

**POWŁOKI KONWERSYJNE NA ODLEWACH CIŚNIENIOWYCH
ZE STOPÓW MAGNEZU
CZĘŚĆ II: OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA POWŁOK
DEKORACYJNO-OCHRONNYCH NA ODLEWACH CIŚNIENIOWYCH
ZE STOPÓW MAGNEZU**

**CONVERSION COATINGS ON MAGNESIUM ALLOY DIE CASTINGS
PART II: DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY FOR FABRICATION
OF DECORATIVE AND PROTECTIVE COATINGS ON MAGNESIUM
ALLOY DIE CASTINGS**

*Piotr Dudek¹, Aleksander Fajkiel¹, Tomasz Reguła¹, Marzena Lech-Grega²,
Marek Nowak², Mieczysław Opyrchal²*

¹Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

*²Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach, Oddział Metali Lekkich, ul. Piłsudskiego 19,
32-050 Skawina*

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań technologii wytwarzania powłok chromianowych o charakterze dekoracyjno-ochronnym na odlewach ciśnieniowych ze stopu magnezu AZ91 (MgAl9Zn1). W wyniku prac zostały dopracowane parametry obróbki mechanicznej oraz skład kąpieli roztworów pozwalające na uzyskanie prawidłowych powłok chromianowych na wyrobach odlewanych ze stopu magnezu. Na podstawie badań topografii powierzchni odlewów stwierdzono, że skład chemiczny i fazowy w warstwie przypowierzchniowej odlewu ma decydujący wpływ na jakość uzyskanych powłok.

Słowa kluczowe: stopy magnezu, powłoki konwersyjne, chromianowe powłoki ochronno-dekoracyjne, odlewnictwo ciśnieniowe

Abstract

The article presents the results of investigations of a technology for fabrication of decorative and protective chromate coatings on die castings made from AZ91 (MgAl9Zn1) magnesium alloy. As a result of the investigations, parameters of machining were developed as well as compositions of the bath of solutions to obtain satisfactory chromate coatings on products cast from magnesium alloys. Based on the casting surface topography, it was found that the chemical and phase compositions in the sub-surface layer of casting have a decisive influence on the quality of produced coatings.

Key words: magnesium alloys, conversion coatings, protective-decorative chromate coatings, die casting

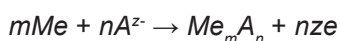
Wstęp

W pierwszej części artykułu (*Powłoki konwersyjne na odlewach ciśnieniowych ze stopów magnezu. Cz. I. Wpływ parametrów technologicznych odlewania ciśnieniowego na jakość odlewów ze stopu AZ91, Prace Instytutu Odlewnictwa, 2011, T. 51, nr 4, s. 31–50*) przedstawiono wyniki badań nad optymalnym doбором parametrów technologicznych odlewania ciśnieniowego stopów magnezu dla uzyskania odpowiedniej jakości powierzchni pod kątem nakładania na nie powłok dekoracyjno-ochronnych [1]. Stwierdzono, że podstawowym kryterium jest stan powierzchni, która powinna być pozbawiona wad powierzchniowych, takich jak: ślady płynięcia, zawirowania i smugi, a także naloty kwieciste, wynikające ze sposobu, jakości i ilości nanoszonej powłoki oddzielająco-smarującej. Istotne znaczenie ma również odpowiednia chropowatość powierzchni, która jest ściśle związana z jakością powierzchni wnętrza formy ciśnieniowej.

Jednocześnie z uwagi na funkcjonalność odlewu (konieczność przenoszenia obciążeń) powinny one charakteryzować się także odpowiednią *wytrzymałością i twardością*, czyli odpowiednią *zwartością strukturalną (gęstością)*, co ściśle związane jest z właściwie zaprojektowanym procesem technologicznym.

Powłoki konwersyjne

Powłoką konwersyjną nazywamy taką powłokę, która w odpowiednio dobranym środowisku związków chemicznych tworzy się na powierzchni metalu lub stopu metalu według sumarycznej reakcji:



gdzie: Me – atom reagującego metalu,

A^{z-} – anion środowiska,

z – stopień utlenienia anionu,

e – elektron,

m, n – współczynniki stechiometryczne.

Powyższej podstawowej reakcji powłokotwórczej towarzyszy szereg innych procesów fizykochemicznych m.in. roztwarzanie się powłoki.

Proces tworzenia się powłoki konwersyjnej jest sztucznie wywołanym i kierowanym procesem korozji, w wyniku którego na powierzchni metalu tworzy się warstwa ściśle związana z metalem o właściwościach dielektryka. Powłoka konwersyjna, w odróżnieniu np. od powłoki metalowej – jest powłoką, w której skład wchodzi związki metali, na których została wytworzona [2].

Wytwarzanie powłok konwersyjnych prowadzi się zarówno metodami bezprądowymi, jak i prądowymi (elektrolitycznymi), gdzie obrabiany metal lub stop metalu jest anodą.

Do powłok konwersyjnych zalicza się: powłoki fosforanowe, chromianowe, tlenkowe i szczawianowe. Powłoki tego typu powstają w wyniku reakcji atomów warstwy wierzchniej metalu z anionami odpowiednio dobranego środowiska.

Powłoki konwersyjne mają bardzo szerokie zastosowanie. Stosuje się je głównie w celach ochrony przed korozją. Mają estetyczny i dekoracyjny wygląd i nie wymagają dodatkowego barwienia lub też – dzięki ich właściwościom adsorpcyjnym – dają się barwić na różne kolory przy użyciu barwników organicznych lub nieorganicznych. Powłoki konwersyjne można otrzymywać na wielu metalach mających szerokie zastosowanie w przemyśle, jak na przykład: aluminium oraz stopy aluminium, cynk, kadm, stal, miedź i stopy miedzi, stopy magnezu, srebro [3].

