

Újabb vizsgálatok az alapzománc kötéséhez

Dr. Günther Schäfer, Pfaudler Werke GmbH, Schwetzingen)
(Email-Mitteilungen, 2010/06)

(Fordította: Dr Való Magdolna)

1. Összefoglalás

A lehetséges kémiai redoxreakciók termodinamikai alapvizsgálataiból kiindulva, az alapzománc és az acél közötti kötés kialakulására vonatkozóan megkíséreltünk egy alapzománc kémiai és szerkezeti összetétele és az acélon való kötésszilárdsága között kapcsolatot teremteni. Ezzel megpróbáltuk felmérni milyen nagy lehet a mindenkori különleges esetekben a kötés kialakulásának lehetséges termodinamikai hajtóereje. Továbbá csiszolatok segítségével megpróbáltuk bemutatni az alapzománcban lévő buborékszerkezet dinamikáját, és ebből visszakövetkeztetni a vastag rétegű zománcozás pórusproblémájára. 830°C-on 168 órás tartózkodási próbával ösztönöztük az acél és az alapzománc határretegén a helyi ötvözetképződést, és REM és EDX vizsgálattal, mind az alapzománc határretegében a fázisképződést, mind az acélfelület kémiai összetételét megvizsgáltuk.

2. Bevezetés

Az alapzománc az acélhordozó és a tényleges zománcréteg között átmeneti kötőréteget képez. Az alapzománc acélra történő kötését az irodalom különböző mechanizmusokkal magyarázza, kezdve a termodinamikai hajtóerőtől, a fénoxidok redukcióján keresztül az acél egyidejű oxidációjáig. Kinetikai modellek úgy írják le a folyamatot, mint a kötést közvetítő oxidréteg általi tiszta mechanikai úton történő felületfeldurvulást, vagy a másodlagos közbenső réteg képződése általi kötés, vagy a galvanikus korróziós folyamatok általi felületi feldurvulást, amelyek a helyi határreteg növekedéséhez vezetnek. Ezeket az egyes mechanizmusokat megkísérlük súlyozni, hogy a saját alapzománcuk kötését megértsék, de nehézség jelentkezik azáltal, hogy az alapzománc összetétele szerint az egyes kötésmechanizmus helyi értéke majdnem tetszés szerint eltolódhat. Ezáltal a csak egyetlen kötésmechanizmus célzott vizsgálata és befolyása lehetetlen.

A következőkben leírt vizsgálat magában foglal alapzománcokat, amelyek teljesen különböző reakció modelleket követnek a kötés kialakulásánál – kezdve a majdnem

tetszés szerinti oxidálhatóságtól és vasoxid oldhatóságtól az alapzománcban, egészen a másodlagosan képződő krisztallizációig az acél határfelületén. A vizsgálatba bevontuk az egy és a több frittből álló rendszereket, amelyek összességükben közel azonos kémiai összetételűek, de az égetési folyamatnál bekövetkező reakció mechanizmusukban egyértelműen különböznek.

3. Próbák előállítása, kísérleti körülmények és vizsgálati módszerek

3.1 Próbák előállítása

A vizsgálatokhoz 6 különböző alapzománcot olvasztottunk a laboratóriumban. Három fritt mindegyikéből egyfrittes rendszert, valamint a különböző magasan olvadó frittekből egy háromfrittes rendszert állítottunk elő. Minden frittnél a kötőoxid mennyisége azonos volt, kötőoxidként CoO , NiO valamint MnO_2 került alkalmazásra 1%-os mennyiségben. Az értékeket XRF kémiai analízissel vizsgáltuk. A három egyfrittes rendszernél ügyeltünk arra, hogy az alapzománc kémiai összetétele egymástól ne nagyon különbözzön. Arra helyeztük a súlyt, hogy a frittek lehetőleg hasonló összetételűek legyenek, főleg a fluorid tartalomban különböztek, ez az egyfrittes rendszernél 0, 0,24 és 0,64 % volt. Emellett a kötőoxid tartalom azonos volt.

A háromfrittes rendszernél az alapul vett alapzománc fritt három különböző összetételre lett úgy elosztva, hogy egy fritt alacsony lágyuláspontú volt ($T_e < 500^\circ\text{C}$), egy közepes ($T_e \text{ kb. } 530^\circ\text{C}$) és egy magas lágyuláspontú ($T_e > 650^\circ\text{C}$). A kémiai összetétele ezeknek a fritt rendszereknek változó volt, szemben az egyfrittes rendszerrel. A SiO_2 , bór-oxid, valamint az alkálifém oxidok mennyisége konstans volt, 50, 12 és 23 %.

Az alapzománc iszap megfelelt a Pfaudler üzemében előállítottak, az őrlési finomság Bayer szita szerint (3600 csomó) 5-7 között volt.

3.2 Kísérleti körülmények

Fémhordozóként 4 mm vastag ST 35.8 lemezcsíkot alkalmaztunk. Ezt általában két réteg alapzománccal és egy réteg fedőzománccal láttuk el. Az alapzománc beégetése 920°C -on történt, minden esetben 30 perc tartózkodási idővel, a fedőzománcot 830°C -on égettük, ugyanúgy 30 perccel.

A vizsgált égetési idők mindenkor 1 óra, 4 óra, 16 óra valamint extrém esetben 168 óra 830°C -on. Minden beégetési idő után a próbákat lassan hűtöttük le a kemencé-

ben, hogy a termikus feszültségeket elkerüljük, végül a vizsgálatok számára egy kis próbát szeparáltunk és a zománczott próba maradékát tovább engedjük.

3.3 Vizsgálati módszerek

A következő vizsgálati módszereket alkalmaztuk:

- fényoptikai mikroszkóp
- REM EDX-szel
- XRF a fritt kémiai elemzéséhez

A különböző tartózkodási idejű csiszolatokon végzett vizsgálatok megvilágították az acél és a fedőzománc határfelületén történt folyamatok kinetikáját.

A következőkben 4 folyamatot beszélünk meg, mindegyik jellemző az alapzománcre. Ezek:

1. A határfelület buborékainak tapadása és leválása az acélról, az alapzománc viszkozitása
2. Az alapzománc frittjének fluorid tartalma, „fluoridkorrózió” a határfelületen, másodlagos fázisképződés
3. A kötőfém ionok redox viselkedése és ötvözetek képződése a fémhordozón
4. Galvanikus korrózió helyi határfelület növekedéssel, de fémes vasrészecskék felszabadulása is az alapzománccban.

A fenti mechanizmusok mindegyike az alapzománchoz tartozik, és sok irodalom leírta már. Mindegyiknek van előnye és hátránya, amelyek csak hosszabb égetési idő esetén vehetők észre. Az 1. (nagy és sok légbuborék) speciális mechanizmust eljárástechnikailag relatív könnyű befolyásolni, változtatni lehet az őrlési finomság megválasztásával, állítóanyag adagolásával, levegőbevitel variálásával a bevonatolási folyamat alatt.

