



Magas magnéziumtartalmú alumínium zománcozása

Attilio M. Compagnoni¹, Angelo Ferraro²

¹Wendel Email Italia, Via Bastone 102, I 24044 Dalmine (BG) Italy

²Novelis Italia (Alcan Alluminio), Via Vittorio Veneto 106, I 20091 (MI) Italy

(Fordította: Barta Emil)

Bevezetés

A zománcolni kívánt alumínium-ötvözet tervezésekor és kiválasztásakor szükséges figyelembe venni az ötvözet fizikai tulajdonságait, és azt hogy milyen felhasználási területre szánják azt. Például:

Hőszokkállóság,

Mechanikai ellenállóképesség,

Deformációkkal szembeni ellenállóképesség,

Fáradási szilárdság,

Jó zománcozhatóság

Az alumíniumzománcozással kapcsolatos, átgondolt tanulmányok viszonylag rövidek, és csak korlátozott számban állnak rendelkezésre más zománcozható anyagokkal összevetve. Csak kevés fejlesztés látott napvilágot az elmúlt évtizedben, mi azonban úgy gondoljuk, van egy gátja az alumínium gyártástechnológiai fejlesztésében való használatának, melyekben ma a vasfémek töltik be az uralkodó szerepet.

A munkák és a vizsgálatok napjainkig a frittgyártókkal, alumínium előállítókkal és a végső felhasználókkal közösen folytak, lendületet adva az anyag és a végső alkalmazáson alapuló speciális jellemzők megismerésére.

Az utóbbi években készítettek több új zománcozásra alkalmas alumínium ötvözetet, néhány erre szánt zománcot, pl. 4006 számú ötvözet, melyet főleg a zománczott serpenyőgyártásban, vagy a vas-platnik gyártásában használnak.

Az alábbiakban az elmúlt három évben végzett munkánk eredményeit, tapasztalatait és érveit összegezzük, melyek megmutatták nekünk, vannak az utóbbi évek összetételei között olyan összetételek, melyek magas magnéziumtartalmukkal, mely pozitívan hat a fizikai tulajdonságokra, legalább olyan gazdaságosan zománcozhatók, mint az általában használt alumínium ötvözetek.

Vizsgálandó területek:

1) Az alumínium-ötvözet olvadási hőmérséklete

2) Az alumínium-ötvözetben levő összetevők hatása

3) Az alumínium felületének hatása

4) A zománc kötésének vizsgálata

5) A zománc

6) Az alumínium-zománc határfelület kötéssel kapcsolatos elméleti kérdései

7) Magas magnéziumtartalmú alumínium-ötvözet zománcozása

1) Az alumínium-ötvözet olvadási hőmérséklete

Ahhoz, hogy az alumínium-ötvözet zománcozható legyen, ellen kell, hogy álljon, a zománc égetési hőmérsékletének, azaz 540-560 °C-nak. A különböző alumíniumötvözetek között van néhány eutektikum, amely ezen hőmérséklet közelében olvad meg. Az 1050-es ötvözet, min. 99,5% Al tartalommal, 645-658 °C közötti olvadási hőmérséklettel rendelkezik. A 3003-as ötvözet olvadási hőmérséklete 643-654 °C közötti. A 4006-os ötvözet olvadási hőmérséklete 608 °C.

Az alumínium-ötvözetek alapvető tulajdonsága, hogy hőkezelés után romlanak mechanikai tulajdonságai. Figyelembe véve, hogy az újrakristályosodás hőmérséklete 320-360 °C körül van, következésképpen zománcégetés után alacsony mechanikai értékeket kapunk.

2) Az alumínium-ötvözetben levő összetevők hatása

Az alumínium-ötvözetet akkor nevezzük zománcozhatónak, ha végbemennek a zománc-alumínium határfelületen a kötési reakciók, és a zománc kémiaiilag kötődik a felülethez. Továbbá, a zománcfelület hibáktól mentes lesz.

Számos, az alumínium-öntvényben levő alkotó, jelentősen befolyásolja a zománc és az alumínium közt kialakuló kötést.

