

Nemesacélok zománcozása.

Bianca Heid, Günther Heinz Frischat, Peter Hellmold;
Technische Universität Clausthal

(Email-Mitteilungen, 1/2008)

(Fordította: Dr Való Magdolna)

(A szerzők 2006-ban, a Bad Wildungen-i zománcnapokon ugyanerről a témáról már tartottak előadást, aminek a fordítását közöltük. 2007-ben, a Bad Neuenahr-i zománcnapokon ugyanilyen címen ismét beszámoltak munkájukról, illetve annak folytatásáról. Ezt az előadást is közlésre érdemesnek tartottuk)

1. Bevezetés

A nemesacélokat ritkán zománcozzák, mert ez az anyag mechanikailag és kémiai nagyon ellenálló, és mivel a zománcozás által egy drága termék keletkezik. Sok esetben a nemesacél magas alkalmazási hőmérséklete és nagy kémiai ellenállóképessége miatt, a „normál” acélokat helyettesítik vele. Szélsőséges körülmények között (pl. savas kondenzátumok és gázok oxidáló körülményei között, magas hőmérsékleten) azonban a nemesacél is észrevehetően korrodálódik (egészen lyukkorrózióig). Zománcozással védelmet lehet nyújtani a korrózióval szemben, ezzel a nemesacél termék élettartama megnövekszik (pl. vegyipari berendezések esetén). Egyúttal a zománcozás a toxikus ötvözőanyagok, mint a Cr vagy a Ni, leadását is meggátolja, ezek ugyanis egészségkárosodást okozhatnak. Ez főleg a gyógyszer- és az élelmiszeriparra érvényes. További előnye a zománcozott nemesacél tárgyaknak az ellenőrizhetetlen katalitikus hatások elkerülése, ami a tartályokban lefolyó kémiai szintéziseknél a reakciós közegnek az ötvözőelemekkel való érintkezésével előfordulhat. A sima zománcozott felület higiénikus viselkedése is jobb (azaz kevesebb spóratapadás/jobb tisztíthatóság), mint a nemesacél felülete, fennáll a színes megjelenés lehetősége is, dekorálás (háztartási eszközök) és megjelölés céljából, pl. csöveknél.

A nemesacél zománcozásánál problémát jelent a nagyon különböző tágulási együttható (ADK) a nemesacél és a zománc között, ami a nagy feszültség miatt a zománcréteg lepattogzásához vezethet.

2. A kutatás célja és a megoldás módja.

Ennek a munkának az volt a tudományos alapja, hogy olyan zománcokat fejlesszünk ki a különböző nemesacélok számára, amelyeknek a tágulási együtthatója $12,2 - 19,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ között van. A zománcokat a magas tágulású nemesacélokhöz kellett illeszteni anélkül, hogy a kémiai, mechanikai és optikai tulajdonságok a hagyományos zománcokkal szemben romlanának. Mellékes cél volt ezeknek a zománcoknak a színezhetősége. Ennél a korábbi eredményeket kellett felhasználni.

2.2 Különböző faktorok variálása.

A kutatási feladatok megoldásához a következő paramétereket variáltuk: alapfém, fémelőkészítés, zománcösszetétel, égetési körülmények (idő, hőmérséklet) rétegszám (ha szükséges volt a nemesacél nagy tágulási együtthatójának kompenzálásához)

A fémalap variációi közül kiválasztottunk egy nemesacél fajtát, mivel ebben a projektben nem volt realizálható a nemesacél fajták kémiai változtatása. A lemez előkezeléséhez a zsírtalanítás, a pácolás és a szemcseszórás hatását vizsgáltuk. Megfelelő előkísérletek után a 820°C -os és 4,5 perces égetés, továbbá az egyrétegű zománcozás mellett döntöttünk. Az egyrétegű zománcozásnál csekélyebb időbeli és technikai ráfordítás szükséges, kétrétegű zománcozásnál a zománc és a nemesacél közötti nagy tágulási különbséget jobban ki lehet egyenlíteni. A zománc kémiai összetételét statisztikai kísérleti terv segítségével variáltuk.

