

Nem sztöchiometrikus átmeneti réteg vizsgálata $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ adalékkal őrölt zománc határfelületén

Weizhong Jiang, Ying Wan, Lixia Gu

Dong Hua University, Sanghai, CHINA

(The Vitreous Enameller, 2006, 57,1)

(Fordította: Barta Emil)

ÖSSZEGZÉS

A $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ szuperfinom porát különböző nukleációs idő és kristálynövekedési idő alkalmazása mellett állítottuk elő. A zománckötés nagymértékben javult $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ porának malmon történő adagolásával. A kiváló kötéssel rendelkező zománc-fém határfelületi réteg szerkezetét tanulmányoztuk vizsgálva a kémiai összetételt és a mikroszerkezetet, az elemek vegyérték sávjait a zománchatárfelületen SEM, elektron-mikroszkóp és AES segítségével. Az eredmények azt mutatják, hogy van egy nem sztöchiometrikus átmeneti réteg a fém és a kiváló kötéssel rendelkező zománc határfelületén. A fém és a nem sztöchiometrikus átmeneti réteg közti kötés fémes kötés, míg a nem sztöchiometrikus átmeneti réteg és a zománc között a kötés ionos és kovalens. A nem sztöchiometrikus átmeneti réteg erős kötést eredményez.

1. BEVEZETÉS

A zománc kötéserőssége az egyik legfontosabb tulajdonság. Ez jelentősen befolyásolja a zománcozott termék minőségét. A zománccszakemberek már sokat vizsgálták a zománc határfelületi szerkezetét és a zománc kötési mechanizmusát, valamint a kötőoxidok szerepét [1-5].

A zománc határfelületi szerkezete fontos szerepet játszik a zománckötésben. Közismert, hogy a zománc kötőoxidok mint a CoO , NiO , melyek reakcióba lépnek az alapfémrel a zománc égetése alatt, a zománckötés legfőbb létrehozói [6-10]. A hagyományos zománcozási technológia szerint, a zománc kötését előidéző adalékok, mint a CoO , NiO , olvasztásnál kell adagolni a zománchoz. A malomadalékként hozzáadott CoO , NiO nem eredményeznek erős kötést. Malomra adalékolt formát csak néhány esetben alkalmazzák, pl. az alapzománc nélküli színes zománckoknál [11-12].

Több zománccszakember a zománc átmeneti réteget, mint FeO kötőréteget, mechanikus kötőréteggént képzelte el [13-15]. A zománc egy kompozit anyag, mely zománccból és fémből áll. Különböző fémek és zománccok különféle határfelülettel rendelkezhetnek. Mind a mai napig nincs elfogadott elmélet a zománc határfelületét illetően.

Munkánkban mi különböző nukleációs idő és kristálynövekedési idő melletti szilárd fázisú reakcióban nanoméretű $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ port készítettünk. Az anyag kis mennyiségét a zománchoz adagoltuk malmon, a zománc kötése nagymértékben megjavult. Scanning elektronmikroszkóp, elektron mikroszkóp és Auger elektron energia spektroszkóp segítségével vizsgáltuk a kémiai összetételt, a mikroszerkezetet, az elemek vegyérték sávjait a zománc határfelületben és javaslatot tettünk a határfelület szerkezetére és a zománc kötési mechanizmusára.

2. KÍSÉRLETEK

2-1. $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ POR KÉSZÍTÉSE

A kémiai összetételnek megfelelően alapanyagként Li_2CO_3 -ot és $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ot választottunk. A keverési arány a következő volt: $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 4 : 96$. A keveréket 100°C -on tartottuk 1 órán át, 288°C -on 1-3 órán át, és 560°C -on 3-6 órán át, majd lehűtöttük szobahőmérsékletre. Szuper finom $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ port kaptunk.

