

Miskolci Egyetem

Műszaki Anyagtudományi Kar

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola



ACÉLLEMEZEK SZÍNEZŐ TŰZIHORGANYZÁSA CINK-TITÁN FÉMOLVADÉKKAL

Ph.D. értekezés

Készítette:

LÉVAI GÁBOR

okleveles kohómérnök

Tudományos vezetőik:

Dr. Török Tamás
egyetemi tanár

Dr. Kaptay György
egyetemi tanár

Miskolc

2013

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi áttekintés	7
2.1 A horganyzás története	7
2.2. A horganyzási technológiák bemutatása.....	10
2.2.1. A folyamatos (szalag) horganyzás.....	11
2.2.2. A szakaszos (darabáru-) horganyzás	13
2.3. A horganybevonatok fémtani jellemzése és tulajdonságaik	15
2.3.1. Alacsony alumínium-tartalmú horganybevonat (< 1 tömeg% Al-tartalom)	18
2.3.2. Galfan bevonat (5 tömeg% alumínium-tartalom).....	18
2.3.3. Galvalume bevonat (55 tömeg% Al-tartalom).....	19
2.3.4. Galvanneal – a hőkezelt horganybevonat	19
2.3.5. A horganybevonatok korrózióállósága.....	20
2.3.6. Alakíthatóság.....	21
2.3.7. Hegeszthetőség	22
2.3.8. Festhetőség.....	23
2.4. A titán, mint ötvöző szerepe a bevonatképzésben	23
2.4.1. A titán ötvöztetés inhibáló hatása.....	23
2.4.2. A Ti-ötvöztetés biocid hatása	25
2.5. A színező tűzhorganyzás Zn-Ti olvadákkal.....	26
2.5.1. Az ötvözők és a horganyzási hőmérséklet hatása a kialakuló színekre	29
2.5.2. A horganyzás utáni hűlés hatása a kialakuló színekre	30
3. A doktori kutatás célkitűzései.....	32
4. A saját kísérletek bemutatása	34
4.1. A saját kísérletek elvégzéséhez szükséges alapanyagok kiválasztása	34
4.2. A kísérleti horganyzóberendezés összeállítása	37
4.3. A horganyfürdő titánnal való ötvöztetése	39
4.3.1. A horganyfürdő ötvöztetése forgács formájában lévő fémtitánnal levegő atmoszférában	39
4.3.2. A horganyfürdő ötvöztetése forgács formájában lévő fémtitánnal védőgáz mérőcellában.....	43
4.3.3. A horganyfürdő ötvöztetése titán tartalmú sóval (K ₂ TiF ₆) és Ti-forgáccsal védőgáz mérőcellában.....	45
4.3.4. A titánötvöztetéses kísérlet eredményeinek összefoglalása	46
4.4. A kísérleti horganyzóval elvégzett saját kísérleteim	47
4.5. A horganyzószimulátorral elvégzett kísérleteim (Aachen, Németország)	50
4.5.1. A horganyzó szimulátor rövid bemutatása	51
4.5.2. Az elvégzett kísérletek bemutatása	52

4.6. A kiértékelésre alkalmazott vizsgálótechnikák és vizsgálóberendezések bemutatása ...	55
4.6.1. A Zeiss Axio Vision sztereomikroszkóp	55
4.6.2. A GD-OES mélységprofilelemző bemutatása	56
4.6.3. Az SNMS vizsgálótechnika bemutatása (ATOMKI, Debrecen)	58
4.6.4. A CIE-Lab (Hunter-rendszerű) színmérés elvi alapjai	60
5. A vizsgálati eredmények bemutatása	63
5.1. Szemrevételezés, vizuális értékelés.....	63
5.1.1. Az ötvözetlen horganyfürdőben horganyzott acéllemezek vizuális értékelése	64
5.1.2. A titánnal ötvözött horganyfürdőben horganyzott acéllemezek vizuális értékelése	66
5.1.3. A horganyzott lemezek vizuális értékelésének összefoglalása	74
5.2. Mikroszkópos vizsgálat.....	75
5.2.1. Titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított fémes – ezüst mintalemezek	75
5.2.2. Titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított sárga mintalemezek.....	75
5.2.3. Titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított lila mintalemezek	76
5.2.4. Titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított kék mintalemezek	76
5.2.5. Titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított színes mintalemezek mikroszkópos vizsgálatának összefoglalása.....	77
5.3. A GD-OES mélységprofil elemzés.....	77
5.3.1. Saját építésű kísérleti horganyzóval előállított mintalemezek GD-OES vizsgálatai.....	77
5.3.2. Aachen-ben, a horganyzószimulátorral előállított mintalemezek	86
5.3.3. Következtetések a GD-OES mélységprofil elemzés alapján	91
5.4. SNMS és XPS elemzések.....	94
5.4.1. Az SNMS és XPS mérési eredmények összefoglalása	98
5.5. Színmérés a CIE-Lab színrendszerben.....	99
6. A kísérleti eredmények értelmezése; a Fe/Zn-Ti/levegő rendszer modellezése	101
6.1. Termodinamikai analízis	102
6.1.1. Termodinamikai alapadatok	102
6.1.2. A ZnO megjelenésének feltétele Zn olvadákon	103
6.1.3. A felületi ZnO-ot lecserélő titan-oxid megjelenése Ti adagolása esetén	104
6.1.4. A felületi külső Ti-oxid réteg sztöchiometriája	105
6.1.5. A maximális TiO ₂ -vastagság	106
6.1.6. A külső TiO ₂ réteg alatti oxid-rétegekről	108
6.1.7. A termodinamikai elemzés összefoglalása.....	109
6.2. Áramlástan elemzés	109
6.3. Hőtani elemzés	111
6.4. Heterogén kémiai reakció-kinetikai elemzés	114
6.4.1. A Ti-atomok diffúziója a Zn-olvadákon át.....	114
6.4.2. A TiO ₂ -réteg növekedési sebessége	115
6.5. Optikai elemzés	119
6.6. Az elméleti és kísérleti eredmények összehasonlítása	122
6.7. Az elméleti eredmények extrapolációja	123

7. Következtetések, új tudományos eredmények	127
8. Irodalomjegyzék	132
9. A témában íródott publikációim.....	139
10. Köszönetnyilvánítás.....	140
11. Mellékletek	141

1. Bevezetés

Az acél termékek korrózióvédelmének egyik legbiztosabb módszere évszázadok óta a tűzhorganyzás. A tűzhorgany bevonat legfőbb előnye a többi korróziógátló bevonattal szemben, hogy az olvadt cink nem csupán egy egyszerű védőréteget képez a felületen, mint például egy festékbevonat, hanem a hordozó felülettel reakcióba lépve olyan szilárd intermetallikus kötés jön létre, amely a felületet érő hatásoknak nagymértékben ellenáll. Ennek az előnyös tulajdonságának köszönhetően a horganyzás mindennapi életünk szinte minden területén jelen van: horganyzott az autónk karosszériája, a szalagkorlát az út mentén, a tetőfedő lemez a házunkon, a vízmelegítő belseje, ami a meleg vizet adja otthonunkban, a lámpaoszlopok az utcákon, tereken és sorolhatnánk még a példák végtelen tárházát.

Napjaink horganyzóiparában éppen ezért kiemelkedő fontossággal bír a megfelelő minőségű alapanyag és a felület előkészítési módszer megválasztása, valamint a minden elvárásnak megfelelő bevonat létrehozása. Ezért szükséges – mint a modern ipar minden területén – a folyamatos kutatás-fejlesztés. Felhasználói szempontból az egyik legfőbb tulajdonság a bevonatok megjelenése, mely alatt nem csupán a horganyzott felület minősége értendő. Hiszen ki ne gondolt volna már arra, hogy milyen jó lenne az unalmas, lehangoló ezüstös-szürkés bevonat helyett valami izgalmasabb, változatosabb színű bevonat. Doktori kutatásaim során ezért igyekeztem feltérképezni a horganyzási technológiákat, és egy olyan kutatási tématerületet találni ebben a sokrétű témakörben, amelyben saját kutatások, valamint kísérletek elvégzésével megfelelő szintű, és újdonságtartalmú doktori disszertációt tudok elkészíteni. Mérnökként természetesen célom volt az is, hogy eredményeim a használhatóság és az eladhatóság szempontjából is előnyösek legyenek. Az általam választott kutatási irány a tématerület alapos tanulmányozása után a színező tűzhorganyzás lett.

A tűzhorganyzott termékek felületének színezését leggyakrabban pigmentált szerves bevonatokkal, tehát festéssel (ún. duplex bevonattal) oldják meg. Ez egyrészt előnyös, mivel tetszetősebb, eladhatóbb a termék, ráadásul a bevonat korrózióállósága a kettős bevonatolásnak köszönhetően megnő, másrészt hátrányos, mivel növeli az előállítás költségeit. Kevésbé ismert és elterjedt eljárás, amikor a tűzhorganyzó fürdőt nagy reakcióképességű, több oxidációs fokkal rendelkező átmeneti fémekkel, mint például titánnal, vagy mangánnal ötvözik. Ekkor ugyanis a tűzhorganyzással egyidőben olyan felületi reakciók mennek végbe a horganyzásra kerülő terméken, amelyeknek köszönhetően a tűzhorganyzott termék „egy lépésben” színessé válik. Manapság a hagyományos horganyfürdőket – különösen a folyamatos horganyzósorok esetében – leginkább alumíniummal ötvözik, amelyet

általában 0,1–0,3 tömegszázalék mennyiségben adagolnak a cinkolvadékhhoz. Az alumínium intermetallikus fázisok (Γ (gamma) és Γ_1 (gamma 1), δ (delta), ζ (zéta), η (éta) fázis) kiépülésére gyakorolt hatása ma már viszonylag jól ismert. A kémiaiag nagyon reakcióképes oldott alumínium ugyanis a horganyfürdőbe mártott szilárd acél felületén szinte azonnal reagál a vassal és gyorsan kialakul az Fe_2Al_5 összetételű szilárd réteg, melyen keresztüli további diffúziós transzport folyamatok attól kezdődően már gátoltak lesznek: lassabban épülhetnek ki a tiszta cinkolvadék és a vas érintkezése során képződő, jól ismert intermetallikus fázisok. Az alumíniumnak ezt a hatását a nagysebességű, folyamatos horganyzó sorokon ki is használják, amennyiben az adott továbbfelhasználási célra inkább a kevesebb intermetallikus fázist és nagyobb rétegvastagságban pedig a legkívül rákristályosodott réteget tartalmazza a tűzhorgany bevonat.

Az iparban alkalmazott horganyfürdők titánnal való ötvözése kevésbé elterjedt – sőt, sorozatgyártásban nem is alkalmazzák – noha ismert, hogy már a kis mennyiségű (~0,005%) titánt is tartalmazó horganyfürdővel dolgozva még erőteljesebben fékezhető az intermetallikus fázisok képződése. Emellett a titánötvöztetésű horganybevonat, megfelelő összetétel, hőmérséklet és hűtési sebesség paraméter-együttes mellett színeztető is. A felületen kialakuló titán-oxid réteg vastagságától függően más és más szín érhető el a bevonat felületén. Ezért kutatásaimat a cink-titán (Zn-Ti) fémolvadékkal való tűzhorganyzás vizsgálatára koncentráltam.

Disszertációm első, irodalmi összefoglalás fejezetében bemutatom a horganyzás fejlődésének rövid történetét, a különböző horganyzási technológiákat, a bevonatok jellemzőit, valamint a különböző ötvöztetők hatásait a kialakuló bevonatokra. Ezek után a színező tűzhorganyzás eddig ismert és elért eredményeit szemléltetem. Fontos megemlíteni, hogy a színező tűzhorganyzás témaköréből viszonylag kevés szakirodalom áll rendelkezésre, és azok is távol-keleti kutatók munkái. Disszertációm végén egy komplex modell segítségével értelmezem és extrapolálom a kapott eredményeket, végül megfogalmazom az új tudományos eredményeimet - téziseimet.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 A horganyzás története

A vas- és acél alkatrészek korrózió elleni védelmében egyik leggyakrabban alkalmazott fémbevonat a cink, közismert nevén a horgany. Ennek okai többek között:

- a legolcsóbb galvanizálásra használható fém,
- a cink kevésbé nemes fém, mint az acél és ezért mindaddig megvéd a korróziótól amíg a bevonat jelen van,
- a leválasztási és utókezelési technológia függvényében díszíthetősége és védőértéke széles intervallumban változtatható: transzparens, kék, sárga, olíva- és fekete kromátréteg, amely védőhatás vízzel hígítható, színtelen lakkokkal még tovább növelhető,
- mérgezőhatása mérsékelt. [1]

A horganyzóiparnak is jól elkülöníthető fejlődési szakaszai vannak, amelyeket a következőkben ismertetek.

- **1500 és 1766 közé tehető a „cink felfedezésének” korszaka.**

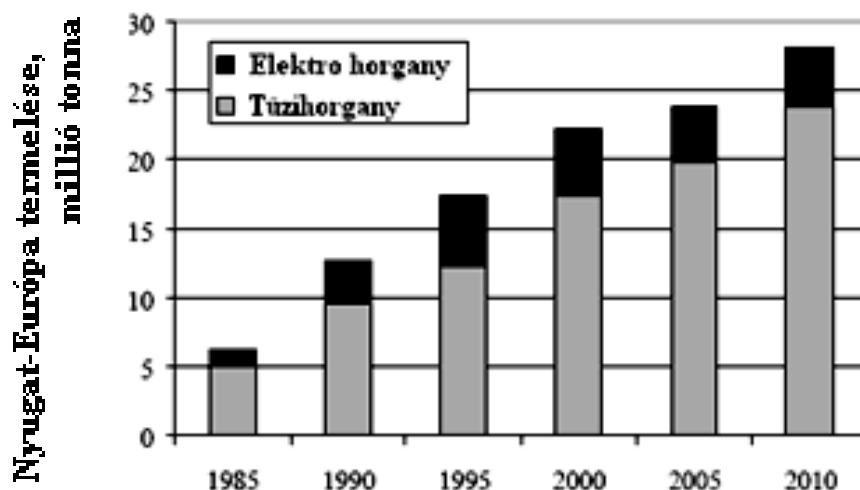
Több mint 250 éve fedezte fel Philippus Theophrastus Paracelsus német fizikus, kutató és filozófus az „új” fémét, melyet „zincum” névvel illetett [2].

- **Az 1767 és 1894 közötti időszakot az „ipari gyártás” korszakának nevezhetők.**

A fémolvadékba mártással végzett fémbevonás módszerét Malloin francia vegyész 1742-ben szabadalmaztatta. A módszer tűzhorganyzás néven vált ismertté. Ebben az időben a gazdasági hasznosítás még nem volt lehetséges, mivel hiányzott egy lényeges technológiai lépés: az acélfelület költséghatékony tisztítása. A megoldást Sorel francia mérnök 1837-ben benyújtott szabadalma jelentette: a hígított ásványi savakban történő pácolás, mellyel létrehozta a feltételeket a tűzhorganyzás technikai/gazdasági hasznosítására [3]. Az első acéllemezt 1840 és 1850 között horganyozták Solingenben, illetve Morwoodban. Az Amerikai Egyesült Államokban 1838-ban kezdődött meg az ipari méretű horganyzás [4].

- **A folyamatos tűzhorganyzás, mint a "fémbevonás új technológiája" 1895 és 1958 között honosodott meg.**

Az első folyamatos elektrokémiai horganyzást 1905-ben szabadalmaztatták Amerikában. Harminc évvel később, a lengyel származású Tadeusz Sendzimir kidolgozta az ún. Sendzimir-szalaghorganyzást [5]. 1950-től a horganyzott termékek mennyisége folyamatos növekedést mutatott: a kezdeti évi 1 millió tonnáról 1975-re már évi 20 millió tonnára növekedett, 2005-ben pedig elérte az évi 31 millió tonnát. Ezt a fejlődési tendenciát mutatja be az **1. ábra**.



1. ábra: Trendek a horganyzott termékgyártásban, Nyugat Európában [2]

- Az 1959 és 1990 közötti időszakot „a termékválaszték kiszélesedése” jellemezte a technológia diverzifikálódása következtében.

1959-ben indult el a termelés a németországi Bruckhausenben, majd 1962-ben megépült az első elektrolitikus horganyzósr Németországban. 1973-ban az osztrák Voestalpine Stahl GmbH volt az első olyan üzem, amely saját gyártású acéllemez horganyzott. Az autógyártásban 1970 óta használnak horganyzott acéllemez, elsősorban a karosszériák alapanyagaként. Az itt elvárt rendkívül magas minőség az innovatív technológiák mennyiségi és minőségi ugrását idézték elő. Egyik ilyen technológia az Ausztriában kifejlesztett Gravitel (*Gravity for Electroplating*) elnevezésű elektrolitikus horganyzási módszer [6]. A folyamatos tűzhorganyzás első innovációja az autógyártás igényeinek kielégítésére az egyoldalú horganyzás kifejlesztése volt.

Ezt követően a felülettisztításban, lágításban, horganyzásban, rétegvastagság-beállításban és a dresszírozásban hajtottak végre fejlesztéseket, melyeknek köszönhetően a tűzimártó szalaghorganyzással létrehozott felület már megközelítette az elektrolitikusan horganyzott bevonatok minőségét. Az 1980-as években bevezetett IF (intersztíciós elemektől mentes Interstitial Free) és ULC (ultra-alacsony széntartalmú - Ultra Low Carbon; ~ 0,003% C) acélok nagyban hozzájárultak ahhoz, hogy az acél továbbra is megőrizte elsődleges alapanyag jellegét az autógyártásban. 1970 és 1985 között számos cinkalapú bevonatot fejlesztettek ki, amelyek közül a legfontosabbakat az **1. táblázat** tartalmazza.

1.táblázat: 1970 és 1985 között kifejlesztett cinkalapú bevonatok [7]

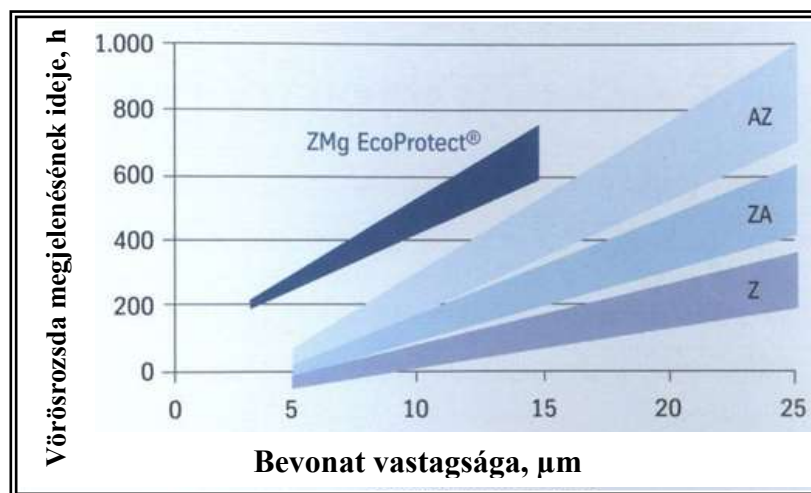
Horganyzási technológia	Bevonattípus	Jelölés	Ötvözők koncentrációja a bevonatban, m/m%	Bevezetés éve	Réteg-vastagság, μm
Tűzimártó	Cink	Z	-	n.a.	7-50
	Cink – vas	ZF	10% Fe	1968/1978	5-7 (10)
	Vas – cink	(FZ)	50% Fe	2005	15-35
	Cink – alumínium	ZA	5 % Al (0,1% Mg)	1982	7-23
	Cink – alumínium	-	30% Al, 0,2% Mg; 0,2% Si	1985	n.a.
	Alumínium – cink	AZ	55% Al	1972	13-25
	Cink + cink-alumínium	-	4% Al	2000	7-70
Tűzimártó és elektrolitikus	Cink Cink	ZF+XE ZE	10% Fe + x % 10% Fe + x %	1990 n.a.	(5+0,5) - (7+1) 2,5-10
Elektrolitikus	Cink – nikkel	ZNE	10% Ni	1980	2-5
	Cink – vas	ZFE	20% Fe	1983	3-7

• Napjaink horganyzóipara

Míg az 1990-ig terjedő időszakot elsősorban a mennyiség és a termékválaszték növekedése jellemezte, addig az ezt követő, napjainkig terjedő éveket a konszolidáció és „finomhangolás” éveinek tekinthetjük. Előtérbe kerül például a lágyított cinkbevonatos Galvanneal bevonat kifejlesztése, a nagy szilárdságú acélok horganyzásának kidolgozása, a rendkívül jó korrózióállóságú Mg- és Si tartalmú bevonatok kutatása, a fizikai és kémiai gőzfázisú fémleválasztás (PVD, CVD) ipari méretű megvalósítása, vagy a nanotechnológia által kifejlesztett ultrafinom szemcsés bevonatok alkalmazása, hogy csak a legfontosabbakat említsem. Elmondható, hogy míg korábban a „Sok, több, még több terméket”, addig jelenleg a „Jó, jobb, még jobb terméket” elv érvényesül, miközben a költséghatékonyságot olyan tényezők határozzák meg, mint a hosszabb élettartam, a környezeti előírásoknak és az újrahasznosíthatóságnak való megfelelés. Ennek oka elsősorban az ipart általánosan sújtó alapanyag-drágulás. A cink tonnánkénti ára például 2003-ban kevesebb, mint 1000 \$ volt, 2006 novemberében a 4500 \$-t is túllépte, 2013-ban pedig már --- [8]. Továbbá az ipart sújtó környezetterhelési, valamint újrahasznosítási járulékok jelentősen hozzájárultak a termékek drágulásához. A költséghatékonyabb termelés másik lehetősége a piacképes, nagy hozzáadott értéket képviselő termékek gyártása. Kétségtelen, hogy a horganyzott termékek közül a járműipari felhasználásra kerülő acéllemezeknek van a legnagyobb hozzáadott értéke,

azonban a piaci igények is ezeknél a termékekénél a legmagasabbak. Emellett jelentős felvevőpiac az építőipar, és a háztartásigép-gyártó ipar. Ezen iparágak horganyzott termék igénye folyamatosan növekszik. Például az elektrolitikusan horganyzott acélszalagok építőipari felhasználásának aránya nőtt az autóiparban felhasznált mennyiség rovására, a tűzhorganyzott termékek esetében viszont az autóipari alkalmazás az elsődleges, és vélhetően az is marad a jövőben [9].

A jövő horganyzási technológiáinak újdonsága a horganyzásra használt ötvözetek változtatásában rejlik. 2008-ban látott napvilágot a ThyssenKrupp Stahl ~ 1% Mg-mal ötvözött „ZMg EcoProtect” tűzhorgany bevonattal ellátott acéllemez vizsgálatának eredménye. A **2. ábra** egy „ZMg EcoProtect” bevonattal ellátott acéllemez sópermetkamrás vizsgálatának eredményét mutatja: az Al–Mg ötvözzel horganyzott karosszérialemezeknek akár 50%-kal jobb a korrózióállósága, mint más ötvözet alkalmazása esetén. Ez azért jelentős fejlődés, mert a karosszérialemezek kiváló és tartós korrózióállósága elsődlegesen a horganyrétegtől függ, és csak kevésbé a rá épülő többrétegű szerves bevonattól. [10]



2. ábra: ZMg EcoProtect bevonatú acéllemez sópermetkamrás vizsgálatának eredménye [10]

(A diagram jelölései: **Z:** ötvöztelen, **ZA:** 5% Al-tartalmú, **AZ:** 55% Al-tartalmú horganyréteg)

2.2. A horganyzási technológiák bemutatása

A horganyzási technológiákat két fő csoportba sorolhatjuk: a folyamatos (szalag-) horganyzás és a szakaszos (darabáru-) horganyzás. A két technológiát elsősorban a horganyzásra kerülő termékek geometriai méretei és tömegszerűsége alapján fejlesztették ki. Ennek megfelelően a különböző horganyzási eljárások általában különféle termékeken, egymástól eltérő tulajdonságokkal rendelkező bevonatokat eredményeznek [11]. A szakaszos és folyamatos horganyzás legelterjedtebb technológiáit a **3. ábrán** foglaltam össze.



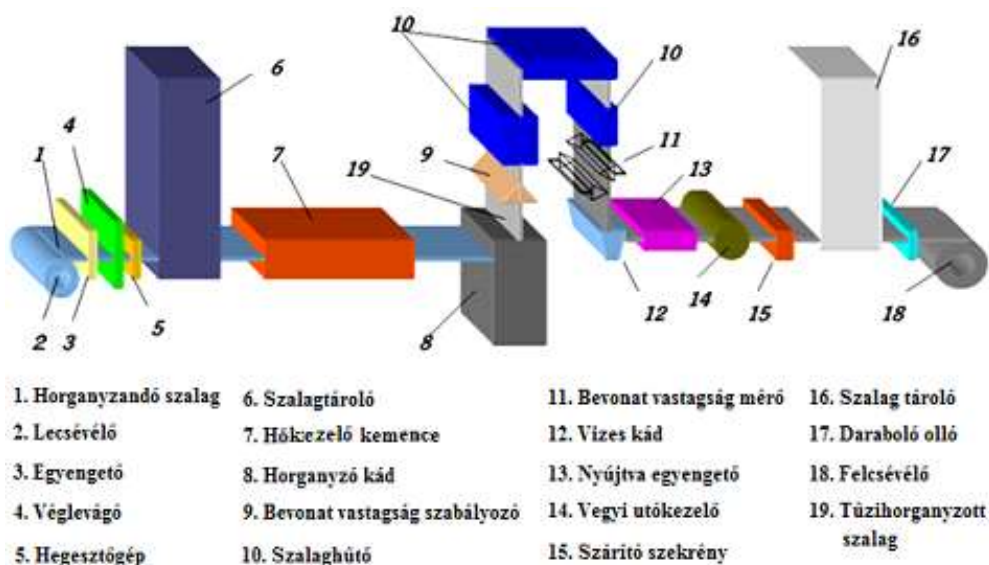
3. ábra: Tüzipártó horganyzás eljárások [12]

2.2.1. A folyamatos (szalag) horganyzás

A folyamatos tüzipártó horganyzás technológiáját a lengyel Thadeus Sendzimir 1937-ben szabadalmaztatta, jelentősen bővítve ezzel a horganyzott termékek palettáját. Az eljárásban a végtelenített acélszalagot 50-250 m/perc közötti állandó sebességgel húzzák át az olvadt horganyfürdön, melynek következtében az acéllemez felületén egy átlagosan 20-30 μm vastag horganyréteg alakul ki.

A hidegen hengerelt acélszalag elsőként egy előtisztító egységen halad át, mely során eltávolítják a felületéről a hengerlési olajat, revét, felületi karbont és egyéb szennyeződések. A tisztítás elsődleges célja a bevonat tapadásának javítása, valamint annak megakadályozása, hogy a finom vasszemcsék bekerüljenek a horganyfürdőbe, és szennyezzék azt. A lúgos tisztításnál 1,5-2,5%-os NaOH oldattal permetezik a felületet, a szennyeződések pedig kefék segítségével távolítják el, majd elektrolitikus úton tisztítják. Ezután a lemez egy nagy térfogatú, alacsony nyomású levegő ventilátor előtt halad el, amely megszáritja a felületet és megakadályozza az újbóli oxidációt. [13] Az előtisztítás után a szalag a tisztító egységbe kerül, ahol 500-750°C-os N_2/H_2 redukáló atmoszférában eltávolítják a maradék szerves szennyeződések és oxidmaradványokat. Tisztítás után a lemez egy sugárzócsöves kemencén halad át, ahol 700°C feletti hőmérsékleten újrakristályosodik. Az újrakristályosodási hőmérséklet minden esetben a bevonandó acél minőségének függvénye [14]. A kemencéből kijövő szalag egy gázsugárral működő berendezésen halad keresztül, amely – a horganyzást megelőzően – 50°C/s sebességgel képes a lemezt arra a hőmérsékletre lehűteni, amellyel a horganyzókádba merül. A fürdőből való kilépést követően a fölösleges cinkmennyiséget levegő vagy nitrogén sugárral eltávolítják a horganybevonatról és az visszakerül a horganyzó kádba. Ebben a lépésben történik meg a rétegvastagság pontos mérése, röntgensugaras detektálási technikával. A hűtőtoronyban a szalag felületét tovább hűthetik a normális méretű cinkkristályok kialakulásával, vagy pedig cink szemcsék szórásával segítve a sűrűbb

csíráképződést apró kristálymintás felület alakítható ki. Bevonás után a lemezt vagy hűtik, vagy hőkezelik (lágújtják), ezt követően felcsévélik, vagy táblákra darabolják. [12] A **4. ábrán** egy folyamatos szalaghorganyzó sematikus felépítése látható.



4. ábra: Egy folyamatos szalaghorganyzó berendezés sematikus felépítése [11]

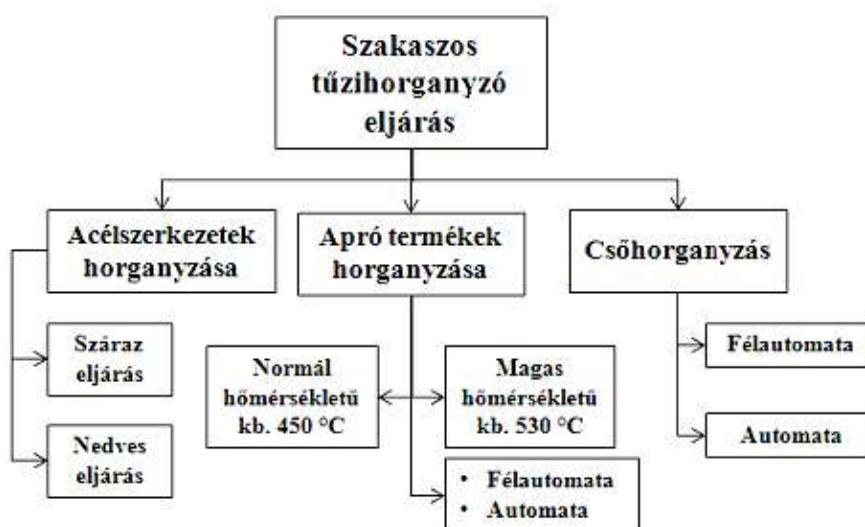
A darabáru horganyzással és szalaghorganyzással gyártott bevonat között rétegvastagságbeli, valamint szerkezetbeli eltérések is vannak. A folyamatos horganyzással hengerelt acélszalagot vonnak be, a bevonandó lemezvastagság 0,25 mm-től 6,3 mm-ig változhat. A vékony horganyzott lemezekből (0,25-1,5 mm) tetőfedő elemeket, épület oldalfalakat gyártanak, a közepes vastagságú horganyzott lemezek (1,5-3,5 mm) legnagyobb felhasználója a járműipar, míg a vastag lemezeket (3,5-6,3 mm) az autók szerkezeti elemeihez, mezőgazdasági tárolók és épületszerkezetek készítéséhez használják. [12]

Folyamatos horganyzás hazánkban

Hazánkban az ISD DUNAFERR Zrt. fémbevonó és feldolgozómű területén működik az egyetlen folyamatos tűzhorganyzó gyártósor. Tevékenységeik többek között a hidegen hengerelt szélesszalagok tűzhorganyzása Sendzimir technológiával, táblalemez gyártása, tűzhorganyzott vagy tűzhorganyzott/szerves bevonattal ellátott széles szalagokból hidegalakítással készített trapézprofilok, kazettoprofilok és élhajlított elemek előállítása, valamint építkezéshez szükséges rögzítőelemek, tartozékok és szerszámok forgalmazása. A gyártható késztermék-minőségek az MSZ EN 10142:1993 és az MSZ EN 10147:1993 szabvány szerinti acélok, különböző horganybevonat-vastagsággal. [12]

2.2.2. A szakaszos (darabáru-) horganyzás

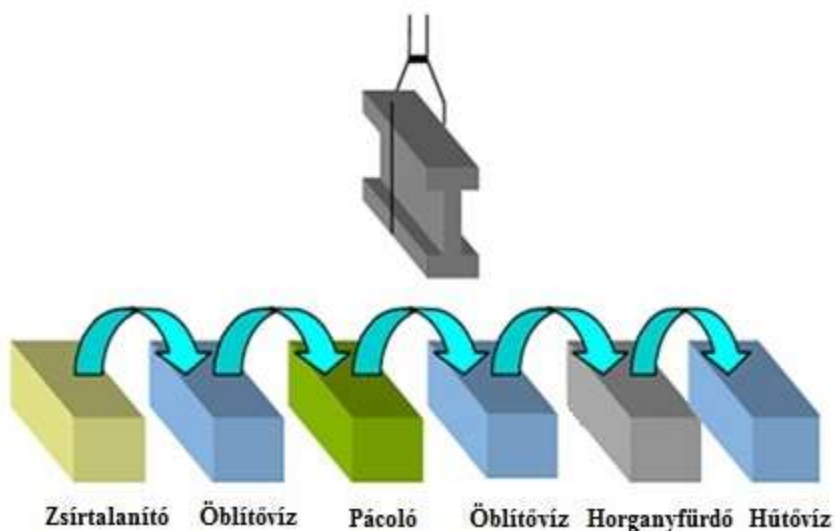
A horganyzó eljárások legjellemzőbb szakasza a fémfürdőbe történő bemeletés minden egyes technológiánál létezik, azonban az azt megelőző felület előkészítés és utólagos kezelések tekintetében jelentős eltérések vannak. A két eljárás közötti alapvető különbség, hogy a folyamatos horganyzásnál a termék végtelenítve, állandó sebességgel halad át a technológiai rendszeren, míg a darabáru horganyzásnál az egyes technológiai fázisok között átmeneti idők vannak. Továbbá lényeges különbség, hogy a szakaszos eljárásoknál a horganyzásra kerülő termékeket darabonként, vagy csoportosítva kezelik, melynek során a munkadarabokat többlépcsős technológiai soron viszik végig. Először a felületek előkezelése történik, ezt követi a horganyzás. A szakaszos eljárások legfőbb csoportjait a **5. ábra** mutatja.



5. ábra: A szakaszos tűzhorganyzási eljárások legfontosabb csoportjai [15]

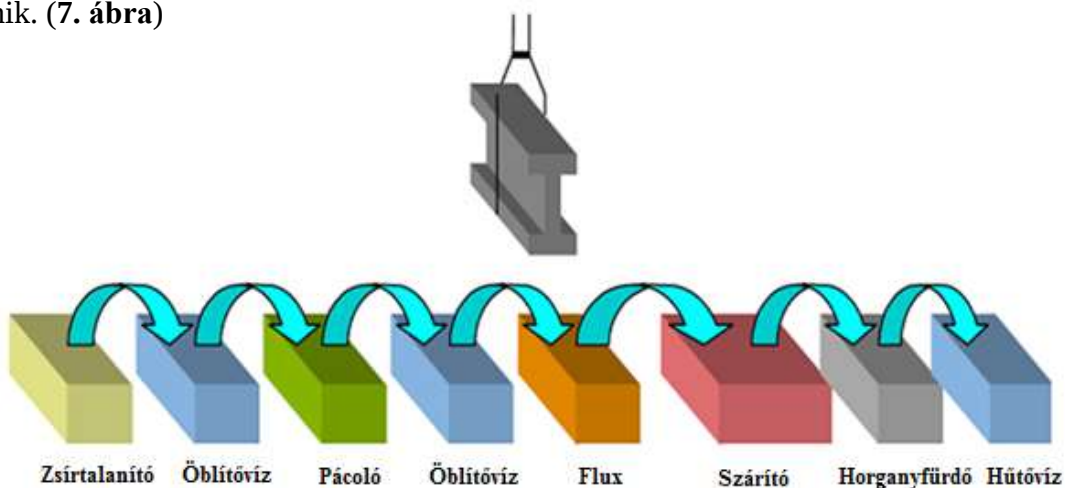
A tűzhorganyzó üzembe beszállított termékeket először csoportosítják, majd ezt követően különféle szerszámok, illetve acélhuzalok segítségével horganyzó fedelekre, vagy más néven gerendákra erősítik. Felrögzítés után kerülnek a darabok kezelésre, majd bevonatolásra. A munkadarabok az egyes technológiai fázisokban meghatározott időt töltenek el. Első lépésben általában magas hőmérsékletű alkalikus (lúgos) fürdőben zsírtalanítják. Ma már sok üzemben alkalmaznak savas zsírtalanítási technikákat is, amelyek egyúttal egy előpácolást is biztosítanak. Az alkalikus zsírtalanítást melegvizes öblítés követi, majd az oxidmentesítés érdekében hideg sósavas, ritkábban kénsavas kádakban pácolják a termékeket mindaddig, amíg a felületükről maradéktalanul el nem távolították a különféle oxidokat. A pácolási folyamatot általában kétszeri hidegvizes öblítés követi, majd a horganyfürdőbe mártás előtt egy folyasztószeres ún. fluxos kezelés következik.

A flux tulajdonképpen cink-klorid és ammónium-klorid sók oldata, különféle adalékokkal kiegészítve, amelyek elősegítik a felület nedvesítését, valamint a sóréteg tapadását. A flux (folyasztósó) legfőbb feladata, hogy a horganyfürdőbe mártáskor a darabon elégséges még egy utólagos felülettisztítást adjon a termék felületének. Ennél a technológiai fázisnál alapvetően két fajta eljárást különböztetünk meg. Az egyik az ún. nedves eljárás, mely esetében a pácolt munkadarabokat a horganyolvadék tetején úszó sóhabon keresztül vezetik a fémfürdőbe, majd egy elválasztó gát alatt átvezetve kiemelik a horganyolvadékból (**6. ábra**). Az esetleges szerszám, vagy fogónyomokat a műveletek végén javítják [11].



6. ábra: A darabáru horganyzás nedves eljárás technológiája [11]

A másik technológiai módszer, az ún. száraz eljárás esetében a fluxolást egy külön fürdőben végzik, amely a folyasztósó vizes oldatát tartalmazza, majd ezt követi egy magas hőmérsékletű levegőáramban történő szárítás, amely egy speciális szárító kemencében történik. (**7. ábra**)



7. ábra: A darabáru horganyzás száraz eljárás technológiája [11]

Mindkét eljárás eredménye alapvetően egy tökéletes horganyréteg. A nedves eljárást ma már leginkább kisméretű berendezéseknél és kézzel horganyozható munkadaraboknál alkalmazzák. Általában a nedves eljárással kapott bevonatok vastagabbak, kevésbé egyenletesek és nyilvánvalóan kisebb a termelékenységük is. Miután a horganybevonattal rendelkező kész munkadarabot kiemelték a fémoldvadvéből, a nedves eljárás esetében általában semleges hatású vízben hűtik azokat. Egyes speciális horganyzóknál viszont utókezelésként alkalmazhatják az ún. passziválást. Napjainkban a nagy darabszámban kezelt, egyforma termékek (pl: építőipari állványelemek, útkorlátok) jelentős költségmegtakarítást tesznek lehetővé, így kifejlesztésre kerültek azok a sorok, melyek automata berendezésekkel is ki vannak egészítve. Ma már számítógép vezérelt, intelligens szabályzórendszerekkel és mechanizmusokkal működtetett tűzhorganyzó központokat is létesítenek [15].

Darabáru horganyzás hazánkban

Míg folyamatos horganyzómű csak egyetlen található Magyarországon, addig darabáru horganyzóból számos működik hazánkban. Az egyik legnagyobb ezek közül a NAGÉV Cink Kft., amelynek Ócsán, Hajdúböszörményben és Tiszacsegén is található üzeme. Az országban egyedülállóan csak a NAGÉV kínálja választható lehetőségként a horganyzott felületek passziválását, tehát a fehérrozda elleni védelmet is, amely így akár a tengeri szállításához is elegendő pótlólagos védelmet nyújt a horganyzott termékeknek. Az eljárás során a horganyzás után az acélárut egy speciális oldatba mártják, amelynek következtében a termék felületén kialakuló átlátszó akrilát-film hónapokra meggátolja a fehérrozda képződését [16]. Emellett meg kell még említenem jelentős darabáru horganyzóként a DAK Acélszerkezeti Kft-t Dunajvárosban, valamint a szendrői Szendrő-Galva Kft-t.

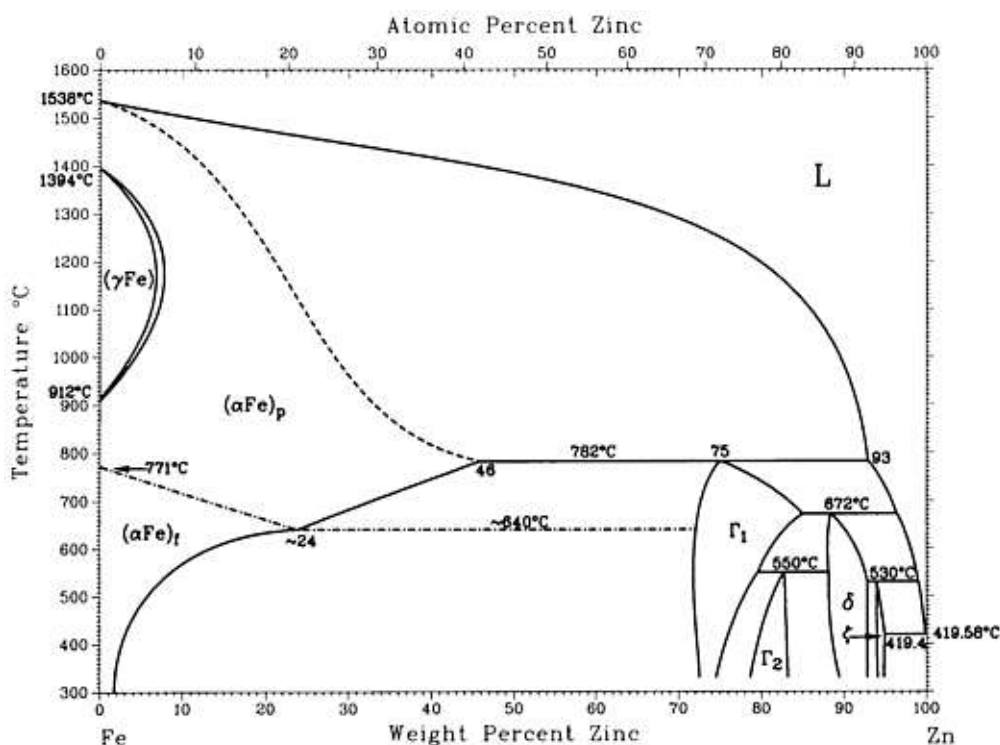
2.3. A horganybevonatok fémtani jellemzése és tulajdonságaik

Egy horganybevonat általában alapfémből, határfelületi ötvözetrétegből és az ún. „öntött” (nyers) felső rétegből áll. Ezeknek a rétegeknek a szerkezete és kémiai összetétele fogja meghatározni a bevonat tulajdonságait. Az alapfémnek teljesítenie kell a felhasználó által támasztott alaki követelményeket, ezért vele szemben általában mechanikai elvárások vannak, mint például szilárdság, rugalmasság és alakíthatóság. A **2. táblázatban** a horganyzás során kialakuló fázisokat és azok jellemzőit foglaltam össze.

2. táblázat: A horganyzás során kialakuló Fe-Zn fázisok és azok jellemzői [13]

Fázis	Képlet	Kristályszerkezet
α Fe	Fe(Zn)	BCC
Γ (gamma)	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	BCC
Γ_1 (gamma 1)	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	FCC
δ (delta)	FeZn_{10}	Hexagonális
ζ (zéta)	FeZn_{13}	Monoklin
η Zn (éta)	Zn(Fe)	HCP

A következőkben rövid összefoglalást adok a kialakuló intermetallikus fázisokról, növekvő vastartalmuk sorrendjében. Ehhez a **13. ábrán** bemutatom a Fe-Zn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagramot.



8. ábra: A Fe-Zn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [13]

Zéta (ζ) fázis

A zéta fázis vastartalma megközelítőleg 5-6 tömeg%. A ζ (zéta) fázis és a folyékony cink közötti peritektikus reakció során képződik $530 \pm 10^\circ\text{C}$ -on. A zéta fázis az éta fázis (szabad cink) és a delta fázis között helyezkedik el. A zéta fázis monoklin elemi cellával izomorf, ahol 1 vasatomot és 1 cinkatomot 12 cinkatom vesz körül, melyek egy kissé elferdült ikozaéder csúcsain helyezkednek el. A kapcsolódó ikozaéder láncok hexagonális kristályrácsot alkotnak [17].

Delta (δ) fázis

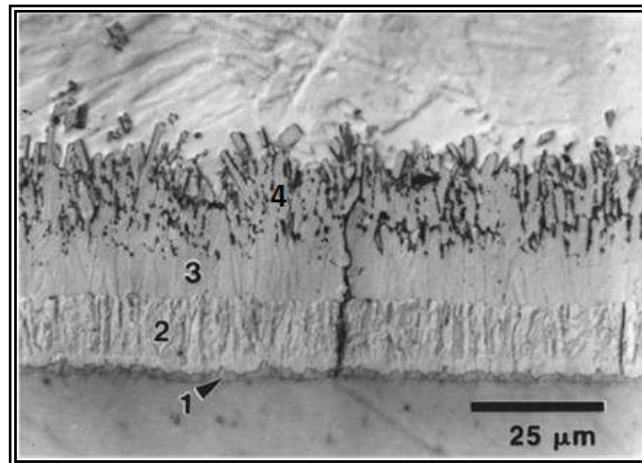
A FeZn_{10} képlettel leírható delta fázis 7,0-11,5 tömeg% vasat tartalmaz, és hexagonális elemi cellából épül fel. A gamma (Γ) és a folyékony fázis közötti peritektikus reakció során képződik 665°C-on. Korábban a delta fázist morfológiai szempontból két csoportba sorolták: az egyik paliszád morfológiával rendelkezik (deltaP1), a cink felé eső oldalon, a másik pedig egy kompakt morfológiájú (delta1K), az alapanyag felé eső részen [18]. Mindkét fázis azonos kristályszerkezettel rendelkezik és jelenleg a delta fázis elnevezést viseli. Rövid mártási idők esetén csupán egy delta fázis jelenlétét mutatták ki. [19]

Gamma 1 (Γ 1) fázis

A gamma 1 fázis ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$) lapon centrált köbös kristályszerkezetű, 450°C-on, 17-19,5 tömeg% vastartalommal. A gamma és a delta fázis közötti peritektikus reakció során keletkezik 550±10°C-on. A gamma1 fázis folytonos réteget képez a δ és a Γ fázisok között, és hosszú idejű, alacsony hőmérsékleten végzett melegítéssel alakítható ki. A többihez képest a legkeményebb fázis. [20]

Gamma (Γ) fázis

A gamma fázis, $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ térben centrált köbös rácsszerkezetű, vastartalma 450°C-on, 23,5-28,0 tömeg%. 782°C-on keletkezik a vas és a folyékony cink közötti peritektikus reakció során és 665°C-on – a delta fázis peritektikus hőmérsékletén – éri el maximális vas oldékonyságot [21].



9. ábra: ULC acélon képződött cinkbevonat szerkezete [13]

1. gamma (Γ) fázis réteg, 2. delta (δ) fázis réteg, 3. zéta (ζ) fázis réteg, 4. éta (η) fázis réteg

Míg korábban az eljárás meghatározó bevonata a „tisza” cinkfázisból álló védőréteg volt, addig napjainkban a horganyfürdők általában 0,3 tömeg% alumíniumot tartalmaznak. Az alumíniummal való ötvözésnek három célja van: a bevonat fényének növelése, a cinkfürdő oxidációjának csökkentése és a rideg Fe-Zn intermetallikus fázisok kialakulásának késleltetése. A következőkben az alumínium-tartalom függvényében mutatom be a különböző horganybevonatokat. [12]

2.3.1. Alacsony alumínium-tartalmú horganybevonat (< 1 tömeg% Al-tartalom)

A bevonat fényessé tételének céljából 0,005-0,02 tömeg% alumíniumot adnak a fürdőhöz [22]. Ennek hatására a felületen egy folyamatos Al_2O_3 oxidréteg képződik, amely barrier réteggént viselkedik, megelőzve a felület további oxidációját. Ugyancsak ennek a jelenségnek tulajdonítható a cinkfürdő felületi oxidációjának csökkenése is. 0,1-0,3 tömeg% közötti koncentrációban az alumínium megakadályozza a rideg Fe-Zn intermetallikus fázisok képződését, egy $\text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{Zn})$ inhibáló réteget létrehozva a szubsztrátum/bevonat határfelületén. A tűzimártó horganyzással kialakított bevonat legtöbbször nagyszemcsés, réteges szerkezetű. Keresztirányban nézve először egy $\text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{Zn})$ inhibáló réteg alakul ki, megakadályozva a Fe-Zn intermetallikus fázis kialakulását. A felső réteg tiszta Zn dendritekből áll, felülete általában a jól ismert „horganyvirágos”, amelyek méretét a dermedés során kialakuló hűlési viszonyok befolyásolják. Három felülettípust különböztetünk meg:

- Normál, horganyvirágos felület, amikor a bevonat levegővel történő hűtéssel szilárdul meg, kialakítva a közismert horganyvirágos mintázatot,
- Apró horganyvirágos felület, ami a bevonat gyors hűtésével valósítható meg, víz, gőz, vegyszerek, vagy cinkpor alkalmazásával,
- Virág nélküli felület, amit normál, vagy apró mintás felületből kiindulva, az ún. simító hengerléssel hoznak létre.

2.3.2. Galfan bevonat (5 tömeg% alumínium-tartalom)

A galfan bevonat - összetételét tekintve - egy 5 tömeg% Al-t tartalmazó cink-eutektikum, amely max. 0,05 tömeg%-ig ritkaföldfémeket is tartalmaz. Létezik egy módosított összetétel is, amely a szupercink nevet viseli, ebben a ritkaföldfém helyett 0,1 tömeg% magnézium van [23]. A galfan kifejlesztésekor egy olyan cinkben gazdag bevonat kialakítása volt a cél, amely a horgany/alapfém határfelületen nem tartalmaz intermetallikus fázisokat, aminek következtében jobb az alakíthatóság, mint a hagyományos horganybevonatok esetében. Ghuman és Goldstein már rövid mártási idők alkalmazásával, alacsony hőmérsékleten $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ réteg jelenlétét mutatta ki a vizsgálataikban [24]. A Zn-5%Al-0,1%Mg fürdőben készült bevonat ötvözetű rétege kb. 50 nm vastagságú és Al-Fe-Zn fázisokból áll [25]. Ichiyama és társai [26] szerint, az inhibáló réteg egy Fe_2Al_5 és egy $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{FeZn}_7/\text{FeZn}_{13}$ rendszerből álló összetett fázis, míg Makimattila [27] két különböző réteg létezését feltételezi. Szerinte 450°C-on – az inhibálás megszűnése után – az alapfém/bevonat határfelületen egy túlnyomórészt $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Zn}_x$ -ből álló fázis keletkezik, amelynek a felső, az eutektikumhoz közeli része FeAl_3Zn_x -ből áll.

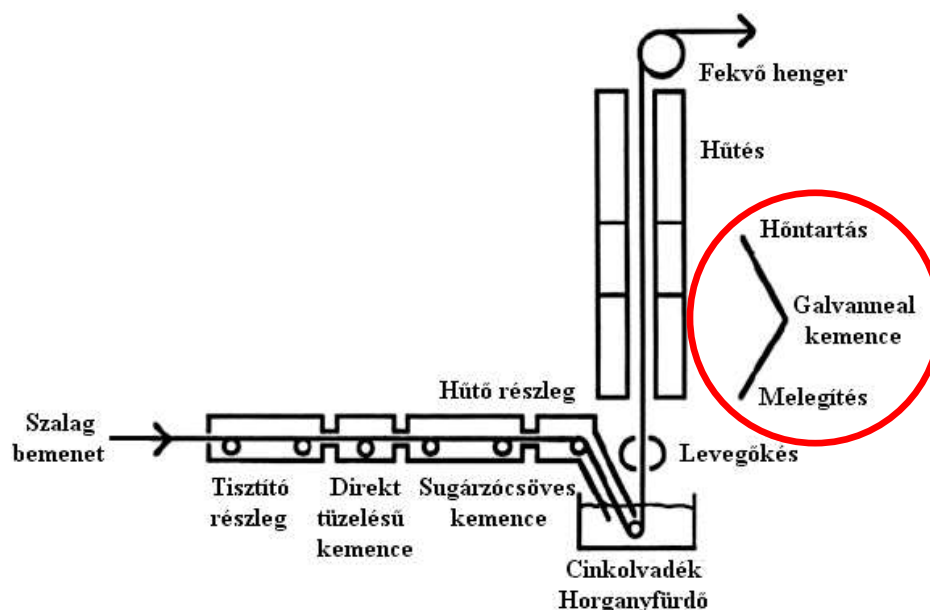
2.3.3. Galvalume bevonat (55 tömeg% Al-tartalom)

A galvalume bevonatok 55 tömeg% alumíniumból, 43,4 tömeg% cinkből és 1,6 tömeg% szilíciumból álló bevonatok. A szilíciumot az Al-Zn fürdő és alapfém közötti erősen exoterm reakció megakadályozására adagolják a horganyfürdőhöz. Szilícium hiányában a nagy alumíniumtartalmú fürdő és az acéllemez közötti gyors reakció sebességét az alumínium – acéllemez körülvevő – olvadékban végbemenő diffúziója határozza meg [28]. A határfelületi rétegek kétféle morfológiájúak lehetnek.

Az egyik mechanizmus szerint a Fe_2Al_5 és FeAl_3 határfelületi rétegek leválnak a szubsztrátumról, és a horganyfürdő lineáris kinetika szerint lép reakcióba ez utóbbival. A másik mechanizmus szerint a határfelületi réteg erősen tapad a szubsztrátumhoz, mindazonáltal ez a reakció is viszonylag gyorsan végbemegy, mivel az alumínium a határfelületi réteg csatornáin keresztül diffundál a szubsztrátumhoz. Ghuman és Goldstein [24] hasonló hatást tapasztaltak a 600°C feletti 1-10 tömeg% Al-t tartalmazó fürdők esetében. Az ötvözetrétegek vastagodásának sebessége 590 és 605°C között nő. A hőmérséklet további növelése (620°C-ra) nem okozza a vastagodási sebesség további növekedését. Ezt a viselkedést a határfelületi réteg Fe_2Al_5 köbös $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{FeAl}_3$ formába történő szerkezeti és összetételbeli átalakulása okozza.

2.3.4. Galvanneal – a hőkezelt horganybevonat

A galvanneal bevonatok olyan diffúziós horganybevonatok, melyeket hagyományos cinkbevonatokból alakítanak ki 500°C körüli lágyítással, azzal a céllal, hogy teljes egészében Fe-Zn intermetallikus fázisokból álló bevonatot kapjunk. A hőkezelés folyamatossá tételére melegítő és hűtő egységeket építenek be a fürdő utáni technológiai sorba. A kívánt szerkezetű és tulajdonságú galvanneal bevonat kialakításának céljából számos gyártási paramétert kell megváltoztatni. A megfelelő minőségű bevonat létrehozásához szükséges pontosan ismerni a melegítés, a lágyítási hőmérséklet, az idő, valamint a hűtési sebesség hatását a Fe-Zn reakció kinetikájára. A gyártási paraméterek mellett a fürdő összetétele és az alapfém tulajdonságai is befolyásolják a bevonat végső szerkezetét. Elsőként a galvanneal bevonat szerkezetét, majd a gyártási paraméterek, az ötvözők, végül az alapfém hatását mutatom be a bevonat kialakulására. Fontos, hogy a fekvő henger előtt a bevonat teljes egészének meg kell szilárdulnia, a felületek összeragadásának elkerülése céljából [13]. A lágyítás megvalósulhat indukciós kemence közbeiktatásával, vagy gáztüzelésű kemencében, amit a levegőképes rétegvastagság-szabályozás után helyeznek el. Ennek az elvi ábráját láthatjuk a **10. ábrán**.



10. ábra: Galvannealing horganybevonat előállításához szükséges kiegészítő berendezések az átlagos Sendzimir-típusú folyamatos horganyzó soron [12]

A galvanneal bevonat szerkezetét tekintve háromféle lehet [29]:

- **0. típusú – alulötvözött**
- **1. típusú – optimális**
- **2. típusú – túlötvözött**

2.3.5. A horganybevonatok korrózióállósága

A horganybevonatok egyik legfontosabb tulajdonsága a korrózióval szembeni ellenállás. Fontos megemlíteni, hogy az összes cinkbevonat korrózióval szembeni ellenállása és az anódos védelem hatásfoka drasztikusan megváltozhat a környezeti atmoszféra változásával, vagy ha a bevonatot hegesztik, festik, vagy alakítják. A cinkbevonat sokféle módon biztosítja a fémek korrózióval szembeni ellenállóképességét. Egyrészt barrier réteggént fizikailag választja el a fémeket a korróziós közegtől, másrészt galván védelemmel oldódó anódként védi a fémeket a lyukak, karcolások, és szélek szomszédságában. A galván védelem a cink normál potenciál sorban elfoglalt helyének tulajdonítható, mely alapján a legtöbb atmoszférában az acél nemesebb a cinknél. A fémcink feloldódását követően cink-hidroxid válhat ki a védelem nélküli acélfelület katódos részein, másodlagos barrier réteget hozva létre. Ennek köszönhetően a cinkbevonat lassabban fog korrodálódni, mint az alapfém, de korróziós sebessége természetesen az igénybevételtől is függ. [18]. A bevonatok legfontosabb felhasználói tulajdonságait a **3. táblázatban** foglaltam össze. Az osztályozásnál 1-től 5-ig terjedő skálán a legnagyobb érték a legjobb minősítést jelenti.

3. táblázat: Néhány horganybevonat tulajdonságainak összehasonlítása [12]

Tulajdonság	Zn-bevonat (Galvanized)	Fe-Zn bevonat (Galvannealed)	Zn-5%Al (Galfan)	Zn-55%Al (Galvalume)
Korrózióvédelem	3	3	4	5
Katódos védelem	5	5	5	3
Alakíthatóság	3	3	5	3
Festhetőség	4	5	5	4
Hegeszthetőség	4	5	3	2

Ahogy a **3. táblázatban** láthatjuk, a Galvannealing bevonat erősségei a katódos védelem, a festhetőség, valamint a hegeszthetőség. Ez azért is fontos, mert az ipari viszonylatban egyik legnagyobb mennyiségben előállított Galfan bevonat hegeszthetősége csak közepes, a szintén gyakori Galvalume pedig csak elégséges minősítést kapott. Ezzel szemben korrózióállósága, és alakíthatósága csak közepesen megfelelő, éppen ezért a Galvannealing bevonatú termékek kevésbé alkalmasak nagy alakításnak kitett további felhasználásra.

