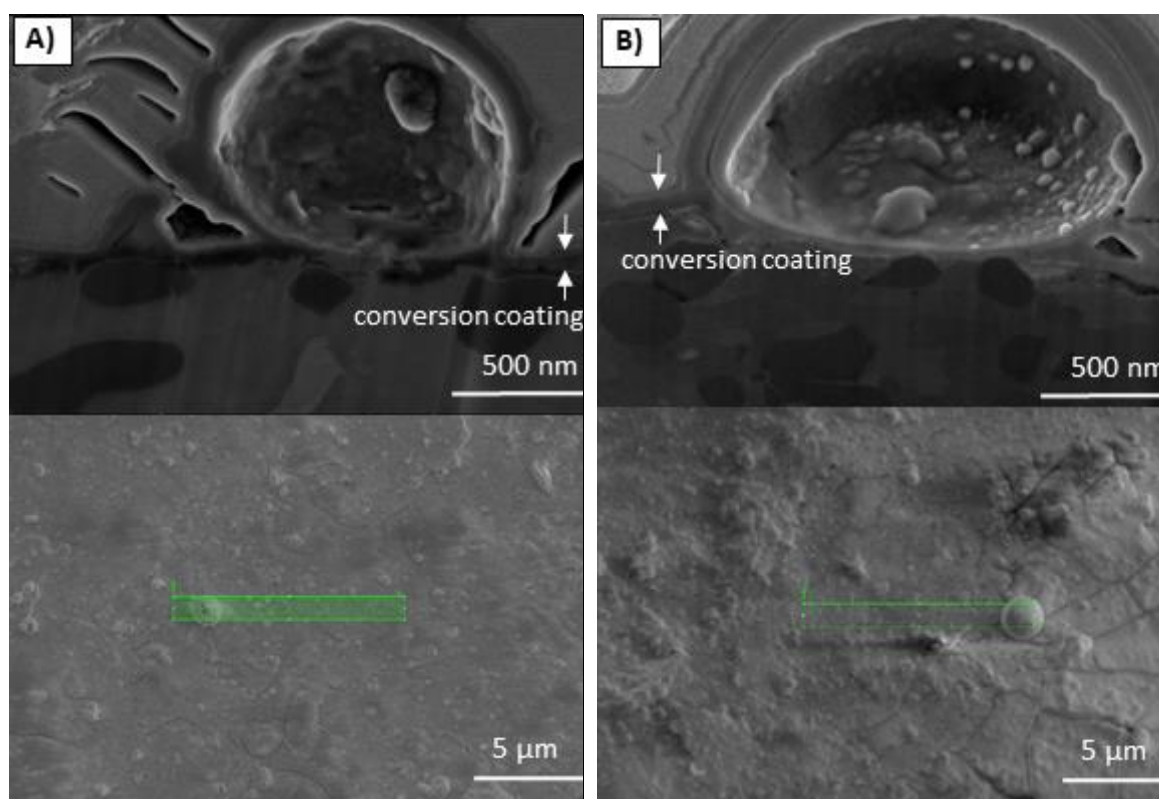


Rys. 72. Przekroje poprzeczne uzyskane techniką FIB/SEM stopu Al231 po pasywacji: a) w kąpeli zawierającej jedynie Cr(III) i HF (tzw. „Baza”) oraz po pasywacji w kąpielach zawierających dodatkowo cyrkon w stężeniu: b) 200 ppm, c) 400 ppm, d) 600 ppm i e) 800 ppm [81].

Uwagę zwraca natomiast fakt, że w obecności H_2ZrF_6 w kąpeli, i niezależnie od jego stężenia, powstaje powłoka o mierzalnej tą techniką grubości (Rys. 72b-72e). Co więcej, można byłoby oczekiwać wzrostu grubości powłoki konwersyjnej w miarę zwiększania stężenia cyrkonu w kąpeli. Tymczasem analizując uzyskane przekroje powłok można zauważyć, że wzrost stężenia fluorokompleksu cyrkonu w kąpeli wcale nie przekłada się na wyraźny trend w zmianie grubości powłok. Przy takim samym dla wszystkich próbek czasie pasywacji (240 s) grubość waha się między 30 a 90 nm (Rys. 72b-72e). Być może decydują tutaj (w kinetyce) ograniczenia dyfuzyjne, a być może przy wyższych stężeniach Zr w kąpeli (wyższym stężeniu anionów heksafluorocyrkonowych) dochodzi do wtórnego roztwarzania powłoki. W tym momencie są to jedynie hipotetyczne rozważania. Można jedynie stwierdzić że uzyskane grubości są typowe dla tego rodzaju powłok konwersyjnych [40,61].

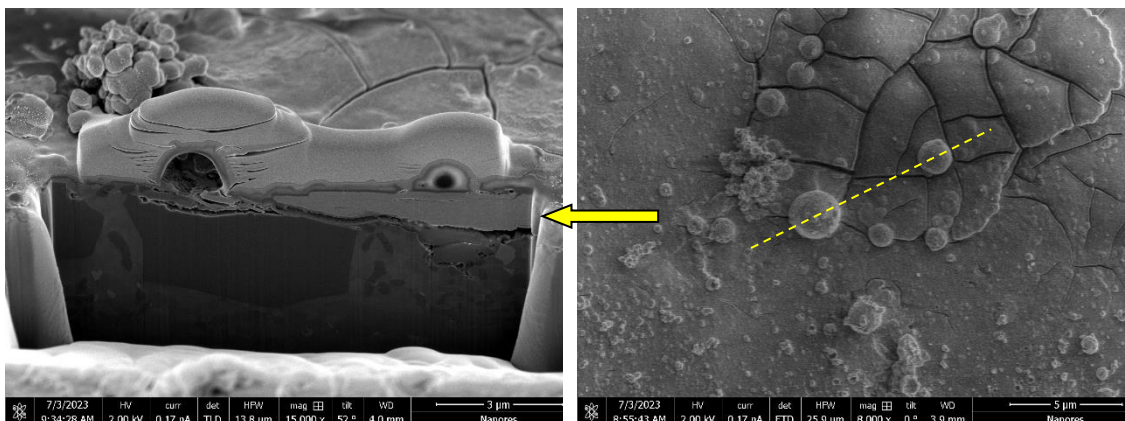
Wykonane badania mikroskopowe ujawniły natomiast duży wpływ mikrostruktury podłoża na morfologię i nierównomierność powstających powłok. Dlatego dla wybranych próbek rozszerzono analizy z użyciem mikroskopu jonowego Ga-FIB/SEM i wykonano przekroje w miejscach występowania wyraźnych sferoidalnych zgrubień powłoki (Rys. 73). Ujawniono, że te obiekty (większe, o średnicy $\sim 1 \mu\text{m}$) są pustymi w środku sferami o grubości ścianki przekraczającej miejscowo nawet 100 nm. Niezależnie od stężenia cyrkonu w kąpeli (200 ppm czy 800 ppm) struktura tych sfer była podobna, tzn. były one mniej lub

bardziej spłaszczone, a morfologia powierzchni wewnętrznej ścianek odzwierciedlała ziarnistą morfologię powierzchni zewnętrznej powłok. Ponadto grubość wierzchniej części tych sfer była wielokrotnie większa niż grubość powłok, a grubość spodniej części z kolei dużo mniejsza (Rys. 73). Uwzględniając fakt, że kąpiel do pasywacji ma bardzo niskie pH można przyjąć hipotezę, że te sfery powstają w wyniku intensywnej reakcji wydzielania wodoru w miejscach katodowych i powstawania pęcherzyków gazowego wodoru. Powłoka konwersyjna, która intensywnie tworzy się w takich miejscach, “obrasa” taki pęcherzyk przybierając po wysuszeniu próbki sferyczny kształt. Jest to oczywiście jedynie hipoteza aczkolwiek biorąc pod uwagę fakt, że w dnie takiej sfery znajduje się drobna nieciągłość powłoki (coś w rodzaju poru, dobrze widocznego na Rys. 73a), wydaje się ona całkiem prawdopodobna. Zjawisko wydzielania się gazowego wodoru i redukcji tlenu w miejscach katodowych zlokalizowanych na ziarnach faz międzymetalicznych w stopie podczas procesu tworzenia powłok konwersyjnych na stopach aluminium zostało opisane przez Andreatta i in. oraz Qi i in. [40,78]. Reakcje te wpływają w sposób oczywisty na morfologię warstw powstających podczas procesu pasywacji. Innym powszechnym zjawiskiem obserwowanym na powierzchni było też pękanie powłoki (Rys. 73b).



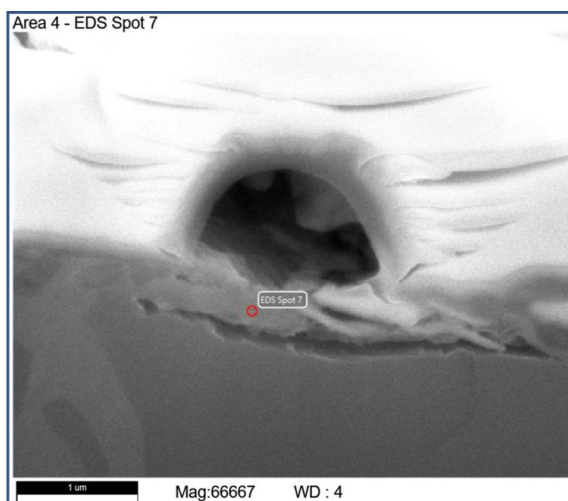
Rys. 73. Przekroje poprzeczne w miejscach występowania sferoidalnych zgrubień w powłokach wytworzonych na stopie Al231 w kąpeli zawierającej a) 200 ppm i b) 800 ppm cyrkonu uzyskane techniką FIB/SEM.

Przekrój poprzeczny przez powłokę na próbce „Baza + 400 ppm Zr” pozwolił na wykonanie analizy EDXS, która mogłaby pomóc wyjaśnić dlaczego miejscami tworzą się zaobserwowane wcześniej kuliste struktury (Rys. 74).



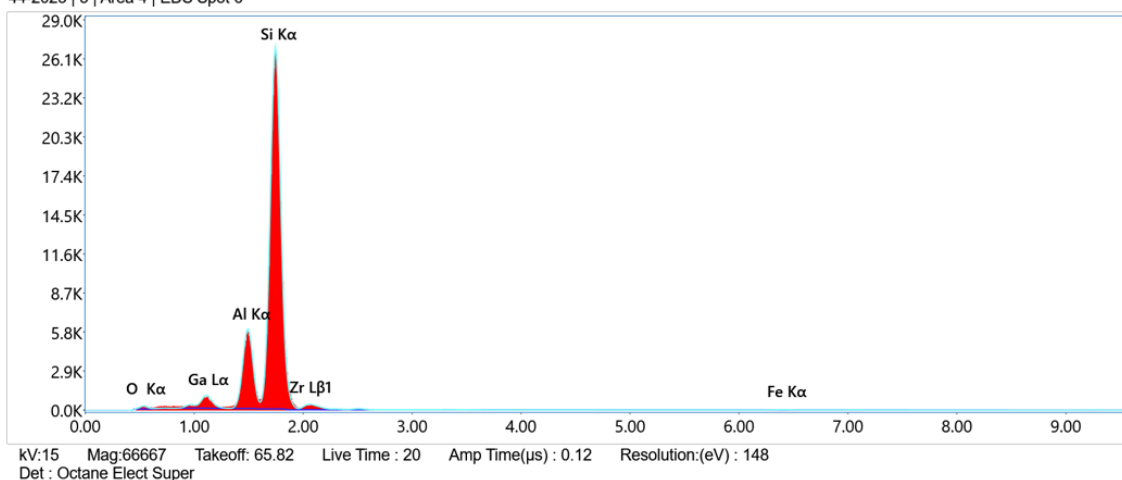
Rys. 74. Przekrój poprzeczny wykonany wzdłuż kulistych struktur w powłoce i obejmujący obszar spękany w powłoce konwersyjnej utworzonych na powierzchni próbki aluminium Al231 w kąpeli z dodatkiem 400 ppm cyrkonu (próbka „Baza + 400 ppm Zr”, $t = 240$ s, $T = 40$ °C; pH 1,8).

Jedno z podłużnych ziaren widocznych przy dnie tej pustej w środku struktury (punkt „EDS Spot 7” na Rys. 75) nie wyróżnia się składem chemicznym. Obecne są: tlen, fluor, chrom, cyrkon i glin pochodzące z wytworzonej powłoki konwersyjnej. Oprócz nich oznaczono dominujące glin i krzem oraz w mniejszej ilości żelazo. Można zatem przyjąć, że jest to wydzielenie fazy bogatej w glin (faza α -Al), a wysoka zawartość krzemu może wynikać ze stosunkowo dużego obszaru wzbudzenia w trakcie analizy punktowej obejmującego również sąsiednie duże ziarno (Rys. 75).