2-2. ZOMÁNCMINTÁK KÉSZÍTÉSE

Kötőoxid nélkül olvasztott alapzománc frittet használtunk összehasonlító próbaként. Az alapzománc kémiai összetételét az **1.táblázat** mutatja:

Kémiai összetétel	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	K_2O	Na_2O	CaF_2	Na_2SiF_6
Súly %	48,0	6,5	16,0	5,0	15,5	6,6	2,4

1.táblázat:

Az alapzománc kémiai összetétele

Az alapzománc frittet a hagyományos zománcfritt gyártási technológia szerint állítottuk elő. Az alapzománc frittet szuszpenziós adalékokkal, elektrolittal, vízzel és $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ porral kevertük. A keverék összetételét a **2. táblázat** tartalmazza. A keveréket iszappá őröltük és 140-es szitán szűrtük.

Kémiai összetétel	Alapzománc fritt	Agyag	Borax	Nátrium nitrit	Víz	$\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$
Keverési arány	100	6	0,3	0,1	50	0 -1,0

2.táblázat:

Malomadalékok keverési aránya

Majd $100 \times 100 \times 0,6$ mm-es, zsírtalanított, rozsdátlanított acéllemezt mártással alapzománcoltunk. A mintalemezt szárítottuk, majd égettük. Az égetési hőmérséklet $820 \pm 5^\circ\text{C}$, az égetési idő 120 perc volt. A zománcréteg vastagsága $0,1 \pm 0,01$ mm.

2-3. ZOMÁNCVIZSGÁLATOK

2-3-1. Zománc kötéserősségének vizsgálata

Az EN 10209, zománc kötéserősségének vizsgálati tesztje Európában, szerint, a zománcozott próbatestet golyóejtéssel teszteljük. Egyetlen ütés okozta meghibásodást vizsgálunk. A kötés erősségét a károsodott felületen maradt zománc alapján ítéljük meg. A zománc kötéserősségét 1-5-ig osztályozzuk. Ha a zománc többsége leválik a károsodott felületről és az ütésnyom színe ezüstösen fehér, a kötéserősség gyenge és 5-ös osztályzatot kap. Ha a zománc többsége a felületen marad, és az ütésnyom színe fekete, a kötéserősség kiváló és 1-es osztályzatot kap.

2-3-2. A zománc határfelület mikro-szerkezete és elemi eloszlásának vizsgálata

A zománcozott próbatestekből keresztcsiszolatot készítettünk. A felületet szénnel vontuk be. A keresztcsiszolaton a zománc határfelület mikro-szerkezetét scanning elektronmikroszkóppal (JSW-5600LV) vizsgáltuk. A zománc határfelület elemi megoszlását elektron-mikroszondával (EPMA-8705QH) vizsgáltuk.

2-3-3. Az elemek vegyértéksáv analízise a zománc határfelületen

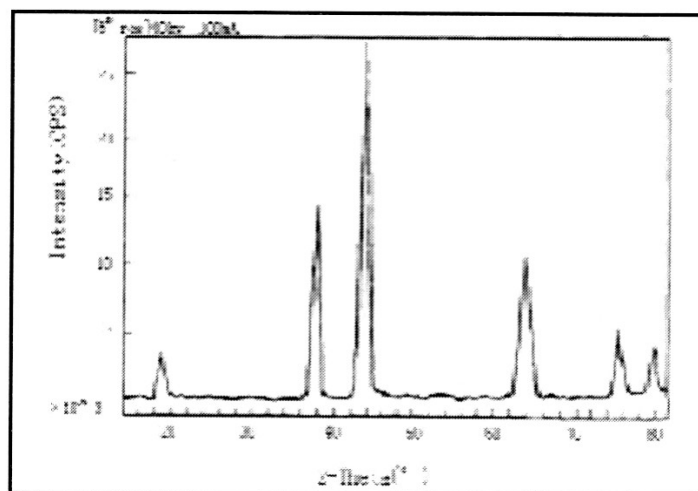
A zománcréteg vastagságát csiszológéppel 0,02 mm-re állítottuk be. Majd argon-ion áramban marattuk. A fő elemek, mint Fe, Si stb., mennyiségét és vegyértéksávjait a zománc-fém határfelület közelében, Auger-féle elektron energia spekroszkóppal (PHI-3017) határoztuk meg.