A négy mechanizmus mindegyike a vizsgálatok szerint befolyással van a tipikus zománchibák kialakulására, amint azt a DIN EN 51176-1 szabvány – hibák leírása és jellemzése, 1. rész: vegyipari és készülékzománccok – leírja. Ideális lenne olyan alapzománc, amelyik illeszkedne a szükséges zománczási folyamathoz, és általa lehetséges lenne egy folyamattal tökéletes alapréteget elérni a következő fedőréteg felépítéséhez.

4. Termodinamikus impulzusok

Az alapzománc reakciója az acéllal az üveg és a hordozó kémiai kötésének kialakításához csak akkor lehetséges, ha az uralkodó 800-930°C hőmérséklet termodinamikailag kedvező a reakció számára. Az 1. táblázaton szerepelnek a redoxreakciók, amelyek a kémiai kötés képződéséhez vezethetnek.

Reakcióegyenlet	Szabad reakcióentalpia ΔG kJ/mol-ban		
	830°C	900°C	920°C
$\text{CoO} + \text{Fe} = \text{Co} + \text{FeO}$	-27	-34	-34
$\text{NiO} + \text{Fe} = \text{Ni} + \text{FeO}$	-124	-145	-145
$\text{MnO}_2 + \text{Fe} = \text{MnO} + \text{FeO}$	501	544	544
$\text{MnO} + \text{Fe} = \text{Mn} + \text{FeO}$	-326	-349	-349
$\text{MnO}_2 + 2\text{FeO} = \text{Mn} + 2\text{FeO}$	175	195	195
$3\text{NiO} + 2\text{Fe} = 3\text{Ni} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	-403	-471	-471
$3\text{CoO} + 2\text{Fe} = 3\text{Co} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	-112	-137	-137
$3\text{MnO}_2 + 2\text{Fe} = 3\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	111	201	201
$3\text{MnO} + \text{Fe} = 3\text{Mn} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	-1008	-1084	-1084
$\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$	-110	-121	-121
$2\text{NiO} + \text{C} = 2\text{Ni} + \text{CO}_2$	-90	-105	-105
$\text{CoO} + \text{C} = \text{Co} + \text{CO}$	-13	-10	-10
$2\text{CoO} + \text{C} = 2\text{Co} + \text{CO}_2$	104	117	117
$\text{MnO}_2 + \text{C} = \text{MnO} + \text{CO}$	62	103	103
$2\text{MnO}_2 + \text{CO}_2 = \text{MnO} + \text{CO}_2$	253	343	343

1. táblázat
Számítások a termodinamikus impulzusokhoz
a kötőoxidoknak az acéllal való redoxreakciójához,
az égetési hőmérséklet függvényében

A táblázatban a szabad reakció entalpiák vannak felsorolva a zománcozási folyamatra jellemző három égetési hőmérsékletre, hogy az égetési hőmérséklet befolyását bemutathassuk a jelentős reakció entalpiákra. Az első egyenletek megadják a tiszta vas wüstitté történő első oxidációjának ($\text{Fe}_{0,90-0,95}\text{O}$) értékeit. A következő reakciók a hematittá (Fe_2O_3) alakulás végreakciójának értékeit sorolják fel. Mivel az acélban 0,16%-ig fordul elő szén, és a képződő gázok a zománcretegben gázbuborékok formájában raktározódhatnak el, ezeket a reakciókat is felsoroljuk.

Úgy mutatkozik, hogy mind a két kötőoxid, a CoO és a NiO, termodinamikailag exoterm, a barnakőre, MnO_2 , ez nem vonatkozik. Itt minden számítás endoterm vég-

értéket ad. Az MnO reakciója ezzel szemben ismét erős exoterm értéket ad, összességében a barnakőnek vassal mangánná és vasoxiddá történő összreakciója azonban endoterm. A mangánoxid hatásossága az irodalomban prognosztizált kötése vonatkozásában tehát attól függ, hogy az üveg struktúrájába mint két- vagy négyértékű kation épül-e be. A zománccritt előállításának hőmérséklete szerint eltolódik az egyensúly a többségi négy értékről a kétértékű mangán felé. A beállt arányt a fritt összetétele és az olvasztási időtartam határozza meg. A nikkeloxid reakciója lényegesen erősebben exoterm, mint a kobaltoxid reakciója.

5. Várakozási idővel végzett próbák

5.1 A buborékszerkezet, mint az idő függvénye.

Az **1-3. ábrán** az egyfrittes zománccrendszer pihentetésének eredményei szerepelnek. A metszetek az alapzománc buborékszerkezetét mutatják az acél határrétegnek területén 1, 4 valamint 16 órás, 830°C-on végzett pihentetési idő után. Két hatás mutatkozik:

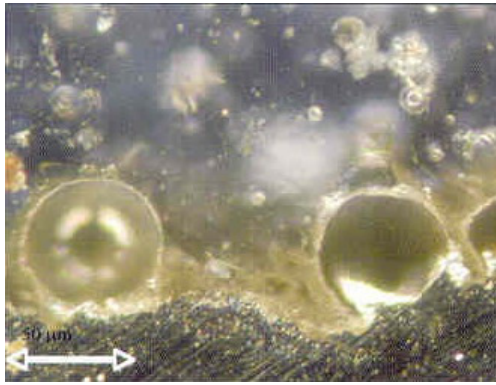
1. A buborékok a szórási eljárás és az azt követő 920°C-on történő égetési folyamat után a határfelületen rögzülnek, vagy csak az alapégetés alatt képződnek az acélban, oldott szén és hidrogén oxidációja által. Ezért kerülendő az acélban az alapzománc általi tökéletes nedvesítése.

2. A buborékok a fedőzománc égetése alatt a határrétegről leoldódnak, és az alapzománc 830°C-on fellépő viszkozitásának megfelelően az uralkodó hidrodinamikai körülmények szerint a felette lévő rétegbe szállnak fel. A szabadon lévő acélfelületen egyidejűleg összefolyik az alapzománc és tökéletesen benedvesíti azt.

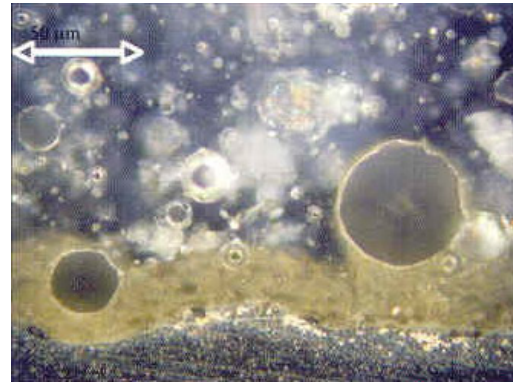
1 órás 830°C-on történő várakoztatás után az acélfelület nincs teljesen benedvesítve alapzománccal. A nagyobb buborékok úgy hatnak, mintha az acélfelülethez lennének rögzítve.

