

# Foszfáttartalmú konverziós rétegek evolúciója a felületkezelésben: vasfoszfátos molibdátadalékkal

## Evolution of phosphate-containing conversion layers in surface treatment: iron phosphating with molybdate additive

NAGY NÉ FEKETE MÓNKA

PhD-hallgató, Miskolci Egyetem

TÖRÖK TAMÁS ISTVÁN

Professor emeritus, Miskolci Egyetem



Az ipari foszfátos eljárásoknál, kataforetikus mártófestés előtt, általában cinkfoszfáttartalmú kezelő oldatokat használnak a fémtárgy és a festékbevonat közötti konverziós vékonyrétegek leválasztására. Ugyanezen célból vasalapú ötvözetek (acélok, öntöttvasak) felületén emellett vasfoszfátos rétegek is kialakításra kerülnek, többnyire szórással és megfelelő adalékok alkalmazásával. A cinkfoszfátos felületek jellemzően kristályos réteggel borítottak, melynek a kémiai összetétele is általában viszonylag könnyen meghatározható. Vasfoszfátos acéltárgyak, illetve acél mintalemezek felületén ugyanakkor csak hosszabb idejű mártóeljárással alakítanak ki kristályos konverziós rétegeket, és többnyire csak laboratóriumi körülmények között. Az ipari vasfoszfátos bevonatok általában csak 0,1  $\mu\text{m}$  körüli vastagságúak, amorf jellegűek, és a pontos kémiai összetételük meghatározása is kifejezetten nehéz feladat. Ugyanakkor a saját laboratóriumi vizsgálataink során a GD OES optikai emissziós mélységprofil-elemzéssel, értékes kémiai elemösszetéleti adatok nyerhetők még ezen röntgenamorf vékonyrétegekről is. A GD OES felvételeken kimutatható volt a leválasztott oxidos-hidroxidos és kötött-vizes vasfoszfátos-molibdátos vékonyrétegek elemi összetevői közül, az oxigénhez képes jóval könnyebben detektálható Fe, P, Mo, Mg, Na, Ca, és K elemek jelintenzitásainak mélység szerinti változása. Egyéb vizsgálati eredményeinket (rétegtömegek, OM- és SEM-felvételek, EDS röntgenanalízis) is figyelembe véve, összegzésképpen megállapítható, hogy a molibdátadalékos vasfoszfátos ígéretes környezetbarát és költségtakarékos alternatíva lehet az eddig kifejlesztett és az iparban alkalmazott jelenlegi, ipari foszfátos felületkezelő eljárások mellett.

**Kulcsszavak:** felület-előkezelés, foszfátosítás, molibdátadalék, vasfoszfátosítás

In industrial phosphating processes, before cathoretic dip/immersion painting, treatment solutions containing zinc phosphate are usually used to deposit the conversion thin interlayers in order to help adhere the paint coating better to the metal object. For the same purpose, iron phosphate layers are also developed on the surface of iron-base alloys (steels, cast irons), mostly by spraying and using appropriate additives in the treatment solutions. The zinc-phosphated surfaces are typically covered with a thin crystalline layer, whose chemical composition can usually be determined relatively easily, for example, by X-ray diffraction techniques. However, in the case of iron phosphating technology, only some kind of partially crystalline and only very thin conversion layers are formed on steel samples in the course of a longer-time dipping process, and mostly only under laboratory conditions. Industrial iron phosphate coatings are usually around 0.1  $\mu\text{m}$  thick, amorphous in nature. Determining their exact chemical composition is a particularly difficult task. Nevertheless, during our own laboratory tests, still some valuable chemical element composition data could be obtained on our amorphous thin phosphate layers by performing qualitative analysis in depths profile analysis via the argon plasma ablation technique with a glow discharge optical emission spectrometer (GD OES). During the GD OES sputtering, it was possible to detect important changes in the signal intensities of the Fe, P, Mo, Mg, Na, Ca, and K elements, although except the much less detectable oxygen and hydrogen, which, otherwise are the major bound elements of the formed "mixed" metals (Fe, Mg, Na, Ca, K, ...)-phosphates-molibdates-oxide-hydroxide-bound-water type, rather complex thin surface conversion layers. Considering our numerous other test results (specific layer/deposit masses, optical microscopic (OM) and scanning electron microscopic (SEM) images, EDS X-ray analysis), it can be concluded that the iron phosphating process with molybdate additive can be a promising environmentally friendly and cost-saving alternative to the current industrial phosphating surface treatment processes developed so far and used in many surface finishing industries.

**Keywords:** surface pre-treatment, phosphating, molybdate additive, iron phosphating

## 1. Bevezetés

A vasalapú ötvözetek foszfátosításának történeti fejlődése a foszfor-savas vizes pácoldatok és a vas heterogén felületi (topokémiai) reakcióinak (savas fémoldódás és oldhatatlan foszfátos sók felületi kiválása folyamatok) célszerű módosításán alapult. Ezzel a felületi kémiai konverziós felületkezelő módszerrel kialakított felületi vékony vegyületek rétegek ásványtani szempontból számos, a természetben előforduló foszfát-ásvánnyal [1] azonosíthatók, mint amilyenek például a víztartalmú vas(II)-foszfátok és a vas(III)-foszfátok [2] (vivianit:  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , illetve  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , a hureaulit  $(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}})_5(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; vagy a metavivianit:  $(\text{Fe}^{\text{II}}_{3-x}, \text{Fe}^{\text{III}}_x)(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_x \cdot (8-x)\text{H}_2\text{O}$ , valamint a strengit (foszfosziderit):  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , illetve  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

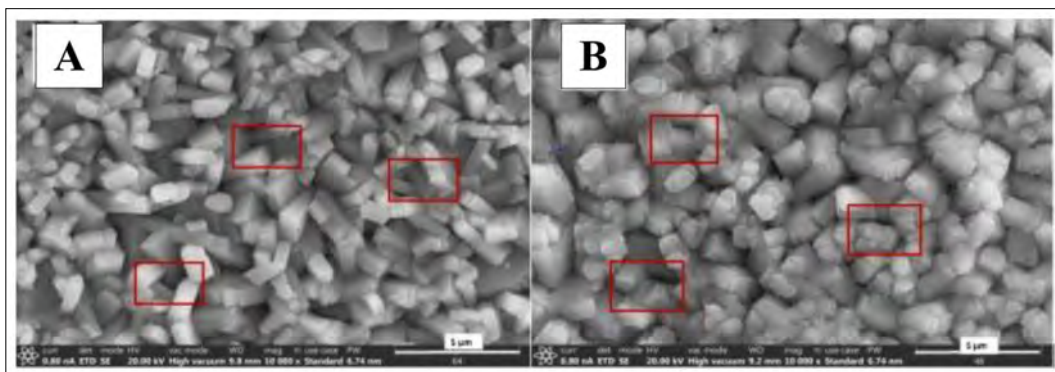
A vasfoszfátok, mint általában a foszfát vegyületek, gyakran alkotnak a kétértékű átmenetifémekkel és alkáli földfémekkel ( $\text{M}^{2+}$ ) is vegyesen kristályokat, és például a vivianit ásványcsoport ( $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) esetében az  $\text{M}^{2+}$  lehet Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Ezek egyik ilyen típusú képviselője a  $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  összetételű ludlamit; de a felsorolt kétértékű fém kationokon kívül, például kalciumot is tartalmaz a whitlockit  $(\text{Ca}_9(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH})$  ásvány, de akár nátrium, alumínium vagy éppen az összetett  $\text{NH}_4^+$ -kation is beépülhet, mint például a struvit  $(\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  esetében. Ezek az egyszerű vagy összetett foszfát-ásványok és rokonaik általában változatos színűek, és ez a foszfátosítás technológiai művelete során leválasztott, vékony konverziós felületi vékonyrétegek megjelenésében is észlelhető. A néhány ásványtani példával illusztrált összetett foszfátvegyületekbe beépült kationok forrása, természetesen az ipari foszfátosító koncentrátum összetevőin kívül, annak hígítására használt víz és a mosási/előtisztítási és öblítési műveleteknél használt vizek ásványianyag-tartalma is lehet. Mindenesetre az ipari foszfátosítással kiépített rétegben vasfoszfátosításnál természetesen maga a vas(II), mangánfoszfátosításnál

a mangán(II), míg a legelterjedtebb cinkfoszfátosításnál a cink(II) a fő vegyületalkotó kation a konverziós rétegekben.

## 2. A trikationos cinkfoszfátosítás

Különösen a járműipari felhasználásoknál napjaink legelterjedtebb foszfátosító felületkezelése az ún. trikationos cinkfoszfátosítás, amelynek a finomkristályos konverziós réteg két fő alkotója a foszfofillit ( $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) és a hopeit ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Az eljárás „trikationos” elnevezése a kezelőoldat főbb összetevői között szereplő háromféle kationra ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) utal, amelyeket a cinkfoszfátosító oldatok e fémek vízdoldható sói formájában tartalmazzák. Herbáth és munkatársai [3] a közelmúltban mintegy 1,3 g/L Zn, 0,9 g/L Mn és 0,9 g/L Ni-tartalmú, *Gardobond 2600* márkanévű (BASF, Chemetall Ltd., Frankfurt am Main, Németország) trikationos cinkfoszfátosító vegyszeres oldattal kezelték acél- (CRS SAE 1008/1010), illetve kétféle alumíniumötvözet (a kovácsolható AlSi1MgMn, ill. AA6014 lemez) mintákat, mártó-eljárással, 53 °C-os foszfátosító oldatban 3 percig. A felületi kristályos konverziós rétegekről készült elektronmikroszkópos képeken jól megfigyelhető magának az alapfémnek a hatása (az 1. ábrán **A**, **B** = SAE 1008/1010) és az alkalmazott kétféle gyorsító adalék (**A** = nitrit; **B** = nitroguanidin) hatása is a kiépült rétegszerkezetre, ahol a pirossal keretezett részleteknél csak részlegesen vált lefedetté a hordozófém alapfelülete a 3 perces kezelési/mártási idő alatt.