Tíz éves szabadtéri korróziós igénybevételt követően a Zn-5%Al bevonatok kétszer jobb korróziós ellenállást eredményeztek, mint az ötvöztelen horganybevonatok. Palma és társai [30] kimutatták, hogy néhány agresszív korróziós ágens képes mozogni a dendritek közötti részekben és anélkül támadják meg az alapfémeket, hogy az alumínium dendritok teljes mértékben elfogynának. Feltételezhető, hogy az alumínium dendritok, melyek a barrier réteg szerepet is betöltik, javítják a korrózióállóságot, hasonlóan a Fe-Zn ötvözetekhez [31].

2.3.6. Alakíthatóság

A cinkalapú bevonatok meghibásodása, például a repedésük nagyban ronthatja a lemezek alakíthatóságát. Ugyanis az alakítás során a lemez/alakító szerszám közötti határfelületen megnövekvő súrlódási erők, valamint az alapanyag mechanikai tulajdonságai megváltoztathatják az anyag alakítással szembeni viselkedését. A bevonatok alakíthatósága többek között a szemcsemérettől, kristályorientációtól, hőmérséklettől, rétegvastagságtól, valamint az intermetallikus réteg fázisösszetételétől függ.

A cinkbevonatok meghibásodását legtöbbször az alakítás során leváló horganyrétegek okozzák. A bevonat meghibásodásait az alábbiak szerint osztályozhatjuk:

- **porosodás** – a bevonat belsejében bekövetkező meghibásodás, amelynek során a rétegvastagságnál kisebb bevonatdarabkák válnak le,

- **pikkelyesedés** – a bevonat leválásából származó hiba, az alapanyag/bevonat határfelületen bekövetkező elválás következtében, amelynek során a rétegvastagsággal megegyező nagyságú bevonatdarabkák válnak le,
- **horzsolás** – az alakító szerszám felületére tapadt szennyeződések okozta hiba, amely során idegen anyag tapadhat fel a felületre további meghibásodást okozva,
- **repedés** – a bevonat keresztmetszetében bekövetkező diszkontinuitás, ennek alapfémről való elválása nélkül. [32]

A horganybevonatok szerkezetében lévő eltérések következtében ezek más-más módon reagálnak az alakításra. A **hagyományos** cinkbevonatok esetében a normál kristályvirágú bevonatok kismértékű nyúlás esetén ikerkristály képződéssel deformálódnak, nagyobb igénybevétel esetén a Zn alapsík hasadása dominál. A **Galfan** bevonatok kismértékű alakítása során gyakorlatilag semmilyen repedés nem észlelhető, nagyobb mértékű alakítás során bekövetkezett szemcseközi repedés mellett az alapsík hasadása is bekövetkezett. Az eutektikus szövetszerkezetnek, valamint a határfelületi intermetallikus réteg hiányának köszönhetően a galfan bevonat nagyon jól alakítható. A **Galvalume** bevonat esetében a repedések a cinkben gazdag dendritek közötti részben, a gömb alakú üregek mentén, valamint a szilícium kiválások környezetében jönnek létre. Az alakíthatóság a **Galvannealing** bevonatok kritikus tulajdonsága, mivel ahogyan már írtam is, a Fe-Zn ötvözetrétegek rideg fázisok. Ennek következtében az alakítás során ún. porosodás, vagy rétegleválás következhet be, melyek értelemszerűen csökkentik a korrózióállóságot és rontják a festhetőséget [33].

2.3.7. Hegeszthetőség

A hegeszthetőség a felhasználás szempontjából egy meghatározó tulajdonsága a horganyzott termékeknek, mivel számos termék ezzel a kötéssel van összekapcsolva. A horganyzott termékek ívhegesztése viszont nem kívánt következményekkel jár, ugyanis hegesztés során a bevonatban gázbuborékok és salaklerakódás keletkezik. A közelmúltban végzett kutatások bizonyították, hogy a gázbuborékok kialakulása a hegesztéssel járó hőhatás következtében fellépő cinkelpárolgás következménye. Ennek csökkentésére számos új módszert dolgoztak ki, javítva a hegeszthetőséget [34]. Ilyen például a galvannealed bevonatok alkalmazása, amely a tiszta cink bevonatoknál jobb hegeszthetőségű, a Fe-Zn ötvözetek rézzel szembeni csökkent reakcióképességének köszönhetőek. White és társai [35] ilyen bevonatok hegeszthetőségét tanulmányozva megállapították, hogy az elektróda élettartama elsősorban az alkalmazott áram erősségétől függ.

2.3.8. Festhetőség

Bár a cinkbevonatos termékeket leggyakrabban bevonás nélkül használják, néhány alkalmazás mégis festést igényel, ezért a festhetőség nagyon fontos tulajdonság. Elsősorban azokban az esetekben kell a tűzhorgany bevonatot festeni, ha a festékbevonatnak esztétikai rendeltetése van, illetve ha hosszú távú védelmet kell biztosítani, mint például hidak korrózióvédelmének; ez az ún. duplex védelem. A festékréteg megfelelő előkészítés után (alapozás, közbenső és átvonó réteg felvitele) a horganybevonatot védi, a horganyréteg pedig megakadályozza a festékréteg alározsdásodását. Ilyenkor a cink korróziós termékei elzárják a repedéseket, megakadályozva a rozsdá továbbterjedését a festék alatt. A nagyméretű horganyvirággal borított felület nehezen festhető ezért a legtöbb festésre szánt bevonat apró horganyvirág mintás vagy hőkezelt. [36]

2.4. A titán, mint ötvöző szerepe a bevonatképzésben

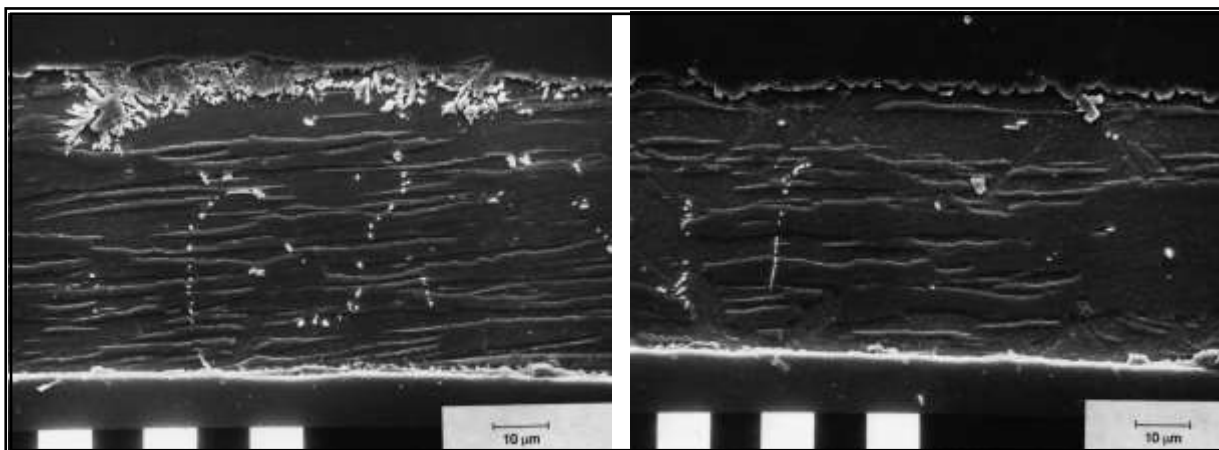
2.4.1. A titán ötvöztetés inhibáló hatása

Ahogy már a bevezetőben is írtam, kis mennyiségű (~0,005%) titánt is tartalmazó horganyfürdővel dolgozva még erőteljesebben fékezhető a többi intermetallikus fázisok képződése, mint az alumínium alkalmazása esetén. Culcasi és társai [37] ezt a hatást tanulmányukban nagyon szemléletesen bizonyították. Esetükben egy 0,2% Al, valamint egy 0,2% Al + 0,004% Ti tartalmú horganyfürdőben vontak be acéllemez-csíkokat, melyekről kénsavval lemaratva a bevont Zn-es részét, meg tudták mutatni a kezdetben keletkezett Fe_2Al_5 alsó vékony réteg szerkezetét a két esetben. A vizsgálatok során 200 mm hosszú, 60 mm széles, és 1 mm vastag acéllemez csíkokat mártottak a különböző horganyfürdőkbe. A fürdő hőmérséklete $475\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ -os, a beáztatási idő pedig 3...120 s volt, a pontos olvadási összetételt a **4. táblázat** mutatja. A Ti-t is tartalmazó fürdőből kristályosodott bevonatrétegben alul, még 2 perces mártási idő után sem jelentek meg az intermetallikus Fe-Zn vegyületfázisok.

4. Táblázat: az A és B jelű horganyfürdők pontos összetétele tömeg%-ban [37]

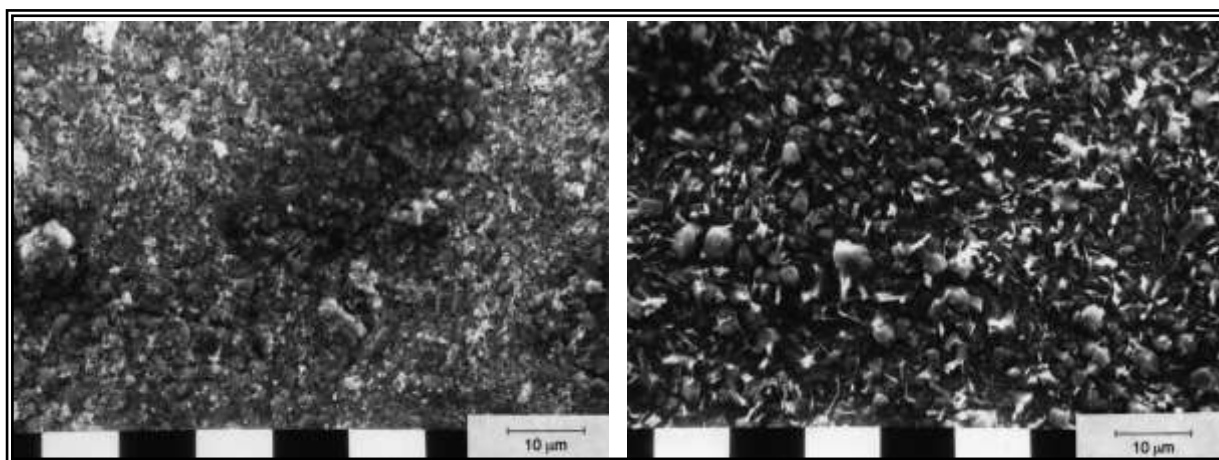
Ötvözet	Al	Sb	Fe	Ti	Zn
A	0,20	0,09	0,04	-	99,67
B	0,20	0,09	0,04	0,004	99,666

A mintadarabok csiszolatairól készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken jól látható, hogy míg az **A-jelű**, tehát a titán-mentes ötvözetnél, már 3 s alatt jelentős nagyságú Fe_2Al_5 intermetallikus réteg alakult ki (**11. ábra**, baloldal), addig a **B-jelű**, vagyis a 0,004 % titánt is tartalmazó fűrdőben 120 másodperc alatt is nagyságrendekkel kisebb Fe_2Al_5 réteg képződött. (**11. ábra**, jobboldal)



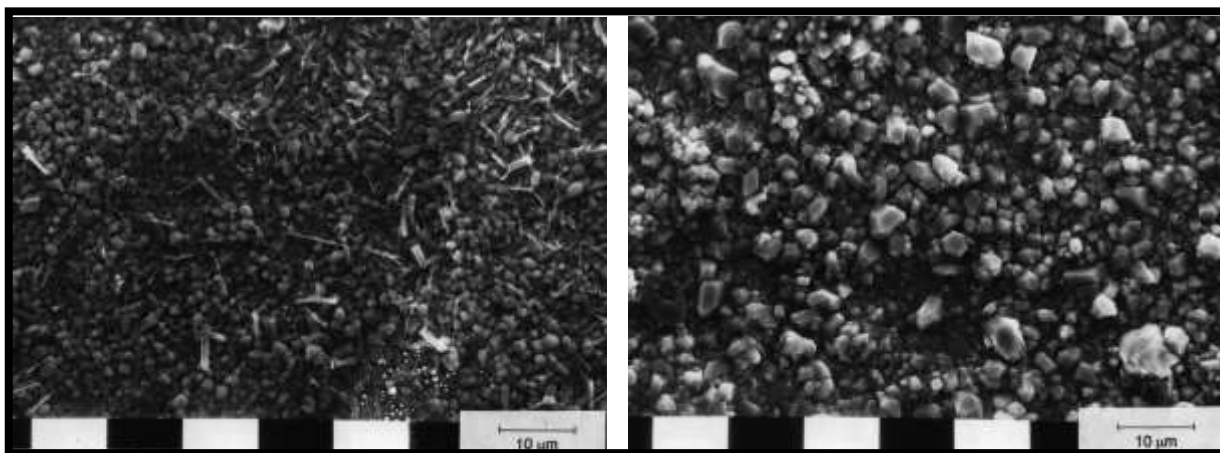
11. ábra: Ti-mentes ötvözet (balra), 0,004 % Ti-tartalmú ötvözet (jobbra) [37]

A horganyzott mintákon továbbá azt is vizsgálták, hogy milyen hatással van az ötvözet és a merítési idő az inhibáló réteg kialakulására. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek az elsődlegesen kialakult Fe_2Al_5 réteget alkotó kristályokat mutatják, melyek a hordozó acélminták felületén, a ráépült FeZn külső bevonatrétegek szelektív lemaratása után váltak láthatóvá. A **12. ábrán** a 10 másodperces mártási idő után kapott eredményt láthatjuk, a Ti-ötvöztetés nélküli (bal oldalon), valamint a titánötvöztetéses ötvözet (jobb oldalon) esetében.



12. ábra: Az inhibáló réteg morfológiája titán ötvöztetés nélkül (balra), valamint a Ti-ötvöztetéssel (jobbra), 10 s-os mártási idő esetén [37]

Megállapítható, hogy már a 10 s-os mártási időnél is jelentős mértékű eltérés mutatkozik az inhibáló rétegek morfológiája között. A **13. ábra** két felvétele szintén titánmentes, és titánötvöztetésű horganyrétegek inhibáló rétegét mutatják, de a bemerítési idő nem 10, hanem 60 másodperc volt.

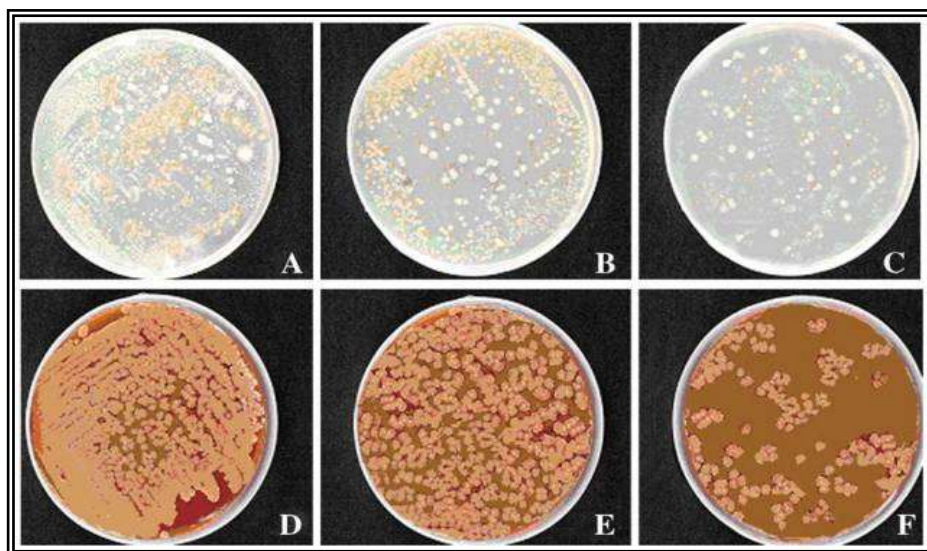


13. ábra: Az inhibáló réteg morfológiája titánötvöztetés nélkül (balra), valamint a Ti-ötvöztetéssel (jobbra), 60 s-os mártási idő esetén [37]

Látható, hogy ebben az esetben nem csupán az inhibáló réteg morfológiája között észlelhető számottevő különbség, úgy, mint a 10 s alatt készült mintákon, hanem az is, hogy a Fe_2Al_5 kristályok nagyobbak a titánbevitel esetén, mint anélkül. Az inhibáló réteg kristályszerkezeti változásai, valamint a Fe+Zn intermetallikus fázisok hiánya tehát azt sugallják, hogy a titán egyfajta katalizátora az inhibáló réteg kialakulásának. Ennél fogva stabilabb, valamint késlelteti a cink és a vas diffúzióját, ezáltal megakadályozza a Fe+Zn intermetallikus fázis kialakulását.

2.4.2. A Ti-ötvöztetés biocid hatása

Shibili és társai [38] 2005-ben megjelent cikkükben többek között arra is utalnak, miszerint a TiO_2 és a ZnO hasonló mechanizmus szerint antibakteriális hatásúak. A vizsgálatok során megállapították, hogy a bevonatban lévő titán gátolja a biofilmek, bakteriális szennyeződések, penészgombák, és egyéb más szerves tapadó szennyeződések kialakulását. Ezt a hatást szemlélteti a **14. ábra**.



14. ábra: Baktériumokkal fertőzött horganyzott felületek [38]

A-D: Tiszta cink, B-E: 69 mg Ti-tart. horganybevonat, C-F: 110 mg Ti-tart. horganybevonat

A **14. ábrán** a horganybevonatokra felvitt életképes mikroorganizmusok figyelhetők meg. Láthatjuk, hogy a beötvözött titánmennyiség növelésével jelentősen csökkent mikroorganizmusok száma, amely a TiO_2 erős biocid hatására utal. Levegő jelenlétében és fénysugárzás (látható és UV) hatására a ZnO és a TiO_2 felületekre tapadt szerves anyag oxidatív lebomlása fotokatalitikus mechanizmus szerint megy végbe.

2.5. A színező tűzihorganyzás Zn-Ti olvadékkal

A horganyzott termékeken rendszerint megjelenő, egyhangú ezüstösszürke vagy ezüstösfehér csillogás mára már hátrányossá vált, mivel a díszítő hatás lényeges tényező, ami a környezettel való összhangot és vevői követelményeknek való megfelelést illeti. Ebből a célból jellemzően a felületi színt módosítani képes festéket vagy más szerves bevonatot visznek fel a horganyzott anyagok felületére. A szerves bevonat színe azonban fakulásra és a csillogás elvesztésére lesz hajlamos, ha azt egy időre szabad térre teszik ki.

A fémoxidáció által fémfelületen okozott elszíneződés jelensége jól ismert, mivel pl. a megeresztés során, acélalkatrészekeken keletkező oxidfilm vastagságából eredő, a sárgától a liláig és szürkéig terjedő felületi szín jellemezte általában a megeresztés mértékét [39]. Ismert még a vas- vagy nikkel felületének színezése azáltal, hogy egy kevesebb, mint $2\ \mu\text{m}$ vastagságú ón-oxid réteget hoznak létre rajta [40]. A fenti eredmények megvilágításában a kanadai Cominco Ltd. a 60-as években megtalálta a módját annak, hogy cinkfelületeket

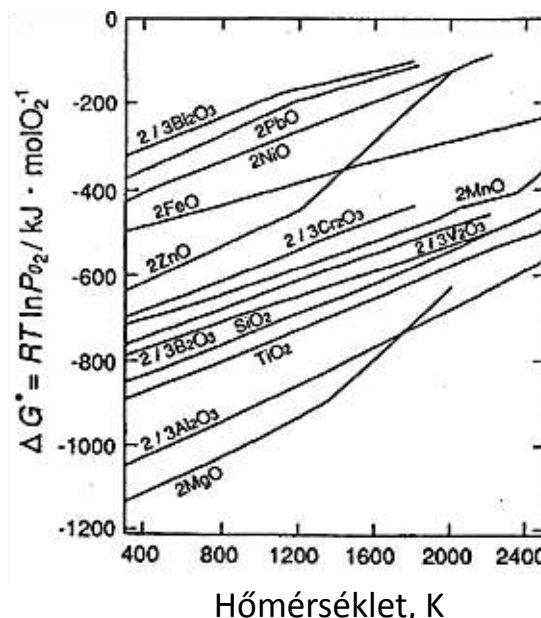
színezett bevonattal lásson el, úgy, hogy azokon fényinterferenciás tulajdonságokkal rendelkező oxidfilmet [41, 42, 43, 44] hozzon létre. Ez az ún. színező tűzhorganyzás, egy olyan újszerű, színezett acéllemezeket előállító technológia, melynek segítségével egyesíthető a tűzhorganyzás és a magas hőmérsékletű oxidálás. A színező tűzhorganyzás lényege, hogy a horganyzás során egy színes oxidfilm képződik közvetlenül a horganyzott acél horgany bevonatán, mégpedig a horganyfürdő ötvözőinek szelektív oxidációja által, horganyzás után. A horganyfürdő ötvözőinek kiválasztása tehát nagyon fontos annak biztosításához, hogy a fürdőből való kivétel utáni hűlési folyamat során ezen ötvözőelemek preferenciális oxidációja révén fényinterferenciás szín és réteg alakuljon ki. A tűzhorganyzó eljárásához tehát olyan ötvözőelemre van szükség, melynek affinitása az oxigénnel nagy, ezáltal elősegíti a fényinterferencia-film kialakulását [45].

A horganyfürdő színezőképességét illetően a következő szempontokra kell figyelni az ötvözőelemek kiválasztásánál [46]:

- az ötvözőnek a cinkhez képest nagyobb affinitással kell rendelkeznie az oxigénnel, így az preferenciálisan oxidálható,
- az ötvöző oxidjának stabilnak kell lennie, így meghatározott vastagságú fényinterferencia-filmet tud képezni,
- a tűzhorganyzás hőmérsékletén belül az ötvözőnek ne legyen magas olvadáspontú intermetallikus vegyülete a cinkkel, így az ötvözőelemet hatásosan arra lehet használni, hogy a kívánt film alakuljon ki úgy, hogy közben a fürdő viszkozitása ne növekedjen nagymértékben.

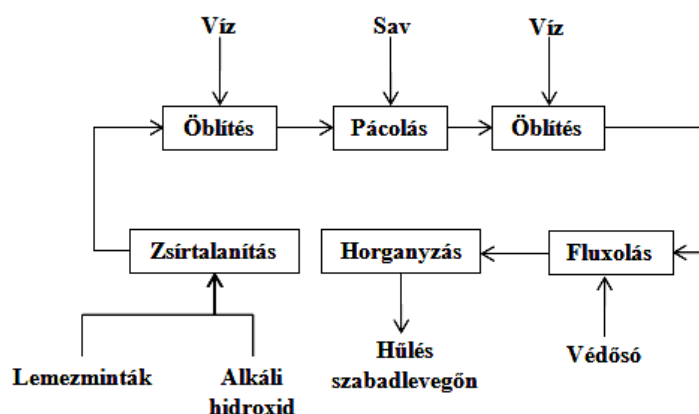
A fenti kritériumokat szem előtt tartva, az oxigénpotenciáljaiknak és az oxidfilmjük tulajdonságainak köszönhetően a színező horganyfürdő ötvözőelemeiként a **mangán** és a **titán** javasolható [46]. Az eddigi kutatások szisztematikusan megvizsgálták a feldolgozási paramétereknek a bevonat színeződésére gyakorolt hatásait, többfajta, kétalkotós Zn-Mn illetve Zn-Ti tűzhorganyzó fürdőknél. A kísérletek eredményei azt mutatták, hogy a horganyzott acél bevonatán jelentkező színek a tűzhorganyzási műveletet követő hűlési időszakban folyamatosan változnak. A Zn-Ti fürdőnél a titán koncentrációjának alig volt kihatása a színeződés szabályszerűségére. A titánnal való ötvözéskor mindössze három szín volt képezhető: sárga, kék, és lila. Az ötvözők oxidációjánál fontos még figyelni a horganyfürdő más ötvözőire is, mint például az alumíniumra és a magnéziumra.

Ennek magyarázatához nélkülözhetetlen a **15. ábrán** látható Ellingham-diagram, amely a különböző elemek oxidjainak standard Gibbs szabadentalpiáját mutatja a hőmérséklet függvényében.



15. ábra: A különböző elemek Ellingham-diagramja [47]

A **15. ábrán** látható Ellingham-diagram több fém oxidjának standard Gibbs szabadentalpiáját adja meg a hőmérséklet függvényében. A diagramból látható, hogy a titánnak a cinkénél negatívabb ΔG° értékkel jellemezhető oxidjai a tűzhorganyzás hőmérsékleti tartományán (450 – 600 °C, azaz 723 – 873 K) belül vannak. Az is kitűnik a diagramból, hogy az alumínium és a magnézium viszonylag nagy preferenciális oxidálóképességgel rendelkeznek a cinkhez képest, azonban oxidjuk illetve ionjaik nem kölcsönöznek semmilyen szint. Emellett az Al_2O_3 film jelentős vastagsága, valamint a MgO elég laza szerkezetű filmje miatt nem keletkezik fényinterferenciás szín. Szükséges megemlíteni, hogy az Al_2O_3 és a MgO Gibbs képződési szabadentalpiája jóval alacsonyabb, mint a titán-oxidé, azaz, a cinkfürdőben levő alumínium és magnézium a titánt megelőzve oxidálna, amely a Ti színezőhatásának megghiúsulásához vezetne. Ezért a horganyfürdő Al és Mg tartalmának szigorú szabályozása igen fontos feltétele a színező tűzhorganyzásnak. Az eddigi vizsgálatok [46, 48] azt mutatják, hogy a horganyfürdőben már csekély mennyiségű alumínium és/vagy magnézium lerontaná a fürdő színezőképességét, ami megegyezik Philip és társa [49] eredményeivel, miszerint színező-bevonó eljárásnál az Al és Mg tömeg%-os arányát 0,0005% ill. 0,004-0,006% alá kell szorítani. Le és Cui [46] részletes vizsgálatokat végeztek a színező tűzhorganyzás színezési szabályszerűségeinek meghatározására. A kétalkotós, Ti-tartalmú horganyfürdőket 99,997%-os tisztaságú cinkből készítették, Zn-3,3%Ti mesterötvözetek segítségével. Az acél hordozónak hidegen hengerelt, Q235B acélszalagból kivágott 50x70x1,2 mm méretű, előkészített acéllemez mintákat használtak, melyeket 80-90 °C-on, 30 percig, 6 tömeg%-os fémlemosó oldattal zsírtalanítottak, majd 30 percig 10 tf%-os sósavval pácoltak. Ezután 35%-os cink-klorid és 2 mol ammónium-klorid kettősső /fluxsó/ ($\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$) vizes oldatába merítve kb. 60 s-ig fluxoltak (**16. ábra**).

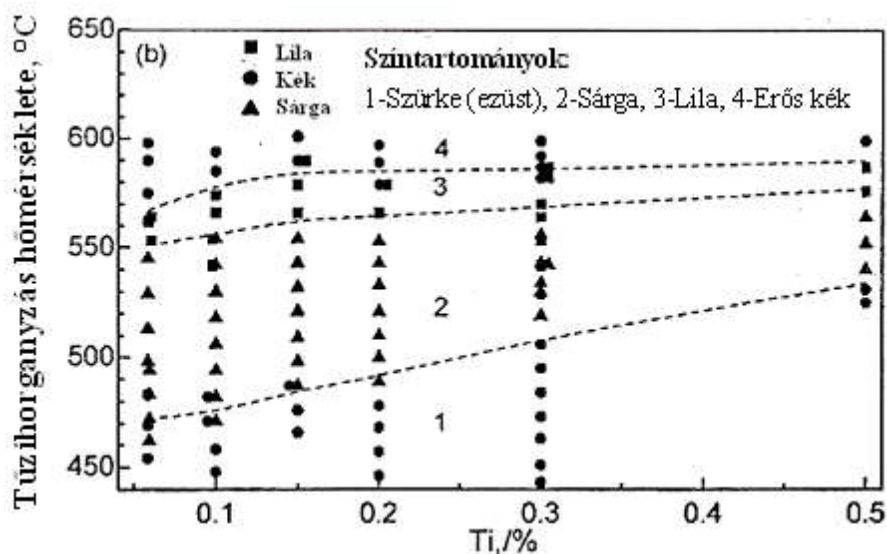


16. ábra: A (szakaszos) színező tűzhorganyzás menete Le és társai szerint [50]

E lépések között a mintákat folyóvízben öblítették, mielőtt a következő lépésre sor kerülne. A tűzhorganyzó művelet előtt az előkezelt mintákat 130 °C-on 1 percen keresztül levegőn szárították. A színező tűzhorganyzó eljárásnál a mintákat egyenletesen a fürdőbe merítették, a mártási idő kb. 60s volt, majd azokat függőlegesen és gyorsan kihúzták. Minden megjelenő színt és színátmeneti időtartamot a levegőn történő hűlési folyamat során mértek. A színek eléréséhez a levegőn történő hűlési idő szabályozása hűtővízbe merítéssel történt. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a kialakuló színeket egyrészt a levegőn történő hűlés határozza meg, másrészt az olvadék összetétele és a tűzhorganyzás hőmérséklete.

2.5.1. Az ötvözők és a horganyzási hőmérséklet hatása a kialakuló színekre

A szabadlevegőn a Zn-Mn és Zn-Ti kétalkotós fürdők összetételétől és a különböző hőmérsékleteitől függően kialakult végleges színeket a **17. ábra** mutatja.



17. ábra: Zn-Ti fürdőben kialakult színek [46]

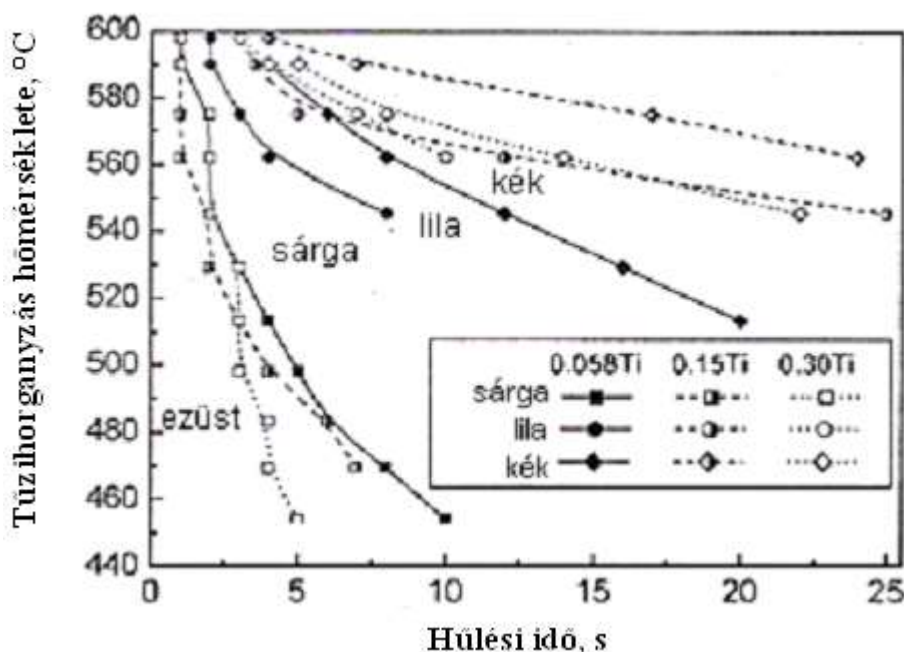
Az **17. ábrán** a Zn-Ti kétalkotós fürdő színátmeneteit, színrégióit, valamint az átmeneti vonalakkal elválasztott, folyamatos színtartományokat láthatjuk, ha a tűzhorganyzás hőmérséklete az olvadék Ti koncentrációjával együtt változik. A titánnal történő ötvözéssel kék, sárga és lila szín keletkezett, zöld nem. Zn-Ti kétalkotós fürdő esetében a színátmenet sorrendje: szürke (ezüst) – sárga – lila - erőteljes kék, a tűzhorganyzás hőmérsékletének emelésével. A Ti-tartalom növekedésével, különösen magasabb tűzhorganyzási hőmérsékleten a színek már nem változtak. A szürke (ezüst) tartomány alacsony hőmérsékleten érhető el, és csakis ezüstösnek (színtelennek) mutatkozik nagyon alacsony hőmérsékleten. E felett egy jelentős nagyságú sárga, és 580 °C felett egy erőteljes kék tartomány van. Továbbá van még egy keskeny lila tartomány is a sárga és az erőteljes kék között, kb. 560-580 °C-on belül. A kísérlet során megállapították, hogy a titán koncentrációjának az egyes színtartományokon belül a szín telítettségére nincs nyilvánvaló hatása, azonban a bevont minta felületi érdessége a titán tartalom emelésével fokozódott. A minta felülete jelentősen durvult, ha a Ti-koncentrációja elérte a 0,3 tömeg%-ot. Közben az olvadék viszkozitása és felületi feszültsége is megugrott a Ti-tartalom emelkedésével, a minták nem, vagy nehezen voltak nedvesíthetőek és a mintafelület nagy része bevonathiányos lett. Ezért a végleges szín eléréséhez szükséges mártási idő lecsökkenésének kivételével a Ti-tartalom növelése nem jár tényleges előnnyel. Általánosságban a Ti-tartalom nem haladta meg a 0,3%-ot a Zn-Ti kétalkotós fürdőben. A sárga és erőteljes kék szín hajlamos kialakulni a legkönnyebben az ilyen típusú horganyfürdőben, a lilához pontosabb hőmérséklet-szabályozás szükséges, mivel hőmérséklet-tartománya keskeny. A kísérlet alapján a fürdő típusától függetlenül elmondható, hogy minél magasabb a tűzhorganyzás hőmérséklete, annál jobban nedvesíthetőek a minták, ezáltal jobb folyóképességű a fürdő, így a bevonat felületi hibáinak valószínűsége is kisebb. Másrészt magas hőmérsékleten felerősödik a horganyfürdő felületének oxidációs folyamata, így több salak jelenne meg a fürdő felszínén, ami nemcsak a cink és az ötvözők fogyását gyorsítja, de a salakfelrakódás lehetőségét is növeli a horganyozandó minta felületére. Ezért a megfelelő tűzhorganyzási hőmérséklet meghatározásánál az előnyöket és hátrányokat egyenlő mértékben kell figyelembe venni [46].

2.5.2. A horganyzás utáni hűlés hatása a kialakuló színekre

A horganyzott minták felületi színeit elérhetjük azzal, hogy a mintákat a horganyfürdőből való kiemelés után elegendő ideig levegőn hűtjük. A hűlési folyamat során a szín, a kiemelés után eltöltött idővel folyamatosan változott. Amikor a hűlési folyamatot valamilyen eszközzel megállították, egy, a véglegestől eltérő átmeneti színt lehetett elérni a

bevonaton. Ezért szükséges a minták tűzihorganyzási műveletét követő, levegőn történő hűlés közbeni színátmenetek szabályszerűségeit vizsgálni. A horganyzást többféle hűtési mód követheti, attól függően, hogy szeretnénk-e befolyásolni a hűtési idővel a kialakuló bevonat színét. Le és társa [46] levegőn történő hűtést alkalmazott, viszont más színező tűzihorganyzással foglalkozó vizsgálatok [51, 52] szerint a vízben történő hűtessel is lehet alakítani, befolyásolni a kialakuló színeket. A vízhűtés befolyása attól is függ, mennyi idő telik el a horganyfürdőből történő kiemelés és a vízhűtés megkezdése között.

A Zn-Ti kétalkotós fürdőknél elvégezték a különböző Ti-koncentrációkhoz tartozó színeződési szabályszerűségek feltárását. A titán esetében 0,058, 0,15 valamint 0,3 tömeg% Ti-koncentrációval végezték el a kísérleteket, melyek eredményei a **18. ábrán** láthatóak.



18. ábra: Színtartományok alakulása a Zn-Ti kétalkotós fürdők esetén, levegőn hűléssel [46]

A **18. ábrából** látható, hogy Zn-Ti horganyfürdő esetében a hűlési idő és a tűzihorganyzási hőmérséklet 3 színtartományt választ el egymástól: egy nagy sárga tartományt, egy nagy kék és egy kis lila tartományt. Továbbá a titán koncentrációjának emelésével a színtartományok száma és átmeneti sorrendje változatlanul marad, nem jelenik meg új színtartomány. Abban az esetben, ha a Ti-koncentrációt 0,058-ról 0,15 tömeg%-ra növeljük, akkor a lila és kék színek megjelenése késleltetődik, a sárgáé pedig előretolódik, a szürke (ezüst) tartomány kiterjed. Ennek következtében a sárga tartomány jelentősen megnő, a lila és kék pedig magasabb hőmérsékleti tartományba kerül. A 0,15-ről 0,30 tömeg%-ra növeléskor a szürke (ezüst) tartomány tovább tárgult, egyértelműen az alacsonyabb

hőmérsékletű tartomány felé, a lila kezdeti ideje változatlan maradt, a kék kezdeti ideje azonban jóval előbbre került, így a lila tartomány egy rendkívül kis tartományba tömörödött össze. Megemlítendő továbbá, hogy a Zn-Ti fürdőben levő Ti koncentrációjának emelése minden megjelenő szín telítettségét növelte. Ennélfogva ha a színtelítettség nem szigorúan vett követelmény, akkor a Ti alacsonyabb koncentrációja elegendő.

Zn-Ti fürdő esetében a színárnyalatok alig változnak a növekvő Ti-tartalommal, különösen magas tűzihorganyzási hőmérsékleten. Az ilyen horganyfürdőben a sárga és az erőteljes kék szín képződik legkönnyebben, míg a lila szabályozottabb előállítási paramétereket (pl.: hőmérsékletet) kíván keskeny hőmérséklet-tartományának köszönhetően. A különböző színek eléréséhez szükséges idő lecsökkenésének, és a Ti-tartalom növelésének nincs tényleges előnye. A horganyfürdő titán-tartalma nem haladhatja meg a 0,3%-ot, mivel az a felületi minőség romlását idézi elő. A hűlési folyamat során csupán 3 színtartomány jelenik meg: egy nagy sárga, egy nagy kék és egy kis lila tartomány, zöld pedig egyáltalán nem. A Ti növekvő koncentrációjával a színtartományok száma és átmeneti sorrendje ugyanaz marad, semmilyen olyan színtartomány-szétválás, mint a Zn-Mn esetében, nem lép fel. A kívánatos szint könnyebb elérni a hűlési idő szabályozásával a Zn-Ti fürdőnél, mint a Zn-Mn fürdő esetében [46, 53].

3. A doktori kutatás célkitűzései

Doktori kutatásaim célja volt a színező tűzihorganyzás technológiájának saját kidolgozása, mely segítségével válaszokat kaptam azokra a kérdésekre, amelyek a színező tűzihorganyzás eljárásáról csak részben voltak ismertek, vagy pedig kutatásaim során merültek fel. Kulcsfontosságú volt a megfelelő horgany-alapanyag megválasztása, hiszen szakirodalmi forrásokból tudtam, hogy a színező tűzihorganyzáshoz csak alacsony ötvöző tartalmú (kiváltképpen igaz ez az alumínium- és a magnézium-tartalomra) horgany használható. Ugyanezek az irányelvek voltak érvényesek a horganyozandó lemez alapanyag kiválasztásánál is. Tekintettel arra, hogy kutatásaimnál fontos szempont volt a színező tűzihorganyzás ipari alkalmazhatóságának, megvalósíthatóságának kérdése, ezért megoldandó feladat volt a titánnak a cinkbe való gazdaságos beötvözése, melyre egyetlen szakirodalomban sem találtam konkrét választ. Például Le és Cui [46] is csupán csak arról számolnak be vizsgálataikban, hogy Zn-3,3%Ti mesterötvözet segítségével állították elő a horganyzásra használt fürdőt.

Előzetes vizsgálataim során kétféle ötvözt terveztem meg: a forgács formájában lévő fémtitánnal, valamint a K_2TiF_6 - titán tartalmú sóval történő ötvöztési kísérletet. Továbbá alapos körütekintéssel kellett megválasztani az olvasztáshoz alkalmazott tégelyt is. Az általam használt olvasztókemencében normál grafittegely volt, viszont a titán-karbid képződés miatt ezt nem használhattam. A fentiek mellett az egyik legfőbb megoldandó feladat volt egy olyan kísérleti horganyzó berendezés megtervezése és megépítése, melynek segítségével változó paramétereket alkalmazva, nagyszámú lemezmintákat tudok előállítani.

Céлом volt továbbá a kísérleti horganyzó összeállításával, hogy meg tudjam oldani többek között a mintalemez egyenletes mozgását a horganyfürdőbe, majd abból ki. Szakirodalmakban erre nem találtam pontos technológiát, Le és Cui [46] is szűkszavúan csak úgy fogalmaznak kutatásaiban a darabok horganyfürdőben történő mozgásáról, hogy a mintákat egyenletesen a fürdőbe merítették, majd a mártási idő leteltével azokat függőlegesen és gyorsan kihúzták. Bár Le és társai [50] tesznek utalást a szakaszos és folyamatos színező tűzhorganyzás technológiájára, de a pontos „know-how” nem derül ki. Választ kerestem a színeződés jelenségének egyértelmű magyarázatára is, azon előállítási paramétereknek a pontos definiálása, amelyekkel a különböző színek tökéletesen reprodukálhatóak és egyenletes felületi eloszlásúak. A témában íródott szakirodalmak feldolgozása során igaz, hogy találtam konkrét előállítási paramétereket [46, 48, 51], de ezek nem voltak teljes technológiai leírások. Ennek alátámasztására a színes acéllemezekben többek között CIE-Lab színmérést, GD-OES mélységprofil elemzést, valamint SNMS részecske tömegspektrometriai mérést végeztem el.

Kutatásaim során lehetőségem nyílt Németországban, az Aacheni Egyetemen (*Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen*) is kísérleteket végezni, ahol egy Rhesca típusú, számítógéppel vezérelt professzionális horganyzó-szimulátorral tudtam próbalemezeket készíteni. Disszertációm szempontjából azért tekinthető ez a lehetőség kulcsfontosságúnak, mivel a Rhesca horganyzó-szimulátor tökéletesen képes a folyamatos szalaghorganyzással előállított acéllemezrel megegyező minőségű végterméket előállítani. Ennek köszönhetően megállapíthattam, hogy alkalmas-e a színező tűzhorganyzás ipari méretű sorozatgyártásra.

A színező tűzhorganyzás során megjelenő színek magyarázatára termodinamikai – áramlástani - hőtani – diffúziós – optikai modellt is készítettem. Céлом ezzel nemcsak a saját kísérleti eredményeim reprodukálása volt, hanem annak feltérképezése is, hogy az általam kísérletileg nem vizsgált technológiai paraméterek megváltoztatásának vajon milyen hatása lehet a kialakuló színekre.

4. A saját kísérletek bemutatása

A szakirodalmak feltárását követően szükségesnek tartottam saját kísérletek elvégzését, ugyanis az eddigi tudományos eredményekből, publikációkból hiányoztak azok a konkrét előállítási paraméterek, amelyek ismerete nélkül csak nehezen, vagy egyáltalán nem valósítható meg a színező tűzihorganyzás. Ráadásul a fellelt szakirodalmak többsége távolkeleti szerzőktől származik, európai viszonylatban nem találtam a témával foglalkozó cikkeket. A saját kísérletek megvalósításához alapos előkészületekre volt szükségem, ugyanis a színeződés létrejöttét számos paraméter befolyásolja, és nagyon könnyen meg is gátolja azt. A következőkben a saját kísérletek elindításához szükséges előfeltételek megteremtését, az általam tervezett kísérleti horganyzót, valamint az azzal elvégzett kísérleteket mutatom be.

4.1. A saját kísérletek elvégzéséhez szükséges alapanyagok kiválasztása

Ahogy az a színező tűzihorganyzás szakirodalmában már bemutattam, az eljárás nagy precizitást, és szabályozott körülményeket kíván. Éppen ezért körültekintően kellett összeválogatnom a kísérlet alapanyagait, berendezéseit. Az első, és egyben az egyik legfontosabb megoldandó feladatom volt a megfelelő **horgany-alapanyag** beszerzése. Többek között Le és Cui [46] kísérleteiből ismert, hogy a színező tűzihorganyzáshoz kizárólag igen alacsony ötvöző tartalmú, nagy tisztaságú cink használható. Kifejezetten alacsonynak kell lennie, például a magnézium illetve az alumínium tartalomnak. Emiatt a hazai horganyzó művekben (pl.: Dunaferr, NAGÉV) leggyakrabban használt, kis mennyiségű alumíniumot tartalmazó horgany alapanyagok (részletesen lásd a **2.3.1.** és **2.3.2.** fejezetben) szóba sem jöhettek a saját kísérletek alapanyagául. A szendrői Szendrő-Galva Kft. volt az egyetlen általam ismert horganyzó, amelyik nem készre gyártott Zn-Al ötvözetet vásárol, hanem nagy tisztaságú, ún. SHG¹ anyagminőségű, ötvözetlen horganytömböt, majd maguk végzik el az ötvözést. Ők bocsátották rendelkezésemre a kísérleteimhez használt ötvözetlen, 25 kg-os SHG horganytömböket, amelyek egy bolgár tömbgyártó termékei. Az általam használt SHG cinktömb összetételét az **5. táblázatban** mutatom be, a gyártó által kiadott minőségi tanúsítvány alapján.

¹ SHG = **S**pecial **H**igh **G**rade, azaz olyan tisztasági fokkal rendelkező cink, amely >98,5 w/w% és ≤ 99,995 w/w% cinkből áll. Ólom tartalma 30 ppm alatti. [54]

5. táblázat: A színező tűzhorganyzáshoz használt SHG anyagminőségű cink összetevői tömeg%-ban

Zn	Pb	Cd	Fe	Cu	Sn	Al
99,989	0,003	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001

A horgany-alapanyag kiválasztását követően az **ötvözésre használandó titánt** kellett megválasztanom kísérleteimhez. Ezt az ötvözt forgács formájában sikerült beszereznem a Salgó-Metall Ötvözetgyártó és Kereskedelmi Kft. segítségével. Üzemükben ezt a forgácsot Al-Ti mesterötvözet előállítására használták, de az ötvözési folyamat gazdaságtalansága miatt leállították a gyártást. Elmondásuk szerint a kapott titánforgács 97,5% tisztaságú.

Mivel erről a titánforgácsról nem kaptunk gyártói összetétel-tanúsítványt, az első lépésben a forgács összetételét, legfőbbképpen a szennyezők, valamint azok mennyiségének elemzését végeztem el.

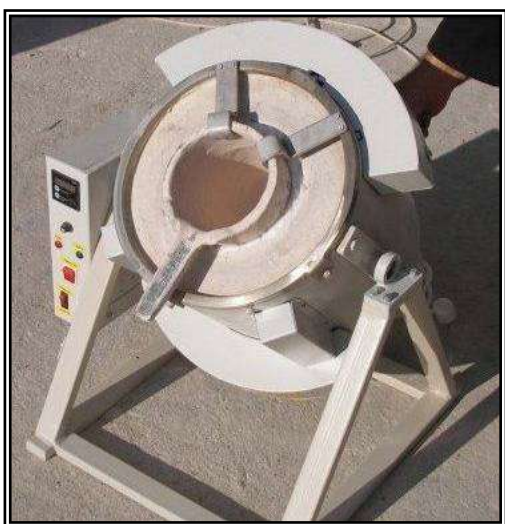
A meghatározások Varian Inc. 720-ES típusú axiális plazmafigyelésű, szimultán multieleemes ICP spektrométerével készültek, nedves kémiai előkészítést követően. A kalibráció nagy tisztaságú titánból és a Merck Kft. által forgalmazott Certipur IV jelű tanúsítással ellátott hiteles anyagminta-oldatból készített szintetikus, oldatsorozattal történt. A méréseket Dr. Bánhidi Olivér, a Műszaki Anyagtudományi Kar Kémiai Intézetének egyetemi docense készítette. A titánforgács ICP-analízisének eredményét a **6. táblázatban** mutatom.

6. táblázat: Az ötvözési kísérlethez használt titánforgács szennyezői és azok mennyisége tömeg%-ban

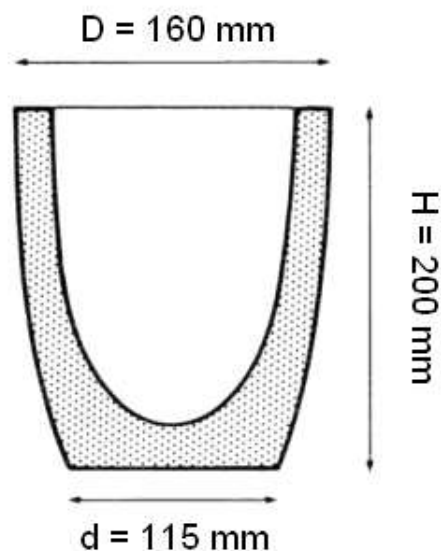
Si	Al	Fe	Mg	Cu	Zn	Ni	Cr	Mn	P	Co	Cd
1,95	0,21	0,046	0,020	0,016	0,015	0,010	0,0093	0,001	0,001	0,0003	0,0001

A **6. táblázatban** bemutatott ICP-elemzés eredményéből láthatjuk, hogy a titánforgács legnagyobb mennyiségű szennyezője a szilícium, mintegy 1,95 tömeg%-ban. Ezt követi az alumínium, amely 0,21 tömeg%-ban van jelen. Az alumínium jelenléte azért fontos, mert ahogyan azt a 2.5. fejezet **15. ábráján** bemutattam, az alumínium ronthatja, sőt akár meg is gátolhatja a színeződést. Esetemben azért nem jelentett problémát a titán ötvöző alumínium-tartalma, mivel az általam használt horganyfürdő mindössze átlagosan 0,15 tömeg% titánt tartalmazott. Ennek köszönhetően a titánforgáccsal a horganyfürdőbe bevitt alumínium mennyisége olyan jelentéktelen, hogy annak a színeződésre nincs hatása.

Miután rendelkezésemre állt a megfelelő horgany-alapanyag és a titán-ötvöző, olyan kemencét, valamint olvasztótégelyt kellett találnom, amelyben probléma nélkül végrehajtható az olvasztás, az ötvözés, majd a kísérleti lemezminták horganyzása. A célnak megfelelő olvasztókemencét a Metallurgiai és Öntészeti Intézet bocsátotta rendelkezésemre az intézet műhelycsarnokában. A HŐKER Kft. által gyártott **AI 1870** típusú ellenállás fűtésű olvasztókemencét kifejezetten kismennyiségű, bemutató vagy kísérleti céllal történő fémek olvasztására használják (**19. ábra**). A kemence grafittegellyel rendelkezett, melyet az általam használt titánötvözés miatt, a titán-karbid képződésének elkerülése érdekében szilícium-karbid tégelyre cseréltem. A szilícium-karbit tégelyeket a tatabányai székhelyű EBA Kft. segítségével szereztem be. Igazodva az olvasztókemence befogadóképességéhez, A10-es méretű SiC-tégelyt vásároltam, melyben kb. 2,3 liter olvadt fém fér el. A tégely jellemző méreteit a **20. ábrán** mutatom be.



19. ábra: A HŐKER olvasztókemence



20. ábra: Az A10-es tégely jellemző méretei [55]

A következő megoldandó feladat a horganyzásra kerülő **acéllemez kiválasztása** volt. Ugyanúgy, ahogyan a horgany-alapanyagnál és a titán-ötvöző kiválasztásánál, úgy a horganyozandó acéllemez kiválasztásánál is célom volt a minél alacsonyabb ötvöző tartalom, hogy semmi ne befolyásolhassa a színező tűzihorganyzást. A lehetséges acéllemezek összetételeinek megvizsgálása után végül a szabványos, **DC01** (EN 10130:2006 szabvány szerinti megjelölés; DIN-szabvány szerint **St12**) anyagminőség mellett döntöttem. Egyrészt mert ötvöző-tartalma igen alacsony és nem utolsó sorban könnyen beszerezhető. Az acéllemez anyagminőségi jellemzőit, valamint főbb ötvözőit a **7. táblázatban** foglaltam össze. A horganyzáshoz a lemeztáblát 80x100 mm-es darabokra vágtam fel, így kerültek horganyzásra.

7. táblázat: A DC01-es acéllemez mechanikai és vegyi összetétel előírásai az EN 10130:2006 szerint

Minőség EN 10130:2006	R _{max} . N/mm ²	R _m N/mm ²	A ₈₀ min. %	Vegyi összetétel, max. tömeg%			
				C	P	S	Mn
DC01	280	270-410	28	0,12	0,045	0,045	0,60

A kísérletek elindításához szükséges volt még a horganyzásra kerülő acéllemezek felületének megfelelő előkészítése. A lemezdarabok horganyzása laborkörülmények között történt, az ipari darabáru horganyzás száraz eljárástechnológiájával megegyezően. Ennek megfelelően a feldarabolt acéllemezeket horganyzás előtt felülettisztító és előkészítő oldatokban kezeltem. Ezeket az oldatokat, ahogyan a cink alapanyagot is, a Szendrő-Galva Kft-nek köszönhetem. Ezek a következők voltak:

- **Zsírtalanító**, amely a vízben nem oldható szennyeződések eltávolítására szolgál. Az általam használt zsírtalanító a **Dexacid H 420** volt, mely felhasználását tekintve hideg zsírtalanító, tehát a megfelelő tisztítási hatásfok érdekében nem szükséges melegíteni az oldatot. Összetevői többek között: 7-10% etoxillált alkohol, 7-10% foszforsav, 7-10% sósav, 5-7% butil-diglikol. Forgalmazója a Metalchem Kft. A zsírtalanítás után vizes öblítést végeztem.
- **Páclé**, amely segítségével megtisztítható a felület az oxidoktól, valamint a nehezen eltávolítható szennyeződésektől. Kísérleteimhez a SteelChem Kft által forgalmazott, a BorsodChem Nyrt. által gyártott sósav oldatot alkalmaztam. Koncentrációja a 25-37 tömeg%-os tartományba esik a kiadott biztonsági adatlap szerint. A sósavas pácolás lényeges művelet a felület előkészítésében, ugyanis horganyzásra csak teljesen tiszta, oxidmentes felület alkalmas. A pácolás után vizes öblítést végeztem.
- **Flux**, vagyis folyósítószer, amely elősegíti a felület nedvesítését a horganyfürdőben. A horganyzási kísérletemhez **Fluorflux SPG** típusú folyósítószert használtam, melyet a belga Floridienne Chimie S.A. gyárt és forgalmaz. Ez a flux cink-klorid és ammónium-klorid sók oldata, képlete: $\text{Cl}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_4\text{N}$. A fluxolás után a darabokat szárítottam, így kerültek horganyzásra. A folyasztó só feladata, hogy a horganyfürdő felszínén történő elégéskor egy utólagos felülettisztítást biztosítson a termékek felületének.

4.2. A kísérleti horganyzóberendezés összeállítása

A fent bemutatottakból látható, hogy a szükséges alapanyagok rendelkezésemre álltak a színező tűzhorganyzás megkezdéséhez. Ezek segítségével végeztem egy előkísérlet-sorozatot, amely folyamán csupán egy kézi fogóval tettem bele a horganyfürdőbe az

előkészített lemezeket, majd a mártási idő végén ugyanígy emeltem ki azokat. A kísérlet során nagy problémát okozott a lemez kihúzása előtt a salak eltávolítása, a lemezminták sok esetben salakdarabokat húztak magukkal kiemeléskor, így a felület hibás lett. Mindemellett az egyenetlen bemártási, de legfőképpen az egyenetlen kihúzási sebesség miatt a darabok felülete nem lett homogén, kifejezetten igaz volt ez a kialakuló színekre. Ebből a pontatlanságból adódóan pedig nem voltak reprodukálhatóan előállíthatóak a különböző színű horganyzott acéllemezek. Mindezek mellett gondot okozott még a fürdő hőmérsékletének pontos szabályozása, ugyanis a kemence saját hőeleme az olvasztótégely külső falánál, a fűtőköpenybe volt építve, így a horganyfürdő hőmérsékletét nehéz volt szabályozni az olvadék nagy hőtehetetlensége miatt.

Az előkísérletekből megállapítottam, hogy a sikeres színező tűzihorganyzáshoz egy olyan kísérleti berendezésre van szükségem, amely rendelkezik olyan saját mintatartóval, amibe biztosan rögzíthető a horganyzásra kerülő lemez minta, továbbá biztosítja a lemezminták egyenletes mozgatást a horganyfürdőbe, majd abból ki, ezzel együtt a salakmentes kiemelést is lehetővé téve. Céлом volt továbbá, hogy a horganyfürdő hőmérsékletét a lehető legpontosabban tudjam szabályozni, mivel a szakirodalmakból [54, 56, 58] láthatjuk, hogy kiemelten fontos a színek reprodukálhatóságának érdekében a pontos hőmérséklet-szabályozás.

Mivel mindezek pontos megvalósítására vonatkozóan egyik szakirodalomban sem találtam konkrétumokat, így egy saját berendezés összeállításába kezdtem. Az elkészített, minden elvárásnak megfelelő berendezést a **21. ábrán** mutatom.



21. ábra: A saját tervezésű kísérleti horganyzó berendezés a HŐKER kemencével

A mintatartót úgy terveztem meg, hogy a lemezmintát könnyen tudjam bele rögzíteni, majd a horganyzás után kivenni belőle. A mintatartó, amelyet egy kisméretű acél hasápból alakítottam ki, olyan bevágással rendelkezett, amelybe a lemez behelyezhető, majd oldalról két csavar segítségével rögzíthető. Ebbe csatlakoztattam felülről egy acél pálcát, amellyel

később megvalósítható volt a mintatartó mozgatása. Ezt a mozgatást egy egyenáramú elektromotor segítségével oldottam meg, amely csigaáttétellel, egy vékony acélsodronyt csévél fel, vagy engedett le, a szintén saját tervezésű csévélő tárcsával. Így valósítottam meg az acéllemeznek a horganyfürdőbe való beengedését, majd egy irányváltó kapcsoló segítségével a horganyfürdőből történő egyenletes sebességű kiemelését. A kihúzás sebességét egy tápegységgel változtattam, ez szabályozta az elektromotor fordulatszámát. A hőmérséklet pontos szabályozásának érdekében egy külön hőelemet helyeztem el a horganyfürdő közepére, melyet csatlakoztattam a kemence hőmérsékletszabályozó egységére. A kemence túlhevülés elleni védelmére a már említett, a hevítő falzatban lévő hőelemet egy külső digitális multiméterre kapcsoltam, így téve kontrollálhatóvá és biztonságossá a fűtést.

