

Kémiai nanotechnológián alapuló javítási réteg vegyipari készülékek hibahelyein.

Dr. Sigrid Benfer, Dr. Wolfram Fürbeth, Prof. Dr. Michael Schütze
Karl-Winnacker Institut DECHMA

(Email-Mitteilungen, 2008/2)

(Fordította: Dr. Való Magdolna)

Összefoglalás.

Zománcozott készülékek számára egy javítási módszer kifejlesztésén dolgoztunk, amelyet károsodott felületen lehet alkalmazni. A meglévő zománcrétegnek a javítási folyamat alatti károsodásának elkerülésére, ennek a rétegnek a beégetési hőmérséklete alacsonyabb kell legyen, mint ami zománc égetésénél szokásos. Mint ahogyan a műszaki zománc több rétegből van felépítve (alap- és fedőzománc), a javító rétegnek is több rétegből kell állnia. Emellett mind szól-gél rendszer, mind szól-diszperziós rendszer alkalmazásra kerül. A technológiai körülményekre tekintettel a bevonathoz ecsetelési eljárást alkalmazunk, és a kemence-szinterezés mellett a réteg felmelegítése infravörös sugárzással valamint induktív hevítéssel történik.

Bemutatjuk a szól-gél kötőréteg előállításának és jellemzésének eredményeit, különösen a lokális szinterezési módszer hatását a réteg minőségére, valamint a réteg kémiai ellenállóképességét, illetve a réteg anyagát.

A kifejlesztett kötőrétegre, amely a többrétegű felvitel ellenére nagyon vékony, viszszük fel a szól-diszperziós réteget, amely kitűnik a partikuláris részecskéivel. A nanopor és a diszperzió mellett a részecskék is, mint töltőanyag, mikrométer léptékhűek.

1. Bevezetés.

A zománcbevonat károsodott helyeit, amelyek mechanikai behatásra keletkeznek, általában tömítéssel vagy egy tantál csavarral javítják ki. Ezeknek a módszereknek az a hátrányuk, hogy általában az alkalmazott teflontömítésnek nincs ugyanolyan hőállósága, mint a zománcrétegnek. Az egyetlen alternatívája a tantál javításnak eddig a készülék teljes újrazománcozása volt, amely a hosszú kiesési idő, valamint a ki- és beépítési költségek miatt igen drága eljárás. Egy újszerű javítási módszer kifejlesztésének igen nagy a jelentősége.

A szakirodalom azt mondja, hogy néhány csoport foglalkozik ugyan fém bevonásával szól-gél technika segítségével, de a réteg kialakítása csak kevés esetben volt alkalmas a meglévő üvegréteg, azaz a zománc kijavítására. A Pfaudler cég által leírt javítási eljárás a zománcréteg hibahelyének kijavítására szolgál, de ez az eljárás csak pórusokra, azaz igen kicsi hibahelyekre korlátozódik. A továbbiakban az irodalomban leírt, felvitt üvegréteg rendszerint a fém alap termikus oxidációjától véd, vagy a savak illetve a lúgok korróziós hatásától, vagy nemesíti a felületet egy kevésbé ellenálló zománcsal.

A kémiai nanotechnológiával végzett réteg-előállításban elért tapasztalatok kihasználásával megkíséreltünk olyan réteget kialakítani, amelyik összetételében és ez által viselkedésében is közel van a készülék-zománchoz, amelynek azonban beégetési intervalluma lényegesen alacsonyabb, mint a zománcé.

2. Kísérletek

Alapfémként különböző zománcozható acélfajtát alkalmaztunk: P265GH (Nr. 1.0425) és St 35.8 (Nr. 1.0305). Az acélfelület nedvesítő képességének javítására, etanollal való tisztítás után ezeket foszfátózásnak vagy Pyrosil® kezelésnek vetettük alá. Az előkezelési módszert és az eredményeket egy korábbi publikációban már részletesen ismertettük.

Kiinduló anyagként a szól előállításához rendszerint a fémek megfelelő alkáloxidjait (Si, B, Li, Na, Al, Zr stb.) alkalmaztuk. Reaktív komponensként szolgált a desztillált víz. Azokat a komponenseket, amelyek csak nagyon kis mennyiségben vannak jelen a végtermékben, (pl. Co, földalkáliák stb) só formájában (pl. nitrátok) vittük be a szólba. A szól előállítását is, a kötőréteg számára, már korábban leírtuk.

A rétegvastagság növeléséhez a polimer szól rendszereket partikuláris részecskékkel bővítettük. Ehhez különböző kereskedelmi porok és diszperziók, valamint saját készítésű anyagok álltak rendelkezésünkre, (**1. táblázat**) amelyek mindenekelőtt méreteikben különböztek. A nanorészecskék mellett mikrorészecskéket is alkalmaztunk. A réteg szinterezése kemencében (CWF 11. Carbolite cég), később kizárólag helyi módszerrel történt. Ehhez rendelkezésünkre állt egy infravörös sugárzó (Infratec cég) 3 rövidhullámú sugárzóval (mindegyik teljesítménye 1.200 Watt) valamint egy indukciós berendezés (Eldec cég). A kapott réteg jellemzőit, hajszálrepedésre és vastag-

ságra való tekintettel, mikroszkópos módszerrel vizsgáltuk. A réteg korrózióvédő hatásának vizsgálatára impedancia spektroszkópot alkalmaztunk.

Röntgen-diffraktométert és IR spektroszkópot használtunk a kristályos részek jellemzésére és a szinterezett anyag szerkezetében a korrellációs kapcsolatok vizsgálatára.

