20th
INTERNATIONAL ENAMELLERS CONGRESS
ULUSLARARASI EMAYE KONGRESİ
istanbul
15-19 May / Mayıs 2005

Üvegzománcok kötése öntöttvason – végtelen történet

Dr. Jörg C. Wendel
Wendel Email, Postfach 1951, D-35668 Dillenburg, Germany

(Fordította: Barta Emil)

Bevezetés

Az üvegzománc kötése a hordozó fémhez bármelyik terméknél alapvető követelmény. Semmi más nem ronthatja egy gyártó hírnevét jobban, mint ha a termékeiről lepattogzik a zománc.
Az üvegzománcok kötését az öntöttvason jól kötő átmeneti oxidréteg [1,2] és az anyagok mechanikus összekapcsolódása biztosítja. Ez növelhető a vas, kötőoxidok okozta elektrokémiai korróziójával [5] ,vagy a zománcozandó darabok megfelelő felület-előkészítésével, pl. szemcseszórással. Az öntöttvason keletkező reve nagyon fontos ennek növekedését ellenőrizni, szabályozni kell [3,6].

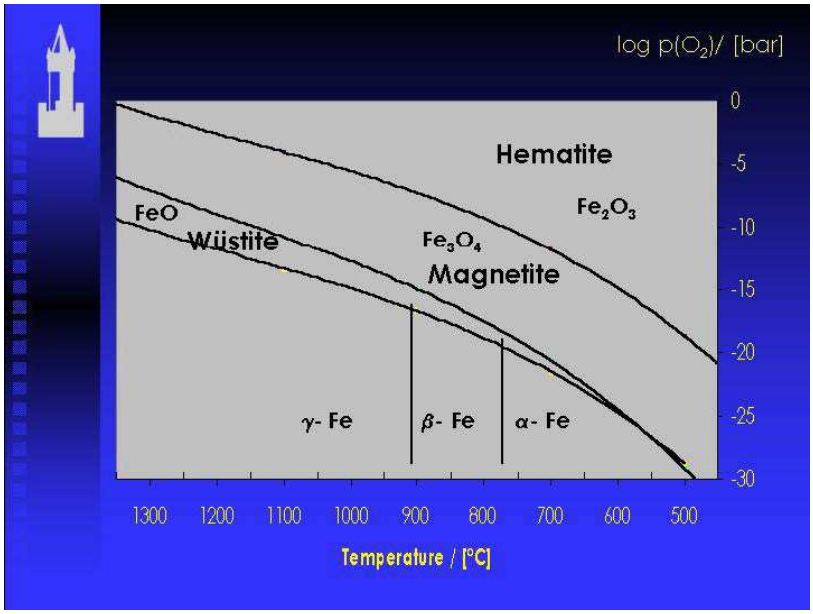
Az oxidréteg sajátosságai

Ahhoz, hogy megértsük az öntöttvason az oxidréteg égetés közbeni kialakulását, vizsgáljuk meg a vas-vasoxid fázisdiagramot az oxigén nyomás függvényében (1.ábra).
A vas kb. 560 °C-on kezd oxidálódni. Az oxigén mennyiségétől függően három különféle oxid keletkezhet: a wüstit ($Fe_{1-x}O$), a magnetit (Fe_3O_4) vagy a hematit (Fe_2O_3). A ß-vas, még ugyanolyan tér centrált köbös szerkezetű, mint az α-vas, de annak köszönhetően, hogy az un. Curie-ponton (768°C) áthalad, a mágneses tulajdonságai megváltoznak.
Az oxidréteg öntöttvashoz való kötődése szempontjából nagyon fontos, hogy melyik oxid alakul ki. Tudjuk, hogy a hematit nagymértékben rontja a kötést, és a magnetit javítja azt. A wüstit főleg átmeneti fázis, és később, a darab hűlésénél, magnetitre és α-vasra esik szét. (1.egyenlet)

