

SZIRMAI GEORGINA – TÖRÖK TAMÁS

## Magnéziumötvözetek felületkezelése a korróziós elhasználódás csökkentése érdekében

Magyarországon a másodlagos magnézium kohászata és az abból való öntvénygyártás újraéledése készítette arra a szerzőket, hogy tanulmányukkal felhívják a figyelmet a magnézium alapú ötvözetek megfelelő felületkezelésének fontosságára.

### 1. Bevezetés

A BKL Kohászat szakmai folyóiratban a közelmúltban megjelent tanulmányok közül több is foglalkozott a magnézium kohászataival Magyarországon [1, 2]. A jövőben várható, hogy az autóiipari termégyártó cégek magyarországi megjelenésével, az alumíniumipari öntészeti fejlesztésekhez hasonlóan, a magnéziumalapú ötvözetekből termékeket előállító fémipari cégek is betelepülnek az országba. A magnézium ugyanis egyike azoknak a szerkezeti anyagoknak, amelyek jövője nagymértékben összefügg a járműgyártás dinamikus fejlődésével.

Különösen erőteljesen növekszik a magnézium öntészeti felhasználása, ahol nagy előnyt jelent a magnézium kiváló önthetősége: viszonylag könnyen előállíthatók vékony falvastagságú és közel alakpontos termékek, s gyakran még az utómegmunkálás is elhagyható. Ezáltal a termelékenység növekszik, a termék előállítási költsége pedig csökken. Az autóiiparban egyébként

már az 1930-as évek közepétől jelentősebb mennyiségben alkalmazzák a magnézium-ötvözeteket. Jelenleg a magnézium átlagos mennyisége egy gépjárműben mintegy 2 kg, de a nagy gyártók tanulmányai szerint több mint 100 kg alkatrész potenciálisan kiváltható magnéziummal. A légi járműveknél pedig elsősorban a katonai célú alkalmazások a jellemzőek.

A magnézium számos kedvező tulajdonsága mellett a korrózióállósága kevésbé jó, mint például a vele sokszor összehasonlított alumíniumé. A környezeti hatások, többek között a sós víz vagy a kloridokat tartalmazó pára, nagyon agresszívan hatnak a magnéziumötvözetekre. A magnéziumtermékek felületét kezelni, védeni kell az ilyen jellegű környezeti hatásokkal szemben.

Mindezekre figyelemmel ebben a tanulmányban néhány már alkalmazott és újabban elterjedőben lévő felülettechnikai eljárásra kívántuk a magnéziumipari fejlesztések iránt érdeklődők figyelmét felhívni.

### 2. Magnéziumötvözetek korróziója

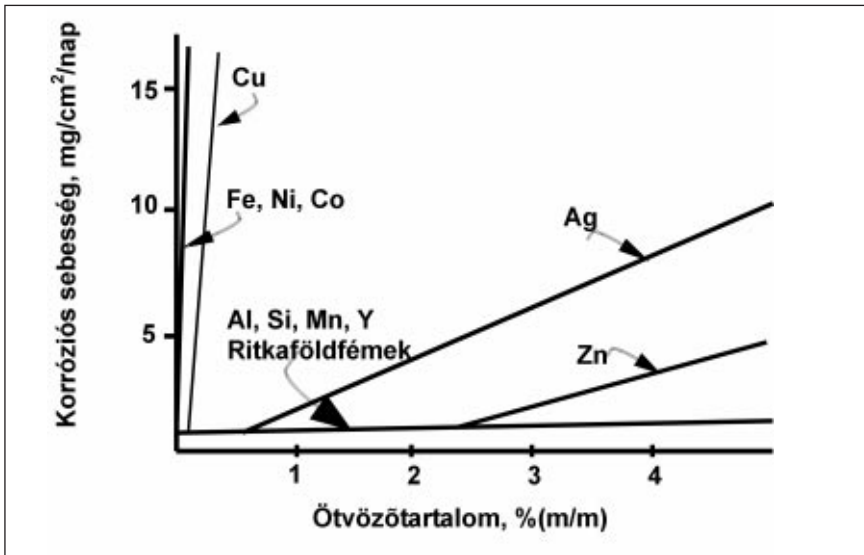
A magnéziumötvözetek korrózióállósága részben ugyanazoktól a tényezőktől függ, mint amelyek kritikusak más fémeknél. Bizonyos környezetekben a magnéziumalapú ötvözetekből készült termékek komoly károsodást szenvedhetnek, amennyiben megfelelő felületvédelmi bevonatot nem kapnak. A magnézium különösen hajlamos az elektrokémiai korrózióra, az elektronnegativitási sorban elfoglalt helye miatt. Az elektrokémiai korrózió azonban általában nem szentelnek elég figyelmet, pedig ez az egyik fő oka annak, hogy a magnéziumötvözeteket szerkezeti anyagként egyelőre nem alkalmazzák szélesebb körben. A magnéziumötvözetek sós vizekkel szembeni korrózióállóságát viszont hatékonyan lehet javítani, ha csökkentjük az ötvözetben előforduló, s e szempontból kritikus (káros) szennyezőket. Elsődlegesen ilyenek a nikkel, a vas és a réz; de emellett még a vas/mangántartalom aránya is számít.

Az 1. ábrán a magnéziumalapú ötvözetek jellemző ötvözői hatásának a trendjét szemléltetjük az ötvözetek korróziósebségére nátrium-kloridos vizes környezetben.

Látható, hogy a cink ötvözőfém 1-2%-os mennyiségben alkalmazva csak csekély mértékben rontja a magnézium korrózióállóságát. Az Al, Si, Mn, Y, valamint a ritkaföldfémek alig befolyásolják a korróziós elhasználódás sebességét. A Fe, Ni, Co, valamint a Cu, azaz a magnéziumnál jóval nemesebb ötvözők viszont kifejezetten erőteljesen gyorsítják az ötvözet korróziósebségét [3]. Ezeknek az elektrokémiai szempontból a magnéziumnál jóval nemesebben viselkedő elemeknek a csökkentése (tisztább magnéziumötvözetek előállítása és alkalmazása) ugyanakkor önmagá-

**Szirmai Georgina** 2006-ban végzett okleveles anyagmérnökként a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán a kerámia- és szilikátmérnöki szakirányon, környezetvédelmi ágazaton. Többször készített díjazott tudományos diákköri dolgozatot. Részképésben két alkalommal is folytatott tanulmányokat a TU-Bergakademie Freiberg egyetemen Németországban, majd végzése után felvételt nyert a Kerpely Antal Anyagtudományok és –technológiák Doktori Iskolába, melynek jelenleg harmadéves hallgatója a Metallurgiai és Öntészeti Tanszéken. Kutatásait nanoszerkezetű fémötvözetek tanulmányozásával kezdte, újabban a könnyűfémek felülettechnikai vizsgálatával foglalkozik.