Komponensek	Adalékfajták	Részecskeméret	Gyártók
SiO ₂	Diszperzió etanolban,	Kb. 140 nm ¹	Evonik Degussa
Al ₂ O ₃	15%	Kb. 30 nm ¹	Evonik Degussa
Al ₂ O ₃	Diszperzió etanolban,	Kb. 40 nm ²	Auer Remy
Töltőanyag	23%	< 50 μm ²	Mahlwerk Neubauer
Töltőanyag	Nanopulver, korund	Kb. 60 μm ²	Fried. Wilh. Düker
Oxidkeverék (Si, B, P)	Selyemfényű csillám Zománcpor Szól részecskék	40 – 200 nm ³	Saját fejlesztés

1. táblázat
Partikuláris adalékok a szól-diszperziós rendszer előállításához

3. Eredmények és diszkusszió.

3.1 Szól-gél bevonat

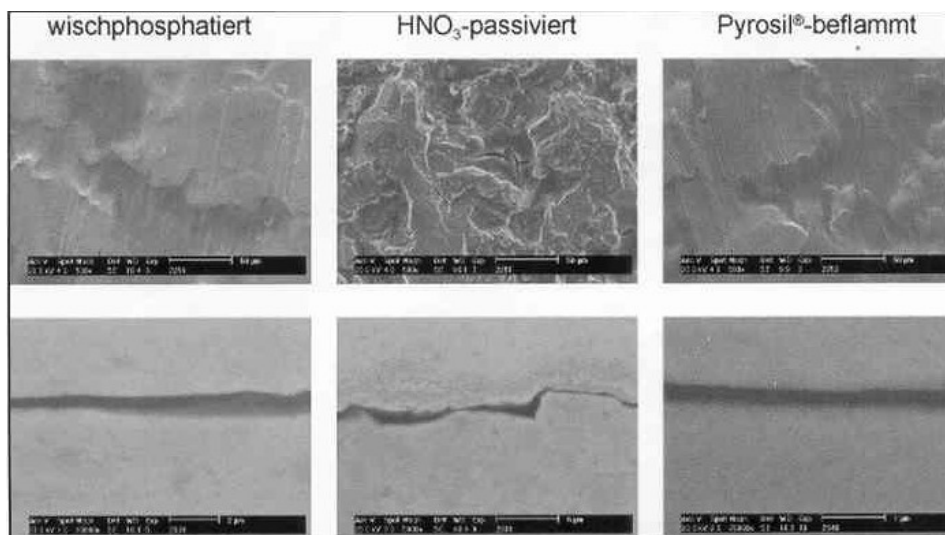
A későbbi technikai körülményekre való tekintettel a bevonó eljárást olyan egyszerűen végeztük, ahogyan csak lehetséges. Az elektroforetikus módszer alkalmazása vagy egy spin-coating eljárás nem jött szóba, mivel egy zománcozott készülék javításánál nem vihető végbe.

Emiatt az ecsettel való felvitelt választottuk, amellyel nagyobb felületek bevonása problémamentesen megoldható.

a.) A fémfelület előkezelésének hatása a réteg minőségére.

Egyszer egy foszfátózással kezelt, HNO₃-mal passzivált és Pyrosil®-al égetett St 35.8 acélalapot Si/Al/B/Ca/Mg/Co/L szóllal vontunk be ecsettel, és a réteget szárítás után kemencében szintereztük (fűtés: 5 K/perc, T_{max}: 850°C, tartózkodási idő: 1 óra). A réteg olyan vékony volt, hogy a fém felületi struktúrája (karcolások, maratás) a réteg alól felismerhető volt. Optikailag megkülönböztethető volt a bevont fém különböző színe által, amely a sárgástól (foszfát) a vöröses-sárga (Pyrosil® égetés) színen keresztül a szürkés-kékes (HNO₃ passziválás) színig tartott. Raszter-

elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltuk a réteg hajszarepedéseit és hibáit. Az **1. ábrán** látható a felület 500-szoros nagyításban (fent) és a keresztmetszet nagyobb nagyításban (lent). A bevonat a foszfátózott és Pyrosillal égetett alapon repedésmentes volt. Csúpan a foszfátózott alapon voltak hibák (lyukacsák, szakadások, kiemelkedések) és a rétegben kis repedések észrevehetők. A HNO_3 -mal passzívált alapfém mutatott nagyobb hajlamot a repedésekre (**1. ábra középen**) az alapfém mélyedéseiben. Ennek oka az, hogy a szől a bevonásnál a feldurvított fémfelület mélyedéseiben összegyűlt, és ezért ezen a területen vastagodás lépett fel, amely már kritikus volt. Ezt mutatja a keresztmetszet felvétele is. A HNO_3 -mal maratott felület nagy durvasága nagyon egyenlőtlen rétegvastagság kialakulásához vezetett. A szől-gél réteg vastagsága 100 nm és 1 μm között változott. Minden rétegnél jó volt a kötés a fémhez. Semmiféle szakadás a fém és a réteg között nem volt észlelhető.



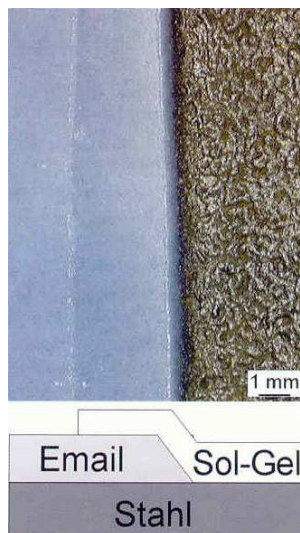
1. ábra

***A felület és a keresztmetszet REM felvételei
a 7 komponensű szől-gél rétegnek
a különböző módon előkezelt St 35.8 fémen.***

b.) A szinterezés módjának hatása a réteg minőségére.

