KONVERZIJSKE PREVLEKE NA OSNOVI CIRKONIJA, KROMA IN TITANA ZA ZAŠČITO ALUMINIJEVE ZLITINE Z MANGANOM

Maja Mujdrica Kim

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija

Mentor: prof. dr. Ingrid Milošev, MPŠ in Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija

Komisija za oceno doktorske disertacije:
doc. dr. Peter Rodič, predsednik, MPŠ in Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija
prof. dr. Janez Kovač, član, MPŠ in Institut "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija
prof. dr. Marjan Marinšek, član, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Slovenija

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Maja Mujdrica Kim

KONVERZIJSKE PREVLEKE NA OSNOVI CIRKONIJA, KROMA IN TITANA ZA ZAŠČITO ALUMINIJEVE ZLITINE Z MANGANOM

Doktorska disertacija

CONVERSION COATINGS BASED ON ZIRCONIUM, CHROMIUM AND TITANIUM ON ALUMINIUM-MANGANESE ALLOY

Doctoral Dissertation

Mentor: prof. dr. Ingrid Milošev

Ljubljana, Slovenija, junij 2026

Zame.

Zahvala

Iskreno se zahvaljujem mentorici prof. dr. Ingrid Milošev za strokovno vodenje, potrpežljivost in neprecenljivo podporo pri nastajanju doktorske disertacije. S svojo jasnostjo, zahtevnostjo in izjemno odzivnostjo me je ves čas usmerjala ter pomembno prispevala k mojemu napredku. Njeni natančni pregledi rokopisov in visoka strokovnost so pomembno prispevali h kakovosti tega dela ter mi predstavljali zgled strokovnega in raziskovalnega dela.

Posebna zahvala gre Barbari Kapun za ključno vlogo pri izvedbi eksperimentalnega dela, uvajanje v delo z merilnimi instrumenti ter izvedbo SEM/EDS analiz. Njeni praktični napotki, pripravljenost pomagati in prijazen pristop so mi bistveno olajšali izvedbo meritev.

Za podporo, odprtost in deljenje znanja se zahvaljujem vsem sodelavcem na Odseku za fizikalno in organsko kemijo (K3), še posebej dr. Ani Kraš in doc. dr. Petru Rodiču za strokovne napotke, razlage in izmenjavo izkušenj pri raziskovalnem delu. Hvala tudi Dolores Zimerl za tehnično pomoč ter dr. Urši Tiringer za uvajanje v eksperimentalno delo.

K izvedbi XPS in ToF-SIMS sta pomembno prispevala tudi prof. dr. Janez Kovač in Tatjana Filipič, mag., z Odseka za površinsko inženirstvo in optoelektroniko Instituta »Jožef Stefan«, za kar se jima iskreno zahvaljujem.

Podjetju Trimo d.o.o. se zahvaljujem za omogočeno usklajevanje delovnih obveznosti z doktorskim študijem, nadrejenemu dr. Boštjanu Černetu pa za izkazano razumevanje.

Velika zahvala gre tudi moji družini, Boštjanu ter hčerkama Mojci in Janji, za podporo in razumevanje v času nastajanja tega dela, ko so prenašali mojo odsotnost, utrujenost zaradi nočnega dela in številne zahtevne trenutke, ki spremljajo takšen proces. Prijateljem pa hvala za spodbudo pri ohranjanju ravnotežja med delom in zasebnim življenjem.

Na koncu se zahvaljujem staršem za podporo, zaupanje in za to, da sta mi na svoj, nevsiljiv način ves čas dajala vedeti, da verjameta v uspešen zaključek te dolge poti.

Doktorski študij je bil sofinanciran s strani Ministrstva za izobraževanje, znanost in šport Republike Slovenije v okviru javnega razpisa za sofinanciranje doktorskega študija (generacija 2016) preko Mednarodne podiplomske šole Jožefa Stefana.

Pri pripravi doktorske disertacije sem pri prevajanju delov besedila iz lastnih znanstvenih člankov iz angleškega v slovenski jezik uporabila orodja umetne inteligence. Ta orodja sem uporabila tudi za manjše jezikovne in slogovne popravke. Uporaba umetne inteligence ni vplivala na strokovno vsebino, interpretacijo rezultatov ali zaključke, ki so izključno rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela.

Povzetek

Trajnostna načela, kot so zmanjševanje okoljskega odtisa, omejevanje uporabe nevarnih kemikalij, izboljšanje energetske in materialne učinkovitosti ter podaljševanje življenjske dobe izdelkov, vse bolj usmerjajo razvoj sodobnih materialov za industrijsko uporabo. V tem kontekstu doktorska disertacija obravnava zaščito aluminijeve zlitine AA3003 s konverzijskimi prevlekami brez Cr(VI), s poudarkom na šestih sistemih na osnovi trivalentnega kroma, Cr(III) in cirkonija (TCP), cirkonija (ZrCC) in titana (Zr/TiCC), ki predstavljajo okolju sprejemljivejšo alternativo tradicionalnim kromatnim postopkom. Namen raziskave je bil preučiti mehanizme tvorbe teh prevlek ter vpliv procesnih parametrov nanosa na njihove protikorozijske lastnosti.

Konverzijske prevleke so bile pripravljene z redčenjem izhodiščnih koncentriranih raztopin v vodni kopeli skladno s priporočili proizvajalca, pri čemer je bila varirana koncentracija raztopine v izbranem območju. Potek tvorbe prevlek je bil spremljan z meritvami potenciala odprtega tokokroga, kar je omogočilo vpogled v večfazno naravo procesa, povezano z začetno aktivacijo aluminijeve površine, rastjo konverzijskega sloja in njegovim postopnim zgoščevanjem. Na osnovi poteka potenciala so bili določeni značilni časi konverzije, ki so bili uporabljeni pri nadaljnji karakterizaciji prevlek.

Protikorozijske lastnosti pripravljenih prevlek so bile ovrednotene s potenciodinamskimi polarizacijskimi meritvami, izvedenimi po sušenju na zraku ter po potopitvi v 3,5 % raztopini NaCl in v simuliranem kislem dežju, ter z dolgotrajnimi preskusi v slani komori. Rezultati so pokazali, da ima čas konverzije pomemben vpliv na elektrokemijsko obnašanje prevlek, pri čemer daljši časi nanosa ne vodijo nujno do izboljšane zaščite. Ugotovljene so bile razlike v stabilnosti prevlek glede na kemijsko sestavo in pogoje izpostavitve.

Za razlago opaženih razlik v zaščitni učinkovitosti sta bili morfologija in kemijska sestava prevlek analizirani z uporabo površinskih analiznih metod pri izbranih sistemih, kar je omogočilo povezovanje strukturnih značilnosti prevlek z njihovim elektrokemijskim obnašanjem. Ugotovljeno je bilo, da prevleke na osnovi trivalentnega kroma in Zr (TCP) (SurTec® 650) tvorijo relativno kompaktne, enakomerne in večplastne strukture debeline približno 40 nm, kar omogoča učinkovito barierno zaščito in stabilno obnašanje v kloridnem okolju.

V nasprotju s tem so prevleke na osnovi cirkonija (ZrCC) (MC1700) tanjše (približno 20–50 nm) in imajo nodularno morfologijo, pri čemer se plast tvori tako na matrici kot na intermetalnih delcih, kar omogoča relativno enakomerno pokritost in dobro dolgoročno stabilnost. Nasprotno prevleka na osnovi Zr/Cr(III) (MC1300) izkazuje bolj grobozrnato in nehomogeno strukturo ter izrazito lokalizirano rast predvsem na intermetalnih delcih, kar vodi do manj enakomerne zaščite površine.

Primerjalna analiza zaščitne učinkovitosti je pokazala, da v agresivnih kloridnih okoljih na aluminijevi zlitini AA3003, zlasti na osnovi rezultatov dolgotrajne izpostavitve v slani komori, v splošnem velja zaporedje TCP > ZrCC > Zr/TiCC glede na zaščitno učinkovitost, pri čemer TCP prevleke (zlasti ST650 in B30002) izkazujejo najvišjo, sistemi na osnovi cirkonija srednjo, sistemi tipa Zr/Ti pa najnižjo dolgoročno stabilnost.

Rezultati doktorske disertacije prispevajo k boljšemu razumevanju mehanizmov delovanja konverzijskih prevlek brez šestvalentnega kroma (kromata) na aluminijevi zlitini AA3003 ter nudijo smernice za optimizacijo industrijskih postopkov površinske zaščite aluminija. Raziskava ima tako znanstveni kot tudi aplikativni pomen.

Abstract

Sustainability principles, such as reducing environmental impact, limiting the use of hazardous chemicals, improving energy and material efficiency, and extending product lifetime, are increasingly driving the development of advanced materials for industrial applications. In this context, this doctoral dissertation addresses the corrosion protection of aluminium alloy AA3003 using Cr(VI)-free conversion coatings, with a focus on systems based on trivalent chromium and zirconium (TCP), zirconium (ZrCC), and titanium (Zr/TiCC), which represent more environmentally acceptable alternatives to traditional chromate treatments. The study aimed to investigate the formation mechanisms of these coatings and the influence of processing parameters on their corrosion protection performance.

Conversion coatings were prepared by diluting concentrated solutions in aqueous baths according to the manufacturer's recommendations, with solution concentration varied within a selected range. The coating formation process was monitored by open circuit potential measurements, providing insight into its multi-stage nature, including the initial activation of the aluminium surface, growth of the conversion layer, and subsequent densification. Based on the potential evolution, characteristic conversion times were determined and used for further characterisation of the coatings.

The corrosion protection properties of the prepared coatings were evaluated using potentiodynamic polarisation measurements performed after air drying and after immersion in 3.5% NaCl solution and simulated acid rain, as well as by long-term exposure tests in a salt spray chamber. The results showed that conversion time significantly influences the electrochemical behaviour of the coatings, while longer treatment times do not necessarily lead to improved protection. Differences in coating stability were observed depending on their chemical composition and exposure conditions.

To explain the observed differences in protective performance, the morphology and chemical composition of selected coatings were analysed using surface analytical techniques, enabling correlation between structural characteristics and electrochemical behaviour. It was found that trivalent chromium-based coatings (SurTec® 650) form relatively compact, uniform, and multilayer structures with a thickness of approximately 40 nm, providing effective barrier protection and stable performance in chloride environments.

In contrast, zirconium-based coatings (MC1700) are thinner (approximately 20 nm – 50 nm) and exhibit a nodular morphology, forming on the matrix and intermetallic particles, resulting in relatively uniform coverage and good long-term stability. Conversely, the Zr/Cr(III)-based coating (MC1300) exhibits a coarser and more heterogeneous structure with pronounced localised growth primarily on intermetallic particles, resulting in less uniform surface protection.

Comparative analysis of the protective performance, particularly based on long-term salt spray exposure, showed that, in aggressive chloride environments on aluminium alloy AA3003, , a general trend TCP > ZrCC > Zr/TiCC can be identified. TCP coatings (especially ST650 and B30002) exhibit the highest protection efficiency, followed by zirconium-based systems, while Zr/Ti-based coatings show the lowest long-term stability.

The results of this doctoral dissertation contribute to a better understanding of the formation and protection mechanisms of Cr(VI)-free conversion coatings on aluminium alloy AA3003 and provide guidelines for the optimisation of industrial surface protection processes. The research, therefore, has both scientific and practical relevance.

Kazalo

Zahvala **vii**

Povzetek **ix**

Abstract **xi**

Kazalo **xiii**

Slike **xvii**

Tabele **xxv**

Kratice **xxix**

Simboli **xxxi**

1 Uvod **1**
1.1 Opredelitev problema ... 1
1.2 Namen 2
1.3 Cilji 2
1.4 Hipotezi ... 2
1.5 Povezava raziskave z industrijsko prakso in načeli trajnostnega razvoja ... 2
1.6 Metodologija ... 3

2 Teoretične osnove in pregled literature **5**
2.1 Aluminij in aluminijeva zlitina AA3003 ... 5
2.2 Korozija aluminija in njegovih zlitin ... 7
2.2.1 Korozijska obstojnost aluminija ... 7
2.2.2 Vrste korozije značilne za aluminij in njegove zlitine ... 8
2.2.2.1 Enakomerna korozija ... 8
2.2.2.2 Jamičasta korozija ... 8
2.2.2.3 Interkristalna korozija ... 9
2.2.2.4 Napetostno korozijsko pokanje ... 9
2.3 Konverzijske prevleke ... 10
2.3.1 Konverzijska prevleka na osnovi trivalentnega kroma ... 10
2.3.1.1 Mehanizem tvorbe TCP ... 10
2.3.1.2 Primerjalna analiza TCP prevlek na različnih aluminijevih zlitinah ... 12
2.3.2 Cirkonijeve in titan-cirkonijeve konverzijske prevleke (ZrCC in Ti/ZrCC) ... 17
2.3.2.1 Mehanizem tvorbe ZrCC in Ti/ZrCC ... 17

3 Materiali in metode **21**

3.1 Materiali in priprava vzorcev ... 21
3.2 Postopek priprave površine ... 22
3.2.1 Brez kemijske predobdelave (AA3003) ... 22
3.2.2 Kislinsko čiščenje (KC-AA3003) ... 22
3.2.3 Alkalno čiščenje (AC-AA3003) ... 23
3.2.4 Kombinirano alkalno in kislinsko čiščenje (CP-AA3003) ... 23
3.2.5 Nanos konverzijskih prevlek ... 23
3.3 Metode karakterizacije površine ... 24
3.3.1 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) in energijsko-disperzijska rentgenska spektroskopija (EDS) ... 24
3.3.2 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) ... 25
3.3.3 Masna spektroskopija sekundarnih ionov z merjenjem časa preleta (ToF-SIMS) ... 25
3.3.4 Merjenje hrapavosti površine ... 26
3.4 Metode za oceno korozijske odpornosti ... 26
3.4.1 Elektrokemijske metode ... 26
3.4.2 Preizkus v slani komori (ISO 9227) ... 28

4 Optimizacija priprave površine AA3003 pred nanosom konverzijske prevleke 29
4.1 Uvod 29
4.2 Vpliv koncentracije SurTec® 132 in SurTec® 089 ... 31
4.3 Vpliv temperature ... 32
4.4 Vpliv časa potopitve v SurTec® mešanico ... 33
4.5 Vpliv časa potopitve v 50 % HNO_3 ... 34
4.6 Primerjava različnih postopkov kemijske priprave ... 35
4.6.1 Elektrokemijsko vrednotenje ... 35
4.6.2 Površinska analiza (SEM/EDS) ... 37
4.7 Primerjava optimalno kemijsko obdelane in neobdelane površine ... 39
4.8 Podrobna SEM/EDS analiza optimalno kemijsko pripravljene površine ... 42
4.9 Zaključki ... 43

5 Zaščita zlitine AA3003 s komercialno konverzijsko prevleko SurTec® 65045
5.1 Uvod 45
5.2 Vpliv koncentracije konverzijske kopeli na lastnosti prevleke ... 46
5.2.1 Elektrokemijske meritve ... 46
5.2.2 SEM/EDS analiza ... 50
5.2.3 XPS analiza ... 52
5.3 Vpliv časa konverzije na lastnosti prevleke ... 54
5.3.1 Elektrokemijske meritve ... 55
5.3.2 SEM/EDS karakterizacija ... 57
5.3.3 XPS analiza ... 59
5.4 Testiranje v slani komori ... 65
5.5 Zaključki ... 69

6 Zaščita zlitine AA3003 s komercialnima konverzijskima prevlekama MAVOMcoat 1300 in 1700 71
6.1 Uvod 71
6.2 Vpliv časa konverzije in naknadne obdelave ... 72
6.3 Elektrokemijske meritve ... 78
6.4 Morfologija in mikrostruktura površine (SEM/EDS) ... 85

6.4.1 SEM-EDS karakterizacija neprevlečene podlage in izbranih konverzijskih prevlek ... 85
6.4.2 SEM-EDS analiza preseka prevleke ... 92
6.4.3 Analiza prevleke z XPS ... 97
6.5 Testiranje v slani komori ... 103
6.6 Zaključki ... 107

7 Zaščita zlitine AA3003 s komercialnimi konverzijskimi prevlekami Bonderite® M-NT 2040, 30002 in MAVOMcoat 160/161 111
7.1 Uvod 111
7.2 Bonderite® M-NT 2040 ... 111
7.2.1 Spremljanje potenciala odprtega tokokroga (OCP) ... 111
7.2.2 Vpliv časa konverzije ... 112
7.2.3 Testiranje v slani komori ... 116
7.2.4 Vpliv temperature konverzije ... 120
7.2.5 Vpliv koncentracije konverzijske kopeli ... 123
7.2.6 Povzetek ugotovitev ... 125
7.3 Bonderite® M-NT 30002 ... 126
7.3.1 Priprava konverzijske prevleke in spremljanje OCP ... 126
7.3.2 Elektrokemijsko obnašanje prevleke ... 127
7.3.3 Testiranje v slani komori ... 131
7.3.4 Povzetek ugotovitev ... 135
7.4 MAVOMcoat 160/161 ... 136
7.4.1 Priprava konverzijske prevleke in spremljanje OCP ... 136
7.4.2 Vpliv časa konverzije in naknadne obdelave na elektrokemijsko obnašanje prevleke ... 137
7.4.3 Testiranje v slani komori ... 142
7.4.4 Povzetek ugotovitev ... 145
7.5 Zaključki ... 145

8 Primerjalna analiza zaščitne učinkovitosti konverzijskih prevlek 149
8.1 Uvod 149
8.2 Vpliv naknadne obdelave na elektrokemijski odziv ... 149
8.2.1 Izpostavitev na zraku ... 151
8.2.2 Izpostavitev v raztopini NaCl ... 152
8.2.3 Izpostavitev v simuliranem kislem dežju ... 153
8.3 Primerjava po 500 h izpostave v slani komori ... 156
8.4 Zaključki ... 159

9 Zaključek 161
9.1 Vrednotenje hipotez ... 163
9.2 Nadaljne študije na konverzijskih prevlekah ... 164

Dodatek A 165

10 Dopolnilni podatki 165
A.1 Parametri, uporabljeni pri dekonvoluciji XPS spektrov za karakterizacijo SurTec® 650 (Poglavje 5) ... 165
A.2 Dopolnilni podatki za Poglavje 6 ... 168

Literatura 183

Bibliografija **195**
Objave v povezavi z delom 195
Članki v revijah 195

Biografija **197**

Slike

Slika 1: Shematski prikaz mikrostrukture zlitine AA3003 z aluminijevo matrico in intermetalnimi delci (IMD). V realni mikrostrukturi so IMD sestavljeni predvsem iz faz Al_6(FeMn) in α-Al(Fe,Mn)Si, ki se razlikujejo po sestavi, velikosti in vplivu na lokalno korozijsko obnašanje. 6
Slika 2: Shematski prikaz elektrokemijske celice. 27
Slika 3: Shematski prikaz določanja elektrokemijskih korozijskih parametrov (E_{kor}, j_{kor} in E_{pr}) iz potentiodinamične polarizacijske krivulje. 28
Slika 4: Shematski prikaz izbire kemijske obdelave vzorca AA3003 z uporabo komercialnih čistil SurTec® 132 in SurTec® 089 za odstranjevanje organskih onesnaževal ter HNO_3 za odstranjevanje oksidne plasti in ostankov po alkalnem čiščenju. 30
Slika 5: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v simuliranem kislem dežju za vzorce AA3003 in AA3003 očiščene z različnimi koncentracijami: (a) Surtec® 132; (b) Surtec® 089 pri konstantni temperaturi 40 °C in času potopitve 3 minute. $dE/dt = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 31
Slika 6: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v simuliranem kislem dežju za vzorce AA3003 in AA3003 očiščene z 2 % SurTec 132 in 0,5 % SurTec 089 za 3 minute pri različnih temperaturah (40 °C, 60 °C in 90 °C). $dE/dt = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 33
Slika 7: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v simuliranem kislem dežju za vzorce AA3003 in AA3003 očiščene z 2 % SurTec 132 in 0,5 % SurTec 089 pri 40 °C za različne čase potopitve (1, 3, 5 in 10 min). $dE/dt = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 34
Slika 8: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v simuliranem kislem dežju za vzorce AA3003, in AA3003 očiščene z 2 % SurTec 132 in 0,5 % SurTec 089 pri 40 °C in času potopitve 3 minute, ter obdelane v 50 % HNO_3 pri različnih časih potopitve (30 s, 1, 3 in 5 min). $dE/dt = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 35
Slika 9: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v simuliranem kislem dežju za AA3003, AC-AA3003, CP-AA3003 in KC-AA3003. $dE/dt = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 36
Slika 10: BSE-SEM posnetki površine zlitine AA3003 po različnih postopkih kemijske priprave: (a) AA3003, (b) AC-AA3003, (c) CP-AA3003, (d) KC-AA3003. 38
Slika 11: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene za neobdelano zlitino AA3003 in CP-AA3003 v NaCl po različnih časih potopitve: (a) 15 min; (b) 24 h. $dE/dt = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 39
Slika 12: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene za neobdelano zlitino AA3003 in kemijsko obdelano zlitino CP-AA3003 v simuliranem kislem dežju po različnih časih potopitve: (a) 15 min; (b) 24 h. $dE/dt = 1$ mV/s. Opomba: pri (b) je skala y-osi omejena na 0,6 V. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 40
Slika 13: BSE-SEM posnetek kemijsko obdelenega vzorca CP-AA3003. Oštevilčene točke označujejo mesta, na katerih je bila opravljena EDS-analiza (Tabela 4.5). 42

Slika 14: Shematski prikaz postopka izbire pogojev nanosa konverzijske prevleke SurTec® 650 na podlago AA3003. 46
Slika 15: Odvisnost potenciala odprtega tokokroga (OCP) od časa med potopitvijo zlitine AA3003 v 10 %, 25 % in 50 vol.% kopel SurTec® 650 pri sobni temperaturi. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 46
Slika 16: Potenciodinamske polarizacijske krivulje izmerjene za CP-AA3003 in za vzorce, ki so prekriti s konverzijskimi prevlekami ST650, ki so bile pripravljene pri različnih koncentracijah (10, 25 in 50%), ob času konverzije 18 min pri sobni temperaturi. Vsi vzorci so bili predhodno kemijsko obdelani. Meritve so bile izvedene v NaCl: (a) po 15 min potopitve; (b) po 24 h potopitve. dE/dt = 1 mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 48
Slika 17: Potenciodinamske polarizacijske krivulje izmerjene za CP-AA3003 ter za vzorce, prevlečene s ST650 pri različnih koncentracijah, ob času potopitve 18 min pri sobni temperaturi. Meritve so bile izvedene v raztopini, ki simulira kisli dež: (a) po 15 min potopitve; (b) po 24 h potopitve. dE/dt = 1 mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 49
Slika 18: BSE-SEM posnetki za vzorce CP-AA3003, prevlečene s ST650, pripravljene pri različnih koncentracijah: (a) 10 % ST650, (b) 25 % ST650 in (c) 50 % ST650. Čas konverzije je bil 18 min pri sobni temperaturi. Oštevilčena mesta označujejo lokacije, kjer je bila izvedena EDS analiza (Tabela 5.2). 50
Slika 19: SE-SEM posnetki za vzorce CP-AA3003, prevlečene s ST650, pripravljene pri različnih koncentracijah: (a) 10 % ST650, (b) 25 % ST650 in (c) 50 % ST650. Čas konverzije je bil 18 min pri sobni temperaturi. Povečava 50000×. 52
Slika 20: Visokoločljivostni XPS spektri: (a) O 1s; (b) Al 2p; (c) P 2p, posneti za vzorce CP-AA3003, prevlečene s ST650 konverzijskimi prevlekami, pripravljenimi pri različnih koncentracij: 10 %, 25 % in 50 %. Čas konverzije smo nastavili na 18 minut pri sobni temperaturi. 54
Slika 21: Visokoločljivostni XPS spektri: (a) Cr 2p; (b) Zr 3d; (c) F 1s, posneti za vzorce CP-AA3003, prevlečene s ST650 konverzijskimi prevlekami, pripravljenimi različnih koncentracij: 10 %, 25 % in 50 %. Čas konverzije smo nastavili na 18 minut pri sobni temperaturi. 54
Slika 22: Potenciodinamske polarizacijske krivulje v NaCl po: (a) 15 minutah potopitve; (b) 24 h potopitve za vzorce CP-AA3003 in CP-AA3003 prevlečene s prevlekami 10 % ST650, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: 90 s, 11 min in 18 min pri sobni temperaturi. dE/dt = 1 mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 55
Slika 23: Potenciodinamske polarizacijske krivulje v simuliranem kislem dežju po: (a) 15 minutah potopitve; (b) 24 h potopitve za vzorce CP-AA3003 in CP-AA3003 prevlečene s prevlekami 10 % ST650, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: 90 s, 11 min in 18 min pri sobni temperaturi. dE/dt = 1 mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 55
Slika 24: BSE-SEM posnetki za vzorce CP-AA3003, prevlečene s 10 % ST650 konverzijskimi prevlekami, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: (a) 90 s; (b) 11 min in (c) 18 min pri sobni temperaturi. Oštevilčene točke označujejo mesta, na katerih je bila izvedena EDS analiza (Tabela 5.5). 58
Slika 25: Visokoločljivostni XPS spektri: (a) O 1s, (b) Al 2p, (c) Si 2p in (d) P 2p, posneti za vzorce CP-AA3003 in CP-AA3003 prevlečene s ST650 konverzijskimi prevlekami, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: 90 s, 11 min in 18 min pri sobni temperaturi. 60
Slika 26: Visokoločljivostni XPS spektri: (a) Cr 2p, (b) Zr 3d in (c) F 1s, posneti za vzorce CP-AA3003 in CP-AA3003 prevlečene s ST650 konverzijskimi prevlekami, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: 90 s, 11 min in 18 min pri sobni temperaturi..... 61

Slika 27: Dekonvoluirani visokoločljivostni XPS spektri: (a) Cr 2p, (b) Zr 3d, (c) O 1s in (d) F 1s, posneti za kemijsko dobdelan vzorec CP-AA3003, prevlečen s ST650 konverzijsko prevleko, pripravljeno pri 10 % koncentraciji in 18-minutnem času konverzije pri sobni temperaturi. Eksperimentalni spekter (simboli), prilegana krivulja (polna črta), sestavni spektri (črtkane črte). 62
Slika 28: ToF-SIMS globinski profili (negativni ioni), posneti na kemijsko očiščenem vzorcu CP-AA3003, prevlečenem z 10 % ST650 konverzijsko prevleko in 18-minutnem času konverzije pri sobni temperaturi. Označene so tri regije: konverzijska prevleka, vmesna plast in osnova. (a) prikazuje intenziteto v odvisnosti od časa jedkanja, (b) pa normalizirano intenziteto v odvisnosti od globine (hitrost jedkanja 0,5 nm/s glede na Ni/Cr standard). 64
Slika 29: Posnetki površine neprevlečene zlitine AA3003, kemično predhodno obdelane zlitine CP-AA3003 ter vzorcev s prevlekami ST650 (10 vol.%), pripravljenih pri različnih časih konverzije (90 s, 11 in 18 min), pri različnih časih izpostavitve v slani komori. Dimenzija posameznega vzorca je znašala 25 mm x 30 mm. 66
Slika 30: Potenciodinamske polarizacijske krivulje po izpostavitvi v slani komori, izmerjene v NaCl za AA3003, CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečeno z prevlekami 10 vol.% ST650, pripravljenih pri različnih časih konverzije. Elektrokemijski parametri so podani v Tabela 5.8. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 67
Slika 31: Shematski prikaz postopka za analizo konverzijskih prevlek. 72
Slika 32: Odvisnost potenciala odprtega tokokroga od časa med potopitvijo vzorca CP-AA3003 v konverzijski kopeli MC1300 in MC1700 pri sobni temperature. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 73
Slika 33: BSE-SEM posnetki vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijskimi prevlekami MC1700, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: (a) 120 s, (b) 10 min, (c) 18 min in (d) 30 min. Oštevilčena mesta označujejo lokacije, kjer je bila izvedena EDS analiza (Tabela 6.1). BSE-posnetki so bili pridobljeni pri pospeševalni napetosti 15 kV. Puščica na sliki (a) označuje napako v materialu. SEM-posnetki, posneti v načinu LEI, ter slike neprevlečenih, kemijsko obdelanih vzorcev so prikazani na Sliki A.2.....74
Slika 34: BSE-SEM posnetki vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijskimi prevlekami MC1300, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: (a) 80 s, (b) 7 min, (c) 18 min in (d) 45 min. Oštevilčena mesta označujejo lokacije, kjer je bila izvedena EDS analiza (Tabela 6.2). BSE-posnetki (a) in (b) so bili posneti pri pospeševalni napetosti 15 kV, (c) in (d) pa pri 10 kV. SEM-posnetki, posneti v načinu LEI, so prikazani na Sliki A.3. 77
Slika 35: Spreminjanje (a, b) polarizacijske upornosti (R_p), (c, d) gostote korozijskega toka (j_kor) in (e, f) širine pasivnega območja (ΔE) v odvisnosti od časa konverzije za (a, c, e) MC1700 in (b, d, f) MC1300 v 3,5 % NaCl. Pred meritvami so bili vzorci sušeni na zraku 15 min in 24 h ter 24 h potopljeni v 3,5 % NaCl. Prikazane vrednosti predstavljajo povprečja; za standardna odstopanja glej Tabela 10.2 in Tabelo 9.3. Vrednosti R_p, j_kor in ΔE za kemično predobdelan substrat (brez prevleke), ki je bil podvržen enakim naknadnim obdelavam, so prikazane ob ordinatah.....80
Slika 36: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečeno z MC1300 ($t_\mathrm{kon} = 7$ min) in MC1700 ($t_\mathrm{kon} = 10$ min) pri sobni temperaturi. Krivulje so bile posnete v raztopini 3,5 % NaCl. Pred PD-meritvami so bili vzorci (a) sušeni na zraku 15 min, (b) sušeni na zraku 24 h in (c) potopljeni 24 h v 3,5 % NaCl. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri, določeni iz krivulj, so predstavljeni v Tabela 6.3. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 81
Slika 37: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v simuliranem kislem dežju za CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečen s prevlekami z (a) MC1700 in (b) MC1300, ki so bile pripravljene pri različnih časih konverzije. Pred PD meritvami so bili vzorci 15

minut potopljeni v elektrolitu. dE/dt = 1 mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabela 6.4. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 84
Slika 38: SEM posnetki (a) neobdelanega AA3003 (BSE-posnetek), (b) neobdelanega AA3003 (BSE-posnetek) ter (c, d) kemijsko predhodno obdelanega AA3003 (CP-AA3003) po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl. (c) BSE-posnetek, (d) SE-posnetek. 86
Slika 39: SE-SEM posnetki (a, b) vzorcev CP-AA3003, prevlečenih z MC1700, in (c, d) vzorcev, prevlečenih z MC1300. Časi konverzije so bili 10 min za MC1700 in 7 min za MC1300. Po nanosu so bili vzorci 24 h sušeni na zraku. BSE-posnetki so prikazani na Sliki A.6 in A.7. EDS-analiza je bila izvedena na oštevilčenih mestih, rezultati pa so prikazani v Tabeli 6.6. 88
Slika 40: SE-SEM posnetki (a, b) za MC1700 in (c, d) za MC1300 s prevleko na CP-AA3003. Časi konverzije so znašali 10 min za MC1700 in 7 min za MC1300. Po nanosu so bili vzorci 24 h potopljeni v 3,5 % raztopino NaCl. BSE-posnetki so prikazani na Sliki A.8 in A.9. EDS-analiza je bila izvedena na oštevilčenih mestih, rezultati pa so podani v Tabeli 6.7. 91
Slika 41: SE-SEM posnetek (a) zgornje površine in (b) preseka ter EDS elementno preslikavanje izbranega mesta na vzorcu MC1700 po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl. SEM in EDS analize so bile izvedene pri 5 kV. Območje, označeno z rumenim kvadratom na SEM posnetku (a), predstavlja mesto, kjer je bil izdelan presek. Območje na SEM posnetku (b), kjer je bilo opravljeno preslikavanje, je označeno z belim pravokotnikom. 93
Slika 42: FIB-SEM (SE način) preseka vzorca s prevleko MC1700, ki je bila pripravljena pri 10-minutnem času konverzije. Po nanosu so bili vzorci 24 h obdelani v 3,5 % NaCl. Posnetki so bili zajeti (a) na intermetalni fazi in sosednji matrici ter (b) na matrici, oddaljeni od IMP. EDS analiza je bila izvedena na oštevilčenih mestih; rezultati so podani v Tabeli 6.8. 94
Slika 43: SE-SEM posnetek (a) zgornje površine in (b) preseka ter EDS elementno preslikavanje izbranega mesta na vzorcu MC1300 po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl. SEM in EDS analize so bile izvedene pri 5 kV. Območje, označeno z rumenim kvadratom na SEM posnetku (a), predstavlja mesto, kjer je bil izdelan presek. 95
Slika 44: FIB-SEM (SE način) preseka za MC1300 s 7-minutnim časom konverzije. Po nanosu so bili vzorci 24 h obdelani v 3,5 % NaCl. Posnetki so bili zajeti (a,b) na intermetalnih fazah in (c) na mestu na matrici, oddaljeni od IMP. EDS analiza je bila izvedena na oštevilčenih mestih; rezultati so podani v Tabeli 6.9. 96
Slika 45: Visokoločljivi XPS spektri (a) O 1s, (b) Al 2p, (c) Zr 3d, (d) F 1s in (e) Cr 2p, posneti za kemijsko obdelan vzorec označen kot CP-AA3003_NaCl po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl ter za vzorce, prevlečene s prevlekama MC1700 in MC1300 po 24 h sušenja na zraku (označene kot MC1700 in MC1300) in po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl (označene kot MC1700_NaCl in MC1300_NaCl). Pri prevleki MC1300 sta bili analizirani dve mesti (1 in 2), z manjšo in večjo vsebnostjo Zr. 98
Slika 46: XPS globinski profili, posneti na kemijsko obdelanem vzorcu CP-AA3003, prevlečenem s konverzijsko prevleko MC1700, pri kateri je bil čas konverzije 10 minut. Po nanosu so bili vzorci naknadno obdelani z (a) 24-urnim sušenjem na zraku in (b) 24-urno potopitvijo v NaCl. 100
Slika 47: XPS globinski profili, posneti na kemično predobdelanem vzorcu AA3003, prevlečenem s konverzijsko prevleko MC1300 za 7 minut. Po nanosu so bili vzorci naknadno obdelani z (a) 24-urnim sušenjem na zraku in (b) 24-urno potopitvijo v NaCl. Analiza je bila izvedena na mestu (2) (Tabela 6.10). 101
Slika 48: Posnetki površine vzorcev s prevleko MC1700, pripravljenih pri različnih časih konverzije (120 s, 10 in 18 min) in MC1300 (80 s, 7 in 18 min), pri različnih časih izpostavitve v slani komori. Dimenzija posameznega vzorca je znašala 25 mm x 30 mm. 104

Slika 49: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za AA3003, CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečeno z (a) 5 % MC1700 in (b) 5 % MC1300, pripravljenih pri različnih časih konverzije, po izpostavitvi v slani komori. $dE/dt = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 6.12. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 105
Slika 50: Odvisnost potenciala odprtega tokokroga (OCP) od časa med potopitvijo vzorca CP-AA3003 v konverzijsko kopel Bonderite® M-NT 2040 pri koncentraciji 1,4 % in različnih temperaturah kopeli: sobna temperatura (ST), 30 °C in 40 °C. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 112
Slika 51: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za AA3003, CP-AA3003 tervzorce, prevlečene z Bonderite® M-NT 2040 (T=40°C) pri različnih časih konverzije (80 s, 10 min, 18 min, 50 min). Pred PD meritvami so bili vzorci (a) sušeni na zraku 15 min, (b) sušeni na zraku 24 h in (c) potopljeni v 3,5 % NaCl za 24 h. $dE/dt = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabela 7.1. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 113
Slika 52: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v simuliranem kislem dežju za vzorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene z Bonderite® M-NT 2040 (T=40°C) pri različnih časih konverzije (80 s, 10 min, 18 min, 50 min). Pred PD meritvami so bili vzorci 15 minut potopljeni v elektrolitu. $dE/dt = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.2. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 116
Slika 53: Posnetki površine vzorcev s prevleko B2040, pripravljenih pri različnih časih konverzije (80 s, 10 in 18 min), pri različnih časih izpostavitve v slani komori. Dimenzija posameznega vzorca je znašala 25 mm x 30 mm. 118
Slika 54: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za vzorca AA3003, CP-AA3003 ter vzorce B2040, pripravljene pri različnih časih konverzije, po izpostavi v slani komori. $dE/dt = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.3. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 119
Slika 55: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za vzorca AA3003 in CP-AA3003 ter vzorce CP-AA3003, ki so prevlečeni z Bonderite® M-NT 2040, pripravljene pri različnih temperaturah konverzije (sobna temperatura (ST), 30°C in 40°C). Pred PD meritvami so bili vzorci (a) sušeni na zraku 15 min, (b) sušeni na zraku 24 h in (c) potopljeni v 3,5 % NaCl za 24 h. $dE/dt = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.4. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 121
Slika 56: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za vzorca AA3003 in CP-AA3003 ter vzorce CP-AA3003, prevlečene z Bonderite® M-NT 2040 pri različnih koncentracijah konverzijske prevleke (1,4 ut%, 2 ut% in 4,1 ut%). Pred PD meritvami so bili vzorci (a) sušeni na zraku 15 min, (b) sušeni na zraku 24 h in (c) potopljeni v 3,5 % NaCl za 24 h. dE/dt=1 mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabela 7.5. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 123
Slika 57: Odvisnost potenciala odprtega tokokroga (OCP) od časa med potopitvijo vzorca CP-AA3003 v konverzijsko kopel Bonderite® M-NT 30002 pri koncentraciji 3 ut. %. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 127
Slika 58: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za AA3003, CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečeno z 3 % Bonderite® M-NT 30002. Pred PD meritvami so bili vzorci (a) sušeni na zraku 15 min, (b) sušeni na zraku 24 h in (c) potopljeni v 3,5 % NaCl za 24 h. $dE/dt = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.6. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 128
Slika 59: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v simuliranem kislem dežju za vzorce CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečene z B30002 pri različnih časih konverzije (80 s, 13 min, 18 min, 45 min). Pred PD meritvami so bili vzorci 15 minut potopljeni v

elektrolitu. dE/dt = 1 mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.7. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 131
Slika 60: Posnetki površine vzorcev s prevlekami B30002, pripravljenimi pri različnih časih konverzije (80 s, 13 in 18 min), pri različnih časih izpostavitve v slani komori. Dimenzija posameznega vzorca je znašala 25 mm x 30 mm. 133
Slika 61: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za vzorca AA3003 in CP-AA3003 ter vzorce CP-AA3003, prevlečene s prevlekami B30002, pripravljenimi pri različnih časih konverzije, po izpostavitvi v slani komori. dE/dt = 1 mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.9. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 134
Slika 62: Odvisnost potenciala odprtega tokokroga (OCP) od časa med potopitvijo vzorca CP-AA3003 v konverzijsko kopel MAVOMcoat 160/161 pri masni koncentraciji 1 %. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 136
Slika 63: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za AA3003, CP-AA3003 ter vzorce CP-AA3003, prevlečene z 1 % MAVOMcoat 160/161. Pred PD meritvami so bili vzorci (a) sušeni na zraku 15 min, (b) sušeni na zraku 24 h in (c) potopljeni v 3,5 % NaCl za 24 h. dE/dt = 1 mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.10. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 138
Slika 64: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v simuliranem kislem dežju za vzorce CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečene z MC160/161, pripravljene pri različnih časih konverzije (40s, 10, 18 in 45 min). Pred PD meritvami so bili vzorci 15 minut potopljeni v elektrolitu. dE/dt = 1 mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.11. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 141
Slika 65: Posnetki površine vzorcev s prevlekami M160/161, pripravljenimi pri različnih časih konverzije (40 s, 10 in 18 min), pri različnih časih izpostavitve v slani komori. Dimenzije posameznega vzorca so znašale 25 mm × 30 mm 143
Slika 66: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za vzorce AA3003, CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečene z M160/161, pripravljene pri različnih časih konverzije, po izpostavitvi v slani komori. dE/dt = 1 mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.13. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 144
Slika 67: Primerjalni prikaz potenciodinamskih polarizacijskih krivulj konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 24-urni naknadni izpostavitvi v različnih okoljih: (a) zrak, (b) 3,5 % NaCl in (c) simuliran kisli dež. Meritve so bile izvedene v elektrolitu: za (a) in (b) v 3,5 % NaCl, za (c) v simuliran kisli dež. dE/dt = 1 mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabelah 8.1, 8.2 in 8.3. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 150
Slika 68: Primerjalni prikaz polarizacijskega upora (R_p) in gostote korozijskega toka (j_{kor}) konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 24-urni naknadni obdelavi v različnih okoljih: (a) zrak, (b) 3,5 % NaCl in (c) simuliran kisli dež. Vrednosti j_{kor} so prikazane na logaritemski skali. 155
Slika 69: Potenciodinamske polarizacijske krivulje konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 500 h izpostave v slani komori, izmerjene v 3,5 % NaCl. dE/dt=1 mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 8.4. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl. 156
Slika 70: Primerjalni prikaz polarizacijskega upora (R_p) in gostote korozijskega toka (j_{kor}) konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 500-urni izpostavitvi v slani komori. Vrednosti j_{kor} so prikazane na logaritemski skali. 158
Slika A.1: Primer spektra Cr 2p, dekonvoluiranega z uporabo štirih sestavnih vrhov: Cr, Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$ in Cr(VI) (brez CrF_3). Sestavni vrh, pripisan Cr(VI) oblikam, se je zmanjšal na nič, ko je bil pri dekonvoluciji upoštevan tudi sestavni vrh CrF_3 (Slika 27a). 167

Slika A.2: BSE-SEM posnetki: (a) neobdelanega AA3003, (b) KC-AA3003, očiščenega z dušikovo kislino, in (c) CP-AA3003, očiščenega z alkalnim čistilnim sredstvom in dušikovo kislino. (d) BSE-SEM posnetki vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijsko prevleko MC1700 po različnih časih potopitve: 120 s, 10 min, 18 min in 30 min (zgornja vrstica). Ustrezni SE-SEM posnetki so prikazani v spodnji vrstici. Oranžni kvadrati označujejo značilne površinske defekte……..168
Slika A.3: BES-SEM posnetki vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijsko prevleko MC1300 po različnih časih potopitve: 80 s, 7 min, 18 min in 45 min (zgornja vrstica). Ustrezni SE-SEM posnetki so prikazani v spodnji vrstici. Oranžni kvadrati označujejo značilne površinske defekte……168
Slika A.4: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v 3,5 % NaCl za neprevlečen AA3003, kemično predobdelan vzorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene s prevlekami MC1700, pripravljenimi pri različnih časih konverzije pri sobni temperaturi. Pred PD-meritvami so bili vzorci naknadno obdelani: (a) 15-minutno sušenje na zraku, (b) 24-urno sušenje na zraku in (c) 24-urna potopitev v 3,5 % NaCl. Elektrokemijski parametri, izračunani iz krivulj, so prikazani v Tabela A.2. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl……169
Slika A.5: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v 3,5 % NaCl za neprevlečen AA3003, kemično obdelan vzorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene s prevlekami MC1300, pripravljenimi pri različnih časih potopitve pri sobni temperaturi. Pred PD-meritvami so bili vzorci naknadno obdelani: (a) 15-minutno sušenje na zraku, (b) 24-urno sušenje na zraku in (c) 24-urna potopitev v 3,5 % NaCl. Elektrokemijski parametri, izračunani iz krivulj, so prikazani v Tabeli 9.3. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl……171
Slika A.6: SE-SEM posnetka (levi stolpec) in BSE-SEM posnetki (desni stolpec) za vzorce CP-AA3003, prevlečene s prevleko MC1700. Prevleka je bila pripravljena pri času konverzije 10 min, nato pa 24 h izpostavljena zraku. Rumeni pravokotniki označujejo mesta, kjer so bili posneti podrobnejši posnetki, prikazani v srednjem in spodnjem delu slike……173
Slika A.7: SE-SEM posnetki (levi stolpec) in BSE-SEM posnetki (desni stolpec) za vzorce CP-AA3003, prevlečene s prevleko MC1300. Prevleka je bila pripravljena pri času konverzije 7 min, nato pa 24 h izpostavljena zraku. Rumeni pravokotniki označujejo mesta, kjer so bili posneti podrobnejši posnetki, prikazani v srednjem in spodnjem delu slike. 174
Slika A.8: SE-SEM posnetki (levi stolpec) in BSE-SEM posnetki (desni stolpec) za vzorce CP-AA3003, prevlečene s prevleko MC1700. Prevleka je bila pripravljena pri času konverzije 10 min, nato pa 24 h potopljena v 3,5 % NaCl. Rumeni pravokotniki označujejo mesta, kjer so bili posneti podrobnejši posnetki, prikazani v srednjem in spodnjem delu slike……175
Slika A.9: SE-SEM posnetki (levi stolpec) in BSE_SEM posnetki (desni stolpec) za vzorce CP-AA3003, prevlečene s prevleko MC1300. Prevleka je bila pripravljena pri času konverzije 7 min, nato pa 24 h potopljena v 3,5 % NaCl. Rumeni pravokotniki označujejo mesta, kjer so bili posneti podrobnejši posnetki, prikazani v srednjem in spodnjem delu slike……176
Slika A.10: Primerjava teoretičnih in eksperimentalnih spektrov za različne kombinacije zaznanih elementov……177
Slika A.11: Zgornji del: rezultati SEM-EDS za vzorec CP-AA3003 s prevleko MC1300 po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl. Spodnji del: prikaz detekcije kroma (Cr) z različnimi postopki……178
Slika A.12: SE-SEM posnetek (a) zgornje površine in (b) prereza ter EDS-elementno preslikavanje izbranega mesta na vzorcu MC1700 po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl. SEM-

in EDS-analize so bile izvedene pri 5 kV. Področje, označeno z rumenim kvadratom na SE-SEM posnetku (a), prikazuje mesto, kjer je bil izdelan prerez……179
Slika A.13: Visokoločljivostni XPS spektri za (a) N 1s in (b) Si 2p, posneti za kemično predobdelane vzorce CP-A3003_NaCl ter za CP-AA3003, prevlečene s prevleko MC1700 po 24-urni naknadni obdelavi v 3,5 % NaCl, in za CP-AA3003, prevlečene s prevleko MC1300 po 24-urnem sušenju na zraku (analizirani sta bili mesti 1 in 2)……179
Slika A.14: Globinski profili XPS za spektre Al 2p, O 1s, Zr 3d in F 1s, posneti na vzorcu CP-AA3003, prevlečenem s prevleko MC1700 po 10-minutni konverziji in 24-urnem sušenju na zraku. Hitrost naprševanja je znašala 1 nm/min, spektri pa so bili posneti v korakih po 0,3 nm……180
Slika A.15: Globinski profili XPS za spektre Al 2p, O 1s, Zr 3d, F 1s in N 1s, posneti na vzorcu CP-AA3003, prevlečenem s prevleko MC1700 po 10-minutni konverziji in 24-urni naknadni obdelavi v 3,5 % NaCl. Hitrost naprševanja je znašala 1 nm/min, spektri pa so bili posneti v korakih po 0,3 nm……181
Slika A.16: Globinski profili XPS za spektre Al 2p, O 1s, Cr 2p, Zr 3d, F 1s in N 1s, posneti na vzorcu CP-AA3003, prevlečenem s prevleko MC1300 po 7-minutni konverziji in 24-urnem sušenju na zraku. Hitrost naprševanja je znašala 1 nm/min, spektri pa so bili posneti v korakih po 0,3 nm……181
Slika A.17: Globinski profili XPS za spektre Al 2p, O 1s, Cr 2p, Zr 3d, F 1s in N 1s, posneti na vzorcu CP-AA3003, prevlečenem s prevleko MC1300 po 7-minutni konverziji in 24-urni naknadni obdelavi v 3,5 % NaCl. Hitrost naprševanja je znašala 1 nm/min, spektri pa so bili posneti v korakih po 0,3 nm……182

Tabele

Tabela 2.1: Kemijska sestava zlitine EN AW-3003 po standardu EN 573-3.....5
Tabela 3.1: Sestava AA3003 po podatkih proizvajalca. 21
Tabela 3.2: Osnovni podatki uporabljenih konverzijskih prevlek.....22
Tabela 3.3: Pregled uporabljenih pogojev nanašanja posameznih konverzijskih prevlek. .24
Tabela 4.1: Polarizacijska upornost (R_p), gostota korozijskega toka (j_{kor}) in korozijski potencial (E_{kor}), izmerjeni v simuliranem kislem dežju za vzorce AA3003 pri optimizaciji parametrov kemijske priprave površine, pri čemer AA3003 predstavlja referenčni vzorec brez kemijske predobdelave. 32
Tabela 4.2: Polarizacijska upornost (R_p), gostota korozijskega toka (j_{kor}) in korozijski potencial (E_{kor}), izmerjeni v simuliranem kislem dežju za AA3003 po različnih postopkih kemijske priprave površine (Slika 9).....36
Tabela 4.3: Povprečni atomski deleži elementov na površini zlitine AA3003 po različnih postopkih kemijske priprave površine. 39
Tabela 4.4: Polarizacijska upornost (R_p), gostota korozijskega toka (j_{kor}), korozijski potencial (E_{kor}) in potencial preboja (E_{pr}), izmerjeni po različnih časih potopitve v NaCl in simuliranem kislem dežju za neobdelano zlitino AA3003 in kemijsko obdelano zlitino CP-AA3003 (Slika 11 in Slika 12). Vrednosti so podane kot srednja vrednost ± standardni odklon. 40
Tabela 4.5: Atomski deleži elementov, dobljeni z EDS-analizo na različnih mestih površine, kemijsko pripravljenega vzorca CP-AA3003 s kombinacijo SurTec 132/089 in 50 % HNO_3 (Slika 13). 43
Tabela 5.1: Elektrokemijski parametri, dobljeni iz potentiodinamskih meritev v NaCl in v raztopini, ki simulira kisli dež, za kemijsko obdelan vzorec CP-AA3003 in vzorce, prevlečene s ST650 različnih koncentracij.....49
Tabela 5.2: Atomski deleži elementov, dobljeni z EDS analizo vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s ST650 pri različnih koncentracijah (Slika 18). 51
Tabela 5.3: Atomski deleži elementov, določeni z XPS analizo za vzorce CP-AA3003, prevlečene s ST650 konverzijskimi prevlekami, pripravljenimi pri različnih koncentracijah: 10, 25 in 50 %. 53
Tabela 5.4: Polarizacijska upornost (R_p), korozijski potencial (E_{kor}), gostota korozijskega toka (j_{kor}), potencial preboja (E_{pr}) in širina pasivnega območja $\Delta E = |E_{pr} - E_{kor}|$, izmerjeni v NaCl in v simuliranem kislem dežju po 15 minutah in 24 h potopitve za kemijsko obdelan CP-AA3003 ter za vzorce CP-AA3003 s konverzijskimi prevlekami ST650 po različnih časih konverzije: 90 s, 11 min in 18 min. 56
Tabela 5.5: Atomski deleži elementov, dobljeni z EDS analizo vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s ST650 pri različnih časih konverzije (Slika 24). 58
Tabela 5.6: Atomski delež elementov, določeni z XPS analizo kemijsko očiščenega vzorca CP-AA3003 in po nanosu ST650 konverzijskih prevlek, pripravljenih pri različnih časih konverzije: 90 s, 11 min in 18 min. 59
Tabela 5.7: Vizualna ocena stopnje površinskih sprememb neprevlečene zlitine AA3003, kemično predhodno obdelane zlitine CP-AA3003 ter vzorcev s prevlekami ST650 (10

vol.%), pripravljenih pri različnih časih konverzije (90 s, 11 in 18 min) pri različnih časih izpostavitve v slani komori..... 67
Tabela 5.8: Elektrokemijski parametri po izpostavitvi v slani komori, določeni iz potenciodinamskih meritev v NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec AA3003 ter vzorce, prevlečene z 10 vol.% ST650, ki so bili pripravljeni pri različnih konverzijskih časih (90 s, 11 in 18 min). 68
Tabela 6.1: Atomski deleži elementov, dobljeni z EDS-analizo vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijskimi prevlekami MC1700, pripravljenimi pri različnih časih konverzije (Slika 33). Oznaka »m« v prvem stolpcu označuje matrico. 76
Tabela 6.2: Atomski deleži elementov, dobljeni z EDS-analizo vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijskimi prevlekami MC1300, pripravljenimi pri različnih časih konverzije (Slika 34). Oznaka »m« v prvem stolpcu označuje matrico. 78
Tabela 6.3: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev (Slika 36) v NaCl za neprevlečen, kemijsko predhodno obdelan vzorec CP-AA3003 ter prevlečen z MC1300 (t_{kon} = 7 min) in MC1700 (t_{kon} = 10 min). 83
Tabela 6.4: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v simuliranem kislem dežju za kemijsko obdelan vzrorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene s konverzijskimi prevlekami MC1700 in MC1300, ki so bile pripravljene pri različnih časih konverzije. 85
Tabela 6.5: Rezultati EDS-analize neobdelanega vzorca AA3003 ter vzorcev AA3003 in CP-AA3003 po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl (Slika 38). Oznaka »m« v prvem stolpcu označuje matrico. 87
Tabela 6.6: Rezultati EDS-analize vzorcev CP-AA3003, prevlečenih z MC1700 in MC1300, po 24-urnem sušenju na zraku (Slika 39). Oznaka »m« v prvem stolpcu označuje matrico. 89
Tabela 6.7: EDS-analiza MC1700- in MC1300-prevlečenih vzorcev CP-AA3003 po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl (Slika 40). Oznaka »m« v prvem stolpcu označuje matrico. 92
Tabela 6.8: EDS analiza, podana v atomskih % elementov na preseku konverzijske prevleke MC1700 po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl (Slika 42). 94
Tabela 6.9: EDS analiza, podana v atomskih % elementov na preseku konverzijske prevleke MC1300 na CP-AA3003 po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl (Slika 44). 97
Tabela 6.10: Koncentracije glavnih elementov, dobljene z XPS analizo kemijsko obdelanega vzorca CP-AA3003_NaCl po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl ter vzorcev, prevlečenih z MC1700 in MC1300 po 24 h sušenja na zraku (označeni kot MC1700 in MC1300) ter po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl (označeni kot MC1700_NaCl in MC1300_NaCl). Za MC1300 sta bili analizirani dve mesti, z manj in več Zr. 98
Tabela 6.11: Vizualna ocena stopnje površinskih sprememb vzorcev s prevleko MC1700, pripravljenih pri različnih časih konverzije (120 s, 10 in 18 min) in MC1300 (80 s, 7 in 18 min) pri različnih časih izpostavitve v slani komori. 105
Tabela 6.12: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce MC1700 pri različnih konverzijskih časih (120 s, 10 in 18 min) in MC1300 (80s, 7 in 18 min) po izpostavitvi v slani komori..... 106
Tabela 7.1: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za AA3003, CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene s konverzijsko prevleko B2040, pripravljeno pri različnih časih konverzije. 114
Tabela 7.2: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v simuliranem kislem dežju za vzorce prekrite s konverzijsko prevleko B2040 pri različnih časih konverzije. 116
Tabela 7.3: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprekrit vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene

s B2040 pri različnih konverzijskih časih (80 s, 10 in 18 min) po izpostavi v slani komori. 119
Tabela 7.4: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene z B2040, pripravljene pri različnih temperaturah konverzije (ST, 30 in 40°C). 122
Tabela 7.5: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene z konverzijsko prevleko B2040 pri različnih koncentracijah konverzijske prevleke (1,4 ut%, 2 ut% in 4,1 ut%). 124
Tabela 7.6: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene s konverzijsko prevleko B30002, pripravljeno pri različnih časih konverzije.. 129
Tabela 7.7: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v simuliranem kislem dežju za kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene z konverzijsko prevleko B30002, pripravljene pri različnih časih konverzije. 131
Tabela 7.8: Vizualna ocena stopnje sprememb površine vzorcev s prevlekami B30002, pripravljenimi pri različnih časih konverzije (80 s, 13 in 18 min) pri različnih časih izpostavitve v slani komori. 134
Tabela 7.9: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene s prevlekami B30002, pripravljenimi pri različnih konverzijskih časih (80 s, 13 in 18 min). 135
Tabela 7.10: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene s konverzijsko prevleko M160/161, pripravljeno pri različnih časih konverzije. 139
Tabela 7.11: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v simuliranem kislem dežju za kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene z konverzijskimi prevlekami MC160/161, pripravljenimi pri različnih časih konverzije.. 142
Tabela 7.12: Vizualna ocena stopnje površinskih sprememb vzorcev s prevlekami M160/161, pripravljenimi pri različnih časih konverzije (40 s, 10 in 18 min) pri različnih časih izpostavitve v slani komori. 143
Tabela 7.13: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene s M160/161, pripravljene pri različnih konverzijskih časih (40 s, 10 in 18 min). 144
Tabela 8.1: Elektrokemijski parametri konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 24-urni izpostavitvi na zraku. 151
Tabela 8.2: Elektrokemijski parametri konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 24-urni izpostavi v 3,5 % NaCl. 152
Tabela 8.3: Elektrokemijski parametri konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 24-urni izpostavi v simuliranem kislem dežju. 154
Tabela 8.4: Elektrokemijski parametri konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 500 h izpostave v slani komori. 157
Tabela A.1: Razpon parametrov vezavne energije, širine vrhov ter Lorentz/Gauss razmerja, uporabljenih pri dekonvoluciji eksperimentalnih spektrov (Slika 27). 166
Tabela A.2: Elektrokemijski parametri, izračunani iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen AA3003, kemično obdelan vzorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene s prevlekami MC1700 (Slika A.4.) 170

Kratice

AA	...	aluminijeva zlitina (angl. Aluminium alloy)
BSE	...	povratno sipani elektroni (angl. Backscattered Electrons- BSE)
CCC	...	kromatna konverzijska prevleka (angl. Chromate Conversion Coating – CCC)
EDS	...	energijsko-disperzijska spektroskopija rentgenskih žarkov (angl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EN	...	Evropski standard (angl. European Norm)
IMD	...	intermetalni delci (angl. intermetallic particles)
n.p.	...	ni podatka
ISO	...	Mednarodna organizacija za standardizacijo (angl. International Organization for Standardization)
OCP	...	potencial odprtega tokokroga
PD	...	potenciodinamska meritev
REACH	...	Registracija, evalvacija, avtorizacija in omejevanje kemikalij (angl. Registration Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals=
RoHS	...	Omejitev uporabe določenih nevarnih snovi in pripravkov (angl. Restriction of the use of certain Hazardous Substances)
SCC	...	napetostno korozijsko pokanje (angl. stress corrosion cracking)
SCE	...	nasičena kalomelska elektroda (angl. saturated calomel electrode)
SEM	...	vrstična elektronska mikroskopija (angl. scanning electron microscopy)
ST	...	sobna temperatura
TCP	...	Konverzijska prevleka na osnovi trivalentnega kroma (angl. Trivalent Chromium Process- TCP)
ToF-SIMS	...	Masna spektroskopija sekundarnih ionov (angl. time-of-flight secondary ion mass spectrometry)
XPS	...	Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (angl. X-ray photoelectron spectroscopy)
ZrCC	...	Konverzijska prevleka na osnovi cirkonija (angl. Zirconium-based conversion coating- ZrCC)
Zr/TiCC	...	Konverzijska prevleka na osnovi cirkonija in titana

Simboli

d . . . globina jedkanja (nm)
E . . . potencial (V)
ΔE . . . razlika med E_{pr} – E_{kor} (V)
E_B . . . vezavna energija (angl. binding energy)
E_{kor} . . . korozijski potencial (V)
E_{OC} . . . potencial odprtega tokokroga (V)
E_{pr} . . . potencial preboja (V)
I . . . intenziteta (a.u.)
j_{kor} . . . gostota korozijskega toka (A cm^{-2})
R_p . . . polarizacijska upornost (kΩ cm^2)
T . . . temperatura (°C)
t_{kon} . . . čas konverzije (s)
v . . . volumski delež
w . . . masni delež (angl. weight fraction)

Poglavje 1

Uvod

1.1 Opredelitev problema

Načela trajnosti, kot so izboljšanje trajnosti izdelkov, ponovna uporaba, odpravljanje prisotnosti nevarnih kemikalij v izdelkih, povečanje energetske in materialne učinkovitosti, zmanjšanje ogljičnega in okoljskega odtisa ter omejevanje enkratne uporabe in prezgodnjega staranja, so ključna gonila razvoja okolju prijaznih novih materialov za uporabo v industriji. Zaradi strogih okoljskih predpisov se tradicionalne konverzijske prevleke na osnovi šestvalentnega kroma (kromata), Cr(VI), vse bolj nadomeščajo z novimi, okolju prijaznejšimi konverzijskimi prevlekami brez kromata, ki temeljijo na trivalentnem kromu (Cr(III)), cirkoniju (Zr) in/ali titanu (Ti). Te prevleke predstavljajo obetaven pristop k okoljsko sprejemljivejši zaščiti pred korozijo [1].

Aluminijeve zlitine so v sodobni industriji široko uporabljene zaradi svojih odličnih mehanskih in fizikalnih lastnosti, kot so nizka gostota, dobra mehanska trdnost in visoka odpornost proti koroziji. Med njimi zlitina AA3003, ki vsebuje mangan kot glavni legirni element, izstopa po svoji dobri odpornosti proti koroziji in enostavni obdelovalnosti. Zaradi teh lastnosti je AA3003 priljubljena v gradbeništvu, avtomobilski industriji in pri izdelavi različnih gospodinjskih aparatov [2], [3], [4], [5].

Kljub svoji naravni odpornosti proti koroziji, ki jo zagotavlja tanka pasivna plast aluminijevega oksida, so aluminij in njegove zlitine dovzetne za korozijo na posameznih lokalnih mestih na površini, predvsem v prisotnosti kloridnih ionov in ob drugih agresivnih okoljskih pogojih. Zaradi tega je uporaba zaščitnih prevlek ključna za podaljšanje življenjske dobe materialov, preprečevanje strukturnih poškodb in zagotavljanje dolgoročne funkcionalnosti izdelkov v zahtevnih okoljskih pogojih.

Ena izmed najpomembnejših konverzijskih prevlek v preteklosti je bila kromatna konverzijska prevleka, z oznako CCC. Zaradi visoke toksičnosti in zdravstvenih tveganj, povezanih s šestvalentnim kromom, so številne raziskave še danes usmerjene v iskanje alternativ za nadomeščanje površinskih obdelav na osnovi kromata. Med alternativami so kemične konverzijske prevleke, organski premazi in prevleke, sol-gel prevleke, nanokompoziti, anodizacija brez uporabe kromove kisline, temeljni premazi z visoko vsebnostjo aktivnih kovinskih delcev ipd. [6], [7], [8].

Vendar pa kljub primerjalnem učinku, ki so ga pokazale ZrCC in TCP prevleke, ostajajo izzivi, povezani z dolgoročno odpornostjo na korozijo in optimizacijo parametrov procesa, kot so čas potopitve, koncentracija in temperatura kopeli [9], [10], [11], [12].

V primerjavi z drugimi aluminijevimi zlitinami je razmeroma malo znanega o elektrokemijskih lastnostih konverzijskih premazov na zlitini AA3003, kar dodatno poudarja potrebo po poglobljenih raziskavah na tem področju.

1.2 Namen

Namen dela je celovito preučiti mehanizme korozije aluminijeve zlitine AA3003, ki vsebuje mangan, v dveh različnih korozivnih medijih, kot sta raztopini natrijevega klorida (NaCl) in simuliran kisli dež. Disertacija si prizadeva osvetliti poti korozijskega procesa ter preučiti morfologijo in sestavo korozijskih produktov, ki nastajajo na površini zlitine. S tem želimo pridobiti nova temeljna znanja, ki bodo prispevala k boljšemu razumevanju korozijskih pojavov v realnih okoljskih pogojih.

V nadaljevanju je raziskava nadgrajena s preučevanjem možnosti izboljšanja korozijske odpornosti aluminijeve zlitine AA3003 s pomočjo uporabe konverzijskih prevlek. Raziskane so tri vrste konverzijskih prevlek: konverzijska prevleka s trivalentnim kromom in cirkonijem (TCP), cirkonijeva konverzijska prevleka (ZrCC) in Ti/Zr konverzijska prevleka (Ti/ZrCC). Namen raziskave je karakterizirati vsako posamezno prevleko s stališča kemijske sestave in morfologije ter analizirati njeno učinkovitost zaščite pred korozijo kot funkcijo različnih parametrov nanosa.

Končni cilj disertacije je opredeliti optimalne pogoje za nanos konverzijskih prevlek, ki zagotavljajo najboljšo zaščito aluminijeve zlitine AA3003 pred korozijo v izbranih medijih. Poseben poudarek bo namenjen preučitvi vpliva posameznih premvlek na upočasnitev korozijskih procesov ter njihovi dolgoročni učinkovitosti. S pridobljenimi spoznanji želimo prispevati k razvoju naprednih zaščitnih prevlek, ki bodo uporabni v različnih industrijskih in gradbenih aplikacijah, kjer je aluminijeva zlitina AA3003 izpostavljena zahtevnim okoljskim pogojem.

1.3 Cilji

- Določiti optimalno kemijsko predobdelavo površine in pogoje kopeli za nanos komercialno dostopnih konverzijskih prevlek (TCP, ZrCC in Zr/TiCC) na aluminijevo zlitino AA3003.
- Preučiti mehanizem tvorbe prevlek TCP, ZrCC in Zr/TiCC na AA3003 ter raziskati njihovo sestavo, debelino in strukturo.
- Preučiti mehanizem zaščite pred korozijo za AA3003 vzorce z in brez prevlek TCP, ZrCC in Zr/TiCC, v raztopinah natrijevega klorida in simuliranega kislega dežja ter po izpostavitvi testu v slani komori.

1.4 Hipotezi

- Konverzijske prevleke ugodno vplivajo na korozijsko obnašanje aluminijeve zlitine AA3003 po daljšem času izpostavitve raztopini NaCl in umetnemu kislemu dežju.
- Z ustrezno optimizacijo parametrov konverzijske kopeli je mogoče doseči, da prevleke TCP, ZrCC in TiCC izkazujejo korozijsko odpornost, primerljivo s klasičnimi kromatnimi konverzijskimi prevlekami.

1.5 Povezava raziskave z industrijsko prakso in načeli trajnostnega razvoja

Raziskava konverzijskih prevlek na osnovi cirkonija, trivalentega kroma in titana za zaščito aluminijeve zlitine z manganom ima neposredno povezavo z industrijsko prakso, zlasti v

podjetju Trimo d.o.o., kjer sem zaposlena. Podjetje je pred nekaj leti razvilo inovativni fasadni prezračevalni sistem Qbiss Screen, ki vključuje uporabo zlitine AA3003 kot ključnega materiala.

Qbiss Screen je napreden arhitekturni sistem prezračevalnih fasad, zasnovan za zagotavljanje estetske dovršenosti in tehnične učinkovitosti. Uporaba zlitine AA3003 v tem sistemu omogoča izjemno odpornost proti koroziji, kar je ključnega pomena za dolgo življenjsko dobo fasadnih elementov. Kljub naravni odpornosti aluminijevih zlitin na korozijo pa v agresivnih okoljskih pogojih ostaja potreba po dodatni zaščiti, ki jo lahko zagotovijo ustrezne konverzijske prevleke. V industrijski praksi se zato zlitina AA3003 pogosto uporablja v kombinaciji s konverzijskimi prevlekami, ki zagotavljajo dodatno korozijsko zaščito in izboljšajo stabilnost površine pri nadaljnji obdelavi. Raziskava je usmerjena v vrednotenje takšnih sistemov in iskanje okoljsko sprejemljivejših alternativ obstoječim rešitvam.

Razvoj okoljsko sprejemljivih konverzijskih prevlek, ki ne vsebujejo toksičnih snovi, kot je šestvalentni krom, sledi načelom trajnostnega razvoja. Takšne prevleke ne le izboljšujejo korozijsko odpornost aluminijevih zlitin, temveč tudi zmanjšujejo vpliv na okolje in tveganja za zdravje ljudi. Uporaba manj obremenjujočih kemikalij, optimizacija tehnoloških postopkov in učinkovita raba virov so ključni dejavniki, ki prispevajo k odgovornemu in trajnostnemu razvoju.

Poleg tega delo prispeva k usklajevanju industrijske prakse z veljavno zakonodajo na področju varstva okolja in zdravja, kot sta Uredba REACH in direktiva RoHS, ki omejujeta uporabo nevarnih snovi v industrijskih postopkih in končnih izdelkih. Z razvojem in analizo učinkovitih, netoksičnih konverzijskih prevlek raziskava podpira prehod na varnejše alternative, skladne z okoljskimi in zakonodajnimi zahtevami.

Vključitev naprednih konverzijskih prevlek v fasadne sisteme, kot je Qbiss Screen, omogoča podjetju Trimo d.o.o. ponuditi rešitve, ki so tehnično dovršene in hkrati odgovorne do okolja. Takšen pristop prispeva k zmanjšanju ogljičnega odtisa proizvodnje, zmanjšanju porabe virov ter podaljšanju življenjske dobe produktov, kar je v skladu z globalnimi trendi in zahtevami po trajnostni gradnji.

Raziskava zato ni le prispevek k znanstvenemu razumevanju učinkovitosti konverzijskih prevlek, temveč tudi k razvoju rešitev, ki sledijo odgovornemu ravnanju z naravnimi viri, izboljšanju energetske učinkovitosti ter zmanjšanju vpliva na okolje. Na ta način se prepletajo industrijske potrebe po kakovostnih in trajnih materialih s širšimi prizadevanji za trajnostni razvoj v gradbeni industriji.

1.6 Metodologija

Metode za karakterizacijo površine podlage in površinskih plasti: rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS), vrstična elektronska mikroskopija v kombinaciji z energijsko disperzijsko rentgensko spektroskopijo (SEM-EDS), masna spektroskopija sekundarnih ionov z merjenjem časa preleta (ToF-SIMS).

Konvencionalne (makro) elektrokemijske metode za oceno učinkovitosti zaščite pred korozijo: potencial odprtega tokokroga (OCP), linearna polarizacijska upornost in potentiodinamske polarizacijske krivulje (PD).

Izpostavitveni preskusi v korozivnem okolju: kratkotrajna izpostavitev v raztopini 3,5 % NaCl, dolgotrajna izpostavitev v slani komori (preskus po standardiziranem postopku ISO 9227), z vmesno vizualno oceno površin in naknadno elektrokemijsko karakterizacijo.

Poglavje 2

Teoretične osnove in pregled literature

2.1 Aluminij in aluminijeva zlitina AA3003

Aluminij je eden izmed najbolj razširjenih kovinskih materialov, cenjen zaradi svoje nizke gostote (približno 2700 kg cm^{-3}) [13], dobre mehanske trdnosti, visoke odpornosti proti koroziji ter odlične toplotne in električne prevodnosti. Zaradi teh lastnosti je aluminij široko uporabljen v številnih industrijskih panogah, kot so transport, gradbeništvo, embalaža, elektronika in avtomobilska industrija. Njegova sposobnost oblikovanja različnih zlitin omogoča izboljšanje specifičnih lastnosti glede na zahteve posameznih aplikacij [14].

Aluminijeva zlitina AA3003 spada v serijo 3xxx, kjer je mangan (Mn) glavni legirni element, prisoten v koncentraciji okoli 1,2 %. Poleg mangana zlitina vsebuje tudi železo, silicij, baker, cink ter ostanek aluminija [15]. Točne koncentracije posameznih elementov so navedene v Tabeli 2.1 standarda EN 573-3 [16].

Tabela 2.1: Kemijska sestava zlitine EN AW-3003 po standardu EN 573-3.

Element	**Silicij (Si)**	**Železo (Fe)**	**Baker (Cu)**	**Mangan (Mn)**	**Cink (Zn)**	**Drugi elementi (posamezno)**	**Drugi elementi (skupaj)**	**Aluminij (Al)**
Vsebnost (ut. %)	do 0,6	do 0,7	0,05-0,20	1,0-1,5	do 0,1	do 0,05	do 0,15	preostanek

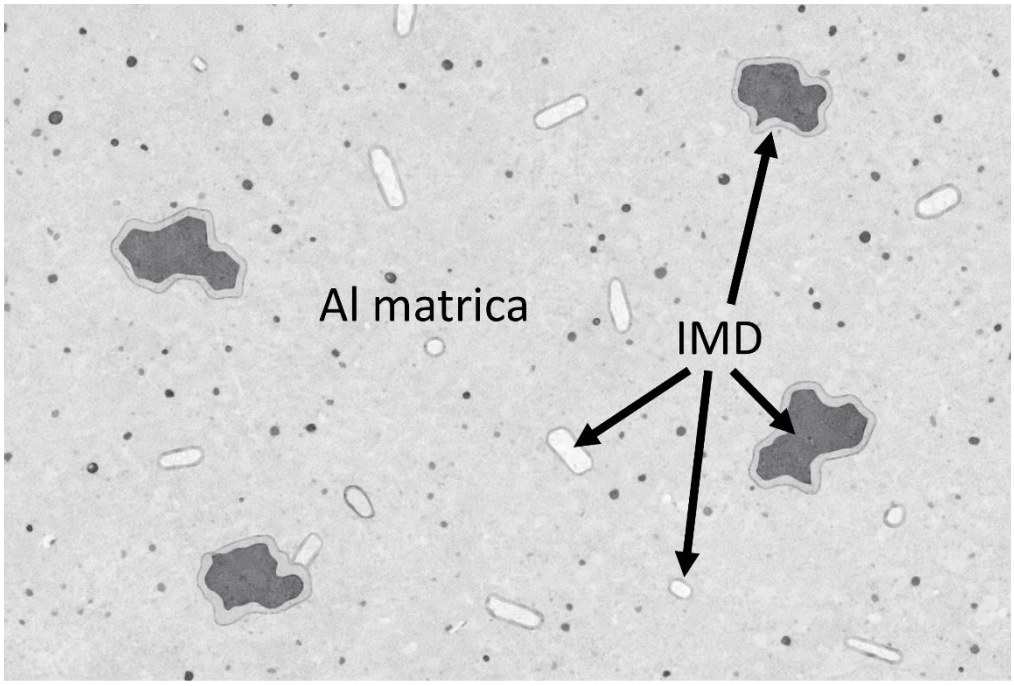
Zaradi te sestave ima zlitina AA3003 dobro odpornost proti splošni koroziji, predvsem zaradi stabilne pasivne oksidne plasti, ki se spontano tvori na njeni površini, obenem pa ohranja dobro oblikovnost in zmerno mehansko trdnost. Te lastnosti jo naredijo primerno za uporabo v različnih aplikacijah, kot so toplotni izmenjevalniki, posode za shranjevanje, pločevinke za pijače, nadstreške, pohištvo, prometne znake, strešne in fasadne sisteme [2], [4], [5], [15].

V zlitini AA3003 ima mangan ključno vlogo ne le kot trdilni element, temveč tudi kot stabilizator mikrostrukture. V interakciji z železom in silicijem tvori različne intermetalne faze, kot sta ortorombična $Al_6(FeMn)$ in kubična α-Al(MnFe)Si (npr. $Al_{12}(MnFe)_3Si$ ali $Al_{15}(MnFe)_3Si_2$), ki pomembno vplivata na obnašanje zlitine v korozivnih okoljih [17], [18]. Obe fazi nastajata med strjevanjem, pri čemer $Al_6(FeMn)$ prevladuje pri počasnejšem strjevanju in običajno ostane v mikrostrukturi tudi po homogenizaciji, medtem ko α-Al(MnFe)Si nastaja predvsem pri višjih hitrostih strjevanja, kot je to primer pri valjnem litju [17], [19], [20]. Sestava teh faz ni povsem konstantna, saj je odvisna od kemijske sestave zlitine, razmerja Mn/Fe in pogojev strjevanja [17], [19], [21]. Njuna velikost in porazdelitev

močno vplivata na lokalno korozijsko odpornost, saj višje hitrosti strjevanja vodijo k nastanku manjših in enakomerneje razporejenih delcev [17].

Čeprav imata fazi različno trdoto in je α-Al(MnFe)Si trša od Al_6(FeMn) [18], je njun elektrokemijski potencial podoben osnovni aluminijevi matrici, zato običajno ne predstavljata izrazito katodnih mest [18]. Vendar pa povečano razmerje Mn/Fe vodi do občutnega zmanjšanja hitrosti splošne in lokalizirane korozije ter globine jamic [18].

Intermetalne faze v mikrostrukturi zlitine nastopajo v obliki delcev, razpršenih v aluminijevi matrici. Ti delci se v literaturi pogosto označujejo kot intermetalni delci (IMD; angl. intermetallic particles), medtem ko aluminijevo osnovo predstavlja aluminijeva matrica. Shematski prikaz mikrostrukture zlitine z aluminijevo matrico in intermetalnimi delci je prikazan na Sliki 1.



Slika 1: Shematski prikaz mikrostrukture zlitine AA3003 z aluminijevo matrico in intermetalnimi delci (IMD). V realni mikrostrukturi so IMD sestavljeni predvsem iz faz Al_6(FeMn) in α-Al(Fe,Mn)Si, ki se razlikujejo po sestavi, velikosti in vplivu na lokalno korozijsko obnašanje.

Splošno gledano se med strjevanjem aluminijevih zlitin oblikujejo netopne intermetalne faze, ki imajo običajno dimenzije nekaj mikrometrov. Njihova sestava pogosto odstopa od termodinamskega ravnovesja, saj v industrijski praksi pogoji strjevanja niso idealni, del legirnih elementov pa ostane raztopljen v prenasičeni trdni raztopini [4], [22].

Vloga bakra (Cu) je v tej zlitini omejena zaradi nizke koncentracije, vendar je pogosto vključen v intermetalne faze in lahko lokalno vpliva na korozijo, predvsem v bolj agresivnih okoljih [23].

Tudi silicij (Si) ima vlogo pri tvorbi kompleksnih intermetalnih faz, kot je α-Al(Fe,Mn)Si, ki so potencialno bolj reaktivne v prisotnosti kloridov [23].

Zlitina AA3003, ki vsebuje mangan kot glavni legirni element in značilne intermetalne faze, kaže dobro odpornost proti splošni koroziji. Vendar pa lahko prisotnost intermetalnih delcev in izpostavljenost agresivnim ionom, zlasti kloridom, povzročita nastanek

lokaliziranih oblik korozije, kot je jamičasta korozija. Razumevanje teh mehanizmov je pomembno za oceno korozijske obstojnosti zlitine v realnih obratovalnih pogojih in je podrobneje predstavljeno v naslednjem poglavju.

2.2 Korozija aluminija in njegovih zlitin

2.2.1 Korozijska obstojnost aluminija

Aluminij in njegove zlitine so znani po svoji naravni odpornosti proti koroziji, ki temelji na tvorbi tanke, adhezivne in stabilne pasivne oksidne plasti, sestavljene pretežno iz amorfnega ali kristaliničnega Al_2O_3. Ta plast nastane ob stiku aluminija z zrakom ali vodno raztopino in deluje kot učinkovita pregrada, ki preprečuje nadaljnjo oksidacijo kovinske podlage [4], [24]. Debelina in stabilnost oksidne plasti, ki je v naravnem okolju običajno debela od 2 do 10 nm, sta odvisni od številnih dejavnikov, vključno s pH, temperaturo, prisotnostjo ionov v raztopini in naravo površinske obdelave [24], [25], [26].

Pasivna oksidna plast sicer učinkovito zavira nadaljnje raztapljanje kovine, vendar ne deluje kot popoln izolator. Številne študije so pokazale, da ima ta plast polprevodniške lastnosti, predvsem zaradi prisotnosti strukturnih napak, kot so anionske vrzeli (manjkajoči O^{2-} ioni) ali kovinski intersticiji (Al^{3+}) [24]. Medtem ko ima kristalinični Al_2O_3 energijsko vrzel med 8 eV in 9 eV, je za naravno pasivno plast na aluminiju izmerjena energijska vrzel približno 3 eV [24], [27]. Zaradi te zmanjšane energijske vrzeli je omogočen omejen prenos elektronov skozi plast, kar zmanjšuje njeno zaščitno funkcijo in povečuje dovzetnost za elektrokemijske reakcije.

V študiji Menezes in sod. [27], ki je vključevala primerjavo med čistim aluminijem ter zlitinama AA7075 in AA3003 v raztopinah z različnimi anioni (kloridi, molibdati, sulfati), so opazili, da se potencial (*angl.* flat-band potential) pasivne plasti premika v bolj pozitivne vrednosti pri večji dovzetnosti za jamičasto korozijo. To vedenje so povezali s povečano vsebnostjo strukturnih napak v oksidni plasti, torej z odstopanji od stehiometrije (npr. večje število kisikovih vrzeli ali aluminijevih intersticijev). Poleg tega zmanjšan fotoelektrični odziv pri pozitivnih potencialih kaže, da se ti defekti verjetno premikajo proti meji kovina–oksid, kjer oksidirajo in vplivajo na elektronsko strukturo plasti.

Tudi pri zlitini AA3003 pasivna oksidna plast običajno kaže n-tip polprevodniško prevodnost, kar pomeni, da v njeni strukturi prevladujejo donorski defekti, predvsem kisikove vrzeli. Takšna nepravilna struktura vpliva na interakcijo plasti z agresivnimi anioni iz raztopine. Pri korozijskem potencialu je površina pasivne plasti pozitivno nabita, zato elektrostatično privlači negativno nabite kloridne ione (Cl^-), ki se adsorbirajo na oksidnem filmu. Po modelu točkovnih defektov lahko kloridni ioni zasedejo mesta kisikovih vrzeli v oksidni plasti, pri čemer nastajajo dodatne strukturne nepravilnosti. Te se lahko širijo proti meji med oksidom in kovino, kjer povzročijo lokalno oslabitev zaščitne plasti. Posledično se poveča verjetnost lokalnega razpada pasivnega filma in začetka jamičaste korozije. Kljub temu se v odsotnosti agresivnih anionov pasivna plast na tej zlitini ohranja stabilna in učinkovita [23].

Na korozijsko obnašanje zlitine AA3003 poleg oksidne plasti pomembno vpliva tudi njena mikrostruktura**.** Študije so pokazale, da sta v zlitini prisotna dva prevladujoča tipa intermetalnih delcev: $(Fe,Mn)Al_6$ in α-Al(Fe,Mn)Si, ki nastajata med strjevanjem in se ob plastični deformaciji razporedita vzdolž smeri valjanja [28]. Prisotnost teh delcev omogoča tvorbo mikrogalvanskih celic, pri čemer večji delci pogosto delujejo kot katode, medtem ko okoliški aluminij deluje kot anoda. Do lokaliziranega raztapljanja Al matrice (to je osnove zlitine, ki vsebuje pretežno aluminij) pride predvsem v mejnih regijah okoli IMD delcev, kjer se pogosto začne razvoj korozijskih jamic [29]. Elektronmikroskopske in

elektroanalitske raziskave so pokazale, da je razlika v Volta potencialu med IMD in matrico ključna. Večja kot je (npr. nad 200 mV), večja je verjetnost za nastanek lokalne korozije [29].

To mikrostrukturno razlago dodatno potrjuje tudi eksperimentalna študija Paredes-Dugarte in sod., v kateri so ugotovili visoko dovzetnost zlitine AA3003 za jamičasto korozijo v kloridnem okolju. Ugotovili so, da imajo delci α -$Al_{15}(FeMn)_3Si$ izrazito katodno naravo in spodbujajo lokalno raztapljanje aluminijeve matrice, medtem ko je bila faza $Al_6(FeMn)$ manj reaktivna oziroma delno inertna. Ključno vlogo ima pri tem razmerje Mn/Fe v intermetalnih fazah, saj so bili delci z nižjim razmerjem (<1) bistveno bolj reaktivni, kar sovpada z večjo korozijsko aktivnostjo. S tem so potrdili, da ravno mikrogalvanske celice, ki izvirajo iz elektrokemijskega kontrasta med delci in matrico, delujejo kot glavni sprožilci lokalnega korozijskega napada v tej zlitini [30].

Povezanost med stabilnostjo pasivne plasti in mikrostrukturnimi značilnostmi aluminijevih zlitin pomembno določa način, kako se v določenih okoljskih pogojih razvijejo različne oblike korozije.

2.2.2 Vrste korozije značilne za aluminij in njegove zlitine

2.2.2.1 Enakomerna korozija

Enakomerna korozija, znana tudi kot splošna korozija, je korozijski proces, pri katerem prihaja do tanjšanja materiala, ki poteka enakomerno po celotni površini ali vsaj po velikem delu površine [31], [4], [25], [32]. Zaradi postopnega zmanjševanja preseka materiala lahko napredovanje takšne korozije vodi do mehanske oslabitve in končnega zloma konstrukcijskega elementa. Ker napad ni lokaliziran, je ta oblika korozije praviloma dobro zaznavna in jo je mogoče spremljati ter napovedovati [31].

Pri aluminiju in njegovih zlitinah je enakomerna korozija v nevtralnih okoljih redka zaradi stabilne pasivne oksidne plasti, ki deluje kot zaščitna bariera med kovino in okoljem [4]. Pojavi se predvsem v zelo kislih ali zelo alkalnih medijih, kjer je oksidni film topen, na primer v fosforni(V) kislini (H_3PO_4) ali v raztopinah natrijevega hidroksida (NaOH) [4], [33]. V takšnih pogojih se aluminij raztaplja enakomerno in s približno konstantno hitrostjo.

Na enakomernost raztapljanja vpliva tudi mikrostruktura materiala. Raztapljanje je najbolj enakomerno pri čistem aluminiju, nekoliko manj enakomerno pri zlitinah z nizko vsebnostjo legirnih elementov ter pri zlitinah, ki se ne utrjujejo s toplotno obdelavo. Pri zlitinah, utrjevalnih s toplotno obdelavo, heterogena mikrostruktura povzroči razlike v hitrosti raztapljanja posameznih faz, kar se lahko kaže kot rahla površinska hrapavost. Ta učinek je posebej izrazit pri jedkanju debelejših prerezov, kjer so mikrostrukturne razlike skozi debelino materiala bolj izrazite [4].

Pri aluminijevih zlitinah lahko majhne razlike v kemijski ali fazni sestavi povzročijo lokalne razlike v elektrokemijskem potencialu na površini, kar vodi do nastanka mikrogalvanskih celic z anodnimi in katodnimi območji. Kljub tem lokalnim razlikam je pri enakomerni koroziji napad v povprečju porazdeljen po večji površini materiala.

2.2.2.2 Jamičasta korozija

Jamičasta ali točkasta korozija (angl. pitting corrosion) je lokalizirana oblika korozije, ki se za razliko od enakomerne korozije razvije le na majhnih delih površine materiala, medtem ko preostala površina ostaja navidezno nepoškodovana [31]. Posledično je površina poškodovana na zelo omejenih mestih, vendar je lahko globina razjed precejšnja, kar vodi v resne strukturne okvare, vključno z utrujanjem materiala, napetostno korozijskim pokanjem in interkristalno korozijo.

Pri aluminiju se jamičasta korozija pogosto pojavlja v prisotnosti agresivnih anionov, kot so Cl^-, Br^-, F^-, I^-, ClO_4^- [34], [35], [36], [37], [38], [39], [40]. Mehanizem njenega nastanka je v nadaljevanju predstavljen na primeru kloridnih ionov, saj so ti najpogosteje prisotni v realnih korozijskih okoljih (npr. morska voda, industrijska atmosfera) in obenem tudi najbolj raziskani zaradi svoje izrazite sposobnosti destabilizacije pasivne plasti aluminija [4], [24], [41].

Proces se običajno začne z lokalno poškodbo pasivne oksidne plasti, pogosto na mestih z intermetalnimi delci ali zaradi strukturnih nehomogenosti v zlitini, kjer nastanejo mikrogalvanske celice [24], [42]. Po preboju zaščitne plasti kloridi prodrejo v notranjost materiala, kar povzroči lokalno znižanje pH, povečanje koncentracije Cl^- in s tem pospešeno raztapljanje kovine [36], [43], [44]. V jamičasti celici deluje jamica kot anoda, okoliška površina pa kot katoda, kar vodi v visoko gostoto anodnega toka in hitro poglabljanje jamice [41]. Če ni zadostne količine kisika ali če nastali korozijski produkti ne zagotavljajo zaščite, se poglabljanje nadaljuje.

2.2.2.3 Interkristalna korozija

Interkristalna korozija aluminijevih zlitin pomeni selektivni napad kristalnih mej ali neposredne bližine teh mej, pri čemer posamezna zrna ostajajo relativno nepoškodovana. Ta oblika korozije poteka zaradi potencialnih razlik med kristalno mejo in sosednjim materialom, kar omogoča lokalizirano tvorbo anodnih območij [25].

Mehanizem in intenziteta interkristalne korozije sta tesno povezana z vrsto aluminijeve zlitine. V zlitinah serije 2xxx se anodna območja običajno nahajajo ob kristalnih mejah zaradi osiromašenja bakra; tam lahko nastaja medmetalna faza $CuAl_2$. V zlitinah serije 5xxx pa interkristalno korozijo pogosto povzročajo izločki Mg_2Al_3, ki se pojavljajo ob mejah zrn. V primeru zlitin 7xxx, ki vsebujejo baker, je korozija povezana z bakrovimi izločki vzdolž kristalnih mej, medtem ko so zlitine 7xxx brez bakra manj občutljive na tovrstno degradacijo. Zlitine serije 6xxx pa na splošno izkazujejo dobro odpornost proti interkristalni koroziji zaradi ugodne sestave in uravnotežene mikrostrukture [25].

Izrazita interkristalna korozija se običajno pojavi le v posebej agresivnih okoljih, vendar pa lahko že manjši napredek te oblike korozije občutno zmanjša mehansko stabilnost materiala [25].

2.2.2.4 Napetostno korozijsko pokanje

Napetostno korozijsko pokanje (SCC) nastane pri aluminijevih zlitinah, ki vsebujejo večje količine toplotno topnih elementov, kot so baker, magnezij, silicij in cink. Do razpokanja pride zaradi sočasnega delovanja nateznih napetosti in korozivnega okolja [25].

Značilnost SCC pri aluminijevih zlitinah je interkristalno širjenje razpok. V teh primerih gre za selektiven korozijski napad, pri katerem delujejo zvezno izločene faze ob mejah zrn ali njihovi neposredni okolici kot anode, medtem ko notranjost zrn deluje kot katoda [25].

Toplotna obdelava ima pomemben vpliv na odpornost zlitin proti SCC in poleg tega izboljšuje tudi odpornost proti interkristalni koroziji. Smer delujoče napetosti v materialu pomembno vpliva tako na čas nastanka napetostno korozijske razpoke kot tudi na njeno hitrost širjenja. Najbolj neugodne razmere nastopijo, kadar napetost deluje pravokotno na smer valjanja, saj to pogosto vodi do hitrega razvoja razpok [25].

Čeprav obstajajo postopki, ki izboljšujejo odpornost zlitin, ta oblika korozije še vedno predstavlja resno nevarnost za mehanske lastnosti in zanesljivost konstrukcijskih elementov iz aluminijevih zlitin.

2.3 Konverzijske prevleke

Kemijske konverzijske prevleke so ena ključnih metod za izboljšanje korozijske odpornosti lahkih kovin, kot je aluminij, saj omogočajo nastanek pasivne zaščitne plasti z dobro adhezijo ter se pogosto uporabljajo za izboljšanje oprijema nadaljnjih prevlek na tehnološko pomembnih materialih. Prevleke nastanejo z reakcijo med kovinsko podlago in kemijsko raztopino, ki se na površino nanaša s potopitvijo v kopel ali s pršenjem, reakcija pa povzroči rast tanke zaščitne plasti, ki postane sestavni del podlage, saj med prevleko in osnovnim materialom ni mehanskega vmesnika.

Ene izmed najpomembnejših konverzijskih prevlek v preteklosti so bile kromatne prevleke (CCC). Zaradi visoke toksičnosti in zdravstvenih tveganj, povezanih s šestvalentnim kromom, je danes veliko raziskav usmerjenih v razvoj alternativnih postopkov, ki bi nadomestili površinsko obdelavo na osnovi Cr(VI). Med te alternative sodijo kemijske konverzijske prevleke, organske in sol-gel prevleke, nanokompoziti, anodizacija brez kromove kisline, temeljni premazi z visoko vsebnostjo aktivnih kovinskih delcev, ipd. [6], [7], [8]. Brezkromatni postopki naj bi zagotavljali enakovredno ali celo boljšo zaščito v primerjavi s CCC. Razvoj alternativnih procesov predstavlja raziskovalni izziv zlasti z vidika varovanja okolja, zato se študije in razvoj sistemov konverzijskih prevlek brez Cr(VI) v zadnjih letih intenzivirajo. Konverzijske prevleke na osnovi cirkonija in/ali titana (ZrCC in Ti/ZrCC) in postopek s trivalentnim kromom (TCP) so pokazali obetavne rezultate pri izboljšanju korozijske zaščite aluminijevih zlitin [9], [10], [11], [45].

V nadaljevanju so najprej predstavljene TCP prevleke, nato pa še ZrCC in Ti/ZrCC sistemi.

2.3.1 Konverzijska prevleka na osnovi trivalentnega kroma

Naval Air Systems Command (NAVAIR) je prvi razvil nov postopek prevleke s trivalentnim kromom, ki je popolnoma brez Cr(VI) [12], [46], [11], [47].

Kopeli za pripravo TCP prevlek temeljijo na vodnih raztopinah, ki vsebujejo cirkonijeve heksafluoridne ione (ZrF_6^{2-}), trivalentne kromove ione (Cr^{3+}) in pogosto tudi sulfatne ione (SO_4^{2-}). Njihova sestava je podobna sistemom na osnovi cirkonija, pri čemer je ključna razlika dodatek majhne količine Cr^{3+}($\leq$5 mas. %), ki omogoča tvorbo oksidne prevleke, bogate s Cr in Zr [11], [12], [46], [47], [48], [49], [50]. Nanos se običajno izvaja pri temperaturi okoli 40 °C in pH vrednosti med 3,8 in 4,0 [50], [12]. Raziskave so pokazale, da tako pripravljene prevleke na aluminijevih zlitinah nudijo korozijsko zaščito, ki je lahko primerljiva s klasičnimi kromatnimi konverzijskimi prevlekami [51], [46].

2.3.1.1 Mehanizem tvorbe TCP

Tvorba konverzijske prevleke, bogate s cirkonijem in kromom, poteka kot posledica lokalnega zvišanja pH na površini aluminijeve zlitine. Do tega zvišanja pride zaradi elektrokemijskih reakcij – predvsem zaradi redukcije kisika in sproščanja vodika na katodnih mestih. Dvig pH je še posebej izrazit na intermetalnih fazah, saj predstavljajo prednostna mesta za potek katodnih reakcij. Posledično se prav tu hitreje in intenzivneje oblikuje zaščitna plast [46]. Študije so pokazale, da se pH na površini prevleke lahko lokalno poveča z začetne vrednosti okoli 3,9 na vrednosti do 8,5 [52], [53].

Proces tvorbe TCP prevleke poteka v več zaporednih fazah, katerih potek je odvisen od elektrokemijskih razmer na površini aluminijeve zlitine. Mehanizem vključuje razgradnjo naravne oksidne plasti na površini zlitine, raztapljanje osnovne kovine, zvišanje vrednosti pH na lokalnih mestih, ki delujejo kot začetna mesta tvorbe oksidno/hidroksidne plasti s

precipitacijo iz raztopine ter v končni fazi privede do kompleksne zaščitne prevleke z dinamično in večslojno notranjo strukturo.

V začetni fazi procesa konverzije pride na kovinski matrici do tanjšanja naravno prisotne oksidne plasti aluminijevega oksida (Al_2O_3), ki se spontano oblikuje že ob stiku aluminija z zrakom. To tanjšanje je posledica nizkega pH in prisotnosti fluoridnih ionov v kopeli. Posledično se v oksidni plasti vzpostavi električno polje, ki omogoča prehod elektronov skozi plast (t. i. tuneliranje elektronov). To omogoča, da na površini istočasno potekata oksidacija in redukcija [54].

