

■ 5. ábra. Az AlMg₂ minta TEM-képe (bal) és EDS-spektruma (jobb) 2 perces hipofoszfitos és tejsavas előkezelést követően (öblítés utáni)

Az újszerű felület-előkezelő eljárás hatékonyságát mutattuk be a jelen tanulmányban. A felületvizsgálati módszerekkel sikerült bizonyítani, hogy az előkezelést követő vizes öblítés alkalmazása nem előnyös, mivel a felületre adszorbeálódott foszfor nagy része az öblítéssel lemosódik a felületről.

A kémiai nikkelfoszfor bevonatképzés megkezdése közvetlenül az adott előkezelés után nem befolyásolja károsan a kémiai nikkelfürdő élettartamát és hatékonyságát, mivel az utóbbi az előkezelő fürdő vegyi összetevőit oldott formában tartalmazza, és ezeken kívül még egyéb adalékokat is tartalmaz.

Az XPS-vizsgálatok során foszforvegyületeket azonosítottunk a Ni-P bevonat tömbi rétegeiben (elemi foszfor és foszfidok) és a legkülső felületén,

ahol a Ni-P bevonat foszfortartalma kis mértékben korrodált (foszfor-oxid, foszfát) a levegőn tartózkodás alatt.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Ezúton szeretnénk megköszönni dr. Hegman Norbertnek az elvégzett TEM-, SEM-, EDX-vizsgálatokat.

Irodalom

[1] B. W. Donald (revised): ASM Handbook, Vol. 5., Surface Engineering,

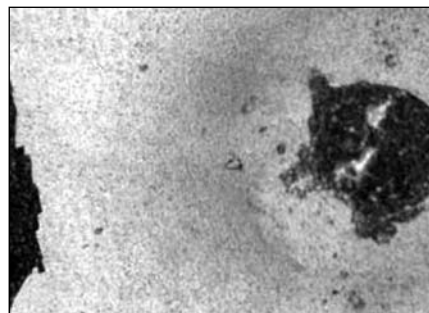
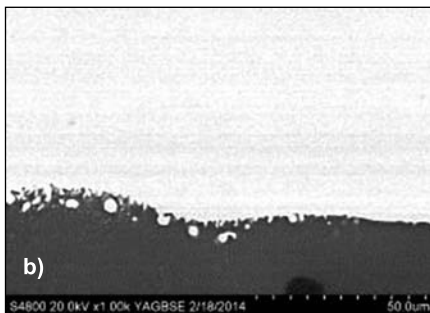
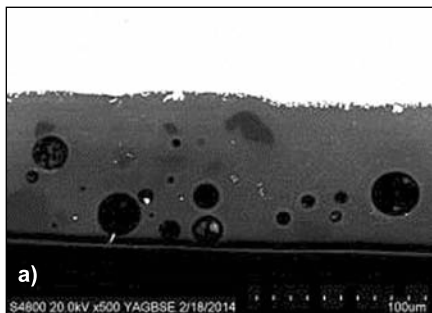
ASM International (1994) p. 290–30-8.

- [2] Takács D., Sziráki L., Török T. I., Korróziós figyelő, XLV./3., 2005. p.11–19.
- [3] Török T. I., Surface treatment and modification, Department of Metallurgical and Foundry Engineering, Miskolc, 2007.
- [4] Kövér L., Varga D., Csery I., Tóth J., Tókesi K.: Surface and Interface Analysis 19 (1992/ 9)
- [5] J. Vegh: EWA: The spectrum evaluation program for XPS/UPS, ECASIA 95. 6th Eur. Conf. on Appl. of Surf. Interface Anal., Montreux, Switzerland, October 9–13, 1995. eds.: H. J. Mathieu, B. Reihl, D. Briggs., Chichester, etc., John Wiley and Sons (1996) p. 679–682.
- [6] J. Tóth, Gy. Molnár, D. Varga, I. Csery, L. Kövér, J. Kiss, I. Gál, A. Nagy, A. Domonyi, Zs. Kertész, J. Mosolygó, G. Tarr, G. Pető, I. Szabó, Y. Ould-Metidji, B. Gruzza, L. Bideux, V. Matolin, A. Sulyok, M. Menyhárd: 9th Eur. Conf. on Appl. of Surf. and Interface Anal. (ECASIA-2001), Avignon, France, 30 Sept.–5 Oct., 2001
- [7] C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, Jr. J. R. Rumble: Nist X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.4, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 2003; <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [8] Practical Surface Analysis 2nd ed., Vol. 1, AES and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Eds.: D. Briggs, M. P. Seah; John Wiley & Sons Ltd. Chichester, etc. (1990)

LASSÚ GÁBOR – SVÉDA MÁRIA – TÖRÖK TAMÁS

Az acél-tűzzománc kötéseösség és az átmeneti réteg vizsgálata változó égetési idő függvényében

