

Zaštitne prevlake na magnezijumu

Magnezijum i legure magnezijuma imaju odlične fizičke i mehaničke osobine, ali velika hemijska reaktivnost, slaba koroziona otpornost i slaba otpornost na habanje ograničava primenu ovih materijala. Nanošenjem zaštitnih prevlaka na površinu magnezijuma i legure magnezijuma povećava se koroziona otpornost i otpornost na habanje. Nanošenje zaštitnih prevlaka na magnezijumu moguće je na više načina primenom fizičkih, hemijskih ili elektrohemijskih postupaka, kao i njihovom kombinacijom.

Ključne reči: magnezijum, prevlake, koroziona otpornost

1. UVOD

Magnezijum je osmi element po rasprostranjenosti na zemlji. U zemljinoj kori čini 1,93% mase, a u okeanima i morima čini 0,13% mase. Magnezijum i Mg-legure imaju odlične fizičke i mehaničke osobine neophodne za veliki broj primena (velika čvrstoća u poređenju sa težinom, sa gustinom 2/3 aluminijuma i 1/4 gvožđa, visoka toplotna provodljivost, visoka dimenzionalna stabilnost, dobre elektromagnetne zaštitne karakteristike, visoke prigušne karakteristike, lako se obrađuje i lako se reciklira). Odnos čvrstoće prema težini čini ga idealnim metalom za primenu u automobilskoj i avioindustriji, gde je smanjenje težine primenjenih metala ili leura jako značajno, za neke kompjuterske komponente, mobilne telefone, prenosne alate i u domaćinstvu. Čak može da se koristi i kao metal implantant zbog male težine i biosaglašenosti. Nažalost magnezijum, a samim tim i njegove legure, jako su podložne koroziji. Velika reaktivnost i mala koroziona otpornost ograničava primenu magnezijuma i Mg-legura u avio i automobilskoj industriji, gde je izloženost ostrim uslovima velika. Najlakši put da se spreči korozija magnezijuma je zaštita prevlačenjem, čime se sprečava direktan kontakt osnove i okoline. Povećanje korozione otpornosti magnezijuma i Mg-legura moguće je postići na više načina:

- elektrohemijskim postupcima prevlačenja
- nanošenjem konverzionih prevlaka
- anodizacijom
- gasno-faznim depozicionim procesima
- lasersko površinskim legiranjem
- nanošenjem oranskih prevlaka ili
- nanošenjem drugih vrsta prevlaka alternativnim postupcima.

Adresa autora: Vojka Gardić, Institut za bakar, 19210 Bor, Zeleni bulevar bb, Srbija

Zbog limitiranosti fosilnih goriva i problema zagađenja okoline usled potrošnje goriva, magnezijum se koristi i za proizvodnju komponenti za automobilsku industriju koji imaju ulogu u smanjuju potrošnje goriva, takođe se redukuje težina vozila bez uticaja na strukturu i čvrstoću automobila. Nažalost neke nepoželjne osobine magnezijuma, prvenstveno slaba otpornost na koroziju, čime se ograničava primena u spoljašnjim uslovima, slaba otpornost na habanje, velika hemijska reaktivnost, loša otpornost na smicanje dodatno ograničava njegovu primenu.

Magnezijum i Mg-legure naročito su podložne galvanskoj koroziji (piting koroziji), koja prouzrokuje rupice na metalu i na taj način slabi mehaničke karakteristike i vizuelnu izgled metala. Korozija se minimizira upotrebom visokočistih legura sa Cu, Ni, Fe kao legirnim elementima, čiji je udeo u leguri ispod graničnih vrednosti. Eliminacijom loše konstrukcije, uključaka, površinske zagađenosti, galvanskih spregova, neadekvatne ili nekorektno primenjene površinske zaštite, može se značajno smanjiti brzina korozije magnezijumovih legura koje su u eksploataciji [1].

Hemijski sastav nekih legura magnezijuma koje su ispitivane tokom procesa zaštite od korozije, a koji su opisani u radu, dat je u Tabeli 1 [2].

Tabela 1 - Hemijski sastav nekih legura magnezijuma (% težinski)

Sastav legure	Al	Mn	Zn	Retke zemlje	Zr	Y
AM60	6	0,15				
AZ31	3	0,2	1			
AZ61	6,5	0,15	1			
AZ91	9	0,13	0,68			
WE54				3,5	0,5	5,25
ZE63			5,8	2,6	0,7	
ZK21			6		0,8	
ZM21		12	2,2			

2. TEHNOLOGIJE ZA ZAŠTITU Mg I Mg-LEGURA

Najefikasniji način sprečavanja korozije je nanošenje prevlake na osnovni materijal. Prevlaka štiti osnovni materijal formirajući barijeru između osnovnog materijala i okoline i /ili ugradnjom korozivnih inhibitora. Da bi prevlaka pružila adekvatnu zaštitu, mora da bude kompaktna, neporozna, da dobro prijanja i da ima mogućnost samoobnavljanja na mestima na kojima može doći do njenog oštećenja (primer pasivizacije na bazi Cr^{6+}). Jedan od problema sa magnezijumom je njeno reaktivnost. U kontakt sa vazduhom ili vodom, dolazi do formiranja oksidnog ili hidroksidnog sloja na površini metala koji štetno utiče na prijanjanje prevlake i kompaktnost. Procesi pripreme (predčišćenja) metala pre nanošenja prevlake igra bitnu ulogu za dobijanje dobre prevlake na magnezijumu i legurama.

Tehnologije za nanošenje prevlaka su mnogobrojne i svaka ima svoje prednosti i mane. Takođe se i metode za pripremu površine razlikuju u zavisnosti od vrste materijala.

Materijali koji se mogu primeniti kao zaštita livenog magnezijuma prikazani su u Tabeli 2.

Tabela 2 - Kompatibilni i nekompatibilni materijali sa livenim magnezijumom

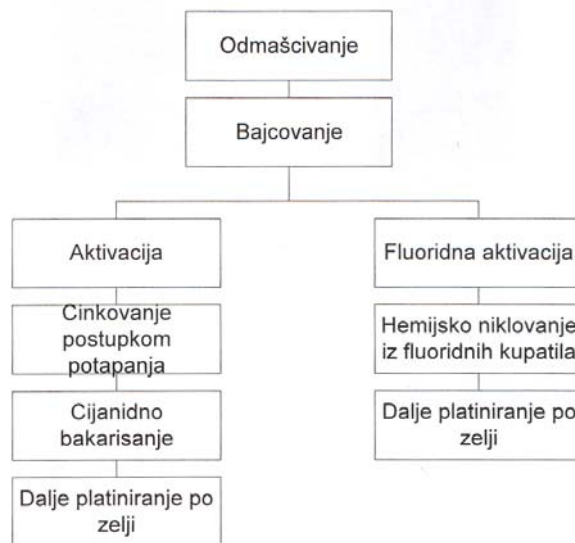
Kompatibilni	Nekompatibilni
Aluminijum 5xxx i 6xxx serije	Čelik i nerđajući čelik
Kalaj	Bakar
Cink	Nikl
Polimeri	Aluminijumlegure iz serije 2xxxx i A380

2.1. Procesi pripreme površine magnezijuma

Jedan od težih koraka u procesu platiniranja Mg je razvoj odgovarajućeg procesa pripreme. Površina ispod prevlake mora da bude neporozna, jer porozni podslojevi dovode do nastanka poroznih prevlaka. Uniformnu pokrivenost teško je dobiti, naročito na legurama magnezijuma. Postojeći procesi zahtevaju mnogo koraka i marljivosti pri radu, utrošenog vremena i preciznu kontrolu za postizanje dobre adhezije i korozione otpornosti.

Uslovi odvijanja predtretmana variraju za različite legure i različita kupatila za nanošenje prevlake. Trenutno su u upotrebi dva procesa za tretiranje magnezijuma pre platiniranja (slika 1.). Nanošenje cinka postupkom potapanja i nanošenje nikla hemijskim putem iz fluoridnih kupatila. Neki specifični predtretmani biće opisani kasnije. Takođe, postoje veliki broj različitih varijacija postojećih procesa čija je osnova u dva prikazana procesa na slici 1. Funkcija pojedinačnih procesa data je u Tabeli 3 [3].

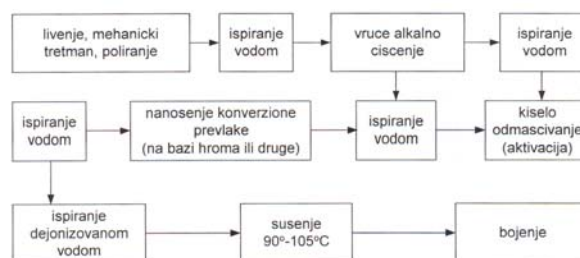
Linija za predtretman legure magnezijuma sa bojenjem kao završnom operacijom prikazano je na slici 2 [4].



Slika 1 - Blok šema osnovnih predtretmana

Tabela 3 - Funkcije pojedinačnih procesa predtretmana tokom platiniranja

Vrste predtretmana	Funkcija
Odmaščivanje	Otklanjanje nečistoća i masnoća
Bajcovanje	Otklanjanje oksida, nagrizanje površine u cilju poboljšanja adhezije
Aktivacija	Otklanjanje ostataka oksida, minimalno nagrizanje ekvipotencijalne površine u cilju smanjenja uticaja lokalnih korozivnih čelija
Cinkovanje postupkom potapanja	Rastvaranje oksida, formiranje tankog sloja Cink-hidroksida u cilju sprečavanja reoksidacije Mg
Cijanidno bakarisanje	Zn je nemoguće platinirati drugim metalima zbog njegove velike reaktivnosti. Cu se koristi kao međusloj između cinka i željene prevlake
Fluoridna aktivacija	Otklanjanje oksida i stvaranje tankog sloja MgF_2
Hemijsko niklovanje	Prevlaka nikla predstavlja osnovu za dalje željeno platiniranje



Slika 2 - Standardni predtretman za legure magnezijuma

2.1.1. Potapajući predtretman cinkovanjem

Proces cinkovanja potapanjem u rastvor za cinkovanje zahteva takođe prethodnu pripremu površine. Linija

za pripremu magnezijuma u kojoj je uključen posupak cinkovanja sadrži sledeće korake:

- Odmašćivanje
- Bajcovanje
- Dekapiranje
- Cinkovanje procesom potapanja
- Elektrohemjsko nanošenje Zn

Nakon elektrohemjskog cinka, neophodno je cijanidno bakarisanje, zbog karakteristike cinka da se teško platinira drugim metlima.

Cinkovanje postupom potapanja zahteva preciznu kontrolu u cilju dobijanja adekvatne adhezije. U mnogim slučajevima dobija se neravnomerna pokrivenost površine koja se manifestuje kao sunderast depozit cinka koji ne prijanja dobro na intermetalnu fazu osnovne legure.

Dobijanje neravnomerne prevlake na predmetima složenog oblika je posledica elektrohemjskih procesa platiniranja, zbog takozvane linije vidljivosti. Taloženje bakra je lagano sa malim opsegom gustinama struje, što dopušta napad na prevlaku cinka od strane rastvora za platiniranje. Proboj prevlake cinka omogućava napada na osnovu od strane rastvora za platiniranje, a rezultat je dobijanje prevlake bakra koja loše prijanja, iz razloga što se taloži direktno na magnezijum. Depozit je porozan sa slabom korozionom otpornošću. Loša strana predtretmana sa cinkovanjem je što zahteva prateće cijanidno bakarisanje, koji je osporavan sa ekonomske i ekološke strane. Zahteva dodatnu opremu i tretman otpadnih voda. Pобољшanje ovih procesa ogleda se eliminacijom cijanidnog bakarisanja iz procesa predtretmana. Liniju predtretmana čine sledeći postupci:

- Odmašćivanje
- Bajcovanje
- Dekapiranje
- Cinkovanje procesom potapanja
- Bakarisanje (pirofosfatno kupatilo)
- Elektrohemjsko nanošenje Zn

Prevlaka cinka mora da ima minimalnu debljinu 0,6µm i dobro prijanjanje, što može da se postigne na bilo kojoj leguri Mg korišćenjem postojećih procesa.

Postoje mnogi procesi pripreme površine bazirani na depoziciji cinka postupkom potapanja. Vodeća tri procesa su: DOW, NORSK-Hydro i WCM Canning proces. Jedina slabost ovih procesa je dobijanje loših prevlaka na legurama Mg koji sadrže Al više od 6-7%. U Tabeli 4. prikazana je komparacija tri procesa po operacijama.

Prvi je razvijen Dow proces, ali se pokazalo da se dobija neravnomerna distribucija cinka kao i slaba adhezija u mnogim slučajevima. Modifikacija Dow procesa uvodi alkalnu aktivaciju praćenu kiselim aktivacijom. Rezultat je dobra adhezija Ni-Au filma na AZ31 i AZ91 legurama. Postignuti su i značajni rezultati u skraćivanju vremena trajanja predtretmana.

Tabela 4 - Komparacija procesa pripreme površine magnezijuma

Dow proces	Norsk-Hydro proces	WCM proces
Odmašćivanje	Odmašćivanje	Odmašćivanje
Katodno čišćenje	Kiselno čišćenje	Kiselno čišćenje
Kiselno čišćenje	Alkalni tretman	Fluoridna aktivacija
Kisela aktivacija	Cinkovanje	Cinkovanje
Cinkovanje	Bakarisanje	Bakarisanje
Bakarisanje		

Norsk-Hydro proces pokazao je poboljšanje u kvalitetu cinkovanja na AZ61 legurama u smislu bolje adhezije, korozione otpornosti i dekorativnog izgleda. Depozicija Cu-Ni-Cr na uzorcima pripremljenim ovim postupkom, pokazali su poboljšanje kvaliteta u primeni u spoljašnjim uslovima eksploatacije.

Uzorci tretirani u kupatilu Dow i Norsk-Hydro daju porozne prevlake cinka, sa lošim rezultatima u termičkom cikličnom testu. WCM proces rezultira dobijanjem kompaktne prevlake cinka, dobre adhezije, korozione otpornosti i dekorativnih svojstava. U sva tri procesa je veliko rastvaranje magnezijuma iz legura u oblastima koje su bogatije Mg, što ograničava efikasnost bilo koje od tri metode predtretmana.

Slični procesi za pripremu površine za platiniranje sadrže više hemijskih ili elektrohemjskih procesa kojima se nanosi serija različitih metala na osnovni.

Zahteva se dobijanje kompaktnog filma prevlake sa dobrom korozionom otpornošću, lemljivosti i električnom provodnosti na delovima koji su složenog geometrijskog oblika i velikom broju različitih uzoraka.

2.1.2. Direktno hemijsko niklovanje

Procesi direktnog nanošenja hemijskog nikla na magnezijumu i legurama mogu se svrstati u dva osnovna i prikazani su u Tabeli 5. Prikazana je i jedna od varijacija osnovnih procesa pripreme koja uključuje tretman uzoraka u rastvor za nagrivanje, na bazi pirofosfata, nitrata i sulfata, čime se izbegava upotreba toksičnog jona hroma.