4.3. A horganyfürdő titánnal való ötvözése

Amikor rendelkezésemre állt minden alapanyag, valamint az elvárásoknak megfelelő kísérleti horganyzó berendezés, a színező tűzhorganyzási kísérletekhez már csak a megfelelő Zn-Ti ötvözetre volt szükségem. Szakirodalmi kutatásaim során ugyanis minden esetben csak arról olvastam, hogy a színező tűzhorganyzáshoz használt horganyfürdőt milyen Zn-Ti mesterötvözet segítségével állítják elő. Le és Cui [46] például kísérleteikhez Zn-3,3%Ti mesterötvözetet használva állították be a különböző titán-koncentrációjú színező horganyzófürdőt. A saját kísérletek elvégzéséhez szükséges kísérleti (labor) horganyzó megépítése mellett feladatombként tűztem ki egy olyan ötvözési technológia kísérleti úton történő kifejlesztését, amellyel nem csak jó hatásfokkal, de gazdaságosan valósítható meg a titánnak a cinkfürdőbe történő ötvözése. Ez azért nem egyértelmű, és könnyen megvalósítható ötvözési eljárás, mint például az alumínium cinkkel történő ötvözése, mivel a cink és a titán olvadáspontja erősen eltérnek egymástól. Míg a cink már 419 °C-on, addig a titán csak 1668 °C-on olvad meg. Ráadásul a cink forráspontja (907 °C) lényegesen alacsonyabb a titán olvadáspontjánál. Éppen ezért is volt lényeges megoldandó feladat a titán ötvözése.

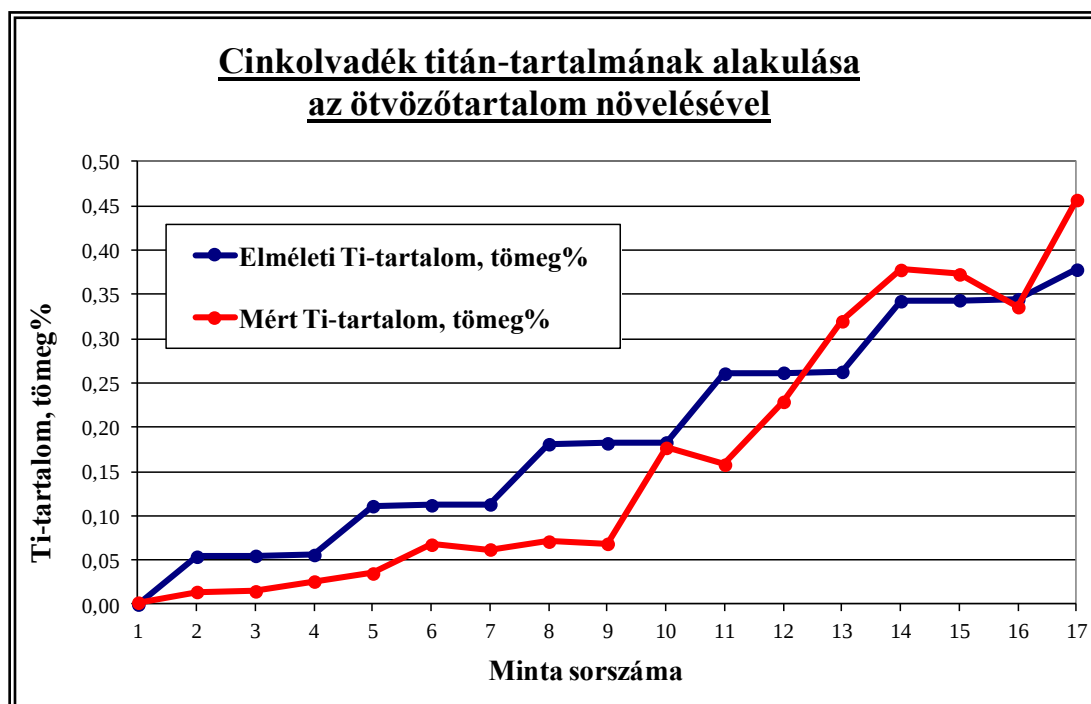
4.3.1. A horganyfürdő ötvözése forgács formájában lévő fémtitánnal levegő atmoszférában

A horganyfürdő titánnal történő ötvözését legelőször szilárd titánforgács segítségével kíséreltem meg. A kísérlethez használt cink alapanyag, valamint a titán-ötvöző pontos összetételét és anyagjellemzőit az **5.1. fejezetben** mutattam be. A kísérlettel célom volt megállapítani, hogy a tiszta horganyfürdő titánforgáccsal történő ötvözése milyen mértékben hatékony és mennyire gazdaságos.

A kísérlet végrehajtásának paraméterei:

- Alkalmazott kemence típusa: ellenállás fűtésű, HÖKER AI 1870
- Az alkalmazott tégely anyaga: szilícium-karbid
- Megolvasztandó cink fajtája: ötvözetlen, 99,5% tisztaságú
- Titán ötvöző fajtája: szilárd forgács, ~ 97,5 % tisztaságú
- A megolvasztandó cink mennyisége: ~ 2000 g
- Az ötvözés hőmérséklete: ~ 600 °C (a cink olvadáspontja: 420 °C)

Az előkészített szilícium-karbid tégelybe kb. 2000 g tiszta cinket olvasztottam meg, majd megtörtént az 1. mintavétel. Ezt követően 600 °C-ra hevítettem a horganyfürdőt, és kb. 1 g titánforgácsot adagoltam be (a beadagolt titánforgács pontos tömegét analitikai mérlegen lemértem, dokumentáltam), melynek oldódását kerámiarudas keveréssel segítetttem elő a horganyfürdő alján. A beadagolástól számított 5. percben vettem a második mintát, a 10. percben a harmadikat, a 20. percben pedig a negyediket. A következő lépésben szintén kb. 1 g titánforgácsot adtam hozzá a horganyfürdőhöz, majd hasonlóan az előzőkhöz, a beadagolástól számított 5. 10. és 20. percben mintát vettem az összetétel elemzés számára. Összesen 5 alkalommal adtam hozzá titánforgácsot a fürdőhöz, eképpen a kísérlet végére (a kiindulási-, és a legutolsó anyagmintát is beleértve) összesen 17 db mintát kaptam. Az így előállított mintadarabokat ICP-analízisnek vettem alá, ennek eredményei láthatóak a **22. ábrán**. (A mérés részletes adatait lásd az **1. mellékletben**.)

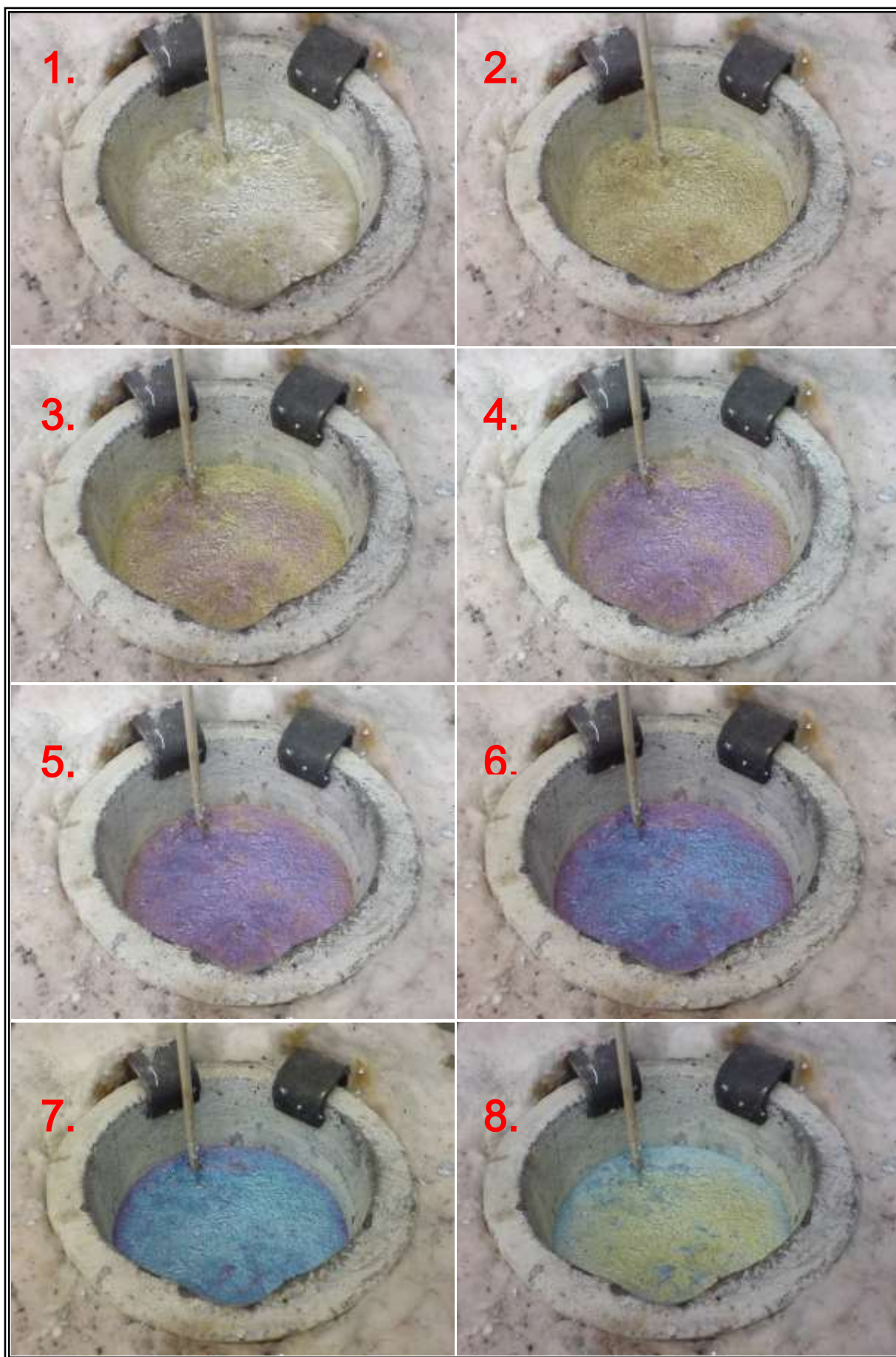


22. ábra: A horganyfürdő titánforgáccsal történő ötvözési kísérletének eredményei

A **22. ábrán** megfigyelhető, hogy a számított és a mért titán-koncentráció között némi különbség van; a mért értékek a szinte minden esetben kisebbek, mint a számított, elméleti koncentráció (a magyarázatot lásd lent). Érdekes módon az utolsó, ötödik ötvözésnél a mért titán-tartalom meghaladja a számított értéket. Ez valószínűleg az ICP-elemzés pontatlansága lehet, a két jel ebben a tartományban már zavarhatja egymást.

A fenti kísérletsorozat után, kontroll-mérésként elvégeztem egy újabb ötvözést is, mely során a horganyfürdőt mindössze egyszer ötvöztem. A kiindulási alapanyag ebben az esetben is az ötvözetlen SHG-horgany volt. Az ötvözés során a fürdőt 600 °C-ra hevítettem fel, majd az előzőleg zsírtalanított titánforgácsot egy kerámiacső segítségével a tégely aljára szoritottam. Egy óra elteltével befejeztem a folyamatos keverést, majd mintát vettem az olvadékból. Az elvégzett ICP-mérésből megállapítottam, hogy hasonlóan a fent bemutatottakhoz, elértem a megfelelő titán-koncentrációt, a számított és a mért Ti-tartalom között minimális különbséget tapasztaltam. A kapott eredményekből tehát megállapítható, hogy a cink titánforgáccsal történő ötvözése megfelelő hatékonyságú eljárás. Az egyedüli nehézség, hogy a két fém olvadáspontjának különbözősége miatt a horganyfürdőt minimum 600 °C-ra szükséges hevíteni, ezen a hőmérsékleten a leghatékonyabb az ötvözés. Végeztem kísérleteket ugyanis ennél alacsonyabb hőmérsékleteken is, viszont azokban az esetekben a titánforgács nem oldódott fel.

Itt említem meg továbbá két megfigyelésemet, amelyre az ötvözéses kísérlet közben lettem figyelmes. Az első, miszerint a titán-ötvözés után a horganyfürdő felülete folyamatosan oxidálódott, ennek következtében a felület színeződött. Ezt mutatja a **23. ábra** 8 képe. Az összes eltelt idő a képek készítésekor kb. 3 perc. A másik megfigyelésem, hogy ez a fajta oxidáció és színeződés már minimális Ti-tartalomnál is megjelent, és a Ti-koncentráció emelésével nem erősödött. Lehetséges, hogy az ICP-mérés során a kis Ti-koncentrációnál azért mértünk kevesebb titánt a beötvözötnél, mert annak túlságosan nagy hányada oxidálódott a felületen. Minél több Ti került adagolásra, annál kisebb lett a felületi oxidáció szerepe és ezért annál kisebb az adagolt és ICP-vel mért koncentrációk különbsége.



23. ábra: A horganyfürdőbe ötvözött titán hatására kialakuló felületi színek, kb. 3 perc alatt

4.3.2. A horganyfürdő ötvözése forgács formájában lévő fémtitánnal védőgázos mérőcellában

Miután elvégeztem a horganyfürdő titánforgáccsal történő ötvözését, megcsináltam ugyanezt a típusú ötvözést annyi változtatással, hogy az olvadékot nem engedtem a környezeti atmoszférával érintkezni, hanem egy zárt, vákuumozható és argon gázzal elárasztható kísérleti mérőcellában hajtottam végre az ötvözést. Céлом volt megállapítani, hogy a tiszta horganyfürdő titánforgáccsal történő ötvözése milyen hatásokkal valósul meg abban az esetben, ha az olvasztás és ezzel együtt az ötvözés egy teljesen zárt, inert gázzal töltött kísérleti cellában történik. Az olvasztást ebben az esetben egy többlépcsős folyamatban valósítottam meg, ellentétben az előző olvasztásos kísérlettel, valamint jelentős különbség volt még emellett, hogy ennél a kísérletnél az olvadékot sókeverékkel fedtem be. Takarósóként $\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{NaF}$ sókeveréket használtam, mivel úgy gondoltam, hogy a sókeverék egyrészt feloldja a cink és a titán felületén levő oxidréteget, másrészt megvédi a cinket és a titánt az oxidációtól, így biztosítva a titán gyorsabb és hatékonyabb ötvöződését a cinkbe. A **24. ábrán** a kísérleti cellát és a fűtésére használt kemencét mutatom be.



24. ábra: A kiszerelt kísérleti cella, valamint a fűtésre használt ellenállás fűtésű kemence

A kísérlet során a méretre vágott, 547 g-os tiszta cink darabot szénüveg tégelybe helyeztem, majd beletettem az előzőleg ultrahangos zsírtalanítóval megtisztított, 2,46 g-os titánforgács darabot. A cinkdarab és a titánforgács tetejére pedig $\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{NaF}$ sókeveréket szórtam. A szénüveg tégelyt a kísérleti cellába helyeztem, majd a cellát az ellenállás fűtésű kemencébe tettem. A kemencébe helyezett kísérleti cellát 1 órán keresztül $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on

szárítottam, miközben a cella folyamatosan vákuum alatt volt. Ez idő alatt a cellában maradt pára el tudott párologni, így az a mérést nem befolyásolta. Egy óra elteltével a vákuumnak $2-3 \times 10^{-2}$ mbar érték alatt kellett lennie, ellenkező esetben még 1 óra szárítást kellett volna alkalmazni. A megfelelő vákuum-érték teljesülése esetén a hőmérsékletet $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ról $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra emeltem, valamint elindítottam a hűtővíz-keringetést, amely a kísérleti cella záróegységének (elsősorban a tömítéseknek) a védelmét szolgálta. A megemelt hőmérsékletet ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1 órán keresztül tartottam, folyamatos vákuumozás közben. Ezután a kísérleti cellát argonnal árasztottam el, majd újra vákuumot hoztam létre, végül ismét argon védőgázzal töltöttem meg a cellát, ezzel biztosítva, hogy valóban tiszta argon atmoszféra legyen a kísérleti cellában. Az argonos védőatmoszféra létrejöttékor a hőmérsékletet megemeltem $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra, és 1 órán keresztül hűtőt tartottam ezen a hőmérsékleten. Az egy órás, $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hevítés elteltével argon atmoszféra alatt hagytam lehűlni a cellát szobahőmérsékletre, majd szétszereltem, a szénüveg tégelyt kiemeltam. A kísérlet végén kapott cinktömböt, tetején a megszilárdult fedősóval a **25. ábrán** láthatjuk.



25. ábra: A cinktömb a védősóval, valamint anélkül

Nagyon fontos eredmény, hogy a titánforgács láthatóan nem oldódott fel teljesen, hanem a cinktömb felületén, egy darabban megmaradt és „befagyott”. Ez látható a **25. ábra** jobb oldali fotóján. Mivel a titánforgács nem teljesen oldódott fel a cinkben, így lehet, hogy az 1 órás hűntartás nem volt elég a feloldási/ötvözési folyamatok befejezéséhez, amit tovább rontott, hogy ennél a kísérletnél nem tudtam keverést alkalmazni. Ami viszont valószínűbb, hogy a titánforgács közelében telített/túltelített titánoldat keletkezhetett a cinkben, ami lassította a forgács további oldódását, vagy pedig a két fém határfelületén/annak közelében egy rosszul oldódó Ti-Zn intermetallid keletkezett, ami szintén lassíthatta az oldódást. Az ICP-mérés alapján megállapítottam, hogy az ötvözés elégséges mértékben végbement, viszont az 4.3.1. fejezetben bemutatott ötvözésnél nem hatékonyabb, viszont bonyolultabb eljárás.

4.3.3. A horganyfürdő ötvözése titán tartalmú sóval (K_2TiF_6) és Ti-forgáccsal védőgázos mérőcellában

Az előzőekben bemutatott ötvözási eljárások mellett kipróbáltam olyan más titán-ötvözést is, amikor a fémes titán sóolvadékön keresztül kerül át a Zn olvadékba. Az átvitel sebessége növelhető, ha a sóolvadék titán-tartalmú K_2TiF_6 sót is tartalmaz [56, 57].

Előkísérletként meggyőződtem arról, hogy a tiszta horganyfürdő titán-tartalmú K_2TiF_6 sóval nem lép kémiai cserereakcióba. Ezt valószínűsíti, hogy a $2Zn + TiF_4 = Ti + 2 ZnF_2$ cserereakciót kísérő standard Gibbs energiaváltozás erősen pozitív [58]. Az olvasztást és az ötvözést a 4.3.2. fejezetben bemutatott mérőcellába, a szintén ott bemutatott hevítési programmal oldottam meg. A különbség csupán annyi volt, hogy ebben a kísérletben nem kizárólag a fent említett háromféle sóból álló (NaCl+KCl+NaF) sókeveréket használtam, hanem ebbe volt belekeverve a titán-tartalmú K_2TiF_6 só is. Az ICP-elemzés kimutatta, hogy a kísérletben kapott cinktömb nem tartalmaz titánt, tehát önmagában a fenti cserereakció nem megy végbe.

Ezek után a fenti rendszerhez fémes titánt is adagoltam úgy, hogy az kizárólag a sókeverékkel érintkezzen, a cinkolvadékkal pedig ne. Ezt úgy valószínűsítettem meg, hogy elektromos ellenállást mértem a forgács és a tégely + cink + sóolvadék között. Abban a pillanatban, amikor a forgács érintkezett a sóolvadékkal, egy áramkör jött létre, s annak ellenállása a végtelenről csökkent egy véges értékre, amely esetében kb. 100 és 1000 Ohm között volt. Ezután egy vonalzó segítségével továbbengedtem a forgácsot kb. 5-10 mm-rel, attól függően, hogy mennyi volt a forgács hossza. Fontos volt minél pontosabban beengedni a titánforgácsot, hiszen csakis és kizárólag a sóolvadékkal volt szabad érintkeznie, az olvadt cinkkel nem.



26. ábra: A kísérleti cella az összerakás előtt a belógatott Ti-forgáccsal

Célom volt, hogy a fémtitán és a K_2TiF_6 sót is tartalmazó sókeverék között csere-reakció játszódjon le, melynek köszönhetően a négy vegyértékű titán helyett három- (vagy két-) vegyértékű titánt tartalmazó só keletkezik a $3 \cdot Ti^{+4} + Ti = 4 \cdot Ti^{+3}$ vagy $Ti^{+4} + Ti = 2Ti^{+2}$

reakcióknak köszönhetően. Ennek következtében a három- és kétvegyértékű titánionok a cinkolvadék felületéhez diffundálnak, majd ott a fenti reakciók az ellentétes irányban játszódnak le, aminek hajtóereje a Ti erősen negatív oldódási Gibbs energiája a Zn olvadékban (lásd a 5. fejezetben). Az így keletkező Ti feloldódik a Zn-ben, így valósul meg az ötvözés. Az ICP-analízist ebben az esetben is elvégeztem, amely kimutatta, hogy a számított titán-koncentrációt nem sikerült elérni, a várt 0,2%-os Ti-koncentráció helyett csupán 0,1% volt a vizsgált cinktömbben. Ez azért van, mert keverés híján a Ti^{+3} ionok túlságosan lassan diffundálnak a sóolvadék rétegen keresztül a Zn olvadék / sóolvadék határfelülethez.

4.3.4. A titánötvözeses kísérlet eredményeinek összefoglalása

A színező tűzihorganyzás témájában folytatott szakirodalmi kutatás során minden esetben azt tapasztaltam, hogy a kísérletekhez alkalmazott horganyfürdőket valamilyen Zn-Ti mesterötvözet segítségével állítják elő. Ezért doktori kutatásaim egyik céljaul tűztem ki, hogy kifejlesszek egy olyan ötvözési módot, amellyel a titán megfelelő kihozattal és gazdaságosan ötvözhető a cinkbe.

Ötvözési kísérleteimet három fő részre osztottam, amelyek az alkalmazott ötvözőben, és az ötvözés technológiájában különböztek egymástól. Ezek szerint megkülönböztettem:

- ötvözés forgács formájában lévő fémtitánnal levegő atmoszférában, keverés mellett,
- ötvözés forgács formájában lévő fémtitánnal vákuumozható kísérleti cellában, sóolvadék alatt, keverés nélkül,
- ötvözés titán-tartalmú sóval (K_2TiF_6) és fémtitánnal vákuumozható kísérleti cellában, keverés nélkül.

Az ötvözési kísérletek eredményességét minden esetben a kapott cink minta titán-tartalmának ICP-elemzésével állapítottam meg. A fent bemutatott eredmények alapján megállapítottam, hogy a cink titánnal történő ötvözésének leggyorsabb módja a fémtitánnal, esetünkben titánforgáccsal történő ötvözés levegő atmoszférában, keveréssel. Ezen technológia során azonban a Zn-fürdő felületén TiO_2 -réteg keletkezett, ami némi Ti-veszteséghez vezetett. Ezt sikerült kiküszöbölnöm oxigénmentes közegben, sóolvadék alatt való ötvözéssel. Lévén azonban, hogy a rendelkezésemre álló rendszerben nem volt lehetőségem az olvadék keverésére, az ötvözés ekkor túlságosan lassan ment végbe. Ha a keverést ebben az esetben is biztosítottuk volna, várhatóan ez az ötvözési módszer lenne az előnyösebb, hiszen csökkenne a Ti-veszteség és ezzel pontosabbá válna a Ti-koncentráció beállítása is.

4.4. A kísérleti horganyzóval elvégzett saját kísérleteim

Ahogy az 4.2. fejezetben bemutattam, doktori kutatásaim során megterveztem és megépítettem egy olyan kísérleti (labor) horganyzó berendezést, amely segítségével különböző változó paramétereket alkalmazva, saját színes horganylemezeket tudtam előállítani. Ennek az elsődleges célja volt, hogy azokat a hiányzó technológiai lépéseket, nélkülözhetetlen gyártási paramétereket, amelyeket a feltárt szakirodalmakból nem tudtam meg, azokat kísérleti úton meghatározzam. Ilyen volt többek között a reprodukálhatóság, a mintadarabok mozgatása a horganyfürdőbe, vagy akár a horganyzás hőmérsékletének hatásai a kialakuló bevonatra. A következőkben a felület előkészítéstől egészen a kész horganyzott lemezig mutatom be az elvégzett kísérleteimet, mely során kb. 200 db mintalemezt horganyoztam. A kísérleteket ötvözetlen, vagy pedig ~0,15 tömeg% titánt tartalmazó horganyfürdőben végeztem el, mely ötvözetet az 5.3. fejezetben bemutatott módon állítottam elő.

Az 5.1. fejezetben bemutatott DC01-es acéllemez feldarabolását követően felület előkészítést végeztem a már szintén bemutatott kezelőoldatokkal. Az ipari darabáru horganyzás száraz eljárás technológiájával megegyezően három fajta oldatot használtam az alábbiak szerint:

- **Hideg zsírtalanító;** az oldatban 5 perces kezelési idővel zsírtalanítottam a lemezminták felületét, majd csapvizes öblítést végeztem,
- **Páclé;** 25-37 tömeg%-os sósav, amelyben a zsírtalanításhoz hasonlóan szintén 5 percig kezeltem, majd a pácolás után is csapvízben öblítettem a lemezeket,
- **Flux;** cink-klorid és ammónium-klorid sóoldata, amelyben 1 percig tartottam a lemezdarabokat.

Fontos technológiai módosítás, hogy a fluxolást követően nem egy külön szárítókemencében végeztem a lemezek szárítását. A flux oldatból kivett mintát rögzítettem a horganyzó berendezés mintatartójába, így a lemez közvetlenül a horganyfürdő felett helyezkedett el. A horganyfürdő által biztosított magas hőmérsékletet kihasználva szárítottam le a lemezek felületét, így egy nagy energiaigényű technológiai lépést iktattam ki a horganyzási technológiából. A kísérletek során több féle variációban kipróbáltam a felület előkészítést, például a zsírtalanítási és pácolási folyamat idejének duplázása, triplázása, de a horganybevonat kialakulásának szempontjából nem tapasztaltam különbséget az általam alkalmazott 5 perc zsírtalanítás – 5 perc pácolás – 1 perc fluxoláshoz képest.

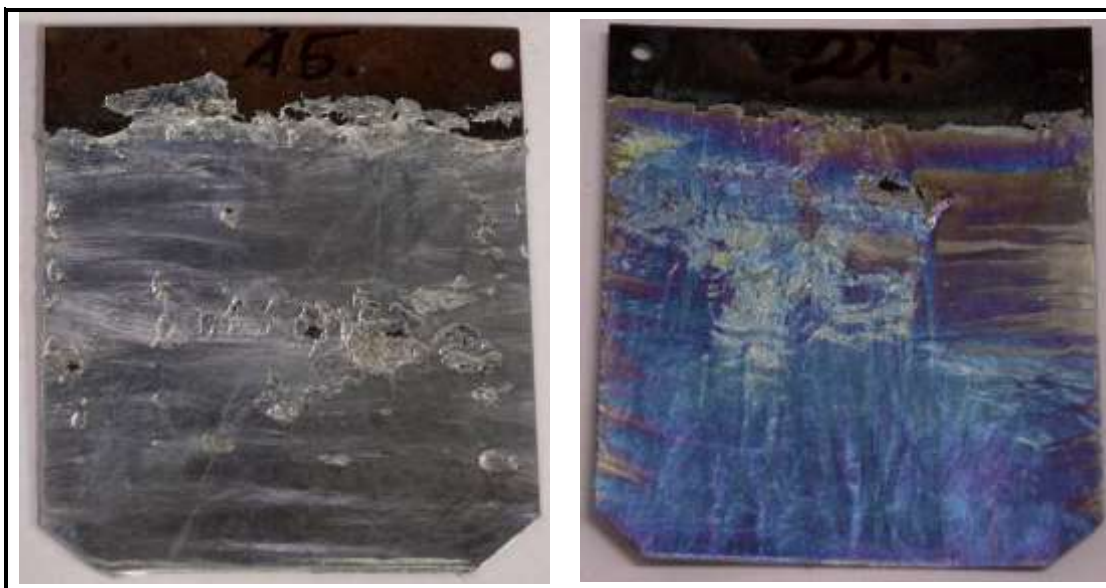
A felület sikeres előkészítése után fontos technológiai ismerethiány volt, hogy nem találtam leírást a horganyzásra kész acéllemez horganyfürdőbe történő bemeztetésének és a meztési idő eltelté utáni kiemeztésének módjára. Ennek megoldására elsősorban azt kellett meghatároznom, hogy milyen sebességgel történjen a darabok mozgatása. Ennek hiányában mind az ötvöztés nélküli, mind a titánnal ötvöztött horganyfürdőben problémát jelentett a megfelelő felületi minőségű darabok előállítása. Az egyenletes mintalemez mozgatási sebességet egy egyenáramú elektromotorral oldottam meg, amelyet egy labor tápegységgel működtettem. A változtatható feszültségnek köszönhetően a motor fordulatszám, ezzel együtt a mozgatási sebesség változtatható volt. Kísérleteimhez három különböző beameztési/kiemeztési sebességet alkalmaztam, amelyet saját mérés alapján határoztam meg a motort működtető feszültség változtatásával:

1. 10 mm/s
2. 20 mm/s
3. 30 mm/s

A lemezminták mozgatási sebességének meghatározását követően megválasztottam a megfelelő meztési időt is. Ennél a paraméternél meg kellett különböztetnem az ötvöztetlen, valamint a titánnal ötvöztött horganyfürdőnél alkalmazott meztési időket. Szakirodalmi kutatásaim során utalást találtam ugyanis arra [37], hogy a titánnal való ötvöztés miatt növelni kell a meztési időt a megfelelő bevonat eléréséhez, mivel a titán, inhibáló tulajdonságának köszönhetően, jelentősen lassítja az intermetallikus fázisok kialakulását. Ebből kiindulva nem használhattam a színezéses kísérleteknél a szokásos néhány másodperces meztési időt. Ezek alapján, hasonlóan a mozgatási sebességhez, három különböző meztési időt állapítottam meg:

1. 15 s
2. 30 s
3. 60 s

Amellett, hogy meghatároztam 3 különböző mintadarab mozgatási sebességet és meztési időt, meg kellett oldanom a kihúzásnál fellépő salak okozta problémát. Ugyanis az már a kísérletek elején kiderült, hogy a meztési idő végén, a kiemeztéskor a lemez magával húzza a horganyfürdő felületén lévő salakot és/vagy vastag oxidhártyát. A **27. ábrán** két példát láthatunk erre; egy titánmentesen horganyzott, ezüstsínű lemezen (balra), és egy titánnal ötvöztött horganyfürdőben készült színes lemezen (jobbra).



27. ábra: Normál módon előállított, salak és oxidfelrakódás okozta hibás felületű lemez minta normál horganyfürdőben (balra), valamint titánnal ötvözött fürdőben (jobbra)

Ennek kiküszöbölésére kifejlesztettem egy olyan eljárást, amellyel minimálisra tudtam csökkenteni a felületre történő, kiemelés közbeni oxidhártya- és salakfelrakódást. A megoldást egy olyan terelőlap/terelőlemez jelentette, amely a horganyozandó lemeznél nagyobb méretű. A terelőlapot néhány másodperccel a mártási idő letelte előtt engedtem a horganyfürdőbe, mégpedig a horganyzásra kerülő lemez felületével párhuzamosan. A salak és felületi oxid gyors elhúzása után kezdtem csak meg a lemez kiemelését, amely során a terelőlemez folyamatosan oxidhártya- és salakmentes felületet biztosított a horganyozandó lemezen. Azért hatékonyabb módszer ez annál, mintha csak egyszerűen eltávolítom a salakot a horganyfürdő felületéről, mert mind az ötvöztelen, mind a titánnal ötvözött horganyfürdő esetén gyors az oxidképződés, és a terelőlap mögött minimális nagyságú a horgany mennyisége. Éppen ezért kisebb az oxidképződés lehetősége, valamint annak a lemezre történő feltapadása.

Kísérleteim során a terelőlemezt egy ugyanolyan anyagminőségű acéllemezről alakítottam ki, mint amelyet horganyoztam. Mivel ennek a lemeznek a felületét nem kezeltem a fentebb bemutatott módon, ezért az a fürdőbe történő bemártáskor nem horganyozódott. Mozgatását és pozicionálását kézzel, egy fogó segítségével valósítottam meg, de egy esetleges ipari megoldásnál a legelőnyösebb egy olyan gépi mozgatás, amely lézeres távolságmérővel rendelkezik, így a horganyzás során alkalmazkodik a horganyozandó lemezszalaghoz, így biztosítva minden esetben az azonos körülményeket.

A **28. ábrán** egy megfelelő felületű, ötvöztelen fürdőben horganyzott (balra), továbbá egy színező tűzhorganyzással készített lemez minta fotója látható.



28. ábra: A terelőlemezzel előállított, salak és oxidfelrakódás nélküli, megfelelő területű lemez minta normál horganyfürdőben (balra), valamint titánnal ötvözött fürdőben (jobbra)

Miután meghatároztam a mintalemezek felületi előkészítésének technológiáját, a horganyfürdőben történő mozgatás módszerét, valamint a mártási idővel kapcsolatos paramétereket, a horganyfürdő hőmérsékletének befolyását vizsgáltam a kialakuló bevonatokra. Ahogyan azt a fejezet elején leírtam, a horganyzási kísérleteket kétféle horganyfürdőben végeztem; eleinte ötvözetlen, majd a színező tűzhorganyzás megvalósításához titánnal ötvözött horganyfürdőt használtam. Az ötvözetlen horganyfürdőben elvégzett kísérleteknél a hőmérséklet változtatásának nem volt befolyása a kialakuló horganybevonat felületi minőségére, szemben a kihúzási sebességgel. Megfigyeltem, hogy minél lassabban emelem ki a horganyfürdőből az acéllemezt, annál jobb minőségű lesz a bevonat felülete. Természetesen a fent említett terelőlemez használata ezeknél a kísérleteknél is nélkülözhetetlen volt a megfelelő felületi minőség elérése érdekében. A színező tűzhorganyzás esetén a felület minőségére, kiemelten a színekre a kihúzási sebességnek és a horganyfürdő hőmérsékletének együttesen volt hatása, amelyet a 6. fejezetben mutatok be.

4.5. A horganyzószimulátorral elvégzett kísérleteim (Aachen, Németország)

A színező tűzhorganyzás technológiáját az 4.4. fejezetben bemutatott, szakaszos tűzhorganyzás száraz technológiájával sikeresen kidolgoztam. Mint látható, a színező horganyzási eljárás roppant összetett, a megfelelő minőségű színes felület érdekében rendkívül szabályozott előállítási körülmények szükségesek. A szakirodalmi kutatás során

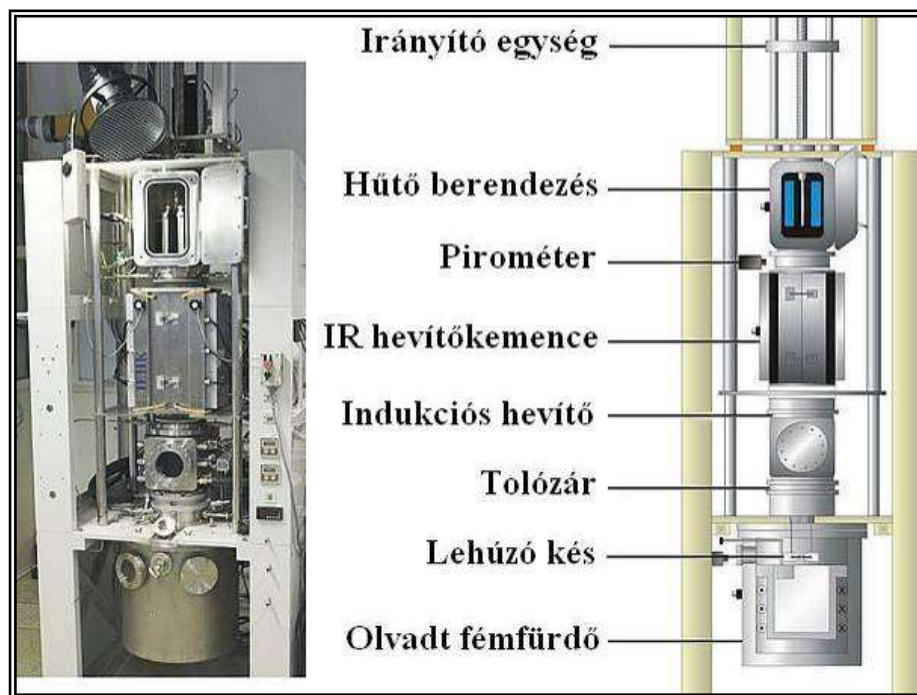
nem találtam arra való utalást, hogy a színezés miképpen valósítható meg a folyamatos szalaghorganyzás technikájával, valamint, hogy egyáltalán alkalmazható-e a színező eljárás ipari körülmények között. Ennek megállapítására az egyetlen lehetőségem az ún. horganyzó szimulátor használata volt, amely működése tökéletesen megegyezik a folyamatos szalaghorganyzás technológiai lépéseivel.

Sajnos ilyen szimulátorral Magyarországon egy kutatóintézet, vagy horganyzómű sem rendelkezik, ilyen berendezés a legközelebb az ausztriai Linz-ben, a Voestalpine Stahl kutatás-fejlesztés osztályán található. Mivel velük nem volt lehetőség együttműködésre, a németországi ThyssenKrupp Stahl dortmundi felületkezelő központját (Dortmunder Oberflächen Centrum) igyekeztem meggyőzni a kísérletek megvalósításának érdekében. Bár a téma tetszett nekik, túlterheltség miatt ők sem tudtak partnereink lenni. Javasolták, hogy forduljak az aachen-i egyetem Vaskohászati Intézetéhez (*Lehrstuhl und Institut für Eisenhüttenkunde*), mivel ők is rendelkeznek horganyzó szimulátorral. Az ottani intézetvezetővel történő több, mint egy éves egyeztetés, és megállapodások eredményeképpen két napot kísérletezhettem Aachen-ben a Rhesca típusú horganyzószimulátorukkal. Az intézet laboratóriumában Frédéric Huber, a szimulátor kezelője, valamint Stephan Ottweiler, a berendezés technikusja segítették munkámat.

4.5.1. A horganyzó szimulátor rövid bemutatása

Az aacheni RWTH (Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule) **Rhesca** típusú horganyzószimulátora egy kb. 10 éves beszerzés eredménye, azóta folyamatos üzemben van az intézet laboratóriumában. Érdekesség, hogy a berendezés használatának 10 éve alatt soha nem foglalkoztak színező tűzihorganyzással. A szimulátor fontos eszköze a folyamatos szalaghorganyzás technológiai fejlesztésének, mivel a berendezésnek köszönhetően ugyanolyan körülmények között lehet acéllemez horganyozni, akár csak a folyamatos gyártáson, jelentősen megkönnyítve ezzel a kísérleti fejlesztések lehetőségét. A Rhesca típusú horganyzószimulátor egy olyan laboratóriumi nagyberendezés, amely segítségével modellezhető a folyamatos szalaghorganyzás, minden változó technológiai paraméter szabadon változtatható. A berendezéssel olyan minőségű horganyzott acéllemez-próbák állíthatók elő, amelyek más körülmények között nem lehetségesek.

A szimulátor felépítését, működési egységeit a **29. ábrán**, az aacheni berendezést a **30. ábrán** mutatom be.



29. ábra: A Rhesca típusú horganyozószimulátor felépítése

4.5.2. Az elvégzett kísérletek bemutatása

A kísérletekhez az általam beötvözött, 0,24 tömeg% titánt tartalmazó horganyolvadékot használtunk. A beötvözött cinktömböket a berendezés saját tégelyében olvasztottuk meg, majd nitrogén védőgázos atmoszféra alatt tartottuk az erős oxidációs képesség miatt. A készre vágott, és zsírtalanított St12-es anyagminőségű próbalemezre ráforrasztunk egy hőelemet, behelyezzük a berendezés mintatartójába, majd levákuumozzuk a munkateret. A berendezésnek külön szoftvere van, abban lehet programot írni, a miénk a következőképpen nézett ki: A lemezt a nitrogénnel töltött mérőcellában 90 s várakozási idő után a berendezés infravörös melegítőrendszere gyors sebességgel (kb. 10-15 s) 800 °C-ra melegítette fel, majd nitrogénnel irányítottan lehűtöttük a horganyfürdő hőmérsékletére, ami esetünkben 460 °C volt. Ezt követően pár másodperces hőntartás következett 460 °C-on, majd a darab a mozgó egység segítségével elindult lefelé. Mivel az olvadék védőatmoszféra alatt volt, ezért a berendezés kamrájától egy tolózár választotta el. Amikor a darab horganyzására sor került, a tolózár kinyílt, a salakoló berendezés salak- és oxid mentesítette az olvadék felületét, majd a lemez bemerült a horganyfürdőbe. A kísérleteink elején az általuk leginkább alkalmazott 3 s volt a mártási idő, amely eddigi kísérleteim alapján kevésnek bizonyult. Néhány nem megfelelő felületi minőségű darab (amikor a bevonat sok helyen nem tapadt a felületre) után a mártási időt módosítottuk 30, 60 majd 90 másodpercre, így már megfelelő felületi minőségű bevonatot kaptunk. Az összes kísérlet alapján megállapítottam, hogy az

optimális merítési idő a 30 s. A merítési idő elteltével a darabot egyenletes sebességgel emelte ki a mozgó egység az olvadékból, a nitrogénes lehúzó kés leválasztotta a felesleget, majd a kiindulási pozícióban nitrogénes gyors hűtés segítségével hűlt le a lemez.



30. ábra: Az aacheni Rhesca típusú horganyzószimulátor

A fent leírt horganyzási eljárás viszont nem volt számomra megfelelő, hiszen számos technológiai lépésben használt a berendezés nitrogént, meggátolva ezzel a horganyzás egyik lényegét, a színeződést. Megoldandó feladat volt tehát, hogy a nitrogén helyett oxigén kerüljön a rendszerbe. Az oxigénnek a rendszerbe való juttatása igen bonyolult feladatnak bizonyult, mivel a berendezés alap esetben oxigén-mentes atmoszférával dolgozik. A horganyfürdő felől nem lehetett kiiktatni a nitrogén védőatmoszférát, mert abban az esetben intenzív salakképződés indult volna meg. Továbbá, ahogyan azt már írtam is, a lemezt közvetlenül a horganyzás előtt nitrogén atmoszférában hevítik fel, ezért ha az olvadék felett normál levegő atmoszféra van, akkor az előmelegített lemez horganyzás előtt hirtelen újra oxidálna, horganyzásra pedig kizárólag az oxidmentes felület alkalmas. Ezen felül a nitrogénes lehúzó kést is kénytelenek voltunk kiiktatni, mert műszaki nehézségek miatt nem volt lehetséges azt átállítani levegősre. A horganyzást követő nitrogénes hűtést szintén kikapcsoltuk, hiszen az oxigénmentes atmoszféra ellehetetleníti a színeződés létrejöttét. Így a darab magától hűlt le, kb. 5 perc alatt 100 fokra, ekkor kivethető volt a mintatartóból és levegőn hűlt tovább (bár ekkor ennek már nem volt jelentősége a színekre).

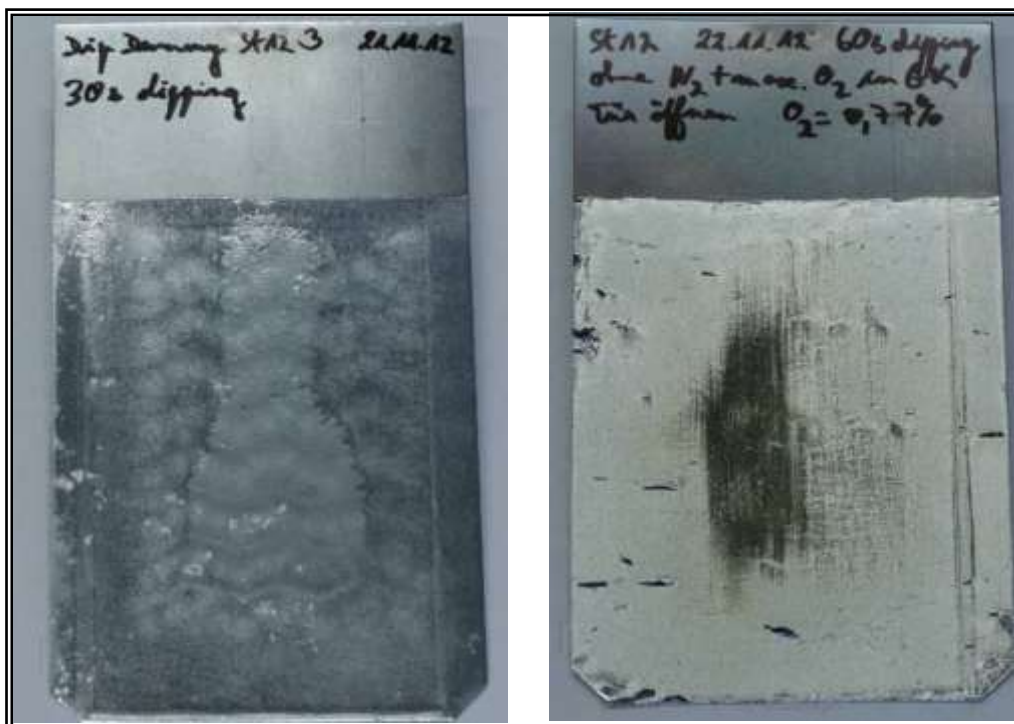
A fent felsorolt technológiai lépések módosításával és kiiktatásával elértük, hogy a darab színeződjön, enyhén sárgás lett. A színárnyalat erősítése érdekében felszereltünk a berendezésre két szelepet, amelyeket a lemez horganyfürdőbe történő merüléskor kinyitottunk, így levegő áramolhatott a hűtőcellába (ezzel együtt megszűnt a vákuum).

Amikor a darab kiemelkedett az olvadékból, akkor már (többlet) levegő is volt a rendszerben, aminek eredményeképpen élénkebb sárga árnyalatot tudtunk elérni. Következő lépésben megemeltük az olvadék hőmérsékletét 460-ról 500 °C-ra, hiszen a Miskolci Egyetemen végzett saját méréseimnél a hőmérséklet emelésével tudtam a sárgától eltérő színárnyalatokat elérni. Sajnos a szimulátor hőmérsékleti határai miatt a horganyfürdő hőmérsékletét nem tudtuk 500 °C felé emelni, így a sárgán kívül más színt nem értünk el.

A kísérletsorozat végére találtunk egy olyan paraméter-együttest, melyek alkalmazásával elfogadható minőségű sárga bevonatot kaptunk, és ami a legfőbb: a horganyzási paraméterekkel reprodukálható volt a folyamat. A sikeresen reprodukálható aranysárga horganybevonatot a következő paraméterekkel értük el:

- Olvadék hőmérséklete: **460 °C**
- Mártási idő: **30 s**
- Nitrogén-koncentráció: **minimális**
- Oxigén-koncentráció: **0,77 %**
- Kihúzás sebessége: **20 mm/s**

A **31. ábrán** egy nem színeződött, ezüst mintadarab (balra), valamint egy aranysárga színű horganybevonatú lemez (jobbra). Az elvégzett kísérletek pontos paramétereit, valamint a kapott bevonatok minősítését az **2. melléklet** tartalmazza.



31. ábra: A Rhesca horganyzószimulátorral előállított lemezminták; balra: nem színeződött, jobbra: sárga színű

4.6. A kiértékelésre alkalmazott vizsgálótechnikák és vizsgálóberendezések bemutatása

4.6.1. A Zeiss Axio Vision sztereomikroszkóp

(Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem)

Az elkészített lemezminták felületéről a Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet anyagvizsgáló laboratóriumában vettem fel fénymikroszkópos képeket a Zeiss Axio Vision típusú mikroszkóppal (**32. ábra**). A felvételeket kétféle eljárással készítettem:

- Sötét látóterű (dark field)
- Világos látóterű vizsgálati eljárással (bright field)

Sötét látóterű megvilágításnál csakis a szerkezeti elemek visszaverődéséből szóródó fényhullámok juthatnak az objektívba. Az objektívba csak azok a fénysugarak juthatnak be, amelyek a tárgy felületén törést szenvednek. A mikroszkóp optikai tengelyére merőleges hullámfrontú fénysugarak nem jutnak be az objektívba, mivel az optikai útban egy átlátszatlan takarólemez található. A sötét látóterű visszavert fényű megvilágítás félig átlátszó minták repedéseinek, pórusainak és szemcsehatárainak feltárásához hasznos.

A világos látóterű üzemmódban a mintáról visszaverődő fénysugarak közvetlenül jutnak be az objektívba. A visszavert fényű mikroszkópiát elsősorban nem átlátszó mintákhoz használják. Egy anyagot akkor tekintenek nem átlátszónak, ha vékony, kb. 25 mikrométeres (polírozott vagy sem) keresztmetszete a 450 és 650 nm közötti látható fény tartományában nem átlátszó. Az ilyen anyagok, pl. fémek, szén, fa, salak, kőzet, műanyagok, ötvözetek, kompozitok felületének különböző magasságú alkotói a fény elnyelésének mennyiségében különböznek, ill. az egyes eltérő fénytörésű fázisai jelennek meg a mikroszkópban [59].



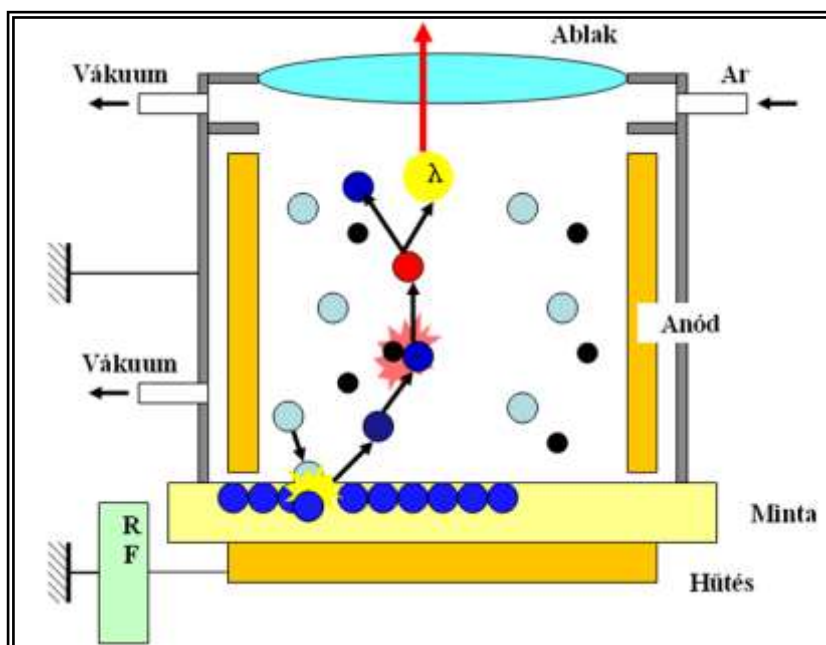
32. ábra: A mikroszkópos vizsgálatokhoz használt Zeiss Axio Vision sztereomikroszkóp

4.6.2. A GD-OES mélységprofilelemző bemutatása

(Metallurgiai és Öntészeti Intézet, Miskolci Egyetem)

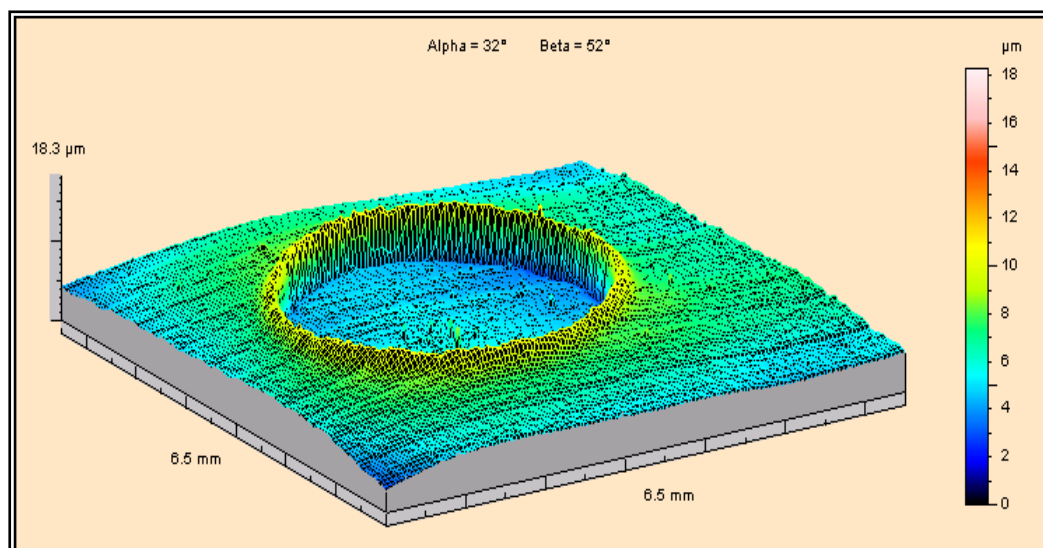
A **GD-OES** nem más, mint az angol „**Glow Discharge Optical Emission Spectrometry**” (vagy német nyelvterületen: „**Glimmentladungspektrometrie**”), vagyis a **kődénykisüléses optikai emissziós spektrometria** [60]. A mérés a spektrometria elvén alapszik: az argonplazmával bombázott mintáról atomok porlasztódnak le, majd a plazmába bekerülve gerjesztett állapotba kerülnek, ezáltal fényt bocsátanak ki, amelynek hullámhosszát és intenzitását detektáljuk. A GD berendezésnél a detektálást a poli-, és a monokromátorral végezzük. [61]. A keletkező fényt az optikai emissziós spektrométer rácására vezetjük, ahol megtörténik a hullámhossz szerinti felbontás. Ezután egy kör területén elhelyezett, meghatározott számú detektorokkal azonosítjuk az elemeket.

A GD-OES elemzés lényege, hogy az atomok egy tökéletesen szabályozható plazmakisülés következtében porlasztódnak a felületből. Az eljárás előnye, hogy ez a plazmakisülés nem magas hőmérsékletű plazma, hanem hideg, melynek következtében a gerjesztés és a porlasztás külső paraméterekkel pontosan kézben tartható és szabályozható. A vizsgálandó mintának kicsinek, felületének teljesen síknak és simának kell lennie. Lényeges az alkalmazott feszültség, valamint RF-módban a rádiófrekvencia nagysága. Ha mindezek a paraméterek megfelelőek, megindul a plazmakisülés [61]. Ezt, valamint a gerjesztőforrás felépítését láthatjuk a **33. ábrán**.



33. ábra: A GD-OES berendezés gerjesztőforrásának felépítése [62]

A plazmakisülés következtében egyre több atom porlasztódik ki a felületről és helyükön egy úgynevezett **kráter** keletkezik. Minél tovább tart a kisülés, annál mélyebb a kráter és annál mélyebb rétegekből kerülnek atomok a világító plazmába. [63] A **34. ábrán** egy kráter háromdimenziós felépítését láthatjuk.



34. ábra: Egy kráter háromdimenziós felépítse [63]

A méréseket a Metallurgiai és Öntészeti Intézet Horiba Jobin Yvon GD-Profilér 2 típusú berendezésével végeztem. Műszaki paramétereit a **8. táblázatban** mutatom be.

8. táblázat: A HJY GD Profiler 2 típusú GD-OES berendezés főbb műszaki paramétereit

HORIBA Jobin Yvon GD PROFILER 2 Spektrométer főbb műszaki paramétereit	
POLIKROMÁTOR	Paschen-Runge típusú polikromátor max. 46 csatornával
Csatornák/elemek	H, O, Cl, Fe, Mg, N, ??, C, Nb, Cu, Ag, Zr, Ni, Co, P, Ta, Ti, Fe, Sn, Mo, Ca, Al, V, Ga, Cr, W, ??, Pb, In, Ba, Cd, As, Zn, Au, B, Cu, Mn, Cr, S, Si, Na, Bi, Li, F, K
Fókusz távolság	0,5 m
Diffrakciós rács	2400/ mm
Optikai felbontás	18-25 pm minden elemre
Spektrum tartomány	110-800 nm
Optikai rendszer atmoszféra	Nitrogén
MONOKROMÁTOR	Czerny–Turner típusú monokromátor, HR 640
Fókusz távolság	0,64 m
Plazmagerjesztés	RF, 13,56 MHz
Anód átmérője	4 mm (standard)
Mélység profilelemzés	<0,2 mm
Koncentráció tartományok	100 % - 0,0001 % (elemektől függően)
Számítógépes rendszer	Quantum XP, HDD érzékelők

4.6.3. Az SNMS vizsgálótechnika bemutatása (ATOMKI, Debrecen)

A vékonyrétegek vizsgálati módszerei két csoportra oszthatók. Egyikbe tartoznak a rétegek szerkezetéről információt adó technikák, a másikba pedig a vékonyrétegek anyagi minőségét, illetve kémia állapotát meghatározó, úgynevezett spektroszkópikus módszerek. A technika fejlődésével ma már léteznek olyan berendezések, melyek egyszerre tudnak in-situ információt adni a vékonyréteg szerkezetéről, illetve kémiai állapotáról.

A tömegspektrometriás módszereknél a detektálni kívánt minta anyagát gőz- vagy gázfázisba kell átvinni. Ezt általában ionbombázással (porlasztás) szokták megtenni. A porlasztásos felületfizikai analízis nagyon fontos területévé vált az anyagvizsgálati módszereknek. A bombázó részecskék (általában Ar^+) hatására a minta felületéből emittált atomok 99%-a semleges, 1%-a töltött. Ez alapján a keltett részecskék detektálásának a szempontjából két technika különböztethető meg. Ha a kiváltott részecskék közül az ionokat direkt módon tömegspektrométerrel detektáljuk, akkor másodlagos ion tömegspektrometriáról (SIMS), ha a keltett atomokat, molekulákat másodlagos ionizáció után vizsgáljuk, másodlagos semleges részecske tömegspektrometriáról (SNMS) beszélünk. Mivel a tömegspektrométer (kvadrupól, repülési idő vagy mágneses) direkt módon csak az ionok detektálását teszi lehetővé, ezért szükség van a keltett atomok ionizációjára. Az SNMS-ben az ionkeltés és az ionizáció folyamata külön válik, és emiatt a berendezés hitelesítése egyszerű. A másodlagos ionizációt az SNMS berendezéseknél általában elektron-bombázással, de vannak olyan berendezések ahol plazmával, valósítják meg.