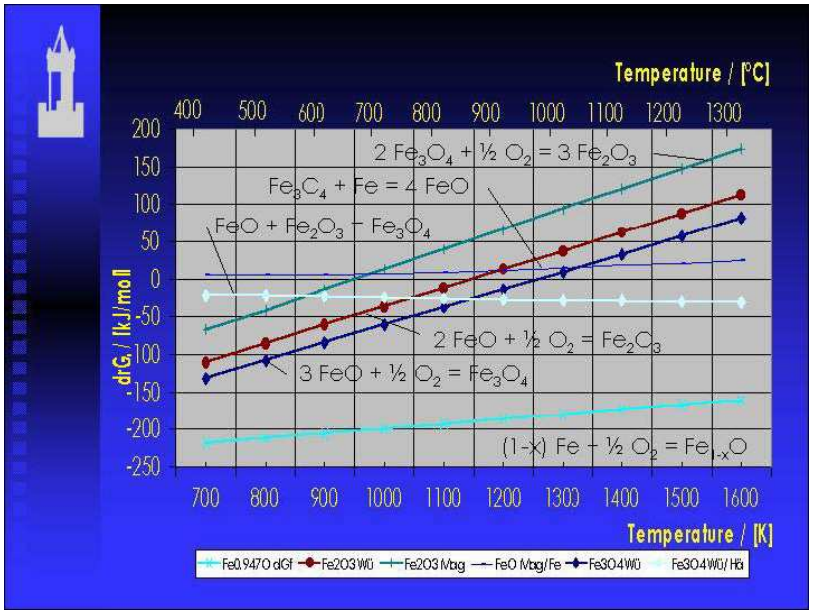
$$4\ FeO = Fe_3O_4 + Fe \quad (1)$$

Az ellentétes reakció szabadentalpiáját a 2. ábra

Szintén tudjuk, hogy a vasoxid réteg vastagsága fontos. Abban az esetben, ha a réteg túl vékony, többnyire magnetit és hematit keverékét kapujuk kevés würsztit jelenlétével. Mivel ezeknek az oxidoknak a hőtágulási együtthatója különböző, az oxidréteg a hűlés során megrepedezhet, csökkentve az öntöttvashoz való kötést.



1.ábra:
A Fe- Fe_2O_3 fázisdiagramja [7, 8] irodalmi adatra hivatkozva.



2.ábra:
A vas legfontosabb reakcióinak szabadentalpiái.

Az oxidációs folyamat eredményét alapvetően öt reakció határozza meg. A számítások eredményei a 2.ábrán láthatók. A termodinamikai adatokat Barin, Knacke, Kubaschewski [9] adatait felhasználva számítottuk ki. Az első reakció, a wüstit kialakulása (2.egyenlet), nagyon gyors.

$(1-x)\ Fe + ½\ O_2 = Fe_{1-x}O$ (2)

A következő két reakció (3.egyenlet; 4.egyenlet) egyszerre megy végbe. A FeO és wüstit entalpiakülönbsége figyelembe vehető, de a jelölés miatt egyszerűbb az FeO-val dolgozni. Figyelembe véve ezt a két egymásmellet végbemenő reakciót a 880-980°C-os hőmérséklet a magnetit keletkezésének kedvez.

$3\ FeO + ½\ O_2 = Fe_3O_4$ (3)
$2\ FeO + ½\ O_2 = Fe_2O_3$ (4)

A legrosszabb reakció a magnetit hematittá alakulása lenne (5.egyenlet), ami termodinamikailag 700°C-on kedvezőtlen.

$2\ Fe_3O_4 + ½\ O_2 = 3\ Fe_2O_3$ (5)

A wüstit reakciója a hematittel magnetitet eredményez (6.egyenlet) nagyon hatékonyan, ám nagyon lassan.