**Dr. Török Tamás** egyetemi tanár, akinek szakmai életrajzát a 2007. 5-ös számban közzétük az MTA doktora cím megszerzése kapcsán, egyben bemutattuk értekezésének összefoglalóját is.



■ 1. ábra. A magnézium ötvözőinek hatása az ötvözet korróziósebességére [3]

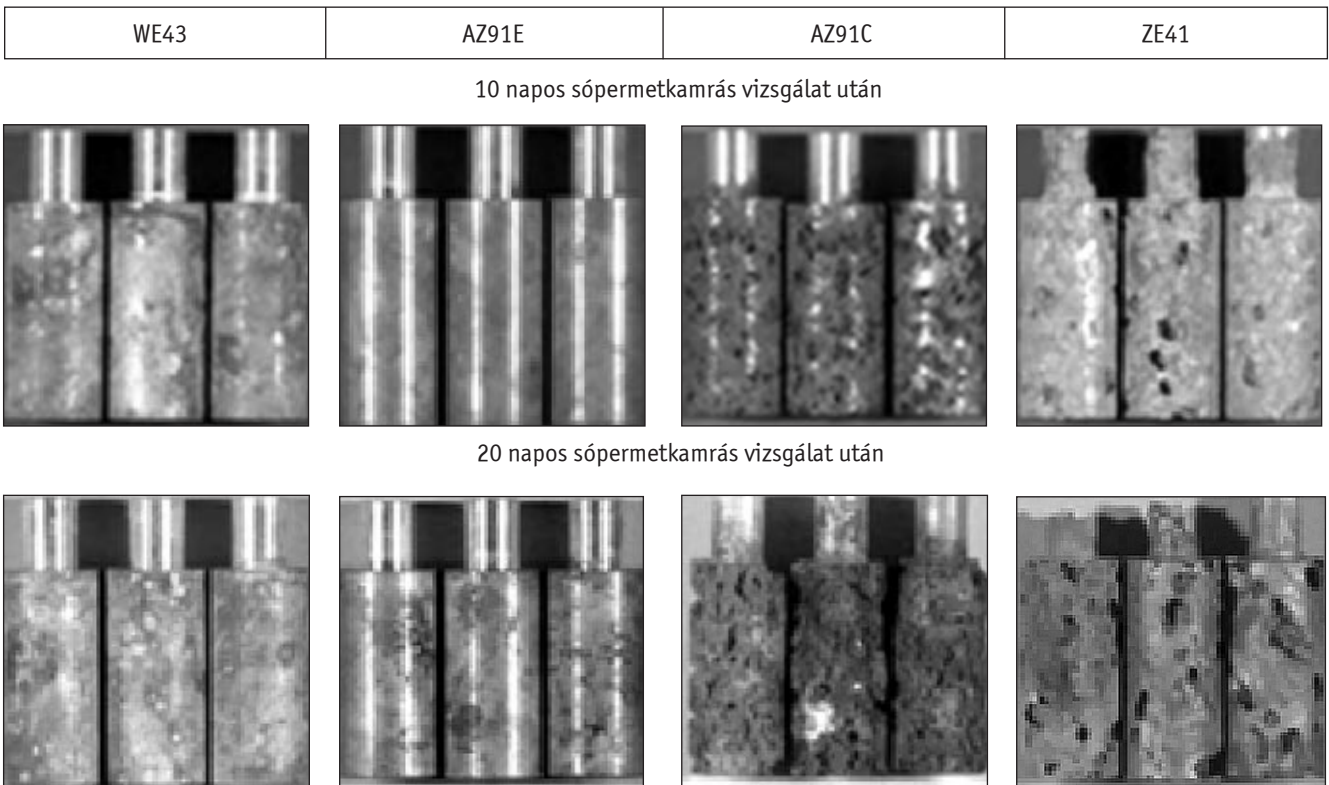
ban nem jelenthet elégséges védelmet a kontaktkorróziós veszélyekkel szemben, mivel a magnézium a legtöbb fémnél és ötvözetnél sokkal aktívabb elem, és csaknem bármilyen nemesebb fémmel összeépítve (például ilyen anyagú kötőelemmel érintkezve) könnyen kialakul az ún. rövidre zárt (lokális) korróziós galvánelem. Ennek létrejöttéhez ilyenkor csak az elektrolit oldat (például esővíz) jelenléte a feltétel, ami a

gyakorlati felhasználások közben (levegő páratartalma, felcsapódó nedvesség, sós vizek) könnyen, illetve gyakran teljesül.

Szerencsére számos módszer áll rendelkezésünkre, hogy elkerüljük az elektrokémiai korróziót, amikor a magnéziumötvözetet egy másik fémmel kell összeépíteni. Ebből a szempontból a megfelelő tervezés az egyik legalapvetőbb követelmény az elektrokémiai korrózió elkerülése érdeké-

ben. Az adott szerkezeti vagy gépelemnél célszerű a különböző fémek összekapcsolására például azt a helyet választani, ahol a folyadék (elektrolit) majd nem tud visszamaradni (például az esővíz tócsát képezni), hogy ezáltal 'kedvezzen' a két fém közötti korrózióknak. A csavaralátétek kiválasztásánál pedig célszerű műanyag vagy vízhatlan tömítést is alkalmazni.

A másik tényező, amely befolyásolja az elektrokémiai korrózió mértékét, a különböző (összeszerelt) fémek potenciálkülönbsége. A megfelelő fém megválasztásával, illetve megfelelő fémbevonat alkalmazásával azon a fémen, amely a magnéziummal kontaktusba kerül, általában kiküszöbölhető ennek a tényezőnek a káros hatása. A fényképfelvételeken (2. ábra) ugyanakkor az is jól érzékelhető, hogy a magnéziumötvözetek önmagukban is, vagyis a kontaktkorrózió gyorsító hatása nélkül is, viszonylag gyorsan tönkremehetnek vizes kloridos környezetben. A 2. ábrán azt kívántuk szemléltetni, hogy az azonos geometriai kialakítású, hengeres próbatetek korróziós károsodása mennyire eltérő lehet az ASTM B117 szabvány előírásai szerinti 10 napos (felső sor), illetve 20 napos (alsó sor) sópermetkamrás gyorsított laboratóriumi vizsgálatok során [3].



