

Miskolci Egyetem
Műszaki Anyagtudományi Kar
Kerpely Antal Anyagtudományok-és Technológiák Doktori Iskola



ACÉLLEMEZEK SZÍNEZŐ TŰZIHORGANYZÁSA CINK-MANGÁN FÉMOLVADÉKKAL

Ph.D. értekezés

Készítette:

GODZSÁK MELINDA

okleveles anyagmérnök

Tudományos vezető:

Dr. Kaptay György

egyetemi tanár, az MTA levelező tagja

Miskolc

2017.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Szakirodalmi áttekintés	5
2.1. A cink	5
2.2. A tűzihorganyzás kialakulása	5
2.3. A tűzihorganyzó eljárások	5
2.4. Színező tűzihorganyzás	5
3. Tudáshiány, a doktori kutatás célkitűzései	19
4. Elméleti megalapozás	21
4.1. Oxidok képződési Gibbs energiái	21
4.2. A mangán aktivitási tényezője a cink olvadékban	21
4.3. A ZnO megjelenésének feltétele Zn olvadékon	24
4.4. A felületi ZnO-ot lecserélő mangán-oxid megjelenése Mn adagolása esetén	25
4.5. A felületi külső mangán-oxid réteg sztöchiometriája	28
4.6. Az MnO-réteg maximális vastagsága	33
4.7. A Zn-Mn olvadék és az acéllemez kölcsönhatása	34
4.8. Optikai analízis	35
4.9. Az optikai határ kiszámítása	38
4.10. Szennyező elemek hatásának számítása a Zn-Mn olvadékfürdőben	38
4.11. A maximális szennyező elem oxidréteg vastagság képletének levezetése	40
4.12. Optikai elemzés a szennyező elemek oxidjaira	42
5. A felhasznált alapanyagok, berendezések, eljárások	47
5.1. Alapanyagok	47
5.2. A laboratóriumi színező tűzihorganyzás megvalósításának berendezései	49
5.3. A horganyfürdőbe történő mangánötvöztetés eljárása laboratóriumban	50
5.4. Az üzemi kísérlet berendezései, eljárása	51
5.5. A vizsgálati módszerek, eszközök	54
5.5.1. ICP elemzés	54
5.5.2. Az SNMS mérés elvi alapjai	55
5.5.3. GD-OES mélységprofil elemzés	55
5.5.4. Scanning elektronmikroszkópia (SEM)	55
5.5.5. Röntgendiffrakciós elemzés (XRD)	56
6. Színező tűzihorganyzás kísérletei	57
6.1. Laboratóriumi előkísérletek	57
6.2. Laboratóriumi kísérletek	60

6.2.1. Szemrevételezés.....	62
6.2.2. Fénymikroszkópos, scanning elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálatok.....	63
6.2.3. GD-OES mélységprofil elemzés.....	68
6.2.4. SNMS mélységprofil elemzés	69
7. Félüzemi kísérletek	73
7.1. ICP elemzés.....	73
7.2. Szemrevételezés	74
7.3. Az SNMS mélységprofil elemzés eredményei.....	76
8. Összefoglalás	80
9. Summary.....	81
10. Tézisek.....	82
11. Kitekintés	93
12. Irodalomjegyzék	94
13. Saját publikációk a témában	100
14. Köszönetnyilvánítás	101
15. Mellékletek.....	102
16. Táblázatok és ábrák jegyzéke.....	115

1. Bevezetés

A tűzihorganyzás az acéltermékek korrózióvédelmének egyik legfőbb és leghatékonyabb eszköze. Egyetlen hátránya az esztétikai megjelenés, az egyhangú szürke szín, amely sok esetben kevésbé közkedvelté teszi az eljárást. A legelterjedtebb megoldás erre a problémára a duplex bevonat, mely során a tűzihorganyzott felület egy tetszőleges színű fedőréteget, például festék bevonatot kap. A témát kutatók érdeklődésének viszont folyamatosan középpontjában áll annak megoldása, hogy a tűzihorgany bevonat egy lépésben legyen színes.

Ennek megoldása lehet az 1960-as években kifejlesztett színező tűzihorganyzás, amely során a horganyfürdőt olyan elemekkel ötvözik, amelyek a tűzimártó horganyzást követően színes oxidfilmet képeznek a bevonat felületén. Ez az eljárás azóta is széles körben kutatott, ipari alkalmazásba viszont nem került. A zömében távol-keleti kutatók vizsgálataik során megállapították milyen horganyfürdő összetétel esetén alakulnak ki a felületen a különböző színek. Ezek alapján megállapítható, hogy a titán valamint a mangán az a két ötvöző, amely alkalmas a színező tűzihorganyzás megvalósítására. Lényeges viszont a horganyfürdő hőmérséklete, az ötvöző mennyisége, valamint a közvetlenül a horganyzás utáni kezelés [1–6].

Ezek a publikációk nem tartalmazzak teljes technológiai leírásokat, valamint a különböző színek képződésének elméleti magyarázatát, a különböző változó paraméterek hatását a kialakuló színekre. Egy közelmúltban írt publikációban [7] viszont a Zn-Ti rendszer részletes elemzésre került mind elméleti modellezésekkel, mind gyakorlati kísérletekkel. A horganyfürdő titánnal történő ötvözése esetén a legfőbb jellemző, hogy a beötvözött titán tartalomnak szinte alig van hatása a kialakuló sárga, lila és kék színekre, tehát a kialakuló színek nem a koncentrációtól függenek. Sokkal inkább befolyásolja a horganyfürdő hőmérséklete, valamint a fürdőből történő kiemelés sebessége és az azt követő hűlési sebesség. Eddigi szakirodalmakból ismert, hogy a mangánnal való ötvözés esetén a színek kialakulása viszont erősen koncentrációfüggő, továbbá a sárga, lila és kék színek mellett megjelenik a zöld szín is [1]. Doktori kutatásaim elsődleges célja, hogy a Zn-Ti rendszerhez hasonlóan a Zn-Mn rendszert is részletesen vizsgáljam.

Disszertációm első részében a színező tűzihorganyzás szakirodalmát dolgozom fel, második részében komplex elméleti számításaim segítségével tervezem meg a harmadik részben bemutatandó kísérleteimet. Disszertációm végén értelmezem a kapott eredményeket, végül megfogalmazom az új tudományos eredményeimet, téziseimet.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. A cink

A tűzhorganyzás alapanyaga, a cink már az ókorban is ismert használati fém volt, manapság legfőbb ipari felhasználása az acéltermékek korrózióvédelme. A cink történetét, alapvető tulajdonságait, felhasználási lehetőségeit a [8–12] szakirodalmak segítségével térképeztem fel.

2.2. A tűzhorganyzás kialakulása

Mióta csak vas- és acélgyártás, valamint az azokból készült elemek felhasználása létezik, problémát jelent ezek korrózióra való erős hajlama. Egy, az 1990-es évek végén készült tanulmány rávilágított, hogy csak az USA-ban a korrózió okozta kár éves szinten több mint 275 milliárd dollár [13]. A fenti adatok is egyértelművé teszik, hogy mennyire fontos a korrózió elleni védelem, melynek egyik leghatékonyabb eszköze a tűzhorganyzás. A tűzhorganyzás kialakulásáról és fejlődéséről a [13–17] szakirodalmakból tájékozódtam.

2.3. A tűzhorganyzó eljárások

A tűzhorganyzás technológiájának alapját az olvadt cink és a belemerített vas/acél határfelületén lejátszódó folyamatok adják. A technológiának két fő csoportja van, a folyamatos szalaghorganyzás és a szakaszos (darabáru) horganyzás. Kísérleteim megvalósításához a szakaszos (darabáru) horganyzást alkalmaztam. A tűzhorganyzó eljárásokat, a horganyfürdő leggyakrabban használt ötvözőelemeit, valamint a horganybevonatok tulajdonságait a [18–31] szakirodalmakból ismertem meg.

2.4. Színező tűzhorganyzás

A tűzhorganyzásnak kezdetektől fogva egyetlen hátránya, hogy a szokványos ezüstszerű felület színe nem változtatható meg egy lépésben a horganyzás során. Ha színes felületet szeretnénk elérni, akkor festékkel vagy más szerves bevonattal kell ellátni a tűzhorganyzott anyagok felületét. Erre dolgozta ki megoldásként 1969-ben a kanadai Cominco Metals Ltd. a színező tűzhorganyzást, amely a fémoxidáció által a fémfelületen okozott elszíneződés jelenségén alapul. Ennek köszönhetően a horganyzott felületen fényinterferenciás tulajdonságokkal rendelkező vékony oxidfilm keletkezik [32–35], így egy lépésben megoldható a tűzhorganyzás és a magas hőmérsékletű oxidálás.

A színező tűzhorganyzás lényege, hogy a horganyzás után egy színes oxidfilm képződik közvetlenül a horganyzott acél horgany bevonatán, mégpedig a horganyfürdő ötvözőinek szelektív oxidációja által. A horganyfürdő ötvözőinek megválasztása tehát nagyon fontos

ahhoz, hogy a fürdőből való kivétel utáni hűlés során ezen ötvözőelemek preferenciális oxidációja által fényinterferenciás szín és réteg alakuljon ki. A színező tűzhorganyzáshoz tehát olyan ötvözőelemre van szükség, melynek affinitása az oxigénnel nagy, ezáltal elősegíti a fényinterferencia film kialakulását [36]. Ahhoz, hogy a horganyfürdő képes legyen színessé tenni a bevonatot, a következő szempontokat kell figyelembe venni az ötvözőelemek kiválasztásánál:

- az ötvözőelemnek a cinkhez képest nagyobb affinitással kell rendelkeznie az oxigén felé, így az preferenciálisan oxidálható lesz,
- az ötvözőelem hatására kialakuló oxidnak stabilnak kell lennie, így meghatározott vastagságú fényinterferencia filmet tud kialakítani,
- a tűzhorganyzás hőmérsékletén belül (420 – 600 °C) az ötvözőnek ne legyen magas olvadáspontú intermetallikus vegyülete a cinkkel, így az ötvözőelem legyen alkalmas arra, hogy a kívánt filmréteg kialakuljon, mindeközben fontos, hogy a horganyfürdő viszkozitása ne növekedjen jelentősen [1].

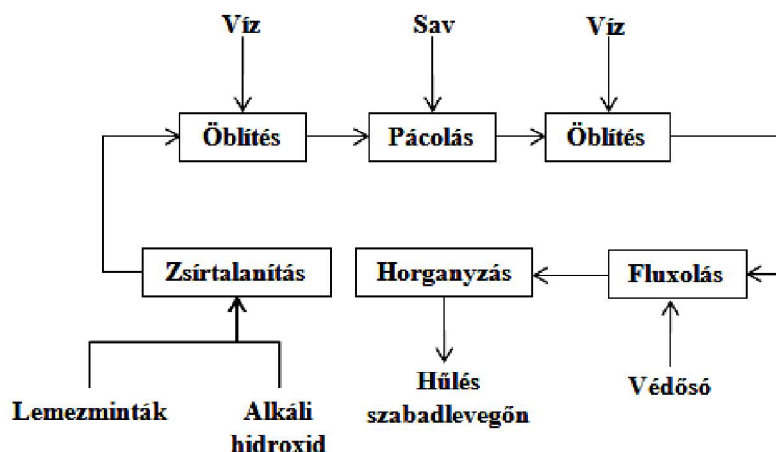
A jelenség legjobban az Ellingham-diagram [37] szerint értelmezhető, amely a különböző elemek oxidjainak standard Gibbs szabadentalpiáját mutatja a hőmérséklet függvényében. A diagram alapján színes tűzhorganyzásra alkalmas lehet a Cr, Mn, V, Si, B, Ti, Al, Mg is. Oxidfilmjük tulajdonságai alapján viszont a színező horganyfürdő ötvözőelemeiként a mangán és a titán használható a leghatékonyabban [1].

Le és Cui [1] kísérleteik eredményeképpen megállapították, hogy a kialakuló színek a horganyzást követő hűlési idő során jelennek meg a horganyzott felületen. Titánnal ötvözött horganyfürdő esetén csupán három szín volt elérhető: sárga, kék, és lila, mangán ötvözésekor pedig sárga, kék, lila és zöld. Fontos tényező volt a színeződés esetén, hogy míg a Zn-Ti fürdőnél a titán koncentrációja alig van hatással a színeződés szabályszerűségére, addig a mangán esetén a folyamat erősen koncentrációfüggő. Kísérleteikben Le és Cui 99,997%-os tisztaságú cinkből készítették el a Zn-Mn ötvözetet Zn-5,1%Mn mesterötvözet segítségével. A horganyzásra kerülő acélhordozó hidegen hengerelt, Q235B jelű acéllemezéből kivágott 50x70x1,2 mm méretű acéllemezek voltak. A Q235B jelű acél összetételét az **1. táblázatban** foglaltam össze.

1. táblázat: Q235B acél összetétele m/m%-ban ([38] alapján saját szerkesztés)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	N	As
Q235B	< 0,22	< 0,35	< 1,4	< 0,045	< 0,045	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,008	< 0,08

Az acéllemezeket horganyzás előtt 80-90 °C-on 30 percig, 6 tömegszázalékos fémlemosó oldattal zsírtalanították, ezt követően 30 percig 10 térfogatszázalékos sósavval pácolták, végül 35%-os cink-klorid és 2 mol ammónium-klorid kettősső /fluxó/ ($\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$) vizes oldatába merítve kb. 60 másodpercig fluxolták. Ezen lépések között a mintákat folyóvízzel öblítették, mielőtt a következő lépésre sor került volna. Ez a folyamat látható az **1. ábrán**.

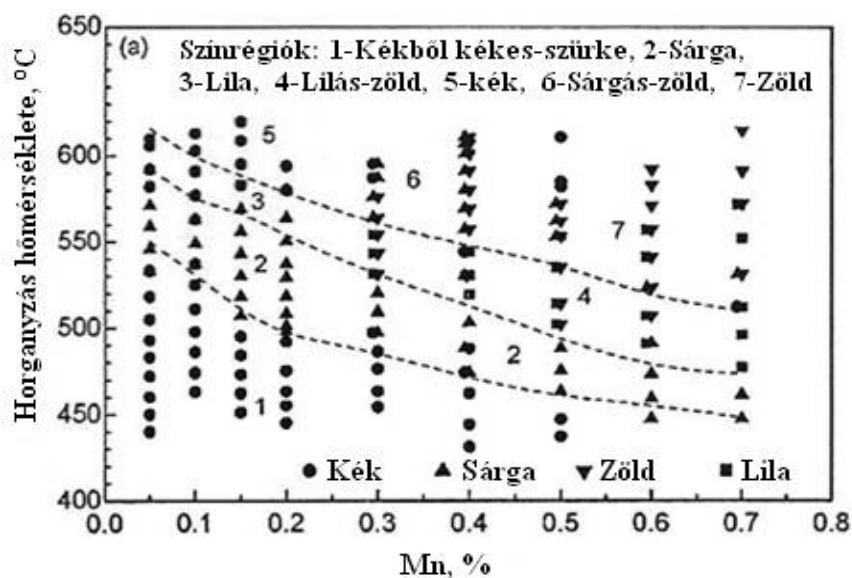


1. ábra: A (szakaszos) színező tűzhorganyzás folyamata Le és társai szerint [39]

A felület fent bemutatott előkészítését követően a lemezmintákat 130 °C-on, 1 percig levegőn szárították. A színező tűzhorganyzás során a lemezeket egyenletesen a fürdőbe merítették, majd a kb. 60 másodperces mártási idő elteltével függőlegesen és gyorsan kihúzták, és megfigyelték a színeződést, valamint a színátmenetek folyamatát. A különböző hűlési idők alkalmazása érdekében a levegőn hűtés mellett hűtővízbe merítést is alkalmaztak. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a kialakuló színeket egyrészt a levegőn történő hűlés határozza meg, másrészt az olvadék összetétele és a tűzhorganyzás hőmérséklete.

A **2. ábrán** láthatjuk a Zn-Mn ötvözzel horganyzott, színeződött felületű, 50×70×1,2 mm méretű Q235B acél mintalemezek színeződési régióit a horganyzási hőmérséklet és a mangán tartalom függvényében, 60 másodperces mártási időt követően. Ez a diagram kizárólag arra az esetre vonatkozik, amikor a mintalemezeket a horganyfürdőből történő kiemelés után a levegőn hűtötték le. Ezen paramétereken kívül a további kísérleti körülményeket a cikk nem tárja fel kellő részletességgel.

Le és Cui [1] elsőként azt állapították meg, hogy a levegőn hűlt mintalemezek esetén a kialakuló színek a horganyfürdő összetételétől (mangán tartalmától) valamint a fürdő hőmérsékletétől függenek.



2. ábra: Zn-Mn horganyfürdőben horganyzott acéllemezeken kialakuló színek levegőn hűtés esetén ([1] alapján saját szerkesztés és fordítás)

A **2. ábráról** látható, hogy mind a hőmérséklet, mind a mangán koncentrációjának változása jól elkülöníthető színrégiókat okoz. A mangánnal történő ötvözés esetén kék, sárga, zöld valamint lila színek érhetőek el a horganyzást követően. A kék és a sárga színek leginkább alacsonyabb hőmérsékleten képesek kialakulni, míg a zöld és a lila színek főként magasabb horganyzási hőmérséklettel érhetőek el. A színrégiók eloszlása alapján látható, hogy a színátmenetek sorrendje 0,3% mangán tartalom és növekvő horganyzási hőmérséklet esetén: kék, sárga, lila és kék. Abban az esetben, ha a mangán tartalmat növelték, ugyanazok a színrégiók már viszonylag alacsonyabb hőmérsékleten képződnek, emellett javul a színek telítettsége is, amely egy nagy zöld és egy kis kék színrégiót eredményez. Mindazonáltal a vegyes színek és az átmeneti színrégiók, mint például a zöldes-lila, vagy zöldes-sárga hajlamosak magas hőmérsékleten megjelenni a színek kereszteződése vagy keveredése következtében. Megállapították, hogy a kívánt szín eléréséhez elengedhetetlen fontosságú a mangán tartalom és a hőmérséklet pontos kontrollálása, ellenkező esetben nagyon nehéz megkapni a kívánt színt az igen szűk színrégiók miatt. Éppen ezért annak ellenére, hogy a magasabb mangán tartalom kedvez a horganyzási hőmérséklet csökkentésének (valamint igaz ez visszafelé is), a színező tűzhorganyzási technológia tekintetében ez nem megfelelő.

Sokkal célravezetőbb a kék és a sárga színű horganybevonat eléréséhez, ha alacsony mangán tartalommal és alacsony horganyzási hőmérsékleten végezzük a horganyzást, ha pedig lila vagy zöld színt szeretnénk létrehozni, akkor magas mangán tartalom és magas horganyzási hőmérséklet preferált. A horganyzott felület színeződését úgy tudjuk elérni, hogy az arra megfelelő – titánnal vagy mangánnal ötvözött – horganyfürdőbe történt mártás után az

acél próbatestet elegendő ideig hűtjük levegőn. Valójában a hűlési folyamat közben a szín folyamatosan változik mindaddig, amíg a horganybevonat lehetségessé teszi az oxidációt (amíg eléri a 419,6 °C-os olvadáspontot). Éppen ezért Le és Cui [1] különböző mangán ötvözettségi szintekkel (0,2 – 0,4 – 0,5 – 0,6 – 0,7 tömegszázalék) végezték kísérleteiket, mely során elsősorban megállapították, hogy a mangán tartalom növelésével egyre több átmeneti szín fog keletkezni a horganybevonat felületén, valamint az átmenetek gyakorisága is nőni fog. Állandó mangán tartalom és magas horganyzási hőmérséklet esetén gyakoriak a színátmenetek, valamint a kialakuló szín nagyon rövid idő alatt jön létre, tehát rövid a színeződésre rendelkezésre álló idő. Éppen ezért a hűlés leállításával nehéz előállítani a megkívánt színárnyalatot, alacsonyabb hőmérséklet tartományban viszont könnyebb kontrollálni a színeződést. Viszont alacsonyabb hőmérsékleten jóval kisebb a színek telítettsége, tehát jóval fakóbb színt kapunk.

Ha növeljük a mangán tartalmat, vagy emeljük a hőmérsékletet, akkor a színátmeneti sebesség megnő, egyre több és több színrégió fog megjelenni, és ezek tartománya egyre inkább összebb húzódik. Azonnal, ahogyan a mangán tartalmat 0,2 %-ról 0,4%-ra növeljük, az eredeti kék régió feloszlik egy új kék és egy lila régióra. Ha a mangán tartalmat tovább növeljük 0,5%-ra, abban az esetben ez az új kék régió tovább osztódik egy sárga és egy kék régióra, 0,6% mangán tartalomra növekedés után pedig a lila régió tovább tagolódik zöld, kék és lila régiókra. Emellett a 0,2% mangán tartalom esetén megjelenő sárga színrégió 0,4% mangán tartalomra növelés hatására szétválak sárga és zöld színrégiókra, valamint lilára, zöldre és sárgára 0,5% mangán tartalom esetében. Tehát több ugyanolyan színű régió is kialakulhat magas mangán koncentráció esetében, például négy lila, két kék, két zöld és két sárga régió 0,7%-os mangán tartalmú horganyfürdőben. Le és Cui [6] egy másik cikkükben szintén Zn-Mn ötvözetrel végeztek színező tűzihorganyzásos kísérleteket. Ebben a cikkükben a horganyfürdő hőmérsékletének változtatása mellett három különböző hűtési móddal történt horganyzás után a mintalemezek hűtése. Az első esetben minden beavatkozás nélkül hagyták a lemezt horganyzás után szobahőmérsékletre hűlni, a második esetben a horganyfürdőből történő kiemelését követően a horganyfürdő felett tartották a mintalemezt 60 másodpercig, majd utána hagyták lehűlni szobahőmérsékletre, a harmadik esetben a horganyzást követő 90 másodpercben 505 °C ± 5 °C-on tartották a mintalemezeket és csak ezután hagyták lehűlni őket szobahőmérsékletre. Céljuk volt ezzel összefüggést felállítani arra, hogy milyen hatással van a kialakuló színekre a változó horganyfürdő hőmérséklet, valamint a horganyzást követő különböző hűtési mód. Az általuk használt 08A1 jelű hidegen hengerelt, alacsony karbon tartalmú acéllemez összetételét a **2. táblázatban** mutatom be.

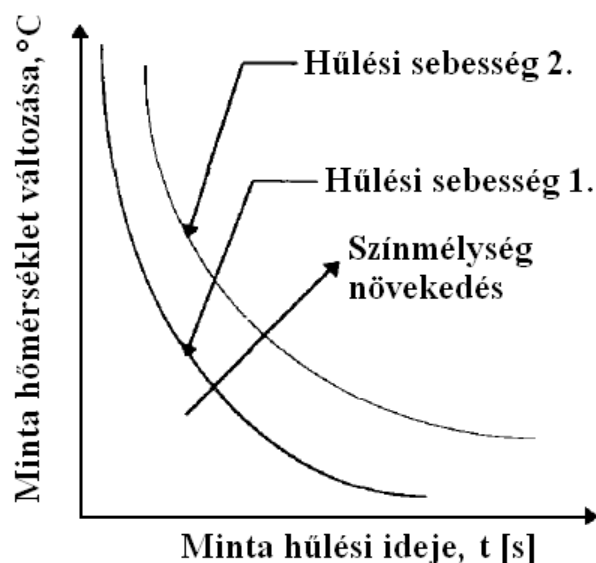
2. táblázat: 08A1 acél összetétele m/m%-ban ([40] alapján saját szerkesztés)

08A1	C	Si	Mn	P	S	B	Al
Bórmentes	0,029	0,019	0,130	0,010	0,003	–	0,025
Bór tartalmú	0,043	0,017	0,180	0,014	0,005	0,004 – 0,006	0,025

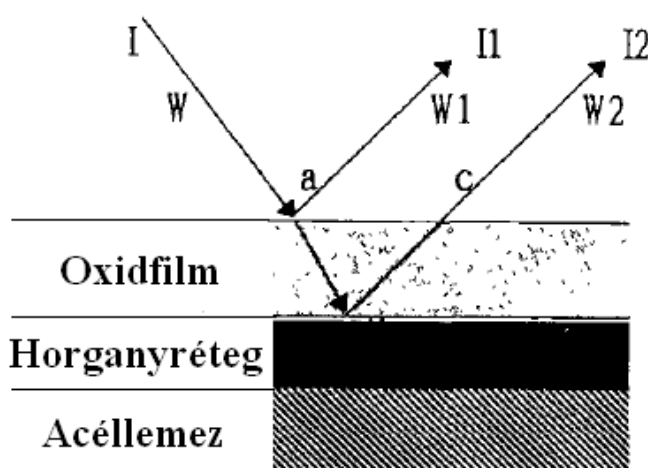
A Zn-Mn ötvözetet saját maguk állították elő, mely során a cink olvadékot 730-800 °C közé melegítették fel és SiC merülőrendszer segítségével feloldódásig benne tartották a mangán ötvözőt, melynek mennyisége 3,3 – 3,8 tömegszázalék volt.

Kísérleteik során megállapították, hogy azonos mangánötvözöttséggel, de eltérő horganyfürdő hőmérséklettel főként kék, sárga, lila és egyéb (leginkább vegyes) színek érhetőek el. Megállapították továbbá azt is, hogy magasabb hőmérsékleten a horganyfürdő jobban nedvesíti a bemerülő acéllemezt, ezáltal egységesebb bevonatot és színeket érhetünk el. A magasabb horganyzási hőmérséklet viszont emellett magában hordozza a veszélyét az erősebb salakképződésre. Jinhong és társai [41] kísérleteikben éppen ezért Zn–Mn–Cu olvadékot használtak, szerintük ugyanis a kis mennyiségben beadagolt réz javítja a horganyolvadék folyékonyságát, viszont a legcsekélyebb mértékben sincs befolyásoló vagy rontó hatása.

A hűlési módok hatását azonos horganyfürdő hőmérséklet és azonos összetétel mellett vizsgálták. Megállapították, hogy ugyanazon szín elérhető egyrészt úgy, hogy magasabb a horganyfürdő hőmérséklete (tehát annál többet fog a levegő oxigénjével érintkezni a horganyzott acéllemez felülete addig, amíg lehül 419,6 °C-ra, a cink olvadáspontjára – a szerző), vagy pedig alacsonyabb horganyfürdő hőmérséklet mellett csökkenteni kell a hűlési sebességet. Ezen kísérletek legfőbb eredménye az a megállapítás, hogy különböző hűlési idő (hűlési sebesség) eltérő színmélységet fog eredményezni: ugyanazon horganyzási hőmérsékletről indulva a lassabban hűtött darab esetén nő a színmélység. (3. ábra).

**3. ábra:** Hűlési sebesség hatása a kialakuló szín mélységére ([6] alapján saját szerk. és ford.)

Le és Cui ebben a cikkükben tér ki a színeződés jelenségének részletesebb magyarázatára. A látható színeket a felületi oxidfilmre beeső és részben visszaverődő, részben elnyelődő fény interferenciája okozza. Ez a megállapítás Le és Cui cikkében [6] is szerepel, ők viszont csupán egy keletkező oxidréteggel számolnak, nem veszik figyelembe a horgany alapanyagból és az ötvözőből bekerülő szennyező elemek által létrehozott oxidréteg(ek) zavaró hatásait (**4. ábra**).



4. ábra: A színek megjelenésének magyarázata Le és Cui cikkében ([6] alapján saját szerkesztés és fordítás)

A színeződést és annak létrejöttét, valamint a keletkezett színes horganybevonatokat Jinhong és társai is vizsgálták [41] saját maguk által előállított mintadarabokon, többek között AES (Auger Electron Spectroscopy) és XRD (X-Ray Diffraction) módszerekkel. Kísérleteikben Q215-B típusú hidegen hengerelt acéllemezt horganyoztak Zn-Ti-Ni valamint Zn-Mn-Cu horganyfürdőkben. Horganyzás előtt az 50x30x3 mm-es lemezdarabokat zsírtalanították, pácolták, fluxolták valamint szárították, ezek után kerültek horganyzásra. Ez a módszer megegyezik a Le és Cui által alkalmazott előkészítési eljárással [1]. A Q215B acéllemez összetételét a **3. táblázatban** foglaltam össze.

3. táblázat: Q215B acél összetétele m/m%-ban ([42] alapján saját szerkesztés)

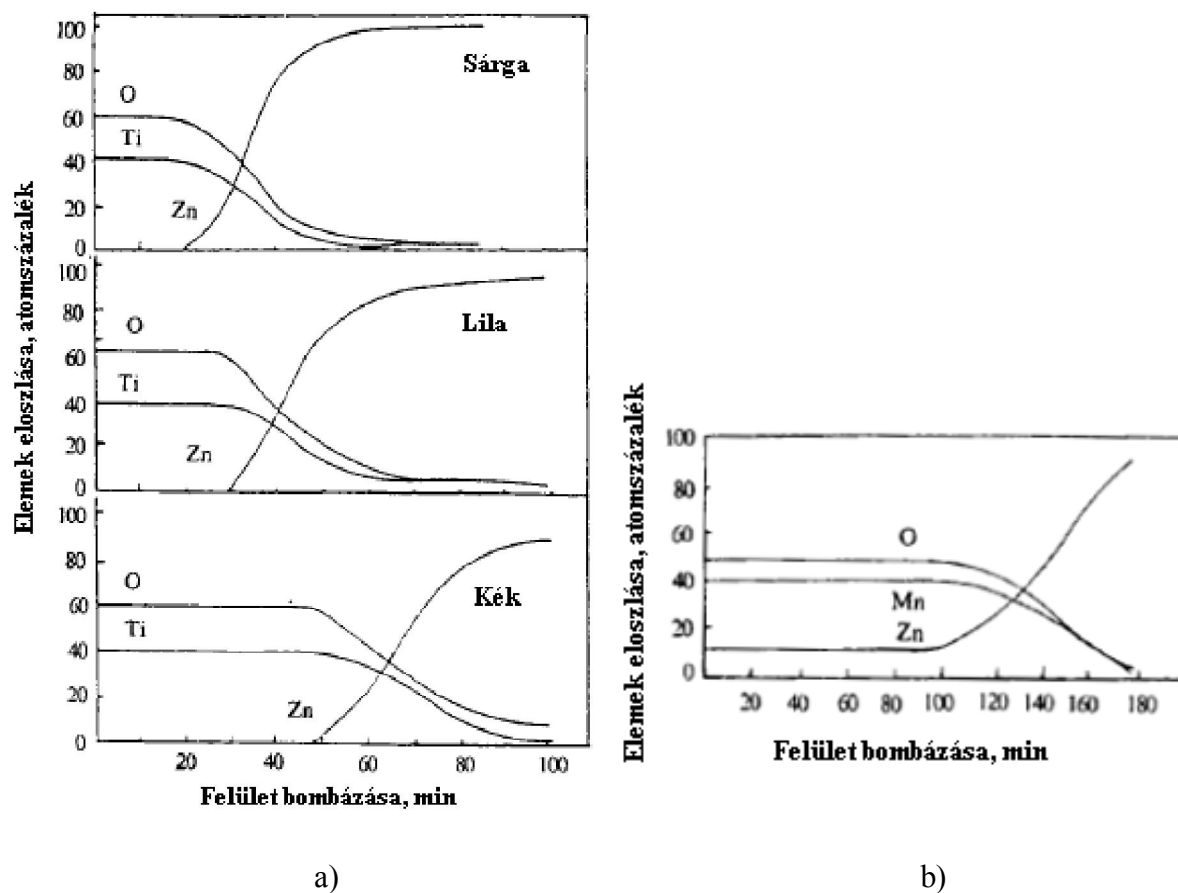
	C	Si	Mn	P	S
Q215B	0,09 – 0,15	0, 03	0,25 – 0,55	0,045	0,045

Kísérleteikben 520-570 °C közötti hőmérséklet tartományban végezték a horganyzást, 90 másodperces mártási idővel, különféle hűtési módokat alkalmazva. A Zn-Ti-Ni ötvözet használatakor arany(sárga), lila és kék színeket értek el a **4. táblázatban** bemutatott paraméterekkel.

4. táblázat: Zn-Ti-Ni és a Zn-Mn-Cu összetételű horganyfürdőben horganyzott acéllemezek előállítási paramétereit és színeit ([2] alapján saját szerkesztés és fordítás)

	Horganyzás hőmérséklete, °C	Mártási idő, másodperc	Hűtés típusa	Szín
Zn-Ti-Ni	520	90	Kiemelés után vízhűtés	arany(sárga)
	550			lila
	570			kék
Zn-Mn-Cu	530		30 másodperc levegőn hűtés, majd vízhűtés	irizáló (szivárványos)

Az így kapott színes acéllemezeket AES (Auger Electron Spectroscopy) módszerrel vizsgálták, mellyel céljuk volt megállapítani a felületi színes bevonat milyenségét. Az így kapott eredményt az **5. a) és b) ábrán** mutatom be.



5. ábra: Zn-Ti-Ni **(a)** és Zn-Mn-Cu **(b)** horganyfürdőben horganyzott lemezek AES vizsgálata ([2] alapján saját szerkesztés és fordítás)

A Zn-Ti-Ni horganyfürdőben horganyzott acéllemezek AES vizsgálatából megállapították, hogy a felületen titán és oxigén elemek találhatók, arányukból következtettek rá, hogy Ti_2O_3 lehet. Fontos megállapítás, hogy kizárólag a titán oxidálódott, a cink nem. Megállapították továbbá azt is, hogy azonos oxidfilm réteg összetétellel, azonos körülmények között az AES vizsgálat színenként változó oxidfilm vastagságot mutatott ki, mivel a felület bombázása során később volt detektálható a cink. Ebből arra következtettek, hogy a változó oxidfilm vastagság más fényinterferenciát hoz létre, ezért látjuk másnak a felület színét.

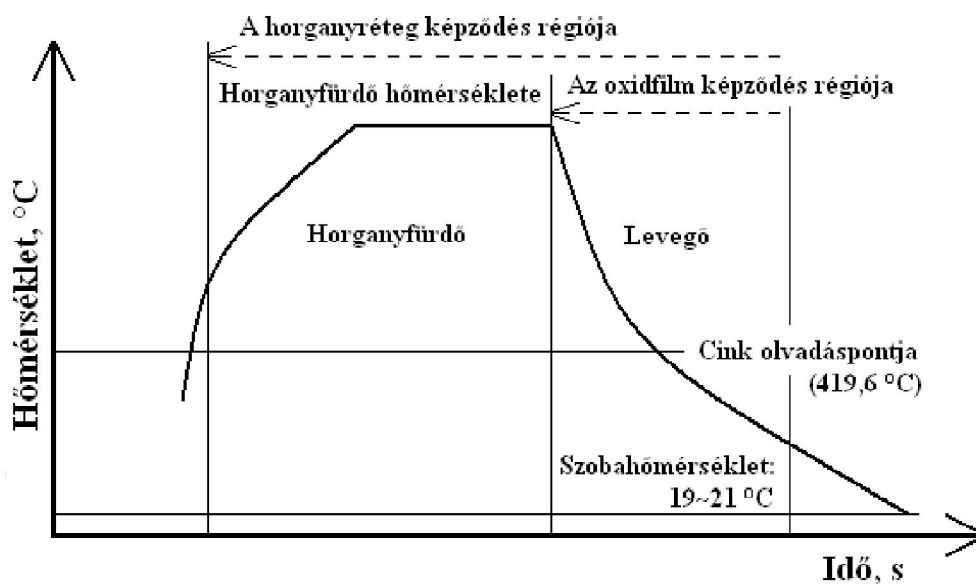
Ezzel szemben a Zn-Mn-Cu ötvözetben horganyzott lemeznél már nemcsak a mangán, hanem a cink oxidációja is megfigyelhető. Ezt azzal magyarázzák, hogy a mangán oxigénhez mért affinitása és a cink affinitása között sokkal kisebb a különbség, mint a titán és a cink között. Emiatt a mangán nem képes arra, hogy kimondottan csak tiszta mangán-oxidot hozzon létre a felületen. Éppen ezért végeztek XRD vizsgálatot is, amely kimutatta, hogy az MnO mellett Mn_2O_3 , valamint cink-mangán vegyes oxid, a ZnMn_2O_4 található. Ebből azt a következtetést vonták le, hogy a mangán legalább két vegyértékkel rendelkezik ebben a folyamatban, Mn^{2+} (MnO) és Mn^{3+} (ZnMn_2O_4) formájában, elektronszerkezetük $3d^5$ illetve $3d^4$. Az MnO kockarácsú, a ZnMn_2O_4 pedig tetragonális szerkezetű, tehát a mangán ionok különböző erősséggel, változó ligand mezőkben helyezkednek el, amely az elektronpályák megoszló elektronsávjainak különböző energiaszintjét, valamint az elektronugrás általi különböző hullámhosszú fényelnyelést okozza. Ennek eredményeképpen a bevonat szivárványszínekben játszó lesz. Tehát a Zn-Mn-Cu összetételű horganybevonatok színét a ligandum térben lévő átmeneti fémionok határozzák meg, nem függ az oxidáció hőmérsékletétől és az oxidfilm vastagságától [2].

Le, Cui és Chunhong együtt [5] azt is kikísérletezte, hogy mangán valamint titán adagolása esetén mi az ideális összetétel, amely a legegyszerűsebb, legintenzívebb és legsimább felületű bevonatot eredményezi. Kísérleteik során 16 különböző összetételű horganyfürdőben végeztek horganyzási kísérletet, majd az ebből kapott eredményekből és számításokból vonták le következtetéseiket. Az általuk használt ötvözőelemek a *mangán* és *titán* mellett a *nikkel*, *réz* és *cérium* voltak. Szerintük a cérium adagolása elősegíti a horganyfürdő színező képességének növelését. Horganyzás előtt az acéllemezeket az iparban megszokott módon készítették elő: 30 percig végezték a zsírtalanítást 80-90 °C-os zsírtalanító oldatban, 30 percig pácolták 10%-os sósav tartalmú oldatban, végül 60 másodpercig, 60 °C-os flux oldatba mártották, amely 35% $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ tartalmú volt. Ezt követően az acéllemezeket a horganyfürdő felett tartva szárították kb. 1 percig, ezt követte a horganyzás 420 – 650 °C-on.

A horganyfürdő összetételeket az **5. táblázatban**, a horganyzás során az acéllemez hőmérsékletének alakulását pedig a **6. ábrán** mutatom be.

5. táblázat: Le, Cui és Chunhong [5] által használt horganyfürdő összetételek m/m%-ban

Sorszám	Mn	Ti	Ce	Ni	Cu
1	0	0	0	0	0
2	0,05	0	0,05	0,05	0,01
3	0,10	0	0,10	0,10	0,05
4	0,30	0	0,20	0,20	0,50
5	0	0,05	0,05	0,10	0,50
6	0	0,05	0,05	0,20	0,05
7	0,10	0,05	0,20	0	0,01
8	0,30	0,05	0,10	0,05	0
9	0	0,15	0,10	0,20	0,01
10	0,05	0,15	0,20	0,10	0
11	0,10	0,15	0	0,05	0,50
12	0,30	0,15	0,05	0	0,05
13	0	0,30	0,20	0,05	0,05
14	0,05	0,30	0,10	0	0,50
15	0,10	0,30	0,05	0,20	0
16	0,30	0,30	0	0,10	0,01



6. ábra: A horganyzásra kerülő acéllemez hőmérsékletének változása horganyzás közben ([5] alapján saját szerkesztés és fordítás)

Az így horganyzott lemezeken kialakult színeket a horganyfürdő összetétele és a horganyzási hőmérséklet alapján táblázatba sorolták, majd ezt követően egy osztályozási módszerrel

számszerűsítették a lemezek három legfőbb tulajdonságát: a szín egyenletességét, a szín mélységét valamint a felület érdességét. Ezen értékekből egyrészt vettek egy átlagot, másrészt készítettek egy súlyozást, mely során a szín egyenletessége kettes, a szín mélysége másfélszeres, a felület érdessége pedig egyszeres szorzót kapott:

- Súlyozott érték (WV – Weighted Value):

$$WV = \frac{1}{3} \cdot (2U + 1,5D + R),$$

ahol az **U** a színek egyenletessége (**Uniformity**), **D** a színmélység (**Deepness**), **R** pedig a felület érdessége (**Roughness**).

- Átlagérték (AV – Average Value):

$$AV = \frac{1}{3} \cdot (U+D+R)$$

Ezeket az eredményeket mutatom be a **6. táblázatban**, az 5. táblázat 4. számú összetételének az esetére.

6. táblázat: A Le, Cui és Chunhong által használt horganyzási paraméterek és számított értékek ([5] alapján saját szerkesztés és fordítás)

4. számú horganyfürdő összetétel (m/m%): Zn – 0,3Mn – 0,2Ce – 0,2Ni – 0,5Cu			
Horganyzás hőmérséklete, °C	Kialakult szín	Átlagérték	Súlyozott érték
581	sárga	45	72
575	világossárga	46	74
565	világossárga	48	74
553	halványsárga	48	79
540	halványsárga	53	79
535	halványkék	53	85
530	lilas-pirosba hajló kék	58	88
520	lilas-pirosba hajló kék	60	87
511	sárgába hajló nagyon halványlila	59	88
504	lilas-sárga	60	90
496	halvány lilás-sárga	62	90
490	lilába hajló sárga	62	89
480	lilába hajló sárga	61	85
477	sárga	55	83
470	sárga	53	83
465	sárga	53	-

Ezzel a számszerű értékeléssel céljuk volt megállapítani, hogy melyik az a horganyzott lemez, amelyen a legegyenletesebb, legintenzívebb színű, viszont a legkevésbé érdes felületű a bevonat. Ezt kiegészítendő végeztek egy olyan értékelést is, melyben a horganyfürdő ötvözőinek hatását vizsgálták olyan szempontból, hogy a legkisebb, majd növekvő mennyiségű jelenlétük a horganyfürdőben milyen hatással van az átlagos és súlyozott értékekre. Céljuk volt ezzel megállapítani az „ideális” horganyfürdő összetételt, amellyel a legegyenletesebb, legteltebb színű és legkevésbé érdes felületű színes bevonattal rendelkező tűzhorganyzott lemezt lehet létrehozni.

Ilyen szempontok alapján a rézről megállapították, hogy már kis mennyiségű, ~0,01%-nyi jelenléte is javítja a horganyfürdő számszerű értékeit, viszont a réz tartalom növelése nem okoz további javulást. A nikkel adagolásának is pozitív hatása van, viszont itt lényegesen pozitívabb hatást állapítottak meg, mint a réznél. Abban az esetben, ha cériumot adtak a horganyfürdőhöz, kis beötvözöttségnél extrém javulást eredményezett, nagyobb mennyiségben viszont már nem volt pozitív hatása az átlagos és a súlyozott értékekre. Titán ötvözése esetén jelentősen növekszik a színek mélysége / intenzitása, viszont szignifikáns mértékben csökken a horganyfürdő viszkozitása. Emellett a titán jelenléte a horganyfürdőben jelentősen növeli az oxidáció sebességét, amely egyrészt növeli a bevonat, és ezzel együtt a felületi oxidréteg vastagságát, másrészt megnehezíti a horganyzási folyamatot (salakképződés miatt, a horganyfürdő felületén – a szerző). Ezen vizsgálati eredmények alapján két ideális horganyfürdő összetételt állapítottak meg (m/m%) [5]:

- $\text{Zn} - 0,1\text{Mn} - 0,05\text{Ni} - 0,01\text{Cu}$
- $\text{Zn} - 0,15\text{Ti} - 0,1\text{Mn} - 0,1\text{Ce} - 0,05\text{Ni} - 0,01\text{Cu}$

Le és Cui nem csupán az ideális összetételt vizsgálták, hanem a horganyfürdő és ötvözői viszonyát, egymásra gyakorolt hatásait színező tűzhorganyzás esetén. 2007-ben íródott publikációjukban [43] hasonlóan az előzőekhez, titán- és mangán tartalmú horganyfürdőt vizsgáltak, viszont ebben az esetben leginkább titánnal és mangánnal egyszerre ötvözték a horganyfürdőt.