Glavni oksidacijski proces v območju matrice je oksidacija aluminija, kar vodi v nastanek amorfne plasti aluminijevega oksida (Al_2O_3), preko naslednjih reakcij [54]:

$$2Al \rightarrow 2Al^{3+} + 6e^- \tag{2.1}$$

$$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 \tag{2.2}$$

Pri nizkem pH se ioni Al^{3+} iz površine aluminijeve zlitine izločajo v raztopino. V zunanjem delu se lahko ta oksidna plast tudi hidrira, kar pomeni, da nase veže vodo iz raztopine. Da se proces lahko nadaljuje, morajo ioni Al^{3+} in/ali O^{2-} prehajati skozi to oksidno plast [55]. Pri nizkem pH se Al^{3+} ioni iz površine izločajo v raztopino. V notranjem sloju, ki je bogat z aluminijem, se aluminijev oksid v prisotnosti fluorovodikove kisline (HF) raztaplja po naslednji reakciji [54]:

$$Al_2O_3 + 6HF \rightarrow 2AlF_3 + 3H_2O \tag{2.3}$$

Ioni Al^{3+}, ki nastanejo ob raztapljanju, lahko nato difundirajo skozi prevleko do površine, kjer se lahko ponovno izločijo kot hidratiziran aluminijev oksid. Ta proces vodi do oblikovanja zunanjega sloja, bogatega z aluminijem, kar so potrdili Qi s sod. v svoji študiji o tvorbi TCP prevleke na zlitini AA2024-T351 [54]. Pokazali so, da se ta sloj oblikuje v začetni fazi tvorbe prevleke, njegova rast pa se s časom ustavi, ko povečana debelina sloja omeji nadaljnji transport Al^{3+} ionov proti površini. Poleg tega z naraščajočo debelino sloja lokalno upadeta pH in koncentracija fluoridnih ionov, kar vodi v postopno raztapljanje tega sloja [54].

Ker je tvorba te plasti močno odvisna od lokalnih pogojev (predvsem pH in mikrokatodne aktivnosti), se njena debelina razlikuje po površini. Gre za prehodni pojav, kar potrjuje tudi študija [46], kjer tega sloja niso zaznali pri uporabi čistega aluminija. To kaže, da je njegova prisotnost pogojena z mikrolokalnimi razlikami v koncentraciji ionov Al^{3+} in pH ob površini. Dodatno velja omeniti, da se topnost aluminijevega oksida pri pH nad 4 močno zmanjša, kar vpliva na ravnotežje med nastajanjem in raztapljanjem sloja [54].

Povišan pH ob površini, ki nastane kot posledica katodnih reakcij, omogoči precipitacijo topnih kompleksov cirkonija in kroma, kar vodi v nastanek hidratiziranih oksidov $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ in $Cr(OH)_3$. Cirkonijev oksid nastane iz ZrF_6^{2-} kompleksa po naslednji reakciji [11]:

$$ZrF_6^{2-} + 4OH^- \rightarrow ZrO_2 \cdot 2H_2O + 6F^- \tag{2.4}$$

Sočasno poteka tudi obarjanje kromovega hidroksida iz Cr^{3+} ionov:

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3 \tag{2.5}$$

Za razliko od klasičnih kromatnih prevlek pri TCP sistemih ne potekajo redoks reakcije, temveč do tvorbe prevleke pride predvsem zaradi nizke topnosti teh spojin pri povišanem

pH. Nastali kromov hidroksid $Cr(OH)_3$ predstavlja eno ključnih sestavin zaščitne plasti in pomembno prispeva h korozijski odpornosti TCP prevlek [11].

Oborjeni hidratizirani oksidi Cr in Zr bistveno prispevajo k funkcionalnosti prevleke. Raziskave so pokazale, da ti oksidi omogočajo transport hidroksidnih ionov ter kemijsko izmenjavo nekaterih vezanih molekul in ionov, kot so H_2O, OH^- in F^-. Dinamična narava oksidne strukture prispeva k prilagodljivosti prevleke in njeni zaščitni funkciji ter omogoča delno reorganizacijo sloja v stiku z okoljem [11], [49].

Strukturne analize TCP prevlek so pokazale njihovo večslojno zgradbo, ki vključuje spodnji sloj, bogat z Al/O/F, osrednji sloj z Cr/Zr/O/F ter zgornji sloj, sestavljen pretežno iz hidratiziranih oksidov cirkonija in kroma. Debelina TCP prevlek običajno doseže 40–70 nm, kar presega debeline cirkonijevih konverzijskih prevlek (ZrCC), ki pogosto ostanejo pod 10 nm [11].

Čeprav Cr(VI) spojine niso prisotne v konverzijski kopeli, so nekatere študije poročale o njihovi zaznavi v prevlekah po staranju na zraku ali po izpostavitvi korozijskim razmeram v raztopini NaCl [12], [49], [48]. Prisotnost Cr(VI) je bila v nekaterih primerih pripisana oksidaciji Cr(III) z molekularnim kisikom, zlasti na prevlekah na cinkovih površinah. [56] V drugih primerih je bila predlagana oksidacija Cr(III) preko vodikovega peroksida, ki nastaja kot stranski produkt redukcije kisika na delcih, bogatih z bakrom, v aluminijevih zlitinah, kot je AA2024 [48].

2.3.1.2 Primerjalna analiza TCP prevlek na različnih aluminijevih zlitinah

To podpoglavje prinaša primerjalno analizo TCP prevlek, nanesenih na različne aluminijeve zlitine, s poudarkom na njihovi strukturi, zaščitni učinkovitosti ter elektrokemijskih lastnostih, kot jih navajajo različni avtorji. Ugotovitve raziskav vključujejo zlitine z različno kemijsko sestavo in mikrostrukturo, kar omogoča celovitejše razumevanje vpliva osnovnega materiala na delovanje TCP prevleke. Rezultati so razvrščeni po vrstah aluminijevih zlitin; za vsako zlitino so predstavljene izbrane ključne študije, ki omogočajo primerjavo različnih prevlek in pogojev njihovega nanosa.

2.3.1.2.1 AA2024

Literatura kaže, da je zlitina AA2024 ena najpogosteje proučevanih podlag za nanos TCP prevlek, kar odraža njeno zahtevnost in industrijsko pomembnost. V članku [49] so avtorji podrobno analizirali tvorbo, zgradbo in elektrokemijsko obnašanje TCP prevlek na zlitini AA2024-T3. Uporabili so komercialno TCP prevleko Alodine T5900 (Henkel), na osnovi cirkonijevih in kromovih(III) spojin. Za primerjavo so vključili tudi Alodine 5200, ki je prevleka na osnovi heksafluorocirkonske kisline, vendar brez dodanega Cr(III). Ugotovitve za TCP potrjujejo mehanizem, ki sem ga predstavila v prejšnjem poglavju, saj se prevleka oblikuje kot posledica povišanja lokalnega pH zaradi raztapljanja naravne oksidne plasti in sočasne redukcije kisika, predvsem na Cu-bogatih intermetalnih fazah. Rezultat tega procesa je tvorba večslojne prevleke, ki jo sestavlja zgornji sloj hidratiziranega cirkonijevega oksida ($ZrO_2 \cdot 2H_2O$) ter spodnji vmesni sloj, bogat s fluoroaluminatnimi spojinami (K_xAlF_{3+x}). K tvorbi prevleke prispeva tudi sočasno izločanje Cr(III) oksidov, ki skupaj s Zr oksidom tvorijo kompleksno plast. Rentgenska in Raman analiza sta pokazali, da porazdelitev kroma v prevleki ni enakomerna – njegove koncentracije so bile povišane predvsem v in okoli korozijskih jamic, kar nakazuje, da na teh mestih poteka bolj intenzivno obarjanje $Cr(OH)_3$, CrOOH in/ali Cr_2O_3, verjetno zaradi strmejšega pH gradienta v času tvorbe prevleke. To dodatno potrjuje lokalno zaščitno vlogo Cr(III) na bolj občutljivih predelih površine, kar se tematsko povezuje tudi z ugotovitvami drugih študij [48], [57], kjer je poudarjena mobilnost in zaščitna funkcija Cr zvrsti.

Prevleka nudi tako anodno kot katodno zaščito, saj mehansko blokira mesta, kjer običajno potekajo oksidacijske reakcije (Al-bogata območja) in redukcijske reakcije (Cu-IMPs). Elektrokemijske meritve so pokazale do desetkrat višjo polarizacijsko upornost (R_p) v primerjavi z nezaščiteno zlitino, kar potrjuje učinkovitost TCP sistema. Pomembno je tudi, da je bila polarizacijska upornost (R_p) prevleke z dodatkom Cr(III) 2–4-krat večja kot pri primerljivi prevleki Alodine 5200, ki ne vsebuje kroma, kar kaže na pomemben doprinos Cr(III) k zaščitni funkciji. V kratkoročnem testu (4 ure) je prevleka ohranila stabilno pasivno obnašanje brez znakov degradacije. Medtem ko Cr(VI) spojin takoj po tvorbi niso zaznali, je Ramanova spektroskopija po daljših izpostavitvah (1–14 dni) v različnih elektrolitih pokazala prehodno prisotnost Cr(VI) v strukturi prevleke, kar avtorji pripisujejo sekundarnemu oksidacijskemu mehanizmu Cr(III) pod vplivom okolja [49]. Ta opažanja so skladna z rezultati Li in sodelavcev [48], ki so se osredotočili prav na proces oksidacije Cr(III) v Cr(VI) ob prisotnosti H_2O_2. Z Ramanovo spektroskopijo so potrdili prisotnost Cr(VI)-O vezi predvsem v neposredni bližini Cu-bogatih intermetalnih faz. Cr(VI) so zaznali med potopitvijo v kisiku nasičeno raztopino in po staranju na zraku, ne pa tudi v vakuumu ali deoksigeniranih raztopinah, kar potrjuje vlogo raztopljenega O_2 in H_2O_2. Predlagan model vključuje nastanek H_2O_2 v hidratiziranih žepih okrog Cu faz, od koder ta oksidant difundira do bližnjih območij s Cr(III) in ga oksidira v CrO_4^{2-}. Ta kromatna zvrst se lahko nato sprosti iz prevleke in deluje kot začasna oblika aktivne zaščite, podobno kot v klasičnih kromatnih prevlekah [48], kar potrjuje obstoj prehodnega samoobnovitvenega mehanizma z vključitvijo Cr(VI) [49]. Samoobnovitveni mehanizem konverzijskih prevlek pomeni sposobnost sistema, da ob lokalni poškodbi sprosti aktivne snovi, ki zavirajo korozijske procese ter omogočijo ponovno vzpostavitev zaščitne plasti oziroma pasivnega stanja površine. Pri klasičnih kromatnih prevlekah je ta učinek povezan z redukcijo Cr(VI) v netopne spojine Cr(III) [9].

Guo in Frankel [11] sta analizirala TCP prevleko na zlitini AA2024-T3 in ugotovila, da ima dvoplastno strukturo – zgornji sloj je sestavljen iz oksidov Zr in Cr, spodnji pa iz aluminijevega oksida ali oksifluorida. Uporabila sta komercialno prevleko Alodine 5900S (Henkel). Debelina prevleke je znašala med 40 in 120 nm. Površina je bila kompaktna, sestavljena iz delcev velikosti več sto nanometrov, kar je podobno strukturi klasičnih kromatnih prevlek. Cr(VI) v strukturi niso zaznali, kar potrjuje okoljsko primernost TCP sistema kot zamenjavo za CCC [11]. Podobno dvoplastno zasnovo prevleke so potrdili tudi drugi avtorji, ki so uporabili različne komercialne kopeli in pogoje nanosa [54], [55].

Poleg strukturne sestave sta avtorja preučila tudi funkcionalne lastnosti prevleke ter vpliv različnih postopkov predobdelave površine. TCP prevleka na zlitini AA2024 deluje kot učinkovita zaščitna bariera, saj zavira reakcijo redukcije kisika na kovinski površini in povišuje potencial preboja pasivne plasti (angl. breakdown potential), s čimer prispeva k pasivnosti površine. Primerjava dveh različnih postopkov predobdelave (eden s silikatom) ni pokazala pomembnih razlik v nastali prevleki, kar kaže na robustnost postopka. Kljub temu avtorja opozarjata, da lahko izpostavitev vakuumu ali daljše staranje na zraku povzroči delno izsušitev in nastanek razpok, vendar v manjšem obsegu kot je opazno pri SEM analizi [11].

Čas potopitve predstavlja pomemben dejavnik pri oblikovanju strukture prevleke, saj vpliva na zaporedno rast in oblikovanje različnih slojev prevleke. Na to nakazujejo tudi opažanja o začetni fazi nastanka prevleke, v kateri se že v prvih sekundah oblikuje t. i. prekurzorska plast debeline približno 12 nm, sestavljena iz Cr, Zr, F in Al [58]. S podaljševanjem časa konverzije (to je potopitve v konverzijsko kopel) (nad 13 s) se razvije značilna dvoplastna struktura z notranjo plastjo, bogato z Al in F, ter zunanjo plastjo, bogato s Zr in Cr [58]. Zaščitne lastnosti so zaznali že pri zelo kratkih časih konverzije, vendar je bila stabilnost občutno boljša pri debelejši plasti. S tem se potrjuje, da morfologija

in debelina močno vplivata na obstojnost prevleke, kar je v skladu z opažanji Guo in Frankla [11].

Poleg zaščite pred korozijo in stabilnosti strukture je eden ključnih vidikov učinkovitosti TCP prevlek tudi njihova sposobnost samoobnove po mehanskih poškodbah. Tovrstne lastnosti prevleke so bile podrobno analizirane v raziskavi, kjer je bila TCP prevleka pripravljena iz konverzijske kopeli s $Cr_2(SO_4)_3$ in K_2ZrF_6. [57] XPS analiza je pokazala, da se Cr(III) spojine iz prevleke lahko premikajo proti nezaščiteni površini v območju namerno narejene poškodbe in tam tvorijo zaščitno plast, medtem ko Zr spojine takšnih lastnosti niso kazale [57]. Funkcionalna razlika med Cr in Zr se kaže tudi v neenakomerni porazdelitvi elementov, saj je bila koncentracija Cr povišana prav na občutljivih območjih, kot so korozijske jamice in medfazna področja [49].

2.3.1.2.2 AA6061 in AA7075

Li s sod. [47] so v svoji študiji analizirali elektrokemijsko obnašanje komercialne TCP prevleke Alodine 5900 RTU (Henkel), nanesene na aluminijevi zlitini AA6061 in AA7075. Preizkuse so izvedli v dveh okoljih – v 0,5 M raztopini Na_2SO_4 in v mešanici Na_2SO_4 + NaCl, ki predstavlja agresivnejše korozijsko okolje. Rezultati so pokazali, da prevleka na zlitini AA6061 deluje predvsem kot katodni inhibitor, medtem ko na AA7075 nudi kombinirano anodno in katodno zaščito. To potrjujejo znižani tokovi okoli korozijskega potenciala (E_{kor}), kar kaže na zmanjšano aktivnost korozijskih reakcij tudi v prisotnosti kloridov. [47]

Kot pomemben pokazatelj odpornosti proti jamičasti koroziji so avtorji uporabili razliko med potencialom jamičaste korozije (E_{pit}) in E_{kor}, označeno kot ΔE. Pri zlitini AA7075 se je ΔE povečala za približno 400 mV, pri AA6061 pa celo za več kot 1000 mV. Hkrati so zaznali 10- do 100-kratno povečanje R_p in zmanjšanje korozijske gostote toka (j_{kor}) na 20–30 nA/cm². [47]

Primerjava med zlitinami je pokazala, da je zaščita najbolj učinkovita pri AA6061, sledita AA7075 in AA2024. Temu zaporedju sledi tudi navidezna poroznost prevlek, ki je bila najmanjša pri AA6061 in največja pri AA2024. Višja poroznost pomeni več hidratiziranih kanalov in napak, skozi katere lahko elektrolit doseže podlago. Avtorji to pripisujejo vplivu mikrotopografije in sestavi intermetalnih faz. Cu-bogata mesta, značilna za AA2024 in AA7075, so bolj hrapava in težje enakomerno prekrita, kar so potrdile tudi SEM analize. Pri AA6061, kjer so intermetalne faze bogate z železom in je površina po pripravi gladkejša, je bila prevleka bolj homogena. [47]

Na osnovi teh opažanj so avtorji predlagali model, po katerem TCP prevleka deluje kot delna bariera tako, da pokriva osnovni material in intermetalne faze, vendar vsebuje tudi hidratizirane kanale in napake, ki omogočajo omejen prehod ionov in kisika do podlage. Učinkovitost prevleke tako ni zgolj posledica njene kemijske sestave, temveč tudi stopnje enakomernosti in prilagojenosti mikrotopografiji osnovne zlitine. [44]

2.3.1.2.3 AA5052

V eni izmed svojih raziskav so Chen in sodelavci [59] preučevali nastanek TCP prevleke na aluminijevi zlitini AA5052. Uporabili so konverzijsko kopel, ki je vsebovala 0,02 M K_2ZrF_6, 0,01 M NaF ter različne koncentracije Cr(III) v obliki kromovega sulfata. Poseben poudarek so namenili vplivu koncentracije Cr(III) in časa potopitve na mikrostrukturo ter korozijsko odpornost prevlek.

Analize so pokazale, da dodatek Cr(III) bistveno vpliva na sestavo in strukturo prevleke. Najboljšo zaščito je nudila prevleka, pripravljena z 0,01 M Cr(III) in petminutnim časom konverzije, saj je bila njena površina gladka, gosta in brez razpok. Pri daljšem času konverzije (10 min) so se pojavile številne razpoke na površini prevleke, kar je zmanjšalo

njeno zaščitno učinkovitost. Avtorji to pripisujejo dejstvu, da med konverzijo sočasno potekata raztapljanje in obarjanje, pri daljši izpostavitvi pa lahko raztapljanje že nastale Cr(III) plasti povzroči nastanek strukturnih napak, kot so razpoke in praznine. [59]

Površinska analiza površine s tehnikami XPS, SEM in TEM so pokazale, da so prevleke sestavljene iz oksidov in hidroksidov Cr, Al in Zr ter fluoridnih spojin, vključno s Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$, Al_2O_3, $Al(OH)_3$, ZrO_2, $Zr(OH)_4$, AlF_3 in ZrF_4. Prisotnost Cr(VI) v nobeni izmed prevlek ni bila zaznana, kar potrjuje, da gre za sistem, ki temelji izključno na Cr(III). [59]

V nadaljevanju raziskav so Chen in sodelavci [60] preučili tudi možni mehanizem nastanka Cr(III) konverzijske prevleke na isti zlitini AA5052, pri čemer so uporabili konverzijsko kopel s 0,01 M $Cr_2(SO_4)_3$, 0,02 M K_2ZrF_6 in 0,01 M NaF. Poseben poudarek so tokrat namenili vplivu časa konverzije na rast in strukturno stabilnost prevleke. Pokazali so, da je obdobje med 30 in 300 sekundami ključnega pomena za oblikovanje enakomerne in kompaktne plasti, medtem ko podaljšanje časa na 600 sekund vodi do nastanka razpok. Avtorji razlagajo, da je to posledica sočasnega poteka raztapljanja in obarjanja hidroksidov materiala med tvorbo prevleke, pri čemer prevladajoče raztapljanje povzroči nastanek strukturnih napak, kot so razpoke in poškodbe v sloju. [60]

Z analizo SIMS so ugotovili različno porazdelitev zvrsti v prevleki: cirkonij se je vgrajeval predvsem v notranji del, medtem ko je bil krom skoncentriran v zunanji plasti. Hkrati so bile intenzitete signalov za aluminij, fluor in kisik v notranji plasti nižje, kar potrjuje kompleksnost procesa pretvorbe prevleke iz konverzijske kopeli. Po XPS analizi je bila prevleka sestavljena iz oksidov in hidroksidov kroma, aluminija in cirkonija ter fluoridnih spojin, vključno z Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$, Al_2O_3, $Al(OH)_3$, AlF_3, ZrO_2 in $Zr(OH)_4$. Krom je bil v celoti prisoten v trivalentni obliki (Cr_2O_3), prisotnosti Cr(VI) pa tudi v tej študiji niso zaznali. [60]

2.3.1.2.4 Aluminij

Qi in sodelavci [46] so v svoji študiji preučevali mehanizem tvorbe TCP prevleke SurTec® 650 (SurTec) na visokočistem aluminiju (99,99 % Al). Uporabili so več analitskih tehnik (SEM, AFM, SIMS, GDOES, Raman in XPS) ter ugotovili, da zunanja plast vsebuje vrsto oksidnih in fluoridnih spojin kroma, cirkonija in aluminija (AlF_3, Al_2O_3, AlO_xF, $Cr(OH)_3$, CrF_3, $Cr_2(SO_4)_3$, ZrO_2 in ZrF_4), medtem ko je notranja plast bogata z aluminijem in je ključna za korozijsko zaščito.

Prevleka se najhitreje tvori v prvih 300 sekundah, nato pa se rast upočasni, verjetno zaradi vse bolj omejenega prehoda ionov in elektronov skozi prevleko. Po nanosu se lahko prevleka deloma odlušči med izpiranjem z vodo, razpoke pa se začnejo pojavljati pri časih konverzije med 60 in 300 sekundami, verjetno kot posledica napetosti zaradi sušenja. [46]

Analize Raman spektroskopije so pokazale, da se v prevleki lahko tvorijo tudi Cr(VI) zvrsti (npr. CrO_4^{2-} ali CrO_3), čeprav v zelo majhnih količinah (≈0,1–1 % mase prevleke). Njihova prisotnost je bila povezana s prisotnostjo kisika med tvorbo, saj jih v deaeriranih raztopinah niso zaznali. Količinska ocena Cr(VI) z metodo XPS je bila otežena zaradi prisotnosti CrF_3, ki moti zanesljivo identifikacijo Cr(VI) v spektru. [46]

2.3.1.2.5 Al-50 % Si

Na zlitini Al-50 % Si je bila uspešno oblikovana konverzijska prevleka, ki vsebuje predvsem okside Zr in Cr. Po obdelavi se je vsebnost Zr in Cr na površini povečala na 3,63 % oziroma 0,82 %, medtem ko se je vsebnost kisika skoraj podvojila, kar potrjuje tvorbo oksidne zaščitne plasti. SEM analiza je pokazala, da je prevleka sestavljena iz amorfnih delcev, ki učinkovito preprečujejo korozijo. To so potrdili tudi po 168 urah testa v slani komori, kjer na površini niso zaznali znakov korozije, kar kaže na dobro zaščitno sposobnost prevleke in njeno primernost za industrijsko uporabo. [61]

TCP prevleko so pripravili iz konverzijske kopeli, ki je vsebovala kromov sulfat ($Cr_2(SO_4)_3$), heksafluorocirkonsko kislino (H_2ZrF_6) ter dodatke, kot so inhibitorji korozije, pospeševalci in dispergatorji. Postopek priprave je potekal brez predhodnega jedkanja ali alkalnega čiščenja, kar dodatno prispeva k okoljski sprejemljivosti sistema. [61]

2.3.1.2.6 AlSi7Mg0,3

Poleg zgoraj obravnavanih kovanih aluminijevih zlitin je bila TCP prevleka (SurTec® 650) uspešno uporabljena tudi na livarski zlitini AlSi7Mg0,3, kar razširja uporabnost tega sistema. Rodič s sodelavci so razvili večplastni sistem, ki je vključeval tanko plast Zr-CrCC kot aktivno zaščitno podlago in sol-gel prevleko na osnovi poliakrilne/siloksan-silicijeve matrice kot barierno plast. Čeprav sta se sloja razlikovala po debelini, morfologiji in sestavi, je bila med njima dosežena sinergija, ki je vodila do izboljšanih korozijskih lastnosti v primerjavi s posameznimi sloji. Študija ponuja pomemben prispevek k razumevanju učinkovitosti TCP prevlek tudi na livarskih zlitinah, ki postajajo vse pomembnejše zaradi krajših proizvodnih ciklov in ekonomskih prednosti. Avtorji so prav tako izpostavili samoobnovitveni potencial Zr-Cr konverzijske prevleke, ki naj bi bil povezan z njeno sol-gel naravo. [62]

2.3.1.2.7 AA3003

Preučena je bila tudi morfologija, kemijska sestava in korozijska odpornost TCP prevleke SurTec® 650 ChromitAL, formirane na aluminijevi zlitini AA3003. SEM analiza je pokazala, da prevleka, formirana v 10 minutah, tvori gosto in enakomerno plast brez vidnih razpok. Pri večjih povečavah so zaznali lokalne nehomogenosti, povezane z nehomogeno pretvorbo in obarjanjem oksidov Cr in Zr. [63]

Elementna analiza prevleke je potrdila prisotnost Cr, Zr, F in S, pri čemer je bilo atomsko razmerje Cr/Zr v prevleki 0,34, kar je nižje od razmerja 0,70 v začetni konverzijski kopeli SurTec® 650 ChromAL. To nakazuje, da se cirkonat iz kopeli nanaša hitreje kot kromove spojine.

Študija je pokazala, da prevleka učinkovito zavira korozijo, saj je korozijski tok po nanosu zmanjšan za en velikostni razred. [63]

Ramanska spektroskopija je pokazala, da sta glavni sestavini prevleke Cr_2O_3 in ZrO_2. Mehanizem tvorbe prevleke vključuje začetno raztapljanje podlage in sočasno zvišanje lokalnega pH na meji kovina–raztopina, kar omogoči obarjanje kromovih in cirkonijevih hidroksidov ter njihovo nadaljnjo stabilizacijo v oksidne faze, ki tvorijo kompaktno zaščitno plast.. [63]

Zanimivo je tudi opažanje, da se lahko med tvorbo filma ob določenih pogojih (npr. pri -1,5 V proti SCE) pojavi tudi šestvalentni krom, kar kaže na možnost prehoda med valenčnimi stanji kroma in potrebo po nadzoru teh procesov. [63]

Primerjalna analiza različnih študij je pokazala, da so TCP konverzijske prevleke lahko učinkovita alternativa klasičnim kromatnim konverzijskim prevlekam, pri čemer imajo pomembno vlogo tako sestava konverzijske kopeli kot tudi značilnosti osnovne zlitine. Največ raziskav je bilo opravljenih na zlitini AA2024, kjer kompleksna mikrostruktura s Cu-bogatimi intermetalnimi fazami vpliva na lokalno tvorbo prevleke, pasivacijo in možnost samoobnove. Funkcionalnost prevlek je sicer dokazana tudi na drugih zlitinah (AA6061, AA7075, AA5052, AA3003), vendar z opaznimi razlikami v učinkovitosti, kar potrjuje vpliv kemijske sestave in topografije podlage.

V nadaljevanju sta predstavljeni konverzijski prevleki ZrCC in Ti/ZrCC. S tem se osredotočamo na sisteme, v katerih Cr(III) ni prisoten, in na barierno zaščito, ki temelji predvsem na oksidih Zr in/ali Ti.

2.3.2 Cirkonijeve in titan-cirkonijeve konverzijske prevleke (ZrCC in Ti/ZrCC)

Prve raziskave in razvoj na področju ZrCC segajo v leto 1990 [46], [64], [65] in še vedno potekajo. V zadnjih treh desetletjih je bilo objavljenih več raziskav, ki so preučevale ZrCC uporabljene na aluminijevih zlitinah [46], [64], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76], [77], [78], [79], [80], [81], [82], [83], [84], [85], [86]. Njihova ključna prednost je v tem, da ne vsebujejo strupenih zvrsti in običajno ne vsebujejo organskih spojin [87], [88]. Poleg tega proces poteka pri sobni temperaturi, ustvarja minimalno količino odpadkov, izpiralno vodo je mogoče reciklirati, nadzor parametrov kopeli pa je preprost [89], [90]. Iz industrijskega vidika je ta pristop izjemno pomemben, saj omogoča stabilen in ekonomičen proces, ki ne zahteva dodatnega ogrevanja, zmanjšuje porabo kemikalij ter potrebo po obsežnem čiščenju odpadnih vod, hkrati pa olajša vzdrževanje kopeli in zagotavlja boljšo skladnost s predpisi o varstvu okolja.

Zaradi navedenih prednosti so ZrCC in Ti/ZrCC prevleke postale ena najpomembnejših skupin alternativnih konverzijskih prevlek brez Cr(VI), pri čemer je razumevanje njihovega mehanizma tvorbe ključno za nadaljnjo optimizacijo zaščitnih lastnosti [9].

ZrCC in Ti/ZrCC sistemi temeljijo na sorodnih elektrokemijskih izhodiščih kot TCP prevleke, saj njihova tvorba poteka v kislih fluoridnih kopelih in je pogojena z lokalnimi spremembami pH na površini kovine. Kljub podobnemu poteku tvorbe pa ti sistemi ne vključujejo redoks reakcij kroma, kar pomeni, da v osnovni obliki ne izkazujejo samoobnovitvenih lastnosti, značilnih za klasične Cr(VI) ali nekatere Cr(III)-vsebujoče TCP prevleke [9], [11], [48]. Zaradi sorodnega mehanizma nastanka in primerljive kemijske narave oksidnih plasti so ZrCC in Ti/ZrCC sistemi v tem poglavju obravnavani skupaj, pri čemer so poudarjene njihove skupne značilnosti ter ključne razlike v primerjavi s TCP sistemi.

2.3.2.1 Mehanizem tvorbe ZrCC in Ti/ZrCC

Mehanizem tvorbe ZrCC in Ti/ZrCC prevlek v osnovi poteka po enakem principu kot pri TCP sistemih, saj lokalni dvig pH na površini kovine sproži hidrolizo kovinskih kompleksov in njihovo naknadno obarjanje v obliki netopnih (hidro)oksidnih vrst. Ključna razlika je, da ZrCC in Ti/ZrCC sistemi ne vključujejo redoks reakcij, zato v teh sistemih ne pride do oksidacije Cr(III) v Cr(VI), ki je značilna za nekatere TCP prevleke. Posledično čisti ZrCC sistemi nimajo sposobnosti samoobnove, kot je bilo eksperimentalno potrjeno za Cr(III)-vsebujoče TCP prevleke [11], [48], [91]. Kljub temu literatura poroča, da se lahko funkcionalnost ZrCC sistemov izboljša z dodatki, kot so cerijeve, vanadijeve ali Cr(III) spojine, ki lokalno okrepijo pasivacijo poškodovanih mest in deloma posnemajo samoobnovitveni učinek [9].

Na začetku procesa se, podobno kot pri TCP sistemih, v kislem mediju pri nizkem pH začne raztapljanje naravne oksidne plasti na aluminijevi površini. V prisotnosti fluoridnih ionov poteka to raztapljanje skladno z reakcijo (2.3), pri čemer nastajajo Al^{3+} ioni in se sproščajo protoni, kar vpliva na lokalni pH. Raztapljanje oksidne plasti predstavlja fazo aktivacije površine in omogoča nadaljnje reakcije, ki vodijo do nastanka konverzijske prevleke.

Katodne reakcije, kot sta redukcija kisika in sproščanje vodika, potekajo predvsem na katodnih mestih, kot so intermetalne faze. Reakcije lahko zapišemo kot [9]:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \tag{2.6}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{2.7}$$

Pri teh reakcijah nastajajo hidroksidni ioni (OH^-), kar povzroči lokalno alkalizacijo površine in posledično zvišanje pH v bližini teh mikroobmočij. Povečanje pH nato sproži hidrolizo fluorocirkonatnih in/ali fluorotitanatnih kompleksov v konverzijski kopeli, kar vodi do obarjanja hidratiziranih oksidov cirkonija in titana in začetka tvorbe konverzijske prevleke [9]. Depozicija prevleke je zato pH-voden proces, ki se začne lokalno in se z nadaljnjim časom potopitve lateralno širi čez površino.

Pourbaixovi diagrami za Zr in Ti kažejo, da sta TiO_2 in ZrO_2 stabilna do pri približno pH 12 oziroma 12,5 [92], medtem ko je Al_2O_3 stabilen le do pH 9. To pomeni, da so mešane plasti oksidov Zr/Al in/ali Ti/Al bolj odporne proti koroziji kot čisti Al_2O_3 [93]. Nastale prevleke so praviloma tanke, amorfne ali nanokristalinične ter sestavljene iz mešanice oksidov, hidroksidov in oksifluoridov Zr, Ti in Al, pri čemer je njihova natančna sestava odvisna od sestave kopeli, pH, časa konverzije in vrste podlage [9].

Proces tvorbe ZrCC in Ti/ZrCC prevlek je samoomejevalen, kar pomeni, da se sčasoma sam ustavi. Ko prevleka prekrije katodna mesta in zmanjša lokalne potencialne razlike, se hitrost katodnih reakcij zmanjša, s tem pa tudi nadaljnja alkalizacija in depozicija oksidov. Posledično se rast prevleke upočasni in doseže kvazi-stacionarno stanje, kar pojasnjuje omejeno debelino teh prevlek v primerjavi s klasičnimi kromatnimi sistemi [9]. Poleg tega se na ob preseganju določene debeline na intermetalnih delcih, kjer je prevleka najdebelejša, pojavijo razpoke.

Na nastanek in lastnosti prevlek pomembno vplivajo tudi lastnosti podlage in priprava površine. Literatura navaja, da so intermetalne faze, zlasti Fe- in Cu-bogate faze, preferenčna mesta za začetno nukleacijo Zr/Ti oksidov, kar vodi do neenakomerne debeline prevleke, ki je praviloma večja v bližini teh delcev [9]. Ustrezna kemijska priprava, ki zagotavlja aktivirano in hidroksilirano površino, je zato ključnega pomena za nastanek enakomerne in učinkovite konverzijske prevleke [9], [11].

V nadaljevanju so zato predstavljeni še vpliv sestave konverzijske kopeli ter posledična struktura nastalih ZrCC in Ti/ZrCC prevlek, kot jih navajajo posamezne študije.

Konverzijske prevleke na osnovi Zr in Ti na aluminijevih zlitinah nastanejo z interakcijo podlage zlitine s kopeljo na osnovi cirkonija, ki vsebuje heksafluorocirkonsko kislino, H_2ZrF_6 in/ali heksafluorotitanijevo kislino H_2TiF_6. [9] Za izboljšanje zaščite proti koroziji in vzpostavitev boljše adhezijei za kasnejše barvanje je bil v konverzijsko kopel dodan tudi organski polimer [65], [68], [94], [95]. Z dodatkom majhne količine fluorovodikove kisline se lahko poveča raztapljanje naravno oblikovanega aluminijevega oksidnega filma [65], [68], [95].

Schram in soavtorji [65] so preučevali sestavo komercialnega cirkonijeve konverzijske prevleke, kjer je kopel vsebovala predvsem fluorirano cirkonijevo sol in vodotopen polimer. Rezultati so pokazali dvoplastno strukturo nastale cirkonijeve konverzijske prevleke. Notranja plast, ki je bila blizu kovinski podlagi, je vsebovala le Al in O, medtem ko je zunanja plast, ki je bila bližje površini, vsebovala fluorirane cirkonije in polimerne zvrsti. Poročali so, da je bila debelina konverzijske plasti, oblikovane na AA1050, skoraj neodvisna od časa konverzije [65].

Liu in soavtorji [96] so pripravili ZrCC na AA5083, ki je izkazovala trislojno strukturo s približno 1,5 µm debeline ter bistveno izboljšano odpornost proti koroziji in oprijem epoksi smole. Trislojno plast sta prepoznala tudi Šekularac in Milošev [83] s plastjo debeline 200

nm v bližini intermetalnih delcev in 30 nm daleč od intermetalnih delcev na matrici. ZrCC je bil pripravljena na aluminijevo-manganovi zlitini AA3005, kjer se je odpornost proti koroziji izboljšala med potopitvijo v raztopino NaCl.

Poleg splošnih mehanizmov tvorbe in strukture prevlek literatura opozarja tudi na izrazit vpliv vrste aluminijeve zlitine na elektrokemijske lastnosti ZrCC in Ti/ZrCC sistemov.

V primerjavi z drugimi aluminijevimi zlitinami je razmeroma malo znanega o elektrokemijskih lastnostih konverzijskih prevlek na zlitini AA3003. Banczek je s soavtorji [97] primerjal učinek obdelave konverzijske prevleke na osnovi cerija s samoorganiziranimi molekulami (SAM) alkildifosfonata. Rezultati so bili primerjani z rezultati, pridobljenimi za TCP konverzijsko prevleko SurTec® 650 Chromital TCP. Rezultati so pokazali, da je TCP prevleka sicer zagotavljala najvišjo odpornost proti koroziji med preizkušenimi površinskimi pripravami, takoj za njo pa je bila obdelava s SAM [97].

Smit je s sodelavci [45] raziskoval učinkovitost in značilnosti konverzijske prevleke na osnovi titana na aluminijevi zlitini AA3003. Konverzijska prevleka, ki je bila pripravljena iz kopeli na osnovi H_2TiF_6 na AA3003 podlago, je izboljšala stopnjo anodne inhibicije in zmanjšala gostoto korozijskega toka, medtem ko katodna inhibicija ni bila opažena [45].

Pomemben dejavnik pri nastanku in učinkovitosti ZrCC in Ti/ZrCC prevlek predstavlja tudi priprava površine aluminijevih zlitin.

V literaturi je bil dodatno preučen vpliv priprave površine pred nanosom konverzijske prevleke. Kemijske priprave običajno ciljajo na izboljšanje oprijema s konverzijskimi prevlekami in povečanje odpornosti proti koroziji v korozivnih okoljih [98], [99], [100], [101].

Alkalno čiščenje se pogosto uporablja za odstranjevanje olj, organskih onesnaževal in naravno oblikovanih oksidnih plasti. Plast usedlin, ki nastane med alkalnim čiščenjem, ter netopni intermetalni delci se nato odstranijo z uporabo dušikove kisline (HNO_3), ki obenem tudi pasivira površino [102]. Guo in Frankel sta poudarila, da lahko priprava pomembno vpliva na morfologijo površine in kemijsko sestavo, vendar je bila končna TCP prevleka po svoji zgradbi in morfologiji podobna klasičnim kromatnim konverzijskim prevlekam [11].

Poglavje 3

Materiali in metode

3.1 Materiali in priprava vzorcev

Eksperimentalni del je bil izveden na vzorcih folije iz aluminijeve zlitine AA3003 H19, debeline 50 µm, proizvedene v podjetju Impol d.o.o. (Slovenska Bistrica, Slovenija). Kemijska sestava zlitine, kot jo navaja proizvajalec, je podana v Tabeli 3.1. Iz folije so bili izrezani preizkušanci dimenzij 20 mm × 40 mm.

Tabela 3.1: Sestava AA3003 po podatkih proizvajalca.

Element	**Mn**	**Fe**	**Si**	**Cu**	**Zn**	**Cd**	**Al**
Vsebnost (ut. %)	1,1	0,6	0,14	0,13	0,009	0,0003	98,1

Vzorci so bili najprej 3 min ultrazvočno očiščeni (Elmasonic P 30 H) v potopljenem 99,0 % etanolu (Carlo Erba Reactants, Rodano, Italija) za odstranitev površinskih nečistoč ter posušeni s stisnjenim dušikom. Tako pripravljeni vzorci so bili označeni kot AA3003.

Za površinsko obdelavo so bili, poleg etanola, uporabljeni čistilni sredstvi SurTec® 132 in SurTec® 089 (SurTec International GmbH, Bensheim, Nemčija) ter dušikova kislina (65 %, Sigma Aldrich, Saint Louis, MO, ZDA). Glavna sestavina rahlo alkalnega sredstva SurTec® 132 je tetra kalijev pirofosfat, brez prisotnosti silikatov in tenzidov (pH= 8,3), medtem ko SurTec® 089 vsebuje neionske površinsko aktivne snovi, kot so amini, alkili iz kokosovega olja in etoksilirani maščobni alkoholi.

Za izpiranje in pripravo raztopin je bila uporabljena voda Milli-Q Direct z upornostjo $\geq$ 18 MΩ cm pri 25 °C (Millipore, Billerica, MA, ZDA). Uporabljene komercialne konverzijske prevleke so predstavljene v Tabeli 3.2.

Tabela 3.2: Osnovni podatki uporabljenih konverzijskih prevlek.

Oznaka prevleke	**Kratica**	**Proizvajalec**	**Vrsta**
SurTec® 650	ST650	SurTec International GmbH, Bensheim, Nemčija	TCP
MAVOMcoat 1700	MC1700	MAVOM Chemie BV, Alphen aan den Rijn, Nizozemska	ZrCC
MAVOMcoat 1300	MC1300	MAVOM Chemie BV, Alphen aan den Rijn, Nizozemska	TCP
MAVOMcoat 160/161	MC160/161	MAVOM Chemie BV, Alphen aan den Rijn, Nizozemska	ZrCC
Bonderite® M-NT 2040	B2040	Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf, Nemčija	Zr/TiCC
Bonderite® M-NT 30002	B30002	Henkel AG & Co. KGaA, Düsseldorf, Nemčija	TCP
Cromcoat CR 614	CR614	Condoroil Chemical S.r.l., Casale Litta, Italija	CCC

Elektrokemijske meritve so bile izvedene v dveh različnih raztopinah:

- **Raztopini NaCl z masnim deležem 3,5 %** (99,7 %, Fisher Scientific, Hampton, NH, ZDA), pH ≈ 5,5. V nadaljevanju označeno z 3,5 % NaCl.
- **Simulirani kisli dež**: 0,2 g Na_2SO_4 (99 %, Acros Organics, Hampton, NH, ZDA) + 0,2 g $NaHCO_3$ (Sigma Aldrich, Saint Louis, MO, ZDA) + 0,2 g $NaNO_3$ (99 %, Sigma Aldrich, Saint Louis, MO, ZDA) na 1 liter vode. pH raztopine je bil prilagojen med 4,9–5,1 z dodatkom 0,1 M H_2SO_4 (96 %, Carlo Erba Reagents, Barcelona, Španija).

3.2 Postopek priprave površine

Pred določitvijo končnega postopka priprave površine je bila izvedena optimizacija kemijske predobdelave aluminijeve zlitine AA3003. Preučeni so bili štirje različni postopki priprave površine: brez kemijske predobdelave (oznaka AA3003), kislinsko čiščenje (KC-AA3003), alkalno čiščenje (oznaka AC-AA3003), ter kombinacija alkalnega in kislinskega čiščenja (CP-AA3003).

Če ni navedeno drugače, so koncentracije podane kot masni deleži, w (%).

Vsi vzorci so bili pred nadaljnjo obdelavo najprej ultrazvočno očiščeni 3 min v 99,0 % etanolu in posušeni s stisnjenim dušikom.

3.2.1 Brez kemijske predobdelave (AA3003)

Po ultrazvočnem čiščenju in sušenju vzorci niso bili dodatno kemično obdelani.

3.2.2 Kislinsko čiščenje (KC-AA3003)

Vzorci so bili potopljeni v 50 % raztopino HNO_3 pri sobni temperaturi za 30 s, nato sprani z Milli-Q vodo in posušeni s stisnjenim dušikom.

3.2.3 Alkalno čiščenje (AC-AA3003)

Vzorci so bili obdelani v 2 % raztopini SurTec® 132 z dodatkom 0,5 % SurTec® 089 pri 40 °C za 3 min, nato sprani z Milli-Q vodo in posušeni s stisnjenim dušikom.

3.2.4 Kombinirano alkalno in kislinsko čiščenje (CP-AA3003)

Vzorci so bili najprej alkalno očiščeni v 2 % raztopini SurTec® 132 z dodatkom 0,5 % SurTec® 089 pri 40 °C za 3 min. Po izpiranju z Milli-Q vodo in sušenju s stisnjenim dušikom je sledilo kislinsko čiščenje v 50 % raztopini HNO_3 pri sobni temperaturi za 30 s. Po obdelavi so bili vzorci ponovno sprani z Milli-Q vodo in posušeni s stisnjenim dušikom.

Na podlagi izvedenih optimizacijskih poskusov je bil kot končni postopek priprave površine izbran kombinirani postopek alkalnega in kislinskega čiščenja (CP-AA3003), ki je bil uporabljen za pripravo vseh vzorcev pred nanosom konverzijskih prevlek v nadaljnjih eksperimentalnih raziskavah.

Mehansko brušenje ni bilo izvedeno, saj so predhodni testi pokazali, da pri foliji debeline 50 µm povzroča pokanje površine.

3.2.5 Nanos konverzijskih prevlek

Vse konverzijske prevleke so bile nanesene na predhodno pripravljene vzorce (opis v podpoglavju 3.2.1). Nanašanje konverzijske prevleke je potekalo s potopitvijo vzorcev v delovno konverzijsko kopel v 250 ml polietilenski posodi, pri čemer je bila kopel neprekinjeno mešana z magnetnim mešalom pri hitrosti 250 rpm. Po nanosu so bili vzorci sprani z 50 mL Milli-Q vode, nato 1 min potopljeni v svežo Milli-Q vodo pri sobni temperaturi in posušeni z izpihovanjem s stisnjenim dušikom. Pri nekaterih prevlekah je sledilo dodatno sušenje 3 min pri 100 °C (MC1700, MC1300, MC160/161).

Izbor koncentracije, pH in priporočenega temperaturnega območja je temeljil na priporočilih proizvajalcev in podatkih iz tehničnih listov posameznih konverzijskih prevlek [103], [104], [105], [106], [107], [108], [109]. Temperatura konverzije je bila praviloma sobna, tudi kadar so proizvajalci predlagali višje vrednosti (npr. ST650, priporočeno 30–40 °C), da bi preverili možnost industrijske uporabe pri nižjih temperaturah in manjši porabi energije. Čas konverzije (t_{kon}) je bil določen deloma na podlagi tehničnih listov in deloma z opazovanjem poteka OCP krivulje, saj nas je zanimalo, kako se lastnosti prevleke razlikujejo med kratko izpostavitvijo in v obdobju, ko se potek OCP krivulje stabilizira oziroma sprememba potenciala postane zanemarljiva. Tabela 3.3 povzema vse procesne pogoje nanašanja za posamezne prevleke, ki so bili osnova za načrtovanje eksperimentalnih sklopov.

Tabela 3.3: Pregled uporabljenih pogojev nanašanja posameznih konverzijskih prevlek.

Oznaka prevleke	Koncentracija	Ciljni pH (proizvajalec)	Dejanski pH	Dodatek za nastavitev pH	Temperatura konverzije	Čas konverzije	Dodatna obdelava
ST650	10 %, 25 %, 50 % (v)	3,7–3,95	3,9	1 % NaOH ali 5 % H_2SO_4	sobna T	90 s, 11 min, 18 min	-
MC1700	5 %	3,8-5,5	4,4	15 % NH_4HCO_3	sobna T	120 s, 10 min, 18 min, 30 min, 45 min	sušenje 3 min pri 100 °C
MC1300	5 %	3,5–4,5	4,1	25 % NH_3(aq)	sobna T	80 s, 7 min, 18 min, 45 min	sušenje 3 min pri 100 °C
MC160/161	1 % MC160 1 % MC161	n.p.	n.p.	-	sobna T	40 s, 10 min, 18 min, 45 min	sušenje 3 min pri 100 °C
B2040	1,4 %, 2,0 %, 4,1 %	n.p.	1,14	-	sobna T, 30 °C, 40 °C	80 s, 10 min, 18 min, 50 min	-
B30002	3 %	4–4,5	4,3	15 % NH_4HCO_3 ali HNO_3	sobna T	80 s, 13 min, 18 min	-
CR614	1,5 %	n.p.	-	-	35°C	3 min	-

Če ni navedeno drugače, so vse koncentracije, vključno z dodatki za nastavitev pH, podane kot masni deleži, w (%); (v) označuje volumski delež.

Ciljne pH vrednosti kopeli so bile izbrane v skladu s priporočili proizvajalcev posameznih konverzijskih prevlek. Ker originalni dodatki proizvajalcev za uravnavanje pH niso bili uporabljeni, je bila nastavitev pH izvedena z lastno izbranimi reagenti, kot je navedeno v Tabeli 3.3. Pri prevlekah, kjer prilagoditev pH v tehničnem listu ni bila zahtevana, pH kopeli ni bil dodatno spreminjan.

3.3 Metode karakterizacije površine

3.3.1 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM) in energijsko-disperzijska rentgenska spektroskopija (EDS)

Morfologija površine in prečnih prerezov konverzijskih prevlek je bila preučena z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) z uporabo signala povratno sipanih elektronov (BSE) in sekundarnih elektronov (SE, način LEI). Meritve so bile izvedene na mikroskopu JEOL JSM-7600F (Peabody, MA, ZDA), opremljenem z energijsko-disperzijskim rentgenskim spektrometrom (EDS) Oxford Instruments INCA (Abingdon, VB). Pospeševalne napetosti so bile 5 kV, 10 kV in 15 kV. Analizirano območje je bilo veliko nekaj mikrometrov, globina

analize pa približno 1 µm. Pred meritvami so bili vzorci prevlečeni s tanko plastjo ogljika, da se prepreči oziroma zmanjša nabijanje površine med obsevanjem z elektronskim snopom.

Pri EDS-analizi so mejne vrednosti zaznavanja običajno približno ≥ 1 at. % za elemente z nizkim vrstnim številom in približno ≥ 0,1 at. % (1000 ppm) za elemente z višjim vrstnim številom. Pri kvantitativni EDS-analizi brez uporabe standardov, ki se pogosto uporablja pri površinski karakterizaciji, znaša relativna napaka določanja koncentracij približno ±2–5 % za glavne elemente [110]. V skladu s tem so bile v tabelah elementne sestave koncentracije lahkih elementov (O in F) ter aluminija kot glavnega elementa substrata zaokrožene na 1 at. %.

FIB-SEM analiza

Izbrani vzorci so bili dodatno analizirani z uporabo vrstične elektronske mikroskopije s fokusiranim ionskim snopom (FIB-SEM) na napravi FEI Helios NanoLab 650 SEM v SE načinu pri 5 kV. EDS meritve so bile izvedene z Oxford Instruments AZtec sistemom in detektorjem X-max SDD (50 mm^2). Prečni prerezi so bili pripravljeni po nanosu tanke ogljikove plasti na površino. Na izbranem mestu prereza je bila najprej nanesena približno 0,2 µm debela zaščitna plast Pt z elektronsko inducirano depozicijo pri 2 kV in 0,8 nA, nato pa še približno 1 µm debela zaščitna plast Pt z ionsko inducirano depozicijo z Ga FIB snopom pri 30 kV in 0,24 nA. Po nanosu zaščitnih plasti je rezanje prevleke potekalo z Ga FIB snopom pri 30 kV in 0,77 nA, končno poliranje pa pri 30 kV in 83 pA. Slike vzdolž prečnega prereza so bile pridobljene v SE načinu pri 5 kV.

3.3.2 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Kemijska sestava površine in oksidacijska stanja elementov so bila analizirana z rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS) na napravi PHI-TFA (Physical Electronics Inc., Feldkirchen, Nemčija). Meritve so potekale v vakuumu reda 10^{-9} mbar. Analizirano območje je imelo premer 0,4 mm, globina analize pa je bila približno 3–5 nm. Površina je bila obsevana z monokromatskim Al K α virom (E = 1486,6 eV). Širokoenergijski pregledi spektri so bili posneti pri prehodni energiji 187 eV za identifikacijo in kvantifikacijo elementov, spektri visoke ločljivosti pa pri 29 eV in energijski ločljivosti približno 0,6 eV.

XPS spektri so bili obdelani z Multipak programsko opremo (verzija 8.1), pri čemer je bila lestvica vezavne energije poravnana na vezavni energiji C 1s = 284,8 eV (C–C/C–H vezi). Ogljik kot adventivni element ni bil vključen v izračun površinske elementne sestave. Globinske profile oksidnih plasti smo dobili z Ar^+ ionskim jedkanjem pri hitrosti 1,1 nm/min, izračunani na osnovi plasti Al_2O_3 znane debeline, pripravljene z depozicijo atomskih plasti (angl. Atomic layer deposition ALD). Posamezni spektri so bili fitani s programom XFIT [111].

3.3.3 Masna spektroskopija sekundarnih ionov z merjenjem časa preleta (ToF-SIMS)

Globinski profili izbranih vzorcev so bili izmerjeni s sekundarno ionsko masno spektrometrijo z merjenjem časa preleta (ToF-SIMS) na napravi TOF SIMS 5 (ION TOF, Münster, Nemčija). Jedkanje je potekalo s Cs^+ ionskim snopom pri energiji 2 keV na območju 400 × 400 $µm^2$, medtem ko so bili spektri zabeleženi z Bi^+ primarnim ionskim snopom pri 30 keV na območju 100 × 100 $µm^2$. Detektirani so bili negativni sekundarni ioni. Hitrost jedkanja (≈ 0,35 nm/s) je bila ocenjena glede na Ni/Cr standard.

3.3.4 Merjenje hrapavosti površine

Hrapavost površine je pomemben parameter, ki lahko vpliva na omočenje, oprijem in enakomernost tvorbe konverzijskih prevlek. Zato je bila pred začetkom nanosa prevlek določena hrapavost aluminijeve podlage v začetnem stanju.

Hrapavost podlage (R_a) je znašala 0,175 µm ± 0,0051 µm in je bila izmerjena na petih naključno izbranih linijah dolžine 4 mm z uporabo kontaktnega profilometra s tipalom Bruker DektakXT (Bruker, Billerica, MA, ZDA) z 2 µm konico, ki je deloval v načinu »soft-touch« s silo 1 mN. Zbrani podatki so bili obdelani z uporabo programske opreme TalyMap Gold 6.2.

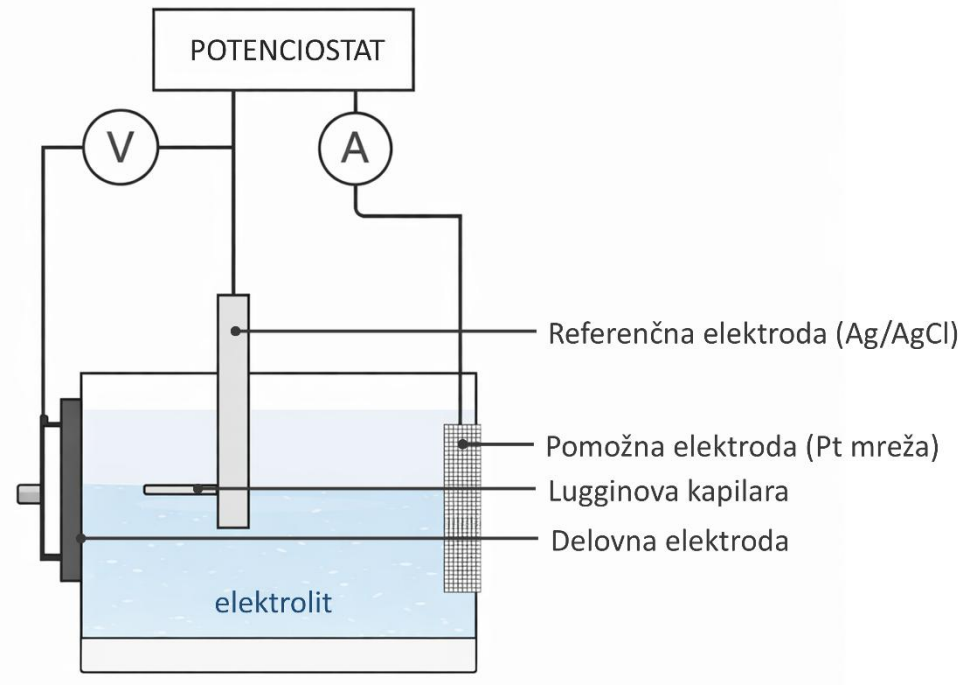
3.4 Metode za oceno korozijske odpornosti

3.4.1 Elektrokemijske metode

Pred potenciodinamskimi (PD) polarizacijskimi meritvami so bili vzorci s konverzijskimi prevlekami podvrženi različnim naknadnim obdelavam:

- sušenje na zraku 15 min,
- sušenje na zraku 24 h,
- potopitev v 3,5 % NaCl 24 h ter
- potopitev v simuliranem kislem dežju za 24 h.

Elektrokemijske meritve so bile izvedene pri sobni temperaturi v trielektrodnem sistemu korozijske celice (K0235 Flat Cell Kit, prostornina 250 mL, Metrohm Autolab, Utrecht, Nizozemska). Preizkušanec (delovna elektroda) je bil vgrajen v teflonski nosilec z izpostavljeno površino 1 cm^2. Kot referenčna elektroda je bila uporabljena Ag/AgCl elektroda (nasičena z AgCl/KCl, potencial 0,197 V proti standardni vodikovi elektrodi), kot pomožna elektroda pa platinasta mreža. Shematski prikaz elektrokemijske celice je prikazan na Sliki 2.



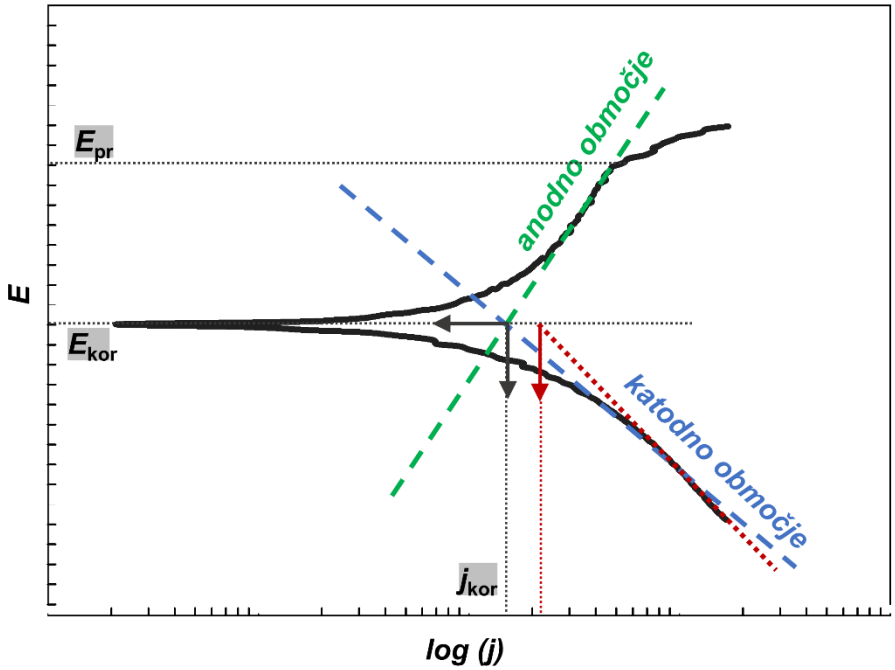
Slika 2: Shematski prikaz elektrokemijske celice.

Meritve so potekale s potenciostatom/galvanostatom Autolab PGSTAT 12 (Metrohm Autolab, Utrecht, Nizozemska) in bile krmiljene z Nova 2.1 programsko opremo. Vse vrednosti potencialov so v tej študiji izražene glede na Ag/AgCl elektrodo.

Elektrokemijske meritve so bile izvedene v različnih korozivnih medijih (opisano v poglavju 3.1). Najprej je bil vzorec stabiliziran 1 h pri potencialu odprtega tokokroga (OCP), da se je doseglo kvazi stabilno stanje. Kot kriterij stabilnosti je bilo uporabljeno priporočilo Kellyja, po katerem je kvazi stabilno stanje doseženo, ko se potencial OCP v obdobju 10 min spremeni za manj kot 5 mV [112]. Nato so bile izvedene meritve linearne polarizacije v območju ±10 mV glede na OCP, s hitrostjo spreminjanja potenciala s časom ($\mathrm{d}E/\mathrm{d}t$) 0,1 mV/s. Vrednost polarizacijske upornosti (R_p) je bila določena z linearno ekstrapolacijo gostote toka v odvisnosti od spremembe potenciala z uporabo Nova programske opreme.

Po tem so bile izvedene PD polarizacijske krivulje pri $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t$ 1 mV/s, ki so se začele snemati pri –250 mV glede na OCP v anodni smeri, dokler tok ni dosegel 0,1 mA. Za vsak vzorec so bile meritve izvedene najmanj trikrat. V tabelah so rezultati predstavljeni kot povprečje ± standardni odklon, medtem ko je v grafih zaradi preglednosti prikazana ena reprezentativna polarizacijska krivulja.

Iz polarizacijskih krivulj so bili s Taflovo analizo, izvedeno z Nova programsko opremo, ocenjeni elektrokemijski korozijski parametri: korozijski potencial (E_kor), gostota korozijskega toka (j_kor) in potencial preboja (E_pr) kot je shematsko prikazano na Sliki 3. E_pr je bil določen kot potencial, pri katerem gostota toka začne izrazito naraščati znotraj pasivnega območja. Velikost pasivnega območja je bila izražena kot $\Delta E = |E_\mathrm{pr} - E_\mathrm{kor}|$. Kadar anodna krivulja ni izkazovala jasno izraženega Tafelovega območja, je bil korozijski tok ocenjen z aproksimacijo na podlagi katodne premice in korozijskega potenciala, kot presečišče katodne premice z linijo skozi E_kor (Slika 3, rdeča premica).



Slika 3: Shematski prikaz določanja elektrokemijskih korozijskih parametrov (E_{kor}, j_{kor} in E_{pr}) iz potentiodinamične polarizacijske krivulje.

Mehanizem tvorbe prevleke je bil preučevan z meritvami OCP v konverzijski kopeli v odvisnosti od časa. Uporabljena je bila enaka oprema, kot je navedeno zgoraj, s polietilensko posodo prostornine 250 mL. Izpostavljena površina vsakega vzorca je znašala 2 cm^2. Kot referenčna elektroda je bila uporabljena Ag/AgCl elektroda.

3.4.2 Preizkus v slani komori (ISO 9227)

Preizkusi v slani komori so bili izvedeni v skladu z mednarodnim standardom ISO 9227:2017 (Corrosion tests in artificial atmospheres — Salt spray tests) v komori prostornine 0,17 m^3 (ASCOTT, Staffs, Velika Britanija). Uporabljena je bila raztopina NaCl z 5 % masnim deležem, pripravljena z Milli-Q vodo in filtrirana pred uporabo. Preizkus je potekal pri pretoku slane raztopine 5–10 mL/min in tlaku razprševanja 85 kPa, pri čemer je bila temperatura vlažilne komore 46 °C, temperatura v glavni komori pa 35 ± 2 °C.

Pred začetkom preizkusa so bili robovi vzorcev zaščiteni z lepilnim trakom, da se je preprečila korozija nezaščitenih delov. Vzorci so bili nameščeni v plastično stojalo pod kotom približno 45° glede na navpičnico. Skupno trajanje izpostavitve je bilo 500 h. Napredek korozije je bil spremljan z vizualnim pregledom in po potrebi dokumentiran s fotografijami v izbranih časovnih intervalih, prilagojenih opaženim spremembam na površini. Po koncu izpostavitve so bile na vzorcih izvedene PD meritve za ovrednotenje preostale korozijske odpornosti glede na tisto pred testiranjem.

Poglavje 4

Optimizacija priprave površine AA3003 pred nanosom konverzijske prevleke

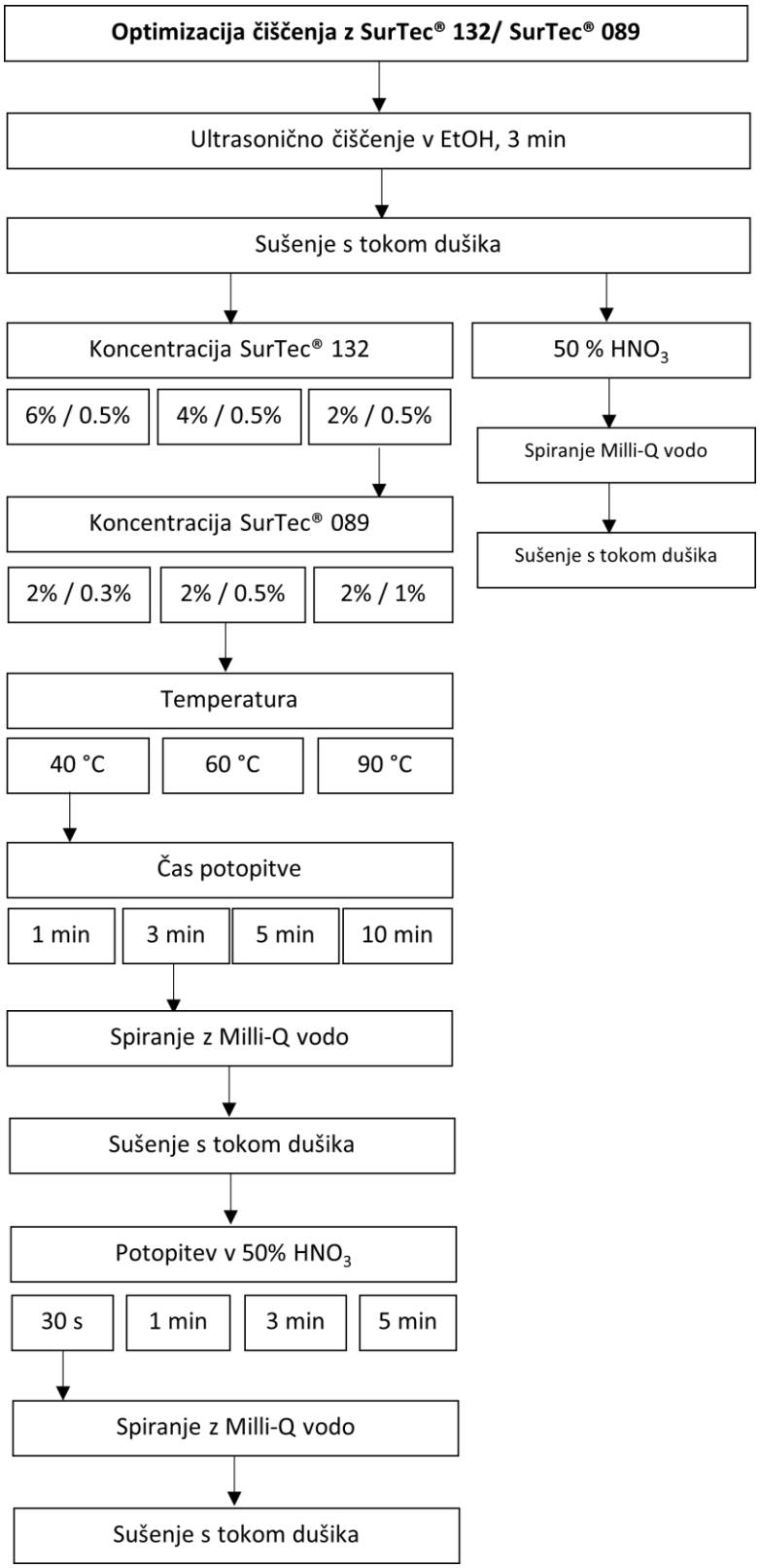
4.1 Uvod

Pred nanosom konverzijske prevleke je ključna ustrezna priprava površine aluminijeve zlitine, saj odstrani organske in anorganske nečistoče, nehomogene oksidne plasti ter razkrije aktivno kovinsko podlago, kar omogoča dober oprijem zaščitnega sloja. S tem se poveča homogenost površine, zmanjša tveganje za lokalizirano korozijo in omogoči enakomerna tvorba prevleke.

Pri zlitini AA3003, ki vsebuje intermetalne delce tipa Al(Fe,Mn) in Al(Fe,Mn)Si, je tak postopek še posebej pomemben, saj so ti delci elektrokemijsko različni od aluminijeve matrice in lahko delujejo kot mesta za začetek korozije.

V tej študiji je bil postopek kemijske priprave optimiziran z namenom zagotoviti čim večjo korozijsko odpornost površine pred nanosom konverzijske prevleke. Optimizacija je potekala v več korakih z variiranjem posameznih parametrov ob nespremenjenih ostalih: (i) koncentracija SurTec® 132 (2 %, 4 %, 6 %) pri konstantni koncentraciji SurTec® 089 (0,5 %), (ii) koncentracija SurTec® 089 (0,3 %, 0,5 %, 1 %) pri optimalni koncentraciji SurTec® 132, (iii) temperatura mešanice obeh spojin (40 °C, 60 °C, 90 °C) ter (iv) čas potopa v mešanico obeh spojin (1, 3, 5, 10 min) in čas obdelave v 50 % HNO_3 (30 s, 1, 3, 5 min) po zaključenem alkalnem čiščenju (Slika 4).

Na podlagi elektrokemijskega vrednotenja je bil izbran optimalen postopek (opisan v poglavju 3.2.4), ki združuje alkalno čiščenje z 2 % SurTec® 132 in 0,5 % SurTec® 089 (40 °C, 3 min) ter kratkotrajno obdelavo v 50 % HNO_3 (30 s), t. i. desmutting. Ta postopek je bil primerjan z drugimi možnimi pristopi (samo alkalno čiščenje, samo kislinsko čiščenje in neobdelana površina). Poleg elektrokemijskih meritev je bila izvedena tudi morfološka in kemijska analiza površine (SEM/EDS) za primerjavo različnih postopkov ter podrobna karakterizacija optimalne priprave.

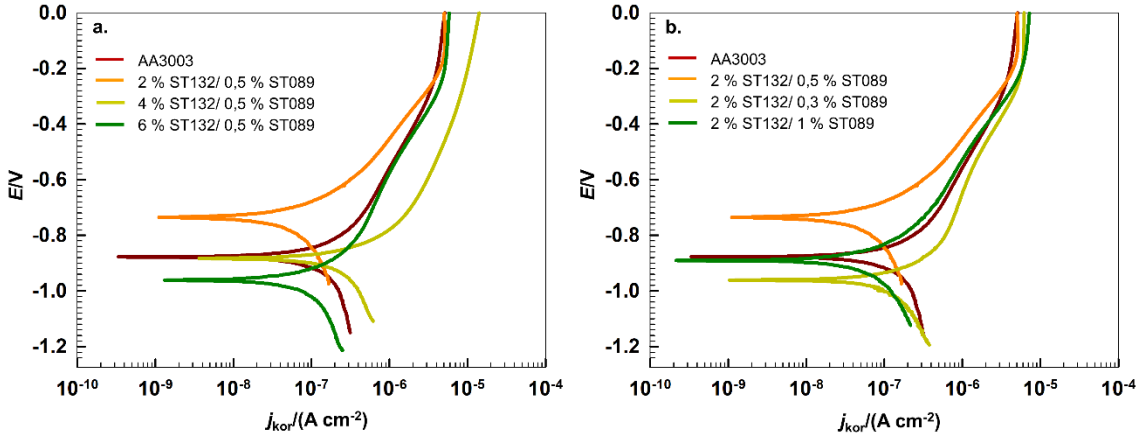


Slika 4: Shematski prikaz izbire kemijske obdelave vzorca AA3003 z uporabo komercialnih čistil SurTec® 132 in SurTec® 089 za odstranjevanje organskih onesnaževal ter HNO_3 za odstranjevanje oksidne plasti in ostankov po alkalnem čiščenju.

4.2 Vpliv koncentracije SurTec® 132 in SurTec® 089

Vpliv koncentracije alkalnih čistil je bil ocenjen z meritvami v simuliranem kislem dežju. Na Sliki 5a so prikazane polarizacijskae krivulje za različne koncentracije SurTec® 132 (2 %, 4 %, 6 %) pri konstantni koncentraciji SurTec®089 (0,5 %). Najboljše elektrokemijske lastnosti so bile dosežene pri 2 % ST132, kjer je R_p znašal 830 kΩ cm² (Tabela 4.1), E_{kor} se je premaknil proti bolj pozitivnim vrednostim (–0,76 V), j_{kor} pa je bil najnižji (0,07 µA cm^{-2}). Povečanje koncentracije na 4 % in 6 % je povzročilo izrazito zmanjšanje R_p in povečanje j_{kor}, kar kaže na manj učinkovito zaščito.

Na Sliki 5b je prikazan vpliv koncentracije SurTec® 089 (0,3 %, 0,5 %, 1 %) pri optimalni koncentraciji ST132. Rezultati (Tabela 4.1) potrjujejo, da je optimalna koncentracija ST089 znašala 0,5 %, medtem ko sta nižja (0,3 %) in višja (1 %) koncentracija povzročili znižanje R_p in povečanje j_{kor}.



Slika 5: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v simuliranem kislem dežju za vzorce AA3003 in AA3003 očiščene z različnimi koncentracijami: (a) Surtec® 132; (b) Surtec® 089 pri konstantni temperaturi 40 °C in času potopitve 3 minute. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 4.1: Polarizacijska upornost (R_p), gostota korozijskega toka (j_{kor}) in korozijski potencial (E_{kor}), izmerjeni v simuliranem kislem dežju za vzorce AA3003 pri optimizaciji parametrov kemijske priprave površine, pri čemer AA3003 predstavlja referenčni vzorec brez kemijske predobdelave.

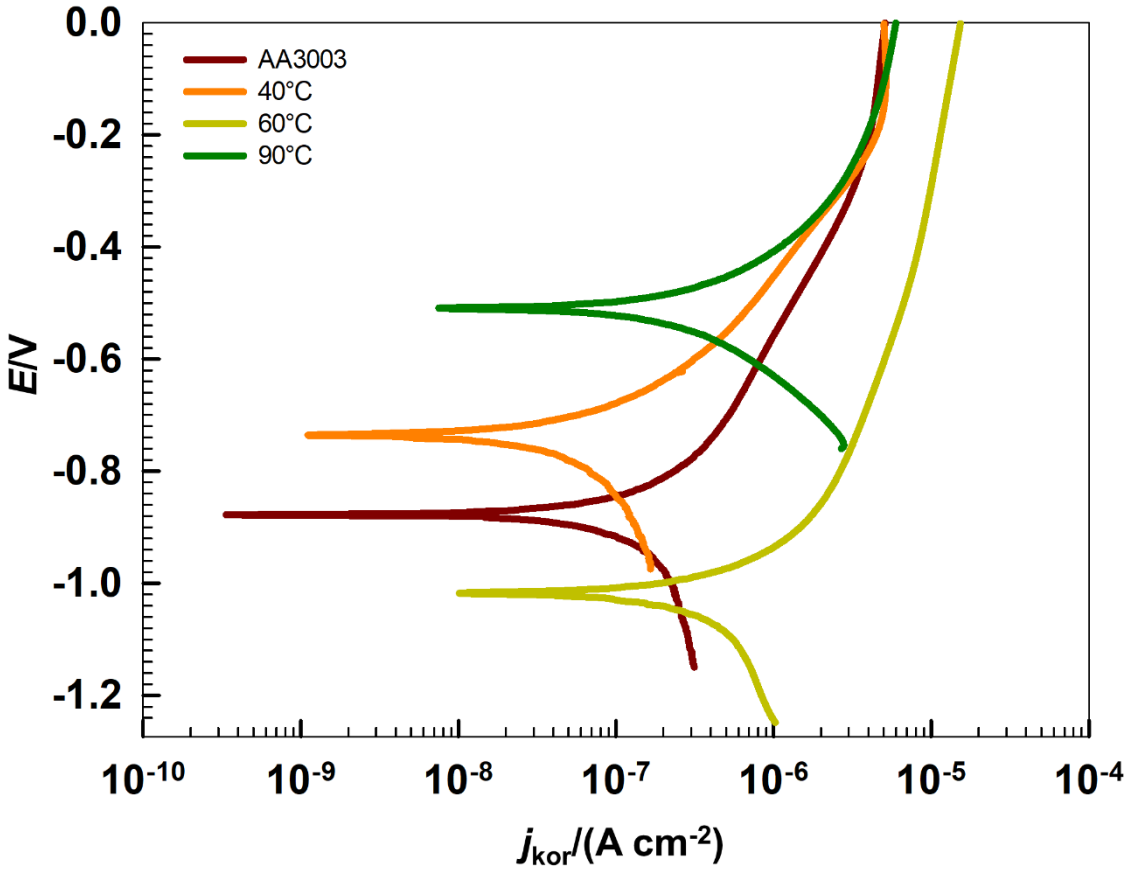
Parameter	**Vzorec**	R_p/(kΩ cm²)	E_{kor}/V	j_{kor}/(µA cm⁻²)
	AA3003	610 ± 130	-0,880 ± 0,003	0,09 ±0,02
Koncentracija ST132	2 % ST132/ 0,5 % ST089	830 ± 230	-0,76 ± 0,01	0,07 ± 0,02
	4 % ST132/ 0,5 % ST089	110 ± 20	-0,79 ± 0,13	0,30 ± 0,02
	6 % ST132/ 0,5 % ST089	580 ± 180	-0,92 ± 0,05	0,08 ± 0,04
Koncentracija ST089	2 % ST132/ 0,3 % ST089	370 ± 20	-0,78 ± 0,01	0,10 ± 0,01
	2 % ST132/ 1 % ST089	400 ± 230	-0,93 ± 0,05	0,11 ± 0,04
Temperatura	40 °C	880 ± 230	-0,76 ± 0,01	0,07 ± 0,02
	60 °C	180 ± 130	-0,86 ± 0,22	0,32 ± 0,03
	90 °C	110 ± 20	-0,47 ± 0,06	1,22 ± 0,04
Čas potopitve v SurTec mešanico	3 min	850 ± 380	-0,740 ± 0,001	0,06 ± 0,02
	1 min	215 ± 7	-0,92 ± 0,11	0,18 ± 0,01
	5 min	150 ± 50	-0,96 ± 0,08	0,17 ± 0,04
	10 min	220 ± 70	-0,85 ± 0,06	0,4 ± 0,3
Čas kislinskega čiščenja	1 min v HNO_3	80 ± 50	-0,62 ± 0,02	0,6 ± 0,5
	3 min v HNO_3	50 ± 1	-0,60 ± 0,01	0,85 ± 0,02
	5 min v HNO_3	63 ± 8	-0,71 ± 0,12	1,81 ± 0,07
	30 s v HNO_3	830 ± 230	-0,76 ± 0,01	0,07 ± 0,02

4.3 Vpliv temperature

Kot prikazuje Slika 6, je bila optimalna temperatura mešanice 40 °C, kjer sta bili doseženi najugodnejši vrednosti polarizacijske upornosti in gostote korozijskega toka (R_p = 850 kΩ cm², j_{kor} = 0,06 µA cm⁻² (Tabela 4.1). Povečanje temperature na 60 °C in 90 °C je povzročilo občutno poslabšanje korozijske odpornosti, saj se je R_p zmanjšal na 180 kΩ cm² oziroma 110 kΩ cm², gostota korozijskega toka pa se je v primerjavi z obdelavo pri 40 °C povečala približno 5-krat pri 60 °C in približno 20-krat pri 90 °C.

Korozijski potencial je pri obdelavi pri 40 °C dosegel vrednost −0,74 V, kar v primerjavi z meritvami pri 60 °C (−0,86 V) nakazuje manj aktivno obnašanje površine. Pri 90 °C je bil E_{kor} sicer premaknjen v bolj pozitivno območje (−0,47 V), vendar temu ni sledilo izboljšanje korozijske odpornosti, kar potrjujejo nizke vrednosti R_p in izrazito povečana gostota korozijskega toka. To kaže, da spremembe E_{kor} pri višjih temperaturah niso neposredno povezane z zaščitnimi lastnostmi nastale površinske plasti.

Takšen trend nakazuje, da višje temperature negativno vplivajo na stabilnost in zaščitno učinkovitost oksidne plasti, verjetno zaradi hitrejše kinetike raztapljanja in neenakomerne tvorbe površinskega sloja, kar vodi v manj kompaktno in bolj prepustno zaščitno plast.

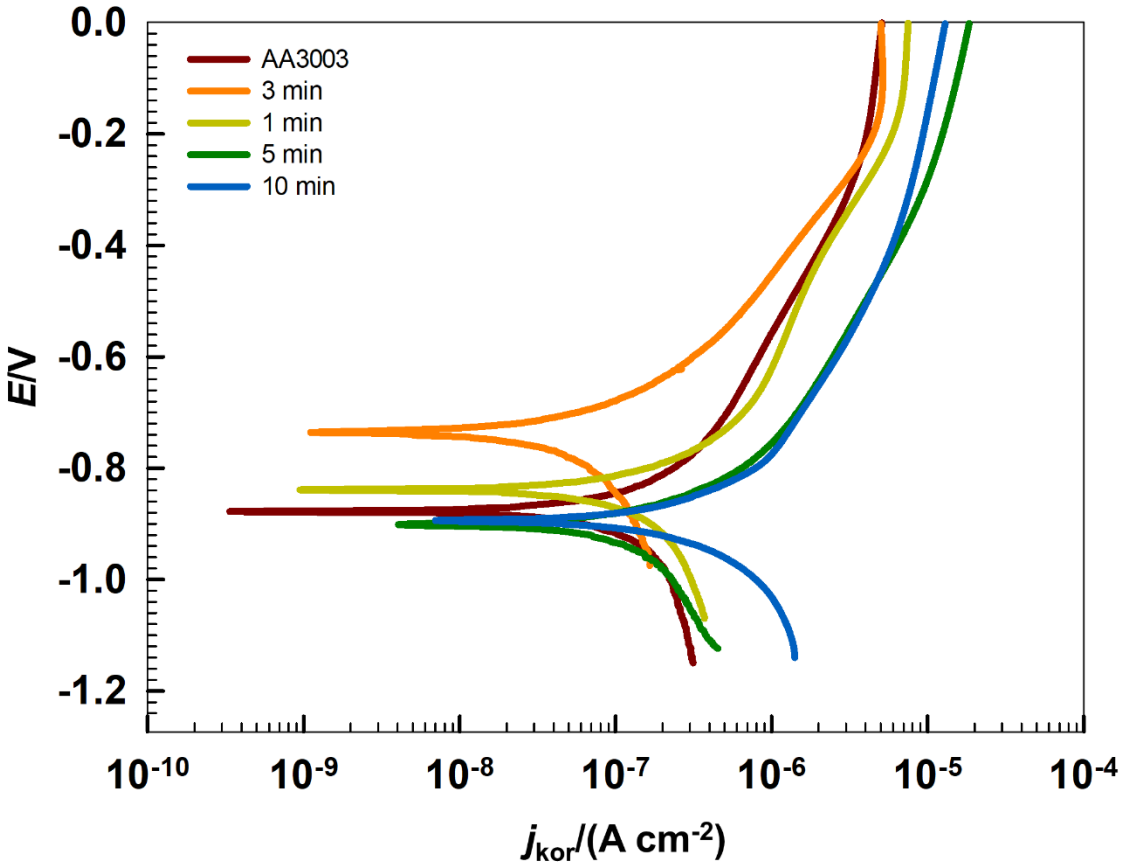


Slika 6: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v simuliranem kislem dežju za vzorce AA3003 in AA3003 očiščene z 2 % SurTec 132 in 0,5 % SurTec 089 za 3 minute pri različnih temperaturah (40 °C, 60 °C in 90 °C). $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

4.4 Vpliv časa potopitve v SurTec® mešanico

Rezultati na Sliki 7 kažejo, da je bil optimalen čas potopitve 3 min. Pri tem času je bil R_p najvišji (850 kΩcm^2) in j_kor najnižji (0,06 µA cm^{-2}) (Tabela 4.1). Krajši čas potopitve (1 min) je vodil v nižjo polarizacijsko upornost in višjo gostoto korozijskega toka, kar nakazuje, da v tem času površina še ni dosegla stanja, ki bi zagotavljalo optimalno elektrokemijsko zaščito. Daljši časi potopitve (5 in 10 min) so povzročili povečanje gostote korozijskega toka in zmanjšanje polarizacijske upornosti, kar je lahko posledica prekomernega raztapljanja površine ter s tem povezane spremembe površinske morfologije, vključno z morebitnim večjim vplivom intermetalnih delcev na korozijsko obnašanje.

Korozijski potencial je pri času potopitve 3 min dosegel vrednost −0,74 V, medtem ko se je pri krajšem in daljših časih potopitve premaknil v bolj negativno območje, kar kaže na bolj aktivno elektrokemijsko obnašanje površine in je skladno z opaženimi spremembami R_p in j_kor.

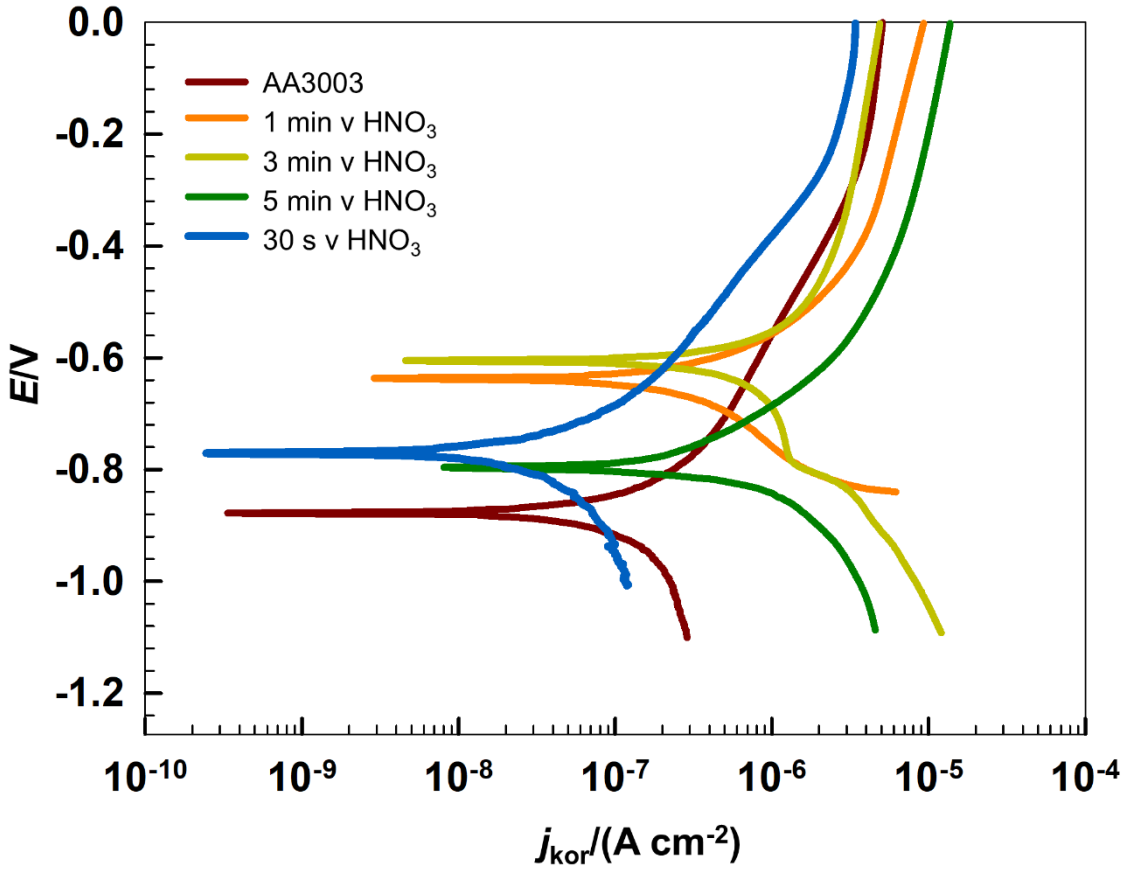


Slika 7: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v simuliranem kislem dežju za vzorce AA3003 in AA3003 očiščene z 2 % SurTec 132 in 0,5 % SurTec 089 pri 40 °C za različne čase potopitve (1, 3, 5 in 10 min). $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

4.5 Vpliv časa potopitve v 50 % HNO_3

Na Sliki 8 so prikazane polarizacijske krivulje za različne čase potopitve v 50 % HNO_3 pri optimalnih pogojih alkalnega čiščenja. Najboljše lastnosti so bile dosežene pri 30 s obdelave, kjer je R_p znašal 830 kΩ cm² (Tabela 4.1), gostota korozijskega toka je ostala nizka (j_{kor} =0,07 µA cm^{-2}), korozijski potencial pa se je v primerjavi z neobdelanim vzorcem pomaknil proti manj negativnim vrednostim ($E_{kor} = -0{,}76$ V).

Daljši časi potopitve (1–5 min) so hkrati povzročili izrazito znižanje polarizacijske upornosti (< 100 kΩ cm²) in povečanje gostote korozijskega toka, kar je verjetno posledica prekomernega jedkanja površine, ki vodi v manj enakomerno površinsko plast ter lahko poveča vpliv intermetalnih delcev na korozijsko obnašanje.



Slika 8: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v simuliranem kislem dežju za vzorce AA3003, in AA3003 očiščene z 2 % SurTec 132 in 0,5 % SurTec 089 pri 40 °C in času potopitve 3 minute, ter obdelane v 50 % HNO_3 pri različnih časih potopitve (30 s, 1, 3 in 5 min). $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

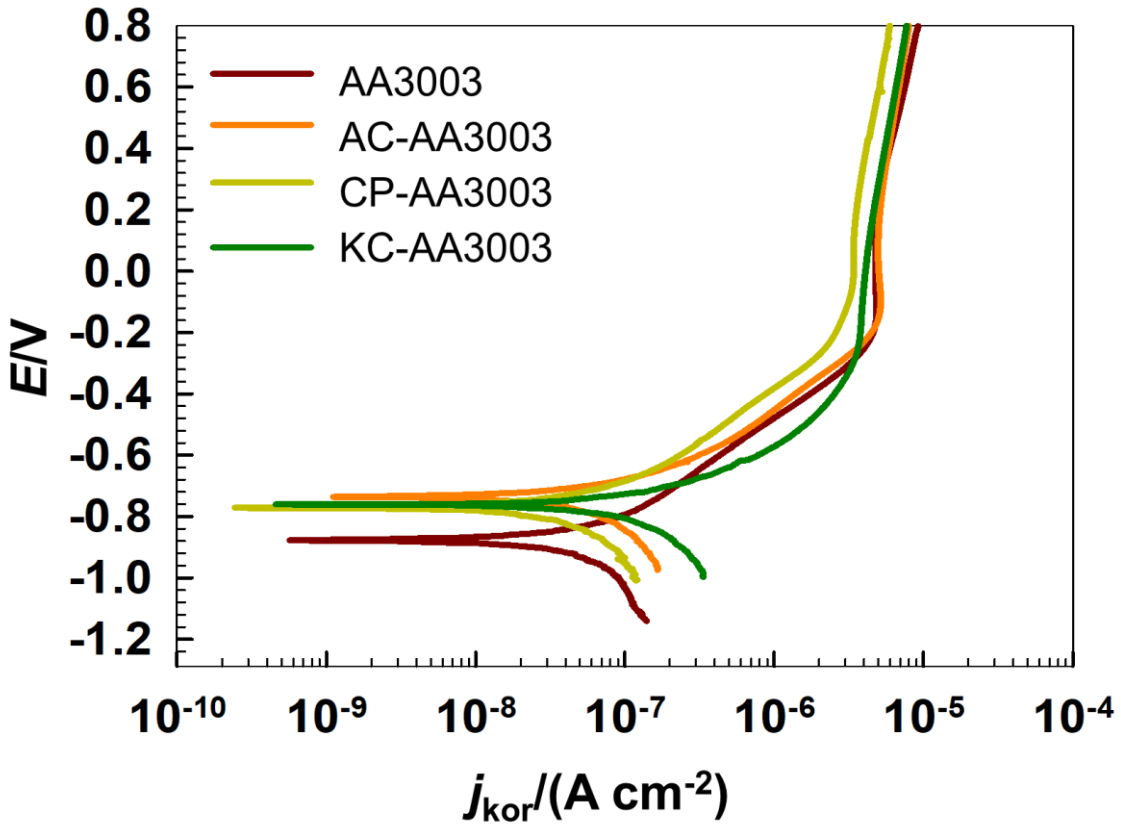
4.6 Primerjava različnih postopkov kemijske priprave

Za dodatno ovrednotenje vpliva posameznih postopkov kemijske priprave je bila izvedena primerjava štirih različnih postopkov priprave površine, ki so bili opisani v poglavjih 3.2.1-3.2.4, v nadljevanju pa so uporabljene naslednje oznake vzorcev:

1. AA3003- brez kemijske obdelave
2. AC-AA3003- alkalno čiščenje
3. KC-AA3003- kislinsko čiščenje
4. CP-AA3003- kombinirano alkalno in kislinsko čiščenje (kemijsko čiščenje)

4.6.1 Elektrokemijsko vrednotenje

Polarizacijske krivulje, posnete v simuliranem kislem dežju (15 min po izpostavi v elektrolitu), so prikazane na Sliki 9, elektrokemijski parametri pa v Tabeli 4.2.



Slika 9: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v simuliranem kislem dežju za AA3003, AC-AA3003, CP-AA3003 in KC-AA3003. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 4.2: Polarizacijska upornost (R_p), gostota korozijskega toka (j_kor) in korozijski potencial (E_kor), izmerjeni v simuliranem kislem dežju za AA3003 po različnih postopkih kemijske priprave površine (Slika 9).

Vzorec	**OCP/V**	R_p/(kΩ cm²)	E_kor/V	j_kor/(µA cm⁻²)
AA3003	-0,88 ± 0,03	610 ± 131	-0,880 ± 0,003	0,09 ± 0,02
AC-AA3003	-0,7200 ± 0,0004	850 ± 390	-0,737 ± 0,001	0,03 ± 0,01
CP-AA3003	-0,760 ± 0,003	830 ± 230	-0,76 ± 0,01	0,07 ± 0,02
KC-AA3003	-0,76 ± 0,01	360 ± 80	-0,77 ± 0,01	0,12 ± 0,09

Vzorec AA3003 izkazuje relativno visoko polarizacijsko upornost ($R_\mathrm{p} \approx 610$ kΩ cm²) in nizko gostoto korozijskega toka (≈ 0,09 µA cm⁻²), kar je mogoče pripisati prisotnosti naravne oksidne plasti, ki kljub izpostavitvi simuliranemu kislemu dežju še vedno zagotavlja določeno stopnjo pasivacije. Kljub temu so vrednosti E_kor pri neobdelanem vzorcu najbolj negativne, kar kaže na bolj aktivno površino v primerjavi s kemijsko obdelanimi vzorci.

Po alkalnem čiščenju je opazen pomik E_kor proti manj negativnim vrednostim, kar je mogoče pripisati spremembam površinskega stanja po odstranitvi organskih in anorganskih nečistoč. Hkrati se gostota korozijskega toka zmanjša, kar nakazuje znižano hitrost korozije v primerjavi z neobdelano podlago.

Vzorec CP-AA3003, ki združuje alkalno čiščenje in kratkotrajno potopitev v raztopino HNO_3, kaže primerljive vrednosti E_{kor} in R_p z alkalno očiščenim vzorcem AC-AA3003. Gostota korozijskega toka pa je nekoliko višja kot pri alkalno očiščenem vzorcu, zato kombinirani postopek v teh pogojih ne vodi do dodatnega izboljšanja korozijske odpornosti. Čeprav je obdelava v HNO_3 v literaturi pogosto povezana z odstranitvijo ostankov nečistoč in delno oksida, ki se razptopijo pri alkalnem čiščenju, se to v obravnavanih pogojih ne odrazi v izboljšani korozijski odpornosti ocenjeni na osnovi j_{kor} in R_p.

Pri vzorcu, obdelanem samo v HNO_3 brez predhodnega alkalnega čiščenja, se polarizacijska upornost zmanjša na 360 kΩ cm^2, medtem ko se gostota korozijskega toka poveča. Takšno obnašanje kaže na manj ugodno stanje površine, kar je mogoče pripisati nepopolni odstranitvi površinskih nečistoč in neenakomerni aktivaciji površine pri izključno kisli obdelavi.

4.6.2 Površinska analiza (SEM/EDS)

Splošne značilnosti površinske morfologije in povprečne kemijske sestave površine po različnih postopkih kemijske priprave zlitine AA3003 so prikazane na Sliki 10 in povzete v Tabeli 4.3. Čeprav osnovna topografija površine ostaja podobna, imajo posamezne obdelave opazen vpliv na njeno kemijsko sestavo.

Neobdelana površina AA3003 (Slika 10a) vsebuje predvsem Al in O, skupaj z manjšimi deleži Mn, Fe in Si, kar je v skladu z osnovno sestavo zlitine. Kisik je prisoten zaradi naravno formirane oksidne plasti in morebitnih površinskih kontaminantov. V EDS analizi (Tabela 4.3) je delež kisika znašal 2 at. %, kar predstavlja najnižjo vrednost med preučenimi postopki, medtem ko Cu in K na površini nista bila zaznana.

