

Nemesacél zománcozások fejlesztési lehetőségei

B. Heid, G. H. Frischat, P. Hellmold

(Email Mitteilungen, 2006/6)

(Fordította: Dr Való Magdolna)

1. Bevezetés

A nemesacél zománcozása egy már különben is drága termék felesleges drágításának tűnik. Sok esetben a nemesacélra magas alkalmazási hőmérséklete és nagy kémiai ellenállóképessége miatt, mint a „normális” acélok igen értékes pótlására tekintettek. De meghatározott körülmények között (pl. savas gázok és kondenzátumok magas hőmérsékleten) a nemesacélok is észrevehetően korrodálódnak. Ez esetben a zománcozás jobb korrózióvédelmet nyújt, és ezzel növeli a készülék élettartamát, pl. a vegyiparban. A nemesacélok zománcozása védelmet nyújt a toxikus ötvözőanyagok leadása ellen is, mint a nikkel vagy a króm, amelyeknek vegyületei környezeti és egészségügyi problémákhoz vezethetnek. Ennek mindenekelőtt a gyógyszer-, élelmiszer- és a háztartási eszközöket gyártó iparban van jelentősége. Továbbá elkerülhetők a zománcozott nemesacél felület által az ellenőrizetlen katalitikus hatások, amelyek a tartályban a reakciós közegnek a nemesacél ötvözőivel (Ni, Mo, W) történő érintkezése által, a kémiai szintéziseknél keletkezhetnek. A zománcozott nemesacélnak további előnyei a jobb higiéniai körülmények, azaz egy jobb tisztítási lehetőség és a spórák csekélyebb feltapadása, mint a nemesacél felületen, valamint a színes megjelenés dekorálási célból (pl. háztartási eszközöknél) és egyéb színes megjelölés lehetősége, pl. csöveknél.

A Cr/Ni - acél zománcozásánál problémák lépnek fel a nemesacél lényegesen nagyobb tágulási együtthatója miatt, összehasonlítva a normál acéléval. Ezáltal, a zománcozott tágulási együtthatójától függően, feszültségek keletkezhetnek a zománcozott rétegben, ami lepattogzáshoz vezethet. Cr - acélnál a szerkezet átalakulása miatt változhat a tágulási viselkedés a felmelegedésnél, ami problémákat okozhat a zománcozott felület nemesacélhoz való kötésében.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 A nemesacél zománcozhatósága

A nemesacél zománcozhatóságával kapcsolatban különböző adatok ismertek. Néhány vizsgálatnál a Cr/Ni - acélnál a legjobb kötést érték el, Cr-acélt ezzel szemben nehezebb zománcozni. Cr/Ni - acélnál a magas nikkel tartalom úgy hat, mint egy nik-

keloxid tartalmú alapzománc, és elmaradó fázisváltásról vagy hűlés közbeni térfogat expanzióról tesznek említést. Más vizsgálat ellentétes eredményre jutott. Azt közölték, hogy a beégetés során a Cr/Ni - acélnál, a szemcsehatáron krómkarbid válik ki, ami feszültséghez és repedések képződéséhez vezet.

2.2 Felületkezelés és ennek hatása a kötésre.

Különböző lehetőségeket vizsgáltak a nemesacél lemez felületének előkezeléséhez, amelyek azonban csak részben vezettek a zománckötés javításához.

A nikkelfürdőt nem értékelték hatásosnak. A lemez pácolása egyik vizsgálatnál meghozta a kívánt kötészilárdságot (10%-os kénsavban), más esetben nem (pácolás kénsavban, salétromsavban, citromsavban, vagy savkeverékben)

A zománc kötésének növekedését érték el a lemeznek levegőn, 800°C-on történt előoxidálásával. A kötészilárdság itt az előoxidálás időtartamától függött. Az idő növekedésével, a növekvő vasoxid tartalom által a fém/zománc határfelületén, fokozódott a kötészilárdság, 5-10 percnél maximumot értek el, és azután ismét csökkent. A kötés csökkenése a kötőréteg növekvő Cr tartalmára vezették vissza, ami a szükséges vasoxid képződését hátráltatta.

