

---

# Hodnotenie zmeny mikrogeometrie kovového povrchu vzhľadom na aplikačnú dobu fosfátovania

---

## Dagmar Draganovská, doc. Ing., PhD.\*

Katedra technológií, materiálov a počítačovej podpory výroby, Strojnícka fakulta,  
Technická univerzita v Košiciach,  
Mäsiarska 74, 040 01, Košice.  
E-mail: dagmar.draganovska@tuke.sk, Tel.: + 421 55 602 3515

## Anna Guzanová, doc. Ing., PhD.

Katedra technológií, materiálov a počítačovej podpory výroby, Strojnícka fakulta,  
Technická univerzita v Košiciach,  
Mäsiarska 74, 040 01, Košice.  
E-mail: anna.guzanova@tuke.sk, Tel.: + 421 55 602 3515

## Gabriela Ižaríková, doc. Mgr., PhD.

Katedra aplikovanej matematiky a informatiky, Strojnícka fakulta,  
Technická univerzita v Košiciach,  
Letná 9, 040 01, Košice.  
E-mail: gabriela.izatikova@tuke.sk, Tel.: + 421 55 602 3515

## Evaluation of the change in the microgeometry of the metal surface with respect to the phosphating application time

**Abstract:** The contribution is focused on the analysis of the microgeometry of metal surfaces after applying a conversion layer using phosphating. The types of basic materials used in the experiment are uncoated deep-drawn steel *DC04* and hot-dip galvanized microalloy steel *HX340LAD+Z*. During the application of the conversion layer, the changes of the microgeometry parameters of the surfaces were studied with respect to the phosphating time, which was 3, 5 and 10 minutes. The paper also deals with the statistical evaluation of roughness parameters of pre-treated surfaces. The achieved results provide information for other technological operations such as the creation of adhesive joints, where the correct anchoring of the adhesive is important for the load-bearing capacity of the joints.

**Keywords:** microgeometry, metal surface, conversion layer, phosphating, adhesive joint.

---

## ÚVOD

Povrchy kovových materiálov sú v praxi skúmané z hľadiska kvality, od ktorej sa odvíja funkčnosť výrobku. Povrchová vrstva materiálu tvorí hranicu, kde dochádza k narúšaniu celistvosti kryštalických zŕn materiálu, nakoľko je táto vystavená účinkom okolia a prevádzkovým faktorom. K zhoršeniu kvality povrchovej vrstvy môžu prispieť nesprávne technologické podmienky pri operáciách predúprav a finálnej úprave, kedy môže dôjsť k vzniku iniciátorov napätí, ktoré môžu viesť k začatiu samotného degradačného procesu. Tieto nežiaduce následky sa prejavujú v zhoršenej kvalite povrchu ako je napríklad nedostatočná čistota, aktivácia povrchu, znížená korózná odolnosť, nevhodná mikrogeometria a pod.

V súčasnosti neoddeliteľnú súčasť viacerých odvetví v priemysle predstavuje spájanie materiálov. Pri tvorbe spojov práve povrch materiálu a jeho mikrogeometria je veľmi dôležitá pre vznik kvalitného spoja s požadovanou únosnosťou. Tu patrí k určujúcim faktorom veľkosť kontaktnej plochy medzi adhezívom a povrchom spájaného materiálu. Technológia spájania materiálov prešla značným vývojom a s neustále rastúcimi požiadavkami na výslednú kvalitu spojov, ich presnosť a pevnosť pri čo najnižšom ekologickom dopade sa stále vyvíja. Pokrok je značný aj v odvetví automobilového priemyslu, kde sa kladú čím ďalej vyššie nároky na bezpečnosť a pevnosť a to pri dosahovaní čo najnižšej základnej tzv. prevádzkovej hmotnosti vozidiel. Uvedený fakt prispieva k vývoju a zrýchľovaniu aj technológií adhézneho spájania,

avšak toto tempo nemôže byť na úkor kvality daných spojov. Preto je nevyhnutné neustále precízne testovanie spojov a kvality povrchov, aby bola zabezpečená spoľahlivosť pri požadovanej kvalite.