■ 2. ábra. Különböző magnéziumötvözetekből kimunkált hengeres próbatetek korróziós károsodása levegőn, NaCl-os vizes közeggel érintkezve

### 3. Magnéziumfelületek tisztítása

A gondosan elvégzett felülettisztítás elengedhetetlen művelet a magnéziumötvözetek kikészítő műveleteinél. A tisztítási eljárások során elkövetett hibák ugyanis a későbbiek során szintén korróziós problémákhoz és a termékek károsodásához vezethetnek. A mechanikai és kémiai tisztító módszerek az ipari gyakorlatban egyébként vagy önmagukban, vagy kombinálva kerülnek alkalmazásra a speciális termékjellemzőktől függően.

#### 3.1. Mechanikai tisztító műveletek

A magnéziumötvözetekből készült termékek szóba jöhető mechanikai tisztító műveletei közül elterjedten alkalmazzák a csiszoló és durva polírozó, a száraz vagy nedves szemcseszórásos technikákat, valamint a drótkéfézést és a koptatógépes tisztítást.

#### Csiszolás és durvatisztítás

A magnézium homoköntvényeknél általában szalagcsiszoló, valamint rotációs gépeket alkalmaznak. A szalagcsiszolást befejező műveletként is alkalmazzák az öntés után visszamaradt felületi egyenetlenségek eltávolítására.

#### Száraz abrazív fúvásos technikák

Legelterjedtebbek a szemcseszórásos technikák. Számos öntöde alkalmaz kvarchomokot, de alkalmanként acélsöréteket is használnak. Az acélsörétes koptatás felületi korrózióhoz vezethet, mert az acélszemcsék beágyazódhatnak a felületbe. A száraz szórásos alkalmazásokat épp ezért általában savas pácolás követi, a nem kívánt káros hatások elkerülése érdekében.

#### Nedves szemcseszórásos tisztítás

Galvanizálás előtti végső előkészítő kezelő műveletként alkalmazzák, mely matt felületet eredményez, és eltávolítja a káros szarmazékokat, és a korróziót kiváltó maradványokat.

#### Dobmegmunkálás technológiája

A kenőanyag-maradványok és egyéb idegen felületi szennyeződések eltávolítására gyakran alkalmazzák nedves dobcsiszolásos vagy vibrációs eljárásokat mosószerezrel vagy egyéb felületkezelő szerekkel kombinálva, kerámia koptatótestek alkalmazásával. Ezt az eljárást kikészítő műveletként is alkalmazzák nagytisztaságú ötvözeteknél és előkezelő műveletként festéshez.

#### Drótkéféz tisztítás

Magnéziumalapú lemeztermékeknél alkalmaznak drótkéféz tisztítást egyes gyártásközi folyamatoknál, valamint ívhegesztés előtt a felületi oxidréteg eltávolítása céljából [5].

### 3.2. Kémiai tisztítás

#### Oldószeres tisztítás és zsírtalanítás oldószerzőben

Használják olajok, formakenőanyagok, kenőviaszok, hűtőolajok, fényező és polírozószerke, oldható és oldhatatlan szennyeződések eltávolítására. Alkalmazzák festés és fémbevonás előtt, kémiai felület-előkezelés, forgácsolás és alakítás előtt és után. Zárt rendszerű mosókban triklóretilén és hexaklóretán oldatot gyakran alkalmaznak. A metilklorid eltávolítja a felesleges szerves maradványokat és impregnátumokat a felületről anélkül, hogy a fém pórusaiban az összetételt megváltoztatná.

#### Emulziós tisztítás

Olajos és polírozó szemcsék eltávolítására alkalmazzák, semleges és lúgos pH-nál, hogy a tisztítóoldat ne marja meg a felületet.

#### Lúgos tisztítás

A magnéziumötvözeteken gyakran alkalmazott felületelőkészítési módszer, melyet festés, kémiai felületkezelések vagy bevonatképzés előtt alkalmaznak. A legtöbb magnéziumötvözetre nincsenek hatással a közönséges lúgok, viszont például a pirofoszfátok és még néhány foszfátvegyület igen, bár pH=12 felett ez utóbbiak hatása elhanyagolható. A magnéziumfelületeken alkalmazott lúgos oldatok pH-jának viszont pH=11 felett kell lenni.

#### Savas tisztítás

A savas tisztítástól elvárható a szorosan megtapadt szennyeződések eltávolítása a felületről. Ilyenek lehetnek a természetes oxidfoltok, beágyazódott homok- és vaszemcsék, kromátos bevonás és hegesztés maradványai, valamint odaégett kenőanyagok. A savas pácolás kezelése megválasztásakor természetesen figyelembe veszik az eltávolítandó felületi szennyeződések jellegét, a magnéziumötvözet típusát és a felületi sajátosságokat.

Mikor magnéziumötvözetből készült termékeket alkalmaznak csupaszon vagy utótisztítás után, akkor elvárható, hogy a

korrózióállóság mellett esztétikailag is megfelelő külsőt mutassanak. E célból kiválónak tartják a vas-nitrátos vagy a foszforsavas pácolást [4].

### 4. Magnéziumfelület előkezelése festés előtt

A konverziós felületmódosító eljárások olyan kémiai vagy elektrokémiai módszerek, amelyek alkalmazása során a fém felületén képződő fémoxidok, kromátok, foszfátok és egyéb vegyületek kémiai kötést képeznek az alapfém felületével. A fent említett eljárások a magnéziumötvözeteknek megfelelő korróziós védelmet biztosítanak és jó festési alapként is szolgálnak, mint például a kromátos, a foszfátos és a foszfát-permanganátos, valamint a fluorocirkonátos kezelések. Emellett döntően fontos szempont, mint egyébként minden felületkezelő és bevonó eljárásnál, a gondos felülettisztítás és az adott funkcionális célnak megfelelően kiválasztott felületelőkészítési műveleteinek szigorúan ellenőrzött körülmények melletti elvégzése a konverziós felületmódosító kezelés(ek) és festés előtt.

A legfőbb hátránya a konverziós bevonatképzésnek egyébként e kezelési eljárások némelyikének nagyobb toxicitása. Ebből a szempontból különösen a króm(VI)-tartalmúakat kell kiemelni, mely anyagok erősen toxikus és karcinogén besorolásúak [5].

#### 4.1. Hagyományos konverziós rétegeképzési eljárások

A kromátos konverziós felületmódosító eljárások korábban hatásosan voltak alkalmazhatók végső bevonás előtti bevonatként vagy akár utókezelésként egyes fémbevonó eljárások után a korrózióállóság növelése céljából.

