



Török Tamás (I. és II. rész) - Barta Emil (III. rész)

FÉMES ÉS SZERVETLEN BEVONATTECHNOLÓGIÁK

Miskolci Egyetem
2012/2013

Nemzeti Fejlesztési Ügynökség
www.ujsechenyiterv.gov.hu
06 40 638 638



A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Török Tamás (I. és II. rész)

műsz. tud. doktora
egyetemi tanár

-

Barta Emil (III. rész)

okl. vegyészmérnök
Lampart Vegyipari Gépgyár Zrt.

FÉMES ÉS SZERVETLEN BEVONATTECHNOLÓGIÁK

A digitális tananyag a TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0071 számú, *Kompetencia alapú, korszerű, digitális komplex tananyagmodulok létrehozása és on-line hozzáférésük megvalósítása fémtechnológiákhoz kapcsolódó felsőfokú műszaki képzési területeken* című projekt keretében készült

Lektorálta:

Lakatosné Prof. Dr. Varsányi Magdolna

tudományos tanácsadó

Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft. Anyagtudományi és Technológiai Intézet(BAY-ATI)

TARTALOMJEGYZÉK

TARTALOMJEGYZÉK	3
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	6
BEVONÓ TECHNOLÓGIÁK VIZES OLDATOKKAL	7
1. Fémek és a felületvédelem (néhány példa)	7
2. Fémek kémiai felületkezelése vizes oldatokban	15
2.1. Konverziós réteg kialakítása foszfátózással	15
2.2. Konverziós rétegek kialakítása krómtartalmú vizes oldatokkal	16
2.3. Fémszínezés vizes oldatokkal	21
2.4. Kontaktredukációs fémezés	24
2.5. Autokatalitikus fémezés oldott redukálószerrel (vegyi nikkelezés)	25
3. Elektrokémiai felületoxidálás (anodizálás) és a katódos fémbevonó technológiák (galvanizálás)	27
3.1. Anódos felületoxidálás (anodizálás, eloxálás)	28
3.2. Fémbevonatok leválasztása galvanizálással	33
3.3. Néhány példa a galvanizálás gyakorlatából	38
3.3.1. Galvánrezezés	38
3.3.2. Galvánnikkelezés	39
3.3.3. Galvánkrómozás	40
3.3.4. Galvánhorganyzás	42
3.3.5. Galvánónozás	45
3.3.6. Nemesfémbevonatok leválasztása	49
3.3.7. Ötvözetbevonatok leválasztása	50
3.3.8. Nemesfémötvözetek	52
3.4. Galvanizálás folyamatos sorokon (szalag- és huzalgalvanizálás)	52
Felhasznált irodalom (az 1.-3. fejezetekhez)	58
FÉMOLVADÉKKAL BEVONÓ TECHNOLÓGIÁK	61
FOLYAMATOS SOROKON	61
4. Fémbevonás olvadékba mártással	61
4.1. Darabáru horganyzás	61
4.2. Nyomatott áramköri lapok tűziónozás	61
5. Tűzihorganyzás folyamatos sorokon	62
5.1 Tűzihorganyzással képzett bevonatok	63
5.2 Tűzihorganyzás folyamatos Sendzimir soron	66
5.3 Fejlesztési trendek a horganyötvözetek területén	69
5.3.1 Magnéziummal és alumíniummal ötvözött horganybevonatok	70
5.3.2. A Zn-Al-Mg típusú bevonatok korrózióállósága	72
5.4 Folyamatos szalaghorganyzás kétszeri mártással	74
5.5. Kromátmentes utókezelések fejlesztése	76
5.6. Tűzihorganyzott acéllemezek festése (coil coating)	77
Hivatkozott források (a 4-5. fejezetekhez)	79
TÜZZOMÁNCOZÁS	81
6. A tűzzománc és nyersanyagai	81
6.1. A tűzzománcozás rövid története [1],[2],[3]	81
6.2. Elvi alapismeretek. Az anyag belső szerkezete	82
6.2.1. A kristályos szerkezet	82
6.2.2. Az üveges szerkezet [4] [5] [47]	82
6.2.3. A tűzzománc	86
6.2.4. Nevezéktan	86

6.3.	A tűzzománcozás célja	86
6.4.	A tűzzománcozás felhasználási területei	87
6.5.	Tűzzománcozható fémek [8]	88
6.5.1.	Az acéllemez	89
6.5.2.	Az öntöttvas.....	91
6.5.3.	Az alumínium és ötvözetei	91
6.5.4.	Egyéb fémek.....	92
6.6.	A tűzzománc alapanyagai [9]	92
6.6.1.	Hálózatképző elemeket tartalmazó anyagok	92
6.6.2.	Átmeneti elemeket tartalmazó anyagok	93
6.6.3.	Módosító elemeket tartalmazó anyagok.....	94
6.6.4.	Oxidáló anyagok	95
6.6.5.	Kötőanyagok	95
6.6.6.	Fehéritő anyagok	95
6.6.7.	Szintestek	96
7.	A tűzzománcok előállítása (7.1, 7.2) és tulajdonságai (7.3, 7.4, 7.5).....	97
7.1.	A tűzzománcok olvasztása [10]	97
7.1.1.	A nyersanyagok bemérése, keverése.....	97
7.1.2.	A nyersanyagkeverék olvasztása	98
7.2.	A tűzzománcok őrlése [12],[13]	101
7.2.1.	Őrlőberendezések	101
7.2.2.	Nedves őrlés	102
7.2.3.	Száraz őrlés	102
7.2.4.	Ready To Use és Premix	103
7.2.5.	A zománcszap őrlési paramétereinek ellenőrzése.....	103
7.3.	A tűzzománcok mechanikai tulajdonságai [16].....	105
7.3.1.	Sűrűség	105
7.3.2.	Nyomószilárdság, szakítószilárdság.....	105
7.3.3.	Rugalmasság.....	105
7.3.4.	Keményesség	105
7.3.5.	Kopásállóság	106
7.3.6.	Ütőszilárdság.....	106
7.4.	A tűzzománc hőtani tulajdonságai [16]	106
7.4.1.	Fajlagos hőkapacitás	106
7.4.2.	Hővezető képesség	106
7.4.3.	Hőállóság.....	106
7.4.4.	Hősokkállóság	106
7.4.5.	Hőtágulás.....	107
7.5.	A tűzzománc kémiai tulajdonságai [16]	110
7.5.1.	A tűzzománc felületi bomlásának folyamata	110
7.5.2.	Savállóság.....	110
7.5.3.	Lúgállóság	110
7.5.4.	Vízállóság.....	111
7.5.5.	Időjárásállóság.....	111
8.	Zománc típusok és azok jellemző tulajdonságai [18]	112
8.1.	Lemezzománcok.....	112
8.1.1.	Lemez alapzománcok	112
8.1.2.	Lemez fedőzománcok	118
8.1.3.	Különleges lemezzománcok.....	119
8.2.	Öntöttvaszománcok	121

8.2.1.	Öntöttvas alapzománcok	121
8.2.2.	Öntöttvas fedőzománcok	121
8.3.	Alumíniumzománcok	121
8.4.	Új fejlesztésű zománcok	121
8.4.1.	Fluormentes titán-fehér zománcok [26]	122
8.4.2.	V2O5 mentes alumínium-zománcok [27]	122
8.4.3.	Habzománcok [28] [29]	122
8.4.4.	Nikkelmentes alapzománcok.....	122
9.	A zománcozás	123
9.1.	A zománcozandó felület előkészítése zománcozáshoz.....	123
9.1.1.	Zsírtalanítás	123
9.1.2.	Vas-oxidok eltávolítása	123
9.2.	Zománcfelvitel.....	124
9.2.1.	Klasszikus eljárások	124
9.2.2.	Gépi tűzzománcozás.....	125
9.2.3.	Új fejlesztések	128
9.3.	Szárítás	129
9.4.	Égetés	129
9.4.1.	Zománcégető kemencék	129
Mellékletek:.....		131
1.	A zománcozással kapcsolatos szabványok, vizsgálati módszerek.....	131
	(EN [40], DIN [41], ISO [42] szabványok)	131
2.	Ajánlott szakirodalom	138
3.	Hivatkozások.....	138
TESZTFELADATOK		Hiba! A könyvjelző nem létezik.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A „Fémes és szerves bevonattechnológiák” című összeállítás többek összefogásával készült, és külön köszönet illeti **Prof. Dr. Lakatosné Varsányi Magdát**, aki vállalta a három fő részből álló szakmai anyag lektorálását. Az első és második rész ábráinak megrajzolásában *Hamzók Tivadar*, a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán tanuló hallgatóm volt a segítségemre, míg az alumínium termékek anodizálással (ún. eloxálás) történő kikészítési technológiájáról készített videó betét elkészítéséhez *Takács Mihály*, a Járműszerelvény Gyártó Zrt. műszaki igazgatója, a folyamatos soron tüzi mártó horganyzással történő bevonó technológiának a rövidfilmen való bemutatásához pedig *Török Péter*, az ISD Dunaferr Zrt. mérnökszakértője és *†dr. Dénes Éva*, a Dunaferr Zrt. volt főosztályvezetője nyújtottak sok és érdemi szakmai segítséget. A galvanizálást szemléltető videó anyag elkészítésében *dr. Lambertus Zsoltnétól* (Feszó-Trade Kft.) kaptam útmutatást és szíves támogatást. Köszönettel tartozom mindazon volt és jelenlegi egyetemi hallgatóimnak és tanszéki kollégáimnak is, akik ötletekkel, kérdésekkel és véleményükkel segítettek tájékozódásomat, az anyaggyűjtést és a rendszerezést e rendkívül szerteágazó felülettechnikai szakterületen, melyből természetesen csak kóstolót tudhat adni egy ilyen terjedelmű szakmai összeállítás.

Köszönettel tartozom **Barta Emil** vegyész mérnöknek, a jelen összeállításunk harmadik része szerzőjének, aki a Lampart Vegyipari Zrt.-nél sok évvel ezelőtt segített megismerkednem a tűzzománcozás csodálatos világával. Barta Emil később úgy is, mint a Magyar Zománcipari Egyesület titkára, rendszeresen tart vendéglőadásokat a Miskolci Egyetemen a felülettechnikai szakterületek iránt érdeklődő anyag- és kohómérnök hallgatóimnak, melyért ugyancsak hálás köszönettel tartozom.

Miskolc, 2013. augusztus 15.

Dr. Török Tamás
egyetemi tanár

**MISKOLCI EGYETEM Műszaki Anyagtudományi Kar Metallurgiai és Öntészeti Intézet
Kémiai Metallurgiai és Felülettechnikai Intézeti Tanszék**

BEVONÓ TECHNOLÓGIÁK VIZES OLDATOKKAL

1. Fémek és a felületvédelem (néhány példa)

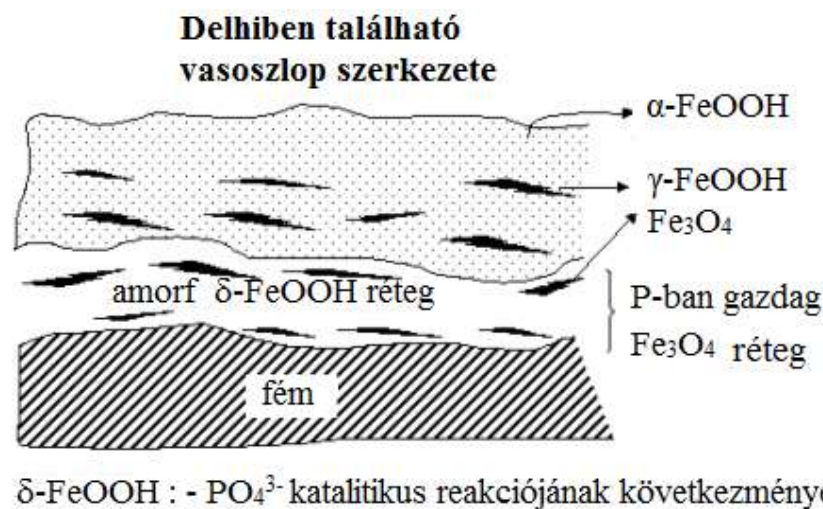
A legnemesebb fémnek, az aranynak a részben kultikus, gazdaságtörténeti és újabban egyre inkább technikai szerepét leszámítva, a fémek közül vitathatatlanul a vas jelentősége volt és marad is még sokáig a legfontosabb az emberiség számára. A fémek korrózióval szembeni eltérő viselkedése is éppen a vasnál és a vasalapú ötvözeteknél a legkritikusabb, hiszen mindenki ismeri a vas rozsdásodásának jelenségét és annak kellemetlen mellékhatásait.



1. ábra A híres “nemrozsdásodó” vasoszlop Delhiben és a Chrysler torony “rozsdamentes” acéllemezekkel borított legfelső része New Yorkban

Talán éppen ezért is keltett és kelt ma is akkora figyelmet a mintegy 1600 évvel ezelőtt készített vastárgy a Delhibe látogató turisták és a kutatók számára. Ez a kültérben található,

híressé vált vasoszlop (1. a ábra) ugyanis látszólag nem rozsdásodik. Az, hogy ez a vastárgy az eltelt évszázadok alatt sem vált a rozsdá martalékává részben köszönhető annak az ősi vaselőállítási technikának, amivel az i.sz. IV. században még az akkori kornak megfelelően, szilárd fázisú faszenes redukcióval, majd többszöri átkovácsolással olyan összetételű vasoszlop készült, melynek felületén, köszönhetően az anyag viszonylag magas foszfor tartalmának és tisztaságának, egy ún. passzív felületi vas-oxidos-hidroxidos-foszfátos “védőfilm” alakult ki a környezettel (a levegő oxigénjével és nedvességével) történt reakciók eredményeképpen. Ilyesféle felületi átalakulásokat, illetve tudatosan tervezett átalakításokat vagy másképpen szólva ún. célzott “felületmódosítást”, a mai korszerű felülettechnikai eljárásokban számos fém és fémötvözet esetében használnak korrózióvédelmi vagy egyéb funkcionális célból az anyagtudósok és anyagfejlesztők, és különösen a felületvédelemmel is foglalkozó kohász szakemberek.



- a fém felületén koncentrálódik
- tömör, jól tapadó réteget alkot

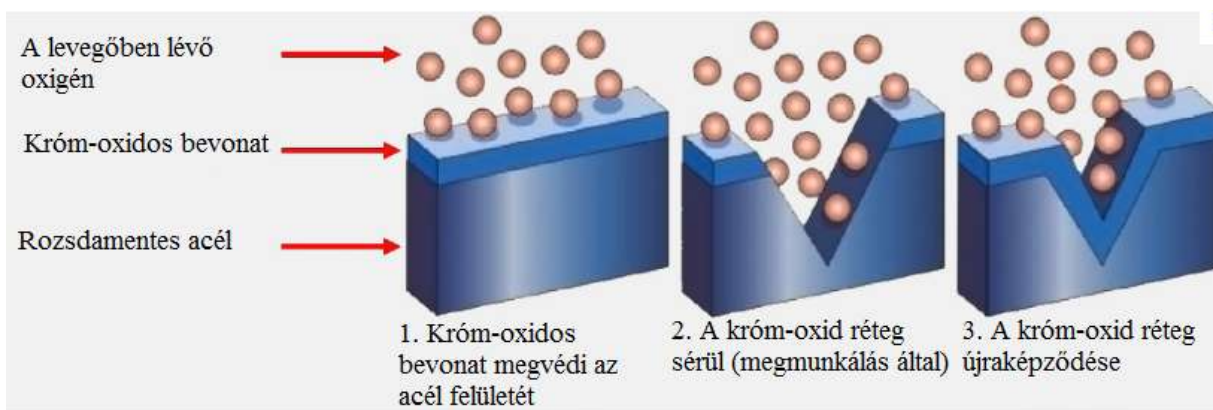
2. ábra Az ősi faszenes redukálással és szilárd állapotban előállított vasból kovácsolással készített, mintegy 1600 éves oszlop felületén képződött vékony vas-oxid-hidroxidos réteg összetétele. Ennek köszönhetően (ún. passzíválódás) vált kinetikailag gátoltá a vastömb gyors tovább-rozsdásodása [1].

Az 1920-as évek rohamos ütemű amerikai gyártástechnológiai fejlesztéseinek és az új anyagok felhasználásának egyaránt egyik szimbóluma lehet a Chrysler Corporation tulajdonosa által megrendelt felhőkarcoló, amelynek a felső része (1b. ábra) az akkoriban Németországban (a Krupp műveknél) újonnan kifejlesztett ausztenites rozsdamentes acélból készült. Ez utóbbi vasötvözet már egyértelműen a jelentős (> 17 tömeg-%) mértékben megnövelt krómtartalma miatt vált korrózióállóvá a felületén ilyen mennyiségű Cr ötvöző-tartalom mellett levegő oxigénje hatására spontán és gyorsan kialakuló króm-oxidos passzív rétegnek köszönhetően.

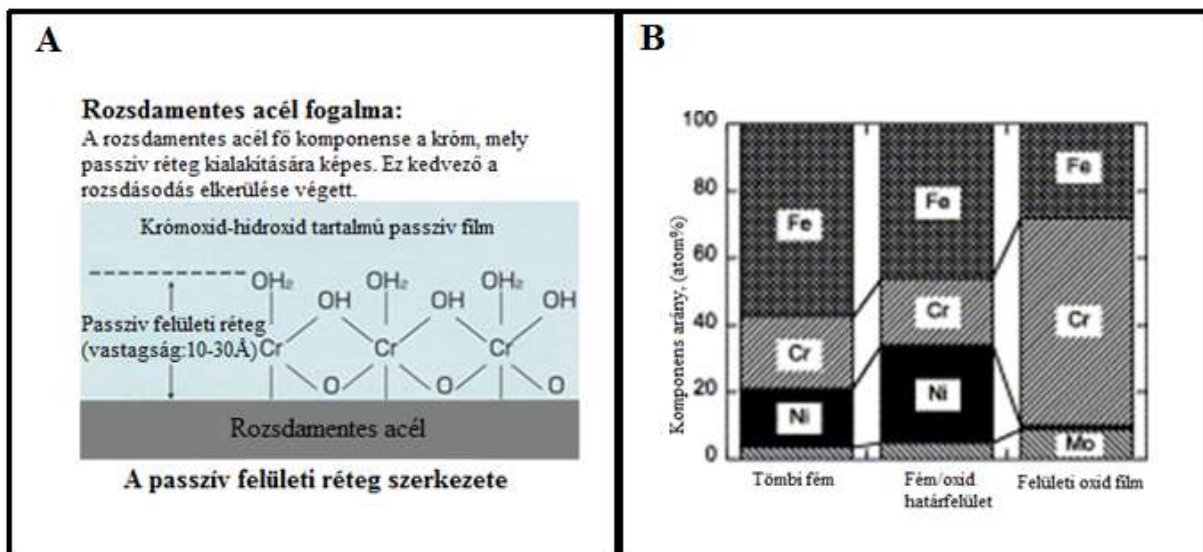
A Delhiben álló vasoszlop felületén hosszú idő alatt kialakult vegyületfilmet (2. ábra) már sokan vizsgálták és az egyik friss tanulmány szerint az alábbi módon képződhetett. A vas felületén kezdetben α - and γ -FeOOH módosulatú vas-oxid-hidroxidok (közönséges rozsdá)

keletkezhetnek, melynek következtében a felület foszforban feldúsult, ami viszont katalikus hatású az amorf és kompakt δ -FeOOH kialakulására. Idővel ez a tömörebb δ -FeOOH vas-oxid-hidroxid módosulat még más, vízmentes és stabil vasoxidokká, például magnetitté (Fe_3xO_4), is átalakulhat, melybe egyéb, a korrózióállóságot tovább javító ionok is beépülhetnek. Végül a foszfor oxidációs termékei (foszfátok) is hozzájárultak az oxidos felületi réteg tömörségének javulásához, eltömve a pórusokat és fékezve az ionvándorlást (szilárd fázisú diffúziót) a passzív rétegen keresztül. Egyébként a szóbanforgó vasoszlop bizonyos szögből észlelhető aranysárga színét is a foszfát tartalmú felületi film okozza.

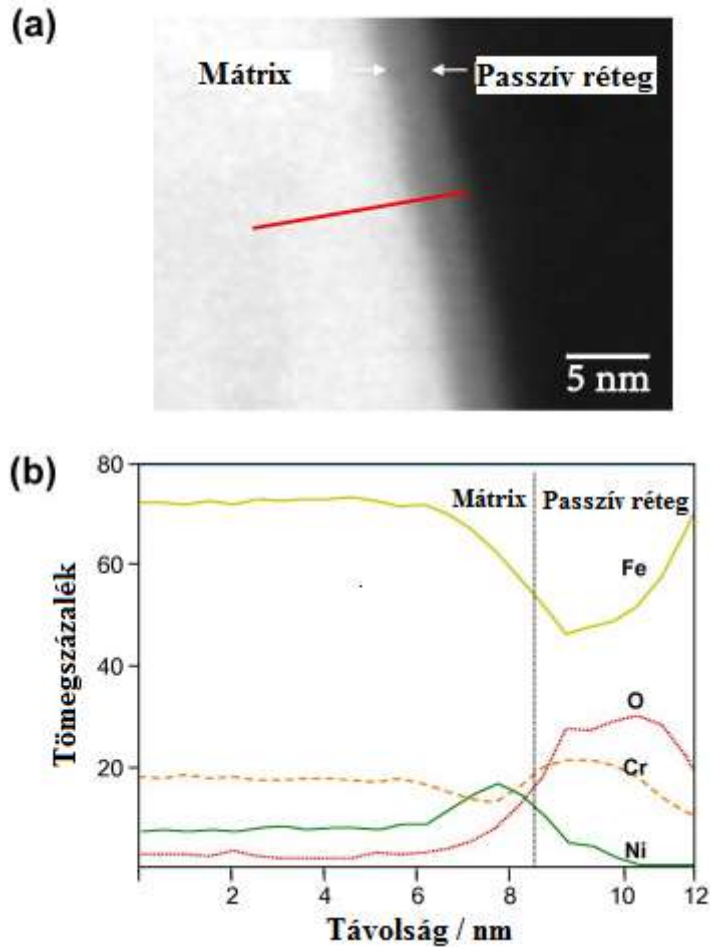
A New York Manhattan városrészében található Chrysler torony legfelső részét burkoló **rozsdamentes acéllemezek** kiváló korrózióállóságát ugyancsak egyfajta passzíváló mechanizmus biztosítja, de ez utóbbi esetben ennek a vasalapú ötvözetnek a felületén képződő felületi oxidfilm (3-5. ábrák) egészen más összetételű, zömében vas-króm(III)-oxid-hidroxid.



3. ábra Védőoxid-film képződésének és újraképződésének (öngyógyuló mechanizmus) szemléltetése rozsdamentes acél felületén levegőn. 1. lépés: krómoxidos védőfilm képződése; 2. lépés: mechanikai megmunkálás következtében megsérült krómoxidos bevonat; 3. lépés: spontán újraképződő krómoxidos védőréteg



4. ábra Krómoxid-hidroxid tartalmú passzív film szerkezete és jellemző vastagsága krómmal erősen ötvözött, ún. rozsdamentes acélon (vázlatosan, (a) ábrarész). A (b) ábrán Mo-nel is ötvözött ausztenites Cr-Ni acél főbb fémes alkotóinak atomszázalékos aránya látható a tömbi fém, a fém/oxid belső határfelületi tartományban és magában a felületi oxid filmben [2]



5. ábra Korszerű pásztázó transzmissziós elektronmikroszkóppal (STEM) és nagyszögű, gyűrűs, sötét látóterű detektorral (HAADF; *high-angle annular dark field*) készült kép a SUS304 típusú rozsdamentes acél mintadarab keresztmetszetéről. Az (a) ábrán pirossal jelölt vonal mentén a fő elemi összetevők mélység szerinti tömegszázalékos eloszlását a (b) ábra szemlélteti /EDS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) röntgenspektroszkópiai mikroelemzéssel nyert adatok/ [3]

A fentebbi példákhoz hasonló felületi elváltozások (felületi vegyületfilmek képződése) csaknem minden fémnél és fémötvözetnél megfigyelhetők, amennyiben a fémtárgyak tartósan érintkeznek a levegőt alkotó gázokkal (O_2 , N_2 , H_2O , CO_2) és az időszakos légszennyezéseket okozó (SO_2 , NO_x , por, stb.) oxidáló és egyéb vegyületképző hatásokkal. Esetenként az ilyen, spontán kialakuló felületi átalakulások oly' annyira megszokottá váltak, hogy a mesterséges és gyorsított ütemű kiépítésükre különleges felületkezelő eljárásokat is kidolgoztak. Ilyen eljárás a réz és bronz tárgyak (például rézlemezzel borított kupolák, szobrok) mesterséges patinálása, mellyel a spontán, de meglehetősen lassan kialakuló nemespatina (réz-hidroxid-karbonát-szulfát és/vagy -klorid típusú vegyületfilm) ellenőrzött, ipari körülmények között sokkal gyorsabban és többnyire egyenletesebb összetételben és színben kiépíthető (6. ábra).



6. ábra Viaszvesztéses öntéssel készített, sellőt ábrázoló bronz dísz tárgy, alul mesterségesen, zöldre patinálással kikészítve; valamint a budapesti milleniumi emlékmű felújított Árpád fejedelem szobra (Zala György alkotása, 1912), ugyancsak mesterséges patinálással felületkezelve a pár évvel ezelőtti restaurálást követően.

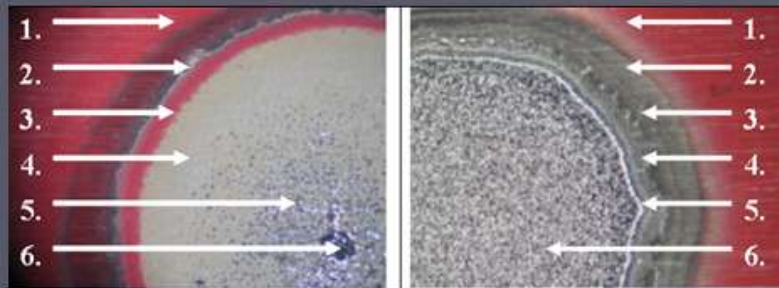
A korrózióknak legjobban ellenálló fémnek, az aranynak a felületén, a szokásos igénybevételi körülmények között, viszont gyakorlatilag sohanem alakul ki a fentiekkel analóg összetételű, azaz aranytartalmú vegyületfilm. Az arany köztudottan nagyon jól ellenáll sokféle kémiai hatásnak, színét és fényét is megtartja, és jelentős mértékben visszaveri a hősugarakat. A laparanyozással, azaz aranyfóliával történő bevonást, már ősidőktől fogva alkalmazták különféle dísz tárgyak és szobrok bevonására; de számos mai korszerű felülettechnikai alkalmazása is említhető e fémnek, és ezek egyike a vákuumtechnikai módszerekkel történő aranyozás (7. ábra).



7. ábra Szelket (Szelkisz) istennő aranyozott fa szobra Tutenhamon sírkamrájából; valamint vakuumgőzöléssel nagyon vékonyan bevont kohász védőszemüveg

Fém tárgyak felületkezelése, illetve megfelelő védelme gyakran nem oldható meg egyrétegű filmek kialakításával, hanem összetettebb megoldásokra van szükség. Az ötvöztelen, kis széntartalmú, könnyen alakítható acélok felhasználása nagyon széles körű, viszont ezek korrózióállósága igencsak gyenge. Így például az autóiipari felhasználásra kerülő acéllemezek védelmére mára olyan összetett bevonatrendszereket fejlesztettek ki, melyeknél ún. katódos védelmet is adó fémbevonatot (cink vagy cinkötvözet) kombináltak, illetve, egymásra rétegezték, szervetlen és szerves bevonat-rétegekkel. Ilyen többrétegű bevonatrendszer szerkezetét szemlélteti a 8. ábra.

Gépkocsi karosszéria lemezek



A 4 mm átmérőjű kráter kialakulása porlasztás közben

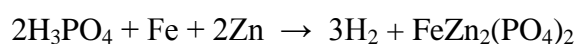
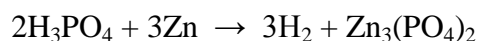
1...4: többrétegű bevonatrendszer horganyzott acéllemezen (5,6)

Characterizing Coatings of Car Body Sheets by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES) – Török – Lévai – Szabó - Pallósi

8. ábra Többrétegű bevonatrendszerrel felületkezelt gépkocsi karosszérialemezen ionporlasztással (Ar^+) mélyített kráterekről (tényleges átmérőjük 4 mm) készült fényképek, számokkal jelölve a horganyzott acél (5..6) és a lakk-festék rétegek nyomait a kráterek fenekén, illetve peremén [4]

A járműgyártásban manapság használt festékek és lakkok a szerves többrétegű bevonatrendszerek csúcstechnológiai anyagrendszereinek tekinthetők, hiszen még tíz év után sem nagyon fedezhetők fel korróziós elváltozások a mai karosszéria lemezeken. Ilyen kiváló minőségű védelmet az alábbi főbb felülettechnikai műveletekkel lehet biztosítani. Eleve, a gépjármű karosszéri gyártásra szánt, és egyébként igen könnyen rozsdásodó acél lemezeket *először vékonyan horgannyal* (cinkolvadékba mártással vagy galvanizálással) vonják be, melyet *utána foszfátolnak*. (Újabban a foszfátolást helyettesítő, azokkal rokon felületkezelő megoldások is megjelentek!)

Foszfátolás előtt – mint általában bármilyen felületbevonó/módosító eljárásnál –, az összeszerelt horganyzott karosszéria lemezek horganyzott felületét gondosan megtisztítják (zsírtalanítják és alaposan leöblítik vízzel), majd meleg foszforsavas oldattal permetezve, az alábbi reakciókkal jellemezhető módon, a cinkkel reagálva, vízben gyakorlatilag oldhatatlan, ún. terciér foszfát vegyületek kristályosodnak rá a horganyzott lemez felületére:



Ez a vékony mikrokristályos vegyületfilm részben a korrózióállóságot javítja, de különösen a rá kerülő *alapozó (ún. primer) szerves festékréteg* jobb tapadását segíti elő. Ezt a legelső szerves bevonat-réteget az utóbbi évtizedekben már csaknem minden autógyárban kataforetikus úton viszik fel, mely eljárásnál a vizes festék szuszpenziót tartalmazó kádba merített lemezt katódosan polarizálják. Ennek hatására vándorolnak (elektroforézis) és tapadnak meg a festendő bemeztett fémtárgy felületén az ellentétes felületi töltéssel rendelkező festékrészecskék, egyenletesen beborítva a tárgy teljes felületét. Ezt követő gondos vizes öblítés és szárítás (melegen térhálósítás) után kerülhet sor a *további (pigmentált) festék és (védő)lakk rétegek* felhordására. Ez utóbbiak lehetnek szerves oldószeres, vizes bázisú vagy porfestékek/porlakkok. A legkorszerűbb bevonattechnikai megoldásoknál törekednek a gazdaságos anyagfelhasználású és szerves illóanyagokat, szerves oldószereket (ún. VOC = Volatile Organic Compound) nem tartalmazó porfestékek/porlakkok alkalmazására.

Megjegyzés:

A jelen összeállításban a szerves bevonatok nem kerülnek részletesebben tárgyalásra, mivel magyar nyelvű internetes honlapokon is elérhetők alapozó szinten ezek az ismeretek (például: [5] http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0007_01-Feluleti_kezelesek/5_lecke_karosszria_fests_lakkoz_s_esettanulmny.html).

2. Fémek kémiai felületkezelése vizes oldatokban

Vízben számos egyszerű vegyület (közönséges sók, ásványi savak, bázisok) és nagyon sok összetettebb szervetlen és szerves vegyület is jól oldható. A vízben oldott vegyületek és a fémszerkezetek közötti kémiai reakciók (oxidációs és redukációs folyamatok, csapadékképzés, stb.) esetenként jól kihasználhatók adott célú felületi kémiai átalakításokra (felületmódosításra), melynek eredménye olyan megváltozott felületi összetétel és felületi morfológia, ami tovább-feldolgozásra (pl. kenőanyagok megtartása, festékek jobb tapadása) érdekében) alkalmasabbá teszi a fémtárgyat, vagy éppen a korrózióállóságát javítja. Ebben a fejezetben néhány ilyen jellegű felületkezelési technikát ismertetünk.

2.1. Konverziós réteg kialakítása foszfátózással

Vasalapú ötvözetek /acélok/ foszfátózása

Acélok felületkezelésének régóta ismert és nagyon elterjedten használt módja az ún. foszfátózás, mellyel megfelelő összetételű, vízben jól oldható dihidrogén-foszfát vegyületeket (leggyakrabban $Zn(H_2PO_4)_2$ sót) tartalmazó fürdőkbe mártva alakítanak ki finomkristályos konverziós bevonatokat az előkezelt acéltárgyakon. A foszfátózás alkalmazásának fontosabb területei:

- korrózió elleni védelem (zsírokkal, olajokkal kombinálva),
- közbenső réteg, a szerves (festék vagy műanyag) bevonatok tapadásának és korrózióállóságának növelésére,
- felületi súrlódások csökkentése hidegalakítási műveletekhez,
- kopás csökkentése egymáson csúszó gépkatrészeknél,
- elektromos szigetelés stb.



9. ábra Ipari fürdőből /Granodine 3020/ 15 perc alatt leválasztott finomkristályos foszfátréteg elektronmikroszkópos /SEM/ felvétele (Méretvonal hossza: 20 µm)

A foszfátózási művelet a hagyományos bemeztetéses kezeléssel kívül történhet, különösen az autógyártásban szórással, vagy ritkán ecseteléssel. Festés előtti cinkfoszfátózás (pl. az autógyártásban) napjainkban jellemző típusai:

- nagy cinktartalmú oldattal (3-4 g/l): a bevonat /összetétele/ zömében
hopeit, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

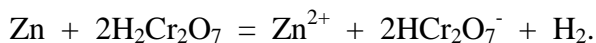
- kis cinktartalmú oldattal (0,7-1,5 g/l): a bevonat zömében
foszfofillit, $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$

- az ún. 'trication' /három-kationos/ eljárásoknál az oldat és a bevonat Zn, Ni és Mn ionokat egyaránt tartalmaz.

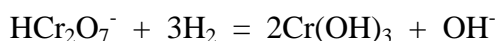
2.2. Konverziós rétegek kialakítása krómtartalmú vizes oldatokkal

A krómsavat (H_2CrO_4) és/vagy vízoldható króm(VI), illetve króm(III) sókat tartalmazó vizes oldatok több fémmel reagálva többé-kevésbé oldhatatlan csapadékot, felületi vegyületfilmet képeznek. Az ipari gyakorlatban elsősorban a horgany, illetve a horganyzott acéltermékek, továbbá az alumínium kromátózása terjedt el széles körűen. Emellett találkozhatunk utalásokkal a vas, az ón, a réz és a rézötvözetek, az ezüst, és az alumínium mellett a magnézium kromátózó utókezelésével is a szakirodalomban.

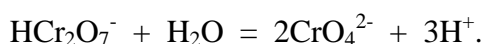
Krómsavas, illetve dikrómsavas vizes oldatban például a **cink** az alábbi reakció szerint, hidrogénfejlődés közben oldódik:



A savprotonok redukciójával a fém/oldat határfelületen hidrogéngáz képződik és ezzel a határfelületi dikrómsavas oldat pH-ja is növekedni fog. A felszabaduló hidrogén pedig redukálni képes a dikromát ionokat és így az oldatból szilárd Cr(III)-hidroxid csapadék képződik a cink felületén:

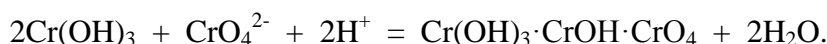


A határfelület közeli oldat savprotonjainak fogyásával (a pH növekedésével) egyidejűen a kromát anionok stabilitása is növekszik, a dikromát ionok alábbi hidrolízis-reakciója szerinti, egyensúlyra vezető folyamatnak megfelelően:

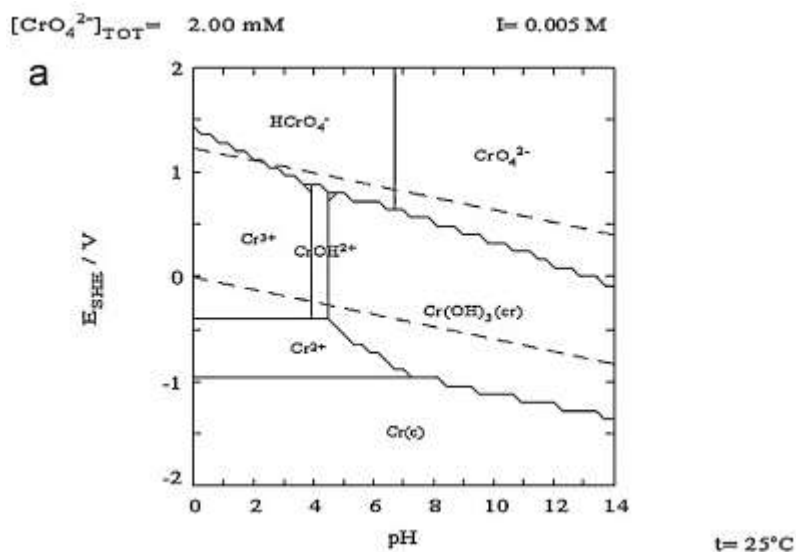


/Ilyen krómsavas oldatokban a pH és az oldat redoxpotenciálja E_{SHE} függvényében kialakuló egyensúlyi viszonyokat egyébként jól lehet követni, illetve szemléltetni az ún. Pourbaix diagramokon (10. ábra), vagy az egyensúlyi specieszek mennyiségi arányait a pH függvényében feltüntető diagramokon (11. ábra) is./

A cink felületén végül lényegében egy bázisos króm(III)-hidroxid-kromát jellegű csapadék film képződik:

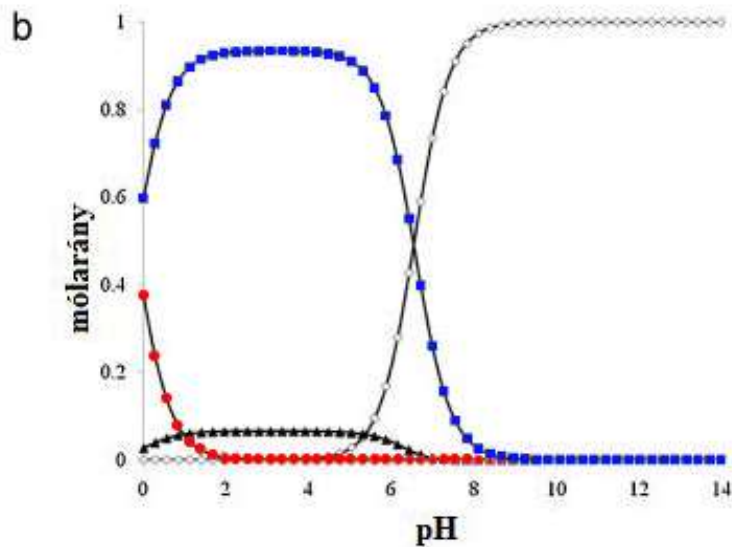


Évtizedek alatt a hagyományos krómsavas/dikrómsavas passziváló fürdőknek egyébként meglehetősen sok változata fejlődött ki és terjedt el a gyakorlatban, ugyanakkor a króm(VI)-tartalmú vegyületek alkalmazásának tiltásával a jövőben legfeljebb a nem kalcinogén Cr(III) vegyületfilmek kialakulását eredményező krómtartalmú konverziós felületkezelések maradhatnak meg a piacon.

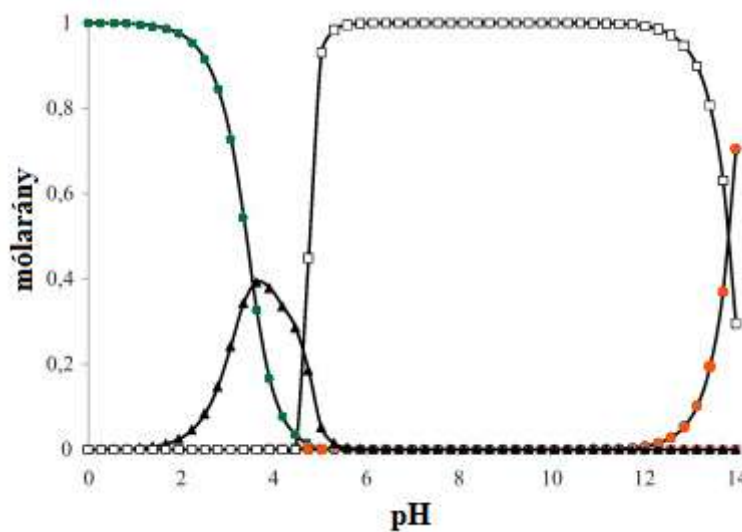


10. ábra Híg kromátos (összes CrO_4^{2-} tartalom: $0,002 \text{ mol/dm}^3$) vizes oldatokban a pH-tól és a redox potenciáltól (E_{SHE}/V) függő legstabilabb specieszek tartományai az ún. Pourbaix diagramon feltüntetve [6]

A króm(III), illetve króm(VI) vegyületek vizes oldataiból a redukáló vagy oxidáló reagensektől (pl. oldott H_2 gáz, fémes Zn felülete, stb.) függően és a pH szabályozásával tehát kialakíthatók olyan körülmények, hogy a krómtartalmú oldatból például csak Cr(III)-hidroxid csapadék keletkezzék ($\text{Cr}(\text{OH})_3$ (cr) módon jelölve a 10. ábrán), ami közel ugyanolyan jó védőhatású (passziváló film) lehet, mint a korábban elterjedten alkalmazott kromátos konverziós felületi vegyületfilmek.



11. ábra Oldatalkotó Cr(VI) specieszek / (\diamond) CrO_4^{2-} , (\blacktriangle) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, (\circ) H_2CrO_4 és (\blacksquare) HCrO_4^- / egyensúlyi mólarányai az összesen $0,002 \text{ mol/dm}^3$ CrO_4^{2-} tartalmú vizes oldatokban 25°C -on [6]



12. ábra Oldatalkotó Cr(III) specieszek / (\blacklozenge) Cr^{3+} , (\square) $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$, (\blacktriangle) $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, és (\circ) $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ / egyensúlyi mólarányai Cr(III) tartalmú vizes oldatokban 25°C -on [6]

A 10. és a 12. ábrán egyaránt jól követhető, hogy vízoldható Cr(III) vegyületeket tartalmazó híg vizes oldatokból a pH növekedésével megbomlik a Cr^{3+} tartalmú oldatok egyensúlya és oldhatatlan szilárd $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ csapadék kiválásával kell számolni. Valójában ez a csapadékképződés, a 12. ábrán feltüntetett körülmények között, a pH~5 körüli tartományban következik be. Ilyen oldattal érintkező cink felületén tehát a hagyományos kromatózáshoz hasonló mechanizmus szerint, de most már Cr(VI) vegyületet nem tartalmazó, tehát nem is kalcinogén védőfilm alakítható ki a kezelt horgany vagy horganyozott fémtárgy felületén.

Alumínium tárgyak hagyományos kromatozásánál is többé-kevésbé oldhatatlan króm-vegyületeket $/Cr_2O_3 \cdot nH_2O/$ is tartalmazó, kezdetben nagy víztartalmú, amorf, gélyszerű oldhatatlan csapadékfilm keletkezik. Függetlenül a kromatózó kezelőoldat tényleges összetételétől (pH-jától, fluorid-, foszfát- és szilikát-anion tartalmától és egyéb, például szerves adalékanyag-tartalmától), kisebb-nagyobb mértékben a precipitációs mechanizmus is eltérő lehet. Emellett a konverziós reakció mechanizmusa is függ az adott alumíniumötvözet összetételétől, szennyezőanyag- és zárványtartalmától, s ez utóbbiak elsősorban a lokális elektrokémiai redukciós-oxidációs (redox) folyamatok felületi eloszlását határozzák meg. A hagyományos kromátos kezelő oldatok kromát tartalmának az alumínium felületén végbemenő és oldhatatlan króm(III)-vegyületeket eredményező redukálódása ugyan zömében az aktív anódos helyeken végbemenő fémalumínium oxidációjának a következménye, de végül mégis meglehetősen egyenletes felületi borítottság alakul ki (13. ábra) Ennek a króm(III)-hidroxidos konverziós filmnek a kiépülését követően a kezelt darabot - vízzel öblítés után vagy esetenként anélkül - óvatosan megszáritják, majd az így felületkezelt darab többnyire további felületbevonó műveletekhez /legtöbbször festésre/ kerül.

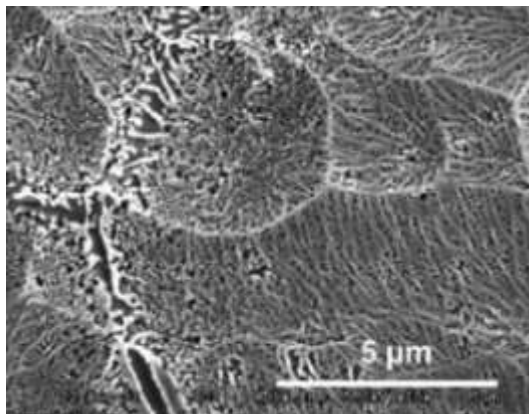
Közismert, hogy a frissen vágott alumínium felületén a kezdetben fémesen tiszta, kémiailag nagyon reakcióképes alumínium azonnal reagál a levegő oxigénjével és viszonylag hamar kialakul egy viszonylag stabil felületi oxidfilm, melynek a vastagsága a nanométer tartományba esik. Ehhez a spontán képződő passzív filmhez képest általában jóval homogénebb és ellenállóbb rétegek lehetnek a fentebb technikákkal képzett kémiai konverziós filmek, de különösen az elektrokémiai kezeléssel (anodizálás, eloxálás) nyerhető, többnyire még vastagabb felületi oxidrétegek (Lásd részletesebben a 3. fejezetben). Az ilyen mesterségesen kialakított és 'ideális' konverziós réteggel szembeni elvárásokat az alumínium és a alumíniumötvözet tárgyak esetében *Wernick, Pinner és Sheasby* [7] az alábbiak szerint fogalmazta meg:

- Ez a konverziós film legyen mindenhol folytonos az alumínium tárgy/hordozó felületén
- A környezet alkotóelemeivel szemben legyen áthatolhatatlan
- Legyen 'tökéletesen' inert, de minél kevésbé reakcióképes az adott környezetben
- Kiváló mechanikai ellenálló képessége (kopással, karcolással szemben) is fontos
- Erősen kötődjön a hordozó saját anyagához, de biztosítsa e konverziós rétegre felvitt egyéb bevonatok (például a festékek) jó tapadását is
- Feleljen meg az adott felhasználásból adódó, ún. funkcionális feladatoknak, amilyen például a tetszetős megjelenés vagy a korrózióval szembeni ellenálló képesség
- Feleljen meg az aktuális és a várhatóan szigorodó környezetvédelmi előírásoknak
- Az adott konverziós bevonatképző eljárás minél szélesebb körben legyen alkalmazható
- Az eljárás költsége legyen összhangban a termékkel, s akár a kifejezetten nagy mennyiségű, de akár a csekély számú darab kezelése is gazdaságos legyen
- Könnyen lehessen karbantartani, illetve javítani a sérült felületkezelt darabokat
- Esetenként számos más, sajátos felülettulajdonságnak (jó elektromos vezetés vagy éppen kiváló szigetelés, stb.) is feleljen meg.

Nyilvánvalóan, ennyire sokféle elvárásnak az esetek többségében kevés bevonatrendszer felelhet meg tökéletesen, de a fentebb szempontok jó részének érvényesülnie kell a bevonat-technikai fejlesztéseknél.

Az alumínium esetében egyébként többféle konverziós réteg kialakítása is elterjedt:

- konverziós rétegek képzése hidrotermális eljárással
- kromátos filmek képzése
- kromátmentes rétegek kialakítása.