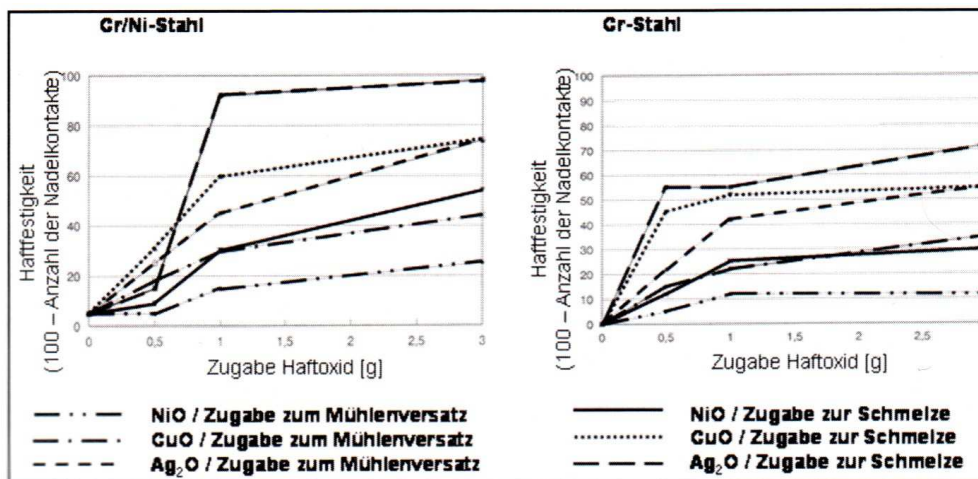
Oxigént leadó oxidok hozzáadása a zománccadalékhoz a nemesacél felület oxidációja céljából különböző eredményt ad, attól függően milyen oxidot alkalmaztak. Egy Sb₂O₃ tartalmú zománc minden vizsgált koncentrációban, égetési időben és hőmérsékleten kötött. A V₂O₅ növekvő koncentrációban javította a kötést, de kevésbé, mint az MnO₂. Ez utóbbi, különösen alacsony égetési hőmérsékleten, a kötés javításához vezetett, magasabb hőmérsékleten a zománc felhabosodását okozta.

A szemcsezórás korunddal, kvarchomokkal vagy üveg-granulátummal minden vizsgálatnál javította a zománc kötését.

2.3. Kötőoxidok alkalmazása

Kötőoxid adagolás vizsgálata a nemesacél-zománc kötésének javítására a megfelelő fémek elektrokémiai feszültsége sorrendjében (Ni < CuO < Ag₂O) bizonyította a növekvő hatásosságot. Ehhez a kötőoxidok hatását az olvadékhoz adagolva, tehát a fritt gyártásánál, valamint malomadalékként is, tehát az iszap előállításánál, vizsgálták, és a zománc kötészilárdságát Cr/Ni - acélon és Cr - acélon is mérték. Az eredmények azt bizonyítják, hogy mind a Cr/Ni, mind a Cr - acélnál a kötészilárdság növekvő kötőoxid mennyiséggel, NiO < CuO < Ag₂O sorrendjében, olvasztásnál

adagolva jobban, mint malomadalékként, növekedik. (1.ábra) Az alkalmazott zománcnál a kötőszilárdság Cr/Ni - acélnál minden esetben nagyobb volt, mint Cr - acélnál, amelynél már csekély ütés által lepattogzás lépett fel.



1. ábra
A zománc kötőszilárdsága Cr/Ni és Cr - acélon a kötőoxid adagolás módja és mennyisége függvényében

A zománc kötésének javítása érdekében 100 g fritthez 1-3 g kötőoxid szükséges. A legjobb eredményt az Ag₂O-val érték el, ennek adagolása az olvadékhoz történt.

Összefoglalva megállapítható, hogy a nemesfémek már régóta zománcozhatók, ez azonban egyedi fejlesztések voltak speciális alkalmazásokra, amelyeknél a nemesacélok zománcozhatósága illetve nem-zománcozhatósága gyakran nem ismeretes, mert eddig szisztematikus vizsgálatokat a nemesacélok zománcozásának kifejlesztésére nem végeztek.

3. Kutatási cél és a megoldás útjai

3.1 Kutatási cél

A kutatás célja a nemesacél számára alkalmas zománc kifejlesztése, amelynek tágulási együtthatója $11,5-18,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. A kémiai és az optikai tulajdonságainak összehasonlíthatónak kell lennie a konvencionális zománcéival. A mellékcél a zománc színnezhetősége volt. Ennél a korábbi eredményekre építettünk.

