

Zománcok kémiai korróziója – EN 14483

Dipl. Ing. Werner Weisenhaus, PEMCO

EMAIL Mitteilungen, 2006/4

(Fordította: Dr Való Magdolna)

Új korróziós szabványok.

A zománcok kémiai támadásának és ezzel összefüggő korróziójának vizsgálatára már régen kidolgoztak vizsgálati módszereket, amelyeket szabványosítottak. Így már az ötvenes években kiadták a DIN 51150 (hideg citromsavas vizsgálat) szabványt, amelyet további szabványok követtek, a hideg és forró savak, lúgok és a víz hatásának vizsgálatát rögzítették. A hetvenes évek elején ezeknek a szabványoknak legnagyobb részét majdnem változatlanul átvették az ISO-tól, így a DIN 51150-ből ISO 2722 lett. A kilencvenes évek elején mind nagyobb jelentősége lett az európai szabványoknak, és a zománcok és a zománcozás vizsgálatára a CEN TC262-ben megalapították a WG5 munkacsoportot. Az első feladatuk a különböző nemzeti, illetve ISO szabványok átalakítása európai szabványokká (EN-szabványok). Eközben alakult ki az az ötlet, hogy a sok szabványból, amely a zománc kémiai korróziójával foglalkozik, egy egységes, átfogó szabványt kell készíteni, egyidejűleg a vizsgálati módszerek lehetséges javításait is elvégezni. Ezeket az új európai szabványokat 2004-ben EN 14483 jelöléssel adták ki, ezzel együtt, minden, ezzel a témával foglalkozó nemzeti és ISO szabványt visszavontak.

Az EN 14483 öt részt foglal magában (**1. ábra**), amelyeket röviden leírunk:

1.rész:	Savval szemben szobahőmérsékleten
2.rész:	Forrásban lévő savval, neutrális folyadékkal és/vagy annak gőzével szemben
3.rész:	Alkalikus folyadékkal szemben, hexagonális tartályú készülék alkalmazásával
4.rész:	Alkalikus folyadékkal szemben, hengeres tartályú készülék alkalmazásával
5.rész:	Zárt rendszerben

1. ábra

EN 14483: kémiai korrózióval szembeni ellenállás meghatározása

EN 14483 – 1: Savak / szobahőmérsékleten

Az 1. rész az ISO 2722 (hideg citromsav) és az ISO 8290 (hideg kénsav) szabványt pótolja, és további savak, mint vizsgáló oldatok, kémiai korróziójával szembeni ellenállást határozza meg.

EN 14483 – 1 9. pont:

10 súly %-os citromsav, 15 perc, $23^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$

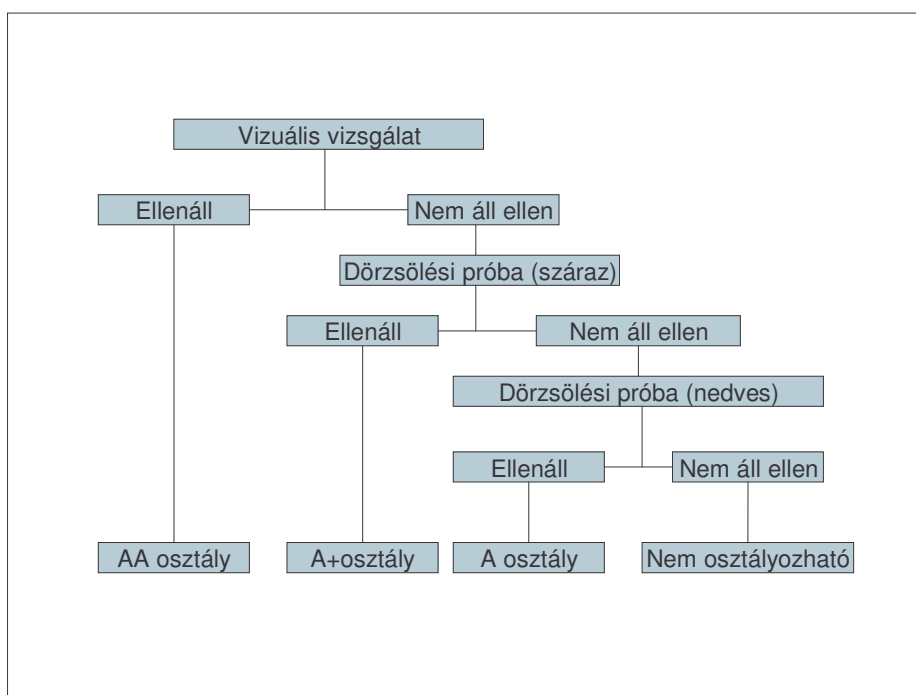
EN 14483 – 1 10. pont:

20 súly %-os kénsav, 15 perc $23^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$

EN 14483 – 1 11. pont:

Egyéb savak, koncentrációk, vizsgálati idők és hőmérsékletek, megegyezés szerint.

A kivitelezéshez a vizsgálati oldatból pipettával néhány cseppet teszünk a vizsgálandó felületre, és a szükséges idő után eltávolítjuk. A vizsgálandó felület megtisztítása után megállapítjuk a hatást:



2. ábra
EN 14483-1 Savak / szobahőmérséklet

1. Szemrevételezéssel

- Különbség fényben, színben vagy foltosodás

2. Száraz dörzsölési próba

- Ceruza vagy titándioxid: vonalat húzni
- Száraz ruhával ledörzsölni

3. Nedves dörzsölési próba

- A vonalat nedves ruhával ledörzsölni

A vizsgálati módszert és az új osztályozást a **2. ábra** mutatja be.

EN 14483 – 2: Forrásban lévő savak, semleges folyadékok és/vagy ezek gőzei.

A 2. rész az ISO 2733 (vizsgálati eszköz), ISO 2742 (forrásban lévő citromsav), ISO 2743 (forrásban lévő sósav) és az ISO 2744 (forrásban lévő víz és gőze) szabványokat pótolja.

EN 14483 – 2 10. pont:

6 súly %-os forrásban lévő citromsav, 2,5 óra

EN 14483 – 2 11. pont:

30 súly %-os forrásban lévő kénsav, 18 óra

EN 14483 – 2 12. pont:

20 súly %-os forrásban lévő sósav, 7 nap

EN 14483 – 2 13. pont:

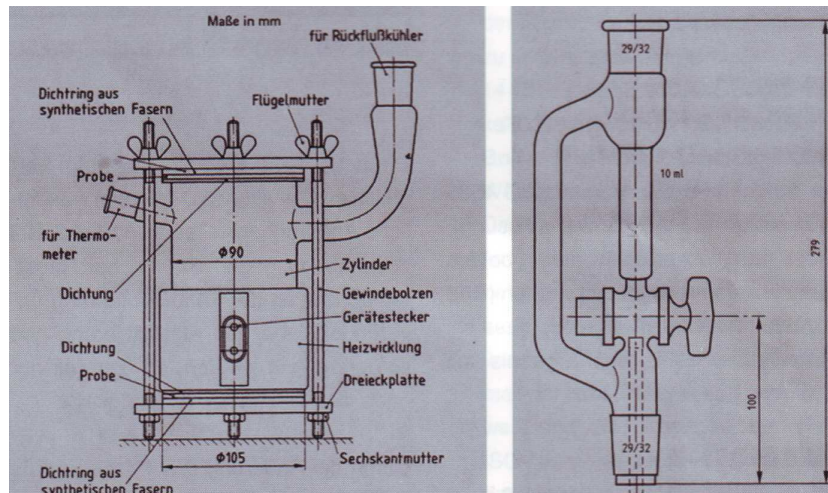
forrásban lévő, sóatlanított víz és vízgőz, 48 óra

EN 14483 – 2 14. pont:

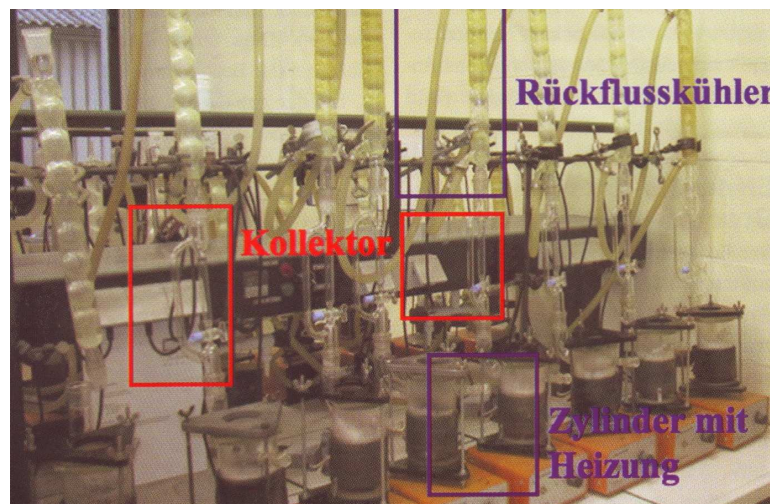
egyéb vizsgáló oldatok, koncentrációk és vizsgálati idők, megegyezés szerint

A kivitelezéshez 450 ml vizsgálati oldatot kell a vizsgáló készülékbe önteni, és 15 percen belül felforralni, ezzel indul a vizsgálati idő. A főzés intenzitását úgy kell beállítani, hogy a kondenzátum a gyűjtőben 3 perc alatt 8 ml $\pm$ 2 ml legyen. A vizsgálat után a próbát meg kell tisztítani és a tömegveszteséget meg kell határozni.

A régi ISO 2733 szabvánnyal szemben néhány módosítás történt a vizsgáló készüléknél (**3+4 ábra**)



3. ábra
EN 14483 – 2: Forrásban lévő savak / víz



4. ábra
EN 14483 – 2: Forrásban lévő savak / víz

- A főzőedény alsó pereme legfeljebb 3 mm lehet (korábban 5 mm) a tömítőgyűrű felett
- Feszültségstabilizátort kell bekapcsolni, hogy a felmelegítésnél elkerülhetők legyenek az áramellátás miatti változások
- A próba kialakításánál a visszafolyó hűtő elé egy kondenzátum gyűjtőt kell illeszteni, amely garantálja a főzési intenzitás jobb reprodukálhatóságát.

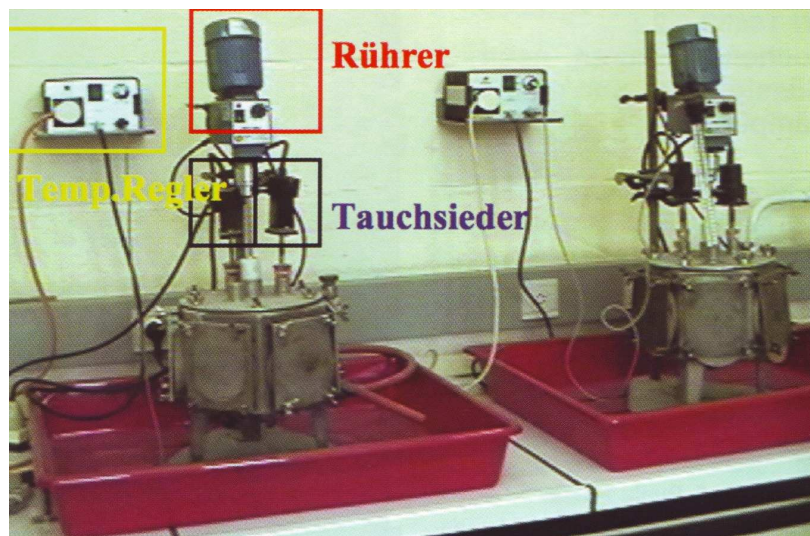
De a tömegveszteség kiértékelésénél is van egy új határérték. A vizsgáló készülékben a vizsgált felület kb. 50 cm^2 lehet, amelynél a ténylegesen mért tömegveszteség nagyon alacsony. Tekintettel az ennél fellépő mérési hibára, a szabványban rögzítettük, hogy $<8 \text{ mg}$ tömegveszteségnél a pontos eredményt nem közöljük, hanem az eredményt $<1,6 \text{ mg/m}^2$ -rel adjuk meg.