A cinkfoszfátosított **A**, **B** acéllemezen jellemzően csak <1 µm foszfát-réteget mértek a foszfátosítás után gondosan leöblített (szobahőmérsékleten csapvízzel majd desztillált vízzel) és ezt követően megszáritott (120 °C, 10 min) mintadarabokon. E foszfát-rétegekben EDS pontelemzéssel közelítőleg a  $n(\text{Zn}) : n(\text{Mn}) : n(\text{Ni}) = 20 : 5 : 1$  molaránynak megfelelő mennyiségben mutatták ki a fémes összetevőket; míg XRD röntgen-fázisanalízissel az acéllemezen zömében (~95%) foszfofillitet detektáltak [3].



1. ábra. Acélötvözetek (**A**, **B** = SAE 1008/1010) mintalemezek felületén trikationos (*Gardobond 2600*) foszfátosító oldattal történő kezelés hatására kiépült cinkfoszfátos rétegek elektronmikroszkópos képe. Alkalmazott gyorsító adalékok: **A** = nitrit; **B** = nitroguanidin. (A szerzők [3] engedélyével)

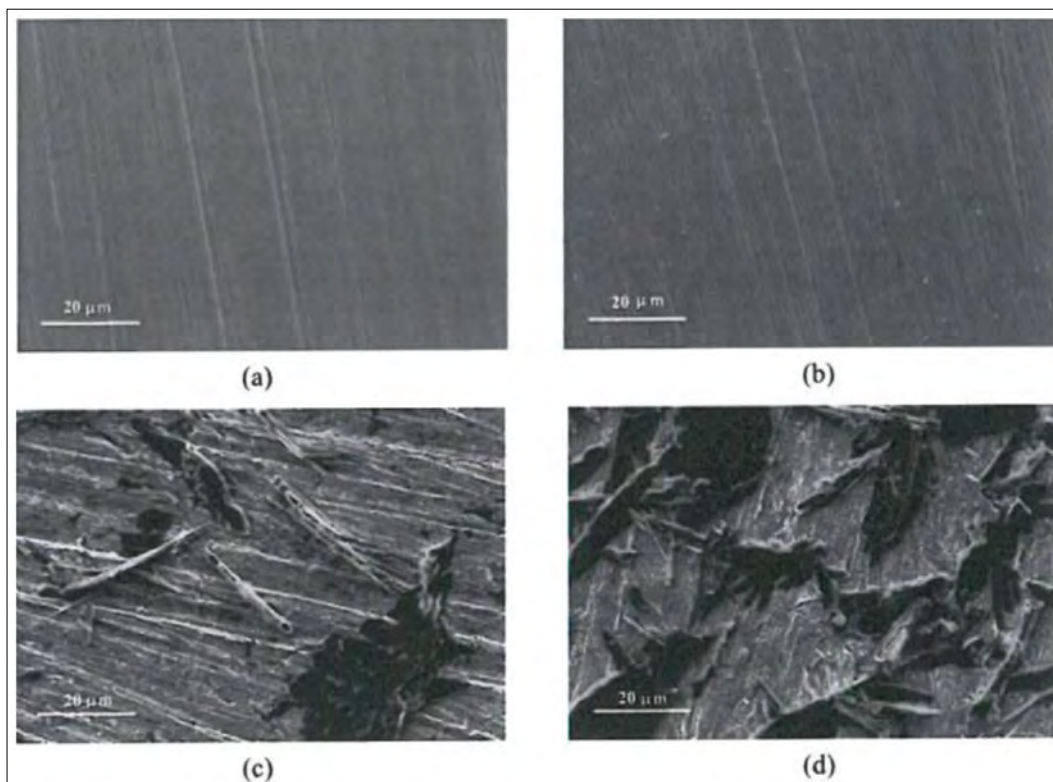
A trikationos cinkfoszfátózás széles körű elterjedésével párhuzamosan a  $\text{Ni}^{2+}$ - és  $\text{Mn}^{2+}$ -kationokat tartalmazó cinkfoszfátózó oldatokhoz kevert adalékként más kutatók még többféle egyéb anyagot is kipróbáltak, olyanokat, mint például a  $\text{Cu}^{2+}$ -,  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Mo}^{2+}$ -kationok vízoldható vegyületei, továbbá különféle nanoszemcsés adalékokat, mint nano- $\text{SiO}_2$ , nano- $\text{TiO}_2$ , nano- $\text{ZnO}$  és nano- $\text{CeO}_2$ , melyeknek a foszfátrétegek kiépülésére gyakorolt hatásáról acél hordozón al-Swaidani [4] közölt áttekintő, összefoglaló tanulmányt a közelmúltban. Az adalékok többnyire kedvező hatásmechanizmusainak (rétegleválás részfolyamatai és kinetikája) vizsgálata mellett al-Swaidani azonban még azt is kiemelte, hogy különösen az ipari felhasználók szempontjából, a hosszabb idejű környezeti igénybevételek melletti viselkedés tesztelése is nagyon fontos feladat egy-egy újítás gyakorlati bevezetéséhez.

Az idézett vizsgálati eredményekből [3, 4] látható, hogy a trikationos foszfátózással kiépülő konverziós rétegek, kis mennyiségben ugyan, de beépült nikkelt is tartalmaznak. Amennyiben a foszfátrétegnek kifejezetten nikkelfügetlennek kell lennie – hiszen pár éve a nikkelt felkerült az egészségre káros anyagok listájára [5] – akkor a vasalapú ötvözetek (acélok, öntöttvasak) esetén a vasfoszfátózás lehet egy lehetséges alternatív felületkezelő megoldás. Ennél viszont a növekvő igénybevételeknek (pl. jobb korróziógátlás) való megfelelés jelent kihívást és új kutatási feladatokat a tudósoknak, fejlesztőknek.

### 3. A hagyományos vasfoszfátózás

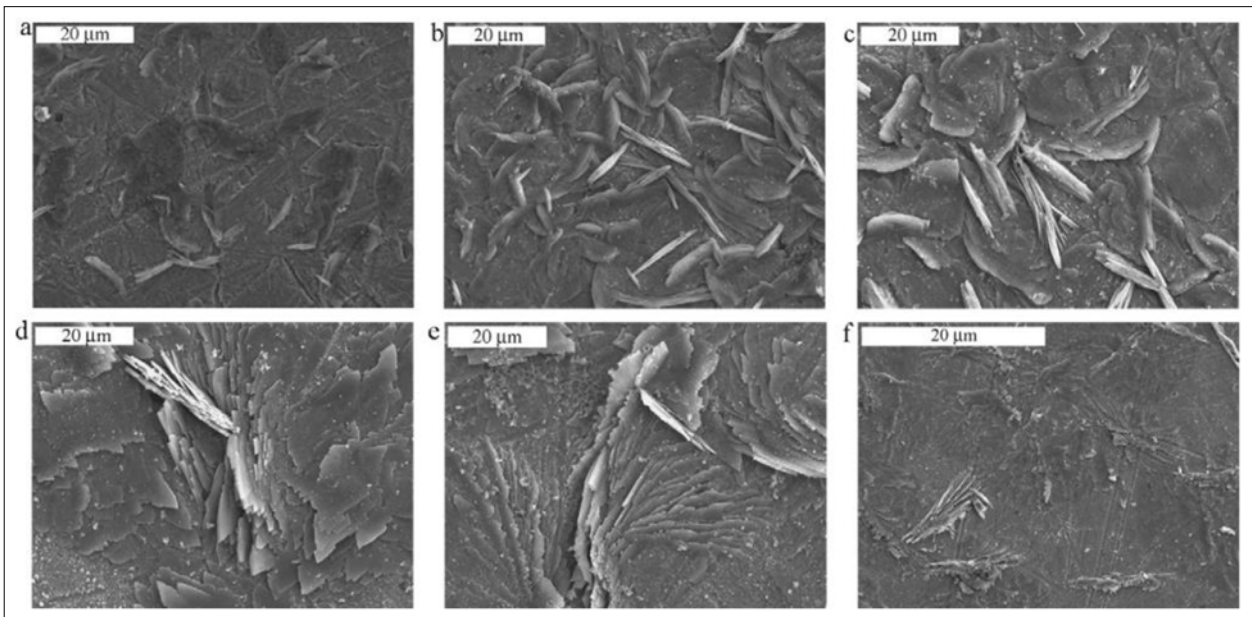
Acél- és öntöttvas termékek vasfoszfátózással történő felületkezelése a cink- vagy mangánfoszfátózásnál általában egyszerűbben és olcsóbban kivitelezhető, de az előbbieknél vékonyabb ( $<1 \mu\text{m}$ ) réteget és ezzel kapcsolatosan önmagában – vagyis az ún. pórustömítő jellegű utókezelés(ek) nélkül – valamivel gyengébb korrózió-ellenállóképességet tud csak biztosítani, viszont többnyire jó tapadást adó előkezelést jelent az elektroforetikus felhordással (például az ún. KTL mártófestéssel) megvalósított védőbevonat-kialakításához [6]. Az iparban napjainkban használatos vasfoszfátózó vegyszeres oldatok alapösszetevőit tekintve tipikus példa lehet Popić és szerzőtársai [7, 8] által használt vasfoszfátózó oldat, amely csak foszforsavat (0,92 g/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), nátrium-hidroxidot (0,34 g/L NaOH), felületaktív adalékot (0,125 g/L nonil-fenol-etoxilát) és nitrites (0-1,0 g/L  $\text{NaNO}_2$ ) gyorsítót tartalmazott. A vékony lapkás (helyenként tűs) kristályokat tartalmazó rétegben (XRD) röntgen-fázisanalízissel zömében  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  összetevőket sikerült azonosítani a kutatóknak [7, 8].