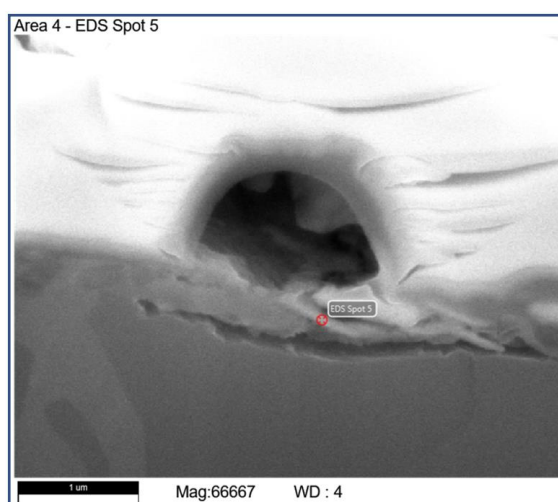
Element	Weight %	Atomic %
O K	4.76	9.00
F K	1.92	3.05
Al K	44.22	49.52
Si K	30.73	33.05
Cr K	0.84	0.49
Fe K	1.44	0.78
Ga L	3.93	1.70
Zr L	2.96	0.98
Pt M	9.20	1.43

44-2023 | 5 | Area 4 | EDS Spot 6



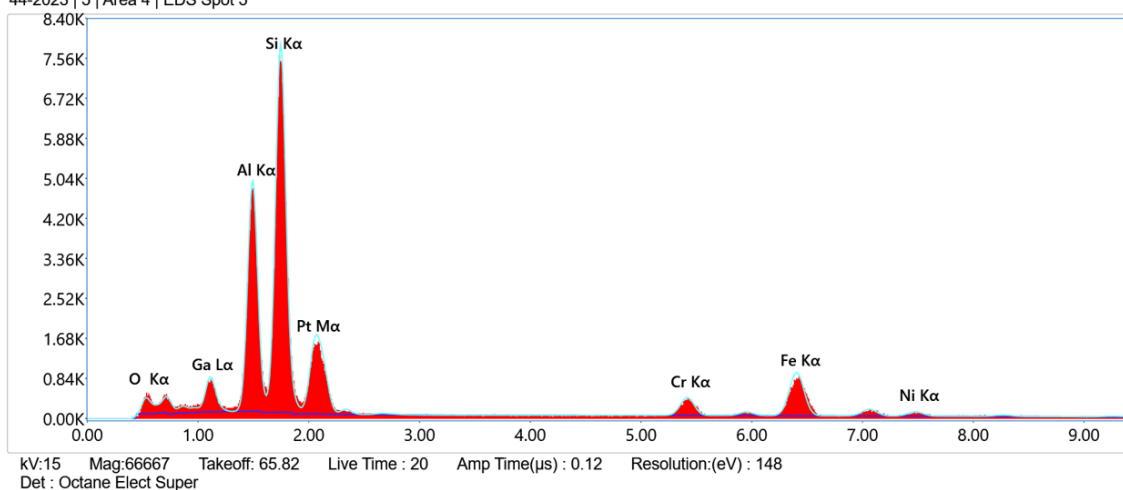
Rys. 75. Analiza punktowa EDXS wykonana w punkcie „EDS Spot 7” w obrębie przekroju poprzecznego kulistego tworzywa w powłoce konwersyjnej utworzonej na powierzchni próbki aluminium Al231 w kąpeli z dodatkiem 400 ppm cynku (próbka „Baza + 400 ppm Zn”, $t = 240$ s, $T = 40$ °C; pH 1,8).

Uwagę zwraca natomiast jaśniejsze niewielkie ziarno znajdujące się obok (punkt „EDS Spot 5” na Rys. 76) mające kształt płytki. Analiza punktowa pokazała, że jest ono wyraźnie wzbogacone w żelazo. Występuje tam również miedź. W pewnym sensie potwierdzałoby to wcześniejsze przypuszczenia, zgodnie z którymi miejsca bogatsze w pierwiastki szlachetniejsze są obszarami katodowymi, w obrębie których zachodzi reakcja katodowa wydzielania gazowego wodoru.



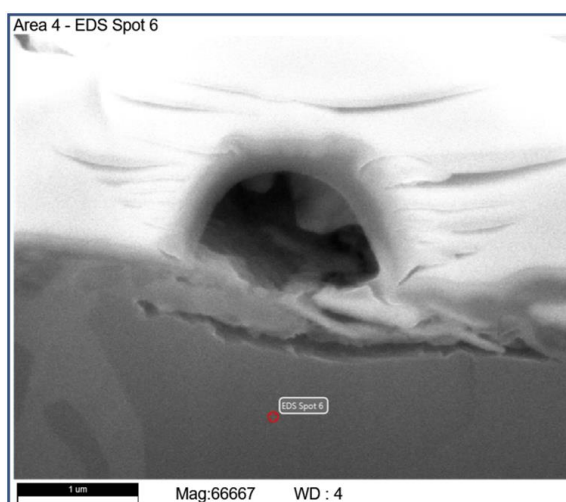
Element	Weight %	Atomic %
O K	2.82	7.19
Al K	16.31	24.69
Si K	27.19	39.54
Cr K	5.41	4.25
Fe K	20.14	14.73
Cu K	3.30	2.30
Ga L	5.60	3.28
Pt M	19.24	4.03

44-2023 | 5 | Area 4 | EDS Spot 5

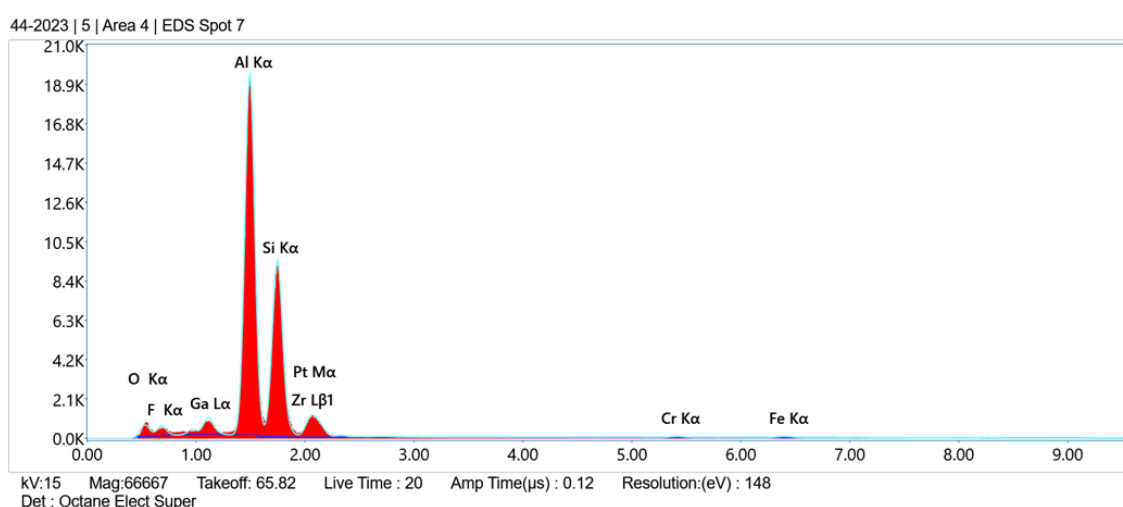


Rys. 76. Analiza punktowa EDXS wykonana w punkcie „EDS Spot 5” w obrębie przekroju poprzecznego kulistego tworzywa w powłoce konwersyjnej utworzonej na powierzchni próbki aluminium Al231 w kąpeli z dodatkiem 400 ppm cyrkonu (próbka „Baza + 400 ppm Zr”, $t = 240$ s, $T = 40$ °C; pH 1,8).

Poniżej kulistej struktury zauważymy bardzo duże ziarno bogate w krzem (Rys. 77). Nie wydaje się jednak aby odgrywało ono bezpośrednią rolę w tworzeniu tej kulistej struktury w powłoce. Co najwyżej może odpowiadać za istnienie znajdującej się bezpośrednio nad nim pustki oddzielającej je od analizowanych wcześniej wydłużonych i płytkowych ziaren.

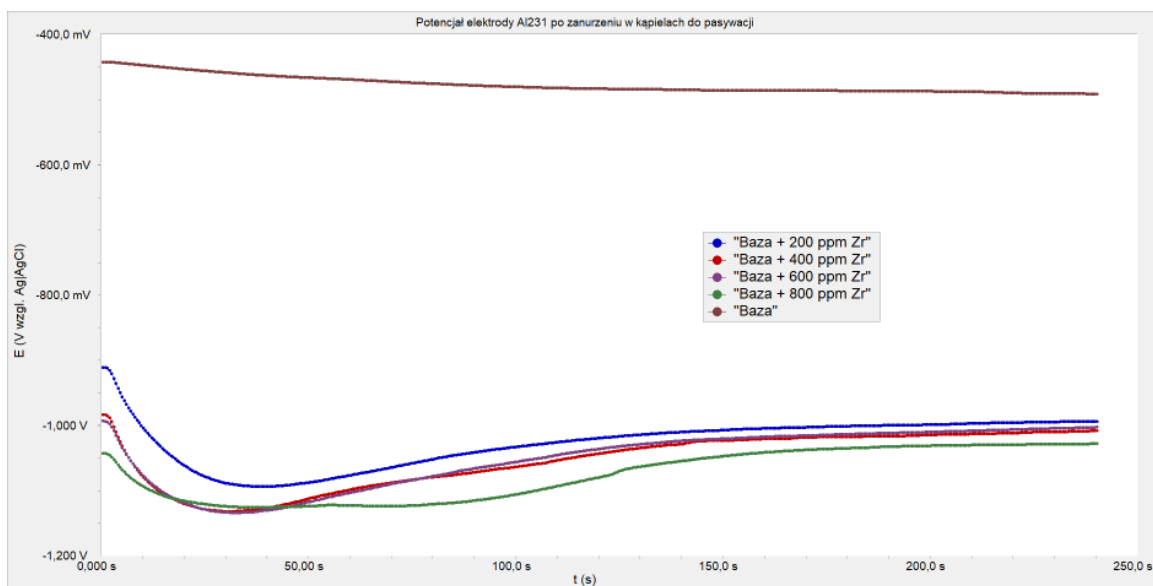


Element	Weight %	Atomic %
O K	2.19	4.00
Al K	14.08	15.23
Si K	74.29	77.18
Fe K	0.75	0.39
Ga L	4.26	1.78
Zr L	4.43	1.42



Rys. 77. Analiza punktowa EDXS wykonana w punkcie „*EDS Spot 6*” w obrębie przekroju poprzecznego kulistego tworzywa w powłoce konwersyjnej utworzonej na powierzchni próbki aluminium Al231 w kąpeli z dodatkiem 400 ppm cyrkonu (próbka „*Baza + 400 ppm Zr*”, $t = 240$ s, $T = 40$ °C; pH 1,8).

Wszystkie techniki badawcze wyraźnie wskazują na kluczową rolę związku fluorokomplexowego cyrkonu w procesie tworzenia powłok konwersyjnych, a mianowicie ich grubości, morfologii i składu. Dlatego monitorowano potencjał elektrochemiczny (E) elektrody ze stopu Al231 podczas formowania powłoki TCC w kąpeli konwersyjnej za pomocą techniki chronopotencjometrii (Rys. 78).



Rys. 78. Potencjał elektrochemiczny elektrody wykonanej ze stopu Al231 mierzony od chwili zanurzenia w kąpielach do pasywacji zawierających od 200 ppm do 800 ppm cyrkonu. Temperatura kąpeli 40 °C; pH 3,8; czas zanurzania 240 s [81].

Zarejestrowane krzywe $E-t$ (Rys. 78) są pewnym dowodem na to, że jony heksafluorocyrykonianowe w obecności wolnego kwasu fluorowodorowego (w kąpeli) spowodowały aktywację powierzchni aluminium i w związku z tym sprzyjały tworzeniu się powłoki konwersyjnej. Niezależnie od stężenia jonów Zr, w pierwszych 30 sekundach zanurzenia nastąpiło silne przesunięcie potencjału elektrody aluminiowej o ponad 100 mV w kierunku wartości bardziej ujemnych (Rys. 78). Ostatecznie po około 2-3 minutach potencjał elektrody ustabilizował się. Należy stwierdzić, że przebieg krzywych $E-t$ na Rys. 78 jest podobny do tych spotykanych w literaturze dla stopów aluminium (duraluminium) serii 2xxx i 6xxx [61,78,80]. F. Andreatta i in. [78] przypisali początkowemu gwałtownemu spadkowi potencjału reakcję między wolnymi jonami fluorkowymi a naturalną warstwą tlenku glinu na powierzchni stopu. Z kolei L. Fedrizzi i in. [85] wskazali ten etap rozpuszczania tzw. natywnego (naturalnie wytworzonego na powierzchni) tlenku jako aktywację powierzchni poprzedzającą osadzanie powłoki konwersyjnej. W niniejszej rozprawie zauważono, że przy stężeniu 800 ppm Zr ten etap aktywacji był zdecydowanie dłuższy niż w przypadku innych stężeń cyrkonu. Można zatem przyjąć, że poprzez dobór stężenia fluorokompleksu cyrkonu można regulować czas trwania tego pierwszego etapu (aktywacji). Być może znacznie przekraczając to stężenie, można byłoby wytrawić powierzchnię aluminium zbyt mocno i jakość powstającej powłoki uległaby pogorszeniu z

uwagi na zbyt szybkie roztwarzanie podłoża metalicznego. Dalszy wzrost potencjału jest związany z wytrącaniem związków Cr(III) i Zr(IV) w postaci powłoki konwersyjnej, a obecność pewnego plateau można byłoby potraktować jako dowód na osiągnięcie względnie szczelnego pokrycia powierzchni [78].