Jednou z vhodných technológií chemických predúprav povrchu je aplikovanie konverznej vrstvy procesom fosfátovania. Pojmom konverzná povlaka sa súhrnne označujú chemické predúpravy kovových materiálov, ktoré vznikajú chemickou reakciou medzi kovom a nanášaným povlakom. Výsledkom tejto chemickej reakcie je vytvorenie povrchovej vrstvy - povlaku. Vrstvy sa vytvárajú ponorením kovového predmetu do chemického roztoku s alebo bez použitia elektrického prúdu na predmet. Fosfátovanie zaraďujeme medzi jednoduchú technológiu, ktorá má vo finálnom výsledku vytvoriť medzivrstvu, pre lepšie priľnutie lepidla alebo ďalších povrchových úprav či pre zvýšenie odolnosti základného materiálu voči korózii [1, 2].

Príspevok sa zaoberá hodnotením zmien parametrov mikrogeometrie povrchov kovových materiálov, určených na tvorbu adhézných spojov, vzhľadom na použitú rozdielnu dobu fosfátovania a ich štatistickým vyhodnocovaním.

## 1 METODIKA EXPERIMENTÁLNYCH PRÁČ

Ako základný materiál boli použité dva typy ocelí a to ocele typu DC04(1.0338), v ďalšom označená ako DC a HX340LAD+Z(1.0933), v ďalšom označená ako HX, o rozmeroch 100 x 25 x 8 mm.

Oceľ DC04 je nepovlakovaná hlbokoľážná oceľ, zvlášť vhodná pre náročné vonkajšie a vnútorné dielce v automobilových karosériách, alebo pre iné výlisky.

Oceľ HX340LAD+Z je žiarovo pozinkovaná mikrolegovaná oceľ. Chemické zloženie materiálov je v tab. 1 a ich mechanické vlastnosti v tab. 2.

Tab. 1. Chemické zloženie základných materiálov

	C	Mn	P	Si	S	Nb	Ti
DC	0,04%	0,25%	0,01%	-	0,01%	-	-
HX	0,07%	0,60%	0,02%	0,01%	0,01%	0,03%	0,00%

Tab. 2. Mechanické vlastnosti materiálov

	DC	HX
$R_e$ [MPa]	197	414
$R_m$ [MPa]	327	473
$A_{80}$ [%]	39	28,4
$Zn$ [ $g \cdot m^{-2}$ ]	-	110

Oba typy ocelí boli podrobené chemickej predúprave povrchu - fosfátovaniu. Na fosfátovanie vzoriek bola použitá technológia fosfátovania prípravkom

Pragofos 1500 výrobcu Pragochema s.r.o., nanášaná ponorom. Fosfátová vrstva má za úlohu chrániť materiál pred koróziou alebo slúži ako podkladová vrstva pred nanášaním ďalších vrstiev.

Upravovaný povrch ocele bol pred samotným procesom fosfátovania odmastený prípravkom Pragolod 57 N výrobcu Pragochema s.r.o. kvôli odstráneniu konzervačných olejov a iných nečistôt z povrchu oceľových vzoriek. Dispergátor, obsiahnutý v prípravku, je účinný na grafitické a kovové častice, ktoré sa z povrchu odstraňujú komplikovanejšie. Pragolod 57 N bol aplikovaný ponorom vzorky do kúpeľa.

Pred nanášaním vrstvy fosfátu po aplikácii odmasťovadla Pragolod 57 N bol zaradený oplách v kúpeli s aktivačným oplachom Pragofos 1007 o koncentrácii 0,3 % pri izbovej teplote s dobou miešania kúpeľa 3 minúty. Vzorky ocelí typu DC04 boli následne fosfátované v kúpeli Pragofos 1501 pri teplote 60 °C po dobu 3, 5 a 10 minút. Pragofos 1501 je koncentrát na prípravu fosfátovacieho kúpeľa, ktorého hlavnými zložkami sú fosforečnan zinočnatý a chlorečnan. Vzorky ocelí typu HX340LAD+Z boli fosfátované v kúpeli zmiešanom z prípravkov Pragofos 1501 a Pragofos 1502 výrobcu Pragochema s.r.o., používaných na úpravu žiarovo pozinkovanej ocele. Prípravok Pragofos 1502 je prípravok s obsahom fluoridov.