13. ábra Fél perc alatt képződött konverziós film alumíniumötvözet (AA 6060) felületén kromátos kezelés után pásztázó elektronmikroszkópos /SEM/ felvételen [8]

Alumínium tárgyak felületi oxidfilmjét a szokásos zsírtalanítási tisztító kezelések általában nem támadják meg, viszont a savas vagy lúgos oldatokkal történő pácolás már tekinthető egyfajta - többnyire bemártással végzett – olyan oldatos kezelésnek, melynek hatására átalakul (konverzió) a darab felülete, kémiai összetétele és szerkezete. Szigorúan véve konverziós réteggé képzésnek inkább csak azokat a mártásos kezeléseket tekintjük, melynek hatására például az alumínium esetében a mintegy 2,5 nm-es vastagságú természetes oxidhártya jóval vastagabb bevonattá alakul át. Semlegeshez közeli pH tartományú forró vizes oldatban (hidrotermális kezelésnél) az alumínium felületén a nagyobb víztartalmú alumínium-oxid-hidroxid átalakulási termékei (böhmit, bayerit) képződnek. Az alumínium-fólia kondenzátorok gyártásának első műveleti lépésében például ilyen módon hoznak létre mintegy 300 nm vastagságú oxid-hidroxid tartalmú bevonatot (hidratált filmet), melyet anódos utókezeléssel alakítanak át az adott kondenzátornak megfelelő dielektromos tulajdonságú réteggé.

Újabban, a környezetvédelmi szabályozásnak köszönhetően, a bizonyítottan karcinogén hatású hatértékű krómot (kromátokat) tartalmazó kezelő fürdők alkalmazását egyre szigorúbban tiltják. Ennek következtében változatos összetételű (például cirkónium, titán, cérium, molibdén, stb. vegyületeket tartalmazó) helyettesítő („chromium-free”) kezelő fürdőket fejlesztettek ki és alkalmaznak egyre nagyobb mértékben a kromátot helyettesítő, alternatív konverziós felületi filmek kialakítására. Ezen a területen még napjainkban is intenzív kutatás-fejlesztési munkák folynak a világban.

2.3. Fémszínezés vizes oldatokkal

Fémtárgyak, különösen a rézalapú ötvözetekből készült szobrok és dísz tárgyak (4. ábra) felületén vizes vegyszeres kezelésekkel változatos színben képezhetők vékony felületi filmek (14. ábra), melyek kialakítására szolgáló receptek száma igen nagy. A fémszínezési módszerek a kémiai alapfolyamatok szerint három nagy csoportba sorolhatók, attól függően, hogy

kémiai oxidálás,
szulfidálás, illetve
vízben oldhatatlan, bázikus vagy semleges fémsórétegek

keletkeznek. Ezeknek a felületi vegyületfilmeknek a korrózióval és mechanikai behatásokkal szembeni ellenálló képessége általában igen csekély, díszítési célokra viszont kiválóak.

Henry Moore angol szobrászművész bronz szobrokon használt eljárásának főbb lépései például az alábbiak:

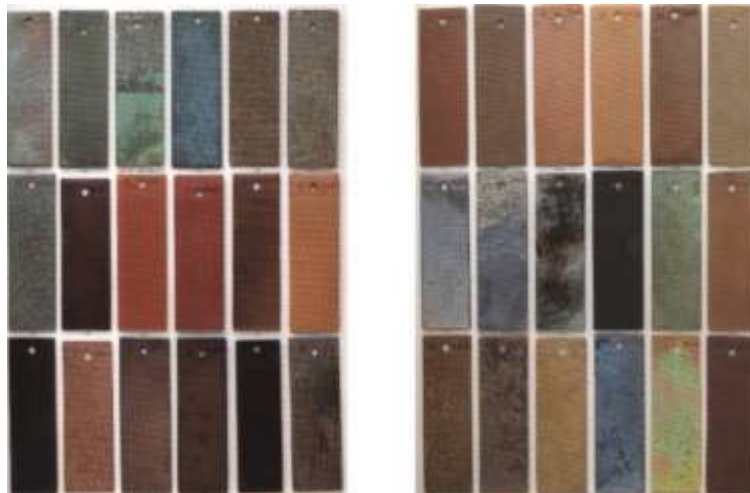
kénmájás kezeléssel szulfidálás (vizes lemosással leállítva a reakciót);

másnap a felület átkenése először vas(III)-kloridos vizes oldattal, majd réz-szulfát oldattal (hidegen), (melyek váltakozva akár többször is ismételhetők);

majd pár óráig hagyta a felületkezelt bronzszobrot száradni. (Ezekkel a sóoldatos kezelésekkel egyébként zöldes, illetve kékes felületszínezés nyerhető.)

Ezt követően levegőn történő hevítéssel aranysárgásra is átszínezhető a bronztárgy.

Az eljárással kapcsolatban azonban szükséges megjegyezni, hogy a kénmáj (káliumpoliszulfid) vizes oldata levegőn nem állandó, használata közben mérgező kénhidrogén gáz is felszabadul, ezért használata csak megfelelő biztonsági előírások betartása mellett ajánlott. Ennek ellenére a szobrászok és ötvösök egy része még ma is saját bevált módszere szerint dolgozik.



14. ábra Bronz (balra), illetve sárgaréz (jobbra) próbalemezeken különféle fémszínező oldatos kezelésekkel nyert felületi vegyületfilmek

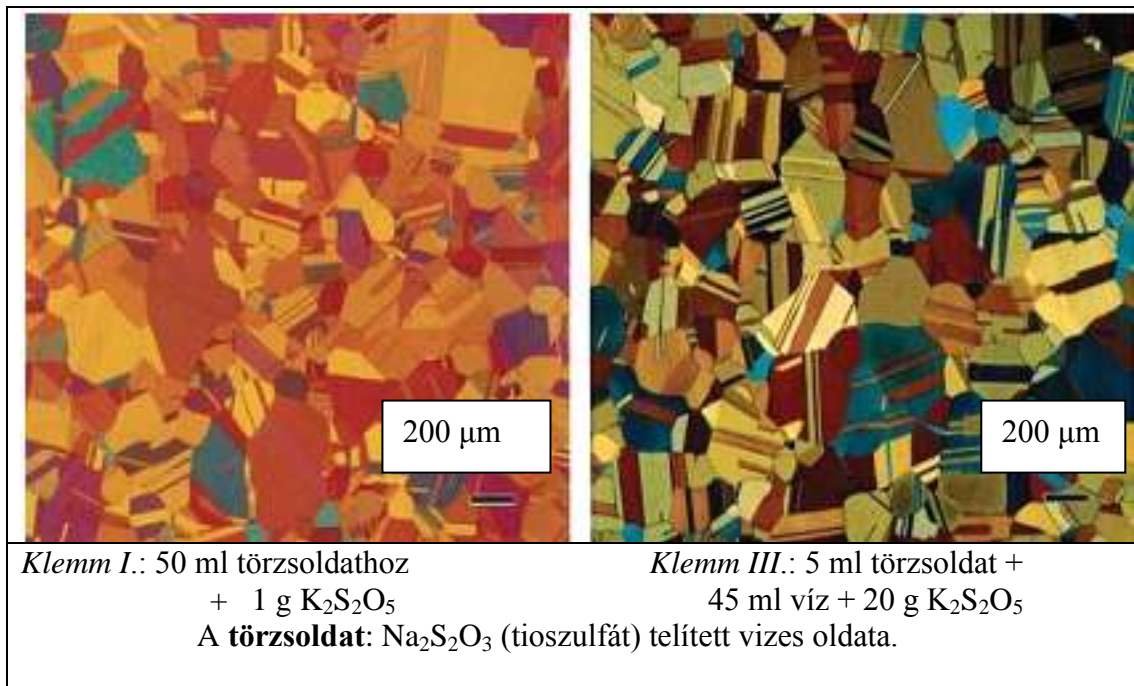
A művészvilágban és a fémrestaurátorok által használt technikák rendkívül változatos gazdagságának a bemutatása túl mutat a jelen összeállítás keretein, ugyanakkor ezzel a témakörrel elég sok külföldi szakkönyvből [9-16] és internetes forrásból [17] (15. ábra) is tájékozódhat az érdeklődő.



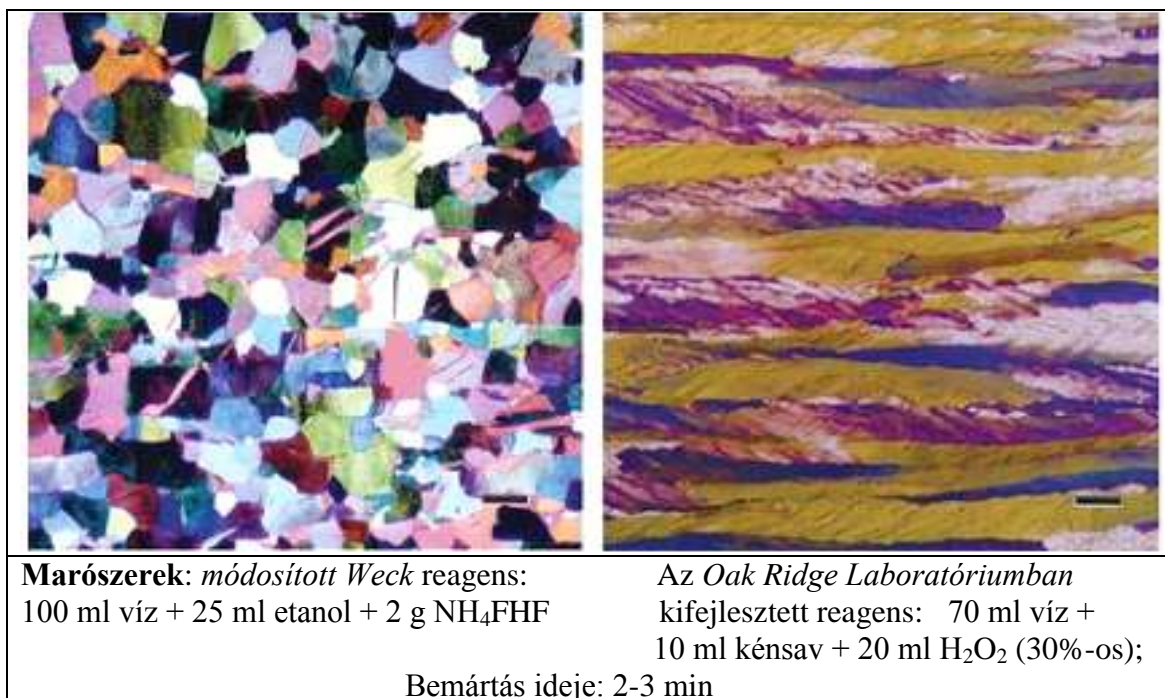
15. ábra Kénmájás oldatokkal patinálás bemutatása – videorészlet (YouTube: “Liver of Sulfur Patinas with Patina Gel”, Part1 and Part 2). [17]
http://www.youtube.com/watch?v=fDq-GOae_f0

A sokkristályos fémek és ötvözetek öntés vagy képlékeny alakítás és/vagy hőkezelés után kialakult szerkezetének (ún. szövetének) **metallográfiai optikai mikroszkópos** laboratóriumi vizsgálatához a darabok többféle módon készíthetők elő. A szokásos maratási technikák mellett újabban egyre elterjedtebben használják a vágott és csiszolt minták felületének alkalmas összetételű oldatokkal való kezelését, melynek hatására a különböző orientáltságú és/vagy eltérő összetételű fémkristályok felületén színes reakciótermékek vékony rétege alakítható ki. Ennek az ún. **színes maratási technikának** néhány példáját szemléltetjük pár gyakrabban használatos ‘marószersz’ (angolul: *tint etchants*) felsorolásával:

- Szulfidos csapadékfilmet (és ezáltal interferencia színhatást) kiváltó marószerek például a *Klemm* és *Behara* tioszulfát- és metabiszulfid tartalmú oldatai (esetenként változó HCl tartalommal);
- *Behara* szulfonsav tartalmú marószereit elsősorban öntöttvasakhoz és egyéb vasalapú ötvözetekhez javasolják;
- Kadmium-szulfid-, illetve ólom-szulfid tartalmú szólok jól alkalmazhatók különféle acélokhoz és rézötvözetekhez;
- *Lichtenegger* és *Blösch* marószereit elsősorban rozsdamentes acélokhoz ajánlják, míg
- *Weck* által összeállított oldatokat alumínium és titán ötvözetekhez.



16. ábra **Sárgaréz** (pl. töltényhüvely gyártáshoz használt Cu+30%Zn ötvözet szövete 50%-os hidegalakítás és hőkezelés után a *Klemm I.*, illetve a *Klemm III.* marószereben a maratást követően polarizált fényben készített optikai mikroszkópos nagyított felvételeken [18]



17. ábra Hengerléssel alakított tiszta **titán** ('CP Ti' (ASTM F67 'Grade 2' minőségű, illetve tisztaságú), valamint hideghengerléssel alakított tiszta **molibdén** szövete (jobbra) optikai mikroszkóppal készített nagyított felvételen [18]

2.4. Kontaktredukciós fémezés

Réz és sárgaréz, esetenként acél, alumínium és cink tárgyak, illetve azok megfelelően letisztított és aktív felülete közvetlen (ún. direkt redukciós, ill. „cementáláson” alapuló) technikával is bevonhatók a leválasztandó fém meghatározott összetételű fémoldatába mártással. A leválasztandó fém természetesen kevésbé aktív (nemesebb) kell legyen, mint a tárgy anyaga, hogy az oldattal érintkező határfelületen a töltéscserélődés végbemenjen. A fémek felületkezelésével foglalkozó szak- és kézikönyvekben [19-22] sok eljárás található, melyek közül csak egyet, a **mártással ezüstözésre** vonatkozót szemléltetjük (18-19. ábra).



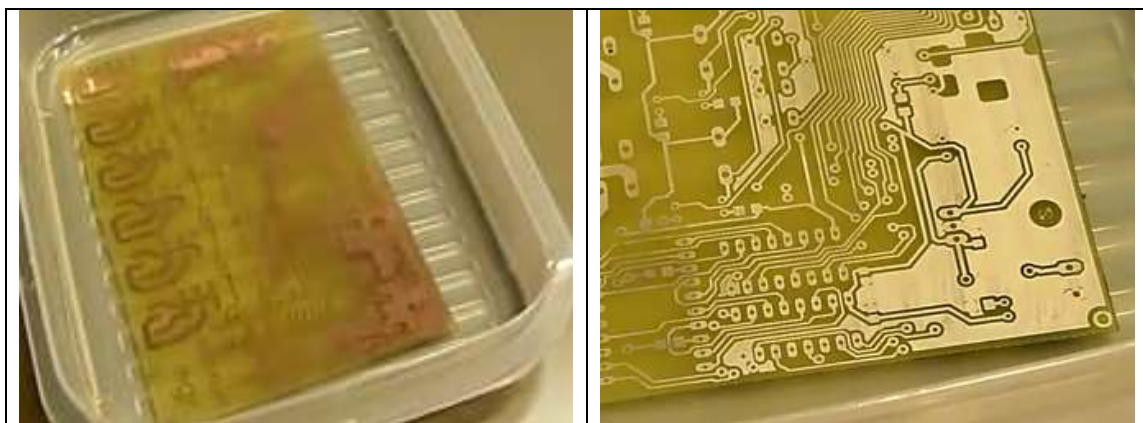
18. ábra Rézötvözetekből készült ezüstözött háztartási eszközök és dístárgyak kontaktredukciós újraezüstözéséhez **hobby készletek** is vásárolhatók otthoni használatra [23]

A használati utasítás szerint az alábbi műveletek szerint kell eljárni:

1. Az újraezüstözendő tárgy felületét elő kell készíteni: gondosan lemosni és tiszta ruhával szárazra törölni.
2. Az ezüstöző oldatot jól fel kell rázni.
3. Az oldatot puha tiszta ronggyal vagy szivaccsal határozott mozdulatokkal bőven a felületbe dörzsölni 10-15 másodpercig.
A felület eközben feketésre színeződhet.
4. Tükörfényesre kell polírozni ezután könnyű mozdulatokkal.
5. A nagyon megkopott részeket ha szükséges újra átvonni.
6. Kesztyűben célszerű dolgozni, nehogy foltok képződjenek (kézen, más felületeken)

Megjegyzések:

A „Britannia” fém (92% Sn, 6% Sb, 2% Cu) ezüstözésre nem alkalmas.
Ismételt kezelések között célszerű legalább 5-10 percet várni a teljes száradásig.



19. ábra Nyomatott huzalozású lapok (PCB panelek) vezető réz felületei /(a) ábra/ akár házilagosan is ezüstözhetők /(b) ábra/ a kontaktredukciós fémzés módszerével [24]
<http://www.youtube.com/watch?v=48rBTs3r-4c>

A professzionális gyártástechnológiákban a nyomtatott áramköri lapokon (PCB paneleken) kialakított vékony fémrétegek leválasztására vizes oldatokból a kontaktredukciós, az oldott redukálószerrel és az egyenáramú katódos redukcióval történő fémzés mellett még néhány más, nem elektrokémiai jellegű bevonó technikát is alkalmaznak [25]. Ezek részletes tárgyalása azonban a jelen összeállításunknak nem tárgya.

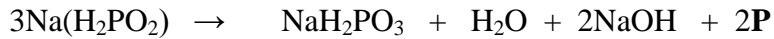
2.5. Autokatalitikus fémzés oldott redukálószerrel (vegyi nikkelezés)

A számos felülettechnikai bevonatképző módszer [26] közül a kémiai redukciós eljárások a kevésbé ismertek közé tartoznak. Ezekkel egyenáramforrás alkalmazása nélkül lehet fém és fémbázisú kompozit bevonatokat képezni. Kémiai redukciós úton le lehet választani nikkelt, rézet, aranyat, palládiumot, platínát és ezüstöt, melyek közül a kémiai nikkelezést alkalmazzák a leggyakrabban [27]. A kémiai redukciós bevonatképzésnek különösen az elektronikai iparban nagy a jelentősége: a nyomtatott áramköri lapokra rézet, míg például a mágneses adathordozó lemezek felületére nikkelt szoktak leválasztani. A nyomtatott áramköri lapokon a réz vezetőrétegekhez ón/ólom lágyforrasztással kapcsolt alkatrészek esetében a réz felületére gyakran vékony (néhány μm -es vastagságú) Ni-P réteget is felvisznek, hogy meggátolják a viszonylag rideg réz-ón intermetallikus vegyületfázisok túlzott mértékű kialakulását a forrasztás során [28].

A vegyi nikkelezésnél (angolul: electroless nickel deposition [29, 30]) egyazon kezelő fürdőben oldott redukálószer, több szükséges oldott adalék-komponens mellett, leggyakrabban a nátrium-foszfinát (másnéven: nátrium-hipofoszfit, NaH_2PO_2), a fémesen vezető vagy vezetővé tett tárgy felületén az alábbi bruttó reakció szerint redukálja a nikkelszulfát só nikkelt kationjait:



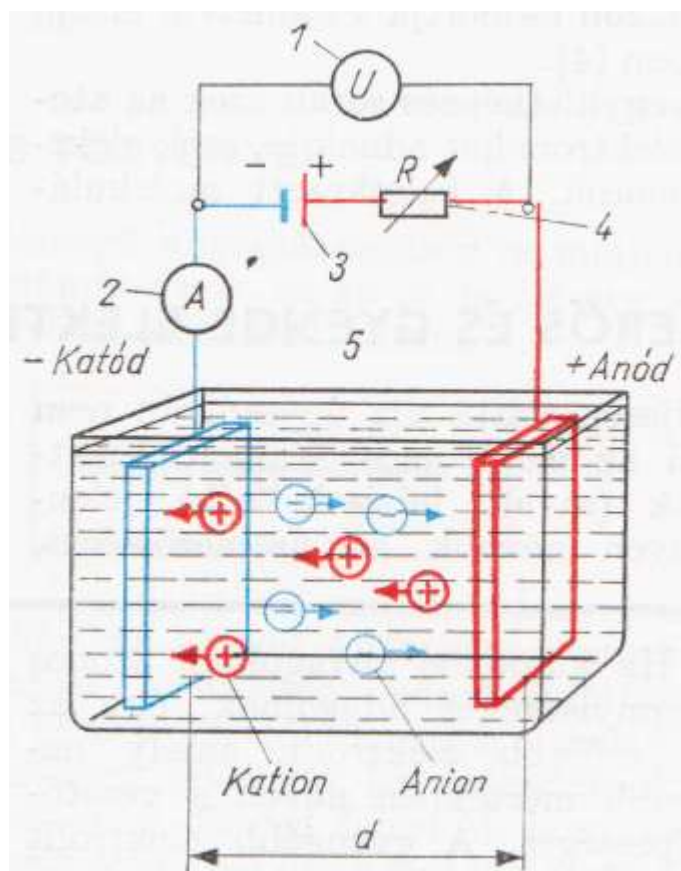
A tárgy felületére tehát fémnikkel válik le, miközben a nikkelt redukáló hipofoszfít / $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ / ionokból foszfít / $(\text{H}_2\text{PO}_3)^-$ / ionok keletkeznek és közben elemi hidrogén is felszabadul. Emellett a katalitikus hatású felületen a hipofoszfít önbomlása is végbemegy és a keletkező elemi foszfor beépül a leváló nikkellebe. E mellékreakció az alábbi folyamattal szemléltethető:



Végeredményben tehát nem tiszta nikkellebevonat, hanem nikkelle-foszfor ötvözetbevonat keletkezik, jellemzően 2...12 tömeg%-os P tartalommal. A nagyobb foszfortartalmú bevonatok pedig gyakorlatilag nemkristályos, ún. röntgen-amorf szerkezetűek lesznek. Néhány száz Celsius-fokos hőntartás hatására viszont a Ni-P bevonatban finomdiszperz nikkelle-foszfid kiválások keletkeznek, ami jelentős keménység-növekedést okoz. Ezt számos alkalmazásnál nagyon ügyesen ki is kihasználják, például erős koptató igénybevételek kitett gépalkatrészek bevonásánál.

3. Elektrokémiai felületoxidálás (anodizálás) és a katódos fémbevonó technológiák (galvanizálás)

Vízben oldható sók, savak és bázisok (pl. NaCl, H₂SO₄, NaOH) a dipólus vízmolekulák hatására disszociálnak és a keletkezett kationok és anionok egyenfeszültségű elektromos térben az ellentétes töltésű elektródok felé vándorolnak (20. ábra). Folyamatos áramátfolyás ilyen cellában csak akkor valósulhat meg, ha a két elektród felületén is biztosított az elektronok átlépése. E két oldat/elektrod határfelületen lejátszódó kémiai reakciók (ún. oxidációs, illetve redukciós félcella reakciók) számos felülettechnikai célra kihasználhatók.

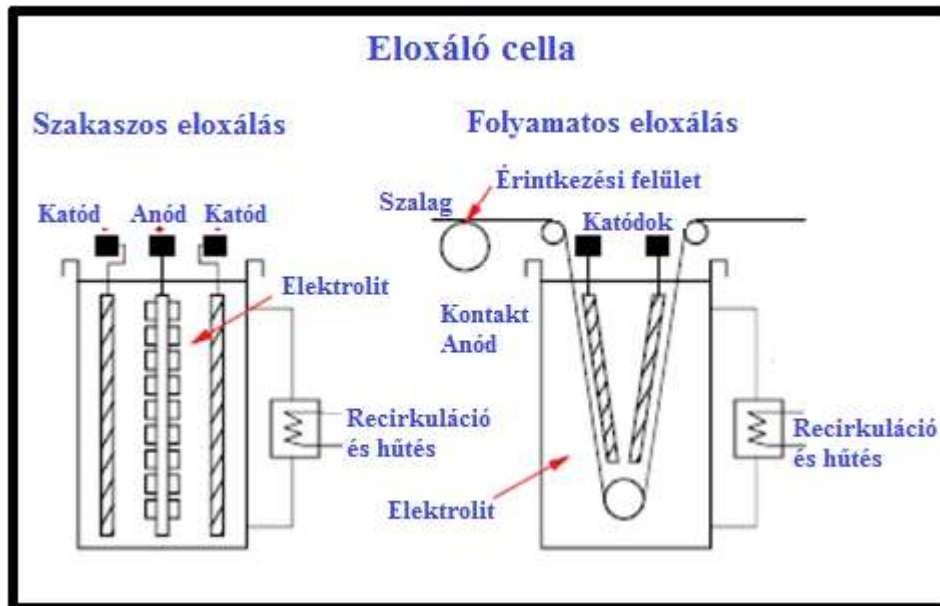


20. ábra Elektrolizáló cella vázlatosan, kiemelve az áram-, illetve feszültség szabályozás fontosságát minden ipari elektrokémiai eljárásnál. Jelölések: 1 voltmérő; 2 ampermérő; 3 egyenáramforrás (telep); 4 szabályozó ellenállás; 5 elektrolitoldat; d elektródtávolság

Az anódhoz kapcsolt alumínium tárgy felülete például ilyen módon oxidálható (eloxálás), míg a katódhoz kapcsolt tárgyak fémmel bevonhatók (galvanizálás). A következő fejezetben először az anódos felületoxidálást mutatjuk be néhány, az iparban is elterjedten használt felülettechnikai rendszerrel.

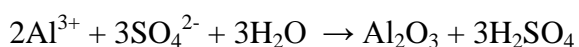
3.1. Anódos felületoxidálás (anodizálás, eloxálás)

Az anódos felületoxidálást darabárúknál általában szakaszosan végzik, de végtelenített huzalok vagy szalagok folyamatos üzemben is eloxálhatók (21. ábra).

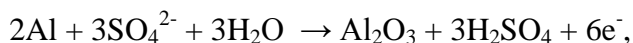


21. ábra Függesztett alumínium darabok szakaszos (BATCH ANODIZING), illetve alumínium szalag vagy huzal folyamatos (CONTINUOUS ANODIZING) anódos oxidálására kialakított elektrolizáló berendezések elvi összeállítása [31]

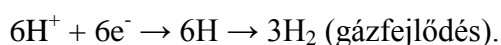
A 21. ábrán vázolt elektrolizáló cellában az egyenáramforrás pozitív pólusára kapcsolt és a vizes elektrolitoldatba (például H_2SO_4 oldatba) merülő alumínium fémtárgyon, az anód folyamat lényegében az alábbi két részreakcióval jellemezhető:



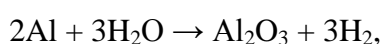
A bruttó folyamatra pedig írható:



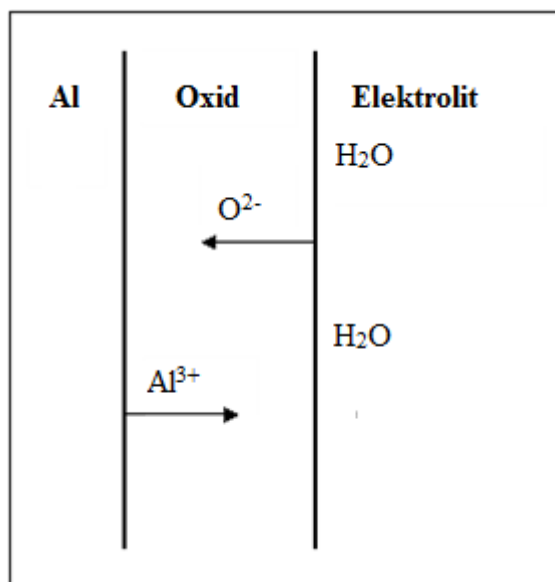
vagyis az alumínium tárgy felülete oxidálódik (rajta szilárd alumínium-oxid film keletkezik). Ezzel párhuzamosan a kénsavas oldatban a másik elektródon, a katódon (ami lehet például egy alumínium katódlemez) H^+ (illetve H_3O^+) ionok ekvivalens mennyiségben redukálódnak az alábbi katódos részfolyamatban:



Az anódos és a katódos részreakciók eredője tehát:

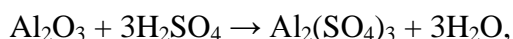


vagyis a bruttó folyamat tekinthető úgy is, mintha vízbontás közben az anódon termelődött oxigén az alumíniummal alumínium-oxidot képezve, míg a katódon redukálódott hidrogén gázbuborékok formájában a környező atmoszférába távozik az elektrolizáló cellából. Az oxidfilmmel borított alumínium felületén ugyanakkor valójában nem fejlődik oxigén gáz, mivel az igen nagy dielektromos ellenállású oxidfilm blokkolja az elektronok átvezetését az áramforrás pozitív pólusa felé. Valójában az oxidfilmmel borított alumínium felületén adszorbeálódott vízmolekulákban kötött O^{2-} ionok, elégségesen nagy potenciálgradiens hatására, az oxidfilmben a fém alumíniummal érintkező belső határfelület felé vándorolnak és ott az elektronokat már leadott Al^{3+} ionokkal összekapcsolódva vastagítják az Al_2O_3 filmet. Ugyanez a reakció az oxidfilmben ellentétes irányban, azaz az oldat felé vándorló Al^{3+} ionok és az oxid/oldat határfelületen lévő vízmolekulák O^{2-} ionjai között is lejátszódik (22. ábra). A végeredmény: az oxidréteg vastagodása; a tárgy fémalumínium méretének csökkenése mellett.

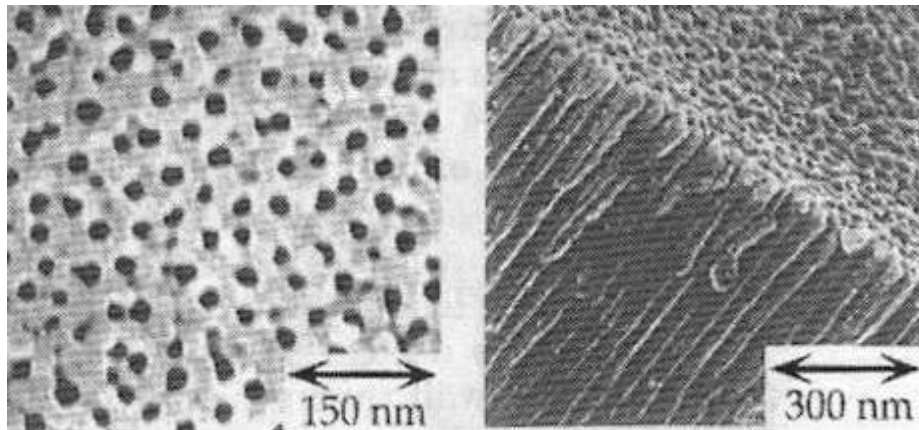


22. ábra Vizes elektrolitoldatban (például kénsavban) az alumínium anódos oxidációja közben kiépülő Al_2O_3 rétegben elégségesen nagy potenciálgradiens hatására megvalósuló ionvándorlás (vázlatosan)

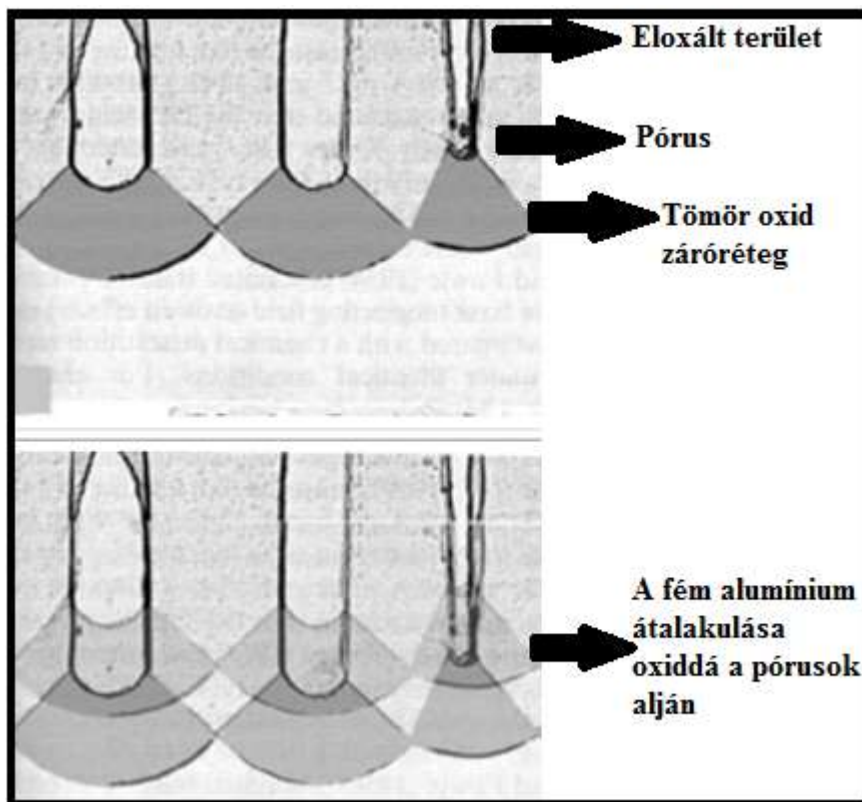
A kénsavas elektrolit az alábbi reakció szerint ugyanakkor képes kémiaiag részben visszaoldani is a képződött alumínium-oxidot:



és ilyen elektrolitban anodizálva, egy nagyon sajátos szerkezetű, erősen pórusos oxidréteg keletkezik (23. ábra).



23. ábra Vizes kénsav oldatban eloxált alumínium pórusos szerkezete igen nagy (> 100000-szeres) nagyításban.
Bal oldalon: oxidréteg felülnézete. Jobb oldalon: a pórusos töretfelület és a felülnézet.

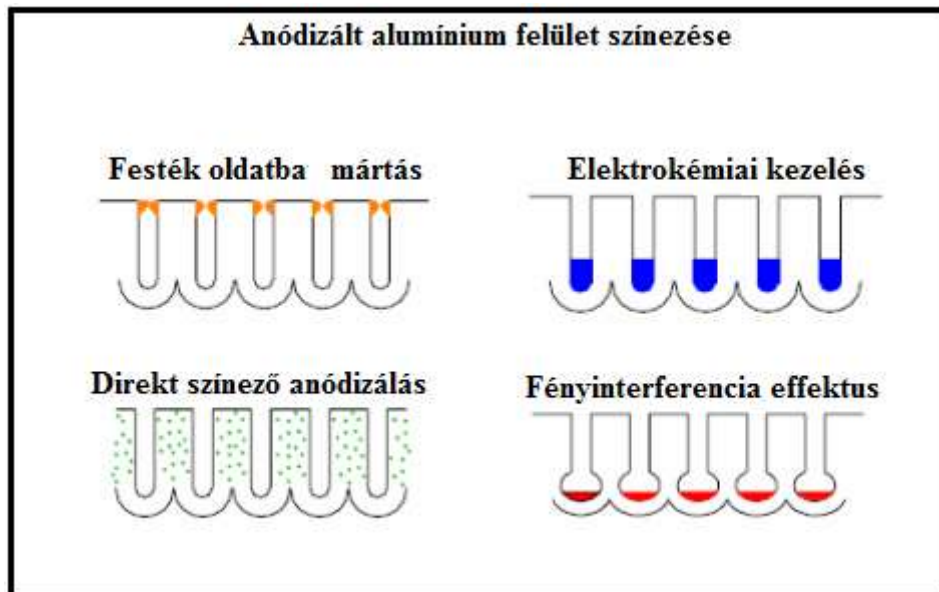


24. ábra Anodizálás közben a felületi oxidfilm pórusainak alján (az Al fém és a záróréteg találkozásánál) oxiddá átalakuló nanométeres tartományok (szürkével kiemelve) időbeli változásának szemléltetése, két időpillanatban egymásra fényképezve [32]

Az alumínium-oxidot **közepesen oldani képes elektrolitokban** (pl. kénsav, oxálsav, krómsav) a hagyományos anodizáló eljárásokkal kénsavoldatban 30-40 μm , oxálsavfürdőben 60-70 μm , különleges módszerekkel pedig 100-500 μm vastag oxidbevonatok állíthatók elő.

Az alumínium-oxidot **erősen oldó elektrolitokban** (pl. foszforsavban, kénsav és foszforsav keverékében) az alumínium felületén képződött oxid nagy része azonnal visszaoldódik, ami az ipari gyakorlatban az **elektrolitos polírozási technológiák** alapja [33].

A sajátos pórusos szerkezetű eloxált alumínium darabok többféle technikával és viszonylag kényelmesen **színezhethők** is. A legismertebb megoldásokat a 25. ábrán foglaltuk össze.



25. ábra Oxidos (anodizált) felületű alumínium tárgyak felületszínezése módszereinek szemléltetése (festékoldatba mártással; elektrokémiai kezeléssel; direkt-színező anodizálással; fényinterferencia effektus által) [34]

Az anodizált alumínium tárgyakat vizes bázisú szerves vagy szervesetlen festékoldatba mártással színezés után többnyire még tömíteni is szokták, hogy a pórusokba abszorbeálódott festék tartósságát fokozzák. Az elektrokémiai színezésnél az anodizált darabokat egy váltóárammal táplált elektrolizáló kádban kezelik, melyben oldott sókból (ón-szulfát, ill. nikkel-, kobalt- vagy rézsók) elektrolízis közben oldhatatlan színes csapadék válik ki a pórusok alján. A direkt-színező anodizáló eljárásoknál például a nem oxidálódó ötvözetartalom vagy a fürdők speciális szervesav tartalma eredményezi az oxidréteg saját színét; de ezeket a módszereket mára már csaknem teljesen kiszorították a korszerűbb elektrokémiai színező eljárások.

A kénsavas fürdőkben végzett anodizálást többnyire követi egy ún. **pórustömítő utókezelés**, melyet végezhetnek tiszta és forrásban lévő vízbe mártással, miáltal az oxid vizet vesz fel (bőhmíté alakul) és ez a nagyobb térfogatú $\text{AlO}(\text{OH})$ kitölti (eltömíti) a pórusok nyílásait. Újabban nikkel-fluoridos és -szilikátos sók vizes oldataiban való kezeléssel jóval alacsonyabb hőmérsékleten dolgozó (és olcsóbb) hidegtömítő eljárásokat is kifejlesztettek.

Az anodizálás körülményeinek (alumíniumötvözet típusa, fürdőösszetevők és azok koncentrációja, hőmérséklet, áramsűrűség, stb.) jelentős hatása van a felületi oxidos réteg szerkezetére, pórusosságának fokára, így annak keménységére is. **Keményre eloxálásnál** például általában alacsonyabb hőmérsékleten és növelt áramsűrűséggel dolgoznak a fürdő intenzív keverése mellett.

3.2. Fémbevonatok leválasztása galvanizálással

Viszonylag régtől ismert, hogy sok fémvegyület vizes oldatából egyenárammal a negatív polaritású katód felületén az adott fém(ek) leválaszthatók. A bevonatképzési céllal történő katódos redukció történeti fejlődésében érdemes felidézni az alábbi tudósok nevét és a kapcsolódó fejlődési lépcsőfokokat:

Egyenáramforrások (áramtermelő telepek) feltalálása és fejlesztése

Galvani (1737-98)

Volta (1800)

Daniell (1836)

Bunsen (1841)

Áramfejlesztő gépek (dinamó) feltalálása és fejlesztése

Werner von Siemens (1867)

Theophil Gramme (1872)

Fémleválasztó technikák és eljárások fejlesztése laboratóriumi/kisüzemi méretben

Arany galvánleválasztása (Brugnatelli, 1803), (von Siemens 1842)

Galvanoplasztika (von Jakobi, 1838)

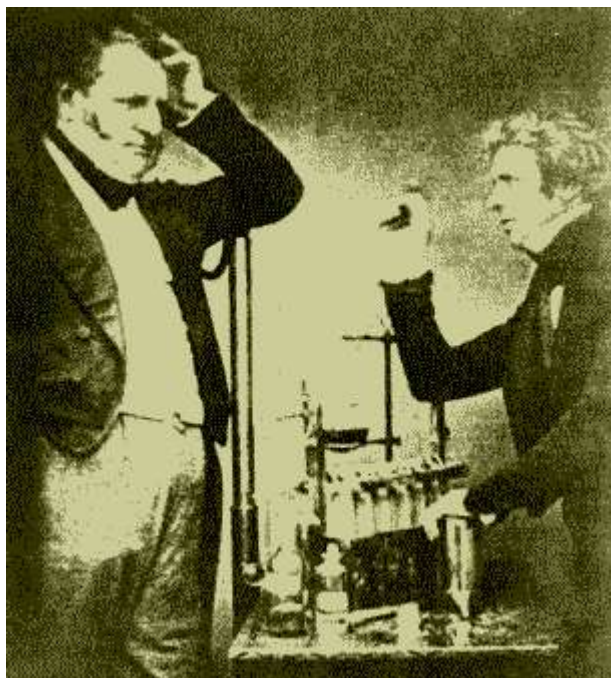
Réz galvánleválasztása (von Leuchtenberg, 1847)

Fémleválasztó technikák és eljárások fejlesztése nagyüzemi/ipari méretben

Galvánezüstözés (H. és G. Elkington, F. Christofle)

Réz elektrolitikus tisztítása (raffinálása) (Swansee 1865, NA-Hamburg)

Arany elektrolitikus raffinálása (Wohlwill, NA-Hamburg 1878)

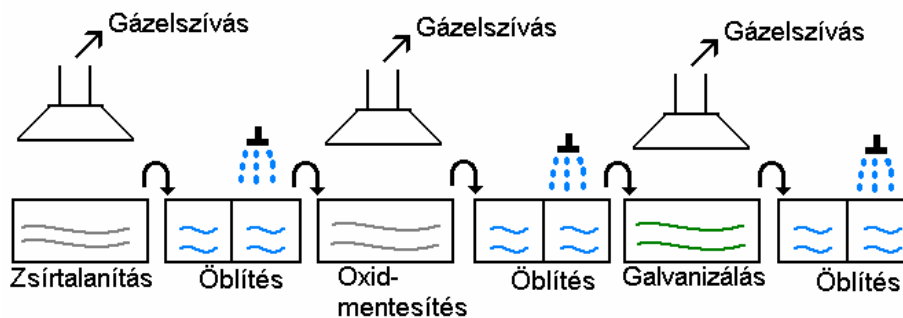


26. ábra John Daniell (1790-1845) és Michael Faraday (1791-1867) (jobbra), az elektrolitikus fémleválasztás, illetve az elektromosság jelenségeinek jeles kutatói

A XIX. század óta természetesen a galvanizálás technikája és alkalmazási területei egyaránt nagyon sokat fejlődtek, és például a mikroelektronikai iparban is elterjedten használják a nyomtatott áramköri lapok vezető sávjainak és forrasztási felületeinek bevonására. Emellett a hagyományos galvánteknikai eljárásokat is sok területen használják, elsősorban a réz, a nikkel, a króm, a cink, az ón és a nemesfémek (Au, Ag, platinafémek) leválasztására akár 1 mikrométernél is vékonyabb, de akár több milliméteres vastagságú bevonatok leválasztására.

Galvanizálással a katódnak (negatív pólus) kapcsolt alkatrész felületére - külső áramforrás segítségével - a bevonandó fém ionjait tartalmazó elektrolitból fémbevonatot választanak le. A pozitív pólus - az anód - legtöbbször oldódó és a bevonó fémből van.

Megfelelő minőségű galvánbevonat kialakításához a munkadarab kifogástalan **zsírtalanítása** (lúgos vagy szerves oldószeres), **pácolással** történő **oxidmentesítése**, valamint alapos **vizes öblítése** szükséges. A galvanizálást legtöbbször az elektrolitikus zsírtalanítás, mint finomzsírtalanítás és az azt követő savas áthúzás, az ún. dekapírozás előzi meg, a közbeni átfolyóvizes öblítésekkel együtt (27. ábra).



27. ábra Galvanizáló technológia főbb lépései vázlatosan

A **galvánteknikai eljárásokat** elsősorban **korrózióvédő bevonatok** leválasztására használják. Közülük is a **legelterjedtebb a cinkbevonat** (horgany). A réz-, nikkel-, krómbevonatokat még ma is elsősorban az autóiipar alkalmazza. Számos esetben használják csupán **díszítő jelleggel** is.

A bevonatok **korrózióvédő tulajdonságát** a következő tényezők **befolyásolják**:

- a munkadarab konstrukciója (alak, méret stb.),
- az alapanyag összetétele és a felület minősége,
- a bevonat vastagsága, folytonossága (pórusosság, repedezettség), mechanikai sajátosságai (nyúlás), kristályszerkezete, a beépülő idegen anyagok milyensége és mennyisége,
- a bevonat és az alapfém közötti potenciálkülönbség (anódos ill. katódos bevonatok).

Egyre nagyobb jelentőséggel bírnak az úgynevezett **funkcionális bevonatok**, melyek feladata egy adott készülék vagy berendezés működéséhez szükséges funkció ellátása. A funkcionális bevonatok legnagyobb felhasználója az elektrokikai ipar.

A galvanizáláshoz használt elektrolitokat (szakmai zsargonnal "galvánfürdőket") legtöbbször az oldat pH-ja szerint osztályozzák, lehetnek tehát **savas, lúgos és semleges elektrolitok**.

Az elektrolitok - a leválasztott fémtől függetlenül - elvileg hasonló komponenseket tartalmaznak: fémsókat, vezetősókat, pH-beállítókat és különféle adalékanyagokat (fényesítő-,

kiegyenlítő-, nedvesítőadalékok-, komplexképző anyagok stb.). Az utóbbiak a fémbevonatok tulajdonságait módosítják.



28. ábra Galvanizáló sorok



29. ábra Galvanizáló sorról készült fénykép: tartó keretre függesztett alkatrészek kezelése



30. ábra Apró alkatrészek galvanizálása darura függesztett és daruval mozgatott perforált dobozban

Kiseb méretű alkatrészek hagyományos díszítő, korrózióvédelmi vagy egyéb funkcionális célból történő galvanizálása történhet függesztő szerszámra, például keretre szerelve (29.ábra) vagy műanyag perforált dobba rakva (30.ábra), függően az alkatrészek jellemző méretétől, alakjától és darabszámától. Bármelyik esetben, a katódos fémleválasztást megelőző, a galvanizáló és az utókezelő műveletek általában daruzott merítő kádakban, általában számítógépes vezérlésű sorokon valósulnak meg. Acélból készült háztartási cikkek/szerelvények **réz+nikkel+króm egymásra épített galvánrétegekkel bevonásának jellemző műveletei ("A" és "B" változatban)** például az alábbiak:

1. Elektrokémiai (katódos) zsírtalanítás, 5 percig
2. Elektrokémiai (anódos) zsírtalanítás, 3 percig
3. Vizes öblítés
4. Dekapírozás (savas oxidoldó pácolás) 1:1 hígítású HCl oldatban
5. Vizes öblítés
6. Előrezezés, cianidos fürdőben 5 percig 25 A/dm² áramsűrűséggel (kb. 4 µm Cu bevonat)
7. Vizes öblítés
8. Vizes öblítés (második fokozat; finomöblítés)
9. Fényes galvánréz bevonat leválasztása 30 percig 4 A/dm² áramsűrűséggel (kb. 25 µm Cu bevonat)
10. Vizes öblítés
11. Vizes öblítés (második fokozat; finomöblítés)

"A" változat

12. Dekapírozás 10 %-os H₂SO₄ oldatban
13. Vizes öblítés

"B" változat

12. Forróvizes öblítés
13. Szárítás és **polírozás**
14. Lefőző lúgos zsírtalanítás
15. Katódos zsírtalanítás
16. Anódos zsírtalanítás
17. Vizes öblítés
18. Dekapírozás, 10 %-os H₂SO₄
19. Vizes öblítés

14/20. Fényes galvánnikkel bevonat leválasztása 5 percig 4 A/dm² áramsűrűséggel (3-4 µm Ni bevonat)

15/21. Vizes öblítés

16/22. Vizes öblítés (második fokozat; finomöblítés)

17/23. Fényes galvánkróm bevonat leválasztása 3 percig 15 A/dm² áramsűrűséggel (0,2-0,3 µm Cr)

18/24. Takaréköblítés

19/25. Redukciós vizes öblítés

20/26. Öblítés vízpermettel

21/27. Vizes finom öblítés

22/28. Szárítás

3.3. Néhány példa a galvanizálás gyakorlatából

A galvántechnikai úton történő bevonatképzés technikai és változatai ma már rendkívül szerteágazóak. Közülük a magyarországi gyakorlatban is fontosabbak közül mutatunk be néhányat [26, 35]

3.3.1. Galvánrezezés

A galvanikusan leválasztott rézbevonat önmagában általában nem alkalmas korrózió elleni védelemre. Diszítésre pedig a levegőn való gyors elszíneződése, foltosodása miatt nem használható. A galvanikus rézréteget túlnyomóan más fémbevonatok alá **közbenső bevonatként** (pl. nikkel, nikkel-króm stb.) használják, ahogy a fentebbi példában is láthattuk. Egyre jobban bővül azonban a technikai rézréteg alkalmazása. Az elektrotechnikában való elterjedését a rézbevonatú felületek jó forraszthatóságának is köszönheti.

A galvanikusan leválasztott rézbevonat tulajdonságait a leválasztáshoz alkalmazott elektrolit típusai és a leválasztás körülményei határozzák meg. A galvántechnikában a következő típusú **rezező elektrolitokat** fejlesztették ki:

- difoszfátos,
- tetrafluoro-borátos,
- szulfamátos,
- cianidos,
- kénsavas (szulfátos) stb. elektrolitok.