4 órás 830°C-on történő várakoztatás után a nagy buborékok a fém fázishatárról leoldódnak. Most a fém tökéletesen nedvesített az alapzománccal. Néhány buborék magával húz felfelé alapzománccot. A barna elszíneződése az eredetileg kék alapzománcnak mutatja azt a tartományt, amelyik vasoxiddal telített.

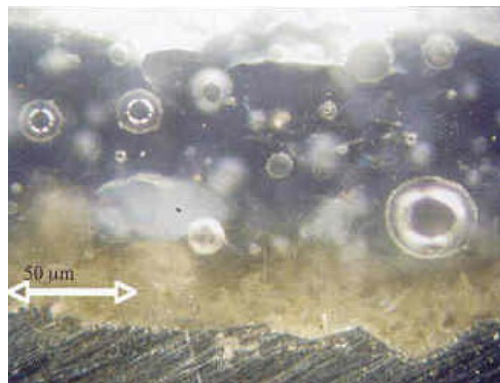
16 óra 830°C-on történő várakoztatás után többé nincs nagy buborék a határrétegben. Ezek tökéletesen felszálltak a felettük fekvő alap- és fedőzománc tartományába.



1. ábra
Acél/zománc határréteg
1 óra várakozás után



2. ábra
Acél/zománc határréteg
4 óra várakozás után



3. ábra
Acél/zománc határréteg
16 órai várakozás után

5.2 „Alapnyelvek” képződése

A 4-7. ábrák csiszolatok felvételét mutatják különböző 830°C-on történt pihentetési idők után. A felszálló buborékok alapszálakat húznak maguk után. Ezután a buborékok tovább szállnak egészen a fedőzománcig, így ezek az alapszálak úgynevezett „alapnyelvek” képeznek. Ezek az „alapnyelvek” a zománc gyenge pontjai lesznek, mivel az alapszál kémiaiilag lényegesen kevésbé ellenálló, mint a fedőzománc és szelektív korrozív kioldódás állhat elő.

4 órai 830°C-on való várakoztatás után a felszálló buborékok alapszálakat húznak maguk után. (5. ábra)

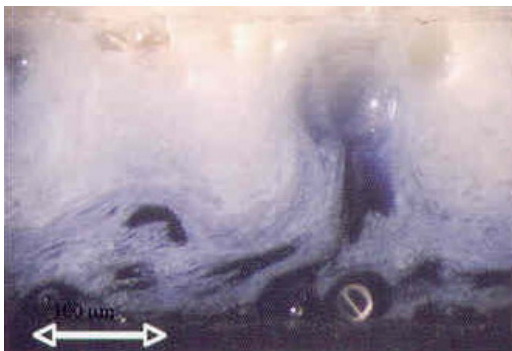
Ha ezek a buborékok az alapégetés alatt szállnak fel, és barnás-feketétől vörösig előforduló pontokat képeznek a fedőzománcban, ezt a hibát a DIN EN 51576-1 szabvány „Kupferköpfe” (rézfej = vöröspont) szóval jelöli.



4. ábra
Alapzománc sávok
1 óra várakozás után



5. ábra
Alapzománc sávok
4 óra várakozás után



6. ábra
Alapzománc sávok
16 óra várakozás után



7. ábra
Buborékok és alapzománc nyelvek
a fedőzománcban

Extrém esetként a várakoztatási időt 168 órára növeltük 830°C-on. Az ilyen idő a zománcozási folyamatra nem jellemző, nem alkalmazzák, de példaként megmutatja, hogy milyen folyamatok lépnek fel és milyen zománchibák keletkezhetnek.

A csiszolatok mutatják, hogy milyen extrém alapnyelvek keletkezhetnek, ha a helyi és az időbeli adottságok erre alkalmasak. A fehér fedőzománc átvonódik alapzománc-cal, az alaprétegből felszálló buborékok által.

A **6. ábra** egy egyedi, felszálló, alapnyelvet húzó, buborékot mutat be. A sötét alapzománc egy fajta „kéményt” alakít a gázbuborék alatt, és a buborék eléri a fedőzománc felületét.

Minden alapzománc számára van előny és hátrány, amelyből azután mindig adódik egy meghatározott hőmérséklet-idő-rétegvastagság-rés, amelyben előny van más alapzománc-cal szemben. Egy abszolút ideális alapzománc mindenféle alkalmazásra nem definiálható, de kirajzolódik egy minta, amely a meghatározott termékhez és/vagy folyamathoz „méretreszabott”.

A 4-7 ábrán feltűnő még, hogy kis buborékok nem ismerhetők fel, nyilvánvalóan az energetikai nyomáskülönbségek miatt a nagy buborékba kerültek.

5.3 Fluortartalmú alapzománcok

A fluoridok tipikus alkotói az alapzománc recepteknek, és itt, mint az alapzománcba integrálódó alkotót kell tekinteni. A fluoridoknak többek között a következő előnyei vannak:

- csökkenti az olvadék viszkozitását, és ezáltal az égetési folyamat alatt jobban szétterül az acél felületén
- csökkenti a specifikus felületi feszültséget, ami a rákerülő zománcréteg jobb, könnyebb és egyenletesebb nedvesítéséhez vezet.

Ezek az előnyök többrétegű zománcozásnál negatív hatásúak is lehetnek:

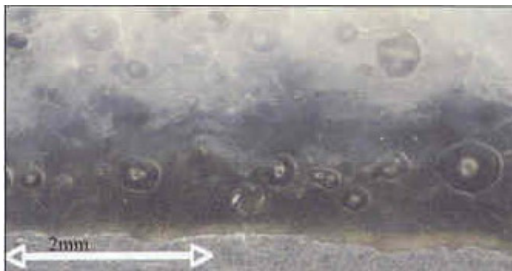
- az alapzománc viszkozitásának csökkenése az alapzománc réteg mechanikai stabilitásának csökkenéséhez is vezet az úgynevezett „elcsúszáshoz” való nagyobb hajlamával, azaz a teljes zománcréteg megfolyásához vezethet függőlegesen égetett munkadaraboknál, amely aztán, különösen a rádiuszokon, nem kívánt és a zománcszabványoktól nem tolerált rétegvastagság változást mutat.
- nehéz felmutatni a felületi feszültségre való hatását, mivel ennek a hatásnak bizonyítása az égetési hőmérsékletnél, 800-930°C-nál, fellépő specifikus felületi feszültség mérését a mindenkor fellépő égetési atmoszféra jelenlétében (specifikus vízgőz tartalom, esetleges CO₂ és egyéb gázok) tenné szükségessé. Ezt eddig soha nem végezték el eredménnyel.

A fluoridnak az alapzománc struktúrájára való hatásának bizonyítására hosszú ideig (168 óra) tartó, 830° C-on történő várakozási próbákat végeztünk. Meg kellett állapítani hogyan hat a fluorid tartalom az alapzománc réteg kialakulására. Erre a célra két alapfrittet olvasztottunk, amelyek kémiaailag megfeleltek az említett egyfrittes alapzománcnak, de 0,24 és 0,64 % fluoridot tartalmaztak. Mindkét alapzománc összetételét XRF méréssel analizáltuk. A **8-10. ábrák** mutatják a fluoridmentes standard alapzománcot, valamint a 0,24 illetve 0,64 % fluoridtartalmú alapzománcot.