Konverzná fosfátová vrstva bola aplikovaná pri teplote 60 °C po dobu 3, 5 a 10 min. V závislosti od doby fosfátovania je uvedené aj označenie vzoriek (DC0, HX0 - počiatočný stav, DC3, HX3 - doba fosfátovania 3 min., DC 5, HX 5 – 5 min. a DC10, HX10 - 10 min. Po procese fosfátovania boli vzorky opláchnuté demineralizovanou vodou a osušené horúcim vzduchom.

Mikrogeometria kovových povrchov bola vyhodnocovaná dotykovou meraciou metódou s profilomerom typu SurfTest SJ-201 od japonského výrobcu Mitutoyo v súlade s ISO 21920-2. Pre účely experimentu boli zvolené parametre, ktoré výstižne popisujú mikrogeometrické rozdiely hodnotených povrchov, a to  $R_a$  [ $\mu m$ ] - stredná aritmetická odchýlka profilu,  $R_z$  [ $\mu m$ ] - priemerná hodnota najväčších výšok profilu,  $R_{Pc}$  [-/ cm] - počet prvkov profilu na jeden cm dĺžky a  $R_{Sm}$  [ $\mu m$ ] - stredná šírka prvkov profilu [3].

Za účelom vyhodnotenia nameraných veličín, hodnotiacich mikrogeometriu a vplyv času fosfátovania na zmenu charakteru povrchov, boli dosiahnuté výsledky spracované pomocou štatistických metód. Vyhodnotenie vplyvu materiálu a času fosfátovania na drsnosť povrchu reprezentovanú parametrami  $R_a$ ,  $R_z$  a  $R_{Pc}$  bolo realizované s využitím programového softvéru

STATISTICA. Konkrétne boli použité grafické nástroje (*histogram, krabicový graf - boxplot*) a štatistické testy (*Shapiro Wilkov test normality, Levenov test, Dvojvýberový t-test, Mann-Whithey test, ANOVA, Kruskal - Wallisov test*).

## 2 VÝSLEDKY MERANÍ A VYHODNOTENIE EXPERIMENTÁLNYCH PRÁČ

V zmysle vyššie uvedenej metodiky boli dosiahnuté priemerné hodnoty parametrov mikrogeometrie kovových povrchov uvedené v tab. 3. Priemer hodnôt je uvedený z 20 meraní na každej vzorke.

Tab. 3. Priemerné hodnoty parametrov drsnosti

	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_{Pc}$ [-/mm]	$R_{Sm}$ [ $\mu\text{m}$ ]
DC 0	1,04 ± 0,09	5,43 ± 0,49	44,78 ± 7,80	230 ± 39
DC 3	1,05 ± 0,11	5,28 ± 0,37	47,17 ± 6,72	216 ± 34
DC 5	1,10 ± 0,12	5,352 ± 0,47	47,54 ± 9,87	218 ± 41
DC 10	0,96 ± 0,10	5,22 ± 0,57	56,57 ± 12,85	186 ± 46
HX 0	1,05 ± 0,07	5,88 ± 0,4481	111,90 ± 12,40	90 ± 10
HX 3	0,80 ± 0,08	5,13 ± 0,53	100,08 ± 17,84	104 ± 24
HX 5	1,17 ± 0,12	5,97 ± 0,96	99,86 ± 21,41	105 ± 24
HX 10	0,87 ± 0,12	5,83 ± 1,18	98,14 ± 13,21	104 ± 27

