

# Korrózióálló acélok zománcozása

Barta Emil, Lampart Vegyipari Gépgyár Rt.  
8. MZE konferencia, Szeged, 1996

A mindenkori felhasználási cél függvényében ill. a fizikai-kémiai tulajdonságoktól függően a nemesacélokat a következő hat csoportba sorolhatjuk:

1. szerkezeti acélok
2. Szerszámacélok
3. gyorsacélok
4. rozsdamentes v. saválló acélok
5. hőálló acélok
6. különleges acélok

A zománcipar számára a 4. csoportnak különös jelentősége van, mivel a legtöbb konyhai berendezés, háztartási eszköz és a vegyipari berendezések egy része ezekből az acélokból készül.

Hagyományos ipari alkalmazást tekintve a szénacél és az öntöttvas hordozófémként való alkalmazása közismert a zománcipar számára. A rozsdamentes acélok zománcozása egy új lehetőséget jelent a termékválaszték és az alkalmazási lehetőségek kiszélesítése tekintetében.

## Alkalmazási lehetőségek

Az építészet szektorában a rozsdamentes acél keresett nyersanyag, mivel jól polírozható és jellegét változatlanul tartósan meg tudja őrizni. Színezése azonban nem megoldott. Erre természetesen a zománcozás a legjobb megoldás, hiszen ezt korrózióálló és esztétikus kivitelben lehet készíteni.

A *vegyiparban* alkalmazott berendezések esetében sokszor a külső felületek sterilizálhatósága és tisztíthatósága, valamint a belső felület mikroötvözők kioldódását megakadályozó bevonattal való ellátása egyidőben jelentkező követelmény (mikrobiológia, fermentáció). Az ilyen felületi minőség a tűzzománcon kívül más eljárással nem érhető el.

**Ékszer- és műtárgyzománcozás:** A megfelelően kialakított felületeket enyhe közsörüléssel érdesítik, futtatási színig oxidálják, majd speciális zománcokkal vonják be.

**Rozsdamentes acéledények** díszítőeljárása színes, áttetsző és igen vékony rozsdamentes acélzománcozás létesítésére alkalmas matricák, szitanyomás és ecsetelhető festékek segítségével valósítható meg.

## Saválló acélok jellemzői

A saválló acélok vegyi hatásoktól messzemenően védettek. Ezeket a tulajdonságokat elsősorban a króm hatásának köszönhetik. Az oxigénnel érintkezve a króm igen sűrű, szilárd kötésű, de rendkívül vékony, láthatatlan oxidréteget képez, mely az acélt a korróziótól megvédi. A rozsdállóságához legalább 12% króm hozzáadása szükséges. Az acél gyenge savaknak és lúgoknak is ellenáll. 18% króm hozzáadásával, mely általában felső értéknek tekinthető, még jobb az acél ellenálló képessége. Az acélok vegyi ellenálló képessége iránti magasabb igény esetén nikkel hozzáadása szükséges, mintegy 8-20% mennyiségben.

Szövetszerkezetük szerint megkülönböztetünk ferrites, martenzites króm-acélokat, valamint ausztenites króm-nikkel acélokat. A saválló acélok fajtáit a

DIN 17 440 szabvány tartalmazza és az anyagszámok felsorolásával rögzíti:

Megnevezés	Anyagszám	C	Si	Mn	Cr	Ni	Egyéb
<b>x 5 CrNi 18 9</b>	1.4301	< 0,07	< 1,00	< 2,00	17-20	8,5-10,0	
<b>x 10 CrNiTi 18 9</b>	1.4541	< 0,10	< 1,00	< 2,00	17-19	9.0-11,5	Ti>5xC%

1. táblázat

A saválló acélok kémiai összetétele (DIN 17 440)

A zománcipar számára a legérdekesebb acélok anyagszámai a következők: 1.4016 és 1.4301. Általában

zománcozás szempontjából az ausztenites Cr-Ni acélok előnyösek.

