





PANNON EGYETEM

Vegyésmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

**A mikroszerkezet és összetétel hatása a vas- és  
acélfelületeken kialakított korrózióvédő bevonatok  
tulajdonságaira**

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

KÉSZÍTETTE:

**HERBÁTH BEÁTA**

okleveles anyagmérnök

DOI:10.18136/PE.2023.864

TÉMAVEZETŐK:

**Dr. KOVÁCS KRISTÓF**

nyugalmazott egyetemi docens

és

**Dr. KORIM TAMÁS**

egyetemi docens

PANNON EGYETEM

MÉRNÖKI KAR

ANYAGMÉRNÖKI INTÉZET

2023

A mikroszerkezet és összetétel hatása a vas- és acélfelületeken kialakított korrózióvédő bevonatok tulajdonságaira

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki -és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében Anyagtudományok és Technológiák tudományágban

Írta: HERBÁTH BEÁTA

Témavezetők: Dr. KOVÁCS KRISTÓF és Dr. KORIM TAMÁS

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....

(témavezető/k)

A jelölt a doktori szigorlaton ..... %-ot ért el,

Veszprém,

.....

(a Szigorlati Bizottság elnöke)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: ..... igen /nem

.....

(bíráló)

Bíráló neve: .....igen /nem

.....

(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján .....%-ot ért el.

Veszprém,

.....

(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,

.....

(az EDHT elnöke)

## TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT

ABSTRACT

ABSTRAKT

1. BEVEZETÉS.....	1
2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ.....	3
2.1 Fémek korróziója.....	3
2.2 Munkadarabok felület-előkezelése.....	5
2.2.1 Mechanikai felület-előkezelés.....	6
2.2.2 Kémiai felület-előkezelés.....	13
2.2.2.1 Rozsdaoldás kémiai módszerekkel.....	13
2.2.2.2 Fémfelületek zsírtalanítása.....	14
2.2.2.3 Fémfelületek aktiválása foszfátózás előtt.....	16
2.2.2.4 Fémfelületek foszfátózása.....	20
I. A foszfátózás kémiája.....	21
II. A foszfátbevonatok főbb típusai.....	24
III. Cinkfoszfátózás.....	25
IV. Foszfátrétegek kristályszerkezete.....	27
V. Foszfátrétegek képződése különböző fémeken.....	28
VI. Foszfátózási folyamat gyorsítása.....	36
VII. Hőmérséklet szerepe a foszfátózási folyamatokban.....	40
VIII. Gyorsító koncentrációjának szerepe a foszfátózásban.....	42
IX. Az alapfém összetételének hatása a foszfátózhatóságra.....	42
X. A felület-előkészítés hatása a foszfátózhatóságra.....	43
XI. A hőkezelés és a megmunkálás hatása a foszfátózhatóságra.....	43
XII. A foszfátózási folyamat paramétereinek hatása.....	44
XIII. A fémfelület struktúrájának hatása a foszfátózhatóságra.....	45
2.2.2.5 Fémfelületek foszfátózásának jövője.....	46
2.3 Öblítések.....	47
2.4 A foszfátózott felület festése elektroferikusan leválasztott festékekkel.....	47
2.5 Alapozott felület átfestése bevonó rétegekkel.....	51
2.6 Anyagok.....	51
2.6.1 Vasötvözetek osztályozása.....	53

2.6.2	Ipari öntöttvasak osztályozása.....	53
2.6.3	Alumínium és ötvözetei.....	54
3.	CÉLKITŰZÉSEK.....	56
4.	KÍSÉRLETI RÉSZ	
4.1	A kutatáshoz felhasznált fém alapanyagok bemutatása.....	57
4.1.1	S420MC acéllemez.....	57
4.1.2.	SAE 1008/1010 (AISI 1008/1010) CRS acéllemez.....	59
4.1.4	Gömbgrafitos vasöntvény lemez.....	60
4.1.5	EN-AW-6082 kovácsolt alumínium ötvény.....	62
4.1.6	AA 6014 alumínium lemez.....	63
4.2	Vizsgálati módszerek a foszfátbevonat minőségének és a technológia értékelésére.....	64
4.3	Vizsgálati eredmények	
4.3.1	A mechanikai felület-előkészítés hatása a felületen létrehozott cinkfoszfát konverziós bevonat tulajdonságaira (IOP cikk +CMSE).....	71
4.3.2	Alumínium és acél felületeken létrehozott cink-foszfát rétegek kristályszerkezete és tulajdonságai (CRYSTALS cikk).....	78
4.3.3	A különböző gyorsítók hatása a gömbgrafitos öntöttvas felületek korrózióvédő bevonataira (HIJC cikk).....	92
5.	ÖSSZEFOGLALÁS.....	102
6.	ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK: TÉZISPONTOK .....	111
7.	NEW SCIENTIFIC RESULTS: THESIS STATEMENTS.....	113
8.	PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE.....	116
9.	IRODALOMJEGYZÉK.....	119
	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	133
	AJÁNLÁS .....	134

## KIVONAT

---

Ez a disszertációs munka a foszfát konverziós bevonatokra összpontosít, különös hangsúllyal a vas- és acél felületeken létrehozott cink-foszfát bevonatokra, kiegészítve a kutatások során megszerzett új ismeretekkel - az alumínium ötvözetek cinkfoszfátosítása gömbszemes vasöntvény és acél ötvözetekkel együtt - témakörben. Az egyenletes bevonatminőség biztosítása érdekében a cink-foszfátosítási folyamatban létrehozott kristályos konverziós bevonatot és az alapfémeket is vizsgáltam. A foszfátosítási folyamat során készített mintalemezek vizsgálatai között szerepelnek kémiai analitikai vizsgálatok, roncsolásos és roncsolásmentes anyagvizsgálatok, optikai emissziós spektrométerrel (OES) végzett anyagösszetétel mérések, digitális fénymikroszkópos (LM) vizsgálatok, valamint pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) és a hozzá csatlakoztatott energiadiszperzív röntgenanalizátorral (EDX) végzett vizsgálatok. A leképező módszerekkel azonosított kristálystruktúrák, felületi hibahelyek, a hibahelyek szerkezete és összetétele nélkülözhetetlen információt ad a foszfátosítási folyamatok beállításához. Kutatásaim során azok a vizsgálati módszerek kerültek előtérbe, amelyek a legtöbb járműgyártónál mindennapos használatban vannak, vagy könnyen elérhetőek egy jövőbeli beruházással vagy külső laboratóriumban. A vizsgálatokra elkészített minták ipari termelő sorokon készültek a normál napi termelés folyamán, így a legtöbb ipari körülmények között előforduló zavaró tényezőt szimulálni lehetett. A gyakorlati tapasztalataim alapján feltételeztem, hogy a szabályozott foszfátosítási technológiai folyamat meghatározott működési határértékein belül, a különböző összetételű és felületi tulajdonságú fémfelületeken a konverziós bevonat tulajdonságai eltérőek lesznek, így változnak a végső, többrétegű bevonat korrózióállósági tulajdonságai is. A kutatásaim során kapott vizsgálati eredmények ismeretében bemutatom, hogy a különböző alapfémeken, alacsony cinktartalmú cinkfoszfát fürdőkben létrehozott konverziós bevonatok morfológiai és összetételi tulajdonságai eltérnek a szakirodalmi adatok alapján előre jelezhető tulajdonságoktól abban az esetben, ha ezek az alapfémek egymás mellett, egy ugyanazon járműipari felépítményben vannak beépítve. Vizsgáltam az alapfémek felületi struktúrájának hatása mellett a technológiai folyamatparaméterek hatását is a felületen kialakult kristálystruktúrára és összetételére, kiemelten a foszfátfürdők gyorsítóinak befolyását a végső, többrétegű bevonat rendszer korrózióvédő képességére. Megállapítottam, hogy a különböző struktúrájú fémfelületeken kialakult, különböző mértékben a felületet fedő és eltérő morfológiájú kristályos cinkfoszfát rétegeket az elektroforetikus felvitt festékek megvédik a korróziós hatásoktól, függetlenül a rétegek kristálméretétől, a konverziós bevonat összetételétől vagy porózusságától.

## ABSTRACT

---

This dissertation work focuses on phosphate conversion coatings, with special emphasis on zinc phosphate coatings on iron and steel surfaces, supplemented by new knowledge gained from research on zinc phosphating of aluminium alloys together with ductile iron castings and steel alloys. In order to ensure uniform coating quality, I also examined the crystalline conversion coating created in the zinc phosphating process and the base metals. The tests of sample plates prepared during the phosphating process include chemical analytical analysis, destructive and non-destructive material tests, material composition measurements with an optical emission spectrometer (OES), digital light microscope (LM) tests, and scanning electron microscope (SEM) and the attached energy dispersive X-ray analyser (EDX) tests carried out. The crystal structures, surface defect sites, the structure and composition of the defect sites identified by imaging methods provide essential information for setting up the phosphating processes. My research focused on testing methods that are in common use at most vehicle manufacturers or easily available through a future investment or in an external laboratory. The samples prepared for the tests were made on industrial production lines during normal daily production, so that most of the disturbances that occur under industrial conditions could be simulated. Based on my practical experience, I assumed that within the defined operating limits of the controlled phosphating technological process, the conversion coating properties will vary on metal surfaces of different composition and surface properties, and thus the corrosion resistance properties of the final multi-layer coating will also vary. Based on the test results obtained from my research, I present that the morphological and compositional properties of the conversion coatings formed on different base metals in zinc phosphate baths with a low zinc content will differ from the properties that can be predicted based on literature data when these base metals are incorporated side by side in the same automotive body or in the vehicle industry superstructure. In addition to the influence of the surface structure of the base metals, I also investigated the effect of the technological process parameters on the crystal structure and composition formed on the surface, especially the influence of the accelerators of the phosphate baths on the corrosion protection of the final multi-layer coating. I have established that the electrophoretic applied paints protect the crystalline zinc phosphate layers formed on metal surfaces with different structures, covering the surface to varying degrees and with different morphologies, from corrosion effects, regardless of the crystal size of the layers, the composition of the coating, or the porosity of the coating.

## ABSTRAKT

---

Diese Dissertation befasst sich mit Phosphatkonversionsbeschichtungen, mit besonderem Schwerpunkt auf Zinkphosphatbeschichtungen auf Eisen- und Stahloberflächen, ergänzt durch neue Erkenntnisse aus der Forschung Zinkphosphatierung von Aluminiumlegierungen zusammen mit Sphäroguss und Stahllegierungen. Um eine gleichmäßige Beschichtungsqualität zu gewährleisten, habe ich auch die im Zinkphosphatierungsprozess entstandene kristalline Konversionsschicht und die Grundmetalle untersucht. Die Prüfungen der während des Phosphatierungsprozesses hergestellten Probenplatten umfassen chemische Analysen, zerstörende und zerstörungsfreie Materialprüfungen, Messungen der Materialzusammensetzung mit einem optischen Emissionsspektrometer (OES), Prüfungen mit dem digitalen Lichtmikroskop (LM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) und dem angeschlossenen energiedispersiven Röntgenanalysator (EDX) Tests durchgeführt. Die Kristallstrukturen, Oberflächendefektstellen, die Struktur und Zusammensetzung der durch bildgebende Verfahren identifizierten Defektstellen liefern wesentliche Informationen für die Einstellung der Phosphatierungsprozesse. Meine Forschungen konzentrierte sich auf solche Testmethoden in den Vordergrund, die bei den meisten Fahrzeugherstellern sind im täglichen Einsatz oder mit einer zukünftigen Investition oder in einem externen Labor leicht verfügbar sind. Die für die Tests vorbereiteten Proben wurden auf industriellen Produktionslinien während der normalen täglichen Produktion hergestellt, so dass die meisten der unter industriellen Bedingungen auftretenden Störfaktoren simuliert werden konnten. Aufgrund meiner praktischen Erfahrung bin ich davon ausgegangen, dass innerhalb der definierten Betriebsgrenzen des geregelten Phosphatierungstechnologieprozesses auf Metalloberflächen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit die Eigenschaften der Konversionsbeschichtung unterschiedlich sein werden und dadurch verändert sich auch die Korrosionsbeständigkeitseigenschaften der endgültigen Mehrschichtbeschichtung. Basierend auf den Testergebnissen meiner Forschung, stelle ich dar, dass die morphologischen und zusammengesetzten Eigenschaften der Konversionsbeschichtungen, die auf verschiedenen Grundmetallen in Zinkphosphatbädern mit niedrigem Zinkgehalt erzeugt werden, von den Eigenschaften abweichen, die anhand von Literaturdaten in der Studie vorhergesagt werden können, falls diese Grundmetalle nebeneinander im gleichen Fahrzeugaufbau verbaut werden. Neben dem Einfluss der Oberflächenstruktur der Grundmetalle habe ich auch den Einfluss der technologischen Prozessparameter auf die an der Oberfläche gebildete Kristallstruktur und - Zusammensetzung untersucht, insbesondere den Einfluss der Beschleuniger der Phosphatbäder auf den Korrosionsschutz von die abschließende Mehrschichtbeschichtung. Ich habe festgestellt, dass die elektrophoretisch aufgetragenen Lacke die auf Metalloberflächen mit unterschiedlichen Strukturen gebildeten kristallinen Zinkphosphatschichten, die die Oberfläche in unterschiedlichem Ausmaß und mit unterschiedlicher Morphologie bedecken, vor Korrosionseffekten schützen, unabhängig von der Kristallgröße der Schichten oder von der Zusammensetzung oder der Porosität der Beschichtung.



## ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK

---

<b>ADI</b>	AUSZTEMPERÁLT GÖMBGRAFITOS ÖNTÖTTVAS
<b>AISI</b>	AMERIKAI VAS-ÉS ACÉLIPARI INTÉZET SZABVÁNYA
<b>BTAH</b>	BENZOTRIAZOL (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> )
<b>CED</b>	KATÓDOS ELEKTROMÁRTÓFESTÉS (angol)
<b>CRS</b>	HIDEGEN HENGERELT ACÉL
<b>e</b>	ELEKTRON
<b>EDTA</b>	ETILÉN-DIAMIN-TETRAECETSAV (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )
<b>EDX</b>	ENERGIADISZPERZÍV RÖNGTGEN SPEKTROMÉTER
<b>EN</b>	EURÓPAI SZABVÁNY
<b>FA/SZS</b>	SZABADSAV
<b>HAS</b>	HIDROXILAMIN-SZULFÁT (H <sub>5</sub> NO <sub>5</sub> S/NH <sub>2</sub> OH·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
<b>KTL</b>	KATAFORETIKUS ELEKTROMÁRTÓFESTÉS (német)
<b>Me</b>	FÉM (METAL)
<b>MSZ</b>	MAGYAR SZABVÁNY
<b>N</b>	(NÁTRIUM) NITRIT ((Na)NO <sub>2</sub> )
<b>NG</b>	NITROGUANIDIN (CH <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )
<b>OES</b>	OPTIKAI EMISSZIÓS SPEKTROMÉTER
<b>pH</b>	HIDROGÉNION KITEVŐ
<b>ppm</b>	MILLIOMOD RÉSZ PER MILLIÓ
<b>Re</b>	FOLYÁSHATÁR
<b>REN</b>	RITKAFÖLDFÉM-NITRÁT (Rare Earth Nitrate)
<b>R<sub>m</sub></b>	SZAKÍTÓSZILÁRDSÁG
<b>R<sub>z</sub></b>	ÁTLAGOS EGYENETLENSÉG MAGASSÁG
<b>R<sub>zmax</sub></b>	MAXIMÁLIS EGYENETLENSÉG MAGASSÁG
<b>SEM</b>	PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓP
<b>TA/ÖS</b>	ÖSSZES SAV
<b>TDS</b>	MŰSZAKI ADATLAP
<b>TWADI</b>	AUSZFERRIT MÁTRIXÚ VÉKONYFALÚ AUSZTEMPERÁLT GÖMBGRAFITOS ÖNTÖTTVAS
<b>TWDI</b>	FERRITES-PERLITES MÁTRIXÚ VÉKONYFALÚ GÖMBGRAFITOS ÖNTÖTTVAS
<b>XRD</b>	RÖNTGENDIFFRAKCIÓ
<b>XRF</b>	RÖNTGENFLUORESZCENCIA
<b>Zn/P</b>	CINK - FOSZFOR ARÁNY

## 1. BEVEZETÉS

Napjainkban a járműgyártás területén már nemcsak a személygépjárművek esetében lényeges a fémfelületek korróziógátló bevonatolása, hanem a tehergépjárművek és a mezőgazdasági járművek esetében is. A mezőgazdasági gépek és alkatrészek festés előtti felület-előkezelési technológiája az elmúlt években már felzárkózott az autógyártásban elvárt minőségi elvárásokhoz (1.ábra). Kutatásaim mozgatórugója: „IGAZSÁGOT A TRAKTOROKNAK”



*1. ábra: A FORBES GAZDA 2017-ben megjelent különszáma „Igazságot a traktoroknak!” címmel több oldalas cikket közölt a személygépjárművek és a mezőgazdasági traktorok közötti ár hasonlóságból eredő, minőségi elvárások növekedése témakörében.*

Kutatásaim a BPW-Hungária Kft. szombathelyi gyárának felület-előkezelő – és festősorain, ipari körülmények között készült mintákra épültek, kimondottan a mezőgazdasági- és közúti gépjármű gyártásra fókuszálva.

A foszfátózás a legszélesebb körben alkalmazott fém-előkezelési eljárás vas- és egyéb fémek felületkezelésére. Gazdaságossága, gyorsasága és kiváló korrózióállósága, kopásállósága, tapadási és kenési tulajdonságai miatt jelentős szerepet tölt be az autó-, járműgyártásban a fémfelületek felület-előkezelésében. A járműgyártók konstruktőrei az összetett kialakítású munkadarabokat a jövőbeli igénybevételnek megfelelően többféle alapfémből állítják össze, amelyek különböző megmunkálási fázisokon (hegesztés, forgácsolás, lemezmegmunkálás, kovácsolás stb.) és mechanikai előkezeléseken esnek át, így a festés előtti felület-előkezelés során a mérnököknek egy olyan folyamatot kell kialakítani, amelynek során a multimetál eljárásokkal kialakított bevonatrendszerek kielégítik a vevők által támasztott korrózióállósági és minőségi elvárásokat úgy, hogy ezen eljárások nem befolyásolják, vagy nem rontják a járműszerkezet tervezésekor meghatározott fizikai-mechanikai tulajdonságait. A festésre kerülő munkadarabok esetében a mechanikai és kémiai felülettisztításon kívül a fémfelületeket vékony konverziós réteggel kell bevonni. Ez a közbenső konverziós réteg szolgál a szerves (festék) bevonatok tapadásának és a bevonat korrózióállóságának

növelésére. A korrózió elleni küzdelemben a foszfátózás mindig fontos szerepet kapott. A foszfátózás használatával drága korrózióvédő anyagok takaríthatóak meg, a vas és acél felületek élettartama – foszfátréteggel ellátva – meghosszabbítható. *(Az Eiffel Torony – Gustave Eiffel által meghatározott – hétévente esedékes újra festéséhez minden alkalommal 60 tonna festékre van szükség) [159].* A foszfátózás alkalmazásának célja lehet még zsírokkal, olajokkal kombinálva a korrózió elleni védelem, alapozó réteg létrehozása a szerves (festék vagy műanyag) bevonatok tapadásának és korrózióállóságának növelésére, felületi sűrűlódások csökkentése hidegalakítási műveletekhez, kopás csökkentése egymáson csúszó gépalkatrészeknél, vagy alkatrészek elektromos szigetelése. A foszfátózással történő felületvédelem során a különböző alapfémek felületén – a foszfátózó oldat összetételétől függően – vas-, cink-, mangántartalmú kristályokból és/vagy elegykristályokból álló foszfátréteg alakul ki. Mindhárom kiváló foszfátbevonatot biztosít, némileg eltérő tulajdonságokkal, például eltérő kristálmérettel és bevonatvastagsággal. Ez teszi lehetővé minden egyes alkalmazáshoz egy speciális bevonat kiválasztását. A bevonatot úgy alakítják ki, hogy az alapfémre szórással viszik fel a kezelőoldatot vagy az alapfémeket a kezelőoldatba merítik, amelyet más vegyszerekkel is kombinálnak, hogy elősegítsék a bevonási folyamatot. Általában szénacélra, gyengén ötvözött acélra és öntöttvasra hordják fel, de foszfátbevonat tűzihorganyzott felületre, alumíniumra, ónra és galvanizált acélra is felvihető, azonban nehéz felhordani olyan magas ötvözetű anyagokra, amelyek nem reagálnak a foszforsavval. A foszfátréteg képződését és szerkezetét befolyásolja az alapfém minősége, a felület érdessége, a felület-előkészítés módja, az öblítési körülmények és a foszfátózás technológiai/műveleti feltételei (az alkotók koncentrációja, szórási nyomás, hőmérséklet, kezelési idő, fürdő kevertetése stb.). A fémfelületeken kialakított különböző foszfát bevonat általában a többrétegű korrózióvédő bevonatok első rétege, elvárás velük szemben, hogy egyenletesen bevonják az alapfém felületét, ezzel védve az alapfémeket a korróziós hatásoktól a korrózióvédő bevonat sérülése esetén, és biztosítsák a megfelelő tapadást a rájuk felvitt festékrétegeknek.

## 2. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

---

### 2.1 Fémek korróziója

„A korrózió fizikai-kémiai kölcsönhatás a fém és környezete között, amely változást eredményez a fém tulajdonságaiban, és amely gyakran vezet a fém, a környezet, illetve az ezekből álló technikai rendszer funkcionális jellemzőinek romlásához.” [Horváth Márton, 2017, pp.17]. A korrózió az anyagok tulajdonságainak romlása a környezetükkel történő kölcsönhatások miatt. Elsősorban fémes anyagoknál értelmezhető, de minden anyag típus érzékeny a degradációra [123]. A fémek mellett az egyéb szerkezeti anyagok, mint pl. a beton, a műanyagok és a fa stb. szintén előbb-utóbb elpusztulnak, elkorrodálnak, még a kerámia is képes szelektív oldódás útján lebomlani. A korrózió egy olyan önmagától végbemenő, energia-felszabadulással járó folyamat, amely a szerkezeti anyag pusztulásához vezet. Ez a károsodás a felületen indul meg és a környezet kémiai vagy elektrokémiai hatására alkalmatlanná teszi az anyagot a rendeltetés szerinti felhasználásra.

A felület-előkezelő eljárások közül a kémiai konverziós rétegeképzés egyszerű, költségtakarékos és hatékony eljárás, így egyre szélesebb körben alkalmazzák [19]. A korrózió mindenképpen bekövetkezik, nem mindegy azonban, hogy milyen gyorsan megy végbe. A korrózióvédelemnek éppen az a feladata, hogy a korrózió sebességét aktív vagy passzív módon befolyásolja, csökkentse. A korrózióknak számos súlyos gazdasági, egészségügyi, biztonsági, technológiai és kulturális következménye van a társadalomra nézve [79]. A fémek korrózió elleni védelme egyidős a tönkremenetel észlelésével [68]. A fémeket érceikből energia-befektetéssel lehet előállítani, azonban ez a befektetett többlet energia a korróziós átalakulásokkor spontán felszabadul, mivel a fém a természet törvényeinek engedelmeskedve, az adott körülmények között elérhető legalacsonyabb energiaszintre, azaz az egyensúlyi állapotába törekszik vissza. Minden korrózió alapvető oka vagy hajtóereje a rendszer Gibbs-energiájának csökkenése. Szinte minden fém (és a fémből készült alkatrészek) gyártása magában foglalja többletenergia hozzáadását a rendszerhez. Ennek a felfelé ívelő termodinamikai küzdelemnek köszönhetően a fémnek erős hajtóereje van, hogy visszatérjen eredeti, alacsony energiájú oxidállapotába. Ezt a natív oxidállapothoz való visszatérést korrózióknak nevezzük [123].

A természetben minden energiaminimumra törekszik. Egy anyagi rendszer anyagegyensúlyának feltétele, hogy a  $(p, T, x_i)^*$  független állapotváltozók által meghatározott Gibbs-energia értéke minimális legyen [73]. A termodinamikai alapok tükrében nem meglepő, hogy a korrózióval kapcsolatos költségek magasak. Az elmúlt 30 évben számos tanulmány kimutatta, hogy a korrózió éves közvetlen költsége az országok bruttó nemzeti termékének (GNP\*\*) kb. 4 %-a [123].

A korrózióval kapcsolatban általánosan elfogadott a korróziós költség fogalma. Korróziós költség az a pénzben kifejezett veszteség, amelyet a tulajdonosnak a korrózió létezése miatt kell elszenvednie. A korróziós költség két részből áll: a korróziós kárból és a korrózióvédelmi költségekből [68]. A közvetlen károk a korrózió elleni védekezésből, a működési és fenntartási költségek növekedéséből, illetve a korrodálódott berendezés cseréjéből adódnak (anyagköltség, energiaköltség, munkabér). Közvetett károk az termelés, üzemelés kieséséből, az anyagok, gépek és a környezet szennyeződéséből, anyagveszteségből, valamint a biztonsági faktorok (élet és balesetbiztonság) romlásából származnak [39]. A fémek korrózióvédelmére számos lehetőség van, ezek alkalmazása és kiválasztása a védendő tárgy tulajdonságaitól és alkalmazásának, elhelyezésétől függ. Átmeneti korrózióvédelem alkalmazása (zsírok, olajok, viaszok, olajjellegű film képző anyagok), a korrózióknak kitett fémek, alkatrészek, tárgyak szállítása, tárolása, illetve gyártásközi korrózióvédelem során (gépek és alkatrészek) alkalmazhatóak [146]. A megfelelő konverziós réteg kialakulásához azonban szükséges, hogy ezek az átmeneti korrózióvédő anyagok maradéktalanul eltávolíthatóak legyenek a szokásos kémiai eljárásokkal a felületről a foszfátózás előtt, illetve ne befolyásolják negatívan a gyártás során alkalmazott technológiai lépéseket (pl. hegesztés) [84]. Habár a korróziót meg lehet előzni a fém ötvözéssel történő módosításával, inhibitorok felhasználásával a környezetüket módosítani lehet, és a fém/környezeti potenciált katódos vagy anódos védelemmel módosítani lehet. A korrózióvédelem legáltalánosabb módja azonban a felületmódosítás [135].

---

*\* $p$  = a rendszerben uralkodó nyomás;  $T$  = a rendszer termodinamikai hőmérséklete;  $x_i$  = a rendszerben lévő komponensek anyagi minősége és átlagos móltörtjei*

*\*\*GNP megmutatja egy adott időszakban (évben) egy adott ország állampolgárai által előállított, megtermelt termékek, szolgáltatások piaci értékét.*

A fémszerkezeteket korrózió ellen általában bevonatokkal védik, ezt nevezzük passzív védelemnek. A bevonatok elszigetelik a fémfelületet a korróziót okozó elektrolittól, de a bevonatok minden esetben pórusosak, a védelem ellenállóságát a pórusok mérete és száma határozza meg. A bevonat sérülése esetén a korrózió a sérülés helyén megy végbe. A kémiai korrózióhoz nem kell elektrolit, a fémfelület közvetlenül reagál a hatóanyaggal, pl. revésedés, edzés vagy kovácsolás. A korrózió a gépekben és járművekben rendkívül nagy károkat okoz, ezek egy része azonban megfelelő óvintézkedéssel elkerülhető. A legmegfelelőbb korrózióvédelem az alkatrészek és gépek számára a passzív korrózióvédelem. A kémiai felületkezelés mellett a korrózióvédő bevonatok kifejezetten hatásos megoldásnak bizonyulnak [19]. A korrózióvédelem acélszerkezetek esetében a megfelelő kialakítással, azaz a rajzasztalon kezdődik. Kerülni kell a tervezésnél a konstrukciókban a víz-, és szennyezésgyűjtő helyeket, törekedni kell a kevés sarkot, üreget tartalmazó szelvények alkalmazására [30], hegesztés esetében kerülni kell a szakaszos varratokat.

## 2.2 Munkadarabok felület-előkészítése

„A felület-előkészítés azon műveletek összessége, amelyekkel adott felületi sajátosságú és kiindulási állapotú munkadarabokat alkalmassá tesznek arra, hogy felületükön az előírt minőségű és tulajdonságú réteg, illetve bevonat létrehozható legyen.” [Bagyinszki Gyula-Bitay Enikő, 2009, pp.60]. A felület módosítása történhet fizikai vagy kémiai eljárásokkal. A felületmódosítás fő feladata, hogy hatékony gátat biztosítson a korrozív környezet ellen. A korrózió elleni védekezés kémiai konverziós bevonatok használatával a legköltséghatékonyabb módszer, és az alkalmazások legszélesebb körében alkalmazzák [135]. A felület előkészítés célja a védőbevonat kialakítására alkalmas, fémtiszta, megfelelő minőségű felület biztosítása. Megfelelő minőségű bevonat kialakításához szükséges a munkadarab kifogástalan zsírtalanítása, oxidmentesítése, valamint alapos vizes öblítése, egyes esetekben aktiválás, azaz kémiai kötések létrehozására alkalmas aktív göcök képzése [22]. Az atmoszférikus korrózió következtében létrejövő terméket rozsdának, a termikus úton keletkező oxidrétegeket revének nevezzük vas alapfém esetében [60]. Oxidmentesítés célja a felületi oxidréteg eltávolítása, ami történhet mechanikus módszerrel, termikus módon, pácolással, rozsdáátalakítással [22,130]. A fémek termikus kezelésekor keletkező reve összetételét az alapanyag ötvözői, szennyező elemei nagymértékben befolyásolják, emiatt eltávolításukat mechanikus vagy kémiai módszerekkel, gondosan meg kell tervezni [60]. A fém felületének előkészítése az egyik legfontosabb tényező a festékrétegek védőképessége és tartóssága szempontjából. A nem megfelelően előkészített felületen a konverziós réteg nem

egyenletesen alakul ki, így a festékréteg rosszul tapad, alatta korrózió indul meg, amely a réteg leválásához vezet. Felületi szennyeződések lehetnek a környezeti hatások, gyártási műveletek következtében, a munkadarab felületén képződött vagy megtapadt, a bevonatképzés szempontjából kedvezőtlen hatású anyagok (oxid, reve, rozsdá, korróziós termékek, por, korom, zárvány, forgács, hegesztési salak, szerves szennyeződések, zsír, olaj, hűtő-, kenő-, vágó-, üregelő-, folyadék, emulziók stb.) [65]. Habár a felületkezelés elsődleges célja ugyan a felületek védelme a korróziós hatások ellen, de a felületek új funkcionális tulajdonságainak és a termékek esztétikájának megszerzése is a feladata, a cél a szükséges jellemzők, mint például a felület megfelelő topográfiájának kialakítása, a kívánt felülettisztaság elérése [47]. Korrózióvédő bevonat tervezésekor figyelembe kell venni a gyártási körülményeket, azok hatásait a bevonandó alapfémekre. Különböző alapfémeket tartalmazó, összetett munkadarabok esetén meg kell találni azokat a technológiai paramétereket, amelyekkel a foszfátosítási folyamatra ható negatív hatások kiegyenlíthetők, pl. szemcseszóráskor a felületek megfelelő mértékű érdesítése. A jól megtervezett bevonatrendszernek (2. ábra) a vevői elvárásokat is teljesítenie kell, a mezőgazdasági gépgyártásban a bevonatok kémiai ellenállása az alkalmazott műtrágyák és permetszerek miatt, csak összetett bevonatrendszerekkel biztosítható.



2. ábra: Jól megtervezett bevonatrendszer a mezőgazdasági gépgyártásban (saját szerkesztésű ábra)

### 2.2.1 MECHANIKAI FELÜLETELŐKEZELÉS

Jól tapadó bevonatot csak kifogástalan zsír- és szennyeződésmentes felületen lehet kialakítani így a mechanikai felülettisztítás célja, hogy a felületet megtisztítsuk minden tapadást csökkentő anyagtól (zsír, olaj, piszok, reve, rozsdá régi hámló festékbevonat) és a felület felérdesítésével jó tapadást biztosítsunk a festékbevonat első rétege számára, illetve célja még

az oxidmentesítés (lézervágott lemezalkatrészek esetén lézer reve, hegesztésnél szilikátkiválás, rozsdás felületek). Vas- és acél alapanyagú alkatrészek, szerkezeti elemek, bonyolultabb szerelt részegységek oxid- és revementesítésére széleskörűen alkalmazható a szemcseszórás és a homokszórás. A tisztítandó felületre közvetítőközeg segítségével vagy röpítő-erő felhasználásával szemcséket röpítünk, tehát valamilyen fémszemcsét vagy öntvényösörétet, manapság egyre gyakrabban kerámiaszemcsét, korundszemcsét, kvarchomokot, melyeket nagy energiával ütköztetünk a megmunkálandó felülettel [103]. Az eljárás alkalmazható vas és nemvas fémek esetében is. Szemcse- vagy homokszórás feladata még a felület érdesítése és tisztítása, az MSZ ISO 8501 szabvány szerinti felületi tisztaság biztosítása a festéshez. A szemcsefúvás/szórás összetett hatású művelet, egyidejűleg kalapál (hidegen alakít, tömörít, felületet kiegyenlít, szilárdít, keményít), érdesít (durvít, tapadófelületet növel, aktivál), hántol (felületet tisztít, régi bevonatot, felületi réteget eltávolít, revétlenít, rozsdátlanít, sorjáz) csiszol (simít, fényesít vagy mattít). A felgyorsított szóróanyagoknak 70-90 °-os becsapódási szög esetén az ütőhatása, kb. 35°-os becsapódási szög esetén a hántoló, csiszoló hatása érvényesül. Tisztító, érdesítő és szilárdító szemcseszórás során a szóróanyag szemcséket nagy fordulatszámon mozgó szórókerekek centrifugális erő révén röpítik a munkadarab felületére. Revétlenítő, oxidmentesítő, tisztító koptatás (untrowalizálás) esetében a berendezésekben lévő csiszolótestekkel (kerámia testek, kavicsok, golyók, bőrdarabkák) és csúszást segítő kémiai kezelőszerekkel, oldatokkal történik a felület-előkezelés. Alkalmazható a művelethez vibráció, forgódob, forgóorsó [22]. A szemcseszórás egyik fő célja a felület előkészítése egy olyan felületi profil létrehozásával, amely lehetővé teszi a bevonat tapadását. A koptató szemcseszórás az a művelet, amikor az apró, kopásálló szemcséket sűrített levegővel vagy centrifugális erővel a tisztítandó felületre repítik nyomás alatt, így a nagy sebességgel áramló koptató hatású szemcse a kinetikus energiája révén a fém felületén lévő szennyeződések, festék rétegeket lekoptatja, így fémtiszta felületet kapunk. Emellett simítja a durva felületet, vagy érdesíti a sima felületet, azaz formálja a felületet. A gömbölyű szemcse kalapálóhatást, az éles szemcse forgácsolóhatást fejt ki a munkadarab felületén. A sörét vagy a szemcse nagyságát a szitaszámmal vagy a szemcsék átmérőjének mm-ben megadott értékével adják meg. A szitaszám arra a névleges nyílásméretre utal, amelyen a szemcse fennmarad [103]. *Guzanová és szerzőtársai [65]* S235JRG2 acél esetében vizsgálták a szemcseszórás hatásait a korróziós tulajdonságokra acél szemcse, acélsörét, barna korund és Zirblast ( $ZrO_2+SiO_2$ ) szóróanyagok használatakor. A vizsgált szóróanyagok által kialakított felületek közül az acélsörét és a Zirblast által kialakított felület nem rendelkezett megfelelő a felületi érdességgel a bevonat jó tapadásához. A másik típusú felület

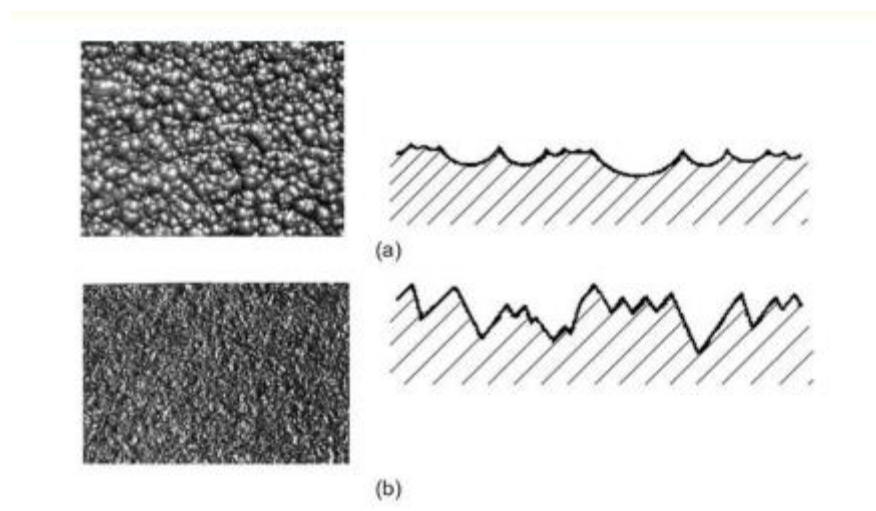


véletlenszerűen elhelyezett bemetszésekéből állt, amelyek éles, szögletes koptató szóróanyaggal (acélszemcse és korund) keletkeztek. Az acélszemcsékkel kezelt felületen a kevés számú, de mély bemetszések keletkeztek, a korundnál pedig sok, de sekély, bár mindkét felhasznált szóróanyag szemcsemérete azonos volt. A felületi érdesség méréseknél az  $R_a$  és  $R_z$  mérési eredmények is igazolták a mikroszkópos felvételeken látottakat. A vizsgált mintákon végzett rácsvágás vizsgálati eredmények alapján megállapították, hogy az előkezelt felületek érzékenyek voltak a kialakult felületi „egyenetlenségek” természetére. Az acélsöréttel történt felület-előkészítés során viszonylag nagy volt az érdesítő hatás, de a sörét formája miatt nem hozott létre kellően tagolt felületi profilt a bevonat tapadásához. A felületi szennyeződés, bár csökkent, továbbra is megmaradt, lazán tapadt a felületre, ami rontotta a bevonat tapadását. Az acélszemcsékkel történt felület-előkezelés volt a legmagasabb érdesítő hatású az összes értékelt felület-előkészítési módszer közül. A felület tiszta volt, a felvitt cinkbevonat nagyon jó tapadást mutatott a rácsvágásos és a leszakításos tapadási teszt során. Barnakorundos felület-előkezelés a többi módszerhez képest - a szóróanyag alacsony sűrűsége miatt - viszonylag kis érdesítő hatású volt, ami a legkisebb felületnövekedés okozta, viszont a létrejött felületet lett a leginkább tagolt. A felületi tisztaság átlagos volt, a nemfémes ásványi csiszolóanyagok ismert, fokozott porosodásától függetlenül, a felületre felvitt cinkbevonat a legjobb tapadást mutatta a rácsvágás tesztben. Zirblasttal történt felület-előkezelés során a szóróanyag átlagos sűrűsége miatt átlagos érdesítő hatást fejtett ki. Körkörös formája miatt a legtisztább és legnagyobb felületet hozta létre, de az acélsöréthez hasonlóan nem teremtett megfelelő feltételeket a bevonat megfelelő rögzítéséhez, ami a legrosszabb tapadású bevonatot eredményezte. Az eredmények alapján megállapítható, hogy az összes értékelt szemcseszórási csiszolóanyag közül a barna korund és az acélszemcse javasolt a cinkbevonatok alkalmazása előtti felület-előkezelésre. *Draganovská és szerzőtársai [47]* kutatásaik során a szemcseszórás felületek érdességének egyes paramétereinek közötti összefüggések korrelációs elemzéssel történő értékelésével foglalkoztak. Véleményük szerint a szemcseszórás módosítja az előkezelt anyagok felületi állapotát a felületi egyenetlenségek tekintetében. Mivel az érdesség jellemzői befolyásolják egyes alkatrészek működését, elengedhetetlennek tartották az előkezelt anyagok felületi állapotának tanulmányozását és értékelését. Munkájukban a szemcseszórással létrehozott felületek felületi topográfiáját jellemezték négyféle szóróanyag felhasználásával, illetve matematikai modellt készítettek a szórt felület érdességi paramétereinek közötti összefüggésekre. A kapott modell szolgált a fémfelület érdesség-paramétereinek előrejelzésére a szemcseszórás után, valamint a szemcseszórás felületek topográfiájának ismételtetésének és reprodukálhatóságának

biztosítására. Az elvégzett mérések és elemzéseik alapján megállapították, hogy a felszíni topográfia differenciálódása szempontjából az  $R_a$  paraméteren kívül az  $R_z$  paraméter felel meg kiegészítő paraméternek. Minden típusú szóróanyagnál a legerősebb közvetlen függést az  $R_z$ - $R_t$  párnál figyelték meg.

A szórt felület minőségét jellemzi a felület geometriai formája, amely magában foglalja a mikrogeometriát, a felület térfogata és a felület valós mérete, illetve a szemcseszórt felület állapota, amely magába foglalja a képlékeny alakváltozást, keményedést, a hőhatást, szerkezeti változásokat, mechanikai és technológiai tulajdonságok változását, maradó feszültségeket és a szemcseszórt felület tisztaságát. Az alkatrészfunkció szempontjából a felület geometriai tulajdonságai sok esetben nagyon fontosak (pl. súrlódási és kopási körülmények között), emiatt kellő hangsúlyt kell fektetni a felületek geometriájának értékelésére. Orientált felület, amely két merőleges irányban jelentősen eltérő érdességértékekkel rendelkezik (anizotrop felület). Nem orientált felület, amelyen a csúcsok érdessége és távolsága két merőleges irányban nem különbözik jelentősen (izotróp felület) [107]. A szemcseszórt felület nem orientált (izotróp) felület, kialakulását pedig főleg az alkalmazott koptató szemcseforma határozza meg. A típus, méret és forma kiválasztása és a szóróanyag mennyisége az újonnan létrehozott felülethasználat céljától függ. Ez a kiválasztás a szemcseszórás folyamat alapvető kérdése [47-49]. A szemcseszórt felület sajátos karakterrel rendelkezik, mikrogeometriája függ az abrazív anyag tulajdonságaitól (főleg keménység). A nagy keménységű és nagyobb szemcseméretű koptatóanyagok intenzívebben érdesítik a felületet, mint a finomszemcsés szóróanyagok. A szóróanyag típusának kiválasztásánál a szemcseszórás paraméterek is fontosak. Ugyanaz a szórható anyag különböző felületi érdességeket hoz létre a különböző szórás paraméterekben (kopási sebesség, becsapódási szög stb.) [21]. A szemcsés csiszolóanyagok laza, szemcsés anyagok, amelyek különböző méretű fémes és nemfémes részecskékből állnak (polidiszperzió). A fém alapú szóróanyagok három különböző formában lehetnek, gömb alakú, ami sörétként ismert, szabálytalan, éles formájú szemcse, illetve henger alakú (magassága megegyezik az átmérőjével) aprított huzal.

Az alkalmazott szóróanyag részecskéinek alakja határozza meg a kapott felületi struktúrát. A felületen a sörét alakú anyaggal végzett szemcseszórás után lekerekített kis csúcsok (3(a) ábra), vagy a szemcse (grit) használata után éles bevágások (3(b) ábra) találhatóak.



**3. ábra:** Sörét és grit szemcsezórási anyag által kialakított felületi struktúra (Forrás: Draganovská [47])

Az acélszemcsét (grit), mint szögletes típusú szemcsezórási anyagot speciálisan kezelt acélsörét zúzásával állítják elő, előnye a tartósságban és az ütésállóságban rejlik. Az acél sörétet (shot) hipereutektoidos, speciálisan feldolgozott acélból, finom, homogén szerkezetű temperált martenzitből, amely optimális rugalmasságot mutat, állítják elő. A vágott drót henger formájú szórányag, hossza azonos az átmérőjével. A barna korund nagyon agresszív és a legkeményebb szórányag (több mint 9 Mohs-skálán), indukciós kemencében 1600°C-os bauxit olvasztásával készül. Acél vagy szürkeöntvény tisztítására, finomított acél sarkainak eltávolítására, fa és műanyag megmunkálására, rozsdamentesítésre, érdesítésre, mattításra használják [107]. A szórt felület minőségét és ezáltal érdességét befolyásolja a szórányag alakja és a szemcsemérete, keménysége és szemcseméret-eloszlása, valamint a szemcsezórási folyamat paraméterei – a kopás sebessége, a szemcsezórási távolság, az ütési szög, a szórt alapfém keménysége [47-49]. A szemcsezórási mechanikai előkezelés új felületek kialakulásához vezet, amelyek megfelelő feltételeket teremtenek a felvitt bevonatok tökéletes rögzítéséhez, és jelentősen hozzájárulnak a korrózióállósághoz. Az így kapott felület izotróp, nem orientált karakterrel rendelkezik, ami a szórányag szemcséinek alakjától függ. A szórányag szemcséinek típusának, mennyiségének és alakjának megválasztása az újonnan kialakított felület működési körülményeitől függ, vagyis attól, hogy milyen célra alkalmazzák [32]. A mikrogeometria kérdése fontos a szemcsezórt felület átfogó vizsgálatához. A mikrogeometriát a felületi érdesség jellemzi. Az érdesség értékét a szórányag nyomainak vagy szemcsebevágásainak mérete határozza meg. A szemcsék becsapódása utáni jelek méretei elsősorban a szemcsék mozgási energiájától, keménységétől, valamint az alapanyag keménységétől függenek [21]. Hammouda és szerzőtársa [67] a homokszórási hatásait vizsgálta elektrokémiai módszerekkel és mérésekkel, C-1020 szénacél felület morfológiai és korróziós tulajdonságaira, Sa1½ és Sa2½ felület-előkészítési foknál. A homokszórási simább

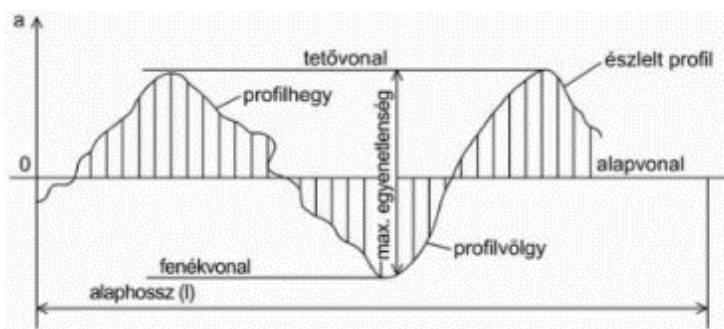
felületet hoz létre a kisebb szemcseméret miatt, mint az egyéb szóróanyagokkal végzett szórás, de helyi képlékeny deformációt hoz létre a felületi rétegben. A szakirodalom alapján előre vetítették, hogy az acél korrózióállósága csökken majd homokszórás utáni a nagy sűrűségű rácshiba (diszlokáció) miatt, amely korlátozza e technika alkalmazási lehetőségeit. A méréseik szerint a homokszórás növelte a felületi érdességét az alapfémnek, de negatívan hatott a korrózióval szembeni ellenállásra, romlottak az alapfém elektrokémiai korróziós jellemzők ( $E_{\text{corr}}$ ;  $i_{\text{corr}}$ ;  $r_{\text{corr}}$ ;  $R_p$ ) homokszórás után mind Sa1½ és Sa2½ előkészítési foknál.

A felületek szórásának vannak pozitív és negatív hatásai is a foszfátozhatóságra. Kialakulhat helyi korrózió a felületbe benyomott szóróanyag miatt. Megnövekedik a kémiai reakcióképesség az összegyűjtött mechanikai deformációs energia miatt, amely gyorsítja a felületképzési reakciókat. A szórt felületnek fokozott reakciókészsége lesz a szabaddá vált és még nem passzívált kristályfelületek miatt, azonban inaktív lehet, ha a felület tömörödik. A hegesztés és forrasztás magas, de lokálisan eltérő reakciókészséget okoz a helyi metallurgiai különbségek következtében fellépő elektromos potenciálkülönbségek miatt, de fokozottabb reakciókészséget mutat a hűlés során fellépő feszültségek következtében [84]. A homokfúvás növeli a felület érdességét, de képlékeny deformációt okoz az acél felületi rétegében. A homokfúvott felületek aktívabb korróziót mutatnak semleges és savas oldatokban a nagy energiájú és feszültségekkel terhelt területek miatt [43].

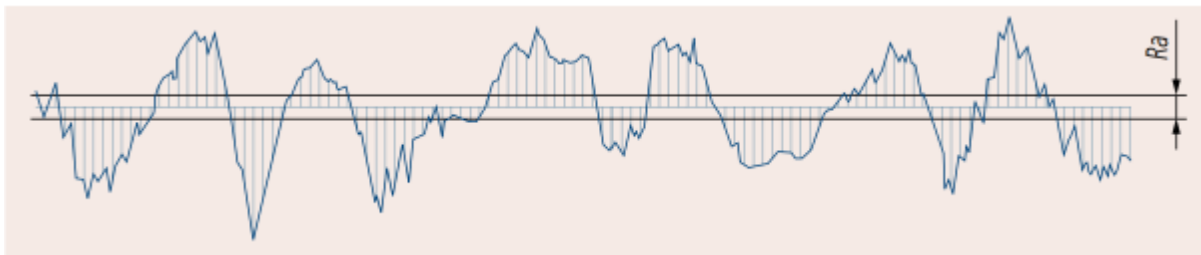
### Felületi érdesség

Meghatározott mértékű felületi érdességre a megfelelő tapadás miatt szükség van, azonban alapozóréteg megfelelő rétegvastagságban történő fedéséhez a fémfelület érdessége maximum az alapozófesték szárazréteg-vastagságának egyharmada lehet, amiatt, hogy az érdességi csúcsok is kellően fedettek legyenek az alapozó festékekkel.

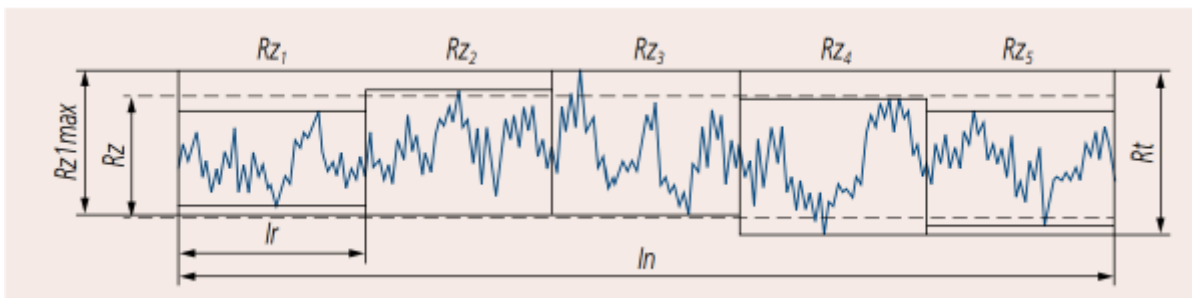
Érdességi paraméterek EN ISO 4287 szerint [13-14]



**4.ábra:** Felületi érdesség értelmezése  
(Forrás: Andó, M. [13])



5. ábra: Átlagos érdesség ( $R_a$ ), az alkatrész felületének profilján adott hosszön egyenlő közönként mért kiemelkedések és bemélyedések előjeltől független számtani közepe mikrométerben megadva. (Forrás: Andó, M. [13])



6. ábra: Az érdesség profil teljes magassága  $R_t$ , átlagos egyenetlenség magasság és  $R_z$  és egyenetlenségmagasság  $R_{z1max}$  (Forrás: Andó, M. [13])

Átlagos egyenetlenség-magasság ( $R_z$ ), az alkatrész felületének profilján adott hosszön mért öt legmagasabb kiemelkedés összegének és öt legalacsonyabb bemélyedés összegének különbségének ötöd része mikrométerben megadva. Érdességi profil legnagyobb magassága ( $R_{zi}$ ), az alaphosszon belül a legmagasabb csúcs és a legmélyebb árok összege. Maximális egyenetlenség magassága ( $R_{z1max}$ ), az öt  $R_{zi}$  értékei közül a legnagyobb. Érdesség mélység ( $R_t$ ), az érdesség profil teljes magassága. Származtatása ugyanaz, mint az  $R_z$  egyenetlenség-magasságénál. A középvonaltól mért legmagasabb csúcs és a legnagyobb árok összege a kiértékelési hosszön (4-6. ábra).

*Brezinová és szerzőtársainak* [33] munkája foglalkozik a foszfátózásnak a kataforetikus réteg eredő érdességére gyakorolt hatásának vizsgálatával. Az érdességi értékek ( $R_a$ ,  $R_z$ ) a bevonatok felhordása után csökkennek a szórt felülethez képest. A KTL felhordása után a felület részben lemásolja a szórt felület alakját, de a felület mikroegyenetlenségei csökkennek. *Draganovská és szerzőtársai* [48-49] az acéllemez mikrogeometriáját vizsgálták kémiai felületkezelés után. Az S235JRG2 acéllemez alapfelületét kiértékelték és összehasonlították egy zsírtalanított, egy tűzihorganyzott, galvánhorganyzott, kromátozás és foszfátózás utáni felület mikrogeometriai paramétereivel. A felületek mikrogeometriájának komplex értékeléséhez következő paraméterek használták:  $R_a$  – a vizsgált profil számtani átlageltérése,  $R_z$  – a profil maximális magassága,  $R_t$  – a profil teljes magassága. Az egyes felületkezelési

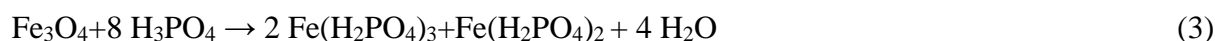
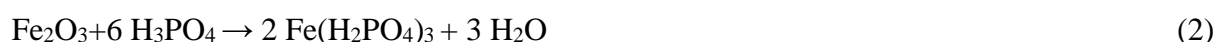
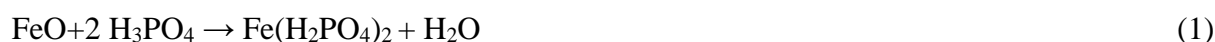
típusok érdességi paramétereinek mérési eredményei alapján megállapították, hogy az  $R_a$  paraméter kismértékben csökken zsírtalanítás, horganyzás és kromátozás után, azonban foszfátozás után növekszik, az  $R_z$  és  $R_t$  paramétereknél ugyanaz a tendencia tapasztalható, mint az  $R_a$  paraméternél. *Moro és szerzőtársai [90]* a kémiai felületi előkezelések és az azt követő morfológiai felületváltozások értékelését végezték különböző típusú kémiai előkezelések alkalmazása esetén. DC04 acéllemezt és HX340LAD+Z tűzi horganyzott, alacsonyán ötvözött acéllemezeket használtak és krómmentes cirkóniumos passziválást, valamint cink-foszfát felületi előkezelést alkalmaztak. A minták felületi érdesség paramétereit ( $R_a$ ,  $R_z$ ) statisztikailag értékelve megállapították, hogy mindkét alkalmazott típusú kémiai előkezelés, az acél és a galvanizált acél felületen is, minimális hatással volt a vizsgált felületi érdesség paraméterek értékeire, de az eltérés kimutatható volt a mért paraméter értékekkel és az érdességi görbékkel (profilogram) is.

## 2.2.2 KÉMIAI FELÜLETELŐKEZELÉS

A fémanyagok gyártástechnológiája során nemcsak szennyezőanyagok kerülnek a felületekre, hanem a mechanikai felületmegmunkálások, mint a csiszolás, polírozás, mélyhúzás, hengerlés, hajlítás, forgácsolás, illetve a termikus megmunkálások, mint a forrasztás vagy a hegesztés, a fémfelületbe termikus vagy mechanikai energiát visznek be, az anyagba feszültséget keltve akár 50  $\mu\text{m}$  mélységig is, ez a feszültségenergia meggyorsítja a kémiai folyamatokat a fémfelületen (rozsdaképződés vagy a foszfátréteg képződése). A munkadarabok ezeken a helyeken másként fognak viselkedni a rétegek képzés és a későbbi bevonatolás során [84].

### 2.2.2.1 Rozsdaoldás kémiai módszerekkel

A wüstit ( $\text{FeO}$ ) savakban a legkönnyebben oldható vas-oxid féle. A magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nehezebben oldódik a wüstitnél. A hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) az egyik legnehezebben oldható oxid. Ezekből következik, hogy a minél erősebb oxidokból áll össze a réteg szerkezete, annál nehezebben a rozsdaoldás [60].



## **Oxidok megjelenési formái acélon és ezek savas pácolása**

Az acél felületen alapvetően kétféle oxid szennyezés lehet. A leggyakoribb a levegő nedvességtartalmának hatására kialakuló rozsda, a másik a különböző meleghegerlési eljárásokból származó reve réteg, amihez felülettisztítási szempontból erősen hasonlítanak a hegesztéskor, lézervágáskor keletkező oxidrétegek [22].