EN 14483 – 3: Alkalikus oldatok (hexagonális tartály)

A 3. rész az ISO 4535 (vizsgáló készülék) és az ISO 4533 (vizsgáló oldat) szabványokat pótolja, lényegében ezt a két szabványt foglalja össze (5. ábra) Itt is rögzítettük, hogy a < 8 mg tömegveszteségnél az eredményt $< 1,6 \text{ mg/m}^2$ –rel adjuk meg.

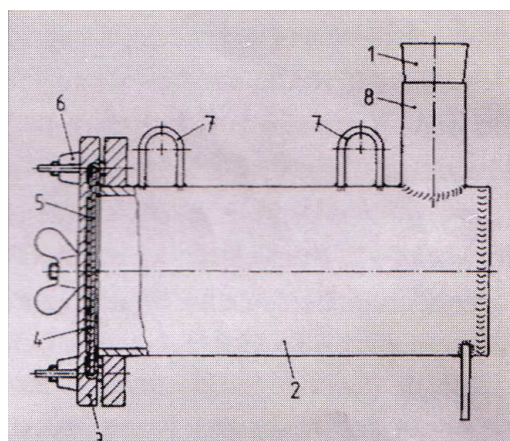
EN 14483 – 4: Alkalikus oldatok (hengeres tartály)

A 4. rész az ISO 2734 (vizsgáló készülék) és az ISO 2745 (forró nátronlúg) szabványokat pótolja, ezt a két szabványt foglalja össze, változás nélkül. (6. ábra)



5. ábra

EN 14483 – 3: Alkáli / hexagonális tartály



6. ábra

EN 14483 – 4: Alkáli / hengeres tartály

EN 14483 – 5: Zárt rendszerek

Az 5. rész első sorban a zománcok és a zománcozás vizsgálatára vonatkozik, ezt a vegyipari készülékek alkalmazásához használják. A vizsgálatot magas hőmérsékleten, autoklávban végzik.

Az ISO szabványok (régi) összehasonlítása az EN 14483 (új) szerinti vizsgálattal.

Az új EN 14483 szabvány összehasonlítva a régi ISO szabvánnyal, az 1. és a 2. részben mutat lényeges különbséget. A szobahőmérsékleten végzett, savakkal szembeni vizsgálat nem változott, de az osztályba sorolás új lett, így csak AA, A+ és A osztályok vannak.

A 2. részben a vizsgáló készülék változása miatt, a forrásban lévő savak és a víz hatásának megállapításánál várható, hogy a vizsgálati eredmény eltér a régi ISO szabvány eredményétől. Ez különleges szerepet játszik a DIN 4753 bojler szabvány 3. részénél, amelynél a három hétig tartó, sótalanított vízzel történt főzés után 3,5 g/m² határértéket állapítottak meg.

Ezért a DEV „vízmelegítő” munkacsoportja elhatározta, hogy vizsgálatot végez a régi ISO eljárás és az EN 14483 – 2 eredményének összehasonlítására.

A bojlerzománcoknál két különböző zománcrendszer került vizsgálatra, a hagyományos nedves felvitelre, valamint elektrosztatikus porzománcozásra alkalmas zománcok rendszere. Mindkét rendszerrel egy-egy zománc típust választottak ki. Mivel mindegyik zománcozásnál az új vizsgálati módszer miatt eltéréseket vártak, a bojlerzománcok mellett titánfehér zománcot, direktzománcot, valamint hőcserélő zománcot is bevontak az összehasonlító vizsgálatba. **(7. ábra)**

Résztvevők: FERRO, PEMCO, WENDEL

Vizsgált zománcok:

Titánfehér	víz / sav
Direktzománc	víz / sav
Bojlerzománc nedves	víz 6 hét
Bojlerzománc por	víz 6 hét
Hőcserélő zománc	sav

Eredmények

A régi ISO szabvány szerint végzett vizsgálatnál a PEMCO laborban szándékosan nagyon gyengén végezték a főzést, de ez a szabvány szerint megengedett volt. A FERRO és a WENDEL laborban a korábban szokásos főzési intenzitást alkalmazták. Az EN 14483 szerinti vizsgálattal mért értékeket mind megadták, de a szabvány szerinti határérték $< 1,6 \text{ g/m}^2$ volt érvényes.