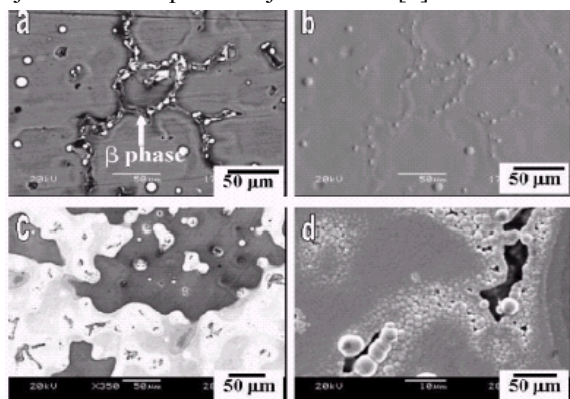
Tabela 5 - Komparacija procesa pripreme sa hemijskim niklovanjem

Predtretman (Sakata)	Predtretman (PMD kompanija)	Varijantni predtretman
Odmašćivanje	Alkalno čišćenje	Alkalno čišćenje
Alkalno nagrivanje	Kiselno čišćenje	Hemijsko nagrivanje
Kisela aktivacija	Fluoridna aktivacija	Fluoridni tretman
Alkalna aktivacija	Nanošenje hemijskog nikla	Neutralizacija
Nanošenja alkalnog hemijskog nikla		Hemijsko niklovanje
Kiselno hemijsko niklovanje		

Autori su ustanovili da uslovi nagrizanja i platiniranja imaju široki uticaj na dobijenu adheziju. Nedostatak nagrizanja ili nedovoljno nagrizanje ima za posledicu dobijanja slabe adhezije prevlake. Takođe je ustanovljeno da upotreba HF kiseline rezultira uskim područijem optimalne pH vrednosti i temperaure (pH 5,8-6,0 i t 75-77°C) pri kojima se dobija zadovoljavajuća adhezija.

Tretiranjem uzoraka u hromnoj kiselini dosta nagrizava površinu i ostavlja za sobom sloj redukovano hroma. Fluoridni jon u narednom kupatilu otklanja hrom i kontroliše brzinu depozicije pasiviranjem površine. Efekat pasivizacije koji se dobija u fluoridnim kupatilima je proučavan na uzorcima platiniranja legure MA-8. U ovom slučaju kupatilo za niklovanje sadrži fluoride za inhibiranje korozije osnove tokom procesa platiniranja. Dobija se jaka adhezija filma nikla, ali je vek trajanja kupatla mali i nije primenjiv u industriji. Dodavanjem kompleksirajućih agenasa, glicerina, odražava se na poboljšanje stabilnosti kupatila[5].

Kupatla za hemijsko niklovanje ne sadrže hloride i sulfate. Uzorci platinirani na ovaj način dostižu dobru adheziju i korozionu otpornost. Rast kristala nikla u funkciji od vremena prikazan je na slici 3 [6].



Slika 3 - Rast kristala hemijskog nikla u funkciji od vremena, a) i b) posle 1 min; c) i d) posle 5 min (legura AZ91)

Jedina poteškoća prilikom platiniranja magnezijuma niklom je što su konvencionalna kupatla za niklovanje kisela i izazivaju koroziju površine magnezijuma.

Problem je zahtevao razvoj vodenih slabokiselih bifluoridnih elektrohemijskih kupatila za niklovanje koja sadrže višebazne kiseline.

2.2. Procesi nanošenja završnih prevlaka na magnezijumu

Procesi nanošenja završnih prevlaka na magnezijumu mogu se svrstati u tri osnovne podgrupe:

- Hemijske procese
- Elektrohemijske procese
- Fizičke procese.

2.2.1. Hemijski procesi platiniranja

Metalni jon iz rastvora, koji se dodaje u obliku soli, redukuje se do metalne forme na površini osnovnog

materijala. Kod hemijskog nanošenja prevlake, razmenjeni elektroni potiču od agensa iz rastvora koji se oksiduje. U slučaju potapajućih procesa osnovni materijal je sam izvor redukujućih elektrona.

Hemijska depozicija je limitirna vekom trajanja kupatla, što je u slučaju platiniranja magnezijuma, zbog njegove velike reaktivnosti, naročito izraženo. Poznat primer je proces razvijen od strane PMD (UK) koji trpi šest regeneracija, svaka na 45 minuta ako se striktno poštuju zadata uputstva za rad. Kratak vek trajanja kupatila je ozbiljan problem koji limitira primenu hemijskog platiniranja, zbog cene koštanja i očuvanja životne sredine. Istraživanja na povećanju veka trajanja kupatila i eliminaciji toksičnih hemikalija neophodna su prilikom definisanja „green„ procesa platiniranja za prevlake na magnezijumu. Kako izgleda jedno kupatilo za nanošenje prevlake na magnezijumu prikazano je na slici 4 [7].



Slika 4 - Proces nanošenja prevlake na magnezijumu, prikaz jednog od kupatila

2.2.1.1 Konverziona prevlake

Konverziona prevlake se mogu dobiti hemijskim ili elektrohemijskim procesima na površini metala. Dobijeni površinski slojevi po hemijskom sastavu su oksidi metala, hromati, fosfati ili druga jedinjenja koja se hemijski vežu za površinu. Koriste se za poboljšanje korozione zaštite i kao dobra osnova za bojenje metala. Mehanizam zaštite površine od korozije konverzionom prevlakom može se objasniti na tri načina: stvaranjem izolacione barijere između metala i okoline, malom rastvorljivošću prevlake i/ili uz pomoć korozivnih inhibitora koji se ugrađuju u sastav prevlake.

Postoje više različitih tipova konverzionih prevlaka:

- Hromatne
- Fosfatne
- Permanganatne
- Fluorocirkonatne.

Kao i kod svih tretmana površine, čišćenje i predtretman uzoraka je od velikog značaja za dobijanje dobre koroziono otporne prevlake.

Jedna od glavnih mana konverzionih prevlaka je toksičnost rastvora koji se koriste u procesu. Konvencionalne konverzije prevlake su bazirane na jedinjenjima hroma i pokazuju veliku toksičnost i kancerogenost. Neophodno je definisanje novih rastvora, bez štetnih uticaja na okolinu zbog strogosti zakona o zaštiti životne sredine koji važe ili su u usvajanju. Prevlake na legurama predstavljaju izazov zbog neuniformnosti površine. Konverzije prevlake moraju imati sposobnost da se nanese na sve elemente koji se nalaze na površini legure uniformno [8].

3. HROMATNE KONVERZIJONE PREVLAKE

Hromatne konverzije prevlake primenjuju se decenijama. Osobine i zaštitna svojstva prevlake pokazale su se superiorno u odnosu na skoro sve alternativne postupke zaštite uključujući i ekonomsku stranu. Predstavljaju predtretman siliranju ili post-tretman prevlakama radi povećanje korozione otpornosti, adhezije ili poboljšanja dekorativnog izgleda. Jedina loša osobina je prisustvo Cr^{6+} jona čija je upotreba zabranjena u nekim oblastima primene ili svedena na minimalne granice zbog toksičnosti i kancerogenosti ovog jona.

Pri procesu nanošenja konverzionih prevlaka treba obratiti pažnju na sledeće:

1. osnova sa sitnoznom strukturom bolje odgovara hromatiranju
2. kodepozicija sa drugim metalima ima štetno dejstvo na proces prevlačenja
3. dobro čišćenje i predtretman su neophodni da bi se osiguralo dobijanje optimalne prevlake
4. zaheva se dobro ispiranje tretiranih delova radi odstranjivanja zaostale kiseline ili baze koja naknadno može da utiče na pojavu korozije
5. prevlaku treba osušiti vazduhom na nižim temperaturama (70°C) za maksimalno 10 minuta.

Mehanizam formiranja hromatne konverzije prevlake.

Mehanizam stvaranja hromatne konverzije prevlake odvija se rastvaranjem metalne prevlake, sa istovremenom redukcijom vode ili kiseonika, formirajući hidroksilni jon koji prouzrokuje povećanje pH vrednosti na granici metal-tečnost, čime se stvaraju uslovi za taloženje tankog sloja kompleksnog metal-hrom gela na površini koja sadrži Cr^{6+} i Cr^{3+} jedinjenja hroma.

Čisti rastvor hromne kiseline ne upotrebljava se za dobijanje konverzije hromne prevlake zbog jako male brzine depozicije. Drugi anjoni za depoziciju su poželjni jer preuzimaju ulogu katalizatora (acetati, formijati, sulfati, hloridi, fluoridi, fosfati i sulfamati). pH vrednost rastvora kontroliše formiranje hromatnog filma. Kada se prevlaka taloži u obliku gela, veoma je meka, ali se njena tvrdoća povećava sušenjem, postaje hidrofobična, manje rastvorna i više otporna na abraziju, sa sposobnošću samoregeneracije i inhibirajućim efektom Cr^{6+} koja se slabo kvasi u kontaktu sa vlagom. Šestovalentni

hrom se tokom korozinog napada redukuje do trovalentnog hroma koji je nerastvoran i štiti od daljih oksidirajućih napada.

Da bi održala zaština svojstva, prevlaka ne treba da bude izložena visokim temperaturama ($>66^\circ\text{C}$). Visoke temperature mogu dovesti do smanjenja debljine prevlake pri čemu sposobnost samoregeneracije prevlake nestaje. Prevlaka zadržava osobinu samoregeneracije onoliko dugo koliko se zadržava u hidratnoj formi. Stabilnost filma na višim temperaturama može da se postigne siliranjem ili bojenjem površinskih slojeva prevlake.

Struktura hromatne prevlake na magnezijumu:

- primarni gusti sloj - Mg(II) i Cr(III) hidroksid
- sekundarni gornji sloj - porozni Cr(OH)_3 .

Poroznost gornjeg sloja rezultat je selektivne rastvorljivosti Mg(OH)_2 iz primarnog gustog sloja. Povećanjem debljine primarnog sloja smanjuje se korozija magnezijuma u hloridnim rastvorima, čime je potvrđeno da je brzina formiranja prevlake kontrolisana difuzijom Cr(VI) kroz nataloženu prevlaku. Zaštitna svojstva prevlake mogu se povećati smanjenjem poroznosti gornjih slojeva, taloženjem prevlaka koje su nerastvorne u alkalnim rastvorima.

Autori takođe ukazuju na to da brzina depozicije hromatne konverzije prevlake na čistom magnezijumu može da se poboljša ubacivanjem jona bakra u kupatilo. Ovaj metalni jon je inertan prema magnezijumu, ali depozicijom na nataloženu prevlaku hromata igra ulogu katode za novo taloženje. Prevlaka je pokazala poboljšanje u korozionoj zaštiti magnezijuma i njegovih legura u srednje agresivnim uslovima eksploatacije. Najbolji rezultati postignuti su na legurama AZ31C, AZ63A i AZ91C. Uzorci su testirani metodom slane magle. Međutim, prevlake su tanke i generalno nisu pogodne kao finalna prevlaka za primenu u spoljašnjim uslovima. Studije zaštitnih prevlaka hroma pokazale su da je razlog tome mala količina prisutnog Cr(OH)_3 u strukturi prevlake. Povećanje količine Cr(OH)_3 i povećanje zaštitnih svojstva prevlake u gustom sloju postiže se povećanjem sadržaja hromata u kupatilu. Dodavanjem jona cinka u rastvore za hromatiranje poboljšavaju se osobine dobijene prevlake.

Struktura prevlake na bazi hroma može da bude različita i zavisi od sastava kupatila. Prevlaka može da formira film magnezijum hromata, magnezijum fosfata, amorfnog Cr(VI) oksid koji sadrži okside i fluoride magnezijuma i aluminijuma (primer: MgF_2 , $\text{MgO}_x(\text{OH})_y$, NaMgF_3 , Cr_2O_3 i NH^{4+} , kao i $\text{AlO}_x(\text{OH})_y$, $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$ i Mn(IV)). Prevlaka je bila prvobitno namenjena za zaštitu Mg-Li legure, ali se pokazala izvanredno u testovima vlage i slanim testovima. Debljina prevlake je od 8-11 μm sa izvanrednom adhezijom i dobrim prijanjanjem boje. Istraživanja su išla u pravcu razvijanje kupatila za dobijanje Cr-Si prevlake iz hromatnih rastvora sa sadržajem silikata, ali se njena otpornost na koroziju pokazala jako loša, prevlaka je porozna pa se pokazala do-

bro jedino kao podloga za bojenje[9]. Izled površine magnezijum posle hromatiranja dat je na slici 5.



Slika 5 - Površina magnezijuma nakon tretmana konverzionim hromatnim postupkom

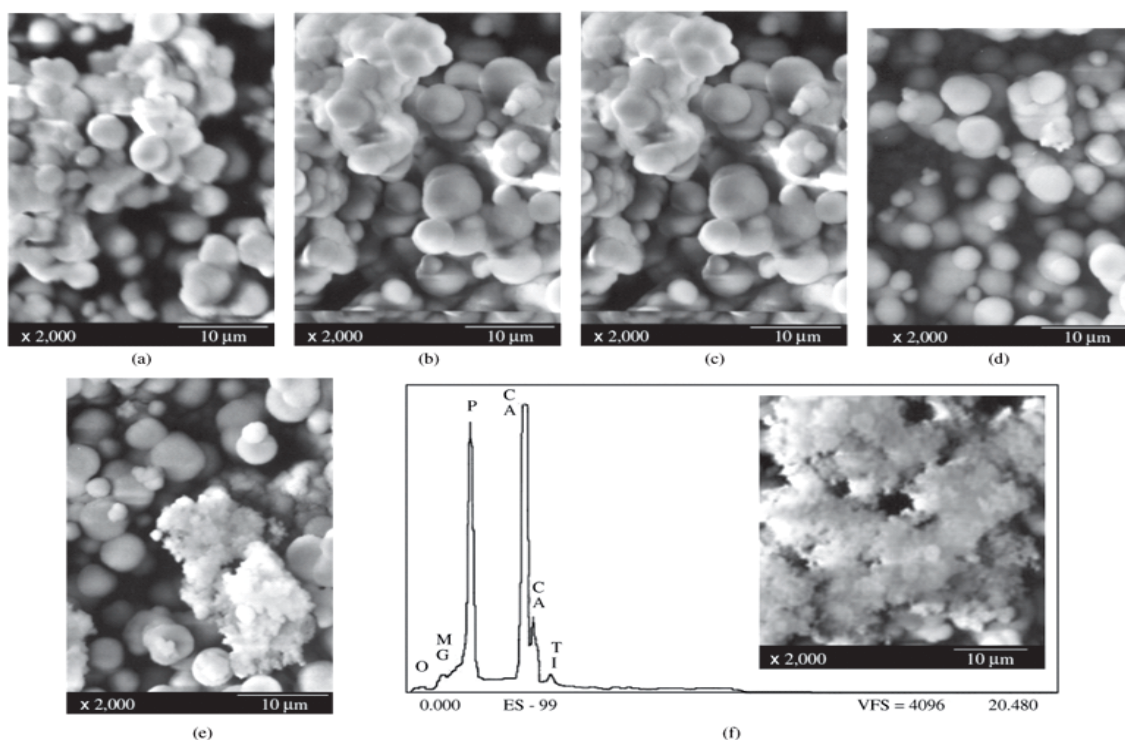
Fosfatno-permanganatne konverzije prevlake

Kupatila za dobijanje fosfatno-permanganatne konverzije prevlake su alternativa za hromatne tretmane jer nisu štetni po životnu sredinu. Sadrže određenu količinu kalijum-permanganata i natrijum-fosfata. Dobijena prevlaka je homogena, nije praškasta, uniformna je i dobro prijanja. Veliki uticaj na kvalitet prevlake imaju pH vrednost i sadržaj fosfata. Koroziona otpornost proučavana je uporedo sa prevlakom dobijenom hromatiranjem. Permanganat se smatra katalizatorom, ubrzava proces taloženjem mangana na površini, tj. formira centre nukleacije. Odgovarajući predtretman, koji uključuje odmašćivanje, čišćenje u kombinaciji sa kiselim čišćenjem, uz kontrolu pH vrednosti tokom procesa prevlačenja, dobija se prevlaka sa jako dobrim karakteristikama. Ako predtretman uključuje poliranje ili čišćenje u fos-

fornoj kiselini, optimalni radni uslovi kupatila nalaze se u širokom opsegu vrednosti. Prevlaka pokazuje dobru korozionu otpornost i bez uključivanja korozivnih inhibitora. Uzorci koji su imali alkalno čišćenje pokazuju veliku brzinu korozije, verovatno zbog neuniformne dezoksidacije površinemagnezijuma. Za dobijanje prevlake na legurama korišćena je sledeće priprema: odmašćivanje, aktiviranje, tretman u rastvoru koji sadrži kalijum-permanganat i azotnu ili fluorovodoničnu kiselinu. Prevlaka formirana u prisustvu HF bila jako tanka i pokazala amorfnu strukturu sa sadržajem MgF_2 , $Mg(OH)_2$, i MgO i zaštitom od korozije kao i hromatna.