3. EREDMÉNYEK

3-1. KRISTÁLYÖSSZETÉTEL ÉS MIKROSZERKEZET

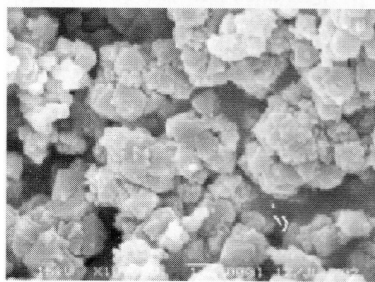
A por kristályösszetételét röntgen-difraktométerrel (Rigaku D/MAX-rb, Japán) vizsgáltuk. Az eredmények az **1.ábrán** láthatók. Az 1.ábrán látható, hogy a por alkotója $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ kristály.

A kristály mikroszerkezetét scanning elektron mikroszkóppal vizsgáltuk. Az eredmények a **2.ábrán** láthatók. Látható, hogy a por mérete a nukleációs idővel és a kristálynövekedési idővel szabályozható, és minél hosszabb a kristálynövekedési idő, és minél rövidebb a kristály-nukleációs idő, a $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ szemcsemérete annál nagyobb (2a és 2b ábra).

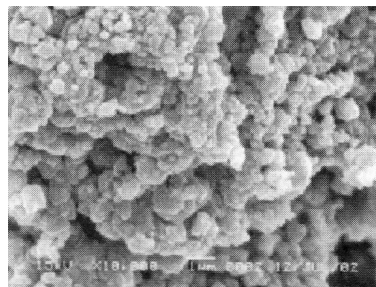


1.ábra:
 $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ XRD felvétele

A 2.ábráról szintén látható, hogy 3 óra nukleációs idő és 3 óra kristálynövekedési idő sokkal egységesebb és finomabb port eredményez. A 2b ábrából látható, hogy a kristálméret 3 órás nukleációs idő és 3 órás kristálynövekedési idő mellett 0,05-0,5 μm és/vagy 50-500 nano. A $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ és a fémionok közti kémiai reakció aktivitásának növelése érdekében az 50-500 nano méretű $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ kristályokat választottuk.



a. nukleációs idő 0,5 óra,
kristálynövekedési idő 5,5 óra



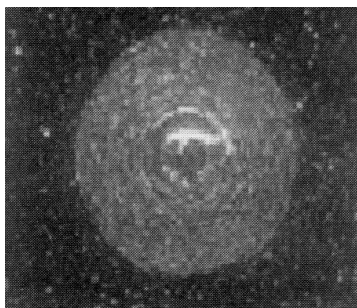
b. nukleációs idő 3 óra,
kristálynövekedési idő 3 óra

2.ábra:

**$\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ SEM mikrofelvevételei
különböző nukleációs és kristálynövekedési idő mellett**

