

A ZOMÁNC FELÜLETNEMESÍTÉSE

H. Hessenkemper, S. Hönig – TU Bergakademie Freiberg, IKGB

(Email 2004/3)

1. BEVEZETÉS

Az üvegek felületkezelésének új fejlesztéseit elvileg a zománcokra is lehet alkalmazni, és így ennek az anyagnak alkalmazása az időjárás-állóság növeléséhez hozzájárulhat. Az üveg és a zománc felületkezelése gyakran egy pótlólagosan funkcionáló réteg felvitelével történik. A réteg különleges tulajdonságait használjuk fel, hogy növelhessük a termék használati értékét. Például az Al_2O_3 réteg növeli a karcállóságot, és a SiO_2 réteg javítja a hidrolitikus ellenállást. A rétegek felvitele gyakran nagy berendezés- és időráfordítást igényel.

A tulajdonságjavítás hasonló hatását úgy is el lehet érni, hogy magát az üvegfelületet összetételének megfelelően befolyásoljuk. Ismert elv ehhez az „alkáliszegényítés”. Számos publikáció foglalkozik, pl. az üveg és zománcfelületek lángkezelésével, víz alatti kilúgozásával, HCl –val vagy SO_3 -mal történő alkália szegényítésével. Mivel a kezelést gyakran magas hőmérsékleten végzik, fellép az alkália visszadiffundálásának problémája, amely a nem kielégítő folyamatparaméternél a szegényítő hatást megsemmisítheti.

Az empirikus laboreredmények átvitele nagyüzemi folyamatra ezért nagyon nehéz. Eddig nem vált ismertté az alkáliszegényítés elvének ipari alkalmazása.

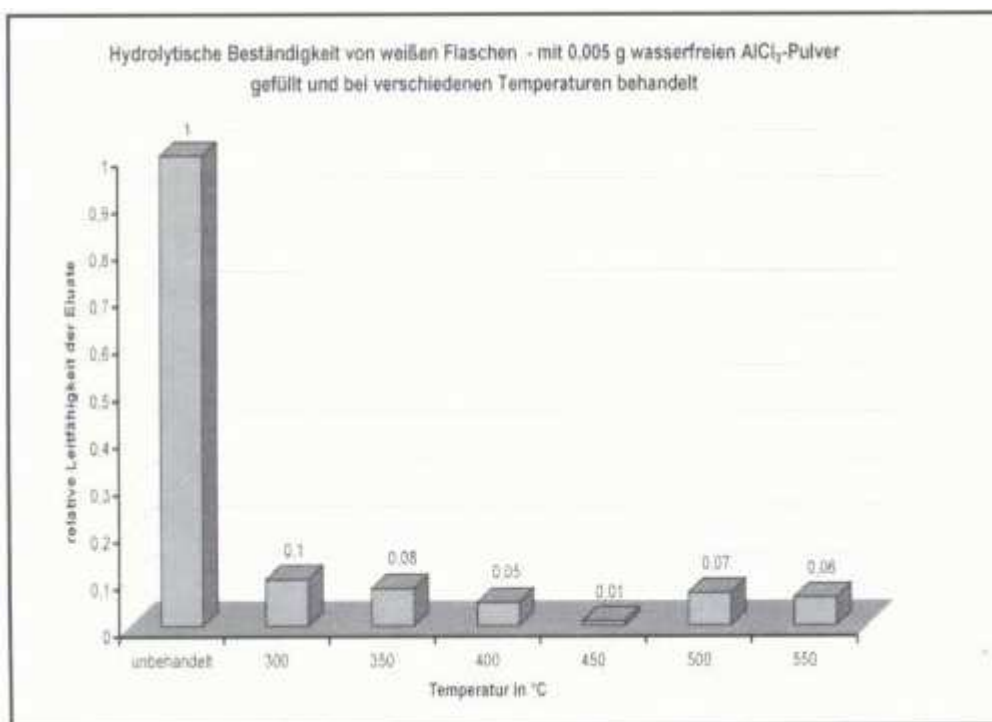
2. KÍSÉRLETEK ÜVEGEN

Annak érdekében, hogy az elvet jobban megérthessük, valamint, hogy a lehetőségeket megtaláljuk, az alkáliák visszadiffundálását elkerüljük, egy sor vizsgálatot végzett a TU BAF (TU Bergakademie Freiberg) tartályokon, csöveken és síküvegen.