$FeO + Fe_2O_3 = Fe_3O_4$ (6)

Mechanikai kapcsolat

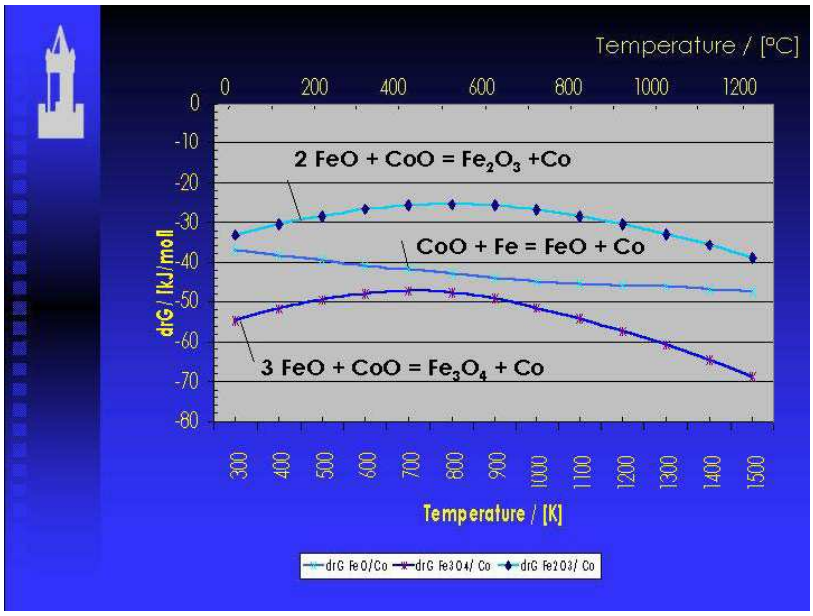
Az elsődleges cél a magnetit kialakulásának szabályozása érdekében az oxigén difúzió szabályozása. A második cél növelni a zománc és az öntöttvas közti mechanikai kapcsolat erősségét. Ez főleg két dologgal érhető el. Az egyik, és a legfontosabb, a munkadarab előkezelése szemcseszórással. Erre még később visszatérünk. A másik lehetőség a vas elektrokémiai korróziója kötőoxidok, CoO, NiO segítségével (7.egyenlet).

$CoO + Fe = FeO + Co$ (7)

De figyelembe véve azt, hogy az öntvényzománcozás alatt mindig sok wüstit keletkezésével kell számolni, ez a wüstit képes reakcióba lépni a kötőoxidokkal, mielőtt még azok reakcióba léphetnének a vasfelülettel (8; 9.egyenlet) [5,10].

$2\ FeO + CoO = Fe_2O_3 + Co$ (8)
$3\ FeO + CoO = Fe_3O_4 + Co$ (9)

Mint azt a 3.ábrán láthatjuk, a wüstit reakciója a kötőoxidokkal magnetitté (9.egyenlet) 600°C fölött sokkal kedvezőbb, mint az elektrokémiai korrózió (7.egyenlet). Ez az oka annak, hogy öntvényzománcozás során a kötőoxidoknak nincs akkora jelentősége, mint a lemezzománcozás esetében. Mivel az összes kötőoxid reakcióba lép a wüstittel, a zománc elveszti elektrokémiai szerepét, így ennek a megoldásnak a hatékonysága elvész.



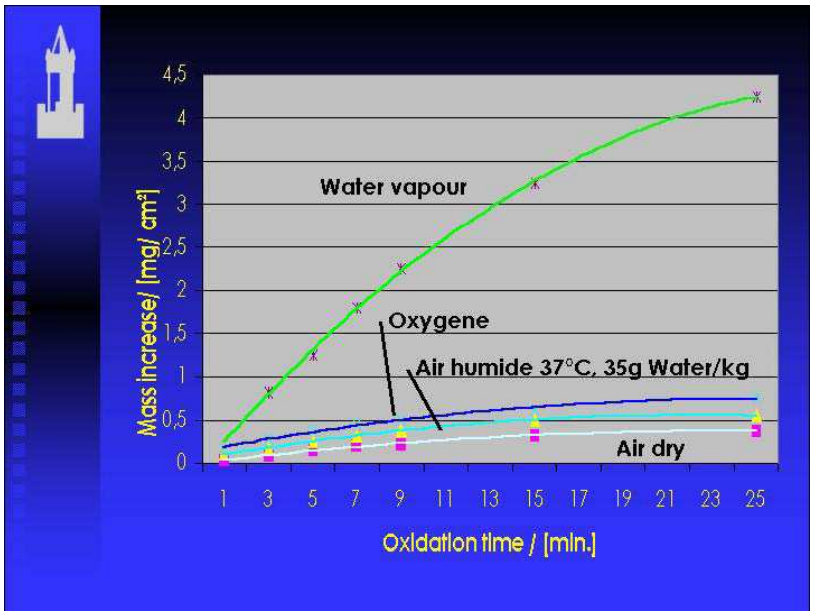
3.ábra:
A szabadentalpia hőmérsékletfüggése a leggyakoribb kötőoxid esetében