A színező tűzhorganyzáshoz mangánnal beötvözött horganyfürdőnél egyrészt a mangán az, amelynek köszönhetően a horganybevonat színessé válik, ezzel együtt a beötvözött mangán növeli a horganyfürdő oxidációját (ezzel együtt salakképződését – a szerző), növeli az ötvözőelemek oxidáció útján történő veszteségét, végül megnehezíti a horganyfürdő összetételének kontrollálását. Vizsgálataik során Shigeo Matsubara módszerével különböző mangán tartalmú horganyfürdőben mérték az oxigén koncentrációt, mely során

megállapították, hogy növekvő mangánötvözöttség esetén lineárisan csökken az oxigén parciális nyomása, így a horganyfürdő felülete és a levegőben található oxigén közötti különbség is nő. Növekszik továbbá az oxigén oldhatósága a horganyfürdőben, tehát nő a mangán oxidációja. Másodsorban nő a horganyfürdő viszkozitása, ezzel együtt a horganyzásra kerülő acéllemez nedvesíthetősége is romlik. A horganyfürdő titánnal történő ötvözésekor a horganyfürdő viszkozitása jelentősen megnövekszik a titán – cinkéhez képest – magas olvadáspontja miatt. Ezzel együtt a horganybevonat felületi érdessége is növekszik, ugyanakkor csökken a színező ötvöző(k) hatékony felhasználása a színeződésre. A nikkellel és rézzel való ötvözés egyik legnagyobb előnye vizsgálataik alapján, hogy amíg a vizsgált hőmérséklet tartományban (420 – 600 °C) a cink, a mangán és a titán oxigénhez viszonyított affinitása nagy, addig a nikkel és a réz kevésbé oxidálódnak, mint az előzők. Éppen ezért a színező tűzihorganyzó fürdőben a nikkelnak és a réznek stabilizáló szerepe van, továbbá a réz csökkenti a mangán felületi oxidációjának sebességét is. A cérium, mint ritkaföldfém beötvözésével jelentősen csökkenthető az ötvözőelemek felületi diffúziója a horganyfürdőben. Kísérleteikhez három különböző összetételű horganyfürdőt használtak, melyeket Zn–5,1%Mn, Zn–3,3% Ti, Zn–2,9% Ni és Zn–2,58% Ce mesterötvözetekből állítottak elő. A három különböző horganyfürdőt a **7. táblázatban** mutatom be.

7. táblázat: Le és Cui által használt horganyfürdők összetétele m/m%-ban ([43] alapján saját szerkesztés)

Mintaszám	Mn	Ti	Ce	Ni	Cu
1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,01
2	0,10	0,15	0,10	0,10	0,05
3	0,30	0,30	0,20	0,20	0,50

A horganyzáshoz Q235B minőségű, hidegen hengerelt acéllemezeket alkalmaztak (összetételét lásd 1. táblázat) 50×70×1,2 mm méretben. Az acéllemezeket horganyzás előtt 30 percig, 80-90 °C-os oldatban zsírtalanították, majd szintén 30 percig, 10%-os sósav tartalmú oldatban pácolták, végül 60 másodpercig, 60 °C-os flux oldatba mártották, amely 35% ZnCl₂ · 3NH₄Cl tartalmú volt. Ezt követően 130 °C-on 1 percig szárították őket, majd 60 másodperces mártási idő elteltével gyorsan, függőlegesen kihúzták a horganyfürdőből. Horganyzást követően három különböző hűtési módon hűtötték a horganyzott lemezeket: hűtés mindenféle beavatkozás nélkül szobahőmérsékletre, hűtés 70 °C-os vízben, hőntartás 510 ± 10°C-on, majd hűtés szobahőmérsékletre. Az ilyen paraméterekkel horganyzott színes felületű acéllemezeket tulajdonságaik alapján értékelték. Vizsgálták a színek egyenletességét,

mélységét (intenzitását) a színtelítettség mérésével és a felületek egyenletességét a felületi érdesség mérésével. Ezekből az eredményekből, ahogyan azt korábban bemutattam, két származtatott értéket; egy súlyozott és egy átlagértéket képeztek. Ezen értékelési rendszernek köszönhetően meghatározták a különböző ötvözőelemek hatását a kialakuló szín tulajdonságaira, és ebből kiindulva összeállították az ideális horganyfürdő összetételeit a különböző horganyzási körülményekre.

- Abban az esetben, ha a hűlési sebesség kicsi, tehát levegőn, vagy kemencében tartva hűtjük a horganyzott acéllemezeket a horganyfürdőből kiemelve, akkor az ideális horganyfürdő összetétel: Zn-0,10Mn-0,05Ni-0,01Cu
- Akkor, amikor a hűlési sebesség kifejezetten gyors (vízben hűtéskor), akkor az ideális horganyfürdő összetétel: Zn-0,30Mn-0,10Ni-0,01Cu
- Ha a legintenzívebb színeződést szeretnénk elérni, akkor két ideális horganyfürdő összetételt is kikísérleteztek, ezek: Zn-0,30Mn-0,15Ti-0,10Ni-0,01Cu vagy pedig a Zn-0,10Mn-0,05Ti-0,05Ni-0,01Cu. A horganyfürdőbe egyszerre beötvözött mangán és titán esetében a titán a kialakuló szín egyenetlenségét javítja [43].

3. Tudáshiány, a doktori kutatás célkitűzései

A cink-mangán horganyfürdőben megvalósított színező tűzhorganyzás szakirodalom kutatásának eredményeképpen a következő tudáshiányt állapítottam meg:

- A szakirodalmakból nem derül ki, hogy a bennük található kísérleteket megelőzte-e valamilyen elméleti számítás, amelyre alapozták a kísérleteiket,
- Nem található a szakirodalmakban a mérési eredményeik elméleti alátámasztása, mint például a felületi mangán-oxid réteg sztöchiometriája,
- A szakirodalmakban mindössze Auger elektron spektroszkópiával vizsgálták néhány lemezük felületét, a modern felületanalitikai eszközöket (GD-OES: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometer* vagy SNMS: *Secondary Neutral Mass Spectrometer*) nem alkalmazták,
- A szakirodalmakban nem vették figyelembe a színképződésnél a horganyfürdő különböző szennyező elemek oxidjainak befolyását a kialakuló színekre,
- A színképződés előrevetítésére nem alkalmaztak optikai elemzést,
- A kísérletek leírásánál számos kísérleti körülmény nem tisztázott, például az ötvözéshez használt anyagok (cink, mangán) összetétele, a mangánnal történő horganyfürdő ötvözés hatásfoka, vagy a felület előkészítő anyagok típusa, összetétele,
- Nem határozták meg a színeződés kezdetének koncentráció határát, hogy melyik az a legalacsonyabb mangán koncentráció, ahol már megjelenik a fémes ezüstitől eltérő szín,
- Minden kísérlet esetén azonos, 1,2 mm vastagságú acéllemezeket alkalmaztak, így nem határozták meg a horganyzásra kerülő acél alapanyag fálvastagságának hatását a kialakuló színekre,
- A szakirodalmakban található kísérletek mindegyike laborkísérlet, de nem ismert, hogy milyen mennyiségű horganyfürdővel dolgoznak. Nagyobb méretű, akár ipari kísérletekről, egyáltalán azok megvalósíthatóságáról szintén nem tartalmaznak információt ezen szakirodalmak.

Ezek alapján megfogalmaztam doktori kutatásaim célkitűzéseit, melyek az alábbiak:

1. Előzetes elméleti analízis készítése a Fe/ Zn-Mn/ levegő rendszerre, aminek célja annak elméleti előre vetítése, hogy várhatóan milyen feltételek mellett milyen mangán-oxid fog keletkezni az acéllemez fedő cink réteg és levegő határfelületén, várhatóan milyen vastagon és milyen színnel, illetve ehhez milyen mangán koncentráció tartozik. Azt is érdemes előre látni, hogy a Zn-Mn olvadékot óhatatlanul szennyező elemek közül melyiknek és milyen minimális koncentráció mellett van esélye oxidként a mangán-oxid (ok) helyett a felületen megjelenni és ezzel befolyásolni a kialakuló színt.
2. Az 1. pontnak megfelelő kísérletsorozat elvégzése, ideértve a keletkező minták teljes körű analízisét.
3. Az eredmények összevetése az irodalommal és az 1. pontban kapott elméleti predikcióval. Szükség esetén újabb kísérletek elvégzése addig, amíg nincs elegendő mennyiségű és minőségű (reprodukált) kísérleti adat ahhoz, hogy a 4. pontra léphessek.
4. A laboratóriumi színező tűzihorganyzási kísérletek alapján a technológia üzemi körülmények közötti megvalósíthatóságának vizsgálata.

4. Elméleti megalapozás

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

4.1. Oxidok képződési Gibbs energiái

A lehetséges oxidok képződési Gibbs energiáit 1 bar nyomáson és négy különböző hőmérsékleten (700 – 1000 K között) a **8. táblázatban** foglaltam össze. A táblázatban balról jobbra növekvő Mn-móltört alapján helyeztem el az oxidokat.

8. táblázat: Oxidok képződési Gibbs energiái ($\Delta_f G_i^\circ$, kJ/mol) [44]¹ és Mn-móltörtjei

T, K (°C)	ZnO	MnO ₂	Mn ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	MnO
700 (427)	-280,6	-392,0	-777,4	-1144,0	-333,5
800 (527)	-269,7	-374,0	-752,0	-1109,8	-326,3
900 (627)	-258,9	-	-726,7	-1075,7	-319,1
1000 (727)	-248,2	-	-701,4	-1041,6	-311,8
X_{Mn(oxid)}	0	0,333	0,400	0,429	0,500

4.2. A mangán aktivitási tényezője a cink olvadékban

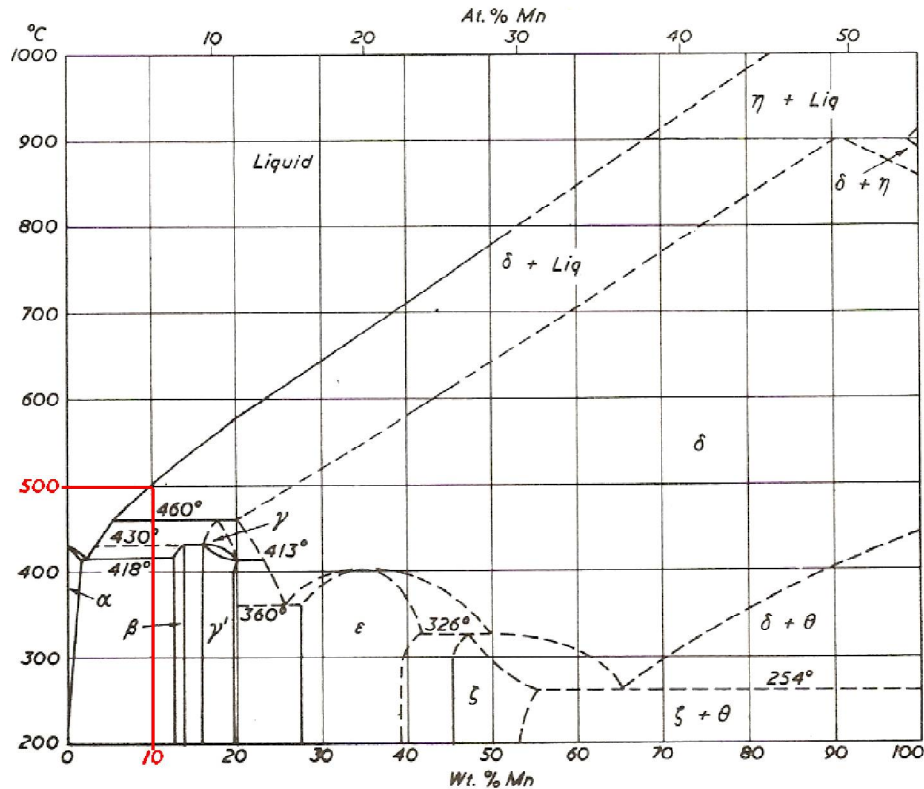
Az elemzés során feltételezem, hogy a Mn végtelen híg oldatot alkot a Zn olvadékban, amely gyakorlatilag maximum 1 tömegszázalék Mn tartalmat jelent. Ez azért fontos, mert így nem kell foglalkozni az aktivitási tényező koncentrációfüggésével. A végtelen híg oldatra extrapolált aktivitási tényező (γ_{Mn}^∞) egyenlete definíció szerint [45]:

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

ahol $\Delta G_{Mn}^{E\infty}$ (J/mol) a Zn-olvadékban oldott mangán parciális többlet Gibbs energiája a végtelen híg oldatban, $R = 8,3145$ J/molK az egyetemes gázállandó, T (K) az abszolút hőmérséklet.

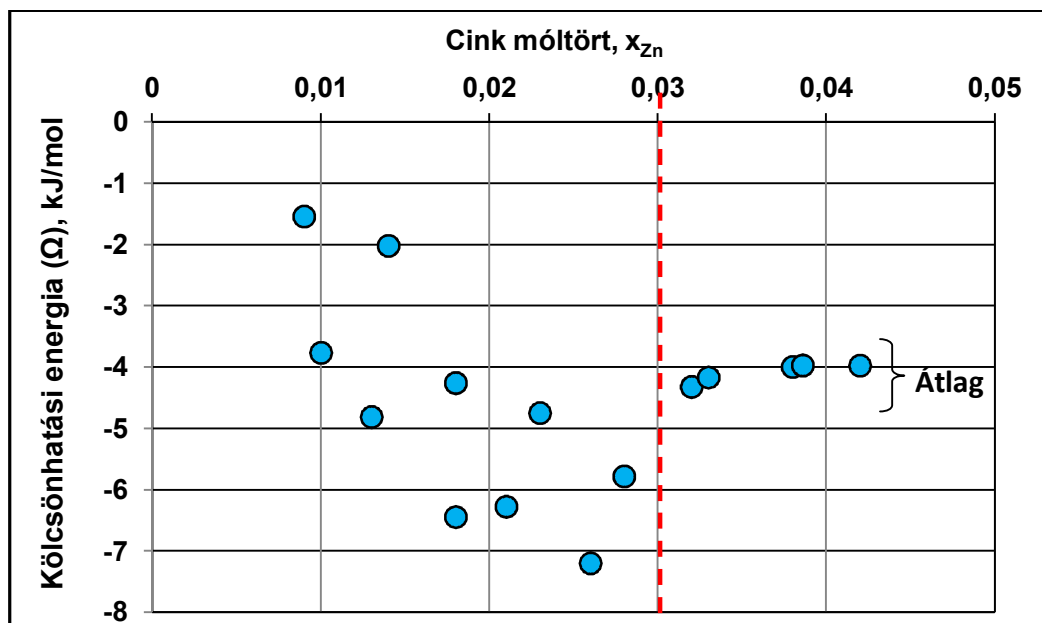
¹ Barin kézikönyvében az adatok 0,001 kJ/mol pontossággal vannak megadva, azonban véleményem szerint a kísérleti adatok pontosságának ismeretében ezeket az adatokat maximum 0,1 kJ/mol pontossággal indokolt megadni.

A Zn-Mn fázisdiagramról (7. ábra) tudjuk, hogy a rendszerben több intermetallid keletkezik, ezért valószínűsíthető, hogy $\Delta G_{Mn}^{E\infty} < 0$. Mivel a Zn-Mn fázisdiagram termodinamikai szempontból többé-kevésbé szimmetrikus, feltételezzük, hogy a legegyszerűbb reguláris oldatmodellel a folyékony Zn-Mn ötvözet leírható, tehát a következő képlet használható: $\Delta G_{Mn}^{E\infty} = \Omega$ [45], ahol Ω (J/mol) a kölcsönhatási energia a reguláris elegymodellel.



7. ábra: A Zn-Mn fázisdiagram [46]

Az irodalomban két kísérleti mérőssorozatot találtam. Az egyikben Dimov és társai [47] a Mn-ban gazdag olvadékokban mérték 1300 °C = 1573 K hőmérsékleten a Zn aktivitását. Innen határoztam meg a reguláris elegymodellel Ω értékét, aminek koncentrációfüggését a 8. ábrán mutatom be. Láthatjuk, hogy 3 at% Zn-tartalom alatt az értékek nagyon szórnak, a 3 at% felett mért öt mérési pont azonban jó egyezést mutat. Innen $\Omega_{1573K} \cong -4,26 \pm 0,2$ kJ/mol.



8. ábra: A Mn-Zn olvadékban mért Zn-aktivitások [47] alapján számolt kölcsönhatási energia értékek koncentrációfüggése 1573 K-en

A másik cikkben Baker és társai [48] 1250 °C = 1523 K hőmérsékleten mérték a Zn aktivitását a teljes koncentráció tartományban; a mért értékek sajnos nagy összevisszaságot mutatnak, ezekből csak azt a következtetést lehet levonni, hogy Ω_{1523K} értéke nagy valószínűséggel -2 kJ/mol és -8 kJ/mol között van. Ezért Baker adatai csak arra jók, hogy megerősítsék Dimov adatainak jóságát. Ez azért is fontos, mert ezen a két cikken kívül csak a Miedema modellel [49] végzett félempirikus becslés áll rendelkezésünkre, ami lényegesen negatívabb, -24 kJ/mol értéket ad meg. A Miedema modell az átmeneti fém – átmeneti fém párokra viszonylag jó becsléseket ad, de a becslések megbízhatatlanná válnak, ha nem átmeneti fémekre is kiterjesztjük azokat. Ezért Dimov és Baker kísérleti adatainak ismeretében elvettem a Miedema modellel becsült értéket.

Kombinálva a fenti $\Omega_{1573K} \cong -4,26 \pm 0,2$ kJ/mol értéket a termodinamika 4. főtételeivel [50] összhangban lévő exponenciális modellel és a legvalószínűbb $\tau = 3.000$ K paraméterrel (4), a $T = 0$ K-en érvényes kölcsönhatási energia paraméter becsült értéke: $\Omega_{0K} \cong -7,08 \pm 0,4$. Innen a Mn aktivitási tényezője a Zn olvadék végtelen híg oldatában:

$$\gamma_{Mn}^{\infty} \cong \exp \left[\frac{-850}{T} \cdot \exp \left(-\frac{T}{3000} \right) \right] \quad (1b)$$

Az (1b) egyenletből számolt értékeket a **9. táblázatban** foglalom össze. Látható, hogy egyrészt $\gamma_{Mn}^{\infty} < 1$, másrészt a hőmérséklet növelésével az aktivitási tényező az ideális oldathoz tartozó 1 értékhez tart, a termodinamika 4. főtételeivel összhangban [50].

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

T, K (°C)	700 (427)	800 (527)	900 (627)	1000 (727)
γ_{Mn}^{∞}	0,382	0,443	0,497	0,544

4.3. A ZnO megjelenésének feltétele Zn olvadékon

A terv az, hogy Mn-ban híg Zn-Mn olvadékot használjak, aminek felületét ezért többségében Zn atomok fogják fedni. Ráadásul az olvadt cink felületi feszültsége sokkal kisebb az olvadt Mn felületi feszültségénél [51, 52], ami miatt a Zn atomok preferáltan fognak a felületre szegregálódni. Ezért amikor a Zn-Mn olvadék bevonatú acéllemezt kihúzzuk a levegőre, a levegő oxigén molekulái elsőként a több mint 99 %-ban Zn atomokkal fedett felületi réteggel fognak találkozni, és emiatt az első felületi reakciótermék a ZnO lesz.

Ezért 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:



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

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

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

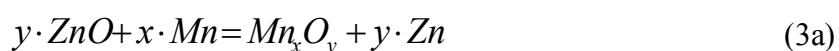
A (2c) egyenlettel és a 8. táblázat adataival számolt értékeket a **10. táblázatban** gyűjtöttem össze. Megfigyelhető, hogy a ZnO megjelenéséhez szükséges kritikus O_2 parciális nyomás ugyan 700 K és 1000 K között (entrópia okokból) 16 nagyságrendet nő, de még 1000 K-en is olyan kis érték, amelyet még ha akarnánk, sem tudnánk megvalósítani. Ezért kijelenthető, hogy termodinamikai okokból a tiszta Zn olvadék felületét 700 és 1000 K között biztosan ZnO réteg fedí. Kijelenthető az is, hogy a több mint 99 %-ban Zn atomokkal fedett Zn-Mn olvadék felületi rétege a levegőre való kikerülés utáni pillanatokban ZnO réteggé alakul át.

10. táblázat: A tiszta Zn olvadékon tiszta ZnO fázis megjelenéséhez szükséges minimális oxigén parciális gáznyomás (bar), a (2c) egyenlettel és a 8. táblázat adataival számolva

T, K (°C)	700 (427)	800 (527)	900 (627)	1000 (727)
p_{O_2} , bar	$1,3 \cdot 10^{-42}$	$6,0 \cdot 10^{-36}$	$8,9 \cdot 10^{-31}$	$1,2 \cdot 10^{-26}$

4.4. A felületi ZnO-ot lecserélő mangán-oxid megjelenése Mn adagolása esetén

Ha a cinkolvadék valamennyi mangánt tartalmaz, akkor várható, hogy az oldott Mn cserereakcióba lép a felületi ZnO réteggel. Kiszámítható tehát egy-egy kritikus Mn-koncentráció, amihez a **8. táblázatban** feltüntetett mangán-oxid fázisok megjelenése tartozik. Ebben az alfejezetben a mangán-oxidokat külön-külön hasonlítom össze a cink-oxiddal, a mangán-oxidok egymásra való hatásával most nem foglalkozom. Ehhez a következő cserereakciót és az azt kísérő Gibbs energiaváltozást vizsgálom:



$$\Delta_r G = \Delta_f G_{\text{Mn}_x\text{O}_y}^o + y \cdot R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Zn}} - y \cdot \Delta_f G_{\text{ZnO}}^o - x \cdot R \cdot T \cdot \ln(x_{\text{Mn}} \cdot \gamma_{\text{Mn}}^\infty) \quad (3b)$$

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

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

A (3c) egyenlettel számolt értékeket a **11. táblázatban** mutatom be.

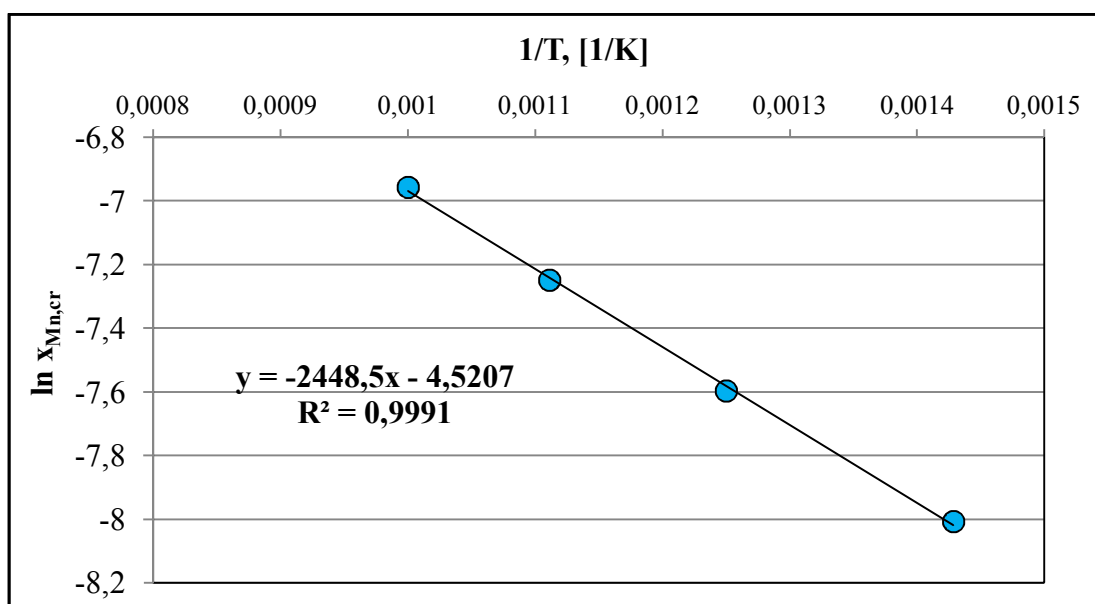
11. táblázat: A Zn olvadékban oldott kritikus Mn-móltört, ami az adott mangán-oxid fázis megjelenéséhez szükséges (a 3c egyenlettel számítva)

T, K (°C)	700 (427)	800 (527)	900 (627)	1000 (727)
MnO	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$5,02 \cdot 10^{-4}$	$7,11 \cdot 10^{-4}$	$9,52 \cdot 10^{-4}$
Mn₃O₄	0,85	0,53	0,37	0,28
Mn₂O₃	743	183	62,8	27,0
MnO₂	$1,24 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{11}$	-	-

Mint látható a 11. táblázatban, a különböző mangán-oxidok közül csak az MnO keletkezéséhez tartozik olyan Mn-móltört (0,01-nél kisebb), ami megfelel a híg oldat feltételeinek. Ezért megállapítható, hogy elméleti számításaim alapján a Zn-Mn olvadékban oldott Mn a felületi ZnO réteget MnO sztöchiometriájú mangán-oxid réteggé fogja átalakítani, feltéve, hogy az olvadék Mn-móltörtje nagyobb, mint a 11. táblázat második sorában látható kritikus értékek (kb. 0,03 – 0,1 at%). Ha a Zn-Mn olvadék Mn-tartalma ennél az értéknél kisebb, akkor a felületi oxidréteg ZnO marad.

A (3c) egyenlettel számított mangán móltörtek logaritmusát ábrázoltam a hőmérséklet reciprokának függvényében, majd a kapott pontokra illesztett egyenesének egyenlete segítségével meghatároztam az MnO keletkezéséhez tartozó kritikus mangán móltört számításának egyszerűsített képletet (**9. ábra**), amely:

$$x_{Mn,cr} = \exp\left(-4,5207 - \frac{2448,5}{T}\right) \quad (4)$$



9. ábra: A (3c) egyenlet adataiból számított kritikus mangán móltörtek logaritmusát a hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázolva (11. táblázat, 2. sor)

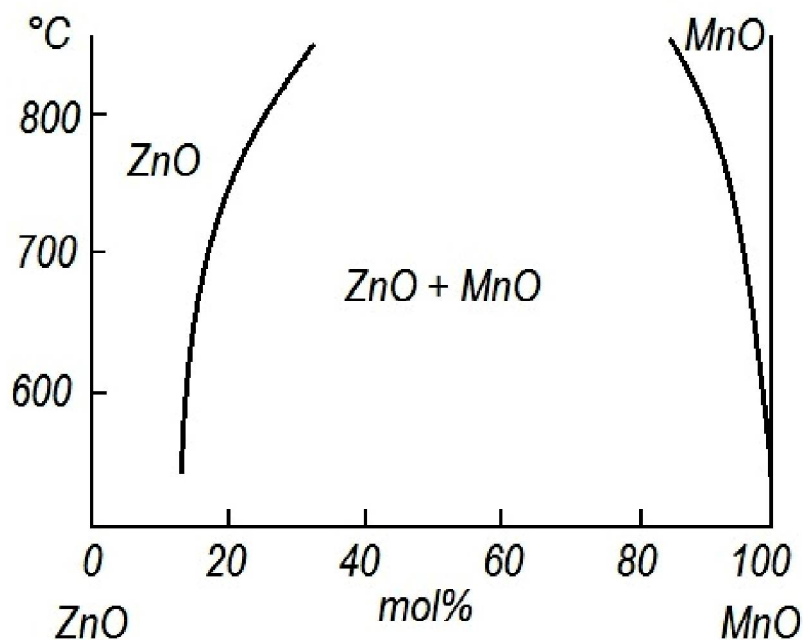
Példaként $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C} = 723\text{ K}$ hőmérsékleten a (4) egyenletből: $x_{Mn,cr} = 3,48 \cdot 10^{-4}$, amit megszorozva 84,0-val 0,0292 tömeg % kritikus Mn tartalmat kapunk. A 84,0-ás szorzó szintén egy egyszerűsítés eredménye, melyet az (5a) egyenletből kaptam:

$$C_{Mn} = 100 \cdot \frac{x_{Mn} \cdot M_{Mn}}{(x_{Mn} \cdot M_{Mn}) + (1 - x_{Mn}) \cdot M_{Zn}} \quad (5a)$$

ahol x_{Mn} a mangán kiszámított kritikus móltörtje, M_{Mn} a mangán moláris tömege (54,94 g/mol), M_{Zn} pedig a cink moláris tömege (65,38 g/mol). Ebbe az (5a) képletbe behelyettesítve a mangán és cink moláris tömegét, megkapjuk az (5b) egyenletet, feltéve, hogy $x_{Mn} \ll 1$.

$$C_{Mn} \cong 84,0 \cdot x_{Mn} \quad (5b)$$

Itt érdemes megjegyezni, hogy az MnO-ZnO fázisdiagramon komplex oxid nem található (**10. ábra**), ezért annak keletkezésével nem foglalkozom. A két oxid azonban egymásban korlátozottan oldódik. $T = 773$ K-en (500 °C) a ZnO oldhatósága az MnO-ban elhanyagolható, bár a hőmérséklettel az oldhatóság emelkedik [53].

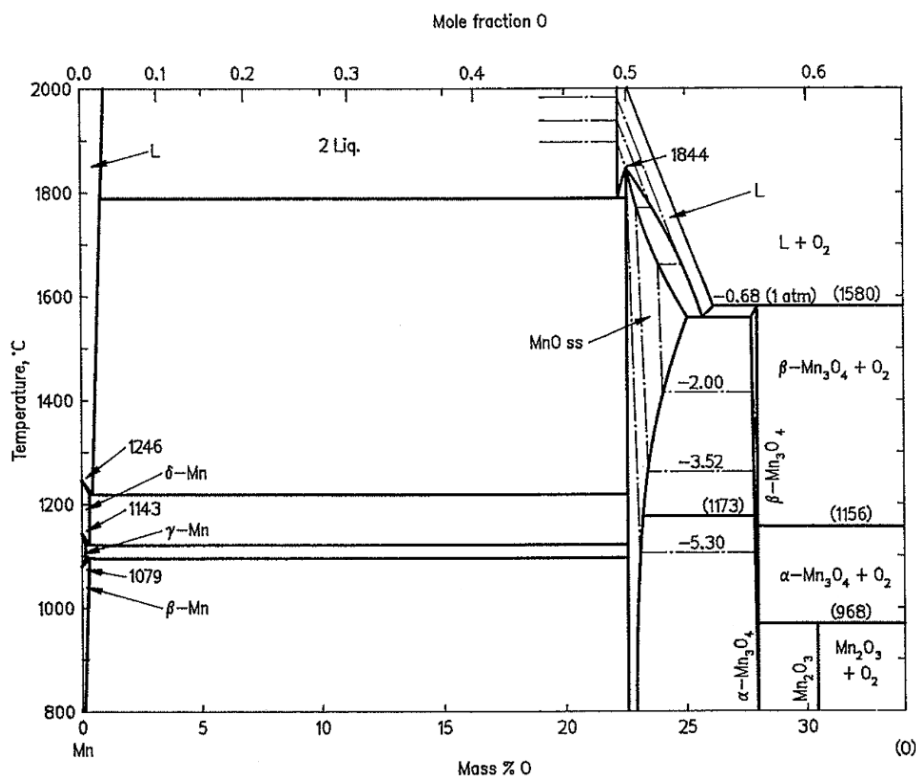


10. ábra: A ZnO-MnO binér rendszer egy része, amin azt látjuk, hogy a tervezett kísérleti hőmérsékleteken a ZnO-nak nagyon kicsi az oldhatósága az MnO-ban, illetve komplex oxid vegyület a rendszerben nem képződik ([53] alapján saját szerkesztés)

Ha a **4. egyenlettel** kiszámolt minimálisan szükséges Mn-móltörtnél nagyobb mangán koncentrációt biztosítunk a Zn-Mn olvadékban, akkor a ZnO-ot gyakorlatilag ZnO-mentes MnO fogja lecserélni a Zn-Mn olvadék felületén, levegőn.

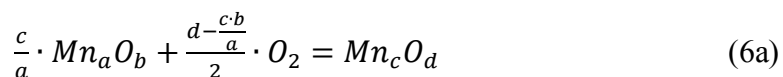
4.5. A felületi külső mangán-oxid réteg sztöchiometriája

A 4.4. alpont végén leírt konklúzió igaz ugyan, de az Mn-O fázisdiagramról (11. ábra) azt látjuk, hogy az MnO / levegő határfelületen egyéb Mn-oxidok is keletkezhetnek. Ebben az alpontban ezt a kérdést tisztázom.



11. ábra: A Mn-O fázisdiagram [54], ahol a szaggatott vonalak az O_2 parciális nyomás 10-es alapú logaritmusát jelölik

Mivel a 11. ábra régi, 1960-1980-as évekbeli adatokon alapul [55–60], ezért azt újraserkesztettem 400 – 1000 °C között Barin újabb és hitelesebb termodinamikai adatainak segítségével. Ehhez írjuk fel a következő kémiai reakciót:



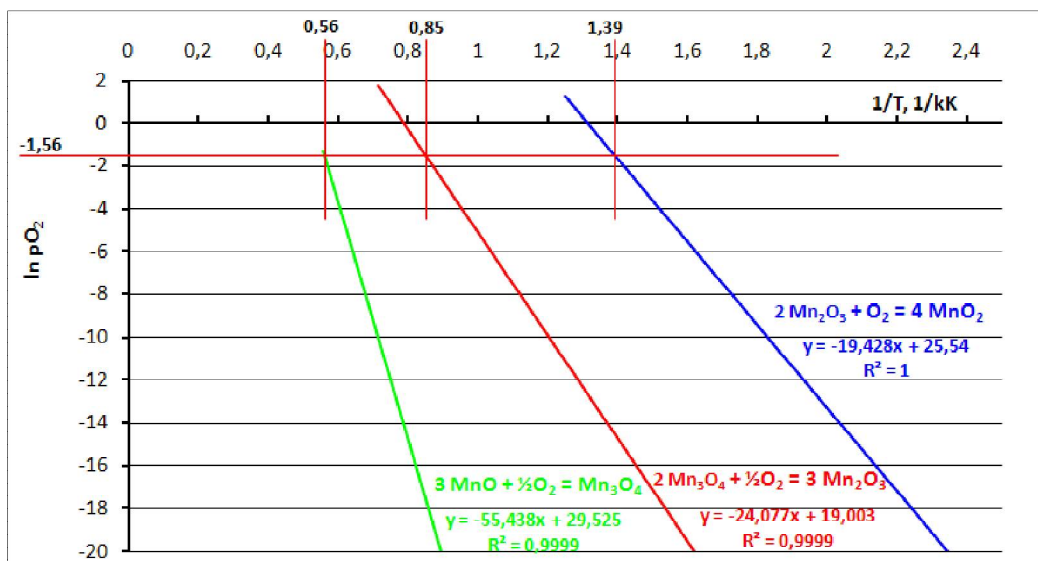
A reakciót kísérő Gibbs energiaváltozás:

$$\Delta_{r6} G = \Delta_f G_{MncOd}^o - \frac{c}{a} \cdot \Delta_f G_{MnaOb}^o - \frac{d - \frac{c \cdot b}{a}}{2} \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p^o} \right) \quad (6b)$$

Egysúlyban $\Delta_{r6} G = 0$. Behelyettesítve ezt a feltételt a (6b) egyenletbe, onnan kifejezhető az a minimálisan szükséges oxigén parciális nyomás, ami ahhoz kell, hogy a (6a) reakció lejátsszódjon:

$$p_{O_2} = p^o \cdot \exp \left[\frac{2 \cdot \left(\Delta_f G_{MnCO}^o - \frac{c}{a} \Delta_f G_{MnO}^o \right)}{\left(d - \frac{c \cdot b}{a} \right) \cdot R \cdot T} \right] \quad (6c)$$

A (6c) egyenlettel számolva megszerkesztettem a **12. ábrán** látható diagramot, amely vízszintes vonalának (ami a levegőben lévő oxigén parciális nyomásra vonatkozik), a (6c) egyenletből és Barin adataiból számolt pontokon át húzott trendvonalak metszéspontjaiból meghatároztam a különböző mangán-oxidok disszociációs hőmérsékletét.

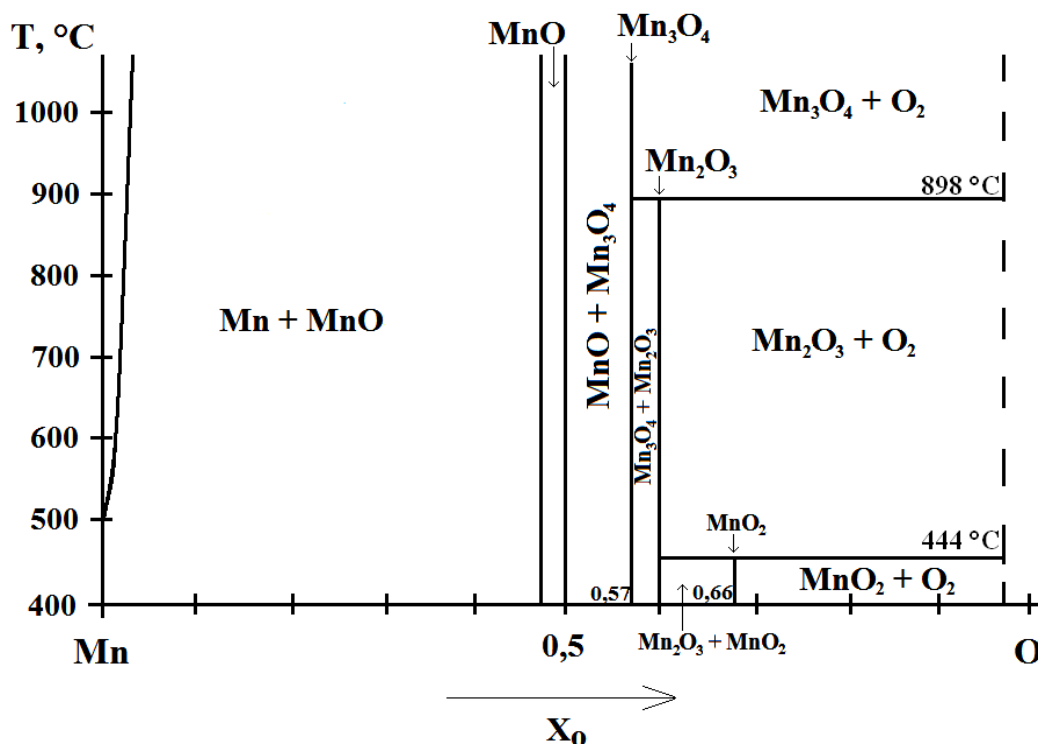


12. ábra: A (6c) egyenlet szerint kialakuló egyensúlyi parciális oxigén nyomás a hőmérséklet reciprokának függvényében három különböző reakcióra

A **12. táblázatból** azt látjuk, hogy a 11. ábrán feltüntetett két disszociációs hőmérséklettől 70 °C-os eltérést találtam, míg az MnO₂ disszociációs hőmérséklete a 11. ábrán nem volt feltüntetve. Ezért a 11. ábrát alapul véve, de a 12. táblázat adatait felhasználva újraserkesztettem az Mn-O fázisdiagramot, az engem érdeklő, alacsonyabb hőmérséklet tartományban (**13. ábra**).

12. táblázat: Különböző mangán-oxidok disszociációs hőmérsékletei az irodalom és a saját számítás szerint a vizsgált hőmérséklet tartományban

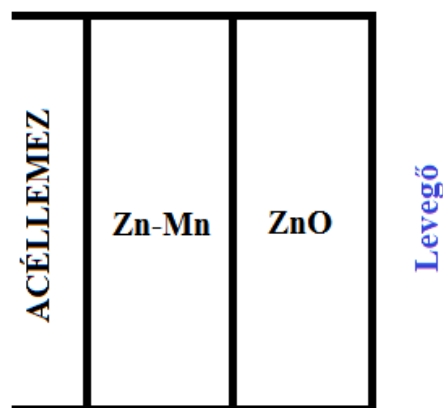
Disszociációs reakció	Disszociáció hőmérséklete, °C	
	Irodalom (11. ábra)	Számított (13. ábra)
$4\text{MnO}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	---	444
$3\text{Mn}_2\text{O}_3 = 2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	968	898
$\text{Mn}_3\text{O}_4 = 3\text{MnO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	1580	1510



13. ábra: Az Mn-O fázisdiagram általánosan szerkesztett alacsony hőmérsékletű tartománya levegő atmoszférán (0,21 bar O_2 parciális nyomás mellett), a 11. ábra és a 12. táblázat alapján

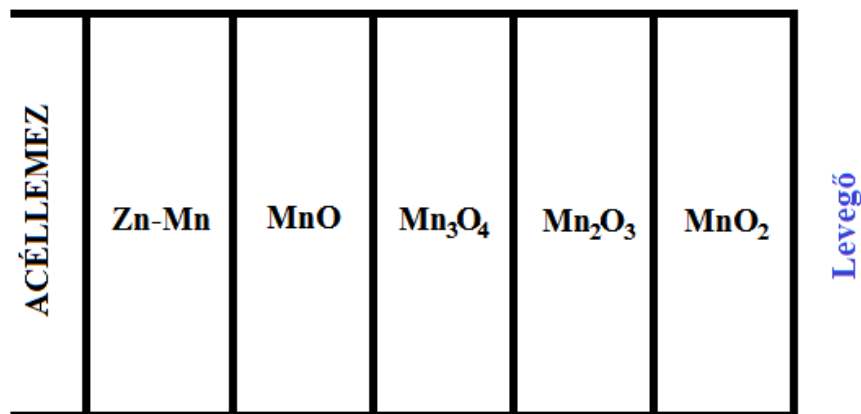
A megszerkesztett fázisdiagramból (13. ábra) következik, hogy négy esetet különböztethetünk meg, amiket a 14-17. elvi ábrákon mutatnak be. A 14-17. ábrákon az egyszerűség kedvéért az egyes oxidrétegeket azonos vastagságúaknak rajzoltam.

A 14. ábrán az az eset áll fenn, amikor a cinkfürdőbe beötvözött mangán koncentrációja annyira alacsony ((4) egyenlet szerint), hogy az olvadék felszínén nem tud kialakulni mangán-oxid, hanem csak cink-oxid fog megjelenni.



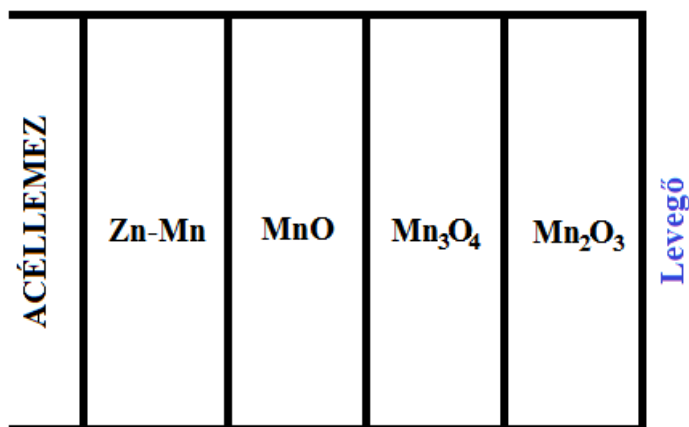
14. ábra: A Zn-Mn / levegő határfelületen kialakuló oxidok elméleti sematikus ábrázolása: $x_{\text{Mn}} < x_{\text{Mn, krit}}$, (4) egyenlet szerint, az acéllemez borító, mangánnal ötvözött horganyréteg felszínén cink-oxid van, mangán-oxid nincs

A **15. ábrán** láthatjuk, hogy a kritikus mangán mennyiség felett ((4) egyenlet szerint) és 444 °C alatt (13. ábra), a cink-oxid eltűnik, és MnO réteg keletkezik, de a légkör oxigénje ezt tovább oxidálja, és végül egy négyrétegű, mangán-oxidokból felépülő oxidbevonatot kapunk az ötvözött horganyréteg felszínén.