Drugi rastvor za dobijanje prevlake fosfata sadrži diamonijumhidrogen-fosfat. Pronalazači ukazuju na činjenicu da se iz ovako pripremljenih rastvora na površinu osnovnog materijala taloži prevlaka $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg(OH)_2$, $MgHPO_4$, bez bilo kakvog predtretmana. Prevlaka pokazuje dobru adheziju. Konverzije prevlake na bazi cink-fosfata su pokazale dobru korozionu otpornost, u poređenju sa hromatiranim ili anodiziranim uzorcima. Film se formira u rastvoru koji sadrži Zn, Mn, fosfatne jone i HF kiselinu pri neutralnoj pH vrednosti. U strukturu prevlake ulaze P-Mn, Mn-N i druge vrste na bazi nitrida. Slojevi dobijeni iz slabo kiselih rastvora na bazi jedinjenja amina, dvovalentnog Mn i sa sadržajem fosforne kiseline, pokazali su visoku korozionu otpornost i jaku adheziju boje.

Izgled i morfologija fosfatne prevlake prikazana je na slici 6 [10].



Slika 6 - Izgled fosfatne prevlake sa uvećanjem a) 400x; b) 500x; c) 600x; d) 700x; e) 800x i f) morfologija i EDX analiza fosfatnog depozita

Fluorocirkonatne konverzije prevlake

Fluorocirkonatni predtretman pokazuje potencijale u primeni na magnezijumu i njegovim legurama. Elementi IV grupe periodnog sistema kao što su: titanijum, hafnijum, cirkonijum formiraju trodimenzionalne polimerne metalne ili metaloid-oksidge matrice iz vodenih rastvora, slično kao Cr. Ovakve prevlake poboljšavaju korozionu zaštitu kroz galvaniska podešavanja ili igrajuću ulogu fizičke barijere prema okolini. Dobija se izlaganjem površine dejstvu kiselih vodenih rastvora koji sadrže cirkonijum jone stabilizirane organskim ili neorganskim jedinjenjima sa oksidnom jonom. Tokom sušenja polimerni cirkonijum oksidni sloj fiksira se za površinu. U postojećim patentima, konverzije prevlake se obično dobijaju iz rastvora koji sadrže jedinjenja elemenata IV-a ili III-a grupe. Istraživači veruju da ove prevlake povećavaju korozionu otpornost uzoraka preko cirkonijum oksidnog sloja na isti način kao i redoks komponente kod hromatiranja.

Nedostatak je velika osetljivost na upotrebu tvrde vode, pa se za pripremu kupatila i ispiranje koje prethodi upotrebljava demineralizovana voda.

Prevlaka fluorocirkonijuma na leguri AZ91HP sastoji se od Zr-Mg-Al oksida i hidroksida. Izučavanjem morfologije prevlake zaključuje se da se prevlaka sastoji iz dva sloja. Prvi sloj koji pokriva površinu metala porozan je i amorfan, drugi je satavljen od pojedinačnih kristalnih delova bogat u MgO-Mg(OH)₂. Sušenje na 200°C nema uticaj na kvalitet prevlake. Međutim, ispitivanjem uzoraka korozionim testom, ustanovljeno je da prevlaka ne može da se koristi u korozionim uslovima. Zbog toga su ispitivanja išla u pravcu razvijanja prevlake dobijenih samo iz fluorotitanijum rastvora. Kombinacijom fluorotitanijuma, elektroplatiniranja i elektrastatskog bojenja, pokazalo se korisnim i efikasnim u uslovima srednje korozione sredine.

Prevlake sa primenom u automobilskoj industriji[11]

Zahtevi koje prevlaka mora da zadovolji u slučaju primene u automobilskoj industriji su: koroziona otpornost, dekorativni izgled, sjaj na livenom magnezijumu. Delovi potrebni u automobilskoj industriji često su složenog geometrijskog oblika, sa šupljinama koje je teško prevući uniformnom prevlakom. Prisustvo šupljina dovodi do dobijanja nekvalitetne prevlake u smislu malih rupa koje se mogu javiti, kao i neujednačenosti u debljini prevlake. Proces koji zadovoljava zahteve uključuje nanošenje konverzije hromatne, fosfatno-permanganatne ili fluorocirkonatne prevlake praćeno finalnom bojom ili puniocima za dodatnu zaštitu i sjaj prevlake. Punioci su silikonske modifikovane polimerne smole koje poboljšavaju svojstva i korozionu otpornost finalne prevlake.

Konverzije prevlake cerijuma, lantana i preseodijuma

Istraživane su korozione zaštite osobine koje pružaju prevlake cerijuma, lantana i preseodijuma kao konverziona prevlaka na magnezijumu i leguri WE43 dobijenih sledećim postupkom:

- poliranje
- čišćenje vodom i metanolom
- sušenje
- potapanje u Ce(NO₃)₃, La(NO₃)₃, ili Pr(NO₃)₃ rastvor.

Dobijena prevlaka se lako mogla otkloniti sa površine. Autori su demonstrirali da ove prevlake utiču na povećanje korozione otpornosti na Mg legurama, međutim zaštita je kratkog veka. Proces za formiranje prevlake na bazi cerijuma na različitim metalima je ispitivan više. Optimalni uslovi su na pH 2,5, sa rastvorom koji sadrži cer-hlorid i vodonik-peroksid.

Prevlaka dobijena na aluminijumu iz rastvora visoke koncentracije cerijuma i sa 3% H₂O₂ pokazala se prihvatljivom. Dodavanjem organskih aditiva za posvetljavanje pokazalo je smanjenje brzine korozije:

- 7 µg/m²/s na nezaštićenom Al
- 1,5 µg/m²/s za tretirani Al.

Istraživači upućuju da se slični rezultati mogu očekivati i na magnezijumu[12].

Konverzije stanatne prevlake

Procesi za naošje stanatnih i cinkatnih konverziona prevlaka ispitivani su na Mg legurama AZ91B + 0,5%Si(74). Nakon odmaščivanja i aktivacije, uzorci su tretirani potapanjem u jednoj od varijanti kalajnih ili cinkatnih rastvora. Prevlake su pokazale neku korozionu otpornost, ali u oba slučaja formirao se samo kalajni sloj.

Stanatni tretman na leguri ZC71 i metalnoj osnovi sastava ZC71+12% Si pokazao je da nakon mehaničke obrade i čišćenje, nastaje prevlaka dobijene 2-3 µm, neprekidna i dobrog prijanjanja, kristalne strukture sa osnovnim hemijskim sastavom MgSnO₃ na oba materijala. Nukleacija i rast prevlake bila je kompletna za vreme od 20 min. Inicijalna nukleacija odvija se na katodnim mestima na površini, sa rastom kristala do veličine zrna 2-5 µm dok ne srastaju tj ujedine se. Preko potencijala površine ustanovljeno je da tretman ima i efekat pasiviziranja. Studije su proširene na ispitivanja legura ZC71, WE43 i kompozicije ZC71+12% silicijum karbida. Ustanovljeno je da se MgSnO₃ formira u svim slučajevima prema predašnjem opisu.

2.2.1.3. Prevlake dobijene alternativnim postupcima

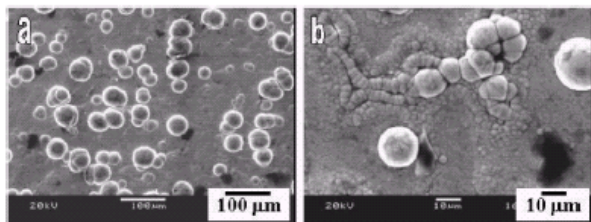
Postoje nekoliko procesa za platiniranje magnezijuma koji ne koriste ni jednu od dva konvencionalna predtretmana.

Jedan je proces potapanja pomoću koga magnezijum i njegove legure mogu da se prevlače kalajem, pri čemu dobijena prevlaka pokazuje dobru korozionu otpornost. Proces čine sledeći tretmani:

- Odmaščivanje
- Potapanje u hromatne rastvore
- Potapanje u rastvor dibutil-kalaja sa etilcelulozom kao rastvaračem
- Žarenje na 500°C.

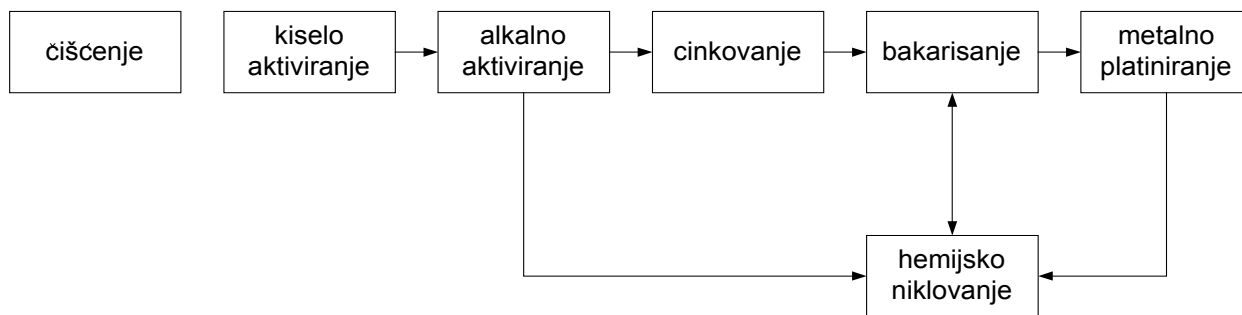
Drugi pronalazak uključuje predtretman kisele aktivacije osnovnog materijala potapanjem u vodeni rastvor koji sadrži F^- jone, a vode poreklo od NH_4HF_2 , NaF ili LiF i soli metala Ni, Fe, Ag, Mn, Pd, ili Co. Takođe se preporučuje određen sadržaj mineralne kiseline, monokarboksilne kiseline ili oksida nabrojanih metala. Soli metala moraju da budu rastvorne u HF i da budu katalitičke prema hemijskom niklu. Primena struje je moguća radi povećanja brzine depozicije, ali nije neophodna.

Na slici 7. prikazan je uticaj jona fluora na morfologiju prevlake dobijene na leguri AZ91 [13].



Slika 7 - Uticaj amonijum-biflorida na morfologiju prevlake na leguri AZ91: a) 7,5 g/dm³ fluorida; b) bez fluorida

Kupatilo za hemijsko niklovanje bazirno je na amino boranima, u prisustvu organosumpornih jedinjenja, a završna faza zahteva tretman na 150-300°C, čime se poboljšava adhezija prevlake. Film koji se formira ovim tretmanom dobro prijanja i neprekidan je (kontinualan). Istraživanja su bazirana na tretiranju osnove od aluminijuma, ali se pretpostavlja da se isti efekat može očekivati na magnezijumu i cinku.



Slika 8 - Blok šema tehnološke linije za platiniranje magnezijuma (hemijski nikal u kombinaciji sa bakarisanjem)

Ni-Au prevlake na magnezijumu našle su primenu u svemirskoj industriji, čime se povećava električna provodljivost i optička refleksija.

Problemi prilikom procesa platiniranja magnezijuma:

Prvi problem koji se javlja je posledica visoke reaktivnosti magnezijuma i svrstava ga u problematične metale za platiniranje. Magnezijum u prisustvu kiseonika vrlo brzo formira pasivni sloj na površini koji mora da se ukloni pre platiniranja. Brzina formiranja oksidnog sloja je velika, tako da predtretman i sastav rastvora

Legure dobijene mikrohermetizacijom (Mg_xNi) i njihovo prevlačenje hemijskim bakrom, Ni-P, Ni-Pd-P ili Ni-B pokazao se korisnim za povećanje termičke provodljivosti/ difuzivnosti, povećanje otpornosti materijala na zamor, povećanje veka trajanja ovih legura i početak razvoja njihove upotrebe kao nitridnih elektroda. Proces potapanja mikrohermetiranih legura u bakarni rastvor (rastvor $CuSO_4$ i HNO_3) dosta obećava zbog svoje jednostavnosti, ekonomičnosti i eliminacije toksičnih hemikalija [14].

2.2.2. Prevlake dobijene elektrohemijskim procesima

Jedna od najjednostavnijih i najekonomičnijih tehnologija za nanošenje prevlaka na magnezijumu i njegovim legurama je elektroplatiniranje.

Metalni jon iz rastvora, koji se dodaje u obliku soli, redukuje se do metalne forme na površini osnovnog materijala. Elektroni za redukciju metala potiču iz spoljnog izvora. Platiniranje magnezijuma pokazalo se jako korisno u velikom broju slučajeva.

Metode prevlačenja nisu pokazale napredak u slučajevima upotrebe magnezijuma u uslovima priobalne primene i uslovima gde ovako pripremljen Mg biva izložen prskanju slanog rastvora. Hemijsko niklovanje magnezijuma pokazalo se korisnim i našlo primenu u kompjuterskoj i elektronskoj industriji, gde je pokazana dobra koroziona i otpornost na habanje, poboljšava lemljivost i omogućava dobre elektrokontakte. Neke od mogućih varijanti linija za platiniranje magnezijuma, uključujući i primenjene predtretmane prikazana je na slici 8 [15].