A cianidos és difoszfátos elektrolitokból leválasztott rézbevonat finomkristályos szerkezetű és viszonylag kemény, az adalékmentes szulfátos elektrolitból leválasztott rézbevonat durvább kristályszerkezetű és lágy.

Difoszfát alapú rézelektrolitok

Elsősorban huzalok és nyomtatott vezetékek galvanikus kikészítésére valamint elektroformázásra használják. Makro- és mikroszórása igen jó. Az elektrolitban a rézkomplex difoszfát formában van jelen. A komplex stabilitása azonban kisebb, mint a cianidkomplexé.

Tetrafluoro-borátos rézelektrolitok

Nagysebességű rézleválasztáshoz használt elektrolit. Elsősorban vastag és képlékeny bevonatok előállítására használják. A rézkimentálódás veszélye miatt cianidos előrezezést kell alkalmazni.

Szulfamátos rézelektrolitok

Főleg galvanoplasztikai célokra használják.

Cianidos galvánrezező oldatok

Főbb alkalmazási területei:

- a cink fröccsöntvényeknél az első réteg kialakítása, amely után a fröccsöntvény éppúgy kezelhető tovább mintha színesfémből készült volna
- közbenső réteggént acél bevonataként,
- acél alkatrészek galvanizálásakor savas rezezés előtt a rézcementálódás megakadályozására,
- védőréteggént nitridálás és karbonizálás előtt.

A cianidos galvánrezező elektrolitok három fő csoportra oszthatók:

- **előrezező elektrolitok**, melyekből csak igen vékony bevonatot választanak le a kívánt felületre, a jó tapadás biztosítása céljából, majd ezt követően erre viszik fel a vastagabb, tulajdonképpeni védelmet biztosító bevonatot.
- **tartarátos elektrolitok**, melyeket cink fröccsöntvények rezezésére, valamint vastagabb bevonat leválasztására alkalmazzák. Közepes teljesítménnyel, viszonylag magasabb hőmérsékleten dolgozik, melyben a fémtartalom növekedését vasanódok használatával akadályozzák meg.
- **nagy teljesítményű elektrolitok** közel 100 %-os áramkihasználással dolgoznak, a katód vagy az elektrolit mozgatása, folyamatos szűrése, valamint pólusváltó alkalmazása szükséges. Ez utóbbi periodikus változtatásával finomszemcsés rézbevonat választható le.

Kénsavas galvánrezező elektrolitok

Főbb alkalmazási területek:

- galvanoplasztikai célokra,
- nyomtatott huzalozású lemezek készítése,
- műszaki célokra a grafikai és nyomdaiparban,
- cianidos rezezés után és fényes nikkelezés előtt fényes kiegyenlítő hatású réteg leválasztására.

3.3.2. Galvánnikkelezés

A fémtárgyak korrózió elleni védelmében egyik leggyakrabban alkalmazott eljárás a nikkelezés, mert a **galvanizálással leválasztott nikkellebevonat korróziós hatásoknak semleges, lúgos és gyengén savas atmoszférában is jól ellenáll.**

A védendő tárgy **alapanyaga** legtöbbször **acél, cinköntvény, réz- és ötvözetek.**

A vas, acél, réz és egyes rézötvözetek közvetlenül nikkelezhetők. Ólomtartalmú rézötvözetek, ón- és cinkalapfémek azonban csak cianidos előrezezés után vonhatók be nikkellel.

A galvántechnikai gyakorlatban nikkellebevonatot alkalmaznak:

- díszítő,
- védő-díszítő és
- műszaki célokra.

A felhasználás körülményeitől függően eltérő megjelenésű és tulajdonságú nikkellebevonatot lehet leválasztani.

Díszítő célra általában önálló bevonatként vagy közbenső réteggént alkalmazzák.

Védő-díszítő célra a nikkellebevonat önállóan, vagy réz-nikkellekróm ill. nikkellekróm bevonatrendszer tagjaként alkalmazzák. E bevonatok külső megjelenésén kívül rendkívül fontos a leválasztott bevonat korrózióállósága is.

A galvanikus nikkellebevonatot acél- és cinköntvény felületén ún. **katódos bevonatnak** nevezzük. Ez azt jelenti, hogy a **bevonat hibahelyein** (karcolás, lyukak stb.) mindig az **alapfém korróziója** indul meg.

A **nikkellebevonaton** a levegőn, gyorsan vékony **oxidréteg** alakul ki, emiatt fénye jelentősen csökken. Ennek megakadályozására a nikkellebevonatra vékony krómbevonatot választanak le. Ezzel elérhető, hogy a bevonat fénye hosszabb ideig megmaradjon. Levegőn azonban a krómbevonat felületén passzív réteg alakul ki. A passzíválódott krómbevonat

nemesebbé válik, mint az alatta lévő nikkell. Különösen fényes nikkelbevonatokban, a mikrorepedésen keresztül gyorsan megindul a krómbevonat alatti nikkell korróziója.

A **nikkelbevonatok korrózióállóságát** nemcsak a kéntartalom, hanem a **bevonat szerkezete** is meghatározza, amely az elektrolit összetételének és a leválasztás körülményeinek is függvénye. A hagyományos elektrolitból leválasztott bevonat **oszlopos**, a fényes bevonatokra a **lamellás** szerkezet a jellemző.

Műszaki célokra leválasztott bevonatok esetén az elérendő céltól függően annak keménysége, fényvisszanyerő képessége, illetve korrózióállósága a legfontosabb.

A **nikkel galvanikus leválasztását általában gyengén savas elektrolitból végzik**. A galvántechnikában a következő típusú nikkelező elektrolitokat fejlesztették ki:

- szulfátos,
- szulfátmentes, kloridos,
- szulfamátos,
- tetrafluoro-borátos,
- speciális célokra kifejlesztett elektrolitok.

A **szulfátos** elektrolitok a hagyományos, ún. Watts-típusú elektrolitok összetételéhez állnak közel. **Előnyük** a könnyű üzemeltethetőség, a nikkell-szulfát jó oldhatósága, a bevonat jó mechanikai tulajdonságai.

A **kloridos** elektrolitokat jó vezetőségük és szóróképességük miatt főleg a tömeggalvanizáláshoz használják. A nagy kloridtartalom **hátrányai**: a bevonat ridegebb, az elektrolit korrozívabb és drágább.

A **szulfamátos** nikkelelektrolitokat elsősorban a technikai galvanoplasztika területén használják. Az eljárással nagy leválasztási sebesség érhető el, korlátlan rétegvastagságú nikkellbevonat választható le, amelynek igen kicsi a belső feszültsége.

A **fluoro-borátos** nikkelelektrolit nagy áramsűrűséggel üzemeltethető, az elérhető leválási sebesség nagy, de hátránya, hogy az elektrolit nagyon agresszív és a vegyszerek igen drágák.

A **fekete nikkelezés** az optikai-, szerelvény-, autó- és fegyver alkatrészekhez használatos. A viszonylag csekély vastagságú bevonat korróziós ellenálló képessége csekély, ezért általában fényes vagy matt nikkellbevonatra viszik fel. Ellenállóképessége utólagos lakkozással vagy olajos kezeléssel növelhető.

A bevonatrendszerek korrózióállóságának fokozására és cermet rétegek előállítására alkalmazzák a **diszperziós nikkell bevonatokat**, amelyek néhány mikronos szemcsenagyságú szigetelő részecskéket tartalmaznak (pl. bárium-szulfátot, titán-dioxidot, alumínium-oxidot stb.). A keménység és kopásállóság fokozására újabban gyémánt szemcséket tartalmazó nikkellbevonatot is leválasztanak pl. fogorvosi fűrök készítésére.

3.3.3. Galvánkrómozás

A krómot közismerten kiváló tulajdonságai sokoldalú felhasználásra, ideális díszítő- és védő bevonatok készítésére teszik alkalmassá. A króm oxidációval szembeni ellenállása a nemesfémekkel vetekszik. A lúgokkal és az oxidáló hatású savakkal szemben teljes mértékben ellenáll, a haloidsavak azonban megtámadják a krómot.

Színe hasonlít a platinaéhoz, de a galvanizálás körülményeinek, az elektrolit összetételének megváltoztatásával kék, szürke és fekete krómbevonat is készíthető.

A króm fényessége, fényvisszaverőképességével jellemezve kb. azonos az ezüstével.

A króm fontos tulajdonságai közé tartozik **keménysége** és **kopásállósága**.

A galvanikus krómozás fő alkalmazási területei:

- díszítő és védő-díszítő krómozás,
- műszaki (kemény) krómozás

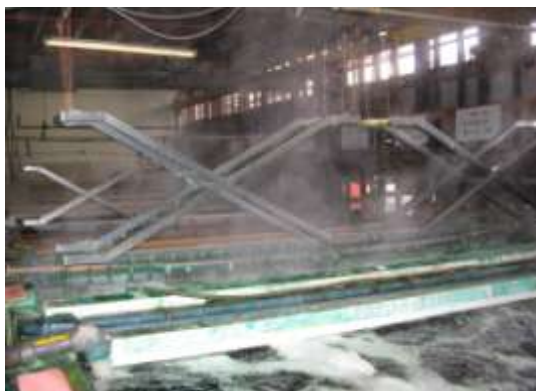
Díszítő krómozás esetén vékony krómbevonatot választanak le, általában nikkel közbelső bevonatra. A króm szerepe itt kettős, **csökkenti** a nikkelbevonat **elmattulását** és **növeli a korrózióállóságot**.

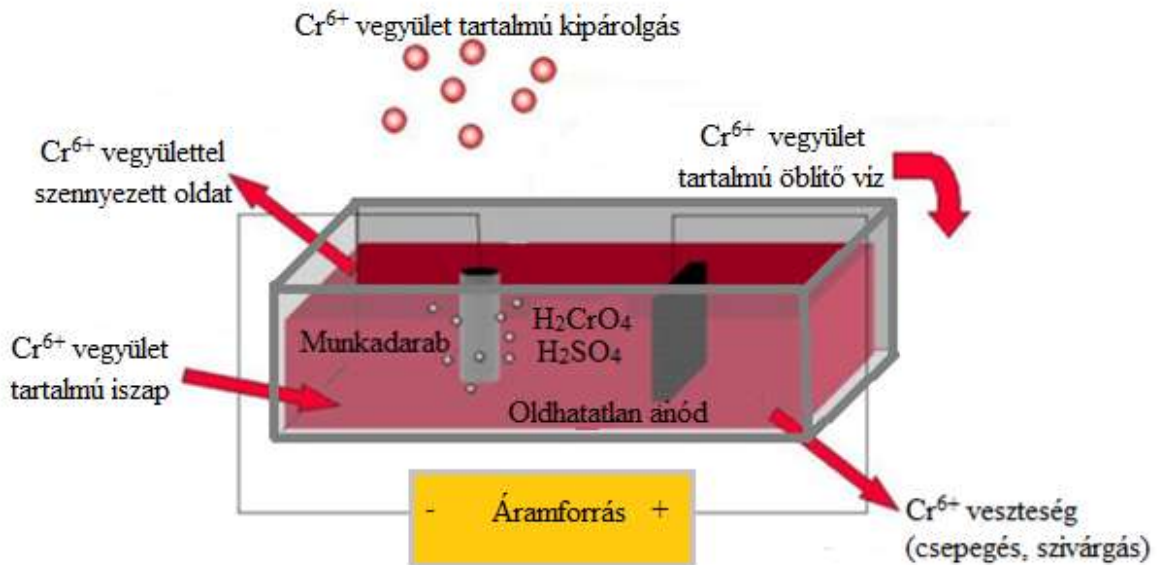
A **műszaki (kemény) króm** bevonatot általában közvetlenül választják le acélra, alumíniumra vagy színesfémre. **Jól krómozhatók** a gyengén és közepesen ötvözött acélok, finomszemcsés öntöttvas. **Különleges előkezeléssel krómozhatók** az erősen ötvözött acélok, alumínium, réz, nikkel és ötvözeteik. **Nem krómozhatók:** a grafit- vagy szilíciumtartalmú öntöttvas és az erősen ötvözött acélok.

Legfontosabb felhasználási területe:

- kopásnak kitett alkatrészek (tengelyek, dugattyúk, szelepek, csapok stb.)
- prés- és fröccsöntőszerszámok, hidegalakítószerszámok bevonása,
- mérőeszközök illesztő felületeinek kemény bevonata stb.

A króm vegyületeiben általában három vagy hatértékű, mindkét vegyületcsoport vizes oldatából a króm galvanikusan leválasztható (31. ábra). A krómozás során oldhatatlan anódot használnak.





31. ábra Daruzott és részben manuálisan működtetett galvánkrómozó üzem kezelő kádjai (felül); és egy krómsavas (CrO_3 -os) fürdő üzemeltetésénél szigorúan számításba veendő Cr(VI) vegyülettartalmú szennyezőforrások (alul)

A galvántechikában a következő típusú krómozó elektrolitokat fejlesztették ki:

- kénsavas elektrolitok,
- hidrogén-fluorid vagy hidrogén-sziliko-fluorid-tartalmú elektrolitok,
- önszabályozó elektrolitok.

Speciális célokra használnak különleges összetételű elektrolitokat is, pl.

- **polikromát- és tetrakromátelektrolitok**, melyekben lehetőség van cink és egyéb fémek közvetlen krómozására.
- **fekete krómbevonat** előállítására szolgáló elektrolit, amelyet az optikai, röntgen, foto- és műszeriparban alkalmazható krómbevonat leválasztására használnak. A bevonat színét az teszi feketévé, hogy abba beépülve 20-30 % króm (III)-oxid is található.
- **diszperziós krómbevonat** előállításánál az elektrolit szilícium-karbidot is tartalmaz, amely a bevonatba beépülve a nagy hőmérsékleten működő alkatrészek felületi keménységét és kopásállóságát növeli.
- krómozás **háromértékű krómiont tartalmazó oldatban**, melynek bevezetését elsősorban környezetvédelmi és energiatakarékossági okokból vezették be.

3.3.4. Galvánhorganyzás

A vas- és acél alkatrészek korrózió elleni védelmében egyik leggyakrabban alkalmazott fémbevonat a cink (horgany).

A horganyzás főbb jellemzői:

- a legolcsóbb galvanizálásra használható fém,

- a cink kevésbé nemes fém, mint az acél és ezért mindaddig megvéd a korróziótól, amíg a bevonat jelen van,
- a leválasztási és utókezelési technológia függvényében díszíthetősége és védőértéke széles intervallumban változtatható
- mérgezőhatása mérsékelt.

A cinkbevonatok díszítési célra általában nem alkalmasak, mert a légkör hatására képződő sóvegyületek a felület fémes színét és fényét teljesen elfedik. A vízzel tartósan érintkező cinkfelületen ugyancsak hamar kialakul az ún. **cinkrozsda**. Savaknak, lúgoknak a cink vagy csak igen gyengén, vagy egyáltalán nem áll ellen.

A galvanikusan leválasztott cinkbevonat tulajdonságait a leválasztáshoz alkalmazott elektrolit típusa és a leválasztás körülményei határozzák meg.

A galvántechnikában általánosan használt horganyzó elektrolit típusok:

- cianidtartalmú lúgos (nagy-, közepes-, és kis cianidtartalommal)
- cianidmentes lúgos,
- savas eljárások: **gyengén savas eljárások** (ammóniumion-tartalmúak ill. ammóniumion mentesek), **erősen savas eljárások**.

Horganyzás cianidtartalmú elektrolitokban

A **nagy cianidtartalmú elektrolit előnye**, hogy nagy cianid- és lúgtartalom miatt kevésbé érzékeny a galvanizálásra kerülő munkadarab előkészítésére.

A **közepes és kis cianidtartalmú elektrolitok előnye**, hogy az összetételük viszonylag stabil, így a méregtelenítési költségek kisebbek. Különösen **jól alkalmazhatók tömegáru galvanizálására**.

A **kis cianidtartalmú elektrolit hátránya**, hogy az elektrolitban lebegő cink a bevonatba beépülhet, és ezáltal a bevonat fénye csökkenhet és ridegebbé válhat.

Horganyzás cianidmentes lúgos elektrolitokban

A **lúgos cianidmentes elektrolit alkalmazása a leggazdaságosabb**. Mivel az elektrolit csak kis mennyiségben tartalmaz komplexképzőt, az elektrolit cink- és nátrium-hidroxid-koncentrációja nem választható meg szabadon, koncentrációjukat a cink-oxidnak nátrium-hidroxidban való oldhatósága határozza meg;

- az eljárás viszonylag olcsó,
- az elektrolit szórása jó,
- a szennyvízkezelés egyszerű;
- a bevonat leválási sebessége azonban kicsi, és
- az elektrolit karbantartása a cianidos elektrolitokénál nehezebb.

Horganyzás savas elektrolitokban

Enyhén savas, ammóniumion-tartalmú elektrolitokból a leválasztott bevonat fedőképessége valamint fénye rendkívül jó. Alkalmas acélöntvény közvetlen cinkbevonására is. Az elektrolit ammónium-ion tartalma miatt a szennyvízkezelés, a nehézfémek leválasztásakor gondot okoz.

Az erősen savas elektrolitok lehetnek kicsi és közepes cinktartalmúak. Utóbbi esetben már lehetővé válik a nagyobb áramsűrűséggel történő galvanizálás. Egyaránt alkalmazhatók kloridos és szulfátos elektrolitok is. Termelékenységük jóval meghaladja a lúgos cianidos elektrolitokét.

A gyengén savas, ammóniumion-mentes elektrolitok jellemző üzemviteli paramétereit:

Fürdő összetétele:

Cink-klorid (ZnCl ₂)	60-70 g/dm ³
Kálium-klorid (KCl)	200-250 g/dm ³
Bórsav (H ₃ BO ₃)	20-25 g/dm ³

Üzemviteli paraméterek:

pH	4,8-5,5
Katódos áramsűrűség	függesztett daraboknál: 1-4 A/dm ² tömégárúnál (pl. dobban): 0,2-1,5 A/dm ²
Hőmérséklet:	20-50 °C
Katódos áramkihasználás:	95 %
Fémleválasztása sebessége (3 A/dm ² áramsűrűségnél):	0,8 µm/min
Optimális Zn/Cl molarány:	1:4 (1:5)
Anód:	hengerelt Zn, 99,95 %

A galvántechnikai úton történő fémleválasztásnál a galvánfürdők számos technológiai paraméter szerint minősíthetők. Ezek közül néhányat az 1. táblázatban foglaltunk össze a galvánhorganyzó elektrolitok példáján.

1. táblázat Galvánhorganyzó fürdők néhány fontosabb galvántechnikai minősítő jellemző szerinti besorolása [36]

Galvánhorganyzó fürdő típusa	S Z A B Á L Y O Z H A T Ó S Á G	Ü Z E M E L T E T É S I K Ö L T S É G	M É R E G T E L E N Í T É S K Ö L T S É G E	B E V O N A T F É N Y E	K I E G Y E N L Í T Ó H A T Á S	F Ü R D Ő S Z Ó R Á S A	H Ö M É R S É K L E T F Ü G G É S	L E V Á L A S Z T Á S S E B E S S É G E	Ö B L Í T H E T Ő S É G	S Z U B S Z T R Á T T Ó L F Ü G G E T L E N S É G
Cianidos (tömény oldatban)	10	5	1	8	1	10	9	6	7	5
Cianidos (közepes töménységű)	10	7	2	8	1	10	9	6	7	5
Cianidos (kis koncentrációban)	5	9	6	7	1	6	7	5	10	5
Lúgos cianidmentes	9	10	10	6	0	7	4	8	8	6
Savas kloridos	6	7	8	10	7	8	4	9	8	10
Kloridos, ammóniamentes	4	8	10	9	7	2	4	10	6	10
Gyengén ammónium-kloridos	5	7	9	10	7	7	4	10	8	10
Számok jelentése: ≥ 0 min., rossz										

≤ 10 opt., jó										
--------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

3.3.5. Galvánónozás

A galvanikus eljárással leválasztott ónt alkalmazzák az élelmiszeriparban, gépek és berendezések, továbbá a csomagolóanyagok felületvédelmére, a híradástechnikában és a mikroelektronikában használatos alkatrészek forrasztást elősegítő bevonataként, illetve a nyomtatott huzalozású lemezeket gyártásához (fémes maszkolás).

A galvanikusan leválasztott ón ezüstfehér, képlékeny, nagyon lágy fém. Levegő hatására a felületén vékony összefüggő oxidréteg keletkezik, amely megvédi a további korróziós károsodástól.

Az ón savas és lúgos elektrolitokból egyaránt leválasztható:

Kénsavas elektrolitokból

Napjainkban a leggyakrabban használatos elektrolitok közé tartozik. A bevonat félfényes ill. matt lesz, ha az elektrolit négyértékű ónnal szennyeződik.

Kloridos elektrolitokból

Sósavas közegből az ón egyenletes, finomszemcsés formában válik le és az elektrolit mélyszórása is igen jó. Ennek ellenére ma már nem használják, mivel a berendezéseket ez az elektrolit igen erősen korrodálja.

Tetrafluoro-bórsavas elektrolitokból

A tetrafluoro-bórsavas elektrolitok kifejlesztését a gyors és vastag rétegű bevonatok készítése indokolta. Megfelelő adalékok segítségével a fürdőből fényes bevonat választható le.

Lúgos elektrolitokból

Főleg alakos alkatrészek, vagy dekoratív célra készített, "jégvirág" mintázatú ónozás során használják. Az elektrolitból fényes bevonat azonban nem választható le.

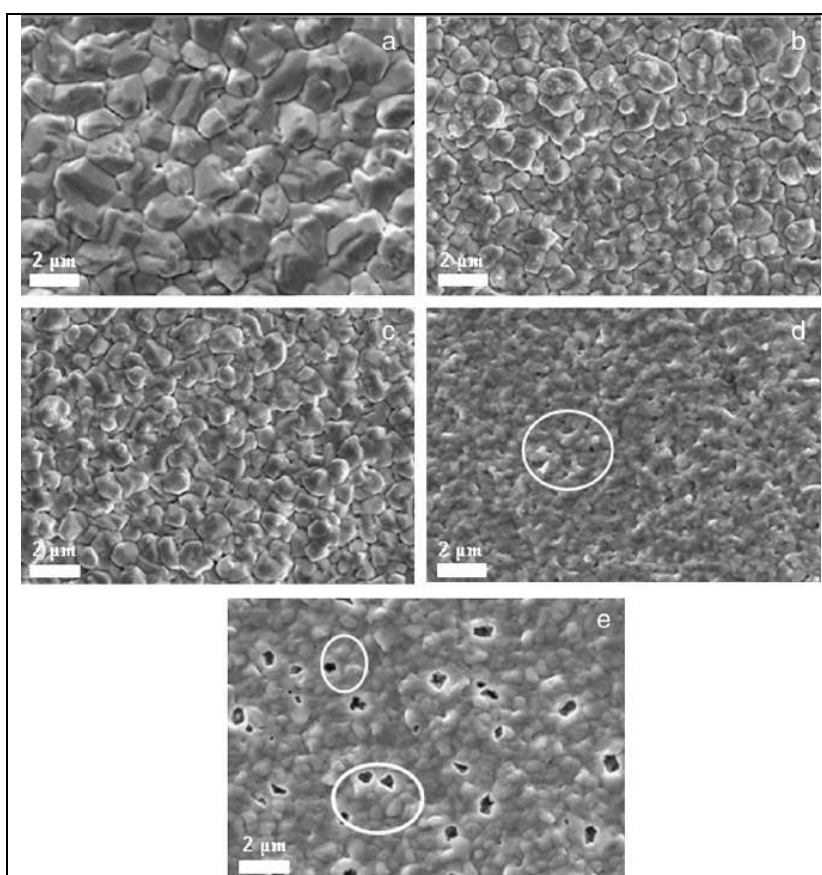
3.3.5.1. Galván ónozás szaggatott áramú elektrolízissel

A lúgos sztannátos galvánónozó fürdőket elsősorban igen jó szórókéességük miatt használják, mivel különleges szerves adalék nélküli fürdőből is egyenletes bevonat választható le bonyolult alakos tárgyak felületére. Viszonylag széles áramsűrűség-tartományban használhatók és az áramot szaggatva a leválasztott ónbevonat mikroszerkezete is jól szabályozható.

Sharma és társai [37] például tiszta sztannátos ($90 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ és $15 \text{ g/dm}^3 \text{ NaOH}$ tartalmú) fürdőben az alábbi üzemviteli paraméterek mellett vizsgálták a leválasztott ónbevonatok szerkezetét (2. táblázat).

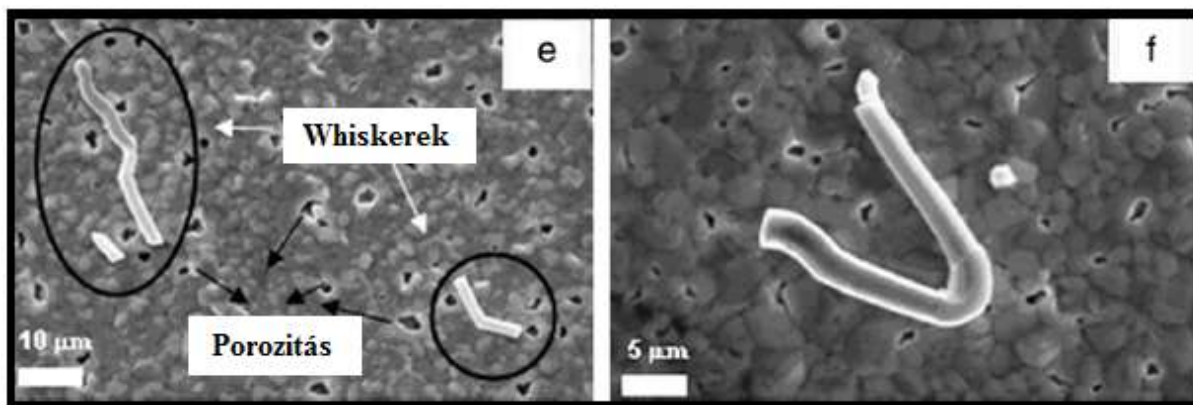
2. táblázat Szaggatott (négyzöghullámú pulzáló) áramú galvánóztatás kísérleti paramétereit sztanátos elektrolitban [37]

Kísérleti üzemi paraméter-tartományok	Értékek
pH	~ 13
Áramsűrűség	0,1-0,5 A/cm ²
Fürdő hőmérséklet	60 ± 1 °C
Elektrolízis időtartama	30 min
Anód anyaga (oldódó anód)	(99,8%) ónlemez
Fürdőoldat keverési sebessége (mágneses keverővel)	300 min ⁻¹
Áram-szaggyatás: t _{be} ^a , t _{ki} ^b	0,001 s, 0,01 s
^a áramátfolyás időtartama	
^b árammentes időtartam	



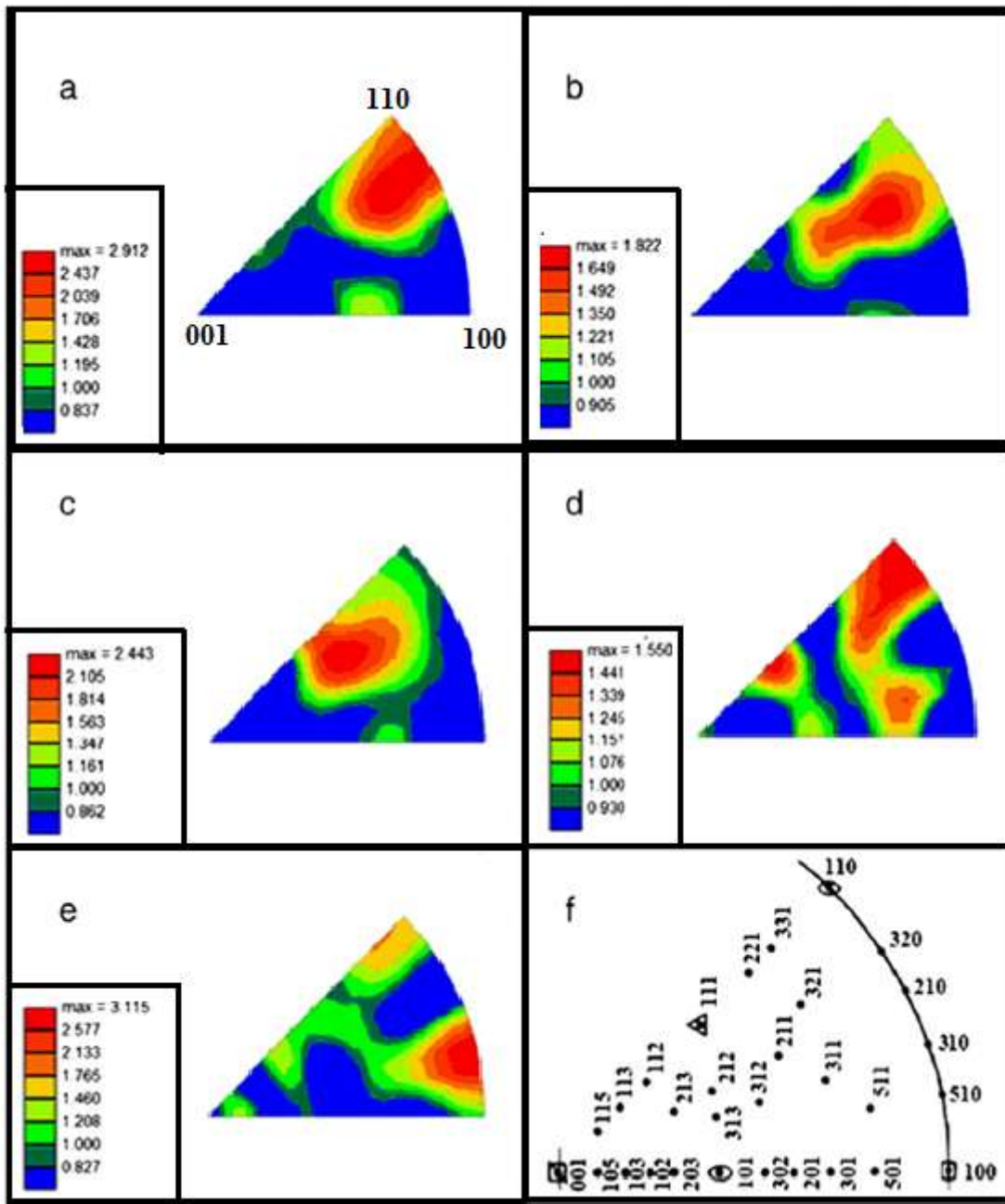
32. ábra 0,1-0,3 A/cm² közötti áramsűrűség-tartományban (a, b és c ábrák) még tömör az elektrokristályosodott ónbevonat felületi morfológiája, de nagyobb áramsűrűségeknél (> 0,3 A/cm²) már pórusok is megjelennek, az ónleválást kísérő, gázbuborékok formájában történő hidrogén-leválás miatt [37]

Vékony ónbevonatok mikroelektronikai alkalmazásainál különösen fontos szempont a katódosan leválasztott β-ón kristályok orientációja is, kimutatták ugyanis, hogy a legkisebb belső feszültséggel terhelt (110) textúrájú ónbevonatok a legkevésbé hajlamosak tűkristályok (33. ábra) kialakulására hosszabb idő után.



33. ábra Egy éves (szobahőmérsékleten) tárolás után észlelt tűkristályok a vizsgált legnagyobb ($0,5 \text{ A/cm}^2$) áramsűrűség mellett leválasztott ónbevonaton [37]

A galvánteknikai úton vagy más módon leválasztott mikrokristályos bevonatok/felületek textúrájának meghatározására az elektronvisszaszórásos diffrakciós technika (EBSD) jól bevált és a kapott eredmények szemléletesen bemutathatók az ún. „*inverse pole figure maps*” módon ábrázolva (34. ábra).



34. ábra Különböző, (a) 0,1; (b) 0,2; (c) 0,3; (d) 0,4 és (e) 0,5 A/cm² áramsűrűségek mellett leválasztott ónbevonatok textúrájának jellemzése az (f) ábrán a térben középpontos tetragonális kristályszerkezetre vonatkozó „*standard inverse pole diagram*” és az egyes ábrákon külön-külön is jelölt színek összefüggésében szemléltetve

3.3.6. Nemesfémbevonatok leválasztása

A nemesfémekhez tartoznak az ezüst, az arany és a platinafémek (platina, ródiium, palládium stb.). A nemesfémeket a vegyi anyagokkal szembeni nagy ellenálló képesség jellemzi. Egyesek felületén vékony oxidfilm alakul ki, amely teljes védelmet nyújt a légköri oxidáció ellen. A nemesfémek technológiai tulajdonságai jók, ez magyarázza széleskörű alkalmazásukat. Rendkívül drágák, ezért a cél az, hogy minél vékonyabb bevonatokkal biztosítsák a velük szemben támasztott követelményeket.

3.3.6.1. Ezüstbevonat

A legtöbbet használt nemesfémbevonat az **ezüst**.

A bevonat fehér, fényes, **elektromos ellenállása** a legkisebb, **hővezetőképessége** a legjobb, **fényvisszaverő képessége** a legnagyobb.

A bevonatba beépülő anyagok módosítják **elektromos vezetőképességét**, így a fényes és kemény bevonatoké valamivel kisebb.

Az ezüst tapadását előezüstözéssel biztosítják. Az ipari alkalmazásban lévő ezüstöző elektrolitok jelenleg is döntő mértékben cainditartalmúak.

3.3.6.2. Aranybevonat

Aranybevonatot ékszeripari és műszaki célokra választanak le

A **dekoratív bevonatok** zömében ötvözetek, melyeket az ékszer-, bizsugyártás hasznosít.

A **műszaki aranybevonat** ipari alkalmazásának főbb területei: nemesfémmezett érintkezők, kontaktusok, tranzistorok és félvezetők, nyomtatott áramkörü elemek, melyekre igen tiszta arany vagy ötvözetbevonatot választanak le. A bevonat **kémiai ellenálló képessége** kitűnő, de ez függ a bevonat **pórusosságától**. **Elektromos vezetése** kisebb, mint az ezüsté vagy a rézé, de sokkal fontosabb, hogy **felületi átmeneti ellenállása** időben nem változik.

Aranybevonatot leggyakrabban rézből és rézötvözetből ritkábban ezüst alapanyagból készült alkatrészekre választanak le. Közbenső bevonat lehet réz, palládium, leggyakrabban nikkell, újabban pedig kobalt.

Az aranyelektrolitok is döntően cianid alapúak.

3.3.6.3. Ródiumbévonat

A **ródiumbévonat** igen **kemény**, kopásálló, ezüstfehér színű, kitűnően ellenáll a kémiai és légköri hatásoknak. **Elektromos vezetőképessége** közepes, **fényvisszaverő képessége az ezüstének mintegy 80 %-a**. Ezüstre, aranyra, platinára és nikkellre közvetlenül leválasztható, egyébként köztes bevonat leválasztása szükséges, amely nikkell vagy ezüst lehet.

A ródiium az egyetlen platinafém, amely egyszerű fémsót tartalmazó, többnyire szulfát tartalmú elektrolitból leválasztható.

3.3.6.4. Palládiumbevonat

A **palládium**, a galvanikus úton viszonylag könnyen leválasztható nemesfémek közé tartozik. A **tömör** bevonat jól védi az ezüstbevonatot a szulfidálódás ellen. Színe többé, kevésbé szürkésfehér. Savaknak eléggé ellenáll.

3.3.7. Ötvözetbevonatok leválasztása

Ötvözetbevonat nyerhető két vagy több fém egyidejű leválasztásával. Ötvözetbevonatokat eredetileg **díszítő** bevonatként használtak.

Az ipar és a technika fejlődésével a fémek legfontosabb fizikai és kémiai tulajdonságai, a **keményesség, kopásállóság, sűrűség** vagy **szakítószilárdság** mellett egyre jelentősebbé váltak azok a tulajdonságok, amelyek működésbeli jellegűek, és a fémbevonatok, ill. ötvözetbevonatok használhatóságát támogatják. Ilyen tulajdonságok az **elektromos vezetőképesség** vagy **ellenállás**, a **hővezetőképesség**, a **fényvisszanyerő képesség**, a **forraszthatóság** vagy a **korrozíóállóság**.

Az ötvözetbevonatok leválasztásának további előnye, hogy az ötvözet képzésében olyan fémek is részt vesznek, amelyeket valamilyen okból galvanikusan nem választanak le.

3.3.7.1. Rézötvözetek

A leggyakrabban leválasztott rézötvözet a réz cinkkel alkotott ötvözete a **sárgarézt**.

Alkalmazási területei:

- **díszítésre** vas és acél, cink, alumínium alapfémre vagy fémszínezéshez.
- **önállóan** is alkalmazzák, mivel könnyen fényesíthető, polírozható. A sárgarézt bevonatokat szintelen lakkal védik.
- **védőbevonatként**, mint köztes bevonatot, nikkelbevonathoz.
- **műszaki bevonatként** vas- és acélalapon javítja a gumi tapadását.

A sárgarézt elsősorban cianidos elektrolitból választják le.

A réz önnel képzett ötvözete a **bronz**, pontosabban az önbronz, amely még 5-7 %-ban cinket is tartalmazhat.

Könnyen leválasztható bevonat, még vastagabb rétegben is. Jól tapad, **pórusmentes**, kiválóan **véd a korrozíó ellen**, ugyanakkor megjelenése szép, díszítő. Siklasi tulajdonságai igen jók.

A sárgarézt-hoz hasonlóan itt is főleg cianidos elektrolitokból történhet a leválasztás, de difoszfátos elektrolitok is ismeretesek.

3.3.7.2. Ónötvözetek

Az egyik leghasználatosabb ötvözet **ónnak ólommal** alkotott ötvözete, amelynek összetétele közel van az ötvözet eutektikus pontjához. Színe fehérebb, mint az ónbevonaté, általában jól ellenáll a légköri hatásoknak. A sima, fényes, finomszemcsés, pórusmentes

bevonatok korrózióállósága jobb. Jól forrasztható, még hosszabb tárolás után is, siklási tulajdonságai kiválóak.

Védőbevonatként acél munkadarabokra választják le, **műszaki bevonatként** főleg siklócsapágyakra, elektromos ipari alkatrészekre, nyomtatott áramköri lapokra.

Cinkre, vagy cinktartalmú ötvözetre legalább 3µm vastag réz- vagy nikkel köztes bevonatot kell leválasztani.

Általában a 60/40 összetételű ötvözetet választanak le, de a kisebb ólomtartalmú bevonat alkalmazása is gyakori. Az ónbevonat minimális ólomtartalma már megakadályozza az ún. "whisker", azaz tűkristályok képződését.

Az ón-ólom ötvözetek leválasztása gyakran fluor-borátos elektrolitból történik. A bevonat óntartalma az áramsűrűség növelésével növekszik, míg a hőmérséklet növelésével csökken. Az elektrolit ón/ólom koncentrációarányának megváltoztatásával az ötvözetbevonat összetétele széles határok között változtatható.

Az **ónnak nikkellel** alkotott ötvözete az utóbbi időben egyre népszerűbb. A bevonat korrózióállósága kiváló, jók az érintkezési és csúszási tulajdonságai: Kemény, kopásálló, belső feszültsége alig mérhető, nem reped, nem pereg le. Kissé rideg, ezért utólag mechanikusan nem munkálható meg. Színe szürkésfehér. Hátránya, hogy még a vastagabb bevonat sem teljesen pórusmentes.

Rézre és ötvözeteire közvetlenül is leválasztható. Vasra, acélra, alumíniumra és cinkre, réz köztes bevonat leválasztása szükséges az ón-nikkelezés előtt.

Az ón-nikkel ötvözeteket - hasonló színe miatt - krómozás helyett is használják.

Leválasztása savas (kloridos-fluoridos, difoszfátos és szulfamátos) elektrolitokból történik.

3.3.7.3. Nikkelötvözetek

Legjelentősebbek a nikkel-vas ötvözetek. A bevonat fényes, szakítószilárdsága nagy, mechanikai tulajdonságai jobbak, korrózióállósága jó, jól krómozható. Jól tapadnak az alapfémhez ill. a köztes bevonatként használatos réz- és sárgaréz bevonathoz. A nikkel-vas ötvözetbevonatok belső téri alkatrészek bevonására alkalmazhatók és a nedvességnek is jól ellenállnak.

A **vastagbevonatokat** elsősorban **szulfamátos elektrolitokból**, míg a **vékonyabbakat**, a korrózió ellenállókat, **szulfát-kloridos** és **egyéb anionokat tartalmazó elektrolitokból** választják le.

A **nikkel-kobalt valamint nikkel-mangán ötvözetbevonatok** nagyon kemények, jól védenek a korrózió ellen, hőállóságuk jó, hőtágulási együtthatójuk viszonylag csekély, szívesen alkalmazzák elektroformázáskor.

A **vékony kobalttartalmú** ötvözeteket védő- és védő-díszítő bevonatként is használják.

A **galvanikusan leválasztott** nikkel-kobalt és nikkel-mangán ötvözetek egyik igen jelentős **felhasználója a szerszámipar**, amely nagy számban állít elő elektroformázással szerszámokat műanyag, horgany, alumínium, üveg préseléséhez, ill. fröccsöntéséhez.

Az ötvözetbevonat könnyen leválasztható **klorid-, szulfát- vagy szulfamát tartalmú elektrolitból.**

3.3.7.4. Cinkötvözetek

A galvanikus eljárással leválasztható cinkötvözet bevonatok közül a **cink-kobalt, cink-nikkel, cink-vas és cink-réz ötvözetek** jelentősek. Az ötvözők növelik a bevonat keménységét.

A **cink-kobalt** ötvözetbevonatok jól forraszthatók, korrózióállóságuk is kiváló. A cink, a kobalttal együtt **leválasztható klorid-bázisú ammóniamentes elektrolitból**, de **szulfát-tartalmú** valamint **lúgos elektrolitok** is használatosak.

A **cink-nikkel** ötvözetbevonatot főleg szalaggalvanizálásnál alkalmazzák. Az ötvözet **ammóniás és ammóniamentes elektrolitból** egyaránt leválasztható.

A **cink-vas** ötvözetbevonatok hasonló korróziós viselkedést mutatnak, mint a cink-nikkel ötvözetek. Leválasztására **lúgos elektrolitokat** használnak.

A **cink-réz** ötvözetbevonatokat korábban a nikkel helyettesítésére használták. A bevonat jól krómozható és passzíválható. A korrózióállósága is megfelelő. Leválasztása főleg **cianidos elektrolitokból** történik.

3.3.8. Nemesfémötvözetek

3.3.8.1. Ezüstötvözetek

Az ezüstötvözetek galvanikus leválasztását az ezüstbevonatok kiváló tulajdonságai mellett néhány hátrányos tulajdonsága (kis olvadáspontja, viszonylag kis keménysége, gyenge kén-hidrogén állósága) tette szükségessé. Az ezüstötvözetek leválasztására **cianidtartalmú** valamint **cianidmentes vegyes komplexeket** tartalmazó elektrolitok ismeretesek pl.:

ezüst-cink, amely nem homályosodik, színe megegyezik a tiszta ezüstével, kovácsolható,

ezüst-kobalt, amely az ezüst kopásállóságát javítja,

ezüst-antimon, mely a bevonat korrózióállóságát, mechanikai tulajdonságait javítja.

3.3.8.2. Aranyötvözetek

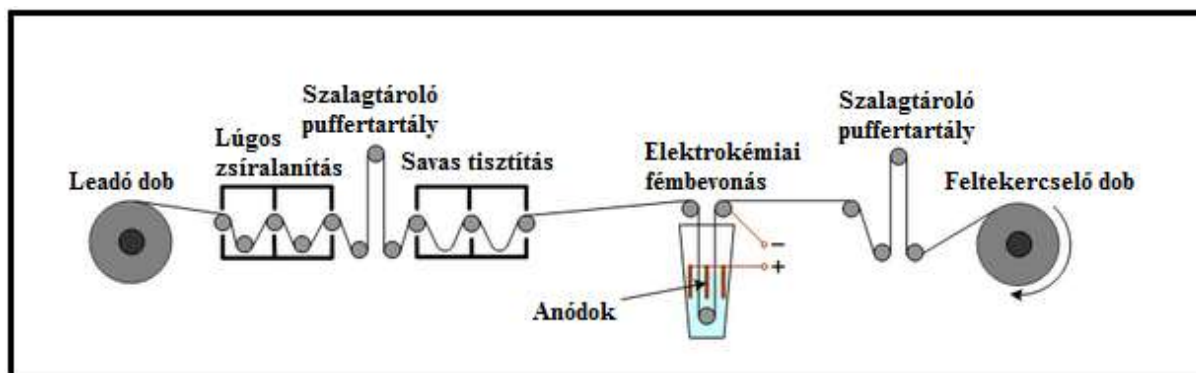
Az aranyötvözet bevonatokat különféle követelmények kielégítésére fejlesztették ki:

- **dekoratív célú, vékony rétegű**, különféle színárnyalatú aranyozásra, pl.:
 - az arany-ezüst ötvözet (zöldtől fehérig)
 - az arany-réz ötvözet (világos rózsaszíntől pirosig)
 - az arany-nikkel ötvözet (halványsárgától fehérig),
- **nagy ötvözet tartalmú**, sokféle színárnyalatú,
- **aranytakarékos ötvözetek** leválasztására,
- **nagy mechanikai igénybevételnek** kitett bevonatok (elektromos kontaktusok, kopásnak kitett használati tárgyak) leválasztásra alkalmas eljárások.

Az aranyötvözetek leválasztásra **cianidos, cianidmentes és komplex alkáli-szulfitos** eljárásokat, ezen belül pedig lúgos, savas vagy semleges elektrolitokat használhatnak.

3.4. Galvanizálás folyamatos sorokon (szalag- és huzalgalvanizálás)

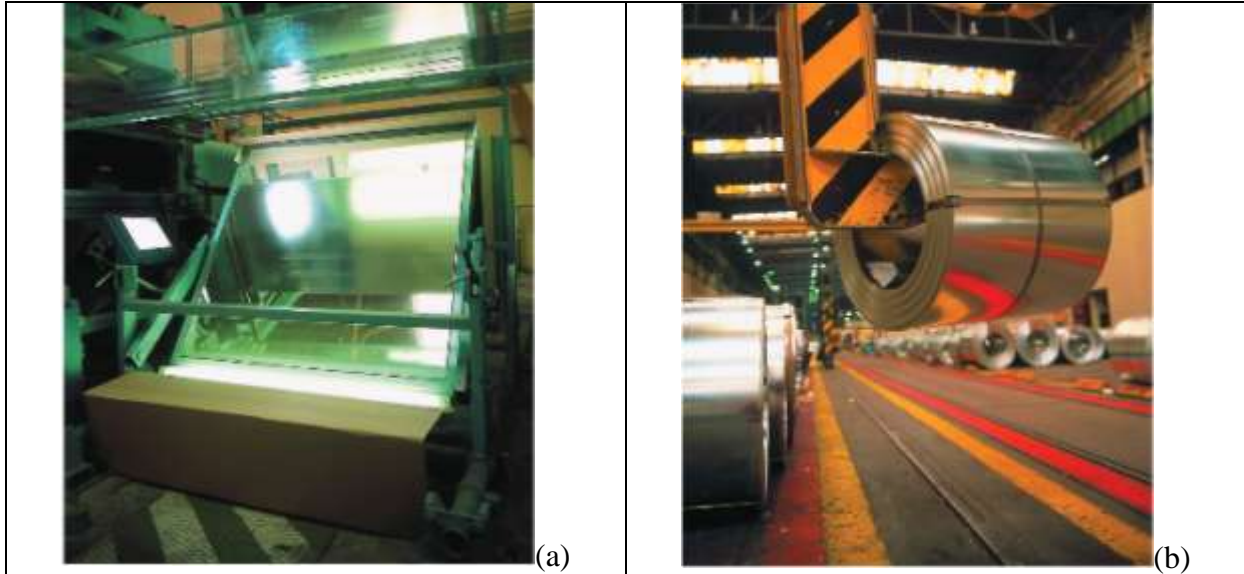
A teljesebb vertikumú korszerű acélművekben a lemez-, szalag- és huzalárak termelési kapacitása évente több száz, akár több millió tonna is lehet. Ilyen mennyiségű hengerelt és/vagy húzott acéltermék fémekkel (Zn, Sn, Cu, stb.) galvántechnikai úton bevonása folyamatosan és nagy futássebességgel (több száz m/min) üzemeltetett sorokon (35.ábra) történik.