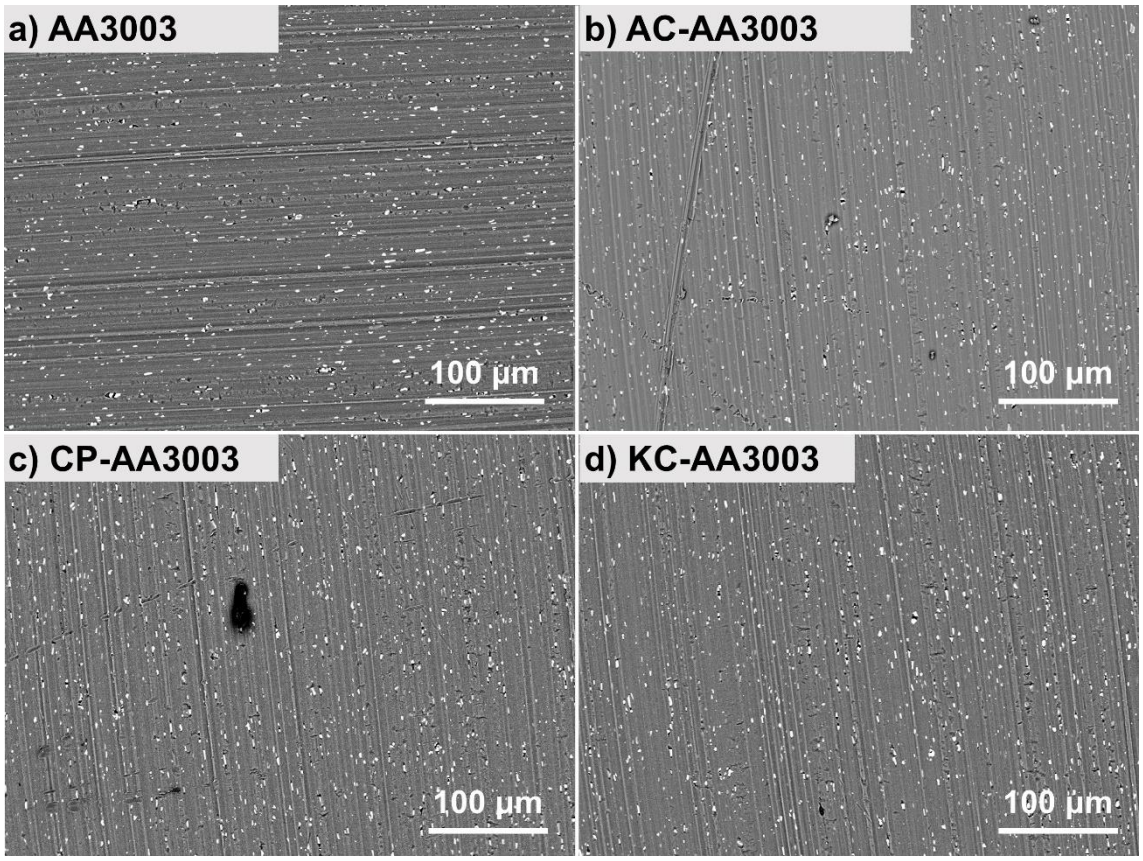
Po alkalnem čiščenju (Slika 10b) površina ostane enakomerna, z vidnimi svetlimi območji, ki ustrezajo intermetalnim delcem (IMD). EDS analiza (Tabela 4.3) je pokazala višjo vsebnost kisika (3 at. %) v primerjavi z neobdelanim vzorcem (2 at. %), kar nakazuje nastanek debelejše oksidne plasti, hkrati pa se zazna majhna količina Cu (0,1 at. %) in K (0,1 at. %), pri čemer slednji izvira iz uporabljenega čistila SurTec 089. Podoben pojav s povečanjem deleža Cu so pri drugih aluminijevih zlitinah opazili tudi B. van Dam s sod. [113] in Tiringer s sod. [98], kjer alkalna priprava povzroči selektivno raztapljanje matrice zlitine in razkritje Cu-bogatih intermetalnih faz.

Vzorec CP-AA3003 (Slika 10c, Tabela 4.3) je pokazal najvišjo vsebnost kisika med vsemi postopki (4 at. %), kar je v skladu z nastankom debelejše in stabilnejše oksidne plasti. Prisotnost Cu (0,1 at. %) in Fe nakazuje, da so intermetalni delci (IMD), bogati s Cu in Fe, po postopku delno izpostavljeni na površini, medtem ko odsotnost K nakazuje na učinkovito odstranitev ostankov alkalnega čistila in enakomerno pasivacijo površine. Podoben učinek so Tiringer s sod. [98] opazili pri zlitinah AA7075-T6 in AA2024-T3, kjer je postopek alkalnega čiščena s SurTec čistilom in kombinacijo HNO_3 ohranil razmeroma homogeno morfologijo površine brez izrazitih, gobastih Cu-depozitov, ki so značilni za bolj agresivno alkalno jedkanje ($NaOH/HNO_3$). Po njihovih ugotovitvah je SurTec čistilo milejše od NaOH in povzroči manj agresivno jedkanje, medtem ko HNO_3 učinkovito odstrani ostanke oksida in pasivira površino. Naši rezultati za AA3003 potrjujejo ta trend, saj kombinirani postopek vodi do bolj enakomerne površinske kemije in večje oksidne vsebnosti kot posamezna obdelava z alkalnim čistilom ali HNO_3.

Pri vzorcu KC-AA3003 (Slika 10d) se površina vizualno ni bistveno spremenila glede na neobdelan vzorec. EDS analiza povprečne površinske sestave (Tabela 4.3) kaže nekoliko nižjo vsebnost kisika (3 at. %) v primerjavi z obdelavo s CP-AA3003 (4 at. %), kar nakazuje tanjšo ali manj razvito oksidno plast po kislinski obdelavi. Poleg Al, Mn, Fe in Si, ki izvirajo iz osnovne zlitine, je zaznana tudi prisotnost Cu (0,1 at. %), ki je pri neobdelanem vzorcu odsoten. Opazovano majhno povečanje vsebnosti Cu na CP-AA3003 v naši raziskavi (v

primerjavi z neobdelano površino) bi lahko razložili podobno kot Gharbi s sod. [114], kjer so pri AA2024-T3 ugotovili, da HNO_3 najprej povzroči raztapljanje Al in drugih anodnih elementov, nakar pride do relativne obogatitve površine s Cu. Del tega Cu lahko ostane kot pasiviran na površini v obliki oksidov, kar dodatno prispeva k korozijski odpornosti. Avtorji so ta proces povezali tudi s premikom korozijskega potenciala proti bolj pozitivnim vrednostim, kar pripisujejo preostalim plemenitejšim fazam na površini. Podobno poročajo tudi v študiji B. van Dam s sod. [113], kjer pravijo, da čiščenje z dušikovo kislino odstrani oksidno plast in manj stabilne elemente (npr. Mg, Zn pri 2024-T3 in 7075-T6) ter povzroči relativno obogatitev površine s Cu in Fe. V njihovi študiji se Cu na površini nahaja predvsem kot ostanek po raztapljanju osnovne zlitine zaradi galvanske povezanosti Cu-bogatih intermetalnih delcev z aluminijevo osnovo.

Skupno gledano rezultati kažejo, da se je kombinacija alkalnega in kislinskega čiščenja CP-AA3003 izkazala kot najučinkovitejša pri doseganju visoke vsebnosti O brez ostankov alkalnega čistila, kar kaže na homogeno pasivacijo površine.



Slika 10: BSE-SEM posnetki površine zlitine AA3003 po različnih postopkih kemijske priprave: (a) AA3003, (b) AC-AA3003, (c) CP-AA3003, (d) KC-AA3003.

Tabela 4.3: Povprečni atomski deleži elementov na površini zlitine AA3003 po različnih postopkih kemijske priprave površine.

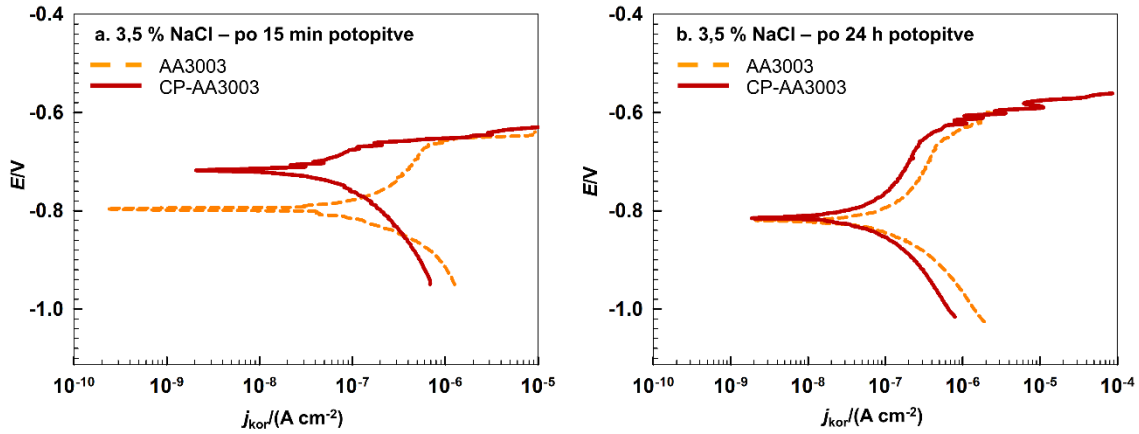
Vzorec	at. %						
	O	Al	Si	Mn	Fe	Cu	K
AA3003	2	97	0,1	0,5	0,2	-	-
AC-AA3003	3	96	0,1	0,4	0,2	0,1	0,1
CP-AA3003	4	96	0,1	0,4	0,2	0,1	-
KC-AA3003	3	97	0,1	0,5	0,2	0,1	-

4.7 Primerjava optimalno kemijsko obdelane in neobdelane površine

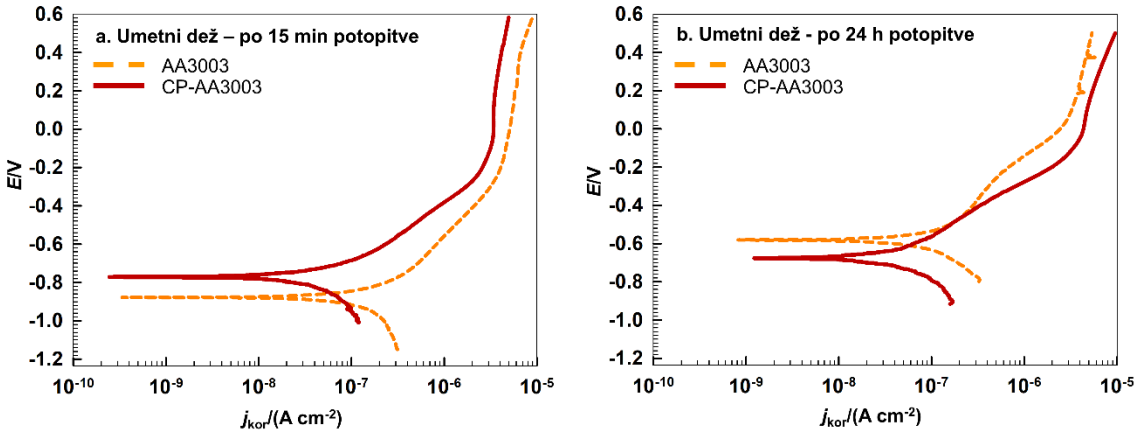
Za oceno učinkovitosti izbranega optimalnega postopka kemijske priprave je bila izvedena primerjava elektrokemijskih lastnosti med neobdelano površino AA3003 in površino, obdelano z optimalnimi pogoji (2 % ST132 + 0,5 % ST089, 40 °C, 3 min, 30 s v 50 % HNO_3), označeno kot CP-AA3003. Meritve potentiodinamskih polarizacijskih krivulj so bile izvedene v raztopini 3,5 % NaCl in v simuliranem kislem dežju po 15 min in 24 h potopitve. Rezultati so prikazani na Slikah 11 in 12 ter podani v Tabeli 4.4

Tabela 4.4: Polarizacijska upornost (R_p), gostota korozijskega toka (j_{kor}), korozijski potencial (E_{kor}) in potencial preboja (E_{pr}), izmerjeni po različnih časih potopitve v NaCl in simuliranem kislem dežju za neobdelano zlitino AA3003 in kemijsko obdelano zlitino CP-AA3003 (Slika 11 in Slika 12). Vrednosti so podane kot srednja vrednost ± standardni odklon.

Elektrolit	Čas potopitve	Vzorec	R_p/(kΩcm²)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm^{-2})	E_{pr}/V
3,5 % NaCl	15 min	AA3003	560 ± 50	–0,78 ± 0,01	0,10 ± 0,04	–0,66 ± 0,04
		CP-AA3003	680 ± 90	–0,74 ± 0,03	0,040 ± 0,003	–0,67 ± 0,01
	24 h	AA3003	320 ± 120	–0,81 ± 0,02	0,10 ± 0,03	–0,63 ± 0,05
		CP-AA3003	740 ± 50	–0,80 ± 0,02	0,06 ± 0,03	–0,64 ± 0,02
Simuliran kisli dež	15 min	AA3003	610 ± 130	–0,88 ± 0,003	0,09 ± 0,02	-
		CP-AA3003	830 ± 230	–0,76 ± 0,01	0,07 ± 0,02	-
	24 h	AA3003	600 ± 270	–0,66 ± 0,11	0,30 ± 0,28	-
		CP-AA3003	2000 ± 800	–0,64 ± 0,05	0,04 ± 0,01	-



Slika 11: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene za neobdelano zlitino AA3003 in CP-AA3003 v NaCl po različnih časih potopitve: (a) 15 min; (b) 24 h. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.



Slika 12: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene za neobdelano zlitino AA3003 in kemijsko obdelano zlitino CP-AA3003 v simuliranem kislem dežju po različnih časih potopitve: (a) 15 min; (b) 24 h. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Opomba: pri (b) je skala y-osi omejena na 0,6 V. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 4.4: Polarizacijska upornost (R_p), gostota korozijskega toka (j_{kor}), korozijski potencial (E_{kor}) in potencial preboja (E_{pr}), izmerjeni po različnih časih potopitve v NaCl in simuliranem kislem dežju za neobdelano zlitino AA3003 in kemijsko obdelano zlitino CP-AA3003 (Slika 11 in Slika 12). Vrednosti so podane kot srednja vrednost ± standardni odklon.

Elektrolit	**Čas potopitve**	**Vzorec**	R_p/(kΩcm²)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm^{-2})	E_{pr}/V
3,5 % NaCl	15 min	AA3003	560 ± 50	–0,78 ± 0,01	0,10 ± 0,04	–0,66 ± 0,04
		CP-AA3003	680 ± 90	–0,74 ± 0,03	0,040 ± 0,003	–0,67 ± 0,01
	24 h	AA3003	320 ± 120	–0,81 ± 0,02	0,10 ± 0,03	–0,63 ± 0,05
		CP-AA3003	740 ± 50	–0,80 ± 0,02	0,06 ± 0,03	–0,64 ± 0,02
Simuliran kisli dež	15 min	AA3003	610 ± 130	–0,88 ± 0,003	0,09 ± 0,02	-
		CP-AA3003	830 ± 230	–0,76 ± 0,01	0,07 ± 0,02	-
	24 h	AA3003	600 ± 270	–0,66 ± 0,11	0,30 ± 0,28	-
		CP-AA3003	2000 ± 800	–0,64 ± 0,05	0,04 ± 0,01	-

Slika 11a prikazuje polarizacijske krivulje, posnete za neobdelano površino AA3003 in po kemijski obdelavi v NaCl po 15 minutah potapljanja. Po dosegu korozijskega potenciala, povečanje gostote toka ni bilo nenadno, E_{pr} pa se je pojavil pri −0,66 V, kar ustreza spremembi potenciala ΔE = 120 mV. Takšno obnašanje kaže na razmeroma dobro korozijsko odpornost zlitine AA3003 v raztopini, ki vsebuje kloridne ione, v primerjavi z drugimi, manj korozijsko odpornih zlitinami [98]. V primerjavi z neobdelano površino so kemijsko obdelani vzorci imeli manjšo j_{kor} in bolj pozitiven E_{kor}. Izboljšanje korozijskih parametrov je posledica odstranitve naravno nastale plasti in kasnejše pasivacije v dušikovi kislini. Potencial preboja je bil podoben pri obeh vzorcih (–0,66 V in –0,67 V).

Po 24 urah potopitve v NaCl (Slika 11b) je bila oblika polarizacijske krivulje za neobdelano zlitino AA3003 podobna, vendar je bil pasivni interval izrazitejši. Nasprotno se je oblika krivulje za kemijsko obdelan vzorec bistveno spremenila: E_{kor} je postal bolj negativen, kar je povzročilo povečanje ΔE s 70 mV na 140 mV. Gostoti korozijskega toka obeh vzorcev sta bili podobni, vendar se je pasivni interval za kemijsko pobdelan vzorec v primerjavi s kratkim časom potopitve (Slika 11a,) podvojil.

Polarizacijske krivulje, posnete v simuliranem kislem dežju, so prikazane na Sliki 12. Po kemijski obdelavi je vzorec CP-AA3003 po 15 minutah potopitve v simuliranem kislem dežju (Slika 12a) izkazoval podobno obliko krivulje kot neobdelan vzorec; vendar se je E_{kor} premaknil v bolj pozitivne vrednosti, j_{kor} se je zmanjšala, R_p pa se je povečala. Po 24 h v simuliranem kislem dežju (Slika 12b) se je j_{kor} pri obeh vzorcih zmanjšala, E_{kor} pa je postal bolj pozitiven.

Oblika krivulj v simuliranem kislem dežju (Slika 12) se od tistih v NaCl bistveno razlikuje. V tem mediju, ki ne vsebuje agresivnih kloridnih ionov, ni prišlo do preboja v anodnem območju, kjer se je gostota toka po Tafelovem območju stabilizirala v platoju. Kemijsko obdelan vzorec je po 15 min potopitve kazal podobno obliko krivulje kot neobdelan vzorec, vendar je bil E_{kor} premaknjen proti bolj pozitivnim vrednostim, j_{kor} je bil manjša, R_p pa večji. Podoben trend je bil opažen tudi po 24 h potopitve; pri obeh vzorcih se je j_{kor} zmanjšala, E_{kor} pa postal bolj pozitiven, vendar so bile spremembe pri obdelanih vzorcih izrazitejše.

Razlike v obliki polarizacijskih krivulj med NaCl (pH ~5,5) in raztopino Na_2SO_4 + $NaHCO_3$ + $NaNO_3$ (pH 4,9–5,1) odražajo različne mehanizme korozije. V prisotnosti kloridov so aluminijeve zlitine podvržene lokalizirani koroziji, ki se začne na intermetalnih delcih zaradi njihove različne elektrokemijske aktivnosti glede na matrico aluminijeve zlitine [115], [116]. Ta proces je odvisen tudi od pH raztopine [117]. V skoraj nevtralnih raztopinah je aluminij zaščiten z tvorbo aluminijevega hidroksida $Al(OH)_3$:

$$Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + +3e^- \tag{4.1}$$

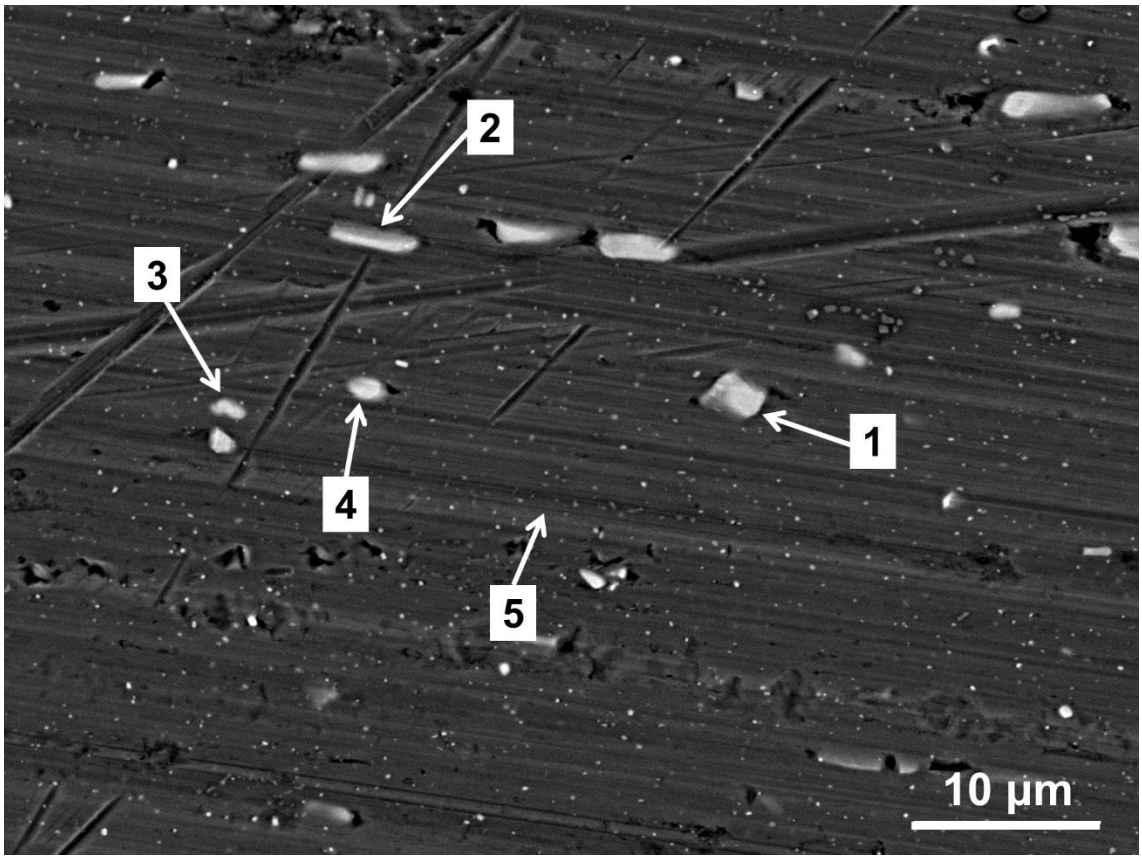
Ko se kloridni ioni adsorbirajo na film aluminijevega hidroksida, se na šibkih točkah tvorijo mikrorazpoke. Korozijski napad poteka z nastankom vmesnih topnih kloridnih kompleksov po enačbi 4.2 [118]:

$$Al + nCl^- \rightarrow AlCl_n^{(n-3)^-} + 3e^- \tag{4.2}$$

Ta proces vodi v tanjšanje pasivne plasti in nastanek jamičaste korozije. V skoraj nevtralni raztopini brez kloridov, kot je razredčena sulfatna raztopina, se oblikuje pasivni film, ki ščiti osnovni material. Opaženo je, da se plato po Tafelovem območju razteza do visokih anodnih potencialov, nad 1,4 V, brez pojava potenciala preboja. Na podlagi XPS analiz je bilo ugotovljeno, da se debelina zaščitne plasti z anodno polarizacijo poveča, njena sestava pa se približa AlOOH (Al_2O_3 + H_2O) [119]. Predpostavlja se tudi, da se sulfati vgradijo v oksidno plast; njihova prisotnost bi lahko prispevai k manjši topnosti plasti in posledično večjo zaščitno sposobnostjo, kar je bilo potrjeno tudi pri sinergističnem učinku cerija in sulfatnih ionov [120]. Poleg sulfatov vsebuje simuliran kisli dež tudi nitrate in karbonate; nitrati so znani pasivatorji [121], karbonati pa lahko tvorijo netopne plasti, ki zavirajo razvoj jamičaste korozije [122].

4.8 Podrobna SEM/EDS analiza optimalno kemijsko pripravljene površine

Za boljše razumevanje vpliva optimalne kemijske priprave na korozijsko odpornost zlitine AA3003 je bila izvedena analiza morfologije in kemijske sestave površine po obdelavi s kombinacijo 2 % SurTec 132 in 0,5 % SurTec 089 pri 40 °C (3 min) ter 30 s v 50 % HNO_3 (CP-AA3003). Morfologija površine je bila preučena z vrstičnim elektronskim mikroskopom v načinu povratno sipanih elektronov (BSE), kemijska sestava pa z EDS analizo na različnih mestih površine (Slika 13). Povzetek koncentracij elementov na posameznih analiziranih točkah je podan v Tabeli 4.5.



Slika 13: BSE-SEM posnetek kemijsko obdelenega vzorca CP-AA3003. Oštevilčene točke označujejo mesta, na katerih je bila opravljena EDS-analiza (Tabela 4.5).

Tabela 4.5: Atomski deleži elementov, dobljeni z EDS-analizo na različnih mestih površine, kemijsko pripravljenega vzorca CP-AA3003 s kombinacijo SurTec 132/089 in 50 % HNO_3 (Slika 13).

	at. %						
Lokacija	**O**	**Al**	**Mn**	**Fe**	**Si**	**Cu**	**F**
1	2	81	8,0	9,1	-	0,3	-
2	2	79	9,3	10,1	-	-	-
3	5	78	78,0	5,6	3,8	-	-
4	2	91	5,2	1,4	0,2	-	<1
5	2	98	-	-	-	-	-

Zlitina AA3003 ima heterogeno mikrostrukturo z velikim številom intermetalnih delcev, katerih velikost sega od nanometrskega do mikrometrskega območja. Kot so poročali Davoodi idr. [28], [29], so večji delci (> 2 µm) običajno sestavljeni iz faz tipa $Al_6(Mn,Fe)$ in $Al_{12}(Mn,Fe)_3Si$, pri čemer je razmerje Mn/Fe približno 1 : 1. Zlitina vsebuje tudi številne fine delce (disperoide) velikosti okoli 0,5 µm, katerih sestava ustreza $Al_{12}Mn_3Si_{1\text{-}2}$. Ti rezultati so skladni z opažanji v tej raziskavi.

Na BSE-posnetkih so IMD vidni kot svetlejša področja zaradi večje atomske mase v primerjavi z matrico Al. Večji, približno 3 µm velik delec na lokaciji 1 (Slika 13, Tabela

4.5) je vseboval Al(Mn,Fe) z majhno količino Cu. Razmerje Mn/Fe je bilo približno 0,9, kar je skladno z literaturo [28], [29]. Podoben delec Al(Mn,Fe) z enakim razmerjem Mn/Fe je bil opažen tudi na lokaciji 2.

IMD na lokaciji 3 je poleg Mn in Fe vseboval še 3,8 at. % Si, kar kaže na fazo Al(Mn,Fe)Si z razmerjem Mn/Fe okoli 1,4 in Mn/Si z 2,1. Ta delec, velik okoli 1,3 μm, je bil manjši od delcev na lokacijah 1 in 2. Na lokaciji 4 je bil opažen približno 2 μm velik bel kroglast delec, ki je poleg Al, Mn, Fe in Si vseboval tudi majhno koncentracijo fluora, ki izvira iz uporabljenega alkalnega čistila. V tem delcu je bilo razmerje Mn/Fe (~3,6) večje kot pri delcu na lokaciji 3, prav tako pa je bilo razmerje Mn/Si bistveno višje (2,1 za IMD 3 in 26 za delec IMD 4). Sestava na lokaciji 5 ustreza površini aluminijeve matrice, ki vsebuje skoraj izključno Al (Tabela 4.5).

SEM/EDS analiza potrjuje, da optimalna kemijska priprava učinkovito odstrani površinske nečistoče in razkrije mikrostrukturne značilnosti zlitine, vključno z različnimi tipi intermetalnih delcev. Prisotnost fluora na posameznih delcih kaže na ostanke alkalnega čistila, ki se lahko v nadaljnjih korakih odstrani ali pasivira. Razlike v sestavi in razmerjih med Mn, Fe in Si v intermetalnih delcih lahko pojasnijo opažene spremembe v elektrokemijskem obnašanju — posebej povečano polarizacijsko upornost in zmanjšano gostoto korozijskega toka po optimalni predpripravi, kot je bilo prikazano v poglavju 4.7.

4.9 Zaključki

1. Ugotovljeno je bilo, da ima kemijska priprava površine vzorcev AA3003 ključen vpliv na njeno elektrokemijsko obnašanje ter predstavlja odločilen korak za zagotavljanje ponovljivega in korozijsko ugodnega izhodiščnega stanja pred nanosom konverzijskih prevlek.

2. Kot optimalen postopek priprave je bila izbrana kombinacija alkalnega čiščenja z 2 % SurTec 132 in 0,5 % SurTec 089 pri 40 °C za 3 minute ter kratkotrajna potopitev v 50 % HNO_3 (30 s).

3. Spremembe posameznih procesnih parametrov (koncentracija čistil, njihovo razmerje, temperatura in čas potopitve) so izrazito vplivale na polarizacijsko upornost in gostoto korozijskega toka; odstopanje od optimalnih pogojev je vodilo v poslabšanje korozijske odpornosti.

4. Višje temperature, daljši časi potopitve in daljše čiščenje v kislini so povzročili prekomerno raztapljanje aluminijeve matrice in večjo izpostavitev intermetalnih delcev, kar povečuje verjetnost lokalizirane korozije.

5. Primerjava različnih postopkov je pokazala, da neobdelana površina kljub visoki polarizacijski upornosti, ki izhaja iz naravno formirane oksidne plasti, ne zagotavlja optimalne čistosti in ponovljivosti za nadaljnjo površinsko obdelavo, to je nanos konverzijske prevleke.

6. Kombinirani postopek alkalnega in kislinskega čiščenja (CP-AA3003) je v 3,5 % NaCl in v simuliranem kislem dežju izkazoval stabilnejše elektrokemijsko obnašanje in nižje vrednosti gostote korozijskega toka od neobdelanega vzorca, zlasti po daljši izpostavitvi, kar kaže na učinkovito pasivacijo površine.

7. SEM/EDS analiza je potrdila, da optimalna priprava vodi do bolj homogene kemijske sestave površine, z višjo vsebnostjo kisika in brez ostankov alkalnega čistila, ter razkrije mikrostrukturne značilnosti zlitine AA3003, predvsem različne tipe intermetalnih delcev.

8. Izbran optimalen postopek kemijske priprave je bil uporabljen kot standardni postopek v nadaljnjih poglavjih pri nanosu in vrednotenju TCP, ZrCC in Ti/ZrCC konverzijskih prevlek.

Poglavje 5

Zaščita zlitine AA3003 s komercialno konverzijsko prevleko SurTec® 650

5.1 Uvod

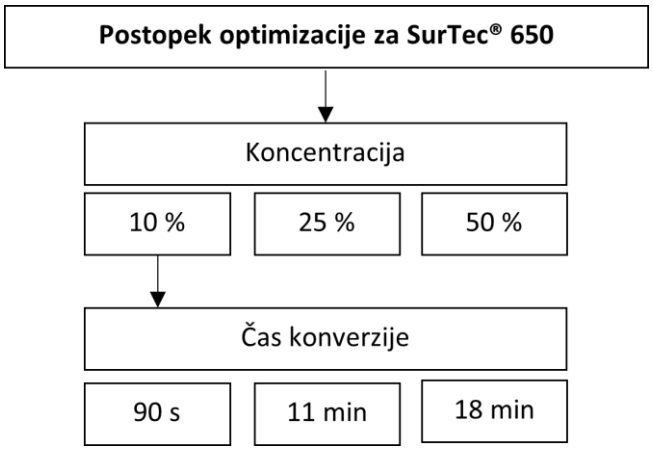
Med preučevanimi sistemi je bila konverzijska prevleka SurTec® 650 izbrana za podrobno analizo, saj gre za enega izmed najbolj razširjenih in dobro preučenih TCP (trivalent chromium process) sistemov na osnovi Cr(III) in Zr. SurTec® 650 je zaradi široke industrijske uporabe in skladnosti s standardoma MIL-DTL-81706B [123] in MIL-DTL-5541F [124] ter potrjenih lastnosti v tehnični dokumentaciji proizvajalca [125] pogosto uporabljen kot referenčni sistem v raziskavah korozijske zaščite aluminija [46], [91]. V znanstveni literaturi je ena najpogosteje preučevanih komercialnih rešitev, ki je bila testirana na različnih aluminijevih zlitinah (AA2024, AA6061, AA7075, AA3003, AlSi7Mg0,3) z uporabo elektrokemijskih meritev in naprednih metod karakterizacije [62], [63], [126], [127], [128]. Kljub temu je večina razpoložljivih študij osredotočena na visoko legirane aluminijeve zlitine, medtem ko so sistematične raziskave delovanja TCP prevlek na zlitinah Al–Mn, kot je AA3003, v literaturi bistveno manj zastopane.

Poleg znanstvenih člankov se SurTec® 650 pogosto omenja tudi v patentni literaturi, kjer praviloma služi kot industrijski referenčni TCP sistem za primerjavo z novimi, okoljsko sprejemljivejšimi alternativami na različnih aluminijevih zlitinah [129], [130], [131], [132], [133], [134].

Namen raziskave v okviru tega dela je bil določiti optimalne pogoje nanosa na zlitino AA3003 ter oceniti vpliv procesnih parametrov na zaščitne lastnosti in sestavo prevleke. Po predhodni kemijski pripravi, ki je opisana v poglavju 3.2.1 so bili vzorci potopljeni v komercialno kopel SurTec® 650 (ST650), v kateri se je oblikovala konverzijska prevleka.

V prvi fazi je bil preučen vpliv koncentracije raztopine ST650 (10, 25 in 50 vol.%) pri sobni temperaturi ob konstantnem času konverzije, z namenom določiti ustrezno koncentracijo za pripravo vzorcev. Na tej osnovi je bila v drugi fazi analizirana odvisnost lastnosti prevleke od časa konverzije (Slika 14).

Med tvorbo prevleke v konverzijski kopeli je bil spremljan OCP, ki je omogočil vpogled v potek elektrokemijskih procesov med nastajanjem prevleke. Po nanosu so bile TCP prevleke karakterizirane z vidika morfologije, kemijske sestave in elektrokemijskega obnašanja, dodatno pa je bila njihova zaščitna učinkovitost spremljana med izpostavitvijo v slani komori ter po njej ovrednotena z elektrokemijskimi meritvami.

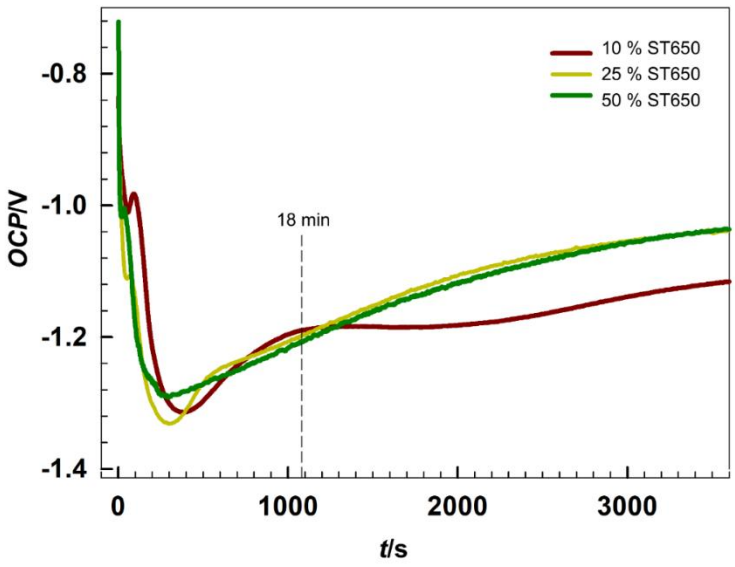


Slika 14: Shematski prikaz postopka izbire pogojev nanosa konverzijske prevleke SurTec® 650 na podlago AA3003.

5.2 Vpliv koncentracije konverzijske kopeli na lastnosti prevleke

5.2.1 Elektrokemijske meritve

Slika 15 prikazuje krivulje OCP, posnete med potopitvijo zlitine AA3003 v konverzijske kopeli z različnimi koncentracijami ST650.



Slika 15: Odvisnost potenciala odprtega tokokroga (OCP) od časa med potopitvijo zlitine AA3003 v 10 %, 25 % in 50 vol.% kopel SurTec® 650 pri sobni temperaturi. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Pri vseh vzorcih je OCP na začetku znašal med –0,7 V in –0,8 V. Potencial je sprva hitro padel, nato pa se je rahlo dvignil in dosegel lokalni maksimum med –1,01 V in –1,1 V. Temu je sledil izrazitejši padec do minimalnih vrednosti, in sicer pri približno 290 s za 50 % ST650 (–1,29 V), pri okoli 300 s za 25 % ST650 (–1,33 V) ter pri 360 s za 10 % ST650 (–1,31 V). Nato so se krivulje OCP postopno premaknile proti bolj pozitivnim vrednostim in na koncu dosegle razmeroma stabilno stanje. Pri višjih koncentracijah raztopine ST650 je bila končna vrednost približno 80 mV bolj pozitivna kot pri nižjih koncentracijah. Začetni padec potenciala do minimalne vrednosti okoli –1,3 V je posledica raztapljanja pasivne oksidne plasti aluminija, nastale med kemijsko pripravo površine, zaradi delovanja agresivnih heksafluoridnih ionov v skladu z reakcijo (4.3) [9]:

$$Al^{3+} + ZrF_6^{2-} \rightarrow AlF_6^{3-} + Zr^{4+} \tag{5.1}$$

Ta proces ustreza aktivaciji površine in predstavlja začetno stopnjo tvorbe filma [9], [46], [135]. Na katodnih mestih potekata reakciji redukcije kisika in tvorbe vodika:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 4OH^- \tag{5.2}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{5.3}$$

Lokalno zvišanje pH zaradi reakcij (5.2) in (5.3) do približno 8,5 ustvari pogoje, potrebne za obarjanje Zr-hidroksida, katerega nastanek je neposredno odvisen od pH okolja [9], [52], hkrati pa pride tudi do tvorbe Cr-hidroksida:

$$ZrF_6^{2-}(aq) + 4OH^- \rightarrow ZrO_2 \cdot 2H_2O\,(s) + 6F^-\,(aq) \tag{5.4}$$

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3(s) \tag{5.5}$$

Obarjanje in lateralna rast konverzijske plasti nastopita pri minimumu na krivulji potenciala v odvisnosti od časa (približno –1,3 V), kjer hitrost obarjanja konverzijske prevleke začne prevladovati nad hitrostjo raztapljanja kovine. Stabilizacija potenciala pri daljših časih potopitve označuje stacionarno fazo procesa obarjanja, pri kateri se površina skoraj v celoti prekrije s konverzijsko prevleko. Po nadaljnjem času se pričakuje predvsem povečanje debeline prevlek, medtem ko potencial ostaja nespremenjen, kar je značilno za stabilno fazo procesa [9], [46]. Pri vzorcih, obdelanih v 10 % ST650, je bila stabilizacija potenciala dosežena po približno 18 min, medtem ko je bil pri višjih koncentracijah potencial še vedno v rahlem premiku proti bolj pozitivnim vrednostim. Čas potopitve 18 min je bil zato uporabljen kot konstanten parameter pri nadaljnji preiskavi vpliva koncentracije ST650.

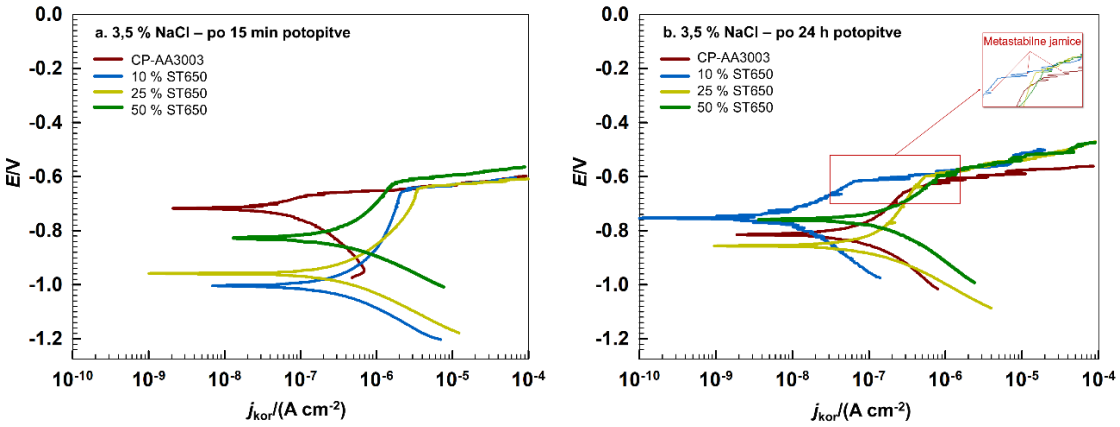
Tipične polarizacijske krivulje za vzorce AA3003, prevlečene s prevleko ST650 pri času potopitve 18 min in različnih koncentracijah konverzijske kopeli, so prikazane na Slikah 16 in 17. Elektrokemijski parametri, izračunani iz teh krivulj, so podani v Tabeli 5.1, kar omogoča primerjavo korozijskega obnašanja različno obdelanih vzorcev.

Slika 16a prikazuje potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % raztopini NaCl po 15-minutni potopitvi neprekritega vzorca ter vzorcev AA3003, prevlečenih s prevleko ST650 različnih koncentracij. Vsi vzorci so bili predhodno kemijsko obdelani. Prisotnost 10 % in 25 % ST650 prevlek je povzročila premik E_{kor} za 210 mV oziroma 170 mV v bolj negativno (katodno) smer, medtem ko je bil premik pri 50 % ST650

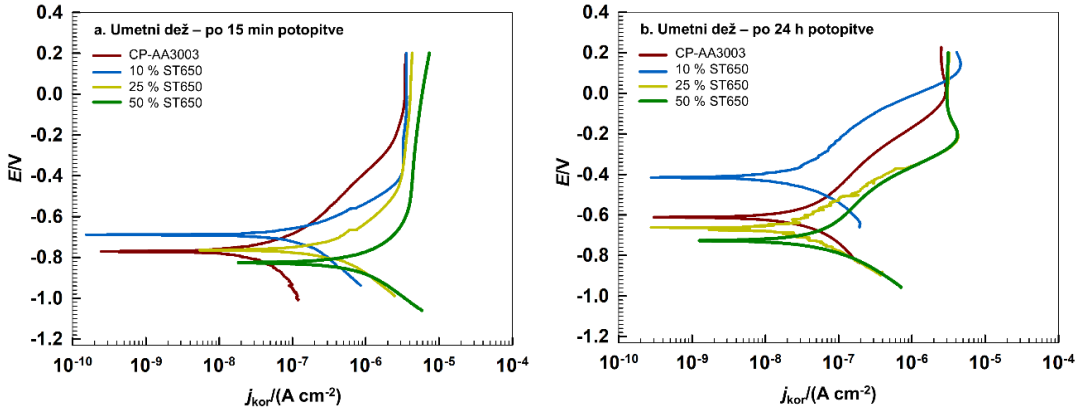
nekoliko manjši (130 mV) (Tabela 5.1). To lahko kaže na to, da TCP prevleka zagotavlja učinkovitejšo katodno kot anodno inhibicijo, kar nakazuje tudi razširitev območja ΔE. Vendar pa je imel neprekrit vzorec AA3003 nižjo vrednost j_{kor} kot prevlečeni vzorci. Vsi vzorci so imeli podobne vrednosti E_{pr}. Ti rezultati kažejo, da vzorci, prevlečeni s konverzijsko plastjo, po 15-minutni izpostavitvi v elektrolitu še niso delovali zaščitno.

Po 24-urni potopitvi v 3,5 % raztopino NaCl so bile opažene spremembe oblike polarizacijskih krivulj (Slika 16b). V primerjavi z rezultati po 15 min potopitve so se vse krivulje za prevlečene vzorce premaknile v pozitivno smer in proti manjšim gostotam toka. Vsi vzorci so imeli podobne vrednosti E_{kor} (med –0,76 V in –0,84 V). Najboljše elektrokemijske parametre – največji R_p in najmanjši j_{kor} – so pokazali vzorci, prevlečeni s 10 % ST650. Ta prevleka je dodatno pokazala zmanjšanje anodnih in katodnih tokov po celotnem potencialnem območju, kar nakazuje, da vpliva na oba procesa. Zmanjšanje anodnega toka je posledica pasivacije aluminijeve matrice s konverzijsko prevleko v okolici intermetalnih delcev [11]. Redukcija kisika poteka v katodnem območju, pri čemer prevleka deluje kot fizična bariera za migracijo raztopljenega kisika do površine.

Nasprotno pa sta prevleki, pripravljeni iz 25 % in 50 % ST650, pokazali podobno obnašanje kot neprevlečen vzorec. Krivulje nakazujejo pojav nekaterih metastabilnih jamic, kot je prikazano v vstavku na Sliki 17b. Jamičasti napad bi lahko bil posledica prisotnosti Cl^- ionov na meji med delci silicija in α-Al matrico. Silicij izkazuje glede na Al-bogato matrico katoden oziroma bolj negativen elektrokemijski potencial, kar lahko vodi do nastanka mikro-galvanskih sklopov in sproži jamičasto korozijo [136].



Slika 16: Potenciodinamske polarizacijske krivulje izmerjene za CP-AA3003 in za vzorce, ki so prekriti s konverzijskimi prevlekami ST650, ki so bile pripravljene pri različnih koncentracijah (10, 25 in 50%), ob času konverzije 18 min pri sobni temperaturi. Vsi vzorci so bili predhodno kemijsko obdelani. Meritve so bile izvedene v NaCl: (a) po 15 min potopitve; (b) po 24 h potopitve. $dE/dt = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.



Slika 17: Potenciodinamske polarizacijske krivulje izmerjene za CP-AA3003 ter za vzorce, prevlečene s ST650 pri različnih koncentracijah, ob času potopitve 18 min pri sobni temperaturi. Meritve so bile izvedene v raztopini, ki simulira kisli dež: (a) po 15 min potopitve; (b) po 24 h potopitve. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t$ = 1 mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 5.1: Elektrokemijski parametri, dobljeni iz potentiodinamskih meritev v NaCl in v raztopini, ki simulira kisli dež, za kemijsko obdelan vzorec CP-AA3003 in vzorce, prevlečene s ST650 različnih koncentracij.

Elektrolit	Čas potopitve	Vzorec	R_p/(kΩ cm²)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm⁻²)	E_{pr}/V	ΔE/V
3,5 % NaCl	15 min	CP-AA3003	680 ± 90	–0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,003	–0,67 ± 0,01	0,07
		10 % ST650	190 ± 100	–0,95 ± 0,07	0,27 ± 0,09	–0,65 ± 0,002	0,30
		25 % ST650	130 ± 50	–0,91 ± 0,07	0,29 ± 0,05	–0,64 ± 0,01	0,26
		50 % ST650	75 ± 7	–0,87 ± 0,06	0,30 ± 0,09	-0,624 ± 0,003	0,24
	24 h	CP-AA3003	740 ± 50	–0,80 ± 0,02	0,06 ± 0,03	–0,64 ± 0,02	0,17
		10 % ST650	1900 ± 70	–0,76 ± 0,01	0,01 ± 0,01	–0,59 ± 0,04	0,17
		25 % ST650	570 ± 270	–0,84 ± 0,02	0,07 ± 0,03	–0,61 ± 0,01	0,23
		50 % ST650	460 ± 260	–0,79 ± 0,04	0,10 ± 0,05	–0,61 ± 0,02	0,18
Simuliran kisli dež	15 min	CP-AA3003	830 ± 230	–0,76 ± 0,01	0,06 ± 0,03	-	-
		10 % ST650	350 ± 120	–0,64 ± 0,07	0,23 ± 0,13	-	-
		25 % ST650	155 ± 9	–0,83 ± 0,1	0,44 ± 0,09	-	-
		50 % ST650	73 ± 11	–0,84 ± 0,03	0,80 ± 0,06	-	-
	24 h	CP-AA3003	2000 ± 800	–0,59 ± 0,10	0,03 ± 0,01	-	-
		10 % ST650	1200 ± 460	–0,57 ± 0,22	0,03 ± 0,02	-	-
		25 % ST650	1000 ± 100	–0,66 ± 0,01	0,03 ± 0,01	-	-
		50 % ST650	1200 ± 550	–0,67 ± 0,07	0,04 ± 0,02	-	-

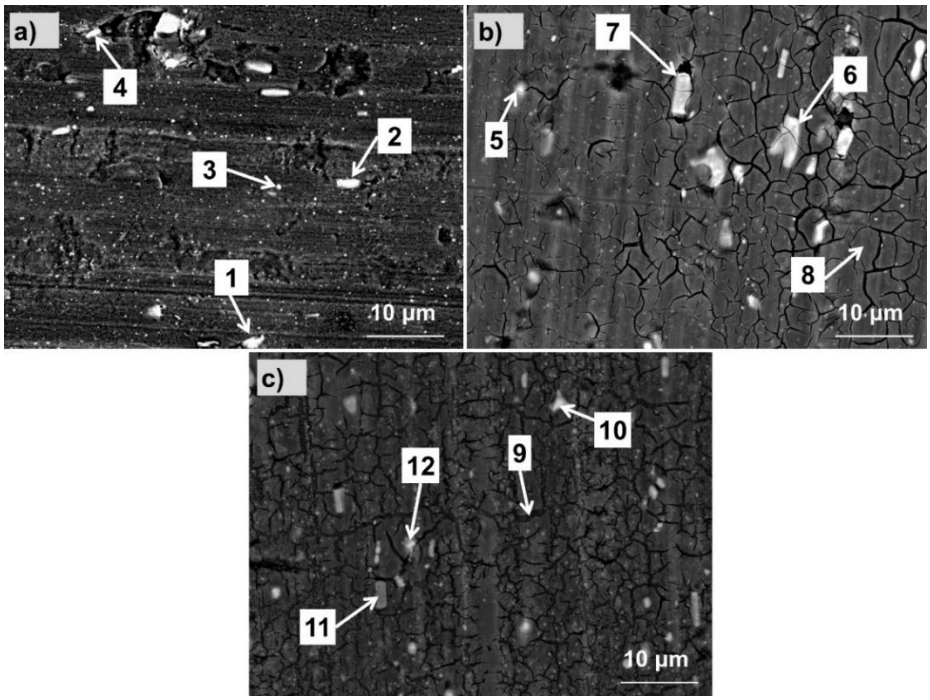
Potenciodinamske polarizacijske krivulje so bile posnete tudi v raztopini, ki simulira kisli dež. Slika 17a prikazuje, da se je pri višjih koncentracijah ST650 R_p zmanjšala, j_{kor} pa povečala. Za vzorce s 10 % ST650 je bil E_{kor} premaknjen bolj pozitivno. Pri potencialih nad –0,08 V so bile dosežene podobne anodne gostote tokov za prevlečene in neprevlečene vzorce, medtem ko so bile katodne gostote tokov pri prevlečenih vzorcih višje kot pri neprevlečenem vzorcu. Ti rezultati kažejo, da konverzijske prevleke po kratki potopitvi niso bile učinkovite.

Vendar se je obnašanje spremenilo pri daljši izpostavitvi, podobno kot v kloridni raztopini (Slika 16b). Po 24 h v raztopini simuliranega kislega dežja (Slika 17b), se je E_{kor} premaknil proti bolj pozitivnim vrednostim, pri čemer je bil najvišji dosežen za 10 % ST650 (Tabela 5.1). Gostota korozijskega toka, določena z ekstrapolacijo Tafelovih premic, je znašala približno 0,03 µA cm^{-2} in je bila zelo podobna za vse vzorce s konverzijskimi prevlekami (Tabela 5.1).

5.2.2 SEM/EDS analiza

Z namenom raziskati morfologijo in kemijsko sestavo prevlek, pripravljenih pri različnih koncentracijah ST650, so bile izvedene SEM in EDS analize.

SEM posnetki (Slika 18) kažejo, da je bila površina pri 10 % ST650 na splošno podobna neprevlečenemu vzorcu, vendar je bila prisotnost površinskega sloja zaznavna (Slika 18a). Pri višjih koncentracijah ST650 pa so prevleke kazale mikrorazpoke (Sliki 18b in c), kar je lahko povezano z dehidracijo v vakuumu in/ali s sušenjem prevleke. Čeprav razpoke same po sebi ne pomenijo nujno slabše korozijske zaščite [11], je bilo ugotovljeno, da so imele bolj koncentrirane prevleke slabšo korozijsko odpornost (Sliki 16 in 17).



Slika 18: BSE-SEM posnetki za vzorce CP-AA3003, prevlečene s ST650, pripravljene pri različnih koncentracijah: (a) 10 % ST650, (b) 25 % ST650 in (c) 50 % ST650. Čas konverzije je bil 18 min pri sobni temperaturi. Oštevilčena mesta označujejo lokacije, kjer je bila izvedena EDS analiza (Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Atomski deleži elementov, dobljeni z EDS analizo vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s ST650 pri različnih koncentracijah (Slika 18).

Lokacija	**Vzorec**	**at. %**									
		O	**Al**	**Mn**	**Fe**	**Si**	**Cr**	**Zr**	**F**	**Cu**	**S**
1	10 % ST650	11	71	8,1	5,6	-	1,2	1,6	2	-	0,2
2		11	72	6,4	7	-	1,2	1,9	-	-	-
3		8	73	5,6	5,1	4	0,3	1,1	2	0,4	-
4		7	70	10	7,2	5,7	0,3	0,7	-	-	-
5	25 % ST650	58	35	2,6	1,8	-	0,2	0,3	2	-	-
6		59	33	2,9	2,2	1,7	0,3	0,3	2	-	-
7		59	36	1,8	2,2	-	0,2	0,3	-	0,2	-
8		59	39	0,1	-	-	0,2	0,3	1	-	-
9	50 % ST650	60	40	0,1	-	-	-	-	-	-	-
10		57	29	2,5	1,9	1,9	1,5	1,5	5	-	0,2
11		59	38	1	0,4	-	0,3	0,4	1	<0,1	-
12		60	32	2,8	2,5	2	0,5	0,6	-	<0,1	<0,1

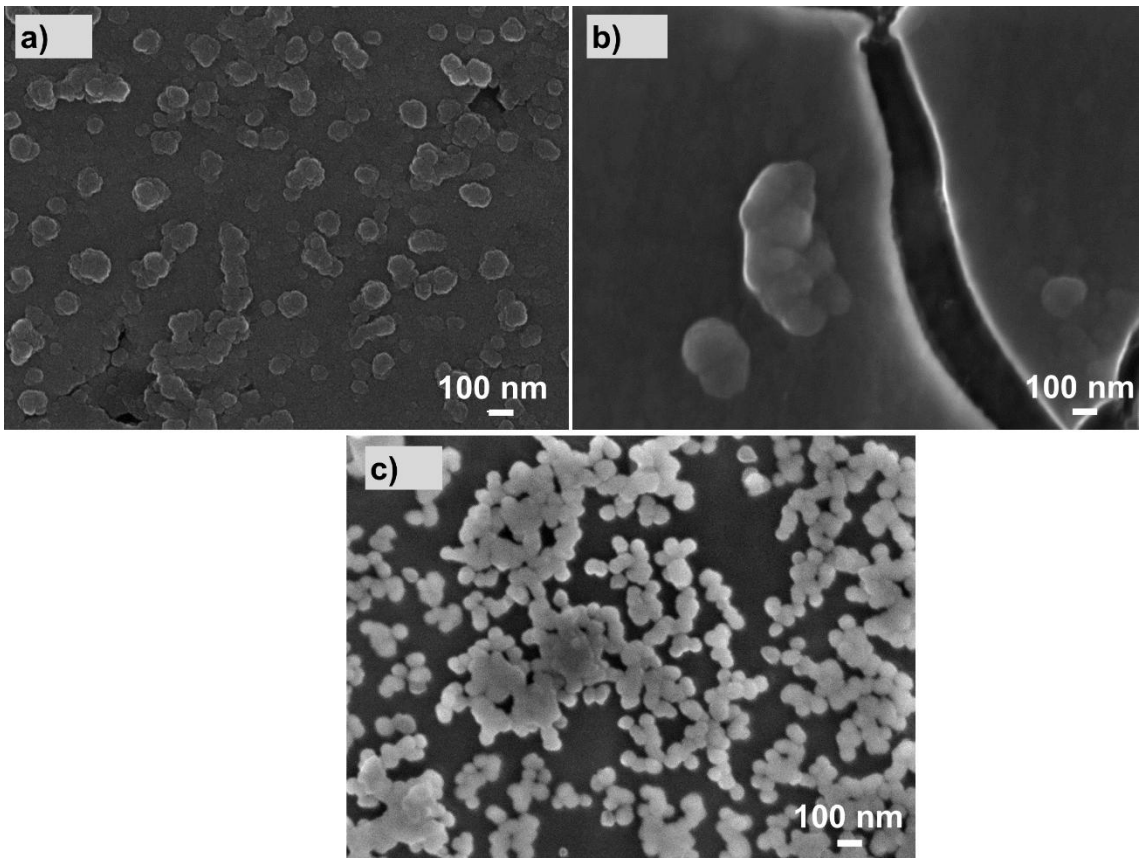
EDS analize na različnih mestih so pokazale prisotnost elementov Zr, Cr in F, značilnih za konverzijske prevleke, pri vzorcih, pripravljenih pri vseh treh koncentracijah (Tabela 5.2). Najvišje razmerje Zr/Cr je bilo doseženo pri vzorcu s 10 % ST650, tj. med 1,3 in 3,7. Intermetalna faza Al(Mn,Fe) na lokaciji 1 je poleg Zr in Cr vsebovala tudi fluor in manjšo količino žvepla, pri čemer je bilo razmerje Mn/Fe približno 1,4. Na lokaciji 2 je IMD podoben IMD 1, vendar brez F in S; razmerje Mn/Fe je znašalo približno 0,9. Delec IMD 3, velikosti približno 0,5 µm, faze Al(Mn,Fe)Si, je vseboval 0,4 at. % Cu in 2 at. % F. Izračunana razmerja so bila Mn/Fe = 1,1 in Mn/Si = 1,4, medtem ko je bilo razmerje Zr/Cr najvišje (~3,7). IMD 4 je prav tako pripadal fazi Al(Mn,Fe)Si, kot IMD 3, vendar brez Cu in S; razmerja Mn/Fe = 1,4 in Mn/Si = 1,8.

Prevleka, pripravljena pri 25 % ST650, je vsebovala približno mikrometrsko velik bel sferičen delec Al(Mn,Fe) na lokaciji 5, kjer so bili poleg Zr in Cr zaznani tudi F in O (Slika 18b, Tabela 5.2). Razmerje Mn/Fe je bilo okoli 1,4. Na lokaciji 6 je bila zaznana faza Al(Mn,Fe)Si z razmerjem Mn/Fe ~1,3 in Mn/Si ~1,7. Paličast delec Al(Mn,Fe) na lokaciji 7 je poleg Zr, Cr in O vseboval tudi 0,2 at. % Cu, fluor pa ni bil prisoten; razmerje Mn/Fe (0,8) je bilo nižje kot pri IMP 5. IMD 8, manjši od 0,5 µm, je vseboval Al, Mn, O, Cr, Zr in F, brez prisotnosti Fe. Razmerje Zr/Cr je bilo 1,5 in je ostalo enako na vseh lokacijah.

Prevleka, pripravljena pri najvišji koncentraciji (50 % ST650), je vsebovala številne mikrorazpoke, kot je prikazano na lokaciji 9, kjer so bili zaznani le O, Al in majhna količina Mn (Slika 18c, Tabela 5.2), medtem ko elementov, značilnih za TCP prevleko, ni bilo mogoče zaznati. Intermetalna faza Al(Mn,Fe)Si na lokaciji 10 je imela razmerje Zr/Cr = 1 : 1, poleg F in O pa je vsebovala tudi S. Razmerji Mn/Fe in Mn/Si sta znašali 1,3. Paličast sivo obarvan delec Al(Mn,Fe) na lokaciji 11 je bil po sestavi podoben IMD 7, z majhno količino Cu, glavna razlika pa je bilo višje razmerje Mn/Fe v prid IMD 11 (~2,5). Na lokaciji 12, kjer je bil približno mikrometrski delec faze Al(Mn,Fe)Si, so bile koncentracije Zr in Cr nekoliko nižje; razmerji Mn/Fe in Mn/Si sta znašali 1,1 in 1,4. Pri vzorcih, prevlečenih s 50 % ST650, je bilo razmerje Zr/Cr med 1 in 1,3 (Tabela 5.2).

V primerjavi z bolj koncentriranimi prevlekami je prevleka 10 % ST650 vsebovala manj O in več Al, Mn in Fe. To lahko pojasnimo z razliko med relativno veliko globino analize EDS in majhno debelino prevleke, ki znaša približno 100 nm [11]. Kot bo prikazano v nadaljevanju, je XPS primernejša tehnika za analizo tako tankih prevlek.

SEM posnetki površine pri visoki povečavi (Slika 19) kažejo morfologijo prevlek, pripravljenih pri različnih koncentracijah ST650. Površina prevleke, pripravljene v 10 % ST650, kaže enotno morfologijo, sestavljeno iz drobnih, zaokroženih zrn (premera okoli 100 nm), ki so enakomerno razporejena po celotni površini (Slika 19a). Na površini vzorcev s 25 % ST650 so bila opažena večja zrnca (Slika 19b), velikosti do 180 nm. Poleg tega so bile vidne razpoke, podobno kot v drugih raziskavah [11], [46], [91], [137], [138], kjer so jih povezali z nastankom med rastjo prevleke oziroma s postopkom sušenja vzorcev v vakuumu med pripravo za SEM analizo. Površina 50 % ST650 (Slika 19c) je kazala aglomeracijo delcev premera okoli 75 nm, ki so bili neenakomerno razporejeni po površini.



Slika 19: SE-SEM posnetki za vzorce CP-AA3003, prevlečene s ST650, pripravljene pri različnih koncentracijah: (a) 10 % ST650, (b) 25 % ST650 in (c) 50 % ST650. Čas konverzije je bil 18 min pri sobni temperaturi. Povečava 50000×.

5.2.3 XPS analiza

XPS analiza je bila izvedena na prevlekah ST650, pripravljenih pri različnih koncentracijah. V primerjavi z EDS analizo ima XPS večjo lateralno površino analize, vendar precej manjšo globino, zato podaja informacije iz bližnje površinske regije (do približno 10 nm). Poleg tega XPS omogoča določitev oksidacijskih stanj posameznih elementov. Površinske koncentracije elementov so prikazane v Tabeli 5.3. Na površini so bili zaznani O, Al, Zr, Cr, F in P. Vsebnost kisika je bila visoka, kar kaže na obsežno tvorbo oksidov/hidroksidov. Ti lahko pripadajo hidratiziranim oksidom aluminija, cirkonija in kroma. Fluor izvira iz konverzijske kopeli, fosfor pa je lahko povezan s predhodno kemično obdelavo.

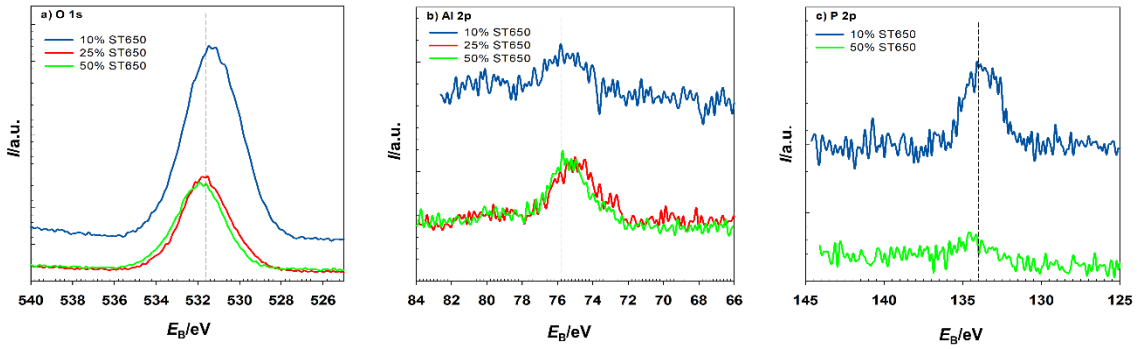
Pri najnižji koncentraciji konverzijske kopeli (10 % ST650) so bile zaznane največje vsebnosti Zr, Cr in F ter najmanjša vsebnost Al, kar je v nasprotju z rezultati EDS (Tabela 5.2). Ker XPS analizira predvsem bližnjo površinsko plast, to lahko nakazuje, da se sestava prevleke spreminja z debelino sloja, tj. da ima prevleka dvoslojno ali celo troslojno strukturo, kot je bilo že predhodno omenjeno [11], [49].

Tabela 5.3: Atomski deleži elementov, določeni z XPS analizo za vzorce CP-AA3003, prevlečene s ST650 konverzijskimi prevlekami, pripravljenimi pri različnih koncentracijah: 10, 25 in 50 %.

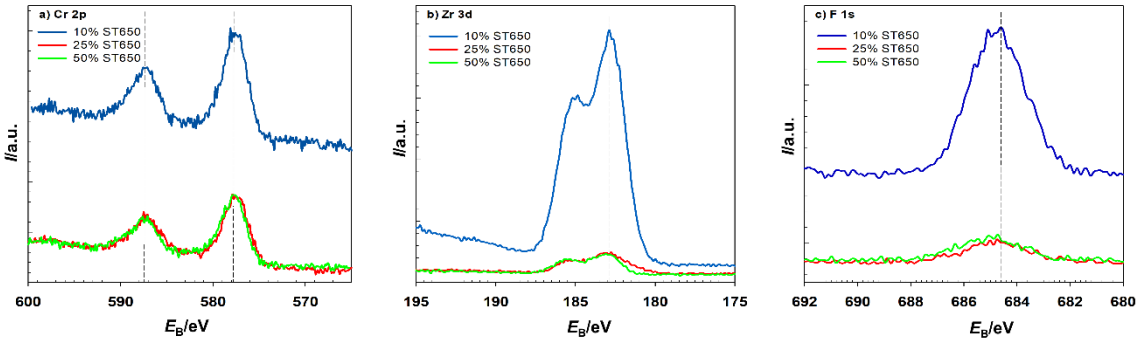
Vzorec	**at. %**					
	O	**Al**	**Cr**	**Zr**	**F**	**P**
10 % ST650	66,4	5,6	1,8	16,3	8,4	1,5
25 % ST650	77,3	13,9	4,2	3,9	0,6	-
50 % ST650	76,5	13,2	2,7	4,2	1	2,4

Pri 10 % ST650 se tvorijo oksidi in fluoridi cirkonija ter kroma, kar vodi do oblikovanja enotne plasti, ki prekrije osnovni material, kot je razvidno iz SEM posnetkov (Slika 19a). Z naraščajočo koncentracijo kopeli se razmerje Zr/Cr zmanjša z ~9 na 1,5, najnižjo vrednost pa doseže pri 25 % ST650. Hkrati vsebnost kisika v veliki meri presega vsebnost fluora. Povečana koncentracija aluminija, opažena pri bolj koncentriranih prevlekah, je lahko povezana z osnovnim materialom, ki postane zaznaven zaradi prisotnosti razpok v prevleki, lahko pa se aluminij delno vgrajuje tudi v prevleko. Z večanjem koncentracije konverzijske kopeli se vsebnosti Zr, Cr in F zmanjšujejo, kar je lahko posledica zmanjšane tvorbe oksidov/hidroksidov in/ali manj enotne prevleke, kot prikazujeta Sliki 19b in c.

Spektre za O, Al, P, Cr, Zr in F, ki so glavni sestavni elementi površinske konverzijske prevleke ST650, smo podrobneje preučevali z visoko ločljivostnimi XPS spektri (Slika 20 in Slika 21). Na Sliki 20a je prikazan visoko ločljivostni spekter območja fotoelektronov O 1s. Vrhovi so centrirani pri vezavni energiji 531,6 eV, kar je značilno za hidratiziran oksid. Spekter Al 2p na Sliki 20b je centriran pri 75,8 eV in je povezan z Al_2O_3 ter AlO_xF [46]. Vrh P 2p, centriran pri 134 eV, smo zaznali samo pri 10 % in 50 % ST650 prevlekah (Slika 20c). Ta je povezan s fosfatom in izvira iz čistila SurTec.



Slika 20: Visokoločljivostni XPS spektri: (a) O 1s; (b) Al 2p; (c) P 2p, posneti za vzorce CP-AA3003, prevlečene s ST650 konverzijskimi prevlekami, pripravljenimi pri različnih koncentracij: 10 %, 25 % in 50 %. Čas konverzije smo nastavili na 18 minut pri sobni temperaturi.



Slika 21: Visokoločljivostni XPS spektri: (a) Cr 2p; (b) Zr 3d; (c) F 1s, posneti za vzorce CP-AA3003, prevlečene s ST650 konverzijskimi prevlekami, pripravljenimi različnih koncentracij: 10 %, 25 % in 50 %. Čas konverzije smo nastavili na 18 minut pri sobni temperaturi.

Na Sliki 21a so prikazani spektri Cr 2p z vrhovoma Cr $2p_{3/2}$ in $2p_{1/2}$, centriranima pri 577,8 eV oziroma 587,4 eV. Položaj teh vrhov potrjuje tvorbo hidratiziranega Cr(III) oksida, kar je bilo potrjeno z dekonvolucijo spektrov, pri kateri smo upoštevali sestavne podvrhove za kovinski Cr, Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$, Cr(VI) oksid in CrF_3. Območje Zr 3d (Slika 21b) prikazuje dve dvojno razcepljeni orbiti, ločeni za približno 2 eV, ki ustrezata vrhovoma Zr $3d_{5/2}$ in $3d_{3/2}$. Ta vrhova se lahko razdelita na komponente, ki pripadajo ZrO_2 in ZrF_4. Intenziteta vrhov Zr 3d je bila veliko višja pri 10 % ST650 kot pri bolj koncentriranih prevlekah. Podobno je imel vrh F (Slika 21c) večjo intenziteto pri vzorcu z 10 % ST650 v primerjavi s 25 % in 50 % prevlekami ST650. Prisotnost F dokazuje, da se je fluor vgradil v prevleko, še posebej pri najnižji koncentraciji konverzijske kopeli.

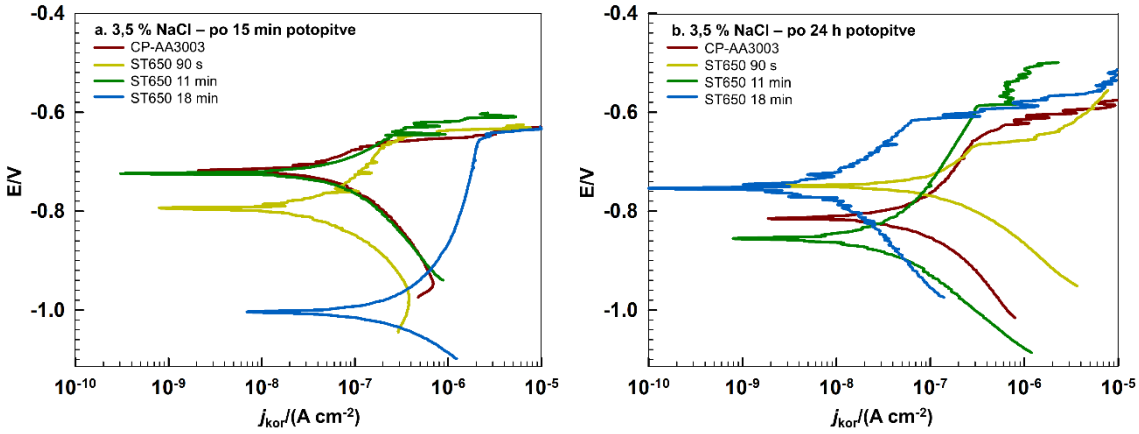
5.3 Vpliv časa konverzije na lastnosti prevleke

Na podlagi rezultatov iz prejšnjega poglavja smo za preučevanje vpliva časa konverzije uporabili naslednje parametre procesa: 10 % ST650 in čase konverzije 90 s, 11 min in 18 min pri sobni temperaturi. Te vrednosti smo izbrali na podlagi krivulje OCP v odvisnosti

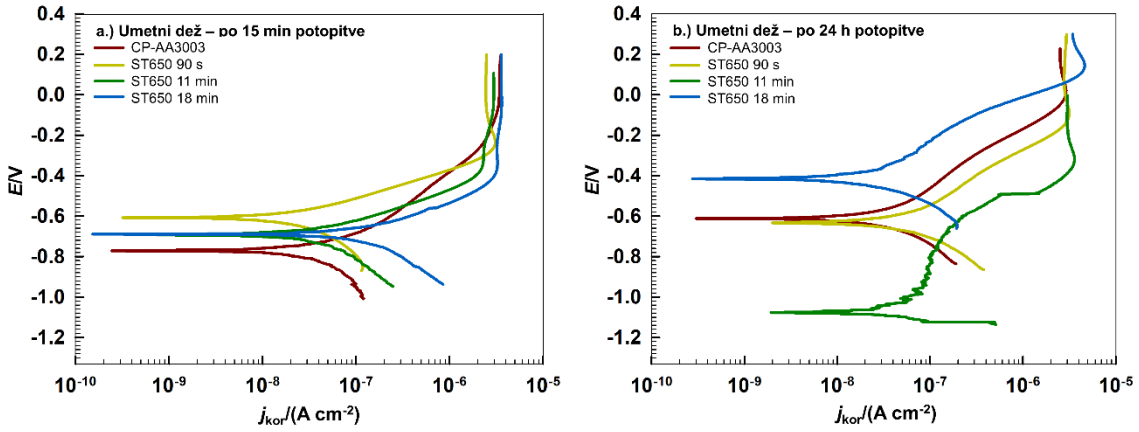
od časa (Slika 15) in odražajo tri faze tvorbe prevleke: začetno aktivacijo (90 s), tvorbo prevleke (11 min) in rast prevleke (18 min).

5.3.1 Elektrokemijske meritve

Potenciodinamske polarizacijske krivulje smo posneli v 3,5 % NaCl in v raztopini umetnega kislega dežja po 15 minutah ter po 24 urah potopitve, da bi spremljali obnašanje prevlečenih vzorcev v odvisnosti od časa (Slika 22 in Slika 23, Tabela 5.4). Za primerjavo je prikazana tudi polarizacijska krivulja, posneta za neprekrit, kemijsko obdelan vzorec CP-AA3003.



Slika 22: Potenciodinamske polarizacijske krivulje v NaCl po: (a) 15 minutah potopitve; (b) 24 h potopitve za vzorce CP-AA3003 in CP-AA3003 prevlečene s prevlekami 10 % ST650, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: 90 s, 11 min in 18 min pri sobni temperaturi. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.



Slika 23: Potenciodinamske polarizacijske krivulje v simuliranem kislem dežju po: (a) 15 minutah potopitve; (b) 24 h potopitve za vzorce CP-AA3003 in CP-AA3003 prevlečene s prevlekami 10 % ST650, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: 90 s, 11 min in 18 min pri sobni temperaturi. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 5.4: Polarizacijska upornost (R_p), korozijski potencial (E_{kor}), gostota korozijskega toka (j_{kor}), potencial preboja (E_{pr}) in širina pasivnega območja $\Delta E = |E_{pr} - E_{kor}|$, izmerjeni v NaCl in v simuliranem kislem dežju po 15 minutah in 24 h potopitve za kemijsko obdelan CP-AA3003 ter za vzorce CP-AA3003 s konverzijskimi prevlekami ST650 po različnih časih konverzije: 90 s, 11 min in 18 min.

Elektrolit	Čas potopitve	Vzorec	R_p/(kΩ cm^2)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm^{-2})	E_{pr}/V	ΔE/V
NaCl	15 min	CP-AA3003	680 ± 90	–0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,003	–0,67 ± 0,01	0,07
		ST650 90 s	452 ± 22	–0,75 ± 0,06	0,05 ± 0,01	–0,64 ± 0,01	0,11
		ST650 11 min	417 ± 341	–0,74 ± 0,03	0,47 ± 0,44	–0,63 ± 0,01	0,11
		ST650 18 min	187 ± 96	–0,95 ± 0,07	0,27 ± 0,09	–0,65 ± 0,002	0,30
	24 h	CP-AA3003	740 ± 50	–0,80 ± 0,02	0,06 ± 0,03	–0,64 ± 0,02	0,17
		ST650 90 s	166 ± 39	–0,77 ± 0,02	0,16 ± 0,06	–0,51 ± 0,02	0,25
		ST650 11 min	1144 ± 462	–0,86 ± 0,001	0,03 ± 0,01	–0,55 ± 0,05	0,30
		ST650 18 min	1927 ± 73	–0,76 ± 0,01	0,01 ± 0,01	–0,59 ± 0,04	0,17
Simuliran kisli dež	15 min	CP-AA3003	830 ± 230	–0,76 ± 0,01	0,06 ± 0,03	-	-
		ST650 90 s	1351 ± 1012	–0,54 ± 0,10	0,06 ± 0,04	-	-
		ST650 11 min	839 ± 394	–0,70 ± 0,01	0,09 ± 0,06	-	-
		ST650 18 min	348 ± 122	–0,64 ± 0,07	0,23 ± 0,13	-	-
	24 h	CP-AA3003	2000 ± 800	–0,59 ± 0,10	0,03 ± 0,01	-	-
		ST650 90 s	658 ± 195	–0,67 ± 0,04	0,04 ± 0,04	-	-
		ST650 11 min	575 ± 164	–1,04 ± 0,05	0,05 ± 0,01	–0,38 ± 0,16	0,66
		ST650 18 min	1545 ± 716	–0,66 ± 0,22	0,03 ± 0,02	-	-

Po 15-minutni stabilizaciji v NaCl so se potenciodinamske polarizacijske krivulje za prevlečene vzorce AA3003 razlikovale glede na čas konverzije (Slika 22a). Prevleka, pripravljena pri 11 min, je bila podobna kot pri neprevlečenem vzorcu; ostali dve krivulji pa sta bili pomaknjeni v negativno smer. Nobena od krivulj ni pokazala izboljšanja korozijskih parametrov v primerjavi z neprevlečenim vzorcem (Tabela 5.4). Ob podaljšani potopitvi v NaCl (z 15 min na 24 h, Slika 22b) pa se je obnašanje vzorcev spremenilo. Neprevlečen vzorec je pokazal rahlo izboljšanje korozijskih lastnosti, kar lahko pripišemo razvoju naravno nastale oksidne plasti, ki začasno preprečuje napad kloridnih ionov (Slika 11b). Prevleka, pripravljena pri 90 s konverzije, je po 24 h potopitve v NaCl pokazala slabše lastnosti kot po 15 min, kar pomeni, da ta prevleka ni bila zaščitna pri daljši potopitvi. Nasprotno pa sta prevleki, pripravljeni pri 11 in 18 min, pokazali znatno večji R_p (4- do 10-krat v primerjavi s 15-minutno potopitvijo) in manjši j_{kor} (15- do 27-krat v primerjavi s 15-minutno potopitvijo). Med podaljšano potopitvijo je pri vzorcu s prevleko, pripravljeno pri 18 min, prišlo do velikega pozitivnega pomika krivulje, pri čemer se je E_{kor} spremenil z –0,95 V na –0,76 V. Vzorec, prevlečen 11 min, pa je pokazal pomik v nasprotno smer, torej z –0,74 V na –0,86 V. To je vplivalo tudi na vrednosti E_{pr}. Po 15 min v NaCl so bile vrednosti E_{pr} zelo podobne kot pri kemijsko obdelanem vzorcu. Po 24 h v NaCl pa sta prevleki, pripravljeni pri 11 in 18 min, pokazali pomik E_{pr} za 90 mV oziroma 50 mV v bolj pozitivno smer v primerjavi z neprevlečeno zlitino. Zato so bili pri enakem času konverzije v ST650 (11 in 18 min) korozijski parametri prevlečenih vzorcev izboljšani po podaljšani potopitvi v NaCl (manjša gostota toka, večja polarizacijska upornost in bolj pozitiven prebojni potencial). Ta rezultat kaže, da se z daljšim časom konverzije povečuje korozijska odpornost, kar se kaže tudi v hitrejši pasivaciji mest za nastanek jamic.

Začetni napad v 3,5 % NaCl je bil izrazitejši kot v manj agresivnem elektrolitu simuliranega kislega dežja (Slika 23). Po 15-minutni potopitvi (Slika 23a) je prevleka, pripravljena pri 90 s, pokazala najustreznejše korozijske parametre, medtem ko je bila prevleka, pripravljena pri 18 min, najmanj odporna. Po 24 h potopitve (Slika 23b) pa je bilo opaženo podobno obnašanje kot v raztopini NaCl: krivulja za prevleko, pripravljeno pri 18 min, se je izrazito pomaknila v pozitivno smer in pokazala najboljše korozijske parametre (najmanjša gostota toka, največja polarizacijska upornost in najbolj pozitiven korozijski potencial).

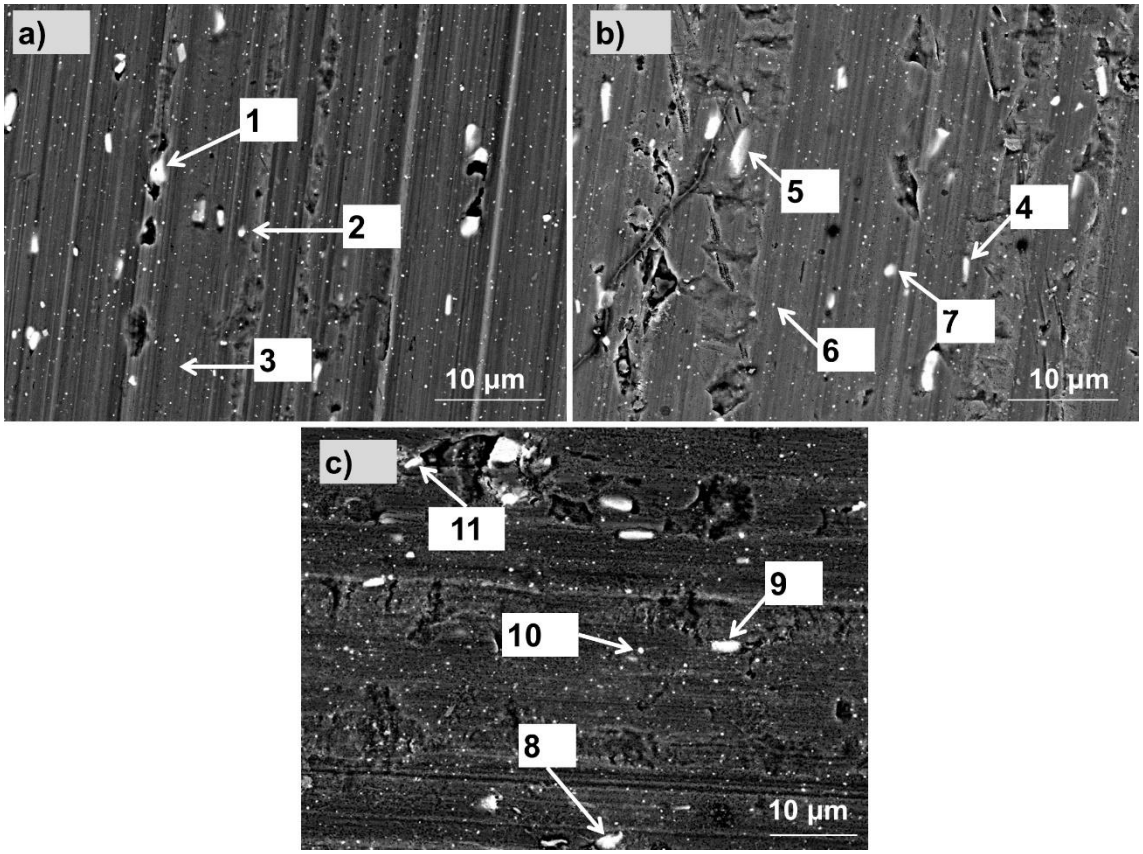
5.3.2 SEM/EDS karakterizacija

Vzorce, pripravljene pri izbranih časih konverzije, smo analizirali z uporabo SEM/EDS, da bi raziskali morfologijo in sestavo prevleke v odvisnosti od časa konverzije. Ustrezna SEM/EDS analiza je prikazana na Sliki 24 in v Tabeli 5.5.

Po 90 s konverzije (Slika 24a) je bila površina podobna kot pri neprekritem, kemijsko obdelanem vzorcu (Slika 13). Na tej površini prevleke smo zaznali dve vrsti belih delcev. EDS mikroanaliza je pokazala, da gre v prvem primeru za Al(Mn,Fe) IMD (lokacija 1), v drugem pa za Al(Mn,Fe)Si (lokacija 2). Vsebnost kisika je bila precej nizka. Fluora in cirkonija nismo zaznali. Na lokaciji 3 je bila vidna le matrica zlitine. Ti rezultati kažejo, da se po 90 s konverzije konverzijska prevleka še ni tvorila oziroma je bila njena debelina premajhna, da bi jo EDS lahko zaznal. Sklepamo lahko, da vrh potenciala, opažen po 90 s konverzije (Slika 15), ni povezan s tvorbo prevleke, temveč verjetno z oksidacijo katere izmed kemikalij, prisotnih v kopeli. Na lokaciji 3 je bil zaznan samo aluminij.

Po 11 min konverzije (Slika 24b) je prišlo do izrazite spremembe v sestavi površine: vsebnost zlitinskih elementov Fe in Mn se je zmanjšala, vsebnost O se je povečala, zaznali pa smo tudi F, Cr in Zr (Tabela 5.5). Povečane vsebnosti O, F, Cr in Zr so povezane s povečano tvorbo oksidov in fluoridov. Prevleka še vedno ni bila jasno vidna na SEM posnetku.

Po 18 min konverzije (Slika 24c) pa se je morfologija površine spremenila; IMD so bili vidni pod prevleko, kar nakazuje, da se je prevleka tvorila po celotni površini vzorca, torej tako na zlitinski matrici kot na intermetallnih delcih. Koncentracije O, Cr in Zr so bile podobne kot po 11 min (Slika 24c, Tabela 5.5). IMD na lokaciji 8 je v primerjavi z drugimi vseboval 0,2 at% S. Najvišje razmerje Zr/Cr je bilo doseženo na lokaciji 10 (~3,7).



Slika 24: BSE-SEM posnetki za vzorce CP-AA3003, prevlečene s 10 % ST650 konverzijskimi prevlekami, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: (a) 90 s; (b) 11 min in (c) 18 min pri sobni temperaturi. Oštevilčene točke označujejo mesta, na katerih je bila izvedena EDS analiza (Tabela 5.5).

Tabela 5.5: Atomski deleži elementov, dobljeni z EDS analizo vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s ST650 pri različnih časih konverzije (Slika 24).

Lokacija	**Vzorec**	**at. %**									
		O	**Al**	**Mn**	**Fe**	**Si**	**Cr**	**Zr**	**F**	**Cu**	**S**
1	90s	2	77	11,8	8,6	-	-	-	-	-	-
2		3	71	11,3	9	5,8	-	-	-	-	-
3		2	98	-	-	-	-	-	-	-	-
4	11 min	14	69	7,5	4,7	-	0,9	1,9	3	-	-
5		6	77	7,8	8,6	-	-	0,5	-	-	-
6		6	87	2,7	1,2	1,5	0,3	0,7	1	-	-
7		10	64	6,7	7,9	5,3	0,9	1,3	3	0,4	-
8	18 min	11	71	8,1	5,6	-	1,2	1,6	2	-	0,2
9		11	72	6,4	7	-	1,2	1,9	-	-	-
10		9	73	5,6	5,1	4	0,3	1,1	2	0,4	-
11		7	70	10	7,2	5,7	0,3	0,7	-	-	-

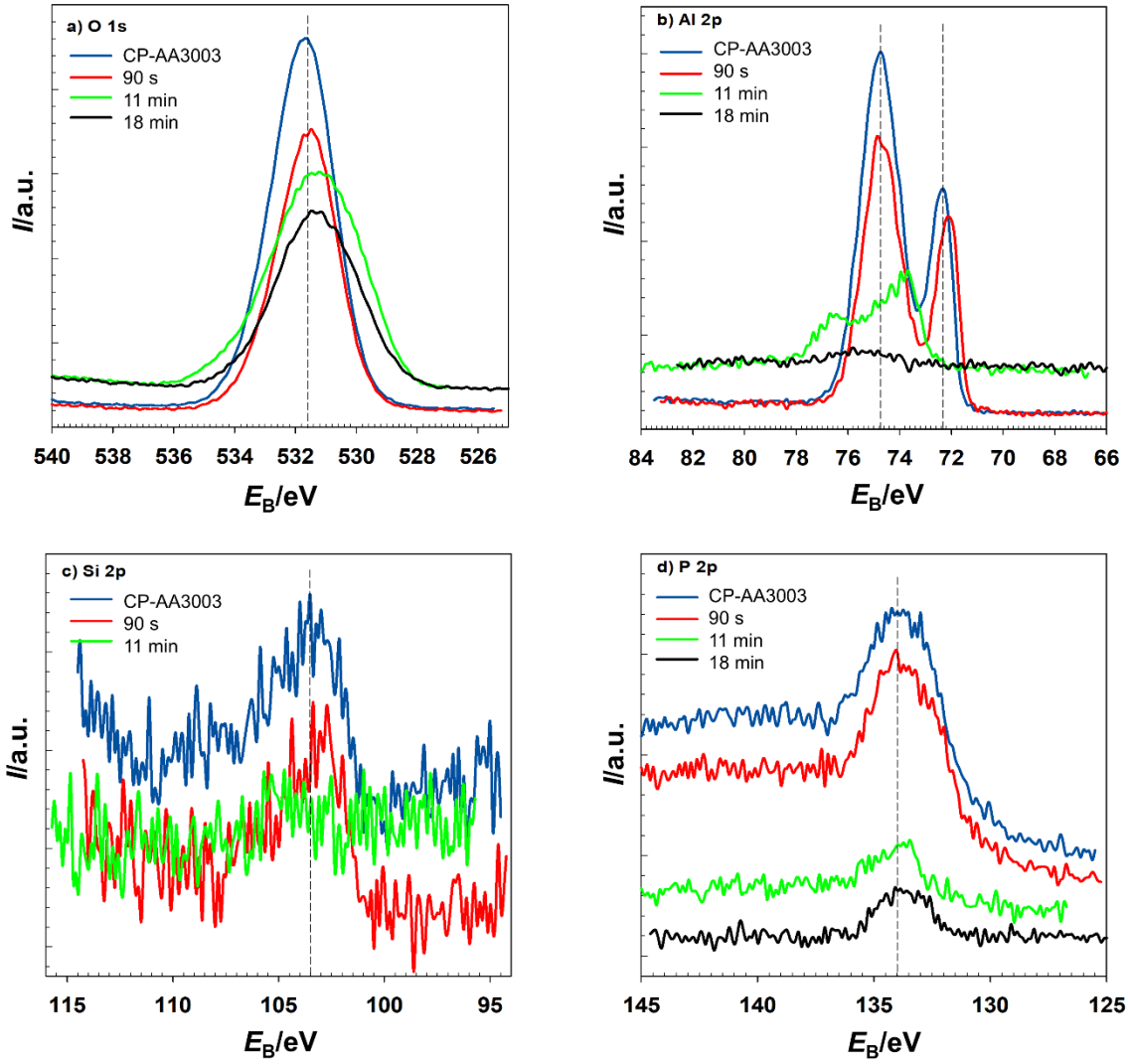
5.3.3 XPS analiza

XPS spektre smo posneli na kemijsko očiščenem AA3003 brez konverzijske prevleke ter na vzorcih AA3003 s ST650 prevleko po različnih časih konverzije (Slika 25 in Slika 26). Sestava površine, določena iz preglednih spektrov, je podana v Tabeli 5.6. Sestava vzorca CP-AA3003, kot jo je pokazal XPS pregledni spekter, vključuje naslednje elemente: O, Al, Si, P in C. Al in O nakazujeta tvorbo aluminijevega oksida, Si izvira iz zlitine, P pa iz kemijske predobdelave.

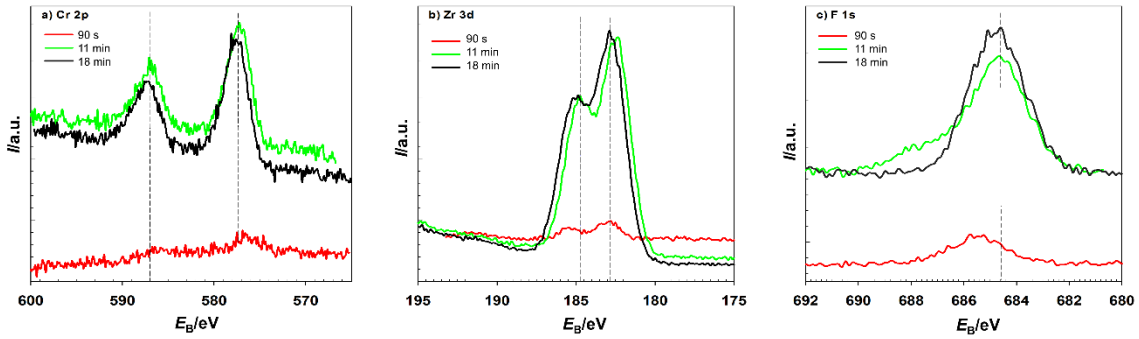
Po potopitvi v konverzijsko kopel ST650 so se vsebnosti Si, P in predvsem Al zmanjšale. Nasprotno pa so se vsebnosti Cr, Zr in F z daljšim časom potopitve povečale. Cr, Zr in F na predobdelani površini CP-AA3003 niso bili prisotni in izvirajo iz konverzijske prevleke. Z naraščanjem časa konverzije se je razmerje Zr/Cr povečalo z <1 na 9, pri čemer je bila najnižja vrednost dosežena po 90 s. Hkrati se je razmerje O/F zmanjšalo, kar nakazuje večjo vsebnost F pri daljših časih konverzije. Vsebnost Cr na površini po 11- in 18-minutni potopitvi je približno 2,5-krat manjša od vsebnosti Zr (Tabela 5.6). Zato lahko sklepamo, da konverzijska prevleka ST650 vsebuje Zr in Cr [11], [139], kar potrjujejo visoko ločljivostni spektri (Slika 25 in Slika 26).

Tabela 5.6: Atomski delež elementov, določeni z XPS analizo kemijsko očiščenega vzorca CP-AA3003 in po nanosu ST650 konverzijskih prevlek, pripravljenih pri različnih časih konverzije: 90 s, 11 min in 18 min.

Vzorec	**at. %**						
	O	**Al**	**Si**	**Cr**	**Zr**	**F**	**P**
CP-AA3003	71,6	20,3	0,7	-	-	-	7,4
90 s ST650	64,8	19,1	1,4	1,2	0,7	2,1	10,7
11 min ST650	66,9	13,9	0,1	1,2	11,4	6,2	0,4
18 min ST650	66,4	5,6	-	1,8	16,3	8,4	1,5



Slika 25: Visokoločljivostni XPS spektri: (a) O 1s, (b) Al 2p, (c) Si 2p in (d) P 2p, posneti za vzorce CP-AA3003 in CP-AA3003 prevlečene s ST650 konverzijskimi prevlekami, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: 90 s, 11 min in 18 min pri sobni temperaturi.



Slika 26: Visokoločljivostni XPS spektri: (a) Cr 2p, (b) Zr 3d in (c) F 1s, posneti za vzorce CP-AA3003 in CP-AA3003 prevlečene s ST650 konverzijskimi prevlekami, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: 90 s, 11 min in 18 min pri sobni temperaturi.

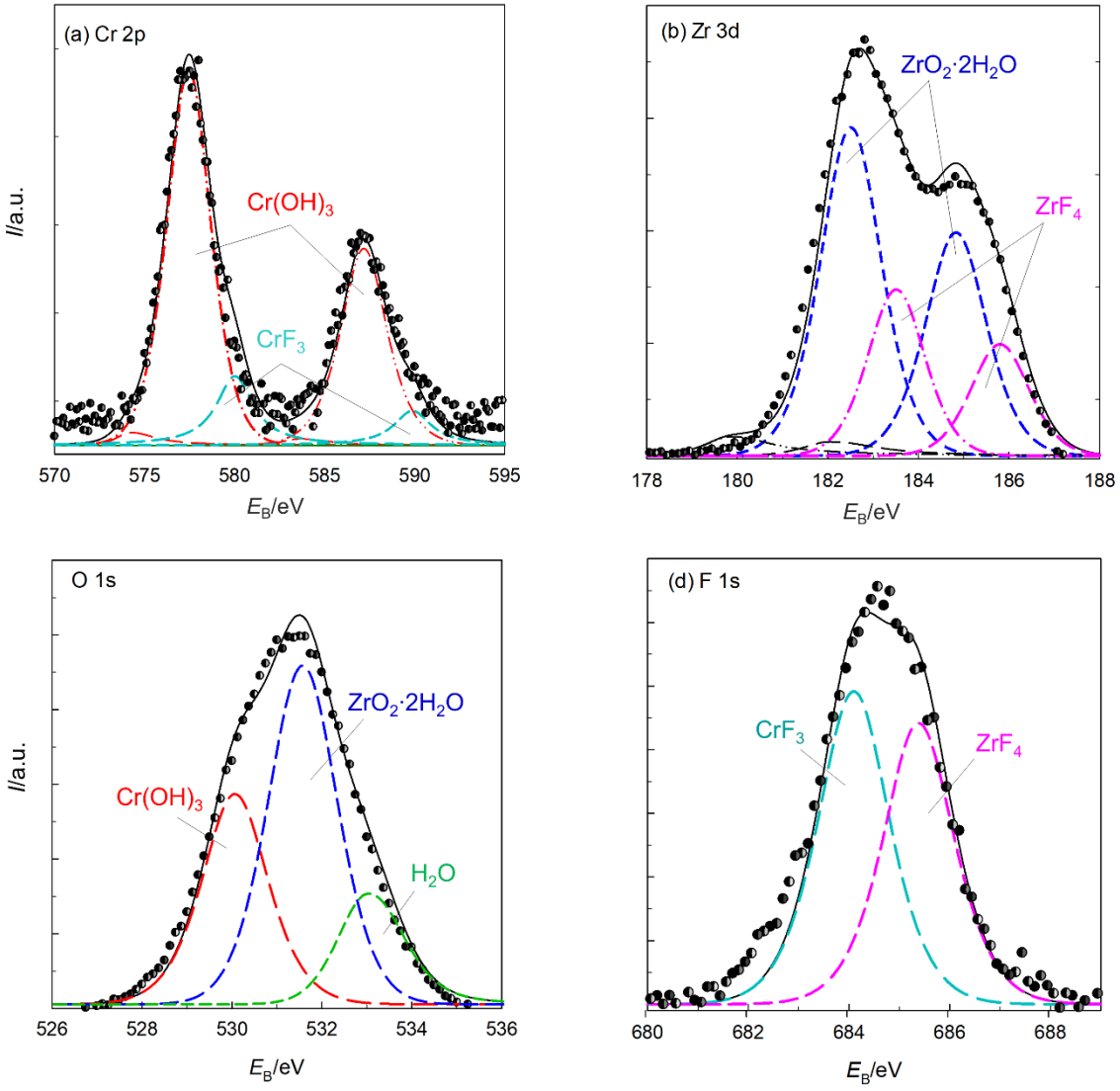
Na Sliki 25a so prikazani visokoločljivostni vrhovi za O 1s, centrirani pri 531,5 eV, ki ustrezajo hidratiziranemu aluminijevemu oksidu. Prevlečeni vzorci kažejo podoben položaj vrha O 1s, vendar je oblika vrha širša, kar nakazuje, da je zdaj sestavljen iz več oksidov, tj. Al, Cr in Zr. Spekter Al 2p (Slika 25b) za CP-AA3003 vsebuje dva vrhova pri 72,3 eV in 74,8 eV, značilna za kovinski aluminij in oksidiran aluminij [98]. Po potopitvi v konverzijsko kopel za 90 s so se vrhovi Al 2p nekoliko premaknili, vendar sta oblika in vsebnost Al ostali podobni (Slika 25b). To kaže, da se je tvorba prevleke šele začela in da površina Al še ni bila pokrita (Sliki 26a in b). Pri vzorcu po 11 min konverzije so se vrhovi Al zmanjšali, po 18 min pa skoraj povsem izginili. (Tabela 5.6). Na Sliki 25c je prikazan vrh Si 2p, lociran pri 103,4 eV, kar ustreza prisotnosti SiO_2 [140]. Ta je postal zanemarljiv zaradi pokritosti s konverzijsko prevleko. Intenziteta vrha P 2p je bila pri prevlečenih vzorcih prav tako manjša (Slika 25d). Njegov položaj pri 133,8 eV je povezan s fosfatom, prisotnim v čistilnem sredstvu [140].