Az öntöttvas összetételének hatása
Az öntöttvas összetétele jelentősen befolyásolja a kötést. A foszfor és szilícium javítja a zománc kötését. Ez egyrészt az un. szén-ekvivalenssel (10.egyenlet), másrészt a szilícium és a foszfor üvegszerkezetben elfoglalt kedvező kémiai viselkedésével magyarázható.

$C_{eq.} = C_{total} + (Si + P)/3$ (10)

A kén és a mangán rontja a zománc kötését. A kén egyrészről elősegíti a vas oxidációját, másrészről kis felületi feszültséggel rendelkező szulfidokat képez, ami rontja az üveg nedvesítését a vason. A mangánt az öntöttvasban visszamaradó kén megkötésére használják [11,12]. Általában háromszor annyi kén elégséges az öntöttvasban, mint mangán.
A feleslegben maradó mangán stabilizálja a karbidokat (kötött szén) negatív hatást fejtve ki a kötésre. A szilícium és foszfor mennyisége szintén befolyásolja a vas ferrites szerkezetét. A perliten a kötés általában rossz (a kötött szén csökken). A grafitos szerkezet szintén fontos. Az „A-grafit" jó, a legkevesebb „B-grafit" nagymértékben csökkenti a kötést, mivel a felület – tömeg arány megnő. Az D és E grafit apró szerkezete kevésbé kristályos jellegű és az amorf grafit nagyon reakcióképes és könnyen elég.
Figyelembe kell venni, hogy a vas hűtési sebessége nagy hatással van a végső szerkezet kialakulására. Ez nagyon fontos lehet, pl. a fürdőkádak pereménél. Ha a vas gyorsan hűl, ezen a területen sok perlit és egy kicsi cementit alakul ki, ami csökkenti a hőtágulási tényezőt, és végül feszültségek keletkezését okozza, melyek a zománc tapadását csökkentik.

A kemence-atmoszféra hatása
A 4.ábra mutatja, hogy a vasreve keletkezését a magasabb oxigénkoncentráció és a vízgőz jelenléte elősegíti. A víz növeli az öntöttvas oxidációját tízszer jobban növeli, mint a száraz levegő. Így a kemence páratartalma nem lehet túl magas, mert mint ahogy a fázisdiagramon (1.ábra) látható, túl sok lenne az oxigén és a reve [13]. Ezzel magyarázható a jobb kötés, ha elektromos és indirekt fűtésű kemencét használunk, direkttüzelésű gázkemence helyett.



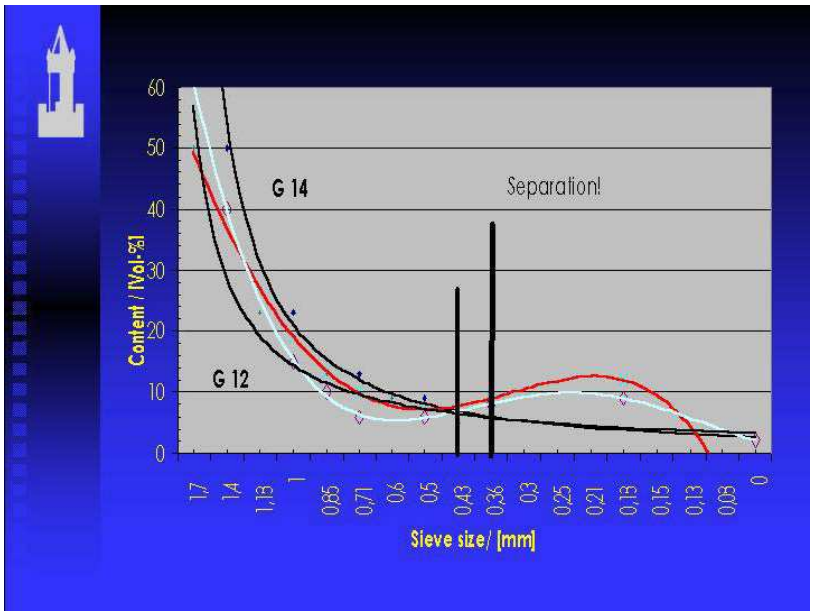
4.ábra
A kemence-atmoszféra hatása a reveképződésre [14]

