

ZOMÁNCJAVÍTÁS NANOPARTIKULÁRIS RÉTEGGEL

Dr. Sigrid Benfer, dr. Wolfram Fürbeth és Prof. Dr. Michael Schütze
Karl-Winnacker-Institut der DECHMA e.V.

(EMAIL MITTEILUNGEN 53 (2005)5)

(Fordította: Dr. Való Magdolna)

Arra törekedtünk, hogy egy olyan javító módszert fejlesszünk ki, amelynél a javítóanyagot a sérült területre lehet felvinni. A javítási folyamat során a meglévő zománc nem sérülhet, ennek a rétegnek azonban a beégetési hőmérséklete lényegesen alacsonyabbnak kell lennie, mint a zománc szokásos égetési hőmérséklete (400°C alatt).

A javítóréteg kötéséhez szükséges, hogy az acélhordozót jól nedvesítse, amit az acélfelület megfelelő előkezelésével érhetünk el. Kívánatos a réteg alacsony szinterkezési hőmérséklete, amit a nanopartikuláris rendszer alkalmazása garantál, mint pl. a szólok és szól-iszapok. Fém-alkoholátok, koloidális szólok és sók alkalmazásával homogén többkomponensű szólokat lehet előállítani, amelyek már 350°C-on üvegszerű réteggé alakíthatók.

Az acélszubsztrátum előkezelése, valamint a többkomponensű szól és gél előállítása és karakterizálása jó eredményt hozott. A szinterkezési feltételeknek, valamint a szól-gél bevonat vastagságának minőségre gyakorolt hatását megvitattuk.

Az eddig kifejlesztett szól-gél réteg nagyon vékony, és a következő töltőréteg számára kötőréteggént szolgál, melynél szinteraktív port (mint pl. nano-oxid) adagolunk a szólrendszerhez.

1. Bevezetés

Az üzemben mechanikai terhelésre keletkezett sérülési helyeket a zománcon szokás szerint tömással, csavarral vagy a lemezbe csavarozott tantállal javítják ki. Ezeknek a módszereknek hátránya az ezeknél általában alkalmazott teflon tömítés, amely a zománcreteggel nem azonos hőállóságot mutat. Az egyetlen javítási alternatíva, a tantállal való javítás mutatott eddig tökéletes megoldást, amely azonban a hosszú kiesési idő és a ki- és beépítés miatt nagy költséggel jár. A zománcozott készülékek károsodási helyének újszerű kijavítási módjának kifejlesztése tehát nagy jelentőséggel bír.

A szakirodalom kiértékelése az mutatja, hogy néhány csoport foglalkozik a fémhordozónak szól-gél technika segítségével történő bevonásával, de a réteg kialakítása csak kevés esetben /1, 2/ vezetett célhoz a meglévő üvegréteg illetve zománcreteg javításában.

A Pfaudler cég leírt javítási eljárása /3/ a zománcreteg hibahelyeinek javítására szolgál, de ez az eljárás zománcpórusokra, azaz nagyon kis felületekre korlátozódik. A szükséges további beégetés a javító kis zománctárcsa rögzítéséhez, ezt az eljárás helyi javításhoz nem teszi alkalmassá. A továbbiakban, az irodalomban leírt, felvitt üvegréteg rendszerint a fémhordozó védelmét szolgálja a termikus oxidációtól /4/ vagy a savak és lúgok /5-7/ korróziós támadásától véd, vagy a kevésbé ellenálló zománccok felületnemesítésére szolgál /8-10/.

A kémiai nanotechnológia /11-13/ általi réteg-előállításban elért tapasztalatok felhasználásával megpróbáltunk olyan réteget előállítani, amely összetételében, és ez által viselkedésében közel áll a zománchoz, de amelynek beégetési hőmérséklete jóval alacsonyabb a zománccnál szokásos értéknél.

2. Kísérletek

2.1 Alkalmazott hordozóanyagok

Hordozóanyagként az alábbi acélokat alkalmaztuk: P275NH (Nr. 1.0487, finomszemcsézett szerkezeti acél), St 35.8 (Nr. 1.0425, nyomástartó acél), St 35.8 (Nr. 1.1305 nyomástartó acél)

2.2 Az acélhordozó előkezelése

Az acélhordozó különböző előkezelését alkalmaztuk, és vizsgáltuk azok befolyását a nedvesítő anyag érintkezési szögére.

- tisztítás etanollal
- előkezelés úgynevezett tisztító foszfátalással (Surtec 608 K)

A koncentrált tisztító-foszfátáló oldatot, ahogy a gyártó megadja, desztillált vízzel kell hígítani, és végül pipettával felvinni az acélhordozóra. 2 perces hatásidő után a felesleges oldatot törölruhával el kell távolítani. Az acélfelületen egy fehéres réteg marad vissza.

- passziválás HNO_3

Passziváláshoz a felületet hígított salétromsavval (kb.5%-os) kell kezelni. A hordozólapocskákat a savoldatba mártjuk, és ultrahanggal kezeljük 4 percig 30°C-on.

Végül a felületet vízzel leöblítjük, és befejezésül etanollal lemossuk. A savkezelés által oxidáció lép fel, és a felület érdesedik, ezáltal matt szürkévé válik.

- Pyrosil[®]-lángszórás

Az acélhordozó felületi aktiválásához és egy SiO₂ kialakításához Pyrosil[®] FB 25-kézi lángszóró eszközzel (SURA Instruments GmbH)

2.3 Kiinduló anyagok szól előállításához.

Az **1 sz.** táblázatban felsoroljuk a multi-oxid szól előállítás kiinduló anyagait. Oldószerként etanolt alkalmaztunk. Reaktív komponensként desztillált víz szerepelt, amit kb. 4:1 arányban adagoltunk a Si-alkoholáthoz. Azokat a komponenseket, amelyek csak nagyon kis arányban szerepeltek a végtermékben (pl. Co²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) só formájában (pl. nitrát) vittük be a szólba.

Komponensek	Vegyi anyagok	Rövidítései	Szállító cég
Si	Tetraetoxiszilán	TEOS	ABCR
Si	Metiltriethoxiszilán	MTEOS	ABCR
B	Trietilborát	B(OEt) ₃	Fluka
Al	Aluminiumtriethylát		Merck
Na	Nátriumetilát (20% EtOH-	NaOEt	Merck
Li	ban)	LiOEt	ABCR
Co	Litiumetilát (10%EtOH-ban)		Merck
Ca	Co(NO ₃) ₂ × 6H ₂ O		Sigma Aldrich
Mg	Ca(NO ₃) ₂ × 4H ₂ O		Merck
Oldószer	Mg(NO ₃) ₂ × 6H ₂ O	EtOH	Fluka
Katalizátor	Etanol	HNO ₃	Merck
	Salétromsav		

1 sz. táblázat:
Szól előállításához alkalmazott anyagok

2.4 Karakterizáló módszerek

A nedvesítési szög mérését a DataPhysics OCA 15+ segítségével végeztük, amelynél a Sessile Drop módszert alkalmaztuk. Vizsgáló folyadékként vizet

használtunk. Az érintkezési szög kiértékelését a nyugalmi állapotban lévő csepp felvételével végeztük.