A zománczott serpenyők gyártásánál leginkább használt 4006-os ötvözet 1% szilíciumot tartalmaz és magnézium tartalma gyakorlatilag nulla (max. 100 ppm). A 4006-os öntvény esetében a rövid ideig tartó zománcégetést, gyors hűtés követi, ami csekély oldódást okoz, majd hőntartás, ami szükséges a fém keményítéséhez.

A 4006-os öntvény kevésbé edzhető, és az ötvöző elemként bent levő szilícium, kedvezően hat a zománcozásra és a zománc alumíniumhoz való kötésére. Ez az ötvözet zománcozás után, eltérően más alumínium-ötvözetektől, megtartja mechanikai tulajdonságait az 560 °C-os, zománcozás során elszennvedett, hőkezelést követően.

A 4006-os, a 3003-as és a 8006-os öntvényeknél több ízben megfigyelték, hogy a magnézium kis koncentráció mellett, a zománc-alumíniumkötést rontotta. Amikor a magnézium koncentrációja egy bizonyos értéket meghaladott, még ha csak szennyezésként is szerepelt az öntvényben, zavarta az alumínium-zománc kötés javulását. Érdekes lenne, ha ismernénk, mi történik pontosan a két anyag határfelületén, ha a magnézium oxid formában van jelen, vagy hogy milyen oxidok keletkeznek, vagy ha végül 550-560 °C-on elbomlanak, mi történik.

Természetesen ezek a kérdések és a rájuk adott válaszok nagyon fontosak a kötési mechanizmus megértésé tekintetében.

Mellesleg fontos megjegyeznünk, hogy a 0,6-1,2% Mg-ot és 0,7-1,3% Si-ot tartalmazó 6082-es ötvözet estében a zománc-alumínium közti kötést a magnézium jelenléte nem zavarta.

A valószínű magyarázat a **Mg₂Si** (magnézium szilicid) keletkezése, a magnézium más elemekhez (Si) kötődik, inaktív keveréket képezve az ötvözet hálózataiban.

A **magnézium** az alumínium-ötvözetben nagyon fontos alkotó. A mechanikai tulajdonságok, vagy az oldott sókat tartalmazó vizekkel szembeni ellenállóképesség, az anódos oxidáció stb., javítása miatt adagolják kis mennyiségben az alumíniumhoz.

Az **ólom** és a **bizmut** és minden olyan elem, ami alacsony hőmérsékleten olvadó összetevőként képes szerepelni az összetételben, negatív hatással van, mivel jelentős mértékben rontják a kötést. Szintén megfigyelték, hogy az ólom és bizmut jelenléte, számos ötvözetnél, még szabványnak megfelelő mennyiségnél is, rontja a kötést. Hasonlókat tapasztaltak króm és réz esetében is.

Az alábbi táblázat megmutatja, melyik elem van hatással az alumínium – zománc kötésére.

A zománckötésre pozitívan ható ötvözőelemek

	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8			1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	0
1	H																	He
2	Li	Be											B	S	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

A zománckötésre nem ható ötvözőelemek

	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8			1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	0
1	H												B	S	N	O	F	He
2	Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ne
3	Na	Mg												Ge	As	Se	Br	A
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

A zománckötésre negatívan ható ötvözőelemek

	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8			1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	0
1	H																	He
2	Li	Be											B	S	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Érdekes lenne jobban megérteni az ötvözőelemek egyidejű hatását, összehasonlítva másokkal, bizonyos mennyiségi összefüggéseket megismerni, a kötés javításának ill. romlásának okát kideríteni.

Tudjuk, hogy a **króm**, a **mangán** és a **magnézium** olyan elemek, melyek tovább növelik az alumínium ötvözet mechanikai tulajdonságait, jelentősen befolyásolják a kristályosodás során kialakuló kristályszemcsék méretét (a kisebb méretű kristályosodást segítik elő).