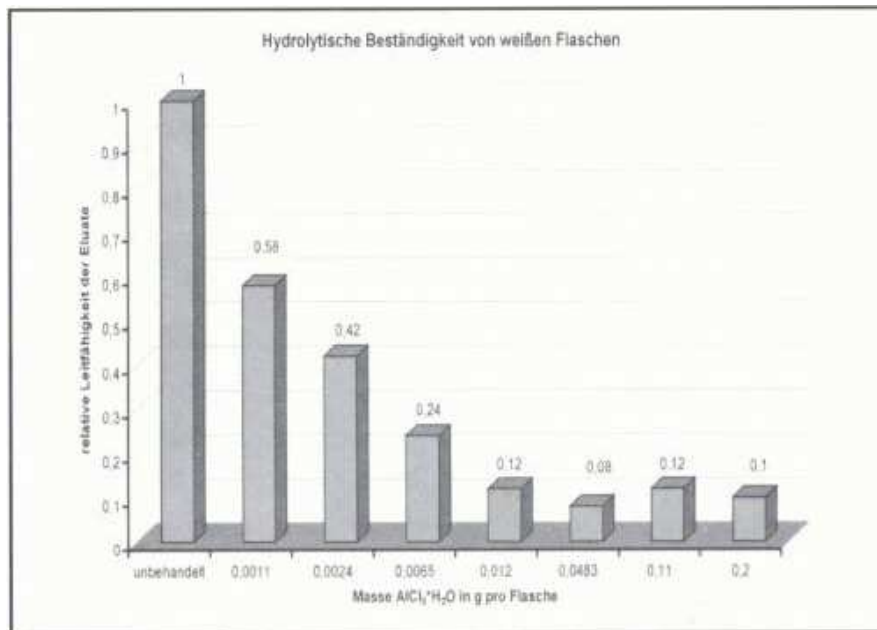
A próbák kezelése különböző reagensekkel és a kezelési hőmérséklet, tartózkodási idő és a koncentráció különböző variációival történt. Összehasonlításához kezeletlen próbákat alkalmaztak, valamint olyan próbatesteket, amelyek csak tiszta hőmérsékletkezelésnek voltak alávetve. A reagensek között túlnyomóan vízgőz, kálium-alumínium-szulfát-dodekahidrát, valamint alumínium-klorid (kristályvízzel és kristályvízmentesen) fordul elő. Az alumínium-kloridot oldatban és gőzfázisban is alkalmazták. A kezelés eredményét a hidrolitikus

ellenállás és a keménység javulásának mértékével jellemezték. A hidrolitikus ellenállás mértékeként az eluát elektromos vezetőképessége szolgált (A kezelt üvegfelület kilúgozódása 90°C-nál és 24 órán keresztül). Mivel a titrimetriás Na meghatározás és az eluát ICP-OES segítségével mért elektromos vezetőképessége közti korreláció nagyon jó volt, a mérés számára az utóbbit vettük figyelembe, mint kritériumot, mivel csak kevés ráfordítást igényel.

Az **1. és 2. ábra** a kezelési hőmérséklet függvényében az eluát vezetőképességét mutatja konstans hőmérséklet mellett, valamint a koncentráció függvényében konstans kezelési hőmérséklet mellett egy tartályüveg esetében. Látható, hogy a hidraulikus ellenállás jelentős javulása érhető el, további mérések, más üvegtípusoknál is, hasonló értékeket mutattak. Az ólomüvegnél mért javulása a mikrokeménységnek 50%-al növekedett. Csekély behatolási mélységnél az értékek még jobbák, csőüvegnél akár 100%-os javulás is elérhető.