Najpomembnejša elementa, povezana s konverzijskimi prevlekami, sta Cr in Zr (Slika 26). Cr, Zr in F pri prevlekah, pripravljenih v 90 s, nismo zaznali, temveč šele po daljših časih konverzije. Oblika spektrov je bila po 11 in 18 min podobna, vendar se je vsebnost teh elementov z daljšim časom povečala, kar je skladno s predpostavljenim mehanizmom povečanja debeline prevleke, ko se potencial s časom približuje ustaljeni vrednosti OCP v odvisnosti od časa (Slika 15).

Spektri za O 1s, Cr 2p, Zr 3d in F 1s, posneti za prevleko, pripravljeno pri 18-minutnem času konverzije, so bili analizirani z matematičnim prileganjem (dekonvolucijo) eksperimentalnih spektrov na izbrane sestavne vrhove. Podrobnosti o uporabljenih parametrih prileganja so podane v dodatku A (Tabela A.1). Spekter Cr 2p (Slika 26a) je bil analiziran z uporabo petih sestavnih dvojčkov $2p_{3/2}$ in $2p_{1/2}$, ki predstavljajo vse spojine, ki se lahko tvorijo v konverzijski prevleki: kovinski Cr pri 574,2 eV, Cr_2O_3 pri 575,3 eV, $Cr(OH)_3$ pri 577,4 eV, Cr(VI) oblike pri 579,7 eV in CrF_3 pri 580,0 eV (navedene vrednosti E_{pr} se nanašajo na vrh $2p_{3/2}$).

TCP prevleke so bile večinoma sestavljene iz Cr(III) zvrsti, čeprav je bila zaznana tudi tvorba Cr(VI) [28], [46], [54], [91], [141]. Ker močan vrh fluora kaže na tvorbo fluoridov poleg oksidov (Tabela 5.6, Slika 26), je treba upoštevati tudi prisotnost CrF_3. Interpretacija vrhov je precej zahtevna zaradi bližnjih vezavnih energij Cr(VI) zvrsti (med 579,5 eV in 580,2 eV) ter CrF_3 (med 579,3 eV in 580,8 eV) [121]. Zato je pri materialih, ki vsebujejo fluor, kot so ST650 konverzijske prevleke, ločevanje med Cr(VI) oblikami in Cr(III), pripisanemu CrF_3, oteženo.

Spekter, ki ga prikazuje Slika 27a, dekonvoluiran z vsemi petimi sestavnimi spektri, kaže, da je glavna Cr komponenta v ST650 prevleki Cr(III) hidroksid, $Cr(OH)_3$, z določenim deležem Cr(III) fluorida, CrF_3. Delež površine sestavnega spektra, ki pripada $Cr(OH)_3$, znaša približno 82 %, medtem ko je delež CrF_3 18 %. Sestavni vrhovi, pripisani Cr, Cr_2O_3 in Cr(VI) zvrstem, so se zmanjšali na nič. Če sestavni vrh CrF_3 pri dekonvoluciji ni bil upoštevan, se je vrh, pripisan Cr(VI) zvrsti, povečal; primer je podan v dodatku A (Slika A.1). Glede na predstavljene spektre lahko sklepamo, da prevleka vsebuje $Cr(OH)_3$ in CrF_3. Prisotnosti majhnih količin oziroma sledov Cr(VI) oblik ni mogoče izključiti, prav tako pa je ni mogoče z gotovostjo potrditi.



Slika 27: Dekonvoluirani visokoločljivostni XPS spektri: (a) Cr 2p, (b) Zr 3d, (c) O 1s in (d) F 1s, posneti za kemijsko dobdelan vzorec CP-AA3003, prevlečen s ST650 konverzijsko prevleko, pripravljeno pri 10 % koncentraciji in 18-minutnem času konverzije pri sobni temperaturi. Eksperimentalni spekter (simboli), prilegana krivulja (polna črta), sestavni spektri (črtkane črte).

Vrhova Zr $3d_{5/2}$ in $3d_{3/2}$ sta bila centrirana pri 182,5 eV in 184,9 eV (Slika 27b). Eksperimentalni spekter smo dekonvoluirali z uporabo treh sestavnih dvojčkov $3d_{5/2}$ in

$3d_{3/2}$, ki odražajo spojine, ki se lahko tvorijo v konverzijski prevleki: kovinski Zr pri 179,9 eV, $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ pri 182,5 eV in ZrF_4 pri 183,5 eV (navedene vrednosti E_B se nanašajo na vrh $3d_{5/2}$). Dekonvoluirani spekter kaže, da je bila prevleka sestavljena predvsem iz $ZrO_2 \cdot 2H_2O$, ki predstavlja približno 66 % deleža površine celotnega spektra, ter iz ZrF_4, ki prispeva okoli 34 %. Pomembno je poudariti, da je fluor lahko prisoten v obliki fluorida ali oksifluorida; ker pa ni ustreznih referenčnih spojin, smo predpostavili tvorbo fluoridov.

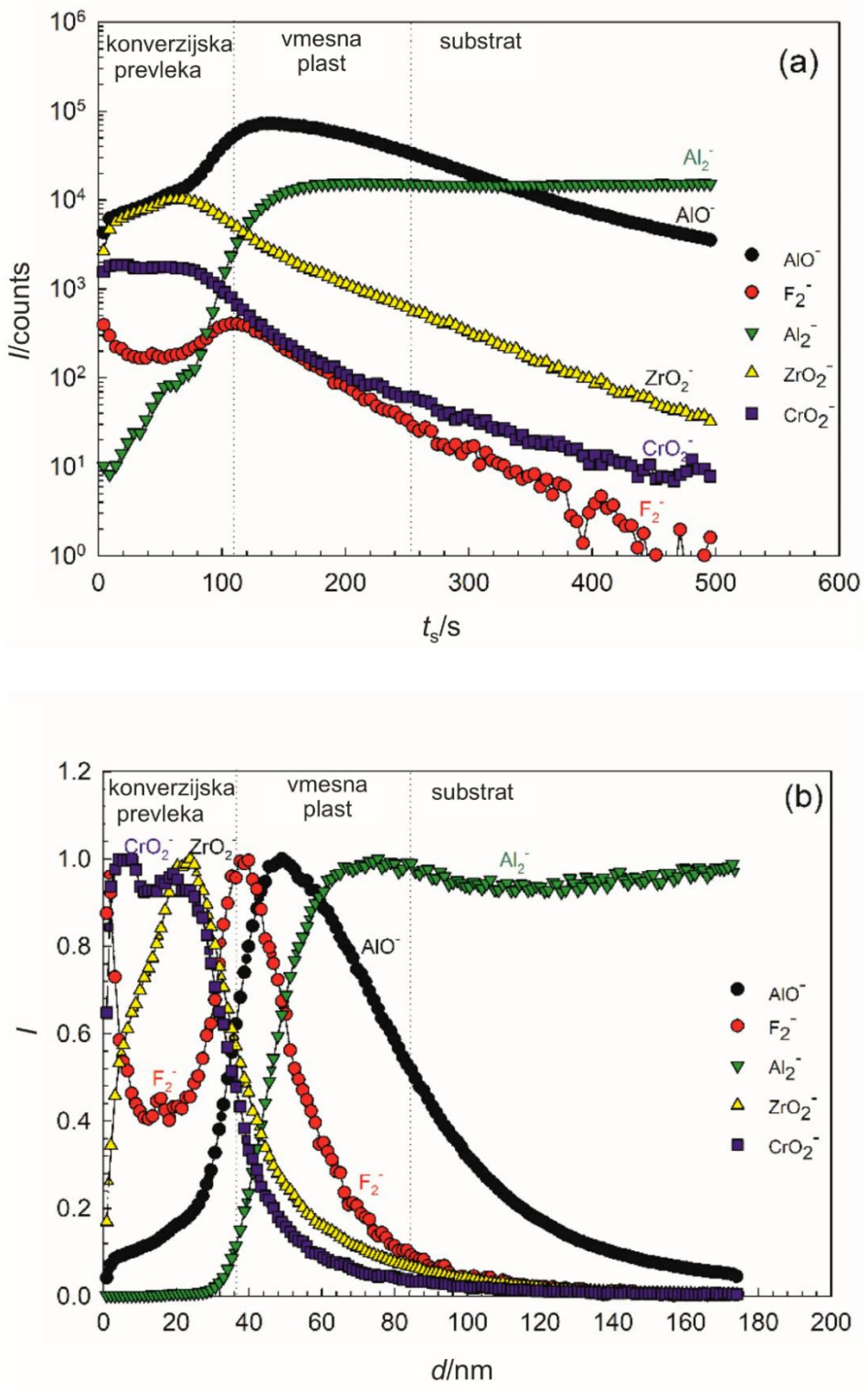
Na podlagi rezultatov dekonvolucije spektrov Cr 2p in Zr 3d je bil spekter O 1s dekonvoluiran z uporabo treh sestavnih krivulj, ki ustrezajo hidratiziranim oksidom Cr(III) in Zr(IV): $Cr(OH)_3$ pri 530,0 eV in $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ pri 531,5 eV (Slika 27c). Tretji sestavni spekter pri 533,0 eV je povezan z vezano vodo.

Spekter F 1s je bil sestavljen iz dveh vrhov, centriranih pri 684,5 eV in 685,2 eV (Slika 27d). Po podatkovni bazi XPS [140] so vrednosti E_B za CrF_3 navedene v območju 684,1–685,6 eV, za ZrF_4 pa v območju 685,1–685,9 eV. Čeprav so si vrednosti precej blizu, se zdi, da se CrF_3 pojavi pri nekoliko nižjih energijah. Zato smo uporabili sestavne krivulje za CrF_3 in ZrF_4 na osnovi razpoložljivih podatkov, saj brez ustreznih standardov spojine fluoridov ni mogoče zanesljivo interpretirati (dodatek A.1, Tabela A.1). Po dekonvoluciji spektrov Cr 2p in Zr 3d (Sliki 27a in b) je bil delež sestavnega spektra ZrF_4 v celotnem spektru približno dvakrat večji kot delež CrF_3 (34 % in 18 %). To pomeni, da se je večina fluora vezala na Zr kot na Cr (Sliki 27a in b). To smo upoštevali tudi pri dekonvoluciji spektra F 1s, pri čemer smo ohranili razmerje sestavnih vrhov 1 : 2 (Slika 27d). Sestavni vrh CrF_3 je bil centriran pri 683,9 eV, ZrF_4 pa pri 685,1 eV.

ToF-SIMS globinski profili so bili posneti, da bi določili sestavo in debelino konverzijske plasti, nastale pri uporabi 10 vol.% ST650 ob 18-minutnem času konverzije (Slika 28). Zabeleženi so bili najintenzivnejši globinski profili negativnih ionov: ZrO_2^-, CrO_2^-, F_2^-, AlO^- in Al_2^-, prikazani kot odvisnost intenzitete od časa jedkanja (Slika 28a) in kot normalizirana intenziteta glede na globino (Slika 28b). Pri tem je bila hitrost jedkanja ocenjena na približno 0,35 nm/s glede na Ni/Cr standard.

Razlikujemo lahko tri področja: konverzijsko plast, vmesno plast in podlago. V konverzijski plasti so prevladovale oblike ZrO_2^-, CrO_2^-, F_2^- in AlO^-, medtem ko so bili v vmesni plasti dominantni AlO^-, Al_2^- in F_2^- (Sliki 28a in b). Ob upoštevanju hitrosti jedkanja 0,35 nm/s je bila debelina konverzijske plasti ocenjena na približno 40 nm, vmesne plasti pa na približno 50 nm. Ti rezultati so skladni s podatki, objavljenimi za podobne TCP prevleke [7], [11], [128], [141].

Pregled globinskih profilov, še posebej normaliziranih intenzitet, kaže, da plast ni imela le dvoslojne strukture (konverzijska plast/vmesna plast), temveč celo trislojno strukturo. Zunanja plast konverzijske prevleke je bila obogatena s Cr, notranja plast pa z Zr (Slika 28b). Podobne rezultate sta opazila tudi Munson in Swain z uporabo AES globinskih profilov [128]. Takšna struktura je bila povezana z visoko vsebnostjo fluora na vrhu in v vmesnem sloju (Slika 28b).



Slika 28: ToF-SIMS globinski profili (negativni ioni), posneti na kemijsko očiščenem vzorcu CP-AA3003, prevlečenem z 10 % ST650 konverzijsko prevleko in 18-minutnem času konverzije pri sobni temperaturi. Označene so tri regije: konverzijska prevleka, vmesna plast in osnova. (a) prikazuje intenziteto v odvisnosti od časa jedkanja, (b) pa normalizirano intenziteto v odvisnosti od globine (hitrost jedkanja 0,5 nm/s glede na Ni/Cr standard).

5.4 Testiranje v slani komori

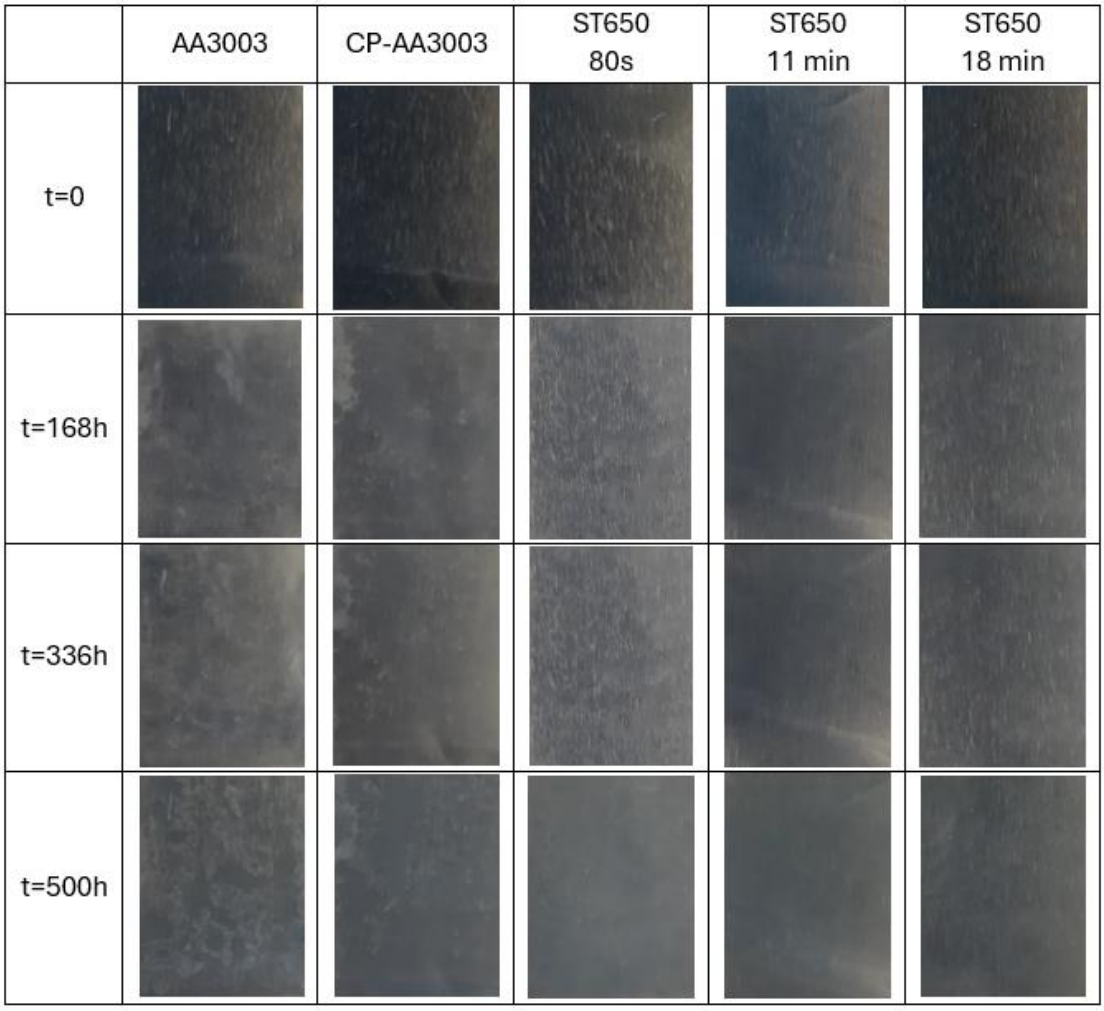
V tem podpoglavju je predstavljena analiza vpliva izpostavitve vzorcev 10 vol.% ST650 v slani komori. V analizo so bili vključeni vzorci, izdelani pri različnih časih konverzije, izbranih na osnovi predhodnih elektrokemijskih rezultatov (90 s, 11 min in 18 min). Med izpostavitvijo v slani komori je bilo spremljan izgled prevlek, z namenom zaznave začetka in poteka korozijskega napada. Po zaključku testa so bile zaščitne lastnosti prevlek dodatno ovrednotene s potenciodinamskimi polarizacijskimi meritvami, kar je omogočilo primerjavo elektrokemijskega obnašanja vzorcev pred in po izpostavitvi v kloridnem okolju.

Med izpostavitvijo v slani komori na nobenem izmed preučevanih vzorcev ni bila opažena izrazita degradacija površine v smislu močnih lokalnih korozijskih napadov (Slika 29, Tabela 5.7). Kljub temu so se z naraščajočim časom izpostavitve pojavile razlike v stopnji površinskih sprememb med posameznimi sistemi, kar omogoča primerjalno oceno zaščitne učinkovitosti prevlek.

Na neprevlečenem in kemijsko obdelanem vzorcu so bili prvi znaki korozijskih produktov v obliki svetlejših površinskih področij opaženi po 168 h izpostavitve. Pri neprevlečenem vzorcu AA3003 je bila po 500 h opažena nekoliko večja stopnja površinskih sprememb kot pri kemijsko obdelanem vzorcu, kar se je kazalo v bolj neenakomernem videzu in večjem obsegu korozijskih produktov. To nakazuje, da kemijska obdelava kljub slabšemu elektrokemijskemu obnašanju po izpostavitvi (Slika 30) lahko delno vpliva na morfologijo nastajajočih korozijskih produktov.

Pri vzorcih s konverzijsko prevleko ST650, pripravljeni pri volumski koncentraciji 10 % in različnih časih konverzije, je bila opažena bistveno boljša ohranjenost površine v celotnem časovnem obdobju izpostavitve (Slika 29, Tabela 5.7). Vzorec, pripravljen pri najkrajšem času konverzije (90 s), je po daljših časih izpostavitve (168 h) izkazoval zmerne površinske spremembe v obliki svetlejših področij, ki jih pripisujemo nastanku manjših količin korozijskih produktov. Vzorec ST650 11 min je v celotnem obdobju izpostavitve ohranil relativno homogen videz brez vidnih korozijskih produktov, kar potrjuje dobro zaščitno učinkovitost prevleke. Pri daljšem času konverzije (18 min) so bile po 336 h izpostavitve opažene nekoliko izrazitejše površinske spremembe kot pri vzorcu ST650 11 min, vendar še vedno bistveno manjše kot pri vzorcu s 90 s konverzije.

Rezultati vizualnega spremljanja in ocene površinskih sprememb so v dobrem soglasju z elektrokemijskimi parametri, določenimi s potenciodinamskimi polarizacijskimi meritvami po zaključku izpostavitve v slani komori (Slika 30). Neprevlečeni in kemijsko obdelani vzorci sta po izpostavitvi izkazovali nizke vrednosti polarizacijskega upora (približno 80 kΩ cm^2 za AA3003 in 36 kΩ cm^2 za CP-AA3003) ter relativno visoke gostote korozijskega toka (okoli 0,25 µA cm^{-2} oziroma 1,0 µA cm^{-2}). Pri vzorcih s konverzijsko prevleko ST650 so bile po izpostavitvi izmerjene bistveno višje vrednosti polarizacijskega upora in nižje gostote korozijskega toka, pri čemer je najbolj ugodno elektrokemijsko obnašanje izkazoval vzorec, pripravljen pri času konverzije 11 min.

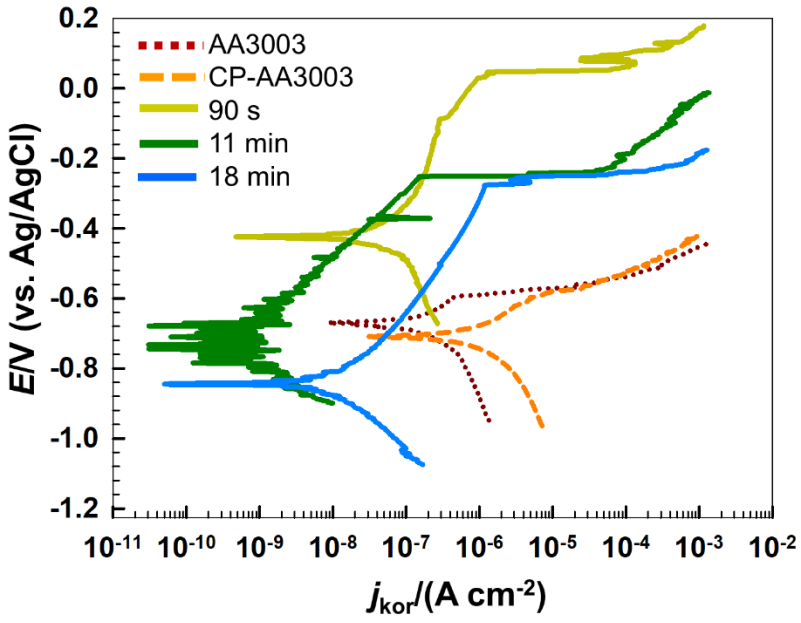


Slika 29: Posnetki površine neprevlečene zlitine AA3003, kemično predhodno obdelane zlitine CP-AA3003 ter vzorcev s prevlekami ST650 (10 vol.%), pripravljenih pri različnih časih konverzije (90 s, 11 in 18 min), pri različnih časih izpostavitve v slani komori. Dimenzija posameznega vzorca je znašala 25 mm x 30 mm.

Tabela 5.7: Vizualna ocena stopnje površinskih sprememb neprevlečene zlitine AA3003, kemično predhodno obdelane zlitine CP-AA3003 ter vzorcev s prevlekami ST650 (10 vol.%), pripravljenih pri različnih časih konverzije (90 s, 11 in 18 min) pri različnih časih izpostavitve v slani komori.

Vzorec	168 h	336 h	500 h
AA3003	2	3	4
CP-AA3003	2	3	3
ST650 90s	1	1	2
ST650 11 min	1	1	2
ST650 18 min	1	2	2

Opomba: Ocene temeljijo na vizualni oceni sprememb površine med izpostavitvijo v slani komori. 1 – brez vidnih sprememb oziroma brez zaznavnih korozijskih produktov; 2 – zelo blage površinske spremembe oziroma prvi znaki korozijskih produktov, ki se lahko kažejo kot rahla sprememba odtenka površine, posvetlitev posameznih območij ali pojav manjših svetlejših lis; 3 – zmerne površinske spremembe z večjim obsegom korozijskih produktov; 4 – izrazite površinske spremembe z jasno vidnimi korozijskimi produkti; 5 – močno izražena degradacija površine z obsežno prisotnostjo korozijskih produktov.



Slika 30: Potenciodinamske polarizacijske krivulje po izpostavitvi v slani komori, izmerjene v NaCl za AA3003, CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečeno z prevlekami 10 vol.% ST650, pripravljenih pri različnih časih konverzije. Elektrokemijski parametri so podani v Tabela 5.8. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 5.8: Elektrokemijski parametri po izpostavitvi v slani komori, določeni iz potenciodinamskih meritev v NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec AA3003 ter vzorce, prevlečene z 10 vol.% ST650, ki so bili pripravljeni pri različnih konverzijskih časih (90 s, 11 in 18 min).

Vzorec	**OCP/V**	R_p/(kΩ cm^2)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm^{-2})	E_{pr}/V	**ΔE**
AA3003	-0,69 ± 0,003	80 ± 40	-0,67 ± 0,01	0,25 ± 0,12	-0,60 ± 0,01	0,07
CP-AA3003	-0,73 ± 0,01	36 ± 3	-0,71 ± 0,01	1,00 ± 0,37	-0,59 ± 0,01	0,13
ST650 90s	-0,58 ± 0,20	780 ± 170	-0,56 ± 0,19	0,06 ± 0,019	-0,32 ± 0,33	0,23
ST650 11 min	-0,59 ± 0,10	8800 ± 1700	-0,64 ± 0,20	0,0004 ± 0,001	-0,24 ± 0,02	0,39
ST650 18 min	-0,82 ± 0,03	1200 ± 400	-0,83 ± 0,02	0,01 ± 0,001	-0,39 ± 0,16	0,44

Primerjava potenciodinamskih polarizacijskih krivulj in iz njih določenih elektrokemijskih parametrov, izmerjenih 15 min po nanosu konverzijske prevleke SurTec® 650 (Slika 22, Tabela 5.4) in po 500 h izpostavitve v slani komori (Slika 30, Tabela 5.8) kaže, da dolgotrajna izpostavitev v kloridnem okolju pri optimalno pripravljeni prevleki ne vodi nujno v degradacijo, temveč lahko povzroči postopno izboljšanje zaščitne učinkovitosti. Takšno obnašanje je skladno z ugotovitvami Li in sod. [142], ki so pokazali, da TCP prevleke tvorijo delno zaporno barierno plast z hidratiranimi kanali oziroma defekti. Ti omogočajo transport ionov in raztopljenega kisika do podlage, medtem ko staranje prevleke vodi do nastanka dodatne aluminijeve oksidne plasti na izpostavljenih mestih znotraj kanalov, kar poveča upor prenosu naboja in izboljša korozijsko zaščito.

Mehanizem časovno odvisne stabilizacije zaščitnih lastnosti v kloridnem okolju je bil podrobno raziskan tudi pri cirkonijevih konverzijskih prevlekah, ki služijo kot modelni sistem za razumevanje pojava samoobnovitve (»self-sealing«). Šekularac s sodelavci so za zlitino AA3005 [83] ter za širši nabor aluminijevih zlitin [143] pokazali, da se med izpostavitvijo v raztopinah NaCl zaradi izluževanja fluoridnih zvrsti in transformacije ZrF_4/ZrO_xF_γ v hidratirane cirkonijeve okside postopoma zapirajo defekti v prevleki. Sočasno pride do tvorbe aluminijevih hidroksidov, ki zapolnjujejo kanale in razpoke v bližini intermetalnih delcev, kar vodi v zmanjšanje poroznosti prevleke in omejitev dostopa kloridnih ionov do aluminijeve osnovega matrice. Nadaljnje poglobljene študije [84] so pokazale, da se ta samozaščitni proces odraža tudi v dinamični reorganizaciji večplastne strukture prevleke, pri čemer se povečuje delež oksidno-hidroksidnih faz in stabilizirajo območja okoli intermetalnih delcev, ki sicer predstavljajo preferenčna mesta za lokalni korozijski napad.

Da je izboljšanje zaščitnih lastnosti TCP prevlek povezano predvsem z zapiranjem defektov in povečanjem homogenosti zaščitnega sloja, potrjujejo tudi študije z namenskimi post-obdelavami [144], kjer so bili podobni učinki doseženi s kontroliranim postopkom polnjenja por (»sealing«). V teh primerih je bilo izboljšanje pripisano zmanjšani aktivnosti katodnih procesov, zapiranju por in učinkovitejši barierni funkciji prevleke. V obravnavanem primeru do primerljivega izboljšanja pride brez dodatnega post-tretmaja,

kar nakazuje, da lahko dolgotrajna izpostavitev v slani komori sama sproži sorodne procese strukturne in kemijske reorganizacije TCP prevleke.

Na osnovi združenih eksperimentalnih rezultatov in literaturnih podatkov je mogoče sklepati, da pri optimalnem času konverzije (11 min) prevleka SurTec® 650 ne deluje zgolj kot pasivna bariera, temveč se med izpostavitvijo v kloridnem okolju postopoma stabilizira. To se odrazi v izrazitem porastu polarizacijskega upora, zmanjšanju gostote korozijskega toka ter razširitvi pasivnega območja, kar potrjuje uravnoteženo kombinacijo splošne barierne zaščite in povečane odpornosti proti lokalnemu korozijskemu napadu.

5.5 Zaključki

1. Pri konstantnem času konverzije 18 min je povečanje koncentracije kopeli SurTec® 650 od 10 do 50 vol.% povzročilo spremembo morfologije prevleke iz enakomerne nodularne (~100 nm) v nehomogeno in razpokano. Hkrati se je razmerje Zr/Cr zmanjšalo z 1,3–3,7 na 1,0–1,3 (rezultati EDS) oziroma z 9,0 na 1,5 (rezultati XPS). Razlika med EDS in XPS izhaja iz različne globine analize, saj je XPS bolj občutljiv za površinsko območje. To lahko kaže na dvoslojno ali celo trislojno strukturo. Podobno je bilo potrjeno tudi z globinskimi profili ToF-SIMS, kjer se je izkazalo, da je bil površinski sloj konverzijske prevleke bogat z Zr in Cr, vmesni sloj pa z AlO^- in fluorom. Debelina konverzijske prevleke je bila ocenjena na 40 nm, vmesni sloj pa na 50 nm. Razporeditev Zr in Cr znotraj prevleke se spreminja z globino tako, da je zunanji del obogaten s Cr, notranji pa z Zr.

2. Pri konstantni koncentraciji 10 vol.% se je s podaljšanjem časa konverzije iz 90 s na 18 min razmerje Zr/Cr povečalo z 0,6 na 9,0 (rezultati XPS). Prevleka, pripravljena pri 18 min, je bila sestavljena predvsem iz $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ in manjšega deleža $Cr(OH)_3$. Poleg oksidov sta se tvorila tudi ZrF_4 in CrF_3. Zvrsti Cr(VI) niso bile zaznane.

3. Pomembni rezultati se nanašajo na časovno odvisnost korozijske odpornosti prevlečenih vzorcev AA3003. Nobeden od prevlečenih vzorcev ni pokazal izboljšanja po kratki potopitvi (15 min + 1 h pri OCP) v kateri koli raztopini. Vendar je po daljši potopitvi (24 h + 1 h pri OCP) prišlo do občutnega izboljšanja korozijske odpornosti: polarizacijske krivulje prevlečenih vzorcev so se pomaknile v pozitivno smer, korozijske gostote tokov pa so bile za približno eno velikostni red manjše.

4. Prevleka, pripravljena pri 10 vol.% SurTec® 650 in 18-minutnem času konverzije, je imela enakomerno nodularno morfologijo brez razpok ter je v kratkoročnih elektrokemijskih meritvah po daljši potopitvi (24 h) izkazala zelo dobro korozijsko odpornost tako v 3,5 % NaCl kot v simuliranem kislem dežju. Vendar pa je dolgotrajna izpostavitev v slani komori pokazala, da ta čas konverzije ne vodi nujno v najvišjo časovno stabilnost zaščitnih lastnosti.

5. Pri daljši potopitvi v raztopinah NaCl in simuliranega kislega dežja je 10 vol.% prevleka izkazovala značilnosti anodnega inhibitorja, povezane s tvorbo zaščitne Zr/Cr-hidroksidne plasti. Hkrati je bilo opaženo tudi zaviranje katodnega procesa, kar se je kazalo v zmanjšani redukciji kisika.

6. Razlogi za pomembno izboljšanje korozijske odpornosti prevlečenih in neprevlečenih vzorcev ob daljši potopitvi so povezani s spremembami znotraj same prevleke in njenim delovanjem v stiku s podlago.

7. Na osnovi združenih rezultatov je mogoče zaključiti, da je zaščitna učinkovitost konverzijske prevleke SurTec® 650 na zlitini AA3003 izrazito časovno odvisna in pogojena tako s časom konverzije kot z dolžino izpostavitve v kloridnem okolju. Optimalni čas konverzije predstavlja kompromis med zadostno tvorbo prevleke in njeno dolgoročno stabilnostjo, ovrednoteno z dolgotrajno izpostavitvijo v slani komori, kar je v obravnavanem sistemu doseženo pri času konverzije 11 min.

8. Potrebno je poudariti, da kratkoročne potenciodinamske meritve, izvedene kmalu po nanosu konverzijske prevleke, niso zadostne za celovito oceno dolgoročne zaščitne učinkovitosti. Zanesljivejše vrednotenje zahteva vključitev dolgotrajnih izpostavitvenih testov v različnih korozijskih okoljih, kot so daljša potopitev v elektrolitih ali izpostavitev v slani komori, ki omogočajo realnejšo presojo stabilnosti prevlek v pogojih, relevantnih za industrijsko uporabo.

Poglavje 6

Zaščita zlitine AA3003 s komercialnima konverzijskima prevlekama MAVOMcoat 1300 in 1700

6.1 Uvod

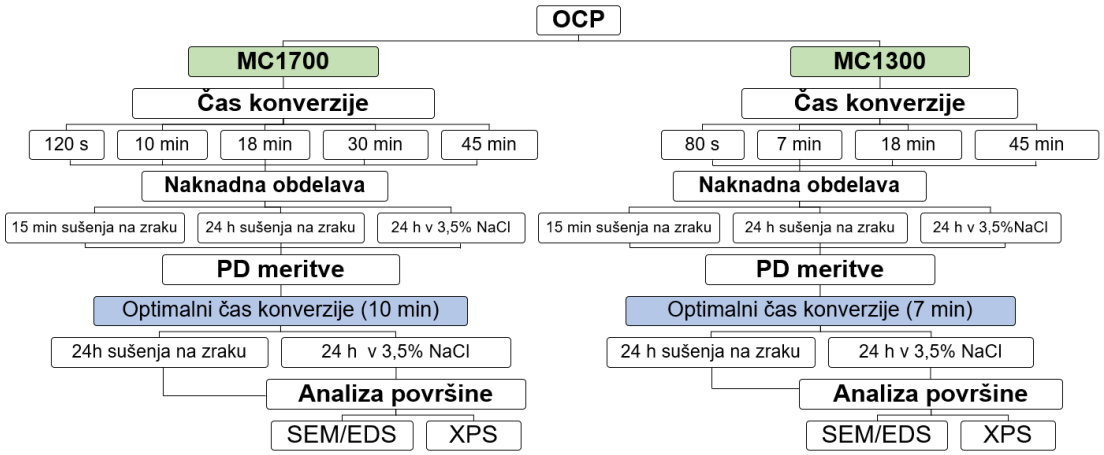
Med preučevanimi sistemi sta bili v raziskavo vključeni tudi komercialni konverzijski prevleki MC1300 in MC1700, ki sodita v skupino okolju prijaznejših alternativ brez šestvalentnega kroma. Obe formulaciji temeljita na cirkoniju, pri čemer je v primeru MC1300 dodan tudi Cr(III), medtem ko je MC1700 zasnovana kot sistem na osnovi Zr brez Cr. Kljub njuni prisotnosti na trgu je v znanstveni literaturi objavljenih bistveno manj študij kot za SurTec® 650, zato je sistematična primerjava njunih lastnosti na aluminijevi zlitini AA3003 pomemben prispevek k razumevanju učinkovitosti teh prevlek.

Namen raziskave v okviru tega dela je bil preučiti vpliv časa konverzije in naknadnih obdelav na morfologijo, sestavo in zaščitne lastnosti prevlek MC1300 in MC1700. Pri tem je bil poseben poudarek namenjen elektrokemijskim meritvam in površinski analizi (SEM/EDS ter XPS), ki omogočajo podrobno oceno vpliva procesnih parametrov na zgradbo in korozijsko odpornost prevlek. Za oceno dolgoročne stabilnosti zaščitnih lastnosti je bila za izbrane vzorce dodatno izvedena tudi izpostavitev v slani komori, ki omogoča spremljanje obnašanja prevlek v agresivnem kloridnem okolju.

V skladu s priporočili proizvajalca je priporočeni čas konverzije za prevleko MC1700 med 20 in 180 sekundami, za MC1300 pa med 60 in 600 sekundami [105], [107]. V tej raziskavi so bili zaradi sistematičnega pristopa izbrani različni časi konverzije (od 80 s do 45 min), pri čemer je bila izbira prilagojena obliki krivulj odprtega tokokroga (OCP) v odvisnosti od časa konverzije, izmerjenih v konverzijskih kopelih. Po nanosu so bili vzorci podvrženi trem različnim postopkom naknadne obdelave, in sicer pred elektrokemijskimi in SEM/EDS meritvami: (1) sušenje na zraku 15 minut (označeni kot M1700 in MC1300), (2) sušenje na zraku 24 ur (označeni kot M1700_zrak in MC1300_zrak) ter (3) potopitev v raztopino NaCl za 24 ur (označeni kot M1700_NaCl in MC1300_NaCl).

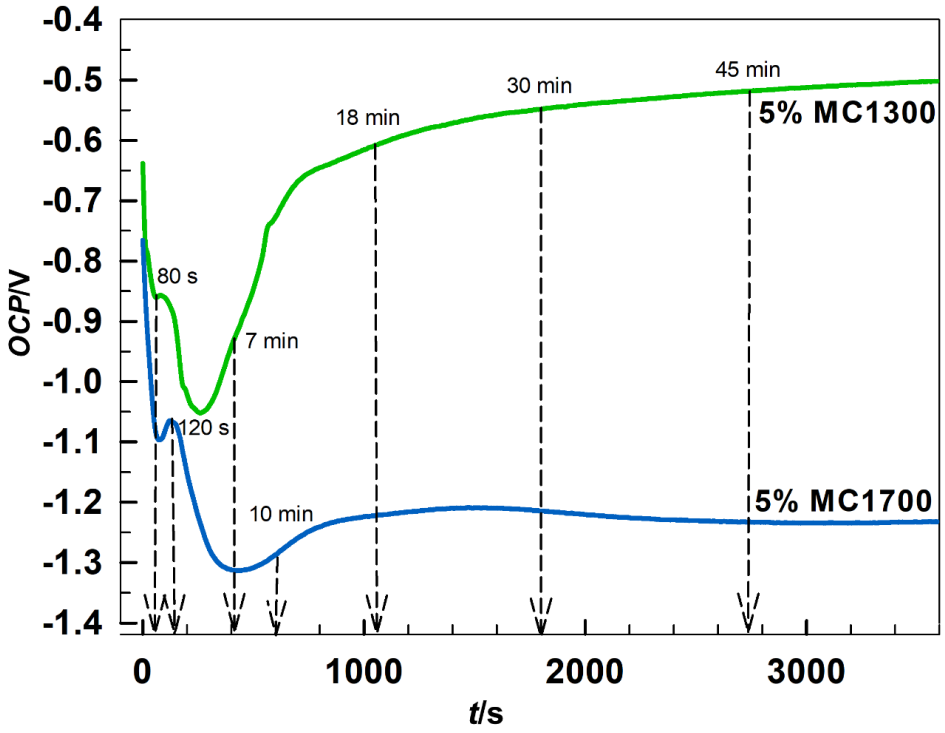
6.2 Vpliv časa konverzije in naknadne obdelave

Prvi korak je bil optimizacija časa konverzije za tvorbo prevleke, ki je pri sobni temperaturi variiral med 80 s in 45 min. V času konverzije je bil spremljan OCP. Po zaključeni konverziji so bili vzorci sprani in posušeni, nato pa podvrženi trem različnim postopkom naknadne obdelave: (1) sušenje na zraku 15 minut, (2) sušenje na zraku 24 h ter (3) potopitev v 3,5 % raztopino NaCl za 24 ur (Slika 31). Po izvedenih naknadnih obdelavah so bile v 3,5 % raztopini NaCl izvedene elektrokemijske meritve. Na osnovi določenih elektrokemijskih parametrov (majhen j_{kor}, velika R_p in širok razpon ΔE) so bili izbrani optimalni časi konverzije, ki so bili nato uporabljeni pri dveh različnih naknadnih obdelavah (24 h sušenje na zraku in 24 h potopitev v 3,5 % NaCl). Za te vzorce so bile izvedene SEM/EDS in XPS analize, s katerimi so bile preučene morfologija in kemijska sestava konverzijskih prevlek na površini zlitine AA3003.



Slika 31: Shematski prikaz postopka za analizo konverzijskih prevlek.

OCP je bil spremljan med eno-urno potopitvijo v konverzijski kopeli MC1300 in MC1700, z namenom določiti kinetiko tvorbe konverzijskih prevlek na vzorcu AA3003 (Slika 32). V kopeli MC1300 je bil začetni OCP –0,64 V, medtem ko je v MC1700 znašal –0,76 V. Potencial se je nato zniževal in oblikoval manjši vrh pri –0,86 V (pri 59 s) za MC1300 ter pri –1,1 V (pri 79 s) za MC1700. Temu je sledil izrazitejši padec do minimalnih vrednosti –1,05 V za MC1300 (pri 263 s) in –1,31 V za MC1700 (pri 437 s). Negativni pomik OCP odraža raztapljanje aluminijeve oksidne plasti ob potopu v ZrCC kopeli s pH 4,4 oziroma 4,1. Nato sta se krivulji OCP postopoma pomikale proti bolj pozitivnim vrednostim, kar nakazuje postopno pokrivanje površine s prevleko. Pri MC1300 je OCP dosegel razmeroma konstantno vrednost –0,5 V. V kopeli MC1700 je bil pozitiven pomik bistveno manj izrazit (≈0,1 V) kot pri MC1300 (0,55 V), tako da je bil po 2000 s OCP za 0,66 V bolj negativen kot pri MC1300, tj. –1,2 V. Opazno večji premik potenciala pri MC1300 je verjetno posledica različne debeline obeh prevlek (Sliki 33 in 34) oziroma vpliva prisotnega kroma v prevleki. Slednji zmanjšuje katodno aktivnost in vodi k posledičnemu povišanju elektrokemijskega potenciala.



Slika 32: Odvisnost potenciala odprtega tokokroga od časa med potopitvijo vzorca CP-AA3003 v konverzijski kopeli MC1300 in MC1700 pri sobni temperature. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Obliki krivulj OCP pri MC1300 in MC1700 sledita enakim osnovnim fazam, kot so bile opisane že pri prevleki SurTec® 650 (poglavje 5). V prvi fazi, ko potencial pade na minimalno vrednost, se prične raztapljanje naravno nastale aluminijeve oksidne plasti zaradi napada fluoridnih vrst iz kopeli, ki vsebujejo ZrF_6^{2-} [9], [52], [58], [83], [135], [145]. Sočasno na katodnih mestih potekata reakciji redukcije kisika in razvoja vodika, kar povzroči lokalno alkalizacijo do pH ≈ 8,5 v neposredni bližini katodnih mest [52]. Tako se vzpostavijo pogoji, potrebni za obarjanje Zr-hidroksida (enačba 4.6), katerega nastanek je neposredno pH-odvisen [9], [52], [60].

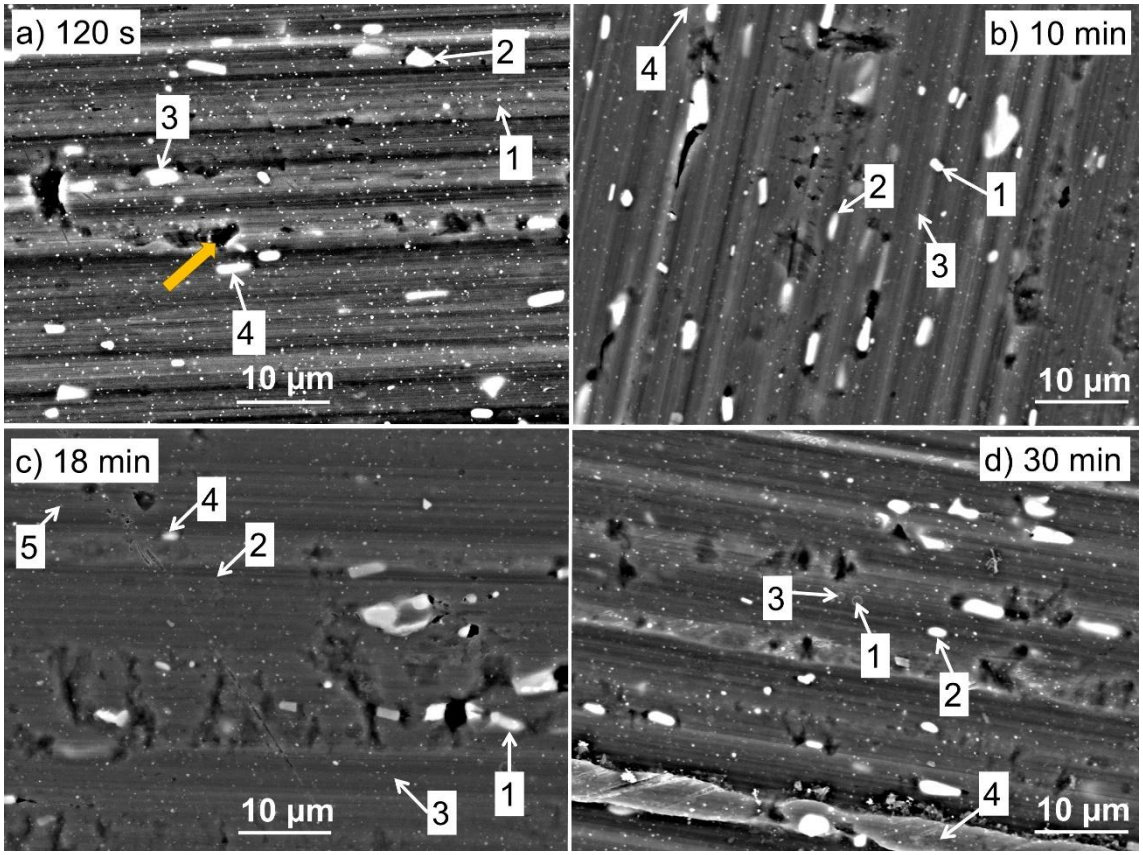
Pri minimalni vrednosti potenciala sta raztapljanje naravne oksidne plasti in tvorba konverzijske prevleke v ravnotežju. Ko se OCP začne pomikati proti manj negativnim vrednostim, rast konverzijske prevleke prevlada nad raztapljanjem filma. Pri daljših časih konverzije se krivulja izravna, kar kaže na to, da rast prevleke prevlada nad raztapljanjem, kar vodi v obsežnejšo pokritost površine s konverzijsko prevleko. Ob nadaljnjem podaljšanju časa potopitve prevleka sicer še naprej raste, a povečana debelina povzroči razpoke, kar oslabi zaščitno funkcijo [46], [49], [146].

Na osnovi meritev OCP (Slika 32) so bili za začetne SEM/EDS in elektrokemijske preiskave izbrani naslednji časi konverzije: za MC1300 80 s, 7 min, 18 min in 45 min, za MC1700 pa 120 s, 10 min, 18 min, 30 min in 45 min (slednji le za PD-meritve). Najprej so bile izvedene SEM/EDS analize.

Slika 33 prikazuje BSE-SEM posnetke morfologije vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijskimi prevlekami MC1700, pripravljenimi pri različnih časih konverzije in nato

sušenih na zraku 15 min. Pri času konverzije 120 s (Slika 33a) je bilo opaziti številne manjše in nekaj večjih svetlih delcev. Na mestu (1) je bila z EDS-analizo zaznana zgolj matrica (Tabela 6.1) Večji svetli IMD, velikosti približno 3,5 µm, so Al(Mn,Fe) na mestu (2), Al(Mn,Fe)Si na mestu (3) ter Al(Mn,Fe)Si,Cu na mestu (4). Z uporabo izbranih parametrov EDS na površini ni bilo zaznati odlaganja Zr ali F.

Za primerjavo so na Sliki A.2 prikazani SEM-posnetki neprevlečenih vzorcev AA3003, očiščenih z dušikovo kislino ter alkalnimi čistilnimi sredstvi in dušikovo kislino. Poleg matrice in IMD so bili vidni tudi številni okrogli ali nepravilni defekti (označeni z rumeno puščico na Sliki 33a). Primerjava med neobdelanim vzorcem in vzorcem po kemičnem čiščenju ne pokaže bistvenih razlik v številu teh defektov, ki so očitno povezani s samim postopkom izdelave materiala.



Slika 33: BSE-SEM posnetki vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijskimi prevlekami MC1700, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: (a) 120 s, (b) 10 min, (c) 18 min in (d) 30 min. Oštevilčena mesta označujejo lokacije, kjer je bila izvedena EDS analiza (Tabela 6.1). BSE-posnetki so bili pridobljeni pri pospeševalni napetosti 15 kV. Puščica na sliki (a) označuje napako v materialu. SEM-posnetki, posneti v načinu LEI, ter slike neprevlečenih, kemijsko obdelanih vzorcev so prikazani na Sliki A.2.

Po 10-minutni potopitvi v MC1700 (Slika 33b) sta bila identificirana Zr in F (Tabela 6.1), kar potrjuje odločilen vpliv časa konverzije na proces odlaganja. Vsebnost Zr se je gibala med 0,5 in 3 at. %, medtem ko je bil delež F pod 1 at. %, odvisno od merilnega mesta na površini. Analizirani so bili trije IMD: (1) Al(Mn,Fe)Si, (2) Al(Mn,Fe) in (4) Al(Mn,Fe)Cu. Med njimi je imel slednji najvišjo vsebnost Zr (3 at. %), kar verjetno odraža

največjo elektrokemijsko aktivnost tega IMD, ki vsebuje baker. Na tem mestu se je povečala tudi koncentracija kisika. V primerjavi s časom konverzije 120 s so bile koncentracije Mn, Fe in Si v IMD nižje, saj so jih delno prekrile plasti prevleke. Povečanje vsebnosti O, Zr in F pripisujemo nastanku cirkonijeve konverzijske prevleke, ki vsebuje tako oksid kot fluorid, kar je bilo omenjeno v pogavju 5 in v literaturi [147]. Vsebnost fluorida je bila manjša od vsebnosti kisika. Tvorba ZrCC ni bilo omejeno le na IMD, ampak je segala po celotni površini, saj je bil Zr zaznan tudi v matrici (lokacija (3)).

Podaljšanje časa konverzije na 18 min (Slika 33c) je na splošno privedlo do rahlega povečanja vsebnosti Zr. Baker je bil zaznan na IMD (1), (4) in (5), kjer je bila tudi vsebnost Zr izrazitejša. Na lokacijah (2) in (5) je bil zaznan F. Lokaciji (3) in (5) se nanašata na matrico zlitine, ki jo je plast Zr-prevleke prav tako prekrila. Manj izrazite praske in defekti v primerjavi s časoma 120 s in 10 min potrjujejo, da je pri 18 min nastala debelejša prevleka, kar se odrazi tudi v elektrokemijskih rezultatih (Sliki 36 in A.4).

Po 30 min konverzije (Slika 33d) je bilo na površini opaziti več površinskih defektov (označenih kot črne luknjice), prevleka pa deluje bolj jedkano. Razlike v morfologiji so še jasneje vidne na SE-SEM posnetkih (Slika A.2), kjer se kažejo kot izrazite temne cone, poravnane v smeri valjanja. Kljub temu sta bili pri tem času konverzije koncentraciji Zr in F najvišji. Omeniti velja, da je bila pri vseh vzorcih izmerjena relativno visoka koncentracija Al, ker je prevleka zelo tanka in je analiza EDS (z mikrometrsko veliko globino analize) zato zajela tudi signal iz podlage. Zaradi tega in posledičnega prekrivanja signalov med prevleko in podlago je treba dobljene koncentracije elementov obravnavati kot približne (semikvantitativne) vrednosti.

Slika 34 prikazuje SEM-posnetke površinske morfologije vzorcev AA3003 po 80 s, 7 min, 18 min in 45 min potopitve v MC1300. Ustrezna EDS-analiza oštevilčenih mest je podana v Tabeli 6.2. Pri najkrajšem času konverzije (80 s) v MC1300 (Slika 34a) so rezultati pokazali podobno obnašanje kot pri prevleki MC1700 po 120 s (Slika 33a). Z EDS-analizo ni bilo mogoče zaznati konverzijske prevleke (Tabela 6.2).

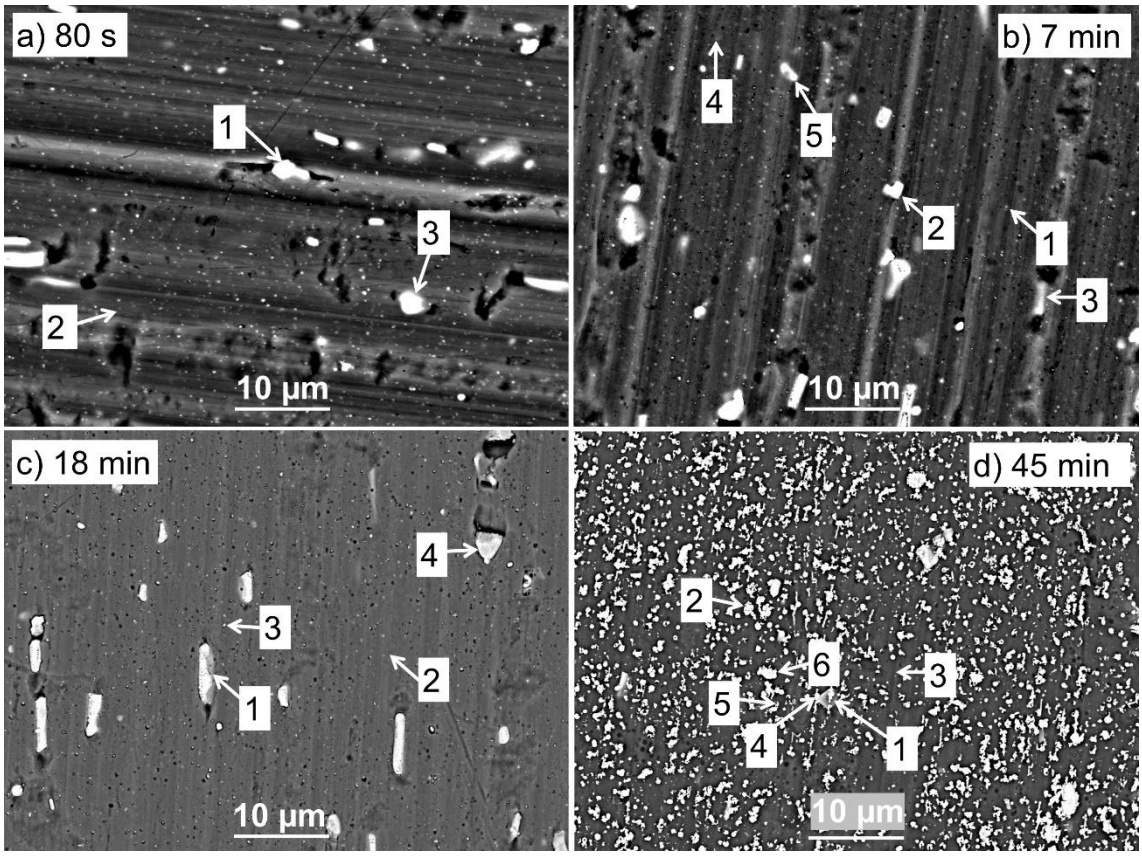
Tabela 6.1: Atomski deleži elementov, dobljeni z EDS-analizo vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijskimi prevlekami MC1700, pripravljenimi pri različnih časih konverzije (Slika 33). Oznaka »m« v prvem stolpcu označuje matrico.

	Čas	**at. %**							
Lokacija	**konverzje**	**O**	**Al**	**Mn**	**Fe**	**Si**	**Zr**	**F**	**Cu**
1m	120 s (Slika 33a)	<1	99	0,7	-	-	-	-	-
2		1	79	11,4	8,6	-	-	-	-
3		<1	77	11,2	7,6	3,4	-	-	-
4		1	69	13,6	11,3	4,7	-	-	0,3
1	10 min (Slika 33b)	1	83	8,6	3,2	3,0	0,8	<1	-
2		1	82	9,0	7,1	-	0,5	-	0,3
3m		1	98	0,3	-	-	0,6	-	-
4		2	90	2,6	2,1	-	3,0	<1	0,2
1	18 min (Slika 33c)	2	79	7,1	9,6	-	1,7	-	0,6
2		1	96	0,7	0,5	-	0,9	<1	-
3m		1	97	0,3	-	-	0,8	-	-
4		2	80	7,6	6,6	2,9	1,1	-	0,4
5m		1	96	0,6	-	-	0,9	<1	0,3
1	30 min (Slika 33d)	2	94	0,3	0,2	-	3,3	<1	-
2		2	78	9,7	7,9	-	2,0	-	0,3
3m		2	95	0,4	-	-	2,8	<1	-
4		1	94	1,1	0,7	-	1,6	<1	0,3

Po 7-minutni konverziji v kopel MC1300 je bil Zr zaznan na mestih (3)–(5) (Slika 34b). Cr je bil zaznan le na IMD (4) Al(Mn,Fe)Si. Najvišja vsebnost Zr (11 at. %) je bila izmerjena na mestu (5), kjer je bil prisoten tudi F (Tabela 6.2). Zaznane koncentracije Zr, Cr in F potrjujejo nastanek konverzijske prevleke na površini IMD, ne pa na matrici (mesto (1)).

Po 18 min so bile na IMD (1) (Slika 34c) zaznane bistveno višje koncentracije Zr, Cr, F in O, in sicer do 24 at. % Zr, 5 at. % Cr in 3 at. % F. Na IMD (3) in (4) je bila vsebnost Zr nižja, Cr pa ni bil zaznan.

Po 45 min konverzije so bile skupne vrednosti Zr, Cr, F in O višje kot pri krajših časih (Slika 34d, Tabela 6.2). Delci so se začeli združevati v večje skupke, kar kaže na to, da prevleka ni več enakomerno porazdeljena po površini.



Slika 34: BSE-SEM posnetki vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijskimi prevlekami MC1300, pripravljenimi pri različnih časih konverzije: (a) 80 s, (b) 7 min, (c) 18 min in (d) 45 min. Oštevilčena mesta označujejo lokacije, kjer je bila izvedena EDS analiza (Tabela 6.2). BSE-posnetki (a) in (b) so bili posneti pri pospeševalni napetosti 15 kV, (c) in (d) pa pri 10 kV. SEM-posnetki, posneti v načinu LEI, so prikazani na Sliki A.3.

Tabela 6.2: Atomski deleži elementov, dobljeni z EDS-analizo vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijskimi prevlekami MC1300, pripravljenimi pri različnih časih konverzije (Slika 34). Oznaka »m« v prvem stolpcu označuje matrico.

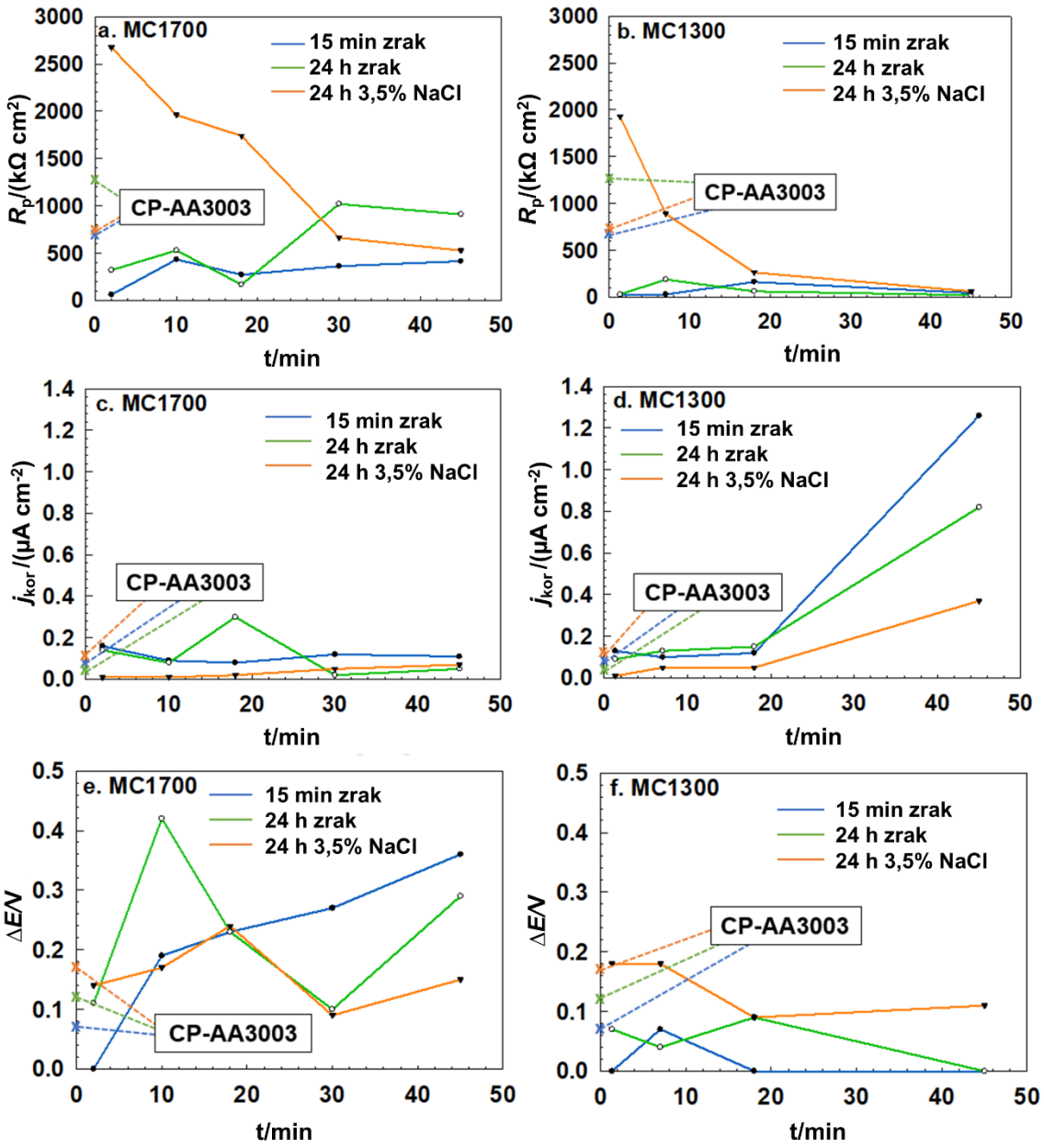
Lokacija	**Čas konverzije**	**at. %**								
		O	**Al**	**Mn**	**Fe**	**Si**	**Cr**	**Zr**	**F**	**Cu**
1	80 s (Slika 34a)	1	76	10,9	10,9	0,1	-	-	-	0,4
2m		<1	99	0,4	-	-	-	-	-	-
3		<1	79	9,9	10,2	-	-	-	-	0,5
1m	7 min (Slika 34b)	<1	99	0,5	-	-	-	-	-	0,2
2		<1	82	8,4	6,3	2,6	-	-	-	0,3
3		1	67	15,1	11,0	5,2	-	0,6	-	0,4
4		2	94	0,8	0,3	0,2	0,3	1,9	-	-
5		6	73	-	-	7,7	-	11,0	3	-
1	18 min (Slika 34c)	14	43	5,9	5,1	-	5,1	23,9	3	-
2m		<1	99	-	-	-	-	-	-	-
3		4	82	5,6	2,3	1,2	-	4,1	<1	-
4		3	72	12,4	8,4	-	-	2,8	-	0,5
1	45 min (Slika 34d)	5	72	11,3	3,2	-	1,3	5,1	2	-
2m		10	61	-	-	-	5,2	19,6	4	-
3m		<1	99	-	-	-	-	-	-	-
4		13	48	5,9	-	1,0	5,1	21,3	6	-
5m		11	62	1,5	-	-	5,0	17,4	3	-
6		10	47	9,3	6,8	3,5	3,1	16,1	4	-

6.3 Elektrokemijske meritve

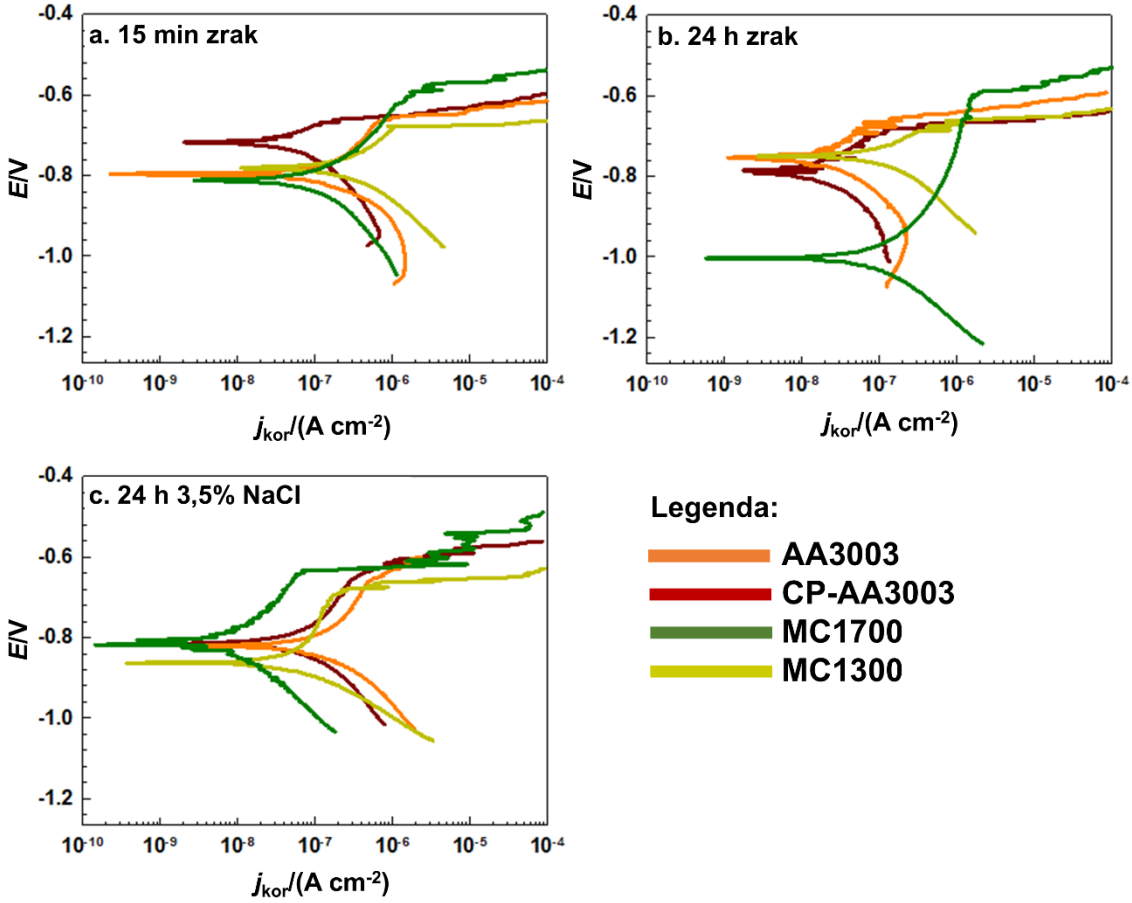
Nato so bile izvedene elektrokemijske meritve v 3,5 % NaCl za neobdelane vzorce AA3003, kemično obdelane vzorce (CP-AA3003) ter vzorce CP-AA3003, prevlečene z MC1700 in MC1300, pripravljenimi pri različnih časih konverzije in nato podvrženimi trem različnim naknadnim obdelavam: 15-minutnemu sušenju na zraku, 24-urnemu sušenju na zraku ter 24-urni potopitvi v raztopino NaCl. Rezultati potenciodinamskih meritev kažejo, da se razlike v zaščitni sposobnosti prevlek izraziteje pojavijo šele po daljši izpostavitvi v raztopini NaCl. Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za vse vzorce, so podane v dopolnilnem gradivu skupaj z izračunanimi elektrokemijskimi parametri, izraženimi kot povprečne vrednosti in standardna odstopanja (Sliki A.4 in A.5, Tabela A.2, Tabela 9.3). Izbrane polarizacijske krivulje bodo podrobneje opisane v naslednjem razdelku. Za preglednejšo predstavitev rezultatov so glavni elektrokemijski parametri (R_p, j_{kor} in ΔE) prikazani na Sliki 35. Čas konverzije in vrsta naknadne obdelave imata odločilen vpliv na elektrokemijski odziv tako neprevlečenih kot prevlečenih vzorcev (Sliki A.4 in A.5). Slike 35 a, c in e prikazujejo elektrokemijske parametre za vzorce MC1700, pripravljene pri različnih časih konverzije in naknadno obdelane s sušenjem na zraku oziroma potopitvijo v NaCl. Vrednosti R_p, j_{kor} in ΔE za kemijsko obdelano podlago (brez prevleke), ki je bila podvržena enakim naknadnim obdelavam, so prikazane ob ordinatah.

Najprej obravnavamo vzorce, sušene na zraku. V primerjavi s CP-AA3003 so imeli vsi prevlečeni vzorci nižje vrednosti R_p in višje j_{kor}. Vendar pa so vrednosti ΔE za vzorce, pripravljene pri času konverzije $t_{kon} > 120$ s (Slika 35e), bistveno večje kot pri neprevlečenih vzorcih, kar je verjetno povezano z večjo debelino prevleke (Slika 33). Zato primerjava le parametrov R_p in j_{kor} med prevlečenimi in neprevlečenimi vzorci ne pokaže izboljšanja korozijskega obnašanja, ki ga prinese prevleka. Če pa upoštevamo še parameter ΔE, je ugoden vpliv jasno viden.

Učinek časa konverzije (t_{kon}) se kaže predvsem v parametru ΔE. Splošni zaključek je, da pri krajšem t_{kon} (10 min) daljše sušenje na zraku (24 h) ugodno vpliva na elektrokemijske lastnosti, kar se odraža predvsem v širšem območju ΔE in višjem R_p. Pri daljših časih konverzije se R_p še poveča, medtem ko se območje ΔE zoži. Zdi se, da ima daljše sušenje na zraku pomemben vpliv tudi na neprevlečeno podlago; na primer, R_p pri CP-AA3003 se je po 24 h sušenja na zraku podvojil (iz 628 na približno 1300 $k\Omega \cdot cm^2$), ΔE pa se je povečal iz 70 mV na 120 mV. To je verjetno posledica odebelitve in zgostitve plasti aluminijevega oksida med sušenjem, kar poteka v porah prevlečenih vzorcev ali na neprevlečenih delih površine in tako prispeva k izboljšanju elektrokemijskih parametrov. Ugoden vpliv daljšega sušenja na zraku je bil opažen tudi pri TCP-prevlekah na AA2024 [148] ter v raziskavi ZrCC na AA5754 [149]. Čeprav EDS pri t_{kon} 120 s (Slika 33a, Tabela 6.1) ni zaznal Zr ali F, elektrokemijski odziv (Slike 35, 36 in A.4) potrjuje spremembo v primerjavi z neprevlečeno podlago, kar kaže na to, da je bila prevleka kljub temu prisotna na površini. To navidezno neskladje je mogoče pojasniti z dejstvom, da je bila prevleka preveč tanka, da bi jo bilo mogoče zaznati z EDS-analizo.



Slika 35: Spreminjanje (a, b) polarizacijske upornosti (R_p), (c, d) gostote korozijskega toka (j_{kor}) in (e, f) širine pasivnega območja (ΔE) v odvisnosti od časa konverzije za (a, c, e) MC1700 in (b, d, f) MC1300 v 3,5 % NaCl. Pred meritvami so bili vzorci sušeni na zraku 15 min in 24 h ter 24 h potopljeni v 3,5 % NaCl. Prikazane vrednosti predstavljajo povprečja; za standardna odstopanja glej Tabela A.2 in Tabelo 9.3. Vrednosti R_p, j_{kor} in ΔE za kemično predobdelan substrat (brez prevleke), ki je bil podvržen enakim naknadnim obdelavam, so prikazane ob ordinatah.



Slika 36: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečeno z MC1300 (t_{kon} = 7 min) in MC1700 (t_{kon} = 10 min) pri sobni temperaturi. Krivulje so bile posnete v raztopini 3,5 % NaCl. Pred PD-meritvami so bili vzorci (a) sušeni na zraku 15 min, (b) sušeni na zraku 24 h in (c) potopljeni 24 h v 3,5 % NaCl. $dE/dt = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri, določeni iz krivulj, so predstavljeni v Tabela 6.3. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Pozitiven vpliv tvorbe konverzijske prevleke se jasno pokaže predvsem po daljši potopitvi v 3,5 % NaCl, saj so bili vsi elektrokemijski parametri prevlečenih vzorcev boljši kot pri neprevlečenih. Po potopitvi v NaCl so bile vrednosti R_p za vzorce MC1700 skoraj štirikrat večje vrednosti kot CP-AA3003, potopljen pod enakimi pogoji, ter tudi večje kot vzorci z MC1700, sušeni na zraku (Slika 35a). To velja za MC1700 prevleke, pripravljene pri krajših časih konverzije, do 18 min. Pri vzorcih s $t_{kon} > 18$ min pa je R_p postopno upadel na 530 kΩ cm^2, kar kaže, da daljši časi konverzije niso zagotovili ustrezne zaščite. Učinek t_{kon} je dobro razviden tudi iz trendov j_{kor} in ΔE (Sliki 35c in d). Po potopitvi v NaCl so bile vrednosti j_{kor} za prevlečene vzorce, pripravljene pri časih konverzije do 18 min, nižje kot pri neprevlečenih vzorcih, obdelanih na enak način. Podoben trend so pokazale tudi vrednosti ΔE.

Zdi se, da korozijske odpornosti ni mogoče ocenjevati zgolj na podlagi enega elektrokemijskega parametra, temveč gre za preplet vseh treh: R_p, j_{kor} in ΔE. Med njimi se kot primernejši parameter za ovrednotenje izkaže R_p, kar je bilo že poudarjeno v naših prejšnjih raziskavah Kraš s sod. [149] [150], medtem ko ΔE predstavlja dodatni podporni

parameter. Meritve polarizacijskih krivulj v 3,5 % NaCl, opravljene takoj po pripravi ali po daljšem sušenju, same po sebi ne odražajo nujno zaščitne sposobnosti pripravljenih prevlek. Rezultati kažejo, da je za zanesljivejšo oceno zaščitne učinkovitosti prevlečenih vzorcev potrebno njihovo daljše izpostavljanje v 3,5 % NaCl.

Rezultati za MC1300 so prikazani na Slikah 35b, d in f. Opažen je bil podoben trend kot pri vzorcih MC1700. Vzorci s krajšim časom konverzije so po potopitvi v NaCl izkazovali višje vrednosti R_p kot po sušenju na zraku in bistveno višje kot neprevlečeni vzorci. Elektrokemijski odziv je zaznal učinek prevleke, pripravljene pri $t_{kon} = 80$ s, čeprav ta z EDS ni bila zaznana (Slika 34a, Tabela 6.2). Pri daljših časih konverzije je R_p močno upadel in bil na koncu podoben pri vseh prevlečenih vzorcih ter nižji kot pri neprevlečenih (Slika 35b). Še izrazitejše razlike so se pokazale pri j_{kor} (Slika 35d), kjer so bile pri krajših časih konverzije izmerjene manjše vrednosti. Prevlečeni vzorci, ki so bili potopljeni v NaCl, so imeli občutno nižje j_{kor} kot neprevlečeni, kar pa ni veljalo za vzorce, ki so bili sušeni na zraku le 15 min. Pri $t_{kon} > 18$ min so vsi prevlečeni vzorci kazali poslabšano obnašanje. Zmanjšanje ΔE je bilo opazno že pri $t_{kon} > 7$ min (Slika 35f), ne glede na izbrano naknadno obdelavo.

Na podlagi elektrokemijskih parametrov (majhen j_{kor}, velik R_p, širok ΔE) za vzorce, pripravljene pri različnih časih konverzije (Slike 35, A.4 in A.5), ter rezultatov SEM/EDS analiz (Slika 33 in Slika 34), sta bila kot optimalna pogoja za nanos konverzijskih prevlek izbrana: čas potopitve 10 min za MC1700 in 7 min za MC1300. Čeprav so bili elektrokemijski parametri (majhen j_{kor}, velik R_p) ustrezni že pri najkrajših časih konverzije (120 s za MC1700 in 80 s za MC1300), dopolnilna SEM analiza (Slika 33 in Slika 34, Tabela 6.1 in Tabela 6.2) ni pokazala zaznavnega signala Zr, ki sicer nakazuje prisotnost konverzijske prevleke. Zato se domneva, da prevleka v teh pogojih bodisi ni nastala bodisi je bila preveč tanka, da bi jo bilo mogoče zanesljivo zaznati z EDS, in je zato ne moremo šteti kot učinkovito zaščito. Nasprotno pa so prevleke, pripravljene pri daljših časih konverzije (> 10 min), pokazale slabšo korozijsko odpornost (višji j_{kor}, nižji R_p) (Slika 35).

Potenciodinamske polarizacijske krivulje za neprevlečene vzorce CP-AA3003 ter za vzorce s konverzijskima prevlekama MC1700 in MC1300 po treh različnih naknadnih obdelavah so prikazane na Sliki 36. Iz njih izračunani elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 6.3.

Najprej je bil obravnavan vpliv naknadne obdelave pri neprevlečenih vzorcih AA3003. Polarizacijska krivulja za neobdelan vzorec (AA3003) je pokazala razmeroma dobro korozijsko obstojnost z $j_{kor} = 0{,}1$ µA cm^{-2} in $\Delta E = 0{,}12$ V (Slika 36a in A.4, Tabela 6.3). V primeru kemijsko obdelanega vzorca (CP-AA3003), izmerjenega po 15-minutnem sušenju na zraku, so bile vrednosti j_{kor} nižje, E_{kor} pa pomaknjen bolj pozitivno. Izboljšanje elektrokemijskih parametrov je posledica odstranitve naravno nastale oksidne plasti in ponovne pasivacije v dušikovi kislini. Vrednosti E_{pr} so bile za oba vzorca podobne. Po 24-urnem sušenju na zraku (Slika 36b) se je E_{kor} za neobdelan vzorec pomaknil proti bolj pozitivnim vrednostim (iz –0,78 na –0,74 V), medtem ko se je pri CP-AA3003 premaknil v negativno smer (iz –0,74 na –0,80 V). S tem se je ΔE za CP-AA3003 povečal iz 70 na 120 mV. Vrednosti j_{kor} so se zmanjšale, R_p pa povečal, kar kaže na ugoden vpliv daljšega sušenja.

Po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl sta imeli potenciodinamski polarizacijski krivulji za neobdelan vzorec AA3003 in CP-AA3003 podoben potek (Slika 36c), vendar z večjim ΔE in višjimi vrednostmi j_{kor} kot po 24-urnem sušenju na zraku. Kot je bilo že omenjeno, dolgotrajno sušenje na zraku izboljša korozijsko obstojnost AA3003, najverjetneje zaradi odebelitve oziroma zgostitve oksidne plasti. Vendar pa je po 24-urni potopitvi v NaCl kljub širšemu pasivnemu območju prišlo do višjih gostot toka, kar pomeni zmanjšano korozijsko zaščito.

Tabela 6.3: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev (Slika 36) v NaCl za neprevlečen, kemijsko predhodno obdelan vzorec CP-AA3003 ter prevlečen z MC1300 (t_{kon} = 7 min) in MC1700 (t_{kon} = 10 min).

Naknadna obdelava	Vzorec	OCP/V	R_p/(kΩ cm^2)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm^{-2})	E_{pr}/V	ΔE/V
15 min na zraku	AA3003	-0,82 ± 0,02	560 ± 50	-0,78 ± 0,01	0,10 ± 0,04	-0,66 ± 0,04	0,12
	CP-AA3003	-0,77 ± 0,05	680 ± 90	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,03	-0,67 ± 0,01	0,07
	MC1300	-0,71 ± 0,03	30 ± 4	-0,75 ± 0,05	0,1 ± 0,08	-0,68 ± 0,01	0,07
	MC1700	-0,77 ± 0,05	430 ± 10	-0,78 ± 0,05	0,09 ± 0,01	-0,59 ± 0,01	0,19
24 h na zraku	AA3003	-0,83 ± 0,03	1400 ± 300	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,02	-0,66 ± 0,01	0,09
	CP-AA3003	-0,78 ± 0,02	1300 ± 200	-0,80 ± 0,01	0,02 ± 0,01	-0,68 ± 0,01	0,12
	MC1300	-0,70 ± 0,03	190 ± 40	-0,72 ± 0,04	0,13 ± 0,11	-0,68 ± 0,02	0,04
	MC1700	-0,98 ± 0,01	530 ± 60	-1,01 ± 0,01	0,08 ± 0,01	-0,59 ± 0,02	0,42
24 h v 3,5 % NaCl	AA3003	-0,77 ± 0,02	320 ± 120	-0,81 ± 0,02	0,1 ± 0,03	-0,63 ± 0,05	0,18
	CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	740 ± 50	-0,82 ± 0,02	0,06 ± 0,03	-0,64 ± 0,02	0,17
	MC1300	-0,82 ± 0,01	890 ± 70	-0,86 ± 0,01	0,05 ± 0,01	-0,67 ± 0,01	0,18
	MC1700	-0,77 ± 0,04	2000 ± 500	-0,80 ± 0,02	0,01 ± 0,03	-0,63 ± 0,01	0,17

Nanos konverzijskih prevlek na CP-AA3003 je pomembno spremenil elektrokemijski odziv. Po 15-minutnem sušenju na zraku so bile krivulje prevlečenih vzorcev podobne neobdelanemu AA3003 (Slika 36a). Vrednosti j_{kor} so znašale približno 0,1 μA cm^{-2} (Tabela 6.3). Obe prevleki sta sicer povzročili večje vrednosti j_{kor} in manjši R_p kot CP-AA3003, a sta krivulji premaknili v bolj negativno smer, kar je privedlo do širšega ΔE. Pri tem je imela prevleka MC1700 najširše pasivno območje med vsemi vzorci.

Po 24-urnem sušenju na zraku (Slika 36b) se je pri vzorcu s prevleko MC1700 E_{kor} premaknil v bolj negativno smer (–1,01 V), s čimer se je ΔE povečal iz 190 mV na 420 mV (Tabela 6.3). To nakazuje, da je MC1700 po sušenju delovala predvsem kot katodni inhibitor. Vendar sta bila R_p manjši, j_{kor} pa večji kot pri neprevlečenih vzorcih. Pri vzorcu, prevlečenem z MC1300, daljše sušenje na zraku ni bistveno izboljšalo korozijskega obnašanja v primerjavi s CP-AA3003.

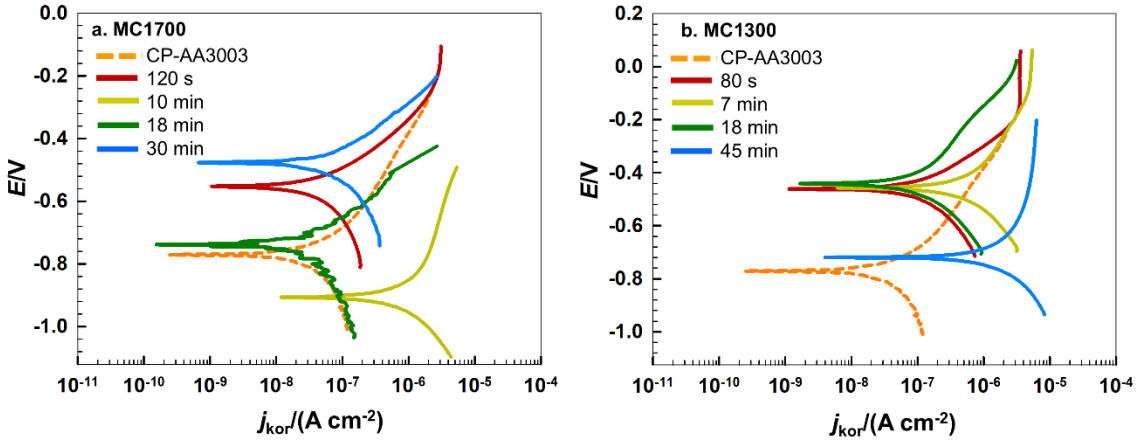
Korozijsko obnašanje neprevlečenih in prevlečenih vzorcev je bilo ocenjeno tudi po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl (Slika 36c). V primerjavi z rezultati po 24-urnem sušenju na zraku (Slika 36b) sta se krivulji za neprevlečena vzorca pomaknili proti višjim gostotam toka in bolj negativnim potencialom, kar kaže na raztapljanje oksidne plasti. Pri prevlečenih vzorcih pa so se krivulje pomaknile proti manjšim gostotam toka, E_{kor} se je gibal med –0,80 V in –0,86 V, ΔE pa je znašal 170–180 mV. Potopitev v NaCl je povzročila izrazit premik vzorca s prevleko MC1700 proti bolj pozitivnim potencialom in nižjim gostotam toka, kar kaže na spremembo iz pretežno katodnega v anodno zaviranje (Tabela 6.3). Pri vzorcu s prevleko MC1300 pa se je krivulja premaknila bolj negativno, kar je povzročilo občutno povečanje ΔE. Primerjava učinkovitosti obeh prevlek kaže, da je MC1700 dosegla boljše rezultate ne glede na vrsto naknadne obdelave, še posebej pa po 24-urni potopitvi v NaCl.

Rezultati kažejo, da 24-urna potopitev v NaCl zagotavlja najbolj relevantne informacije o zaščitnih lastnostih prevlek MC1700 in MC1300 na CP-AA3003. Potenciodinamske meritve takoj po pripravi (15 min sušenja) ali celo po daljšem sušenju (24 h) ne odražajo

realne stopnje zaščite. Kovinska površina, prekrita s tanko konverzijsko prevleko, namreč predstavlja dinamičen sistem, v katerem po pripravi potekata odebeljevanje in zgostitev oksidne plasti. Poleg tega so potenciodinamske meritve za tako tanke plasti lahko preveč invazivne. Primernejši pristop bi bil ločeno izvajanje anodnih in katodnih skenov iz OCP, kar bi verjetno dalo bolj zanesljive rezultate in je priporočljivo za prihodnje raziskave. Poročanje o zaščitnih lastnostih le na podlagi potenciodinamskih meritev takoj po pripravi prevlek bi lahko vodilo v napačne zaključke.

Z namenom približanja elektrokemijskih meritev dejanskim atmosferskim pogojem je bilo elektrokemijsko obnašanje neprevlečenih in prevlečenih vzorcev dodatno ovrednoteno v elektrolitu, ki simulira kisli dež. Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene za CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene z MC1700 in MC1300 pri različnih časih konverzije, so prikazane na Sliki 37, iz njih izračunani elektrokemijski parametri pa so zbrani v Tabeli 6.4.

Pri prevleki MC1700 je bil opažen vpliv časa konverzije, pri čemer je bil najslabši odziv izmerjen pri 10 min (nizek R_p in visok j_{kor}), medtem ko so bili pri 120 s, 18 min in 30 min izmerjeni parametri primerljivi s CP-AA3003. Čeprav je bila pri 120 s izmerjena najvišja vrednost R_p (1200 kΩ cm^2), prevlečeni vzorci v simuliranem kislem dežju ne izkazujejo sistematično boljšega elektrokemijskega obnašanja v primerjavi z kemijsko obdelano podlago CP-AA3003.



Slika 37: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v simuliranem kislem dežju za CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečen s prevlekami z (a) MC1700 in (b) MC1300, ki so bile pripravljene pri različnih časih konverzije. Pred PD meritvami so bili vzorci 15 minut potopljeni v elektrolitu. dE/dt = 1 mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabela 6.4. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Pri prevleki MC1300 so bile razlike med časi konverzije manj izrazite in spremljane z večjo razpršenostjo rezultatov. Pri času 7 min in posebej pri 45 min je prišlo do poslabšanja elektrokemijskega odziva (nižji R_p in višji j_{kor}), medtem ko sta bila pri 80 s in 18 min izmerjena parametra R_p in j_{kor} primerljiva s CP-AA3003.

V simuliranem kislem dežju so bili pri obeh konverzijskih prevlekah opaženi premiki korozijskega potenciala v primerjavi s CP-AA3003, pri čemer smer in velikost premika nista kazali enoznačne povezave z vrednostmi R_p in j_{kor}. Pri prevleki MC1700 je bil E_{kor} močno odvisen od časa konverzije, medtem ko je pri MC1300 pri 80 s, 7 min in 18 min konverzije prišlo do premika potenciala bolj pozitivno. Ker ti premiki niso soupadali z izboljšanjem R_p ali zmanjšanjem j_{kor}, jih ni mogoče neposredno povezati z večjo korozijsko

zaščito, temveč verjetno odražajo spremembe v ravnotežju med anodnimi in katodnimi reakcijami na površini.

Tabela 6.4: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v simuliranem kislem dežju za kemijsko obdelan vzrorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene s konverzijskimi prevlekami MC1700 in MC1300, ki so bile pripravljene pri različnih časih konverzije.

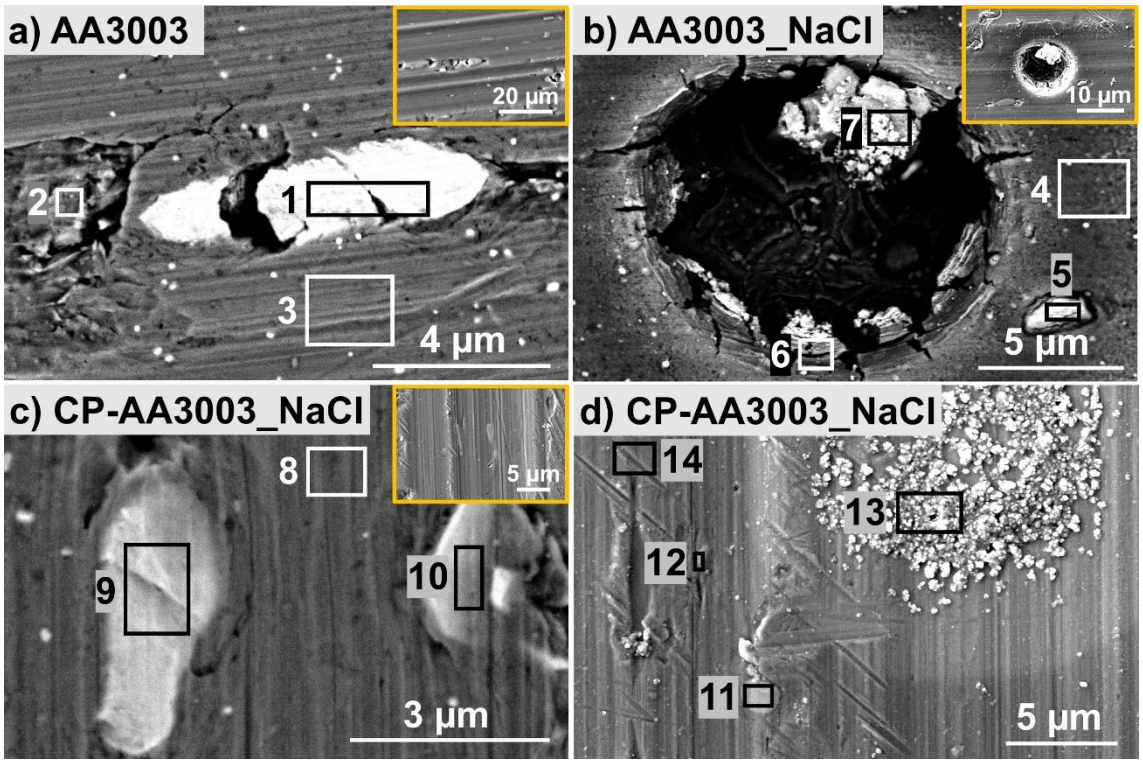
Vzorec	**OCP/V**	R_p/(kΩ cm²)	E_{kor}/V	j_{kor}/(µA cm^{-2})
CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	830 ± 230	-0,76 ± 0,01	0,07 ± 0,02
MC1700 120 s	-0,60 ± 0,05	1200 ± 320	-0,59 ± 0,05	0,05 ± 0,02
MC1700 10 min	-0,90 ± 0,01	62 ± 19	-0,91 ± 0,03	1,1 ± 0,05
MC1700 18 min	-0,82 ± 0,02	170 ± 40	-0,77 ± 0,04	0,03 ± 0,01
MC1700 30 min	-0,47 ± 0,04	650 ± 40	-0,45 ± 0,04	0,05 ± 0,01
MC1300 80s	-0,58 ± 0,16	520 ± 260	-0,58 ± 0,16	0,08 ± 0,01
MC1300 7 min	-0,45 ± 0,04	95 ± 23	-0,46 ± 0,05	0,62 ± 0,08
MC1300 18 min	-0,40 ± 0,06	340 ± 220	-0,39 ± 0,05	0,17 ± 0,12
MC1300 45 min	-0,75 ± 0,08	28 ± 7	-0,78 ± 0,08	1,08 ± 0,23

Kot je bilo prikazano v poglavju 4.5, je v simuliranem kislem dežju zaradi odsotnosti kloridnih ionov in prisotnosti sulfatov, nitratov in karbonatov dominantna pasivacija aluminijeve površine, pri čemer lokalizirana (jamičasta) korozija praviloma ni izražena. Zato kemijsko obdelana podlaga že izkazuje ugodno elektrokemijsko obnašanje, dodatni prispevek konverzijskih prevlek pa se v tem mediju ne odrazi kot jasno in ponovljivo izboljšanje R_p ali zmanjšanje j_{kor}. Meritve v simuliranem kislem dežju so tako predvsem dopolnilo meritvam v kloridnem mediju, saj omogočajo primerjavo začetnega elektrokemijskega odziva v elektrolitu, ki simulira izpostavitev kovine na zraku, tj. atmosferskem okolju.

6.4 Morfologija in mikrostruktura površine (SEM/EDS)

6.4.1 SEM-EDS karakterizacija neprevlečene podlage in izbranih konverzijskih prevlek

Slike 38, 39 in 40 prikazujejo SEM-posnetke morfologije površine in mikrostrukture neobdelanega vzorca AA3003, kemijsko obdelanega vzorca (CP-AA3003) ter vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s prevlekami MC1700 in MC1300 po 24-urni naknadni obdelavi na zraku oziroma v 3,5 % NaCl. Dodatni podatki so podani v dodatnem gradivu (Slike A.6-A.9). Podrobnejši opis mikrostrukturnih značilnosti zlitine AA3003 je podan v predhodni študiji [147] in obravnavan v poglavjih 4 in 5. Glavna intermetalna delca sta na mestu (1) Al(Mn,Fe) z razmerjem Mn/Fe okoli 1 ter na mestu (2) Al(Fe,Mn)Si z razmerjem Mn/Fe = 4,4 in Si/Fe = 2,4 (Slika 38a, Tabela 6.5). Mesto (3) predstavlja matrico zlitine.



Slika 38: SEM posnetki (a) neobdelanega AA3003 (BSE-posnetek), (b) neobdelanega AA3003 (BSE-posnetek) ter (c, d) kemijsko predhodno obdelanega AA3003 (CP-AA3003) po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl. (c) BSE-posnetek, (d) SE-posnetek.