35. ábra Szalaggalvanizálás egymás utáni műveletei folyamatos soron

A US Steel Kosice (Szlovákia) acélműben például a 0,18-0,40 mm vastagságú acélszalagok kerülnek elektrokémiai úton ónozásra, mégpedig 1,0-11,2 g/m² mennyiségű ónfevétel mellett. Az ónozott lemezek felületét lánggal vagy indukciós hevítéssel meg is lehet részlegesen ömlesztani, majd vízzel hirtelen lehűtés és szárítás után tekercselik fel az ilyen módon utókezelt fényes szalagokat dobra [38, 39].

A Kassai Vasművekben (jelenleg USSK) egyébként régi hagyománya van a folyamatos galvánónozásnak, ahol az éves termelés 140 000 tonna [39]. A galvánfürdő ón(II)-szulfátos (ún. 'ferrostan' típusú), fenolszulfonsavas, ENSA (etoxilált naftol-szulfonsav) adalékos és 50 °C-on üzemeltetett fürdő. A katódos áramsűrűség 30...50 A/dm² tartományban szabályozható, a kívánt bevonatvastagságtól függően. A hét függőleges elrendezésű elektrolizáló kád előtt még egy további elektrolit-oldatos kádon is átfut az előzetesen nagyon gondosan tisztított lemez, ami az elektrolit-oldattal nedvesítést és a bevonandó acéllemez felületének a megfelelő aktiválását hivatott biztosítani. A galvánónozott és szükség szerint hőkezeléssel módosított (fényesre) felületű termék még vizes oldatos passzíváló kezelést is kap, majd vizes öblítés és meleg levegős szárítás után elektrosztatikus szórással vékonyan beolajozzák (dioktil-szepakáttal) az ónbevonatos terméket.

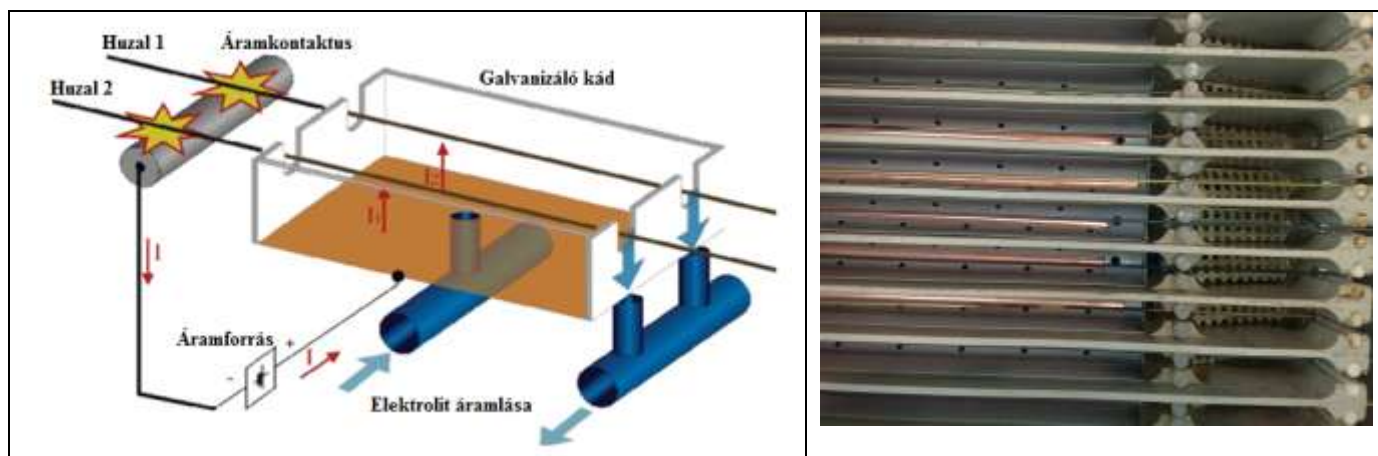


36. ábra A bevonatos termék felületminőségét ellenőrző ablak /(a) ábra/ és a bevonatos szalagtermékek tároló tere /(b) ábra/

Magyarországon Szentgotthárdon működik pár év óta egy folyamatos huzalgalvanizáló sor, vékony acélhuzaloknak vékonyan rézzel és cinkkel bevonása céljából [40]

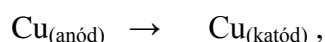


37. ábra Folyamatos huzalgalvanizáló sor elektrokémiai kezelő kádjainak fényképe. Az egymás mellett párhuzamosan futó huzalok között láthatók a függesztett ellenelektrodok (anódtáblák). A kádak melletti műanyag csövezetéseken keresztül áramoltatják a fürdőfolyadékot



38. ábra Folyamatos huzalgalvanizáló kád vázлата (balra), és fényképe felülről (jobbra), a fenéken elhelyezett oldódó rézanódokkal, acélhuzalok rézzel bevonására.

A 38.ábrán szemléltetett és a szentgotthárdi üzemben /AMSG Kft./ [40] megvalósított elrendezés szerinti elektrolizáló cellákkal réz-pirofoszfátos elektrolitoldatból választanak le rezet a húzóüzemből folyamatosan érkező acélhuzalokra. A galvánréz-leválasztást természetesen itt is megelőzi az ugyancsak folyamatosan és több egymásutáni műveletben végzett felülettisztítás a 4.1 fejezetben ismertetett elvnek megfelelően. A bruttó folyamat a rézrudak (38. ábra) anódos oldódása és az oldatba jutott réz(II)-ionok katódos redukciója a vashuzal felületén:



vagyis a cellán áthajtott árammal, illetve töltésmennyiséggel arányosan (Faraday törvénye szerint), az anódról elektronleadás (oxidációs részfolyamat) mellett oldatba jutó rézzel azonos mennyiségű réz fog ugyanannyi elektronfelvétel mellett a katódra leválni:

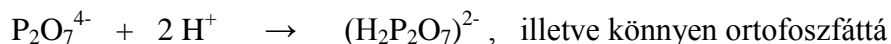


feltéve, hogy sem anódos, sem katódos mellékreakciókkal (például a vízbontásból adódóan) nem kell különösebben számolni, vagyis mind az anódos, mind a katódos áramkihasználás közel 100%-os. A pirofoszfátos galvánrezező fürdőkben egyébként a réz zömében összetevői $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{4-}(\text{aq})$ komplex ionok formájában van jelen az oldat elektromos vezetőképességét is javító kálium-pirofoszfát ($\text{K}_4\text{Cu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sóadalék nagy fölöslege miatt. A fürdő szokásos egyéb adalékai a KNO_3 és az ammónia, mely utóbbi a pH megfelelően lúgos tartományba (7...11 között) beállítását szolgálja. A mikroelektronikai iparban, például a nyomtatott áramköri lapok furatfémzésére használt pirofoszfátos galvánrezező fürdők főbb összetevőit és azok jellemző koncentráció-tartományait a 3. táblázatban [41] szemléltetjük.

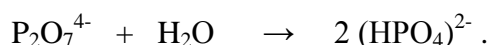
3. táblázat Pirofoszfátos galvánrezező fürdők elemzéssel meghatározott néhány jellemző összetevője [41]

Réz	Cu^{2+}	20 – 40	g/dm^3	0,32 – 0,63	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
Pirofoszfát	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	100 – 300	g/dm^3	0,57 – 1,72	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
Nitrát	NO_3^-	5 – 10	g/dm^3	0,08 – 0,16	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
Ammónia	NH_3	1 – 3	g/dm^3	0,06 – 0,18	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Elterjedésüket segíti, hogy ezek a fürdők nem tartalmaznak különösebben toxikus és/vagy korrozív komponenseket, viszont kifejezetten jó a szóróképességük [42]. A fürdőösszetételre és különösen a pH szabályozására ugyanakkor gondosan ügyelni kell, mivel a lúgos pirofoszfátos oldatok savanyításakor a pirofoszfát anionok protonálódnak:

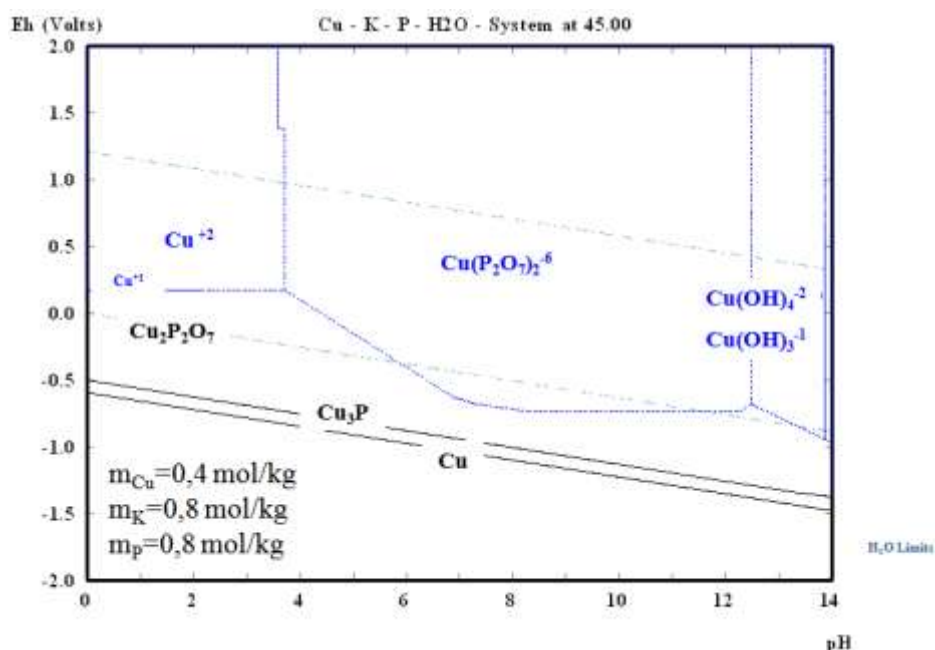


hidrolizálnak:

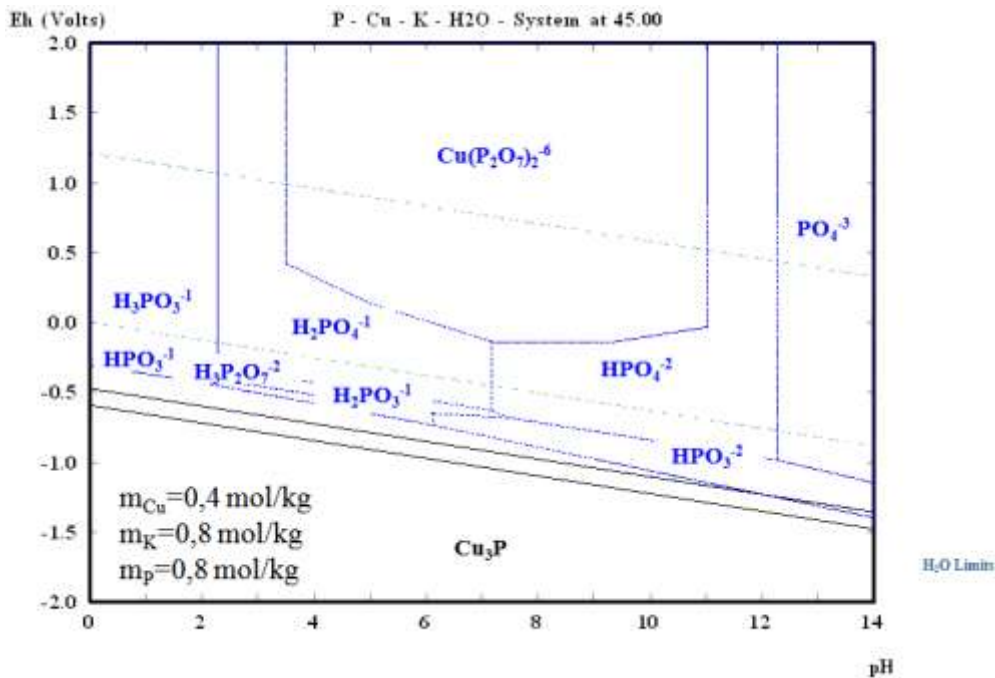


Még erősebben savas (pH < 7 tartományban) pedig akár a $\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ vagy a $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ szilárd precipitátumok kiválása is bekövetkezhet.

A pH >11, erősebben lúgos tartományban pedig számítani kell a Cu^{2+} ionok kicsapódására oldhatatlan szilárd fázisú kolloidális $\text{Cu}(\text{OH})_2$ formájában. Ezeknek az átalakulási és csapadékképződési folyamatoknak a várható eredményét egyébként a Pourbaix diagramokon is szemléltetni lehet, egyensúlyi termodinamikai számítások alapján. (39-40.ábra) [43]

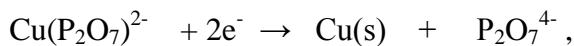


39. ábra A kálium-réz-pirofoszfát tartalmú vizes oldatban a Cu –K –P elemeket az ábrán feltüntetett mennyiségekben tartalmazó egyensúlyi rendszer termodinamikailag legvalószínűbb réz-tartalmú ionos speciei 45 °C hőmérsékleten. (A víz stabilitás-területét a két szaggatott vonal jelzi.)



40. ábra A kálium-réz-pirofoszfát tartalmú vizes oldatban a Cu –K – P elemeket az ábrán feltüntetett mennyiségekben tartalmazó egyensúlyi rendszer termodinamikailag legvalószínűbb foszfor-tartalmú ionos specieszei 45 °C hőmérsékleten. (A víz stabilitás-területét két szaggatott vonal jelzi.)

A Pourbaix diagramokon (39-40. ábra) is jól láthatóan domináns pirofoszfátos $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ rézkomplexből egyébként az alábbi kétlépcsős folyamattal jellemezhető módon megy végbe a katódos rézleválás:



Kismértékű katódos polarizációnál a katódfelületre adszorbeálódott pirofoszfát anionok jelenlétében leváló szilárd réz /Cu(s)/ általában ép és fényes bevonatot ad; és az oldat nagy „szabad” $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ koncentrációja esetén pedig a réz(II) ionok közvetlenül is képesek redukálódni a $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ komplex ionokból a katódfelületen [44].

A folyamatos huzal és szalaggalvanizálás területén egyébként az ón és a rézleválasztás mellett a galvánhorganyzásnak van kifejezetten nagy jelentősége. A szentgotthárgi AMSC Kft. galvánosorán is leválasztanak a rézen kívül cinket is, mégpedig a pirofoszfátos, majd kénsavas rézszulfátos fürdőkből képzett vékony rézbevonatra. E kétrétegű Cu+Zn fémbevonat megfelelő hőkezelésével pedig sárgaréztötvözet-bevonat képezhető a szilárd fázisú termodiffúziós ötvöződés által. Ilyen módon sárgarézezett nagyszilárdságú vékony acélhuzalokat világszerte nagy mennyiségben használnak az acélradiál gumiabroncsok készítésére a járműipar számára.

Felhasznált irodalom (az 1.-3. fejezetekhez)

- [1] R. Balasubramaniam: On the corrosion resistance of the Delhi iron pillar Corrosion Science 42 (2000) 2103-2129
- [2] C.-O.A. Olsson, D. Landolt: Passive films on stainless steels – chemistry, structure and growth Electrochimica Acta 48 (2003) 1093-1104 tanulmányban hivatkozás: I. Olefjord, B.-O. Elfström, Corrosion 38 (1982) 46.
- [3] Etsuo Hamada, Katsumi Yamada, Masayasu Nagoshi, Noriko Makiishi, Kaoru Sato, Tomohiro Ishii, Kunio Fukuda, Shin Ishikawa, Takumi Ujio: Direct imaging of native passive film on stainless steel by aberration corrected STEM, Corrosion Science 52(12) (2010) 3851-3854
- [4] Török T.I., Lévai G., Szabó M., Pallósi J.: Characterizing Coatings of Car Body Sheets by Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD OES). Chapter 11. (335-349) in High Performance Coatings for Automotive and Aerospace Industries, Ed.: A.S.H. Makhlof, Nova Science, New York, 2010
- [5] http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0007_01-Feluleti_kezelesek/5_lecke_karosszria_fests_lakkoz_s_esettanulmny.html).
- [6] **Carlos E. Barrera-Díaz, Violeta Lugo-Lugo, Bryan Bilyeu: A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction Journal of Hazardous Materials 223-224 (2012) 1–12.**
- [7] The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys, Wernick, Pinner and Sheasby; 5th Ed., Vol.1. ASM Int.Finishing Publ. Ltd., 1987
- [8] Lunder, O., Wamsley, J.C., Mack, P., Nisancioglu, K., Corrosion Science, 47, 2005, p1604
- [9] Goran Budija: Collectio of formulas for the chemical, electrochemical and heat colouring of metals, the cyanide free immersion plating and electroplating, Zagreb, Croatia 2010.
- [10] Richard Hughes, Michael Rowe: The Colouring, Bronzing and Patination of Metals Thames & Hudson, 1982, 1991
- [11] A.H. Hiorns: Metal Colouring and Bronzing MacMillan and Co. London and New York, 1892
- [12] Kramer, O.P.: Metallfärbung, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, Wurtemberg, 1954
- [13] Buchner, G.: Die Metallfärbung, Berlin, 1907, 1922
- [14] Deutscher Kupfer Institut: Chemische Färbungen von Kupfer und Kupferlegierungen, Deutscher Kupfer Institut, Berlin, 1936
- [15] Girard, J.: La Coloration des Métaux, Paris, 1898

- [16] Tiffany Green. Colouring of Brass, *Electroplating and Metal Finishing* 13(10), 1960 p387
- [17] http://www.youtube.com/watch?v=fDq-GOae_f0
- [18] <http://www.georgevandervoort.com/metallography-articles/991-color-metallography.html>
- [19] Fémek kémiai felületkezelése (Szerk.: Dr. Csokán Pál), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1969
- [20] Orgován László (Főszerk.): Felülevédelmi kézikönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1989
- [21] Orgován László: Felületvédelmi zsebkönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1979
- [22] IMMERSION PLATING, Stanley Hirsch, Charles Rosenstein, *Metal Finishing* 100 Supplement 1 (2002) 421-424
- [23] <http://www.ebay.com.au/itm/150ml-BOTTLE-SUPER-SILVER-PLATING-SOLUTION-FORMULA-/350188012181>
- [24] <http://www.youtube.com/watch?v=48rBTs3r-4c>
- [25] Clyde F. Coombs, Jr., *Printed Circuit Handbook*, Fifth edition New York (2001).
- [26] Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgazdálkodási módszerek, (Szerk.: Dr. Török Tamás), Miskolci Egyetem, CD-tankönyv, Phare HU 2004.
- [27] A. Vaskelis: *Electroless plating*. Coating Technology Handbook, Ed.: D. Satas, Marcel Dekker Inc., New York, 1991, pp.187-200.
- [28] Török T., Tomolya K., Kovács Á., Kavecz M., Gácsi Z.: Forrasztott kötéssel szerelt mikroelektronikai alkatrészek vizsgálata, A Tudásintenzív Mechatronikai és Logisztikai Rendszerek Regionális Egyetemi Tudásközpont „Innováció és tudás” c. konf. kiadványa., MLR-RET, Miskolc, 2005. nov.24., pp.55-62.
- [29] EN ISO 4527 szabvány („Metallic coatings – Autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus alloy coatings – Specification and test methods (ISO 4527:2003)”)
- [30] ASTM B 733-04 szabvány („Standard Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel-Phosphorus Coatings on Metal”)
- [31] TALAT (Training in Aluminium Application Technologies) Lecture 5203 “Anodizing of Aluminium” prepared by José L.Gazapo and J. Gea, INESPAL Laminación, Alicante <http://www.alueurope.eu/talat/lectures/5203.pdf>
- [32] <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-a02-anodizing.htm>

[33] Dr. Csokán Pál: Az alumínium elektrokémiai felületkezelése, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975

[34] TALAT <http://core.materials.ac.uk/repository/ea/talat/5203.pdf>

[35] Csató Gábor: Beszámoló dolgozat "Felületkezelés és -nemesítés" tárgyból, Miskolci Egyetem, Metallurgiai és Öntészeti Tanszék (2009)

[36] R. Kammel: Electroplating of metal coatings from aqueous solutions Acta Metallurgica Slovaca, 4, Special Issue 1/1998, 11-18

[37] A. Sharma, S. Bhattacharya, R. Sen, B.S.B. Reddy, H.-J. Fecht: Influence of current density on microstructure of pulse electrodeposited tin coatings Materials Characterization 68 (2012) 22-3

[38] http://news.aist.org/newsletter/07_115_130_Apr.pdf

[39] Jozef Billy, Ľ. Mikolaj, D. Dadejová, F. Šimčák: Continuously applied coatings on steel strips Zbornik zo seminara: Sucasny stav a budúcnost hutnictva, materiálóvého inzinierstva a vyroby ziaruvzdorných materiálov, TU Kosice, Editovali: Marek Solc, Edita Virciková, Tlac OLYMP agentúra Kosice (2002)

[40] Tamás I. Török, Viktor Orosz, Zoltán fekete, Georgina Szirmai: Direct Cathodic Deposition of Copper on Steel Wires from Pyrophosphate Baths Materials Science and Engineering (A publication of the University of Miskolc) 37/2 (2012) 99-110.

[41] <http://electroplating-process.blogspot.com/2008/05/copper-pyrophosphate-plating.html>

[42] Grünwald Ernő, ifj. Várhelyi Csaba, Várhelyi Csaba: Ciánmentes rézelektrolitok elterjedése az iparban Korróziós Figyelő 46(39) (2006) 74-80.

[43] Török Tamás, Orosz Viktor, Fekete Zoltán: Rézleválasztás acélhuzalra pirofoszfátos galvánfürdőkből BKL Kohászat 145/1 (2012) 57-60

[44] M. Lekka, G. Zendron, C. Zanella, A. Lanzutti, L. Fedrizzi, P.L. Bonora: Corrosion properties of micro- and nanocomposite copper matrix coatings produced from a copper pyrophosphate bath under pulse current, Surface & Coatings Technology 205 (2011) 3438-3447.

FÉMOLVADÉKKAL BEVONÓ TECHNOLÓGIÁK

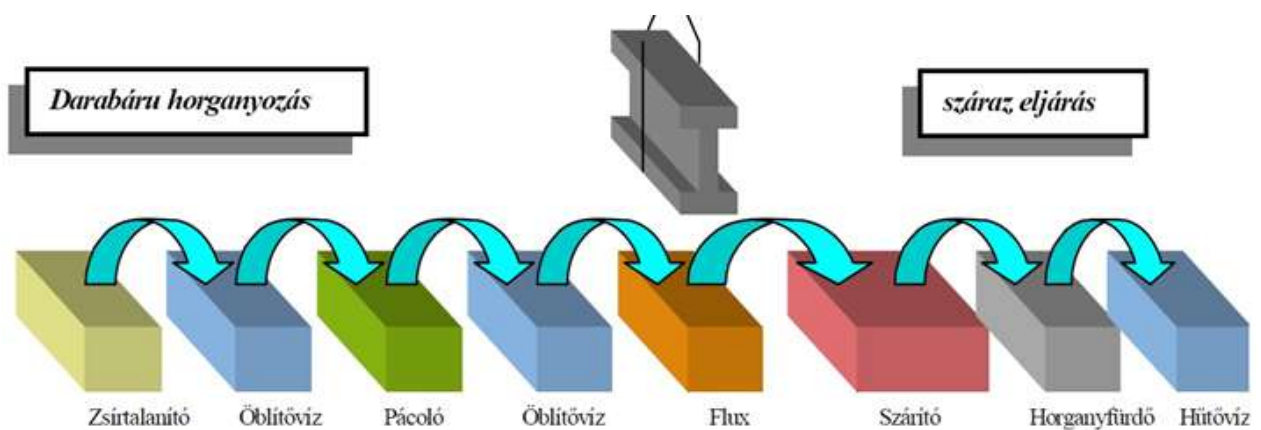
FOLYAMATOS SOROKON

4. Fémbevonás olvadékba mártással

Az ipari gyakorlatban elsősorban az alacsony olvadáspontú fémek (ón, ólom, cink, alumínium) olvadékait használva fejlesztettek ki számos bevonatképző eljárást. A fémek és ötvözeteik olvadéka természetesen szórással is felhordható alkalmas alakú és anyagú hordozók felületére (ún. fémszórásos, illetve termikus szórástechnikákkal), de a nagyvolumenű bevonó technológiák közül a fémolvadékokkal történő bevonásnál is a folyamatos sorokon és mártással megvalósított eljárások a legtermelékenyebbek.

4.1. Darabáru horganyzás

Ebben a fejezetben a szakaszos fémbevonó technikákkal, mint például a viszonylag jól ismert darabáru horganyzás [1,2], részleteivel nem foglalkozunk, de az egymás utáni műveletek szemléltetése céljából az 1. ábrán bemutatjuk az ún. száraz eljárással történő tűzhorganyzás legfontosabb lépéseit. Mint minden bevonatképzésnél, a fémolvadékkal bevonó technológiáknál is rendkívül fontos a felület gondos előkészítése (zsírtalanítás, oxidmentesítés) és az aktív fémes felületű tárgy védelme az újbóli felületátalakulásoktól (például visszaoxidálódás vagy újra elszennyeződés) egészen a bevonó fém olvadékába merítés pillanatáig. Acél tűzhorganyzásánál erre jól bevált módszer az ún. fluxolás, amely a védő sófilmet vizes sóoldatba (leggyakrabban $ZnCl_2$ és NH_4Cl keveréke) mártás utáni gondos szárítással hozza létre (41. ábra).



41. ábra Acéltárgyak tűzi mártó horganyzásának műveletei az ún. szakaszos horganyzásnál

4.2. Nyomtatott áramköri lapok tűziónozás

Acélok korrózióvédelmére az ónt és a horganyt már régtől használják, de újabban a tűzi ónozást réz felületeknél is elterjedten alkalmazzák, különösen a mikroelektronikai ipar forrasztástechnikai gyakorlatában. Az ún. HASL (*Hot Air Solder Leveling*) eljárással például a később forrasztásra kerülő felületrészeket vonják be vékonyan ónnal, és az ónolvadékba mártás, majd kiemelés után az olvadék-felesleget forrólevegő áramával fűjják le a felületről.

5. Tűzhorganyzás folyamatos sorokon

Az acélhuzalok és acél lemezárú, illetve acélszalag folyamatos bevonásának technológiája ma már igen korszerű, számítógépes vezérléssel működő nagyberendezések sorát jelenti, melyeket egyébként célszerűen a vas- és acélkohászati üzemekbe telepítve üzemeltetnek szerte a világon. Magyarországon ugyan csak egyetlen egy ilyen folyamatos tűzhorganyzó sor működik Dunaújvárosban [3]. Az ausztriai Linzben, a Voestalpine vállalatnál viszont 2007-ben és 2010-ben már a negyedik és ötödik (450 000, ill. 400 000 tonnás) folyamatos tűzhorganyzó sort állították üzembe [4] (4.táblázat).

4. táblázat Folyamatos tűzhorganyzó sorok főbb műszaki paraméterei az ausztriai voestalpine Linz vas- és acélkohászati üzemben [4]

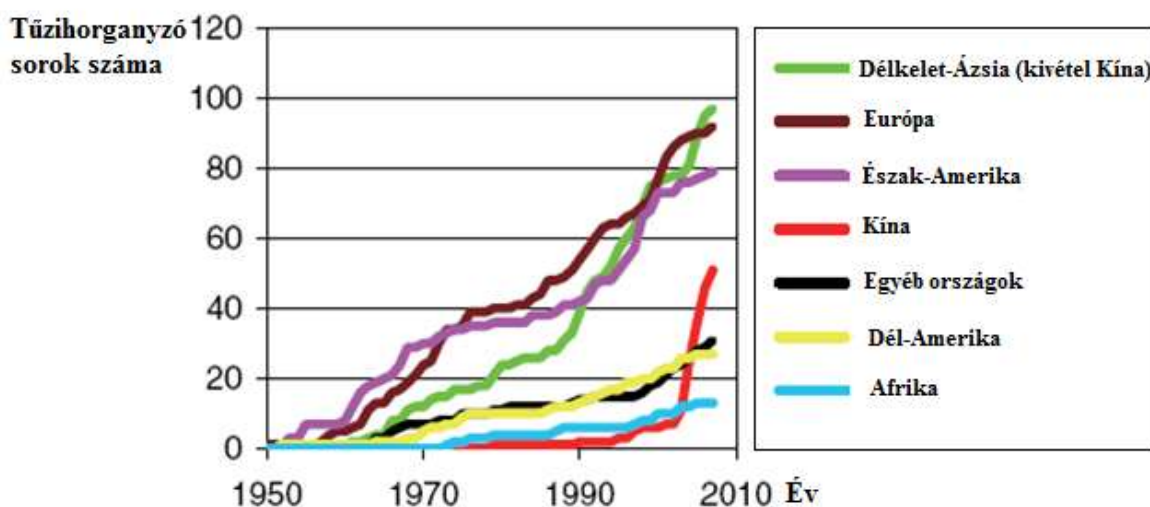
Sor azonosítója	CGL1	CGL2	CGL3	CGL4	CGL5
Indítás éve	1973	1991	2003	2007	2010
Kapacitás, t/a	450 000	420 000	400 000	450 000	400 000
Lemezvastagság, mm	0,5 – 3,5	0,3 – 1,8	0,4 – 1,2	0,4 – 2,0	0,6 – 2,0
Futássebesség, max, m/min	120	150	180	220	220
Kemence típusa	vízszintes	függőleges	függőleges	függőleges	függőleges
Bevonat típusa	GI	GI, GA, ZM	GI	GI	GI, GA
Utókezelés	szórással	szórással	szórással	bevonással	bevonással
Szélezés	nincs	nincs	van	van	van

Jelölések: GI: hagyományosan horganyzott, folyamatos soron

GA: (galvanneal): folyamatosan horganyzott és azt követően lágyított

ZM: magnéziumot is tartalmazó fürdőben folyamatos soron horganyzott

Folyamatos tűzihorganyzó sorok számának alakulása

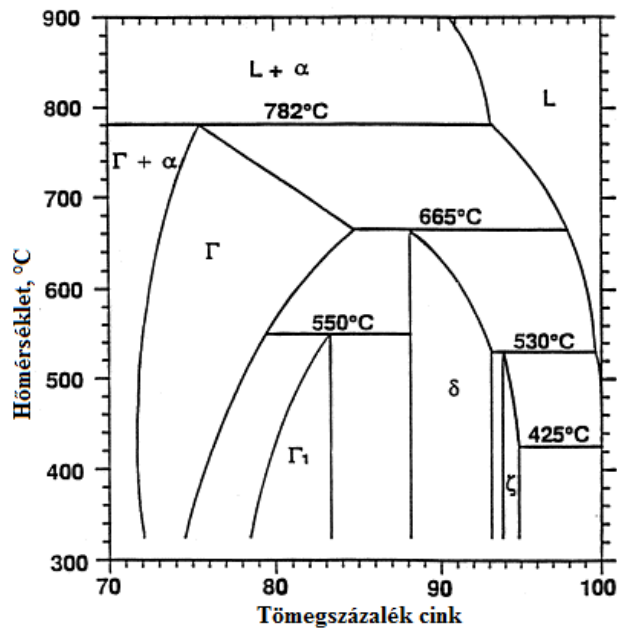


42. ábra Folyamatos tűzihorganyzó sorok számának növekedése az utóbbi évtizedekben a világon [5]

A világban, különösen Kínában egyre növekszik a folyamatos tűzihorganyzó üzemek száma (42. ábra), köszönhetően elsődlegesen a járműipari és az építőipari fejlesztéseknek.

5.1 Tűzihorganyzással képzett bevonatok

A cinkolvadékból a nagy sebességgel kifutó acélszalagra csak abban az esetben kristályosodhat rá egyenletesen és viszonylag homogén összetétellel a cinkalapú fémolvadék, ha az acélszalag oxidmentes, tiszta és aktív fémes felületű, melyet az olvadék megfelelően nedvesíteni is képes. Ezt követően az olvadék/acél határfelületen zavartalanul végbemehetnek azok a transzport folyamatokkal kapcsolt cink-vas reakciók, melyek eredményeként végül kialakulnak a kétalkotós Fe-Zn egyensúlyi fázisdiagramon (43. ábra) a Γ , δ és ζ görög betűkkel jelölt intermetallikus vegyületrétegek [6,7,9]



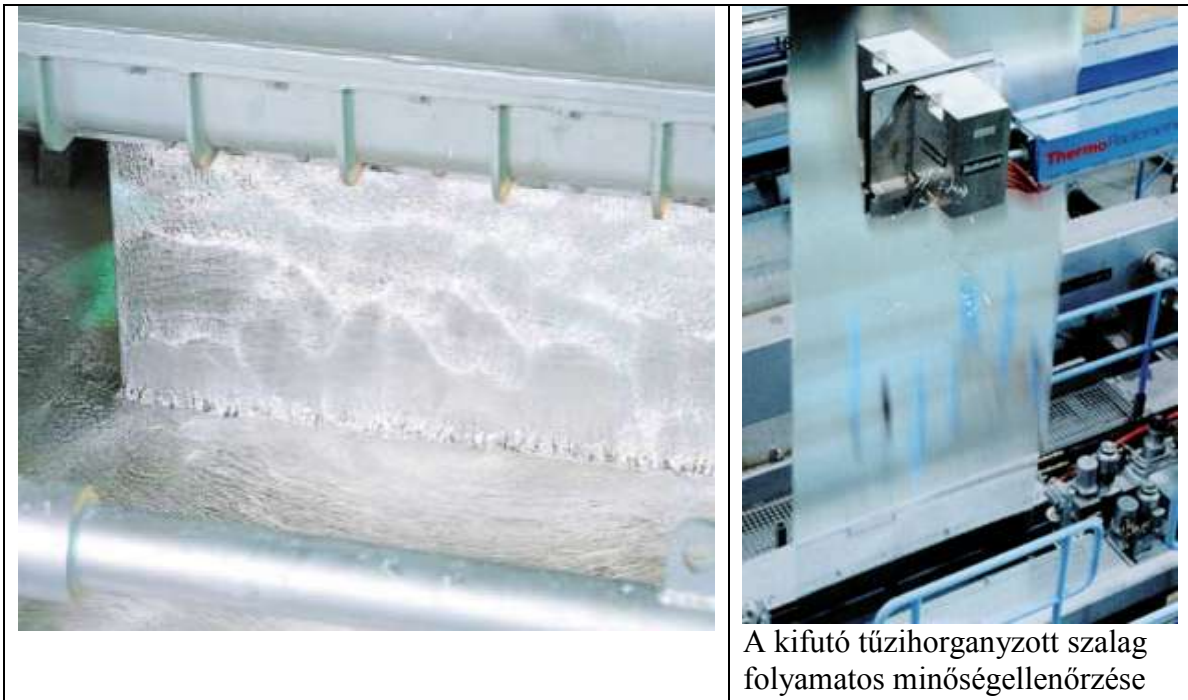
43. ábra Kétalkotós egyensúlyi Fe – Zn fázisdiagramnak a tiszta cinkhez közeli tartománya

A cinknél sokkal magasabb olvadáspontú tiszta vas (Fe) és a tűzihorganyzás szokásos, 460 °C körüli hőmérsékletére túlhevített cinkolvadék érintkezési határfelülete kezdetben természetesen nincs termodinamikai egyensúlyban és emiatt azonnal megindul a vas beoldódása a cinkolvadékba. Az acéllal érintkező cinkolvadék gyorsan túltelítődik vassal, és az FeZn_{13} összetételű szilárd intermetallikus vegyület / ζ -fázis/ szigetesen és laterálisan elkezd kristályosodni. Az összefüggő ζ -réteg kialakulásával az újabb határfelületen /a szilárd ζ és a Fe(s) között/ egy újabb intermetallikus vegyületfázis (δ) jelenik meg, majd ez alatt a Γ -fázis. Ezek kialakulásával a határfelületeken a lokális termodinamikai egyensúlyok is kialakulnak, s ezt követően a fázisrétegeken keresztüli diffúziós sebességek viszonya szabályozza a kialakult többréteges Fe-Zn bevonat további vastagodását, egészen a kiemelés (vagy kifutás) utáni gyors (~ 8 s alatti) lehűlésig, ami mintegy befagyasztja a fentebb vázolt folyamatokat. A nem folyamatos soron történő, hanem az ún. hagyományos vagy darabárú horganyzásnál kialakuló tipikus bevonat struktúra főbb jellemzőit a 5. táblázat foglalja össze [7].

5. táblázat Egyensúlyi Fe – Zn fázisok, melyek kialakulásával a darabárú horganyzással bevont acéltermékek felületén is számolni lehet

Fázis	Képlete	Kristályszerkezet	Összetétel, atom-% Fe	Szokásos vast., μm	Mechanikai viselkedés
Eta (η)	Zn	HCP	-	8-12	Szívós
Zeta (ζ)	FeZn_{13}	Monoklin	6,5 – 7,5	7-20	Kemény, rideg
Delta (δ)	FeZn_{10}	HCP	8 – 13,4	30-40	Kemény, rideg
Gamma (Γ_1, Γ)	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$	FCC BCC	18,5 – 21 23,7 – 31,5	1-2	Erősen tapadó
α -Fe	Fe	BCC	-	-	Szívós

Jelölések: HCP: tömör illeszkedésű hexagonális; FCC: lapközepes köbös; BCC: térközepes köbös rács.

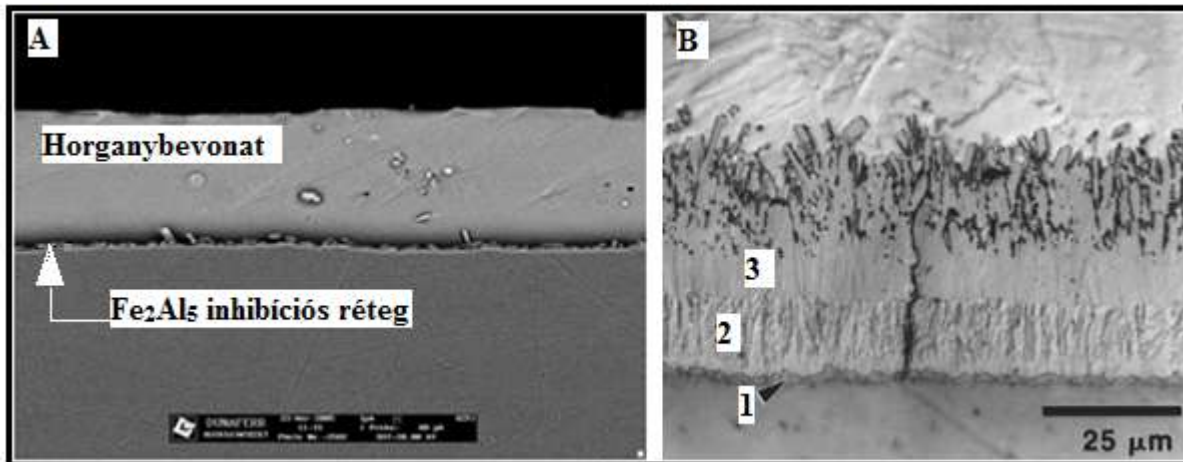


A kifutó tűzihorganyzott szalag folyamatos minőségellenőrzése

44. ábra Folyamatos horganyzó sor kádjából nagy sebességgel kifutó acélszalag felületéről még olvadt állapotban lefűvott olvadékfelesleggel is borított (balra) horganyzott acélszalag

A darabárú horganyzásnál szokásos pár perces mártási időkkal szemben a folyamatos szalaghorganyzásnál az acélszalag csak néhány másodpercig érintkezhet a horgany olvadékkal, mely utóbbinak az összetételét is úgy választják meg, hogy a nagyon rövid tartózkodási idő alatt lehetőleg csak a minimálisan szükséges vastagságú és kedvező alakíthatóságú (semmiképpen sem túl rideg!) ötvözetréteg-struktúra alakuljon ki az acélszalag vagy huzal felületén. Kihúzáskor az olvadékfilm feleslegét le is fűjják a felületről (44. ábra), így módon beállítva a megfelelő végső bevonatvastagságot.

A manapság használatos horganyzó fürdők összetételét is részben ennek megfelelően állítják össze, melyeket általában kis mértékben mindig ötvöznek alumíniummal (GI esetén ~0,16-0,20% Al; GA esetén ~0,11-0,14% Al), ami alapvetően megváltoztatja az acélszalag felületén kialakuló bevonatréteg struktúráját (45a,b ábra).



45a ábra Folyamatos soron (ISD Dunafer) kiépült vékony (~ 20 µm) horganybevonat Al-mal adalékolt fürdőből [8]

45b ábra Tiszta (és Al-ot sem tartalmazó) cinkolvadékból 5 perc alatt nagyon kis C- tartalmú (ULC) acélon és 450 °C-on kiépült horganybevonat mikroszerkezete: 1:(gamma) Γ-fázis;2: (delta) δ -fázis; 3: (zeta) ζ-fázis [9]

Az acélon tűzhorganyzással kialakított cinkalapú ötvözetbevonatok megfelelően erős tapadása különösen a továbbalakításra kerülő horganyzott acél lemezárúknál kiemelten fontos jellemző. Gui-Ming Song és W. G. Sloof [10] termodinamikai számításokkal is igazolta, hogy a kis mennyiségben Al-mal adalékolt horganyfürdőből (45a ábra) folyamatos soron történő bevonatképzésnél elsőnek kialakuló, Fe_2Al_5 összetételű és legfeljebb pár nanométeres, igen vékony intermetallikus (ún. inhibíciós) réteg tapadása az acélhoz kifejezetten erős. (Az $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\text{Fe}$ határfelületi adhéziós energia például mintegy kétszerese a $\text{Zn}/\text{FeZn}_{13}$ határfelületre számolténak). Ebből adódóan alakítás (hajlítás, húzás) hatására nem az acél/ Fe_2Al_5 határfelület mentén várható a bevonati réteg leválása, felszakadása, és ez összhangban van a gyakorlati megfigyelésekkel is.

5.2 Tűzhorganyzás folyamatos Sendzimir soron

Amíg a világon közel 500 folyamatos tűzhorganyzó sor üzemel, addig Magyarországon egyedül az ISD Dunafer Zrt. rendelkezik 1993-tól ilyen nagyberendezéssel. Először ennek a Sendzimir rendszerű hazai bevonó sornak a fontosabb jellemzőit ismertetjük [3], mielőtt a legújabb fejlesztési trendeket bemutatnánk.

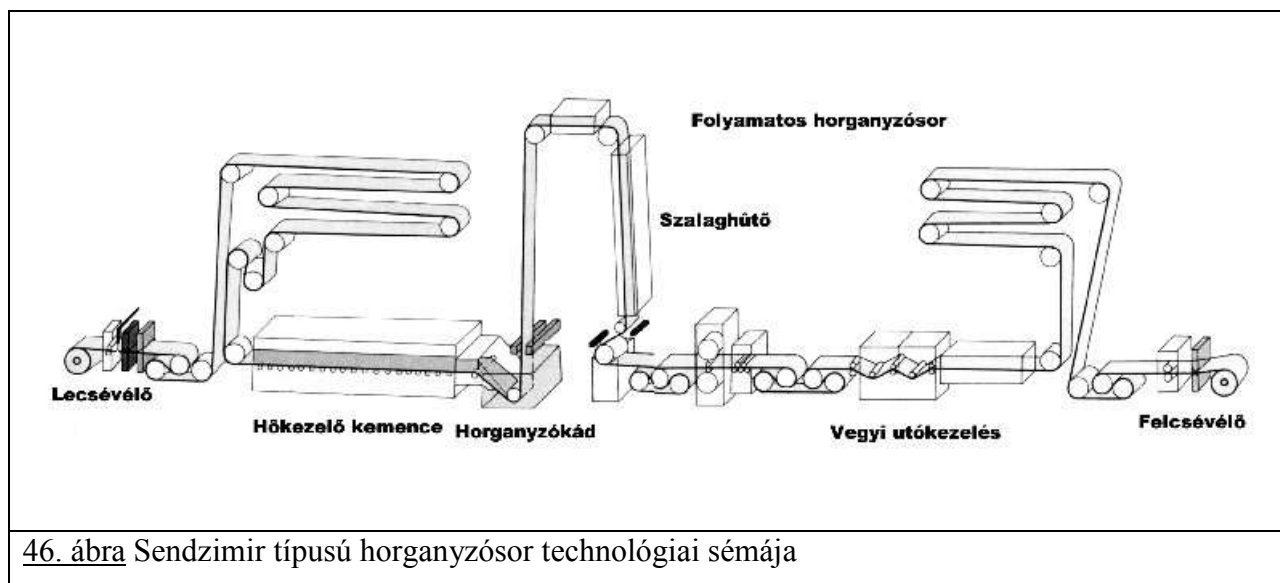
Az ISD DUNAFERR Zrt. Fémbevonó és feldolgozó területén működő horganyzó sor gyártási tevékenysége: hidegen hengerelt szélesszalagok tűzhorganyzása Sendzimir technológiával, táblalemez gyártása, tűzhorganyzott vagy tűzhorganyzott és szerves bevonattal ellátott széles szalagokból hidegalakítással készített trapézprofilok, kazettaprofil és élhajlított elemek előállítás. Ezenkívül építkezéshez szükséges rögzítőelemek, tartozékok és szerszámok forgalmazása. A gyártható késztermék-minőségek az MSZ EN 10346:2009 szabvány szerinti acélok, különböző horganybevonat-vastagsággal (6. táblázat).

6. táblázat Jellemző acélszalag méretek az ISD Dunaferr folyamatos horganyzó során

Paraméterek	Kiindulási alapanyagméretek	Horganyzott szalagméretek
Szalagszélesség	750 - 1500 mm	750 - 1500 mm
Szalagvastagság	0,50 - 1,50 mm	0,50 - 1,50 mm
Tekercs külső átmérő	max. 1650 mm min. 800 mm	max. 1400 mm min. 800 mm
Tekercstömeg	max. 15 tonna	max. 10 tonna

A horganyzósor megfelel a tipikus Sendzimir horganyzósor elrendezésének (46. ábra). A technológia sorrendjének megfelelően a berendezés gépegységei három szakaszra tagolhatóak:

- bevezető szakasz,
- technológiai kezelő szakasz
- kifutó szakasz.



46. ábra Sendzimir típusú horganyzósor technológiai sémája

- **Bevezető szakasz**

A maximum 15 tonnás hidegen hengerelt acélszalagot önjáró, kétsebességű, hidraulikus emelésű tekercsátadó, feladókocsi viszi be a lecsévélő egységhez. A tekercsvég lefejtését és megvezetését a behúzó görgőpárhoz hidraulikusan működtetett – kettős mozgású – lefejtőék biztosítja. Meghajtott gumírozott görgőpár továbbítja a lemezt egy 5 görgős egyengető egységbe, amelynek feladata tekercs felcsévéléséből adódó domborúság kiegyengetése úgy, hogy a lemez síkfekvése lehetővé tegye a végvágó olló alá történő belépést.

A hidegen hengerelt szélesszalag végtelenítése átlapolt varrattal, rézelektrodás,

automata ponthegesztő gépen történik. A tekercsvégtelenítés ideje alatt a horganyzás folyamatosságát a hőkezelő kemence felett elhelyezett - 160 m befogadóképességű - szalagtároló biztosítja, amely üzem közben 100%-os telítettségű. A négy soron futó lemez gépközépvonalban tartását, feszítését, feltöltését illetve ürítését acélszerkezetben mozgó speciális hurokkocsi biztosítja.

- **A szalag hőkezelése, lágyítása**

A horganyzásra kerülő acélszalag felületének termikus előkészítését, illetve a teljesen kemény (*full-hard*) állapotú alapanyag hőkezeléssel történő kilágyítását egy 50 m hosszú, földgáztüzelésű égőkkel és kiegészítő villamos fűtéssel ellátott kemencében végzik. Technológiai szempontból a kemence előmelegítő, leégető, izzító-hőntartó és hűtőszakaszból áll.

Az előmelegítő szakaszban nincs tüzelés, a szalagot a rekuperátorba távozó füstgáz melegíti fel 150-200°C-ra.

A leégető szakasz (1. zóna) fűtése közvetlen módon 16 db nyíltterű földgázégővel történik. Az elektromos berendezések lehetővé teszik az égőberendezés automatikus üzemmódját. A zónán áthaladó szalagot 620-650°C-ra hevítik, gyengén oxidáló atmoszférában, kb. 1,02 levegő tényezőjű füstgázban. A légfesleges értéke beállítható és automatikusan szabályozható.