- Titánfehér zománc

Az ISO szabvány szerint a tömegveszteség értéke a három vizsgáló laborban egyértelműen különbséget mutatott, ezzel szemben az EN 14483 szerinti vizsgálatok eredményei, mind az egyes értékek, mind a középértékek, bizonyos tűrésen belül voltak. (8. ábra)

- Direktzománc

A régi ISO szabvány és az új EN 14483 szerinti vizsgálatok eredményeinek összehasonlítása a direktzománcnál egészen más képet mutatott, mivel itt a régi ISO szabvány szerint végzett vizsgálatok értékei szorosan egymás mellett voltak. De világosan látható, hogy az EN 14483 szerinti vizsgálat jobb reprodukálhatóságot mutatott. (9. ábra)

Bojlerzománc

Míg a titánfehér zománcnál és a direktzománcnál a forrásban lévő vízzel végzett próbánál a vizsgálati idő 2 nap volt, a bojlerzománcoknál a vizsgálati idő lényegesen hosszabb, 21 nap. A bojlerzománcnál nedves felvitel esetén az ISO szabvány szerinti vizsgálatnál a tömegveszteség értékei nagyon eltérnek egymástól, ezzel szemben az EN 14483 szerinti vizsgálatok a két laborban azonos értéket mutattak, a harmadik labor azonban kétszeres értéket ért el. Az elektrosztatikus porszórásos felvitelre alkalmas bojlerzománc vizsgálatához tudatosan olyan zománcot választottak ki, amely kémiaiilag kevésbé ellenálló, hogy nagyobb veszteségnél a különbség értékelhető legyen. Itt is az ISO eljárás szerinti eredmény nem adott reprodukálható értéket, míg az EN 114483 szerinti vizsgálatnál a két labor összehasonlítható veszteséget ért el, és az egyik labor majdnem kétszeres értéket mért. (10. ábra) Mivel ezek az eredmények nem voltak kielégítőek, a „vízmelegítő” munkacsoport elhatározta, hogy további tesztek véghez más bojlerzománcokkal, amelyeknél csak EN 14483 szerinti vizsgálatot alkalmaz. E tesztek elvégzésénél 5 labor fog közreműködni.

Hőcserélő zománc

A hőcserélő zománcoknál a vizsgálati idő csak 18 óra, e mellett minden veszteség nagyon alacsony, úgy, hogy az új eljárásnál nagy különbség nem állapítható meg. (11. ábra)

DIN ISO 2744 -H ₂ O-folyadék – g/m ²			EN 14483-2-13		
PEMCO	FERRO	WENDEL	PEMCO	FERRO	WENDEL
1. 0,2	1,7	0,8	2,3	1,8	2,4
2. 0,1	2,7	1,3	1,9	1,3	1,1
3. <u>0,4</u>	<u>3,2</u>	<u>0,4</u>	<u>1,7</u>	<u>0,8</u>	<u>1,2</u>
Ø 0,2	2,5	0,8	2,0	1,3	1,6
				< 1,6	
-H ₂ O-gőz – g/m ²					
1. 1,0	3,0	3,7	2,9	2,8	2,9
2. 1,0	2,7	2,1	2,1	2,5	2,6
3. <u>0,8</u>	<u>2,9</u>	<u>1,9</u>	<u>3,3</u>	<u>3,4</u>	<u>2,9</u>
Ø 0,9	2,9	2,6	2,8	2,9	2,8
forrásban lévő citromsav – g/m ²					
DIN ISO 2742			EN 14483-2-10		
1. 0,4	3,0	1,7	1,4	1,1	1,4
2. 0,2	1,2	2,3	1,3	1,1	1,3
3. <u>0,3</u>	<u>1,7</u>	<u>2,2</u>	<u>1,2</u>	<u>1,3</u>	<u>1,3</u>
Ø 0,3	1,4	2,1	1,3	1,2	1,3
			< 1,6	< 1,6	< 1,6