### **Oxidok kialakulása és fajtái**

A levegő oxigén és nedvességtartalma miatt a vason oxid-hidroxid képződés indul meg. 0,01 és 10 nm vastagságú réteg még nem okoz gondot az előkezelés szempontjából, ám az ennél vastagabb réteget mindenképp el kell távolítani felhasználás előtt. A felületen lévő rozsda egy keverék, amely vas(II), illetve vas(III) hidroxid elegye. Az elsődleges korróziós termék a vas(II)-hidroxid, amely a levegő hatására átalakul "hidratált vas-oxiddá", lehet  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vagy  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Oxigénszegény környezetben sötétzöld-fekete színű hidratált magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) keletkezik. A revének nincs meghatározott képlete, összetétel szempontjából különböző oxidok elegye [39,60].

Az iparban használt foszfátozó oldatokkal mellett a rozsdaátalakító szerek használatával is lehet jó védőképességű és jó festéktapadást biztosító korróziógátló bevonatokat készíteni vas felületeken, ehhez nem szükséges a fémminták felületének előzetes előkészítése [126-127]. Ez a körülmény nagymértékben leegyszerűsíti a korróziógátló bevonatok felvitelének folyamatát, és a rozsdaoldással együtt megvalósítható a rétegeképzés is. Természetesen ezeknek a bevonatoknak a korrózióállósága töredéke a cinkfoszfát bevonatoknak, de nitrogéntartalmú gyorsítók alkalmazásával a védőképességük fokozható [30].

#### 2.2.2.2 Alapfém zsírtalanítása

A fémfelületek tisztítása és oxidmentesítése után a technológiai lépésben a fémfelületek zsírtalanítása is elengedhetetlen művelet egy megfelelő korrózióvédő réteg kialakításához, de a festésre és lakkozásra kerülő tárgyaknál a felülettisztításon kívül fontos a felület átalakítása a festékréteg felviteléhez [96-98]. Amiatt, hogy a festék és lakk (bevonat) jól tapadjon a felülethez, a fémfelületet egy vékony foszfátréteggel kell bevonní, amelyhez majd a festékek és lakkok jól tapadnak. A megfelelő minőségű foszfátréteg kialakításához viszont kifogástalanul zsírtalanított felületre van szükség, mivel a zsírtalanítási hibák szembetűnők, ugyanis zsíros felületen nem alakul ki foszfátréteg [72,135]. A járműgyártáskor használt technológiák esetén olaj kerül a felületre hegerlés, sajtolás és mechanikai megmunkálás során, illetve a szállítás és raktározás során átmeneti korrózióvédő olajokkal védik a nyers

felületeket [7]. A fémfelület tisztításának célja lehet még a préseléshez használt olajok és a fém védelmére korábban felvitt ideiglenes védőbevonatok eltávolítása, ezáltal a festék tapadásának javítása a kémiai átalakító bevonatokhoz megfelelő inert felület biztosításával, amely jó alapot ad a későbbi festékbevonáshoz [53]. A mai modern tisztítási technológiák elsősorban az egyszerű vizes mosással szemben a kémiai, és elektrokémiai eljárásokat használják. Az előkezelésre kerülő fémfelületek zsír – és olajmentesítésére szolgáló kémiai módszerek közül a szerves oldószerekben való mosást már csak nagyon ritkán használják a munkaegészségügyi és környezetvédelmi előírások szigorodása miatt. Az ipari gyakorlatban leggyakrabban alkalmazott zsír- és olajmentesítő kémiai eljárás a lúgos és emulgeáló oldatokkal való kezelés szóró vagy mártó eljárással [53,61,98]. Szórással történő zsírtalanítás során a munkadarab felületéről a makacs mechanikai szennyeződések eltávolítása történik. A munkadarab kezelőoldatba való bemerítéssel történő mártó folyamat során a munkadarab belső rejtett felületeiről is a zsíros-olajos szennyeződés eltávolításra kerül. A szóró eljárás során a kezelőoldat szennyeződéseltávolító mechanikai hatása jóval magasabb (szórónyomás kinetikai energiája miatt), mint mártó eljárás során, mártó eljárás viszont energiafelhasználás-, megtakarítás szempontjából előnyösebb. A kettő módszer együttes, egymás utáni alkalmazása (először szóró majd mártó zsírtalanítás) esetén a szennyeződés nagy részét a magas nyomás eltávolítja a szórás során, így a mártó zsírtalanítónak már csak alacsony fokú szennyeződést kell eltávolítania, így elkerülhető, hogy a mártó zsírtalanító kádak felületén úszó szennyeződések újra rákerüljenek a fürdőből kiemelt munkadarabok felületére [95,98,151]. A zsírtalanító oldatok kiválasztásánál figyelembe kell venni az eltávolítandó szennyeződések minőségét (viszkózus, olajos, zsíros) és mennyiségét, szóró eljárásnál a habosodási tulajdonságokat, mártó eljárásnál az olajleválasztó tulajdonságokat. A zsírtalanító oldat telítődése során, vagy a technológiai tisztítás során folyamatosan, a zsírtalanító oldatokból az olajok, zsírok eltávolítása történhet szeparátorokkal, szűrőkkel, a visszaforgatott tisztított oldat vegyszerek adagolásával visszaerősíthető az előírt paraméterekre [98,151]. A szemcsék és egyéb szilárd szennyeződések eltávolítása hidrociklonokkal vagy szalagos szűrőkkel lehetséges [61]. Az ideális zsírtalanító oldat nemcsak leoldja az összes szennyeződést a munkadarab felületéről, hanem megakadályozza azok újra lerakódását vagy egyéb káros reakciótermékek képződését [135]. A zsírtalanító kádak utántöltése a megfelelő egyenletes vízszint tartásához, történhet csapvízzel vagy ioncserélt vízzel is, ez utóbbi esetben elkerülhető a kalcium és magnézium sók kicsapódása. Felületkezelési szempontból az egyik legegyszerűbb, ám leghatékonyabb zsírtalanítási módszer a lúgos tisztítás. Az erős lúgok elszappanosítják a felületen lévő zsír, és olajszennyeződéseket. A gyakorlatban gondosan meg



kell választani a lúgos kezelés paramétereit, ugyanis bizonyos alapfémeket, illetve ötvözeteket csak meghatározott pH, illetve koncentráció értékek mellett lehet csak ezzel a módszerrel tisztítani (pl. alumínium). További hatásvédelem érdekében felületaktív anyagokat is alkalmaznak, amelyek hatásmechanizmus szerint lehet **emulziós hatásmechanizmusú**, azaz a felületről eltávolított szennyeződések emulzió, illetve szuszpenzió formájában magában tartja. Telítődés, illetve szennyvízkezelés esetén ezt az emulziót meg kell bontani, a szuszpenziót pedig üleptéssel, szűréssel kell szétválasztani a kezelendő oldattól. A másik csoport a **kiúszós hatásmechanizmusú**, a kapilláraktivitás miatt képes a szennyezőket eltávolítani a munkadarabról, ám kémiai tulajdonságai révén nem képes beoldani őket. Zsírok, és olajok esetében a vizes oldat sűrűsége nagyobb, így áramlásmentes állapotban ezek a szennyezők kiúsznak a vegyszeres fürdő tetejére és egyszerű olajleválasztó berendezésekkel eltávolíthatóak [61].

Zsírtalanítás hatásvédelemét befolyásolja a kezelési idő, mivel az adott reakcióknak sokkal több ideje van kifejni a hatásukat, a vegyszer koncentráció, mivel több tisztítórészecske kerül be a rendszerbe, a mechanika hatása, mivel az adott vegyszer jobb hatásvédelemmel dolgozik szóró eljárásban, mert mechanikailag eltávolítja a szennyeződést a felületről, valamint folyamatosan friss vegyszert juttat a zsírtalanítandó felületre, a hőmérséklet, mivel magasabb hőmérsékleten csökken a szennyezők viszkozitása, illetve a felületi feszültséget is pozitívan befolyásolja [68]. Az amfoter szubsztrátumokat, például a horganyzott acélt és az alumíniumot az erősen lúgos zsírtalanítók megmarják. Szervetlen inhibitorokat, például borátokat és szilikátokat kell használni a fémfelület védelmére a túlzott maratással szemben. A zsírtalanító nem megfelelő összetétele, például inhibitorok hiánya esetén, túlzott helyi maratáshoz és úgynevezett fehér foltok kialakulásához vezethet. Tisztítás és öblítés után több milliméter átmérőjű hibák keletkezhetnek a horganyzott felületen, ami zavarja a későbbi festési folyamatot. Alumínium alapfelületeken a túlzott marás lerakódásokhoz és iszapképződéshez vezethet a felületen, különösen a magas szilíciumtartalmú alumíniumötvözetek esetében [61].

### 2.2.2.3 Fémfelület aktiválása foszfátózás előtt

Habár a foszfátózási technikákat régóta használják a különböző fém alkatrészek korrózióvédő bevonatolására, még mindig nehézséget okoz az egyenletes, kompakt és stabil konverziós réteg létrehozása számos alapfém felületén, mint például a magas széntartalmú acél vagy a lágyacél [6]. A fémfelületeken kialakuló foszfátréteg kristályszerkezete, rétegvastagsága, rétegtömege nem csak a foszfátfürdő összetételétől függ, hanem elsődlegesen a foszfátózás előtti felület-előkezelés minőségétől. Az erősen lúgos tisztítók és a savas pácolás gyakran a

felület durvulását eredményezik, ami meghosszabbíthatja a foszfátréteg képződési idejét az egyenletes lefedettség eléréséig. A fémfelületek mechanikai kezelése (csiszolás, polírozás, kefézés, szemcseszórás) jelentősen finomíthatják a később kialakuló cinkfoszfát bevonatot. Mindkét jelenség eltérő számú magokat/gócokat eredményez a fémfelületeken, amelyekből majd a foszfátkristályok növekedése elindulhat a foszfátózási reakcióban [44]. Az aktiválás egy olyan művelet, amely során a foszladozó munkadarabok felületén kristálycsíra gócpontokat hozunk létre a finom, sűrű és tömör mikrokristályos szerkezet elérése érdekében. A sűrűn elhelyezkedő kristályok hamar összeérnek, és ezzel lezárják a munkadarab felületén a foszfátréteget, ezzel csökkenteni lehet a rétegtömeget és a foszfátózási reakció idejét. Az így létrejövő felület nagyon finom, mikrokristályos lesz, ami magasabb minőségű bevonatot eredményez. Mivel a felületet rövidebb idő alatt egyenletesen borítják be a kristályok, az aktivációs kezelésnek is van gyorsító hatása a foszfátózási folyamatban [61]. Az aktiváló szerek egyik fajtája a titán komplexek gyengén lúgos kolloid diszperziói. Ez a felületkondicionáló enyhén lúgos oldat kolloid titánt, kolloid stabilizátort és pH-beállítót tartalmaz [95]. A titán-foszfát aktiváló szerek rendkívül hatékony gócképző szerek. Az ipari gyakorlatban az aktiváló szereket közvetlenül a foszfátózás előtti fürdőbe töltik be. Az aktiváló fürdők élettartamát nagyon sok faktor befolyásolja: pH, vízkeménység (az ionmentes víz a kolloid állapot fenntartását elősegíti), hőmérséklet, titánkoncentráció, de a fürdők folyamatosan utántölthetők a gyártási folyamat során [38,151]. Az aktiválás szemcsefinomító hatása függ a fém felületén adszorbeált titán mennyiségétől, az adszorpció viszont fordítottan arányos a felületen szegregált szén mennyiségétől [45,93,95]. A kolloid titán-foszfát gyenge kötésekkel kapcsolódik a felülethez, létrehozva a kristálycsírákat. A titánkolloid alapú előkezelő oldatok gócképző hatása azonban nem stabil, mivel a kolloid szuszpenzió életkorának növekedésével csökken. A titán alapú aktiváló kezelés másik hátránya, hogy ennek a kezelésnek a hatékonysága erősen függ az alkalmazott eljárás típusától. Csak cink-, vas- és alumíniumfelületek vas- és cink-foszfát oldatokkal történő kezelésénél előnyös, mangán-foszfátózás esetében nincs hatással a bevonatra [5-6]. A cink-foszfátózás előtti aktiváláshoz tipikusan 7 és 11 közötti pH-jú titán-ortofoszfátok vizes diszperzióit használják [61], a kolloid részecskék a vizes oldatokban negatív töltéssel rendelkeznek és erősen töltött kationokkal koagulálhatók. Ezért a kolloid oldatok készítéséhez nem szabad magnézium- és kalciumionokat tartalmazó kemény vizet használni [137-138]. A polifoszfátok oldható komplexeket képeznek titánionokkal, emiatt a titán-foszfát felületkondicionáló oldatok stabilizálására gyakran használnak polifoszfátot, ami reakcióba léphet az acél felületével a csepegtető zónában az aktiváló és foszfátózási zónák között, és vas-foszfát bevonat

keletkezik. Ebben az esetben a normál cinkfoszfátosítási reakcióban az alapfém már nem vesz részt, ezt a bevonatolási hibát jelzi a kék színű bevonat. Ha a polifoszfát koncentrációja és a csepegtető zóna légkörének a hőmérséklete is magas, könnyen képződik vas-foszfát bevonat. A jelenség kiküszöbölésére növelni kell a felületkondicionáló oldat pH-t és csökkenti a csepegtető zóna légkörének hőmérsékletét. Ezért szükséges a légkört a technológiai vonal haladási irányába történő áramlásra kényszeríteni egy szellőzőcsatorna beállításával. A légkör javítása a foszfátosító oldat hőmérsékletének csökkentésével is lehetséges [151]. A titán-foszfát aktiváló szerek por és folyékony formában is kaphatóak a piacon, utóbbi rövidebb eltarthatósági idővel rendelkezik, és érzékeny a fagyásra a szállítás és tárolás során. Az aktiváló fürdők teljesítménye idővel csökken, függetlenül az alkatrészek mennyiségétől. Ez azzal magyarázható, hogy a titán-foszfát kolloidok negatív töltésűek, a két- vagy háromértékű kationok, különösen a kemény vízben található  $\text{Ca(II)}$  és  $\text{Mg(II)}$  ionok kicsapják őket. Az aktiváló fürdőket emiatt mindig ionmentes vízzel kell feltölteni, és a veszteségeket azonos minőségű vízzel kell pótolni. Az aktiváló terméktől, a fürdő szennyezettségének mértékétől, valamint a kristályméretre és a bevonat tömegére vonatkozó előírásoktól függően az aktiváló fürdőket meghatározott időközönként cserélni kell. Ezek az időintervallumok körülbelül 1 héttől körülbelül 6 hónapig terjedhetnek. A folyékony aktiváló termékeket általában közvetlenül az ellátó tartályba táplálják, bár speciális szivattyúkra van szükség ahhoz, hogy megbirkózzanak ezen termékek magas viszkozitásával. Por alakú termékek alkalmazásakor általában 5-10 %-os szuszpenziót készítenek egy előkeverő tartályban, és ezt az előkevert oldatot adagolják az aktiváló munkatartályba. A titán-foszfát diszperzió leülepedésének elkerülése érdekében az aktiváló fürdőket folyamatosan kevertetni kell [61]. *Takaomi és szerzőtársai* [131] vizsgálták a szilárd és egy új fejlesztésű folyékony aktiváló szer összehasonlításából kapott eredményeket különböző, a járműgyártásban járatos alapfémeken (hidegen hengerelt lemez, tűzihorganyzott lemez, cink-nikkel galvánbevonatú acél, melegen hengerelt acéllemez, alumínium). Megállapították, hogy a folyékony felület-kondicionáló szer sokkal nagyobb foszfátosítási reakcióképességet és kiváló tartósságot mutatott. A folyékony oldattal finomabb kristályok keletkeztek, lerövidült a cinkfoszfátosítás ideje, javult a sarkok, üregek, és a nehezen foszfátosítható acélfajták foszfátosíthatósága. Emellett az aktiváló fürdő élettartama megnövekedett, a fürdő szélesebb pH tartományban volt használható, a felületkondicionálóban használt víz minősége kevésbé volt problémás, így csökkent a vízfelhasználás is. A titánfoszfát alapú aktiváló szer nemcsak a bevonat morfológiáját, hanem az összetételét is módosítja a konverziós bevonatnak [148]. *M. Tamilselvi és szerzőtársai* [135] kutatásukban rámutatnak, hogy a titán tartalmú aktiváló fürdő élettartamát a fürdő pH –

ja nagyban befolyásolja, melynek 8,5-9,5 tartományban kell lennie, a titán koncentrációnak pedig 10 ppm-nek kell lennie ideális esetben. *Narayan [92]* viszont arra a következtetésre jutottak a méréseik alapján, hogy a 10-30 ppm közötti titán koncentráció esetében a rétegtömeg lényegében állandó marad. *Yoshihara és kutatótársa [71]* a vizsgálataik során megállapították, hogy ha a titán koncentrációja 10 ppm alatt volt és a pH <8 volt, a bevonat rétegtömege és a kristályméret is túl nagy lett. Ezeken a bevonatokon megjelent a sárga rozsdás, illetve a bevonat színe kékes volt. A 9,5 feletti pH nem okozott problémát először, de a titán hamarosan kicsapódott. Mivel a titán koncentrációja csökkent, nem volt megfelelő a felület kondicionálása. Miután az aktivált felületeket a foszfátfürdőbe mártják, a felületet adszorbeált titán-foszfát részecskék borítják, amelyek ioncserélt cinkionokat tartalmaznak. Az aktiválás utáni ionmentesített vízzel történő öblítés megszünteti az aktiválás hatását, ezek szerint az aktiválás legnagyobb hatást akkor éri el, ha az aktiválószer a foszfátózás előtti utolsó öblítéshez adjuk [137-138]. Az újabb kutatásokban a vasnál nemesebb fémek sóit használva a felület aktiválásához jó eredményeket értek el, például réz-acetát és nikkel-acetát oldatokkal végzett aktivációs előkezeléseket alkalmaztak a cink-foszfát bevonat göcképződési helyeinek és védőképességének növelése érdekében. Ezek az aktiváló kezelések által fémes  $\text{Cu}^{2+}$  és  $\text{Ni}^{2+}$  részecskék rakódtak le, amelyek galvanikus cellákat alkotnak a vassal az acélfelületen. Amikor a fémes szubsztrátumot a foszfátózó oldatba merítik, ezek a galváncellák a cink-foszfát kristályok göcképző központjaként szolgálnak, ami viszont egy kompakt bevonatszerkezetet eredményez, jobb korrózióállósággal. *Abdalla és munkatársai [4]* lágyacél felület aktiválására használtak különböző koncentrációban nikkel-acetát oldatot. Megállapították, hogy ez az aktiválási előkezelés javította a bevonat rétegtömegét azáltal, hogy nagyszámú göcképző helyet biztosított a cink-foszfát kristályok képződéséhez. Az aktiváló kezelés eredményeként fémes  $\text{Ni}^{2+}$  részecskék rakódtak le, amelyek vassal galvánelemeket képeztek, amikor a fém a foszfátózó oldatba merül. Növelve az aktiváló oldat koncentrációját az optimális szint fölé, sérült területeket és gyengébb bevonatfedést eredményezett. Polarizációs görbék, elektrokémiai impedancia vizsgálatok, és a bemerítése korróziós teszt megerősítette, hogy a tanulmány által megállapított optimális mennyiségű nikkel acetáttal aktivált cinkfoszfát bevonat biztosította a megfelelő korrózióállóságot. A nikkel-acetát aktiváló oldata a titán-foszfát kolloidok hagyományos aktiváló kezelésénél előforduló ülepedési problémák nélkül használható. *Abdalla és munkatársai* egy másik munkájukban [6] ezüst-nitrát oldaton alapuló aktiváló előkezelést mutattak be a cink-foszfát bevonat aktiválására lágyacél felületeken. Mivel az ezüst jó galvanikus párost alkot a vassal, ez az előkezelés kiváló aktiváló hatást és több göcképző helyet biztosíthat a rétegeképző

kristályok számára. A SEM-mikroszkópos felvételek és a bevonat rétegtömeg mérései azt mutatták, hogy az előkezelés kisebb kristályméretű, egyenletes felületi borítású és sűrű bevonatszerkezetű cink-foszfát bevonatot eredményezett. Az ezüst-nitrát előkezelő oldatának aktiváló hatása van azáltal, hogy nagyszámú galvanikus cellát biztosít a fém felületén, ezek a galvánelemek gócképző helyként szolgálnak a cink-foszfát kristályok képződéséhez.

A legújabb típusú, folyadék aktiválók szintén kolloid oldatok, de kolloid cinkfoszfátot tartalmaznak egy, a kolloid stabilitása szempontjából optimális pH-jú oldatban. Mivel ennek az aktiváló oldatnak a felépítése is egy finomszemcsés szuszpenzió, ezért nagyon fontos a fürdő kevertetése, az egyenletes szemcseeloszlás érdekében [61].

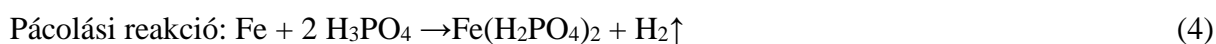
#### 2.2.2.4 Fémfelület foszfátózása

A fémek korrózióállóságának növelése foszfátózással több mint 150 évre tekint vissza. A foszfátózási technológiák igen széles körben alkalmazhatóak, így ma már ez az eljárás a fémfeldolgozó ipar szinte nélkülözhetetlen gyártástechnológiai felületkezelési eljárása. Tiszta, valamint alkálifémfoszfátokat tartalmazó foszforsavoldat hatására a vas, horgany és egyéb fémek felületén foszfátokból álló, vízben oldhatatlan, finom kristályos szerkezetű, kitűnően tapadó réteg alakul ki. A fémfoszfát rétegek a korrózió elleni védelem mellett számos egyéb kedvező fizikai-kémiai és mechanikai tulajdonságokkal is rendelkeznek. Ezért a foszfátózást tapadást növelő réteggént szerves bevonatok alá világszerte többféle változatban, vagy egyéb önálló felület előkezelési eljárásként használják. Az elmúlt évtizedekben számos fejlesztés történt a foszfátózás ipari alkalmazásában, melyeknek célja a minőség javítása mellett az energiaválság okozta kihívások voltak [61,135]. Ennek eredményeként csökkent a folyamat hőmérséklete, speciális adalékok gyorsították a folyamatot [156], a nehézfémeket más elemekkel (cirkónium) helyettesítették [119,139]. Elindultak a kísérletek a nano méretű cinkfoszfát bevonatok fejlesztésére [15], amit nano ZnO részecskékkel végeztek [132], nano méretű adalékok, mint a nano SiO<sub>2</sub> [115,133], a nano ZrO<sub>2</sub> [134], nano TiO<sub>2</sub> [15] adagolásával a fürdőbe, acél felületeken, a fürdőhőmérséklet csökkentése, a nagyobb felületi borítottság és az ebből fakadó jobb korrózióállóságú bevonat érdekében. A nano méretű anyagok gócképző szerként növelik a gócképző helyek számát a réteg lerakódásához (aktiváló hatás) és csökkentik a képződött foszfátkristályok méretét, ami nagyobb bevonattömeget tesz lehetővé. A nano ZnO csökkenti a szükséges gyorsító (NaNO<sub>2</sub>) mennyiségét is. A nano-cink-foszfát bevonat jobb korrózióvédő képességgel rendelkezik, mint a normál cink-foszfát bevonat. Ennélfogva a nano-cink-foszfát bevonatok helyettesíthetik normál cinkfoszfát bevonatokat a jobb korrózióállóság és kevésbé szennyező természetük miatt [132]. A mai

időkben az alacsony cinktartalmú foszfát a szabványos foszfát konverziós réteg világszerte a több fémből álló (multimetál) munkadarabok felület-előkezeléséhez. Más típusú felület-előkezeléseket, például az acélfelületekhez használt vas-foszfátot vagy a hagyományos cink-foszfátot, valamint az alumíniumfelületekre használt kromátos [89] vagy krómmentes eljárásokat (titán/cirkónium vegyületek), korábban használták, de egyik sem biztosította minden esetben a kívánt minőséget az összes alapfém felületén, és nem voltak alkalmasak multimetál használatra sem. Minden konverziós kezelés kezdeti lépése a fémfelület szabad foszforsav általi pácolása. A fémveszteség hidegen hengerelt acéllemezen, horganyzott acéllemezen és alumíniumon jellemzően  $0,5-2 \text{ g/m}^2$ . A cink-foszfát oldatok jellemzően cink-, nikkel-, mangán- dihidrogén-foszfátot, szabad foszforsavat, nátrium-nitrátot, fluor-kovasavat, egy vagy több oxidáló vegyületet (például nátrium-nitrit/nitrát, hidrogén-peroxid, hidroxilamin, nátrium-klorát, nitroguanidin) tartalmaznak. A Zn, Ni, Mn vegyületek és a foszforsav az acél felületéről származó vasionnal Fe(II) együtt a rétegeképző vegyületek. Az összes többi vegyszernek van olyan támogató funkciója, mint az oxidáció, gyorsítás, maratás és a fürdő stabilizálása [61].

### I. A foszfátózás kémiája

A híg foszforsav az acél pácolásakor a reve vagy rozsdá leoldása után az alapfémmel lép reakcióba. Az acél felülete a foszforsav hatására oldódik, és primer vasfoszfát képződik az oldatban [135].



A vas ebben a vegyületben két vegyértékű. Azonban az ilyen foszfátréteg korrózióállósága nagyon gyenge, mivel a foszfát vegyületben a két vegyértékű vas három vegyértékűvé oxidálódhat a levegő hatására. Ennek hatására a réteg tapadóképesége csökken és a szabad pórusok felülete megnő. A rétegeképződést tehát a foszforsav acélt oldó kémiai hatása váltja ki. Ez a folyamat mindaddig tart, amíg az acélfelületen a foszfátréteg ki nem alakul. Ha a fém/oldat határfázisban a vas oldása során a foszforsav gyorsabban fogy el, mint ahogy az oldat belsejéből a diffúzióval pótlódik, akkor a primer foszfát az oldhatósági határát elérve hidrolizál, és az alapfémen oldhatatlan tercier foszfát válik ki.

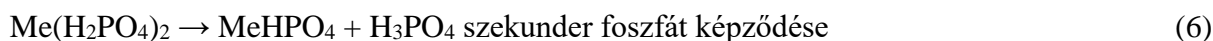


Az acélon foszfátréteg csak akkor alakulhat ki, ha az oldódás már hosszabb ideje tart és a foszfátból szekunder és tercier foszfát képződésére van lehetőség. Ha a fürdőben már kezdetben is van primer foszfát, akkor a rétegeképződés ideje lerövidül.

Vizes oldatban a foszfátréteg képződésének a folyamata:

1. A foszfátozó oldat pH 4 érték alatt disszociált az első lépésig
2. Az oldatba helyezett alapfém anódosan oldódik, a keletkező elektronok hatására a foszforsav disszociálásából származó  $H^+$  az alapfém katódos jellegű helyein redukálódik és  $H_2$  formájában távozik
3. Az alapfém kationja reagál az orto-foszforsav ion disszociációjából származó savmaradék anionnal, azaz a dihidrogén foszfáttal
4. A fém felületén a  $H^+$  koncentráció lecsökken, a pH emelkedik, ami a disszociációs egyensúly eltolódását okozza. A hidrolízis hatására a dihidrogén-foszfátból vízben nehezen oldható hidrogén foszfát, illetve vízben oldhatatlan orto-foszfátok keletkeznek.
5. Ha a fém felületén kristálygóc képződésre alkalmas hely van, akkor a réteggépző hatású tercier foszfát az alapfém felületére kiválik és összefüggő foszfátréteg alakul ki.
6. Ha a felszabaduló foszforsav pácoló hatása megszűnik, jól záródó, tömör réteg alakul ki az alapfém felületén.

Hőmérséklet vagy pH emelkedés hatására a fürdőben jelenlévő primer foszfátok részlegesen disszociálnak az (6) és (7) reakció szerint szekunder és tercier foszfát sókká, a reakciók mellékterméke a szabad orto-foszforsav ( $H_3PO_4$ ) [58-59].



Primer, oldható foszfátok átalakulása tercier, oldhatatlan foszfátokká (bruttó reakció):



Fémfoszfátokat tartalmazó foszforsav oldatban az acél vagy más fémek felületén párhuzamosan vagy egymást követően több reakció játszódik le, amelyek mindig egyensúlyra törekvő folyamatok és mechanizmusuk döntően a fürdő összetételétől és hőmérsékletétől függ. Amikor a primer nehézfém foszfátokat tartalmazó oldat a bevonandó fémmel érintkezésbe kerül, az oldat szabad sav tartalma megtámadja a fémet, oldja a (4) pácolási reakció szerint. Amikor a fém és oldat határfelületén lecsökken a szabad foszforsav tartalom, az oldott primer foszfát részben oldhatatlan tercier foszfáttá alakul, és bevonatként leválik a fém felületére. Az átalakulás során a tercier foszfát képződés mellett szabad foszforsav is keletkezik (5), biztosítva a folyamat egyensúlyát [44]. A réteggépző reakciók közvetlenül a fém felületén, nagy sebességgel játszódnak le. Az átalakulást a hőmérséklet emelkedése

gyorsítja, az egyensúly irányát a tercier foszfátképződés irányába tolja el. A reakció egyensúlyát befolyásolja a kiindulási oldat szabad foszforsav tartalma, valamint a foszfátozó oldat primer foszfát koncentrációja [135]. A fém és a szabad foszforsav közti reakcióban hidrogéngáz szabadul fel. A gázképződés megszűnése a fémfelület foszfátkristályokkal való teljes befedését jelzi. Ezután az elsődleges foszfátréteg pórusain keresztül behatoló foszforsav hatására csak kis mértékben megy végbe fémoldódás, a foszfátozási folyamat megáll, ha a keletkező foszfátbevonat teljesen elzárja a fémfelületet a foszfátozó oldattól. A primer-foszfátok tercier foszfátokká történő átalakulásának egyensúlya függ a foszfátoldat koncentrációjától, valamint a szabad foszforsav koncentrációtól is. Magasabb foszforsav tartalom erősebb páchatást eredményez, gyorsítva a foszfátozás reakcióit. A túlságosan magas szabad sav tartalom azonban extrém gyors pácolási reakciót eredményezve visszaszorítja a tercier foszfát képződést. Az alapfém oldódásával az oldat alapfémből származó fémion tartalma folyamatosan növekszik [72,95]. A rendszerben mindig kell szabad foszforsavnak is lennie, hogy a fürdőt stabilan tartsa a foszfátréteg hatékony lerakódásához a mikrokatódos helyen. Ha a szabad sav tartalom túl alacsony, a foszfátok disszociációja megy végbe az oldatban, valamint a fém/oldat határfelületén, ha a szabad sav túlságosan kevés és a fogyása során nem képződhet kellő mennyiségű primer vas(II)-foszfát, ennek hiányában pedig a réteggépző szekunder és tercier sók mennyisége gyorsan lecsökken és így a foszfátbevonat minősége romlik. Sok szabad sav jelenlétében a fém/elektrolit határfázisban jelenlevő sok foszforsav miatt túlságosan hosszú a kezelési idő, amíg a savfelesleg elfogy és bekövetkezhet a képződött sók hidrolízise, nem képződik réteg, ugyanakkor az alapfém oldódásával kell számolni [135]. A feleslegben lévő szabad sav késlelteti a dihidrogén- és hidrogén-foszfátok disszociációját, és akadályozza az oldhatatlan foszfátbevonat lerakódását; néha túlzott fémvesztés lép fel, és a bevonat laza és porszerű lesz.

A különböző foszfátok az alábbi pH értéktől értelmezhetők [58-59]:

primer foszfát- só – ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) → pH 5,6

szekunder foszfát- só – ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) → pH 8,3

tercier foszfát-só – ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) → pH 11,9

A foszfátozásban fontos nehézfém foszfátok közül a primer foszfátok vízoldhatóak, a szekunder-foszfátok gyakorlatilag oldhatatlanok, míg a tercier foszfátok csak erősen lúgos közegben oldódnak, vagyis semleges közegben teljesen oldhatatlanok. A konvencionális foszfát fürdők egy vagy több alkáli/nehézfém ion híg foszforsavas oldatai. Ezek a



kezelőoldatok tartalmazzak szabad foszforsavat és a fürdőre jellemző fémion ( $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) primer foszfátját. A foszfátrétegek kialakulása négy lépésben történik, első lépésben az acél elektrokémiai pácolása, illetve az oxidok eltávolítása történik a fürdő savas közegében, majd egy amorf csapadékréteg képződés kezdődik, második lépésben történik meg az alapfém oldódása, harmadik lépésben a rendkívül finom foszfátkristályok kiválása, illetve a kristályok növekedése, végül kristályos átrendeződés következik be. A kristályok átrendeződése a porozitás jelentős csökkenéséhez vezet (1% alá csökken) [62,86,93].

## II. A foszfátbevonatok fő típusai

- A **mangán-foszfát** bevonatokat akkor alkalmazzák, ha kopásállóságra és kopásgátló tulajdonságokra van szükség, emellett képes visszatartani az olajat, ami tovább javítja a súrlódásgátló tulajdonságokat, korrózióállóságot biztosít a bevont résznek, illetve kenés elősegítésére is használják, és csak merítéssel hordják fel [106]. Festékréteg ezekre nem vihető fel. Az átmeneti korrózióvédelemre szánt mangánfoszfát bevonatok lényegesen magasabb rétegtömeggel rendelkeznek, amely akár a  $30 \text{ g/m}^2$ -t is elérheti. Kopásálló foszfátrétegek jelentősége a mechanikus, illetve forgó alkatrészek védelmében van (pl.: fogaskerekek, munkahengerek, dugattyúk stb.). A mangánfoszfát bevonatok azért fontosak, mert csökkentik a kopást, ezáltal növelik az alkatrészek élettartamát. A felületen levált foszfátréteg összetétele  $(Mn,Fe)_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ , ásványtani neve hureaulit [50].

- A **vas-foszfát** bevonatokat akkor alkalmazzák, ha egy későbbi festés erős tapadása szükséges. Ellentétben a cink-foszfát és mangánfoszfát bevonatok oldataival, amelyekben a fémionok a készítmény alkotórészei, a vas-foszfát oldatokban a vasionokat az oldódó alapfém biztosítja. A vas-foszfát bevonatokat általában további bevonatok vagy festések alapjaként használják beltéri vagy alacsony korróziós igénybevétel esetén, és merítéssel vagy szórással hordják fel. Szerkezete amorf, rétegtömege  $0,2-1,0 \text{ g/m}^2$ . A vas(II), és vas(III) ionok egyaránt fontos szerepet játszanak a foszfátoszási reakciókban, többek között speciálisan a vas-foszfátoszási eljárásban [34]. A felületekre kivált vasfoszfátok vas(II)-foszfát-oktahidrát  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8 H_2O$  (tercier foszfát), ami a természetben is előfordul, ásványtani neve vivianit, vas(II)foszfát-monohidrát  $FeHPO_4 \cdot H_2O$  (szekunder foszfát), vas(II)foszfát-dihidrát  $Fe(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$  (primer foszfát) összetételben válik ki a felületkezelés során [72,58,59]. *Popic és munkatársai* [108]  $NaNO_2$  gyorsítóval adagolt vasfoszfát fürdőben alacsony széntartalmú acélon, túszerű kristályos bevonatot hoztak létre, melynek összetétele az XRD elemzés szerint  $FePO_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  volt. Megállapították, hogy a  $NaNO_2$  hatással volt a

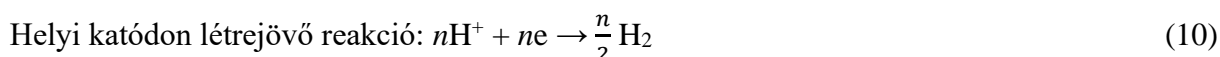
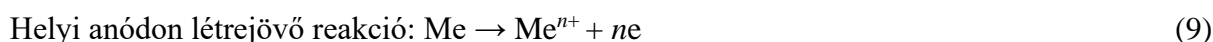
felületi aktivációra, kedvezve a foszfátkristályok göcképződésének, emiatt alakulhatott ki kristályos réteg az alapfém felületén.

- A **cink-foszfát** bevonatokat magas korrózióállósági elvárások esetén, kültéri vagy erősen korrozív közegben történő használatra szánt festékrétegek konverziós rétegeként, kenőanyag-megtartó rétegeként és festék/bevonat alapként használják, valamint merítéssel vagy szórással is felvihetők. Horganyzott acélra, alumíniumra is alkalmazhatók. A vékony, mikrokristályos cink-foszfát bevonatok további réteg felvitele nélkül gyenge korrózióállósági tulajdonságokkal rendelkeznek (futórozsdá), de festékréteggel bevonva nagyon jó korrózióállóságot biztosítanak, miközben megtartják a szerves bevonatok nagyon jó tapadását is. A vastag, makrokristályos cink-foszfátokat kötőelemek bevonataihoz vagy huzal- és csőhúzási alkalmazásokban használják. Szerkezete kristályos, rétegtömege 1,5-3,5 g/m<sup>2</sup> (vékony) illetve 7,5-30 g/m<sup>2</sup> (vastag). A levált foszfátréteg összetétele Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, ásványtani nevén hopeit és/vagy Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O foszfofillit [72,58,59].

Kutatásaim során az alacsony cinktartalmú, bikationos (Mn<sup>2+</sup> és Zn<sup>2+</sup> ionokat tartalmazó) illetve trikationos (Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ionokat tartalmazó) fürdőkben létrehozott, vékonyrétegű cinkfoszfát bevonatokat vizsgáltam nitrit (NaNO<sub>2</sub>) és nitroguanidin (CH<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) gyorsítással, ezeket a továbbiakban részletesebben mutatom be.

### III. Cinkfoszfátózás

A cinkfoszfátfürdők vizes oldatok (pH=2,5-3,5) fő alkotóelemük a foszforsav és a cink-dihidrogén-foszfát, amely a védőbevonat alapját alkotja, így a kezelt fém felületén – a foszfátózó oldat összetételétől és a technológia paramétereiktől függően, vas-, cink- tartalmú kristályokból és/vagy elegykristályokból álló foszfátréteg alakul ki. Ha a fürdőbe fémfelületet merítünk, először a (9) pácolási reakció indul meg a kezelő oldat hatására, majd a H<sup>+</sup> ion redukciója megy végbe a helyi katódon (10), ami a határfelületen a pH meredek emelkedését és a cink-dihidrogén-foszfát hidrolízisét okozza (11). Ez eredményezi a nehezen oldódó cink-foszfát lerakódását bevonatként a fémfelületeken.



A létrejövő bevonat elsősorban olyan vegyületekből áll, amelyek az Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> egyik cinkatomjának Fe, Mn, Ni, atomra történő kicserélésével képződnek. Minden hagyományos

cinkfoszfátoldat két vagy három fémiont ( $Zn^{2+}$ ;  $Mn^{2+}$ ;  $Ni^{2+}$ ) tartalmaz, a trikationos foszfátoldatnál a kapott foszfátbevonat lúgállósága [101] és korrózióállósága is kiváló a bevonat magas foszfofillit-tartalmának köszönhetően, amely kiválóan alkalmas elektroforetikus leválasztott festékek (KTL/CED) alkalmazása esetén. Ezeken kívül a fürdők tartalmaznak gyorsító szereket, egyéb fémsókat, amelyek növelik a korrózió ellenállást és a tapadást. A hagyományos cinkfoszfát fürdőket a technológiai tulajdonságok és a létrehozott bevonat minőségének javítása céljából az évek során módosították, így nikkeltartalmú, alacsony-, közepes-, magas-, cinktartalmú, mangánnal vagy kalciummal módosított cinkfoszfát fürdők is rendelkezésre állnak a megfelelő alkalmazás kiválasztásához a mérnököknek [98]. Az alapfém pácolási reakcióban történő oldásából származó primer vasfoszfát képződésének megszűnése után kizárólagosan a fürdőben eredetileg oldott nehézfém-foszfátok, cinkfoszfát hidrolízisének hatására képződik a kristályos foszfátréteg [58-59].

Primer foszfát-dihidrát:  $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Szekunder foszfát-monohidrát:  $ZnHPO_4 \cdot H_2O$

Szekunder foszfát-trihidrát:  $ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$

Tercier foszfát-tetrahydrát:  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  hopeit

Réteggépző elegy foszfát vegyület:  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  foszfofillit

A hidrolízis két körülmény együttes hatására következik be. Az egyik az, hogy a fém/oldat határfázisban az alapfém oldódásakor a szabad foszforsav koncentrációja lecsökkent, a másik, hogy a primer cinkfoszfátok érdekes tulajdonsága, az inverz oldhatóság. Ez azt jelenti, hogy hideg vízben jobban oldódnak, mint melegben, következésképpen a fürdő melegítésekor a tercier foszfátok hidrolízise fokozódik [58-59].



Tehát a hőmérséklettől függően erősen változik az oldható és az oldhatatlan cink-foszfátok mennyiségének aránya, s ezzel a foszfátoldat pH-ja. A hőmérsékletfüggés miatt a fürdő pH-ját az üzemi hőmérsékletnek megfelelően szabályozni kell. A tapasztalatok szerint a jó minőségű foszfátbevonat előállításához a forró fürdőben legalább háromszor annyi szabad foszforsavnak kell jelen lennie, mint a szobahőmérsékletűben. A pH alakulását azonban más tényezők is befolyásolják, például az eltérő disszociációs viszonyok, a használt nehézfém-foszfátok vizes oldatai, vagy a különböző minőségű és mennyiségű gyorsító-, oxidálószer-

illetve egyéb adalékok. A cink-foszfát-oldat hajlamos gyorsabban bevonatokat képezni, mint a vas- vagy mangán-foszfát-oldatok, a cink-dihidrogén-foszfát disszociációja gyorsan megy végbe a közbenső reakciókon, vagy közvetlenül a cink-foszfáttá alakulási reakción keresztül [72]. A vastag rétegű cinkfoszfátos vagy mangán-foszfátos eljárásokat széles körben alkalmazzák korrózióvédelmi célokra is, ahol a foszfátbevonat hordozóként működik a rájuk felvitt speciális olaj- vagy viaszfilm számára. A technológia tipikus alkalmazási területei közé tartoznak a csavarok, anyák, csavarok, sima alátétek, fékelemek, tengelykapcsoló-alkatrészek, motoralkatrészek. Az eljárásokat merítési műveletekben alkalmazzák, az eljárási technológia ugyanazon a reakción alapul, mint a vékony rétegű cinkfoszfátózásnál, hosszabb kezelési idővel és magasabb hőmérsékleten [45-46].

#### IV. Foszfátrétegek kristályszerkezete

Az eljárástól és az alapfémtől függően különböző kristályszerkezetek lehetségesek. A „normál cinktartalmú” technológia a kristályszerkezet minden alapfémen azonos, azaz  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  hopeit. Az alacsony cinktartalmú technológiával jobb bevonatot lehet létrehozni a hosszabb pácolási reakció és ezáltal a fémfelület jobb kémiai tisztítása, a lassabb lerakódási reakció és ezáltal sűrűbb foszfátszerkezet miatt, és megnövekedik a cink-vas-foszfát (foszfofillit) mennyisége is az acél felületeken. A foszfátrétegekben a kristályok nagysága 1-100 mikrométer között a felület érdessége 0,5-40 mikrométer között lehet [135]. A cinkfoszfát bevonat vas és acél alapfémen kétrétegű szerkezetből áll, egy amorf alaprétegből, amely érintkezik az acél hordozóval, és egy külső kristályos foszfátrétegből. A kristályos réteg főleg hopeitból áll eltérő mennyiségű foszfofillittel, míg az amorf alapréteg  $Fe_2O_3$ -at és  $FePO_4$ -ot tartalmaz [69]. Cinkbevonatos acéllemezen és alumínium felületen csak hopeit képződik. A mangánnal módosított, alacsony cink-foszfát tartalmú eljárás kifejlesztésével tovább lehetett javítani a bevonat korrózióvédő képességét és a festék tapadását. Előnye a kisebb bevonattömeg jobb termikus stabilitással, amelyek jobb tapadást és korrózióvédelmet biztosítanak a festék alatt. Acél felületeken a mangánnal módosított fürdőkben létrehozott bevonat összetétele lehet  $Zn_2(Fe/Mn)(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  vagy  $Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  vagy  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  [114]. Cinkbevonatos lemezen és alumínium felületen  $Mn_2Zn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  vagy  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  [45-46]. Az autóiipari karosszériákhoz  $Ni^{2+}$  és  $Mn^{2+}$  ionokat tartalmazó, alacsony cink tartalmú, „trikationos” fürdőket fejlesztettek ki különböző adalékokkal módosítva és alkalmaznak a konverziós bevonat kompatibilitása érdekében a több alapfémből álló (horganyzott acél és alumínium felületek) munkadarabok

gyártása és a kataforetikus mártófestése esetében. A bevonat általános képlete ebben az esetben  $Zn_{3-x-z}(Ni_xMn_z)(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  [44].

## V. Foszfátréteg képződése különböző fémeken

### Vas-, és acél felületek cinkfoszfátózása

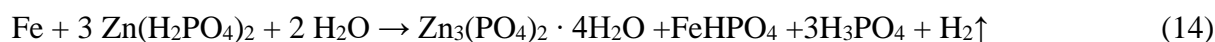
A csak cinkfoszfáttal készített foszfátózó fürdőkben a vas-és acél felületekre kétféle kristályfázis válik le, a  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  összetételű hopeit, valamint a  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  összetételű, foszfofillit. Az utóbbi mennyisége a fürdő vaskoncentrációja szerint változhat. Mindkét vegyületfázis az atmoszférával szemben stabil. A hopeit és foszfofillit arányát a fürdő abszolút vasion tartalma határozza meg (1: 2 vasfelesleg határáig). Ha az oldatban ennél több oldott vas van jelen, akkor a foszfofilliten kívül tiszta  $Fe_3H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$  vas-huréaulith is keletkezik, amely a réteg korrózióállóságát jelentősen rontja [95-98]. Elektroforetikus mártófestés esetén arra kell törekedni, hogy a fémfelületre lerakódott foszfátréteg hőstabilitása és lúgállósága [101] az alkalmazott technológia speciális elvárásai miatt kitűnő legyen, így törekedni kell arra, hogy a festékben könnyen oldódó hopeite ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ ) helyett stabil foszfofillit ( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ ) alakuljon ki, a foszfofillit arány a lehető legmagasabb legyen, mert a hopeiten nem jó a tapadás, mivel a festékfürdő pH értékén lassan oldódik [44,101]. A foszfátrétegek lúgállósága nemcsak elektroforetikus festés előtt fontos, hanem a betonacélok felületkezelése során is, mert a friss betonba ágyazott betonacél pH~13 körüli környezetben van [11]. Mivel a foszfátrétegek lúgállósága a cinkfoszfát kristályos réteg összetételétől és kristálystruktúrájától függ (a hopeit jobban oldódik, mint a foszfofillit), a betonacélok foszfátózására használt fürdő összetételét úgy kell módosítani, hogy elősegítse a foszfofillitben gazdag kristályszerkezet kialakulását [101,144]. Az autógyártásban általánosan használt cinkbevonatos lemezek cinkfoszfátózás során csak hopeit válhat le, azonban ezek az előre bevont acélok jó teljesítményt mutatnak az alakíthatóság és a hegeszthetőség tekintetében. Ennélfogva a cinkötvözet bevonatú acélok hatékony felhasználása érdekében a foszfátózó készítményt úgy kell módosítani, hogy olyan bevonatok jöjjenek létre, amelyek nem hopeitben gazdagok [96-97].

$$P \text{ arányszám: } \frac{\text{Foszfofillit}}{\text{Foszfofillit} + \text{Hopeit}}$$

A rendelkezésre álló szakirodalom szerint több szerző is összefüggést mutat ki a P arányszám és a korrózióállóság között [38,71], de egyes szerzők szerint az arányszám önmagában nem elegendő ahhoz, hogy előre vetítse a korrózióállóságot [72]. Habár a  $Ni^{2+}$  és  $Mg^{2+}$  ionok

jelenléte a fürdőben a hopeit bevonatok tulajdonságait a foszfofillithez hasonló hő- és korrózióállósági tulajdonságokra tudja módosítani a cinkbevonatú acélon kialakított bevonatnál, de a bevonatok tulajdonságai javíthatók a foszfofillit arányának növelésével a teljes összetétel arányában, a P arányszám képletének alapján [44]. A lágyacél galvanikus összekapcsolása az acélnál nemesebb fémekkel (titánnal, rézzel, sárgarézzel, nikkellel) katódanyagként a foszfátosítási folyamat során, hasznosnak bizonyult a bevonatképződés felgyorsításában, egyenletesebb bevonat kialakításban és a foszfofillitben gazdag bevonat képződésében, emiatt a galvanikusan csatolt állapotban foszfátosított lágyacél hordozók jobb korrózióállóságot mutattak, mint a csatolás nélküli bevonatúak, a bevonat kémiai ellenálló és hőstabil lett [16-18].

Vasalapú ötvözeteket, acélokat megfelelő összetételű, vízben jól oldható dihidrogén-foszfát vegyületeket tartalmazó fürdőkbe mártva, vagy a fürdővel a felületet szórva, alakítanak ki finomkristályos konverziós bevonatokat. A vas-és acél felületek foszfátosításakor az elsődleges folyamat, hogy a fürdőben levő szabad foszforsav oldja az alapfémeket. A keletkezett primer vas-foszfát ismét reagál a vassal, és szekunder vas-foszfát keletkezik, amely további reakcióban tercier vas(II)-foszfáttá alakul.



Az alapfémből beoldódó  $\text{Fe}^{2+}$  ionok nem tudnak teljesen foszfofillit formában beépülni a bevonatba, ezért növelik a foszfátosító oldat oldott vas(II) koncentrációját, amiből egy megfelelő oxidálószer jelenlétében tercier vas(III)-foszfát-dihidrát keletkezik, amely egyáltalán nem vízoldható. A gyakorlatban ezt hívják foszfátiszapnak. A fő alkotórészek mellett a fürdő mangán tartalmától függően tartalmazhat a bevonat  $\text{Zn}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foszfomangnelitet vagy  $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  cink-mangán-foszfátot illetve trikationos, nikkellel tartalmú fürdő esetén  $\text{Zn}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foszfonikolitot, ezek a bevonatok kiváló lúgállóságokkal rendelkeznek [38]. Acélok és vasfémek felületén normál cinktartalmú oldattal ( $\text{Zn}=3-4 \text{ g/l}$ ;  $\text{Zn/P}$  arány 0,25;  $\text{pH}=2$ ) a réteg nagy része hopeit, alacsony cinktartalmú oldattal ( $\text{Zn}= 0,7-1,5 \text{ g/l}$ ;  $\text{Zn/P}$  arány 0,07;  $\text{pH}=4$ ) a réteg nagy része foszfofillit. Normál cinktartalmú foszfátfürdők 2000-4000 ppm cinket és 6000-14000 ppm foszfátot tartalmaznak. Az alacsony cinktartalmú fürdők 400-1700 ppm cinket és 16000-22000 ppm foszfátot tartalmaznak. Az alacsony cinktartalmú fürdők a fejlesztések eredményeként egy harmadik elemet is kaptak, ez pedig a mangán, az így módosított fürdőkben létrehozott rétegek tulajdonságai kiválóra javították a bevonat ellenállóságát a kültéri behatások ellen. A

foszfofillitben gazdag bevonat a legalkalmasabb arra, hogy ellenálljon a festés, a festék beégetése és az üzemi körülmények között előforduló hatásoknak [45-46].

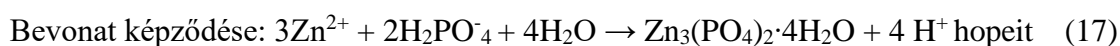
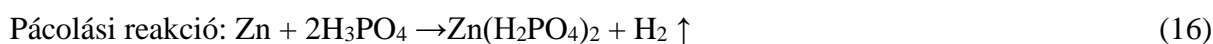
### **Öntöttvas felületek cinkfoszfátózása**

Az alumíniumötvözetek öntöttvassal történő helyettesítésének alapja lehet a jobb mechanikai tulajdonságok szoba- és magas hőmérsékleten, kopás és anyagkompatibilitás különböző anyagokból készült alkatrészek (galvanikus korrózió) esetében, csillapítás és zaj, valamint teljes energiafogyasztás és gyártási költség [56-57]. Az öntöttvas sajátos, keményíthető és edzhető felülettel rendelkezik, ez az Al vagy Mg ötvözetek esetében nincs így, így a további felületkezelés drága rétegeket eredményez. Az öntöttvas gyártása energiamegtakarítást jelent az alumíniumötvözetekhez képest, mivel az alumíniumgyártás során az elektrolízishez szükséges energiaigény nagy. Az öntöttvas akárhányszor újraolvasztható anélkül, hogy minősége romlana, és alacsonyabbak a gyártási költségei, mint az alumíniumötvözeteknél. Az autógyártás mellett jelentős fejlődés ment végbe a közlekedés és a mezőgazdasági járműgyártás területén is, az alapfém cserével olyan járművek tömegcsökkentését érik el, mint a teherautók, traktorok és betakarítógépek. Ezeken a területeken azonban a nagy kereslet miatt az acél- és alumíniumöntvények mellett továbbra is a vasöntvények, különösen a gömbgrafitos vasöntvények játsszák a főszerepet. Az öntöttvas falvastagságának csökkentése esetén megvan a lehetőség arra, hogy az öntöttvasat versenyképessé tegye az öntött alumíniummal a súly tekintetében, miközben megőrzi kiváló mechanikai tulajdonságait [80]. A gömbgrafitos öntöttvasak mechanikai vizsgálatain túlmenően az alapanyag tulajdonságai is nagymértékben meghatározó jellemzők (folyáshatár, szakítószilárdság, nyúlás, Brinell-keménység, kopásállóság). A megfelelő felület-előkezelés megtervezéséhez a szénbázisú részecskék méretét, formáját, morfológiáját, valamint az öntvény ferrit- és perlittartalmát vizsgálni csak megfelelő minta előkészítés (csiszolás, polírozás, mintabeágyazás, maratás) után lehet, általában fénymikroszkóppal [55]. A mikroszerkezet vizsgálata azért is fontos, mert a gömbgrafitos öntöttvas cink-foszfátózási folyamatában a konverziós réteg tapadása gyengébb lehet, ha a felületen nagyobb grafitrészek vannak, mint a szomszédos felületen [100]. Bár a finom szénrészecskék megfelelő diszperziója a foszfátfürdőben javíthatja a korrózióvédelmet [42], ez a hatás nem érhető el a mátrixban lévő grafit szemcsékkel. Az autóiipari vasöntvények durva felületén a cinkfoszfátózó fürdők módosítása molibdenát tartalmú szerekkel (1.5-2.0 g/l  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) módosítja a felületen kialakuló bevonat kristályszerkezetét, ami egy jobb korrózióállóságú, jobb festéktapadást biztosító bevonatot képez az adalékot nem tartalmazó fürdőkkel létrehozott bevonathoz képest [81]. Az öntöttvas

felületek az acél felületekkel azonos módon, multimetál fürdőkben foszfátozhatók, azonban a magas felületi érdesség durva bevonatot eredményezhet, illetve rontja a felületek öblíthetőségét a technológiai folyamat során.

### Horganyzott acél felületek foszfátozása

Habár az autó és járműgyártásban a leggyakrabban alkalmazott alapfém az acél, az utóbbi időkben a korrózióállósági elvárások növekedése miatt megnövekedett a galvanizált vagy tűzhorganyzott acél használata. Az autókarosszériák gyártáskor az acél és horganyzott acéllemezek össze vannak hegesztve, amelyekre a későbbiekben alumínium részek is lesznek rászerezve. A felület-előkezelő eljárások során az előnyök és hátrányok alapos mérlegelése után lehet ezeknek a több alapfémből álló szerkezeteknek a foszfátozási technológiáját kiválasztani [23,53].