Az izzító-hőntartó szakasz (2.-6. zóna) fűtésére zártterű, ún. sugárzócsöves égők szolgálnak. A kemencetér két oldalán elhelyezett 60 db sugárzócsöves égő füstgáza gyújtórendszeren keresztül közvetlenül a kéménybe távozik. A 6. zóna után a szalag hőmérséklete 750-780°C. A leégető szakasz után a fémtiszta acélszalag nem érintkezhet a levegővel, ezért a lágyítókemence többi szakaszában 15% hidrogén, 85% nitrogén összetételű védőgáz-atmoszféra van.

A hűtőszakasz (7.-10. zóna) 50 db hűtőpatronnal üzemel szintén védőgáz atmoszférában. A 8.-10. zóna 3 db 120-120kW-os elektromos padlófűtéssel ellátott, amely a hűtőszakasz előmelegítésére szolgál a kemence üzembe helyezésekor. A 10. zónában keringtető ventilátor javítja a konvektív hőátadást.

A kemence bemeneti oldalán állítható függőajtó, kimeneténél ún. csőr zárja le a kemenceteret, amely a horgany szint alá nyúlik. A szalagot a kemencében gáztömör csapágyazású, lánchajtású görgők továbbítják. A kemencéből kilépő szalag hőmérséklete a lemezvastagság és szélesség függvénye 430-480°C. A visszahűtés hőfoka olyan, hogy a horganyzókádban lévő 120 tonna horganyt a szalaggal bevitt hővel tartják az előírt horganyzási hőmérsékleten.

- **Horganyzás**

A horganyzókádban padlószint alá süllyesztett kivitelű, önhordó tűzálló alapozással és tűzálló falazatú füstgázcsatornával. A kád, – amelyben 120 tonna cink van alumíniummal és ólommal ötvözve – ARMCO acélból készült.

A fürdő összetétele: Al = 0,16-0,24%, Pb = 0,08-0,12%, Fe = telített

Zn = a fennmaradó rész.

Az aláfűtési rendszer hőntartását és az első beolvasztást KÖRNER típusú automatikus üzemi földgáztüzelésű égő végzi.

A horganyzókádból a horganyzott szélesszalag a fürdőre merőlegesen fut ki egy FEON gyártmányú berendezésen keresztül, amelynek feladata a szalag megvezetése a horganyfürdőben, valamint a fürdőből kilépő szalag felületéről a fölöslegesen kihordott

folyékony horgany visszafűvése a fürdőbe úgy, hogy a lemez két oldalán az előírt horganyréteg vastagságot biztosítsa. Ezután két függőleges és egy vízszintes hűtőpadon keresztül halad a szalag. A horganyfürdőből kilépő 450-470°C-os lemez a ~30m út megtétele után 100-120°C-ra hűl le.

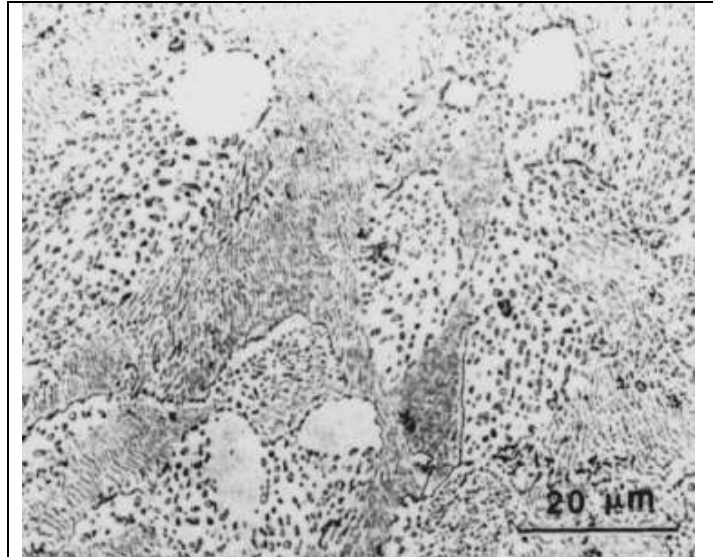
- **A horganyzott szalag egyengetése**

A még 100-120°C-os lemez további hűtése 60°C alá egy 3 m³-es vizeskádban történik. A nyújtva egyengető egység feladata a horganyzott szélesszalag előírt geometriai síkkifejlesztésének biztosítása. A fehérrozsdák kialakulásának megelőzésére a horganyzott szalagot kromatozzák, 50°C-os kromátfürdőn történő áthúzással, majd a megszáritás után táblákká darabolják, vagy tekercset képeznek belőle a felcsévelő segítségével.

5.3 Fejlesztési trendek a horganyötvözetek területén

A folyamatos tűzhorganyzó sorokon alkalmazott cinkolvadékok túlnyomó többségénél, a dunaújvárosi példához hasonlóan, legfeljebb 0,3%-nyi mennyiségben adnak alumíniumot a tiszta cinkhez, melynek hatására a 45a ábrán szemléltetethez hasonló bevonat-struktúra kiépülésével lehet számolni, vagyis a nagyon vékony Al₂Fe₅ intermetallikus réteg fölötti bevonat szövete sokkal egyöntetűbb, mint a szakaszos, ún. darabárú horganyzásnál szokásosan kiépülő struktúra (45b ábra).

A cinkbevonattal ellátott acéltermékeknel természetesen a hordozó vasalapú ötvözeteknek összetétele és felületállapota is összhangban kell legyen a vele érintkezésbe hozott cinkalapú ötvözetolvadékkal, hogy a kialakuló termodiffúziós kötés erőssége és a bevonat megszilárdult szövete (és mechanikai tulajdonságai) az adott tovább-feldolgozási műveletekhez (hidegalakítás, hegesztés, festés, stb.) jól igazodjon és a legfontosabb hosszú távú bevonat-technikai célnak, azaz a korrózióvédelmi feladatnak is megfeleljen. Ez utóbbi területen mind a galvántechnikai úton leválasztható cinkalapú ötvözetek (Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Sn, Zn-Ni-Fe, Zn-Co-Cr-SiO₂), mind a tűzhorganyzással kialakított cinkalapú bevonatok között felbukkannak újabb és újabb ötvözetek (Zn-Al, Zn-Al-Si, Zn-Al-Mg, stb), melyek közül néhánynak az ipari bevezetésére is sor került a közelmúltban [3]. Az ArcelorMittal acélipari világcég kínálatában is szereplő *Galfan* bevonatok (közel eutektikus összetételű Zn-Al ötvözetek (~5 % (m/m) Al) korrózióval szembeni ellenálló képessége például közel kétszerese a szokásos cinkbevonatos acéltermékekének. Ez annak tulajdonítható, hogy a Zn-Al ötvözet-bevonatos acéltermékek korróziója ugyan a cink oxidációjával előbb-utóbb megkezdődik, és ennek következtében a fémbevonat felületi alumínium-tartalma nagyobbá válik. Ennek a módosult összetételű felületi Zn-Al rétegnek köszönhetően pedig lecsökken az ötvözet reakcióképessége (passzívabbá válik).



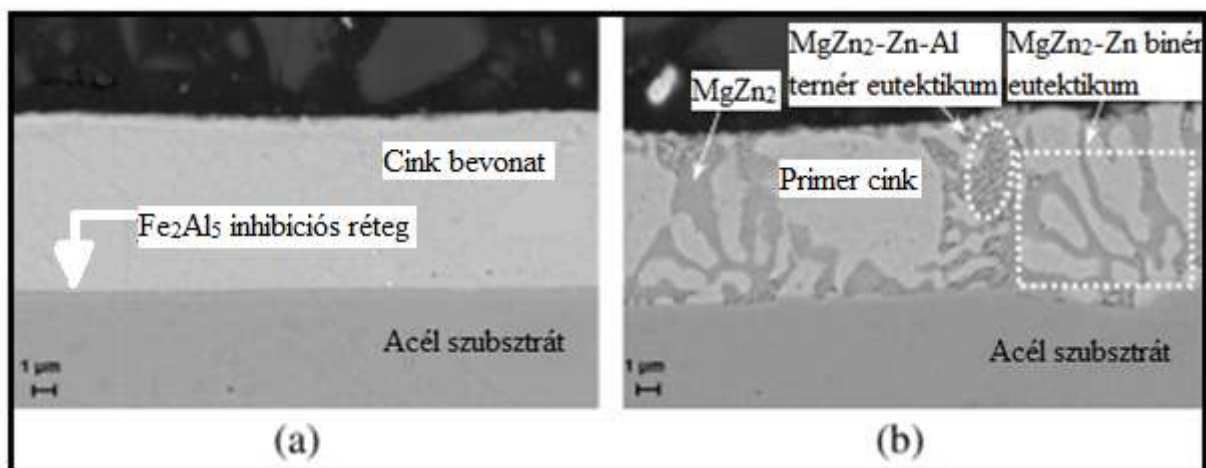
47. ábra A Galfan (Zn+5%Al) bevonat jellegzetes lamellás mikroszerkezete a bevonattal párhuzamosan készült mikroszkópos csiszolati képen [9]

Emellett ennek a Zn-Al ötvözetnek a felületi oxidos-hidroxiidos korróziós terméke is kisebb porozitású, mint az alumíniumot nem tartalmazó, tiszta cinkbevonatokon keletkező cink-oxid-hidroxiidos korróziós termékeké, és ez is lassítani fogja a további korróziós sebességet. Egy harmadik ok pedig önmagában az eutektikus mikroszerkezetben (47. ábra) rejlik, melynek eleve kisebb a kémiai reakcióképessége, mint a tiszta cinkké.

A Galfan ötvözetnél jóval nagyobb alumínium tartalmú kétfázisú ötvözeteknél (például az Aluzinc®-nél: 55% Al; 43,4 % Zn; és 1,6 % Si) a mintegy 80 %(v/v)-nyi és alumíniumban gazdag dendrites szövetben a dendritek közötti zónákban (kb. 20%(v/v)-os arányban) szilíciumban dús fázisok találhatók. Az ötvözetrel közvetlenül érintkező acéllal való reakció után általában 1-2 μm-es AlZnFeSi intermetallikus határfelületi réteg alakul ki. Ennek a bevonatnak, az igen nagy alumínium tartalomnak köszönhetően, a korrózióállósága is kiváló, különösen magasabb hőmérsékleteken. Ezen kívül az Al-Zn-Si ötvözet-bevonatoknál a levegőn spontán kialakuló felületi vékony és transzparens alumínium-oxid tartalmú film egyben jó abrúziós kopásállóságot és kellemes fémes fényt is kölcsönöz ezeknek a bevonatoknak.

5.3.1 Magnéziummal és alumíniummal ötvözött horganybevonatok

Az utóbbi 30-40 évben a világban több helyen is jelentős erőfeszítések történtek a még jobb korrózió álló cink-alumínium-magnézium ötvözetek (48. ábra) kifejlesztésére: Japánban például 0,2...11,0 % Al-tartalmú és emellett még 0,1...3,0 % közötti Mg-tartalmú ötvözetekkel kísérleteztek, míg Európában valamivel kisebb ötvöző tartalmú (Al: 0,4...2,0 %; Mg: 1,0...2,0 %) cinkolvadékokat teszteltek.



48. ábra Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek a hagyományos (a) tűzhorgany bevonattal (Z), illetve a cink-alumínium-magnézium ötvözet bevonattal (ZM) (b) horganyzott acéltermékek keresztmetszeti csiszolatairól

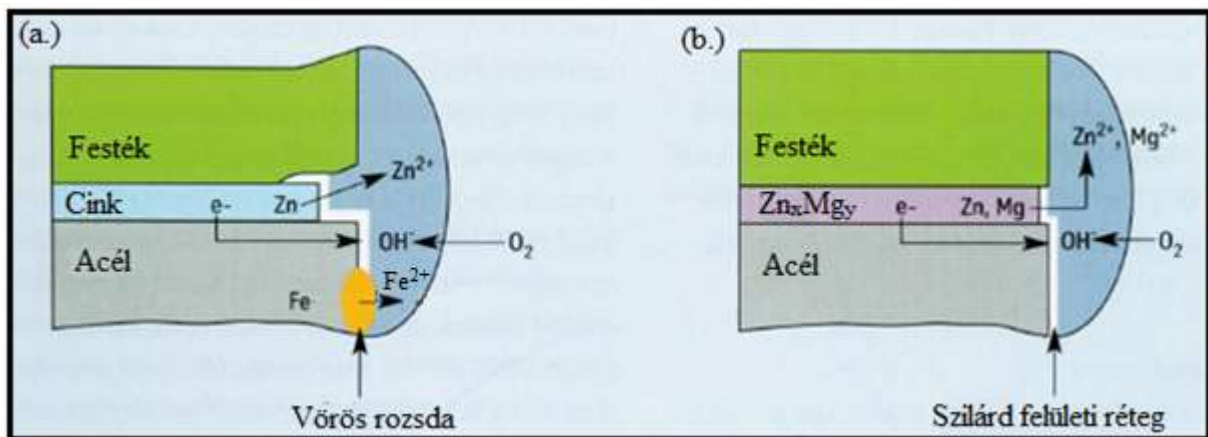
Az alumínium sikeres üzemi bevezetését követően már 2000-től végeztek laboratóriumi kísérleteket a Mg — mint ötvözőelem — bevezetésére; és Európában a Zn-Mg bevonatok első ipari alkalmazására már 2006-ban sor került a ThyssenKrupp Acélműben [11]. Ez a bevonó technológia — kisebb módosításokkal — megegyezik a hagyományos Sendzimir-szalaghorganyzással. A magnéziummal ötvözött fürdőknél azonban azt is figyelembe kell venni, hogy az erősen reakcióképes Mg miatt a fürdő hajlamosabb a salakképzésre, így a fürdő összetételének és hőmérsékletének az ellenőrzése és szabályozása a szokásosnál összetettebb feladat. Attól függően, hogy a felhasználók a bevonat mely tulajdonságát tartották fontosabbnak, illetve milyen alapanyagra kívánták azt alkalmazni, a fejlesztők számos eltérő összetételű bevonatot dolgoztak ki és vezettek be az utóbbi évtizedben (7. táblázat). Az 7. táblázatban felsoroltakon kívül természetesen újabb Zn-Al-Mg bevonatok kifejlesztésére is folynak laboratóriumi kísérletek, például az Austeel és a Kínai Központi Fém- és Acélipari Kutatóintézetben.

7. táblázat Magnéziummal és alumíniummal ötvözött cinkötvadékos bevonó technológiák[12]

Technológia	Bevonat	Jelölés	Összetétel	Bevezetés éve	Rétegvastagság, min-max [μm]
Tűzimártó szalaghorganyzás	Zn-Mg-Al Super Dyma	nincs adat	11% Al, 3% Mg, 0,2Si	2004	10-45
	Zn-Mg-Al	ZAM	6% Al, 3%Mg	2000	10-45
	Zn-Mg-Al Magizinc	MZ	1,6% Mg, 1,6% Al	2006	7-15
	Zn-Mg-Al Corrender	ZM	2% Al, 2% Mg	2007	> 8
	Zn-Mg-Al	ZMg	1% Mg, 1% Al		
	Zn-Mg-Al Strongcoat	ZM	1-2% Mg, 1-2% Al	2008	5-10
	Zn-Mg-Al Magnelis	nincs adat	3% Mg, 3% Al	2011	nincs adat

5.3.2. A Zn-Al-Mg típusú bevonatok korrózióállósága

Tulajdonságait tekintve, a Zn-Al-Mg típusú bevonatok elsősorban rendkívül jó korrózióállóságukkal tűnnek ki. Atmoszférikus kitéti vizsgálatokkal például kimutatták, hogy ezeknek a bevonatoknak a korróziós ellenállása kétszerese a Zn-5% Al bevonatokénak, és négyszerese a közönséges Zn bevonatokénak [13]. Amennyiben szükséges és/vagy a bevonat színezése is egy további elvárás, akkor maga a korrózióállóság is még tovább javítható, erre alkalmas szerves fedőréteg(ek) kialakításával, melyet ugyancsak folyamatos sorokon (ún. coil-coating technológiával) visznek fel. Ilyen kiváló korrózió állóságú bevonatokat elsősorban az építőiparban, és különösen a tengeri/tengerparti környezetben használatos acéllemezekre alkalmaznak. Ezekre a Zn-Al-Mg bevonatos felületeken ejtett kisebb karcok környezetében, valamint a vágott éleken is hosszú távú, katódos védelem érvényesül és a tapasztalatok szerint a rétegleválás (delamináció) és az élkorrózió is kisebb mértékű (49. ábra).



49a ábra Hagyományos tűzihorganyzott és festett acéllemez vágott élén nedves levegőn (vízcsepp alatt) a cink korróziós termékei (fehér) mellett a vörös rozsdá is megjelent (Szemléltető elvi vázlat).

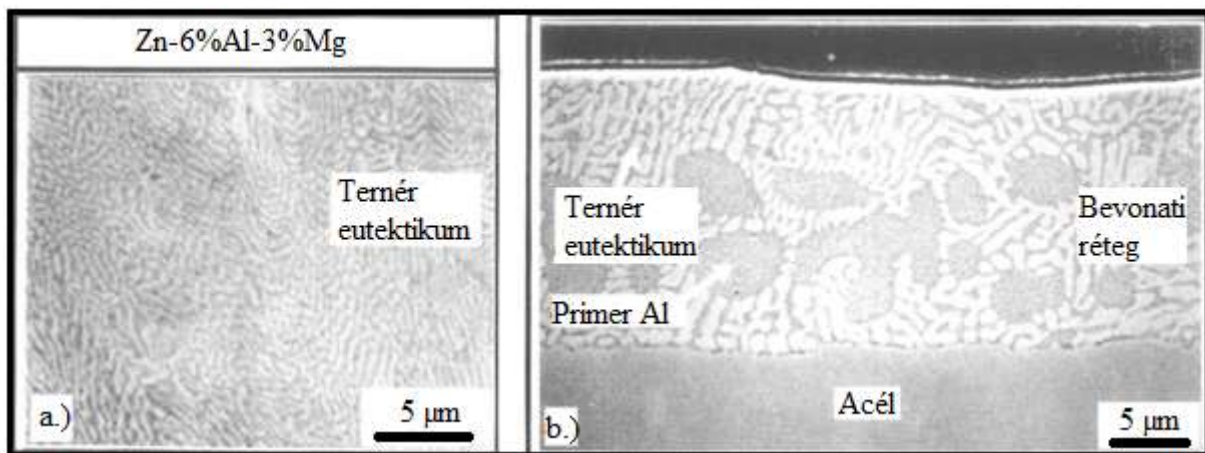
49b ábra Magnéziummal is ötvözött horgany bevonatos és festett acéllemez vágott élén nedves levegőn (vízcsepp alatt) kialakult passziváló hatású korróziós termék (fehér) (Szemléltető elvi vázlat)

A Zn-Al-Mg típusú bevonatokkal ellátott acéllemezek széles körű felhasználása tehát elsődlegesen a kiváló korrózióállóságuknak köszönhető: a felületi nagyon vékony korróziótermék kedvezően tömör és a vágott éleken is hasonló átalakulás és viszonylag tömör korróziós (védő)réteg alakul ki a hidroxil-ionoknak a Zn^{2+} - és a Mg^{2+} -ionokkal való reakciójának köszönhetően. A kialakuló tömör korróziós termék befedi a keletkezett sérülést, ezáltal csökkenti az oxigén redukcióját a vason (a katód folyamatot), automatikusan csökkentve ezzel az anódos folyamat sebességét, a cink további oxidálódását is [14].

A kísérletek eredményei alapján 2008-ban Németországban hatóságilag engedélyezték a szerves bevonatos, Zn-Al-Mg alapú horganyzott termékek építőiparban való felhasználását. Ezt követően Európában is jelentősen növekedett ezeknek a termékeknek a piaci felhasználása [14]. A Thyssen gyár új fejlesztéseként indított Solabs projektben a Zn-Al-Mg bevonatú lemezek festhetőségét optimalizálták úgy, hogy egy speciális — napkollektorként működő — szerves bevonatot húzassanak rá. Az 1-2% Al-tartalmú illetve 1-2% Mg-tartalmú horganyzott bevonatok előnyeit és hátrányait is összehasonlították a hagyományosan horganyzott (GI) és a horganyzott és lágított (GA, „galvanneal”) bevonatokkal ipari soron gyártott acéllemezekben. A fent említett Mg-tartalmú bevonatok nagyon jól (a legtöbb tesztnél első helyen) szerepeltek a gépkocsigyártók speciális tesztjein: az általános és a kozmetikai korróziós, valamint a vágott széleken bekövetkezett delaminációs vizsgálatokban. Az Al és a Mg hozzáadásával a bevonat keményebbé, törékenyebbé vált. Ez ugyan nem kedvez a kopási és a súrlódási tulajdonságoknak, de megfigyelték, hogy a kopás mértéke ezeknél a bevonatoknál nem függ a szerszám hőmérsékletétől (ellentétben a Zn és Zn-Al bevonatokkal). Így ezt az állandó értéket ismerve, beállítható az optimális rétegvastagság. Hátrányként meg kell említeni, hogy a Zn-Al-Mg bevonattal ellátott acéllemezek ponthegeesztésekor a gyártó rövidebb elektróda-élettartamra számíthat, mint a hagyományos Sendzimir vagy galvanneal bevonatoknál [15].

A Zn-6% Al-3% Mg összetételű bevonat felülete a 10 a. ábrán, keresztmetszete pedig a 50 b. ábrán látható. A felület jelentős része Zn/Al/Zn₂Mg ternér eutektikumából áll. Szobahőmérsékleten a bevonat felületén egy vékony, oxidálódott Zn-réteg képződik, amely Mg-ot tartalmaz. Többek között ez a Mg-tartalmú réteg eredményezi a kitűnő korróziós ellenállást [16].

A korrózió előrehaladtával (tengeri klíma vagy sópermetkamrás kísérlet) ez a réteg átalakul egy cink-klorid-hidroxid-réteggé, ami megakadályozza a cink-oxid és a cink-hidroxid (fehér rozsdá) kialakulását.



50a ábra A Zn-6%Al-3%Mg bevonat felszíne

50b ábra A Zn-Al-Mg bevonat keresztmetszeti szövetképe

A legtöbb Mg a felső, Zn-tartalmú korróziós rétegbe kerül, és lemosódik a korrózió előrehaladtával, míg az Al stabil Zn-Al termékeket képezve a felületen marad, és a megmaradt Mg-mal hosszú távon védi a bevonatot és magát az acélfelületet.

Az ausztriai voestalpine Stahl GmbH linzi üzemében 2-2 % Al és Mg ötvözésű horganyzott acéllemezeknek sós (NaCl) vizes oldattal /szabványos semleges sópermet teszt/ érintkeztetett horganyzott felületén kétféle színű elváltozást észleltek (fehéres: ahol zömében cink- és kevesebb magnézium-karbonát vegyületeket, pl. $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$; továbbá cink-karbonátot és cink-hidroxidot azonosítottak; illetve a szürkés részeken: $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, továbbá $ZnCO_3$ és főleg $Zn(OH)_2$ vegyületfázisokat tudtak kimutatni. A vizsgált 2-2 % Al+Mg ötvözésű horganyzott termékek kiváló korróziós ellenálló képességét egyébként a bevonás után gyorsan kialakuló stabil, jól tapadó és alumíniumban gazdag felületi (passzív) védőfilmnek (zömében: $Zn_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ vegyületnek) tulajdonították Schürz és munkatársai [17].

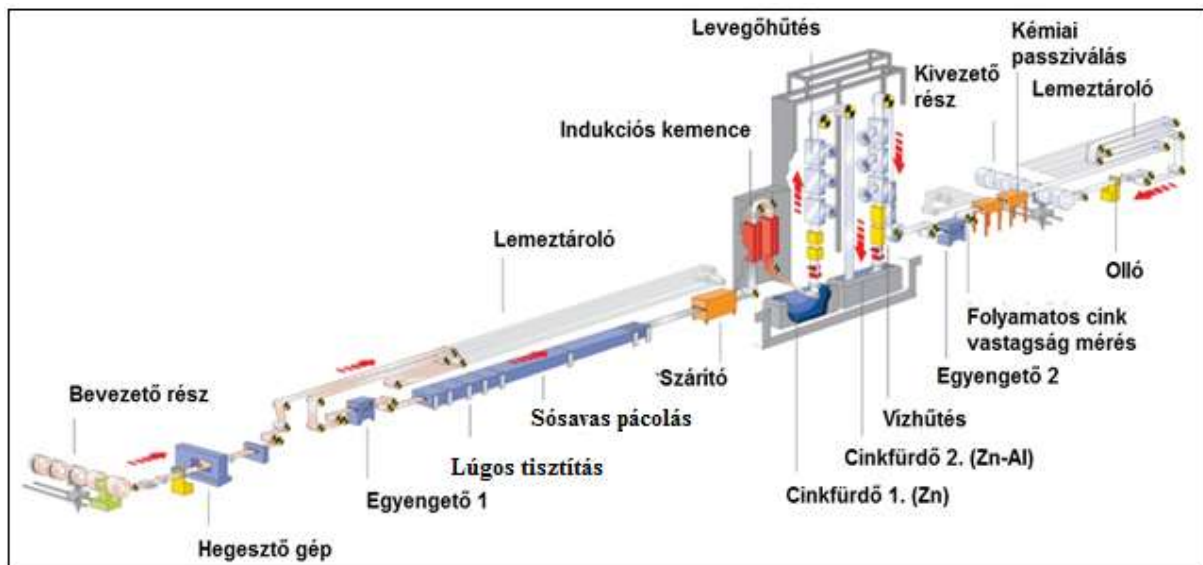
5.4 Folyamatos szalaghorganyzás kétszeri mártással

Japán tudósok felismerték, hogy az Al koncentrációjának változtatásával (10%-ról 11%-ra történő növelésével), dupla merítéses technológiával korrózióálló huzalok is gyárthatók. A drótokat először egy Zn-tartalmú, majd egy Zn-11% Al-3% Mg összetételű fürdőn húzzák keresztül. Ha a drótok felületét még külön érdesítik is, a tapadási tulajdonságok jelentősen javulnak a kitűnő korrózióállóság mellett [18].

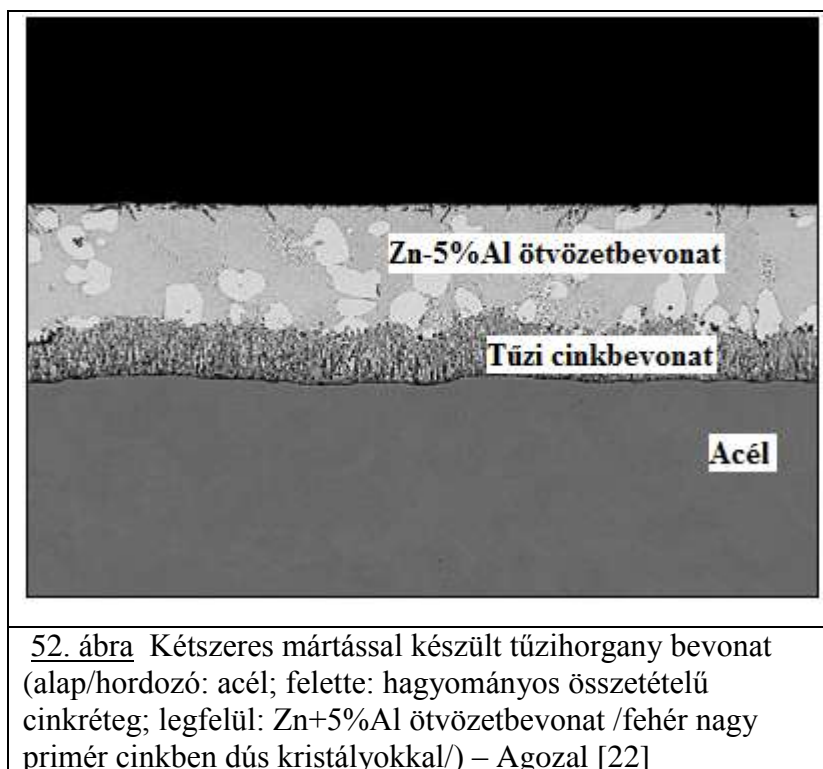
A cinkalapú ötvözet bevonatok fejlesztésével párhuzamosan arról is gondoskodni kellett, hogy a megfelelően tisztított (zsírtalanított) és aktívvá tett (például sósavas pácolással) acélfelületre felvitt hagyományos összetételű ($ZnCl_2$ + NH_4 -sók keveréke), ún. flux védőfilmek kémiai szempontból is összeférjenek a cinkötvözet olvadákok nagyon reakcióképes és nagyobb koncentrációban alkalmazott alumínium, illetve magnézium ötvözőivel. A cinkolvadék oldott Al tartalma ugyanis könnyen a horganyzott termék ún. fekete foltosodását, ($AlCl_3$ tartalmú laza szerkezetű reakciótermék kiválását [19]) okozhatja. Ennek a problémának az orvoslására vagy a flux összetételét kell módosítani, vagy áthidaló megoldást, a kétszeri mártást alkalmazó technológiát kell használni. Ekkor a már jól bevált tiszta cinkolvadékos bevonást követően egy második mártási műveletben viszik fel az

erősebben ötvözött cinkbevonatot. Ezzel a technológiai megoldással a külső réteg összetételét akár annak ötvözéssel színezését [20], vagy még inkább annak jobb korrózióvédő képességét szem előtt tartva, lehet kisebb technológiai kötöttségek mellett kiválasztani és alkalmazni [21]. Az utóbbi céllal Japánban kifejlesztett egyik fajta Zn-Al ötvözetet (7%(m/m) Al tartalommal) már csaknem húsz éve tesztelik az Csendes-óceán partján (Shirahama közelében) és ezt a cinkötvözet-bevonatot ugyancsak kétszeri mártással vitték fel a szerkezeti acél próbalemezekre, mindösszesen 70...75 µm-es vastagságban. A hosszú idejű tengerparti, ún. kitéti vizsgálatok eredményei a már eltelt 10 éves periódus után azt mutatják, hogy a külső Zn-7%Al ötvözetbevonat csaknem négyszerese kisebb sebességgel korrodeálódott a sós tengerparti levegőn, mint a hagyományos ötvözetlen tűzhorgany bevonat.

Ugyancsak alumíniummal, és közel a fentebbi példához hasonló arányban ötvözött, ún. Galfan típusú Zn-5%Al ötvözetbevonatok előnyös korrózióállóságát kihasználva, és ezt a Galfan bevonatot az alakíthatóság szempontjából kedvezőbb tulajdonságú ötvözetlen horganybevonatokkal összeházasítva, a Thyssen/Krupp Stahl AG csoport egyik leányvállalatánál (Agozal [22]) olyan kétszeri mártásos bevonó eljárásá fejlesztették, ahol a lúgos vizes oldatos felülettisztítás és sósavas pácolás után a megfelelő védősó (flux) filmmel bevont acélszalagot először szintén tiszta horganyolvadékon vezetik át, majd levegővel történő hűtés után, folyatólágosan még egy második kádon is átbuktatják. Ez utóbbiból kristályosodik ki a cinkkel vékonyan már egyszer bevont szalagra a második, a Zn-5%Al ötvözetbevonat. Ennek a bevonó sornak a folyamat-vázlatát az 51. ábrán, míg az Agozal kétszeres mártással nyerhető bevonat sajátos struktúráját az 52. ábrán szemléltetjük.



51. ábra Folyamatos szalaghorganyzó sor kétszeres mártással (Agozal rendszere [22])



5.5. Kromátmentes utókezelések fejlesztése

Az alumíniummal legfeljebb csak < 0,3%-os mértékben ötvözött cinkolvadékból képzett tűzihorgany bevonatok egyik kellemetlen hibajelensége az ún. fehérrozsda (nagyon laza szerkezetű $Zn(OH)_2$ tartalmú korróziós termék). Ilyen nemkívánatos korróziós termék megjelenését például gyakran észlelték a frissen horganyzott termékek felületén olyankor, ha túlságosan és tartósan nedves körülmények között tárolták és/vagy szállították a csupasz felületű horganyzott terméket. A cinkfelületek passziválására és egyben a fehérrozsda ellenszereként évtizedekig nagyon jól bevált módszer volt a híg krómsavas vizes oldatos utókezelés. A króm(VI)-vegyületek alkalmazásának jelenlegi korlátozása az utóbbi években azonban komoly gondot okoz a tűzihorganyzó üzemeknek. A megfelelő hatékonyságú helyettesítő eljárások és kezelések felkutatása érdekében közben kiterjedt alap- és alkalmazott kutatások is folynak világszerte több-kevesebb sikerrel. Az új generációs és egyébként nagyon vékony amorf védőfilmek leválasztására alkalmas vizes oldatos utókezelő szerek között például megjelentek különféle foszfátok, szilánok és ritkaföldfém sók [23]. Ezenkívül molibdátos, cirkonátos, mangánátos és más hasonló környezetre kevésbé ártalmas szeretlen vegyületeket tartalmazó kompozíciók, és újabb olajos jellegű szerves vagy hibrid kezelőszerek egyaránt [24]. Az adott célra legalkalmasabb króm(VI)-mentes utókezelő szerek kiválasztásánál természetesen arra is figyelemmel kell lenni, hogy a horganyzott acéltermék milyen további feldolgozásra (hidegalakítás [25], hegesztés, beltéri, illetve kültéri felhasználás, stb.), vagy milyen jellegű szerves bevonatképzésre (festés, lakkozás, laminálás) kerül.

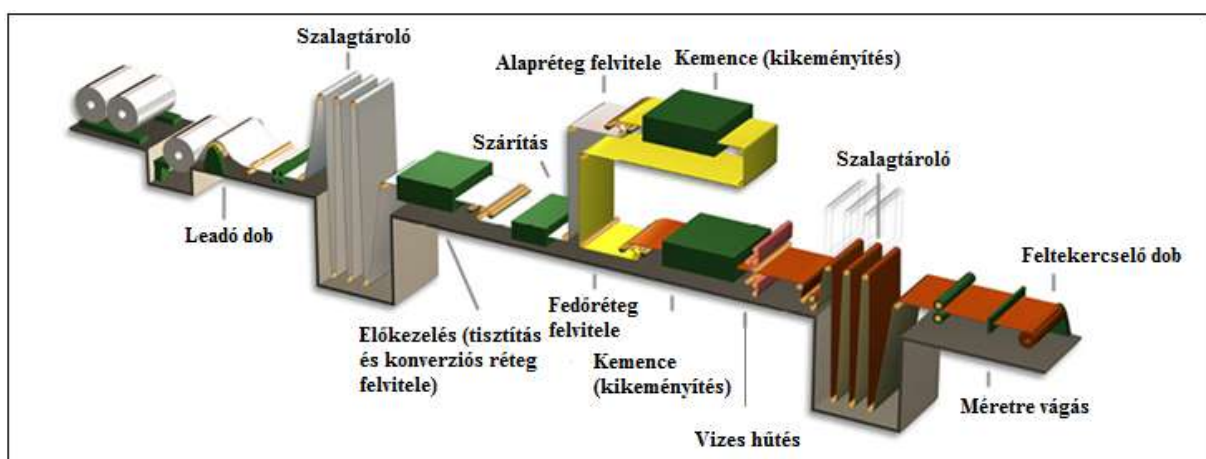
5.6. Tűzihorganyzott acéllemezek festése (coil coating)

A folyamatos soron cinkkel illetve cink alapú ötvözet réteggel bevont acélszalagok festését is célszerű nagyüzemi technológiával (ún. coil coating) festeni. Ilyen szerves bevonatrendszerek tipikus felépítését szemlélteti az 53. ábra.



53. ábra Horganyzott, illetve horganyötvözettel bevont acélszalagra folyamatos bevonó soron felvitt bevonati rétegek szerkezete (balra) és színes fedőréteggel festett tekercs

Szerves bevonatok megfelelő tapadása céljából a sima, gyakran tükörfényes fémbevonattal kialakított szalag felületét érdesíteni vagy olyan módon szükséges módosítani, például foszfátózással vagy azt helyettesítő másfajta vegyi előkezeléssel, melynek eredménye képpen az alapozó festék (primer) erősebb tapadása biztosított. E műveleteket a folyamatos tűzihorganyzáshoz nagyon hasonló bevonó sorokon (54. ábra) valósítják meg.



54. ábra Nagysebességű 'coil coating' festősor termikus kezeléssel ('beégetés' 15...60 s alatt) kikeményített alapozó és fedő festékek alkalmazásával

Az alapozó réteg (primer) vastagsága jellemzően 5...7 μm . Kötőanyaga általában epoxi, poliészter, vizes bázisú akril, vagy poliuretán. A megfelelő fedőrétegek típusát a kötőanyaghoz igazodóan választják ki. A fedőfestékek közül a poliészter kötőanyagúak tapadása erős, kémiai ellenálló-képességük ugyan közepes, de olcsók. A szilikonnal módosított poliészter kötőanyagú fedőfestékek kopásállósága kiváló. Színüket és fényüket kültérben is jól tartják, krétásodásra nem hajlamosak és mérsékelt az áruk. A polivinilidén fluoridos (PVDF) fedőfestékek színtartóssága kültéren is kiváló, UV fényvel szemben is tartósak, nem krétásodnak, oldószerekkel szemben is ellenállóak. Azt viszont meg kell említeni, hogy ezek a fedőfestékek drágák. A fedőfestékeket jellemzően az alapozónál vastagabb rétegben viszik fel.

Hivatkozott források (a 4-5. fejezetekhez)

- [1] Antal Árpád: Tűzhorganyzás, III. Fejezet a “Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgazdálkodási módszerek” c. CD tankönyvben, 397-467 (Szerk.: Dr. Török Tamás) Phare (2004) Miskolci Egyetem
- [2] Gecsei Gábor, Kaczander Károly: Acéltermékek tűzhorganyzása, Műszaki Könyvkiadó, (1985) Budapest
- [3] Török Tamás, Dénes Éva, Fajger János: Fejlesztések a folyamatos tűzi mártó szalaghorganyzásban BKL Kohászat 145(3) (2012) 6-11
- [4] M. Kaiser, P. Kerschbaummayr, W. Maschek: “TWINS” – New CGL4 and CGL5 line at voestlpine GALVATECH '07 (7th International Conference on Galvanising Plate Steel, Osaka, 2007)
- [5] 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.
- [6] Török Tamás, Becze Levente: Vas-cink ötvözetfázisok (intermetallikus vegyületek) a tűzhorganyzott acélszerkezetek felületén Tűzhorganyzás, II.évf. 3.szám (2003) 4-7.
- [7] Jean-Michel Maigne: Key mechanisms in galvanization of steel sheets, Proc. of GALVATECH'07 (7th International Conference on Galvanising Plate Steel, Osaka, 2007), 333-338
- [8] Fajger János: Folyamatos szalaghorganyzással gyártott cinkalapú ötvözetbevonatok Diplomamunka, Miskolci Egyetem, 2005
- [9] A.R. Marder: The metallurgy of zinc-coated steel, Progress in Materials Science 45 (2000) 191-271
- [10] Gui-Ming Song, Willem G. Sloof: Effect of alloying element segregation on the work of adhesion of metallic coating on metallic substrate: Application to zinc coatings on steel substrates Surface & Coatings Technology 205 (2011) 4632-4639
- [11] K.-P. Imlau, K.-J. Peters, B. Schuhmacher: Opportunities and Challenges for Galvanized Steel Sheets in Europe, Galvatech 2011, Genova
- [12] B. van Veldhuizen, J. Niermeijer: Galvanised Steel for the Construction Industry, the Past, the Present, and the Future, (Galvatech 2011, Genova
- [13] T. Shimizu, F. Yoshizaki: Atmospheric Corrosion Behavior of Hot-Dip Zinc Alloy Coated Steel Sheet Subjected to Forming, Galvatech 2011, Genova
- [14] J. Schulz, O. Bendick, B. Werner, R. Wittowski : Zn-Mg Coatings — Innovation for Coil Coated Steel Sheets, Galvatech 2011, Genova

- [15] M. Vlot, N. Van Landschoot, R. Bleeker: ZnAlMg Coatings Versus Galvannealed http://www.tatasteelautomotive.com/file_source/StaticFiles/Automotive/MagiZinc
- [16] T. Tsujimura, A. Komatsu, A. Andoh: Influence of Mg Content In Coating Layer and Coating Structure On Corrosion Resistance of Hot-Dip Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech 2001, Brüsszel
- [17] S. Schürz, G.H. Luckeneder, M. Fleischanderl, P. Mack, H. Gsaller, A.c. Kneissl, G. Mori: Chemistry of corrosion products on Zn-Al-Mg alloy coated steel , Corrosion Science 52 (2010) 3271-3279
- [18] S. Sugimaru, N. Hikita, A. Yoshie, S. Tanaka, H. Ohba, S. Nishida: Zinc Alloy Coated Steel Wire with High Corrosion Resistance, Nippon Steel Tech. Report No.96 (2007) 34-38
- [19] M. Manna: Effect of fluxing chemical: An option for Zn-5wt%Al alloy coating on wire surface by single hot dip process Surface & Coatings Technology 205 (2011) 3716-3721
- [20] T.I. Török, G. Lévai, A. Ender: Revisiting 'Colour' Hot Dip Galvanizing by Titanium Bath Alloying, Int. Conf. Proceedings, INTERGALVA 2012, Paris June 11-14 (2012)
- [21] K. Tachibana, Y. Morinaga, M. Mayuzumi: Hot dip fine Zn and Zn-Al alloy double coating for corrosion resistance at coastal area, Corrosion Science 49 (2007) 149-157
- [22] www.agozal.de/e_index.htm (2002)
- [23] Kőszegi Szilvia, Paszternák András, Felhősi Ilona, Kálmán Erika: Cérium-, és lantán sóoldattal kezelt horganyzott acéllemezek felületének morfológiai és korróziós vizsgálata, Korróziós Figyelő 47/5 (2007) 133-140.
- [24] B. Wilson, N. Fink, G. Grundmeier: Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings Part 2: Nucleation, growth and properties of inorganic-organic ultra-thin hybrid films, Electrochimica Acta 51 (2006) 3066-3075
- [25] J. Brinkbäumer, K.-D. Flechtner, P. Heidbüchel, S. Janssen, G. Nothacker, R. Wormuth: LubriTreat A functional nanocoating for the automotive industry ThyssenKrupp techforum 16 (2011) 13-17.

TÜZZOMÁNCOZÁS

6. A tűzzománc és nyersanyagai

A *zománc* szót, elő- és utótaggal bővítve, különböző bevonatok elnevezésénél használjuk. Tesszük ezt azért, mert azok egy közös dologban mindenképpen megegyeznek, mégpedig abban, hogy a bevont tárgyakat különböző hatások ellen védik, a tárgyakat megjelenésükben széppé teszik. Bizonyára mindenki hallott már a fogzománcról, a zománcokról, a kerékpárzománcról és a tűzzománcról. Ezek összetételüket és felhasználási módjukat tekintve lényegesen különböznek egymástól.

Mi a tűzzománcokkal fogunk foglalkozni az elkövetkezőkben.

6.1. A tűzzománcozás rövid története [1],[2],[3]

A tűzzománcozás több évezredes múltra tekint vissza. Kezdetben kizárólag díszítés céljából tűzzománcoztak nemesfémeket. Már az egyiptomiak és az asszírok idejéből több gyönyörű tűzzománcozott tárgy maradt ránk. Ez még nem volt igazi tűzzománc. Rájöttek, hogy a fémbe kialakított rekeszekbe az üvegdarabkák ragaszthatók. A görögök és a rómaiak is ismerték a tűzzománcozás művészetét.

Az ékszerzománcozás a XIV.-XV. századig kezdetleges szinten maradt, a bizánci időkben kezdett ismét fejlődni, amikor az arany és rézművesek alkalmazni kezdték a tűzzománcokat.

A tűzzománczó művészet a bizánci birodalomban élte virágkorát és Bizáncon keresztül érte el Európát. Kialakultak az idők során fontos központok, mint Milánó, Cologne, Tréves és Limoges.

A zománcművészet a XVI. sz.-ban vált érdekessé, amikor feltalálták a fémre jól kötő tűzzománcot. Ezzel lehetővé vált egész fémfelületek bevonása és különböző színű tűzzománcokkal való színezése. Eddig az ideig kizárólag rezes vagy annál nemesebb fémeket tűzzománcoztak és kizárólag díszítés céljából.

Először a XVIII. sz.-ban próbálkoztak azzal, hogy vasedényt vonjanak be üveggel a rozsdásodás megakadályozása céljából. Az üzemszerű tűzzománcozást feltehetőleg 1764 körül Németországban kezdték el, ahol öntöttvas edényeket és kályhákat tűzzománcoztak.

A vaslemez tűzzománcozását csak 1810 körül sikerült megoldani. A XIX. sz. elején a zománcozható vaslemez még igen drága volt és minősége nem érte el a tűzzománcozható öntöttvasét. Nagy lépés volt annak felfedezése, hogy az agyagok alkalmasak a zománcpor vízben való diszpergálásának megoldására, és a zománcréteg lemezhez tapasztására égetés előtt. Később a *Bessemer*- és *Siemens-Martin* eljárások lehetővé tették az olcsó és jó minőségű vaslemez előállítását. Az acél és a vegyiagyagok gyártásának párhuzamos fejlődése a tűzzománcok és a tűzzománcozás folyamatos fejlődését tette lehetővé. 1870 körül megjelentek a kobaltos alapzománcok, így a lemezedények tűzzománcozásának minősége nagyban javult. Közben kifejlesztették a szórópisztolyokat, mellyel lehetővé vált nagy felületek zománcozása.

Nagy fejlődés volt egészen az I. világháború utániig, majd a II. világháború idejére ez a fejlődés a háború miatt leállt. A háborút követően azonban az üzemeket visszaállították békeidőben való tömegtermelésre, megkezdték a tűzzománcozás kérdéseinek tudományos feldolgozását és a problémák megoldását.

A XX. sz. második felétől általánossá vált az automatizálás és legfontosabb feladattá a gazdaságos megoldások bevezetése és a környezetvédelem váltak.

6.2. Elvi alapismeretek. Az anyag belső szerkezete

A tűzzománcozás részletes tárgyalása előtt elengedhetetlen néhány fogalom megismerése, felelevenítése. Meg kell ismerkednünk a szilárd anyagok kristályos és üveges állapotával, majd ezek ismeretében tisztáznunk kell, hogy mi a tűzzománc.

6.2.1. A kristályos szerkezet

A kristályokat külsőleg sík lapok határolják, belső szerkezetük rendezett. Építőelemeik periodikus szabályszerűséggel térrácsot un. kristályrácsot alkotnak.

A kristályos szerkezetű anyagokra jellemző, hogy az egyes fizikai változások hirtelen, minden átmenet nélkül következnek be. A kristályos anyagoknak jól meghatározható olvadási és dermedéspontjuk van.

6.2.2. Az üveges szerkezet [4] [5] [47]

Köznapi értelemben üveg alatt átlátszó, szilárd anyagot értünk, mely lényegében alkáli- és földalkáli-szilikátokból áll. Tulajdonságait tekintve rideg, törékeny, kémiai ellenálló képessége igen jó (csak a hidrogén-fluorid és a forró lúgok támadják meg).

Tudományosan az üveg az anyagnak bizonyos megjelenési formáját, állapotát jelenti, amely az anyag belső szerkezetétől függ.

Beszélhetünk tehát üvegről, mint anyagról, és mint állapotról. A továbbiakban az üveg szót mindig az üveges állapot ill. az üveges szerkezet megjelölésére használjuk.

Az üveges szerkezet magyarázatára több elmélet ismeretes. Ezek közül kettőt, a *krisztallitos* és a *Zachariasen-Warren*-féle szabálytalan térhálós elméletet érdemes megemlíteni.

A *krisztallitos* elmélet szerint az üveget igen kis méretű kristályok, un. krisztallitok alkotják. A feltételezés szerint a szilikátolvadékok nehéz kristályosodási körülményei között (nagy belső sűrűdés) a kristályosodás kezdeti szakaszban megáll, így rendkívül kis méretű kristályok, krisztallitok keletkeznek (7-25 Å). Az elmélettel szemben több kísérleti megfigyelés ellentétes eredményt adott, azok ezzel az elmélettel nehezen voltak magyarázhatók [4]. Ezért ez az elmélet nem vált elfogadottá.

A *Zachariasen-Warren* elmélet szerint az üvegek SiO_4 -tetraéderek térbeli hálózatából állnak, amelyben minden Si^{4+} -iont négy O^{2-} -ion vesz körül tetraéderesen úgy, hogy a szilíciumion a tetraéder középpontjában, a négy oxigénion annak négy csúcsán helyezkedik el (55.ábra) [4] [5].