A zománc-acél határfelület vizsgálatára, jellemzésére használt technikák hagyományosan a pásztázó (SEM: Scanning Electron Microscope) és a transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM: Transmission Electron Microscope) vizsgálatok, valamint az ezekhez kapcsolt röntgen elemanalitikai eszközök. A minta előkészítése nehézkes, valamint az elemanalízis ezeknél a módszereknél nem terjed ki a könnyű elemekre. Ezért jelen cikkben az említett technikákon kívül a ködfénykissüléses gerjesztést alkalmazó optikai emissziós spektrometriás (GD-OES: Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) mélységprofil-elemzési technikát is használjuk a korlátok kiküszöbölésére. Tesszük ezt azért, hogy a könnyű elemek viselkedését és azok hatását a kötésre is tanulmányozni tudjuk. Tapadás /mikrostruktúra/ minőségi mélységprofil eredményeket mutatunk be párhuzamosan, és értelmezzük azokat a változó égetési idők függvényében, a folyamatok mélyebb megértése céljából. Az eddigi zománc-acél határfelületi vizsgálatokat folytatjuk, kibővítjük a rendelkezésünkre álló vizsgálótechnika lehetőségeinek felhasználásával.



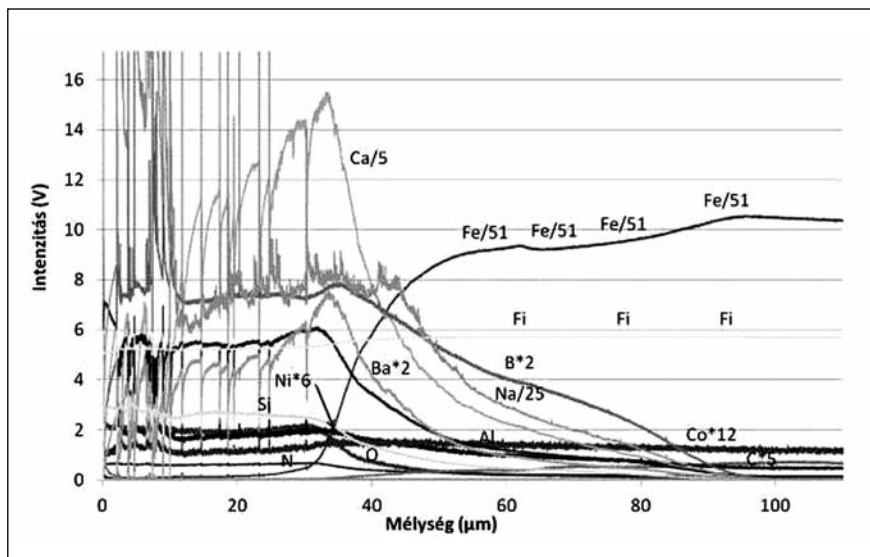
■ **2. ábra.** SEM keresztmetszeti felvételek az 1. minta átmeneti rétegeről
a: 500× BSE, b: 1000× BSE

■ **3. ábra.** Az 1 percig égetett minta tapadása: 5-ös fokozat

sok információ. Ezt a hiányt próbáljuk pótolni az alábbi mérési eredményekkel a GD-OES-technika segítségével, kibővíve keresztcsiszolatokról készült SEM-felvételekkel és tapadásvizsgálati eredményekkel, hogy a morfológia, elemi összetétel-változások a mélység függvényében, és ezek hatása a tapadóképességre egy helyen komplexen tanulmányozhatóvá váljon.

A 2 a és b ábrán látható, hogy a tipikus, átmeneti rétegre jellemző fogazott struktúra itt nem figyelhető meg olyan módon és mértékben, mint azt mások dokumentálták a teljesen kiegészített mintáknál [3]. A szubsztrát felületének durvulása sem számottevő mértékű. De a beoldódott „szigetek” jól láthatóak, ezek a szigetek az szubsztráttól teljesen elvált anyagrézsek, az árnyalatuk hasonló, tehát az összetételük is hasonló kell hogy legyen.

A 3. ábrán látható az 1 percig égetett minta tapadásvizsgálati eredménye, ami az 5 fokozatú skálából 5-tel, a legrosszabb fokozattal értékelhető [2]. A deformálódott területekről, a konkrét behatolási területen kívül, teljesen levált a bevonat. A felület szürkés, matt színű lett, mivel teljesen