Az ausztenites saválló acélok közül a legelterjedtebbek az un. 18/8 –as acélok, melyek 18% körüli krómot és 8% körülínikkelt tartalmaznak. A saválló acélok kiváló savállósággal rendelkeznek, de ha magas hőmérsékletre hűlnek le, kristályközi korrózióra hajlamosak. Ennek az oka, hogy magas hőmérsékletre való lehűléskor kristályaik határán króm-karbid válik ki, emiatt a kristályok felülete krómban elszegényedik és aktiválódik. Ilyen felületek alakulnak ki hegesztés után a varratok mentén. Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy ezeket a szerkezeteket felhasználni nem lehet, hacsak megelőzően valamilyen eljárással a karbidkiválás lehetőségét meg nem szüntetik. A stabilizálást titán vagy nióbium mikroötvözéssel lehet elérni. A széntartalom ötszörösének megfelelő titán adagolásával stabilizált acél kristályközi korrózióra nem lesz hajlamos.

A vegyipari gépészet szempontjából csak Cr-Ni ötvöztetésű, ausztenites, titán-mikroötvözéssel stabilizált acéloknak van jelentőségük.

## Revefelépítés

Az erősen ötvözött acélon, magasabb hőmérsékleten keletkező oxidrétegben, (reve), a vas- oxidokon kívül az ötvözőelemek oxidjai is megtalálhatók. Ezek az oxidrétegek meglehetősen tömörek, és igen jól tapadnak az acél felületéhez.

A korrózióálló acélok, mint láttuk, elsősorban vasat, krómot és nikkelt tartalmaznak, így az oxidrétegben főleg ezen elemek oxidjaival lehet számolnunk. Az oxidrétegben megtalálhatók ezen elemek egyszerű oxidjai, mint a különböző vas-oxidok ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), továbbá a króm-oxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) és nikkelt-oxid ( $\text{NiO}$ ), vagy kettős oxidok ( $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_6$ ).

## A saválló acélok zománcozhatósága

A zománcozhatóságot a saválló acélok esetében is hasonló tényezők befolyásolják, mint a szénacélok esetében.

Ezek a következők:

- kémiai összetétel
- szövetszerkezet
- tágulási együttható
- hőkezelés és formázás alatti viselkedés

A saválló acélok zománcozhatósága elsősorban a széntartalomtól függ. A 0.05% feletti széntartalom a zománczott felületen túszúrás és hólyagok keletkezéséhez vezethet.

A zománcozásra szóba jöhető acélok 15-20% közötti krómtartalmúak. A króm-nikkelt acélok esetében ezen túlmenően 8-10% közötti nikkelt is tartalmaznak.

A zománc beégetésekor természetesen a saválló acél felülete is oxidálódik, ahol a vas- és nikkelt-oxidok mellett króm-oxid is képződik. A vas- és nikkelt-oxid a zománcban oldódik. A króm-oxid ugyanakkor a zománcban egyáltalán nem, vagy csak kis mértékben oldódik, nem segíti elő a kötést úgy, mint a kobalt- vagy a nikkelt-oxid.

A zománc és az acélfelület közti jó kötőréteg kialakulása a saválló acélok zománcozhatóságának kritériuma. Mivel az égetés során a saválló acél felületi oxidációja degresszív folyamat, a felület és a zománc kötésének előmozdítását az acél zománcozása szempontjából különleges kritériumnak kell tekinteni. Az acélfelületek előkezelésének olyannak kell lenni, hogy optimális kötés alakulhasson ki.

Az acélfelületek mechanikus érdesítése mindmáig a leghatásosabb előkezelési módszer. Csaknem minden esetben a zománc kielégítő, sőt jó kötést eredményez, de hátrányai is vannak, mert a már formázott, alakított darabokon vetemedés, nyúlás léphet fel. A kötés elősegítését legeredményesebben általában szemcseszórással érhetjük el, mely a fém felületét mechanikusan érdesíti.

A szemcseszórás eljárása bizonyos esetekben azonban nem alkalmazható, ezért más módszereket dolgoztak ki a kötés elősegítésére. A kötőréteg képződését speciális zománcösszetételekkel és az ezekhez kapcsolódó különleges technológiákkal próbálták elősegíteni.