Wiedząc już, że obecność cyrkonu w kąpeli do pasywacji jest kluczowa dla utworzenia trwałej i względnie odpornej na korozję powłoki konwersyjnej, próbki poddano analizom techniką rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Analizy składu chemicznego powłok konwersyjnych wykazały, że głównymi (metalami) tworzącymi omawiane powłoki konwersyjne są chrom i cyrkon, przy czym cyrkon jest tym dominującym pierwiastkiem. Zawartość cyrkonu w powierzchni powłok wytworzonych w kąpielach zawierających 200 ppm lub 800 ppm Zr była w zakresie 16,3-18,5 % at. Zawartość pozostałych metali, tj. glinu i chromu, wynosiła odpowiednio 6,3-9,1 % at. i 5,9-6,7 % at.

Tabela 17. Skład powierzchniowy badanych powłok uzyskany techniką XPS (% at.) z powierzchni w stanie dostarczenia oraz po łagodnym strawieniu jonami Ar⁺ (90” trawienia) [81].

Próbka	Zawartość (% at.) liczona dla wskazanego obszaru spektralnego					Stosunki zawartości pierwiastków						
	O 1s	C 1s	Al 2s	Si 2p	Cr 2p _{3/2}	Zr 3d	F 1s	Zr:Cr	Zr:Al	F:Zr	Al:Cr	
“Bez powłoki”	38,7	29,8	27,4	4,1	-	-	-	-	-	-	-	
“Bez powłoki” + Ar ⁺	42,1	9,9	43,0	5,1	-	-	-	-	-	-	-	
“Baza”	37,2	33,3	25,6	3,0	0,8	-	-	-	-	-	-	32,0
“Baza” + Ar ⁺	42,9	8,8	40,7	6,6	1,0	-	-	-	-	-	-	42,8
“Baza + 200 ppm Zr”	31,2	51,0	2,6	1,6	2,5	8,5	2,8	3,43	3,30	0,33	1,04	
“Baza + 200 ppm Zr” +	45,7	14,3	6,3	1,9	5,9	18,5	7,4	3,15	2,94	0,40	1,07	
“Baza + 800 ppm Zr”	36,4	41,3	5,9	0,7	3,0	8,2	4,5	2,76	1,39	0,54	1,98	
“Baza + 800 ppm Zr” +	50,4	9,4	9,1	0,8	6,7	16,3	7,3	2,45	1,80	0,44	1,36	

Widmo wysokorozdzielcze Al 2s próbki “Bez powłoki” (podłoże Al231 jedynie po odtłuszczeniu i dekapowaniu) zawiera składową metaliczną w ilości 13,6 % pochodzącą od podłoża metalicznego oraz składową tlenkową (86,4 % w formie Al_xO_y) pochodzącą z naturalnej warstwy tlenkowej obecnej na powierzchni stopu. Energie wiązań (BE) dla tych dwóch składowych ustalono na 116,6 i 119,15 eV (Rys. 79a). Po procesie pasywacji w

kąpieli bazowej (próbka "Baza") na powierzchni stopu pojawił się chrom w ilości zaledwie 0,8 % at. Taka niewielka ilość chromu, przy stosunku Al:Cr = 32, w połączeniu z niemal niezmiennym składem pierwiastkowym (C, Al, O, Tabela 17) oznacza prawdopodobnie tyle, że wytworzona powłoka konwersyjna w obecności jedynie siarczanu(VI) chromu(III) i HF w kąpeli jest niezwykle cienka i być może nieciągła. Dowodzą tego z resztą przeprowadzone analizy SEM/FIB, gdzie również nie udało się zmierzyć grubości tej warstwy. Po lekkim podtrawieniu powierzchni za pomocą jonów Ar^+ stosunek Al:Cr w analizowanej warstwie wzrósł znacząco z 32 do 43 (Tabela 17). Oznaczałoby to, że na skutek zanurzenia stopu w kąpeli nie dochodzi do wymieszania Al i Cr w objętości powłoki, tzn. glin jest obecny głównie w podłożu (stop) zaraz pod cienką warstwą utlenionych związków chromu. Dodatkowo można zauważyć, że na skutek procesu chromianowania udział formy utlenionej glinu $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Al}$ w warstwie tlenkowej wzrósł z 86 do 92 % (Rys. 79b).

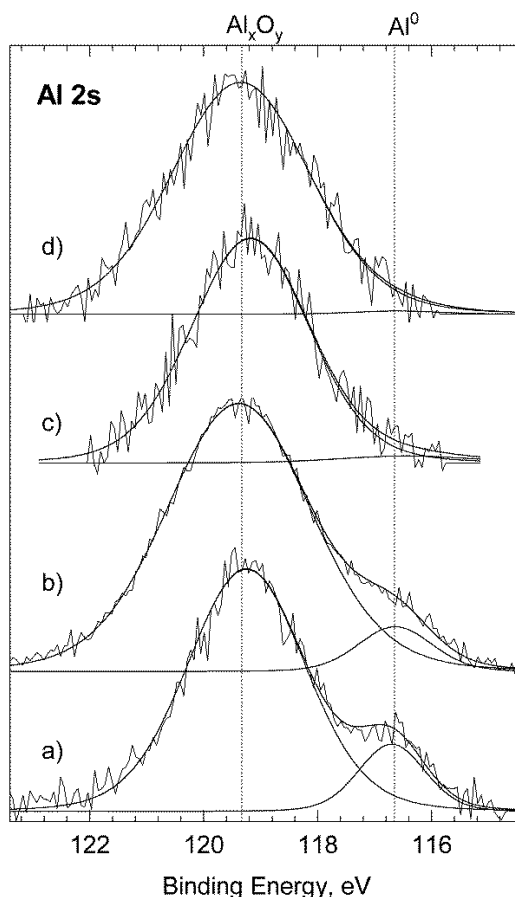
W obecności 200 ppm Zr w kąpeli, a więc przy najniższym z zastosowanych stężeń cyrkonu, otrzymano powłokę o dość radykalnie zmienionym składzie ilościowym i jakościowym. Spośród wszystkich wykrytych pierwiastków metalicznych dominującym był Zr (8,5 % at.). Co ciekawe, aż trzykrotnie wzrosła zawartość chromu na powierzchni (do 2,5 % at.). Porównywalna do chromu była także zawartość glinu na powierzchni analizowanej w stanie dostarczenia (stosunek Al:Cr = 1,0 Tabela 17). Ponieważ grubość uzyskanej powłoki konwersyjnej znacznie przekraczała głębokość próbkowania w XPS (którą można przyjąć na poziomie <5 nm) jest prawie pewne, że sygnał glinu nie pochodził z głęboko położonego podłoża metalicznego, ale od glinu w postaci utlenionej. Obserwacje te w pewien sposób dowodzą konwersyjnej natury uzyskanej powłoki.

Mechanizm powstawania powłoki konwersyjnej, zgodnie z literaturą, składa się z kilku etapów. Najpierw rodzima warstwa tlenku glinu jest rozpuszczana przez wolny kwas fluorowodorowy obecny w kąpeli konwersyjnej [86]. W tym samym czasie zachodzą reakcje konkurencyjne: rozpuszczanie tlenku glinu i wytrącanie trudnorozpuszczalnych związków Zr i Cr, co prowadzi do tworzenia się większych nagromadzeń materiału powłoki przede wszystkim w miejscach katodowych. Gradient pH przy powierzchni stopu również wzrasta. Gdy miejsca katodowe zostaną pokryte produktami wytrącania, dalsze wytrącanie związków Cr i Zr następuje na całej powierzchni stopu, czego wynikiem jest utworzenie powłoki z małymi ilościami F, Cr i Zr. W tym momencie szybkość rozpuszczania tlenku glinu, gradient pH i szybkość narastania powłoki maleją. Wytrącanie tlenków chromu i cyrkonu zachodzi jednocześnie z główną reakcją. Tworzy to kolejną warstwę bogatą w

cyrkon i chrom, podczas gdy powłoka pierwotna wzbogaca się we fluor. Z czasem zewnętrzna warstwa związków Cr i Zr nadal rośnie, podczas gdy fluor dyfunduje przez warstwę zewnętrzną w kierunku podłoża, powodując wzrost warstwy wewnętrznej [78,87]. Swoiste „wymieszanie” Al i Cr w powłoce konwersyjnej potwierdza również niniejsza rozprawa, w której niemal identyczny stosunek Al:Cr w powłoce „w stanie dostarczenia” i po wytrawieniu powierzchni jonami Ar^+ wynosił odpowiednio 1,04 i 1,07 (Tabela 17). Podobna analiza stosunków Zr:Cr i Zr:Al przed i po trawieniu Ar^+ pokazuje, że cyrkon był obecny nie tylko w najbardziej zewnętrznych warstwach powłoki konwersyjnej (Tabela 17).

Oprócz wymienionych wcześniej metali, w powłoce oznaczono również fluor. Zawartość węgla (C-C i jego wiązania z tlenem) była naturalnym zanieczyszczeniem powierzchni, które zostało prawie całkowicie usunięte z powierzchni powłoki już po łagodnym trawieniu Ar^+ .

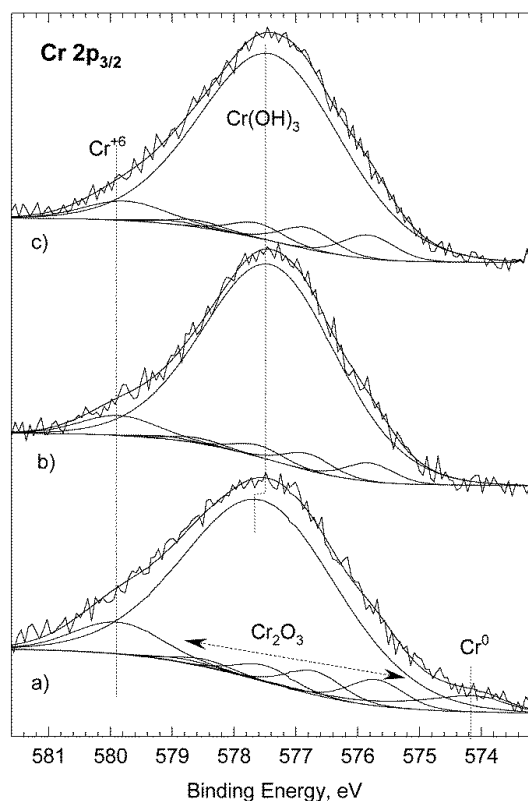
Czterokrotny wzrost zawartości Zr w kąpeli konwersyjnej (do 800 ppm) nie zwiększył jego zawartości w powłoce, a ponadto stosunki Zr:Cr, Zr:Al i F:Zr pokazują, że jego udział w powłoce konwersyjnej jest nawet nieznacznie niższy w porównaniu z powłoką uzyskaną z kąpeli zawierającej 200 ppm Zr. Możliwe, że przy wyższym stężeniu Zr (a zatem wyższym stężeniu fluoru związanego w anionie heksafluorocyrykonianowym) w kąpeli, glin utleniał się szybciej / intensywniej, a następnie został wbudowany do powłoki konwersyjnej. Wskazywałby na to dwukrotny wzrost stosunku Al:Cr, z 1,0 do 2,0 (Tabela 17) i towarzyszyłoby temu wbudowanie większych ilości chromu do powłoki, co ilustrują stosunki Zr:Cr podane w Tabeli 17.



Rys. 79. Widma Al 2s zarejestrowane z powierzchni próbek: (a) „Bez powłoki”, (b) „Baza”, (c) „Baza + 200 ppm Zr” oraz (d) „Baza + 800 ppm Zr” [81].