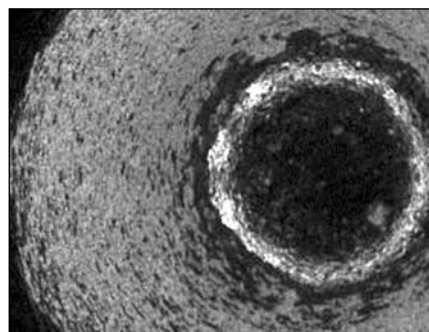
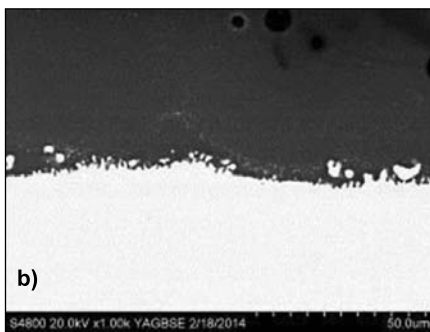
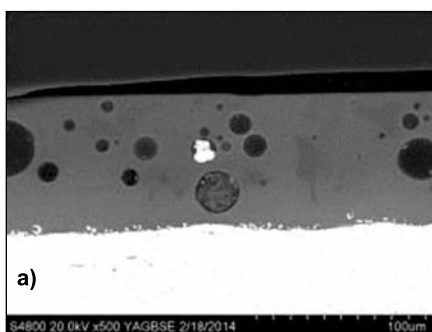
■ **4. ábra.** GD-OES minőségi mélységprofil az 1. mintáról, a zománc felől az alaplmezbe haladva

előtűnik az oxidálódott, kissé érde-
sebbé vált alapfém.

Egy GD-OES minőségi mélységprofil esetében a vízszintes tengelyen a krátermélység (esetleg a mérési idő) a függőleges tengelyen pedig az intenzitás értékek olvashatóak. Az ábrákon az X/5 és X*5 jelölések azt jelentik, hogy a mért intenzitások a *-jel utáni számmal való szorzásával, illetve a /-jel mögött álló számmal

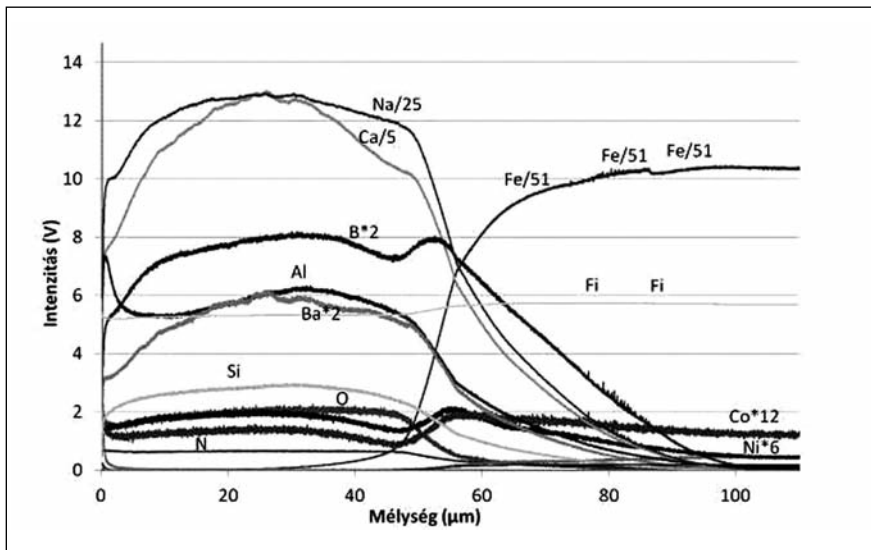
való osztásával manipuláltuk az eredményeket a könnyebb áttekinthetőség érdekében (4. ábra).

A GD-OES vizsgálat eredmények kiértékelését zavarja, hogy a mért intenzitások ennél a mintánál a zománc oldalán nagymértékben ingadoznak. Ennek oka lehet a sok gázbuborék, a túlságosan pórusos szerkezet. Ettől a zavaró tényezőtől függetlenül az elemek intenzitás-lefutásuk

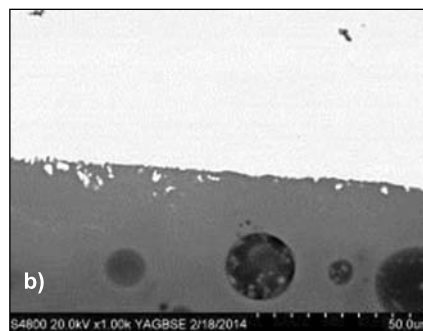
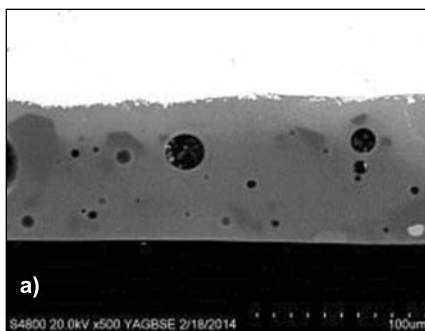


■ **5. ábra.** SEM keresztmetszeti felvételek a 2. minta átmeneti rétegeről
a: 500× BSE, b: 1000× BSE