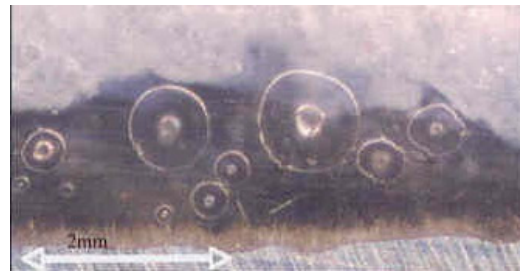
A fluoridmentes alapzománc egy kristályos, barnás szegélyt mutat az acél határfelületén, semmi gázbuborék nincs az acélon, a kép daraszerű struktúrája kis kristályokra utal μm –es tartományban (lásd 6.2)

Az alapzománc 0,24% fluoriddal hasonlóképp kristályos, barnás sávot mutat az acél határfelületén, éppen úgy nincsenek buborékok az acél felületén. Az üveg szövet-

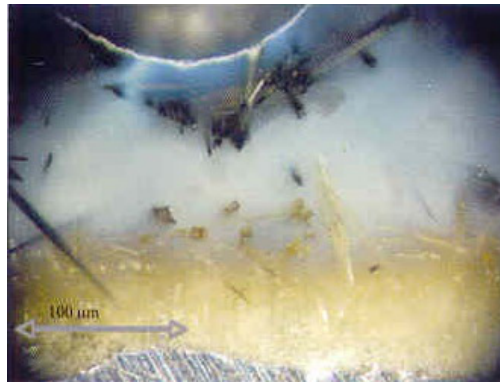
szerkezete kis kristályok jelentős képződését mutatja ellentétben a fluoridmentes alapzománcéval.



8. ábra
Fluormentes alapzománc
(a grízes szerkezet a sok kis kristályra vezet-
hető vissza)



9. ábra
Alapzománc 0,25% fluoriddal
(a grízes szerkezet a sok kis kristályra vezet-
hető vissza)



10. ábra
Alapzománc 0,64% fluoriddal

Az alapzománc 0,64% fluoriddal hasonlóképp kristályos, barnás sávot mutat az acél határfelületén, gázbuborékok hasonlóképpen nem találhatóak az acél felületén, és a relatív kevés, kis kristályok helyett az üveg szövetszerkezete tejes, szuszpenziószerű rétegszerű jelenséget mutat.

Mind a három fritt kristályos, barnás sávot képez az acél határfelületén. Ezt a majdnem azonos kémiai összetétel okozza. Összehasonlítva a három frittet egymással, úgy a nagyobb fluorid tartalmú mutat nagyobb tendenciát a rétegszerűségre. Ez egy emulzió képződésével magyarázható. Ellentétben ezzel a két másik fritt, a kevesebb fluorid tartalommal és a fluoridmentes hajlamos a másodlagos kristallizációra.

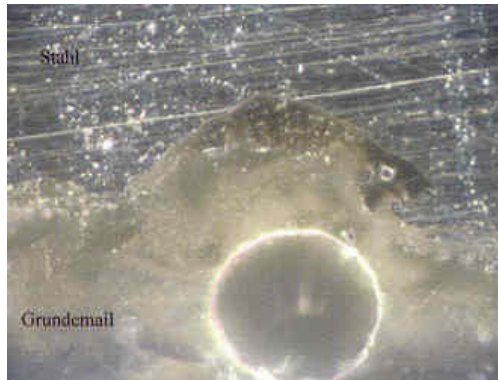
Nem világos, hogy a fáziseltolódás mennyire befolyásolja az alapzománc kötését, változtatja, vagy gyengíti. Meglepő azonban, hogy már egy relatív csekély egyértékű anion mennyisége a zománcadalékban milyen drasztikus hatást okoz.

6. Kölcsönhatás az acélfelület és az alapzománc között

6.1 Acélkorrózió az alapzománc által

A lényegesen nagyobb, 600-szoros nagyítással készült felvételek, valamint a sötét látóterű, de a világos látóterű beállítások is mutatják, hogy az alapzománc hogyan „dolgozik” be az acélba helyi galvanikus korrózió által. Emellett fellép egy hatás, amelyet már leírt az irodalom, de ma is zománcozási problémákhoz vezethet. Az acél oxidációja és oldódása által a vasoxid ionok mellett kisebb fém részecskék is keletkeznek, amelyek a határfelületről szabályosan elúsznak. Ezek eloszlanak mindenfelé az alapzománcban, és bizonyos körülmények között a fedőzománcba is felkerülhetnek. Egy, a fedőzománcsal reagáló fémrészecske, figyelmen kívül hagyása esetén, jelentős hibát okozhat a fedőzománcban, és helyi javítás válik szükségessé.

Mindkét felvétel mutat ilyen helyeket kb. 600-szoros nagyításnál. Amíg az első felvételen (**11. ábra**) sötét látóterű képen, csak az acél és az alapzománc tartománya látható, a világos látóterű kép (**12. ábra**) sárgában az acélt mutatja. Az átmeneti tartományban jól látható hogyan fogazódik össze az alapzománc az acéllal, és emellett kis fémes részecskéket zár be.



11. ábra
Acélkorrózió alapzománc által
(sötét látótér)

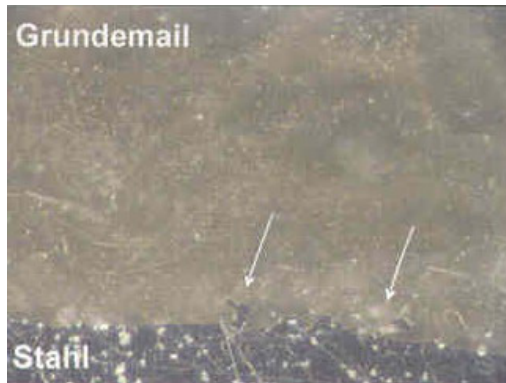


12. ábra
Acélkorrózió alapzománc által
(világos látótér)

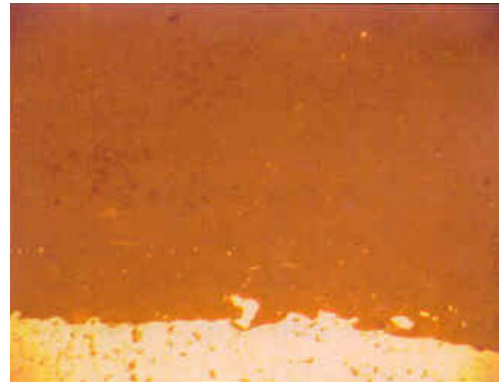
Mindkét felvételen azok a próbák láthatók, amelyeket 4 órán keresztül 830°C-on temperáltunk. Ez a hatás tehát minden fedőzománcozásnál fellép, mindenütt az alapzománcban, szabályos zománcozás mellett. Növekvő égetési idő esetén ez a hatás fokozódik.