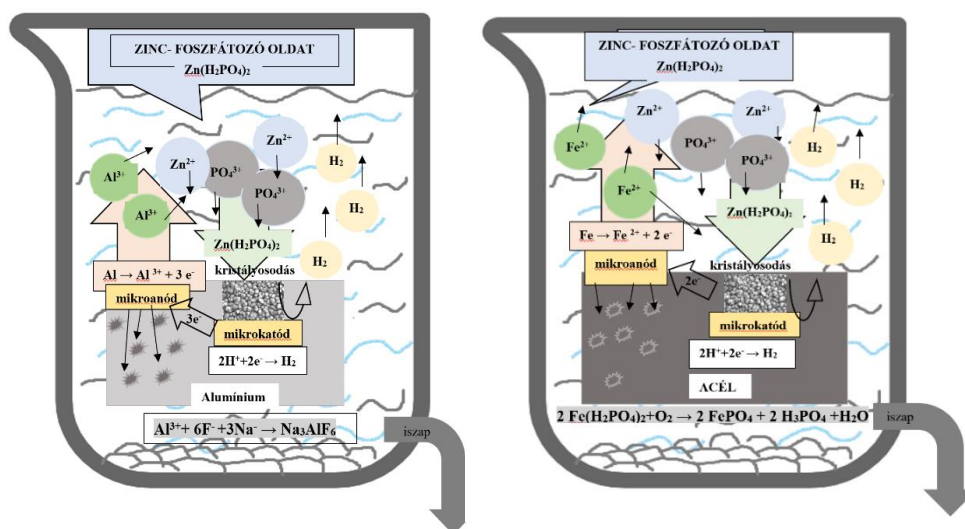
Az acél felületek foszfátozási reakcióiban használt gyorsítók közül a nitrit kevésbé hatékony galvanizált acél esetén [53]. A tűzhorganyzott és galvanizált acél felületeken kialakult cinkfoszfát réteget befolyásolják a fürdő paraméterei ( $\text{Zn}^{2+}$  és  $\text{F}^-$  tartalom), a hőmérséklet és a reakcióidő [23]. A horganyzott lemez gyártása során csökkenteni kell a horganyzó sor szennyeződéseinek a kialakult bevonatban történő dúsulását, ezzel javítható a horganyzott felület foszfátozhatósága és a festésréteg tapadása [87]. Cinkbevonatos acél felületeken a normál cinkfoszfátozó fürdőkben a bevonat hopeit  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , alacsony cinktartalmú, mangánnal módosított fürdőkben a hopeit mellett cink-mangán-foszfát  $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  is képződik [45-46]. A tűzi horganyzott felületek festhetőségét javítani lehet a nano  $\text{TiO}_2$  adagolásával a foszfátozó fürdőbe, ami hatékonyan csökkenti a cink feloldódásának mértékét a foszfátozás során, és aktiválja a folyamatot, így gyorsabban eléri a bevonat várható rétegtömeget. A módosított fürdő jól kristályosodott foszfátbevonatot eredményez nagy kristálmérettel és nagyobb felületi lefedettséggel. A  $\text{TiO}_2$ -t tartalmazó foszfátbevonatok tűzi horganyzott felületen fokozott korrózióállóságot mutatnak a normál foszfátbevonatokhoz képest [122]. A galvanizált felületeken létrehozott foszfátrétegek porozitásának csökkenését, ezzel a korrózióállóság növelését, a fürdőhöz adagolt  $\text{Mn}^{2+}$  és  $\text{Ni}^{2+}$  ionok adagolásával lehet elérni, mivel a göcképződési helyek megnőnek  $\text{Mn}^{2+}$  vagy  $\text{Ni}^{2+}$  jelenlétében, de a göcképződési hely növekedésének mechanizmusa eltérő a két kation esetében. A  $\text{Ni}^{2+}$



jelenlétében foszfátózott, galvanizált acél esetében a cink fokozott oldódása játssza a fő szerepet a göcképző helyek növekedésében [129].

### Alumínium felületek cinkfoszfátózása

A könnyűfémeket (leggyakrabban alumíniumot) már széles körben használják az autógyártásban, a mezőgazdasági és teherautó-gyártás is kénytelen csökkenteni a járművek össztömegét, így elkezdték könnyűfémekkel helyettesíteni az acélt. Bár az alumínium felületek kiváló korrózióállósággal rendelkeznek a felületen kialakuló folytonos oxidrétegnek köszönhetően, és az eloxálás ezt a védő oxidréteget még ellenállóbbá teheti, de az összetett jármű- vagy karosszériákon, amelyek az acél mellett alumíniumot és/vagy horganyzott is tartalmaznak, ez a védőréteg a felületi előkezelés során eltávolítható. Az acél helyettesítése alumíniummal a jármű használók részére energiamegtakarítást hoz a kevesebb súly miatt, azonban a járműgyártóknak többletköltséget okoz, hiszen az alumínium ötvözetek korrózióállósága meglehetősen csekély lenne megfelelő felületmódosítás nélkül, a festékréteg nem megfelelő tapadása miatt ezeken az ötvözeteken. Emiatt az alumínium alkatrészeket vagy kromátozzák, vagy foszfátózzák, különösen, ha az elektroforetikus festés a következő réteg a korróziógátló bevonatban [77,89]. A felület-előkezelő gépsorok üzemeltetői azonban gyakran nem fordítanak kellő figyelmet az acél és alumínium együttes előkezeléséből adódó problémákra, mivel ezek a hatások gyakran nem is ismertek.



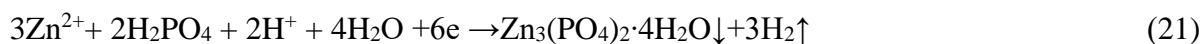
7.ábra A foszfátózási folyamat során fellépő reakciók alumínium és acél felületeken (saját készítésű ábra Freeman [58] ábrája alapján).

A foszfátózás alapvetően egy olyan elektrokémiai folyamat, amelyben az alapfém (alumínium/vas) oldódik a mikroanódon, míg a hidrogén redukciója és az oldhatatlan tercier-foszfát kicsapódás a mikrokatódon történik meg. A foszfátbevonat a fémek felületén rakódik le, a fémfelület és a foszfátózó oldat közötti határfelületi reakciók eredményeként [7. ábra].

A foszfátbevonat alumínium és alumínium ötvözet felületeken a következő reakciók szerint képződik [135]:



Oldhatatlan tercier foszfát lerakódása:



A cink (-0,76 V) és alumínium (-1,66 V) standardpotenciáljának különbsége miatt, alumínium ötvözetek felülete foszfátozó fürdőben oldódik és elektronokat bocsát ki, amelyek a felület közelében némi  $\text{Zn}^{2+}$  ionokat redukálnak fémes cinkké, amely a felületen a mikrokatódos helyeken lerakódik, és így alakul ki az összetétele a foszfátbevonatnak [135]:



Alumínium ötvözet felületek aktiválási lépésében a folyamatparaméterek (koncentráció, hőmérséklet, idő) hatása kevésbé fontosak, bizonyos kereteken belül szabadon változtathatók. A gócképző szerek (titán-foszfát) lerakódását adszorpciós mechanizmus támogatja [149]. A felületek foszfátozásakor a  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  gyorsító használata a leggyakoribb [8-9], azonban a nitrit/nitrát gyorsító helyett  $\text{Y}_2\text{O}_3$  használatakor, jól kristályosodott cink-foszfát bevonat alakítható ki Al-6061 ötvözetten  $\text{ZnO}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaF}$  és  $\text{Y}_2\text{O}_3$  tartalmú foszfátozó fürdőben. A foszfátbevonat hopeit és fémes cink összetételű. A foszfátbevonat kialakulását erősen befolyásolja az  $\text{Y}_2\text{O}_3$  jelenléte a foszfátozó fürdőben, nemcsak a kristályok méretét csökkenteti, hanem lehetővé teszi egy tömörebb foszfátbevonat kialakulását. [154-155]. *Kok és szerzőtársai* [77] AA60601 alumínium ötvözetten vizsgálva a különböző folyamatparaméterek hatását a felületen kialakult foszfátréteg morfológiájára és összetételére, megállították, hogy az alacsony cinktartalmú oldatok (Zn/P arány 0,07) és normál cinktartalmú oldatok (Zn/P arány 0,25) által alkotott bevonatok pH=2 értéknél hasonlóak, hosszú, nagy, rendezetlen kristályok képződnek alacsony fedéssel, pH=4 értéknél egyenletes, finomkristályos, jó fedettségű kristályréteg keletkezett. A Zn/P arány jelentősen befolyásolja a kialakult bevonat tulajdonságait, és az alacsony cinktartalmú rendszer a legkedvezőbb a finomkristályos bevonat kialakításához. A fluorid a 200–400 ppm koncentrációtartományban hasznos adalékanyag a normál cinktartalmú fürdőben, és a 600–1000 ppm tartományban az alacsony cinktartalmú eljárásoknál, 0-150 ppm fluorid tartalom esetében egyáltalán nem, vagy csak nagyon kis mértékben alakul ki bevonat a felületen. Al-2024 ötvözet foszfátozásakor is egyértelműen megállapítható, hogy a bevonat kémiai összetétele a foszfátozó oldat kezdeti

pH-jától függően jelentősen változik. A bevonat jellege a cink-foszfátosítási folyamat bármely szakaszában az ötvözet-foszfátosító oldat határfelületén lévő helyi pH értéktől függ. A foszforsav, amely a foszfátosító oldat fő komponense, az oldatban a pH értéktől függően különböző formákban fordul elő. Az oldható primer foszfát ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) stabil alacsony pH-n, de a pH emelkedésével a nehezen oldódó szekunder foszfát ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) stabillá válik; magasabb pH-érték az oldhatatlan tercier foszfát ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) képződésének kedvez, és ez hozza létre a kívánt bevonatot [8,9,77]. A nikkelt ( $\text{Ni}^{2+}$ ) adagolásának kettős hatása is van az alumínium ötvözet cinkfoszfátosítási folyamatában. Az oldat pH-értékének növekedési sebességét korlátozza a  $\text{Ni}^{2+}$  részvételével zajló reakciók lassabb kinetikája a  $\text{Zn}^{2+}$  képest, ami vékonyabb cinkfoszfát bevonatokhoz vezet. A legtöbb  $\text{Ni}^{2+}$  lerakódás a bevonási folyamat későbbi szakaszaiban történik és magában foglalja egy nikkeltben gazdag oxid ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) képződését az ötvözet felületén, és/vagy egy nikkelt-foszfát bevonat képződését. A vizsgálatok során mért megnövekedett korrózióállóság is valószínűleg a  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  jelenlétének köszönhető, amely jobban ellenáll a lebomlásnak, mint az alumínium-oxid. A nikkelt tartalmú bevonatban a szekunder foszfátok dominálnak, ha a foszfátosító oldat kiindulási pH=3 vagy pH=5 értékre van beállítva, és ez ellentétben áll a tercier foszfát túlsúlyával, ahol az optimális kiindulási pH= 4. A pH=3 és pH=4 oldatokból vastagabb bevonatok képződnek, ha nikkelt nincs jelen az oldatban [8-9]. A mangánnal módosított, alacsony cink-foszfát tartalmú eljárások kifejlesztésével további lépést tettek a korrózióvédelem és a festék tapadásának fokozása érdekében alumínium felületeken is, előnyük kisebb bevonattömeg és a jobb hőstabilitás, amelyek jobb tapadást és korrózióvédelmet biztosítanak a festék alatt. Alumínium felületeken is a bevonat hopeit  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , azonban alacsony cinktartalmú, mangánnal módosított fürdőkben a hopeit mellett cink-mangán-foszfát  $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  is képződik [45-46].

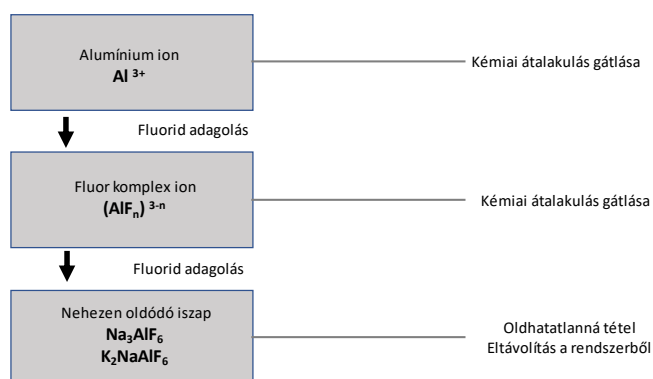
### **Multimetál (több fémből álló) szerkezetek foszfátosítása**

A járműgyártásban a bevezetett technológiáktól és a konstrukciótól függően először az acél és galvanizált acél elemeket sajtoltják, összehegesztik, majd a karosszériához szerelik. Ezután ezeket a komplex szerkezeteket kell a festés előtt felület előkezelni, pl. foszfátosítani [53]. Ezeket a műveleteket általában mindig az acél és galvanizált acél felületek felület előkezelésére szolgáló sorokon végzik. Az alumínium előkezelése során a pácolási reakció következtében alumínium ion kerül a foszfátosító fürdőbe, ami meggátolja a kristályos foszfát réteg képződését [86] nem csak az alumínium felületeken, hanem az acél és a galvanizált acél felületeken is. A gátló hatás már 5-10 ppm alumínium ion tartalomnál fennáll. A gátló hatást csak az alumínium ion stabil komplexbe történő leválasztásával lehet kiküszöbölni. A

megfelelő rétegeképző folyamat kiválasztása és az alumínium ion gátló hatásának kiküszöbölésére – az előnyök és a hátrányok mérlegelésével – a minőségi elvárások és a rendelkezésre álló gyártási körülmények, illetve a költségek figyelembevételével kell dönteni. A különböző alapfémek elkülönítve történő felület előkezelése, foszfátozása és festése igényli a legmagasabb gyártási költséget és okozza a legalacsonyabb termelékenységet. Az előkezelési folyamat technológiailag akkor marad stabil, ha lehetőségekhez képest az alumínium felület-előkezelése mindig külön történik az acél- és vas tartalmú felületek előkezelésétől. Ennek ellenére a legelterjedtebb folyamat az alumínium, az acél, a galvanizált acél és cink egyidejű foszfátozása. Emiatt szükséges a meglévő folyamatok módosítása olyan módon, hogy a zavaró  $\text{Al}^{3+}$  ion eltávolítható legyen az előkezelési folyamat során [53]. Multimetál eljárásoknál az alumínium felület előkezelése a vas- és acélfelületek foszfátozására alkalmas sorokon végezhető, de a zsirtalanítási lépésben ügyelni kell, hogy az erősen lúgos zsirtalanító oldatok oldják az alumíniumot, illetve a multimetál foszfátfürdőkben a beoldódó alumínium már nagyon kis mennyiségben ( $<5 \text{ ppm Al}^{3+}$ ) is meggátolja a kristályos cinkfoszfát réteg képződését az összes előkezelt alapfémen [61]. Az alumínium felületen kialakuló cinkfoszfát réteg reakciójához fluoridot kell adagolni a fürdőhöz, amellyel kriolit formájában eltávolítható a fürdőbe oldódott alumínium [28,45,46,53,84].



Az alumínium-foszfát képződése (23. reakció) hajlamos gátolni a cink-foszfát bevonatok kialakulását, de az előbbi korlátozza, ha NaF-ot adnak a fürdőhöz [36].



**8.ábra:** Fluorid hatása az alumínium ionokra. (Saját készítésű ábra Gordon Fettis [53] ábrája alapján)

Az alumínium eltávolítása során keletkező nagy mennyiségű iszap vízszintes felületekre rakódik le, durva elektroforetikus festési és festék tapadási problémákat okozva, emiatt a szabad fluorid szintjét állandó analitikai ellenőrzés alatt kell tartani. A fluorid komponens adagolást folyamatosan kell biztosítani, mivel a fluorid tartalomnak állandónak kell lennie a foszfátos fürdőben, ez egy fontos faktor a megfelelően fedő, kristályos cinkfoszfát réteg kialakulásához, illetve a fürdő iszaptartalmának szabályozásához. Alumínium felületek hagyományos foszfátosítási folyamatában a legjobb eredményt fluorid gyorsítóként történő adagolásával lehet elérni [53]. *Bender* [28] a riportjában 10% alumínium (90% acél) tartalomtól javasolja a fluorid adagolást nitrit gyorsítású foszfátosítós fürdőbe. *Machu* [86] kísérletei során arra a következtetésre jutott, hogy a cinkfoszfát fürdőben kis mennyiségű fluorid adagolása is elégséges, ha a kezelt összes felület 5%-ánál nem nagyobb az alumínium felület aránya. *Gehmecker* [61] acél és alumínium együttes felület-előkezelése esetében 50-250 ppm fluorid adagolást javasol, viszont szóró és mártó eljárás esetében eltérő adagolási mennyiségben. Az adagolt fluorid mennyiség növelésével (200 ppm), az ő mintáikon is finomabb, egyenletesen fedett, homogén bevonatú felület képződött az acél és az alumínium alapfémeken egyaránt.

## **VI. A foszfátosítási folyamat felgyorsítása**

A foszfátosítási folyamat általában lassú a katódon zajló hidrogénfejlődési reakció által okozott polarizáció miatt. A termelési folyamatok gazdaságossá tétele, így a technológiai folyamat idejének elfogadható szintre történő csökkentése érdekében a foszfátosítás sebességének gyorsítására volt szükség, ami együtt járt a technológiai folyamat fejlődésével is. A reakcióidő csökkentése, vagyis a reakciósebességek növelése az úgynevezett gyorsítók alkalmazásával történik [134].

### **Kémiai gyorsítás**

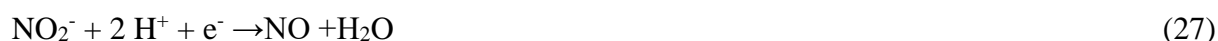
A foszfátosítási reakció gyorsulását a hidrogén oxidációját kísérő katódos elektrokémiai folyamatok hatására vezetik vissza. A gyorsítókat két csoportra lehet osztani, a különböző nehézfémek, többnyire réz és nikkelt vegyületek, illetve oxidáló hatású adalékok. Különösen erőteljes a reakciósebességet növelő hatás akkor, ha a fürdőben katalizátor jellegű fémvegyületet, réz- vagy nikkelt-nitrátot oldanak [112-113]. A vasnál nemesebb fém ionok (nikkel, kobalt, ezüst) lokális katódokat képeznek az acél felületén és katalizálják az oxidálószer redukcióját és elősegítik a fémek oldódását azáltal, hogy lerakódásukkal alacsony túlpotenciálú katódhelyeket biztosítanak [112,113,135]. Az elektrokémiai elmélet szerint a mikrokatódos helyeken indul el a bevonat képződése, míg az alapfém a mikroanódon

oldódik. Az katód-anód arány nagymértékben függ a bevonandó alapfém fizikai és kémiai tulajdonságaitól, úgymint az atomok közötti kötésektől, az alapfém kémiai összetételétől, a megmunkálás típusától, de megváltoztatható a katód javára kis mennyiségű réz ionnak a foszfátoldatban történő használatával, ami többszörösére emeli a foszfátosítási reakciók sebességét [115]. A kis koncentrációban jelenlévő réz cementálódik az acél felületen megnövelve a mikrokatódok számát. Az alkalmazott koncentráció valóban nagyon alacsony (20-40 mg/l), mivel magasabb koncentrációknál romlanak a bevonat tulajdonságai, és cementálódott réz el is színezi a bevonatot. A nikkelt adalékok hatása is hasonló, de nem cementálódáson, hanem nikkelt tartalmú elegyfoszfátok leválásán alapul. Az alkalmazott gyorsítási módszerek közül az oxidáló, vagy depolarizációs gyorsítók használata terjedt el leginkább a foszfátosítási gyakorlatban. A szokásos oxidáló anyagok (nitrátok, nitritek, klorátok, hidrogénperoxid és egyéb szervetlen vagy szerves nitrogénvegyületek) a foszfátosító fürdőben több feladatot látnak el. Egyfelől a fém – foszforsav határfelületen, az úgynevezett depolarizációs reakcióban, az alapfémen képződött hidrogént oxidálják, így a hidrogén redukáló hatását kiküszöbölik (26. reakció), illetve megakadályozzák a hidrogén gázbuborékok képződését, melyek blokkolják a foszfátoldat érintkezését a fémfelülettel [44].



Másfelől a vas oldódásakor keletkező vas(II)-ionok egy részét oxidálják, és így a vas(III)-foszfát oldhatatlan iszap alakjában kiválik [135]. Az oxidálószernek az egyik típus teljes mértékben, szinte pillanatszerűen oxidálja a foszfátosító oldat  $\text{Fe}^{2+}$  tartalmát, ez által jelentős mértékű az iszapképződés, míg a másik típusú oxidáló hatású reagensek csak parciális mennyiségben csapják ki az oldott vasat. Némi iszapképződés árán tehát csökken annak az oldott vas(II)-foszfátnak mennyisége, aminek a felszaporodása és a foszfátrétegbe való túlzott mennyiségben való beépülése rontja a korrózióállóságot. A primer vas(II)-foszfát koncentrációjának megnövekedése két okból sem kívánatos. A jobb oldhatósága folytán a cink- vagy mangánfoszfát egy részét "kiszózza", ezek mennyisége az oldatban fokozatosan csökken, az iszapban viszont nő. A cink- vagy mangánfoszfátrétegbe túlzott mennyiségben beépülő tercier vas(II)-foszfát károsító hatása arra vezethető vissza, hogy ez levegő hatására lassan vas(III)-foszfáttá oxidálódik és az átalakulást kísérő kristálytani változás annyira fellazíthatja a réteg szerkezetét, hogy védőhatása észrevehetően romlik. Az oxidálószernek a fentiekén kívül a reakciósebességet is gyorsítják. Nitrát mentes, illetve nitrát tartalmú, egyébként tökéletesen azonos összetételű cinkfoszfát alapú fürdőben, azonos vastagságú foszfátbevonatok képződési idejét összehasonlítva megállapították, hogy a nitrát tartalmú

fürdőben a réteg kialakulásához ötöd-tized annyi idő szükséges, mint a nitrát mentes fürdőben. A nikkell hatása jól ismert, nátrium-nitrát jelenlétében kis és egyenletes kristályok képződnek [115]. A fürdők mindig tartalmaznak egy anyagot, amely meggyorsítja a bevonat képződését (gyorsító), melyek rendszerint oxidálószer, leginkább elterjedt vegyületekként használják a nitriteket, nitrátokat, klorátokat, peroxidokat és szerves vagy szervetlen nitrogénvegyületeket is, mint például a *nitroguanidin* [86,112,113]. A cink-foszfátosítási folyamatokban gyakran választják gyorsítónak a nitritet, általában  $\text{NaNO}_2$  formájában adagolva. Az ilyen foszfátosító rendszerek jók és olcsón működtethetők, habár már alacsony hőmérsékleten is a kipárolgó gőzök korrozív hatásúak a környezetre és a kipárolgás miatt folyamatosan adagolni kell a gyorsítót a folyamatba.



A nitrit addíciós foszfátosító rendszerek különösen előnyösek acél felületeken [28,53,95]. Azonban ezeknek a rendszereknek a hátránya, hogy a nitrit szintet általában magasan kell tartani, különösképpen szóró eljárásoknál, ezáltal szennyezik a kibocsátott szennyvizet, illetve mérgező nitrozus gázok képződnek használatakor. A szigorodó környezetvédelmi követelmények miatt szükség van a zavaró szennyvíztartalom lehetőség szerinti csökkentésére vagy a szennyvíz vegyszerigényes kezelésre. A különböző gyorsítók hatását az acél pácolási sebességére, illetve a cink-foszfátosításra gyakorolt hatást vizsgálva megállapítható, hogy a nitritnek és a hidrogén-peroxidnak sokkal erősebb a hatása, mint a nitrátnak, és a nitrát nitrittel vagy hidrogén-peroxiddal való kombinációja szinergikus hatást eredményez. A hidrogén-peroxid erős oxidáló ereje azonban korlátozza a felhasználási koncentrációt, mivel az oldott  $\text{Fe}^{2+}$  ion gyors oxidációja  $\text{Fe}^{3+}$  ionná hidrogén-peroxid hatására, amorf vas(III)-foszfát kiválását okozza az acél felületén [136]. A finomabb és egyenletesebb kristályszerkezet elérése érdekében a gyorsító változtatásával *Zhang és munkatársai* [154] ittrium-oxidot ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) használtak gyorsítóként az alumínium felületen a nitrit pótlására. Megállapítást nyert, hogy az  $\text{Y}_2\text{O}_3$  hozzáadásával befolyásolható a foszfátbevonat képződése, nemcsak a kristályok méretének és finomságának csökkenését, hanem a kristályok képződését is elősegíti a 6061-es alumíniumötvözet foszfátosítási reakciójában. Egy másik tanulmányukban [155] **Rare Earth Nitrate (REN)** hatását vizsgálták ugyanígy a 6061 alumínium ötvözetben és arra a következtetésre jutottak, hogy kis mennyiségű REN a foszfátosító oldatban is pozitív hatást fejthet ki az alumíniumötvözet cinkfoszfát bevonataira, különös tekintettel a foszfátosítási folyamatra és a kialakult réteg morfológiára. A REN mint gyorsító felgyorsította a foszfátbevonatok kiválását, és a foszfátosítási idő végül lerövidült. A

REN mint gócképző szer homogénebb szerkezetűvé tette a cinkfoszfát bevonatot (azaz finomabb, egyenletesebb kristályméret), valamint nőtt a képződött cinkfoszfát réteg korrózióállósága. *Banczek és munkatársai [24]* kísérleteikben szénacél alapanyagon bizonyították, hogy a foszfátozó fürdőkben, nátriumnitrit gyorsítású reakcióban történő foszfátképződések közül azokban a reakciókban, ahol aktiválóként nióbbium volt adagolva, megnövekedett a rétegtömeg ahhoz a reakcióhoz viszonyítva, mint ahol nikkelt volt adagolva. XRD vizsgálat ugyanúgy hopeitet és foszfofillitet mutatott a kezelt felületen, de a SEM vizsgálat a kristályszerkezetben eltérést talált. A nikkellel adagolt foszfátfürdőben túszerű kristályok, míg a nióbbiummal adagolt fürdőben szemcseszerű kristályok képződtek a felületen. A kísérletek megalapozták a nikkelt kiválthatóságát nióbbiummal a foszfátfürdőkben. Nióbbium (nióbbium-ammónium-oxalát  $[\text{NH}_4\text{H}_2[(\text{NbO})(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  formájában is használható a króm (VI) tartalmú passzíváló szerek kiváltására is [26]. A gyorsítók adagolása lényegesen befolyásolja a kialakult foszfátréteg tulajdonságait. Bebizonyosodott, hogy a nem gyorsított fürdőkben származó foszfátozási reakció általában lassú a katódon történő hidrogénfejlődés okozta polarizáció miatt. *Narayan [95]* publikációjában leírja a cink foszfátozását önmagában nitroguanidinnel, ami lehetővé teszi a finom szemcsés, egyenletes, vékony foszfátréteg képződését és könnyen eltávolítható iszap keletkezését. A cink foszfátozásának önmagában ezzel a gyorsítóval azonban megvan az a hátránya, hogy viszonylag magas koncentrációban kell alkalmazni, hogy a nitroguanidint a foszfátozó oldatban csak komplex elemzéssel lehet megfelelő pontossággal meghatározni, emiatt a foszfátozó szer arányában lehet adagolni a legpontosabban. Előnye, hogy nem bomlik el magától, nagyon széles adagolási tartományban használható, így robosztus folyamatok alakíthatók ki a használatával [45-46]. Használatában nehézséget okoz a vízben való rossz oldhatósága, emiatt a nitroguanidin foszfátfürdőben való egyenetlen eloszlása. Azonban az előkezelő vegyszer beszállítók már létrehoztak egy olyan vizes oldatot fémfelületek foszfátozására, amely gyorsítóként nitroguanidint tartalmaz oldott formában, és amelynek egyéb komponensei oly módon vannak összehangolva, hogy a foszfátozási folyamat során keletkező foszfátrétegek finom kristályosak, kis rétegtömegűek és jó festéktapadást és jó korrózióvédelmet biztosítanak. A nano  $\text{SiO}_2$  hatékonyan alkalmazható környezetbarát gyorsítóként, stabilitása és káros nitrogén-oxidok felszabadulása nélkül, az agresszív oxidálószer helyettesítőjeként [121]. Benzotriazol (BTAH) gyorsítóként alkalmazása során a keletkezett foszfátréteg alacsony korróziós ellenállást mutatott savas környezetben, de jó korróziós ellenállása volt NaCl semleges oldatában [25,115,125]. Hidroxil-amin-szulfát (HAS) gyorsítóként történő alkalmazása elterjedt az alacsony hőmérsékletű cinkfoszfátozási



folyamatokban a hagyományos nitrit gyorsítók kiváltására a kevésbé szennyező tulajdonságai és a bevonat jobb tulajdonságai miatt [51,115]. A foszfátfürdőkbe adagolt gyorsítók szerepe a reakciósebesség gyorsítása mellett az iszapképződés befolyásolásában van. A foszfátózási folyamatok során képződött foszfátiszap általában ~20% vasat, ~10% cinket, 1-3% mangánt, <1% nikkelt és ~50-55% foszfátot tartalmaz száraz állapotban [97]. Emiatt a kutatások egyfelől a cink, vas és foszfát visszanyerésére összpontosulnak (pirometallurgiai feldolgozás, redukciós szinterkezési eljárás), illetve az iszapban lévő fémek kinyerése nedveskémiai eljárásokkal, és azok újra felhasználása a foszfátózó szerekben [135]. A foszfátiszap azonban olyan melléktermék, amely alkalmas lehet kerámiapiari termékekhez, mint kaolinhoz adagolva a téglagyártás során [91] vagy a megszilárdítási/stabilizációs folyamat (S/S) után a cementgyártás folyamatában [145].

A gyorsítók adagolhatóak önmagukban vagy más, sokkal hatásosabb kombinációban is. A kémiai gyorsítók mellett különféle adalékokat is használnak speciális tulajdonságok eléréséhez, pl.: kalcium ionokat [20, 27, 153], mangán ionokat [118], fluorid ionokat [23], nikkelt ionokat [115-117], réz ionokat [85, 115], molibdén ionokat [83], magnézium ionokat [116], kobalt ionokat [117] és a legújabban nióbbium ionokat [24-25] tartalmazó additív anyagokat, ahhoz, hogy a bevonat tulajdonságait fejleszteni, javítani lehessen. A cinkfoszfát fürdőkhez általában fluorid adalékokat adnak NaF vagy HF formájában gyorsító szerként, különösen alumínium alapfém esetén [61,86]. A réz esetében a felületen maradt réz ionok veszélyt jelentenek az elektroforetikus festékekre, illetve gátolják egyes festékanyagok száradását [72].

### **Fizikai gyorsítás**

A foszfátózó oldat fémfelületre nyomással történő permetezése (szóró eljárás) kiküszöböli az oldatban lévő összetevők fémfelületre történő diffúziója miatti késleltetést, így a bevonatok könnyebben képződnek, mint a merítési módszerekkel. A mechanikai gyorsítás egyéb eszközei közé tartozik kefék és hengerek alkalmazása a felületre a foszfátózási folyamat közben [98,135].

## **VII. Hőmérséklet szerepe a foszfátózási technológiákban**

*Tamilselvi és munkatársai* [135] kutatásaik során megállapították *hivatkozva Sankara Narayan* publikációira [92-98], hogy a foszfátózási reakció hőmérséklete szignifikáns befolyással van a képződő foszfát réteg tulajdonságaira. Az elégtelen üzemi hőmérséklet nem kedvez az oldhatatlan tercier foszfátok, oldható primer foszfátokból történő képződésének

[54]. Ugyanakkor a fürdő optimális hőmérsékletének túllépése a primer foszfát korai átalakulását okozza tercier foszfáttá, mielőtt a fém bevonatolva lenne, aminek az lesz az eredménye, hogy a fürdő szabadsav tartalma megnő [94]. A foszfátréteg lefedettsége nő, ha nő a foszfátfürdő hőmérséklete 55°C-ra, azonban a túl magas hőmérsékletnél (65-75 °C) a lefedettség csökken [1]. Azonban az energiatakarékossági elvárások miatt régóta folynak kísérletek az alacsony hőfokon üzemelő foszfátozó fürdők kifejlesztésére. A gyorsítónak van a legnagyobb hatása a foszfátozó fürdők hőmérsékletének és a behatási idők csökkentésére [109]. Kísérletek folynak jelenleg is olyan környezetbarát gyorsítókkal, alacsony hőfokon történő foszfátozási folyamatokban, mint a HAS (hidroxilamin-szulfát) a nitrites gyorsítók helyett. Megállapítható, hogy a HAS gyorsítással készült foszfátrétegek vékonyabban és sokkal tömörebbek, a kristályméretek 100 µm nagyságról 50 µm-re csökkentek és a foszfofillit tartalom 30%-ról 44%-ra növekedett HAS használata esetén a nitrites gyorsítók használatával szemben [115]. Az acél foszfátbevonatának korróziós teljesítménye a bevonattal borított teljes felület hányadától függ. Machu [86] szerint a cink-foszfát bevonat képződése a primer cink-foszfát tercier cink-foszfáttá történő átalakulásán alapul, és ezt a pH vagy a fürdőhőmérséklet emelkedése befolyásolja. Mivel a tercier foszfátok nem oldódnak, bizonyos körülmények között ezekből vékony rétegek képződhetnek a fém felületén, mielőtt a fémet kezelnék. Ezek a rétegek megzavarják a cink-foszfát kristályok reakció szerinti lerakódását és növekedését, emiatt durva felületű, rossz fedőképességű és gyengébb korrózióállóságú foszfátbevonatokat hoznak létre. A foszfátozó fürdő magas hőmérsékleten történő üzemeltetése (túlmelegítése az üzemeltetéshez ajánlott hőmérséklet feletti hőmérsékletre) egy gyakori működési probléma [94]. Az alacsony hőmérséklet viszont nem kedvez a tercier foszfát kiválásának, ami ennek következtében késlelteti a bevonat kialakulását. Ezért a foszfátfürdő üzemi hőmérsékletét egy olyan meghatározott tartományban kell tartani, ahol az oldható primer foszfát oldhatatlan tercier foszfáttá történő átalakulásának egyensúlyi feltételei fennállnak [1,54]. Az oldható primer foszfát képződése a szabad foszforsav koncentrációjának későbbi kimerüléséhez vezet a fürdőben, ami a pH emelkedését eredményezi a fém-oldat határfelületén. Ez a pH-változás megváltoztatja a hidrolitikus egyensúlyt, amely az oldható primer foszfátok és a nehézfém-ionok oldhatatlan tercier foszfátjai között van a foszfátozó fürdőben, ami az oldhatatlan nehézfém-tercier-foszfát gyors átalakulását és lerakódását eredményezi [54]. A primer és tercier foszfátok közötti egyensúlyi eltolódást a fürdő hőmérséklete is befolyásolja. A tercier foszfátok magasabb hőmérsékleten, rövidebb idő alatt könnyen kicsapódnak. Emiatt a magasabb hőmérsékleten üzemeltetett foszfátozó fürdőkhez nagyobb mennyiségű foszforsavra van szükség. Ellenkezőleg, alacsony

hőmérsékletű foszfátfürdők esetében fennáll a savasság növekedésének lehetősége a folyamatos működés során, ezt általában semlegesíti lehet a bevonó fém karbonátjának hozzáadásával (pl.: cink-karbonát a cink-foszfátózásban). Az üzemi hőmérséklet és a fürdő összetevőinek koncentrációja határozza meg az egyensúlyi állapot fenntartásához szükséges szabad foszforsav-tartalmat. A túl sok foszforsav túlzott fémmennyiség veszteséget okoz a pácolási reakcióban és késlelteti a bevonat kialakulását [1-2].

### **VIII. Gyorsító koncentrációjának szerepe a foszfátózási reakciókban**

A gyorsító koncentrációja a foszfátfürdőkben fontos szerepet játszik. Habár a gyorsító koncentrációjának növekedése kedvez a bevonat képződésnek, de a túl magas koncentráció passziválhatja a fém felületét, így megakadályozza a kristályok növekedését. Emiatt nagyon fontos az optimális koncentrációt meghatározni és használni. A gyorsító tartalmat optimalizálni lehet felületaktív anyagok használatával (93, 116-117). A vegyesen adagolt gyorsítók egymás hatását erősítik, pl. a nátrium-nitrát és nikkkel-karbonát együtt adagolása javította a korrózióállóságot szénacél alapfémen [10].

### **IX. Az alapfém összetételének hatása a foszfátózhatóságra**

Az alapfém minősége, felületi állapota döntően befolyásolja a foszfátréteg kialakulását. Az acélban lévő ötvözőelemek közül a karbon, a szilícium, a mangán és a nikkell kedvezően, míg a vanádium, a volfrám, a króm, a molibdén hátrányosan befolyásolja a foszfátréteg képződését. Általában a kis mennyiségű nemesebb fémet, például krómot, nikkelt, molibdént és vanádiumot tartalmazó acélok különösebb nehézség nélkül foszfátózhatók. Ha azonban ezeknek az elemeknek a koncentrációja meghalad bizonyos határokat, akkor az acél savas támadásának intenzitása csökken, ami rossz bevonatképződést eredményez. Az ilyen hatást kiváltó nemesfémek közül a króm a legkárosabb. A nemesfémek mellett a szén, a foszfor, a kén, a mangán és a szilícium mennyisége is nagymértékben befolyásolhatja az acél foszfátózhatóságát. Az alacsony széntartalmú acélok könnyen foszfátózhatók, és kiváló minőségűek a bevonatok, a széntartalom növekedésével a foszfátózás sebessége lelassul, és a keletkező kristályok nagyobbak lesznek. A ferritkristályok jelenléte javítja az alapfém pácolását, míg a perlit koncentrációja a foszfátkristályok eldurvulásához vezet, mivel a kristálymagok csak kis mértékben fejlődnek ki a perlitben. A foszfátózó oldatban merülő alapfém pácolási sebességét a kén koncentrációja is befolyásolja. A kétfázisú acél foszfátózhatóságát elsősorban a szilícium és a mangán egyensúlya szabályozza [98].

## **X. A felület-előkészítés hatása a foszfátozhatóságra**

A felület-előkészítésként alkalmazott finom csiszolás, polírozás sima felületet eredményez, alacsony elektrokémiai reakcióképességgel, mivel ez a felület kevés aktív centrumot tartalmaz a foszfátkristályok magképződéséhez. Ezzel szemben a homokfúvott felületnek sok aktív centruma van, a számos göcképzőhely miatt finom védőréteg keletkezik. Azonban a nagyon durva homokfúvott felület sem vezet a kiváló védőminőségű foszfátrétegek kialakulásához, mivel, ha a felületi érdesség nagyon durva, a foszfátkristályok magképződése közel sem egyenletes, így szabálytalan foszfátrétegeket eredményez [98]. Elektrokémiai és egyéb módszerekkel igazolták, hogy a nagyon durva homokfúvott felület nem aktívabb, határozottan kisebb a pácolási sebessége, mint egy kevésbé durva homokfúvásé. A felület elektrokémiai reakcióképessége és geometriai állapota, tehát a foszfátozás előtti alapfém felületének állapot fontos tényező a kívánt védelmi minőség szempontjából. Az acél különböző hőkezelései során keletkező különböző mikrostruktúráknak a foszfátbevonatok képződésére gyakorolt hatásai is különbözőek, az acél különböző mikroszerkezeteihez kapcsolódó elektrokémiai reakcióképessége nagymértékben befolyásolja a foszfátrétegek morfológiáját és tulajdonságait. Két fémfelület azonos elektrokémiai reaktivitása esetén is az aktív helyek eloszlása, például két különböző mennyiségű zárványt tartalmazó felület, nagyon fontos hatással van a kicsapódott foszfátok morfológiájára és tulajdonságaira [62]. A zsírtalanítási lépésben nem eltávolított szénnel szennyezett acéllemezen nem képződhet cink-foszfát bevonat a maradék szénen tartalmazó részen [71].

## **XI. A hőkezelés és a megmunkálás hatása a foszfátozhatóságra**

A termikus vagy termokémiai kezelések heterogén fázisok képződését okozzák, amelyek általában megváltoztatják a szemcseméretet. Mivel a kezdeti pácoló reakció a foszfátozás során elsősorban a szemcsehatárokon történik, a szemcsék mérete a foszfátozást befolyásoló fontos tényezővé válik. A hőkezelés során a heterogén ötvözetek alkotóelemeinek eloszlása változhat, és attól függően, hogy a felület katódos és anódos helyei milyenek lesznek, változik a foszfátozhatóság. A hideghengerlés során megnövekedett deformáció és a magas kezelési hőmérséklet kedvez a foszfátbevonat kialakulásának jó felületi fedés mellett, amíg a hőkezelés gyors hőmérséklet-emelkedése kedvezőtlen állapotot eredményez. A felületkeményítést célzó folyamatokat követő temperálási kezelések is jelentős hatással vannak az acél foszfátozási reakciójára. A megmunkált felületek nagyon könnyen, nagyon gyors lerakódási reakciósebességgel foszfátozhatók [98].

## XII. A foszfátózási folyamat paramétereinek hatása

A foszfátózási folyamatok végrehajthatóak merítő és szóró eljárással is, illetve a kettő technológia együttes alkalmazásával. A megfelelő módszer kiválasztása során mérlegelni kell a két technológia előnyeit és hátrányait, a kezelendő munkadarabok méreteit, alakját, a rendelkezésre álló helyet, erőforrásokat. A szóró eljárás előnyös, ha rövid kezelési időkre van lehetőség, habár nagyobb termelési területet és speciális berendezések szükségesek a berendezés kialakításához. A mártó eljárás lassabb folyamat, hosszabb kezelési idővel, de egyenletes bevonatminőséget biztosít és sokkal kisebb termelési területre van szükség a berendezés kialakításához. A merítő eljárásban hamarabb elhasználnak a fürdők a felhalmozódó szennyeződések miatt, mint a szóró eljárásban. Gazdaságossági szempontokból a kisebb darabokat előnyös mártó, a nagyobb darabokat szóró eljárással felület-előkezelni. Az autógyártásban elterjedten alkalmazzák a kettő módszer kombinációját, kihasználva azok egyedi előnyös tulajdonságait. A foszfátózó oldat összetétele és összetevőinek koncentrációja határozza meg a képződött bevonatok jellegét. A gyorsított foszfátfürdőkben a nehézfém-ionok magasabb koncentrációja jobb védőbevonatot eredményez [135]. A fürdő savasságát, mint a szabad sav (**FA**), összesség (TA) és ezek aránya (**FA/TA**) a szükséges optimális szinten kell tartani a jó minőségű bevonatok elérése érdekében. Az összes savtartalom növekedése általában nagyobb bevonattömeget eredményez, de a szabad sav értéke kritikusnak tekinthető, mivel a jelen lévő szabad foszforsav kezdeti maró hatása a pácolási reakcióban a foszfátbevonat kialakulásának alapja. Mivel az oldható primer foszfát átalakulása oldhatatlan nehézfém-tercier foszfáttá a foszforsav regenerációjával megy végbe, bizonyos mennyiségű szabad foszforsavnak jelen kell lennie a hidrolízis visszaszorításához, a fürdő stabilan tartásához, így a hatékony foszfát bevonat lerakódáshoz. A szabad  $P_2O_5$  a fürdőben lévő szabad foszforsav formájában van jelen. Az összes  $P_2O_5$  a szabad és a kötött tartalom, a kötött  $P_2O_5$  a foszfátózó oldattól függően cinkhez vagy mangánhoz kapcsolódik. A magasabb hőmérséklet kedvez a terciér foszfátok rövidebb idő alatti kicsapódásának, ezért nagyobb mennyiségű foszforsav szükséges a magasabb hőmérsékleten működő fürdőkhez. Ezzel szemben a szobahőmérsékleten üzemeltetett foszfátózó fürdőknél valószínűbb a savasság növekedésének lehetősége a folyamatos üzemelés során, amit általában semlegesítenek a fürdőben található fémion karbonátjának hozzáadásával, ami bevonatot képez (pl.: cink-karbonát cink-foszfát fürdőben) [135]. Ezért a munkahőmérséklettől és a fürdőben lévő összetevők koncentrációjától függően a szabad foszforsav tartalmat úgy kell megválasztani, hogy fenntartsa az egyensúlyi feltételeket. A túl sok foszforsav nemcsak károsítja a bevonat kialakulását, hanem túlzott fémvesztéshez is vezet, mivel a fürdő az

eltolódott disszociációs egyensúly miatt erősen pácoló és vasoldó hatású lesz. A foszfát réteg felépülési sebessége lecsökken, az fürdőben megnő az iszap mennyisége. Alacsony foszforsav koncentrációnál az acélon lassan játszódik le a pácolási reakció, az oldatból szekunder és terciér foszfátok válnak ki a, ami szintén megnövekedett iszapképződéssel jár. Ha a vas kioldódása az acélból a foszfátózás során nem elegendő, magas Zn/P arányú kevert kristályok nőnek az acél felületén, míg, ha az oldódás megfelelő és az oldat vaskoncentrációja megnő, a foszfofillit szabad kiválása válik uralkodóvá, és alacsonyabb Zn/P arányú foszfátkristályok nőnek. A fürdő kezdeti pH és az összes szabad foszforsav elfogyasztása utáni pH között lévő különbség csökkentése a foszfátózási folyamat felgyorsulásához vezet. Ha a fürdő pH értéke a foszfátózási folyamat alatt az előírt értéket túllépi, a foszfátréteg képződése csökken és a réteg visszaoldódása nő. A teljes és szabad savtartalom csökkentése puffer adalékkal megakadályozza a cinkbevonat jelentős feloldódását a horganyzott acélok foszfátózása során. A gyorsító koncentrációjának növelése hozzájárul a jobb bevonatképzéshez, a túl magas koncentráció a fémfelület passzivációját okozhatja, és gátolhatja a kristálynövekedést. A fürdő vastartalma nagyon kritikus. Bár kis mennyiségű vas sók kedveznek a foszfát kicsapódásnak a korróziós teljesítményt nagymértékben befolyásolja, mivel megnő a vas aránya a bevonatban. A vas(II) kedvezőtlen hatása általában komplexképző szerek hozzáadásával csökkenthető, a vas(II) és a vas(III) aránya az oldatban a „futó” rozsdásodási hajlamhoz kapcsolódik. Ennek gyakorisága és intenzitása növekszik, ahogy az oldatban a vas(III)/vas(II) arány csökken [98]. Trikationos foszfátoldatban kezelt cinkbevonatos acél felületén kialakult bevonat korrózióállóság nő, ha a mangán koncentráció nő a fürdőben, de a nikkkel koncentrációjának növekedésével csökken [102].

### **XIII. A fémfelület struktúrájának hatása a foszfátózási reakciókra**

A fémfelület struktúrájának is megvan a saját hatása, ami ugyanolyan fontos, mint az anyagösszetétel. Minél nagyobb a felületi érdesség annál nagyobb a látszólagos felületi egységre számított rétegtömeg és annál rövidebb kezelési időre van szükség. A felületi érdesség növelése összefügg a bevonati struktúra finomságának növekedésével, mivel a sima felületek rosszabbul reagálnak a foszfátózásra. Ha a felületen nagy számban fordulnak elő bemélyedések és repedések, akkor a foszfátózás során a savas marás erőteljesebb lesz és ez a réteg erősebb tapadását eredményezi. A mérési adatok szerint a foszfátózhatóság a felületi érdesség növelésével fokozható, a legtöbb esetben a 0,76-1,77  $\mu\text{m}$  felületi érdesség az elfogadható. A foszfátréteg növekedéséről általában az epitaxális növekedési elméletet (kristály rétegre kristályosodó következő kristály réteg) követi, a szakirodalmak röntgen

diffrakcióval egyértelműen kimutatták ezt acélon [102]. A szilárd foszfátok kiválása mindig a rendszer azon részén legerősebb, ahol a koncentráció és pH változások a legnagyobbak, vagyis a fém/oldat határzónában. Ez magyarázza, hogy a kristályos foszfátréteg az alapfém felületéhez erősen tapad. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kimutatták, hogy az alapfém szövetszerkezete, hengerlési vagy egyéb, hidegalakítási textúrája bizonyos irányító hatást gyakorol a vasfelületen kialakuló foszfát kristályok elrendeződésére. A szóró kialakítású foszfátózás során a felülettel folyamatosan érintkező foszfátózó oldat segítségével alacsonyabb hőmérsékleten és gyorsabban kialakul azonos tulajdonságokkal rendelkező konverziós foszfátréteg. A szóró eljárások során a foszfátfürdő keveredése, mozgása és ez által a levegő oxigénjével való érintkeztetés valósul meg. A levegő oxigénje könnyen oxidálja a foszfátózó oldatban lévő  $\text{Fe}^{2+}$  ionokat, amelyek ezután  $\text{FePO}_4$  iszapformában kicsapódnak a fürdőből. A folyamatos intenzív szórásakor az ionokban elszegényedő oldat helyét friss foszfátózó oldat veszi át, emiatt a rétegeképződés felgyorsulása tapasztalható. Mártó eljárásnál a kádba vezetett sűrített levegő befúvatása alkalmas a  $\text{Fe}^{2+}$  ionok oxidációjára és elősegíti a folyamatos ioncserélődést foszfátózó oldat és fém határfelületén. A vas vagy acél összetétele még sincs akkora hatással a cinkfoszfátózásra, mint maga a felület minősége. Az acél lágyítása vagy hideg hengerlése után a felületen maradó, átkristályosodó fölös szén gyenge korróziós ellenálló képességet fog eredményezni. Ez a maradék szén a felületen, a piacon kapható legtöbb enyhén lúgos tisztítószerrel nem távolítható el hatékonyan, ezért a termelésben használt acélok felületi maradék szén tartalmát szabályozottan alacsony szinten kell tartani. Az erősen megmunkált felületek általában kevésbé reakcióképesek, és foltos bevonatokhoz vezetnek. A felület szórása (homok, szemcse, sörét) nagyban leegyszerűsíti a felület-előkezelést és egyenletes, jól fedő, finom foszfát bevonatot ad. Az erős savakat vagy erős lúgokat használó tisztítási műveletek után a fémfelületek hajlamosak túl nagy foszfátkristályok képződésére, amelyek nem fedik be teljesen a fémfelületet, és ezért gyengébb korrózióállóságot mutatnak, különösen akkor, ha az öblítés nem megfelelő az előkészítő kezelés és a foszfátózás között [72,98].

#### 2.2.2.5 Felületek foszfátózásának jövője

Az elmúlt években jelentős fejlesztések történtek fém felület-előkezelés területén, ami lehetővé tette az autóiparban a gyártóknak a hagyományoktól trikationos előkezelés kiváltásának lehetőségét. Ezek jelentősen megváltozott, új technológiák lehetővé teszik a gyártók számára jelentős működési költségek megtakarítását az energia területén, vízfogyasztás, iszap elhelyezés és szennyvíz kezelés területén az elfogadható korróziós

tulajdonságok romlása vagy festék tapadás csökkenése nélkül [63]. A cirkónium tartalmú bevonatok mentesek nehézfémektől és foszfáttól, nem igényelnek fűtött fürdőket [38,44].

### 2.3 Öblítések

Az öblítés fő feladata a felesleges vegyszer eltávolítása a fémfelületről, és ezáltal elkerülhető a szennyeződés a következő szakaszokban. A fürdőket a városi vízellátásból származó víz hozzáadásával, vagy ionmentesített víz hozzáadásával lehet az állandó vízszint tartásához kézzel vagy automatikusan utántölteni, az ionmentes vagy RO víz előnyös a kalcium- és magnéziumsók kicsapódásának megakadályozása érdekében [61]. A felület-előkezelések hatására extrém aktívvá váló fémfelületek öblítésénél szabályozni kell az öblítővíz keménységét, lúgosságát, pH-értékét, hőmérsékletét és vezetőképességét. A túl meleg öblítés megkötheti a visszamaradt vegyszereket, és azok a foszfátkristályokhoz tapadnak, ami érdes bevonatot eredményezhet, a bevonat fehéres megjelenésű lesz és kisebb lesz a korrózióval szembeni ellenállása [115]. Az aktiváló lépés hatása, ezzel együtt a bevonat rétegtömege, a fürdő készítéséhez használt víz minőségétől is függ, emiatt ioncserélt vagy sótalánított vizet kell használni. A foszfátózás utáni a felületet alaposan öblíteni kell, az utolsó öblítőben (CED festés előtt) a sómentes víz minőségét és alacsony vezetőképességét visszaforgatással és állandó tisztítással kell biztosítani. Az öblített munkadarabról lecsepegő víz vezetőképességének 25  $\mu\text{S}/\text{cm}$  érték alatt kell maradnia, hogy elkerülhető legyen a festékfürdő idegen ionokkal történő szennyeződése, amelyek a festékfilm hólyagosodását okozhatják [115,151]. Az öblítőfürdők, illetve az előkészített víz tárolására szolgáló tartályok baktérium-, és algamentességét gombaölő szerekkel vagy  $\text{H}_2\text{O}_2$  kezeléssel (1000 - 2000 ppm) lehet biztosítani.

### 2.4 Foszfátózott felület festése elektroforetikusan leválasztott festékekkel

A járműgyártásban alkalmazott festési eljárások közül a legelterjedtebb alapozó-festési eljárás az elektroforetikus eljárások közül a kataforetikus mártófestés (Cataphoretic Electrodeposition CED/ Kataphorische Tauchlackierung KTL\*). A festékfürdőbe mártott munkadarabot katódként kapcsoljuk egy egyenáramú áramkörbe. A festés feltétele, hogy a festendő felület elektromosan vezetőképese legyen [30,128].

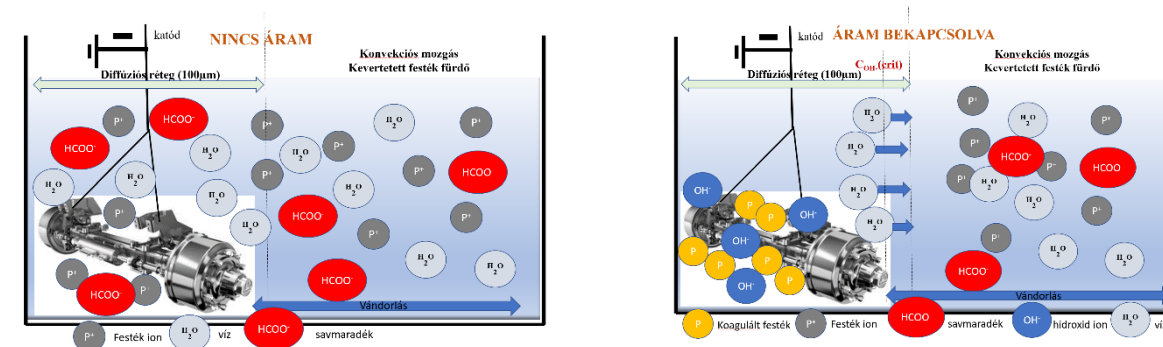
---

\**Elektroforézis: Különböző elektroforetikus mozgékonysággal rendelkező részecskék (ionok vagy felületi töltéssel rendelkező részecskék) az elektromos erőtérben különböző sebességgel mozognak, vándorolnak [29]*



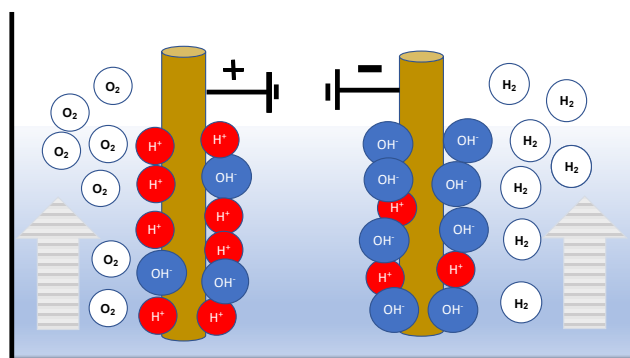
A festés során az áramforrásra kapcsolódó munkadarab felületén elindul a víz elektrolízise, a katódon  $\text{OH}^-$  ionok és hidrogén gáz képződik. Az  $\text{OH}^-$  ionok a határrétegben pH eltolódást eredményeznek, a munkadarab felülete ellúgosodik,  $\text{pH}=11-13$  tartományban a vízben diszpergált festék koagulál és a felületet egyenletes festékréteg vonja be (10. ábra). Az egyenletes réteg oka a kialakult festékfilm elektromos ellenállásának egyenletes növekedése. Állandó feszültség mellett leáll a víz elektrolízise, csökken az áramfelvétel és a vastagodó réteg hatására kevesebb  $\text{OH}^-$  ion képződik. A nedves filmet hőkezeléssel térhálósítjuk (beégetés), ettől egy vékony, ellenálló festékréteg alakul ki [104]. A kataforetikus festék kötőanyagjai olyan polimerek, amelyek a savas vagy enyhén lúgos pH-jú közegben oldódnak, vagy diszpergálódnak és a katód erősen lúgos közegében kicsapódnak. Töltésüket elvesztve kiválnak a festékből és a munkadarabon filmet képeznek (11. ábra) [30,104]. Festés közben az egyenfeszültség hatására a munkadarab (katód) és az ellenelektrod (anód) között 5 fő elektrokémiai folyamat játszódik le a diszperz festékfürdőben [12,34,104].

**1. elektroforézis**, az elektromosan pozitívan töltött festékrészecskék vándorlása az elektromos erőter hatására a negatív töltésű katód, azaz a munkadarab felé (9. ábra).