A részecskénagyságok eloszlásának meghatározásához a szólban egy Malvern Zetasizer 3000HS_A állt rendelkezésünkre. A részecskénagyság meghatározása csak erősen hígított állapotban volt lehetséges.

A részecskék ábrázolásához transzmissziós elektronmikroszkóp (Philips EM 420) szolgált. Ez lemezes fényképezőgéppel volt ellátva. A képek kiértékelése lehetővé tette a részecskék méretmegoszlását és az agglomerációs viselkedését megismerni. Néhány modifikált csoport vegyületeinek hőstabilitását, illetve az üveghálózatot jellemezni tudtuk a termikusan kezelt gél KBr-Standardmethode segítségével történő vizsgálattal (FT-IR-Spektrometer 5 PC, Firma Nicolet)

A próbaanyagok hosszváltozásának (tágulás) a hőmérséklet függvényében történő vizsgálatát egy nagyhőmérsékletű dilatométer segítségével végeztük (L75/1551, Firma Linseis). Mivel először megszáradt gélananyag volt előttünk, amely csak az első hőciklus alatt alakult át a zománcszerű anyagban, legalább két hőciklust kellett végrehajtani, hogy az anyag hőtágulási együtthatóját megkapjuk.

A rétegeket szobahőmérsékleten megszárítottuk és végül egy kemencében (CWF 11, Firma Carbolite) levegőatmoszférában szintereztük. A kemence szabályozhatósága megengedte a fokozatos felmelegítést és a maximális szinterezési hőmérsékleten való tartást. Végül a kemence jellemzőinek megfelelő lehűtés következett. Lokális fűtési módszerként szolgált az IR szinterezés. Ehhez rendelkezésünkre állt egy sugárzó modul (Infratec) 3 rövidhullámú IR sugárzóval (teljesítménye egyenként 1.200 Watt). Szabályozó egységeken keresztül a sugárzók külön-külön kapcsolhatók voltak. Teljesítményüket potencióméterrel szabályozni lehetett.

Az acél szubsztrátumra felvitt réteg vastagságának mérésére egy DELTASCOPE[®] MP2C (Fischer) állt rendelkezésünkre. Ez az eszköz mágneses indukciós eljárással működött, alkalmas volt nem mágneses réteg mérésére acélon és vason. 0-2000 µm vastagság tartományban mért.

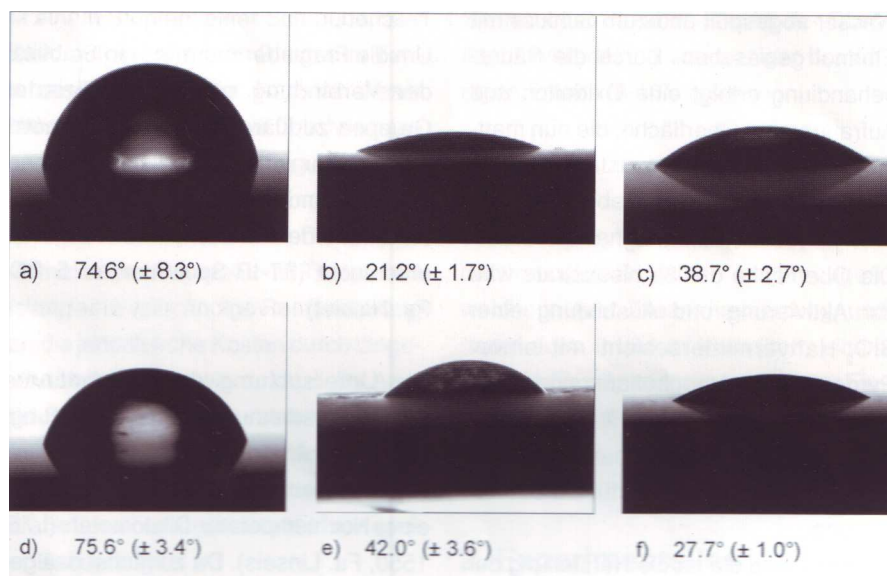
A kialakított rétegek jellemzése, hajszálrepedés keletkezésére vonatkozó hajlam tekintetében, optikai mikroszkóppal történt (Leica DMRM és DMLA, valamint WILD M37 sztereolupe).

Emellett alkalmaztunk rászter-elektronmikroszkópot (REM) (Philips XL40 EDAX detektorral), amely nagy nagyítás mellett lehetővé tette a réteg szerkezetének megismerését.

3. Eredmények és diszkusszió

3.1 Nedvesítési kísérletek

A felvitt javítóréteg jó kötéséhez elengedhetetlen az acél szubsztrátum kielégítő nedvesítése. Különböző előkezelési módszereket vizsgáltunk meg az acél vízzel szembeni nedvesítő képességének javítására. A P275NH anyagból készült acéllapocskák felületét etanollal mostuk le, illetve foszfátózással vagy higított salétromsavval kezeltük. Az St 35.8 anyag számára, amelyre a referencia zománcot vittük fel, kipróbáltuk a homokszórás és a Pyrosil® lángszórás hatását is a nedvesítő képességre. Az **1. ábrán** mutatjuk be a P275NH (a) – (c) és az St 35.8 (d) – (f) anyagokkal kapott eredményt.



1. ábra:

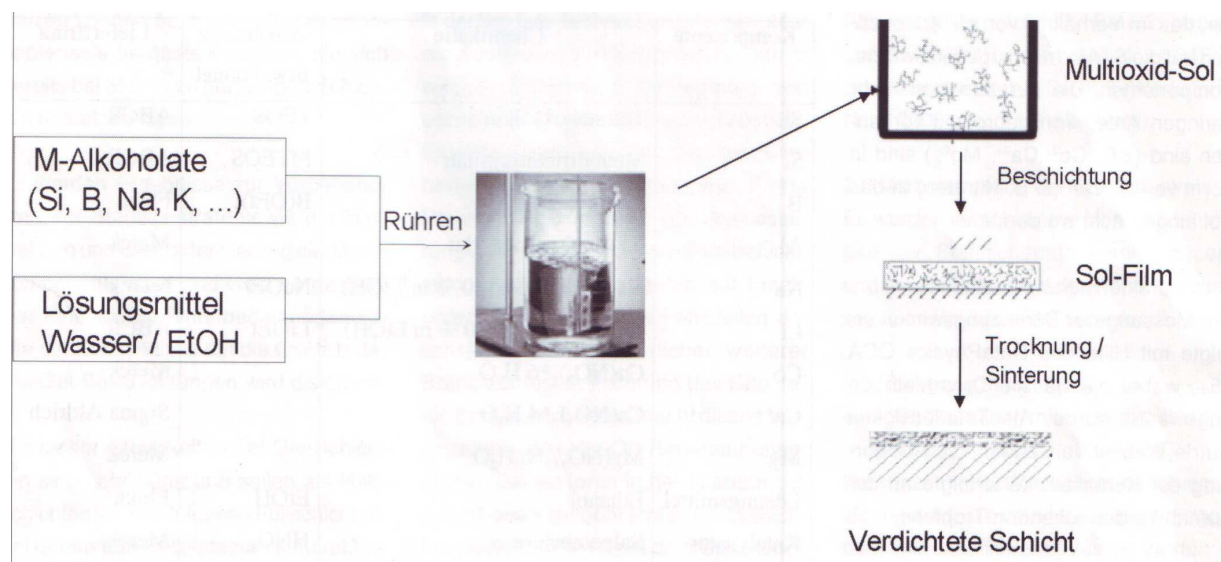
A felületelőkészítés hatása az acél víz általi nedvesítésére,
P275NH: a.) tisztítás etanollal, b.) passziválás salétromsavval, c.) foszfátózás
St 35.8: d.) tisztítás etanollal, e.) homokfúvott, f.) Pyrosil-lal kezelt