A **13. ábra** két nagyobb acél részecskét mutat, amelyek teljesen leoldódtak az acél felületéről, és az alapzománcba felvándoroltak.

A **13 a ábra** a világos látóterű felvételt mutatja. Mindkét nagyobb fémrészecske mellett van egy szabályszerű felhő, kis sárga pontok láthatók mindenütt az alapzománcban. Ezek fémes részecskék, amelyek egyenletesen vannak eloszolva az alapzománcban.



13. ábra
Strukturált acélfelület alapégetés után
(sötét látótér)



13 a ábra
Strukturált acélfelület alapégetés után
(világos látótér)

6.2 Kristályosodás

Az alapzománcban mindenütt képződő kristályokat először optikailag vizsgáltuk meg. (**14 a-c ábra**)

A kristályoknak három fajtáját találtuk meg:

- egy világos, barnás kristályszegélyt az acél felületén
- fekete, nyélalakú kristályt az alapzománc belsejében
- optikai mikroszkóppal alig látható kis kristályokat, valószínűleg másodlagos kristályosodás által keletkeztek (növekvő várákoztatás után nagyobbak és számosabbak lettek)

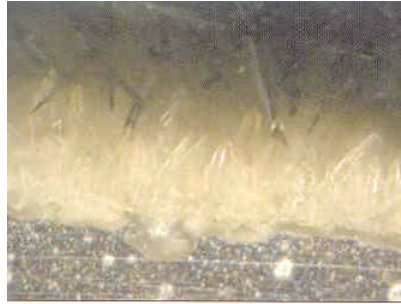
Ezzel kapcsolatban több kérdés merül fel:

- Honnan jönnek ezek a kristályok?
- Miből állnak ezek a kristályok?
- Van-e egy specifikus terület, amelyben ez a kristálytípus mindig keletkezik vagy önkényesen lép fel?
- Miért képződnek világos kristályok az acél határfelületén és fekete kristályok az alapzománc belsejében?
- Mi az oka a másodlagos kristályosodásnak az alapzománcban?

A **14 a-c ábrák** világosan mutatják, hogy egy esetben sem keletkeznek fekete kristályok a határfelületen. Itt kizárólag világos kristályok találhatók, amelyek mind nagyon egyöntetűen képződtek.



14 a. ábra



14 b. ábra



14 c. ábra

Kristályosodás az acél/zománc határfelületen

Az acél/zománc határfelület pontos analitikai jellemzése előtt fénymikroszkópos összehasonlítást kell tenni egy többfrittes rendszerrel. Itt megkíséreltük a kémiai összetételt konstans értéken tartani, ahogyan már leírtuk, ezek egy három frittes rendszerben szétbomlanak, és az egyes frittek a labor kemencében megolvadnak.

Bázisként szolgált a fluortartalmú alapzománc recept 0,64%-os fluortartalommal.

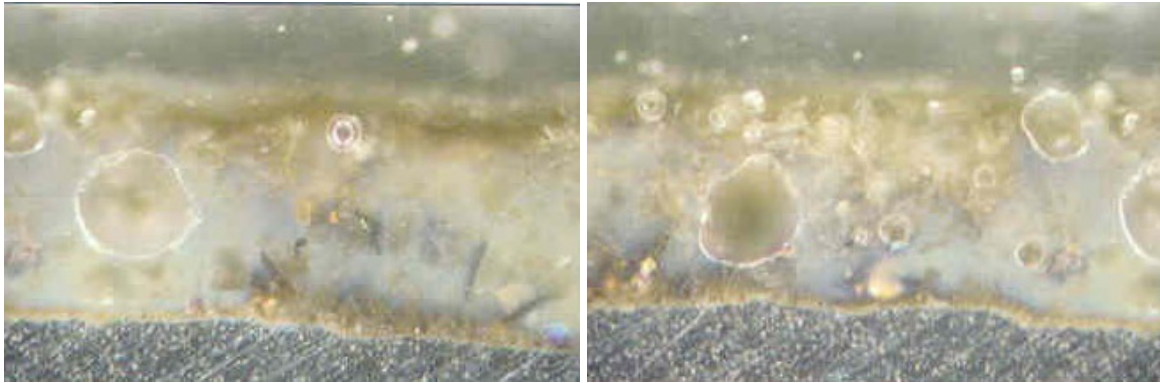
A **15 a-b. ábrákat** 4 órai 830°C-on való várakoztatás után készítettük. Úgy mutatkozik, hogy az egyfrittes rendszerre megállapított eredményeket igazolni lehetett. Pótlólagosan felléptek hatások, amelyek a feldolgozási folyamat által adódott, limitált őrlési finomságra és ezzel összefüggve a komponensek tökéletlen keveredésére vezethetők vissza. Többfrittes rendszerrel ez azt jelenti, hogy a különböző fritteknek, az ő különböző tulajdonságaival, az égetési folyamat során nem szabad túl erősen folyósákká válniuk, mert különben egy homogén egyenletes zománcozási folyamat nem válik lehetségessé.

A **15 a-b. ábrák** bemutatják, hogy többfrittes rendszerrel tökéletes keveredés nem lehetséges, és ez egy másfajta kristályképződéshez vezet.

Mindkét ábrán látható, hogy a határfelületen különböző fázisok képződnek. Az acél határfelületén most éppen úgy fekete, kötőoxidokat tartalmazó, mint világos, csak vasoxidot tartalmazó kristályok találhatók. Az alapzománc belsejében lévő különböző színtónusok megfelelnek a különböző vasoxid tartalomnak. A helyi kémiai összetétel szerint adódik az alapzománc más kristályosodási viselkedése. Az alapzománc mát-

rixa már 4 órai várakozás után szuszpenzióvá válik szét. Egy nagyon inhomogén alapzománc struktúra keletkezik.

Ennek az inhomogenitásnak alapján válik lehetségessé a vasoxiddal való helyi telítettség. Ha ez a folyamat helyileg tovább folytatódik, a fedőzománcban vöröspontok (rézfejek) keletkezhetnek.



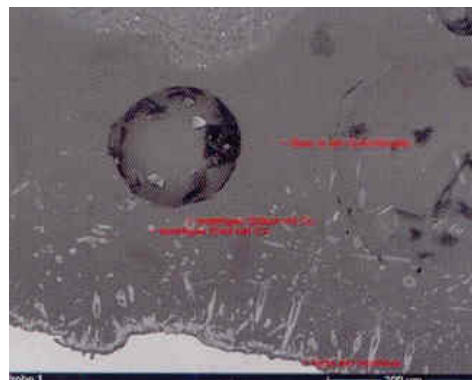
15a-b. ábra
0,64 %-os fluoridtartalmú alapzománc kristályosodása

6.3 A kristályos kötőréteg analízise

6.3.1 REM és EDX vizsgálatok a kristályfázisban

Ahhoz, hogy a 6.2 fejezetben felvetett kérdésekre választ tudjunk adni, a csiszolatokat REM vizsgálatnak vetettük alá, és mindenkor EDX kémiai analízist végeztünk. A következőkben először a REM képeket mutatjuk be, amelyeket az EDX analízis fejezi be. Megvizsgáltuk a fluormentes egyfrittes alapzománcot.

