



Pannon Egyetem

Vegyésszmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

**A MIKROSZERKEZET ÉS ÖSSZETÉTEL HATÁSA A VAS- ÉS
ACÉLFELÜLETEKEN KIALAKÍTOTT KORRÓZIÓVÉDŐ
BEVONATOK TULAJDONSÁGAIRA**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Készítette:

HERBÁTH BEÁTA

okleveles anyagmérnök

Témavezetők:

Dr. Kovács Kristóf

nyugalmazott egyetemi docens

és

Dr. Korim Tamás

egyetemi docens

2023

Bevezetés és célkitűzés

Napjainkban a járműgyártás területén már nemcsak a személygépjárművek esetében lényeges a fémfelületek korróziógátló bevonatolása, hanem a tehergépjárművek és a mezőgazdasági járművek esetében is. A mezőgazdasági gépek és alkatrészek festés előtti felület-előkezelési technológiája az elmúlt években már felzárkózott az autógyártásban elvárt minőségi elvárásokhoz. Kutatásaim a BPW-Hungária Kft. szombathelyi gyárának felület-előkezelő – és festősorain, ipari körülmények között készült mintákra épültek, kimondottan a mezőgazdasági- és közúti gépjármű gyártásra fókuszálva.

A disszertációs munkám a foszfát konverziós bevonatokra összpontosít, különös hangsúllyal a vas- és acél felületeken létrehozott cink-foszfát bevonatokra, kiegészítve a kutatások során megszerzett új ismeretekkel - az alumínium ötvözetek cinkfoszfátózása gömbgrafitos vasöntvény és acél ötvözetekkel együtt - témakörben.

A foszfátózás a legszélesebb körben alkalmazott fém-előkezelési eljárás vas- és egyéb fémek felületkezelésére. Gazdaságossága, gyorsasága és kiváló korrózióállósága, kopásállósága, tapadási és kenési tulajdonságai miatt jelentős szerepet tölt be az autó-, járműgyártásban a fémfelületek felület-előkezelésében. A járműgyártók konstruktőrei az összetett kialakítású munkadarabokat a jövőbeli igénybevételnek megfelelően többféle alapfémből állítják össze, amelyek különböző megmunkálási fázisokon (hegesztés, forgácsolás, lemezmegmunkálás, kovácsolás stb.) és mechanikai előkezeléseken esnek át, így a festés előtti felület-előkezelés során a mérnököknek egy olyan folyamatot kell kialakítani, amelynek során a multimetál eljárásokkal kialakított bevonatrendszerek kielégítik a vevők által támasztott korrózióállósági és minőségi elvárásokat úgy, hogy ezen eljárások nem befolyásolják, vagy nem rontják a járműszerkezet tervezésekor meghatározott fizikai-mechanikai tulajdonságait. A gyakorlati tapasztalataim alapján feltételeztem, hogy a szabályozott foszfátózási technológiai folyamat meghatározott működési határértékein belül, a különböző összetételű és felületi tulajdonságú fémfelületeken a konverziós bevonat tulajdonságai eltérőek lesznek, így változnak a végső, többretegű bevonat korrózióállósági tulajdonságai is.

A kutatásaim során kapott vizsgálati eredmények ismeretében bemutatom, hogy a különböző alapfémeken, alacsony cinktartalmú cinkfoszfát fürdőkben létrehozott konverziós bevonatok morfológiai és összetételi tulajdonságai eltérnek a szakirodalmi adatok alapján előre jelezhető tulajdonságoktól abban az esetben, ha ezek az alapfémek egymás mellett, egy ugyanazon járműipari felépítményben vannak beépítve.

Kísérleti tevékenység

Kutatásaim során, az egyenletes bevonatminőség biztosítása érdekében a cink-foszfátózási folyamatban létrehozott kristályos konverziós bevonatot és az alapfémeket is vizsgáltam. A kísérletekhez a járműgyártásban gyakran használt alapfémeket választottam és a napi gyártás során használt gépekkel, szerszámokkal és az alkalmazott műveletekkel (lézervágás, fűrészelés, gépi és kézi szemcseszórás) alakítottuk ki a kutatáshoz használt mintákat, ezzel is szimulálva a gyártási folyamatokban az alapfémre érő mechanikai hatásokat és a felületre kerülő szennyező anyagokat. A vizsgálatokban résztvevő alapfémek: S420MC acél (nyers, homokszórt, szemcseszórt felülettel), SAE 1008/1010 (AISI 1008/1010) CRS acél, EN-GJS-450-10 (5.3107) gömbgrafitos öntvény, EN-AW-6082 kovácsolt alumínium ötvény, AA 6014 alumínium lemez.