Po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl so bile na vzorcu AA3003 zaznane jamice in razpoke (Slika 38b). Vsebnost kisika se je v primerjavi z neprevlečenim vzorcem povečala, največja pa je bila na mestih (5) in (6), kar kaže na obsežno tvorbo korozijskih produktov. Mesto (5) ustreza IMD, bogatemu z Mn in Fe, mesto (6) pa robu jamice, kjer sta bila zaznana Zn in Cl. Na mestu (7), ki predstavlja IMD tipa Al(Fe,Mn)Si, so bili identificirani Zn, Cl in Cu. Nasprotno pa na matrici (lokacija(4)) Cl ni bilo moč zaznati. Rezultati kažejo, da prisotnost cinka na površini spodbuja korozijo pri 24-urni potopitvi vzorca AA3003 v 3,5 % NaCl. Ugotovitve so skladne z opažanji, ki so jih poročali Šekularac s sod. [143].

Nadaljnja analiza je pokazala, da v nasprotju z neobdelanim vzorcem, kemijsko obdelan CP-AA3003 po 24-urni potopitvi v 3,5 % raztopino NaCl ni izkazoval vidnih korozijskih produktov ali jamic (Sliki 38 c in d). Lokaciji (8) in (14) se nanašata na matrico (Tabela 6.5). Svetel, 4,4 µm dolg IMD v obliki hruške na mestu (9) predstavlja Al(Mn,Fe), medtem ko je bila na lokaciji (10) zaznana faza Al(Mn,Fe)Si. Vsebnost kisika na vseh prikazanih lokacijah (8–10) na Sliki 38 c ter (11), (12) in (14) na Sliki 38 d je nizka in primerljiva z vsebnostjo kisika pri neizpostavljenem vzorcu AA3003. Lokacija (13) ustreza tvorbi Al-oksida na področju, bogatem s Si (Slika 38d, Tabela 6.5).

Tabela 6.5: Rezultati EDS-analize neobdelanega vzorca AA3003 ter vzorcev AA3003 in CP-AA3003 po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl (Slika 38). Oznaka »m« v prvem stolpcu označuje matrico.

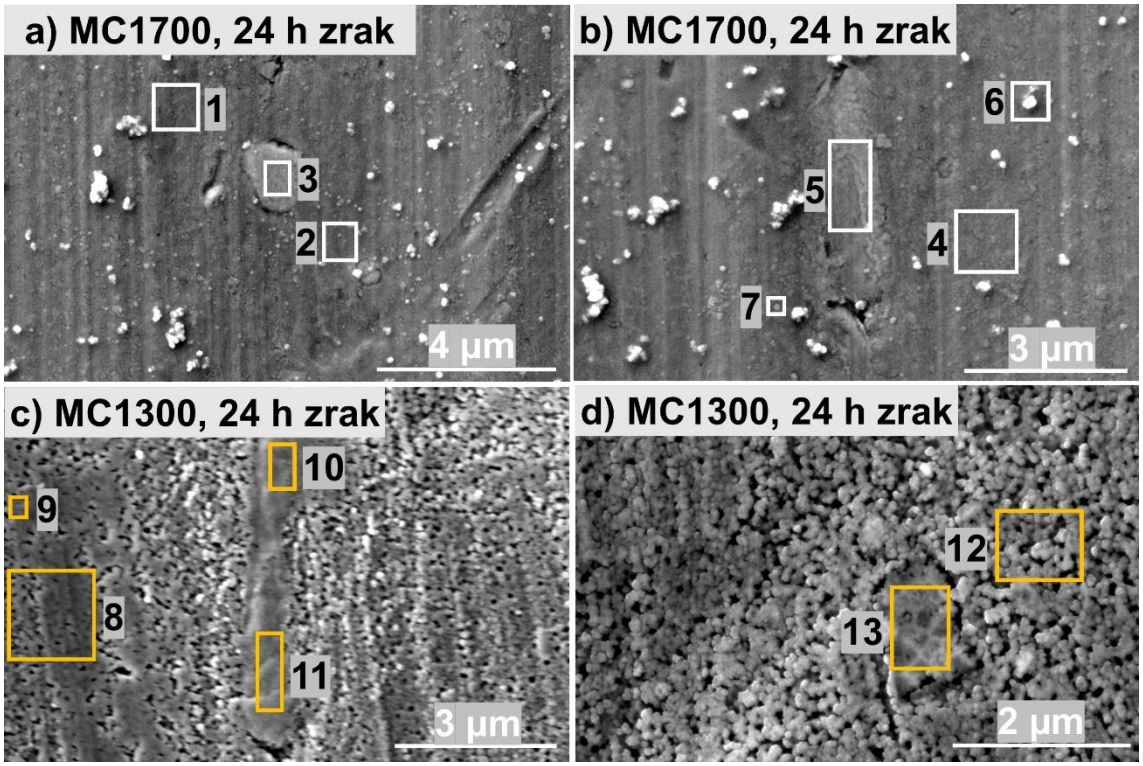
Lokacija	Vzorec	at. %								Mn/Fe
		O	Al	Mn	Fe	Si	Cu	Cl	Zn	
1	AA3003	2	84	6,4	6,9	-	0,4	-	-	0,9
2		3	93	2,2	0,5	1,2	-	-	-	4,4
3m		1	99	0,3	-	-	-	-	-	-
4m	AA3003_NaCl	9	91	-	-	-	-	-	-	-
5		36	42	5,6	9,3	6,5	-	-	-	0,6
6m		67	34	-	-	-	-	1,3	0,5	-
7		57	12	8,6	16,9	2,6	1,3	<0,5	1,4	0,5
8m	CP-AA3003_NaCl	5	95	-	-	-	-	-	-	-
9		5	77	11,5	6,0	-	-	-	-	1,9
10		5	76	8,6	5,4	4,8	-	-	-	1,6
11		7	77	9,0	6,9	-	-	-	-	1,3
12		6	80	7,8	6,5	-	-	-	-	1,2
13		27	54	-	-	19,7	-	-	-	-
14m		4	95	-	-	-	-	-	-	-

SEM-posnetka na Slikah 39a in b prikazujeta površino prevleke MC1700 po 24-urnem sušenju na zraku. Prisotnost prevleke je razvidna, saj je površina precej manj hrapava, IMD pa so prekriti, v primerjavi z neprevlečenim vzorcem na Sliki 38a. Lokacije (1), (2), (4), (6) in (7) pripadajo matrici in vsebujejo od 9 do 15 at. % kisika (Tabela 6.6), poleg tega pa tudi prisotnost Zr, P in F v razmerjih približno 2–3 at% za Zr, 1–2 at% za P in 1–2 at% za F. Prisotnost fosforja najverjetneje izvira iz dodatkov v konverzijski kopeli.

Na lokaciji (3) je bil opažen večji siv IMD, ki je bil prepoznan kot Al(Mn,Fe)Si. Koncentracija Zr v tem delcu (približno 3 at. %) je bila nekoliko večja kot v matrici. Svetlejši delec, dolg 4,2 µm, na mestu (5) (Slika 39b, Tabela 6.6) ustreza IMP Al(Fe, Mn) s koncentracijo Zr 3 at%. Poleg F (1 at. %) sta bila zaznana še Cu (iz podlage) in K (iz konverzijske prevleke). Rezultati predstavljene EDS-analize kažejo, da konverzijska plast MC1700 popolnoma prekriva površino, tako matrico kot tudi intermetalne delce. Koncentracija Al je bila pri IMD manjša zaradi debelejše konverzijske plasti kot pri matrici.

SEM-posnetka na Sliki 39c in d prikazujeta površino prevleke MC1300 po 24-urnem sušenju na zraku. Morfologija obeh prevlek se razlikuje: MC1700 kaže bolj fino nodularno strukturo, z noduli velikosti med 20 in 50 nm (Sliki 39a in b). Pri MC1300 pa je struktura bolj groba, z zrni velikosti okoli 150 nm; na IMD so se zrna povezala v homogeno plast, medtem ko je na okoliški matrici zrnata morfologija bolj izrazita (Sliki 39c in d). Lokaciji (8) in (12) pripadata matrici, kjer Zr in Cr nista bila zaznana oziroma le v nizkih koncentracijah. Povečana intenziteta signalov Zr, O in Cr je bila opažena na lokacijah, bogatih z Fe (10), (11) in (13), v primerjavi z drugimi mesti. Fe-bogati IMD so kazali tudi okrepljeno intenziteto signala F. To obogatitev je verjetno mogoče pripisati občutljivosti Fe na napad ionov F^- med potopitvijo v kopel MC1300. Podobno so v svoji študiji ugotovili tudi Frankel s sod. pri raziskovanju mehanizma tvorbe TCP-prevleke na zlitini AA2024 [148]. Koncentracije O in F na Fe-bogatih mestih (10), (11) in (13) so bile višje kot pri MC1700 na mestu (3). Fosfor pri MC1300 ni bil zaznan. Splošno gledano so bile razlike v

koncentracijah Zr, O in F med matrico in IMD manj izrazite pri MC1700 kot pri MC1300, kar nakazuje na različne poteke tvorbe prevlek.



Slika 39: SE-SEM posnetki (a, b) vzorcev CP-AA3003, prevlečenih z MC1700, in (c, d) vzorcev, prevlečenih z MC1300. Časi konverzije so bili 10 min za MC1700 in 7 min za MC1300. Po nanosu so bili vzorci 24 h sušeni na zraku. BSE-posnetki so prikazani na Sliki A.6 in A.7. EDS-analiza je bila izvedena na oštevilčenih mestih, rezultati pa so prikazani v Tabeli 6.6.

Tabela 6.6: Rezultati EDS-analize vzorcev CP-AA3003, prevlečenih z MC1700 in MC1300, po 24-urnem sušenju na zraku (Slika 39). Oznaka »m« v prvem stolpcu označuje matrico.

Lokacija	Vzorec	at. %												Mn/Fe
		O	Al	Mn	Fe	Si	Zr	P	F	Cu	Cr	N	K	
1m	MC1700_zrak	10	84	-	-	-	2,6	1,8	1	-	-	-	-	-
2m		9	87	-	-	-	1,9	1,1	1	-	-	-	-	-
3		13	55	9,4	9,8	5,7	3,3	1,3	2	-	-	-	-	0,96
4m		13	82	-	-	-	2,4	1,3	1	-	-	-	-	-
5		11	69	6,9	6,8	-	3,1	-	1	0,4	-	-	1,7	1,0
6m		15	79	-	-	-	2,5	1,8	2	-	-	-	-	-
7m		11	84	-	-	-	2,4	1,4	1	-	-	-	-	-
8m	MC1300_zrak	5	93	0,4	-	-	0,6	-	<1	-	0,3	-	-	-
9		10	82	2,6	1,0	-	2,3	-	1	-	0,6	-	-	2,6
10		28	44	6,2	5,2	-	6,6	-	5	-	2,6	1,7	-	1,2
11		28,0	49	3,1	5,7	-	6,6	-	6	-	2,1	-	-	0,5
12m		4	95	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
13		36,0	38	3,0	1,5	-	10,5	-	5	-	4,2	2,1	-	2,0

Sliki 40a in b prikazujeta vzorec CP-AA3003, prevlečen z MC1700, po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl. Morfologija površine se med potopitvijo ni bistveno spremenila, vendar je plast postala opazno debelejša (Slika 39a in Slika 40a). Še pomembneje pa je, da v nasprotju z neprevlečenim vzorcem (Slika 38b) ni bilo opaženih znakov korozijskih poškodb (Sliki 40a in b). Ena izmed izrazitejših razlik pred in po potopitvi v 3,5 % NaCl je bila zmanjšana koncentracija F med potopitvijo v NaCl pri obeh konverzijskih prevlekah MC1700 in MC1300 (Tabela 6.7). Na primer, koncentracija F v matrici vzorca MC1700 je bila po potopitvi v NaCl dvakrat nižja kot pred potopitvijo, tj. po sušenju na zraku (Tabela 6.6 in Tabela 6.7). V primeru IMD Al(Me,Fe)Si je bilo zmanjšanje še izrazitejše, saj se je koncentracija F zmanjšala devetkrat, in sicer z 1,8 at% (lokacija (3), Tabela 6.6) na 0,2 at% (lokacija (1),Tabela 6.7).

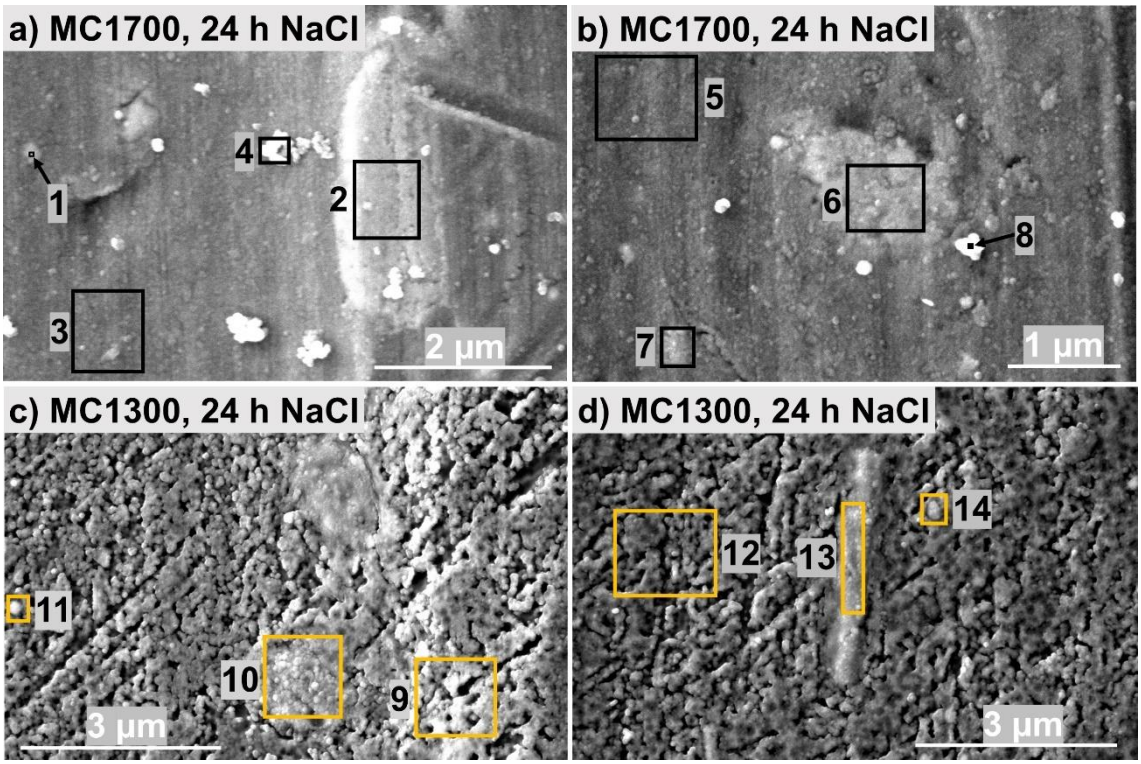
Podobni trendi so bili opaženi pri konverzijski prevleki MC1300, kjer se je v primeru IMD Al(Mn,Fe) koncentracija F zmanjšala za približno štirikrat, in sicer z okoli 5–6 at% (lokacija (10) in (11), Tabela 6.6) na približno 1 at% (lokacija (10) in (13), Tabela 6.7). Zmanjšanje razmerja F/Zr, opaženo med potopitvijo v NaCl, kaže na sproščanje fluoridnih oziroma oksifluoridnih zvrsti. Podobno zmanjšanje vsebnosti F po potopitvi v NaCl sta opazila tudi Šekularac in Milošev pri preizkušanju ZrCC na aluminijevi zlitini AA3005 [83]. Koncentracija Zr je na IMD-jih ostala visoka (lokacija (10), (11), (13) in (14)).

Med EDS analizo vzorca CP-AA3003, prevlečenega z MC1700, je bilo težko natančno določiti elementno sestavo. V EDS spektru so se vrhovi F, Mn in Fe nahajali zelo blizu ali pa so se celo prekrivali zaradi njihovih nizkih energij (0,677 keV za F, 0,636 keV za Mn in 0,703 keV za Fe). Točnost določitve elementov je bila preverjena s primerjavo eksperimentalnega spektra s teoretičnimi spektri, ki so bili izračunani za različne kombinacije elementov. Na podlagi poznavanja priprave vzorca in pričakovane sestave je bil sestavljen seznam možnih kombinacij elementov. Za vsako kombinacijo je bil nato simuliran EDS spekter in primerjan z eksperimentalnim spektrom vzorca. Z oceno stopnje

prekrivanja in ujemanja vrhov smo sistematično preverili ustreznost posamezne kombinacije ter določili najbolj verjetno sestavo vzorca. Ko je bila predpostavka, da so prisotni vsi trije elementi (F, Mn in Fe), so se teoretični vrhovi poravnali z eksperimentalnimi, čeprav so bili nekoliko pomaknjeni navzgor (Slika A.10). Za lažjo identifikacijo teh elementov bi bila bolj primerna analiza pri višji energiji. Vendar pa omejitve metode EDS pri določanju lahkih elementov, kot je fluor, predvsem v kvantitativni analizi, onemogočajo zanesljivo detekcijo pri višjih energijah. Zato je bila za dopolnitev EDS analize uporabljena metoda XPS, kot je opisano v nadaljevanju.

Slika 40c in d prikazujeta vzorec CP-AA3003, prevlečen z MC1300, po 24 h potopitvi v 3,5 % NaCl. Podobno kot pri MC1700 je tudi MC1300 tvorila debelejšo plast, ki je enakomerno prekrivala površino CP-AA3003. Lokaciji (9) in (12) ustrezata matrici z razmeroma enakimi deleži Al, O in Zr. IMD Al(Fe,Mn) je bil prepoznan na lokaciji (10) (Slika 40c, Tabela 6.7) z razmerjem Mn/Fe = 0,8. Vsebnost Zr na tem mestu je bila približno 4 at. %, ob prisotnosti F in Cu. Okrogel bel delec na lokaciji (11) (Slika 40c) ustreza IMD Al(Fe,Mn)Si z razmerjem Mn/Fe = 2,1 in Mn/Si = 2. Na tem mestu je bila vsebnost Zr 2,6 at. %. Na lokaciji (13) (Slika 40d), kjer se nahaja IMD Al(Fe,Mn) z razmerjem Mn/Fe = 0,75, je bila izmerjena najvišja vsebnost Zr, in sicer 9 at. % (Tabela 6.7). Pred potopitvijo (Tabela 6.6) je bila vsebnost Cr v površinski plasti med 0,3 in 4,2 at. %, vsebnost Zr pa med 0,6 in 10,5 at. %. Po potopitvi v NaCl je bil Cr zaznan le še na lokaciji (13), kjer je bila tudi najvišja vsebnost Zr (Tabela 6.7). Nasprotno pa je koncentracija Zr na površini ostala visoka in se je gibala med 0,8 in 9 at. %. Obnašanje Zr in Cr v prevleki je mogoče pojasniti z različno topnostjo Zr- in Cr-hidroksidov, pri čemer je topnost Zr-hidroksida v območju blizu nevtralnega pH manjša [92].

Zmanjšanje vsebnosti Cr po potopitvi v raztopini NaCl je mogoče pripisati razpadu Cr(III)-hidroksida iz mešane Zr-Cr oksidne plasti zaradi delovanja agresivnih ionov, kot je klorid [148]. Poleg tega je prevleka lahko neenakomerno porazdeljena po površini AA3003, kar lahko povzroča razlike v vsebnosti Cr. Ker pa je Cr prisoten le v sledovih, je njegova detekcija z EDS težavna. Pri nizki energiji analize (5 kV) je določitev elementov Cr in Mn otežena, saj se njuni značilni energijski vrhovi (0,573 keV za Cr in 0,636 keV za Mn) prekrivajo (Slika A.11). Zato je bila identifikacija Cr izvedena na podlagi predhodnega poznavanja pričakovane elementne sestave in z različnimi primerjalnimi scenariji. Na primer, za lokacijo (13) na Sliki 40d, kjer je prisoten IMD Al(Mn,Fe), smo pričakovali prisotnost Mn ter preverili različne kombinacije z dodanim Cr (Slika A.11). Ko smo predpostavili prisotnost obeh elementov (Mn in Cr), so dobljene vrednosti potrjevale prisotnost Cr. Nasprotno pa krom ni bil zaznan, ko smo upoštevali le prisotnost Cr ali Mn.



Slika 40: SE-SEM posnetki (a, b) za MC1700 in (c, d) za MC1300 s prevleko na CP-AA3003. Časi konverzije so znašali 10 min za MC1700 in 7 min za MC1300. Po nanosu so bili vzorci 24 h potopljeni v 3,5 % raztopino NaCl. BSE-posnetki so prikazani na Sliki A.8 in A.9. EDS-analiza je bila izvedena na oštevilčenih mestih, rezultati pa so podani v Tabeli 6.7.

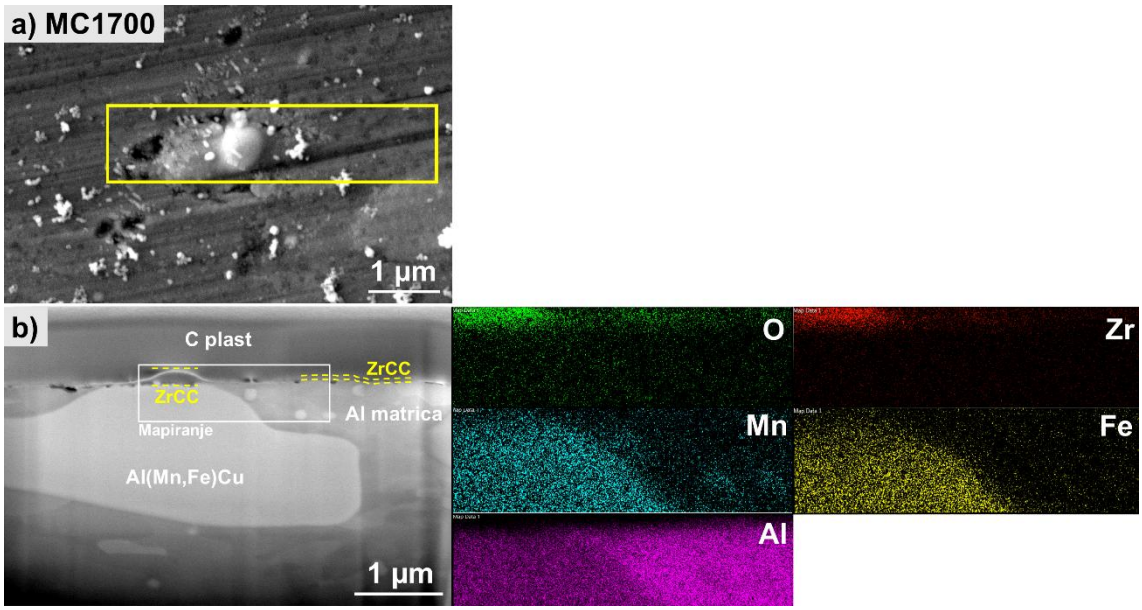
Tabela 6.7: EDS-analiza MC1700- in MC1300-prevlečenih vzorcev CP-AA3003 po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl (Slika 40). Oznaka »m« v prvem stolpcu označuje matrico.

Lokacija	**Vzorec**	**at. %**										**Mn/Fe**
		O	**Al**	**Mn**	**Fe**	**Si**	**Zr**	**P**	**F**	**Cu**	**Cr**	
1	MC1700_NaCl	17	64	6,3	3,9	3,6	3,3	1,7	<1	-	-	1,6
2		18	63	7,5	6,2	-	3,2	1,6	1	-	-	1,2
3m		15	81	-	-	-	2,4	1,2	<1	-	-	-
4m		20	74	-	-	1,3	2,1	2,3	<1	-	-	-
5m		13	83	-	-	-	1,8	1,4	<1	-	-	-
6		13	69	8,3	6,7	-	2,5	-	<1	-	-	1,2
7		14	73	4,7	-	3,3	2,7	1,6	<1	0,3	-	-
8m		33	56	-	-	4,1	3,6	3,0	<1	-	-	-
9m	MC1300_NaCl	6	937	-	-	-	0,9	-	-	-	-	-
10		19	62	6,0	7,5	-	4,3	-	1	0,4	-	0,8
11		14	73	5,3	2,5	2,7	2,6	-	-	-	-	2,1
12m		7	93	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-
13		36	41	3,9	5,2	-	9,0	-	1	-	3,1	0,75
14		17	74	1,4	0,9	1,5	3,8	-	<1	-	-	1,5

6.4.2 SEM-EDS analiza preseka prevleke

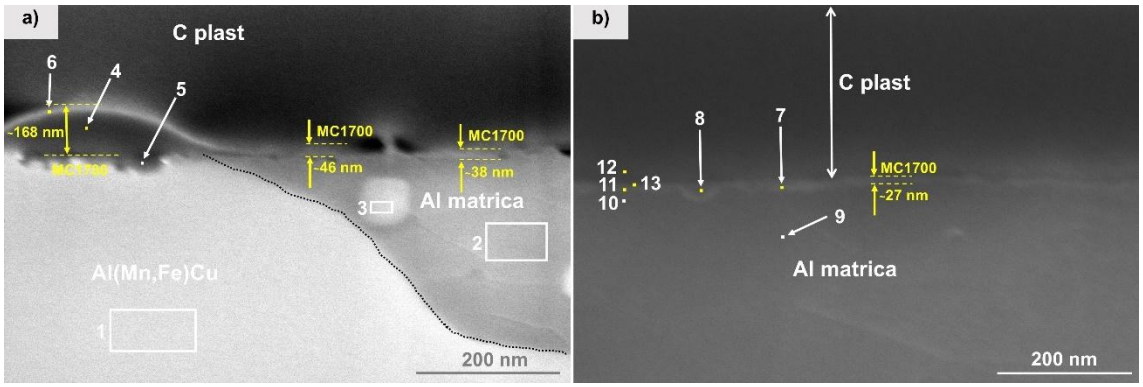
S pomočjo FIB so bili izdelani prerezi, ki so omogočili opazovanje z SEM ter kartiranje elementov z EDS za konverzijski prevleki MC1700 in MC1300 na vzorcu CP-AA3003 po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl.

Najprej je obravnavana konverzijska prevleka MC1700. Analizirani sta bili dve mesti. Prvo mesto, prikazano na Sliki A.12, prikazuje SEM-posnetke zgornje površine in prereza ter EDS kartiranje območja okoli in nad IMD, ki vsebuje Fe in Mn. Konverzijska prevleka MC1700 enakomerno prekriva tako matrico kot IMD, pri čemer dosega debelino med 40 in 50 nm. Analiza na drugem mestu je predstavljena na Sliki 41. Na tem mestu je ZrCC prevleka debelejša nad IMD, kjer tvori lokalno odebelitev, medtem ko ostaja nad matrico tanjša (Slika 42). Ta IMD vsebuje Cu, za razliko od tistega, prikazanega na Sliki A.12, kar je lahko razlog za povečano katodno aktivnost, ki povzroči zvišanje pH in pospešeno tvorbo Zr-oksida. Pogled na zgornjo površino prikazuje prevlečeno matrico z nodularno strukturo na sredini, verjetno nad IMD, kjer je prevleka debelejša (Slika 41a). Izbrano območje je na sliki označeno z rumenim kvadratom. Prevleka je bila odstranjena s pomočjo FIB, da se prikaže prerez prevleke in podlage (Slika 41b). Na levi strani je viden Al(Fe,Mn)Cu IMD, nad katerim se oblikuje lokalna odebelitev prevleke ZrCC. Oddaljeno od tega področja ZrCC prekriva tudi matrico, vendar v tanjši plasti, kar potrjuje EDS kartiranje za elemente O, Zr, Al, Mn in Fe (Slika 41). Kartiranje za Cu ni prikazano zaradi njegove nizke koncentracije (Tabela 6.8).



Slika 41: SE-SEM posnetek (a) zgornje površine in (b) preseka ter EDS elementno preslikavanje izbranega mesta na vzorcu MC1700 po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl. SEM in EDS analize so bile izvedene pri 5 kV. Območje, označeno z rumenim kvadratom na SEM posnetku (a), predstavlja mesto, kjer je bil izdelan presek. Območje na SEM posnetku (b), kjer je bilo opravljeno preslikavanje, je označeno z belim pravokotnikom.

Za potrditev tvorbe konverzijske prevleke je bila izvedena podrobna EDS analiza prereza (Slika 42a, Tabela 6.8). Linija prereza seka Al(Mn,Fe)Cu IMD (lokacija (1)) ter okoliško aluminijevo matrico (lokaciji (2) in (3)). Na lokacijah (4)–(6) so vidne nakopičene sive nodularne strukture, ki predstavljajo področja, kjer je konverzijska prevleka debelejša. Slednja se tvori predvsem nad Al(Mn,Fe)Cu IMD (lokacija (1)), kjer doseže prevleka MC1700 debelino približno 170 nm (Slika 42a). Povečana debelina prevleke na IMD je posledica nastanka pH gradienta zaradi redukcije raztopljenega kisika na teh mestih v primerjavi z okoliško aluminijevo matrico [52], [54]. Na lokacijah (4) in (6), ki ležita nad tem IMD, so bile zaznane povišane koncentracije Zr in O glede na ostale analizirane točke, kar potrjuje intenzivno tvorbo prevleke v tem območju. Na lokaciji (6) je bil poleg tega zaznan fluor, ki se je pojavil izključno na zunanjem svetlejšem robu prevleke (Slika 42, Tabela 6.8).



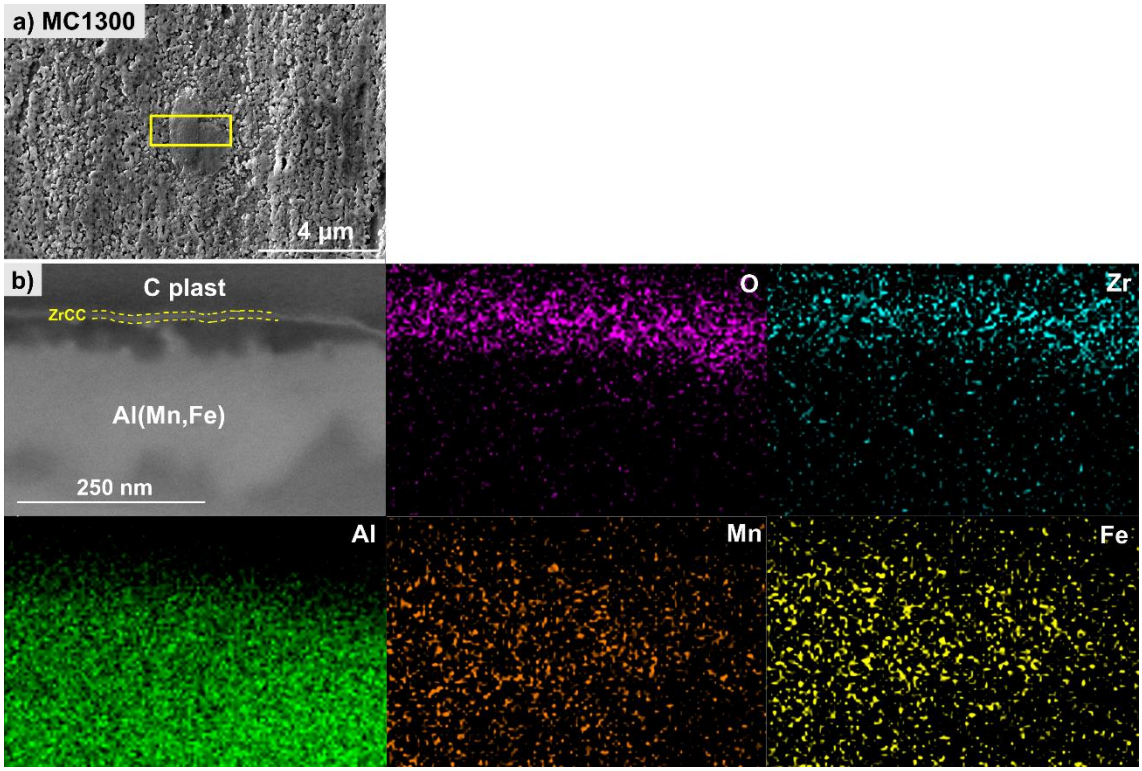
Slika 42: FIB-SEM (SE način) preseka vzorca s prevleko MC1700, ki je bila pripravljena pri 10-minutnem času konverzije. Po nanosu so bili vzorci 24 h obdelani v 3,5 % NaCl. Posnetki so bili zajeti (a) na intermetalni fazi in sosednji matrici ter (b) na matrici, oddaljeni od IMP. EDS analiza je bila izvedena na oštevilčenih mestih; rezultati so podani v Tabeli 6.8.

Tabela 6.8: EDS analiza, podana v atomskih % elementov na preseku konverzijske prevleke MC1700 po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl (Slika 42).

Lokacija	**at. %**						
	O	**Al**	**Mn**	**Fe**	**Zr**	**Cu**	**F**
1	3	84	5,2	7,8	-	0,5	-
2	2	97	-	-	-	-	-
3	3	97	-	-	-	-	-
4	17	67	6,0	3,6	5,8	-	-
5	3	84	7,5	5,7	-	-	-
6	22	52	4,6	3,3	16,7	-	1
7	7	92	-	-	0,8	-	-
8	6	93	-	-	1,0	-	-
9	3	97	-	-	-	-	-
10	6	94	-	-	-	-	-
11	5	95	-	-	0,6	-	-
12	14	83	-	-	2,8	-	-
13	11	86	-	-	2,6	-	-

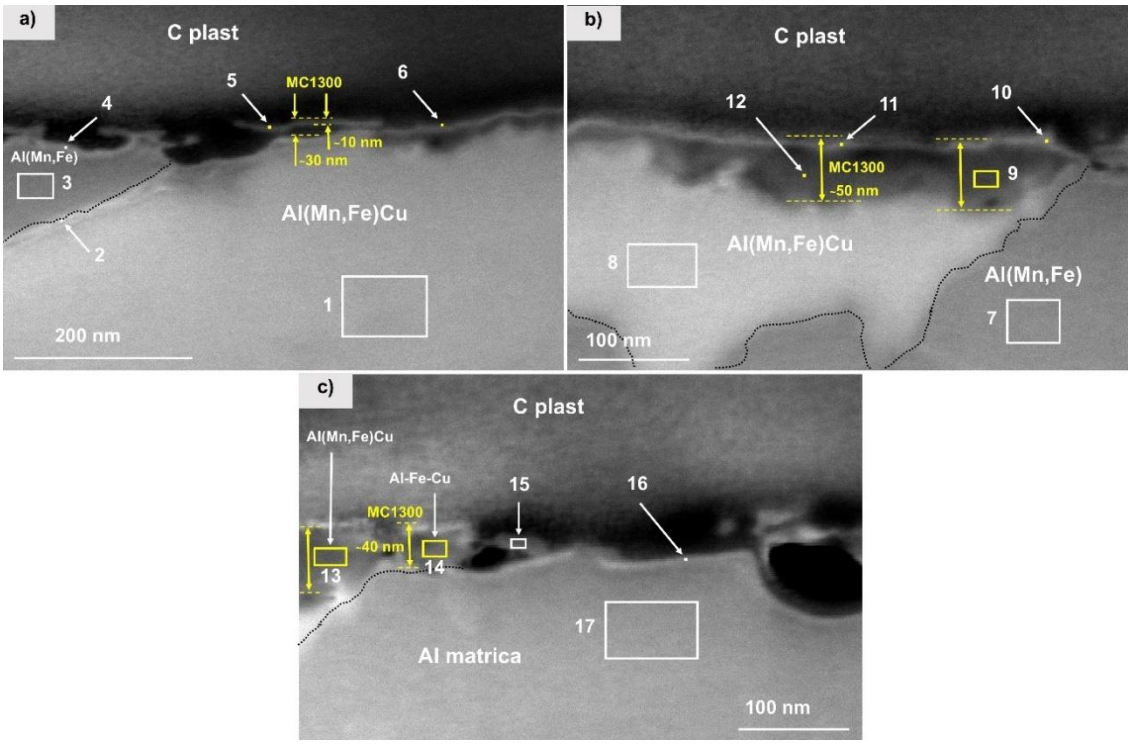
Kot je razvidno na Sliki 42a, je bila v bližini z bakrom bogatega IMD plast debelejša, med 38 in 46 nm. Nad matrico, bolj oddaljeno od IMD (Slika 42b), je debelina prevleke znašala približno 27 nm. Ta razlika v debelini prevleke je posledica sestave IMD. Delci Al(Mn,Fe)Cu, ki kažejo višjo katodno aktivnost kot okoliška matrica, omogočajo hitrejšo nukleacijo in rast konverzijske prevleke. To opažanje je v skladu s predhodnimi raziskavami, ki kažejo, da katodna mesta pospešujejo rast prevleke [54], [84]. Pričakovati je, da je hitrost redukcije raztopljenega kisika višja znotraj z bakrom obogatenih IMD, kar vodi v bolj lokalno alkalno pH okolje okoli teh delcev in posledično prispeva k opaženi večji debelini prevleke na teh mestih.

FIB-SEM-EDS analiza za konverzijsko prevleko MC1300 je prikazana na Slikah 43 in 44. Pogled na zgornjo površino prikazuje prevleko, ki je bolj izrazito homogena na IMD kot na osnovni matrici, vendar se za razliko od MC1700 ne oblikuje tako izrazita lokalna odebelitev (Slika 43a). Z rumenim kvadratom je označeno izbrano območje, kjer je bila prevleka odstranjena s pomočjo FIB, da se razkrije prerez (Slika 43b), ki je pokazal Al(Fe,Mn) IMD, prevlečen s tanko plastjo ZrCC, kar potrjuje EDS kartiranje tega območja za elemente O, Zr, Al, Mn in Fe (Slika 43).



Slika 43: SE-SEM posnetek (a) zgornje površine in (b) preseka ter EDS elementno preslikavanje izbranega mesta na vzorcu MC1300 po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl. SEM in EDS analize so bile izvedene pri 5 kV. Območje, označeno z rumenim kvadratom na SEM posnetku (a), predstavlja mesto, kjer je bil izdelan presek.

Podrobnejša SEM-EDS analiza prereza je prikazana na Sliki 44. Prisotnost Zr je bila zaznana na lokacijah (5), (6) in (9)–(14) (Tabela 6.9). Na IMD, ki vsebuje baker (lokacija (1)), je debelina prevleke znašala med 10 in 50 nm (Sliki 44a in b), medtem ko na matrici (lokacije (15)–(17), Slika 44c, Tabela 6.9) konverzijska prevleka ni bila zaznana. To nakazuje, da prevleka bodisi ne prekriva v celoti površine matrice bodisi je preveč tanka, da bi jo bilo mogoče zaznati z EDS analizo. Takšno opažanje pojasnjuje slabše rezultate prevleke MC1300 pri PD meritvah v primerjavi z MC1700.



Slika 44: FIB-SEM (SE način) preseka za MC1300 s 7-minutnim časom konverzije. Po nanosu so bili vzorci 24 h obdelani v 3,5 % NaCl. Posnetki so bili zajeti (a,b) na intermetalnih fazah in (c) na mestu na matrici, oddaljeni od IMP. EDS analiza je bila izvedena na oštevilčenih mestih; rezultati so podani v Tabeli 6.9.

Tabela 6.9: EDS analiza, podana v atomskih % elementov na preseku konverzijske prevleke MC1300 na CP-AA3003 po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl (Slika 44).

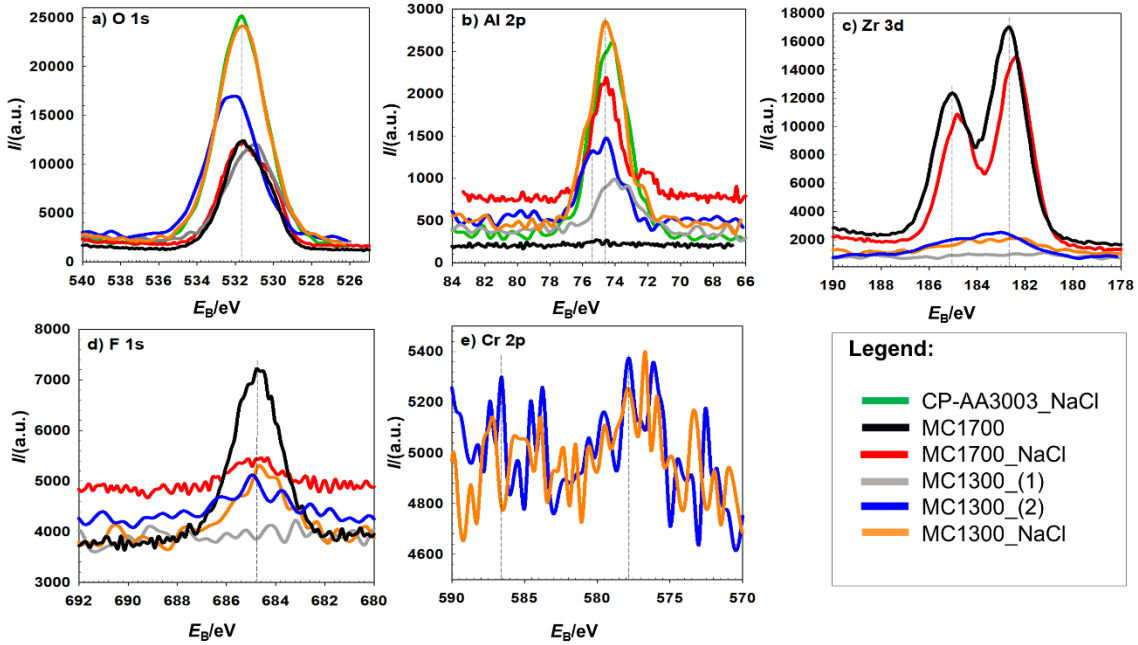
Lokacija	**at. %**					
	O	**Al**	**Mn**	**Fe**	**Zr**	**Cu**
1	5	83	5,9	6,0	-	0,5
2	6	83	4,9	5,6	-	-
3	7	90	1,8	1,8	-	-
4	11	85	1,8	2,3	-	-
5	14	73	4,3	6,4	1,8	0,7
6	18	66	4,0	7,1	3,5	0,8
7	4	91	3,5	1,7	-	-
8	5	84	6,6	4,1	-	0,1
9	16	75	3,4	2,4	3,0	0,2
10	19	74	1,9	1,3	3,5	0,3
11	32	51	3,7	2,6	10,1	0,6
12	16	71	5,3	3,5	3,4	0,4
13	25	64	2,9	1,8	6,0	0,3
14	15	83	-	0,3	2,2	0,1
15	8	92	-	-	-	-
16	5	94	-	-	-	-
17	5	95	-	-	-	-

6.4.3 Analiza prevleke z XPS

XPS spektri so bili posneti na vzorcu CP-AA3003 brez konverzijske prevleke ter na vzorcih CP-AA3003, prevlečenih z MC1700 in MC1300, po 24-urnem sušenju na zraku in po 24 h potopitve v NaCl (Slika 45). Sestava površine, določena iz preglednih spektrov, je podana v Tabeli 6.10. Sestava vzorca CP-AA3003_NaCl vključuje Al in O, kar kaže na nastanek aluminijevega oksida. Majhna količina N se lahko pripiše več virom, npr. ostankom dušikove kisline ali iz le-te izhajajočih zvrsti.

Vzorec, prevlečen z MC1700, ki je bil sušen na zraku, je vseboval približno 14 at. % Zr, kar potrjuje nastanek ZrCC (Tabela 6.10). Zaradi tvorbe prevleke je bila detektirana manjša koncentracija Al iz podlage. V prevleki je bil zaznan tudi F, in sicer v koncentraciji okoli 5 at. %.

Koncentracija Zr je bila pri vzorcu MC1300, ki je bil sušen na zraku, na splošno nižja kot pri MC1700. Analize so bile izvedene na dveh mestih, enem v sredini vzorca (mesto 1, označeno kot MC1300_(1) v Tabeli 6.10), kjer je bila vsebnost Zr razmeroma nizka, in drugem z višjo vsebnostjo Zr (mesto 2, označeno kot MC1300_(2)). Višja vsebnost Zr na mestu (2) je bila povezana tudi z zaznavo Cr. V vzorcu MC1300_(2) je bil zaznan tudi N, verjetno povezan z nitrati iz konverzijske kopeli ali z amonijevimi spojinami za uravnavanje pH (Slika A.13). Zaznana vsebnost Si izvira iz IMD (Slika A.13). Prisotnost F je povezana z ZrCC, saj njegova koncentracija sledi vsebnosti Zr (in Cr).



Slika 45: Visokoločljivi XPS spektri (a) O 1s, (b) Al 2p, (c) Zr 3d, (d) F 1s in (e) Cr 2p, posneti za kemijsko obdelan vzorec označen kot CP-AA3003_NaCl po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl ter za vzorce, prevlečene s prevlekama MC1700 in MC1300 po 24 h sušenja na zraku (označene kot MC1700 in MC1300) in po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl (označene kot MC1700_NaCl in MC1300_NaCl). Pri prevleki MC1300 sta bili analizirani dve mesti (1 in 2), z manjšo in večjo vsebnostjo Zr.

Tabela 6.10: Koncentracije glavnih elementov, dobljene z XPS analizo kemijsko obdelanega vzorca CP-AA3003_NaCl po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl ter vzorcev, prevlečenih z MC1700 in MC1300 po 24 h sušenja na zraku (označeni kot MC1700 in MC1300) ter po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl (označeni kot MC1700_NaCl in MC1300_NaCl). Za MC1300 sta bili analizirani dve mesti, z manj in več Zr.

Vzorec	**at. %**							
	O	**Al**	**Si**	**Zr**	**Cr**	**F**	**N**	**Cl**
CP-AA3003_NaCl	78,3	21,1	-	-	-	-	0,6	-
MC1700	67,8	12,1	-	14,5	-	5,6	-	-
MC1700_NaCl	73,7	10,9	-	12,8	-	0,8	1,8	-
MC1300_(1)	71,1	12,5	1,3	1,3	-	0,3	13,5	-
MC1300_(2)	73,2	11,2	1,2	3,1	2,2	3,6	5,6	-
MC1300_NaCl	74,3	21,3	-	1,4	1,3	1,6	-	0,9

Po 24 h potopitve v NaCl je bila koncentracija Zr na površini MC1700 podobna kot pred potopitvijo, medtem ko se je vsebnost F zmanjšala (Tabela 6.10). Vsebnosti Zr in Cr na vzorcu MC1300 so bile podobne, a precej nižje od vsebnosti Zr na MC1700.

Visokoločljivi XPS spektri na Sliki 45 prikazujejo glavne elemente, zaznane v preglednih XPS spektrih. Slika 45a prikazuje visokoločljivi spekter vrha O 1s, centriranega pri 531,5 eV, ki ustreza hidratiziranemu Al oksidu pri CP-AA3003_NaCl in mešanici Al- in Zr-oksidov pri prevlečenih vzorcih.

Slika 45b prikazuje vrh Al 2p pri 74,2 eV, ki ustreza položaju hidratiziranega Al(III) oksida [140]. Pri CP-AA3003 sta bila O 1s in Al 2p najintenzivnejša signala. Po nastanku konverzijskih prevlek in po nadaljnji obdelavi v NaCl se je intenziteta vrha Al zmanjšala zaradi prekritja površine AA3003 s prevlekama MC1700 in MC1300. Primerljivo obnašanje je bilo ugotovljeno tudi pri zlitini AA3005 v prejšnjih študijah [83]. Vendar pa je bila intenziteta Al 2p pri MC1300_NaCl višja kot pri drugih konverzijskih prevlekah, kar nakazuje, da je bila ZrCC prevleka na tem vzorcu tanjša ali bolj nehomogena kot pri drugih vzorcih.

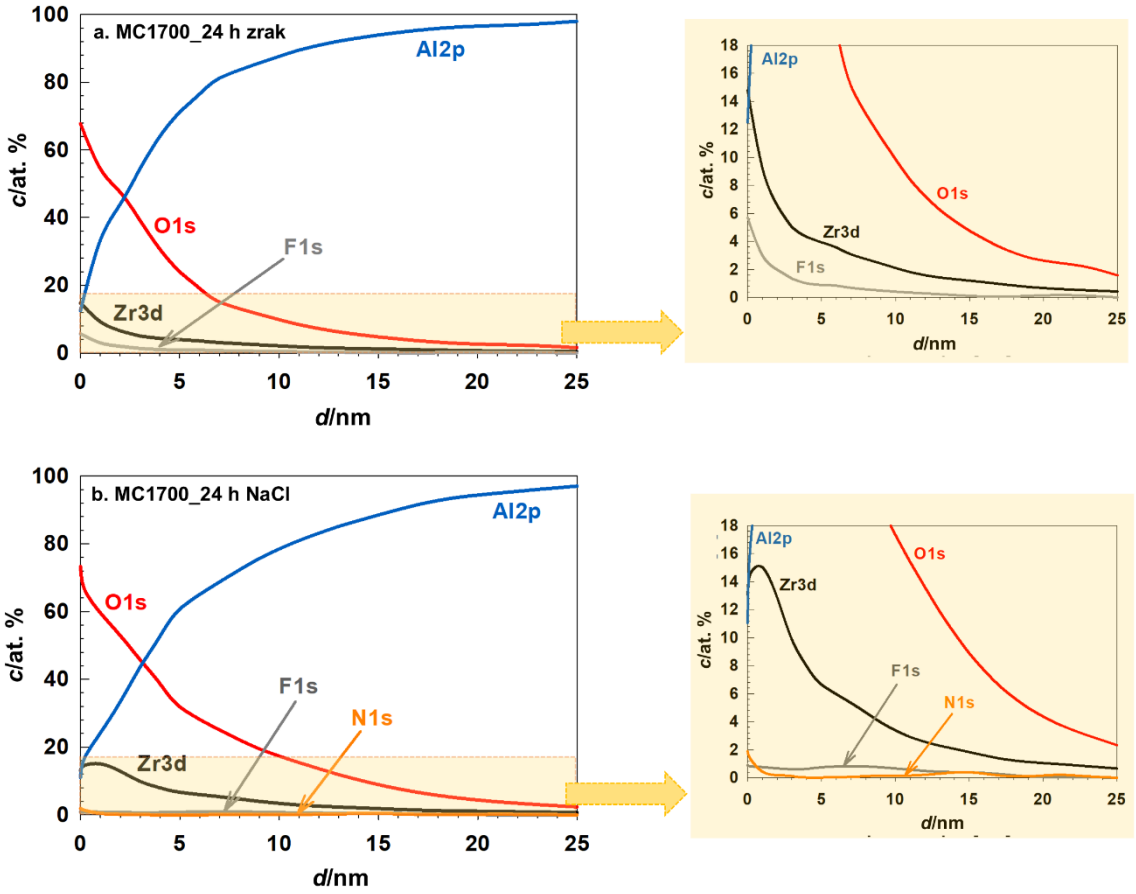
Prisotnost Zr je ključni pokazatelj uspešne tvorbe konverzijske prevleke na površini vzorca. Visokoločljivi Zr 3d spektri, posneti po procesu tvorbe prevleke, so prikazani na Sliki 45c. Intenziteta vrhov Zr 3d pri MC1700 in MC1700_NaCl je bila bistveno višja kot pri MC1300 in MC1300_NaCl. Vrha Zr $3d_{5/2}$ in $3d_{3/2}$ sta bila locirana pri vezavnih energijah okoli 183 eV in 185 eV, kar ustreza hidratiziranemu ZrO_2 [140].

Vrh F 1s za vzorec MC1700, ki je bil sušen na zraku, je bil centriran pri ~685 eV, kar nakazuje prisotnost sledi Na_2ZrF_6 ali ZrF_4 (Slika 45d) [140], [147]. Pri tem vzorcu je bila intenziteta vrha F 1s najvišja zaradi najvišje vsebnosti Zr. Po potopitvi v NaCl se je zmanjšala. Pri MC1300 je bila intenziteta vrha F 1s bistveno manjša, kar je skladno z nižjo vsebnostjo Zr v prevleki.

Visokoločljivi Cr 2p XPS spektri so imeli zelo nizko intenziteto, zato je interpretacija omejena (Slika 45e). Kljub temu je razvidno, da spekter prikazuje dva fotoelektronska vrhova Cr $2p_{3/2}$ in $2p_{1/2}$, centrirana pri 577,2 in 586,6 eV. Referenčne vrednosti za Cr(III) hidroksid in Cr(III) oksid so 577,8 eV oziroma 576,2–576,7 eV, kar kaže, da je Cr prisoten v obliki trivalentnega kroma [140].

Slika 46 prikazuje XPS globinske profile vzorca CP-AA3003, prevlečenega z MC1700 za 10 min po 24 h sušenja na zraku in po potopitvi v NaCl. Globinski profili so bili na splošno podobni, z nekaj razlikami. Površino so sestavljali O, Zr, Al in nekaj fluorida. Z nadaljevanjem jedkanja se je koncentracija O in Zr zmanjševala, medtem ko se je koncentracija Al povečevala. Pri vzorcu MC1700_zrak je koncentracija Zr na površini znašala okoli 14 at. %, nato pa se je postopno zmanjševala znotraj debeline prevleke.

V nasprotju s tem je po potopitvi v NaCl koncentracija Zr dosegla vrh (15 at. %) približno 1 nm pod površino, kar kaže na nastanek sloja Zr-oksida v podpovršinskem območju. Pri MC1700_zrak se je vsebnost F zmanjšala z 5,6 at. % na površini proti notranjosti prevleke; pri MC1700_NaCl pa je bil F zaznan v manj kot 1 at. % na površini, kar kaže na sproščanje fluorida iz prevleke med potopitvijo v NaCl. To pomeni, da se je vsebnost F med potopitvijo zmanjšala za približno sedemkrat. Prevleka je vsebovala tudi N (verjetno izvira iz konverzijske prevleke). Po potopitvi v NaCl je bil vrh Al še vedno zaznan na površini, kar pomeni, da se med potopitvijo ni raztopil. Oblika krivulje za O nakazuje obogatitev oksida v podpovršinskem območju, kar je v skladu s predhodnimi rezultati, ki kažejo, da med potopitvijo v NaCl ZrCC prevleka reagira z aluminijevim oksidom na površini in pride do zapiranja por oziroma defektov v prevleki (t. i. sealing učinek) [83], [84], kar prispeva k povečani zaščitni sposobnosti prevleke. Debelina prevlek je bila podobna pred in po potopitvi v NaCl.

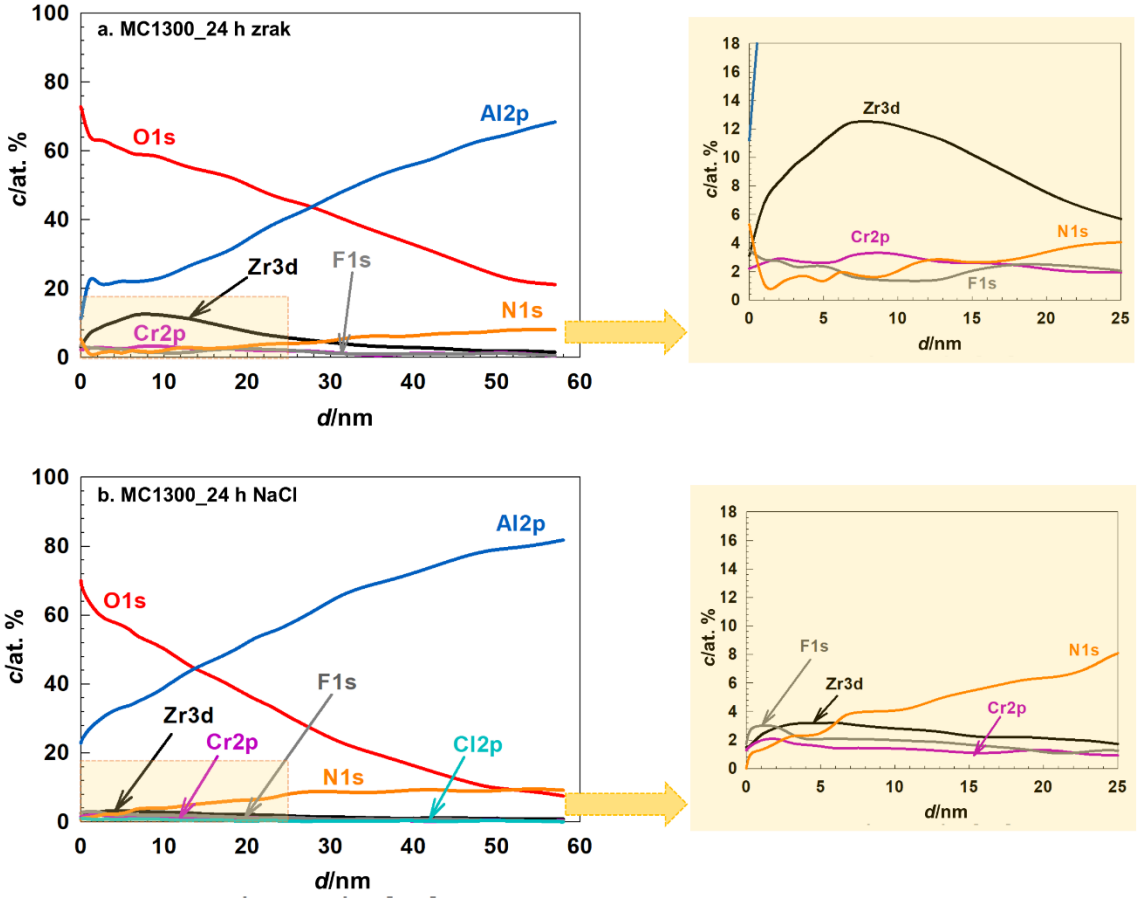


Slika 46: XPS globinski profili, posneti na kemijsko obdelanem vzorcu CP-AA3003, prevlečenem s konverzijsko prevleko MC1700, pri kateri je bil čas konverzije 10 minut. Po nanosu so bili vzorci naknadno obdelani z (a) 24-urnim sušenjem na zraku in (b) 24-urno potopitvijo v NaCl.

Visokoločljivi spektri, predstavljeni v prilogi (Sliki A.14 in A.15), potrjujejo interpretacijo globinskih profilov. Za MC1700_zrak je bila površina sestavljena predvsem iz ZrO_2, Al_2O_3 in kovinskih fluoridov, z naraščajočo globino pa je bil opazen postopen prehod proti kovinskemu aluminiju. Po izpostavitvi NaCl je prevleka še vedno vsebovala ZrO_2 in Al_2O_3, medtem ko je koncentracija fluorida skoraj popolnoma upadla.

Opazna je bila tudi podpovršinska obogatitev z Zr in O, kar je skladno s pojavom nastanka aluminijevega oksida, ki zapolnjuje pore in defekte v konverzijski prevleki ter tako zmanjša njeno prepustnost, kot je opisano v literaturi [143]. Po potopitvi so se pojavile tudi dušikove spojine (N 1s).

XPS globinski profil za CP-AA3003, prevlečen z MC1300 in 24 h sušen na zraku, kaže, da površino sestavljajo O, Zr in Al (Slika 47a). Profil je bil posnet na mestu z višjo koncentracijo Zr (mesto 2, Tabela 6.10). Površinski koncentraciji Zr in Cr sta bili razmeroma nizki; oba elementa pa sta bila obogatena v podpovršinskem območju, pri čemer je Zr dosegel največ okoli 12 at. % in Cr največ okoli 3 at. % približno 7 nm pod površino, kar nakazuje sočasno tvorbo Zr- in Cr (hidr)oksidov v prevleki. Prevleka je vsebovala tudi F in nekaj N.



Slika 47: XPS globinski profili, posneti na kemično predobdelanem vzorcu AA3003, prevlečenem s konverzijsko prevleko MC1300 za 7 minut. Po nanosu so bili vzorci naknadno obdelani z (a) 24-urnim sušenjem na zraku in (b) 24-urno potopitvijo v NaCl. Analiza je bila izvedena na mestu (2) (Tabela 6.10).

Debelina prevleke se je po 24 h potopitve v NaCl nekoliko zmanjšala (sodeč po presečišču O/Al). Obogatitev podpovršinskega območja z Zr-oksidom se je zmanjšala, največja vsebnost Zr v prevleki pa je znašala približno 3 at. % tik pod površino (Slika 47b). Med potopitvijo v NaCl se je zmanjšala tudi koncentracija Cr. V nasprotju z MC1700 se vsebnost F ni zmanjšala, saj je bil še vedno zaznan v notranjosti prevleke. Dušikove spojine v MC1300 so lahko močneje vezane oziroma vgrajene v strukturo. V globinskem profilu MC1300 po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl (Slika 47b) je bil zaznan tudi signal za Cl, česar pri MC1700 (Slika 46b) ni bilo.

Dodatna interpretacija visokoločljivih spektrov za MC1300 (Sliki A.16 in A.17) je pokazala, da je bil Zr na površini prisoten v obliki ZrO_2, medtem ko je bil Cr zaznan kot Cr(III) oksid oziroma hidroksid. Signal za kisik ustreza kombinaciji kovinskih oksidov in hidroksidov. Fluor je bil zaznan v obliki kovinskih fluoridov, najverjetneje Zr–F in/ali Cr–F, in je ostal prisoten v prevleki tudi po izpostavitvi NaCl. Aluminij je bil sprva prisoten v oksidirani obliki, nato pa je z naraščajočo globino postopno prešel v kovinski Al, kar je bilo opaženo tako pri MC1300 kot pri MC1700. Po potopitvi so v prevleki ostale tudi dušikove spojine. V MC1300 so bili vključeni kloridi, kar kaže na interakcijo s raztopino NaCl.

Raziskava je pokazala, da se pri enaki koncentraciji (5 ut. %) in določenih časih konverzije prevleki MC1700 in MC1300 razlikujeta po sestavi, debelini in načinu zaščite (tj. elektrokemijskem odzivu).

Točna mehanizma tvorbe konverzijske prevleke MC1300 na AA3003 zgolj na podlagi teh rezultatov še ni mogoče popolnoma opredeliti. Vendar pa je mogoče postaviti nekatere hipoteze s sklicevanjem na obstoječo literaturo za podobne sisteme.

Frankel in sodelavci [148] so poročali, da Cr(III) v TCP prevlekah ni enakomerno porazdeljen, temveč je koncentriran predvsem okoli jamic, kar so potrdili z Ramansko spektroskopijo in XPS. Takšna neenakomerna porazdelitev je verjetno posledica lokalnih sprememb pH med tvorbo prevleke, kar spodbuja so-precipitacijo Cr(III) hidroksidov ($Cr(OH)_3$, CrOOH, Cr_2O_3) skupaj s hidratiziranim ZrO_2. Kloridni ioni lahko povzročijo delno raztapljanje Cr(III) hidroksidov iz Zr-Cr oksidnega filma, kar lahko vpliva na stabilnost prevleke. Čeprav TCP prevleke zagotavljajo aktivno korozijsko zaščito, se njihov zaščitni mehanizem razlikuje od kromatnih prevlek, saj je Cr(III) bistveno manj topen kot Cr(VI) in ne izkazuje primerljive sposobnosti ponovne pasivacije poškodovanih mest na površini [148]. Nekatere vrste Cr(III) se lahko kljub temu netokovno raztapljajo in ponovno odlagajo na izpostavljene aluminijeve površine ter tako prispevajo k lokalni zaščiti. ICP-OES analiza je potrdila prisotnost Cr v elektrolitu, ne pa tudi Zr, kar kaže na selektivno raztapljanje in ponovno odlaganje Cr(III) v TCP prevlekah [148]. Raziskave so pokazale, da se je Cr raztapljal med dolgotrajno potopitvijo TCP prevlek v razredčeno Harrisonovo raztopino [148], medtem ko je bilo raztapljanje Zr minimalno.

Med nanašanjem MC1300 v kisli konverzijski kopeli (pH ≈ 4,1) poteka raztapljanje manj plemenitih elementov v AA3003, kot so Mn, Fe, Cu in Si. Ta proces pospešujejo fluoridni ioni, ki napadajo naravno oksidno plast in omogočajo lažji prodor ZrF_6^{2-} vrst do podlage. V odsotnosti fluoridnih spojin pride do obarjanja Zr-hidroksidov z hidrolizo [151]. Fluorid ima dvojno vlogo v konverzijskem procesu: zmanjšuje debelino naravno tvorjenega oksidnega sloja in premika območje pH za obarjanje Zr-hidroksidov v območje med 3 in 6, odvisno od koncentracije Zr-vrst. Tak premik pH je posebej ugoden za aluminijeve substrate, nagnjene h koroziji v kislem okolju [9], [151], [152]. Katodna reakcija redukcije kisika spodbuja depozicijo oz. obarjanje Zr- in Cr-(hidr)oksidov, ko pH doseže vrednost okoli 4, [151] kar vodi v tvorbo tanke zaščitne Zr-CrCC prevleke z debelino med 20 in 120 nm [11], [62], [151].

Raziskave podobnih sistemov so pokazale, da imajo TCP prevleke večslojno strukturo. Li s sod. so poročali, da ima Alodine® T5900 (Henkel) dvoslojno strukturo, sestavljeno iz hidratiziranega cirkonijevega oksida ($ZrO_2 \cdot 2H_2O$), v kombinaciji s Cr(III) hidroksidi, kot so $Cr(OH)_3$, CrOOH in Cr_2O_3, ki se nahajajo nad vmesno plastjo fluoroaluminata na AA2024 [48], [49]. Vsebnost Cr v teh prevlekah je bila koncentrirana predvsem okoli jamic, kar je prispevalo tako k anodni kot katodni zaščiti z blokiranjem korozijsko občutljivih Al-bogatih območij in IMD, ki vsebujejo Cu [49]. Podobno smo v naši raziskavi opazili neenakomerno porazdelitev prevleke na AA3003, pri čemer so se najtanjši deli oblikovali nad matrico, medtem ko se je debelina povečevala nad IMD, kot sta Al(Fe,Mn)Si in Al(Fe,Mn)Cu.

Guo in Frenkel [11] sta ugotovila, da je bila vsebnost Cr v prevleki Alodine® T5900 (Henkel) le četrtina vsebnosti Zr, skupna debelina prevleke pa med 40 in 120 nm, kar je bilo precej več kot pri prevlekah brez Cr. V naši XPS globinski analizi smo opazili, da je bila po izpostavitvi NaCl koncentracija Cr približno 60 % koncentracije Zr, medtem ko je bila po 24 h izpostavitve na zraku vsebnost Cr skoraj štirikrat nižja.

Prevleka MC1300 je pokazala delno razgradnjo Zr-oksida, medtem ko je fluorid ostal v sloju, kloridni ioni pa so prodrli v globino plasti. Globinska analiza je identificirala s Cr obogaten sloj pod površino, kar kaže, da lahko Cr(III) prispeva k strukturni stabilnosti prevleke [62].

Qi in sod. [46] so preučevali SurTec® ST650 in potrdili prisotnost različnih Cr(III)-vsebujočih vrst, vključno s $Cr(OH)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, CrF_3, CrO_3 in CrO_4^{2-}, kar je skladno tudi z našimi prejšnjimi raziskavami [62], [147]. Poleg tega so ugotovili, da konverzijske prevleke, oblikovane na zlitini AA2024 s SurTec® ST650, tvorijo dvoplastno strukturo, ki jo sestavljata notranja plast, bogata z aluminijem, in zunanja plast, bogata s Cr in Zr, pri čemer je atomsko razmerje Cr:Zr znašalo med približno 0,73 in 0,93 [153].

Vendar pa vloga Cr v teh prevlekah še vedno ni povsem razjasnjena. Potrebne so dodatne raziskave, da bi se razložil proces raztapljanja Cr iz MC1300 in njegova vloga pri aktivni zaščiti.

6.5 Testiranje v slani komori

Izpostavitev v slani komori je bila uporabljena kot pospešen korozijski preizkus za oceno dolgoročne stabilnosti konverzijskih prevlek MC1700 in MC1300 na zlitini AA3003. Vizualna opažanja so bila ovrednotena v povezavi z elektrokemijskimi parametri, določenimi s potenciodinamskimi polarizacijskimi meritvami. Kot referenčna začetna točka so bili uporabljeni elektrokemijski parametri, izmerjeni po 15-minutnem sušenju na zraku, podani v Tabeli 10.2 za MC1700 in v Tabeli 9.3 za MC1300. Na ta način je bilo mogoče neposredno primerjati spremembe zaščitnih lastnosti prevlek med začetnim stanjem in po dolgotrajni izpostavitvi v slani komori.

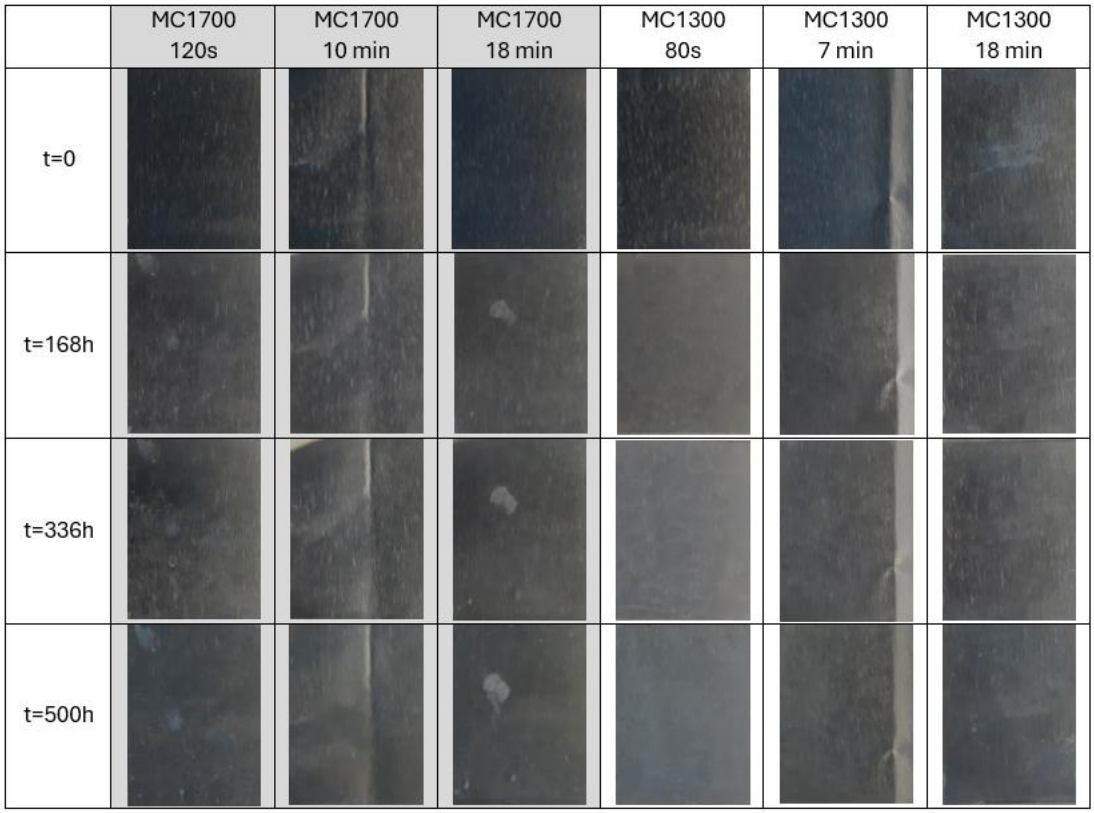
Pri prevleki MC1700 se med izpostavitvijo v slani komori pokaže izrazita odvisnost obnašanja od časa konverzije, kar se jasno odraža tako v vizualnih opažanjih površine (Slika 48, Tabela 6.11) kot v elektrokemijskih parametrih, določenih iz potenciodinamskih polarizacijskih meritev po zaključku testa (Slika 49, Tabela 6.12).

Pri najkrajšem času konverzije (120 s) ima prevleka MC1700 v začetnem stanju razmeroma nizko polarizacijsko upornost, okoli 60 kΩ cm² in relativno visoko gostoto korozijskega toka (≈ 0,16 µA cm⁻²; Tabela A.2), kar kaže na še nepopolno razvit zaščitni sloj. Po izpostavitvi v slani komori se elektrokemijski odziv bistveno spremeni: polarizacijska upornost naraste na vrednosti reda 2500 kΩ cm², gostota korozijskega toka pa se zmanjša na približno 0,004 µA cm⁻², ob razširitvi pasivnega območja na okoli 0,35 V (Tabela 6.12). Kljub temu izboljšanju vizualni pregled razkrije pojav dveh manjših belih lis, ki ju pripisujemo nastanku korozijskih produktov na lokalnih mestih, verjetno intermetalnih delcih. Prvi znaki teh sprememb so bili opaženi po 168 h izpostavitve, njun obseg pa se je z nadaljnjim časom izpostavitve le nekoliko povečal (Slika 48). To nakazuje, da se pri kratkem času konverzije sicer vzpostavi splošno učinkovita barierna zaščita, vendar lokalne heterogenosti v prevleki še vedno omogočajo nastanek posameznih šibkih mest. Takšno obnašanje je skladno z rezultati SEM/EDS analiz, kjer pri času konverzije 120 s konverzijska prevleka ni bila jasno zaznana, kar nakazuje, da je plast zelo tanka ali lokalno neenakomerno razvita. (Slika 33, Tabela 6.1).

Pri času konverzije 10 min se prevleka MC1700 izkaže kot najbolj uravnotežen sistem. Že v začetnem stanju ima ta vzorec bistveno višjo R_p (430 kΩ cm²) in nižjo j_{kor} (≈ 0,09 µA cm⁻²) kot vzorec s 120 s konverzije (Tabela A.2). Po izpostavitvi v slani komori se zaščitne lastnosti dodatno okrepijo: R_p doseže približno 2700 kΩ cm², j_{kor} pa se zmanjša na 0,004 µA cm⁻², pri čemer se pasivno območje razširi na približno 0,28 V (Tabela 6.12). Površina pri tem času konverzije ohrani homogen videz brez vidnih korozijskih produktov skozi celotno obdobje izpostavitve, kar potrjuje dobro stabilnost zaščitne plasti v pogojih slane komore (Slika 48, Tabela 6.11). Takšna kombinacija ugodnih elektrokemijskih parametrov in bistveno nespremnjenega videza brez korozijskih poškodb kaže na dobro stabilnost zaščitne plasti med izpostavitvijo, kar je skladno z rezultati mikrostrukturnih analiz (Slika 33, Tabela 6.1), ki kažejo na lokalno intenzivnejšo rast prevleke v območjih intermetalnih

delcev (Slika 41). V tem smislu se obnašanje MC1700 pri 10 min konverzije približuje trendom, opaženim pri optimalno pripravljenih TCP prevlekah ST650, kjer dolgotrajna izpostavitev v kloridnem okolju vodi v izboljšanje zaščite in ne v degradacijo zaščitnega sloja (poglavje 5.4).

Pri najdaljšem času konverzije (18 min) se slika ponovno nekoliko spremeni. Začetni elektrokemijski parametri kažejo zmerno visoko R_p ($\approx$ 270 kΩ cm^2) in relativno nizko j_{kor} ($\approx$ 0,08 µA cm^{-2}; Tabela A.2), kar nakazuje na že relativno zaščitno plast. Po izpostavitvi v slani komori j_{kor} dodatno upade na 0,002 µA cm^{-2}, ΔE pa doseže najvišjo vrednost med vsemi preučenimi časi ($\approx$ 0,57 V), kar kaže na dobro odpornost proti iniciaciji lokaliziranega preboja. Hkrati se R_p zmanjša v primerjavi s krajšimi konverzijskimi časi, na 860 kΩ cm^2. Vizualni pregled razkrije pojav ene bele lise, ki jo pripisujemo lokaliziranemu nastanku korozijskih produktov. Sprememba je bila prvič opažena po 168 h izpostavitve in se je z nadaljnjim časom postopoma povečevala (Slika 48). Takšna kombinacija rezultatov kaže, da daljši čas konverzije sicer vodi v elektrokemijsko stabilen sistem z nizkimi korozijskimi tokovi, vendar lahko lokalna nehomogenost prevleke povzroči manj stabilno obnašanje na posameznih mestih. To je skladno z ugotovitvami strukturnih analiz, ki pri daljših časih konverzije kažejo na lokalne odebelitve prevleke in povečano neenakomernost v območjih nad intermetalnimi delci (Slike 33, 41 in 42).

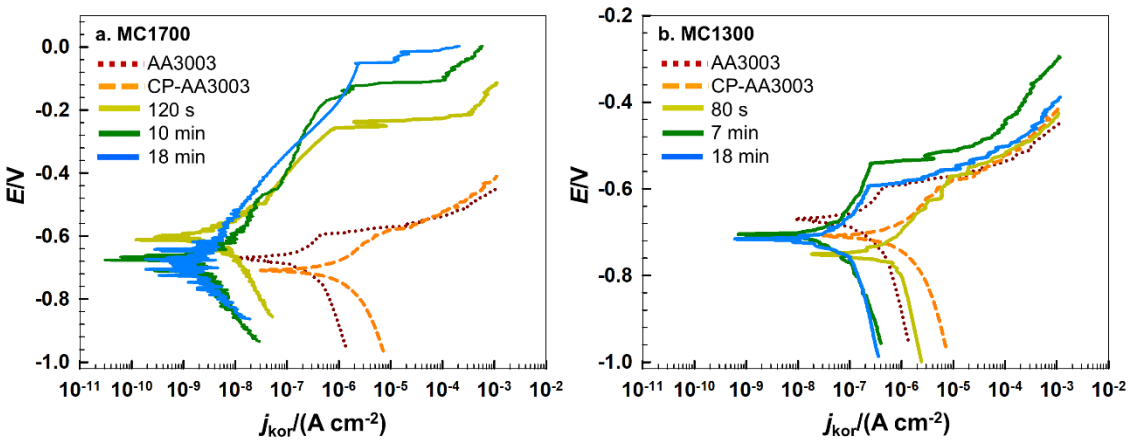


Slika 48: Posnetki površine vzorcev s prevleko MC1700, pripravljenih pri različnih časih konverzije (120 s, 10 in 18 min) in MC1300 (80 s, 7 in 18 min), pri različnih časih izpostavitve v slani komori. Dimenzija posameznega vzorca je znašala 25 mm x 30 mm.

Tabela 6.11: Vizualna ocena stopnje površinskih sprememb vzorcev s prevleko MC1700, pripravljenih pri različnih časih konverzije (120 s, 10 in 18 min) in MC1300 (80 s, 7 in 18 min) pri različnih časih izpostavitve v slani komori.

Vzorec	168 h	336 h	500 h
MC1700 120 s	2	2	3
MC1700 10 min	1	1	2
MC1700 18 min	2	2	3
MC1300 80 s	2	3	3
MC1300 7 min	2	2	2
MC1300 18 min	1	1	2

Opomba: Ocene temeljijo na vizualni oceni sprememb površine med izpostavitvijo v slani komori. 1 – brez vidnih sprememb oziroma brez zaznavnih korozijskih produktov; 2 – zelo blage površinske spremembe oziroma prvi znaki korozijskih produktov, ki se lahko kažejo kot rahla sprememba odtenka površine, posvetlitev posameznih območij ali pojav manjših svetlejših lis; 3 – zmerne površinske spremembe z večjim obsegom korozijskih produktov; 4 – izrazite površinske spremembe z jasno vidnimi korozijskimi produkti; 5 – močno izražena degradacija površine z obsežno prisotnostjo korozijskih produktov.



Slika 49: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za AA3003, CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečeno z (a) 5 % MC1700 in (b) 5 % MC1300, pripravljenih pri različnih časih konverzije, po izpostavitvi v slani komori. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 6.12. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 6.12: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce MC1700 pri različnih konverzijskih časih (120 s, 10 in 18 min) in MC1300 (80s, 7 in 18 min) po izpostavitvi v slani komori.

Vzorec	**OCP / V**	R_p / (kΩ cm²)	E_{kor} / V	j_{kor} / (µA cm⁻²)	E_{pr} / V	ΔE / V
AA3003	-0,69 ± 0,003	80 ± 40	-0,67 ± 0,01	0,25 ± 0,12	-0,60 ± 0,01	0,07
CP-AA3003	-0,73 ± 0,01	36 ± 3	-0,71 ± 0,01	1,00 ± 0,37	-0,59 ± 0,01	0,13
MC1700 120s	-0,68 ± 0,09	2500 ± 1300	-0,70 ± 0,13	0,004 ± 0,002	-0,34 ± 0,12	0,35
MC1700 10 min	-0,72 ± 0,05	2700 ± 50	-0,72 ± 0,01	0,004 ± 0,002	-0,44 ± 0,05	0,28
MC1700 18min	-0,66 ± 0,05	860 ± 60	-0,70 ± 0,02	0,002 ± 0,001	-0,13 ± 0,11	0,57
MC1300 80s	-0,74 ± 0,03	560 ± 120	-0,75 ± 0,01	0,43 ± 0,28	-0,56 ± 0,02	0,19
MC1300 7 min	-0,73 ± 0,04	370 ± 390	-0,72 ± 0,02	0,14 ± 0,13	-0,57 ± 0,02	0,15
MC1300 18min	-0,74 ± 0,01	1500 ± 1500	-0,68 ± 0,06	0,06 ± 0,02	-0,60 ± 0,002	0,08

Za razliko od prevleke MC1700 se pri MC1300 med izpostavitvijo v slani komori ne pojavijo izraziti lokalizirani korozijski defekti, temveč predvsem postopna in enakomerna sprememba videza celotne površine (Slika 48, Tabela 6.11). Takšen vizualni odziv je smiseln ob hkratnem upoštevanju elektrokemijskih parametrov po zaključku izpostavitve in začetnih vrednosti, določenih po 15 min sušenja na zraku, ki kažejo na drugačen mehanizem zaščite kot pri MC1700.

Pri najkrajšem času konverzije (80 s) so začetni elektrokemijski parametri izrazito neugodni, saj R_p dosega le 21 kΩ cm², j_{kor} pa znaša 0,13 µA cm⁻², ob E_{kor} –0,71 V (Tabela 9.3). Po izpostavitvi v slani komori se R_p sicer poveča na 560 kΩ cm², vendar hkrati naraste tudi j_{kor} na 0,43 µA cm⁻², vrednost ΔE pa doseže 0,19 V (Tabela 6.12). Vizualno se celotna površina v primerjavi z začetnim stanjem enakomerno spremeni v mat videz, brez pojava posameznih belih lis ali lokalnih korozijskih žarišč. Prve površinske spremembe v obliki enakomernega matiranja celotne površine so bile opažene po 168 h izpostavitve. Takšna kombinacija rezultatov kaže, da se prevleka pri kratkem času konverzije v kloridnem okolju ne obnaša kot stabilna barierna plast, temveč omogoča relativno enakomeren dostop agresivnega medija do podlage. To je skladno z rezultati SEM/EDS analiz, kjer je bila pri 80 s potrjena zelo omejena pokritost aluminijeve matrice (Slika 34, Tabela 6.2).

Pri času konverzije 7 min se izhodiščne elektrokemijske lastnosti nekoliko izboljšajo (R_p ≈ 30 kΩ cm², j_{kor} ≈ 0,10µA cm⁻², ΔE ≈ 0,07 V; Tabela 9.3), kar se po izpostavitvi v slani komori odrazi tudi v bolj uravnoteženem elektrokemijskem odzivu. R_p po izpostavi v slani komori znaša 370 kΩ cm², j_{kor} pa se ustali na 0,14 µA cm⁻² in pasivno območje se razširi na 0,15 V (Tabela 6.12). Površina ostaja skozi celotno obdobje izpostavitve vizualno homogena brez tvorbe korozijskih produktov na posameznih lokalnih mestih (Slika 48). Takšno obnašanje kaže na bolj enakomerno, a še vedno razmeroma tanko zaščitno plast,

kar potrjujejo tudi SEM/EDS in XPS analize, ki pri tem času konverzije zaznajo prisotnost Zr in Cr v prevleki, vendar obenem razkrivajo izrazito razliko med pokritostjo IMD in aluminijeve matrice (Sliki 43 in 44).

Najdaljši čas konverzije (18 min) prinese najvišji R_p po testu v slani komori, ki doseže približno 1500 kΩ cm², j_{kor} pa se zmanjša na 0,06 µA cm⁻², ob $E_{korTabel}$ –0,68 V (Tabela 6.12). Kljub temu pasivno območje ostane ozko ($\Delta E \approx 0{,}08$ V). Videz površine se tudi pri tem času konverzije spreminja enakomerno, brez nastanka lokaliziranih korozijskih mest (Slika 48, Tabela 6.11). Elektrokemijski odziv tako nakazuje učinkovitejše barierno delovanje v primerjavi s krajšimi časi konverzije, vendar hkrati omejeno odpornost proti lokalnemu preboju.

Takšna slika je skladna z rezultati strukturnih analiz, kjer MC1300 tudi pri daljših časih konverzije kaže nehomogeno rast prevleke, lokalne odebelitve nad IMD in omejeno pokritost aluminijeve matrice (Slika 34, Tabela 6.2).

V celoti gledano prevleka MC1300 med testiranjem v slani komori ohranja enakomeren videz ne glede na čas konverzije, kar pa se ne odraža v enako izrazitem izboljšanju elektrokemijskih parametrov kot pri MC1700. Razlike v R_p, j_{kor} in ΔE med posameznimi časi konverzije potrjujejo, da je zaščitni učinek pri MC1300 bolj difuzen in manj selektiven. Takšno obnašanje je skladno z rezultati SEM/EDS/XPS analiz, ki potrjujejo tanjšo in strukturno manj homogeno prevleko ter jasno ločujejo mehanizem delovanja MC1300 od mehanizma, opaženega pri MC1700.

Obnašanje prevlek MC1700 in MC1300 v slani komori se dobro umešča v širši kontekst rezultatov, pridobljenih pri TCP prevleki SurTec® 650 (poglavje 5.4), kjer se je čas konverzije prav tako izkazal kot ključen dejavnik dolgoročne stabilnosti. Optimalni pogoji priprave vodijo do minimalnih vizualnih sprememb in ugodnega elektrokemijskega odziva, medtem ko neoptimalni časi povzročijo bodisi lokalizirane bodisi uniformne spremembe ali poškodbe na površini. S tem slana komora ne deluje zgolj kot pospešen korozijski test, temveč kot učinkovito orodje za razlikovanje med mehanizmi degradacije posameznih prevlek, ki jih zgolj iz začetnih elektrokemijskih meritev ni mogoče v celoti razbrati.

6.6 Zaključki

Konverzijske prevleke na osnovi Zr in Zr/Cr(III) so bile nanesene iz 5 % raztopin na kemijsko obdelano aluminijevo zlitino 3003 z namenom preučiti njihovo sestavo, strukturo in debelino ter vpliv naknadne obdelave: 24 h sušenja na zraku in 24 h potopitve v 3,5 % NaCl. Glavne ugotovitve so naslednje:

1. EDS analiza ni zaznala tvorbe ZrCC pri najkrajših časih konverzije (120 s za MC1700 in 80 s za MC1300) za obe prevleki. Elektrokemijske meritve pa so pokazale spremembo korozijskega obnašanja v primerjavi z neprevlečenin vzorcem AA3003, kar nakazuje, da se je oblikovala tanka konverzijska prevleka. To neskladje je mogoče pripisati majhni debelini prevleke, ki je pod mejo zaznavnosti EDS analize.

2. Na podlagi SEM/EDS analiz in ocene elektrokemijskih parametrov so bili optimalni časi konverzije določeni kot 10 min za MC1700 in 7 min za MC1300.

3. SEM/EDS analiza prevlek MC1700 in MC1300, nanesenih pri 10 in 7 min, je pokazala večjo koncentracijo Zr na intermetalnih delcih Al(Fe,Mn)Si in Al(Fe,Mn)Cu kot na matrici. Morfologija prevlek se razlikuje: MC1700 odlikuje fina, 20–50 nm nodularna struktura, medtem ko MC1300 kaže grobozrnato

strukturo velikosti okoli 150 nm. Pri enaki koncentraciji se MC1700 tvori tako nad matrico kot nad IMD, MC1300 pa predvsem nad IMD.

4. SEM/EDS analiza prereza je pokazala, da je debelina konverzijske prevleke MC1700, pripravljene pri času konverzije 10 min, po potopitvi v 3,5 % NaCl debela okoli 30 nm na matrico in okoli 170 nm na IMD. Prevleka MC1300, pripravljena pri času konverzije 7 min, je bila na IMD debela približno 50 nm, v bližini IMD 10–30 nm, na matrico pa prevleka ni bila zaznana.

5. Rezultati XPS so bili skladni z rezultati EDS. Pomembna ugotovitev je, da se fluorid med potopitvijo v NaCl sprošča iz prevleke. MC1700 vsebuje Zr, MC1300 pa tako Zr kot Cr. Med potopitvijo MC1700 v NaCl se fluorid sprošča iz prevleke, medtem ko se Zr-oksid kopiči v območju pod površino plasti.

6. Po 24 h sušenja na zraku je prevleka MC1700 prispevala k izboljšani katodni, ne pa anodni inhibiciji, kar je spremljalo zmanjšanje polarizacijske upornosti in povečanje gostote korozijskega toka, vendar tudi razširitev pasivnega območja v primerjavi s neprekritimi vzorci. Pri vzorcu, prevlečenem z MC1300, daljše sušenje na zraku ni povzročilo bistvenega učinka glede korozijskega obnašanja.

7. Po 24 h potopitve v 3,5 % NaCl je vzorec s prevleko MC1700 pokazal zmanjšano gostoto korozijskega toka in skoraj štirikrat višjo polarizacijsko upornost v primerjavi z neprevlečenim vzorcem, kar kaže na prehod iz katodne v anodno inhibicijo. Pri vzorcu s prevleko MC1300 pa se je polarizacijska krivulja premaknila v bolj negativno smer, kar je znatno razširilo pasivno območje. Te ugotovitve kažejo, da prevleka MC1700 na osnovi Zr zagotavlja boljšo inhibicijsko učinkovitost kot MC1300 na osnovi Zr-Cr, ne glede na naknadno obdelavo, zlasti po 24 h potopitve v NaCl.

8. Rezultati kažejo, da je mogoče relevantne informacije o zaščitnih lastnostih prevlečenih vzorcev pridobiti šele po daljši potopitvi v 3,5 % NaCl.

9. Pomembno je poudariti, da interpretacijo dobljenih rezultatov omejuje neznana natančna sestava uporabljenih komercialnih konverzijskih prevlek. Čeprav je bila funkcionalna učinkovitost prevlek ocenjena, odsotnost podrobnih podatkov o sestavi preprečuje dokončno povezavo med specifičnimi kemijskimi komponentami in opaženimi obnašanji.

10. Izpostavitev v slani komori je omogočila dodatno oceno dolgoročne stabilnosti konverzijskih prevlek v primerjavi s 24 h potopitvijo v 3,5 % NaCl. Rezultati so pokazali, da vizualna obstojnost prevleke ne pomeni nujno tudi ugodnega elektrokemijskega obnašanja, kar je bilo izrazito pri prevleki MC1300. Nasprotno je prevleka MC1700 pri optimalnem času konverzije (10 min) v slani komori izkazala stabilno obnašanje z ugodnimi elektrokemijskimi parametri in minimalnimi vizualnimi spremembami, kar potrjuje pomen slane komore kot dopolnilnega preizkusa za razlikovanje mehanizmov zaščite konverzijskih prevlek.

11. Elektrokemijske meritve v simuliranem kislem dežju so pokazale, da kemijsko obdelan vzorec AA3003 že izkazuje ugodno elektrokemijsko obnašanje zaradi pasivacije površine. V tem mediju konverzijski prevleki MC1700 in MC1300 ne zagotavljata sistematičnega in ponovljivega izboljšanja polarizacijske upornosti ali

zmanjšanja gostote korozijskega toka v primerjavi s CP-AA3003, kar omejuje uporabo tega elektrolita za rangiranje zaščitne učinkovitosti prevlek, hkrati pa potrjuje drugačen mehanizem korozije kot v kloridnem okolju.

Poglavje 7

Zaščita zlitine AA3003 s komercialnimi konverzijskimi prevlekami Bonderite® M-NT 2040, 30002 in MAVOMcoat 160/161

7.1 Uvod

V raziskavo so bile poleg konverzijskih prevlek SurTec® 650, MAVOMCOAT 1300 in 1700 vključene še tri komercialne konverzijske prevleke Bonderite® M-NT 2040, Bonderite® M-NT 30002 in MAVOMcoat 160/161, k ki prav tako sodijo med okoljsko sprejemljive alternative brez šestvalentnega kroma. Pri tem se Bonderite® M-NT 2040 uvršča med sisteme na osnovi Ti/Zr, Bonderite® M-NT 30002 med sisteme na osnovi Zr/Cr(III), medtem ko je MAVOMcoat 160/161 zasnovan kot cirkonijeva prevleka brez Cr(III).

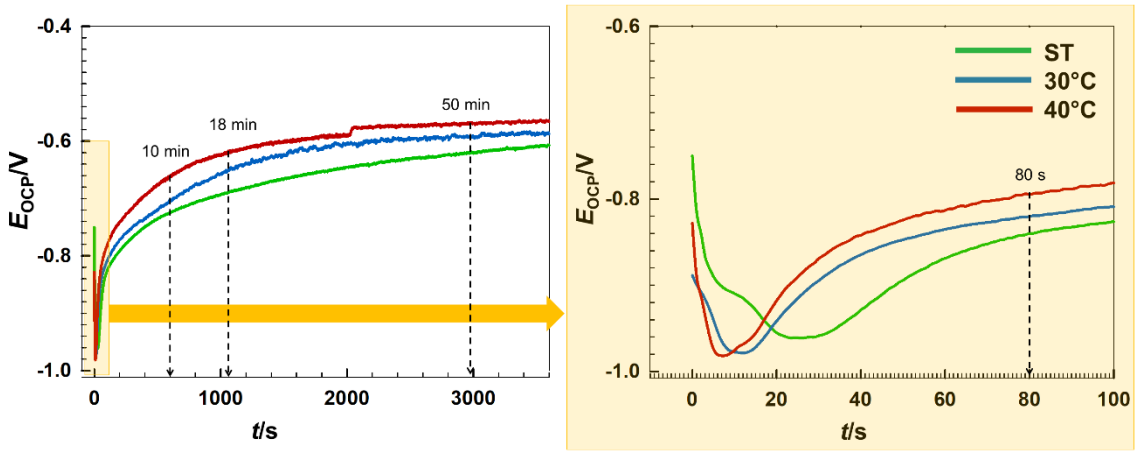
Čeprav se te prevleke v industrijski praksi pogosto uporabljajo, so javno dostopni podatki o njihovem elektrokemijskem obnašanju ter dolgoročni zaščitni učinkovitosti na aluminijevi zlitini AA3003 omejeni. Zato je v tem poglavju poudarek namenjen sistematični primerjalni obravnavi njihove zaščitne učinkovitosti, pri čemer so elektrokemijske meritve dopolnjene z rezultati preskusov v slani komori, ki omogočajo oceno sprememb v zaščitnih lastnostih prevlek pred in po izpostavitvi.

Za posamezne konverzijske prevleke je bil preučen vpliv ključnih procesnih parametrov, kot so koncentracija konverzijske kopeli, temperatura in čas konverzije, na zaščitne lastnosti sistema. Ocena učinkovitosti je temeljila na polarizacijskih meritvah v 3,5 % NaCl in simuliranem kislem dežju ter na oceni makroskopskega videza in korozijskih produktov po izpostavitvi v slani komori, pri čemer so rezultati služili za določitev optimalnih pogojev priprave posamezne prevleke.

7.2 Bonderite® M-NT 2040

7.2.1 Spremljanje potenciala odprtega tokokroga (OCP)

Slika 50 prikazuje odvisnost potenciala odprtega tokokroga (OCP) od časa med potopitvijo zlitine CP-AA3003 v konverzijsko kopel Bonderite® M-NT 2040 pri masnem deležu 1,4 % in treh temperaturah nanosa: sobni temperaturi (ST), 30 °C in 40 °C.



Slika 50: Odvisnost potenciala odprtega tokokroga (OCP) od časa med potopitvijo vzorca CP-AA3003 v konverzijsko kopel Bonderite® M-NT 2040 pri koncentraciji 1,4 % in različnih temperaturah kopeli: sobna temperatura (ST), 30 °C in 40 °C. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Začetni OCP je bil odvisen od temperature konverzije in je znašal približno –0,75 V (ST), –0,89 V (30 °C) in –0,83 V (40 °C) (Slika 50). Takoj po potopitvi v kopel je pri vseh pogojih sledil izrazit in hiter negativni pomik potenciala do minimalne vrednosti. Minimalni OCP je znašal od –0,96 V do –0,98 V; pri vzorcu, obdelanem pri 40 °C, je bil minimum dosežen najhitreje (v 7 s), medtem ko je bil pri ST dosežen po 26 s. Po prehodnem minimumu so se krivulje OCP za vse tri krivulje postopno dvignile in po približno 1500 s prešle v plato. Končne vrednosti OCP so znašale –0,62 V pri ST, –0,60 V pri 30 °C in –0,58 V pri 40 °C, kar pomeni, da je bil OCP pri najvišji temperaturi nanosa približno 40 mV bolj pozitiven kot pri sobni temperaturi.

