

Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28

Az acél és a tűzzománc bevonat közötti kötésről **On the bonding characteristics of vitreous enamels on steel**

Barta Emil¹, Török Tamás², Lassú Gábor³

¹ okl.vegyészmérnök, Lampart Vegyipari Gépgyár Zrt., 1103 Budapest, Kőér u. 1-5

E-mail: barta.emil@lampart.hu

² egyetemi tanár, Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Intézet
3515 Miskolc-Egyetemváros, E-mail: fektt@uni-miskolc.hu

³ PhD hallgató, Miskolci Egyetem, Metallurgiai és Öntészeti Intézet
3515 Miskolc-Egyetemváros, E-mail: feklassu@uni-miskolc.hu

Absztrakt

Acél hordozók/termékek felületére különleges anyagpárosítást jelentő gyártástechnológia szerint kialakított összetett, ún. kompozit bevonatoknak is tekinthető tűzzománc egyik legfontosabb jellemzőjéről, a hordozó anyagával reagálva kialakuló kötésről modern felületanalitikai és nagyműszeres anyagvizsgáló technikák (SEM EDX, GD OES) alkalmazásával nyert információkat foglalja össze a tanulmány, melyben a Lampart Zrt. budapesti üzemében előállított tűzzománcozott próbalemezeken végzett saját mérési eredményeinket is bemutatjuk. A speciális argonplazma gerjesztésű (ködfény-kisüléses) optikai emissziós spektrometriás /GD OES/ mélységprofil-elemzéssel elvégzett vizsgálataink is megerősítették az acél és a tűzzománc között kialakuló kötés összetett kémiai jellegét és az ún. kötőoxidok (NiO, CoO) fontos szerepét a megfelelő erősségű kötés kialakulásában.

Kulcsszavak: tűzzománc, acél szubsztrát, kötéselméletek, GD OES vizsgálat

Abstract

Among the most important features and technical characteristics of the special composite type bonding structures of porcelain (vitreous) enamels coated onto steel substrates are reviewed based on the most recent experimental observations obtained by using the most modern and sophisticated surface analytical material testing techniques (SEM EDX, GD OES), the result of which were amended also by our own measurements on the enameled samples prepared by the Lampart Co. in Budapest. The complex and chemical nature as well as the important role of the two transition metal oxides, NiO and CoO, in helping the development of strong bonding between the substrate and the glassy enamel was also confirmed by measuring the interfacial composition by our special Glow Discharge Optical Emission (GD OES) depth profiler device.

Keywords: porcelain (vitreous) enamel, steel substrate, bonding theories, GD OES measurements

1. BEVEZETÉS

Annak ellenére, hogy a magyar Szent Koronán milyen csodálatos tűzzománc képek vannak és a magyar iparművészek között milyen sok jeles tűzzománc készítő mester dolgozik ma is Magyarországon, az ipari tűzzománcozásról utoljára 1976-ban jelent meg szakkönyv magyar nyelven [1]. Részben emiatt is erős késztetést éreztek a szerzők arra, hogy a tűzzománcozás egy régtől kutatott területével, nevezetesen a zománckötéssel, ebben a tanulmányukban foglalkozzanak. Manapság ugyanis a többnyire acél hordozókra (hidegen vagy melegen hengerelt lemezek felületére) felvitt üvegszerű bevonatok, azaz a tűzzománcozott termékek alapvető, más bevonatoktól megkülönböztető jellemzője a tűzzománc bevonat fémhez való, örök életre szóló kötődése, mely kötés kialakulásával a tűzzománcot és az acélt kompozitá alakítja. Minőségének alapvető fokmérői tehát a megfelelő kötés, tapadás, valamint a pikkely- és repedésmentes ép zománcc felület. Ugyanilyen elvárások egyébként a szintén könnyen zománcozható öntöttvasakra, rézre és ötvözetekre, a nemesfémekre, valamint az alumíniumra és ötvözetekre is vonatkoznak, de ez utóbbiakkal a jelen tanulmányban nem foglalkozunk.

A tűzzománc nem teljesen kiolvasztott, szervesetlen, főleg oxidos összetételű, lényegében üvegesen megszilárdult anyag. A tűzzománcozás tehát lényegében fémeknek üveggel való bevonása. Természetesen erre a célra nem felel meg akármilyen üveg, ennek összetételét úgy kell megválasztani, hogy hőtágulása összhangban legyen a bevonandó fém hőtágulásával, ne lágyuljon túl magas hőmérsékleten és biztosítsa a fémhez való kötést.

A recept szerint bemért nyersanyagok keverékét 1400 °C-on, olvasztókemencében megolvasztjuk, majd az olvadákot hideg vízbe csapoljuk, miközben ún. zománccfritt keletkezik. A zománccfrittet malomadalékokkal és vízzel keverve golyós malmokban zománcciszappá őröljük. Az így előállított zománcciszapot szórással, mártással vagy öntéssel visszük fel a bevonandó fém felületére. Szárítást követően kerül a munkadarab az égetőkemencébe, ahol 800-940°C közötti hőmérsékleten a felvitt tűzzománc réteg beégetésre kerül.

A tűzzománcozásra kerülő tárgyak többsége acéllemezből készül. Hagyományos technológia szerint az acéllemez tűzzománcozásakor a tűzzománcot több rétegben viszik fel a fém felületére. Ezek közül az első az alappománc, melyre egy vagy több fedőréteg kerül.

Az alappománc feladata, hogy a fém és a fedőzománc között átmeneti rugalmas réteget képezzen, és a fém és a tűzzománc közti kötést biztosítsa. Kötés csak abban az esetben alakulhat ki, ha az alappománc a beégetés hőmérsékletén kis viszkozitást ér el, ha a fém felületét nedvesíti, azaz kellően kicsi a felületi feszültsége. Az előbb említett feltételek teljesülése esetén a „kötő oxidok” jelenlétében megindulnak azok a kötési reakciók, melyeknek eredményeként a fém és az alappománc között létre jön a kötés. A külső hatások ellen megfelelő védelmet és az esztétikus megjelenést a fedőzománccok adják. A magas hőmérsékletű égetés alatt alakul ki a zománccbevonatokra oly jellemző, mechanikai és kémiai jellegű kötés, és a bevonatra jellemző végleges tulajdonságok.

A tűzzománcozó szakma ugyan jól ismeri azokat a mesterfogásokat, illetve buktatókat, amelyek ismerete a megfelelő minőségű tűzzománc bevonatok készítéséhez elengedhetetlenek, de a sokkomponensű fénoxidos-szilikátos üvegszerű bevonat és az acél közötti kötés kialakulásának mechanizmusa részleteinek feltárásával és egzakt

Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28

magyarázatával mégis már csaknem egy évszázada foglalkoznak a tudósok, kémikusok, fizikusok és az anyagmérnökök. Az egyik legújabb kiadású angol nyelven megjelent könyvben [2] a szerzők már röviden össze is foglalják a vonatkozó elméleteket, melyek történeti fejlődéséről egyébként Wachtman és Haber [3] közölt részletesebben adatokat. Az 1. táblázatban ez utóbbi forrás alapján mutatjuk be a főbb adhéziós elméletek kialakulásának történeti fejlődését.