Popić és szerzőtársai [8] az általuk összeállított vasfoszfátózó oldatokba merített kis széntartalmú acél lemezmintáik felületén a mártási idő (5–15 min) függvényében kiépült kristályok alakjait is leírták: kezdetben lapkás, majd lemezes és tűs kristályokat azonosították a SEM-felvételeken (2., 3. ábra). Az idé-



**2. ábra.** Kis széntartalmú acéllemez (a), valamint 5 min (b), 10 min (c), és 15 min (d) mártási időtartamokig foszfátózott acélminták felületén kiépült vasfoszfátos rétegekről készült elektronmikroszkópos (SEM) felvételek [8]

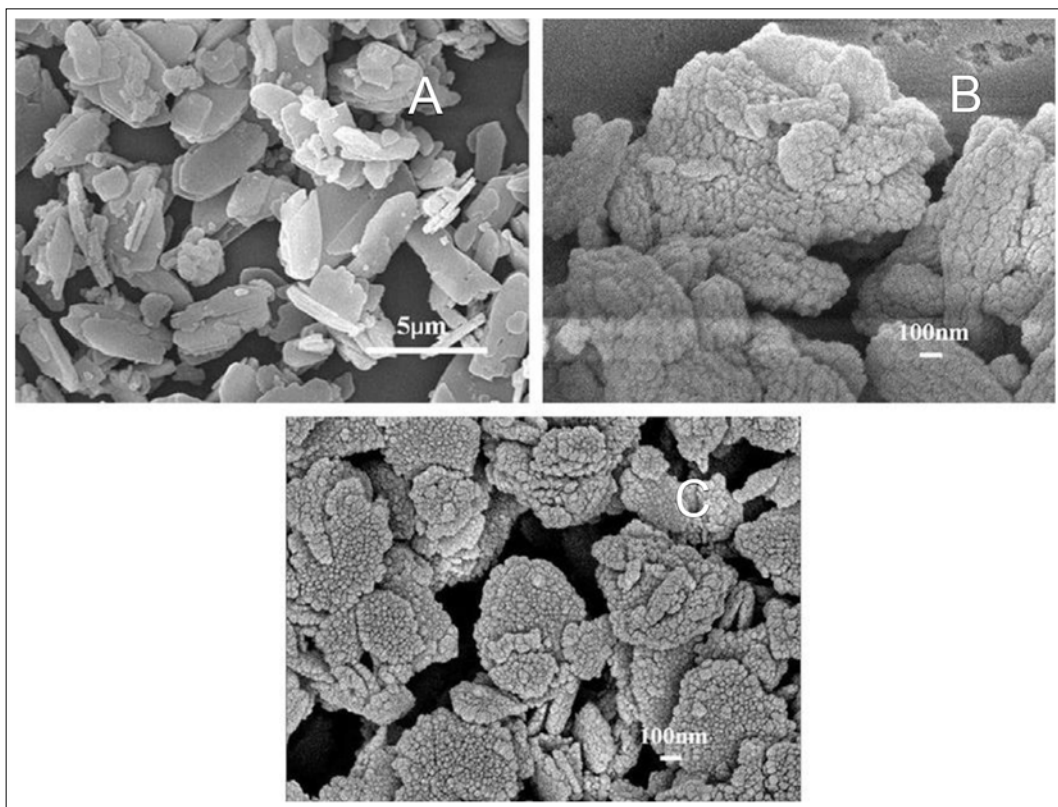




**3. ábra.** Nátrium-nitrit gyorsító adalékot (0,1 g/L  $\text{NaNO}_2$ ) is tartalmazó vasfoszfatózó oldatból különböző hőmérsékleten ((a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 50 °C, (d) 60 °C, (e,f) 70 °C) leválasztott rétegek elektronmikroszkópos (SEM) képe [7]

zett SEM-felvételek [8] alapján azt is érdemes megjegyezni, hogy a foszfátózásra megfelelően (mechanikai csiszolás, oldószeres zsirtalanítás, vizes öblítés) előkészített acéllemezek felületén csak percek után volt detektálható kristályok megjelenése az általuk beállított laboratóriumi körülmények között. A rétegképződési folyamat gyorsítása érdekében éppen ezért

már régóta adagolnak különféle ún. gyorsító adalékokat (az idézett példában  $\text{NaNO}_2$ -ot), továbbá a felületi heterogén nukleációs folyamat aktiválása érdekében egyéb, úgynevezett aktiváló szereket – vizes oldatban vagy vizes szuszpenzióban – az acéldaraboknak közvetlenül a foszfatózó oldatba merítése előtt. Emellett természetesen a hőmérsékletnek (pl. a 3. ábra) is



**4. ábra.** Oldatfázisú szintézissel előállított víztartalmú vas-foszfátok elektronmikroszkópos (SEM) felvételeken: A –  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , vivianit; B –  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; és C –  $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [9]

jelentős hatása van a felületi konverziós reakciókra; továbbá a mártással történő foszfátózáson kívül napjainkban a szórófoszfátózást is elterjedten használják, utóbbinál a levegő oxigéntartalma közvetlenebbül lehet hatással a kialakuló réteg összetételére, oxid- és kötöttvíz-tartalmára. Nyilvánvalóan a viszonylag híg vizes oldatokkal történő foszfátózás során a különféle víztartalmú vasfoszfát vegyületek kiválását egyébként sem lehet kizárni, és ennek nagyobb jelentősége olyan felületkezelő soroknál lehet, ahol a vizes oldatos foszfátózás után folytatódásként következik a szintén vizes oldatos elektroforetikus (pl. KTL) festés művelete.

Víztartalmú vas-foszfátokat ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , vivianit;  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; és  $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) homogén oldatfázisú szintézissel – vagyis nem a fentebb tárgyalt felületi konverziós heterogén reakciókkal – állítottak elő Chen és szerzőtársai [9], amelyekről készített elektronmikroszkópos (SEM) képeken a lapkás kristályos vivianit (A – SEM-kép) melletti felvételeken (B, C – SEM-képek) sokkal finomabb (kváziamorf, röntgenamorf) precipitátumok is megfigyelhetők (4. ábra).

A 4. ábrán szemléltetett finomabb struktúrájú/ szemcsézetű vasfoszfát precipitátumok az ipari vasfoszfátózás során is képződhetnek ugyanúgy, ahogy cinkfoszfátózásnál tapasztalták Jiang és szerzőtársai [10] a foszfátózás kezdetén, pár másodperces mártási idők után. Ezek a strukturális jellemzők pedig nyilvánvalóan befolyással bírnak a vasfoszfátózott termékek számos felületi tulajdonságára (borítottság, fajlagos felület, adhézióképesség stb.) is.

A felületi tulajdonságok javításának egyik kézenfekvő módja a vasfoszfátózó oldatok összetételének (és szükséges technológiai paramétereinek) módosítá-

sa olyan módon, hogy a rétegekiépülés sebességének (az ún. gyorsítókkal történő) növelése mellett a foszfát-réteg kevésbé pórusos és/vagy kedvezőbb szerkezetű legyen. Ilyen irányú kutatásaink eddigi eredményeiről az alábbiakban számolunk be.

#### 4. Vasfoszfátózás kísérleti fejlesztése molibdátos adalékkal

A vasfoszfátózási kísérletekhez kétféle vasalapú hordozót választottunk ki, egyrészt kis széntartalmú (~0,08–0,15 tömeg%) ötvözetlen és hidegen hengerelt acéllemez darabokat (ún. Q-Panel, szabványos minőségük: SAE1008/1010), és ~3,3% széntartalmú lemezgrafitos öntöttvas lapokat (szabványos minőségük: EN GJL 250).

A foszfátózáshoz összeállított oldatok alapadata (koncentráció) az alábbi komponenseket tartalmazta:

- 33,5% sóatlanított víz,
- 40,0% foszforsav, 75%-os,
- 14,5% nátrium-hidroxid, 50%-os,
- 1% hexametilén-tetramin,
- 6% nátrium-kumén-szulfonát, 40%-os,
- 5% Dexsurf10.

Ebből a foszforsavas koncentrátumból hígítással és kétféle adalék ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  és/vagy  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) hozzáadásával készültek el a szórófoszfátózáshoz a megfelelően előkészített acél-, illetve öntöttvas minták felületére felvitt vasfoszfátózó oldatok, melyek a koncentrátumból literenként 30 g mennyiséget tartalmaztak. A híg oldatokhoz részben a molibdát-adalékot ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 1,5 g/L koncentrációban, illetve a nitrátos sóadalékot ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) adtunk változó koncentrációban (1. táblázat).