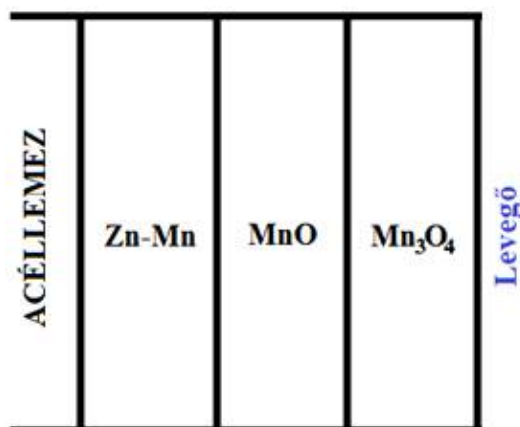
15. ábra: A Zn-Mn/ levegő határfelületen kialakuló oxidok elméleti sematikus ábrázolása: $x_{\text{Mn}} > x_{\text{Mn, krit}}$, (4) egyenlet szerint és $T < 444\text{ °C}$, az acéllemez borító, mangánnal ötvözött horganyréteg felszínéről eltűnik a ZnO, és 4 különböző sztöchiometriájú mangán-oxid jelenik meg

A **16. ábra** szerint, a kritikus mangán mennyiség felett és adott hőmérséklet intervallumban ((4) egyenlet szerint és $444\text{ °C} < T < 898\text{ °C}$, lásd 13. ábra) a négyrétegű mangán-oxid bevonat három rétegűre csökken, eltűnik az MnO₂, mert 444 °C-on disszociál (Mn₂O₃-ra és O₂-re).



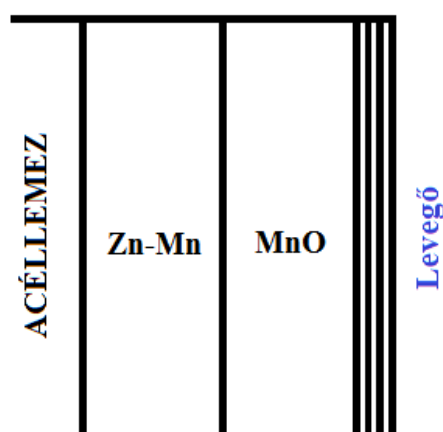
16. ábra: A Zn-Mn/ levegő határfelületen kialakuló oxidok elméleti sematikus ábrázolása: $x_{\text{Mn}} > x_{\text{Mn, krit}}$, (4) egyenlet szerint és $444\text{ °C} < T < 898\text{ °C}$, az acéllemez borító, mangánnal ötvözött horganyréteg felszínén 3 különböző sztöchiometriájú mangán-oxid jelenik meg

A **17. ábra** szerint, a kritikus mangán mennyiség felett és adott hőmérséklet intervallumban ((4) egyenlet szerint és $898\text{ °C} < T < 1510\text{ °C}$, lásd 13. ábra) már csak kétrétegű mangán-oxid bevonatot kapunk, mivel az Mn₂O₃ 898°C-on disszociál Mn₃O₄-re és O₂-re.



17. ábra: A Zn-Mn/ levegő határfelületen kialakuló oxidok elméleti sematikus ábrázolása: $x_{\text{Mn}} > x_{\text{Mn, krit}}$, (4) egyenlet szerint és $898\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 1510\text{ }^{\circ}\text{C}$, az acéllemezt borító, mangánnal ötvözött horganyréteg felszínén 2 különböző sztöchiometriájú mangán-oxid keletkezik

A **18. ábra** a 14–17. ábrákon látható esetek valóságosabb ábrázolása, mert itt a termodinamikai szempontok mellett már a transzport folyamatokat is figyelembe vettem. Feltételeztem, hogy a mangán-oxid rétegek növekedési sebességét a rajtuk keresztül megvalósuló iondiffúzió sebessége fogja meghatározni. Mivel az oxigén ion sugara (0,132 nm [61]) lényegesen nagyobb, mint a Mn-ionok ionsugarai (Mn^{+2} : 0,080 nm, Mn^{+4} : 0,060 nm [62]), így a mangán ionok várhatóan jóval gyorsabban fognak diffundálni a Mn-oxid rétegeken keresztül, mint az oxigén ionok, így a mangán-oxidok belülről kifelé gyorsabban fognak növekedni, mint kívülről befelé. Végeredményben tehát az oxidrétegen belül Mn-ion többlet és oxigén-ion hiány lesz, azaz az oxidréteg nagyrészt MnO sztöchiometriájú lesz. A többi oxid vastagsága várhatóan elhanyagolható lesz az MnO vastagságához képest.



18. ábra: A Zn-Mn olvadék / levegő határfelületen kialakuló oxidok elméleti sematikus ábrázolása, a kinetika figyelembevételével, a (4) egyenlet szerint. A domináns oxidfázis az MnO lesz, a többi mangán-oxid vastagsága várhatóan elhanyagolható lesz

4.6. Az MnO-réteg maximális vastagsága

A maximális felületi MnO réteg vastagságának megbecsüléséhez feltételeztem, hogy az acéllemezre tapadt horganyréteg teljes mangán tartalma a felületre szegregálódik és a levegő oxigénjével reagálva felületi MnO-vá alakul át. A maximális MnO rétegvastagságot a következő egyenlet írja le:

$$d_{oxid} = \frac{V_{m,MnO}}{V_{m,Zn}} \cdot d_{Zn} \cdot (x_{Mn(Zn)} - x_{Mn,cr}) \quad (7a)$$

ahol $V_{MnO} = 13,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ az MnO moláris térfogata [62], $V_{Zn} = 9,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a Zn moláris térfogata [61], d_{Zn-Mn} (μm) az acéllemezre tapadt horganyréteg vastagsága, x_{Mn} a Zn-olvadék kiindulási Mn-móltörtje, $x_{Mn,cr}$ az MnO megjelenéséhez szükséges kritikus mangán móltört ((4) egyenlet). Ahhoz, hogy a képletbe be tudjam helyettesíteni az 1 tömegszázalék maximálisan beötvözött mangán tartalomhoz tartozó móltörtet, az (5b) egyenlettel számoltam:

$$x_{Mn} \cong \frac{C_{Mn}}{84,0} \quad (7b)$$

A (7b) egyenlettel számítva 1 tömegszázalék beötvözött maximális mangán tartalom esetén $x_{Mn,1m/m\%} = 0,01190$.

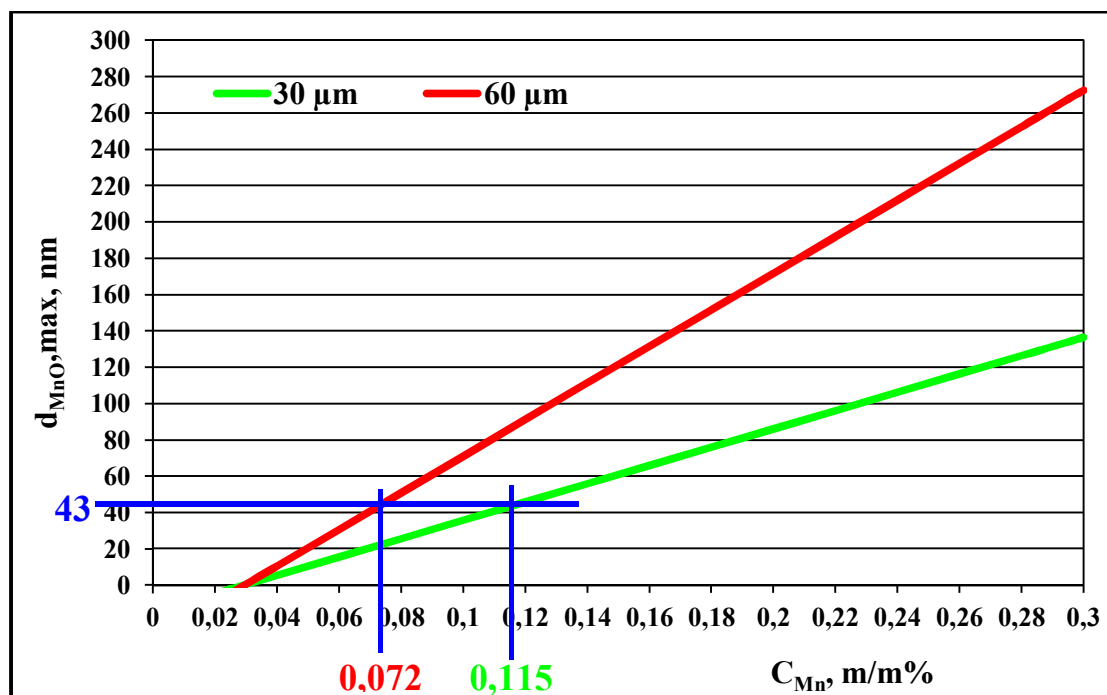
Behelyettesítve a mangán-oxid és a cink moláris térfogatának hányadosát és az 1 tömegszázalék mangán tartalomhoz tartozó mangán móltörtet a (7a) egyenletbe:

$$d_{MnO,max} = 1,41 \cdot d_{Zn-Mn} \cdot (x_{Mn} - x_{Mn,cr}) \quad (7c)$$

$T = 723 \text{ K}$ -en a (4) egyenletből $x_{Mn,cr} = 0,000348$; ha a horganyfürdőt maximum $0,1 \text{ m/m\%}$ mangánnal ötvözöm, $x_{Mn} = 1,19 \cdot 10^{-3}$, és a $d_{Zn-Mn} = 60 \mu\text{m}$, akkor a $d_{MnO,max} = 71 \text{ nm}$ maximális MnO vastagság adódik. A valóságban ennyire vastag MnO réteg csak akkor alakulhatna ki, ha az acéllemezt fedő Zn-Mn 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 MnO réteg keletkezhet, azonban várhatóan ez is elegendő lesz a színek kialakulásához.

A 19. ábrán látható diagramban ábrázoltam két különböző horganyréteg vastagsághoz (30-, $60 \mu\text{m}$) tartozó, $0 \dots 0,3 \text{ m/m\%}$ mangánt tartalmazó horganyfürdőben elméletileg várható maximális mangán-oxid rétegvastagságot, 450°C -on. Látható, hogy minél több mangánt tartalmaz a horganyfürdő illetve minél vastagabb horganyréteg van a felületen, annál vastagabb MnO réteg alakul ki. Jelöltem továbbá a 43 nm vastagságú MnO réteget – amely vastagságnál az optikai analízis szerint megjelenik a látható szín – annak érdekében, hogy le

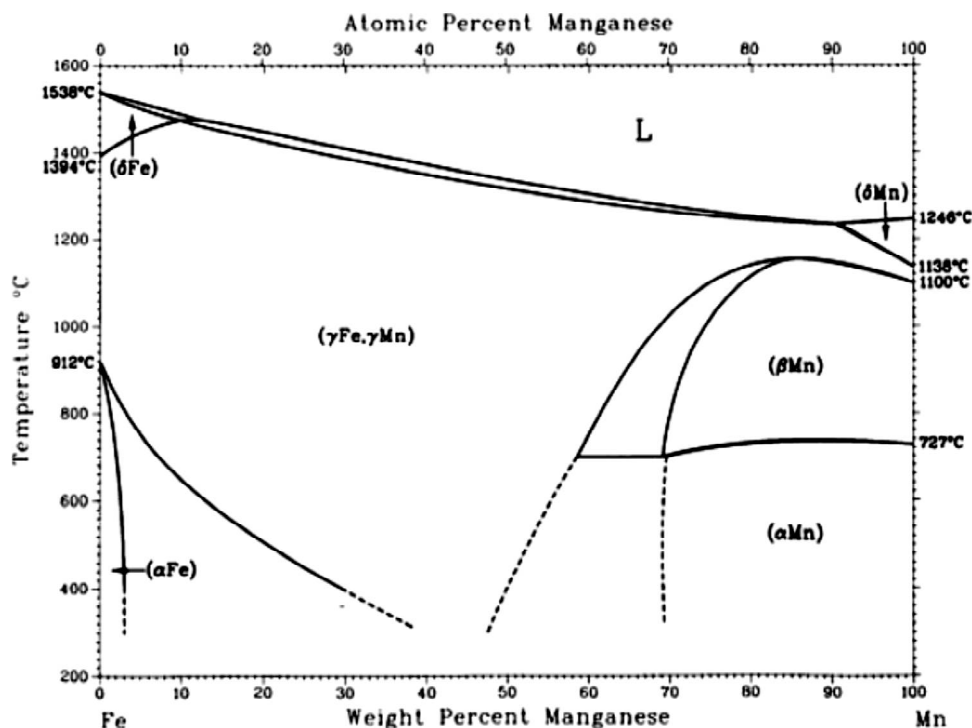
tudjam olvasni az ehhez tartozó koncentráció határt. A 60 μm -es bevonat esetén ez a határ 0,063 m/m%, míg a 30 μm vastag bevonatnál 0,116 m/m% volt, tehát ennyi beötvözött mangán szükséges ahhoz, hogy színesnek lássuk a különböző vastagságú horganyréteg felületén kialakuló MnO réteget.



19. ábra: A maximális mangán-oxid rétegvastagság a mangán koncentráció függvényében 30-, 60 μm horganyréteg esetén, 450 °C-on, a (7c) egyenlettel számolva; a görbék a kritikus mangán móltörtnek ($x_{\text{Mn,cr}} = 0,000348$) megfelelő mangán koncentrációnál ($c_{\text{Mn,cr}} = 0,0292$ m/m%) metszik az x-tengelyt

4.7. A Zn-Mn olvadék és az acéllemez kölcsönhatása

Az acéllemez horganyzásakor a felületre tapadt horganyréteggel együtt a beötvözött mangán részben az acél/horgany határfelületre kerül. Ez magában hordozza azt a veszélyt, hogy a horganyréteg mangán tartalma nem teljes mértékben csak a külső felületre fog szegregálódni, majd oxidálódni, hanem a Zn/Fe határfelületre is szegregálódik, ahol elvileg intermetallikus vegyületeket alkothat. Megvizsgáltam több Fe-Mn fázisdiagramot is [46, 63, 64], de nem láthatóak stabil vegyületek (**20. ábra**), amelyből megállapítható, hogy a Mn-atomok a Fe/Zn határfelületre nem fognak szegregálódni. Ennek köszönhetően az acéllemezre tapadt Zn-Mn réteg teljes vastagságából a mangán atomok csak kifelé diffundálnak, a Zn/levegő határfelülethez. Végeredményben tehát megállapíthatjuk, hogy az előző alfejezetben kiszámolt értékek valóságosága ebből a szempontból nem kérdőjelezhető meg.



20. ábra: Fe-Mn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [63]

4.8. Optikai analízis

Az optikai analízis során elsőként azt feltételeztem, hogy adott fém sík felületét d vastagságú és n törésmutatójú dielektrikum bevonat fogja fedni, mégpedig MnO. Ebben az esetben a beeső fény az említett MnO dielektrikum rétegről részben visszaverődik, részben pedig áthalad rajta. Az áthaladt fény a réteg alsó síkjáról szinte teljes mértékben visszaverődik, hiszen az fémmel, esetemben a cinkkel határos. A visszaverődött fény a bevonat felső síkján szintén részben áthalad, és részben visszaverődik onnan a bevonatba. Ennek eredményeképpen az elsődlegesen visszaverődött fénysugárral párhuzamos fénynyalábok lépnek ki a dielektrikum bevonatból. Abban az esetben, ha ezek a fénysugarak a szemünkben lévő lencsén át a retinánkra vetülnek, akkor mindegyik fénysugár különböző távolságot fut be retinánk adott pontjáig, melynek következtében gyengítő, vagy erősítő interferencia lép fel.

Esetemben, amikor az MnO film törésmutatója nagyobb ($n_{\text{MnO}} = 2,16$) [62], mint a levegőé ($n_{\text{levegő}} = 1,0002926$) [62], valamint a film alatti cink törésmutatója ($n_{\text{Zn}} = 15,3$) [62] nagyobb az MnO film törésmutatójánál is, teljesen kioltó interferencia akkor lép fel, ha teljesül a következő egyenlőség [65, 66]:

$$\lambda_{ki} = \frac{2 \cdot n \cdot d}{m - 0,5} \quad (8a)$$

ahol λ_{ki} a kioltott fény hullámhossza (m), n az MnO törésmutatója (dimenziómentes), d az MnO réteg vastagsága (m), m az interferencia rendje (1, 2, stb..., dimenziómentes). Maximálisan erősítő interferencia a következő hullámhosszú fényre lép fel [65, 66]:

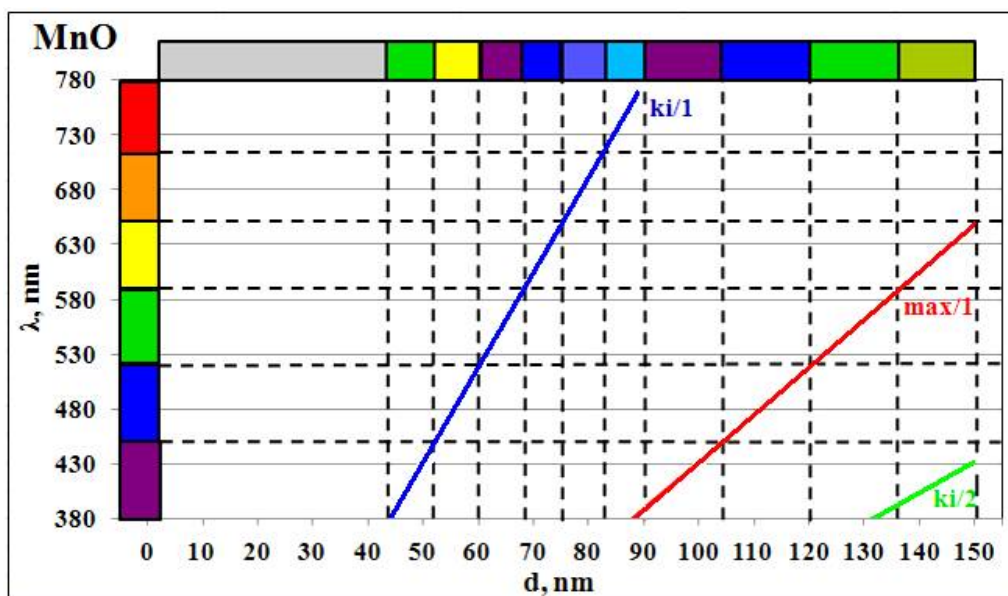
$$\lambda_{\max} = \frac{2 \cdot n \cdot d}{m} \quad (8b)$$

A (8a-8b) egyenletek kizárólag merőlegesen beeső fényre vonatkoznak. A **21. ábrán** grafikusán mutatom be a (8a-8b) egyenletek szerint számolt kioltott és maximálisan felerősített hullámhosszok függését a felületi MnO réteg vastagságától. A diagram y-tengelyén a fény hullámhosszát kizárólag a látható régióban jelöltem, mellé pedig a látható színek skáláját illesztettem. Az x-tengelyre az MnO réteg vastagságát írtam fel. Az eredmények értelmezéséhez szükség van a 22. ábrán látható diagramra is, mivel a kioltódó színek (y-tengely skálájáról) a „ki/1” vonal által, a 21. ábra tetején látható színeket eredményezik az x-tengelyen feltüntetett MnO réteg vastagságának függvényében.

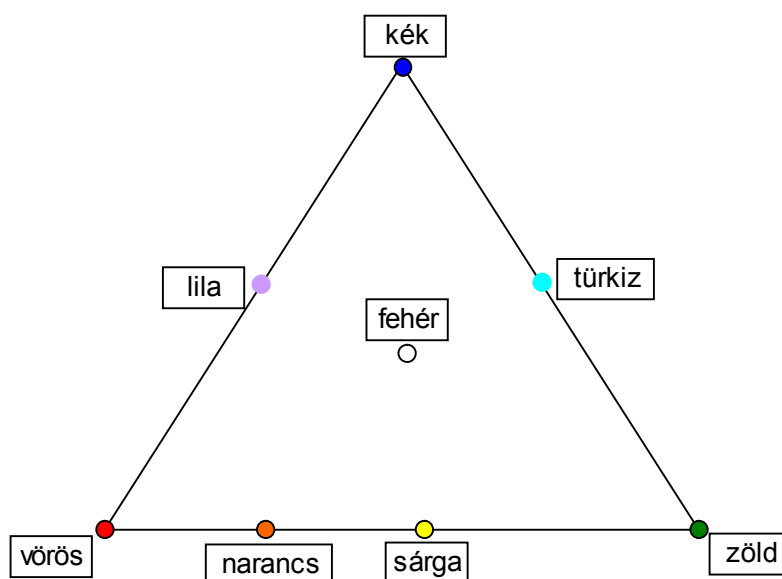
A kialakuló színek ezek alapján tehát (lásd 13. táblázat):

- ha az MnO réteg vastagsága 43 nm-nél kisebb, akkor annak sem erősítő, sem gyengítő hatása nem lesz a látható fény tartományában, tehát a 43 nm-nél vékonyabb MnO réteg nem fog semmilyen látható színváltozáshoz vezetni a Zn fémes / ezüstös színéhez képest.
- $43 < d < 52$ (nm) filmvastagság között a ki/1 görbe kioltja a lila színt, ami a 22. ábra szerint zöld színt ad.
- $52 < d < 60$ (nm) filmvastagság között a ki/1 görbe kioltja a kék színt, ami a 22. ábra szerint sárga színt ad.
- $60 < d < 68$ (nm) filmvastagság között a ki/1 görbe kioltja a zöld színt, ami a 22. ábra szerint lila színt ad.
- $68 < d < 75$ (nm) filmvastagság között a ki/1 görbe kioltja a sárga színt, ami a 22. ábra szerint kék színt ad.
- $75 < d < 82$ (nm) filmvastagság között a ki/1 görbe kioltja a narancs színt, ami a 22. ábra szerint kék és türkiz szín keverékét adja.
- $82 < d < 90$ (nm) filmvastagság között a ki/1 görbe kioltja a vörös színt, ami a 22. ábra szerint türkiz színt ad.

- $90 < d < 104$ (nm) filmvastagság között a max/1 görbe erősíti a lila színt
- $104 < d < 120$ (nm) filmvastagság között a max/1 görbe erősíti a kék színt
- $120 < d < 136$ (nm) filmvastagság között a max/1 görbe erősíti a zöld színt
- $136 < d < 150$ (nm) filmvastagság között a max/1 görbe erősíti a sárga színt, mellette a ki/2 görbe pedig kioltja a lila színt, ami a 22. ábra szerint sárga és zöld szín keverékét adja.



21. ábra: A (8a-8b) egyenletekkel számolt maximálisan erősített („max”) és a kioltott („ki”) hullámhosszok függése az MnO réteg vastagságától (a számok a „min” és „max” értékek mellett az m paraméter értékei). A baloldali színskála a fény látható hullámhosszában érzékelhető színek, a felső színskála a képződő MnO réteg vastagságától függő színek



22. ábra: A színkeverés háromszög-diagramja [65]

13. táblázat: A 21. ábrán bemutatott színek keletkezéséhez tartozó MnO rétegvastagságok

MnO rétegvastagság, nm	Látható szín
$0 < d < 43$	ezüst, fémes
$43 < d < 52$	zöld
$52 < d < 60$	sárga
$60 < d < 68$	lila
$68 < d < 75$	kék
$75 < d < 82$	kék és türkiz keveréke
$82 < d < 90$	türkiz
$90 < d < 104$	lila
$104 < d < 120$	kék
$120 < d < 136$	zöld
$136 < d < 150$	zöld és sárga keveréke

4.9. Az optikai határ kiszámítása

A 4.4. alfejezetben meghatároztam azokat a kritikus mangán móltörteteket, amelyek az egyes mangán-oxidok megjelenéséhez szükségesek, valamint az előző alfejezetben meghatároztam, hogy az elsőnek keletkező MnO rétegnek csak akkor lesz a felületen az interferenciából származó színmódosító hatása, ha minimum 43 nm vastagságú réteget hoz létre a Zn-Mn/levegő határfelületen. Így célom volt kiszámítani az ún. optikai határt is, tehát azt a minimális beötvözött mangán tartalmat, amennyi beötvözése esetén biztosan színt adó, 43 nm vastagságú MnO réteget kapunk. Ezt behelyettesítve a fenti (7c) egyenletbe, meghatároztam a Zn-Mn olvadék minimális Mn-móltörtjét, ami ahhoz kell, hogy a felület elszíneződjön:

$$x_{Mn,min} = x_{Mn,cr} + \frac{0,0305}{d_{Zn-Mn}} \quad (9)$$

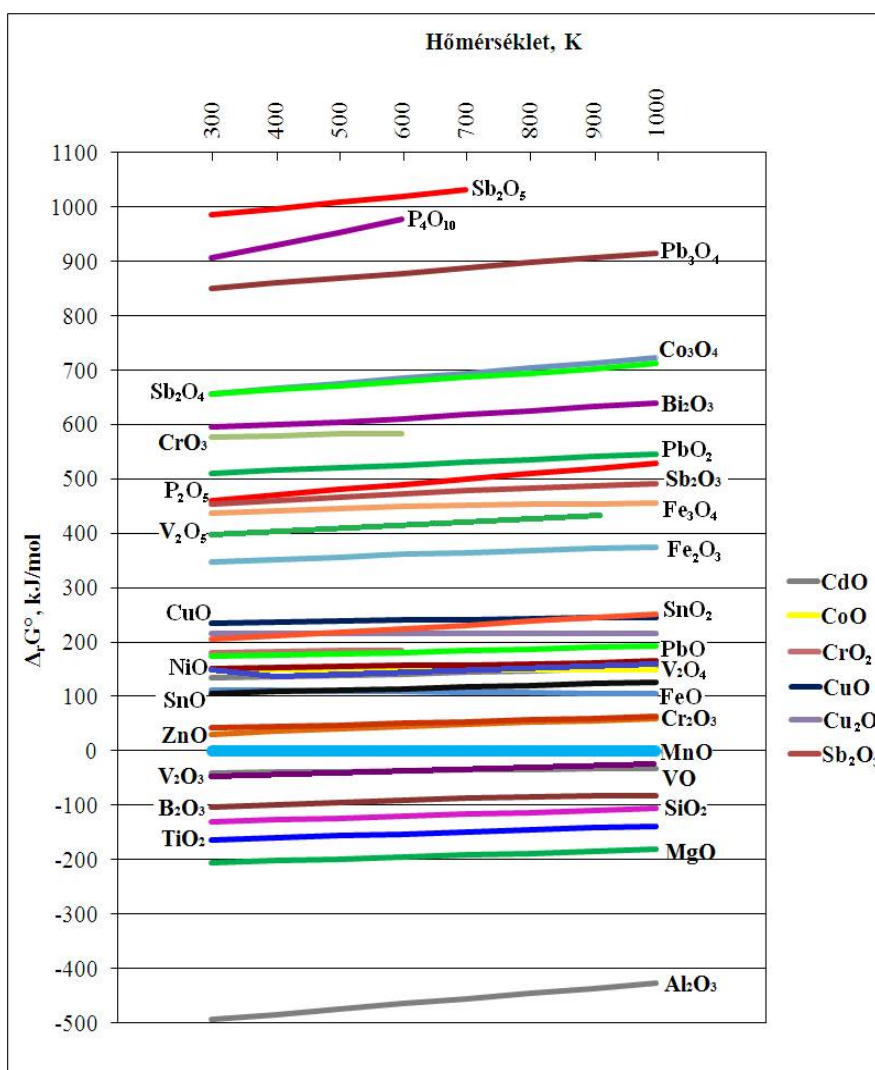
ahol d_{Zn-Mn} értékét μm -ben kell behelyettesíteni. A 19. táblázat utolsó két sorában lévő adatok átlagával számolva ($d_{Zn-Mn} = 60 \mu\text{m}$) és a 723 K-hez tartozó $x_{Mn,cr} = 0,000348$ értéket felhasználva (ami a (4) egyenletből számolható), a (9) egyenletből adódó érték: $x_{Mn,min} = 0,000856$, ami 0,072 m/m% minimálisan szükséges Mn-tartalomnak felel meg.

4.10. Szennyező elemek hatásának számítása a Zn-Mn olvadékfürdőben

A szakirodalomból ismert, hogy a mangánál nagyobb oxigén affinitással rendelkező elemek meg tudják gátolni az MnO réteg képződését, így megakadályozzák a felület színeződését is [1]. Ezért az Ellingham-diagramhoz hasonló diagramot szerkesztettem,

amelyen minden olyan elem oxidja szerepel, mely elemeket az ICP-analízis detektált a cink alapanyagban és az elektrolit mangán ötvözőben. Célom volt ennek segítségével beazonosítani azokat az oxidokat, amelyek „veszélyesek” lehetnek a színező hatást okozó mangán-oxid keletkezésére. Ezért készítettem egy úgynevezett mangán-oxid redukciós diagramot a Barin kézikönyv adatai [44] és a (10) egyenlet [45] alapján, amely informatívabb, mint az Ellingham-diagram, mivel a különböző elemek oxidjainak képződési szabadentalpiáját a mangán-oxidéhoz viszonyítja ($\Delta_r G^\circ$) (23. ábra).

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ_{MexOy} - y \cdot \Delta_f G^\circ_{MnO} \quad (10)$$



23. ábra: Saját szerkesztésű mangán-oxid redukciós diagram

Ahogy az a 23. ábráról láthatjuk, a nulla szinten elhelyezkedő mangán-oxidhoz képest negatívabb képződési szabadentalpiával rendelkezik az Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , SiO_2 , B_2O_3 , V_2O_3 és a VO . Az ICP elemzéssel meghatároztam ezen elemek koncentrációját a cink alapanyagban (lásd 15. táblázat) majd kiszámítottam a várható oxid rétegének vastagságát.

4.11. A maximális szennyező elem oxidréteg vastagság képletének levezetése

Adva van egy d_{Zn} (m) vastagságú sík horganyréteg egy sík acélfelületen, ami C_{Me} (m/m%) (vagy x_{Me} , móltört) oldott M komponenst tartalmaz. A feladat meghatározni Zn/levegő határfelületen keletkező M_xO_y oxid réteg vastagságát, ha feltételezzük, hogy a horganyréteg teljes Me-tartalma felületi oxiddá alakult át. Ezen túl feltételezzük, hogy ez az oxidréteg $x_{Me,cr}$ móltörtnyi oldott Me-vel tart egyensúlyt a Zn-ben.

Vizsgáljunk egy mindkét oldalán A felületű, d_{Zn} vastagságú horganyréteget. Ennek térfogata (m^3):

$$V_{Zn} = A \cdot d_{Zn} \quad (11)$$

Állapítsuk meg, hogy összesen hány mól anyagot tartalmaz ez a réteg, ha összetételét tekintve több mint 99 %-ban Zn-et tartalmaz:

$$n_{Zn} = \frac{V_{Zn}}{V_{m,Zn}} \quad (12)$$

ahol $V_{m,Zn}$ (m^3/mol) a cink moláris térfogata. Innen megbecsülhetjük az Me komponens azon anyagmennyiségét, ami képes oxidot képezni a felületen:

$$n_M = n_{Zn} \cdot (x_{M(Zn)} - x_{Me,cr}) \quad (13)$$

ahol $x_{Me,cr}$ (dimenziómentes móltört) az Me komponens azon móltörtje a Zn-ben, ami egyensúlyt tart a keletkező oxiddal. Ha az ilyen mennyiségű Me komponens a levegő feleslegben lévő oxigénjével M_xO_y sztöchiometriájú oxidot képez, akkor ezen oxid anyagmennyisége:

$$n_{oxid} = \frac{n_{Me}}{x} \quad (14)$$

A keletkezett oxid térfogata:

$$V_{oxid} = V_{m,oxid} \cdot n_{oxid} \quad (15)$$

ahol $V_{m,oxid}$ (m^3/mol) az oxid moláris térfogata. Tegyük fel, hogy az oxid d_{oxid} (m) azonos vastagságú réteget alkot a horgany A felületén. Ekkor az oxid vastagsága:

$$d_{oxid} = \frac{V_{oxid}}{A} \quad (16)$$

Most helyettesítsük be az (11-15) egyenleteket az (16) egyenletbe:

$$d_{oxid} = \frac{V_{m,oxid}}{V_{m,Zn}} \cdot \frac{d_{Zn}}{x} \cdot (x_{M(Zn)} - x_{Me,cr}) \quad (17)$$

A MnO esetében $x = 1$.

Behelyettesítve ezt az értéket a (17) egyenletbe, a (7a) egyenlethez jutunk. Most alakítsuk át a (17) egyenletet a szennyező elemekből kialakuló oxidok vastagságának becslésére. Ehhez tudnunk kell, hogy azok koncentrációja nem móltörtben, hanem m/m%-ban (C_{Me}) vannak megadva a 18. táblázatban. Írjuk fel e két mennyiség kapcsolatát:

$$x_{Me} = \frac{\frac{C_{Me}}{M_{Me}}}{\frac{C_{Me}}{M_{Me}} + \frac{100 - C_{Me}}{M_{Zn}}} \quad (18)$$

A szennyező elemekre jellemző, hogy $C_{Me} \ll 100$ %, ezért közelítően az (M8) egyenlet átalakítható:

$$x_{Me} \cong \frac{M_{Zn}}{M_{Me}} \cdot \frac{C_{Me}}{100} \quad (19)$$

Behelyettesítve a (19) egyenletet a (17) egyenletbe és figyelembe véve, hogy a vizsgált elemek mindegyike lényegesen erősebb oxidképző nemcsak a Zn-nél, hanem a Mn-nál is, ezért $x_{Me,cr} \cong 0$), a következő képletet kapjuk, amely megegyezik a disszertáció (7c) egyenletével:

$$d_{oxid} = \frac{V_{m,oxid}}{V_{m,Zn}} \cdot \frac{d_{Zn}}{x} \cdot \frac{M_{Zn}}{M_{Me}} \cdot \frac{C_{Me}}{100} \quad (20)$$

ahol $V_{mol,MexOy}$ az adott fém oxidjának moláris térfogata cm^3/mol -ban, V_{molZn} a cink moláris térfogata cm^3/mol -ban, x az adott oxidban a fém sztöchiometriai koefficiense, C_{Me} az adott fém tömegszázaléka a cinkben, d_{Zn} a horganyréteg vastagság μm -ben. Ezzel választ kerestem arra, hogy mely elemek oxidrétege lesz 1 nm-nél vastagabb, amelyek így zavarhatják a horganyréteg színeződését. Az így kapott, 1 nm-től nagyobb oxidréteg vastagságokat a **14. táblázatban** gyűjtöttem össze.

14. táblázat: A (21) egyenlettel számolt elemek várható oxid rétegvastagságai (a moláris térfogat [62] adatai alapján saját számítás) 60 μm horganyréteget feltételezve (lásd 19. táblázat utolsó két sora)

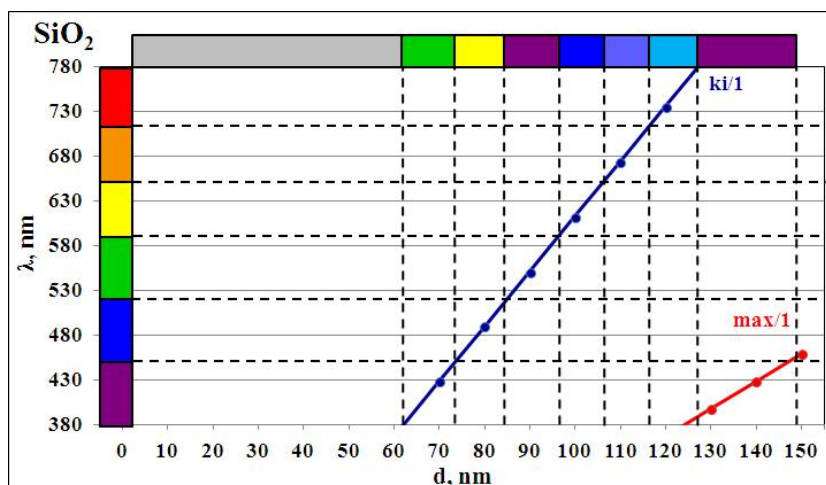
Szennyező elem	Szennyező elem oxidja	x	$V_{m,oxid}$, cm^3/mol	M_{Me} , g/mol	C_{Me} , m/m%	d_{oxid} , nm
Al	Al_2O_3	2	25,68	26,98	0,0054	11,0
B	B_2O_3	2	37,75	10,81	0,0014	10,4
Si	SiO_2	1	22,67	28,09	0,0089	30,6

A **14. táblázatban** az alumínium, a bór és a szilícium oxidrétegének vastagsága az, amelyek veszélyt jelentenek a kísérleteim szempontjából. Ezen számításokból megállapítottam, hogy a SiO_2 ~31 nm, míg az Al_2O_3 ~11 nm és a B_2O_3 ~10 nm-es vastagságúak lesznek 60 μm horganybevonat vastagságot feltételezve. Éppen ezért a mangán-oxid optikai elemzéséhez hasonlóan elvégeztem erre a három elemre is a számításokat. Ebben a három esetben is feltételeztem, hogy a felületet d vastagságú és n törésmutatójú dielektrikum bevonat fogja fedni, amelyen a beeső fény részben visszaverődik, részben pedig áthalad rajta. Mindhárom oxidnál elmondható, hogy törésmutatóik nagyobbak ($n_{\text{SiO}_2} = 1,5329$, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,76$, $n_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1,459$ [62]), mint a levegőé ($n_{\text{levegő}} = 1,0002926$), valamint a film alatti cink törésmutatója ($n_{\text{Zn}} = 15,3$) nagyobb a SiO_2 , Al_2O_3 és B_2O_3 film törésmutatóinál is, tehát ugyanúgy a (8a-b) egyenleteket alkalmaztam a teljesen kioltó és a maximálisan erősítő interferencia számítására.

4.12. Optikai elemzés a szennyező elemek oxidjaira

Ahogy az a 4.8. fejezetben az MnO esetén, úgy a fenti három szennyezőelem oxidjára (Al_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2) is elvégeztem az optikai analízist annak érdekében, hogy ismerjem, milyen vastagság esetén képesek színt adni. Ezek az adatok lényegesek annak érdekében, hogy ezen oxidok befolyásoló hatásával számolni tudjak az MnO réteg színeképzésénél.

SiO_2



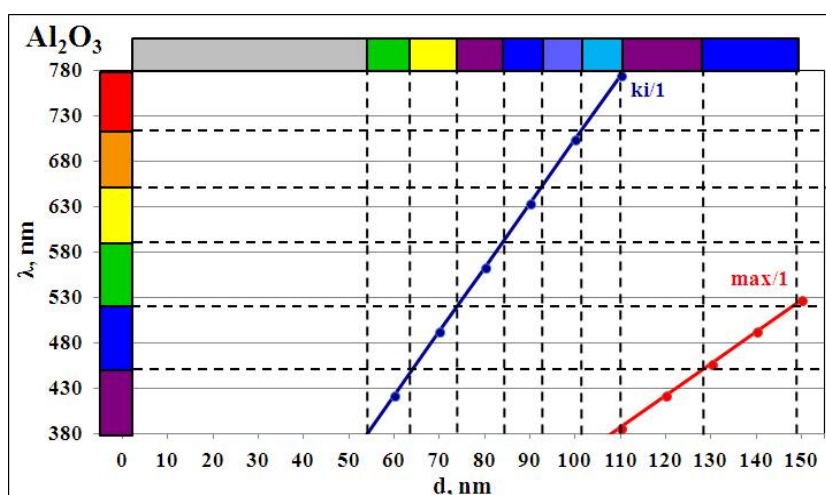
24. ábra: A (8a-b) egyenletekkel számolt maximálisan erősített és a kioltott hullámhosszok függése a SiO_2 réteg vastagságától

15. táblázat: Az előző ábrán bemutatott színek keletkezéséhez tartozó SiO_2 rétegvastagságok; a SiO_2 réteg 62 nm vastagságtól ad színt

SiO_2 rétegvastagság, nm	Látható szín
$0 < d < 62$	ezüst, fémes
$62 < d < 73$	zöld
$73 < d < 84$	sárga
$84 < d < 97$	lila
$97 < d < 107$	kék
$107 < d < 117$	kék és türkiz keveréke
$117 < d < 128$	türkiz
$128 < d < 150$	lila

A 24. ábra, valamint a 15. táblázat alapján megállapítottam, hogy a SiO_2 önmagában legalább 62 nm vastagságú rétegben képes színt adni.

Al_2O_3



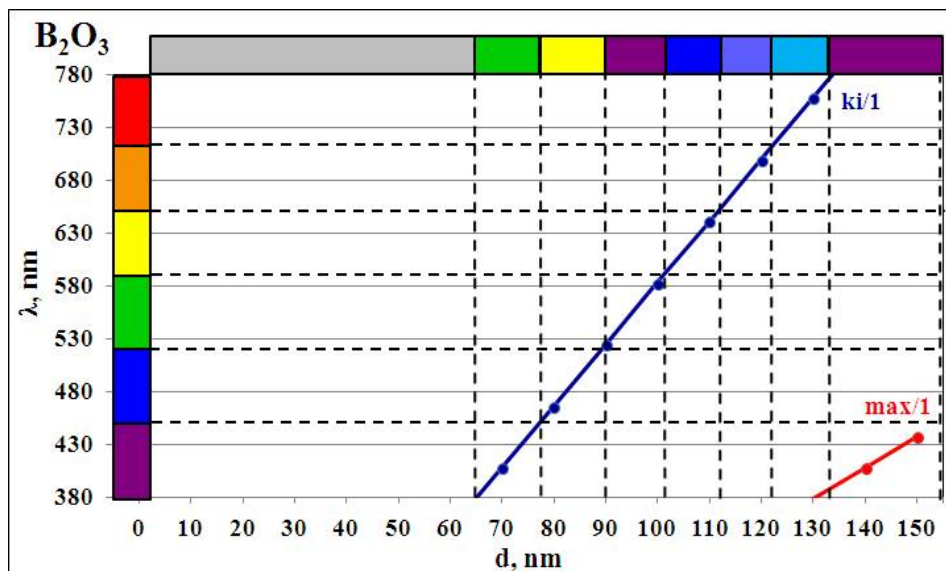
25. ábra: A (8a-b) egyenletekkel számolt maximálisan erősített és a kioltott hullámhosszok függése az Al_2O_3 réteg vastagsától

16. táblázat: Az előző ábrán bemutatott színek keletkezéséhez tartozó Al_2O_3 rétegvastagságok; az Al_2O_3 réteg 54 nm vastagságtól ad színt

Al_2O_3 rétegvastagság, nm	Látható szín
$0 < d < 54$	ezüst, fémes
$54 < d < 63$	zöld
$63 < d < 74$	sárga
$74 < d < 84$	lila
$84 < d < 92$	kék
$92 < d < 101$	kék és türkiz keveréke
$101 < d < 110$	türkiz
$110 < d < 129$	lila
$129 < d < 150$	kék

A 25. ábra alapján készített 16. táblázat adatai alapján megállapítottam, hogy Al_2O_3 esetében legalább 54 nm vastagságú oxidréteg szükséges ahhoz, hogy azt színesnek lássuk.