A károsodott felületre felvitt zománcjavító oldat tömörítéséhez a kemencében történő szinterezés nem alkalmas. Itt helyi felhevítő eljárás szükséges. Egyik lehetőség az infravörös sugárzás alkalmazása. A próba hőmérsékletét a sugárzás távolságával és a teljesítményével lehetett szabályozni. A hőmérséklet ellenőrzése Ni/CrNi termoelemmel történt.

A **2. ábra** egy infravörös sugárzóval 350°C-on szinterezett réteg fénymikroszkópos felvételét mutatja egy részben zománcozott lapon. A szől réteget ecsettel vittük fel az előkészített fémfelületre, amelynél egy keskeny zománccsíkot is húztunk a bevonattal. Ahogyan a felvétel mutatja, a szől-gél réteg nagyon vékony és transzparens. Ez különösen a zománcon lévő keskeny csíkrétegen vehető észre (**2. ábra**) Sem a bevonat, sem a meglévő zománc nem mutat repedést, sem károsodást. A meglévő zománc elviseli a 350°C hőterhelést. A szől-gél réteg és a zománc hőtágulási együtthatójában lévő különbség nem szignifikáns, különben a zománcre felvitt bevonaton repedés vagy lepattogzás keletkezne. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy alkalmas az infravörös sugárzóval való szinterezése a zománcjavító rétegnek.



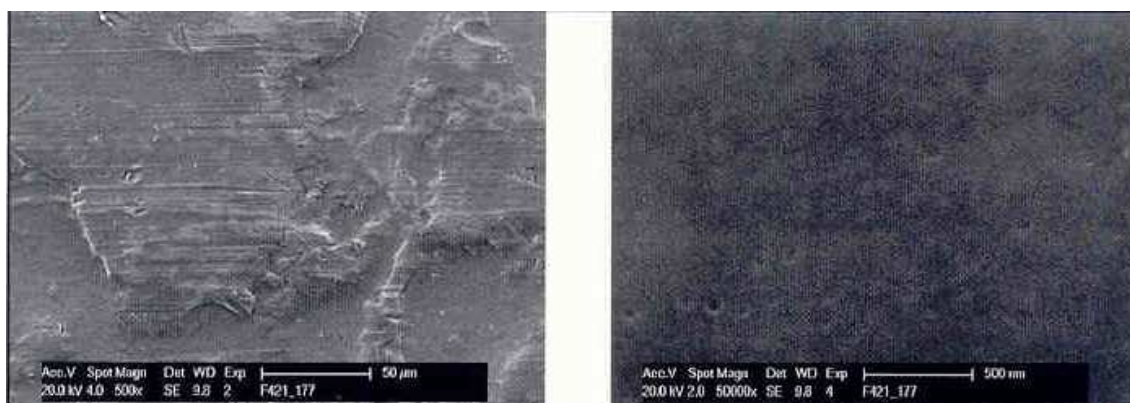
2. ábra

Az acél-zománc határfelületén lévő, infravörös sugárzóval szinterezett Si/B/Al/Li rétegnek fénymikroszkópos felvétele egy részben zománcozott St 35.8 próbалapon.

Második lehetőség a felvitt réteg helyi szinterezésére az induktív felmelegítés. Ennél a réteg szinterezése a fém oldaláról történik, mivel a felmelegítés indukciós áram által történik. A hőmérsékletet pirométerrel szabályoztuk, amellyel a fémen 250-550°C hőmérséklet tartományban mérhettünk. A szinterezés hatását 7 komponensű szóllal bevont, Pyrosil®-al égetett St 35.8 acélon vizsgáltuk. A felmelegítés sebességét a kezdeti teljesítmény beállításával (10, 20 vagy 30 %) variáltuk. Az induktív felhevítés nagyon gyors fűtési módszer. Így a 350 °C szinterezési hőmérsékletet, 30% kezdeti teljesítmény mellett, már 20 másodperc után eléri. 20 %-os teljesítmény mellett 35 másodpercig tart, amíg a próba 350°C-ra felmelegsik. Csak a kezdeti tel-

jesítmény 10%-ra való csökkentése mellett lesz valamivel hosszabb a felmelegítési idő (150 mp). Ez a teljesítmény megfelel annak a teljesítménynek, amely szükséges ahhoz, hogy a szinterezési hőmérséklet a választott időtartam felett konstans maradjon. 350°C szinterezési hőmérséklet mellett három szinterezési időt (5 perc, 15 perc és 30 perc) teszteltünk. Gyors lehűlésnél, a készülék kikapcsolása által, is vizsgáltuk (lehűtés 350°C-ról 250°C-ra kb. 35 mp alatt) a hőmérséklet fokozatosan csökken (percenként 10°C). A kemencében történő és az indukciós kemencében történő szinterezés között sem tudtunk semmiféle különbséget megállapítani a réteg minőségében. Minden réteg repedésmentes volt.

A **3. ábra** egy 350°C-on szinterezett próba (kezdeti teljesítmény 20%, szinterezési időtartam 30 perc) REM felvételét mutatja. A felvételen világosan látszik, hogy a felvitt réteg nagyon vékony, mivel az acél felületi struktúrája átlátszik. Az 50.000-szeres nagyítású felvétel mutatja, hogy a réteg repedésmentes. Mindenesetre kis mélyedések, 40-60 nm átmérővel, látszanak. Még nem teljesen világos, hogy ez mire vezethető vissza. Arra gondolunk, hogy kis buborékok keletkezése okozza.