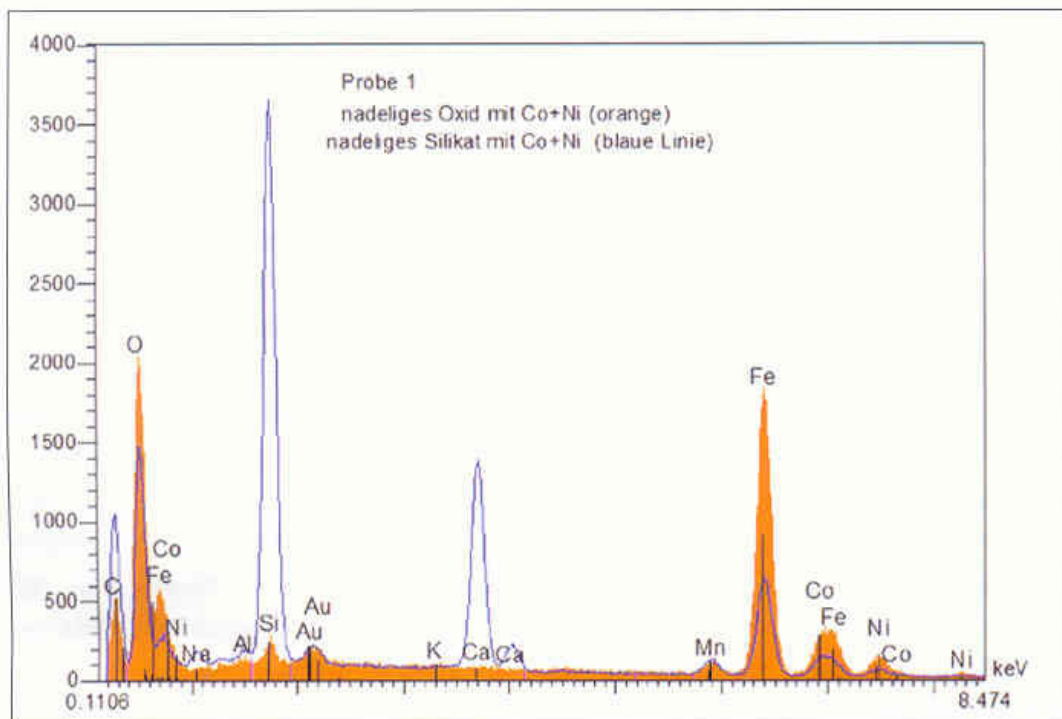
A REM felvétel (**16. ábra**) mutatja az acélfelület (kép alsó részén balra, majdnem fehér felület) közelében lévő kristály típusát, mutatja a másodlagos kristályosodás kis kristályait és azokat a kristályokat, amelyek az alapzománc belsejében képződnek.



16. ábra
REM felvétele a fluoridmentes alapzománcnak

Az EDX felvétel görbéje adja a hosszú, tűszerű kristályok kémiai összetételét az alapzománc belsejében. Ez a következőkből áll: SiO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO és MnO . Egyéb üvegkomponenseket nem lehetett találni.

A narancssárgára színezett terület mutatja a kis kockaszerű kristályokat, amelyek mindenütt fellépnek az alapzománcban. Ezek anyaga Fe_2O_3 , CoO és NiO .

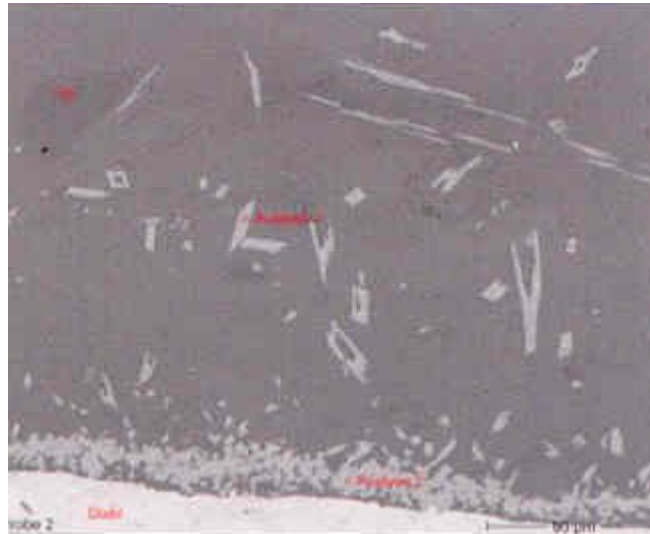


17. ábra
Fluormentes alapzománc EDX analízise

Ezeknek a kristályoknak az összetétele arra utal, hogy ezek a fémes részek maradványai, amelyek eloszolnak az alapzománcban, és amelyek az világos optikai mezőben olyan jól láthatók. A fém részecskék kémiai reakciója az alapzománc kötőoxidjával meg is magyarázza, honnan származnak a másodlagos kristályok. Ezek az oldott fém részecskék oxidációjának eredménye. Összetételük alapján ezek spinellek képződésére utalnak.

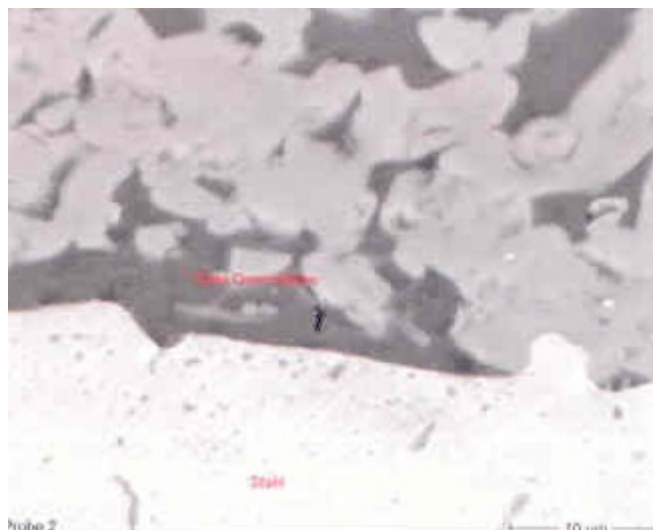
A közvetlenül az acél határfelületén képződött kristályfázisok vizsgálata eredményezte azután a világos kristályok kémiai összetételét.

A REM felvételen (**18. ábra**) világosan látszik a fekete (a zománc belsejében) és a világos kristályok (az acél határfelületén) közötti teljesen különböző morfológiájú kristályformák.