Podoben potek OCP krivulj, z izrazitim začetnim padcem potenciala do minimuma in kasnejšim pomikom proti manj negativnim vrednostim, je bil opažen tudi pri drugih preučevanih konverzijskih prevlekah. Ta potek je skladen s splošnim mehanizmom aktivacije aluminijeve površine in nastanka konverzijskih prevlek, ki je bil podrobneje obravnavan v poglavju 5.2. Razlike med posameznimi sistemi se kažejo predvsem v času, potrebnem za dosego minimalne vrednosti OCP, kar odraža različno kinetiko začetnih površinskih procesov. Pri Bonderite® M-NT 2040 je bil minimum dosežen bistveno hitreje kot pri prevlekah SurTec® 650 ter MAVOMcoat 1300/1700, kar je verjetno povezano z bolj kislim okoljem konverzijske kopeli (pH_{B2040}=1,14, Tabela 3.3) in s tem pospešeno aktivacijo aluminijeve podlage.

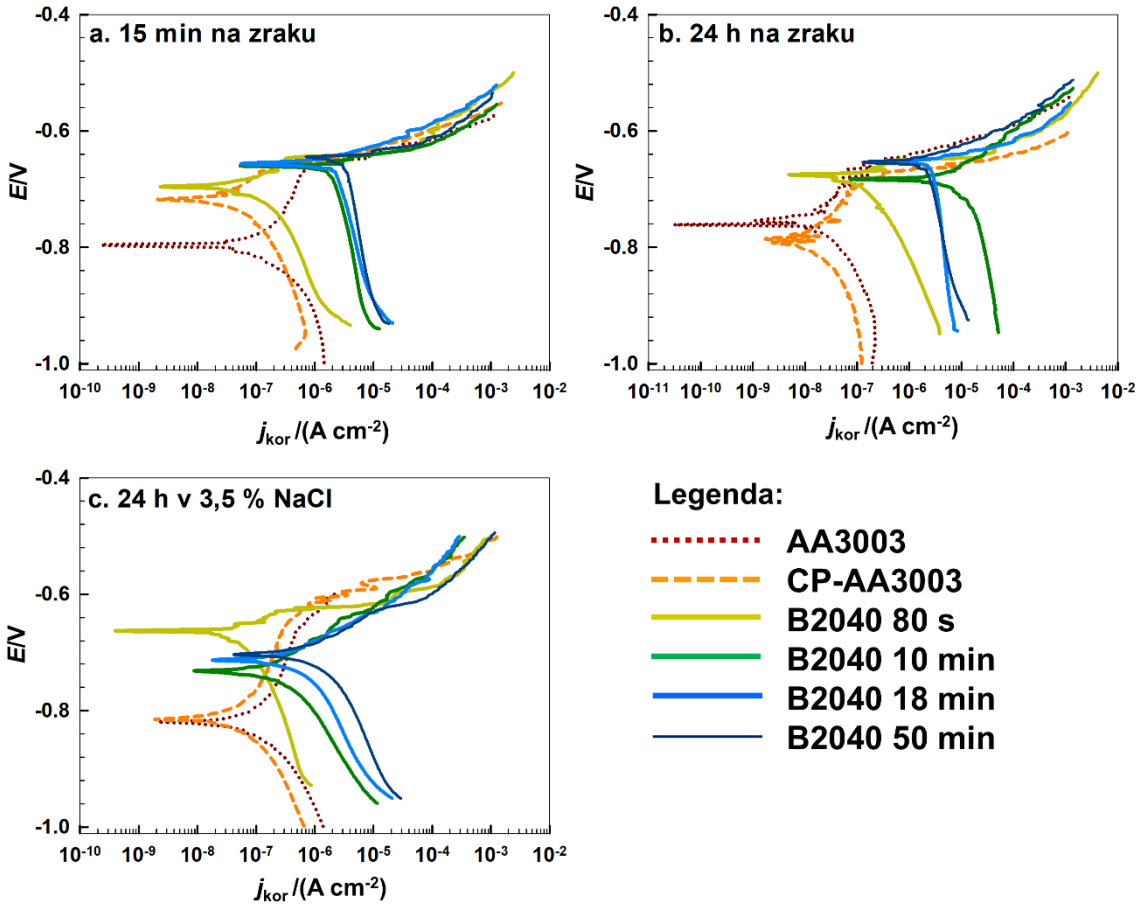
Pri spremljanju OCP za B2040 je bilo v kopeli zaznano tudi izrazito izločanje mehurčkov s površine podlage, kar nakazuje na povečano katodno aktivnost in razvojem vodika v kislem mediju, kar je za aluminij v kislih elektrolitih splošno opisano v literaturi [24], [41]. Takšen odziv je značilen za močno aktivacijo aluminijeve površine v agresivnih, fluoridnih kopelih z nizkim pH, kjer lahko hitrost raztapljanja oziroma aktivacije podlage prevlada nad hitrostjo tvorbe kompaktne konverzijske plasti.

7.2.2 Vpliv časa konverzije

V nadaljevanju smo preučili vpliv časa konverzije na elektrokemijsko obnašanje konverzijske prevleke Bonderite® M-NT 2040, in sicer s potenciodinamskimi meritvami v

3,5 % raztopini NaCl in simuliranem kislem dežju. Tehnični list za Bonderite® M-NT 2040 navaja priporočeni čas konverzije 30–90 s [104]. Na osnovi oblike OCP krivulj (Slika 50) in z namenom bolj celovite optimizacije procesa so bili poleg priporočenih časov (80 s) preizkušeni tudi daljši časi konverzije (10, 18 in 50 min). S tem smo preverili, ali daljša potopitev v kopel vodi v debelejšo prevleko oziroma izboljšanje elektrokemijskih parametrov.

Slika 51 prikazuje potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % raztopini NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene z Bonderite® M-NT 2040, pripravljene pri različnih časih konverzije (80 s, 10 min, 18 min in 50 min pri $T = 40$ °C). Pred PD meritvami so bili vzorci podvrženi trem različnim postopkom naknadne obdelave: (a) sušenje na zraku 15 min, (b) sušenje na zraku 24 h in (c) potopitev v 3,5 % NaCl za 24 h.



Slika 51: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za AA3003, CP-AA3003 tervzorce, prevlečene z Bonderite® M-NT 2040 (T=40°C) pri različnih časih konverzije (80 s, 10 min, 18 min, 50 min). Pred PD meritvami so bili vzorci (a) sušeni na zraku 15 min, (b) sušeni na zraku 24 h in (c) potopljeni v 3,5 % NaCl za 24 h. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabela 7.1. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 7.1: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za AA3003, CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene s konverzijsko prevleko B2040, pripravljeno pri različnih časih konverzije.

Naknadna obdelava	**Vzorec**	**OCP /V**	R_p/(kΩ cm^2)	E_{kor}/V	j_{kor}/(µA cm^{-2})	E_{pr}/V	**ΔE/V**
15 min na zraku	AA3003	-0,82 ± 0,02	560 ± 50	-0,78 ± 0,01	0,10 ± 0,04	-0,66 ± 0,04	0,12
	CP-AA3003	-0,77 ± 0,05	680 ± 90	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,03	-0,67 ± 0,01	0,07
	B2040 80s	-0,69 ± 0,01	60 ± 20	-0,70 ± 0,01	0,16 ± 0,08	-0,66 ± 0,02	0,04
	B2040 10 min	-0,69 ± 0,001	5 ± 1	-0,66 ± 0,01	1,9 ± 0,1	-0,65 ± 0,01	0,05
	B2040 18 min	-0,67 ± 0,01	5 ± 1	-0,65 ± 0,01	2,3 ± 0,2	-0,61 ± 0,01	0,04
	B2040 50 min	-0,67 ± 0,01	2 ± 1	-0,65 ± 0,01	3,3 ± 0,3	-0,61 ± 0,01	0,04
24 h na zraku	AA3003	-0,83 ± 0,03	1400 ± 300	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,02	-0,66 ± 0,01	0,09
	CP-AA3003	-0,78 ± 0,02	1300 ± 200	-0,80 ± 0,01	0,02 ± 0,01	-0,68 ± 0,01	0,12
	B2040 80s	-0,71 ± 0,03	14 ± 10	-0,71 ± 0,04	1 ± 2	-0,72 ± 0,04	0,01
	B2040 10 min	-0,69 ± 0,01	5 ± 3	-0,67 ± 0,02	4 ± 3	-0,65 ± 0,02	0,02
	B2040 18 min	-0,70 ± 0,01	3 ± 1	-0,66 ± 0,04	2,6 ± 0,7	-0,62 ± 0,01	0,04
	B2040 50 min	-0,68 ± 0,01	7 ± 3	-0,66 ± 0,01	2,4 ± 0,2	-0,58 ± 0,02	0,08
24 h v 3,5 % NaCl	AA3003	-0,77 ± 0,02	320 ± 120	-0,81 ± 0,02	0,10 ± 0,03	-0,63 ± 0,05	0,18
	CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	740 ± 50	-0,80 ± 0,02	0,06 ± 0,03	-0,64 ± 0,02	0,17
	B2040 80s	-0,69 ± 0,02	50 ± 30	-0,67 ± 0,01	0,10 ± 0,06	-0,63 ± 0,01	0,03
	B2040 10 min	-0,71 ± 0,01	26 ± 1	-0,71 ± 0,03	0,5 ± 0,3	-0,66 ± 0,01	0,05
	B2040 18 min	-0,71 ± 0,01	9 ± 2	-0,70 ± 0,01	0,78 ± 0,12	-0,66 ± 0,01	0,10
	B2040 50 min	-0,70 ± 0,01	10 ± 5	-0,69 ± 0,01	0,9 ± 0,2	-0,64 ± 0,01	0,02

Po 15-minutnem sušenju na zraku ima vzorec B2040 s časom konverzije 80 s $R_p = 60$ kΩ cm^2, j_{kor}=0,16 µA cm^{-2} in ΔE=0,04 V, kar je slabše od neprekritega oziroma kemijsko obdelanega vzorca AA3003. Z daljšanjem časa konverzije se elektrokemijski parametri poslabšajo: pri 10 min R_p pade na 5 kΩ cm^2, j_{kor} naraste na 1,9 µA cm^{-2}, pri 18 min j_{kor} doseže 2,3 µA cm^{-2}, pri 50 min pa 3,3 µA cm^{-2} (R_p 2 kΩ cm^2). Trend kaže, da daljši časi konverzije ne vodijo k izboljšanju, temveč k povečani elektrokemijski aktivnosti in nižji polarizacijski upornosti.

Po 24-urnem sušenju na zraku se ponovno pokaže neustrezen odziv: pri 80 s je R_p 14 kΩ cm², j_{kor} pa 1 µA cm⁻², ΔE pa je zelo ozko (0,01 V). Pri daljših časih konverzije so R_p vrednosti še vedno zelo nizke (5, 3 in 7 kΩ cm²), j_{kor} pa ostaja visok (do 4 µA cm⁻² pri 10 min). Kljub daljšemu sušenju tako ni opaziti stabilizacije ali izboljšanja pasivnega obnašanja prevlečenih vzorcev.

Po 24-urni izpostavitvi v NaCl vzorci B2040 še vedno ne dosegajo ugodnega elektrokemijskega odziva. Pri 80 s je R_p=50 kΩ cm², j_{kor} = 0,10 µA cm⁻² in ΔE= 0,03 V, kar kaže na zelo ozko pasivno območje. Pri daljših časih se j_{kor} povečuje: 0,5 µA cm⁻² (10 min), 0,78 µA cm⁻² (18 min) in 0,9 µA cm⁻² (50 min), R_p pa pade na 26, 9 in 10 kΩ cm². Čeprav se pri 80 s j_{kor} približa vrednosti neprevlečenega AA3003, prevleka ne zagotovi povečane R_p niti stabilnega pasivnega območja, zato ne deluje kot učinkovita barierna zaščita.

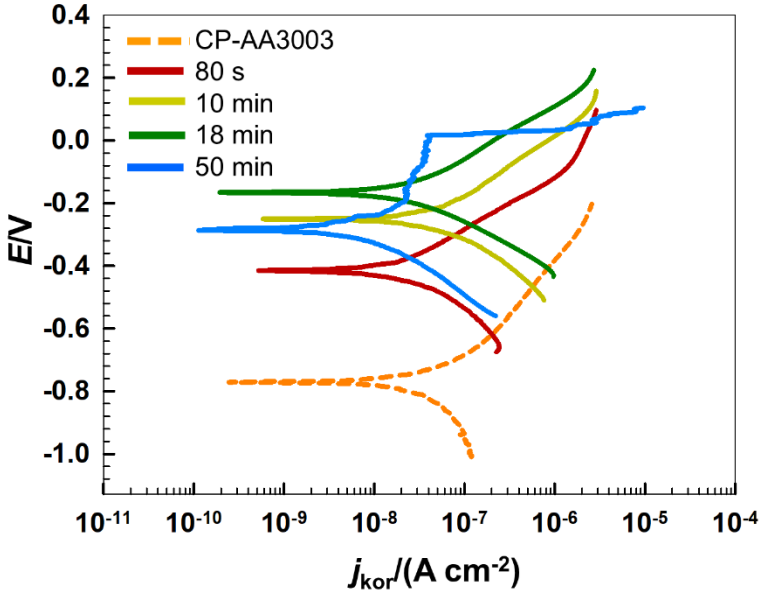
Rezultati potenciodinamskih meritev v NaCl kažejo, da konverzijska prevleka B2040 v nobenem izmed preučevanih pogojev ne izboljša korozijskega obnašanja podlage AA3003. Daljši časi konverzije (10–50 min) so povezani z izrazito nižjimi vrednostmi R_p in višjimi j_{kor}, zato niso primerni za optimizacijo postopka. Med preučevanimi časi je 80 s najmanj neugoden, vendar tudi pri tem pogoju prevleka ne izkazuje povečane polarizacijske upornosti ali širšega pasivnega območja v primerjavi z neprevlečenima vzorcema AA3003 in CP-AA3003. Na osnovi teh rezultatov je mogoče zaključiti, da sistem Bonderite® M-NT 2040 na zlitini AA3003 v izbranih pogojih ne nudi učinkovite korozijske zaščite.

Opaženo elektrokemijsko obnašanje je mogoče razložiti z značilnostmi konverzijske kopeli sistema B2040. Zelo nizek pH kopeli okoli 1,14 vodi v izrazito aktivacijo oziroma jedkanje aluminijeve površine, pri čemer rast konverzijske prevleke ne prevlada nad raztapljanjem podlage. Takšni pogoji verjetno onemogočajo tvorbo kompaktne in neprekinjene konverzijske plasti ter vodijo v porozno ali diskontinuirano prevleko, ki ne deluje kot učinkovita barierna zaščita. To se v potenciodinamskih meritvah odraža kot nizka polarizacijska upornost, povišana gostota korozijskega toka in ozko pasivno območje. Dodatno poslabšanje elektrokemijskih parametrov pri daljših časih konverzije (10–50 min) nakazuje, da podaljševanje procesa v primeru sistema B2040 ne vodi v stabilizacijo zaščitnega mehanizma, temveč predvsem v povečano elektrokemijsko aktivnost površine.

Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v raztopini, ki simulira kisli dež (Slika 52), ter pripadajoči elektrokemijski parametri (Tabela 7.2) kažejo nekoliko drugačen trend vpliva časa konverzije v primerjavi z meritvami v 3,5 % NaCl. V simuliranem kislem dežju že kemijsko obdelan vzorec CP-AA3003 izkazuje razmeroma visoko polarizacijsko upornost (≈ 830 kΩ cm²) in nizko gostoto korozijskega toka okoli 0,07 µA cm⁻², kar odraža manj agresiven značaj elektrolita v primerjavi s kloridnim medijem.

Pri vzorcih B2040 se z naraščajočim časom konverzije opazi postopno izboljšanje elektrokemijskih parametrov. Polarizacijska upornost naraste iz 260 kΩ cm² pri 80 s na okoli 2800 kΩ cm² pri 50 min, medtem ko se gostota korozijskega toka zmanjša iz 0,05 na 0,002 µA cm⁻². Najdaljši čas konverzije (50 min) izkazuje tudi najširše pasivno območje ($\Delta E \approx$ 0,31 V), kar nakazuje povečano odpornost proti lokalnemu preboju plasti v tem mediju. Pri najdaljšem času konverzije je bila opažena nekoliko slabša ponovljivost meritev, saj so se pri posameznih polarizacijskih krivuljah pojavila določena odstopanja. To je verjetno povezano z nastankom manj homogene konverzijske plasti, kar je lahko posledica intenzivnejših reakcij na površini med procesom konverzije.

Kljub ugodnejšemu elektrokemijskemu odzivu v simuliranem kislem dežju je treba poudariti, da tudi v tem primeru zaščitni učinek prevleke Bonderite® M-NT 2040 ne presega bistveno referenčnega kemijsko obdelanega vzorca. Rezultati tako potrjujejo, da ugodnejše obnašanje izhaja predvsem iz manj agresivne narave elektrolita, medtem ko konverzijska prevleka B2040 tudi v teh pogojih ne vzpostavi izrazite in robustne barierne zaščite.



Slika 52: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v simuliranem kislem dežju za vzorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene z Bonderite® M-NT 2040 (T=40°C) pri različnih časih konverzije (80 s, 10 min, 18 min, 50 min). Pred PD meritvami so bili vzorci 15 minut potopljeni v elektrolitu. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.2. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 7.2: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v simuliranem kislem dežju za vzorce prekrite s konverzijsko prevleko B2040 pri različnih časih konverzije.

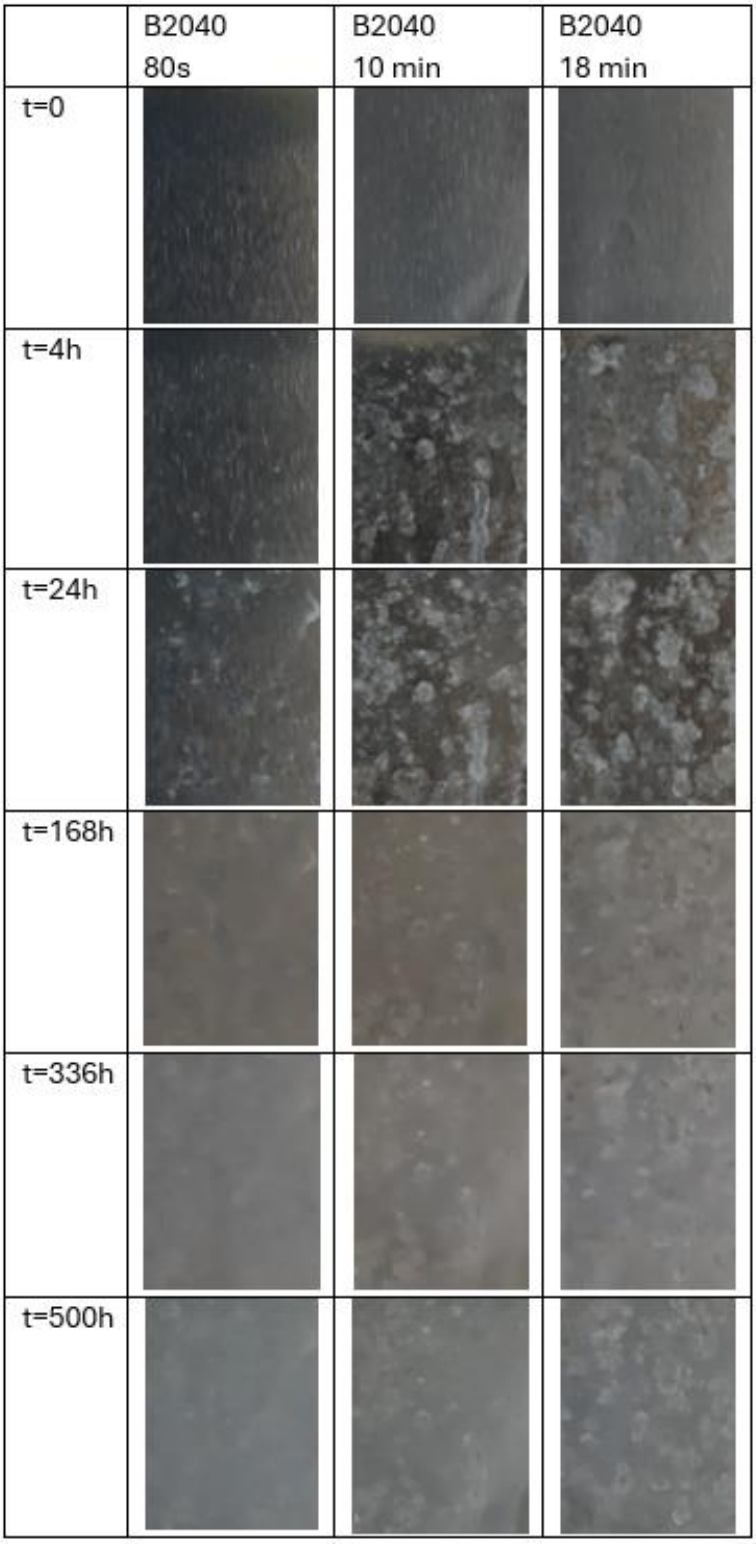
Vzorec	OCP/V	R_p/(kΩ cm^2)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm^{-2})	E_{pr}/V	ΔE/V
CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	830 ± 230	-0,76 ± 0,01	0,07 ± 0,03	-	-
B2040 80s	-0,41 ± 0,03	260 ± 130	-0,41 ± 0,02	0,05 ± 0,04	-	-
B2040 10min	-0,25 ± 0,01	620 ± 270	-0,24 ± 0,02	0,06 ± 0,03	-	-
B2040 18min	-0,17 ± 0,02	990 ± 570	-0,16 ± 0,01	0,03 ± 0,01	-	-
B2040 50 min	-0,26 ± 0,08	2800 ± 1200	-0,31 ± 0,03	0,002 ± 0,001	0,24 ± 0,30	0,31

7.2.3 Testiranje v slani komori

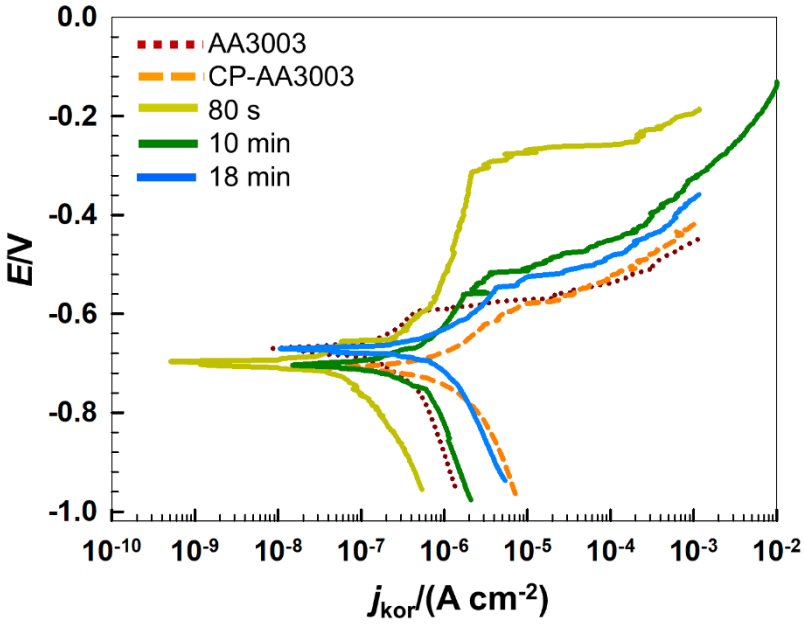
Odpornost konverzijske prevleke Bonderite® M-NT 2040 v pogojih pospešenega korozijskega staranja je bila ovrednotena s preiskusom v slani komori. V preiskus so bili vključeni vzorci, pripravljeni iz 1,4 % konverzijske kopeli pri 40 °C in različnih časih konverzije (80 s, 10 min in 18 min), izbranih na osnovi predhodnih elektrokemijskih meritev.

Vizualna ocena površine po izpostavitvi v slani komori (Slika 53) razkriva izrazit vpliv časa konverzije na potek degradacije prevleke. Pri vzorcih, pripravljenih pri najkrajšem času konverzije (80 s) se prva jasna sprememba pojavi po 24 h izpostavitve, ko površina izgubi začetni sijaj in postane bolj mat, z razpršenimi svetlejšimi območji brez izrazitih robov, ki so razporejena po celotni površini. Z nadaljnjim trajanjem preskusa se ta sprememba razvije v enakomerno sivkasto obarvanje površine brez izrazitih lokalnih žarišč. Nasprotno se pri vzorcih s časom konverzije 10 min in 18 min izrazitejši korozijski produkti pojavijo že v zgodnejših fazah izpostavitve (4 h) v obliki lokaliziranih svetlejših območij, katerih obseg in intenziteta se z nadaljnjim trajanjem preskusa postopno povečujeta.

Za kvantitativno oceno opaženih sprememb so bili rezultati vizualne analize povezani z elektrokemijskimi parametri, določenimi iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl. Kot referenčno začetno stanje so bili uporabljeni podatki, pridobljeni po 15 min izpostavitve vzorcev na zraku (Tabela 7.1). Že v tem stanju je razvidno, da se elektrokemijski odziv sistema B2040 spreminja s časom konverzije. V primerjavi z vzorcem, ki je pripravljeno pri času 80 s ($R_p \approx 57$ kΩ cm^2), imajo vzorci, pripravljeni pri 10 min in 18 min, bistveno nižje vrednosti polarizacijske upornosti ($R_p \approx 5$ kΩ cm^2). Gostota korozijskega toka je pri daljših časih konverzije višja in kaže trend naraščanja (od 1,9 do 3,25 µA cm^{-2}), kar skupaj z znižanjem R_p nakazuje manj ugodno začetno elektrokemijsko stanje vzorcev, pripravljenih pri daljših časih konverzije. Po izpostavitvi v slani komori se razlike med posameznimi časi konverzije še izraziteje pokažejo. Vzorci, pripravljeni pri optimalnem času konverzije (80 s), izkazujejo bistveno ugodnejše elektrokemijske lastnosti, kar se odraža v višjih vrednostih polarizacijske upornosti (≈ 434 kΩ cm^2) ter nižji gostoti korozijskega toka (≈ 0,04 µA cm^{-2}) (Tabela 7.3). Poleg tega je pri tem vzorcu ohranjen izrazitejši razpon pasivnega območja (0,35 V), kar kaže na stabilnejše elektrokemijsko obnašanje v kloridnem mediju. Vzorci, pripravljeni pri daljših časih konverzije, po izpostavitvi v slani komori izkazujejo bistveno slabše elektrokemijske lastnosti. Polarizacijska upornost se zmanjša na vrednosti okoli 60–70 kΩ cm^2, gostota korozijskega toka pa naraste na 0,37–0,56 µA cm^{-2} (Tabela 7.3). Sočasno se pasivno območje občutno zoži ($\Delta E \leq 0{,}15$ V), kar je skladno z obsežnejšim razvojem korozijskih produktov, opaženim pri vizualni oceni površine (Slika 53).



Slika 53: Posnetki površine vzorcev s prevleko B2040, pripravljenih pri različnih časih konverzije (80 s, 10 in 18 min), pri različnih časih izpostavitve v slani komori. Dimenzija posameznega vzorca je znašala 25 mm x 30 mm.



Slika 54: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za vzorca AA3003, CP-AA3003 ter vzorce B2040, pripravljene pri različnih časih konverzije, po izpostavi v slani komori. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.3. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 7.3: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprekrit vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene s B2040 pri različnih konverzijskih časih (80 s, 10 in 18 min) po izpostavi v slani komori.

Vzorec	OCP/V	R_p/(kΩ cm^2)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm^{-2})	E_{pr}/V	ΔE/V
AA3003	-0,690 ± 0,003	80 ± 40	-0,67 ± 0,01	0,25 ± 0,12	-0,60 ± 0,01	0,07
CP-AA3003	-0,73 ± 0,01	36 ± 3	-0,71 ± 0,01	1,0 ± 0,4	-0,59 ± 0,01	0,13
B2040 80s	-0,72 ± 0,01	430 ± 80	-0,67 ± 0,03	0,04 ± 0,01	-0,33 ± 0,02	0,35
B2040 10min	-0,73 ± 0,001	70 ± 20	-0,700 ± 0,003	0,37 ± 0,07	-0,55± 0,05	0,15
B2040 18min	-0,690 ± 0,001	60 ± 40	-0,670 ± 0,001	0,6 ± 0,3	-0,550 ± 0,001	0,12

Primerjava elektrokemijskih parametrov v začetnem stanju (Tabela 7.1) in po izpostavitvi v slani komori (Tabela 7.3) pokaže, da se pri vseh preučevanih časih konverzije polarizacijska upornost R_p poveča, gostota korozijskega toka j_{kor} pa zmanjša, pri čemer je pri vzorcu, pripravljenem pri času konverzije 80 s, najbolj izrazita tudi razširitev pasivnega območja ΔE. Takšen razvoj elektrokemijskih parametrov je skladen z nastankom sekundarnih korozijskih produktov aluminija med izpostavitvijo v slani komori, ki lahko začasno zavirajo nadaljnjo raztopitev podlage. Vendar takšen odziv ne predstavlja stabilne

in procesno nadzorovane zaščite, temveč je posledica sprememb površine, ki nastanejo kot posledica dolgotrajne izpostavitve korozijskemu okolju.

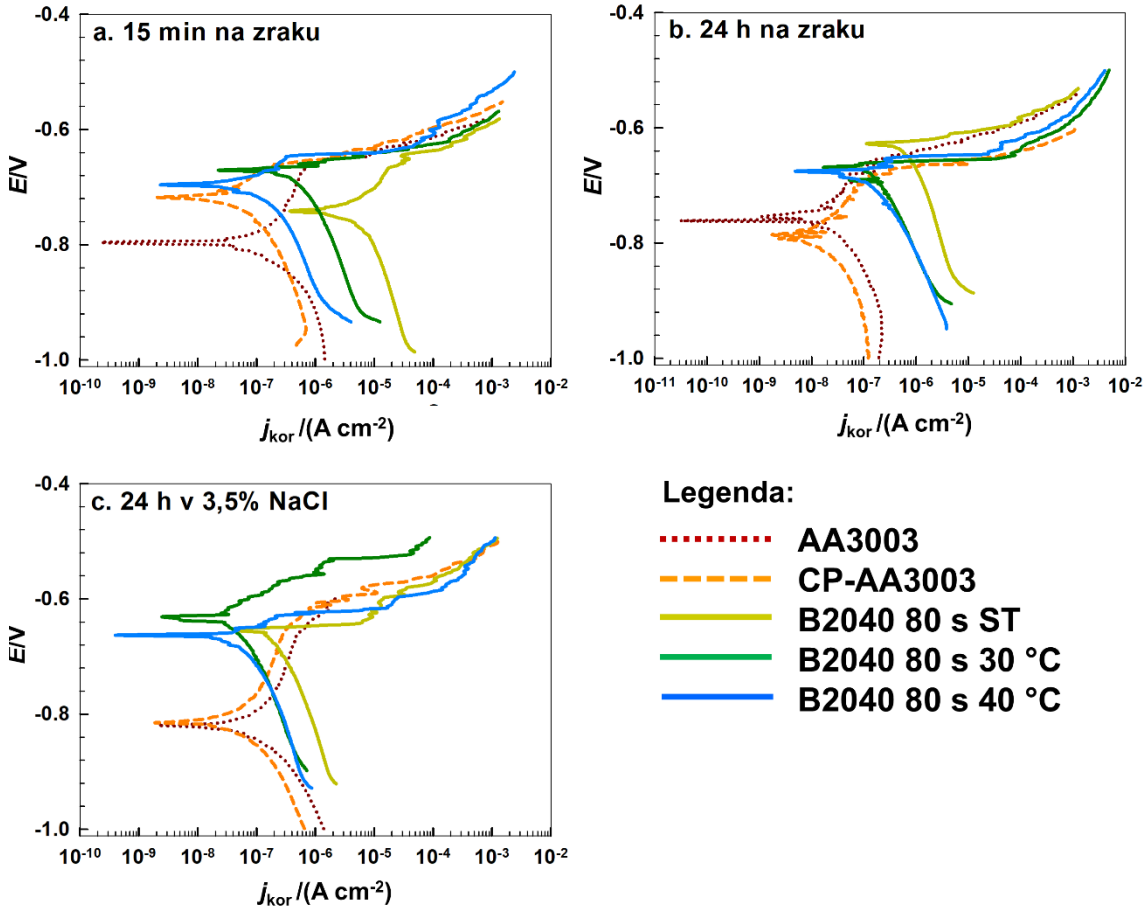
7.2.4 Vpliv temperature konverzije

Na osnovi ugotovitev iz poglavja 7.2.1 je bil ovrednoten vpliv temperature nanosa konverzijske prevleke Bonderite® M-NT 2040 na elektrokemijsko obnašanje zlitine AA3003. Kot izhodiščni čas konverzije je bil izbran čas 80 s, koncentracija konverzijske kopeli pa je znašala 1,4 ut. %. Preizkušene so bile tri temperature nanosa: sobna temperatura (ST), 30 °C in 40 °C. Po nanosu so bili vzorci pred izvedbo potenciodinamskih meritev izpostavljeni trem različnim postopkom naknadne obdelave: 15-minutnemu sušenju na zraku, 24-urnemu sušenju na zraku ter 24-urni izpostavitvi v 3,5 % raztopini NaCl.

Potenciodinamske polarizacijske krivulje (Slika 55) kažejo, da sprememba temperature nanosa v obravnavanem območju ne vodi do izboljšanja korozijskega obnašanja prevlečenih vzorcev v primerjavi z neprevlečenim ali kemijsko obdelanim vzorcem. Ne glede na izbrano temperaturo so krivulje prevlečenih vzorcev podobne oblike, z relativno ozkim pasivnim območjem.

Po 15-minutnem sušenju na zraku (Slika 55a, Tabela 7.4) imajo vsi vzorci s konverzijsko prevleko B2040 bistveno nižje vrednosti R_p in višje j_{kor} v primerjavi z neprevlečenim vzorcem AA3003. Vrednosti R_p za prevlečene vzorce se gibljejo med približno 14 in 57 kΩ cm² medtem ko pri neprevlečenem vzorcu AA3003 znašajo okoli 560 kΩ cm². Gostote korozijskega toka so pri prevlečenih vzorcih povečane in znašajo približno 0,16–1,77 µA cm^{-2}, v primerjavi z 0,10 µA cm^{-2} pri neprevlečenem vzorcuu. Med posameznimi temperaturami nanosa so razlike razmeroma majhne. Vzorec, pripravljen pri 40 °C, kaže nekoliko nižjo vrednost j_{kor} (≈ 0,16µA cm^{-2}) in višjo R_p (≈ 57 kΩ cm²) kot vzorca, pripravljena pri sobni temperaturi in 30 °C, vendar so absolutne vrednosti še vedno izrazito slabše od referenčnih vzorcev brez prevleke.

Po 24-urnem sušenju na zraku (Slika 55b, Tabela 7.4) se elektrokemijski odziv prevlečenih vzorcev ne izboljša. Vrednosti polarizacijske upornosti ostajajo nizke in znašajo le ≈ (6-57) kΩ cm², j_{kor} pa se pri vseh temperaturah dodatno povečajo, in sicer na ≈ 1,06–1,25 µA cm^{-2}. Takšno obnašanje kaže na nadaljnjo aktivacijo površine oziroma na nezadostno zaščitno funkcijo nastale konverzijske prevleke. Širina pasivnega območja pri teh vzorcih ostaja zelo majhna (≤ 0,04 V) in ne presega vrednosti, izmerjenih pri neprevlečenih vzorcih.



Slika 55: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za vzorca AA3003 in CP-AA3003 ter vzorce CP-AA3003, ki so prevlečeni z Bonderite® M-NT 2040, pripravljene pri različnih temperaturah konverzije (sobna temperatura (ST), 30°C in 40°C). Pred PD meritvami so bili vzorci (a) sušeni na zraku 15 min, (b) sušeni na zraku 24 h in (c) potopljeni v 3,5 % NaCl za 24 h. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.4. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 7.4: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene z B2040, pripravljene pri različnih temperaturah konverzije (ST, 30 in 40°C).

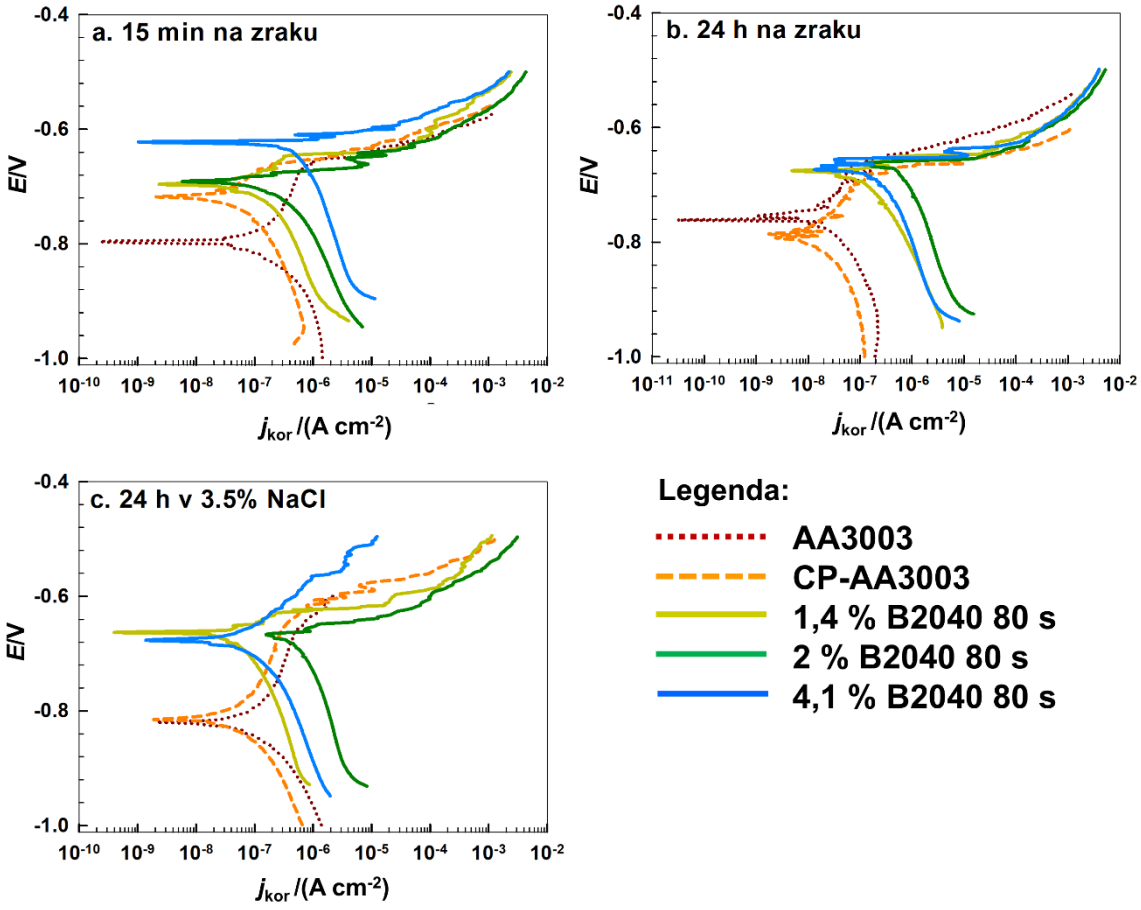
Naknadna obdelava	Vzorec	OCP/V	R_p/(kΩ cm^2)	E_{kor}/V	j_{kor}/(µA cm^{-2})	E_{pr}/V	ΔE/V
15 min na zraku	AA3003	-0,82 ± 0,02	560 ± 50	-0,78 ± 0,01	0,10 ± 0,04	-0,66 ± 0,01	0,12
	CP-AA3003	-0,77 ± 0,05	680 ± 90	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,003	-0,67 ± 0,01	0,07
	B2040 80s ST	-0,70 ± 0,05	14 ± 1	-0,70 ± 0,06	1,77 ± 0,06	-0,63 ± 0,05	0,06
	B2040 80s 30°C	-0,69 ± 0,01	18 ± 1	-0,69 ± 0,01	0,88 ± 0,30	-0,65 ± 0,01	0,04
	B2040 80s 40°C	-0,69 ± 0,01	57 ± 20	-0,70 ± 0,01	0,16 ± 0,08	-0,66 ± 0,02	0,04
24 h na zraku	AA3003	-0,83 ± 0,03	1400 ± 300	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,02	-0,66 ± 0,01	0,09
	CP-AA3003	-0,78 ± 0,02	1300 ± 200	-0,80 ± 0,01	0,02 ± 0,01	-0,68 ± 0,01	0,12
	B2040 80s ST	-0,67 ± 0,04	6 ± 2	-0,66 ± 0,05	1,06 ± 0,66	-	-
	B2040 80s 30°C	-0,69 ± 0,01	57 ± 20	-0,70 ± 0,01	0,16 ± 0,08	-0,66 ± 0,02	0,04
	B2040 80s 40°C	-0,71 ± 0,03	14 ± 10	-0,71 ± 0,04	1,25 ± 1,61	-0,72 ± 0,04	0,01
24 h v 3,5 % NaCl	AA3003	-0,77 ± 0,02	320 ± 120	-0,81 ± 0,02	0,1 ± 0,03	-0,63 ± 0,05	0,18
	CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	740 ± 50	-0,82 ± 0,02	0,06 ± 0,03	-0,64 ± 0,02	0,17
	B2040 80s ST	-0,67 ± 0,01	40 ± 5	-0,67 ± 0,02	0,11 ± 0,08	-0,61 ± 0,01	0,06
	B2040 80s 30°C	-0,65 ± 0,01	219 ± 35	-0,63 ± 0,01	0,14 ± 0,14	-0,56 ± 0,04	0,07
	B2040 80s 40°C	-0,69 ± 0,02	51 ± 27	-0,67 ± 0,01	0,10 ± 0,06	-0,63 ± 0,01	0,03

Tudi po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl (Slika 55c, Tabela 7.4) vpliv temperature nanosa ni izrazit. Vzorci, prevlečeni pri višjih temperaturah (30 °C in 40 °C), sicer kažejo rahlo povečanje polarizacijske upornosti na ≈ 51–219 kΩ cm^2 in nekoliko bolj pozitiven E_{pr} (do ≈ −0,56 V) v primerjavi z vzorcem, pripravljenim pri sobni temperaturi, vendar te razlike ne pomenijo učinkovite izboljšave korozijske odpornosti. Gostote korozijskega toka ostajajo relativno visoke (≈ 0,10–0,14 µA cm^{-2}) in primerljive ali celo višje kot pri neprevlečenem oziroma kemijsko obdelanem vzorcu, kar potrjuje, da prevleka Bonderite® M-NT 2040 v obravnavanih pogojih ne deluje kot učinkovita zaščitna plast.

Na osnovi elektrokemijskih parametrov (Tabela 7.4) je mogoče zaključiti, da zvišanje temperature nanosa v območju od sobne temperature do 40 °C ne vodi do bistvenih sprememb v zaščitni učinkovitosti prevleke Bonderite® M-NT 2040 na zlitini AA3003. Čeprav višja temperatura nekoliko vpliva na kinetiko tvorbe prevleke, to ne rezultira v izboljšani polarizacijski upornosti, znižani gostoti korozijskega toka ali razširitvi pasivnega območja. Rezultati tako potrjujejo ugotovitve iz poglavja 7.2.1, da sistem Bonderite® M-NT 2040 na zlitini AA3003 v izbranih pogojih ne nudi učinkovite korozijske zaščite, ne glede na temperaturo konverzije.

7.2.5 Vpliv koncentracije konverzijske kopeli

Potenciodinamske polarizacijske krivulje, prikazane na Sliki 56, omogočajo primerjavo vpliva koncentracije (1,4 %, 2 % in 4,1 %) konverzijske kopeli Bonderite® M-NT 2040 na elektrokemijsko obnašanje zlitine AA3003 pri izbranem času konverzije 80 s in temperaturi 40 °C. Po nanosu so bili vzorci pred potenciodinamskimi meritvami podvrženi enakim postopkom naknadne obdelave kot v predhodnih poglavjih.



Slika 56: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za vzorca AA3003 in CP-AA3003 ter vzorce CP-AA3003, prevlečene z Bonderite® M-NT 2040 pri različnih koncentracijah konverzijske prevleke (1,4 ut%, 2 ut% in 4,1 ut%). Pred PD meritvami so bili vzorci (a) sušeni na zraku 15 min, (b) sušeni na zraku 24 h in (c) potopljeni v 3,5 % NaCl za 24 h. dE/dt=1 mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabela 7.5. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Po 15-minutnem sušenju na zraku (Slika 56a, Tabela 7.5) se z naraščajočo koncentracijo konverzijske kopeli zmanjšujejo vrednosti R_p, ki pri koncentraciji 1,4 % znašajo 57 kΩ cm², pri 2 % padejo na približno 11 kΩ cm², pri 4,1 % pa na 9 kΩ cm². Hkrati se j_{kor} poveča, zlasti pri najvišji koncentraciji, kjer doseže vrednosti reda velikosti 1 µA cm^{-2}. Takšen trend kaže na izrazito poslabšanje elektrokemijskega obnašanja pri višjih koncentracijah konverzijske kopeli.

Po 24-urnem sušenju na zraku (Slika 56b, Tabela 7.5) so potenciodinamske polarizacijske krivulje vseh prevlečenih vzorcev med seboj zelo podobne, kar kaže, da

koncentracija konverzijske kopeli v obravnavanem območju ne vpliva bistveno na elektrokemijski odziv. Vrednosti R_p ostajajo pri 2 % in 4,1 % zelo nizke (≈ 2 kΩ cm²), pri 1,4 % pa znašajo 14 kΩ cm². Gostote korozijskega toka so pri vseh treh koncentracijah povišane in primerljive (≈ 0,94–1,25 µA cm^{-2}), širina pasivnega območja ΔE pa ostaja majhna (≤ 0,05 V).

Tabela 7.5: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene z konverzijsko prevleko B2040 pri različnih koncentracijah konverzijske prevleke (1,4 ut%, 2 ut% in 4,1 ut%).

Naknadna obdelava	Vzorec	OCP/V	R_p/(kΩ cm²)	E_{kor}/V	j_{kor}/(µA cm^{-2})	E_{pr}/V	ΔE/V
15 min na zraku	AA3003	-0,82 ± 0,02	560 ± 50	-0,78 ± 0,01	0,10 ± 0,04	-0,66 ± 0,01	0,12
	CP-AA3003	-0,77 ± 0,05	680 ± 90	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,01	-0,67 ± 0,01	0,07
	1,4 % B2040 80s 40°C	-0,69 ± 0,01	57 ± 20	-0,70 ± 0,01	0,16 ± 0,08	-0,66 ± 0,02	0,04
	2 % B2040 80s 40°C	-0,67 ± 0,03	11 ± 3	-0,66 ± 0,04	0,24 ± 0,03	-0,63 ± 0,04	0,04
	4,1 % B2040 80s 40°C	-0,67 ± 0,03	9 ± 4	-0,63 ± 0,02	1,79 ± 1,52	-	-
24 h na zraku	AA3003	-0,83 ± 0,03	1400 ± 300	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,02	-0,66 ± 0,01	0,09
	CP-AA3003	-0,78 ± 0,02	1300 ± 200	-0,80 ± 0,01	0,02 ± 0,01	-0,68 ± 0,01	0,12
	1,4 % B2040 80s 40°C	-0,71 ± 0,03	14 ± 10	-0,71 ± 0,04	1,25 ± 1,61	-0,72 ± 0,04	0,01
	2 % B2040 80s 40°C	-0,66 ± 0,01	2 ± 1	-0,67 ± 0,01	0,95 ± 0,44	-0,62 ± 0,01	0,05
	4,1 % B2040 80s 40°C	-0,65 ± 0,05	2 ± 1	-0,64 ± 0,04	0,94 ± 0,90	-0,60 ± 0,03	0,02
24 h v 3,5 % NaCl	AA3003	-0,77 ± 0,02	320 ± 120	-0,81 ± 0,02	0,1 ± 0,03	-0,63 ± 0,05	0,18
	CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	740 ± 50	-0,82 ± 0,02	0,06 ± 0,03	-0,64 ± 0,02	0,17
	1,4 % B2040 80s 40°C	-0,69 ± 0,02	51 ± 27	-0,67 ± 0,01	0,10 ± 0,06	-0,63 ± 0,01	0,03
	2 % B2040 80s 40°C	-0,68 ± 0,03	26 ± 8	-0,67 ± 0,02	0,83 ± 0,02	-0,60 ± 0,03	0,07
	4,1 % B2040 80s 40°C	-0,69 ± 0,02	83 ± 64	-0,68 ± 0,01	0,09 ± 0,05	-0,60 ± 0,06	0,08

Po 24-urni izpostavi v 3,5 % NaCl (Slika 56, Tabela 7.5) bi glede na povečanje koncentracije konverzijske kopeli pričakovali sistematičen oziroma postopen vpliv na elektrokemijske parametre. Vendar izmerjeni rezultati takšnega trenda ne potrjujejo, saj se vrednosti R_p, j_{kor} in ΔE ne spreminjajo linearno z naraščajočo koncentracijo.

Vrednost R_p je pri najvišji koncentraciji (4,1 ut. %) najvišja (≈ 83 kΩ cm²), medtem ko je pri 1,4 % nižja (≈ 51 kΩ cm²), pri 2 % pa najnižja (≈ 26 kΩ cm²). Kljub temu so vrednosti R_p pri vseh prevlečenih vzorcih še vedno bistveno nižje od referenčnih vzorcev brez prevleke (AA3003 in CP-AA3003), kar kaže, da tudi pri 4,1 % ne pride do učinkovite barierne zaščite.

Gostoti korozijskega toka sta pri koncentracijah 1,4 % in 4,1 % primerljivi (≈ 0,10 µA cm^{-2}), medtem ko je pri koncentraciji 2 % višja (≈ 0,83 µA cm^{-2}), kar potrjuje, da je v teh pogojih vzorec pri 2 % elektrokemijsko najslabši. Tudi parameter ΔE pri prevlečenih vzorcih ostaja majhen (≈ 0,03 V pri 1,4 % ter ≈ 0,07–0,08 V pri 2 % in 4,1 ut. %) in je bistveno manjši kot pri neprevlečenih referenčnih vzorcih (≈ 0,17–0,18 V), kar kaže na omejeno stabilnost pasivnega območja v kloridnem mediju.

Na osnovi rezultatov po 24-urni izpostavi v 3,5 % NaCl je mogoče ugotoviti, da se med prevlečenimi vzorci pojavijo določene razlike v elektrokemijskem odzivu glede na koncentracijo konverzijske kopeli, vendar nobena izmed preučevanih koncentracij ne vodi do izrazitega izboljšanja korozijske odpornosti v primerjavi z neprevlečenima referenčnima vzorcema. Čeprav je pri koncentraciji 4,1 % izmerjena nekoliko višja vrednost polarizacijske upornosti R_p, zaščitni učinek prevleke tudi v tem primeru ostaja omejen. Zato je bila za nadaljnjo preiskavo stabilnosti prevleke izbrana koncentracija 1,4 % kot reprezentativen pogoj, saj med preučevanimi koncentracijami ni bilo zaznati jasnega izboljšanja zaščitne učinkovitosti.

7.2.6 Povzetek ugotovitev

Na osnovi spremljanja potenciala odprtega tokokroga, potenciodinamskih meritev ter analize stabilnosti v kloridnem mediju je mogoče povzeti, da konverzijska prevleka Bonderite® M-NT 2040 na zlitini AA3003 v preučevanih pogojih ne zagotavlja učinkovite korozijske zaščite.

Meritve OCP so pokazale značilen potek z izrazitim začetnim padcem potenciala in kasnejšim pomikom proti manj negativnim vrednostim, kar je skladno s splošnim mehanizmom aktivacije aluminijeve površine. V primerjavi z drugimi preučevanimi konverzijskimi sistemi je bil pri Bonderite® M-NT 2040 minimum OCP dosežen bistveno hitreje, kar kaže na zelo intenzivno začetno interakcijo med podlago in konverzijsko kopeljo. Med spremljanjem OCP je bilo zaznano tudi izrazito izločanje mehurčkov s površine vzorca, kar je skladno s povečano katodno aktivnostjo in razvojem vodika.

Slab zaščitni učinek prevleke Bonderite® M-NT 2040 je mogoče povezati tudi z izrazito kislim okoljem konverzijske kopeli (pH ≈ 1,14), ki ne omogoča zadostnega lokalnega zvišanja pH na površini aluminija. Ker je obarjanje Zr-hidroksida neposredno vezano na doseganje lokalnega pH, višjega od 6 [151], lahko močno kislo okolje zavira ali omejuje nastanek kompaktne konverzijske plasti, kar vodi v nehomogeno in elektrokemijsko nestabilno prevleko.

Potenciodinamske polarizacijske meritve v NaCl so pokazale, da spremembe časa konverzije, temperature nanosa ali koncentracije kopeli ne vodijo do izboljšanja elektrokemijskega obnašanja prevlečenih vzorcev. V vseh preučevanih pogojih so bile izmerjene nizke vrednosti polarizacijske upornosti in povišane gostote korozijskega toka v primerjavi z neprevlečenim in kemijsko obdelanim vzorcem, kar kaže na odsotnost učinkovite barierne zaščite. Skupno lahko zaključimo, da sistem Bonderite® M-NT 2040 na zlitini AA3003 kljub optimizaciji procesnih parametrov deluje predvsem kot zelo tanek in nestabilen površinski sloj, ki ne prispeva k izboljšanju korozijske odpornosti, temveč lahko zaradi intenzivne začetne aktivacije aluminijeve površine celo poslabša elektrokemijsko obnašanje podlage.

V raztopini, ki simulira kisli dež, je bil elektrokemijski odziv prevlečenih vzorcev ugodnejši kot v kloridnem mediju, zlasti pri daljših časih konverzije. Kljub temu zaščitni učinek prevleke Bonderite® M-NT 2040 tudi v tem okolju ne presega bistveno odziva kemijsko obdelanega vzorca, kar nakazuje, da ugodnejše obnašanje izhaja predvsem iz manj agresivne narave elektrolita in ne iz vzpostavitve učinkovite barierne zaščite.

Rezultati preskusa v slani komori so skladni z ugotovitvami elektrokemijskih meritev in potrjujejo, da prevleka Bonderite® M-NT 2040 tudi v pogojih pospešenega korozijskega staranja ne izkazuje stabilnega in dolgoročno učinkovitega zaščitnega delovanja.

7.3 Bonderite® M-NT 30002

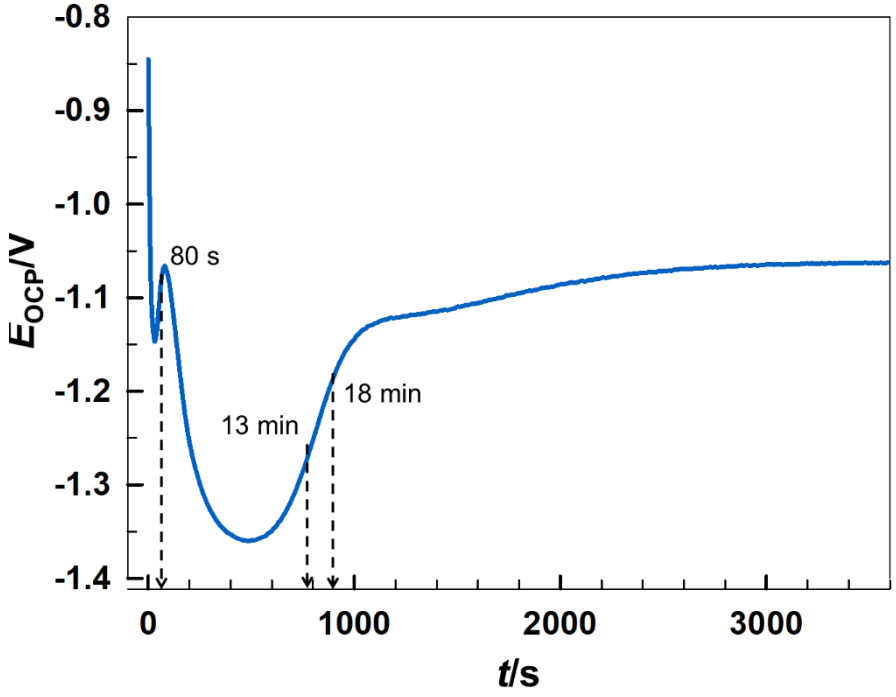
7.3.1 Priprava konverzijske prevleke in spremljanje OCP

Konverzijska prevleka Bonderite® M-NT 30002 je bila pripravljena na osnovi tehničnih navodil proizvajalca iz vodne kopeli s koncentracijo 3 ut. %, pri pH = 4,3 in pri sobni temperaturi. Pred nanosom prevleke so bili vzorci kemijsko predhodno obdelani skladno s postopki, opisanimi v predhodnih poglavjih. Med potopitvijo vzorcev v konverzijsko kopel je bil neprekinjeno spremljan OCP, kar je omogočilo vpogled v potek elektrokemijskih procesov med tvorbo prevleke in določitev optimalnih časov konverzije.

Na Sliki 57 je prikazan potek OCP med tvorbo konverzijske prevleke Bonderite® M-NT 30002. Začetni potencial vzorca AA3003 pred potopitvijo v konverzijsko kopel je znašal približno −0,85 V. Takoj po potopitvi vzorca v konverzijsko kopel pride do hitrega padca potenciala, pri čemer je prvi izrazit minimum dosežen po približno 30 s, pri potencialu okoli −1,14 V. Temu začetnemu padcu sledi kratkotrajen dvig potenciala, kar nakazuje na prehodno vzpostavljanje ravnotežja med aktivnim raztapljanjem aluminijeve podlage in začetnim obarjanjem konverzijske prevleke. Z nadaljnjim potekom časa se potencial ponovno premakne v bolj negativno smer in doseže drugi, izrazitejši minimum pri −1,40 V po približno 460 s. Ta minimum je povezan z intenzivno rastjo in zgostitvijo nastajajoče Zr/Cr(III)-bogate konverzijske plasti.

Po doseženem drugem minimumu se potencial postopoma povečuje, pri čemer se krivulja z naraščajočim časom vse bolj umirja. V nadaljevanju merjenja OCP niha v območju med približno −1,10 in −1,40 V, kar kaže na postopno stabilizacijo prevleke in vzpostavitev kvazi-stacionarnega stanja. Večstopenjski potek OCP z zaporednima padcema potenciala in kasnejšim dvigom je primerljiv s potekom, opaženim pri drugih TCP sistemih, obravnavanih v tej disertaciji (SurTec® 650 in MAVOMcoat 1300), kar potrjuje sorodne mehanizme tvorbe konverzijskih prevlek na osnovi Zr/Cr(III).

Na podlagi poteka OCP so bili za nadaljnje elektrokemijske meritve izbrani trije časi konverzije: 80 s, ki ustreza zgodnji fazi tvorbe prevleke po prvem minimumu, 13 min, ki se nahaja v območju naraščanja potenciala po drugem minimumu in predstavlja prehodno fazo stabilizacije prevleke, ter 18 min, ki ustreza zrelejši fazi po vzpostavitvi bolj stabilnega potencialnega območja.

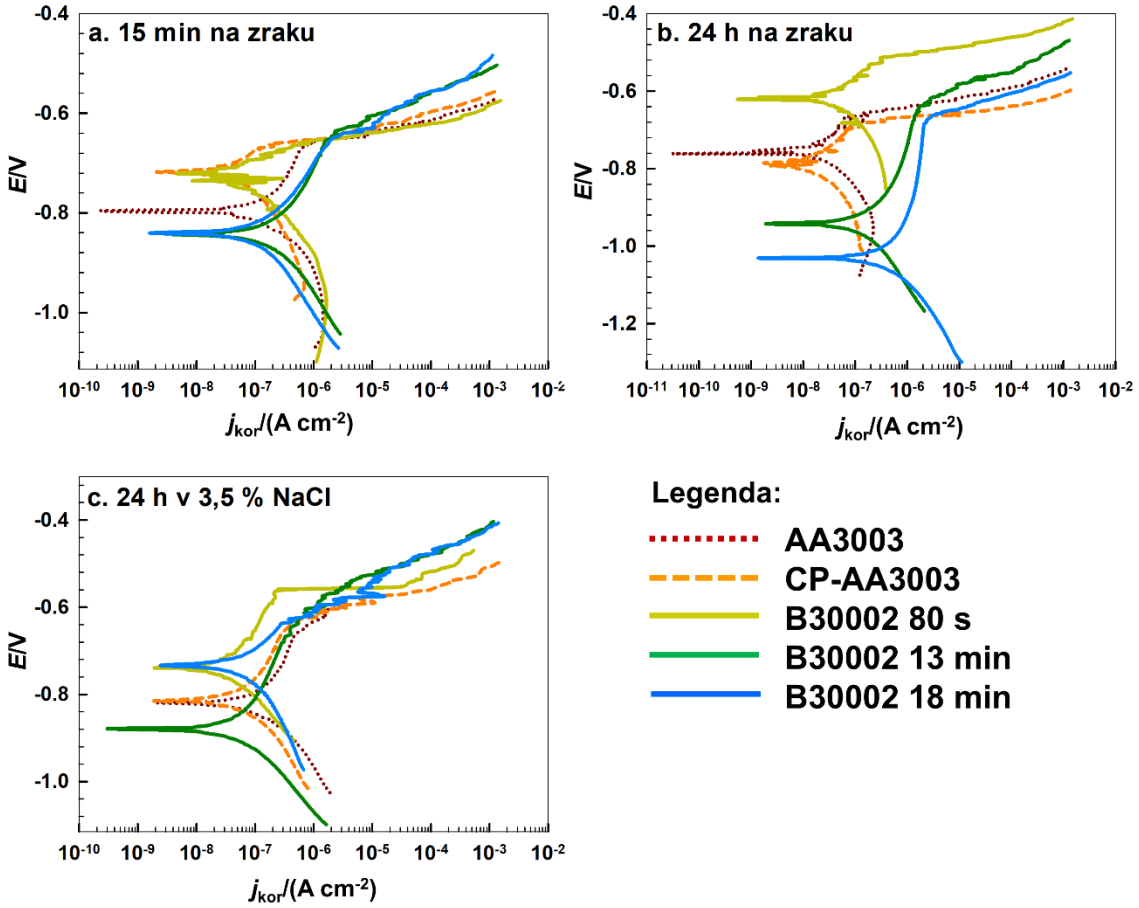


Slika 57: Odvisnost potenciala odprtega tokokroga (OCP) od časa med potopitvijo vzorca CP-AA3003 v konverzijsko kopel Bonderite® M-NT 30002 pri koncentraciji 3 ut. %. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

7.3.2 Elektrokemijsko obnašanje prevleke

Elektrokemijsko obnašanje konverzijske prevleke Bonderite® M-NT 30002 je bilo ovrednoteno s potenciodinamskimi polarizacijskimi meritvami, ki so prikazane na Sliki 58. Meritve so bile izvedene za tri izbrane čase konverzije (80 s, 13 min in 18 min), določene na podlagi spremljanja potenciala odprtega tokokroga, pri čemer so bile polarizacijske krivulje posnete po 15 min sušenja na zraku, po 24 h sušenja na zraku ter po 24 h izpostavitve v 3,5 % raztopini NaCl.

Na Sliki 58a so prikazane PD krivulje konverzijske prevleke B30002, izmerjene po 15 min sušenja na zraku, medtem ko so pripadajoči elektrokemijski parametri (R_p, j_{kor} in ΔE) podani v Tabeli 7.6. V tem kratkem stanju sušenja na zraku prevlečeni vzorci ne izkazujejo bistveno boljše splošne korozijske odpornosti v primerjavi z neprevlečeim vzorvcem oziroma kemijsko obdelanim vzorcem. Polarizacijska upornost prevlečenih vzorcev znaša med 152 kΩ cm² in 483 kΩ cm² kar je nižje od vrednosti, izmerjenih pri referenčnih vzorcih (560–680)kΩ cm². Prav tako so gostote korozijskega toka pri prevlečenih vzorcih višje (0,17–0,26) µA cm^{-2} kot pri CP-AA3003 (0,04 µA cm^{-2}). Kljub temu se vpliv prevleke odrazi v anodnem delu polarizacijskih krivulj. Prevleka, tvorjena pri daljših časih (13 in 18 min), doseže večjo razliko med E_{pr} in E_{kor} (ΔE = 0,25V-0,30 V) v primerjavi z neprevlečenim vzorcem (0,12 V), kar kaže na izboljšano odpornost proti lokalnemu preboju.



Slika 58: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za AA3003, CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečeno z 3 % Bonderite® M-NT 30002. Pred PD meritvami so bili vzorci (a) sušeni na zraku 15 min, (b) sušeni na zraku 24 h in (c) potopljeni v 3,5 % NaCl za 24 h. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.6. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Vpliv 24-urnega sušenja na zraku na elektrokemijsko obnašanje prevleke B30002 je razviden iz PD krivulj, prikazanih na Sliki 58b. V primerjavi z meritvami po 15 min sušenja se pri vseh vzorcih opazi stabilnejše pasivno obnašanje, pri čemer sta referenčna vzorca AA3003 in CP-AA3003 izkazala visoke polarizacijske upornosti (okoli 1400 kΩcm^2) ter nizke gostote korozijskega toka (0,04 µA cm^{-2} za AA3003 oziroma 0,02 µA cm^{-2} za CP-AA3003), kar kaže na izrazito pasivno stanje površine po daljšem sušenju.

Pri prevlečenih vzorcih B30002 splošna korozijska odpornost, opisana z R_p in j_kor, pada z daljšanjem časa konverzije. Pri času konverzije 80 s znaša polarizacijska upornost 610 kΩ cm^2 in j_kor 0,09 µA cm^{-2}, medtem ko se pri 13 min R_p zmanjša na 290 kΩ cm^2 (j_kor = 0,18 µA cm^{-2}) in pri 18 min na 77 kΩ cm^2 ob sočasnem porastu j_kor na 0,61 µA cm^{-2}. To kaže, da podaljšanje časa konverzije po 24 h sušenja ne vodi do izboljšanja bariernih lastnosti prevleke.

Nasprotno pa anodna stabilnost, izražena z razliko med E_pr in E_kor, narašča z daljšim časom konverzije. Vrednost ΔE znaša 0,11 V pri 80 s, 0,28 V pri 13 min in 0,33 V pri 18 min, kar kaže na povečano odpornost proti lokalnemu preboju pri daljših časih konverzije. Podoben razkorak med bariernimi parametri (R_p, j_kor) in stabilnostjo v anodnem območju

(ΔE) je bil opažen tudi pri drugih TCP prevlekah, obravnavanih v tej disertaciji, kjer se učinek sušenja odraža predvsem v stabilizaciji anodnega dela polarizacijskih krivulj.

Tabela 7.6: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene s konverzijsko prevleko B30002, pripravljeno pri različnih časih konverzije.

Naknadna obdelava	**Vzorec**	**OCP/V**	**R_p/(kΩ cm²)**	**E_{kor}/V**	**j_{kor}/(μA cm⁻²)**	**E_{pr}/V**	**ΔE/V**
15 min na zraku	AA3003	-0,82 ± 0,02	560 ± 50	-0,78 ± 0,01	0,1 ± 0,04	-0,66 ± 0,01	0,12
	CP-AA3003	-0,77 ± 0,05	680 ± 90	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,01	-0,67 ± 0,01	0,07
	B30002 80s	-0,92 ± 0,09	480 ± 240	-0,80 ± 0,09	0,26 ± 0,22	-0,66 ± 0,01	0,14
	B30002 13 min	-0,89 ± 0,13	152 ± 4	-0,93 ± 0,23	0,23 ± 0,04	-0,64 ± 0,01	0,30
	B30002 18 min	-0,87 ± 0,06	220 ± 80	-0,89 ± 0,07	0,17 ± 0,07	-0,64 ± 0,02	0,25
24 h na zraku	AA3003	-0,83 ± 0,03	1400 ± 300	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,02	-0,66 ± 0,01	0,09
	CP-AA3003	-0,78 ± 0,02	1300 ± 200	-0,80 ± 0,01	0,02 ± 0,01	-0,68 ± 0,01	0,12
	B30002 80s	-0,59 ± 0,02	610 ± 90	-0,61 ± 0,02	0,09 ± 0,02	-0,50 ± 0,04	0,11
	B30002 13 min	-0,89 ± 0,06	290 ± 3	-0,90 ± 0,06	0,18 ± 0,01	-0,63 ± 0,01	0,28
	B30002 18 min	-1,05 ± 0,01	77 ± 1	-1,01 ± 0,02	0,61 ± 0,09	-0,69 ± 0,01	0,33
24 h v 3,5 % NaCl	AA3003	-0,77 ± 0,02	320 ± 120	-0,81 ± 0,02	0,1 ± 0,03	-0,63 ± 0,05	0,18
	CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	740 ± 50	-0,82 ± 0,02	0,06 ± 0,03	-0,64 ± 0,02	0,17
	B30002 80s	-0,71 ± 0,01	840 ± 10	-0,76 ± 0,02	0,01 ± 0,07	-0,54 ± 0,01	0,22
	B30002 13 min	-0,88 ± 0,03	730 ± 60	-0,90 ± 0,02	0,06 ± 0,01	-0,52 ± 0,01	0,38
	B30002 18 min	-0,71 ± 0,03	430 ± 30	-0,71 ± 0,04	0,06 ± 0,01	-	-

Elektrokemijsko obnašanje prevleke B30002 po 24 h izpostavitve v 3,5 % NaCl je predstavljeno na Sliki 58c. V primerjavi z meritvami po sušenju na zraku se v kloridnem okolju razlike med posameznimi časi konverzije izraziteje pokažejo, kar potrjuje, da agresivno okolje učinkoviteje razkrije zaščitno sposobnost konverzijske prevleke.

Pri prevlečenih vzorcih B30002 se kot najbolj učinkovit izkaže čas konverzije 13 min, pri katerem znaša polarizacijska upornost 730 kΩ cm², gostota korozijskega toka pa 0,06 μA cm⁻². Anodna veja polarizacijske krivulje kaže stabilnejše pasivno območje, kar se odraža tudi v največji razliki med prebojnim in korozijskim potencialom (ΔE = 0,38 V). To kaže na dobro odpornost prevleke proti lokalnemu preboju v kloridnem okolju.

Pri krajšem času konverzije (80 s) je R_p nekoliko višja (840 kΩ cm^2), vendar je razlika ΔE manjša (0,22 V), kar kaže na manj stabilno anodno obnašanje in omejeno zaščito proti lokalni aktivaciji. Nasprotno pa se pri daljšem času konverzije (18 min) R_p zmanjša na 430 kΩ cm^2, pri čemer vrednost ΔE ne doseže ravni, izmerjene pri 13 min, kar kaže, da podaljšanje časa konverzije ne prinese dodatnega izboljšanja zaščitne učinkovitosti v kloridnem okolju.

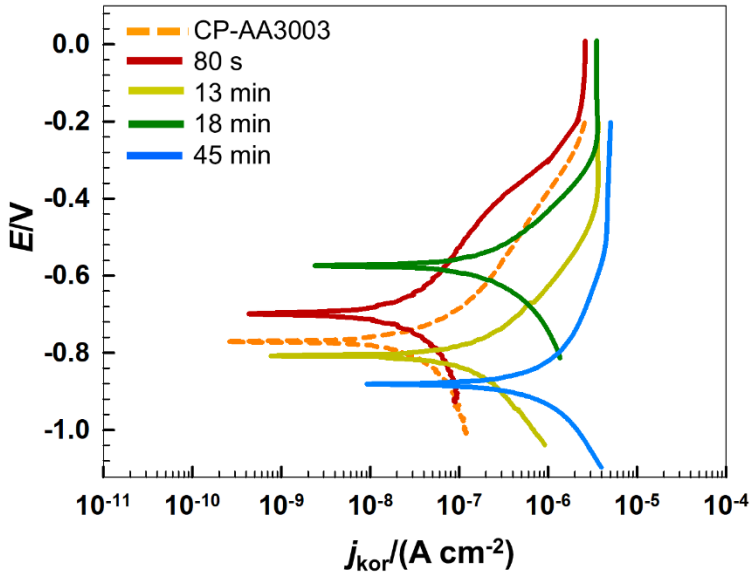
Rezultati potrjujejo, da kombinacija bariernih lastnosti in stabilnosti v anodnem območju pri prevleki B30002 doseže optimum pri srednjem času konverzije, medtem ko tako prekratek kot predolg čas konverzije vodi v manj učinkovito zaščito v agresivnem okolju.

Podobno kot pri prevlekah MAVOMcoat 1300 in 1700 se tudi pri prevleki B30002 razlike v zaščitni učinkovitosti izraziteje pokažejo šele po daljši izpostavitvi v 3,5 % NaCl. Primerjava zgolj parametrov R_p in j_{kor} po kratkem sušenju na zraku ne pokaže jasnega izboljšanja v primerjavi z referenčnimi vzorci, medtem ko parameter ΔE že v zgodnjih fazah razkrije ugoden vpliv prevleke na odpornost proti lokalnemu preboju. Takšno vedenje potrjuje, da zaščitne učinkovitosti konverzijskih prevlek ni mogoče ovrednotiti na podlagi enega samega elektrokemijskega parametra, temveč gre za preplet bariernih lastnosti in stabilnosti v anodnem območju, kar je bilo ugotovljeno tudi v predhodnih poglavjih te disertacije.

Elektrokemijsko obnašanje konverzijske prevleke Bonderite® M-NT 30002 je bilo dodatno ovrednoteno tudi v raztopini, ki simulira kisli dež, z namenom primerjave vpliva manj agresivnega elektrolita na zaščitno učinkovitost prevleke. PD krivulje, izmerjene v simuliranem umetnem dežju po 15 min izpostavitve, so prikazane na Sliki 59, pripadajoči elektrokemijski parametri pa so zbrani v Tabeli 7.7.

V primerjavi z meritvami v 3,5 % NaCl so v simuliranem umetnem dežju dosežene višje vrednosti R_p in nižje j_{kor}, kar je skladno z manj agresivnim značajem elektrolita. Razlike med posameznimi časi konverzije so manj izrazite kot v kloridnem mediju, kar kaže na omejeno sposobnost tega elektrolita za razločevanje zaščitne učinkovitosti prevleke. Kljub temu rezultati ne kažejo jasnega izboljšanja zaščitnega učinka prevleke z daljšanjem časa konverzije, saj se elektrokemijski parametri prevlečenih vzorcev ne razlikujejo bistveno od odziva kemično predhodno obdelanega substrata.

Podobno kot pri ostalih sistemih obravnavanih v tem delu je mogoče zaključiti, da ugodnejše elektrokemijsko obnašanje v simuliranem kislem dežju izhaja predvsem iz manj agresivne narave elektrolita, medtem ko prispevek konverzijske prevleke k vzpostavitvi učinkovite barierne zaščite ostaja omejen. Zaradi kratkotrajne izpostavitve imajo rezultati primerjalni in dopolnilni značaj.



Slika 59: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v simuliranem kislem dežju za vzorce CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečene z B30002 pri različnih časih konverzije (80 s, 13 min, 18 min, 45 min). Pred PD meritvami so bili vzorci 15 minut potopljeni v elektrolitu. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.7. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 7.7: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v simuliranem kislem dežju za kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene z konverzijsko prevleko B30002, pripravljene pri različnih časih konverzije.

Vzorec	OCP/V	R_p/(kΩ cm²)	E_{kor}/V	j_{kor}/(µA cm^{-2})
CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	830 ± 230	-0,76 ± 0,01	0,07 ± 0,03
B30002 80s	-0,70 ± 0,03	880 ± 110	-0,79 ± 0,14	0,06 ± 0,05
B30002 13 min	-0,80 ± 0,02	330 ± 90	-0,81 ± 0,05	0,19 ± 0,07
B30002 18 min	-0,56 ± 0,02	180 ± 70	-0,58 ± 0,01	0,20 ± 0,03
B30002 45 min	-0,90 ± 0,06	90 ± 40	-0,86 ± 0,04	0,57 ± 0,35

7.3.3 Testiranje v slani komori

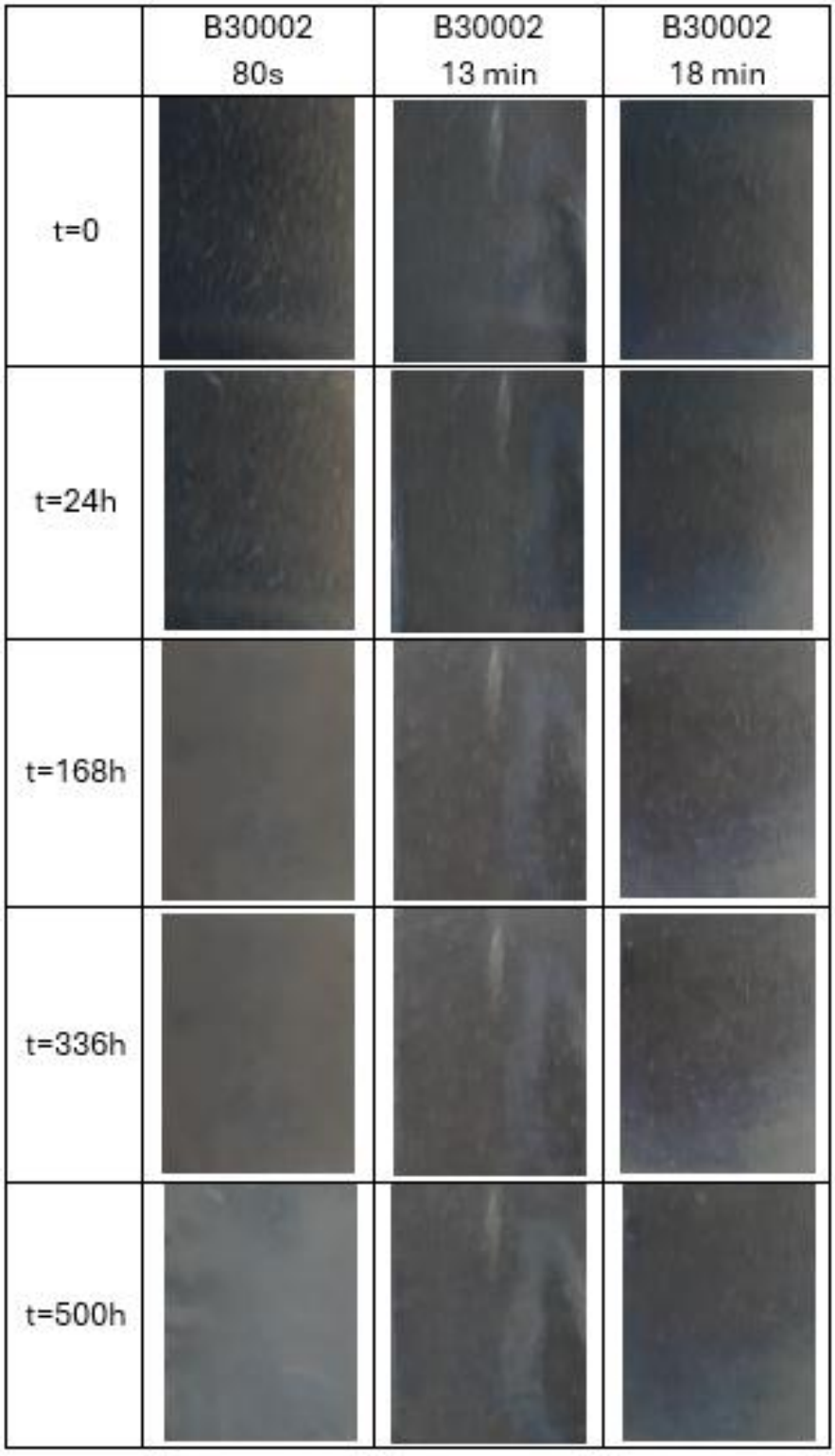
V tem podpoglavju je predstavljena analiza vpliva izpostavitve vzorcev s konverzijsko prevleko 3 % Bonderite® M-NT 30002 v slani komori. V analizo so bili vključeni vzorci, pripravljeni pri različnih časih konverzije (80 s, 13 min in 18 min), izbranih na osnovi predhodnih elektrokemijskih rezultatov. Med izpostavitvijo v slani komori je bilo spremljano videz površin z namenom zaznave začetka in poteka korozijskih procesov (Slika 60, Tabela 7.8). Po zaključku preskusa so bile zaščitne lastnosti prevlek dodatno ovrednotene s potenciodinamskimi polarizacijskimi meritvami, kar je omogočilo primerjavo elektrokemijskega obnašanja vzorcev pred in po izpostavitvi v slani komori.

Med izpostavitvijo v slani komori pri vzorcih s prevleko B30002 ni bila opažena izrazita degradacija površine v obliki močnih lokalnih korozijskih napadov (Slika 60, Tabela 7.8). Pri vzorcu, pripravljenem pri času konverzije 80 s, so se prvi znaki tvorbe korozijskih

produktov v obliki svetlejših površinskih področij pojavili po 168 h izpostavitve in se do 500 h le zmerno stopnjevali. Pri daljših časih konverzije (13 in 18 min) je površina do 336 h ohranila skoraj nespremenjen videz, medtem ko so se po 500 h pojavile le zelo blage in enakomerno porazdeljene površinske spremembe brez izrazitih lokaliziranih korozijskih žarišč. Takšen rezultat nakazuje tvorbo bolj kompaktne in stabilne konverzijske prevleke, ki učinkoviteje omejuje dostop kloridnih ionov do aluminijeve podlage tudi pri dolgotrajni izpostavitvi.

Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih polarizacijskih meritev po zaključku izpostavitve v slani komori (Slika 61, Tabela 7.9), so skladni z ugotovitvami vizualne ocene. Polarizacijske krivulje po izpostavitvi jasno kažejo, da se z naraščajočim časom konverzije gostota korozijskega toka pri prevleki B30002 izrazito zmanjšuje, kar potrjujejo tudi numerični podatki, zbrani v Tabeli 7.9. Vrednost j_{kor} se zniža z približno 0,02 µA cm^{-2} pri času konverzije 80 s na 0,001 µA cm^{-2} pri 18 min, sočasno pa se R_{p} povečuje. Takšen trend kaže na učinkovitejše zaviranje korozijskih procesov pri daljših časih konverzije ter potrjuje boljše zaščitne lastnosti konverzijske prevleke tudi po dolgotrajni izpostavitvi v slani komori. Hkrati je pri vzorcu, pripravljenem pri 18 min, dosežena tudi največja razlika ΔE, kar nakazuje povečano odpornost proti lokaliziranem korozijskem napadu.

Čeprav v primeru prevleke B30002 mikrostrukturne in kemijske analize niso bile izvedene, kombinacija zelo nizke gostote korozijskega toka, visoke polarizacijske upornosti in dobre vizualne ohranjenosti površine nakazuje, da lahko tudi pri tem sistemu med dolgotrajno izpostavitvijo v slani komori potekajo procesi zapiranja defektov in postopne stabilizacije zaščitne plasti, kot je bilo podrobneje obravnavano v poglavju 5.4.

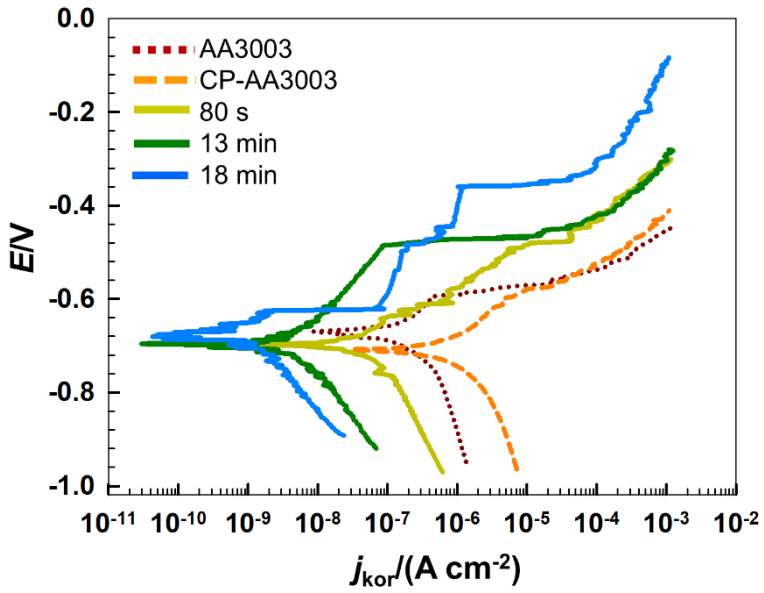


Slika 60: Posnetki površine vzorcev s prevlekami B30002, pripravljenimi pri različnih časih konverzije (80 s, 13 in 18 min), pri različnih časih izpostavitve v slani komori. Dimenzija posameznega vzorca je znašala 25 mm x 30 mm.

Tabela 7.8: Vizualna ocena stopnje sprememb površine vzorcev s prevlekami B30002, pripravljenimi pri različnih časih konverzije (80 s, 13 in 18 min) pri različnih časih izpostavitve v slani komori.

Vzorec	24 h	168 h	336 h	500 h
B30002 80 s	1	2	2	3
B30002 13 min	1	1	1	2
B30002 18 min	1	1	1	2

Opomba: Ocene temeljijo na vizualni oceni sprememb površine med izpostavitvijo v slani komori. 1 – brez vidnih sprememb oziroma brez zaznavnih korozijskih produktov; 2 – zelo blage površinske spremembe oziroma prvi znaki korozijskih produktov, ki se lahko kažejo kot rahla sprememba odtenka površine, posvetlitev posameznih območij ali pojav manjših svetlejših lis; 3 – zmerne površinske spremembe z večjim obsegom korozijskih produktov; 4 – izrazite površinske spremembe z jasno vidnimi korozijskimi produkti; 5 – močno izražena degradacija površine z obsežno prisotnostjo korozijskih produktov.



Slika 61: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za vzorca AA3003 in CP-AA3003 ter vzorce CP-AA3003, prevlečene s prevlekami B30002, pripravljenimi pri različnih časih konverzije, po izpostavitvi v slani komori. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.9. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 7.9: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene s prevlekami B30002, pripravljenimi pri različnih konverzijskih časih (80 s, 13 in 18 min).

Vzorec	**OCP/V**	R_p/(kΩ cm^2)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm^{-2})	E_{pr}/V	ΔE/V
AA3003	-0,69 ± 0,01	80 ± 40	-0,67 ± 0,01	0,25 ± 0,12	-0,60 ± 0,01	0,07
CP-AA3003	-0,73 ± 0,01	36 ± 3	-0,71 ± 0,01	1,0 ± 0,4	-0,59 ± 0,01	0,13
B30002 80s	-0,71 ± 0,02	450 ± 10	-0,69 ± 0,01	0,02 ± 0,01	-0,60 ± 0,03	0,09
B30002 13min	-0,74 ± 0,08	3100 ± 800	-0,70 ± 0,01	0,004 ± 0,001	-0,53 ± 0,06	0,17
B30002 18min	-0,66 ± 0,02	5300 ± 3100	-0,83 ± 0,20	0,001 ± 0,001	-0,44 ± 0,07	0,39

7.3.4 Povzetek ugotovitev

Na podlagi spremljanja OCP je bilo ugotovljeno, da tvorba konverzijske prevleke Bonderite® M-NT 30002 poteka večstopenjsko, z dvema značilnima padcema potenciala in kasnejšo stabilizacijo, kar je primerljivo z obnašanjem drugih TCP sistemov, obravnavanih v tej disertaciji. Iz poteka OCP so bili določeni trije reprezentativni časi konverzije (80 s, 13 min in 18 min), ki ustrezajo različnim stopnjam razvoja prevleke.

Potenciodinamske polarizacijske meritve so pokazale, da zaščitni učinek prevleke B30002 ni izrazit takoj po nanosu. Po 15 min sušenja na zraku prevlečeni vzorci ne izkazujejo bistveno boljše splošne korozijske odpornosti v primerjavi z referenčnimi vzorci, vendar se že v tej fazi pokaže izboljšana odpornost proti lokalnemu preboju, izražena z večjimi vrednostmi ΔE pri daljših časih konverzije. Po 24 h sušenja na zraku se površina stabilizira, pri čemer se pri prevlečenih vzorcih pojavi razkorak med parametri R_p, j_{kor} in stabilnostjo anodnega območja, kar potrjuje, da zaščitne učinkovitosti ni mogoče ovrednotiti na podlagi enega samega elektrokemijskega parametra.

Najizrazitejši zaščitni učinek prevleke B30002 se pokaže po 24 h izpostavitve v 3,5 % NaCl, kjer se razlike med posameznimi časi konverzije jasno izrazijo. Kot optimalen se izkaže čas konverzije 13 min, pri katerem je doseženo ugodno ravnotežje med polarizacijsko upornostjo, nizko gostoto korozijskega toka in največjo razliko med prebojnim in korozijskim potencialom. Tako prekratek kot predolg čas konverzije vodi v manj učinkovito zaščito v kloridnem okolju.

Izpostavitev v slani komori je dodatno potrdila ugodnejše obnašanje prevleke B30002 pri daljših časih konverzije in skladnost med vizualno oceno ter elektrokemijskimi parametri po izpostavitvi.

Meritve v simuliranem kislem dežju so pokazale ugodnejše absolutne elektrokemijske parametre v primerjavi s kloridnim medijem, vendar zaščitni učinek prevleke v tem elektrolitu ne presega bistveno odziva kemijsko predhodno obdelane površine, kar potrjuje, da opaženo izboljšanje izhaja predvsem iz manj agresivne narave okolja.

Ugotovitve za prevleko B30002 so skladne z rezultati za druge konverzijske prevleke, obravnavane v tej disertaciji (SurTec® 650, MAVOMCOAT 1300 in 1700), pri katerih se je pokazalo, da se zaščitna učinkovitost ne povečuje sorazmerno s časom konverzije, temveč

doseže optimum pri vmesnih časih nanosa ter postane jasno razvidna šele po daljši izpostavitvi v agresivnem okolju.

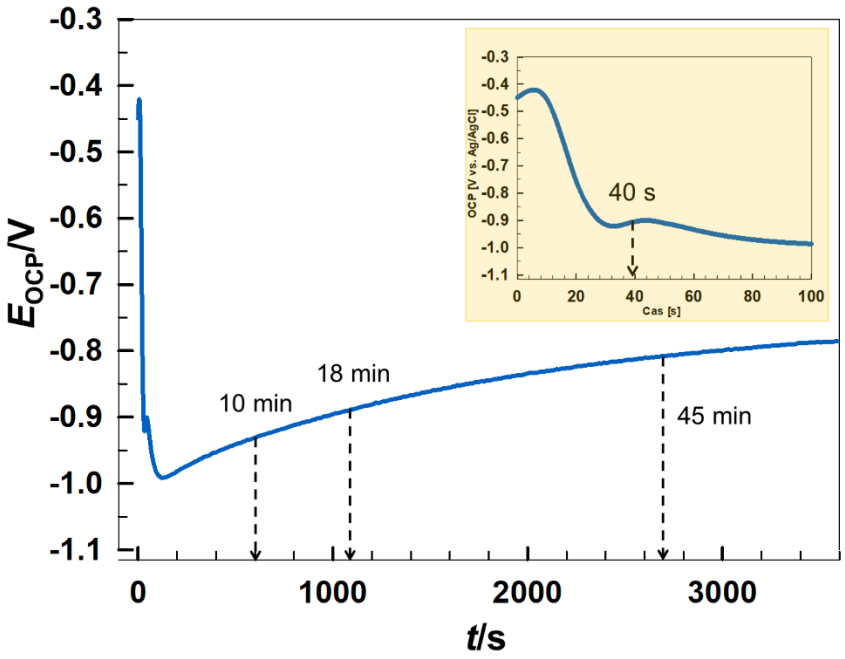
7.4 MAVOMcoat 160/161

7.4.1 Priprava konverzijske prevleke in spremljanje OCP

Konverzijska prevleka MAVOMcoat 160/161 je bila pripravljena na osnovi tehničnih navodil proizvajalca. Sistem je sestavljen iz dveh komponent, pri čemer je MAVOMcoat 160 osnovan na heksafluorocirkonijevi kislini brez dodatkov, MAVOMcoat 161 pa služi kot dodatek za obarvanje konverzijske plasti. Za izvedbo eksperimentov sta bili uporabljeni vodni raztopini z masno koncentracijo 1 % MAVOMcoat 160 in 1 % MAVOMcoat 161.

Pred nanosom konverzijske prevleke so bili vzorci aluminijeve zlitine AA3003 mehansko in kemijsko obdelani v skladu s postopki, opisanimi v predhodnih poglavjih. Nanos prevleke je potekal s potapljanjem vzorcev v konverzijsko kopel pri sobni temperaturi.

Med tvorbo konverzijske prevleke je bil neprekinjeno spremljan OCP, kar je omogočilo vpogled v potek elektrokemijskih procesov na površini aluminijeve zlitine ter določitev časov konverzije. Na Sliki 62 je prikazana odvisnost potenciala odprtega tokokroga od časa potopitve vzorca v konverzijsko kopel M160/161.



Slika 62: Odvisnost potenciala odprtega tokokroga (OCP) od časa med potopitvijo vzorca CP-AA3003 v konverzijsko kopel MAVOMcoat 160/161 pri masni koncentraciji 1 %. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Začetni potencial odprtega tokokroga vzorca AA3003 pred potopitvijo v konverzijsko kopel MAVOMcoat 160/161 je znašal približno –0,45 V. Takoj po potopitvi vzorca v raztopino pride do hitrega padca potenciala proti negativnejšim vrednostim, kar je povezano z raztapljanjem naravne oksidne plasti aluminija in aktivacijo kovinske površine. Prvi izrazit minimum se pokaže pri potencialu približno –0,92 V po 32 s, kar nakazuje

zaključek začetne faze raztapljanja oksida in vzpostavitev dinamičnega ravnovesja med anodnimi in katodnimi reakcijami na površini. Sledi rahel dvig potenciala do približno –0,90 V pri 45 s, kar je mogoče pripisati začetku nukleacije in lokalnega nalaganja produktov konverzijske reakcije, predvsem cirkonijevih spojin, na aktiviranih mestih površine. Ta faza je kratkotrajna in ji sledi ponoven padec potenciala do najbolj negativne vrednosti –0,99 V po približno 112 s, kar kaže na nadaljnjo aktivacijo površine in intenzivno potekajoče reakcije v začetni fazi rasti konverzijske plasti.

Po doseženem minimumu potenciala se krivulja OCP začne postopno in kontinuirano zviševati, kar je posledica postopnega prehoda od raztapljanja podlage k rasti in zgoščevanju konverzijske prevleke.

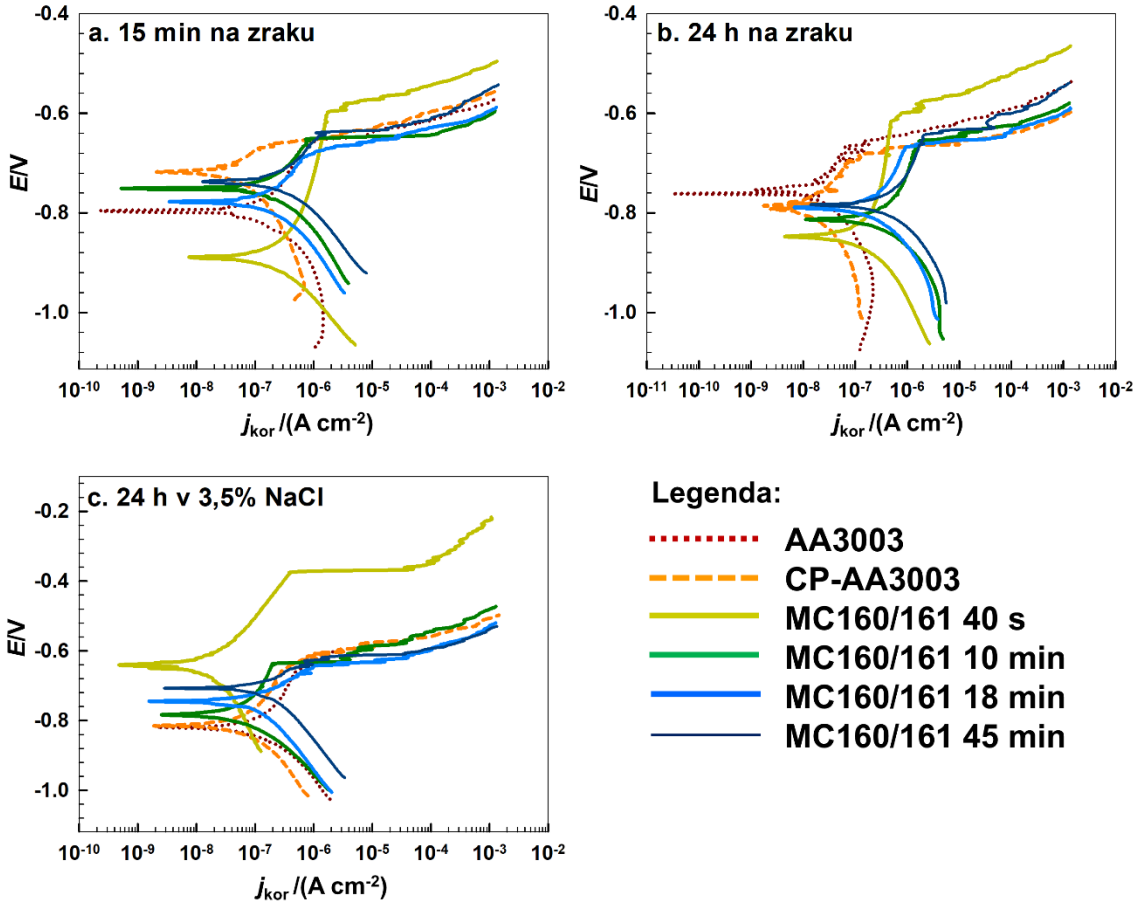
Po 1 h potopitve potencial še ne doseže stabilne, povsem ravne vrednosti, kar lahko pomeni, da se proces tvorbe in preurejanja konverzijske plasti nadaljuje daljši čas.