A foszfátózási folyamat során készített mintalemezek vizsgálatai között szerepelnek kémiai analitikai vizsgálatok, roncsolásos és roncsolásmentes anyagvizsgálatok, optikai emissziós spektrométerrel (OES) végzett anyagösszetétel mérések, digitális fénymikroszkópos (LM) vizsgálatok, valamint pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) és a hozzá csatlakoztatott energiadisperzív röntgenanalizátorral (EDX) végzett vizsgálatok. A leképező módszerekkel azonosított kristálystruktúrák, felületi hibahelyek, a hibahelyek szerkezete és összetétele nélkülözhetetlen információt ad a foszfátózási folyamatok beállításához.

Vizsgáltam az alapfémek felületi struktúrájának hatása mellett a technológiai folyamatparaméterek hatását is a felületen kialakult kristálystruktúrára és összetételére, kiemelten a foszfátfürdők gyorsítóinak befolyását a végső, többrétegű bevonat rendszer korrózióvédő képességére. Megállapítottam, hogy a különböző struktúrájú fémfelületeken kialakult, különböző mértékben a felületet fedő és eltérő morfológiájú kristályos cinkfoszfát rétegeket az elektroforetikus felvitt festékek megvédik a korróziós hatásoktól, függetlenül a rétegek kristálméretétől, a konverziós bevonat összetételétől vagy porózusságától.

Kutatásaim során azok a vizsgálati módszerek kerültek előtérbe, amelyek a legtöbb járműgyártónál mindennapos használatban vannak, vagy könnyen elérhetőek egy jövőbeli beruházással vagy külső laboratóriumban. A vizsgálatokra elkészített minták ipari termelő sorokon készültek a normál napi termelés folyamán, így a legtöbb, az ipari körülmények között a technológiában előforduló zavaró tényezőt is szimulálni lehetett.

Új tudományos eredmények, tézisek

1. Méréssorozattal bizonyítottam, hogy a S420MC acél, az EN-GJS-450-10 gömbgrafitos öntöttvas, az EN-AW-6082 (AlSi1MgMn) kovácsolt alumínium öntvény és az AA6014 (AlMg0,6Si0,6V) alumíniumötvözet anyagok egyazon, alacsony cinktartalmú, trikationos fürdőben ($\text{Zn}^{2+}=1,3 \text{ g/l}$; $\text{Mn}^{2+}=0,9 \text{ g/l}$; $\text{Ni}^{2+}=0,9 \text{ g/l}$) végzett cinkfoszfátózása során mind $0,5 \text{ g/l}$ nitroguanidin mind a $2,4 \text{ gázpont}$ mennyiségű nitrit tartalmú gyorsító megfelelő kristálystruktúrájú és összetételű, kristályos cinkfoszfát konverziós bevonatot tud létrehozni mindegyik fémhordozón 180 másodperc behatási idő alatt, ha az 53°C hőmérsékletű fürdő fluorid tartalma $140\text{-}150 \text{ ppm}$. SEM felvételekkel igazoltam, hogy a gyorsító adagolási mennyiségének változása azonban hatással van a felületen kialakuló konverziós réteg struktúrájára és fedésére, emiatt az adagolási mennyiségeket az együtt cinkfoszfátózott fémtermékek felületarányának megfelelően kell beállítani.

2. Vizsgálataim során XRD röntgendiffrakciós elemzéssel bizonyítottam, hogy a CRS/SAE 1008/1010 acél foszfátozási reakciójában mind a nitrit tartalmú mind a nitroguanidin gyorsító alkalmazásával a fémfelületen létrejött bevonat a fő kristályos foszfofillit fázis mellett kevés hopeit fázist tartalmaz, a fürdőben jelen lévő $0,9 \text{ g/l}$ mangán ion vagy a gyorsító adagolási mennyisége, illetve a fluorid jelenléte a fürdőben, nem befolyásolja vagy változtatja meg a bevonat összetételét alumínium ötvözetekkel történő együttes felületkezelés esetén. A vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy a nitroguanidin teljes mértékben tudja helyettesíteni a nitrit tartalmú gyorsítókat acél cinkfoszfátózása esetén, ha környezetvédelmi vagy munkaegészségügyi okokból a nitrit tartalmú gyorsítók kiváltására van szükség.

3. EDX mérési eredményeim alapján megállapítottam, hogy homokszórással történő mechanikai felület-előkezelés során a felületi rétegbe nyomódott szóróhomok alkotóelemeit és szennyezőit (Al, Si, Mg, K, Ca) a kémiai felület-előkezelés nem tudja teljes mértékben eltávolítani, emiatt a felületen maradt szennyező elemek a homokszórt felületen képződött konverziós rétegben is kimutathatók. A SEM felvételekkel igazoltam, hogy a homokszórt felületen képződő kristályos cinkfoszfát réteg struktúrája eltérő lesz a szemcseszórt felületen kialakult cinkfoszfát rétegtől amiatt, hogy eltérő szóróanyaggal különböző mikrogeometriájú felület keletkezik, ami különböző struktúrájú cinkfoszfát rétegek kialakulását okozza.