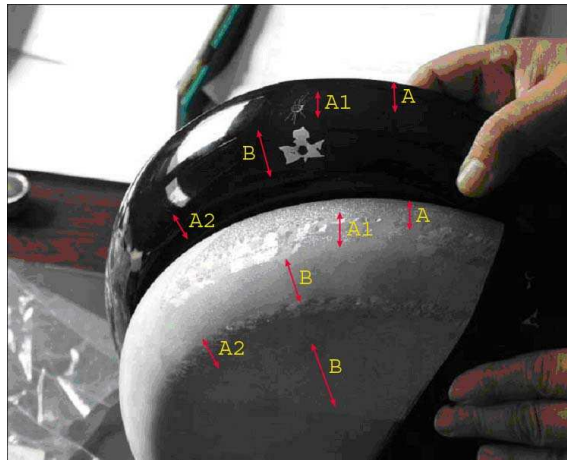
De azt is megállapítottuk, hogy a zománc-alumíniumkötést a kristályszemcsék mérete jelentősen befolyásolja. A vetített fényképek azt a hatást jól illusztrálják.

Ugyanazon a zománcozott felületen megfigyeltük, hogy több helyen nincs kötés, míg más helyeken a zománc-alumíniumkötés jó volt, mivel a kristálméret nagyobb volt.

A minták elemzését követően megállapítottuk, azokon a területeken, ahol a kristályok mérete nagy (alakváltozási zóna kritikus hőkezeléssel és másodlagos újrakristályosodással) a kötés jó volt, ahol a szemcsék mérete kicsi volt (a serpenyő fenekén), rossz volt a kötés.

Az alumínium serpenyőn tapasztalt rossz kötés oka elsősorban az ötvözet rendkívül magas ólom és bizmut tartalma volt, míg fontos rámutatni a nagy szemcsés szerkezetre, mely a nemkívánatos elemek okozta kötésromlást egyensúlyozta.

Hasonló problémák zománcozott vas-serpenyőknél is jelentkeztek. Fontos lenne folytatni a vizsgálatokat a zománcozott ötvözetekkel kapcsolatban, annak érdekében, hogy rájöjjünk, mely elemek, vagy milyen szerkezet előnyös a zománc-alumínium kötés kialakulásában.



A = kristályosodási zóna zománckötéssel
B = kristályosodás és kötés nélküli zóna

3) Az alumínium felületének hatása

A kémiai felületelőkezelés nagy jelentőséggel bír a zománc és az alumínium közt kialakuló kötés tekintetében. A gyártmány felületének megfelelő tisztítása zománcozás előtt az egész folyamat egyik legfontosabb része. Tudjuk, pl., hogy sok szerves vagy szervetlen maradék a végeredményre nézve kockázatos lehet. Emlékezzünk a kémiai előkészítés hatására, amikor a legkisebb kémiai kezelés is növeli a felület mikroérdességét. Ugyanakkor a mechanikus kötődés is javul. Biztosak vagyunk abban, meghatározott előkezeléssel javítani lehet a kötést a nehezen zománcozható ötvözeteknél is. Az alábbi tábla az alumínium és más hordozók felületét jellemzi kezelés előtt.

Szennyeződés (olaj és más rétegződés)
Hidroxidok és víz
Kiválások / oxidvándorlások
Fémes hordozó / alumínium ötvözet

Döntő tényező a jó zománc-alumínium kötés kialakulásában a kiválasztott felületkezelés fajtája.

Az alábbi fajtákat javasoljuk, mint a legjobbakat:

1. Zsírtalanítás, a felületen levő zsírok és olajok eltávolítása a felületi oxidréteg megváltoztatása nélkül
2. Pácolás (mechanikus vagy kémiai), a fém felületi rétegének enyhe eltávolítása a kötést elősegítő mikroérdesség kialakítása végett
3. Kémiai átalakítás (kromátozás, vagy foszfát-kromátozás), a felületi oxidok jellegének megváltoztatására
4. Anódos oxidálás, kiegészítve egy alapréteg felhordással a kötés elősegítése érdekében

4) A zománc kötésének vizsgálata

A napjainkban használt hivatalos vizsgálat az antimon-3-klorid (1%, 20 óra) támadásán alapul. Ezért az eredmények 20 órára vonatkoznak. Egyetértünk azzal, hogy a modern iparban 20 órás termelés előtt a jó kötés bizonyossága meglenne, túlzott annak kockázatával szemben, hogy hatalmas mennyiségű termék semmisülhet meg. A WG3, olasz CISP munkacsoport, tanulmányozta a „gyors válaszadás eljárást”, amely képes egy órán belül választ adni arra a kérdésre, jó-e a kötés, vagy sem.