Na podlagi spremljanja OCP so bili za nadaljnje preiskave izbrani časi konverzije 40 s, 10 min, 18 min in 45 min, ki ustrezajo različnim fazam tvorbe konverzijske prevleke.

7.4.2 Vpliv časa konverzije in naknadne obdelave na elektrokemijsko obnašanje prevleke

Potenciodinamske polarizacijske krivulje za vzorec AA3003, kemijsko obdelane ter vzorce, prevlečene s konverzijsko prevleko MAVOMcoat 160/161, pripravljene pri različnih časih konverzije, so prikazane na Sliki 63. Elektrokemijski parametri, izračunani iz teh krivulj, so zbrani v Tabeli 7.10 in omogočajo neposredno primerjavo korozijskega obnašanja posameznih pogojev nanosa.

Polarizacijske krivulje prevlečenih vzorcev, izvedene po 15 min sušenja na zraku, se ne razlikujejo bistveno od referenčnih. Vrednosti polarizacijske upornosti so pri vseh časih konverzije nižje kot pri kemijsko obdelanem vzorcu, gostote korozijskega toka pa višje ali primerljive, kar kaže, da konverzijska plast v tej fazi še ni vzpostavila učinkovite zaščitne funkcije (Slika 63a, Tabela 7.10).



Slika 63: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za AA3003, CP-AA3003 ter vzorce CP-AA3003, prevlečene z 1 % MAVOMcoat 160/161. Pred PD meritvami so bili vzorci (a) sušeni na zraku 15 min, (b) sušeni na zraku 24 h in (c) potopljeni v 3,5 % NaCl za 24 h. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.10. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 7.10: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene s konverzijsko prevleko M160/161, pripravljeno pri različnih časih konverzije.

Naknadna obdelava	**Vzorec**	**OCP /V**	R_p/(kΩ cm^2)	E_{kor}/V	j_{kor}/(µA cm^{-2})	E_{pr}/V	ΔE/V
15 min na zraku	AA3003	-0,82 ± 0,02	560 ± 50	-0,78 ± 0,01	0,1 ± 0,04	-0,66 ± 0,01	0,12
	CP-AA3003	-0,77 ± 0,05	680 ± 90	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,03	-0,67 ± 0,01	0,07
	MC160/161 40s	-0,82 ± 0,01	183 ± 8	-0,89 ± 0,01	0,27 ± 0,05	-0,59 ± 0,01	0,29
	MC160/161 10 min	-0,72 ± 0,03	151 ± 95	-0,74 ± 0,02	0,11 ± 0,01	-0,65 ± 0,01	0,09
	MC160/161 18 min	-0,70 ± 0,02	61 ± 50	-0,76 ± 0,02	0,20 ± 0,09	-0,66 ± 0,03	0,1
	MC160/161 45 min	-0,67 ± 0,02	32 ± 14	-0,74 ± 0,01	0,18 ± 0,01	-0,64 ± 0,01	0,11
24 h na zraku	AA3003	-0,77 ± 0,02	315 ± 118	-0,81 ± 0,02	0,1 ± 0,03	-0,63 ± 0,05	0,18
	CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	735 ± 523	-0,82 ± 0,02	0,06 ± 0,03	-0,64 ± 0,02	0,17
	MC160/161 40s	-0,86 ± 0,06	226 ± 81	-0,92 ± 0,11	0,21 ± 0,06	-0,64 ± 0,03	0,29
	MC160/161 10 min	-0,77 ± 0,06	99 ± 43	-0,79 ± 0,03	0,28 ± 0,11	-0,64 ± 0,02	0,15
	MC160/161 18 min	-0,75 ± 0,03	188 ± 32	-0,78 ± 0,01	0,12 ± 0,09	-0,67 ± 0,01	0,11
	MC160/161 45 min	-0,69 ± 0,04	66 ± 6	-0,76 ± 0,02	0,23 ± 0,08	-0,65 ± 0,01	0,11
24 h v 3,5 % NaCl	AA3003	-0,77 ± 0,02	320 ± 120	-0,81 ± 0,02	0,1 ± 0,03	-0,63 ± 0,05	0,18
	CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	740 ± 50	-0,82 ± 0,02	0,06 ± 0,03	-0,64 ± 0,02	0,17
	MC160/161 40s	-0,63 ± 0,02	1500 ± 537	-0,63 ± 0,03	0,03 ± 0,02	-0,38 ± 0,01	0,25
	MC160/161 10 min	-0,74 ± 0,02	218 ± 321	-0,63 ± 0,04	0,12 ± 0,04	-0,61 ± 0,02	0,11
	MC160/161 18 min	-0,76 ± 0,004	266 ± 11	-0,75 ± 0,02	0,07 ± 0,01	-0,64 ± 0,01	0,1
	MC160/161 45 min	-0,70 ± 0,03	138 ± 12	-0,68 ± 0,03	0,08 ± 0,04	-0,61 ± 0,01	0,07

Kljub splošno slabšim vrednostim R_p in j_{kor} pa se pri parametru ΔE pokaže drugačen trend. Med prevlečenimi vzorci izrazito izstopa vzorec s časom konverzije 40 s, pri katerem znaša ΔE 0,29 V, kar je bistveno več v primerjavi z ostalimi časi konverzije (ΔE = 0,09–0,11 V). Širše pasivno območje pri vzorcu 40 s kaže na večjo odpornost proti lokalnemu preboju pasivne plasti, čeprav ta plast v tej fazi še ne zagotavlja splošne zmanjšane hitrosti korozije.

Na osnovi dobljenih rezultatov je mogoče sklepati, da po 15 min sušenja na zraku konverzijska plast MAVOMcoat 160/161 še ni ustrezno stabilizirana. Prevleka je elektrokemijsko aktivna, porozna ali nehomogena, kar se odraža v nižjih vrednostih R_p in

višjih gostotah korozijskega toka v primerjavi z neprevlečenim in kemično predhodno obdelanim vzorcem. V tem režimu naknadne obdelave se kot najbolj izrazit razlikovalni parameter izkaže ΔE, pri čemer krajši čas konverzije (40 s) vodi do širšega pasivnega območja, vendar brez splošnega izboljšanja korozijske odpornosti.

Potenciodinamske polarizacijske meritve po 24 h sušenja na zraku kažejo (Slika 63b, Tabela 7.10), da daljši čas naknadne obdelave sicer vpliva na elektrokemijsko obnašanje konverzijske prevleke MAVOMcoat 160/161, vendar ne vodi do vzpostavitve zaščitnega učinka, primerljivega z neprevlečenim ali zgolj kemično predhodno obdelanim substratom.

V primerjavi z referenčnimi vzorci ostajajo vrednosti polarizacijske upornosti pri vseh prevlečenih vzorcih nižje. Med njimi doseže najvišjo R_p vzorec s časom konverzije 40 s (226 kΩ cm^2), sledi vzorec z vmesnim časom konverzije 18 min (188 kΩcm^2), medtem ko se pri daljših časih nanosa polarizacijska upornost izrazito zmanjša. Takšen trend kaže, da podaljševanje časa konverzije po sušenju na zraku ne prispeva k izboljšanju elektrokemijske odpornosti konverzijske plasti.

Tudi vrednosti gostote korozijskega toka potrjujejo omejen zaščitni učinek prevleke po 24 h sušenja na zraku. Pri vseh prevlečenih vzorcih so vrednosti j_{kor} višje kot pri referenčnih, pri čemer se kot relativno najugodnejši izkaže vmesni čas konverzije 18 min z 0,12 µA cm^{-2}, medtem ko so pri ostalih pogojih zaznane višje gostote korozijskega toka, kar kaže na večjo elektrokemijsko aktivnost površine.

Kljub splošno neugodnim vrednostim R_p in j_{kor} se razlike med posameznimi časi konverzije odražajo v širini pasivnega območja. Parameter ΔE je pri najkrajšem času konverzije (40 s) izrazitejši kot pri ostalih pogojih, kar kaže na večjo odpornost proti lokalnemu preboju pasivne plasti. Pri daljših časih konverzije je pasivno območje ožje, kar je skladno z manj stabilnim elektrokemijskim obnašanjem.

Rezultati potrjujejo, da daljši čas sušenja na zraku prispeva k delni stabilizaciji konverzijske plasti MAVOMcoat 160/161, vendar zaščitni učinek ostaja omejen.

Med preučevanimi pogoji se kot elektrokemijsko najugodnejša izkažeta krajši čas konverzije (40 s), predvsem z vidika širine pasivnega območja, ter vmesni čas konverzije (18 min), ki vodi do najnižje gostote korozijskega toka, čeprav nobeden od pogojev ne doseže zaščitnega učinka, primerljivega z referenčnimi vzorci.

Po 24 h izpostavitve v 3,5 % NaCl (Slika 63c, Tabela 7.10) se vpliv časa konverzije na elektrokemijsko obnašanje prevleke MAVOMcoat 160/161 izrazito spremeni v primerjavi z meritvami po sušenju na zraku. Rezultati kažejo, da se v kloridnem mediju pri zelo kratkem času konverzije (40 s) vzpostavi izrazit zaščitni učinek, medtem ko daljši časi konverzije ne vodijo k izboljšanju elektrokemijske odpornosti v primerjavi z referenčnimi vzorci. Elektrokemijski parametri teh vzorcev ostajajo primerljivi ali slabši od referenčnih, polarizacijske krivulje pa pri daljših časih konverzije ne izkazujejo izrazitega oziroma razširjenega pasivnega območja. Najdaljši čas konverzije se izkaže kot elektrokemijsko najmanj ugoden, kar nakazuje, da podaljševanje časa konverzije ne prispeva k večji stabilnosti v kloridnem mediju.

Podobno kot pri ostalih obravnavanih konverzijskih prevlekah rezultati kažejo, da se zaščitni učinek konverzijske prevleke v kloridnem mediju vzpostavi šele po daljši izpostavitvi v elektrolitu in je močno odvisen od izbranih pogojev nanosa. V primeru MAVOMcoat 160/161 se optimalno obnašanje doseže le pri zelo kratkem času konverzije, medtem ko podaljševanje časa nanosa ne vodi k izboljšanju zaščitnih lastnosti.

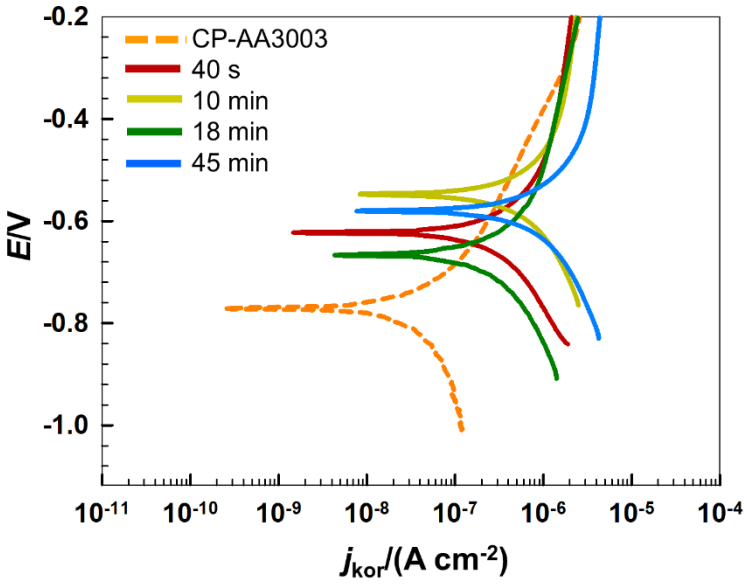
Elektrokemijsko obnašanje konverzijske prevleke MAVOMcoat 160/161 je bilo dodatno ovrednoteno tudi v raztopini, ki simulira kisli dež (Slika 64, Tabela 7.11). V primerjavi z meritvami v 3,5 % NaCl so dosežene nižje gostote korozijskega toka in višje vrednosti polarizacijske upornosti, kar je skladno z manj agresivnim značajem elektrolita. Razlike med posameznimi časi konverzije so v tem mediju manj izrazite, pri čemer nobeden od preučevanih pogojev ne izkazuje izrazitega izboljšanja zaščitnega učinka v primerjavi s

kemično predhodno obdelanim substratom. Rezultati potrjujejo, da ugodnejše elektrokemijsko obnašanje v simuliranem kislem dežju izhaja predvsem iz lastnosti elektrolita, medtem ko konverzijska prevleka MAVOMcoat 160/161 tudi v tem okolju ne vzpostavi robustne barierne zaščite.

Potenciodinamske polarizacijske krivulje kemijsko obdelanih vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijskimi prevlekami MAVOMcoat 160/161, pripravljenimi pri različnih časih konverzije, so bile preučene tudi v raztopini, ki simulira kislii dež. Slika 64 prikazuje, da so polarizacijske krivulje prevlečenih vzorcev med seboj razmeroma podobne in se v veliki meri prekrivajo.

V primerjavi s kemično predhodno obdelanim vzorcem CP-AA3003 prevlečeni vzorci ne izkazujejo izboljšanega elektrokemijskega obnašanja. Polarizacijska upornost je pri vseh časih konverzije nižja kot pri referenčnem vzorcu, gostote korozijskega toka pa so praviloma višje in izkazujejo večjo razpršenost vrednosti (Tabela 7.11). Med posameznimi časi konverzije ni zaznan jasen trend, ki bi kazal na ugoden vpliv podaljševanja časa nanosa na korozijsko odpornost.

Anodne in katodne veje polarizacijskih krivulj so pri prevlečenih vzorcih primerljive z referenčnim vzorcem, pri čemer ni zaznati stabilnega pasivnega območja ali izrazitega premika korozijskega potenciala v bolj pozitivno smer. Ti rezultati kažejo, da konverzijska prevleka MAVOMcoat 160/161 po kratki potopitvi v raztopino simuliranega kislega dežja še ne vzpostavi učinkovite barierne zaščite aluminijeve zlitine AA3003.



Slika 64: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v simuliranem kislem dežju za vzorce CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečene z MC160/161, pripravljene pri različnih časih konverzije (40s, 10, 18 in 45 min). Pred PD meritvami so bili vzorci 15 minut potopljeni v elektrolitu. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.11. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 7.11: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v simuliranem kislem dežju za kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene z konverzijskimi prevlekami MC160/161, pripravljenimi pri različnih časih konverzije.

Vzorec	**OCP/V**	R_p/(kΩ cm²)	E_{kor}/V	j_{kor}/(µA cm^{-2})
CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	825 ± 229	-0,76 ± 0,01	0,06 ± 0,03
MC160/161 40s	-0,59 ± 0,02	114 ± 56	-0,62 ± 0,03	0,24 ± 0,11
MC160/161 10 min	-0,57 ± 0,08	171 ± 130	-0,60 ± 0,07	0,38 ± 0,29
MC160/161 18min	-0,44 ± 0,19	286 ± 196	-0,46 ± 0,18	0,11 ± 0,16
MC160/161 45min	-0,59 ± 0,01	100 ± 21	-0,60 ± 0,03	0,46 ± 0,31

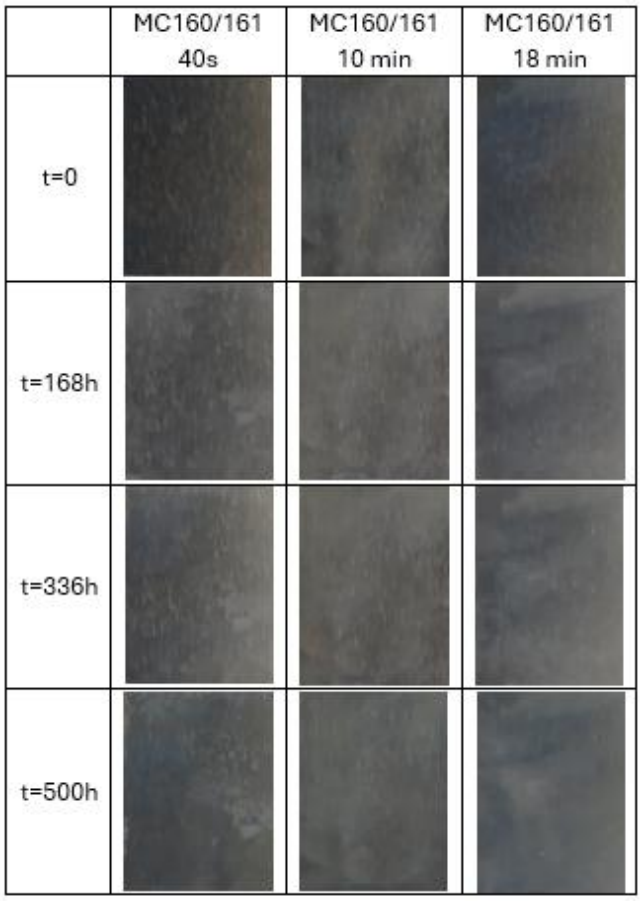
7.4.3 Testiranje v slani komori

Dolgotrajna izpostavitev v slani komori je bila uporabljena za oceno stabilnosti in zaščitne učinkovitosti konverzijske prevleke MAVOMcoat 160/161. V preiskus so bili vključeni vzorci, pripravljeni pri različnih časih konverzije (40 s, 10 min in 18 min), pri katerih so predhodne elektrokemijske meritve pokazale različno stopnjo zaščite. Obnašanje prevlek je bilo med izpostavitvijo ovrednoteno na podlagi vizualne ocene površin, po njegovem zaključku pa še z analizo potenciodinamskih polarizacijskih krivulj.

Vizualna ocena površin (Slika 65, Tabela 7.12) kaže, da pri nobenem izmed preučevanih vzorcev s prevleko MAVOMcoat 160/161 ni prišlo do izrazite degradacije površine v obliki močnih lokalnih korozijskih napadov. Pri vzorcu, pripravljenem pri času konverzije 40 s, so bili prvi znaki površinskih sprememb opaženi po 168 h izpostavitve, pri čemer so se kazali kot rahla sprememba odtenka in posvetlitev posameznih delov površine. Obseg teh sprememb se do 500 h ni bistveno povečal. Pri vzorcih, pripravljenih pri časih konverzije 10 min in 18 min, do 336 h izpostavitve ni bilo zaznati vidnih sprememb, medtem ko so se po 500 h pojavile le zelo blage in enakomerno porazdeljene površinske spremembe brez vidnih lokaliziranih korozijskih žarišč. Takšni rezultati kažejo na dobro splošno stabilnost prevleke MAVOMcoat 160/161 v pogojih dolgotrajne izpostavitve v slani komori.

Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih polarizacijskih meritev po zaključku izpostavitve (Slika 66, Tabela 7.13), so skladni z rezultati vizualne ocene in kažejo na izrazit zaščitni učinek prevleke MAVOMcoat 160/161 po izpostavitvi v slani komori. V primerjavi z neprevlečeno in kemijsko obdelano zlitino vsi prevlečeni vzorci izkazujejo bistveno višje vrednosti polarizacijske upornosti in nižje gostote korozijskega toka. Najugodnejše splošno elektrokemijsko obnašanje je izkazoval vzorec, pripravljen pri času konverzije 18 min, pri katerem je bila dosežena najvišja polarizacijska upornost (≈ 2400 kΩ cm^2) in najnižja gostota korozijskega toka (≈ 0,005 µA cm^{-2}).

Parameter ΔE kaže nekoliko drugačen trend, saj je največja razlika med Epr in Ekor dosežena pri času konverzije 10 min (≈ 0,45 V), kar nakazuje povečano odpornost proti lokalnemu preboju pasivne plasti. Kljub temu kombinacija nizke gostote korozijskega toka, visoke polarizacijske upornosti in zelo dobre vizualne ohranjenosti površine potrjuje, da se po izpostavitvi v slani komori kot najbolj učinkovit izkaže daljši čas konverzije (18 min).

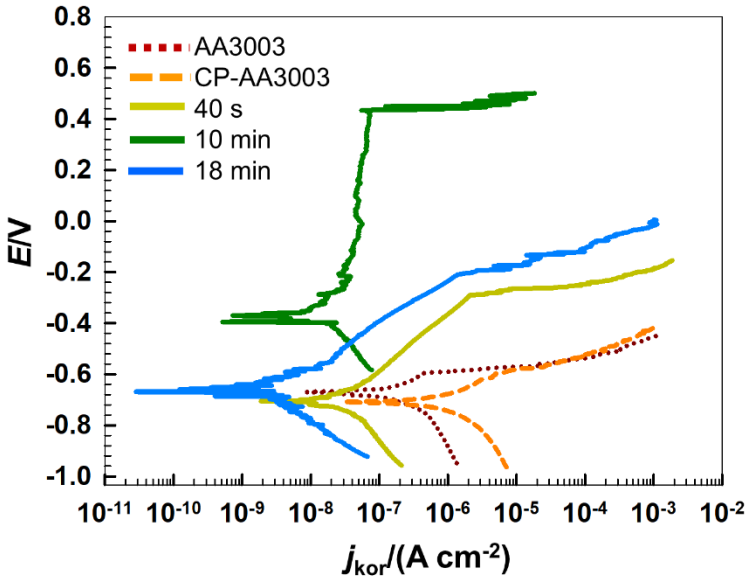


Slika 65: Posnetki površine vzorcev s prevlekami M160/161, pripravljenimi pri različnih časih konverzije (40 s, 10 in 18 min), pri različnih časih izpostavitve v slani komori. Dimenzije posameznega vzorca so znašale 25 mm × 30 mm

Tabela 7.12: Vizualna ocena stopnje površinskih sprememb vzorcev s prevlekami M160/161, pripravljenimi pri različnih časih konverzije (40 s, 10 in 18 min) pri različnih časih izpostavitve v slani komori.

Vzorec	**168 h**	**336 h**	**500 h**
M160/161 40 s	2	2	2
M160/161 10 min	1	1	2
M160/161 18 min	1	1	2

Opomba: Ocene temeljijo na vizualni oceni sprememb površine med izpostavitvijo v slani komori. 1 – brez vidnih sprememb oziroma brez zaznavnih korozijskih produktov; 2 – zelo blage površinske spremembe oziroma prvi znaki korozijskih produktov, ki se lahko kažejo kot rahla sprememba odtenka površine, posvetlitev posameznih območij ali pojav manjših svetlejših lis; 3 – zmerne površinske spremembe z večjim obsegom korozijskih produktov; 4 – izrazite površinske spremembe z jasno vidnimi korozijskimi produkti; 5 – močno izražena degradacija površine z obsežno prisotnostjo korozijskih produktov.



Slika 66: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, izmerjene v 3,5 % NaCl za vzorce AA3003, CP-AA3003 ter CP-AA3003, prevlečene z M160/161, pripravljene pri različnih časih konverzije, po izpostavitvi v slani komori. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 7.13. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela 7.13: Elektrokemijski parametri, določeni iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen vzorec AA3003, kemijsko obdelan vzorec (CP-AA3003) ter vzorce, prevlečene s M160/161, pripravljene pri različnih konverzijskih časih (40 s, 10 in 18 min).

Vzorec	OCP/V	R_p/(kΩ cm^2)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm^{-2})	E_{pr}/V	ΔE/V
AA3003	-0,69 ± 0,01	80 ± 40	-0,67 ± 0,01	0,25 ± 0,12	-0,60 ± 0,01	0,07
CP-AA3003	-0,73 ± 0,01	36 ± 3	-0,71 ± 0,01	1,00 ± 0,37	-0,59 ± 0,01	0,13
MC160/161 40s	-0,68 ± 0,04	1444 ± 577	-0,70 ± 0,005	0,02 ± 0,02	-0,44 ± 0,21	0,26
MC160/161 10min	-0,51 ± 0,26	886 ± 632	-0,53 ± 0,19	0,02 ± 0,002	-0,08 ± 0,72	0,45
MC160/161 18min	-0,71 ± 0,04	2424 ± 789	-0,69 ± 0,01	0,005 ± 0,004	-0,21 ± 0,01	0,33

Rezultati slane komore kažejo, da se elektrokemijsko obnašanje prevleke MAVOMcoat 160/161 po dolgotrajni izpostavitvi v slani komori izboljša v primerjavi s stanjem po 15 min sušenju na zraku, kar potrjuje stabilizacijo zaščitnega učinka prevleke. Hkrati primerjava s potenciodinamskimi meritvami po 24 h izpostavitvi v raztopini NaCl pokaže spremembo relativnega vpliva časa konverzije, saj se optimalen čas konverzije po preskusu v slani komori premakne od kratkega konverzijskega časa 40 s (kjer je bil v raztopini NaCl

dosežen najvišji R_p okoli 1500 kΩ cm^2 in navišji j_{kor} 0,03 µA cm^{-2} (Tabela 7.10), k daljšemu času konverzije (18 min). Slana komora tako predstavlja ključen dopolnilni preskus, ki razkrije dolgoročno korozijsko obstojnost prevleke in pokaže, da kratkotrajni elektrokemijski testi ne zadoščajo za napoved njenega obnašanja pri dolgotrajni izpostavitvi v agresivnejšemu okolju.

7.4.4 Povzetek ugotovitev

Na osnovi spremljanja OCP, PD meritev in analize stabilnosti v kloridnem mediju je bilo ugotovljeno, da je učinkovitost konverzijske prevleke MAVOMcoat 160/161 na aluminijevi zlitini AA3003 izrazito odvisna od časa konverzije in pogojev naknadne obdelave.

Meritve OCP so pokazale večfazni potek tvorbe konverzijske plasti, ki vključuje začetno aktivacijo aluminijeve površine, prehodno fazo rasti ter postopno zgoščevanje in strukturno dozorevanje prevleke. Na podlagi analize poteka OCP so bili izbrani štirje značilni časi konverzije (40 s, 10 min, 18 min in 45 min), ki zajemajo različne stopnje razvoja konverzijske plasti.

Potenciodinamske meritve po 15 min in po 24 h sušenja na zraku so pokazale, da prevleka MAVOMcoat 160/161 v teh pogojih še ne zagotavlja učinkovite korozijske zaščite. V obeh primerih so prevlečeni vzorci izkazovali nižje vrednosti polarizacijske upornosti in višje gostote korozijskega toka v primerjavi z neprevlečenim ter zgolj kemično predhodno obdelanim vzorcem. V tem delu se kot izrazit razlikovalni parameter izkaže širina pasivnega območja (ΔE), pri čemer vzorec s časom konverzije 40 s dosledno izkazuje najširši pasivni interval, vendar brez splošnega izboljšanja hitrosti korozije.

Po 24 h izpostavitve v 3,5 % NaCl se elektrokemijsko obnašanje prevleke bistveno spremeni. Pri kratkem času konverzije (40 s) prevleka doseže izrazit zaščitni učinek, kar se odraža v najvišji polarizacijski upornosti in najnižji gostoti korozijskega toka, tudi v primerjavi z referenčnimi vzorci. Daljši časi konverzije (10, 18 in 45 min) v kloridnem mediju ne prinašajo dodatnega izboljšanja in v nekaterih primerih vodijo celo do slabšega elektrokemijskega obnašanja, kar kaže na neugoden vpliv predolgega časa nanosa na stabilnost konverzijske plasti.

Rezultati nadalje potrjujejo, da učinkovitosti prevleke ni mogoče ocenjevati zgolj na osnovi kratkotrajnih elektrokemijskih preskusov. Medtem ko se pri kratkotrajni izpostavitvi v raztopini NaCl kot najugodnejši izkaže kratek čas konverzije (40 s), rezultati dolgotrajne izpostavitve v slani komori kažejo, da se kot stabilnejši in učinkovitejši izkaže daljši čas konverzije (18 min). V simuliranem kislem dežju pa nobeden izmed preučevanih pogojev ni izkazoval izrazitega izboljšanja elektrokemijskega obnašanja v primerjavi s kemijsko obdelanim vzorcem, kar potrjuje omejeno robustnost prevleke v manj agresivnem, a še vedno korozijsko aktivnem okolju.

7.5 Zaključki

V 7. poglavju so bile na aluminijevi zlitini AA3003 preučene tri komercialne konverzijske prevleke brez Cr(VI): Bonderite® M-NT 2040, Bonderite® M-NT 30002 in MAVOMcoat 160/161. Na osnovi spremljanja potenciala odprtega tokokroga, potenciodinamskih polarizacijskih meritev ter analize obnašanja po sušenju na zraku in med izpostavitvijo v kloridnem mediju je mogoče povzeti naslednje ugotovitve:

1. Spremljanje potenciala odprtega tokokroga se je pri vseh preučevanih sistemih izkazalo kot učinkovita metoda za spremljanje poteka tvorbe konverzijskih prevlek in določitev značilnih časov konverzije. Potek OCP je pokazal večfazno

obnašanje, povezano z začetno aktivacijo aluminijeve površine, rastjo ter postopnim zgoščevanjem konverzijske plasti, pri čemer so se posamezni sistemi razlikovali predvsem v kinetiki začetnih procesov.

2. Pri vseh treh konverzijskih sistemih naknadna obdelava na zraku, bodisi po 15 min bodisi po 24 h sušenja, ni vodila do izboljšanja korozijske odpornosti v primerjavi z neprevlečenim ali kemijsko obdelanim vzorcem. Prevlečeni vzorci so v teh pogojih pogosto izkazovali nižje vrednosti polarizacijske upornosti in povišane gostote korozijskega toka, kar kaže na nepopolno stabilizacijo konverzijskih plasti.

3. Konverzijska prevleka Bonderite® M-NT 2040 se je izkazala kot elektrokemijsko najmanj učinkovit sistem med preučevanimi prevlekami. Izrazito kislo okolje konverzijske kopeli (pH $\approx$ 1,14) je povzročilo močno in hitro aktivacijo aluminijeve podlage, pri čemer verjetno pogoji za stabilno lokalno zvišanje pH, potrebno za obarjanje Zr-hidroksida, niso bili vzpostavljeni. Posledično je mogoče na osnovi elektrokemijskega odziva sklepati, da se v teh pogojih ne vzpostavi homogena in stabilna barierna konverzijska plast, temveč ostaja zaščitni učinek omejen, ne glede na čas konverzije, temperaturo nanosa ali koncentracijo kopeli.

4. Pri prevleki Bonderite® M-NT 30002 ni bila ugotovljena jasna povezava med podaljševanjem časa konverzije in izboljšanjem elektrokemijskih parametrov, kar kaže na omejeno procesno območje učinkovitosti sistema.

5. Rezultati za sistem MAVOMcoat 160/161 so pokazali, da daljši čas konverzije sam po sebi ne vodi nujno do boljše korozijske zaščite. Zaščitni učinek se po sušenju na zraku ni vzpostavil, temveč se je razvil šele ob izpostavitvi v kloridnem okolju. Pri kratkotrajni izpostavitvi v 3,5 % NaCl se je kot najugodnejši izkazal kratek čas konverzije (40 s), medtem ko je dolgoročna izpostavitev v slani komori razkrila večjo stabilnost prevlek, pripravljenih pri daljšem času konverzije (18 min).

6. Rezultati potrjujejo, da je za realno oceno zaščitne učinkovitosti konverzijskih prevlek na zlitini AA3003 ključna daljša izpostavitev v agresivnem okolju, saj kratkotrajne elektrokemijske meritve lahko podcenijo ali napačno ovrednotijo zaščitni učinek posameznih sistemov. Dodatno se je pokazalo, da zaščitni učinek ni nujno prenosljiv med različnimi korozijskimi okolji, kar potrjujejo rezultati v simuliranem kislem dežju, kjer nobeden od preučevanih sistemov ni izkazoval izrazitega izboljšanja v primerjavi s kemično predhodno obdelanim substratom.

7. Dolgotrajni preskusi v slani komori so se izkazali kot ključno dopolnilo klasičnim elektrokemijskim meritvam, saj so omogočili oceno časovno odvisne stabilnosti konverzijskih prevlek. Pri nekaterih sistemih so razkrili drugačen trend optimalnega časa konverzije kot 24 h testi v raztopini NaCl, kar potrjuje, da zgolj kratkotrajne elektrokemijske meritve niso zadostne za zanesljivo napoved dolgoročne zaščitne učinkovitosti.

8. Interpretacija rezultatov v tem poglavju temelji na elektrokemijskih meritvah, ki omogočajo oceno funkcionalne učinkovitosti konverzijskih prevlek. Podrobnejši vpogled v morfologijo in kemijsko sestavo nastalih plasti bi zahteval

dodatne površinske analize (SEM/EDS, XPS), medtem ko bi elektrokemijska impedančna spektroskopija (EIS) omogočila poglobljeno oceno njihovih bariernih lastnosti in elektrokemijske stabilnosti.

Poglavje 8

Primerjalna analiza zaščitne učinkovitosti konverzijskih prevlek

8.1 Uvod

V tem poglavju je predstavljena primerjalna analiza zaščitne učinkovitosti preučevanih konverzijskih prevlek na aluminijevi zlitini AA3003. Namen analize je ovrednotiti njihovo korozijsko odpornost glede na različne pogoje naknadne izpostavitve ter preveriti postavljeno hipotezo, ki predvideva, da lahko sodobne, okoljsko sprejemljive konverzijske prevleke (TCP, ZrCC in Zr/TiCC) ob ustrezni optimizaciji parametrov izkazujejo primerljivo zaščitno učinkovitost kot klasične kromatne konverzijske prevleke (CCC).

Primerjalna analiza temelji na rezultatih potenciodinamskih polarizacijskih meritev, izvedenih po 24-urni naknadni izpostavitvi vzorcev na zraku, v raztopini NaCl in v simuliranem kislem dežju ter po dolgotrajni izpostavitvi v slani komori (500 h). Meritve so bile izvedene v ustreznem elektrolitu glede na posamezen preskusni pogoj.

Za vsako prevleko so bili v analizo vključeni vzorci, ki so pri posamezni naknadni obdelavi izkazovali najboljše zaščitne lastnosti, določene na podlagi visokih vrednosti R_p in nizke j_{kor} (Tabele 8.1, 8.2 in 8.3), medtem ko je bil ΔE izbran kot dodatni kriterij v primerih, ko na podlagi prvih dveh parametrov ni bilo mogoče nedvoumno določiti optimalnih pogojev. Na ta način je bila omogočena primerjava maksimalno dosegljive zaščitne učinkovitosti posameznih konverzijskih prevlek.

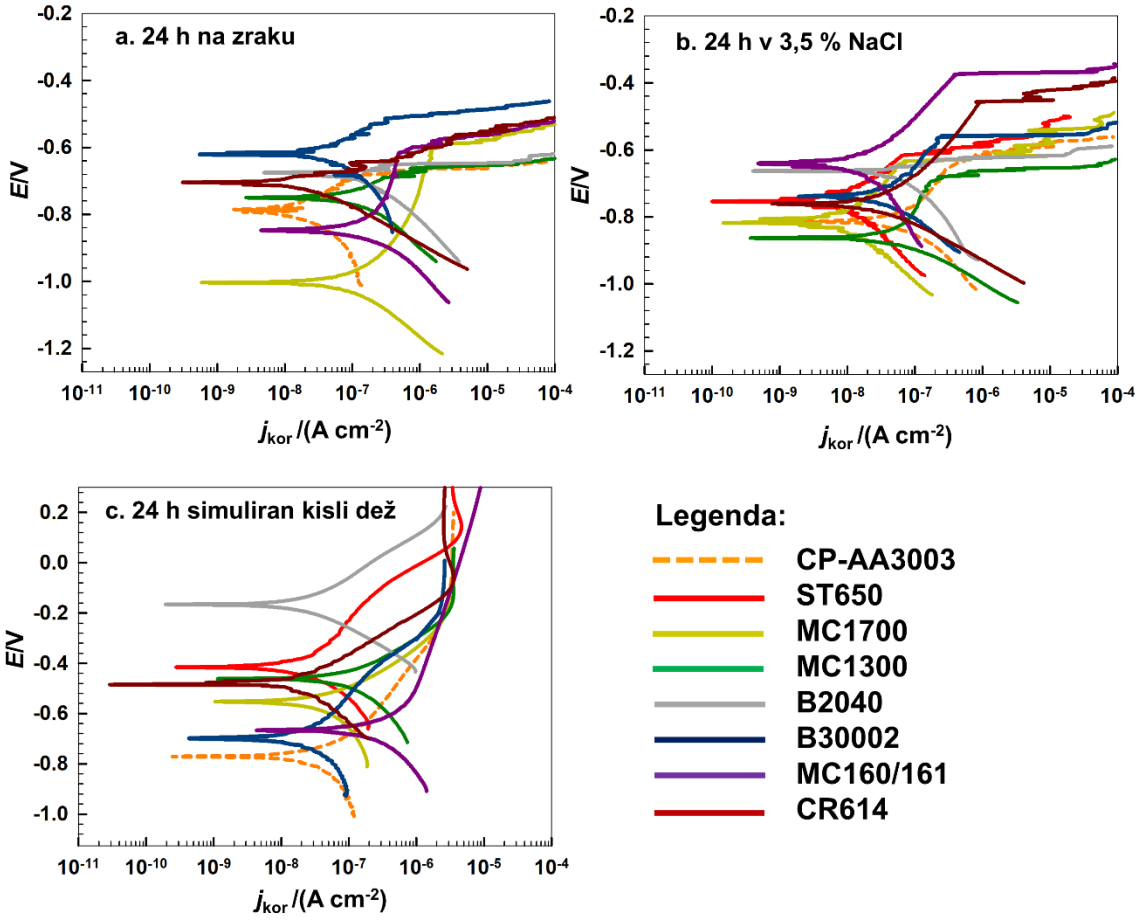
Kot referenca je bila vključena klasična kromatna konverzijska prevleka CR614, pripravljena v skladu s priporočili proizvajalca, brez dodatne optimizacije parametrov. Neposredna primerjava s to prevleko je bila izvedena pri rezultatih po 24-urni izpostavitvi, medtem ko pri dolgotrajni izpostavitvi v slani komori (500 h) podatki za CCC niso bili na voljo, zato je bila analiza v tem primeru omejena na primerjavo med preučevanimi konverzijskimi prevlekami in neobdelanim vzorcem.

8.2 Vpliv naknadne obdelave na elektrokemijski odziv

V tem poglavju je predstavljen vpliv naknadne obdelave na elektrokemijski odziv konverzijskih prevlek na aluminijevi zlitini AA3003. Na Sliki 67 je prikazan primerjalni pregled potenciodinamskih polarizacijskih krivulj vzorcev po 24-urni izpostavitvi v različnih okoljih (zrak, 3,5 % NaCl in simuliran kisli dež), kar omogoča neposredno primerjavo vpliva posameznega izpostavitvenega pogoja na zaščitno učinkovitost prevlek. V primerjalno analizo so vključene preučevane konverzijske prevleke, vključno s klasično kromatno

prevleko (CCC), pri čemer so posamezni sistemi obravnavani glede na razpoložljive eksperimentalne podatke.

Iz prikazanih rezultatov je razvidno, da ima naknadna obdelava pomemben vpliv na elektrokemijski odziv preučevanih sistemov, pri čemer se razlike med posameznimi prevlekami izrazito povečajo v bolj agresivnih okoljih. Po 24-urni izpostavitvi na zraku so razlike med sistemi manj izrazite, medtem ko se v kloridnem mediju (NaCl) jasno pokaže izboljšan zaščitni učinek večine konverzijskih prevlek v primerjavi z referenčnim vzorcem brez prevleke CP-AA3003. V simuliranem kislem dežju so razlike med posameznimi sistemi ponovno manj izrazite, kar je povezano z nižjo agresivnostjo medija.



Slika 67: Primerjalni prikaz potenciodinamskih polarizacijskih krivulj konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 24-urni naknadni izpostavitvi v različnih okoljih: (a) zrak, (b) 3,5 % NaCl in (c) simuliran kisli dež. Meritve so bile izvedene v elektrolitu: za (a) in (b) v 3,5 % NaCl, za (c) v simuliran kisli dež. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabelah 8.1, 8.2 in 8.3. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Podrobnejša analiza elektrokemijskih parametrov za posamezne pogoje naknadne obdelave je podana v Tabelah 8.1, 8.2 in 8.3, kjer so za vsako prevleko predstavljeni rezultati pri optimalnih pogojih priprave, določenih v skladu z merili, opredeljenimi v uvodnem delu poglavja.

8.2.1 Izpostavitev na zraku

Na Sliki 67a so prikazane polarizacijske krivulje izbranih konverzijskih prevlek po 24-urni izpostavitvi na zraku, v Tabeli 8.1 pa so podane pripadajoče vrednosti elektrokemijskih parametrov. V analizo so vključeni vzorci, ki so pri posamezni prevleki izkazovali najboljše zaščitne lastnosti glede na izbrani kriterij (visok R_p in nizek j_{kor}). V primerjalno analizo prevleka ST650 ni vključena, saj podatki polarizacijskih meritev po 24-urni izpostavitvi na zraku niso bili na voljo.

Tabela 8.1: Elektrokemijski parametri konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 24-urni izpostavitvi na zraku.

Vzorec	**Koncentracija**	**Optimalni čas koverzije**	R_p/(kΩ cm^2)	E_{kor}/V	j_{kor}/(µA cm^{-2})	E_{pr}/V	ΔE/V
CP-AA3003	-	-	1300 ± 200	-0,80 ± 0,01	0,02 ± 0,01	-0,68 ± 0,01	0,12
MC1300 (TCP)	5 %	7 min	190 ± 40	-0,72 ± 0,04	0,13 ± 0,11	-0,68 ± 0,02	0,04
MC1700 (ZrCC)	5 %	10 min	530 ± 60	-1,01 ± 0,01	0,08 ± 0,01	-0,59 ± 0,02	0,42
B2040 (Zr/TiCC)	1,4 %	80 s	14 ± 10	-0,71 ± 0,04	1 ± 2	-0,72 ± 0,04	0,01
B30002 (TCP)	3 %	80 s	610 ± 90	-0,61 ± 0,02	0,09 ± 0,02	-0,50 ± 0,04	0,11
MC160/161 (ZrCC)	1%	40 s	226 ± 81	-0,92 ± 0,11	0,21 ± 0,06	-0,64 ± 0,03	0,29
CR614 (CCC)	1,5 %	3 min	521 ± 139	-0,72 ± 0,01	0,03 ± 0,001	-0,52 ± 0,03	0,20

Vse koncentracije so podane kot masni deleži, w (%).

Po 24-urni izpostavitvi na zraku so razlike v elektrokemijskem odzivu med posameznimi prevlekami relativno majhne, kar je razvidno tudi iz Slike 67a. Referenčni vzorec brez konverzijske prevleke (CP-AA3003) izkazuje najvišjo vrednost polarizacijskega upora 1300 kΩ cm^2 in hkrati najnižjo gostoto korozijskega toka 0,02 µA cm^{-2}, kar nakazuje, da v teh pogojih prisotnost konverzijske prevleke ne prispeva nujno k izboljšanju izmerjenega elektrokemijskega odziva.

Med preučevanimi prevlekami relativno visoke vrednosti R_p dosegajo prevleke B30002 (TCP), MC1700 (ZrCC) in CR614 (CCC), pri čemer se njihove vrednosti polarizacijskega upora gibljejo v območju od približno 500 kΩ cm^2 do 600 kΩ cm^2. Med njimi izstopa prevleka CR614 z najnižjo vrednostjo j_{kor} (0,03 µA cm^{-2}), medtem ko prevleki B30002 in MC1700 dosegata nekoliko višje vrednosti j_{kor}.

Nižje vrednosti polarizacijskega upora so bile izmerjene pri prevlekah MC160/161 in MC1300, kar kaže na slabšo zaščitno učinkovitost v primerjavi z zgoraj navedenimi prevlekami. Najslabše lastnosti izkazuje prevleka B2040 (Zr/TiCC), pri kateri je izmerjena zelo nizka vrednost R_p (14 kΩ cm^2) ter visoka gostota korozijskega toka (1 µA cm^{-2}), kar kaže na nezadostno zaščito površine.

Omeniti velja tudi, da prevleka MC1700 izkazuje najvišjo vrednost razlike potencialov (ΔE), kar lahko nakazuje na večjo odpornost proti lokalni koroziji.

Na podlagi predstavljenih rezultatov je mogoče zaključiti, da v pogojih izpostavitve na zraku konverzijske prevleke ne izboljšajo zaščitne učinkovitosti v primerjavi z referenčnim vzorcem CP-AA3003, kar je povezano z nizko agresivnostjo okolja ter stabilnostjo naravne oksidne plasti na površini aluminija.

8.2.2 Izpostavitev v raztopini NaCl

Po 24-urni naknadni izpostavitvi v 3,5 % raztopini NaCl se razlike v elektrokemijskem odzivu med posameznimi prevlekami izrazito povečajo, kar je razvidno iz Slike 67b. V nasprotju z izpostavitvijo na zraku večina konverzijskih prevlek v kloridnem mediju izkazuje izboljšano zaščitno učinkovitost v primerjavi z referenčnim vzorcem brez prevleke CP-AA3003, kar potrjuje njihov zaščitni učinek v agresivnejšem okolju.

Na Sliki 67b so predstavljene polarizacijske krivulje konverzijskih prevlek po 24-urni izpostavitvi v 3,5 % raztopini NaCl, v Tabeli 8.2 pa so predstavljene značilne vrednosti elektrokemijskih parametrov za izbrane optimalne pogoje priprave posameznih prevlek.

Tabela 8.2: Elektrokemijski parametri konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 24-urni izpostavi v 3,5 % NaCl.

Vzorec	**Koncentracija**	**Optimalni čas koverzije**	R_p/(kΩ cm²)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm⁻²)	E_{pr}/V	ΔE/V
CP-AA3003	-	-	740 ± 50	-0,80 ± 0,02	0,06 ± 0,03	-0,64 ± 0,02	0,17
ST650 (TCP)	10 % (v)	18 min	1927 ± 73	-0,76 ± 0,01	0,01 ± 0,01	-0,59 ± 0,04	0.17
MC1300 (TCP)	5 %	7 min	890 ± 70	-0,86 ± 0,01	0,05 ± 0,01	-0,67 ± 0,01	0,18
MC1700 (ZrCC)	5 %	10 min	2000 ± 500	-0,80 ± 0,02	0,01 ± 0,03	-0,63 ± 0,01	0,17
B2040 (Zr/TiCC)	1,4 %	80 s	50 ± 30	-0,67 ± 0,01	0,10 ± 0,06	-0,63 ± 0,01	0,03
B30002 (TCP)	3 %	80 s	840 ± 10	-0,76 ± 0,02	0,01 ± 0,07	-0,54 ± 0,01	-
MC160/161 (ZrCC)	1 %	40 s	1500 ± 537	-0,63 ± 0,03	0,03 ± 0,02	-0,38 ± 0,01	0,25
CR614 (CCC)	1,5 %	3 min	993 ± 13	-0,74 ± 0,03	0,03 ± 0,01	-0,52 ± 0,08	0,15

Če ni navedeno drugače, so vse koncentracije podane kot masni deleži, w (%); (v) označuje volumski delež.

Referenčni vzorec CP-AA3003 dosega vrednost R_p 740 kΩ cm² in j_{kor} 0,06 μA cm^{-2}. Večina konverzijskih prevlek v teh pogojih izkazuje višje vrednosti R_p in nižje vrednosti j_{kor}, kar potrjuje njihov pozitiven vpliv na korozijsko odpornost v kloridnem mediju.

Najvišje vrednosti polarizacijskega upora dosegata prevleki MC1700 (ZrCC) in ST650 (TCP), pri katerih znaša R_p 2000 kΩ cm² oziroma 1927 kΩ cm². Obe prevleki hkrati izkazujeta tudi najnižjo gostoto korozijskega toka (0,01 µA cm^{-2}), kar kaže na njuno najboljšo zaščitno učinkovitost v obravnavanem mediju. Visoko zaščitno učinkovitost izkazuje tudi prevleka MC160/161 (ZrCC), pri kateri je izmerjen R_p 1500 kΩ cm² in j_{kor} 0,03 µA cm^{-2}.

Klasična kromatna konverzijska prevleka CR614 (CCC) dosega R_p 993 kΩ cm² in j_{kor} 0,03 µA cm^{-2}, kar pomeni, da jo po zaščitni učinkovitosti presegajo prevleke MC1700, ST650 in MC160/161. Prevleki MC1300 in B30002 izkazujeta nekoliko nižje vrednosti polarizacijskega upora, 890 oziroma 840 kΩ cm², zato je njuna zaščitna učinkovitost manj izrazita, vendar še vedno primerljiva oziroma boljša od referenčnega vzorca CP-AA3003.

Najslabše lastnosti tudi v tem mediju izkazuje prevleka B2040 (Zr/TiCC), pri kateri je izmerjena nizka vrednost R_p 50 kΩ cm² in razmeroma visoka gostota korozijskega toka, 0,10 µA cm^{-2}, kar kaže na nezadostno zaščito površine.

Največjo odpornost proti lokalni koroziji izkazuje prevleka MC160/161, kar je razvidno iz najvišje vrednosti razlike potencialov (ΔE).

Na podlagi predstavljenih rezultatov je mogoče zaključiti, da v raztopini NaCl večina preučevanih konverzijskih prevlek izboljša korozijsko odpornost zlitine AA3003 v primerjavi z referenčnim vzorcem brez prevleke. Pri tem nekatere prevleke, zlasti MC1700, ST650 in MC160/161, izkazujejo primerljivo ali celo boljšo zaščitno učinkovitost kot klasična kromatna konverzijska prevleka CR614.

8.2.3 Izpostavitev v simuliranem kislem dežju

Polarizacijske krivulje konverzijskih prevlek na zlitini AA3003 po 24-urni izpostavitvi v simuliranem kislem dežju so prikazane na Sliki 67c, ustrezne vrednosti elektrokemijskih parametrov za izbrane optimalne pogoje priprave pa so podane v Tabeli 8.3.

Tabela 8.3: Elektrokemijski parametri konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 24-urni izpostavi v simuliranem kislem dežju.

Vzorec	**Koncentracija**	**Optimalni čas koverzije**	R_p/(kΩ cm²)	E_{kor}/V	j_{kor}/(µA cm⁻²)
CP-AA3003	-	-	830 ± 230	-0,76 ± 0,01	0,06 ± 0,03
ST650 (TCP)	10 % (v)	18 min	1545 ± 716	0,66 ± 0,22	0,03 ± 0,02
MC1300 (TCP)	5 %	80 s	520 ± 260	-0,58 ± 0,16	0,08 ± 0,01
MC1700 (ZrCC)	5 %	120 s	1200 ± 320	-0,59 ± 0,05	0,05 ± 0,02
B2040 (Zr/TiCC)	1,4 %	18 min	990 ± 570	-0,16 ± 0,01	0,03 ± 0,01
B30002 (TCP)	3 %	80 s	880 ± 110	-0,79 ± 0,14	0,06 ± 0,05
MC160/161 (ZrCC)	1 %	18 min	286 ± 196	-0,46 ± 0,18	0,11 ± 0,16
CR614 (CCC)	1,5 %	3 min	517 ± 231	-0,43 ± 0,07	0,03 ± 0,01

Če ni navedeno drugače, so vse koncentracije podane kot masni deleži, w (%); (v) označuje volumski delež.

V primerjavi z rezultati v raztopini NaCl so razlike med posameznimi prevlekami v simuliranem kislem dežju manj izrazite, kar je povezano z nižjo agresivnostjo tega okolja. Referenčni vzorec brez konverzijske prevleke CP-AA3003 dosega vrednost R_p 830 kΩ cm² in j_{kor} 0,06 µA cm⁻², kar potrjuje relativno ugoden elektrokemijski odziv v tem mediju.

Najugodnejši elektrokemijski odziv izkazujeta prevleki ST650 (TCP) in MC1700 (ZrCC), pri katerih znaša R_p 1545 kΩ cm² oziroma 1200 kΩ cm², medtem ko so vrednosti j_{kor} 0,03 µA cm⁻² in 0,05 µA cm⁻².

Prevleka B2040 (Zr/TiCC), obravnavana pri času konverzije 18 min, dosega vrednost R_p 990 kΩ cm² in j_{kor} 0,03 µA cm⁻², kar kaže na izboljšan elektrokemijski odziv v primerjavi z referenčnim vzorcem, vendar je ta manj izrazit kot pri prevlekah ST650 in MC1700. Izbira tega časa konverzije (18 min) temelji na boljši ponovljivosti meritev v primerjavi z daljšimi časi (50 min), pri katerih je bil zaznan nestabilen elektrokemijski odziv (Poglavje 7.2.2, Tabela 7.2, Slika 52).

Prevleki B30002 in MC1300 dosegata vrednosti polarizacijskega upora, primerljive z referenčnim vzorcem CP-AA3003, kar kaže na omejen dodaten zaščitni učinek v tem mediju.

Najslabše lastnosti izkazuje prevleka MC160/161 (ZrCC), pri kateri so izmerjene najnižje vrednosti R_p in najvišje vrednosti j_{kor}.

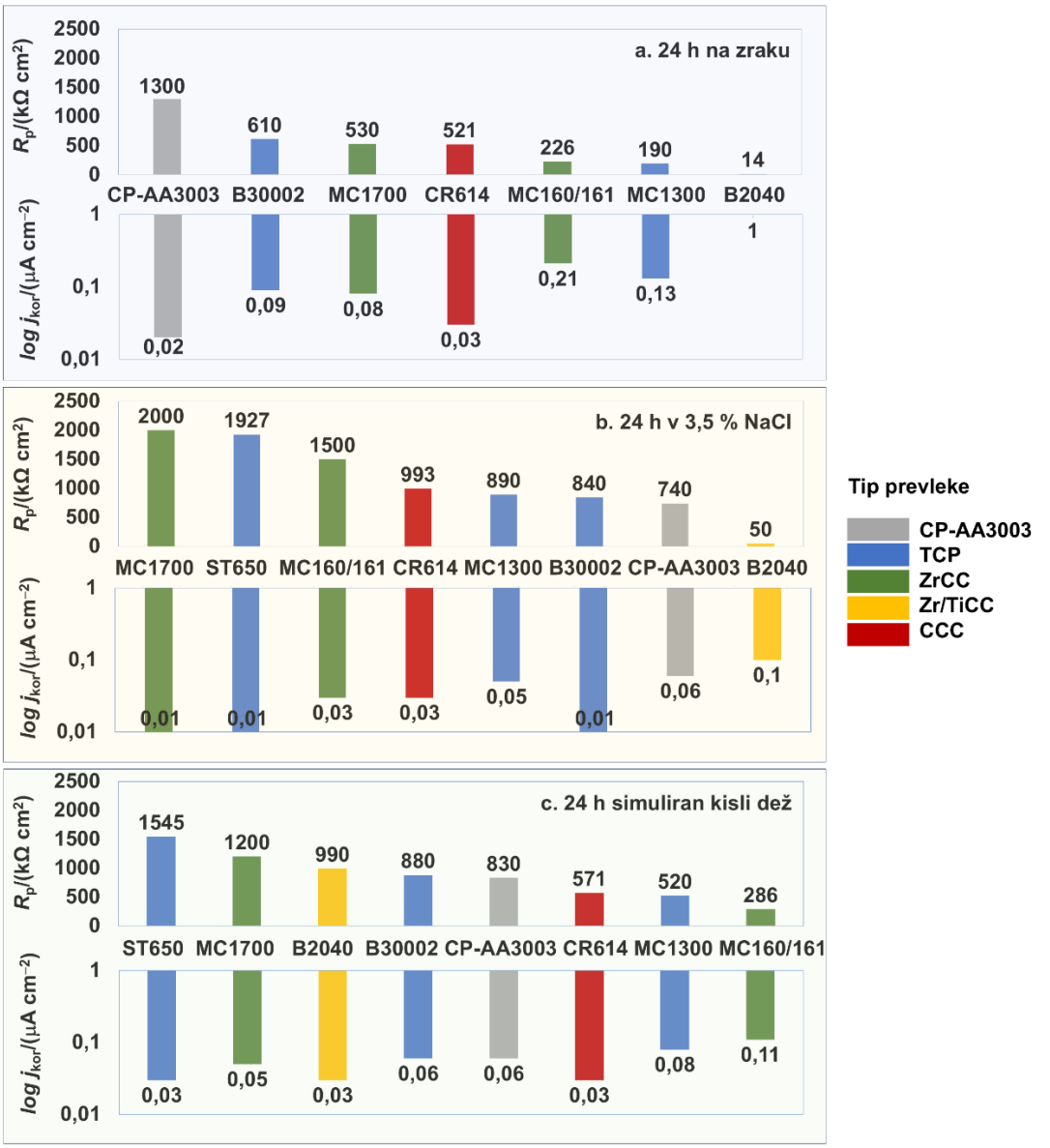
Zanimivo je, da tudi klasična kromatna konverzijska prevleka CR614 (CCC) v tem mediju ne izkazuje izrazito boljših lastnosti v primerjavi z ostalimi prevlekami, saj so izmerjene vrednosti primerljive z nekromatnimi prevlekami.

Na podlagi predstavljenih rezultatov je mogoče zaključiti, da so razlike v zaščitni učinkovitosti posameznih prevlek v simuliranem kislem dežju manj izrazite kot v raztopini NaCl. Kljub temu določene prevleke, zlasti ST650, MC1700 in B2040, izkazujejo nekoliko

ugodnejši elektrokemijski odziv, medtem ko pri ostalih prevlekah dodatni zaščitni učinek ni izrazit oziroma je primerljiv z referenčnim vzorcem.

Za celovitejšo primerjavo zaščitne učinkovitosti posameznih prevlek v vseh obravnavanih okoljih (zrak, NaCl in simuliran kisli dež) je na Sliki 68 prikazan primerjalni prikaz R_p in j_{kor}. V posameznih grafih je vrstni red prevlek razporejen glede na vrednosti R_p, kar omogoča neposredno oceno relativne učinkovitosti sistemov v posameznem okolju.

Primerjalni prikaz potrjuje, da se relativna učinkovitost posameznih prevlek spreminja glede na okolje, pri čemer se kot najbolj stabilni sistemi izkazujejo prevleke ST650 in MC1700, medtem ko so druge prevleke izraziteje odvisne od pogojev izpostavitve.

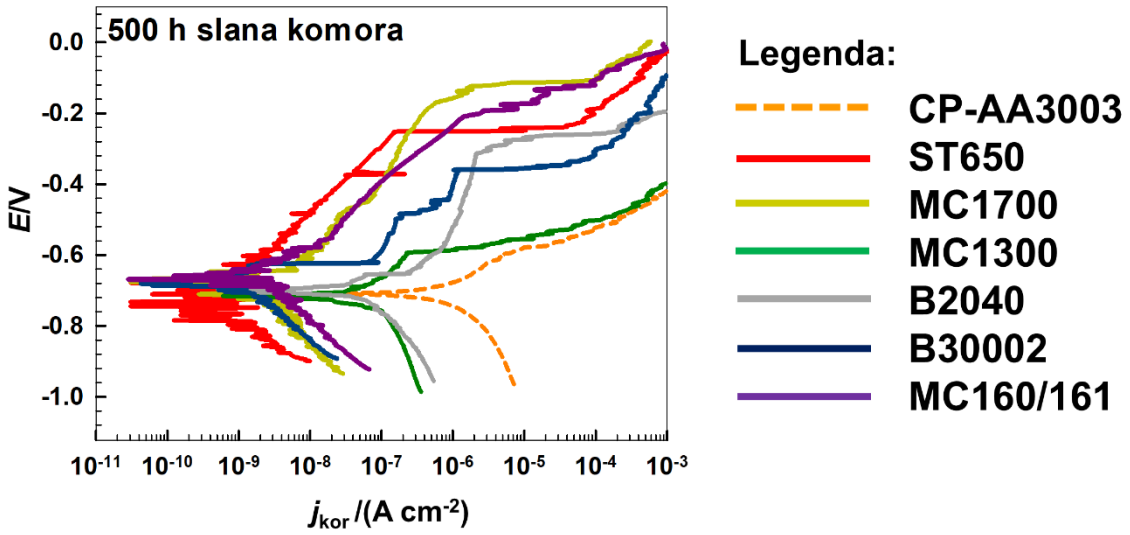


Slika 68: Primerjalni prikaz polarizacijskega upora (R_p) in gostote korozijskega toka (j_{kor}) konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 24-urni naknadni obdelavi v različnih okoljih: (a) zrak, (b) 3,5 % NaCl in (c) simuliran kisli dež. Vrednosti j_{kor} so prikazane na logaritemski skali.

8.3 Primerjava po 500 h izpostave v slani komori

V tem poglavju je predstavljen elektrokemijski odziv okolju prijaznejših konverzijskih prevlek brez kromata na aluminijevi zlitini AA3003 po dolgotrajni izpostavitvi v slani komori (500 h), kar omogoča realnejšo oceno njihove zaščitne učinkovitosti v pogojih pospešene korozije.

Polarizacijske krivulje izbranih prevlek po izpostavitvi v slani komori so prikazane na Sliki 69, pripadajoče vrednosti elektrokemijskih parametrov za optimalne pogoje priprave pa so podane v Tabeli 8.4. V analizo so vključene nekromatne konverzijske prevleke ter referenčni vzorec CP-AA3003, medtem ko podatki za CCC za ta tip izpostavitve niso na voljo.



Slika 69: Potenciodinamske polarizacijske krivulje konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 500 h izpostave v slani komori, izmerjene v 3,5 % NaCl. dE/dt=1 mV/s. Elektrokemijski parametri so podani v Tabeli 8.4. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Rezultati kažejo, da so razlike v zaščitni učinkovitosti posameznih prevlek po dolgotrajni izpostavitvi bistveno bolj izrazite kot po 24 h. Referenčni vzorec CP-AA3003 izkazuje izrazito degradacijo, kar se odraža v nizki vrednosti polarizacijskega upora (36 kΩ cm²) in visoki gostoti korozijskega toka (1,0 µA cm^{-2}).

Najvišjo zaščitno učinkovitost izkazuje prevleka ST650 (TCP), pri kateri znaša R_p 8800 kΩ cm², gostota korozijskega toka pa 0,0004 µA cm^{-2}. Zelo dobre lastnosti izkazuje tudi prevleka B30002 (TCP), pri kateri znaša R_p 5300 kΩ cm² in j_{kor} 0,001 µA cm^{-2}, čeprav je pri tej prevleki opazen večji raztros izmerjenih vrednosti R_p. Visoko zaščitno učinkovitost prevlek ST650 in B30002 dodatno potrjujeta tudi najvišji vrednosti razlike potencialov ΔE, kar kaže na večjo odpornost proti lokalnemu preboju plasti.

Tabela 8.4: Elektrokemijski parametri konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 500 h izpostave v slani komori.

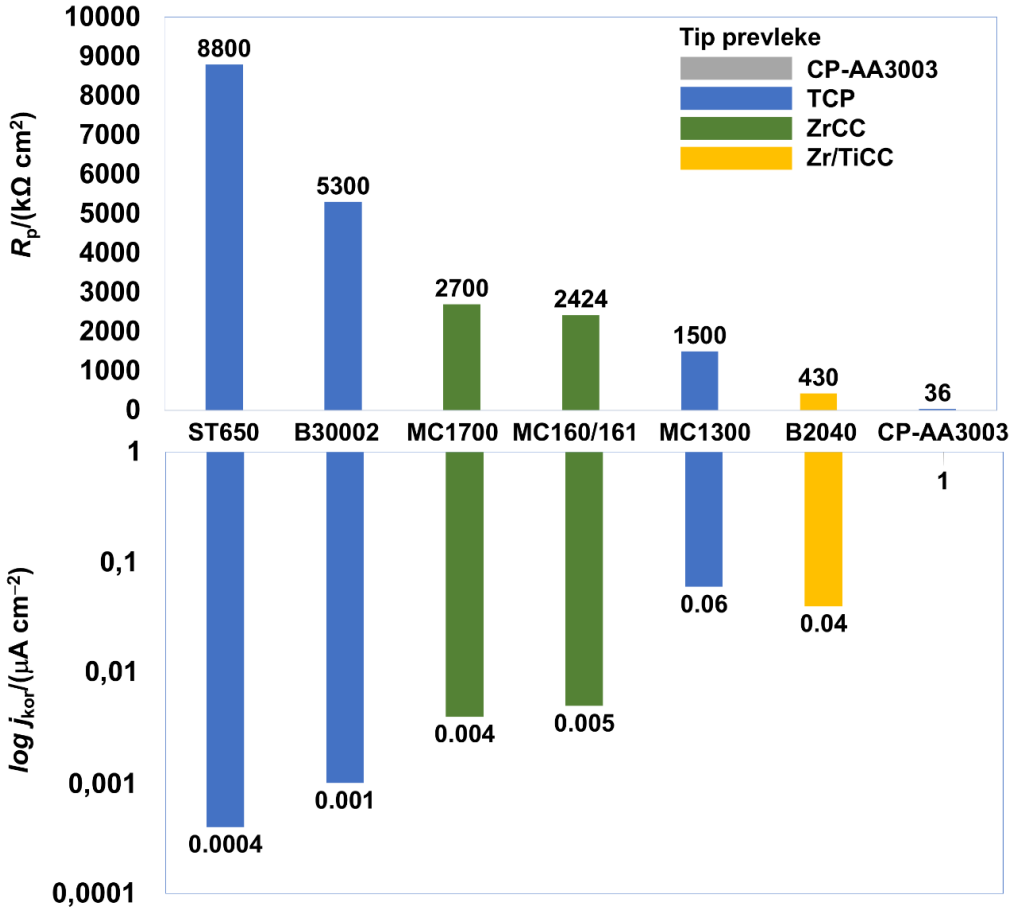
Vzorec	**Koncentracija**	**Optimalni čas koverzije**	R_p/(kΩ cm²)	E_{kor}/V	j_{kor}/(µA cm⁻²)	E_{pr}/V	ΔE/V
CP-AA3003	-	-	36 ± 3	-0,71 ± 0,01	1,0 ± 0,4	-0,59 ± 0,01	0,13
ST650 (TCP)	10 % (v)	11 min	8800 ± 1700	-0,64 ± 0,20	0,0004 ± 0,001	-0,24 ± 0,02	0,39
MC1300 (TCP)	5 %	18 min	1500 ± 1500	-0,68 ± 0,06	0,06 ± 0,02	-0,60 ± 0,002	0,08
MC1700 (ZrCC)	5 %	10 min	2700 ± 50	-0,72 ± 0,01	0,004 ± 0,002	-0,44 ± 0,05	0,28
B2040 (Zr/TiCC)	1,4 %	80 s	430 ± 80	-0,67 ± 0,03	0,04 ± 0,01	-0,33 ± 0,02	0,35
B30002 (TCP)	3 %	18 min	5300 ± 3100	-0,83 ± 0,20	0,001 ± 0,001	-0,44 ± 0,07	0,39
MC160/161 (ZrCC)	1 %	18 min	2424 ± 789	-0,69 ± 0,01	0,005 ± 0,004	-0,21 ± 0,01	0,33

Če ni navedeno drugače, so vse koncentracije podane kot masni deleži, w (%); (v) označuje volumski delež.

Med prevlekami na osnovi cirkonija (ZrCC) izkazujeta najboljši odziv MC1700 in MC160/161, pri katerih znašata R_p 2700 kΩ cm² oziroma 2424 kΩ cm², medtem ko so vrednosti j_{kor} nizke (od 0,004 µA cm^{-2} do 0,005 µA cm^{-2}). Ti prevleki tako izkazujeta stabilno, vendar nekoliko nižjo zaščitno učinkovitost v primerjavi s TCP sistemi.

Prevleka MC1300 dosega nižjo vrednost polarizacijskega upora (1500 kΩ cm²) in višjo gostoto korozijskega toka (0,06 µA cm^{-2}), kar kaže na slabšo zaščito v dolgotrajnih pogojih. Najslabšo zaščitno učinkovitost med prevlekami izkazuje B2040 (Zr/TiCC), pri kateri znaša R_p 430 kΩ cm², kar potrjuje omejeno stabilnost te prevleke pri dolgotrajni izpostavitvi.

Na podlagi predstavljenih rezultatov je mogoče zaključiti, da po dolgotrajni izpostavitvi v slani komori najvišjo zaščitno učinkovitost izkazujejo TCP prevleke, predvsem ST650 in B30002, medtem ko prevleke na osnovi cirkonija (MC1700 in MC160/161) dosegajo nekoliko nižje, vendar stabilne vrednosti. Prevleki MC1300 in zlasti B2040 izkazujeta slabšo zaščitno učinkovitost, medtem ko referenčni vzorec CP-AA3003 kaže izrazito degradacijo. Rezultati potrjujejo, da se razlike med posameznimi sistemi z daljšanjem časa izpostavitve izraziteje pokažejo, kar poudarja pomen dolgoročnih preskusov za ovrednotenje zaščitne učinkovitosti konverzijskih prevlek. Za lažjo primerjavo so na Sliki 70 grafično prikazane vrednosti polarizacijskega upora in gostote korozijskega toka, pri čemer grafični prikaz omogoča jasno razvrstitev prevlek glede na zaščitno učinkovitost.



Slika 70: Primerjalni prikaz polarizacijskega upora (R_p) in gostote korozijskega toka (j_{kor}) konverzijskih prevlek na CP-AA3003 po 500-urni izpostavitvi v slani komori. Vrednosti j_{kor} so prikazane na logaritemski skali.

Čeprav po 500 h izpostave v slani komori niso bile izvedene dodatne površinske analize, rezultati elektrokemijskih meritev kažejo na nadaljnjo stabilizacijo nekaterih konverzijskih prevlek, predvsem TCP. Na podlagi XPS, SEM/EDS analiz, izvedenih na izbranih TCP (ST650 in MC1300) in ZrCC (MC1700) prevlekah po 24 h izpostavitvi v raztopini NaCl, ter ugotovitev iz literature [9], [11], [46], [48], [49], [54] je mogoče izboljšanje zaščitnih lastnosti povezati z več sočasnimi procesi. Med njimi so nadaljnja rast in hidratacija aluminijeve oksidne plasti, pretvorba fluoridnih zvrsti v stabilnejše oksidne oziroma hidroksidne oblike, zgoščevanje zaščitne plasti ter postopno zapiranje por in drugih mikrodefektov. Pri TCP prevlekah lahko k dolgoročni stabilnosti dodatno prispevajo tudi kromovi oksidi in hidroksidi, medtem ko nekatere študije poročajo o možni delni oksidaciji Cr(III) v Cr(VI) med staranjem ali izpostavitvijo korozijskim razmeram [48], [49]. Ker po 500 h niso bile izvedene dodatne površinske analize, navedenih mehanizmov v okviru te raziskave ni bilo mogoče neposredno potrditi za vse preučevane sisteme.

8.4 Zaključki

V 8. poglavju je bila izvedena primerjalna analiza zaščitne učinkovitosti komercialnih konverzijskih prevlek na aluminijevi zlitini AA3003 v različnih korozijskih okoljih. Na osnovi potenciodinamskih polarizacijskih meritev po izpostavitvi na zraku, v raztopini NaCl, v simuliranem kislem dežju ter po dolgotrajni izpostavitvi v slani komori je mogoče izpostaviti naslednje ugotovitve:

1. Zaščitna učinkovitost konverzijskih prevlek je izrazito odvisna od korozijskega medija. Po 24-urni izpostavitvi so razlike med posameznimi sistemi manj izrazite, zlasti v simuliranem kislem dežju, kjer tudi referenčni vzorec brez prevleke izkazuje relativno ugoden elektrokemijski odziv.

2. V kloridnem mediju (NaCl) večina konverzijskih prevlek izboljša korozijsko odpornost v primerjavi s kemijsko obdelanim vzorcem, pri čemer posamezne prevleke nudijo različno stopnjo zaščitne učinkovitosti. Najugodnejši elektrokemijski odziv izkazujejo prevleke ST650 (TCP), MC1700 (ZrCC) in MC160/161 (ZrCC).

3. V simuliranem kislem dežju dodatni zaščitni učinek konverzijskih prevlek ni izrazit, saj so izmerjene vrednosti elektrokemijskih parametrov pri večini sistemov primerljive z referenčnim vzorcem. V teh pogojih izstopajo predvsem prevleke ST650 (TCP), MC1700 (ZrCC) in B2040 (Zr/TiCC), vendar so razlike med sistemi manj izrazite kot v kloridnem okolju.

4. Dolgotrajna izpostavitev v slani komori (500 h) bistveno poveča razlike med posameznimi prevlekami in omogoča realnejšo oceno zaščitne učinkovitosti. V teh pogojih najvišjo zaščitno učinkovitost izkazujejo TCP prevleke, predvsem ST650 in B30002, ki dosegata najvišje vrednosti polarizacijskega upora in najnižje vrednosti gostote korozijskega toka. Prevleke na osnovi cirkonija (ZrCC) izkazujejo stabilen, vendar nekoliko nižji zaščitni učinek v primerjavi s TCP sistemi. Nasprotno prevleka B2040 (Zr/TiCC) ne dosega primerljive učinkovitosti, zlasti pri dolgotrajni izpostavitvi, kar kaže na omejeno stabilnost zaščitne plasti.

Rezultati primerjalne analize kažejo, da lahko okoljsko sprejemljive konverzijske prevleke brez kromata, zlasti sistemi na osnovi trivalentnega kroma (TCP), na aluminijevi zlitini AA3003 v agresivnih okoljih izkazujejo primerljivo ali celo boljšo zaščitno učinkovitost kot klasične kromatne prevleke. Pri tem TCP prevleke v večini preučevanih pogojev izkazujejo najvišjo zaščitno učinkovitost, sledijo prevleke na osnovi cirkonija (ZrCC), medtem ko prevleke tipa Zr/TiCC izkazujejo izrazitejšo odvisnost od pogojev izpostavitve in nižjo dolgoročno stabilnost.

Poglavje 9

Zaključek

V doktorski disertaciji je bila sistematično obravnavana korozijska odpornost aluminijeve zlitine AA3003, ki vsebuje mangan kot glavni legirni element, ter možnosti njenega izboljšanja z uporabo okolju prijaznejših konverzijskih prevlek brez šestvalentnega kroma. Raziskava je bila zasnovana z namenom poglobljenega razumevanja mehanizmov korozije v različnih okoljskih pogojih ter kritične ocene učinkovitosti sodobnih konverzijskih sistemov na osnovi cirkonija, titana in trivalentnega kroma. Poseben poudarek je bil namenjen povezovanju kratkotrajnih elektrokemijskih meritev z dolgoročnim obnašanjem materiala med izpostavitvijo v agresivnem kloridnem okolju, kar omogoča realnejšo in industrijsko relevantno oceno zaščitne učinkovitosti preučevanih prevlek.

Korozijsko obnašanje aluminijeve zlitine AA3003

Rezultati raziskave so potrdili, da aluminijeva zlitina AA3003 kljub naravni pasivaciji z aluminijevim oksidom ni odporna proti lokaliziranim korozijskim pojavom, zlasti v prisotnosti kloridnih ionov. Elektrokemijske meritve so pokazale, da se v raztopini 3,5 % NaCl, ki simulira kovini agresivno okolje, ki vsebuje kloridne ione, sposobne povzročitve poškodb na naravni oksidni plasti, hitro vzpostavijo pogoji za lokalni korozijski napad. Slednji se na elektrokemijskem odzivu odraža v ozkem pasivnem območju in povečani gostoti korozijskega toka. Takšno obnašanje vodi v razvoj lokalne jamičaste korozije, ki predstavlja ključno omejitev za uporabo zlitine AA3003 v zahtevnejših okoljih.

V simuliranem kislem dežju, ki ne vsebuje kloridnih ionov in simulira izpostavitev kovine v urbanem okolju, je bilo korozijsko obnašanje manj izrazito, kar potrjuje pomemben vpliv narave elektrolita na hitrost in mehanizem korozijskih procesov. Primerjava rezultatov v obeh okoljih je pokazala, da na podlagi meritev v manj agresivnih elektrolitih ni mogoče enoznačno napovedovati obnašanja materiala v kloridnem okolju. Kemijska obdelava površine se je izkazala kot pomemben dejavnik pri začetnem elektrokemijskem odzivu, vendar sama po sebi ne zagotavlja dolgoročne zaščite v agresivnem okolju, kar potrjuje potrebo po dodatni površinski zaščiti.

Vloga spremljanja potenciala odprtega tokokroga

Spremljanje potenciala odprtega tokokroga (OCP) se je pri vseh preučevanih konverzijskih sistemih izkazalo kot izjemno uporabno orodje za razumevanje poteka tvorbe konverzijskih prevlek in za določitev značilnih časov konverzije. Potek OCP je pri vseh sistemih kazal večfazno obnašanje, povezano z začetno aktivacijo aluminijeve površine, raztapljanjem naravne oksidne plasti ter postopno rastjo in zgoščevanjem konverzijske plasti.

Primerjava med posameznimi sistemi je pokazala izrazite razlike v kinetiki začetnih procesov. Pri nekaterih prevlekah je bil minimum OCP dosežen zelo hitro, kar kaže na

intenzivno aktivacijo podlage, medtem ko je bil pri drugih sistemih potek počasnejši in bolj postopen. Ti rezultati potrjujejo, da spremljanje OCP omogoča ne le določitev optimalnih časov konverzije, temveč tudi kvalitativno oceno ravnotežja med raztapljanjem aluminijeve podlage in rastjo zaščitne plasti, kar se neposredno odraža v končni zaščitni učinkovitosti prevleke.

Učinkovitost konverzijskih prevlek na osnovi trivalentnega kroma (TCP)

Konverzijske prevleke na osnovi trivalentnega kroma (TCP), kot so sistemi SurTec® 650, MAVOMcoat 1300 in Bonderite® M-NT 30002, so v splošnem izkazovale ugodnejše zaščitno obnašanje v primerjavi z drugimi preučevanimi sistemi. Njihova zaščitna učinkovitost pa ni bila neposredno sorazmerna s časom konverzije niti zgolj z absolutnimi vrednostmi polarizacijske upornosti.

Elektrokemijske meritve so pokazale, da se zaščitni učinek TCP prevlek pogosto ne izrazi takoj po nanosu in sušenju na zraku, temveč postane jasno razviden šele po daljši izpostavitvi v kloridnem okolju. Posebej pomemben parameter pri oceni učinkovitosti TCP sistemov se je izkazala razlika med prebojnim in korozijskim potencialom (ΔE), ki odraža odpornost proti lokalnemu preboju pasivne plasti. V več primerih so TCP prevleke izkazovale izboljšano anodno stabilnost tudi v primerih, ko splošni barierni parametri (R_p in j_kor) niso kazali izrazitega izboljšanja.

Rezultati potrjujejo, da zaščitne učinkovitosti TCP prevlek ni mogoče ocenjevati na podlagi enega samega elektrokemijskega kriterija, temveč zahteva celostno interpretacijo elektrokemijskega odziva ter upoštevanje časovne stabilnosti zaščitne plasti v agresivnem okolju.

Učinkovitost cirkonijevih konverzijskih prevlek (ZrCC)

Cirkonijeve konverzijske prevleke, predstavljene s sistemi MAVOMcoat 1700 in MAVOMcoat 160/161, so pokazale izrazito odvisnost zaščitnega učinka od časa konverzije, pogojev naknadne obdelave in vrste preskusa. Kratkotrajne elektrokemijske meritve po sušenju na zraku pogosto niso pokazale bistvenega izboljšanja v primerjavi s kemijsko obdelanim substratom, kar bi lahko vodilo do podcenjevanja njihove zaščitne učinkovitosti.

V kloridnem okolju in zlasti pri dolgotrajni izpostavitvi v slani komori pa so ZrCC sistemi izkazovali izrazito izboljšano stabilnost, višje vrednosti polarizacijske upornosti in bistveno nižje gostote korozijskega toka. Rezultati so pokazali, da se optimalni čas konverzije, določen na osnovi kratkotrajnih elektrokemijskih preskusov, ne ujema nujno z optimalnim časom za dolgoročno zaščito. To potrjuje, da procesi zgoščevanja, zapiranja defektov in postopne stabilizacije konverzijske plasti potekajo s časom in postanejo relevantni šele pri daljši izpostavitvi v agresivnem okolju.

Učinkovitost Ti/ZrCC konverzijskih prevlek

Ti/ZrCC konverzijska prevleka Bonderite® M-NT 2040 se je v okviru te raziskave izkazala kot elektrokemijsko najmanj učinkovit sistem za zaščito aluminijeve zlitine AA3003. Ne glede na preučevane procesne parametre – čas konverzije, temperaturo nanosa in koncentracijo kopeli – prevleka ni vzpostavila stabilnega zaščitnega delovanja v kloridnem okolju.

Elektrokemijski parametri so kazali nizke vrednosti polarizacijske upornosti, povišane gostote korozijskega toka in ozko pasivno območje, kar kaže na prevlado raztapljanja aluminijeve podlage nad rastjo zaščitne plasti. Takšno obnašanje je skladno z zelo kislim okoljem konverzijske kopeli, ki ne omogoča stabilnega lokalnega zvišanja pH na površini aluminija, potrebnega za učinkovito obarjanje Zr- in Ti-hidroksidnih spojin. Na osnovi teh rezultatov je mogoče sklepati, da Ti/ZrCC konverzijska prevleka v preučevanih pogojih ne

vzpostavi enotnega in dolgoročno stabilnega zaščitnega delovanja, temveč deluje kot tanek in elektrokemijsko nestabilen površinski sloj.

Pomen izbire preskusnega okolja in dolgoročne stabilnosti

Primerjava rezultatov v raztopini 3,5 % NaCl, simuliranem kislem dežju in slani komori je jasno pokazala, da zaščitni učinek konverzijskih prevlek ni univerzalen, temveč je močno odvisen od narave korozijskega okolja in časa izpostavitve. V simuliranem kislem dežju so bili elektrokemijski parametri praviloma ugodnejši za vse sisteme, vendar razlike med prevlekami pogosto niso bile izrazite, kar potrjuje omejeno sposobnost tega okolja za razločevanje zaščitne učinkovitosti.

Nasprotno pa kloridno okolje in preskusi v slani komori predstavljajo bistveno strožji in realnejši preizkus zaščitnih lastnosti, saj razkrijejo tako kratkoročne kot dolgoročne pomanjkljivosti konverzijskih plasti. Rezultati potrjujejo, da zgolj kratkotrajni elektrokemijski preskusi ne zadostujejo za zanesljivo napoved dolgoročne zaščitne učinkovitosti konverzijskih prevlek.

Disertacija celostno pokaže, da zaščitna učinkovitost konverzijskih prevlek na aluminijevi zlitini AA3003 ni odvisna zgolj od njihove kemijske osnove, temveč od kompleksne interakcije med procesnimi parametri nanosa, naravo korozijskega okolja in časovno stabilnostjo nastale zaščitne plasti. Raziskava potrjuje, da prehod na okoljsko sprejemljive sisteme brez Cr(VI) zahteva poglobljeno razumevanje mehanizmov tvorbe in dolgoročnega obnašanja prevlek, ne zgolj zamenjave kemikalij.

Ugotovitve disertacije nudijo znanstveno utemeljena izhodišča za izbiro in optimizacijo konverzijskih prevlek v industrijski praksi ter prispevajo k razvoju trajnostnih površinskih obdelav, ki ob upoštevanju zakonodajnih omejitev zagotavljajo tudi zadostno dolgoročno korozijsko zaščito aluminijevih zlitin. Na podlagi vseh ugotovitev je mogoče zaključiti, da konverzijske prevleke na osnovi trivalentnega kroma predstavljajo najbolj perspektivno trajnostno rešitev za zaščito aluminijeve zlitine AA3003 v agresivnih korozijskih okoljih.

9.1 Vrednotenje hipotez

V okviru doktorske disertacije sta bili zastavljeni dve hipotezi, ki sta se nanašali na vpliv konverzijskih prevlek na korozijsko obnašanje aluminijeve zlitine AA3003 ter na primerjavo učinkovitosti okolju prijaznejših konverzijskih prevlek brez kromata s klasičnimi kromatnimi prevlekami. Na podlagi izvedenih eksperimentalnih raziskav in analize rezultatov je mogoče njuno veljavnost ovrednotiti, kot sledi:

Hipoteza 1: Konverzijske prevleke ugodno vplivajo na korozijsko obnašanje aluminijeve zlitine AA3003 po daljšem času izpostavitve raztopini NaCl in umetnemu kislemu dežju.

Rezultati raziskave so pokazali, da konverzijske prevleke v kloridnem okolju (3,5 % NaCl) praviloma izboljšajo korozijsko odpornost v primerjavi s kemijsko obdelanim vzorcem. Ta vpliv se izraziteje pokaže po 24-urni izpostavitvi in še posebej po dolgotrajni izpostavitvi v slani komori (500 h), kjer so bile med posameznimi sistemi ugotovljene bistveno večje razlike v zaščitni učinkovitosti.

V simuliranem kislem dežju dodatni zaščitni učinek večine konverzijskih prevlek ni bil izrazit, saj so bile vrednosti elektrokemijskih parametrov pogosto primerljive z referenčnim vzorcem. To kaže, da vpliv prevlek v tem mediju ni enoznačen in je v veliki meri odvisen od specifičnega sistema ter pogojev priprave.

Na podlagi teh ugotovitev je mogoče zaključiti, da je hipoteza 1 delno potrjena, saj je bil ugoden vpliv konverzijskih prevlek jasno izkazan v kloridnem okolju, medtem ko v simuliranem kislem dežju ta vpliv ni bil sistematično potrjen.

Hipoteza 2: Z ustrezno optimizacijo parametrov konverzijske kopeli je mogoče doseči, da prevleke TCP, ZrCC in Zr/TiCC izkazujejo korozijsko odpornost, primerljivo s klasičnimi kromatnimi konverzijskimi prevlekami.

Primerjalna analiza je pokazala, da lahko okoljsko sprejemljive konverzijske prevleke brez Cr(VI), zlasti sistemi na osnovi trivalentnega kroma (TCP), v določenih pogojih izkazujejo primerljivo ali celo boljšo zaščitno učinkovitost kot klasične kromatne konverzijske prevleke (CCC). Ta primerjava temelji na rezultatih potenciodinamskih meritev po 24-urni izpostavitvi vzorcev na zraku, v raztopini NaCl in v simuliranem kislem dežju. Najizrazitejše razlike med sistemi so bile ugotovljene v kloridnem mediju (NaCl).

Hkrati rezultati kažejo, da zaščitna učinkovitost ni odvisna zgolj od kemijske sestave prevleke, temveč tudi od procesnih parametrov in vrste korozijskega okolja.

Na tej osnovi je mogoče zaključiti, da lahko izbrani nekromatni sistemi ob ustrezni optimizaciji dosežejo enakovredno ali izboljšano zaščito v primerjavi s kromatnimi prevlekami v okviru obravnavanih preskusnih pogojev, zato je hipoteza 2 potrjena.

9.2 Nadaljne študije na konverzijskih prevlekah

Po opravljenih raziskavah se odpirajo nova vprašanja in možnosti za nadaljnji razvoj konverzijskih prevlek za zaščito aluminijeve zlitine AA3003. Med pomembnejše smeri nadaljnjih raziskav sodijo:

- sprememba sestave prevleke z sinergijskim delovanjem različnih kovinskih ionov (npr. Zr z dodatkom cerija, molibdena,…)
- vpliv sestave konverzijske prevleke na adhezijo vrhnje organske prevleke ter posledičen vpliv na protikorozijsko zaščito
- podrobnejša morfološka in kemijska karakterizacija površine po dolgotrajni izpostavitvi korozijskim okoljem (npr. po 500 h izpostavitve v slani komori) z uporabo naprednih analiznih metod, kot so SEM/EDS, XPS in ToF-SIMS, za boljše razumevanje degradacijskih mehanizmov prevlek
- raziskave povezave med kemijsko sestavo, debelino in mikrostrukturo konverzijskih prevlek ter njihovimi elektrokemijskimi in zaščitnimi lastnostmi
- vrednotenje učinkovitosti izbranih konverzijskih prevlek v daljših časovnih obdobjih in v kompleksnejših okoljskih pogojih, ki bi bolje posnemali dejanske pogoje uporabe
- preučevanje vpliva procesnih parametrov priprave konverzijskih prevlek (pH, temperatura, koncentracija kopeli in čas obdelave) na strukturo, sestavo in dolgoročno stabilnost prevlek na aluminijevi zlitini AA3003, za katero so v primerjavi z nekaterimi drugimi aluminijevimi zlitinami podatki o vplivu teh parametrov v literaturi še vedno omejeni.

Dodatek A

Dopolnilni podatki

A.1 Parametri, uporabljeni pri dekonvoluciji XPS spektrov za karakterizacijo SurTec® 650 (Poglavje 5)

XPS spektri so bili obdelani z odštevanjem ozadja po nelinearni iterativni metodi Shirley in obdelani s programom XFIT, ki ga je razvil Wolff [B1]. Ta metoda temelji na postopku najmanjših kvadratov s poskusi in napakami, pri čemer so vrhovi opisani z Gaussovo/Lorentzovo kombinacijo na podlagi metode Sherwood [B2]. Spektri so bili ovrednoteni z uporabo standardnih vrhov, katerih parametri, tj. vezavna energija (*E*b), širina in Gaussova/Lorentzova razmerja, so se med postopkom prileganja le minimalno spreminjali. Dovoljena odstopanja vezavne energije in širine vrhov so navedena v tabeli B1. S tem postopkom prileganja je bilo mogoče določiti višino in površino posameznih prispevnih vrhov ter tako ločiti izmerjene spektre Cr 2p, Zr 3d, O 1s in F 1s in določiti prispevke posameznih spojin.

Postopek prileganja je bil izveden z uporabo referenčnih komponentnih vrhov, določenih eksperimentalno. Kot referenčni standardi so bili uporabljeni ionsko očiščeni kovinski vzorci ter kovinski vzorci, oksidirani v kisikovi atmosferi pri povišanih temperaturah: Cr, oksidiran 1 h pri 600 °C, za standarda Cr_2O_3 in CrO_3 [B3], ter Zr, oksidiran 4 h pri 450 °C, za standard ZrO_2 [B4]. Parametri za $Cr(OH)_3$ so bili pridobljeni kot razlika med visokotemperaturnim standardnim vrhom Cr_2O_3 in spektrom, posnetim za elektrokemijsko oksidiran vzorec [B3]. Med postopkom prileganja so bila razmerja med vrhovi Cr $2p_{3/2}$ in $2p_{1/2}$ ter med vrhovi Zr $3d_{5/2}$ in $3d_3/_2$ ohranjena konstantna pri 0,5 oziroma 0,67. Parametri za vrhove, povezane s CrF_3 in ZrF_4, so bili povzeti po podatkovni bazi XPS NIST [B5]. V Tabeli A.1 je prikazan razpon parametrov vezavne energije, širine vrhov ter razmerja Lorentz/Gauss, uporabljenih med dekonvolucijo eksperimentalnih spektrov.

Tabela A.1: Razpon parametrov vezavne energije, širine vrhov ter Lorentz/Gauss razmerja, uporabljenih pri dekonvoluciji eksperimentalnih spektrov (Slika 27).

Spojina	**Vrh**	**Območje vezavne energije/eV**	**Območje širine/eV**	**Razmerje Lorentzian/Gaussian**
Cr metal	Cr $2p_{3/2}$	574,1 – 574,6	1,99 – 2,01	0,45 – 0,5
Cr_2O_3	Cr $2p_{3/2}$	575,3 – 575,4	2,24 – 2,26	0,9 – 1,0
$Cr(OH)_3$	Cr $2p_{3/2}$	577,0 – 577,1	2,57 – 2,59	0,9 – 1,0
Cr(VI)	Cr $2p_{3/2}$	579,4 – 579,7	2,4 – 2,5	0,9 – 1,0
CrF_3	Cr $2p_{3/2}$	580,0 – 580,3	2,4 – 2,5	0,9 – 1,0
Zr metal	Zr $3d_{5/2}$	179,7 – 179,9	1,44 – 1,46	0,4 – 0,6
$ZrO_2{\cdot}2H_2O$	Zr $3d_{5/2}$	182,3 – 183,7	1,55 – 1,65	0,4 – 0,6
ZrF_4	Zr $3d_{5/2}$	183,5 – 183,9	1,55 – 1,65	0,4 – 0,6
CrF_3	O 1s	529,8 – 530,5	1,65 – 1,80	0,4 – 0,6
ZrF_4	O 1s	531,0 – 532,0	1,65 – 1,90	0,4 – 0,6
H_2O	O 1s	533,0 – 533,6	1,65 – 1,90	0,4 – 0,6
CrF_3	F 1s	684,1 – 684,7	1,65 – 1,75	0,4 – 0,6
ZrF_4	F 1s	685,0 – 685,9	1,65 – 1,75	0,4 – 0,6

Reference za Dodatek A.1

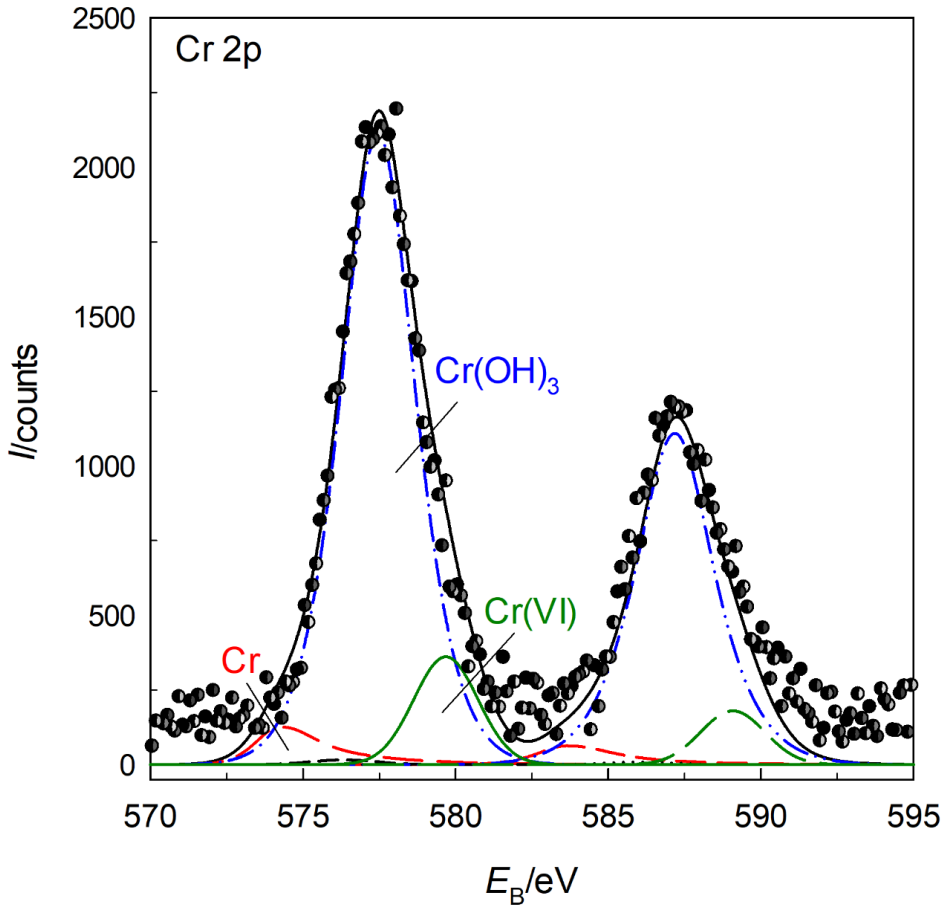
[A1] M. Wolff. Thesis, Heinrich-Heine University, Düsseldorf, Germany, 1992.

[A2] Briggs, D.; Seah, M.P. Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, 2nd ed., Wiley: New York, USA, 1990.

[A3] Milošev, I.; Strehblow, H.-H. The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution, Electrochim. Acta 2003, 48 (19), 2767 2774.