9. ábra: Elektroforézis értelmezése CED festés esetében (Saját készítésű ábra Brüggemann [34] ábrája alapján)

**2. elektrolízis** (vízbontás a munkadarab felületén egyenáram hatására)



10. ábra: Elektrolízis értelmezése CED festés esetében (Saját készítésű ábra Brüggemann[34] ábrája alapján)

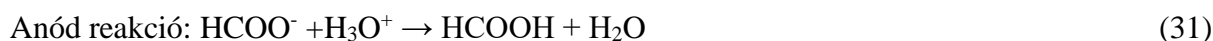
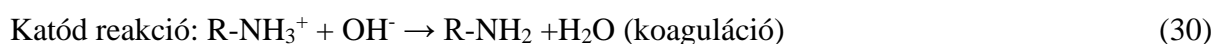
3. **elektrodepozíció**, a lúgos rétegben a festék kicsapódása
4. **elektroozmózis**, elektromos erőter hatására a nedves réteg tömörítése, a víz kiszorítása a festékrétegből
5. **elektrodialízis**, az elektrolíziskor keletkező savak eltávolítása a festékfürdőből

A KTL(CED) festékek kötőanyagok, pigmentek és egyéb adalékanyagok vizes diszperziói, a szilárd és a folyadék összetevők is elektrosztatikusan stabilizáltak. Az alapfelület polaritása (pozitív vagy negatív töltése) alapján kell a festékszempcséket ellentétes töltéssel feltölteni, és vízben diszpergálható állapotba hozni, amely ezt követően egy ellentétes töltésű vezetőképességű hordozóhoz vonzódik. Kataforetikus festés esetén a festékrészecskék pozitívan töltöttek ( $^+R\text{-Polimer-R}^+$ ), a katód negatív töltésű, anaforetikus eljárás esetén a festékrészecskék negatívan töltöttek ( $^-R\text{-Polimer-R}^-$ ), az anód pozitív töltésű, a festékszempcséket hidrát burok veszik körbe. A semlegesített műgyantához emulgeáló szert adagolva, majd kevertetve és ionmentes vízhez csepegtetve (ami tartalmaz savat és felületaktív szert) készül el a kötőanyag emulzió [34]. Az emulgeátorok a hidrofób részükkel kötődnek a semlegesített kötőanyaghoz (micella képződés). Az emulgeátorok vizet kedvelő (hidrofil) külső felének, valamint a víz dipólus tulajdonságának hatására a kötőanyag az őt körülvevő hidrátburokkal együtt a vízben lebeg. Ezt a diszperz rendszert bontjuk meg visszafordíthatatlanul a munkadarab felületén és ez a kicsapódott festék vonja be a festendő fém felületeket [84,104,128]. Az elektroforetikus festési eljárások előnye a többi festési eljárással szemben, hogy az üregekben, sarkokban is egyenletes festékréteg hozható létre, mivel a leválasztott festékfilmnek elektromos ellenállása van, amely a rétegvastagság növekedésével nő, így a festés során az áramvonalak eltolódnak az üregek, illetve a Faraday-kalitka felé [30,34]. Kataforetikus festési eljárás során a pozitívan töltött festékpigment részecskék (melyeket körülvesznek a pozitív töltésű polimer részecskék, valamint a nedvesítőszer és emulgeátorok) választódnak le a negatívan töltött munkadarabra (katód), míg anaforetikus festési eljárás során a negatívan töltött festékrészecskék (11. ábra) választódnak le a pozitívan töltött fémfelületekre (anód) egyenáram hatására [34]. Az elektroforetikus festés során a víz elektromos áram hatására történő vízbontási reakciójában keletkező  $\text{OH}^-$  vagy  $\text{H}^+$  ionok okozzák az oldhatóvá tett kötőanyag koagulációját (töltésmentessé válnak) a fémfelületen. A gyanta oldhatatlanná tétele során (koaguláció) a negatív vagy a pozitív töltésű gyantarészek töltésvesztés után válnak le a fémfelületre. Kataforetikus festés esetén az  $\text{OH}^-$  ionok reakciója a pozitívan töltött kötőanyag molekulákkal, anaforetikus festés esetén a keletkező  $\text{H}^+$  ionok s negatívan töltött kötőanyag molekulákkal reagálnak.

**Kataforetikus eljárás** (munkadarab katódnak kötve) esetén az oldhatatlan epoxi kötőanyagok kovalens kötésű amin csoportot tartalmaznak, így (szerves) savval történő semlegesítéssel lehet oldhatóvá tenni őket.



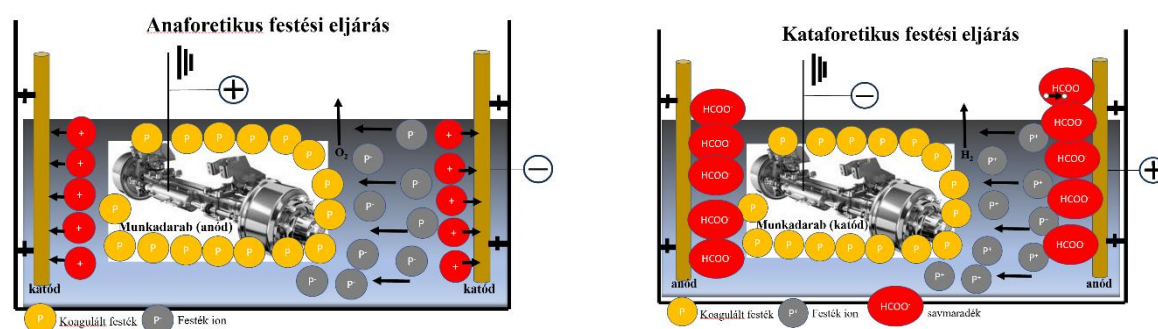
Az  $\text{OH}^-$  ionok megemelik a pH értéket lúgos tartományba (pH= 11-13) a katód környezetében és a vízben emulgeált festék koagulál a katódon (munkadarab) a magas  $\text{OH}^-$  koncentráció okozta pH emelkedés miatt



**Anaforetikus eljárás** esetén a gyanták karboxil csoportokat tartalmaznak, amelyek aminokkal vannak semlegesítve, így vízoldhatóvá téve.



A  $\text{H}^+$  ionok csökkentik a pH értéket savas tartományba (pH=2-3) a karboxil -polimer anionok az anód savas határrétegében kicsapódnak.



11. ábra: Anaforetikus és kataforetikus festési eljárás értelmezése (Saját készítésű ábra)

A járműgyártásban (személygépjármű, mezőgazdasági jármű, közúti szállítójármű, kamion, földmunkagép stb.) elsődleges szempont a bevonatok korrózióállósága a kültéri igénybevétel miatt. Emiatt a leggyakrabban használt kötőanyag epoxi bázisú, illetve az anódon történő oxidáció káros hatásainak kiküszöbölése miatt a munkadarabok a negatív pólusra (katód) (11. ábra) vannak kötve [34,128].

## 2.5 Alapozott felület átfestése bevonó rétegekkel

A mai korszerű alapozó- és fedőfestékek egy vagy két komponensű, fizikai és/vagy kémiai folyamat során száradó fényezőanyagok. Színező és egyéb más pigmentet tartalmaznak, az általuk kialakított védőbevonat a környezeti hatások, a korrózió és az UV-fény lebomlása ellen, elősegíti páratlan színmegtartást biztosít, és sima, hibátlan és egyenletes felületet biztosít. A munkadarabot alapozás után víz- vagy oldószerbázisú fedőbevonattal vonják be, esetenként nedves-nedves eljárással. Nedves-nedves eljárás hiányában a bevonatot lakkozás után hőkezeléssel kikeményítik. Ezek a festékek szobahőmérsékleten több óra alatt száradnak meg, egyes fajtáik pedig nem keményednek át megfelelően. A szárítási hőmérséklet növelésével, 60-80 °C hőmérsékleten és intenzív légáramlás mellett (forszírozott szárítás) viszont kiválóan átkeményednek és jelentősen felgyorsul a száradásuk. A zárt fényezőfülke használatával könnyebben mentesíthető a környezet az egyes rétegek tapadását akadályozó szennyezőanyagoktól (olaj, zsír, szilikon stb.). A legnagyobb értékű berendezések közé tartoznak a korszerű fényező és a szárítófülkék, ahol egy légtérben valósítható meg a festés és a szárítás. Használatuk a korszerű fényezési eljárásokhoz, anyagokhoz nélkülözhetetlen. A megfelelő szellőzéssel, szűréssel ellátott zárt fülkékben a bevonatkészítés és a száradás kritikus fázisaiban nem szennyeződik a bevonat. A korszerű zárt rendszerű, fűtőrendszerrel és szellőző-berendezéssel ellátott fényező-száritófülkék porszűrése kiváló, a környezeti levegőben található szennyeződések több mint 90 %-át eltávolítja a jó minőségű fülke több lépcsős szűrőberendezése. A színes festékbevonatok az iparban jellemzően szórásos technológiával hordják fel a munkadarabok felületére. Az járműiparban a festékszórás levegős szórópisztolyok, festékellátó rendszerek, ahol a festék nyomását festékpumpák állítják elő és automatikus keverőszelepek szabályozzák az összetevők keverési arányát, vagy nagy sebességű forgó harangporlasztók használatával érik el, amelyek lehetnek elektrosztatikusak vagy nem elektrosztatikusak [30]. Automatikus szóráshoz festőrobotok használata szükséges, a kollaboratív robotok betaníthatóak a festési folyamatokra [7].

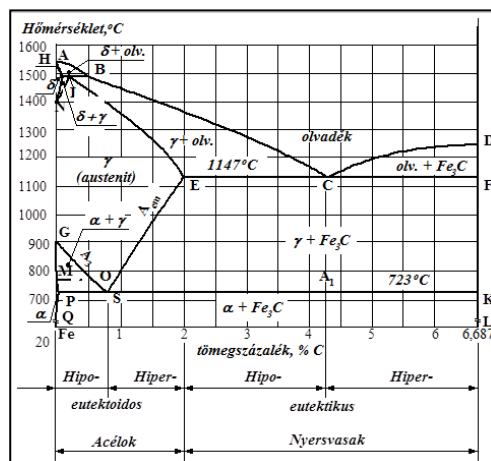
## 2.6 Anyagok

Az autó vagy járműalkatrészek gyártásához használt fő anyagok az acél, alumínium, magnézium, réz, műanyag és szénszál. Az autóiiparban egyre gyakrabban használnak könnyű anyagokat, például alumíniumot vagy magnéziumot az acél és öntöttvas alkatrészek helyettesítésére. A szén-dioxid-kibocsátás minimalizálása érdekében az autók testtömegének csökkentésére irányuló tendencia azonban fokozatosan csökkentette az acél vagy az öntöttvas használatát. A jármű alumíniummal való könnyítése csökkentené az üzemanyag-fogyasztást,

de növelné az anyaggyártásból származó költségeket a hagyományos járművekhez képest [142,143]. Az alacsony széntartalmú acélt és a vasat könnyebb anyagok váltották fel, mint például az alumínium, a nagy szilárdságú acél és a műanyagok. Az alumíniumgyártással kapcsolatos hatások azonban nagyobbak, a vashoz képest alacsonyabb mechanikai tulajdonságokkal (pl. szilárdság, merevség, magas hőmérsékleti teljesítmény, csillapítóképeség) rendelkezik, de előállítási költsége is magasabb [70]. Az a döntés, hogy az alumíniumöntvényeket öntöttvasal vagy az öntöttvasat alumíniumöntvényekkel helyettesítsék, nem mindig racionális, és meg kell előznie az összes tényező alapos elemzésének, mint például: mechanikai tulajdonságok szoba- és magas hőmérsékleten, kopás és anyagkompatibilitás különböző anyagokból készült alkatrészek esetében (galvanikus korrózió), csillapítás és zaj, valamint teljes energiafogyasztás, valamint gyártási költség [56]. Az öntöttvas gyártása energiamegtakarítást jelent az alumíniumöntvényekhez képest, mivel az alumíniumgyártás során az elektrolízishez szükséges energiaigény jóval nagyobb. Az öntöttvas akárhányszor újraolvasztható anélkül, hogy minősége romlana, és alacsonyabbak a gyártási költségei, mint az alumíniumöntvényeknek [57]. A ferrites-perlites mátrixszal (TWDI) rendelkező vékonyfalú gömbgrafitos öntöttvas vagy az auszferrit mátrixú vékonyfalú ausztenizált gömbgrafitos öntöttvas (TWADI) falvastagsága 3 mm vagy kisebb, ezért jelentős vasöntvények lehetnek a jelenlegi alumíniumöntvény alkatrészek helyettesítésére. Az autógyártás mellett jelentős fejlődés ment végbe a közlekedés és a mezőgazdasági járműgyártás területén is, az anyagcserével olyan járművek tömegcsökkentését érik el, mint a teherautók, traktorok és betakarítógépek. Ezeken a területeken azonban a nagy kereslet miatt az acél- és alumíniumöntvények mellett továbbra is a vasöntvények, különösen a gömbgrafitos vas öntvények játsszák a főszerepet. Az öntöttvas falvastagságának csökkentésével megvan a lehetőség arra, hogy az öntöttvasat versenyképessé tegye az öntött alumíniummal szemben a súly tekintetében, miközben megőrzi kiváló mechanikai tulajdonságait [80]. A könnyű teherautó-pótkocsik kerékagyakat és felfüggesztéseket ausztemperált gömbgrafitos öntöttvasból (ADI) gyártják, a szilárdság, merevség, zajcsökkentés, költség- és újrahasznosíthatóság előnyök miatt [76]. Az ausztemperált gömbgrafitos öntöttvas egy gyengén ötvözött és hőkezelt gömbgrafitos öntöttvas, amelynek szövetszerkezete a gömbgrafiton kívül tús bainites ferritből és karbonban dús ausztenitből áll [78]. Az olvadt fémöntvény kovácsolásával (hasonlóan a kovácsolt alumínium öntvények folyamatához) előállított gömbgrafitos öntöttvas mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai még tovább javíthatók [82].

### 2.6.1 Vasötvözetek osztályozása

Ipari felhasználásra a Fe-Fe<sub>3</sub>C egyensúlyi diagramba foglalt ötvözeteknek csak egy kis részét használják. Az acélok (0% <C <2,06%) szövetszerkezetük és az azzal összefüggő szilárdsági tulajdonságaik alapján két csoportra oszthatóak, a választóvonal a C=0,8 % koncentráció, amely esetben lassú hűtéskor a 100% perlit szövetszerkezet a jellemző. 0,8 %-nál kisebb széntartalmú acélok esetében a széntartalom csökkentésével a perlit-tartalom csökken a ferrit-tartalom nő. Mivel a ferrit jól alakítható, így arányosan változik az acél hidegalakíthatósága is. 0,8 %-nál nagyobb széntartalmú acélok esetében az alapszövet a perlit, melynek szemcséit az ausztenit határain kivált szekunder cementit háló veszi körül. A rideg, kemény cementit háló csökkenti a perlit alakváltozó képességét, így az acél keménységét, forgácsoló szerszámok céljaira való alkalmasságát növeli [52,141]. Nyersvasak (2,06% <C <6,687%), a 2%-nál nagyobb széntartalom esetén a vasötvözeteket nyersvasaknak hívják [52,141].



12. ábra: Vasötvözetek osztályozása az egyensúlyi diagram alapján. (Forrás: Tisza, M. [139])

### 2.6.2 Ipari öntöttvasak osztályozása

Az öntöttvasak tulajdonságait az szabja meg, hogy karbon-tartalmuk vegyileg kötött állapotban vagy grafit alakjában van-e jelen szövetszerkezetükben. A **szürkevas** a korbont jellemzően grafit formájában tartalmazza. A szürkevas tulajdonságait a grafit minősége határozza meg, de minden szürkevas jól forgácsolható. A szürkevas ideális szövetszerkezete perlit + grafit. **Fehérvas** a korbont vaskarbidként, kötött formában tartalmazza. Tulajdonságait a ledeburit jellege határozza meg, igen kemény, rideg, tehát kopásálló, ütéseknél ki nem tett alkatrészek készítésére alkalmas. **Öntöttvasnak** nevezzük a 2,06-6,67% közötti C tartalmú vas-szén ötvözeteket, mely szén, szilíciumot, mangánt, foszfort, ként és más összetevőket tartalmaz, a szén grafit vagy cementit alakjában van jelen az ötvözetben. A szén tényleges formája az öntvény lehülési sebességétől függ, a lassú lehülés grafitkiválással

jár. Ötvözők hozzáadása is szerepet játszik: a szilícium a grafit kiválását segíti, a mangán pedig stabilizálja a cementitet. A gyakorlatban használt öntöttvasak 3,5-4,5% szenet tartalmaznak, ez az eutektikus összetétel közelébe esik [52]. Az öntöttvas öntési zsugorodása csekély, könnyen kitölti a formát, lehülés után könnyen megmunkálható. Az öntöttvas a magas széntartalom miatt jó korrózióállósággal rendelkezik és jól csillapítja a rezgéseket. Az öntöttvas hátránya, hogy szilárdsága az acélnál jóval kisebb, rideg anyag, folyás nélkül, azonnal törik. Nyomószilárdsága sokkal nagyobb húzószilárdságánál. A gömbgrafit kialakulásához az olvadékból kikristályosodó grafit felületi feszültségét kell megnövelni, ezért a folyékony öntöttvashoz magnéziumot adagolnak, amelyek hatására a grafit gömb vagy ahhoz hasonló alakban kristályosodik ki [40]. A gömbgrafitos öntöttvasak mechanikai tulajdonságai a fémes szövetszerkezettől függenek elsősorban, kevésbé a grafittól. Ezért az acélokhoz alkalmazott összes hőkezelési eljárás (normalizálás, nemesítés, termokémiai kezelése, felületi edzés stb.) a gömbgrafitos öntöttvasakra is jól alkalmazhatóak. Az öntöttvasak két, járműipari felhasználás szempontjából fontos fajtája, a szürke vasöntvény, amely lemezes grafitot tartalmaz. A másik a gömbgrafitos vasöntvény, amelyben kivált szén alakja gömb, emiatt a szilárdsága lényegesen meghaladja a szürkeöntvényét, vetekszik bizonyos acélfajtákkal. Az öntöttvasak, az adott felhasználáshoz való kiválasztásának szempontjai az alkatrész igénybevétele és a méretek függvényében meghatározott szilárdság, az igénybevétel jellegéből becsült minimális nyúlás (dinamikus hatás), koptató hatás esetében a keménység és a kopásállóság, az öntvény alakja, falvastagsága és a megmunkálhatósági kritériumok [56, 57, 76, 80].

### 2.6.3 Alumínium és ötvözetek

A tulajdonságok közül kiemelkedik a korrózióállósága, amelyet a felületen képződő, magas olvadáspontú, jól tapadó és kémiai hatásoknak jól ellenálló, az alapfémhez jól tapadó, tömör oxidhártya ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) segít elő. Az alumínium felületen középpontos, köbös rendszerben kristályosodik, ezért képlékeny alakíthatósága jó, de nyúlása közel 50%-kal nagyobb, mint a lágyacélé. Sűrűsége az acélokhöz képest kicsi:  $2,7 \text{ kg/dm}^3$ . Alacsony az olvadáspontja ( $660^\circ\text{C}$ ), amely az öntészeti technológiáknál előnyös. Jó hővezető. Szilárdsága ugyanakkor rendkívül kicsi, folyáshatára, szakítószilárdsága és keménysége a lágyacélénak alig egynegyede, emiatt szilárdságát ötvözéssel javítják. Az alumínium fő ötvözőelemei a réz (Cu) a magnézium (Mg), a szilícium (Si), valamint a mangán (Mn) és a cink (Zn) és a nikkel (Ni). Az ötvözők növelik a szinalumínium szilárdságát, de csökkentik az olvadáspontját, a hő és villamos vezetőképességét. Az alumíniumötvözetek három fő típusból állnak, ezek

adalékanyagként réz-, magnézium- és szilícium-magnézium-keverékeket tartalmaznak. Alumínium ötvözetek esetében a szilárdság javítható ötvözéssel (Cu, Mg, Si) ötvözők alkalmazásával, valamint nemesítéssel, az alakítható ötvözeteknél a szilárdság tovább javítható képlékeny alakítással (kovácsolás) is. Az ipari alumínium ötvözetek esetében megkülönböztetünk alakítható és az öntészeti ötvözeteket [157,158]. Az alumíniumötvözetek alakításának a célja a geometriai alak és méret létrehozás mellett a szilárdság növelése és az öntvények durva szemcseszerkezetének a finomítása. Az alakítható alumíniumötvözetek fő ötvözői a réz (Cu), a mangán (Mn) és a magnézium (Mg), mivel ezek a fémek az alumíniummal szilárd oldatokat alkotnak. Az alakítható alumíniumlemezek ötvözeteinek vegyi összetételét az EN 573-3:1995 sz. szabvány tartalmazza. A nem nemesíthető ötvözetek mechanikai tulajdonságait hőkezeléssel nem lehet javítani, de ötvözéssel és alakítással is jelentős szilárdságnövekedés érhető el. A nemesíthető és alakítható ötvözetek alkalmazhatók kovácsolt és sajtoló termékek készítésére [157,158]. Az alakítható alumínium ötvözetek szabványos jelölése: **EN AW**. A járműgyártásban #5000 (Mg=4~5%) sorozatot használják, és ezzel párhuzamosan a #6000 (Si=1~2%, Mg~1%) sorozat használata is növekszik [105]. Az alumíniumlemez ötvözetek közül az úgynevezett természetesen keményedő #5000 AlMg ötvözetek szilárdságnövekedését képlékenyalakítással, hengerléssel, a kikeményíthető, AlMgSi típusú, #6000-es ötvözetek szilárdságát viszont hőkezeléssel biztosítják. A jelentősen nagyobb szilárdságot a kikeményíthető, AlCu típusú #2000 (Cu=2~5%) és az AlZn típusú #7000 ötvözetekkel lehet biztosítani [157]. Korrózióállósága #5000 AlMg ötvözeteknek a legjobb, a #2000 a legrosszabb a felületen kialakuló galvánelem miatt. A legjobban foszfátozható #2000 a legrosszabbul pedig #6000 [37,88]. Az öntészeti alumínium ötvözeteknek három csoportja van, a szilumin (Al-Si ötvözetek), a hidronárium (Al-Mg ötvözetek) és a dural (Al-Cu) ötvözetek. A legjobban önthetőek a szilumin csoportba tartozó ötvözetek, Al-Si és az Al-Si-Mg ötvözetek. Zsugorodásuk (1-1,15%) kisebb, mint a többi ötvözeté (1,25-1,5%), szilárdsági tulajdonságaik jobbak a többi öntészeti alumínium ötvözetnél. A második öntészeti alumínium csoport, az Al-Mg ötvözetek az alakítható ötvözetek önthető változatai, Al-Mg-Si és az Al-Mg-Mn ötvözetrendszerek. Valamennyi fajtára a jó korrózióállóság jellemző. A harmadik öntészeti alumínium csoport fő típusai az Al-Cu és az Al-Cu-Ni ötvözetek. Ezek a legkevésbé hajlamosak az öntésnél a fogyási üregek (lunkerek) képződésére, jó hővezető képesség és bizonyos fokig jó hőállóság jellemzi a csoportot [157]. Az önthető alumínium ötvözetek szabványos (EN1706 szabvány) jelölése: **EN AC**



### 3. CÉLKITŰZÉSEK

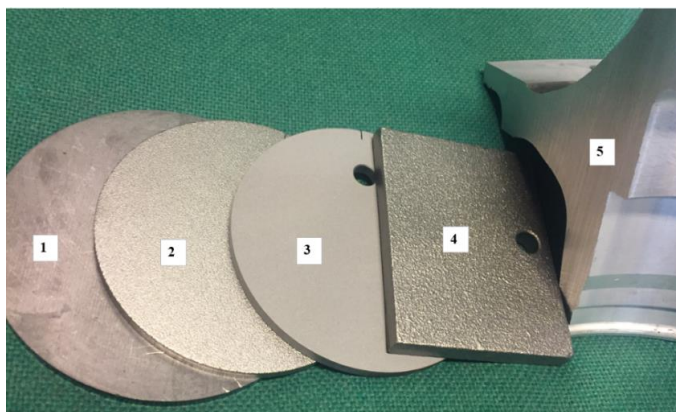
---

A kutatásaim célja, hogy az iparban előforduló komplex, azaz többféle alapfémből összeállított járműipari felépítmények felületkezelését megvizsgáljam abból a szempontból, hogy egyes alapfémek milyen hatással vannak egy másik alapfémre, ha együttesen kerülnek a felület-előkezelő sorokra, illetve az egyedi beállítású vagy multimetál felület-előkezelő technológiai sorok egyes paraméterei hogyan hatnak ezeknek a komplex munkadaraboknak a részegységeire. Ezek a komplex munkadarabok több alapfémből állnak és többféle technológiai folyamaton esnek át, amelyek különböző hatással vannak a felületükön kialakult korrózióvédő bevonatokra. A szakirodalom leírja a különböző alapfémek egyedi korrózióvédő bevonatolását, de a többféle anyagból összeállított munkadarabok felület-előkezelésekről nem áll rendelkezésre elegendő adat. Kutatásaim fókuszra az alapfémek felületén kialakult cinkfoszfát rétegek összetételének és morfológiájának megismerésére irányul, azonban a komplex bevonat értékeléséhez egyes esetekben elektroforetikus leválasztott festékréteget is vittem fel a cinkfoszfát konverziós rétegre. Ennek a festékrétegnek a hatását kutatásaim során nem vizsgáltam, csak a többrétegű bevonat részeként a korróziós teljesítményt értékeltem. A kutatásaimhoz alapfém mintaként a járműgyártásban gyakran használt acél-, vas-, alumínium fémeket, illetve ötvözeteket választottam. Az acél mintákon a különböző mechanikai felület-előkezelés által okozott felületi érdesség és a felületen létrehozott cinkfoszfát bevonat struktúrájának és összetételének az összefüggéseit vizsgálom. Az acél és alumínium mintákon végzett együttes vizsgálatok célja az volt, hogy igazoljuk vagy cáfoljuk a szakirodalomban leírt következtetéseket, miszerint fluorid adagolás nélkül a vas-és acél alapfémek foszfátosására beállított sorokon a vas és acél felületekkel együtt kezelt alumínium felületeken nem képződik kristályos cinkfoszfát réteg, illetve következő lépésben vizsgálom a cinkfoszfátosási lépésben használt gyorsító fajtájának vagy adagolási mennyiségének változtatása befolyását a rétegeképzési folyamatra. A vasöntvények közül a gömbgrafitos öntöttvas viselkedését vizsgálom különböző gyorsító alkalmazása esetén, illetve a felületén létrehozott többrétegű bevonat korróziógátló képességét. Legvégül összevetem az alkalmazott összes alapfém felületén, egy azonos technológia lépésben és technológiai beállítás között, a felületeken létrejött konverziós réteg tulajdonságait. Céлом volt még, hogy minden kísérlet ipari körülmények között legyen végrehajtva, mivel „az elmélet és a gyakorlat között elméletileg nincs különbség, de a gyakorlatban van” (*BPW technológusainak jelmondata*), illetve olyan vizsgálatokat mutassak be és használjak a kísérletek során, amelyek a legtöbb járműipari cégnél elérhetők és a termelési folyamatokban is gyors, könnyen értelmezhető mérési eredményeket tudnak szolgáltatni a mérnöki döntésekhez.

## 4. KISÉRLETI RÉSZ

### 4.1 A kutatáshoz felhasznált fém alapanyagok bemutatása

A kísérletekhez a járműgyártásban gyakran használt alapfémeket választottam és a napi gyártás során használt gépekkel, szerszámokkal és az alkalmazott műveletekkel (lézervágás, fűrészelés, gépi és kézi szemcseszórás) alakítottuk ki a kutatáshoz használt mintákat, ezzel is szimulálva a gyártási folyamatokban az alapfémre érő mechanikai hatásokat és a felületre kerülő szennyező anyagokat (13.ábra).



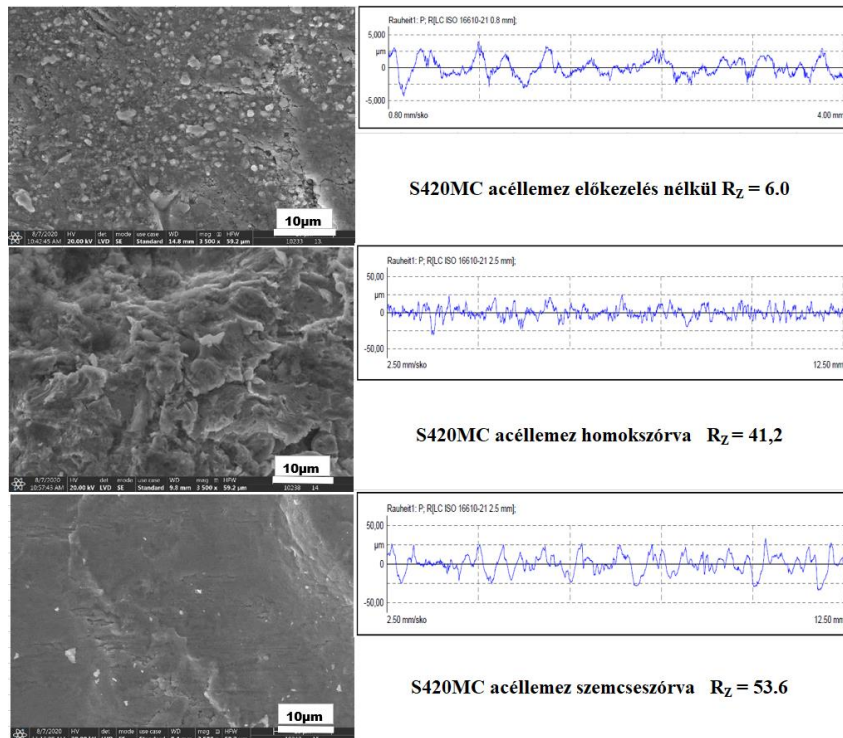
**13. ábra:** S40MC acéllemezek, nyers felülettel (1.minta), a különböző mechanikai felület-előkezelések után (2. minta szemcseszórás, 3.minta homokszórás), gömbgrafitos öntöttvas lemez (4.minta), kovácsolt alumínium öntvény darab (5.minta)

#### 4.1.1 S420MC acéllemez

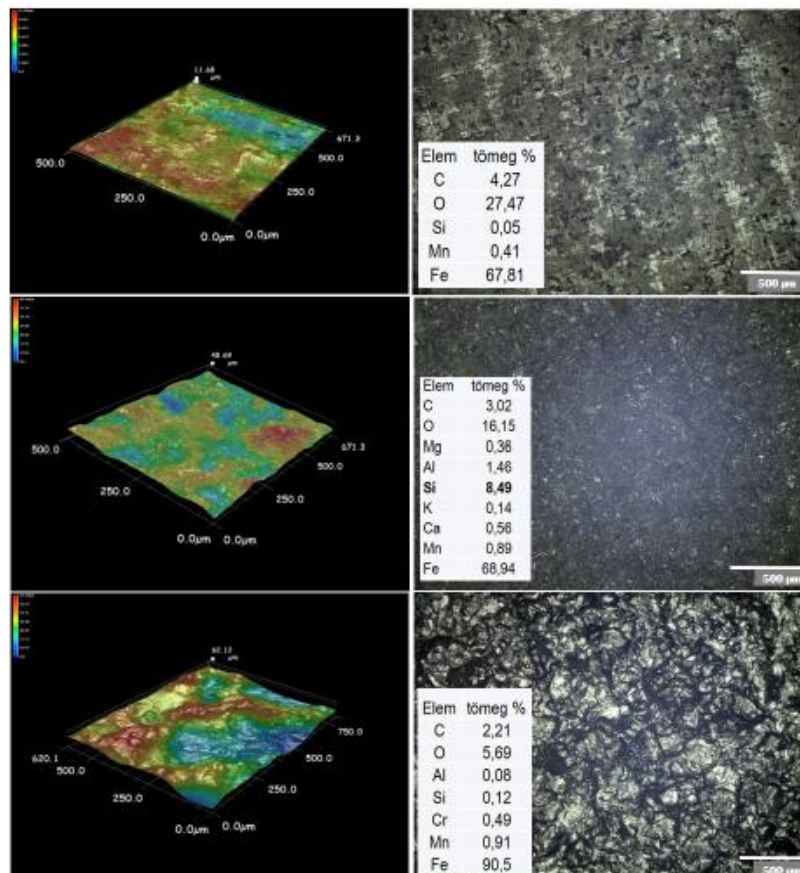
Nagy szilárdságú, melegen hengerelt, hidegen alakított, alacsony ötvözőtartalmú, normalizált acél. A termomechanikus hengerléssel előállított finomszemcsés szerkezetű, jó mechanikai és hidegalakítási jellemzőkkel rendelkező acél, kiváló hajlítási és vágási jellemzőkkel, amely valamennyi szabványos módon hegeszthető és könnyen forgácsolható. A kísérletekhez nyers, homokszórt, szemcseszórt felületekkel rendelkező mintalemezeket használtam (14. ábra).  
Mechanikai jellemzők: Folyáshatár  $R_{EH}$ = min. 420 MPa; Szakítószilárdság  $R_m$ = 480-620 MPa



**14. ábra:** S40MC acéllemezek felülete a különböző mechanikai felület-előkezelések után



15. ábra: Különböző mechanikai felület-előkezeléssel előkészített S40MC acéllemezek felületi struktúrája SEM felvételeken és a felületi érdesség profilogram



16. ábra: Különböző mechanikai felület-előkezeléssel előkészített S40MC acéllemezek felületi struktúrája LM felvételeken és a felület összetétele EDX méréssel

1. táblázat: S420MC acél alapfém kémiai összetétele (OES) [tömeg %]

	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
1.	98,8	0,0750	0,0118	0,96	<0,0040	0,0048	0,0287	<0,0040	0,0068	0,0405
2.	98,8	0,0764	0,0152	0,969	<0,0040	0,0052	0,0289	<0,0040	0,0100	0,0413
3.	98,8	0,0759	0,0083	0,977	<0,0040	0,0054	0,0288	<0,0040	0,0053	0,0393
átlag	98,8	0,0758	0,0118	0,969	<0,0040	0,0051	0,0288	<0,0040	0,0074	0,0404

A felület szemcseszórása ERVIN AMASTEEL (44HRC) szemcsével, automata szemcseszóró berendezésben történt. A szórómotorok (8db) fordulatszáma 2.900/perc, a szórási sebesség 0,9 m/perc volt. A szóranyag kémia összetétele C= 0,85-1,20%, Mn= 0,35-1,20%, Si = 0.40-1,50%, S= max. 0,05%, P= max. 0,05% volt. A felület homokszórása 0.1-1,0 mm szemcsefinomságú szóróhomokkal, kézi berendezéssel történt. Az EDX mérési eredmények (16. ábra) között megjelenő Al, Ca, K nyomok és a megemelkedett Si szint a szóróhomok felületen maradt nyomaira utal. A szóróhomok természetes szennyezői lehetnek a földpátok ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , a mész ( $\text{CaCO}_3$ ), a dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , egyebek ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}+\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ). A fénymikroszkópos képeken (16. ábra) látható a két mechanikai felület-előkezelés közötti felületi struktúra különbsége. Habár mindkét módszerrel el lehet érni a felület érdesítését a megfelelő festékréteg tapadáshoz, de a két szóróanyaggal különböző mikrogeometriájú felület keletkezik, ami különböző struktúrájú foszfátréteg kialakulását okozza.

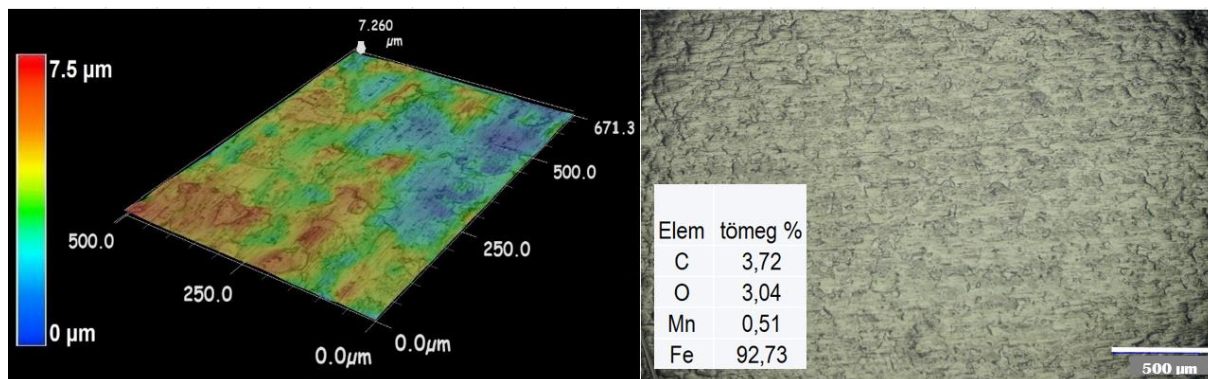
#### 4.1.2. SAE 1008/1010 (AISI 1008/1010) CRS acéllemez

R46 (Gyártó: Q-Lab) acéllemez alacsony széntartalmú, hidegen hengerelt (CRS) szabványos mintalemez 0.81 mm vastagságú, 102 x 152 mm méretben. Az AISI 1008/1010 acél ideális autókarosszériákhoz, az ipari gyakorlatban a minőség-ellenőrzésben használt szabványos mintalemezek alapanyaga is (17. ábra). A kísérletekhez a Q-Panel mintalemezeket használtuk, melynek OES mérés szerinti összetételét a 2. táblázat tartalmazza, a felület struktúrája és összetétele EDX mérés alapján a 18. ábrán látható.

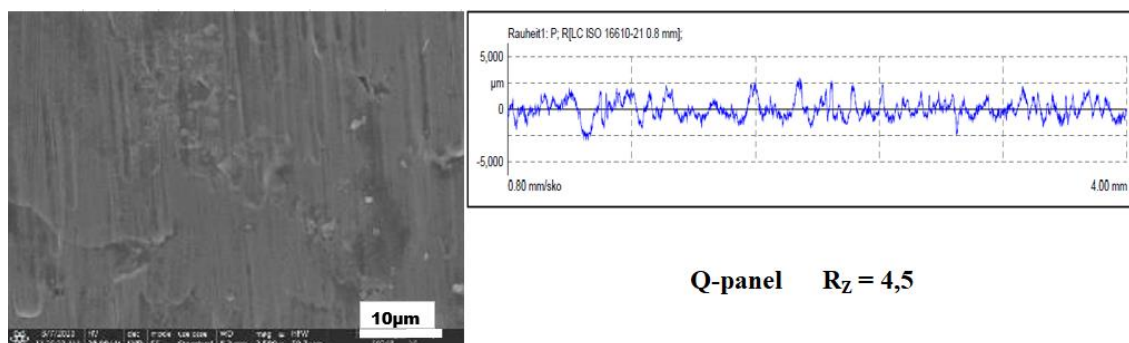


17. ábra: SAE 1008/1010 acéllemezek





18. ábra: Q-Panel acéllemez felületi struktúrája LM felvételeken és a felület összetétele EDX méréssel



19. ábra: Q-Panel felületi struktúrája SEM felvételeken és a felületi érdesség profilogram

2. táblázat: Q-Panel alapfém kémiai összetétele (OES) [tömeg %]

tömeg %	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
1.	99.22	0.0734	0.0146	0.355	0.0067	0.0095	0.0837	0.0076	0.0245	0.0394
2.	99.22	0.0756	0.0125	0.359	0.0058	0.0102	0.0830	0.0081	0.0246	0.0397
3.	99.22	0.0769	0.0129	0.361	0.0069	0.0098	0.0843	0.0081	0.0236	0.0394
mean	99.22	0.0753	0.0133	0.359	0.0065	0.0098	0.0836	0.0080	0.0242	0.0395

#### 4.1.4 Gömbgrafitos vasöntvény lemez

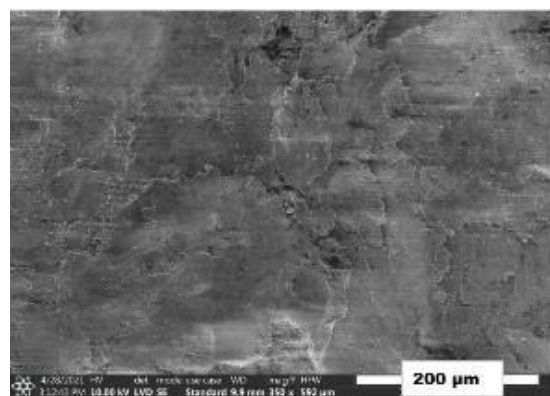
EN-GJS-450-10 (5.3107) gömbgrafitos öntvény, a leggyakrabban használt öntvény az acélöntvények mellett a járműgyártásban. Mechanikai tulajdonságok: Szakítószilárdság  $R_m = 450$  MPa, Szakadási nyúlás:  $A = 10\%$ .

A mintalemez öntése során a gyártás technológiája és az alapanyag kémiai összetétele azonos volt a járműgyártásban használt gömbgrafitos öntvény kerékagyak gyártási technológiájával és összetételével, az alkotók olvasztása tégelyes indukciós kemencékben történt. Az alapvas olvadékok csatornás indukciós kemencébe öntötték át, ahol az alapvas rövid időn belül homogenizálódott. A formába öntése előtt primer beoltást (bázisoltás) és a formába öntés közben sugároltást alkalmaztak. Az adag a magnéziumos kezelés után leöntésre került [124]. A kezelés Tundish Cover [41] eljárással történt. Gyártó: Bush-Hungária Kft. Győr.

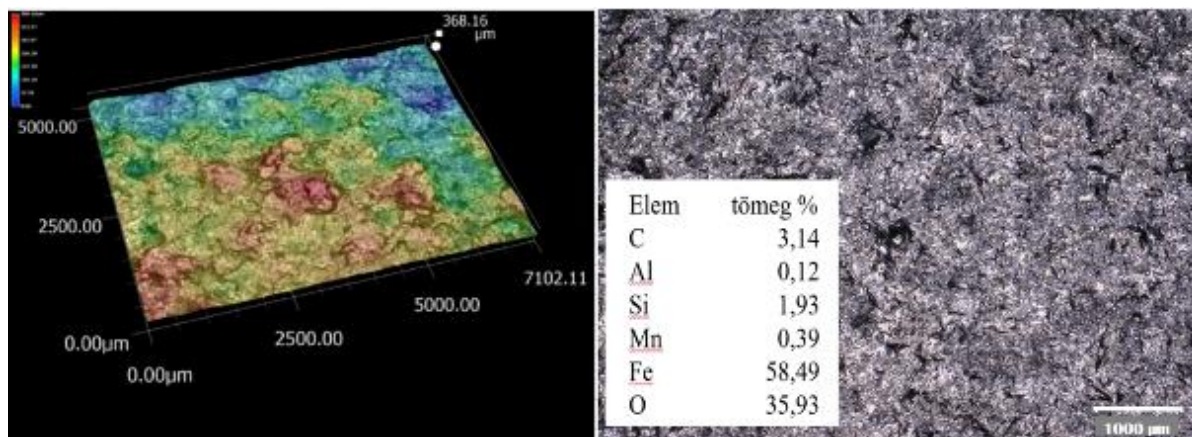
A külön mintalemez (20. ábra) öntésére a minta könnyebb kezelhetősége és mérhetősége miatt volt szükség, mivel az eredeti munkadarab rendkívül tagolt, a felületén kevés a sík felület. A mintalemez felületi érdessége és kémiai összetétele is megegyezett az eredeti munkadarab értékeivel. A mintalemez LM képe a felületi struktúráról, illetve a felület összetétele EDX méréssel a 22. ábrán látható, a felületről készült SEM felvétel a 21. ábrán látható. Az öntvény kémiai összetétele OES mérés szerint a 3. táblázatban található.



20. ábra: Gömbgrafitos öntöttvas mintalemez



21. ábra: Gömbgrafitos öntöttvas lemez felületi struktúrája SEM felvételen



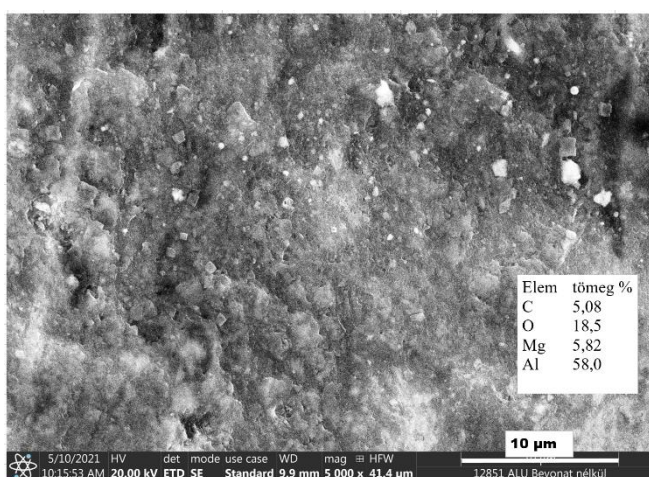
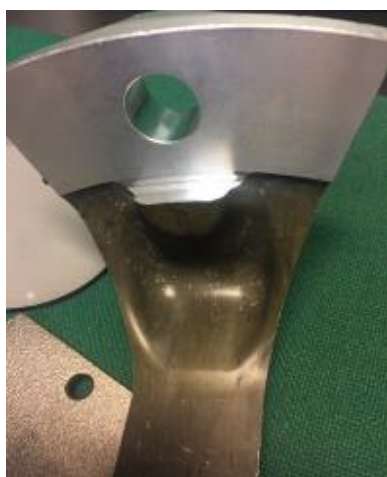
22. ábra: Gömbgrafitos öntvény lemez felületi struktúrája LM felvételeken és a felület összetétele EDX méréssel

3. táblázat: Gömbgrafitos öntöttvas alapfém kémiai összetétele (OES) [tömeg %]

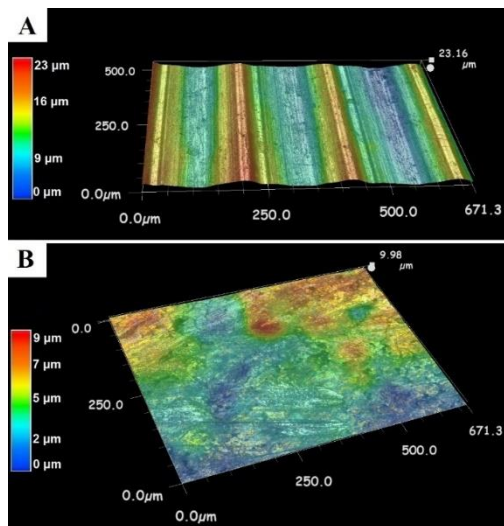
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co
3.66	2.276	0.31	0.023	0.005	0.04	0.01	0.02	0.0073	<0.01
Cu	Ti	Pb	Sn	Mg	Ce	Sb	B	N	Fe
0.32	0.0149	<0.02	0.005	0.0344	0.009	0.003	0.0006	<0.0010	93.25

#### 4.1.5 EN-AW-6082 kovácsolt alumínium ötvény

Nagy szilárdságú AlSi1MgMn ötvözet, amelyet nagy terhelésű szerkezeti alkalmazásokhoz terveztek (23. ábra). Finomszemcsés szerkezetének köszönhetően ez az ötvözet jó ellenállást mutat a dinamikus terhelési viszonyokkal szemben. Ez a #6000 sorozatú alumíniumötvözet (Si 1~2%; Mg ~1%) jármű karosszériák gyártására és öntésre is alkalmas. Ezt az alumínium ötvözet mintát a foszfátózási eljárás előtt hűtőközeg használata nélkül szeleteltük. Az ötvény összetételét a 4. táblázat tartalmazza. Gyártó: Forging Products Trading Spain/CAMARA.



23. ábra: Kovácsolt alumínium ötvény mintadarab fotója (bal oldali kép), SEM felvétel és a felület összetétele EDX méréssel (jobb oldali kép)



24. ábra: Kovácsolt aluötvény felületi struktúrája LM felvételeken, megmunkált (A) és kovácsolt (B) részeken

Az 24. ábra a kovácsolt alumínium ötvözet felületeit mutatja, a minta megmunkált felülete (24/A ábra) érdesebb, kovácsolással simább (24/B ábra). A 3 dimenziós LM képeken (24. ábra) látható, hogy az alapanyag legnagyobb érdességértéke 23  $\mu\text{m}$ , kovácsolt részen 9-10  $\mu\text{m}$ .

4. táblázat: Kovácsolt alumínium ötvény alapfém kémiai összetétele (OES) [tömeg %]

Al	C	Fe	Si	Mn	Mg	Cu	Cr	Ti	Ni	Zn	P	S	Mo
97.3	-	0.24	0.95	0.58	0.70	0.042	0.13	0.019	0.006	0.034	-	-	-

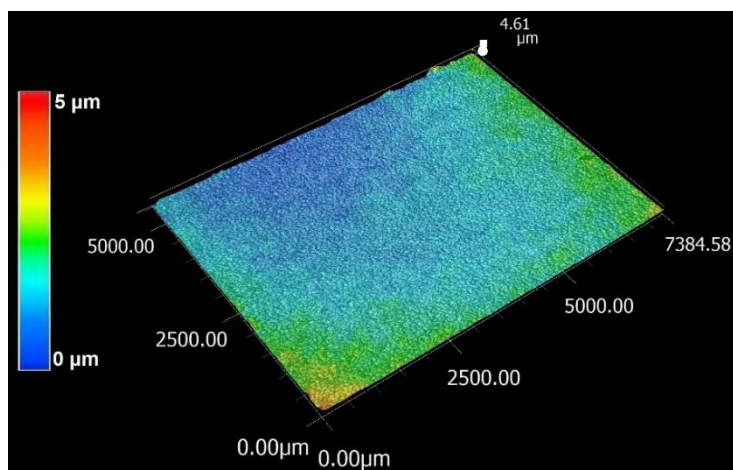


#### 4.1.6 AA 6014 alumínium lemez

A másik alumínium ötvözet egy AA6014 (AlMg0,6Si0,6V) alumíniumötvözet panel, amely T4 hőkezeléssel alakítottak ki (25. ábra). A hengerelt alumínium panel vastagsága 1,0 mm. Az LM kép (26. ábra) azt mutatja, hogy a minta legmagasabb érdességértéke 5  $\mu\text{m}$ . A 6000-es sorozatú (Al-Mg-Si) ötvözetek a leggyakrabban használt alumíniumötvözet lemezek az autókarosszériák gyártáshoz, mivel kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, könnyen megmunkálhatók és hegeszthetők, valamint jó a korrózióállóságuk. Jól reagálnak az elektroforetikus festékek beégetéséhez szükséges magas hőmérsékletre. Az AA 6014 lemez OES-vel mért elemi összetételét a 5. táblázat mutatja. Gyártó: Chemetall (Gardobond®)



25. ábra: GARDOBOND® alumínium mintalemez



26. ábra: AA6014 alulemez felületi struktúrája LM felvételen

5. táblázat: AA6014 alumínium ötvözet alapfém kémiai összetétele (OES) [m%]

Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr
98.40	0.607	0.224	< 0.002	0.110	0.550	0.0295	0.0128
Ni	Ti	Ca	V	Pb	Sn	Ga	B
< 0.0050	0.0200	0.0066	0.0616	< 0.0050	< 0.0050	0.0094	< 0.0010



#### 4.2 Vizsgálati módszerek a foszfátbevonat minőségének és a technológia értékelésére

A fémfelületen lévő foszfátbevonat legfontosabb fizikai-kémiai jellemzői a bevonatok morfológiája (kristályméret, alak, tájolás, a bevonat tömörsége), a bevonat kristályfázisai, a bevonat tömege, a bevonat összetétele és kémiai stabilitása. A bevonatok morfológiáját és kristályméretét, illetve összetételét pásztázó elektronmikroszkóppal (**SEM**), a kristályfázisokat röntgendiffrakcióval határoztuk meg (**XRD**). Az elemanalízist az alapfém felszínén vagy bevonaton energiadisziperzív röntgenanalízissel (**EDX**) végeztük.

##### **Pásztázó elektron mikroszkóp (SEM)**

A pásztázó elektronmikroszkóp (scanning electron microscope, SEM) olyan elektronoptikai eszköz, amely a vizsgált minta felszínének meghatározott területét nagyon kis pontba fókuszált elektronnyalábbal pontról-pontra haladva végig pásztázza, a mintából kilépő szekunder elektronokat vagy az elektronsugár és a tárgy kölcsönhatásából származó egyéb jeleket (visszaszórt elektronok, röntgensugárzás) erre alkalmas detektorokkal érzékeli és ezeket feldolgozza, leképezi és megjeleníti egy számítógép képernyőjén. Nagy mélységélességű felvételek készítésére alkalmas, kis nagyítások esetén a pásztázó elektronmikroszkóp mélységélessége elérheti a 3-4 mm-t is, szemben a fénymikroszkóp 1-10  $\mu\text{m}$ -es mélységélességével [31,110]. A kutatásaim során használt mintalemezek vizsgálatához a Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézeti Tanszék FEI /ThermoFisher Apreo S LoVac pásztázó elektronmikroszkópját és ADEX AMETEC Octane Elect Plus energiadisziperzív röntgenanalizátort használtuk.

##### **Energiadisziperzív röntgenanalízis (EDX)**

A pásztázó elektronmikroszkóphoz csatolt röntgenspektroszkóppal, a nagyfelbontású képek előállításával párhuzamosan nagy felbontású lokális kémiai és anyagszerkezeti információk nyerhetők. A besugárzó elektronok energiája gerjeszti a mintát alkotó atomok elektronjait is. A felvett energia jelentős része röntgensugárzás formájában emittálódik, így a kilépő röntgensugárzás energiájának vagy hullámhosszának mérésén keresztül (EDS/EDX) azonosítható a jelenlévő elemek minősége is. A mintából kilépő különböző elektronok és elektromágneses sugárzások detektálásához a mikroszkóp mintaterébe ezek mérésére alkalmas detektorokat helyeznek. A detektorok jelét használják fel a képalkotáshoz, valamint a kémiai elemösszetétel meghatározásához. A képalkotás képességével kombinálva ez lehetővé teszi elemeloszlási térképek felvételét is [31, 35,110].

## **Röntgendiffrakció XRD**

A röntgen pordiffraktométerben az izzókatódos röntgensövből kilépő röntgensugárzás egy elsődleges optikai elemeken keresztül haladva besugározza a mintát, elhajlik (diffraktálódik) a mintában lévő fázisokon, keresztül megy a másodlagos optikai elemeken és belép a detektorba. A röntgenső, vagy a minta és a detektor mozgásával változó diffrakciós szögeknél méri az intenzitást, amely létrehozza a diffrakciós felvételt [31, 120]. A kutatás során a cinkfoszfát bevonat fázisösszetétel („P” arány) meghatározáshoz a röntgendiffrakciós felvételek Philips PW 3710 típusú diffraktométerrel,  $\text{CuK}\alpha$  (50 kV, 40 mA) sugárzással,  $0,02^\circ$   $2\theta/\text{s}$  sebességgel készültek a Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézetében. A készülék vezérlése és az adatok gyűjtése X’ Pert Data Collector programmal, a minőségi fázisösszetétel meghatározása az X’ Pert Highscore programmal történt. A mérésekhez az ICDD PDF-2 adatbázist használtuk. A diffrakciós méréshez PW3020 típusú goniométert használtunk.

## **Bevonat rétegtömeg meghatározása**

A bevonat tömege kémiai módszerekkel határozható meg a bevonat leoldásával, a kísérletekben 4 % TEA + 12 %  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  + 9 % NaOH + 75 % víz,  $70^\circ\text{C}$ -os oldatában (10 perc időtartam) való kémiai leoldásával határoztam meg. A kutatásaimhoz szükséges mintalemezek rétegtömeg meghatározásához a leoldást a BPW-Hungária Kft. laboratóriumában végeztem mágneses keverővel és hőfokszabályozóval ellátott, fűthető laboratóriumi főzőlapon, a mintalemezek tömegét OHAUS ADVENTURER laboratóriumi analitikai mérlegen mértem leoldás előtt és után.

## **Elemanalitikai módszerek**

A fűdők alkotóinak összetétele és mennyisége analitikai kémiai, (titrimetria, gravimetria), vagy műszeres mérésekkel pl. atomabszorpciós spektroszkópiával (AAS), induktív csatolású plazma spektroszkópiával (ICP) vagy röntgenfluoreszcencia fotometriával (XRF) határozható meg [152].