2.3 Statisztikai kísérleti terv.

A statisztikai kísérleti tervet arra használtuk, hogy a kísérletek számát csökkenthesük, és ennek ellenére a kísérletek sorából több információt kapjunk.

A klasszikus kísérleti sorozat lefolytatásánál mindig csak egy paramétert változtattunk próbánként (One-factor-at-a time) Ezáltal igen sok kísérletre van szükség, hogy minden variációt kipróbáljunk, és hogy az eredmények különbségeit interpretálni tudjuk. A statisztikai kísérleti tervnél ezzel szemben egyidejűleg több paramétert variálunk. Ezért kevesebb kísérletre van szükség, és minden egyes kísérleti eredményből több adatot kapunk. Alkalmas szoftver segítségével matematikai összefüggést lehet felállítani a vizsgált faktor és a mért érték között. Ezzel tárgyilagos kijelentést lehet tenni a faktorok hatásáról az értékekre. Ezen kívül optimális zománcösszetétellel számolha-

tunk, amelynek a vizsgált területen belül kell lennie. Extrapolálás nem engedhető meg.

A kísérleti terv változtatandó faktorai: a kvarc, szóda, bórax, bárium-karbonát és a lítium-karbonát volt, állandó faktorok: a kalcium-karbonát, mangánoxid és kobaltoxid.

(1 táblázat)

A vizsgálandó értékek: tágulási együttható, dilatométeres lágyuláspont T_{Erw} , transzformációs hőmérséklet T_g , lefolyási hosszúság, kémiai ellenállóképesség és vizuális felületi értékelés.

Faktor	%
Kvarc	45 - 60
Szóda	10 - 35
Bórax	10 - 25
Lítium-karbonát	0 - 5
Bárium-karbonát	0 - 2

1. táblázat
A faktorok mennyisége a kísérleti tervben.

3. Kísérletek

3.1 A nemesacél próbák kiválasztása.

A nemesacél fajták kiválasztásánál a gyakorlat és a különböző termo-mechanikus tulajdonságok orientáltak. Három különböző nemesacélt választottunk ki, amelyeknek különböző kémiai összetételük, és ezzel különböző szövetszerkezetük (ferrites, ausztenites és ferrit-ausztenites) és különböző tágulási együtthatójuk (ADK) ($12,2 \times 10^{-6} K^{-1} - 19,3 \times 10^{-6} K^{-1}$) volt. A **2. táblázat** mutatja be a nemesacél fajtákat.

Nemzetközi jelölés	E 1	E 2	E 3
Megnevezés	1.4016	1.4462	1.4301
	X6Cr17	X2CrNiMoCuN 22-5-3	X5CrNi18-10
Fajta	ferrites	kettős	ausztenites
ADK _{20-375 °C} ($10^{-6} K^{-1}$)	12,2	15,2	19,3

2. táblázat
Az alkalmazott nemesacélok összetétele és tágulási együtthatója.

Az E1 jelölésű nemesacél alacsony tágulású, ferrites acél, az E2 kettős acél, nagyobb tágulással, az E3 ausztenites acél igen nagy tágulással. A kémiai összetételek megfelelnek az EN 10088 előírt értékeinek. A tágulási együtthatókat NETZSCH DIL 402E dilatométerrel mértük. Itt a hiba $\pm 0,15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

3.2 A nemesacél előkezelése.

Az előkezelésnek a zománc kötésére történő befolyására végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a nemesacél lemeznek korunddal történő szórása szükséges a kiváló kötéshez. A nemesacél felületének strukturálódása és a nemesacél és a zománc érintkező felületének növelése által az acélnak a zománccal való kémiai reakciója kedvező lesz, és javul a mechanikus fogazódás. Ezáltal a zománc és a nemesacél tágulási együtthatójának nagy különbsége kiegyenlítődik. A nemesacél lemez zsírtalanítása és pácolása ezzel szemben nem vezet a kívánt célhoz. A szemcseszórásnál arra kell ügyelni, hogy csak rövid ideig történjen (< 1 perc, az alkalmazott $10 \times 10 \text{ cm}$ -es lemeznél), mivel különben a zománc felületén, vagy a zománcrétegben nem kívánatos hibák fordulhatnak elő.