1. táblázat

Szénacél hordozó és a tűzzománc közötti kötés kialakulását magyarázó korábbi elméletek [3]

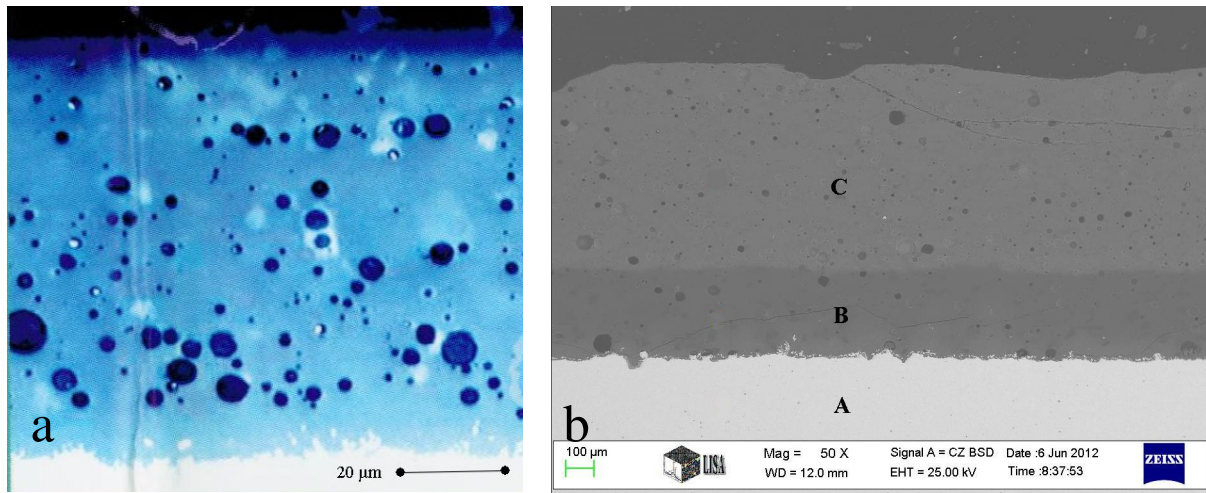
Kötésjelleg leíró elméletek	Szerzők	Közlés éve	Hivatkozás
DENDRITES ELMÉLET (α -vas kristályok benövése a zománcrétegbe)	King és munkatársai King	1932 1933	4
KORRÓZIÓS GALVÁNELEM ELMÉLET (Szénacél és a szilikátolvadék között redox folyamatok)	Staley Dietzel	1934 1935	5 6
VASOXIDOS ÁTMENETIRÉTEG ELMÉLET	Kautz	1936	7
KOBALT-REDUKCIÓS ELMÉLET (Acélből felszabaduló hidrogén redukálja a kobalt-oxidot)	Healy és Andrews	1951	8
MECHANIKAI KAPCSOLÓDÁS ELMÉLET	Eubank és Moore	1955	9
KÉMIAI KÖTÉS ELMÉLET (Vasoxiddal telített zóna kialakulása a zománcban)	Borom és Pask	1966	10

Az utóbbi évtizedekben sokan használták a legkorszerűbb mikroszerkezet- és elemanalitikai nagyműszeres vizsgáló módszereket az acél próbalemezek kiindulási és/vagy különféle előkezelések utáni felületállapotának minősítésére, majd a felvitt tűzzománc bevonatok és az acél hordozó közötti tartományokban kialakult anyagösszetétel és szerkezet egyre részletesebb feltérképezése céljából, amivel a kialakult kötés milyenségére és erősségére is egyre megbízhatóbban következtetni tudtak [11-17]. Mi is elsődlegesen ilyen forrásokból válogattuk a vizsgált kötési folyamatokat és azok eredményét szemléltető ábráinkat.

2. ACÉL HORDOZÓ ÉS A TŰZZOMÁNC BEVONAT KÖZÖTTI TARTOMÁNY

A tűzzománczó szakma az 1. ábrán szemléltetett szerkezetű bevonatot tekinti többé-kevésbé megfelelő struktúrájának, melyben jól kivehetők a tűzzománc bevonat kiégetése közben keletkezett, és a megszilárdult üveges bevonatban "ragadt" buborékok. Ezek a buborékok főleg az alappománcban találhatóak, abban egyenletesen finom eloszlásban vannak jelen, és a bevonat rugalmas átmenetét biztosítják a fémtől a fedőzománc felé.

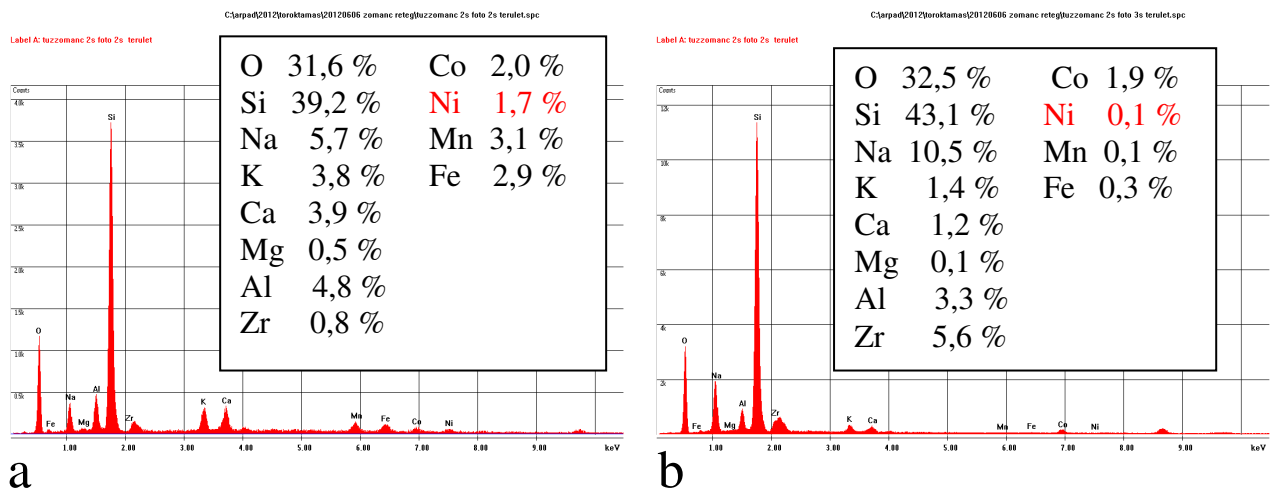
Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28



1. ábra

Tűzománc bevonatok acél hordozón

(a) Zománctbevonat keresztmetszeti képe felnagyítva, a [2] könyv hátsó borítójáról
(b) Elektronmikroszkóppal (SEM) készült felvétel /Nagyítás: 50 x/ a Lampart minta keresztmetszetéről. A ZOM10 minőségű acéllemezre (A) felvitt alapzománc (B) és fedőzománc (C) egy-egy pontján végzett EDX elemzések adatait lásd 2.ábrán.