3-2. A ZOMÁNCKÖTÉS ÉS A $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ MALOMADALÉK KÖZTI VISZONY

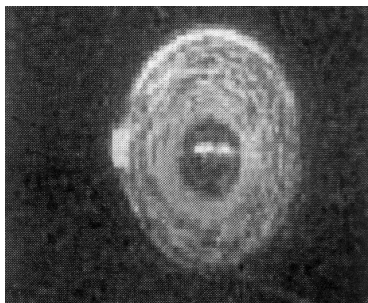
A **3.ábra** mutatja a zománc kötéserősség és a $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ malomadalék közti viszonyt. A 3.ábráról látható, hogy $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ malomadalék nélkül nagyon gyenge zománc-kötés alakul ki (3D ábra). Szintén látható, hogy a zománc kötéserőssége a $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ malomra adagolásával növekszik. Amikor a $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ adalék mennyisége 0,3 s%, a zománcbevonat csupán egyharmada marad a próbalemezen (3C ábra) ütés után, a kötéserősség 4-es. Amikor a $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ adalék 0,45 s%, a zománcbevonat kb. 80%-a a lemezen marad (3B ábra) ütés után, a kötéserősség 2-es. Amikor a $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ adalék mennyisége 0,6 s%, a zománcréteg több mint 90%-a a felületen marad (3A ábra), ütés után, a kötéserősség 1-es. Látható, hogy a zománc kötéserőssége jelentősen növelhető a nano-méretű $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ por malmon történő adagolásával.



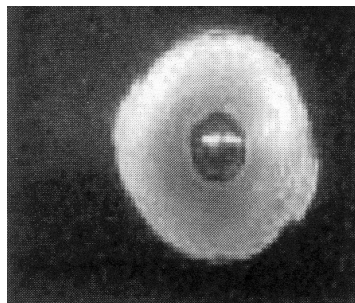
A: 1.osztály



B: 2.osztály



C: 4.osztály



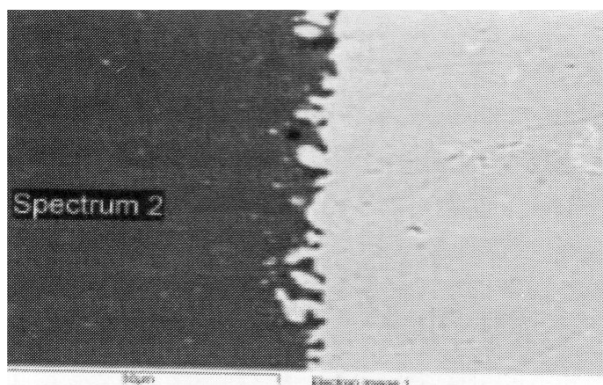
D: 5.osztály

3.ábra:

A sérült zománcfelület ütés után

3-3. A ZOMÁNC HATÁRFELÜLET MIKROSZERKEZETE ÉS ELEMI ELOSZLÁSA

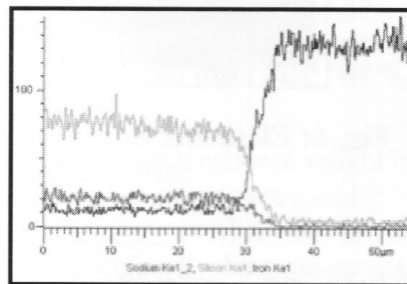
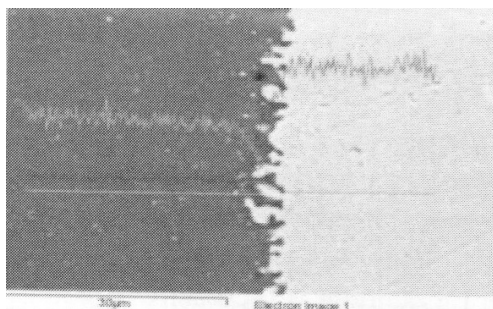
A 2-3-2 eljárás szerint, 0,6 s% $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ adalék mellett próbatesteket és csiszolatokat készítettünk. SEM mikroszkópot használtunk a zománc határfelület mikroszerkezetének vizsgálatára. Az eredmények a **4.ábrán** láthatók. Elektron mikroszondát használtunk a zománc határfelület elemi eloszlásának meghatározására. Az eredmények a **5,6,7 ábrákon** és a **3.táblázatban** láthatók.



4.ábra:

A 0,6% $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ adalékot tartalmazó zománc határfelület SEM felvétele.