Chromianowe powłoki konwersyjne

Powłoki chromianowe wytwarzane są w roztworach związków zarówno Cr (VI), jak i Cr (III). Podstawowym składnikiem roztworów do chromianowania w roztworach związków Cr (VI) jest kwas chromowy lub chromian (VI) zaś w przypadku Cr (III) sól chromu (III), np. siarczan chromu (III). Oprócz podstawowych składników w roztworach do chromianowania wchodzi również inne związki zarówno nieorganiczne, jak i organiczne (kwasy i sole metali).

W roztworze takim następuje utlenianie metalu na powierzchni z jednoczesnym przejściem jonów metalu do roztworu. Barwa powłok chromianowych może się zmieniać od bezbarwnych, poprzez żółte, złocistożółte, jasnozielone, zielone, oliwkowe, ciemnozielone aż do brązowych, a nawet czarnych.

Pokrywanie odlewu konwersyjną powłoką chromianową ma na celu zwiększenie odporności korozyjnej, zmniejszenie podatności powierzchni na tworzenie się na nich odcisków palców oraz dla uzyskania efektów barwnych i/lub dekoracyjnych.

Wytwarzanie powłok chromianowych prowadzi się metodami bezprądowymi i elektrolitycznymi.

Powłoki ochronne na stopach magnezu

Jako powłoki ochronne na odlewach ze stopów magnezu stosuje się przede wszystkim powłoki konwersyjne oraz lakiery.

Bardziej skuteczne od powłok nanoszonych bezprądowo są powłoki wytwarzane elektrolitycznie. Warstwa ochronna składa się przede wszystkim z tlenku magnezu. Stosując odpowiednie odczynniki, można uzyskać barwę białą, czarną, szarą, brązową i złotą. Jakość i trwałość warstw ochronnych (powłok) zależy w każdym przypadku od jakości i czystości powierzchni odlewu. W celu właściwego zabezpieczenia powierzchni magnezu zastosowana powłoka powinna być jednorodna, ciągła oraz charakteryzować się dobrą adhezją do podłoża.

Przygotowanie powierzchni odlewów ciśnieniowych ze stopów magnezu pod powłoki konwersyjne

Na ogół odlewy ciśnieniowe po usunięciu układu wlewowego i przelewów oraz po oczyszczeniu powierzchni, najczęściej metodami mechanicznymi (śrutowanie, obróbka wibrościerna), traktowane są w zasadzie jako gotowe półprodukty i nie podlegają dalszej obróbce powierzchniowej. Dla nadania odlewom określonych właściwości fizykochemicznych i mechanicznych, wskutek których odlewy uzyskują zwiększoną odporność na korozję i zużycie oraz estetyczny wygląd, stosuje się obróbkę powierzchniową

odlewów. W skład tej obróbki wchodzi: przygotowanie powierzchni wyrobu i pokrycie odpowiednią powłoką.

Przed wytworzeniem powłoki ochronnej lub dekoracyjnej, szczególnie starannego przygotowania powierzchni wymagają odlewy ciśnieniowe. Powierzchnia odlewu ciśnieniowego charakteryzuje się bowiem dużą niejednorodnością, nie tylko pod względem składu chemicznego, ale i ze względu na dużą ilość pozornie niewidocznych wad, takich jak: niespawy, fałdy i smugi, rysy, pęknięcia, naloty kwieciste, zarysy, pęcherze, linie płynięcia, zawirowania i zabarwienia, które wymagają starannego usunięcia, przeważnie na drodze szlifowania i polerowania. Wad tych nie można zatuszować, np. przez malowanie powierzchni, lecz konieczna jest zmiana parametrów odlewania oraz zastosowanych powłok oddzielających i smarów. Odlewy ciśnieniowe zanieczyszczone są zwykle pozostałościami po powłokach oddzielających.

W celu uzyskania odpowiedniej jakości i trwałości powłoki ochronnej czy dekoracyjnej na odlewie należy odpowiednio przygotować jego powierzchnię poprzez nadanie jej takich właściwości (faktura, chropowatość), które zapewnią dobre przyleganie powłoki do podłoża.

Uzyskanie poprawnie wykończonej powierzchni na odlewach ze stopów magnezu uzależnione jest w znacznym stopniu od jakości odlewu i stopnia przygotowania ich powierzchni. Przygotowanie powierzchni polega na usunięciu z niej tlenków, kurzu i tłuszczu oraz nadaniu jej właściwości powodujących dobre przyleganie powłoki do podłoża. Operacja przygotowawcza polega na oczyszczeniu powierzchni przedmiotu mechanicznie, chemicznie, elektrochemicznie lub mechaniczno-chemicznie.

Ujawnione braki po nałożeniu na odlew powłoki ochronnej i/lub dekoracyjnej obciążone są bardzo dużymi kosztami – m.in. stopu i robocizny na poszczególnych etapach produkcji. Dlatego niezmiernie ważnym zagadnieniem jest stan powierzchni odlewów oraz właściwe metody jej przygotowania przed nałożeniem powłok ochronnych i/lub dekoracyjnych.

Badania powierzchni i struktury odlewów

Stan powierzchni odlewów

Badaniom poddano odlewy przedstawione na rysunku 1. Analiza technologiczna konstrukcji odlewów wskazuje, że jest to odlew grubościenny – nietypowy dla technologii odlewania ciśnieniowego.