A debreceni ATOMKI által használt SNMS berendezésnél az utó-ionizáció rádió-frekvenciás plazmában történik. A plazma szerepe kettős: az ún. szeparált bombázó módban (SBM) ionágyúval gerjesztjük a részecskéket a minta felületéből, és a plazma csak az atomok utó-ionizációjára szolgál. A direkt bombázó módban (DBM) a plazmából származnak a bombázó ionok, valamint ez az ionizáló forrás is. Az SNMS technika működésének sajátága tehát a porlasztott semleges részecskék utó-ionizációja. Itt szétválik a porlasztás és az ionkeltés folyamata és ez megkönnyíti a kvantitatív mérések végrehajtását. Az utólagos ionizáció plazma, lézer vagy elektron-nyaláb segítségével is történhet.



35. ábra: Mélységi elemösszetétel és a felületek kémiai állapotának vizsgálatát lehetővé tevő SNMS/SIMS berendezés [64]

A 35. ábrán látható INA-X berendezés főbb elemei: a vákuumkamra és vákuumrendszer, Balzers QMG-422 16 mm kvadrupól tömegspektrométer (0-340 amu tömegtartomány), fotoelektron sokszorozó, SIMS-hez ionágyú, SNMS-hez 27 MHz RF plazmagenerátor, vezérlőelektronika és PC. A szerkezethez két száraz rotációs szivattyú (scroll pumpa) és három turbomolekuláris pumpa tartozik. Az analitikai kamra 473 K-ig fűthető. A mintamozgatás teljesen automatizált, az analizátor tér végvákuuma kisebb, mint $5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Az eszköz működéséhez az ECWR (*elektron-ciklotron hullám-rezonancia*) plazma, 27 MHz rádiófrekvenciás gerjesztéssel (induktív csatolású, max. 600 watt), statikus mágneses térrel, Helmholtz-tekercsek segítségével jön létre. A plazmakamrabeli nyomás $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, az ionenergia 100 eV-tól 2 keV-ig, az analizálható terület átmérője ~0,1 mm-től 14 mm-ig terjed, az utóbbi a blende átmérőtől függ. A detektáló rendszer a minta felületéhez képest 45°-os szögben álló ionoptikából, a kvadrupól tömegspektrométerből, és a szekunder elektronsokszorozóból áll, amiben az ionszámlálás történik. A berendezés legfontosabb paramétere és jellemzője a mélységi feloldás. Megfelelő beállításokkal, azaz alacsony bombázó ion-energiával (~100 eV) és homogén-ionnyalábbal extrém kis mélységi feloldás érhető el (≈ 2 nm). [65]

4.6.4. A CIE-Lab (Hunter-rendszerű) színmérés elvi alapjai (Kerámia és Polimermérnöki Intézet, Miskolci Egyetem)

Az elkészített színes acéllemezek kiértékelésének egyik módja a színek mérése, a színtónusok pontos meghatározása volt. A színmérés feladata volt, hogy a fénysugarak által keltett színérzetet rendszerbe foglalja, és azt az érzettel arányosan számokkal jellemezze. Színeknek nevezzük a szemünkbe jutó 380-760 nm hullámhosszúságú elektromágneses sugárzást, amely a tudatunkban a szín érzetét kelti [66]. A színmérésnél Grassmann első törvényét vettem alapul, miszerint „Egy szín jellemzéséhez (megadásához) három egymástól független adat szükséges és elégséges.” A három adatra azért van szükség, mert a színlátás háromféle csapocskához kapcsolódik. Az adatoknak egymástól függetlennek kell lennie, ami azt jelenti, hogy két adatból semmiféle matematikai összefüggéssel ne lehessen meghatározni a harmadikat, vagy pl.: olyan három alapszín használjunk, amelyek egymásból nem keverhetők ki. [67]

Különböző színmegadási módok egymástól nagyon különböző színhármasokkal jellemezhetik ugyanazt a színt.

A legszemléletesebb a következő három mennyiség alkalmazása:

- színárnyalat (színezet)
- telítettség
- világosság

A színárnyalat legtöbbször azzal a szóval jellemezhető, ahogy a színt hívjuk, pl.: piros, lila stb. A telítettség azt jelenti, hogy mennyire tiszta a szín. Ha egy szín telített, akkor fehértartalom nincsen. Minél nagyobb a fehértartalom, a szín annál telítetlenebb. A világosság a három csapocska ingereltség fokainak összegével jellemezhető.

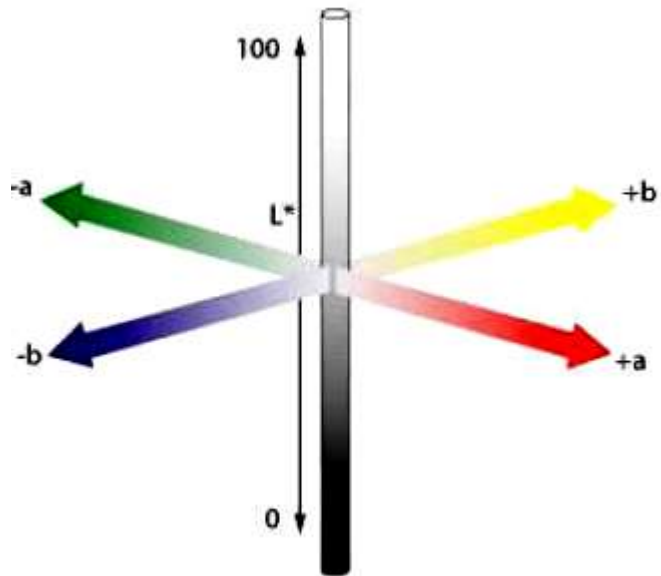
Ahogy a többi színrendszert, úgy a „Lab” eljárást is a Nemzetközi Világítástechnikai Bizottság (Commission Internationale de l'Éclairage) szabványosította, amely hazánkban is szabványként fogadott el. Ez a rendszer 3D-s színtérben elhelyezett koordinátákkal (L^* , a^* , b^*), színponttal jellemzi a minták színét. A színezet értékeit két vízszintes, egymásra merőleges tengelyen ábrázolja: a vörös ($a^* = 0$ és $+100$ között), a zöld ($a^* = 0$ és -100 között), a sárga ($b^* = 0$ és $+100$ között) és a kék ($b^* = 0$ és -100 között). Az ezekre merőleges függőleges tengelyen a világosság (L^* - lightness) számértéke szintén 0 (fekete) és 100 (fehér) között változik. Ezt a rendszert mutatom be a **36. ábrán**.

A Hunter-rendszer (CIELAB) szerinti színtranszformációs rendszert a következő képletek alapján lehet kiszámítani:

$$L = 10\sqrt{y}$$

$$a = \frac{17,5(Ax - y)}{\sqrt{y}}$$

$$b = \frac{7(y - Bz)}{\sqrt{y}}$$



36. ábra: A CIE-Lab színrendszer koordináta-rendszere [66]

ahol A és B értékek a szabvány fényforrás adta fehér pont koordinátaértékei. Az L értéke – mint a képletből is kiderül – a szín világosságát jellemzi. Az a és b értékek pedig a szín jellegére adnak közvetlen információt.

A Hunter (CIE-Lab) rendszer a szín jellege és koordinátái között a következő összefüggés van [68]:

Ha „a”	és „b”	akkor a minta az alábbi színeket tartalmazza:
pozitív	pozitív	sárgát és vöröset
negatív	pozitív	zöldet és sárgát
pozitív	negatív	vöröset és kéket
negatív	negatív	zöldet és kéket

Ha a Hunter (CIELAB)-rendszerben két színt vizsgálunk, akkor a megfelelő koordinátákat egymásból kivonva, annak jellegéből következtethetünk a szín vizuális különbségeire, amelyek a következők lehetnek [68]:

Ha a különbség	pozitív	negatív
	akkor a minta	
L	világosabb	sötétebb
a	vörösebb	zöldebb
b	sárgább	kékebb

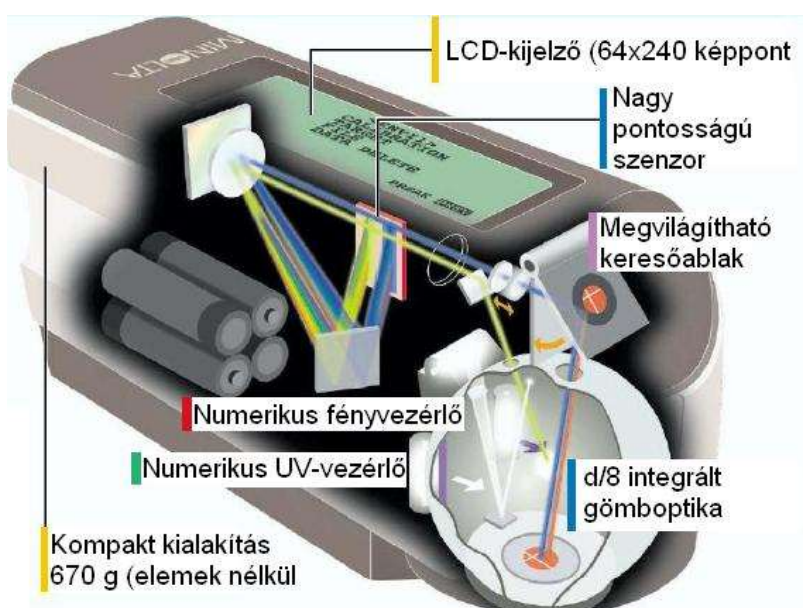
A Hunter (CIE-Lab) rendszerben számított ΔE , tehát a színekülönbség értékből a vizuális különbségekre a következők állapíthatók meg [68]:

$\Delta E < 0,20$ – észrevehetetlen,
 $0,20 > \Delta E > 0,50$ – igen csekély,
 $0,50 > \Delta E > 1,50$ – csekély,
 $1,50 > \Delta E > 3,00$ – észrevehető,
 $3,00 > \Delta E > 6,00$ – feltűnő,
 $6,00 > \Delta E > 12,00$ – erősen észlelhető,
 $\Delta E > 12,00$ – igen nagy különbség

A mérésekhez a Kerámia- és Polimermérnöki Intézet **Konica-Minolta CM-2600d** típusú berendezését használtam. A műszer technikai paramétereit a **9. táblázatban**, működési elvét a **37. ábrán** mutatom be.

9. táblázat: A Konica-Minolta CM-2600d típusú színmérő főbb műszaki paramétereit [69]

Megvilágítás módja	d/8 diffúz
Integráló gömb átmérője	52 mm
Megvilágítás mérésakor	3 pulzáló xenon lámpával
Monokromátor típusa	Diffrakciós rács
Érzékelő típusa	Szilícium fotodióda sor
Mérési idő	1,5 s
Látómező	2° / 10°



37. ábra: Az általam használt Konica-Minolta CM-2600d típusú színmérő felépítése [69]

5. A vizsgálati eredmények bemutatása

Az 5.4. és 5.5. fejezetekben bemutattam, milyen eljárásokkal, milyen műszaki megoldások segítségével állítottam elő doktori disszertációm kísérleti horganyzott lemezeit. Az elkészült, összesen 220 db lemezen hat különböző vizsgálatot végeztem el:

- Szemrevételezés,
- Mikroszkópos vizsgálat
- CIE-Lab színmérés
- GD-OES mélységprofil elemzés
- SNMS tömegspektrometriás vizsgálat
- XPS felületi analízis

A következőkben ezeknek a vizsgálatoknak az eredményeit mutatom be.

5.1. Szemrevételezés, vizuális értékelés

A mintadarabok első értékelési módszere a szemrevételezés és vizuális értékelés volt. A normál (nem színeződött) ezüst lemezeknél ez nem okozott problémát, viszont a színes lemezek értékelésére egyéni módszert dolgoztam ki. A 80x100 mm-es horganyzott acéllemezek felületén kb. 80x80 mm-es nagyságú horganyréteg alakult ki. Ezt a méretet az olvasztókemence határozta meg, pontosabban a kemencébe helyezhető szilícium-karbid tégely belső mérete. Mivel ez a lemez méret mind az ipari gyakorlatban használt, mind a horganyzó szimulátor által előállított lemezeknél kisebb méretű, nagyon nehéz volt teljesen homogén felületű bevonatot kialakítani. Éppen ezért meghatároztam egy olyan értékelési rendszert, amelyben definiáltam azt a minimális méretű területét, amelyen belül a színek a lehető leghomogénebbnek kellett lennie. Ezt a méretet a 80x80 mm-es horganybevonaton egy minimum 50x50 mm-es területnek jelöltem ki. Tehát azokat a színező horganyzott acéllemezeket tekintettem megfelelőnek, amely egy minimálisan 50x50 mm-es méretű homogén színterülettel rendelkezett. Ezt mutatom be a



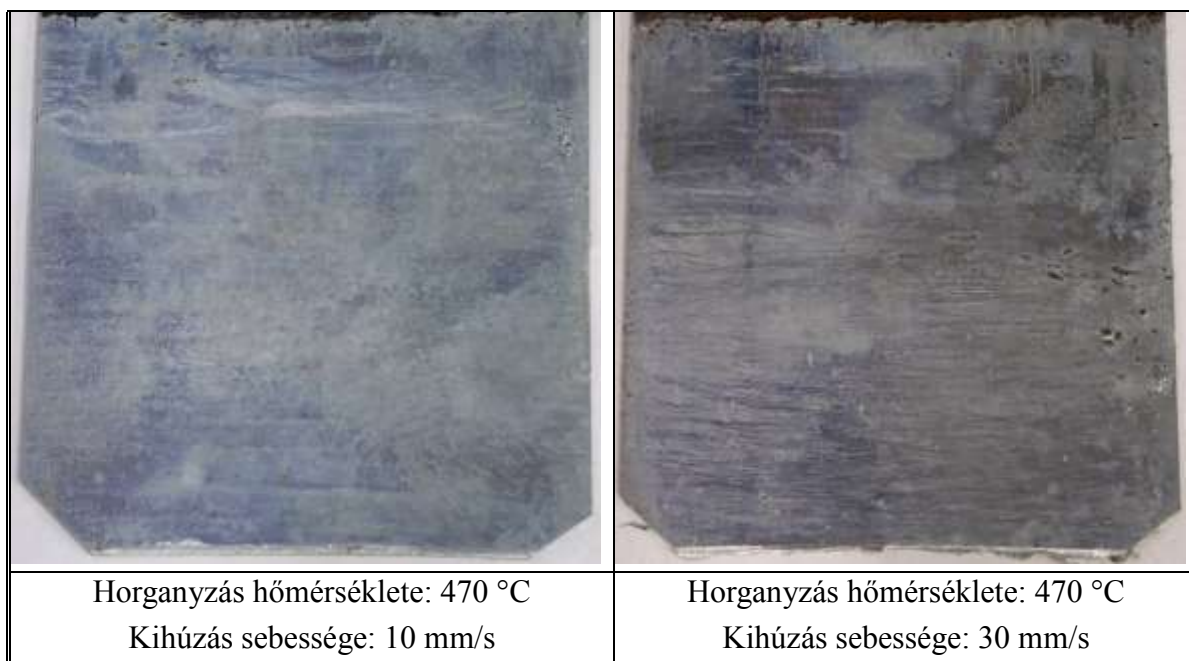
38. ábrán.

38. ábra: A színek értékelésének módszere

5.1.1. Az ötvözetlen horganyfürdőben horganyzott acéllemezek vizuális értékelése

Az ötvözömentes horganyfürdőben az ipari technológiáknak megfelelően 450 °C-on, valamint ennél alacsonyabb és magasabb hőmérsékleten is végeztem horganyzást. Emellett a horganyfürdőből történő kihúzás sebességének hatásait is vizsgáltam. A mártási idő minden esetben 15 másodperc volt, horganyzás után a darabok normál levegőatmoszférán hűltek le. Célom volt megállapítani, hogy a horganyzás hőmérsékletének és a kihúzás sebességének van-e egyértelmű hatása a kialakuló horganybevonat felületi minőségére az ötvözés nélküli (tiszt) horganyfürdőben. A **39. ábra** felvételein ezeket a lemezeket mutatom be.

Horganyzás hőmérséklete: 440 °C Kihúzás sebessége: 10 mm/s	Horganyzás hőmérséklete: 450 °C Kihúzás sebessége: 10 mm/s
Horganyzás hőmérséklete: 460 °C Kihúzás sebessége: 10 mm/s	Horganyzás hőmérséklete: 460 °C Kihúzás sebessége: 30 mm/s



39.ábra: Különböző hőmérsékleten, különböző kihúzási sebességgel horganyzott lemezek

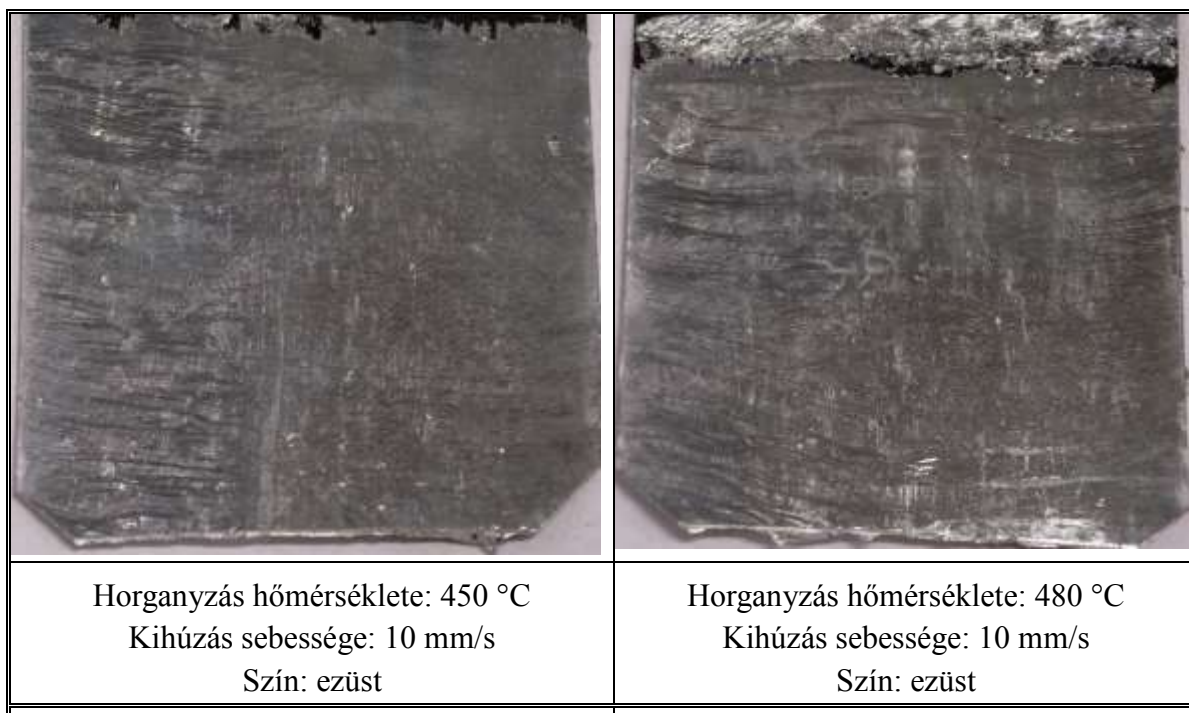
A **39. ábra** felvételein láthatjuk, hogyan változik a horganyzott lemezek felülete 440-450-460-470 °C-os horganyzási hőmérsékleten, valamint 10 és 30 mm/s-os kihúzási sebesség esetében. Ami a legfőbb és legszembetűnőbb, hogy a legszebb felületet 450 °C-on, 10 mm/s-os, tehát az általam alkalmazott legalacsonyabb kihúzási sebességen értem el. A hőmérséklet tekintetében megállapítottam, hogy a 450 °C-os hőmérséklet csökkentése nem hat előnyösen a bevonatra, mivel az szemmel láthatóan erősen foltos, egyenetlen lesz. A hőmérséklet emelésével a horganyzott felület minősége szintén erősen romlik, elsősorban az erőteljesebb felületi oxidáció miatt. A kihúzási sebesség növelésének hatását legjobban a 460 °C-on horganyzott acéllemezeken fotóin láthatjuk. Míg a 10 mm/s kihúzási sebességgel horganyzott lemez felülete egyenletes (bár oxidosabb a 450 °C-os lemezhez képest), addig a 30 mm/s-mal kiemelt lemez felülete egyenetlen, több helyen láthatóan vékony és repedezett a bevonat rajta. Ugyanez a rossz minőségű felület látható a 470 °C-on horganyzott és 30 mm/s-mal kihúzott darab felületén is, ráadásul ott még némi salakfelrakódás is van a felületen. Ez azért történhetett meg, mert a gyors kihúzási sebesség következtében a terelőlemez már nem tudta teljesen ellátni feladatát, és a horganyfürdőből kiemelkedő lemez magával húzott némi salakot is.

Az ötvözetlen horganyfürdőben horganyzott acéllemezeken vizuális értékelése során megállapítottam, hogy 450 °C-os horganyfürdőben, 15 másodperces merítési idővel és 10 mm/s-os kiemelési sebességgel érhető el a legjobb minőségű felület. Mind a horganyzás hőmérsékletének, mind a kihúzás sebességének emelésével romlik a felületi minősége.

5.1.2. A titánnal ötvözött horganyfürdőben horganyzott acéllemezek vizuális értékelése

A disszertációm alapjául szolgáló színező tűzihorganyzás, mint azt a szakirodalmi példákon keresztül láthattuk, roppant összetett eljárás. Az eddig publikált kísérletekből megállapították, hogy a kialakuló színek elsősorban a horganyfürdő hőmérsékletétől, a jelenlévő ötvözők mennyiségétől, valamint a horganyzás utáni hűléstől függ. Az elvégzett kísérletek során a horganyfürdő összetétele – kiemelten a titán koncentrációra – konstans volt, folyamatosan 0,15 tömeg% értéken tartottam. A változó paraméterek a horganyzási hőmérséklet és a kihúzási sebesség voltak, akárcsak az ötvözetlen horganyfürdőnél. A vizuális értékeléssel célom volt megállapítani, hogy a horganyfürdő/horganyzás hőmérsékletének és a kihúzás sebességének van-e egyértelmű hatása a kialakuló horganybevonat felületi minőségére, különösen a kialakuló színekre.

Kísérleteim során elsőként azt vizsgáltam meg, hogy a 0,15 tömet%-os titán tartalomnál melyik az a határhőmérséklet, amely felett már nem ezüst, hanem színes – egész pontosan sárga – felületet kapunk. Ennek megállapítására 450 °C-ról indulva 465 – 480 – 500 – 515 – 530 – 545 – 560 °C-on végeztem el a horganyzást. A kihúzást minden esetben a legalacsonyabb, 10 mm/s-os sebességgel végeztem, a mártási idő 30 s volt, horganyzás után a darabok normál levegőatmoszférán hűltek. Ahogyan azt már az ötvözetlen horganyfürdőben végzett kísérleteimnél bemutattam, a horganyzást ebben az esetben is a terelőlemez alkalmazásával végeztem. Ennek köszönhetően minden esetben megfelelő minőségű felületet kaptam. A **40. ábrán** a vizsgálat szempontjából legjelentősebb lemezek fotóit mutatom be.



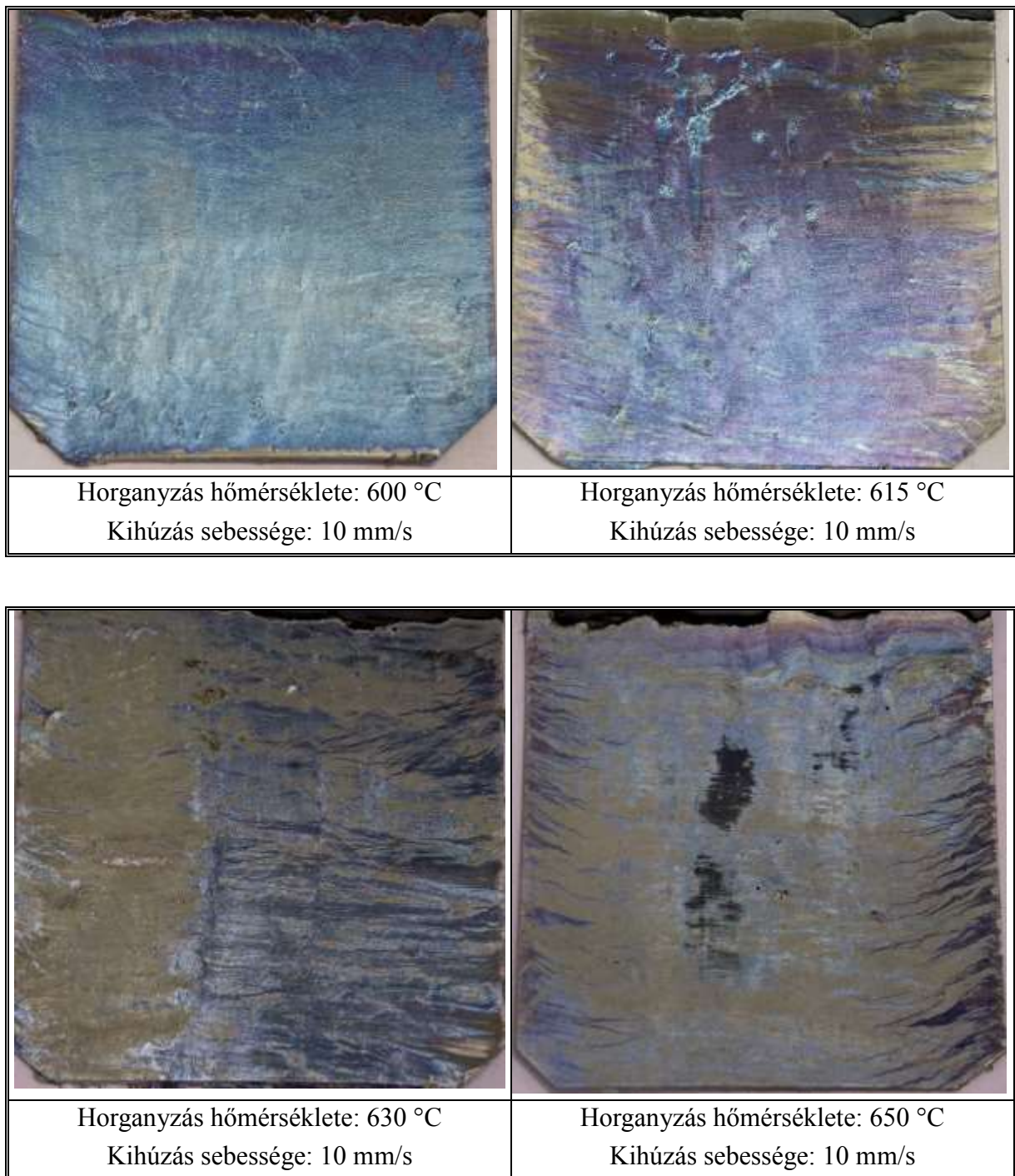
	
Horganyzás hőmérséklete: 515 °C Kihúzás sebessége: 10 mm/s Szín: Ezüst, nagyon halvány sárga tónussal	Horganyzás hőmérséklete: 545 °C Kihúzás sebessége: 10 mm/s Szín: Sárga (élénk aransárga)

40.ábra: A szín megjelenésének alsó hőmérsékleti határának meghatározására, emelkedő hőmérsékleten horganyzott lemezek

A vizsgálatok során megállapítottam, hogy 450 °C-os horganyzási hőmérsékletről indulva egészen 500 °C-ig nem történik a színek tekintetében változás, a klasszikus fémes – ezüstös színű horganybevonat alakul ki. Fontos megjegyezni, hogy megfigyeléseim alapján elmondható, hogy a titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított, de nem színeződött lemezek jóval fényesebb felületűek, mint az ötvözetlen fürdőben horganyzott lemezek. Arra, hogy ennek a jelenségnek van-e hatása a horganybevonat egyéb tulajdonságaira, a későbbi vizsgálatoknál térek ki.

Az 515 °C-on horganyzott lemez minta esetében nagyon halvány sárgás szín már megjelent a felületen, amely 530 °C-on tovább erősödve 550 °C-on vált a legteltebb aransárga színné. Megállapítottam tehát, hogy a 0,15 tömeg% titánnal ötvözött horganyfürdő esetében a sárga színárnyalat megjelenésének határ-hőmérséklete 515 °C. A legteltebb sárga színt 545 °C-on értem el. Megállapításaimat alátámasztja az is, hogy ezeket az eredményeket reprodukálhatóan elő tudtam állítani, 0,15 tömeg%-os Ti-koncentrációnál a legélénkebb, legteltebb sárga színt 545 – 550 °C-os horganyzási hőmérsékleten, 30 s-os mártási idővel értem el. A mártási idő csökkenésével a színek halványabbak voltak. A horganyzási hőmérséklet további emelésével, kb. 570 °C-on egyre inkább a lila szín jelent meg a felületen, majd 600 °C körül a kék színtónusok domináltak. Ezeket a későbbiekben mutatom be.

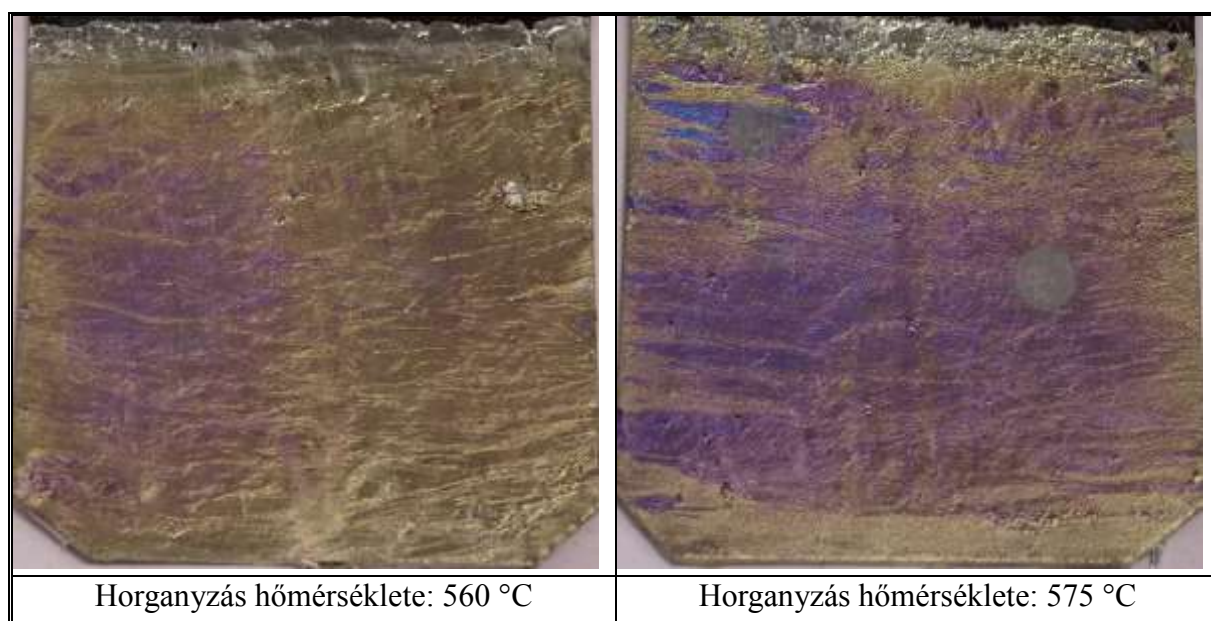
Miután sikeresen meghatároztam a szín megjelenésének alsó hőmérsékleti határát, kísérleti úton definiáltam azt a maximális hőmérsékletet is, amely alkalmazása esetén már nem alakulnak ki újabb színek, valamint a bevonat már nem megfelelő minőségű. Ennek megállapítására 600 °C-ról indulva 615 – 630 – 650 °C-on végeztem el a horganyzást. A mártási idő mindegyik esetben 30 s, a kihúzási sebesség 10 mm/s volt, horganyzás után a darabok normál levegőatmoszférán hűltek. Ezeket a lemezeket mutatom be a **41. ábrán**.



41.ábra: A szín megjelenésének felső hőmérsékleti határának meghatározása

A **41. ábra** négy felvételéről láthatjuk, hogy 600 °C-on tökéletes minőségű és színű kék horganybevonat keletkezett (bal felső). A szín egyenletes a felületen (a fénykép nem adja vissza a tökéletes valóságot), a színárnyalat élénk. 615 °C-on már láthatóan kevésbé homogén a szín eloszlása, kevésbé egyenletes és szép a felület (jobb felül), 630 és 650 °C-on pedig már teljesen értékelhetetlen a horganybevonat (alul). Ilyen magas hőmérsékleten már olyan intenzív a salakképződés, amely teljesen ellehetetleníti a megfelelő felületi minőség elérését. A 630 és 650 °C-on horganyzott lemezek fotóin látható enyhén sárgás felület nem azonos az 550°C környékén keletkező sárgával, az már a felrakódott oxidos salak. A fentiek ismeretében megállapítottam, hogy a színező tűzhorganyzás felső hőmérsékleti határa 0,15 tömeg% titánt tartalmazó horganyfürdőben 600 °C, e felett már romlik a felületi minőség. A hőmérséklet további emelése a színekre is előnytelenül hat, gyakorlatilag megszűnik a színeződés.

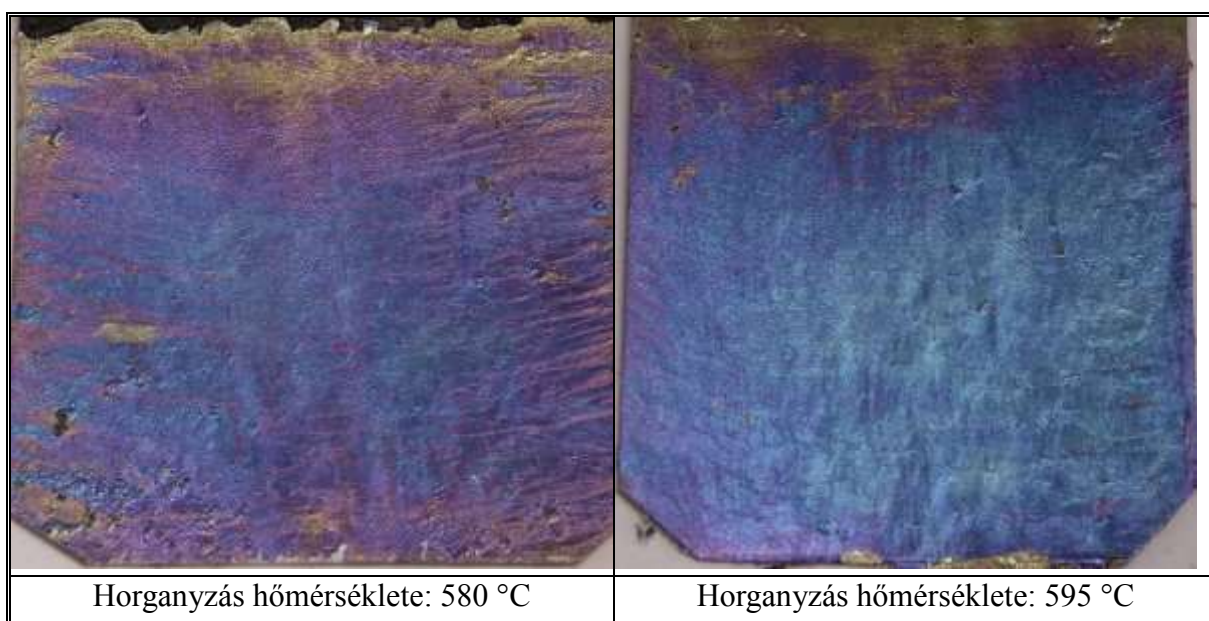
A színeződés vizsgálata során legvégül megállapítottam azokat a hőmérséklet-tartományokat, amelyeken belül az elérhető színek kialakulnak. Az eddig bemutatott eredményekből definiáltam, hogy ezüst egészen 500–510 °C-ig alakul ki, a sárga alsó hőmérsékleti határa, pedig 515 °C, de a legélénkebb sárga árnyalatokat 545 – 550 °C-on lehet elérni. Kísérleteim során megállapítottam, hogy ez az 550 °C-os hőmérséklet a sárga színtartomány felső határának is megfelel, mivel ugyanezekkel a kísérleti körülményekkel, tehát 0,15 tömeg%-os Ti-koncentrációjú horganyfürdőben, 30 s-os mártási idővel, 10 mm/s-os kihúzási sebességgel, valamint horganyzás után a darabok levegőatmoszférán történő hűtésével 560 °C-on a lemez felülete már lila foltokat eredményezett. Az igazán telt lila színt 575 °C-os horganyzás során kaptam. Ezt a két lemezmintát láthatjuk a **42. ábrán**.



42.ábra: A lila szín megjelenésének hőmérsékleti határai

Ahogy azt a szakirodalmi fejezetben is bemutattam, a lila szín kialakulásának hőmérséklettartománya igen szűk. Ezt a jelenséget saját kísérleteim is alátámasztották. Ahogy a 44. ábrán láthatjuk, a lila szín megjelenésének alsó hőmérsékleti határa 560 °C, míg a legteltebb árnyalatot 575 °C-on értem el. A horganyzási hőmérséklet tovább emelésével 580 °C-on már a kék szín jelent meg a horganyzott felületen (**43. ábra** – bal oldal), tehát kijelenthető, hogy a lila szín megjelenésének felső hőmérsékleti határa 575 °C abban az esetben, ha a horganyfürdő Ti-koncentrációja 0,15 tömeg%, a mártási idő 30 s, kihúzási sebesség 10 mm/s, horganyzás után a darabok pedig normál levegőatmoszférán hűltek le.

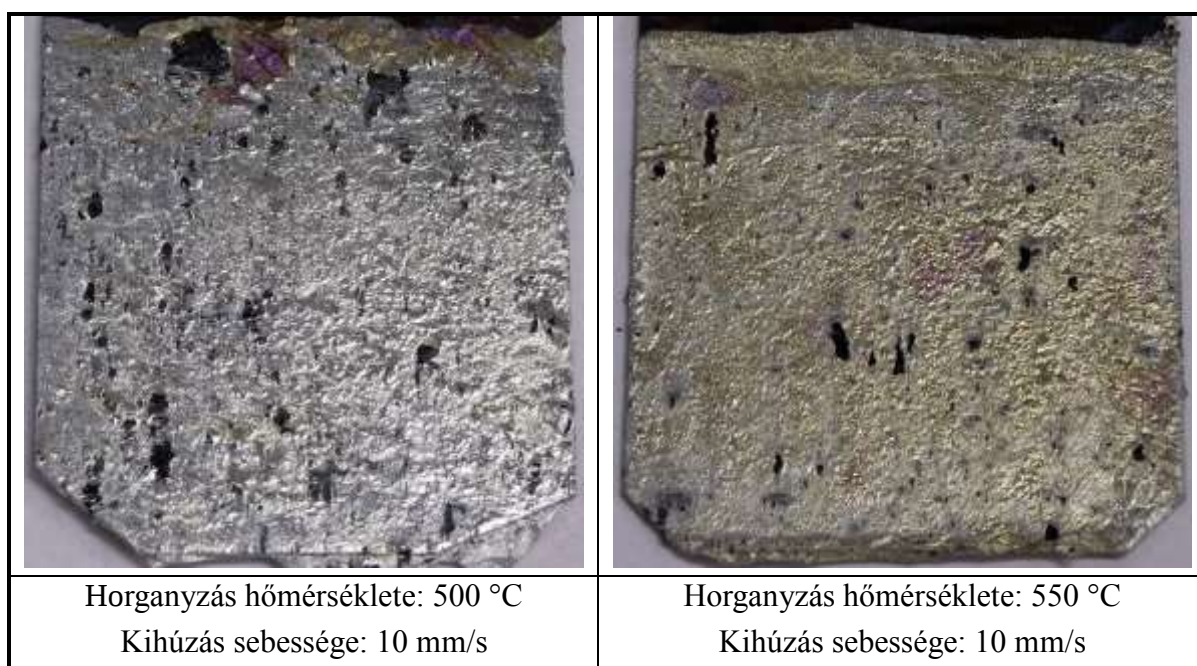
Mint látható tehát, 580 °C-os horganyzási hőmérséklet esetén már a kék szín jelenik meg, tehát ez a hőmérséklet tekinthető a szín kialakulásának alsó hőmérsékleti határának. A legélénkebb kék színt 590 - 600 °C körül értem el. Ez látható a **43. ábra** jobb oldalán.



43.ábra: A kék szín kialakulásának hőmérsékleti határai

Ahogy azt már korábban, a színek kialakulásának átlagos alsó és felső hőmérsékleti határának definiálásakor bemutattam, 600 °C felett a kék szín már nem megfelelően alakul ki, sőt 630 – 650 °C körül már ki sem alakul. Tehát ez azt is jelenti, hogy a kék szín megjelenésének felső hőmérsékleti határa 600 °C, abban az esetben, ha a horganyfürdő Ti-koncentrációja 0,15 tömeg%, a mártási idő 30 s, a kihúzási sebesség 10 mm/s, horganyzás után a darabok pedig normál levegőatmoszférán hűltek le. A kialakult színek megjelenési (hőmérsékleti) határait számos esetben vizsgáltam, tehát a fenti megállapításokat megfelelő számú elvégzett vizsgálat eredményeként tettem. Ez egyben azt is jelenti, hogy bizonyos előállítási paraméterekkel a színek reprodukálhatóak.

Jóllehet, a titán-koncentrációt konstans értéken tartottam, így határoztam meg a különböző színek megjelenésének (hőmérsékleti) határait, viszont a kísérletek utolsó szakaszában végeztem néhány mérést emelt titán-tartalmú horganyfürdőben. A titán koncentrációja ebben az esetben 0,30 tömeg% volt, melyet fémtitán (titánforgács) segítségével állítottam be. Az acéllemez felületi előkészítését a már bemutatott 5 perc zsírtalanító – 5 perc sósavas pácolás – 1 perc fluxolás módszerrel végeztem. A **44. ábra** felvételein ezeket a lemezeket mutatom be.



44.ábra: Különböző hőmérsékleten, emelt Ti-koncentrációval horganyzott lemezek

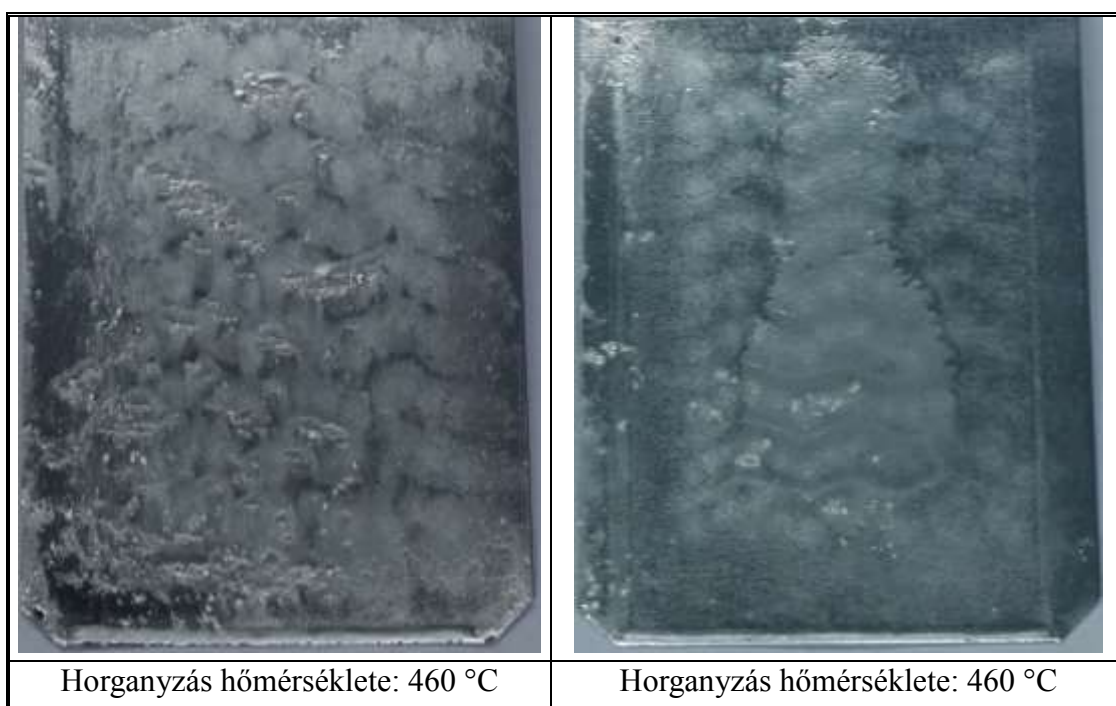
A 44. ábrán látható, hogy a megnövelt titán tartalom milyen negatívan hatott a kialakuló horganybevonatra. Egyrészt többszörösére növekedett a felület érdessége, másrészt sok helyen anyaghiányos hibahelyek alakultak ki a felületen, mivel az cinkolvadék nem nedvesítette kellőképpen az acéllemezt. Ez a jelenség elsősorban az olvadék viszkozitásának és felületi feszültségének a Ti-koncentráció miatti megnövekedésével lépett fel, melynek következtében a minták nem, vagy csak nehezen voltak nedvesíthetőek. Ezt a jelenséget már Le és Cui is bemutatták kísérleteikkel [46], esetükben jelentősen durvult a felület, ha a Ti-koncentrációja elérte a 0,3 tömeg%-ot.

Az Aacheni Egyetemen előállított próbalemezeim vizuális értékelését teljesen más alapelvek szerint kellett elvégezni, mint a kísérleti horganyzóval előállított lemezekét. Az ottani berendezéssel ugyanis – működésének eddigi 10 éve alatt – sosem végeztek még

színező tűzhorganyzást, így az ott elvégzett kísérletek inkább nevezhetőek elő-kísérleteknek, mintsem olyan mértékű újdonságokat szolgáló teljes kísérlet-sorozatnak, mint amit a labor-horganyzóval végeztem. A horganyzó szimulátoros mérések fő célja az volt, hogy megállapítsam, hogy alkalmas-e a folyamatos szalaghorganyzás a színező tűzhorganyzás technológiájára. A vizuális kiértékelést – tekintve, hogy mindössze 21 db lemez készült, és csupán egyetlen színt tudtunk elérni – két fő-, és két alcsoportra osztottam:

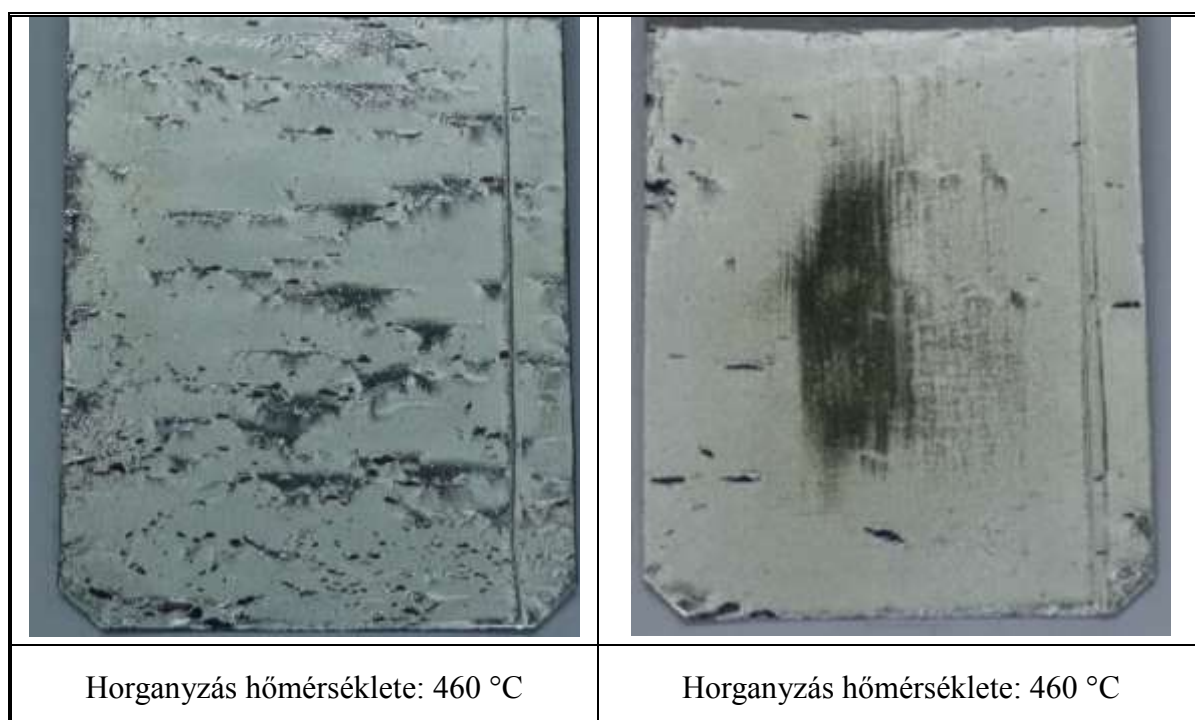
- Nem színeződött lemez
 - Megfelelő felületű
 - Nem megfelelő felület
- Színeződött lemez (kizárólag sárga)
 - Megfelelő felület
 - Nem megfelelő felület

A kísérlet első néhány mintalemeze esetén 3 másodperc volt a mártási idő, ezért nem alakult ki megfelelő bevonat, anyaghiányos hibahelyek alakultak ki a minta felületén. Ezt a jelenséget én is tapasztaltam előkísérleteimnél, valamint Culcasi és társai [37] is bemutattak vizsgálataik során. A mártási idő 30 másodpercre történő emelése után az anyaghiányos felület megszűnt, megfelelő minőségű bevonatot kaptunk. A nem megfelelő (balra) és a megfelelő felületű (jobbra), de nem színes lemezeket a **45. ábrán** láthatjuk.



45. ábra: A nem színeződött lemezminták; nem megfelelő (balra) és megfelelő (jobbra)

Miután sikerült elérnünk, hogy a lemezek megfelelő felületi minőségűek legyenek, célunk volt a színeződés elérése. Ahogyan azt az 4.5. fejezetben leírtam, a színeződés eléréséhez minden olyan folyamatot kiiktattunk, amelyek gátolták az oxidációt, valamint csapokat helyeztünk a szimulátor munkaterére, amelyek segítségével többlet oxigént jutattunk a rendszerbe. Ezzel viszont (a sárga szín megjelenése mellett) ismét nem megfelelő felületű darabokat kaptunk (**46. ábra** bal oldali felvétel). Ezt az eredményezte, hogy a többletoxigén miatt horganyzás előtt oxidálódott az acéllemez felülete is, amely ezáltal gátolta a bevonat megfelelő kiépülését. A megoldást az jelentette, hogy a szimulátor kamráját csak az acéllemez horganyfürdőbe történő bemártását követően „árasztottuk el” oxigénnel. Így az anyaghányos hibahelyek megszűntek, a bevonat megfelelően kialakult. Ezt mutatja a **46. ábra** jobb oldali felvétele.



46. ábra: A színeződött lemezminták; nem megfelelő (balra) és megfelelő (jobbra)

Az Aachen-ben elvégzett kísérletek során megállapítottam, hogy a mártási időn, és a horganyzás hőmérsékletén kívül a kihúzás sebességének nem volt hatása a felületen kialakuló horganybevonat minőségére valamint színére sem. Annak oka, hogy nem tudtam sárga színárnyalatnál eltérőt (lilát és kéket) elérni, a horganyzás hőmérséklete volt. A berendezés kemencéje ugyanis 500 °C-nál magasabb hőmérsékletet jelen körülmények között nem volt képes elérni.

5.1.3. A horganyzott lemezek vizuális értékelésének összefoglalása

Az általam előállított mintalemezek vizuális kiértékelését a következők szerint csoportosítottam:

- Saját tervezésű és építésű kísérleti horganyzóval előállított mintalemezek
 - Ötvöztelen horganyfürdőben készített lemezek
 - 0,15 tömeg% titánt tartalmazó horganyfürdőben készített lemezek
- Aachen-ben, a horganyzószimulátorral előállított mintalemezek
 - Nem színeződött lemezek
 - Színeződött lemezek

A saját kísérleti horganyzóval, **ötvöztelen horganyfürdőben** előállított lemezek kialakuló bevonatokról megállapítottam, hogy az általam alkalmazott előállítási paraméterek mellett 450 °C-on, 15 s-os mártási idővel és 10 mm/s-os kihúzási sebességgel állítható elő a legjobb minőségű horganyzott felület. Mind a horganyzási hőmérséklet csökkentése és emelése, mind a kihúzási sebesség növelése rontott a horganyzott felület minőségén.

A **titánnal ötvözött horganyfürdőben** előállított színes acéllemezek szemrevételezésekor meghatároztam a különféle színek megjelenésének hőmérsékleti határait, melyek kísérleteim alapján a következők voltak:

- **Fémes-ezüst:** 488 ± 30 °C hőmérséklet tartományban
- **Sárga:** 541 ± 22 °C hőmérséklet tartományban
- **Lila:** 574 ± 10 °C hőmérséklet tartományban
- **Kék:** 600 ± 15 °C hőmérséklet tartományban

Ezek a hőmérsékleti tartományok akkor érvényesek, ha a horganyfürdő 0,15 tömeg% titánt tartalmaz, a mártási idő 30 s, a kihúzási sebesség 10 mm/s, és horganyzás után a darabok normál levegőatmoszférán hűlnek le.

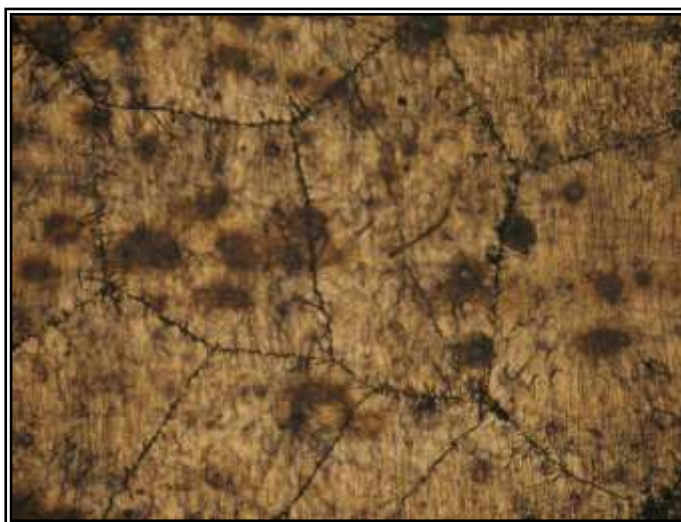
A horganyzó szimulátorral előállított horganyzott lemezekről megállapítottam, hogy a berendezéssel csupán sárga szín érhető el, az is csak szigorúan ellenőrzött és meghatározott körülmények között. Az előállított lemezek esetében nagy figyelmet kellett fordítani a megfelelő mártási időre és felület előkészítésre. A legjobb mártási időt ebben az esetben is 30 másodpercben határoztam meg, a felület előkészítésénél pedig ügyelni kellett arra, hogy a lemez ne érintkezzen többlet oxigénnel horganyzás előtt, mert adott körülmények között ez hibás felülethez vezetett. Az 500 °C-os hőmérsékleti határ miatt a horganyzó szimulátorral kizárólag sárga színt értem el, így nem tudtam a teljes színskála megjelenésének hőmérsékleti határait definiálni.

5.2. Mikroszkópos vizsgálat

A szemrevételezést követően a lemezmintákon mikroszkópos vizsgálatot végeztem el. A mikroszkópos felvételek elkészítésének elsődleges célja volt meghatározni azt, hogy a kialakuló színek függvényében megállapítható-e egyértelmű különbség a lemezek felülete között. Éppen ezért ezt a vizsgálatot csak a saját kísérleti horganyzóval készített lemezekon végeztem el.

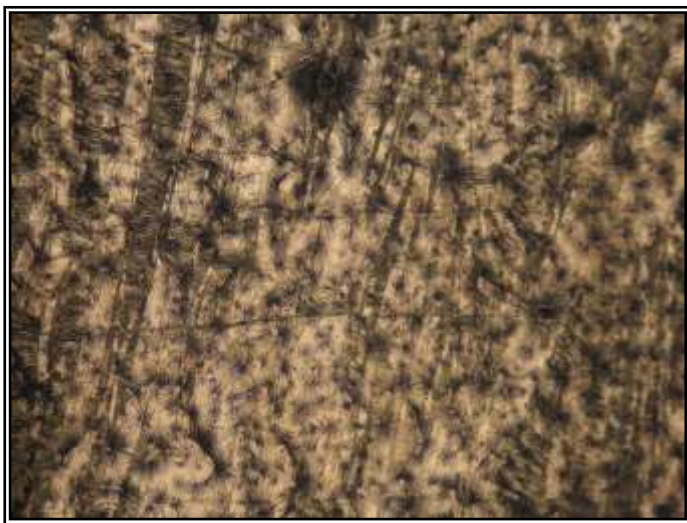
5.2.1. Titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított fémes – ezüst mintalemezek

Egy ezüstszerű mintalemez mikroszkópos felvétele látható a **47. ábrán**. A legszembeütőbb dolog, hogy már ötszörös nagyításnál is szemmel láthatóak a szemcsehatárok. A felület viszonylag egyenletes, felületi érdekessége nem számottevő.



47. ábra: Ezüstszerű mintalemez mikroszkópos felvétele, N = 5x, minta azonosítója: **0311-03**

5.2.2. Titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított sárga mintalemezek



Egy sárgaszerű mintalemez mikroszkópos felvétele látható az **48. ábrán**. A legszembeütőbb különbség az ezüsttel szemben, hogy itt már nem látszik az durva szemcsés felületi struktúra, továbbá a felület érdekessége is szemmel láthatóan nagyobb.