A zománc terülékenysége a fémes hordozón

Általában minél jobb egy folyadék terülékenysége egy hordozón annál egyenletesebb bevonat alakul ki – aprócska hibák eltakarásra kerülnek és az egész felület vékony réteggel bevonható lesz. Ha a folyadék fajlagos felületi energiájának és viszkozitásának aránya nem kedvező, a folyadék összehúzódik, és a hordozó felületet szabadon hagyja. Ekkor a felület befedésére nagyon vastag folyadékréteg szükséges. Ennek ellenőrzésére a folyadék nedvesítési szöge szolgál a hordozón. Tudjuk, hogy a folyadék szétterül a hordozón, ha van kémiai kapcsolat a szilárd hordozó és a folyadék között. Például [15]: a nátrium diszilikát (vízüveg) a vason 55°-os nedvesítési szöggel rendelkezik, a tapadás nagyon rossz.
Ha az üveget vas-oxiddal telítjük, az üveg nedvesítési szöge a vason 22°lesz, a tapadás jobb lesz. A nátrium-diszilikát 2°-os nedvesítési szöget mutat, a tapadás kiválló.
45°-os érintkezési szög szükséges 2,48 mm vastagsághoz. Ha az érintkezési szög 10°, 560 µm vastagság elegendő, 2°esetében 110 µm elegendő a felület teljes bevonásához.
Pontosan ezzel az esettel állunk szembe, amikor az öntöttvason sikerül a vas-oxidokat magnetitté alakítani.

Szemcseszórás

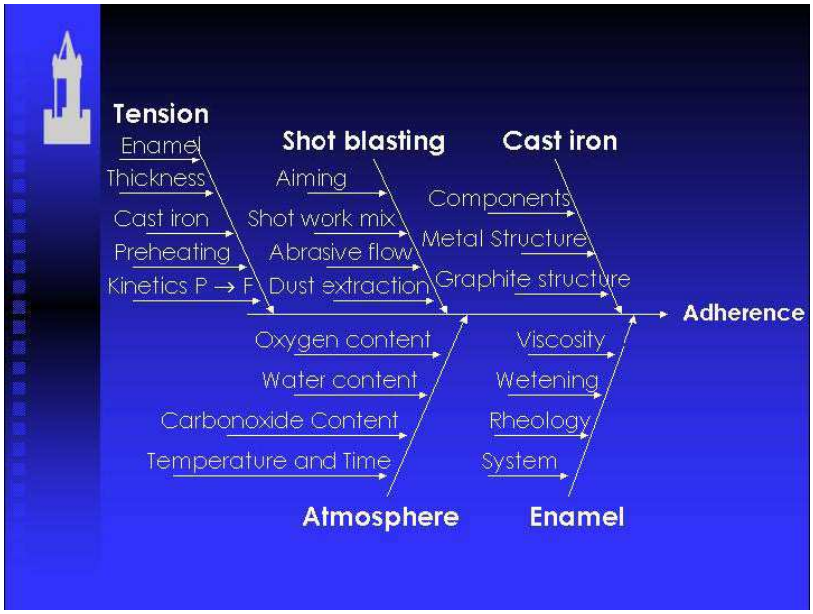
Ahhoz, hogy a felületet megnöveljük, szükséges azt megtisztítani. Ezt szemcseszórással végezzük. Az eredményes szemcseszórás érdekében négy dologra kell figyelemmel lennünk:
1) Pontosan kell céloznunk a szemcseárammal. Ha 10%-ban a célt tévesztünk, a hatékonyság 25%-kal romlik [17].
2) Megfelelő fajtájú szemcsekeveréket kell választanunk. Megfelelő méretű szemcsét kell választanunk: ha a szemcsék túl nagyok, kevés lesz az ütközés – ha a szemcsék túl kicsik, túl kicsi lesz a kinetikus energiájuk a munkához [18]. A megfelelő szemcséket el kell választani, ha méretük a normál méret 25%-át eléri [19]. Ellenőrizni kell a szemcsék sarkosságát, - különben nincsenek élek, és a tisztítás csak a felületen történik [20].
3) Ellenőrizni kell a koptatóanyag áramlását. Ha nem egyenletes az áramlás és az utánpótlás, a tisztítási hatásfok csökken [21].
4) Figyelemmel kell lenni a porképződésre. Azt tapasztaltuk, hogy 2% maradék homok megkétszerezi a szórókerekek kopását [18].