Mimo prostego kształtu, z technologicznego punktu widzenia jest to odlew bardzo trudny do wykonania pod względem wymagań jakościowych. Szczególnie w przypadku stopów magnezu jakość odlewu jest limitowana czasem wypełniania wnęki formy, bowiem ze względu na małą pojemność cieplną, tracą one z czasem swoje właściwości reologiczne (płynność, lepkość).

Jeżeli nawet nastąpi właściwe odwzorowanie kształtu, to w strukturze odlewu należy spodziewać się dużych ziaren i zwiększonej porowatości gazowej.



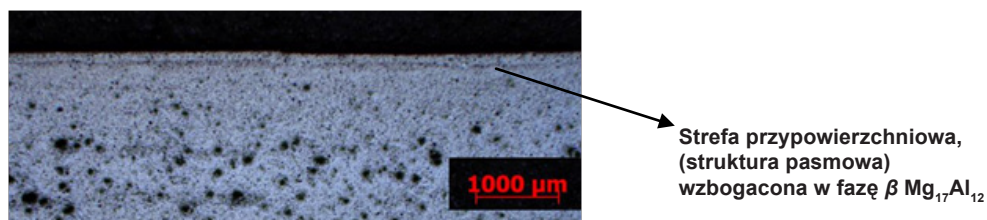
Rys. 1. Fotografie powierzchni odlewów klamki

Fig. 1. Photographs of the surface of door handle castings

Jak wynika z powyższych fotografii, na powierzchni odlewów występują głównie zawirowania i ślady płynięcia – wady, które są nieodłącznym elementem technologii odlewania ciśnieniowego. Przed nałożeniem powłoki ochronnej wymagają one usunięcia metodami powierzchniowej obróbki mechanicznej.

Badania mikroskopowe struktury odlewów

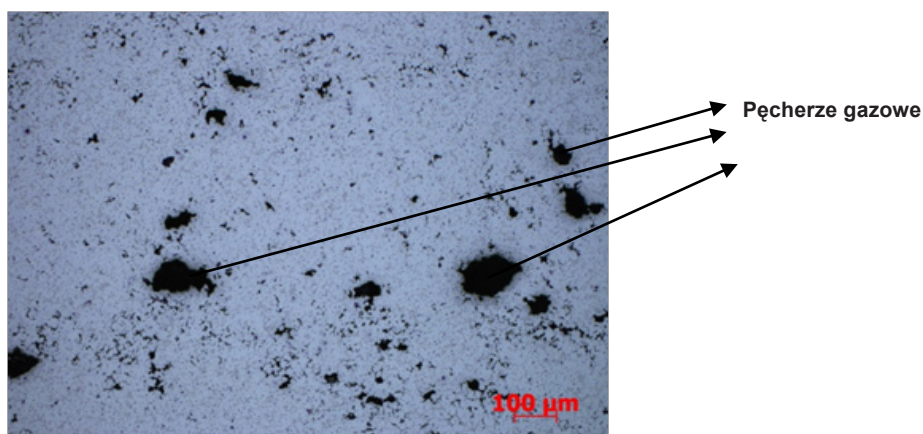
Badania mikrostruktury wykonano przy użyciu mikroskopu metalograficznego NEOPHOT 32 na zglądach metalograficznych nietrawionych i trawionych, przygotowanych zgodnie z instrukcją Nr KBM/01 trawionych w odczynniku Mi1Fe (2% nital) wg PN-61/H-04503. Mikrostruktury badanych odlewów ze stopu AZ91 przedstawiono na rysunkach 2–4.



Strefa przypowierzchniowa,
(struktura pasmowa)
wzbogacona w fazę β $Mg_{17}Al_{12}$

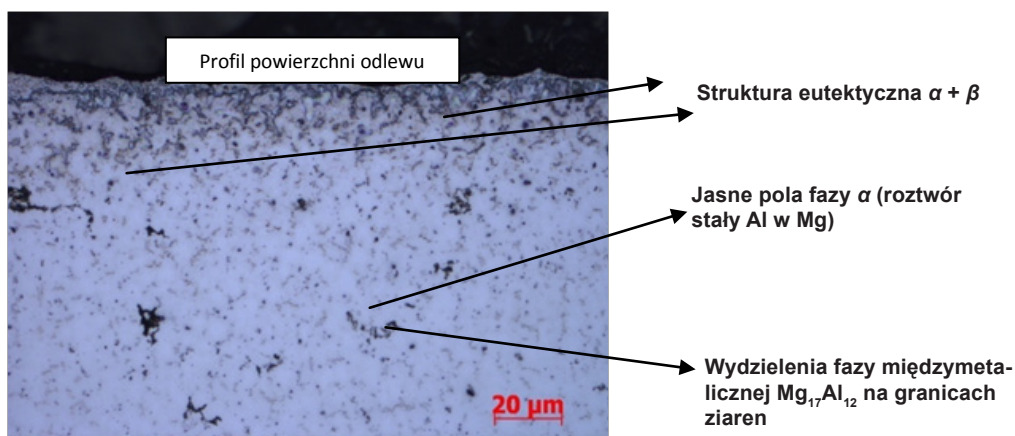
Rys. 2. Mikrofotografia przekroju ścianki odlewu (mikroskop optyczny)

Fig. 2. Microphotograph of the casting wall cross-section (optical microscope)



Rys. 3. Mikrofotografia wybranego obszaru ścianki odlewu (mikroskop optyczny).
Widoczna znaczna porowatość (czarne obszary)

Fig. 3. Microphotograph of selected area of the casting wall (optical microscope).
Visible is severe porosity (black areas)



Rys. 4. Mikrofotografia powierzchni ścianki odlewu (mikroskop optyczny)