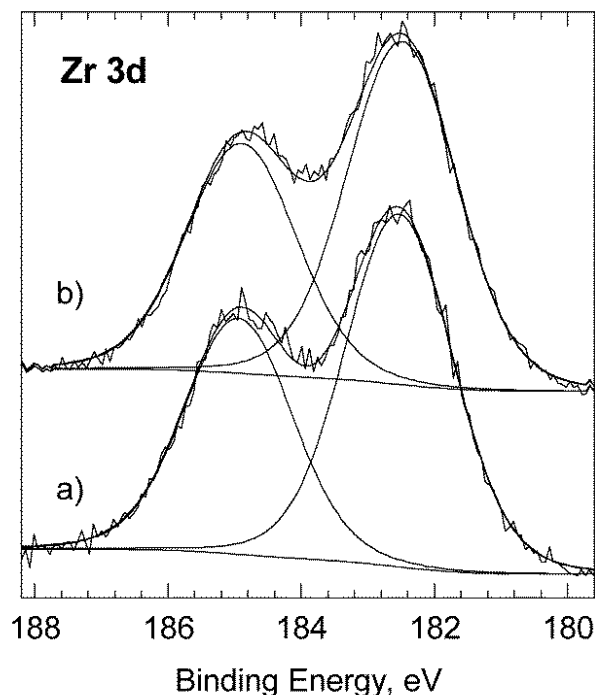
Rys. 80 obrazuje widma Cr 2p_{3/2} wraz z ich dekonwolucjami dla próbek: „Baza”, „Baza + 200 ppm Zr” oraz „Baza + 800 ppm Zr”. Parametry dopasowania widm chromu 2p_{3/2} oparto na procedurach opisanych w pracach Biesingera i in. [88,89]. W dekonwolucjach wszystkich widm przyjęto obecność następujących składowych: Cr(0), tlenku Cr(III), wodorotlenku Cr(III) i Cr(VI). Pojawienie się Cr(VI) w powłokach wytworzonych w nieodpowietrzonych kąpielach konwersyjnych jest znane w literaturze i można je wyjaśnić tworzeniem się H₂O₂ generowanego w wyniku katodowej reakcji redukcji tlenu [40]. Nadtlenek wodoru może utleniać jony Cr(III) obecne w tworzącej się powłoce. Porównanie widm Cr 2p_{3/2} pokazuje, zgodnie z oczekiwaniami, że dominującym związkiem chromu na powierzchni wszystkich powłok był Cr(OH)₃. Na powierzchni próbki „Baza”, analizowanej w stanie „*jak dostarczono*”, udział składnika Cr(OH)₃ wynosił 76,1 %. Udział tlenku Cr(III) oszacowano na 11,7 %, Cr(VI) na 7,6 %, a Cr(0) na 4,7 %. W powłoce konwersyjnej („Baza + 200 ppm Zr” oraz „Baza + 800 ppm Zr”) udział wodorotlenku Cr(III) był wyższy i

wynosił odpowiednio 86,3 i 83,5 %. Nie stwierdzono natomiast metalicznej formy chromu. Należy jednak zauważyć, że w analizowanych powłokach wodorotlenek Cr(III) występował na ich zewnętrznej powierzchni, podczas gdy formy tlenkowe (chromu) tworzyły się w warstwach ukrytych głębiej. Po trawieniu jonami Ar^+ (90 s, 1,5 keV, $2,3 \mu\text{A cm}^{-2}$) i znacznym usunięciu zanieczyszczeń węglowych, dominującym udziałem stała się bowiem forma tlenkowa (Cr_2O_3).



Rys. 80. Widma Cr $2p_{3/2}$ zarejestrowane z powierzchni próbek: (a) “Baza”, (b) “Baza + 200 ppm Zr” oraz (c) “Baza + 800 ppm Zr” [81].

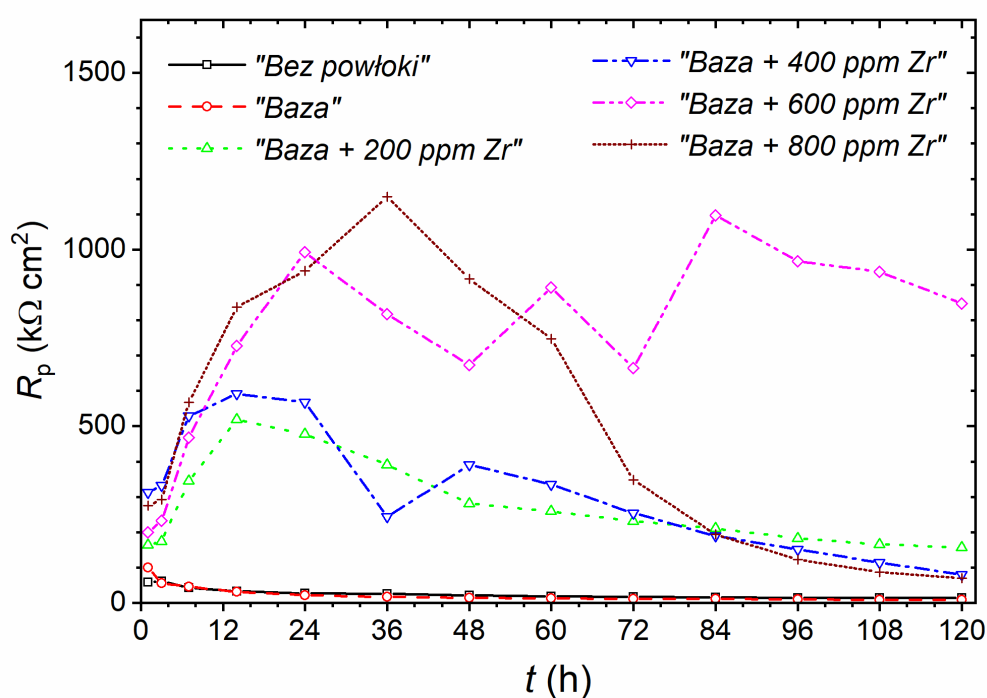
Energie wiązania w dublecie Zr 3d pozostały niezmienione gdy stężenie Zr w kąpieli wzrosło z 200 ppm do 800 ppm. BE dla Zr $3d_{5/2}$ oszacowano na 182,5 eV, co jest wartością charakterystyczną dla ZrO_2 . Chociaż z drugiej strony, obecność fluoru w powłoce konwersyjnej mogłaby raczej wskazywać na tlenofluorki cyrkonu, np. $\text{Zr}_{0.332}\text{O}_{0.639}\text{F}_{0.021}$ [90,91]. Po dekonwolucji dubletu Zr 3d wykluczono możliwość utworzenia prostego związku ZrF_4 (w którym BE Zr $3d_{5/2}$ wynosi powyżej 185 eV). Ostatecznie, wartość BE dla Zr 3d nie zmieniła się nawet po długotrwałym trawieniu jonami Ar^+ . Świadczy to o jednorodności fazy zawierającej Zr niemal w całym przekroju poprzecznym powłoki konwersyjnej.



Rys. 81. Widma Zr 3d zarejestrowane z powierzchni próbek: (a) „Baza”, (b) „Baza + 200 ppm Zr” oraz (c) „Baza + 800 ppm Zr” [81].

Odporność na korozję stopu aluminium z powłokami konwersyjnymi oceniano za pomocą podstawowych technik polaryzacji potencjodynamicznej: liniowej rezystancji polaryzacji (LPR) i krzywych polaryzacji. Pierwszą analizę próbek wykonano nieniszczącą techniką LPR, która pozwala bardzo szybko oszacować i monitorować chwilową szybkość korozji. Wartości rezystancji polaryzacji (R_p) które zmierzono dla wszystkich badanych próbek z powłokami ekspozycji w ciągu 5 dni ich ekspozycji w $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworze NaCl przedstawiono na Rys. 82. Pomiary LPR wykazały, że odporność korozyjna stopu Al231 nie uległa znacznej poprawie po utworzeniu powłoki konwersyjnej w kąpeli bazowej. R_p dla tej próbki („Baza” na Rys. 82) wynosiła dziesiątki $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ i była podobna do R_p obliczonej dla stopu Al231 bez powłoki konwersyjnej („Bez powłoki” na Rys. 82). Już dodanie 200 ppm Zr do kąpeli spowodowało nawet 10-krotny wzrost rezystancji polaryzacji, tj. pierwszego dnia ekspozycji próbki w roztworze NaCl o stężeniu $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, R_p osiągnęła około $0,5 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ (Rys. 82). W kolejnych dniach ekspozycji, mimo że rezystancja polaryzacji malała, to po piątym dniu R_p nadal przekraczała $100 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ i była zdecydowanie wyższa niż w dwóch poprzednich próbkach. Dwukrotny wzrost stężenia H_2ZrF_6 nie zmienił już znacząco mierzonej odporności korozyjnej, tzn. zarówno wartości,

jak i tendencja ich zmian były takie same (Rys. 82). Z drugiej strony zwiększenie tego stężenia do 600 ppm i 800 ppm spowodowało, że wytworzone powłoki konwersyjne zapewniły znaczącą poprawę odporności na korozję. Wartości rezystancji polaryzacji osiągnęły $\sim 1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ w pierwszym dniu ekspozycji (Rys. 82). Jednakże kierunek zmian R_p dla tych dwóch próbek różnił się. Próbką „Baza + 600 ppm Zr” utrzymywała bardzo wysokie wartości R_p przez całe 5 dni ekspozycji, ale charakteryzowała się dużym rozrzutem wartości. Jednym z powodów tej zmienności może być korozja wżerowa aluminium w środowisku chlorkowym. W przypadku próbki „Baza + 800 ppm Zr” R_p , po osiągnięciu lokalnego maksimum około 36 godziny ekspozycji, zaczęła gwałtownie spadać i ostatecznie osiągnęła poziom zbliżony do tego dla powłok uzyskanych z kąpieli zawierającej 200 ppm i 400 ppm Zr. Prawdopodobną przyczyną takiego zachowania mogła być duża nierównomierność wytworzonej powłoki, pory i mikropęknięcia, które zaobserwowano już wcześniej podczas analiz HR-SEM. Te niejednorodności / defekty nasilały się wraz ze wzrostem stężenia H_2ZrF_6 i były szczególnie widoczne w przypadku tej konkretnej próbki.

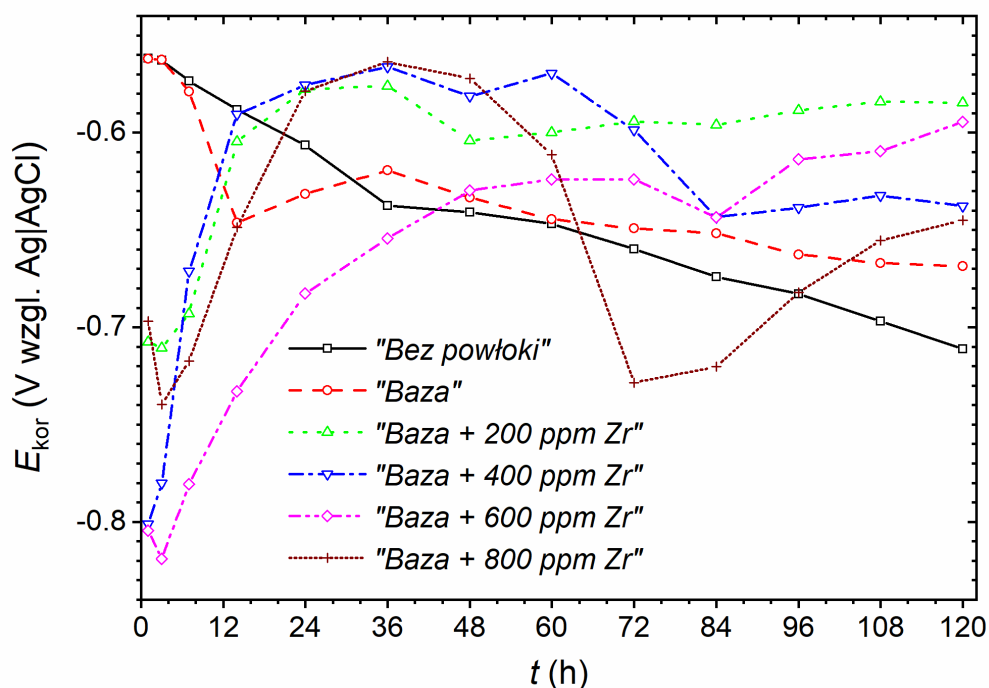


Rys. 82. Rezystancja polaryzacji (R_p) zmierzona w $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworze NaCl w trakcie 120 godzin ekspozycji próbek stopu Al231 z wytworzonymi powłokami konwersyjnymi [81].

Podczas pomiarów LPR zwrócono również uwagę na monitorowanie potencjału korozyjnego (E_{kor}) stopu aluminium z powłokami konwersyjnymi w roztworze NaCl (Rys.