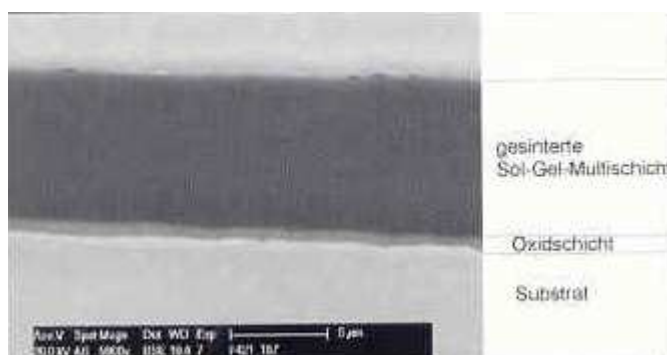


3. ábra
REM felvétele egy Si/B/Al/Co/Ca/Mg/Li rétegnek,
Pyrosil®-al égetett St 35.8 alapon,
350°C-on szinterezve (30 perc), indukciós felmelegítés,
balra 500-szoros, jobbra 50.000-szeres nagyítás.

c.) Sokrétegű rendszer

Lokális szinterezési módszerrel rövid idő alatt többrétegű rendszer hozható létre. Egy Pyrosil®-al kezelt alapra összesen 21 réteget vittünk fel. Mivel az alsó rétegek mindig újra felmelegedtek, az egyes rétegek szinterezési idejét 5 percre redukáltuk. A választott szinterezési hőmérséklet 400°C volt. A szől-gél sokréteg optikailag kevés zavarosodást mutat, amit az alsó rétegek kezdődő kristályosodásával lehet magya-

rázni. Nagyobb nagyításnál sem látható repedés. Rasztermikroszkóppal végzett pontosabb vizsgálatnál látszik, hogy ennél a rétegnél felületi repedések vannak. Nagy feloldású felvétele az intakt rétegnak semmiféle részecskestruktúrát nem mutat. Tervezésen sima réteg képződött. A kötési tulajdonságok és a rétegvastagság jobb jellemzésére, a próbából egy keresztcsiszolatot készítettünk. A **4. ábra** mutatja, hogy a rétegnak jó kötése van az alapfémhez. Azt is mutatja a felvétel, hogy minden réteg egymáshoz összeszintereződött. Az egyes rétegek nem ismerhetők fel. A szól-gél sokréteg teljes rétegvastagsága kb. 8 μm .



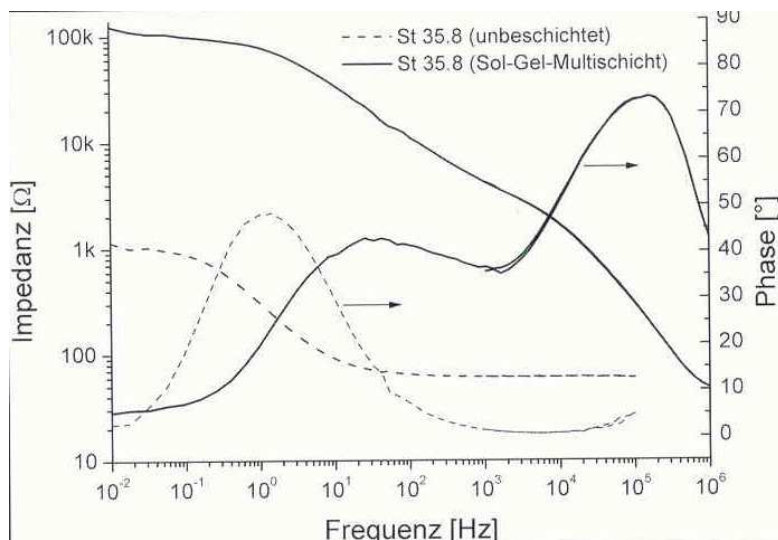
4. ábra
Szól-gél sokréteg keresztcsiszolatának REM felvétele.
Nagyítás 5.000-szeres.

3.2 A rétegek és a rétegek anyagának jellemzése.

a.) Impedancia mérések

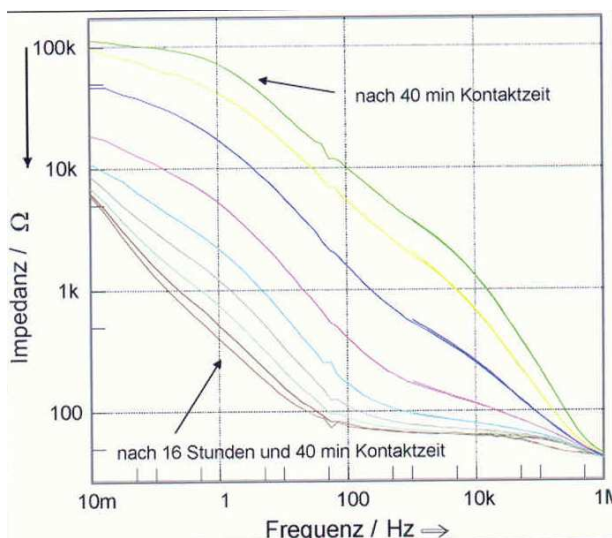
Egy szól-gél sokréteg védőhatásának jellemzésére impedancia spektroszkópos vizsgálatokat végeztünk. Ehhez egy Pyrosil®-al kezelt St 35.8 acélra 7 komponensű szólt vittünk fel 14 rétegben. Összehasonlításához bevonat nélküli alapfémeket vizsgáltunk. Az **5 a ábrán** szerepel az impedancia, mint a frekvencia függvénye. Az impedancia nagy frekvenciánál megfelel az elektrolit ellenállásának. Az impedancia értékét kis frekvenciánál a fémfelület elektrokémiai folyamatai határozzák meg. Ez esetünkben a vas felületén lévő sóoldat hatása. Világosan felismerhető, hogy a felület bevonata védelméül szolgál a közeg hatása ellen. Az impedancia 1 k Ω -ról 100 k Ω -ra növekszik. A két különböző emelkedés, amelyek a bevont fém impedancia görbéjén jelentkeznek, arra utalnak, hogy a mérésnél két időkonstans létezik, tehát két folyamat játszódik le. Hasonló impedancia figyelhető meg a Si/Ce hibrid bevonatnál nemfém alapon és a SiO₂ szól-gél bevonatnál különböző fajta fém alapon. A folyamat egy diffúzió által meghatározott processzusra utal, amelyet a rétegben lévő pórusok