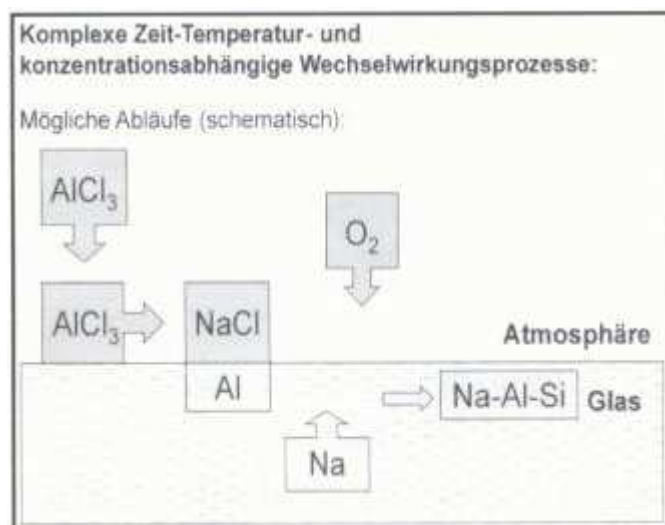


1.ábra:
Az eluát vezetőképességének függése a kezelés hőmérsékletétől



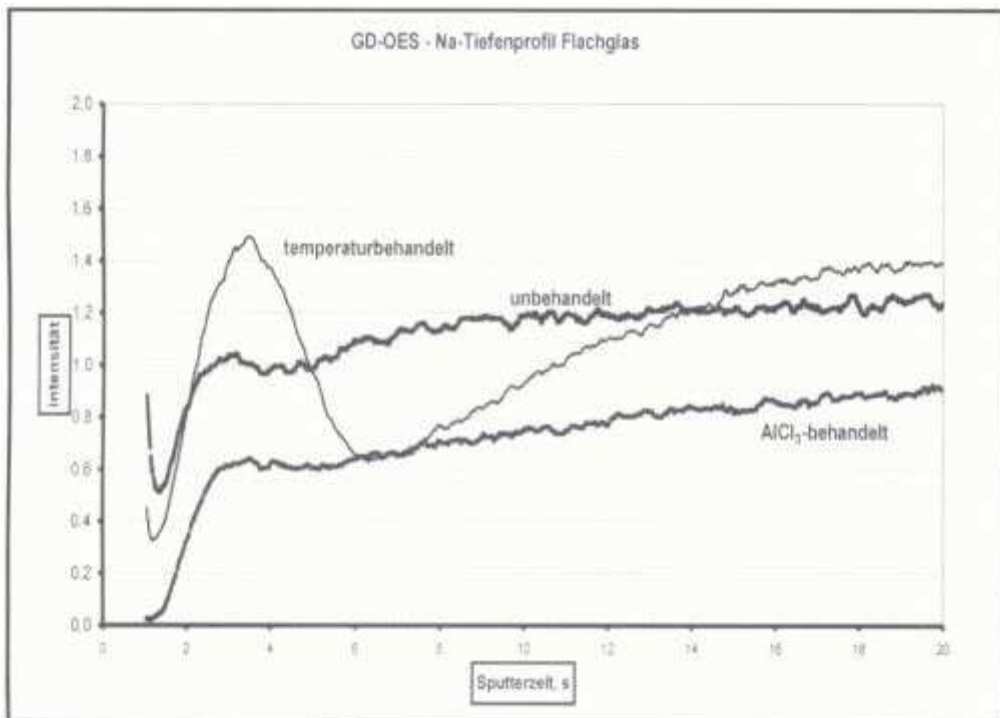
2.ábra:
Az eluát vezetőképességének függése a koncentrációtól

A hatást a következő elmélettel lehet magyarázni: az alkáli az alumíniummal erősebb lokális kötést képez (hasonlóan, mint az equimolekuláris arányú alkáli – Al kapcsolatok a N-A-N és a K-A-S rendszerben, amelynek mind nagyon nagy képződési entalpiája van). Ezáltal nagy negatív termodinamikusan potenciál keletkezik, amit ennek a szerkezetnek feloldásánál vagy roncsolásánál először le kell győzni, és következésképpen megmagyarázott a megjavult kémiai és mechanikai tulajdonságok. (**3.ábra**)