5.ábra
Példa a rosszul működő keverékre (G 12 and G 14 Data [22]).

Az 5.ábra irányelveket mutat a helyes keverékválasztáshoz. Ebben a keverékben a szemcsék túl gyors kopását tapasztaltuk, túl sok finom részecskét eredményezve, amit nem távolítottak el. Az eredmény nagyon sok törmelékrészecske. Látható, hogy a szükséges elválasztás nem történt meg. A szemcseszórás nem hatékony, és nagy aprózódási fok jelentkezik.

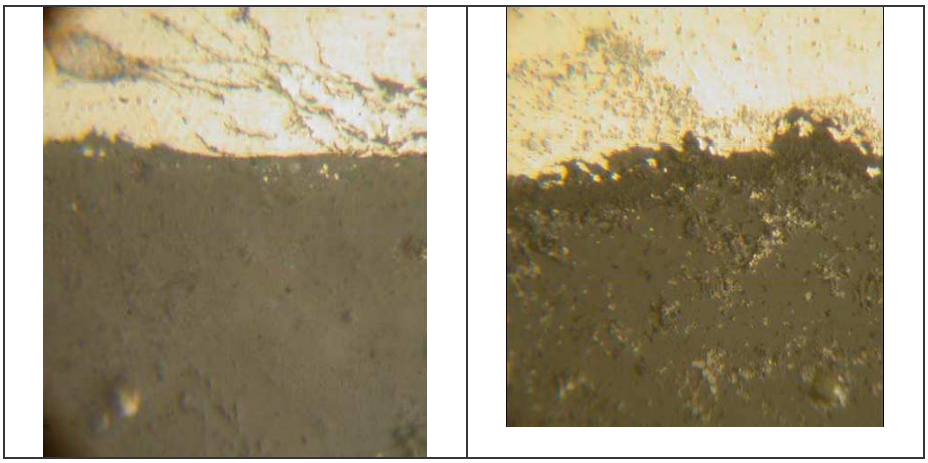
Az ismert hatások áttekintése
Ebben a részben összefoglaljuk a legfontosabb tényezőket, melyek a zománc kötését befolyásolják az öntöttvason.
Az öntöttvas tekintetében: az öntöttvas alkotói (foszfor és szilícium javít, kén és mangán ront), a vas ferrites szerkezete (perliten a kötés rossz; a kötött szén ront) és a grafit szerkezete (A-grafit jó, B-grafit ront).