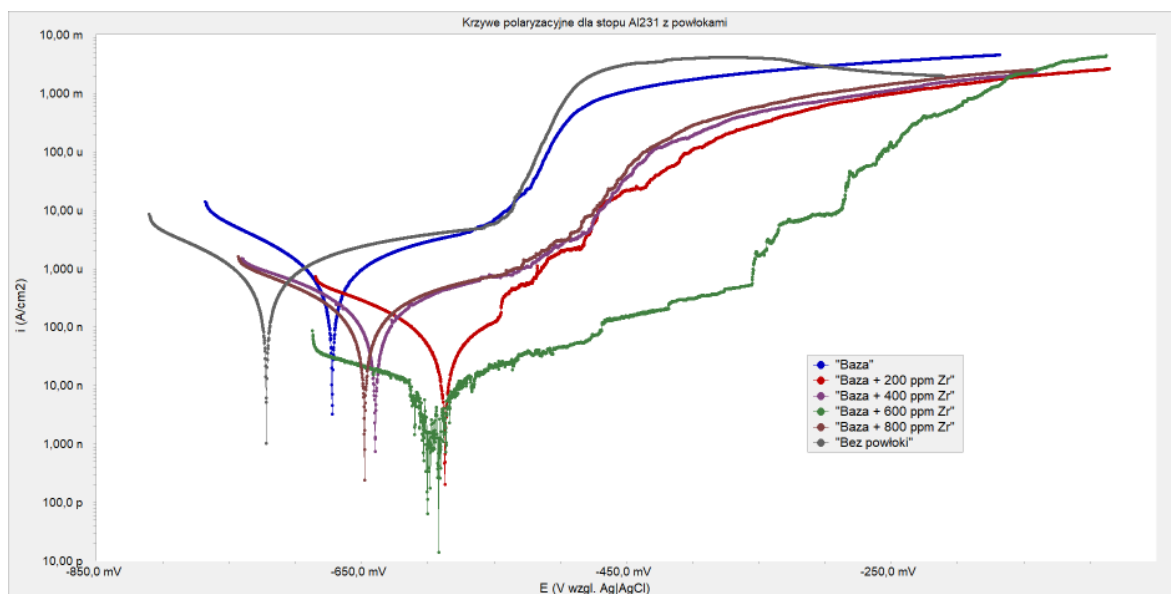
83). Chociaż nie jest to parametr charakteryzujący liczbowo odporność na korozję, daje on jednak pewne nieocenione informacje o tendencji powierzchni badanego materiału do oddziaływania ze środowiskiem korozyjnym. Jedną rzeczą, która przyciąga uwagę, jest odmienne zachowanie stopu odlewniczego Al231 bez i z powłoką konwersyjną Cr(III) (próbki „Bez powłoki” oraz „Baza”) z jednej strony, a próbek z powłokami konwersyjnymi zawierającymi również cyrkon (próbki „Baza + ... ppm Zr”) z drugiej. E_{kor} pierwszych dwóch próbek był początkowo najmniej ujemny, ale podczas ekspozycji wykazywał tendencję spadkową w kierunku bardziej ujemnych wartości, tj. do około $-0,7$ V względem Ag|AgCl (Rys. 83). To w pewnym stopniu potwierdza wcześniejsze stwierdzenie o niewielkim wpływie obróbki stopu w kąpeli bazowej bez związku cyrkonu na chemię powierzchni i właściwości ochronne wytworzonej, bardzo cienkiej powłoki konwersyjnej.

Wszystkie powłoki zawierające cyrkon początkowo wykazywały bardzo ujemne potencjały korozyjne, które jednak wzrosły w kierunku dodatnim w ciągu dwóch-trzech dni ekspozycji, a po 5 dniach ekspozycji osiągnęły wyższe wartości niż E_{kor} dla stopu Al231 bez i z powłoką konwersyjną zawierającą jedynie Cr(III) (Rys. 83). W przypadku próbki aluminium z powłoką uzyskaną z kąpeli przy zawartości 800 ppm Zr zaobserwowano dalszy spadek potencjału korozyjnego pomiędzy drugim a trzecim dniem ekspozycji, co dobrze korelowało z załamaniem się odporności korozyjnej tej próbki (Rys. 83).



Rys. 83. Potencjał korozji (E_{kor}) wyznaczony w $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworze NaCl w trakcie 120 h ekspozycji próbek stopu Al231 z wytworzonymi powłokami konwersyjnymi [81].

Ostatecznie po 120 godzinach ekspozycji próbek w roztworze NaCl zarejestrowano krzywe polaryzacyjne w trybie potencjodynamicznym (Rys. 84).



Rys. 84. Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej zarejestrowane w $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ roztworze NaCl po 120 godzinach ekspozycji próbek stopu Al231 z wytworzonymi powłokami konwersyjnymi [81].

Podobnie jak w przypadku badań HR-SEM, AFM i LPR, porównanie krzywych polaryzacji surowej próbki „Bez powłoki” z próbką po procesie pasywacji w roztworze bazowym „Baza”, nie wykazało istotnych różnic. Wartości gęstości prądów korozji obu próbek były podobne, chociaż wyraźniejszy pasywny zakres można było zauważyć na gałęzi anodowej zarejestrowanej dla próbki „Bez powłoki” (Rys. 84). Co więcej, w przypadku tej drugiej zaobserwowano jedynie niewielkie (ok. 50 mV) przesunięcie potencjału przejścia katodowo-anodowego w kierunku wartości dodatnich. Ta tendencja wyraźnie utrzymywała się po dodaniu do kąpeli H_2ZrF_6 . W tym przypadku jednak, niezależnie od stężenia Zr, gęstości prądu korozji były zdecydowanie niższe, nawet kilkakrotnie, podczas gdy w przypadku próbki pokrytej powłoką konwersyjną w obecności 600 ppm Zr były one nawet o ponad jeden rząd niższe (Rys. 84). Co więcej, podczas polaryzacji anodowej mierzone prądy anodowe były znacznie mniejsze.

Aby potwierdzić pozytywny wpływ związku cyrkonu na odporność na korozję, części aluminiowe wykonane ze stopu Al231, z powłokami konwersyjnymi i bez nich, poddano testowi w atmosferze obojętnej mgły solnej (NSST). To właśnie ta metoda jest najczęściej stosowana w przemyśle do oceny właściwości ochronnych poddanych obróbce powierzchniowej części.

a) “Bez powłoki”



b) “Baza”



c) “Baza + 200 ppm Zr”



d) “Baza + 400 ppm Zr”



e) "Baza + 600 ppm Zr"



f) "Baza + 800 ppm Zr"



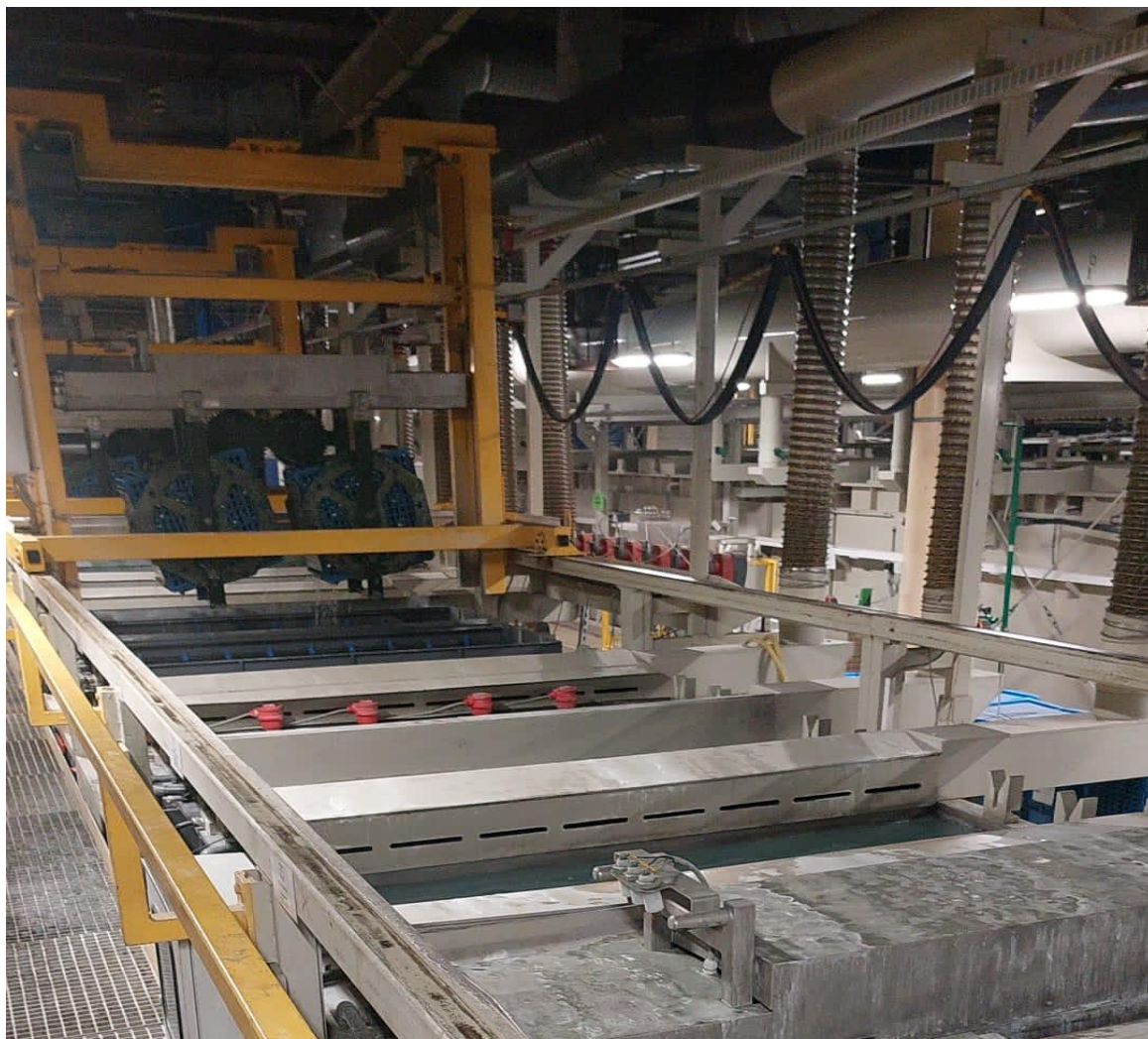
Rys. 85. Stan powierzchni korpusów pomp odlanych ze stopu Al231 z powłokami konwersyjnymi osadzonymi bez oraz w obecności od 200 ppm do 800 ppm cyrkonu, po 240 h testu NSST [81].

Wyniki badań komorowych (NSST) jednoznacznie wskazują, że odporność korozyjna powłoki konwersyjnej Cr(III) (próbka "Baza") uległa wyraźnej poprawie w obecności jonów ZrF_6^{2-} (Rys. 85). W przypadku braku cyrkonu w kąpeli konwersyjnej, produkty korozji po 240 godzinach ekspozycji w komorze solnej pokryły niemal całą powierzchnię detalu (próbka "Baza" na Rys. 85). Dla porównania, po tym samym czasie próbki z powłokami konwersyjnymi osadzonymi z dodatkiem cyrkonu charakteryzowały się nadal bardzo dobrym stanem powierzchni (Rys. 85) – zaobserwowano jedynie punktowe ślady korozji i drobne białe plamy. Zaobserwowano również pewną zależność: ze wzrostem zawartości cyrkonu w kąpeli do pasywacji uzyskano coraz lepszą odporność na korozję. Próbki otrzymane przy 600 ppm i 800 ppm Zr w kąpeli charakteryzowały się najlepszym stanem powierzchni (Rys. 85)

3.6 Działanie wdrożeniowe technologii

Technologię pasywacji pod względem odporności na korozję wytworzonych powłok konwersyjnych dla stopu Al231 zweryfikowano na linii automatycznej, która jest wyposażona w zanurzeniowe czujniki poziomu oraz czujniki temperatury a przebieg procesu jest monitorowany przez oprogramowanie sterujące. Detale są pakowane w specjalne kosze z plastikowymi przekładkami tzw. galwano-boksy, dzięki którym można zapewnić detalom ruch obrotowy na linii galwanicznej nie powodując ich uszkodzeń mechanicznych. Każda

zawieszka jest wyposażona w silnikowy napęd obrotowy, który uruchamia się w momencie obecności zawieszki w wannie galwanicznej. Poniżej przedstawiono zdjęcie linii automatycznej z obrotowym systemem zawieszkowym dla galwano-boksów oraz sposób pakowania detali do galwano-boksa.



Rys. 86. Automatyczna linia galwaniczna do pasywacji aluminium z obrotowym systemem zawieszkowym.



Rys. 87. Automatyczna linia galwaniczna do pasywacji aluminium z obrotowym systemem zawieszkowym.



Rys. 88. Sposób pakowania części do galwano-boksa przeznaczonego do wytwarzania warstw konwersyjnych.