Az egyébként is kiválónak tartott kromátos konverziós filmek képződési mechanizmusa is ma már többé-kevésbé jól ismert: a kezdetben kocsonyás állagú króm(III)-króm(VI)-oxid-hidroxid vegyületeket tartalmazó csapadékfilmben kezdetben az alapfém ionjai is beépülnek, ahogy a krómsavas oldat a fémmel reakcióba lép. Közben a határfelület közelében növekszik a pH, minek hatására viszonylag gyorsan kiépül a kromátos bevonat, mely részleges vízvesztés után egy kifejezetten jól tapadó felületi konverziós réteget eredményez [5].

#### 4.2. Kromátmentes konverziós eljárások

Az európai uniós előírások ugyanakkor 2007-től szigorúan korlátozzák a kromátos kezelések alkalmazását, melynek a 6-os oxidációs számú króm(VI) vegyületek karcinogén hatása az oka.

A krómmentes konverziós kezelő fürdőkben általában a cirkóniumnak, a titánnak vagy ezek keverékének komplex fluortartalmú vegyületeit – esetenként polimer adalékokkal együtt – alkalmaznak. Használják továbbá erre a célra különféle foszfátos, foszfát-permanganátos eljárásokat és vanádium-, molibdén- és mangántartalmú keverékeket is. A krómmentes eljárásokkal nyerhető konverziós rétegek minősége hasonló a hagyományos kromátos filmekéhez, ugyanakkor fontos megemlíteni, hogy a megelőző tisztítási és pácolási eljárásoknak is igen jelentős hatása van a kezelt magnézium-termékek végső felületminőségére. A felületet pácolva tisztító lúgos (pH 9,5-10) oldatban általában jobb felületi minőség érhető el, mint az ennél nagyobb pH-értékű és felületi pácolást nem okozó tisztító oldatokkal [6].

##### 4.2.2. Foszfátos-permanganátos konverziós bevonatképzés

A foszfátos-permanganátos eljárás az egyik alternatív eljárás a kromátos konverziós rétegek képzéséért. Ennek az eljárásnak a környezetterhelése sokkal kisebb, viszont a korrózióállósága csaknem ugyanolyan jó is lehet, mint a hagyományos kromátos kezeléseké [7-10].

Egy tanulmány [7] szerint AZ91D és WE43A típusú ötvözeteket például egy ilyen foszfát-permanganátos kezelésnek vetettek

alá. A fürdő fő összetevői a kálium-permanganát és a nátrium-foszfát voltak. A kezeléssel homogén szerkezetű és egyenletes bevonatot nyertek. A fürdő nátriumtartalmát és pH-értékét találták a bevonat minőségét elsődlegesen meghatározó befolyásoló tényezőknél. A korrózióállóság tekintetében pedig hasonló eredményeket kaptak, mint a kromátos kezelő eljárásoknál.

##### 4.2.3. Fluorocirkonátos konverziós bevonatképzés

Egy másik tanulmány [11] szerint a kromátmentes fluorocirkonátos kezelő eljárás szintén hatásos a magnézium és ötvözetek előkezelésére. A cirkónium ionokat tartalmazó vizes-savas kezelő fürdő általában szerves vagy szerves oxovegyületekkel stabilizált oldat. A kezelt magnézium felületén szárítás után egy, a szubsztrátumhoz jól tapadó, összefüggő térhálós szerkezetű cirkónium-oxidos film jön létre. Ezeket a fürdőket változó oxidációs számú kationokat tartalmazó adalékkal (például cérium sóval) módosítva, olyan cirkonátos kezelő oldatokat is kifejlesztettek, melyek a Cr(III)/Cr(VI) redox rendszerrel csaknem teljesen analóg módon viselkednek, és a jó korrózióállóságuk is ennek köszönhető.

Skar és mtsai [12] például AZ91D és AM50A típusú magnéziumötvözetekből készített mintáikat a hagyományos fluorocirkonátos oldattal kezelték, majd ezt követően szerves epoxi-poliészter bázisú porlakkal vonták be. A fluorocirkonátos előkezelés ugyanolyan kedvezően javította a porlakk adhéziós tulajdonságait, mint amilyen jó festéktapadást tapasztaltak a hagyományos kromátos kezeléseknél. A

fluorocirkonátos előkezelést kapott minták korrózióállósága is elfogadható volt a kevésbé agresszív korróziós környezetben, de nagyon szerény ellenállóképességet mutattak kőfelverődéssel szemben.

#### 4.3. A konverziós eljárások összehasonlítása

A Hydro Magnézium értékelést készített a kromátos és kromátmentes konverziós bevonatokról az egészségre, biztonságra és környezetre gyakorolt hatásuk alapján. Ezen értékelés eredményei az 1. táblázatban találhatók [6]. Sok szempontból a kromátmentes eljárások nyilvánvalóan kedvezőbbek a kromátos eljárásoknál, de a kromátmentes kezeléseknél is, mint bármely felületkezelésnek, vannak kedvezőtlen hatásai a környezetre és az egészségre, különösen azzal az esettel összehasonlítva, amikor a magnéziumöntvények semmilyen (utó)kezelést sem kapnak.

Egy-egy konverziós felületmódosító kezelés alkalmazásáról vagy mellőzéséről ugyanakkor a végfelhasználónak elsődlegesen a darabok korróziós igénybevételére figyelemmel kell döntést hoznia, és sok esetben egyáltalán nem hagyhatók el teljesen az ilyen felületvédő előkezelések, például a darabok festése előtt.

#### 4.4. Felületoxidálás, anódos kezelések

Az anódos oxidációs felületkezelés (ún. eloxálás) olyan elektrolitikus eljárás, melynek során vékony, stabil oxidfilm képezhető egyes fémeken és ötvözeteken. Ezek az oxidfilmek általában javítják a festék adhézióját a fém felületén. A kezelés során kiépülő oxidfilm a fémmel érintkező határfelületen először egy vékony záróré-

1. táblázat.

Jellemző mutatók	Kezelés/Konverziós bevonatképzések			
	Kromátos	Permanganátos	Fluorocirkonátos	Kezeletlen
Toxicitás	--	0	0	++
Darabonkénti költségfordítás	--	0	+	++
Újrahasznosíthatóság	-	0	0	++
Fürdő kezelése/karbantartása	--	-	-	++
Esztétikai megjelenés	+	+	+	0
Energia felhasználás	0	-	-	++
Mg darabok élettartama	++	++	++	+
Hulladékkezelés	0	0	0	++

Jelölési rendszer: ++ = nagyon jó; + = jó; 0 = semleges; - = rossz; -- = nagyon rossz



teget képez, az ezt követő réteg pedig többnyire kifelé nyitott cellás szerkezetű. Minden cella pórusos, melyek méretét az elektrolit típusa, koncentrációja, hőmérséklete, továbbá az alkalmazott áramsűrűség és feszültség határozta meg. Az eloxált film színezését végezhetik szerves festékekkel (abszorpciós elv alapján) vagy szervesetlen színező pigmentek utólagos beépítésével. Emellett bizonyos szervesetlen fénoxid és fémhidroxid vegyületek alkalmasak akár egy újabb elektrolitikus leválasztással, akár az anódos oxidfilm kiépülésével egyidejűleg történő rétegmódosítással színt kölcsönözni az anódosan oxidált felületnek [5].