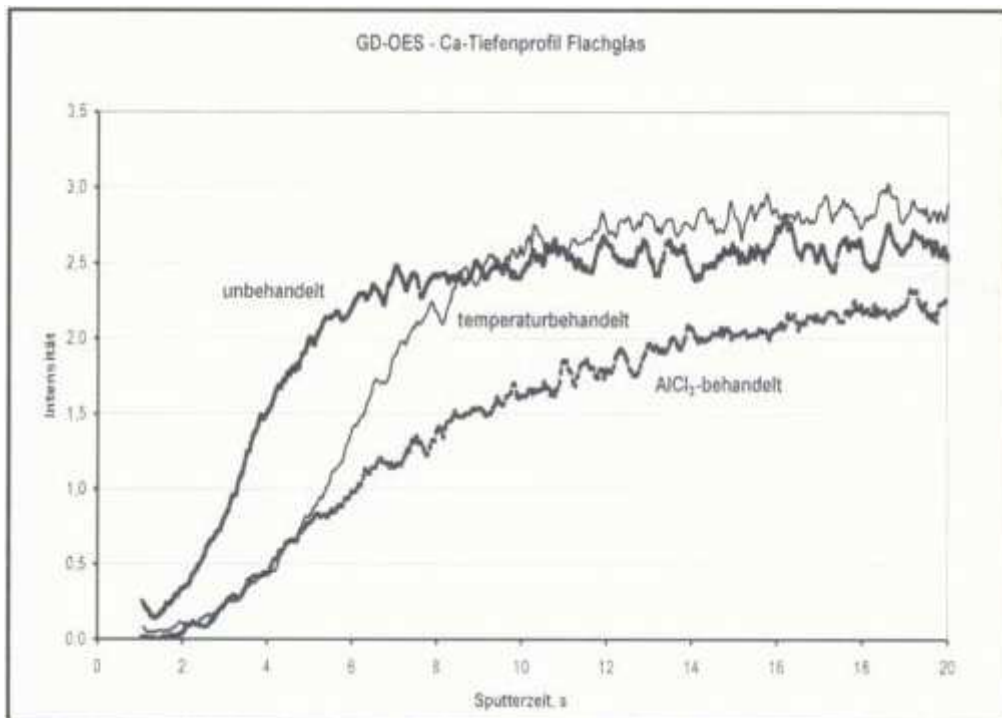


3.ábra:
A lehetséges felületi folyamatok sematikus ábrázolása

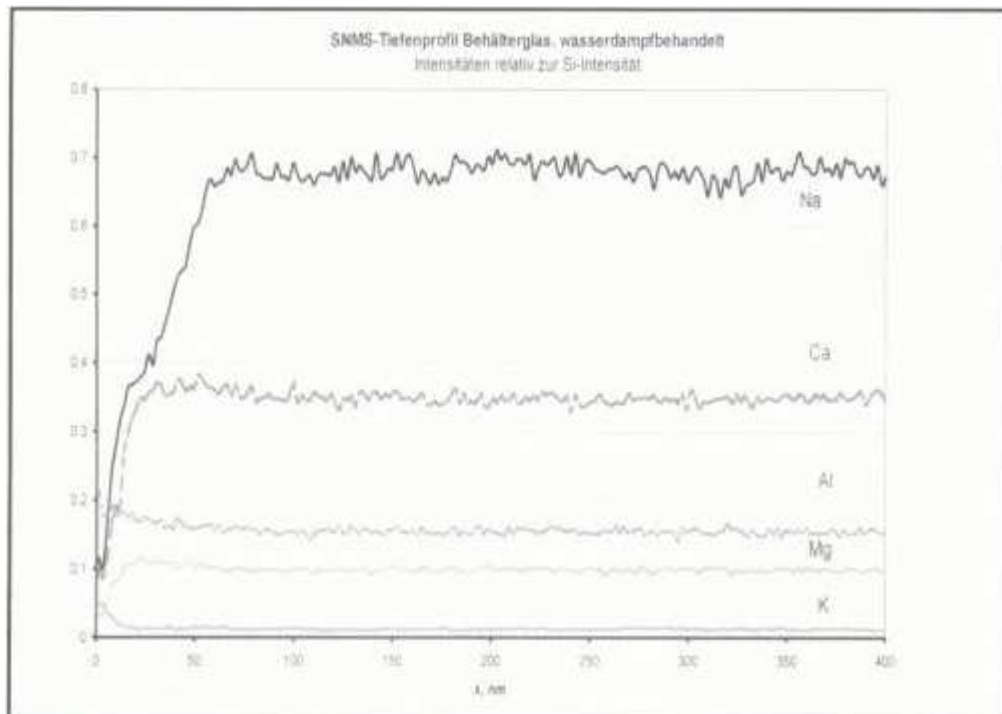
A további vizsgálatokhoz néhány próba mélységi profilfelvételt készítettük el különböző eszközökkel. Ez megmutatja az alkáliban és földalkáliban szegényített felületek tipikus profilját. (**4-6. ábra**). A görbék interpretációja azonban nehéz, mivel az üvegen való mérésben még nincs rutinunk, és ennek az anyagnak a készülékjellemzői nem eléggé ismertek. A szegényített zóna mélysége 50 nm –1 μm . A Na és Ca szegényedés a nem kezelt próbáknál egyértelműen csekélyebb, mint kezeltnél (**4-5 ábra**). A várt alumínium dúsulást a kezelt próba felületén, ami a fent ismertetett jelenséget alátámasztaná, GD-OES és SNMS eljárással nem lehetett bizonyítani. EDX felvétellel részben meg lehetett találni (**7. ábra**). Mivel az EDX mérésnek sokkal nagyobb laterális feloldóképessége van, gondolható, hogy a kilúgozódásnál a megfigyelt heterogenizálásban szerepet játszik.



