

Tűzzománcok felületi feszültsége és olvadási tulajdonságai

Charles Baldwin, Sid Feldman; Ferro Corporation

Porcelain Enamel Institute Technical Forum előadása, 69,1-10 (2007)

(Fordította: Barta Emil)

Bevezető

Az üvegek magas hőmérsékletű viszkozitásának ismerete a fontos a tűzzománc beégetésénél lezajló folyamatok megértése végett.

Tűzzománcok

A tűzzománc egy fémre olvasztott üvegbevonat. Bár hasonlóság van a zománcok felszórása és a festékek felszórása között, az alapvető különbség a tűzzománc üveges jellege miatt van.

Az tűzzománc fritt jellemzően egy alkáli-boroszilikát üveg, melyben az alkáli ionok lítium, nátrium vagy kálium. A föld-alkáli ionok, mint pl. kalcium, stroncium vagy bárium szintén jelen vannak az üvegben, mint folyósítók. A kötést a kobalt, nikkell, vas és réz jelenléte biztosítja.

Olasztás alatt, az olvadt üveget hirtelen lehűtve csapolják, ami annak amorf molekulaszervezetét eredményezi.

Az üvegnek nincs határozott olvadáspontja, melynél hirtelen szilárd-folyékony átalakulás megy végbe, helyette transzformációs hőmérséklete (T_g) van, melynél a szilárd üveg nagy viszkozitású túlhűtött folyadékká alakul. Amint a hőmérséklet T_g fölé emelkedik, a viszkozitás csökken.

Az üveg viszkozitása

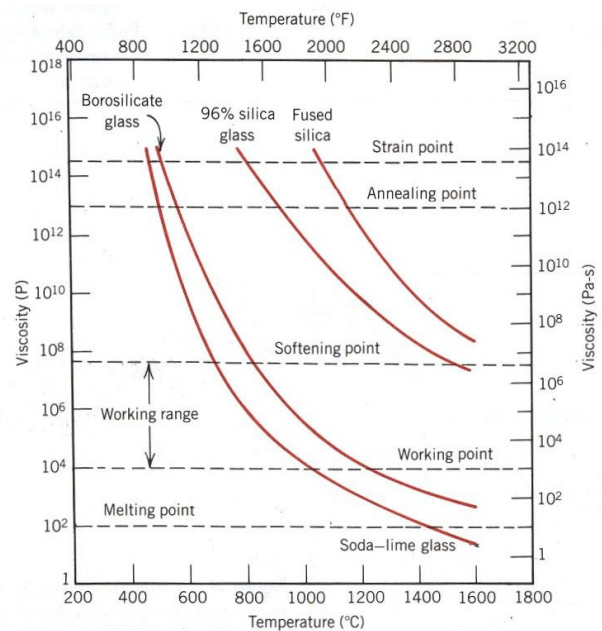
A viszkozitás a folyadék deformációval szembeni ellenállása. Az üveg esetében, a viszkozitás a hőmérséklet függvényében változik, a Vogler-Fulcher-Tamman (VFT) egyenlet szerint:

$$(1) \quad \log(\eta) = A + B/(T - T_0)$$

Ez az egyenlet megegyezik a polimerek viszkozitását leíró Williams-Landel-Ferry (WLF) egyenlettel, de a zománciparban egyiket sem alkalmazzák.

A zománciparban az **1. ábra** szerinti diagram alkalmazása terjedt el.

Az ábrán látható, hogy a boroszilikát-üveg és a nátron-mész-szilikát-üveg ugyanazon viszkozitási pontjaihoz alacsonyabb hőmérsékleti értékek tartoznak, mint a tiszta szilikát-üveg esetében. Az üvegzománcok görbéje valahol a boroszilikát-üveg görbéje alatt, attól ballra található.



1. ábra:
Az üveg viszkozitása
a hőmérséklet függvényében

A zománcok beégetése

Nagyon lényeges az alapzománccal bevont darab égetése során végbemenő folyamatok ismerete. Először a száraz zománcréteg és az acél kitágul a saját hőtágulási tényezőiknek (α) megfelelően.