1. táblázat. A kísérleti vasfoszfátózó oldatok összetétele

Azonosító	Koncentráció (g/L)	Molibdát-adalék (g/L)	Nitrátadalék (mg/L)	Megjegyzés
3/9 Q-P	30	–	10	Q-Panel, acél mintalemez
10/10 Q-P	30	–	20	Q-Panel, acél mintalemez
16/6 Q-P	30	–	150	Q-Panel, acél mintalemez
41/0 Q-P	30	1,5	10	Q-Panel, acél mintalemez
24/5 Q-P	30	1,5	150	Q-Panel, acél mintalemez
32/7 Q-P	30	1,5	–	Q-Panel, acél mintalemez
17 ÖV	30	1,5	–	lemezgrafitos öntöttvas lemez

2. táblázat. A vasalapú hordozók kémiai elemi összetétele

Azonosító	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mo
	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)	%(m/m)
SAE acél 1008/1010	0,15	0,31	1,59	0,10	0,00	0,02	0,05	0,05	0,001
EN GJL 250 öntöttvas	3,30	2,04	0,80	0,02	0,04	0,03	0,04	n.a.	n.a.

#### 4.1. A felületkezelésre kerülő kétféle vasalapú ötvözet főbb jellemzői

A vasfoszfátózás jelenlegi gyakorlatában a szénacélból és/vagy öntöttvasból készült vasalapú ötvözetek felhasználása a legjellemzőbb, különösen a járműipari felhasználók körében. Ezért a laboratóriumi vizsgálatainkhoz is a fentebb már említett acélminőségű lemezmintát (Q-Panel) és egy lemezgrafitos öntöttvas mintát/hordozót választottunk ki.

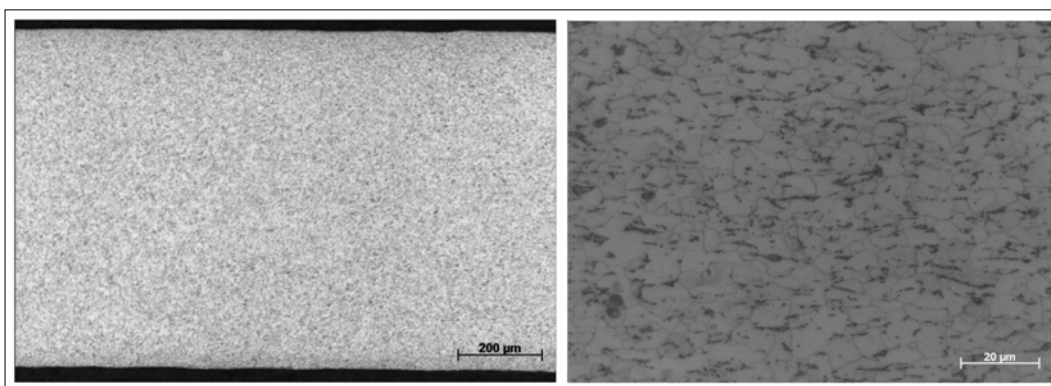
A kétféle vasalapú hordozó szövetszerkezete – elsődlegesen a széntartalmuk következtében – jelentősen eltérő, ami az 5. és 6. ábrán bemutatott, nagy nagyítás mellett készített optikai, illetve elektronmikroszkópos felvételeken jól látható.

E kétféle vasalapú ötvözet gépi megmunkált, pl. marózott, forgácsolt vagy köszörült, csiszolt felületeinek feltapadt (pl. emulziós, zsíros-olajos, poros) vagy rajtuk keletkezett (pl. oxidos) szennyeződések-től mentes, ún. aktív fémes felületállapotainak fizikai és kémiai jellemzését tekintve, elsődlegesen e kétféle vasötvözet mikrokristályos szövetének eltéréseit kell kiemelni. Nevezetesen, a hidegen hengerelt SAE 1008/1010 minőségű acél, melyben a ~0,08–0,15 % (m/m) mennyiségű széntartalom zömében a ferrites fázisban többé-kevésbé homogén eloszlásban, ún. szilárdoldatban van, míg a maradék többi szénötvö-

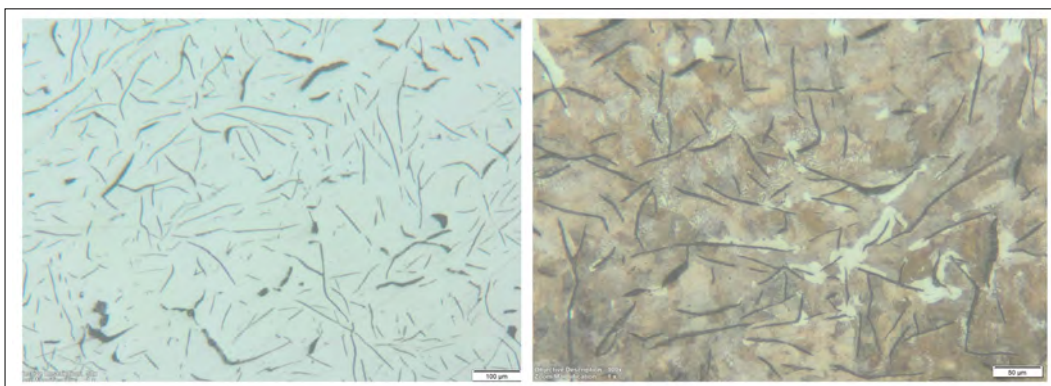
zótartalom pedig az eutektoidos szövetelemben, a perlitben és/vagy külön vaskarbid ( $\text{Fe}_3\text{C}$ , cementit) vegyületfázisban kötött állapotban van.

Ugyanakkor az EN GJL 250 minőségű vasötvözet nagyságrenddel nagyobb széntartalma, az ilyen típusú öntöttvasban zömében külön fázisban, mégpedig esetünkben lemezes szerkezetű szén (grafit szénmódosulat) formájában található viszonylag egyenletes és sajátos térbeli eloszlásban (6. ábra).

Ezek a kémiai, elemi összetételi és szövetszerkezeti különbségek a megfelelően előkészített, azaz gondosan letisztított és esetleg még aktiváló előkezelést kapott, aktív fémes felületállapotú, foszfátózásra kerülő minták kezdeti reakcióképességét és induló konverziós reakciósebességét egyaránt befolyásolhatják. Ebben a tekintetben érdemes figyelembe venni azt, hogy az öntöttvas kétféle anyagból álló (vasalapú fémes mátrix és lemezes grafit) heterogén szövetű felülete (6. ábra) elektrokémiai szempontból másképpen reagálhat a foszfátózó oldattal, mint a sokkal homogénebb szövetű ferrites acél felülete (5. ábra). Mivel a vasfoszfátózó oldatok enyhén savas pH-jú vegyszeres vizes oldatok, általánosan elfogadott, hogy a foszfát-réteg kiépülése a vas savas, jelen esetben a szabad foszforsavas, pácolásával rokon felületi reakciókkal indul. A protonok ( $\text{H}^+$ ) redukciójának folyamata ( $\text{H}^+$  +



5. ábra. A kis széntartalmú (SAE 1008/1010) acéllemez keresztmetszeti csiszolatának optikai mikroszkópos (OM) szövetképe kétféle nagyításban



6. ábra. A lemezgrafitos EN GJL 250 vasöntvény keresztmetszeti csiszolatáról színes maratással készült OM szövetképe kétféle nagyításban



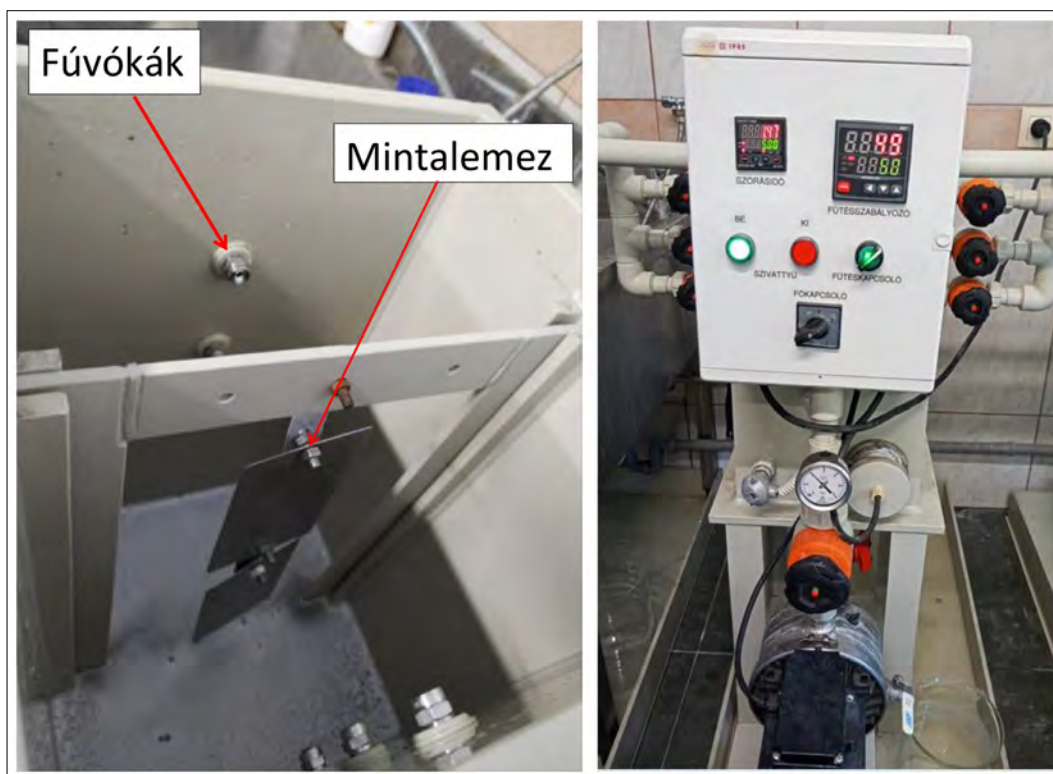
$e^- \rightarrow H_{ads}$ ) eredményeként a szilárd vasötvözet felületén adszorbeálódott hidrogénnek ( $H_{ads}$ ) molekuláris hidrogéngáz ( $H_{2(g)}$ ) formájában történő deszorpciója önmagában is összetett folyamat, amelyet a konverziós felületi kémiai reakciókban a vele egyidejűleg átalakuló heterogén fémes felület pillanatnyi összetétele és fizikai-kémiai felületállapota is befolyásol.