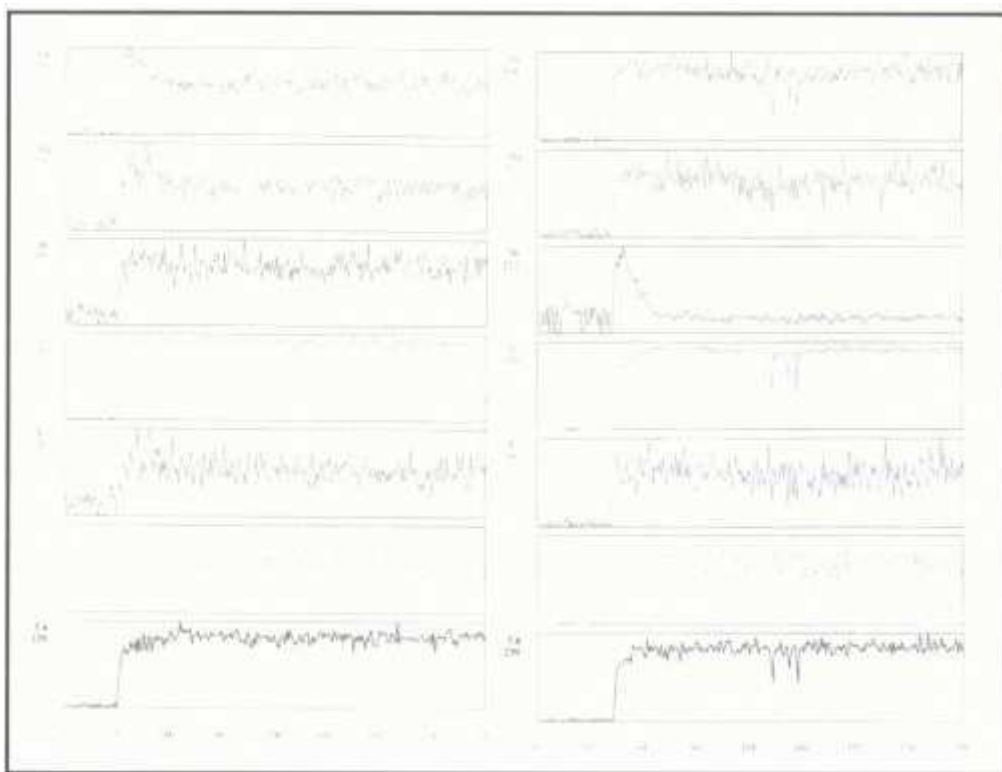
4. ábra
Különbözően kezelt síküveg próbák glimmkissüléses spektroszkóppal mért Na profilja



5.ábra
Különbözően kezelt síküveg próbák glimmkisüléses spektroszkóppal mért Ca profilja



6.ábra
Vízgőzzel kezelt tartályüvegen semleges részecske- tömegspektrométerrel végzett mélyprofil mérések



7.ábra
Kezeletlen (bal) és kezelt üvegfelületekEDX mélyprofilja

A különböző üvegeken végzett első vizsgálatok a tulajdonságok javításának nagy lehetőségét tárták fel viszonylag kis ráfordítással. De mégis úgy tűnik, hogy a továbbiakban szisztematikus alapkutatás szükséges. Emellett a termodinamikai és a reakciókinetikai ismeretek elmélyítése szükséges, továbbá eszköztechnikai fejlesztések ahhoz, hogy a folyamatokat komplexen megérteni és leírni lehessen.