18. ábra
REM felvétele az acél/zománc határrétegről

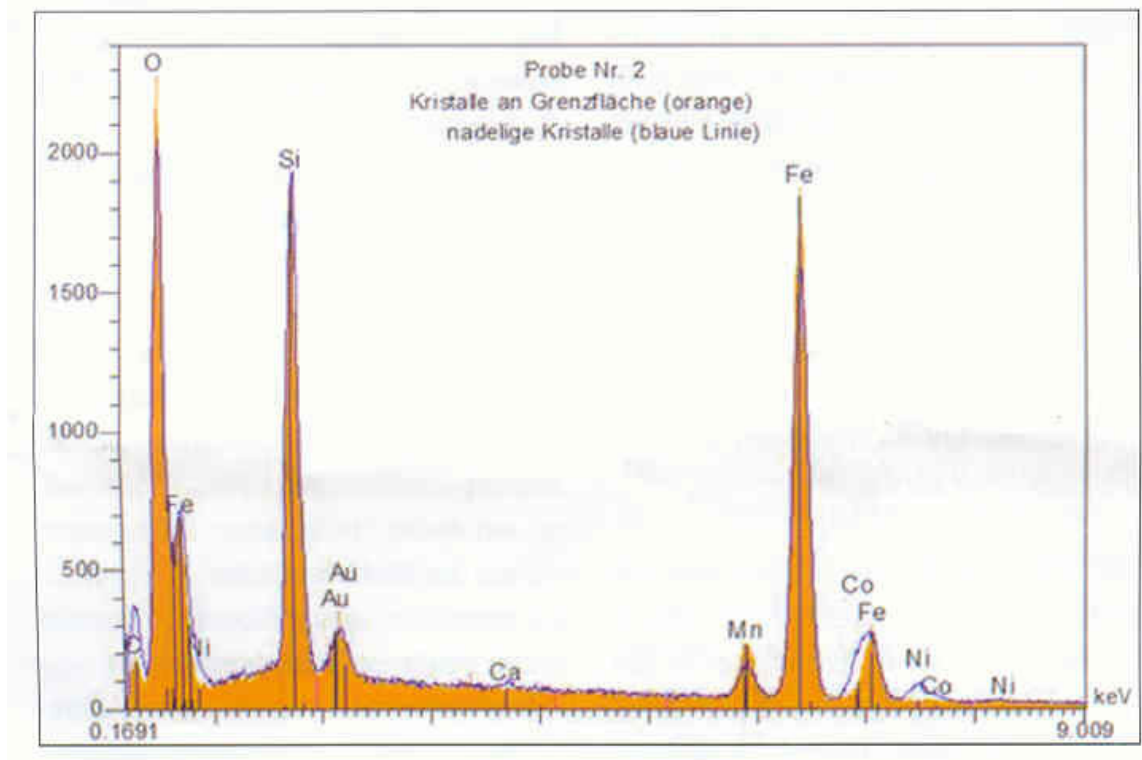
A határréteg lényegesen nagyobb felbontása (**19. ábra**) mutatja, hogy a kristályok részben direkt az acéllal vannak összekötve. A kristályok formája alapjában különbözik az alappománc belsejében lévőktől. A zománc tartományában lévő kis fekete foltok megint fémes részecskék, amelyek az acél felületéről oldódtak le.



19. ábra
REM részletfelvétel az acél/zománc határrétegből

A közvetlenül az acélfelületen lévő kristályok kémiai összetétele erősen különbözik a fent bemutatott mindkét típustól. Az energiasáv területén, amelyben mindkét elem, a

nikkel és a kobalt vonala lép fel, semmi sem látható. (20. ábra) Ezért domborodik ki a mangán csúcs. A határfelületen lévő kristályok (narancssárga terület) főként SiO_2 -ből, Fe_2O_3 -ból és MnO -ból állnak.



20. ábra
EDX analízis

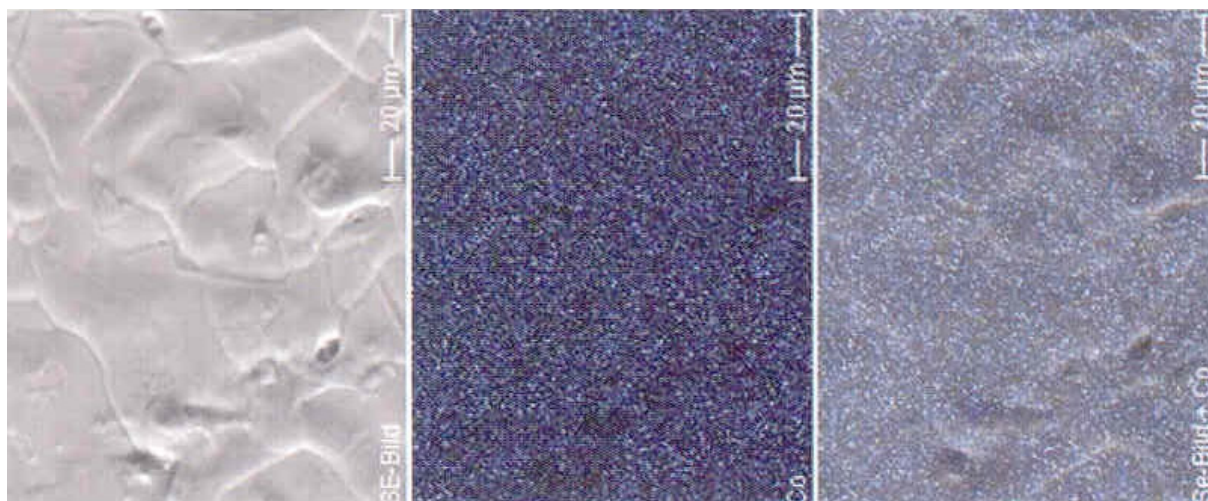
6.3.2 SEM térkép a szabad acélfelületen

Felmerül a kérdés, hova „tűnik” el a NiO és a CoO kötőoxid, ha az acél felületén a világos kristálysávban sehol nem található. Mivel a kristálysáv 100 μm vastag lehet, ez még jelentős mennyiségű NiO -t és CoO -t tartalmazhat, amely nem mutatható ki.

Ennek a kérdésnek megválaszolására a 168 órás 830°C -on történt várakozás után a próba szabadon lévő felületét megvizsgáltuk. A zománc szélének hosszában zománcpikkelyek mutatkoztak, alatta szabadon lévő acél, amely nem kezdett el rozsdásodni.

Ezen a felületen nikkelt, kobalt és mangán felvételt készítettünk. A 21 a-c ábrák a kovaltra végzett vizsgálatot mutatják.

Világosan megmutatkozik, hogy az acélnek már nem az eredeti, kb. 98 %-os vastartalmú összetétele van, hanem jelentékeny mértékben ötvöződött kobalttal és nikkellel.