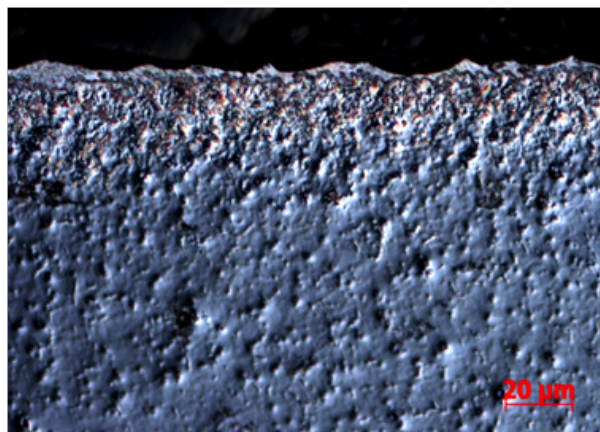
Fig. 4. Microphotograph of the casting wall surface (optical microscope)

Na rysunku 2 przy zewnętrznej ściance odlewu widoczna jest ciemniejsza strefa, jest to struktura pasemkowa charakterystyczna dla technologii odlewania pod ciśnieniem stopów magnezu [4, 5]. Tą ciemniejszą warstwę stanowi głównie faza międzymetaliczna $Mg_{17}Al_{12}$, która zostaje ukształtowana w wyniku wyciskania jej ze środkowej części odlewu w czasie wypełniania wnęki formy. Natomiast na rysunku 4 widoczne są ziarna roztworu stałego aluminium w magnezie (faza α – jasne pola) oraz ciemne wydzielena fazy międzymetalicznej $Mg_{17}Al_{12}$ (faza β) usytuowanej głównie na granicach ziaren. Jednocześnie na rysunku 4 widoczne są obszary występowania struktury eutektycznej

($\alpha + \beta$). Ze względu na proces komórkowej krystalizacji, warstwy eutektyki zbudowanej naprzemiennie z fazy α i fazy β powstają również w pobliżu granic ziaren.

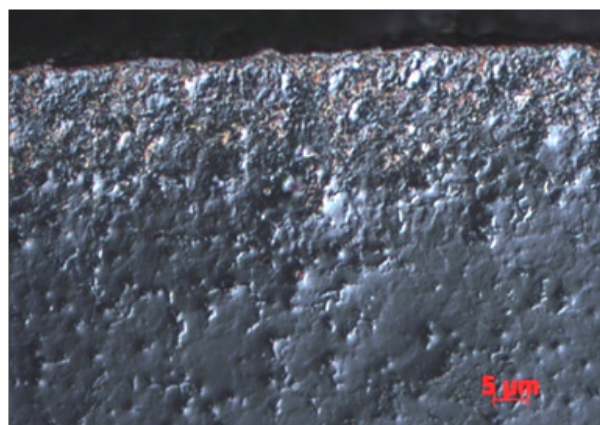
Mikrostruktura stopu składa się z osnowy, którą jest roztwór stały α -Mg (otoczony przez masywną fazę międzymetaliczną β -Mg₁₇Al₁₂), i warstwowej eutektyki ($\alpha + \beta$).

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono kontrastowe zdjęcia topografii na przekroju odlewu.



Rys. 5. Mikrofotografia powierzchni ścianki odlewu (mikroskop optyczny)
Zdjęcie w kontraście fazowym (DIC)

Fig. 5. Microphotograph of the casting wall surface (optical microscope)



Rys. 6. Mikrofotografia przekroju ścianki odlewu (mikroskop optyczny).
Zdjęcie w kontraście fazowym (DIC)

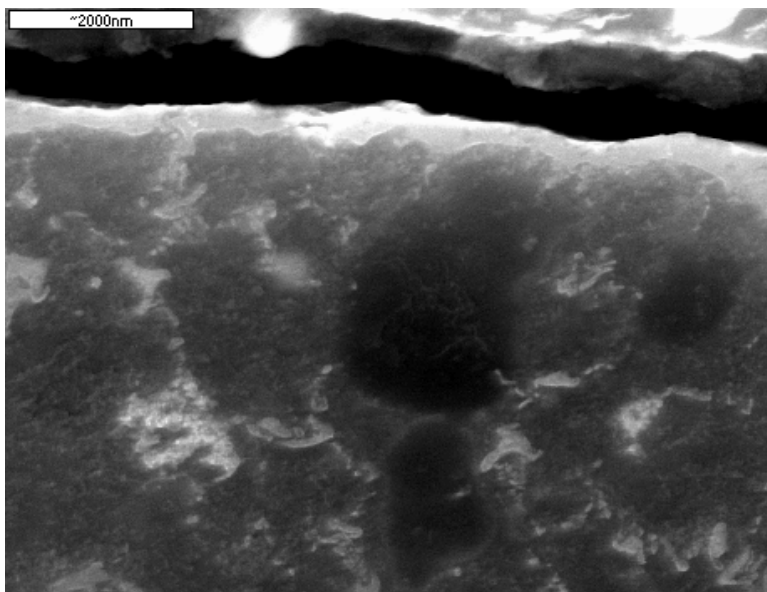
Fig. 6. Microphotograph of the casting wall cross-section (optical microscope).
Photograph in phase contrast (DIC)

Analizując obrazy mikrostruktur, można stwierdzić, że odlewy posiadają typową strukturą stopu AZ91 charakterystyczną dla technologii odlewania ciśnieniowego. Obecność fazy $Mg_{17}Al_{12}$ w strefie przypowierzchniowej wpływa negatywnie na przyczepność powłoki, w związku z powyższym musi być ona usunięta przed jej nałożeniem.