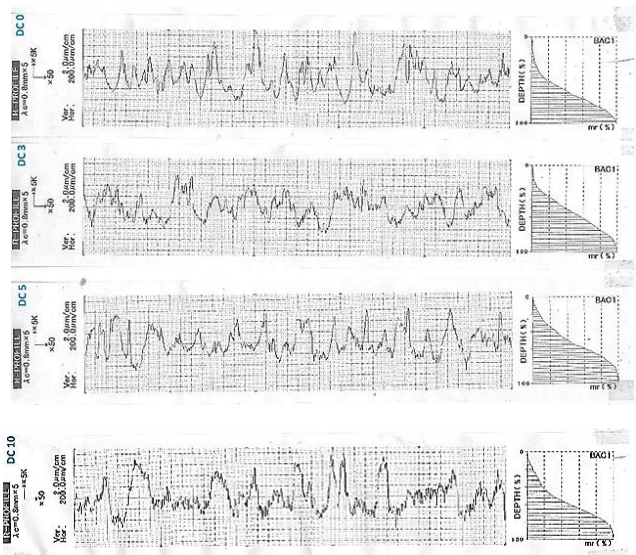
Na základe nameraných hodnôt parametrov  $R_a$  a  $R_z$  je možné konštatovať, že tieto v závislosti od použitej doby fosfátovania dosahujú mierne zmeny a to hlavne u DC 5 a HX 5. Väčšie rozdiely sa prejavili u parametrov  $R_{Pc}$  a  $R_{Sm}$ , nakoľko je tento prevrátenou hodnotou  $R_{Pc}$ . Parameter  $R_{Pc}$  sa u DC materiálu zvýšil oproti pôvodnému povrchu najviac u povrchu s dobou fosfátovania 10 min. Je ale potrebné uviesť, že rozdiel v hodnote tohto parametra u dĺžky fosfátovania 5 min oproti 10 minútam je relatívne malý (9 výstupkov na  $\text{cm}^{-1}$ ) a preto je možné aplikovať fosfátovanie u materiálu DC aj po dobu 5 minút z dôvodu dosiahnutia nižších výrobných nákladov. Povrchy materiálu HX povrchovo upraveného fosfátovaním kopírujú pôvodný povrch, hustota výstupkov sa teda výrazne nemenila. Je potrebné zohľadniť, že počet výstupkov materiálu HX bol už v pôvodnom stave dvojnásobný oproti DC a po povrchovej úprave fosfátovaním sú počty výstupkov materiálu HX výrazne vyššie oproti materiálu DC.

Zvýšená hustota výstupkov profilu na centimeter dĺžky u fosfátového povrchu znamená aj zvýšenú členitosť povrchu oproti materiálu povrchovo

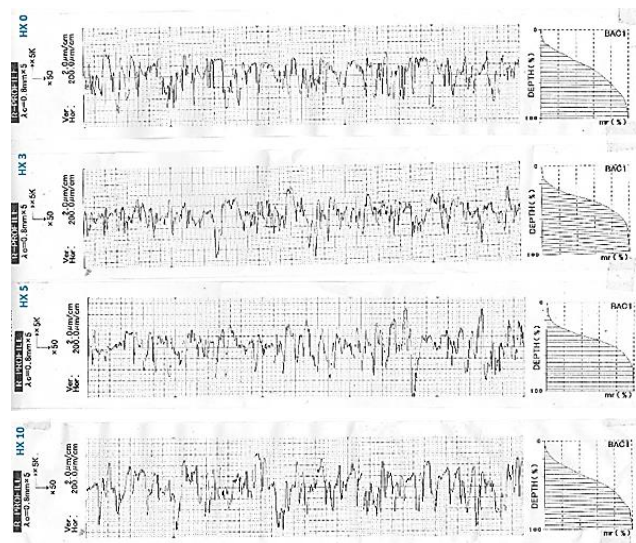
neupravenému. V prípade použitia takýchto fosfátových povrchov pre tvorbu adhézných spojov je možné očakávať zväčšenie kontaktnej plochy medzi lepidlom a povrchovo upraveným materiálom.

Namerané výsledky je možné podporiť aj profilogramami s *Abbot-Firestone* krivkami oboch materiálov, uvedené na obr. 1 a obr. 2.