48. ábra: Sárgaszerű mintalemez mikroszkópos felvétele, N = 5x, minta azonosítója: **0318-06**

5.2.3. Titánnal ötvözt horganyfürdőben előállított lila mintalemezek

A **49. ábrán** látható mikroszkópos felvételt egy lila színű lemez minta felületéről készítettem. Látható, hogy a felületi érdesség nőtt a sárga lemezéhez képest, a „gyűrött” felület pedig egyértelműen oxidhártya jelenlétére utal. Ahogyan azt a vizuális értékelésnél bemutattam, a lila szín képződésének hőmérsékleti tartománya igen szűk, tehát pontosan szabályozott körülmények

szükségesek a lila szín eléréséhez. Erre ad bizonyítékot a **zz. ábra** jobb alsó része is, mivel megfigyelhető egy kisméretű kék terület is a lemez felületén, tehát elképzelhető, hogy ez a lemez minta a lila szín képződési hőmérséklettartományának felső határán készült, így néhol már megjelentek rajta kék foltok is.



49. ábra: Lila színű mintalemez mikroszkópos felvétele, N = 5x, minta azonosítója: **0318-17**

5.2.4. Titánnal ötvözt horganyfürdőben előállított kék mintalemezek

Az **50. ábrán** a kékszínű lemez felületének mikroszkópos felvétele látható. Struktúráját tekintve ugyanaz állapítható meg, mint a lila lemeznél: nagy a felület érdessége,



amelyet elsősorban a már említett „gyűrődött” felület okoz, ahogyan a lila lemez esetén is. A színtónusok erősödésével (az ezüsttől a kékig) nő a felületi érdesség. A gyűrődött felület fokozatos megjelenése egyre vastagabb felületi oxidrétegre enged következtetni. Ennek bizonyítására későbbi vizsgálataim segítségével keresem a választ.

50. ábra: Kékszínű mintalemez mikroszkópos felvétele, N = 5x, minta azonosítója: **0314-08**

5.2.5. Titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított színes mintalemezek mikroszkópos vizsgálatának összefoglalása

A különböző felületi színnel rendelkező acéllemezeken Zeiss Axio Vision sztereomikroszkóppal végeztem el a felület mikroszkópos vizsgálatát. Méréseim során megállapítottam, hogy a színárnyalatok élénkülésével, tehát az ezüستől az élénk kékig a felület érdessége folyamatosan növekszik. A felület érdességét elsősorban az okozza, hogy a felületen egy „gyűrött” felületi réteg alakul ki, amely nem más, mint oxidhártya, feltételezhetően titán-oxid, amely a színt adja. A következőkben GD-OES és SNMS technikák segítségével fogom ezen feltételezést megvizsgálni.

5.3. A GD-OES mélységprofil elemzés

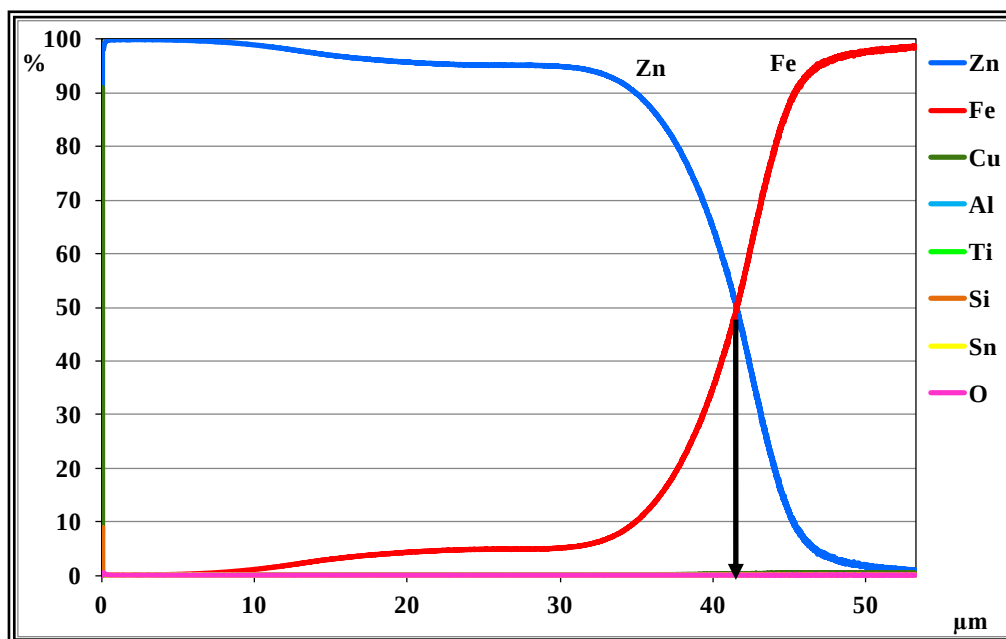
A GD-OES mélységprofil elemzés során azokat a lemezmintákat vizsgáltam meg, amelyeket a vizuális értékelés során megfelelő felületi minőségűnek ítélt meg: ez mintegy 100 mérést jelentett. A mérések elsődleges célja volt a bevonatok mennyiségi mélységprofiljának feltétele, melynek segítségével választ kerestem többek között a bevonatok elemi összetételére, a különböző elemeknek (különös tekintettel a titánra és az oxigénre) a bevonatban, valamint a felületen való eloszlására, továbbá a rétegvastagságra. A GD-OES vizsgálatokat, a szemrevételezéshez hasonló módon csoportosítottam, és mutatom be.

5.3.1. Saját építésű kísérleti horganyzóval előállított mintalemezek GD-OES vizsgálatai

6.3.1.1. Ötvözetlen horganyfürdőben készített lemezek vizsgálatai

A mérések kiértékelése céljából minden esetben mennyiségi mélységprofilot vettem fel, ami azt jelenti, hogy a diagram X-tengelyén a felülettől számított mélységet olvashatjuk le mikrométerben, az Y-tengelyen pedig a bevonat alkotóelemeinek tömegszázalékos mennyiségét. Egy adott mélységi értéken az összetevők mindig 100 tömegszázalékot adnak.

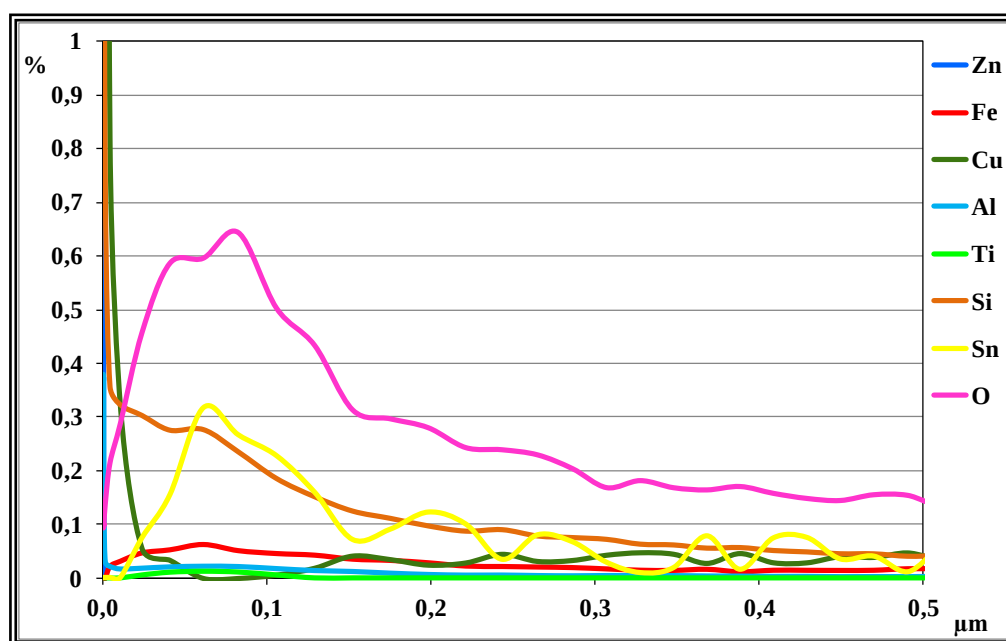
Az **51. ábrán** egy ötvözetlen horganyfürdőben előállított acéllemez mennyiségi mélységprofilját mutatom be. Az acéllemez horganyzási hőmérséklete 450 °C, a mártási idő 15 s, a kihúzási sebesség 10 mm/s volt, horganyzás után a lemez normál levegőatmoszférán hűlt.



51. ábra: Az ötvöztelen horganyfürdőben előállított acéllemez mennyiségi mélységprofilja, jelölve a bevonat vastagságával; a minta azonosítója **0311-17**

Az elsődleges információ, ami a diagramról leolvasható, az a bevonat vastagsága, amelyet a cink és a vas görbéinek metszéspontja mutat. Ezen a mintalemezen a bevonat vastagsága (ahogyan azt a fekete nyíllal levetítettem az X-tengelyre) 42 μm . Fontos kiemelnem, hogy ez a vastagságérték csupán tájékoztató jellegű átlagos értéknek tekinthető, hiszen egy mindössze 4 mm átmérőjű körön belül volt ennyi a bevonatvastagság.

A bevonatfelület elemi összetételének pontosabb feltérképezésére az Y-tengelyt lecsökkentem 1 tömeg%-ra, a mélységet pedig 0,5 μm -re. (52. ábra)



52. ábra: Az 51. ábrán bemutatott acéllemez nagyított GD-OES mélységprofilja

Az **52. ábrán** a kinagyításnak köszönhetően megfigyelhetővé válik, hogy mely elemek, és milyen mennyiségben találhatók a közvetlenül a bevonat felületén. Látható, hogy a felületen legnagyobb mennyiségben jelen lévő elem az oxigén, emellett jelen van még ón és réz is. Mivel ezek az oxigén vonalához hasonló lefutásúak, ezért megállapítható, hogy ezek a felületen lévő oxid fázisok. Mivel a lemez minta ötvözetlen horganyfürdőben készült, a titán görbéje elhanyagolható szinten, 0,01 tömeg% körül van. Az ötvözetlen horganyfürdőben előállított acéllemezek közül 10 db-ot vizsgáltam meg GD-OES elemanalízissel. A mélységprofilokról megállapítottam a bevonat vastagságát, a felületen detektált titán mennyiségét. A kapott adatokat a **10. táblázatban** foglaltam össze.

10. táblázat: Az ötvözetlen horganyfürdőben előállított, ezüst színű horganybevonatú mintalemezek tulajdonságai a GD-OES mélységprofilról

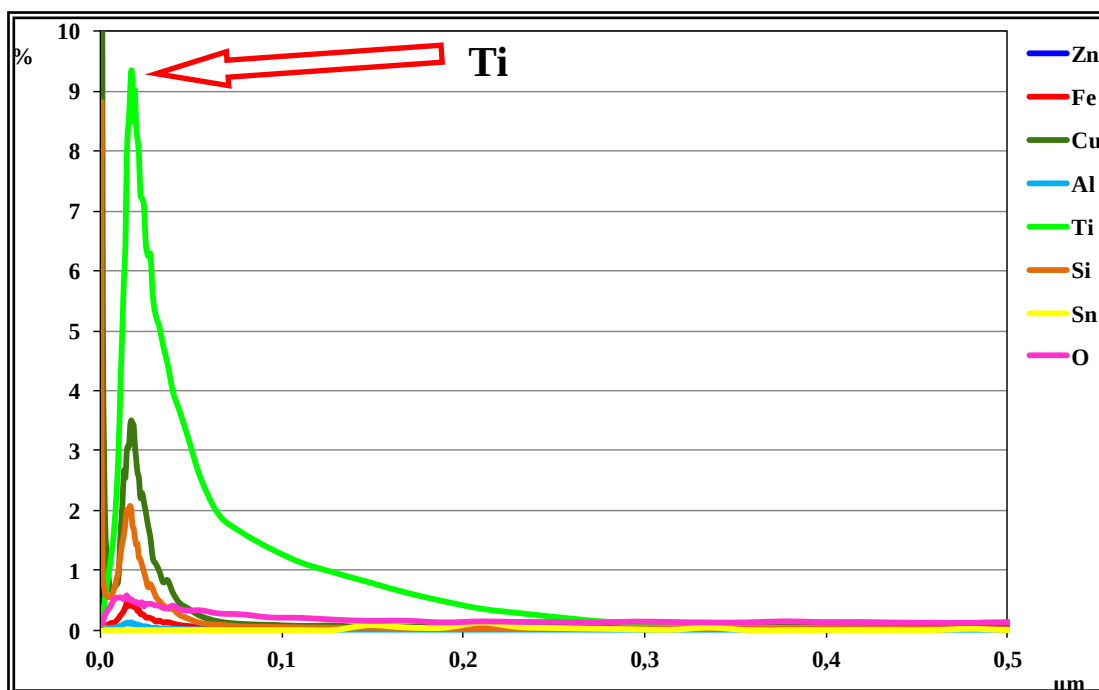
Minta azonosítója	Minta színe	A bevonat vastagsága, μm	Titán mennyisége a felületen, tömeg%
0311-12	Ezüst	42	0,001
0311-16		41	0,007
0311-17		42	0,009
0311-18		37	0,009
0311-19		35	0,001
0311-22		36	0,009
0311-25		45	0,001
0311-31		39	0,013
0311-35		37	0,009
0311-36		45	0,003

A **10. táblázat** mért adataiból látható, hogy az ötvözetlen horganyfürdőben előállított lemezek bevonatának vastagsága $40 \pm 5 \mu\text{m}$, abban az esetben, ha a horganyzás hőmérséklete 450°C , a mártási idő 15 s, a kihúzási sebesség 10 mm/s, horganyzás után pedig a lemez normál levegőatmoszférán hűlt. Megállapítottam tovább, hogy a felületen jelen lévő titán elhanyagolhatóan csekély, ami leginkább csak az acéllemezről, valamint a horgany alapanyagból származó szennyező, nem tekinthető ötvözőnek.

5.3.1.2. A 0,15 tömeg% titánt tartalmazó horganyfürdőben készített lemezek vizsgálatai

Disszertációm szempontjából a legfontosabb GD-OES vizsgálatok a színező tűzhorganyzással előállított acéllemezekről készültek. Ahogyan azt már az ötvöztelen horganyfürdőben előállított darabok GD-OES elemzésénél bemutattam, a mennyiségi mélységprofilokról két lényeges értéket állapítottam meg: a bevonat vastagságát, valamint a felületen lévő (és ott oxidálódó) titán mennyiségét. A színes acéllemezek értékelése szempontjából ezek a paraméterek voltak a legfontosabbak. A következőkben a négy különböző színű bevonatú acéllemezekén mért adatokat mutatom be. A lemezek vizuális értékelésénél bemutattam, hogy a titánötvöztetés nem minden esetben okoz felületi színeződést. Éppen ezért a 0,15 tömeg% titánt tartalmazó horganyfürdőben is tudtam készíteni ezüstszerű acéllemezeket. A GD-OES mélységprofil analízissel viszont egyértelműen igazoltam, hogy bár a szemmel látható szín azonos, a felület kémiai állapota lényegesen eltérő.

Az **53. ábrán** látható GD-OES mélységprofil nagyításán a legszembevetőbb különbség, hogy míg az 52. ábrán a felületen lévő titán mennyisége szinte nulla, addig a titánt is tartalmazó fürdőben horganyzott lemez felületén kiugró csúcsként jelenik meg (piros nyíllal jelölve).



53. ábra: A 0,15 tömeg% Ti-t tartalmazó horganyfürdőben előállított ezüst acéllemez nagyított mélységprofilja (Azonosítója: 0313-4/1)

Megállapítottam továbbá az **53. ábráról**, hogy a felületen a titán csúcsával azonos lefutásban rezet és szilíciumot is detektált a GD-OES berendezés viszont lényegesen kisebb mennyiségben, mint a titán, így a kialakuló felületi színre nincsenek hatással. Ez a két alkotó egyrészt az acéllemezről, másrészt a cink alapanyagból kerülhetek az bevonatba. Meghatároztam továbbá, hogy a horganybevonat nem, de legalább is elhanyagolható mennyiségben tartalmaz alumíniumot, így az a felületen nem képezett oxidot.

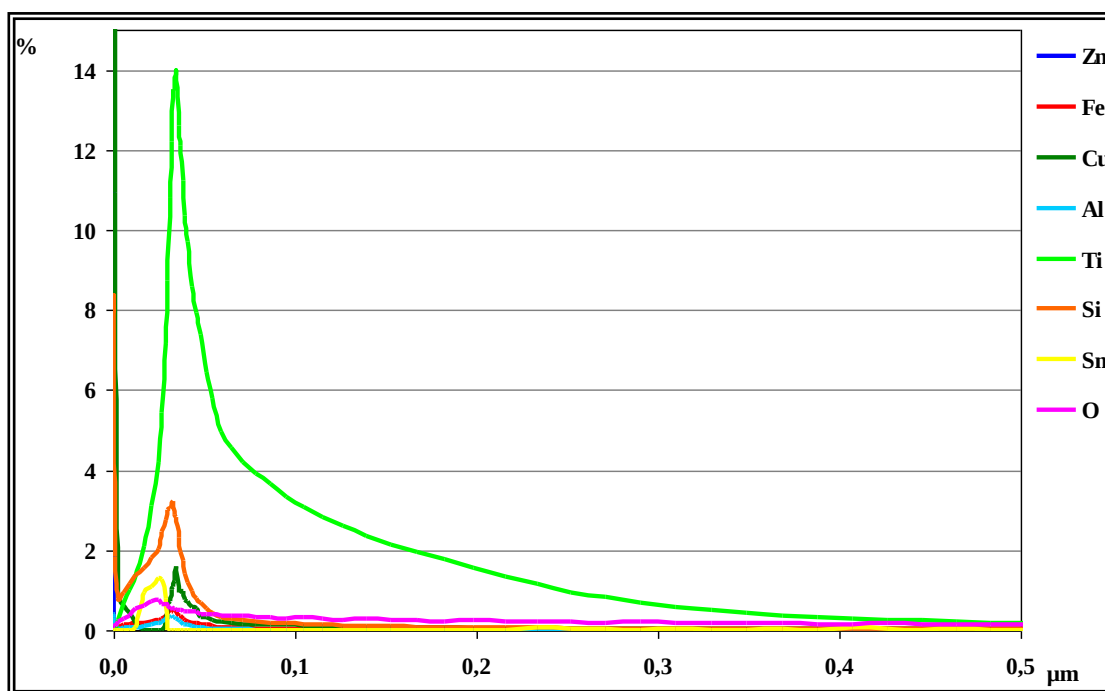
A 0,15 tömeg% titánt tartalmazó, de nem színeződött lemezmintákon a GD-OES mélységprofil elemzéssel mért adatokat a **11. táblázatban** mutatom be.

11. táblázat: A titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított, ezüst színű horganybevonatú mintalemezek tulajdonságai a GD-OES mélységprofilról

Minta azonosítója	Minta színe	A bevonat vastagsága, μm	Titán mennyisége a felületen, tömeg%	Horganyzás hőmérséklete, $^{\circ}\text{C}$
0313-4/1	Ezüst	39	9,35	500
0313-5/1		63	2,47	500
0318-02		54	3,31	500
0318-03		57	1,27	500
0321-24		52	6,26	500
0321-25		47	1,98	500
0321-26		62	2,61	480

A **11. táblázat** mért adataiból látható, hogy az 0,15 tömeg% titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított lemezek bevonatának vastagsága nagyobb szórást mutat, mint az ötvöztelen horganyfürdőben előállítottaké, valamint a titán felületi mennyisége is – értelem szerűen – megnőtt. Ezeknél a lemezeknél a mártási idő 30 s, a kihúzási sebesség 10 mm/s volt, horganyzás után pedig a lemezek normál levegőatmoszférán hűltek.

Az ezüst színű lemezek után a megfelelőnek ítélt sárgaszínű horganybevonattal rendelkező lemezmintákat vizsgáltam meg a GD-OES berendezéssel. Az elemzések kiértékelése során megállapítottam, hogy a legszembetűnőbb változás közvetlenül a felületen tapasztalható, a teljes mélység nem mutatott markáns eltéréseket. A felületen a titáncsúcs nagysága változott, méghozzá nőtt, tehát a GD-OES berendezés nagyobb tömegszázalékban detektált Ti-t a felületen. A sárga lemezekre jellemző mélységprofil mutatja az **54. ábrán**.



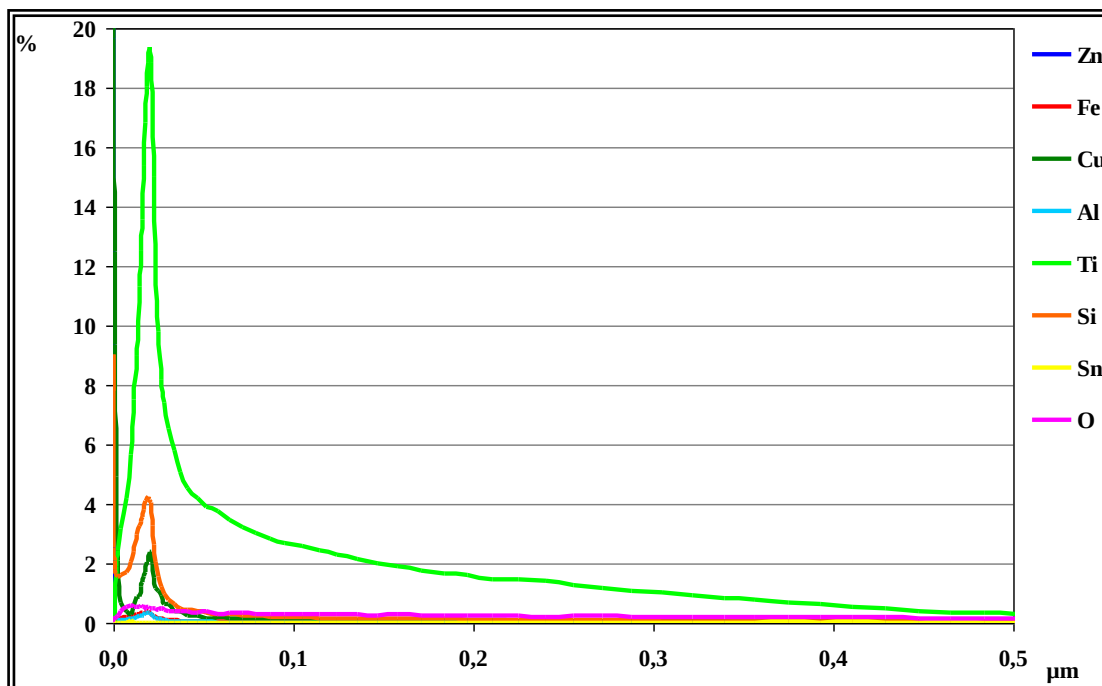
54. ábra: A 0,15 tömeg% Ti-t tartalmazó horganyfürdőben előállított sárga színű acéllemez nagyított mélységprofilja (Azonosítója: **0318-05**)

Az **54. ábrán** láthatjuk, hogy a titán csúcsa lényegesen magasabb, mint az ezüst mintalemezeknél. Mindazonáltal megfigyelhető, hogy az oxigén görbéje pedig nem nőtt (több titán oxidálásához több oxigén szükséges), szinte ugyanakkora értéken áll, mint az ezüstsínű lemeznél. A sárga színű lemezekre mért adatokat a **12. táblázatban** mutatom be. Itt számszerűen is látható, hogy a bevonat vastagsági értékei itt már némileg nagyobb szórást mutatnak, és a felületen mért Ti-koncentrációk is lényegesen magasabbak, mint az ezüstsínűeknél.

12. táblázat: A titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított, sárga színű horganybevonatú lemezek tulajdonságai a GD-OES mélységprofilról (további eredmények a **4. mellékletben**)

Minta azonosítója	Minta színe	A bevonat vastagsága, μm	Titán mennyisége a felületen, tömeg%	Horganyzás hőmérséklete, $^{\circ}\text{C}$
0313-2/2	Sárga	48	12,63	515
0313-4/1		39	10,56	515
0313-4/2		40	11,45	515
0313-5/3		42	13,65	525
0314-05		46	13,77	525
0314-06		36	16,58	520
0318-04		45	13,29	525

A titánötvözással elérhető következő színtónus a sárga után a lila volt. A lila lemezekre jellemző kinagyított mélységprofil mutat az **55. ábra**.



55. ábra: A 0,15 tömeg% Ti-t tartalmazó horganyfürdőben előállított lila színű acéllemez nagyított mélységprofilja (Azonosítója: **0318-08**)

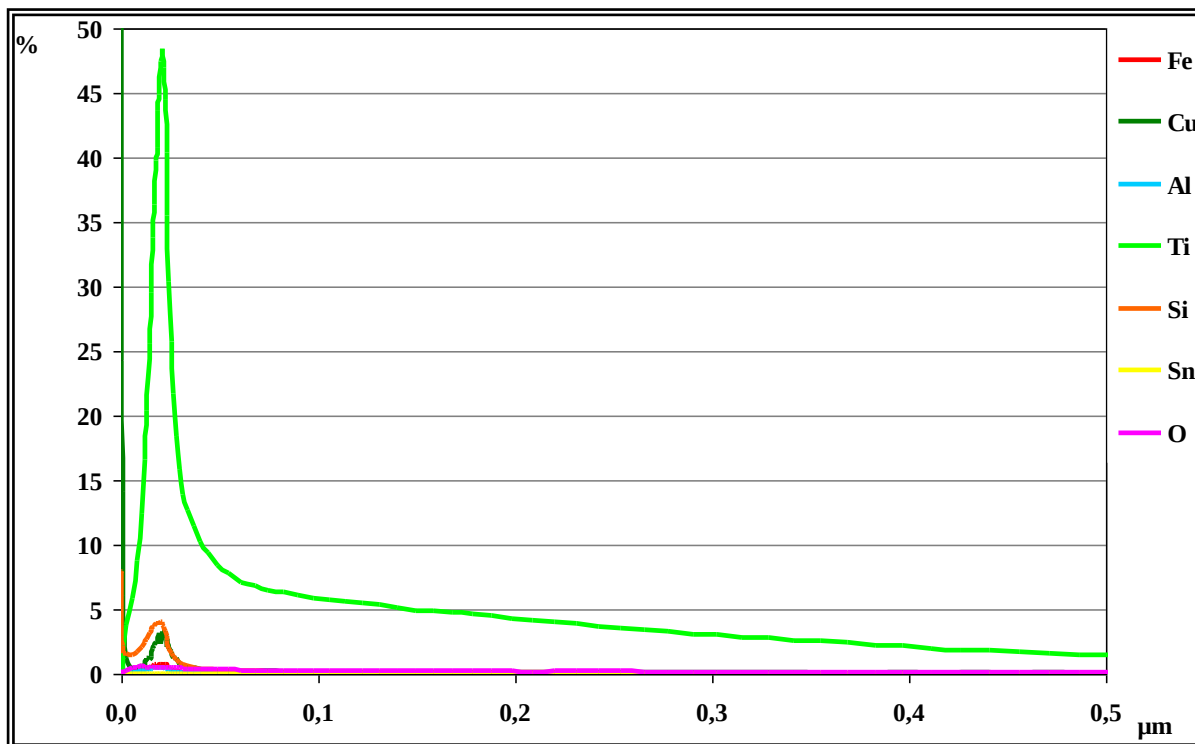
Az **55. ábrán** látható lila színű horganybevonattal rendelkező acéllemezeken elvégzett GD-OES vizsgálatokból jellemzően egy közös mért tulajdonságot emelnék ki, amely hasonlóan az előzőekhez, a felületen detektált titán mennyisége. Míg az ezüstsínű bevonat felületén ~ 9 tömeg%-ot, a sárgán ~ 14 tömeg%-ot, addig a lilára színeződött bevonaton már ~ 19 tömeg% mennyiségű titánt detektáltam. Ahogyan azt a sárga lemezek GD-OES mélységprofilján is kihangsúlyoztam, a detektált oxigén mennyisége nem mutat hasonló növekedést, mint a titán-tartalom (lásd lent).

A lila színű horganyzott lemezek GD-OES-sel mért adatait a **13. táblázatban** foglaltam össze. Az eredményekből jól látható, hogy az ezüst és lila színű horganybevonattal rendelkező lemezekhez képest amellet, hogy nőtt a felületen detektált titán mennyisége, a bevonat vastagsága enyhe csökkenést mutat.

13. táblázat: A titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított, lila színű horganybevonatú mintalemezek tulajdonságai a GD-OES mélységprofilról

Minta azonosítója	Minta színe	A bevonat vastagsága, μm	Titán mennyisége a felületen, tömeg%	Horganyzás hőmérséklete, $^{\circ}\text{C}$
0314-12	Lila	49	27,92	580
0318-15		48	12,51	570
0318-16		39	18,54	570
0319-03		33	11,17	570
0321-02		38	15,62	590
0321-04		43	14,95	575
0321-04		33	18,53	580

A kék színű horganybevonattal rendelkező lemezek GD-OES mélységprofil elemzésénél, hasonlóan az előzően bemutatott ezüst, sárga és lila színűekhez a leglényegesebb eltérés a bevonat vastagságában, valamint a felületen detektált titán mennyiségében volt. Előbbire a **14. táblázat** mutat példát, utóbbira az **56. ábra** kinagyított mélységprofilja.



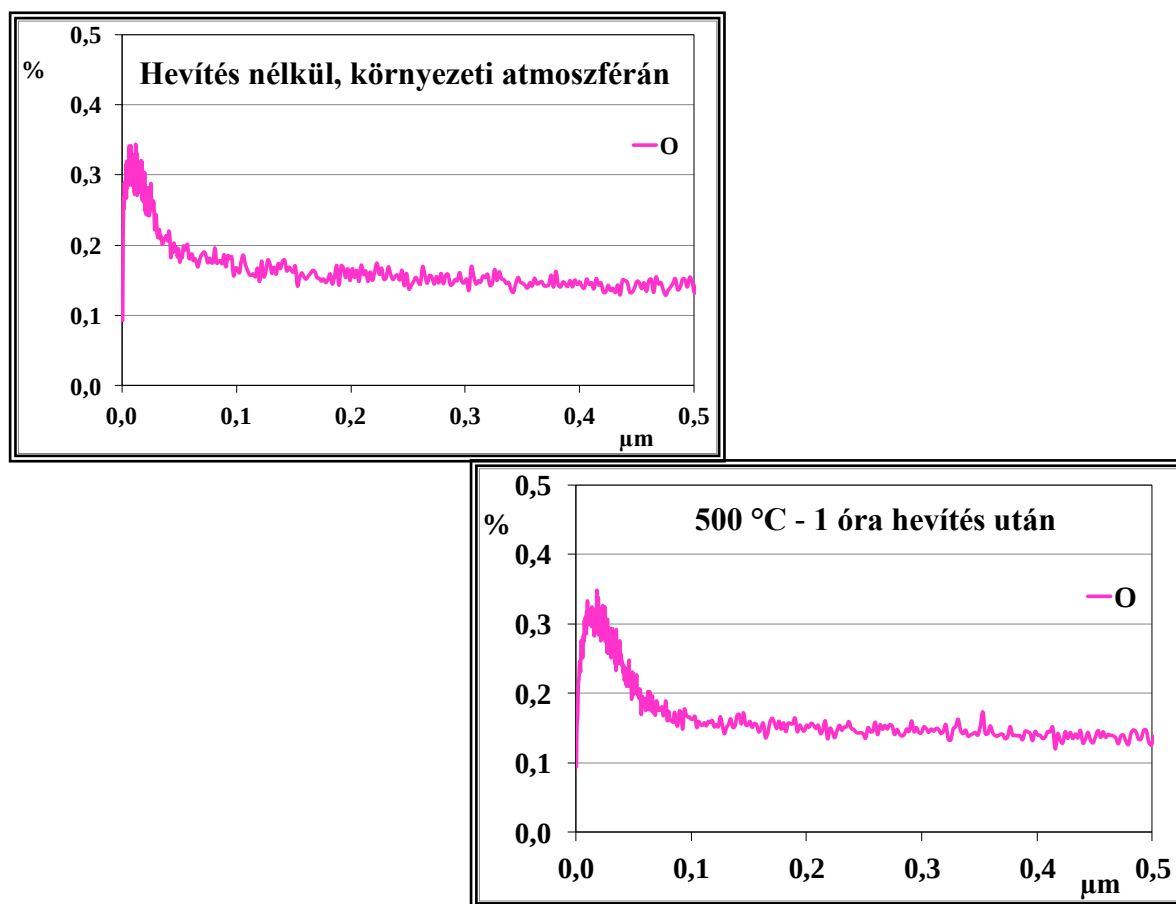
56. ábra: A 0,15 tömeg% Ti-t tartalmazó horganyfürdőben előállított kék színű acéllemez nagyított mélységprofilja (Azonosítója: **0314-19**)

14. táblázat: A titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított, kék színű horganybevonatú lemezek tulajdonságai a GD-OES mélységprofilról (további eredmények a **4. mellékletben**)

Minta azonosítója	Minta színe	A bevonat vastagsága, μm	Titán mennyisége a felületen, tömeg%	Horganyzás hőmérséklete, $^{\circ}\text{C}$
0314-09	Kék	41	42,41	580
0314-13		38	45,65	580
0314-15		37	44,38	580
0314-19		42	48,36	600
0314-20		43	41,03	600
0314-21		36	41,68	600
0314-22		44	42,21	600

Az **56. ábrán** látható, kinagyított X- és Y-tengelyű mélységprofilon szembejövő, hogy a titán felületen detektált mennyisége közel 50 tömeg%. Ha visszatekintünk a titánnal ötvözött horganyfürdőben előállított mintalemezek felületi titán-tartalmára, láthatjuk, hogy GD-OES mélységprofilok alapján a színek megjelenésével az ezüستől a kékig folyamatosan emelkedett a felületi titánmennyiség: ezüst: ~9 tömeg% , sárga: ~14 tömeg%, lila: ~20 tömeg%, kék: ~50 tömeg%. Ami viszont minden mélységprofilon azonos, az a felületen detektált oxigén mennyisége, amely minden esetben ~0,5 tömeg% volt. Ha azt vesszük alapul, hogy a megjelenő színek úgy erősödnek, ahogy a felületi titán-oxid réteg vastagszik, akkor az oxigén-koncentrációnak is folyamatos növekedést kellene mutatnia. Feltételezésem szerint a GD-OES mélységprofil elemző nem tudta a felületi oxigén mennyiségét megfelelően mérni, valamint a felületen lévő oxidréteg vastagságát sem, hiszen az **53-56. ábrákon** nem lehet egyértelműen definiálni ennek vastagságát.

Az oxigén vélhetően hibás mérésének alátámasztására elvégeztem egy olyan kísérletet, melyben két darab (a 4.3. fejezetben a tiszta horganyfürdő ötvözésre használt) titánforgácsot vizsgáltam meg a GD-OES berendezéssel. Az első titánforgács normál, környezeti atmoszférán volt, a másikat pedig 500 $^{\circ}\text{C}$ -on, 1 órán keresztül hevítettem. A hevítés eredménye az lett, hogy a felületen megjelent egy kék oxidréteg, melynek színárnyalata nagyban hasonlított a horganyzás során kapott kék színű bevonatéhoz. Ezt követően mindkét titánforgácsot GD-OES elemzésnek vettem alá, melynek eredményét az **57. ábra** mutatja.



57. ábra: A normál, környezeti atmoszférán lévő (balra fent) és az 500°C-on, 1 óráig hevített titánforgács (jobbra lent) GD-OES mélységprofil elemzése során kapott oxigén-mennyiség a darabok felületén

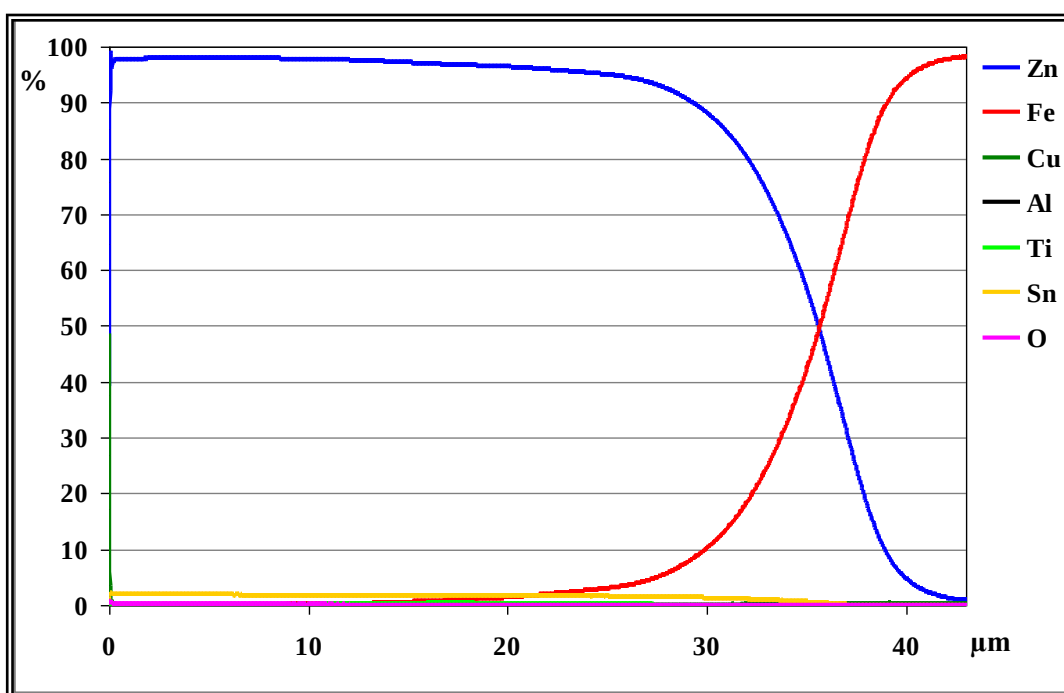
Az **57. ábra** két kinagyított GD-OES mélységprofilján jól látható, hogy a berendezés által detektált felületi oxigén mennyisége mind a hevítés nélküli, mind az 500 °C-on, 1 óráig hevített titánforgács esetében szinte azonos, miközben a hevített titánforgács felületén jóval nagyobb oxigéntartalmat kellett volna detektálnia. Emellett az oxidréteg vastagsága sem mutat olymértékű eltérést, amely a szakirodalom alapján várható lenne. Következésképpen az általam használt GD-OS berendezés nem alkalmas a nano-vastagságú tartományokban az oxigén hiteles mérésére. Ezért volt szükség az SNMS technikára (lásd lent).

5.3.2. Aachen-ben, a horganyzószimulátorral előállított mintalemezek

Ahogy azt a 4.5.2. fejezetben bemutattam, a Rhesca típusú horganyzószimulátorral Aachen-ben végzett kísérleteim során is elértem nem színeződött, valamint színeződött felületű horganyzott lemezmintákat. Miként a saját kísérleti horganyzómmal előállított horganyzott lemezek zömét, úgy az aachen-i mintalemezeket is GD-OES mélységprofil elemzésnek vettem alá. A következőkben a kapott eredményeket mutatom be.

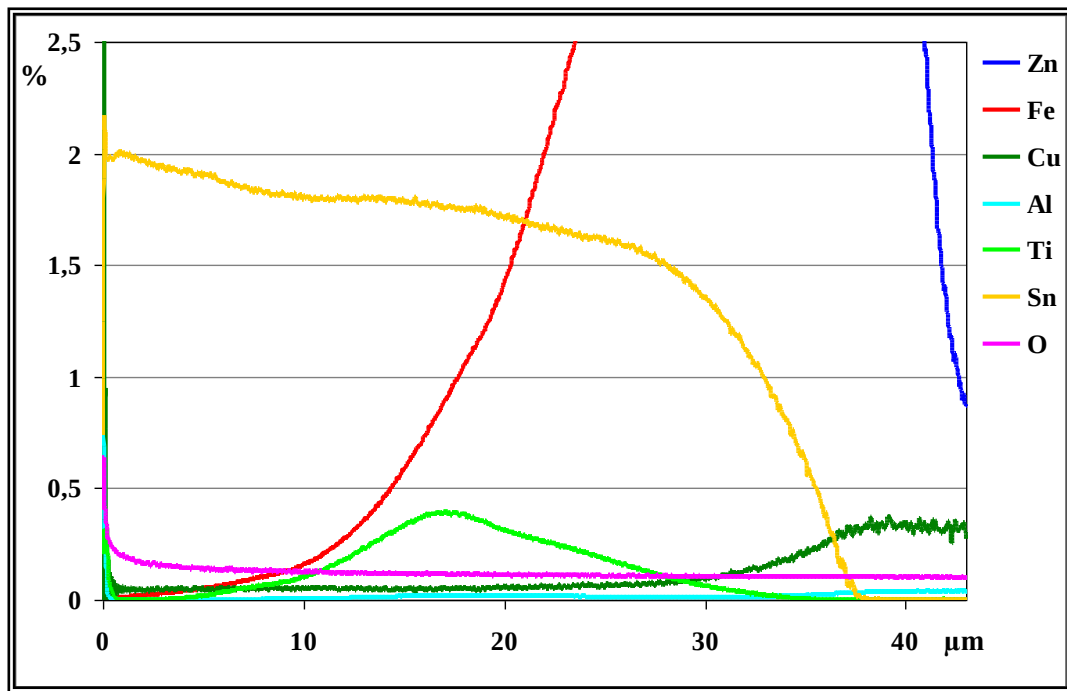
5.3.2.1. Nem színeződött lemezek

Az **58. ábrán** a 01. azonosítóval ellátott, nem színeződött lemez mélységprofilját mutatom be. A teljes mélységprofilon nem vehető észre különbség az előzőleg bemutatott lemezek mélységprofilja között, a bevonat $\sim 35 \mu\text{m}$ vastagságú, amely nagyságrendileg egyezik az általam előállított, nem színeződött (ezüst színű) horganybevonatok vastagságával. A színeződés kezdeti sikertelensége egyértelműen a szimulátorban alkalmazott nitrogén eljárás: nitrogéngázzal történt a horgany-felesleg leválasztása a lemezek felületéről, a hevítés, valamint a folyamat végén a lemezek lehűtése is nitrogénnel történt.



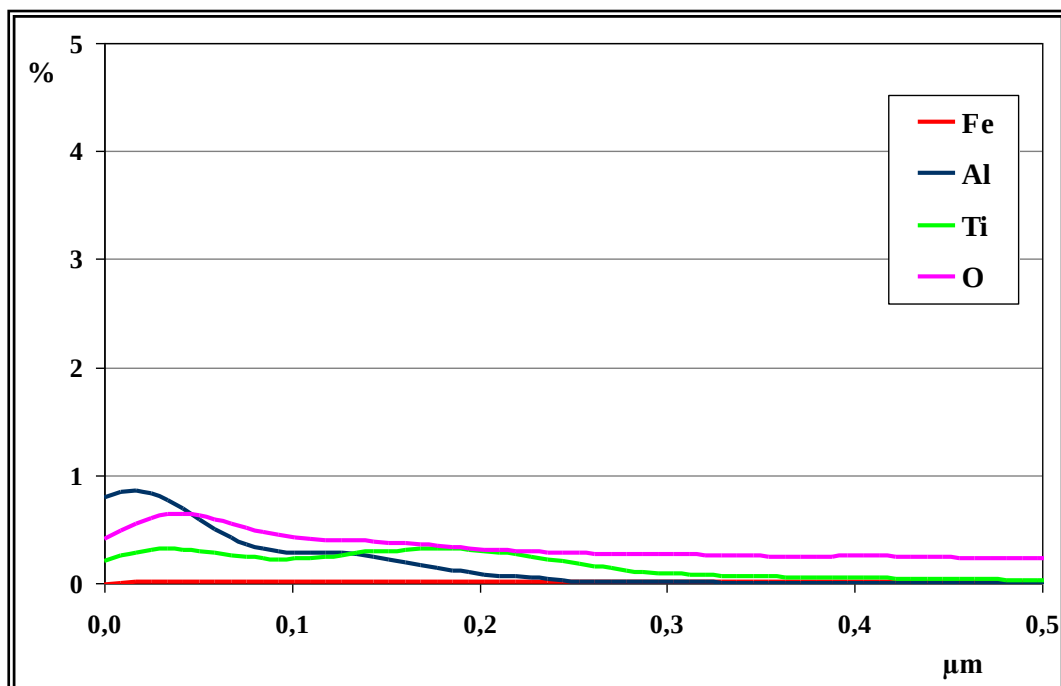
58. ábra: A horganyzó szimulátorral előállított ezüst (nem színeződött) acéllemez mélységprofilja (Azonosítója: **01**)

Az általam előállított lemezek GD-OES mélységprofiljához képesti legszembetűnőbb eltérés az **59. ábrán** látható, ahol az 58. ábra mélységprofilját nagyítottam ki, mégpedig az Y-tengely mentén, a 2,5 tömeg%-ig jelenlévő elemekre összepontosítva. Látható, hogy míg az általam előállított horganybevonatokban egyáltalán nem, addig az aachen-i bevonatokban ~ 2 tömeg% mennyiségű ónt detektáltam. Mivel az aachen-i kísérleteknél is az általam előállított horganyötvözetet használtam, ezért feltételezem, hogy a szimulátor olvasztótégelyében előzőleg felolvasztott horganyolvadék szennyezhette el a saját horganyötvözetemet ónnal. A színező tűzhorganyzás szakirodalmában nem találtam utalást az ón káros hatására.



59. ábra: A horganyzó szimulátorral előállított ezüst (nem színeződött) acéllemez kinagyított mélységprofilja (Azonosítója: 01)

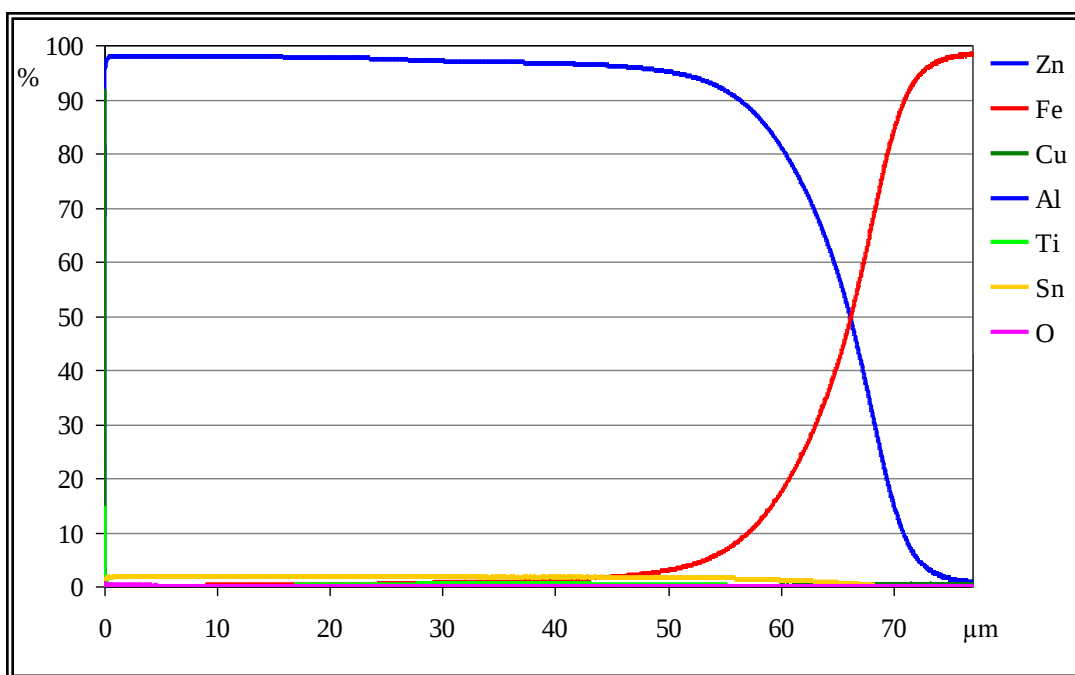
Amellett, hogy a felületen elhanyagolható mennyiségű titánt detektáltunk, némi alumínium is megjelent. Ahogyan azt az ón jelenlétéénél is elmondtam, valószínűsíthetően ez a horganyzószimulátor tégelyben előzőleg használt ötvözetből származhat. (60. ábra)



60. ábra: A horganyzó szimulátorral előállított ezüst (nem színeződött) acéllemez közvetlen felületének kinagyított mélységprofilja (Azonosítója: 01)

5.3.2.2. A színeződött lemezek

A **61. ábrán** a 18. azonosítóval ellátott, sárgaszínű horganybevonatú lemez mélységprofilját mutatom be. A teljes mélységprofilon nem vehető észre különbség az előzőleg bemutatott színeződött bevonatú lemezek mélységprofilja között, a bevonat $\sim 65 \mu\text{m}$ vastagságú, amely valamivel vastagabb az általam előállított, sárgaszínű horganybevonatok vastagságával, ami nálam $\sim 43 \pm 7 \mu\text{m}$ volt. A színeződés eléréséhez a szimulátorban alkalmazott nitrogénes eljárásokat részben kiiktattuk, részben oxigénes atmoszférára cseréltük. .

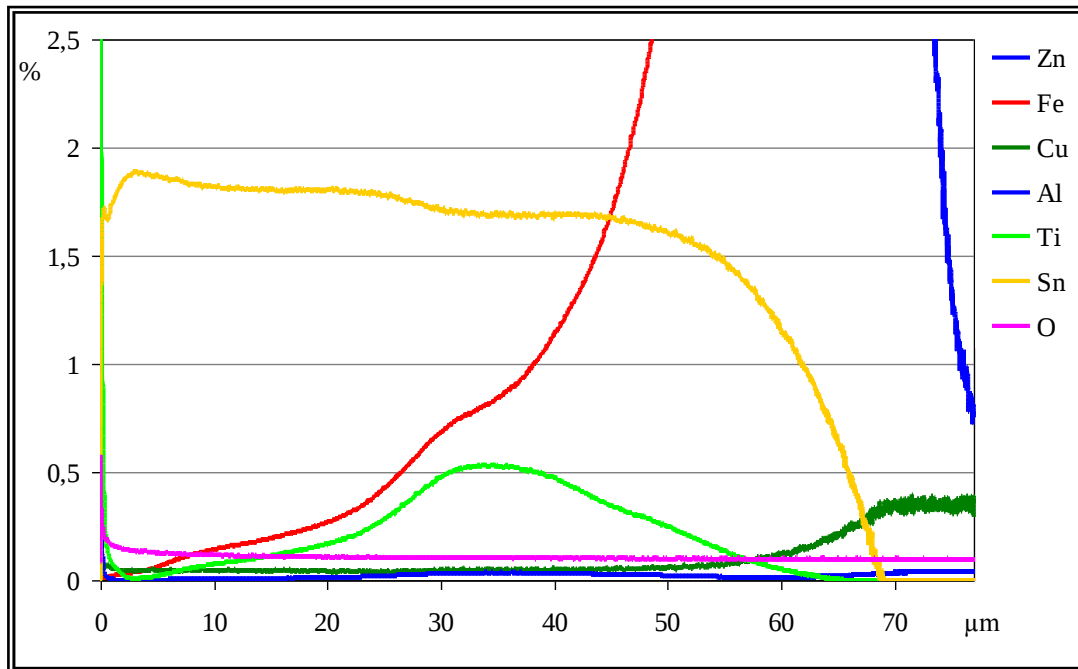


61. ábra: A horganyzó szimulátorral előállított sárga színű acéllemez mélységprofilja
(Azonosítója: 18)

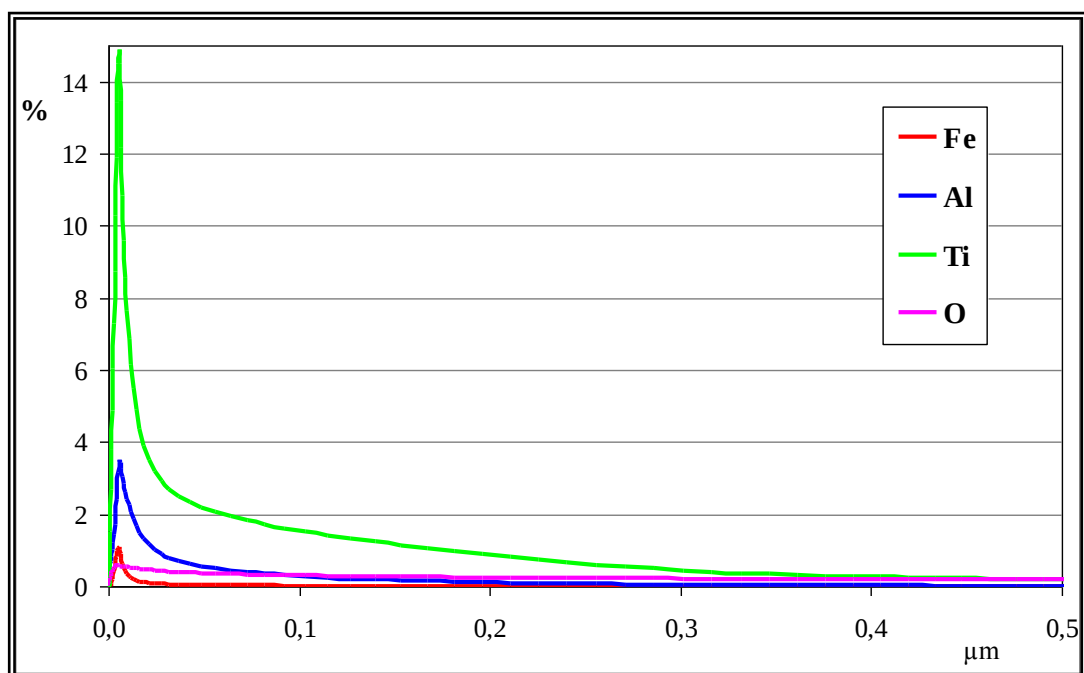
Ahogy azt a nem színeződött aachen-i minták esetében már bemutattam, az általam előállított színeződött horganybevonatú lemezek GD-OES mélységprofiljához képesti legszembetűnőbb eltérés a **62. ábrán** látható, ahol a 61. ábra mélységprofilját nagyítottam ki, mégpedig az Y-tengely mentén, a 2,5 tömeg%-ig jelenlévő elemekre összepontosítva. Látható, hogy ugyanúgy, mint a nem színeződött bevonatoknál, úgy a színeseknél is ~ 2 tömeg% mennyiségű ónt detektáltam.

Mint azt a nem színeződött bevonatú, horganyzó szimulátorral előállított lemezeknél bemutattam, a szimulátor olvasztótégelyében előzőleg felolvasztott horganyolvadék az ón mellett némi alumíniummal is elszennyezte a saját horganyötvözetemet. A színező

tűzihorganyzás szakirodalmából pedig ismert, hogy az alumínium jelenléte gátolja a színeződést (63. ábra). Valószínűsíthető, hogy a további színek (lila, kék) elérése nem csupán a berendezés hőmérsékleti korlátja miatt nem lett volna lehetséges, hanem az alumínium jelenléte folytán is.



62. ábra: A horganyzó szimulátorral előállított sárga színű acéllemez kinagyított mélységprofilja (Azonosítója: 18)



63. ábra: A horganyzó szimulátorral előállított sárga színű acéllemez közvetlen felületének kinagyított mélységprofilja (Azonosítója: 18)

5.3.3. Következtetések a GD-OES mélységprofil elemzés alapján

5.2.2.1. A saját kísérleti horganyzóval előállított acéllemezek

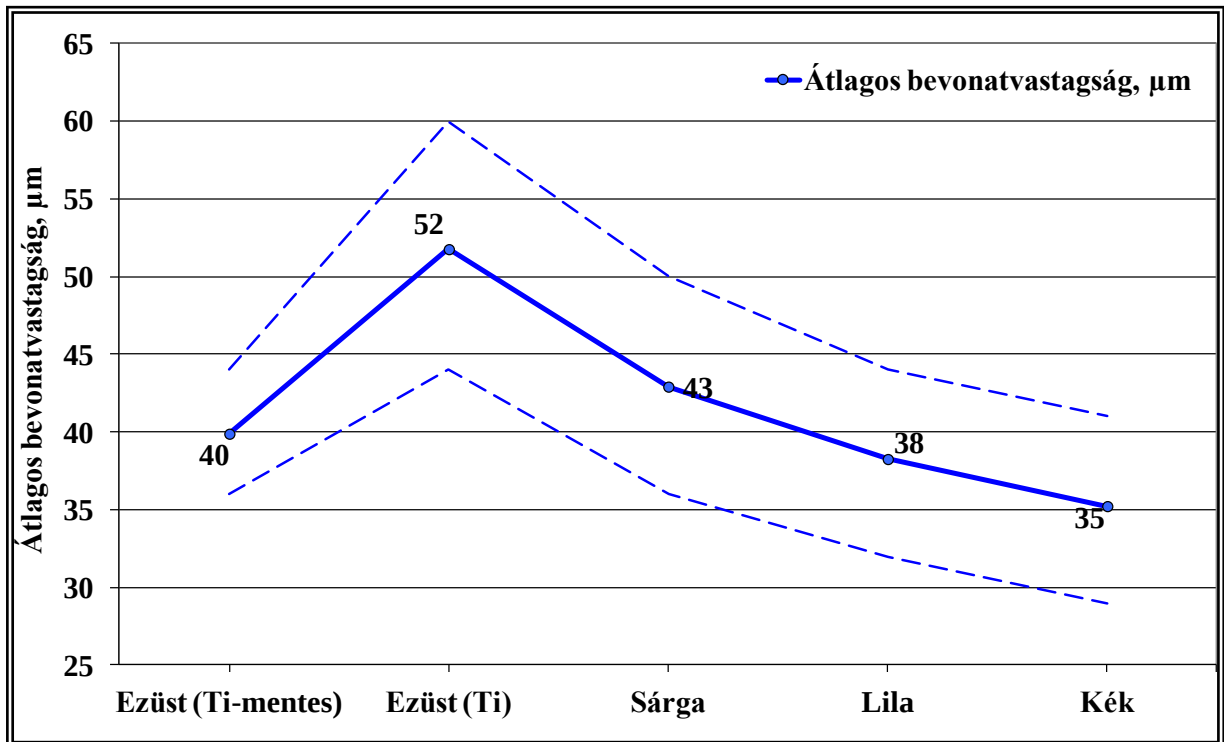
A saját kísérleti horganyzóval előállított mintalemezeken elvégzett GD-OES mélységprofil elemzésekről egységesen elmondható, hogy két fő adatot kaptam belőlük: a bevonat átlagos vastagságát μm -ben, valamint a felületen lévő titán mennyiségét tömeg%-ban. Kísérleteimmel bizonyítottam, hogy az oxigén mennyiségét a GD-OES berendezéssel nem lehet megfelelően mérni, ahogyan a felületen lévő titán-oxid réteg vastagságát sem. A színeződött felületű horganybevonatokon detektált növekvő titán mennyisége valószínűleg az egyre vastagabb oxidréteg jelenlétére utal, viszont ez a vizsgáloberendezés, jelen kísérleti körülmények között nem tudja mérni a pontos oxidréteg-vastagságot.