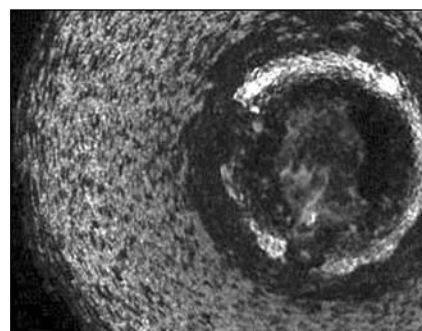
■ **6. ábra.** A 2 percig égetett minta tapadása: 4-es fokozat



■ 7. ábra. GD-OES minőségi mélységprofil a 2 percig égetett mintáról, a zománc felől az alaplemezbe haladva



■ 8. ábra. SEM keresztmetszeti felvételek a 3 percig égetett minta átmeneti rétegeről a: 500× BSE, b: 1000× BSE

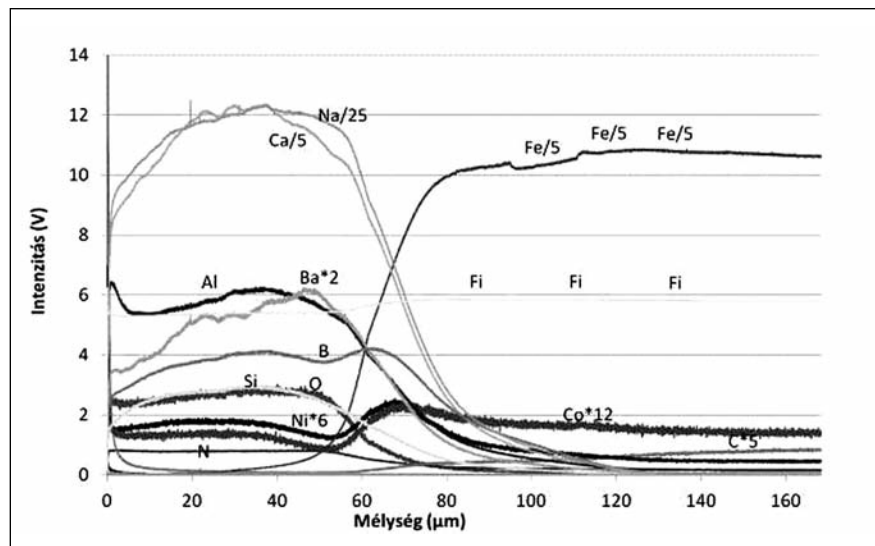


■ 9. ábra. A 3 percig égetett minta tapadása: 3-as fokozat

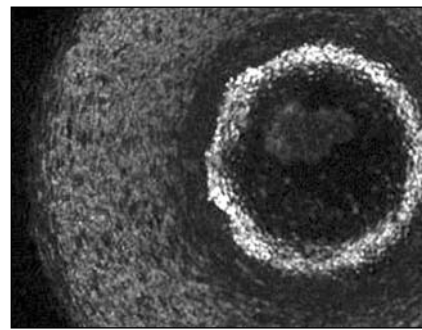
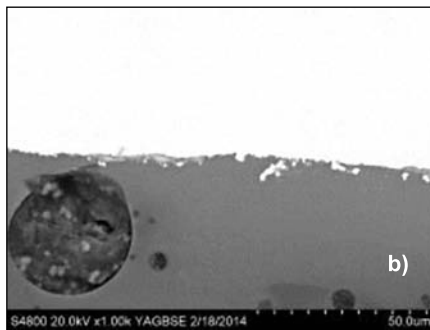
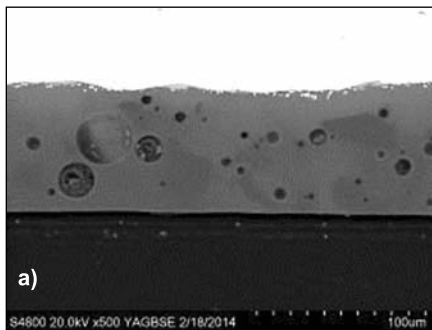
szerint csoportosíthatóak. A Ca, Ba, B intenzitásában a határfelület közelében helyi maximum észlelhető, és ezen elemek a hordozó acél (szubsztrát) anyagával együtt kiporlasztódva, befe-

lé haladva, széles mélységterületen érik el a minimális értéket a többi zománcalkotóval együtt. A zománcalkotók intenzitás-csökkenésének kezdeti pontja és a teljes lecsengés között-

részre bontható: az acél szubsztráthoz közeli részben többségében amorf fém (néhol tűszerű dendritok is észlelhetőek) és üvegesedett kerámia található; a zománc felőli rész pedig ennek ellenkezője: többségében üvegesedett kerámia, de emellett amorf fém részek is észlelhetőek benne. A beoldódás elkezdődött (szigetek megjelenése), de az ötvöződés, vegyületképződés nem. Ezt az is jelzi, hogy az ún. kötőoxidok nem jelentkeznek eltérő mennyiségben a határfelület közelében (lásd a Ni és Co intenzitás-lefutásokat a 4. ábrán). A lokális maximumok (Ca, Ba, B), az oxigén- és a Si-jel magas szintje mellett képződnek, következésképpen oxidos, szilikát kerámia struktúrájú a határfelületi kapcsolódó réteg.