## **Röntgenfluoreszcens fotometria (XRF)**

A röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF) szilárd és folyadékminták elemi összetételének meghatározására szolgáló műszeres analitikai eljárás. A mintát röntgensugárzással sugározzuk be, a mintában lévő atomok gerjesztődnek, és az adott elemekre jellemző karakterisztikus sugárzást emittálnak. Ezen karakterisztikus sugárzások energiája (hullámhossza) tehát elemről elemre változik, ez a minőségi elemanalízis alapja. Egy bizonyos elem karakterisztikus sugárzásának intenzitása annak koncentrációjával arányos, amely a kvantitatív analízist teszi

lehetővé. A karakterisztikus röntgensugárzás mérése szerint megkülönböztetünk hullámhossz-diszperzív (WD-XRF) és energia-diszperzív (ED-XRF) röntgenfluoreszcens spektrométereket [152]. Az ipari gyakorlatban a hordozható készülékeket általában a fémek gyors, helyszínen történő összetétel mérésére használják, azonban megfelelő mintatartó használatával a könnyű elemek kivételével (pl. alumínium) a foszfátfürdő összetevői, mint a cink és a mangán gyorsan mérhetők a ppm nyomelem szinttől a %-os koncentráció tartományig. A kutatásaimhoz szükséges oldatok mangán és cink tartalmának gyors meghatározásához *Thermo Scientific™ Niton™ XL3t GOLDD+* kézi XRF készüléket használtuk folyadékelemzéshez szükséges küvetával.

### **Digitális optikai fénymikroszkóp**

A mintalemezek felületi mikroszerkezetének vizsgálatához digitális fénymikroszkópot használtunk, amely a hagyományos optikai fénymikroszkópok digitális képernyőt alkalmazó változatai, ezeknél nincs mód a minták szabad szemmel történő vizsgálatára, a számítógép jeleníti meg a képet a kijelzőn. Nagy mélységélességű felvételek készítésére alkalmas [31]. A kutatásaimhoz szükséges mintalemezek felületét a BPW-Hungária Kft. mérőállomásán található Keyence VHX-2000 digitális optikai mikroszkópjával végeztem. Az öntöttvas minták metallográfiai vizsgálatához a BPW-Hungária Kft. Anyaglaborjának NIKON Eclipse ME 600 optikai mikroszkópját használtunk.

### **Optikai emissziós spektrometria**

Az optikai emissziós spektrométerek szilárd halmazállapotú fémek kémiai összetételének pár másodperc alatt történő százalékos meghatározására szolgálnak. Az egyes elemek jellemző hullámhosszát a mintában lévő egyes elemek szilárd állapotból történő közvetlen párologtatása bocsátja ki az elektromos ív (vagy szikra) magas hőmérséklete és a gerjesztés hatására. A ráccsal végzett spektroszkópia után a spektrumot hullámhossz szerint rendezi. Ezeknek az elemeknek a jellegzetes spektrális vonalai áthaladnak a kimeneti résen, és a megfelelő fonszorosító csőbe vagy CCD képérzékelőbe kerülnek, ahol az optikai jel elektromos jellé válik. Az elektromos jelet a műszer vezérlő mérőrendszere veszi és modulussá alakítja, majd számítógéppel feldolgozza és kinyomtatja az egyes elemek százalékában. Az energia közlése általában egy volfrámelektrodán keresztül történik, az anyagminőségtől függően különböző frekvenciákkal és áramerősségekkel kell megfelelő ideig szikráztatni a vizsgált felületet. A szikráztatáskor anyagleválasztás történik, a leválasztott anyag plazmaállapotba kerül, emiatt szükséges az argon védőgáz közegben történő szikráztatás, mivel levegőn nem lehet előállítani a kívánt plazmaállapotot. Az alapfém

összetételének mérésére alkalmas az optikai emissziós spektrométerek (OES), amelyek üzemi körülmények között, mozgatható változatban is alkalmazhatóak, szikra - vagy ívgerjesztést használnak a szükséges energia előállításához [35]. A kutatásaimhoz felhasznált mintalemezek előkészítése és elemzése a BPW-Hungária Kft. Anyagvizsgáló Laboratóriumának PMI-MASTER Pro2 szikragerjesztésű optikai emissziós spektrométerével (Oxford Instruments) illetve a BPW Bergische Achsen Kommanditgesellschaft wiehli laboratóriumának (Németország) ív-és szikragerjesztésű Spectro M8 spektrométerével történt.

### **Korrózióállóság vizsgálata: Sópermet teszt**

A foszfátbevonaton létrehozott, végső festett felület korróziós teljesítményét a korróziós folyamat gyorsításával értékelhető tesztek, mint a sópermet teszttel lehet vizsgálni. A klímahatásokat gyorsító sópermet kamrában a sópermet előállítására alkalmas berendezés található [30]. Az autóiiparban a sópermet és ciklikus igénybevételi tesztek széles körben alkalmazzák a foszfátzott és az elektroforetikus (ED) bevonat teljesítményének értékelésére. A bevonat vizsgálataihoz a vizsgálat céljának megfelelő anyagú és méretű próbalemezt kell készíteni. A kutatásaim során készített mintalemezek ISO 9227-NSS szerinti, 504 órás sópermet tesztje a *PPG France Business Support Marly* laboratóriumának sópermet kamrájában készült.

### **Korrózióállóság vizsgálata: Elektrokémiai Impedancia Spektroszkópia (EIS)**

A foszfátzott és festett acéllemezek korrózióvédelmét mind sópermetes teszttel, mind elektrokémiai impedancia spektroszkópiával (EIS) értékelhetjük. Az elektrokémiai impedancia spektroszkópia alkalmas korróziós rendszerekben lejátszódó folyamatok mechanizmusának, illetve a felület borítottságának vizsgálatára. Az impedancia adatok elemzése a korróziós potenciál ( $E_{\text{kor}}$ ) a polarizációs ellenállás ( $R_p$ ), a bevonat kapacitása ( $C$ ) mérési adatok eredményei alapján az expozíciós idő függvényében történik [99].

### **Festékréteg-vastagság mérése**

Mivel a szerves bevonatok védőértékét nagymértékben befolyásolja a rétegvastagság, folyamatos ellenőrzése elengedhetetlen. Mérése roncsolásmentes és roncsolásos vizsgálatokkal is lehetséges, a nedves réteg-vastagságát és a kész bevonat vastagságát is lehet ellenőrizni a technológiai folyamat során. A leggyakrabban használt rétegvastagság mérő eszközök mágneses, elektromágneses indukciós, vagy örvényáramos módszerek alapján működnek [30]. Roncsolásos vizsgálatokat (mikroszkópos csiszolaton) csak különleges esetekben alkalmaznak az ipari termelésben. A kutatásaim során a száraz-rétegvastagság

méréséhez BYK GARDNER BYKO-TEST 8500 BASIC Fe/NFe készüléket használtam vas és nemvas alapfémekhez is.

### **Festékréteg tapadásának vizsgálata**

A tapadás vizsgálatára általában roncsolásos vizsgálatot alkalmaznak. Az MSZ EN ISO 2409 szabvány szerinti rácsvágás teszt alapján a bevonatrendszer a felületre merőlegesen 6 egymással párhuzamos metszéssel az alapfémig bevágják a szabvány által előírt vágóeszközzel. A bemetszéseket 90°-al elforgatva újra meg kell ismételni. A kialakított négyzethálók állapotának értékelésével (etalon képekkel történő összehasonlítás alapján) lehet a tapadás mértékét meghatározni [30]. A kutatásaim során Elcométer 106 kézi rácsvágót használtam a festékréteg vastagságtól függően 1mm vagy 2 mm fogtávolságú vágókéssel.

### **Felületi érdesség mérése**

Az ipari gyakorlatban leggyakrabban a tapintótűs mérés technika használatos. Ennél az eljárásnál a megfelelően kialakított tapintó végig csúszik a felületen, a mozgásából keletkező jel az átalakítóban elektromos jellé alakul. A profilometriás felületi érdesség-mérőgépek (profil letapogatás útján dolgozó) esetében az igen kis  $\mu\text{m}$  nagyságrendű lekerekítési sugárral rendelkező gyémántcsúcs egyenletes sebességgel haladva tapogatja le a felület egyenetlenségeit [13-14].  $R_z/R_{z\text{max}}/R_a$  EN ISO 4287 szerint. A kutatásaim során a BPW-Hungária Kft. Mérőszobájában található MharTalk felületi érdesség-mérő készüléket használtam Előtoló: DriveUnit.GD 25, Tapintó: MFW-250:1 (#196851854) 1.5 %

### **Alapfémek mechanikai tulajdonságainak vizsgálata**

Az alkalmazott terheléstől függően normál ( $\sigma$ ) és csúsztató feszültségek ( $\tau$ ) hatnak egy anyagra. A normál feszültségek húzó és nyomó igénybevételből származhatnak, húzó jellegű igénybevétel hatására a test a húzóerő irányában megnyúlik, pozitív alakváltozást szenved ( $\epsilon > 0$ ). Nyomó jellegű igénybevétel hatására a test megrövidül, negatív alakváltozást szenved ( $\epsilon < 0$ ). Csúsztató feszültségek hatására szögtorzulás ( $\gamma$ ) keletkezik [141].

### **Egytengelyű húzóvizsgálat (szakítóvizsgálat)**

A mechanikai anyagjellemzők szabványosított meghatározására szolgáló vizsgálat. A szabványos próbatestet egyetemes anyagvizsgáló gépen vagy egyszerű szakítógépen, állandó sebességgel, folyamatosan, a próbatest szakadásáig terheljük, közben regisztráljuk a terhelő erő (F) és a megnyúlás ( $\Delta L$ ) értékeit. A mért értékeket ábrázolva kapjuk a szakítódigramot. A gyakorlatban a próbatest méretétől független, fajlagos jellemzőket ábrázolják a

szakítódiagramon, ezek a mechanikai feszültség  $[\sigma]$  (egységnyi felületre eső belső erő, azaz a mért erő a próbatest kezdeti keresztmetszetére vonatkoztatva) és a fajlagos nyúlás  $[\varepsilon]$ , azaz a próbatest megnyúlása a kezdeti hosszra vonatkoztatva. A diagramról leolvasható jellemzők a folyáshatár ( $R_e$ ), szakítószilárdság ( $R_m$ ), szakadási nyúlás ( $A$ ), keresztmetszet csökkenés vagy kontrakció ( $Z$ ) [111].

### **Keménységvizsgálatok**

Az anyagok keménysége az az anyagi jellemző, amely külső(idegen) test behatolásával szembeni ellenállást jellemzi. Különböző alakú, nagy keménységű szerszámot az anyag felületébe nyomva, az alkalmazott erő és a szerszám által hagyott behatolás felületéből, illetve mélységéből számolhatók a keménységi mutatószámok. Edzett acélból készült golyó a *Brinell*- gyémántból készült gúla a *Vickers*- gyémántból készült kúp a *Rockwell*- eljárásnál a keménységvizsgálat szerszáma [111].

### **Ütőmunka vizsgálat**

A fajlagos ütőmunka a szerkezeti anyagok, elsősorban fémek szívósságának jellemzésére szolgáló mérőszám. Egy anyag annál szívósabb, minél nagyobb energia szükséges az elszakításához, eltöréséhez. A vizsgálatához szabványos mérőeszközt, a Charpy-féle ütőművet és szabványosított próbatesteket használnak. A Charpy-féle vizsgálat az anyagok dinamikus vizsgálatára alkalmas, a próbatestre meghatározott, lökésszerű, hirtelen terhelést adnak, és megvizsgálják a testre gyakorolt hatását. A fajlagos ütőmunka az anyagminőségen és a technológián túl erősen függ a vizsgálat hőmérsékletétől is, és alkalmas az anyagok rideg törés elleni ellenállásának vizsgálatára [111].

### **Metallográfia vizsgálatok**

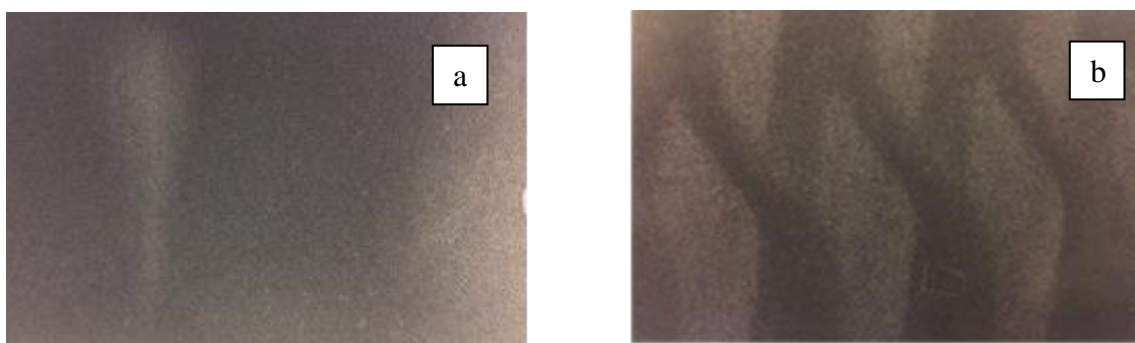
A gömbgrafitos öntöttvasak mechanikai vizsgálatain túlmenően az alapanyag tulajdonságait nagymértékben meghatározó jellemzők (folyáshatár, szakítószilárdság, nyúlás, Brinell-keménység, kopásállóság) vizsgálatán túl a megfelelő felület-előkészítés (csiszolás, polírozás, fényesítés/tükrösítés, mintabeágyazás, maratás) után lehetséges a grafit részecskék méretét, formáját, morfológiáját, valamint a ferrit- és perlittartalmát, az anyag szövetszerkezetét és az egyéb anyaghibákat (túlhevítettség, lunkerek, üregek, gázhólyagok, zárványok) általában fénymikroszkóppal vizsgálni [55,64,66]. A vasötvözetekben végbemenő átalakulások fázisai, szövetelemei mennyiségének mérésére a különböző hőkezelések után a maratott metallográfiai csiszolaton jól megkülönböztethető fázisok területarányának értékelésén alapszik. Az öntöttvasak szövetszerkezeti vizsgálatainak során a legelterjedtebb a

fénymikroszkópos vizsgálatok [78]. Ha fénymikroszkóppal nem vizsgálható tulajdonságokat szeretnénk mérni, akkor pásztázó elektronmikroszkópot használatával még több információt lehet kapni a vizsgálandó anyagokról. Annak érdekében, hogy a próbatesteken mért grafit szemcséket be tudjuk sorolni egy-egy méret vagy alak kategóriába, az MSZ EN ISO 945:2000-es szabványban található etalonfelvételeket kell használni. A szabvány a grafit alakjának, méretének és az eloszlásának meghatározására egyaránt tartalmaz etalonsorozatot, melyekkel a fénymikroszkópon látható polírozott minta mikroszkópos felvételeit összehasonlítva a mintára jellemző osztályozási értékek adhatók meg. A grafit alak meghatározására hat különböző etalonkép található a szabványban, amelye I-VI római számmal vannak jelölve: I a lemezes eutektikus grafit, II a csillag vagy pókszerű képződménnyé összeállt grafit, III a vastos, tompa végű átmeneti grafit, IV az apró, szabálytalan, a temper öntvényekben található tempergrafit, V a nem tökéletesen szabályos gömbgrafit és a VI a tökéletesen gömb alakú grafit [40]. A grafit méretét szintén etalonképek segítségével lehet meghatározni. Azért, hogy ez egyszerűbb és értékelhetőbb legyen, mind a lemez, mind a gömbgrafitra található a szabványban egy etalonsor. A vizsgálat összehasonlító eljárásra épül, amelynek során a 100-szoros nagyítású, polírozott mintafelületen a fent ismertetett paramétereket a szabványban lévő etalonképekkel kell összehasonlítani. Az alak meghatározásánál figyelembe kell venni, hogy a legtöbb esetben nem egyetlen alaktípus van az öntvényben. Az alapanyagban lévő fázisok meghatározása metallográfiai laboratóriumokban, hasonlóan a grafit etalonképekhez, a próbatest maratása után, az etalonképekkel szintén 100x-os nagyításban összehasonlításal történik [74]. A megfelelően előkészített próbatesteket egyre finomabb szemcsefinomságú csiszolópapírokkal kell megcsiszolni. A leggyakrabban használt csiszolási módszer a nedves csiszolás. Ekkor a szilícium-karbid szemcséket tartalmazó csiszolópapírt olyan korongra helyezük, amelyet folyamatos vízáramnak teszünk ki, így a centrifugális erő hatására a kicsapódó víz helyén keletkező vákuum a papírt a koronghoz szívja és simán tartja. Eközben a vízáram folyamatosan eltávolítja a próbatestről leváló szemcséket és a szilícium-karbid részecskéket. Az előzetesen papíron csiszolt és tisztára mosott próbatestet nemezzel, posztóval bevont forgókorongokon polírozzuk, és polírozószerrel (0,25-15  $\mu\text{m}$  gyémántpaszta) nedvesítjük. A próbatesteknek csiszolással és polírozással létrehozott tükörfényes felületen általában nem láthatók a szövetszerkezet részletei. Csak a matt zárványokat, repedéseket vagy az öntöttvas grafitját vizsgálhatjuk az ilyen csiszolatokon. A szövetszerkezet részleteit, a szemcsehatárokat, az egyes fázisokat maratással kell láthatóvá tenni [75].

### 4.3 Vizsgálati eredmények

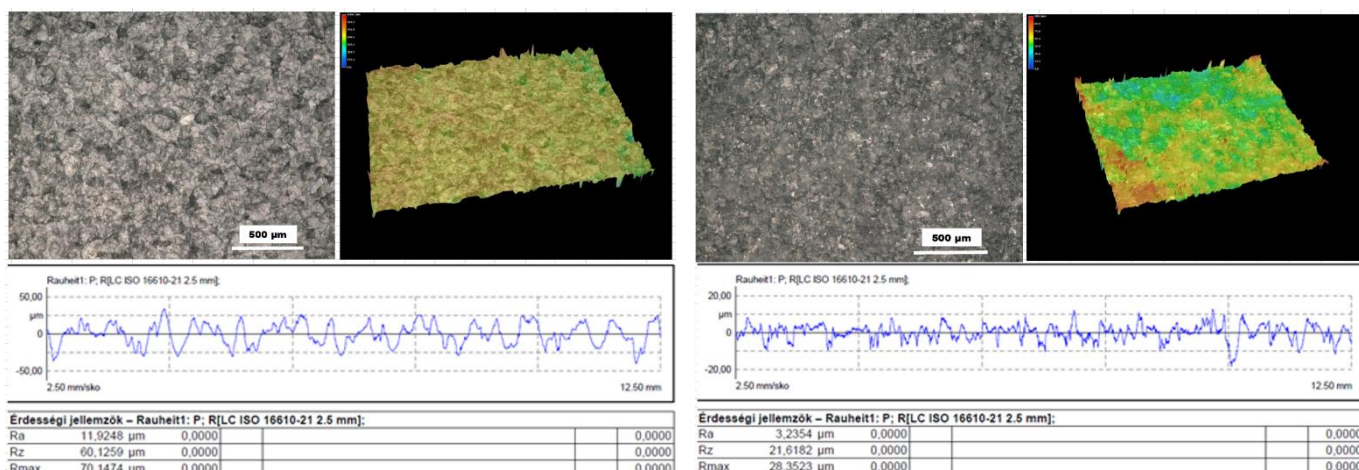
#### 4.3.1 Mechanikai felület-előkezelés hatása a felületen létrehozott cinkfoszfát konverziós bevonat tulajdonságaira

S420MC mintalemez ( $R_z=6,04$ ) a cinkfoszfátosítási folyamat előtt mechanikai felület-előkezelést kapott acélszemcsével történt automata szemcseszóró berendezésben. A berendezés hibájából az egyik oldalon megfelelő lett a felületi érdesség és a tisztaság (27.a ábra), a másik oldalon viszont nyomokban foltos maradt a felület (27.b ábra).



27. ábra: Szemcseszórt S420MC acéllemez két oldalának fotója (a) jó oldal, (b) foltos felületű oldal

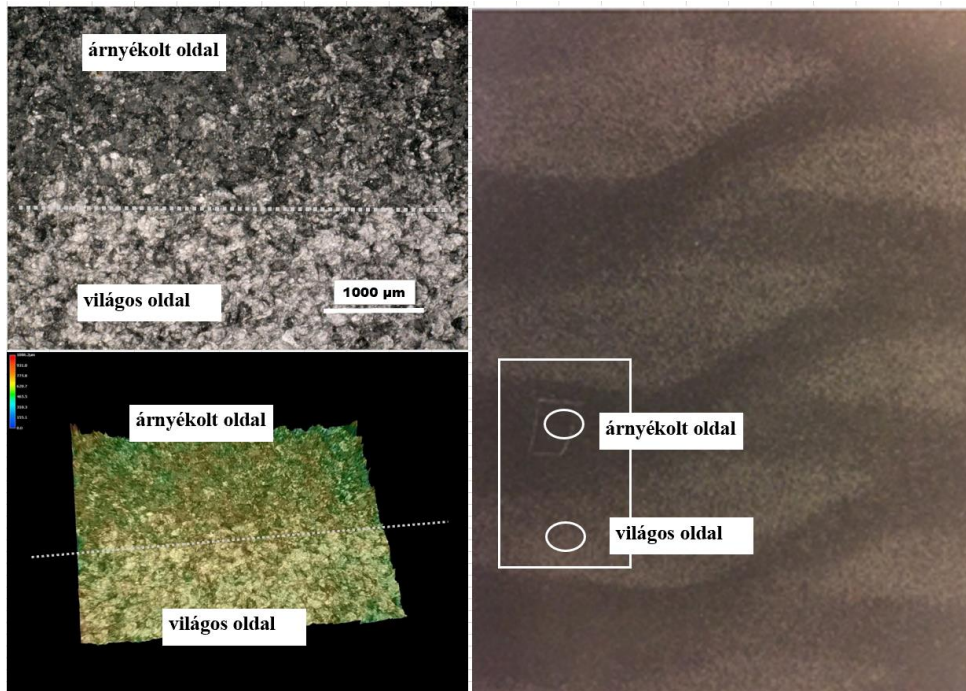
A két oldal vizsgálata azt mutatta, hogy az érdességi paraméterek lényegesen eltérnek a két oldalon, a megfelelő felületű oldalon (a) lényegesen magasabb ( $R_z = 60,13 \mu\text{m}$ ;  $R_{z\text{max}} = 70,15 \mu\text{m}$ ), mint a foltosan maradt oldalon ( $R_z = 21,62 \mu\text{m}$ ;  $R_{z\text{max}} = 28,35 \mu\text{m}$ )



28. ábra: Szemcseszórt S420MC acéllemez (a) megfelelő felületű oldalának LM felvétele és az érdességi profilogram

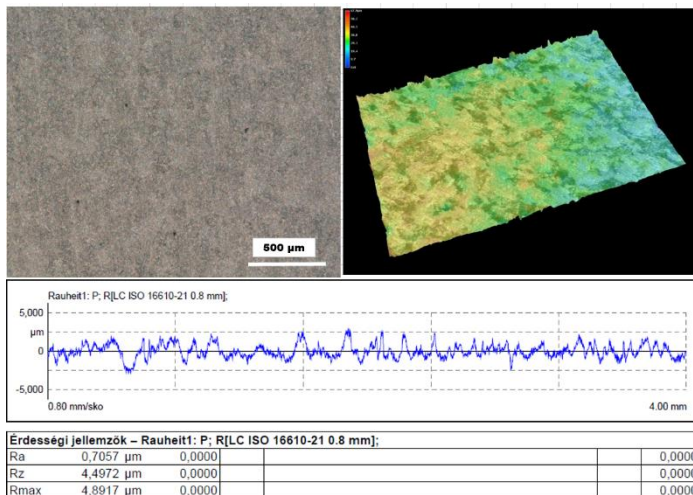
29. ábra: Szemcseszórt S420MC acéllemez (b) foltos felületű oldalának LM felvétele és az érdességi profilogram





30. ábra: Szemcseszórt S420MC acéllemez (b) foltos felületű oldalának LM felvétele a határvonalról

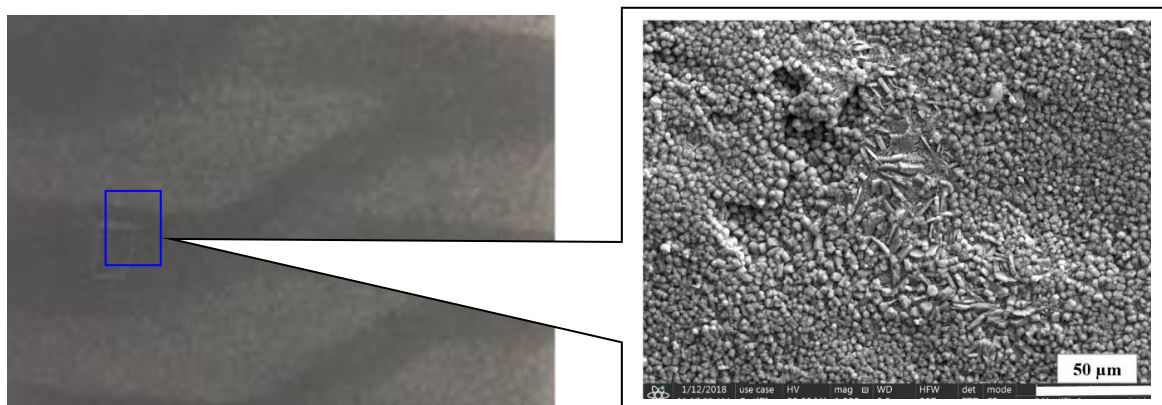
Az optikai fénymikroszkóppal a határfelületet vizsgálva jól látható volt a határfelületen található eltérő felületi érdesség és felületi struktúra (30. ábra). Az árnyékos részen az LM 3D felvétel szerint jóval alacsonyabb a felületi érdesség, mint a határvonal másik oldalán (31. ábra).



31. ábra: Szemcseszórt S420MC acéllemez (b) foltos felületű oldalának LM felvétele a határvonal árnyékos oldalán és az érdességi profilogram

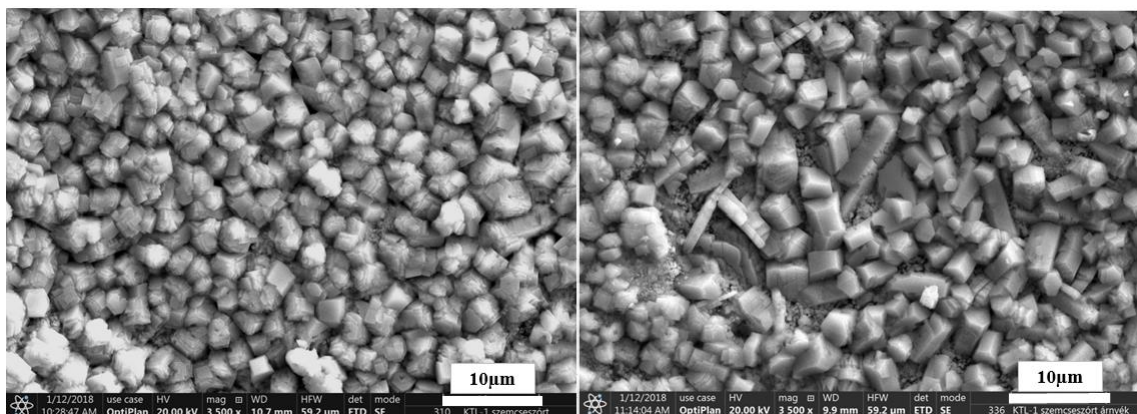
A felületi érdesség mérések szerint az árnyékolt oldal felületi érdessége  $R_z=4,5 \mu\text{m}$ . Szemcseszórás után a tesztpanelét  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 5 percig előzsírtalanítottuk.  $20 \text{ g/l}$  Gardoclean S5165 és  $2 \text{ g/l}$  Gardobond Additiv H7375 összetételű lúgos zsírdó merítőfürdőben ( $\text{pH} = 12,7$ ; teljes lúgosság =  $21,5 \text{ pont}$ ). A zsírtalanítást  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 5 percig végeztük.  $40 \text{ g/l}$  Gardoclean S5165 és  $3 \text{ g/l}$  Gardobond Additiv H7375 összetételű lúgos zsírdó

merítőfürdőben (pH = 11,7; teljes lúgosság = 23,8 pont), majd csapvízbe mártva öblítettük három egymást követő, kaszkádba kötött öblítőfürdőben. A kezelési idő minden fürdőben 1 perc volt az öblítővíz kevertetésével, szobahőmérsékleten. Az öblítőfürdők vezetőképessége a technológiai folyamat során: 1871  $\mu\text{S}/\text{cm}$  és 875  $\mu\text{S}/\text{cm}$  és 717  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . A cink-foszfát bevonat kémiai úton aktiváltuk, 2 g/l-es Gardolene V6599 fürdőbe (pH = 9,17) merítéssel, majd foszfátfürdőbe merítve (pH = 2,84; szabad savtartalom = 2,0 pont; összes savtartalom = 23,4 pont; gyorsító = 5,5 pont) hoztuk létre a konverziós bevonatot 4 percig, a nikkelmentes bikationos (Zn/Mn) foszfátozó fürdőbe mártva 58 °C hőmérsékleten. A foszfátozó fürdőbe  $\text{NaNO}_2$ -t – gyorsítóként – adtunk (5,5 pont). Végül a lemezt csapvízbe (pH > 4,5) mártottuk, öblítettük háromszor egymás után, kaszkádba kötött öblítőfürdőkben. Az öblítő fürdők vezetőképessége a technológiai folyamat során <300  $\mu\text{S}/\text{cm}$  és <150  $\mu\text{S}/\text{cm}$  és <50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  volt, végül ionmentesített vízbe mártással és permetezéssel is leöblítettük (vezetőképesség < 20)  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). A kezelési idő minden öblítőfürdőben 1 perc volt az öblítővíz kevertetésével, a permetezést friss ionmentes vízzel, szobahőmérsékleten végeztük. A teljes savasságot/lúgosságot és a szabad savasságot sav-bázis titrálással határoztuk meg. Valamennyi kezelőoldat BASF-Chemetall Kft. vegyszereivel, a műszaki adatlapok szerint, ionmentesített vagy csapvízzel készült. Az előkezeléseket merítési eljárásban alkalmaztuk, minden technológiai paramétert a megengedett tűréshatárokon belül a megadott középvértékre állítottunk be. A lemez két oldalán szemmel láthatóan más színárnyalatú cinkfoszfát réteg alakult ki. A bevonat rétegtömegét a SEM vizsgálatok után a foszfátréteg 4 % TEA + 12 %  $\text{Na}_2\text{EDTA} \times 2\text{H}_2\text{O}$  + 9 % NaOH + 75 % víz 70 °C-os oldatában való kémiai leoldásával határoztuk meg. A rétegtömeg 2,65  $\text{g}/\text{m}^2$  volt, ami megfelel a termelési vonal szabályozási középvértékének.

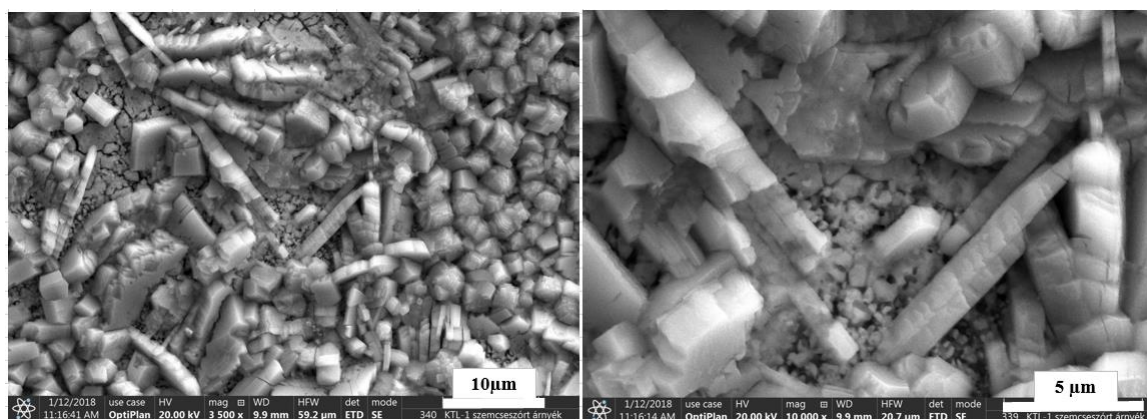


32. ábra: Határfelületen kialakult cinkfoszfát réteg struktúrájának SEM képe

A cinkfoszfátosítás folyamata után az előre bejelölt határfelület SEM felvételén eltérő kristályszerkezetű bevonat látható. A határfelület tiszta, megfelelő szemcseszórású részén a kristálystruktúra szabályos az árnyékos részen szabálytalan, nagy kristályokkal fedett részek láthatók (32. ábra).



**33. ábra:** A határfelület jó oldalán (bal oldal) létrejött cinkfoszfát réteg szabályos kristálystruktúrája és jobb oldalon a határfelületen látható eltérő kristályszerkezet SEM felvételei

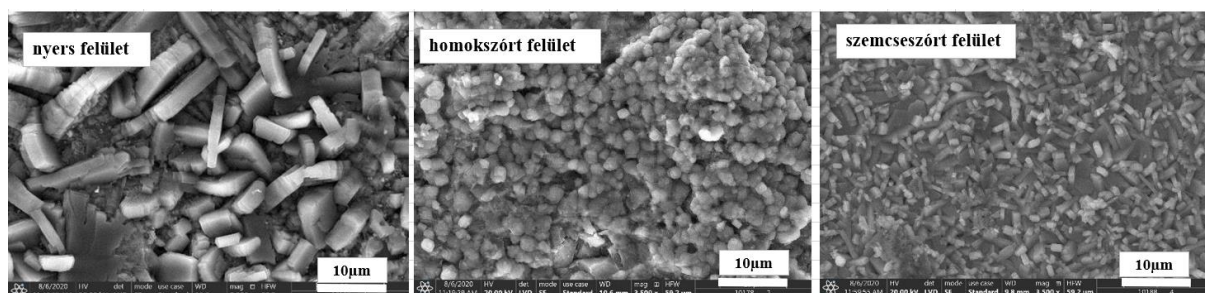


**34. ábra:** Az árnyékolt részen kialakult cinkfoszfát réteg struktúrája

A 33. bal oldali ábrán látható szabályos, a szakirodalmi képekkel  $[112-113]$  összehasonlítva az alkalmazott technológiának megfelelő kristálystruktúrájú cinkfoszfát réteg alakult ki a szemcseszórt acéllemez felületén. A jobb oldali képen a szemcseszórás utáni felületi hibák határvonalán a SEM felvételeken is látható vonalban szabálytalan kristályszerkezetű bevonat alakult ki. A 34. ábrán látható, hogy a határvonal árnyékolt oldalán, ahol a szemcseszórás nem megfelelő volt, a kristályréteg fedettsége hiányos, a kristályréteg struktúrája lapos, lapátszerű kristályokból áll közöttük nagyok a rések, amelyek felületét csak nagyon vékony réteg, egy részén az alapfém is látszik. (Publikálva: HERBÁTH, B.; KOVÁCS, K. *The effects of the steel's surface quality on the properties of anti-corrosion coatings*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020, 903, 012029, DOI: 10.1088/1757-899x/903/1/012029)



Azért, hogy a felület-előkészítés hatásait a fenti vizsgálatok alapján más mérésekkel igazolni tudjam, az S420MC acél mintalemezt nyers felülettel, homokszórt felülettel, szemcseszórt felülettel egymás mellett, egy technológiai lépésben, ugyanazon körülmények között cinkfoszfátot mártó eljárással és szóró eljárással. Mindkét eljárással a 3 különböző, a 15. ábrán bemutatott felületi struktúrájú és felületi érdességű lemezen más cinkfoszfát réteg alakult ki mind mártó (35. ábra) mind szóró (36. ábra) eljárásban. Ahogyan a korábbi mintán bemutattam, ezeken a nyers, mechanikai felület-előkezelést nem kapott lemezen a kristályok szabálytalanul alakultak ki, nagyméretű, lapátszerű kristályok nem tudták befedni az alapfémeket, köztük rések látszanak a SEM felvételeken, amiből arra lehet következtetni, hogy a sima felületek rosszabbul reagálnak a foszfátozásra. A homokszórt felületeken a kialakult réteg kristályszerkezete befedi az alapfémeket, de a felület szabálytalan, nem egyenletes, vastagabb és vékonyabb rétegek (hegyek-völgyek) láthatók a SEM felvételeken. A szemcseszórt felületen egyenletes, az alapfémeket teljesen befedő kristálystruktúra alakult ki, amivel igazolni lehet, hogy a felületi érdesség növelése összefügg a bevonatszerkezet finomságának növelésével. A nagyobb felületi érdesség nagyobb bevonattömeg/felület arányt jelent, és a határon végbemenő reakciók miatt erősebb a savas pácoló hatás.



35. ábra: Mártó eljárásban a különböző felületeken kialakult cinkfoszfát réteg struktúrája



36. ábra: Szóró eljárásban a különböző felületeken kialakult cinkfoszfát réteg struktúrája

Bemutatva: HERBÁTH, B.; KOVÁCS, K.; JAKAB, M. An examination and comparison the zinc phosphate coating's microstructure on the shot blasted, sandblasted and raw steel surfaces. The 9th Global Conference on Materials Science and Engineering, CMSE 2020, 20-23. november 2020, POSZTER CMSE4374

A felületeken kialakult foszfátréteg színe is eltérő volt a különböző felület-előkezelést kapott lemezeken, függetlenül az alkalmazott technológiától és technológiai beállítástól, de azonos volt az azonos felületkezelésű lemezeken (37. ábra).



37. ábra: Különböző technológia paraméterek között kezelt nyers, szemcseszórt, homokszórt lemezek színazonossága és színeltérése cinkfoszfátózás után

6. táblázat: Nyers, szemcseszórt, homokszórt S420MC acéllemezek felületén kialakult cinkfoszfát réteg Zn, P, O tartalma különböző technológiai paraméterek esetén [tömeg %]

	Mártó foszfátózás			Szóró foszfátózás 0,7 g/l Zn			Szóró foszfátózás 1,07 g/l Zn		
	nyers	homok	szemcse	nyers	homok	szemcse	nyers	homok	szemcse
Mintalemez	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Zn	20,21	9,82	11,22	12,53	5,56	8,97	13,45	8,6	8,63
P	10,35	6,14	7,33	6,66	3,30	5,22	6,76	4,49	5,00
O	40,21	33,76	32,69	33,11	26,3	25,64	32,07	25,05	26,54

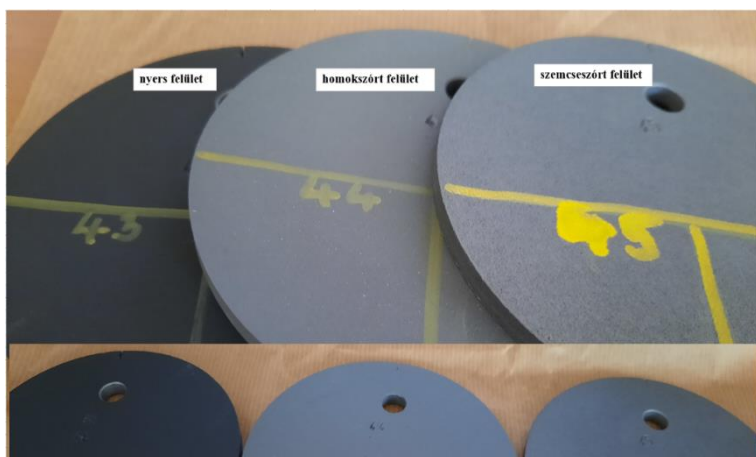
7. táblázat: Nyers, szemcseszórt, homokszórt S420MC acéllemezek felületén kialakult cinkfoszfát réteg Al, Si, Mg, K, Ca tartalma különböző technológiai paraméterek esetén [tömeg %]

	Mártó foszfátózás			Szóró foszfátózás 0,7 g/l Zn			Szóró foszfátózás 1,07 g/l Zn		
	nyers	homok	szemcse	nyers	homok	szemcse	nyers	homok	szemcse
Mintalemez	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Al	0	0,66	0	0	0,95	0,02	0	0,26	0
Si	0,11	7,74	0	0,13	8,43	0	0,07	5,85	0
Mg	0	0,31	0	0	0,4	0	0	0,08	0
K	0	0,28	0	0	0,37	0	0	0,30	0
Ca	0	0,46	0	0	0,33	0	0	0,34	0

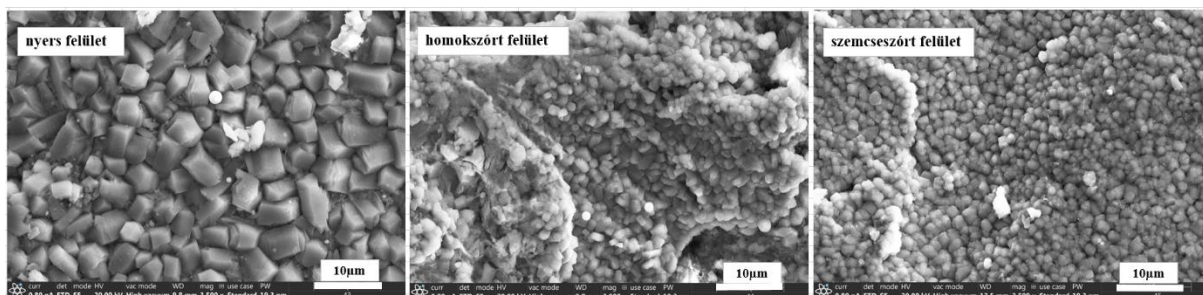
Az OES mérés szerinti anyagösszetétel (1. táblázat) és a felület összetétel EDX eredmények (6. és 7. táblázat) különbözősége választ adhat a felületen lévő idegen anyagok jelenlétére. A 7. táblázat mérési adatai alapján megállapítható, hogy a szóróhomok szennyezői, illetve a homok szilícium tartalma a felületen marad, azt a kémiai felület-előkezelés nem tudta eltávolítani, cinkfoszfátózás után ezek a szennyezők mérhetők a konverziós bevonatban. A

szóróhomok természetes szennyezői lehetnek földpátok ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ;  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ;  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), mész ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), egyéb ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO}+\text{MgO}$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{K}_2\text{O}$ ), ezek az elemek megtalálhatók a felületen.

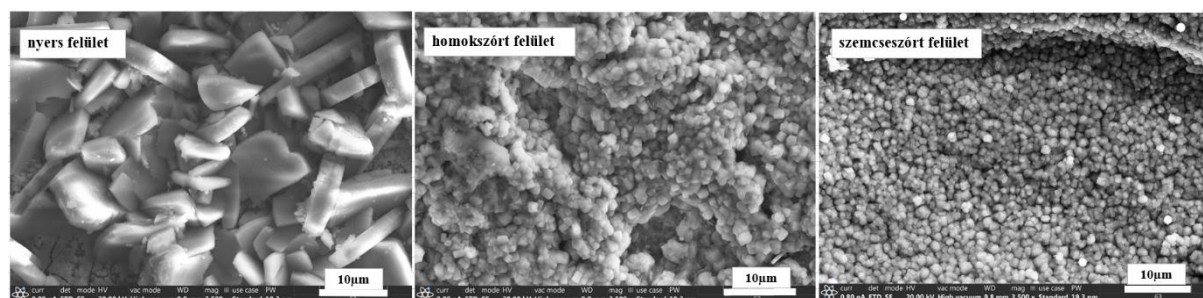
Ugyanez a jelenség volt tapasztalható és látható a *HERBÁTH, B.; KOVÁCS, K.; JAKAB, M. MAKÓ, É. Crystal Structure and properties of zinc phosphate layers on aluminium and steel alloy surfaces. CRYSTALS, 2023, DOI: 10.3390/cryst13030369* cikkben publikált felületkezelés hatására kialakult cinkfoszfát rétegeknél a különböző felületeken. Mind nitroguanidin mind  $\text{NaNO}_2$  gyorsító használata esetén az előzőekben bemutatott kristálystruktúra alakult ki a különböző mechanikai felület-előkezelést kapott lemezeken (38. 39. 40. ábra).



**38. ábra:** Különböző, az előzőektől eltérő technológia paraméterek között kezelt nyers, szemcseszórt, homokszórt lemezek színazonossága cinkfoszfátózás után



**39. ábra:** Nitroguanidin gyorsító használatával kezelt nyers, szemcseszórt, homokszórt lemezek kristálystruktúrája cinkfoszfátózás után



**40. ábra:**  $\text{NaNO}_2$  gyorsító használatával kezelt nyers, szemcseszórt, homokszórt lemezek kristálystruktúrája cinkfoszfátózás után

A mintalemezek felületének EDX elemzése során (8. táblázat) megállapítható, hogy a homokszórt felületeken lényegesen magasabb volt a szilícium tartalom, az alapfémek felületi összetétel mérésénél mért 8,49 tömegszázalék szilícium tartalmat a kémiai felület-előkezelés nem tudta eltávolítani. Az alapfémen szennyezőként a felületen mért Ca (0,56 tömeg%) és K (0,14 tömeg %) tartalom a cinkfoszfátosított felület összetételében is mérhető a homokszórt lemezek esetén. A 44. számú homokszórt lemezen a Ca 0,32 tömeg%, a 62. számú szemcseszórt lemezen 0,20 tömeg%. A K tartalom a 44. számú homokszórt lemezen 0,24 tömeg% a 62. számú szemcseszórt lemezen 0,27 tömeg%. A Ca és K tartalom a kísérletekben részvevő összes homokszórt lemezen mérhető volt, a nyers felületű és szemcseszórt lemezekeken pedig nem volt mérhető.

**8. táblázat:** Mintalemezek cinkfoszfát bevonatának EDX elemzése nitroguanidin gyorsító (43,44,45) és  $\text{NaNO}_2$  gyorsító (61,62,63) használata esetén

	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
43	34,01	0,01	0,28	10,5	2,66	34,24	0,36	17,93
44	28,07	0,58	5,83	7,20	1,90	44,50	0,23	11,37
45	24,67	0,22	0,28	6,91	1,65	55,78	0,29	10,19
61	28,68	0,01	0,02	5,06	1,95	54,67	0,17	9,47
62	29,21	0,42	5,21	7,90	2,06	41,65	0,23	12,73
63	23,24	0,02	0,04	6,83	1,71	57,89	0,26	10,01

A SEM felvételek alapján itt is megállapítható volt, hogy a nyers lemezeken a kristályok rendezetlenek és nagy méretűek, emiatt nem fedik be az alapfémeket. A homokszórt lemezek bevonata szabályos, finom kristályos, de a felület nem egyenletes. A gyorsító módosítása nem változtatott a kialakult kristályszerkezeten (36. és 37. ábra), azok hasonlóak voltak a korábban bemutatottakkal.

#### 4.3.2 Alumínium és acél felületeken létrehozott cink-foszfát rétegek kristályszerkezete és tulajdonságai

Több tanulmány készült a járműgyártásban használt acél- és alumíniumötvözetek foszfátosításáról, de ezeknek az ötvözeteknek az együttes foszfátosításával a különböző alapfémek egyidejű jelenlétében kialakuló foszfát-rétegek tulajdonságainak jellemzése még hiányos. Ebben a kísérletsorozatban a járműgyártásban fontos alumínium ötvözetek (az öntött és kovácsolt  $\text{AlSi1MgMn}$ , és az AA6014 panel), és a CRS SAE 1008/1010 referencia acéllemez felületén, a festés előtti együttes felületkezeléssel, kialakult foszfát konverziós rétegek kristályos szerkezetét és tulajdonságait vizsgáltam. A tipikusan vas- és acélötvözetek



foszfátózására beállított technológiai soron a foszfát bevonatot azonos technológiai paraméterek mellett nitrit és nitroguanidin gyorsító használata mellett alakítottuk ki. A kialakult foszfátréteg mikroszerkezetét pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), fázisösszetételét röntgendiffrakcióval (XRD), elemi összetételét energiadiszperzív röntgen analizátorral (EDX) vizsgáltuk. A vizsgált alumíniumötvözetek felületi foszfátrétegében a fő kristályos hopeit fázis mellett járulékos nizamoffit fázist, míg az acéllemeznél a fő kristályos foszfofillit fázis mellett kevés hopeit fázist azonosítottunk. Megállapítható, hogy az együttes foszfátózási eljárásokban a különböző alumínium- és acélötvözetek felületei hasonlóan viselkedtek, mint az egyedi eljárásokban, és nem rontották a másik fém bevonatképzési reakcióit. Összehasonlítva a gyorsítók hatását, kimutattuk, hogy az alumíniumötvözeteknél a nitrit használatánál volt nagyobb lefedettségű és jobb minőségű a felületi védőréteg. Ugyanakkor, az acéllemeznél a kétféle gyorsítóval készült foszfátréteg között nem volt lényeges eltérés. A kísérletsorozat célja a különböző gyorsítószerkezet alkalmazásával képzett cink-foszfát alapú bevonatok jellemzése és a különböző adalékok felhasználásától függő kristályszerkezetek leírása.

**9. táblázat:** A kísérletsorozatban használt alapfémek kémiai összetétele (OES)

Elem [tömeg%]	Al	C	Fe	Si	Mn	Mg	Cu	Cr	Ti	Ni	Zn	P	S	Mo
AlSi1MgMn	97.3	-	0.24	0.95	0.58	0.70	0.042	0.13	0.019	0.006	0.034	-	-	-
AA6014	98.4	-	0.225	0.61	0.11	0.54	<0.002	0.13	0.019	0.005	0.034	-	-	-
CRS SAE 1008/1010	0.039	0.075	99.2	0.013	0.36	-	-	0.084	-	0.024	-	0.006	0.010	0.008

**10. táblázat:** A kísérletsorozatban használt mintalemezek jelölései

Minta megnevezése	Alapfém	Gyorsító
<b>AL1-N</b>	Kovácsolt alumínium ötvény	nitrit
<b>AL1-NG</b>	Kovácsolt alumínium ötvény	nitroguanidin
<b>AL2-N</b>	Hengerelt alumínium lemez	nitrit
<b>AL2-NG</b>	Hengerelt alumínium lemez	nitroguanidin
<b>ST-N</b>	Hidegen hengerelt acéllemez	nitrit
<b>ST-NG</b>	Hidegen hengerelt acéllemez	nitroguanidin

A vizsgálatokra elkészített ötvözet minták cinkfoszfátózását egy ipari termelő soron végeztük, a normál napi termelés folyamán, így a legtöbb ipari körülmények között előforduló zavaró tényezőt szimulálni tudtuk. A tesztlemezeket és a tesztdarabot mechanikai felületkezelés (polírozás, homokfúvás, szemcseszórás, csiszolás) nélkül bevonatoltuk. A hagyományos, acél és vas felület-előkezelésére beállított cinkfoszfátózó fürdők nem tartalmaznak fluoridot, a



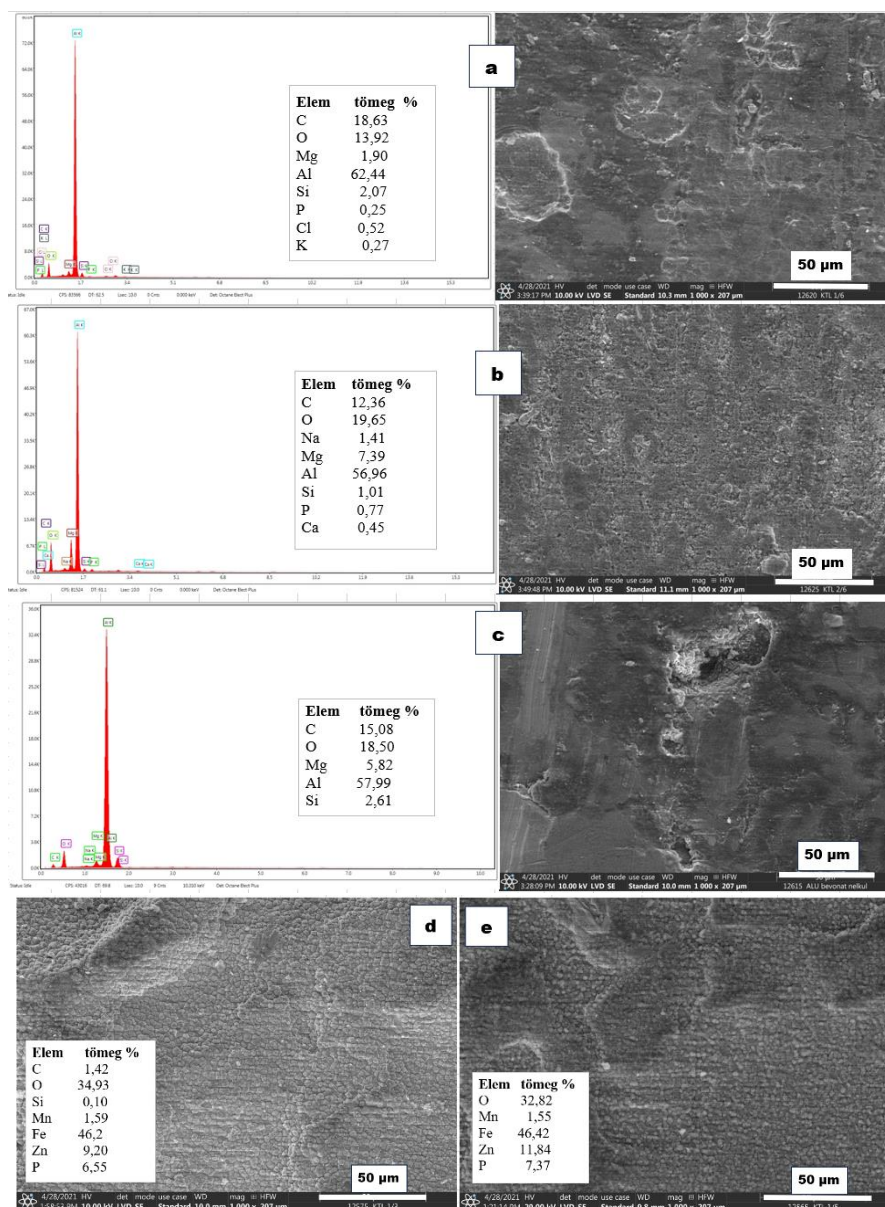
multimetál eljárásokkal ellentétben, amelyek alkalmasak a vasalapú fémek előkezelése mellett horganyzott acél és alumínium alapú felületek egyidejű előkezelésére is. A sori paraméterek megfelelő beállítások igazolásához vas- és acél alapfémekből készült mintalemezeket kezeltünk az alumínium minta mellett.

**Szóró eljárásnál** a lúgos zsírtalanítást 3 % Dexclean L 360 és 0,3 % Dexsurf 10 oldatával, 50 °C hőmérsékleten, 5 perc behatási idővel végeztük termelő soron. A fürdő szabadlúg (FL) tartalma 5,6 pont volt. Három lépésben csapvizet öblítés, majd a felület aktiválása történt 0,2 % Dexconditioner S 20 oldattal, az aktiváló fürdő pH értéke 9,96 volt. A cinkfoszfátosítás lépést 4 % Dexbond S 2024 oldattal, 52°C hőmérsékleten, 5 perc behatási idővel végeztük, a fürdő nitroguanidine gyorsító tartalma 270 mg/l volt. Összes sav (TA): 17,6 pont, Szabad sav (FA): 0,41 pont. A foszfátosítási folyamat végén csapvizet öblítés történt két lépésben, az előkezelés végén pedig ioncserélt vizet öblítéssel távolítottuk el a maradék só tartalmat a felületről. Az öblítők kaszkád rendszerben üzemeltek, a mintadarabok a szennyezett öblítőkől haladtak az egyre tisztább öblítők felé. Az utolsó, ioncserélt vizet öblítés után az előkezelte darabokat szabad levegőn megszáritottuk. Kerültük a magas hőfokon (pl. szárítószekrényben) történő szárítást, mivel a cinkfoszfát kristályok a kristályvizüket szárítás közben elveszthetik.

**Mártó eljárásnál** Gardoclean S 5165 oldattal és Gardobond Additive H7375 oldattal zsírtalanítottuk a mintadarabokat 55°C hőmérsékleten 6 perc behatási idővel, a fürdő intenzív keverése mellett, termelő soron. A fürdő összlúg (TL) tartalma 22.2 pont, a szabadlúg (FL) tartalma 4.9 pont volt. Három lépésben csapvizet öblítés, majd a felület aktiválása történt Gardolene V6599 oldattal, az aktiváló fürdő pH értéke 9,13 volt. A cinkfoszfátosítás lépést Gardobond R2236 oldattal, 50°C hőmérsékleten, 6 perc behatási idővel végeztük, a fürdő nitrit gyorsító tartalma 4,2 g/l volt. Összes sav (TA): 23.8 pont, Szabad sav (FA): 1.4 pont. A foszfátosítási folyamat végén csapvizet öblítés történt három lépésben, az előkezelés végén pedig kaszkád rendszerű ioncserélt vizet öblítéssel távolítottuk el a maradék só tartalmat a felületről, majd az előkezelte darabokat szabad levegőn megszáritottuk.