vagy hibák okoznak. A réteg időbeni stabilitásának vizsgálatához minden 2 órában több spektrumot rajzoltunk fel. Ezek világosan mutatják, hogy a szől-gél réteget az elektrolit oldat megtámadja, azaz a vizsgáló közegben nem stabil. Az impedancia 100 k Ω feletti értékről kb. 6 k Ω -ra csökken, és ezzel közeledik ahhoz az értékhez, amelyet egy bevonat nélküli alapfémen mértünk. (**5 b. ábra**)



5 a. ábra

Egy bevonat nélküli és egy bevont St 35.8 acélalap elektrokémiai impedancia spektruma



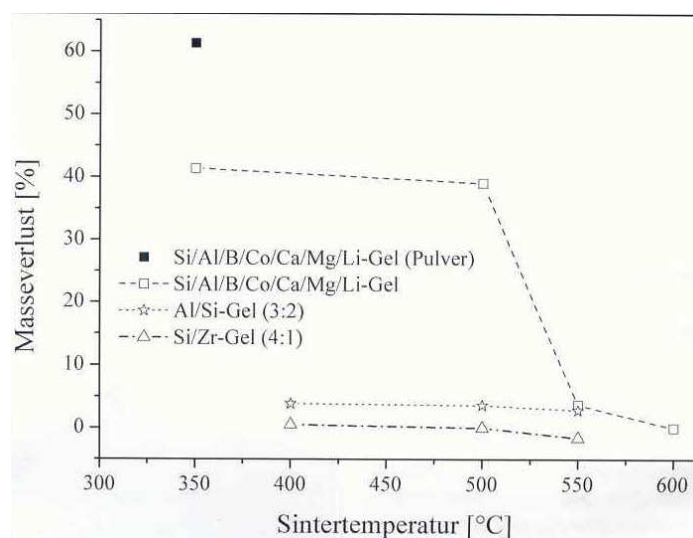
5 b. ábra

Egy multioxid réteg impedancia spektruma az idő függvényében (időköz 2 óra)

b) A gélanyagok korróziós vizsgálata

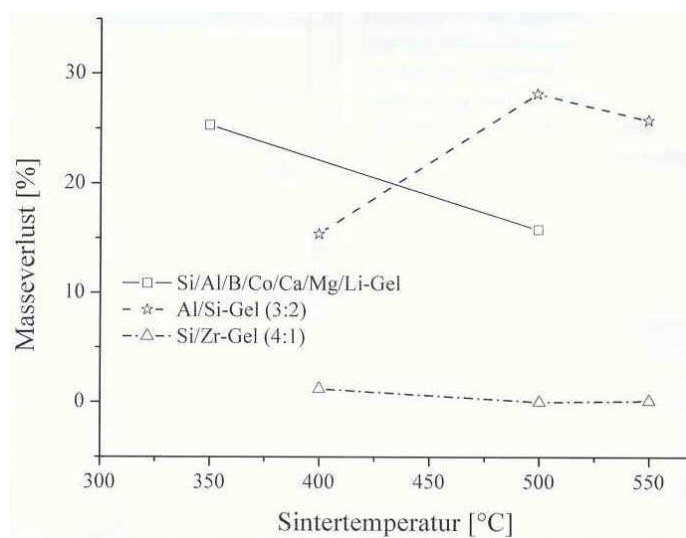
A 7 komponensű szől sokrétegű rendszerének impedancia-mérése azt mutatja, hogy ennek az összetételnek nem kielégítő a kémiai stabilitása. A rendszert kötőréteggént lehet alkalmazni, az erre felvitt töltő- és fedőrétegeknek azonban lényegesen jobb korrózióállóságot kell mutatnia. Ez okból különböző, megváltoztatott kémiai összetételű szől-gél anyagokat vizsgáltunk meg, azok korróziós ellenállóképessége szempontjából, erősen lúgos (0,1 m NaOH) és erősen savas (1 m HCl) oldatokban. A korrózió mértékéül a tömegveszteség szolgált, amely a próbákön lépett fel a közeg hatására. Az összetétel hatása mellett a szinterezés hőmérsékletének befolyását is vizsgáltuk.

A **6 a. ábrán** mutatjuk be az 0,1 m NaOH-val végzett vizsgálatok eredményét. A kilúgozódás időtartama ez esetben 72 óra volt. Mint ahogyan az impedancia mérésekből várható volt, a 7 komponensű gél tömegvesztesége nagyon magas volt (kb. 40 %) . Egy 350°C-on szinterezett és végül porított próba értéke pedig 60 % felett volt, ami azt jelenti, hogy a támadás függ a felület nagyságától. Érdekes, hogy 500°C hőmérséklet feletti szinterezés egyértelműen növeli a kémiai stabilitást. A veszteség < 5 % lesz. Ez megfelel kb. annak az értéknek, amelyet a Si/Al gél esetében mutatkozik már 400°C szinterezési hőmérsékleten. Ez a gél minden szinterezési hőmérsékleten azonos stabilitást mutat. Ez érvényes a Si/Zr gélre is, amely minden alkalmazott szinterezési hőmérsékleten teljesen stabil maradt. Egyetlen próbánál sem lehetett tömegveszteséget megállapítani. Hasonlóképpen vizsgáltuk meg a kémiai stabilitást 1 m HCl-ben. Mivel a sav hatása sokkal erősebb, redukáltuk a korróziós időt 24 órára.