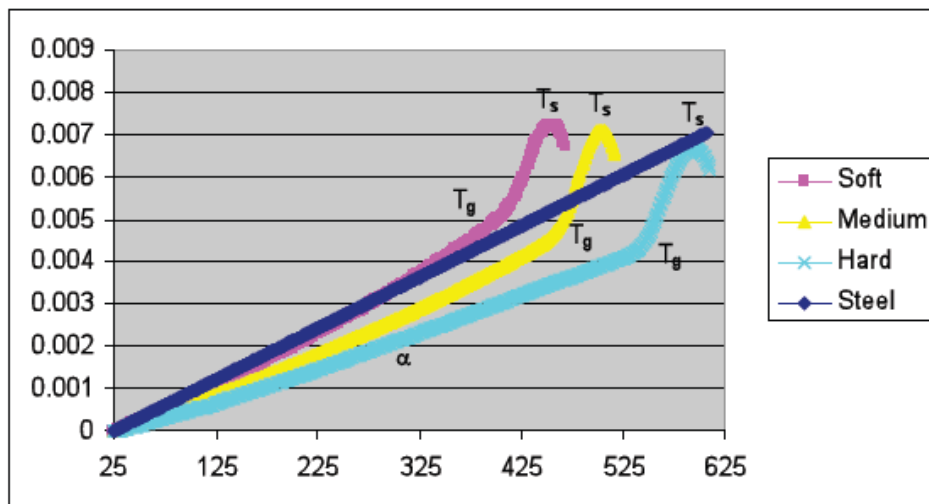
Orton 1000R típusú dilatométerrel mértük háromféle alapzománc α , T_g , és dilatometres lágyuláspont (T_s) értékét.

A minták készítéséhez 8 g porított frittet szénecsónakba helyeztünk, majd a csónakot 621 °C-on, 12 percig égettük. Majd a csónakot 538 °C-os kemencébe helyeztük, és a kemencét kikapcsolva egy éjszakán át, hagytuk lehűlni. Majd a rudakat 50.8 ± 5 mm méretűre csiszoltuk.

A mintákat kvarccsőbe helyeztük, és kerámia stemplivel rögzítettük. A hőmérséklet fokozatos emelésével mértük a rudak tágulását, lineáris feszültség átalakító közbeiktatásával. Amikor a viszkozitás elég alacsony volt ahhoz, hogy a rúd összenyomódjon a stempli hatására, a készülék kikapcsolt, jelezve ezzel a T_s hőmérsékletet.

A kapott hőtágulási görbék a **2. ábrán** láthatók.

Az elméleti úton megrajzolt egyenes az $\alpha = 12.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ hőtágulási tényezőjű zománcozható acél görbéje szolgálja a referencia görbét. Az α értéke számolással lett megállapítva, a 350 °C alatti görbe lineáris részének meredekségéből.



2. ábra
A három alapzománc fritt mért hőtágulási görbéje

Mivel számos félreérthető vizsgálat létezik az üvegek viszkozitásának hőmérséklettől való függésének mérésére, a zománciparban az olvadék lefolyatási próbát alkalmazzák a relatív üvegviszkozitás fix hőmérsékleten való mérésére. Két gramm -10/+30 mikronra őrölt fritt port tablettává préselünk. A tablettát egy alapzománccal bevont lemezre helyezzük egy vonal mentén. A lemezt vízszintesen kemencébe helyezzük, és 816 °C-on 1,5 percig bent tartjuk majd a lemezt lebillentjük. A lefolyási érték, f ,

$$f = x_{\text{minta}} - x_{\text{ref}}$$

ahol x_{minta} a mintazománc lefolyásának távolságában húzott párhuzamos felső élhez viszonyított távolsága, míg x_{ref} a referencia minta hasonlóan meghatározott értéke. A lefolyási érték negatív, ha a vizsgálandó minta rövidebb távolságra fut le, mint a referencia minta.

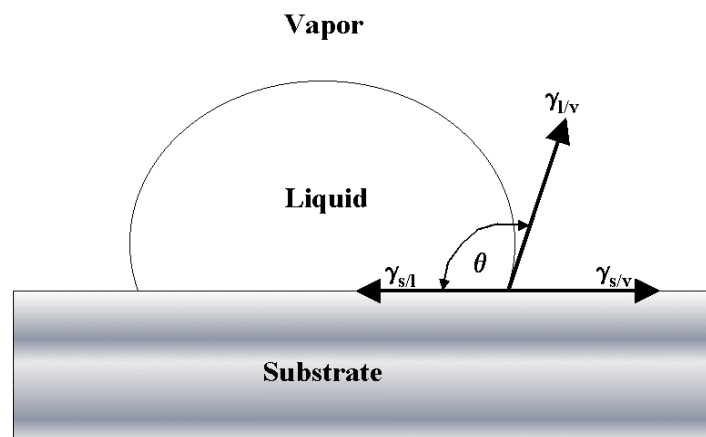
Az eredmények az **1. táblázatban** láthatók, az α , T_g , és T_s értékekkel együtt.