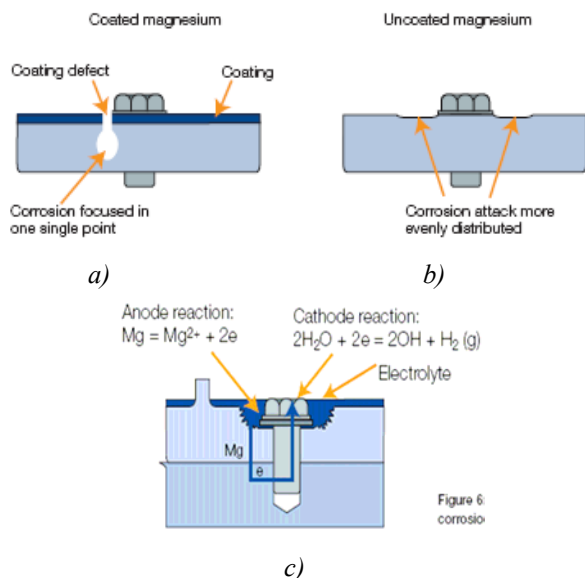
za platiniranje moraju da obezbede uslove za skidanje oksidnog filma pre početka nanošenja metalne prevlake.

Drugi problem ogleda se u burnom reagovanju magnezijuma sa kiselinama i rastvorenim komponentama u kiselim rastvorima, pa je neophodno zameniti tradicionalne procese platiniranja koji su kisele prirode.

Magnezijum je podložan galvanskoj koroziji, zbog toga što su ostali metali plemenitiji od njega, tj. imaju manji elektrohemijski potencijal. Elektrolitički kontakt sa drugim metalima može da izazove formiranje lokalnih korozivnih ćelija na površini i početak piting koro-

zije. Zahtev za neporoznošću prevlake upravo potiče iz svih prethodnih razmatranja, u suprotnom dolazi do povećanja brzine korozije.

Galvanska korozija na uzorcima sa i bez prevlake, sa osnovom od magnezijuma prikazan je na slici 9[16].



Slika 9 - Galvanska korozija; a) na prevlaci sa defektom; b) uzorku bez prevlake; c) mehanizam galvanske korozije na magnezijumu

Minimalna debljina prevlake je 50 μm . Za spoljašnju primenu se predlaže Cu-Ni-Cr prevlaka jer osigurava dobijanje neporozne prevlake.

Zahtev koji je teško ispuniti je definisanje rastvora koji obezbeđuje dobijanje uniformne prevlake na svim legura. Uslove je moguće obezbediti razvijanjem različitih predtretmana za različite vrste legura. Legure su naročito teške za platiniranje zbog postojanja različitih intermetalnih jedinjenja kao što su Mg_xAl_y koji se formiraju na granici zrna, što rezultira različitim potencijalima po celoj površini osnovnog materijala i na taj način još više komplikuju proces platiniranja. Elektroplatiniranje predstavlja poseban izazov zbog činjenice da nema ravnomerne raspodele gustine struje u kupatilu za platiniranje i dobijanje neuniformne prevlake, naročito u rupama i udubljenjima.

Prednost elektroplatiniranja se ogleda u mogućnosti depozicije i drugih vrsta prevlaka kao što su karbidi, dijamant ili PTFE čime se poboljšava tvrdoća, abrazivne osobine ili sposobnost podmazivanja finalne kompozitne prevlake.

Jedna od slabosti primene metalnih prevlaka na magnezijumu, kao zaštite od korozije je smanjena mogućnost reciklaže usled prisustva teških metala. Postoji više načina da se ovi metali odstrane sa površine. Proces i skidanje nekvalitetnih prevlaka prikazani su u Tabeli 6.

Tabela 6 - Postupci za skidanje nekvalitetne prevlake metala

Primenjeni metal	Uslovi i sastav rastvora za skidanje metalnih prevlaka sa magnezijuma
Zn	10-15% rastvor HF na sobnoj temperaturi
Cr	Iz vrućeg alkalnog rastvora primenom reversnih struja
Cu	Vrući rastvor polisulfida i cijanida
Ni	15-25% HF, 2% NaNO ₃ na 4-6V
Cu, Ni, Sn, Cd, Zn	1:2:2 odnos HNO ₃ -HF-H ₂ O
Au, Ag, Cu, Ni	Rastvori na bazi cijanida, na temperaturi od 20-60°C. Dodavanjem NaOH sprečava se rastvaranje magnezijuma
Cu, Ni i dr.	Platinirani Mg se veže kao anoda i elektrolizom iz rastvora 150-220 cm ³ /dm ³ fosforne kiseline, 40-50 g/dm ³ HF ili 150-220 cm ³ /dm ³ fosforne kiseline i 90-110 g/dm ³ amonijum-bifluorida, katoda je od Fe
Cu (u slučajevima kada je film sastava amonijum magnezijum-sulfat)	Potapanjem u rastvor amonijum-sulfata i amonijum-persulfata

2.2.2.1. Prevlake plemenitih metala

Prevlake nikla i zlata na magnezijumu imaju upotrebu u svemirskoj industriji. Uspešno pozlaćivanje postiže se na Mg-Li legurama sledećim tretmanima:

- Odmašćivanje
- Alkalno čišćenje
- Čišćenje hromnom kiselinom
- Elektrohemijsko niklovanje
- Hemijsko niklovanje
- Pozlaćivanje

Prvi sloj deponovanog elektrohemijskog Ni je porozan ali ima ulogu aktivatora za dobijanje kompaktne prevlake hemijskog Ni koji obezbeđuje dobru osnovu za nanošenje prevlake zlata.

Varijacija pri pozlaćivanju legure AZ31 ogleda se u nanošenju sloja cinka potapanjem, praćen hemijskim niklom, a zatim pozlaćivanjem. Prianjanje prevlake zlata, sa dobrim mehaničkim, termičkim i optičkim karakteristikama je postignuta. Testiranjem je potvrđeno dobro prianjanje cinka kao osnove za depoziciju hemijskog nikla. Kiselo kupatilo za pozlatu je u primeni i daje najbolje prevlake zlata. Morfologija prevlake na površini je pokazala homogenu zrnastu strukturu sloja cinka praćen teško poroznom prevlakom hemijskog nikla sa mikropukotinama i uniformnom raspodelom fosfora. Finalna prevlaka zlata je bila bez naprslina i pora.

Pozlaćivanje na leguri RZ5 istražena je korišćenjem procesa depozicije nikla iz nevedenih rastvora kao os-

nova za pozlaćivanje. Kupatilo za niklovanje sastoji se od: 30g/dm^3 NiSO_4 , $200\text{cm}^3/\text{dm}^3$ dimetilformijat, zahteva se pH 4, temperatura u opsegu $25\text{-}30^\circ\text{C}$ i gustina struje $i\text{-}10\text{ mA/cm}^2$. Proces je skup i do sada svi koraci predtretmana su vodeni rastvori što predstavlja rizik za ozbiljnu kontaminaciju kupatila za niklovanje u nevodnim rastvorima.

Uzroci koji se podvrgavaju zaštiti pozlaćivanjem karakterišu se neuniformnošću zrna osnovnog materijala sa širokom varijacijom u satavu površine. Predtretman ima zadatak da formira uniformnu površinu za niklovanje. Tretman sa naizmeničnom strujom i primenom voltaže od 5V sadrži sledeće korake:

- Odmaščivanje
- Bajcovanje
- Potapanje u rastvor fluorovodonične kiseline
- Elektrolitički tretman naizmeničnom strujom
- Hemijsko nanošenje Ni iz fluoridnih kupatila
- Elektrohemijsko niklovanje
- Elektrohemijsko pozlaćivanje

Primena pozlate za zaštitu satelitskih komponenti pokazao se opravdanim i u pogledu korozione otpornosti i veka trajanja.

Drugi mogući procesi predtretmana za pripremu legura magnezijuma za platiniranje srebrom ili zlatom uključuje anodni tretman legura, praćen procesom nanošenja prevlake elektroprovodnim filmom smole.

Prevlake nikla na magnezijumu se takođe mogu primeniti u svemirskoj industriji. Direktno deponovani hemijski Ni na leguru ZM21 tokom ispitivanja pokazao je dobre mehaničke, optičke osobine i lemljivost. Depozicija hemijskog nikla izvršena je nakon fluoridnog predtretmana hromtrioksidnom pasivizacijom. Žarenjem uzoraka rezultovalo je povećanjem tvrdoće i poboljšanjem adhezije.

2.2.2.2. Prevlake dobijene alternativnim elektrohemijskim postupcima

Proces za platiniranje magnezijuma srebrom, uključuje upotrebu električne struje (pulsne struje) i sastoji se od sledećih podprocesa:

- alkalno odmaščivanje
- kiselo nagrizanje
- elektrosrebrjenje.

Od svih ispitanih procesa se zahteva dobijanje dobrog prijanjanja i neprekidnost prevlake.

Nanošenje Al prevlake

Procesi u nevodnim rastvorima za aluminijumiziranje magnezijuma uključuju predtretman koji podrazumeva erozioni napad tečnim hidrauličkim mlazom što na kraju dovodi do abrazije česticama suspendovane u inertnom, anhidrovanom medijumu kao što je ulje. Drugi korak u predtretmanu uključuje odstranjivanje tankog sloja magnezijuma anodnim predtretmanom u organo-

aluminijumskom elektrolitu. Mehanizam se može opisati sledećom reakcijom:



gde je:

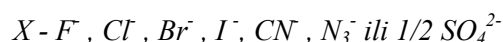
R - etil ili butil radikal iz aluminijumskog elektrolita.

Za uspešno platiniranje magnezijuma aluminijumom, proces mora da se vodi u inertnoj atmosferi i sačinjavaju ga sledeći koraci:

- Erozioni predtretman
- Odmaščivanje
- Ispiranje u toluenu
- Anodni tretman
- Direktno potapanje u kupatilo za aluminijumiziranje
- Katodno elektroaluminijumiziranje u inertnoj atmosferi

Kupatilo za alijuminijumiziranje sastoji se od elektrolita sa generalnom formulom MXnAIR'R''R u odgovarajućem rastvaraču, gde je:

M - Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ jon ili kvaternarni joni sa N, P, As, Sb, kao centralnim atomom ili ternarni jon sa S, ili Te kao centralnim atomom.



n=2 ili 3

R - organki radikal (etil ili metil)

R' - R ili H⁻ ili F⁻ ili Cl⁻, CN⁻, N₃⁻

R'' - R' ili odabran iz klase kao i R'

Odgovarajući rastvarač je aromatični ugljovodonik kao što je toluen, ksilen ili THF, dipropidilbutil ili dioksan. Prevlaka je 99,99 čist Al i i nudi veliki stepen zaštite od korozije i svetlosrebrnki dekorativni izgled. Ima takođe dobru provodljivost, izvanredno ultrazvučno zavarivanje i visoku refleksivnost.

Hidridne prevlake

Tehnike za dobijanje hidridnih prevlaka na magnezijumu i Mg legurama elektrohemijskim putem razvija se kao alternativa hromatnim procesima. Ovi procesi podrazumevaju tretiranje površine magnezijuma, koja igra ulogu katode, u alkalnim rastvorima pripremljeni dodavanjem alkil,metil-hidroksida, amonijumovih soli ili sličnih alkalnih materija. Takođe se može dodati pomoćni elektrolit da bi se smanjio otpor prvobitnog, tj povećala provodljivost. Autori su međutim protiv upotrebe hlodida jer Cl⁻ joni povećavaju korozioni potencijal mašinski obrađenog dela. Pre katodnog tretmana uzorci su mehanički polirani, odmaščeni acetonom i kiselo nagriženi. Uslovi koji se preporučuju u predtretmanima i u kupatilima za dobijanje hidridnih prevlaka dati su u Tabeli 7. i 8.

Hidridne prevlake smanjuju brzinu korozije na 1/3, na leguri AZ91D, upoređujući sa hromatizirajućim procesima.

Tabela 7 - Uslovi u predtretmanima pripreme površine pre nanošenja hidridnih prevlaka

Operacija	Uslovi
Mehaničko poliranje	No.600 šmirgl-papir
Odmaščivanje	Aceton
Kiselost nagrizanje 10% HF(w/w) ili 10% HNO ₃ (w/w)	30 s, sobna temperatura 10 s, sobna temperatura
Katodni tretman	20-60°C, naizmjenična struja (-50 mA/cm ² , 0,1-0,5 Hz), 30 min, pH 12
NaOH	0,01M
Na ₂ SO ₄	0,1-0,2M

Tabela 8 - Uslovi tretmana za formiranje hidridnih prevlaka

Parametri procesa	Optimalna vrednost parametara
pH vrednost	10-14
Temperatura (°C)	40-80
Katodna gustina struje (mA/cm ²)	20-100
Katodna strujna frekvencija (pravougaoni talas ili naizmjeničan) (Hz)	0,1-3

Anodizacija

Anodizacija je elektrolitički proces za nanošenje debele, stabilne oksidne prevlake na metalima i legurama. Film može da posluži poboljšanju adhezije boje na metalu ili za pasivizaciju površine. Koraci u procesu su:

1. Mehanički predtretman
2. Odmaščivanje
3. Elektroosvetljavanje ili poliranje
4. Anodizacija upotrebom jednosmerne ili naizmjenične struje
5. Sušenje ili post-tretman
6. Siliranje

Film ima tanki sloj barijere na granici površine metal-prevlaka koga prati celularni strukturni sloj (ćelijski ili kao saće). Svaka ćelija sadrži pore čije dimenzije zavise od tipa elektrolita, koncentracije, temperature, gustine struje i primenjene voltaže. Veličina i gustina pora zavisi i od stepena i kvaliteta siliranja anodizacijom dobijenog filma. Bojenje anodizacijom dobijenog filma postiže se absorpcijom organskih boja ili neorganskih pigmenta u film odmah nakon anodizacije, drugim stepenom elektrolitičke depozicije neorganskih oksida metala i hidroksida u pore filma ili procesom poznatim kao integralno bojenje eloksiranjem. Boja može da se dobije i interferentnim procesom bojenja. Interferentno bojenje uključuje kontrolu strukture pora da bi se dobila boja interferencijom svetlosti refleksijom od vrha i dna

pora. Ovaj proces bojenja je jako teško kontrolisati u proizvodnji.

Siliranje anodizovanog filma je neophodno da bi se bobio glatki koroziono otporni film. U ovom koraku porozni oksidni film se popunjava taloženjem hidratnih vrsta osnovnog metala unutar pora. Film je često neadekvatan kao samostalana površinska zaštita, ali daje odličnu osnovu za boju i zajedno predstavljaju bodar sistem za zaštitu od korozije.

Otpornost na habanje i tvrdoća anodnog filma može da se poboljša smanjenjem temperature elektrolita i povećanjem gustine struje. Proces je poznat pod nazivom tvrda anodizacija. Svojstva filma dobijenog tvrdom anodizacijom poboljšava se nanošenjem čvrstog filma maziva kao što je PTFE ili molibden-disulfida.

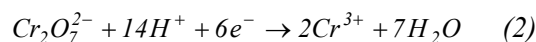
Glavni izazov je dobijanje anodne, koroziono otporne, prevlake sa dobrim prijanjanjem na magnezijumu zbog elektrohemijske nehomogenosti i faznog izdvajanja u legurama. Prisustvo naprslina, poroznosti i mehaničkih uključaka iz predtretmana rezultira nejednakom depozicijom. Teško je dobiti uniformnu prevlaku i putem nanošenja praha na površinu predmeta koja je okarakterisana dubokim šupljunama, malim udubljenjima ili oštrim uglovima. Povećanje korozije se dešava baš u slučajevima kada prevlaka sadrži defekte. Druga mana ove tehnike je zamor osnovnog materijala koji može nastati lokalnim zagrevanjem površine tokom tretmana, naročito pri dobijanju tvrdih filmova. Još jedna mana je dobijanje krhkih, lomljivih keramičkih prevlaka koje nemaju odgovarajuća mehanička svojstva za primenu.