3. ZOMÁNCON VÉGZETT VIZSGÁLATOK

Egyidejűleg olyan, gyakorlati szempontból is jelentős, vizsgálatokat kellett végezni, amelyek gyors előrelépéshez vezethetnek. Ezért az üvegfelület módosításait szem előtt tartva, hasonló vizsgálatokat végeztünk acéllemez zománcra. Mivel a zománcösszetétel általában alkáliákban gazdagabb, mint a tartály- vagy síküveg, a kémiai ellenállás tekintetében legalább hasonló hatás eléréséhez lényegében alkáliát kell kilúgozni. A zománcoknak komponensekben gazdagabb összetétele itt esetleg lassító szerepet játszhat és megnehezítheti az eredmények interpretálását. Az irodalomból ismert olyan vizsgálatok, amelyeknél a lángkezelés a kémiai ellenállás javulásához vezet, és emellett megfigyelték többek között a felület szegényedését alkáliákban.

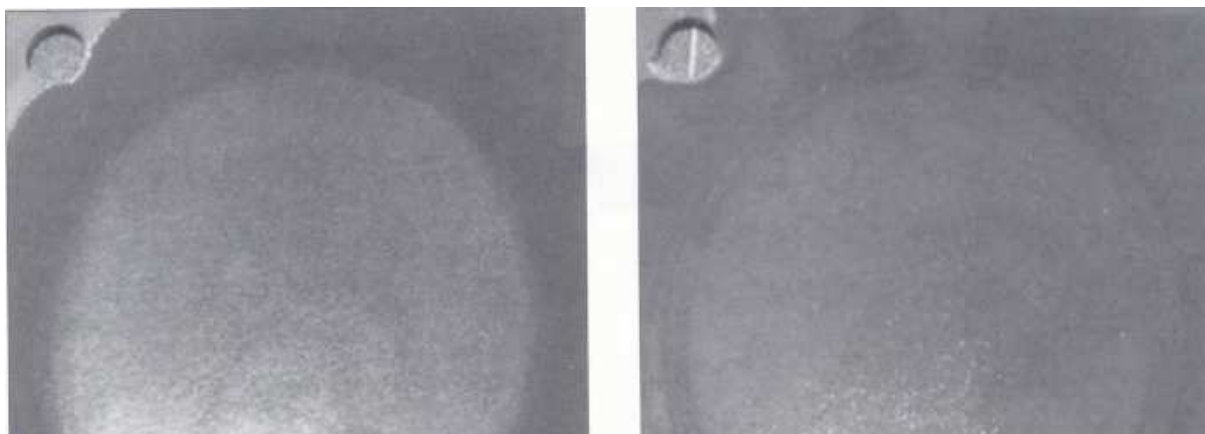
3.1 ALAPZOMÁNC

Az első vizsgálatokhoz egy alapzománcot választottunk ki, mivel ez a fedőzománccal szembeni rosszabb vízállósága miatt rövidebb kísérleti időt igényelhetett. A próbalemezt zsírtalanítottuk, pácoltuk, kézzel beszórtuk, és az előírásoknak megfelelően kiégettük. A próbákat a felületkezeléshez mindig egy azonos bemérésű $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -vel ellátott korund-tégelyre fektettük, és egy kemencében, mindig állandó hőmérsékleten temperáltuk. A tartózkodási hőmérséklet megfelelt a zománc transzformációs hőmérsékletének. A próbákat a kezelés után vízzel leöblítettük és megszáritottuk.

A kezelt és kezeletlen próbák vízállóságának meghatározása DIN ISO 2744 illetve EN 14 483 szerint történt gőzfázisban, 24 órán keresztül. A súlyvesztés mellett az eluátot is kiértékeljük. Megmértük elektromos vezetőképességét és ICP-OES segítségével meghatároztuk a nátrium és kálium ionok koncentrációját. A hideg citromsavas vizsgálatot az EN 14 483-1 szerint végeztük. Ezen kívül fényvesztés is mértünk. Az **1. táblázat** tartalmazza a 3-3 kezelt és kezeletlen próbák méréseinek középértékeit. A fény javulása szabad szemmel is látható, mint ahogyan azt a **1.kép** mutatja.

		Kezeletlen próbák	Kezelt próbák
Súlyvesztés, g/m^2	MW	10,1	5,0
	StAbW.	0,5	0,3
	%-os javulás		49,0
Vezetőképesség, μS	MW	5,9	3,5
	StAbW.	0,9	0,1
	%-os javulás		60,0
Eluáttartalom, ppm	MW	2,2	1,4
	StAbW.	0,3	0,2
	%-os javulás		62,0
Fényesség, rel.		0,54	0,75
	%-os javulás		72
Citromsavas próba	osztály	nincs	AA

1.táblázat
Az alapzománc mérési eredményei



1.kép

Vízállósági próba zománcfelületen

A víz támadása által a körön belül feldurvult a felület és világosabbnak látszik.