3.2 A különböző faktorok variációi.

Annak érdekében, hogy a zománc és a nemesacél összeillesztésének szisztematikus vizsgálatának célját elérjük, különböző megoldások lehetségesek. A következő faktorokat kellett variálni:

- fémalap,
- fém előkezelés
- zománcösszetétel (kémiai komponensek, fázisállomány)
- beégetési körülmények (hőmérséklet, idő)
- zománcfelvitel (egy réteg zománc, két réteg zománc)

A fémalap variációit a különböző nemesacél fajták kiválasztásával realizáltuk, mivel a nemesacélok kémiai változtatására ebben a projektben nem volt lehetőség. A lemezek előkezeléséhez a zsírtalanítás, pácolás és szemcseszórás hatását vizsgáltuk. A beégetési körülményeket 820°C-ban és 4,5 percben, a zománcfelvitelt egy rétegben rögzítettük. A zománc kémiai összetételét a statisztikai kísérleti terv segítségével variáltuk.

3.3 Statisztikai kísérleti terv

A statisztikai kísérleti tervet alkalmaztuk, hogy a kísérleti körülmények redukálását érjük el, és ennek ellenére több információhoz jussunk. A klasszikus kísérleti sorozat véghezvitelénél a kísérleti sorozatnak mindig csak egy paraméterét változtattuk meg (One-factor-at-a-time). Ezáltal sok próbára volt szükség, hogy minden variánst ki- próbáljunk és az eredmény különbségeket biztonsággal interpretálhassuk. A statisztikai kísérleti tervnél ezzel szemben egyidejűleg több paramétert változtattunk meg. Ezért kevesebb próbára volt szükség, és minden kísérleti eredményből több adattal számolhattunk. Alkalmasságunk segítségével matematikai összefüggést állíthatunk fel a vizsgált faktorok és a mért adatok között. Ezen kívül kiszámíthattuk az optimális zománcösszetételt, amelynek azonban a vizsgált tartományon belül kellett feküdnie. Ebből kifolyólag interpoláció nem volt megengedett.

A kísérleti tervben a variálandó faktorok a következők voltak: kvarc, szóda, bórax, bárium-karbonát és lítium-karbonát, konstans faktorként tartottuk a kalcium-karbonátot, mangán-oxidot és a kobalt-oxidot. Elérendő cél volt a tágulási együttható, a dilatometrikus lágyuláspont, a transzformáció hőmérséklete, a kémiai ellenállóképesség és a vizuális felületi megjelenés.

4. Kísérletek

4.1 A nemesacél próba kiválasztása.

A nemesacélfajta kiválasztásánál a gyakorlat és a különböző termomechanikus tulajdonságok orientáltak. Három különböző nemesacélt választottunk ki, amelyeknek különböző összetételük és ezzel más szerkezetük (ferrites, ausztenites és ferrit-ausztenites) és különböző tágulási együtthatójuk volt. ($11,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ – $18,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) Az **1.táblázat** mutatja be az alkalmazott nemesacélokat.

Saját jelünk	E1	E2	E3
Jelzésük	1.4016	1.4462	1.4301
	X6Cr17	X2CrNiMoCuN 22-5-3	X5CrNi18-10
Típusuk	Ferrites	Duplex	Ausztenites
Összetételük			
C	< 0,08	< 0,0030	< 0,07
Si	< 1,00	< 1,00	< 1,00
Mn	< 1,00	< 2,00	< 2,00
P _{max}	0,040	0,135	0,045
S	< 0,015	< 0,015	< 0,0015
N		0,10 – 0,22	< 0,11
Cr	16,00 – 18,00	21,00 – 23,00	17,00 – 19,50
Mo		2,50 – 3,50	
Ni		4,50 – 6,50	8,00 – 10,50
TE ₂₀₋₄₀₀ ^o C (10^{-6}K^{-1})	11,5	14,1	18,1
TE ₂₀₋₄₀₀ ^o C (10^{-6}K^{-1})	12,2	15,2	19,2

1. táblázat:

Az alkalmazott nemesacélok kémiai összetétele és tágulási együtthatója

Az egyszerűsítés kedvéért a nemesacélokat a tágulási együtthatójuk sorrendjében neveztük el E1, E2 és E3-nak. A megadott kémiai összetételek megfelelnek az EN 10088 előírásainak. A tágulási együtthatókat a NETZSCH DIL 402E dilatométerrel mértük. Itt a hiba $\pm 0,15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

4.2 A nemesacél előkezelése

Elő-kísérletekkel megtaláltuk azt a előkezelést, amely mind a három nemesacél fajtán megfelelő kötést eredményezett. A **2.táblázat** mutatja be, hogy milyen előkezelést alkalmaztunk. HILLER eredményei szerint az olvasztásnál 100 g fritthez 1 g CuO-t adagoltunk, kivéve az 1. zsírtalanításnál.