B_2O_3



26. ábra: A (8a-b) egyenletekkel számolt maximálisan erősített és a kioltott hullámhosszok függése az B_2O_3 réteg vastagságától

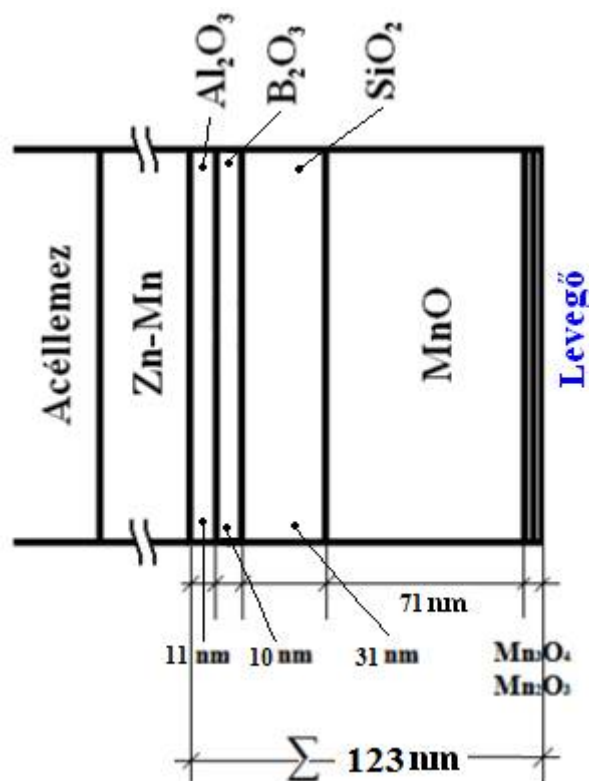
17. táblázat: Az előző ábrán bemutatott színek keletkezéséhez tartozó B_2O_3 rétegvastagságok; a B_2O_3 réteg 64 nm vastagságtól ad színt

B_2O_3 rétegvastagság, nm	Látható szín
$0 < d < 64$	ezüst, fémes
$64 < d < 78$	zöld
$78 < d < 90$	sárga
$90 < d < 101$	lila
$101 < d < 112$	kék
$112 < d < 122$	kék és türkiz keveréke
$122 < d < 133$	türkiz
$133 < d < 154$	lila

A 26. ábrán látható optikai elemzésből, valamint az annak összefoglalásaként készített 17. táblázatból megállapítottam, hogy B_2O_3 esetében 64 nm vastagság az az optikai határ, amely teljesülése esetén a B_2O_3 oxidréteget színesnek látjuk.

Miután tehát meghatároztam az interferenciás színeképzéshez szükséges minimálisan szükséges oxidréteg vastagságokat (SiO_2 : 62 nm, Al_2O_3 : 54 nm, B_2O_3 : 64 nm), megállapítottam, hogy a számított három szennyező elemből kialakuló oxidrétegek csak

önmagukban nem játszanak szerepet, de valószínűleg hatással lesznek a színek érzékelésére. Felvázoltam továbbá az eddigi számítások alapján kialakuló rétegszerkezetet, képződési szabadentalpia szerint sorrendbe állítva az oxidrétegeket. Az acéllemezre feltapadt Zn-Mn olvadék van legfelül (értelemszerűen a Zn-Mn horganyréteg vastagsága csak szemléletes, mivel az mikrométeres tartomány, az oxidrétegek pedig nanométeresek). Ezt követi a ~11 nm vastagságú Al_2O_3 réteg, majd a ~10 nm vastag B_2O_3 réteg, és a SiO_2 (szennyező) oxidréteg, ami ~31 nm. E felett helyezkedik el a legvastagabb oxidréteg, a ~71 nm vastag MnO réteg (a (7c) egyenlettel számítva), melynek felületén van az „összecsúszott” Mn_2O_3 és Mn_3O_4 réteg (lásd 27. ábra és magyarázata).



27. ábra: A felületi oxidréteg szerkezet maximális horganyréteg vastagság (60 μm) és 0,1 m/m% mangán ötvöztetés esetén, végtelen hűtési idő mellett, figyelembe véve a cink szennyezőinek hatását (18. táblázat)

A 27. ábra alapján megfigyelhető, hogy a fém horganyréteg felett nem egy, hanem több oxidréteg alakul ki. Ez módosíthatja az optika (8a-b) egyenletét, melyben csak egyetlen dielektrikum réteget feltételeztem, hiszen a fény nem egy rétegen keresztül fog áthaladni és arról visszaverődni, hanem többről.

A legegyszerűbb modell szerint, összehasonlítva a 43 nm MnO-t, és a 62 nm SiO_2 , az 54 nm Al_2O_3 és a 64 nm B_2O_3 minimális vastagságokat, a következő átszámítást végezhetjük.

- A SiO_2 maximális effektív vastagsága:

$$31 \text{ nm} \cdot \frac{43 \text{ nm}}{62 \text{ nm}} = \underline{\underline{21,5 \text{ nm}}}$$

- Az Al_2O_3 maximális effektív vastagsága:

$$11 \text{ nm} \cdot \frac{43 \text{ nm}}{54 \text{ nm}} = \underline{\underline{8,8 \text{ nm}}}$$

- A B_2O_3 maximális effektív vastagsága:

$$10 \text{ nm} \cdot \frac{43 \text{ nm}}{64 \text{ nm}} = \underline{\underline{6,7 \text{ nm}}}$$

Ez összesen 37 nm effektív vastagságot ad. A legrosszabb esetben ennyivel kell csökkenteni az MnO réteg fent kiszámolt 43 nm vastagságát, ami 6 nm-re adódik. Behelyettesítve ezt az értéket a (7c) egyenletbe, a minimális mangán koncentrációra a következő képletet kapjuk:

$$x_{\text{Mn},\text{min}} = x_{\text{Mn},\text{cr}} + \frac{0,0043}{d_{\text{Zn-Mn}}} \quad (22)$$

A (9, 222) egyenletekből megállapíthatjuk, hogy a cink-mangán olvadék felületén a fémestől eltérő szín 450 °C-on akkor fog megjelenni, ha a mangán koncentráció a következő intervallumban van (60 μm horganyréteget feltételezve): $x_{\text{Mn}, \text{min}} = (4,19 \dots 8,56) \cdot 10^{-4} = 0,035\text{--}0,072 \text{ m/m\%}$. Ezt az intervallumot gyakorlati előkísérletekkel fogom ellenőrizni.

5. A felhasznált alapanyagok, berendezések, eljárások

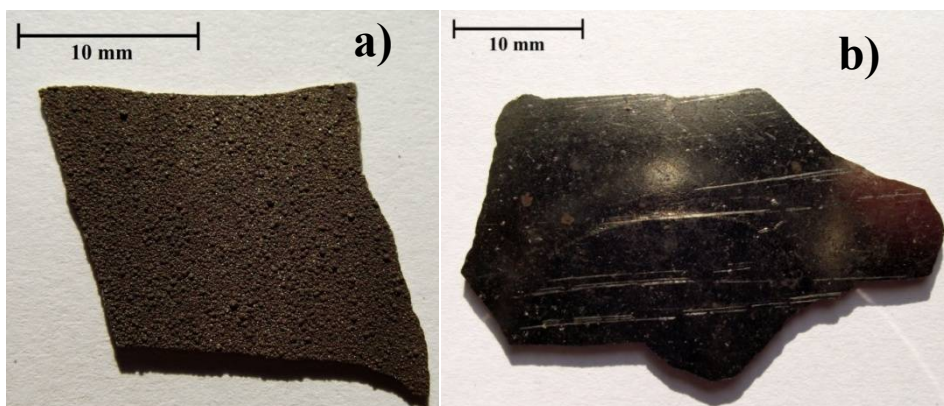
5.1. Alapanyagok

Ahogy azt a színező tűzhorganyzás 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 feladatomb volt a megfelelő **horgany alapanyag** beszerzése. Olyan cinkre volt szükségem a kísérletek elvégzéséhez, amely még ötvözőmentes: ennek a kritériumnak az ún. SHG² anyagminőségű, ötvözetlen horganytömb felelt meg. Ezt az alapanyagot alkalmazzák azok a horganyzó üzemek, akik saját maguk végzik a horganyfürdő ötvöztetését. Az általam használt SHG cinktömb összetételét a **18. táblázatban** mutatom be az elvégzett ICP analízis alapján.

18. táblázat: A színező tűzhorganyzáshoz használt SHG anyagminőségű cink összetétele m/m%-ban, ICP mérés alapján (< 0,0001 m/m%: Co, Cr, Fe, Mg, Mo, Ni, P, Ti, V)

Si	Al	Mn	Pb	Sn	B	S	Cd	Cu	Bi	Sb
0,0089	0,0054	0,0035	0,0023	0,0020	0,0014	0,0013	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002

A horgany alapanyag kiválasztását követően az **ötvöztetésre használandó mangánt** kellett megválasztanom kísérleteimhez. Ezt az ötvöztöt elektrolit mangán formájában sikerült beszerezniem (**28. ábra**). Az elektrolit mangánról készített ICP mérés alapján megállapítható, hogy kb. 99,94 % tisztaságú az ötvözt. Mért összetétele a **19. táblázatban** látható.



28. ábra: Elektrolit mangán lapkák oldalai – a) érdeesebb (első) felület, b) hátoldal

² SHG = Special High Grade tisztasági fokkal rendelkező cink

19. táblázat: Az ötvözési kísérlethez használt elektrolit mangán szennyezői m/m%-ban, ICP-mérés alapján (< 0,0001 m/m%: Cd, Ti,V)

Mg	S	Si	Pb	Al	P	Zn	Cu	B	Ni	Bi
0,0136	0,0127	0,0075	0,0061	0,0059	0,0043	0,0038	0,0036	0,0022	0,0016	0,0009

Mo	Sn	Fe	Co	As	Cr	Sb
0,0007	0,0007	0,0006	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001

A kísérletekhez használt acéllemez a Dunafer által gyártott, alacsony ötvöző tartalmú, hidegen hengerelt **DC04** jelű acéllemez volt, melyet két különböző vastagságban (0,8- és 1,5 mm) használtam fel, kémiai összetételét a **20. táblázatban** mutatom be.

20. táblázat: A DC04 (St14) acéllemez kémiai összetétele (m/m%) [67]

DC04 / St14	C	P	S	Mn
max. m/m%	0,08	0,030	0,030	0,40

Az üzemi kísérletekhez használt acéldarabok GD-OES-sel meghatározott összetételét az **1. számú mellékletben** közlöm.

A horganyzásra kerülő acéllemezek felületét horganyzás előtt megfelelően előkészítettem. A lemezdarabok horganyzását laboratóriumi körülmények között végeztem, az ipari darabáru horganyzás száraz technológiájával azonosan. Ezért a feldarabolt acéllemezeket horganyzás előtt felülettisztító és előkészítő oldatokban kezeltem:

- **Zsírtalanító** (*Beizentfetter-beta* + *Surfaclean N850* vizes oldata + sósav), amely a vízben nem oldható szennyeződések eltávolítását szolgálja. Erre a legalkalmasabb a hideg zsírtalanító, amely a megfelelő tisztítási határfok érdekében nem igényel melegítést. A 10 perces zsírtalanítás után vizes öblítést végeztem. Főbb összetevők: izotridekanol-etoxilát 25-50 % + Fettalkohole, ethoxiliert 50-100 % + 33 %-os sósav.
- **Páclé** (33% töménységű sósav + *Hexametilen-tetramin* vizes oldata), amellyel a lemez felülete megtisztítható az oxidoktól, valamint a nehezen eltávolítható szennyeződésektől. A sósavas pácolás igen lényeges eljárás a felület előkészítésben, hiszen horganyzásra csak teljesen tiszta, oxidmentes acéllemez kerülhet. A 10 perces pácolás után – hasonlóan a zsírtalanításhoz – vizes öblítés szükséges. Főbb összetevők: 33 %-os sósav + hexametilén-tetramin <= 100 %

- **Flux** (*Florflux + Polytsid vizes oldata*), vagyis folyósítószer, amelynek a feladata a felület jobb nedvesítése a horganyfürdőben. Ez általában cink-klorid és ammónium-klorid sók oldata, amelyek a horganyfürdő felszínén történő elégéskor egy utólagos felülettisztítást biztosítanak. Ez a folyamat is 10 percig tartott. A fluxolás után a lemezminták szárítást igényeltek. Főbb összetevők: diammonium cink tetra klorid 99,5 % + kénsav, mono (2-etilhexil) észter

5.2. A laboratóriumi színező tűzhorganyzás megvalósításának berendezései

A kísérletek elvégzését a korábbi, horganyzási kísérletekhez használt, de általam továbbfejlesztett laboratóriumi horganyzó berendezéssel végeztem el. A rendszer felépítéséhez az alábbiakat használtam fel: HÖKER Al 1870 típusú ellenállás fűtésű olvasztókemence, K típusú hőelem digitális kijelzővel, kerámia védőcső a hőelemre, A10 méretű szilícium-karbid olvasztótégely, acélrúd (keveréshez), mintavevő acélkanál, mintavevő mini kokilla, minimum két tizedesjegy pontosságú mérleg az alapanyagok pontos kiméréséhez. A lemezhorganyzáshoz alkalmaztam továbbá a Lévai és társai [7] által, a Zn-Ti rendszerhez kikísérletezett terelőlemezt is, amellyel mind a lemeznek a horganyfürdőbe történő bemerülésekor, mind a horganyzást követően, a kihúzás közben a lemez környezetétől (legalábbis annak egyik függőleges síkjától) távol tartható a salak. A laboratóriumi horganyzót, valamint főbb szerkezeti egységeit a **29. ábrán** mutatom be.



29. ábra: A saját, általam továbbfejlesztett laboratóriumi horganyzó berendezés főbb egységei: **1.** Ellenállás fűtésű olvasztókemence, **2.** Mozgatószerkezet a minta beengedéséhez és kiemeléséhez, **3.** Mintabefogó, **4.** Hőelem közvetlenül az olvadékban, **5.** Tápegység a mozgatómotorhoz, **6.** Ellenállás fűtésű hőkezelő kemence az utólagos hőntartáshoz

5.3. A horganyfürdőbe történő mangánötvöztetés eljárása laboratóriumban

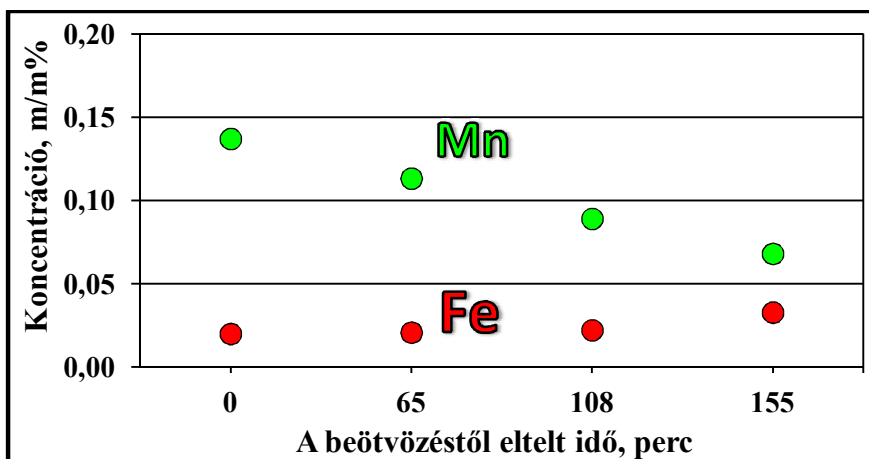
A HÖKER Al 1870 típusú ellenállás fűtésű olvasztókemencébe helyezett A10 méretű olvasztótégelybe (befogadó képessége kb. 2 liter olvadt fém) az előre ledarabolt, lemért cink darabokat helyeztem, majd elkezdtem a kemence felfűtését. Le és Cui cikkükben [6] a cink olvadék mangánnal történő ötvöztetéséhez 730-800 °C közé melegítették fel a horganyfürdőt. Viszont 800°C-on már jelentős a salakképződés. Az optimális beötvöztetési hőmérséklet megválasztása érdekében megvizsgáltam a Zn-Mn fázisdiagramot, mely alapján az 500°C-ot választottam ki az ötvöztetés hőmérsékletének. (7. ábra). A Zn-Mn fázisdiagramról megállapítható, hogy 500 °C-os ötvöztetési hőmérséklet esetén hatékony mangán beötvöztetéssel lehet számolni, hiszen ezen a hőmérsékleten ~10 tömegszázalék mangán oldható be maximálisan a Zn olvadékba. Fontos megjegyezni ezen két anyag sűrűségét is; míg a cinknek 7,14 g/cm³, addig a mangánnak 7,21 g/cm³ a sűrűsége. Ez azt jelenti, hogy elméletileg a mangán lapkáknak le kellene süllyedniük a horgany olvadékba. Ez a különbség viszont olyan kicsi érték, hogy számolnom kell azzal, hogy a lesüllyedés nem fog megtörténni, ha valamilyen zavaró hatás lép fel, pl. a Zn olvadék felületén lévő oxidréteg.

Kísérleteimet három részre osztottam, melyeket a következőkben mutatok be. Az első ötvöztetési eljárás során a felolvasztott SHG cinkbe felülről helyeztem be a mangán lapkákat a horganyolvadékba, majd a beoldódás elősegítésére a fürdőt szakaszosan kevertem. Az ellenőrző ICP mérések eredményeiből megállapítottam, hogy a beötvöztetési hatásfok ~65%-os volt, amely feltehetően egyrészt a mangánnak a horganyfürdő felületén történő túlzott leégése miatt, másrészt az erőteljes salakképződés miatt adódott. Második beötvöztetési kísérletemben, kiindulva az előző kísérlet tapasztalataiból a mangán lapkákat nem az olvadt cinkfürdőbe adagoltam felülről, hanem a szobahőmérsékletű szilícium-karbid tégely aljára helyeztem be a beötvöztetési szintnek megfelelő tömegű mangán lapkákat, majd erre került behelyezésre a megolvasztandó cinktömb. Ezt követően kezdtem meg a kemence (és a tégely) felfűtését, így a mangán lapkák a cinktömbbel együtt hevültek fel, és a cink megolvadásának pillanatában (420 °C) a mangán ötvöző várhatóan közvetlenül a horganyfürdőbe került. Ezzel célom volt a felülről történő adagolás hátrányait kiküszöbölni. Az ICP méréssel ~65%-os beötvöztetési hatásfokot mértem. Harmadik ötvöztetési kísérletemnél ugyanúgy jártam el, mint a második esetben, viszont itt a túlzott salakképződés elkerülése érdekében a kemence felfűtésével egyszerre egy arra speciálisan elkészített, gázbevezetővel ellátott fedőt is alkalmaztam, amelyen keresztül argon gázt juttattam a tégelybe, így a felfűtés során az oxigén jelenlétét minél inkább igyekeztem lecsökkenteni. A beötvöztetés hatásfokának ellenőrzésére itt

is ICP-elemzést végeztem el, amely ebben az esetben is ~65%-os beötvöződési hatásfokot állapított meg, tehát szinte ugyanannyit, mint az előző két esetben.

Összegezve ötvözési kísérleteimet megállapítottam, hogy az ötvözési hatásfok közel azonos volt mindhárom esetben (~65%), a legegyszerűbb ötvözési mód viszont az volt, amikor a szobahőmérsékletű téglába helyeztem be együtt az elektrolit mangán lapkákat és az SHG cink alapanyagot, majd úgy fűtöttem fel a kemencét a horganyzás hőmérsékletére.

Az ötvözési eljárás eredményességét bizonyítandó példaként bemutatom a 0,1 m/m% mangán koncentrációjú horganyfürdőben végzett kísérletek előtt és közben vett minták ICP elemzéssel nyert eredményeit. A méréseket azért végeztem el, hogy ellenőrizni tudjam egyrészt a mangán beötvözésének hatásfokát, másrészt a lemezhorganyzás során lezajló mangán tartalom csökkenést és vas tartalom növekedést. Meghatározott időközönként – 12 db lehorganyzott mintánként – vett minták ICP analízis mérési eredményeit a **30. ábrán** mutatom be.



30. ábra: A horganyfürdő mangán- és vas tartalmának alakulása a színező horganyzás során

Az eredményekből látható, hogy a tervezett 0,1 m/m% mangán tartalom beötvözése sikeres volt, a kiindulásnál 0,13 m/m%, a legutolsó mintavételnél pedig 0,07 m/m% volt a mangán koncentrációja a horganyfürdőben. Így elmondható, hogy $0,1 \pm 0,03$ m/m% mangán tartalom mellett végeztem a kísérleteket, ami elfogadható mértékű eltérés. A vas tartalom növekedése nem volt erőteljes, a 0,02 m/m% kiindulási értékhez képest a kísérletek végén is mindössze 0,032 m/m%-ot mértünk.

5.4. Az üzemi kísérlet berendezései, eljárása

A kísérletek elvégzésében Magyarország egyik legnagyobb horganyzó vállalata volt segítségünkre, az ő üzemükben hajthattuk végre üzemi kísérleteinket az évkezdés előtti leállás

alkalmával. Érthető gazdasági és technológiai okokból nem lett volna célszerű az üzemben található ~800 tonna cinket tartalmazó horganyzókádat beötvözni mangánnal, arról nem is beszélve, hogy már csupán 0,1 m/m% mangán koncentrációhoz is 800 kg mangánra lett volna szükség. Éppen ezért egy „kád a kádban” rendszer megvalósításával végeztem kísérleteimet, mely során egy 1 m hosszú $\times$ 0,3 m széles $\times$ 0,7 m magas, 10 mm vastagságú acéllemezből, külön erre a célra, az üzemben hegesztett kádat használtam (**31. ábra**).



31. ábra: A kísérleti horganyzókád behelyezve a nagy kádba, valamint kiemelve

A horganyzás hőmérséklete – 450 °C – adott volt, hiszen a kísérleti kádat a 800 tonnás horganyzókádba merítettük bele. Jóllehet, a kísérleti horganyzókád 0,7 m magas volt, de a felső 0,3 m-es részt hőntartó résznek terveztem, hogy a horganyfürdőből való kiemelést követően kihasználva a horganyfürdő által sugárzott hőt, hasonló utólagos hőntartást tudjak végezni, mint azt a laborkísérletek során egy külön kemencében. Ennek eredményeképpen Zn olvadék csak az alsó 0,4 méteres részben volt, így a Zn olvadék elméleti térfogata: 0,12 m³ volt. Az olvadt cink sűrűsége 6900 kg/m³, így a cink olvadék elméletileg várt tömege 828 kg. A gyakorlatban ettől valamivel kevesebb, 738 kg tiszta cinket olvasztottak fel.

A három tervezett koncentráció 0,2 –, 0,4 – és 0,6 m/m% mangán volt. Egy ötvözési lépéshez 0,002 tömeghányad mangánra van szükség, ami a fenti 828 kg-mal megszorozva 1,66 kg Mn. Az eddigi tapasztalatok szerint az ötvözés során 65 %-os volt a Mn hasznosulás, ezért valójában 2,5 kg Mn-t kell beadagolni egy-egy ötvözéshez. Annak ellenére, hogy a valóságban csak 738 kg olvadt cinkkel rendelkezünk, maradtam a 2,5 kg mangán beötvözésénél, számítva a veszteségekre. Az általam kidolgozott új üzemi ötvözési módszerhez azt az A10 méretű szilícium karbid tégelyt használtam fel, amelyet a laboratóriumi kísérletekhez is. Első lépésben a tégely aljára ~ 4 kg olvadt cinket öntöttünk, majd ebbe kevertem bele a 2,5 kg mangánt (kb. 20 percig). Természetesen a mangánlapkák

gyorsan befagyasztották a horganyt, de ráöntöttünk még ~2 kg olvadt cinket. Az így kapott tömböt hagytuk megszilárdulni és hűlni, így a kúpos belső felületű tégelyből ki tudtuk szedni. Tehát a mangánlapkákat már tartalmazó cink tömböt tettem be a horganyzókádba, nem pedig mangán lapkákat (**32. ábra**).



32. ábra: A mangán beötvözése az új ötvözési módszerrel

Az előzetesen megírt kísérleti tervem szerint 0,2-, 0,4- és 0,6 m/m% mangán koncentráción, különféle, erre a célra az üzemben előre feldarabolt acél idomokat terveztem színező tűzhorganyzással bevonatolni. Az üzemi kísérletekhez ugyanolyan nagytisztaságú (SHG minőségű) cinket, valamint ugyanolyan elektrolit mangánt alkalmaztam, mint a laboratóriumi kísérleteimnél, ezzel is törekedve az egyező kiindulási állapotra. Az üzemi horganyfürdő hőmérséklete adott volt (450 C°), azon nem lehetett módosítani, a mártási időt 5 percre vettem, figyelembe véve azt, hogy jelen esetben nem 0,8 mm vastagságú, hanem akár tízszer vastagabb acél próbadarabok kerültek horganyzásra. A bemártási és kihúzási sebesség 50 mm/s volt, a darabok szabad levegőn hűltek, (kivéve a hőntartott darabokat) az üzemben ~ 5 C° volt (értelemszerűen a horganyfürdő közvetlen környezetében ennél valamivel több).

Az üzemben a rendelkezésemre álló kb. 8 órában 60-80 mintadarab horganyzását tűztem ki célomul, figyelembe véve a mangán beötvözésének időigényét is, ami ötvözésenként 30 – 60 perc volt. A horganyzásra kerülő darabok falvastagsága 5 és 30 mm között volt, hosszúságuk pedig 200-250 mm között (**33. ábra**). Az üzem által a részünkre rendelkezésre bocsátott horganyozandó darabok mellett én is vittem két típust, ugyanolyan 0,8 mm vastagságú, DC04-es acéllemezt, mint amiket a laboratóriumi kísérletek esetén horganyoztam, valamint az 50×50×5 mm-es, S235-ös anyagminőségű szögacélt, annak érdekében, hogy ezek a darabok referenciaként, összehasonlításként szolgáljanak a laborkísérletekhez.



33. ábra: A horganyzásra előkészített darabok szárítás közben és bemártás előtt

Az üzemi kísérlethez használt eszközök: mérleg a mangán tömegének méréséhez, acél mintavevő kanál (ICP mintákhoz), mintavevő kis „kokilla”, keverő kanál hosszú szárral, A10 méretű szilícium-karbid tégl az ötvözéshez, hőmérsékletmérő műszer, időmérő eszköz a mártási idő pontos betartásához, fényképezőgép.

5.5. A vizsgálati módszerek, eszközök

Ebben az alfejezetben a kísérleteim során előállított minták kiértékelésére használt vizsgálati eljárásokról és berendezésekről beszélek röviden.

5.5.1. ICP elemzés

Az ICP (Induktíve csatolt spektrometria, Inductively Coupled Plasma Spectrometry) egy olyan atomspektroszkópai oldatos módszer, melynél a szabad atomok és ionok létrehozására, és az elemekre jellemző karakterisztikus emissziós színekvonalak kibocsátásához szükséges gerjesztett állapot létrehozására nagyfrekvenciás nemesgáz plazmát alkalmaznak. Működési elvéről, a berendezés részéről a [68] szakirodalomból tájékozódtam. A mérésekben segítségemre volt Dr. Bánhidi Olivér, aki a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetének a Varian Inc. 720 ES típusú, axiális plazmafigyelésű, szimultán, multielemes ICP spektrométerével dolgozott. A készülék kalibrációja a Merck Kft. Certipur márkanévű, tanúsítással ellátott multielemes hiteles anyagmintáiból készített oldatsorozattal történt.

5.5.2. Az SNMS mérés elvi alapjai

Az SNMS (Secondary Neutral Mass Spectrometry) másodlagos neutrális részecske tömegspektrometria vékonyrétegekben és felületi bevonatokban kialakuló koncentráció eloszlások nanométeres feloldással történő vizsgálatát teszi lehetővé. Alkalmas akár 1-2 nm rétegvastagságú többrétegű rendszerek, felületi bevonatok összetevői mélységi eloszlásának vizsgálatára, vagy a felülethez képest mélyebben fekvő határrétegek összetételének mérésére. A mérés elvéről, a berendezés működéséről a [71, 72] szakirodalmakban olvastam részletesen. A vizsgálatok Debrecenben az Atommagkutató Intézetben történtek egy INA-X (SPECS GmbH Berlin) típusú berendezéssel, Dr. Vad Kálmán, Dr. Csík Attila, Dr. Hakl József és Dr. Takáts Viktor közreműködésével.

5.5.3. GD-OES mélységprofil elemzés

Ezzel a roncsolásos anyagvizsgáló technikával a vizsgált anyagok felületét porlasztva, egyre mélyebb rétegekből kapunk információt az anyagot alkotó elemekről. A GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) ködfénykisüléses optikai emissziós spektrometria elvéről, a berendezés működéséről a [68, 69, 70] szakirodalmakból tájékoztam. A méréseket a Miskolci Egyetem Metallurgiai Intézetének, Kémiai Metallurgia és Felülettechnikai Intézeti Tanszékén a Horiba Jobin Yvon GD-Profilér 2 típusú berendezésével végezte el Kulcsár Tibor.

5.5.4. Scanning elektronmikroszkópia (SEM)

Scanning elektronmikroszkóppal többek közt az anyagok szövetszerkezetéről is információkat kaphatunk. Az elektronmikroszkópia alapjairól, a berendezés működéséről a [73, 74, 75] szakirodalmakban olvastam. A felvételeket a Miskolci Egyetem Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetében a Zeiss EVO MA 10 típusú berendezésével Kovács Árpád készítette, valamint a Hitachi S-4800 típusú készülékével Kissné Dr. Svéda Mária. A beágyazott darabokat a mintaelőkészítéskor, csiszolás és polírozás után 5%-os nitálban marattam öt másodpercig, majd megszárítottam őket.

5.5.5. Röntgendiffrakciós elemzés (XRD)

Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal megtudhatjuk, hogy egy anyag kristályos vagy amorf szerkezettel rendelkezik-e, de információt nyerhetünk a fémötvözetek diszkolációsűrűségéről, az ötvözés hatására bekövetkező rácsparaméter-változásról, a mechanikai feszültséggel együtt járó rácsparaméter-torzulásról is, vagy akár következtetni lehet a rácssíkok elhelyezkedésének térbeli egyenlőtlenségére, azaz az anizotrópiára is. A röntgendiffrakció alapjairól, a berendezés működéséről a [73] szakirodalomból tájékozódtam. A méréseket a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszékén Bruker D8 Advance készüléken (Cu K- α sugárzás, 40 kV, 40 mA generátor üzem), Göbel tükörrel előállított párhuzamos nyaláb geometriában, Vantec1 helyzetérzékelő detektorral (1° ablaknyílás) a $2-100^\circ(2\theta)$ szögtartományban, $0,007^\circ(2\theta)/145$ másodperc adatgyűjtéssel Dr. Kristály Ferenc készítette.

6. Színező tűzhorganyzás kísérletei

6.1. Laboratóriumi előkísérletek

Az előkísérleteket annak érdekében végeztem, hogy bizonyíthassam azt, hogy a szín megjelenésével kapcsolatos elméleti számítási eredmények (0,035-0,072 m/m% Mn) megegyeznek-e a gyakorlatban kapott eredményeimmel. A következő beötvözési lépéseket választottam: 0,01 m/m %, 0,03 m/m %, 0,05 m/m %, 0,07 m/m %, 0,09 m/m %. Koncentrációnként 60 percet hagytam a mangán beoldódására. Az ICP módszerrel mért valós koncentrációkat a **21. táblázat** utolsó előtti oszlopában közlöm.

21. táblázat: Az előkísérletek során kapott minták paraméterei

Minta-kód	Horganyzás hőmérséklete, °C	Vélt Mn koncentráció, m/m%	Valós Mn koncentráció, m/m%	Szín
1	450	0	0,0004	ezüst
2				
3				
4				
5		0,01	0,0041	ezüst
6				
7				
8		0,03	0,018	ezüst
9				
10				
11		0,05	0,044	halványkék
12				
13				
14		0,07	0,058	intenzívebb kék
15				
16				
17		0,09	0,071	kék és sárga
18				kék
19				kék
20				kék, sárga foltokkal

A **34. ábrán** a 0,0041 m/m% mangánt tartalmazó horganyfürdőben horganyzott acéllemezek fotóit láthatjuk (2 db szimultán mintalemez). Felületük klasszikus, ezüst (szürke) színű, elszíneződés nem volt tapasztalható. Ugyanezt tapasztaltam a 0,018 m/m% mangánt tartalmazó horganyfürdőben előállított acéllemezeknél is (**35. ábra**). Ezen két koncentráción végzett színező tűzhorganyzás eredményeiből megállapítottam, hogy 0,018 m/m% mangán beadagolásig még nem jelent meg a mintalemezekon a fémes ezüst színtől eltérő szín.

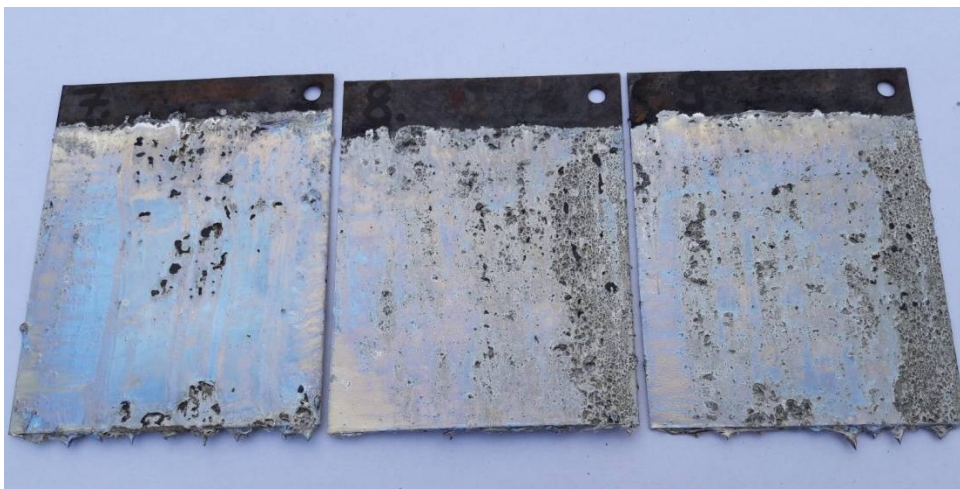


34. ábra: 0,0041 m/m% mangán tartalmú, 450°C-os horganyfürdőben előállított – párhuzamos – mintalemezek



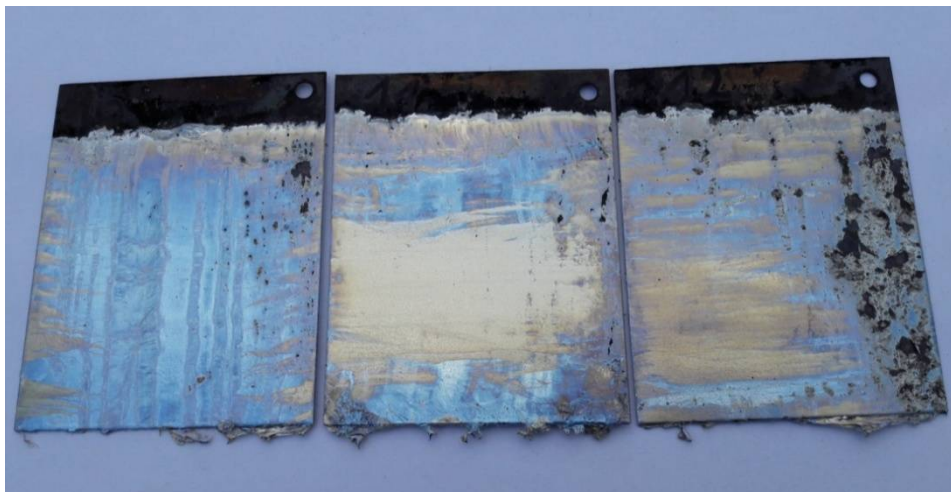
35. ábra: 0,018 m/m% mangán tartalmú, 450°C-os horganyfürdőben előállított – párhuzamos – mintalemezek

A **36. ábrán** a 0,044 m/m% mangán tartalmú horganyfürdőben előállított acéllemezek láthatók. Mindhárom mintadarabon látszik az elszíneződés, legintenzívebben a kép bal oldalán lévő lemezmintán, amelyen már egyértelműen megjelent a kék szín.

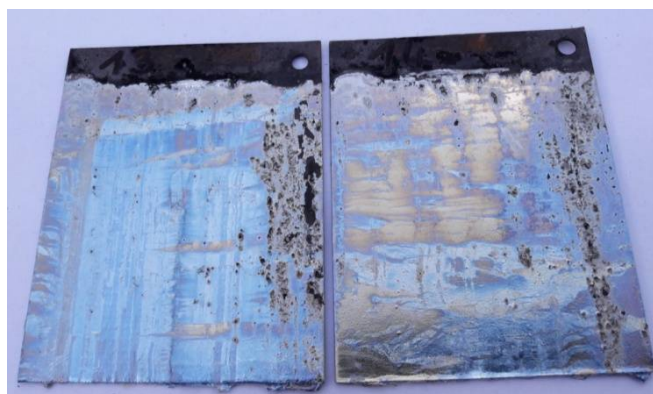


36. ábra: 0,044 m/m% mangán tartalmú, 450°C-os horganyfürdőben előállított – párhuzamos – mintalemezek

A **37. ábrán** a 0,058 m/m% mangánnal ötvözött horganyfürdőben előállított acéllemezek láthatók. Ezen a koncentráción még intenzívebb a kék szín, hasonló eredményeket láthatunk 0,071 m/m% mangán tartalomnál is (38. ábra).



37. ábra: 0,058 m/m% mangán tartalmú, 450°C-os horganyfürdőben előállított – párhuzamos – mintalemezek



38. ábra: 0,071m/m% mangán tartalmú, 450°C-os horganyfürdőben előállított – párhuzamos – mintalemezek

Az előkísérletek alapján megállapítottam, hogy a fellépő szín 0,018 – 0,058 m/m% mangán tartalom között jelent meg, ami jó közelítéssel megegyezik az elméletben számítottakkal, tehát 0,035–0,072 m/m%. A GD-OES mélységprofil elemzés során a 0,018-, 0,042- és 0,058 m/m% mangán tartalmú horganyfürdőben előállított lemezeket vizsgáltam. A mérésekből megállapított értékeket a **22. táblázatban** gyűjtöttem össze.

22. táblázat: Az előkísérletekkel előállított acéllemezek GD-OES mélységprofil elemzése

Horganyfürdő mangán tartalma, m/m%	Horganyréteg vastagsága, d_{Zn-Mn} , μm	A felületen lévő szennyező elemek	Szín
0,018	44	Si, Al	ezüst
0,044	64		halványkék
0,058	55		kék

A fent bemutatott eredmények mellett a laboratóriumi előkísérleteim elvégzésével célom volt az ideális horganyzási paraméterek meghatározása, például az acéllemez beengedési / kihúzási sebessége, a mártási idő, vagy a felület előkészítés módja és ideje. A mártási idő megválasztásánál fő szempont volt, hogy a bevonat a lehető legegyszerűsebb legyen, valamint, hogy megfelelően tapadjon a felületre. Három különböző kihúzási sebességet próbáltam ki: 10, 20 és 50 mm/s-ot, melynek eredményei alapján a leggyorsabb, vagyis az 50 mm/s-os kihúzási sebességet választottam további kísérleteimhez. Mártási idő tekintetében úgy ítélt meg, hogy a hosszabb mártási idő (60 s) némileg előnyösebben hatott a felületen kialakuló bevonatok minőségére, viszont kevésbé hatott előnyösen a horganyfürdő vastartalmának alakulására. Így a mártási időt 30 másodpercre választottam meg. A felületelőkészítést az üzemi gyakorlattal megegyező sorrendben hideg zsírtalanítóval kezdtem, melyet 10 percig végeztem. Ezután vizes öblítést követően sósavas pácolást végeztem, szintén 10 percen keresztül, végül az újabb vizes öblítést követően 10 perces fluxolással zártam az előkészítést. Ezt követően hagytam a darabokat megszáradni, csak ezt követően horganyoztam őket.

6.2. Laboratóriumi kísérletek

Ebben a fejezetben kizárólag a hőmérséklet és a mangán koncentráció együttes hatását vizsgálom a kialakult színekre. Ezért minden kísérletet konstans vastagságú (0,8 mm) acéllemezen végeztem. A **23. táblázatban** bemutatom a kísérleti feltételeket és eredményeket.

23. táblázat: Kísérleti feltételek és eredmények ötvözetlen és változó mangán tartalmú horganyfürdőben

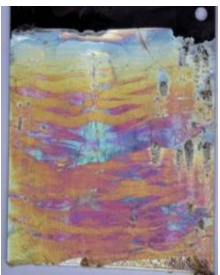
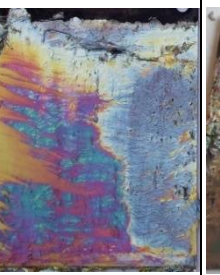
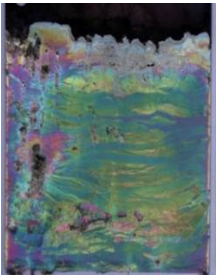
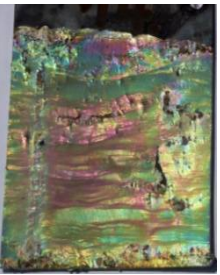
Minta kódja	Horganyzási hőmérséklet, °C	Horganyfürdő Mn-tartalma, m/m%	Szín, megjegyzés
0/1	450	ø	Csillogó ezüst
0/2			
0/3			

0/4	480	ø	Csillogó ezüst
0/5			
0/6			
0/7	510		
0/8			
0/9			
1/13	450	0,1	világoskék
1/14			
1/15			
1/25	480		világoskék, helyenként sárgás foltokkal
1/26			
1/27			
1/37	510		világoskék, nagyobb kiterjedésű sárgás foltokkal
1/38			
1/39			
2/13	450	0,25	élénk világoskék, jelentős kiterjedésű sárgás foltokkal
2/14			
2/15			
2/25	480		sárgás-rózsaszínes
2/26			
2/27			
2/37	510		élénk lilás-zöldes
2/38			
2/39			
3/03	430	0,5	kék
3/06	450		sárga
3/09	480		rózsaszín/lila
3/17	480		rózsaszín/lila
3/20	510		rózsaszínes-lilás zöld
3/25	540		zöld
4/13	450	0,6	érdes felület, sokszínű; kék, sárga, rózsaszín jelenik meg
4/14			
4/15			
4/25	480		egyenetlen felület, főként lilás-zöldes színekkel
4/26			
4/27			
4/37	510		egyenletes, jó minőségű felület, zömében rózsaszínes-zöldes színű
4/38			
4/39			
5/10	430	0,75	sárga
5/17	480		rózsaszín/lila
5/21	510		zöld
5/25	540		zöld

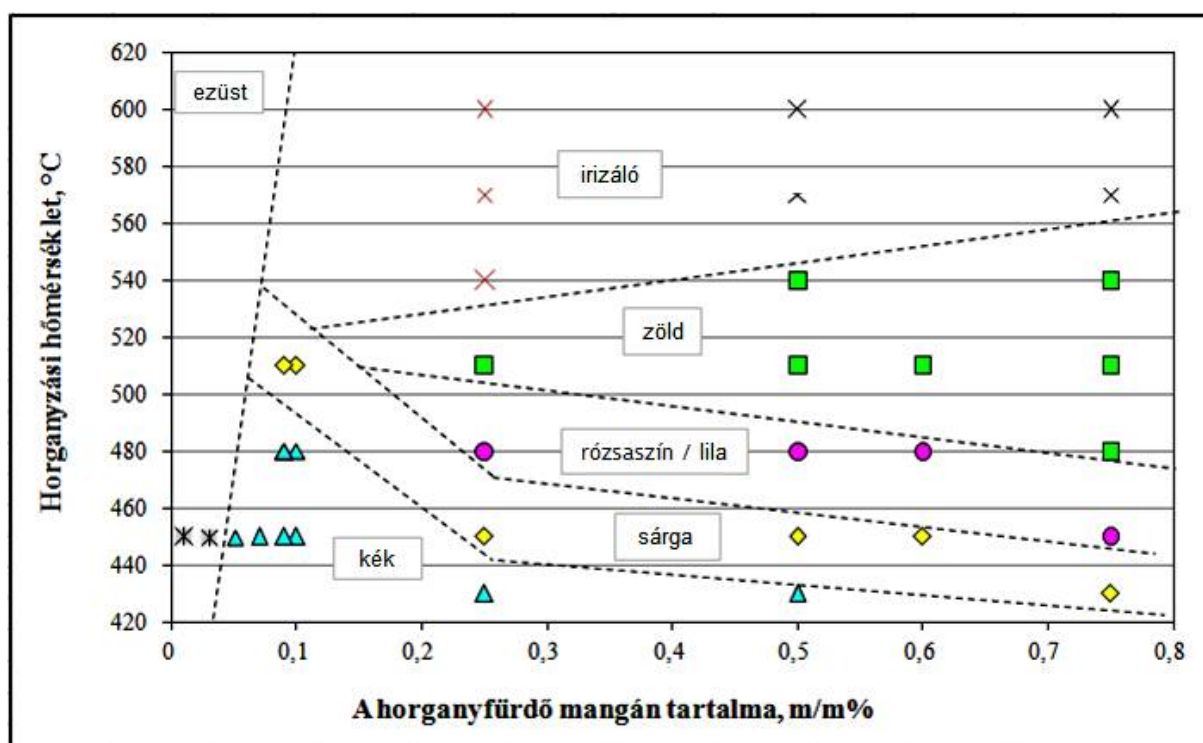
6.2.1. Szemrevételezés

A laboratóriumi horganyzási kísérleteim során alkalmazott öt különböző mangán koncentrációjú horganyfürdőben és hét különböző hőmérsékleten előállított acéllemezek közül a 450-, 480- és 510 °C horganyzási hőmérsékleten értem el a legjobb felületi minőségű lemezeket. A kapott eredményekből megállapítottam, hogy adott hőmérsékleten a mangán koncentráció növekedése, valamint adott mangán koncentráción a hőmérséklet növekedése is a színek változását, a színek élénkülését és színváltásokat eredményeztek, a kék-sárga-rózsaszín/lila-zöld színsorrendben (24. táblázat).