Na linii automatycznej zastosowano sztywny takt przebiegu procesu, który ma na celu optymalizację pracy linii do jej pełnej wydajności produkcyjnej. Ten model produkcyjny ma ograniczone możliwości sterowania czasem na poszczególnych etapach procesu. Wdrożenie przebiegu technologicznego na linii automatycznej wymagało dostosowania parametrów czasu poszczególnych kroków procesu do fizycznych możliwości linii. Ze względu na ograniczoną liczbę wariantów możliwą do aplikacji w danej sekcji procesu na linii automatycznej użyto w pozycji odfłuszczenia chemicznego preparatu Surtec 133, którego skład chemiczny jest tożsamy z samodzielnie przygotowaną kąpielą do odfłuszczenia zastosowaną w niniejszej rozprawie doktorskiej. Skład chemiczny preparatu Surtec 133, oparty jest głównie na substancjach chemicznych jak tetraboran sodu oraz fosforan sodu. Zastosowane stężenie roztworu do odfłuszczenia chemicznego było tożsame z roztworem

badanym i wynosiło 50 g/dm³. W procesie po przeprowadzeniu badań wstępnych i obiecujących rezultatach komorowych do sporządzenia wanny do pasywacji wykorzystano kąpiel o składzie: 480 ppm Cr (Cr₂(SO₄)₃ · 18H₂O) + 600 ppm Zr (H₂ZrF₆) + 100 ppm HF + 10 ppm V [(NH₄)Na₃(V₄O₁₁)₂]. Skład chemiczny oparty jest na związku cyrkonu (600 ppm), gdzie również po badaniach komorowych uzyskano pozytywne rezultaty odporności na korozję. Do sporządzenia kąpeli do dekapowania użyto kwasu siarkowego w stężeniu 5 ml/dm³. Przed przystąpieniem do sporządzenia odtłuszczania chemicznego i pasywacji, wanny zostały napełnione wodą sieciową (odtłuszczanie chemiczne) i wodą demineralizowaną (pasywacja) i nagrzane do temperatur nastawczych. Następnie dedykowane składniki chemiczne zostały dodane do każdej pozycji i wymieszane. Wanna do pasywacji wymagała korekty pH z wartości 3,0 do wartości docelowej 3,8-4,0 przy użyciu 5% roztworu wody amoniakalnej. W tabeli poniżej przedstawiono przebieg procesu technologicznego wdrożonego do testów na linii galwanicznej.

Tab.18. Przebieg procesu technologicznego

Poz.	Proces	Temperatura [°C]	pH	Czas [s]	Skład kąpeli
33	Odtłuszczanie	55-65	9.2	600	Surtec 133 (50 g/dm ³)
31	Płukanie	Temp. pokojowa	-	110	Woda sieciowa
30	Płukanie	Temp. pokojowa	-	320	Woda sieciowa
29	Płukanie	Temp. pokojowa	-	330	Woda sieciowa
26	Dekapowanie	Temp. pokojowa	-	20	H ₂ SO ₄ 96% (5 ml/dm ³)
25	Płukanie	Temp. pokojowa	-	50	Woda demineralizowana

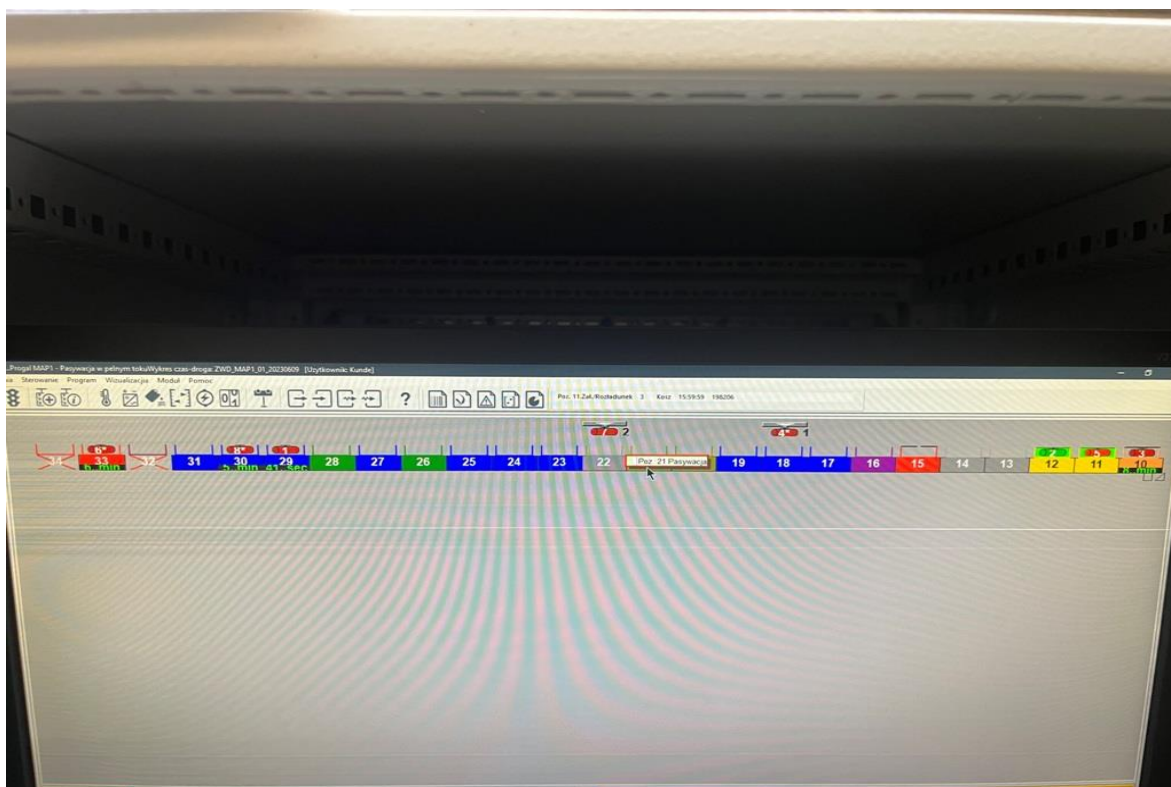
24	Płukanie	Temp. pokojowa	-	180	Woda demineralizowana
23	Płukanie	Temp. pokojowa	3,5-4,0	60	Woda demineralizowana
20	Pasywacja	36-40	3,8-4,0	300	„Baza” + 600 ppm Zr + 100 ppm HF + 10 ppm V
19	Płukanie	Temp. pokojowa	-	150	Woda demineralizowana
18	Płukanie	Temp. pokojowa	-	90	Woda demineralizowana
17	Płukanie	Temp. pokojowa	-	90	Woda demineralizowana
16	Ciepłe płukanie	50-60	-	200	Woda demineralizowana
15	Suszenie	50-60	-	510	-
10	Suszenie podciśnieniowe	20-60	-	530	-

Na linii technologicznej przy użyciu oprogramowania sterującego jest możliwy podgląd wizualny na wanny procesowe, płukania międzyoperacyjne oraz pozycje do suszenia detali. Na linii automatycznej proces technologiczny podzielony jest blokowo:

- Poz. 33 – wanna do odtłuszczania chemicznego,
- Poz. 28,26 – wanna do dekapowania (w działaniach wdrożeniowych wykorzystano poz.28),
- Poz. 22 – wanna przeładunkowa detali służąca do zmiany wózka transportującego,
- Poz. 21,22 – wanna do pasywacji (w działaniach wdrożeniowych wykorzystano poz.21),

- Poz. 16 – wanna do ciepłego płukania o temp. 50-60°C,
- Poz. 15 - suszarka konwencjonalna z pompą ciepła,
- Poz. 14,13 – stacje zawieszek oczekujących na przeprowadzenie procesu z przypisanymi programami procesu technologicznego,
- Poz. 12,11- Stacje załadunkowe i rozładunkowe zawieszek z detalami,
- Poz. 10 – Suszarka próżniowa,
- Poz. 31,30,29,27,25,24,23,19,18,17 – Wanny do płukań międzyoperacyjnych po każdym etapie procesu.

Wanny rozmieszczone na pozycjach 35 i 33 są wyłączone z eksploatacji. Przy użyciu oprogramowania wprowadzane są pozycje do przebiegu procesu wraz z podglądem na czasy operacyjne dla poszczególnych pozycji przedstawionymi poniżej.



Rys. 89. Schemat przebiegu technologicznego dla poszczególnych pozycji na linii automatycznej.

Wizualizacja Moduł Pomoc

ZWD pasywacja 231 gale

Typ: Przebieg

Rodzaj belki katod. Kosze

Konieczne potwierdzenie przy starcie

pozycja	podnosz.	czas trwania	..Tol.	Typ poz.
Poz. 12.Zał./Rozładunek	---	---	---	300 Standard
Poz. 22.Stanowsko przerzutowe	1	0	600	Standard
Poz. 33.Odtłuszczanie chemiczne	1	1	600	60 Standard
Poz. 31.Płukanie kaskadowe I	1	110	120	Standard
Poz. 30.Płukanie kaskadowe II	1	320	120	Standard
Poz. 29.Płukanie zimne	1	330	120	Standard
Poz. 26.Dekapowanie I	1	20	10	Standard
Poz. 25.Płukanie kaskadowe I	1	50	30	Standard
Poz. 24.Płukanie kaskadowe II	1	180	30	Standard
Poz. 23.Płukanie zimne	1	60	120	Standard
Poz. 22.Stanowsko przerzutowe	1	10	60	Standard
Poz. 20.Pasywacja	1	300	120	Standard
Poz. 19.Płukanie kaskadowe I	1	150	60	Standard
Poz. 18.Płukanie kaskadowe II	1	90	60	Standard
Poz. 17.Płukanie kaskadowe III	1	90	60	Standard
Poz. 16.Płukanie gorące	1	200	60	Standard
Poz. 15.Suszarka	1	510	600	Standard
Poz. 10.Suszarka podciśnieniowa	1	530	120	Standard
Poz. 12.Zał./Rozładunek	---	---	---	Standard

Rys. 90. Schemat przebiegu procesu z podanymi czasami dla sztywnego przebiegu procesu technologicznego.

W procesie części poddano odtłuszczaniu chemicznemu w celu usunięcia zanieczyszczeń z powierzchni tłuszcze pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego oraz zanieczyszczeń takich jak kurz. W procesie dekapowania nastąpiło usunięcie z powierzchni warstwy tlenków w celu aktywacji powierzchni przed następnym krokiem procesu głównego. Następnie przeprowadzono proces pasywacji w którym wytworzono warstwę konwersyjną na powierzchni elementu. Ostatnim krokiem procesu są systemy suszenia, które zapewniają nam optymalne wysuszenie powierzchni elementu wraz z usunięciem wody międzykrystalicznej. Pomiędzy operacjami głównymi są płukania międzyoperacyjne zapewniające barierę przed przenoszeniem zanieczyszczeń oraz roztworów stosowanych w procesie ponadto zapewniają odpowiednią jakość powierzchni elementu na każdym etapie procesu. Części po przeprowadzonym procesie odstawiono na 72 h przed przeprowadzeniem testów komorowych. Następnie przystąpiono do przeprowadzenia testów odporności na korozję w komorze solnej w warunkach obojętnej mgły solnej. Testy przeprowadzono w komorze solnej w Heiche Polska. Wyniki odporności korozyjnej dla stopów aluminium Al231 przedstawiono w tabeli 19 poniżej.

Tab. 19. Wyniki testu komorowego dla stopu aluminium Al231 (Heiche Polska)

Czas [h]	Test NSS dla stopu aluminium Al231	
0		
72		
240		

Wyniki testu komorowego przeprowadzone na detalach z wytworzoną warstwą konwersyjną są pozytywne i spełniają warunki akceptacji dot. korozji białej na elementach badanych. Po upływie 72 h testu na powierzchni badanego elementu pojawiają się pierwsze punktowe ślady korozji, które przy 240 h testu ulegają rozwinięciu i obejmują jego większą

powierzchnię. Testy równoległe zostały zlecone firmie Surtec Polska, która również przeprowadziła testy komorowe w celu weryfikacji osiągnięć. Wyniki przedstawiono w poniżej tabeli (Tabela 20).

Tab. 20. Wyniki testu komorowego dla stopu aluminium Al231 (Surtec Polska)

Czas [h]	Test NSS dla stopu aluminium Al231	
72		
240		

Detale po zakończonym teście komorowym w Surtec Polska, zostały ocenione pozytywnie jako zgodne i klasyfikujące się poniżej 8% korozji białej dla badanej powierzchni. Po 72 godzinach trwania testu detale praktycznie nie wykazują oznak korozji na powierzchni. Natomiast w trakcie trwania testu aż do jego zakończenia można zaobserwować rozwijanie się korozji białej na powierzchni badanego elementu z wytworzona warstwą konwersyjną. W raporcie nie ujęto zdjęć badanych elementów przed testem komorowym ze względu wytwarzanie technicznych warstw konwersyjnych o tym samym charakterze wizualnym.