S druge strane, ubacivanjem PTFE tipa čestica u tvrdi anodizovani film može da rezultira dobijanjem prevlake sa poboljšanim tehničkim funkcionalnim svojstvima [17,18].

Modifikovana kiselofluoridna anodizacija

Anodizacijom legure ZM21 dobijene iz rastvora sastava amonijum-bifluorida, natrijum-dihromata i fosforne kiseline formira se prevlaka hemijskom reakcijom između površine legure magnezijuma i šestovalentnog hroma, gde se magnezijum oksiduje šestovalentnim hromom, koji se redukuje do trovalentnog stanja.

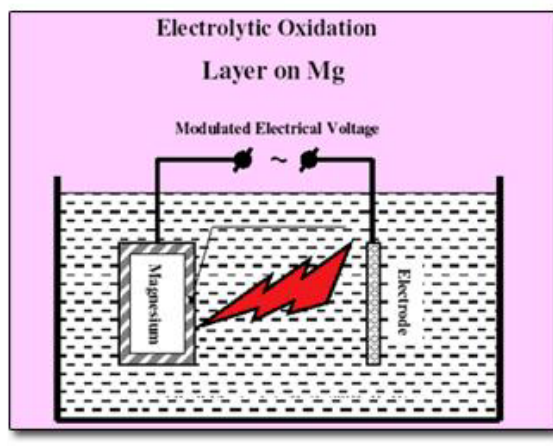
Proces se može prikazati sledećim jednačinama:



Preporučuje se upotreba naizmjenične struje da bi se osigurala koncentracija reaktanata na površini metal-elektrolit. Ovako dobijena prevlaka sačinjena je iz Cr⁶⁺ i Cr³⁺. Takođe sadrži i magnezijum-hromat, magnezijum-fosfat, magnezijum-hidroksid i magnezijum-bifluorid.

Ovom tehnikom dobijena anodna prevlaka je visokostabilna pri velikoj vlažnosti, visokim temperaturama,

termičkom ciklusnom testu i termovakuum testu. Zbog visoke solarne apsorpcije i dobrih optičkih svojstava smatra se da ima osnove za njenu primenu u svemirskoj industriji. Elektrolitička oksidacija, kojom nastaje oksidni sloj na magnezijumu, tj. anodizacija, prikazana je na slici 10[19]



Slika 10 - Prikaz procesa anodizacije magnezijuma

Patentirani procesi koji uključuju primenu anodizacije u svom tretmanu

DOW 17 proces

Može se primeniti na svim legurama magnezijuma. Kupatilo za anodizaciju, uključen u ovaj tretman, jako je alkalno i sadrži hidrokside alkalnih metala i fluoridne jone ili soli gvožđa ili mešavinu oba. Proces stvara dvofaznu, dvoslojnu prevlaku. Prvi sloj se dobija depozicijom na nižim voltazama, tanak je, debljine oko 5 μm i svetlozelene boje. Iznad se formira drugi sloj primenom većih voltaža. Sloj je debljine oko 30 μm , tamnozeleno boje, ima dobru otpornost na abraziju i koroziju i dobra je osnova za bojenje. Prevlaka na leguri AZ91D testirana je na uticaj spoljašnjih atmosferskih uslova 3 godine. Superiorna koroziona otpornost u poređenju sa hromatiranim uzorcima. Prevlaku čini tanki sloj koji predstavlja barijeru između površine metala i sloja iznad koji je porozan, sa cilindričnim porama. Na čistom magnezijumu se dalje formira Mg-fluorida i Mg-oksihidroksid metal-film, a rastvaranjem ovog filma nastaju pore. Kristalizacija MgF_2 i NaMgF_3 formira gornji porozni sloj.

Anomag proces

Vlasništvo je firme Magnesium Technology Licensing Ltd. Kupatilo za anodizaciju sastavljeno je iz vodenog rastvora natrijum-amonijumhidrogen fosfata. Prevlaka se sastoji od MgO-Mg(OH)_2 sistema sa mogućnošću nastanka jedinjenja kao što je $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, u zavisnosti od aditiva prisutnih u kupatilu. Zbog prisutnog amonijaka ne mogu se koristiti visoke temperature ili varnice u sistemu i neophodna je oprema za hlađenje. Dobijena prevlaka je polutransparentna do biserne boje u zavisnosti od prisutnih aditiva i njihove koncentracije

(fluoridi ili aluminati). Debljina i osobine oksidne prevlake dobijene ovim procesom zavise od sastava kupatila, temperature, gustine struje i vremena tretmana. Čelijska mikrostruktura slična je kao i kod drugih anodizacija.

Anomag proces praćen je nanošenjem boje iz praha i zajedno daju odličnu korozionu otpornost. Legura AZ91 prevučena ovom prevlakom pokazuje formiranje poroznog filma sa porama veličine 6 μm i poroznošću od 13%. Siliranjem i bojenjem redukuju se pore do veličine 3 μm i poroznost do 4%.

Hemijska jedinjenja koja ulaze u sastav prevlake su $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Uzorci koji su anodizirani, anodizirani i bojeni, anodizirani i silirani pokazali su značajno smanjenje brzine korozije. Međutim anodizirani i anodizirani i bojeni uzorci, bez siliranja, nisu pokazali smanjenje brzine galvanske korozije. Test na zamor materijala ostao je isti kao i kod materijala pre tretmana. Korozioni zamor materijala pokazao je promene pre i posle tretmana na uzorcima u negativnom smislu za šta se smatra odgovornim termička obrada osnovnog materijala[20]. Površina magnezijuma zaštićena Anomag procesom prikazana je na slici 11.



Slika 11 - Površina magnezijuma nakon tretmana Anomag postupkom

Magoksid proces

Plazma-hemijski anodni tretman površine istraživan od strane GmbH Ltd podrazumeva formiranje oksidno-keramičkog sloja na materijalima od magnezijuma. Plazma se izbacuje korišćenjem visokog izvora energije u slaboalkalni elektrolit blizu površine metala koja je mašinski obrađena i igra ulogu anode. Proizvedena kiseonična plazma prouzrokuje kratkotrajno topljenje površine i formiranje krajnje oksidno-keramičke prevlake. Kupatilo za anodizaciju koje se koristi u ovu sferu ne sadrži hloride, ali može da sadrži neorganske anjone kao što su fosfati, borati, aluminati, silikati i fluoridi. Može da sadrži i organske komponente kao što su: citrati, oksalati i acetati. Izvor katjona bira se iz grupe alkalnih, zemnoalkalnih metala ili jona Al. Sastabilizator može biti urea, heksametilen-diamin, heksametilen-tetraamin, glikol ili glicerol. Prevlaku čine tri sloja:

- tanki sloj (100 nm), koji formira barijeru na površini metala
- slaboporozni oksido-keramički sloj
- krajnji visokoporozni keramički sloj

Finalni sloj igra ulogu dobre osnove za adheziju boja i impregnacionih materijala. Impregnacija prevlake sa česticama polimera fluora pokazale je dobre osobine kao nosioc korozione otpornosti. U strukturu prevlake ulazi uglavnom $MgAl_2O_4$. Dobijena prevlaka je uniformna čak i u udubljenjima, šuplinama i na ivicama [21].

HAE proces

Efikasan na svim formama i legurama magnezijuma kada na površini nema ostataka drugih metala nakon mašinske obrade. Procesom se dobija dvofazna prevlaka, slično DOW 17 procesu. Na nižim voltažama stvara se sloj debljine 15 μm žutomrke boje. Na višim voltažama nastaje tamnobraon sloj debljine 30 μm . Nakon siliranja prevlaka obezbeđuje odličnu korozionu otpornost. Tamno braon prevlaka je tvrda i daje dobru zaštitu od habanja, ali ima suprotan efekata na silu zamora osnovnog materijala, naročito ako je prevlaka tanka. Prevlaka na leguri AZ91D testirana je 3 godine na atmosferske uslove. Superiorna koroziona otpornost u poređenju sa hromatizacijom.

Tagnite površinski tretman

Istražen od strane Technology Application Group. Elektrodepozicioni tretman bez hroma. Proces uključuje predtretman za stvaranje čvrsto vezanog zaštitnog osnovnog sloja koji je kompatibilan sa anodnom prevlakom. Izgled površine magnezijuma nakon Tagnite površinskog tretmana [22].



Slika 12 - Prevlaka na proizvodima od magnezijuma dobijena Tagnite tretmanom

Predtretman može da se sastoji od:

- potapanja u amonijumfluoridno kupatilo
- elektrolitičkog tretmana u vodenom rastvoru koji sadrži hidroksidna i fluoridna
- jedinjenja.

Kupatilo za anodizaciju sastoji se od vodenog rastvora hidroksida, fluorida i silikata. Na ovaj način formira se prevlaka slična keramici od SiO_2 na površini. Pokazala se uspešnom za unutrašnje namene. Otpornost na abraziju i habanje, adhezija boje i koroziona otpornost je bolja u poređenju sa DOW i HAE procesom čak

i pre organskog finiširanja. Površinsko siliranje prevlake pokazalo je dodatno povećanje korozione otpornosti.

Cr-22 tretman

Proces teče na visokim voltažama. Dobijaju se prevlake crne ili zelene boje na svim legurama varijacijom sastava rastvora, temperature i gustine struje. Pokazuje dobru korozionu otpornost bez bojenja, ali sa siliranjem. Primarna namena je kao osnova za bojenje. Tvrda crna zaštitna prevlaka dobijena je i anodizacijom iz vodenih rastvora koji sadrže hromate, vanadate, fosfate i fluorida.

Galvanska anodizacija

Galvanskom oksidacijom dobija se zaštitna crna prevlaka, koja je dobra osnova za boje na svim formama i legurama magnezijuma. Ne preporučuje se za spoljašnje namene. Dobija se vrlo tanak film sa malim promenama dimenzijama na mestima mašinske obrade.

Drugi procesi

Zaštitne prevlake sa varijacijama u sastavu kupatila bez boje, koji se lako može obojiti, mogu se dobiti iz jako alkalnih vodenih kupatila koja sadrže borate, sulfate, fosfate, fluorida, hloride ili aluminate. Tokom procesa anodizacije, primenom jednosmerne struje, sa kratkim isključivanjem ili promenom polariteta koji je nepotpuno reversan, dozvoljava formiranje $Mg_3(PO_4)_2$, MgF_2 , $MgCl_2$ ili $MgO \cdot Al_2O_3$. Osobine ovog kupatila se poboljšavaju dodavanjem pufera u formi jedinjenja amina. Utvrđena je vrednost otpornosti na habanje koja je manja od 20 mg/ 10 000 obrtaja u minuti na Taber abrazivnom sistemu, utvrđena je vrednost korozione otpornosti koja je dobra i iznosi 10 tačaka korozije/cm² površine posle 240 sati u spreju slane magle.

Anodni tretmani u vodenim rastvorima koji sadrže silikate, karboksilate, alkalne hidrksde, jedan ili više od sledećih jona: borate, fluorde ili fosfate pakazali su se dekorativno primenljivi, korozono i abrazivno otporniji u poređenju sa HAE i DOW17 procesima.

Prevlaka je stakasta sa oksidnom kompozicijom jedinjenja $2MgO:SiO_2$.

Drugi tip procesa uključuje andizaciju u vodenim rastvorima koji sadrže višebazne organske kiseline (polivinilfosfornu kselinu). Dobijena prevlaka je nerastvorni metaloksid-organski kompleks i dobijena pod optimalnim uslovima neporozna je na 55 000x uvećanju i pruža dobru korozionu zaštitu. Istraživači upućuju da bi ovaj proces imao rezultata i kod magnezijuma, ali su do sada svi probni uzorci ispitivani na osnovi od aluminijuma.

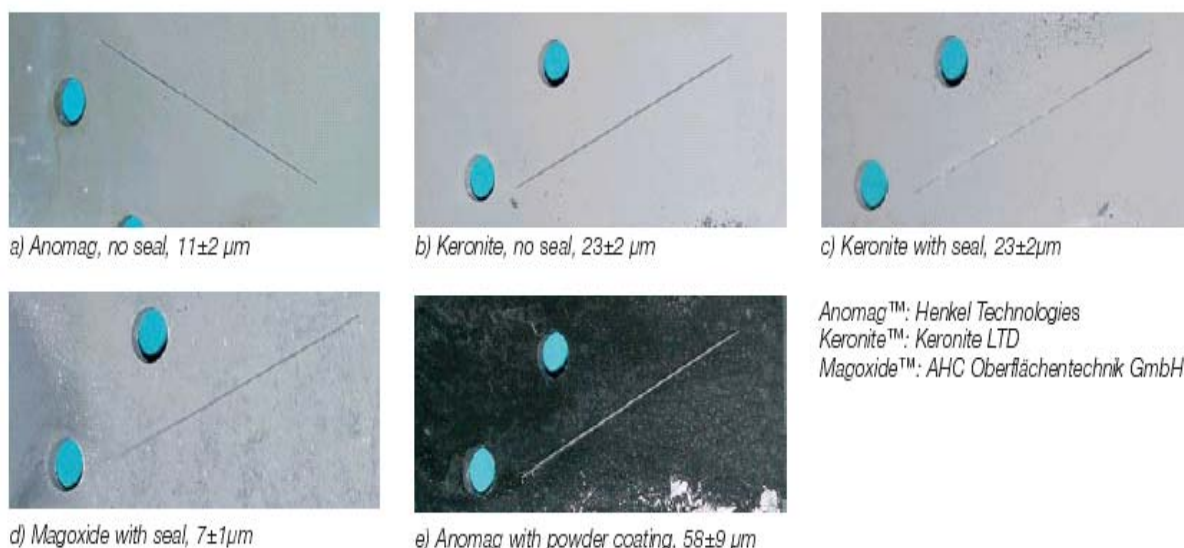
Proces anodizacije za formiranje stabilne tvrde prevlake od $MgO \cdot Al_2O_3$ na magnezijumu otkriven je patentom Gillch. Kupatilo za anodizaciju se sastoji od aluminate, alkalnih hidroksida i jednog od jona: borata, sulfata ili jodida. Prevlaka je beličasta, otporna na koroziju i abraziju i lako se može bojiti u konvencionalnim kupatilima za bojenje.

Anodnim tretmanom se može dobiti tvrda, dugotrajna, uniformna, koroziono otporna i sa dobrim prijanjanjem fluoromagnezijum-silikatna prevlaka. Poznate su dve različite varijante ovog procesa:

- Mg osnova se čisti u vodenom rastvoru HF pre anodizacije u vodenom rastvoru koji sačinjavaju silikati alkalnih metala i njihovi hidroksidi
- kupatilo za anodizaciju sadrži fluoride

U oba se slučaja formira prevlaka uz pomoć varnica na površini. Varnica prouzrokuje topljenje površine sa istovremenom depozicijom fluorida koji ulazi u sastav silikatne prevlake.

Izgled površine uzoraka nakon testa izlaganja uslovima okoline u trajanju od 80 dana, a zaštićen na neki od varijantnih načina anodizacije, prikazani su na slici 13 [23].