Az eredmények azt mutatják, hogy a higított salétromsavval végzett kezelés felületi passziváló réteg kialakulásához vezet, az érintkezési szög jelentős csökkenését, és ezzel a felület jelentős mértékben javított nedvesítését okozza. A foszfátózással végzett kezelésnek is pozitív hatása van, de a hatás nem olyan nagy, mint a higított

salétromsav esetében. A szubsztrátum felületének homokfúvással történő feldurvítása hasonló hatású, mint a foszfátózás, míg a Pyrosil-lal végzett kezelés még jobban javítja a nedvesítést. Ha az St 35.8 felületét a homokszórás előtt Pyrosil-lal kezeljük, a vízcsepp tökéletes elterülése lép fel.

3.2 A javítóréteg kifejlesztése.

A javítóréteg kialakítása a szól-gél eljárás szerint történik, amint azt a **2. ábra** sematikusan bemutatja. Itt a zománcösszetétel számára szükséges fém-alkoholát víz adalék alatt hidrolizál, és polikondenzáció történik. A keletkezett $M_1 - O - M_2$ háló végül termikusan tömörödik.



2.ábra:

Multioxid szól által kialakított javítóréteg előállításának sematikus ábrázolása.

Mivel a szilárd Al-etoxid etanolban rosszul oldódik és ezáltal a multi-oxid-szólt inhomogénné teszi, a zománcjavító oldatban az Al hányadát a már előre szintetizált Al-szól részecskéket bevittük a keverénoxid-szóliba. Ehhez, Yoldas /14/ előírását követve, egy vizes, savas Al-szólt állítottunk elő. Kiinduló anyagként az előírásban szereplő izopropoxid illetve szekunder butoxid helyett etoxidot alkalmaztunk. Ez a szól 2,77% szilárd anyag tartalmat mutatott. A zománcösszetételnek megfelelő Al mennyiség hozzáadásakor a szórhoz meghatározott mennyiségű vizet adagoltunk.

Mivel az Al szól a salétromsav segítségével peptizálódott, egyidejűleg kevés savat adagoltunk a szólhoz.

Néhány komponens (pl. B, Co, Mn, Zn, Fe valamint Ba, Ca stb) csak kis mennyiségben van a zománcban. Mivel ezeknek a komponenseknek az alkoholátja részben nehezen oldódik, megpróbáltuk ezek sóját adni a szól rendszerhez. Ezek nitrátjai alkalmasnak bizonyultak. A Si- és B-szólhoz adott oldószer eleinte 7:1 konstans arányú volt (etanol:alkoholát). A moláris víztartalom, amelyet s hígított Al-szóllal vittünk be, kb. 4:1 arányú volt a Si komponense vonatkoztatva.

Néhány előállított szól összetétele szerepel a **2. táblázatban**. A komponensek mennyiségét a szól homogenitására tekintettel lépésenként növeltük. A következő megfigyeléseket tettük a szólok előállításakor:

Hígított Al-szól alkalmazásával átlátszó, homogén Si/Al szól állítható elő. Ha pótlólag valamennyi savat, mint katalizátort adunk hozzá, rövid idő után a szól zavarossá válik. Hosszabb reakcióidő után a szól viszkozitása megnövekszik, ami a Si- és Al-szól megnövekedő polikondenzációjára vezethető vissza.

A $Ba(OEt)_2$ az első folyékony fokozat (10% EtOH-ban), de ennek a komponensnek az adagolása a szól zavarosodásához vezet. Ez a zavarosodás megszűnik, ha a szólt tovább nem mozgatjuk. A továbbiakban ezért a Ba komponens adagolásától eltekintettünk. Helyette kobaltot, valamint kalciumot és magnéziumot adagoltunk könnyen oldódó nitrát alakban. Így 7 komponensig homogén szólokat lehetett előállítani. (szól 19, **2. táblázat**)

A Li(OEt) gél képződéshez fontosnak tűnik. Azok a szólok, amelyek Li(OEt)-t tartalmaznak, könnyen megkocsonyásodnak (többnyire egy éjszaka alatt) Ha azonban az alkáli komponensek aránya összességében túlságosan nagy (a Li-hoz képest nagy Na tartalom), vagy a szól nagy savhányadot tartalmaz, úgy koaguláció illetve túlságosan gyors gélesedés lép fel.

Megjelölés	szól 09	szól 11	szól 17	szól 18	szól 19
Si alap	0,015 mol	0,015 mol	0,015 mol	0,015 mol	0,015 mol
EtOH/alkoholát [mol]	kb. 7: 1	kb. 7:1	kb. 7:1	kb. 7:1	kb. 7:1
H ₂ O/alkoholát	kb. 4:1 H ₂ O Al-szól	kb. 4:1 H ₂ O Al-szól	kb. 4:1 H ₂ O Al-szól	kb. 4:1 H ₂ O Al-szól	kb. 4:1 H ₂ O Al-szól
Katalizátor	HNO ₃ (Al szól)	HNO ₃ (Al-szól)+1 csepp 5%-os HNO ₃	HNO ₃ (Al-szól)	HNO ₃ (Al-szól)	HNO ₃ (Al-szól)
B(OEt) ₃ [mol]	5.6 E ³ mol	5.6 E ³ mol	5.6 E ³ mol	5.6 E ³ mol	5.6 E ³ mol
Na(OEt) [mol]	-	1.3 E ³ mol	-	-	-
Li(OEt) [mol]	3.6 E ³ mol	2.58 E ³ mol	3.36 E ³ mol	3.06 E ³ mol	3.17 E ³ mol
Ca(NO ₃) ₂ . 4 H ₂ O [mol]	-	-	-	2.67 E ⁴ mol	2.67 E ⁴ mol
Mg(NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O [mol]	-	-	-	-	3.67 E ⁴ mol
Co(NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O [mol]	-	-	2.0 E ⁴ mol	2.0 E ⁴ mol	2.0 E ⁴ mol
Al ₂ O ₃ szól [mol]	2.9 E ⁴ mol	2.9 E ⁴ mol	2.9 E ⁴ mol	2.9 E ⁴ mol	2.9 E ⁴ mol