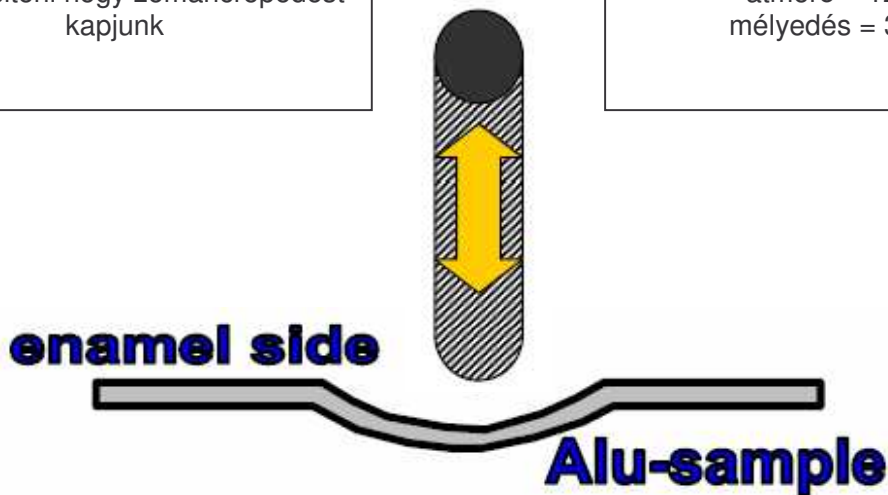
Az eljárás egyszerű: egyesíteni kell az antimon-3-klorid támadását az ütéspróbával, hasonlóan, mint a vas esetében. A zománcozott felület deformálódik, erővonalak keletkeznek. Az antimon-3-klorid támadása ez által könnyebb lesz, meggyorsítva a biztos válaszadást, 60 percen belül.

A DEFORMÁCIÓ LÉTREHOZÁSA

A zománcozott felületet deformálni és szélesíteni hogy zománcrepedést kapjunk

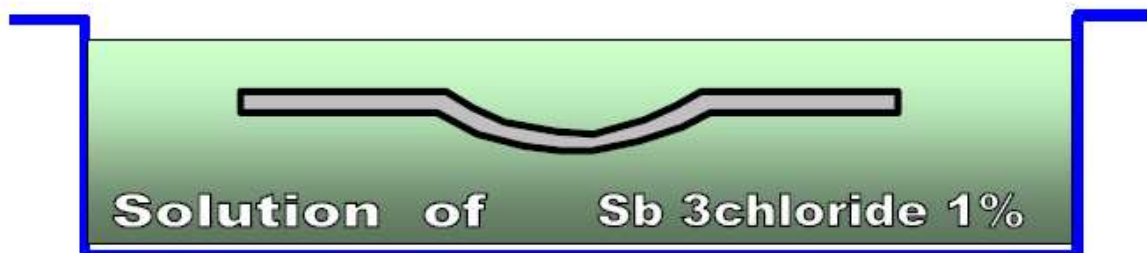
ÜTÉSPRÓBA

Súly: 4 kg, magasság: 67 cm
átmérő = 12 mm
mélyedés = 33 mm



1%-os Antimon-3-kloridos támadás

1 órával az ütésteszt után (a repedések megjelenése miatt)
20 óra ütésteszt nélkül (túl sok idő)



Az olasz gyártók kísérletileg bevezették ezt az új vizsgálati eljárást és a WG3 bizottság hivatalos szabványt készít.