Éppen ezért a felületi oxidrétegek pontos elemzésére más mérési technikát kell alkalmaznom, amellyel nanométer pontossággal meg tudom határozni a pontos rétegvastagságot. Hiszen ahogyan a színek erősödésével (ezüsttől kékig) láthatjuk, a felületen folyamatosan nő a titán mennyisége, ez arra enged következtetni, hogy egyre vastagabb titán-oxidréteg található a felületen.

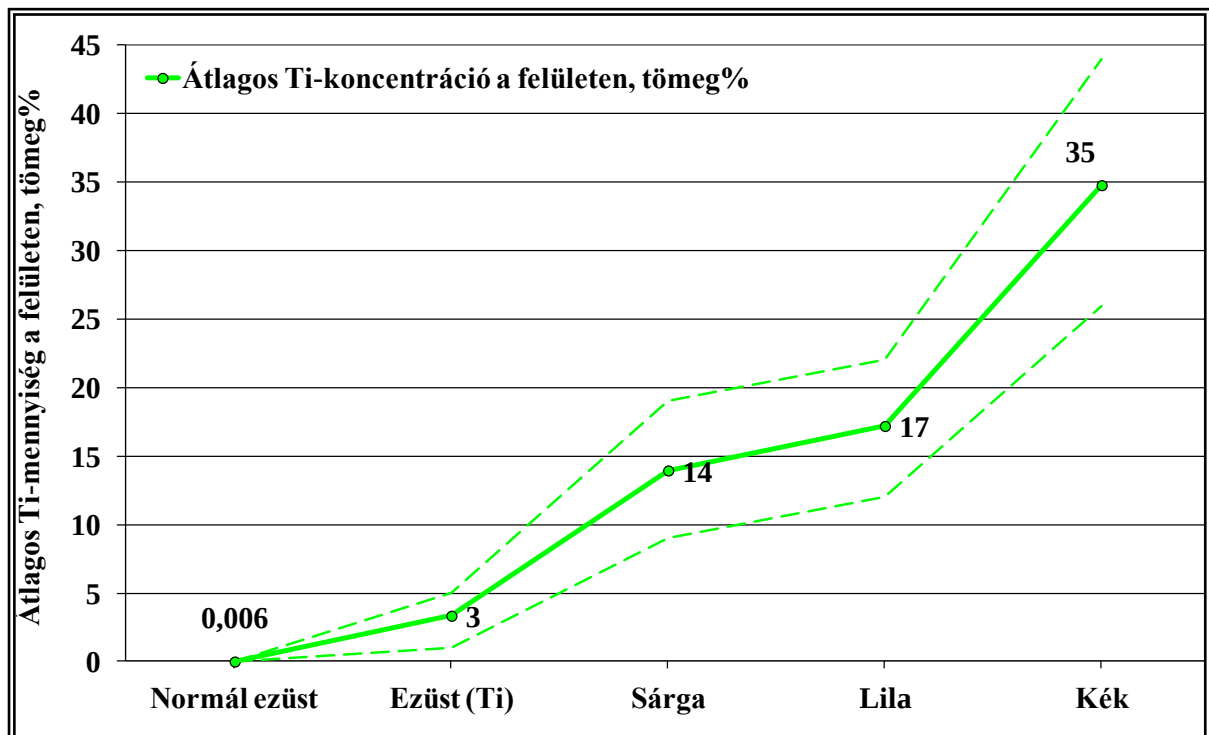
A mérési eredményekből átlagot, valamint szórást számítottam, majd az eredményeket diagramban ábrázoltam. Ezt mutatom be a **15. táblázatban**, valamint a **64-66. ábrán**.

15. táblázat: A bevonat vastagságának, a felületen mért titán mennyiségének és a horganyzási hőmérsékletének átlagértékei és szórásai a különböző színek esetén

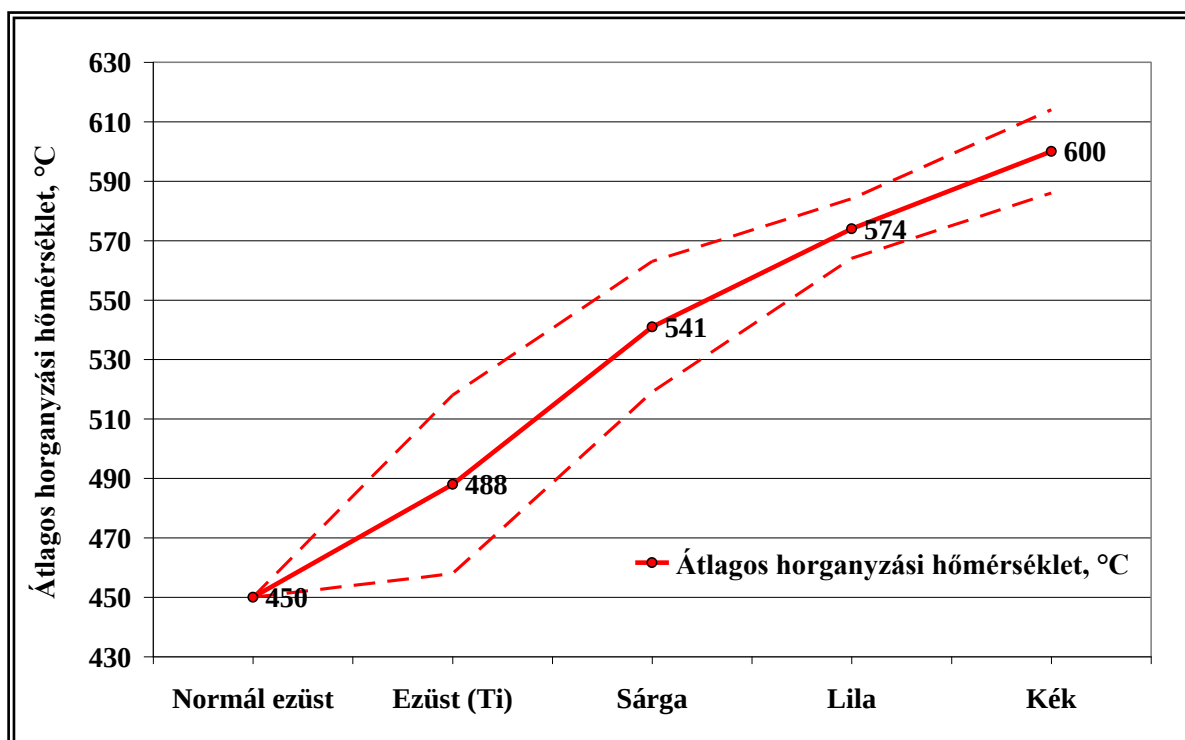
	Ezüst (Ti-mentes)	Ezüst (Ti)	Sárga	Lila	Kék
Átlagos bevonat- vastagság, μm	40 ± 4	52 ± 8	43 ± 7	38 ± 6	35 ± 6
Átlagos Ti-mennyiség a felületen, tömeg%	$0,006 \pm 0,004$	3 ± 2	14 ± 5	17 ± 5	35 ± 9
Átlagos horganyzási hőmérséklet, $^{\circ}\text{C}$	450 ± 0	488 ± 30	541 ± 22	574 ± 10	600 ± 15



64. ábra: A saját kísérleti horganyzóval előállított színeződött horganybevonatú lemezeken a GD-OES berendezés által mért átlagos bevonatvastagságok a különböző színek függvényében



65. ábra: A saját kísérleti horganyzóval előállított színeződött horganybevonatú lemezeken a GD-OES berendezés által mért átlagos titán-mennyiségek a különböző színek függvényében



66. ábra: A saját kísérleti horganyzóval előállított színeződött horganybevonatú lemezeken a GD-OES berendezés által mért átlagos bevonatvastagságok a különböző színek függvényében

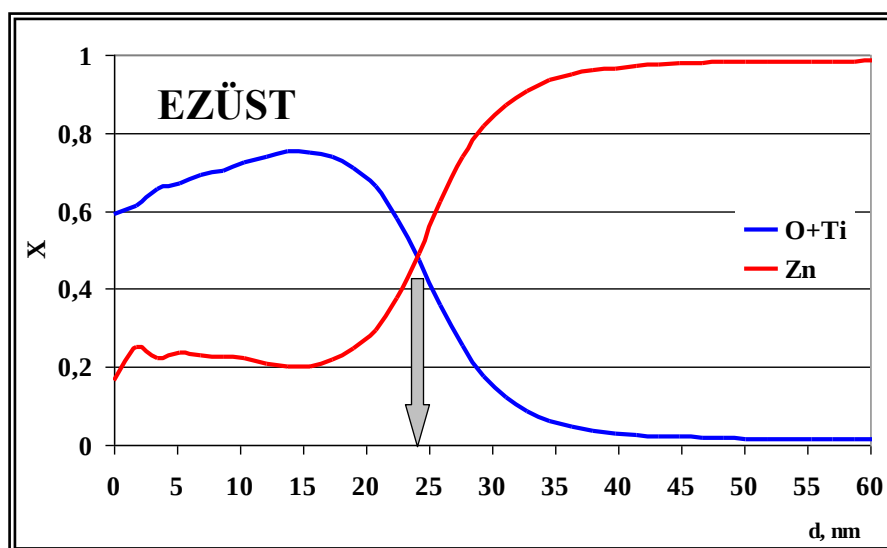
5.2.2.2. Az aachen-i horganyzó szimulátorral készített acéllemezek

Az Aacheni Egyetem Rhesca típusú horganyzó szimulátorával előállított acéllemezek GD-OES mélységprofil elemzése során a legfőbb adat, amelyet a bevonat vastagsága és a felületen lévő titán mennyisége mellett megállapíthattunk, az, hogy a bevonat ónt és némi alumíniumot is tartalmazott. Bár a horganyzó szimulátorral végzett kísérleteim során a berendezés hőmérsékleti korlátai miatt nem tudtam lila és kék mintákat előállítani, valószínűleg az olvadékba került alumínium egyébként is gátat szabott volna a színeződésnek.

5.4. SNMS és XPS elemzések

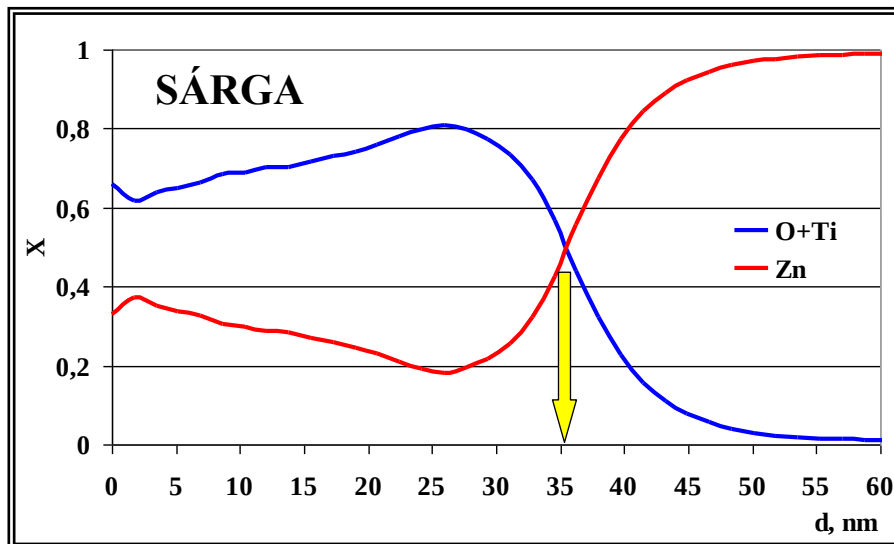
Az elvégzett GD-OES mélységprofil elemzéssel a felületi oxidréteg azonosítása sikertelen volt, így egy jobb felbontású vizsgálótechnikát kellett választanom ezek pontos meghatározására. Erre a feladatra az SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry) mérési eljárás bizonyult a legmegfelelőbbnek, melyeket a debreceni ATOMKI-ban végeztem el. Az összehasonlíthatóság érdekében a titánnal ötvözött horganyfürdőben horganyzott lemezmintákból az ezüstös, sárga, lila és kék színűeket vizsgáltam.

Az SNMS méréssorozatból megállapítottam, hogy a minták külső felülete néhány tíz nanométer vastagságban Ti-t, Zn-t és O-t tartalmaznak. Az elemek kiszámolt mélységprofilját a mért porlasztási időprofilból, a porlasztás sebesség kalibrációs állandójának segítségével kaptam meg. Ezáltal meg tudtam határozni a mintákon lévő oxidrétegek szín-vastagságfüggését. A **67. ábrán** ezüst mintalemez felületi TiO_2 réteg vastagsága látható. A diagramon az O+Ti valamint a Zn atomarányainak értékeit ábrázolom a vastagság (porlasztási mélység) függvényében. Ahogyan a GD-OES mélységprofilon a vas és cink vonalának metszéspontja adta a bevonat vastagságát, úgy az SNMS-nél a két atomarány görbéjének metszéspontja jelzi a felületi oxidréteg vastagságát. Mint azt jelölöm, a Ti-tartalmú horganyfürdőben előállított, de nem színeződött lemez felületi oxidréteg vastagsága ~ 24 nm.

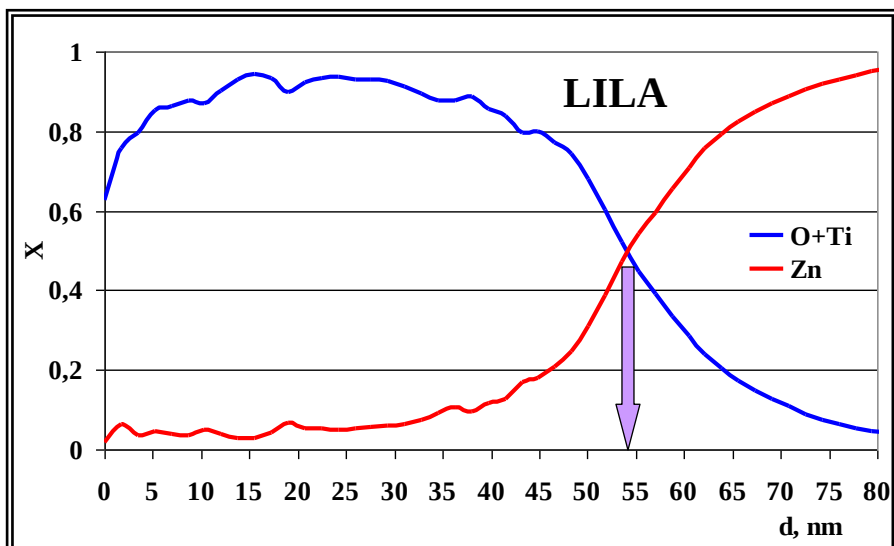


67. ábra: Az ezüst mintalemez felületi oxidrétegének vastagsága

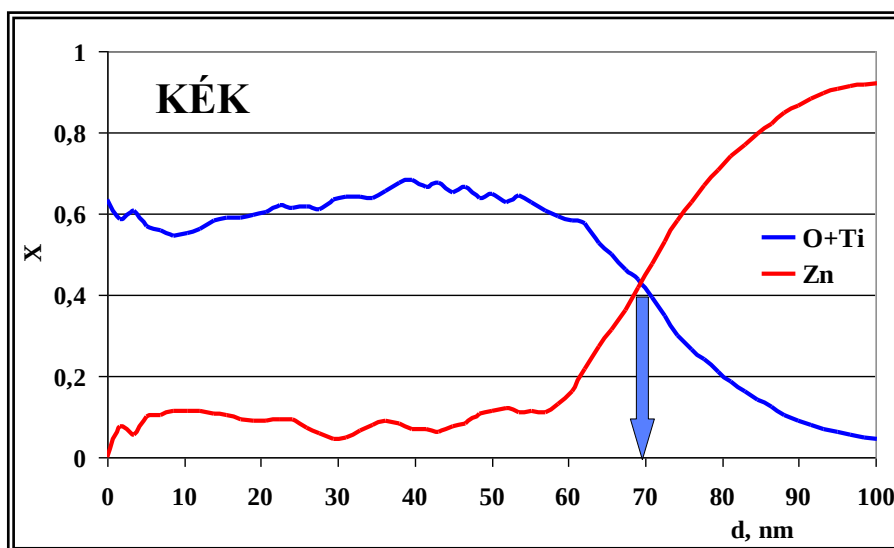
Ugyanezeket a vizsgálatok a színeződött lemezek esetében is elvégeztem, melyek egyre növekvő oxidréteg-vastagságot jelöltek. A sárga színű horganybevonattal rendelkező lemezen ~ 36 nm, a lila színű lemezen ~ 54 nm, valamint a kékre színeződött horganyzott lemezen ~ 69 nm vastagságú oxidréteget detektáltam. Ezeket mutatom be a **68-70. ábrákon**.



68. ábra: A sárgaszínű horganybevonattal rendelkező lemez felületi oxidrétegének vastagsága



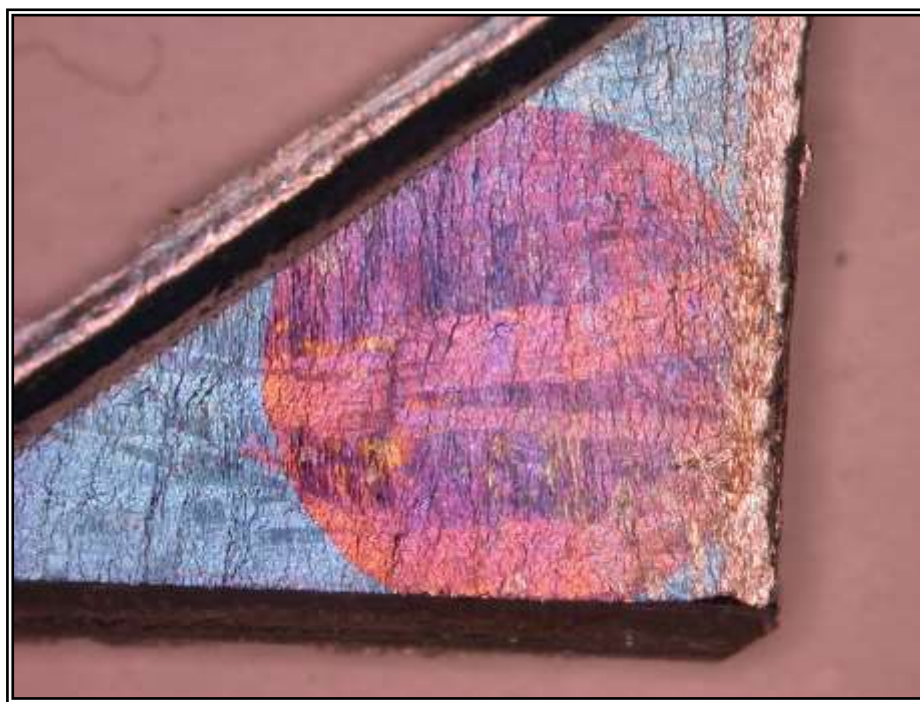
69. ábra: A lilaszínű horganybevonattal rendelkező lemez felületi oxidrétegének vastagsága



70. ábra: A kéksínű horganybevonattal rendelkező lemez felületi oxidrétegének vastagsága

Ezen mérések alapján megállapítható, hogy a különböző színek kialakulásával, az ezüستől a kékig az oxidréteg vastagsága fokozatosan nő. Annak érdekében, hogy másként is igazoljam ezt a megállapításomat, a kék és a lila minta esetében elvégeztem egy rövid ideig tartó porlasztást az SNMS berendezéssel. Ezen a két lemezen elég vastagnak ítéltam meg a felszín fedő TiO_2 réteget, ezért vizsgáltam ily módon ezt a két mintát. Céлом volt ezzel, hogy egyrészt eltávolítsam a felszíni szennyező réteget (oxigén és karbon), másrészt zavartalanul láthatóvá váljon a minta összetétele kb. 10-15 nm mélyen.

A **71. ábrán** mutatom be a kék minta néhány másodperces SNMS porlasztásának eredményét. Jól látható, hogy az eredetileg kék minta a porlasztás után (a porlasztási területen) színt váltott, és a kék helyett lila színű lett. Ugyanezt a jelenséget tapasztaltam a lila lemez SNMS porlasztása után is; a lila lemez aranysárga színre váltott át a néhány másodperces porlasztást követően. Ez látható a **72. ábrán**.

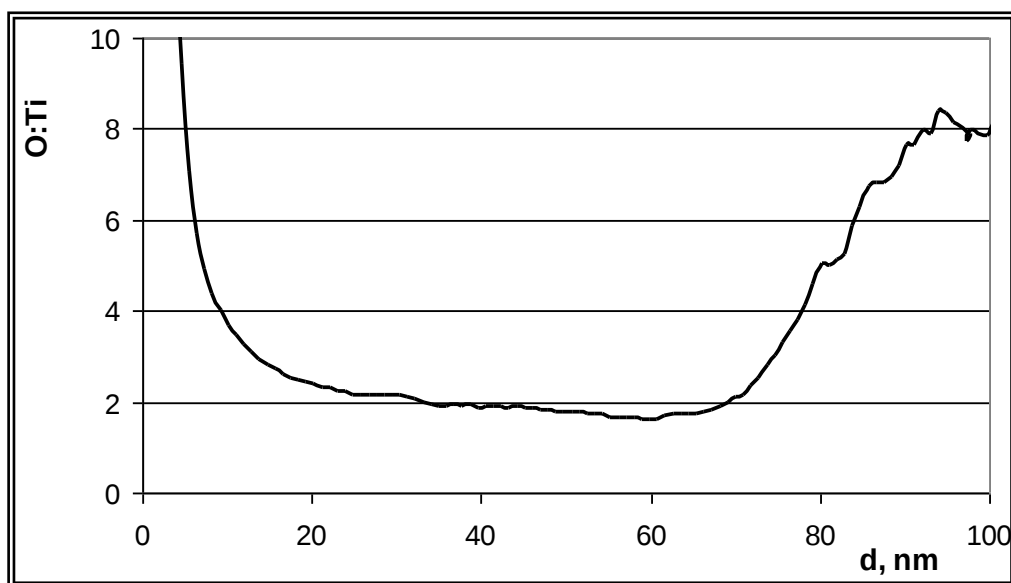


71. ábra: A kék színű minta színváltása lila színre néhány másodperces SNMS porlasztás következtében



72. ábra: A lila színű minta színváltása sárgára néhány másodperces SNMS porlasztás után

Végül a **73. ábrán** a kék színű minta példáján bemutatom az oxigén és titán atomarányának változását a porlasztási mélység függvényében. Mint látjuk, a fent oxidnak ítélt bevonat nagy részében (20 és 70 nm, külső felülettől mért mélység értékek között) az O:Ti arány közel 2, ami a TiO_2 sztöchiometriának felel meg. A külső 20 nm-en azért nő meg az O:Ti arány, mert a minta idővel oxigént vett fel a több hónapos, levegőn való tárolás miatt. A 70 nm-nél mélyebb régiókban regisztrált eltérés oka az, hogy mind az oxigén, mind a titán mért értékei elhanyagolhatóvá válnak, itt már nem beszélhetünk titán oxidról.



73. ábra: Az SNMS technikával mért O:Ti atomarány a porlasztási mélység függvényében

5.4.1. Az SNMS és XPS mérési eredmények összefoglalása

Az első és leglényegesebb megállapítás tehát az SNMS és XPS mérésekből a színváltás ténye. A színeképzésben szerepet játszó kioltó interferencia szerepe látványosan előjött. Vékonyabb fedőréteg esetén más lett a szín, így lett a kékből lila (**71. ábra**), a lilából aranyssárga (**72. ábra**).

A másik eredmény, hogy sikerült megközelítőleg azonosítani a külső oxidréteg sztöchiometriáját: az minden bizonnyal TiO_2 (lásd **73. ábra**).

A harmadik eredmény, hogy sikerült lemérni és színekhez rendelni a TiO_2 vastagságát, legalábbis egy-egy mintán. Így az ezüstös színtől a kék színig való átmenet során fokozatosan nőtt a TiO_2 réteg vastagsága: 24 nm (ezüstös színű minta); 36 nm (sárga színű minta); 54 nm (lila színű minta), 69 nm (kék színű minta). Az eddigi eredményeket a **16. táblázatban** foglalom össze.

16. táblázat: A kialakuló színhez szükséges hőmérséklet, a Zn-Ti ötvözet vastagsága, a külső rétegben mért legnagyobb Ti-koncentráció (GD-OES) és a TiO_2 réteg vastagsága (SNMS)

	Ezüst (Ti-mentes)	Ezüst (Ti)	Sárga	Lila	Kék
Átlagos horganyzási hőmérséklet, °C	450	488 ± 30	541 ± 22	574 ± 10	600 ± 15
Átlagos bevonat- vastagság, μm	40 ± 4	52 ± 8	43 ± 7	38 ± 6	35 ± 6
Átlagos Ti- mennyiség a felületen, tömeg%	$0,006 \pm 0,004$	3 ± 2	14 ± 5	17 ± 5	35 ± 9
TiO_2 réteg vastagsága, nm	--	24	36	54	69

5.5. Színmérés a CIE-Lab színrendszerben

A bemutatott vizsgálótechnika segítségével mindegyik megfelelő felületi minőségű acéllemez színét megmértem, amely kb. 100 db mérést jelentett. A mérések során kapott eredményekből a Δb -t értékelt ki, abból is a csillogásmentes (SCE) adatokat. Ahogyan azt a 6.2.1. fejezetben definiáltam, a Δb értéke minél pozitívabb, a szín annál sárgább, és minél negatívabb, annál kékebb. Ezért választottam a színmérés kiértékelésének alapjául ezt az értéket, hiszen az általam előállított acéllemezek színtónusai pontosan ebben a tartományban alakultak. A színmérés részletes mérési adatait a **3. melléklet** tartalmazza.

A színmérés eredményét egy online „Color Calculator” programmal [70] végeztem el, amely a kapott L, a, b értékek, valamint a vizsgálati paraméterek megadása után megadta a színértékeket, valamint az CIE-Lab-színrendszerben kapott színeket át tudtam konvertálni más színrendszerekre is, például RGB-re. Erre látható egy példa a **74. ábrán**.

Select your data color space... CIE-L*a*b

Insert your color data here... Data #1 68.89 #2 -9.72 #3 -31.73 C

Only for CMYK data... K

Select the illuminant... * D65

Select the observer... 10° (1964)

Start →

RGB 0+255	RGB 0+FF	RGB 0+1	XYZ	CMY 0+1	CMY %
101.13 R	65 R	0.39660 R	34.275 X	0.60340 C	5.04 C
176.07 G	80 G	0.69045 G	39.192 Y	0.30955 M	3.144 M
223.27 B	87 B	0.87558 B	75.763 Z	0.12442 Y	0.000 Y
					12.442 K

CIE-L*a*b	CIE-L*CH	CIE-L*u*v	Yxy (Y=LRV)	Hunter-Lab
68.890 L*	68.890 L*	68.890 L*	39.192 Y	62.603 L
-9.720 a*	33.185 C*	-32.654 u*	0.22968 x	-11.828 a
-31.730 b*	252.968 H°	-48.636 v*	0.26263 y	-27.931 b

HTML #65B0DF

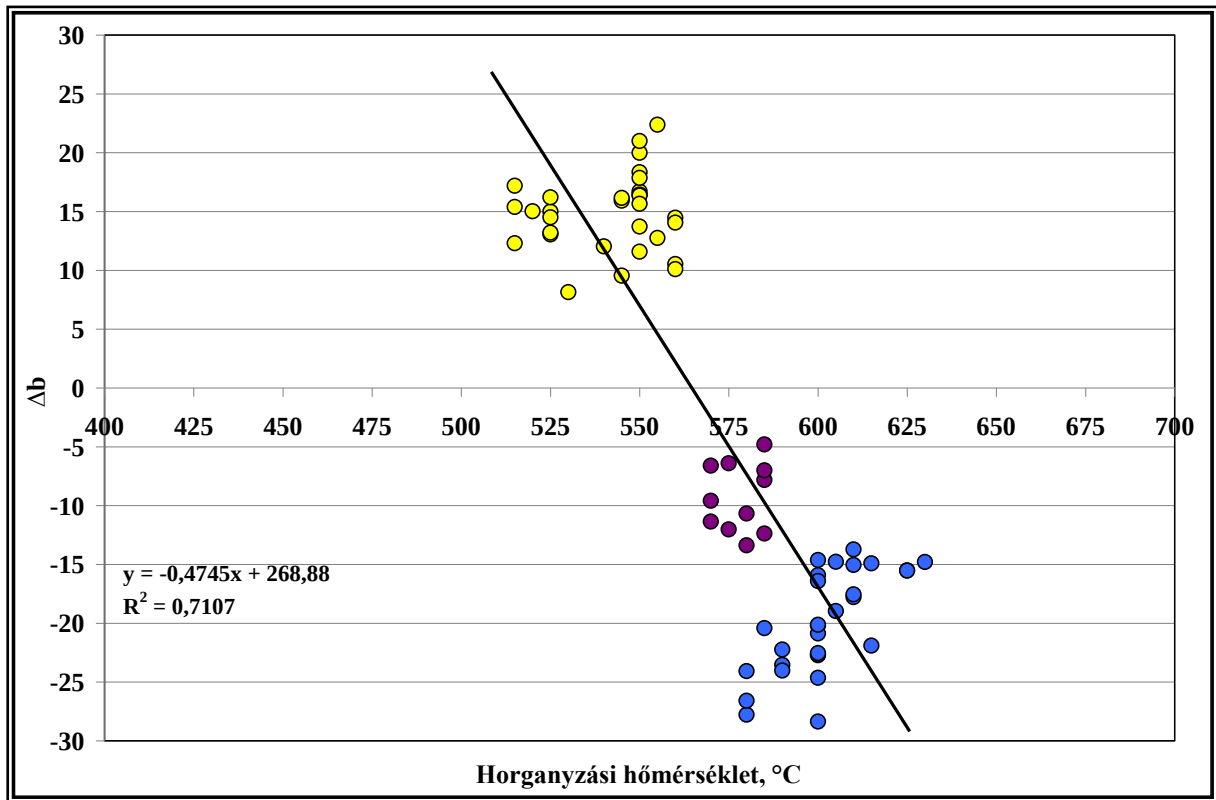
Web-Safe #6699CC

→ Get commercial tints

→ Get color harmonies

*D65: az átlagos nappali fényt reprezentálja, 6500 K színhőmérséklet

74. ábra: Az internetes színekalkulátor felülete, egy általam mért kék szín paramétereivel



75. ábra: A színmérés során meghatározott Δb érték a horganyzási hőmérséklet függvényében, az ezüst mintákat figyelmen kívül hagyva

A színmérés során a dimenzió nélküli „b” értéket vizsgáltam, amely minél pozitívabb, annál sárgább, minél negatívabb értékű annál kékebb színről beszélünk. Az ezüst színű lemezhez viszonyítva meghatároztam a Δb értékeket, melyeket a horganyzási hőmérséklet függvényében ábrázoltam a **75. ábrán**. Megállapítható a diagram alapján a kialakuló színek hőmérséklet függése. Tehát az előzőleg már általam meghatározott korreláció a horganyzás hőmérséklete és a kialakuló színek között a CIE-Lab színmérés segítségével számszerűen is bizonyíthatóvá vált.

6. A kísérleti eredmények értelmezése; a Fe/Zn-Ti/levegő rendszer modellezése

Disszertációm ezen fejezetében kísérletet teszek arra, hogy rendszerezett módon értelmezsem (modellezzem) az 5. fejezetben ismertetett kísérleti eredményeimet. Technológiai szempontból az történt, hogy amikor a Zn-Ti olvadékba mártott acéllemezt levegőre emeltem ki, annak felülete bizonyos körülmények között a fémes / ezüstös alapszín helyett sárga, lila, vagy kék színű lett. Ezt az eredményt sikerült nagyszámú kísérletben reprodukálni és meghatározni a különböző színek megjelenéséhez tartozó olvadék hőmérséklet tartományt és egyéb konstans paramétereket. A **17. táblázatban** a legfőbb fizikai paramétereket foglalom össze.

Mivel a színek sem Ti-mentes horganyfürdő, sem oxigénmentes gázközeg használata esetén nem jelentek meg, így valószínűsíthető, hogy a színek valamilyen felületi titán-oxid megjelenésével vannak kapcsolatban. Ezt bizonyította a GD-OES mélységprofil elemzés is, amely a felületen Ti-dúsulást mutatott ki, valamint az ennél pontosabb SNMS módszer is, ami a felületen TiO₂ réteget detektált, sőt, különbséget tudott tenni a különböző színű lemezekeken mérhető TiO₂ réteg vastagságának értékei között. Ezért ebben a modellben a kísérleti körülményeim között a felületi titán-oxid keletkezésének termodinamikai, transzport, kinetikai, illetve optikai vonstkozásaira fogok kitérni. Azon túl, hogy a modell segítségével reprodukálhatóak a kísérleti megfigyelések, lehetőséget biztosít arra is, hogy segítségével előrejelzéseket tegyek arra nézve, hogy a fürdőhőmérséklet változtatásán felül a különböző technológiai paramétereknek milyen hatása lehet a horganyréteg felületén kialakuló színekre.

17. táblázat: Színező tűzhorganyzás kísérleteim jellemző technológiai paraméterei

Paraméter	Jele	Mérték-egysége	Értéke
Acéllemez magassága	H	m	0,100
Acéllemez szélessége	W	m	0,080
Acéllemez vastagsága	d _{Fe}	m	8,0·10 ⁻⁴
Ti koncentráció a Zn olvadékban	C _{Ti} x _{Ti}	tömeg% móltört	0,15 2,0·10 ⁻³
Az acéllemez függőleges kihúzási sebessége az olvadékból	v	m/s	0,010
A Zn-Ti olvadék hőmérséklete	T _{Zn}	°C K	450 – 600 723 – 873
A Zn-Ti olvadék feletti levegő hőmérséklete	T _o	°C	30
Gáz áramlási sebessége a kivett lemez mentén (levegőkés)	v _{gáz}	m/s	0
Gáz oxigéntartalma	C _{O2}	térfogat%	21
Gáz nyomása	p	Pa	10 ⁵

6.1. Termodinamikai analízis

A disszertáció jelen alfejezetének célja megbecsülni, hogy különböző körülmények között milyen oxidfázisok keletkezhetnek Zn-Ti fémolvadék és oxigéntartalmú gáz határfelületén. Először összegzem az irodalomban ismert termodinamikai adatokat, majd elvégzem az elemzést.

6.1.1. Termodinamikai alapadatok

A lehetséges oxidok képződési Gibbs energiáit 1 bar nyomáson és négy különböző hőmérsékleten (700 – 1000 K között) a **18. táblázatban** foglaltam össze. A táblázatban balról jobbra növekvő Ti-móltört alapján helyeztem el az oxidokat.

18. táblázat: Oxidok képződési Gibbs energiái ($\Delta_f G_i^\circ$, kJ/mol) [58]²

T, K	ZnO	Zn ₂ TiO ₄	TiO ₂	Ti ₄ O ₇	Ti ₃ O ₅	Ti ₂ O ₃	TiO
700	-280,6	-1388,0	-815,9	-2960,2	-2137,7	-1320,6	-474,3
800	-269,7	-1349,3	-798,0	-2899,0	-2095,2	-1293,8	-464,9
900	-258,9	-1310,9	-780,2	-2838,5	-2053,0	-1267,4	-455,5
1000	-248,2	-1272,8	-762,5	-2778,5	-2011,0	-1241,3	-446,3
X _{Ti(oxid)}	0	0,143	0,333	0,364	0,375	0,400	0,500

Az elemzés során feltételezem, hogy a Ti végtelen híg oldatot alkot a Zn olvadékban, amely gyakorlatilag maximum 1 tömeg% Ti tartalmat jelent. Mint a **18. táblázatból** látszik, ez a feltétel teljesül. Ez azért fontos, mert így nem kell foglalkozni az aktivitási tényező koncentrációfüggésével. A végtelen híg oldatra extrapolált aktivitási tényező (γ_{Ti}^∞) egyenlete definíció szerint:

$$R \cdot T \cdot \ln \gamma_{Ti}^\infty \equiv \Delta G_{Ti}^{E\infty} \quad (1a)$$

ahol $\Delta G_{Ti}^{E\infty}$ (J/mol) a Zn-olvadékban oldott titán parciális többlet Gibbs energiája a végtelen híg oldatban, $R = 8,3145$ J/molK az egyetemes gázállandó, T (K) az abszolút hőmérséklet. A Zn-Ti fázisdiagramról tudjuk, hogy a rendszerben több intermetallid keletkezik, ezért valószínűsíthető, hogy $\Delta G_{Ti}^{E\infty} < 0$. A Zn-Ti olvadék termodinamikájára sajnos kísérleti adat nem áll rendelkezésre, így a Miedema-modellt használom, ahol: $\Delta H_{Ti}^\infty \cong -61$ kJ/mol [71], amely előjelében összhangban van a fázisdiagramról megállapított fenti következtetéssel

² Barin kézikönyvében az adatok 0,001 kJ/mol pontossággal vannak megadva, azonban véleményem szerint a kísérleti adatok pontosságának ismeretében ezeket az adatokat maximum 0,1 kJ/mol pontossággal indokolt megadni.

($\Delta G_{Ti}^{E\infty} < 0$). Kombinálva ezt az értéket a termodinamika 4. főtétele [72] és a lehető legvalószínűbb többletentrópiával [73], a többlet Gibbs energia várható képlete: $\Delta G_{Ti}^{E\infty} \cong -61 \cdot \exp(-T / 3000)$ (kJ/mol). Ezt behelyettesítve az (1a) egyenletbe:

$$\gamma_{Ti}^{\infty} \cong \exp \left[\frac{-7337}{T} \cdot \exp \left(-\frac{T}{3000} \right) \right] \quad (1b)$$

Az (1b) egyenletből számolt értékeket a **19. táblázatban** foglalom össze. Látható, hogy egyrészt $\gamma_{Ti}^{\infty} < 1$, másrészt a hőmérséklet növelésével az aktivitási tényező az ideális oldathoz tartozó 1 értékhez tart, a termodinamika 4. főtétele [74].

19. táblázat: A Zn olvadékban oldott Ti aktivitási tényezője végtelen híg oldatban, az (1b) egyenlettel számolva

T, K	700	800	900	1000
γ_{Ti}^{∞}	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$

6.1.2. A ZnO megjelenésének feltétele Zn olvadékon

Először meghatározom a gáz minimálisan szükséges oxigén parciális nyomását (p_{O_2} , bar), ami ahhoz szükséges, hogy a tiszta Zn olvadék felületét tiszta ZnO fedje. Ehhez a következő kémiai reakcióegyenlet és az ahhoz tartozó Gibbs energiaváltozás tartozik:



$$\Delta_{r2}G = \Delta_f G_{ZnO}^o - 0,5 \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{O_2}}{p^o} - R \cdot T \cdot \ln a_{Zn} \quad (2b)$$

ahol $p^o = 1$ bar (standard nyomás), p_{O_2} (bar) az O_2 gáz parciális nyomása, a_{Zn} a Zn aktivitása, amely definíció szerint 1, mivel a Zn-olvadék egykomponensű. Egyensúlyban $\Delta_{r2}G = 0$, amit behelyettesítve a (2b) egyenletbe, a keresett gáznyomás kifejezhető:

$$p_{O_2} = p^o \cdot \exp \left(\frac{2 \cdot \Delta_f G_{ZnO}^o}{R \cdot T} \right) \quad (2c)$$

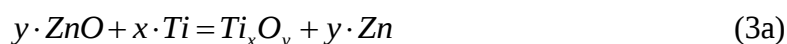
A (2c) egyenlettel és az **18. táblázat** adataival számolt értékeket a **20. táblázatban** gyűjtöttem össze. Megfigyelhető, hogy a ZnO megjelenéséhez szükséges kritikus O_2 parciális nyomás ugyan 700 K és 1000 K között (entrópia-okokból) 16 nagyságrendet nő, de még $T = 1000$ K-en is olyan kis érték, amit akkor sem tudnánk biztosítani, ha ez lenne a célunk. Ezért kijelenthető, hogy termodinamikai okokból a tiszta Zn olvadék felületét 700 és 1000 K között biztosan ZnO réteg fedi.

20. táblázat: A tiszta Zn olvadékon tiszta ZnO fázis megjelenéséhez szükséges minimális oxigén parciális gáznyomás (bar), a (2c) egyenlettel és a 18. táblázat adataival számolva

T, K	700	800	900	1000
p_{O_2} , bar	$1,3 \cdot 10^{-42}$	$6,0 \cdot 10^{-36}$	$8,9 \cdot 10^{-31}$	$1,2 \cdot 10^{-26}$

6.1.3. A felületi ZnO-ot lecserélő titan-oxid megjelenése Ti adagolása esetén

Ha a cinkolvadékhoz fokozatosan titánt adagolunk, meg kell határoznunk azt a kritikus Ti-koncentrációt, amihez a **18. táblázatban** feltüntetett titán-oxid fázisok megjelenése tartozik. Ebben az alfejezetben a titán-oxidokat külön-külön hasonlítom össze a cink-oxiddal, a titán-oxidok egymásra való hatásával most nem foglalkozom. Ehhez a következő cserereakciót és az azt kísérő Gibbs energiaváltozást vizsgálom:



$$\Delta_{r3}G = \Delta_f G_{Ti_xO_y}^o + y \cdot R \cdot T \cdot \ln a_{Zn} - y \cdot \Delta_f G_{ZnO}^o - x \cdot R \cdot T \cdot \ln(x_{Ti} \cdot \gamma_{Ti}^\infty) \quad (3b)$$

ahol x és y a Ti_xO_y oxid sztöchiometriai együtthatói (pozitív egész számok), a_{Zn} a Zn aktivitása a Zn-ben gazdag olvadékban, ami megközelítőleg 1, x_{Ti} pedig a Ti móltörtje a Zn-ben gazdag olvadékban. Utóbbi a (3b) egyenletből kifejezhető, ha behelyettesítjük az egyensúly feltételét: $\Delta_{r3}G = 0$:

$$x_{Ti} = \frac{1}{\gamma_{Ti}^\infty} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_f G_{Ti_xO_y}^o - y \cdot \Delta_f G_{ZnO}^o}{x \cdot R \cdot T}\right) \quad (3c)$$

A (3c) egyenlettel számolt értékeket a **21. táblázatban** mutatom be. Fontos még megvizsgálni a komplex képződéssel kapcsolatos reakciót:



$$\Delta_{r3d}G = \Delta_f G_{Zn_2TiO_4}^o + 2 \cdot R \cdot T \cdot \ln a_{Zn} - 4 \cdot \Delta_f G_{ZnO}^o - R \cdot T \cdot \ln(x_{Ti} \cdot \gamma_{Ti}^\infty) \quad (3e)$$

$$x_{Ti} = \frac{1}{\gamma_{Ti}^\infty} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_f G_{Zn_2TiO_4}^o - 4 \cdot \Delta_f G_{ZnO}^o}{R \cdot T}\right) \quad (3f)$$

Az eredményeket szintén az **21. táblázatban** mutatom be, melyből látható, hogy a hőmérséklet növelésével minden titán-oxid megjelenéséhez egyre nagyobb kritikus Ti-tartalomra van szükség. Az is látható, hogy minden vizsgált hőmérsékleten a Zn_2TiO_4 keletkezéshez tartozik a legkisebb kritikus Ti-móltört. Következésképpen a ZnO-ot a Zn-Ti ötvözetolvadék felületén termodinamikailag a Zn_2TiO_4 fázis fogja felváltani 700 – 1000 K

hőmérséklet tartományban, ha az ötvözet Ti-tartalma eléri a **21. táblázat** 2. sorában megadott értéket. Mint látható, a 21. táblázat minden cellájában lényegesen kisebb értékű a kritikus Ti-móltörtet mutat, mint ami a kísérleteimben szerepelt ($2,0 \cdot 10^{-3}$, lásd 17. táblázat), tehát valamely titán-oxid megjelenése egészen biztos.

21. táblázat: A Zn olvadékban oldott kritikus Ti-móltört, ami az adott titán-oxid fázis megjelenéséhez szükséges (a 3c és 3f egyenletekkel számítva)

T, K	700	800	900	1000
Zn₂TiO₄	$6,1 \cdot 10^{-17}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	$4,4 \cdot 10^{-14}$	$4,6 \cdot 10^{-13}$
TiO₂	$3,9 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$
Ti₄O₇	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$3,5 \cdot 10^{-14}$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$4,9 \cdot 10^{-12}$
Ti₃O₅	$2,1 \cdot 10^{-15}$	$6,3 \cdot 10^{-14}$	$8,8 \cdot 10^{-13}$	$7,5 \cdot 10^{-12}$
Ti₂O₃	$5,5 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$
TiO	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$8,6 \cdot 10^{-9}$

6.1.4. A felületi külső Ti-oxid réteg sztöchiometriája

Abban, hogy a felületi oxid hány rétegű lesz és ezek sorban mely rétegek lesznek, nagy jelentőséggel bír a különböző atomok/ionok egymáshoz viszonyított diffúziós tényezője is. Mivel a cink olvadék átlagos Ti-tartalma ($x_{\text{Ti}} = 2,0 \cdot 10^{-3}$, lásd 17. táblázat) két nagyságrenddel alacsonyabb, mint a legkisebb Ti-tartalmú oxid Ti-tartalma ($x_{\text{Ti(oxid)}} = 0,143$ - lásd 18. táblázat), ezért egyértelmű, hogy a felületi titán-oxidok keletkezése nem képzelhető el a cinkben oldott titán gyors diffúziója nélkül. Mint azt a későbbiekben részletesen bemutatom, ez meg is valósul. Ebben az esetben viszont semmi sem indokolja azt, hogy a (3d) reakcióegyenlet bal oldalán lévő ZnO-tól a felületre diffundáló titán ne vonja el az oxigénjét és ne keletkezzen ebből is TiO₂. Az így keletkező TiO₂ pedig a ZnO-mentes titán-oxidok közül a legstabilabb, ehhez tartozik ugyanis a **21. táblázatban** a legkisebb kritikus Ti-móltört.

A következő tisztázandó kérdés az volt, hogy a felületi titán-oxidokon át az O⁻² ion, vagy a Ti^{+x} ion fog gyorsabban átdiffundálni? A válasz sejthető volt abból a tényből, hogy az O⁻² ion ionsugara (0,132 nm [75]) lényegesen nagyobb, mint a szóba jöhető Ti-ionok ionsugarai (Ti⁺²: 0,080 nm, Ti⁺³: 0,069 nm [75], a Ti⁺⁴ ionsugara még az utóbbinál is kisebb). Ezért egyértelmű volt, hogy a Ti-ionok diffúziós sebessége nagyobb lesz a titán-oxid rácson keresztül az oxigén-ionok diffúziós sebességénél, ami egyébként általános szabály az oxidokon keresztül való oxigénion és fémion diffúzió témájában [76].

Ennek következtében a titán-oxid réteg vastagodása nem a Zn-olvadékkal érintkező belső, hanem a levegővel érintkező külső felületén fog végbemenni, ahol viszonylag sok oxigén és kevés titán áll rendelkezésre. Ezért a külső felületen a legkisebb Ti-tartalmú Ti-oxid fog keletkezni, ami a ZnO-mentes titán-oxidok közül a TiO_2 (lásd 18. táblázat). Ráadásul ahogyan az a 21. táblázatból látható, ez a legstabilabb ZnO-mentes titán-oxid is. Ezért megállapítható, hogy a levegővel érintkező Zn-Ti olvadék külső felületén TiO_2 réteg fog kialakulni. Ezt az elméleti következtetést az SNMS technikával kapott kísérleti eredmények is alátámasztják.

6.1.5. A maximális TiO_2 -vastagság

A maximális felületi TiO_2 réteg vastagságának megbecsüléséhez feltételeztem, hogy az acéllemezre tapadt horganyréteg teljes titán-tartalma a felületre szegregálódik és a levegő oxigénjével reagálva felületi TiO_2 -vé alakul át. A maximális TiO_2 rétegvastagságot ebben az esetben az anyagmérlegből következő egyenlet írja le:

$$d_{\max} = x_{\text{Ti}} \cdot \frac{V_{\text{TiO}_2}}{V_{\text{Zn}}} \cdot d_{\text{Zn}} \quad (4a)$$

ahol x_{Ti} a Zn-ben oldott Ti móltörtje ($x_{\text{Ti}} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ – lásd 17. táblázat), $V_{\text{TiO}_2} = 19,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a TiO_2 moláris térfogata [74], $V_{\text{Zn}} = 9,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a Zn moláris térfogata [75], d_{Zn} (m) az acéllemezre tapadt horganyréteg vastagsága. Behelyettesítve ezeket az értékeket a (4a) egyenletbe:

$$d_{\max} = 4,1 \cdot 10^{-3} \cdot d_{\text{Zn}} \quad (4b)$$

A (4b) egyenletből: $d_{\max} = 130 - 210 \text{ nm}$, ha $d_{\text{Zn}} = 30 - 50 \text{ }\mu\text{m}$ (lásd 5. fejezet). A valóságban ennyire vastag TiO_2 réteg csak akkor alakulhatna ki, ha az acéllemezt fedő Zn-Ti fémolvadék réteg végtelen ideig lenne folyékony állapotban és kapcsolatban a levegővel. Mivel ez – természetesen – nem így történik, ezért az én kísérleti körülményeim között a valóságban csak ennél vékonyabb TiO_2 réteg keletkezhet.

A (4a-b) egyenletek esetében feltételeztem, hogy az acéllemezre tapadt Zn-Ti réteg teljes vastagságából a titán atomok csak kifelé diffundálnak, a Zn/levegő határfelülethez. Viszont a Ti-Fe fázisdiagramon több stabil vegyület is látható [77], amelyből feltételezhető, hogy a Ti-atomok a Fe/Zn határfelületre is szegregálódnak, aminek hajtóereje az ott megjelenő FeTi_x intermetallikus vegyület(ek) lehet(nek). Ha ez így lenne, a Zn-Ti rétegben lévő Ti-mennyiség kettéoszlana, és a Zn/levegő határfelületre csak egy része kerülne ki annak, amit a (4a-b) egyenlettel kiszámoltam.

Ennek ellenőrzése céljából megvizsgáltam az elvileg lejátszódó cserereakciót a Zn-ben oldott titán és a Fe/Zn határfelületen lévő „FeZn” intermetallikus vegyület között:



$$\Delta_{r4c} G = \Delta_f G_{\text{FeTi}}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Zn}} - \Delta_f G_{\text{FeZn}}^{\circ} - R \cdot T \cdot \ln(x_{\text{Ti}} \cdot \gamma_{\text{Ti}}^{\infty}) \quad (4d)$$

$$x_{\text{Ti}} = \frac{1}{\gamma_{\text{Ti}}^{\infty}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_f G_{\text{FeTi}}^{\circ} - \Delta_f G_{\text{FeZn}}^{\circ}}{R \cdot T}\right) \quad (4e)$$

A (4d) egyenletből úgy jutottam el a (4e) egyenlethez, hogy a Zn-ben gazdag olvadéokra tekintettel használtam az $a_{\text{Zn}} = 1$ egyszerűsítést, valamint felhasználtam a (4c) reakcióegyenlet egyensúlyához tartozó $\Delta_{r4c} G = 0$ termodinamikai feltételt. Habár mind a Fe-Zn, mind a Fe-Ti fázisdiagramon többféle vegyértékű vegyületek képződnek, itt az egyszerűség kedvéért csak a legegyszerűbb, FeZn és FeTi sztöchiometriájú vegyületeket használtam, melyek standard képződési Gibbs energiái a következők:

$$\Delta_f G_{\text{FeZn}}^{\circ} \cong -8.000 \cdot \left(1 - \frac{T}{\tau}\right) \quad (4f)$$

$$\Delta_f G_{\text{FeTi}}^{\circ} \cong -62.000 \cdot \left(1 - \frac{T}{\tau}\right) \quad (4g)$$

A (4f-g) egyenletekben a -8.000 J/mol és -62.000 J/mol értékek a Predel-kézikönyvből [78] származó kísérleti értékek a vegyületek standard képződési entalpiái, míg $\tau \cong 8.300$ K, ami nagyszámú intermetallikus vegyületre jellemző átlagos érték [79]. Behelyettesítve a (4f-g) egyenleteket és a 19. táblázat értékeit a (4e) egyenletbe, a **22. táblázatban** látható eredményt kapram. A 22. táblázatban feltüntetett Ti-móltörtnek minimálisan szükségesek ahhoz, hogy a (4c) reakció lejátszódjon. Ahogyan látható, ezek a minimális értékek több mint két nagyságrenddel nagyobbak, mint az 17. táblázatban feltüntetett valóságos Ti-móltört érték. Következésképpen a (4c) reakció az én kísérleti körülményeim között nem játszódik le³, azaz a Ti atomok a Zn-olvadékból a Fe/Zn határfelülethez nem szegregálódnak / diffundálnak, így a (4a-b) egyenleteket nem kell módosítani.

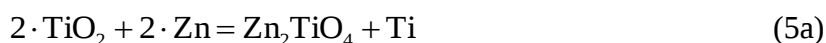
³ A (4f-g) egyenletek alapján ez az eredmény kevésbé várható, hiszen az FeTi vegyület sokkal stabilabb az FeZn vegyületnél, de ezt a különbséget kompenzálják a Zn-Ti rendszer stabil intermetallikus vegyületei, melyeknek köszönhetően a Zn-ben oldott Ti atomok erősen stabilizáltak.

22. táblázat: A (4c) reakció lejátszódásához szükséges minimális Ti-móltört értékek

T, K	700	800	900	1000
x_{Ti}	0,81	0,73	0,67	0,64

6.1.6. A külső TiO₂ réteg alatti oxid-rétegekről

A TiO₂ réteg növekedése során fokozatosan csökken az alatta lévő Zn-olvadék maradék Ti-tartalma. Ez elvileg újabb, titánban szegényebb titán-oxid rétegek keletkezéséhez vezethet. Az egyetlen Ti-ban szegényebb Ti-oxid a Zn₂TiO₄ (lásd 18. táblázat); más Ti-oxid tehát a rendszerben nem keletkezhet. Ez az összetett Ti-oxid a külső TiO₂-réteg és a belső Zn-olvadék kölcsönhatásából keletkezhet, a következő reakcióegyenlet szerint:



$$\Delta_{r5a} G = \Delta_f G_{\text{Zn}_2\text{TiO}_4}^\circ + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_{\text{Ti}}^\infty \cdot x_{\text{Ti}}) - 2 \cdot \Delta_f G_{\text{TiO}_2}^\circ - 2 \cdot R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Zn}} \quad (5b)$$

$$x_{\text{Ti}} = \frac{1}{\gamma_{\text{Ti}}^\infty} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \Delta_f G_{\text{TiO}_2}^\circ - \Delta_f G_{\text{Zn}_2\text{TiO}_4}^\circ}{R \cdot T}\right) \quad (5c)$$

Az (5c) egyenlet esetén a $\Delta_{r5a} G = 0$ feltételt és az $a_{\text{Zn}} = 1$ egyszerűsítést használtam. Az így kapott számolási eredményeket a **23. táblázatban** mutatom be. Látható, hogy az (5a) reakcióegyenlet csak akkor valósul meg, tehát a TiO₂ réteg belső felületén csak akkor fog újabb, Zn₂TiO₄ réteg kialakulni, ha a cinkolvadék Ti-tartalma a kiindulási $x_{\text{Ti}} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ értékről legalább 10 nagyságrenddel csökken. Ennek a valószínűsége igen csekély: a Zn-olvadék várhatóan nem lesz annyi ideig olvadt állapotban, hogy belőle a Ti-atomok ilyen mértékben elfogyjanak (lásd lent).

23. táblázat: A TiO₂ belső felületén Zn₂TiO₄ réteg kialakulásának maximális Ti-móltörtjei

T, K	700	800	900	1000
x_{Ti}	$6,1 \cdot 10^{-17}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	$4,4 \cdot 10^{-14}$	$4,6 \cdot 10^{-13}$

6.1.7. A termodinamikai elemzés összefoglalása

A termodinamikai elemzés eredményei alapján megállapítottam, hogy nagy valószínűséggel a levegőre kihúzott, 0,15 tömeg% Ti-tartalmú horganyfürdőben előállított acéllemez külső felületét egyrétegű TiO_2 réteg fogja fedni, aminek a vastagságát kinetikai tényezők mellett az anyagmérleg is szabályozni fogja. Kísérleti körülményeim között maximum 130 – 210 nm vastagságú rétegre lehet számítani, ha a Zn-Ti olvadék réteg vastagsága 30 – 50 μm (lásd 4a-b egyenletek). Habár ennek a következtetésnek a hitelességét az SNMS mérések igazolják, ezek valóságtartalmát a későbbiekben többször bizonyítani fogom, miszerint hogy teljesülnek a következő feltételek:

1. a Ti-atomok diffúziója a Zn-olvadékon keresztül valóban elég gyors ahhoz, hogy a TiO_2 réteg kialakulhasson, de túlságosan lassú ahhoz, hogy annak belső felületén Zn_2TiO_4 réteg alakuljon ki,
2. a titán-ionok diffúziója a TiO_2 rétegen át valóban sokkal gyorsabb, mint az oxigén-ionoké, aminek a következtében a TiO_2 -növekedés a levegővel érintkező (külső) felületén fog végbemenni, ahol csak a Ti-ban legszegényebb titán-oxid keletkezhet, ami a TiO_2 .