## 5. Újabb felületmódosító eljárások

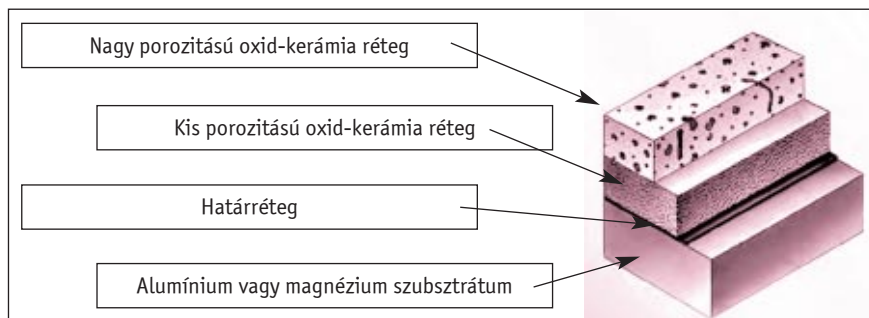
### 5.1. Anomag-eljárás

Az Anomag-eljárás a Magnesium Technology Licensing Ltd. által szabadalmaztatott anódos felületmódosító eljárás. Az Anomag-eljárás vizes alapú kezelő fürdője ammóniát és nátrium-ammónium-hidrogén-foszfát komponenseket tartalmaz. A bevonat terméke:  $MgO-Mg(OH)_2$  rendszer. A lehetséges egyéb komponensek hozzáadása, mint például az  $Mg_3(PO_4)_2$  adaléké, az aktuális fürdőösszetétel megválasztásától is függ.

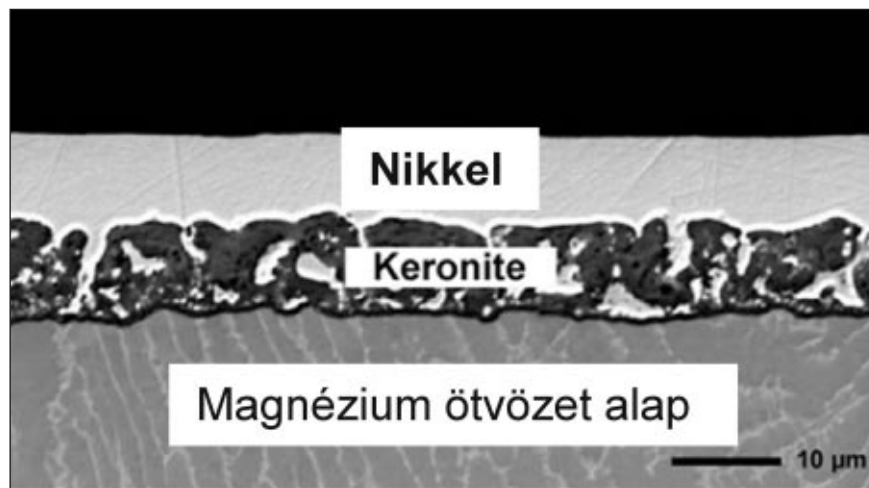
Guerci [13] szerint az oxidréteg vastagsága és tulajdonságai az Anomag-eljárás alkalmazásánál a fürdő összetételétől, hőmérsékletétől, az áramsűrűségtől és a kezelési időtől függ. A bevonat mikroszerkezete cellás, hasonlóképpen más anódos felületkezelő eljárásokkal nyerhető rétegekéhez. E szerzők szerint a festék megfelelő adhéziós kapcsolódásához és a kiváló korrózióvédelem eléréséhez a nyomásos öntéssel gyártott magnéziumminták Anomag-eljárással történő kezelését követően porlakk bevonatot célszerű alkalmazni [5].

### 5.2. Magoxid-coat-eljárás

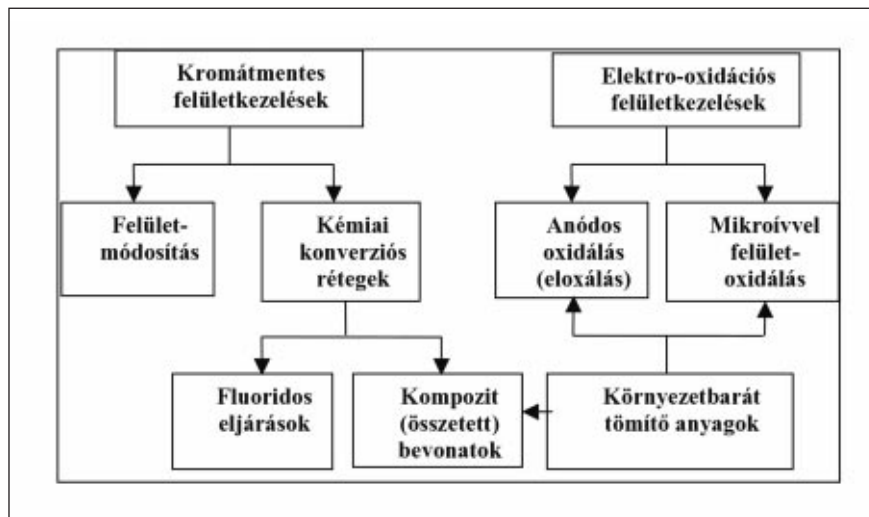
Az AHC-Oberflächentechnik GmbH Ltd. által szabadalmaztatott anódos plazma-kémiai felületkezelő eljárás, melynek során oxid-kerámia réteget képeznek a felületen. Az eljáráshoz alkalmazott eloxáló fürdő klórmentes, és tartalmazhat szervesetlen anionokat és szerves savakat. Ez az eljárás az összes gyakori magnéziumötvözetben alkalmazható, és kiváló védelmet nyújt a korrózióval és a kopással szemben. A szubsztráton előállított ha-



3. ábra. A Magoxid-coat bevonatrendszer felépítése [15]



4. ábra. A Keronite-nikkel bevonatrendszerrel készített elektronmikroszkópos (SEM) felvétel [16]



5. ábra. Az AMTS STD felületkezelő rendszerei magnéziumalapú alkatrészek felületvédelmére [18]

tárréteg közvetlen érintkezésben van a tiszta fémfelülettel, majd ezt követi a kis porozitású oxid-kerámia réteg és végül a nagy porozitású, szintén oxid-kerámia réteg, amely megfelelő alapot képez a festéshez és impregnáláshoz (3. ábra). A Magoxid-coat rétegeket 5-20  $\mu\text{m}$ -es rétegvastagságban alkalmazzák [14].