3.3 Frittek előállítása, iszapok és zománcozott lemezek

A nyersanyagokat és a kötőoxidokat homogenizáltuk. A kötőoxidok adagolását HILLER eredményei orientálták, $1 \text{ g CuO}/100 \text{ g}$ fritt. Az anyagot megolvadása után (2 óra 1300°C -on) vízbe csapoltuk.

Szórásra alkalmas iszap előállításához 100 g fritthez $9,4 \text{ g}$ malomadalékot adtunk, és 60 ml iontalanított vizet. A malomadalék 5 g kvarcliszt, 4 g kék agyag, $0,2 \text{ g}$ nátrium-nitrit és $0,2 \text{ g}$ nátrium-aluminát volt.

Az őrlést laboratóriumi golyósmalomban végeztük 25 percig. Az iszapot 1 órai állás után szórópisztollyal vittük fel a nemesacél felületére ($10 \times 10 \text{ cm}^2$). Kb 80°C -on szárítottuk meg és elektromos kemencében 820°C -on égettük be.

A tágulási együttható meghatározásához a frittből rudat készítettünk. A különböző frittek olvasztása kis olvasztótégelyben történt 940°C -on. A megolvadt felületről üvegrúddal húztuk ki a mérendő rudacskát.

4. Mérési módszerek.

Kémiai ellenállóképesség

A zománcoknak forrásban lévő vízzel és vízgőzzel szembeni kémiai ellenállóképességének meghatározásánál az ISO 2744 szabványra támaszkodtunk. Ennél az eljárásnál a zománcozott lemez súlyvesztését határozzák meg, ami a víz reakciója által keletkezik a próbatábla felületén. Ennél megkülönböztetik a folyadékfázis és a gőzfázis hatását.

A súlyvesztés $g/(m^2d)$ - ben adják meg. A kémiai ellenállóképesség meghatározásához két párhuzamos vizsgálatot végeznek, a kapott értékekből képezik a folyadékfázis és a gőzfázis általi korrózió középértékét.

A kémiai ellenállóképesség eredményének a reprodukálhatósága különböző tényezőktől függ. pl. a fűtőtekercstől, a tömítőanyagtól, a visszafolyó hűtőből a visszafolyó vízcseppek számától. Az ennél a munkánál alkalmazott szabványban ezek a faktorok nincsenek közelebbről meghatározva.

Tágulási együttható.

A termikus tágulási együttható meghatározása NETZSCH DIL 402E dilatométerrel történt. Ezen kívül meghatározásra került a T_g transzformációs hőmérséklet és a dilatometrikus T_{Erw} lágyulási hőmérséklet.

A zománcfelület értékelése.

Vizuálisan értékeltük a felület fényét, struktúráját (pl. narancssóság) és a hibákat. A próbák felületi minőségének besorolhatósága érdekében egy félkvantitív módszert alkalmaztunk, pl. matt = 0, fényes = 9.

Lefolyási hosszúság

A lefolyási hosszúság megállapítására a zománcfrittet szárazon megőröltük, és kis hengerré préseltük. Standard frittel együtt a vizsgált zománcfrittet egy lapra helyeztük és 930°C -ú kemencébe tettük, amíg félgömb formára olvadt meg. A próbalap tartóját 45° -ra döntöttük el, és mindaddig a kemencébe tartottuk, amíg az egyik fritt a lap pereméig lefolyt. Lehűlés után lemértük a folyás hosszúságát, a vizsgált frittet összehasonlítottuk a standard fritt viselkedésével.