Felmerülhet a kérdés, hogy mindehhez az öntöttvas grafittartalma milyen módon és – kinetikai szempontból is tekintve – milyen mértékben járul hozzá. A tiszta szén (grafit) elektrokémiai viselkedését vizes savas oldatokban már többen tanulmányozták, például [11, 12], míg Miyata és szerzőtársai [13] a gömbgrafitos öntöttvasokból készített elektródokon is vizsgálták a katódos hidrogénleválás kinetikáját kénsavas – nátrium-szulfátos (pH = 1, 2, 3) és oldott oxigént nem tartalmazó vizes elektrolitoldatokban. Despic és szerzőtársai [12] összegző megállapítása szerint a pirolitikus grafit elektródanyagként a közepes katalitikus aktivitású anyagok közé sorolható, lévén a hidrogénleválás általuk mért  $i_{OH}$  csereáramsűrűsége  $\sim 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> nagyságrendűnek adódott. Egyébként a vas anódos oldódására vonatkozóan az irodalomban közölt  $i_{0Fe}$  csereáramsűrűség-értékek (különböző sós-savas elektrolitoldatokra vonatkozóan) is a  $\sim 10^{-6}$ – $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> értéktartományba esnek [14]. Így ezen az alapon, Miyata és szerzőtársainak [13] az egyik összegző megállapítása, miszerint „nem találtak különbséget a hidrogénleválás reakció mechanizmusában tiszta vason, illetve gömbgrafitos öntöttvason”, elvben el-

fogadhatónak látszik. Ugyanakkor a vasfoszfátózás valós körülményei közötti, kezdeti felületi reakciók kinetikáját mégis érdemesnek látjuk a jövőben a vasfoszfátózó vegyszeres oldatokkal és alkalmasan kiválasztott elektrokémiai módszerekkel tovább vizsgálni, hiszen valós körülmények között a foszfátózó oldatok mindig intenzív érintkezésben vannak a levegővel. Az oldott oxigén hatása a felületi kémiai reakciókra pedig egyáltalán nem elhanyagolható. Emellett természetesen még az is egy további és alapvetően fontos követelmény lenne, hogy e kétféle vasalapú ötvözet hordozó/minták/ kiindulási felületi fizikai-mechanikai és geometriai jellemzőit is (maradófeszültség, érdesség, hullámosság), a felületi megmunkálások (előkészítés) gondos technikai kivitelezésével közel azonos állapotra lehessen hozni a vasfoszfátózás műveletének laboratóriumi vizsgálata előtt.

#### 4.2. A vasfoszfátózás folyamatparamétereinek beállítása és a rétegképzés kivitelezése

A koncentrált foszfátózószerből 30 g-ot mértünk be literenként a sóalanított vízhez. A hígított foszfátózó oldathoz molibdát-dihidrátot és/vagy magnézium-nitrát-hexahidrátot adagoltunk, az 1. táblázat szerinti arányokban. A foszfátózó oldatból 15 litert készítettünk, és 30 literes hőfokszabályzóval ellátott, szóró kísérleti berendezést (7. ábra) használtunk. A technológiai idő minden beállításnál 3 perc volt, a szórónyomás pedig 1,5 bar. A foszfátózó oldat pH-beállítása Dexadd60, 20,6%-os nátrium-hidroxid-oldattal történt.



7. ábra. A laboratóriumi szórófoszfátózó berendezés fényképe

A foszfátot szóró csapvizet öblítés követett, amelynek a pH-ja 7,24, vezetőképessége 558  $\mu\text{S}/\text{cm}$  volt. A csapvizet öblítést sóalanított vizet öblítés követett, amelynek a pH-ját 4,8-nak, vezetőképességét pedig 2,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ -nek mértük.

A leöblített mintalemezeket 10 percig szárítószekrényben szárítottuk 110 °C-on.

### 3. táblázat. A foszfátot utáni műveletek paraméterei

Csapvizet öblítő	
pH	7,24
Vezetőképesség ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	558
Sóalanított vizet öblítő	
pH	6,8
Vezetőképesség ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	2,1
Szárítószekrény	
Hőfok (°C)	110
Szárítási idő (min)	10

A pH és vezetőképesség mérése WTW pH/Cond 340i műszerrel történt. A foszfátot oldat koncentrációját pontszámokban adjuk meg, és sav pontszámok

nevezzük. Az összes sav pontszám meghatározásához 10 ml foszfátot oldatot hígítottunk 50 ml-re és 0,1 mólos nátrium-hidroxid-oldattal titráltuk 1%-os fenolftalein indikátor mellett, szintelen-lila színátcsapásig. A fogyott 0,1 mólos nátrium-hidroxid mérőoldat millilitereinek száma adja az összes sav pontszámot. A szórófoszfátot kísérleteket a 4. táblázat szerinti paraméterbeállítások mellett végeztük el.

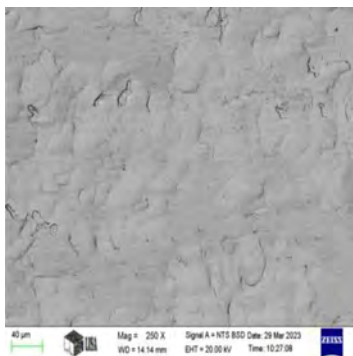
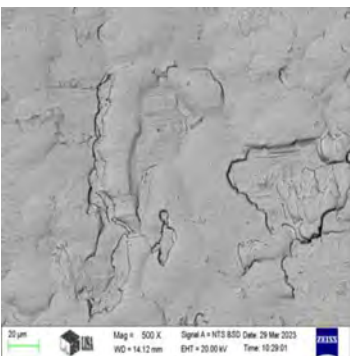
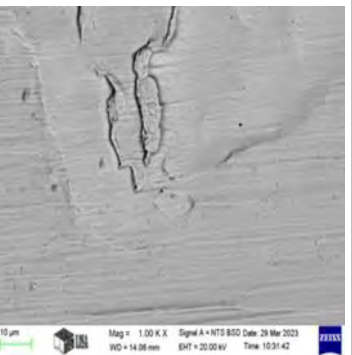
### 4.3. Szórófoszfátot készített acéllemez minták vizsgálatai

A 1,5 g/l nátrium-molibdát-dihidrát gyorsítót tartalmazó, 30 g/l koncentrációjú foszfátoldattal kezelt acél és öntöttvas mintalemez felületéről elektronmikroszkópos (SEM) felvételek háromféle (250 $\times$ , 500 $\times$ , 1000 $\times$ ) nagyításban készültek (5. táblázat), mely SEM-képek felületeiről EDS elemanalízist is végeztünk. A körülbelül 1  $\mu\text{m}$  mélységű EDS vizsgálat eredménye szerint a nátrium-molibdát-dihidrát-adalék a leválási folyamatban, nemcsak mint oxidálószer vesz részt, hanem mint rétegalkotó megjelenik a foszfát rétegben is.

### 4. táblázat. A különböző azonosítóval ellátott mintalemezeknél alkalmazott foszfátot oldat paraméterei

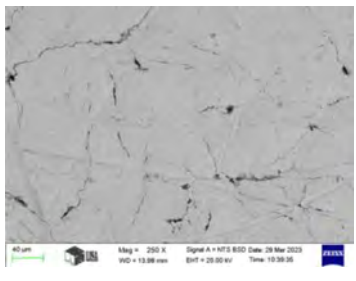
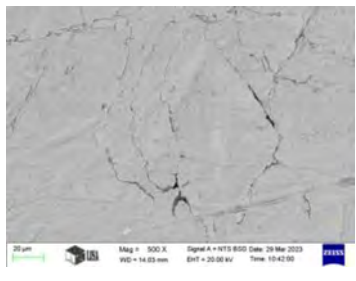
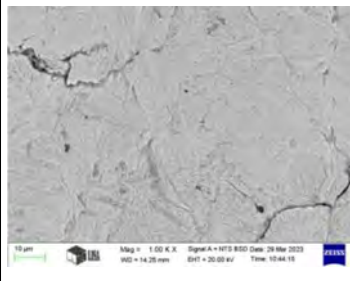
Azonosító	Összes sav pontszám	Vezetőképesség (mS/cm)	pH	Megjegyzés
3/9 Q-P	7,8	5,50	4,76	sóalanított vizet hígítású foszfátot oldat
10/10 Q-P	7,8	5,53	4,77	sóalanított vizet hígítású foszfátot oldat
16/6 Q-P	7,8	6,03	4,77	sóalanított vizet hígítású foszfátot oldat
41/0 Q-P	7,9	6,07	5,05	sóalanított vizet hígítású foszfátot oldat
24/5 Q-P	7,9	6,62	5,00	sóalanított vizet hígítású foszfátot oldat
32/7 Q-P	7,9	5,44	4,99	sóalanított vizet hígítású foszfátot oldat
17 ÖV	9,4	6,95	4,78	csapvízzel hígított foszfátot oldat