24. táblázat: Színező tűzhorganyzott 0,8 mm vastagságú acéllemezek különböző mangán koncentráción (0,1-, 0,25-, 0,5-, 0,6-, 0,75 m/m%) valamint különböző hőmérsékleten (450-, 480-, 510 °C) horganyozva (további fotók a 2. számú mellékletben)

		Mangán koncentráció, m/m%				
		0,1	0,25	0,50	0,6	0,75
Horganyzás hőmérséklete, °C	450					
	480					
	510					

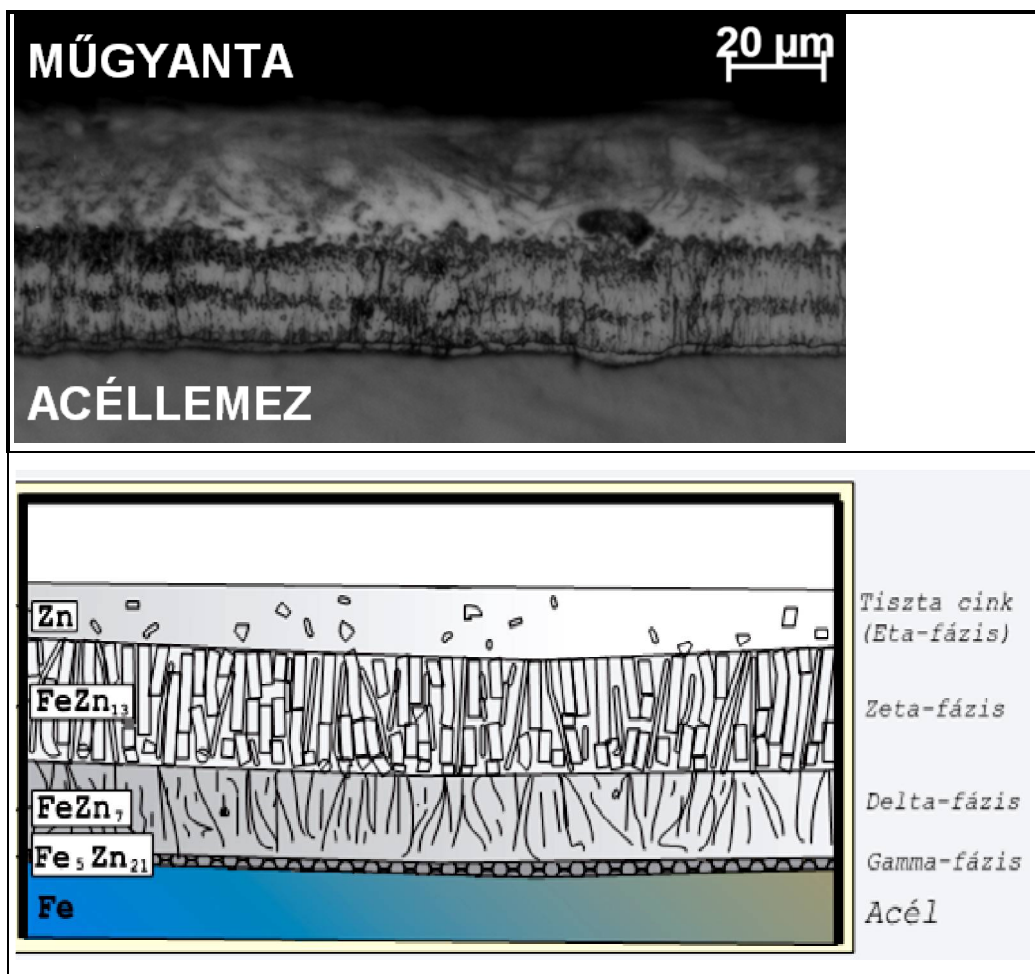
Elvégzett kísérleteim alapján készítettem egy hasonló diagramot, mint Le és Cui [1] a 2. ábrán. Az összes elvégzett saját kísérleti eredményeimet a **39. ábrán** látható diagramban ábrázoltam 0,8 mm vastag acéllemezre, és meghatároztam a keletkező színrégiókat. Erről megállapítottam, hogy a különböző színek vagy a horganyfürdő mangán koncentrációjának vagy a horganyzás hőmérsékletének változtatásával érhetők el. Ahogyan a szakirodalomban is tapasztaltam, a kék szín inkább alacsonyabb hőmérsékleteken és mangán koncentrációkon alakult ki, ezek növelésével fokozatosan jelennek meg sorrendben a sárga, rózsaszín/lila és zöld színek. A szakirodalomban Le és Cui nem tesznek említést irizáló (szivárványos, vegyes) színekről, én viszont magas hőmérsékleten minden esetben tapasztaltam. Megállapítottam, hogy minél magasabb a mangán koncentrációja a horganyfürdőben, annál magasabb hőmérsékleten alakul ki az irizáló szín a horganyzott felületen.



39. ábra: A mangán koncentráció és a horganyzási hőmérséklet együttes hatása a kialakuló színekre 0,8 mm vastag acéllemez horganyzása során (irizáló: szivárványos, vegyes szín)

6.2.2. Fénymikroszkópos, scanning elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálatok

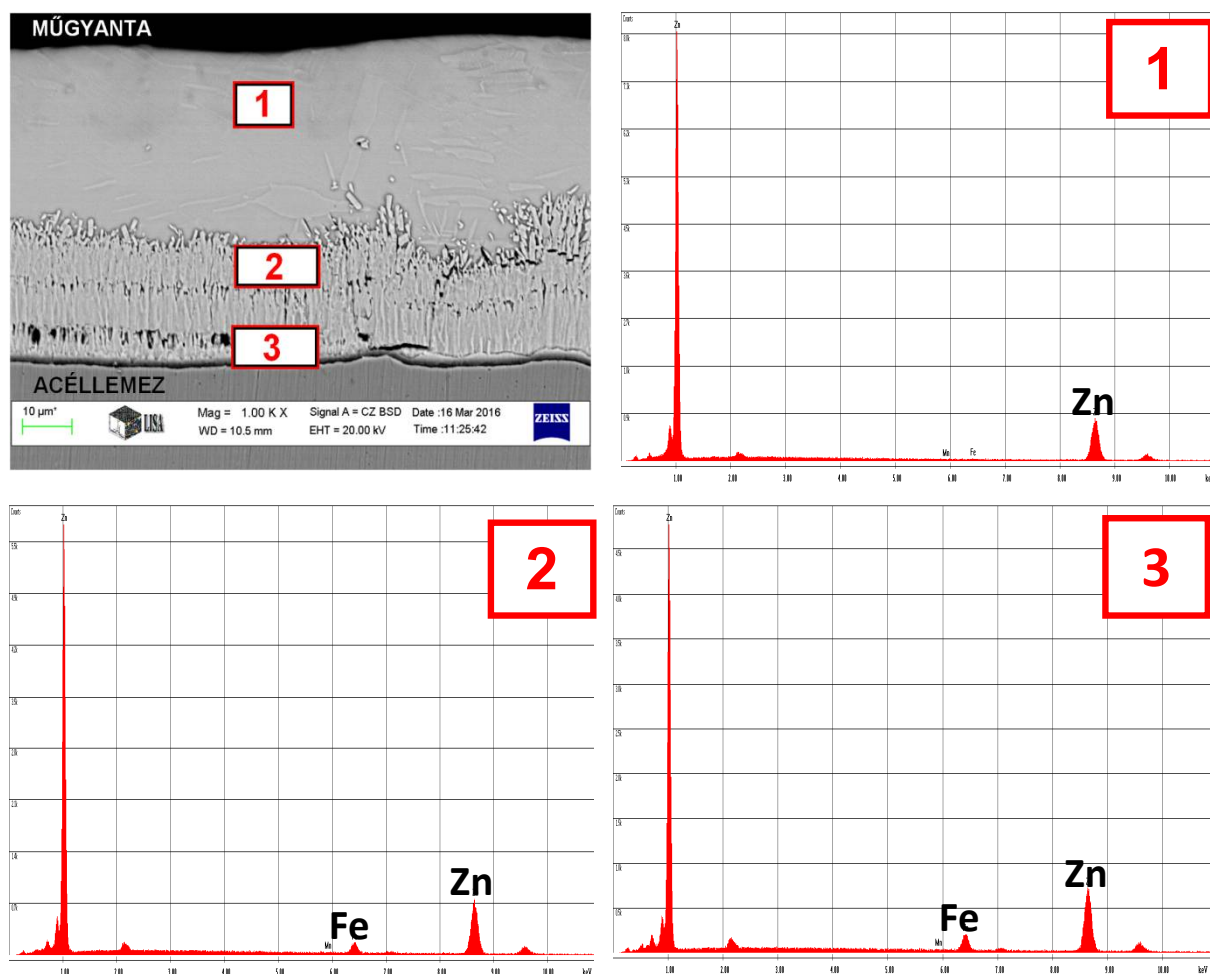
Megvizsgáltam a színező tűzhorganyzott lemezek szövetszerkezetét is keresztmeteszeti csiszolaton fény-és scanning elektronmikroszkóppal. Megállapítottam, hogy a horganybevonat szerkezete nem módosult a beötvözött mangán (0...0,75 m/m%) hatására az ötvözetlenhez képest.



40. ábra: 0,25 m/m% mangán koncentráción, 450 °C-on horganyzott acéllemez keresztmetszetének fénymikroszkópos felvétele, N = 500x (balra); összevetve a szakirodalmi, ötvözetlen horganybevonat szerkezetével (jobbra) [13]

A **40. ábra** bal oldali felvételén láthatjuk összhangban a szakirodalommal, hogy a legfelső, tiszta Zn (éta) réteg alatt két másik réteg helyezkedik el (zéta: FeZn_{13} és delta: FeZn_7), valamint az acéllemezhez legközelebbi gamma: $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$.

A **41. ábrán** látható egy színező tűzhorganyzott acéllemez (baloldalt-felül) keresztmetszetén végzett mikroszondás összetétel elemzése, mely bizonyítja a szakirodalommal egybehangzóan, hogy a külső réteg a tiszta cink (éta) réteg, alatta pedig növekvő vastartalmú intermetallikus fázisok találhatók.

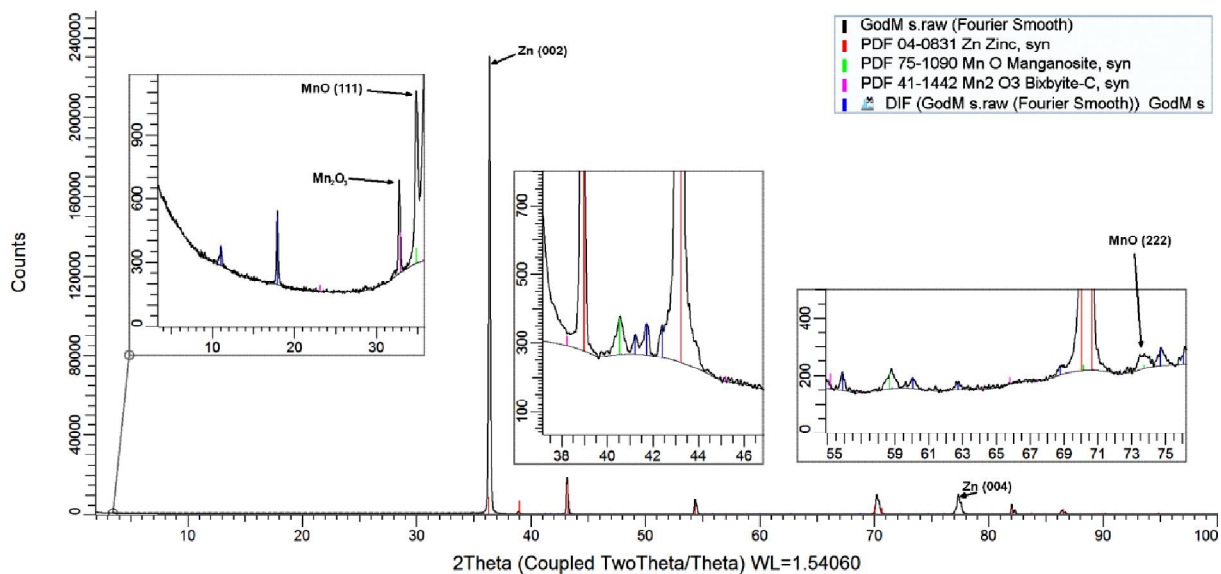


41. ábra: A 0,25 m/m% mangán koncentráción, 450 °C-on horganyzott acéllemez keresztmetszetének SEM felvétele, N = 1000x, (mártási idő: 30 s, kihúzási sebesség: 50 mm/s, lemezvastagság: 0,8 mm), valamint a SEM felvételen jelölt három terület mikroszondás összetétel elemzése

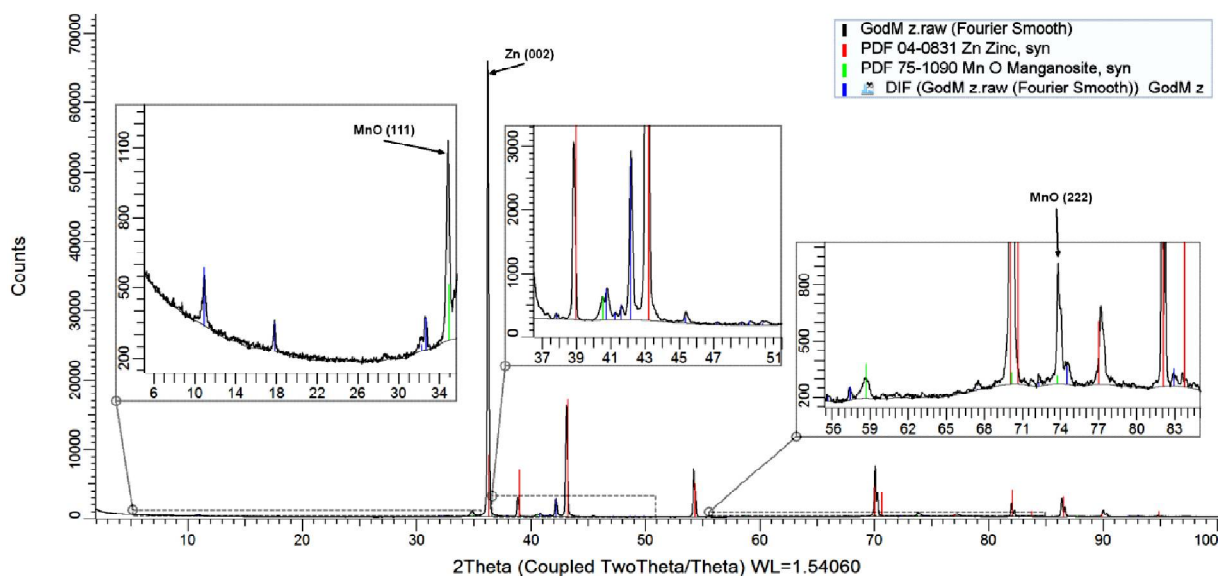
Meg kell jegyezni, hogy a színező tűzhorganyzáskor a színek létrejöttében a horganyréteg szövetszerkezetének gyakorlatilag elhanyagolható a szerepe, a kialakuló szín a horganybevonat felszínén képződő oxidréteg vastagságától függ.

A felületi MnO réteg (ami a vizsgált lemez esetében halványsárga színt adott) nem volt látható fénymikroszkóppal, még a scanning elektronmikroszkópnak sem volt olyan mértékű a felbontóképessége, hogy a nanométeres tartományba eső oxidrétegeket láthatóvá tudja tenni a horganybevonat felszínén.

Végeztünk röntgendiffrakciós méréseket is annak érdekében, hogy megvizsgáljuk a horganybevonat felületén található oxidrétegeket (42. és 43. ábra).



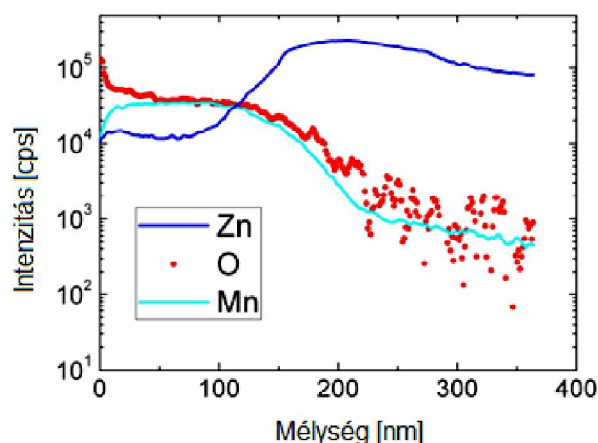
42. ábra: A 0,5 m/m% mangán koncentráción, 450°C-on horganyzott (sárga színű) acéllemez röntgendiffraktogramja



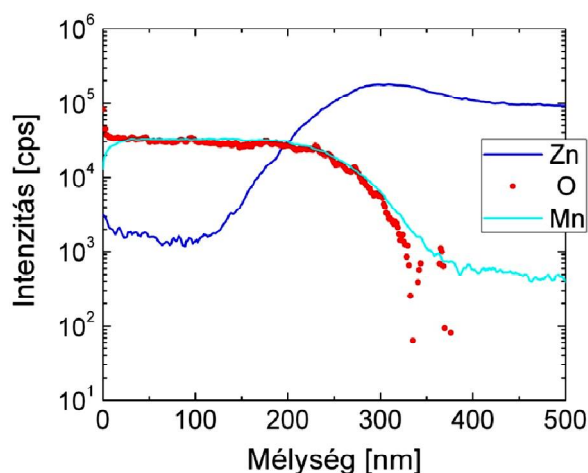
43. ábra: A 0,6 m/m% mangán koncentráción, 510°C-on horganyzott (zöld színű) acéllemez röntgendiffraktogramja

A 42. ábrán látható röntgendiffraktogram alapján megállapítottam, hogy a 0,5 m/m% mangán koncentráción, 450°C-on horganyzott, sárga színű acéllemez horganybevonatán MnO és Mn_2O_3 sztöchiometriájú mangán-oxidokat detektáltam. Ez az eredmény összhangban van azzal, amit disszertációm 4.12. fejezetének 27. ábráján megállapítottam, miszerint a horganyréteg felületén az MnO réteg mellett más sztöchiometriájú mangán-oxidok

kialakulása is várható. SNMS méréseimről a 6.2.4. fejezetben számolok be részletesen, de az XRD-vel vizsgált két mintalemez SNMS eredményeit már itt bemutatom. SNMS méréseim során megállapítottam, hogy a kapott mélységprofilon, ahol a mangán kék, és az oxigén piros görbéje együtt fut, ott az Mn/O arány egy, tehát MnO sztöchiometriájú mangán-oxidról beszélünk. Az itt vizsgált sárga színű lemezek a felületén nem rögtön ~1 az Mn/O arány, tehát nem tisztán MnO rétegről van szó (44. ábra). A 0,6 m/m% mangán koncentráción, 510°C-on horganyzott, zöld színű acéllemez esetében az XRD vizsgálat (43. ábra) viszont csak MnO-t detektált. Összehasonlítva ezt az SNMS mélységprofiljával megállapítottam, hogy ennél a mintánál a felületi oxidrétegen is jóval hamarabb láthatjuk az Mn/O arányt egynek, tehát MnO sztöchiometriának (45. ábra). Ezért lehetett az, hogy az XRD mérés csak MnO-t detektált. A számításaim alapján várt szennyezőelem-oxidokat az XRD mérésekkel nem tudtuk kimutatni.



44. ábra: A 0,5 m/m% mangán koncentráción, 450°C-on horganyzott (sárga színű) acéllemez SNMS mélységprofilja

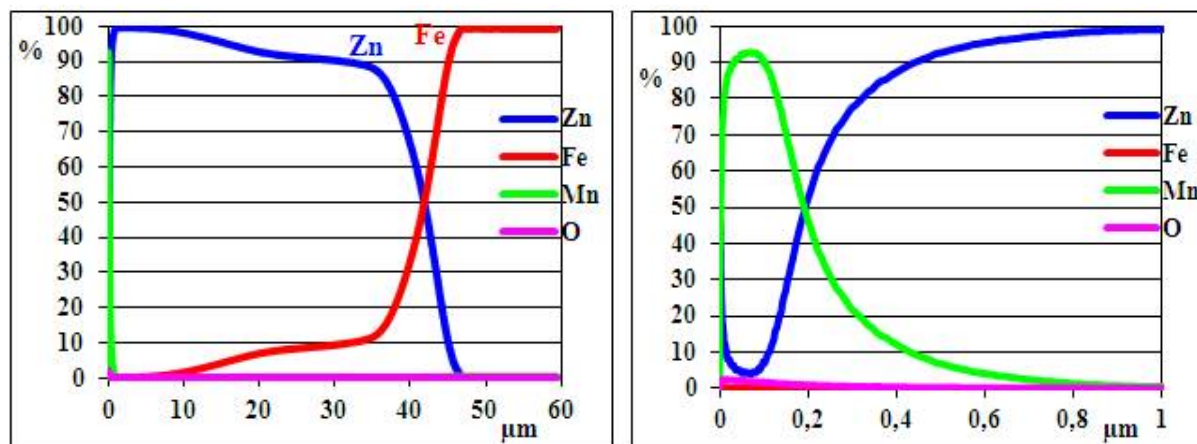


45. ábra: A 0,6 m/m% mangán koncentráción, 450°C-on horganyzott (zöld színű) acéllemez SNMS mélységprofilja

A fent bemutatott XRD és SNMS mérési eredményeim alapján, összhangban elméleti számításaimmal megállapítom, hogy a továbbiakban nem beszélhetünk tisztán felületi MnO rétegről, sokkal inkább egy olyan komplex felületi oxidrétegről, amelynek legnagyobb része MnO, tartalmaz viszont emellett más sztöchiometriájú mangán-oxidokat, valamint a szennyezőelemek oxidjait is.

6.2.3. GD-OES mélységprofil elemzés

A 0,25 m/m% mangán tartalmú horganyfürdőben, 510°C-on előállított 0,8 mm vastagságú acéllemez esetében végeztem GD-OES mélységprofil elemzést. A **46. ábra** bal oldalán a teljes, míg a jobb oldalon a kinagyított mélységprofilot mutatom be.



46. ábra: A 0,25 m/m% mangánt tartalmazó horganyfürdőben, 510 °C-on előállított 0,8 mm vastag acéllemez teljes (balra) és kinagyított (jobbra) mennyiségi GD-OES mélységprofilja

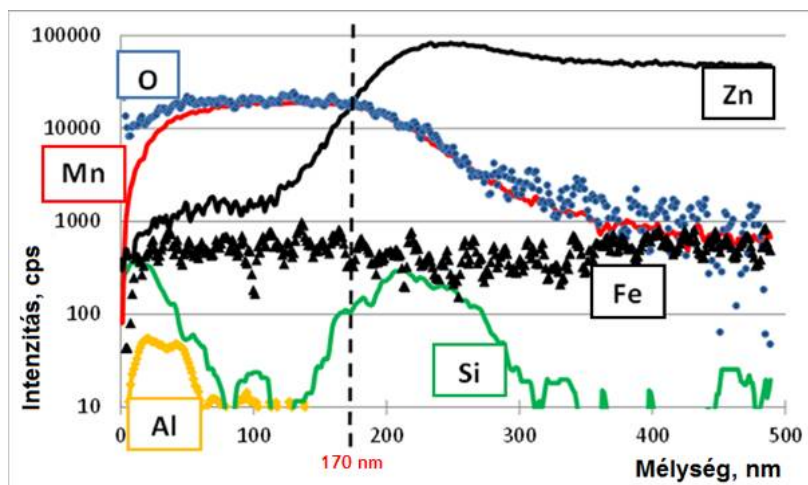
A **46. ábra** mennyiségi teljes mélységprofiljain (balra) látható, hogy a horganyréteg vastagsága ~42 µm, melyet a vas és a cink (piros és kék) vonalának metszéspontja alapján határoztam meg. Megállapítottam továbbá, hogy a diffúziós zóna viszonylag vastag, a felületről befelé haladva már ~10 µm környékén elkezd nőni a vas tartalom, ami a vastag ötvözetű rétegre utal. Ennek oka, hogy a vékony (0,8 mm) acéllemezt viszonylag magas, 510°C-os hőmérsékleten horganyoztam, így az 510 °C-os horganyfürdőben gyorsabban vette át a horganyfürdő hőmérsékletét, ezáltal a diffúzió is intenzívebb volt a horganyfürdő és az acéllemez között.

A vizsgált acéllemez rózsaszín / lila színű volt, ez viszonylag egy vastagabb felületi oxidréteg vastagságra enged következtetni. Ennek ellenőrzését a kinagyított mélységprofilon (46. ábra, jobb oldal) végeztem el. Először is látható az, hogy a mangán görbéjének csúcsa a felületen ~94%, tehát a felületen detektált elemek 94%-a volt mangán. A felületi oxidréteg vastagságának mérését a mangán és a cink (zöld és kék) vonalának metszéspontjából állapítottam meg. Ennek megállapításakor figyelembe vettem, hogy a felületen detektált mangán kizárólag mangán-oxid formájában lehet jelen, így a fenti módszerrel megbecsülhető annak vastagsága. A vizsgált acéllemez horganyzott felületén ez a vastagság 0,19 µm, tehát 190 nm volt. Ezt az értéket a későbbiekben az SNMS mélységprofil elemzéssel fogom ellenőrizni.

6.2.4. SNMS mélységprofil elemzés

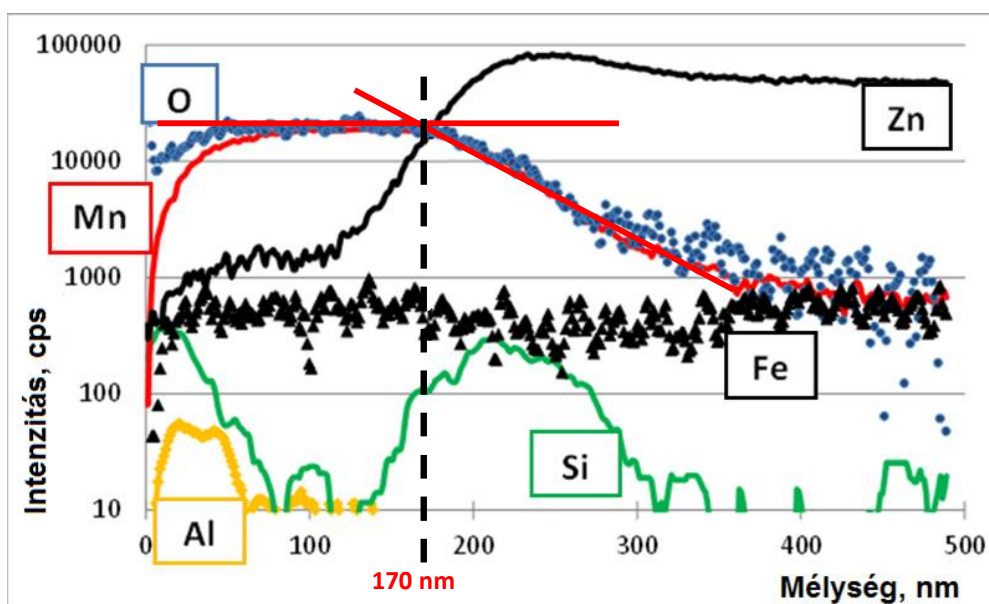
A GD-OES mélységprofil elemzésnél pontosítása érdekében a debreceni ATOMKI-ban végeztek SNMS méréseket. A mérések segítségével megállapítottam, hogy a mintákban az O, Al, Si, Mn, Fe, Mg, Zn elemek jelenléte volt kimutatható, a fő alkotók az O, Mn és Zn, a többi elem nyomokban van jelen. A fő alkotók eloszlása jellegzetes mélységi réteges szerkezetet tükröz, a minták felületén egy O-ban és Mn-ben gazdag felső fedő réteg van, a mélységi koncentráció lefutásban az Mn és az O mélységi profiljai jól egybeesnek, tehát megállapítható, hogy a felületen 1:1 molarányú MnO mangán-oxid van, összhangban az elméleti analízissel. Fontos kihangsúlyozni viszont a 6.2.2. fejezet eredményei alapján tett megállapításomat, miszerint a felületen nem kizárólag csak MnO réteg van, hanem – szintén összhangban az elméleti analízissel – más sztöchiometriájú mangán-oxidok és a szennyezők oxidjai is. Így ezeket együttvéve teljes felületi oxidrétegnak nevezem. A **47. ábrán** bemutatott diagram x-tengelyén a felülettől mért távolságot (mélységet) mutatom nanométerben, az y-tengelyen cps-ben (count per second) van az intenzitás. Ennek lényege, hogy a számításokban csak az egyes elemre vonatkozó detektálási érzékenységet és az egyes izotópok természetes előfordulási arányait veszem figyelembe, ezáltal az egyes elemek mért intenzitásai normalizálhatóak egymáshoz képest.

Az SNMS mélységprofilokról kétféle módszerrel határoztam meg a teljes felületi oxidréteg vastagságát. Az eredeti módszer szerint a mangán + oxigén és a cink görbéjének metszéspontját levetítve az x-tengelyre tekintem a teljes felületi oxidréteg vastagságának. Ez a rétegvastagság meghatározási módszer a vizsgálatok készítője, a debreceni ATOMKI munkatársai által használt módszer (**47. ábra**).



47. ábra: Mn-O + Zn görbék metszéspontjából való MnO rétegvastagság meghatározás
Minta: félüzemi kísérlet, 50×50×5×60 mm méretű szögacél, 0,2 m/m% Mn, 450°C,
mártási idő: 5 perc, szín: rózsaszínes-lilás

Disszertációmban viszont alkalmaztam egy olyan új módszert is a teljes felületi oxidréteg vastagságának meghatározására, amely kizárólag a mangán és az oxigén vonalait veszi figyelembe. Az új meghatározási módszer elvi alapja az, hogy amikor a mangán és oxigén intenzitása (görbéje) elkezd csökkenni a diagramon, akkor az a teljes felületi oxidréteg megszűnését jelöli. Ennek megfelelően behúztam mindegyik SNMS mélységprofilra két érintőt: az egyiket az Mn + O görbéjének vízszintes szakaszára, a másikat az Mn + O görbe csökkenő intenzitású szakaszára. A kettő metszéspontját vetítettem le az x-tengelyre, és határoztam meg a teljes felületi oxidréteg vastagságát (**48. ábra**). Ennek az új rétegvastagság meghatározási módszernek a szakmai helytállóságát a debreceni ATOMKI munkatársai is megerősítették a velük történt konzultáció során.



48. ábra: Érintők behúzásának módszerével történő MnO rétegvastagság meghatározás
Minta: félüzemi kísérlet, 50×50×5 ×60 mm méretű szögacél, 0,2 m/m% Mn, 450°C,
mártási idő: 5 perc, szín: rózsaszínes-lilás

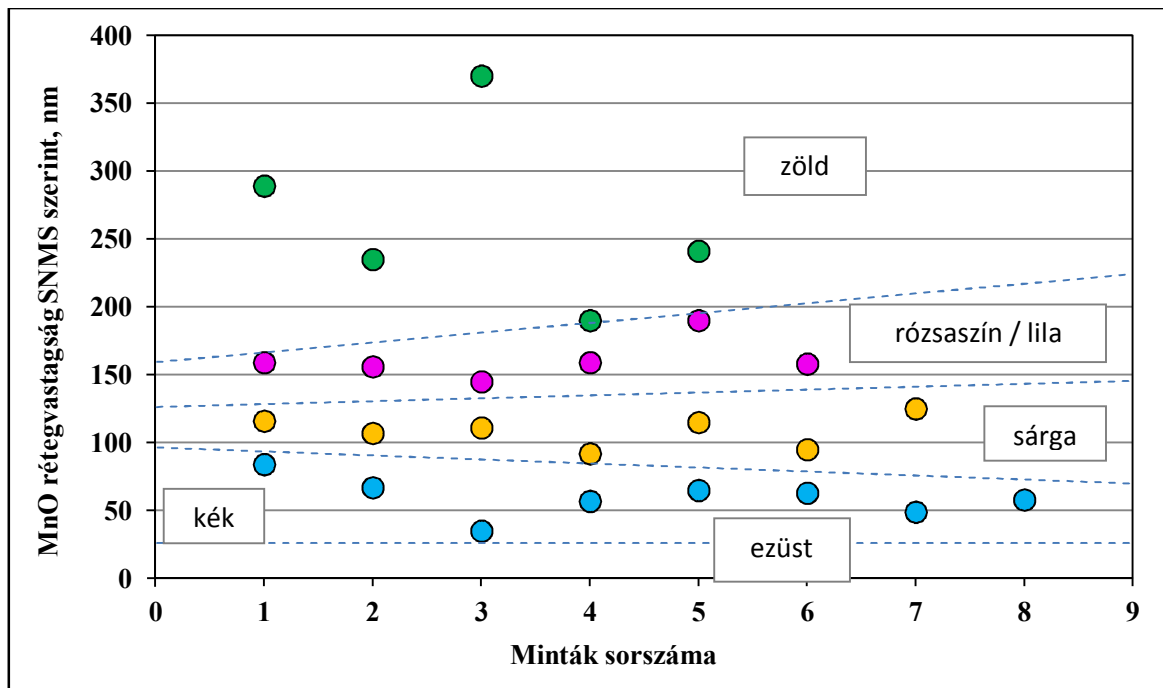
A két meghatározási módszerrel mért teljes felületi oxidréteg vastagságokat összehasonlítottam, és megállapítottam, hogy a két eredmény nagyon jó egyezést mutat, maximum $\pm 10\%$ -os eltérési határon belül vannak, tehát bármelyik módszer alkalmazásával meghatározható a teljes felületi oxidréteg vastagsága.

A **48. ábrán** a teljes felületi oxidréteg vastagságának meghatározása mellett megállapítottam azt is, hogy a felületen megjelennek a szennyezők oxidjai is, vagyis az alumínium- és szilícium-oxid. Fontos kihangsúlyozni a mélységprofil első néhány nanométerét, ahol az Mn / O arány közel sem 1, ahogyan a mélyebb rétegekben. Ennek oka, hogy a legkülső rétegben a

sztoichiometria az oxigénben gazdagabb mangán-oxidok felé tolódik el, ahogyan azt az elméleti számításaim és a Mn-O fázisdiagram alapján meghatároztam. Miként fent említettem, az oxigén és a mangán szinte konstans intenzitást mutatnak a felület közelében. Ez azzal magyarázható, hogy amikor a horganyfürdőből kiemelem az acéllemezt a felpapadt Zn-Mn olvadékkal együtt a levegőre, akkor „végtelen mennyiségű” oxigén áll rendelkezésre az oxidréteg képződéshez, így a felület telítődik az oxigénben, és az oxid növekedését a mangán fémionok (fémionok) diffúziója limitálja az oxidrétegen keresztül. A termodinamika szerint a Zn-Mn horganyfürdő esetében MnO fog keletkezni, tehát a felület telítődik mangánban, az pedig 1:1 arányban oxigénnel. Az oxigén tartalom akkor nem lenne konstans, ha az oxid növekedését az oxigén molekulák / atomok / ionok diffúziója határozná meg, de ahogyan azt már az elméleti számításaim során is bizonyítottam, nem ez történik. Az oxigén ionok diffúziós tényezője az oxidrétegen át ugyanis nagyságrendekkel kisebb, mint a fémionok diffúziója az oxidrétegen át. Ezért az oxigén gyakorlatilag nem jut át az oxidrétegen, hanem kívül „várja” a fémionokat, és amikor azok odaérnek, azokkal a legstabilabb oxidvegyületet hozza létre.

Éppen ezért fontos tisztázandó kérdés volt még az SNMS vizsgálótechnikával az elméleti számításoknak megfelelően várható, legnagyobb vastagságot adó mangán-oxid sztoichiometriája. A mérés során a bemutatott rózsaszín / lila színű felületi oxidrétegben az átlagos mangán/oxigén mólarány $1,06 \pm 0,10$ volt. A további mérések során a felületi oxidrétegben az átlagos mangán/oxigén mólarány a következők szerint alakult: kék színű lemeznél: $1,01 \pm 0,08$, sárga színű lemeznél: $0,94 \pm 0,07$, zöld színű lemeznél: $1,10 \pm 0,09$. Ezen értékek mindegyike vehető 1-nek, figyelembe véve a hibahatárokat is, tehát az elméleti számításaim eredménye beigazolódott, miszerint a mangánnal ötvözött horganyfürdőben elvégzett színező tűzhorganyzás során a felületen legnagyobb vastagságban MnO sztoichiometriájú mangán-oxid keletkezik.

A **49. ábrán** összegyűjtöttem és ábrázoltam az SNMS mérések eredményeit, melyekből megállapítottam, hogy kék színt 60 ± 14 nm, sárgát 109 ± 12 nm, rózsaszín / lilát 161 ± 15 nm, zöldet pedig 265 ± 68 nm teljes felületi oxidréteg vastagság esetén kaptam. A színek megjelenési sorrendjét a rendre növekvő felületi oxidréteg vastagságok is bizonyítják. A legalsó, szaggatott vonallal jelöltem a szín megjelenéséhez tartozó számított optikai határt (43 nm), mely oxidréteg vastagság alatt nem jelenik meg szín a horganybevonaton, az ezüstös, szürkés színhez képest. Ezek az eredmények is azt mutatják, hogy színes lemezeket a számolt határérték alatt nem kaptam.



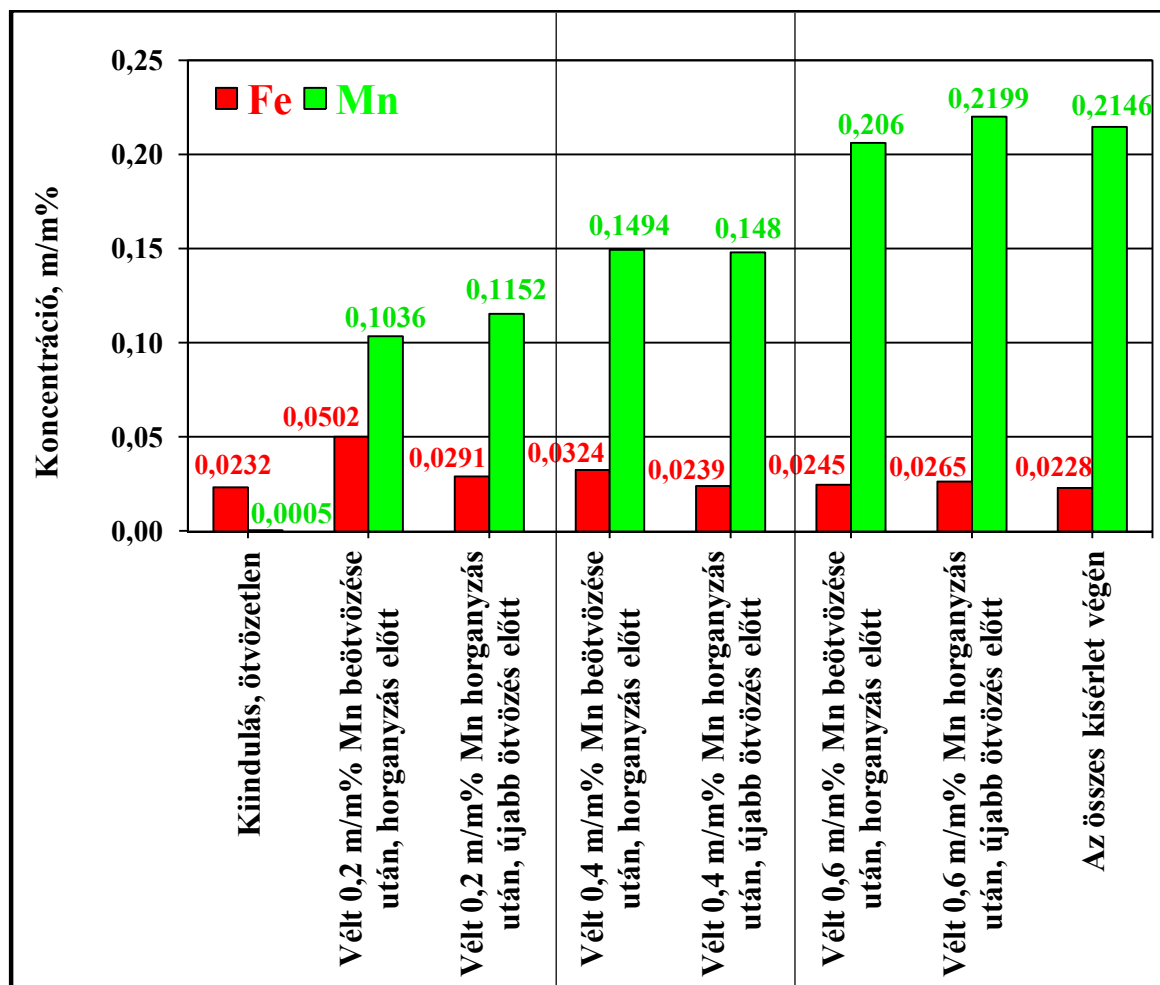
49. ábra: 430 - 540 °C között, 0,1 – 0,75 m/m% közötti mangán koncentrációjú horganyfürdőben színesen horganyzott acél próbadarabok horganybevonatán képződött felületi oxidfilm szín- és rétegvastagság eredményei SNMS-sel mérve

7. Félüzemi kísérletek

Disszertációm üzemi kísérleteivel annak vizsgálatát hajtottam végre, hogy miként valósítható meg a színező tűzhorganyzás ipari körülmények között. Az üzemi kísérletek elvégzésével célom volt egyrészt annak vizsgálata, hogy miként valósítható meg üzemi körülmények között a színező tűzhorganyzás, továbbá az, hogy konstans horganyfürdő hőmérséklettel, de változó mangán tartalommal és változó falvastagságú acél próbadarabokkal miként alakul a színeződés.