**11. táblázat:** Foszfátosító fürdő összetétel nitrit és nitroguanidin gyorsítóval, fluorid adagolás nélkül

	FA	TA	pH	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	gyorsító
Szóró előkezelés nitroguanidinnal	0.41 point	17.6 point	3.33	1.025 g/l	0.18 g/l	4.8 mg/l	1.2 mg/l	15,4 g/l	2.4 g/l	270 mg/l
Mártó előkezelés nitrittel	1.4 point	23.8 point	3.0	1.650 g/l	1.18 g/l	3.0 mg/l	7 mg/l	11.5 g/l	2.3 g/l	4.2 g/l



**41. ábra:** SEM felvétel az alumínium felület cink-foszfátos bevonatáról fluorid adagolás nélkül a merítő(a) szóró (b) foszfátfürdőben és a nyers alumínium felületről (c) és a felületek összetételének EDX elemzése

Az EDX mérési eredmények között látható magas C-tartalom a felületre került szerves szennyeződésből (emulzió) származik.

**42. ábra:** SEM felvétel az acélfelület(d) és öntöttvas felület(e) cink-foszfát bevonatáról fluorid adagolás nélkül és a felületek összetételének EDX elemzése

A **41. a, b** ábrán látható, hogy azokban a foszfátfürdőkben, amelyek vas- és acélfelületek cinkfoszfátosására vannak beállítva, így nincs/nem szükséges fluorid adagolás, nem keletkezett cink-foszfát réteg az alumínium felületeken sem merítő, sem szóró eljárás során, sem nitroguanidin (szóró eljárás) vagy nitrit (merítő eljárás) alapú gyorsítással. A **41.c** ábrán látható nyers felület összetételéhez képest a foszfátoszási folyamaton átesett felület összetétele nem változott jelentősen, sem foszfor, sem a cinktartalom függvényében, a felületeken kristályos szerkezetű cink-foszfát réteg nem látható, csak egy amorf bevonat. A **42.d** ábrán látható, hogy a sori beállítás igazolására az alumínium minta mellett egyidejűleg előkezelt S420MC acél felületén, illetve a gömbgrafitos öntvény (**42.e ábra**) felületén ugyanebben az eljárásban szabályos, az alapfémét jól fedő kristályszerkezetű cink-foszfát réteget alakult ki. A cink-foszfát rétegre jellemző kationok mindkét rétegben az EDX mérési szerint megtalálhatók

(P; Mn; Zn). Második lépésben a 10. táblázatban jelzett vizsgálati mintákat a 12.-13.-14. táblázat szerinti fürdőben és paraméterekkel cinkfoszfátotztam.

**12. táblázat:** Nitrit (N) és nitroguanidin (NG) gyorsítóval adagolt foszfátfürdő kémiai összetétele

Elem[mg/l]	Al	As	B	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn
NG	4	<2	<1	<0.5	1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	16	<2000	<0.5	940
N	1.5	<2	<1	<0.5	0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	11	<2000	<0.5	910
Elem [mg/l]	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
NG	2500	940	5600	<2	19	<2	200	<2	<0.5	<0.5	<0.5	1330	<0.5
N	2750	920	5200	<2	18	<2	185	<2	<0.5	<0.5	<0.5	1280	<0.5

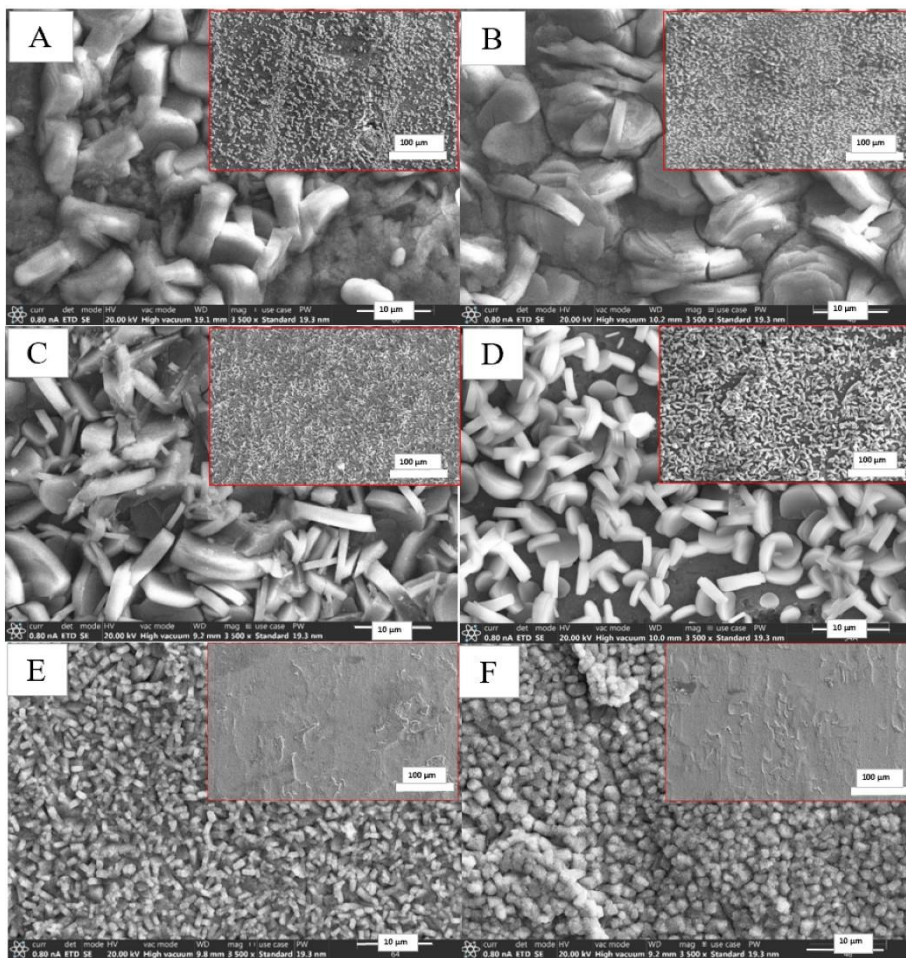
**13. táblázat:** Nitroguanidin gyorsítóval adagolt cinkfoszfátzó fürdő technológiai paraméterei

Folyamatlépés	Folyamatlépés megnevezése	Kezelőoldat megnevezése	Koncentráció [g/l]	Hőmérséklet [°C]	Folyamatlépés időtartama [s]	Üzem mód	Fürdőparaméter
1.	Zsírtalanítás	Gardoclean S 5197 GBA H 7400	30 3	60	600	Mártás	
2.	Öblítés	csapvíz		Környezeti hőmérséklet	60	Mártás	
3.	Felület aktiválás	Gardolene V 6513	1	Környezeti hőmérséklet	60	Mártás	pH: 8.9
4.	Foszfátózás	Gardobond 2600		53	180	Mártás	FA(KCl): 1.5 pont; TA: 22 pont Zn: 1.3g/l; Gyorsító: 0.5 g/l
5.	Öblítés	csapvíz		Környezeti hőmérséklet	30	Mártás	
6.	Végső öblítés	ionmentes víz		Környezeti hőmérséklet		Mártás	vezetőképesség: <20 µS/cm
7.	Szárítás			120	600	Kemence	

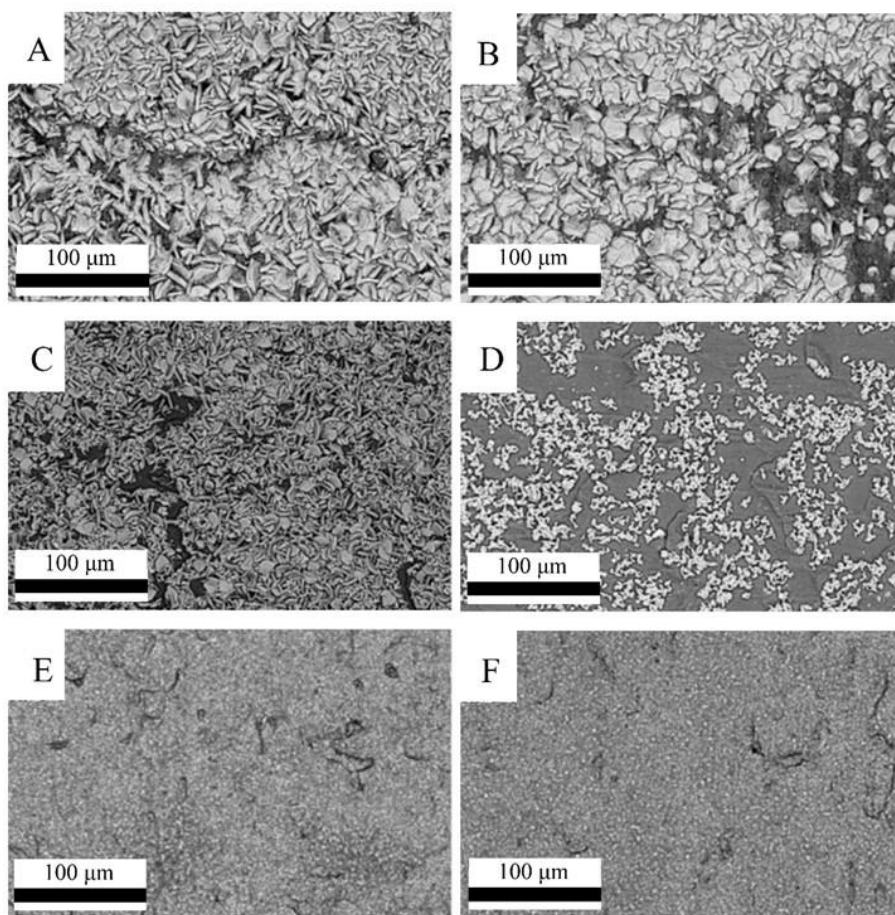
**14. táblázat:** Nitrit gyorsítóval adagolt cinkfoszfátzó fürdő technológiai paraméterei

Folyamatlépés	Folyamatlépés megnevezése	Kezelőoldat megnevezése	Koncentráció [g/l]	Hőmérséklet [°C]	Folyamatlépés időtartama [s]	Üzem mód	Fürdőparaméter
1.	Zsírtalanítás	Gardoclean S 5197 GBA H 7400	30 3	60	600	Mártás	
2.	Öblítés	csapvíz		Környezeti hőmérséklet	60	Mártás	
3.	Felület aktiválás	Gardolene V 6513	1	Környezeti hőmérséklet	60	Mártás	pH: 8.9
4.	Foszfátózás	Gardobond 2600		53	180	Mártás	FA(KCl): 1.4 pont; TA: 22 pont Zn: 1.3g/l; Gyorsító: 2.4 gázpont
5.	Öblítés	csapvíz		Környezeti hőmérséklet	30	Mártás	
6.	Végső öblítés	ionmentes víz		Környezeti hőmérséklet		Mártás	vezetőképesség: <20 µS/cm
7.	Szárítás			120	600	Kemence	





**43. ábra:** SEM felvételek a minták (AL1-N (A), AL1-NG (B), AL2-N (C), AL2-NG (D), FE-N (E), FE-NG (F)) felületén kialakult cinkfoszfát réteg kristálystruktúrájáról

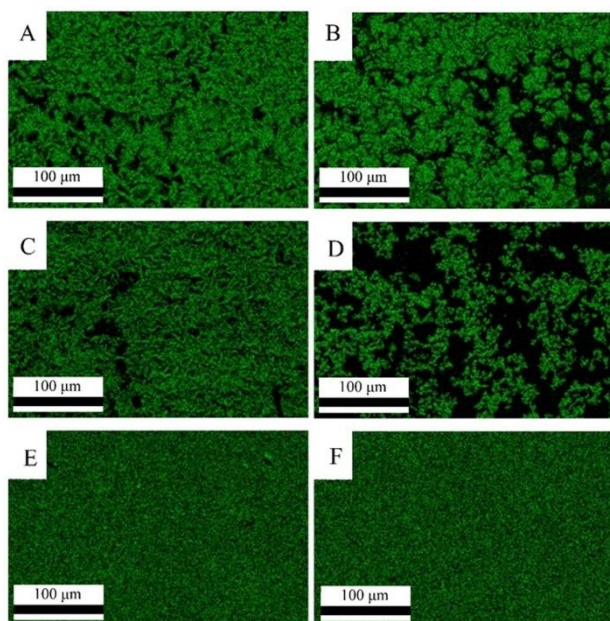


**44. ábra:** Visszaszórt elektronos SEM felvételek a cinkfoszfát bevonatról: AL1-N (A), AL1-NG (B), AL2-N (C), AL2-NG (D), FE-N (E), FE-NG (F)

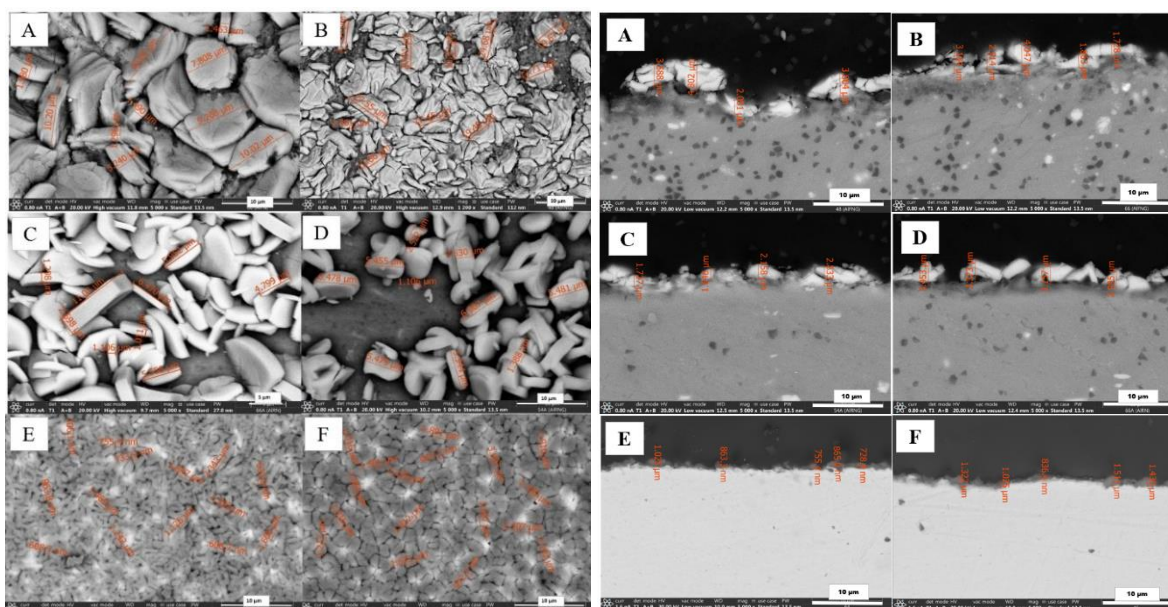
A mintalemezek felületén keletkezett foszfátbevonatok SEM felvételei a 43. ábrán, a kis nagyítású, visszaszórt elektron (BSE) felvételek láthatók a 44. ábrán. Az alumíniumötvözet minták (AL1, AL2) felületén nagyobb méretű, szabálytalan elrendezésű kristályokat tartalmazó cink-foszfát bevonat látható (43/A-D és 44/A-D ábra). Nitrites gyorsító használatakor bár a kristályszerkezet szabályos, nem mindenhol fedi egyenletesen az alapfémeket, az alumínium felületeken rések látszanak (43/A-44/A; 43/C-44/C ábrák). Az acéllemezen a kristályok mérete kisebb és szabályosabb, mint az alumínium felületen, ahol nagy, szabálytalan elrendezésű kristályok képződtek (43/E ábra). A foszfátbevonat korrózióállósága jobb, ha kisebb a szemcseméret és szabálytalan átnövésekkel borítják a felületet. A nitroguanidin (NG) gyorsítónál a bevonat felülete kevésbé folytonos és több helyen kilátszik az alapfém (43/B-44/B; 44/D-44/D). A 43. ábra azt mutatja, hogy az acél minta (43/E-44E/és 43/F-44/F) felületén a kialakult cink-foszfát kristályok alakja mindkét gyorsítónál egységes és egyenletesen jól bevonja az alapfémeket. Ezeknél a mintáknál a kristályok mérete kisebb, mint az alumíniumötvözet mintáknál, ami a foszfátbevonat jobb korrózióállóságát eredményezheti. Gordon Fettis [53] tanulmányában leírta, hogy a nitrit kevésbé hatékonyan gyorsítja a cink-foszfátoszási reakciókat és a bevonatok finomkristályos formáinak kialakulását alumínium hordozókon, de hatékony gyorsító az acél felületeken, amit ebben a kísérletben igazolni tudtunk.

A cink-foszfát bevonatok homogenitásának és folytonosságának jellemzéséhez vizsgáltuk a bevonni kívánt felület borítottságát. Ehhez az elemzéshez a TEAM Enhanced V4.5 szoftverrel készített elemtérképeket használtuk, ahol a zöld szín mutatja a foszfort, míg a fekete az alapfémeket. A képek elemzésének eredményei azt mutatják, hogy a kovácsolt alumínium esetén akár nitrit (45/A) vagy nitroguanidin (45/B) gyorsító felhasználásával a borítottság 60% feletti (67,23% az AL1-N és 64,67% a AL1-NG esetén). A hengerelt alumínium nitroguanidin (45/D) gyorsítóval történő bevonatolásakor a felület csupán 39,71%-a borított, míg nitrit gyorsító (45/C) alkalmazásával 61,03%. Tehát mindegyik esetben alacsonyabb értéket kapunk, mint a kovácsolt alumínium felület esetén. A hengerelt acél felületének borítottsága mindegyik esetben 100%-nak mondható (45/E-F ábra), amelyet a visszaszórt elektronos felvételek is alátámasztanak (44/E-F ábra).





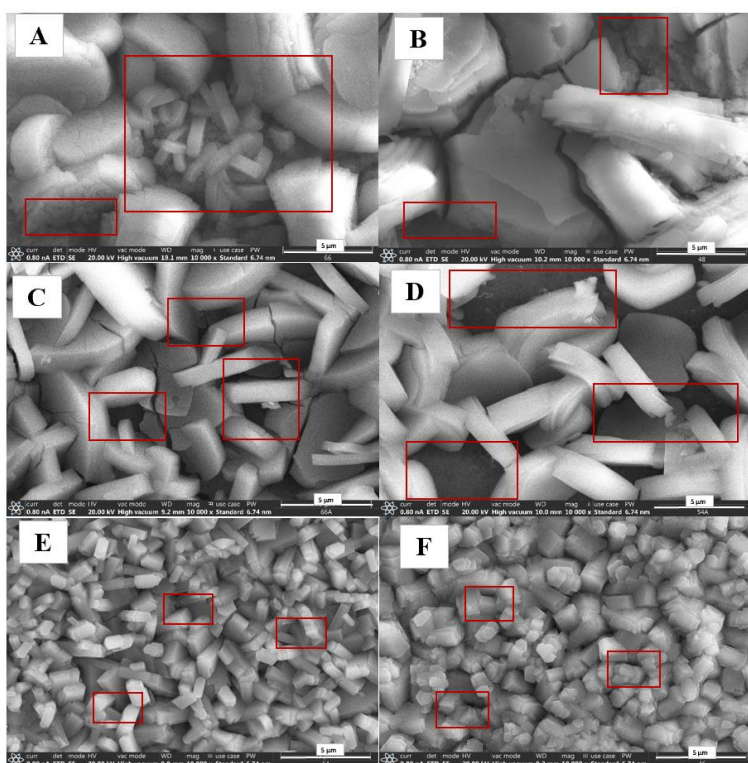
**45. ábra:** A foszfor atomok eloszlása a minták felületén: AL1-N (A), AL1-NG (B), AL2-N (C), AL2-NG (D), ST-N (E), ST-NG (F)



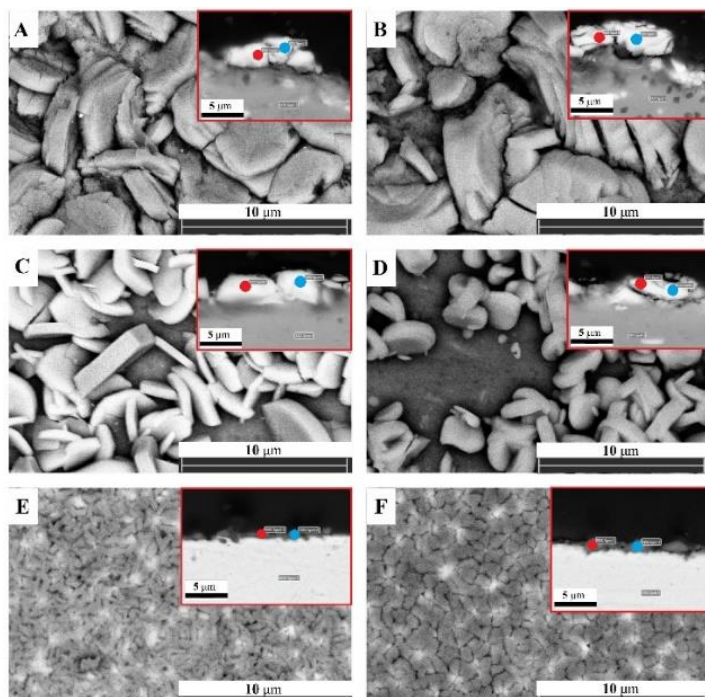
**46. ábra:** A foszfátbevonatok nagyobb nagyítású SEM felvételei: AL1-N (A), AL1-NG (B), AL2-N (C), AL2-NG (D), FE-N (E), FE-NG (F). A jobb oldali részekben a keresztmetszeti csiszolatok képei láthatók

A 46. ábra azt mutatja, hogy AL1 minta felületén, habár nagy és rendezetlenül elhelyezkedő kristályok vannak, a köztük lévő helyeket kisebb méretű kristályok kitöltik, amelyek mérete N 1.5–3 µm vastagságú, míg a nagyobb méretű kristályok 8–11 µm átmérőjűek. Nitroguanidin gyorsító alkalmazásával jobban repedezett, 1.5–4 µm vastagságú 10–28 µm átmérőjű kristályok alakultak ki. Az AL2 minta felületén a kristályokkal nem fedett felületeken nem látszik egyáltalán bevonat. N gyorsítónál közel szabályos korong alakú, 1.1–2.7 µm vastagságú 5–11 µm átmérőjű, míg NG-nél 0.7–1.5 µm vastagságú 2–7 µm átmérőjű apróbb kristályok láthatók. A ST minta felületén szinte nem is látszik fedetlen felület, a szabályosan

nőtt, oszlopos kristályok befedik az alapfém felületét. N gyorsítónál a kialakult kristályok mérete 600–800 nm vastagságú 1.1–1.8  $\mu\text{m}$  hosszúságú, míg NG esetén 1-3  $\mu\text{m}$  méretű szorosan illeszkedő kristályok borítják be. A piros kerettel jelzett keresztmetszeti képeken jól látható, hogy a kovácsolt alumínium öntvény minta felületén a felületi egyenetlenségek nem fedettek kristályokkal. A bevonat ebben az esetben egyrétegű, amelynek vastagsága a gyorsító típusától függetlenül 2-4  $\mu\text{m}$ . A hengerelt alumínium lemez felületén az alapfém nagyon alacsony érdessége ellenére jól fedett, látszanak a nagy kristályok közötti résekben a szabálytalan, de kisebb méretű foszfát szemcsék. A bevonat vastagságában ebben az esetben sincs eltérés, jellemzően 1,5-3,5  $\mu\text{m}$  mind a két típusú gyorsító esetén. A hengerelt acéllemezek esetén a bevonat jóval vékonyabb, mint az alumínium esetén, jellemzően 1  $\mu\text{m}$  alatti, azonban jól látható, hogy a bevonat teljes mértékben fedi a felületet, amelyet a felületi borítottság számolása is igazol. A 46. ábra azt mutatja, hogy a gyorsítók használatától függően nem változott lényegesen a felületeken létrehozott bevonatban lévő kristályok mérete. Az AL1 minta felületén képződött kristályok mérete nagy, lapát jellegű, rendezetlenül elhelyezkedve, az AL2 minta felületén lévő bevonat kristályszerkezete egységesebb, a kristályok mérete kisebb, de több helyen nem fedi be az alapfém felületét. Az ST felületét egységesen befedi a szabályosan szerveződött kristályos bevonat. A 47. ábra mutatja, hogy a AL1 minták felületén, habár nagy és rendezetlenül elhelyezkedő kristályok vannak, a köztük lévő helyeket kisebb méretű kristályok kitöltik. Az AL2 minták felületén a kristályokkal nem fedett felületeken nem látszik egyáltalán bevonat. Az ST minták felületén szinte nem is látszik fedetlen felület, a szabályosan nőtt, oszlopos kristályok befedik az alapfém felületét.



**47. ábra:** Nagyobb nagyítású SEM felvételek a foszfátbevonatról: AL1-N (A), AL1-NG (B), AL2-N (C), AL2-NG (D), ST-N (E), ST-NG (F). A piros négyzettel jelölt részek a bevonatban található hézagok láthatók



**48. ábra:** A foszfátbevonatok nagyobb nagyítású SEM felvételei: AL1-N (A), AL1-NG (B), AL2-N (C), AL2-NG (D), FE-N (E), FE-NG (F). A piros négyzettel jelölt részekben a keresztmetszeti csiszolatok képei és az EDX mérési pontok helyei láthatók

A foszfátkristályok összetételét EDX analízissel mértük, polírozott, keresztmetszeti mintákon pontanalízist alkalmaztunk a 48. ábrán jelölt pontokban, az eredményeket a 15. táblázat foglalja össze. A mangán és a nikkelt jelenléte a különböző fémek bevont felületein jól látható. A kovácsolt alumínium (AL1) és az acél minták (ST) bevonatainak mangántartalma több mint tízszeresére nőtt a 8. táblázatban megadott alapfém-összetételhez képest (0,58 tömeg%-ról 5,9 és 6,5 tömeg%-ra és 0,36 tömeg%-ról 3,0; 3,1; 5,1 tömeg%-ra), míg a hengerelt alumíniumlemeznél (AL2) (0,11 tömeg%-ról 4,2; 4,7; 5,3; tömeg%-ra). Az eredmények hasonlóak voltak az alkalmazott gyorsítótól függetlenül. Az AL1 minta nikkeltartalma (eredeti nikkeltartalom: 0,006 tömeg%) mindkét gyorsítóval átlagosan 1,1 tömeg%, míg az AL2 mintáé (az alapfém nikkeltartalma: 0,005 tömeg%) 1,2 tömeg%-ra nőtt nitrittel és 1,0 tömeg% nitroguanidinnel. Nitritgyorsítók alkalmazásával a hengerelt acélminták nikkeltartalma mintegy 50-szeresére (0,024 tömeg%-ról 0,2; 0,6; tömeg%-ra), nitroguanidinnel pedig 30-szorosára, 0,024 tömeg%-ról 0,7 tömeg%-ra nőtt. A kristályok keresztmetszeti pontanalízise alumínium felületeken átlagosan 1,1125 m% nikkelt és 4,85 m% mangánt tartalmazott, ezzel szemben, az ugyanebben a cinkfoszfátosztási reakcióban, az acél felületen képződött kristályos cinkfoszfát réteg nikkeltartalma 0,55 m% a mangántartalma 3,7 m% volt. A felület XRD elemzése alumínium hordozó esetén 0,8725 m% nikkelt és 4,33 m% mangánt mutatott, acél hordozó esetében 0,35 m% nikkelt és 1,58 m% mangánt tartalmazott. Ezen eredmények alapján feltételezhető, hogy a mangán és a nikkelt képes beépülni az alumínium felületen képződő hopeitbe és a hengerelt acélfelületen a foszfofillit kristályfázisokba.



15. táblázat: A cink-foszfát kristályok relatív kémiai összetétele a minták keresztmetszetén EDX elemzéssel [tömeg%]

Minta	O	Mg	Al	Si	P	Mn	Fe	Ni	Zn
AL1-N	19.4	0.8	28.8	-	13.4	5.9	-	1.3	30.4
	22.2	0.9	25.4	-	15.7	6.5	-	1.1	28.2
AL1-NG	36.9	1.3	19.2	-	13.8	5.3	-	1.3	22.1
	36.4	1.1	18.2	-	14.9	5.6	-	1.1	22.6
AL2-N	31.7	0.23	21.9	-	15.2	5.3	-	1.2	24.4
	33.2	0.20	21.3	-	14.7	5.3	-	1.0	24.5
AL2-NG	31.8	0.5	24.2	-	14.2	4.7	-	1.0	23.6
	32.4	0.5	24.9	-	13.0	4.2	-	0.9	24.2
ST-N	22.5	-	-	-	6.9	3.6	44.8	0.2	21.7
	12.5	-	-	-	6.6	5.1	50.7	0.6	23.6
ST-NG	26.3	-	-	-	13.3	3.1	31.5	0.7	23.8
	25.0	-	-	-	14.4	3.0	32.2	0.7	23.5

16. táblázat: AL1 minta felületén képződött bevonat összetétele EDX elemzéssel [tömeg%]

	O	Mg	Al	Si	P	Mn	Ni	Zn	gyorsító
AL1-NG	37,11	3,23	18,36	0,44	13,72	5,03	0,74	20,65	nitroguanidin
AL1-N	36,50	2,05	28,82	0,43	10,60	3,63	0,66	16,69	nitrit

17. táblázat: AL2 minta felületén képződött bevonat összetétele EDX elemzéssel [tömeg%]

	O	Al	P	Mn	Ni	Zn	gyorsító
AL2-NG	27,06	32,94	9,81	3,51	0,88	16,05	nitroguanidin
AL2-N	33,53	20,13	13,24	5,15	1,21	26,73	nitrit

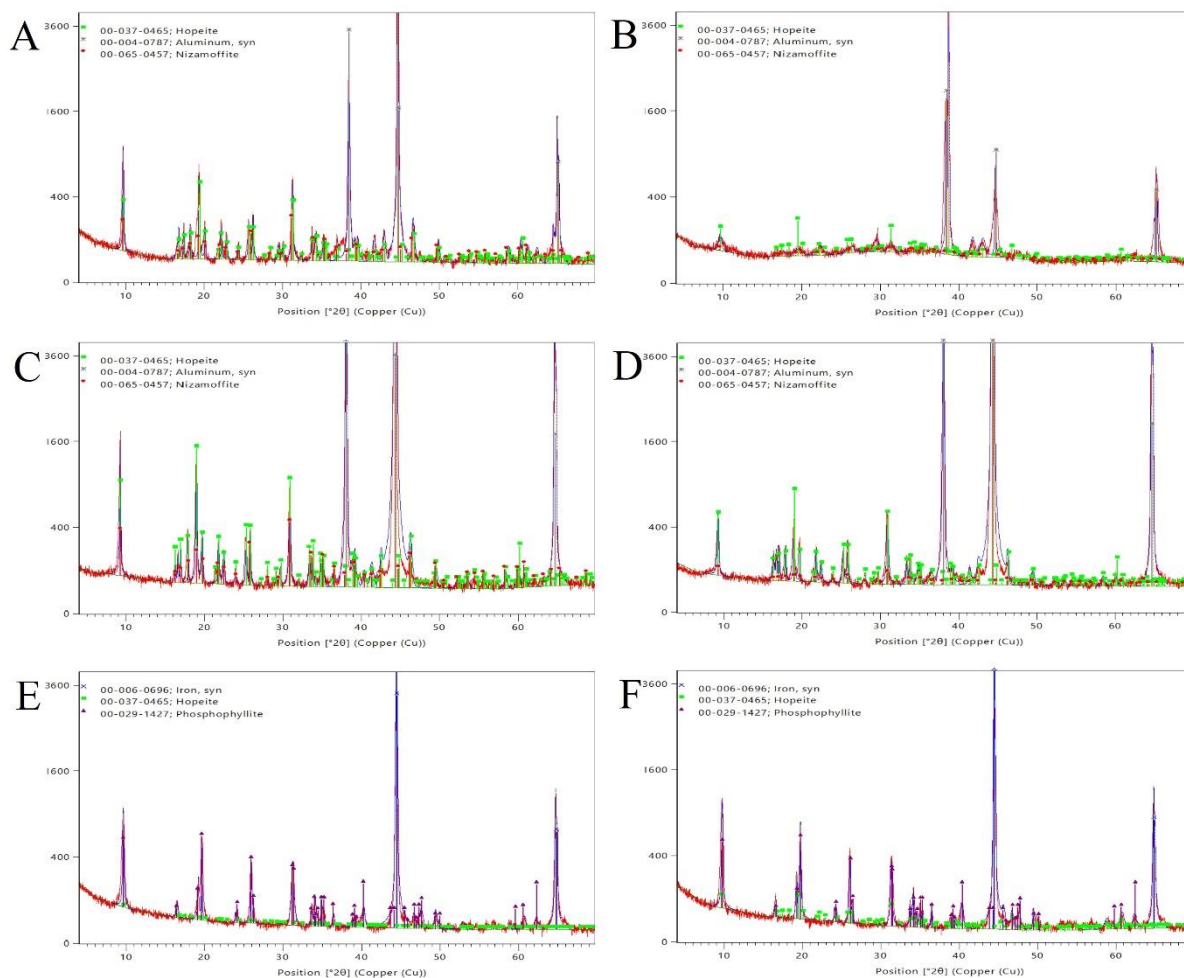
18. táblázat: ST minta felületén képződött bevonat összetétele EDX elemzéssel [tömeg%]

	O	P	Mn	Fe	Ni	Zn	gyorsító
ST-NG	22,11	6,44	1,44	59,99	0,31	9,71	nitroguanidin
ST-N	23,37	7,52	1,72	54,41	0,39	12,59	nitrit

Összevetve a 16.táblázat (AL1 minták) adatait a 9.táblázat (alapfémek) adataival, illetve a 17. táblázat (AL2 minták) adatait szintén a 9. táblázat adataival, megállapítható, hogy az AL1 minta felületén porózusabb a bevonat, mivel az EDX adatok között megjelentek az alapfém és a cinkfoszfát bevonat elemei (Zn, P, Mn, Ni) mellett a AlSiMgMn ötvözet tipikus ötvöző elemei (Si, Mg, Mn). Az AL2 minta mérési adataiban csak az alapfém és a cinkfoszfát bevonat elemei (Zn, P, Mn, Ni) találhatóak. Az AlMg0.6Si0.6V ötvözet tipikus ötvöző elemei

(Si, Mg, V) nem jelentek meg a mérési eredményekben. Az ST minta esetén (acél alapfém) mindkét gyorsító esetén az alapfém összetevőin (Fe, Mn) kívül csak a cinkfoszfát összetevői (Zn, P, Ni) vannak a mérési eredmények között. A keresztmetszeti minták mérési eredményei (15.táblázat), ahol a felületen lévő kristályokon lévő pontokat mértük, és a 16.-17.-18. táblázat mérési eredményei, ahol az alapfémen lévő cinkfoszfát bevonat összetételét mértük, a fontosabb elemek (P, Zn, Ni) esetében nagyságrendileg azonos trendet mutat, nitrit gyorsító esetén azonban a mérési eredmények nagyobb hasonlóságot mutatnak. Szinte azonosak a mérési eredmények az acél alapfém esetén, mivel ezen a mintán a foszfátréteg teljesen befedti az alapfémet.

Összehasonlítva a SEM felvételinket *Baloyi és munkatársai [23]* és *Jiang és munkatársai [69]* munkáiban található SEM felvételekkel megállapítható, hogy a kísérletek során alkalmazott  $Zn^{2+}$  koncentrációt (1,3 g/l), a fürdő hőmérséklet (53°C), kezelési idő (180 s), gyorsító koncentrációt (1,5 pont) (lásd 13. és 14. táblázat) megfelelően beállított technológiai paraméterek, mivel elősegítették a megfelelő cink-foszfát kristályok képződését az alumíniumötvözeteken. Összehasonlítva a kristályszerkezeteket *Fettis [53]* és *Baloyi és munkatársai [23]* által publikált SEM-képekkel, szükséges a jelen tanulmányban használt fluoridtartalom növelése ahhoz, hogy finomabb kristályszerkezetű bevonatot kapjunk alumíniumötvözet felületeken, attól függően, hogy az alumínium felületek más fémekhez viszonyított aránya hogyan változik a pácolási reakció során. *Kok et al. [25]* a F<sup>-</sup> tartalom optimális tartományát javasolja 200-400 ppm normál cinktartalmú fürdő és 600-1000 ppm alacsony cinktartalmú fürdők alkalmazása esetén, azonban e tanulmány alapján nem szükséges ilyen magas adagolási szint.



**49. ábra:** A foszfátbevonatok fázisösszetétele XRD mérés alapján: AL1-N (A), AL1-NG (B), AL2-N (C), AL2-NG (D), ST-N (E), ST-NG (F) mintákon

Az AL1 és AL2 alumínium ötvözet felületéről készült röntgendiffrakciós felvételeken a hordozó alumínium erőteljes reflexiói mellett, mindkét gyorsítónál egyértelműen a hopeit fázis reflexiói azonosíthatók. A  $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fázis legfeljebb nyomokban lehet jelen a bevonatban. Ugyanakkor nem zárható ki, hogy a hopeit fázis reflexióival átfedésben levő nizamoffit ( $\text{MnZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) reflexiók (piros) jelen vannak. A nizamoffit legfeljebb csak nagyon kis mennyiségben lehet jelen a bevonatban. Összehasonlítva, a nitrit és nitroguanidin gyorsítókkal készült felületekről készült röntgendiffrakciós felvételeket, megállapítható, hogy a nitrit használatánál erőteljesebbek (nagyobb intenzitásúak) a hopeit fázis reflexiói. Jóllehet a foszfátózásról szóló összefoglaló szakirodalmak két lehetséges cinkfoszfát kristályszerkezetet írnak le alumínium hordozón mangán tartalmú fürdők alkalmazása esetén ( $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), a 45. ábra alapján megállapítható, hogy az alumíniumminták bevonásakor mindkét gyorsítóval a hopeit fázishoz közelebb álló kristályos fázis ( $\text{Zn}_{2.3}(\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.6})(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) alakult ki, ami azzal magyarázható, hogy bár a fürdő

tartalmazott mangánt, ez nem volt elegendő az  $\text{Mn}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  képződéséhez. A ST mintajelű acél ötvözet felületéről készült röntgendiffrakciós felvételeken a hordozó vas erőteljes reflexiói mellett, mindkét gyorsítónál egyértelműen a fő fázisalkotó a foszfofillit, míg a hopeit csak kisebb mennyiségű összetevő. Ha összehasonlítjuk a nitrit és nitroguanid gyorsítókkal készült felületek röntgendiffrakciós felvételeit akkor kijelenthetjük, hogy a foszfofillit és hopeit fázisok reflexióinak intenzitásában nincs lényeges eltérés. Az N és NG gyorsítókkal készített felületek XRD mintázatainak összehasonlítása során megállapítható, hogy a foszfofillit és hopeit fázis visszaverődésének intenzitásában nincs szignifikáns különbség. A foszfofillit mennyisége (Rietveld módszerrel meghatározva) 94%, illetve 95% az N, illetve NG gyorsítókkal készített bevonatokban. A szakirodalom [101,144] szerint a magasabb foszfofillit tartalmú foszfátrétegek hatékony konverziós bevonatként szolgálhatnak a katódos elektroforetikus festés esetén a magas beégetési hőmérséklet és üzemi körülmények között. A SEM felvételeken látható mikrostruktúra és az EDX mérési eredmények alapján igazolható, hogy a vas és acél foszfátózására kialakított cink-foszfátzó fürdőkben nem képződik foszfátréteg az alumínium felületén fluor adalék hozzáadása nélkül. A foszfátfürdőben lévő gyorsító még megfelelő mennyiségű adagolás és megfelelő mennyiségű fluor adagolása mellett nem befolyásolja lényegesen az alumínium felületeken képződő kristályos réteg szerkezetét és összetételét, illetve alacsony fluoridtartalmú fürdőkben nem tudja megfelelő mértékben felgyorsítani a lerakódási reakciót. A fürdőkben oldódó, komplexképző szerekkel nem iszap formájában kicsapódó, mechanikusan nem kiszűrt alumíniumszennyezés mérgezi a fürdőt, így a konverziós réteg acélfelületeken sem lesz megfelelő. Acél és alumínium egyidejű cinkfoszfátózása esetén, multimetál felületi eljárások esetén is kiemelt figyelmet kell fordítani a fluortartalomra, hogy megfelelő szerkezetű foszfátréteg alakulhasson ki mind acél, mind alumínium felületeken. Fluoradagolásra akkor is szükség van, ha a felületi előkezelő sor vas- és acélfelületek előkezelésére van beállítva és az alumínium felületek csak kis hányadban vannak előkezelve, mivel fluor hiányában nem alakul ki a cink-foszfát réteg az alumínium felületen, vagy csak nagyon hiányosan, és a fürdőbe oldódó alumínium mérgezi a fürdőt, így a konverziós réteg nem lesz megfelelő vas és acél felületekre sem. A módosításokat mindig az együttesen kezelt különböző fémfelületek (acél-alumínium) arányainak megfelelően kell megtervezni és végrehajtani, mivel a fluor alacsony szintű adagolása nem biztosítja az alumínium felületeken a finomkristályos bevonatot, túladagolása nagymértékben növeli a keletkezett foszfátiszap mennyiségét, ezzel nemcsak a gyártási költségek, hanem a környezetvédelemre fordított költségek is növekednek.

#### 4.3.3 A különböző gyorsítók hatása a gömbgrafitos öntöttvas felületek korrózióvédő bevonataira

Kísérleteim célja a EN-GJS-450-10 gömbgrafitos öntöttvas felületén kialakuló cink-foszfát bevonat szerkezetének és összetételének vizsgálata, valamint a konverziós rétegekre felvitt elektroforetikus festék korrózióállósági vizsgálata nitrit és nitroguanidin gyorsítók alkalmazásakor. Különböző gyorsítók esetén a kialakult cink-foszfát réteg szerkezetét vizsgáltam alacsony, normál és magas adagolási mennyiségeknél. Az adagolás megállapításához a termékek technikai adatlapján megadott adagolási mennyiséget vettem figyelembe. Ezt az öntvényfajta az acélöntvények alkalmazása mellett a kedvező mechanikai tulajdonságaik miatt gyakran használják a mezőgazdasági járműgyártásban. A legtöbb tanulmány összefoglalja az autóiipari alkalmazásokat acélok, horganyzott acélok és alumíniumötvözetek esetében, illetve azok foszfátosítására fókuszál, azonban összetett járműszerelvényekben az öntöttvas is részt vesz az egyidejű foszfátosítási reakciókban. Vizsgálataim eredményeként a különböző gyorsítók alkalmazása során eltérő kristályszerkezet alakult ki az öntöttvas felületén, de ez az eltérő kristályszerkezet nem befolyásolta az elektroforetikus festett minták korrózióállóságát.

A gömbgrafitos öntöttvas mintalemez kémiai összetétele EDX mérések alapján a következő volt: C=3,14 tömeg%, Al=0,12 tömeg%, Si=1,93 tömeg%, Mn=0,39 tömeg%, Fe=58,48 tömeg%, O=35,93 tömeg% volt. A pontos összetételi elemzéshez az optikai emissziós spektrométeres (OES) vizsgálathoz a mintalemezt át kellett olvasztani induktív olvasztókemencében, hogy a gömbgrafit formában jelenlévő szén karbidos formába tudjuk gyors hűtéssel alakítani. Erre azért volt szükség, mert a vizsgálathoz használt szikra és ív hőmérséklete a gömbgrafit formában lévő szén elégeti, a keletkező füst megzavarja az optikai rendszert, mivel „hamis” jeleket küld az érzékelőnek, illetve ebben a formában a széntartalom nem mérhető. Karbid formában jelen lévő szén a minta átolvasztása után a szikra/ív nem égeti el, így a kívánt gerjesztést kapjuk, ezenkívül a szén egyenletesebben oszlik el. A mintán 3 mérést végeztünk az alapanyag inhomogenitása miatt argon védőgáz használata mellett.

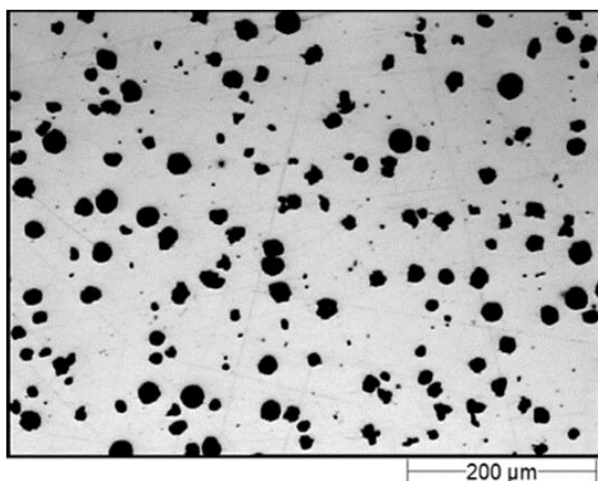
**19.táblázat:** Gömbgrafitos öntöttvas mintalemez kémiai összetétele OES mérés alapján [tömeg %]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co
3.66	2.276	0.31	0.023	0.005	0.04	0.01	0.02	0.0073	<0.01
Cu	Ti	Pb	Sn	Mg	Ce	Sb	B	N	Fe
0.32	0.0149	<0.02	0.005	0.0344	0.009	0.003	0.0006	<0.0010	93.25

## Metallográfiai vizsgálatok

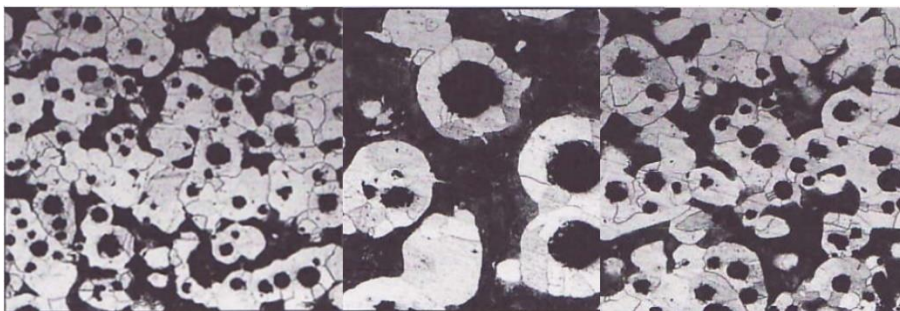
A tesztlemezeket vágófűrészsel darabokra vágtuk hűtőfolyadék használata nélkül, majd a darabokból kézi fűrészsel 4x4x4 cm-es kockákat vágunk ki metallográfiai elemzés végrehajtásához. Különös figyelmet fordítottak a felületek megfelelően tiszta állapotának biztosítására. A felület csiszolása első lépésben P120-as, második lépésben P400-as csiszolópapírral történt. A felület polírozása NEODIA gyémántsuszpenzióval történt, első lépésben 9 µm-es részecskékből álló szuszpenzióval, második lépésben 3 µm-es szemcsékkel, Struers RotoPol-22 csiszoló és polírozógépet (150 rpm fordulatszámmal) használtunk a polírozáshoz és a tükrösítéshez. A mintát NITAL 2%-os reagenssel 10 másodpercig kémiai maratásnak vetettük alá azzal a céllal, hogy kiemeljük a mátrix mikroszerkezetét.

A mikrofelvételek feldolgozása NIKON Eclipse ME 600 optikai mikroszkóppal, a képek kiértékelése az "a4iDOCU" metallográfiai vizsgáló számítógépes programmal készült.



*50. ábra: A göbgrafitos öntöttvas grafit csomóinak gömbi morfológiájának mikroszkópos képe*

A 50. ábrán a maratás nélküli minta mikroszkópos felvételén jól láthatók a szerkezet alkotó grafit csomók alakja és eloszlása. Látható, hogy a grafitgömbök finom eloszlásúak, kerek és egységesegek voltak, a DIN ISO 945 szerint 6-os méretűek, V-VI osztályú grafitformával, azaz a grafitrészecskék bizonytalan csomós és szabályos csomós alakjával (referenciaképek a fő grafitformához az ISO 945-1:2017 szabvány szerint). A 51. ábra a felületet mutatja a maratás után, a ferrit fehérnek tűnik. A mikrostruktúra perlit/ferrit fázisokból és göbgrafitból áll, mikroszkopikus grafitgömbök formájában. A perlit és ferrit keverékéből álló szerkezet a legelterjedtebb mátrix a kereskedelmi minőségű göbgrafitos vasak esetében.



*51. ábra: A mátrix mikroszerkezetének mikroszkópos felvétele*

A tesztlemezeket cink-foszfátózás előtt szemcseszórtuk, a felületi érdesség  $R_z = 98 \mu\text{m}$  volt, ez az érték a profil maximális magasságát mutatja. A mintákat felületi előkezelésnek és cinkfoszfátózásnak vetettük alá merítési eljárással egy esetben nitroguanidinnel, másik esetben nitrit gyorsítóval. Az előkezelést követően a mintákat laboratóriumi kemencében szárítottuk. A foszfátfürdők fontos paraméterei a szabad savérték (FA), amely a fürdőben jelenlévő szabad  $\text{H}^+$  ionokat jelenti, valamint a teljes savérték (TA), amely a foszfátfürdő teljes foszfát tartalmát jelenti. Kísérleteinkben ezek a paraméterek a következők voltak: FA=1,5 pont; TA=22 pont. A mintákat először zsírtalanítottuk, majd öblítettük, aktiváltuk, foszfátóztuk, majd ismét öblítettük, egymást követő lépésekben, különböző fürdőkön keresztül. A zsírtalanító fürdőben a maradék felületi szennyeződést távolítottuk el a fémfelületről, az öblítőfürdő(k)ben a felületen maradt zsírtalanító vegyszermaradékokat vízzel eltávolítottuk, majd a következő fürdőben a fémfelületet aktiváltuk. A foszfátózó fürdőben a felületen oldhatatlan nehézfém-tercier foszfátok képzését, az öblítőfürdőben pedig a fémen lévő savmaradványok, oldható sók és nem tapadó részecskék eltávolítását végeztük.

A kísérletekhez Gardobond 2600 trikationos ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) cink-foszfátózó oldatot (BASF, Chemetall Kft.) használtunk. Ez a vegyszer használható vas és acél foszfátózására merítéssel és szórással. Ez egy nitrittel (N) gyorsított rendszer, de a gyártó műszaki adatlapja (TDS) szerint nitroguanidin (NG) gyorsítóval is működik. A gyorsítókkal végzett mindkét kísérletsorozathoz cink-foszfátózó oldatot használtam azonos beállításokkal, és a gyorsítókat a műszaki adatlap szerint alacsony (L) - közepes (M) - magas (H) értékben adagoltuk. Első lépésben a mintákat Gardoclean S 5197 lúgos tisztítószerral (BASF, Chemetall Ltd.) Gardobond Additive H7400 (BASF, Chemetall Ltd.) felületaktív anyag keverékével zsírtalanítottam, a vizsgálatok során mártó módszerrel,  $60^\circ\text{C}$ -on, 600 másodpercig, a fürdő intenzív kevertetésével. Csapvizet öblítés után a felületet Gardolene V6513 oldattal (BASF, Chemetall Ltd.) aktiváltam 8,9 pH-értéken. A cink-foszfátózási lépést Gardobond 2600 oldattal (BASF, Chemetall, Ltd.) végeztük  $53^\circ\text{C}$  hőmérsékleten, 180 másodperces hatási idővel. A foszfátózási folyamat után egy kétlépcsős vizes öblítés történt. A maradék

sótartalom eltávolítására a felületről ionmentesített vizes öblítő kaszkád rendszert alkalmaztunk. Végül az előkezelt darabokat levegőn szárítottuk. A fürdő összetételét a 15. táblázat mutatja.

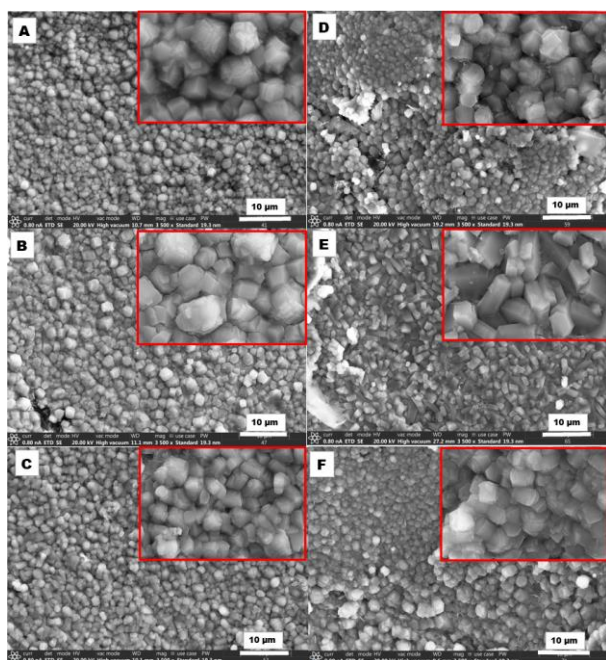
**20. táblázat:** A cinkfoszfátos fürdő kémiai összetétele és technológiai paraméterei

Paraméter		Mérési eredmény
Savasság (pont)	Szabadsav	1.5
	Összes sav	22.0
Kationok a fürdőben (g/L)	Zn <sup>2+</sup>	1.3
	Ni <sup>2+</sup>	0.9
	Mn <sup>2+</sup>	0.9
Fluorid (ppm)		140-150
Gyorsító	N-L	1.4 gázpont*
	N-M	2.4 gázpont*
	N-H	3.8 gázpont*
	NG-L	0.2 g/L
	NG-M	0.5 g/L
	NG-H	1.0 g/L

**21. táblázat:** A kísérletekben résztvevő minták jelölései

gyorsító: nitroguanidin		gyorsító: nitrit	
low	<b>NG-L</b>	low	<b>N-L</b>
medium	<b>NG-M</b>	medium	<b>N-M</b>
high	<b>NG-H</b>	high	<b>N-H</b>

\*Gázpont: A cinkfoszfát fürdő nitrit-tartalmának meghatározásakor kapott mérési eredmény gáztérfogatos módszerrel, szulfaminsav reagenssel. A gázbürettaba töltött fürdőmintát szulfaminsavval reagáltatva nitrogén gáz fejlődik, ami összegyűlik a büretta osztott részében, ahol a mérési eredmény gázpont formájában leolvasható.

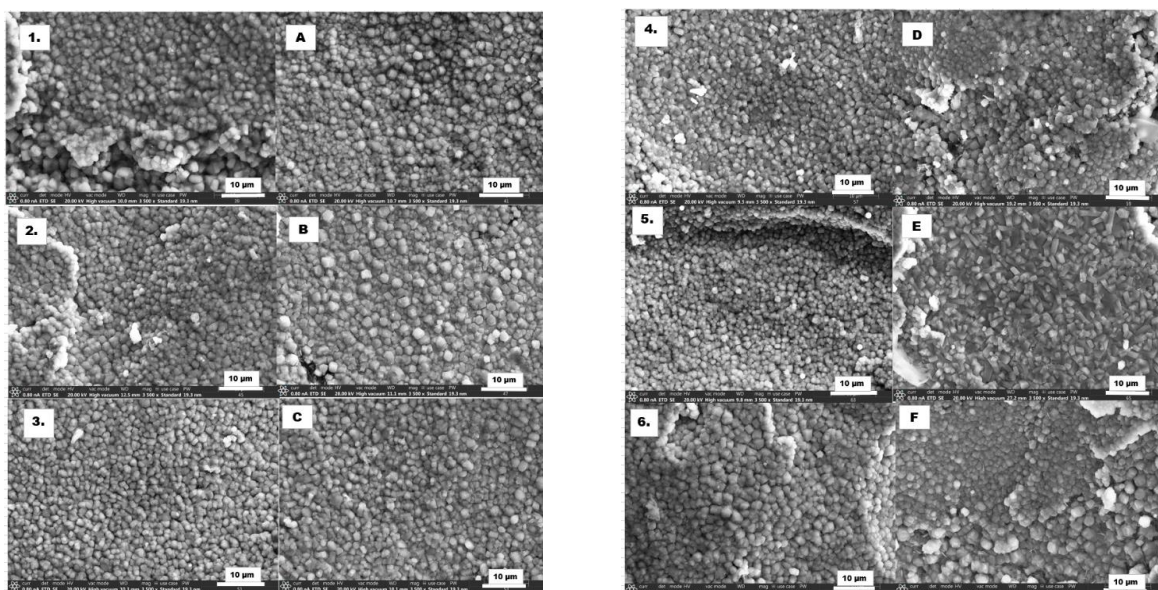


**51. ábra:** SEM felvételek az NG-L (A), NG-M(B), NG-H(C) és N-L(D), N-M(E), N-H(F) mintákról

A 51. ábrán látható, hogy mindkét gyorsítóval egységes, az alapfémét jól fedő cink-foszfát réteget lehetett létrehozni a 15. táblázatban látható fürdőparaméterek alkalmazásával a gömbgrafitos öntvény felületén. Nitrites gyorsító alkalmazásakor (D, E, F) a kristályok nagyobbak voltak, növekedésük helyenként szabálytalan volt, nitroguanidin gyorsító alkalmazásakor (A, B, C) egyenletesebb a kristályréteg szerkezete.