A tetraéderek egymással csak csúcsaikon keresztül kapcsolódhatnak, tehát két tetraédernek csak egy közös oxigénje lehet (56.ábra) [5].

Mondhatnánk, hogy a kvarc kristály is ilyen felépítésű, mégsem üveg. Igen ám, de míg a kvarcban ez a hálózat teljesen szabályos, addig az üvegben a tetraéderek különféle számú tagból álló gyűrűket alkotnak, melyek teljesen szabálytalanul kapcsolódnak egymáshoz (57.ábra) [5].

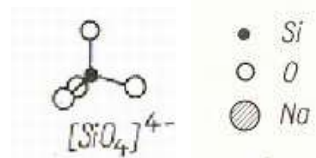
A szabálytalan hálóban üregek képződnek, melyekben különböző fémek ionjai helyezkedhetnek el (58.ábra) [5].

Ez az aprócska különbség a szerkezetben egy sor különbséget okoz az anyag viselkedésében és megjelenési formájában.

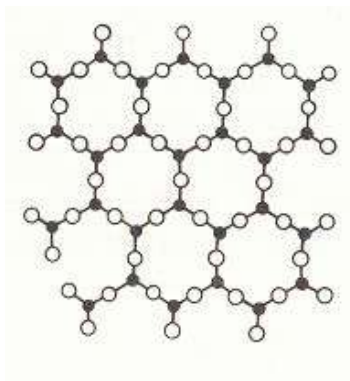
A kristályos szilikátoknak és a szilíciumnak határozott olvadáspontjuk van. Az üveg tulajdonságai a hő hatására fokozatosan változnak. Az üvegnek sem határozott olvadáspontja, sem határozott dermedéspontja nincs. Hevítve fokozatosan csökken a szilárdsága, bizonyos hőmérsékletet elérve nagy belső súrlódással rendelkező folyadékká alakul. És ez fordítva is igaz.

Összegezve:

- 1) Az üvegszerkezet egy háromdimenziós, rendezetlen háló, melyben nem található szabályos távolságonként ismétlődő egységek. Fő alkotója valamilyen üvegalkotó tetraédes vagy háromszögletű koordinációja az oxigénnel.
- 2) A hálózat üregei stabilizáló elemekkel vannak kitöltve, módosítva az üveg fizikai tulajdonságait.
- 3) A rendezetlen szerkezetnek köszönhetően az üveg nem jellemezhető egyetlen képlettel.



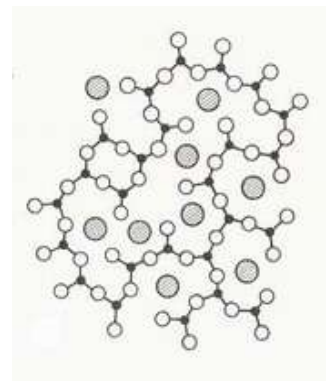
55. ábra SiO_4 tetraéder



56. ábra Kristályos SiO_2



57. ábra Kvarcüveg



58. ábra Alkáli-szilikát üveg

Az üvegalkotókat (tűzzománc-alkotókat) három nagy csoportba sorolhatjuk:

I. Hálózatképző ionok

Üvegalkotók, melyek a szilíciumhoz hasonlóan részt vehetnek a térhálózat kialakításában. Ezek az ionok képesek tetraédes koordinációra az oxigénnel; a vegyérték/ionrádiusz arány (ionpotenciál) hét vagy ennél több kell, hogy legyen, mivel ez nagyon erős kation-oxigén kötést eredményez; az oxigén atomok nem több, mint két

üvegek képző kationhoz kapcsolódnak, de kapcsolódhatnak az üvegek képzőkhöz más kationokon keresztül is.

Ezek az ionok: kationok: Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} , As^{5+}
oxidok: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_5

II. Hálózatmódosító ionok

Ezek a kationok a hálózat üregeit töltik ki, a hálózat kialakulását módosítják. Ionpotenciáljuk kisebb, mint hét. Mivel az üregekbe épülnek be, fontos a méretük (ionrádiusz) és vegyértékük (kötéserősség). Az, hogy az ion módosítóként képes-e szerepelni egy üvegösszetételben, vagy sem, az ionrádiusától függ. Amennyiben beépül a hálóba, az üveg (tűzzománc) fizikai tulajdonságait, olvashatóságát, viszkozitását, hőtágulását, keménységét, rugalmasságát megváltoztatja.

Ezek az ionok: kationok: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}
oxidok: Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , BaO , PbO

III. Átmeneti ionok

Néhány ion mindkét csoportba besorolható, ezeket átmeneti ionoknak nevezzük. Ezek feltételezhetően az üveg kémiai összetételétől függően vagy hálózatképző, vagy módosító szerepet vesznek fel.

Ezek az ionok: kationok: Al^{3+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ni^{2+} , Co^{2+}
oxidok: Al_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , SnO_2 , NiO , CoO

8. táblázat

Üvegalkotók ionsugara, ionpotenciálja és lehetséges koordinációja az üvegben [46]

	Vegyérték	Ionsugár	Ionpotenciál vegyérték/sugár	Koordinációs szám
Hálózatképzők				
B	3	0,18	16,6	4
Si	4	0,37	10,8	4
P	5	0,32	15,7	4
As	5	0,44	11,4	4
Hálózatmódosítók				
Li	1	0,78	1,3	6
Na	1	0,88	1,1	6
K	1	1,38	0,7	8
Mg	2	0,78	2,6	6
Ca	2	1,06	2,0	8
Ba	2	1,49	1,3	8
Mn	2	0,91	2,2	6
Fe	3	0,63	4,7	6
Fe	2	0,83	2,4	4
Átmeneti				
Ti	4	0,54	7,4	6
Zr	4	0,95	4,2	8
Al	3	0,57	5,2	4
Zn	2	0,78	2,5	4
V	5	0,59	8,5	6
Ni	2	0,78	2,5	5
Co	2	0,78	2,5	4
Sb	5	0,62	8,0	6
Sn	4	0,71	5,6	6

6.2.3. A tűzzománc

Bizonyára mindenki ismer legalább három anyagot, mely üveges szerkezettel rendelkezik: ilyen maga az üveg, a kerámiai máz és ilyen a tűzzománc is.

Mindhárom anyag többé-kevésbé azonos összetételű, azonos szerkezetű és azonos megjelenésű. Miért nevezzük őket mégis másként? Mert más a felhasználási módjuk.

Az üveget önmagában használjuk. A kerámiai mázakat kerámiák, agyagedények bevonására használjuk. Tűzzománcról pedig akkor beszélünk, amikor valamilyen fémet vonunk be az üveges anyaggal.

A tűzzománc nem teljesen kiolvasztott, szervesetlen, főleg oxidos összetételű, lényegében üvegesen megszilárdult anyag, amelyet különböző adalékokkal megőrölve egy vagy több rétegben magas hőmérsékleten égetnek rá a bevonandó fém felületére [6][7].

A tűzzománcozás tehát lényegében fémeknek üveggel való bevonása. Természetesen erre a célra nem felel meg akármilyen üveg, ennek összetételét úgy kell megválasztani, hogy hőtágulása összhangban legyen a bevonandó fém hőtágulásával, ne lággyuljon túl magas hőmérsékleten és biztosítsa a fémhez való kötést.

6.2.4. Nevezéktan

A zománc szó angolul „enamel” [i'næml], németül „email” [emai!], franciául „émail” [emáj], ami „nem teljesen kiolvasztott üveget” jelent.

A magyar nyelv ez idáig többnyire a „zománc” szót használta. Ez sok esetben félreértésekre adott okot. A jövőben megegyezés szerint ezután a „tűzzománc” szót használjuk.

A tűzzománc szó helyett főleg idegen nyelvről fordított szövegekben sokszor találkozhatunk a porcelánzománc és az üvegzománc kifejezésekkel. A porcelánzománc az amerikai szakterületről származik, ahol a tűzzománcot „porcelain-enamel”-nek mondják. Az üvegzománc kifejezés az angol szakterületről ered, ahol a tűzzománcot „glass-enamel”-nek vagy „vitreous-enamel”-nek mondják. Francia nyelvterületen a „émail vitrifié” szóösszetétel használatos.

Sajnos a fordítók, műszaki ismeretek hiányában, sok esetben a szó szerinti fordítást alkalmazzák, de rosszul és ez félreértésekre ad okot. Így, például a reklámszövegekben sokszor előforduló „porcelán bevonatú bojler”, valójában tűzzománc bevonatú bojler takar.

6.3. A tűzzománcozás célja

A tűzzománcozásnak napjainkban kettős célja van: a bevont fém felületét különböző hatásoktól megvédeni és a bevont felület külső megjelenését szépé tenni. A tűzzománc-bevonat tulajdonságai ezt maximálisan lehetővé teszik, mert a tűzzománc bevonat:



Tűzálló



Fagyálló és hőálló



Hősokkálló



Kémiai ellenálló



Karc és kopásálló



Graffitiálló



Könnyen tisztítható



Antibakteriális hatású



Visszaforgatható



Időjárás-, UV-álló



Tetszőleges
színekben színezhető

6.4. A tűzzománcozás felhasználási területei

A XX. sz. elején a tűzzománcozás alkalmazása az edény, kályha és tűzhelygyártásra, valamint egyes egészségügyi cikkek és fürdőkádak tűzzománcozására korlátozódott.

Konkurenciaként megjelentek a rozsdamentes acél, az alumínium és a műanyag termékek. Napjainkig a főzőedények piacán igazán tapadásmentes bevonatként a Teflont használták. Később megjelentek a szilikon alapú bevonatok (kívül zománcbevonat, belül teflon vagy szilikon). Napjaink bevonata a nano-kerámia bevonat, ami a tűzzománc igazi vetélytársa lehet [45].

Ma az alábbi tárgyak gyártásánál alkalmaznak tűzzománcozást: főzőedények, kályhák és tűzhelyek, fürdőkádak, zuhanytálcák, mosdók, mosogatók és falikutak, konvektorok és kandallók, bojlerok, háztartási berendezések alkatrészei, kályhacsövek, savállóan zománcozott vegyipari berendezések (tartályok, autoklávok), zománcozott silók, zománcozott hőcserélők, kipufogók, épületburkolatok, utcatáblák, kresz táblák, alagutak burkolata, belső terek burkolata, betonacél zománcozása, iparművészet stb.

Hazai, tűzzománcozással foglalkozó vállalkozások:



Alumínium háztartási edények



Tűzhelyek, kandallók



Háztartási edények



Bojlerek

TOBIZO Bt.

ZománCFrittek



Saválló vegyipari berendezések



SILIC-ART technológiák, dekorációs rendszerek, csúszásgátló dekorációk

A tűzzománcozás nyersanyagait két nagy csoportra oszthatjuk: a tűzzománcozni kívánt fémekre és a tűzzománc előállításához szükséges nyersanyagokra.

6.5. Tűzzománcozható fémek [8]

Valamikor csak a rézet és a nemesfémeket tudták tűzzománcozni. Ma már az acéllemezen és az öntöttvason kívül az alumíniumot is üzemszerűen tűzzománcozzák. A következőkben összefoglaljuk, hogy a tűzzománcozható fémeknek milyen követelményeknek kell eleget tenni.

6.5.1. Az acéllemez

Az acéllemez tűzzománcozását rendszerint hidegmegmunkálás (hajlítás, domborítás, sajtolás vagy mélyhúzás) előzi meg. Sok esetben hegesztésre is sor kerül. Ezért a tűzzománcozásra kerülő acéllemeznek alkalmasnak kell lenni a hidegalakításra, és jól hegeszthetőnek kell lenni.

Ezeknél fontosabb követelmények azok, melyek teljesítése a hibamentes tűzzománcozás feltételei. Ezek a követelmények az acélgyártási eljárással, az adag kikészítési módjával, a hengerlési móddal, az utókezeléssel, az acél kémiai összetételével, a lemez makro- és mikroszerkezetével, valamint a lemez hidrogénnel szembeni viselkedésével kapcsolatosak.

Jó mechanikai tulajdonságú bevonat csak vékony réteg esetén érhető el. A vékony réteg viszont nem takarja el a lemez felületén levő hibákat. Ezért a zománcozható acéllemez felülete legyen pórus-, repedés-, és revementes.

Ma már ismeretes, hogy a legjobban tűzzománcozható vékony lemezek hideghengereltek. Meleghengerelt vastag lemezeket csak a vegyipari autoklávgyártásban használnak.

További általános követelmények a tűzzománcozható acéllemezzel szemben: legyen könnyen pácolható, hevítve gyorsan és egyenletesen revésedjék. Hő hatására ne deformálódjék, a zománc jól kössön rajta.

6.5.1.1. Az acéllemez fizikai tulajdonságai

Az acéllemez és a zománc hőtágulását össze kell hangolni. Ehhez ismerni kell mind az acéllemez, mind a zománc hőtágulását. A lemez széntartalmától függően 723 és 900°C között a lemezben ún. α - γ átalakulás megy végbe, melynek hatására a lemezben feszültségek keletkeznek, és a lemez vetemedik. Célszerű 0,02% -nál nem magasabb széntartalommal rendelkező lemezt használni, mert itt az átalakulás hőmérséklete az égetési hőmérséklet fölé esik.

6.5.1.2. Az acéllemez kémiai összetétele

Fontos, hogy kevés kísérő elemet tartalmazzon. Igen fontos, hogy a lemez széntartalma 0,1% alatt legyen. Az alábbi acéllemezeket használják tűzzománcozásra a széntartalom függvényében:

durvalemez: 0,15% alatt

széntartalmú lemez: 0,035-0,065%

széntelenített lemez: 0,004% alatt

IF (Interstitial Free) lemez: 0,0015-0,005% alatt

A lemez kéntartalma 0,05% felett hibát okoz azzal, hogy a pácolás közben elősegíti a hidrogén lemezbe hatolását. A sok szilíciumot tartalmazó lemezekben a kötés gyengül. A nagy réztartalom pácolási nehézségeket okoz. A krómtartalom meggátolja a vas-oxid keletkezését égetés közben, és kötési problémákat okoz.

Ideális összetétel esetén az értékek felső határa a 9. táblázat szerinti.

9. táblázat Kémiai összetevők felső határértékei / %

Szén	0,06
Mangán	0,40
Foszfor	0,05
Kén	0,03
Szilícium	0,06
Réz	0,30
Króm	0,04
Molibdén	0,10

6.5.1.3. Az acéllemez makroszerkezete:

A zománc égetésekor a lemez durva hibahelyein összegyűlt gázok eltávoznak és a zománcrétegben *kiforrást* okoznak. A lemezben ne legyenek durva foszfor és kén-feldúsulások, gáz-, salak-, oxidzárványok, a lemez ne legyen hólyagos ill. réteges.

6.5.1.4. Az acéllemez mikroszerkezete

A fém mikroszerkezetét a kiválasztódott kristályfajták összessége alkotja. A mikroszerkezet függ a kémiai összetételtől és attól, hogy a lemezt milyen hőkezelésnek vetették alá. A lemez szövetszerkezete legyen egyenletes eloszlású, finom szemcséjű, ferrites, a szenet perlit alakban tartalmazza, és annak eloszlása egyenletes legyen, ne tartalmazzon cementitet.

6.5.1.5. A lemezgyártás hatása a tűzománcozhatóságra

A nyersvasat légbefúvatással vagy ócskavas-adagolással frissítik acéllá. Az olvasztás után a kis széntartalmú acélok sok oxigént tartalmaznak, amelyet ferromangánnal kötnek meg (deoxidáció). Ezután öntőüstbe csapolják, ahonnan kokillába öntik, amelyben az acél lehül és megszilárdul.

Az izzó acél sok oxigént képes magában tartani, ám lehüléskor ez az oxigén felszabadul, reakcióba lép a szénnel és CO keletkezése közben az olvadék felforr. A kokillában kialakuló áramlási folyamatoknak köszönhetően a keletkező buga felületén szénben, kénben és foszforban szegény színvas keletkezik. A kokillában a spontán lehülés során keletkező acél az ún. csillapítatlan acél. Ez kiválóan zománcozható.

A bugát több lépésben hideg- ill. meleg-hengerléssel alakítják lemezzé. Az előhengerléseket melegen végzik, az utolsó hengerlést melegen és hidegen is végezhetik. Ettől függően beszélhetünk melegen- ill. hideghengerelt lemezről.

Az adag kikészítése és hengerlése szempontjából a csillapítatlan acélból készített hideghengerelt lemez a legmegfelelőbb a tűzománcozásra.

6.5.1.6. Az acéllemez hidrogénbefogadó képessége

Az acéllemez magasabb hőmérsékleten több hidrogént képes feloldani, mint alacsonyabb hőmérsékleten. Az alapzománc égetésekor mindig jelenlevő hidrogén az égetés hőmérsékletén nagy mennyiségben diffundál a lemezbe, majd lehűlés után kilépve a lemezből, különböző hidrogénhibákat, pl. halpikkelyesedést okoz.

A hidrogénhibák elkerülésére olyan lemezt kell használni, mely eleve kevés hidrogént old fel, és a magas hőmérsékleten feloldott hidrogént szobahőmérsékleten is magában tartja, azaz hidrogénbefogadó képessége nagy. Az acéllemez hidrogénbefogadó képessége függ az acél kémiai összetételétől. Sok ötvözőelem, - Ni, Co, Ti, Cr, Ta, Nb, B -, növeli a lemez hidrogénbefogadó képességét, csökkenti a pikkelyesedésre való hajlamot.

A szemcsehatárok megnehezítik a hidrogén diffúzióját, ezért az aprószemcsés szövetszerkezet a kedvezőbb.

Az acéllemezben kialakított „hidrogénscapdák” parányi hibahelyek, melyekben az atomos hidrogén molekulákká egyesül, így képtelen tovább vándorolni. Az acéllemezben akkor alakulnak ki „hidrogénscapdák”, ha az acél belső szerkezete valamilyen módon deformálódik. Ez a deformáció létrejöhet a vastól eltérő méretű atomoknak az acélszerkezetbe való beépülésekor, de hidegalakítás hatására is. A hidegen hengerelt lemezek belső szerkezete a nagyfokú hidegalakításnak köszönhetően deformálódik, hibahelyek keletkeznek, melyek csapdaként szerepelnek.

6.5.2. Az öntöttvas

Az öntöttvas összetételét úgy kell megválasztani, hogy mind az öntéstechnológia, mind a zománcozás követelményeinek megfeleljen. Legyen könnyen önthető, hőtágulása legyen összhangban a zománcéval. A szürke öntöttvas hőtágulási együtthatója 380×10^{-7} . Nagyságát a kötött szén erősen csökkenti. Az öntöttvas tágulása gyors hűtés hatására nő. Az öntöttvas hőtágulása égetés előtt és égetés után más. Ez az öntöttvasban levő perlit cementitje szétesésének eredménye.

Az öntöttvasban a szén kötött (cementit) és szabad (grafit) alakban van jelen. Fontos, hogy a szén legalább 80%-a grafit legyen. Hasonlóan az acéllemezhez, az öntöttvas szerkezete sem lehet egyenetlen, nem tartalmazhat gáz és salakzárványokat, valamint feldúsulásokat. Felületén nem lehetnek pórusok, repedések, homokbeágyazódások.

Zománcozás előtt és után az öntöttvas szerkezete nem azonos. Zománcozás előtt legyen az alapanyag perlitese, a grafit legyen egyenletesen eloszlott, ne legyenek benne grafitdúsulások. Kevés ferritet, cementitet tartalmazzon, a kén mangán-szulfid alakban legyen lekötve.

Zománcozás után az alapanyag legyen ferritese, a grafit legyen egyenletes eloszlású, ne tartalmazzon cementitet és lehetőleg perlitet sem.

6.5.3. Az alumínium és ötvözetei

Az alumínium olvadáspontja 659°C , köbös hőtágulási együtthatója 715×10^{-7} . Alacsony olvadáspontja és nagy hőtágulása miatt zománcozását csak az 1950-es években sikerült megoldani. Fontos, hogy a zománcozandó alumínium legalább 99,5%-os tisztaságú legyen. Hasonlóan jól zománcozhatóak a tiszta alumíniummal bevont acéllemezek is.

6.5.4. Egyéb fémek

Jól zománcozhatók a vörösréz, az ezüst és ötvözetei, az arany és ötvözetei. A zománczás alapzománc nélkül megoldható. Mindig figyelembe kell venni a fémek olvadáspontját és hőtágulási tényezőjét az alkalmazni kívánt zománcok kiválasztásánál.

6.6. A tűzzománc alapanyagai [9]

6.6.1. Hálózatképző elemeket tartalmazó anyagok

A tűzzománcgyártáshoz három hálózatképző elem jöhet számításba: a szilícium, a bór és a foszfor.

6.6.1.1. Szilícium-dioxid tartalmú anyagok

A szilícium dioxid a tűzzománcok legfontosabb alapanyaga. Mennyiségük a tűzzománcban 40-70% között változhat a tűzzománc típusától függően.

A szilícium dioxid mennyiségének növelésével emelkedik a tűzzománc lágyuláspontja. Mindig javul a kémiai ellenálló képesség.

Kvarchomok, Földpátok, Kaolin

6.6.1.2. Bór-trioxid tartalmú anyagok

A bór-trioxid igen fontos a tűzzománcban, ezért ezzel egy picit részletesebben foglalkozunk. A kvarc mellett a legfontosabb hálózatképző elem a bór. Oxidja valódi üvegtévképzőnek tekinthető. Előnye, hogy a többi folyósító anyaggal szemben nem növeli a tűzzománc hőtágulását. Savas jellege miatt jól oldja a fém-oxidokat, így a vas-oxidot is. Csökkenti a tűzzománc felületi feszültségét, ezáltal elősegíti a fém nedvesítését és egyben a tűzzománc-fém kötés kialakulását.

Bórsav, Bórax

A bóraxnak három változatát ismerjük, amelyek egymástól kristályvíz tartalmukban különböznek. A pirobór (vízmentes bórax) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, a pentabór $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 5\text{H}_2\text{O}$, és a kristályos bórax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$. Európában többnyire a kristályos bóraxot (dekahidrát) használták, mivel annak sokkal jobb az olvasztásra gyakorolt hatása. Alacsony hőmérsékleten, 62 C°-on, megolvad és a hőmérséklet emelkedésével progresszív vízvesztésbe kezd, míg végül vízmentes bóraxá alakul.

A dekahidrát-bórax alacsony olvadáspontja elősegíti a többi komponens olvadási folyamatát. A hőmérséklet emelkedésével felszabaduló vízgőz a keletkező gázokkal (széndioxid) együtt mintegy nyitva tartja a keveréket, nagyobb homogenitást biztosítva a keletkező frittnek.

A vízmentes bórax alkalmazása esetén ezek az előnyök eltűnnek, ám más tényezők válnak fontossá, a termelékenység és a költség. Több bór vihető be, rövidebb ideig tart az olvasztás, kevesebb energiát igényel, kisebbek a tárolási költségek stb. A vízmentes bóraxot inkább a folyamatos olvasztókemencéknél használják.

A bórax szerepe a tűzzománcgyártásban kettős, felhasználásával a tűzzománcba a hálózatképző bór-trioxidot és a módosító nátrium-oxidot lehet bevinni.

6.6.1.3. Foszfor-pentaoxid tartalmú anyagok

A foszfor-pentaoxid régen fehérítésre szolgált. Napjainkban azonban más szerepe van a tűzzománcban. Az alapzománcokban elősegíti a vas-oxid oldódását a zománcban, titánzománcokban a titán-dioxid megfelelő módosulatban való kiválását.

Legújabb fejlesztések kezdődtek hidrogén-fluorid álló tűzzománcok kifejlesztésére. Ezekben a tűzzománcokban a SiO_2 szerepét a foszfor-pentaoxid venné át, mint hálózatképző.

Foszfor-pentaoxid, Trialcium-foszfát, Trinátrium-foszfát

6.6.2. Átmeneti elemeket tartalmazó anyagok

6.6.2.1. Alumínium-oxid tartalmú anyagok

Az alumínium oxid általában csökkenti a tűzzománc hőtágulását és rugalmasságát, növeli viszkozitását, hőállóságát, kopásállóságát, kémiai ellenálló képességét. Stabilizálólag hat az üvegolvadékra és megakadályozza a tűzzománc elüvegtelenedését.

Timföld

6.6.2.2. Titán-dioxid tartalmú anyagok

A titán-dioxid a tűzzománcban kétféle feladatot tölthet be. Részt vehet az üveges szerkezet kialakításában, és fehérítő anyagként is szerepelhet. Csökkenti a tűzzománc viszkozitását, növeli a savállóságot és a tűzzománc fényét.

Titán-dioxid (anatáz)

6.6.2.3. Cirkónium-dioxid tartalmú anyagok

A cirkónium-dioxid szintén részt vehet a tűzzománc szerkezetének kialakításában, vagy az olvadékból kiválva, fehérítheti azt.

A cirkónium-dioxid növeli a tűzzománc viszkozitását. Kedvezően hat a tűzzománc fényére, hőváltozásokkal szembeni ellenállására és ütészilárdságára.

Cirkónium-dioxid, Cirkonhomok

6.6.2.4. Magnézium-oxid tartalmú anyagok

A magnézium-oxid növeli a tűzzománc viszkozitását és felületi feszültségét, ezáltal az égetési hőmérsékletet. A hőtágulást nagymértékben csökkenti és elősegíti a fehérítő anyagok kiválását.

Magnézium-oxid, Magnézium-karbonát, Dolomitliszt

6.6.2.5. Cink-oxid

A cink-oxid csökkenti a tűzzománc hőtágulását, növeli a nyomó és húzó szilárdságát. Elősegíti a fehérítő anyagok kiválását. Folyósító hatású és növeli a tűzzománcok kémiai ellenálló képességét.

Cink-oxid

6.6.3. Módosító elemeket tartalmazó anyagok

6.6.3.1. Nátrium-oxid tartalmú anyagok

A nátrium-oxid csökkenti a tűzzománc lágyuláspontját. Növeli a hőtágulását, de rontja ellenálló képességét a hőváltozásokkal szemben és rugalmasságát. Javítja a tűzzománc fényét és csökkenti a kémiai ellenálló képességét.

Szóda, Nátronsalétrom

6.6.3.2. Kálium-oxid taralmú anyagok

A kálium-oxid hatása a tűzzománcban hasonló a nátrium-oxidéhoz, de kevésbé növeli a tűzzománc hőtágulását, és kisebb mértékben rontja a rugalmasságát. Nátrium-oxiddal együtt használva a tűzzománcot könnyen olvadóvá teszi.

Kálium-karbonát (hamuzsír), Kálisalétrom

6.6.3.3. Lítium-oxid tartalmú anyagok

A lítium-oxid általában növeli a tűzzománc fényét, hőtágulását és felületi feszültségét. Csökkenti a tűzzománc viszkozitását, ezért, mint kiváló folyósító anyagot ismerik.

Lítium-karbonát

6.6.3.4. Kalcium-oxid tartalmú anyagok

A kalcium-oxid növeli a tűzzománc kémiai ellenálló képességét és viszkozitását. Előnye, hogy alkalmazásakor a tűzzománc viszkozitása a hőmérséklettel csak lassan változik, vagyis az égetési intervallum nő.

Kalcium-karbonát (mészköliszt)

6.6.3.5. Bárium-oxid tartalmú anyagok

A bárium-oxid növeli a tűzzománc fényét és rugalmasságát. Hatásos folyósító anyag, tehát csökkenti a tűzzománc viszkozitását. Főleg alacsony hőmérsékleten beégethető tűzzománcokhoz használják.

Bárium-karbonát

6.6.4. Oxidáló anyagok

A tűzzománccyártáshoz felhasznált nyersanyagok szerves szennyeződések tartalmaznak. Ha ezek az olvasztás során nem oxidálódnak teljesen, a tűzzománcot szürkére színezik. A nyersanyagok rendszerint vas-oxidot is tartalmaznak szennyezőként. Mivel a vas (II)-oxid színező hatása erősebb, mint a vas (III)-oxidé, azt vas (III)-oxiddá kell oxidálni, az oxidáló anyagok ezt a munkát is elvégzik.

Nátrium-nitrát (Nátronsalétrom), Kálium-nitrát (Kálisalétrom), Mangán-dioxid (Barnakő)

6.6.5. Kötőanyagok

A tűzzománc és a vaslemez közötti kötés kialakításához szükség van bizonyos anyagok jelenlétére, melyek rendszerint a vasnál nemesebb fémek oxidjai.

Kobalt-oxid, Nikkel-oxid, Molibdén-trioxid

6.6.6. Fehérítő anyagok

Mint már említettük, a tűzzománc lényegében üveg. Ez a megállapítás nem csak a tűzzománc szerkezeti felépítésére érvényes, hanem más tulajdonságára is. Így optikailag is üveggé viselkedik, tehát eredetileg színtelen és átlátszó. Ha ezt az eredetileg átlátszó anyagot átlátszatlanná és színessé akarjuk tenni, akkor különböző fehérítő vagy színező anyagokat kell hozzáadnunk.

A fehérítés lényege, hogy olyan anyagokat keverünk a tűzzománchoz, melyek a fényt szinte teljes egészben visszaverik. Nagy törésmutatójú, finom szemcseméretű (0,1 - 1 µm) anyagról lehet csak szó.

6.6.6.1. Előfehérítők

Rendszerint fluor tartalmú vegyületek, melyek hatása azon alapszik, hogy a tűzzománc olvadékban finom fluorid-kristálykák válnak ki.

Kriolit, Nátrium-sziliko-fluorid, Folypát

6.6.6.2. Főfehérítők

Az átlátszó, vagy a már előfehérített tűzzománccokat teljesen megfehérítő anyagok. Az anyagok egy része az olvasztás alatt megfehéríti a tűzzománcot. Másik részük az olvasztás alatt teljesen feloldódik, és átlátszó tűzzománcot ad, majd az égetés alatt, újabb felmelegítés hatására a tűzzománcban a fehérítő anyag kristálykái kiválnak. Ezek a rekrisztallizációs tűzzománccok.

Ón-oxid - rendszerint malmon adagolják

Antimon-trioxid - beolvasztva

Titán-dioxid - beolvasztva -rekrisztallizációs

Cirkónium-dioxid - beolvasztva -rekrisztallizációs

Cérium-oxid - beolvasztva - rekrisztallizációs

6.6.7. Színtestek

A tűzzománcokat beolvasztva vagy malmon adagolt színtestekkel lehet színezni. A színtestek típus szerint lehetnek diszperz, spinell, rutil, kadmium, oxid, arany, pink típusú színtestek. Színhatásuk szerint lehetnek piros, rózsaszín, sárga, zöld, kék, barna és krém, fekete és szürke színtestek.

10. táblázat Fritt-alkotók és nyersanyagok

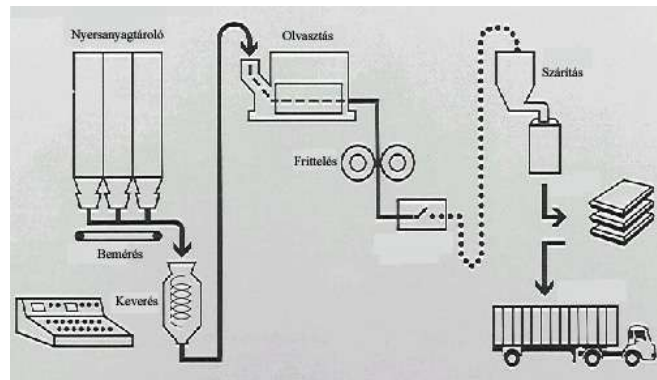
Fritt alkotó	Kémiai képlet	Nyersanyag
Alumínium-oxid	Al_2O_3	timföld, földpát
Antimon-oxid	Sb_2O_3	antimon oxid, nátrium antimonát
Bárium-oxid	BaO	bárium karbonát
Bór-oxid	B_2O_3	bórax, bórsav
Kalcium-oxid	CaO	mészköliszt
Kobalt-oxid	CoO	kobalt oxid
Fluorid	F_2	folypát, nátrium-szilikofluorid
Magnézium-oxid	MgO	magnézium karbonát
Mangán-dioxid	MnO_2	barnakő
Nikkel-oxid	NiO	nikkel oxid
Kálium-oxid	K_2O	kálium karbonát, kálsalétrom
Szilícium-dioxid	SiO_2	kvarchomok, földpát
Nátrium-oxid	Na_2O	szóda, nátronsalétrom, földpát
Titán-dioxid	TiO_2	titán dioxid
Cink-oxid	ZnO	cink oxid (horganyfehér)
Cirkónium-dioxid	ZrO_2	cirkonhomok

7. A tűzzománcok előállítása (7.1, 7.2) és tulajdonságai (7.3, 7.4, 7.5)

A tűzzománcok előállítása két műveletsorozatra bontható: olvasztásra és őrlésre

7.1. A tűzzománcok olvasztása [10]

Az olvasztáshoz soroljuk mindazokat a műveleteket, amelyeket el kell végezni ahhoz, hogy a nyersanyagból őrlésre alkalmas tűzzománcot kapjunk.



59. ábra A tűzzománcgyártás folyamatábrája

Ide tartozik a nyersanyagok receptek szerinti bemérése, a bemért anyagok keverése, az olvasztókemencébe adagolása, az olvasztás, a megolvadt tűzzománc csapolása és a fritt szárítása.

7.1.1. A nyersanyagok bemérése, keverése

A nyersanyagok bemérése igen fontos művelet. Bármilyen hiba végzetes lehet. A bemérést automata vagy kézi mérlegeken a recept szerint kell végezni.

A bemért anyagokat jól össze kell keverni. Azt mondjuk, "jó keverés, fél olvasztás". A keverés vízszintes helyzetű forgó keverődobban történik.



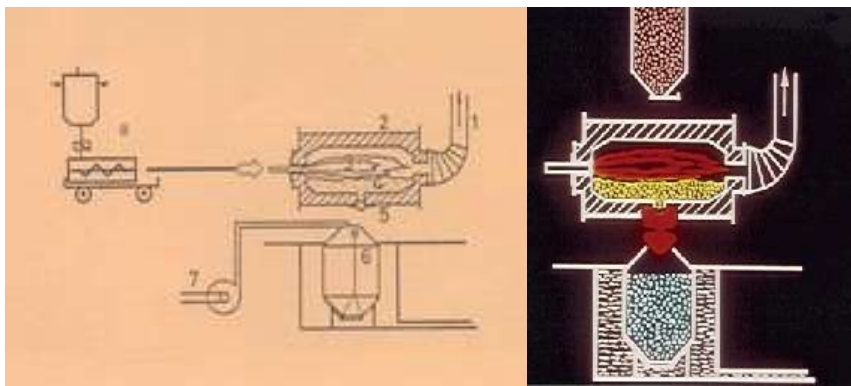
60. ábra Keverődob [39]

7.1.2. A nyersanyagkeverék olvasztása

7.1.2.1. Olvasztókemence-típusok

A tűzzománcok olvasztásához használt kemencék lehetnek szakaszos és folyamatos működésűek.

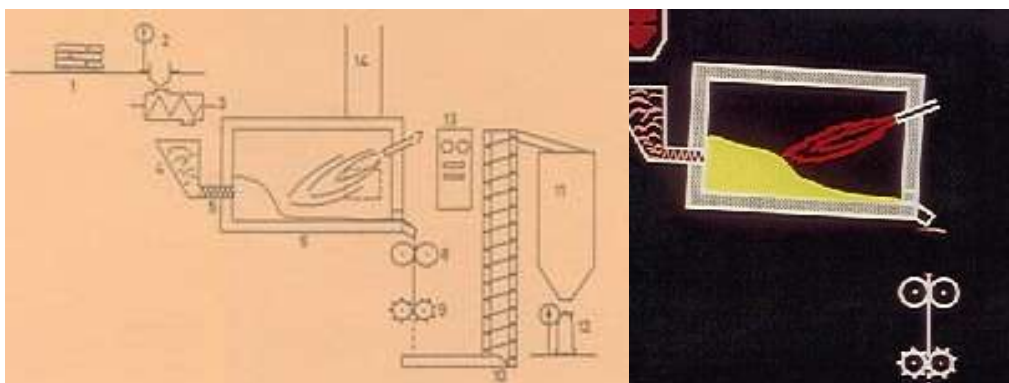
A *szakaszos működésű kemencék* ma már kizárólag gáztüzelésű, forgó dobkemencék. A forgókemencék acéllemezről készült, tűzálló anyaggal bélelt, tengelyük körül forgatható, fekvő hengerek. A fűtőláng a henger egyik végén levő nyíláson keresztül távozik. A nyersanyagok adagolása és a megolvadt tűzzománc csapolása a henger palástján elhelyezett nyíláson keresztül történik.



61. ábra Gáztüzelésű, forgó dobkemence [11]

A szakaszos olvasztókemencék termelékenysége kicsi, de bennük különböző összetételű tűzzománcok gond nélkül leolvaszthatók, mivel könnyen "kimoshatók".

A *folyamatos működésű kemencék* lényegében enyhe lejtésű teknős kemencék, elektromos vagy gáztüzeléssel. A töltőnyíláson adagoló berendezés segítségével folyamatosan történik a nyersanyagkeverék betáplálása, a csapoló nyíláson keresztül folyamatosan távozik a megolvadt tűzzománc.



62. ábra Gáztüzelésű teknős kemence [11]

A folyamatos olvasztókemencék termelékenysége igen nagy, a zománcváltás azonban problémákat okoz. Nehezen moshatók és lejtésszögük nem változtatható az olvasztandó tűzzománc viszkozitásának megfelelően. Csak nagy mennyiségű, azonos összetételű tűzzománcok olvasztása esetén gazdaságosak.

7.1.2.2. Az olvasztás, az olvasztáskor végbemenő fizikai és kémiai változások

Az olvasztási idő a kemencék típusától, nagyságától és az olvasztandó tüzzománc összetételétől függően 1-3 óra. Az olvasztási hőmérséklet 1100-1500 °C.

Az olvasztás folyamán a nyers keverékekben különböző fizikai és kémiai folyamatok mennek végbe. Először a levegő oxigénje és nitrogénje távozik el a nyersanyagokból; 100 °C feletti hőmérsékleten eltávozik a víz, amennyiben nincs kémiailag lekötve. Az egyes, könnyen olvadó anyagok megolvadnak (kristályos bórax 62°C, nátronsalétrom 311°C, kálsalétrom 336°C, szóda 852°C, vízmentes bórax 878°C), majd egymással és a nehezebben olvadó nyersanyagokkal reakcióba lépnek. A nitrátok és karbonátok gázfejlődés közben reagálnak, a kristályvíz tartalmú anyagok elvesztik kristályvizüket, az alkáli oxidok reakcióba lépnek a kvarccal (850-900°C), a nátrium-sziliko-fluorid nátrium-fluoridra és szilícium-tetrafluoridra bomlik, stb.

Közben eutektikumok képződnek, az egyes anyagok egymásban fizikailag oldódnak, a kvarc módosulátváltozást szenved.



63. ábra Nyersanyagkeverék az olvasztódobban [39]

A külső szemlélő az egészből csak annyit vesz észre, hogy a nyersanyagkeverék duzzadás közben olvadni kezd, a levegőben szúrós szagok terjengnek, majd egy idő múlva a keverék megolvad. A megolvadt anyag először szinte forr, buborékok képződnek, majd megnyugszik, felülete sima lesz.

7.1.2.3. Csapolás

A megolvadt tüzzománcot a kemencéből úgy kell leereszteni, hogy az megszilárdulva könnyen őrlhető legyen. Erre két módszer terjedt el.

A *vízbe történő frittelés*, melynek során az olvadékot hideg vízzel teli tartályba, vagy vályúba eresztik. Az olvadék érintkezve a hideg vízzel kívülről befelé haladva hirtelen lehül és közben a feszültségek következtében szétrepedezik, granulálódik.



64. ábra *Vízbe történő frittelés* [39] [11]

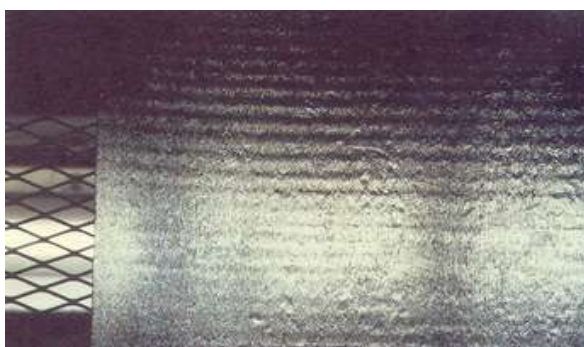


65. ábra Zománcfritt [39]

A másik módszer a *száraz frittelés*, amikor az olvadékot vízhűtéses hengerpár közé folytatják, melyek lehűlés közben az olvadékot vékony lemezzé préselik. Az így keletkező lemezt tüskés hengerekkel kis lapkákká törik.



66. ábra Száraz frittelés [11]



67. ábra Lemezzé préselt olvadék [11]



68. ábra Zománc-lapka [39]

Szakaszos olvasztásnál általában a vízbe történő frittélést alkalmazzák, de megoldott (némi minőségi problémák mellett) a száraz frittelés is. Folyamatos olvasztásnál többnyire a száraz frittélést alkalmazzák, de nincs akadálya a vízben történő frittelésnek sem.

7.1.2.4. Szárítás

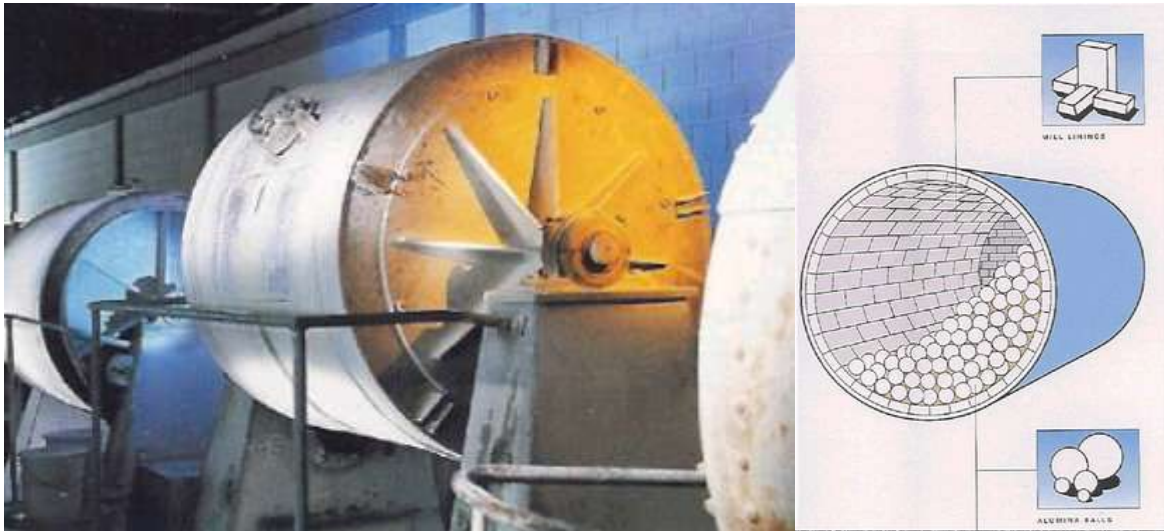
A nedves frittelés során a fritt elég nagy mennyiségű vizet tartalmaz. A víz nehézkessé teszi a fritt további kezelését, ezért szárítani kell. A szárítást célszerű a kemencéből távozó füstgáz hőjének visszanyerésével nyert meleg levegővel végezni.

7.2. A tűzzománcok őrlése [12],[13]

Az olvasztással kapott zománccfritt, -lapka csak őrlés után használható fel. Az őrlést a felhasználás igényétől függően őrlőberendezésekkel szárazon vagy nedvesen lehet végezni.

7.2.1. Őrlőberendezések

A tűzzománcokat általában golyósmalomban őrlik. A golyósmalom lényegében fekvő henger, amely vízszintes tengely körül forog és belülről kopásálló anyaggal bélelt.



69. ábra Golyósmalom [14]

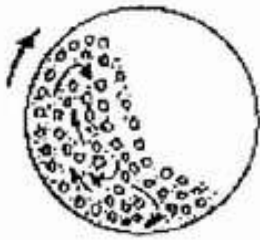
Az őrlést a bélés anyagával egyező anyagból készült hengeres őrlőtestek végzik. A bélés és az őrlőtestek anyaga lehet Steatit, Alumíniumoxid, Cirkonoxid, stb.

Az őrlés annak következtében megy végbe, hogy az őrlőtestek és az őrlendő anyag a súrlódási és a centrifugális erő következtében a malom palástjának belsején elfordul, majd a nehézségi erő hatására visszacsúszik, közben a golyók összezúzzák a köztük levő anyagot. A malmokat megfelelő fordulatszámra kell beállítani a legjobb őrlési hatások elérése céljából.



Ha a forgási sebesség kicsi, a töltet kis mértékű elfordulás után visszacsúszik, a malom teljesítménye kicsi. Túlságosan nagy fordulatszám esetén a töltet együtt forog a malommal. Maximális hatást akkor érhető el, ha a golyók fél fordulat után visszaesnek. Ilyenkor azonban nagy a törési százalék.

Ezért úgy állítják be a fordulatszámot, hogy a töltet negyed fordulat után csússzék vissza.



Az optimális fordulatszám

$$n = \frac{27,5}{\sqrt{d}}$$

ahol n-a percenkénti fordulatszám
d-a malom átmérője

7.2.2. Nedves őrlés

A nedves őrlés során a zománccsippent és a vízen kívül különböző céllal más anyagokat is szoktak malomra adagolni. Ezeket az anyagokat *malomadalékoknak* nevezzük.

A malomadalékok egy részét azért adagolják, hogy a tűzzománc végső tulajdonságait beállítsák. Kvarclisztet - égetési hőmérséklet beállítására, cirkonhomokot - kopási tulajdonságok beállítására stb.

A legfontosabb azonban az őrlés során nyert zománciszap folyási tulajdonságainak biztosítása. Ebbe a csoportba tartoznak a *lebegtető anyagok* és az *állítóanyagok*.

7.2.2.1. Lebegtető anyagok

Ha a tűzzománcot adalék nélkül vízzel őrlőnk, könnyen ülepedő, vízzel kevert homokhoz hasonló elegyet kapnánk. A lebegtető anyagok a vízben maguk is nehezen ülepednek, így meggátolják a frittszemcsék ülepedését. Kiváló lebegtető anyag az agyag és a bentonit.

7.2.2.2. Állítóanyagok

A lebegtető anyagok adagolásával elérhető, hogy a zománciszap ne ülepedjék. Az így nyert zománciszappal azonban még nem lehet zománcozni, mert nem tapad jól a munkadarabra, a vízszintestől eltérő felületről könnyen lefolyik. Azokat az anyagokat, melyek ezt a jelenséget megszüntetik, úgy mondjuk "megállítják a zománciszapot", állítóanyagoknak nevezzük. Ezek a bórax, szóda, hamuszír (kálium-karbonát), magnézium-karbonát, nátrium-aluminát, nátrium-nitrit, bórsav. Ezeket az anyagokat általában egymással kombinálva alkalmazzák.

7.2.3. Száraz őrlés

A száraz őrlés elvben nem különbözik a nedves őrléstől. Malomadalékok szempontjából azonban lényeges a különbség, mivel azokat nem alkalmazzuk.

7.2.4. Ready To Use és Premix

A Ready To Use és Premix zománc komplett, adalékokkal együtt, por alakban szállított zománc. A felhasználónak csak vízzel kell összekeverni. A diszpergálás kettős turbinával ellátott keverővel, 300-400 fordulat/perc sebességgel történik [15].

Az ilyen típusú zománcok napjaink leginkább elterjedt zománcai. Jelentésük szerint használatra kész (RTU) vagy előkevert (Premix) zománcokról beszélünk. A környezetvédelmi és gazdaságossági szempontok figyelembevételével úgy alakult, hogy a frittgyártók magukra vállalták az őrlési feladatokat és megjelentek ezekkel a zománcokkal. Így a felhasználóknál szükségtelen volt a malmok üzemeltetése, csupán megfelelő bekeverő rendszerekre volt szükség. A felhasználók a zománciszapokat a felhasználás helyén a felhasználási igényeknek megfelelően készíthetik el.

7.2.5. A zománciszap őrlési paramétereinek ellenőrzése

7.2.5.1. A zománciszap őrlési finomságának meghatározása

Az őrlés befejezését az őrlési finomság alapján lehet megállapítani. Erre a legelterjedtebb módszer az ún. Pemco-Bayer- módszer. A módszer lényege, hogy meghatározott szövetű szítán meghatározott mennyiségű iszapot mosunk át, majd a szita maradékát mérjük és azt az őrlemény finomságának tekintjük.