2. ábra

A Lampart mintalemez 1. ábra (b) részén látható B és C-vel jelölt pontjaiban felvett EDX spektrum (elemintenzitások) és a detektált elemek tömegszázalékos mennyisége:

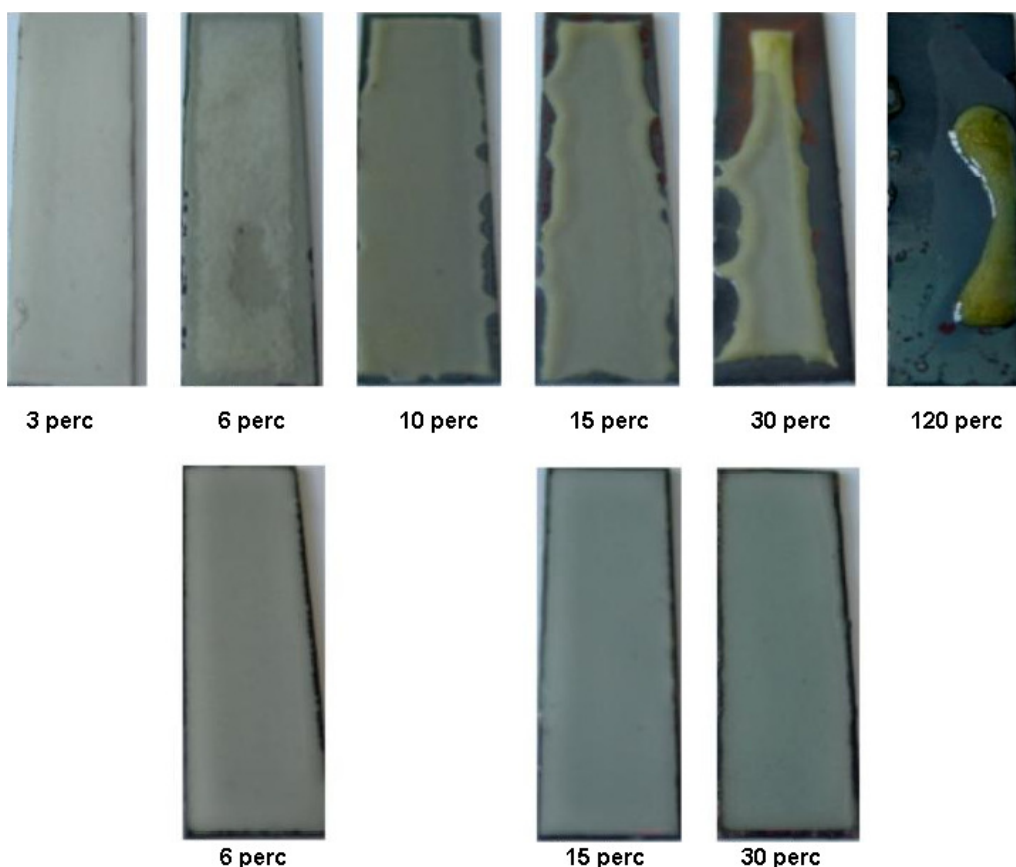
(a) B terület EDX spektruma

(b) C terület EDX spektruma

Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28

A mintalemez B és C pontjaiban detektált elemek mennyiségét szemlélve jól látható az alapzománcban jelenlevő Co és Ni mint kötőoxid, a fedő zománcban jelenlevő, a fedő zománc kék színét okozó Co, valamint a fedőzománcba az alapzománcból diffundált Ni jelenléte. Megfigyelhető továbbá az alapzománcba fém oldalról beoldódott Fe és Mn jelenléte. Látható, hogy a fémből alkotók vándoroltak az alapzománcba, az alapzománcból a fedőzománcba, és viszont, mely kémiai elegyedés eredménye egy felületi határretegben történő szilárd oldatképződés eredményeként kialakuló kompozitot létrehozó erős kémiai kötés.

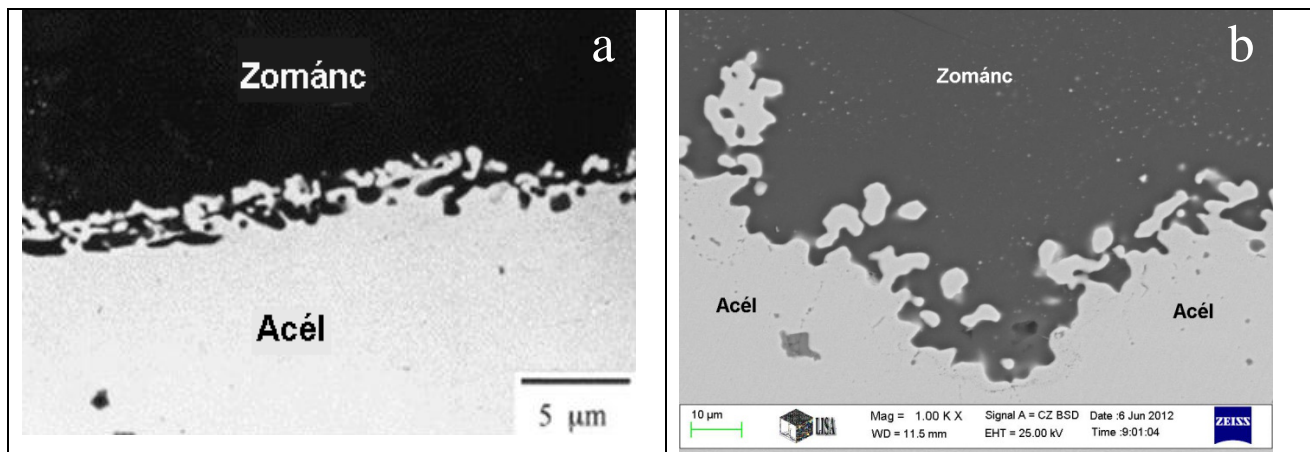
A szénacél hordozók (lemezárú, edények, stb.) felületére olvasztott tűzzománc bevonat jó tapadása kialakulásának egyik előfeltétele, hogy a hevítő kemencében levegőn fokozatosan megfolyósuló tűzzománc megfelelően nedvesítse a szilárd acél felületét. Ezt szemlélteti a 3. ábra, melyen az oxigénmentes atmoszférában (egyébként argon gázban) melegített tűzzománc-ömladék idővel egyre jobban összehúzódik (l. a felső sort), vagyis rosszul nedvesíti az oxidmentes acél felületét.