6.ábra
A legfontosabb zománckötést befolyásoló tényezők öntöttvason

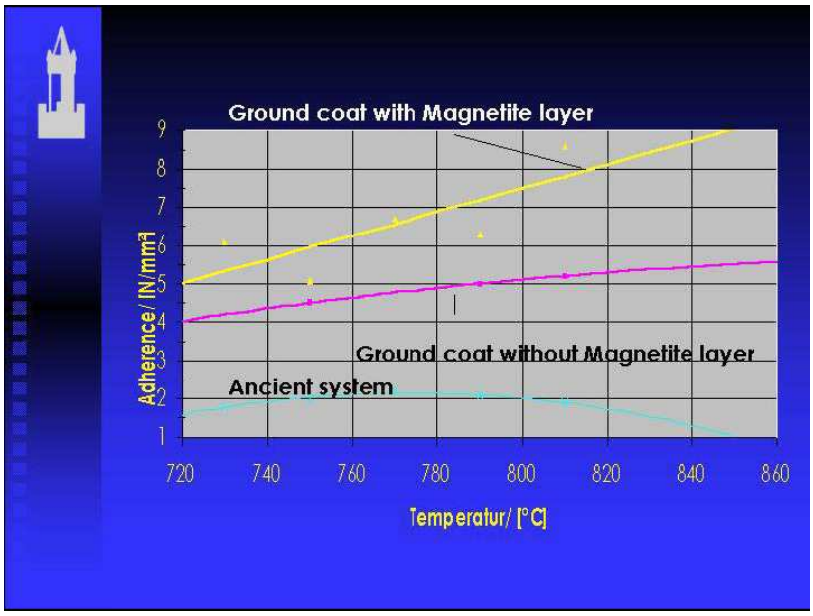
A zománc tekintetében: a fritt viszkozitása: ha a fritt túl lágy, hajlamos a túlégésre, ha a fritt túl kemény, nem reakcióképes. A fritt terülékenysége az öntöttvason, az iszap reológiája és az alkalmazott eljárás.
A kemence-atmoszféra tekintetében: a víz és oxigéntartalom, vagy szén-monoxid tartalom fontos. Nagyon fontos az égetési körülmények hatása, azaz az égetési hőmérséklet és idő.
A szemcseszórást illetően: szemmel kell tartanunk a szemcseáramlást, a korrekt szemcsekeveréket, a koptatóagyag utánpótlását, a porképződést.
A feszültségek tekintetében: hozzá kell igazítani a zománc hőtágulási tényezőjét, az öntöttvashoz. A zománc végső vastagsága nagymértékben befolyásolja a feszültségeket.
Végül nem szabad elfelejtenünk, hogy a perlit-ferrit átmenet különbsége, vagy az öntöttvas újrahevítése, szintén befolyásolja az öntöttvas hőtágulási tényezőjét, így a feszültségek kialakulását.

Gyakorlati alkalmazás



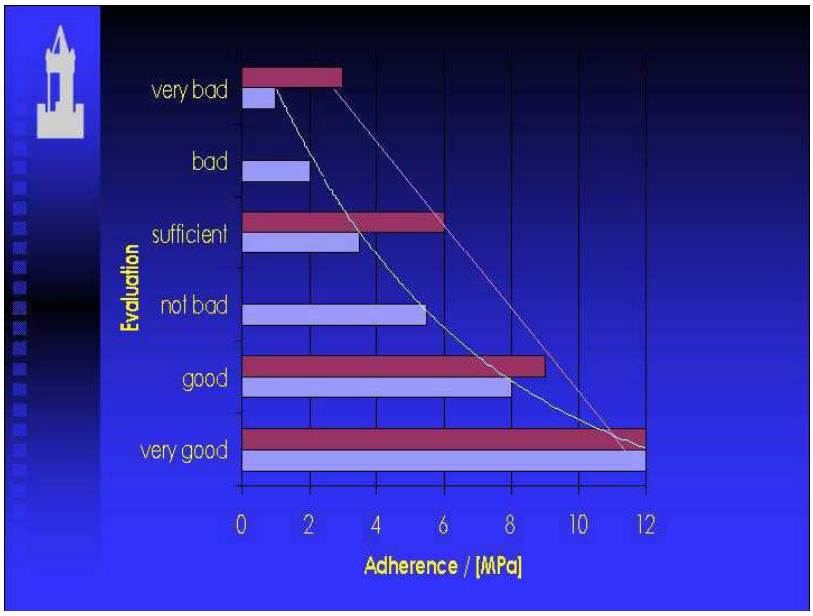
7.ábra
Az alapzománc magnetit jelenlétében (jobb) és a nélkül (bal) 500x

A gyakorlatban a magnetit réteg megléte jelentősen javítja a kötést. A 7.ábrán mutatott esetben a különbség 2 [Mpa]. A kötés meghatározása. Egy szakítópróba, melynél egy szakító pecsét letépi a zománcot a felületről. A 8.ábra az alapzománc kötésének javulását mutatja.