5. Eredmények

5.1 A nemesacél fajtájának hatása a zománcozhatóságra.

Mindhárom acélfajtát jól lehetett zománcozni, ha az előkezelés szemcseszórással történt. A zománc kötése mind a három acélfajtán jó volt, néhány próbánál a széleken lepattogzás keletkezett. Az egyik zománc felületi minősége a különböző acélfajtákon igen eltérő volt. A legrosszabb felületet (azaz nagyon hullámos vagy tűszúrásos felületet) a legtöbb esetben az E3 acélfajtán mutatta a zománc. Ez volt a legnagyobb táglási együtthatójú (ADK) Cr/Ni acél. Mindenek előtt a 60 % feletti SiO_2 tartalmú zománc (a növekvő SiO_2 tartalom csökkenti a táglási együtthatót és a viszkozitást) mutatott ezen az acélfajtán erősen strukturált, hullámos felületet. Ez arra vezethető vissza, hogy a Cr/Ni acél táglási együtthatója igen magas, $19,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. A próba felmelegedése során ezáltal a zománc-biskvit réteg felrepedezik, és a beégetés hőmérsékletén a nagy viszkozitása miatt nem tud simára olvadni. (**1. ábra**) A felületi minőség javítására a nagy SiO_2 tartalmú zománcot ezen az acélfajtán magasabb hőmérsékleten, 850-900°C –on kellett beégetni.



1. ábra

Hullámos zománcfelület képződése növekvő égetési hőmérséklettel

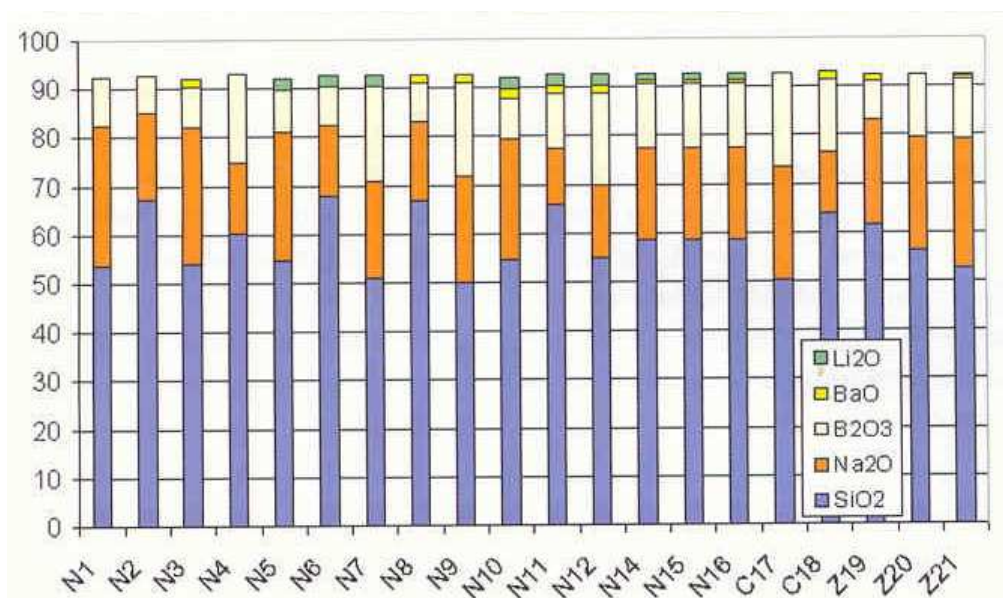
A kevés, de ellentmondásos kijelentéseket, amelyek a nemesacélok zománcozhatóságáról találhatók a szakirodalomban, ez a munka csak részben igazolja. A nemes-

acél lemez a szemcseszórással, valamint a mindenkori acél fajtájához alkalmas zománc kiválasztásával (mindenekelőtt megfelelő tágulási együtthatójú) és optimális hőmérsékleten való beégetéssel, minden itt alkalmazott nemesacél-fajta zománcozható.