7.1. ICP elemzés

A mangán beötvöződésének hatásfokát folyamatos mintavétellel tudtam nyomon követni, amely mintákat ICP módszerrel vizsgáltam a kísérleteket követően. Az összetétel vizsgálat során elsősorban két elemnek, a mangánnak és a vasnak a koncentrációjával foglalkoztam. A mangán mellett azért volt fontos vizsgálni a vastartalmat, hogy látható legyen a bemártásokból, valamint a vaskanállal történő kevergetésből, salaklehúzásból a horganyfürdőbe oldódó vas mennyisége. Az **50. ábrán** látható összesített adatok alapján megállapítottam, hogy a horganyfürdő vastartalma a ~8 órás kísérlet során szinte nem változott, egyetlen kiugró értéket tapasztaltam, de azt is inkább csak mintavételi / mérési hibának vettem. A mangán tartalom vizsgálatánál az elméletileg elvárt eredményektől eltéréseket kaptam, annak ellenére, hogy a beötvözendő mangán mennyiségénél figyelembe vettem az eddigi kísérleteim során tapasztalt ~65%-os hasznosulási fokot. Az üzemi kísérleteim során 0,2 m/m% helyett 0,1 m/m%, 0,4 m/m% helyett 0,15 m/m%, valamint 0,6 m/m% helyett 0,2 m/m% mangán oldódott a horganyfürdőbe. Ez az eltérés magyarázható egyrészt a laboratóriumi horganyzási körülményekhez képest alacsonyabb horganyfürdő hőmérséklettel ($600\text{ °C} \leftrightarrow 450\text{ °C}$), másrészt azzal a mangánvesztéssel, amelyet a horganyfürdő felületén folyamatosan keletkező, vastagodó mangán-oxid réteg, majd annak eltávolítása, és újbóli keletkezése okozott (49. ábra). Eltekintve attól, hogy a mangán beötvözése nem a kísérleti terv alapján valósult meg, a beötvözést sikeresnek tekintem.



50. ábra: A mangán- és vas tartalom alakulása az üzemi kísérlet során

7.2. Szemrevételezés

Az üzemi kísérletek során összesen **71 darab** lehorganyzott próbadarabot készítettem, amely megfelel az előzetesen tervezett 60-80 db-os intervallumnak. A három különböző mangán koncentráción (ICP mérés szerint 0,1-, 0,15- és 0,2 m/m% Mn) 3×15 darabot horganyoztam, amelyek szimultán minták voltak, az összehasonlíthatóság érdekében (**51. ábra**). A fennmaradó 26 db-ot a legmagasabb, tehát a 0,2 m/m% mangán koncentráción horganyoztam. Az elkészített, összesen 71 db mintadarab közül azt a 3×15 db-ot mutatom be részletesen, melyeket az előzetes kísérleti terv szerinti három különböző mangán koncentráción készítettem. Ezen darabok összefoglaló táblázatát a **3. számú mellékletben**, részletes fotóit a **4. számú mellékletekben** közlöm.



51. ábra: A három különböző mangán koncentráción horganyzott darabok összesítő fotói

A szemrevételezés eredményeiről összefoglalva elmondható, hogy a felületi minőség kivétel nélkül mindegyik darabnál megfelelő volt. Mivel a horganyzás hőmérséklete adott volt (450°C), így a színeződést mindössze a mangán koncentráció, valamint a horganyzásra kerülő darabok falvastagságának növelésével tudtam elérni, így mind a falvastagság, mind a mangán tartalom hatását tudtam vizsgálni. A szemrevételezés során két fő megállapítást tettem. Az első, miszerint ugyanazon falvastagság esetében, de növekvő mangán koncentráción változó színeket kapok a kék – sárga – rózsaszín/lila – zöld színskálán, ahogyan azt már laboratóriumi kísérleteimnél is meghatároztam. A másik fő megállapítás, hogy ugyanazon mangán koncentráción, de növekvő horganyozandó falvastagsággal szintén a fent megállapított színsorrendben változnak a színek.

A szemrevételezés alapján legegyenletesebb színűnek és legszebb felületűnek választott próbadarabokból felállítottam egy anyagvastagság szerinti színsorrendet. Ebbe a sorrendbe a 0,8-, 2-, 3-, 5- valamint a 10 mm vastagságú horganyzott darabok kerültek be, melyet a **25. táblázatban** mutatok be.

25. táblázat: A különböző vastagságú darabok felületén kialakult színek sorrendje

Lehorganyzott darab vastagsága, mm	Horganyzási hőmérséklet, °C	A horganyfürdő mangán tartalma, m/m%	A felületen kialakult szín
0,8	450	0,2	halványkék
2			halványsárga
3			rózsaszínes-sárga
5			lila/rózsaszín
10			türkizkék

Alapul véve az SNMS mélységprofil elemzést megállapítottam, hogy a különböző színekhez tartozó mangán-oxidok a 25. táblázatban bemutatott sorrendben vastagodnak: halványkék: 55 nm, halványsárga: 80 nm, rózsaszínes-sárga: 130 nm, lila/rózsaszín: 175 nm, türkizkék: 225 nm.

7.3. Az SNMS mélységprofil elemzés eredményei

Az üzemi körülmények között előállított próbadarabok közül a legalacsonyabb, valamint a legmagasabb mangán tartalmú horganyfürdőben, tehát 0,1- és 0,2 m/m% mangánt tartalmazó horganyfürdőben előállított darabokat vizsgáltam meg. Az SNMS mélységprofil elemzéssel célom volt a teljes felületi oxidréteg vizsgálata, elsősorban pontos vastagságának megállapítása. A vizsgált darabok előállítási paramétereit, valamint a keletkezett színeket a **26. táblázatban** foglaltam össze.

26. táblázat: Az SNMS mélységprofil elemzésre került próbadarabok előállítási paramétereit

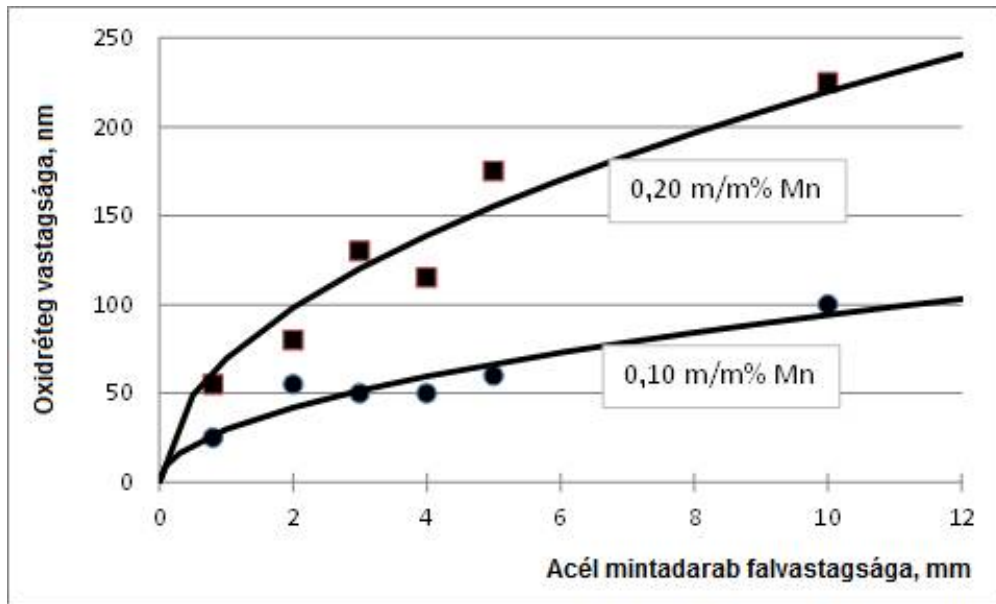
Mn-tartalom	Minta kódja	Anyag falvastagság, mm	Horganyzási hőmérséklet, °C	Mártási idő, s	Kihúzási sebesség, mm/s	Szín
0,1 m/m%	14	0,8	450	300	50	halványkék
	5	2				halványkék
	8	3				halványsárga
	1	4				sárga
	12	5				sárga
	3	10				arany-sárga

0,2 m/m%	43	0,8	450	300	50	közép kék
	35	2				közép sárga
	38	3				arany sárga
	31	4				élénksárga
	41	5				rózsaszín/lila
	34	10				élénkzöld

Az **52. ábrán** látható diagram eredményeiből egyrészt megállapítottam, hogy ugyanolyan mangán tartalmú horganyfürdőben történő horganyzáskor a falvastagság növekedésével vastagabb felületi oxidréteget kaptam. Ezen megállapításom eddigi laboratóriumi kísérleteim alapján is helytálló, mivel a nagyobb falvastagság nagyobb hőkapacitást jelent, vagyis az acél darabok felületére tapadt horganyréteg mangán tartalmának több ideje van a felületre diffundálni, és ott mangán-oxidot képeznie. Megállapítottam továbbá, hogy magasabb mangán koncentráció, de ugyanolyan falvastagság esetén vastagabb felületi oxidréteg alakul ki a horganyzott felületen. Az üzemi kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy a növekvő felületi oxidréteg vastagság nemcsak a horganyfürdő Mn-tartalmának növelésével és a hőmérséklet növelésével növekszik, hanem a horganyzott acéldarabok falvastagságának növekedésével is (51. ábra), amit konstans (450 °C hőmérsékleten) a következő félempirikus egyenlet ír le:

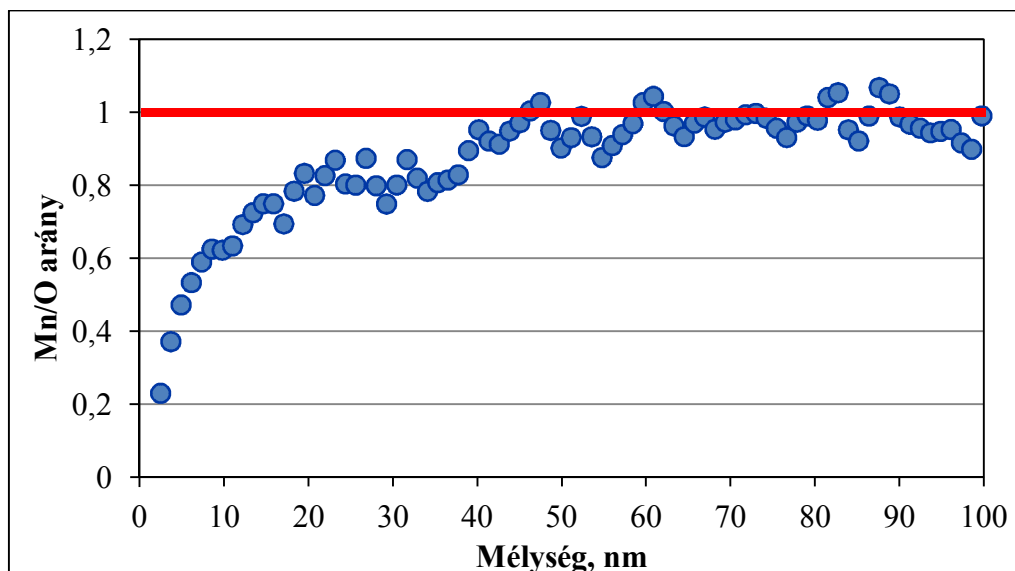
$$d_{oxid} \cong (397 \pm 30) \cdot (C_{Mn(Zn)} - (0.025 \pm 0.010)) \cdot \sqrt{d_{Fe}} \quad (23)$$

ahol d_{oxid} (nm) a teljes felületi oxidréteg vastagsága, d_{Fe} (mm) a horganyzott acéldarab falvastagsága, $C_{Mn(Zn)}$ (m/m %) a Mn tömegszázalékos koncentrációja a Zn olvadékban, 0.025 ± 0.010 m/m% az az empirikus Mn-tartalom a Zn olvadékban, ami alatt a felületen nem jelent meg MnO. Ezen utóbbi érték összhangban van az elméleti értékkel: $T = 450 \text{ °C} = 723 \text{ K}$ hőmérsékleten $x_{Mn,cr} = 3.68 \cdot 10^{-4}$, ami 0,0309 m/m%-nak felel meg.



52. ábra: Az SNMS-sel mért teljes felületi oxidréteg vastagsága a falvastagság függvényében

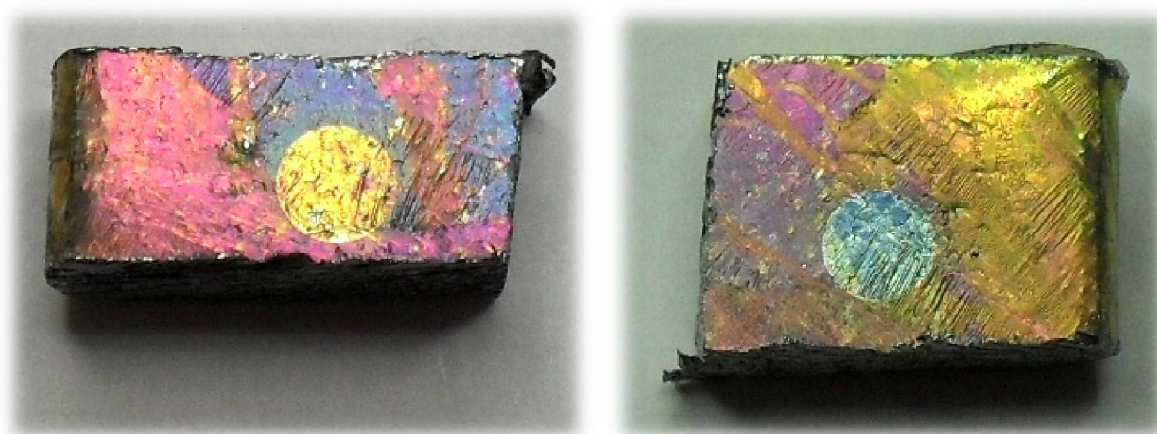
Az SNMS adatokból meghatároztam azt is, hogy a felületen lévő mangán-oxid milyen sztöchiometriájú. Elméleti számításaim alapján MnO sztöchiometriájú mangán-oxid keletkezése volt csak várható. Ennek ellenőrzésére az SNMS mélységprofilok adataiból meghatároztam az Mn/O arányt, erre mutatok példát az **53. ábrán**.



53. ábra: 0,2 m/m% mangánt tartalmazó horganyfürdőben előállított, 2 mm falvastagságú U-profil SNMS mélységprofiljából meghatározott Mn/O arány

Az 53. ábrán lévő diagramon láthatjuk, hogy a 80 nm vastagságú felületi oxidrétegnek közvetlenül a felületén nem, de a felülettől befelé haladva, ~40 nm-től az Mn/O arány konstans 1. A felületen azért nem lehet a mangán/oxigén arány 1, mivel egyrészt a legkülső rétegben a sztöchiometria az oxigénben gazdagabb mangán-oxidok felé tolódik el, ahogyan azt az elméleti számításaim, az Mn-O fázisdiagram, valamint az XRD mérések alapján meghatároztam, másrészt a felületen, ahogyan azt a GD-OES mélységprofil elemzésből is megállapítottam, szennyező elemek oxidjai is megjelennek.

Amint azt már elméleti számításaim, valamint SNMS méréseim alapján megállapítottam, a színező tűzhorganyzás során kialakuló látható szín a felületen képződő teljes felületi oxidréteg vastagságától függ. A jelen kísérletek esetében elvégzett SNMS mérések során végeztünk 70- illetve 140 másodpercig tartó porlasztásokat, azonos színű minták esetén. Ezt a két darabot mutatom be az **54. ábrán**.



54. ábra: Az SNMS-sel 70 másodpercig (balra) és 140 másodpercig (jobbra) porlasztott minták (41. számú, 0,2 m/m% Mn-tartalom, 50×50×5 mm-es szögacél minta)

Az 53. ábra fotóin jól látható, hogy a különböző ideig porlasztott, de közel azonos kiindulási színű mintadarabok porlasztási kráterében más színt kaptam. Míg 70 másodperc porlasztást követően aransárga lett a szín az eredeti rózsaszínes-liláshoz képest, addig az ugyanilyen szögacél 140 másodpercig történő porlasztása után a szín világoskéké vált. Tehát a színek a porlasztási idő növelésével fordítottan változtak, mint az olvadt horganyfürdőben az idő előrehaladtával. Ezek a látványos eredmények kísérletileg is alátámasztják az eddigi megállapításaimat, miszerint a teljes felületi oxidréteg vastagságának változásával változik a látható szín is.

8. Összefoglalás

Doktori értekezésem témája acél próbadarabok színező tűzhorganyzása Zn-Mn horganyfürdőben. A szakirodalomban a mangán koncentrációjának és a horganyfürdő hőmérsékletének hatását vizsgálták a színeképződésre, de például nem foglalkoztak a falvastagság hatásával, nem végeztek termodinamikai számításokat, az eredmények kiértékeléséhez nem alkalmaztak modern felületanalitikai eszközöket (pl. GD-OES vagy SNMS), és nem publikáltak ipari körülmények között végzett kísérleteket sem. Munkám célja volt a feltárt tudáshiány megszüntetése.

A kísérleteimet megalapozó termodinamikai és optikai számításokkal többek között megállapítottam, hogy 450 °C-on a horganybevonat felületén egy kritikus mangán koncentráció (0,029 m/m%) felett a felületi ZnO-ot mangán-oxid váltja le, melynek sztöchiometriája MnO lesz, valamint 0,035-0,072 m/m% közé fog esni az a minimális mangán koncentráció, amelytől kezdve már színesnek látjuk az eredetileg ezüstös, szürkés horganybevonatot. Számításaim során figyelembe vettem a mangánnal ötvözött horganyfürdő szennyező elemeinek a hatását is a színeképződésre. A 0,8 mm vastag acéllemezekkel végzett előkísérleteim igazolták a számított koncentráció intervallumot, ugyanis 0,044 m/m% mangán ötvözöttségnél megjelent a halványkék szín. További laboratóriumi kísérleteimmel megállapítottam, hogy a horganyfürdő mangán tartalmának (0...0,75 m/m%) és/vagy a horganyzási hőmérsékletének (430...600 °C) a növelésével a következő színeképződési sorrendet kaptam: kék – sárga – rózsaszínes/lilás – és zöld. GD-OES és SNMS mérésekkel bizonyítottam, hogy a színek változása a fenti sorrendben a horganybevonat felületén képződött oxidréteg vastagságának növelésével érhető el. Kék színt 60 ± 14 nm, sárga színt 109 ± 12 nm, rózsaszínes-lilás színt 161 ± 15 nm és zöld színt 265 ± 68 nm intervallumban kaptam. Fénymikroszkópos és scanning elektronmikroszkópos vizsgálatokkal megállapítottam, hogy az általam kis mennyiségben ötvözött mangán az átlag 60 μ m vastag horganybevonat szövetszerkezetét nem módosítja a Mn-mentes ötvözethez képest. Röntgendiffrakciós mérésekkel különböző sztöchiometriájú mangán-oxidokat detektáltam a horganybevonatokon, a szennyezőelemek oxidjait azonban nem tudtam kimutatni ezzel a vizsgálótechnikával. Félüzemi kísérleteim alkalmával a laboratóriumi kb. 8 kg olvadt cinkfürdőhöz képest százszoros mennyiségű horganyfürdővel dolgozhattam üzemi hőmérsékleten (450 °C-on), 0,1 – 0,15 – és 0,2 m/m% mangán koncentráció mellett. A 0,8 mm...30 mm falvastagságú acél próbadarabokkal bizonyítottam, hogy a különböző színeket előidéző, eltérő vastagságú felületi oxidrétegek állandó hőmérsékleten, különböző hőkapacitású (különböző vastagságú) mintákkal is elérhetőek.

9. Summary

My PhD thesis is about coloring hot-dip galvanization of steel samples in zinc-manganese baths. In the scientific literatures was investigated the effect of the manganese's concentration and of the zinc bath's temperature on the forming of colors, but for example the effect of wall thickness wasn't investigated, thermochemical analyzes weren't carried out, to analyze the results modern surface techniques (GD-OES and SNMS) weren't applied, and even industrial experiments weren't published. The goal of my thesis was to fill this knowledge gap.

Before my experiments among others I have established based on my thermodynamical and optical calculation, that manganese-oxide with MnO stoichiometry is changing the ZnO on the zinc surface above a critical manganese concentration (0.029 wt%), and the minimal manganese concentration is between 0.035-0.072 wt% from this can be seen colorful the originally silvery, greyish zinc coating. I have calculated with the effect of the impurity elements of zinc-manganese bath on the forming of colors.

My pre-experiments with steel sheets with 0.8 mm thicknesses have proved the minimal manganese concentration (0.035-0.072 wt%), as a light blue color appeared on 0.044 wt% manganese content. In the following I have determined in the laboratory experiments, that the colors change in the sequence blue – yellow – pink or purple – and green with increasing the Mn-content of the bath (0...0.75 wt%) and/or increasing the temperature of zinc-manganese bath (430...600 °C). It was proven by GD-OES and SNMS measurements, that different colors are obtained in different ranges of oxide layer thicknesses on the surface of zinc coating. I got blue color between 60 ± 14 nm, yellow 109 ± 12 nm, pink / purple 161 ± 15 nm and green 265 ± 68 nm oxide layer thicknesses. According to the light – and scanning electron microscope the microstructure of zinc coating (alloyed with max. 0.75 wt% manganese) with an average 60 μ m thickness doesn't change compared with no alloyed. By X-ray diffraction it was found manganese-oxides with different stoichiometries on the zinc coating, but this measuring technique couldn't realise the oxides of impurity elements.

Colored hot dip galvanization of various steel samples was realized in an industrial bath containing about one hundred times more of a Zn-Mn liquid alloy compared to the amount of liquid zinc-manganese bath in laboratory, at 450 °C, with 0.1, 0.15 and 0.2 w% of Mn content. It was proven with steel samples with 0.8...30 mm thicknesses, that the different ranges of oxide layer thicknesses cause the various colors can be reached also with different heat capacity (different wall thicknesses) of samples.

10. Tézisek

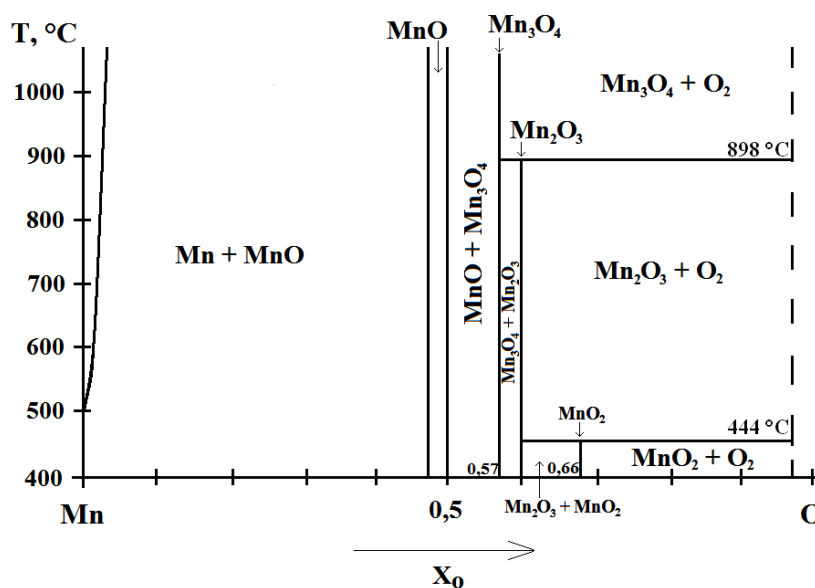
1. A kísérleteimet megalapozó kémiai termodinamikai és optikai számításokkal, figyelembe véve az irodalomban ismert termodinamikai és optikai információkat, a következő, az irodalomban eddig nem közölt elméleti megállapításokat tettem:

1a. A rendelkezésre álló irodalmi adatok alapján meghatároztam a Zn-olvadékban végtelen híg oldatban lévő Mn aktivitási tényezőjének közelítő hőmérsékletfüggését:

$$\gamma_{Mn}^{\infty} = \exp \left[\frac{-850}{T} \cdot \exp \left(-\frac{T}{3000} \right) \right] \quad (\text{A})$$

ahol T (K) az abszolút hőmérséklet. A (B-D) képletek ezen (A) képlet következményei.

1b. Kiszámítottam és megszerkesztettem az Mn-O fázisdiagram levegő atmoszférában érvényes, alacsony hőmérsékletű fázisdiagram részletét, amit az **A. ábrán** mutatok be.



A.ábra: Az Mn-O levegőn érvényes fázisdiagramjának alacsony hőmérsékletű részlete

1c. Az (A) képlet és egyéb termodinamikai adatok felhasználásával megállapítottam, hogy amennyiben a levegővel érintkező Zn-olvadék elegendő Mn-t tartalmaz, akkor a mangán az eredeti ZnO réteget MnO rétegre cseréli le, ha az olvadék mangán tartalma nagyobb egy kritikus értéknél ($x_{Mn,cr}$, Mn-móltört, dimenziómentes), aminek hőmérsékletfüggése (T , K):

$$x_{Mn,cr} = \exp\left(-4,5207 - \frac{2448,5}{T}\right) \quad (B)$$

1d. A Zn-Mn olvadék/levegő határfelületen keletkező MnO-réteg maximális vastagságára ($d_{MnO,max}$, μm) a következő elméleti képletet vezettem le:

$$d_{MnO,max} = 1,41 \cdot d_{Zn-Mn} \cdot (x_{Mn} - x_{Mn,cr}) \quad (C)$$

ahol d_{Zn-Mn} (μm) az acélréteghez tapadt Zn-Mn réteg vastagsága, x_{Mn} (mol/mol, dimenziómentes) a Zn-olvadék Mn-móltörtje, $x_{Mn,cr}$ a fenti (B) képlettel számított kritikus Mn-móltört.

1e. Megállapítottam, hogy miután a kritikusnál nagyobb Mn-tartalmú Zn-Mn olvadék/levegő határfelületen kialakult az első MnO réteg, annak levegővel érintkező külső felülete tovább fog oxidálódni, és végeredményben egy relatíve vastag MnO réteg felett a következő sorrendben fognak relatíve vékony további oxidrétegek kialakulni, a hőmérséklet függvényében:

- **444 °C alatt:** Zn-Mn / MnO / Mn₃O₄ / Mn₂O₃ / MnO₂ / levegő,
- **444 – 898 °C közötti** hőmérséklet tartományban: Zn-Mn / MnO / Mn₃O₄ / Mn₂O₃ / levegő,
- **898 – 1510 °C közötti** hőmérséklet tartományban: Zn-Mn / MnO / Mn₃O₄ / levegő,
- **1510 °C felett** az oxidbevonat csak egyrétegű lesz: Zn-Mn / MnO / levegő.

1f. Megállapítottam, hogy a Zn-Mn ötvözet előállításához használt SHG minőségű Zn és elektrokémiai előállított Mn összesen 18 ismert szennyezője közül (Al, As, B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Sn) csak a következő három elem oxidja jelenik meg a felületen, és azok is csak a zárójelekben megadott maximális vastagságokkal (60 μm vastag horganyréteggel számolva, egyéb esetekben a kiszámolt maximális értékek a horganyréteg vastagsággal arányosan változnak): **SiO₂ (31 nm), Al₂O₃ (11 nm), B₂O₃ (10 nm).**

1g. Elméleti optikai elemzéssel kimutattam, hogy az elsőnek keletkező MnO rétegnek csak akkor lesz a felületen az interferenciából származó színmódosító hatása, ha minimum 43 nm vastagságú réteget hoz létre a Zn-Mn/levegő határfelületen. Ezt az értéket behelyettesítve a fenti (C) egyenletbe (figyelembe véve a szennyező elemek hatását is), meghatároztam a Zn-Mn olvadék minimális Mn-móltörtjét, ami ahhoz kell, hogy a felület elszíneződjön:

$$x_{Mn,min} = x_{Mn,cr} + \frac{0.0043...0,0305}{d_{Zn-Mn}} \quad (D)$$

ahol d_{Zn-Mn} értékét μm -ben kell behelyettesíteni. Az irodalmi átlag $d_{Zn-Mn} = 60 \mu m$ horganyvastagsággal számolva és a 723 K-hez tartozó $x_{Mn,cr} = 0,000348$ értéket felhasználva a (B) egyenletből, a (D) egyenletből adódó érték: $x_{Mn,min} = 0,000419...0,000856$, ami 0,035...0,072 tömegszázalék minimálisan szükséges Mn-tartalomnak felel meg a Zn-Mn olvadékban.

1h. Elméleti optikai elemzéssel kimutattam, hogy amennyiben a Zn-Mn/levegő határfelületen csak egyrétegű MnO réteg keletkezik, akkor az interferencia hatására az MnO réteg vastagságának függvényében az **A. táblázatban** megadott színek várhatóak. Megállapítottam, hogy a szennyező elemek oxidjai (abban a maximális vastagságban, ahogy azt az 1f tézispontban kiszámoltam), önmagukban nem képesek színessé tenni a felületet. Azonban az MnO által keltett színre az egyéb oxidrétegeknek módosító hatása lesz.

A. táblázat: Az elméleti kapcsolat az MnO réteg vastagsága és a Zn-Mn/MnO/levegő rendszer színe között, természetes beeső fényben, szennyezők nélkül számolva

MnO rétegvastagság, nm	Látható szín
$0 < d < 43$	ezüst (eredeti Zn)
$43 < d < 52$	zöld
$52 < d < 60$	sárga
$60 < d < 68$	lila
$68 < d < 75$	kék
$75 < d < 82$	kék és türkiz keveréke
$82 < d < 90$	türkiz
$90 < d < 104$	lila
$104 < d < 120$	kék
$120 < d < 136$	zöld
$136 < d < 150$	zöld és sárga keveréke

2. Az acélon megszokott fémes / ezüstös színű horganybevonatot sikerült színessé tennem a következő, konstans értéken tartott technológiai paraméterekkel: a horganyzott lemez DC04 (DIN St14) anyagminőség, 100×80 mm (magasság×szélesség), ebből horganyzásra kerülő felület 80×80 mm; vastagsága 0,8 mm; a felület előkészítés megegyezik a szokásos ipari módszerrel, a horganyfürdő SHG minőségű (99,99% tisztaságú) cink ötvözve elektrolit 99,94 % tisztaságú elektrolit mangánnal; az acéllemez horganyfürdőbe való eresztésének és

kihúzásának sebessége: 50 mm/s (a beeresztés és a kihúzás előtt salaklehúzással); az acéllemez tartózkodási ideje a horganyfürdőben: 30 s; a lemez kihúzása normál légköri levegőbe történik.

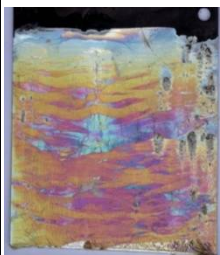
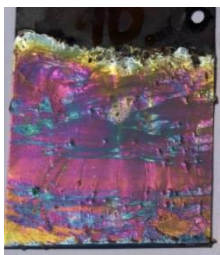
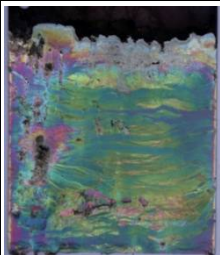
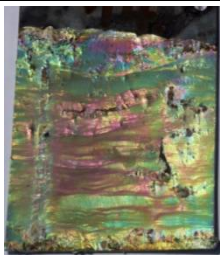
2.a. Megállapítottam, hogy a fémes ezüsstől eltérő kék szín 0,018 – 0,057 m/m% mangán tartalomnál jelenik meg (lásd B ábra). Ez a kísérletileg meghatározott intervallum igazolja az 1.g. tézispontban elméletileg kiszámolt 0,035-0,072 m/m% érték helyes voltát.

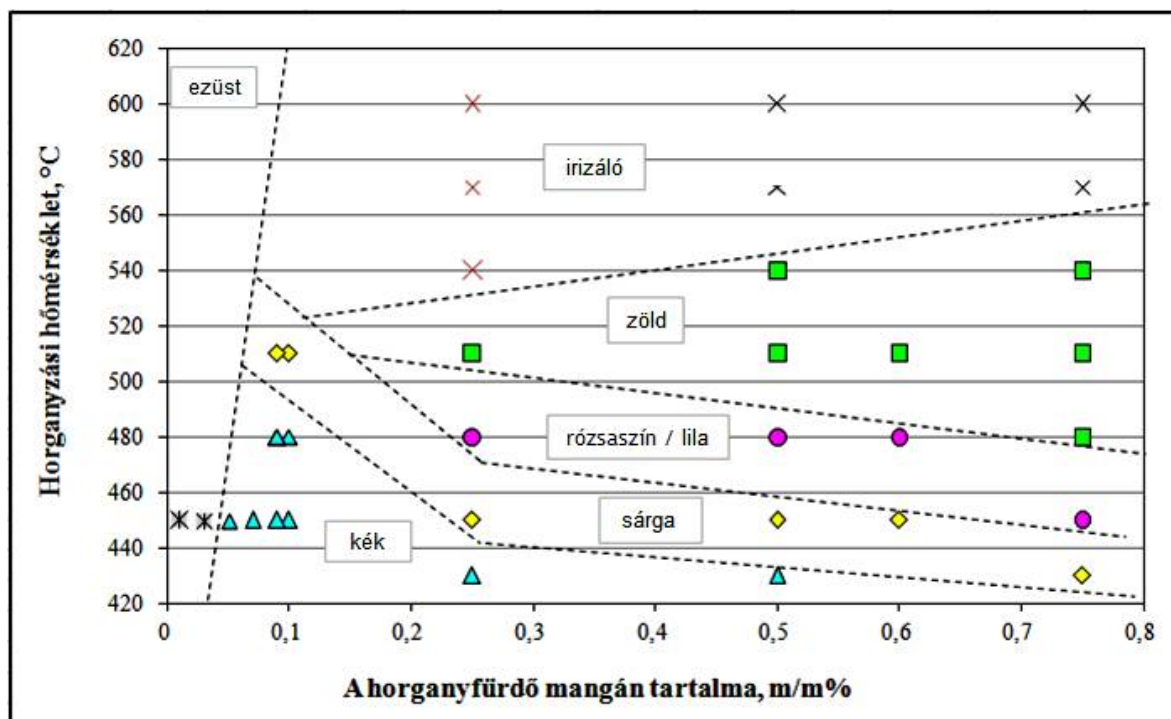


B. ábra: 0,018 – 0,044 – 0,057 m/m% mangán tartalmú horganyfürdőben előállított acéllemezek

2.b. A Mn-koncentráció és a hőmérséklet változásával a B táblázatban látható színeket értem el. Az összefoglaló szín-diagramot a C ábrán mutatom be. Ez a diagram részleteiben eltér a hasonló irodalmi diagramtól.

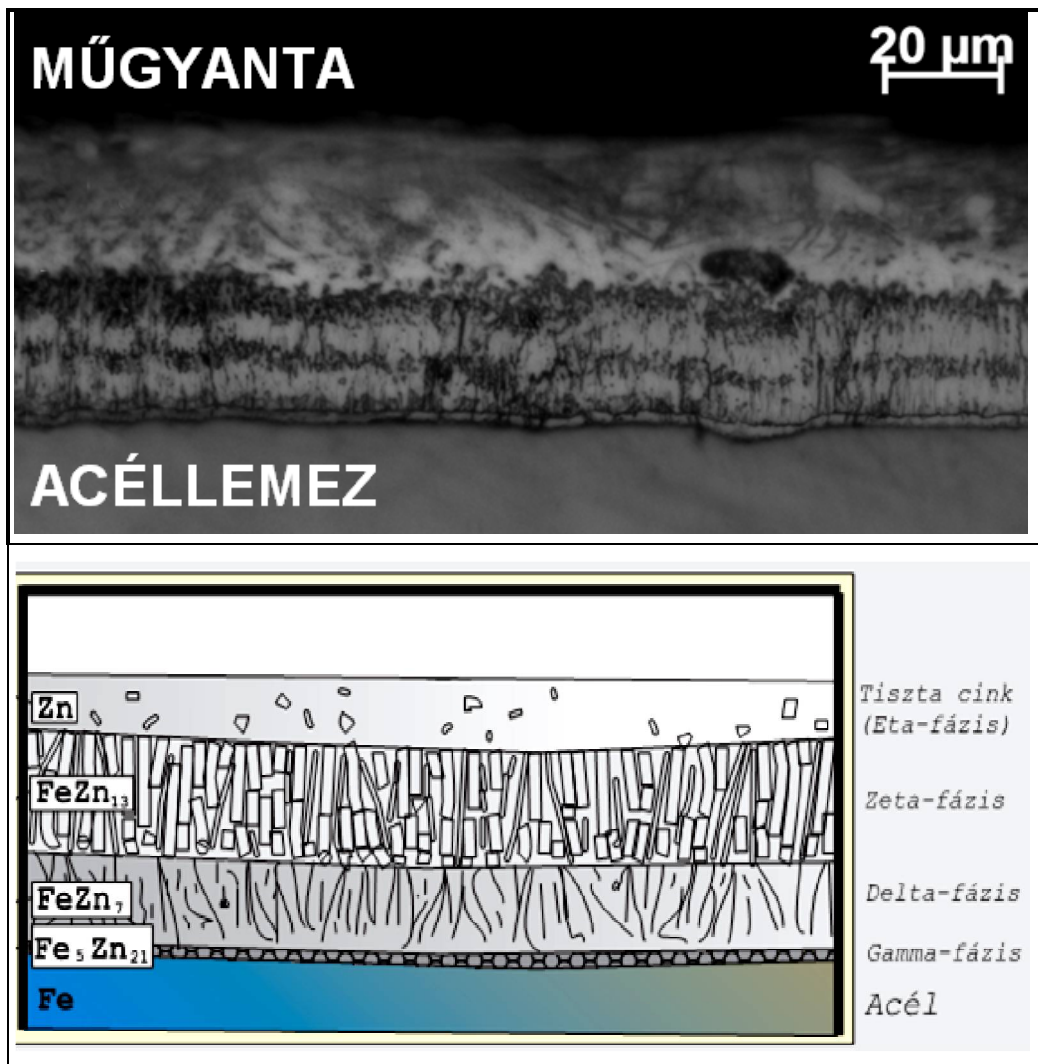
B. táblázat: Az eredményként kapott tűzhorganyzott acéllemezek fényképei különböző mangán koncentráció és hőmérséklet értékeken

		Mangán koncentráció, m/m%				
		0,1	0,25	0,50	0,6	0,75
Horganyzás hőmérséklete, °C	450					
	480					
	510					

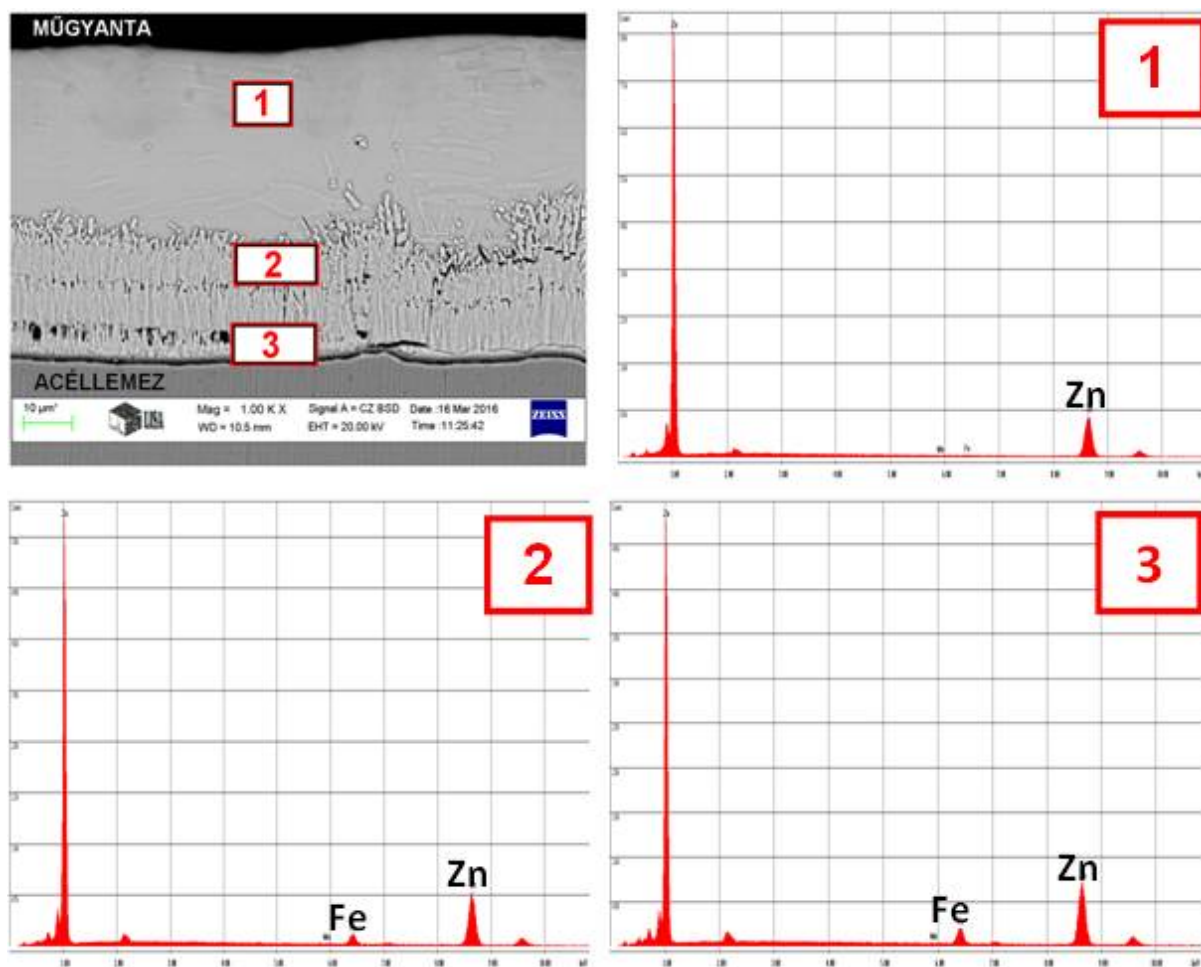


C. ábra: A szín-diagram a hőmérséklet és Mn-koncentráció függvényében

3. A horganyréteg szövetszerkezeti vizsgálatával kimutattam, hogy annak mikroszerkezete gyakorlatilag ugyanolyan, mint a közel tiszta Zn-kel kapott horganyrétegek mikroszerkezete; azt a kis koncentrációban adagolt Mn gyakorlatilag nem változtatta meg (D ábra). A horganyréteg belső (acéloldali) felületén Zn-ben gazdag, vas-tartalmú intermetallikus vegyületeket találunk. A bevonat külső (levegő oldali) rétege Zn-alapú szilárd oldat (E ábra).

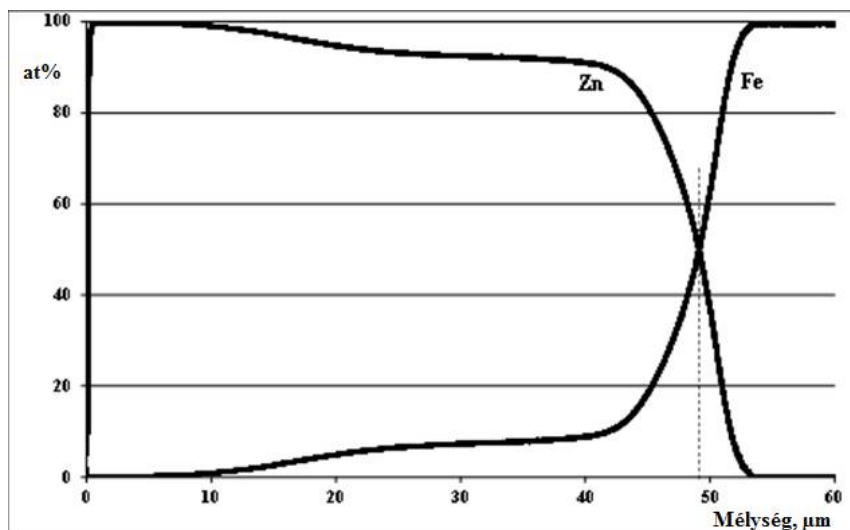


D. ábra: 0,25 m/m% mangán koncentráción, 450 °C-on horganyzott acéllemez keresztmetszetének fénymikroszkópos felvétele, N = 500x (balra); összevetve a szakirodalmi, ötvözetlen horganybevonat szerkezetével (jobbra) [13]



E. ábra: A 0,25 m/m% mangán koncentrációjú, 450 °C-on horganyzott acéllemez keresztmetszetének SEM felvétele, N = 1000x, (mártási idő: 30 s, kihúzási sebesség: 50 mm/s, lemezvastagság: 0,8 mm), valamint a SEM felvételen jelölt három terület mikroszondás összetétel elemzése

4. A színes felületű horganyzott acéllemezekeken végzett GD-OES vizsgálati eredményeim segítségével kimutattam, hogy az acéllemezekhez tapadt Zn-Mn rétegben a fő komponensek a Zn és a vele intermetallikus fázis(oka)t alkotó Fe (F ábra). A Zn-réteg vastagságát a GD-OES spektrumon a Zn koncentráció profiljához tartozó vonal és az Fe koncentráció profiljához tartozó vonal metszéspontjával definiáltam. Megállapítottam, hogy a 430 ... 600 °C hőmérsékleten és a 0 – 0,75 m/m% Mn-tartalom intervallumokban kapott 0,8 mm vastag acél próbadarabokon átlag 50 ± 10 mikrométer vastag réteg van, aminek vastagabb, belső (acél-oldali) részét Zn-ben gazdag Zn-Fe intermetallid(ok) alkotja(ák). Megállapítottam továbbá, hogy a külső felületen a Mn dúsul.