6 a: 72 óra után 0,1 m NaOH-ban

A **6 b. ábra** grafikusan mutatja a korróziós vizsgálatok eredményét. A 7 komponensű gél ismét a legalacsonyabb szinterezési hőmérsékleten mutatja a legnagyobb tömegvesztést (kb. 25 %) A Si/Al gél, amely lúgos közegben nagyon stabilnak mutatkozott, a sav erősen megtámadta. A tömegvesztés 24 óra után kb. 15 % volt. Meglepő, hogy 500°C feletti szinterezési hőmérsékletnél az anyag korrózióállósága csökkent. A tömegvesztés közel 30 %-ra növekedett. Csak a Si/Zr gél mutatott 1 m HCl-ben jó stabilitást. 400°C szinterezési hőmérsékletnél a veszteség csak 1 – 2 % volt. 500°C feletti szinterezési hőmérsékletnél az anyag stabil volt.



6 b:24 óra után 1 m HCl-ben

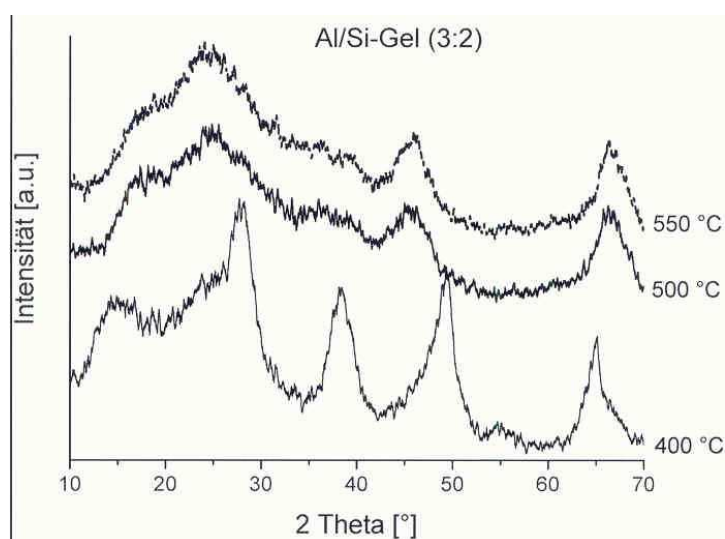
6. ábra:
Különböző gélanyagok tömegvesztése
a szinterezési hőmérséklet függvényében.

c.) Szerkezetvizsgálatok röntgendiffraktométerrel és IR spektroszkóppal

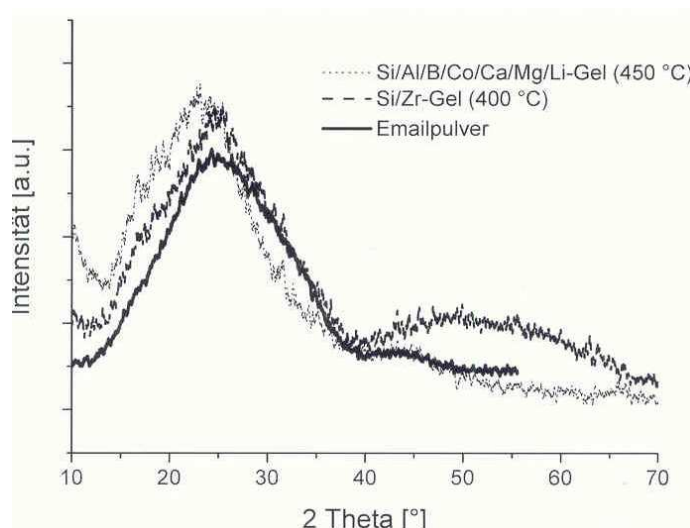
A 7 komponensű gél növekvő szinterezési hőmérsékletnél kapott növekvő korróziós stabilitásának és a Si/Al gél csökkenő stabilitásának magyarázatára, a megfelelően szinterezett és porított gélanyagokon XRD vizsgálatokat végeztünk. A röntgendiffraktogram azt mutatta, hogy a 7 komponensű gél kezdetben teljesen amorf volt. Semmi reflexet nem mutatott, hanem csupán egy széles intenzitás eloszlás volt megfigyelhető 15 – 35° (2 theta) tartományban. Csak magasabb szinterezési hőmérséklet után jelentkeztek az anyagban kristályos részek 45° és kb. 70°-nál. (2 theta). Növekvő szinterezési hőmérséklettel tehát növekszik az anyagban a kristályos rész, ami jobb kémiai stabilitáshoz vezet.

A Si/Al gél minden szinterezési hőmérsékletnél jó lúgstabilitást mutatott. A korrózió-stabilitás azonban 1 m HCl-ben, a szinterezés hőmérsékletétől függően, 400°C felett egyértelműen rosszabbodott. A röntgendiffraktogram (**7 a ábra**) azt mutatja, hogy ennek a viselkedésnek az átalakulás az oka, a megfelelő hőmérséklet tartományban. Míg 400°C-on böhmrit fordul elő, 500°C –nál γ -Al₂O₃ képződik. Ez a fázis azonban savban kevésbé stabil, és jobban támadható, mint a böhmrit, miáltal a magasabb szinterezési hőmérséklet ellenére nagyobb lesz a tömegveszteség.

A **7 b. ábra** a 7 komponensű gél diffraktogramját hasonlítja össze egy kémiaileg ellenálló zománcporéval és a Si/Zr gélével.. Bár mindegyik anyag amorf, és a diffraktogramok csak kevésbé különböznek, a kémiai stabilitásban jelentős különbség van. További magyarázathoz IR spektroszkópos vizsgálatokat végeztünk, amelyek az anyag egyes atomjainak összekapcsolódásáról adott információkat.