3. ábra

Tűzzománc bevonat (ömladék) terülsének laboratóriumi vizsgálata 800 °C-on az idő függvényében [12]. Felső sor: argon gázban. Alsó sor: levegőn

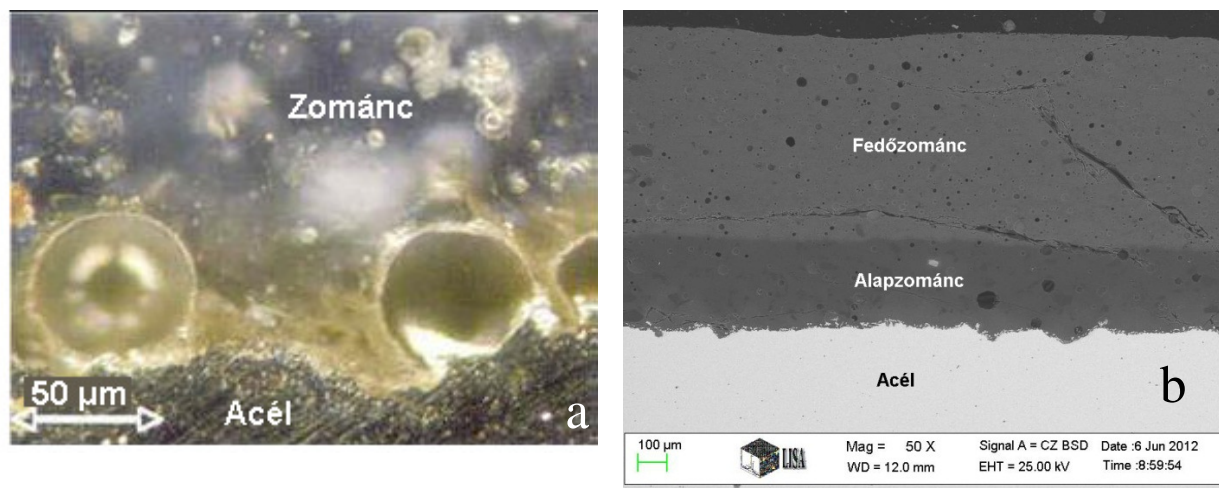
Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28



4. ábra

- (a) Forró vízüveg-oldatos zsírtalanítás és kénsavas pácolás után híg vizes kobalt-szulfátos oldatba mártással előkezelt kis széntartalmú ($C=0,003\%$, jól zománcozható minőségű) acéllemez tűzzománcozás után kialakult belső határfelületének struktúrája. A mikroszkópos csiszolat a bevonatra merőlegesen vágott felületet mutatja erősen nagyítva [13]
- (b) A Lampart mintalemez acél-alapzománc határfelületének metszetéről készült SEM felvétel

A tűzzománcozott acél felületét elégségesen jól nedvesítő üveges ömledék megszilárdulása után gyakorta tapasztalták a megszilárdult tűzzománc és az acél felülete között a 4. ábrán szemléltetett „fogazott” szerkezet kialakulását mikroszkópos csiszolatokon, mellyel a jó kötés létrejöttét is igyekeztek magyarázni a legkorábbi elméletek [4].



5. ábra

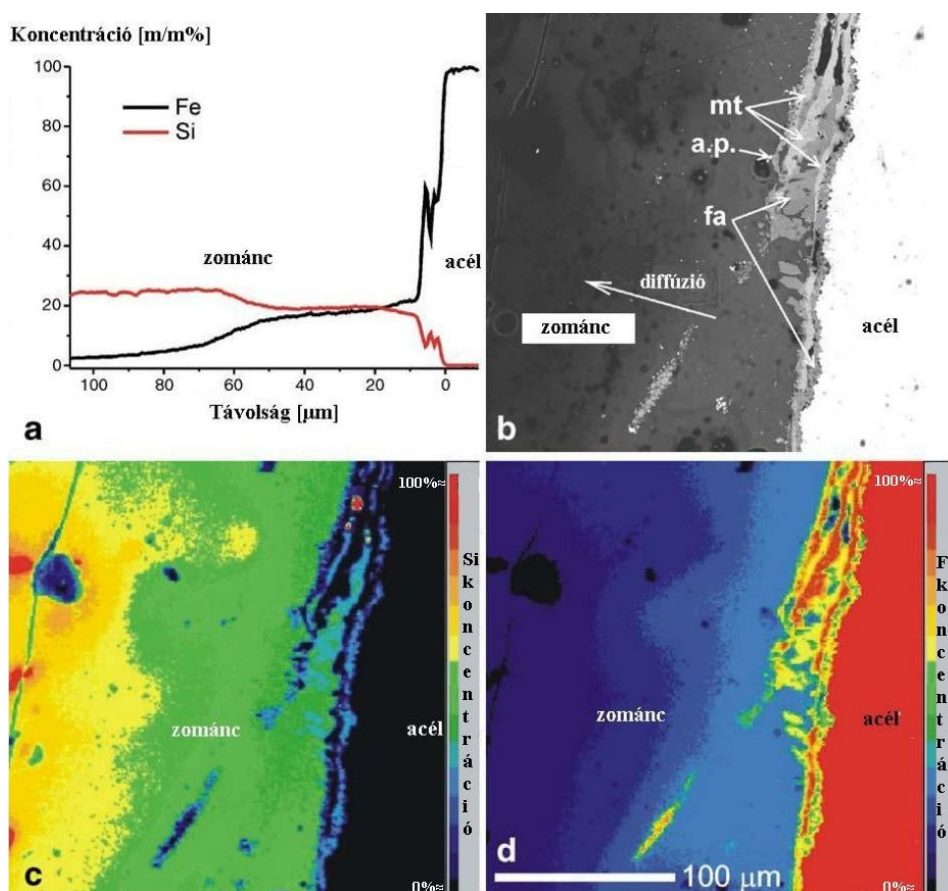
- (a) Acél-tűzzománc határfelület nagyított képe (optikai mikroszkópos felvétel keresztmetszeti csiszolatról): a vasbeoldódás /sárgás-barnás zóna/ eredménye és a gázbuborékok.

Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28

Az alapzománccal bevont acéllemez (4 mm vastag, ST 35.8 minőség) kísérleti próbákat tűzománcozás után még egy óráig 830 °C-on tartották.[14]

(b) Buborékok eloszlása a Lampart mintalemez négy rétegben (2 alap-2 fedő) zománczott metszetén (SEM felvétel)

A 4. ábrán jól láthatók az elektrokémiai korrózió okozta fogazott felület és a felületről leváló, későbbiekben a zománc belsejébe diffundáló vas részecskék. Ez a belső határfelületi "horgas" struktúra /angolul: anchor points/ mellett a tűzománc bevonat buborékos szerkezete (1. ábra) is korán felkeltette a kutatók érdeklődését.



6. ábra

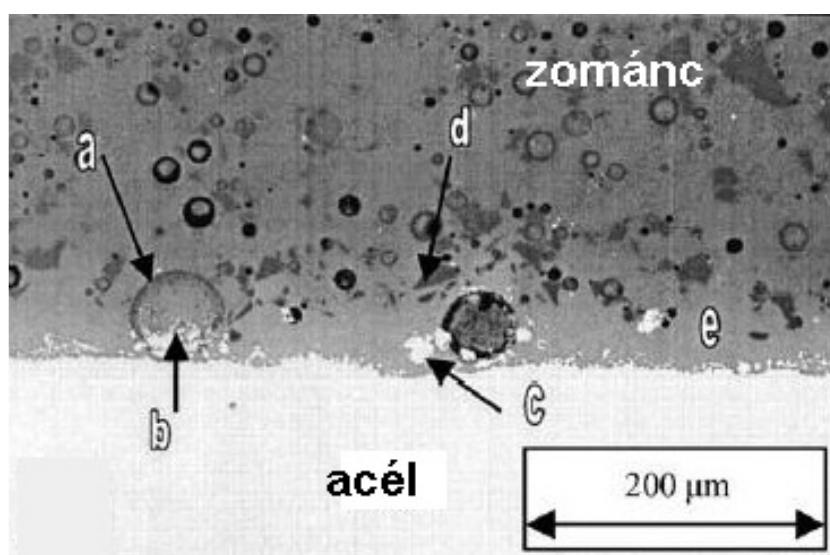
A vas diffúziójának következtében és a vas/zománc-ömladék határfelületen végbement anyagátalakulások eredményeként keletkezett fázisok EMPA, BSE, EDX (színes elemtérkép) felvételeken; néhány fázist külön is jelölve [15]

- (a) a Fe és Si elemek mélységprofilja az acéltől az üveges bevonatban mintegy 100 µm-ig;*
(b) azonosított "mikro" fázisok az acél/zománc határfelületi zónában: mt: magnetit, fa: fajalit, és a.p. = "horgas" fogazott kapcsolódási pont
(c) Si tartalom elem-intenzitása (koncentrációja) a vizsgált területen;
(d) Fe elem-intenzitása (koncentrációja) a vizsgált területen.

Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28

Ez utóbbi forrását egyértelműen az acélből felszabaduló oldott gázokkal (elsősorban a lehülés közben felszabaduló hidrogénnel) és az acél szénttartalmának oxigénnel és vízgőzzel lehetséges reakcióinak gáz halmazállapotú termékeivel (H_2 , CO, CO_2) lehet összefüggésbe. Ezek a gáztermékek elsődlegesen az alapzománc égetésének jellemzően 800...950 °C körüli, tehát meglehetősen magas hőmérsékletén keletkeznek. Emellett ebben a hőmérséklet-tartományban a vasnak (elsődlegesen FeO formában) a szilikátos zománc-ömladékba való beoldódása is viszonylag intenzív, mely folyamatok eredményét jól szemlélteti az 5. ábra. Az FeO tartalom növekedése a szilikátos ömladék viszkozitását is csökkenti, ezzel segíti a buborékképződést és a buborékok növekedését. Az acél hordozó vastartalma és a szilikátos ömladék közötti kémiai reakciók és transzport folyamatok (elsősorban a diffúzió) eredményeként a határfelület közelében, néhányszor tíz mikrométeres zónában (6. ábra (a)), különféle vastartalmú oxidos fázisokat is azonosítottak.

Melyek közül a 6. ábrán szemléltettünk néhányat. Ezek a felvételek korszerű mélységprofil elemző és nagyműszeres felületanalitikai módszerekkel (EMPA: Electron MicroProbe Analyser mikroszondával; BSE: Backscattered Scanning Electron Microscopy típusú visszaszórt elektronos pásztázó elektronmikroszkópiával; EDX: Energy Dispersive X-Ray Analysis, azaz energiadisziperziós röntgen-elemzéssel) készültek.



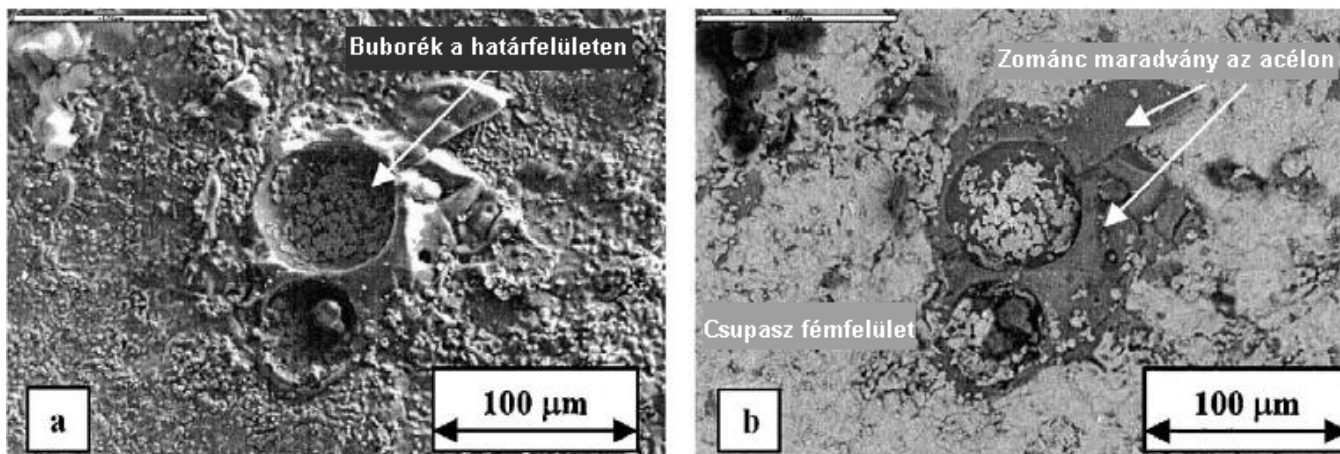
7. ábra

Pásztázó elektronmikroszkópos (BSE: visszaszórt-elektronos képalkotással készült) felvétel a szokásos kereskedelmi két alapzománccal bevont kis szénttartalmú acél (EN10149 S460MC) mintalemez keresztmetszeti csiszolatáról. Az acéllemez tüzománcozás előtt lúgos bárium-metafoszfátos és nikkell-oxidban gazdag iszap felszórásával előkezelték.

Jelölések az ábrán: a – gázbuborék; b – Fe-Ni fémekben dús dendritok a buborékon belül; c – “levált” Fe-Ni-ben gazdag részecskék; d – szilikátban gazdag fázis; e – vastartalmában dúsult diffúziós zóna [16, 17]

Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28

A gázbuborékok belsejében és környezetében esetenként mikrokristályos fémes fázisokat is kimutattak, különösen olyankor, amikor a remélt jobb tapadás érdekében nikkellel vagy kobalttal (esetleg ezek oxidjával) vékonyan bevont felületű, előkezelt acéllemezek kerültek tűzzománcozásra (7-9. ábra).

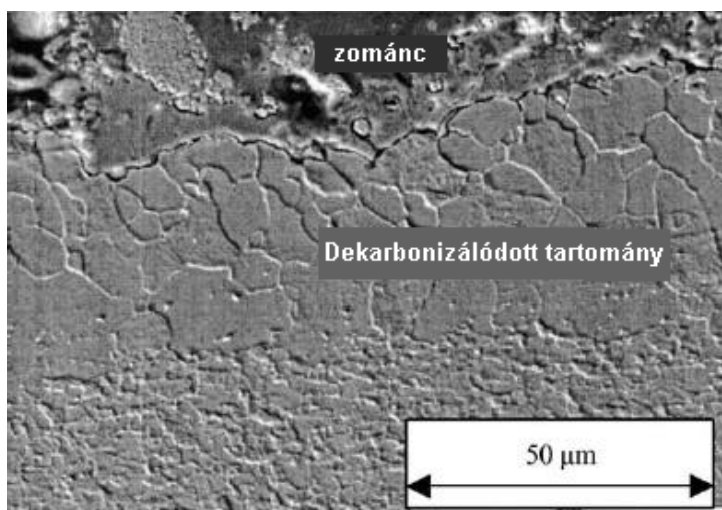


8. ábra

A tűzzománc bevonat lepattintása utáni acél/zománc határfelületről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek [17]