5.2 A kísérletek eredményei

A nyersanyag összetétel a jobb összehasonlíthatóság érdekében kémiai összetételre lett átszámítva és grafikusán ábrázolva. (**2.ábra**) A 100 %-hoz hiányzó érték a CaO, MnO, CoO és a CuO konstans részét tartalmazza. A 2. ábrából felismerhető, hogy a kísérleti sorban szereplő zománcok nagyon különböző kémiai összetételűek, ez a vizsgált tulajdonságokból is megmutatkozik.

Minden zománcozott lemeznél ütéssel szemben kielégítő volt a kötés. A peremen is megfelelő volt a zománcozás a legtöbb lemeznél. Az N3 és a Z21 kísérletnél, minden egyes acélfajtánál, a peremről visszahúzódott kissé a zománc. A peremen lepattogzást az E1 nemesacélnál nem lehetett észlelni. Az E2 zománcozott nemesacélnál csak az N2 és az N14 próbánál volt kismértékű felületi lepattogzás a peremeken. Az E3 nemesacél zománcozásánál mutatkozott a legtöbb kismértékű, felületi peremlepattogzás az N2, N7, N8, N12 és N16 próbánál, és erősebb zománcpattogzás az N14 és Z21 próbánál.



2. ábra
A zománcfrittek kémiai összetétele

A különböző acélfajtákra felvitt zománcok beégetése után, már a lehűlésnél meg lehetett állapítani, ha a zománc tágulási együtthatója nem passzolt a nemesacélhoz. Egy nagyon alacsony tágulási együtthatójú zománc esetén, az N2 (ADK: $10,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) és az N8 (ADK: $9,9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) kísérletnél, a zománcrétegben pattogzás keletkezett, ha az E3 nemesacélt (ADK: $19,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) alkalmaztuk. Ez a nyomófeszültségre vezethető vissza, ami a nemesacél és a zománc tágulási együtthatója közötti igen nagy különbség miatt lépett fel. Ezzel szemben a zománc nagy tágulási együtthatója (az N3 kísérleteknél $14,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, a Z21-nél $14,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) okozott az E1 (ADK= $12,2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) nemesacélnál húzófeszültséget a zománcrétegben, ami lehűlésnél pattogzásban nyilvánult meg. A zománcrétegben keletkezett hajszálrepedések láthatóak voltak. Az eredmények további értékelése és vitája, valamint a nyersanyagok hatása a vizsgált tulajdonságokra számítógép segítségével, a MODDE 7 szoftverrel történt.

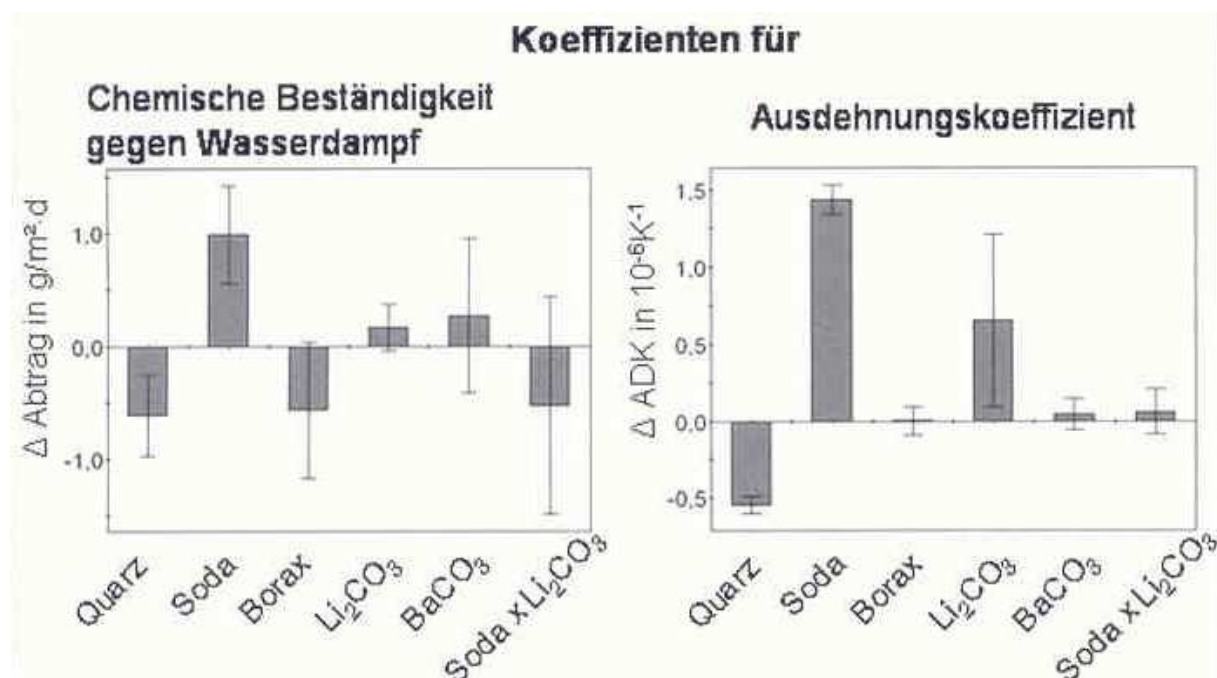
5.3 A nyersanyagok hatásának értékelése számítógéppel.