4. Több párhuzamos kísérletsorozat alapján bizonyítottam, hogy a homokszórt és szemcseszórt acél felületeken és a nyers acél felületeken - egymáshoz viszonyítva - különböző színárnyalatú cinkfoszfát réteg alakul ki, amely vizuálisan ellenőrizve, azonnali információt szolgáltat a mérnöki döntésekhez a termelési folyamatok beállításához. Nyers acél felületen sötétszürke, homokszórt acél felületen középszürke, szemcseszórt acél felületen világos ezüstszerű a cinkfoszfát a bevonat nitrit és nitroguanidin gyorsító használata esetén is. Ez a színárnyalat különbség mind a bikationos (Zn^{2+} , Mn^{2+} kationokat tartalmazó) mind a trikationos (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} kationokat tartalmazó) fürdőben történő felület-előkezelés során, mind mártó mind szóró eljárásban és 0,7 g/l vagy 1,07 g/l cinktartalmú fürdőben szórással felhordva is ugyanúgy látható.

5. EDX elemvizsgálattal és XRD diffraktogramokkal igazoltam, hogy AlMg0,6Si0,6V és AlSi1MgMn alumínium ötvözetek esetében, acél felület-előkezelésére beállított sorokon, 140-150 ppm fluorid tartalmú fürdőben mind nitroguanidin mind nitrit tartalmú gyorsító használata esetén hopeit a fő fázis a kristályos rétegben, mellette csak járulékos mangántartalmú kristályos fázis van jelen, de a fürdő 0,9 g/l mangán és 0,9 g/l nikkel tartalma nagyobb mértékben épül be a kristályszerkezetbe, mint acél esetén. Megállapítottam, hogy a különböző fémhordozók együtt foszfátozása során - ennél a fluorid adagolási mennyiségnél - a különböző alumínium- és acélötvözetek felületei hasonlóan viselkednek, mint külön-külön foszfátozásuknál és nem rontják a másik fém bevonatképzési reakcióit. Összehasonlítva a gyorsítók hatását kimutattam, hogy az alumíniumötvözeteknél a nitrit gyorsító használatával lehet elérni a nagyobb lefedettségű és a jobb minőségű a felületi védőréteget.

6. S420MC acél és EN-GJS-450-10 gömbgrafitos öntöttvas együttes cinkfoszfátozása esetén, mártó eljárásban, 53°C hőmérsékletű trikationos ($Zn^{2+}=1,3$ g/l; $Mn^{2+}=0,9$ g/l; $Ni^{2+}=0,9$ g/l) cinkfoszfátzó fürdőben, nitroguanidin gyorsítóval képződött cink-foszfát réteg acélfelületen csak 1,0 g/l gyorsító adagolási mennyiségnél alakult ki egységes foszfátréteg, addig a gömbgrafitos öntvényen egységes, az alapfém fedő cink-foszfát réteg alakul ki, az alkalmazott gyorsító adagolási mennyiségétől függetlenül. Nitrit gyorsító esetén az acélfelületen csak 1,4 g/l gyorsító adagolás mellett nem alakult ki egységes foszfátréteg viszont a gömbgrafitos öntvényen lévő bevonatban szabálytalan kristályok jelentek meg, azok nem változtak az adagolási mennyiség változtatására. Ezek alapján megállapítottam, hogy a nitrit gyorsító gömbgrafitos öntöttvas esetén nem megfelelő gyorsító szer, viszont a nitroguanidin gyorsító 0,2 g/l – 0,5 g/l – 1,0g/l adagolási szinten is

egyenletes, finom kristályos réteget hoz létre a felületen. Az acél és öntöttvas együttes felület-előkezelése során a nitroguanidin gyorsító, 0,5 g/l adagolási mennyiséggel mindkét hordozón használható.

7. SEM felvételek alapján igazoltam, hogy S420MC acéllemezen a felületi érdesség növelése összefügg a bevonat kristályszerkezet finomságának növekedésével. $R_z < 10 \mu\text{m}$ felületi érdesség esetén a kristályszerkezet egyenetlen, és szabálytalan, nagy kristályokat tartalmaz, $R_z = 10\text{-}30 \mu\text{m}$ felületi érdesség között a bevonat kristályszerkezete nem egyenletes, hegyeket-völgyeket tartalmaz, habár befedi az alapfémeket, $R_z = 30\text{-}60 \mu\text{m}$ felületi érdesség esetén, a vizsgálatok alapján, már szabályos, az alapfelületet jól fedő, finomkristályos cinkfoszfát bevonatot lehet elérni.