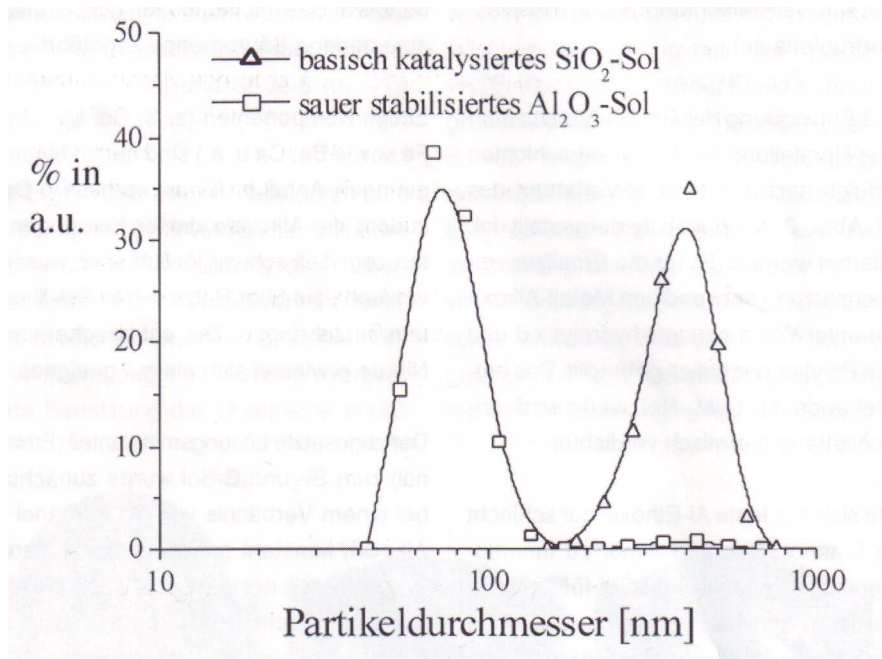
2. táblázat:
Különböző multioxid-szólók összetétele

3.3 A szól és a gél jellemzése.

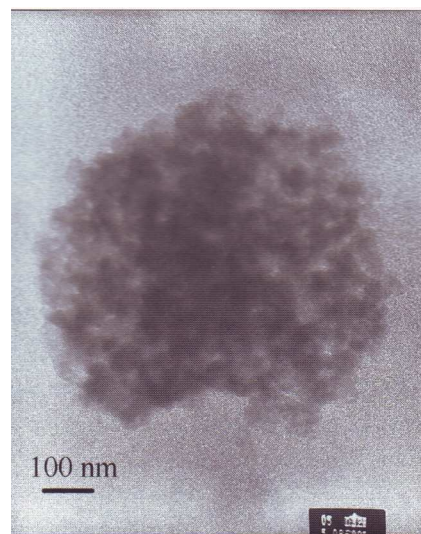
A szól és a gélt a részecskénagysága, hőstabilitása és a szintereződési viselkedése tekintetében különböző módszerekkel lehet jellemezni.

A **3. ábrán** egy SiO₂ szól részecskéinek nagyság szerinti eloszlása szerepel, ezt bázikus katalízissel állítottuk elő, és kolloid Al szólt mutat be. A Si szól optikailag látható zavarosodást tükröz, relatív nagy , kb. 400 nm, közepes részecske nagyságban. Az Al szólban bimodális eloszlást mértünk. A közepes részecskénagyság kb. 80 nm és 400 nm között volt, amelynél a megoszlás a kisebb részecskék felé hajlott.

A **4. ábra** a Al₂O₃ szól transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele azt mutatja, hogy a szólban valóban nagyon kicsi részecskék vannak, amelyek azonban nem hajlamosak agglomerizációra. Mivel a bázikus katalízis nagyon gyorsan nagy SiO₂ részecskékhez vezet, a savas katalízist részesítettük előnyben.



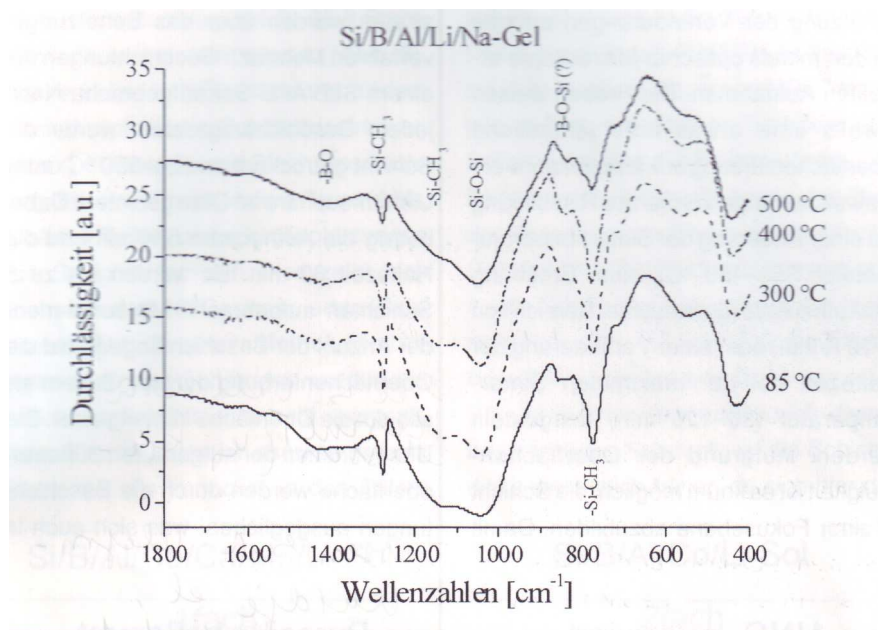
3. ábra:
Egy polimer bázikusan katalizált SiO₂ szol és egy koloidális, savasan katalizált Al₂O₃ szol részecskéinek nagyság szerinti eloszlása



4. ábra:
Al₂O₃ szolrészecskék transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele

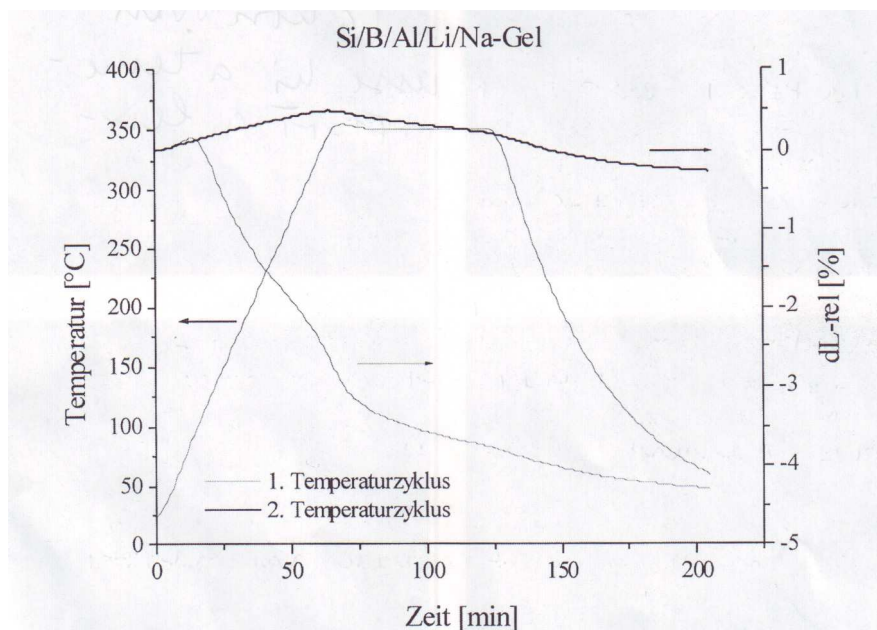
Annak a megvizsgálására, hogy mennyire csökken a szerves rész hányada a gélben növekvő szinterezési hőmérséklet hatására, a szobahőmérsékleten szárított Si/B/Al/Na/Li gélek (szól 11) próbáit a 250-500°C tartományban különböző hőmérsékleten, 1 órát szintereztük. A szinterezett gélpróbákat porítottuk, és KBr-dal pogácsává alakítottuk.

Az **5. ábra a** kapott spektrum „Finger print” tartományát mutatja. Két relatív éles sáv lép fel 776 és 1276 cm^{-1} -nél, és egy széles kettős sáv maximummal 1045 és 1130 cm^{-1} -nél. Felismerhető, hogy a sávok intenzitása, ami a szerves maradékok csökkenésére vezethető vissza, növekvő szinterkezési hőmérséklettel csökken. Az Si - O - Si sáv ingadozása ezáltal jön létre. De a sávok 500°C szinterkezés után is megvannak. Ez azt jelenti, hogy a szerves alkotók egy része ilyen kezelés után is megmarad a rétegben.



5. ábra:
IR spektruma egy Si/B/Al/Li/Na-gélnek,
amelyet különböző hőmérsékleten szinterztünk.

A **6. ábrán** szerepel az első és második hőmérsékleti ciklus hőmérséklet profilja és a relatív hosszúság-változása a Si/B/Al/Li/Na-gél dilatometriás mérése alatt. A maximális szinterkezési hőmérsékletet a kemenceszinterkezés hőmérsékletéhez hangoltuk és az 350°C volt. Az első hőciklus alatt a teljes görbén (felfűtési periódus, tartózkodási idő, lehülés) a próbahosszúság csökkenése volt megfigyelhető. Ez azt jelenti, hogy a maximális szinterkezési hőmérséklet elérése után is a próba további tömörödése történt. A második hőmérsékleti ciklus alatt, a felfűtési fázisban, a próba tágulása volt megfigyelhető. A 350°C -on történt tartózkodási idő alatt a próba további utószinterkeződése lépett fel, ami megmagyarázza a próba kismértékű térfogatcsökkenését e periódus alatt.



6. ábra:
Egy Si/B/Al/L/Na- gél hőmérséklet profilja, valamint hosszúság-változási görbéje
1. és 2. hőmérséklet ciklusnál a mérési idő függvényében.

A 2. hőciklus felfűtési fázisa alatt a hosszúság-változásból meghatározható az anyag tágulási együtthatója (AK). Mivel a hosszúság tágulása nem lineáris a hőmérséklet növekedésével, az egyenes helyett egy görbét kapunk a tágulás együtthatójaként. De a 25-350° C hőmérséklet tartományra megállapítható egy közepes AK érték. Ez a Si/B/Al/Na/Li gélnél $15,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ és a Si/B/Al/Li gélnél $16,7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Ezek az értékek sokkal magasabbak a vártnál. A gél moláris összetételéből Appen szerint számított termikus tágulási együttható, amint az a /17/-ben szerepel, $5,36 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ a Si/B/Al/Na/Li gélnél, és $4,71 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ a Si/B/Al/Li gélnél. A nagy eltérést a szől-gél anyag szerkezeti különbségével lehet magyarázni, a szokásos üvegekkel összehasonlítva. Más oldalról a mért próbák geometriája is szerepet játszhat. A gél nagy száradási zsugorodása alapján csak nagyon kis kompakt géldarab marad hátra. A próba hosszúsága és szélessége csak néhány mm. (kb. 4-7 mm). A próba hiányos párhuzamossága is mérési hibához vezethet. Pontosabb magyarázathoz további próbák mérése szükséges.

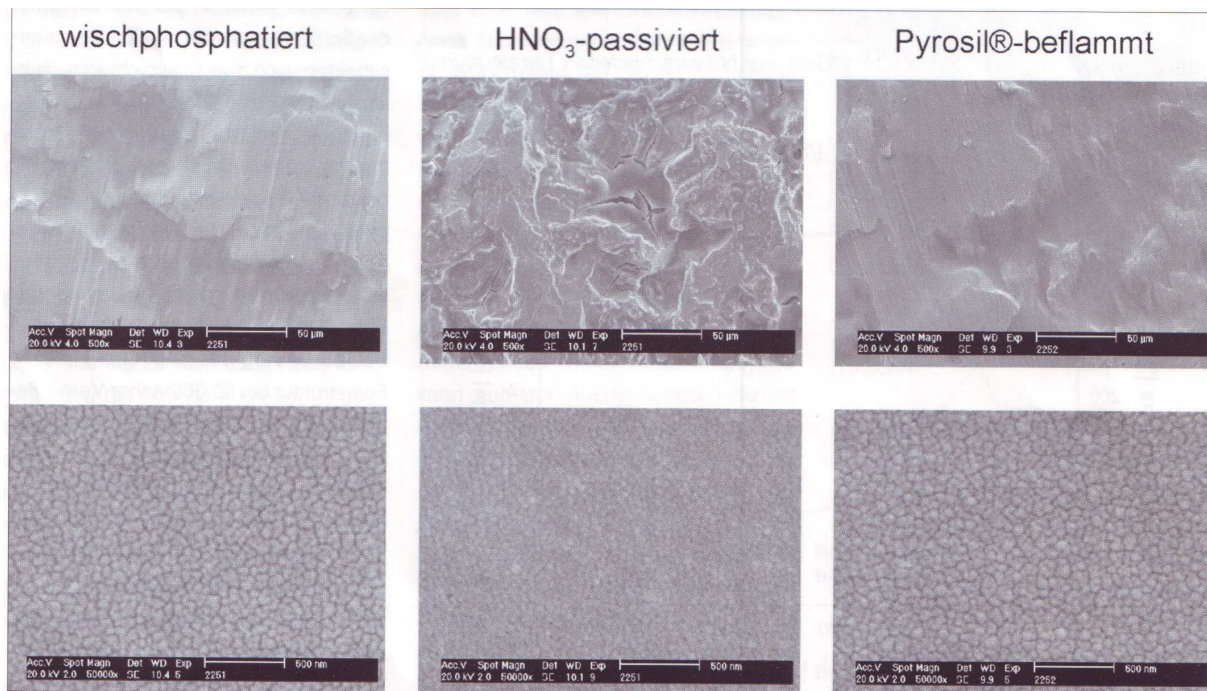
3.4 Bevonatpróbák.