■ 10. ábra. GD-OES minőségi mélységprofil a 3 percig égetett mintáról, a zománc felől az alaplemezbe haladva



■ 11. ábra. SEM keresztmetszeti felvételek a 4 percig égetett minta átmeneti rétegéről a: 500× BSE, b: 1000× BSE

■ 12. ábra. A 4 percig égetett minta tapadása: 2-es fokozat

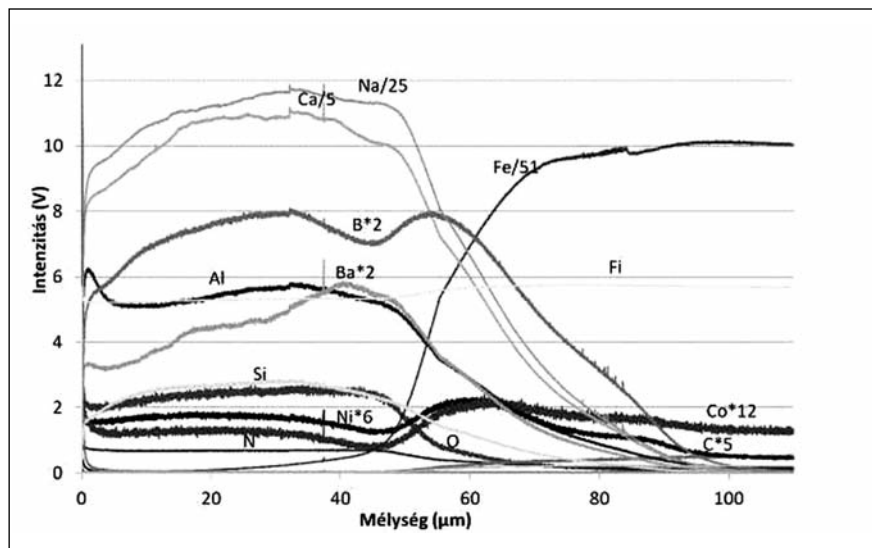
láthatóak, méretük és számuk is közel azonos, mint az 1 percig égetett mintánál.

A 2 percig égetett minta tapadásvizsgálati eredménye egy fokozattal jobb, mint az 1 percig égetett mintáé (6. ábra). A deformálódott területen néhány ponton már ottmaradt a bevonat, a szürkés alapfém felület csak mérsékeltebben látható.

A zománcalkotók közül itt is megfigyelhetők olyan elemek, amelyek detektált intenzitásának a határfelület közelében helyi maximuma van: B, Co, Ni. Ezek az intenzitásmaximumok az O- és a Si-jel csökkenése után alakulnak ki. Az átmeneti / átalakult réteg kiterjedése szintén 50 μm körüli. A teljes bevonatvastagság szintén 80-100 μm közelébe esik (7. ábra).

Itt a tapadásvizsgálati eredmények javulása azt mutatja, hogy a korábban emlegetett kötődésért felelős kémiai reakciók már nagyobb mértékben lejátszódtak, de az eredmény messze nem optimális. A SEM-felvételek alapján nincs nagy különbség a határfelületek mikrostruktúrájában. Két dolog viszont jelzi a belső változásokat: egyrészt a buborékokban megjelentek a „világos”, magas rendszámú kiválások, valamint a teljes bevonat színe is világosabb lett. Ez a BSE képalkotásnál azt jelenti, hogy a szóban forgó terület átlag rendszáma megnövekedett. Ez pedig csakis úgy történhetett, hogy a hosszabb távú diffúzió lehetőségének, valamint a bevonat oldóképessége következtében az acélalkotók „ötvöződtek” a zománc bevonatba. Az előző pontban jellemzett kettős struktúra részben kialakulhatott.

Ebből következően a GD-OES felvételeken is látnunk kell különbségeket, és ez valóban így is van. Lokális



■ 13. ábra. GD-OES minőségi mélységprofil a 4 percig égetett mintáról, a zománc felől az alaplemezbe haladva