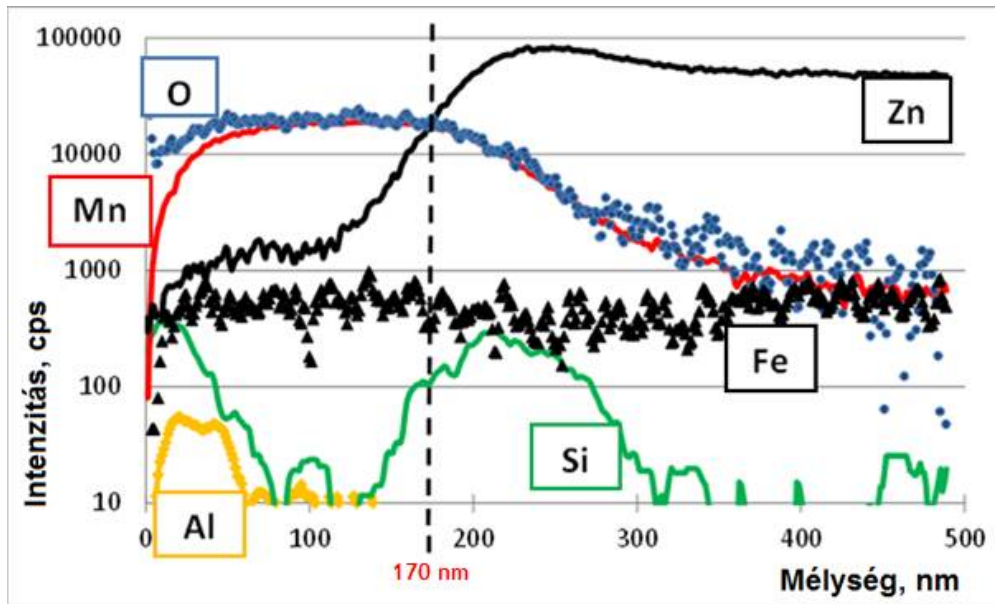


F. ábra. A horganyrétegek egyikéről készült jellemző GD-OES spektrum a két fő elemmel

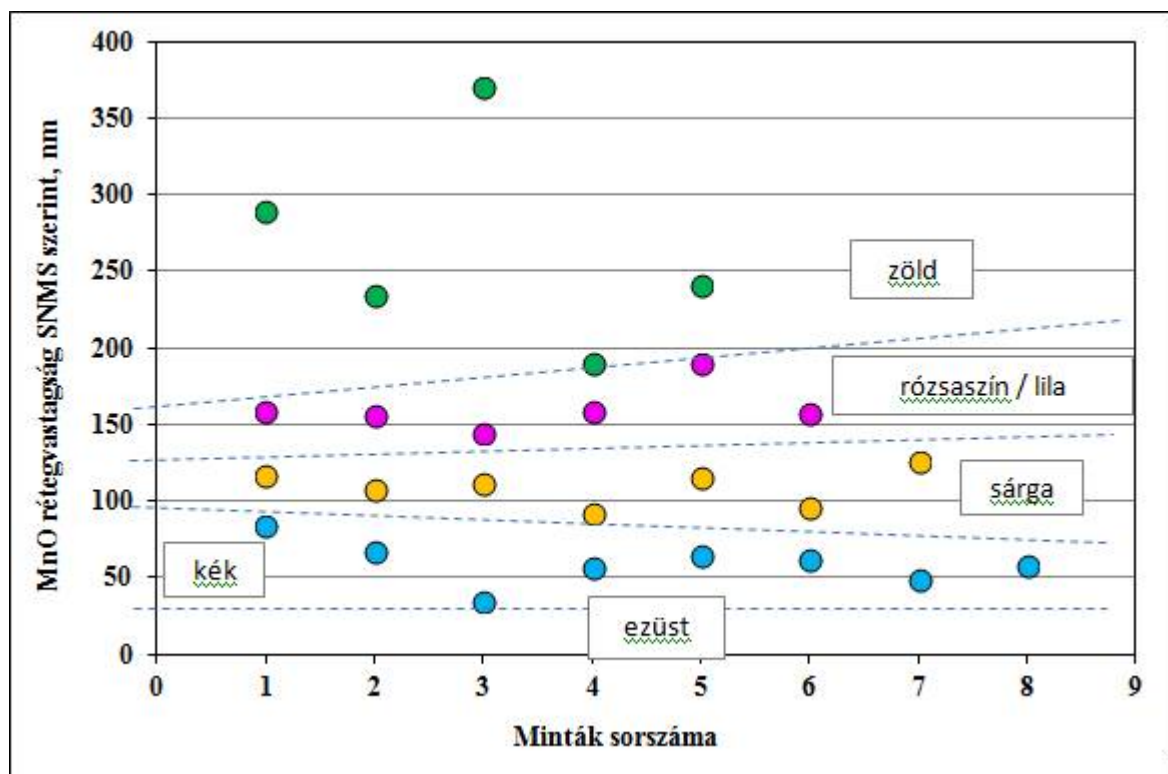
Minta: félüzemi kísérlet, $50 \times 4 \times 250$ mm méretű laposacél, 0,2 m/m% Mn, 450°C,
mártási idő: 5 perc, szín: aranyárga

5. A színes felületű horganyzott acéllemezeken végzett SNMS vizsgálatokkal kimutattam, hogy a Zn-ben gazdag horganyréteg külső felületén a Mn és az O atomok dominálnak (G ábra). Megállapítottam, hogy a legkülső felületet leszámítva a Mn:O mólarány jó közelítéssel 1, ami az MnO sztöchiometriának felel meg, összhangban az 1c elméleti tézisponttal. A legkülső néhány tíz nm vastagságban azonban az Mn:O arány 1-nél kisebbé válik, aminek egyik oka a külső felületen megjelenő, O-ban dúsabb Mn-oxidok jelenléte az 1e tézisponttal összhangban, másik oka pedig a rendszerbe a Zn szennyezőjeként bekerült Al és Si szennyezők jelenléte, melyek szintén az oxigénhez kapcsolódva szegregálódnak a legkülső felületre (lásd 1f tézispont és G ábra). Megállapítottam, hogy nem beszélhetünk tisztán felületi MnO rétegről, sokkal inkább egy olyan komplex felületi oxidrétegről, amelynek legnagyobb része MnO, tartalmaz viszont emellett más sztöchiometriájú mangán-oxidokat, valamint a szennyezőelemek oxidjait is.

A G. ábrán az O (és a vele együtt futó Mn) koncentrácioprofil görbe és a Zn koncentrácioprofil görbe metszéspontjából meghatároztam a külső oxidréteg vastagságát. Az így meghatározott oxidréteg vastagságok jól korreláltak a megjelent színekkel: a 60 ± 14 nm közötti oxidréteg vastagsághoz kék szín, a 109 ± 12 nm közötti oxidréteg vastagsághoz sárga szín, a 161 ± 15 nm közötti oxidréteg vastagsághoz rózsaszín/lila, míg az 265 ± 68 nm közötti oxidréteg vastagsághoz zöld szín tartozik (H. ábra). Ezzel igazoltam, hogy a különböző színeket a különböző vastagságú oxidrétegek okozzák. Az elméletileg számolt A. táblázatban közölt adatokhoz képest a kísérleti adatok eltérését az O-ben gazdag Mn-oxidok és a külső felületen megjelenő SiO_2 és Al_2O_3 jelenléte okozza.



G. ábra. A horganyrétegek egyikéről készült jellemző SNMS spektrum. Függőleges szaggatott vonal: a felületi oxidréteg becsült vastagsága (170 nm)
 Minta: félüzemi kísérlet, 50×50×5 ×60 mm méretű szögacél, 0,2 m/m% Mn, 450°C, mártási idő: 5 perc, szín: rózsaszínes-lilás

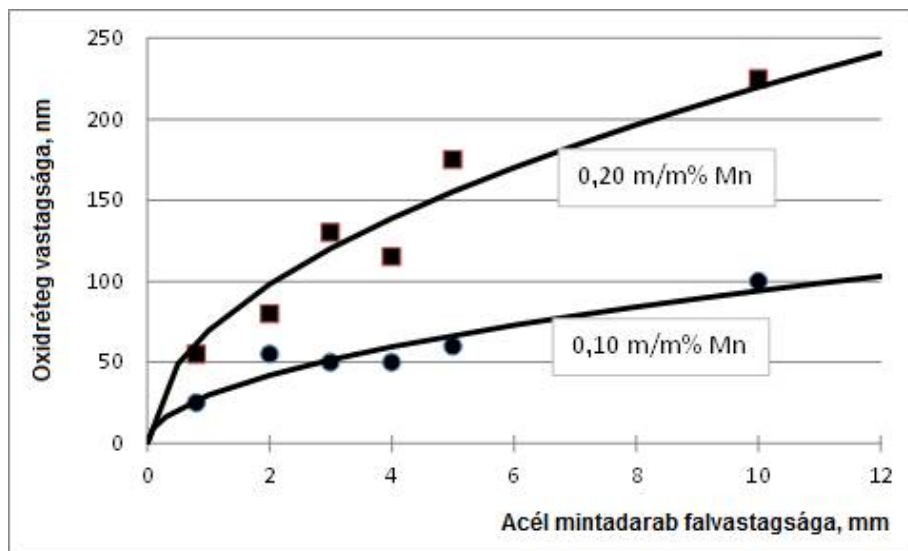


H. ábra: Az SNMS-sel mért felületi oxidréteg vastagság intervallumok, színként elkülönítve

6. A 8-9 kg Zn-Mn olvadékkal végzett laboratóriumi kísérleteimet kiegészítettem 800 kg Zn-Mn olvadékban végzett félüzemi kísérletekkel is, aminek hőmérséklete adott volt és megegyezett az ipari gyakorlattal: 450 °C. Ezekben a félüzemi kísérletekben három mangán koncentrációval (0,1 – 0,15 – 0,2 m/m%) horganyoztam 0,8 mm vastagságú acéllemeztől a 4 mm falvastagságú zártszelvényen keresztül egészen a 30 mm vastagságú acél-kockáig sokféle próbatestet. Az üzemi kísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy a növekvő felületi oxidréteg vastagság nemcsak a horganyfürdő Mn-tartalmának növelésével és a hőmérséklet növelésével növekszik, hanem a horganyzott acéldarabok falvastagságának növekedésével is (I. ábra), amit konstans (450 °C hőmérsékleten) a következő félempirikus egyenlet ír le:

$$d_{oxid} \cong (397 \pm 30) \cdot (C_{Mn(Zn)} - (0.025 \pm 0.010)) \cdot \sqrt{d_{Fe}} \quad (E)$$

ahol d_{MnO} (nm) a teljes felületi oxidréteg vastagsága, d_{Fe} (mm) a horganyzott acéldarab falvastagsága, $C_{Mn(Zn)}$ (m/m %) a Mn tömegszázalékos koncentrációja a Zn olvadékban, 0.025 ± 0.010 m/m% az az empirikus Mn-tartalom a Zn olvadékban, ami alatt a felületen nem jelent meg MnO. Ezen utóbbi érték összhangban van az 1.c tézisponttal, melynek (B) egyenletéből kiszámíthatjuk ezen mennyiség elméleti értékét: $T = 450 \text{ °C} = 723 \text{ K}$ hőmérsékleten $x_{Mn,cr} = 3.68 \cdot 10^{-4}$, ami 0,0309 m/m%-nak felel meg.



I. ábra: Az SNMS-sel mért oxidréteg vastagsága a horganyzott acéldarabok falvastagsága és a Zn-olvadék Mn-tartalmának függvényében függvényében

8. Fenti elméleti és kísérleti megállapítások végeredményeként meghatároztam azon történések menetét, melyek a kísérleteim során spontán követték egymást és a tűzhorganyzott lemezek elszíneződéséhez vezettek. Amikor az acél darabokat a Zn-Mn olvadékba mártottam,

a szilárd/olvadék határfelületen Zn-ben gazdag, Fe-tartalmú intermetallidok keletkeznek; ezt a közismert folyamatot gyakorlatilag nem befolyásolja a Zn olvadékban oldott kis koncentrációjú Mn. Amikor az acél próbadarabot a Zn-Mn olvadékból kihúzom a felületre, akkor ezen intermetallikus vegyületekben gazdag réteghez még egy folyadékfázisú tapadóréteg is tapad a jó nedvesíthetőségnek köszönhetően. Ez az olvadt réteg fokozatosan hűl, majd elérve a likvidusz hőmérsékletet, kristályosodni kezd. A kristályosodás kezdetéig eltelt idő annál hosszabb, minél nagyobb az olvadék hőmérséklete és minél nagyobb az acéldarabok falvastagsága, összhangban a közismert newtoni hűlési törvénnyel. A hűlés során a külső felületen a Zn olvadékban oldott Mn kémiaiilag lecseréli a ZnO réteget MnO réteggé, ami a levegő oxigénjének következtében a legkülső felületen tovább oxidálódik. Szintén legkívül jelennek meg a Zn szennyezőjeként a rendszerbe kerülő Si és Al oxidjai. A felületi oxidréteg a hűlés során fokozatosan vastagszik; végső vastagsága annál nagyobb lesz, minél nagyobb a Zn olvadék Mn-tartalma és minél hosszabb a hűlési idő a likvidusz hőmérséklet eléréséig, azaz minél nagyobb az olvadék hőmérséklete és minél nagyobb az acéldarab hőtartalma, azaz falvastagsága. Az így kialakuló oxidréteg egy átlátszó dielektrikum, aminek törésmutatója nagyobb a levegőénél, de kisebb a cinkénél. Ezért a természetes fény egyik része visszaverődik a réteg külső felületén, másik része megtörik és átjut az oxidrétegen és visszaverődik az oxid/Zn belső határfelületen, majd ezen utóbbi egy része átjut a külső oxid/levegő határfelületen. Ez a fénysugár interferálódik az eredetileg visszaverődött fénysugárral, ezért bizonyos hullámhosszúkat kiolt, vagy felerősít. Amennyiben ezek a kioltott / felerősített hullámhosszok a látható tartományba esnek, a réteget emberi szemmel színesnek látjuk. A kioltott / felerősített színek az oxid vastagságától függenek, így ettől függ a kialakuló szín is. Ezért változik a Zn-Mn olvadékkal kezelt felületű acéldarab színe az oxidréteg vastagságának függvényében, azaz ezért függ a szín a Zn-olvadék Mn-tartalmától, a Zn-Mn olvadék hőmérsékletétől és az acéldarab falvastagságától.

11. Kitekintés

Doktori kutatásaim során sikerült laboratóriumban és üzemi körülmények között is színes tűzhorganyzott acéllemezeket előállítanom Zn-Mn fémolvadékban.

Azt gondolom, hogy eddigi kutatómunkám igazi gyümölcse az lehetne, ha az iparban is “mindennapos” válhatna a színező tűzhorganyzás. Egy korábban íródott, színes tűzhorganyzásról szóló Értekezés kutatásaiban is volt szerencsém részt venni, ahol titán ötvöztetésű horganyfürdőben sikerült elérnünk a különféle színeket a horganybevonatok felszínén. A mangánnak azonban alacsonyabb az ára, mint a titánnak, tehát jó eséllyel terjedhetne el az iparban ez a gazdaságosabb megoldás. Üzemi körülmények között akkor volna megvalósítható a színes tűzhorganyzás, ha egy üzemben több horganyzóád is rendelkezésre állna, megteremtve a lehetőséget a mangán ötvöztetésű horganyfürdő használatára is.

Habár doktori disszertációm témáján már túlmutatnak mindezek, mégis érdemes volna megteremteni ennek a nagyszerű lehetőségek magában rejtő technológiának a gazdasági alapjait is a kutatás-fejlesztési és termelési tevékenységen kívül, a színező tűzhorganyzásra fókuszáló, speciális marketing tevékenységgel. És akkor még nem is gondolkodtunk el azon, hogy a színesen tűzhorganyzott termékek számtalan felhasználási lehetőséggel rendelkeznek a bel- és kültéri építészetben vagy akár a művészetben is...

12. Irodalomjegyzék

- [1] Q.C. Le, J.Z. Cui: Investigation on colorization regularity of coloring hot-dip galvanization processing, Surface Engineering, 2008., Volume 24., Number 1., 57-62. old.
- [2] Chen Jinhong, Lu Jintang, Xu Qiaoyu, Zeng Guangliang, Li Guoxiong, Xie Jun: Mechanism for colouring hot-dip zinc alloy coating, Chinese Science Bulletin, 1996., Volume 41., Number 6., 468-471. old.
- [3] Chen Jinhong, Lu Jintang, Xu Qiaoyu, Kong Gang, Zeng Guangliang, Xie Jun: Study in coloured alloy coatings of hot-dipped Zn-Ti-Ni and Zn-Mn-Cu, Materials Science Research Institute, South China University of Technology, 1997., Volume 25, Number 7., 60-65. old.
- [4] Q.C. Le, J.Z. Cui: The Influence of composition and temperature of bath and after-treatment on coloration in Coloring Hot Dip galvanization, Acta Metallurgica Sinica – English Letters, 1999., Volume 12., Number 5., 1217-1222. old.
- [5] Q.C. Le, J.Z. Cui, H. Chunhong: Optimization of coloring galvanization baths, The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000., Volume 10., Number 3., 388-394. old.
- [6] Q.C. Le, J.Z. Cui: The effect of Mn on coloring hot-dip galvanization, Materials Review, 1999., Volume 13., 63-65. old.
- [7] G.Lévai, M.Godzsák, T.I.Török, J.Hakl, V.Takáts, A.Csik, K.Vad, G.Kaptay: Designing the color of hot-dip galvanized steel sheet through destructive light interference using a Zn-Ti liquid metallic bath, Metallurgical and Materials Transactions A, 2016., Volume 47A, Number 7., 3580-3596. old.
- [8]: Pallas Nagy Lexikona – HTML változat, Cink szócikk,
<http://mek.oszk.hu/00000/00060/html/020/pc002064.html>
- [9] Antal Árpád: 130 év minőség, Magyar Tűzihorganyzók Szövetsége, Jubileumi kiadvány, Dunaújváros, ISBN 978-963-08-2246-6, 2011., 3-31. old.
- [10] Dr. Zorkóczi Béla: Metallográfia és anyagvizsgálat, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, ISBN 963 18 7526 1, 1996., 189-190. old.
- [11] A Zn-Módusz Műszaki, Tanácsadó, Kereskedelmi és Szolgáltató Bt. honlapja:
<http://www.xn-tzihorganyzs-mbb91r.hu/index.php?p=cink>
- [12] Dr. Pék Lajos, Lukács Adorján: Cink a „horgas” fém, Tűzihorganyzás, III.évf. 3.sz, 2004. 10-11. old.
- [13] Magyar Tűzihorganyzók Szövetsége, CD kiadvány: Tűzihorganyzás, 2009.

[14] Antal Árpád: A tűzhorganyzás – Technológia és bevonat (1. rész), Sínek világa, 2013/1. szám, 32-37. old.

[15] Szabadi László PhD értekezés: Többrétegű tűzhorgany bevonatok abráziós kopása, Szent István Egyetem, Gödöllő, 2011.

[16] C. Dulcy, F. Galdon: Recent progress in the process technology of continuous galvanizing lines, GALVATECH'07 (7th International Conference on Galvanising Plate Steel, Osaka, 2007), 23-28. old.

[17] A NAGÉV Cink Kft. honlapja: <http://www.nagev.hu/tuzihorganyzas/bemutatkozas>

[18] Dénes Éva: Folyamatos szalaghorganyzás, Nem publikált cikk, 2009. április

[19] Peter Maass – Peter Peissker: Handbook of Hot-dip Galvanization, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN 978-3-527-32324-1, 2011., 91-124. old.

[20] Dénes Éva: Merre tart a folyamatos szalaghorganyzás napjainkban? ISD Dunaferri Műszaki Gazdasági közlemények, XLVIII. évfolyam, 2. szám (150.) 59-64. old.

[21] A.R. Marder: The metallurgy of zinc-coated steel, Progress in Materials Science 45, 2000., 191 – 271. old.

[22] Brown PJ: The structure of transition metal-zinc alloy systems, Acta Crystall Volume 15, 1962., 608-612. old.

[23] Mackowiak J. Short NR: Metallurgy of galvanized coatings, International Metals Reviews 1979. 1-19. old.

[24] Jordan CE, Marder AR: Fe-Zn phase formation in interstitial-free steels hot-dip galvanized at 450 °C, Part I 0.00wt% Al-Zn baths. Journal of Material Science 1997. Volume 32, 5593-5602. old.

[25] Pacific Foreign Trade weboldala, Hot Dip Galvanizing szócikke: <http://www.hotforgingbolt.com/index.html/technical/86-technical/90-batch-hot-dip-galvanizing.html>

[26] Bastin GF, van Loo FJJ, Rieck GD: A New Compound in the Iron Zinc System, Zeitschrift für Metallkunde 1977. Volume 68., 359-361. old.

[27] Gellings P. J., de Bree E.W., Gierman G.: Synthesis and Characterization of homogeneous Intermetallic Fe-Zn Compounds, Part 2., International Journal of Materials Research Volume 70., 1979., 315-317. old.

- [28] A.R. Marder: Microstructural characterization of zinc coatings, Zinc-based steel coating systems: metallurgy and performance, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, 1990. 55-82. old.
- [29] Harvey. G. J.: Structure and corrosion resistance of zincalume coatings, BHP Tech. Bull. Volume 25(2). 1981., 63-67. old.
- [30] Selverian J. H., Marder A. R., Notis M. R.: The reaction between solid iron and liquid Al-Zn baths. Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 19. 1988, 1193–1203. old.
- [31] C.E. Jordan, A.R. Marder: Morphology development in hot-dip galvanized coatings, Metallurgical and Materials Transactions, 1994. 937-945. old.
- [32] Cominco: Process For The Production Of Coloured Coatings, GB1195904 sz. Brit szabadalom, 1970.
- [33] Tomita, M., Yamamoto, S., Tominaga, C., Nakayama, K.: Coloured zinc coating, GB1243562. sz. Brit szabadalom, 1991.
- [34] Robert W. Smyth, Robert W. Smyth: Process for the production of colored coatings, 3530013 sz. US szabadalom, 1970.
- [35] Robert W S. Gerald P L.: Process for the production of colored coatings 3630792 sz. US szabadalom, 1971.
- [36] 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. old.
- [37] Y. J. Liang: 'Physicochemistry, Beijing, Metallurgy Industry Press, 1982.
- [38] MetalData.info weboldala – Steel Chemical Compositions adatbázis:
<http://www.metaldata.info/reports/Q235B.pdf>
- [39] 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, 2002., Volume 12., Number 5., 862-868. old.
- [40] Yuqing Weng: Ultra-Fine Grained Steels, Metallurgical Industry Press Beijing and Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg, 2009. 184. old.
- [41] Chen Jinhong, Lu Jintang, Xu Qiaoyu, Zeng Guangliang: Colored hot-dip galvanized research, Materials Protection, 1996., Volume 29., Number 7., 4-6. old.

[42] Harmony Steel Pipe Co. Ltd. weboldala

<http://www.xhwmgg.com/english/shownews.asp?id=4928>

[43] Q.C. Le, J.Z. Cui: Optimization of Coloring Galvanization Baths Directed Toward Different Post-Treatment Schedules, *Materials Protection*, 2007., Volume 40. Number 7., 40-44. old.

[44] I.Barin: Thermochemical Properties of Pure Substances, VCh, 1993, in 2 parts

[45] Kaptay György: Anyagegyensúlyok – Makro-, mikro- és nano-méretű rendszerekben, Raszter Nyomda Kft. ISBN 978-963-661-978-7, Miskolc, 2011. 148-149 old., 161-175 old.

[46] Colin J. Smithells: Metals Reference Book, Butterworth & Co. Publishers Ltd. 1976. 605. old.

[47] I. Dimov, D. Nenov, N. Gidikova, A. Mosheva: Ermittlung der Zinkaktivität in flüssigen Mangan- und Eisenlegierungen, *Arch. Eisenhüttenwes.* 48. 1977. Nr.4., 209–210. old.

[48] Edward H. Baker: Thermodynamic activities in the zinc–manganese system at 1250°C, *Zeitschrift für Metallkunde* 71. 1980. 760–762. old.

[49] F.R. deBoer, R.Boom, W.C.M.Mattens, A.R.Miedema: Cohesion in Metals, North-Holland, Amsterdam, 1988.

[50] G.Kaptay: On the tendency of solutions to tend toward ideal solutions at high temperatures, *Metall Mater Trans A*, 2012., Volume 43., 531-543. old.

[51] T.Iida, R.I.L.Guthrie: The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, 1993, 288. old.

[52] G.Kaptay: A unified model for the cohesive enthalpy, critical temperature, surface tension and volume thermal expansion coefficient of liquid metals of bcc, fcc and hcp crystals, *Mater Sci Eng A*, 2008., Volume 495., 19-26. old.

[53] N.A. Toropov, V.C.Barzakovskii, V.V.Lapin, N.N.Kurceva: Diagrammi sostoianiia silikatnich sistem. Nauka, Leningrad, 1969, 806 s.

[54]Slag Atlas, 2nd ed., ed. By VDEh, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995.

[55] Hahn W.C., A. Muan: *Am. J. Sci.* 258 (1960) No. 1. 66-78. old.

- [56] Hed A.Z., D. S. Tannhauser: J. Electrochem. Soc. 114 (1967) No. 4, 314-318. old.
- [57] Schmahl, N., D. F. K. Hennings: Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969) No. 5, 395-399. old.
- [58] Keller, M., R. Dieckmann: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 89 (1985), 1095-1104. old.
- [59] Schneck, H., M. G. Froberg, R. Nünninghoff: Arch. Eisenhüttenwes. 35 (1964) No. 4, 269-277. old.
- [60] Trömmel, G., W. Fix, K. Koch, F. Schaberg: Erzmetall 29 (1976) No. 5, 234-237. old.
- [61] J.Emsley: The Elements - Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [62] G.V. Samsonov (ed.): Fiziko-khimicheskie svoistva okislov - Moskva, Metallurgii, 1978.
- [63] ASM Handbook, Volume 3, Alloy Phase Diagrams, ASM International, 1998. 838. old.
- [64] MTDATA – Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory weboldala: <http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/feti.html>
- [65] Ábrahám György: Optika, Panem –McGraw-Hill, Budapest, ISBN 963 545 144 X, 1998.
- [66] S. Van Gils, P.Mas, E.Stijns, H.Terryn: Surface Coating Technology, 2004., Volume 185., 303-310. old.
- [67] Dunaferri honlap: http://www.dunaferr.hu/documents/hun/acceltermek-ertesites/acceltermek/hidegen_heng.pdf
- [68] Záray Gyula: Az elemanalitika korszerű módszerei, Akadémiai Kiadó, Budapest, ISBN 963 05 8243 0, 2005.
- [69] A „Horiba Jobin Yvon” honlapja, <http://www.jobinyvon.com>, oldal
- [70] R. Kenneth Marcus: Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy, John Wiley and Sons Ltd. England, ISBN 0-471-60699-5, 2003.

- [71] Lakatos Ákos: Diffúzió és diffúzió kontrollált jelenségek vizsgálata fém/félvezető nanorétegekben SNMS technikával. Doktori értekezés, Debreceni Egyetem, 2011.
- [72] Berényi Zoltán: Az ATOMKI SIMS / SNMS berendezésének bemutatása, Debrecen
- [73] Dr. Gácsi Zoltán, Dr. Mertinger Valéria: Fémtan, Műszaki könyvkiadó Kft., Budapest, ISBN 963 16 1680 0, 2000.
- [74] Pozsgai Imre: A pásztázó elektronmikroszkópia és az elektronsugaras mikroanalízis alapjai, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, ISBN 963 463 000 6, 1995.
- [75] Pozsgai Imre: Az analitikai elektronmikroszkópia alapjai, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, ISBN 963 463 005 7, 1996.

13. Saját publikációk a témában

1. Godzsák Melinda, Dr. Lévai Gábor, Dr. Kaptay György: *A színező tűzhorganyzás szakirodalmának áttekintése*, Bányászati és Kohászati Lapok (ISSN: 0005-5670) 150. évfolyam, 2017/1. szám, pp 36-42.

2. Godzsák Melinda, Dr. Lévai Gábor, Dr. Vad Kálmán, Dr. Csík Attila, Dr. Hakl József, Kulcsár Tibor, Dr. Kaptay George: *Hot-dip galvanizing in zinc-manganese bath*, Proceedings of the 4th International Scientific Conference on Advances in Mechanical Engineering (ISCAME 2016), ISBN 978-963-473-944-9, pp 187-194.

3. Melinda Godzsák, Dr. Gábor Lévai, Dr. Kálmán Vad, Dr. Attila Csík, Dr. József Hakl, Dr. George Kaptay: *Coloring hot-dip galvanizing in a Zn-Mn liquid metallic bath*, Junior Euromat 2016, Abstract e-book, Lausanne, Design, Processing, Manufacturing & Recycling, 10-14 July 2016, pp 57-58.

4. G.Lévai, M.Godzsák, T.I.Török, J.Hakl, V.Takáts, A.Csik, K.Vad, G.Kaptay: Designing the color of hot-dip galvanized steel sheet through destructive light interference using a Zn-Ti liquid metallic bath, Metallurgical and Materials Transactions A, 2016., Volume 47A, Number 7., 3580-3596. old. (2014-IF = 1.703)

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 (ISBN-13: 978-3-03785-491-4), Vol. 729., 2013., pp 61-67.

6. Gábor Lévai, Melinda Godzsák, Alfred Ender, Róbert Márkus, Tamás I. Török, University of Miskolc, *Production and Examination of Colour-Galvanized Steel Test Sheets*, XXV. microCAD International Scientific Conference (ISBN 978-963-661-956-5), 31 March – 1 April 2011., pp 13-21.

7. Lévai Gábor, Godzsák Melinda, Alfred Ender, Márkus Róbert, Török Tamás: *Examination of colour-galvanized steel test sheets by GD-OES depth profile analysis spectrometry*, 3. Seminar – Networking between Zinc and Steel, 2011, Ausztria, Leoben, GDMB Heft, Clausthal-Zellerfeld, (ISSN 0720-1877), (ISBN 978-3-940276-35-3), 2011., 125. pp 137-146.

8. Lévai Gábor, Godzsák Melinda, Márkus Róbert, Török Tamás: *Színesorganyzott acél próbalemezek vizsgálata GD-OES mélységprofil-elemző spektrometriával*, Bányászati és Kohászati Lapok (ISSN: 0005-5670) 143. évfolyam, 2010/5. szám, pp 31-34.

Melinda Godzsák, Gábor Lévai, Kálmán Vad, Attila Csík, József Hakl, Tibor Kulcsár, George Kaptay: *Coloring hot-dip galvanizing in zinc-manganese bath between industrial environment* – Bíráló alatt

Melinda Godzsák, Gábor Lévai, Kálmán Vad, Attila Csík, József Hakl, Tibor Kulcsár, George Kaptay: *Hot-dip galvanized colorful steel-sheets in zinc bath alloyed with manganese* – Bíráló alatt

Előadások a témában:

9. Melinda Godzsák, Dr. Gábor Lévai, Dr. Kálmán Vad, Dr. Attila Csík, Dr. József Hakl, Tibor Kulcsár, Dr. George Kaptay: *Hot-dip galvanizing in Zn-Mn bath*, Conference Programme of the 4th International Scientific Conference on Advances in Mechanical Engineering (ISCAME 2016 Debrecen), Session Materials Science and Technology 2.

10. Melinda Godzsák, Dr. Gábor Lévai, Dr. Kálmán Vad, Dr. Attila Csík, Dr. József Hakl, Dr. George Kaptay: *Coloring hot-dip galvanizing in a Zn-Mn liquid metallic bath*, Junior Euromat 2016 Lausanne, Programme, 10-14 July 2016, Design, Processing, Manufacturing & Recycling (Short oral Poster presentation)

11. Godzsák Melinda, Dr. Lévai Gábor, Dr. Kaptay György: *Interferencia vékony filmek kialakítása fémolvadék bevonat komponenseinek szelektív felületi oxidációjával*: MTA Kolloidkémiai Munkabizottsági Ülés, Velence, 2017.06.01-02.

14. Köszönetnyilvánítás

Szeretném köszönetemet kifejezni a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetében Dr. Bánhidi Olivérnek az ICP mérésekért, a Miskolci Egyetem Metallurgiai Intézetének, Kémiai Metallurgia és Felülettechnikai Intézeti Tanszékén Kulcsár Tibornak a GD-OES mérésekért, a Miskolci Egyetem Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetében Kovács Árpádnak és Kissné Dr. Svéda Máriának a scanning elektronmikroszkópos felvételek elkészítéséért, a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszékén Dr. Kristály Ferencnek a röntgendiffrakciós vizsgálatokért, valamint a debreceni Atommagkutató Intézetben Dr. Vad Kálmánnak, Dr. Csík Attilának, Dr. Hakl Józsefnek és Dr. Takáts Viktornak az SNMS vizsgálatokért.

Köszönet illeti a Fémtani- Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet-, valamint a Metallurgiai és Öntészeti Intézet vezetőit és munkatársait, illetve a hozzájuk tartozó Műhelycsarnokok vezetőit és dolgozóit a kísérleteim elvégzéséhez nyújtott háttér biztosításához.

Szeretnék Dr. Lévai Gábornak köszönetet mondani a kísérletek végrehajtásában nyújtott tevékenységéért.

Köszönöm a NAGÉV tűzihorganyzó cégcsoportnak az üzemi kísérlet lehetőségét.

Ez a munka részben a GINOP-2.3.2-15-2016-00027 projektből volt finanszírozva.

15. Mellékletek

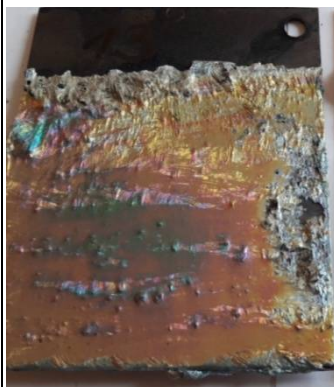
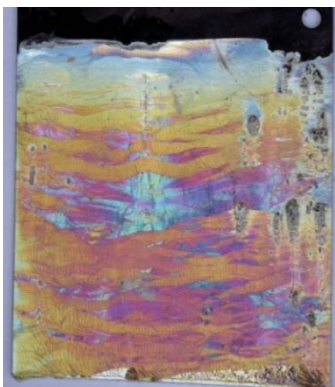
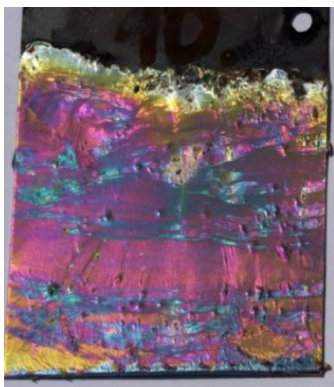
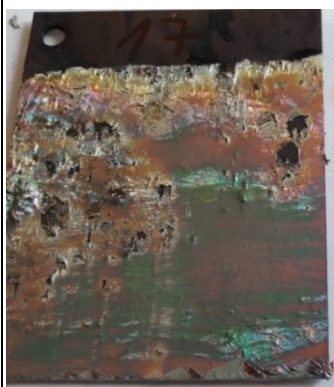
1. számú melléklet

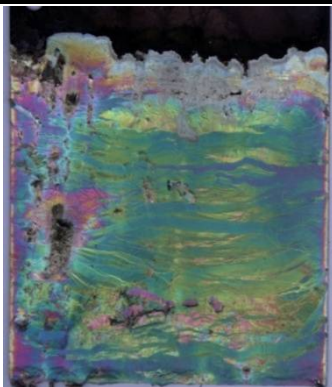
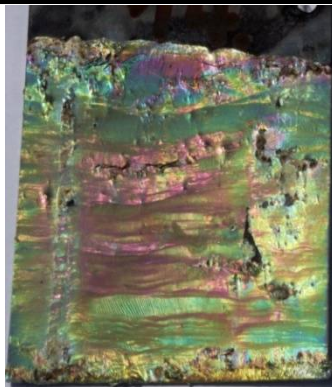
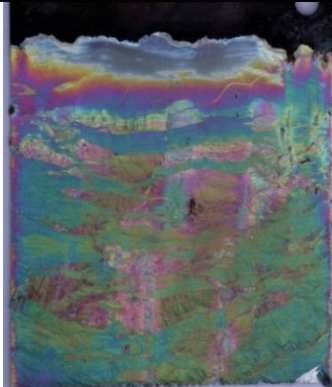
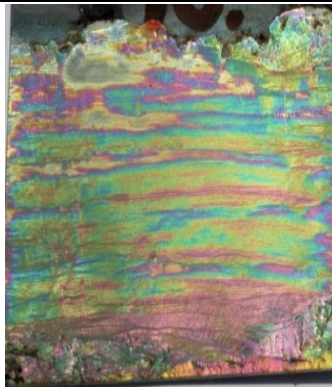
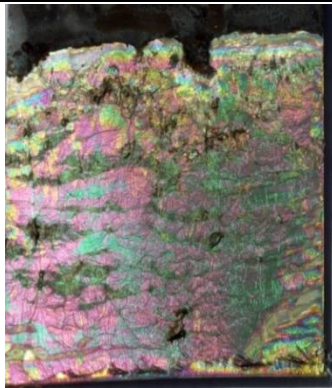
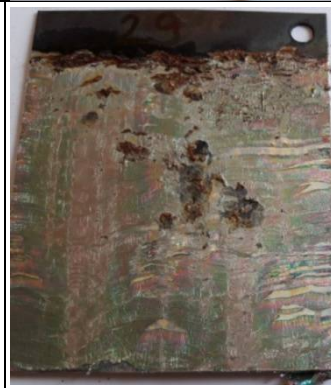
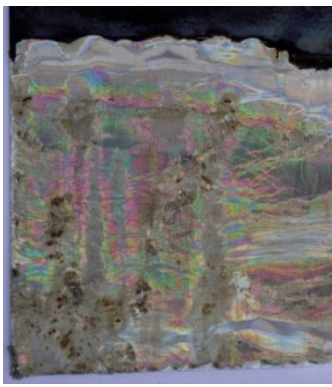
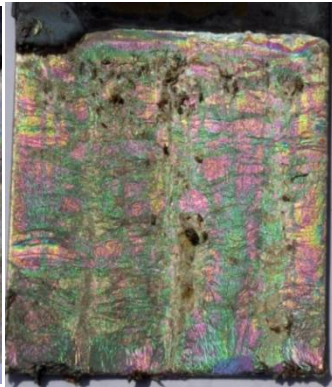
Az üzemi kísérlethez használt acéldarabok összetétele GD-OES elemzés szerint (m/m%)

U-profil		30×15×2×190						
C	P	S	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	Al
0,0765%	0,005%	0,0047%	0,3848%	0,1007%	0,0174%	0,0271%	0,0224%	0,0413%
0,8 mm-es lemez		80×100×0,8						
C	P	S	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	Al
0,01%	0,007%	0,0094%	0,2136%	0,0313%	0,0114%	0,0101%	0,0025%	0,0248%
Zártszelvény		40×20×2 ×250						
C	P	S	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	Al
0,0842%	0,0052%	0,0026%	0,6172%	0,0024%	0,1235%	0,0722%	0,0362%	0,0552%
Zártszelvény		40×40×3 ×250						
C	P	S	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	Al
0,083%	0,0049%	0,001%	0,5754%	0%	0,1183%	0,0724%	0,0356%	0,0539%
Laposacél		50×4 ×250						
C	P	S	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	Al
0,0814%	0,0088%	0,0005%	0,3841%	0,0065%	0,0185%	0,0382%	0,0194%	0,0339%
Laposacél		50×10 ×250						
C	P	S	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	Al
0,0785%	0,0078%	0,0022%	0,4925%	0,0068%	0,0079%	0,008%	0,0104%	0,0395%
Szögacél		50×50×5 ×60						
C	P	S	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	Al
0,0564%	0,0228%	0,0213%	0,6185%	0,2666%	0,4878%	0,1522%	0,1546%	0,002%
Acél pogácsa		ø80 ×30						
C	P	S	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	Al
0,0463%	0,0058%	0,0041%	0,4922%	0,182%	0,2504%	0,1048%	0,1157%	0,0443%
Hosszvarratos cső		ø27×2,5 ×120						
C	P	S	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	Al
0,0591%	0,0067%	0,0043%	0,3997%	0,0104%	0%	0,0249%	0,0063%	0,0342%
Hosszvarratos cső		ø33×3 ×250						
C	P	S	Mn	Si	Cu	Cr	Ni	Al
0,027%	0,003%	0,0012%	0,1844%	0,0018%	0%	0,0159%	0,0122%	0,0319%

2. számú melléklet

A 0,25- 0,5- és 0,75 m/m% mangánt tartalmazó horganyfürdőben előállított acéllemezek vizuális értékelése

		Mangán koncentráció, m/m%		
		0,25	0,50	0,75
Horganyzás hőmérséklete, °C	430			
	450			
	480			

Horganyzás hőmérséklete, °C	510			
	540			
	570			
	600			

3. számú melléklet

Az üzemi kísérletek eredményeként kapott minták színe és felületi minősége az előre tervezett, három különböző koncentráción (Felületi minőség 1-5 skálán, ahol 5: legjobb, 1:legrosszabb)

Minta száma	Mangán koncentráció, m/m%	A minta méretei, mm	Minta tömege, g	Szín	Felületi minőség
1.	0,1	46×4 ×250	373	kék	2
2.		54×4 ×250	443	kék	3
3.		50×10 ×250	1010	sárga	5
4.		50×10 ×250	1001	sárga	5
5.		30×15×2 ×190	151	kék	4
6.		30×15×2 ×250	203	kék	5
7.		40×20×2 ×250	416	kék	2
8.		40×40×3 ×250	858	sárgás kék	3
9.		Ø27×2,5 ×120	190	kék	4
10.		Ø33×3 ×250	592	sárgás kék	5
11.		Ø80 ×30	1182	irizáló, sárga dominál	4
12.		50×50×5 ×60	238	belül sárgás kék, kívül foltokban sárga	5
13.		50×50×5 ×60	242	belül sárgás kék, kívül foltokban sárga	5
14.		80×100×0,8	58	halványkék, másik oldalon foltokban sárga	5
15.		80×100×0,8	58	halványkék, másik oldalon foltokban sárga	5