21 a-c ábrák
Kobalt vizsgálatok az acél felületén

Ez megmagyarázza, hogy miért nem kezdődött el a rozsdásodás. Az alappománc alatt helyi ötvözött nemesacél képződött. Az analízis adatait a **2. táblázat** tartalmazza.

Világosan megmutatkozik, hogy az acélnek már nem az eredeti, kb. 98 %-os vastartalmú összetétele van, hanem jelentékeny mértékben ötvözött kobalttal és nikkellel. Ez megmagyarázza, hogy miért nem kezdődött el a rozsdásodás. Az alappománc alatt helyi ötvözött nemesacél képződött. Az analízis adatait a **2. táblázat** tartalmazza.

Elem	Vonal	%
Si	K _a	0,31
Mn	K _a	0,11
Fe	K _a	86,67
Co	K _a	8,90
Ni	K _a	4,00
		99,99

2. táblázat
Az acél felület összetételének EDX analízise

A **21.ábra** az alábbiakat mutatja:

a: a csupasz acél REM felvétele világosan mutatja az acél szövetszerkezetének látható szemcsehatárát

b: Kobalt-térkép

c: Az a és b felvétel szuperponálása. A kobalt teljesen egyenletesen van az egész acélfelületen eloszolva.

Az analízis értékeit szemlélve kitűnik, hogy az acélban talált Co érték majdnem 9 %, igen magas. A Ni értéke is relatív magas, 4 %. A Mn csak 0,11 %, ugyanennyi a talált szilícium tartalom is.

6.6.3 A REM és az EDX vizsgálatok eredménye és következtetése.

A REM vizsgálatokkal a 6.2 fejezet még nyitott kérdéseire választ kapunk. A REM és az EDX vizsgálatok mutatják, hogy a talált kristályok különböző kémiai összetételűek. Ezeknek az adatoknak segítségével lehetséges visszakövetkeztetni a beégetés folyamatára. Mindenekelőtt megérteni a kötőelemek kémiai koncentrációjának különbségét az acél felületén és, hogy az alapzománc térfogatában milyen erők a mértékadók az acél és a zománc közötti kötés kialakításában.

Míg az alapzománc belsejében az oldott vasoxid az SiO_2 -vel és a kötőoxidokkal fekete túszerű kristályokat képez, az acél határfelületén redoxreakciók mennek végbe, amelyeket kezdetben már termodinamikai alapegyenletekkel leírtunk.

A kötés képződésének kristályosodás általi termodinamikailag kötött hajtóereje a kobalt és a nikkelfémionok redukciója a fém vas egyidejű oxidációjával. Ez nyilvánvalóan diffúzió által kontrollált folyamat, amelyet ennek megfelelően az alapzománc réteg viszkozitása befolyásol.

A lefolyt redoxreakciók megfelelnek az acélfelület elektrokémiai korróziójának, amelynél a szemcsezórás által feldurvított felületről kisebb acélrészecskék könnyen leoldódnak az acél felületéről és eloszolhatnak az alapzománcban. Ezek a részecskék ugyanannak az elektrokémiai korrózióknak vannak alávetve, mint az acél határfelületén, és másodlagos kristályképződéshez vezetnek a következő zománcégetésnél. Ebből következtetni lehet az alapzománc kiválasztására és felépítésére. Amíg egy többfrittes rendszer gyártástechnikai szempontból a beégetési viselkedés és az acél nedvesítése vonatkozásában előnyös, a következő zománcozási folyamatnál az inhomogenitása alapján (különböző fritösszetétel, különböző kötőoxid koncentráció és különböző viszkozitás a Co-, Ni- és Fe-ionok különböző diffúziós sebességével) az

acél határfelületén különböző erősségű redox reakciókhoz vezetnek és az acél felületén különböző elektrokémiai potenciálhoz. Ez különböző ötvöztetésű területet eredményez az acélban, az alapzománcnak a lokálem képződéséhez jó elektrolitikus tulajdonságai alapján. Ez folyamattechnikai eszközökkel nem kontrollálható és folyamatosan erősödik. A további zománcosítási folyamatnál egy továbbhaladó, szükségszerűen bekövetkező, helyileg behatárolva felötvöztetik az acél, a szomszédos erős vaskorrózió által, ami vöröspontok (rézfejek) képződéséhez vezet. Hogy mikor jelentkezik ez a zománchiba, függ az alapzománc vasoxid oldóképességétől, a Co- és a Ni-ionok diffúziós sebességétől a zománc égetési hőmérsékletén, valamint az alapzománc vastagságától.

7. Összefoglalás

Az előzőekben ismertetett munkát, az irodalomban már leírt jelenségeket modell frittekkel végeztük.

A fluoridtartalom hatását vizsgáltuk az alapzománc tulajdonságaira. A választott fritt recepteknél ez, növekvő fluorid tartalomnál, az alapzománc teljes szétbomlásáig vezet, már korai égetési stádiumban, és üvegszuszpenzió keletkezéséig.

A legnyilvánvalóbb hibafajta a buborékok, amelyek az alapzománcból felszállnak, és felszállásuk közben alapzománc szálat húznak magukkal. Amikor ezek elérik a fedőzománcot, azaz a fedőzománc felületét, ezek az alapzománc szálok képezik az „alapnyelveket”, amelyek kevésbé korrózióállóak, és sav által a későbbiek folyamán könnyen kioldódnak.

Az alapzománcnak az acélfelülettel történő reakciójánál három kristálytípus keletkezhet. A kötési reakció számára fontos egy kristályszegevény képződése az acél határfelületén, egyidejűleg a kötőfém kationok az acél felületére vándorolnak, és kationná oxidálják a vasat. Ezek az oldott kationok eloszolnak, mint barnás, látható zóna az alapzománc rétegében.

Ennél a galvanikus korróziós reakciónál az acél felületéről kis fém részecskék is felszabadulnak, ezek szintén eloszolnak az alapzománcban, és az ott lévő kötőoxidokkal kristályok képződése közben reagálnak. Ezt nevezzük másodlagos kristályosodásnak.

Az előzőekben említett többfrittes alaprecept azt mutatja, hogy az égetés alatt az acél inhomogén felületnedvesítéséhez vezet, az előzőekben említett, különböző kémiai összetételű, különböző kristálytípusok képződésével. Ebből a meglévő elektrokémiai

potenciálkülönbségek következtében az égetés során elektromosan aktív lokálemek képződnek, amelyek közül egyesek kedveznek a fémes acél képződésének, mások az erős acélkorrózió által vöröspontokhoz vezetnek.

Mindkettő ismert, tipikus zománchiba, és vagy pótlólagos zománcozáshoz vezetnek, vagy zománclepatogzáshoz a már kész munkadarabon.

Egy megfelelő, optimalizált egyfrittes rendszer ebből a szempontból egyszerűbb és jobb rendszer, mivel ennél az acél határfelületén lévő, lokális kémiai különbségek lényegesen kisebbek, és ennél fogva lényegesen kisebb a hajlam az elektrokémiai lokálemek kialakulásához.