### 5.3 Keronite-eljárás

A Keronite-eljárás a Keronite International Ltd. által szabadalmaztatott vizes foszfátalapú oldatban történő elektrokémiai kezelés (100 °C alatti hőmérsékleten). Alkalmazható alumínium-, magnézium- és titánötvözeteken, és a bevonat egy kemény kerámia réteg (5...200  $\mu\text{m}$ ). Ere-

detileg a Szovjetunióban fejlesztették ki. Bonyolultabb alakú alkatrészeknél is alkalmazható.

A legkülső porózus réteg impregnálható akár szilárd kenőanyag szemcsékkel ( $\text{MoS}_2$ ), különösen a bevonat siklási tulajdonságainak javítása érdekében; továbbá különféle polimer anyagokkal (pl. teflonnal), de akár kemény karbidok, különféle kerámiák vagy más fémek apró (por)szemcséivel, vagyis könnyen átalakítható olyan kompozit réteggé, mely különleges tulajdonság-kombinációkkal bír. Emellett borítható kémiai (vegyi) nikkelezéssel, például nikkkel-foszfor fedőréteggel (4. ábra), mely összetett bevonatrendszer versenytársa lehet pl. a galvántechnikai úton képzett Nikasil® (Ni+SiC) kompozit bevonatoknak.

## 6. Szilánvegyületek alkalmazása

Elsősorban a festéssel, illetve a porlakkozással bevont magnéziumalapú ötvözetekből készült (pl. nyomásos öntéssel elő-

állított) darabok korrózióállóságának javítása érdekében újabban különféle szilánvegyületeket is egyre elterjedtebben használ a felülettechnikai ipar. Például az egyik uniós kutatás-fejlesztési program (IDEA projekt [17]) keretében is együttműködő kutatóintézetek és gyártó vállalatok, nevezetesen az izraeli AMTS STD és a német Chemetall GmbH a legigényesebb magnéziumalapú ötvözetekből készült termékek felhasználói (űrtechnika, légi járművek gyártása) számára is tudnak ajánlani szilánvegyületek alkalmazásán alapuló korszerű felülettechnikai kezeléseket (5. ábra).

Az új generációs szilánbázisú felületkezelő (tömítő) szereket egyaránt ajánlják átmeneti korrózióvédő anyagként („class 1”, például az OXILAN® Mg 0610..0612 márkanevű termékek) és a festékburkolatok tapadását is javítani képes előkezelő szerként („class 2”). Ezekkel a szilános felületkezelő anyagokkal kezelt (előtte polírozott) minták

az elterjedten használt (ASTM-117D szerinti) laboratóriumi sópermetkamrák tesztek során 16...48 óráig, míg a szilános kezelés után még le is festett vagy porlakkozott minták pedig 500...1000 óráig is ellenálltak a sópermet kifejezetten agresszív korróziós behatásának [19].

## 7. Előzetes laboratóriumi korróziós vizsgálatok

Az eddigi példákból is kitént, hogy a magnéziumötvözeteknél elterjedten alkalmaznak gyorsított laboratóriumi korróziós vizsgálatokat, melyek típusait a 2. táblázat [20] tartalmazza.

A Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Tanszékének felülettechnikai laboratóriumában a közelmúltban mi is elvégeztünk egy olyan kísérlet sorozatot, mellyel egy AZ91D típusú ötvözetből (3. táblázat) nyomásos öntéssel készült termék korrózióállóságát kívántuk meghatá-

2. táblázat.

Vizsgálati körülmények	Korróziós elváltozások kimutatása, jellemzése
<b>Vizsgálat páraaknámban</b>	
95%-os relatív páratartalom, 38°C	Idegen anyagok (zárványok a szövetben), felületi elszíneződés beltérben, bevonat alatti szálas (filiform) korrózió
100%-os relatív páratartalom, 38°C (ASTM D 2247)	Festékek tapadása és hólyagosodása; vidéki (nem szennyezett környezetben) korrózió
Szennyezett levegő (DIN-50018-1960), 100%-os relatív nedveségtartalom, 40°C, levegő+SO <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> gázelegyben 8 órán keresztül, majd 16 órás levegőn tartás szobahőmérsékleten	Korrózióállóság és bevonatminőség jellemzése (szennyezett) ipari környezetben
<b>Vízpermetes és vízbemerítéses vizsgálatok</b>	
Vízpermetkamrás vizsgálat (ASTM D 1735), ioncserélt víz, 38°C	Festékek tapadása és hólyagosodása (megközelítőleg egyenletes páralecsapódás mellett)
Vízbemerítéses vizsgálat (ASTM D 870), ioncserélt víz, 38°C	Festékek tapadása és hólyagosodása (erősen agresszív korróziós behatás)
<b>Sópermetkamrás és bemerítéses vizsgálatok</b>	
Sópermetkamrás vizsgálat (ASTM B117), 5%-os NaCl oldat, pH=6,5-7,2	Magnéziumötvözetek korróziós viselkedése, szennyezők hatása, a felületkezelés és bevonatképzés hatása ugyanazon a hordozó ötvözetben; egy másik fém galván-kompatibilitása a magnéziummal. Viselkedés kloridos környezetben. Gyorsított laboratóriumi vizsgálatok
Vizes 5%-os NaCl oldatos merítéses vizsgálatban, 25°C, pH=10,5, időszakosan vagy folyamatosan levegővel keverve	Megegyezik a sópermetkamrás vizsgálatok alkalmazási területeivel
Gyorsított ecetsavas sópermetkamrás vizsgálat (ASTM B 368), 5% NaCl, 1 g CuCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O 3,8 liter oldatban, 49°C, pH=3,1-3,3	Elektrokémiai úton leválasztott rétegek
Sópermetkamrás vizsgálat SO <sub>2</sub> tartalmú közegben: 5% NaCl+SO <sub>2</sub> , 35°C, pH=2,5-3,2	Tengeri és légi járművek szerkezeti anyagainál (gyorsított laboratóriumi sópermet vizsgálat)
Autóipari termékek próbatesztjei, ciklikusan ismétlődően sószappal beszórás, részleges szárítás és magas páratartalom mellett	Magnéziumötvözeteken, csupasz vagy bevonatolt felületeken, autóalkatrészekben. Galván kompatibilitás. Utcai sós-vizes környezet hatása



### 3. táblázat.

AZ91D magnéziumötvözet összetétele	
8,3-9,7% Al	0,005% Fe max.
0,15% Mn min.	0,030% Cu max.
0,35-1,0% Zn	0,002% Ni max.
0,10% Si max.	0,02% max. egyéb
	többi Mg

rozni. A mintákat a kisbéri U-Shin Europe Kft. bocsátotta rendelkezésünkre, ahol ebből a magnéziumötvözetből nyomásos öntéssel készítenek gyújtáskapcsoló házakat személygépkocsikhoz. A formaleválasztáshoz használt anyag: Morsol WE-2 típusú, gyártója: Moresco, Matsumura Oil Research Corporation.