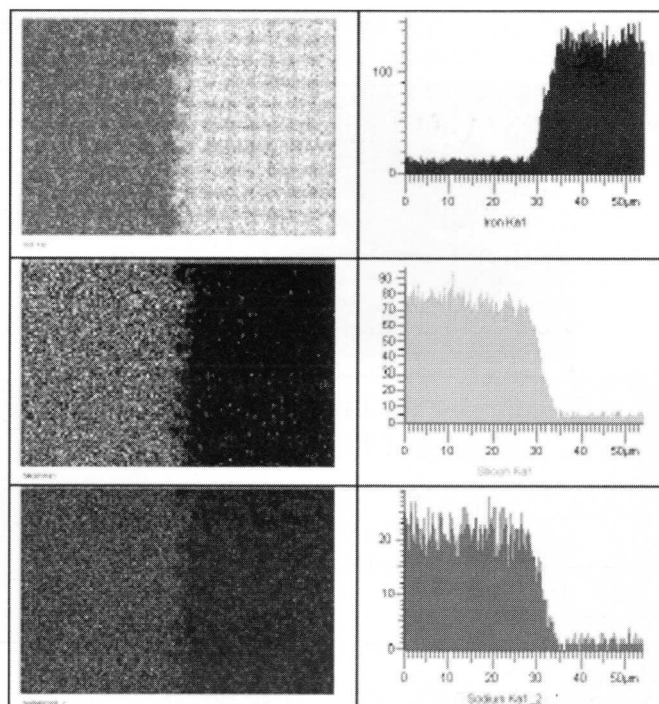
A **4-5 ábrán** látható, hogy van egy köztes beágyazott réteg a fém és a zománcréteg között. Ez a köztes beágyazott réteg a fém és a zománcréteg között előnyös a zománc kötése szempontjából.



5.ábra:

A 0,6% $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ adalékot tartalmazó zománc határfelület mikroszerkezetének és elemi eloszlása

Az **5.ábrán** látható, hogy a 0,6% nano-méretű $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ por adalékot tartalmazó zománc határfelületen a fém és zománcalkotók között kölcsönös diffúzió alakult ki. Következésképpen, az erős kötéssel rendelkező zománcnál, nem csak a beágyazott réteg, hanem a fém és zománcalkotók kölcsönös diffúziója a határfelületen is fontos szerepet játszik.

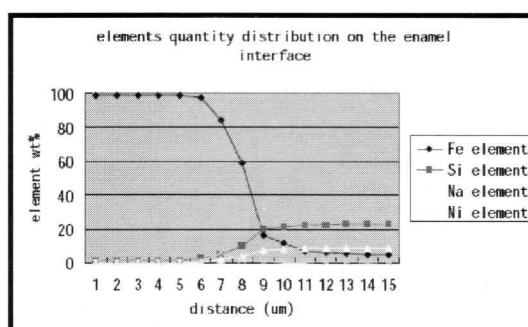


6.ábra:

Elemi eloszlás a 0,6% $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ adalékot tartalmazó zománc határfelületen

A **6.ábrán** az is látható, hogy a Si, Na fényessége fokozatosan csökken és a Fe fényessége fokozatosan emelkedik a zománcrétegtől a fémréteg felé a határfelületben. Ez azt jelzi, hogy a fő elemek, Fe, Si, Na, mennyisége fokozatosan változik a zománc határfelületben. Az elemzési eredmények az **5.ábra** –hoz hasonlóak.

A **7.ábra** a fő alkotók, Fe, Si, Ni, Na, elemi eloszlását mutatja a zománc határfelületben. Látható, hogy a vas tartalom nagyon magas, és gyorsan változik a vas felületének közelében (10 μm belül). Szintén látható a **7.ábrán** és a **3.táblázatban**, hogy a 0,6% nano-méretű $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ por adalékot tartalmazó zománc határfelületben található Ni. A nikkel nagyon fontos szerepet tölt be a zománc kötésénél.