Slika 13 - Izgled površine predmeta nakon korozionog testa

Sa slike se može zaključiti da je korozioni napad na zaštićene površine procesom anodizacije i eventualnom dodatnom zaštitom minimalan i nakon 80 dana izloženosti atmosferskim uslovima.

2.2.3. Fizički procesi platiniranja

2.2.3.1. Depozicionija prevleka iz gasne faze

Do sada razmatani procesi se svrstavaju u takozvane mokre površinske tretmane. Zaštitna prevlaka se može dobiti i iz gasne faze. Ovo su tipične metalne prevlake, ali mogu da sadrže i organske uključke kao što su termički nanešeni polimeri u spreju i dijamant kao prevlaka. Svi procesi imaju prednost zato što imaju mali negativni uticaj na životnu sredinu. Međutim, zahtevaju velika ulaganja.

Jonska implantacija

Površina osnovnog materijala izlože se snopu jonizovanih čestica. Joni se ugrađuju i neutrališu na intersticijalnim mestima na osnovi i formiraju čvrsti rastvor. Većina osobina osnovnog materijala ostaje nepromenjena. Malo je dostupnih informacija o ovom procesu na magnezijumu. Postoji studija urađena za zaštitu legure AZ91 implantacijom N_2^+ koja je pokazala da korozija Mg može biti savladana odgovarajućom dozom jona.

Termičke sprej prevlake

Proces koji omogućava zaštitu metala metalom, keramikom ili polimerima. Kapljice ubrzane u struji gasa padaju na površinu osnovnog materijala i teku u tankom sloju čestica koje prijanjaju za površinu. Druge tehnike nanošenja prevlake mogu da se podvuku pod ovu grupu uključujući plameno prskanje, žičano prskanje, depoziciju pištoljem, plazma sprej i druge.

Neke od prednosti ovih tehnika ogledaju se u sposobnosti nanošenja prevlaka na praktično bilo kom materijalu koji se topi bez raspadanja, minimalnim zagrevanjem osnovnog materijala tokom depozicije i sposobnošću skidanja i ponovnog prevlačenja u slučaju oštećenja prevlake, bez promene svojstva ili dimenzija na delovima koji se tretiraju. Jedan veliki nedostatak ovog procesa je takozvana linija posmatranja uzorka zbog koje se mala, ali duboka udubljenja ne mogu zaštititi, naročito ako je površina u položaju paralelnom sa pravcem prskanja spreja. Ove prevlake takođe zahtevaju siliranje, zbog njihove poroznosti koja je nezadovoljavajuća i mehanički tretman u cilju dobijanja matiranih krajnjih proizvoda. Još jedna mana su povećane mere zdravstvene i lične bezbednosti zbog nastalih produkata: prašine, dima, buke i svetlosnog zračenja tokom tretmana.

Kao i kod većine tretmana površine, da bi se osiguralo dobijanje dobre adhezije, osnova se mora propisno pripremiti. Predtretman se ogleda u:

- Odmašćivanju i
- Nagrizanju

Proces se praktično primenjuje za dobijanje prevlake na legurama magnezijuma za delove satelita.

Hemijska depozicija prevlake iz gasne faze (CVD)

CVD može da se definiše kao depozicija čvrste prevlake na zagrejanom površini preko hemijske reakcije u gasnoj fazi. Prenostova tehnika uključuje depoziciju vatrostalnog materijala na temperaturama iznad njegove temperature topljenja, dostižući gustinu blisku toretsnoj, kontrolišući dimenzije zrna i orijentaciju. Radni pritisak je atmosferski, nema ograničenja linijom posmatranja kao kod mnogih fizičkih procesa parne depozicije (PVD). Zbog velike brzine depozicije koja se može postići, može se dobiti prevlake velike debljine. Međutim procesi su limitirani osnovnim materijalom, jer se mogu tretirati samo materijali koji su stabilni iznad 600°C.

Veliki napori se čine u pravcu smanjenja temperature u plazma i organometalnim CVD procesima što bi donekle rešilo probleme. Mana ovih procesa su još i toksična priroda hemijskih čvrstih biprodukata koji mogu nastati i predstavljaju otpad čije odstranjivanje dodatno košta. Troškovi energije mogu biti visoki zbog potrebe za visokom depozicionom temperaturom i ponekad zbog malog iskorišćenja procesa.

Parna depozicija molibdena prevlake

Prevlake molibdena mogu se dobiti depozicijom iz organometalnih hemijskih para. Ustanovljeno je da su prevlake bez naprsline, prijanjaju na osnovu od magnezijuma, pri radnoj temperaturi od 400°C, maksimalna debljina koja može da se postigne je 0,5 µm. Povećanje korozionog potencijala od -1,45V (SCE) na -0,74V (SCE) je primećen pri izlaganju uzoraka dejstvu rastvora NaCl. Prevlaka je podvrgnuta parcijalnom rastvaranju, ali ostaje homogena tokom polarizacije. Zaključak je da prevlaka obezbeđuje homogenost, neporoznost i oslobođena je naprsline. Dokazana je i otpornost na koroziju u hloridnim rastvorima.

Pomoćna plazma CVD tehnika se pokazala uspešnom za depoziciju TiCN i ZrCN slojeva na Mg legurama AZ91 i AS21. Prevlaka se dobija na nižim temperaturama, ispod 180°C, iz organometalnih tetra(dimetil)-amino metalnih kompleksa. Topografija deponovanog sloja pokazala je gladak sloj do kupolasto gustog ili sa stubičastih prelomima na površini. Može se dobiti sloj koji dobro prijanja, sa tvrdoćom od 1400HK0,01 i 1530HK0,01 za ZrCN i TiCN respektivno.

Prevlaka dobijena procesom CVD na aluminijumskom intermedijalnom sloju, praćen slojem metalnih oksida Ti, Al, Zr, Cr ili Si, stabilna je do temperature 430°C. Na višim temperaturama dolazi do raspadanja prevlake. Siliranje se odvija u vrućoj vodi 30 minuta.

Formirani sloj na bilo kojoj leguri magnezijuma pokazao je dobro prijanjanje i korozionu otpornost. Druga istraživanja su pokazala da formirani sloj SiO₂ na AZ91 CVD procesom ne pokazuju vidljive mrlje od korozije ni posle 240 sati potapanja u rastvoru NaCl. Ovaj film je takođe stabilan i u kiselim i organskim rastvorima.

Plazma depozicija prevlake slične dijamantu

Dijamantu sličan film ugljenika, može se dobiti različitim procesima PVD ili CVD jon-implantacijom. Pogodna je za mnoge primene zbog velike tvrdoće, malog koeficijenta frikcije, elektroizolacije, temperaturne provodljivosti i inertnosti. Plazma CVD je korišćen za dobijanje amorfnog hidrogenovanog SiC prevlake slične dijamantu na osnovi od magnezijuma. Koroziona otpornost proučavana metodom anodne polarizacije u prisutvu NaCl pokazala je smanjenje korozione gustine stuje na svim potencijalima i pozitivnu promenu potencijala u rastvorima koji sadrže Cl⁻ jon, u kojima koroziona struja postaje veća. Za dobijanje prevlake slične dijamantu CVD postupkom koristi se metan i vodonik, a zatim se prevlaka tretira visokofrekventnom plazmom CVD procesom upotrebom ugljentetrafluorida. Poznata je varijacija u smislu upotrebe jon-implantant tehnologije za formiranje podsloja od ugljenika kao granične površine između metala i sloja sličnom dijamantu.

Fizički procesi depozicije iz parne faze (PVD)

PVD proces uključuje depoziciju atoma ili molekula iz parne faze na osnovni materijal. Može biti vakuum, mlazna, jonplating depozicija, pulsno-laserska i difuziona depozicija.

PVD procese na magnezijumu možemo podeliti u dve grupe prema svojoj ulozi:

- depozicija sloja otpornog na habanje i koroziju
- dobijanje prevlake na širokom spektru legura magnezijuma sa jedinstvenim korozionim osobinama

Proces je limitiran temperaturom, koja mora biti niža od 180°C, jer je to granična temperatura stabilnosti Mg legura. Treba razmotriti mogućnost postizanja dobre adhezije i korozione otpornosti na nižim temperaturama. Optimalna temperatura procesa je 400-550°C, ali se može redukovati upotrebom pulsnih voltaža tokom procesa. TiN se može dobiti na Mg legurama sa dobrim prijanjanjem i bez poroznosti. Može se dobiti Cr i CrN višeslojna prevlaka koja je mnogo boljih karakteristika u odnosu na jednoslojnu.

Patent PVD-PLD korišćen je za prevlačenje magnezijuma titanom ili Ti legurama. Fokusirani laserski snop korišćen je za zagrevanje i isparavanje Ti i Ti legura. Pare se deponuju na Mg ili Mg leguri formirajući tanak film. Optimalni pritisak procesa su pritisci manji od 10⁻⁴-10⁻⁶ Pa, što se smatra limitirajućim faktorom, kao i problem linije posmatranja. Postupak se ne preporučuje za zaštitu predmeta složene geometrije.

DailmerChrysler patent svrstava se u procese plamene sprej, plazma sprej ili mlazne depozicije. Može se naneti na visokočistom magnezijumu bez Fe, Ni ili Cu.

Prevlaku čine legure Ti, Zr ili Mg kao osnovnog materijala i izvesnih aditiva. Aditivi su metali iz grupe alkalnih, zemnoalkalnih, metali retke zemlje, metali iz 12 do 15 grupe IV ili V periode periodnog sistema i mangan. Mogu se svrstati u dve kategorije:

- metali sa manjim potencijalom od Mg (alkalni, zemnoalkalni i retke zemlje)
- igraju ulogu katodne zaštite osnovnog materijala od korozije
- ostali nabrojani metali, gde reakcija teče uz veliko izdvajanje vodonika na
- većim voltažama. Štite metalni Mg usporavanjem katodne polureakcije.

Debljina koroziono-zaštitnog sloja treba da bude najmanje 0,2 mm da bi pružao efikasniju zaštitu.

Višeslojne prevlake nanete u cilju antikorozijske zaštite, zaštite od habanja, abrazije, erozije uključuju depoziciju intermedijalnih slojeva Cr, Mb, Ni, Ti, Zr, njihovih nitrida i karbida ili čvrstih rastvora C i N u međuslojeve. Intermedijalni sloj može da bude jednoslojan ili višeslojan sa individualnom debljinom od 0,5-5 μm . Zadnji sloj(evi) je sa osnovom volframa istaloženog u obliku W, WC, WN i volframovih legura debljine 5-60 μm . Proces je ispitivan više na osnovi od Al gde su rezultati zadovoljavajući, pa se slični rezultati očekuju i na osnovi od magnezijuma.

Depozicija prevlake u formi legure

Binarne legure Mg-Zr, Mg-Ti, Mg-V, Mg-Mn i Mg-Cr mogu se uspešno naneti na osnovu depozicijom iz parne faze. Uspešno su se pokazale binarne legure Mg sa Ti, Mn, Zr, dok se prevlaka legure Mg sa Cr i V nije pokazala kao dobra zaštita od korozije. Mehančkim putem se mogu poboljšati prevlake u smislu smanjenja porozivnosti i eliminacija neravne mikrostrukture koja je kod ovih prevlaka velika. Međutim koroziona otpornost ostaje nezadovoljavajuća.

Difuzione prevlake

Difuzione prevlake se mogu dobiti zagrevanjem osnovnog materijala i dovođenjem u kontakt sa praškastim materijalom koji stvara prevlaku. Proces teče u inertnoj atmosferi. Dobijena prevlaka predstavlja leguru praškastog i osnovnog materijala. Proces omogućava visoka radna temperatura pri kojoj praškasti materijal difunduje u osnovni i sa njim stvara prevlaku legure. Al u prahu na temperaturi od 450°C, za vreme od 1 sata, u inertnoj gasnoj atmosferi stvara intermetalni prevlaku Al-Mg debljine 750 μm . Sloj je pokazao izvesne prisutne nprslinje i pore, ali ne i na površini koja neposredno prekriva osnovni materijal. Sadrži uglavnom δ fazu Mg i γ fazu $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$.

Metal plazma jon implantacija i depozicija procesom potapanja(MPIID)

Osnovni materijal se potapa u metal plazmu i pulsnom negativnom visokom voltažom se nanosi na uzorak. Joni se izvlače iz plazme, ubrzavaju do osnove i im-

platiraju. Zbog mala energije koju joni metala imaju, tokom pulsne pauze oni je lako gube i deponuju se na površinu osnovnog materijala. Plazma se proizvodi obično katodnim lučnim pražnjenjem. Koristi se za poboljšanje osobina putem otklanjanja površinskih oksida i stvaranjem jon implantiranog međusloja pre depozicije metala. Prevlake formira međusloj čestične strukture, koja smanjuje korozioni potencijal i na taj način postaje plemenitija, takođe ima ulogu u pasivizaciji površine uzorka. Ove činjenice pozitivno utiču na smanjenje broja defekata filma.

Osnovni nedostatak procesa je uticaj linije posmatranja, te se komplikovani geometrijski oblici teško mogu štiti na ovaj način.

2.2.3.2. Lasersko legiranje površine

Površina osnovnog materijala se uz pomoć lasera topi stvarajući metastabilne čvrste rastvorenje na površini sa brzinom hlađenja oko 10^{10} K/s. Proces spada u grupu brzih procesa očvršćavanja ali sa modifikacijom samo površinskih regiona. Prednosti se ogledaju u mogućnostima tretiranja predmeta sa komplikovanom geometrijom do milimetarskih dubina, troškovi su niži i veća je mogućnost kontrole koncentracije modifikovanog sloja. Istraživanja su sprovedena u cilju povećanja korozione otpornosti na Mg-Li, Mg-Zr legurama.

Uz pomoć lasera, površina se prekriva metalnom prevlakom legure, a sloj površine osnovnog materijala odmah ispod prevlake biva topljen usled velike energije koju dobija putem lasera. Brzo topljenje, mešanje i ponovno očvršćavanje uzrok rezultira prevlakom legure na površini. Cu, Al i Cr prevlake pokazale su plemenitiji piting potencijal i zato obećavaju veću korozionu otpornost. Povećanje otpornosti na habanje je izvesna na komercijalnom čistom Mg, AZ91 i WE54 legurama koje su površinski zaštićene prevlakom Al+Ni i Al+Si. Otpornost na habanje nije poboljšana u slučaju prevlake sačinjene od Al+Cu. Proces je pokazao povećanje otpornosti na habanje kada je laserski dobijena prevlaka dodatno zaštićena, nanešenjem čestica praha SiC, kao pojačanjem površinske prevlake.

U drugim pomenutim procesima ubacivanjem tvrdih čestica TiC i SiC u istopljeni deo metala Mg, kreiran laserskim snopom, korišćen je za modifikaciju Mg legure AZ91 za poboljšanje otpornosti na habanje pri klizanju. Ustanovljeno je da površina koja sadrži TiC i SiC čestice dispergovane kroz sloj prevlake pokazuje povećanu otpornost na habanje kao i prevlaka sa dispergovanim česticama Mg_2Si .