A későbbi technikai körülményeket figyelembe véve, a bevonatolás eljárását olyan egyszerűen végeztük, ahogyan csak lehet. Az elektroforetikus eljárás /18/ vagy a

Spin-Coating eljárás szóba sem jöhetett, mivel ezek egy zománcozott készülék javításánál nem alkalmazhatók. Az eddigi bevonatoló próbáknál a bevonó szölből néhány cseppet tettünk a szubsztrátum felületére, és annak ferdén tartásával lefuttattuk. A képződő csepp szélének alsó részét egy papírkendővel felitattuk. Ennél az eljárásnál az alsó része a cseppnek kissé vastagabb lesz. Egyenletes réteg elérése érdekében később egy ecsettel végzett módszert választottunk, ezzel nagyobb felületet is problémamentesen lehet bevonni.

a.) A szubsztrátum előkezelésének hatása a minőségre.

A foszfátózott, HNO_3 -mal passzivált és Pyrosil[®]-al lángolt St 35.8 acélhordozóra ecsettel Si/Al/B/Ca/Mg/Co/Li szölt vittünk fel, és a réteget szárítás után, kemencében szintereztek (felfűtés: 5K/perc, T_{max} : 350°C, tartózkodási idő: 1 óra). A réteg olyan vékony, hogy a szubsztrátum szerkezete (karcolás stb.) a réteg alatt látható volt. A bevonat szubsztrátum optikailag megkülönböztethető a különböző szineződésről, ez a sárgástól (foszfátózás), a vöröses sárgán (Pyrosil[®]) keresztül a kékes szürkéig (HNO_3) tart. Raszter-elektronmikroszkóppal megvizsgáltuk a réteget repedésre és hibára. A **7. ábra** áttekintést ad 500-szoros nagyítással (fent) és a finom szerkezetet megmutatja 50.000-szeres nagyítással (lent). A foszfátózásra és a Pyrosil[®]-al kezelt szubsztrátumra felvitt réteg repedésmentes. Csupán a foszfátózott szubsztrátum rétegében elszigetelten figyelhetők meg kisebb repedések. A salétromsavval passzivált szubsztrátumra vitt réteg nagyobb hajlamot mutat repedésképződésre a szubsztrátum mélyedésében (**7. ábra középen**). Ennek oka, hogy a szölt a feldurvított hordozófelület mélyedésében a bevonatolás során összegyűlik, és ezért ezen a területen olyan rétegvastagság keletkezik, a mely már a kritikus vastagság felett van. Nagyobb hordozófelületen a réteg repedésmentes. Az 50.000-szeres nagyítással készült felvételen (**7. ábra lent**) látszik, hogy a rétegek nanorészecskékből állnak. A részecskék nagysága 25-40 nm (a HNO_3 -mal passzivált hordozón), illetve kb 50 nm (a foszfátózott és Pyrosil[®]-al lángolt hordozó).



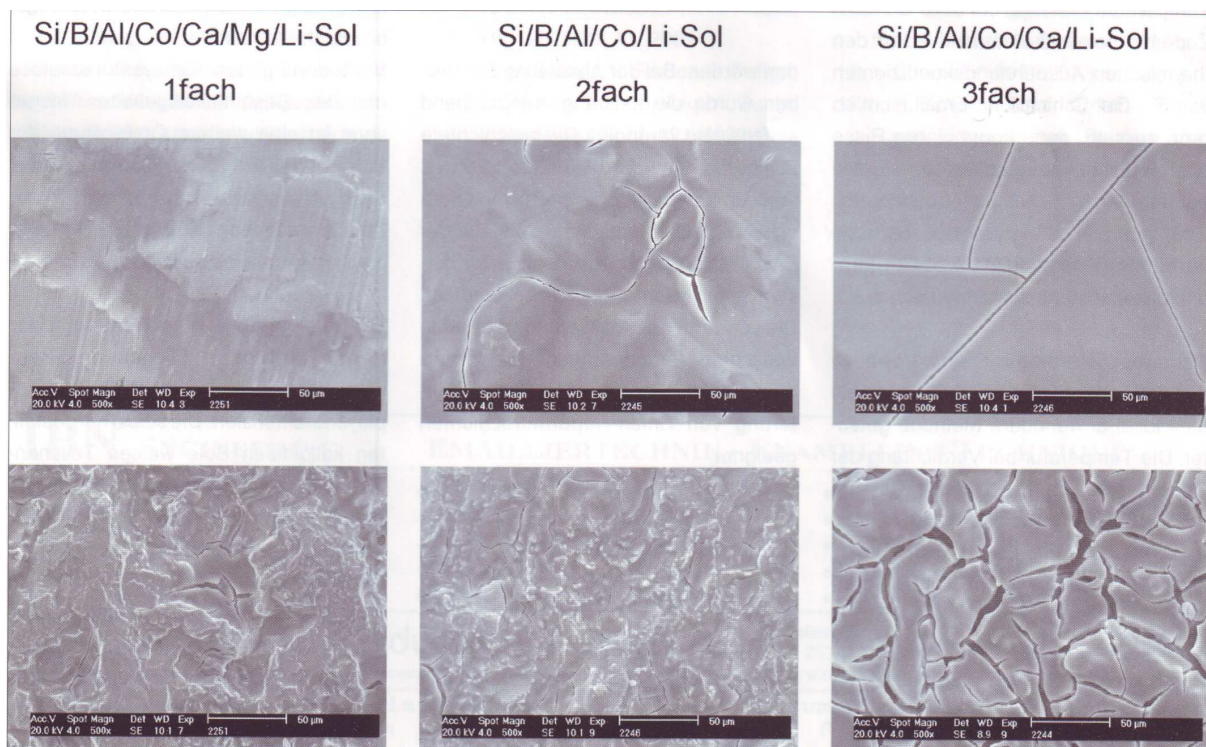
7. ábra:
Si/B/Al/Co/Ca/Mg/Li rétegek REM felvétele különböző módon kezelt St 35.8 hordozón (szinterezés 350°C-on, 1 óra), fent 500-szoros, lent 50.000-szeres nagyítás.

b.) A szinterezés körülményeinek hatása a réteg minőségére.