7.ábra:

**Elemi mennyiségi eloszlás
a 0,6% $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ adalékot tartalmazó zománc határfelületen**

Távolság (μm)	Fe	Si	Na	Ni	maradék
1	96,61	2,28	0,11	0,55	0,45
2	84,25	4,75	1,78	5,85	3,37
3	58,88	9,87	3,7	1,98	25,57

3.táblázat:

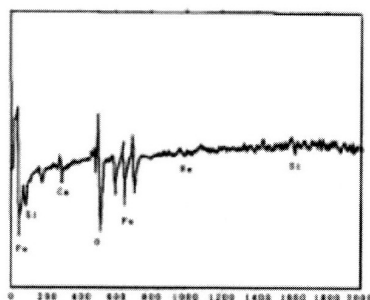
A zománc határfelület elemi mennyiségi elemzése (s%)

Az **5-7 ábrákon** és a **3.táblázatból** az is látható, hogy a vas elemi tömege 1-2 mikronos távolságban a vas felületétől nagyon magas (85-96%), ami magasabb, mint a vas elemi tömege a tiszta vas oxidban (FeO , 77,73s%). Ezen a területen Si, Na, Ni elemek is találhatók, melyek a zománcból erednek. Következésképpen lehetetlen sztöchiometrikus vegyület kialakulása, de nem sztöchiometrikus vegyületek, mint FeO_{1-x} SiO_{2-y} NiO_{1-z} ..., kialakulása, lehetséges.

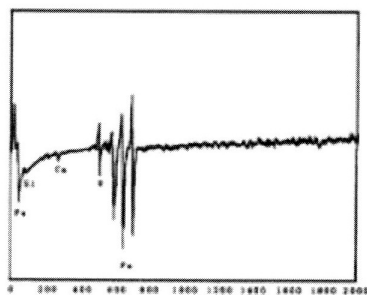
3-4. AUGER ELEKTRON ENERGIA SPEKTROSKÓPIÁS ELEMZÉS

3-4-1. Elemi analízis

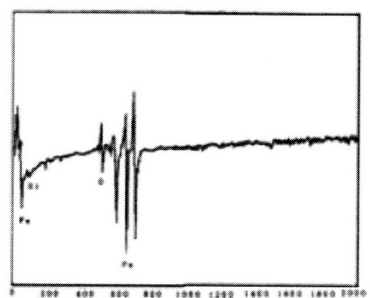
A **8.ábra** a zománcréteg határfelület közeli Auger-féle elektron energia spektroszkópiás felvételét mutatja. Látható, hogy a zománcréteg fő alkotói a határfelület közelében a Fe, Si, Na, Ca és O stb. Argon-ionárammal maratva és a zománcréteg felől a fémes réteg felé, az Auger-féle elektron energia csúcs erőssége a vasra fokozatosan növekszik, szilíciumra, oxigénre, kalciumra fokozatosan csökken. Ez azt mutatja, hogy a fő alkotók mennyisége fokozatosan változik a zománc határfelületben. Az elemzési eredmények hasonlóak az 5.ábrán láthatókhöz.