Összehasonlítva a *Li és munkatársai [81]* által publikált SEM képek alapján megállapítható, hogy ezzel a fürdőösszetétellel (20. táblázat) megfelelő szerkezetű bevonatot lehetett létrehozni az általuk alkalmazott nátrium-molibdenát ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) vagy egyéb adalékok hozzáadása nélkül. *Nejrenu és munkatársai [100]* munkájuk során kimutatták, hogy a merítő eljárással kialakított gömbgrafitos öntöttvas alapfém felületén létrejövő cink-foszfát bevonat a teljes felületen egyenletesen, kis hézagokkal eloszló, hegyes dendrites kristályokból áll. Kísérleteink során használt felületen túszerű kristályok nem látszottak és a bevonat hézagmentesen keletkezett. A 52. bal oldali ábrán a gömbgrafitos öntöttvas felületén létrejött cink-foszfát bevonat mikroszerkezete látható összehasonlítóként az S420MC acél felületén azonos eljárásban (1,2,3) **nitroguanidin** gyorsítóval képződött cink-foszfát réteg szerkezetéhez képest. Megállapítható, hogy amíg az acélfelületen csak magas gyorsító adagolási mennyiségnél alakult ki egységes foszfátréteg (52/3. ábra), addig a gömbgrafitos öntvényen egységes, az alapfémeket egyenletesen fedő cink-foszfát réteg alakult ki (A, B, C), még alacsony szintű gyorsító adagolás mellett is. A 52. jobb oldali ábrán a gömbgrafitos öntöttvas felületén lévő cink-foszfát bevonat mikroszerkezete látható az S420MC acél felületén azonos eljárásban (4,5,6) **nitrit gyorsítóval** képződött cink-foszfát réteg szerkezetéhez képest. Megállapítható, hogy amíg az acélfelületen csak 1,4 gázpont mennyiségű gyorsító adagolás mellett nem alakult ki egyenletes foszfátréteg (52/4. ábra), addig a gömbgrafitos öntvényen lévő bevonatban szabálytalan kristályok voltak (D, E, F) mindhárom (1,4 - 2,4 - 3,8 gázpont) adagolási mennyiségnél.



**52. ábra:** Összehasonlító SEM felvételek az S420MC acél felületén létrehozott cinkfoszfát bevonatról (1-alacsony; 2-normál; 3-magas adagolási szintű nitroguanidin gyorsító használata esetén) és a NG-L (A), NG-M(B), NG-H(C) minták felületén, (4-alacsony; 5- normál; 6- magas adagolási szintű nitrit gyorsító használata esetén) és a N-L(D), N-M(E), N-H(F) a minták felületén

A 22. táblázat a minták cink-foszfát rétegének EDX mérési eredményeit mutatja. Megállapítható, hogy a mérési eredmények hasonlósága miatt minden mintán hasonló összetételű cink-foszfát réteg alakult ki, így sem a gyorsítók helyettesítése, sem a mennyiségük változása nem befolyásolta a felületén képződött réteg összetételét.

22. táblázat: A kísérletben résztvevő minták felületi összetétele EDX mérés alapján [tömeg %]

	NG-L	NG-M	NG-H	N-L	N-M	N-H
<b>O</b>	24,72	22,74	26,18	25,6	28,4	25,28
<b>Al</b>	0,06	0,09	0,12	0,09	0,47	0
<b>Si</b>	1,29	1,42	1,24	1,57	1,93	1,91
<b>P</b>	7,48	7,69	7,78	7,45	8,38	7,61
<b>Mn</b>	1,5	1,51	1,73	1,57	1,56	1,45
<b>Fe</b>	53,58	54,66	50,3	51,16	47,42	52,7
<b>Ni</b>	0,39	0,3	0,56	0,36	0,24	0,18
<b>Zn</b>	10,98	11,59	12,09	12,2	11,61	10,87

A 22. táblázat adatait összevetve a 19. táblázat adataival, amely az alapfém összetételét tartalmazta megállapítható, hogy az alapfém összetevői közül a mangán-tartalom az ötszörösére növekedett, a nikkeltartalom nulláról a mérhető tartományba került, illetve a cink és a foszfor, amelyek a cinkfoszfát réteg fő összetevői is a korábban vizsgált mintákkal közel azonos mennyiségben voltak mérhetőek.

A cink-foszfátózott mintalemezek katódos mártófestéssel (CED) voltak POWERCRON® P6200HE (PPG, Franciaország) elektromártófestéssel festve. A festék összetétele DI (ionmentesített) víz 50,01 tömeg%; CR693A gyanta 43,51 tömeg%; CP471A pigmentgyanta 6,48 tömeg% volt. A festőfürdőbe töltött festékanyagokat a megfelelő homogenitás érdekében folyamatosan kevertettük. A festék hőmérsékletét hűtő-fűtő rendszerrel tartottuk a megadott hőmérsékleten  $\pm 1$  Celsius fokos szabályozási tartománnyal. Oldószer fürdőben hexil-glikol (HG) és metoxi-propanol (MP) volt. A fürdő paramétereit lásd az 23. táblázatban, az alkalmazásokét a 24. táblázatban.

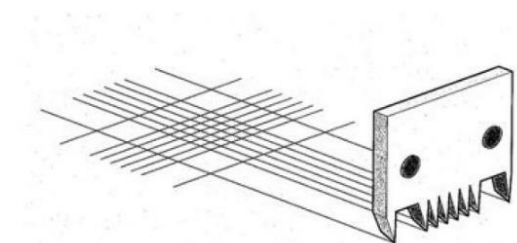
23. táblázat: Az alkalmazott festékfürdő paramétereit

TESZT	Előírt érték		Eredmény
	min.	max.	
Szárazanyag-tartalom 1h 110°C (%)	17	19	17.77
Pigment /Kötőanyag arány (P/B)	0.15	0.17	0.161
pH	4.9	5.3	5.31
Vezetőképesség ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1200	1800	1621
HG (%)	0.1	0.4	0.3831
MP (%)	0	0.2	0.0913

24. táblázat: A festékválasztás paramétereit

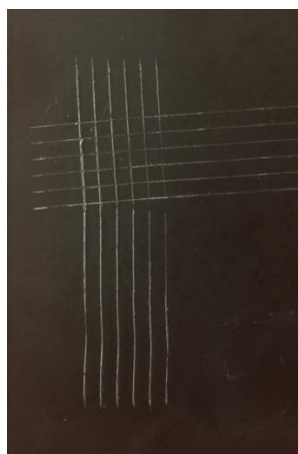
Feszültség	Hőmérséklet	Beégetés	Rétegvastagság ISO3882
270 V	34°C	30 perc 165°C	$\approx 40 \mu\text{m}$
Felfutási idő	Leválasztási idő	Beégetés	
15 s	120 s	Labor kemence	

A mintalemezeken lerakódott festékréteg tapadását az ISO 2409 szabvány szerinti kézi rácsvágóval ellenőriztem. Ehhez a vizsgálathoz hat párhuzamos vágást kell a szabványban leírt vágóeszközzel a festékréteg felületén, egészen az alapfémig (ezekben a mérésekben az ELCOMETER Elcometer 107 keresztmetszetű rácsvágó eszközt használtam). A bevágások közötti távolság 1 mm volt. Ezt követően hat derékszögű vágást alkalmaztam, ami egyenletes négyzethálós mintát eredményezett.



*53. ábra: Festékréteg tapadásnak vizsgálata rácsvágással*

A keresztvágás területén lévő összes laza részecskét a szabványban meghatározott ragasztószalaggal eltávolítottam. A tesztfelületet ezután a szabvány által megadott táblázatban szereplő szabványos rácsvágási képekkel összehasonlítva értékeltem, ahol 0 és 5 közötti értékek vannak megadva.



A tapadás eredménye minden mintalemezeken GT0 (a szélek teljesen simák, a rács egyik négyzete sem vált le).

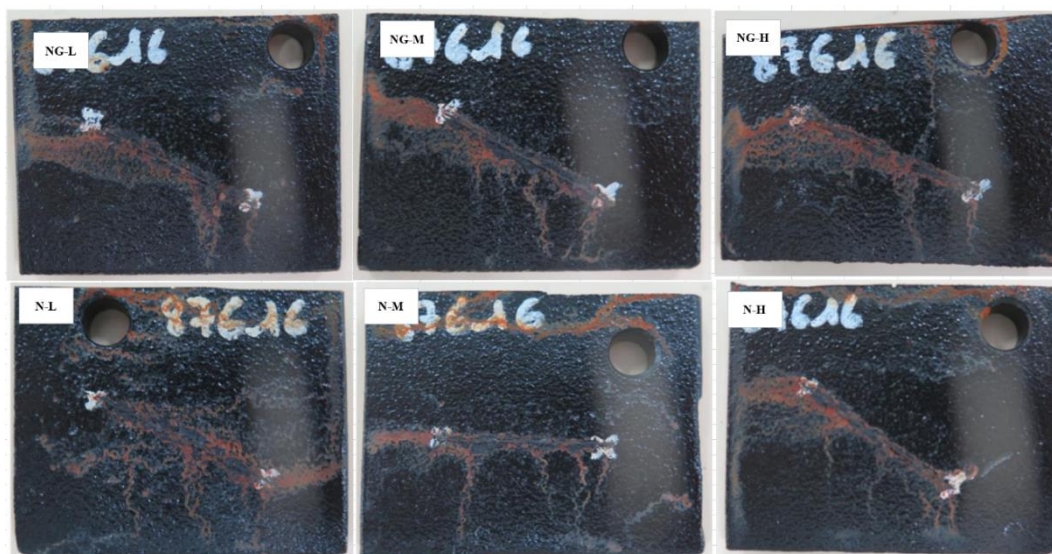
*54. ábra: Festékréteg tapadásnak rácsvágás utáni képe a mintalemezek felületén*

Korrózióállósági tesztet a tesztlemezekon lévő festékbevonat teljes kikeményedése után vizsgáltuk a DIN EN ISO 9227-NSS szerint. A teszt időtartama 504 óra volt, a vizsgálati eredmények értékelése DIN EN ISO 4628-1 szerint, a felületi korrózió értékelése DIN EN ISO 4628-3 szerint, hólyagosodás mértékének megadása DIN EN ISO 4628-2 szerint, 168 óra/336 óra/504 óra vizsgálati idő után, a delamináció értékelése a karc körül DIN EN ISO 4628-8 közvetlenül 504 óra után.

A bevonat morfológiájának és összetételének mérését az 504 órás sópermet teszt lejárta és annak kiértékelése után végeztük a korróziós karcban. A mintalemezeket ionmentesített vízzel leöblítettük, hogy eltávolítsuk a felületről a nátrium-klorid oldat maradványait. A korróziós

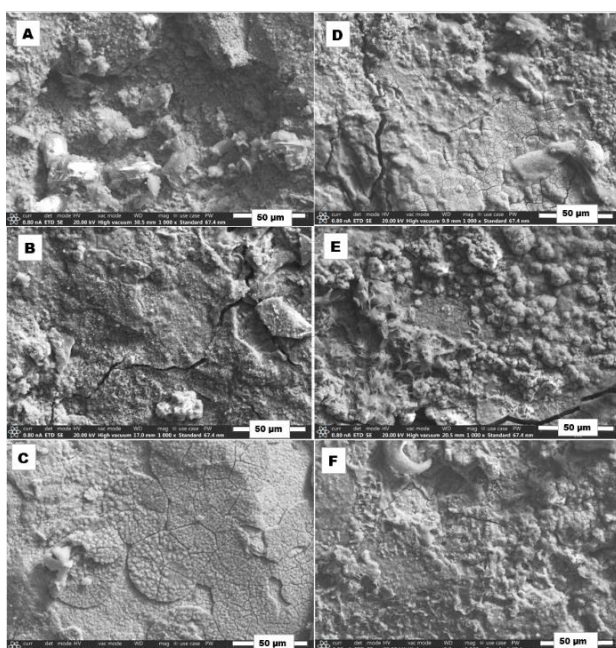


értékelés (26. táblázat) befejezése után SEM és EDX vizsgálatot végeztünk a kb. 0,5 mm széles karcokban (55. ábra).



**55. ábra:** Felvételek a tesztlemezeken a vizsgálatához szükséges karcokról és környezetükről 504 óra NSS sópermet teszt után NG-L, NG-M, NG-H, and N-L, N-M, N-H mintalemezeken

A SEM mérések azt mutatják, hogy a sópermet teszt 504 órája után is cink-foszfát réteg maradt az alapfémeken (56. ábra). Ezt az EDX mérési eredmények is alátámasztják (25. táblázat), mivel a fémfelületen lévő korróziós karcokban cink és foszfor egyaránt jelen volt. A mérési eredményekben látható nátrium és klór a korróziós vizsgálatához használt nátrium-klorid maradéka, az öblítés után maradt még a minták felületén. A mérési eredményekben (lásd 25. táblázat) látható réz eredete a korróziós kamrából származó keresztzennyeződésnek tulajdonítható, mivel sem az alapfém, sem a foszfátozó oldat nem tartalmazott rézet.



**56. ábra:** SEM felvételek a korróziós maradékról 504 óra után NSS sópermet teszt után NG-L (A), NG-M(B), NG-H(C), and N-L(D), N-M(E), N-H(F)mintalemezeken

25. táblázat: EDX vizsgálati eredmények a korróziós maradékról 504 óra után NSS sópermet teszt után [tömeg %]

	NG-L	NG-M	NG-H	N-L	N-M	N-H
<b>O</b>	40,27	36,55	35,55	37,68	37,88	33,66
<b>Na</b>	0,01	0	0	0	0	0
<b>Si</b>	2,13	4,46	3,36	4,11	3,27	2,22
<b>P</b>	1,42	0,51	0,93	0,4	0,06	0,8
<b>Cl</b>	2,6	3,74	4,41	2,87	5,06	3,09
<b>Mn</b>	0,27	0,28	0,35	0,22	0,4	0,44
<b>Fe</b>	51,62	53,39	52,59	53,49	51,89	57,93
<b>Ni</b>	0,09	0,02	0,08	0,18	0,15	0,14
<b>Cu</b>	0,27	0,68	0,55	0,76	1,03	0,49
<b>Zn</b>	1,33	0,36	0,76	0,28	0,26	1,22

Korrózióállósági vizsgálat az ISO 9227-NSS szerint: a mintalemezeket az ISO 9227 szerint teszteltük és az ISO 4628-1,2,3 szerint értékeltük 168 óra, 336 óra és 504 óra elteltével. Ez a szabvány egy adott módszert határoz meg a hibák mennyiségének és méretének, valamint a bevonatok megjelenésében bekövetkező változások intenzitásának meghatározására, valamint meghatározott módszert a bevonatok rozsdásodásának és hólyagosodásának mértékének meghatározására, összehasonlítva azokat a képi szabványokkal. A vágott éleket kizártuk az értékelésből ebben a kutatásban, azokat nem vettük figyelembe. Közvetlenül a vizsgálati időszak (504 óra) vége után értékeltük ki a festett tesztpaneelen a festékréteg leválását a karc körül (delamináció) ISO 4628-8 szerint, amely értékelés eredménye a 26. táblázatban látható.

26. táblázat: Nitroguanidin és nitrit gyorsítóval adagolt cinkfoszfát fürdőben kezelt mintalemezek korróziós kiértékelés 504 órás sópermet teszt után.

	NG-L	NG-M	NG-H	N-L	N-M	N-H
168 h	DIN EN ISO 4628-2 Hólyagosodás	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0(S0)
	DIN EN ISO 4628-3 Felületi rozsdá	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	ISO 4628-1 Élrozsdásodás	KR0	KR0	KR0	KR0	KR0
336 h	DIN EN ISO 4628-2 Hólyagosodás	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0(S0)
	DIN EN ISO 4628-3 Felületi rozsdá	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	ISO 4628-1 Élrozsdásodás	KR1	KR0	KR0	KR0	KR0
504 h	DIN EN ISO 4628-2 Hólyagosodás	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0(S0)	0(S0)
	DIN EN ISO 4628-3 Felületi rozsdá	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0	Ri0
	ISO 4628-1 Élrozsdásodás	KR1	KR1	KR0	KR0	KR0
	DIN EN ISO 4628-8 Delamináció	<0.5mm	<0.5mm	<0.5mm	<0.5mm	<0.9mm

A korróziós vizsgálat előtt a CED festési rétegvastagság méréseket az ISO 3882 szabvány szerint a „Byko test 8500” hordozható szárazrétegvastagság mérőkészülékkel (BYK-Gardner) végeztem. A festékréteg vastagsága minden tesztlemezen megközelítőleg 40 µm volt,

azonban a nagy felületi érdesség miatt a mérési eredmények szórása nagymértékben változott, így pontos eredményt nem lehetett adni. Egy bevonat nélküli mintalemezt használtam „nullázó lemezként”, ehhez a lemezhez kalibráltam a készüléket is. A korróziós vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy sem a gyorsító, sem az adagolási mennyiség változása nem befolyásolta a festett minták korrózióállóságát. Habár a járműgyártók eltérő elvárásokat támasztanak a korróziógátló bevonatokkal szemben, ezek az eredmények megfelelnek az általános elvárásoknak. A minták festékrétegén nem képződtek hólyagok, a rétegvesztés 1 mm-nél kisebb volt, a felületi rozsdásodás és élkorrózió nem jelentkezett a nitrites gyorsítású fürdőben keletkezett felületeken (N-L, N-M, N-H). A nitroguanidinnel gyorsított fürdőben készített minták között már a 336 órás vizsgálati időnél kis adagolás mellett is előfordult enyhe élrozsdásodás (NG-L), közepes dózisú nitroguanidin esetében csak a vizsgálati időszak végén fordult elő (NG-M). A műszaki adatlapon megadott adagolási mennyiséget meghaladó adagolás esetén a vizsgálati eredmények megegyeztek a nitrites gyorsított fürdőben kezelt tesztlemezek eredményeivel (NG-H). A kísérletekben használt multimetál cink-foszfát fürdővel az acéllemezek felületén a fürdő módosítása nélkül, nitrit (N) és nitroguanidin (NG) gyorsítók használata esetében a pásztázó elektronmikroszkópos felvételek nem mutatták ki a cink-foszfát kristályok eltérő kristályszerkezetét a grafitgömbök körül. A cink-foszfát konverziós bevonaton az elektroforetikus felvitt festékréteg megfelelően tapadt (GT0), festési hibákat nem észleltem. Az autóiiparban általában minimális követelményként definiált 504 órás sópermet teszt mindkét gyorsító esetében kielégítő eredményt mutatott. Mivel az alacsony, normál és magas gyorsítósintek nem befolyásolták egyik minta korrózióállóságát sem, megállapítható, hogy ebben a kísérletsorozatban használt a cink-foszfát-technológia robusztus, és jól működik az egész működési ablakon belül és azon túl (alacsony és magas adagolási szint mellett) is a gömbgrafitos öntöttvas esetében. A gömbgrafitos öntöttvas felülete a korrózióvédő bevonatok tervezésekor az acélfelületekhez hasonlóan kezelhető. Acél és öntöttvas felületek együttes kezelésénél azonban célszerű a lágyabb, lassabb reakcióidővel rendelkező nitroguanidin gyorsítót használni az acéloknál jellemzően használt nitrites gyorsító helyett. A nitrit gyorsítóval megegyező hatás elérése érdekében az adagolási mennyiséget viszont növelni kell.

*Publikálva: HERBÁTH, B.; KOVÁCS, K.; JAKAB, M. The effect of different accelerators on the corrosion protection of a surface coating on spheroidal graphite cast iron (ductile iron). Hungarian Journal of Industry and Chemistry, 2023, 51(1), 43-53, DOI: 10.33927/hjic-2023-07*

## 5. ÖSSZEFOGLALÁS

---

Habár *Weng* szerint [147] a foszfátbevonatok védőképessége elősorban a záróképességüktől függ (alacsony porozitási érték, tömör pórusmentes bevonat), mivel a kémiai oldódás a foszfátbevonatok tönkremenetelének elsődleges formája, amelyet a hordozó elektrokémiai korróziója idéz elő, dolgozatomban bemutattam, hogy a vas-és acélfelületeken létrehozott foszfátbevonatok alacsonyabb fedéséből így nagyobb bevonatporozitásból adódó gyengébb korrózióvédő képessége kataforetikusan leválasztott festéssel javítható. A pórusokba lerakódó festék kitölti a pórusok közti teret, így teljesen lezárja a felületet és elzárja a hordozó alapfémét a korróziót okozó folyadékoktól. A bevonat sérülése esetén – ezt szimulálva a gyorsított korróziós tesztek, pl. EN ISO 9227 szerinti NSS sópermet teszt folyamán az alározsdásodás mértékének EN ISO 4628-8 szerinti vizsgálatával, ahol a festett mintalemezt fémig megvágják, majd az előre meghatározott vizsgálati időre sópermet kamrába teszik, ahol a bemetszett résznél elkezdi rozsdásodni a lemez, a festék alározsdásodásának mértékét mérik milliméterben, de ez az eljárás a festés az előkezelés minőségét is meghatározza (lásd. 55. ábra) – az alapfémét védi a cinkfoszfát réteg öngyógyító mechanizmusa, mivel a lúgos korrozív közeg által részben oldott cink-foszfát a felületi energia hatására a bevonat felületi rétegeiből a pórusokba vándorol, reagál a vassal, a keletkező stabil vasfoszfát a pórusokban lerakódik így a korróziós csatornák önzárásához vezet, ami gátolja az acél alapfém felületi korróziójának anódos folyamatát (fémoldódás). Az 56. ábra SEM felvételei és a 25. táblázat EDX eredményei bizonyítják, hogy a korróziós vizsgálat után a karc aljában jelen van a cink és a foszfor attól függetlenül, hogy a vizsgálat kezdetén az alapfémig átvágták a többrétegű bevonatot.

Kísérletsorozattal igazoltam azt a gyakorlati tapasztalatomat, hogy a cinkfoszfát konverziós bevonatok különböző alapfémek együttes felület-előkezelésekor különböző kristályszerkezettel, fedéssel (57. és 58. ábra) és összetétellel (27. táblázat) válnak le az összetett munkadarabok felületén, így a végleges termék bevonatának korrózióvédő képessége különböző lesz. A vevő által elvárt korrózióvédő képességet az összetett munkadarabok felületén a különböző alapfémek szokásos felület-előkezelésétől eltérően, az együttesen kezelt fémfelületek arányában, a dolgozatomban ismertetett mérések alapján, illetve tapasztalati úton lehet és kell megtervezni és kialakítani. Vizsgálataim során megállapítottam, hogy a cinkfoszfátózási folyamatban alkalmazott gyorsítók változtatása,

illetve egymással történő alkalmas kombinálása pozitívan befolyásolja a felületeken kialakult cinkfoszfát réteg kristályszerkezetét, a bevonat finomságát és porozitását.

Az acél és alumínium ötvözetek együttes cinkfoszfátózási folyamatában a gyorsítók minőségi és mennyiségi változtatásának hatását is vizsgáltam. Acélok cinkfoszfátózása esetén a nitrit tartalmú gyorsítók a leghatékonyabbak, viszont - a képződő nitrózus gázok miatt - használata egészségvédelmi szempontok miatt egyre csökken. Helyettesítése oxidáló hatású szerves nitrogén vegyületekkel, mint például a nitroguanidin ( $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$ ) megfelelő és költséghatékony megoldás az egészségre ártalmas nitrit vagy nitrát tartalmú gyorsítók kiváltására. Alumínium ötvözetek cinkfoszfátózási reakcióiban a fluorid a hatékony gyorsító, viszont folyamatos szinten tartása, mérése és adagolása problémás, és nitrittel együtt adagolva nagymértékben megemeli a termelődő foszfátiszap mennyiségét. Kísérletemben a nitroguanidin és a nitrit hatását vizsgáltam állandó fluorid tartalom adagolása mellett  $\text{AlSi1MgMn}$  és  $\text{AlMg0,6Si0,6V}$  alumínium ötvözetek felületén. *Gehmecker [61]* acél és alumínium ötvözetek együttes cinkfoszfátózása esetére 50-250 ppm fluorid tartalmat javasol, így a kísérleteimben a TDS adatlap szerinti adagolási mennyiséget választottam, a folyamat során 140-150 ppm között volt a szintje. A felületeken kialakult kristályképek alapján a nitrit gyorsító esetén ugyan hézagos volt a kristályok szerkezete, de a hézagokat kitöltötték a kisebb méretű kristályok. Nitroguanidin gyorsító esetén nagy, lapátszerű kristályok képződtek, közöttük nagymértékű volt a kristályokkal nem fedett alapfém felülete. A Zn/P arány  $\text{AlSi1MgMn}$  alumínium ötvözet esetén nitrit gyorsító használatával 16,69/10,60 volt nitroguanidin használatával 20,65/13,72;  $\text{AlMg0,6Si0,6V}$  ötvözet esetén nitrit gyorsító használatával 26,73/13,24 volt nitroguanidin használatával 16,05/9,81 a felületek EDX mérési eredményei alapján (16. és 17. táblázat). A keresztmetszeti csiszolatoknál végzett EDX vizsgálati eredmények hasonlóak voltak mindkét ötvözetnél, azonban a felületen végzett EDX mérés a nitroguanidin gyorsító alkalmazása esetén  $\text{AlMg0,6Si0,6V}$  ötvözet esetén magas alumínium tartalmat mutatott, tehát a felület fedettsége alacsony volt, amit a felületi fedettség vizsgálatához alkalmazott foszfor atomok eloszlását mutató 45. ábra alapján, illetve a 43. ábra SEM és a 44. ábra BSE felvételei alapján is igazolni lehetett. A vizsgálati eredmények alapján megállapítható, hogy állandó fluorid szint adagolása mellett, alumínium ötvözetek esetében a nitrit gyorsítók használatával jobb fedettséget, ezáltal jobb minőségű bevonatot lehet elérni a cinkfoszfátózási folyamatban.

Az 51. és 52. ábrán látható SEM felvételek alapján megállítottam, hogy a gömbgrafitos öntöttvas és acél együttesen, hasonló technológiai feltételekkel cinkfoszfátózható, ha nincs



jelen alumínium felület, azonban nitroguanidin gyorsító esetén az acélfelületek egységes bevonata érdekében emelni kell az adagolási mennyiséget, habár a gömbgrafitos öntvényen egységes, az alapfémet egyenletesen fedő cink-foszfát réteg alakult ki még alacsony szintű gyorsító adagolás mellett is. Amíg nitrit gyorsító használata esetén az acélfelületen csak kis gyorsító adagolás mellett nem alakult ki egyenletes foszfátréteg addig a gömbgrafitos öntvényen lévő bevonatban szabálytalan kristályok voltak mindhárom adagolási mennyiségre, így a nitroguanidin használata előnyösebb a két alapfém együttes cinkfoszfátosítási folyamatában.

A mechanikai felület-előkezelések közül a szemcseszórás és a homokszórás után a felületen kialakult cinkfoszfát bevonatot vizsgálva és összehasonlítva egy nyers, felület-előkezelés nélküli felülettel, megállapítottam a kísérleteim során, hogy nyers, mechanikai felület-előkezelést nem kapott lemezen ( $R_z=6,05$ ) a kristályok szabálytalanul alakultak ki, nagyméretű, lapkás kristályok nem tudták befedni az alapfémet, köztük rések látszódtak, amiből arra lehet következtetni, hogy a sima felületek rosszabbul reagáltak a foszfátosításra. A homokszórt felületeken ( $R_z=41,2$ ) a kialakult réteg kristályszerkezete befedi az alapfémet, de felület szabálytalan, nem egyenletes, vastagabb és vékonyabb rétegek (hegyek-völgyek) láthatók. A homokszórás után a fémfelület felső rétegébe a szórás során benyomódott homok és szennyezőinek elemei (Si, K, Ca, Al, Mg) a cinkfoszfátosítás után a kristályos réteg összetételében is mérhetők. Mivel ezek az elemek eltérően viselkedtek a cinkfoszfátosítás pácolási reakciójában, illetve az után a következő kristálynövekedési szakaszban, a felületen kialakult konverziós réteg emiatt egyenetlen szerkezetű és felületű lett. A szemcseszórt felületen ( $R_z=53,6$ ) egyenletes, az alapfémet teljesen befedő kristálystruktúra alakult ki, amivel igazolni lehet, hogy a felületi érdesség növelése összefügg a bevonatszerkezet finomságának növelésével (57. ábra NG-L, NG-M, NG-H és 58. ábra N-L, N-M, N-H). Az elérő felületi érdesség és eltérő felületi elemi összetétel miatt a különböző mechanikai felület-előkezelést kapott acél felületeken eltérő színű, vizuálisan is jól megkülönböztethető cinkfoszfát réteg alakul ki, ezt a jelenséget mutattam be a 37. ábrán és 38. ábrán. A különböző mechanikailag előkezelt felületen kialakult cinkfoszfát réteg strukturális különbözősége mindig ugyanúgy mutatkozik, nem függ a technológia kialakításától, a 35. ábrán a mártó cinkfoszfátosítási technológia által létrehozott konverziós réteg, a 36. ábrán a szóró cinkfoszfátosítási technológia által létrehozott konverziós réteg morfológiája látható, és nem függ a foszfátosítási reakcióban használt gyorsító fajtájától sem, 39. ábrán nitroguanidin, 40. ábrán nitrit gyorsító adagolásával készült cinkfoszfát rétegek morfológiája látható.

Azon a felületen, ahol a szemcseszórás hibája miatt nem egyenletes a felületi érdesség eloszlása, a felületen kialakult cinkfoszfát réteg struktúrája követi a felületi egyenletlenségek alakját (32.ábra), a kristályos réteg felülete is, hasonlóan az alapfém érdességének változásához, szintbéli eltéréseket tartalmaz. A vizuálisan is jónak ítélt területeken ( $R_z=60,13$ ) a kristályos képződése egyenletes és szabályos volt, finomkristályos réteg alakult ki, a vizuálisan nem megfelelőnek ítélt területen ( $R_z=21,6$ ) szabálytalan, nagyobb méretű, rendezetlen kristályszerkezet volt a vizsgált feleletű lemezen. A szemcseszórás árnyékolt részén ( $R_z=4,5$ ) kristályokkal nem borított részek voltak láthatók. A homokszórás után a fémfelület felső rétegébe a szórás során benyomódott homok és szennyezőinek elemei (Si, K, Ca, Al, Mg) a cinkfoszfátózás után a kristályos réteg összetételében is mérhetők. Mivel ezek az elemek eltérően viselkednek a cinkfoszfátózás pácolási reakciójában, illetve az után a következő kristálynövekedési szakaszban, a felületen kialakult konverziós réteg egyenetlen szerkezetű és felületű lesz.

A kíséret sorozatban használt különböző minták - a 20. táblázatban foglalt paraméterekkel történt együttes felület-előkezelése során - a felületen kialakult cinkfoszfát réteg összetételét a 27. táblázatban foglaltam össze az EDX mérési adatok alapján, illetve a felületen kialakult kristályos cinkfoszfát réteg morfológiáját mutató SEM felvételeket a 57. összefoglaló ábrán jelenítettem meg nitrogunaidin gyorsító használata esetén, illetve a 58. összefoglaló ábrán nitrit gyorsító esetén.

A mintaszámok a következők:

*S420MC acéllemez nyers felülettel: 37, 43, 49, 55, 61, 67 jelű minták;*

*S420MC acéllemez homokszórt felülettel: 38, 44, 50, 56, 62, 68 jelű minták;*

*S420MC acéllemez szemcseszórt felülettel: 39, 45, 51, 57, 63, 69 jelű minták;*

*SAE1080/1010 acéllemez: 40, 46, 52, 58, 64, 70 jelű minták;*

*Gömbgrafitos öntöttvas lemez: 41, 47, 53, 59, 65, 71 jelű minták;*

*Kovácsolt alumínium öntvény: 42, 48, 54, 60, 66, 72 jelű minták;*

*AA6014 alumínium lemez: 42A, 48A, 54A, 60A, 66A, 72A jelű minták;*

*Alacsony gyorsító-tartalommal kezelt minták: 37,38, 39, 40, 41, 42, 42A, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 60A*

*Normál gyorsító-tartalommal kezelt minták: 43, 44, 45, 46, 47, 48, 48A, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 66A*

*Magas gyorsító-tartalommal kezelt minták: 49, 50, 51, 52, 53, 54, 54A, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 72A*

27. táblázat: Nitroguanidin és nitrit gyorsítóval adagolt cinkfoszfát fürdőben kezelt mintalemezek felületén kialakult cinkfoszfát bevonat összetétele EDX mérés alapján

		37	38	39	40	41	42	42A	43	44	45	46	47	48	48A	49	50	51	52	53	54	54A
NITROGUANIDIN	O	32,57	28,12	28,75	30,51	24,72	37,52	21,01	34,01	28,07	24,67	22,11	22,74	37,11	25,7	32,09	27,82	24,19	23,01	26,18	23,97	27,06
	Mg	0	0	0	0	0	2,29	0	0	0	0	0	0	3,23	0	0	0	0	0	0	6,05	0
	Al	0	1,52	0	0	0,06	54,26	58,56	0,01	0,58	0,22	0	0,09	18,36	32,94	0,07	0,83	0,03	0	0,12	58,57	42,69
	Si	0,12	4,38	0,06	0	1,29	2,27	0	0,28	5,83	0,28	0	1,42	0,44	0	0,02	6,42	0,09	0	1,24	11,41	0
	P	10	7,84	7,34	11,1	7,48	0,89	7,05	10,5	7,2	6,91	6,44	7,69	13,72	12,6	9,31	6,88	6,88	6,98	7,78	0	9,81
	S	0	0	0	0	0	0,24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Cl	0,38	0,14	0	0	0	0,18	0	0	0	0	0	0	0,16	0	0	0	0	0	0	0	0
	K	0	0	0	0	0	0,21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ca	0	0,37	0	0	0	0,27	0	0	0,32	0	0	0	0,55	0	0	0,33	0	0	0	0	0
	Mn	2,75	2,26	1,79	2,86	1,5	0,34	2,19	2,66	1,9	1,65	1,44	1,51	5,03	4,12	2,72	1,79	1,75	1,38	1,73	0	3,51
	Fe	35,88	42,07	50,2	36,04	53,58	0,57	0	34,24	44,5	55,78	59,99	54,66	0	0	38,89	45,43	57,31	59,24	50,3	0	0
	Ni	0,61	0,27	0,46	0,43	0,39	0	0,64	0,36	0,23	0,29	0,31	0,30	0,74	0,99	0,31	0,13	0,24	0,30	0,56	0	0,88
Zn	17,67	13,02	11,39	19,06	10,98	0,96	10,55	17,93	11,37	10,19	9,71	11,59	20,65	23,65	16,59	10,39	9,5	9,09	12,09	0	16,05	
		99,98	99,99	99,99	100	100	100	100	99,99	100	99,99	100	100	99,99	100	100	99,99	100	100	100	100	
NITRIT	O	28,22	28,3	26,45	34,11	25,6	11,3	24,8	28,68	29,21	23,24	23,37	28,4	36,5	33,53	33,83	27,9	26,06	22,33	25,28	40,18	33,4
	Mg	0	0	0	0	0	0,96	0	0	0	0	0	0	2,05	0	0	0	0	0	0	1,89	0
	Al	0	0,64	0,05	0	0,09	76,45	46,68	0	0,42	0,02	0	0,47	28,82	20,13	0	0,9	0,01	0	0	16,73	26,37
	Si	0,01	6,43	0,09	0	1,57	0,91	0,25	0	5,21	0,04	0	1,93	0,43	0	0,18	5,34	0,12	0	1,91	0,22	0,12
	P	6,61	6,95	8,07	11,97	7,45	3,75	8,93	5,06	7,9	6,83	7,52	8,38	10,6	13,24	12,25	7,44	8,1	6,82	7,61	13,15	11,8
	S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0,13	0	0	0	0,24	0	0	0	0	0	0	0	0
	K	0	0	0	0	0	0	0	0	0,27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Ca	0	0,38	0	0	0	0	0	0	0,20	0	0	0	0,39	0	0	0	0	0	0	0	0
	Mn	2,66	1,85	1,74	2,84	1,57	1,34	3,46	1,95	2,06	1,71	1,72	1,56	3,63	5,15	4,3	1,97	1,95	1,53	1,45	4,80	4,46
	Fe	47,7	43,54	52,01	30,96	51,16	0,59	0	54,67	41,65	57,89	54,41	47,42	0	0	22,98	44,49	51,71	59,25	52,7	0	0
	Ni	0,65	0,22	0,09	0,36	0,36	0	1,03	0,17	0,23	0,26	0,39	0,24	0,66	1,21	0,5	0,39	0,21	0,29	0,18	1,19	1,16
Zn	14,15	11,7	11,49	19,75	12,2	4,71	14,85	9,47	12,73	10,01	12,59	11,61	16,69	26,73	25,97	11,58	11,84	9,78	10,87	21,84	22,7	
		100	100	99,99	99,99	100	100	100	100	100	100	100	100	99,99	100	100	100	100	100	100	100	

A minták együttes felület-előkezelésnek kristályképei nitroguanidin gyorsítóval a 57. ábrán láthatók, amely alapján az S420MC acéllemezek esetén, a különböző mechanikai felület-előkezelések eltérő hatása a kristályszerkezetre, a korábbiakban leírt módon láthatók. Szemcseszórt felület esetén az adagolási mennyiség növelése a TDS által megadott 0,5 g/l mennyiségről 1,0 g/l adagolási mennyiségre megnövelte a bevonat finomságát, gömbgrafitos öntvény esetében sem az alacsony 0,2 g/l adagolási mennyiség, sem a magas 1,0 g/l adagolási mennyiség nem változtatta meg a struktúrát, sem a cinkfoszfát bevonat összetételét (27. táblázat). Alumínium ötvözetek esetében az egyenletes és jól fedő kristálystruktúra eléréshez a gyorsítót átlagos szinten (0,5 g/l) adagolva is el lehetett érni azt a kristálystruktúrát, amely az együttes felület-előkezelés során nem módosította sem az acél ötvözetek sem a gömbgrafitos öntöttvas felületén kialakult cinkfoszfát réteg struktúráját. A nitrit gyorsítóval készült bevonatok SEM felvételei a 58. ábrán láthatók, amely alapján az S420MC acéllemezek esetén a különböző mechanikai felület-előkezelések eltérő hatása itt is jól láthatók. Az adagolási mennyiség változtatása (1,4 gázpont/2,4 gázpont/ 3,8 gázpont) az acél ötvözeteknél nem változtatta meg a struktúrát, sem a cinkfoszfát bevonat összetételét. Alumínium ötvözetek esetében az egyenletes és jól fedő kristálystruktúra eléréshez a gyorsítót normál szinten (2,4 gázpont) adagolva lehetett elérni azt a kristálystruktúrát, amely az

együttes felület-előkezelés során nem módosította sem az acél ötvözetek sem a gömbgrafitos öntöttvas felületén kialakult cinkfoszfát réteg struktúráját.

A **kovácsolt alumínium öntvény** esetében nitroguanidin gyorsító használatakor alacsony adagolási szint esetében (0,2g/l) a 27. táblázatban található EDX mérési eredmények szerint (42. minta) a felületen 0,89 tömeg% P és 0,96 tömeg% Zn volt a cinkfoszfátózás után a felületen, normál adagolási szint (0,5 g/l) esetében (48. minta) 13,72 tömeg% P és 20,65 tömeg% P, míg magas adagolási mennyiség (1,0 g/l) esetében (54. minta) egyáltalán nem volt a felületen sem P sem Zn tartalom mérhető. Ezek alapján megállapítható, hogy alacsony szintű nitroguanidin esetén alig, magas szint nitroguanidin esetén pedig egyáltalán nem alakul ki kristályos cinkfoszfát réteg a 12.-13.-14. táblázatban foglalt paraméterek alapján a kovácsolt alumínium öntvény felületén. Mindezt igazolják a 57. táblázatban látható SEM felvételek, az NG-L (42.) mintán nagyon kevés cinkfoszfát kristály látható, az NG-H (54.) mintán egyáltalán nem látható kristályos réteg, a foszfátózó oldat nikkell és mangán tartalma sem jelent meg a felületen. Normál nitroguanidin szint mellett az NG-M (48.) mintán a bevonat kristályszerkeze egyenletes, teljesen befedi az alapfém felületét.

Nitrit gyorsító használatakor alacsony adagolási szint esetében (1,4 gázpont) a 27. táblázatban található EDX mérési eredmények szerint (60. minta) a felületen 3,75 tömeg% P és 4,71 tömeg% Zn volt a cinkfoszfátózás után a felületen, normál adagolási szint (2,4 gázpont) esetében (66. minta) 10,6 tömeg% P és 16,69 tömeg% P, míg magas adagolási mennyiség (3,8 gázpont) esetében (72. minta) 13,15 tömeg% P és 21,84 tömeg% Zn. Ezek alapján megállapítható, hogy csak alacsony szintű nitrit tartalom esetén lesz hiányos a réteg, normál és magas nitrit szint esetén pedig megfelelő lesz a kristályos cinkfoszfát réteg a 12.-13.-14. táblázatban foglalt paraméterek alapján a kovácsolt alumínium öntvény felületén. Mindezt igazolják a 58. táblázatban látható SEM felvételek, az N-L (60.) mintán nagyon kevés cinkfoszfát kristály látható, normál nitrit szint mellett az N-M (66.) mintán és a magas nitrit szint mellett az N-H (72.) mintán a bevonat kristályszerkeze egyenletes, a nagyobb kristályok között lévő kisebb kristályok befedik az alapfém felületét, a foszfátózó oldat nikkell és mangán tartalma megjelenik a mérések alapján a bevonatban.

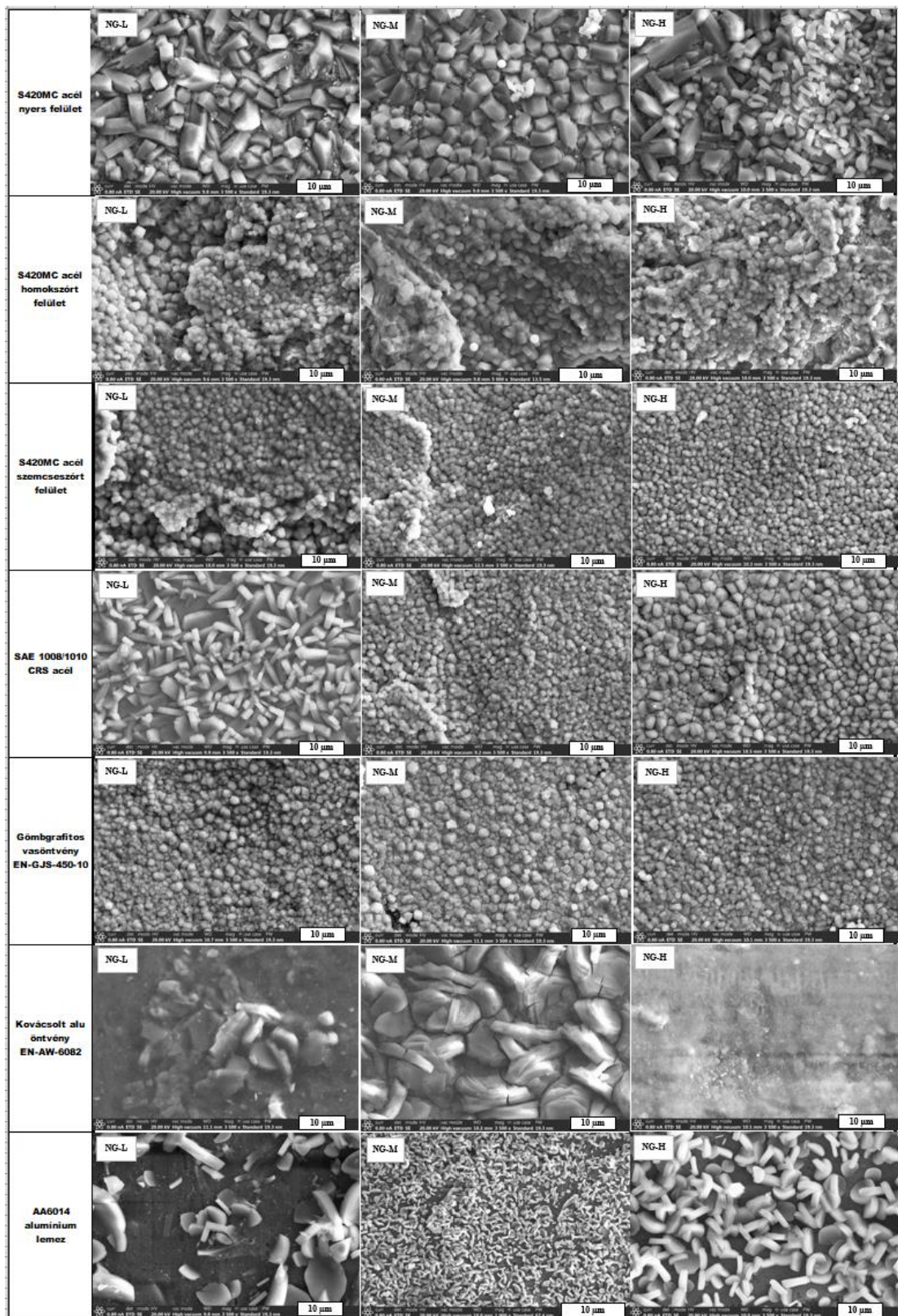
**AA 6014 alumínium lemez** esetében nitroguanidin gyorsító használatakor alacsony adagolási szint esetében (0,2g/l) a 27. táblázatban található EDX mérési eredmények szerint (42A minta) a felületen 7,05 tömeg% P és 10,55 tömeg% Zn volt a cinkfoszfátózás után a felületen, normál adagolási szint (0,5 g/l) esetében (48A minta) 12,6 tömeg% P és 23,65 tömeg% P, míg magas adagolási mennyiség (1,0 g/l) esetében (54A minta) 9,81 tömeg% P és 16,05 tömeg%

P. Ezek alapján megállapítható, hogy alacsony szintű nitroguanidin esetén alig, normál és magas szint nitroguanidin esetén pedig megfelelően alakul ki kristályos cinkfoszfát réteg a 12.-13.-14. táblázatban foglalt paraméterek alapján az alumínium lemez felületén. Mindezt igazolják a 57. táblázatban látható SEM felvételek, az NG-L (42A) mintán nagyon kevés cinkfoszfát kristály látható, Normál nitroguanidin szint mellett az NG-M (48A) mintán a bevonat kristályszerkeze egyenletes, teljesen befedi az alapfém felületét. Magas nitroguanidin szint mellett az NG-H (54A) mintán a bevonat szerkezete szabályos, de sok rés látható a kristályok között.

Nitrit gyorsító használatakor alacsony adagolási szint esetében (1,4 gázpont) a 27. táblázatban található EDX mérési eredmények szerint (60A minta) a felületen 8,93 tömeg% P és 14,85 tömeg% Zn volt a cinkfoszfátózás után a felületen, normál adagolási szint (2,4 gázpont) esetében (66A minta) 13,24 tömeg% P és 26,73 tömeg% P, míg magas adagolási mennyiség (3,8 gázpont) esetében (72A minta) 11,8 tömeg% P és 22,7 tömeg% Zn. Ezek alapján megállapítható, hogy csak alacsony szintű nitrit tartalom esetén lesz hiányos a réteg, normál és magas nitrit szint esetén pedig megfelelő lesz a kristályos cinkfoszfát réteg a 12.-13.-14. táblázatban foglalt paraméterek alapján a kovácsolt alumínium öntvény felületén. Mindezt igazolják a 58. táblázatban látható SEM felvételek, az N-L (60A) mintán nagyon kevés cinkfoszfát kristály látható, normál nitrit szint mellett az N-M (66A) mintán a kristályok rendezetlenek, de befedik az alapfémét, míg magas nitrit szint mellett az N-H (72A) mintán a bevonat kristályszerkeze egyenletes, a nagyobb kristályok között több a kisebb kristály, de azok befedik az alapfémét, a foszfátózó oldat nikkkel és mangán tartalma megjelenik a mérések alapján a bevonatban mindhárom adagolási szint mellett.

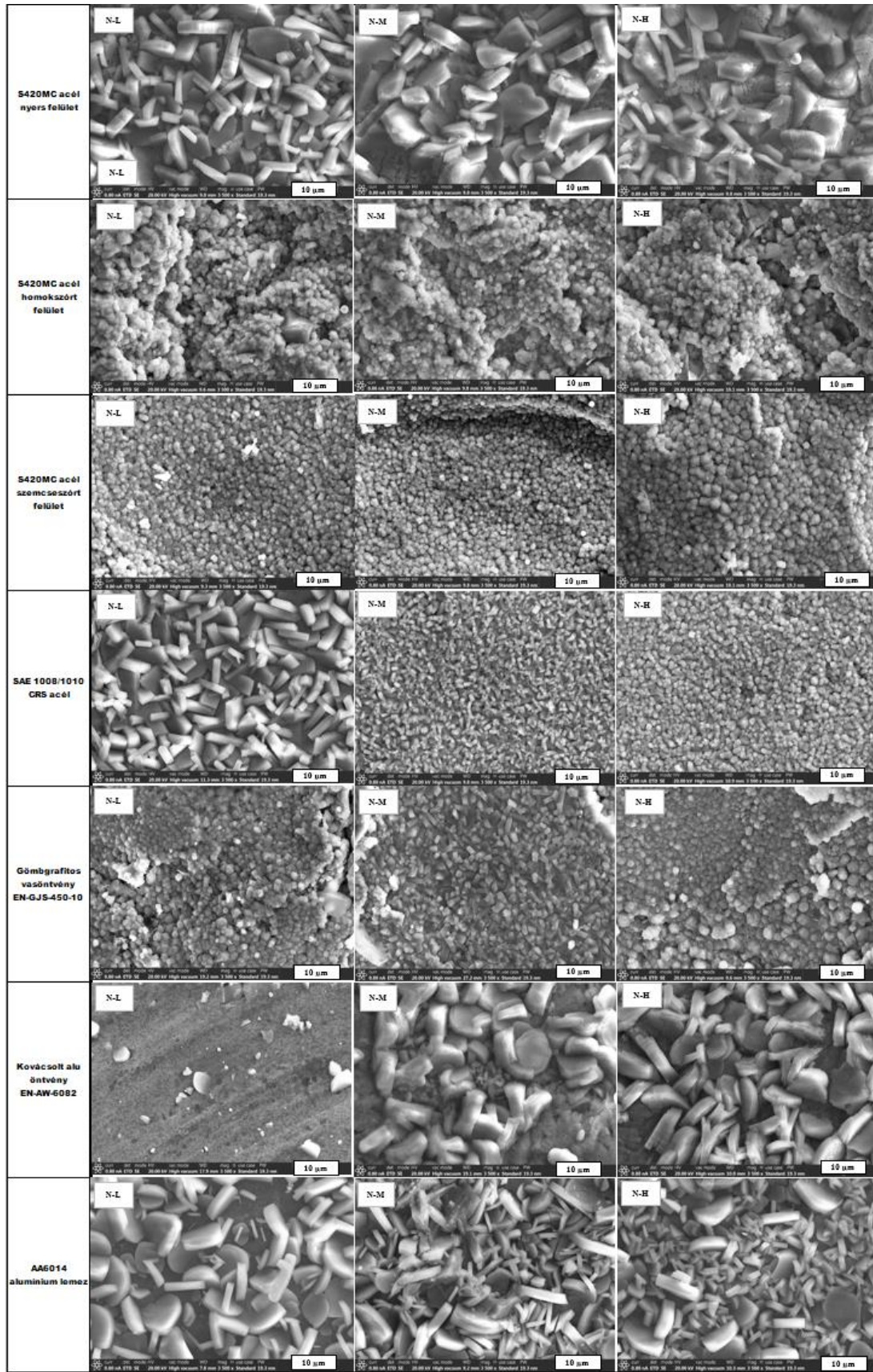
**Gömbgrafitos öntvények** cinkfoszfátózási reakciójában sem a gyorsító minőségének, sem a mennyiségének változása nem hozott lényeges változást a minták EDX elemzési eredményében. A nitroguanidin gyorsítóval készült mintalemezek (41.-47.-53) és a nitrit gyorsítóval készült mintalemezek (59.-65.-71) mérési eredményei alapján kijelenthető, hogy nincs hatással a felületeken kialakuló cinkfoszfát réteg mikroszerkezetére és összetételére a gyorsító változtatása. Mindezt a 57. és 58. ábrán látható SEM felvételekkel is lehet igazolni, hiszen minden mintán egyenletes, a felületet jól fedő kristályszerkezet alakult ki a gömbgrafitos öntvény felületén a cinkfoszfátózási reakcióban. A foszfátózó oldat nikkkel és mangán tartalma is hasonló mértékben épült be a bevonatba minden mintán a 27. táblázatban található mérési eredmények szerint.





57. ábra: A kutatásban részt vett alapfémek felületén létrejött cinkfoszfát bevonat SEM felvételei, nitroguanidin gyorsítóval alacsony (NG-L), átlagos (NG-M) magas (NG-H) adagolási szinttel





58. ábra: A kutatásban részt vett alapfémek felületén létrejött cinkfoszfát bevonat SEM felvételei, nitrit gyorsítóval alacsony (N-L), átlagos (N-M) magas (N-H) adagolási szinttel

## 6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK: TÉZISEK

---

1. Méréssorozattal bizonyítottam, hogy a S420MC acél, az EN-GJS-450-10 gömbgrafitos öntöttvas, az EN-AW-6082 (AlSi1MgMn) kovácsolt alumínium öntvény és az AA6014 (AlMg0,6Si0,6V) alumíniumötvözet anyagok egyazon, alacsony cinktartalmú, trikationos fürdőben ( $Zn^{2+}=1,3$  g/l;  $Mn^{2+}=0,9$  g/l;  $Ni^{2+}=0,9$  g/l) végzett cinkfoszfátózása során mind 0,5 g/l nitroguanidin mind a 2,4 gázpont mennyiségű nitrit tartalmú gyorsító megfelelő kristálystruktúrájú és összetételű, kristályos cinkfoszfát konverziós bevonatot tud létrehozni mindegyik fémhordozón 180 másodperc behatási idő alatt, ha az 53°C hőmérsékletű fürdő fluorid tartalma 140-150 ppm. SEM felvételekkel igazoltam, hogy a gyorsító adagolási mennyiségének változása azonban hatással van a felületen kialakuló konverziós réteg struktúrájára és fedésére, emiatt az adagolási mennyiségeket az együtt cinkfoszfátózott fémtermékek felületarányának megfelelően kell beállítani.

2. Vizsgálataim során XRD röntgendiffrakciós elemzéssel bizonyítottam, hogy a CRS/SAE 1008/1010 acél foszfátózási reakciójában mind a nitrit tartalmú mind a nitroguanidin gyorsító alkalmazásával a fémfelületen létrejött bevonat a fő kristályos foszfofillit fázis mellett kevés hopeit fázist tartalmaz, a fürdőben jelen lévő 0,9 g/l mangán ion vagy a gyorsító adagolási mennyisége, illetve a fluorid jelenléte a fürdőben, nem befolyásolja vagy változtatja meg a bevonat összetételét alumínium ötvözetekkel történő együttes felületkezelés esetén. A vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy a nitroguanidin teljes mértékben tudja helyettesíteni a nitrit tartalmú gyorsítókat acél cinkfoszfátózása esetén, ha környezetvédelmi vagy munkaegészségügyi okokból a nitrit tartalmú gyorsítók kiváltására van szükség.

3. EDX mérési eredményeim alapján megállapítottam, hogy homokszórással történő mechanikai felület-előkezelés során a felületi rétegbe nyomódott szóróhomok alkotóelemeit és szennyezőit (Al, Si, Mg, K, Ca) a kémiai felület-előkezelés nem tudja teljes mértékben eltávolítani, emiatt a felületen maradt szennyező elemek a homokszórt felületen képződött konverziós rétegben is kimutathatók. A SEM felvételekkel igazoltam, hogy a homokszórt felületen képződő kristályos cinkfoszfát réteg struktúrája eltérő lesz a szemcseszórt felületen kialakult cinkfoszfát rétegtől amiatt, hogy eltérő szóróanyaggal különböző mikrogeometriájú felület keletkezik, ami különböző struktúrájú cinkfoszfát rétegek kialakulását okozza.



4. Több párhuzamos kísérletsorozat alapján bizonyítottam, hogy a homokszórt és szemcseszórt acél felületeken és a nyers acél felületeken - egymáshoz viszonyítva - különböző színárnyalatú cinkfoszfát réteg alakul ki, amely vizuálisan ellenőrizve, azonnali információt szolgáltat a mérnöki döntésekhez a termelési folyamatok beállításához. Nyers acél felületen sötétszürke, homokszórt acél felületen középszürke, szemcseszórt acél felületen világos ezüstszürke a cinkfoszfát a bevonat nitrit és nitroguanidin gyorsító használata esetén is. Ez a színárnyalat különbség mind a bikationos ( $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  kationokat tartalmazó) mind a trikationos ( $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  kationokat tartalmazó) fürdőkben történő felület-előkezelés során, mind mártó mind szóró eljárásban és 0,7 g/l vagy 1,07 g/l cinktartalmú fürdőben szórással felhordva is ugyanúgy látható.