Laserski dobijena prevlaka AlSi30 na Mg legurama AZ91 i WE54 pokazala je u testu na habanje gubitak zapremine od 38 i 57% respektivno. Autori su ustanovili da je habanje u vakuumu značajno manje. Objašnjenje ove činjenice je mehanizam habanja u atmosferi koji teče preko primarnog mehanizama habanja na vazduhu čime se gubi jedn deo površinskih čestica. Primarni mehanizam habanja postoji i u vakuumu, ali u atmosferi se javlja i dodatni, sekundni mehanizam habanja koji

izostaje u vakuumu. Sekundarni mehanizam habanja nastaje kao posledica oksidacije čestica iz primarnog dela koje formiranu tvrde, abrazivne oksidne čestice i prouzrokuju ozbiljnije habanje od primarnog.

2.2.3.3. Organske polimerne prevlake

Organske prevlake se obično koriste kao završne prevlake. Nanose se za povećanje korozivne otpornosti, otpornosti na habanje i abraziju ili u dekorativne svrhe. Odgovarajući predtretman je neophodan za dobijanje prevlake koja obezbeđuje dobru adheziju organske prevlake, dobro prijanjanje i koja sa organskom prevlakom daje odličnu korozivnu otpornost. Površina magnezijuma prvo se osloboda površinskih štetnih komponenti, mrlja i silikata, oksida i intermetalnih jedinjenja. Proces pripreme površine magnezijuma uključuje u pojedinim slučajevima i mehanički predtretman, rastvarače za odmašćivanje i alkalno čišćenje. Čišćenje je obično praćeno i nagrivanjem kako je već opisano, zatim sledi konverziona prevlačenje ili anodizacija. Ovi tretmani površinu čine neravnom i modifikuju je tako da će organska prevlaka imati dobru adheziju na površinu osnovnog materijala.

Predtretman livenih delova od magnezijuma ogled se u odstranjivanju celokupne vlage i vazduha koji su prisutni u porama livenih delova. Prisustvo vlage ili vazduh zarobljenog u sloju ispod prevlake formira rupe u prevlaci zbog procesa degasifikacije nakon nanošenja završne prevlake, takođe povećava brzinu korozije.

Drugi način predtretmana površine magnezijuma pre nanošenja organske prevlake uključuje sledeće korake:

- odmašćivanje
- kiselo čišćenje
- potapanje u rastvore organskih jedinjenja.

Organska jedinjenja se mogu predstaviti opštom formulom XYZ, gde su X i Z polarizovane funkcionalne grupe, a Y je prav lanac sa 2-50 ugljenikovih atoma. Primeri ovih jedinjenja su: 1-fosforna kiselina-12-(N-etilamino) dodekan, 1-fosforna kiselina-12-hidroksido-dodekan, p-ksilen difosforna kiselina i 1,12-dodekan difosforna kiselina. Ova jedinjenja bogata hidroksidnim grupama formiraju hemijske veze sa površinom metala preko kiselinskih grupa. Takođe se dešava i reakcija između ostalih funkcionalnih grupa i naknadno nanete prevlake boje. U Tabeli 9 su prikazani predtretmani za postizanje odgovarajućeg efekta.

Tabela 9 - Organski završni procesi na magnezijumu u zavisnosti od željenog efekta

Dekoratívni efekat	Završni procesi za unutrašnju primenu	Završni procesi za spoljašnju primenu
Svetli metal	Poliranje+nagrivanje(feri-nitrat)+epoksi ili akrilna boja	Poliranje+nagrivanje(feri-nitrat)+epoksi ili akrilna boja
Saten izgled	Mehaničko poliranje+ nagrivanje(feri-nitrat)+epoksi ili akrilna boja	Mehaničko poliranje+ nagrivanje(feri-nitrat)+epoksi ili akrilna boja
Nijansirane boje	nagrivanje(feri-nitrat)+nijansirati epoksi ili akrilnom bojom	Ne preporučuje se
Čiste boje	nagrivanje(feri-nitrat)+epoksi ili akrilna boja+bojenje potapanjem	Ne preporučuje se
Metalik boje	Hromno nagrivanje (ili u razblaženoj hromnoj kiselini)+epoksi, akrilne ili polivinilbutiril ili vinil pigmentacija metalnim prahom ili pastom	Hromno nagrivanje (ili u razblaženoj hromnoj kiselini)+epoksi, akrilne ili polivinilbutiril ili vinil pigmentacija metalnim prahom ili pastom
Naboran izgled	Hromno nagrivanje (ili u razblaženoj hromnoj kiselini)+standardni proces kojim se dobija naborani izgled	Generalno se ne upotrebljava u spoljašnjim uslovima
Visokosjajni emajlni izgled	Hromno nagrivanje (ili u razblaženoj hromnoj kiselini)+epoksi, akrilni, poliuretanski ili alkid emajl	Hromno nagrivanje (ili u razblaženoj hromnoj kiselini)+epoksi, akrilni, poliuretanski ili alkid emajl
Gladak izgled kože	Hromno nagrivanje (ili u razblaženoj hromnoj kiselini)+vinil prevlaka	Hromno nagrivanje (ili u razblaženoj hromnoj kiselini)+vinil prevlaka
Tekstura kože	Hromno nagrivanje (ili u razblaženoj hromnoj kiselini)+vinil organosol	Hromno nagrivanje (ili u razblaženoj hromnoj kiselini)+polivinil butiral ili vinil polimer+vinil organosol

Sve pomenute prevlake značajno poboljšavaju adheziju boje i inhibiraju koroziju.

Drugi patentirani procesi koji imaju iste efekte koriste estre, unakrsno povetane u polimernu prevlaku koja se formira reakcijom između polimera bogatih karbonsilnim grupama i polimera bogatih hidroksilnim grupama. Ovaj sistem estara unakrsno povezanih u polimer

se dalje kombinuju sa elementima IV grupe periodnog sistema uz pomoć dodate jedne od sledećih kiselina: fluorocirkonijumove, fluorotitanijumove, fluorohafnijumove kiseline ili njihovih odgovarajućih soli. Glavna prednost oba procesa je što su bez hroma.

U sistem organskih prevlaka mogu da se ubroje i bojenje, nanošenje prevlake iz praha, E-prevlačenje (ka-

todno epoksi elektroprevlačenje), nauljavanje, emajliiranje i lakiranje. Mogu se naneti prskanjem kao akrili, alkidi, butirati, acetatceluloze, celuloznoacetatni butirati, polietil hloridi, epoksidi, fluorokarbonati, nitroceluloze, najlon, poliestri, polietileni, poliuretani, raspršene gume, silikoni i vinili. Tradicionalne prevlake mogu imati značajan uticaj na životnu sredinu. Prihvatljivo je nanošenje prevlake tehnologijom iz praha, koja koristi rastvarače koji nisu svrstani u kategoriju opasnih po zdravlje čoveka i okolinu ili koji su rastvorljivi u vodi.

Osnovna funkcija organskih prevlaka je uloga barijere između metala i okoline. Prevlake moraju da zadovolje sledeće osobine.

- otpornost na prolaz jona
- otpornost na prolaz vode
- otpornost na prolaz kiseonika
- otpornost na prolaz naelektrisanja kroz film do površine osnovnog
- metala

Prilikom eksploatacije može doći do fizičkog oštećenja organske prevlake, zato je važno istaći da ove prevlake imaju sposobnost regeneracije. Ova osobina se postiže dodavanjem inhibitora korozije, aditiva ili upotrebom anodnih jedinjenja u filmu koji se žrtvuju. Primer je dodavanje hromata na fenolne smole primarne prevlake, koji poboljšavaju korozionu otpornost ili dodavanje inhibirajućeg pigmenta (hromat) i jon reaktivni pigment u formi malih sfernih čestica Al. Metalne sfere reaguju sa korozivnim jonima i pomažu u održavanju pH vrednosti u alkalnim sredinama dok hromati obezbeđuju osobinu regenerativnosti. U slučajevima oštećenja prevlake, migracijom iz unutrašnjih delova prevlake na površinu joni hroma formiraju novu zaštitnu prevlaku. Uzorak tretiran na ovaj način podvrgnut slanom testu, ni nakon 1000 sati testiranja nema evidencije korozije. Svi uzorci sa polimernom konvencionalnom prevlakom imaju pojavu korozije na nekoliko mesta posle 24 sati testa.

Prevlaka mora da bude uniformna i da dobro prijanja za osnovni materijal, u suprotnom podložne su filiform koroziji. Filiform korozija manifestuje se na površini zaštićenih delova u obliku vlakana, filamenata ispod prevlake. Teško je obezbediti dobijanje uniformne organske prevlake. Neuniformna prevlaka karakteriše se različitim gustinom filma u pojedinim segmentima, različitom koncentracijom pigmenta u lokalnoj zapremini prevlake, bubrenjem ili raspadanjem polimera pod pritiskom različitih gasova ili tečnosti. Problemi mogu da se svedu na minimum upotrebom višeslojnih prevlaka koje se sastoje od gornje (hidrofobne i UV otporne), osnovne i međuprevlake. Prevlake imaju veliku razliku u gustini, dobru adheziju međusobno i za osnovni materijal. Kod višeslojnih prevlaka, defekti se neće preklapati, što osigurava bolje osnovni materijal nego u slučaju jednoslojne prevlake.

Proces za dobijanje višeslojne prevlake sastoji se od sledećih podprocesa:

- elektrohemijski
- potapajući
- proces nanošenja prevlake iz praha
- proces nanošenja prevlake iz tečne faze
- proces nanošenja krajnje prevlake.

Organske prevlake često sadrže mala igličasta udubljenja ili defekte. Da bi se izbegla pojava korozije na ovim mestima preporučuje se upotreba organskih punioca za prevlake.

Organske prevlake našle su primenu u US mornaričkoj avijaciji, kao zaštita od operativnih i uslova okoline kojima su izložene. Standardna prevlaka sastojala se od epoksi polimera praćena poliuretanskom krajnjom prevlakom. Vek trajanja prevlake je od 4-6 godina. Osnovna prevlaka je od unakrsnog epoksi poliamida sa sadržajem titanijum-oksida kao pigmenta i stroncijum-hromata kao korozionog inhibitora. Ovakva prevlaka ima odličnu adheziju i hemijsku otpornost. Gornja prevlaka je dvokomponentni sistem poliuretana koji je fleksibilan, ali trajan i hemijski otporan. U nekim slučajevima dodaju se i punioci između polimera i gornje prevlake (zaptivni sloj). Elastična priroda punioca utiče na smanjenje lomljivosti i krтости epoksi i minimizira naprsline u prevlaci boje. Zamerka je upotreba sistema koji uključuju materije štetne po okolinu, kao i lako isparljive organske materije i jedinjenja hroma, neadekvatne smole i lakove, otporne na visokim temperaturama.

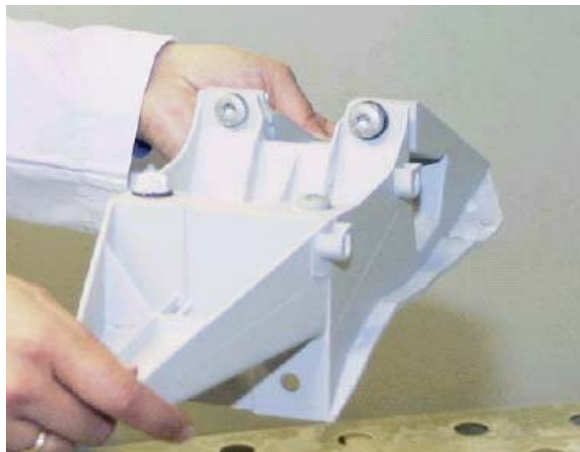
Prevlaka sa poboljšanom otpornošću na eroziju je dvokomponentni sistem i čine je: pigmentirani poliuretani i ketimini sa umreženim lancima. Prevlake su elastične i mogu da absorbuju i upiju udarnu energiju, međutim krajnja prevlaka i dalje mora da zadovolji otpornost na koroziju i vremenske prilike.

Sistem od jedne prevlake je sam sebi osnova i to su dvokomponentni poliuretani koji se nanose direktno na osnovu. Sistem sadrži titan-oxid koji ima ulogu u beljenju i smanjenju sjaja. Cink-molibdat, cink-fosfat i pigmenti koji su po prirodi organske soli cinka, prisutni su kao inhibitori korozije umesto tradicionalnih jedinjenja hroma. U upotrebi su i prirodni polimeri: polisaharidi, komercijalni Starkov reagens ili celuloza u kombinaciji sa agensima halogeno supstituisanim silanima. Ispitivanja na aluminijumu su pokazala odličnu korozionu otpornost, pa se pretpostavlja će se isti efekat postići i na magnezijumu.

Bojenje

Najbitniji korak pri pristupanju bojenja magnezijuma je izbor odgovarajuće osnove za boju. Osnova (sloj ispod boje) na magnezijumu mora da bude bazno-otporna. Ovaj uslov zadovoljavaju smole kao što je polivinil-butiral, akrilne, poliuretanske, vinil epoksi i fenolna glina. Preporučuje se dodavanje cink-hromata ili titan-oksida kao pigmenta radi prevencije od korozije. Izgled površine magnezijuma nakon bojenja prikazan je na slici 14.

Film boje je dvoslojan. Prvi sloj (osnovni) sastoji se od epoksi smole nanešen do debljine 25-30 μm i osušen na temperaturi od 170°C za vreme od 20 minuta. Finalna prevlaka je akrilna boja debljine 25-30 μm i osušena na temperaturi od 150°C za vreme od 20 minuta [24].



Slika 14 - Deo načinjen od magnezijuma zaštićen postupkom bojenja kao finalnom prevlakom

Konverzionna prevlaka sa značajnim količinama kiseonika i hroma na površini (JIS-1 i JIS-3 kupatila) i anodnim filmom (tvrda anodizacija)(DOW-17, HAE-B, U-5), daju bolju adheziju i prijanjanje filma boje. Površina sa prevlakom boje pokazuje odličnu korozionu otpornost čak i posle 4000 sati slanog testa i 3 godine testa izloženosti atmosferskim uslovima (nema znakova korozije niti mehurova na površini).

Nanošenje provodne polipirolne prevlake (CP) na akrilne boje i uticaj na korozionu otpornost organskih prevlaka opisuje se na sledeći način: polipirolna prevlaka reaguje sa metalom na mestima gde ima defekta u prevlaci pod izvesnim elektrohemijским uslovima. Ova pojava može da ima ulogu zaštite metala, ali u nekim slučajevima korozija može da bude ubrzana. Zaštita pomoću polipirola nije u potpunosti rasvetljena. Četri moguća mehanizma opisuju ovaj sistem zaštite:

1. prevlaka može da ima ulogu barijere
2. CP ima ulogu žrtvujuće anode
3. prevlaka ima ulogu rezervoara inhibitora korozije u obliku jona koji se oslobađaju
4. CP ima ulogu stabilizatora pasivnog okidnog sloja

U svakom slučaju, istraživanja su pokazala da male količine CP mogu da poboljšaju korozionu otpornost boje.

Nanošenje prevlake iz praha

Nanošenjem praha i termičkim tretmanom dobijanje uniformne prevlake na površini magnezijuma odlična je alternativa tradicionalnom bojenju. Do sada nije ustanovljeno štetno delovanje procesa i komponenti procesa na okolinu. Uniformna prevlaka može se dobiti jednom

operacijom čak i na hrapavim površinama i ivicama. Gubici materijala u prahu su mali, a proces omogućava nanošenje i onih smola koje nisu rastvorne u organskim rastvaračima.