### 5. táblázat. Foszfátot acéllemez minták elektronmikroszkópos (SEM) képe, különböző nagyításban és a területi EDS elemösszetételi értékek

Nagyítás	250 $\times$	500 $\times$	1000 $\times$
SEM-képek			
EDS P	0,87%	0,97%	1,26%
EDS Mo	2,58%	2,57%	3,23%
EDS Mn	0,90%	0,96%	0,79%
EDS Fe	95,7%	95,5%	94,7%



**6. táblázat.** Foszfátózott öntöttvas minták elektronmikroszkópos (SEM) képe különböző nagyításban, és a területi EDS elemösszetételei értékek tömegszázalékban

Nagyítás	250×	500×	1000×
SEM-képek			
EDS P	1,65%	<b>1,91%</b>	1,62%
EDS Mo	3,45	<b>4,97</b>	4,16
EDS S	0,29	0,00	0,27
EDS Si	2,63	2,63	3,14
EDS Mn	1,32	1,32	1,30
EDS Fe	90,7	89,2	89,5

Az 5. táblázatban szereplő tömegszázalékos értékek közül a foszfor (0,97%) és molibdén (2,57%) tömegszázalékos értékeit összevetve, a felületi réteg foszfor/molibdén  $n(\text{P})/n(\text{Mo}) = n$  molaránya 3,1 : 2,7 értékűnek adódott az alábbi adatokkal számolva:

$$n(\text{P}) = 0,97 \text{ g}/31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,031 \text{ mol};$$

$$n(\text{Mo}) = 2,57 \text{ g}/96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,027 \text{ mol}.$$

Látható, hogy a molibdénadalékos foszfátózás olyan konverziós réteget eredményezett, amelyben a foszfátvegyületek mellett jelentős a molibdéntartalmú vegyületek aránya (3,1:2,7).

A 6. táblázatban látható adatok szerint az öntvény mintalemez esetén is közel azonos molarányban épültek be a konverziós rétegbe a molibdénvegyületek, hasonlóan az acél mintalemezek foszfátózott rétegeihez. Ez utóbbi esetben a számított molarány:  $n(\text{P})/n(\text{Mo}) = 6,2:5,2$  (3,1:2,6), az alábbi adatokkal számolva:

$$n(\text{P}) = 1,91 \text{ g}/31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,062 \text{ mol};$$

$$n(\text{Mo}) = 4,97 \text{ g}/96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,052 \text{ mol}.$$

#### 4.3.1. Foszfátréteg rétegtömegének mérései

A 8. ábrán látható fényképeken szabad szemmel legfeljebb a felületi elszíneződésből lehet következtetni a foszfátréteg kiépülésére. Lévén ezek a felületi rétegek rendkívül vékonyak, a gyakorlatban nem is törekednek a tényleges vastagságuk meghatározására, hanem az ún. rétegtömegadatokkal jellemzik a felületegységre számított foszfáttömeget.

A foszfátózott mintalemezeken a foszfátréteg rétegtömegének meghatározását kémiai szelektív leoldással végeztük 74 g/l koncentrációjú krómsavoldatban, 15 percig 75 °C-on. A foszfátréteg rétegtömegének mért eredményeit a 7. táblázat tartalmazza.

**7. táblázat.** Az acéllemez mintákra és az öntöttvasra leválasztott foszfátrétegek fajlagos tömege

Azonosító	Foszfátréteg rétegtömeg (g/m <sup>2</sup> )
3/9 Q-P	0,14
10/10 Q-P	0,21
16/6 Q-P	0,13
41/0 Q-P	0,62
24/5 Q-P	0,44
32/7 Q-P	0,61
17 ÖV	1,88

A 7. táblázatból jól láthatóan, az első három (3/9, 10/10, 16/6) foszfátózott acél mintalemezen mért rétegtömegértékek mintegy háromszor kisebbek, mint az alattuk feltüntetett további három acéllemez min-



**8. ábra.** 1,5 g/L molibdénadalékos foszfátózó oldattal készített mintalemezek; balra Q-panel, jobbra öntöttvas mintalemez

tánál, mely utóbbiak mindegyike molibdátadalékot is tartalmazott (1. táblázat). Ugyanakkor az öntöttvas darabon (17 ÖV) mért rétegtömeg ez utóbbiakhoz képest is szembetűnően nagyobb értéke már nem magyarázható meg önmagában a molibdátadalékolás hatásával, hanem ennél a mintánál meghatározó szerepe lehetett annak, hogy a felületét közvetlenül a foszfátosítás előtt munkálták le, és a felületi érdessége is jóval nagyobb volt ( $R_a = 1,5\text{--}5,9\ \mu\text{m}$ , illetve  $R_z = 9,0\text{--}30,8\ \mu\text{m}$ ), mint a külföldről vásárolt acél standard Q-panel mintalemezéke ( $R_a = 0,7\ \mu\text{m}$ , illetve  $R_z = 4,2\ \mu\text{m}$ ).

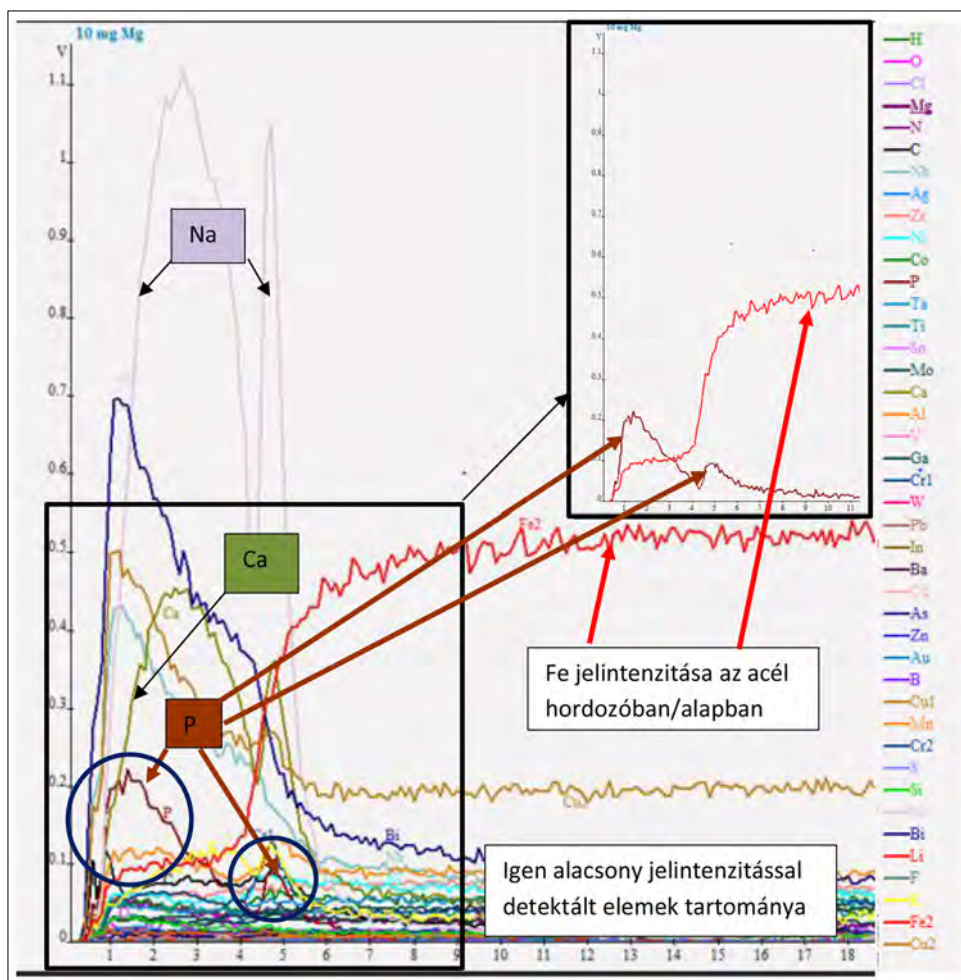
#### 4.3.2. Spektrometriás GD-OES mélységprofil-elemzések

A GD-OES mélységprofil-elemzés egyik nagy előnye, hogy még az ilyen csekély rétegtömegű foszfátrétegek elemi összetevőinek eloszlását is követni lehet a réteg külső felületétől befelé haladva, argonplazmával leporlasztva a mintákat. A nitrátos gyorsító ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) adalékot is csak kis

koncentrációban (10 mg/L) és molibdátos adalékot egyáltalán nem tartalmazó mintáról (3/9 Q-P) készült GD-OES profilelemzés (9. ábra) regisztrátumán külön kiemeltük a P és a Fe jelintenzitásainak lefutását.

A 9. ábrán a nagy érzékenységgel detektálható elemek (pl. Na, Ca) mélységprofiljainak lefutása mellett a vas ( $\text{Fe}^{2+}$ ) görbelefutása is nagyon jól jelzi a kiépült rétegvastagság tartományát (kb. 5,5 s porlasztási időig), a foszfátrétegben közel állandó 0,1 V jelintenzitással, majd a porlasztással az acél hordozóba érve a vas jelintenzitása 0,5 V értéken állandósul (~7 s porlasztási időnél), jelezve, hogy az argonion-porlasztás már a hordozó anyagából mélyíti az elemzőfolt kráterét.