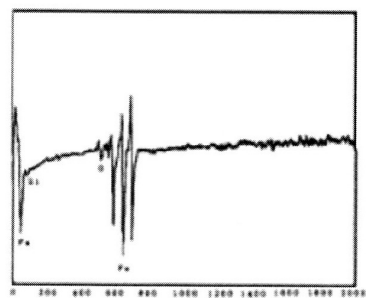
a. 5 perc argon-ionáram



b. 25 perc argon-ionáram



c. 40 perc argon-ionáram



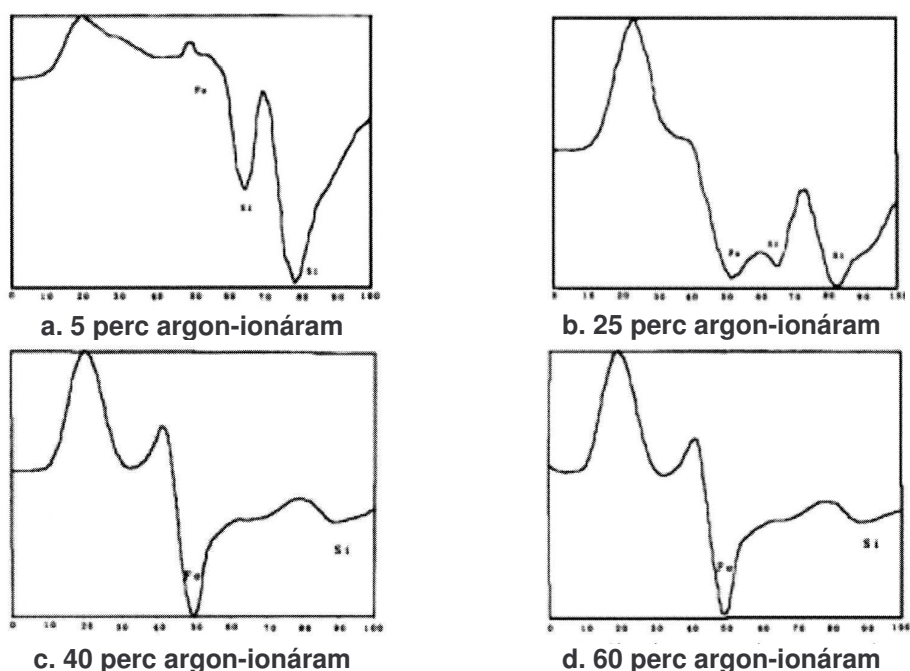
d. 60 perc argon-ionáram

8.ábra:

**A zománcréteg határfelület közeli
Auger-féle elektron energia spektroszkópiás felvétele**

3-4-2. Az elemek vegyértéksáv elemzése

A **9.ábra** a fő alkotók, Fe, Si, stb, vegyértéksávjainak változását mutatja argon-ion maratással a zománcréteg felől a fém réteg felé. Látható, hogy a zománcrétegben a Si energiacsúcsának (77,5eV) helyzete és értéke azonos a SiC₂ energiacsúcs értékével [16-17]. A Fe energiacsúcsának (77,5eV) helyzete és értéke azonos a FeO energiacsúcsának értékeivel [16-17].



9.ábra:
A zománcréteg határfelület közeli
Auger elektron energia spektroszkópiás felvétele

De az argon-ion maratás következtében a zománcréteg felől a fémréteg felé látható, hogy a Fe energiacsúcsának értéke és helyzete változik a fémes vas irányába, és a Si energiacsúcsának értéke és helyzete változik a magasabb energiaértékek felé (9b,c,d ábra). Már megfigyelték [16-19], hogy a 81,5eV-os Auger energiacsúcs a Si³⁺ által generált és a 83eV-os ill. 91eV-os Auger energiacsúcs a Si²⁺ ill. Si⁰ által generált. Ez azt jelenti, hogy a Si, Fe elemek vegyértéksávja változik az argon-ion maratás következtében, vagyis a Si, Fe elemek vegyértéksávjai változnak a magasabb oxidációs foktól az alacsonyabb oxidációs fok felé a Fe növekedésével és a zománc alkotók csökkenésével. Ez szintén jelzi, hogy az átmeneti réteg fémes tulajdonságai erősödnek közeledve a fémes vask felülethez. Ez elemzési eredmények azonosak a **6-7.ábrával**.

Az, hogy a Si, Fe elemek vegyértéksávja változik az argon-ion maratás következtében a zománcréteg felől a fém réteg felé, szintén azt mutatja, hogy a diffúziós réteg, amely a zománc és fém kölcsönös diffúziójának eredményeként jött létre, nem egy mechanikus keverék, hanem kémiai vegyület.