70. ábra Pemco-Bayer szita [39]

7.2.5.2. A zománciszap fajsúlyának meghatározása

Általában a zománciszap litersúlyát határozzuk meg egy liter zománciszap súlyának mérésével.



71. ábra A litersúly mérése [39]

7.2.5.3. A zománciszap viszkozitásának meghatározása

A gyakorlatban alkalmazott összes viszkozitásmérő eljárás alkalmas lehet a zománciszapok viszkozitásának meghatározására. A gyakorlatban azonban nem szükséges ilyen pontosság, ezért egy gyorsan kivitelezhető módszert alkalmazunk. Mérjük az iszap kifolyató tölcéséből történő kifolyásának idejét. A módszer összehasonlításra alkalmas.



72. ábra A viszkozitás meghatározása [39]

7.2.5.4. Kanálidő meghatározása

Ezzel az egyszerű eljárással lehet meghatározni, hogy a zománciszap milyen hamar „áll meg”. Egy mérőkanalat az iszapba mártunk, és mérjük azt az időt, amíg a szemcsék pergése megáll.



73. ábra A kanálidő meghatározása [39]

7.2.5.5. A zománciszap tapadó képességének meghatározása

A zománciszapok tulajdonsága, hogy a belemártott testre bizonyos vastagságban rátapad. A tapadás mértéke, a „spontán” felvitel, megadja a felvihető réteg vastagságát. Szórásnál az ún. „becsillanás”-kor elérhető vastagságot jelenti.



74. ábra A spontán felvitel [39]

Meghatározása úgy történik, hogy egy zománcozott hengert az iszapba mártunk, majd azt állandó sebességgel kirántjuk. A rátapadt zománcréteg vastagságát szárítás után mérjük.

7.3. A tűzzománcok mechanikai tulajdonságai [16]

7.3.1. Sűrűség

A tömör tűzzománc sűrűsége: $2,5-2,6 \text{ g/cm}^3$

A ráolvasztott tűzzománc sűrűsége: $2,2-2,3 \text{ g/cm}^3$

7.3.2. Nyomószilárdság, szakítószilárdság

A tűzzománcok nyomószilárdsága $600-1200 \text{ N/mm}^2$, szakítószilárdsága $30-90 \text{ N/mm}^2$. Összehasonlítva a tűzzománcok nyomószilárdságát és szakítószilárdságát, megállapítható, hogy a nyomószilárdság értékei kb. tízszer nagyobbak a szakítószilárdság értékeinél. Ezért a tűzzománc összetételét úgy kell megválasztani, hogy a fém felületére olvasztva mindig nyomófeszültség alatt legyen. Ez úgy érhető el, hogy a tűzzománc hőtágulási tényezőjét a hordozó fém hőtágulási tényezőjénél mindig kisebbre állítjuk be.

A vékonyan felvitt tűzzománc-réteg szakítószilárdsága nagyobb.

7.3.3. Rugalmasság

A tűzzománcok rugalmassági modulusa $50000-80000 \text{ N/mm}^2$. Lehűlés után a különböző hőtágulás következtében a fém és a tűzzománc nem egyformán húzódik össze, ezért feszültségek keletkeznek, melyeket a rugalmasságnak kell kiegyenlítenie.

A rugalmasság nem csak a kémiai összetételtől függ. A tűzzománc rétegvastagságának növelésével a rugalmasság csökken, az égetési idő növelésével viszont nő. A rugalmasságot növelni lehet: az alumínium-oxid, kalcium-oxid, nátrium-oxid tartalom csökkentésével. Csökkenteni lehet: a kálium-oxid, bárium-oxid tartalom növelésével.

7.3.4. Keménység

A tűzzománcok keménysége: 5-7 Mohs. A korundé 9 Mohs. Gyakorlatilag ez azt jelenti, hogy a tűzzománcok közepes keménységűek, nehezen karcolható.

A keménységet a cirkónium-dioxid, a kvarc és az agyag növeli.

7.3.5. Kopásállóság

A kopásállóság a dörzsöléssel szembeni ellenálló képesség. A kopásállóság a keménységnél megadott kémiai összetétel-változtatásokon kívül malomadalékokkal (cirkonszilikátok) növelhető.

7.3.6. Ütőszilárdság

Az ütőszilárdság elsősorban a rugalmasság, keménység, nyomószilárdság és kötőszilárdság hatásából tevődik össze. A tűzzománcozott tárgyak ütőszilárdságát úgy vizsgáljuk, hogy azokra meghatározott magasságból ismert súlyú golyót ejtünk és megfigyeljük, hogy az ütés hatására milyen változás következik be a felületen.

A mérésnek gyakorlati jelentősége kicsi, mivel a tűzzománc, mint minden üveg, ütés hatására törik.

7.4. A tűzzománc hőtani tulajdonságai [16]

7.4.1. Fajlagos hőkapacitás

Gyakorlati jelentősége nincs, mivel a tűzzománcozott tárgyakon vékony tűzzománc-réteg van, így viszonylag kis mennyiségű tűzzománcot kell felmelegíteni melegítés esetén. A tűzzománcok fajlagos hőkapacitása 830 J/kgK.

7.4.2. Hővezető képesség

A tűzzománcok hővezető képessége különösen a vastagon tűzzománcozott tárgyak esetében fontos. Ha a tűzzománc hővezető képessége kicsi, a vastag tűzzománc-rétegben a rossz hővezetés következtében belülről a hő csak lassan tud kiáramlani, ezért a tűzzománc külső felülete gyorsan hűl ki, húzóerők ébrednek benne és a tűzzománc megreped.

A tűzzománcok hővezető képessége több nagyságrenddel kisebb (1,2 W/mK), mint a fémeké, ezért a tűzzománc gyakorlatilag a fémekhez képest hőszigetelőnek tekinthető.

7.4.3. Hőállóság

A tűzzománcbevonatnak egyéb bevonatokkal szemben az az előnye, hogy aránylag magas hőmérsékletnek is ellenáll. Hő hatására nem ég el, bizonyos hőmérsékleten meglágyul, de még lágyult állapotban is védelmet nyújt a fémnek.

A tűzzománcot 400-500°C-ig hővel szemben ellenállónak lehet tekinteni.

7.4.4. Hősokkállóság

A tűzzománcozott tárgyakat, elsősorban a főzőedényeket és a vegyipari készülékeket, használat közben gyakran hirtelen hőmérséklet-változásnak, „hősokknak”, vetik alá. A tűzzománcozott tárgyak hirtelen hőmérséklet-változásokkal szembeni ellenálló képességét nevezzük hősokkállóságnak.

A hősokkállóságot a szakítószilárdság, a rugalmasság és a hővezetőképesség növelése javítja, a hőtágulási együttható, a sűrűség és a fajlagos hőkapacitás növelése viszont csökkenti. A hősokkállóságra hatást gyakorol a lemez és a tűzzománc-réteg vastagsága is. Annál jobb, minél vastagabb a lemez, és minél vékonyabb a tűzzománc.

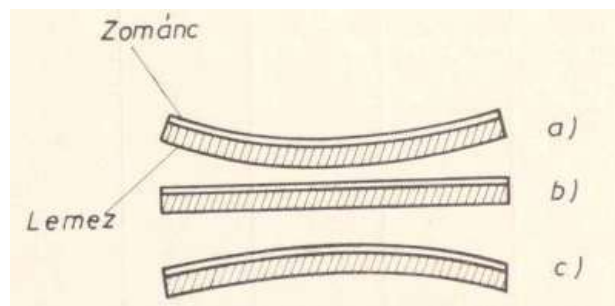
7.4.5. Hőtágulás

Minden anyagnak, így a tűzzománcnak is, jellemző fizikai tulajdonsága a hőtágulása. Lineáris hőtágulási együtthatónak az 1°C hőmérséklet-emelés hatására hosszegységként létrejövő megnyúlást nevezzük.

A testek hő hatására nem csak egy irányba terjednek ki, hanem három irányba. Ezt a térfogatos hőtágulást a köbös hőtágulási együtthatóval jellemezzük. A köbös hőtágulási együttható a lineárisnak a háromszorosa.

Nagy hőmérséklet-változások esetén, ha a tűzzománc és a tűzzománcozott fém hőtágulása nincs megfelelően összehangolva, nagy feszültségek léphetnek fel, melyek hatására a tűzzománc megrepedhet vagy lepereghet. Mivel a tűzzománc nyomószilárdsága nagyobb, arra kell ügyelni, hogy a tűzzománcozott tárgyak lehülése után a rajtuk levő tűzzománc nyomás alatt legyen. Ez akkor érhető el, ha a tűzzománc tágulási együtthatója valamivel kisebb, mint az alatta levő fémé. Ebben az esetben a nagyobb hőtágulási együtthatóval rendelkező fém lehüléskor jobban összehúzódik, mint a rajta levő kisebb hőtágulási együtthatójú tűzzománc, így a fém a tűzzománcra nyomást gyakorol.

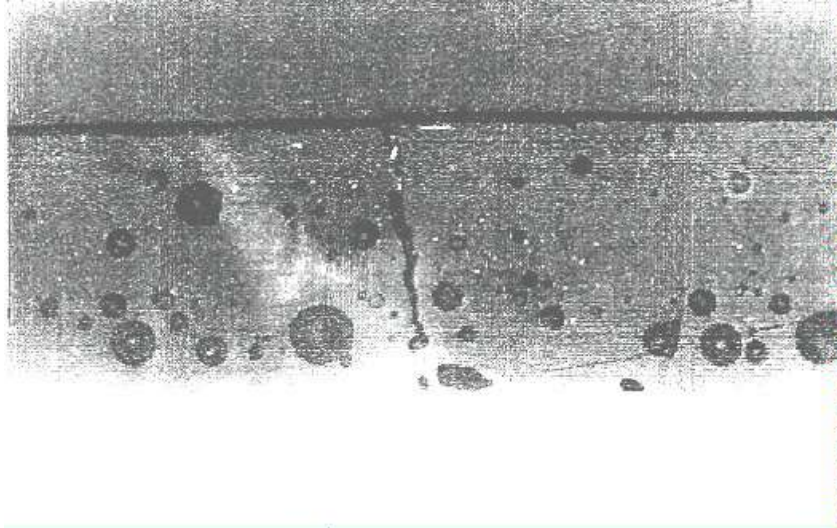
Ha a tűzzománc hőtágulási együtthatója túl nagy, akkor a lehülés alkalmával jobban összehúzódik, mint az alatta levő fém, és a fém húzó hatással van rá.



75. ábra A zománc és fém hőtáguláskülönbségének hatása [17]

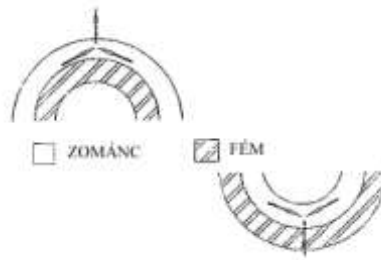
- (a) a zománc hőtágulása lényegesen nagyobb, mint a fémé
- (b) a zománc és fém hőtágulása között nincs különbség
- (c) a zománc hőtágulása lényegesen kisebb, mint a fémé

Ez a húzó hatás bizonyos határon túl nagyobb lehet, mint a tűzzománc szakítószilárdsága, ezért a tűzzománc megreped, hajszálrepedések keletkeznek.

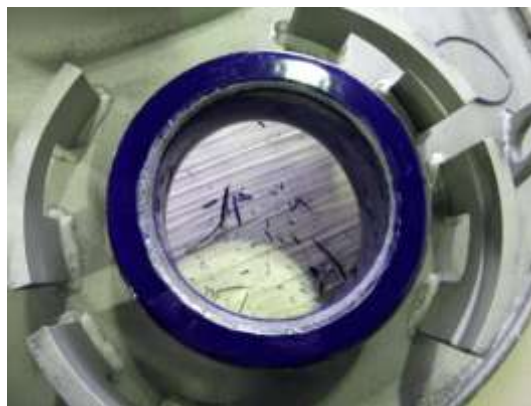


76. ábra Hajszáltrepedések a zománcban

Sík és homorú felületek esetében a tűzzománc kibírja azt a túlnyomást, ami a kicsi hőtágulási együtthatója következtében ránehezedik. Domború felületekről azonban a túlnyomás hatására a tűzzománc lepattogzik.



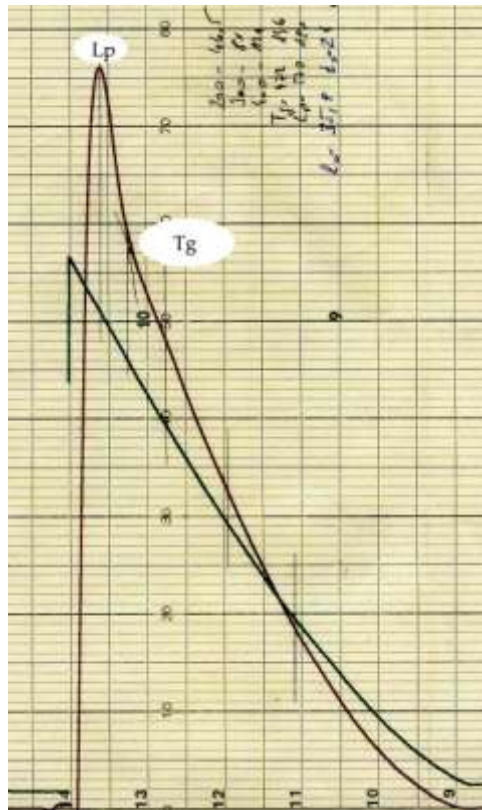
77. ábra Nyomóerők alakulása homorú és domború felületen



78. ábra Lepattogzás [39]

Az acéllemez tűzzománcozására használt zománcok hőtágulási együtthatója $270-340 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ közötti értéknek felel meg.

Ha a tűzzománc hőtágulásának változását a hőmérséklet függvényében vizsgáljuk, azt tapasztaljuk, hogy előbb egyenletes, majd egy bizonyos hőmérséklet elérése után rohamosan nő. Azt a hőmérsékletet, amelyen ez a hirtelen változás bekövetkezik, transzformációs hőmérsékletnek nevezzük. Ez minden tűzzománcra jellemző érték (T_g $480-530^{\circ}\text{C}$). A hőmérsékletet tovább növelve a hőtágulás növekedése egy bizonyos hőmérsékleten megszűnik, majd a dilatométerrel mért hőtágulás csökken. A csökkenés a tűzzománc lágyulásának következménye. Azt a hőmérsékletet, ahol ez bekövetkezik, a tűzzománc dilatometrikus lágyulási hőmérsékletének nevezzük. Ez a hőmérséklet is minden tűzzománcra jellemző (L_p $500-600^{\circ}\text{C}$).



79. ábra A tűzzománc dilatometrikus görbéje [39]

7.5. A tűzzománc kémiai tulajdonságai [16]

A tűzzománcozott tárgyak a mindennapi használatban különböző szerves és szervetlen anyagokkal, savakkal, sókkal, lúgokkal, továbbá a levegő szennyeződéseivel érintkeznek. Fontos, hogy a tűzzománc ezeknek a kémiai igénybevételeknek jól ellenálljon.

A különböző termékek más-más igénybevételnek vannak kitéve. Olyan tűzzománc, ami minden igénybevételnek egyformán jól ellenáll nincs. Ezért a tűzzománc kiválasztásánál mindig figyelembe kell venni az alkalmazási körülményeket. Mások a követelmények főzőedényekkel szemben, fürdőkádakkal szemben, építészeti burkolóelemekkel szemben, és mások a magas nyomáson, agresszív kémiai közegben üzemelő tűzzománcozott autoklávokkal szemben.

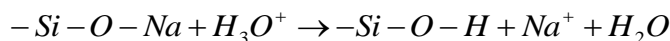
7.5.1. A tűzzománc felületi bomlásának folyamata

A tűzzománc a vízben és savakban, lúgokban másként oldódik, mint a vegyületek. A folyadékok megtámadják a tűzzománc felületét, de onnan csak egyes alkotókat oldanak ki. Ezt a folyamatot nevezzük „kilúgozásnak”.

7.5.2. Savállóság

A forró foszforsav és a folyosav (HF, hidrogén-fluorid) a szilíciumhálót rombolják, szétroncsolják a tűzzománc szerkezetét és feloldják azt.

Más savak esetén a savak elsősorban az alkáliákat oldják ki, miközben az oldhatatlan szilícium-dioxid hidratálódik és a tűzzománc felületén feldúsulva a további hatásokkal szemben védőréteget (10-30 μm) alkot.

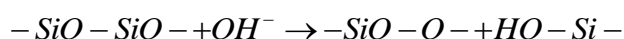


A folyamat sebességét kezdetben az ioncsere sebessége, majd a védőrétegen keresztüli diffúzió sebessége határozza meg.

A magas alkálitartalmú tűzzománcok savakkal szembeni ellenállóképessége rossz. Javítható a savállóság, ha az összetételben növeljük a SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CaO , Al_2O_3 mennyiségét, csökkentjük a Na_2O , B_2O_3 mennyiségét, ill. a K_2O és Li_2O kedvező arányát beállítjuk.

7.5.3. Lúgállóság

A lúgok esetében nem képződik védőréteg, mivel a lúgok a szilícium-dioxidot is feloldják, vízben oldódó alkáli-szilikátok keletkezése közben.



A lúg frissítésével a teljes tűzzománc feloldódik (kémiai zománctalanítás).

A kémiai összetétel befolyásolja a folyamatot, de kifejezetten lúgálló tűzzománccról nem beszélhetünk. Az Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CaO , BaO kedvezően befolyásolják a lúgállóságot.

7.5.4. Vízállóság

A víz esetében először a felületről alkáliák oldódnak ki, oldható és oldhatatlan hidroxidok keletkezése közben. Majd a vízben vissza maradó OH^- ionok reakcióba lépnek a szilikátráccsal, oldják azt. Ám a vizes korrózió sokkal lassúbb folyamat, mint a savas és a lúgos korrózió és sebességét jelentősen a diffúzió határozza meg. A hideg víz, a meleg víz és a vízgőz hatása is különböző.

Az, hogy a savas vagy a lúgos korrózió hatása közül melyik lesz a meghatározó, az a tűzzománc típusától és a körülményektől függ.

7.5.5. Időjárásállóság

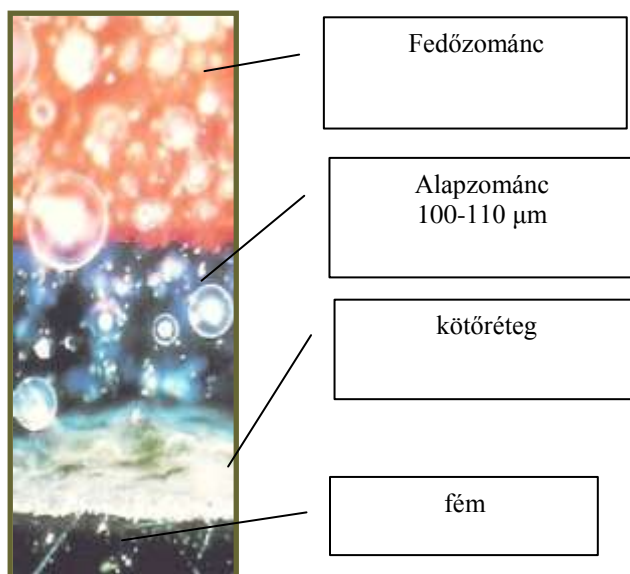
Ez komplex folyamat, amelyik a különböző gázok, füstök, porok, az esővíz, a levegő páratartalma, hőmérséklete, a napsugárzás hatásából tevődik össze. A gázok közül a széndioxid és a kén-trioxid hatásával kell számolni, melyek a levegő páratartalmával szénsavat ill. kénessavat és kénsavat alkotva kémiaiilag támadják a tűzzománcot.

Általában elmondhatjuk, hogy a jó savállóságú tűzzománcok az időjárás hatásainak is ellenállnak.

8. Zománctípusok és azok jellemző tulajdonságai [18]

8.1. Lemezzománccok

A tűzzománcozásra kerülő tárgyak többsége acéllemezről készül. Hagyományos technológia szerint az acéllemez tűzzománcozásakor a tűzzománccot több rétegben viszik fel a fém felületére. Ezek közül az első az alapzománc, melyre egy vagy több fedőréteg kerül.



80. ábra A zománctípusok keresztmetszeti felvétele [19]

8.1.1. Lemez alapzománccok

Az acéllemezre első réteggént felvitt tűzzománccot alapzománccnak nevezzük. Feladata, hogy a fém és a fedőzománccok között átmeneti rugalmas réteget képezzen, és a fém és a tűzzománc közötti kötést biztosítsa.

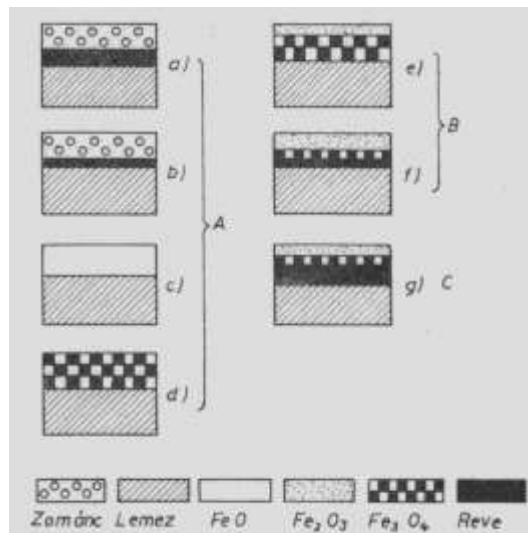
Kötés csak abban az esetben alakulhat ki, ha az alapzománc a beégetés hőmérsékletén kis viszkozitást ér el, ha a fém felületét nedvesíti, azaz kellően kicsi a felületi feszültsége. Az előbb említett feltételek teljesülése esetén a „kötő oxidok” jelenlétében megindulnak azok a kötési reakciók, melyeknek eredményeként a fém és az alapzománc között létre jön a kötés.

8.1.1.1. A kötés

A fémfelület és a tűzzománc közötti tartós kapcsolat egyike azoknak a jelenségeknek, amelyek a gyakorlatban ismertek, de amelyeknek magyarázata még nem sikerült teljesen. Valószínű a mechanikai és kémiai kötőerők együttes hatása.

Az biztos, hogy a kötés kialakulásának fontos feltétele az oxigén jelenléte. A munkadarabok felületén a tűzzománc beégetés előtt nem képez összefüggő réteget. A fém felülete a jelenlévő oxigénnel kapcsolatba kerül, megkezdődik a felület oxidációja, mely a kötés elengedhetetlen feltétele.

Dietzel és *Meures* kötőoxid nélküli alappománcban vizsgálta az égetés folyamán végbemenő oxidációt. Megállapította, hogy az oxidáció három fokozatban megy végbe (81. ábra) [20].



81. ábra Kötőoxid nélküli zománcégetés fokozatai *Dietzel* és *Meures* szerint [20]

Az első fokozatban (A) a levegő oxigénje akadálytalanul hozzáfér a lemez felületéhez és azt vasrevévé oxidálja (a), ez a folyamat addig tart, míg a megolvadt tűzzománc gátló hatást nem fejt ki (b). Ezután a fém vas a revét lassan FeO-vá redukálja, miközben a megolvadt tűzzománc a vasoxidokat feloldja. A redukció az oldás után sem áll meg, hanem addig folytatódik, míg a feloldott vas egésze át nem alakul kétértékű vasoxiddá (c), ez az állapot a tűzzománc zöldeskék színéről ismerhető meg.

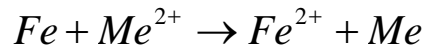
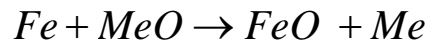
Eközben a megolvadt felületen keresztül lassan oxigén diffundál a megolvadt zománcrétegbe, és a felső rétegben levő FeO-ot Fe₃O₄-dá oxidálja, miközben a tűzzománc színe olajzöldre változik (d). Az oxigén a lemez szomszédságában levő FeO-ot is Fe₃O₄-dá oxidálja, de ez a fém vas hatására újból redukálódik és a tűzzománcban feloldott vas koncentrációja növekszik.

A második fokozatban (B) az oxidáció és egyben a feloldott vas koncentrációjának növekedése folytatódik, és az olvadék telítődik vasoxiddal. Megkezdődik a magnetitkiválás (Fe₃O₄), amitől a tűzzománc színe fekete lesz. Ugyanakkor a felületen keresztül további oxigén diffundál, ami a felületi rétegben az oldott vasat Fe₂O₃-dá oxidálja (e). Az FeO az oxidáció hatására teljesen eltűnik az olvadékból, az Fe₂O₃-réteg a felületről egyre jobban behatol, és egyidejűleg a lemezen jól tapadó és a tűzzománcsal egybeolvadt Fe₃O₄ réteg keletkezik (f).

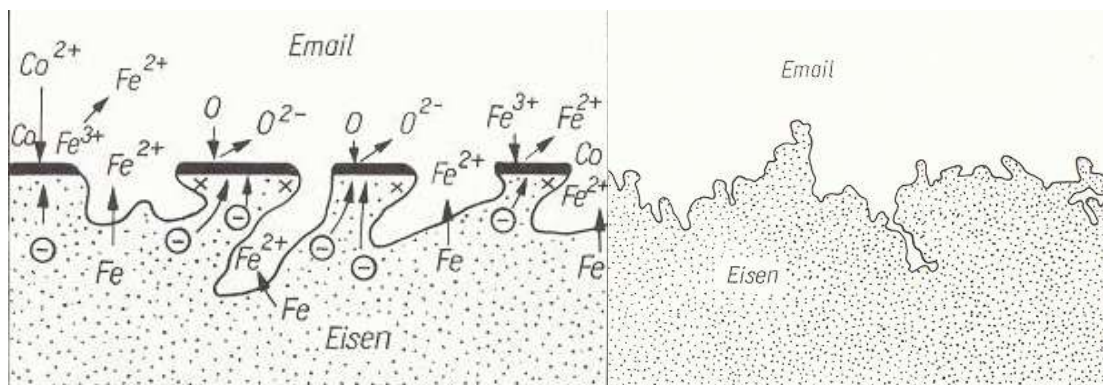
A harmadik fokozatban (C) a további égetés hatására a fém-tűzzománc határrétegben vastagodó vasreveréteg alakul ki. A Fe₃O₄ a bediffundáló oxigén hatására teljes mennyiségben Fe₂O₃-dá alakul, miközben túltelítődés következtében hematitkristályok válnak ki. A tűzzománc túlégetetté válik. Az oxidáció a kötőoxidok jelenlétében is hasonlóan játszódik le.

A kötés kialakulásának magyarázatára a kutatók több elméletet dolgoztak ki. A *Dietzel*-féle elektrokémiai elmélet szerint [21], a kötés úgy jön létre, hogy az égetési folyamat első szakaszában oxidálódik a fém felülete. Ez a vékony oxidfilm teszi lehetővé, hogy a tűzzománc nedvesítse a felületet. A megolvadt tűzzománcból a vas és a kötőoxid közötti

reakció által a kötőoxid fémje (kation) a lemez felületére galvanikusan kiválik, miközben azzal egyenértékű vas-oxid keletkezik.



A lemez felületére kivált kötőfém a vassal rövidrezárt lokálemet képez, aminek hatására a vas a kötőfémnek átadja vegyértékelektronját, majd azt a kötőfém elektronfelvévő anyagoknak (molekuláris oxigén, vas(III)ion) továbbítja. E folyamat következtében a lemez felületéről vas(II)ion alakban vas oldódik fel, melynek eredményeként a felület korrodálódik. A tartós korróziótól a felület érdessé válik, azon mélyedések keletkeznek, melyekbe a megolvadt alapsománc befolyik és lehűlés után megszilárdulva, a mélyedésekbe beágyazódva jó kötést eredményez.



82. ábra Galvanikus korrózió acél-tűzzománc rendszerben [22]

Kötőoxidként mindig a hordozó fémnél pozitívabb fémek jöhetnek számításba.

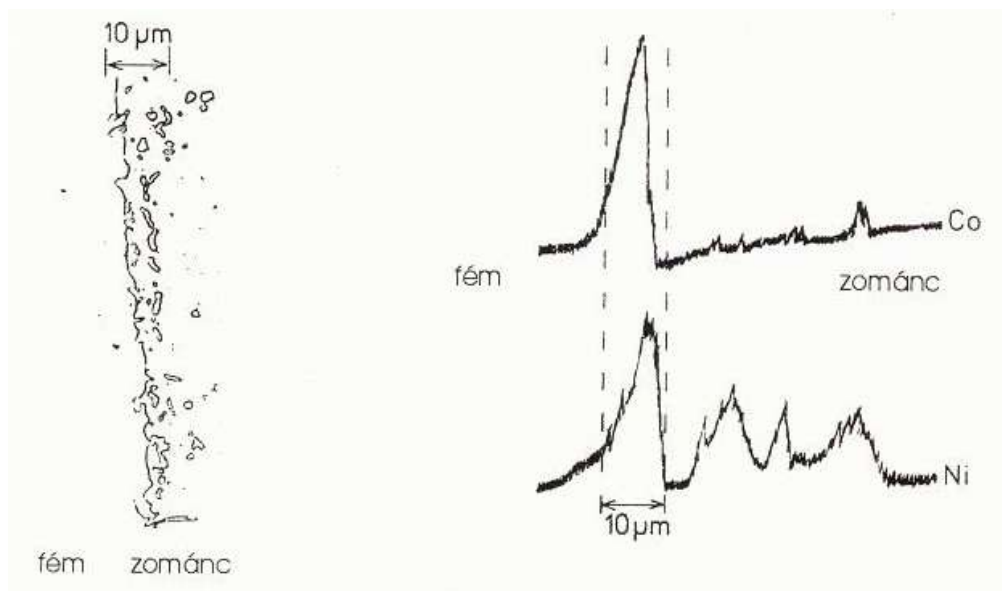
A vas esetében ez leginkább a kobalt és a nikkelt. A kobalton és a nikkelen kívül kötőanyagok lehetnek az antimon, arzén, réz, és ezüst vegyületei is. Az antimont, az arzént és a molibdént ún. fehér alapok gyártásánál használják.

Az ezüst és a réz, annak ellenére, hogy pozitívabb a vasnál, nem használható kötés kialakítására. Ennek az a magyarázata, hogy ezek a nemesfém oxidok az égetés hőmérsékletén a vas(II)oxiddal is reakcióba lépnek, így nem a fém felületén válnak ki, hanem már magában a tűzzománc-olvadékban. Így a korróziót kialakító lokálemet nem jön létre.

11. táblázat *Elektródreakciók standard-elektropotenciálja 25°C-on [30]*

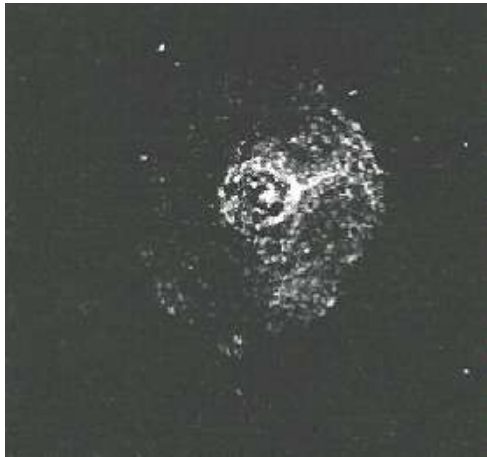
	Volt
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \leftrightarrow \text{Au}$	+1,5
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pt}$	+1,2
KOR5	+0,82
$\text{Ag}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,80
KOR4	+0,50
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
KOR2	+0,30
$\text{Sb}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sb}$	+0,20
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,12
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,44
Szénacél	-0,39

Elektronsugár mikroszondával végzett mérésekből ismert a kobalt és nikkelt koncentrációjának metszete az alapzománcban (83.ábra) [19]. Általában érvényes, hogy mindkét fém az acél-zománc fázishatárán kb. 10 µm vastagságban erősen feldúsul. Az oxidált vas pedig a zománcrétegbe diffundál.

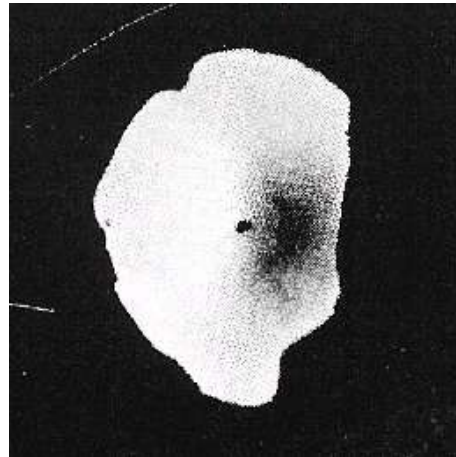


83. ábra *A Ni és Co koncentrációjának metszete az alapzománcban [19]*

Az eddig vázoltakból jól látható, mennyire bonyolult folyamat eredménye a jó kötés. Az biztos, hogy a jó kötés kialakulásának feltétele az alapzománc megfelelő viszkozitása, megfelelő felületi feszültsége, kötőoxidok jelenléte, valamint az oxigén jelenléte.



84. ábra *Jó kötés [39]*



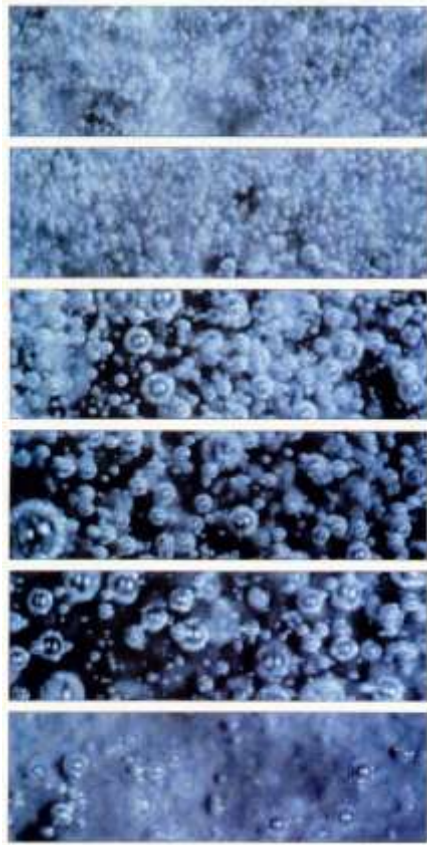
85. ábra *Rossz kötés [39]*

Az alapzománcnak az égetés során keletkező vas-oxidot fel kell oldania, és a feloldott vas-oxidot lehűlése után is oldatban kell tartania. A vasoxid megváltoztatja az alapzománc hőtágulását, növelve azt, ezért úgy kell beállítani a keletkező vasoxid mennyiségét, hogy az az égetés végére éppen megfelelő legyen.

Az alapzománc feladata a rugalmas átmeneti réteg kialakítása a fém és a fedőzománc között. Ezt úgy látja el, hogy kellőképpen rugalmas, ui. a rétegben maradó gázok finom eloszlású buborékszerkezetet alakítanak ki benne.

Az alapzománcoknak jól kell nedvesítenie a fémeket, megolvadt állapotban jól kell elterülnie, nem szabad lefolyni a felületről, jól kell bírnia az égetés közbeni hőmérsékletingadozásokat.

A sok követelmény egyetlen fritt használatával nem teljesíthető, ezért a korszerű alapzománcok legalább két olyan frittet tartalmaznak, melyek tulajdonságaiban jelentősen eltérnek egymástól.



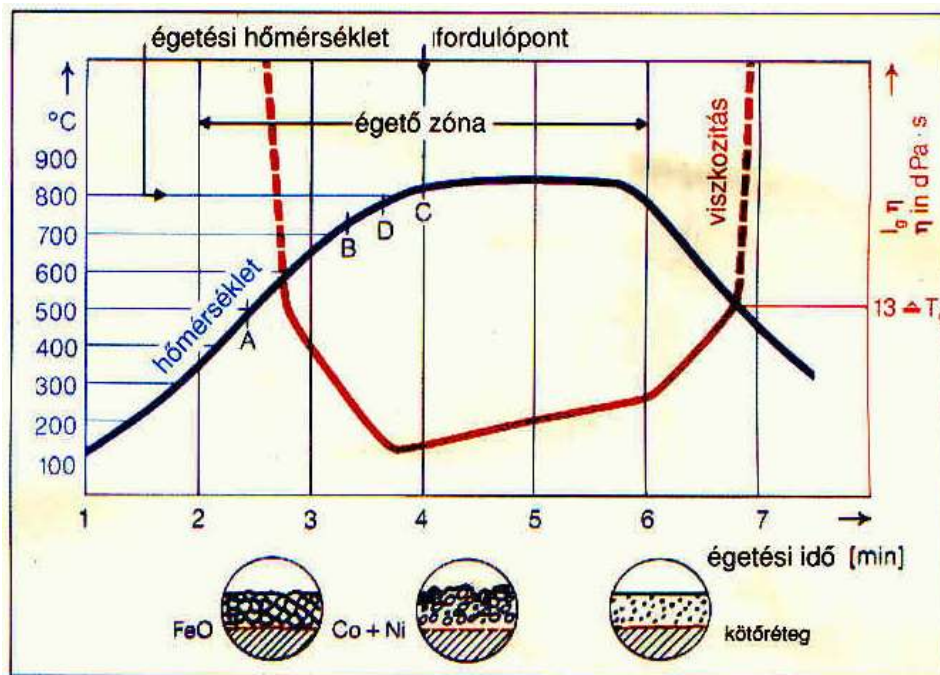
86. ábra *Az alapzománc buborékszerkezete [19]*

A két fritt-típusát *nedvesítő-* és *töltőfrittnek* nevezik.

A *nedvesítőfritt* jól nedvesíti a fémet, vagyis kis felületi feszültséggel rendelkezik, kötőoxid tartalmánál fogva kialakítja a fém és a tűzzománc közti kötést, kis viszkozitású, simára égethető és jól oldja a vas-oxidokat. Alacsony hőmérsékleten égethető be. [23][24]

A *töltőfritt* funkciója az égetési intervallum növelése. A jó töltőfritt vas-oxid oldó képessége is jó, így az alapzománc még több vas oxidot képes oldani, nehezebben ég le [25].

Az alapzománcok égetési hőmérséklete az alkalmazási területtől függően elég változó, 800-920 °C.



87. ábra Kötés kialakulásának folyamata az égetési ciklus alatt fordulós kemencében [19]

8.1.2. Lemez fedőzománcok

A külső hatások ellen megfelelő védelmet és az esztétikus megjelenést a fedőzománcok adják. A fedőzománcok hőtágulási tényezője valamivel nagyobb, mint az alapzománcoké, de nem nagyobb, mint a hordozó fémé. Égetési hőmérsékletük valamivel alacsonyabb, mint az alapzománcoké, 780-840°C.

A fedőzománcok alkalmazási területtől függően különbözők lehetnek.

8.1.2.1. Fehér lemezzománcok

Az acéllemez zománcozásához két típusú fehér zománcot használható. Az egyik típus az olvasztáskor erősen előfehérített, majd malmon különböző fehérítőkkal tovább növeli a fedőképességét. Ebbe a csoportba az ónos és antimonos zománcok tartoznak. A másik csoport a rekristallizációs zománcoké, amelyekből az olvasztáskor beoldódott titán-dioxid, cérium-dioxid vagy cirkónium-dioxid csak az égetés folyamán kristályosodik ki, fehérítve azt, és nagyszerű takaróképességet kölcsönözve a zománcnak.

8.1.2.2. Színes lemezzománcok

A színes lemezzománcokban igen nagy a választék. A telített és sötét színek, valamint a pasztellszínek legkülönbözőbb változatait tudják előállítani. A színes lemezzománcokat gyártási technológiájuk szerint célszerű két csoportba sorolni. Az egyik csoportba a telített és sötét színű, a másikba a pasztellszínű zománcokat soroljuk.

A telített színű zománcokat féltranszparens frittekből készítik, a színezőanyagokat általában malmon adagolják.

A pasztellszínű zománcokat különböző színezőanyagok adagolásával fehér frittekből készítik.

8.1.2.3. Transzparens lemezzománcok

A transzparens tűzzománcok teljesen átlátszó, csillogó fényű tűzzománcok, melyeket a már színes tűzzománccal bevont tárgyakra visznek fel, hogy azok fényét, egyes esetekben kémiai ellenálló képességét növeljék.

8.1.2.4. Lemez-majolikazománcok

A majolikazománc ragyogó fényű, színes transzparens tűzzománc, amelynek hatása akkor érvényesül, ha különböző vastagságban világos alpra viszik fel.

8.1.2.5. Peremzománcok

A tűzzománcozott tárgyak peremére viszik fel őket. Ezek a zománcok nagy mechanikai ellenálló képességgel, nagy hőtágulással, nagy vasoxidoldó képességgel rendelkeznek.

8.1.3. Különleges lemezzománcok

Az eddig ismertetett zománc típusok az általános követelményeknek megfelelnek. Gyakran előfordul azonban, hogy a zománcozott tárgyakkal szemben speciális fizikai, kémiai vagy esztétikai igényeket támasztanak.

8.1.3.1. Vegyipari saválló és lúgálló(bb) zománcok

Azokat a tűzzománcokat melyeknek kémiai ellenállóképessége 20%-os forró sósavval szemben 0,1 mm/év-nél kisebb, saválló tűzzománcoknak nevezzük. Ezeket a tűzzománcokat vegyipari berendezések, tartályok, autoklávok tűzzománcozásához használják. Egy külön fejezetet foglal el a tűzzománcozás tárgyában, szerintem a szakma csúcsát jelenti.

8.1.3.2. Hőálló zománcok

A magasabb hőmérsékleten (900°C-ig) való korrózióvédelem hőálló zománcok alkalmazásával valósítható meg. Ezek a zománcok igen magas (1000-1100°C) égetési hőmérséklettel rendelkeznek. Vékony, összefüggő, pórusmentes réteget képeznek és a hőlökésekkel szembeni ellenálló képességük is jó. Általában megállapítható, hogy a hőálló

zománcokból ki kell hagyni az alkáliákat, hőálló komponensként a króm-oxidot, a berillium-oxidot és a cirkónium-oxidot kell előnybe részesíteni.

8.1.3.3. Alacsony hőmérsékleten beégethető tűzzománcok

A zománcok égetési hőmérsékletének csökkentése egyrészt energiatakarékossági szempontból előnyös. Másrészt, és ez fontosabb, azért, mert az égetési hőmérséklet 721°C alá csökkentésével elkerülhető az acéllemezben az α/γ átalakulás és ezzel a munkadarabok vetemedése. Sajnos az ilyen alacsony hőmérsékleten beégethető alapzománcok esetében kötési problémákkal kell számolni, mert a nikkel-oxiddal és a kobalt-oxiddal nehéz 740°C alatt jó kötést elérni.

8.1.3.4. Öntisztuló zománcok

A tűzhelyek sütőinek falára sütés közben különböző ételszennyeződések jutnak, ezek hő hatására karamellizálódnak, többé-kevésbé elszenesednek és ezért rendkívül nehezen eltávolíthatók. Olyan zománचेvonatokat fejlesztettek ki, melyek alkalmasak arra, hogy a sütők oldalaira ráégett ételmaradékok eloxidálódjanak, ill. a sütők oldalai mechanikus beavatkozás nélkül megtisztuljanak. Az eljárások két csoportra oszthatók: pirolitikus és katalitikus eljárásokra.

A pirolitikus eljárások lényege, hogy sütés után a speciális fűtőberendezéssel ellátott sütőt tovább fűtik (500°C), ezen a hőmérsékleten az ételmaradékok elégnak, a sütő megtisztul.

A katalitikus eljárás lényege, hogy a sütőket olyan zománccal vonják be, mely a sütés hőmérsékletén (200-300°C), sütés közben folyamatosan katalizálja az ételszennyeződések oxidációját.

8.1.3.5. Bojlerzománcok

A forróvíz-tárolók (bojlerek) tartós fogyasztási cikkek, melyekkel szemben elvárható, hogy 10 évig kifogástalanul működjenek. A tartósan magas hőmérsékletű (70-95°C) korróziós (vízes korrózió) igénybevétel speciálisan erre a célra kifejlesztett bojlerzománcokat igényel. Ezekkel a zománcokkal szemben követelmény, hogy 504 órás 95°C-os kioldási értékük ne haladja meg a 3,5 g/m²-t

8.1.3.6. Világító zománcok

Jelzőtáblák készítéséhez olyan táblákat célszerű készíteni, melyek sötétben világítanak. Az egyik változatban a zománc csupán *foszforeszkál*, a másik esetben a zománc *világít*.

A foszforeszkáló hatást nehézfémekkel szennyezett cink-szulfid adagolásával lehet elérni. A maguktól is világító zománcoknál a nehézfémekkel szennyezett cink-szulfidot radioaktív sugárzással gerjesztik, a foszforeszkáló zománcba α -sugarakat kibocsátó radioaktív

anyagot kevernek, aminek hatására a zománc előzetes megvilágítás nélkül, magától is képes világítani.

8.2. Öntöttvaszománcok

Az öntöttvas kémiai összetétele, valamint az öntvények konstrukciója eltér az acéllemezből készült munkadarabokétól. A vastag falú öntvények mind a zománcok összetétele, mind a zománcozás technológiája szempontjából a lemezzománcozástól eltérő követelményeket támasztanak.

8.2.1. Öntöttvas alapzománcok

Az öntöttvas felülete durva, pórusos, ezért az alapzománc beleékelődve a mélyedésekbe, mechanikusan kötődik. Kémiai kötés csak a kis mértékű vas-oxidok oldódása révén jön létre. Mivel a kötés nagyrészt mechanikus, az öntvény alapzománcok kötőoxid tartalma kicsi vagy nulla.

Az öntöttvasban levő szén könnyen redukálhatja a fedőzománcban levő oxidokból a nehézfémeket. Az alapzománc feladata itt a fedőzománcok és az öntöttvas közvetlen érintkezésének megakadályozása. Az alapzománc, tehát mint szigetelőréteg fontos.

Az alapzománcnak rugalmasnak kell lenni, hogy a fém és a fedőzománc hőtágulási különbsége hatására keletkező feszültségeket kiegyenlítse. Rugalmas vékony réteggént alkalmazva oldja meg ezt a feladatot.

Az alapzománcok két típusa az olvasztott és zsugorított alapzománc.

8.2.2. Öntöttvas fedőzománcok

Összetételükben alig különböznek a lemezzománcoktól. Hőtágulási tényezőjüket az öntöttvas hőtágulási tényezőjéhez (ami az égetés közben is változik) igazítják.

Az öntöttvas fedőzománcok két csoportba sorolhatók: nedves zománcokra és porzománcokra (púderzománcok).

8.3. Alumíniumzománcok

Az alumíniumzománcok nagy hőtágulásukkal és alacsony lágyuláspontjukkal erősen eltérnek az eddig említett tűzzománcoktól. 530-550 °C-on beégethetőeknek kell hogy legyenek. Savállóságuk nem elég jó, ezért általában edények külső felületének bevonására alkalmasak csak. Az alumíniumzománcokat három típusra osztjuk: ólmos (ma már nem gyártják), ólommentes és foszfátalapú zománcokra.

A tűzzománcozott alumínium jól használható ott, ahol szép színekre, fényre, jó szigetelésre, hőállóságra, könnyű anyagokra van szükség.

8.4. Új fejlesztésű zománcok

8.4.1. Fluormentes titán-fehér zománcok [26]

Annak érdekében, hogy javítsák a zománcolvasztás folyamatát (az olvasztási hőmérsékletcsökkentése, nyersanyagrészecskék kontaktusának javítása) és a zománc beégetés közbeni folyási tulajdonságait (viszkozitás), a nyersanyagkeverékhez fluoridokat adagolnak.

Ez a

fluorid adalék az olvasztás és az égetés alatt fluor emisszióhoz vezet. A fluor környezetkárosítóhatása csak bonyolult szűrők alkalmazásával szüntethető meg.

A jelenleg használatos fluortartalmú titánfehér zománcokra alapozva, a zománc oxidos összetételének sokoldalú változtatásával, hasonló és részben javított optikai (fényesség, kékesárnyalat), termomechanikai (viszkozitás, feldolgozhatóság) és korróziós (savállóság) tulajdonságokkal rendelkező, fluormentes zománcokat fejlesztettek ki.