Megvizsgáltuk a P275NH (HNO₃-mal passzívált) acélhordozóra felvitt Si/B/Al/Li-szól bevonaton a szinterezés körülményeinek hatását (felmelegítési ráta, maximális szinterezési hőmérséklet, tartózkodási idő a maximális hőmérsékleten) a réteg minőségére. Mindenegyres körülményre három nagyságot választottunk ki. Különbölkön minden paramétert változtattunk, a másik kettő konstans maradt. A felmelegítési rátát 350°C-on és 120 perc tartózkodási idő alatt vizsgáltuk, a szinterezési hőmérsékletet 5 K/perc ráta mellett és 120 perc idő alatt, és a tartózkodási időt 5 K/perc ráta és 350°C hőmérsékleten. A változást optikai mikroszkóppal készített felvételekkel érzékeltük. A próbák mindig mutattak valamennyi felületi elszíneződést, de nem lehetett megállapítani megnövekedett repedésképződést a szinterezési hőmérséklet változásával (350-450°C), a felmelegítési ráta (a vizsgált 2-10 K/perc tartományban) növekedésével, vagy a tartózkodási idő változásával a maximális szinterezési hőmérsékleten (30-120°C). A felületi durvaság miatt alig lehet a réteget a fókusz síkjában lefényképezni. Ezáltal ezekből a vizsgálatokból az optimális szinterezés körülményeit nem lehet levezetni.

c.) Többszörös bevonat

A HNO₃-mal passzivált P265GH hordozóra többszörös rétegben vittük fel a Si/B/Al/Li-szólt. Minden bevonat után a réteget szárítottuk és 350°C-on, levegő atmoszférában, kemencében szintereztük. A felmelegítési ráta 5 K/perc és a tartózkodási idő 60 perc volt. Egészen 5 rétegig mentünk el. A bevonat rétegszámának növekedésével a felület színe sötétebb lett. Továbbá a felület mindig simábbnak tűnt. A feldurvított hordozófelület egyenetlensége a rétegek által kiegyenlítődt, ami az optikai mikroszkópban is észrevehető volt, a kép egyenletes élességében. A 5-szörös bevonat felülete azonban repedési hálózatot mutatott. Tehát további optimalizálás volt szükséges a száradási és a szinterelési körülményekben, hogy a repedésképződést megakadályozzuk. Ezt mutatta a REM vizsgálat is a sőt tartalmazó szől többszörösen felvitt rétegén, amit ecsettel vittünk fel az St 35.8 acélhordozóra (**8. ábra**).



8. ábra:

**St 35.8 hordozón multi-oxid rétegek REM felvételei
500-szoros nagyításban (Szinterelési hőmérséklet 350°C)
fent: foszfátózásra, lent: HNO₃ passziválásra**

Míg a foszfátózott szubsztrátumra felvitt 1-szeres réteg repedésmentes volt, a 2-szeres és a 3-szoros réteg mindig sok repedést mutatott (**8. ábra felső sor**) és egyes

részecskék lepattogzását. Ez mutatkozott a HNO₃-mal passzívált hordozón is. (**8. ábra, alsó sor**). A hordozó egyenetlensége a növekvő rétegszámmal kiegyenlítődött. Egyidejűleg azonban mind több repedés lépett fel, ami az 1-szeres réteg völgyeiben és a 2-szeres réteg egyenetlenségeiben keletkezett. A 3-szoros réteg teljes felületén jelentkeztek a repedések.

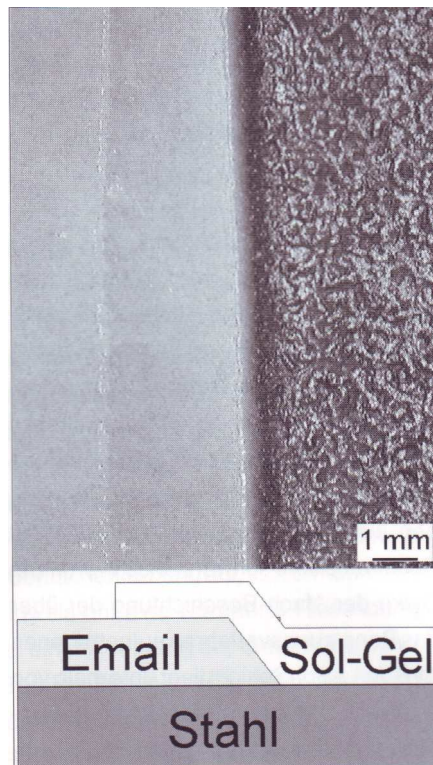
A réteg vastagságának és a hordozóhoz való kötésének rászter-elektronmikroszkóppal való pontos vizsgálata, a bevont acélhordozó keresztmetszetén, előkészítés alatt van. A HNO₃-mal passzívált P265GH hordozón a rétegvastagságnak Fischer Deltascope MP2C-vel végzett mérései, a hordozó érdessége miatt, nagyon ingadozó értékeket adnak.

A nedvesítő eljárás fölé felvitt 1-szeres Si/B/Al/Li-szól réteg vastagsága 1 µm alatt volt, a 3-szoros réteg 1,7 µm-t adott, és az 5-szörös réteg kb. 3,6 µm-nek adódott. Ennek a bevont hordozónak az alsó tartományán a vastagság lényegesen nagyobb, mivel itt hozzáadódtak a bevonás közbeni lefolyások. Az 5-szörös bevonási próba itt kb 11,5 µm vastagságot adott.

d.) A zománcozott hordozó bevonása.

A javítórétegnek nem csak az acélhordozóhoz kell jól kötődnie, hanem a még meglévő zománchoz is. A tiszta acélhordozó mellett ezért a részben zománcozott hordozót is bevontuk. Mivel a nem teljesen zománcozott acél rozsdásodása miatt csak teljesen zománcozott referenciapróbáink voltak, a próba egy részéről a zománcot eltávolítottuk. Ez homokszórással történt. A kb. 42 x 90 mm² nagyságú zománcozott lapról a zománcozott felület feléről távolítottuk el a zománcot. A homokszórás a zománc eltávolítása mellett a hordozó felületét fel is durvította.

A szólt ecset segítségével vittük fel az előkészített felületre, miáltal a zománcnak egy keskeny csíkja is bevonásra került. A próbákat szobahőmérsékleten megszáritottuk, végül kemencében szintereztek. A szinterezési program megfelelt a korábbi próbáknak. A szól-gél rétegek nagyon vékonyak és transzparenssek, ami felismerhető a zománcra felvitt keskeny csíkon is. (**9. ábra**).



9. ábra:
Fénymikroszkópos felvétele egy Si/B/Al/Li rétegnek a zománc-acél átmeneti területen, homokszórt, részben zománcozott St 35.8 próbalaapon. Szinterezés IR-rel.

Sem a réteg, sem a meglévő zománc nem mutat repedést vagy hibákat. A még meglévő zománc tehát a 350°C hőterhelésnek ellenáll. A termikus tágulási együtthatóban mutatkozó különbségek a zománc és a szól-gél között nem olyan nagy, hogy a zománra felvitt rétegen repedések vagy lepattogzások megfigyelhetők lettek volna. A REM-mel végzendő pontos analízis még hátra van.