Testy wdrożeniowe zostały zakończone pozytywnie z wynikami odporności korozyjnej wytworzonych warstw konwersyjnych mieszczących się w standardach motoryzacyjnych. Podczas trwania testów zaobserwowano jednak mętnienie kąpiel do pasywacji wraz z wytrącaniem się jej składników. Dalszy rozwój tej kąpiel wymagałby zbadania kluczowych zagadnień, np. w jakim stopniu mętnienie wpływa na właściwości powłok konwersyjnych, w jakim stopniu takie starzenie się kąpiel idzie w parze ze zmianą jej składu chemicznego, czy możliwa byłaby ciągła lub okresowa filtracja kąpiel i bieżące uzupełnianie składu, itp. Są to bardzo ciekawe zagadnienia technologiczne, jednak póki co kąpiel nie ma zastosowania komercyjnego ze względu na czynnik ekonomiczny wynikający z potencjalnie częstych wymian kąpiel do pasywacji podczas jej eksploatacji.

4. Wnioski

Niniejsza rozprawa doktorska została poświęcona dostosowaniu już istniejących w przemyśle technologii wytwarzania powłok konwersyjnych na powierzchni aluminium do warunków produkcji w firmie Heiche Polska Sp. z o.o. Uwagę skupiono na optymalizacji procesu chemicznej obróbki powierzchni wysokokrzemowych odlewów ciśnieniowych ze stopów EN-AC 46000 i EN-47100 w kąpielach do pasywacji bazujących na związkach Cr(III) i Zr(IV). W toku przeprowadzonych badań podstawowych oraz działań o charakterze wdrożeniowym ustalono, że:

- Stopy odlewnicze aluminium Al231 i Al226 są wymagającymi w obróbce chemicznej materiałami,
- Oba stopy charakteryzują się podobnym składem chemicznym, przy czym Al231 zawiera w swoim składzie więcej krzemu 10,5-13,5 % mas. oraz mniej miedzi 0,7-1,2 % mas. w porównaniu do Al226. Dla stopu aluminium Al226 zawartość w % mas. krzemu wynosi 8,0-11,0 i miedzi 2,0-4,0 %mas.,
- Oba stopy charakteryzują się wyraźną segregacją pierwiastków stopowych i występowaniem faz międzymetalicznych. W mikrostrukturze stopów występują owalne i sferyczne ziarna fazy bogatej w glin, a przestrzeń pomiędzy ziarnami fazy α -Al wypełnia faza bogata w krzem. Miedź segreguje na granicach ziaren fazy α -Al lub w postaci ziaren innej fazy. W stopie Al231, żelazo i mangan pokrywają się i występują jako osobna faza. W stopie Al226, żelazo występuje w postaci jasnych nitkowatych faz oraz płytek (w zależności od kierunku cięcia próbki). Natomiast na dyfraktogramach wykazano jako prawdopodobne istnienie

fazy: $\text{Cu}_{6.69}\text{Si}$, $\text{Cu}_{0.795}\text{Al}_{0.173}\text{Si}_{0.03}$ oraz $\text{Cu}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$. Wśród możliwych faz jest także $\text{Fe}_{1.01}\text{Al}_{0.02}\text{Si}_{0.97}$. Ponieważ charakterystyczne piki dla Si oraz Al nie obsadzają jednak wszystkich obecnych na dyfraktogramach rentgenowskich pików, więc możliwe jest istnienie dodatkowej/-ych faz.

- Obróbka stopów Al226 i Al231 w kąpeli do pasywacji bazującej jedynie na związku Cr(III) i HF nie powoduje wytworzenia powłoki konwersyjnej, która posiadałaby właściwości ochronne. Ponadto powłoki wytworzone w tej kąpeli są bardzo cienkie (trudne do określenia techniką FIB/SEM z użyciem obrazowania wysokorozdzielczego). Technika XPS określono, że te cienkie warstwy zbudowane są głównie z: krzemu, chromu, glinu, tlenu i węgla.
- Dopiero obecność w kąpeli związku fluorokompleksowego cyrkonu (H_2ZrF_6) sprawia, że szybkość tworzenia powłoki konwersyjnej gwałtownie wzrasta, a jej grubość osiąga miejscowo prawie 100 nm,
- W pracy zbadano wpływ stężenia H_2ZrF_6 w kąpeli (w zakresie od 200 ppm do 800 ppm Zr) na przebieg procesu tworzenia powłok konwersyjnych oraz na ich wybrane właściwości. Nie zauważono jednak, aby taki kilkukrotny wzrost stężenia cyrkonu wywoływał analogiczne zmiany w grubości wytworzonych powłok. Niezależnie od użytego stężenia grubość powłok wahała się między 38 a 87 nm. Bardziej interesujące jest jednak to, że większe wahania grubości zaobserwowano w zależności od miejsca analizy na próbce. Dla przykładu, powłoka wytworzona w kąpeli z dodatkiem 200 ppm Zr miała miejscowo grubość od 62 nm do 87 nm, podczas gdy ta wytworzona w obecności 800 ppm Zr – od 50 do 74 nm.
- Oprócz niejednorodności rozkładu grubości powłok zauważono również inne, lokalne cechy morfologii tych powłok. Przykładem są lokalne pęknięcia i drobne złuszczenia. W toku badań ustalono, że spękania powłok powstają najczęściej w miejscach występowania ziaren fazy bogatej w krzem, która ma kontakt z roztworem w trakcie procesu tworzenia powłoki. To samo dotyczy złuszczeń, które są następstwem pęknięcia.
- Inną charakterystyczną cechą jest sferoidalna morfologia powłok. Zauważono, że kuliste struktury / twory powstają na powierzchni w miejscach katodowych, w których występują fazy bogate np. w miedź. W tych miejscach reakcja

katodowa wydzielania wodoru biegnie z dużą szybkością i zapewne to gazowy wodór sprzyja tworzeniu takich pustych w środku sfer.

- W pracy wytypowano optymalny skład kąpeli do pasywacji dla działań wdrożeniowych oparty na siarczanie(VI) chromu(III) oznaczonym jako „Baza” w stężeniu 480 ppm, kwasie fluorowodorowym w stężeniu 100 ppm, związku cyrkonu w stężeniu 600 ppm oraz związku wanadu w stężeniu 10 ppm. Przeprowadzone testy komorowe NSST potwierdzają doskonałe właściwości (odporność na korozję) warstw ochronnych wytworzonych w obecności dodatków do kąpeli związku cyrkonu oraz wanadu. Zaobserwowano jedynie pojedyncze punkty tzw. korozji białej po przeprowadzonym teście na powierzchni badanych elementów w przeciwieństwie do innych badanych powłok ochronnych gdzie stopień skorodowania powierzchni elementu był znacznie wyższy.
- Proces pasywacji aluminium (odtłuszczanie chemiczne, dekapowanie, pasywacja) w ramach testu na linii automatycznej został wdrożony z ustalonymi temperaturami w testach laboratoryjnych oraz zmodyfikowanymi czasami dla każdego etapu procesu. Czas ekspozycji części w kąpielach na poszczególnym etapie procesu został dostosowany do warunków procesu seryjnego ze względu na zastosowanie sztywnego taktu procesu w oprogramowaniu sterującym linią galwaniczną.
- W działaniach wdrożeniowych potwierdzono, że obecność w kąpeli związku fluorokompleksowego cyrkonu (H_2ZrF_6) oraz związku wanadu $[(\text{NH}_4)\text{Na}_3(\text{V}_4\text{O}_{11})_2]$ pozytywnie wpływają na odporność korozyjną dla części elementów pomp ze stopu Al231. Części z wytworzoną warstwą konwersyjną, na których przeprowadzono test komorowy w obojętnej mgie solnej, w czasie ekspozycji 240 h spełniają wymagania standardów motoryzacyjnych do 8% korozji białej dla ocenianej powierzchni. Potwierdzają to uzyskane wyniki dla przeprowadzonego testu w Heiche Polska oraz testu zewnętrznego w Surtec Polska.
- Podczas przeprowadzenia testów w działach wdrożeniowych zaobserwowano mętnienie kąpeli do pasywacji wraz z wytrącaniem jej składników w formie osadu.

5. Bibliografia

1. Dobrzański L., Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2002.
2. Dobrzański L., Metaloznawstwo opisowe, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013, 382-416.
3. PN-EN 573-3+A1, Aluminium i stopy aluminium - Skład chemiczny i rodzaje wyrobów przerobionych plastycznie, część 3: Skład chemiczny i rodzaje wyrobów.PKN.
4. Oczko K.E., Kawalec A.: Kształtowanie metali lekkich. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa, 2012.
5. Baszkiewicz J., Kamiński M., Korozja materiałów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2006.
6. Przybyłowicz K., Metaloznawstwo, WNT, Warszawa, 2007, 389-402.
7. Zhao H., Jin Y et al., How solute atoms control aqueous corrosion of Al-alloys, Nature Communications volume 15, Article number: 561 2024.
8. Uhlig H. H., Revie R. W., Corrosion and Corrosion Control, 2008.
9. Pourbaix M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd English ed., 1974.
10. Praca zbiorowa pod red. Sianko U., Poradnik galwanotechnika, Wyd.3., WNT, Warszawa, 2002, 104-122, 438-467.
11. Kaufman J.G., Introduction to aluminum alloys and tempers, ASM International, Materials Park, OH, 2000, 1-258.
12. ASM International Handbook Committee, „Properties and selection: nonferrous alloys and special- purpose materials”, Metals Handbook, 10. wyd., ASM International, 1990, ss. 1–1328.
13. PN-EN 1706, Aluminium i stopy aluminium. Odlewy. Skład chemiczny i własności mechaniczne. PKN.

14. DIN 17611, Anodized Products Of Wrought Aluminium And Wrought Aluminium Alloys - Technical Conditions Of Delivery. Deutsches Institut für Normung.
15. PN-EN ISO 8504-2. Metody przygotowania powierzchni. Część 2. Obróbka strumieniowo - ścierna.
16. Z. Wu, J. Shen, X. Wu, Y. Peng, S. Lin, X. Huang, et al. „Research on polishing aluminum alloy optical elements with a new solid flexible bonnet tool”, J Manuf Process, 2023, 103 pp. 168-180.
17. Burzic B., Hofele M., Mürdter S., Riegel H., „Laser polishing of ground aluminum surfaces with high energy continuous wave laser”, J. Laser Appl. 29, Issue 1 (2017)
18. www.altis-szczotki.pl [dostęp 17 czerwca 2024].
19. Matuszak J., Zaleski K., Dynamic Diameter Determination of Circular Brushes, Applied Mechanics and Materials, 2015, 791:232-237.
20. J.A. Diestea, A. Fernándezb, D. Robaa ,B. Gonzalvoa ,P. Lucas, „Automatic grinding and polishing using Spherical Robot”, Procedia Engineering 63 (2013) 938 – 946.
21. PN-EN ISO 8504-2. Metody przygotowania powierzchni. Część 2. Obróbka strumieniowo-ścierna.
22. PN-EN ISO 11124-1. Wymagania techniczne dotyczące metalowych ścierni stosowanych w obróbce strumieniowo – ścierniej. Ogólne wprowadzenie i klasyfikacja.
23. PN-EN ISO 11126-1. Wymagania techniczne dotyczące metalowych ścierni stosowanych w obróbce strumieniowo – ścierniej. Ogólne wprowadzenie i klasyfikacja.
24. S. Zaborski, T. Stechnij, D. Poroś, „ Wpływ obróbki strumieniowo – ścierniej na strukturę geometryczną powierzchni wybranych metali nieżelaznych”, Mechanik, 2016, nr. 8-9.
25. R. Bubbico, G. P. Celata, F. D’Annibale, B. Mazzarotta, i C. Menale, „Experimental analysis of corrosion and erosion phenomena on metal surfaces by nanofluids”, Chem. Eng. Res. Des.,t. 104, 605–614, 2015.