(a) képképzés szekunder-elektronokkal;

(b) képképzés visszaszórt elektronokkal). Buborék a határfelületen – szétrepesztett buborék a határfelületen, benne Ni-Fe-ban gazdag dendrites kristályok



9. ábra

Nikkel-oxid tartalmú iszappal előkezelt felületű acéllemez részlegesen elszentelenedett (dekarbonizálódott) zónája a keresztmetszeti csiszolatról készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételen [17]

Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28

A többnyire nedvesen felszórt zománcszap levegőn szárítása, majd levegőn beégetése közben a hőmérséklet emelkedésével természetesen nemcsak az acél vastartalma, hanem az ötvözet széntartalma is oxidálódhat (9. ábra) és a keletkezett gázhalmazállapotú szénoxidok (CO_2 , CO) a bevonó anyag üregeit kitöltő gázokkal (H_2O , H_2 , O_2), valamint a szilárd és/vagy ömledék állapotú ásványos alkotókkal is reagálhatnak. Ez utóbbiak közül néhány egyszerű fénoxid ilyen körülmények között várható kémiai viselkedésére még visszatérünk.

3. KÉMIAI METALLURGIAI FOLYAMATOK AZ ACÉL-TÜZZOMÁNC HATÁRFELÜLETEN

A kiégetett tüzzománc bevonatban csaknem mindig megfigyelhetőek buborékok, és az acéllal érintkező legbelső zónában megfigyelhető összetétel-változás egyértelműen az acélban oldott hidrogén részleges felszabadulásával, az acél széntartalmának és magának az acél vastartalmának az oxidálódásával és a még meg nem szilárdult üveges olvadékba beoldódásával van összefüggésben. Ez utóbbi kémiai reakciók termodinamikai alapokon történt elemzését a közelmúltban Schäfer [14] végezte el az alappománcok égetésének szokásos hőmérséklettartományára, konkrétan 820 és 920 °C között. A buborékok keletkezésének részletesebb termokémiai elemzését pedig egy angliai egyetemi kutatócsoport közleményeiből [16,17] tanulmányozhatjuk, akik nagyvonalakban végig követték a tüzzománc réteg felszórása, szárítása és levegőn izzítása /ún. beégetése/ közben gázfelszabadulással és a zománc-ömledékben végül bezáródva maradt buborékok kialakulásával kapcsolatba hozható legfontosabb oxidációs-redukációs folyamatok egyensúlyi körülményeit. A 10. ábrán azoknak az oxidációs-redukációs (ún. redox) folyamatoknak a szabadentalpia-változását szemléltetjük a hőmérséklet függvényében, melyeknek a zománc/acél közötti, megfelelően erős kötés kialakulása szempontjából kiemelten fontos szerepe van.

Az 10. ábrán látható, hogy a nickel(II)-oxid és a kobalt(II)-oxid kötőoxidok vassal redukálhatósága termodinamikai hajtóerői alig különböznek egymástól, és ezeknek a reakcióknak a $\Delta G^\circ - T$ függvényei a tüzzománcozás szokásos, az ábrán feltüntetett hőmérséklet-tartományában végig negatív értékűek, jelezve a Ni és Co oxidok vassal redukálhatóságát. Az 1-4 reakciók $\Delta G^\circ - T$ értékei azt is jelzik, hogy e két könnyen redukálható kötőoxidot az acél Fe_3C komponense is elvben redukálni képes, amit Yang és munkatársai [16] is igazoltak, akik nikkell-oxidos előkezelés után végzett tüzzománcozási kísérleteik eredményeiből az alábbi fontosabb megállapításokat tették a kiváló minőségű zománcbevonat szempontjából fontos reakciók jellegéről, nagyjából azok időbeli sorrendjében:

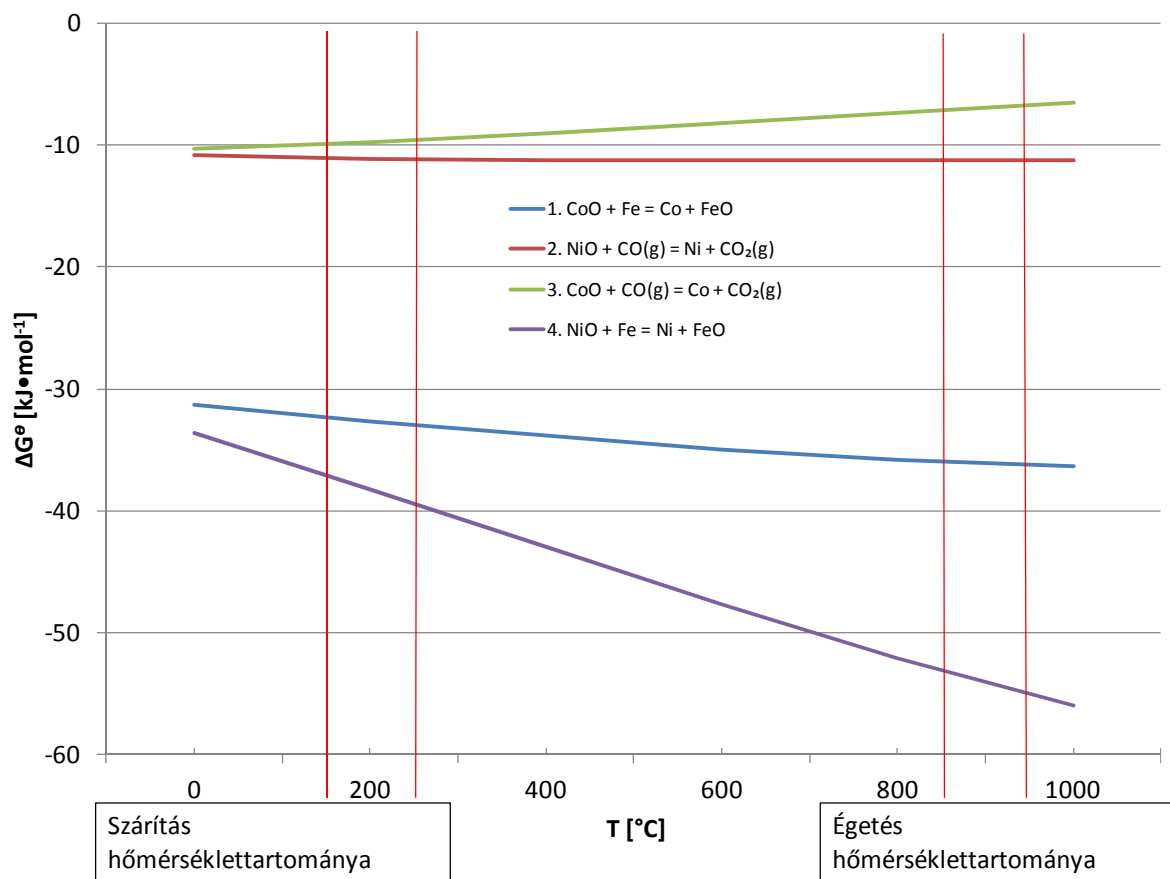
1. A még nedves alappománc és fedőzománc szárítása közben összetett vasoxidos-hidroxidos határfelületi réteg keletkezik a felmelegedés 70-150°C-os kezdeti tartományában. A bonyolultabb összetételű fénoxid-hidroxidok akkor alakulnak ki, amikor NiO tartalmú és nedvesen felszórt előbevonattal dolgoznak.

Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28

2. Ezek a határfelületen keletkezett fémoxidok a további felmelegedés közben és a zománcégetés hőmérsékletén α -Fe₂O₃ és Fe₃O₄ kevertkristályos fázissá alakulnak és közvetlen atomkötéses kapcsolatot létesítenek a fémes α -Fe szubsztráttal.
3. Eközben párhuzamosan:
 - a. végbemegy a NiO_{előbevonatban} + Fe_{acélban} = FeO + Ni reakció szerint keletkező reakciótermékek részleges diffúziója is a zománcrétegbe, továbbá
 - b. a már kialakult üveges olvadékfázis és a vele érintkező fémes alapfázis közötti elektrokémiai redox reakciók következtében kiépülő felületi "bemaródásos" gödrösödés is már megfigyelhető; a közben keletkezett
 - c. FeO pedig csökkenti a határfelülettel érintkező zománcolvadék viszkozitását is (melynek később lesz nagyobb jelentősége); és mindeközben
 - d. az előbevonat és a felvitt zománcszap már vízgőzzé alakult nedvessége a vasat oxidálva H₂ gázt is fejleszt, mely egyben a buborékképződés egyik fő kiváltó oka a zománcrétegben.
4. Az égetéshez szükséges magas hőmérsékleten (> 900 °C) az ausztenites állapotú acélban a C atomok is nagyobb sebességgel képesek diffundálni, ami elősegíti a határfelületi nikkell-oxid és vas-oxidok szenes redukciós folyamatait, melynek során felszabaduló CO gáz a hidrogénes buborékoknak is egyik komponense lesz.
5. A csökkenő széntartalmú határfelületi, dekarbonizálódó rétegnek ezáltal a hidrogénoldó képessége is kisebb lesz.
6. Lehűlés közben pedig a vas $\gamma \rightarrow \alpha$ fázisátalakulása következtében az acél hidrogénoldó képessége még tovább csökken, ami további buborékképződéshez vezethet.
7. A már kialakult buborékokban a CO és H₂ gázkeverék CO/H₂ arányának a hidrogénfelvétel miatti csökkenése pedig hűlés közben akár szén (grafit kristálykák) kiválását is eredményezheti a CO(g) + H₂(g) \rightarrow H₂O(g) + C_{grafit} reakció szerint. A vízgőz kondenzálódásával a buborék belső gáznyomása még tovább csökken, s így nem repedhet meg a buborékok körüli szilárd zománc sem.

A Lampart mintalemez tűzzománc bevonatának mechanikai úton, ütögetéssel történt részleges eltávolítása után, az így nyert zománc/acél határfelület-közeli tartomány mintegy 4 mm átmérőjű foltját kisnyomású argon plazmával bombázva, a mintegy 40 perc alatt képzett kráterből folyamatosan eltávolított anyag atomjait gerjesztve keletkezett fénysugárzás detektálásával készült a 11. ábrán látható GD OES spektrum. Mivel a gerjesztés kezdetén (~ 100...150 s) a közel sem sima felületű minta elemi összetevőinek detektált intenzitásait – a minta – előkészítés és a GD vizsgáló módszer technikai adottságaiból eredően [18] – a végső kiértékelésnél ugyan célszerű figyelmen kívül hagyni, viszont a spektrumon a továbbiakban a vas intenzitásának "tetőzése", illetve az oxigénnek ezzel párhuzamosan igen alacsony szintre csökkenése tartományáig (~ 1700 s) rögzített elemintenzitás görbék lefutása egyértelműen megerősíti a korábban tárgyalt határfelületi folyamatokat, illetve azok eredményét az acélon kiégetett tűzzománc bevonatban.

Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28

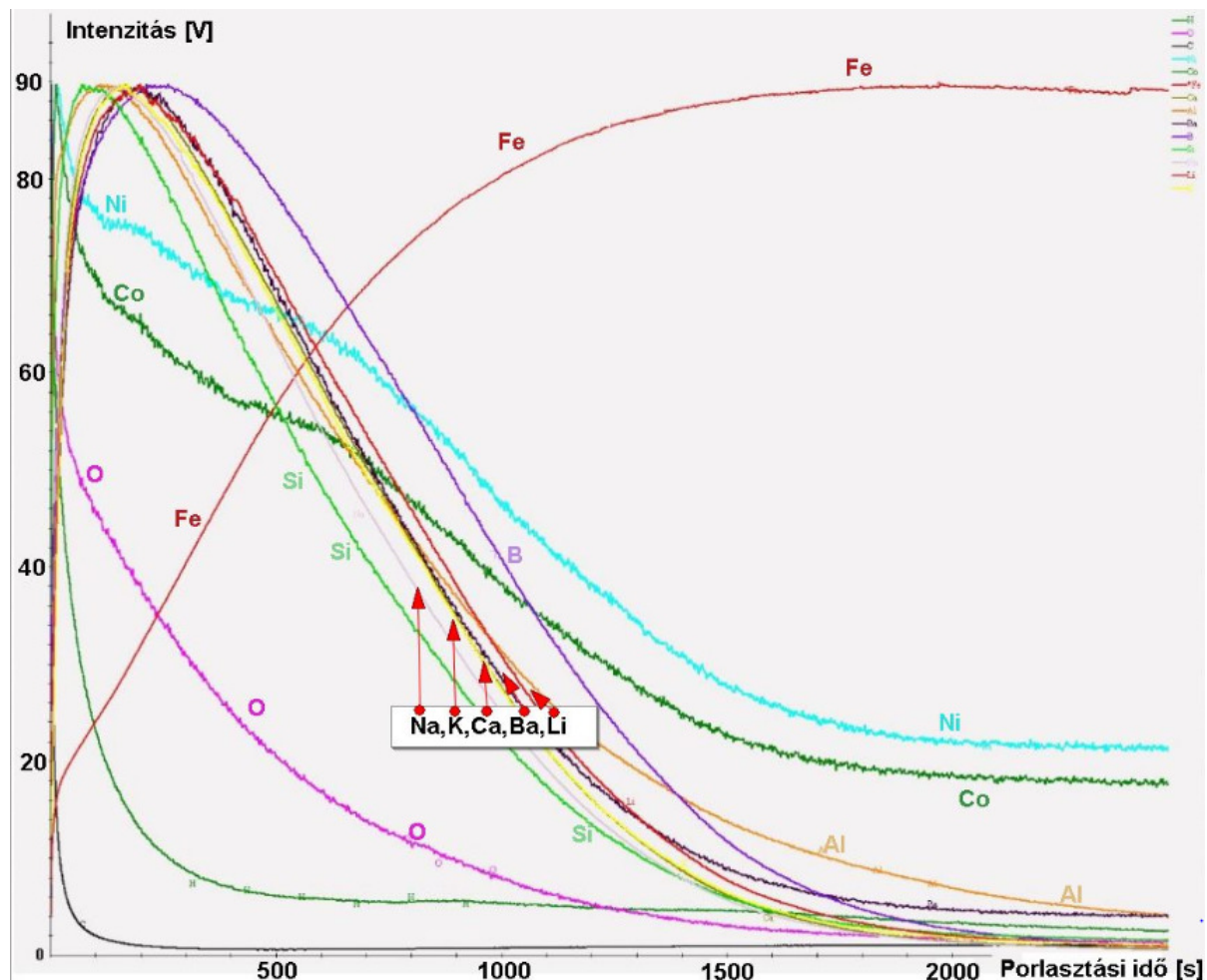


10. ábra

A zománckötés szempontjából kiemelten fontos két fémoxid és a vas, illetve a szénmonoxid gáz reakciójának szabadentalpia-változása a hőmérséklet függvényében