Výsledky meraní parametrov mikrogeometrie boli podrobené štatistickému vyhodnoteniu. Pre výber vhodnej štatistickej metódy porovnávania bola overená podmienka normality rozdelenia, a to graficky a tiež *Shapiro-Wilkovým testom* (obr. 5). Pre všetky hodnotené skupiny je  $p > 0,05$ , čo znamená, že na hladine významnosti 0,05 nie je nulová hypotéza ( $H_0$ : náhodný výber pochádza zo základného súboru s normálnym rozdelením) zamietnutá, t. j. podmienka normality je splnená. Podmienka homogenity pre hodnoty parametra  $R_a$  pri rôznych časoch aplikácie fosfátovania bola overená *Levenovým testom*.



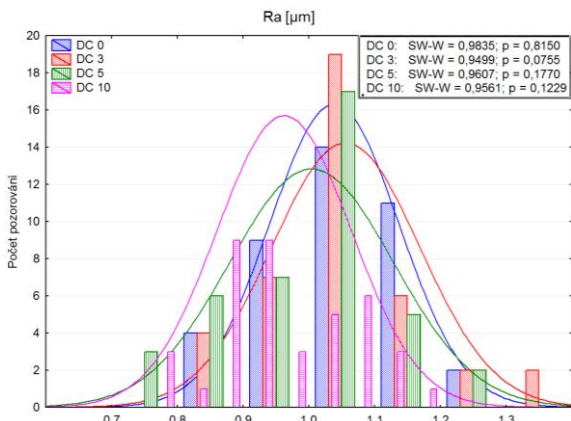
Obr. 1. Profilogramy s *Abbot-Firestone* krivky materiálu DC



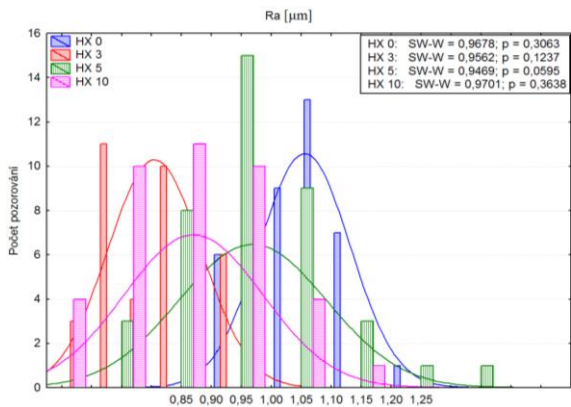
Obr. 2. Profilogramy s *Abbot-Firestone* krivky materiálu HX

Hodnota  $p$  je  $p = 0,099 > 0,05$  pre oba skúmané materiály a to znamená, že nulová hypotéza o rovnosti rozptylov nie je zamietnutá na hladine významnosti 0,05. Podmienka homogenity je splnená. Grafické porovnanie pre parameter  $R_a$  v závislosti na dobu fosfátovania pre materiál DC je na obr. 3 a pre materiál HX je na obr. 4.

Podmienka homogenity pre hodnoty parametra  $R_a$  pri rôznych časoch aplikácie fosfátovania bola overená *Leveneovým testom*. Hodnota  $p$  bola pre materiál DC a pre HX:  $p = 0,099 > 0,05$  a to znamená, že nulová hypotéza o rovnosti rozptylov nie je zamietnutá na hladine významnosti 0,05. Podmienka homogenity je splnená. Grafické porovnanie doby fosfátovania pre parameter  $R_a$  je pre skúmané materiály na obr. 5 a obr. 6.