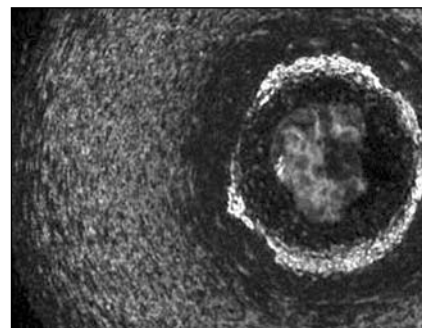
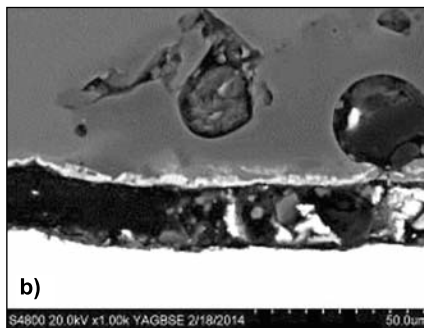
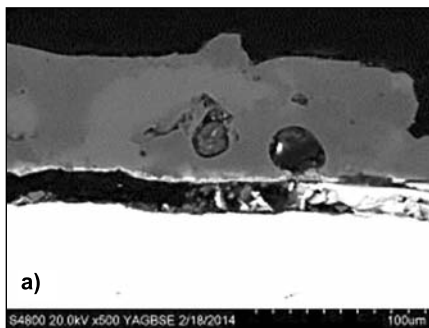
maximum található az ún. kötőoxidok intenzitásában (Ni, Co), valamint a B intenzitásában is. Ezek a lokális maximumok az O- és a Si-jel csökkenése után jelentkeznek, az előbbi ponttal ellentétben, ahol a két elem intenzitáscsökkenése éppen a lokális maximumokkal egyszerre kezdődött meg. Tehát a határfelületi kapcsolódó réteg nem oxidos szilikát kerámia szerkezetű, hanem valamilyen másféle kevert (amorf-kerámia átmeneti) szerkezetű. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a beoldódás, nedvesítés, és részben a vegyületképződés is elkezdődött ennél a mintánál.

A 3 percig égetett minták határfelületi szerkezete kissé eltérő az eddig jellemzett 1, ill. 2 percig égetett mintáktól. A határfelület tagoltsága kisebb mértékű, és a „szigetek” száma és mérete is kisebb az előbbiekkal összehasonlítva (8. ábra).

A bevonat tapadása a teszt alapján egy fokozattal jobb az előző mintánál (9. ábra).

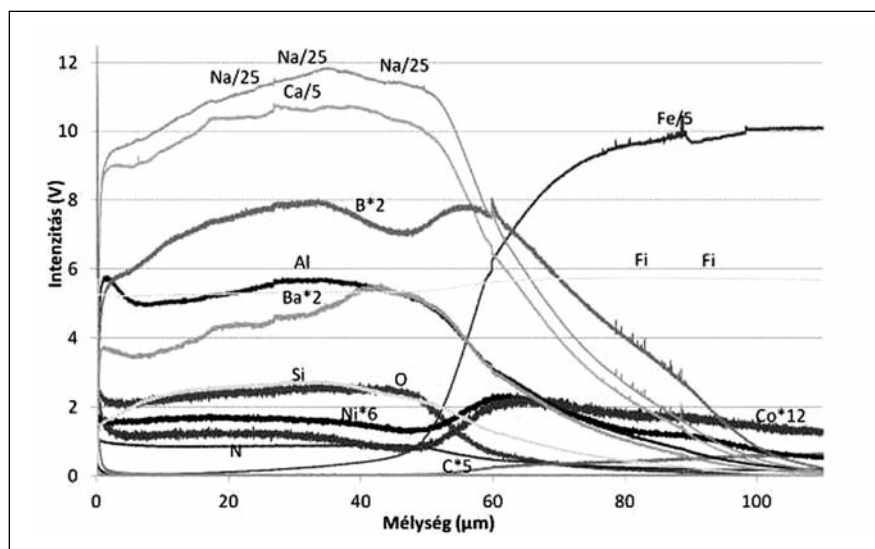
A vizsgálati sorban előző, 2 percig égetett mintával analóg módon, az eredményekből kitűnnek a B, Co, Ni határfelületi csúcsai, amelyek itt is a Si- és O-jel csökkenése után jelentkeznek. Ezek mellett a Ba-jel helyi maximuma is megfigyelhető a határfelület közelében. Az átmeneti / átalakult réteg kiterjedése kb. 60 μm. A teljes bevonat vastagsága szintén 80-100 μm közelébe esik (10. ábra).

A tapadási vizsgálat szintén javulást mutat az előző mintához képest, ez itt is a teljesebb kötési / kémiai reakció lejátszódására utalhat. A bevonat színe hasonló, ezért az összetétel változása nem számottevő az előző mintával összehasonlítva. A határfelület mikroszerkezete éppenhogy a rosszabb tulajdonságokat predesztinálná, mivel kevésbé durvult, mint az előző mintánál. A GD-OES-mérésekből kiolvasható különbségek az előző mintához képest: a Ba-jel maximumot ad az oxidos oldalon, a B-jel kisebb intenzitással, de szintén maximumot



■ 14. ábra. SEM keresztmetszeti felvételek az 5 percig égetett minta átmeneti rétegről a: 500× BSE, b: 1000× BSE

■ 15. ábra. Az 5 percig égetett minta tapadása: 3-as fokozat



■ 16. ábra. GD-OES minőségi mélységprofil az 5 percig égetett mintáról, a zománc felől az alaplemezbe haladva

vonat elvált a szubsztráttól. A buborékok szabályos kör / gömb alakja is torzult (14. ábra).