Összesítve a scanning elektronmikroszkópos és elektron mikroszondás vizsgálatok eredményeit feltételezhető, hogy kialakult egy nem sztöchiometrikus átmeneti réteg a zománc réteg és a fém vas között. A nem sztöchiometrikus átmeneti réteg kémiai összetétele átmenetet alkot az alábbi irányban: $(\text{Fe}^{---})(\text{FeO}_{1-x}\text{SiO}_{2-y}\text{B}_2\text{O}_{3-z}\text{NiO}_{1-x}^{---})\dots(\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3^{---})$. A nem sztöchiometrikus átmeneti réteg vastagsága 5-10 μm (5-7.ábra).

4. ÖSSZEGZÉS

A zománcozott anyagok zománc rétegből és fémből állnak. Régóta tanulmányozzák a zománcréteg és a fém közti kapcsolódás mechanizmusa [1-5].

Megállapították [1-3], hogy a zománc kötése a FeO zománcba való oldódásának eredménye, és a zománcréteg és a fém között kémiai kötés jön létre.

Szintén megállapították, hogy létezik egy közbülső réteg a zománcban, melynek kiváló a kötése, és létezik egy beágyazott szerkezet a zománcréteg és a fémes vas között (4-5.ábra). Következésképpen, a mikroszerkezeti vizsgálatok szerint, a zománc kötése mechanikai erők eredménye.

Elektron-mikroszondás vizsgálatokkal kimutatták, hogy a zománc elemek és a vas elem között kölcsönös diffúzió van, a kiváló kötéssel rendelkező zománc határfelületben (5-6.ábra), és a látszólagos határfelület a zománc és a fém között eltűnik (6.ábra). Következésképpen, a zománc-kötés kémiai kötés eredménye, melyet a mikroszondás vizsgálat igazol.

Szintén megfigyelték, hogy nem csak a Fe diffundál a zománc rétegbe, hanem a zománc alkotói is diffundálnak a fém vasba (5-6-7.ábra). A zománcalkotók és a fém kölcsönös diffúziója a fő alkotók folytonos eloszlását eredményezi a zománc határfelületben (5-6.ábra).

A vas felülete mellett a vas koncentráció nagyon magas, és nem csak a zománcba beoldható FeO telítettségi koncentrációt (30-40%)^{(11),(12)} haladja meg, de a tiszta FeO Fe koncentrációjánál (77,7%) is magasabb. Továbbá, a magas vaskoncentrációval (96%) rendelkező helyeken zománcalkotók, Si, Na, Ni, stb is vannak jelen. Az Auger elektron energia spektroszkópiás vizsgálatok azt is kimutatták, hogy a elem vegyértékelektron sűrűsége az elem százalékos változásának függvényében változik (8-9.ábra). Ez azt jelzi, hogy a zománcalkotók és a vas keveréke nem mechanikai, hanem kémiai.

Következésképpen, a jó kötéssel rendelkező zománc határfelületen létezik egy nem sztöchiometrikus átmeneti réteg. Ez a nem sztöchiometrikus átmeneti réteg hozza létre az erős kötést. A nem sztöchiometrikus átmeneti réteg és a fémes vas között a kötés fémes kötés, nem sztöchiometrikus átmeneti réteg és a zománc réteg között pedig kovalens és ionos. A nem sztöchiometrikus átmeneti réteg vastagsága kb. 5-10 μm (5-6-7.ábra).

5. KÖVETKEZTETÉS

A kísérletek, az eredmények és a magyarázatok alapján az alábbiakat állapíthatjuk meg:

(1). Kis mennyiségű, nano-méretű $\text{Li}_2\text{Ni}_6\text{O}_{10}$ por malmon történő adagolásával erős zománckötés érhető el.

(2). A jó kötéssel rendelkező zománc és a fém között létezik egy nem sztöchiometrikus átmeneti réteg, a kötés a nem sztöchiometrikus átmeneti réteg és a fém között fémes, és a kötés a nem sztöchiometrikus átmeneti réteg és a zománc között ionos és kovalens.