A kemencében történő szinterezés mellett a felmelegítést IR sugárzással, mint egy lokálisan alkalmazható módszerrel, is teszteltük. A réteg tömörítése IR sugárzással is, hasonlóan, mint a kemencében történt szinterezésnél ugyanazt a 350°C-os hőmérsékletet mutatta. Ezt a hőmérsékletet kb. 7 cm-es távolságban és 80%-os (8.fokozat) sugárzási teljesítménynél értük el. A sugárzási teljesítmény fokozatos növelésével elkerülhető a próba túl gyors felmelegedése, ami feszültségeket és esetleg a rétegben vagy a zománcban repedéseket okozhat. A próba lehűtésénél a teljesítményt ennek megfelelően fokozatosan csökkentettük. A bevont felület az IR szinterezés után valamivel sötétebb lett, mint a kemencében történő szinterezésnél. A zománcon lévő csík azonban az ilyen szinterezési eljárás után is áttetsző. A

meglévő zománc semmi optikai változást nem mutat. Az IR sugárzással történő felmelegítés tehát a zománc javítórétegének szinterezéséhez megfelelő.

4. Összefoglalás és perspektíva

Először próbákat végeztünk az acél hordozó előkezelésére, hogy vízzel nedvesíthető legyen. Majd a felület passziválásával foglalkoztunk higított salétromsavval, valamint foszfát oldattal való kezeléssel, hogy csökkentsük az érintkezési szöveget a vízcsepp és a hordozó felülete között, ami előnyös a később felviendő szól illetve szuszpenzió réteg kötéséhez. Épp így előnyös a felület feldurvítása homokszórással, vagy egy vékony SiO₂ réteg felvitele Pyrosil® eljárással.

A javító réteg kifejlesztésénél leírtuk a szól-gél utat. A megfelelő fémalkáli-oxidokból kiindulva megpróbáltunk egy multioxid szólt előállítani, amelynek összetétele közel esik a készülék zománcéhoz. Folyékony fénoxidok, sók és magával az előállított kolloidális Al szól alkalmazásával 7 komponenses homogén szólt tudtunk előállítani. Mint ahogyan bemutattuk a gélesedési tulajdonság nagyon érzékenyen reagált a katalizátor adalék és az összalkáli tartalom változására. Összességében a szól rendszer további optimalizálása szükséges, hogy a homogenitást garantálhassuk a komponensek számának a műszaki zománchoz való további illeszkedésével.

A szólokat és géleket különböző módszerekkel (részecskenagyság mérése, dilatometria, IR spektroszkóp) jellemeztük. Az előállított kolloidális szól részecskéinek nagysága bizonyítottan a nanometria tartományába esik, ami a réteg számára szükséges alacsony hőmérsékletű szinterezéshez szükséges. A gél a nagy hányadú oldószer miatt nagy száradási zsugorodást mutat. Szinterezés közben további csekély zsugorodást mutat a gélnek üvegszerű anyaggá történő átalakulása miatt, aminek tágulási tulajdonságait további dilatometriás méréssel meg lehet határozni. Mint ahogyan az IR spektroszkópiai vizsgálatok mutatták, a 400°C feletti szinterezés után is marad még az anyagban egy szerves rész. Annak megismerésére, hogy ez a réteg tulajdonságait befolyásolja-e, további vizsgálatok szükségesek.

Az acél hordozó bevonására 4-7 komponensű szólokat (Si/B/Al/Li – Si/B/Al/Co/Ca/Mg/Li) alkalmaztunk. Az egyes rétegek nagyon vékonyak voltak (<1µm). A szinterezés körülményei a vizsgált tartományban kevésbé voltak hatással a réteg minőségére. A különbségek inkább a rétegvastagság variációira, mint a szinterezési paraméterekre vezethetők vissza. Többszörös bevonással a

rétegvastagság néhány μm -re növelhető, de az 5-szörös rétegvastagság is távol van a műszaki zománcétól.

Tekintettel a technológiai körülményekre a bevonáshoz ecsetet alkalmaztunk, és a réteg kemence-szinterezése mellett az IR sugárzást is kipróbáltuk. Mindkét eljárás alkalmasnak bizonyult a kifejlesztett szól-gél réteg számára, és helyi zománcjavításra problémamentesen alkalmazható.

Az egyes bevonatok vastagságának növelésére a bevonat szilárdanyag tartalmát növelni kell. Ez történhet nanorészecskék adagolásával (SiO_2 , Al_2O_3 vagy ZrO_2 is).

5. Köszönetnyilvánítás

A projektet a Gazdasági és Munkaügyi Minisztérium az ipari kutatói egyesülés munkacsoportján keresztül, 13559N számon, támogatta.

6. Irodalom

- /1/ T. Hara, S Uegaki, K. Wada: DE 69018715 T2, 1995
- /2/ T. Hara, S. Uegaki, A. Hogetsu: DE 69107580 T2 1995
- /3/ K. Klamroth, R. Lorenz, K. Weissmann: DE 3437620 A1 1986
- /4/ H.Böttcher, I. Brasack, K-H. Kallies: DE 19929616 A1 2001
- /5/ O. de Sanctis, L Gomez, N. Peligri, C. Parode, A Marajofsky, A. Durán: J.Non-Cryst. Solids 121 (1990) 338-343
- /6/ O. de Sanctis, L. Gómez, N. Pelligri, A. Durán: Surface and Coatings Technology 70 (1995) 251-255
- /7/ M. Guglielmi, D. Festa, P.C. Innocenzi, P. Colombo, M. Gobbin: J. Non-Cryst. Solids 147/148 (1992) 474-477
- /8/ H. Hessenkemper, S. Hönig: Mitteilungen DEV 52 (2004) 48-52
- /9/ M. Kryzak, G.H. Frischat, P. Hellmold: Mitteilungen DEV 52 (2004) 25-32
- /10/ M.Kryzak, G.H. Frischat, P. Hellmold: Mitteilungen DEV 52 (2004) 58-66
- /11/ H.Q. Nguyen, W. Fürbeth, M. Schütze: Materials and Corrosion 53 (2002) 772-782
- /12/ W. Fürbeth, H.Q. Nguyen, M. Schütze: Proceedings Oberflächentage 2003 DGO 2003, 71-76
- /13/ H.Q. Nguyen: Abschlussbericht zum AiF-Vorhaben 5 ZN (ZUTECH) 2002
- /14/ B.E. Yoldas: Ceramic Bulletin 54 (1975) 289-290

/15/ H. Günzler, H.M. Heise: IR-Spektroskopie – Eine Einführung, VCH Verlag, Weinheim 1996, S.234, 279 ff

/16/ S. Diré, E. Pagani, F. Babonneau, R. Ceccato, G. Carturan: J. Mater. Chem. 7 (1997) 67-73

/17/ H. Scholze: Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften, Springer Verlag, Heidelberg, New York u.a.1988,S.175 ff

/18/ M. Guglielmi, a Licciulli, S. Mazzarelli: Cer. Acta 6 (1994) 19-25