A kifejlesztett zománcok nagyon különböző tulajdonsági értékeket mutattak (**3. táblázat**) Pl. a tágulási együttható $9,9$ és $14,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ között változott, úgy, hogy minden egyes acélfajtához megfelelő zománcot lehetett találni.

Tulajdonságok	Értékek
Kémiai ellenállóképesség	$0,1 - 6,3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$
Relatív lefolyási hosszúság	$0,6 - 1,5$
Tágulási együttható	$9,9 - 14,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Transzformációs hőmérséklet T_g	$431 - 498^\circ \text{C}$
Lágyulási hőmérséklet T_{Erw}	$477 - 554^\circ \text{C}$

3. táblázat
A kifejlesztett zománcok tulajdonságainak összefoglalása

A különböző nyersanyagok hatását a vizsgált tulajdonságokra diagramon szemléltetjük, amely ábrázolja a modellek együtthatóját mindenegybes célértékhez viszonyítva. (3. ábra)



3. ábra
Kémiai ellenállóképesség vízgőzzel szemben és táglási együttható

Az oszlopok megadják a hatás nagyságát és irányát, valamint a megbízhatósági intervallumot, hogy az együttható értéke 95 %-os valószínűséggel az adott intervallumon belül fekszik-e. Ha a megbízhatósági intervallum a nulla vonalat nem lép túl, ennek a nyersanyagnak a hatása szignifikáns.

A **3. ábra** a "kémiai ellenállóképesség vízgőzzel szemben" és a "táglási együttható" tulajdonságokat mutatja a megbízhatósági intervallumukkal. E tulajdonságok diagramja az E1, E2 és E3 zománcozott nemesacélra vonatkozóan azonosnak látszik. A diagramból leolvasható, hogy a kvarc tartalom 1%-os növelése a kémiai korrózió általi zománc veszteséget 0,61 g (m².d) –mal csökkenti, és a szóda tartalom 1 %-os növelése a veszteséget 0,99 g (m².d) –mal növeli. A bórax és a lítium-karbonát befolyása feltétlenül jelentős, mivel a megbízhatósági intervalluma a nulla vonalat csak minimálisan lépi túl. A kémiai korrózió általi veszteség a bórax tartalom növelésével csökken és a lítium-karbonát tartalom növelésével emelkedik. Az egyéb nyersanyagok befolyása nem szignifikáns. A táglási együtthatónál a nyersanyag tartalom

1 %-os növelése az ADK $0,55 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ csökkenéséhez vezet a kvarcnál, az ADK $1,44 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ növekedéséhez vezet szóda által, és $0,65 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ növekedéséhez lítium-karbonát által. A bórax és a bárium-karbonát hatása nem mutatkozott jelentősnek. Éppen úgy nem jelentős a szóda – lítium-karbonát kölcsönhatása sem.