## *Kötés elősegítése pácolással végzett előkezeléssel*

Ezen a területen A.E.Farr készített értékes tanulmányt. Azt kísérte megállapítani, hogy a rozsdamentes acélfelületeket milyen pácoló oldatokkal lehet úgy maratni, hogy ezzel a szemcseszórás folyamatát el lehessen kerülni.

Kísérletei során bebizonyosodott, hogy az acél pácolásával a gyakorlat számára alig használható vagy biztos

módszert nem sikerült kidolgozni.

### ***Kötés elősegítése „előátvonó zománcszap” alkalmazásával***

Az eljárást J.D. Sullivan és F.W. Nelson dolgozta ki, melyet az USA-ban a vegyipari berendezéseket gyártó iparban és az űrtechnikában eredményesen alkalmaznak. Az eljárást a megfelelő kötőréteg elérésére és a zománc nemesacél-nedvesítő képességének javítására használják.

Az eljárás szerint az ún. „előátvonó zománc” vékony rétegét szórják a saválló acél zsírtalanított felületére, majd szárítják azt. A zománcszap speciális nikkel-oxid és bárium-foszfát keverékéből áll. Az előátvonó réteg feladata a zománc fém-oxid oldhatóságának szabályozása a fém-zománc átmeneti rétegben. A tulajdonképpeni zománcot a megszáritott előbevonatra viszik fel, szárítják, majd égetik.

### ***Kötés elősegítése „átmeneti-fém” létrehozásával***

Egy angol szabadalom tartalmazza azt az eljárást, melynek során a lemez ammónium-molibdenát oldatos kezelését követően hőkezeléssel (800-900°C) Mo-Ni elegykristályokat ún. „átmeneti fémeket” alakítanak ki a fém felületén.

Az így kialakított felület kötési-bázisként szerepel a későbbi zománcozás számára. Az eljárással az ún. „keramikus bevonatok” vihetők fel a nemesacél felületére.

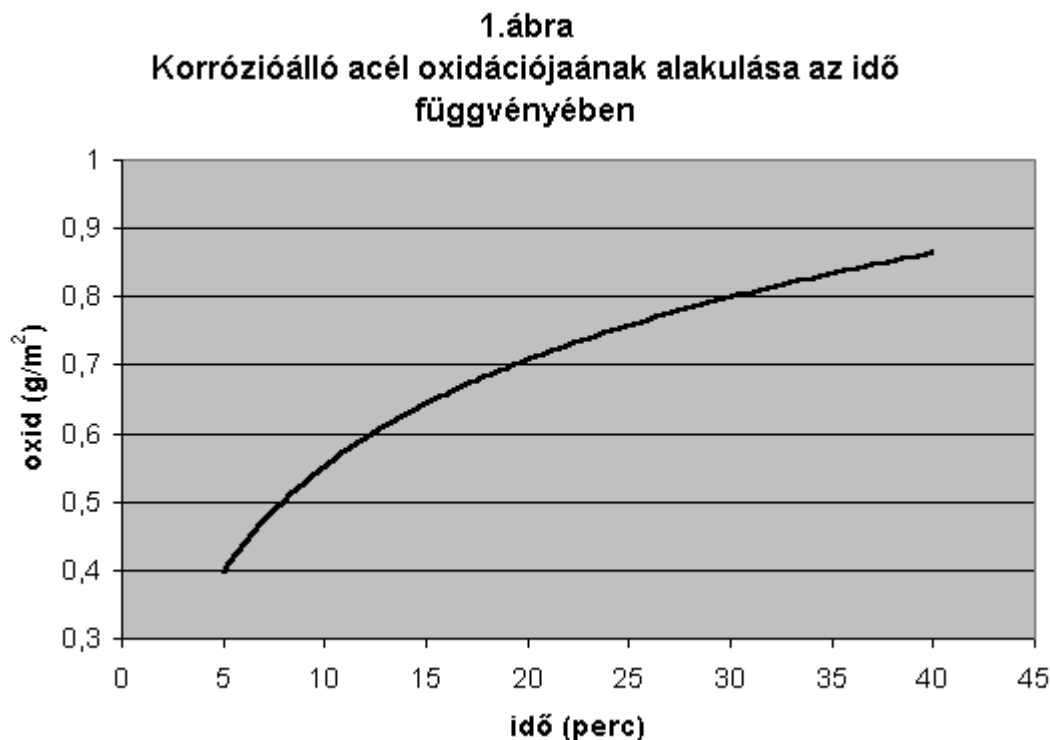
### ***Kötés elősegítése kötőréteg galvanikus felvitelével***