26. T. Biestek, J. Weber, Ochrona przed korozją, powłoki konwersyjne – chromianowe, fosforanowe, tlenkowe i szczawianowe, W W-T, Warszawa, 1968.
27. D.P. Burduhos Nergis, C. Nejneru, D.D. Burduhos Nergis, C. Savin, A.V. Sandu, S.L. Toma C. Bejinariu, The galvanic corrosion behavior of phosphated carbon steel used at carabiners manufacturing, *Revista de Chimie* 70, 215-9 (2019).
28. C. Bejinariu, D.P. Burduhos-Nergis, N. Cimpoesu, Immersion Behavior of Carbon Steel, Phosphate Carbon Steel and Phosphate and Painted Carbon Steel in Saltwater, *Materials* 14, 188 (2021).
29. D.P. Burduhos-Nergis, A.V. Sandu, D.D. Burduhos-Nergis, D.C. Darabont, R.I. Comaneci, C. Bejinariu, Shock Resistance Improvement of Carbon Steel Carabiners Used at PPE, *MATEC Web of Conferences* 290, 12004 (2019).
30. A. Zych, L. Kwiatkowski, Możliwości modyfikacji chemicznej obróbki powierzchniowej powierzchni stopu AA 2024-T3 w celu podwyższenia właściwości ochronnych amorficznych powłok fosforanowych. *Ochrona przed Korozją* Nr 4-5 (2010), str. 242-245.
31. D.W. Zhao, C. Liu, K.Q. Zuo, P. Su, L.B. Li, G.Y. Xiao, L. Cheng, Strontium-zinc phosphate chemical conversion coating improves the osseointegration of titanium implants by regulating macrophage polarization, *Chemical Engineering Journal* 408, 127362 (2021).
32. H. Liu, Z. Tong, Y. Yang, W. Zhou, J. Chen, X. Pan, X. Ren, Preparation of phosphate conversion coating on laser surface textured surface to improve corrosion performance of magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 865, 158701 (2021).
33. A.A. Aal, Protective coating for magnesium alloy, *Journal of Materials Science* 43, 2947-54 (2008).
34. D.P. Burduhos-Nergis, C. Bejinariu, A.V. Sandu, Phosphate Coatings Suitable for Personal Protective Equipment, *Materials Research Forum* 89 (2021).
35. US. Patent 5635084, Method of creating a corrosion resistant surface on an aluminium copper alloy.
36. A. Zalewska, J. Kowalik, „Konwersyjne powłoki fosforanowe jako zabezpieczenie

- antykorozyjne podłoża metalowych”, *Inż. Ap. Chem.* 2016, 55, 5, 212-213.
37. M. W. Kendig, R. G. Buchheit, Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings, *Corrosion* 59 (2003), 379-400.
38. R. Saillard, S. Zanna, A. Seyeux, B. Fori, J. Światowska, C. Blanc, P. Marcus, Influence of ageing on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer, *Corros. Sci.* (2021), vol. 182, 15.
39. Rémi Viroulaud, Jolanta Światowska, Antoine Seyeux, Sandrine Zanna, Joffrey Tardelli, Philippe Marcus, Influence of surface pretreatments on the quality of trivalent chromium process coatings on aluminum alloy, *Applied Surface Science* (2017), vol.423, 927-938.
40. J.T. Qi, T. Hashimoto, J.R. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, G.E. Thompson, Trivalent chromium conversion coating formation on aluminium, *Surf. Coating. Technol.*, 280 (2015), 317-329.
41. X. Verdalet-Guardiola, R. Saillard, B. Fori, S. Duluard, C. Blanc, Comparative analysis of the anticorrosive properties of trivalent chromium conversion coatings formed on 2024-T3 and 2024-T351 aluminium alloys, *Corros. Sci.*, 167 (2020), 108508.
42. N. Piao, L. Wang, T. Anwar, X. Feng, S.e. Sheng, G. Tian, J. Wang, Y. Tang, X. He, Corrosion resistance mechanism of chromate conversion coated aluminium current collector in lithium-ion batteries, *Corros. Sci.*, 158 (2019), Article 108100.
43. G. M. Brown, K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson, G. C. Wood, Further evidence for the presence of residual flaws in a thin oxide layer covering high purity aluminium, *Corros. Sci.* 34, (1993) 2099-2104.
44. G. M. Brown, K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson, G. C. Wood, The development of chemical conversion coatings on aluminium, *Corros. Sci.* 35 (1993) 253-256.
45. Chidambaram D., Vasquez M.J., Halada G.P., Clayton C.R., Studies on the repassivation behaviour of aluminium and aluminium alloy exposed to chromate solutions, *Surface and Interface Analysis*, (2003), Vol. 35, No.2, 226-230.

46. Campestrini P., Terryn H., Vereecken J., De Wit J.H.W., Chromate conversion coating on aluminium alloys II: Effect of the microstructure, *Journal of the Electrochemical Society*, (2004), Vol. 151, No.6, B359-B369.
47. Chidambaram D., Halada G.P., Clayton C.R., Synchrotron radiation based grazing angle infrared spectroscopy of chromate conversion coatings formed on aluminium alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, (2004), Vol. 151, No.3, B160 B164.
48. S.A. Kulinich, A. S. Akhtar, D. Susac, P. C. Wong, K. C. Wong, K. A. R. Mitchell, On the growth of conversion chromate coatings on 2024-Al alloy, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 3144-3153.
49. Kieszkowski M., Tomassi P., Błachowicz E., Rubel E.: *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytyczne dla powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych*, Opracowanie na zamówienie Ministerstwa Środowiska sfinansowane przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, 2009.
50. R.L. Twite, G.P. Bierwagen, Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys, *Prog. Org. Coat.*, 33 (1998), 91-100.
51. Z. Yong, J. Zhu, C. Qiu, Y. Liu, Molybdate/phosphate composite conversion coating on magnesium alloy surface for corrosion protection, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2008), 1672-1680.
52. C. Liang, Z. Lv, Y. Zhu, S. Xu, H. Wang, Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 288 (2014), 497-502.
53. Y.B. Ma, N. Li, D.Y. Li, M.L. Zhang, X.M. Huang, Characteristics and corrosion studies of vanadate conversion coating formed on Mg-14 wt%Li-1 wt%Al-0.1 wt%Ce alloy, *Appl. Surf. Sci.*, 261 (2012), 59-67.
54. L. Lei, J. Shi, X. Wang, D. Liu, H. Xu, Microstructure and electrochemical behavior of cerium conversion coating modified with silane agent on magnesium substrates, *Appl. Surf. Sci.*, 376 (2016), 161-171.
55. J.H. Nordlien, J.C. Walmsley, H. Østerberg, K. Nisancioglu, Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium, *Surf. Coat. Technol.*, 153 (2002), 72-78.

56. O. Lunder, C. Simensen, Y. Yu, K. Nisancioglu, Formation and characterisation of Ti-Zr based conversion layers on AA6060 aluminium, *Surf. Coat. Technol.*, 184 (2004), 278-290.
57. S. Adhikari, K.A. Unocic, Y. Zhai, G.S. Frankel, J. Zimmerman, W. Fristad, Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: characterization and performance assessment, *Electrochim. Acta*, 56 (2011), 1912-1924.
58. L.L. Li, B.W. Whitman, G.M. Swain, Characterization and Performance of a Zr/Ti Pretreatment Conversion Coating on AA2024-T3, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (6) (2015), C279-C284.
59. C. Krawic, M.W. Luczak, A. Zhitkovich, Variation in extracellular detoxification is a link to different carcinogenicity among chromates in rodent and human lungs, *Chem. Res. Toxicol.*, 30 (2017), pp. 1720-1729.
60. J. Qi, G.E. Thompson, Comparative studies of thin film growth on aluminum by AFM, TEM and GDOES characterization, *Appl. Sur. Sci.*, 377 (2016), 109-120.
61. J. Qi, A. Nemcova, J.R. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, G.E. Thompson, Influence of pre- and post-treatments on the formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024 alloy, *Thin Solid Films*, 616 (2016), 270-278.
62. N.A. Azeez, S.S. Dash, S.N. Gummadi, V.S. Deepa, Nano-remediation of toxic heavy metal contamination: Hexavalent chromium [Cr(VI)], *Chemosphere*, 266 (2021), Article 129204.
63. M. Costa, Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans, *Crit. Rev. Toxicol.*, 27 (1997), 431-442.
64. S. Mishra, R.N. Bharagava, Toxic and genotoxic effects of hexavalent chromium in environment and its bioremediation strategies, *J. Environ. Sci. Health C. Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.*, 34 (2016), 1-32.
65. T. Santonen, H. Louro, B. Bocca, R. Bousoumah, R.C. Duca, A. Fucic, K.S. Galea, L. Godderis, T. Göen, I. Iavicoli, B. Janasik, K. Jones, E. Leese, V. Leso, S. Ndaw, K. Poels, S.P. Porras, F. Ruggieri, M.J. Silva, A. Van Nieuwenhuysse, J. Verdonck, W. Wasowicz, A. Tavares, O. Sepai, P.T.J. Scheepers, S. Viegas, The HBM4EU chromates study – Outcomes and impacts on EU policies and occupational health practices *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 248 (2023).

66. A.J. Cornet, A.M. Homborg, P.R. Anusuyadevi, L. 't Hoen-Velterop, J.M.C. Mol, Unravelling corrosion degradation of aged aircraft components protected by chromate-based coatings, *Eng. Fail. Anal.*, 159 (2024), Article 108070.
67. Bund A., Hasamedini S., Trivalent chromium conversion coatings, *J. Coat. Technol. Res.*, 2019, 16, 623-641.
68. Munson C. A., Swain G. M, Structure and chemical composition of different variants of a commercial trivalent chromium process (TCP) coating on aluminum alloy 7075-T6, *Surface & Coatings Technology*, 2017, 315, 150-162.
69. J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, R.L. McCreery, G.S. ,Frankel Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024–T3,*Surf. Coat. Technol.*, 140 (2001), pp. 51-57.
70. Frankel G.S., GuoY., Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3, *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206, 3895-3902.
71. C.A. Munson, S.A. McFall-Boegeman, G.M. Swain Cross comparison of TCP conversion coating performance on aluminum alloys during neutral salt-spray and thin-layer mist accelerated degradation testing *Electrochim. Acta*, 282 (2018), 171-184.
72. Instrukcja technologiczna SurTec 650. Materiały wewnętrzne Heiche Polska, 2024.
73. L.M. Janqour, A.A. Sarabi Optimization of coating process parameters and surface characterization for vanadium-based conversion coating on 2024 aluminum alloy *Prog. Org. Coating*, 133 (2019), 33-43.
74. A.S. Hamdy, I. Doench, H. Mohwald, Intelligent self-healing corrosion resistant vanadia coating for AA2024, *Thin Solid Films*, 520 (2011), 1668-1678.
75. Jia Y., Liu Y., Wu X., Zhong X., Self – repairing vanadium – zirconium composite conversion coating for aluminium alloys, *Applied Surface Science*, 2013, 280, 489-493.
76. A. Yi, W. Li, J. Du, S. Mu, Preparation and properties of chrome-free colored Ti/Zr based conversion coating on aluminum alloy, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5960-5964.
77. www.lenaal.com.pl [dostęp 20 czerwca 2024].

78. F. Andreatta, A. Turco, I. de Graeve, H. Terryn, J.H.W. de Wit, L. Fedrizzi. SKPFM and SEM Study of the Deposition Mechanism of Zr/Ti Based Pre-Treatment on AA6016 Aluminum Alloy, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 7668–7685.
79. P. Ahmadi, A.A. Sarabi, Eivaz H., Mohammadloo, R. Behgam, Effect of practical parameters on the structure and corrosion behavior of vanadium/zirconium conversion coatings on AA 2024 aluminum alloy, *J. Coat. Technol. Res.* 16 (2019) 1503–1513.
80. J. Cerezo, J. I. Vandendael, R. Posner, K. Lill, J.H.W. de Wit, J.M.C. Mol, H. Terryn, Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces, *Surf. Coat. Tech.* 236 (2013) 284–289.
81. E. Gralak, J. Szczepańska, K. Winiarska, W. Tylus, J. Winiarski, The effect of hexafluorozirconic acid concentration on the formation and corrosion resistance of trivalent chromium conversion coatings on AlSi12Cu1(Fe) cast alloy, *Materials Today Communications*, 38 (2024) 108409.
82. J. A. Treverton, M. P. Amor, High-Resolution SEM Studies of Chromate Conversion Coatings, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 3706–3710.
83. S. Verdier, N. van der Laak, F. Dalard, J. Metson, S. Delalande, An Electrochemical and SEM Study of the Mechanism of Formation, Morphology, and Composition of Titanium or Zirconium Fluoride-Based Coatings, *Surf. Coat. Tech.* 200 (2006) 2955–2964.
84. L. Li, Corrosion protection provided by trivalent chromium process conversion coatings on aluminum alloys (Ph.D Thesis), Michigan State University, 2013.
85. L. Fedrizzi, F. Deflorian, P. L. Bonora, Corrosion Behaviour of Fluotitanate Pretreated and Painted Aluminium Sheets, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 969–978.
86. Z. Zou, Ni. Li, D. Li, H. Liu, S. Mu., A Vanadium-Based Conversion Coating as Chromate Replacement for Electrogalvanized Steel Substrates, *J. Alloy. Comp.* 509 (2011) 503–507.
87. X. Verdalet-Guardiola, B. Fori, J.P. Bonino, S. Duluardb, C. Blanc, Nucleation and growth mechanisms of trivalent chromium conversion coatings on 2024-T3 aluminium alloys, *Corros. Sci.* 155, (2019) 109–120.

88. M.C. Biesinger, C. Brown, J.R. Mycroft, R.D. Davidson, N.S. McIntyre, X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1550–1563.
89. M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730.
90. H.J.M. Bosman, A.P. Pijpers, A.W.M.A. Jaspers, An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Acidity of SiO₂–ZrO₂ Mixed Oxides, *J. Catal.* 161(1996) 551–559.
91. C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R.Jr. Rumble, NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version) (<http://srdata.nist.gov/xps/>) 2003.