Analiza jakościowa stanu powierzchni odlewów

Analiza widm EDS

Oznaczenie lokalnego (jakościowego) składu chemicznego stopu AZ91 na powierzchni odlewów wykonano metodą punktowej mikroanalizy rentgenowskiej EDS, w wybranym mikroobszarze (rys. 7). Obserwacje mikrostrukturalne badanych próbek prowadzono na skaningowym mikroskopie elektronowym STEREOCAN 420 wyposażonym w mikroanalizator rentgenowski EDS LINK ISIS 300. Próbkę o odpowiednich wymiarach (sześciiany o boku ≤ 8 mm) pobierano z wyselekcjonowanych miejsc badanych odlewów.

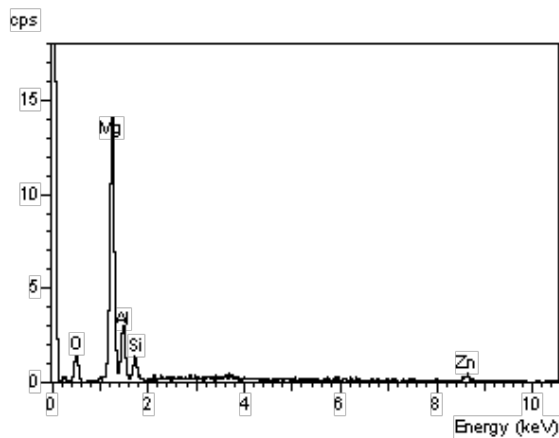


Rys. 7. Obszar powierzchniowej analizy rentgenowskiej wybranego fragmentu odlewu

Fig. 7. Surface X-ray analysis of the selected fragment of casting

Wyniki analizy jakościowej w postaci widm EDS przedstawiono na rysunku 8.

Również wyniki jakościowej mikroanalizy rentgenowskiej w wybranych punktach odlewu wskazują, że skład chemiczny stopu jest typowy dla gatunku AZ91. Na powierzchni stopu zidentyfikowano wszystkie podstawowe składniki stopu, tj.: Mg, Al, Mn, Zn i Si. Ponadto na powierzchni znajduje się tlen i wapń. Obecność tlenu jest wynikiem szybkiego utleniania się stopu, natomiast wapń może pochodzić zarówno z soli rafinującej stop, jak i z wody użytej do rozcieńczania powłoki oddzielająco-smarującej nanoszonej na powierzchnię formy.

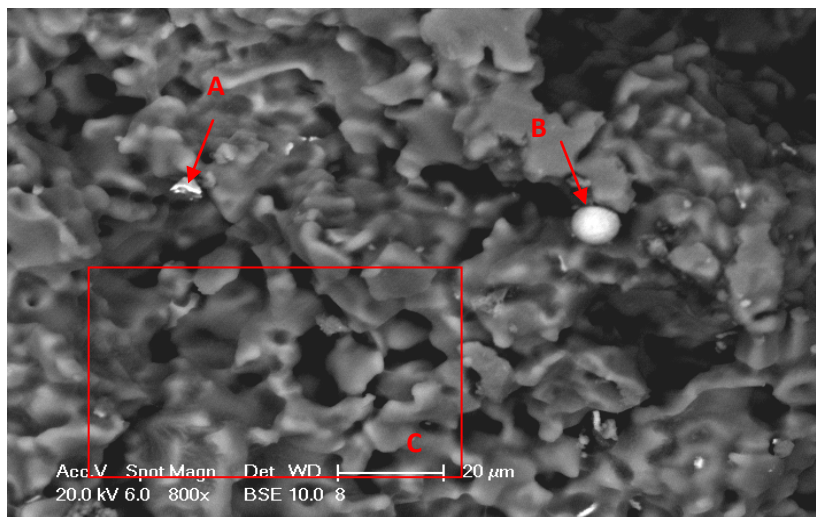


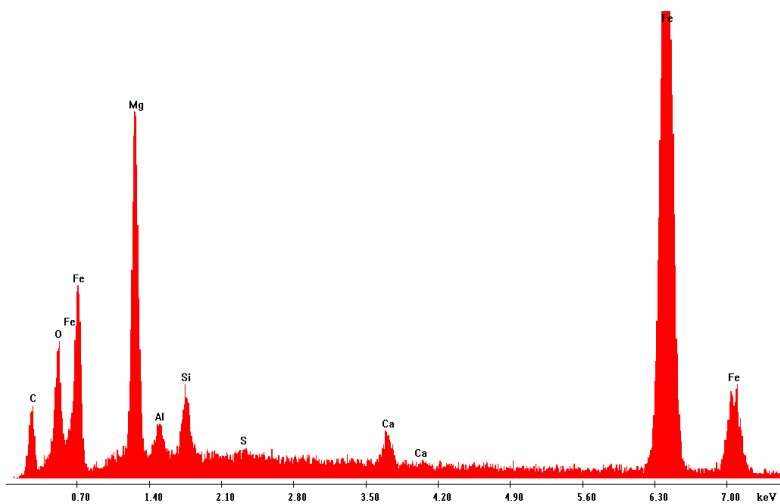
Rys. 8. Analiza pierwiastków z wybranego fragmentu obszaru odlewu