Az eljárást egy holland szabadalom tartalmazza, melyben vas-réteg galvanikus felvitele valósul meg. A zsírtalanítást követően egy vékony nikkelréteget visznek a saválló acél felületére, majd elektrolitikusan vas felvitele következik. Az így előkezelt lemezeket kénsavban pácolják.

Az így előállított felület normál alapzománcsal zománcozható. A nikkelréteggel ellátott lemezre közvetlenül színzománcot vihetünk fel.

### ***Kötés elősegítése az acél felületének előoxidálásával***

Az acélfelület előizzítását vagy előoxidálását 650-710°C között ajánlják a zománc felvitele előtt. Az oxidképződés degresszíven növekvő folyamattal írható le (**1.ábra**).



A megfelelő kötés kialakulását a fém és a zománc között lejátszódó kémiai és fizikai folyamatok

szabályozzák. Ezeknek mikéntjét az un. kötés-elméletekben foglalták össze.

A zománc kötőképességét nemesacélokon a DIETZEL-féle elektrokémiai korróziós elmélet szerint vizsgálhatjuk. A hordozó-fém és a kötést kialakító fémek elektrokémiai potenciálsorában a fémek elektrokémiai potenciálja a rozsdamentes irányban növekszik (**2. táblázat**). A hordozófém és a kötést kialakító fém potenciálkülönbsége fontos feltétele a kötést kialakító határreteg létrejöttének. Az égetési folyamat első szakaszában oxidálódik a fém felülete. Csak ez a vékony oxidfilm teszi lehetővé, hogy az olvadó zománc nedvesítse a felületet. A megolvadt zománcból a vas és a kobalt-oxid, illetve a nikkel-oxid közötti reakció által fém kobalt és nikkel válik ki a fém felületére. Ezek a vassal lokális galvánelemet képeznek, melyek által a vas oxidálódik. Itt a kobalt és a nikkel az anód, míg a vas a katód szerepét tölti be. Ezáltal a vas felülete feldurvul.

	Volt
Au	+1,5
Pt	+1,2
KOR 5	+0,82
Ag	+0,80
KOR 4	+0,50
Cu	+0,34
KOR 2	+0,30
Sb	+0,20
Pb	-0,12
Sn	-0,14
Ni	-0,25
Co	-0,29
Fe	-0,44
Szénacél	-0,39

**2.táblázat**

A mellékelt potenciálsorban mindig az alatta álló elem lesz az anód. E szerint az elmélet szerint a kobalt és a nikkel a korrózióálló acélok esetében nem szerepelhetne kötőoxidként.

Több kutató mégis arról számolt be, hogy ezekkel az oxidokkal is sikeres kötés jött létre a fémeken. Az oxigénpolarizálás kötésre gyakorolt hatása nemesacélok esetében fokozottabb jelentőségű, mint szénacél esetében. Jó kötéssel rendelkező zománcbevonat eléréséhez optimális elsődleges oxidréteg kialakulása szükséges. Az oxigénpolarizáció kötésre gyakorolt hatása a fémfelület előoxidálásával elősegíthető, azonban sokkal jobban szabályozható olyan oxidok malomra-adagolásával, melyek a zománc égetése alatt oxigént termelnek. Ilyenek, pl.: a  $V_2O_5$ , az  $Sb_2O_5$  és a  $MnO_2$ .