Előkezelési módszerek	Kötőoxid Adalék	Megjegyzések
1. zsírtalanítás	Semmi	50 g/l Ekasit 028, 70-80°C, 5 p. fürdő, 1,5 p. fürdő, 2,5 p. öblítés iontalanított vízzel
2. zsírtalanítás	1g CuO/100 g fritt	50 g/l Ekasit 028, 70-80°C, 5 p. fürdő, 1,5 p. fürdő, 2,5 p. öblítés iontalanított vízzel
1. pácolás	1g CuO/100 g fritt	sósav (kb. 15%) 10 p. szobahőmérsékleten
2. pácolás	1g CuO/100 g fritt	sósav (kb. 15%) 21 p. szobahőmérsékleten
szemcseszórás	1g CuO/100 g fritt	Normál korund, ~ 350 µm, kb. 5 bar

**2. táblázat:
Nemesacélok előkezelésének módszere**

4.3 A fritt, az iszap és a zománcozott lemez előállítása

A fritt előállításához a nyersanyagokat és a kötőoxidot homogenizáltuk. A kötőoxid hozzáadását HILLER eredményei alapján végeztük, 1 g CuO/100 g fritt mennyiségben. Az olvasztás ideje 2 óra volt 1300°C-on. Végül az olvadékot vízben fritteltük.

Szórható iszap előállításához 100 g fritthez 9,4 g malomadalékokat és 60 ml vizet adtunk.

A malomadalékok a következők voltak:

5 g	kvarcliszt
4 g	blauton (kékagyag)
0,2 g	nátrium-nitrit
0,2 g	nátrium-aluminát

Az őrlést 25 percig végeztük laboratóriumi golyósmalomban. Az iszapot 1 órai állás után szórópisztollyal a 10 x 10 cm-es lemezre felvittük. A zománcozott lemezt kb. 80°C-on szárítottuk, és elektromos kemencében 820°C-on, 4,5 perc alatt beégettük.

A hőtágulási együttható méréséhez pálcát készítettünk. Ehhez TiO₂-vel töltött porceláncsészében egy formát alakítottunk ki és az iszapot beleöntöttük. A szárítás kb. 80°C-on történt, a beégetés 820°C-on 30 perc alatt.

5. Mérési módszerek/értékelés

Kémiai ellenállóképesség

A zománc kémiai ellenállóképességének meghatározása forrásban lévő vízzel és vízgőzzel szemben az EN 14483-2 szerint történt. Ennél az eljárásnál a zománcozott lemez súlyvesztését határozzák meg, amely a víz hatására keletkezik a próbaponton. Megkülönböztetjük a folyékony fázis és a gőzfázis közötti különbséget.

Hőtágulási együttható

A zománc hőtágulási együtthatójának meghatározása NETZSCH DIL 402E dilatometerrel történt. Ezen kívül a transzformációs hőmérsékletet, T_g és a dilatometriás lágyulási hőmérsékletet is meghatároztuk.

A zománcfelület kiértékelése.