Neke mane ovog procesa su:

- Materijal koji se nanosi mora se održavati u suvoj i praškastoj formi
- Otežno je dobijanje tankih prevlaka
- Prevlačenje udubljenja može predstavljati problem
- Visoka temperatura na kojoj se tretira prah može biti neprihvatljiva za neke osnovne materijale na kojima se nanosi prah

Proces zahteva odgovarajući predtretman i presudan je za dobijanje dobre završne prevlake. Istraživanja uključuju upotrebu organometalnih i titanijuma kao baznu konverzionu prevlaku za dobijanje željenih rezultata. Henkel je svoja istraživanja bazirao na tehnologiji nanošenja praha prema procesu prikazanom u Tabeli 10.

Tabela 10 - Procesi na liniji za nanošenje prevlake tehnologijom iz praha

Red. br.	Operacija	Uslovi
1.	Alkalno čišćenje	3-5 min, 140-160°C
2.	Protočno ispiranje vodom	
3.	Osnovno nagrizanje	1-2 min
4.	Protočno ispiranje vodom	2 min, Alodine 5200(Henkel)
5.	Nanošenje konverzione prevlake	Dejonizovana voda
6.	Ispiranje	
7.	Sušenje izduvanjem	132°C
8.	Sušenje	
9.	Nanošenje prevlake iz praha	

Nanošenje praha moguće je na više načina:

- elektrostatsko nanošenje praha prskanjem
- nanošenje praha iz fluidizovanog sloja
- plameno raspršavanje termoplastičnih prahova

Plameno raspršavanje korišćeno je u slučajevima primene kopolimera etilen akrilne kiseline (EAA) na različitim osnovama. U ovom slučaju plastični prah se pokreće kroz plamen koji zagreva i topi polimer i površinu osnovnog materijala tako da čestice prevlake srastaju i struje u neprekidnu prevlaku. EAA polimeri pokazali su odličnu adheziju za metal zahvaljujući akrilnim funkcionalnim grupama.

Katodno epoksi elektroprevlačenje (E-prevlačenje)

E-prevlačenje ili katodno epoksi elektroprevlačenje je proces zaštite površine metala naelektrisanjem dela metala negativno i njegovo potapanje u rezervoar koji se sastoji od pozitivno naelektrisane boje. Boju privlači metalna površina i ona se lepi u obliku uniformne prevlake koja se odmah potom podvrgava pečenju. Ova

prevlaka je dobra u sprečavanju krzanja, prskanja, abrazije i korozije. Međutim, prevlaka je obično tanka tako da je neophodno kombinovati je sa debljim krajnjim prevlakama.

Pojava vazdušnih džepova je moguća kada se koristi ova tehnika prevlačenja, zbog toga se delovi koji služe za distribuciju boje moraju dizajnirati da eliminišu slepe rupe ili ako to nije moguće, takve delove ne treba štiti ovaj način.

Proučavanjem prevlake na osnovama od magnezijuma ustanovljeno je da prevlaka debljine 50,8 μm pruža dobru korozionu zaštitu, što je dokazano ispitivanjem u slanom testu. Najbolji rezultati postignuti su na leguri ZE41A-T5 i WE43-T6. Prevlake su dobijene sledećim postupkom:

1. bezhromatna konverzionna prevlaka
2. E-coat
3. Osnovna prevlaka
4. Nanošenje smole kao punioca (siliranje smolom)

Na ovaj način prevlaka je bez hroma koji predstavlja hazard za okolinu ili anodizacije i smatra se da pruža odličnu korozionu zaštitu zbog velike vrednosti impedance prevlake.

Sol-gel procesi nanošenja prevlake

Sinteza gela procesom sol-gel uključuje hidrolizu i kondenzaciju sa polimerizacijom metalnih alkoksida. Proces može da se koristi za dobijanje polimera neorgansko-organskih kompozitnih materijala. Moguće je dobiti dobro prijanjanje i uniformnu prevlaku na metalnoj površini. Dodavanjem komponenata u reakcionu smešu koje su reaktivne prema površini metala, omogućava se njeno prevlačenje. Postupak je primenjivan na Al i Al legurama gde je dokazana koroziona otpornost na uzorcima koji su podvrgavani takozvanim mokrim postupcima formiranja pogodne granične površine. Moguće je dobiti prevlaku sa visokom otpornošću na abraziju i grebanje kroz generisanje nano čestica u prevlaku na mestima primene. Testirana je na Mg, Al i pocinkovanom čeliku. Dobijena prevlaka je transparentna sa odličnom korozionom otpornošću i otpornošću na abraziju i grebanje. Pokazala se superiornijom od epoksi prevlake zbog formiranja stabilne granične površine metal/nanokompoziti koja u kombinaciji sa generisanim česticama na mestu primene povećava otpornost na koroziju. Osnovna prednost ove tehnike je odlična adhezija dobijena uz minimalni predtretman uzoraka. Postupak čine sledeći procesi:

- Odmašćivanje
- Ispiranje
- Sušenje
- Duboko prevlačenje u sol-gel mešavini

Uzorci se tretiraju na relativno niskim temperaturama sušenja (100-220°C) što je dovoljno da bi se postigao finalni produkt željenih osobina. Demonstrirana je i mogućnost bojenja prevlake u odgovarajuću boju.

Polimerno zaštitna prevlaka

Polimerna zaštita podrazumeva elektrohemijisku polimerizaciju polimernog filma na površini osnovnog materijala koji funkcioniše kao jedna od elektroda u elektrohemijskoj ćeliji. Proces je korišćen za depoziciju triazin-disulfid polimera na površini Mg legure AZ91D. Elektrohemijskom preradom triazon ditiola na površini legure koja igra ulogu anode dobija se odgovarajuća prevlaka. Proučavanjem strukture i sastava filma ustanovljen je orijentisani film sa strukturnim slojevima sastavljen od organskih polimera $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i MgO . Otkriveno je da velika brzina depozicije polimera sa minimalnim sporednim reakcijama može da se dobije iz 1 mol/dm^3 NaOH rastvora kao elektrolita. Optimalna radna temperatura operacije prevlačenja je 20°C. Dobijeni polimerni film sprečava koroziju na taj način što sprečava transfer vode, kiseonika i elektrona do površine osnovnog materijala. Zaštita od korozije zavisi od debljine filma i tipa alkil supstituenta u monomeru. Dobra koroziona zaštita je dobijena upotrebom $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ supstituenta. Pretpostavlja se da je postignuta otpornost u vezi sa alkil lancima u polimernom filmu. Prevlaka ima veliku orijentisanost i gusto pakovanje. Povećanje korozione otpornosti se usko povezuje i sa debljinom filma.

Mali broj koraka u predtretmanu koji se zahteva pre nanošenja polimera ide u prilog metodi.

Postupak čine sledeći procesi:

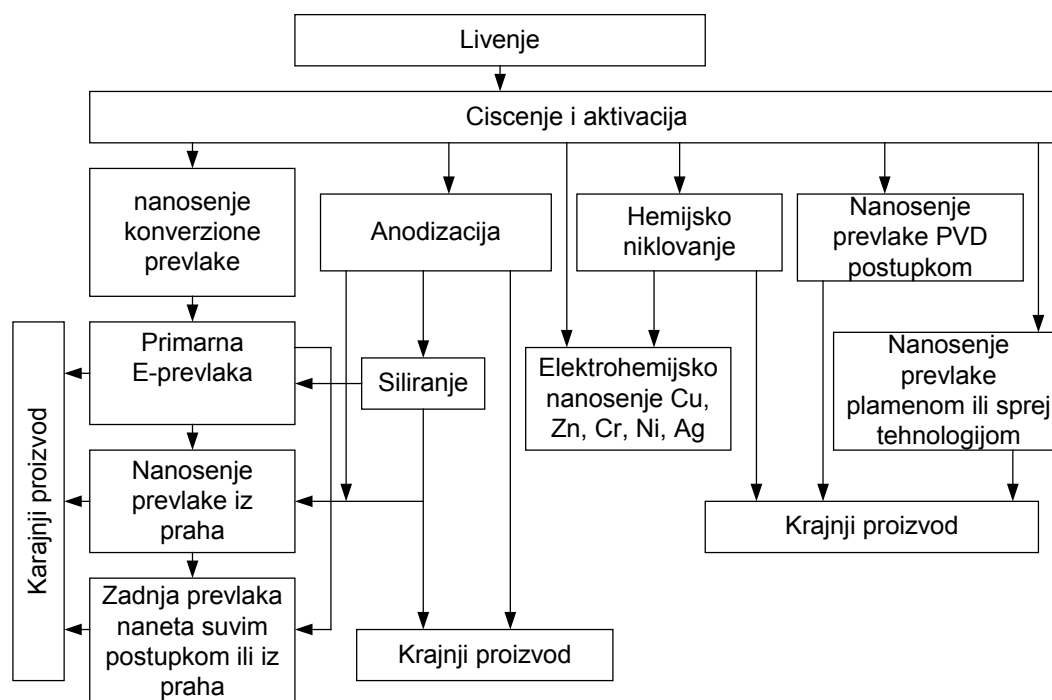
- mehaničko poliranje
- odmašćivanje u acetonu
- sušenje vrućim vazduhom
- polimerno platiniranje.

Koroziona otpornost procenjena je elektroskopijom, merenjem elektrohemijske impedance. Ispitivanja radi utvrđivanja adhezije, otpornosti na koroziju (slani test otpornosti), prijanjanja (test grebanjem) i otpornosti na abraziju nisu procenjivani. Proces se još istražuje i zahteva još ispitivanja pre nego što se bude primenljivao [24].

PLAZMA POLIMERIZACIJA

Polimerna prevlaka može se dobiti i iz gasne faze izlaganjem osnovnog materijala reaktivnom gasu u prisustvu struje pregrejane plazme. Može se primeniti na magnezijumu upotrebom aktivnih nosača na pokretnom disku. Patent uključuje upotrebu fluorovanih alkana pod vakuumom u prisustvu struje plazme koja je zagrejana. Rezultat je formiranje fluorouglične prevlake na površini. Prevlaka je otporna na atmosfersku vodu, kiseonik i hlor, tvrda je, otporna na grebanje i na uslove u slanom testu. Adekvatne su za upotrebu u kompjuterskim sistemima. Za teže uslove eksploatacije zahteva se rigorozniji tretman površine.

Koje mogućnosti završne zaštite postoje kada je u pitanju liveni magnezijum, šematski je prikazano na slici 15 [25].



Slika 15 - Blok šema mogućih varijanti zaštite livenog magnezijuma

ZAKLJUČAK

Elektrohemijski procesi ne zahtevaju velike investicije, ali imaju problem sa otpadnim materijalom. Istraživanja idu u pravcu iznalaženja tehnologije bez upotrebe opasnih jedinjenja poput hromata, cijanida i fluorida, a koji omogućavaju dobijanje prevlake koja nije porozna.

Hemijske metalne prevlake su ekonomski prihvatljive ali im je vek trajanja jako mali.

Anodizacija je komercijalno najzastupljenija, ali zahteva veća ulaganja u opremu. Tehnologija je komplikovanija od nanošenja konverzionih prevlaka, ali nije osetljiva na promene u sastavu osnovnog materijala, mala je zavisnost procesa od vrste legure koja se podvrgava anodizaciji. Ne zahteva velike investicije jer ne zahteva hlađenje ili zagrevanje, ali ima problem otpadnog materijala. Prevlaka dobijena anodizacijom je slična onoj koja se dobija postupcima za dobijanje keramičke prevlake, ali ona ne može biti finalna i zahteva dodatni tretman u vidu siliranja.

Ostali tetmani: laserski, gasno-fazni, legiranje ili drugi su jako zahvalni sa strane očuvanja okoline i ekonomske strane.

Organske prevlake je moguće naneti, ali je njihova otpornost takva da imaju ograničenu primenu i zahtevaju dodatne podslojeve, tj. moraju biti višeslojne da bi značajno poboljšale korozionu otpornost i druga svojstva prevlake. Neke od njih nisu štetne za okolinu, a neke se baš i ne mogu preporučiti jer se uključuje upotreba lakova, smola, lakoisparljivih organskih rastvarača i sl.

Nanošenje prevlake iz praha ili vode su tehnologije koje se preporučuju jer se smanjuje upotreba štetnih komponenti u ovim procesima.

LITERATURA

- [1] D. S. Tawil, Proceedings of the Conference Magnesium Technology, London, UK, 3-4 November 1986, p.66-74
- [2] J. E. Hillis, in Metals Handbook, Vol. 5, Surface Engineering, p. 819, ASM International, Metals Park, OH (1994)
- [3] J. E. Gray, B. Luan, Journal of Alloys and Compounds 336, 2002, p. 88-113
- [4] www.hydromagnesium.com
- [5] Y. Sakata - The Proceedings of the 74th AESF Annual Technical Conference, 1987 - Orlando: AESF, p. 6
- [6] R.Ambat, W.Zhouba, Surface and Coatings Technology, 179 (2004)124
- [7] www.lukeeng.com.
- [8] P. L. Hagans and C. M. Haas, in Metals Handbook, Vol. 5, Surface Engineering, p. 405, ASM International, Metals Park, OH (1994)
- [9] J.E. Gray, B. Luan, Journal of Alloys and Compounds 336, 2002, p. 88-113
- [10] www.scielo.br

- [11] J. I. Skar, G. Wang, R. Berkmortel, SAE Transactions: Journal of Materials & Manufacturing, 110(2001)397-405
- [12] J. E. Gray, B. Luan, Journal of Alloys and Compounds 336, 2002, p. 88–113
- [13] www.scielo.br
- [14] J. I. Skar, D. Albright, Magnesium Technology 2003, Ed. H. I. Kaplan, TMS Annual Meeting, San Diego, March 2003, pp. 59-63.
- [15] www.hydomagnesium.com
- [16] D. Hawke, D.L.Albright, Metal Finishing, Volume 93, Number 10, October 1995, pp. 34+36-38(5)
- [17] V. Tchevryakov, G. Gao, J. Bomback, A.P. Pchelnikov, G. Cole, Magnesium Technology 2000, London, 2000, p. 143.
- [18] P.N. Ross, John A. MacCulloch, International Congress & Exposition, March 1999, Detroit, MI, USA, Session: Magnesium, No:1999-01-0925
- [19] www.ogicaly.com
- [20] www.ihccorp.com
- [21] www.ahc.surface.com
- [22] www.tagnite.com
- [23] J.I.Skar, L.K.Sivetsen, J.M.Oster, ICEPAM, Holmenkollen Park Hotell, June 16-18, 2004, p.1
- [24] J.E. Gray, B. Luan, Journal of Alloys and Compounds 336, 2002, p. 88–113
- [25] www.hydomagnesium.com

SUMMARY

PROTECTIVE COATINGS ON MAGNESIUM

Magnesium and its alloys have excellent physical and mechanical properties, but high chemical reactivity, poor corrosion and wear resistance reduction number of applications. One of the most effective ways to prevent corrosion is to coat the base material. The topics covered include electrochemical, hemical or physical process or combination of this.

Key words: *magnesium, coat, corrosion resistance*