A zománc kötése a beégetés után válik optimálissá. Több beégetés esetén, azaz többretegű zománcozásnál a kötési tulajdonságok romlanak. Ennek oka az, hogy a nemesacélok felületén keletkező oxidréteg képződése degresszíven növekszik. Ha a fémet viszonylag alacsony fokú oxidáció jellemzi, mint a saválló acélok esetében is, minden felületi oxid feloldódhat a zománcban, a lehűlést követően a zománc lepattan és ezüstösen fényes felület marad vissza.

Az előbb említett technikák (előoxidálás, malomadalékok) segítik az elsődleges oxidréteg kialakulását, így a jó kötés kialakulását.

A zománcnak nemesacélon való kötőképessége megtartásának egyik fontos tényezője a vas-oxid oldhatósága a zománcban. Kívánatos a zománc viszonylag alacsony vasoxid-oldóképessége a nemesacélon a keletkező kis mennyiségű vas-oxid miatt.

A megfelelő kötés kialakulásának fontos tényezője a hőtágulási együtthatók megfelelő összehangolása. A fémek hőtágulási együtthatóit a **3. táblázat** tartalmazza.

Hőintervallum °C	$10^{-7}$ 1/K	
	Cr/Ni acél	Szénacél
20-100	480	352
20-200	510	370
20-300	510	391

<b>20-400</b>	540	407
<b>20-500</b>	540	421
<b>20-600</b>	570	428

3. táblázat

Látható, hogy az ötvözött acélok értékei jóval magasabbak, mint a szénacél esetében. Ha túl nagy a különbség a fém és a zománc tágulási tényezője között, nagy nyomófeszültség alakul ki a zománcban hűléskor. Az ilyen feszültség kedvező lehet (növeli a hősokkállóságot), ám ha mértéke túl nagy, zománcpattogzáshoz vezet. Cr/Ni acélok esetében nagy tágulási együtthatójú zománcok felhasználása ajánlatos.

Mint láttuk, a Cr/Ni acélok zománcozhatóságának feltételei hasonlóak, mint a szénacél esetében, bizonyos pontokon azonban különös kritériumokkal is találkozhatunk. A zománczott vegyipari gépgyártásban a jó kötési paramétereknek kiváló kémiai ellenálló-képességgel és hősokkállósággal kell párosulni.

## Kísérleti rész

A vizsgálatokat annak kiderítésére végeztük, hogy vajon a hagyományos kötőoxidokat tartalmazó zománcok kielégítően viselkednek e saválló acél zománczolásánál, azaz megfelelő kötést biztosítanak-e a nemesacél felületéhez.

Megkíséreltük megállapítani, milyen egyszerű eljárással segíthető elő ezeknek a zománcoknak a kötőképessége.

## Vizsgálati eljárások

### A zománc hőtágulási tényezőjének vizsgálata

Ezt a tulajdonságot, ami a zománcban levő feszültségek jellemzésére szolgál, szárított zománciszapból, grafitcsónakban, a zománc égetési hőmérsékletén égetett, rudakon vizsgáltuk dilatométer (LINSEIS L76/1) segítségével.

### Kötésvizsgálat

Az ütési vizsgálatokat golyóejtéssel végeztük (1kg, d=2mm). A támadás helyén a zománc roncsolt felülete jelentkezik. Ha a lepattanás területén oxidréteg van, jó a kötés. Fémes lepattogzás a kötés hiányára utal.

### Szerkezeti vizsgálat

A szerkezeti vizsgálatokat keresztcsiszolatokból scanning-elektronmikroszkóp és röntgen-mikroanalizátor segítségével végeztük.

## Vizsgálati minták és előállításuk

Az alkalmazott zománcok a Lampart által használatos alapzománcok, saválló zománcok és „direkt-saválló” zománcok közül kerültek ki.

2555 alapzománc	2683 direkt-saválló zománc
2568 alapzománc	2128 vegyipari zománc
1479 alapzománc	2029 vegyipari zománc
1635 alapzománc	

A zománcokat az alábbi fémekre vittük fel, melyek kémiai összetételét a **4. táblázat** tartalmazza.