5) A zománc

Nem ez az a pillanat, amikor az alumínium zománcokkal és azok előállításával kapcsolatos összes kérdést megvizsgáljuk, de néhány fontos dolgot megemlítünk a magas magnéziumtartalmú alumíniumötvözet zománcozásával kapcsolatban.

- Mitől működik?

A napjainkban használt alumínium-zománcok puhaüveg frittelésével készülnek (szilícium, szód, kálium, titán, kalcium és alumínium). Ahhoz, hogy a zománc 600 °C körül megolvadjon, náádium-oxidot alkalmaznak, ami eutektikus oldatot képez, ami megolvad ezen a hőmérsékleten.

- Hogyan állítják elő?

Minden gyártó további elemek hozzáadásával él, melyek beépülve az üvegszerkezetbe elősegítik a kötést, vagy a savállóságot javítják, vagy csökkentik a fritt lágyuláspontját. Ezek a frittek az alapanyagokkal erős reakcióba lépnek az olvasztás alatt, miközben térfogatuk 2,3 vagy 4 szeresére változik. Ezért forgókemencében való olvasztás javasolt, a jobb beolvadás és tisztulás miatt.

Ezek a frittek könnyen oldódnak magas hőmérsékleten vízben; ezért a frittélést hűtött hengerek közt ajánlott végezni, nem pedig közvetlen vízbe való csapolással.

- Előőrlés

Az előőrlést száraz malmokban kell végezni, hogy megőrizzük a fritt eredeti tulajdonságait, vízdoldhatósága miatt.

- Hogyan javítható a kötés

Különböző lágyulásponttal rendelkező fritteket vizsgáltunk 3105-os ötvözetben, amit nem zománcozhatónak minősítettek magas Mg-tartalma miatt. Az eredmények azt mutatták, hogy:

- a) Minél olvadékonyabb a zománc, annál jobb a kötés, úgy gondoljuk, a jobb nedvesítés
- b) A zománc transzparens maradt, és elvesztette kötését
- c) Számos oxid és vegyületei malmon adagolva (1-10%) jelentősen javítják a kötést
- d) A kemény és puha fritt, valamint az alkalmas oxidok keveréke lehetővé tette a 3105-ös ötvözet zománcozását

6) Az alumínium-zománc határfelületi kötéssel kapcsolatos elméleti kérdések

A két anyag közti kötés mechanizmusának megértése lehetővé teszi mind az alumínium-ötvözet, mind a zománc fejlesztését és javítását. Az alumínium kristályos szerkezetű anyag, melynek atomjai lapon centrált köbös elrendezésben fémes kötést alkotnak, míg a zománc egy megszilárdult üveges anyag, nem kristályos szilárd szerkezettel, ionos kötésekkel.

A két teljesen különböző anyag között a kémiai-fizikai kötés **több lépcsőben** alakul ki:

Az első lépcsőben, a fém enyhén oxidálódik, a folyamatosan emelkedő hőmérsékletű, oxidáló kemenceatmoszférában. Az alumínium-oxid réteg az elméletek szerint 150-250 angstrom (1 Angström = 10^{-10} m) vastagságúra növekszik, jó feltételeket teremtve a zománcréteg kötéséhez, ami valószínűleg redox folyamat.

(A későbbiekben bizonyítjuk a kemenceatmoszféra oxigénjének hatását és az oxidréteg valószínű növekedését.)

A második lépcsőben, a zománc megolvad és nedvesíti a fémfelületet, beoldva a jelenlevő oxidokat, melyek a megolvadt zománcban levő oxidokkal reakcióba lépnek.

A harmadik lépcsőben, néhány perces égetés alatt az alumínium-oxid réteg teljesen feloldódik a megolvadt zománcban. Az alapfém megátadja és korrodálja a megolvadt zománc, mely behatol a fém mikroérdes felületébe, ezáltal a hűlés után fizikai kötést létesítve azzal.