Fig. 8. Chemical analysis of the selected fragment of casting

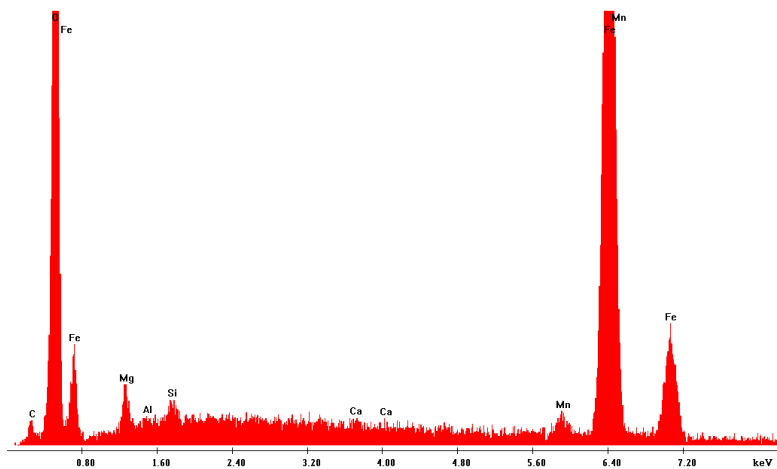
Analiza chemiczna (EDX)

Identyfikację składu chemicznego powierzchni odlewu pod kątem wtrąceń niemetalicznych przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Philips XL30 z przystawką EDX-EDAX do analizy chemicznej w mikroobszarach oraz dyfraktometru rentgenowskiego Bruker D8 Advance (rys. 9).

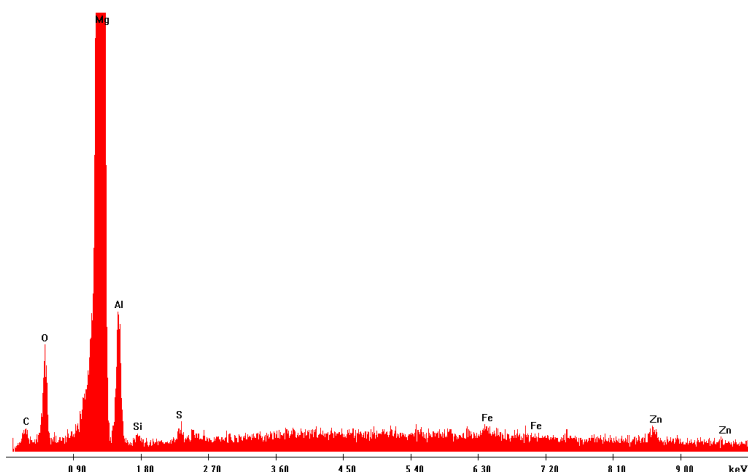




Obszar A (C, O, S, Ca)



Obszar B (C, O, Ca)



Obszar C (C,O,S)

Rys. 9. Analiza chemiczna powierzchni próbki odlewu ze stopu AZ91

Fig. 9. Chemical analysis of the sample surface cast from AZ91 alloy

Na podstawie bazy danych krystalograficznych ICDD PDF2 można stwierdzić, że pierwiastki zidentyfikowane na powierzchni odlewu mogą być fazami niemetalicznymi lub ich kombinacją typu: MgO , MgO_4 , MgO_2 , Mg_2C_3 , MgC_2 , MgS , $MgCO_3$, MgO_4C_2 , $MgSO_4$, MgS_2O_7 , $CaSi_2$, CaC_2 , Al_4C_3 , $MgCl_2$, $MgAl_2O_4$, CaF_2 , Al_2O_3 , $(MgO \cdot Al_2O_3)$.

Poza związkiem $Mg_{17}Al_{12}$ znajdującym się w strukturze stopu AZ91, wymienione wyżej fazy niemetaliczne mogą stanowić źródła korozji, mogą one być także przyczyną utrudnionego przywierania powłok ochronno-dekoracyjnych do podłoża odlewu wskutek zmniejszania sił adhezji.

Badania procesów wytwarzania powłok

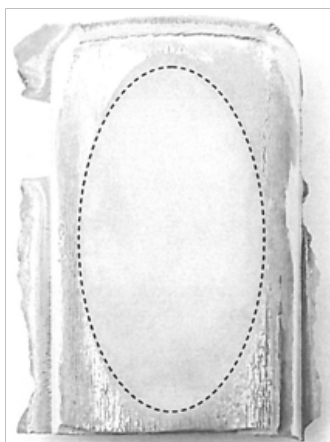
Badania wytwarzania powłok przeprowadzono przy użyciu zestawu do badań wytwarzania powłok na wyrobach z metali i stopów metali. Próby prowadzono w określonych warunkach wytwarzania powłok, takich jak: skład chemiczny roztworu, temperatura i czas. Do badań zastosowano 4 rodzaje roztworów oznaczonych jako A, B, C i D.

Badania wytwarzania powłok w roztworze $Na_2Cr_2O_7$ z dodatkiem HNO_3 (roztwór A)

Próbki do badań zostały poddane obróbce mechanicznej poprzez szlifowanie papierem ściernym.

Roztwór A	15% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 25% HNO_3 stęż.
Temperatura otoczenia	18–20°C
Czas	10 s (1A1), 1 min (2A1), 2 min (3A1)

Obrabiane mechanicznie powierzchnie wyrobu ze stopu magnezu pokryły się szarą powłoką. Wygląd powłoki przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 10. Wygląd powłoki chromianowej wytwarzanej w roztworze A, czas procesu 10 s.
Linia przerywaną zaznaczono powierzchnię obrabianą mechanicznie (szlifowanie)

Fig. 10. Appearance of chromate coating produced in solution A, process duration 10 s.
Broken line marks the machined surface (grinding)

II roztwór (A)	10% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 15% HNO_3 stęż.
Temperatura otoczenia	18–20°C
Czas	1 min (2A1), 2 min (3A1)

Również w tym przypadku powierzchnie próbek pokryły się szarą powłoką.