A különféle módon tisztított, illetve előkezelt mintákat 5%-os NaCl-oldatos bemeztetéses gyorsított laboratóriumi korróziós vizsgálatnak vetettük alá. A minták korróziós vizsgálatra kerülés előtti felületállapotát – az azonosítóik (azaz a minták sorszáma) szerint – a 4. táblázat tartalmazza.

A mintákat a kiindulási felületállapotuk (tisztítás, zsírtalanítás) típusának megfelelően kettes csoportokra osztottuk. A tisztító/kezelő oldatok összetétele az 5. táblázatban látható.

A vizes NaCl-oldatos bemeztetéses vizsgálatok bizonyos időperiódusaiban (24 óra, 5 nap, 8 nap, 11 nap és 18 nap elteltével) fényképeket készítettünk a közel azonos geometriai méretű és tömegű minták korróziós viselkedésének megfigyelése céljából.

A mintapárokról a kiindulási, illetve a 11. nap után készült képek a 6. ábrán láthatók. Az 1-2. sorszámú mintáról készült kép a kezeletlen, gyári állapotot szemlélteti. Az 1. sorszámú mintán (alul) jelentősebb szennyeződés figyelhető meg, amely a korrózióállóságot is jelentősen befolyásolja.

A 11 napig sós vízben tartott minták felvételein megfigyelhető a korróziós károsodás mértéke, mely kiugróan jelentős lett a fent említett szennyezett mintánál. A felvételek közül kiemeltünk olyan mintákat, amelyek zsírtalanítás céljából acetonnal feltöltött edényben voltak elhelyezve és ultrahangos fürdőben töltöttek 15 percet (5-8. sorszámú minták). A 7-8. sorszámú minta az acetonos, ultrahangos tisztítás és ezt követő öblítés után savas pácolást is kapott. A korróziós károsodás mértéke ezeknél a mintáknál látványosan kisebb mértékű volt.

### 4. táblázat.

Minta sorszáma	Felülettisztítás, illetve zsírtalanítás módja
1-2.	gyári, szállított állapot (nem történt semmilyen felülettisztítás)
3-4.	lúgos zsírtalanítás
5-6.	acetonban zsírtalanítás ultrahangos fürdőben, majd vizes öblítés
7-8.	acetonban zsírtalanítás ultrahangos fürdőben, öblítés, savas pácolás

### 5. táblázat.

Lúgos tisztító (zsírtalanító) és a (savas) kezelő oldatok összetétele	
<b>Lúgos zsírtalanító fürdő:</b>	<b>Savas pácoló fürdő:</b>
50 g/l NaOH	20 ml/l tömény (cc.) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
10 g/l trisó (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	20-30°C (szobahőmérséklet)
1 g/l felületaktiváló adalék (trietanol-amin)	15 s
5-20 min, 80-95°C	

A 7. ábrán a pirossal körülhatárolt területeken jól megfigyelhető, hogy az erősebben szennyezett részeknél a korróziós károsodás mértéke sokkal jelentősebb.

A mintákat 24 óra, 5 nap, 8 nap, 11 nap és 18 nap után kiemeltük a vizes NaCl-oldatból, majd száradás és ezt követő tömegmérés után mechanikai tisztítást követően ismét lemértük a tömegüket. A korróziós folyamatok kiváltotta tömegváltozásokat (a 8. ábrán: Rel. tömeg%) rendre a 24 óráig vizes sóoldatban tartott minták tömegéhez viszonyítottuk.

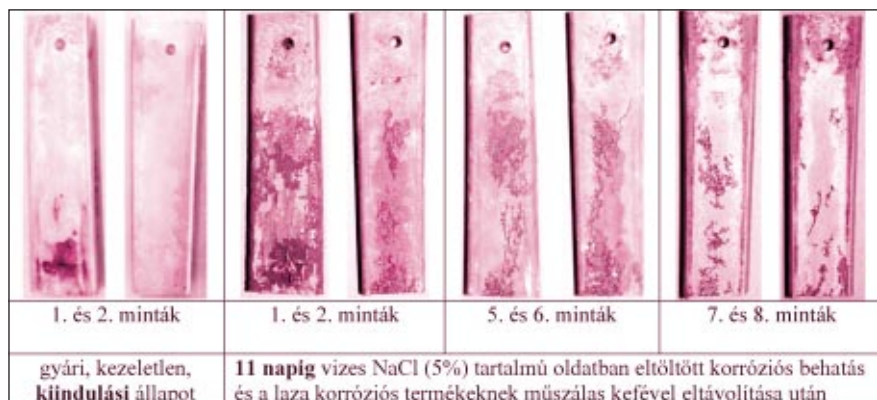
A kapott eredmények közül a 8. ábrán négyféle tisztítás, ill. savas kezelés utáni korróziós tömegváltozások százalékos értékei láthatók.

Megfigyelhető, hogy a gyári, kezeletlen állapotú minták egyike (1. sorsz.) (az erősebben szennyezett felületű) jelentősen gyorsabban korrodálódott, mint akár az acetonban zsírtalanított (6. sorsz.), akár az acetonos zsírtalanítás után még savas pácolással (7. sorsz.) is tisztított minták.

A 8. ábrán ugyanakkor az is szembeötlő, hogy az eredeti (kezeletlen) felületállapotú minták (1., ill. 2. sorsz.) közül a kevésbé szennyezett, azaz a 2. sorszámú csak több nap után szenvedett el nagyobb korróziós károsodást, vagyis a gyártószámról lekerülő magnéziumöntvények kiindulási felületi szennyezettsége korróziós szempontból mindenképpen fontos tényezőnek tekintendő.