Még azt is érdemes megemlíteni, hogy az ugyancsak gyenge jelintenzitással detektálható foszfor (P) profiljának a foszfátréteg kiépülésének kezdetén (azaz a ~5,5–4,5 s porlasztási időtartományban láthatóan), maximuma van, amelyet később (azaz ~4,5–1 s porlasztási időtartományban láthatóan) egy jóval nagyobb maximum követ, a rétegiépülés folytatódása



9. ábra. Molibdátos adalékot nem tartalmazó foszfátos réteg (3/9 Q-P) GD-OES spektruma a gyenge jelintenzitások (<1,1 V) tartományában. A vízszintes tengelyen a porlasztási idővel (s egységben megadva) arányosan a felülettől befelé haladva mélyül az elemzőfolt krátere az argonplazma-roncsolásos/ablációs/ mérés közben

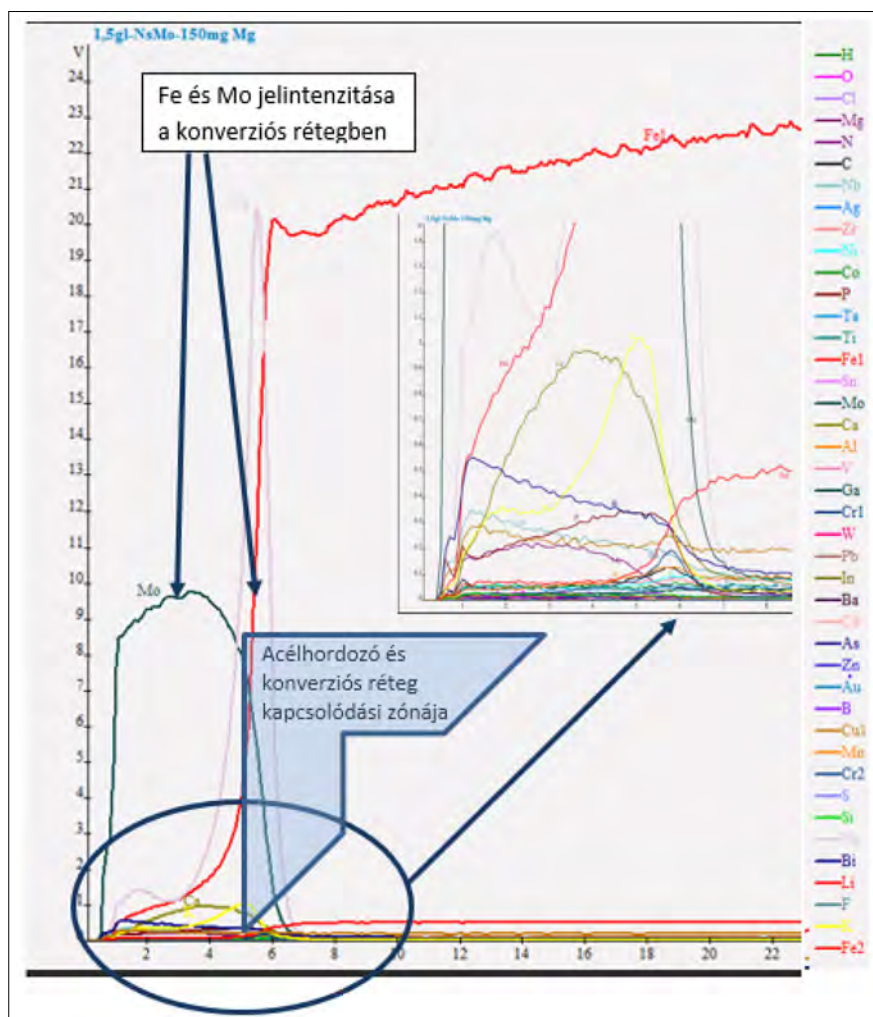
során. Feltételezhető, hogy kezdetben az enyhén savas foszfátozó oldat felületi vasbeoldó (savas maratás) hatására helyenként kezd leválni (precipitálódni) a vas(II)-foszfátos csapadékfilm, majd később már erőteljesebben érvényre jut a nitrátos gyorsító adalék hatása is, és ezzel egyre jobban borítottá válik a felület. Emellett szórófoszfátozásnál különösen erőteljes hatása kell, hogy legyen a felületre folyamatosan és jól átlevégőzött állapotban rápermetezett foszfátozó oldat oldott  $O_2$ -tartalmának is. Ennek oxidáló hatására a kiépülő és még nem kristályos vékony (amorf-szerű laza) csapadékfilmben egyre nagyobb arányban képződhet a vas(III)-foszfát-hidrát vegyületfázis is, amely a kifelé vastagodó rétegben egyre nagyobb P/Fe jelintenzitást eredményezett a GD OES spektrumban (9. ábra).

Nagyobb nitrátos gyorsító-adalékkal és molibdátos adalékot is tartalmazó vasfoszfátozó kísérletek közül kiemelve a 24/5 Q-P vasfoszfátozás esetét, a GD-OES regisztrátumon (10. ábra) azonnal szembe-tűnő, hogy a molibdén (Mo) a foszfátos-molibdátos

réteg teljes vastagságában (azaz a ~6,5–0,5 s közötti porlasztási időtartományban) nagy és közel állandó jelintenzitással volt detektálható, jelezve, hogy az oldhatatlan foszfátokkal egyidejűleg oldhatatlan molibdátos precipitátum is leválik a felületi reakciók eredményeképpen.

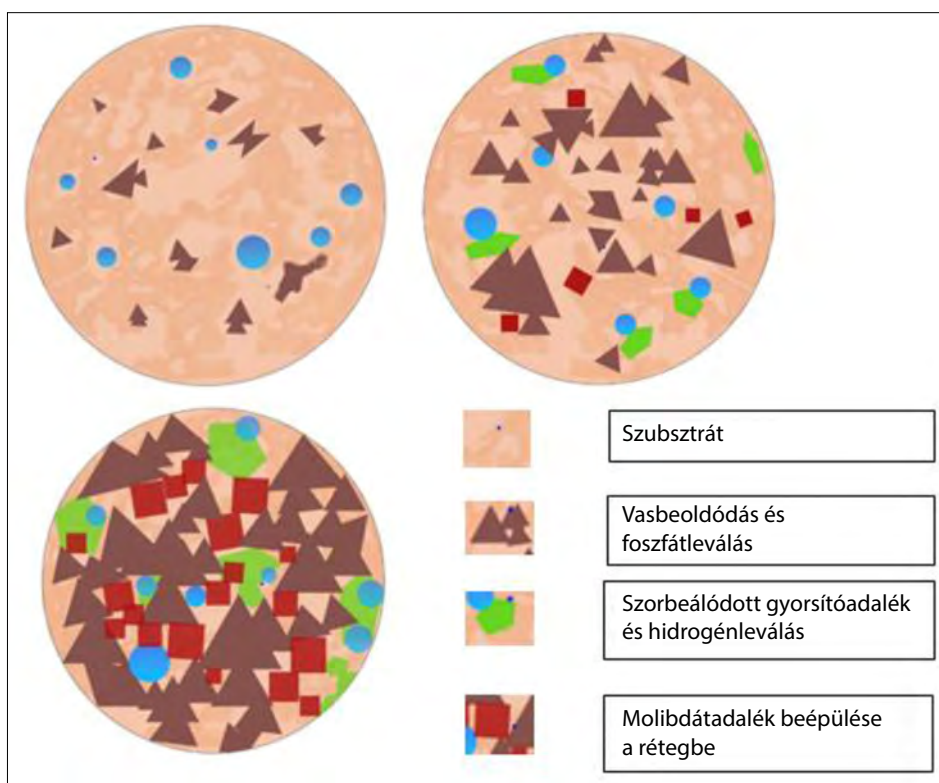
Ilyen növelt nitrátos gyorsító-adalék esetén a foszfor (P) jelintenzitása már a rétegeképződés kezdetén (azaz a ~6 s porlasztási időnél érzékelhető görbeszakaszon) meredeken változik, és némileg csökkenő intenzitással volt detektálható a rétegben kifelé haladva (max. ~0,35 V-ról 0,15 V-ra).

A vizes oldatos kezelések többi összetevőjét tekintve a magnézium-nitrátos gyorsító adalékból a Mg, a foszfátozó oldat nátriumtartalmából adódóan a Na és feltehetően az alkalmazott technológiai vizes műveletekből (pl. csapvizet bekeverés és/vagy vizes öblítések) egyéb kationok (Ca, K) is beépülnek kis mennyiségben a foszfátos-molibdátos rétegbe. Vizes oldatos precipitációs szintézissel előállított amorf  $FePO_4$ -vegyületbe a  $Li^+$ ,  $K^+$  és  $Na^+$ -kationok be-



10. ábra. Molibdátadalékos és nagyobb koncentrációban Mg-nitrátos gyorsítót is tartalmazó foszfátozó oldattal (24/5 Q-P) leválasztott foszfátos-molibdátos réteg GD-OES spektruma. A detektált elemek jelintenzitásai a porlasztási idő függvényében





II. ábra. A vasfoszfát-molibdát-réteg kiépülésének szemléltetése vázlatosan

épülését Mathew és munkatársai [15] energiatároló elektrokémiai cellák fejlesztése céljából vizsgálták, és igazolták e háromféle, általuk tanulmányozott alkálifém-kation beépülési viselkedését. A vasfoszfátos műveletei során a vas és a kezelő vagy öblítő vizes oldatokkal érintkező vas (acél) felületi konverziós reakciói nyilvánvalóan hasonló mechanizmus szerint képezhetnek összetett alkáli-, illetve alkáliföldfém-vas-foszfátokat is a vasfoszfát felületi rétegeiben. Az általunk laboratóriumi körülmények között leválasztott foszfát-molibdát-rétegekben az alkálifém- és alkáliföldfém-kationok (Na, K, Mg, Ca) jelenlétét a nagy érzékenységű GD OES spektrometriás mérésekkel (9, 10. ábra) egyértelműen ki tudtuk mutatni.