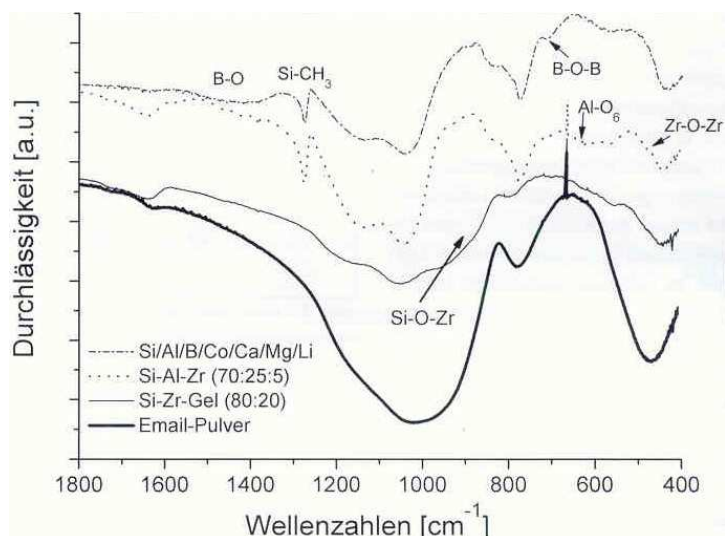


7 a. ábra:
A Si/Al gél röntgendiffraktogramjai
a szinterezési hőmérséklet függvényében.



7 b. ábra:
Si/Zr gél röntgendiffraktogramjának összehasonlítása
a 7 komponensű gélével és zománcporéval

A **8. ábra** különböző, 400°C hőmérsékleten szinterezett szől-gél anyagok IR spektrumát hasonlítja össze egy zománcéval. Mialatt a Si/Zr gél a 850 – 1000 cm⁻¹ tartományban egy széles vállat mutat, amelyhez Si-O-Zr kilengések tartoznak, amit sem a 7 komponensű gél, sem a Si/Al/Zr gél ebben a tartományban nem mutat. A gél 19-nél ez nem váratlan, mivel Zr komponenst nem tartalmaz. A 3 komponensű gél (Si-AlZr) tartalmaz ugyan 5 % ZrO₂-t, amelyet azonban kolloid szől formájában adagoltunk. Itt a spektrumban csak egy váll lép fel kb. 470 cm⁻¹-nél, amelyet a Zr-O-Zr okozhat. Ez a perem a Si/Zr gélnél magasabb hőmérsékleten való szinterezésénél figyelhető meg, ami a rendszer szétbomlására utal. Egy kémiaailag ellenálló zománcnak kissé specifikus IR spektruma van. Csak kevés, nagyon széles válla van, amelynek a központja kb. 1000, 785 és 465 cm⁻¹-nél van. Feltűnő a széles váll 1000 cm⁻¹-nél, amelynek abszorpciója már 830 cm⁻¹-nél megkezdődik. Ez lefedi a Si-O-Zr összekapcsolódásának tartományát, amely a Si/Zr gélnél megvan, de a kémiaailag kevésbé stabil gélnél hiányzik. Valószínűnek látszik, hogy a Si-O-Zr összekapcsolódás a rendszer kémiai ellenálló-képessége számára fontos.



8. ábra
Különböző, 400°C-on szinterezett szól-gél anyagok
IR spektrumának összehasonlítása a zománcporéval.

3.3 Szól-diszperzió rendszer

A szól-gél eljárások mellett, amit kötőréteg kialakításához használtunk, van egy második szól-diszperzió eljárás, a vastagabb rétegek kialakításához. A vizes bázisú diszperziót, amit nagy szilárd anyag tartalommal lehetett előállítani, mégsem lehetett alkalmazni, mivel a túlságosan nagy víztartalom a kémiaiailag stabil cirkondioxid bevitelét akadályozná. Egyszerű kísérletek azt mutatták, hogy a vizes diszperzió nagyon érzékenyen reagál az ionerősség változására. Így megfelelő só adalékot adtunk a megfelelő mennyiségű diszperzióhoz destabilizátorként, ami csapadékképződésben nyilvánult meg. (**1. táblázat**)

Komponens	Adalék	Részecskeméret	Gyártó
SiO ₂	Diszperzió etanolban, 15 %	Kb. 140 nm ¹	Evonik Degussa
Al ₂ O ₃	Diszperzió etanolban, 23%	Kb. 30 nm ¹	Evonik Degussa
Al ₂ O ₃	Nanopulver, korund	Kb. 40 nm ²	Auer-Remy
Töltőanyag	Selyemfényű csillám	< 50 μm ²	Mahlwerk
Töltőanyag	Zománcpor	kb 60 μm ²	Neubauer
Oxidkeverék (Si, B, P)	Részleges szól etanolban	40-200 nm ²	Düker Saját fejlesztés

1. táblázat
Partikuláris adalékok szól-diszperzió rendszer előállításához

Minden rendszerhez nagy mennyiségű ZrO_2 -t adagoltunk, mert a gél anyagok korróziós vizsgálata azt mutatta, hogy különösen a ZrO_2 , mind lúgos, mind savas közegben vezet a legjobb kémiai ellenálláshoz.

A **9. ábra** különbözőfajta szől-diszperzió réteg mikroszkópiai felvételét mutatja szől-gél kötőrétegen.