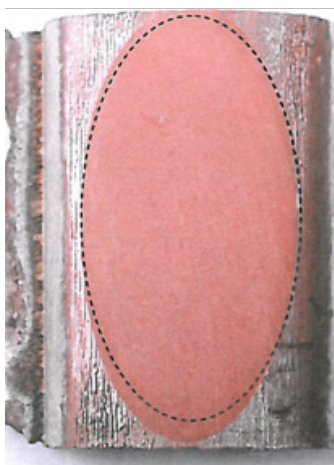
Badania wytwarzania powłok w roztworze $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ z dodatkami NH_4HF_2 oraz H_3PO_4 (roztwór B)

Roztwór B	10% $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 25% NH_4HF_2 10% H_3PO_4 stęż.
Temperatura	70–75°C
Gęstość prądu	3,5 A/dm ²
Czas	20 min (1B1), 25 min (2B1)

Powierzchnie próbek pokryły się powłoką niejednorodną kolorystycznie.

Badania wytwarzania powłok w roztworze $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ z dodatkami siarczanu magnezu i manganu (roztwór C)

Próbki przed próbą były poddane obróbce mechanicznej – szlifowanie papierem ściernym. W miejscach wykonywania obróbki mechanicznej powstawała powłoka chromianowa o zabarwieniu brązowym oraz złotawym. W pozostałych obszarach zaobserwowano brak formowania się powłoki. Przykład powłoki na elemencie z obszarem szlifowanym papierem ściernym przedstawiono na rysunku 11 linią przerywaną.



Rys. 11. Wygląd powłoki chromianowej wytwarzanej w roztworze C, czas procesu 120 min.
Linią przerywaną zaznaczono powierzchnię obrabianą mechanicznie (szlifowanie)

Fig. 11. Appearance of chromate coating produced in solution C, process duration 120 min.
Broken line marks the machined surface (grinding)

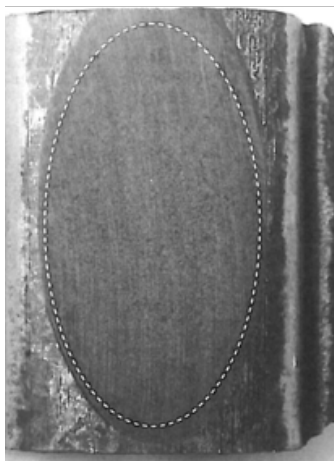
Roztwór C	10% Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O 5% MgSO ₄ · 7H ₂ O 5% MnSO ₄ · 5H ₂ O
Temperatura otoczenia	18–20°C
Czas	30 min (3C1), 60 min (4C1)

Powierzchnie próbek pokryły się powłokami w kolorze złotawym. Wystąpiły niewielkie obszary jasne. W wyższej temperaturze (około 55°C) powłoki przyjmowały zabarwienie brązowe lub ciemnobrązowe – w zależności od czasu prowadzenia procesu.

Badania wytwarzania powłok w roztworze Na₂Cr₂O₇ z dodatkami (NH₄)₂SO₄ i NH₄OH (roztwór D)

Roztwór D	1,5% Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O 1,5% (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ 3% (NH ₄) ₂ SO ₄ 0,3% NH ₄ OH
Temperatura wrzenia	18–20°C
Czas	30 min (1D1) 60 min (2D1) 30 min (3D1) dodatkowa obróbka mechaniczna 30 min (4D1) polerowanie

Powierzchnie pokryły się powłokami koloru ciemnoszarego. Zaobserwowano obecność miejsc niepokrytych. Na rysunku 12 pokazano powłokę wytwarzaną w roztworze D (przez 30 min w temperaturze wrzenia) na powierzchni poddanej wcześniej obróbce mechanicznej (szlifowanie).



Rys. 12. Wygląd powłoki chromianowej wytwarzanej w roztworze D, czas procesu 30 min.
Linia przerywaną zaznaczono powierzchnię obrabianą mechanicznie (szlifowanie)

Fig. 12. Appearance of chromate coating produced in solution D, process duration 30 min.
Broken line marks the machined surface (grinding)

Badania wytwarzania powłoki na wyrobach ze stopu magnezu AZ91 po obróbce mechanicznej wibrościernej

Jak stwierdzono na podstawie wcześniej wykonanych badań obecność na powierzchni odlewanych elementów fazy o zwiększonej ilości aluminium ($Mg_{17}Al_{12}$) umożliwia wytworzenie prawidłowej powłoki chromianowej o charakterze dekoracyjno-ochronnym. W wyniku zastosowania obróbki mechanicznej wibrościernej faza ta została usunięta z powierzchni i zaobserwowano znaczną poprawę w jakości wytwarzanej powłoki. Zwiększył się również ochronny charakter powłoki. Gotowe odlewy z wytworzoną powłoką chromianową testowano w komorze solnej Dura HKT1000i. Po 96 h testowania na powierzchni tych odlewów zaobserwowano tylko plamy i zacieki bez wyraźnego ataku podłoża.