A negyedik lépcső alapvetően **ioncsere folyamat**, a fém nehézfém ionjai és az olvadt zománc szilikátjai és oxidjai között. A jelenlevő, a zománcban ill. a fémbe oldott, **nemesfémek** az ioncsere folyamat katalizátorai. Igy egy határfelületi kompozitréteg alakul ki, ami elválaszthatatlanul összeköti a zománcot és az alumíniumot.

Mivel **a jó kötés az egyik legfontosabb mércéje a „jó zománcozásnak”**, összegezzük a legfontosabb paramétereket és az égetés alatti folyamatokat, melyek befolyásolják a kötést:

- Kémiai összetétel és az alumínium felületének reaktivitása
- Zománcozás előtti felület előkezelés
- Az alumínium-ötvözet felületén kialakuló oxidréteg mennyisége és minősége
- Égetési hőmérséklet
- Kemenceatmoszféra
- Égetési idő
- A zománc kötését meghatározó oxidok mennyisége és minősége
- Malmon adalékolt vegyületek és oxidok mennyisége és minősége
- A megolvadt zománc nedvesítőképessége / fluiditása / viszkozitása / felületi feszültsége
- Az oxidok kialakulását meghatározó elemek jelenléte
- A zománc hőtágulási tényezője
- Az alumíniumban kristályszemcsék jelenléte

7) Magas magnéziumtartalmú alumínium-ötvözet zománcozása

Az ötvözet kiválasztása

Az alumíniumgyártókkal közösen, a **3105-ös** ötvényt választottuk, nagyobb mennyiségben történő legyártásra. Ez az ötvözet magnéziumot tartalmaz, 0,5%-ban, ami feltételezések szerint **túl sok** a zománcozhatósághoz. Ugyanakkor, ez az ötvözet egy sor kiváló fizikai-kémiai jellemzőkkel rendelkezik, továbbá nagy mennyiségű „hulladékból” előállítható, ezért környezetvédelmi szempontból is érdekes.

Ötvözetvariációk a gyártónál

Az alumíniumgyártó az olvasztási folyamat alatt fémes elemeket adalékolt az ötvényhez, olyan elemeket, melyek a magnéziummal képesek egyesülni, meggátolva a magnézium szabad oxidként való jelenlétét az alumínium-zománc határfelületben. Ilyen, pl. a szilícium, mely a magnéziummal kapcsolódva magnézium-szilicidet képez.

Ezeknek az adalékoknak olyanoknak kell lenniük, hogy ne befolyásolják az ötvény jelentősebb jellemzőit.

Méltányolva a „gyártó elsőbbségét”, nem soroltuk fel, milyen elemeket alkalmazzon, csak azt jeleztük, mely elemek nem idegenek a piacon.

Zománcváltozatok

Először a szokványosan használt fritteknél **keményebb és puhább** fritteket fejlesztettünk ki, olyan oxidokat adagolva, melyek szívesen lépnek reakcióba a magnéziummal. Ezen frittek keverékével egy **„teszt-zománcot”** készítettünk, megközelítve a gyakorlatot, az elképzeléseket, a realitásokat.

Az **első érdekes felfedezés** az volt, hogy a zománc transzparens maradt, gyakorlatilag kötés nélkül. Ezután meghatároztuk azokat az elemeket, melyek javíthatják a kötést.

A **másik érdekes felfedezés** az volt, amikor megtudtuk, bármelyik oxid vagy vegyület, amit használtunk, még ha csak színezőként is, javította a kötést.

Természetesen csak néhány elem képes javítani a kötést, és egyidejűleg nem színezni a zománcot, nem csökkenteni a savállóságot, nem okozni felületi hibákat, és nem keményíteni a zománcot.

Senkit sem akarunk megfosztani a felfedezés örömétől, ezért nem áruljuk el a legjobb összetételt; csak azt jelezzük, hogy teljesen szokványos anyagokról van szó. Ezért az új alumínium-zománc nem lesz kiemelkedően drágább, mint a hagyományos zománcok.

Ipari tesztek

A szükséges laboratóriumi és korlátozott számú edénygyártónál végzett tesztek után egy nagyüzemi tesztet szerveztünk, az egyik legnagyobb olasz edénygyártónál.