6.2. Áramlástani elemzés

Az áramlástani alfejezet elsődleges célja, hogy értelmezsem / modellezsem azt a kísérleti megfigyelésemet, miszerint a különböző hőmérsékleteken a horganyfürdőből kiemelt acéllemezen különböző vastagságú Zn-ben gazdag réteg tapadt fel. Ehhez megvizsgáltam egy függőleges, sík lemezt, aminek mindkét oldalán d_{Zn} vastagságú folyadékréteg van, ami a gravitáció miatt átlagos v sebességgel folyik lefelé. Lamináris áramlást és állandósult állapotot feltételezve a sebesség Poirier 2.14. egyenletével fejezhető ki:

$$v = \frac{g \cdot d_{\text{Zn}}^2}{3 \cdot \nu} \quad (6a)$$

ahol ν (m^2/s) az olvadék kinematikai viszkozitása, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ a gravitációs állandó a Miskolci Egyetemen. Kísérleteimben az áramlási sebességet kvázi „rákényszerítettem” a Zn-olvadékra akkor, amikor az acéllemezt (a rátapadt Zn-olvadékkal együtt) adott v sebességgel húztam ki a horganyfürdőből. Ezért esetemben a (6a) egyenletet arra tudtam használni, hogy kifejezzem belőle az állandósult állapotban érvényes olvadék-vastagságot:

$$d_{\text{Zn}} \cong \sqrt{\frac{3 \cdot \nu \cdot \eta}{\rho \cdot g}} \quad (6b)$$

A (6b) egyenletben a ν -t lecseréltem a $\nu \equiv \eta/\rho$ kifejezésre, ahol η (Pas) az olvadék dinamikai viszkozitása, ρ (kg/m³) az olvadék sűrűsége. Ez utóbbinak a hőmérséklet-függése a következőképpen írható le [80]:

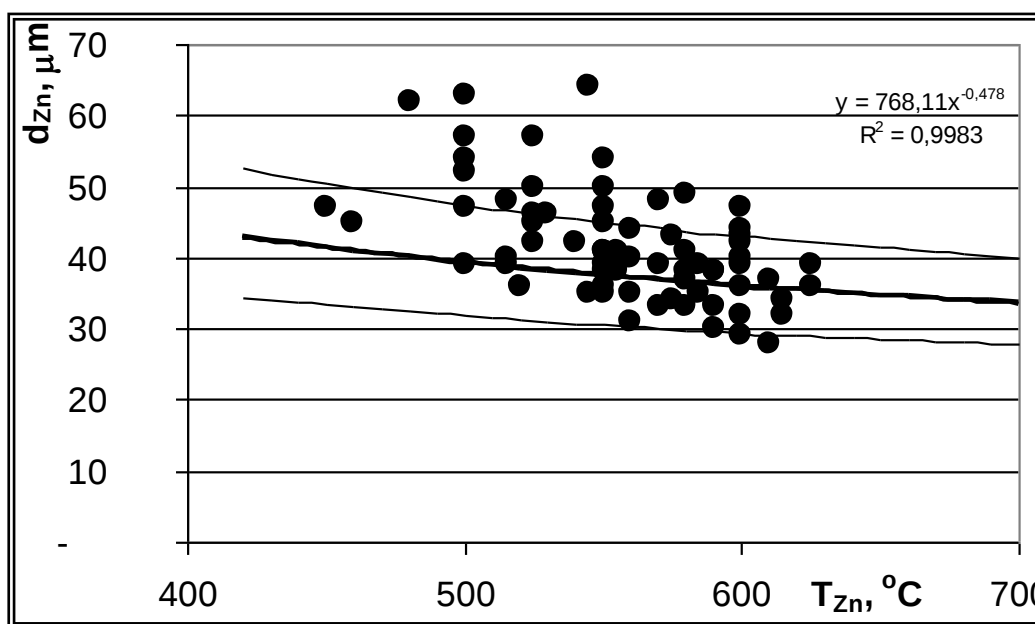
$$\rho \cong 7260 - 0,98 \cdot T \quad (6c)$$

ahol T értéke K-ben, az eredmény kg/m³-ben értendő. Sajnos a Zn-olvadék viszkozitása erős kísérleti szórást mutat [80], ezért a következő modell-egyenletet használtam [81]:

$$\eta = (1,80 \pm 0,39) \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\rho^{2/3} \cdot T^{1/2}}{M^{1/6}} \cdot \exp \left[(2,34 \pm 0,20) \cdot \frac{T_m}{T} \right] \quad (6d)$$

ahol M a Zn atomtömege (0,06538 kg/mol), T_m a Zn olvadáspontja (693 K), ρ értékét a (6c) egyenletből vettem. A hőmérséklet K-ben, a végeredmény Pas-ban értendő. Behelyettesítve a (6c-d) egyenleteket a (6b) egyenletbe, a **77. ábra** szerinti értékeket kaptam. Mint a 77. ábráról látható, a kísérleti pontok többségét a számolt egyenlet megfelelően írja le, annak ellenére, hogy a fenti levezetés során illesztő paramétereket nem használtam. Ez igazolja a (6b) egyenlet helyességét. A továbbiakban a 77. ábra vastag vonalára illesztett következő egyenletet fogom használni (T_{Zn} értéke °C-ban, d_{Zn} értéke m-ben):

$$d_{Zn} \cong \frac{7,68 \cdot 10^{-4}}{T_{Zn}^{0,478}} \quad (6e)$$



77. ábra: A (6b-d) egyenletekkel számolt Zn-réteg vastagság függése a fürdőhőmérséklettől (vastag vonal: legvalószínűbb értékek; vékony vonalak: a lehetséges intervallum a (6d) egyenletben megadott bizonytalanság miatt). Pontok: a kísérletileg kapott értékek (5. fejezet)

6.3. Hőtani elemzés

A hőtani elemzés segítségével azt vizsgáltam meg, hogy mennyi idő alatt hűl le az acéllemezre tapadt horganyréteg külső felülete a Zn olvadáspontjára. Ezt követően ugyanis leáll (jobban mondva: sok nagyságrenddel lelassul) a Zn-ben oldott Ti-atomok diffúziója a felületre, és így gyakorlatilag megszűnik a TiO_2 réteg további növekedése.

A vizsgálat során egy H magasságú, W szélességű és d_{Fe} vastagságú acéllemezt vettem alapul, amely kezdetben W mélységben, egy T_{Zn} hőmérsékletű, a lemezhez képest végtelen nagy térfogatú titánnal ötvözött horganyfürdőbe merül, ahonnan csak $(H-W)$ magassága lóg ki (ide csatlakozik a befogó, amivel a lemez mozgatható). Adott mártási idő elteltével ezt az acéllemezt v sebességgel felfelé kihúztam a Zn-Ti olvadékból, és ennek során d_{Zn} vastagságú olvadékréteg tapadt az acéllemezre. Ezzel a dupla réteggel együtt a végső lemezvastagság:

$$d_{\text{lem}} = d_{\text{Fe}} + 2 \cdot d_{\text{zn}} \quad (7a)$$

ahol d_{Zn} a (6e) egyenlet szerint függ a fürdőhőmérséklettől. Az acéllemezt a szabad levegőre húztam ki, aminek hőmérséklete T_0 . A fürdő és a levegő hőmérsékletkülönbsége: $\Delta T \equiv T_{\text{Zn}} - T_0$. A forró acéllemez mentén a levegő felmelegszik, emiatt sűrűsége lecsökken, és a gravitációs erőterben a levegő a forró acéllemez mentén felfelé fog áramlani. Ez a természetes áramlás az alapvető oka annak, hogy a horganyréteg és alatta az acéllemez lehűl. Mivel a fürdőhőmérséklet maximum 600°C volt, a sugárzásos hőátadás hatása elhanyagolható. Ugyancsak elhanyagolható volt az a másodlagos melegítőhatást, ami a horganyfürdő részéről éri a felette lógó és ott hűlő próbatestet.

Az egyszerűség kedvéért azt feltételeztem, hogy a lemez newtoni kinetikával hűl [76, 288-290. o.], azaz a lemez keresztmetszetében fellépő hőmérséklet-gradiens elhanyagolható; más szóval az acéllemez közepe és a horganyréteg külseje közötti hőmérsékletkülönbség elhanyagolhatóan kicsi. Ez azért van (ha valóban így van), mert a keskeny fémlemezen belül a szabad elektronoknak köszönhetően gyors a hővezetés, míg a csak spontán konvekcióval mozgó levegő viszonylag lassú hőátadást biztosít. A newtoni hűlési kinetika akkor lép fel, ha teljesül a következő egyenlőtlenség [76], 228. o.):

$$Nu \equiv \frac{h \cdot d_{\text{lem}}}{k} < 0,1 \quad (7b)$$

ahol Nu a dimenziómentes Nusselt-szám, k az acéllemez hővezetési tényezője (W/mK), h az acéllemez / levegő határfelületen érvényes hőátadási tényező ($\text{W/m}^2\text{K}$). Az acélok jellemző hővezetési tényezője: $k \cong 50 \text{ W/mK}$ [76], 197. o.), amit az acélnál jelentősen vékonyabb Zn-réteg miatt nem szükséges feltétlenül korrigálni.

A hőátadási tényező közelítő egyenletei [76], 278. o.]:

$$h \cong 1,42 \cdot \left(\frac{\Delta T}{H} \right)^{1/4} \quad \text{ha } 5 \cdot 10^{-6} < H^3 \cdot \Delta T < 50 \quad (7c)$$

$$h \cong 1,45 \cdot (\Delta T)^{1/3} \quad \text{ha } 50 < H^3 \cdot \Delta T < 5 \cdot 10^4 \quad (7d)$$

A 17. táblázatból: $H = 0,1 \text{ m}$, $\Delta T = 420 - 570 \text{ K}$, azaz $H^3 \cdot \Delta T = 0,42 - 0,57$, tehát az én esetemre a (7c) egyenlet érvényes. Innen az átlagos $\Delta T = 495 \text{ K}$ -re: $h = 11,9 \text{ W/m}^2\text{K}$. Behelyettesítve ezt az értéket, a (6e, 7a) egyenleteket, a $T_{\text{Zn}} = 450 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet-intervallumot (17. táblázat), a $d_{\text{Fe}} = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ lemezvastagságot (17. táblázat) és a $k = 50 \text{ W/mK}$ értéket a (7b) egyenletbe, $Nu \cong 2,0 \cdot 10^{-4}$ érték adódik. Mivel ez az érték lényegesen kisebb 0,1-nél, így a Zn-réteggel bevont acéllemez valóban a newtoni kinetikával hűl. Ennek értelmében egyenlővé tettem a lemez által elvesztett hőmennyiség-sebességét a spontán áramló levegőnek átadott hőmennyiség-sebességgel:

$$-\frac{H \cdot W \cdot d_{\text{lem}}}{V_{\text{Fe}}} \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = h \cdot 2 \cdot H \cdot W \cdot (T - T_o) \quad (8a)$$

ahol V_{Fe} az acéllemez moláris térfogata (m^3/mol), C_p az acéllemez moláris hőkapacitása (J/molK), T az acéllemez átlaghőmérséklete t (s) időpillanatban (K), $-dT/dt$ az acéllemez hűlési sebessége (K/s). Ennek értelmében a (8a) egyenlet átrendezve:

$$\frac{dT}{(T - T_o)} = -\frac{2 \cdot h \cdot V_{\text{Fe}}}{d_{\text{lem}} \cdot C_p} \cdot dt \quad (8b)$$

A (8b) differenciál-egyenlet megoldásához a következő peremfeltétel használható: ha $t = 0 \text{ s}$, akkor $T = T_{\text{Zn}}$. A (8b) egyenlet integrálása során feltételeztem, hogy a $h \cdot V_{\text{Fe}} / d_{\text{lem}} \cdot C_p$ kifejezés értéke közel állandó a kérdéses $T_{\text{Zn}} = 450 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet-tartományban⁴. Ezen feltételek mellett a (8b) differenciálegyenlet megoldása:

$$T = T_o + (T_{\text{Zn}} - T_o) \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot h \cdot V_{\text{Fe}}}{d_{\text{lem}} \cdot C_p} \cdot t\right) \quad (8c)$$

A (8c) egyenlet szerint: ha $t = 0$, akkor $T = T_{\text{Zn}}$, miközben ha $t \rightarrow \infty$, akkor $T \rightarrow T_o$. A (8c) egyenletből kifejezem azt a hűlési időintervallumot ($t = t_h$), ami ahhoz szükséges, hogy a lemez (és annak felülete) a Zn olvadáspontjára ($T = T_m$) hűljön:

$$t_h = \frac{d_{\text{lem}} \cdot C_p}{2 \cdot h \cdot V_{\text{Fe}}} \ln\left(\frac{T_{\text{Zn}} - T_o}{T_m - T_o}\right) \quad (8d)$$

⁴ A (6e, 7a, 7c, 8g-i) egyenletek felhasználásával ez az érték 369 és 374 s között, azaz mindössze $\pm 0,5 \text{ } \%$ -ot változik a $T_{\text{Zn}} = 450 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet-tartományban, ami valóban elhanyagolható változás.

Ezután kiszámítom az acéllemez kihúzásához szükséges időt:

$$t_{ki} = \frac{W}{v} \quad (8e)$$

A (8d-e) egyenletek és a 17. táblázat adatainak összességéből hosszabb hűlési idő adódik, mint a kihúzási idő, viszont több nagyságrendnyi eltérés nincs, azaz a kihúzási idő nem elhanyagolható. Ezért annak felét veszem figyelembe a teljes hűlési idő képletében, ami átlagos értéknek számít. Az átlagos hűlési idő korrigált értéke így:

$$t_{h,k} \cong \frac{W}{2 \cdot v} + \frac{d_{lem} \cdot C_p}{2 \cdot h \cdot V_{Fe}} \ln \left(\frac{T_{Zn} - T_o}{T_m - T_o} \right) \quad (8f)$$

A (8f) egyenlet használatához szükséges fizikai paraméterek hőmérsékletfüggése a számomra érdekes 450 – 600 °C intervallumban [58, 75, 82]:

$$C_p \cong 16,2 + 0,0425 \cdot T_d \quad \text{J/molK} \quad (8g)$$

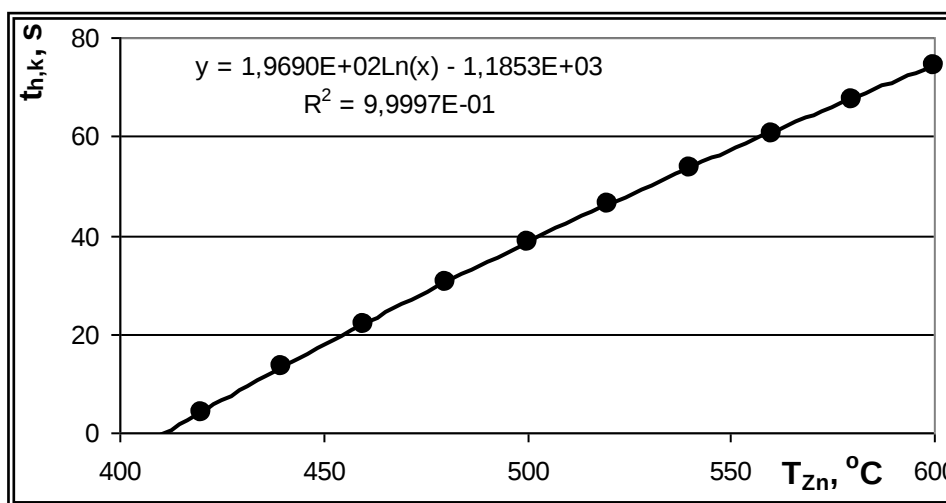
$$V_{Fe} \cong 7,07 \cdot 10^{-6} \cdot (1 + 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot T_d) \quad \text{m}^3/\text{mol} \quad (8h)$$

ahol T_d (°C) a fürdőhőmérséklet (T_{Zn}) és a Zn réteg olvadáspontjának ($T_m = 420$ °C) az átlaga:

$$T_d \cong 0,5 \cdot (T_{Zn} + T_m) \quad (8i)$$

A (8g-h) egyenletekkel a tkk-Fe (ferrit) tulajdonságait írtam le, elhanyagolva a sokkal vékonyabb Zn-olvadék hatását. A hűlési idő függését a fürdőhőmérséklettől a **78. ábrán** mutatom be. A görbére illesztett közelítő egyenlet (T_{Zn} °C-ban, $t_{h,k}$ s-ban):

$$t_{h,k} \cong 197 \cdot \ln T_{Zn} - 1185 \quad (8j)$$



78. ábra: A horganybevonat átlagos hűlési idejének függése a fürdőhőmérsékletről a Zn olvadáspontjára a (8f) egyenlettel számolva, felhasználva a (6e, 7a, 7c, 8g-i) egyenleteket is (számolt pontok). Vonal: a (8j) egyenlettel számítva.

6.4. Heterogén kémiai reakció-kinetikai elemzés

Adott tehát egy átlagosan 30 - 50 μm vastag Zn-Ti olvadékréteg átlag 0,15 tömeg% Ti-tartalommal, melynek egyik oldala levegővel érintkezik. Ez a réteg viszonylag egyenletesen hűl a kiindulási T_{Zn} hőmérsékletéről a T_{m} hőmérsékletre a $t_{\text{h,k}}$ hűlési idő alatt. Ennyi idő elteltével a Zn-olvadék külső felülete elkezd befagyni és ezért a TiO_2 réteg vastagodása leáll. Ebben az alfejezetben tehát arra keresem a választ, hogy ennyi idő alatt a felületen milyen vastag TiO_2 réteg fog keletkezni?

A TiO_2 keletkezésének bruttó folyamata a következő részfolyamatokból áll:

- 1a. A Ti atomok diffúziója az olvadt Zn-rétegen keresztül a térfogathoz a felületre, egészen pontosan a TiO_2 réteg belső felületéhez,
- 2a. A Ti ionok diffúziója a TiO_2 rétegen keresztül belülről kifelé,
- 1b. Ezzel párhuzamosan az O_2 molekulák diffúziója a gáztéren át és adszorpciója a TiO_2 külső felületén, illetve az O_2 molekulák disszociációja O atomokra,
- 2b. Az oxigén ionok diffúziója a TiO_2 rétegen keresztül a belső Zn/ TiO_2 határfelülethez,
3. A $\text{Ti} + 2\text{O} = \text{TiO}_2$ heterogén kémiai reakció lejátszódása és a keletkező „molekulák” (helyesebben ionok) beépülése a TiO_2 kristályrácsba.

Az valószínű, hogy 10 nm TiO_2 vastagság felett az 1b és a 3. folyamatok lényegesen gyorsabban játszódnak le, mint a másik három, főleg azért, mert az utóbbiak diffúziós folyamatok. Ezért részleteiben csak az 1a, 2a, 2b folyamatokat vizsgálom.

6.4.1. A Ti-atomok diffúziója a Zn-olvadékon át

Ahogy az előzőekben bemutattam, a Zn-Ti olvadék levegővel érintkező felületén a $\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$ reakció hatására kialakul egy vékony TiO_2 film, aminek következtében a Zn/ TiO_2 határfelületen a Ti-koncentráció gyakorlatilag nullára csökken (lásd 21. táblázat TiO_2 sorát). Ez lesz a hajtóereje annak, hogy a Zn-Ti olvadék térfogatából (ahol kezdetben több mint 10 nagyságrenddel nagyobb a Ti-koncentráció) ehhez a határfelülethez diffundáljanak a Ti-atomok a Zn-olvadék rétegen keresztül.

Ha egy d_{Zn} vastagságú, kezdeti C_0 Ti-koncentrációjú olvadékból a titán a felületre diffundál (miközben felületi koncentrációja gyakorlatilag nulla), akkor t idő után a rétegben maradó titán-koncentráció a következő képlettel becsülhető [76], 477. o., 13.44 egyenlet osztva kettővel]:

$$\frac{C}{C_o} = \frac{4}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{D_{Ti} \cdot \pi^2}{4 \cdot d_{Zn}^2} \cdot t\right) \quad (9)$$

ahol D_{Ti} a titán atomok diffúziós tényezője a Zn olvadékon át (m^2/s). A nagyságrendnyi becsléshez a következő értékeket használtam: $D_{Ti} = 10^{-9} m^2/s$ [76], $d_{Zn} = 35 \cdot 10^{-6} m$ (77. ábra), $t = 10 s$ (78. ábra). Ekkor a (9) egyenletből: $C/C_o = 7 \cdot 10^{-10}$. Ez azt jelenti, hogy ha a Ti-atomoknak a Zn-rétegen való diffúzióján múlna, akkor a TiO_2 réteg vastagsága arányos lenne a Zn-réteg vastagságával a (4) egyenlet szerint. Ezután megvizsgálom azt, hogy képes-e a TiO_2 -réteg növekedési sebessége lépést tartani a Ti-atomok Zn-olvadékon át történő diffúziójával. Emellett vissza kell tekinteni a 6.1.7 alfejezetre, és megállapítani, hogy a Ti atomok diffúziója a Zn-olvadékon át valóban elég gyors folyamat ahhoz, hogy ez ne gátolja a TiO_2 felületi réteg kialakulását, de nem elég gyors, hogy a Zn/ TiO_2 felületen Zn_2TiO_4 keletkezzen.

6.4.2. A TiO_2 -réteg növekedési sebessége

A TiO_2 réteg növekedését vagy a Ti-inok, vagy az oxigén ionok diffúziója határozza meg a rétegen keresztül. Ekkor a növekedés sebessége a következő egyenlettel írható le [76, 492-493 o., 13.66 és 13.68 egyenletek kombinációja]:

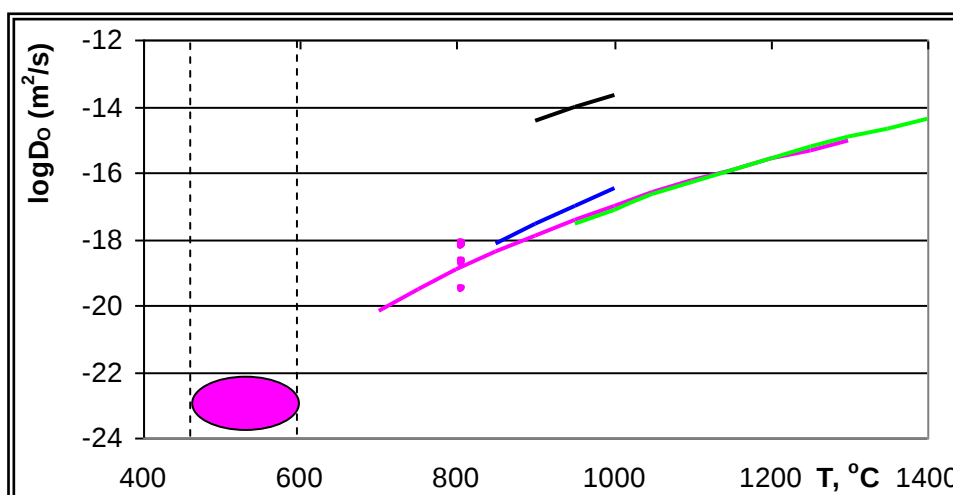
$$d = \sqrt{2 \cdot D_i \cdot C_i \cdot V_{TiO_2} \cdot t} \quad (10a)$$

ahol D_i az i komponens diffúziós tényezője a TiO_2 -n át (m^2/s), C_i az i komponens molaritása a diffúzió induló pontjában (mol/m^3), V_{TiO_2} a TiO_2 moláris térfogata (m^3/mol) ($19 \cdot 10^{-6} m^3/mol$ [83]), míg az i komponens vagy a titán ion, vagy az oxigén ion. Behelyettesítve a (8j) egyenletet a (10a) egyenletbe:

$$d = \sqrt{2 \cdot D_i \cdot C_i \cdot V_{TiO_2} \cdot (197 \cdot \ln T_{Zn} - 1185)} \quad (10b)$$

Az irodalomban csak az oxigén ion diffúziós tényezőjére találtam adatot a TiO_2 fázison át [83] – lásd 79. ábra. A legvalószínűbb egyenlet a **79. ábra** görbéi alapján:

$$D_o \cong 2 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{30.000}{T_a + 273}\right) \quad (10c)$$



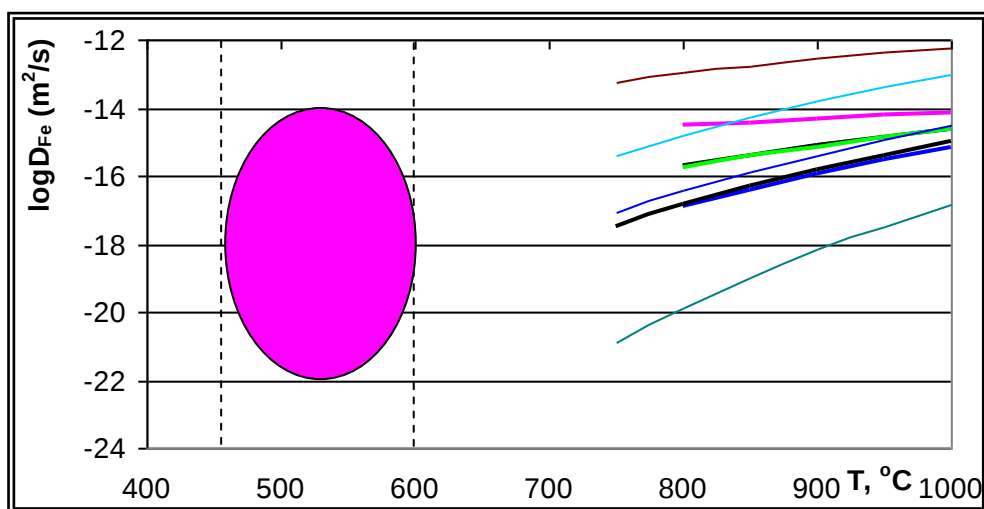
79. ábra: Az oxigén diffúziós állandója TiO_2 rétegen keresztül a hőmérséklet függvényében különböző kísérleti adatok alapján [83], 143.o., 23. táblázat]).

Vonalak: közelítő görbék a kísérleti adatokra, kis pontok: kísérleti pontok, nagy ellipszis: becsült érték a számunkra érdekes hőmérséklet tartományban.

Az oxigén ionok molaritása a TiO_2 fázisban: $C_O = 1,05 \cdot 10^5 \text{ mol/m}^3$. Ekkor a (10b-d) egyenletekből a maximális időhöz és maximális átlaghőmérsékletéhez ($t = 72 \text{ s}$, $T_{Zn} = 600 \text{ °C}$) tartozó számolt TiO_2 -vastagság: $d = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}$. Ebben az eredményben ugyan van 1 nagyságrend bizonytalanság (lásd **79. ábra**), de ez így is azt jelenti, hogy ha az oxigén ionok diffúzióján múlna a TiO_2 réteg kialakulása, akkor 1 nm-nél vastagabb TiO_2 nem keletkezne. A valóságban azonban ennél sokkal vastagabb TiO_2 réteg keletkezik (lásd SNMS mérési eredmények). Ennek oka az, hogy a TiO_2 vastagságát nem a nagy (és ezért lassú) oxigén ionok befelé való diffúziója, hanem a kicsi (és ezért gyors) titán ionok kifelé való diffúziója határozza meg. Sajnos a titán-ionok TiO_2 -n keresztül való diffúziós tényezőjére nem találtam adatot. Ismert azonban a vas ionok diffúziós állandója TiO_2 -n át – lásd 80. ábra. Összehasonlítva a 79-80. ábrákat azt látjuk, hogy a középértékeket tekintve a titán (vas) ionok diffúziós tényezője valóban kb. 5 nagyságrenddel nagyobb, mint az oxigén ionok diffúziós tényezője. A **80. ábráról** az is látható, hogy a kísérleti szórás jelentős, így feltételezhető, hogy ezen a bizonytalansági sávon belül a vas és a titán ionok hasonlóan viselkednek. A legvalószínűbb egyenlet a **80. ábra** görbéi alapján:

$$D_{\text{Ti}} \cong 2 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(-\frac{15.000}{T_a + 273}\right) \quad (10d)$$

A (10d) egyenlet azonban 4 nagyságrend bizonytalansággal értendő (lásd 80. ábra), vagyis az innen és a (10b) egyenletből számolt TiO_2 -vastagság értékeket csak 2 nagyságrend bizonytalansággal számítható ki.



80. ábra: A vas diffúziós állandója TiO_2 rétegen keresztül a hőmérséklet függvényében különböző kísérleti adatok alapján [83], 143.o., 23. táblázat].

Vonalak: közelítő görbék a kísérleti adatokra, nagy ellipszis: becsült érték a számunkra érdekes hőmérséklet tartományban.

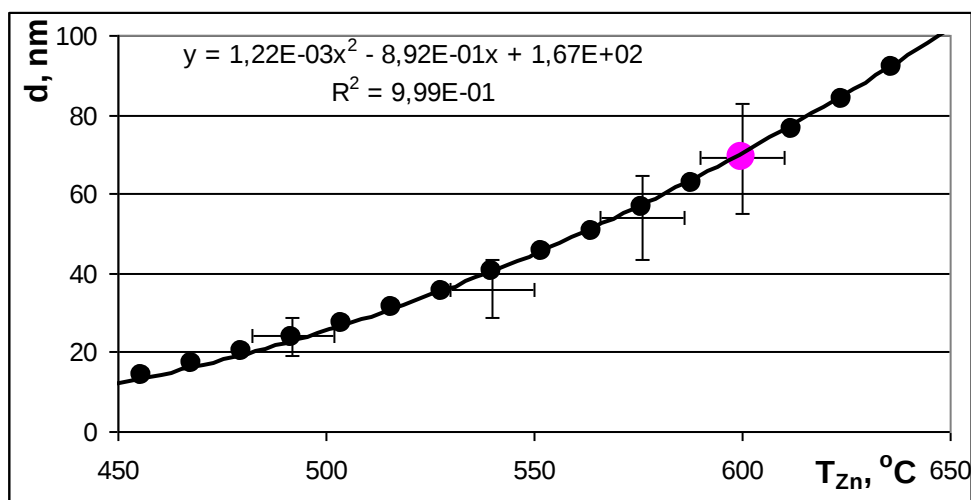
A Zn/TiO_2 belső felületén a Ti-koncentrációját a Zn olvadákon át gyorsan diffundáló Ti-atomok 0,15 tömeg%-on fogják tartani (lásd előző alfejezet), ahonnan: $C_{\text{Ti}} = 206 \text{ mol/m}^3$. Ekkor a (10b, 10e) egyenletekből $t = 72 \text{ s}$ maximális idő alatt és $T_{\text{Zn}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ maximális átlaghőmérsékleten: $d = 2,37 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 2,37 \text{ nm}$ TiO_2 rétegvastagságot kapunk. Ez a 2 nagyságrendes bizonytalanság és az atomi méretek figyelembevételével azt jelenti, hogy az elméleti TiO_2 vastagság az 1 – 237 nm sávban van, ami nagyságrendileg már megfelel az SNMS technikával mért TiO_2 vastagságoknak. A bizonytalanság oka a **81. ábrán** látható bizonytalanság, és természetesen az, hogy a 80. ábra vas ionokra vonatkozik, és nem titánra.

A 80. ábra alapján becsült (10d) képletből meghatározom az előtag értékét „visszafelé”, az egyik kísérleti adatomból. Azt az eredményt használom, miszerint $T_{\text{Zn}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ fürdőhőmérséklet mellett a kísérletek szerint kék színű horganyréteg keletkezett, míg az SNMS mérések szerint ekkor a TiO_2 réteg vastagsága kb. 69 nm (lásd 16. táblázat). Ez a fent számított 2,37 nm-hez képest 29-szeres eltérés, ami a fent említett 2 nagyságrenden belül van. Ezzel a félempirikus koefficiens négyzetével (lásd (10b) egyenlet) korrigálom a (10d) egyenlet pre-exponenciális előtagját; végeredményben:

$$D_{\text{Ti}} \cong 1,7 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{15.000}{T_a + 273}\right) \quad (10e)$$

A (10b, 10e) egyenletekkel számolt értékeket a **81. ábrán** mutatom be. A számolt pontokon keresztül húzott görbe közelítő egyenlete (d m-ben, T_{Zn} $^\circ\text{C}$ -ban értendő):

$$d \cong (167 - 0,892 \cdot T_{Zn} + 0,00122 \cdot T_{Zn}^2) \cdot 10^{-9} \quad (10f)$$



81.ábra: A TiO₂ réteg vastagsága a fürdőhőmérséklet függvényében, a (10b, 10e) egyenletekkel számolva (kis pontok).

Nagy rózsaszínű pont: a (10e) egyenlet pre-exponenciális paraméterének meghatározásához használt kísérleti érték. Négy kísérleti pont: a 16. táblázatból származó kísérleti értékek.

Görbe: (10f) egyenlet.

Ahogy az a **81. ábráról** látható, a mért TiO₂ vastagság értékek megfelelő egyezést mutatnak az elméletileg számolt értékekkel. Ez a 600 °C – 69 nm pont esetében nem meglepő, hiszen ezt az információt már felhasználtuk a (10e) egyenlet megalkotásához. Az elméleti és kísérleti adatok hasonló trendje az, ami alapján megállapíthatom, hogy a kísérleti adatok legalábbis minőségileg visszaigazolják a fenti modell helyességét.

A (11f) egyenlet a Zn olvadáspontja (420 °C) alatt nem használható, hiszen ekkor nem adottak a titán diffúziójának feltételei a Zn olvadékon át. A (11f) egyenlet használatának maximum hőmérsékleti korlátja is van, hiszen előfordulhat, hogy nagyobb TiO₂ vastagság következik belőle, mint a (4b, 6e) egyenletek kombinációjából:

$$d_{\max} = \frac{3,15 \cdot 10^{-6}}{T_{Zn}^{0,478}} \quad (10g)$$

Egyenlővé téve egymással a (10f-g) egyenleteket, a (10f) egyenletben használható fürdőhőmérséklet maximum értéke kiszámítható: $T_{Zn, \max} = 710$ °C, ahol $d = 137$ nm. Ha a hőmérséklet nagyobb 710 °C-nál, akkor a TiO₂ vastagsága csökkenni kezd a (10g) egyenlet szerint. A **81. ábrán** bemutatott függvénynek tehát $T_{Zn} = 710$ °C-nál töréspontja van.

Ennek fizikai oka az, hogy az acéllemez kiemelésekor T_{Zn} növelésével egyre vékonyabb Zn-Ti réteg tapad az acéllemez felületére, aminek egyre kisebb az összes Ti-anyagmennyiség-tartalma, amiből TiO₂ keletkezhet.

6.5. Optikai elemzés

Az optikai elemzés első lépéseként feltételeztem, hogy egy adott fém sík felületét d vastagságú és n törésmutatójú dielektrikum bevonat fedi, pl. TiO_2 . Ekkor a beeső fény a dielektrikum rétegről részben visszaverődik, részben áthalad rajta. Az áthaladt fény a réteg alsó síkjáról szinte teljes mértékben visszaverődik, hiszen az fémmel határos (esetemben ez a cink). A visszaverődött fény a bevonat felső síkján részben áthalad, részben visszaverődik onnan a bevonatba. Végeredményben a priméren visszaverődött fénysugárral párhuzamosan nagyszámú, fokozatosan csökkenő intenzitású, vele párhuzamos fénnyaláb lép ki a dielektrikumból. Ha ezek a fénysugarak a szemünkben lévő lencsén át a retinánkra vetülnek, akkor mindegyik fénysugár különböző távolságot fut be a retinánk adott pontjáig, és ezzel gyengítő, vagy erősítő interferencia lép fel.

Az én esetemben, amikor a TiO_2 film törésmutatója nagyobb, mint a levegőé és a film alatti cink törésmutatója nagyobb a TiO_2 film törésmutatójánál is, teljesen kioltó interferencia akkor lép fel, ha teljesül a következő egyenlőség [84, 85]:

$$\lambda_{ki} = \frac{2 \cdot n \cdot d}{m - 0,5} \quad (11a)$$

ahol λ_{ki} a kioltott fény hullámhossza (m), n a TiO_2 törésmutatója (dimenziómentes), d a TiO_2 réteg vastagsága (m), m az interferencia rendje (1, 2, stb..., dimenziómentes). Maximálisan erősítő interferencia a következő hullámhosszúságú fényre lép [84, 85]:

$$\lambda_{max} = \frac{2 \cdot n \cdot d}{m} \quad (11b)$$

A (11a-b) egyenletek merőlegesen beeső fényre vonatkoznak – ez esetemben indokolt, hiszen a disszertáció is olyan fényképeket tartalmaz, melyek a felületre merőlegesen készültek. Fontos megjegyezni, hogy ha a TiO_2 réteg nála kisebb törésmutatójú felületen van (pl. üvegen), akkor a kioltó és maximálisan erősítő hullámhosszakat leíró képletek felcserélődnek.

A (11a-b) egyenletek használatát bonyolítja, hogy a rutil (TiO_2) két fajtájára a törésmutató különböző, ráadásul mindkét esetben hullámhosszfüggő mennyiség. A kapcsolatokat a **82. ábrán** mutatom be [84], 380.o., 16.1 táblázat].

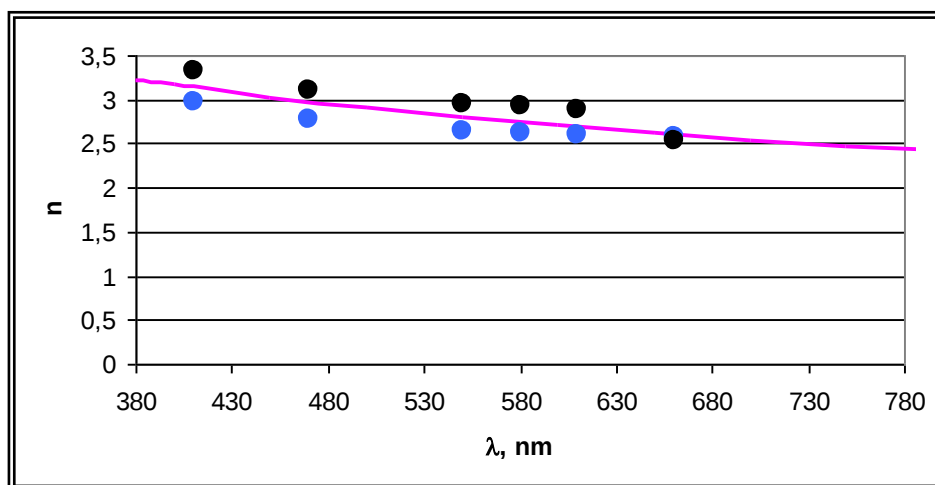
Az 82. ábrán látható folytonos vonal közelítő egyenlete:

$$n_{\text{TiO}_2} \cong \frac{0,0101}{\lambda^{0,390}} \quad (11c)$$

Behelyettesítve a (11c) egyenletet a (11a-b) egyenletekbe és kifejezve a hullámhosszt, a kioltott és maximálisan felerősített hullámhosszok a következő képletekkel számíthatóak:

$$\lambda_{ki} = \left(\frac{0,0202 \cdot d}{m - 0,5} \right)^{0,719} \quad (11d)$$

$$\lambda_{max} = \left(\frac{0,0202 \cdot d}{m} \right)^{0,719} \quad (11e)$$



82. ábra: A TiO₂ törésmutatójának függése a beeső fény hullámhosszától

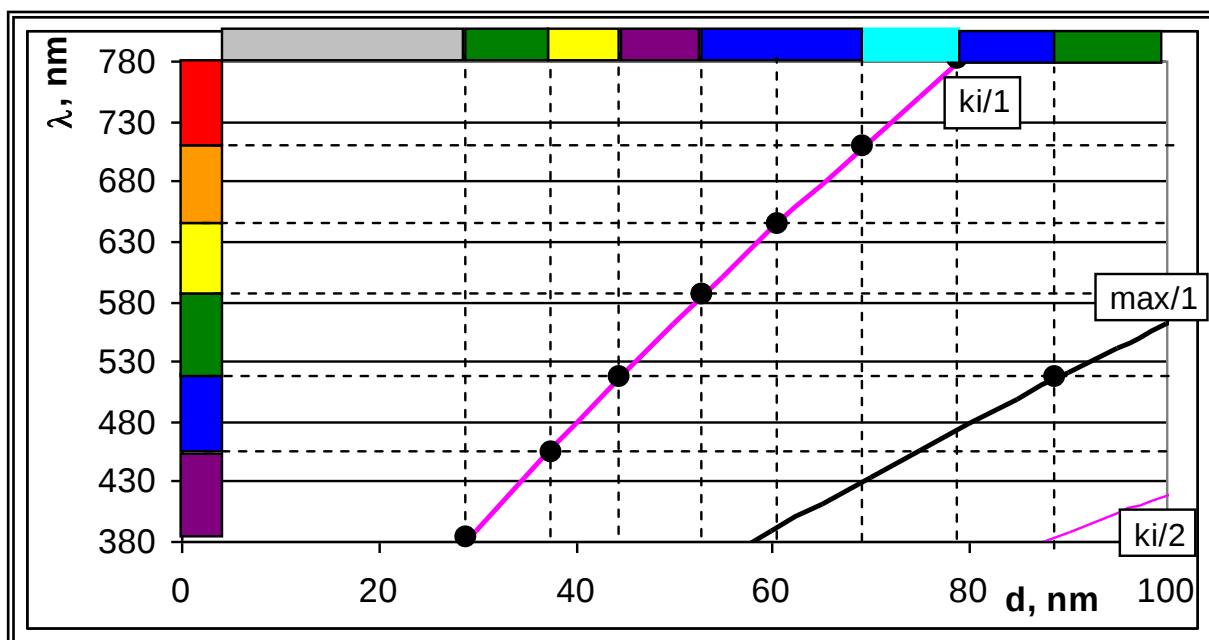
Felső kísérleti pontok: „rutil O”; alsó kísérleti pontok: „rutil E”, Vonal: (11c) egyenlet. [84]

A 83. ábrán grafikusán mutatom be a (11d-e) egyenletek szerint számolt kioltott és maximálisan felerősített hullámhosszok függését a felületi TiO₂ réteg vastagságától. A 83. ábra y-tengelyén a fény hullámhosszát csak a látható régióban jelöltem, míg az x-tengelyt korlátoztam a 81. ábrán látható maximális rétegvastagsággal. A 83. ábra bal függőlegese mentén jelöltem a látható színek skáláját. Mivel ezek a színek oltódnak ki a „ki/1” vonal által, az eredmény értelmezéséhez szükségünk van a 84. ábrán látható diagramra is. A 83. ábra tetején vízszintes skálán azt mutatom be, hogy a 83-84. ábrák kombinációjából milyen színek várhatóak a 83. ábra x tengelyén feltüntetett TiO₂ réteg vastagságának függvényében.

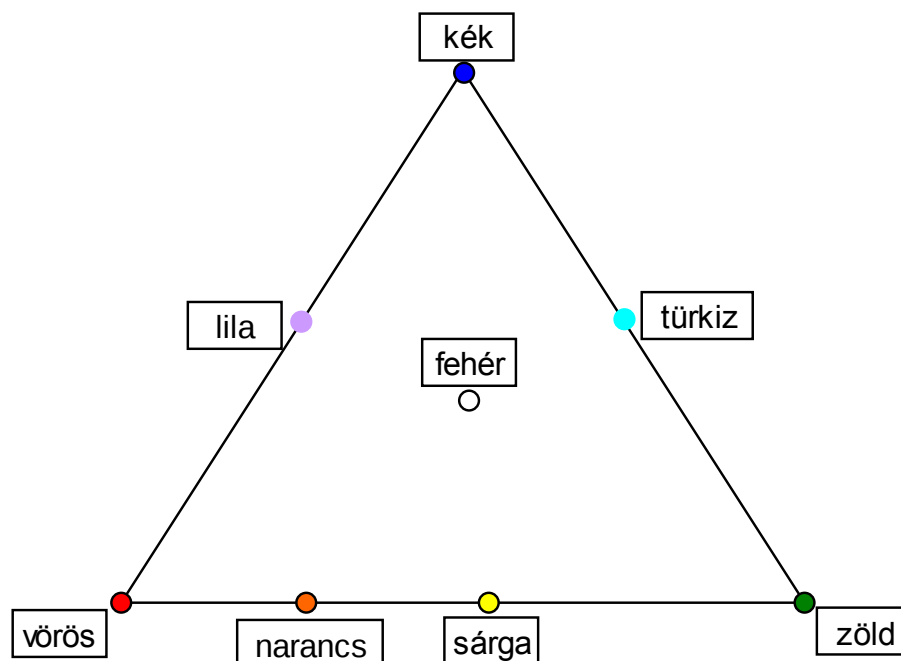
Ennek magyarázata:

- a 83. ábra, ha a TiO₂ réteg vastagsága 29 nm-nél kisebb, akkor annak sem erősítő, sem gyengítő hatása nem lesz a látható fény tartományában, azaz a 29 nm-nél vékonyabb TiO₂ réteg nem fog semmilyen látható színváltozáshoz vezetni a Zn fémes / ezüstös alapszínéhez képest.
- 29 < d < 36 (nm) filmvastagság között a 83. ábra „ki/1” görbéje kioltja a lila színt, ami a 84. ábra szerint zöld színt ad.

- $36 < d < 45$ (nm) filmvastagság között a 83. ábra „ki/1” görbéje kioltja a kék színt, ami a 84. ábra szerint sárga színt eredményez.
- $45 < d < 54$ (nm) filmvastagság között a 83. ábra „ki/1” görbéje kioltja a zöld színt, ami a 84. ábra szerint lila színt eredményez.
- $54 < d < 62$ (nm) filmvastagság között a 83. ábra „ki/1” görbéje kioltja a sárga színt, ami a 84. ábra szerint kék színt eredményez.
- $62 < d < 70$ (nm) filmvastagság között a 83. ábra „ki/1” görbéje kioltja a narancs színt, ami kék és türkiz keverékét eredményezi. Erre ráadásul rásegít a 83. ábra „max/1” görbéje, ami ebben a tartományban a lila színt erősíti. A 84. ábra alapján a lila, a kék és a türkiz keveréke kékes színt ad.
- $70 < d < 79$ (nm) filmvastagság között a 83. ábra „ki/1” görbéje kioltja a vörös színt, ami a 84. ábra alapján a türkiz színt hozza ki. Ez a valóságban kékes-lilás árnyalatot kap, a 83. ábra „max/1” görbéje miatt.
- $79 < d < 88$ (nm) filmvastagság között a 83. ábra „max/1” görbéje felerősíti a kék színt.
- $88 < d < 108$ (nm) filmvastagság között a 83. ábra „max/1” görbéje felerősíti a zöld színt. Erre ráerősít az, hogy a 83. ábra „ki/2” görbéje kioltja a lila színt, ami a 84. ábra alapján szintén a zöld szín erősödéséhez vezet.



83. ábra: A (11d-e) egyenletekkel számolt maximálisan felerősített („max”) és a kioltott („ki”) hullámhosszak függése a TiO_2 réteg vastagságától (a számok a „min” és „max” értékek mellett az m paraméter értékei). A baloldalon a látható színskála alulról felfelé: lila – kék – zöld – sárga – narancs – vörös. A felső színskála az adott vastagságú TiO_2 réteg színét mutatja (lásd szöveg és 84. ábra)



84. ábra: A színkeverés háromszög-diagramja [84], 480.o., 21.13. ábra]

6.6. Az elméleti és kísérleti eredmények összehasonlítása

A 6. fejezettel céлом volt, hogy elméleti kapcsolatot teremtsék a horganyfürdő hőmérséklete és a kialakuló horganyréteg színe között, amire kísérleti megfigyeléseket is végeztem. Ebben az összefoglaló fejezetben céлом volt, hogy a több áttételen át megvalósuló elméleti kapcsolatot bemutassam, hiszen a **81. ábrán** rendelkezésre áll a TiO_2 réteg vastagság függése a horganyfürdő hőmérsékletétől, míg a 83. ábrán rendelkezésre áll a horganybevonat színe és a TiO_2 réteg vastagsága közötti összefüggés. Ennek a két ábrának a kombinációjából készítettem a **24. táblázatot**, ami a horganybevonat színe és a fürdőhőmérséklet között teremt kapcsolatot, feltételezve, hogy a többi technológiai paraméter (lásd 17. táblázat) változatlan.

24. táblázat: Különböző színek megjelenéséhez tartozó fürdőhőmérséklet intervallumok (T_{Zn} , °C) az elmélet analízis szerint (lásd 81 és 83. ábrák) és a kísérletek szerint (lásd 5. fejezet)

Szín	TiO_2 vastagság, nm	Elmélet, °C	Kísérletek, °C	Értékelés
Fémes / ezüst	< 29	kisebb mint 510	488 ± 30	Jó egyezés
Zöld	$29 < d < 36$	510 – 529	--	Kérdéses
Sárga	$36 < d < 45$	529 – 552	541 ± 22	Jó egyezés
Lila	$45 < d < 54$	552 – 572	574 ± 8	Jó egyezés
Kék	$54 < d < 70$	572 – 602	600 ± 15	Jó egyezés

Ahogy az a **24. táblázatból** következik, a fémes-ezüstös, sárga, lila és kék színekhez tartozó elméleti és kísérleti fürdőhőmérséklet intervallumok átlapolódnak, amit jó egyezésként értékelhető. A legzavaróbb ellentmondás az, hogy az elmélet a fémes-ezüstös / sárga színek között zöld szín megjelenését feltételezi, amit én a saját mintáimon nem tapasztaltam. A részleges ellentmondásnak egyik oka lehet, hogy a mérések tanúsága szerint a kialakuló Zn-Ti felület nagyon durva, tehát nem sík, mint ahogyan azt a fenti optikai elméletben feltételeztem. Ennek valószínűleg külön hatása lehet a fény interferenciájára és az általunk érzékelt színekre, ám ennek elméletébe jelen disszertáció keretei között nem tudok kitérni. Erre a részleges ellentmondásra egy hivatkozást tudok bemutatni [85], ahol a szerzők fém titán felületét oxidálták levegőn (ami lényegesen egyszerűbb folyamat, mint amit én csináltam) és a fentihez hasonló módon elméletileg meghatározták a várható színeket. Az általuk elméletileg várt színek különböztek a szemük által látott színektől, amit nemes egyszerűséggel a „szem érzékenységevel” magyaráztak (ennek ellenére cikkük megjelent egy impakt faktoros folyóiratban). Ehhez képest a **24. táblázatban** az elméletileg várt és látott színek döntő többsége egyezik, amit én megfelelő egyezésnek tekintek, és úgy gondolom, hogy a fenti modellt a szemünk által látott színek nagyrészt igazolják.

6.7. Az elméleti eredmények extrapolációja

Miután az előző alfejezetben meggyőződtem arról, hogy az elméletileg várt és a szemünk által tapasztalt színek elfogadható egyezést mutatnak (lásd 24. táblázat), ebben az alfejezetben azt fogom röviden elemezni, hogy a technológiai paraméterek változtatása várhatólag milyen hatással lesz a kialakuló horganyréteg színeire.

A várható hatásokat a **25. táblázatban** foglaltam össze, melyben röviden bemutatom azt a logikát (zárójelben az egyenletekkel), melyeken keresztül az adott paraméternek hatása van a színre. „+” hatásnak nevezem azt a hatást, amikor az adott paraméter fokozatos növelésének hatására az egyéb konstans paraméterek mellett a fémes szín először (talán) zöld, majd sárga, lila és kék lesz, a 83. ábra értelmében. Az ezzel ellentétes hatást „-” hatásnak nevezem, míg „0” hatásnak nevezem azt, amikor az adott paraméternek nincs hatása a színre.

Hosszabb magyarázatot a gázsebesség ($v_{\text{gáz}}$) érdemel, ami hatására jelentősen megnő az olvadékból kihúzott acéllemez hűlési sebessége. Ekkor a (7c-d) egyenletek érvényüket veszítik, mivel lamináris áramlás helyett a gáz turbulensen fog áramlani az acéllemez körül. Ennek hatására az acéllemez gyorsabban fog hűlni, így kevesebb idő marad a TiO_2 réteg kialakulására, ami nagy gázáramlási sebességeknél a színek „ elvesztéséhez” vezethet.

Külön kiemelem azt is, hogy bizonyos alacsony értékek felett miért nincs hatása a kialakuló színre sem a gáz oxigén-tartalmának, sem a gáz nyomásának. Ez azért van, mert a TiO_2 kialakulás kinetikájában nem az a sebesség-meghatározó lépés, hogy az O_2 molekulák a gáztérfogattól a Zn olvadék felületére diffundálnak, majd ott adszorbeálódnak és disszociálódnak. Egy bizonyos kritikus O_2 -tartalom és/vagy gáznyomás alatt azonban ezek a folyamatok válnak a sebesség meghatározójává, ami a TiO_2 réteg vastagságának csökkenéséhez és fokozatos színvesztéshez vezet.

25. táblázat: A technológiai paraméterek várható minőségi hatása a horganybevonat színére (a paraméterek elnevezését lásd a 17. táblázat 1. oszlopában)

Jel	Várható hatás
H	Ha H nő, h csökken (7c), $t_{h,k}$ nő (8f), d nő (10a), + hatás
W	Ha W nő, várhatóan a szín nem változik, 0 hatás
d_{Fe}	Ha d_{Fe} nő, d_{lem} nő (7a), $t_{h,k}$ nő (8f), d nő (10a), + hatás
C_{Ti}	Ha C_{Ti} nő vagy csökken egy adott tartományon belül 0 hatás (lásd szöveg)
v	Ha v nő, d_{Zn} gyengén nő, d_{lemez} nagyon gyengén nő, szinte 0 hatás
T_{Zn}	Ha T_{Zn} nő, $t_{h,k}$ nő (8i), d nő (10a), + hatás
T_o	Ha T_o nő, ΔT csökken $t_{h,k}$ nő (8f), d nő (10a), + hatás
$v_{\text{gáz}}$	Ha $v_{\text{gáz}}$ nő, $t_{h,k}$ csökken, d csökken (10a), - hatás
C_{O_2}	1 térfogat % felett várhatóan nincs hatása
p	100 Pa felett várhatóan nincs hatása

Végül részletesebben foglalkoztam a Zn-olvadékban lévő Ti-koncentrációjának hatásával. A **25. táblázat** szerint ennek egy adott koncentráció-tartományban nincs hatása, hiszen nem a Ti-atomok Zn-olvadékon keresztül való diffúziója a sebesség-meghatározó lépés a TiO_2 réteg vastagodásában és így a színek kialakulásában⁵. Egy adott Ti-koncentráció alatt azonban a (4a) egyenlet szerint a cink Ti-koncentrációja szabályozni fogja a maximálisan kialakuló TiO_2 rétegvastagságot, és így a Ti-koncentráció további csökkenése színvesztéshez is vezethet.

⁵ ennek köszönhető azt is, hogy a színek egy adott hőmérséklet-tartományban végzett kísérletekben azonosak és reprodukálhatóak voltak, dacára a Ti-koncentrációban lévő nyilvánvaló kísérleti bizonytalanságnak.

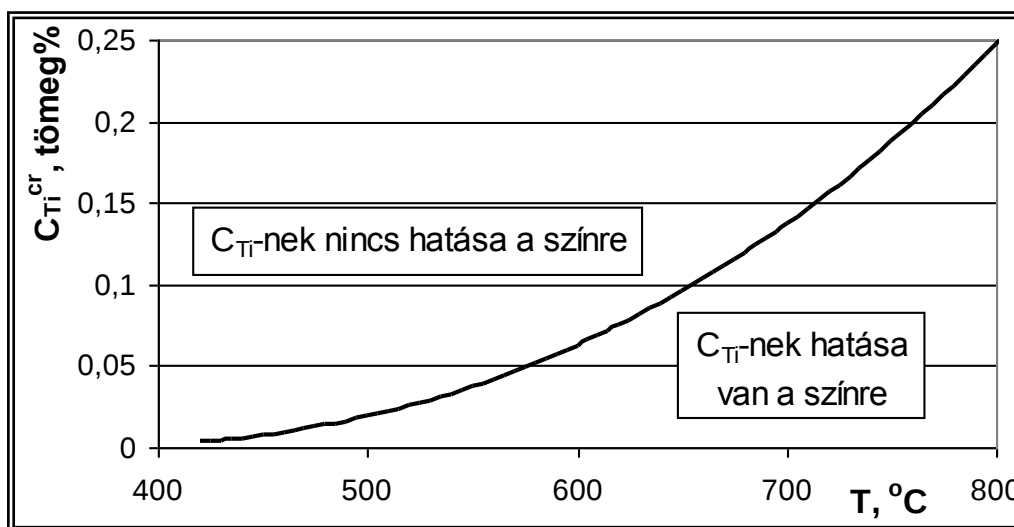
Abban az esetben, ha a Zn-olvadék Ti-tartalma annyira alacsony, hogy a TiO_2 -réteg vastagságát nem a Ti-ionok TiO_2 -n keresztül való diffúziója fogja meghatározni, hanem az, hogy a Zn-rétegből elfogy a Ti, akkor a (6e) egyenletet a (4a) egyenletbe helyettesítve a következő egyenlethez jutunk:

$$d \cong 2,12 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{C_{\text{Ti}}}{T_{\text{Zn}}^{0,478}} \quad (12a)$$

Ez az egyenlet akkor lesz érvényes, ha általa a (10f) egyenlettel számoltnál kisebb érték jön ki. Az ehhez tartozó kritikus Ti-móltört:

$$C_{\text{Ti}}^{\text{cr}} = 7,4 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{Zn}}^{0,478} - 4,0 \cdot 10^{-5} \cdot T_{\text{Zn}}^{1,478} + 5,4 \cdot 10^{-8} \cdot T_{\text{Zn}}^{2,478} \quad (12b)$$

A (12b) egyenlettel számolt kritikus Ti-koncentrációt a 83. ábrán mutatom be. Megjegyzem, hogy a **85. ábra** egyik pontja a (10g) egyenletből is következik (a 17. táblázatban megadott 0,15 tömeg%-hoz tartozó 710 °C) (lásd fent).



85. ábra: A kritikus Ti tartalom függése a fürdőhőmérséklettől a (12b) egyenlettel számolva

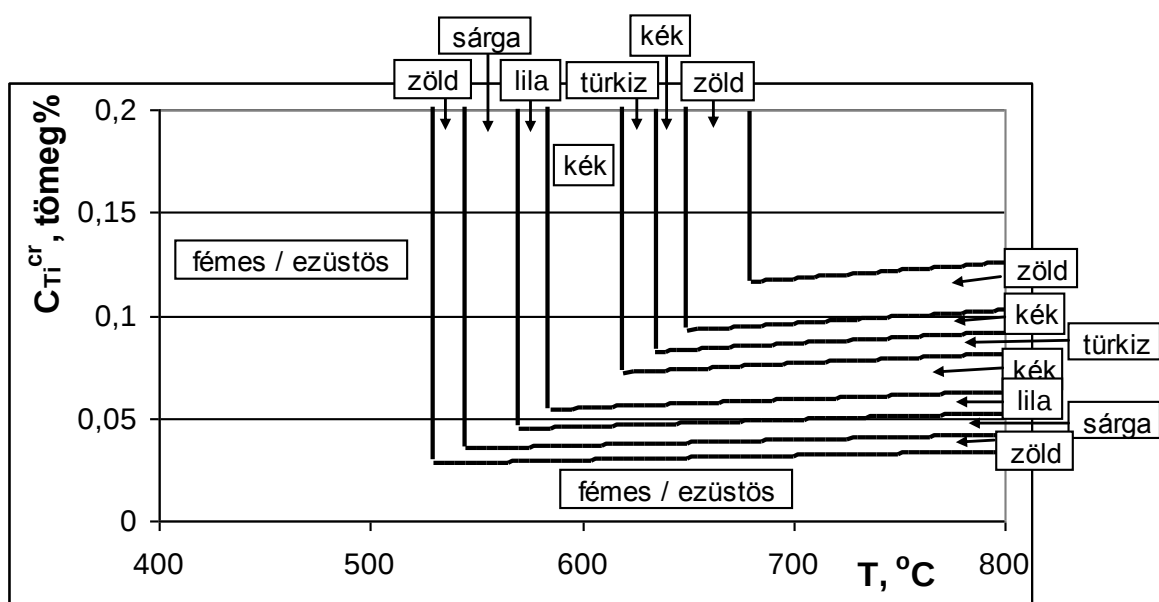
A 85. ábra koordináta-rendszerében egyéb konstans paraméterek mellett (lásd 17. táblázat) megadható, hogy mely színek fognak keletkezni a Zn-olvadék Ti-koncentrációja és a fürdőhőmérséklet függvényében a horganyzott felületen. A 83. ábrán látható vonal felett ezek függőleges (C_{Ti} -független) sávok lesznek, a 24. táblázattal összhangban.