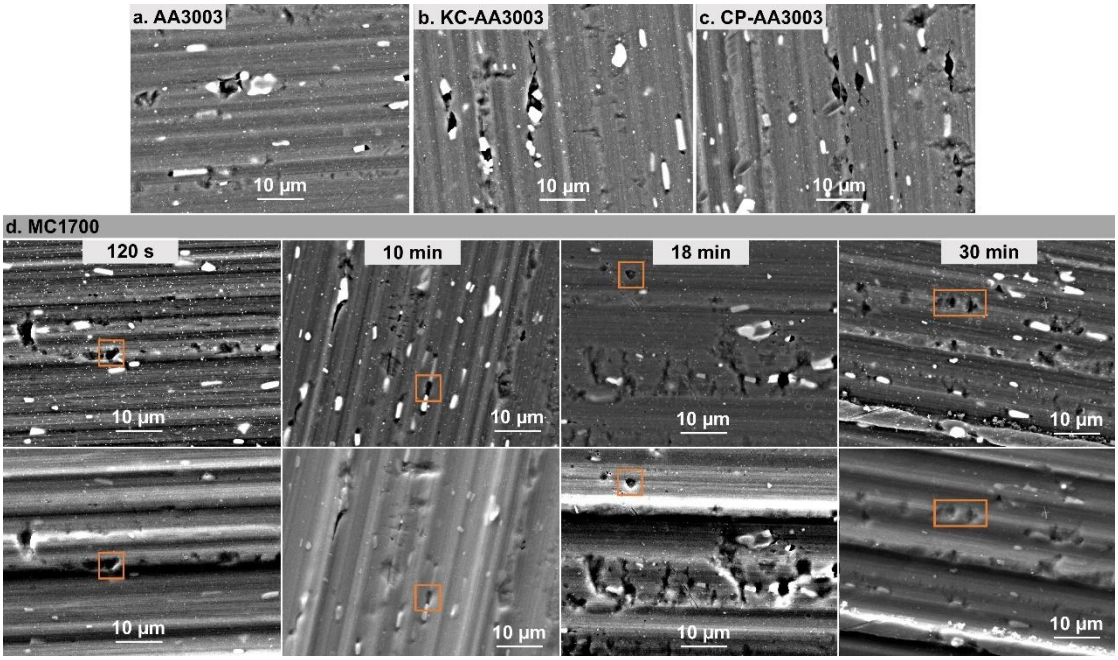
[A4] Milošev, I.; Strehblow, H.-H.; Navinšek, B. Oxidation of ternary TiZrN hard coatings studied by XPS. Surf. Interface Anal. 1998, 26, 242 248.

[A5] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Available online: https://srdata.nist.gov/xps/ (accessed on July 21, 2019)

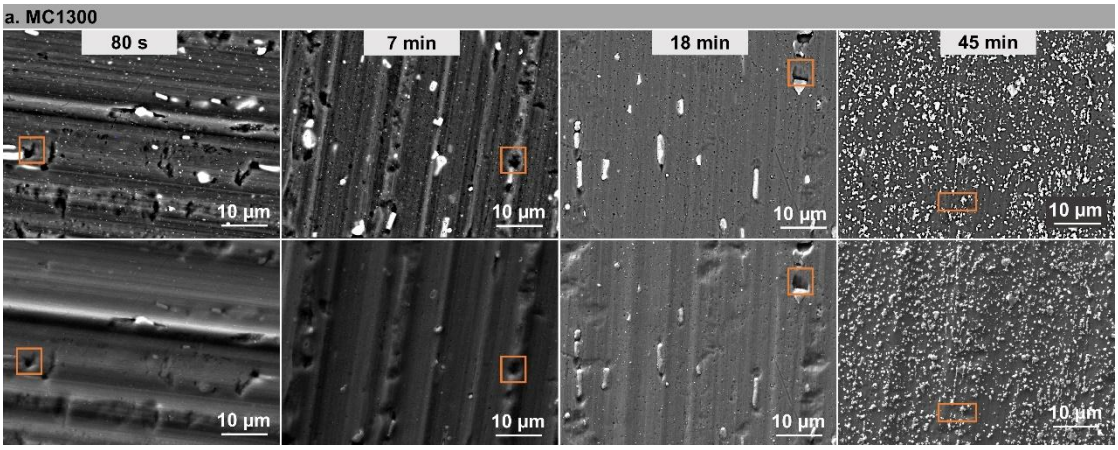


Slika A.1: Primer spektra Cr 2p, dekonvoluiranega z uporabo štirih sestavnih vrhov: Cr, Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$ in Cr(VI) (brez CrF_3). Sestavni vrh, pripisan Cr(VI) oblikam, se je zmanjšal na nič, ko je bil pri dekonvoluciji upoštevan tudi sestavni vrh CrF_3 (Slika 27a).

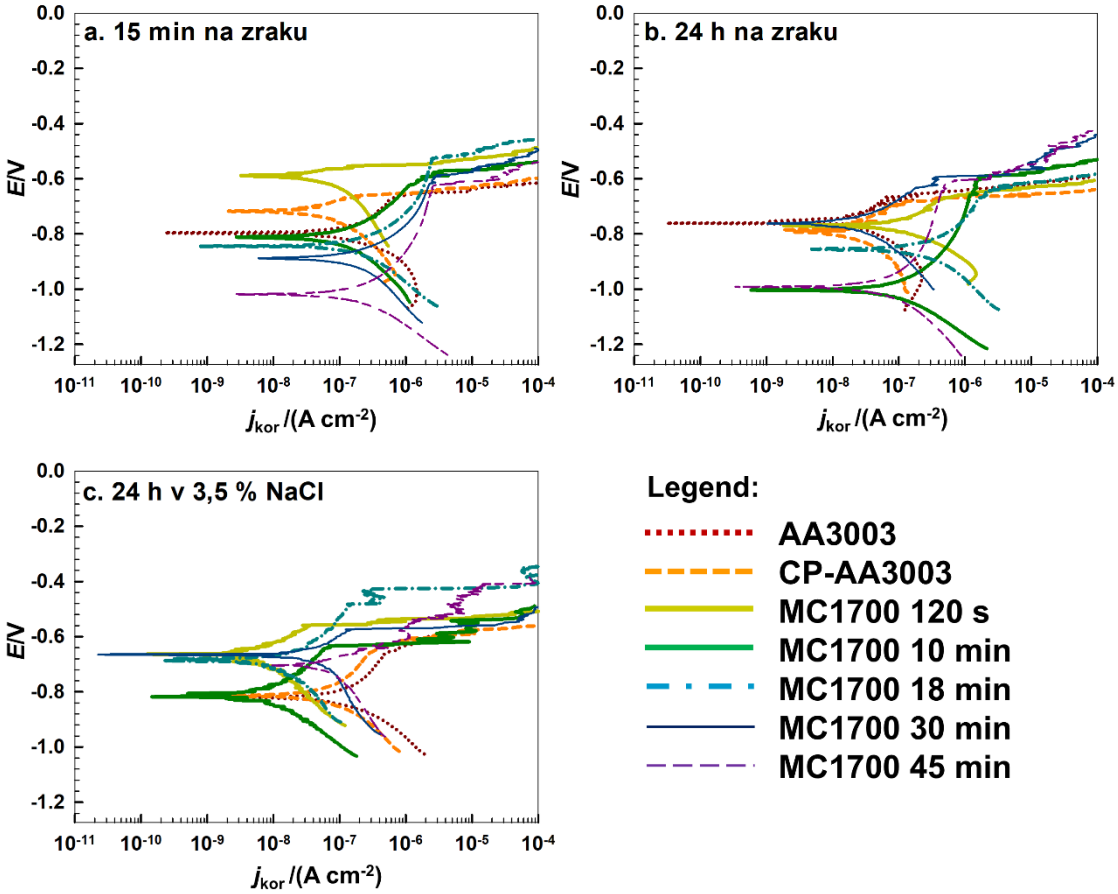
A.2 Dopolnilni podatki za Poglavje 6



Slika A.2: BSE-SEM posnetki: (a) neobdelanega AA3003, (b) KC-AA3003, očiščenega z dušikovo kislino, in (c) CP-AA3003, očiščenega z alkalnim čistilnim sredstvom in dušikovo kislino. (d) BSE-SEM posnetki vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijsko prevleko MC1700 po različnih časih potopitve: 120 s, 10 min, 18 min in 30 min (zgornja vrstica). Ustrezni SE-SEM posnetki so prikazani v spodnji vrstici. Oranžni kvadrati označujejo značilne površinske defekte.



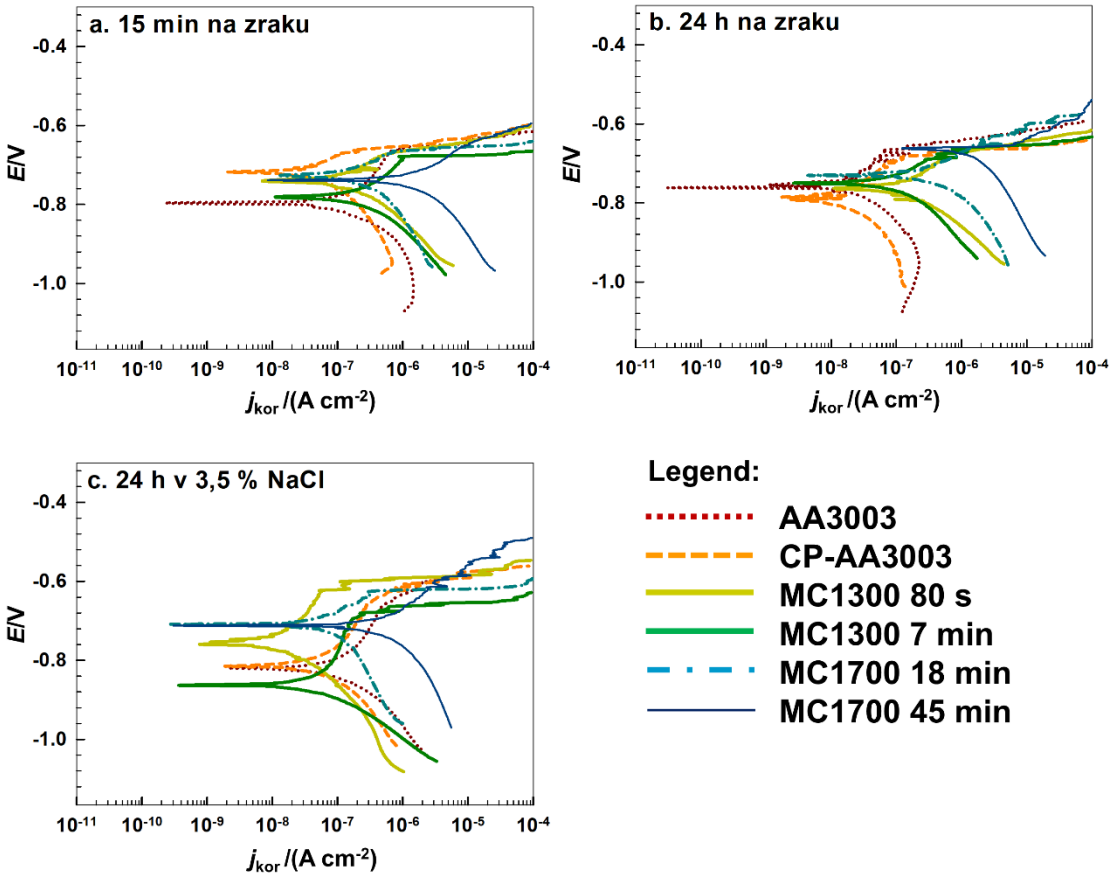
Slika A.3: BES-SEM posnetki vzorcev CP-AA3003, prevlečenih s konverzijsko prevleko MC1300 po različnih časih potopitve: 80 s, 7 min, 18 min in 45 min (zgornja vrstica). Ustrezni SE-SEM posnetki so prikazani v spodnji vrstici. Oranžni kvadrati označujejo značilne površinske defekte.



Slika A.4: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v 3,5 % NaCl za neprevlečen AA3003, kemično obdelan vzorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene s prevlekami MC1700, pripravljenimi pri različnih časih konverzije pri sobni temperaturi. Pred PD-meritvami so bili vzorci naknadno obdelani: (a) 15-minutno sušenje na zraku, (b) 24-urno sušenje na zraku in (c) 24-urna potopitev v 3,5 % NaCl. Elektrokemijski parametri, izračunani iz krivulj, so prikazani v Tabeli A.2. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela A.2: Elektrokemijski parametri, izračunani iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen AA3003, kemično obdelan vzorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene s prevlekami MC1700 (Slika A.4.)

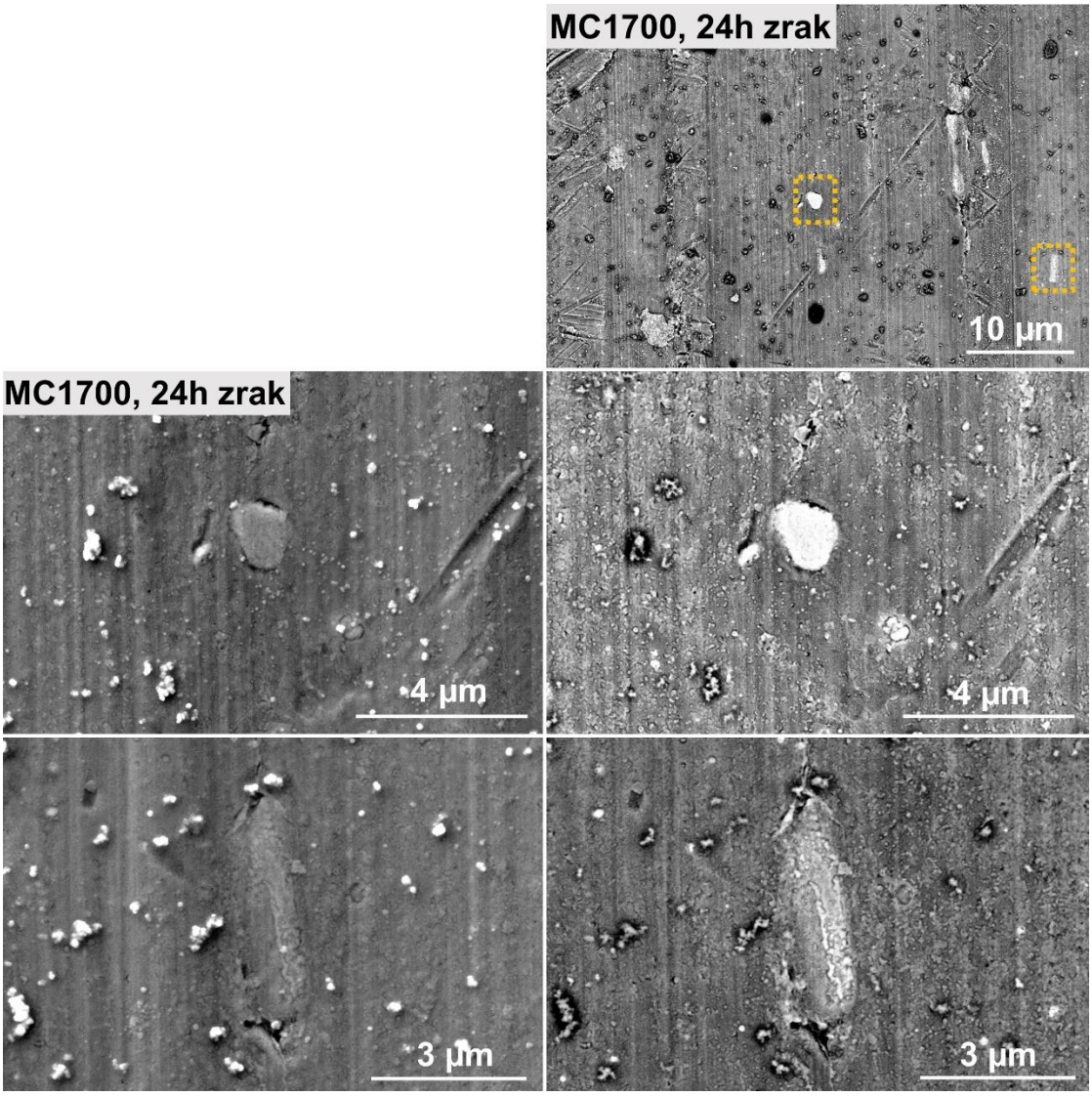
Naknadna obdelava	**Vzorec**	**OCP/V**	R_p/(kΩ cm^2)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm^{-2})	E_{pr}/V	ΔE
15 min na zraku	Bare AA3003	-0,82 ± 0,02	560 ± 50	-0,78 ± 0,01	0,1 ± 0,04	-0,66 ±0,04	0,12
	CP-AA3003	-0,77 ± 0,05	680 ± 90	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,03	-0,67 ±0,01	0,07
	MC1700 120s	-0,65 ± 0,05	60 ± 14	-0,65 ± 0,05	0,16 ± 0,05	-	-
	MC1700 10min	-0,77 ± 0,05	430 ± 8	-0,78 ± 0,05	0,09 ± 0,01	-0,59 ± 0,01	0,19
	MC1700 18min	-0,77 ± 0,07	270 ± 30	-0,79 ± 0,08	0,08 ± 0,01	-0,56 ± 0,05	0,23
	MC1700 30min	-0,87 ± 0,02	360 ± 70	-0,87 ± 0,02	0,12 ± 0,02	-0,60 ± 0,01	0,27
	MC1700 45min	-0,97 ± 0,04	420 ± 25	-0,98 ± 0,05	0,11 ± 0,03	-0,63 ± 0,01	0,36
24 h na zraku	Bare AA3003	-0,83 ± 0,03	1400 ± 280	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,02	-0,66 ± 0,01	0,09
	CP-AA3003	-0,78 ± 0,02	1300 ± 200	-0,80 ± 0,01	0,02 ± 0,01	-0,68 ± 0,01	0,12
	MC1700 120s	-0,75 ± 0,02	30 ± 60	-0,79 ± 0,02	0,14 ± 0,06	-0,68 ± 0,01	0,11
	MC1700 10min	-0,98 ± 0,01	500 ± 60	-1,01 ± 0,01	0,08 ± 0,01	-0,59 ± 0,02	0,42
	MC1700 18min	-0,83 ± 0,02	170 ± 60	-0,85 ± 0,04	0,30 ± 0,02	-0,63 ± 0,01	0,23
	MC1700 30min	-0,67 ± 0,12	1000 ± 300	-0,67 ± 0,14	0,02 ± 0,01	-0,56 ± 0,04	0,1
	MC1700 45min	-0,9 ± 0,14	900 ± 250	-0,90 ± 0,14	0,05 ± 0,01	-0,61 ± 0,03	0,29
24h v 3,5 % NaCl	Bare AA3003	-0,77 ± 0,02	300 ± 120	-0,81 ± 0,02	0,1 ± 0,03	-0,63 ± 0,05	0,18
	CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	730 ± 60	-0,82 ± 0,02	0,06 ± 0,03	-0,64 ± 0,02	0,17
	MC1700 120s	-0,70 ± 0,05	2700 ± 300	-0,73 ± 0,08	0,01 ± 0,02	-0,59 ± 0,04	0,14
	MC1700 10min	-0,77 ± 0,04	2000 ± 470	-0,80 ± 0,02	0,01 ± 0,03	-0,63 ± 0,01	0,17
	MC1700 18min	-0,69 ± 0,04	1700 ± 650	-0,68 ± 0,01	0,02 ± 0,01	-0,44 ± 0,01	0,24
	MC1700 30min	-0,70 ± 0,02	650 ± 100	-0,67±0,01	0,05±0,03	-0,57±0,01	0,09
	MC1700 45min	-0,7 ± 0,01	550 ± 200	-0,67±0,03	0,07±0,03	-0,53±0,10	0,15



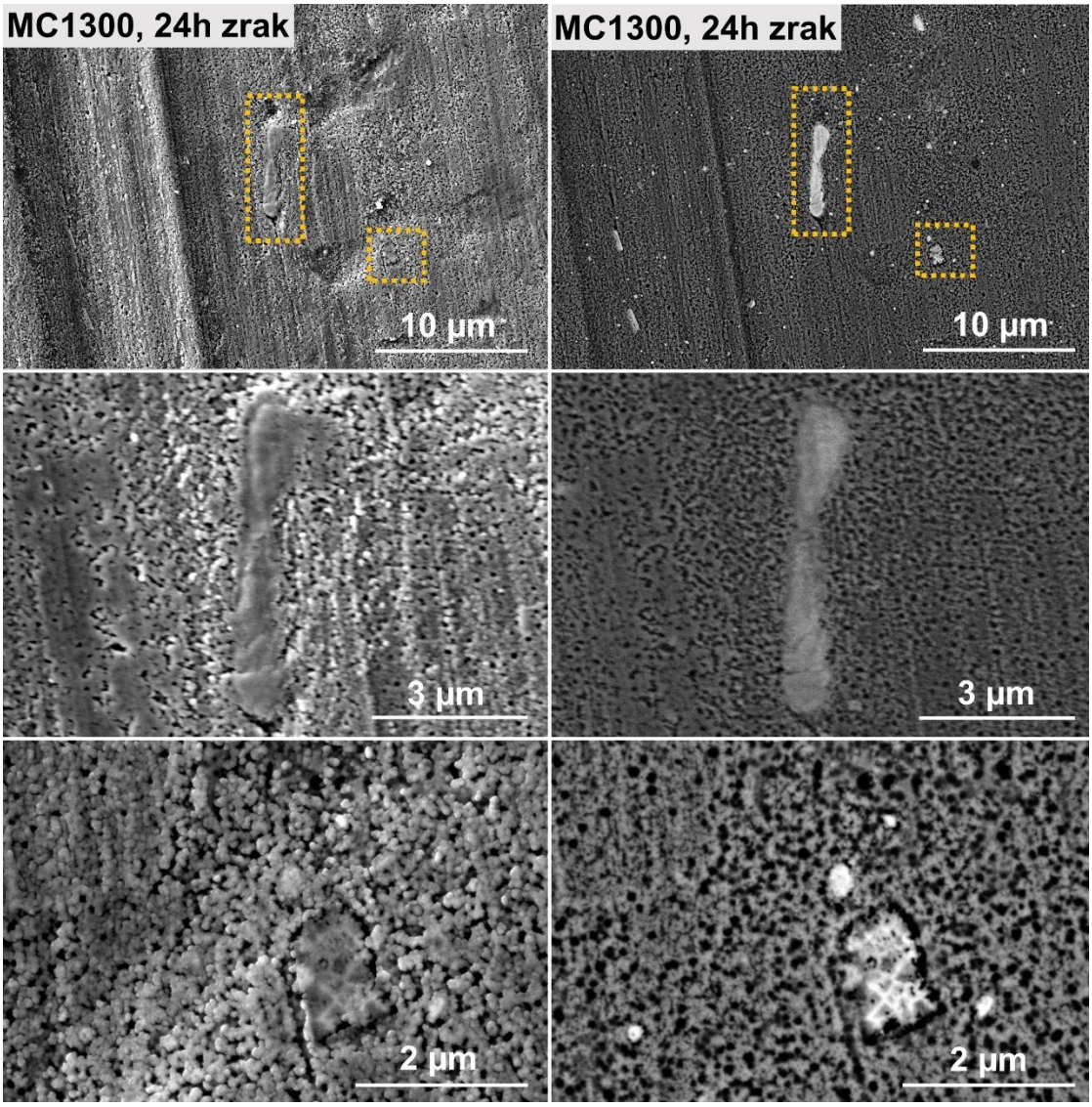
Slika A.5: Potenciodinamske polarizacijske krivulje, posnete v 3,5 % NaCl za neprevlečen AA3003, kemično obdelan vzorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene s prevlekami MC1300, pripravljenimi pri različnih časih potopitve pri sobni temperaturi. Pred PD-meritvami so bili vzorci naknadno obdelani: (a) 15-minutno sušenje na zraku, (b) 24-urno sušenje na zraku in (c) 24-urna potopitev v 3,5 % NaCl. Elektrokemijski parametri, izračunani iz krivulj, so prikazani v Tabeli 9.3. $\mathrm{d}E/\mathrm{d}t = 1$ mV/s. Potencial (E) je podan glede na elektrodo Ag/AgCl.

Tabela A.3: Elektrokemijski parametri, izračunani iz potenciodinamskih meritev v 3,5 % NaCl za neprevlečen AA3003, kemično obdelan vzorec CP-AA3003 ter vzorce, prevlečene s prevlekami MC1300 (Slika A.5).

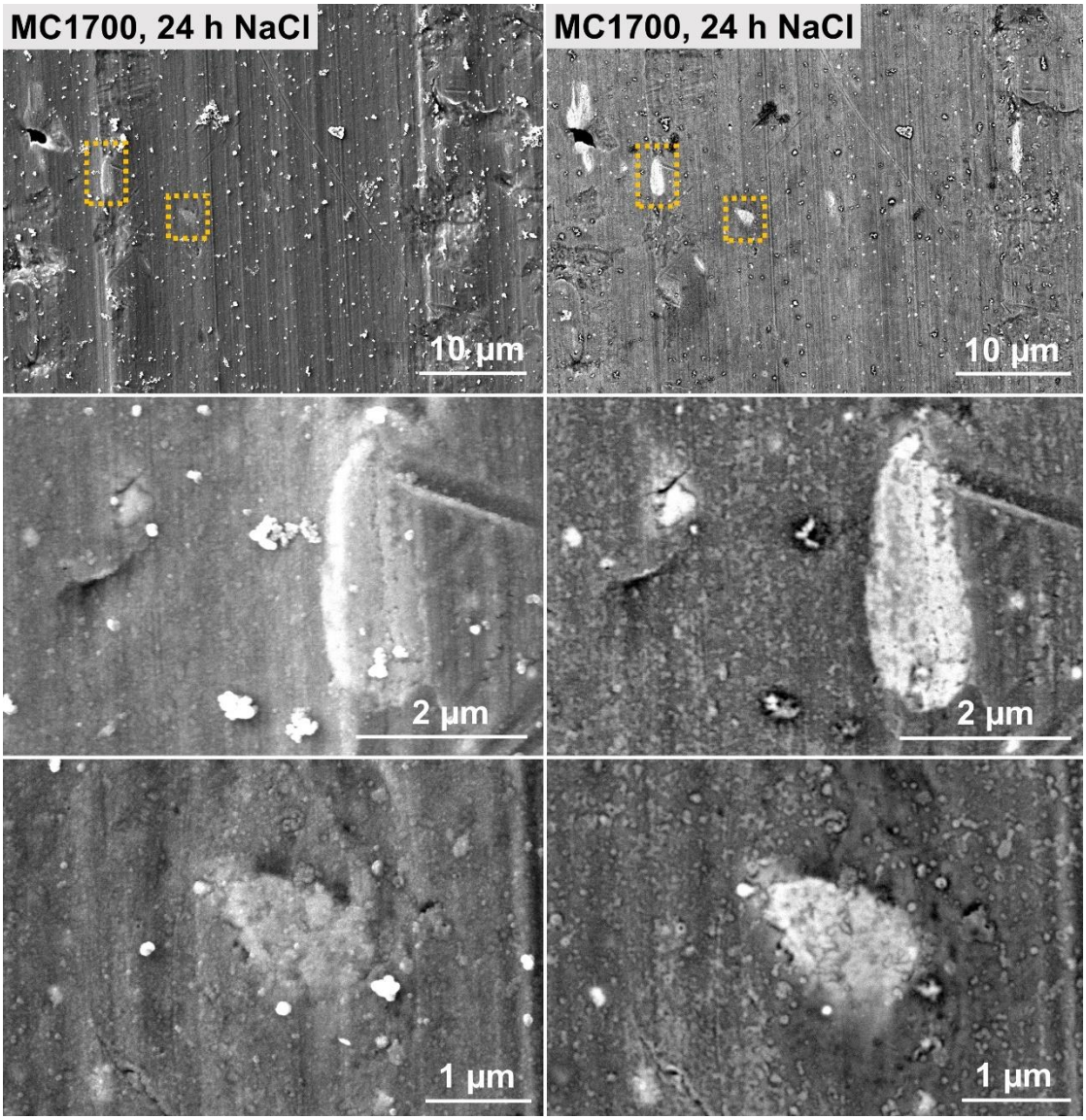
Naknadna obdelava	**Vzorec**	**OCP/V**	R_p/(kΩ cm²)	E_{kor}/V	j_{kor}/(μA cm⁻²)	E_{pr}/V	ΔE
15 min na zraku	Bare AA3003	-0,82 ± 0,02	560 ± 50	-0,78 ± 0,01	0,1 ± 0,04	-0,66 ± 0,04	0,12
	CP-AA3003	-0,77 ± 0,05	680 ± 90	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,03	-0,67 ± 0,01	0,07
	MC1300 80s	-0,68 ± 0,01	21 ± 7	-0,71 ± 0,04	0,13 ± 0,09	-	-
	MC1300 7min	-0,71 ± 0,03	30 ± 4	-0,75 ± 0,05	0,1 ± 0,08	-0,68 ± 0,01	0,07
	MC1300 18min	-0,72 ± 0,03	160 ± 60	-0,72 ± 0,01	0,12 ± 0,02	-	-
	MC1300 45min	-0,73 ± 0,02	10 ± 1	-0,74 ± 0,01	1,26 ± 0,42	-	-
24 h na zraku	Bare AA3003	-0,83 ± 0,03	1400 ± 300	-0,74 ± 0,03	0,04 ± 0,02	-0,66 ± 0,01	0,09
	CP-AA3003	-0,78 ± 0,02	1300 ± 200	-0,80 ± 0,01	0,02 ± 0,01	-0,68 ± 0,01	0,12
	MC1300 80s	-0,69 ± 0,01	30 ± 3	-0,74 ± 0,03	0,09 ± 0,04	-0,67 ± 0,01	0,07
	MC1300 7min	-0,70 ± 0,03	190 ± 40	-0,72 ± 0,04	0,13 ± 0,11	-0,68 ± 0,02	0,04
	MC1300 18min	-0,71 ± 0,01	62 ± 9	-0,72 ± 0,02	0,15 ± 0,04	-0,64 ± 0,01	0,09
	MC1300 45min	-0,70 ± 0,02	22 ± 2	-0,68 ± 0,02	0,82 ± 0,15	-	-
24h v 3,5 % NaCl	Bare AA3003	-0,77 ± 0,02	320 ± 120	-0,81 ± 0,02	0,1 ± 0,03	-0,63 ± 0,05	0,18
	CP-AA3003	-0,76 ± 0,01	740 ± 50	-0,82 ± 0,02	0,06 ± 0,03	-0,64 ± 0,02	0,17
	MC1300 80s	-0,78 ± 0,09	2000 ± 100	-0,76 ± 0,03	0,01 ± 0,04	-0,57 ± 0,04	0,18
	MC1300 7min	-0,82 ± 0,01	890 ± 70	-0,86 ± 0,01	0,05 ± 0,01	-0,67 ± 0,01	0,18
	MC1300 18min	-0,72 ± 0,01	260 ± 90	-0,71 ± 0,02	0,05 ± 0,01	-0,64 ± 0,01	0,09
	MC1300 45min	-0,72 ± 0,01	63 ± 14	-0,72 ± 0,05	0,37 ± 0,08	-0,61 ± 0,01	0,11



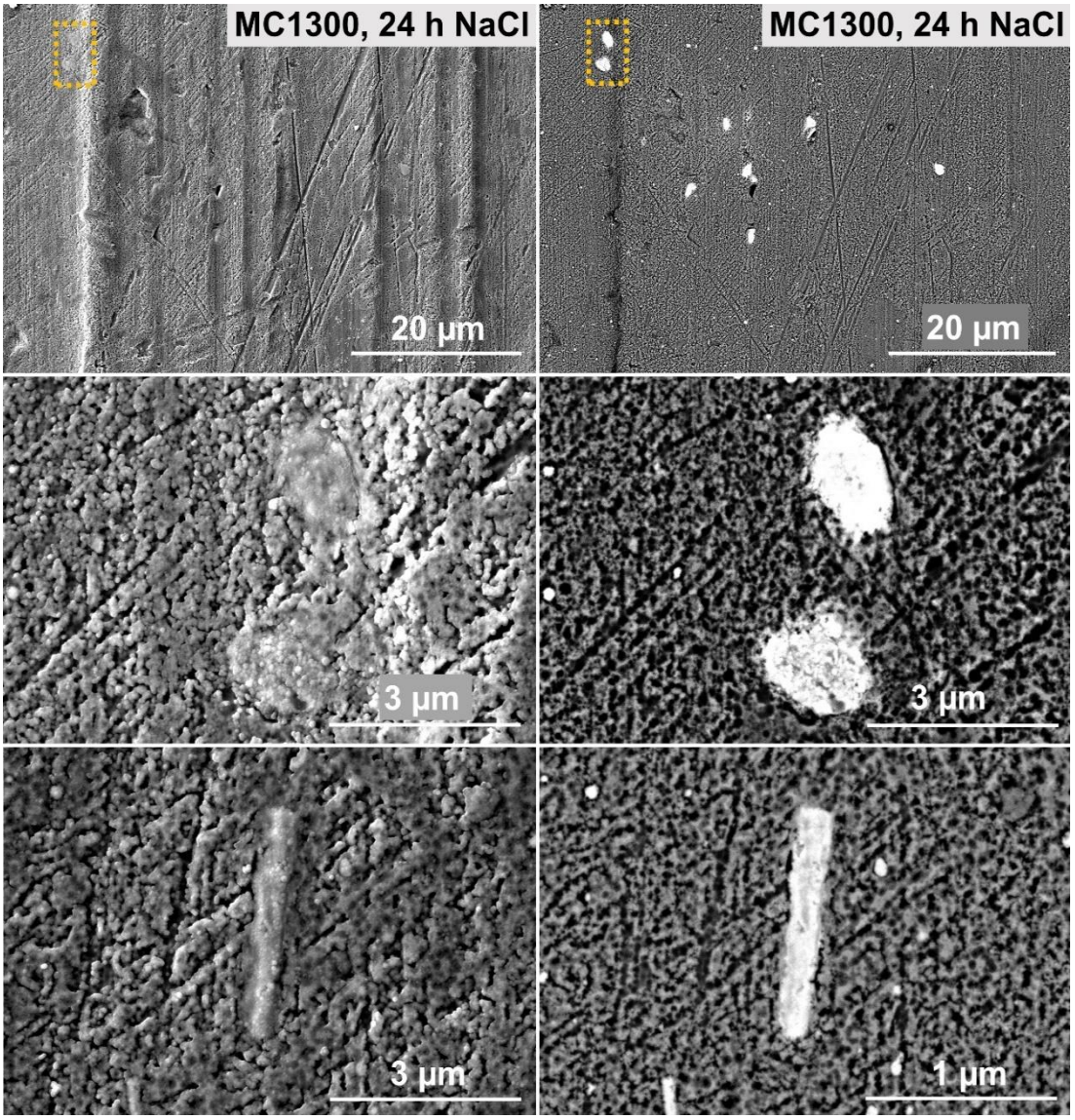
Slika A.6: SE-SEM posnetka (levi stolpec) in BSE-SEM posnetki (desni stolpec) za vzorce CP-AA3003, prevlečene s prevleko MC1700. Prevleka je bila pripravljena pri času konverzije 10 min, nato pa 24 h izpostavljena zraku. Rumeni pravokotniki označujejo mesta, kjer so bili posneti podrobnejši posnetki, prikazani v srednjem in spodnjem delu slike.



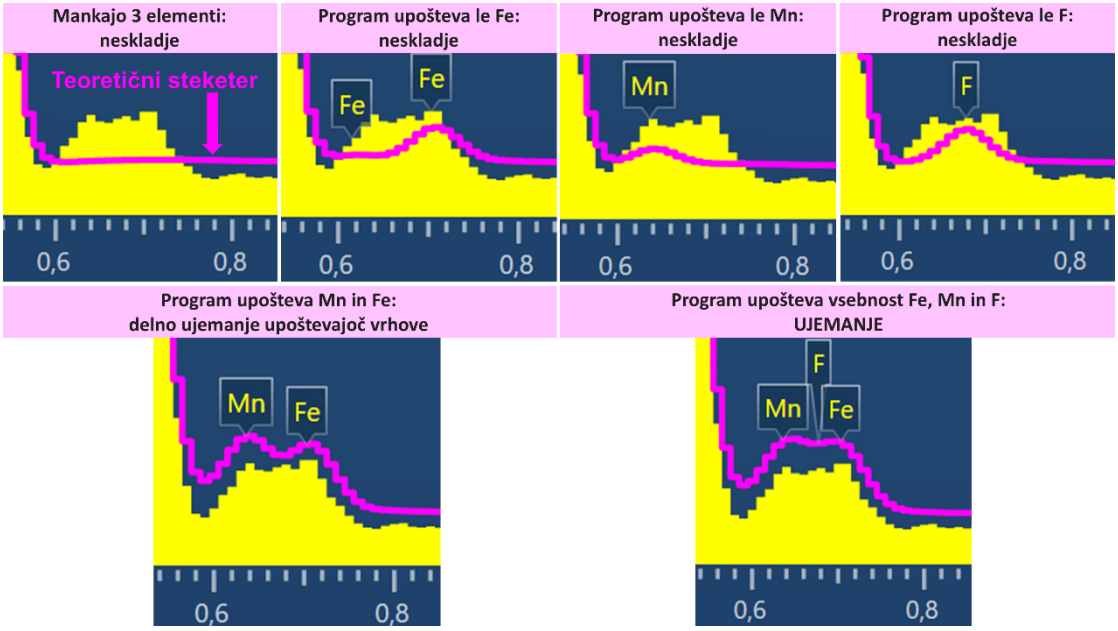
Slika A.7: SE-SEM posnetki (levi stolpec) in BSE-SEM posnetki (desni stolpec) za vzorce CP-AA3003, prevlečene s prevleko MC1300. Prevleka je bila pripravljena pri času konverzije 7 min, nato pa 24 h izpostavljena zraku. Rumeni pravokotniki označujejo mesta, kjer so bili posneti podrobnejši posnetki, prikazani v srednjem in spodnjem delu slike.



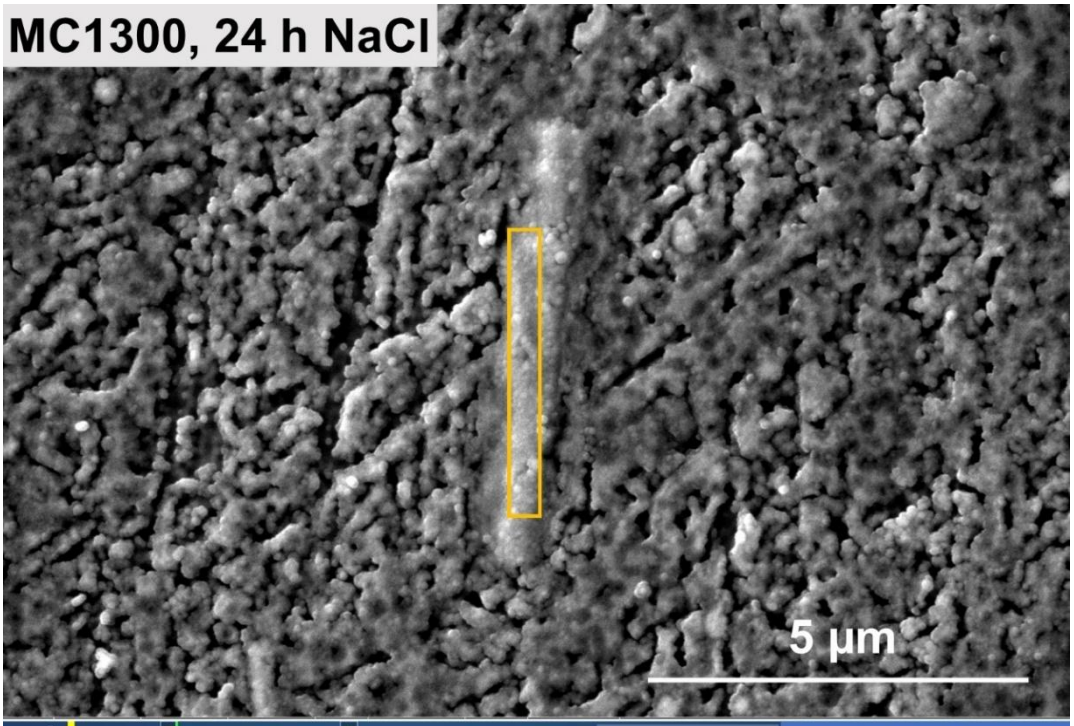
Slika A.8: SE-SEM posnetki (levi stolpec) in BSE-SEM posnetki (desni stolpec) za vzorce CP-AA3003, prevlečene s prevleko MC1700. Prevleka je bila pripravljena pri času konverzije 10 min, nato pa 24 h potopljena v 3,5 % NaCl. Rumeni pravokotniki označujejo mesta, kjer so bili posneti podrobnejši posnetki, prikazani v srednjem in spodnjem delu slike.

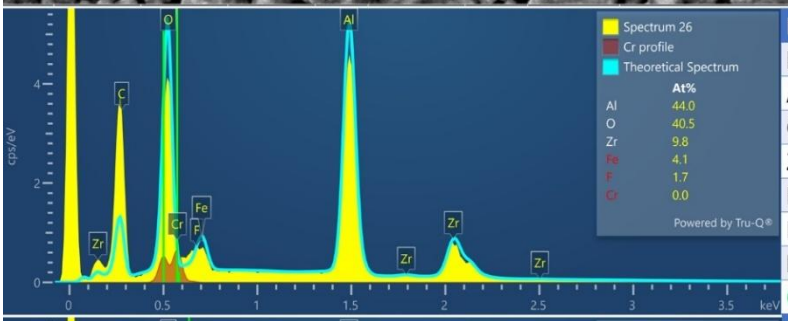


Slika A.9: SE-SEM posnetki (levi stolpec) in BSE-SEM posnetki (desni stolpec) za vzorce CP-AA3003, prevlečene s prevleko MC1300. Prevleka je bila pripravljena pri času konverzije 7 min, nato pa 24 h potopljena v 3,5 % NaCl. Rumeni pravokotniki označujejo mesta, kjer so bili posneti podrobnejši posnetki, prikazani v srednjem in spodnjem delu slike.

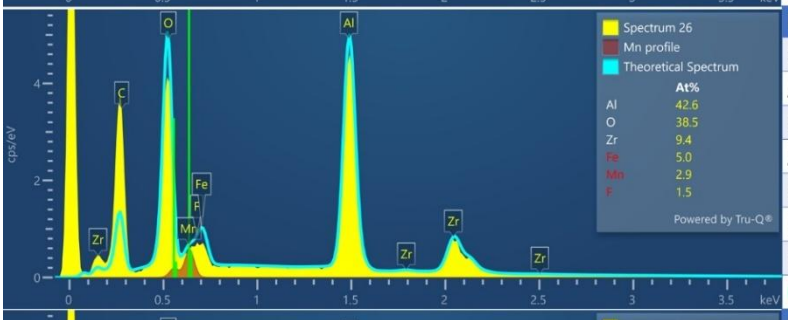


Slika A.10: Primerjava teoretičnih in eksperimentalnih spektrov za različne kombinacije zaznanih elementov.

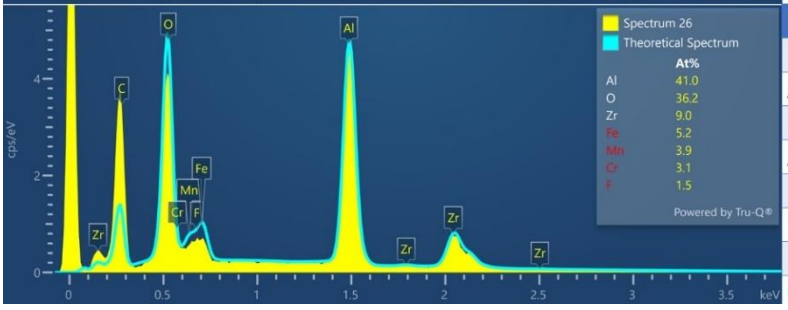




DODAN SAMO Cr	
Element	at. %
Al	44.0
O	40.5
Zr	9.8
Fe	4.1
F	1.7
Mn	0.0
Cr	0.0

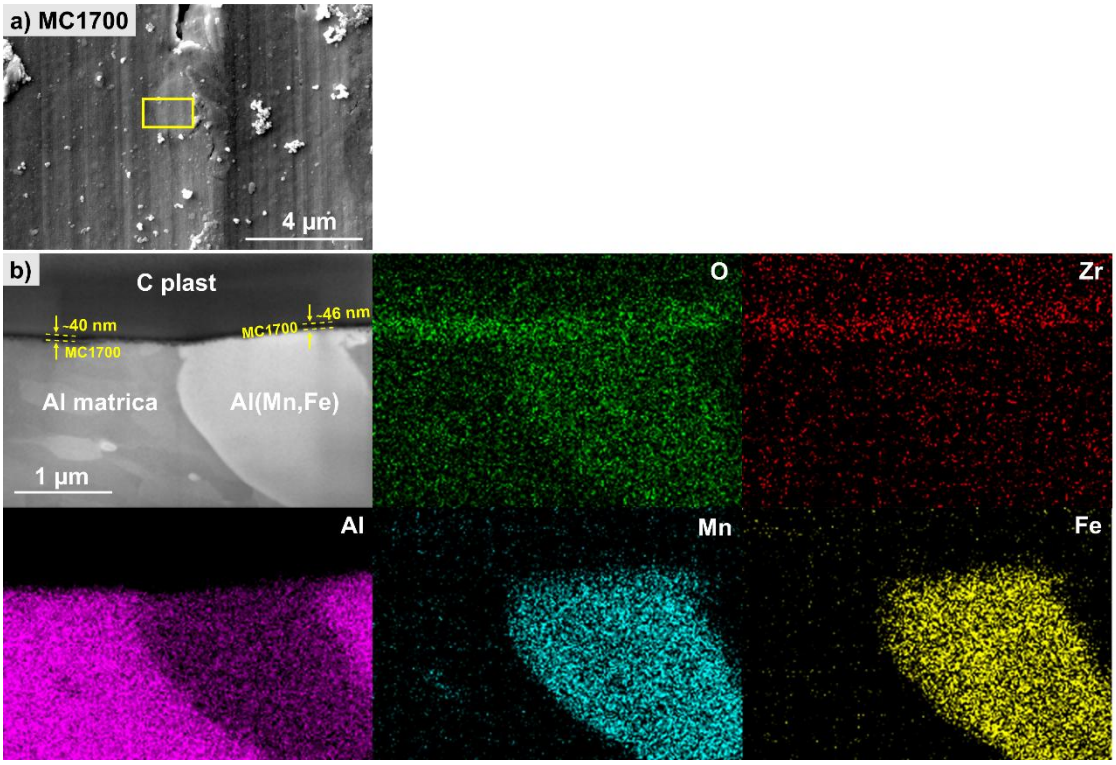


DODAN SAMO Mn	
Element	at. %
Al	42.6
O	38.5
Zr	9.4
Fe	5.0
F	1.5
Mn	2.9
Cr	0.0

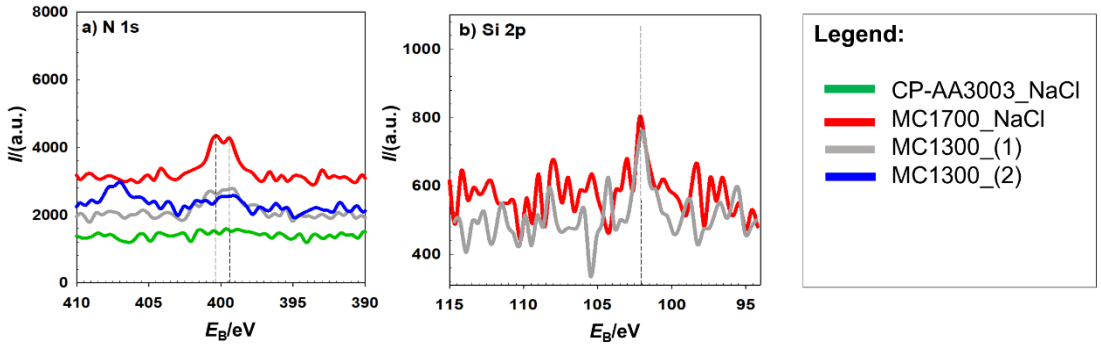


DODANA Cr IN Mn	
Element	at. %
Al	41.0
O	36.2
Zr	9.0
Fe	5.2
F	1.5
Mn	3.9
Cr	3.1

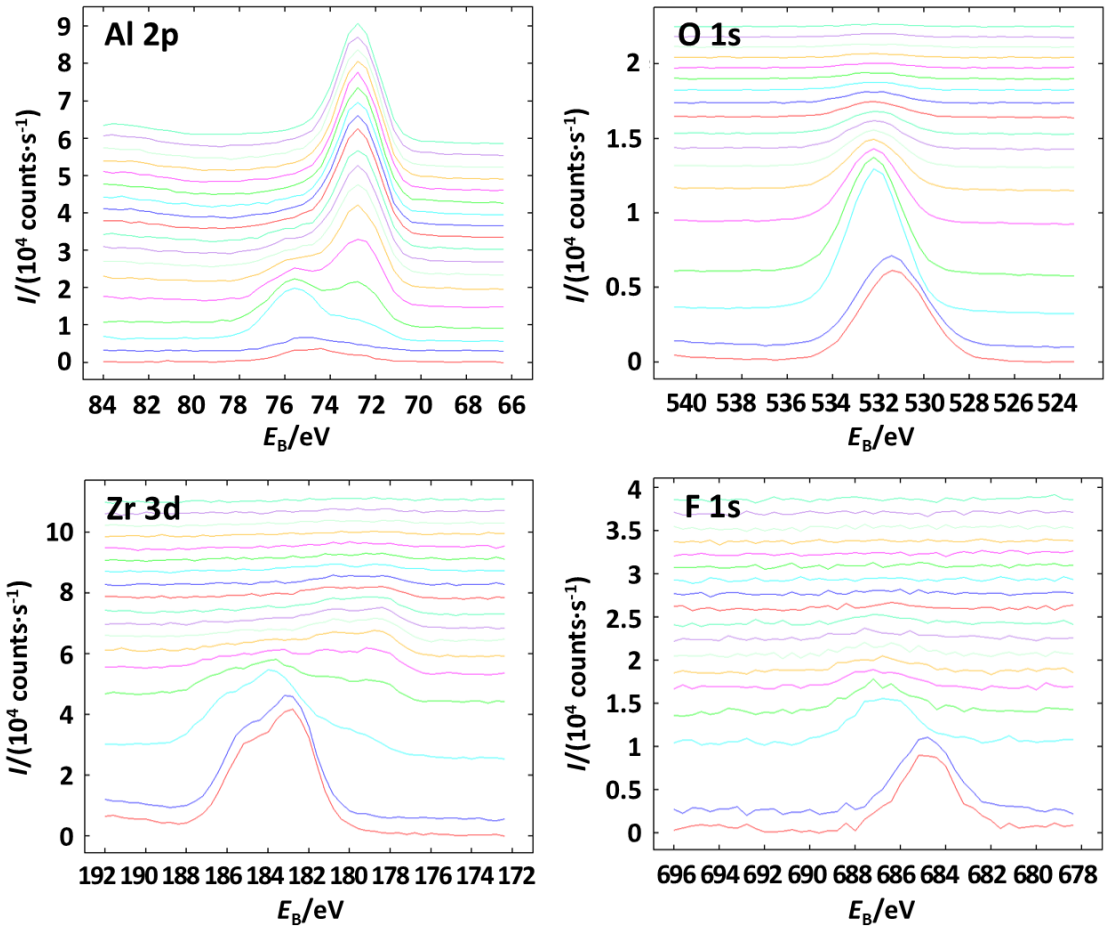
Slika A.11: Zgornji del: rezultati SEM-EDS za vzorec CP-AA3003 s prevleko MC1300 po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl. Spodnji del: prikaz detekcije kroma (Cr) z različnimi postopki.



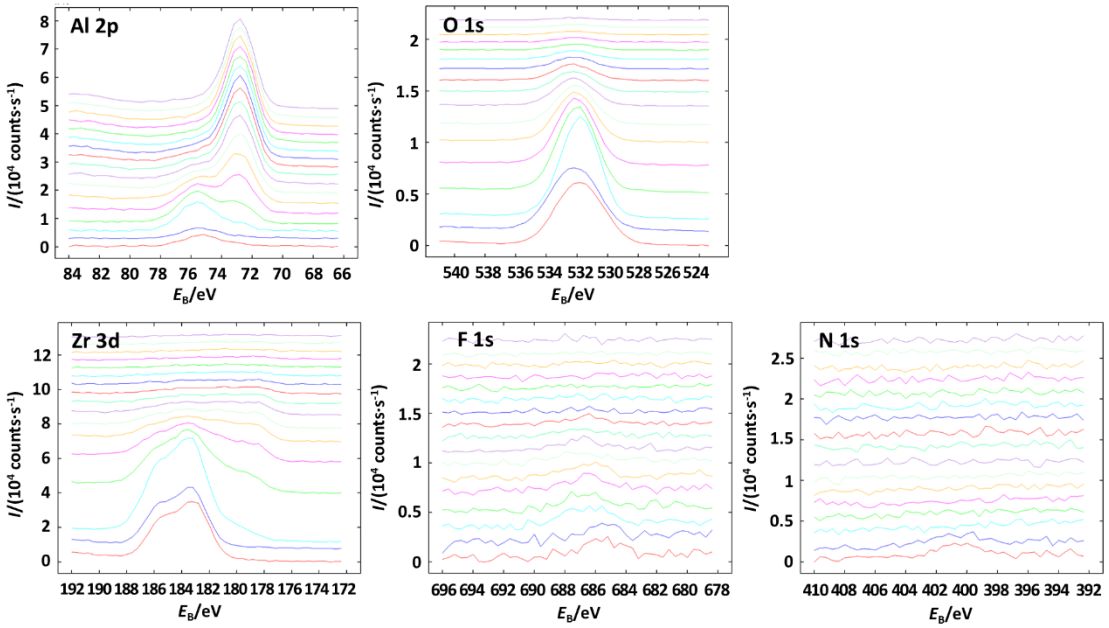
Slika A.12: SE-SEM posnetek (a) zgornje površine in (b) prereza ter EDS-elementno preslikavanje izbranega mesta na vzorcu MC1700 po 24-urni potopitvi v 3,5 % NaCl. SEM- in EDS-analize so bile izvedene pri 5 kV. Področje, označeno z rumenim kvadratom na SE-SEM posnetku (a), prikazuje mesto, kjer je bil izdelan prerez.



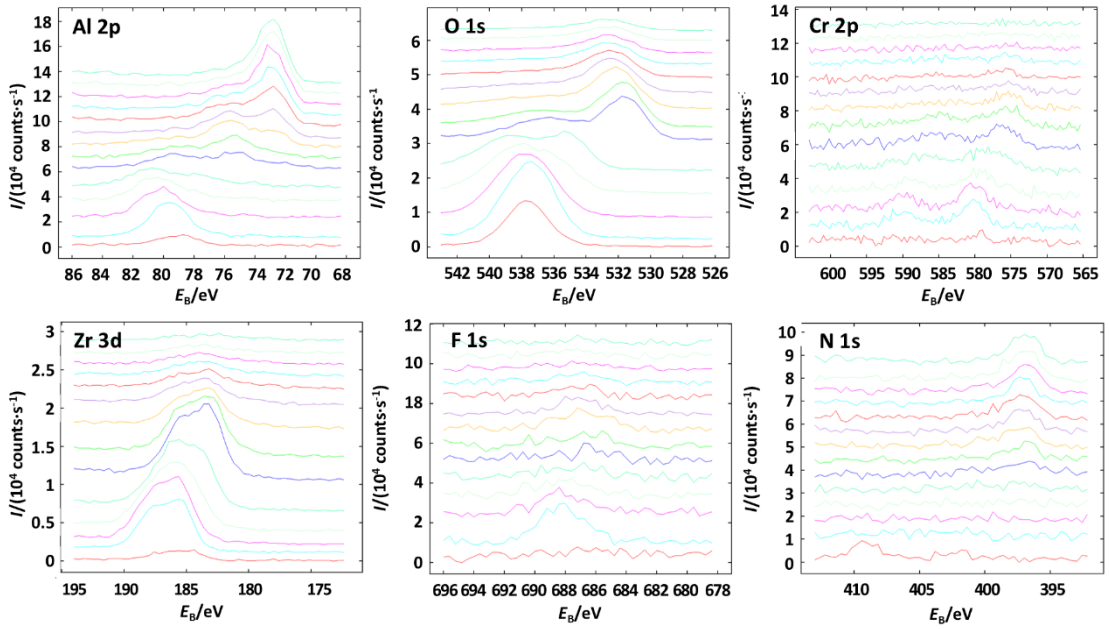
Slika A.13: Visokoločljivostni XPS spektri za (a) N 1s in (b) Si 2p, posneti za kemično predobdelane vzorce CP-A3003_NaCl ter za CP-AA3003, prevlečene s prevleko MC1700 po 24-urni naknadni obdelavi v 3,5 % NaCl, in za CP-AA3003, prevlečene s prevleko MC1300 po 24-urnem sušenju na zraku (analizirani sta bili mesti 1 in 2).



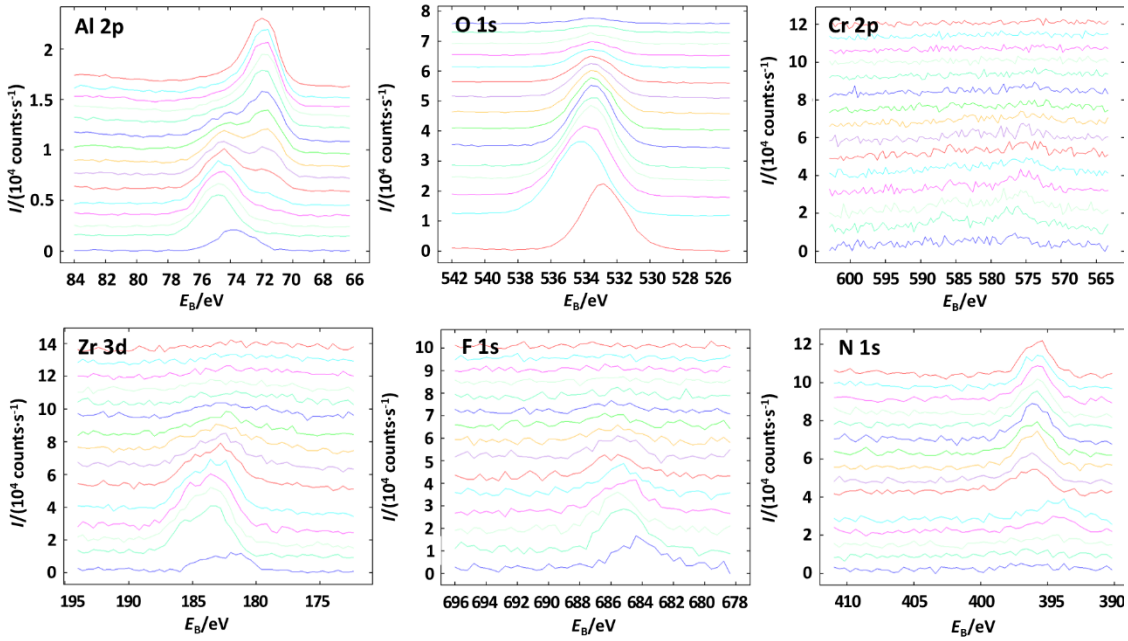
Slika A.14: Globinski profili XPS za spektre Al 2p, O 1s, Zr 3d in F 1s, posneti na vzorcu CP-AA3003, prevlečenem s prevleko MC1700 po 10-minutni konverziji in 24-urnem sušenju na zraku. Hitrost naprševanja je znašala 1 nm/min, spektri pa so bili posneti v korakih po 0,3 nm.



Slika A.15: Globinski profili XPS za spektre Al 2p, O 1s, Zr 3d, F 1s in N 1s, posneti na vzorcu CP-AA3003, prevlečenem s prevleko MC1700 po 10-minutni konverziji in 24-urni naknadni obdelavi v 3,5 % NaCl. Hitrost naprševanja je znašala 1 nm/min, spektri pa so bili posneti v korakih po 0,3 nm.



Slika A.16: Globinski profili XPS za spektre Al 2p, O 1s, Cr 2p, Zr 3d, F 1s in N 1s, posneti na vzorcu CP-AA3003, prevlečenem s prevleko MC1300 po 7-minutni konverziji in 24-urnem sušenju na zraku. Hitrost naprševanja je znašala 1 nm/min, spektri pa so bili posneti v korakih po 0,3 nm.



Slika A.17: Globinski profili XPS za spektre Al 2p, O 1s, Cr 2p, Zr 3d, F 1s in N 1s, posneti na vzorcu CP-AA3003, prevlečenem s prevleko MC1300 po 7-minutni konverziji in 24-urni naknadni obdelavi v 3,5 % NaCl. Hitrost naprševanja je znašala 1 nm/min, spektri pa so bili posneti v korakih po 0,3 nm.

Literatura

[1] X. Liu, D. Vonk in H. Jiang, „Environmentally Friendly Zr-Based Conversion Nanocoatings for Corrosion Inhibition of Metal Surfaces Evaluated by Multimodal X-ray Analysis,“ *ACS Appl. Nano Mater.,* Izv. 2, št. 4, pp. 1920-1929, 2019.

[2] J. Davis, „Aluminum and Aluminum Alloys,“ v *Alloying: Understanding the Basics in Aluminum and Aluminum Alloys*, 2001, pp. 351-416.

[3] B. Stojanovic, M. Bukvic in I. Epler, „Application of Aluminum and Aluminum Alloys in Engineering,“ *Journal of Engineering and Applied Sciences,* Izv. 3, št. 2, p. 52–62, 2018.

[4] J. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, 1999.

[5] J. W. Bray, „Aluminium Mill and Engineered Wrought Product,“ v *ASM Handbook*, Izv. 2, 1990, pp. 29-61.

[6] O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith in N. Birbilis, „Chromate replacement: what does the future hold?,“ *npj Mater. Degrad,* pp. 2-12, 2018.

[7] I. Milošev, „Contemporary Modes of Corrosion Protection and Functionalization of Materials,“ *Acta Chim. Slov,* Izv. 66, pp. 511-533, 2019.

[8] S. T. Abrahami, J. M. M. Kok, H. Terryn in J. M. C. Mol, „Towards Cr(VI)-free anodisation of aluminum alloys for aerospace adhesive bonding applications: A review,“ *Front. Chem. Sci. Eng.,* Izv. 11, št. 3, pp. 465-482, 2017.

[9] I. Milošev in G. S. Frankel, „Review—Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium,“ *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 135, št. 3, pp. C127-C144, 2018.

[10] D. B. Mitton, A. Carangelo, A. Acquesta, T. Monetta, M. Curioni in F. Bellucci, „Selected Cr(VI) replacement options for aluminum alloys: a literature survey,“ *Corros. Rev.,* Izv. 35, pp. 365-381, 2017.

[11] Y. Guo in G. S. Frankel, „Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3,“ *Surf. Coat. Technol.,* Izv. 206, št. 19-20, pp. 3895-3902, 2012.

[12] A. Iyer, W. Willis, S. Frueh, W. Nickerson, A. Fowler, J. Barnes, J. Hagos, J. Escarsega, J. Scala in S. L. Siub, „Characterization of NAVAIR Trivalent Chromium Process (TCP) coating and solution,“ *Plat. Surf. Finish.,* Izv. 5, pp. 32-42, 2010.

[13] E. L. Rooy, „Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials in Introduction to Aluminum and Aluminum Alloys,“ *Metals HandBook,* Izv. 2, 1990.

[14] B. Luan, T. Le in J. Nagata, „An investigation on the coating of 3003 aluminum alloy,“ *Surface and Coatings Technology,* Izv. 186, št. 3, pp. 431-443, 2004.

[15] Y. B. Tan, X. M. Wang, M. Ma, J. X. Zhang, W. C. Liu, R. D. Fu in S. Xiang, „A study on microstructure and mechanical properties of AA 3003 aluminum alloy joints by underwater friction stir welding,“ *Materials Characterization,* Izv. 127, pp. 41-52, 2017.

[16] EN 573-3, Aluminium and aluminium alloys – Chemical composition and form of wrought products – Part 3: Chemical composition and form of products, 2019.

[17] N. A. Belov, D. G. Eskin in A. A. Aksenov, Multicomponent Phase Diagrams, D. G. E. A. A. A. Nikolay A. Belov, Ured., Elsevier, 2005, pp. 1-46.

[18] M. Zamin, „The Role of Mn in the Corrosion Behavior of Al-Mn Alloys,“ *Corrosion,* Izv. 37, št. 11, p. 627–632, 1981.

[19] A. K. Vasudevan in R. D. Doherty, Aluminum Alloys-Contemporary Research and Applications, p. 76-83, 137-167, Treatise on Materials Science and Technology, 31, Izv. 31, H. H. Editor, Ured., Boston: Academic Press, Inc., 1989.

[20] Y. J. L. i. L. Arnberg, „Evolution of eutectic intermetallic particles in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization,“ *Materials Science and Engineering,* Izv. 347, št. 1-2, pp. 130-135, 2003.

[21] D. T. L. Alexander in A. L. Greer, „Solid-state intermetallic phase tranformations in 3XXX aluminium alloys,“ *Acta Materialia,* Izv. 50, št. 10, pp. 2571-2583, 2002.

[22] H. D. Merchant, J. G. Morris in D. S. Hodgson, „Characterization of intermetallics in aluminum alloy 3004,“ *Materials Characterization,* Izv. 25, št. 4, pp. 339-373, 1990.

[23] Y. Liu, G. Z. Meng in Y. F. Cheng, „Electronic structure and pitting behavior of 3003 aluminum alloy passivated under various conditions,“ *Electrochimica Acta,* Izv. 54, št. 17, pp. 4155-4163, 2009.

[24] Z. Szklarska-Smialowska, „Pitting corrosion of aluminum,“ *Corrosion Science,* Izv. 41, št. 9, pp. 1743-1767, 1999.

[25] L. Vehovar, Korozija kovin in korozijsko preskušanje, Ljubljana: samozal., 1991.

[26] M. W. Kendig in R. G. Buchheit, „Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings,“ *Corrosion,* Izv. 59, št. 5, pp. 379-400, 2003.

[27] S. Menezes, R. P. Haak, G. Hagen in M. W. Kendig, „Photoelectrochemical Characterization of Corrosion Inhibiting Oxide Films on Aluminum and Its Alloys,“ *Journal of The Electrochemical Society,* Izv. 136, pp. 1884-1886, 1989.

[28] A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf in S. Norgren, „Multianalytical and In Situ Studies of Localized Corrosion of EN AW-3003 Alloy --Influence of Intermetallic Particles,“ *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 155, št. 4, pp. C138-C146, 2008.

[29] A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf in S. Norgren, „The Role of Intermetallic Particles in Localized Corrosion of an Aluminum Alloy Studied by SKPFM and Integrated AFM/SECM,“ *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 155, št. 5, p. C211, 2008.

[30] S. Paredes-Dugarte, B. Hidalgo-Prada, A. G. Maria del Rosario in M. Briceño-Valero, „Study of pitting corrosion of the commercial aluminium alloy AA3003 in saline environment," *Revista Tecnica de la Facultad de Ingenieria Univers,* Izv. 30, 2007.

[31] T. Kosec Mikić in I. Milošev, „Korozijski procesi, vrste korozije in njihove zaščite," *Vakuumist,* Izv. 24, pp. 26-38, 2004.

[32] I. Milošev, „Korozija materialov," *Vakuumist,* 1994.

[33] A. J. Bard, M. Stratmann in G. S. Frankel, Encyclopedia of Electrochemistry: Volume 4: Corrosion and Oxide Films, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003.

[34] J. R. Galvele in S. M. de De Micheli, „Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys," *Corrosion Science,* Izv. 10, št. 11, pp. 795-807, 1970.

[35] S. I. Pyun in E. J. Lee, „Effect of halide ion and applied potential on repassivation behaviour of Al-1 wt.%Si-0.5 wt.%Cu alloy," *Electrochimica Acta,* Izv. 40, pp. 1963-1970, 1995.

[36] E. McCafferty, „Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions," *Corrosion Science,* Izv. 45, pp. 1421-1438, 2003.

[37] S. Dallek in R. T. Foley, „Mechanism of Pit Initiation on Aluminum Alloy Type 7075," *Journal of The Electrochemical Society,* Izv. 123, št. 12, pp. 1775-1782, 1976.

[38] L. Tomcsányi, K. Varga, I. Bartik, H. Horányi in E. Maleczki, „Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys—II. Study of the interaction of chloride ions with a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion," *Electrochimica Acta,* Izv. 34, št. 9, pp. 855-859, 1989.

[39] A. Barbucci, G. Bruzzone, M. Delucchi, M. Panizza in G. Cerisola, „Breakdown of passivity of aluminium alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution," *Intermetallics,* Izv. 8, št. 3, pp. 305-312, 2000.

[40] M. A. Amin, S. S. Abd El Rehim, S. O. Moussa in A. S. Ellithy, „Pitting corrosion of Al and Al–Cu alloys by ClO4− ions in neutral sulphate solutions," *Electrochimica Acta,* Izv. 53, št. 18, pp. 5644-5652, 2008.

[41] G. S. Frankel, „Pitting Corrosion of Metals: A Review of the Critical Factors," *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 145, št. 6, p. 2186, 1998.

[42] F. Bocher, H. M. Flower in M. P. Ryan, „The Effect of Microstructure on Localized Corrosion in Creep Age-Formable Aluminum Alloys," *Journal of The Electrochemical Society,* Izv. 153, št. 12, pp. B551-B554, 2006.

[43] L. D. Atanasoska, D. M. Drazic, A. R. Despic in A. Zalar, „Chlorine ion penetration into oxide films on aluminium Auger and XPS studies," *Journal of Electroanal. Chem.,* Izv. 182, pp. 179-186, 1985.

[44] L. M. Serna, C. M. Johnson, F. D. Wall in J. C. Barbour, „Effect of Implanted Cl and Deposited Oxides on the Pitting Behavior of Aluminum," *Journal of The Electrochemical Society,* Izv. 152, št. 7, pp. B244-B249, 2005.

[45] M. A. Smit, J. M. Sykes, J. A. Hunter, J. D. B. Sharman in G. M. Scamans, „Titanium based conversion coatings on aluminium alloy 3003," *Surf. Eng.,* Izv. 15, št. 5, p. 407–410, 2005.

[46] J. T. Qi, T. Hashimoto, J. R. Walton, X. Zhou, P. Skeldon in G. E. Thompson, „Trivalent chromium conversion coating formation on aluminium," *Surf. Coatings Technol.,* Izv. 280, p. 317–329, 2015.

[47] L. Li, K. P. Doran in G. M. Swain, „Electrochemical Characterization of Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on Aluminum Alloys 6061 and 7075," *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 160, št. 8, p. C396–C401, 2013.

[48] L. Li, D. Y. Kim in G. M. Swain, „Transient Formation of Chromate in Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on AA2024 as Probed by Raman Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 159, št. 8, p. C326–C333, 2012.

[49] L. Li, G. P. Swain, A. Howell, D. Woodbury in G. M. Swain, „The Formation, Structure, Electrochemical Properties and Stability of Trivalent Chrome Process (TCP) Coatings on AA2024," *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 158, št. 9, pp. C274-C283, 2011.

[50] F. Pearistein in V. S. Argawala, „Trivalent chromium solutions for applying chemical conversion coatings to aluminium alloys or for sealing anodied aluminium," *Plat. Surf. Finish,* Izv. 81, pp. 50-55, 1994.

[51] H. Bhatt, „Trivalent Chromium Conversion Coating for Corrosion Protection of Aluminum Surface," v *DoD Corrosion Conference*, Maryland, ZDA, 2009.

[52] L. Li, A. L. Desouza in G. M. Swain, „In situ pH measurement during the formation of conversion coatings on an aluminum alloy (AA2024)," *Analyst,* Izv. 138, p. 4398–4402, 2013.

[53] L. Li in G. M. Swain, „Formation and Structure of Trivalent Chromium Process Coatings on Aluminum Alloys 6061 and 7075," *Corrosion,* Izv. 69, št. 12, pp. 1205-1216, 2013.

[54] J. Qi, T. Hashimoto, J. Walton, X. Zhou, P. Skeldon in G. E. Thompson, „Formation of a Trivalent Chromium Conversion Coating on AA2024-T351 Alloy," *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 163, št. 2, pp. C25-C35, 2016.

[55] J. A. Davies, B. Domeij, J. P. S. Pringle in F. Brown, „The Migration of Metal and Oxygen during Anodic Film Formation," *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 112, št. 7, pp. 675-680, 1965.

[56] T. Rochester in Z. W. Kennedy, „Unexpected results from corrosion testing of trivalent passivates," *Plat. Surf. Finish.,* Izv. 94, p. 14–18, 2007.

[57] C. Cai, X.-Q. Liu, X. Tan, G.-D. Li, H. Wang, J.-M. Li in J.-F. Li, „A Zr- and Cr(III)-containing conversion coating on Al alloy 2024-T3 and its self-repairing behavior," *Materials and corrosion,* Izv. 68, št. 3, pp. 338-346, 2016.

[58] X. Verdalet-Guardiola, B. Fori, J. P. Bonino, S. Dululard in C. Blanc, „Nucleation and growth mechanisms of trivalent chromium conversion coatings on 2024-T3 aluminium alloy," *Corrosion Science,* Izv. 155, pp. 109-120, 2019.

[59] W.-K. Chen, C.-Y. Bai, C.-M. Liu, C.-S. Lin in M.-D. Ger, „The effect of chromic sulfate concentration and immersion time on the structures and anticorrosive

performance of the Cr(III) conversion coatings on aluminum alloys," *Applied Surface Science 256 (2010) 4924–4929,* Izv. 256, p. 4924–4929, 2010.

[60] W. K. Chen, J. L. Lee, C. Y. Bai, K. H. Hou in M. D. Ger, „Growth and characteristics of Cr(III)-based conversion coating on aluminum alloy," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.,* Izv. 43, št. 6, pp. 989-995, 2012.

[61] L. Wu, R. Guo in S. Yin, „Preparation and Properties of Trivalent Chromium/Zirconate Composite Conversion Coating on Al-50%Si Alloy," *J. Phys.: Conf. Ser.,* Izv. 2390, p. 012006, 2022.

[62] P. Rodič, B. Kapun in I. Milošev, „Complementary corrosion protection of cast AlSi7Mg0.3 alloy using Zr-Cr conversion and polyacrylic/siloxane-silica multilayer coatings," *npj Mater Degrad,* Izv. 8, št. 85, pp. 1-16, 2024.

[63] J. Zhao, S. Hu, D. Yu, Y. Zhu, Y. Liu in W. Li, „Performance Study on Trivalent Chromium Conversion Coatings on Surface of Aluminum-Based Reticulated Shell Structure for Large Sports Stadium," *Cailiao Baohu,* Izv. 55, št. 2, pp. 105-108, 2022.

[64] P. D. Deck, M. Moon in R. J. Sujdak, „Investigation of fluoacid based conversion coatings on aluminum," *Prog. Org. Coat.,* Izv. 34, pp. 39-48, 1998.

[65] T. Schram, G. Goeminne, H. Terryn, W. Vanhoolst in P. Van Espen, „Study of the Composition of Zirconium based Chromium free Conversion Layers on Aluminium," *Transactions of the IMF,* Izv. 73, pp. 91-95, 1995.

[66] L. Fedrizzi, F. Deflorian in P. L. Bonora, „Corrosion behaviour of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets," *Electrochim. Acta,* Izv. 42, pp. 969-978, 1997.

[67] P. Laha, T. Schram in H. Terryn, „Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al," *Surf. Interface Anal.,* Izv. 44, pp. 677-680, 2002.

[68] J. H. Nordlien, J. C. Walmsley, H. Østerberg in K. Nisancioglu, „Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium," *Surf. Coat. Technol.,* Izv. 153, pp. 72-78, 2002.

[69] O. Lunder, C. Simensen, Y. Yu in K. Nisancioglu, „Formation and characterisation of Ti–Zr based conversion layers on AA6060 aluminium," *Surf. Coat. Technol.,* Izv. 184, pp. 278-290, 2004.

[70] F. Andreatta, A. Turco, I. De Graeve, H. Terryn, J. H. W. De Wit in L. Fedrizzi, „SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy," *Surf. Coat. Technol.,* Izv. 201, pp. 7668-7685, 2007.

[71] S. S. Golru, M. M. Attar in B. Ramezanzadeh, „Morphological analysis and corrosion performance of zirconium based conversion coating on the aluminum alloy 1050," *J. Ind. Eng. Chem.,* Izv. 24, pp. 233-244, 2015.

[72] P. Santa Coloma, U. Izagirre, Y. Belaustegi, J. B. Jorcin, F. J. Cano in N. Lapeña, „Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts (Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications," *Appl. Surf. Sci.,* Izv. 345, pp. 24-35, 2015.

[73] F. O. George, P. Skeldon in G. E. Thompson, „Formation of zirconium-based conversion coatings on aluminium and Al–Cu alloys," *Corros. Sci.,* Izv. 65, pp. 231-237, 2012.

[74] G. Yoganandan, K. Pradeep Premkumar in J. N. Balaraju, „Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium–cerium conversion coating developed on AA2024 alloy,“ *Surf. Coat. Technol.,* Izv. 270, pp. 249-258, 2015.

[75] X. Zhong, X. Wu, Y. Jia in Y. Liu, „Self-repairing vanadium–zirconium composite conversion coating for aluminum alloys,“ *Appl. Surf. Sci.,* Izv. 280, pp. 489-493, 2013.

[76] A. Sarfraz, R. Posner, M. M. Lange, K. Lill in A. Erbe, „Role of Intermetallics and Copper in the Deposition of ZrO2 Conversion Coatings on AA6014,“ *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 161, pp. C509-C516, 2014.

[77] N. W. Khun, G. S. Frankel in J. Zimmerman, „Investigation of Surface Morphology, Wear Resistance, and Adhesiveness of AA6061-T6 Treated in a Hexafluorozirconic Acid-Based Solution,“ *Corrosion,* Izv. 69, pp. 259-267, 2013.

[78] L. Li, B. W. Whitman in G. M. Swain, „Characterization and Performance of a Zr/Ti Pretreatment Conversion Coating on AA2024-T3,“ *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 162, pp. C279-C284, 2015.

[79] L. Li, B. W. Whitman, C. A. Munson, R. Estrada, C. A. Matzdorf in G. M. Swain, „Structure and Corrosion Performance of a Non-Chromium Process (NCP) Zr/Zn Pretreatment Conversion Coating on Aluminum Alloys,“ *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 163, pp. C718-C728, 2016.

[80] D. Peng, J. Wu, X. Yan, X. Du, Y. Yan in X. Li, „The formation and corrosion behavior of a zirconium-based conversion coating on the aluminum alloy AA6061,“ *J. Coat. Technol. Res.,* Izv. 13, pp. 837-850, 2016.

[81] L. I. Fockaert, S. Pletincx, D. Ganzinga-Jurg, B. Boelen, T. Hauffman, H. Terryn in J. M. C. Mol, „Chemisorption of polyester coatings on zirconium-based conversion coated multi-metal substrates and their stability in aqueous environment,“ *Appl. Surf. Sci.,* Izv. 508, p. 144771, 2020.

[82] L. I. Fockaert, S. Pletincx, B. Boelen, T. Hauffman, H. Terryn in J. M. C. Mol, „Effect of zirconium-based conversion treatments of zinc, aluminium and magnesium on the chemisorption of ester-functionalized molecules,“ *Appl. Surf. Sci.,* Izv. 508, p. 145199, 2020.

[83] G. Šekularac in I. Milošev, „Electrochemical Behavior and Self-Sealing Ability of Zirconium Conversion Coating Applied on Aluminum Alloy 3005 in 0.5 M NaCl solution,“ *Journal Of The Electrochemical Society,* Izv. 167, št. 2, p. 021509, 2020.

[84] G. Šekularac, J. Kovač in I. Milošev , „Prolonged protection, by zirconium conversion coatings, of AlSi7Mg0.3 aluminium alloy in chloride solution,“ *Corros. Sci.,* Izv. 169, p. 108615, 2020.

[85] S. Adhikari, K. A. Unocic, Y. Zhai, G. S. Frankel, J. Zimmerman in W. Fristad, „Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment,“ *Electrochim. Acta,* Izv. 56, pp. 1912-1924, 2011.

[86] W. Zhan, X. Qian, B. Gui, L. Liu, X. Liu, Z. Li in L. Hu, „Preparation and corrosion resistance of titanium–zirconium–cerium based conversion coating on 6061 aluminum alloy,“ *Mater. Corros.,* Izv. 71, pp. 419-429, 2020.

[87] P. Droniou, W. E. Fristad in J. L. Liang, „Nanoceramic-based conversion coating: Ecological and economic benefits position process as a viable alternative to phosphating systems,“ *Metal Finishing,* Izv. 103, št. 12, pp. 41-43, 2005.

[88] X. Xia, I. Zhitomirsky in J. R. McDermid, „Electrodeposition of zinc and composite zinc–yttria stabilised zirconia coatings,“ *Journal of Materials Processing Technology,* Izv. 209, št. 5, pp. 2632-2640, 2009.

[89] R. Moore in B. Dunham, „Zirconization™: The future of coating pretreatment processes: Alternative, phosphate-free, eco-friendly pretreatment procedure addresses energy and chemical consumption while improving product quality,“ *Met. Finish.,* Izv. 106, pp. 46-55, 2008.

[90] B. Dunham, „Zirconium Pretreatments: Not Just for Early Adopters Anymore,“ *Met. Finish.,* Izv. 110, pp. 18-21, 2012.

[91] J. Qi, L. Gao, Y. Liu, B. Liu, T. Hashimoto, Z. Wang in G. E. Thompson, „Chromate Formed in a Trivalent Chromium Conversion Coating on Aluminum,“ *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 164, št. 7, pp. C442-C449, 2017.

[92] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

[93] S. A. Kulinich in A. S. Akhtar, „On Conversion Coating Treatments to Replace Chromating for Al Alloys: Recent Developments and Possible Future Directions,“ *Russian Journal of NonFerrous Metals,* Izv. 53, št. 2, p. 176–203, 2012.

[94] B. R. W. Hinton, „Corrosion Prevention and Chromates: The End of an Era?,“ *Metal Finish.,* Izv. 89, pp. 15-20, 1991.

[95] M. A. Smit, J. A. Hunter, J. D. B. Sharman, G. M. Scamans in J. M. Sykes, „Effects of thermal and mechanical treatments on a titanium-based conversion coating for aluminium alloys,“ *Corros. Sci.,* Izv. 46, pp. 1713-1727, 2004.

[96] Y. Liu, Y. Yang, C. Zhang in T. Zhang, „Protection of AA5083 by a Zirconium-Based Conversion Coating,“ *Journal of The Electrochemical Society,* Izv. 163, št. 9, pp. C576-C586, 2016.

[97] E. P. Banczek, S. R. Moraes, S. L. Assis, I. Costa in A. J. Motheo, „Effect of surface treatments based on self-assembling molecules and cerium coatings on the AA3003 alloy corrosion resistance,“ *Mater. Corros.,* Izv. 64, št. 3, p. 199–206, 2013.

[98] U. Tiringer, J. Kovač in I. Milošev, „Effects of mechanical and chemical pre-treatments on the morphology and composition of surfaces of aluminium alloys 7075-T6 and 2024-T3,“ *Corros. Sci.,* Izv. 119, p. 46–59, 2017.

[99] Z. Feng, Y. Liu, T. Hashimoto, G. E. Thompson, X. Zhou in P. Skeldon, „Influence of surface pre-treatments on the corrosion protection of sol-gel coated AA2024-T3 aluminium alloy,“ *Surf. Interface Anal.,* Izv. 45, pp. 1452-1456, 2013.

[100] L. Li, A.L. Desouza in G.M. Swain, „Effect of Deoxidation Pretreatment on the Corrosion Inhibition Provided by a Trivalent Chromium Process (TCP) Conversion Coating on AA2024-T3,“ *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 161, p. C246, 2014.

[101] B. A. Abd-El-Naby, O. A. Abdullatef, H. M. El-Kshlan, E. Khamis in M. A. Abd-El-Fatah, „Effect of alkaline etching on the inhibition of the acidic corrosion of aluminum by lupine extract,“ *Port. Electrochim. Acta.,* Izv. 33, pp. 1-11, 2015.

[102] H. Zhang, X. Zhang, X. Zhao, Y. Tang in Y. Zuo, „Preparation of Ti–Zr-Based Conversion Coating on 5052 Aluminum Alloy, and Its Corrosion Resistance and Antifouling Performance,“ *Coat.,* Izv. 8, št. 11, p. 397, 2018.

[103] H. Corporation, „Fiche technique BONDERITE M-NT 30002“. April 2014.

[104] H. Corporation, „Technical data sheet BONDERITE M-NT 2040“. May 2022.

[105] M. C. BV, „Technical data sheet MAVOMcoat 1300“. 10 July 2024.

[106] M. C. BV, „Technical data sheet MAVOMcoat 160/161“. 24 January 2025.

[107] M. C. BV, „Technical data sheet MAVOMcoat 1700“. 29 September 2010.

[108] S. D. GmbH, „Technical data sheet Surtec 650“. 30 January 2014.

[109] C. C. S.r.l., „Cromcoat CR 614, Chromating process for aluminium and its alloys,“ 2018.

[110] JEOL Ltd., „Can I Trust My Quantitative EDS Data?,“ JEOL USA, Inc., 2 November 2020. [Elektronski]. Available: https://www.jeolusa.com/RESOURCES/Electron-Optics/Documents-Downloads/can-i-trust-my-quantitative-eds-data. [Poskus dostopa 11 Marec 2026].

[111] M. Wolff, Thesis, Germany: Heinrich-Heine University, 1992.

[112] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith in R. G. Buchheit, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering (1st ed.), Boca Raton: CRC Press, 2002.

[113] J. P. B. van Dam, U. Tiringer, S. T. Abrahami, I. Milošev, H. Terryn, J. Kovač in J. M. C. Mol, „Surface engineering of aerospace aluminium alloys: Understanding alloying effects on chemical pre-treatment and sol-gel coating adhesion,“ *Surface and Coatings Technology,* Izv. 485, p. 130901, 2024.

[114] O. Gharbi, N. Birbilis in K. Ogle, „In-Situ Monitoring of Alloy Dissolution and Residual Film Formation during the Pretreatment of Al-Alloy AA2024-T3,“ *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 163, p. C240, 2016.

[115] Z. Zhao in G. Frankel, „On the first breakdown in AA7074-T6,“ *Corros. Sci.,* Izv. 49, pp. 3064-3088, 2007.

[116] A. Boag, A. Hughes, A. Glenn, T. Muster in D. McCulloch, „Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles,“ *Corros. Sci. ,* Izv. 53, p. 17–26, 2011.

[117] N. Birbilis in R. Buchheit, „Investigation and Discussion of Characteristics for Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution pH,“ *J. Electrochem. Soc. ,* Izv. 155, št. 3, pp. C117-C126, 2008.

[118] A. Mazhar, S. Arab in E. Noor, „The role of chloride ions and pH in the corrosion and pitting of Al-Si alloys,“ *J. Appl. Electrochem,* Izv. 31, p. 1131–1140, 2001.

[119] W. Moshier, G. Davis in J. Ahearn, „The corrosion and passivity of aluminum exposed to dilute sodium sulfate solutions,“ *Corros. Sci. ,* Izv. 27, št. 8, pp. 785-801, 1987.

[120] P. Rodič, I. Milošev, M. Lekka, F. Andreatta in L. Fedrizzi, „Study of the synergistic effect of cerium acetate and sodium sulphate on the corrosion inhibition of AA2024-T3,“ *Electrochim. Acta ,* Izv. 308, p. 337–349, 2019.

[121] P. Rodič in I. Milošev, „Corrosion Inhibition of Pure Aluminium and Alloys AA2024-T3 and AA7075-T6 by Cerium(III) and Cerium(IV) Salts,“ *J. Electrochem. Soc. ,* Izv. 163, p. C85–C93, 2016.

[122] W. Bell, „Effect of calcium carbonate on corrosion of aluminium in waters containing chloride and copper,“ *J. Appl. Chem. ,* Izv. 12, p. 53–55, 2007.

[123] U. D. o. Defense, „MIL-DTL-81706B. Chemical Conversion Materials for Coating Aluminum and Aluminum Alloys,“ U.S. Department of Defense, Washington, D.C., 2004.

[124] U. D. o. Defense, „MIL-DTL-5541F. Chemical Conversion Coatings on Aluminum and Aluminum Alloys,“ U.S. Department of Defense, Washington, D.C., 2006.

[125] S. I. GmbH, „SurTec 650 – Trivalent Chromium Coating,“ SurTec International GmbH, [Elektronski]. Available: https://www.surtec.com/en/products-services/surtec-650/. [Poskus dostopa 25 Avgust 2025].

[126] M. Powers, „An Investigation of Hexavalent-Free Chromate Conversion Coatings for Test and Measurement Instrumentation,“ v *TMS 137th Annual Meeting and Exhibition*, New Orleans, LA, 2008.

[127] W. Sun, G. Bian, L. Jia, J. Pai, Z. Ye, N. Wang, J. Qi in T. Li, „Study of trivalent chromium conversion coating formation at solution–metal interface,“ *Metals ,* Izv. 13, št. 1, p. 93, 2023.

[128] C. A. Munson in G. M. Swain, „Structure and chemical composition of different variants of a commercial trivalent chromium process (TCP) coating on aluminum alloy 7075-T6,“ *Surface and Coatings Technology,* Izv. 315, pp. 150-162, 2017.

[129] W. N. Craig Matzdorf, „US8262938B2. Active aluminum rich coatings.“. The United States of America Patent US8262938B2, 11 September 2012.

[130] C. Matzdorf, A. Grieve, A. Westbrook in J. Mattison, „Electrolytic process for deposition of chemical conversion coatings“. The United States of America Patent US 11,155,928 B2, 2021 Oktober 2021.

[131] P. Bares, C. Stephan in C. Gazeau, „Method for the surface treatment of parts made of an aluminum or magnesium alloy“. United States of America Patent US20150020925, 22 Januar 2015.

[132] J. Frayert, M. Pourrillou, S. Zoccali, J.-C. Dupin in A. Uhart, „Anticorrosion treatment solution and uses“. United States of America Patent US20230193472, 22 Junij 2023.

[133] C. Coogan, K. R. Bordage, B. A. Smith, E. W. Karlen in B. Gross, „Application of type ii chemical conversion coatings (cccs) using foaming agents“. United States of America Patent US20230304161, 25 Marec 2022.

[134] J. Busby, K. Boomer, M. Boyd in E. Samuelson, „A metal mesh with a low electrical resistance conversion coating for use with aircraft structures“. PCT International Patent Application, World Intellectual Property Organization (WIPO) Patent WO/2016/164803, 13 10 2016.

[135] G. Brown, K. Shimizu, K. Kobayashi, G. Thompson in G. Wood, „The growth of chromate conversion coatings on high purity aluminium,“ *Corros. Sci.,* Izv. 34, p. 1045–1054, 1993.

[136] J. Davis, ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys;, Chardon, OH, USA: ASM International, 1993, p. 579–622.

[137] J. Qi, J. Walton, G. Thompson, S. Albu in J. Carr, „Spectroscopic Studies of Chromium VI Formed in,“ *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 163, p. C357–C363, 2016.

[138] J. Qi, Y. Miao, Z. Wang, Y. Li, X. Zhang, P. Skeldon in G. Thompson, „Influence of Copper on Trivalent Chromium Conversion Coating Formation on Aluminum,“ *J. Electrochem. Soc. ,* Izv. 164, p. C611–C617, 2017.

[139] Y. Guo in G. Frankel, „Active Corrosion Inhibition of AA2024-T3 by Trivalent Chrome Process Treatment,“ *Corrosion ,* Izv. 68, pp. 1-10, 2012.

[140] „NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database,“ [Elektronski]. Available: https://srdata.nist.gov/xps/ . [Poskus dostopa 30 Avgust 2025].

[141] M. Ely, J. Swiatowska, A. Seyeux, S. Zanna in P. Marcus, „Role of Post-Treatment in Improved Corrosion Behavior of Trivalent Chromium Protection (TCP) Coating Deposited on Aluminum Alloy 2024-T3,“ *J. Electrochem. Soc. ,* Izv. 164, p. C276–C284, 2017.

[142] L. Li in G. M. Swain, „Effects of Aging Temperature and Time on the Corrosion Protection Provided by Trivalent Chromium Process Coatings on AA2024-T3,“ *ACS Appl. Mater. Interfaces,* Izv. 5, št. 16, pp. 7923-7930, 2013.

[143] G. Šekularac, J. Kovač in I. Milošev, „Comparison of the Electrochemical Behaviour and Self-sealing of Zirconium Conversion Coatings Applied on Aluminium Alloys of series 1xxx to 7xxx,“ *Journal of The Electrochemical Society,* Izv. 167, št. 11, p. 111506, 2020.

[144] A. I. Stoica, J. Świątowska, A. Romaine, F. Di Franco, J. Qi, D. Mercier, A. Seyeux, S. Zanna in P. Marcus, „Influence of post-treatment time of trivalent chromium protection coating on aluminium alloy 2024-T3 on improved corrosion resistance,“ *Surface and Coatings Technology,* Izv. 369, pp. 186-197, 2019.

[145] I. Schoukens, I. Vandendael, J. De Strycker, A. A. Saleh, H. Terryn in I. De Graeve, „Effect of surface composition and microstructure of aluminised steel on the formation of a titanium-based conversion layer,“ *Surface and Coatings Technology,* Izv. 235, pp. 628-636, 2013.

[146] X. Chen, G. Li, J. Lian in Q. Jiang, „Study of the formation and growth of tannic acid based conversion coating on AZ91D magnesium alloy,“ *Surface and Coatings Technology,* Izv. 204, št. 5, pp. 736-747, 2009.

[147] M. Mujdrica Kim, B. Kapun, U. Tiringer, G. Šekularac in I. Milošev, „Protection of Aluminum Alloy 3003 in Sodium Chloride and Simulated Acid Rain Solutions by Commercial Conversion Coatings Containing Zr and Cr,“ *Coatings,* Izv. 9, p. 563, 2019.

[148] G. S. Frankel, R. G. Buchheit, M. Jaworowski in G. Swain, „SERDP Project WP-1620,“ 2013. [Elektronski]. Available: https://apps.dtic.mil/sti/tr/pdf/ADA582500.pdf. [Poskus dostopa Januar 2024].

[149] A. Kraš, D. Kramar in I. Milošev, „Characterisation of the deposition and protection performance of Zr conversion coatings on steel and zinc substrates using the response surface methodology,“ *Corrosion Science,* Izv. 242, p. 112551, 2025.

[150] A. Kraš, D. Kramar in I. Milošev, „Experimental approach and assessment of Zr conversion coatings on Al alloy using response surface methodology,“ *Corrosion Science,* Izv. 249, p. 112824, 2025.

[151] A. Kraš in I. Milošev, „The Aqueous Chemistry of Zirconium as a Basis for Better Understanding the Formation of Zirconium Conversion Coatings: Updated Thermodynamic Data,“ *J. Electrochem. Soc.,* Izv. 170, p. 021508, 2023.

[152] A. Samaei in S. Chaudhuri, „Role of zirconium conversion coating in corrosion performance of aluminum alloys: An integrated first-principles and multiphysics modeling approach,“ *Electrochimica Acta,* Izv. 433, p. 141195, 2022.

[153] J. Qi, A. Němcová, J. R. Walton, X. Zhou, P. Skeldon in G. E. Thompson, „Influence of pre- and post-treatments on formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024 alloy,“ *Thin Solid Films,* Izv. 616, pp. 270-278, 2016.

Bibliografija

Objave v povezavi z delom

Članki v revijah

M. Mujdrica Kim, B. Kapun, U. Tiringer, G. Šekularac in I. Milošev, „Protection of Aluminum Alloy 3003 in Sodium Chloride and Simulated Acid Rain Solutions by Commercial Conversion Coatings Containing Zr and Cr,“ *Coatings*, Izv. 9, pp. 563, 2019.

M. Mujdrica Kim, B. Kapun in I. Milošev, „Zr and Zr-Cr Commercial Conversion Coatings Deposited on 3003 Aluminium Alloy Foil,“ *Journal of The Electrochemical Society*, Izv. 172, pp. 061501, 2025.

Biografija

Maja Mujdrica Kim se je rodila 19. aprila 1979 v Ljubljani. Leta 2006 je diplomirala iz kemijskega inženirstva na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani. Po zaključku študija se je zaposlila v podjetju Trimo d.o.o., kjer je zaposlena kot kemijska inženirka na področju raziskav in razvoja. V okviru svojega dela sodeluje pri razvoju in preskušanju novih gradbenih materialov in izdelkov, vključno z izolacijskimi materiali, tesnilnimi sistemi in lepili, ter pri zaščiti kovinskih materialov pred korozijo. Deluje tudi kot svetovalka za kemikalije ter ima bogate izkušnje na področju trajnostnega razvoja in vpeljave novih procesov iz laboratorijskega nivoja v proizvodnjo.

Oktobra 2016 je vpisala doktorski študij na Mednarodni podiplomski šoli Jožefa Stefana kot štipendistka Ministrstva za izobraževanje, znanost in šport, pod mentorstvom prof. dr. Ingrid Milošev. V času doktorskega študija je objavila dva znanstvena članka v mednarodnih znanstvenih revijah. Njena raziskovalna zanimanja obsegajo elektrokemijo, površinsko predobdelavo, konverzijske prevleke na aluminijevih zlitinah ter zaščito pred korozijo.