Rys. 13. Gotowe wyroby po obróbce wibrościerniej z wytworzoną w roztworze C powłoką chromianową

Fig. 13. Ready products after vibro-abrasive treatment with chromate coating produced in solution C

Parametry wytwarzania powłok dekoracyjno-ochronnych na odlewanych wyrobach ze stopu Mg

W oparciu o wyniki przeprowadzonych prób wytwarzania chromianowych powłok dekoracyjno-ochronnych oraz wyniki badań właściwości wytworzonych powłok jako powłokę o największej trwałości i estetycznym wyglądzie wybrano powłokę wytworzoną w następujących warunkach:

Roztwór 1	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 8–10% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 4–5% $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 4–5%
Temperatura roztworu	50–60°C
Czas zanurzenia w roztworze	10 min – powłoka złota (rys. 14) 30 min – powłoka brązowa (rys. 15)

Powłokę taką otrzymano, przygotowując wstępnie powierzchnię odlewu poprzez:

1. Odtłuszczenie w rozpuszczalniku organicznym – acetonie
2. Trawienie w roztworze o składzie:
 - CrO_3 – 250 g/l,
 - HNO_3 stęż. – 20 ml/l,
 - HF stęż. 5 ml/l.



Rys. 14. Powłoka otrzymana w roztworze nr 1 w czasie 10 min

Fig. 14. Coating produced in solution no. 1 during 10 minutes



Rys. 15. Powłoka otrzymana w roztworze nr 1 w czasie 30 min

Fig. 15. Coating produced in solution no. 1 during 30 minutes

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań powierzchni odlewów klamki można stwierdzić, że:

1. Na odlewach występują ślady płynięcia i zawirowania metalu wypełniającego wnękę formy. Linie śladów płynięcia stanowią skupisko wtrąceń niemetalicznych (m.in. takich jak tlenki, siarczki) pochodzące z atmosfery gazowej i termicznego rozkładu środków pomocniczych stosowanych w technologii odlewania ciśnieniowego. Ponadto należy stwierdzić, że stan powierzchni odlewów jest adekwatny do stanu powierzchni formy.
2. Przeprowadzone badania makro- i mikrostruktury wskazują, że odpowiada ona typowej strukturze stopu magnezu AZ91 odlewane pod ciśnieniem. W strukturze występuje dość duża porowatość gazowa, charakterystyczna dla odlewu grubościennego. Jednocześnie znajdująca się w pobliżu warstwy wierzchniej odlewu faza $Mg_{17}Al_{12}$, może być potencjalnie zwiększonym ośrodkiem korozyjnym.
3. W pobliżu warstwy wierzchniej odlewu obserwuje się również zwiększony udział eutektyki $\alpha + \beta$. Wynika to z intensywnego odprowadzania ciepła przez ścianki formy oraz kierunku jej wzrostu i segregacji.
4. Wyniki jakościowej mikroanalizy rentgenowskiej (EDS) w wybranych punktach odlewu wskazują, że na powierzchni stopu znajdują się wszystkie podstawowe składniki stopu, tj.: Mg, Al, Mn, Zn i Si. Ponadto na powierzchni znajduje się tlen i wapń. Obecność tlenu jest wynikiem szybkiego utleniania się stopu, natomiast wapń może pochodzić zarówno z soli rafinującej stop, jak i z wody użytej do rozcieńczania

powłoki oddzielająco-smarującej nanoszonej na powierzchnię formy. Krzem występuje w stopie w postaci bardzo małych, zwartych wydzielań fazy Mg_2Si .

5. Na podstawie analizy chemicznej (EDX) i bazy danych krystalograficznych ICDD PDF2 można stwierdzić, że zidentyfikowane pierwiastki na powierzchni odlewu mogą wchodzić w skład faz niemetalicznych lub tworzyć kombinację typu: MgO , MgO_4 , MgO_2 , Mg_2C_3 , MgC_2 , MgS , $MgCO_3$, MgO_4C_2 , $MgSO_4$, MgS_2O_7 , $CaSi_2$, CaC_2 , Al_4C_3 , $MgCl_2$, $MgAl_2O_4$, CaF_2 , Al_2O_3 , $(MgO \cdot Al_2O_3)$. Poza związkiem $Mg_{17}Al_{12}$ znajdującym się w strukturze stopu AZ91, wymienione wyżej fazy niemetaliczne mogą stanowić źródła korozji, mogą one być także przyczyną utrudnionego przywierania powłok ochronno-dekoracyjnych do podłoża odlewu wskutek zmniejszania sił adhezji.
6. W wyniku prowadzonych prac dopracowano parametry obróbki mechanicznej oraz składy chemiczne roztworów kąpieli, pozwalające na uzyskanie prawidłowych powłok chromianowych na odlewach ciśnieniowych ze stopu magnezu AZ91.

Podziękowania

Artykuł powstał na podstawie zlecenia i umowy Nr 03/08.2010/JM firmy POLMAG z Instytutem Odlewnictwa w Krakowie na wykonanie pracy naukowo-badawczej.

Literatura

1. Dudek P., Fajkiel A., Reguła T., Mielniczuk J.: *Powłoki konwersyjne na odlewach ciśnieniowych ze stopów magnezu. Cz. I. Wpływ parametrów technologicznych odlewania ciśnieniowego na jakość odlewów ze stopu AZ91*. Prace Instytutu Odlewnictwa, 2011, T. 51, nr 4, s. 31–50.
2. Mazurkiewicz B., Lelek-Borkowska U.: *Powłoki antykorozyjne i dekoracyjne*. Kraków 2009, <http://www.chemia.odlew.agh.edu.pl>.
3. *Najlepsze Dostępne Techniki (BAT), Wytyczne dla powierzchniowej obróbki metali i tworzyw sztucznych*, <http://zs.imp.edu.pl/Poradnik BAT 2009.pdf>.
4. *Frech – Die casting seminar* (materiały szkoleniowe).
5. Dahle K., Sannes S., St. John D.H. and Westengen H.: *Formation of defect bands in high pressure die cast magnesium alloys*. Journal of Light Metals, May 2001, Vol. 1, Issue 2, pp. 99–103.