Az eredmények statisztikus kiértékelése a következő hatást mutatja a nyersanyag tartalom növelése esetén:

- A kvarc a kémiai korrózió általi veszteséget, a relatív lefolyási hosszúságot és az ADK-t csökkenti, és növeli a T_g és a T_{Erw} értékét
- A szóda növeli a zománcveszteséget, a relatív lefolyási hosszúságot, valamint az ADK-t és csökkenti a T_g és a T_{Erw} értékét.
- A bórax növeli a relatív lefolyási hosszúságot és a T_g -t
- A lítium-karbonát növeli a relatív lefolyási hosszúságot, valamint az ADK-t és csökkenti a T_g -t.

5.4 Színezhetőségi lehetőségek.

Ahhoz, hogy az itt alkalmazott nemesacél direktzománcokat különböző színekben lehessen előállítani, szükséges volt minden színező oxidot kipróbálni. A kísérleti tervből olyan színtelen frittet választottunk ki, amely mind a három acélfajtán sima felületet adott. A malomadalékként adagolt színtest egy kobalt-spinell színtest (kék), egy króm-rutil-színtest (sárga) és egy cirkon-vas-színtest (pink) volt. A zománciszapot két különböző mennyiségű színtesttel színeztük (2% és 5%), hogy ezek hatását a zománc színezésére megvizsgálhassuk. A színek és azok tónusai a **4.ábrán** láthatók.

Mint ahogyan az ábrán látható a különböző színtestek különböző fedőképességet mutatnak. A színintenzitás nagyobb adagolásnál növekszik, és a színtónust a különböző színtestek koncentrációjával variálni lehetett. A zománc felületi minősége mindenek előtt az alkalmazott acélfajtától függött. Az E1 jelzésű acél mindig durva és nagyon buborékos felületet adott. A legtöbb kísérlet különböző mértékben mutatott buborékos, tűszúrásos felületet. Ez arra vezethető vissza, hogy a buborékok nem tudtak elég korán távozni a megolvadt zománcból, és ezáltal túl későn következett be a kigázosodás a sima felület eléréséhez. Meglepő eredménye volt a nemesacél színezési kísérletnek a zománc jó kötése mindhárom acélfajtánál, anélkül, hogy a zománc kötőoxidot tartalmazott volna (semmi CuO, CoO, MnO). A szemcseszórásnak a zománc kötésére vonatkozó jó hatása mellett szerepelt az égetési folyamat alatti

oxidréteg képződés. Ez a sötét oxidos közbenső réteg tipikus kötést létrehozó komponenseket tartalmazott (NiO , FeO , Cr_2O_3) és mindenek előtt a sárga zománcnál volt felismerhető.



4. ábra
A zománc színtónusa és színintenzitása különböző nemesacél fajtákon.

6. Összefoglalás

A vizsgálatok azt mutatják, hogy a korunddal való szemcseszórása a nemesacélnak megfelelő zománckötéshez vezet. A legtöbb zománcozott lemeznél jó peremzománcozást értünk el. A legjobb eredményt a 45 % kvarc, 20 % szóda és 25 % bórax keverékével értük el (820°C-on történt beégetéssel).

A három alkalmazott nemesacél sikeres zománcozásához mindenkor különböző feltételek voltak szükségesek. A Cr-acélhoz a zománccsúrtágulási együtthatója $130 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ -nál kisebb kell legyen, mivel különben húzófeszültségek keletkezhetnek. A Cr/Ni/Mo acél könnyen zománcozható, a legtöbb próbánál sima felületet kapunk, és könnyen található hozzá megfelelő táglulási együtthatójú zománccsúrt. A Cr/Ni acél zománcozásánál nagy nyomófeszültségek lépnek fel, ha a zománccsúrtágulási együtthatója túlságosan alacsony.

(Ezt a munkát a Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie finanszírozta. A szerzőknek segítséget nyújtott a német zománcgyesület)