8.ábra
Kötés javulása magnetit jelenlétében

Értékelés
Irodalmi adatok szerint a zománc kötése öntöttvason 0-12 MPa (1 [Mpa] = 1 [N/ mm²] = 10.2 [kp/cm²]). Hauttmann [3] lineáris kiértékelést javasol a kötés minőségének kifejezésére. Mi logaritmikus kiértékelést javasolunk, mivel jobb kötésnél a minőség gyorsabban javul és nagyon magas értékek nem, okoznak olyan nagy változást a már jó kötés kialakulása után.



9.ábra
A kötés kiértékelése; piros [3]=lineáris, kék=logaritmikus

References

[1] A. Dietzel: Reaktionen und Haftung zwischen Glas und Metall beim Verschmelzen. Glastechn.
Ber. Vol. 24 (1951), p. 263.
[2] A. Dietzel: Über den derzeitigen Stand des Haftproblems. Mitt. VDEfa Vol. 11 (1963), p. 71.
[3] A. Hauttmann: Vergleichsversuche mit dem Schlagprüfgerät und nach dem Doppel-T-Verfahren
zur Beurteilung der Emailhaftung auf Gußeisen. Mitt. VDEfa Vol. 11 (1963), p. 55.
[4] Christochowitz, Gesell: Einfluß der Strahlmittel auf die Haftfähigkeit von Emaillierguß. Mitt.
VDEfa Vol. 2 (1954), p. 74.
[5] A. Dietzel: Theorie der Haftung von Grundemail an Stahlblech. Mitt. VDEfa Vol. 27 (1979), p. 6.
[6] H. Moehring: Ein Beitrag zur Frage der Haftung von Email auf Gußeisen. Mitt. VDEfa Vol. 12
(1964), p. 67.
[7] L.S. Darken, R.W. Gurry: The system iron-oxygen, I. The Wustite field and related equilibria. J.
Amer. Chem. Soc. Vol. 67 (1945), p. 1398.
[8] L.S. Darken, R.W. Gurry: The system iron-oxygen, II Equilibrium and thermodynamics of liquid
oxide and other phases. J. Am. Chem. Soc., Vol. 68 (1946), p. 798.
[9] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski: Thermochemical properties of inorganic substances.
Springer Verlag 1977 Berlin.
[10] M. Ghodsi, R. Derie, J.P. Prossnitz: Beitrag zur Theorie der Haftung oxidischer Gläser auf
Metallen mit Hilfe der Elektronenmikrosonde. Mitt. VDEfa Vol. 26 (1978), p. 167 + p. 171.
[11] D. Ernst: Emaillage des Fontes: Pecautiones pour assurer une bonne adherence. Ctif (1990),
FO 161.
[12] A. Dietzel, E. Wegner: Emaillierfähiges Gußeisen. Mitt. VDEfa Vol. 6 (1958), p. 11.
[13] G.H. Spencer-Strong: Effect of furnace gases on physical properties of wet-process cast iron
enamels. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 22 (1939), p.225.
[14] D. Kamran: Über das Haften von Fritte- und Schmelzgrund an Gußeisen. Mitt. VDEfa Vol. 6
(1958), p. 85.
[15] R.W. Cline, R.M. Fulrath, J.A. Pask: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 44 (1961), p. 423 + p. 430 + Vol.
45 (1962), p. 592.
[16] F. Rickmann: Mitt. VDEfa Vol. 6 (1958), p. 55.
[17] Ervin Amasteel: The Ervin Poster: Challenge No.1 Aim –Keeping your aim on target. Tipton
2003.
[18] Ervin Amasteel: The Ervin Poster: Challenge No.2 Controlling the work –mix size. Tipton 2003.
[19] P. Plantin: Guide for surface treatment before enamelling -Blasting. APEV 2003.
[20] R. Schmalenbach: Grauguß, Shäroguß, Vakuumformguß – neuere Erkenntnisse der
Gußeisen-Emaillierung. VDEfa Vol. 30 (1982), p. 2 und p. 13.
[21] Ervin Amasteel: The Ervin Poster: Challenge No. ´3 Don't short-change your blast wheel.
Tipton 2003.
[22] A. Schmitz: Privatmitteilung. 2003.