16.	0,15	46×4 ×250	386	sárgás kék	4
17.		46×4 ×250	382	sárgás kék	5
18.		50×10 ×250	1011	sárgás rózsaszín	5
19.		50×10 ×250	1002	rózsaszínes sárga	5
20.		30×15×2 ×190	148	kék	5
21.		30×15×2 ×250	202	kék	5
22.		40×20×2 ×250	417	sárgás kék	4
23.		40×40×3 ×250	846	kékes sárga	5
24.		Ø27×2,5 ×120	187	halványsárga	5
25.		Ø 33×3 ×250	586	halványsárga	5
26.		Ø80 ×30	1196	irizáló és arany sárga	5
27.		50×50×5 ×60	238	kívül sárgás rózsaszín, belül	5

				mélyebb sárga	
28.		50×50×5 ×60	243	kívül sárgás rózsaszín, belül mélyebb sárga	5
29.		80×100×0,8	57	kék	4
30.		80×100×0,8	57	kék	4

31.	0,2	50×4 ×250	404	arany sárga, irizáló feltapadásokkal	3
32.		50×4 ×250	387	arany sárga, kevesebb irizáló feltapadásokkal	4
33.		55×10 ×250	1087	türkiz kék, rózsaszín és sárga feltapadásokkal	5
34.		50×10 ×250	970	kékes zöld	4
35.		30×15×2 ×190	151	halványsárga	4
36.		30×15×2 ×250	201	halványsárga	4
37.		40×20×2 ×250	416	sárga, foltokban rózsaszínes, lilás	3
38.		40×40×3 ×250	847	rózsaszínes arany sárga	3
39.		Ø27×2,5 ×120	187	arany sárga, rózsaszín feltapadásokkal	4
40.		Ø33×3 ×250	586	rózsaszínes arany sárga	5
41.		50×50×5 ×60	234	kívül irizáló, rózsaszínes-lilás; belül rózsaszínes arany sárga	5
42.		Ø80×30	1216	irizáló	4
43.		80×100×0,8	61	élénkebb kék	4
44.		80×100×0,8	58	élénkebb kék	3

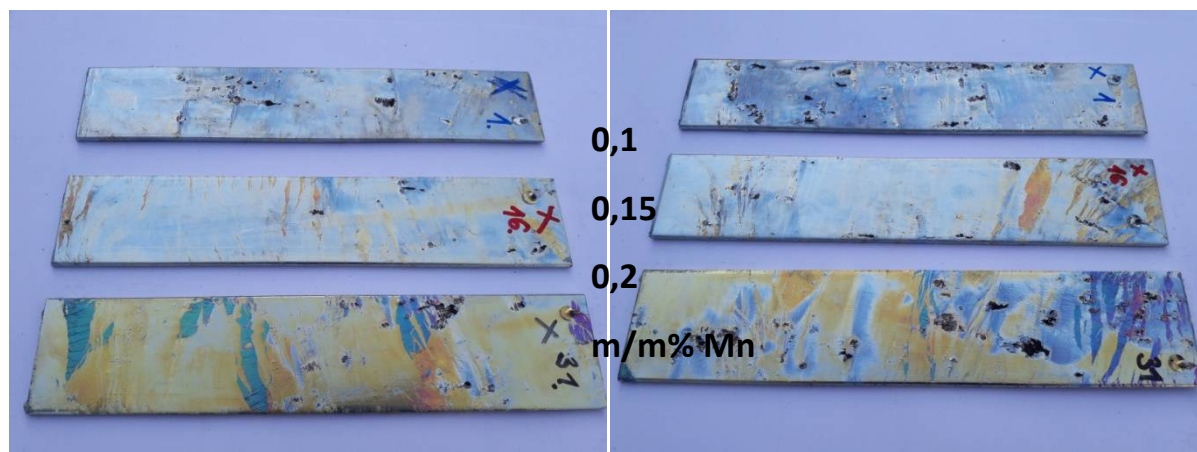
Az üzemi kísérletek eredményeként kapott minták színe és felületi minősége, a legmagasabb mangán koncentráción, a kísérleti terven felül elkészített daraboknál (a felület minőségét az 1. táblázattal megegyezően 1-5. terjedő skálán értékeltem)

Minta száma	Mangán konc., m/m%	A minta méretei, mm	Minta tömege, g	Szín	Felületi minőség
45.	0,2	80×2 ×250	320	sárga	3
46.		62×2 ×250	250	sárga	5
47.		65×2 ×250	266	sárgás kék	5
48.		80×2 ×250	318	sárgás kék	3
49.		86×2 ×250	354	sárgás kék	3
50.		80×2 ×250	318	sárga	4
51.		86×2 ×250	349	kékes sárga, irizáló feltapadásokkal	2
52.		115×2 ×250	472	sárga	3
53.		117×2 ×250	485	egyik oldal: sárgás kék, másik: sárga, kékes-zöldes-rózsaszínes feltapadásokkal	2
54.		114×2 ×250	464	kékes sárga, irizáló foltokkal	3
55.		115×2 ×250	495	kékes sárga, irizáló foltokkal	2
56.		36×6 ×250	440	aranyásárga, rózsaszínes és zöld feltapadásokkal	5
57.		36×6 ×250	438	aranyásárga, rózsaszínes és zöld feltapadásokkal	5
58.		55×4 ×135	242	aranyásárga	5
59.		55×4 ×135	243	aranyásárga	5
60.		55×4 ×135	239	aranyásárga, zöldes feltapadásokkal	5
61.		30×10 ×250	605	zöldes türkizkék	5
62.		30×10 ×250	606	zöldes kék, aranyásárga és rózsaszínes feltapadásokkal	4
63.		30×10 ×250	608	zöldes türkizkék	5
64.		30×10 ×250	590	zöldes türkizkék	5
65.		80×10 ×250	1600	zöldes kék, irizáló	4
66.		80×10 ×250	1595	irizáló	4
67.		80×10 ×250	1598	irizáló	3
68.		80×10 ×250	1603	irizáló	4
69.		90×2 ×220	213	irizáló	5
70.		ø16 ×250	410	zöldes rózsaszín	5
71.		ø17 ×250	415	zöldes rózsaszín, irizáló	5

4. számú melléklet

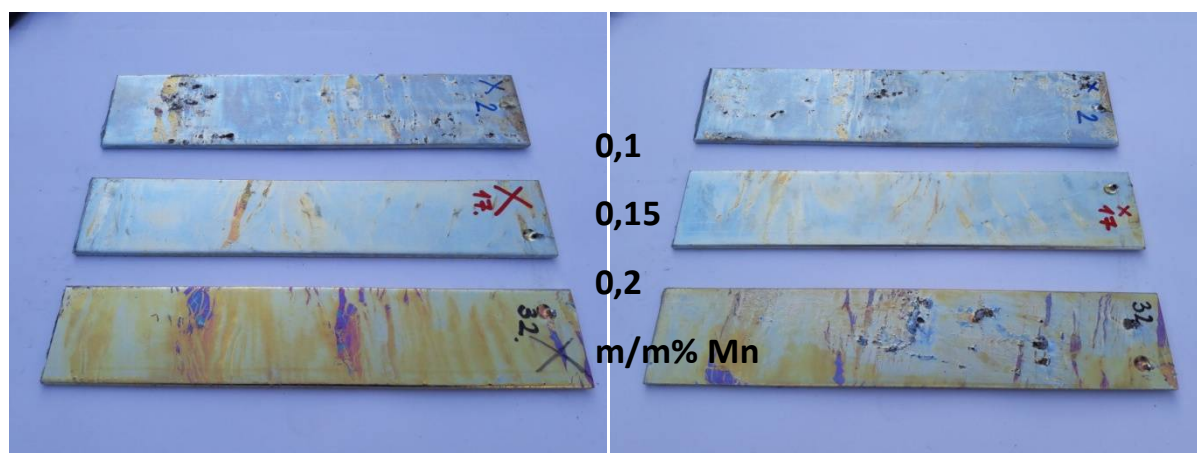
Üzemi kísérleteknél készített darabok szemrevételezése

46×4 ×250 mm méretű laposacél

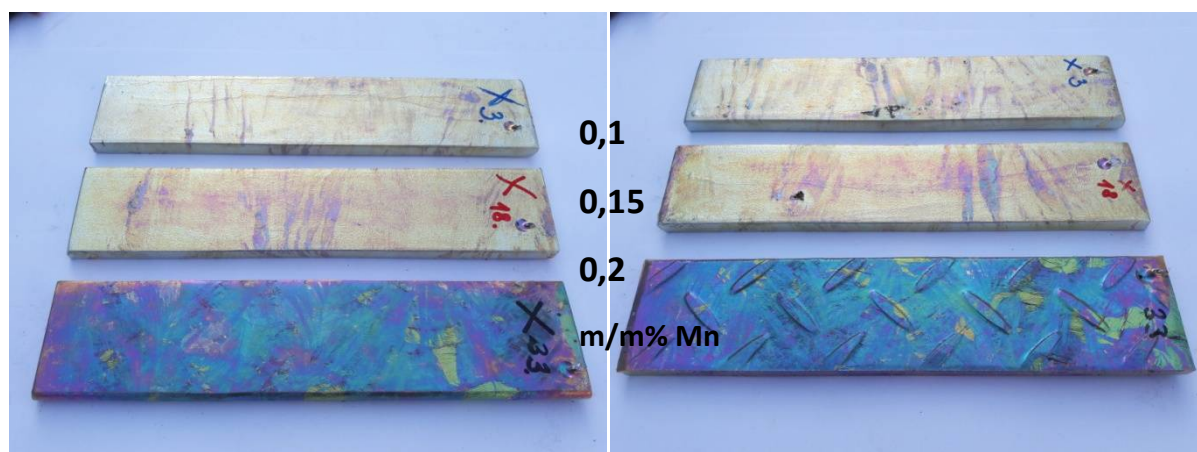


A 46×4 ×250 mm méretű laposacélok mindkét oldala, növekvő mangán tartalmú horganyfürdőben horganyozva

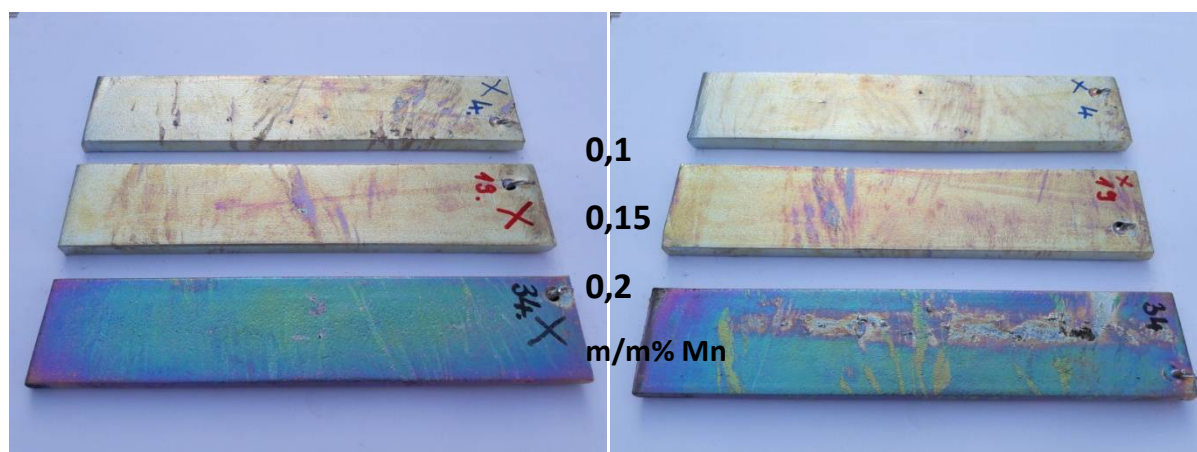
54×4 ×250 mm méretű laposacél



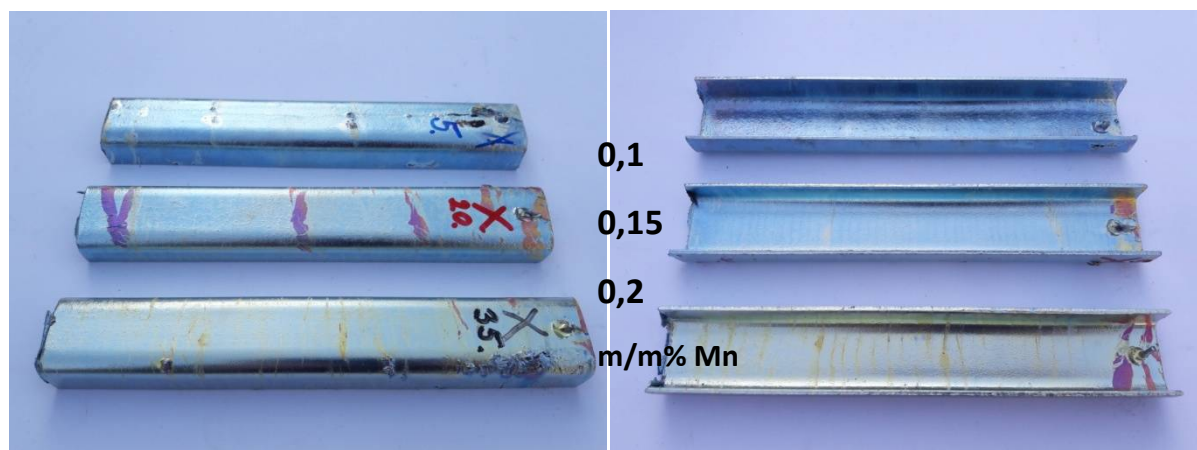
A 54×4 ×250 mm méretű laposacélok mindkét oldala, növekvő mangán tartalmú horganyfürdőben horganyozva

50×10 ×250 mm méretű laposacél

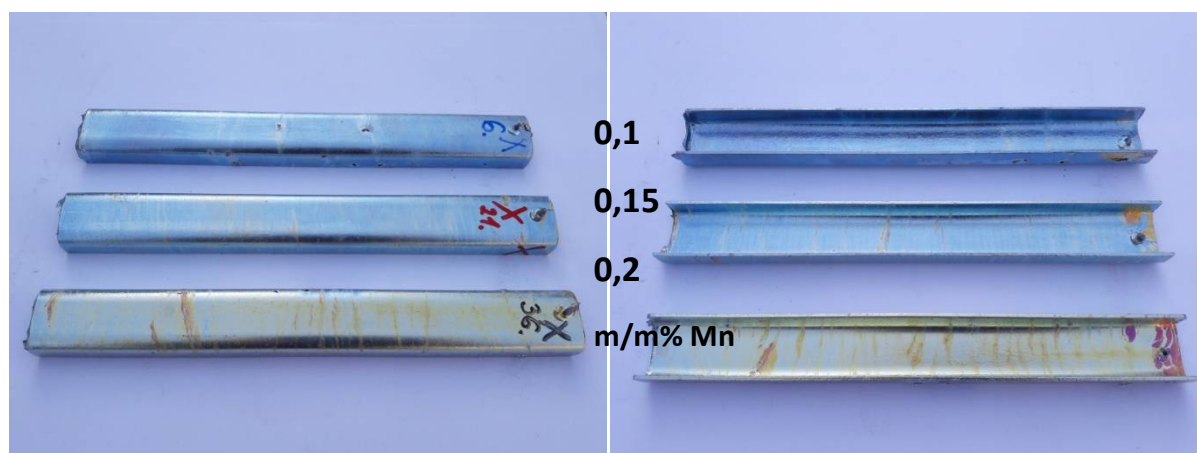
A 50×10 ×250 mm méretű laposacélok mindkét oldala, növekvő mangán tartalmú horganyfürdőben horganyozva

50×10 ×250 mm méretű laposacél

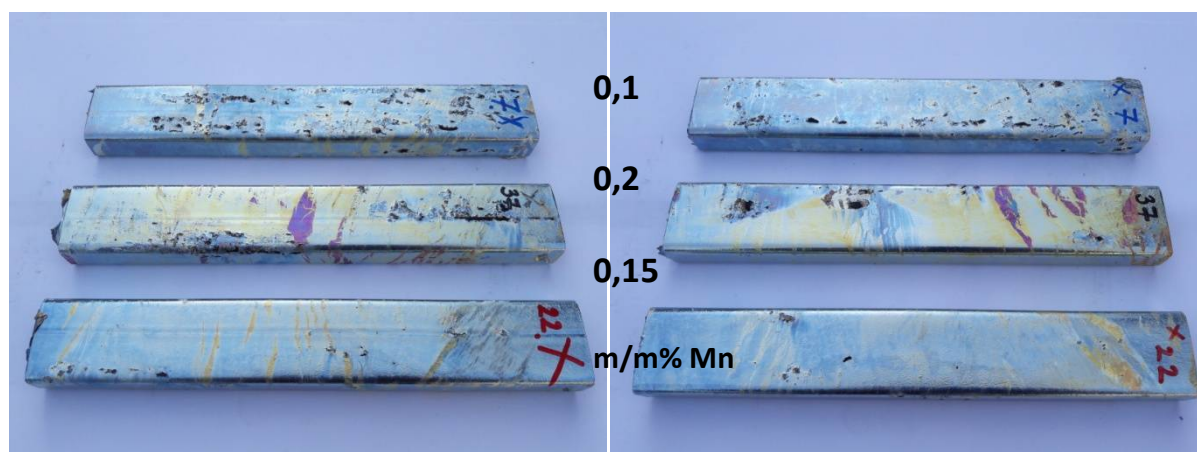
A 50×10 ×250 mm méretű laposacélok mindkét oldala, növekvő mangán tartalmú horganyfürdőben horganyozva

30×15×2 ×190 mm méretű U-profil

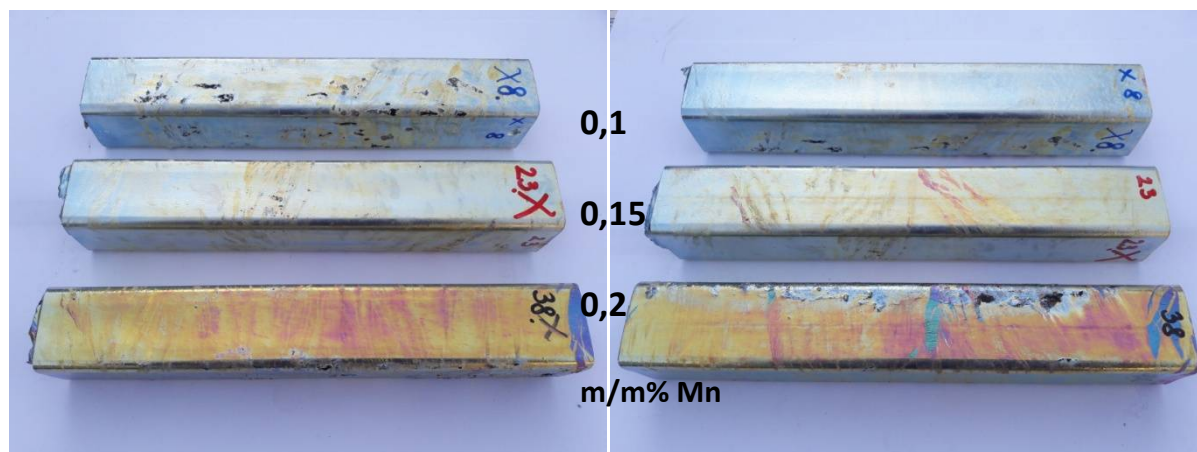
A 30×15×2 ×190 mm méretű U-profilok mindkét oldala, növekvő mangán tartalmú horganyfürdőben horganyozva

30×15×2 ×250 mm méretű U-profil

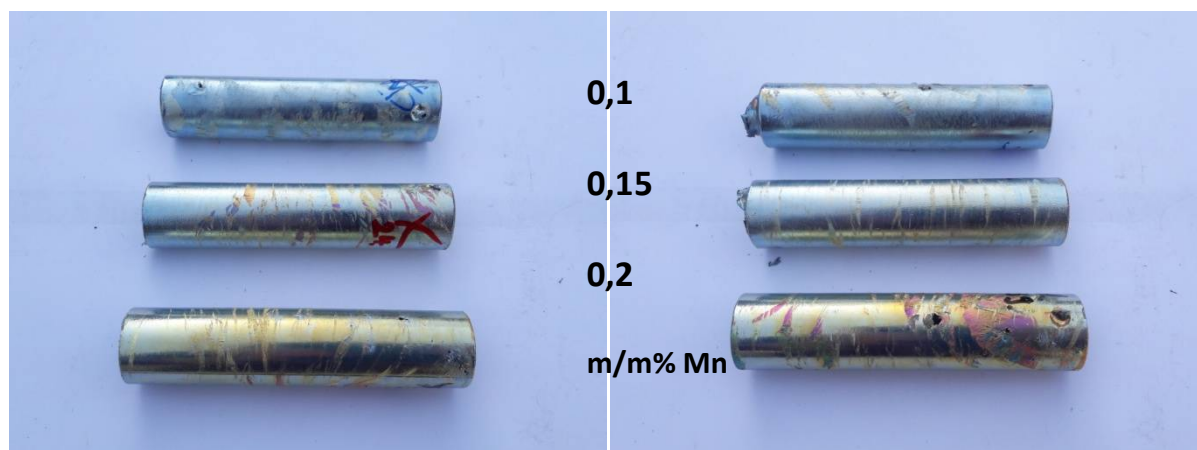
A 30×15×2 ×250 mm méretű U-profilok mindkét oldala, növekvő mangán tartalmú horganyfürdőben horganyozva

40×20×2 ×250 mm méretű zártszelvény

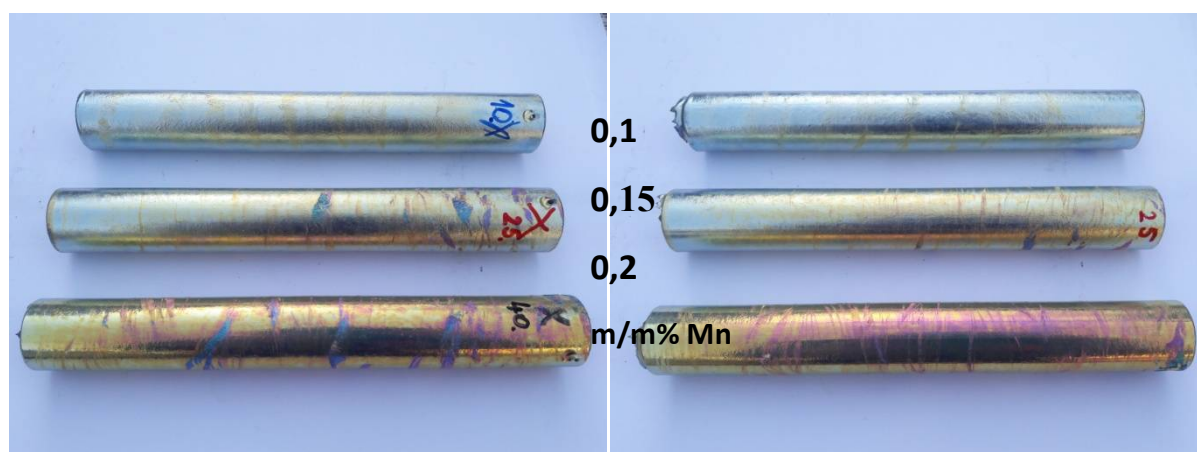
A 40×20×2 ×250 mm méretű zártszelvények mindkét oldala

40×40×3 ×250 mm méretű zártszelvény

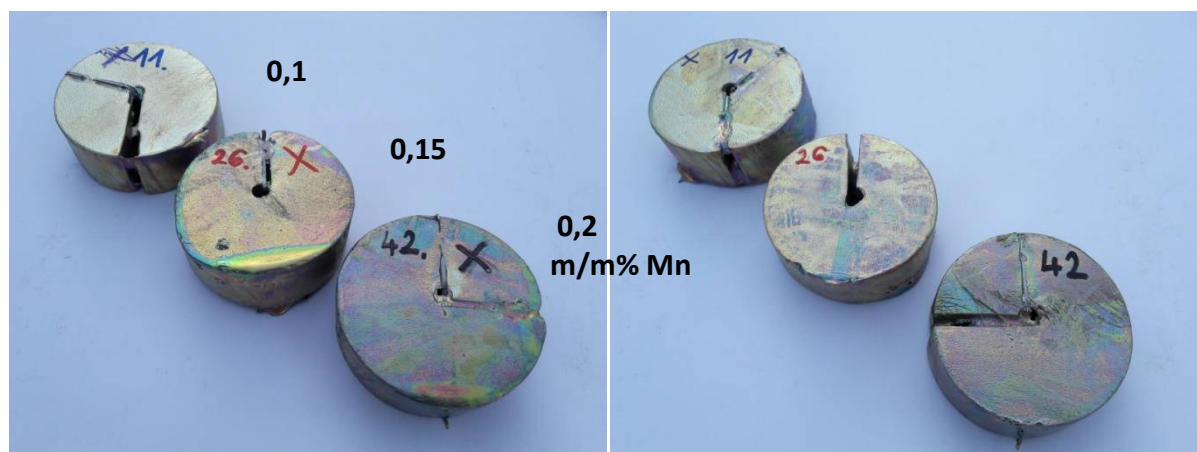
A 40×40×3 ×250 mm méretű zártszelvények mindkét oldala, növekvő mangán tartalmú horganyfürdőben horganyozva

ø27×2,5 ×120 mm méretű belső varratos acél cső

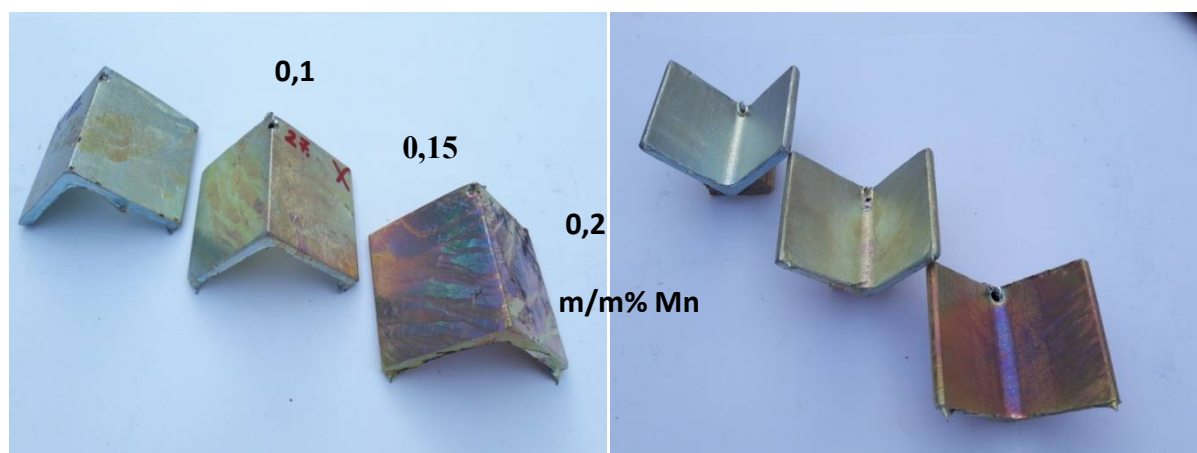
Az ø27×2,5 ×120 mm méretű belső varratos csövek mindkét oldala, növekvő mangán tartalmú horganyfürdőben horganyozva

ø33×3 ×250 mm méretű belső varratos cső

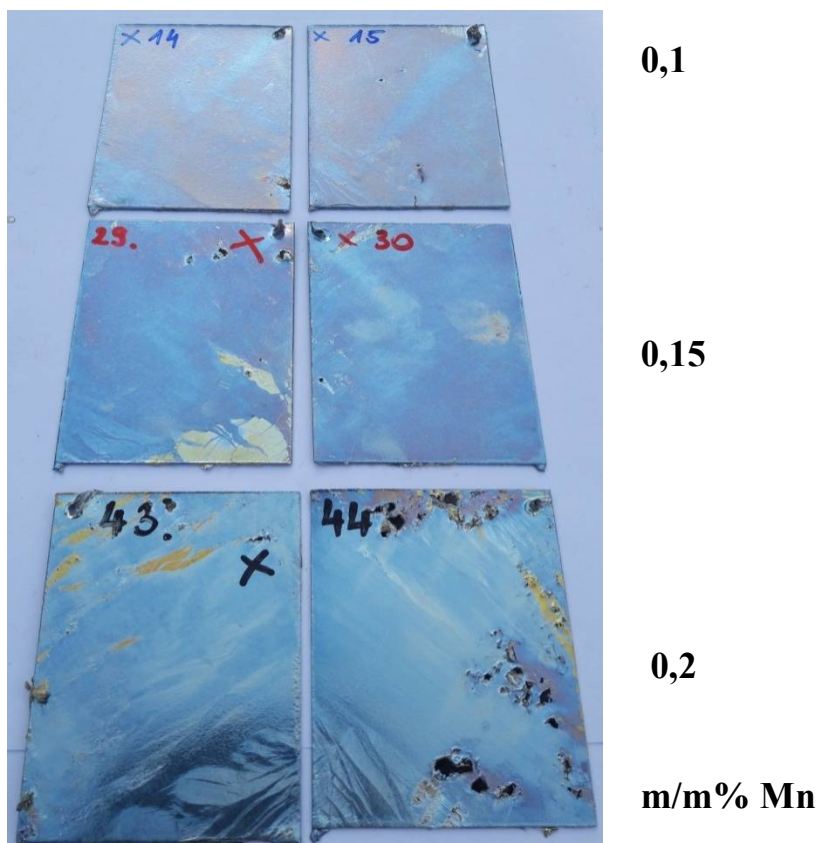
Az ø33×3 ×250 mm méretű belső varratos csövek mindkét oldala, növekvő mangán tartalmú horganyfürdőben horganyozva

ø80 ×30 mm méretű acél „pogácsák”

A ø80 ×30 mm méretű acél „pogácsák” mindkét oldala, növekvő mangán tartalmú horganyfürdőben horganyozva

50×50×5 ×60 mm méretű szögacél és 80×100×0,8 mm méretű acéllemez

A 50×50×5 ×60 mm méretű szögacélok mindkét oldala, növekvő mangán tartalmú horganyfürdőben horganyozva



A 80×100×0,8 mm méretű acéllemezek, növekvő mangán tartalmú horganyfürdőben horganyozva

16. Táblázatok és ábrák jegyzéke

Szám	Táblázat címe	Old.
1.	Q235B acél összetétele m/m%-ban ([38] alapján saját szerkesztés)	6.
2.	08A1 acél összetétele m/m%-ban ([40] alapján saját szerkesztés)	10.
3.	Q215B acél összetétele m/m%-ban ([42] alapján saját szerkesztés)	11.
4.	Zn-Ti-Ni és a Zn-Mn-Cu összetételű horganyfürdőben horganyzott acéllemezek előállítási paraméterei és színei ([2] alapján saját szerkesztés és fordítás)	12.
5.	Le, Cui és Chunhong [5] által használt horganyfürdő összetételek m/m%-ban	14.
6.	A Le, Cui és Chunhong által használt horganyzási paraméterek és számított értékek ([5] alapján saját szerkesztés és fordítás)	15.
7.	Le és Cui által használt horganyfürdők összetétele m/m%-ban ([43] alapján saját szerkesztés)	17.
8.	Oxidok képződési Gibbs energiái ($\Delta_f G_i^\circ$, kJ/mol) [44] és Mn-móltörtjei	21.
9.	A Zn olvadékban oldott Mn aktivitási tényezője végtelen híg oldatban, az (1b) egyenlettel számolva	24.
10.	A tiszta Zn olvadékon tiszta ZnO fázis megjelenéséhez szükséges minimális oxigén parciális gáznyomás (bar), a (2c) egyenlettel és a 8. táblázat adataival számolva	25.
11.	A Zn olvadékban oldott kritikus Mn-móltört, ami az adott mangán-oxid fázis megjelenéséhez szükséges (a 3c egyenlettel számítva)	25.
12.	Különböző mangán-oxidok disszociációs hőmérsékletei az irodalom és a saját számítás szerint a vizsgált hőmérséklet tartományban	29.
13.	A 21. ábrán bemutatott színek keletkezéséhez tartozó MnO rétegvastagságok	38.
14.	A (21) egyenlettel számolt elemek várható oxid rétegvastagságai (a moláris térfogat [62] adatai alapján saját számítás) 60 μm horganyréteget feltételezve (lásd 19. táblázat utolsó két sora)	41.
15.	Az előző ábrán bemutatott színek keletkezéséhez tartozó SiO_2 rétegvastagságok; a SiO_2 réteg 62 nm vastagságtól ad szint	43.
16.	Az előző ábrán bemutatott színek keletkezéséhez tartozó Al_2O_3 rétegvastagságok; az Al_2O_3 réteg 54 nm vastagságtól ad szint	43.
17.	Az előző ábrán bemutatott színek keletkezéséhez tartozó B_2O_3 rétegvastagságok; a B_2O_3 réteg 64 nm vastagságtól ad szint	44.
18.	A színező tűzihorganyzáshoz használt SHG anyagminőségű cink összetétele m/m%-ban, ICP mérés alapján ($< 0,0001$ m/m%: Co, Cr, Fe, Mg, Mo, Ni, P, Ti, V)	47.

19.	Az ötvözési kísérlethez használt elektrolit mangán szennyezői m/m%-ban, ICP-mérés alapján (< 0,0001 m/m%: Cd, Ti,V)	48.
20.	A DC04 (St14) acéllemez kémiai összetétele (m/m%) [67]	48.
21.	Az előkísérletek során kapott minták paraméterei	57.
22.	Az előkísérletekkel előállított acéllemezek GD-OES mélységprofil elemzése	60.
23.	Kísérleti feltételek és eredmények ötvözetlen és változó mangán tartalmú horganyfürdőben	61.
24.	Színező tűzhorganyzott 0,8 mm vastagságú acéllemezeken különböző mangán koncentráción (0,1-, 0,25-, 0,5-, 0,6-, 0,75 m/m%) valamint különböző hőmérsékleten (450-, 480-, 510 °C) horganyozva (további fotók a 2. számú mellékletben)	62.
25.	A különböző vastagságú darabok felületén kialakult színek sorrendje	76.
26.	Az SNMS mélységprofil elemzésre került próbadarabok előállítási paraméterei	76.

Szám	Ábra címe	Old.
1.	A (szakaszos) színező tűzhorganyzás folyamata Le és társai szerint [39]	7.
2.	Zn-Mn horganyfürdőben horganyzott acéllemezeken kialakuló színek levegőn hűtés esetén ([1] alapján saját szerkesztés és fordítás)	8.
3.	Hűlési sebesség hatása a kialakuló szín mélységére ([6] alapján saját szerk. és ford.)	10.
4.	A színek megjelenésének magyarázata Le és Cui cikkében ([6] alapján saját szerkesztés és fordítás)	11.
5.	Zn-Ti-Ni (a) és Zn-Mn-Cu (b) horganyfürdőben horganyzott lemezek AES vizsgálata ([2] alapján saját szerkesztés és fordítás)	12.
6.	A horganyzásra kerülő acéllemez hőmérsékletének változása horganyzás közben ([5] alapján saját szerkesztés és fordítás)	14.
7.	A Zn-Mn fázisdiagram [46]	22.
8.	A Mn-Zn olvadékban mért Zn-aktivitások [47] alapján számolt kölcsönhatási energia értékek koncentrációfüggése 1573 K-en	23.

9.	A (3c) egyenlet adataiból számított kritikus mangán móltörtek logaritmusa a hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázolva (11. táblázat, 2. sor)	26.
10.	A ZnO-MnO binér rendszer egy része, amin azt látjuk, hogy a tervezett kísérleti hőmérsékleteken a ZnO-nak nagyon kicsi az oldhatósága az MnO-ban, illetve komplex oxid vegyület a rendszerben nem képződik ([53] alapján saját szerkesztés)	27.
11.	A Mn-O fázisdiagram [54], ahol a szaggatott vonalak az O ₂ parciális nyomás 10-es alapú logaritmusát jelölik	28.
12.	A (6c) egyenlet szerint kialakuló egyensúlyi parciális oxigén nyomás a hőmérséklet reciprokának függvényében három különböző reakcióra	29.
13.	Az Mn-O fázisdiagram általam szerkesztett alacsony hőmérsékletű tartománya levegő atmoszférán (0,21 bar O ₂ parciális nyomás mellett), a 11. ábra és a 12. táblázat alapján	30.
14.	A Zn-Mn / levegő határfelületen kialakuló oxidok elméleti sematikus ábrázolása: $x_{Mn} < x_{Mn, krit}$, (4) egyenlet szerint, az acéllemez borító, mangánnal ötvözött horganyréteg felszínén cink-oxid van, mangán-oxid nincs	30.
15.	A Zn-Mn/ levegő határfelületen kialakuló oxidok elméleti sematikus ábrázolása: $x_{Mn} > x_{Mn, krit}$, (4) egyenlet szerint és $T < 444$ °C, az acéllemez borító, mangánnal ötvözött horganyréteg felszínéről eltűnik a ZnO, és 4 különböző sztöchiometriájú mangán-oxid jelenik meg	31.
16.	A Zn-Mn/ levegő határfelületen kialakuló oxidok elméleti sematikus ábrázolása: $x_{Mn} > x_{Mn, krit}$, (4) egyenlet szerint és 444 °C < $T < 898$ °C, az acéllemez borító, mangánnal ötvözött horganyréteg felszínén 3 különböző sztöchiometriájú mangán-oxid jelenik meg	31.
17.	A Zn-Mn/ levegő határfelületen kialakuló oxidok elméleti sematikus ábrázolása: $x_{Mn} > x_{Mn, krit}$, (4) egyenlet szerint és 898 °C < $T < 1510$ °C, az acéllemez borító, mangánnal ötvözött horganyréteg felszínén 2 különböző sztöchiometriájú mangán-oxid keletkezik	32.
18.	A Zn-Mn olvadék / levegő határfelületen kialakuló oxidok elméleti sematikus ábrázolása, a kinetika figyelembevételével, a (4) egyenlet szerint. A domináns oxidfázis az MnO lesz, a többi mangán-oxid vastagsága várhatóan elhanyagolható lesz	32.
19.	A maximális mangán-oxid rétegvastagság a mangán koncentráció függvényében 30-, 60 µm horganyréteg esetén, 450 °C-on, a (7c) egyenlettel számolva; a görbék a kritikus mangán móltörtnek ($x_{Mn, cr} = 0,000348$) megfelelő mangán koncentrációnál ($c_{Mn, cr} = 0,0292$ m/m%) metszik az x-tengelyt	34.

20.	Fe-Mn kétalkotós egyensúlyi fázisdiagram [63]	35.
21.	A (8a-8b) egyenletekkel számolt maximálisan erősített („max”) és a kioltott („ki”) hullámhosszok függése az MnO réteg vastagságától (a számok a „min” és „max” értékek mellett az m paraméter értékei). A baloldali színskála a fény látható hullámhosszában érzékelhető színek, a felső színskála a képződő MnO réteg vastagságától függő színek	37.
22.	A színkeverés háromszög-diagramja [65]	37.
23.	Saját szerkesztésű mangán-oxid redukciós diagram	39.
24.	A (8a-b) egyenletekkel számolt maximálisan erősített és a kioltott hullámhosszok függése a SiO ₂ réteg vastagságától	42.
25.	A (8a-b) egyenletekkel számolt maximálisan erősített és a kioltott hullámhosszok függése az Al ₂ O ₃ réteg vastagságától	43.
26.	A (8a-b) egyenletekkel számolt maximálisan erősített és a kioltott hullámhosszok függése az B ₂ O ₃ réteg vastagságától	44.
27.	A felületi oxidréteg szerkezet maximális horganyréteg vastagság (60 µm) és 0,1 m/m% mangán ötvözöttség esetén, végtelen hűtési idő mellett, figyelembe véve a cink szennyezőinek hatását (18. táblázat)	45.
28.	Elektrolit mangán lapkák oldalai – a) érdekesebb (első) felület, b) hátoldal	47.
29.	A saját, általam továbbfejlesztett laboratóriumi horganyzó berendezés főbb egységei: 1. Ellenállás fűtésű olvasztókemence, 2. Mozgatószerkezet a minta beengedéséhez és kiemeléséhez, 3. Mintabefogó, 4. Hőelem közvetlenül az olvadékban, 5. Tápegység a mozgatómotorhoz, 6. Ellenállás fűtésű hőkezelő kemence az utólagos hőntartáshoz	49.
30.	A horganyfürdő mangán- és vas tartalmának alakulása a színező horganyzás során	51.
31.	A kísérleti horganyzókad behelyezve a nagy kádba, valamint kiemelve	52.
32.	A mangán beötvözése az új ötvözási módszerrel	53.
33.	A horganyzásra előkészített darabok szárítás közben és bemártás előtt	54.
34.	0,0041 m/m% mangán tartalmú, 450°C-os horganyfürdőben előállított – párhuzamos – mintalemezek	58.
35.	0,018 m/m% mangán tartalmú, 450°C-os horganyfürdőben előállított – párhuzamos – mintalemezek	58.
36.	0,044 m/m% mangán tartalmú, 450°C-os horganyfürdőben előállított – párhuzamos – mintalemezek	58.

37.	0,058 m/m% mangán tartalmú, 450°C-os horganyfürdőben előállított – párhuzamos – mintalemezek	59.
38.	0,071 m/m% mangán tartalmú, 450°C-os horganyfürdőben előállított – párhuzamos – mintalemezek	59.
39.	A mangán koncentráció és a horganyzási hőmérséklet együttes hatása a kialakuló színekre 0,8 mm vastag acéllemezek horganyzása során (irizáló: szivárványos, vegyes szín)	63.
40.	0,25 m/m% mangán koncentráción, 450 °C-on horganyzott acéllemez keresztmetszetének fénymikroszkópos felvétele, N = 500x (balra); összevetve a szakirodalmi, ötvözetlen horganybevonat szerkezetével (jobbra) [13]	64.
41.	A 0,25 m/m% mangán koncentráción, 450 °C-on horganyzott acéllemez keresztmetszetének SEM felvétele, N = 1000x, (mártási idő: 30 s, kihúzási sebesség: 50 mm/s, lemezvastagság: 0,8 mm), valamint a SEM felvételen jelölt három terület mikroszondás összetétel elemzése	65.
42.	A 0,5 m/m% mangán koncentráción, 450°C-on horganyzott (sárga színű) acéllemez röntgendiffraktogramja	66.
43.	A 0,6 m/m% mangán koncentráción, 510°C-on horganyzott (zöld színű) acéllemez röntgendiffraktogramja	66.
44.	A 0,5 m/m% mangán koncentráción, 450°C-on horganyzott (sárga színű) acéllemez SNMS mélységprofilja	67.
45.	A 0,6 m/m% mangán koncentráción, 450°C-on horganyzott (zöld színű) acéllemez SNMS mélységprofilja	67.
46.	A 0,25 m/m% mangánt tartalmazó horganyfürdőben, 510 °C-on előállított 0,8 mm vastag acéllemez teljes (balra) és kinagyított (jobbra) mennyiségi GD-OES mélységprofilja	68.
47.	Mn-O + Zn görbék metszéspontjából való MnO rétegvastagság meghatározás Minta: félüzemi kísérlet, 50×50×5 ×60 mm méretű szögacél, 0,2 m/m% Mn, 450°C, mártási idő: 5 perc, szín: rózsaszínes-lilás	69.
48.	Érintők behúzásának módszerével történő MnO rétegvastagság meghatározás Minta: félüzemi kísérlet, 50×50×5 ×60 mm méretű szögacél, 0,2 m/m% Mn, 450°C, mártási idő: 5 perc, szín: rózsaszínes-lilás	70.
49.	430 - 540 °C között, 0,1 – 0,75 m/m% közötti mangán koncentrációjú horganyfürdőben színesen horganyzott acél próbadarabok horganybevonatán képződött felületi oxidfilm szín- és rétegvastagság eredményei SNMS-sel mérve	72.
50.	A mangán- és vas tartalom alakulása az üzemi kísérlet során	74.

51.	A három különböző mangán koncentráción horganyzott darabok összesítő fotói	75.
52.	Az SNMS-sel mért teljes felületi oxidréteg vastagsága a falvastagság függvényében	78.
53.	0,2 m/m% mangánt tartalmazó horganyfürdőben előállított, 2 mm falvastagságú U-profil SNMS mélységprofiljából meghatározott Mn/O arány	78.