A SEM-felvételekből levonható következtetésekkel szemben a tapadás csak kissé romlott, egy fokozattal rosszabb az előző mintánál (15. ábra).

Az előző mintával teljesen megegyező képet mutatnak a GD-OES eredmények: itt is helyi maximumot képeznek a B, Ni, Co elemek, valamint a Ba a zománcoldalon. Az átmeneti réteg kiterjedés kb. 40 μm, a teljes bevonat vastagsága szintén 80-100 μm (16. ábra).

A kötési reakciók lejátszódásának mértékében már nem lehet különbség, ez a GD-OES-felvételekből kitűnik, a határfelületi mikrostruktúra nem indokolja a tapadási vizsgálatot. A jelenség azzal magyarázható, hogy a tapadni képes átmeneti réteg (a konkrét határfelületi kapcsolódó réteg) a bevonat elválása után is a felületen maradt (ezt látjuk a 14. ábrán). Nem a bevonat szakadhatott le a szubsztrátról, hanem a hosszú égetési idő miatt a bevonat kapcsolódó rétegének és felsőbb rétegeinek elválása történhetett meg. Ez magyarázható az összetételbeli / szerkezetbeli különbségekkel, amelyek belső feszültséget kelthettek az adott körülmények között.

Következtetések

A mérési eredményekből levonható következtetések:

1. Növekvő égetési idővel a zománc tapadóképessége is javult a 4 percig égetett mintáig, tehát az optimum ennél a tulajdonságeggyüttesnél 3-4 perc között található.
2. Az 1 percig égetett minta kivételével mindenhol jól kivehető a Co, Ni

mutat a nem oxidos oldalon, a Ni- és Co-jel kissé nagyobb intenzitású csúcsa látható a határfelületen, a nem oxidos oldalon. A kötés kialakulásában – ezek alapján – a Ba-nak is van szerepe a zománc oldalról, a B-jel csökkenése nem okozott tapadásromlást, tehát a B nem befolyásolhatja azt közvetlenül. A kötőoxidok mennyiségének növekedése a tapadási tulajdonságokban is észlelhető. A határfelületi kapcsolódó réteg hasonló szerkezetű mint az előző mintánál. A kémiai / kötési reakciókba a 3 perces égetési idő mellett a Ba is bekapcsolódott, a kötőoxidoktól származó nagyobb csúcsintenzitás pedig teljesebb kötési reakciókat mutat.

A 4 percig égetett minták határfelületi mikrostruktúrája nagyon hasonlít a 3 percig égetett mintákéhoz. A tagoltság és a „szigetek” alakja, mérete közel azonos (11. ábra).

A mikrostruktúra hasonlóságán kívül a tapadási eredménynek hasonlósága is egyértelmű, talán minimálisan

jobb a 4 percig égetett minta eredménye (12. ábra).

Az előző mintához hasonlóan itt is helyi maximumot képez a B, Ni, Co, valamint a Ba a zománcoldalon. Az átmeneti réteg kiterjedés kb. 50 μm, a teljes bevonat vastagsága szintén 80-100 μm (13. ábra).

A tapadási vizsgálatból újra javulás figyelhető meg, de már nem akkora mértékű, mint az előző mintánál. Ez is azt jelzi, hogy az optimális eset közelébe kerültünk. A szín hasonló, és a mikrostruktúra is hasonló jellegű, mint az előző mintánál. A mikrostruktúra és a bevonat összetételének változása nem indokolja a tapadási tulajdonságok javulását. A GD-OES felvételeken megfigyelhető egy különbség: a B intenzitása és lokális maximuma a 2 perces mintának megfelelő szintre tért vissza. Ebben az esetben egyedül ez magyarázhatja a tapadási tulajdonságok javulását.

Az 5 percig égetett mintánál a be-

- beépülése a kapcsolódó rétegbe, ezen elemek direkt hatása a kötésre itt bebizonyosodott.
3. A bór szerepe a kötőrétegben nem volt ismert eddig, de vizsgálataink azt mutatják, hogy hasonló hatású, mint a jól ismert kötőoxidok elemei (Ni, Co).
 4. A bárium a 3 percig égetett mintától kezdődően dúsul a határfelületen a zománcoldalon, hatása nem egyértelmű. Lehetséges, hogy a zománcoldalról szintén segítheti a kötetést.
 5. A tapadásvizsgálat nincs összhangban a SEM-felvételekkel az 5 percig égetett mintánál. Ezt az magyarázhatja, hogy a bevonat belső összetételi / szerkezeti különbségei – egy adott égetési időn túl – a feszültségek miatt kettéválást okozhatnak, a tapadó réteg érintetlensége mellett.
 6. Míg az 1 percig égetett mintánál még nem voltak kötési reakciók, csak nedvesítés, addig az 5 percig égetett mintánál a kötési reakciók túlzott mértéke már roncsolhatta a bevonat belső szerkezetét.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt eredményeire alapozva a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. Külön köszönet illeti a TOBIZO Kft.-t a mintadarabok legyártásáért (*Biri József és Víz Józsefné* közreműködésével), valamint *Bodnárné Nyári Napsugarat* a minták előkészítéséért.