8. ábra
Titánfehér zománcok

DIN ISO 2744			EN 14483-2-13		
-H ₂ O-folyadék – g/m ²					
PEMCO	FERRO	WENDEL	PEMCO	FERRO	WENDEL
1. 0,2	1,0	0,2	1,3	-	0,9
2. 0,1	1,5	0,5	3,1	1,8	1,1
3. <u>0,2</u>	<u>0,7</u>	<u>0,6</u>	<u>2,7</u>	<u>1,2</u>	<u>1,5</u>
Ø 0,2	1,1	0,4	2,4	1,5	1,2
				< 1,6	< 1,6
-H ₂ O-gőz – g/m ²					
1. 5,3	7,5	7,8	6,6	6,2	6,8
2. 8,2	7,5	10,0	6,0	8,1	6,9
3. <u>2,1</u>	<u>7,3</u>	<u>7,4</u>	<u>7,5</u>	<u>7,0</u>	<u>6,6</u>
Ø 5,2	7,4	8,4	6,7	7,1	6,8
-forrásban lévő citromsav g/m ²					
1. 0,2	1,9	0,9	1,0	1,0	0,9
2. 0,3	1,9	0,8	1,0	1,1	1,2
3. <u>0,1</u>	<u>1,0</u>	<u>1,1</u>	<u>0,8</u>	<u>0,9</u>	<u>1,0</u>
Ø 0,2	1,6	0,9	0,9	1,0	1,0
			< 1,6	< 1,6	< 1,6

9. ábra
Direktzománcok

2, kör/3 hét – g/m ²			EN 14483-2-13		
DIN 4753/3					
PEMCO	FERRO	WENDEL	PEMCO	FERRO	WENDEL
1. 0,2	6,7	2,3	3,6	5,9	3,9
2. 0,3	5,9	1,4	3,1	6,0	2,1
3. <u>0,1</u>	<u>4,4</u>	<u>1,8</u>	<u>2,6</u>	<u>7,2</u>	<u>3,3</u>
Ø 0,2	5,7	1,8	3,1	6,4	3,1

10. ábra
Bojlerzománc-nedves

2. kör / 3 hét – g/m ²			EN 14483-2-13		
DIN 4753/3					
PEMCO	FERRO	WENDEL	PEMCO	FERRO	WENDEL
1. 0,1	-	10,5	17,7	-	15,9
2. 0,3	15,0	6,2	27,7	18,0	13,4
3. <u>0,2</u>	<u>23,0</u>	<u>9,5</u>	<u>20,7</u>	<u>10,0</u>	<u>10,5</u>
Ø 0,2	19,0	8,7	22,0	14,0	13,3

10. ábra
Bojlerzománc-por

30 % H ₂ SO ₄ - 18 óra – g/m ²					
régí vizsgálat			EN 14483-2-1		
PEMCO	FERRO	WENDEL	PEMCO	FERRO	WENDEL
1. 0,2	0,9	1,6	2,2	1,5	1,1
2. 0,4	1,9	1,4	2,0	1,5	1,1
3. <u>0,6</u>	<u>0,8</u>	<u>1,5</u>	<u>2,0</u>	<u>1,1</u>	<u>1,4</u>
Ø 0,4	1,2	1,5	2,1	1,4	1,2
				< 1,6	< 1,6

11. ábra
Hőcserélő zománc

Összefoglalás

A zománcok kémiai korróziójának vizsgálatával kapcsolatban a múltban mindig vita volt a tömegveszteség reprodukálhatósága miatt. Nagyon kicsi volt a vizsgált felület, 50 cm², a veszteséget m²-re kellett átszámolni (200-szoros faktor) , miáltal minden mérési hiba, amely minden vizsgálatnál előfordulhat, ugyanilyen faktorral szerepel. Ezért bölcs dolog a mérési értéket, amely 1,6 g/m² alatt van (8 mg-nak felel meg a vizsgált lapon), nem megadni, hanem < 1,6 g/m² –rel jelölni.

Ezenkívül a zománcozott felület nem homogén. Az üvegfázis mellett buborékok, inert anyagok, kristályok vagy pigmentek fordulnak elő, így a kémiai hatás nem egyenletes a felületen, hanem pontszerű. Ez okból is a kémiai korróziónál mindig fellépnek eltérések a felület minősége szerint.

A kísérletek azt mutatják, hogy a javított vizsgálati módszerrel a tömegveszteségi értékek jobban reprodukálhatók. De még szükséges az új EN 14483 szabvánnyal további mérési eredményeket összehasonlítani, hogy végleges döntés születhessen.