5. EDX elemvizsgálattal és XRD diffraktogramokkal igazoltam, hogy AlMg0,6Si0,6V és AlSi1MgMn alumínium ötvözetek esetében, acél felület-előkezelésére beállított sorokon, 140-150 ppm fluorid tartalmú fürdőben mind nitroguanidin mind nitrit tartalmú gyorsító használata esetén hopeit a fő fázis a kristályos rétegben, mellette csak járulékos mangántartalmú kristályos fázis van jelen, de a fürdő 0,9 g/l mangán és 0,9 g/l nikkeltartalma nagyobb mértékben épül be a kristályszerkezetbe, mint acél esetén. Megállapítottam, hogy a különböző fémhordozók együtt foszfátózása során - ennél a fluorid adagolási mennyiségnél - a különböző alumínium- és acélötvözetek felületei hasonlóan viselkednek, mint külön-külön foszfátózásuknál és nem rontják a másik fém bevonatképzési reakcióit. Összehasonlítva a gyorsítók hatását kimutattam, hogy az alumíniumötvözeteknél a nitrit gyorsító használatával lehet elérni a nagyobb lefedettségű és a jobb minőségű a felületi védőréteget.

6. S420MC acél és EN-GJS-450-10 gömbgrafitos öntöttvas együttes cinkfoszfátózása esetén, mártó eljárásban, 53°C hőmérsékletű trikationos ( $Zn^{2+}=1,3$  g/l;  $Mn^{2+}=0,9$  g/l;  $Ni^{2+}=0,9$  g/l) cinkfoszfátózó fürdőben, nitroguanidin gyorsítóval képződött cink-foszfát réteg acélfelületen csak 1,0 g/l gyorsító adagolási mennyiségnél alakult ki egységes foszfátréteg, addig a gömbgrafitos öntvényen egységes, az alapfémeket egyenletesen fedő cink-foszfát réteg alakul ki, az alkalmazott gyorsító adagolási mennyiségétől függetlenül. Nitrit gyorsító esetén az acélfelületen csak 1,4 g/l gyorsító adagolás mellett nem alakult ki egyenletes foszfátréteg viszont a gömbgrafitos öntvényen lévő bevonatban szabálytalan kristályok jelentek meg, azok nem változtak az adagolási mennyiség változtatására. Ezek alapján megállapítottam, hogy a nitrit gyorsító gömbgrafitos öntöttvas esetén nem megfelelő gyorsító szer, viszont a nitroguanidin gyorsító 0,2 g/l – 0,5 g/l – 1,0g/l adagolási szinten is

egyenletes, finom kristályos réteget hoz létre a felületen. Az acél és öntöttvas együttes felület-előkezelése során a nitroguanidin gyorsító, 0,5 g/l adagolási mennyiséggel mindkét hordozón használható.

7. SEM felvételek alapján igazoltam, hogy S420MC acéllemezen a felületi érdesség növelése összefügg a bevonat kristályszerkezet finomságának növekedésével.  $R_z < 10 \mu\text{m}$  felületi érdesség esetén a kristályszerkezet egyenetlen, és szabálytalan, nagy kristályokat tartalmaz,  $R_z = 10\text{-}30 \mu\text{m}$  felületi érdesség között a bevonat kristályszerkezete nem egyenletes, hegyeket-völgyeket tartalmaz, habár befedi az alapfémeket,  $R_z = 30\text{-}60 \mu\text{m}$  felületi érdesség esetén, a vizsgálatok alapján, már szabályos, az alapfelületet jól fedő, finomkristályos cinkfoszfát bevonatot lehet elérni.

## 7. NEW SCIENTIFIC RESULTS: THESIS STATEMENTS

---

1. I have demonstrated by a series of measurements that S420MC steel, EN-GJS-450-10 ductile cast iron, EN-AW-6082 (AlSi1MgMn) forged aluminium castings and AA6014 (AlMg0.6Si0.6V) aluminium alloy materials are in the same tricationic bath with low zinc content ( $\text{Zn}^{2+} = 1.3 \text{ g/L}$ ;  $\text{Mn}^{2+} = 0.9 \text{ g/L}$ ;  $\text{Ni}^{2+} = 0.9 \text{ g/L}$ ), during zinc phosphating process, both 0.5 g/L nitroguanidine and 2.4 gas points of nitrite accelerator can create a crystalline zinc phosphate conversion coating with a suitable crystal structure and composition on each metal substrate within 180 seconds of exposure time, if the fluoride content of the 53°C bath is 140-150 ppm. It has been demonstrated by SEM images that the variation of the accelerator dosage amount, affects the structure and coverage of the conversion layer that forms on the surface, therefore the dosage amounts must be adjusted according to the surface area ratio of the together zinc phosphated metal products.

2. In my studies, I have demonstrated by XRD X-ray diffraction analysis that the coating formed on the surface of CRS/SAE 1008/1010 steel in the phosphating reaction by using both nitrite-containing and nitroguanidine accelerator contains in addition to the main crystalline phosphophyllite phase a small amount of hopeite phase, the presence of 0,9 g/L of manganese ion in the bath or the dosage amount of the accelerator, or presence of fluoride in the bath, does not affect or change the composition of the coating when co-treated with aluminium alloys. Based on the tests, it can be stated that nitroguanidine can completely replace nitrite-

containing accelerators in the zinc phosphating treatment of steel, when it is necessary to replace nitrite-containing accelerators arises for environmental or occupational health reasons.

3. Based on the results of XRD elemental analysis measurements, I have found that during the mechanical surface preparation by sandblasting, the components and impurities of the blasting sands pressed into the surface layer cannot be completely removed by chemical pretreatment, and therefore the impurities remaining on the surface can be also detected in the conversion layer formed on the sandblasted surface. I have demonstrated by SEM images that the structure and composition of the crystalline zinc phosphate layer formed on the sandblasted surface, will be different from the zinc phosphate layer formed on the shotblasted surface, due to the fact that a surface with different microgeometry is created with different scattering material, which will cause the formation of a zinc phosphate layer with different structures.

4. Based on several series of parallel experiments, I have demonstrated that on sandblasted and on shot blasted steel surfaces and the raw steel surfaces – compared to each other - form a zinc phosphate layer of different colour shades, which, when visually inspected, provides immediate information for engineering decisions to adjust the production processes. The zinc phosphate coating is dark grey on a raw steel surface, medium grey a on sandblasted steel surface, and light silver grey on a shot blasted steel surface, even when nitrite and nitroguanidine accelerators are used. This difference in colour shade is equally visible in both bicationic (containing  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  cations) and tricationic (containing  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  cations) bath surface pretreatments, both in dip and spray processes and in baths containing 0,7 g/L or 1.07 g/l zinc content, applied by spraying.

5. I verified with EDX elemental analysis and XRD phase diffractograms that the case of AlMg0.6Si0.6V and AlSi1MgMn aluminium alloys, on line set up for surface pretreatment of steel, in a bath containing 140-150 ppm fluoride, both nitroguanidine and nitrite containing accelerators, hopeite is the main phase in the crystalline layer, with only an additional manganese-containing crystalline phase, but the bath 0,9 g/L manganese and 0,9 g/L nickel contents are incorporated into the crystal structure to a greater extent than in the case of steel. I have found that in the combined phosphate treatments – at this fluoride dosing amount - the surfaces of the different aluminium and steel alloys behave similarly to their separate phosphating and do not deteriorate the coating reactions of the other metal. By comparing the

effects of the accelerators, I have shown that the use of the nitrite accelerator can achieve a higher coverage and better quality surface protective layer on the surface of aluminium alloys.

6. In the case of combined zinc phosphate coating of S420MC steel and EN-GJS-450-10 ductile cast iron in a dip process at a temperature of 53° C in a tricationic zinc phosphating bath (containing  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  cations), a uniform phosphate layer formed on the steel surface only with nitroguanidine accelerator dosage of 1,0 g/L, whereas a uniform zinc phosphate layer with good coverage of the base metal is formed on the spheroidal graphite casting, which is not affected by the variation of the accelerator dosage amount. In the case of nitrite accelerator, uniform phosphate layer does not form on the steel surface with an accelerator dosage of only 1,4 gas points, however irregular crystals appear in the coating on the ductile cast iron which does not affect by the dosage amount. Based on these results, I have determined that the nitrite accelerator is not a suitable accelerator for ductile cast iron, but the nitroguanidine accelerator produces uniform, fine crystalline layers on the surface of ductile cast iron even at dosage of 0,2 g/L – 0,5 g/L – 1,0 g/L. In the combined surface pretreatment of steel and cast iron, the nitroguanidine accelerator at dosing amount of 0,5 g/L can be used on both substrates.

7. Based on SEM images, I have verified that the increase in surface roughness on S420MC steel plate is related to the increase the fineness of crystal structure in coating. In case of surface roughness  $R_z < 10 \mu m$  the crystal structure is uneven and containing irregular, large crystals, between  $R_z = 10-30 \mu m$  surface roughness the coating crystal structure is not uniform, it contains peaks and valleys, although it covers the base metal, in case of surface roughness  $R_z = 30-60 \mu m$ , it is already a regular based on the tests, fine crystalline zinc phosphate coating with a good coverage of the base metal surface can be achieved.

## 8. PUBLIKÁCIÓK ÉS KONFERENCIA ELŐADÁSOK JEGYZÉKE

---

### Idegen nyelvű, külföldi folyóiratban megjelent közlemény

1. **HERBÁTH, B.**; KOVÁCS, K.; JAKAB, M. MAKÓ, É. Crystal structure and properties of zinc phosphate layers on aluminium and steel alloy surfaces. *CRYSTALS*, 2023, IF: 2.67, Q2, DOI: 10.3390/cryst13030369
2. **HERBÁTH, B.**; KOVÁCS, K. The effects of the steel's surface quality on the properties of anticorrosion coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 903, 012029, Impact Score: 0.51, DOI: 10.1088/1757-899x/903/1/012029
3. **HERBÁTH, B.**; KOVÁCS, K.; JAKAB, M. The effect of different accelerators on the corrosion protection of a surface coating on spheroidal graphite cast iron (ductile iron). *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 2023, 51(1), 43-53, DOI: 10.33927/hjic-2023-07

### Magyar nyelvű, hazai folyóiratban megjelent közlemény

4. **HERBÁTH, B.** KOVÁCS, K. Anyagvizsgálati lehetőségek a cinkfoszfátos felület-előkezelő folyamatok technológiai ellenőrzésére. *Anyagvizsgálók Lapja*, 2021(III), 75-81, ISSN: 1215-8410 [https://anyagvizsgaloklapja.hu/view\\_article.jsp?article=1225](https://anyagvizsgaloklapja.hu/view_article.jsp?article=1225)

### Idegen nyelvű poszter

5. **HERBÁTH, B.**; KOVÁCS, K.; JAKAB, M. An examination and comparison the zinc phosphate coating's microstructure on the shot blasted, sandblasted and raw steel surfaces. *The 9<sup>th</sup> Global Conference on Materials Science and Engineering, CMSE 2020, 20-23. November 2020*, **POSZTER CMSE4374**  
<http://www.academicconf.com/Poster/Details?paperId=32505>

### Idegen nyelvű poszter rövid szóbeli előadással idegen nyelven

6. **HERBÁTH, B.**; KOVÁCS, K. Effects of surface treated base metal properties onto the microstructure and composition of the zinc phosphate layers. *Materials Chemistry Conference "Advances in Materials, Physics and Chemistry Science"*, 22-23. July 2021, **POSZTER előadás**

### Magyar nyelvű poszter

7. **HERBÁTH, B.**; KOVÁCS, K.; A vas- és acél alapfém felületi minőségének hatása a korrózióvédő bevonatok tulajdonságaira. XXII. Országos Anyagtudományi Konferencia, 2019. október 13-15. ISBN 978 615 5270 60 4 **P08 POSZTER**  
<https://2019.oatk.hu/wp-content/uploads/OATK-XII-absztraktok.pdf>
  
8. **HERBÁTH, B.** Cinkfoszfát konverziós réteg képződése a járműiparban használt különböző alapfém felületeken. Magyar Kémikusok Egyesülete Fiatal Kémikusok Fóruma, II. FKF Szimpózium, Anyagtudományi Szekció, 2021. június 16-18 **P09 POSZTER** <https://www.fkf.mke.org.hu/rendezvenyeink/ii-fkf-szimpozium/ii-fkf-szimpozium-poszterek.html>

### Magyar nyelven tartott konferencia előadás

9. **HERBÁTH, B.** Cinkfoszfát konverziós réteg képződése a járműiparban használt különböző alapfém felületeken. Magyar Kémikusok Egyesülete Fiatal Kémikusok Fóruma, II. FKF Szimpózium, Anyagtudományi Szekció, 2021. június 16-18 **Konferencia előadás „full paper” megjelenéssel**  
<https://drive.google.com/file/d/1luM4HzhpVoQIYOqN7ztKgiJW-uZQeroY/view?pli=1>  
[https://www.fkf.mke.org.hu/images/II.FKF\\_SIMPOZIUM/II\\_FKF\\_Szimpozium\\_absztraktok.pdf](https://www.fkf.mke.org.hu/images/II.FKF_SIMPOZIUM/II_FKF_Szimpozium_absztraktok.pdf)
  
10. **HERBÁTH, B.** A cinkfoszfátózási folyamat technológiai paramétereinek változása és azok hatása a járműgyártás területén alkalmazott vas- és acél alapfém felületén létrehozott cinkfoszfát konverziós rétegek tulajdonságaira, a bevonat ellenőrzésének lehetőségei. MTA Pannon Tudományos Napok, Élettelen Természettudományok Szekció, 2020. november 17. <https://www.youtube.com/watch?v=ba8XGYs9ebg>
  
11. **HERBÁTH, B.** Alumínium szennyezés hatása a foszfát konverziós rétegek létrehozására szolgáló cinkfoszfát fürdőkben. PhD hallgatók Anyagtudományi Napja, Pannon Egyetem, 2019. **Konferencia előadás**

12. **HERBÁTH, B.** Kovács, K.; Jakab M. Az S420MC acél alapfém felület - előkészítésének hatása a felületen kialakult cinkfoszfát konverziós bevonat mikroszerkezetére. Pannon Egyetem Mérnöki Kari Tudományos Konferencia 2020. szeptember 16. Veszprém, ISBN 978-963-396-153-7 **Konferencia előadás**
13. **HERBÁTH, B.** Anyagvizsgálati lehetőségek a cink-foszfát felület-előkezelő folyamatok technológiai ellenőrzésére. XII. Roncsolásmentes Anyagvizsgáló Konferencia és Kiállítás (RAKK) és 10. Anyagvizsgálat a Gyakorlatban (AGY) Konferencia, 2021. március 17-18, **Konferencia előadás**
14. **HERBÁTH, B.** A foszfátosítási folyamat technológiai paramétereinek hatása a vas- és acél alapfém felületén létrehozott cinkfoszfát konverziós rétegek kristálystruktúrájára és összetételére. XXIII. Tavaszi Szél Konferencia, Műszaki Tudományok Szekció, 2020. október 16., **Konferencia előadás** ISBN: 978-615-5586-70-5
15. **HERBÁTH, B.** A foszfátosítási folyamat technológiai paramétereinek és az alapfém felület-előkészítésének hatása a vas és acél felületeken kialakított cinkfoszfát konverziós réteg mikroszerkezetére. VEKOR Konferencia, Balatonfüred, 2020, **Konferencia előadás**
16. **HERBÁTH, B.** Korrozóvédő bevonatok védelmi képességét befolyásoló tényezők a járműgyártásban VEKOR Konferencia, Balatonfüred, 2021, **Konferencia előadás**

### **Egyéb**

17. **HERBÁTH, B.** Kataforetikus mártófestés során kialakuló bevonati hibák okai. HUNKOR Ipar-Akadémia webinar, 2021, **ELŐADÁS**

## 9. IRODALOMJEGYZÉK

---

1. **Abdalla, K.**; Rahmat, A.; Azizan A. The influence of deposition temperature on the morphology and corrosion resistance of zinc phosphate coating of mild steel. *Advanced Material Research*, 2013, 626, 183-189, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.626.183
2. **Abdalla, K.**; Rahmat, A.; Azizan A. The effect of pH on zinc phosphate coating morphology and its corrosion resistance on mild steel. *Advanced Materials Research*, 2013, 626, 569-574, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.626.569
3. **Abdalla, K.**; Rahmat, A.; Azizan A. Effect of copper (II) acetate pretreatment on zinc phosphate coating morphology and corrosion resistance. *Journal of Coating Technology and Research*, 2013, 10(1), 133-139, DOI: 10.1007/s11998-012-9423-9
4. **Abdalla, K.**; Rahmat, A.; Azizan A. Influence of activation treatment with nickel acetate on the zinc phosphate coating formation and corrosion resistance. *Materials and Corrosion*, 2013, 64, DOI: 10.1002/maco.201307009
5. **Abdalla, K.**; Zuhailawati, H. Corrosion performance and morphological analysis of activated zinc phosphate coating formed on steel surface. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2021, DOI: 10.1108/ACMM-03-2021-2462
6. **Abdalla, K.**; Zuhailawati, H. Activation of zinc phosphate coating by silver nitrate pretreatment. *Surface Engineering*, 2017, 33(7), 1-7, DOI: 10.1080/02670844.2016.1277842
7. **Akafuah, N.K.**; Poozesh, S.; Salaimh, A.; Patrick, G.; Lawler, K.; Saito, K. Evolution of the automotive body coating process—A review. *Coatings*, 2016, 6, 24, DOI: 10.3390/coatings6020024
8. **Akhtar, A.**; Wong, K.; Mitchell, K. The effect of pH and role of Ni<sup>2+</sup> in zinc phosphating of 2024 Al Alloy: Part I: Macroscopic Studies with XPS and SEM, *Applied Surface Science*, 2006, 253(2), 493-501, DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.12.100
9. **Akhtar, A.**; Wong, K.; Mitchell, K. The effect of pH and role of Ni<sup>2+</sup> in zinc phosphating of 2024 Al Alloy: Part II: Microscopic Studies with SEM and SAM, *Applied Surface Science*, 2006, 253(2), 502-509, DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.12.105
10. **Ali, D.F.**; Abdulkarim, A.A.; Mahdi, Y.M.; Ahmad, O.A. Preparation of phosphate coating solution to increase the corrosion resistance of carbon steel in ambient



- conditions. *Iraqi Journal of Industrial Research (IJOIR)*, 2022, 9(3), 72-77, DOI: 10.53523/ijoirVol9I3ID281
11. **al-Swaidani, A.M.** Modified zinc phosphate coatings: a promising approach to enhance the anti-corrosion properties of reinforcing steel. *MOJ Civil Engineering*, 2017, 3(5), 370-374, DOI: 10.15406/mojce.2017.03.00083
  12. **Arlt, K.** Cathodic deposition of paint. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(8-9), 1189 - 1193, DOI: 10.1016/0013-4686(94)E0036-Y
  13. **Andó, M.** Felületi érdesség, jelzőszámok közötti kapcsolatok. 2010, Gépész Tuning Kft., Budapest
  14. **Andó, M.** Gépipari tűrések, illesztések. 2016, Gépész Tuning Kft., Budapest, ISBN 978 963 12 4030 6
  15. **Arthanareeswari, M.;** Kamaraj, P.; Tamilselvi, M.; Devikala, S. A low temperature nano TiO<sub>2</sub> incorporated nano zinc phosphate coating on mild steel with enhanced corrosion resistance. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(2), 9012-9025 DOI: 10.1016/j.matpr.2017.12.349
  16. **Arthanareeswari, M.;** Sankara Narayan, T.S.N.; Kamaraj, P.; Tamilselvi, M. Polarization and impedance studies on zinc phosphate coating developed using galvanic coupling. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2012, 9(1), 39-46, DOI: 10.1007/s11998-011-9339-9
  17. **Arthanareeswari, M.;** Sankara Narayan, T.S.N.; Kamaraj, P.; Tamilselvi, M. Influence of galvanic coupling on the formation of zinc phosphate coating. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2010, 17, 167-175,
  18. **Arthanareeswari, M.;** Kamaraj, P.; Tamilselvi, M. Anticorrosive performance of zinc phosphate coatings on mild steel developed using galvanic coupling. *Journal of Chemistry*, 2013, 1-8, DOI: 10.1155/2013/673961
  19. **Asadi, V.;** Danaee, I.; Eskandari, H. The effect of immersion time and immersion temperature on the corrosion behavior of zinc phosphate conversion coatings on carbon steel. *Materials Researches*, 2015, 18(4), 706-713, DOI: 10.1590/1516-1439.343814
  20. **Ayodeji, A.;** Eworitsemogha, A.; Bamidele, D.; Ojo, F. Mild steel corrosion control through locally sourced calcium oxide on zinc phosphating process. *South African Journal of Chemical Engineering*, 2023, 44, 147-155, DOI: 10.1016/j.sajce.2023.02.001

21. **Báčová V.**, Draganovská D. Analyses of the quality of blasted surfaces. *Materials Science*, 2004, 40(1), 125-131. DOI: 10.1023/B:MASC.0000042795.54319.a5
22. **Bagyinszki, Gy.**; Bitay, E. Felületkezelés; Erdélyi Múzeum- Egyesület, Kolozsvár, 2009, ISBN 978 973 8231 76 4
23. **Baloyi, T.**; Maledi, N.; Andrews, A. Corrosion performance of zinc phosphate coatings deposited on AA-6061- HDG steel. *Material Chemistry and Physics*, 2022, 283, 126009, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126009
24. **Banczek, E.P.**; Rodrigues, P.R.P.; Costa, I. The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(10), 2008-2014, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.08.039
25. **Banczek, E.P.**; Terada, M.; Rodrigues, P.R.P.; Costa, I. Effects of niobium ammonium oxalate and benzotriazole on the corrosion resistance of zinc phosphate layer. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, 22(11), 3572- 3583, DOI: 10.1007/s11665-013-0649-1
26. **Banczek, E.P.**; Terada, M.; Rodrigues, P.R.P.; Costa, I. Study of an alternative phosphate sealer for replacement of hexavalent chromium. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(7), 2503-2510, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.09.053
27. **Bhar, G. N.**; Debnath, N. C.; Roy, S. Effects of calcium ions on the morphology and corrosion resistance of zinc-phosphated steel. *Surface Coatings International*, 1988, 35(1-2), 171-179. DOI:10.1016/0257-8972(88)90066-7
28. **Bender, H.S.**; Cheever, G.D.; Wojtkowiak, J. J. Zinc Phosphate Treatment of Metals. *Prog. Org. Coat.*, 1980, 8, 241-274, DOI: 10.1016/0300-9440(80)80018-X
29. **Biscombe, C.J.C.**, The Discovery of electrokinetic phenomena: Setting the record straight. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(29), 8338-8341, DOI: 10.1002/anie.201608536
30. **Bold, A.**; Fogel, L.A.; Statsyuk, V.N.; Sassykova, L.; Sultanbek, U.; Ait, S.; Tilebergen, Zh.; Vagramyan, T.A.; Abrashov, A.A. Using of rust converters for deposition of anti-corrosion coatings. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 31, 502-505, DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.796
31. **Brandon, D.**; Kaplan, W.D. *Microstructural Characterization of Materials*. 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley, England, ISBN 978 0 470 02 784 4
32. **Brezinová, J.**; Draganovská, D.; Guzanová, A. Blasting-suitable choice of the surface treatment before coatings application. *In Conference Proceedings of the 9th*

- Conference on Pigments and Binders*, Seč, Czech Republic, 7–8 November 2016; Chemagazín s.r.o.: Pardubice, Czech Republic, 2016.
33. **Brezinová J.**, Guzanová A., Draganovská D., Brezina J., Viňáš J. The change in the morphology of the blasted surface after phosphating and cathodic coating. *Koroze a ochrana materiálu*, 2020, 64(4) 131-140, DOI: 10.2478/kom-2020-0019
  34. **Brüggemann, M.**; Rach, A. *Electrocoat. Formulation and Technology*. Vincentz Network, 2020, European Coatings Library, Hanover, Germany, ISBN 978 3 7486 0105 0
  35. **Brümmer, O.**; Heydenreich, J.; Krebs, K.H.; Schneider, H.G. Szilárd tesztek vizsgálata elektromokkal, ionokkal és röntgensugárással. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984, ISBN 963 10 5521 3
  36. **Buytaert, G.**, Terryn, H., Hubin, A. (2002). Study of the cryolite formation during the zinc phosphating of aluminium. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, 80(4), 142–146, DOI:10.1080/00202967.2002.11871454
  37. **Cheng, B.**; Ramamurthy, S.; McIntyre, N.S. Characterization of phosphate films on aluminum surfaces. *Journal of Material Engineering and Performance*, 1997, 6, 405-412, DOI: 10.1007/s11665-997-0108-y
  38. **Debnath, N.C.** Importance of surface preparation for corrosion protection of automobiles. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2013, 3, 94-105, DOI: 10.4236/jsemat.2013.31A014
  39. **Dévay, J.** Fémek korróziója és korrózióvédelme, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979, ISBN 963 10 2692 2
  40. **Davis, J.R.** ASM Handbook, Cast Irons, ASM International, 1999, 54-79
  41. **Davis J.R.** ASM Handbook, Cast Irons, ASM International, 1999, 140-146
  42. **Díaz, B.**; Freire, L.; Mojíó, M.; Nóvoa, X.R. Effect of carbon on the corrosion and wear performance of Zn-phosphate layers. *Electrochimica Acta*, 2016, 202, 299-309, DOI: 10.1016/j.electacta.2015.12.083
  43. **Ding, L.**; Torbati-Sarraf, H., Poursaeed, A. The influence of the sandblasting as a surface mechanical attrition treatment on the electrochemical behaviour of carbon steel in different pH solutions. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 352, 112–119. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.013
  44. **Doerre, M.**; Hibbitts, L.; Patrick, G.; Akafuah, N.K. Advances in Automotive Conversion coatings during pretreatment of the body structure: A Review. *Coatings*, 2018, 8(11), 405-421, DOI: 10.3390/coatings8110405

45. **Donofrio, J.** Zinc Phosphating. *Metal Finishing*, 2000, 98(6), 57–73, DOI: 10.1016/S0026-0576(00)80392-X
46. **Donofrio, J.** Pretreatment: Zinc Phosphating, *Metal Finishing*, 2010, 108(11-12), 40-56, DOI: 10.1016/S0026-0576(10)80212-0
47. **Draganovská, D.**, Izaríková, G.; Guzanová, A., Brezinová, J. General regression model for predicting surface topography after abrasive blasting. *Metals*, 2018, 8(938), DOI: 10.3390/met8110938
48. **Draganovská, D.**; Tomáš, M.; Ižol, P. Evaluation of micro-geometry changes on surfaces after chemical pretreatment. *Arch. Mech. Technol. Autom.* 2014, 34, 17–24.
49. **Draganovská, D.**; Tomáš, M.; Ižol, P. The micro-geometry evaluation on steel sheets after chemical surface treatment. *Technological Engineering*, 2013, 10(2), DOI: 10.2478/teen-2013-0016
50. **Duszczyk, J.**; Siuzdak, K.; Klimczuk, T.; Strychalska-Nowak, J.; Zaleska-Medynska, A. Modified manganese phosphate conversion coating on low-carbon steel. *Materials*, 2020, 13, 1416, DOI: 10.3390/ma13061416
51. **Fang, F.**; Jiang, J.-h.; Tan, S.-Y.; Ma, A.-b.; Jiang, J.-q. Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO- friendly hydroxylamine sulphate. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(15), 2381-2385,
52. **Faragó, E.** Nagyszilárdságú öntöttvasak, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1985, ISBN 963 10 5772 0
53. **Fettis, G.** Automotive Paints and Coatings; VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, Germany, 1995,
54. **Fouladi, M.**; Amadeh, A. Effect of phosphating time and temperature on microstructure and corrosion behaviour of magnesium phosphate coating. *Electrochimica Acta*, 2013, 106, 1-12, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.05.041
55. **Fragassa, C.** Investigating the Material Properties of Nodular Cast Iron from a Data Mining Perspective. *Metals*, 2022, 12, 1493, DOI: 10.3390/met12091493
56. **Fras, E.**; Górný, M.; Kapturkiewicz, W. Thin wall ductile iron castings: Technological aspects. *Archives of Foundry Engineering*, 2013, 13, 23-28, DOI:10.2478/afe-2013-0005
57. **Fras, E.**; Górný, M.; Lopez, H. Thin wall ductile iron castings as substitutes for aluminum alloy casings. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2014, 59, 459-465, DOI: 10.2478/amm-2014-0076

58. **Freeman, D.B.** Phosphating and Metal Pretreatment - A Guide to Modern Processes and Practice, Industrial Press Inc., New York, 1986, ISBN: 978 085 941 299 5
59. **Freeman, D.B.** Phosphating and Metal Pretreatment. Woodhead-Faulkner Ltd., Cambridge, UK, 1991.
60. **Gecsei, G.;** Kaczander, K. Acélfelületek kémiai felülettisztítása, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984, ISBN 963 10 5615 5
61. **Gehmecker, H.-J.** Pretreatment of multimetal car bodies. in: Automotive Paints and Coatings, Streitberger, H.-J.; Dossel, K.-F. (Eds.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, 61–87. DOI: 10.1012/9783527622375.ch3
62. **Ghali, E.I.;** Potvin, R.J.A. The mechanism of phosphating of steel. *Corrosion Science*, 1972, 12(7), 583-594, DOI: 10.1016/S0010-938X(72)90118-7
63. **Giles, T.R.;** Goodreau, B.H.; Fristad, W.E.; Kroemer, J.; Frank, M. An Update of New Conversion Coating for the Automotive Industry. *SAE International Journal Materials and Manufacturing*, 2009, 1(1), 575–581, DOI: 10.4271/2008-01-1153
64. **Gomes, O.F.M.;** Paciornik, S. Automatic Classification of Graphite in Cast Iron, *Microscopy and Microanalysis*, 2005, 11, 363–371, DOI: 10.1017/S1431927605050415
65. **Guzanová, A.,** Brezinová, J., Draganovská, D., Jaš, F. A study of the effect of surface pre-treatment on the adhesion of coatings. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2014, 28(17), 1754–1771, DOI: 10.1080/01694243.2014.920762
66. **Hack, M.,** Jung, D.; Egner-Walter, A. Optimized Analysis Process for the fatigue analysis of cast iron structures taking into account the local material structure. *Materials Testing*, 2012, 54, 497-502
67. **Hammouda, N.;** Belmokre, K. Effect of surface treatment by sandblasting on the quality and electrochemical corrosion properties of a C-1020 carbon steel used by an Algerian oil company. *MATEC Web of Conferences*, 2019, 272, 01001, DOI: 10.1051/mateconf /201927201001
68. **Horváth, M.** Fémekek korróziója, a korrózió elleni védelem módszerei, gyakorlata, VEKOR Korrózióvédelmi, Analitikai Kft., 2017, Veszprém
69. **Jiang, C.;** Gao, Z.; Pan, H.; Cheng, X. The initiation and formation of a double-layer phosphate conversion coating on steel. *Electrochemistry Communications*, 2020, 114, 106676, DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106676

70. **Jhaveri, K.**; Lewis, G.M.; Sullivan, J.L.; Keoleian, G.A. Life cycle of thin-wall ductile iron for automotive lightweighting applications. *Sustainable Materials and Technologies*, 2018, 15, 1-8, DOI: 10.1016/j.susmat.2018.01.002
71. **Joshihara, T.**; Okita, H. Phosphate Coating Techniques for Car Bodies. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan (I.S.I.J.)*, 1983, 23(11), 984–993, DOI: 10.2355/isijinternational1966.23.984
72. **Kamaraj, P.** Phosphate Coatings, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016, DOI:10.1016/B978-0-12-803581-8.01665-9
73. **Kaptay, Gy.** Anyagegyensúlyok. Miskolci Egyetem, 2011, Miskolc, ISBN 978 963 661 978 7
74. **Kardos, I.**; Gácsi, Z. Öntöttvas szöveti szerkezetében található grafit szemcsék alakjának digitális képfeldolgozással történő jellemzése, *Anyagmérnöki Tudományok*, 2012, 37(1), 467-477,
75. **Kardos, I.** Digitális képfeldolgozás és színes metallográfia alkalmazása gömbgrafitos öntöttvasak szövetszerkezetének jellemzésére, *Doktori értekezés (Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola)*, Miskolc, 2009
76. **Keough, J.R.**, Hayrynen, K.L. Automotive application of austempered ductile iron (ADI): A critical review. *SAE Transactions, Journal of Materials & Manufacturing*, 2000, 109, 344-354, DOI:10.4271/2000-01-0764
77. **Kok, W.H.**; Sun, X.; Shi, L.; Wong, K.C.; Mitchell, K.A.R.; Foster T. Formation of zinc phosphate coatings on AA6061 aluminum alloy. *Journal of Material Science*, 2001, 36(6), 3941 – 3946, DOI: 10.1023/A:1017970205276
78. **Kozsely, G.** Az ausztemperált gömbgrafitos öntöttvas bainites átalakulásának vizsgálata, *Doktori értekezés (Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola)*, Miskolc, 2007,
79. **Kruger, J.** *Electrochemistry of Corrosion*, The Johns Hopkins University Baltimore, MD 21218, USA, April, 2001
80. **Labrecque, C.**; Gagné, M.; Javaid, A.; Sahoo, M. Production and properties of thin-wall ductile iron casting. *International Journal of Cast Metals Research*, 2003, 16, 313-317, DOI:10.1080/13640461.2003.11819601
81. **Li, G.-Y.**; Lian, J.-S., Niu L.-Y.; Jiang, Z.-H. A zinc and manganese phosphate coating on automobile iron casting. *ISIJ International*, 2005, 45, 1326-1330, DOI: 10.2355/ISIJINTERNATIONAL.45.1326

82. **Li, N.**; Xing, S.; Bao, P. Microstructure and mechanical properties of nodular cast iron produced by melted metal die forging process. *Journal of Iron and Steel Research*, 2013, 20, 58-62, DOI:10.1016/S1006-706X(13)60112-0
83. **Lin, B.I.**; Lu, J.T.; Kong, G.; Liu, J. Growth and corrosion resistance of molybdate modified zinc phosphate conversion coatings on hot dip galvanized steel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(4), 755-761, DOI: 10.1016/S1003-6326(07)60169-1
84. **Lohmeyer, S.** Phosphatierfehler aus Zink und Alkaliphosphatierungen, Eugen G. Leuze Verlag: SAULGAU/WÜRT, Germany, 1993, ISBN 3-87480 086 5
85. **Losch, A.**; Klusmann, E.; Schultze, J.W. Electrochemical investigations of phosphate layers by metal deposition and cataphoretic painting. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(8-9), 1183 - 1187, DOI: 10.1016/0013-4686(94)E0035-X
86. **Machu, W.** Nichtmetallische Anorganische Überzüge; Springer-Verlag, Vienna, Austria, 1952, DOI: 10.1007/978-3-7091-5060-3
87. **Maeda, S.** Surface chemistry of galvanized steel sheets relevant to adhesion performance. *Progress in Organic Coating*, 1996, 28(4), 227-238, DOI:10.1016/0300-9440(95)00610-9
88. **Mallick, P.K.** Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, UK, 2010.
89. **Mansfield, M.**; Kendig, M. W.; Tsai, S. Evaluation of corrosion behavior of coated metals with AC impedance measurements. *Corrosion*, 1982, 38(9), 478-485, DOI:10.5006/1.3577363
90. **Moro, R.**; Draganovská, D. The change of microgeometry of metal surface after application of chemical pretreatments. *International Scientific Journal "Machines. Technologies. Materials"*, 2022, 16(6), 195-198, DOI:
91. **Muliawan, J.**, Astutiningsih, S. Preparation and Characterization of Phosphate-sludge Kaolin Mixture for Ceramics Bricks. *International Journal of Technology*, 2018, 9(2), 317-324, DOI: 10.14716/ijtech.v9i2.1119
92. **Narayanan T.S.N.S.** Effect of surfactants on phosphate film epitaxy. *Metal Finishing*, 1996, 94(3), 47-49, DOI: 10.1016/0026-0576(96)84171-7
93. **Narayanan T.S.N.S.**; Subbaiyan M.: Effect of surfactants on the growth and crystal habit of zinc phosphate coating. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*, 1993, 71 (1), 37-40, DOI: 10.1080/00202967.1993.11870981

94. **Narayanan T.S.N.S.**; Subbaiyan M.: Overheating-Its decisive role in phosphating. *Metal Finishing*, 1995, 93(1), 30-31, DOI: 10.1016/0026-0576(95)91149-H
95. **Narayanan, C. D.** Importance of Surface Preparation for Corrosion Protection of Automobiles. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* 2013, 3, 94-105
96. **Narayanan, T.S.N.S.** Phosphate conversion coatings - A metal pretreatment process. *Corrosion Reviews*, 2011, 1283-4), 201-238, DOI: 10.1515/CORRREV.1994.12.3-4.201
97. **Narayanan, T.S.N.S.** Surface pre-treatment by phosphate conversion coatings - A review. *Reviews on Advanced Material Science*, 2005, 9(2), 130-177,
98. **Narayanan, T.S.N.S.** Influence of various factors on phosphatability—An overview. *Metal Finishing*, 1996, 94(6), 86-90, DOI:10.1016/0026-0576(96)83646-4
99. **Debnath, N.C.** Importance of surface preparation for corrosion protection of automobiles. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2013, 3(1), 94-105, DOI: 10.4236/jsemat.2013.31A014
100. **Nejneru, K.**; Burduhos-Nergis, D.P.; Axinte, M.; Perju, M.C.; Bejinarui, C. Analysis of the physical-mechanical properties of the zinc phosphate layer deposited on a nodular cast iron substrate. *Coatings*, 2022, 12, 1384, 10.3390/coatings12101384
101. **Ogle, K.**; Tomandl, A.; Meddahi, N, Wolpers, M. The alkaline stability of phosphate coatings I: ICP atomic emission spectroelectrochemistry. *Corrosion Science*, 2004, 46(4), 979-995, DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00182-3
102. **Oh, J.E.**; Kim, Y.H. The corrosion resistance characteristics of Ni, Mn, and Zn phosphates in automotive body panel coating. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, 18(3), 1082-10987, DOI: 10.1016/j.jiec.2011.12.010
103. **Orgován, L.** Felületvédelmi Zsebkönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979, ISBN 963 10 2677 9
104. **Oyabu, Y.**, Furuno, N., Hirasawa, Y., Omori, H. Electrodeposition coating process for automobile bodies. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1983, 23(11), 994–100, DOI:10.2355/isijinternational1966.23.994
105. **Ota, Y.**; Masuda, T.; Kimura, S. Technical trends in aluminum alloy sheets for automotive body panels. *Kobelco Technology Review*, 2020, 38, 16-20
106. **Perry, J.**; Eyre, T.S. The effect of phosphating on the friction and wear properties of grey cast iron, *Wear*, 1977, 43(2), 185-197, DOI: 10.1016/0043-1648(77)90113-2



107. **Pintaude, G.**; Tribology of Machine Elements - Fundamentals and Applications, Chapter 10 by Draganovská, D.; Brezinová, J.; Guzanová, A. Surface characterisation after blasting. *Intechopen*, 2022, London, UK, DOI:10.5772/intechopen.95156
108. **Popic, J.P.**; Jegdic, B.V.; Bajat, J.; Mitric, M.; Miskovic-Stankovic, V. Surface coverage determination of iron-phosphate coatings on steel using voltametric anodic dissolution technique. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2013, 78(1), 101-114, DOI: 10.2298/JSC120706096P
109. **Popic, J.P.**; Jegdic, B.V.; Bajat, Veljovic, D.; Stefanovic, S. Miskovic-Stankovic, V. The effect of deposition temperature on the surface coverage and morphology of iron-phosphate coatings on low carbon steel. *Applied Surface Science*, 2011, 257(24), 10855-10862, DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.07.122
110. **Pozsgai, I.** Képkötés, kémiai analízis és szerkezeti vizsgálat a korszerű pásztázó elektronmikroszkópban. Typotex Kiadó, 2016, Budapest, ISBN 978 963 279 908 7
111. **Prohászka, J.** Bevezetés az anyagtudományba I., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1988, ISBN 963 18 0671 5
112. **Rausch, W.** Die Phosphatierung von Metallen; 3. Auflage, Eugen G. Leuze Verlag: Bad Saulgau, Germany, 2005, ISBN 3 87480 197 7
113. **Rausch, W.** The phosphating of metals. Finishing Publications Ltd., 1990, ISBN 0 904477 11 8
114. **Rezace, N.**; Attar, M.M.; Ramezanzadeh, B. Studying corrosion performance, microstructure and adhesion properties of a room temperature zinc phosphate conversion coating containing  $Mn^{2+}$  on mild steel. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 236, 361-367, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.10.014
115. **Sandu, A.V.**; Coddet, C.; Bejinariu, C. A Comparative study on surface structure of thin zinc phosphates layers obtained using different deposition procedures on steel. *Revista de Chimie*, 63(4), 401-406,
116. **Sandu, A.V.**; Coddet, C.; Bejinariu, C. Study on the chemical deposition on steel of zinc phosphate with other metallic cations and hexamethilen tetramine. I. Preparation and structural and chemical characterization. *Optoelectronics and advanced materials*, 2012, 14(7), 699-703,
117. **Sandu, A.V.**; Ciomaga, A.; Nemtoi, Gh.; Bejinariu, C.; Sandu, I. Study on the chemical deposition on steel of zinc phosphate with other metallic cations and

- hexamethilen tetramine. II. Evaluation of corrosion resistance. *Optoelectronics and advanced materials*, 2013,
118. **Satoh, N.** Effects of heavy metal additions and crystal modification on the zinc phosphating of electrogalvanized steel sheet. *Surface and Coatings Technology*, 1987, 34(2), 171-181. DOI:10.1016/0257-8972(87)90141-1
119. **Schneider, B.**, Drews, A., Jagner, M., Simko, S. J., Tardiff, J. L. Characterization of zirconium oxide-based pretreatment coatings. Part 2 – Challenges in coating aluminum body panels. *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, 2009, 2(1), 425–433. DOI:10.4271/2009-01-0892
120. **Schultz, J.M.** Az anyagvizsgálat diffrakciós módszerei. Műszaki Könyvkiadó, 1987, Budapest, ISBN 963 10 6854 4
121. **Sheng, M.**; Wang, Y.; Zhong, Q.; Wu, H.; Zhou, Q.; Lin, H. The effects of nano-SiO<sub>2</sub> additive on the zinc phosphating of carbon steel. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 05(11), 3455-3460, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.12.011
122. **Shibli, M.S.A.**; Chacko, F.; Development of nano TiO<sub>2</sub>-incorporated phosphate coatings on hot dip zinc surface for good paintability and corrosion resistance. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7), 3111-3117, DOI:10.1016/J.APSUSC.2010.10.125
123. **Shaw, B.**; Kelly, R. What is Corrosion? *The Electrochemical Society Interface*, 2006, 15(1), 24-26, DOI: 10.1149/2.F06061IF
124. **Sinka, T.**; Dúl, J. Nagyszilárdságú gömbgrafitos vasöntvények szerkezeti inhomogenitásának vizsgálata, *Anyagmérnöki Tudományok*, 2013, 38(1), 181–187.
125. **Spagnol, C.**; Banczek, E.P.; Costa, I.; Cunha, M.T.; Gallina, A.L.; Tussolini, M.; Rodrigues, P.R.P. Corrosion characterization of phosphated carbon steel treated with benzotriazole. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2015, 62(6), 379-387, DOI: 10.1108/ACMM-07-2011-1137
126. **Statsyuk, V.**; Fogel, L.; Bold, A.; Sultanbek, U.; Ait, S.; Sassykova, L. Protective properties of phosphate coatings based on rust converters. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2020, 55, 2151-2157, DOI:
127. **Statsyuk, V.N.**; Fogel, L.A.; Zhurinov, Zh.; Bold, A.; Sultanbek, U.; Tilepbergen, Z.; Ait, S.; Sassykova, L.; Vagramyan, T.A.; Abrashov, A.A. Accelerated low-temperature phosphating from solution of rust converters. *Series Chemistry and Technology*, 2020, 1(439), 79-86, DOI: 10.32014/2020.2518-1491.10

128. **Streitberger, H.-J.** Electrodeposition coatings. in: Automotive Paints and Coatings, Streitberger, H.-J.; Dossel, K.-F. (Eds.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008, 89–127, DOI: 10.1012/9783527622375.ch4
129. **Su, H.Y.;** Lin, C.S. Effect of additives on the properties of phosphate conversion coating on electrogalvanized steel sheet. *Corrosion Science*, 2014, 83, 137-146, DOI: 10.1016/j.corsci.2014.02.002
130. **Szoborné,;** Vargáné, F.I.; Vértes, K. Fémfelületek korrózióvédelme szerves bevonatokkal, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1986, ISBN 963 10 6485 9
131. **Takaomi, N.,** Kensuke, S., Yasushi, T., & Tadashi, M. Development of Liquid Surface Conditioner. SAE Technical Paper Series, 2001-01-0645, 2001, DOI:10.4271/2001-01-0645
132. **Tamilselvi, M.;** Kamaraj, P.; Arthanareeswari, M.; Devikala, S. Nano zinc phosphate coatings for enhanced corrosion resistance of mild steel, *Applied Surface Science*, 2015, 327, 218-225,
133. **Tamilselvi, M.;** Kamaraj, P.; Arthanareeswari, M.; Devikala, S. Development of nano SiO<sub>2</sub> incorporated nano zinc phosphate coatings on mild steel. *Applied Surface Science*, 2015, 332, 12-21, DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.11.081
134. **Tamilselvi, M.;** Kamaraj, P.; Arthanareeswari, M.; Devikala, S.; Arockiaselvi, J.; Pushpamalini, T. Effect of nano ZrO<sub>2</sub> on nano zinc phosphating of mild steel. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 8880-8888, DOI: 10.1016/j.matpr.2017.12.321
135. **Tamilselvi, M.;** Kamaraj, P.; Arthanareeswari, M.; Devikala, S.; Arockia Selvi, J. Progress in zinc phosphate conversion coatings: A review. *International Journal of Advanced Chemical Science and Application (IJACSA)*, 2015, 3(1), 25-41,
136. **Tegehall, P.E.;** Vannerberg, N.G. Nucleation and formation of zinc phosphate conversion coating on cold-rolled steel. *Corrosion Science*, 1991, 32, 635-652, DOI: 10.1016/0010-938X(91)90112-3
137. **Tegehall, P.E.** The mechanism of chemical activation with titanium phosphate colloids in the formation of zinc phosphate conversion coatings. *Colloids and Surfaces*, 1990, 49, 373–383, DOI:10.1016/0166-6622(90)80118-n
138. **Tegehall, P.E.** Colloidal titanium phosphate, the chemical activator in surface conditioning before zinc phosphating. *Colloids and Surfaces*, 1989, 42(1), 155–164. DOI:10.1016/0166-6622(89)80083-6
139. **Tian, Y.,** Huang, H., Wang, H., Xie, Y., Sheng, X., Zhong, L., & Zhang, X. Accelerated formation of zinc phosphate coatings with enhanced corrosion resistance

- on carbon steel by introducing  $\alpha$ -zirconium phosphate. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831, 154906. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154906
140. **Tisza, M.** Vasötvözetek egyensúlyi kristályosodása (2011) [http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0001\\_1A\\_G1\\_01\\_Vasotvözetek\\_egyensulyi\\_kristalyosodasa/Tartalom/1\\_1.html](http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0001_1A_G1_01_Vasotvözetek_egyensulyi_kristalyosodasa/Tartalom/1_1.html)
141. **Tisza, M.** Az anyagtudomány alapjai, Miskolci Egyetemi Kiadó, 2013, ISBN 978 963 661 844 5
142. **Thomer, K. W.** Materials and concepts in body construction. in: Automotive Paints and Coatings, Streitberger, H.J.; Dossel, K. F. (Eds.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, 13–60, DOI: 10.1012/9783527622375.ch2
143. **Todor, M.P.;** Kiss, I. Systematic approach on materials selection in the automotive industry for making vehicles lighter, safer and more fuel-efficient. *Applied Engineering Letters*, 2016, 1, 91-97
144. **Tomandl, A.;** Wolpers, M. Ogle, K. The alkaline stability of phosphate coatings II: in situ Raman spectroscopy. *Corrosion Science*, 2004, 46(4), 997-1011, DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00183-5
145. **Ucaroglu, S.;** Talinli, I. Recovery and safer disposal of phosphate coating sludge by solidification/stabilization. *Journal of Environmental Management*, 2012, 105, 131-137, DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.03.029
146. **Vámos, E.** Átmeneti korrózióvédelem, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978, ISBN 963 10 2509 8
147. **Weng, D.;** Jokiel, P.; Uebleis, A.; Boehni, A. Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 88(1-3), 147-156, DOI: 10.1016/S0257-8972(96)02860-5
148. **Wielage, B.,** Steinhäuser, S., Dietrich, D., Lampke, T., Fritsche, G. Surface activation influencing the microstructure of Zn(Ca) phosphate coatings. *Microchimica Acta*, 2006, 156(1-2), 83–87, DOI:10.1007/s00604-006-0612-z
149. **Van Roy, I.,** Terryn, H., & Goeminne, G. Study of the phosphating treatment of aluminium surfaces: role of the activating process. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, 136(1-2), 89–96, DOI:10.1016/s0927-7757(97)00254-9
150. **Verő, J.;** Káldor, M. Vasötvözetek fémtana. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1980, ISBN 963 10 3282 5

151. **Yoshihara, T.**, Okita, H. Phosphate coating techniques for car bodies. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1983, 23(11), 984–993. doi:10.2355/isijinternational1966.23.984
152. **Záray, Gy.**; Mihucz, V.G Az elemanalitika korszerű módszerei. Akadémiai Kiadó, 2018, Budapest, ISBN 978 963 059916 0
153. **Zarei, A.**; Afshar, A. Formation of Zn-Ca-Ni tri cation's phosphate coating on steel and study that properties. *Mater. Process. Prop.* 2009, 1, 615–623.
154. **Zhang, S.**; Chen, H.; Zhang, X.; Zhang, M. The grow of zinc phosphate coating on 6061-Al alloy, *Surface & Coating Technology*, 2008, 202(9), 1674-1680, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.07.037
155. **Zhang, S.**; Zhang, X.; Zhang, M. Zinc phosphating of 6061-Al alloy using REN as additive. *Journal of Rare Earths*, 2008, 26(1), 110-114, DOI: 10.1016/S1002-0721(08)60048-4
156. **Zimmermann, D.**; Munoz, A.G.; Schultze, J.W. Microscopic local elements in the phosphating process. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(20-22), 3267-3277, DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00385-2
157. **Zsoldos, I.** Korszerű anyagok és technológiák. Alumínium és ötvözetek. Széchenyi István Egyetem, Egyetemi tananyag, 2016,
158. **Zsoldos, I.; Hargitai H.** Járműszerkezeti anyagok, 2012, ISBN 978 615 5391 48 4
159. <https://www.tou Eiffel.paris/en/the-monument/painting-eiffel-tower> letöltve: 2023. 03. 27.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom a BPW-Hungária Kft. szombathelyi üzemében dolgozó kollégáimnak a kutatásaimhoz szükséges minták elkészítésében nyújtott segítségért, többek között Horváth Jánosnak a mintalemezek darabolásáért, Bödei Zsuzsannának a mintalemezeim állandó technológiai felügyeletéért és a szükséges analitikai mérésekért, a mechanikai és metallográfiai mérésekben nyújtott segítségért az Anyagvizsgáló laborban Szabó Tibor, Horváth Balázs, Horváth Robin kollégáimnak, az érdességmérésekben nyújtott segítségért a Mérőszobában Gál László kollégáimnak, az optikai/fény mikroszkópos mérésekben nyújtott segítségért Börzsönyi Róbert kollégáimnak.

Köszönöm az előkezelésekben nyújtott elméleti és gyakorlati tanácsokat és a frankfurti laborban elvégzett vizsgálatokat Olajos Csaba és Pászt Éva kollégáimnak a Chemetall Kft. (BASF) cégtől, Kern István (Metalchem) kollégáimnak a hasznos gyakorlati tanácsokat, hálás vagyok a rengeteg elméleti tudásért, amit a felület-előkezelés témakörében átadott nekem.

Köszönettel tartozom azoknak is, akik akadályozták a céljaim elérésében, mivel ezzel megerősítettek („*Küzdeni mindig, feladni soha*”), illetve azoknak, akik kérésem ellenére visszautasították a segítségnyújtást.

Külön köszönöm Tanáraimnak, akik megszerettették velem a kémiát és mindig biztosítottak arról, hogy jó az út, amin járok. Szeretettel gondolok a Veszprémi Vegyipari Szakközépiskola és Technikumban eltöltött éveimre, tanáraimra, hiszen tudásom alapköveit ott szereztem meg, ami alapján eljuthatok a doktori fokozatig. Az itt töltött évek meghatározóak voltak, nemcsak a szakmát tanultuk meg, hanem az iskola adott egy értékrendet, gondolkodásmódot, amit akkor nem is vettünk észre és lázadtunk ellene. Az akkori szigorú osztályfőnököm, Sándor Lászlóné Teri néni, ma már barátként és támogatóként, most is itt áll mellettem.

Hálával tartozom Dr. Török Tamás, Dr. Kaptai György egyetemi tanároknak a Miskolci Egyetemről, akik megerősítettek abban, hogy az anyagtudomány az én utam, illetve Dr. Kovács Kristóf docensnek a Pannon Egyetemről, aki megfertőzött az anyagtudomány szeretetével és konzulensként egyengette az utamat. Köszönöm Jakab Miklósnak és Boros Adriennek a rengeteg gyakorlati segítséget a cikkek és a disszertáció elkészítéséhez.

Köszönöm családomnak, akik biztosították a háttérrel ahhoz, hogy elérhessem a céljaimat és mindent megtettek azért, hogy kiélhessem a soha nem csillapodó tanulási vágyamat.

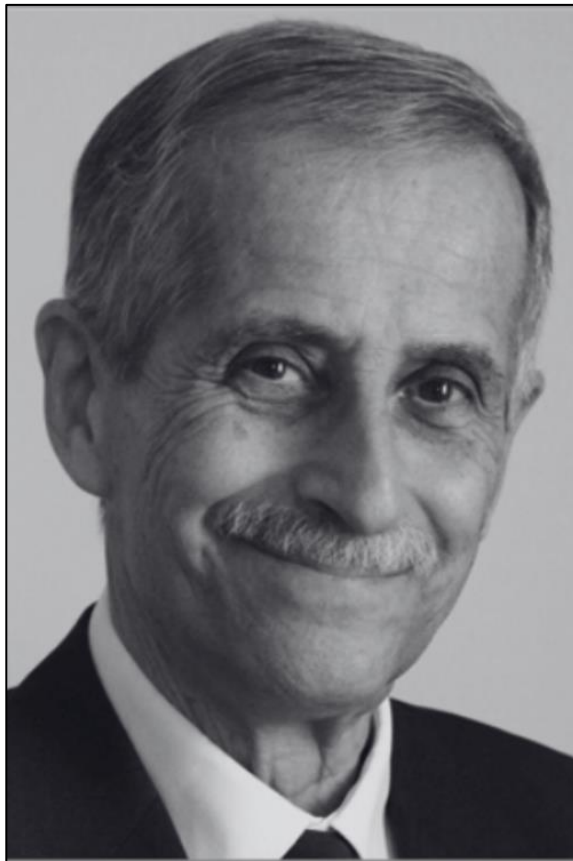
Végül, de nem utolsó sorban, köszönöm Édesapáimnak, akitől vagyont helyett a műszaki érzékemet örököltem.

„Most... árva énekem, mi vagy te?  
Elhunyt daloknak lelke tán,  
Mely temetőből, mint kísértet,  
Jár még föl a halál után...?  
Hímzett, virágos szemfedél...?  
Szó, mely kiált a pusztaságba...?”

*Arany János: LETÉSZEM A LANTOT*

## AJÁNLÁS

**Ezt a dolgozatomat Dr. KOVÁCS KRISTÓF nyugalmazott egyetemi docens  
emlékének ajánlom.**



**Dr. Kovács Kristóf életének 75. évében elhunyt.**

Kovács Kristóf a Pannon Egyetem és jogelődjeinek meghatározó, közismert egyénisége volt egyetemi hallgatói éveitől nyugdíjba vonulásáig, sőt még azon is túl.

**Hiányozni fog, nyugodjék békében!**