Obr. 3. Overenie podmienok normality materiálu DC pre parameter  $R_a$

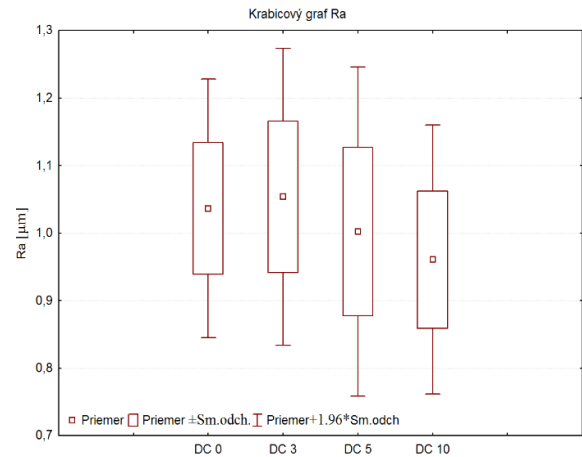


Obr. 4. Overenie podmienok normality materiálu HX pre parameter  $R_a$

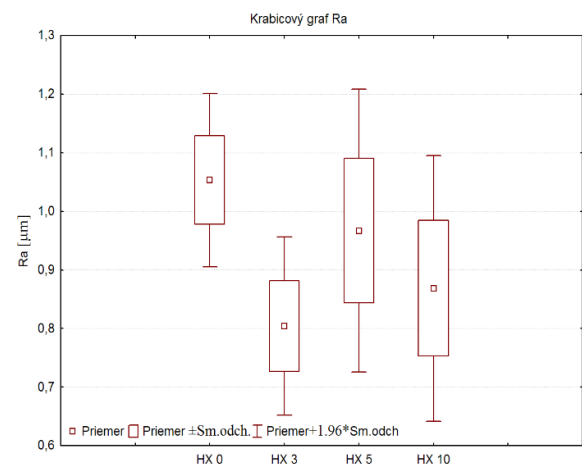
Výsledok jednofaktorovej variančnej analýzy je  $0,0000 < 0,05$ , t. j. nulová hypotéza je zamietnutá na hladine významnosti, t. j. medzi jednotlivými strednými hodnotami parametra  $R_a$  pri rôznych časoch fosfátovania je štatisticky významný rozdiel. To znamená, že čas fosfátovania má vplyv na hodnotu parametra  $R_a$ .

Vzhľadom na to, že nulová hypotéza o rovnosti stredných hodnôt bola zamietnutá na hladine významnosti 0,05, *post-hoc analýza* následne

identifikovala páry, medzi ktorými je štatisticky významný rozdiel (tab. 4).



Obr. 5. Porovnanie času fosfátovania pre parameter  $R_a$  materiálu DC



Obr. 6. Porovnanie času fosfátovania pre parameter  $R_a$  materiálu HX

Tab. 4. *Post-hoc analysis* - parameter  $R_a$

$R_a$ - DC	Tukey HSD test			
	DC0	DC3	DC5	DC10
DC0	-	0,8936	0,4991	0,0106
DC3	0,8936	-	0,1501	0,0008
DC5	0,4991	0,1501	-	0,326
DC10	0,0106	0,0008	0,326	-
$R_a$ - HX	Tukey HSD test			
	HX0	HX3	HX5	HX10
HX0	-	0,0000	0,0000	0,0000
HX3	0,0000	-	0,0000	0,0203
HX5	0,0007	0,0000	-	0,0000
HX10	0,0000	0,0203	0,0000	-

## Pod'akovanie

Príspevok bol vypracovaný s podporou projektov VEGA 1/0229/23, KEGA 037TUKE-4/2024 a APVV-20-0303.

## ZÁVER

Na základe meraní je možné konštatovať, že:

- pri meraní mikrogeometria sa hodnota parametrov  $R_a$  a  $R_z$  po povrchovej úprave fosfátovaním mení len mierne u oboch materiálov, parametre  $R_{Sm}$  a  $R_{Pc}$  materiálu DC vykazujú väčšie zmeny. Pri materiáli HX fosfátované povrchy kopírujú pôvodný povrch, hustota výstupkov sa výrazne nezmenila,
- štatistické vyhodnotenie parametra  $R_a$  preukázalo, že čas fosfátovania má vplyv na jeho hodnotu.

## LITERATÚRA

- [1] GUZANOVÁ, A. - DRAGANOVSKÁ, D. (2022): *Application of organosilanes in the preparation of metal surfaces for adhesive bonding*. In: J. Adhes. Sci. Technol., Vol. 36, pp. 1153-1175.
- [2] DRAGANOVSKÁ, D. - IŽARÍKOVÁ, G. - MORO, R. (2021): *Trends in the diagnosis of metal surfaces micro-geometry*. In: Mach., Technol., Mater. Vol. 15, pp. 146-149.
- [3] ISO 21920-2:Geom.Product Specifications, 2022.