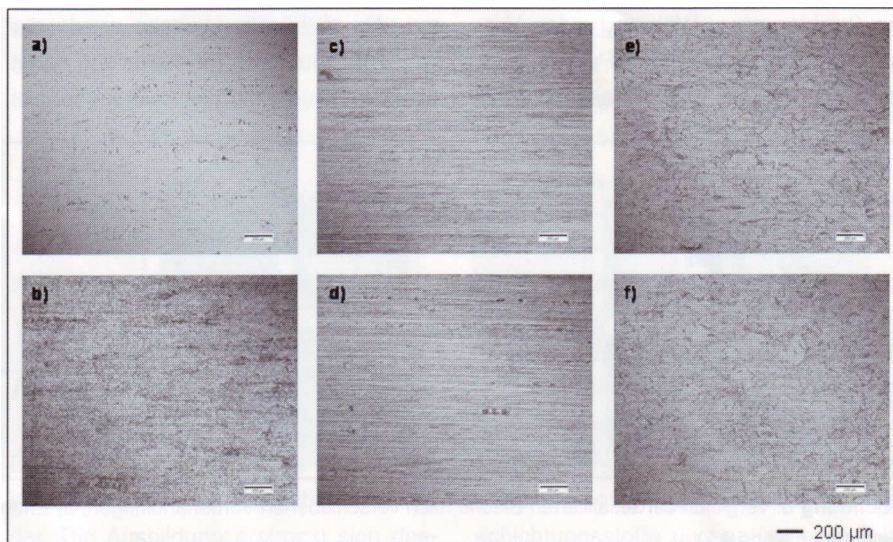
A zománcfelületet vizuálisan értékeltük ki fény, felületi struktúra (pl, narancsbőrösség) és hibák tekintetében. Mivel ezek kvalitatív adatok (pl. fényes, selyemfényű, matt) fél-quantitatív mértéket lehet alkalmazni, hogy a próba felületi minőségét besorolni lehessen: pl. matt = 0, selyemfényű = 2, fényes = 4.

6. Eddigi eredmények

A következőkben az előpróbák első eredményeit ismertetjük.

Az előkezelés eredménye

A pácolásnak a felületi struktúrára való hatásának vizsgálatához a lemezt, zsírtalanítás és pácolás után fénymikroszkóppal megvizsgáltuk. Megállapíthattuk, hogy csak az E 1 fajtánál volt hatása a pácolásnak. A felületet a pácolás megtámadta, és ezáltal durvábbnak látszott. Az E2 és E3 felülete változatlan maradt. (**2. ábra**)



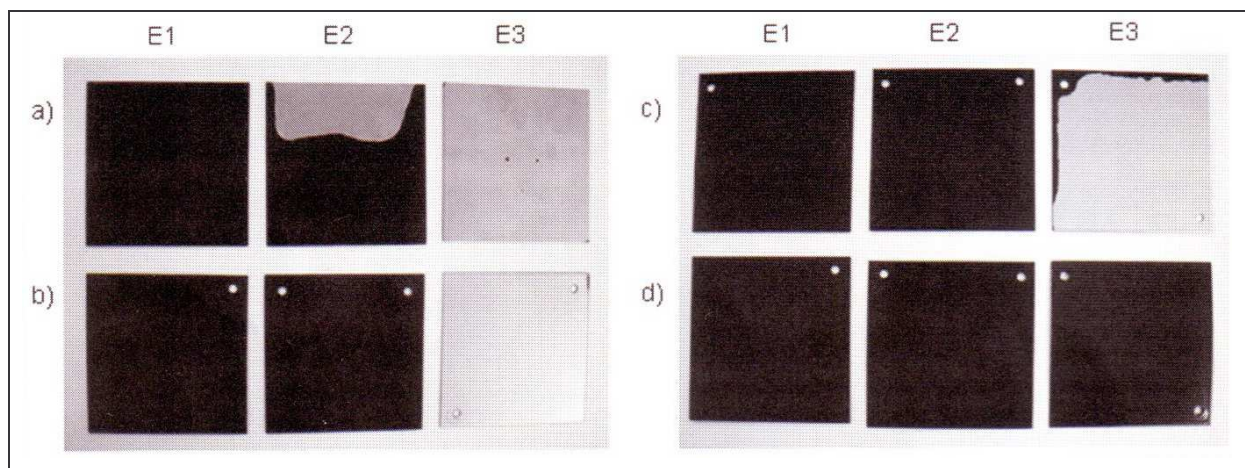
2. ábra:

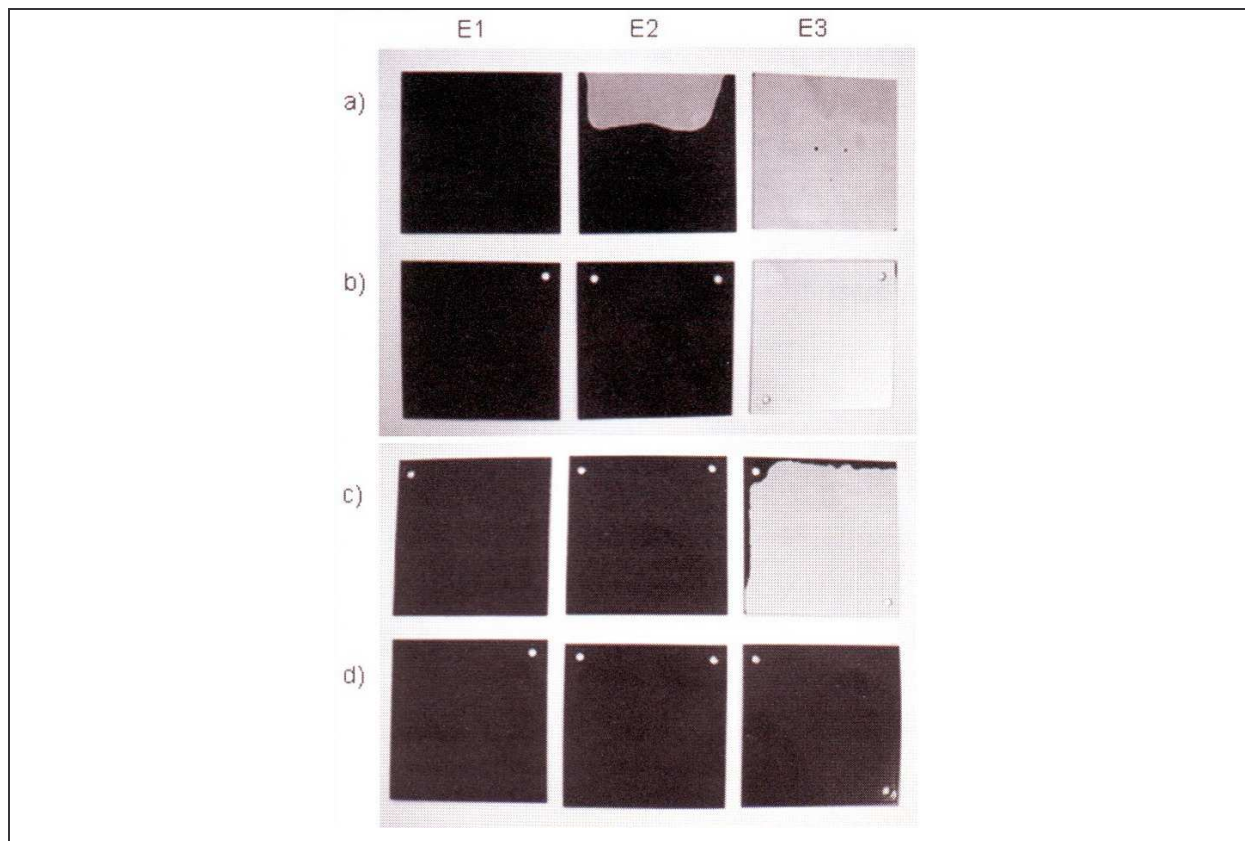
***E1, E2 és E3 nemesacélok felületi struktúrája különböző előkezelésnél:
a) E1 – csak zsírtalanítva, b) E1 - 20 perc pácolás, c) E2 - csak zsírtalanítva
d) E2 – 20 perc pácolás, e) E3 – csak zsírtalanítva, f) E3 – 20 perc pácolás***

A nemesacél lemez előkezelésének hatása a zománckötésre HILLER zománcösszetételével került vizsgálatra (**3. táblázat**)

Oxid	%
SiO ₂	56,6
Na ₂ O	22,0
B ₂ O ₃	14,0
CaO	3,4
MnO	2,5
CoO	1,5

Beégetés után a kötést vizuálisan értékeltük ki. A zsírtalanított lemezen, hozzáadott kötőoxid nélkül csak az E1 fajtánál kötött a zománc. Az E2 és az E3 fajtánál teljesen vagy részben lepattozott a zománc (**3a ábra**) CuO kötőoxid hozzáadása javította a kötést az E 2 fajtánál is. (**3b ábra**). A lemez pácolása a kötés további javulását nem hozta, az E3-nál a beégetés után azonnal lepattozott a zománc (**3c ábra**). Ezenkívül a 10 és 20 percig pácolt lemez között semmi különbséget nem lehetett észrevenni. Csak a korunddal szórt lemezen kötött a zománc mind a három fajtánál (**3d ábra**) A szemcseszórásnál egy probléma felmerülhet, a lemez elhúzódnása, ami az anyagban megnövekedett feszültséghez vezet. A szemcseszórás folyamatnál a lemez egy oldalra domborodik ki. Acélfajták szerint lehet az elhúzódnás kevésbé vagy nagyon erős. Ez az acélfajták közül leginkább az E3 –nál volt észrevehető.