- DEH 21 hagyományos zománcozható szénacél
- x10 CrNiTi 18 9, DIN 1.4541 saválló acél
- KO36Ti saválló acél

Megnevezés	Anyagszám	C	Si	Mn	Cr	Ni	Egyéb
DEH 21	-	< 0,10	0,30	1,00	-	-	P,S<0,035

<b>x 10 CrNiTi 18 9</b>	1.4541	< 0,10	< 1,00	< 2,00	17-19	9.0-11,5	Ti>5xC%
<b>KO36Ti</b>	-	<0,12	1,00	2,00	17-18	8,0-11,0	Ti,Mo,P,S

4. táblázat

A lemezeket korundszemcsés szórással felületkezeltük zománcozás előtt. A zománcok égetése hagyományosan, a szükséges hőmérsékleten és ideig történt.

A zománczott darabok viselkedését figyeltük a zománc beégetését követően. Az alappománcok közül több esetben pattogzást tapasztaltunk. A pattogzás után szabaddá vált fém felületét megvizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a pattogzást nem kötésproblémák okozták, mivel nem észleltünk fémes lepattogzást.

A zománcok és az alkalmazott fémek hőtágulási együtthatóit meghatároztuk és összehasonlítottuk. Az értékeket az **5. táblázat** tartalmazza.

Valószínűleg a pattogzás oka a zománcban keletkező nyomófeszültségek magas szintjében keresendő. A feszültségek nagysága a dermedési hőmérséklet, az alapfém és a zománc hőtágulási tényezője és a környezeti hőmérséklet elméletileg feltételezett összefüggésétől függ. Azoknál a zománcoknál, melyeknél a fém és a zománc hőtágulási tényezőjének különbsége túl nagy, pattogzás lépett fel a keletkező túl nagy nyomófeszültségek következtében.

Hőintervallum °C	10 <sup>-7</sup> 1/K								
	Cr/Ni acél	Szénacél	2555	1479	2568	1635	2683	2128	2029
20-100	480	352	200	220	215	260	250	257	220
20-200	510	370	210	234	225	269	257	268	230
20-300	510	391	220	243	234	281	273	284	245
20-400	540	407	230	255	243	293	292	300	254
20-500	540	421	235	260	250	295	-	-	267
20-600	570	428	-	-	-	-	-	-	320
Tg	-	-	570	540	570	520	490	460	500
Lp	-	-	241	263	255	298	288	320	267
Jelenség	-	-	ppp	pp	p	-	-		

5. táblázat

## Kötésvizsgálat

A kötésvizsgálat során meg szeretnénk volna állapítani, hogy a fent említett zománcok milyen kötési tulajdonságokkal rendelkeznek. Kíváncsiak voltunk arra is, vajon szükséges-e alappománc alkalmazása a saválló acél zománcozásánál.

Vizsgáltuk a kötés előoxidáció és malomadalékok segítségével történő elősegítését.

A kötésvizsgálathoz 3 mm-es, szemcseszórt lemezeket zománcoltunk. Annak megállapítására, hogy hatással van-e a kötésre az előoxidáció, a szemcseszórt lemezeket 700 °C-on előoxidáltuk, zománcoltuk, majd égettük.

Annak megállapítására, milyen hatással van a kötésre az oxidánsok malomra történő adagolása, MnO<sub>2</sub>-ot és Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ot adagoltunk malmon a zománchoz.

A kötésvizsgálatok során bebizonyosodott, hogy az alappománc alkalmazása nélkül is megfelelő kötés alakítható ki a korrózióálló acél felületén. Az alappománc alkalmazása biztonságosabb zománcozást tesz lehetővé.

„Direkt” zománc alkalmazása esetén szintén megfelelő kötés alakult ki, ( a „direkt” megjelölés itt kobalt-oxid mentes saválló zománc hagyományos alappománc nélküli alkalmazását jelenti).

Az előoxidáció kötésre gyakorolt hatását kötésvizsgálat során kapott felületek szemrevételezésével nem voltunk képesek érzékelni.

A kötőoxid mentes zománcok kötés kialakítási képességét, az oxidánsok adagolásának hatását és a szerkezeti vizsgálatokat a jövőben fogjuk elvégezni.