A kép bal oldalán a kezelt próba van.

(A felvételek azonos megvilágítással azonos szögből készültek.)

3.2 FEDŐZOMÁNC

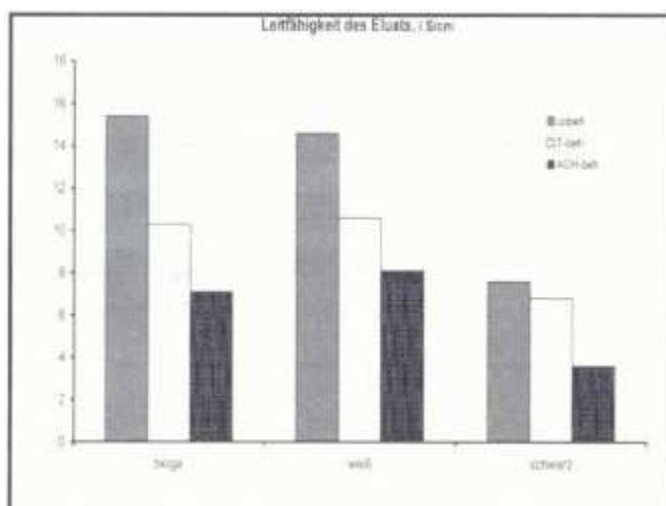
A fedőzománcsal végzett próbákat az egyik zománczó üzemből rendelkezésünkre bocsátott zománcokkal végeztük. A próbák kezelését $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -val (ACH) és a vízállósági teszt szerint végeztük, úgy, mint az alapzománcnál. Az eredményeket a **9.kép** mutatja. Emellett a középső oszlop (T-beh) annak a próbának az eredményét mutatja, amelyik ACH nélküli hőkezelésen ment keresztül. A kiinduló próbával szemben az ACH-val kezelt próbák után minden zománcfajtánál kb. 50%-kal növekedett a vízállóság. Említésre méltó, hogy a kiinduló érték a magasabban égetett fekete zománcnál is egyértelműen alacsonyabb volt.

Ezekkel a fedőzománcokkal elvégeztük a kémiai ellenállóképesség vizsgálatát is, ACH kezelés előtt és után. A tasztet a mázas kerámia csempékre előírt, DIN ISO 52 545 szabvány szerint, 10%-os, hideg citromsavval, illetve 10%-os KOH-val 96 óráig végeztük. Az eredményeket a **9. ábra** mutatja.

A fehér zománcnál szignifikánsan jelentkezett a savállóság javulása. Mivel a másik két zománcnál már a kezeletlen próbákat sem támadta meg, csak a forró citromsavval végzett további próbák adtak tájékozódást. Az egyéb zománcfajtákkal végzett előpróbák hasonlóan egyértelmű savállósági növekedést mutattak. Lúgállóságnál természetesen nagy javulás nem volt várható, de itt is a fekete zománcnál pozitív tendencia jelentkezett.

Zománc		Citromsav		Káliumhidroxid	
		mattulás	ceruzapróba	mattulás	ceruzapróba
Beige	kezeletlen	csekély	ellenáll	nagyon csekély	nem ellenálló
	kezelt	nincs	ellenáll	nagyon csekély	nem ellenálló
Fehér	kezeletlen	van	nem ellenálló	nincs	nem ellenálló
	kezelt	nincs	ellenáll	nincs	nem ellenálló
fekete	kezeletlen	nincs	ellenáll	ellenáll	nem ellenálló
	kezelt	nincs	ellenáll	csekély	részben ellenálló

2.táblázat
A fedőzománc mérési eredményei



9.ábra
A fedőzománcok vízállósága kezelés előtt és után

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Bemutattuk, hogy a zománcok fentiekben leírt felületkezelése lényegesen megjavítja a hidrolitikus ellenállóképességet és a savállóságot. Mivel a zománcok eredményei még előkísérleti fázisban vannak, optimalizált paraméterekkel további javulás várható. Kopásállósági mérésekkel ki kell egészíteni az eredményeket. A gyakorlat számára elképzelhető, hogy a kezelés (pl. vízgőzzel, vagy alumíniumkloriddal) integrálható a hűlési folyamatban, így további hőkezelés nem szükséges. Ezzel a zománcipar további eszközt kap a kezébe termékei használati értékének és versenyképességének növeléséhez.