### 8. Összefoglalás

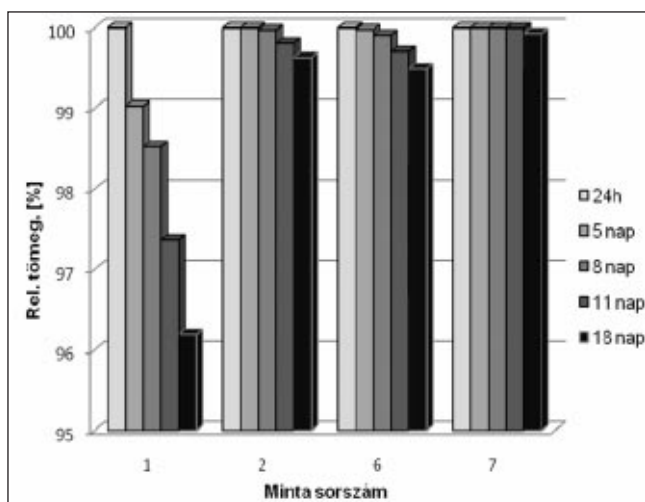
A magnéziumalapú ötvözetek szélesebb körű elterjedésének legfőbb gátló tényezője a magnézium kémiai reakcióképessége és a kontaktkorróziós érzékenysége. Az egyre tisztább (kisebb szennyezőelem /Cu, Fe, Ni, Co/ tartalmú) magnéziumötvözetek korrózióval szembeni ellenálló képessége ugyan kedvező tendenciát mutat a fémfeldolgozók és felhasználók tapasztalata szerint, de a magnéziumtermékek gondos felülettisztítása és az



■ 6. ábra. AZ91D nyomásosöntvény-minták gyorsított laboratóriumi korróziós vizsgálata során készült fényképfelvételek



■ **7. ábra.** Az erősebben szennyezett öntvényrészek korróziós viselkedése egyazon (1. sorsz.) mintánál



■ **8. ábra.** Korróziós tömegvesztés mértéke az idő függvényében

újabb felületvédelmi és rétegtképző eljárások és a szerves bevonatrendszerek jobb tapadását is biztosítani képes és emellett környezetbarát felületmódosító (pl. a kromatózást kiváltó) előkezelések folyamatos fejlesztése lehet csak igazán garanciája a magnéziumfémekben rejlő lehetőségek teljesebb kiaknázásának. E tanulmány áttekinthetően igyekezett a legújabb felületkezelő és bevonatképzési módszereket, továbbá laboratóriumi kísérleti vizsgálatok eredményei alapján bemutatja egy nyomásos öntészeti ötvözet (AZ91D) korróziós viselkedését agresszív sósvizes környezetben.

### Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk Sándor Balázsnak és Bartók Lajosnak /U-Shin Europe Kft./ a jelen tanulmány elkészítéséhez nyújtott értékes szakmai források és mintaanyagok átadásáért.

### Irodalomjegyzék

- [1] Dobránszky J. – Bernáth A. – Orbulov I.: Magnézium: a fém, mely nagyon könnyű, de fontosnak tartott (1. rész). BKL Kohászat, 138. évf. (2005), 5. szám, p. 35-40.
- [2] Lukács S. – Gutze, A. – Sándor B.: Magnéziumöntészeti kutatások – motiváció és első tapasztalatok a Fémalk Rt.-ben. BKL Kohászat, 139. évf. (2006), 3. szám, p. 19-23.
- [3] Tawil, D.: The Principles of Magnesium Corrosion protection <http://www.magnesiumelektron.com/data/downloads/Corrosion%20Pr> otection%20Principles.pdf
- [4] Hills J. E.: Surface Engineering of Magnesium Alloys. Dow Chemical Company, ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering, p. 819-834.
- [5] Gray, J. E. – Luan, B.: Protective coatings on magnesium and its alloys- a critical review. Journal of Alloys and Compounds, 336 (2002) p. 88-113.
- [6] Skar, J. I. – Silvertsen, L. K. – Öster, J. M.: Chrom-free conversion coatings for magnesium die castings – a Review. International Congress Magnesium Alloys and their Applications. Prof. Dr.-Ing. K. U. Kainer, Published Online: 15 May 2006, <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/bookhome/112590529/>
- [7] Azkarate, I. – Cano, P. – Del Barrio, A. – Insausti, M. – Santa Coloma, P.: Alternatives to Cr(VI) conversion coatings for magnesium alloys. International Congress Magnesium Alloys and their Applications, 2000.
- [8] Skar, J. I. – Albright, D.: Phosphate permanganate: a chrome free alternative for magnesium pretreatment. International Congress Magnesium Alloys and their Applications, 2000.
- [9] Hawke, D. – Albright, D. L.: Metal Finishing. 93 (1995) 34.
- [10] Skar, J. I. – Walter, M. – Albright, D.: Non-chromate conversion coatings for magnesium die castings. Society of Automotive Engineers: International Congress and Exposition, Detroit, MI, USA, Session: Magnesium, 1997, p. 7
- [11] Tomlinson, C. E.: Conversion coatings for metals using group IV-A metals in the presence of little or no fluoride and little or no chromium. US 5952049 (1999).
- [12] Skar, J. I. – Walter, M. – Albright, D.: Non-chromate conversion coatings for magnesium die-castings. Proceedings of Society of Automotive Engineers, 1997, p. 7.
- [13] Guerci, G. – Mus, C. – Stewart K.: Surface treatments for large automotive magnesium components. International Congress Magnesium Alloys and their Applications, 2000.
- [14] Friderich, H. E. – Mordike, B. L.: Conversion Coatings Provided by Anodic Plasma-Chemical Reaction in the Electrolyte, Surface Treatments and Protection. Magnesium Technology, szerk.: Peter Kurze, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 2006
- [15] Magoxid-Coat. [http://www.aimt-group.com/files/mag-kepla-coat\\_gb.pdf](http://www.aimt-group.com/files/mag-kepla-coat_gb.pdf)
- [16] Electrolytic ceramic surfacing for light alloys. [www.keronite.com/presentations.asp](http://www.keronite.com/presentations.asp)
- [17] <http://idea-fp6.net>
- [18] <http://www.magnesium-technologies.com/apage/9786.php>
- [19] [http://idea-fp6.net/Downloads/Properties\\_of\\_Magnesium&Aluminium\\_Alloys.pdf](http://idea-fp6.net/Downloads/Properties_of_Magnesium&Aluminium_Alloys.pdf) [Table 2.1 Corrosion resistance of the silane based coatings]
- [20] Acceleration or simulated environmental corrosion tests for magnesium alloys. Selected Tables from Corrosion: Materials, Vol 13B, ASM Handbook; Advanced Materials & Processes, March 2006 p. 55