A felületen tapadva maradt kis mennyiségű tűzzománc alkáli- és alkáliföldfém összetevői (Li, Na, K, Ca, Ba) például egymással nagyon hasonló intenzitás-lefutásúak; és hasonló mondható el a kötőoxidok kationjairól (Co és Ni) is, különösen az acélalapba beérve a GD porlasztással. Ezek a fémek tehát nyilvánvalóan a tűzzománcozás művelete közben redukálódtak és szilárd fázisban diffundálva dúsultak fel az acél szubsztrátban. A Lampart minta előállításánál használt zománc bört is tartalmazott, mely elemet a saját EDX vizsgálatunkkal nem is lehetett kimutatni, viszont a GD OES mélységprofilon a B elemintenzitásának lefutása is jól látható és nagyon hasonló a szilíciuméhoz, lévén a fő hálózatképző elemek a Si és a B ebben az üveges szerkezetben.

Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28



11. ábra

Kődfény-kisüléses, argonplazma-gerjesztésű (GD) optikai emissziós spektrum (OES), ún. mélységprofil, a Lampart minta zománc/acél határfelületétől az acél belseje felé haladva detektált elemintenzitások a krátermélységgel arányos gerjesztési idő függvényében. /2400 s közelítőleg megfelel 120 μm mélységnek./

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A sokkomponensű oxidos-szilikátos tűzománc ömledék a levegőn mindig enyhén oxidos acél hordozó felületén megfolyva olyan olvadákfázist alakít ki, melyben lévő oxidkomponensek közül az alapzománcba szándékolatlan adagolt, ún. kötőoxidok (elsődlegesen a nikkel(II)-oxid és a kobalt(II)-oxid), részlegesen redukálódni képes és a tűzománcozás meglehetősen magas hőmérsékletén be is képes diffundálni a szilárd acélba. Ezek a folyamatok és a szilárd acél hordozóból keletkező vas-oxidok részleges beoldódása a szilikátos ömledékbe, a zománc-acél határfelület mindkét oldalán olyan változásokat eredményez, melyek következményei a mai korszerű anyagvizsgáló technikákkal egyre

Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28

finomabb részletekre kiterjedően kimutathatók, és a kötésmechanizmus részletei is pontosabban feltárhatók és értelmezhetőek. Ilyen megközelítéssel mutattuk be a folyamatok néhány anyagszerkezeti eredményét, részben friss irodalmi forrásokra, részben pedig saját pásztázó elektronmikroszkópos és GD OES mélységprofil-elemanalitikai kísérleti vizsgálati eredményeinkre is alapozva. A GD OES vizsgálatokkal is megerősítést nyert az acél és a tűzzománc között kialakuló nagyon erős kötés sajátosan összetett kompozit-képződéshez vezető kémiai kötésjellege.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A munka részben a TÁMOP 4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap Társfinanszírozásában valósult meg. A SEM EDX és a GD OES felvételek elkészítéséért köszönettel tartozunk Kovács Árpád és Kulcsár Tibor munkatársaknak.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Albert Péter Pál: Tűzzománcozás, Ipari Szakkönyvtár, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976
2. A. I. Andrews, S. Pagliuca, W. D. Faust: Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes The Preparation, Application and Properties of Enamels 3rd Ed., I.E.I, P.E.I., Mantova-Italy, 2011
3. Corrosion Resistant Thick Films by Enamelling című fejezet a Ceramic films and coatings, Szerk.: J.B. Wachtman, Richard A. Haber, Noyes Publ., USA, c. könyvben, 1993
4. King, R.M., J. Am. Ceram. Soc. 16(5), May 1933 232-238; Spencer-Strong, G.H., Lord, J.O. and King, R.M., J. Am. Ceram. Soc., 15(9), Sept 1932 486-490
5. H. Staley, J. Am. Ceram. Soc., 17(3) 1934 163-167
6. A. Dietzel, K. Meures (translated by R.M. King), J. Am. Ceram. Soc., 18(2), Feb.1935 35-37
7. K. Kautz, J. Am. Ceram. Soc., 19(4) Apr.1936 93-108
8. J.H. Healy, A.I. Andrews, J. Am. Ceram. Soc., 34(7) July1951 207-213
9. A.G. Eubanks, D.G. Moore, J. Am. Ceram. Soc., 38(7) July1955 226-230
10. M.P. Borom and J.A. Pask, J. Am. Ceram. Soc., 45(1) 1966 1-6.

Barta E, Török T, Lassú G, *Anyagok Világa (Materials Word)* 10 (3) (2012) 14-28

11. L. Samiee, H. Sarpoolaky, A. Mirhabibi: Microstructure and adherence of cobalt containing and cobalt free enamels to low carbon steel *Materials Science and Engineering A* 458 (2207) 88-95
12. K. Sarrazy: Understanding of Porcelain Enamel Adherence on Steel. Improvement of Anameling Process Applying an Interfacial Layer, PhD Dissertation, University of Limoges, 2003
13. F.S. Shieu, K.C. Lin, J.C. Wong: Microstructure and adherence of porcelain enamel to low carbon steel *Ceramics International* 25 (1999) 27-34
14. G. Schäfer (Pfaudler Werke GmbH, Schwetzingen), E-mail-Mitteilungen, 2010/06. Kivonatos magyar fordítása „Újabb vizsgálatok az alapzománc kötéséről” címmel megjelent a Magyar Zománcipari Egyesület tájékoztatójában, 2011. 85. szám, 4-22.
15. K. Barcova, M. Bashlan, R. Zboril, J. Filip, J. Podjuklova, K. Hrabovska, P. Schaff: Phase composition of steel-enamel interfaces: Effects of chemical pretreatment, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1836-1844
16. X. Yang, A. Jha, R. Brydson, R.C. Cochrane: An analysis of the microstructure and interfacial chemistry of steel-enamel interface *Thin Solid Films* 443 (2003) 33-45
17. X. Yang, A. Jha, R. Brydson, R.C. Cochrane: The effects of a nickel oxide precoat on the gas bubble structures and fish-scaling resistance in vitreous enamels, *Materials Science and Engineering A366* (2004) 254-261
18. Török T., Szirmai G., Orosz V.: Plazmagerjesztésű (GD) optikai emissziós spektroszkópiás mélységprofil-elemzés alkalmazási lehetőségei bevonattechnikai és korróziós területeken, *Korróziós Figyelő* 51(5) 2011 99-105.