Irodalom

- [1] *Barta E. – Török T. – Lassú G.*: Az acél és a tűzománc bevonat közötti kötésről, *Anyagok Világa (Materials World)* 10 (3) (2012) pp. 14–28.
- [2] *Pemco Brugge bvba*: *Pemco Enamel Manual*, 2008, pp. 193–194.
- [3] *Samiee, L. – Sarpoolaky H. – Mirhabibi, A.*: Microstructure and adherence of cobalt containing and cobalt free enamels to low carbon steel: *Materials Science and Engineering A* 458 (2007) pp. 88–95.
- [4] *Barcova, K. – Mashlan, M. – Zboril,*

R. – Filip, J. – Podjuklova, J. – Hrabovska, K. – P. Schaaf: Phase composition of steel–enamel interfaces: Effects of chemical pre-treatment, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) pp. 1836–1844.

- [5] *X. Yang – A. Jha – R. Brydson – R. C. Cochrane*: The effects of a nickel oxide precoat on the gas bubble structures and fish-scaling resistance in vitreous enamels., *Materials Science and Engineering A366* (2004) pp. 254–261.
- [6] *Zucchelli, A. – Minak, G. – Ghelli, D.*: Low-velocity impact behavior of vitreous-enamelled steel plates, *International Journal of Impact Engineering* 37 (2010) pp. 673–684.
- [7] *X. Yang – A. Jha – R. Brydson – R. C. Cochrane*: An analysis of the microstructure and interfacial chemistry of steel–enamel interface: *Thin Solid Films* 443 (2003) pp. 33–45.
- [8] *Silvano Pagliuca*: Project and Design of the Porcelain Enamelled Steel Composites: Turkish Ceramic Society (TDS) Porcelain (Vitreous) Enamels course, Anadolu University, 2011.
- [9] *Dr. M. Leveaux*: Research Report, Thin organic coated steel simplifies the enamelling process: 2011.
- [10] EN 10209-Cold rolled low carbon steel flat products for vitreous enamelling Technical delivery conditions (annex D)

KULCSÁR TIBOR – KÉKESI TAMÁS

Az elektrolitos ónraffinálás kísérleti vizsgálata és az elektródfolyamatok értékelése

Az elektronikai forrasztás során nagy fémtartalmú oxidos hulladék, ónsalak keletkezik. A fejlesztett technológiával a salakból nagy tisztaságú ón nyerhető ki. Az elektrolízis során alkalmazott híg sósavas oldatok megfelelőnek bizonyultak, azonban a működés közben fellépő nehézségek, a romló áramhatásfok, az oldat instabilitása és a rendezetlen katódos leválási szerkezet elkerülése érdekében szükséges az elektródfolyamatok megértése. Ezért egy új mérőrendszert fejlesztettünk ki, mely képes nagy pontossággal regisztrálni az elektródok tömegváltozását a folyamat megszakítása nélkül. Az in situ tömegmérés mellett folyamatosan rögzítettük a cellafeszültséget, az elektródok potenciálját, valamint az áramot és az oldat összetételét klasszikus és műszeres analitikával követtük. A kapott eredmények megmutatták, hogy 1000 A/m² feletti anódos áramsűrűség esetén megnövekedő anódpotenciál miatt az Sn(IV) forma koncentrációja növekszik, ami kedvezőtlen kémiai reakciókhoz vezet. A folyamatokra gyakorlatilag nincs zavaró hatással az anód néhány százalékos ötvözőtartalma. Az oldat ónkoncentrációja azonban a katódos folyamatokat erősen befolyásolja. A katód működésében a leváló hidrogén zavaró hatása is kimutatható volt. A hosszú távú mérések során az elérhető legnagyobb tisztaság 99,99% fölötti értékűnek adódott.

1. Bevezetés

Az ólomtartalmú forrasztanyagokat kiváltó új ónalapú ötvözetek főleg Ag,

Cu, Bi, Sb, Ni ötvözőelemeket tartalmaznak. [1] Az összetétel beállítása igen fontos, hiszen számos minőségi elvárásnak kell megfelelnie az új

anyagoknak (kis likvidusz hőmérséklet, jó hő- és elektromos vezetés, jó mechanikai tulajdonságok és nedvesítés). Az új forrasztanyagok kellemet-