A 1,5 g/L koncentrációban adalékolt molibdát jelenléte a vasfoszfátos rétegeképződés folyamatában jelentős változást okozott a rétegeképződés során, abban a tekintetben, hogy a GD OES spektrumok (10. ábra) által egyértelműen igazoltan, a molibdén már a felületi reakciók beindulásától a leváló foszfátos vegyület-réteg egyik összetevő alkotója lett. Vasbeton szerkezetek korrózióvédelmének javítása céljából Verbrungen és munkatársai [16] foszfát-molibdátos vékonyrétegekkel felületmódosított acélbetét mintáikat hasonló célból és többféle felületanalitikai módszerrel vizsgálták, hogy feltérképezzék a legvalószínűbb felületi reakciók mechanizmusát. A levált vegyületek pontos sztöchiometriai összetételét ugyan egyelőre nem tudták egyértelműen meghatározni, de a rétegleválás időbeli előrehaladásának folyamatát a foszfát-molibdátos

kezelőoldatok esetében az idézett szerzők is lényegében ugyanazokkal a reakciólépésekkel írták le, mint amilyeneket a hagyományos foszfátosításra vonatkozóan tekintünk érvényesnek (II. ábra).

1. A gondosan megtisztított és aktív fémes felületűnek tekinthető acéllemezeknek a nedvesítését elősegítő felületaktív adalékoknak köszönhetően a vas (kezdetben csak egyes felületi pontokban) redukálni lesz képes az enyhén foszforsavas (foszfátosító) kezelőoldat oxónium-ionjait (pácolási reakció az ehhez kedvező, ún. katódos helyeken), miáltal párhuzamosan a beoldódó vas(II)-ionok oldhatatlan foszfátos csapadékszigeteket, például vas(II)-foszfát-hidrátokat képeznek a felület egyes részein (nukleáció az ehhez kedvező, ún. anódos helyeken).
2. A redukált atomos, illetve molekuláris és az acélfelületen szorbeálódott hidrogénnek ( $H_{(ads)}$ , illetve  $H_{2(ads)}$ ) a felületről történő eltávolítását (deszorpció és egyben depolarizációs folyamat is) az oxidálószer-adalékok (pl. klorát, nitrát, molibdát, stb.) elő tudják segíteni vízmolekulákká alakítás, mint például a nitrát-anionok a  $2H_{(ads)} + NO_3^-(aq) \rightarrow NO_2^-(aq) + H_2O_{(aq)}$  redox-folyamat által.
3. A csapadékkiválási folyamatok (precipitáció) előrehaladtával és az összetettebb, többkomponensű, például foszfátos-molibdátos-hidrátos vegyület-réteg-kiépülés által egyre növekszik az acélfelület borítottsága, és ebbe a laza, póru-

sos, gélyszerű rétegbe még a kezelőoldat egyéb kationjai (ha vannak, pl. kalcium, magnézium, mangán, nátrium, kálium stb.) is képesek beépülni.

## 5. Összefoglalás

A foszforsav tartalmú, ún. foszfátozó felületkezelő vegyszeres oldatok fejlődéstörténetében fontos állomás volt a ma is elterjedten alkalmazott cinkfoszfátozó oldatok (ún. cinkfoszfátozó fürdők) kifejlesztése, melyek különféle változatait a járműiparban széleskörűen alkalmazzák, elsősorban katóforetikus alapozó mártófestés előtti előkezelő műveletként. Vasalapú ötvözetekre (acélok, öntöttvasak) emellett még az ún. vasfoszfátozó fürdőket is használják, melyek egyik ipari változatának továbbfejlesztéséről, nevezetesen a molibdátos adalékkal módosított felületkezelő oldatok laboratóriumi kísérleti vizsgálatainak eddigi eredményeiről számoltunk be. Igazoltuk, hogy a molibdátos adalékos vasfoszfátozás során a vékony felületi rétegben a molibdéntartalmú precipitátumok is réteggépző összetevői a kialakult konverziós rétegnek. A plazmaporlasztásos mélységprofil-elemzések GD OES regisztrátumain kimutatható volt a leválasztott oxidos-hidroxidos és kötöttvízes vasfoszfátos-molibdátos vékonyrétegek elemi összetevői közül az oxigénhez képes jóval könnyebben detektálható Fe, P, Mo, Mg, Na, Ca, és K elemek jelintenzitásainak mélység szerinti változása. Egyéb vizsgálati eredményeink (rétegtömegek, optikai mikroszkópos (OM) és pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek, valamint az EDS röntgenanalízis) mellett az ipari bevezetés előtt természetesen még szükséges lesz olyan további vizsgálatokat (pl. a leválasztott vegyületfilmek kémiai és hőstabilitása, korrózióállósága) elvégezni, melyek révén a szokásos ipari szabványos minősítő vizsgálatok alapján is várhatóan bizonyítható lesz ennek a módosított foszfátozó eljárásnak az életképessége, s így egy ígéretes környezetbarát és költségtakarékos alternatív eljárássá válhat az iparban alkalmazott jelenlegi foszfátozó felületkezelő eljárások mellett.

### Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk a Miskolci Egyetemen dr. Kulcsár Tibor, Kovács Árpád, dr. Czagány Máté és dr. Hlavács Adrienn kollégáknak az anyagszerkezeti vizsgálatokhoz nyújtott segítségükért, továbbá Kern Istvánnak és Kiss Attilának a kísérletek elvégzéséhez nyújtott segítségükért, valamint hogy a kísérletekhez a Metalchem Kft. laborját a rendelkezésünkre bocsátották. Köszönet jár Kővári Richárdnak is a támogatásáért.

### IRODALOM

- [1] Yakubovich O., Khasanova N., Antipov E.: Mineral-inspired materials: Synthetic phosphate analogous

for battery applications. *Minerals*, 10 (2020) 524; DOI: 10.3390/min10060524

- [2] Frost R. L., Weier M. L., Martens W., Klopogge J. T., Ding Z.: Dehydration of synthetic and natural vivianite. *Thermochimica Acta*, 401(2) (2003) 121–130.
- [3] Herbáth B., Kovács K., Jakab M., Makó É.: Crystal structure and properties of zinc phosphate layers on aluminum and steel alloy surfaces. *Crystals*, 13 (2023) 369. <https://doi.org/10.3390/cryst13030369>
- [4] al-Swaidani A. F.: Modified zinc phosphate coatings: a promising approach to enhance the anti-corrosion properties of reinforcing steel. *MOJ Civil Engineering*, 3(5) (2017) 370–374.
- [5] Nickel and its compounds are included in REACH Annex XVII restricted substances list (entry 27). [http://www.chemsafetypro.com/Topics/Restriction/reach\\_annex\\_XVII\\_nickel\\_compounds.html](http://www.chemsafetypro.com/Topics/Restriction/reach_annex_XVII_nickel_compounds.html)
- [6] Nagy T. Z.: Cink-foszfát helyettesítése nehézfémmentes előkezeléssel katóforetikus festősorokon. *BKL Kohászat*, 155(1) (2022) 17–19.
- [7] Popić J. P., et al.: The effect of deposition temperature on the surface coverage and morphology of iron-phosphate coatings on low carbon steel. *Applied Surface Science*, 257 (2011) 10855–10862.
- [8] Popić J. P., Jegdić B. V., Bajat J. B., Mitrić M., Mišković-Stanković V. B.: Determination of surface coverage of iron-phosphate coatings on steel using the voltammetric anodic dissolution technique. *J. Serb. Chem. Soc.*, 78(1) (2013) 101–114.
- [9] Chen C., Liu G. B., Wang Y., Li J. L., Liu H.: Preparation and electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposite using FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O nanoparticles by introduction of Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O at low cost. *Electrochimica Acta*, 113 (2013) 464–469.
- [10] Jiang C., Gao Z., Pan H., Cheng X.: The initiation and formation of a double-layer phosphate conversion coating on steel. *Electrochemistry Communications* 114 (2020) 106676 <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106676>
- [11] Erdey-Grúz Tibor: *Elektród folyamatok kinetikája*. Akadémiai Kiadó, 1969
- [12] Despić A. R., Dražić D. M., Savić-Maglić G. A., Atanasoski R. T.: Hydrogen evolution on pyrolytic graphite. *Croatica Chemica Acta*, 44 (1972) 79–87.
- [13] Miyata Y., Kuwahara Y., Asakura S., Shinohara T., Yakou T., Shiimoto K.: Hydrogen evolution reaction on spheroidal graphite cast iron with different graphite areas in sulfuric acid solutions. *Electrochemistry*, 82(2) (2014) 104–108.
- [14] Bockris J. O'M., Dražić D. M., Despić A. R.: *Electrochim. Acta*, 4 (1961) 325.
- [15] Mathew V., Kim S., Kang J., Gim J., Song J., Baboo J. P., Park W., Ahn D., Han J., Gu L., Wang Y., Hu Y-S., Sun Y-K., Kim J.: Amorphous iron phosphate: potential host for various charge carrier ions. *NPG Asia Materials*, 6, (2014) e138. <https://doi.org/10.1038/am.2014.98>
- [16] Verbrungen H., Baert K., Terryn H., De Graeve I.: Molybdate-phosphate conversion coatings to protect steel in a simulated concrete pore solution. *Surface & Coatings Technology*, 361 (2019) 280–291.