A **85. ábrán** látható vonal alatt azonban ezek a sávok C_{Ti} -függővé válnak, aminek számításához rendezzük át a (12a) egyenletet:

$$C_{Ti} \cong 4.72 \cdot 10^4 \cdot d \cdot T_{Zn}^{0,478} \quad (12c)$$

Például a sárga és a lila színt elválasztó vonal úgy számolható ki, hogyha a (12c) egyenletbe d helyett beírjuk az elméleti $d = 45$ nm értéket (lásd 83. ábra). Ezzel a módszerrel kitétem a **86. ábrát**. A 86. ábráról látható, hogy a bizonyos Ti-koncentráció felett a színek függetlenek a Ti-koncentrációtól, és a fürdőhőmérséklet növelésével a fémes-ezüst – zöld – sárga – lila – kék – türkiz – kék – zöld – stb... sorrendben követik egymást. Egy bizonyos Ti-koncentráció alatt azonban a színek Ti-koncentráció függővé válnak. $T = 600$ °C-on például 0,055 tömeg% Ti-tartalom felett kapunk kék színt.

Ha azonban a Ti-koncentrációt tovább csökkentjük, 0,055 és 0,029 tömeg% Ti-tartalom között a kék színből lila, majd sárga, majd zöld, majd fémes szín lesz. $T = 600$ °C-on 0,029 tömeg% Ti tartalom alatt a horganybevonat elveszíti a színét.



86. ábra: Különböző színek elméleti stabilitási területe Zn-Ti horgany felületén a Ti-koncentráció és a fürdőhőmérséklet függvényében (a (12b-c) egyenletekkel számolva, a 85. ábra figyelembe vételével, az 17. táblázatban megadott egyéb paraméterek mellett)

7. Következtetések, új tudományos eredmények

1. Az acélon megszokott fémes / ezüstös színű horganybevonatot sikerült színessé tennem a fürdőhőmérséklet változtatásával a következő állandó értéken tartott technológiai paraméterek mellett: a horganyzott lemez: DC01, alacsonyan ötvözött acél; horganyzás előtti felület előkészítés: 5 perc hideg zsírtalanítás (Dexacid H420) + 5 perc sósavas pácolás (25 – 37 tömeg% HCl) + 1 perc fluxolás (Fluorflux-SPG) + szárítás a horganyfürdő felett; a horgany olvadék összetétele: Zn + 0,15 tömeg% Ti; az acéllemez méretei: 100 mm (magasság), 80 mm (szélesség), 0,8 mm vastagság; az acéllemez horganyfürdőbe való eresztésének sebessége: 10 mm/s; az acéllemez tartózkodási ideje a horganyfürdőben: 30 s; az acéllemez kihúzási sebessége: 10 mm/s; levegő nyomása, összetétele és hőmérséklete: normál légköri; salaklehúzás: alkalmasan kialakított acél terelőlemezzel.

1.1. A fürdőhőmérséklet változtatásával a horganybevonat színe a következőképpen változott: színváltozást nem tapasztaltam 515 °C alatt; a szín sárgára változott 541 ± 22 °C hőmérséklet tartományban; a szín lilára változott 574 ± 10 °C hőmérséklet tartományban; a szín kékre változott 600 ± 15 °C hőmérséklet tartományban.

1.2. A horganyréteg színét CIE-Lab féle színméréssel is jellemeztem és úgy találtam, hogy a módszer által szolgáltatott dimenziómentes Δb paraméter és a fürdőhőmérséklet (T_{Zn} , °C) között csökkenő lineáris összefüggés áll fenn: $\Delta b \cong 269 - 0,47 \cdot T_{Zn}$, ahol T_{Zn} értéktartománya: 510 – 630 °C, a korrelációs együttható: $R^2 = 0,71$.

1.3. Oxigén-mentes gázközegben és Ti-mentes horganyfürdőt alkalmazva a horganybevonat színe a 420 – 650 °C-os tartományban változatlanul fémes / ezüstös maradt.

2. A kísérletekhez felhasznált Zn-Ti ötvözet előállítására több módszert is kidolgoztam:

2.1. Ezek közül azt a módszert találtam a leghatékonyabbnak, amikor ismert tömegű Ti-forgácsot nyomtam egy megfelelő kerámiarúd segítségével az ismert tömegű Zn-olvadék felszíne alá és az olvadékot a kerámiarúddal kevertem. Eközben azonban azt tapasztaltam, hogy a Zn-olvadék tetejének színe az idő múlásával az eredeti fémes / ezüstös színről először sárgára, majd lilára, majd kékre változott, ami az ötvöző titán részleges veszteségére utal.

2.2. A titán részleges veszteségét sikerült csökkentenem sóolvadék (NaCl-KCl ekvimoláris + 10 tömeg% NaF) alatti ötvözéssel, 700 °C-on. Mivel ebben az esetben keverésre nem volt lehetőségem, ez az ötvözés sokkal lassabb volt, mint a 2.1 alpontban leírt esetben.

2.3. Amikor a NaCl-KCl ekvimoláris sóolvadékhoz 10 tömeg% K_2TiF_6 sót adagoltam de fémes titánt nem, a Zn olvadékba titán nem lépett át, mert a Zn és K_2TiF_6 cserereakciója termodinamikailag nem előnyös. Azonban ha ezen utóbbi sóolvadékba a Zn-olvadékkal nem érintkező fémes Ti-darabot helyeztem, 1 órás hőntartás után a Ti a sóolvadékon át részben „átdiffundált” a Zn-olvadékba. Ezen folyamat hajtóereje a Ti aktivitás különbsége a Zn-olvadékban és a szilárd tiszta titánban, irodalomból ismert mechanizmusa pedig:

1. a Ti „oldódása” a sóolvadékban a sóolvadék/Ti határfelületen a $Ti + 3Ti^{+4} = 4Ti^{+3}$ vagy a $Ti + Ti^{+4} = 2Ti^{+2}$ kémiai reakcióknak megfelelően,
2. a Ti^{+2} és/vagy Ti^{+3} ionok diffúziója a sóolvadékon át,
3. az előző reakciók fordított irányba való lejátszódása a sóolvadék / Zn-olvadék határfelületen,
4. végül a Ti atomok oldódása a Zn-olvadékban. Mivel ebben az esetben keverésre nem volt lehetőségem, ez az ötvöztetés sokkal lassúbb volt, mint a 2.1 alponban leírt.

3. A fürdőhőmérséklet növelésével fokozatosan csökkent az acéllemezre tapadt Zn-Ti ötvözet vastagsága:

- 488 ± 30 °C hőmérséklet tartományban a Zn-Ti réteg átlagos vastagsága 52 ± 12 μm ;
- 541 ± 22 °C hőmérséklet tartományban a Zn-Ti réteg átlagos vastagsága 43 ± 7 μm ;
- 574 ± 10 °C hőmérséklet tartományban a Zn-Ti réteg átlagos vastagsága 35 ± 11 μm ;
- 600 ± 15 °C hőmérséklet tartományban a Zn-Ti réteg átlagos vastagsága 32 ± 12 μm .

4. A horganyréteg / levegő határfelületről merőlegesen az acéllemez felé indulva kétféle módszerrel is végeztem mélységi elemvizítést:

- 4.1. GD-OES mélységprofil elemző technikával a Zn/levegő határfelületen jelentős Ti-csúcsot találtam, aminek maximuma nőtt a fürdőhőmérséklettel. A Zn/acél határfelületen Ti-csúcsot a GD-OES technikával nem találtam.
- 4.2. SNMS technikával dr. Hakl József (ATOMKI) segítségével megállapítottam, hogy a horganyréteg külső 30 – 70 nm-es vastagságban TiO_2 -t tartalmaz, aminek vastagsága nő a fürdőhőmérséklettel, mégpedig a következők szerint:
 - 488 ± 30 °C hőmérséklet tartományban ezüst szín esetén 24 nm vastag a TiO_2 réteg;
 - 541 ± 22 °C hőmérséklet tartományban sárga szín esetén 36 nm vastag a TiO_2 réteg;
 - 574 ± 10 °C hőmérséklet tartományban lila szín esetén 54 nm vastag a TiO_2 réteg;
 - 600 ± 15 °C hőmérséklet tartományban kék szín esetén 69 nm vastag a TiO_2 réteg.

5. Elméleti kapcsolatot teremtettem a fürdőhőmérséklet és a különböző technológiai paraméterek között a kémiai termodinamika, az áramlástan, a hőtan, a heterogén kémiai reakciók kinetikája és az optika tudományágak ismert összefüggéseinek és az Fe / Zn-Ti / levegő rendszer ismert fizikai-kémiai tulajdonságainak felhasználásával.
- 5.1. A kémiai termodinamika eszköztárát felhasználva kimutattam, hogy a Zn-Ti olvadék / levegő határfelületen egyrétegű TiO_2 réteg keletkezik (ezt az SNMS elemzés igazolta). Ugyancsak a kémiai termodinamikát felhasználva kimutattam, hogy a Zn-Ti olvadék / acéllemez határfelületen csak FeZn_x -típusú intermetallidok jelennek meg, FeTi_x típusú intermetallidok nem fognak megjelenni annak ellenére, hogy azok stabilabbak a FeZn_x típusú vegyületeknél – ennek oka a titán kis koncentrációja a Zn olvadékban és a Zn-Ti atomok erős vonzó kölcsönhatása (ezt a GD-OES elemzés igazolta, ugyanis nem mutatott ki Ti-dúsulást a Zn/acél határfelületen).
- 5.2. Az áramlástan eszköztárát felhasználva kimutattam, hogy konstans lineáris sebességgel függőlegesen a Zn-Ti olvadékból kihúzott acéllemezre tapadt és ott kristályosodott Zn-Ti réteg átlagos vastagsága négyzetgyökösen növekszik a kihúzási sebesség és az olvadék kinematikai viszkozitásának szorzatával (ezt a mérési eredményeim igazolták).
- 5.3. A hőtan / hőtranszport tudományág eszköztárát felhasználva kimutattam, hogy a Zn-Ti olvadék réteggel fedett vékony acéllemez álló és szobahőmérsékletű levegőben a newtoni kinetika törvényszerűségei szerint hűl, és hűlését elsősorban a lemez forró felülete mentén kialakuló kis sűrűségű levegőréteg gravitációs okokból fellépő, felfelé való áramlása biztosítja. Bemutattam, hogy a hűlési idő (ami alatt a Zn-Ti olvadék hőmérséklete a fürdőhőmérsékletéről a Zn 420 °C-os olvadáspontjára hűl) közel lineárisan növekszik a fürdőhőmérséklettel, és 600 °C fürdőhőmérséklet mellett értéke kb. 70 s.
- 5.4. A heterogén kémiai reakciók kinetikája, illetve a diffúzió / anyagtranszport tudományágak eszköztárát felhasználva bemutattam, hogy a 30 – 40 μm vastagságú Zn-Ti rétegből a rendelkezésre álló hűlési idő alatt a rétegben lévő Ti-tartalom túlnyomó része (több mint 99,99 %-a) képes a külső felületre diffundálni és ott TiO_2 -vé alakulni. Kimutattam, hogy a $\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$ heterogén kémiai reakció sebesség-meghatározó lépése - 1 nm rétegvastagság fölött - a titán ionoknak a TiO_2 rétegen át való diffúziója; következésképpen a TiO_2 réteg annak

levegővel érintkező (külső) felületén növekszik. Egy kísérleti érték (adott fürdőhőmérsékleten kialakult TiO_2 vastagság mért értéke) felhasználásával megbecsültem a titán ionok TiO_2 rétegen át való diffúziós állandójának pre-exponenciális koefficiensét, ami jelen komplex modell egyetlen illesztett paramétere (a diffúziós állandó aktiválási energiáját a vas ionok TiO_2 -ben mért aktiválási energiájával tettem közelítőleg egyenlővé). Végeredményben meghatároztam a TiO_2 réteg vastagságának fürdőhőmérséklettől való függését (ezt a mérési eredményeim igazolták).

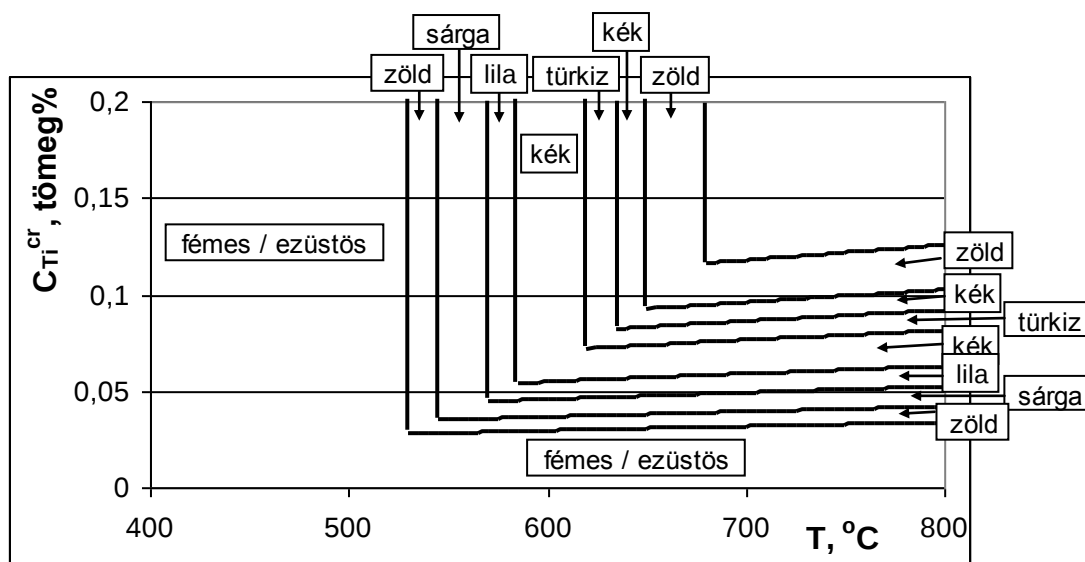
5.5. Az optika tudományág eszköztárának felhasználásával elméleti kapcsolatot teremtettem a horganybevonat felületén kialakuló TiO_2 réteg vastagsága és a kioltásos interferencia következtében kialakuló színek között. Eszerint 29 nm alatt a horganyfelület fémes / ezüstös színű marad, míg ezen TiO_2 vastagságérték felett a következő színekre lehet számítani: zöld (29-36 nm), sárga (36 – 45 nm), lila (46 – 54 nm), kék (54 – 70 nm), türkiz (70 – 79 nm), stb. Ezen optikai eredményeket összekapcsoltam az 5.4 altézispontban talált fürdőhőmérséklet - TiO_2 -vastagság elméleti összefüggéssel, és így elméletileg meghatároztam a fürdőhőmérséklet – szín korrelációt. Eszerint: a horganybevonat színe fémes / ezüstös marad 525 °C alatt, 525 – 540 °C között zöld színűvé válik, 540 – 565 °C között sárga színűvé válik, 565 – 580 °C között lila színűvé válik, míg 580 – 615 °C között kék színűvé válik. Ezeket az elméleti eredményeket a kísérletek jó közelítéssel igazolták, leszámítva azt, hogy az ezüstös és sárga színek között elméletileg várt zöld színt is sárgának láttam. Ennek valószínű oka a réteg egyenetlensége, ami nem teljesíti az optikai elmélet által előírt sík és egymással párhuzamos Zn/TiO_2 és $\text{TiO}_2/\text{levegő}$ határfelületeket.

5.6. Fenti elméletek összekapcsolásával a következő, kísérletileg nem vizsgált előrejelzéseket tettem, a többi (az adott tézispontban nem említett) technológiai paraméter állandó értéken tartása mellett:

5.6.1. A gáz nyomásának és oxigéntartalmának egy bizonyos kritikus érték felett nincs hatása a kialakuló TiO_2 réteg vastagságára és a horganybevonat színére, mert normál levegő atmoszférában nem az O_2 gáz diffúziója / adszorpciója / disszociációja határozza meg a TiO_2 réteg növekedésének sebességét.

5.6.2. Az acéllemez magasságának növelése, az acéllemez vastagságának növelése és a hűtőgáz hőmérsékletének növelése a TiO_2 vastagság növeléséhez vezet, és emiatt a horganybevonat színe az 5.5 tézispont alatt írottak szerint változik. Ellenkező hatással van a TiO_2 réteg vastagságára és a horganybevonat színére a hűtőgáz áramlási sebességének növelése, míg az acéllemez szélességének és az acéllemez horganyfürdőből való kihúzási sebességének a változtatása gyakorlatilag hatástalan.

5.6.3. A Zn-olvadék Ti-tartalmának egy bizonyos kritikus érték felett nincs hatása a TiO_2 bevonat vastagságára és így a horganybevonat színére sem. Ez a kritikus érték erősen nő a fürdőhőmérséklettel, értéke $450\text{ }^\circ\text{C}$ -on $0,0074$ tömeg %, $600\text{ }^\circ\text{C}$ -on $0,063$ tömeg %, míg $710\text{ }^\circ\text{C}$ -on eléri a kísérleteinkben használt $0,15$ tömeg% értéket. A kritikus értéknél kevesebb Ti-t tartalmazó Zn-Ti olvadék felületén kialakuló TiO_2 réteg vastagságát nem a titán ionoknak a TiO_2 rétegen át való diffúziója és a rendelkezésre álló hűlési idő fogja meghatározni, hanem a Zn-Ti réteg vastagsága, illetve az abban rendelkezésre álló Ti-mennyiség. Ezért a TiO_2 réteg vastagsága és a horganybevonat színe ezen kritikus Ti-koncentráció alatt a Ti-koncentráció függvénye lesz. Az elméletileg meghatározott színeket a Ti-koncentráció és a fürdőhőmérséklet függvényében a következő ábrán mutatom be:



Különböző színek elméleti stabilitási területe Zn-Ti horgany felületén a Ti-koncentráció és a fürdőhőmérséklet függvényében (a többi kísérleti paraméter értéke megegyezik az 1. tézispontban megadottal)

8. Irodalomjegyzék

- [1] Tűzihorganyzás, CD-kiadvány, Magyar Tűzihorganyzók Szövetsége, 2008
- [2] J. Faderl, Continuous galvanizing in Europe: Yesterday-Today-Tomorrow, GALVATECH'07 Proceedings, November 18-22, 2007 Osaka, Japan
- [3] C.A. Smith: A review of galvanizing in the 19th century – Sheet Metal Industries Annual Review, 1978, 889
- [4] Geschichte des Zinks – a „Zink für Stahl“-ból kiemelve – Zinkberatung e.V., Düsseldorf, 2010.
- [5] S.A. Kriner: Hot dip coating: a review of the processes, Steel Technol. Int., (1989), 304
- [6] K. Kösters, F.M. Androsch, M. Pimminger, M. Maschek: GALVATECH 89, Tokyo, 154, 1989.
- [7] Dénes Éva: Merre tart a folyamatos szalaghorganyzás napjainkban? ISD Dunaferri Műszaki Gazdasági közlemények, XLVIII. évfolyam, 2. szám (150.) 59-64.
- [8] C. Dulcy, F. Galdon, Recent Progress in the Process Technology of Continuous Galvanizing Lines, GALVATECH'07 Proceedings, November 18-22, 2007 Osaka, Japan
- [9] Produktion und Verbrauch verzinkter Feinbleche in Europa – Market study by CRU as commissioned voestalpine Stahl (2005)
- [10] O. Bendick, M. Keller, M. Meurer, E. Nabbefeld, S. Zeizinger: ZMg EcoProtect® - new coating for high-end corrosion protection, ThyssenKrupp techforum 1 / 2008, Düsseldorf
- [11] Antal Árpád: A tűzihorganyzás technológiája, Tűzihorganyzás szakfolyóirat, I. évf. 1. szám, 2002. december
- [12] Dénes Éva: Folyamatos szalaghorganyzás, Nem publikált cikk, 2009. április

- [13] A.R. Marder: The metallurgy of zinc-coated steel, Progress in Materials Science 45, 191 – 271, 2000.
- [14] Krauss G, Wilshynsky DO, Matlock DK. Processing and properties of interstitial free steels. In: Proceedings of Conference on Interstitial Free Steel Sheet: Processing, Fabrication and Properties, vol. 1. Ottawa: Metallurgical Society of CÍM, 1991.
- [15] Szakmai ismeretek, Magyar Tűzihorganyzók Szövetsége, Dunaújváros, Dunatáj Kiadó Kft., Dunaújváros, 1997
- [16] A NAGÉV CINK Kft. honlapja, <http://www.nagev.hu/tuzihorganyzas/szolgalatasok>
- [17] Brown PJ, The structure of transition metal-zinc alloy systems. Acta Crystall 15:608., 1962.
- [18] Mackowiak J. Short NR. Metallurgy of galvanized coatings. Int. Met. Rewievs 1979;1.
- [19] Jordan CE, Marder AR. Fe-Zn phase formation in interstitial-free steels hot-dip galvanized at 450°C, Part I 10.00wt% Al-Zn baths. J Mater Sci 1997;32:5593.
- [20] Bastin GF, van Loo FJJ, Rieck GD. A New Compound in the Iron Zinc System. Z Metallkde 1977;68:359.
- [21] Gellings PJ, Gierman G, Koster D, Kuit J. Synthesis and Characterization of homogeneous intermetallic Fe-Zn compounds. Z Metallkde 1980;71:70.
- [22] A.R. Marder: Microstructural characterization of zinc coatings, Zinc-based steel coating systems: metallurgy and performance, Warrendale, 1990.
- [23] Harvey GJ, Richards RN. Zinc-based coatings for corrosion protection of steel sheet and strip. Met Forum 1984;6:234.
- [24] Ghuman ARP, Goldstein JI. Reaction mechanisms for the coatings formed during hot dipping of iron in 0 to 10 Pct Al-Zn baths 450-700°C. Met Trans, 1971

- [25] Jordan CE, Marder AR. Fe-zn phase formation in interstitial-free steels hot-dip galvanized at 405°C, Part II 0,20wt% Al-Zn baths. J Mater Sci 1997;32:5603.
- [26] Ichiyama K, Kobayashi J, Sugimoto S. Proceedings of 14th International Hot Dip Galvanization Conference, Munich: Zinc Development Association, 1985.p.9/1.
- [27] Makimatilla SJ. On the production possibilities of a deep drawing quality Zn-5% Al coated steel sheet. Scan J Metall 1986;15:224
- [28] J.H. Selverian, A.R. Marder, M.R. Notis: The reaction between solid iron and liquid Al-Zn baths. Met Trans, 1988
- [29] C.E. Jordan, A.R. Marder: Morphology development in hot-dip galvanneal coatings. Met Mater Trans, 1994
- [30] Palma E, Puente JM, Morcillo M. The atmospheric corrosion mechanism of 55%Al-Zn coating on steel, Corrosion Sci 1998.
- [31] Marder AR. Effect of surface treatment on material performance. Materials selection and design. ASM Handbook, vol.20. 1997.p.470.
- [32] Shah SRH, Dilewijns JA, Jones RD: The structure and deformation behavior of zinc-rich coatings on steel sheet. GALVATECH'92. Amsterdam: Stahl and Eisen, 1992.p.105.
- [33] Csanády Andrásné Dr. és Dr. Cserhádi Csaba: Az acéllemez és horganyfürdő között lejátszódó fázisképző folyamatokról és az intermetallikus réteg tulajdonságait befolyásoló paramétereiről, 2003
- [34] Matsui H, Oikawa H. Arc welding technologies of galvanized steel sheet for automotive underbody. GALVATECH'98. Tokyo: The Iron and Steel Institute of Japan, 1998.p.778.
- [35] White CL, Lu F, Kimchi M, Dong P. Resistance welding electrode wear on galvannealed steels. In: Zinc-based steel coating systems: production and performance. ed. Goodwin FE. Warrendale, PA:TMS, 1998.p.219.

- [36] Antal Árpád: A fehérrozdásodás jelensége II. Tűzihorganyzás (2) 1.m 2003.
- [37] J.D. Culcasi, P.R. Sere, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli: Control of the growth of zinc iron phases in the hot-dip galvanizing process
- [38] S. M. A. Shibili, V.S. Dilimon, Smitha P. Antony, R. Manu: Incorporation of TiO₂ in hot dip zinc coating for efficient resistance to biogrowth, 2005, University of Kerala
- [39] Thadeusz Sendzimir: Process for galvanizing steel metal, 2197622 sz. US szabadalom, 1940.
- [40] Ywata Iron & Steel: Electrolytic process for coloring metal surfaces. Yawata Iron & Steel, GB1010065 sz. Brit szabadalom, 1965.
- [41] Cominco: Process For The Production Of Coloured Coatings, GB1195904 sz. Brit szabadalom, 1970.
- [42] Tomita, M., Yamamoto, S., Tominaga, C., Nakayama, K.: Coloured zinc coating, GB1243562. sz. Brit szabadalom, 1991.
- [43] Robert W. Smyth, Robert W. Smyth: Process for the production of colored coatings, 3530013 sz. US szabadalom, 1970.
- [44] Robert W S. Gerald P L.: Process for the production of colored coatings 3630792 sz. US szabadalom, 1971
- [45] S. Noriaki: Proceedings of Int. Symp. on 'Extraction and application of zinc and lead' (Zinc & Lead '95), ed. by T. Azakami and M. I-lino, Sendai, Japan, May 1995, 936-938.
- [46] Q.C. Le and J.Z. Cui: Investigation on colourisation regularity of colouring hot dip galvanisation processing, Surface Engineering, Volume 24, Number 1, January 2008.
- [47] Y. J. Liang: 'Physicochemistry, Beijing, Metallurgy Industry Press, 1982.
- [48] Q. C. Le, J.Z. Cui, C.H. Hou: Optimization of coloring galvanization baths, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10. 388- 394.

- [49] P. B. Philip and R. Zeliznak: 3778315 sz. US szabadalom, 1971.
- [50] Q. C. Le, J.Z. Cui, X. B. Zhang: Imitation design of temperature field in colouring hot dip galvanization process, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol. 12, No. 5, 2002. Okt.
- [51] Q. C. Le and J.Z. Cui: Production and study on colored zinc coating steel sheet, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, (Suppl. 2): 98 - 102., 1998. 8.
- [52] Tomita M, Yamamoto S.: Colored zinc coating, EP0269005A2, 1987.
- [53] Q. C. Le and J. Z. Cui: The influence of composition and temperature of bath and after treatment on coloration in coloring hot dip galvanization, Acta Metallurgica Sinica, Vol. 12. No. 5 pp 1217-1222, Oct. 1999.
- [54] A Boliden AB - Sweden honlapja: Az SHG cink tulajdonságai
<http://chemsoft.boliden.com/STtemplate.aspx?Type=Vib&locale=2&id=7e9174817e>
- [55] A Badie / S.E.F.F.A. honlapja: Tégelykatalógus
<http://fbadie.free.fr/catalogues/cataloguecreusets.pdf>
- [56] Baumli P., Sytchev J., Kaptay Gy.: SiC és Al₂O₃ kerámiaszemsék felületkezelése sóolvadékkal – BKL Kohászat, 2006., 139. évf., 3.szám, 47-50.
- [57] P. Baumli, J. Sytchev, Zs. H. Göndör, G. Kaptay: Interaction between a titanium-containing molten salt and an alumina plate - Materials Science Forum, 2005, vol. 473-474, pp.39-44.
- [58] I.Barin: Thermochemical Properties of Pure Substances, VCh, 1993, in 2 parts
- [59] Zeiss Microscopy Online Campus oldala:
<http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/basics/reflectedcontrast.html>
- [60] Záray Gyula: Az elemanalitika korszerű módszerei, Bp. Akadémiai Kiadó, 2006
- [61] Richard Payling, Pallósi József: Felületelemzési módszerek a fémiparban, honnan?

- [62] A „Horiba Jobin Yvon” honlapja, <http://www.jobinyvon.com, oldal>
- [63] Pallósi József: Applications of GD-OES in the Steel Industry, 4th International GD Day, 2008
- [64] Dr. Hakl József: Mintakészítés, felületi elemösszetétel és szerkezetvizsgálat az MTA Atomki Anyagtudományi Laboratóriumaiban, Kiegészítés az ATOMKI Tudományos Műhelyének beszámolójához, Debrecen, 2013.
- [65] H.Oechsner, and W. Gerhard: A method for surface analysis by sputtered neutrals, Physics letters volume 40A, number 3
- [66] dr. Molnárné Hamvas Livia: A színmérés, Nyugat Magyarországi Egyetem, 2012.
- [67] Kovács Sándor: Színrendszerek, Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet, Budapest, 2013.
- [68] Batta Imre: Számítógépes megjelenítés alapjai, egyetemi jegyzet, BME Építészmérnöki Kar, 2012.
- [69] Dr. Wenzel Klára: A műszeres színmérés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2011.
- [70] Az EasyRGB honlapja: <http://www.easyrgb.com/index.php?X=CALC>
- [71] F.R. deBoer, R.Boom, W.C.M.Mattens, A.R.Miedema: Cohesion in Metals, North-Holland, Amsterdam, 1988
- [72] G. Kaptay: Nano-Calphad: extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions - J Mater Sci, 2012, vol.47, pp.8320-8335.
- [73] G. Kaptay: A new equation for the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solution phases – Calphad, 2004, vol.28, pp.115-124.

- [74] G. Kaptay: On the tendency of solutions to tend toward ideal solutions at high temperatures – Metall Mater Trans A, 2012, vol.43, pp. 531-543.
- [75] J. Emsley: The Elements - Clarendon Press, Oxford, 1989
- [76] D.R. Poirier, G.H.Geiger: Transport Phenomena in Materials Processing, TMS, Warrendale, 1994, 658 pp.
- [77] T.B. Massalski (ed): Binary Alloy Phase Diagrams, second ed., 3 volumes, ASM International, 1990.
- [78] B. Predel: Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys, volume 5 of group IV of Landolt-Börnstein Handbook, Springer-Verlag, Berlin, 1991-97
- [79] Kaptay Gy.: Anyagegyensúlyok (makro-, mikro- és nanoméretű rendszerekben) - Raszter Nyomda, 2011, 359. oldal.
- [80] T. Iida, R.I.L. Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, 1993, 288 pp.
- [81] G. Kaptay: A unified equation for the viscosity of liquid metals – Z.Metallkd., 2005, vol.96, pp. 24-31
- [82] Y.S. Touloukian, R.K.Kirby, R.E.Taylor, T.Y.R.Lee: Thermal Expansion, IFI/Plenum, NY, 1977.
- [83] G.V. Samsonov (ed.): Fiziko-khimicheskie svoistva okislov - Moskva, Metallurgii, 1978.
- [84] Optika (szerk.: Ábrahám Gy.). Panem –McGraw-Hill, Budapest, 1998.
- [85] S. Van Gils, P.Mas, E.Stijns, H.Terryn: Surf Coat Technol, 2004, vol.185, pp.303-310.

9. A témában íródott publikációim

Lévai Gábor – Godzsák Melinda – Dr. Márkus Róbert – Dr. Török Tamás:
Színeshorganyzott acél próbalemezek vizsgálata GD-OES mélységprofil-elemző spektrometriával, Bányászati és Kohászati Lapokban, 2010/4 HU-ISSN 0005-5670

Gábor Lévai – Melinda Godzsák – Alfred Ender – Róbert Márkus – Tamás I. Török:
Examination of colour-galvanized steel test sheets by GD-OES depth profile analysis spectrometry, 2011. 01. 26-28, 3. Seminar Networking between Zinc and Steel, Heft 125, ISSN 0720-1877, ISBN 978-3-940276-35-3

Gábor Lévai – Melinda Godzsák – Alfred Ender – Róbert Márkus – Tamás I. Török:
XXV. microCAD International Scientific Conference, 31 March – 1 April 2011 -, University of Miskolc, *Production and Examination of Colour-Galvanized Steel Test Sheets* ISBN 978-963-661-956-5

Gábor Lévai – Melinda Godzsák – Alfred Ender – Róbert Márkus – Tamás I. Török:
Production and examination of colour-galvanized steel test sheets by modern analytical methods, Materials Science Forum, Vol. 729 (2013) pp 61-67, Trans Tech Publications, Switzerland

10. Köszönetnyilvánítás

Kiemelkedő segítségükért elsőként tudományos vezetőimnek, **Dr. Török Tamás** és **Dr. Kaptay György** professzor uraknak szeretnék köszönetet mondani, akik támogatása és önzetlen segítsége nélkül doktori disszertációm nem készülhetett volna el.

Köszönetet mondok a Metallurgiai és Öntészeti, valamint a Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet munkatársainak, kiemelten: **Ferenczi Tibornak, Dr. Molnár Dánielnek, Kovács Árpádnak** és **Dr. Sytchev Jaroslavnak**.

A horganyzószimulátor használatáért köszönet illeti az Aachen-i „Rheinisch-Westfaelische Technische Hochschule” Vaskohászattani Intézetének vezetőjét, **Dr. Wolfgang Bleck** professzor urat, valamint munkatársait; **Frédéric Huber-t** és **Stephan Ottweiler-t**.

A disszertációm tudományos eredményeinek igazolásához nélkülözhetetlen SNMS és XPS mérések elvégzéséért hálával tartozok a debreceni MTA Atommagkutató Intézet Elektronspektroszkópiai és Anyagtudományi Osztályának osztályvezetőjének, **Dr. Vad Kálmán** Úrnak, és segítőkész kollégáinak, **Dr. Hakl Józsefnek, Dr. Csík Attilának** és **Dr. Takáts Viktornak**.

A modellezésekben, valamint az elméleti számításokban nagy segítségemre volt **Dr. Alfred Ender** Úr, a Thyssen Krupp Stahl volt főmetallurgusa, a Metallurgiai és Öntészeti Intézet tanácsadója, akinek ezúton köszönöm meg segítségét.

Végül, de nem utolsó sorban tisztelettel és megbecsüléssel tartozok mindazoknak, akik mindvégig mellettem álltak, és ki nem merülő támogatásukkal hozzájárultak ahhoz, hogy elkészíthessem doktori disszertációmat. Közülük a két legfőbb a Párom, **Godzsák Melinda**, és Édesanyám, **Lévai Györgyné**.

„A disszertáció a **TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0008** jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.”

„The dissertation was carried out as part of the **TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0008** project in the framework of the New Hungarian Development Plan. The realization of this project was supported by the European Union, co-financed by the European Social Fund.”

Köszönet mindannyiuknak!

11. Mellékletek

1. melléklet: A titánötvöztési kísérlet mérési adatai, 4.3.1 fejezet, 40. oldal

Minta sorszáma	Minta megnevezése	Bemért Ti-forgács, g	Össz Ti-forgács, g	Minta tömege, g	Mintavétel utáni olvadék tömeg	Elméleti Ti-konc., %	Gyakorlati Ti-konc., %
1.	Tiszta cink	-	-	40,46	1925,85	0,000	0,002
2.	1. Ti ötvöztés - 5 min múlva	1,04	1,04	36,32	1889,53	0,054	0,014
3.	1. Ti ötvöztés - 10 min múlva	-	-	48,72	1889,53	0,055	0,015
4.	1. Ti ötvöztés - 20 min múlva	-	-	65,32	1889,53	0,056	0,026
5.	2. Ti ötvöztés - 5 min múlva	1,06	2,1	40,1	1739,17	0,111	0,035
6.	2. Ti ötvöztés - 10 min múlva	-	-	20,95	1739,17	0,112	0,062
7.	2. Ti ötvöztés - 20 min múlva	-	-	45,13	1739,17	0,113	0,068
8.	3. Ti ötvöztés - 5 min múlva	1,05	3,15	13,82	1632,99	0,181	0,069
9.	3. Ti ötvöztés - 10 min múlva	-	-	20,6	1632,99	0,182	0,071
10.	3. Ti ötvöztés - 20 min múlva	-	-	28,56	1632,99	0,183	0,158
11.	4. Ti ötvöztés - 5 min múlva	1,11	4,26	37,92	1570,01	0,261	0,177
12.	4. Ti ötvöztés - 10 min múlva	-	-	27,92	1570,01	0,262	0,229
13.	4. Ti ötvöztés - 20 min múlva	-	-	82,05	1570,01	0,263	0,320
14.	5. Ti ötvöztés - 5 min múlva	1,12	5,38	36,01	1422,12	0,343	0,373
15.	5. Ti ötvöztés - 10 min múlva	-	-	44,68	1422,12	0,344	0,378
16.	5. Ti ötvöztés - 20 min múlva	-	-	41,65	1422,12	0,345	0,336
17.	20 min a 16. minta után	-	-	38,71	1299,78	0,378	0,457

2. Melléklet: Az aacheni horganyzószimulátorral előállított próbalemezek bevonatainak gyártási paraméterei és a bevonatok minősítése, 4.5.2. fejezet, 54. oldal

	Mártási idő, s	O ₂ mennyiség a kamrában előtte/utána *, %	Horganyfürdő hőmérséklete, °C	Egyéb változó paraméterek	A bevonat rövid minősítése	Megjegyzések
1.	3	~ 0 / ~ 0	460	Nitrogénes hűtés a horganyzás végén	Nem színeződött, a bevonat nem megfelelő, sok helyen nem tapadt a lemezre, foltos	Oxigén-tartalom mindössze 8,5 ppm!
2.	30	~ 0 / ~ 0	460	Nitrogénes hűtés a horganyzás végén	Nem színeződött, a bevonat nem megfelelő, sok helyen nem tapadt a lemezre, foltos	Oxigén-tartalom mindössze 8,5 ppm!
3.	30	~ 0 / ~ 0	460	Nincs nitrogénes hűtés a horganyzás végén	Nem színeződött, a bevonat teljesen homogén, mindenhol megfelelően tapadt a hordozóra	Növekvő oxigén-tartalom
4.	30	~ 0 / ~ 0	460	Nincs nitrogénes hűtés, és nincs nitrogén-késes leválasztás	Nem színeződött, a bevonat teljesen homogén, mindenhol megfelelően tapadt a hordozóra	Növekvő oxigén-tartalom
5.	30	~ 0 / ~ 0	460	Kihúzás sebessége a fürdőből 100 mm/s helyett 30 mm/s + 4. param.	Nem színeződött, a bevonat nem megfelelő, sok helyen nem tapadt a lemezre, foltos, salakos	-
6.	30	~ 0 / 0,25	460	Kihúzás sebessége a fürdőből 100 mm/s helyett 30 mm/s + 4. param.	Enyhén színeződött, a bevonat nem megfelelő, sok helyen nem tapadt a lemezre, foltos, salakos	A berendezés kamrájára szelepet szereltünk, amellyel oxigént engedtünk be a darab hűléséhez

	Mártási idő, s	O ₂ mennyiség a kamrában előtte/utána *, %	Horganyfürdő hőmérséklete, °C	Egyéb változó paraméterek	A bevonat rövid minősítése	Megjegyzések
7.	60	0,13 / 0,25	460	Kihúzás sebessége a fürdőből 30 mm/s	Enyhén színeződött, a bevonat megfelelő, de nem homogén, néhol foltos, salakos	A 60 s-os mártási idő nem hozott homogénebb, jobb minőségű bevonatot
8.	60	0,36 / 0,63	460	Kihúzás sebessége a fürdőből 30 mm/s	Jelentősen színeződött, a bevonat megfelelő, de nem homogén, néhol foltos	-
9.	60	0,49 / 0,76	460	Kihúzás sebessége a fürdőből 30 mm/s	Jelentősen színeződött, a bevonat megfelelő, homogénebb felületű, mint a 8. próba	-
10.	60	0,7 / 1,11	495	Kihúzás sebessége a fürdőből 30 mm/s	Enyhén színeződött, a bevonat részben megfelelő, nem homogén, néhol foltos, felületi érdessége nagy	
11.	60	0,66 / 0,9	495	Kihúzás sebessége a fürdőből 250 mm/s	Jelentősen színeződött, a bevonat megfelelő, viszonylag homogén, elhanyagolható mértékben foltos, felületi érdesség nagy	A horganyfürdő hőmérsékletét megemeltük, de a lemez előmelegítése maradt 460 °C
12.	30	0,77 / 1,28	500	Kihúzás sebessége a fürdőből 250 mm/s	Enyhén színeződött, a bevonat megfelelő, viszonylag homogén, a darab széle erősen foltos, felületi érdessége nagy	A horganyfürdő hőmérsékletét megemeltük, de a lemez előmelegítése maradt 460 °C
13.	60	0,94 / 1,52	500	Kihúzás sebessége a fürdőből 250 mm/s	Enyhén színeződött, de a szín egyenletes, a bevonat megfelelő, viszonylag homogén, a darab széle erősen foltos, felületi érdessége nagy	A próbalemez előmelegítését is 500 °C-ra állítottuk
14.	60	0,96 / 1,50	500	GALVANNEALI NG 55 % teljesítmény, 10 mm/s húzási sebesség	Mivel a Galvannealing folyamat során a hőmérséklet 900 °C felé ment, a bevonat felületéből cink párologott el, ezért a bevonat nem megfelelő	A próbalemez előmelegítését is 500 °C-ra állítottuk

	Mártási idő, s	O ₂ mennyiség a kamrában előtte/utána *, %	Horganyfürdő hőmérséklete, °C	Egyéb változó paraméterek	A bevonat rövid minősítése	Megjegyzések
15.	60	1,0 / 1,66	500	GALVANNEALI NG 15 % teljesítmény, 10 mm/s húzási sebesség	Enyhén színeződött, a szín viszonylag egyenletes, a bevonat megfelelő, homogén, néhol enyhén foltos, felületi érdessége nagy	Bevonat mért vastagsága átlagosan 60 µm
16.	60	0,85 / 1,24	500	GALVANNEALI NG 30 % teljesítmény, 10 mm/s húzási sebesség	Enyhén színeződött, a szín nem egyenletes, a bevonat nem megfelelő, nem homogén, néhol foltos, felületi érdessége nagy	Bevonat mért vastagsága átlagosan 65 µm
17.	30	0,42 / 0,55	460	A darab hűtését a kamraajtó kinyitásával gyorsítottuk, kihúzási sebesség 400 mm/s	Enyhén színeződött, a szín viszonylag egyenletes, a bevonat megfelelő, homogén, néhol foltos	A próbalemez előmelegítése is 460 °C-ra állítottuk
18.	60	0,6 / 0,77	460	A darab hűtését a kamraajtó kinyitásával gyorsítottuk, kihúzási sebesség 400 mm/s	Jelentősen színeződött, a színeződés nem homogén, a bevonat megfelelő, néhol enyhén foltos	A legerőteljesebb sárga szín
19.	60	0,67 / 0,79	460	A hevítés közbeni nitrogénes öblítést 40 liter/percről 20 liter/percre módosítottuk	Enyhén színeződött, a szín nem egyenletes, a bevonat nem megfelelő, nem homogén, alig foltos	Bevonat mért vastagsága átlagosan 45 µm
20.	60	0,17 / 0,78	460	A nitrogén "késes" leválasztást újból alkalmaztuk, 100 liter/min sebességgel	Enyhén színeződött, a bevonat részben megfelelő, viszonylag homogén, a darab alsó része erősen foltos	Bevonat mért vastagsága átlagosan 40-50 µm
21.	90	0,20 / 0,68	460	A mártási időt 90 s-ra emeltük	Enyhén színeződött, a bevonat részben megfelelő, de nem homogén, a darab néhány helyen foltos	Bevonat mért vastagsága átlagosan 40-50 µm
* előtte = a próbalemez olvadékba merüléséig, utána = a mártási idő alatt, a kamrára szerelt két szelep kinyitásával elért oxigén-tartalom						

3. melléklet: A színmérés részletes eredményei, 5.5 fejezet, 99. oldal

EZÜST LEMEZEK										
Minta sorszáma	SCI					SCE				
	L	a	b	ΔE	Δb_{SCI}	L	a	b	ΔE	Δb_{SCE}
0311-24	87,87	-1,83	2,31	-	-	63,22	-2,32	-3,36	-	-
0313-5/1-ezüst	86,24	-1,42	5,39	3,51	3,08	63,31	-1,93	1,38	4,76	4,74
0313-4/1-ezüst	84,91	-2,03	6,06	4,78	3,75	66,14	-1,79	4,30	8,22	7,66
0318-02-ezüst	86,34	-1,67	4,59	2,75	2,28	47,00	-1,44	0,53	16,70	3,89
0318-03-ezüst	83,17	-1,75	6,41	6,23	4,10	69,26	-1,96	4,06	9,57	7,42
0321-28-ezüst	87,64	-1,78	1,34	1,00	-0,97	50,73	-1,89	-0,50	12,80	2,86
0321-24-ezüst	85,13	-2,32	5,42	4,17	3,11	73,75	-1,95	4,44	13,10	0,44
0321-25-ezüst	87,93	-2,25	4,09	1,83	1,78	72,38	-2,02	3,51	11,50	-0,49
0321-26-ezüst	86,78	-2,02	3,77	1,83	-0,32	67,00	-1,81	2,41	6,92	5,77
0321-27-ezüst	89,98	-1,78	1,28	2,35	-1,03	63,11	-1,58	0,27	3,71	3,63

LILA LEMEZEK										
Minta sorszáma	SCI					SCE				
	L	a	b	ΔE	Δb_{SCI}	L	a	b	ΔE	Δb_{SCE}
0311-24	87,87	-1,83	2,31	-	-	63,22	-2,32	-3,36	-	-
0314-12-lila	62,44	13,87	-21,50	38,20	-23,81	61,32	13,66	-21,04	23,90	-17,68
0318-15-lila	63,14	13,75	-15,32	34,10	-17,63	61,09	13,37	-14,73	19,50	-11,37
0318-08-lila	69,81	7,75	5,52	20,70	3,21	66,99	7,40	5,31	13,60	8,67
0318-16-lila	63,56	12,88	-10,62	31,20	-12,93	61,01	12,34	-9,97	16,20	-6,61
0318-12-lila	63,35	7,34	-26,23	38,70	-28,54	61,96	7,21	-25,60	24,20	-22,24
0319-03-lila	64,71	11,40	-13,64	31,10	-15,95	62,21	10,95	-12,95	16,40	-9,59
0321-14-halványlila	71,72	2,19	-2,62	17,40	-4,93	66,57	1,76	-2,63	5,33	0,73
0321-02-lila	66,48	11,74	-12,56	29,40	-14,87	59,77	10,23	-11,19	15,20	-7,83
0321-03-lila	67,60	6,55	-25,12	35,10	-27,43	65,15	6,33	-24,23	22,70	-20,87
0321-04-lila	64,93	9,37	-20,99	34,60	-23,30	62,25	8,83	-19,76	19,90	-16,40
0321-04-lila	64,90	13,04	-14,22	32,00	-16,53	63,21	12,71	-13,77	18,30	-10,41
0321-12-kékeslila	69,24	5,28	-11,30	24,10	-13,61	63,27	4,57	-10,37	9,82	-7,01
0321-13-lila	70,51	5,66	-8,71	21,90	-11,02	66,59	5,22	-8,16	9,55	-4,80
0322-01-halványlila	67,07	6,24	-16,61	29,30	-18,92	63,56	5,85	-15,39	14,50	-12,03

SÁRGA LEMEZEK										
Minta sorszáma	SCI					SCE				
	L	a	b	ΔE	Δb_{SCI}	L	a	b	ΔE	Δb_{SCE}
0311-24	87,87	-1,83	2,31	-	-	63,22	-2,32	-3,36	-	-
0313-5/3-ezüstsárga	81,46	-2,52	12,56	12,10	10,25	68,29	-2,21	9,68	14,00	13,04
0313-4/2-sárga	80,20	-2,15	14,55	14,50	12,24	77,83	-2,21	13,83	22,60	17,19
0313-4/1-halványsárga	81,40	-2,45	12,39	12,00	10,08	68,35	-2,54	8,94	13,30	12,30
0314-05-sárga	76,46	-1,24	12,85	15,50	10,54	70,02	-1,31	11,14	16,10	14,50
0318-04-sárga	78,04	-1,37	14,44	15,60	12,13	72,67	-1,59	12,84	18,80	16,20
0318-05-sárga	76,69	-1,10	13,75	16,00	11,44	69,99	-1,29	11,63	16,50	14,99
0318-06-halványsárga	78,81	-1,70	13,36	14,30	11,05	67,01	-1,91	9,83	13,70	13,19
0318-07-sárga	73,18	3,89	17,01	21,60	14,70	70,04	3,48	16,63	21,90	19,99
0318-08-sárga	74,04	2,25	18,29	21,50	15,98	70,11	1,80	17,63	22,50	20,99
0318-18-sárga	74,76	0,87	16,58	19,60	14,27	69,28	0,60	14,97	19,50	18,33
0318-17-sárga	77,09	0,41	20,15	21,00	17,84	71,93	0,02	19,01	24,10	22,37
0318-16-sárga	73,02	2,32	11,43	17,90	9,12	69,10	1,88	11,11	16,20	14,47
0318-19-sárga	76,03	-0,72	14,56	17,10	12,25	68,54	-0,95	12,56	16,90	15,92
0320-01-halványsárga	75,04	1,07	14,82	18,20	12,51	69,00	0,76	13,34	17,90	16,70
0320-02-halványsárga	75,94	0,59	14,38	17,10	12,07	70,21	0,34	13,07	18,10	16,43
0320-03-halványsárga	79,15	-1,75	15,64	15,90	13,33	68,09	-1,78	12,99	17,10	16,35
0320-04-halványsárga	82,12	-2,66	13,12	12,30	10,81	65,86	-2,33	10,36	14,00	13,72
0320-05-halványsárga	78,06	-0,85	16,81	17,50	14,50	69,33	-1,00	14,49	18,90	17,85
0321-30-halványsárga	76,63	-1,26	9,11	13,10	6,80	71,81	-1,44	8,22	14,50	11,58
0321-16-halványsárga	78,04	-1,50	7,89	11,30	5,58	74,32	-1,64	7,17	15,30	10,53
0321-17-halványsárga	81,55	-2,47	12,86	12,30	10,55	69,94	-2,07	10,79	15,70	14,15
0321-18-halványsárga	78,76	-1,01	9,08	11,40	6,77	70,11	-1,25	6,74	12,30	10,10
0321-19-halványsárga	77,12	-1,49	10,23	13,40	7,92	72,57	-1,56	9,39	15,80	12,75
0321-20-halványsárga	76,69	-0,89	13,25	15,70	10,94	71,75	-1,06	12,29	17,90	15,65
0321-21-halványsárga	79,18	-1,31	10,23	11,80	7,92	60,99	-1,24	6,19	9,87	9,55
0321-22-halványsárga	80,64	-2,47	11,18	11,50	8,87	67,58	-2,17	8,67	12,80	12,03
0321-23-halványsárga	82,88	-2,42	8,34	7,85	6,03	64,87	-2,65	4,78	8,31	8,14
0322-08-sárga	79,79	-1,28	17,59	17,30	15,28	63,70	-1,45	12,79	16,20	16,15

KÉK LEMEZEK

Minta sorszáma	SCI					SCE				
	L	a	b	ΔE	Δb_{SCI}	L	a	b	ΔE	Δb_{SCE}
0311-24	87,87	-1,83	2,31	-		63,22	-2,32	-3,36	-	
0314-15-élénkkék	67,62	-4,97	-30,32	38,50	-32,63	66,97	-4,94	-29,95	27,00	-26,59
0314-16-élénkkék	80,60	-11,61	-16,61	22,70	-18,92	79,71	-11,82	-16,39	23,10	-13,03
0314-13-élénkkék	74,23	-12,90	-28,15	35,20	-30,46	72,41	-12,68	-27,44	27,80	-24,08
0314-19-élénkkék	73,24	-13,39	-24,10	32,30	-26,41	71,69	-13,17	-23,55	24,40	-20,19
0314-20-élénkkék	77,61	-14,02	-19,81	27,30	-22,12	75,59	-13,70	-19,27	23,10	-15,91
0314-21-élénkkék	69,85	-9,79	-32,24	39,80	-34,55	68,89	-9,72	-31,73	29,90	-28,37
0314-22-élénkkék	70,72	-11,73	-26,45	34,90	-28,76	69,82	-11,61	-26,09	25,40	-22,73
0314-23-élénkkék	70,74	-11,77	-28,62	36,70	-30,93	69,23	-11,58	-28,01	27,00	-24,65
0314-24-élénkkék	76,09	-12,26	-18,44	26,00	-20,75	74,52	-12,00	-18,00	20,90	-14,64
0314-09-kék	65,80	-4,42	-31,80	40,70	-34,11	64,47	-4,38	-31,14	27,90	-27,78
0314-25-foltoskék	75,38	-11,16	-16,08	24,10	-18,39	73,99	-10,93	-15,88	18,60	-12,52
0314-26-világoskék	82,88	-9,53	-8,65	14,30	-10,96	80,18	-9,16	-8,51	19,00	-5,15
0314-27-világoskék	76,27	-11,85	-19,39	26,60	-21,70	74,37	-11,56	-18,90	21,20	-15,54
0318-10-kék	70,80	-11,64	-26,05	34,50	-28,36	68,85	-11,39	-25,33	24,40	-21,97
0318-24-mattkék	64,90	-4,86	-13,34	28,00	-15,65	64,15	-4,79	-13,39	10,40	-10,03
0318-22-élénkkék	70,69	-12,81	-26,91	35,60	-29,22	68,22	-12,50	-26,04	25,40	-22,68
0318-25-élénkkék	74,89	-12,18	-19,14	27,10	-21,45	72,25	-11,79	-18,28	19,90	-14,92
0318-27-élénkkék	75,74	-13,70	-26,27	33,20	-28,58	74,78	-13,60	-25,90	27,70	-22,54
0318-26-élénkkék	73,92	-12,12	-21,45	29,40	-23,76	72,82	-11,94	-21,14	22,40	-17,78
0318-20-élénkkék	70,89	-11,31	-26,06	34,40	-28,37	68,98	-11,04	-25,27	24,30	-21,91
0318-21-élénkkék	76,08	-10,88	-18,40	25,50	-20,71	71,37	-9,90	-17,09	17,70	-13,73
0318-11-élénkkék	66,38	-4,13	-28,23	37,40	-30,54	64,40	-3,95	-27,38	24,10	-24,02
0321-04-kék	66,73	-4,30	-25,16	34,80	-27,47	63,77	-4,14	-23,74	20,50	-20,38
0321-05-kék	72,20	-5,90	-19,02	26,80	-21,33	70,41	-5,71	-18,41	17,00	-15,05
0321-06-kék	67,41	1,01	-22,73	32,50	-25,04	63,22	0,57	-20,91	17,80	-17,55
0321-07-kék	65,20	5,13	-23,67	35,20	-25,98	61,38	4,82	-22,33	20,40	-18,97
0321-08-foltoskék	72,63	-7,41	-19,14	26,90	-21,45	70,07	-7,17	-18,16	17,00	-14,80
0321-09-kék	70,37	-3,18	-15,61	25,10	-17,92	66,48	-3,15	-14,37	11,50	-11,01
0321-10-kék	68,55	-0,56	-18,89	28,70	-21,20	66,33	-0,62	-18,14	15,20	-14,78
0321-11-kék	67,43	5,42	-15,51	28,10	-17,82	62,94	4,77	-14,74	13,40	-11,38
0322-02-kék	69,28	-4,33	-24,70	32,90	-27,01	66,26	-4,22	-23,50	20,50	-20,14
0322-06-kék	67,69	3,72	-24,94	34,40	-27,25	64,24	3,43	-23,78	21,20	-20,42

4. melléklet: A GD-Oes mélységprofil elemzésből megállapított részletes adatok, 5.3.1.2. fejezet, 81-83. oldal

Minta azonosítója	Minta színe	A bevonat vastagsága, µm	Titán mennyisége a felületen, tömeg%	Horganyzás hőmérséklete, °C
0318-08	Sárga	54	27,31	550
0318-16	Sárga	44	13,12	560
0318-17	Sárga	41	25,32	555
0318-18	Sárga	36	19,21	550
0318-19	Sárga	64	6,49	545
0320-01	Sárga	38	11,24	550
0320-02	Sárga	41	15,43	550
0320-03	Sárga	41	13,79	550
0320-04	Sárga	50	13,27	550
0320-05	Sárga	45	22,59	550
0321-16	Sárga	31	11,74	560
0321-17	Sárga	35	4,75	560
0321-18	Sárga	40	11,82	560
0321-19	Sárga	38	13,26	555
0321-20	Sárga	47	13,2	550
0321-21	Sárga	35	4,9	545
0321-22	Sárga	42	10,86	540
0321-23	Sárga	46	7,27	530
0321-30	Sárga	39	14,7	550

Minta azonosítója	Minta színe	A bevonat vastagsága, µm	Titán mennyisége a felületen, tömeg%	Horganyzás hőmérséklete, °C
0314-27	Kék	39	31,61	625
0318-10	Kék	38	32,18	590
0318-11	Kék	33	25,15	590
0318-20	Kék	32	12,43	615
0318-21	Kék	27	39,51	610
0318-22	Kék	32	23,79	600
0318-25	Kék	24	39,38	615
0318-26	Kék	28	44,34	610
0318-27	Kék	39	47,55	600
0321-04	Kék	24	14,72	600
0321-05	Kék	25	16,72	610
0321-06	Kék	26	14,06	610
0321-07	Kék	29	11,63	605
0321-08	Kék	19	18,97	630
0321-03	Kék	28	10,64	600
0321-10	Kék	23	14,74	605
0318-12	Kék	48	26,77	590
0322-02	Kék	27	15,82	600
0322-06	Kék	29	18,65	585