8.4.2. V₂O₅ mentes alumínium-zománcok [27]

Az ezidáig kifejlesztett alumínium zománcokban a V₂O₅ kötőoxid, olvasztást elősegítő oxid kémiai ellenállóképességet javító oxid szerepelt. Sajnálatos módon mérgező vegyület, így a REACH szabályai érvényesek rá. Szükségessé vált olyan alumínium zománcok kifejlesztése melyekben ez az oxid csökkentett mennyiségben, vagy egyáltalán nincs jelen.

8.4.3. Habzománcok [28] [29]

A habzománc egy újfajta zománc igen nagy pórus térfogattal, egészen 90 %-ig. Kifejezetten az építőipar számára tervezték, megtalálható az építészeti burkolóelemek belső oldalán szigetelő anyagként, míg a külső oldala esztétikai okból hagyományos zománcal van bevonva. Mint minden zománcnak a szigetelő zománcnak is nem mérgezőnek kell lennie, és nagyon magas hőmérsékleten is (tűzeset) endothermnek kell lennie, úgy, hogy különösen a biztonságra érzékeny építkezésnél, mint pl. alagutak és repülőterek, is alkalmazhatók legyenek. Puffasztó anyagként a habüveg gyártásban is használt SiC szerepel.

8.4.4. Nikkelmentes alapzománcok

A REACH szabályozása a hagyományos, NiO kötőoxidot tartalmazó, alapzománcokra is érvényes. Ezért kifejlesztésre kerültek a NiO mentes alapzománcok. A nikkel hiánya csökkenti a kötéseerősséget. Ezeknél a zománcoknál a kötés létrejöttéért a CoO felelős, amire az jellemző, hogy magasabb (900-940°C) hőmérsékleten fejti ki hatását, mint a NiO. Ezért az összetételbe a kötés kialakulását elősegítő oxidokat, mint MnO₂ és Fe₂O₃ visznek be. Ezzel alacsonyabb (800-820°C) hőmérsékleten is megfelelő kötéseerősség alakítható ki.

9. A zománcozás

Ebben a fejezetben a különböző zománcozási technikákat ismertetjük. A klasszikus technikák (mártás, lefolyatás, szórás) eleinte kézi feldolgozással, majd a technika fejlődésével gépi megoldásokkal kerültek alkalmazásra. Az alaptechnikákból fejlesztések eredményeként egyre gazdaságosabb és a végtermék esztétikájára nézve jobb megoldások születtek (ETE, ESTA, PUESTA).

Az acéllemez zománcozásának folyamata több egymástól eltérő műveletsorozatra bontható. Ezek a felület előkészítése zománcozásra, a zománcfelvitel, a szárítás és az égetés.

9.1. A zománcozandó felület előkészítése zománcozáshoz

Az előkészítés feladata a zománc és a fém közvetlen érintkezésének biztosítása. Zománcozás előtt a munkadarabok főleg zsiradékokkal (rozsdásodást gátló olajok, présolajok stb.) és vas-oxidokkal szennyezettek.

9.1.1. Zsírtalanítás

A lemez felületén található zsiradékok leégetéssel vagy leoldással távolíthatók el. Leégetéssel minden zsiradék maradéktalanul eltávozik, ám a felületen reeve marad vissza. Az oldószeres zsírtalanítás melegen, megfelelő oldószerkeverékekkel történik. Napjainkban a felhasználók igyekeznek ezeket a műveleteket a lemezszállítókra hárítani, még akkor is, ha így alapanyagköltségeik emelkednek. A pácolást és/vagy zsírtalanítást a hengerműben végzik el. Az ún. Liberty coat lemezek csak zsírtalanítást igényelnek. A zsírtalanítás kémiai úton történik, mártó vagy fröcskölő eljárásokkal.

9.1.2. Vas-oxidok eltávolítása

A zsírtalanítás után az acéllemez felületén levő vas-oxidokat kell eltávolítani. Ez történhet mechanikus úton, szemcseszórással, és kémiai úton, savas pácolással. A mechanikus oxidmentesítést csak vastag lemezeknél (silólemezek, vegyipari autoklávok lemezei) ill. öntöttvas daraboknál alkalmazzák.

A vékony lemezek oxidmentesítése kémiai úton történik, mártó vagy fröcskölő eljárásokkal.



89. ábra Fröcskölő eljárás berendezése [44]

88. ábra Mártó eljárás berendezése [44]

9.2. ZománCFelvitel

A zománCFelvitelt csoportosíthatjuk a felvitel módja szerint (kézi és gépi) és a felvitt zománc típusa szerint (nedves és száraz). További bontás lehetséges az alkalmazott rétegek száma és égetése szerint (két réteg–két égetés; két réteg–egy égetés; három réteg–két égetés; stb.).

9.2.1. Klasszikus eljárások

9.2.1.1. Túzzománcozás mártással

Az eljárás lényege, hogy a munkadarabot az erre a célra beállított konzisztenciájú zománCiszapba mártják, majd onnan kiemelve, lágy mozdulatokkal a zománCot a munkadarab felületén egyenletesen eloszlatják. Az eljárás különösen öblös munkadarabok zománcozására alkalmas. Az eljárás kézi és automatizált formában is megvalósítható. Tömeges termelés esetén az utóbbi előnyös.



90. ábra Automatizált mártásos zománcozás [34]

9.2.1.2. Túzzománcozás lefolyatással

A lefolyatásos módszer során a munkadarabot bemártják a zománc iszapba és utána mozzgatás nélkül alakjától függő, megfelelő helyzetben leteszik, hogy a felesleges zománc lefolyjon róla. Ez az eljárás főleg síkfelületű és egyszerűbb kiképzésű munkadarabok zománcozásához megfelelő.



91. ábra *Automatizált lefolyatásos eljárás [34]*

9.2.1.3. Tűzzománcozás szórással

Ha nagyobb felületet kell zománcozni, vagy a munkadarab súlya és alakja a mártással való zománcozást lehetetlenné teszi, akkor szórással zománcoznak. A munkadarab felületére speciális anyagok felhasználásával készült szórópisztoly segítségével sűrített levegővel finomra őrölt zománcszapot fújnak. A szórás történhet kézzel, vagy automata szóró robot alkalmazásával.

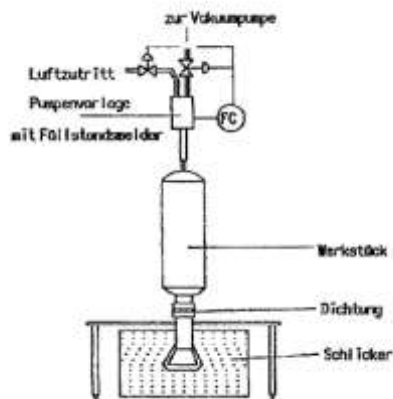


92. ábra *Tűzzománcozás szórással [39][43]*

9.2.2. Gépi tűzzománcozás

9.2.2.1. Vákuumos zománcfelvitel

Az eljárást kis nyílású, nagy méretű edények (bojlerek) zománcozásához célszerű alkalmazni. Az eljárás lényege, hogy a zománcszapot keverővel ellátott tartályból vákuummal felszívják a zománcozandó edényen keresztül a felette levő szabályozótartályba, majd sűrített levegővel visszanyomtatják a zománcszapot a zománcozandó edényből a keverős tartályba. A művelet mintegy 30 mp-ig tart. Gyakorlatilag nincs zománcveszteség.



93. ábra Vákuumzománcozás sematikus rajza

9.2.2.2. Tűzzománcfelvitel kipörgetéssel

Az eljárást bojlerok zománcozásánál használják. A tartályba megfelelő mennyiségű zománciszapot töltenek, amit egy speciálisan erre a célra kifejlesztett pörgető berendezéssel oszlatnak el egyenletesen a felületen. A felesleges zománciszap a megfelelő nyíláson távozik.



94. ábra Zománcozás kipörgetéssel [48]

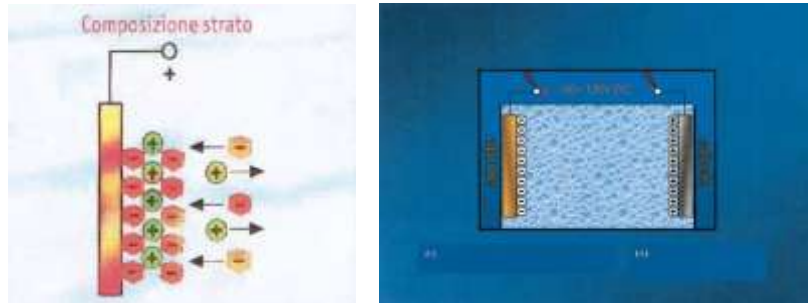
9.2.2.3. Tűzzománcfelvitel elektromos mezőben

9.2.2.3.1. *Elektroforetikus tűzzománcfelvitel, mártó elektrotűzzománcozás - ETE (ElektroTauchEmailerung)*

Az elektroforetikus tűzzománcozás a tűzzománcszemcsék elektroforézisén alapul. Ha a tűzzománciszapba két elektródon keresztül egyenáramot vezetünk, akkor az anódon tűzzománcbevonat képződik. Az elektroforézissel egyidejűleg az elektrooszmózis folyamata is lezajlik, ami azt jelenti, hogy a víz a szilárd részecskékkel ellentétes irányba vándorol. A

zomácozáskor a már lerakódott tűzzománc-szemcsék közül a víz elvándorol, ezáltal a réteg elvíztelenedik.

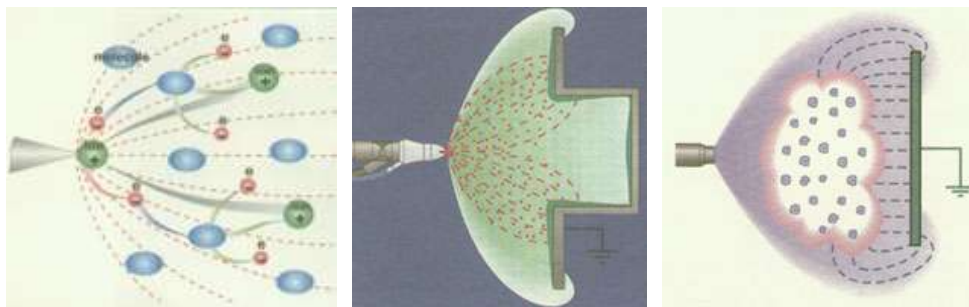
Az elektroforetikus tűzzománcozás lényegében egy mártásos eljárás, amikor a munkadarabot anódként a tűzzománciszapba helyezik, a tűzzománcot a felületre az elektromos erőter hordja fel, és egyben rögzíti az elektroozmózis következtében.



95. ábra Az elektroforézis elvi vázlata [37]

9.2.2.3.2. Elektrosztatikus tűzzománcfelvitel

Az elektrosztatikus tűzzománcozás azon alapszik, hogy az elektromos tér az elektromos töltésű részecskékre olyan erővel hat, hogy azok az erővonalak mentén haladjanak és az ellenkező töltésű póluson lerakódjanak.

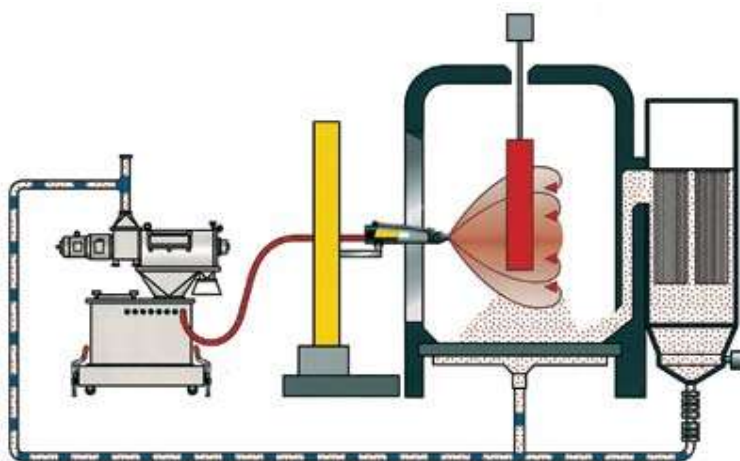


96. ábra Az elektrosztatikus zománcszórás elvi vázlata [35]

Az elketrosztatikus berendezések elektromos töltését nagyfeszültségű egyenáram generátorok biztosítják. Ezek pozitív pólusa földelt, negatív pólusa a szórópisztolyokkal van összekötve. A sűrített levegővel porlasztott tűzzománc szemcsék a pisztolyon keresztülhaladva negatív töltésűek lesznek és a munkadarab felé irányuló elektrosztatikus erő hatásának vannak kitéve. A munkadarab a szállítóláncon keresztül földelt.



97. ábra *Elektrosztatikus zománcpor felvitel [49]*



98. ábra *Elektrosztatikus porfelvitel [36]*

Attól függően, hogy tűzzománciszapot vagy száraz tűzzománcport alkalmaznak, megkülönböztetjük az eljárást:

ESTA- Nedves elektrosztatikus felvitel (ElektroSTAatisher Auftrag von Emailschlicker)

PUESTA- Elektrosztatikus zománcpor felvitel (Elektrostatischer Emailpulverauftrag)

9.2.3. Új fejlesztések

Napjainkban újabb ötletek és fejlesztések láttak napvilágot, melyeknek célja a már eddig alkalmazott technológiák tovább korszerűsítése. Még gazdaságosabb, még tökéletesebb bevonatok létrehozása, új eljárások kifejlesztése.

9.2.3.1. Zománcfelvitel nagysebességű forgó tárcsával [31]

A nagy sebességgel forgó tárcsára juttatott zománciszap a centripetális erő hatására apró cseppekre oszlik, „porlasztódik”, és a tárcsa függőleges irányú mozgatásával a célfelületen terítődik.

9.2.3.2. Plazmazománcozás [32] [33]

Egy egészen új, és abszurd ötlet a plazmazománcozás. Elve a plazmaszórás technikájával egyezik. A zománc az ún. plazmapisztolyban olvad meg és nagy sebességgel a zománcozandó felületre lövell ahol megszilárdul. Alkalmazásának feltétele pórusmentes, esztétikus felület kialakítása igen rövid idő alatt. Másik probléma a kötés kialakulása a fém és a zománc között. Mint említettük ehhez időre van szükség (megfelelő hőmérsékleten min 2 perc).

9.3. Szárítás

A nedves eljárással zománcozott munkadarabokat égetés előtt szárítani kell. A zománcozáshoz felhasznált iszapok 30-50% vizet tartalmaznak. A nem megfelelően szárított darabokon bevonati hibák keletkeznek. A zománcozott munkadarabokat ezért sem lehet közvetlenül az égetőkemencébe küldeni, mivel a kemence magas hőmérsékletén az iszap víztartalma vízgőzzé alakul, majd elbomlik és hidrogén keletkezik. Ha ez a hidrogén az acélba hatol (az acél az égetés hőmérsékletén jól oldja a hidrogént), a jól ismert halpikkelyesedés jelensége léphet fel a munkadarabokon. Ezért égetés előtt a zománcozott munkadarabokat szárítóberendezésekben szárítani kell.

A szárítást úgy végzik, hogy a munkadarabokat konvelyorra akasztják, mely a szárítókemencén halad keresztül. A zománcrétegből hő segítségével párologtatják el a vizet. Napjainkban a *kamrás szárítók* már nem használatosak. A tömeggyártás *alagút-szárítóberendezések* alkalmazását teszi szükségessé. A szárítókemencék fűtésére többnyire az égetőkemencék füstgázából visszanyert hőt használják. A szárítás elősegítésére a kemencén levegőt áramoltatnak keresztül. A legjobb szárítási eredmény az *infraszáritókkal* érhető el, ahol a szárítás a zománcréteg belsejéből kifelé haladva történik az infraszugárzás hatására.

9.4. Égetés

A tűzzománcozás egyik legfontosabb művelete az égetés. Az égetés folyamán alakul ki a kötés a fém és a zománc között, a hő hatására olvadnak össze a zománcrétegek, fényesedik ki a zománc.

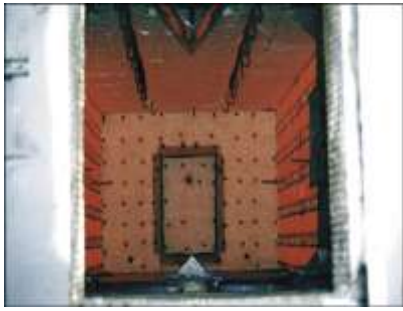
9.4.1. Zománcégető kemencék

A zománciparban használt kemencék fűtési módjuk szerint lehetnek gáztüzelésű és elektromos kemencék. Működésük szerint megkülönböztetünk szakaszos és folyamatos kemencéket.

A szakaszos működésű kemencék többnyire boks-kemencék, a folyamatos működésűek pedig alagútkemencék.

Jól bevált megoldás, és szinte kizárólag ezeket használják az alagútkemencéknél, a sugárzócsöves gáztüzelés alkalmazása. A füstgáz nem jut a kemencetérbe, mert az égés a kemencében elhelyezett fémcsövekben, ún. sugárzó-csővekben, megy végbe.

Az alagútkemencék lehetnek egyenes és fordulós kemencék. Az egyenes kemencékben az egyenes alagút közepén van az égető zóna, és a két végén a felmelegedési ill. lehülési zóna. A fordulós alagútkemencéknél a munkadarabok U alakú utat tesznek meg. Az égetési zóna a fordulóban van.



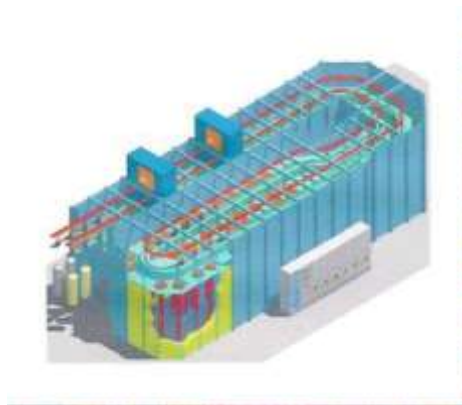
99. ábra
Elektromos box-kemence [38]



100. ábra
Sugárzócsöves alagútkemence [38]



101. ábra
Sugárzócsöves borsz-kemence [39]



102. ábra *U-típusú alagútkemence [38]*

Mellékletek:

1. A zománcozással kapcsolatos szabványok, vizsgálati módszerek

(EN [40], DIN [41], ISO [42] szabványok)

EN 15282: 2008	Vitreous and porcelain enamels - Design of vitreous enamel coated bolted steel tanks for the storage or treatment of water or municipal or industrial effluents and sludges
EN 15206: 2007	Vitreous and porcelain enamels - Production of specimens for testing enamel on sheet steel, sheet aluminium and cast
EN 13834: 2007	Cookware - Ovenware for use in traditional domestic ovens
EN 15159 Part 1: 2006	Vitreous and porcelain enamels - Glass lined apparatus for process plant - Part 1: Quality requirements for apparatus, components, appliances and accessories
EN 15159 Part 2: 2006	Vitreous and porcelain enamels - Glass lined apparatus for process plant - Part 2: Designation and specification of resistance to chemical attack and thermal shock
EN 15159 Part 3: 2006	Vitreous and porcelain enamels - Glass lined apparatus for process plant - Part 3: Guidance on thermal shock resistance
EN 14863: 2005	Vitreous and porcelain enamels - Determination of the edge covering on enamelled steel plate to be used in heat exchangers.
EN 14864: 2005	Vitreous and porcelain enamels - Enamel coatings applied to steel for writing surfaces - Specification
EN 14866: 2005	Vitreous and porcelain enamels - Regenerative, enamelled and packed panels for air-gas and gas-gas heat exchangers - Specifications
EN 14430: 2004	Vitreous and porcelain enamels - High voltage test
EN 14431: 2004	Vitreous and porcelain enamels - Characteristics of the enamel coating s applied to steel panels intended for architecture
EN 14483: Parts 1: 2004	Vitreous and porcelain enamel - Resistance to chemical corrosion - Determination of resistance to chemical corrosion by acids at room temperature
EN 14483: Parts 2: 2004	Vitreous and porcelain enamel - Resistance to chemical corrosion - Determination of resistance to chemical corrosion by boiling acids, neutral liquids and/or their vapours
EN 14483: Parts 3: 2004	Vitreous and porcelain enamel - Resistance to chemical corrosion - Determination of resistance to chemical corrosion by alkaline liquids using a hexagonal vessel
EN 14483: Parts 4: 2004	Vitreous and porcelain enamel - Resistance to chemical corrosion - Determination of resistance to chemical corrosion by alkaline liquids using a cylindrical vessel
EN 14483: Parts 5: 2004	Vitreous and porcelain enamel - Resistance to chemical corrosion - Determination of resistance to chemical corrosion in closed systems
EN 12391-1: 2003	Chimneys - Execution standard for metal chimneys - Part 1: Chimneys for non-roomsealed heating appliances
EN 12873-1: 2003	Influence of materials on water intended for human consumption - Influence due to migration - Part 1: Test method for non-metallic and non-cementitious factory made products
EN 573-3: 2003	Aluminium and aluminium alloys - Chemical composition and form of wrought products - Part 3: Chemical composition
EN ISO 15695: 2001	Vitreous and porcelain enamels - Determination of scratch resistance of

	enamel finishes
EN ISO 8289: 2001	Vitreous and porcelain enamels - Low voltage test for detecting and locating defects
EN ISO 4535: 2000	Vitreous and porcelain enamels - Apparatus for determination of resistance to hot detergent solutions used for washing textiles
EN 12983-1: 2000	Cookware - Domestic cookware for use on top of a stove, cooker or hob - Part 1: General requirements
EN 10130: 1999	Cold-rolled low carbon steel flat products for cold forming - Technical delivery conditions
EN 1706: 1998	Aluminium and aluminium alloys - Castings - Chemical composition and mechanical properties
EN ISO 8290: 1998	Vitreous and porcelain enamels - Determination of resistance to sulphuric acid at room temperatures
EN 10111 DD ENV 12874-1: 1998	Mechanical dishwashing resistance of domestic utensils - Part 1: Reference test method
EN 1561: 1997	Founding - Grey cast iron
EN 1563: 1997	Founding - Spheroidal cast iron
EN 851: 1996	Aluminium and aluminium alloys - Circle and circle stock for the production of culinary utensils - Specifications
EN 10209: 1996	Cold-rolled low carbon steel products for vitreous enamelling - Technical delivery conditions
EN 1388-2: 1996	Materials and articles in contact with foodstuffs - Silicate surfaces - Part 2: Determination of the release of lead and cadmium from silicate surfaces other than ceramic ware
EN ISO 1463: 1995	Metallic and oxide coatings - Measurement of coating thickness - Microscopical method
EN ISO 2360: 1995	Non-conductive coatings on non-magnetic basis metals - measurement of coating thickness - Eddy current method
EN 101: 1991	Ceramic tiles: - Determination of scratch hardness of surface according to Mohs.
EN ISO 2178: 1982	Metallic and related coatings - Measurement of coating thickness of non-magnetic metallic and vitreous or porcelain enamel coatings on magnetic basis metals: magnetic method
EN 10111	Continuously hot-rolled low carbon steel sheet and strip for cold forming - Technical delivery conditions
EN 10149: Part 1	Hot-rolled flat products made of high yield strength steels for cold forming - general delivery conditions
DIN EN 14863: 2006	Emails und Emailierungen - Bestimmung der Kantenabdeckung von emailierten Stahlblechen für Wärmeaustauscher; Deutsche Fassung EN 14863:2005
DIN EN 14866: 2006	Emails und Emailierungen - Regenerative, emailierte und gepackte Bleche für Luft-Gas- und Gas-Gas-Wärmeaustauscher - Anforderungen; Deutsche Fassung EN 14866:2005
DIN EN 15159-1: 2006	Emails und Emailierungen - Emailierte Apparate für verfahrenstechnische Anlagen - Teil 1: Qualitätsanforderungen für Apparate, Apparateile, Einbau- und Zubehörteile; Deutsche Fassung EN 15159-1:2006
DIN EN 15159-2: 2006	Emails und Emailierungen - Emailierte Apparate für verfahrenstechnische Anlagen - Teil 2: Bezeichnung und Festlegung der chemischen und Temperaturschockbeständigkeit; Deutsche Fassung EN 15159-2:2006
DIN EN 15159-3: 2006	Emails und Emailierungen - Emailierte Apparate für verfahrenstechnische Anlagen - Teil 3: Temperaturschockbeständigkeit; Deutsche Fassung EN 15159-3:2006
DIN 28138-2: 2006	Gleitringdichtungen für Rührwellen - Teil 2: Aus Stahl, emailiert - Betriebsdaten, Einbaumaße
DIN 28136-3: 2005	Rührbehälter - Teil 3: Anordnung und Größe der Stützen für Rührbehälter

	aus Stahl, emailliert
DIN 28137-2: 2005	Rührwerkflansche - Teil 2: Form E für Rührbehälter aus Stahl, emailliert
DIN EN 12875-1: 2005	Spülmaschinenbeständigkeit von Gegenständen - Teil 1: Referenz-Prüfverfahren für Haushaltswaren; Deutsche Fassung EN 12875-1:2005
DIN EN 14864: 2005	Emails und Emaillierungen - Email-Schichten auf Stahl für Schreibtafeln - Anforderungen; Deutsche Fassung EN 14864:2005
DIN EN 14430: 2004	Emails und Emaillierungen - Hochspannungsprüfung; Deutsche Fassung EN 14430:2004
DIN EN 14431: 2004	Emails und Emaillierungen - Merkmale von Email-Überzügen auf Architektur-Stahlpaneelen; Deutsche Fassung EN 14431:2004
DIN EN 14483-1: 2004	Emails und Emaillierungen - Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion - Teil 1: Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion durch Säuren bei Raumtemperatur; Deutsche Fassung EN 14483-1:2004
DIN EN 14483-2: 2004	Emails und Emaillierungen - Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion - Teil 2: Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion durch kochende Säuren, neutrale Flüssigkeiten und/oder deren Dämpfe; Deutsche Fassung EN 14483-2:2004
DIN EN 14483-3: 2004	Emails und Emaillierungen - Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion - Teil 3: Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion durch alkalische Flüssigkeiten unter Verwendung eines Gerätes mit hexagonalem Gefäß; Deutsche Fassung EN 14483-3:2004
DIN EN 14483-4: 2004	Emails und Emaillierungen - Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion - Teil 4: Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion durch alkalische Flüssigkeiten unter Verwendung eines Gerätes mit zylindrischem Gefäß; Deutsche Fassung EN 14483-4:2004
DIN EN 14483-5: 2004	Emails und Emaillierungen - Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion - Teil 5: Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion in geschlossenen Systemen; Deutsche Fassung EN 14483-5:2004
DIN 51086-2: 2004	Prüfung von oxidischen Roh- und Werkstoffen für Keramik, Glas und Glasuren - Teil 2: Bestimmung von Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Er, Eu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Nd, Ni, P, Pb, Pr, S, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES)
DIN EN ISO 1463: 2004	Metall- und Oxidschichten - Schichtdickenmessung - Mikroskopisches Verfahren (ISO 1463:2003); Deutsche Fassung EN ISO 1463:2004
DIN 51176-1: 2003	Emails und Emaillierungen - Darstellung und Charakterisierung von Fehlern - Teil 1: Chemie- und Apparate-Emails
DIN 2873 : 2002	Flansch-Rohre aus Stahl und Flansch-Formstücke aus Stahl mit Emaillierung - PN 10 und PN 25
DIN 2876: 2002	Flansch-Rohre aus Stahl und Flansch-Formstücke aus Stahl mit Emaillierung - Technische Lieferbedingungen
DIN EN ISO 8289: 2001	Emails und Emaillierungen - Niedrigspannungsprüfung zum Nachweis und Lokalisieren von Fehlstellen (ISO 8289:2000); Deutsche Fassung EN ISO 8289:2001
DIN EN ISO 15695: 2001	Emails und Emaillierungen - Bestimmung der Ritzbeständigkeit von emaillierten Gegenständen (ISO 15695:2000, einschließlich Technisches Corrigendum 1:2000); Deutsche Fassung EN ISO 15695:200
DIN 28007-2: 2001	Allgemeintoleranzen für Kolonnen - Teil 2: Kolonnen aus Stahl, emailliert
DIN ISO 13804: 2000	Aluminium-Emails - Herstellung von Proben (ISO 13804:1999)
DIN ISO 4528: 2001	Emails und Emaillierungen - Auswahl und Prüfverfahren für emaillierte Flächen von Erzeugnissen (ISO 4528:2000)
DIN ISO 13807 : 2001	Emails und Emaillierungen - Bestimmung der Rissbildungstemperatur von Chemie-Emails beim Abschreckversuch (ISO 13807:1999); Technische

	Korrektur 1:2000
DIN ISO 4531-1: 2000	Emails - Abgabe von Blei und Cadmium emaillierter Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln - Teil 1: Prüfverfahren (ISO 4531-1:1998)
DIN ISO 13805: 2000	Aluminium-Emails - Bestimmung der Haftung von Aluminium-Emails unter Einwirkung von Elektrolytlösungen (ISO 13805:1999)
DIN 51175: 2000	Emails und Emaillierungen - Bestimmung von thermomechanischen Eigenschaften mittels Schnellprüfverfahren
DIN 28136-14: 1999	Rührbehälter - Teil 14: Stutzenanordnung H für Rührbehälter aus Stahl, emailliert, Form BE d 1 = 2400 mm bis 3600 mm und Stutzenanordnung K für Rührbehälter aus Stahl, emailliert, Form CE d 1 = 2400 mm bis 3600 mm; Nicht für Neuanlagen
DIN ISO 2747:1999	Emails - Emaillierte Kochgeschirre - Bestimmung der Temperaturwechselbeständigkeit (ISO 2747:1998)
DIN 51086-1:1998	Prüfung von oxidischen Roh- und Werkstoffen für Keramik, Glas und Glasuren - Teil 1: Bestimmung von Bortrioxid (B 2 O 3)
DIN 3236-2: 1996	Durchflußschauglasarmaturen mit Dichtung im Kraftnebenschuß - Teil 2: Mit Emailauskleidung
DIN EN 10209: 1996	Kaltgewalzte Flacherzeugnisse aus weichen Stählen zum Emaillieren - Technische Lieferbedingungen; Deutsche Fassung EN 10209:1996
DIN ISO 2723: 1996	Stahlblech-Emails - Herstellung von Proben (ISO 2723:1995)
DIN ISO 6370-1: 1995	Emails und Emaillierungen - Bestimmung des Widerstandes gegen Verschleiß - Teil 1: Verschleißprüfgerät; Identisch mit ISO 6370-1:1991
DIN ISO 6370-2: 1995	Emails und Emaillierungen - Bestimmung des Widerstandes gegen Verschleiß - Teil 2: Massenverlust nach Tiefenverschleiß; Identisch mit ISO 6370-2:1991
DIN EN ISO 2178: 1995	Nichtmagnetische Überzüge auf magnetischen Grundmetallen - Messen der Schichtdicke - Magnetverfahren (ISO 2178:1982); Deutsche Fassung EN ISO 2178:1995
DIN ISO 4532: 1995	Emails und Emaillierungen - Bestimmung des Widerstandes emaillierter Gegenstände gegen Schlag - Schlagbolzen-Schlagversuch; Identisch mit ISO 4532:1991
DIN 4753-3: 1993	Wassererwärmer und Wassererwärmungsanlagen für Trink- und Betriebswasser; Wasserseitiger Korrosionsschutz durch Emaillierung; Anforderungen und Prüfung
DIN 51084: 1990	Prüfung von oxidischen Roh- und Werkstoffen für Keramik, Glas und Glasuren; Bestimmung des Gehaltes an Fluorid
DIN 28136-11: 1989	Rührbehälter; Anordnung und Größe der Deckelstutzen für Rührbehälter aus Stahl, emailliert Form CE mit 4000 l Nennvolumen; Nicht für Neukonstruktionen
DIN ISO 8291: 1987	Emaillierungen; Prüfung des Selbstreinigungsvermögens; Identisch mit ISO 8291, Ausgabe 1986
DIN 4753-6: 1986	Wassererwärmungsanlagen für Trink- und Betriebswasser; Kathodischer Korrosionsschutz für emaillierte Stahlbehälter; Anforderungen und Prüfung
DIN 51032: 1986	Keramik, Glas, Glaskeramik, Email; Grenzwerte für die Abgabe von Blei und Cadmium aus Bedarfsgegenständen
DIN 28130-2: 1986	Rührbehälter mit Rührwerk; Rührbehälter aus Stahl, emailliert; Benennungen, Bauteilkombination, Übersicht
DIN 28139-1: 1985	Vorschweißbunde für emaillierte Apparate; Form H Hauptflansche für Klammerschrauben; Maße
DIN 28139-2: 1985	Vorschweißbunde für emaillierte Apparate; Form M Mannloch-, Handlochstutzen, Montageöffnung mit Klammerschrauben; Anschlußmaße
DIN 28139-3: 1985	Vorschweißbunde für emaillierte Apparate; Form S Stutzen mit geteiltem Losflansch; Anschlußmaße
DIN ISO 4534: 1985	Emails; Prüfung des Fließverhaltens; Ablaufversuch
DIN ISO 4530: 1984	Emaillierte Gegenstände; Prüfung der Wärmebeständigkeit

DIN ISO 4794:1983	Laborgeräte aus Glas; Verfahren zur Prüfung der chemischen Beständigkeit von Farben zur Farbkennzeichnung
DIN ISO 2724:1978	Gußeisen-Emails; Herstellung von Proben
Metallic Substrates	
ISO 5001: 2007	Cold-rolled steel sheet for vitreous enamelling <i>[ISO 5001: 2007 does not call for tests to determine fish-scale resistance, pickle rate or enamel-steel adhesion, unlike BS EN 10209: 1996]</i>
ISO 28764: 2008	Vitreous and porcelain enamels – Production of specimens for testing enamel on sheet steel, sheet aluminium and cast iron <i>[This standard may provide further advice on selection of metallic substrates]</i>
Surface preparation prior to coating	
ISO 27831-1: 2008	Metallic and other inorganic coatings - Cleaning and preparation of metal surfaces – Part 1 - Ferrous metals and alloys
ISO 27831-2: 2008	Metallic and other inorganic coatings - Cleaning and preparation of metal surfaces – Part 2 - Non-ferrous metals and alloys
ISO 2080: 2008	Metallic and other inorganic coatings -- Surface treatment, metallic and other inorganic coatings - Vocabulary Edition: 3 TC 107
Product standards	
ISO 28721-1: 2008	Vitreous and porcelain enamels – Glass lined apparatus for process plants – Part 1: Quality requirements for apparatus, components, appliances and accessories
ISO 28721-2: 2008	Vitreous and porcelain enamels – Glass lined apparatus for process plants – Part 2: Designation and specification of resistance to chemical attack and thermal shock
ISO 28721-3: 2008	Vitreous and porcelain enamels – Glass lined apparatus for process plants – Part 3: Thermal shock resistance
ISO 28721-4: 2010	Vitreous and porcelain enamels – Glass lined apparatus for process plants – Part 4: Quality requirements for glass-lined flanged steel pipes and flanged steel fittings
ISO 28722: 2008	Vitreous and porcelain enamels – Characteristics of the enamel coatings applied to steel panels intended for architecture
ISO 28762: 2010	Vitreous and porcelain enamels – Characteristics of the enamel coatings applied to steel for writing surfaces – Specifications
ISO 28763: 2008	Vitreous and porcelain enamels – Regenerative, enamelled and packed panels for air-gas and gas-gas heat exchangers – Specifications
ISO 28764: 2008	Vitreous and porcelain Enamels Production of specimens for testing enamels on sheet steel, sheet, aluminium and cast iron
ISO 28765: 2008	Vitreous and porcelain enamels – Design of bolted steel tanks for the storage or treatment of water or municipal or industrial effluents and sludges
Test methods	
ISO 105-J03: 2009	Textiles – Tests for colour fastness – Part J03: Calculation of colour differences (including Technical Corrigendum 1: 1996 and Technical Corrigendum 2: 2006)
ISO 1463: 2004	Metallic and oxide coatings - Measurement of coating thickness - Microscopical method
ISO 2178: 1995	Metallic and related coatings – Measurement of coating thickness of non-magnetic metallic and vitreous enamel coatings on magnetic basis metals – magnetic method
ISO 2360: 2003	Metallic and related coatings – Measurement of coating thickness of non conductive coatings on non- magnetic basis metals – Eddy current method
ISO 2722: 1997	Vitreous and porcelain enamels - Determination of resistance to citric acid at room Temperature

ISO 2723: 1995	Vitreous and porcelain enamels for sheet steel - Production of specimens for testing
ISO 2733: 1983	Vitreous and porcelain enamels - Apparatus for testing with acid and neutral liquids and their vapours
ISO 2734: 1997	Vitreous and porcelain enamels - Apparatus for testing with alkaline liquids
ISO 2742: 1983	Vitreous and porcelain enamels - Determination of resistance to boiling citric acid
ISO 2743: 1986	Vitreous and porcelain enamels - Determination of resistance to condensing hydrochloric acid vapour
ISO 2744: 1998	Vitreous and porcelain enamels - Determination of resistance to boiling water and water vapour
ISO 2745: 1998	Vitreous and porcelain enamels - Determination of resistance to hot sodium hydroxide
ISO 2746: 1998	Method of testing – Vitreous enamel finishes – High voltage test for enamelled articles for service under highly corrosive conditions <i>[under revision]</i>
ISO 2747: 1998	Method of testing – Vitreous enamel finishes – Resistance to thermal shock of coatings on cooking utensils
ISO 2813: 2000	Paints and varnishes – Determination of specular gloss of non-metallic paint films at 20°, 60° and 85°
ISO 3668: 2001	Paints and varnishes. Visual comparison of the colour of paints <i>[Corresponding to BS 3900- D1: 1998]</i>
ISO 4528: 2009	Vitreous and porcelain enamels finishes – Selection of test methods for vitreous and porcelain enamelled areas of articles <i>[under revision]</i>
ISO 4530: 1983	Method of testing – Vitreous enamel finishes – Determination of resistance to heat
ISO 4531-1: 1998	Vitreous and porcelain enamels - Release of lead and cadmium from enamelled ware in contact with food - Part 1: Method of test <i>[not applicable to EU – see BS EN 1388-2: 1996 - EU member states are required to meet EU Directive 84/500/EEC]</i>
ISO 4531-2: 1998	Vitreous and porcelain enamels - Release of lead and cadmium from enamelled ware in contact with food - Part 2: Permissible limits test <i>[not applicable to EN – see BS EN 1388-2: 1996 - EU member states are required to meet EU Directive 84/500/EEC]</i>
ISO 4532: 1991	Method of testing – Vitreous enamel finishes – Determination of the resistance of vitreous enamelled articles to impact: Pistol tes
ISO 4533: 1983	Vitreous and porcelain enamels - Determination of resistance to hot detergent solutions used for washing textiles
ISO 4534: 2010	Vitreous and porcelain enamels – Determination of fluidity behaviour – Fusion flow test
EN ISO 4535: 2000	Vitreous and porcelain enamels - Apparatus for determination of resistance to hot detergent solutions used for washing textiles
ISO 4628-1: 2003, BS 3900-H1: 2003	Paints and varnishes. Evaluation of degradation of coatings. Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance. General introduction and designation system
ISO 4628-3: 2003, BS 3900-H3: 2003	Paints and varnishes. Evaluation of degradation of coatings. Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance. Assessment of degree of rusting
ISO 4794 : 1982	Laboratory glassware - Methods for assessing the chemical resistance of enamels used for colour coding and colour marking
ISO 6370-1: 1991	Vitreous and porcelain enamels – Determination of the resistance to abrasion – Abrasion testing apparatus
ISO 6370-2: 1991	Vitreous and porcelain enamels – Determination of the resistance to abrasion – Loss in mass after sub-surface abrasion <i>[under revision]</i>

ISO 7724-1: 1984	Paints and varnishes – Colorimetry – Part 1: Principals
ISO 7724-2: 1984	Paints and varnishes – Colorimetry – Part 2: Colour measurement
ISO 7724-3: 1984	Paints and varnishes – Colorimetry – Calculation of colour differences
ISO 9227: 2006	Corrosion tests in artificial atmospheres. Salt spray tests
ISO 7884-6 :1987	Viscosity and viscometric fixed points of glass - Part 6: Method for the determination of softening point
ISO 7884-8 :1987	Viscosity and viscometric fixed points of glass - Part 8: Method for the determination of(dilatometric) transformation temperature
ISO 7991 :1987	Determination of the coefficient of mean linear thermal expansion of glass
ISO 8289: 2001	Vitreous and porcelain enamels – Low voltage test for detecting and locating defects
ISO 8290: 1998	Vitreous and porcelain enamels - Determination of resistance to sulphuric acid at room temperature
ISO 8291: 1986	Vitreous and porcelain enamels – Method of testing of self-cleaning properties <i>[not adopted by BSI- STI/36 to recommend adoption]</i>
ISO 13805: 2009	Vitreous and porcelain enamels for aluminium – Determination of the adhesion of enamels on aluminium under the action of electrolytic solution (spall test)
ISO 13806: 1999	Vitreous & porcelain enamels - Corrosion tests in closed systems
ISO 13807: 2009	Vitreous and porcelain enamels – Determination of crack formation temperature in the thermal shock testing of enamels for the chemical industry
ISO 10308: 2006	Metallic coatings – Review of porosity tests
ISO 15695: 2001	Vitreous and porcelain enamels – Determination of scratch resistance of enamel finishes
ISO 28706-1: 2008	Vitreous and porcelain enamels – Determination of resistance to chemical corrosion – Determination of resistance to chemical corrosion by acids at room temperature
ISO 28706-2: 2008	Vitreous and porcelain enamels – Determination of resistance to chemical corrosion – Determination of resistance to chemical corrosion by boiling acids, neutral liquids and/or their vapours
ISO 28706-3: 2008	Vitreous and porcelain enamels – Determination of resistance to chemical corrosion – Determination of resistance to chemical corrosion by alkaline liquids using a hexagonal vessel
ISO 28706-4: 2011	Vitreous and porcelain enamels – Determination of resistance to chemical corrosion – Determination of resistance to chemical corrosion by alkaline liquids using cylindrical vessel
ISO 28706-5: 2011	Vitreous and porcelain enamels – Determination of resistance to chemical corrosion – Determination of resistance to chemical corrosion in a closed system
ISO 28723: 2008	Vitreous and porcelain enamels – Determination of the edge covering on enamelled steel plate to be used in heat exchangers
ISO 28764: 2008	Vitreous and porcelain enamels – Production of specimens for testing enamel on sheet steel, sheet aluminium and cast iron
Miscellaneous standards	
ISO 3310-1: 2000	Test sieves. Technical requirements and testing. Test sieves of metal wire cloth
ISO 4791: 1985	Laboratory apparatus – Vocabulary relating to apparatus made essentially from glass, porcelain or vitreous silica – Part 1: Names for items of apparatus
ISO 6507-1: 2005	Metallic materials. Vickers hardness test. Test method
ISO 7991: 1987	Determination of the coefficient of mean linear thermal expansion of glass
ISO 7884-6: 1987	Viscosity and viscometric fixed points of glass – Method for the determination of softening point
ISO 7884-8: 1987	Viscosity and viscometric fixed points of glass – Method for the determination of (dilatometric) transformation temperature

2. Ajánlott szakirodalom

- (1) Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975
- (2) Knapp O., Korányi Gy.: Üvegipari Kézikönyv, Műszaki Kiadó, Budapest, 1964
- (3) Andrews A.I.: Porcelain Enamels, Chanpaign Illionis, 1961
- (4) Dietzel A.: Emaillierung, Springer Technik, Berlin, 1981
- (5) Petzold A, Pöschmann H.: Email und Emailiertechnik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1992
- (6) Pagliuca S., Faust W.D.: Porcelain Enamels and Industrial Enamelling Processes, Tipografia Commerciale srl, Mantova, 2011

3. Hivatkozások

- [1] Pagliuca S., Faust W.D.: Porcelain Enamels and Industrial Enamelling Processes, Tipografia Commerciale srl, Mantova, (2011) 2-12
- [2] Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975) 13-15
- [3] Petzold, A., Pöschmann H.: Email und Emailiertechnik, DVG Leipzig, (1986) 13-14
- [4] Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975) 17
- [5] Petzold, A., Pöschmann H.: Email und Emailiertechnik, DVG Leipzig, (1986) 23-24
- [6] Dietzel, A.: Sprechsaal. 73 (1940) 63
- [7] Kühn W., Geu D.: Emailtechnik, VEB Verlag Technik, Berlin, (1970) 13
- [8] Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975) 22-42
- [9] Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975) 42-74
- [10] Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975) 75-84
- [11] Smalto Porcellanato, Informazione Technica, 3 (1996) 23-30
- [12] Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975) 85-90
- [13] Pagliuca S., Faust W.D.: Porcelain Enamels and Industrial Enamelling Processes, Tipografia Commerciale srl, Mantova, (2011) 390-391
- [14] Gyármányismertető, Eggerding Ceramics GmbH,
- [15] Ehrencron R., Galle W., Tóth L., FERRO Europ: Ready-To-Use zománcok, előnyök és lehetőségek, 17. MZE konferencia előadása, Kőszeg, (2005)
- [16] Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975) 91-141
- [17] Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975) 103
- [18] Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975) 142-181
- [19] Bayer Gyűrűskönyv, Literátor kiadó, Budapest, (1990)
- [20] Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975) 266-267
- [21] Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975) 268
- [22] Petzold A., Pöschmann H.: Email und Emailiertechnik, DVG Leipzig, (1986) 59-60
- [23] Petzold A.: Email, VEB Verlag Technik, Berlin, (1955) 338-348
- [24] Albert P.P.: Tüzzománcozás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1975) 143
- [25] Való M.: Kísérletek alapzománc vasoxid-oldó képességének növelésére, GTE konferencia Előadásai, Budapest, (1965) 215-223
- [26] Hellmold P., Rödicke B., Hartmann K.: Új, fluórmentes fehér zománcok kifejlesztése, Zománcszakemberek XIX. Nemzetközi Konferenciája, Velence, (2001)
- [27] Schlegel C.: Alacsony V₂O₅ tartalmú és V₂O₅ mentes alumínium zománcok, Email-Mitteilungen VDEFa, 5 (2012)
- [28] Kanzler K., Frischat G.H., Hellmold P.: Habzománcok előállításának és alkalmazásának lehetőségei, Email Mitteilungen VDEFa, 03 (2006)

- [29] Kanzler K., Hellmold P.: Habosított zománc előállítás és alkalmazása, Email Mitteilungen VDEFa (2009);
XXI. Nemzetközi Zománckonferencia, Sanghaj, (2008)
- [30] Kiss L., Láng Gy.: Elektrokémia, Semmelweis Kiadó, Budapest, (2011) 84-85
- [31] Smith R.: Zománccelvitel nagyfordulatú koronggal
XVI. Nemzetközi Zománckonferencia, Stratford-upon-Avon, Anglia, (1992)
- [32] Gawne D.T., Bao Y., Zhang T.: Plazmazománcozás,- új eljárás,
XIX. Nemzetközi Zománckonferencia, Velence, (2001)
- [33] Pagliuca S., Faust W.D.: Porcelain Enamels and Industrial Enamelling Processes, Tipografia Commerciale srl, Mantova, (2011) 542-343
- [34] Smalto Porcellanato, Informazione Technica, 1 (2000) 135-142
- [35] Smalto Porcellanato, Informazione Technica, 2 (2000) 147-158
- [36] Smalto Porcellanato, Informazione Technica, 3 (2000) 159-170
- [37] Smalto Porcellanato, Informazione Technica, 1 (2001) 171-182
- [38] Smalto Porcellanato, Informazione Technica, 3 (2001) 191-198
- [39] A szerző felvételei, Budapest, (2009-2012)
- [40] IEI, International Enamellers Institute, EN standards
http://www.iei-world.org/pagine/standards_en.asp
- [41] IEI, International Enamellers Institute, DIN standards
http://www.iei-world.org/pagine/standards_din.asp
- [42] IEI, International Enamellers Institute, ISO standards
http://www.iei-world.org/pagine/standards_iso.asp
- [43] Prospektus, Schmitz Apelt LOI GmbH, (1998)
- [44] Prospektus, Eisenmann GmbH, (2000)
- [45] Barta E.: Nano-kerámia bevonatok háztartási edényeken,
MZE konferencia előadása, Salgótarján, Wamsler SE, (2012)
- [46] Knapp O., Korányi Gy.: Üvegipari Kézikönyv, Műszaki Kiadó, Budapest, (1964) 44-45
- [47] Singler F., German W.L.: Ceramic Glazes, Borax Consolidated Limited, London, (1960) 1-5
- [48] Hajdu Zrt, Téglás, www.hajdurt.hu
- [49] E.I.C. Group GmbH, www.eic-group.com