Az eredmények kiválóak voltak normál gyártási körülmények mellett, normál előkezelés és egy réteg-egy égetés alkalmazása mellett.

- **Fényes felület**

- **Jó szín**

- **Jó kötés a szabványosított „gyors” eljárással**

- **A normálisan alkalmazott zománccal egyező kémiai ellenállóképesség**

Az egyetlen változtatás a hegesztési hézag változtatása volt a fül és a furat között, a 3105 nagyobb keménysége miatt. Az összes darab vizsgálat után eladásra került.

Ez a project befejeződött, és használható még a kínai konkurenciával szemben is.

Következtetés

Mindig tudtuk, hogy a magnézium az alumínium-öntvényekben fontos szerepet tölt be, de kockázatos a zománc kötése szempontjából, ha mennyisége meghaladja a 100 ppm-et. Ha a magnéziumot más elemekhez kötjük, vegyületet alkotva, gyakorlatilag inaktívak maradnak.

Továbbá tudjuk, hogy sok magnéziumtartalmú alumínium öntvény hajlamos az alumínium felületének durvítására, a felületi oxidréteg növekedése miatt.

Tudjuk hogy szükséges megakadályozni a magnézium negatív hatását sztöchiometrikusan adagolt azt megkötő helyettesítő elemekkel, pl. szilícium, amikor is Mg_2Si (magnézium-szilicid) keletkezik.

Hogy a kívánt eredményt megkapjuk, miután megértettük a zománcozás közben lezajló folyamatok mechanizmusát, szükséges volt módosítani részlegesen de nem komplikált módon az alább három módon:

a) **Új öntvényösszetétellel**, melyet úgy kapunk, hogy megfelelő elemek kis mennyiségét sztöchiometrikusan adagoljuk Ezek az elemek a normál kereskedelembe kaphatók. (pl.: SiO_2 , ami megköti a MgO -ot)

b) **A fritt összetételének módosításával**, úgy, hogy kis mennyiségben, általában is használt, nemesfémeket adagolunk.

c) **A zománc malmon történő módosításával**, általában kis mennyiségű inert elemek, oxidok és vegyületeik segítségével

Elnézést kérünk a részletek eltitkolása miatt, de az eljárások szabadalmaztatás alatt állnak.

Acknowledgment

We thank to

the society Alcan Italia for the intensive collaboration in the search of aluminium alloys,

the society T.V.S. to have contributed to the good result of the industrial tests,

the society SEB-Tefal, Mr J.P. Tissot and Mr P.J. Muller.

the society Unitek for the cooperation regarding the pre-treatment of the aluminium alloys,

the Italian WG3 for the patience to transform an idea into the "fast method" of adherence control,

the society Wendel Email Dillenburg to have prepared the variations of the aluminium frit,

All the participants of the Congress, for the patience and attention.

References

[1] *New horizons in the aluminium enamelling*. 19° international Congress, Venice 2001.

Marc Levaux, Nancy Crevits, Koen Lips, - Pemco Brugge Belgium

Bruno Schepers, Ann Aerts, Els Verboom – Corus Aluminium, Belgium.

[2] *Enamelled grates in aluminum alloy, a new application*. 19° international Congress, Venice 2001

Louis J. Gazo, Charles A. Baldwin, William D. Faust,- Ferro Corporation USA, Appliance Division.

[3] *Enamelling of light metal*, on Smalto Porcellanato (of CISP Italy) – January – April 2002, Dr Wolfgang Kühne - Kühn Email GmbH, Grünhe in Germany.

[4] D. Altenpohl : Aluminum viewed from within, edizione Tecnomedia.

[5] A. H. Dietzel Emailierung, edit. Springer-Verlag, pag. 248, 23.

[6] Petzold-Poeschman, Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, pag. 153.

[7] Andrews, Porcelain enamels, pag 134, 207.

[8] V. Vargin, TRhechnology of Enamels, edit. Maclaren & Sons London.