3. ábra

**A zománczott lemezek összehasonlítása különböző előkezelés esetén:
a) zsírtalanítás 1 b) zsírtalanítás 2 c) pácolás 1 d) szemcseszórás**

Az optimális szórási folyamat

A zománcfelületek minőségének változásai új ismeretekhez vezettek az optimális szórási folyamat problémáival kapcsolatban. Az egyik kísérlet alatt néhány próbánál sok tűszúrást találtunk a zománcfelületen, más próbánál nem, jóllehet ennél a kísérletnél ugyanazt a nemesacélt, ugyanazt a zománcot és azonos beégetési körülményeket alkalmaztunk. A zománcfelület különbségét csak azzal tudtuk magyarázni, hogy a nemesacélon különböző napon, különböző személy végezte a szemcseszórást. A frissen szórt lemezen buborékos felület mutatkozott. A felület erősebb buborékosságának lehetséges okaiként a következők ismertek:

- 1, Szórási idő
2. Szórási távolság a lemeztől, szórási intenzitás
3. Szóróanyag (szemcsenagyság, szemcsespektrum)
4. Szóróanyag csere (teljes vagy csak részleges)
5. Szerkezetváltozás a nemesacélban a szórás által

A 2. és a 4. ponthoz nincs hozzáfűzni valónk. Az 5. pont valószínűleg nem következett be, mivel a szerkezetváltozáshoz a hőmérsékletnek magasabbnak kell lennie, mint amit a szemcsezórással el lehet érni. A szóróanyag szemcsespektrumát megvizsgáltuk, és az újonnan szórt lemeznél durvább szemcseanyagot állapítottunk meg. Ez a szóróanyag kicserélésére volt visszavezethető. Legfontosabb okként a túlságosan hosszú szórásidőt, és ezzel egy túlságosan durva felület volt gyanítható az új lemeznél, vizuális megtekintésnél durvább felület volt megállapítható az új lemeznél. A gyanú igazolásához egy kísérletsort végeztünk el különböző szórási idővel (kb. 30 mp és 60 mp lemezenként). Az így szórt lemezeket és a túlságosan hosszú ideig (kb. 120 mp) szórt lemezt azonosan zománcoltuk és égettük be, majd a felületet vizuálisan megvizsgáltuk. A 30 és a 60 mp-ig szórt lemezek zománcfelülete rendben volt, a 120 mp-ig szórt lemez sok tűszúrást tartalmazott. Mivel a szóróanyag ugyanaz volt, és csak a szórási idő változott, a felületi változásokat a hosszú szórási időre lehet visszavezetni. Annak a megállapítására, hogy a hosszú szórás milyen változásokat okoz a nemesacél felületén, még további vizsgálatokat kell végeznünk.

Az előkísérletek igazolták az irodalmi adatokat, hogy a nemesacéloknál a szemcsezórás jobb kötést eredményez, mint a pácolás. Ezért a nemesacél lemez további kísérleteinél az előkészítést csak szórással végeztük. Arra azonban vigyázni kell, hogy az optimális szórási időt ne lépjük túl.

7. Összefoglalás

Az előkísérletek befejezése után a statisztikai kísérleti tervet kezdtük végrehajtani, egy software segítségével. Ehhez különböző nyersanyagokat (lásd 3.3) mint konstans vagy variábilis faktorokat és különböző mérendő paramétereket választottunk ki. Megvizsgáltuk a tágulási együttható, a kémiai ellenállóképesség és a felületi tulajdonságok kapcsolatát a zománc kémiai összetételével, annak eldöntésére, hogy melyik zománc melyik nemesacélhoz alkalmas.

8. Köszönetnyilvánítás

Ezt a munkát az ipari kutatási egyesülés munkaközösség (Köln) támogatta a zománckutatást pártoló egyesület (Hagen) védelme alatt.

Az anyagi eszközöket a gazdasági és műszaki minisztérium (Berlin) bocsátotta rendelkezésünkre.