A hőtagulási együtttható illesztéséhez végül litiumoxidot adagoltunk. A háromkomponensű (Si/Zr/Al) szől-diszperzióval a korábban kötőszóllal bevont fémen repedésmentes réteget tudtunk előállítani. Mindenesetre ez a réteg is nagyon vékony volt (kb. $0,3\ \mu\text{m}$). A réteg minősége erősen függ a felviteltől. Ha a réteg túlságosan vastag, hajlamos lesz a repedésre és könnyen lepattogzik. (**9. ábra II. rendszer**) Csillámrészecskéknek, mint töltőanyagnak, az adagolása (**III. rendszer**) vastagabb réteghez vezet, de nem hajlamos repedésre és a réteg kötése is megfelelő. Ennek oka, hogy a csillám részecskék, a méretük következtében, nem homogén eloszlásúak a szől-diszperzióban. Hasonlóan érvényes ez a zománcporra is, amely mint töltőanyag különböző koncentrációban vesz részt egyes szől-diszperzióban. Ha a szől-diszperziót nem keverik a zománcpor részecskék gyorsan leülepednek. Az etanol gyors párolgása miatt felvitelnél a részecskék az ecseten visszamaradnak. Így egyenletes rétegfelvitel alig lehetséges. A szinterezés után az ilyen bevonat rossz kötést mutat. Kis mennyiségű (1-2 %, **IV és V. rendszer**) nanopor adagolással jobb eredmény érhető el. De a rétegek csak akkor lesznek repedésmentesek, ha a felvitt réteg nagyon vékony. Problémát jelent a por diszpergálása is a szől-diszperz rendszerben. Ha nagy agglomerátumok képződnek, úgy ezek a rétegben repedést kezdeményeznek.

További bázikus hidrolizált SiO_2 részecskék adagolásánál vastagabb rétegeket kapunk (**VI. rendszer**) Ennél egy bevonatnál kb. $1\ \mu\text{m}$ rétegvastagságot lehet elérni. Ha a rétegfelvitel szárítás és szinterezés előtt mégis túlságosan nagy volt, úgy ennél a rendszernél repedés és lepattogzás lép fel. Ez azt mutatja, hogy ennél a rendszernél a kritikus rétegvastagság kb. $1\ \mu\text{m}$.



9. ábra:
***Szól-diszperziós réteg mikroszkópos felvétele St 35.8 fémen,
 7 komponenses kötőréteggel.***

4. Véggövetkeztetések.

A projekt keretében először egy 7 komponensű rendszert fejlesztettünk ki, amelyet kötőréteggént alkalmaztunk a fém alapon. A fém előkezelését Pyrosil® kezeléssel végeztük, amely különösen alkalmasnak bizonyult. Mint legegyszerűbb, helyileg alkalmazható felviteli eljárást az ecsettel való felvitelt részesítettük előnyben. A réteg szinterezéséhez az IR sugárzás és az induktív felmelegítés állt rendelkezésünkre, mint helyileg alkalmazható módszerek.

A bevont fém metszetének vizsgálata azt mutatta, hogy egy egyszerű szól-gél réteg nagyon vékony ($< 1 \mu\text{m}$). Ezért a rétegvastagságot növeltük többszörös bevonattal. Helyi szinterezési módszer segítségével viszonylag rövid idő alatt többretegű rendszert alakítottunk ki. A metszet vizsgálata azt mutatta, hogy az egyes rétegek összeréteggé szintereződtek. Mégis az ilyen „sokréteg” (20 réteg kb. $8 \mu\text{m}$) még mindig sokkal vékonyabb, mint egy zománcréteg.

A „sokréteg” (14 réteg) védő hatását impedancia spektroszkóppal vizsgáltuk. Az eredmények azt mutatták, hogy egyértelmű védőhatás van, de a pórusok és/vagy a hibák a rétegben lehetővé teszik az alapfém megtámadását. A mérések világossá tették, hogy a 7 komponensű szól-gél réteg kémiaiilag nem stabil, és az elektrolitok megtámadják.

Nátronlúgban és sósavban végzett korróziós vizsgálatai a különböző géleknek megerősítették a 7 komponensű vegyület csekély kémiai ellenálló képességét, ami a

nagy bóroxid és alkáli tartalomra vezethető vissza. Csak az 500°C feletti szinterezési hőmérséklet növeli meg a kémiai stabilitást, kristályos fázis képződése által. Egy $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2:3) gél bizonyult ellenállónak nátronlúgban, de kevésbé stabilnak sósavban. Különösen csökken a kémiai stabilitás sósavban 400° feletti szinterezésnél, aminek oka a böhmit átalakulás $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -dá. A vizsgált anyagok azt bizonyították, hogy csak a $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ rendszer stabil kémiailag. Sem lúgos, sem savas közegben nem lehetett említésre méltó tömegveszteséget megállapítani. Ez a kétkomponensű rendszer 400°C-ig amorf, és kitűnik a nagy mennyiségű Si-O-Zr kapcsolat. Magasabb szinterezési hőmérsékletnél fázis kiválás lép fel ZrO_2 nanokristályok képződésével.

Az IR spektroszkópos vizsgálatok bizonyították, hogy a Si-O-Zr kapcsolatnak a rendszer kémiai ellenálló képességére nagy jelentősége van.

A rétegvastagság növeléséhez vittük fel a szól-gél kötőrétegre a szól-diszperziót. Ennél mind nanoport, mind nanorészecskékkel bíró diszperziót is alkalmaztunk. Mikrorészecskék adagolása, mint töltőanyag, eddig nem volt sikeres, mivel a bevonat rendszer homogén eloszlását nem lehetett elérni. Jó eredményt adott a kereskedelmi etanolos diszperzió alkalmazása. De ez a réteg is csak akkor repedésmentes, ha nagyon vékony.

A jövőbeni fejlesztés során a szilárd anyag/matrix részt optimalizálni kell, hogy vastagabb és ennek ellenére repedésmentes réteget kapjunk egy lépésben. Ehhez a szól-gél kötőrétegen a töltőréteg kötőszilárdságát javítani kell.