	α ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	Lefolyási érték (816°C)
Puha	13.1	407	457	+170
Közepes	10.0	456	504	-6
Kemény	8.1	536	594	-25

1.táblázat
Hőtágulási és viszkozitás eredmények

A zománc nedvesítése oxidálódott acélon

Az égetés közben a fém hőmérsékletének emelkedésével olyan reakciók indulnak el, melyek a zománc és az acél közti kötést létrehozzák. A kötés létrejöttének feltétele, hogy az olvadt zománc jól terüljön az acélon. Az olvadt zománcsepp (l) - hordozófelület (s) – gőztér (V) fázishatáron fellépő erőket a **3. ábra** szemlélteti.



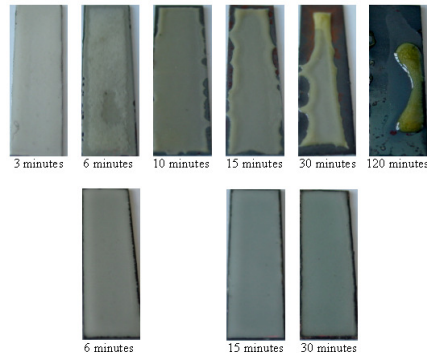
3. ábra
Folyadékcsepp szilárd felületen

Az erőegyensúlyt a Young-egyenlet írja le:

$$\gamma_{s/v} = \gamma_{s/l} + \gamma_{l/v} \cos \theta$$

ahol γ a megfelelő egységnyi felületre eső energia, θ a nedvesítési szög az olvadék és a hordozófelület között. Ha $\gamma_{s/v} > \gamma_{s/l}$, a felület nedvesítve lesz csökkentve nagyobb energiájú s/v határfelület kiterjedését; és ez a kedvező helyzet. Ha $\gamma_{s/v} < \gamma_{s/l}$, az olvadék gömböt képez, csökkentve a nagyobb energiájú s/l határfelület nagyságát.

A jellemző zománcbeégetési hőmérsékletnél, $760-840^{\circ}\text{C}$, az acél reakcióképessége befolyásolja a nedvesítést, és a magas hőmérsékletű reaktív nedvesítés kevésbé magától értetődő marad. Valójában a zománcolvadék nem érintkezik a fémmel, annál inkább érintkezik a vas-oxiddal, ami az égetés alatt keletkezik. K. Sarrazy igazolta ezt, amikor a zománcot ($\alpha = 11.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $T_g = 475^{\circ}\text{C}$, és $T_s = 545^{\circ}\text{C}$) argon és levegő atmoszférában égette rá a fémre kötést vizsgáló tanulmányában. Az égetési táblák a **4. ábrán** láthatók. Mivel argon atmoszférában vas oxid nem keletkezett, $\gamma_{s/v} < \gamma_{s/l}$, a zománc nem nedvesítette az acélt, és nem jött létre kötés.



4. ábra
Transzparens zománc égetése 800°C-on
argon (fent) és levegő (lent) atmoszférában

A puha, közepes és kemény fritt felületi feszültségét az oxid komponens súlyozott átlagával számolva becsültük meg, és a **2. táblázatban** található.

Fritt	Felületi feszültség (din/cm)
Puha	2,74
Közepes	2,46
Kemény	2,32

2. táblázat
Becsült felületi feszültség

Megállapítható, hogy a puha fritt valójában a legkisebb mértékben nedvesíti a felületet, és ez volt megfigyelhető a folyási próbánál is. A puha fritt lefolyása hasonló volt, mint a közepes fritté, de nagyobb nedvesítési szöggel, mint a közepes fritté.

Az **5. ábra** azt mutatja, hogy a viszkozitás sokkal fontosabb tényező, mint a felületi feszültség. A lefolyási gömböket acéllapon és nagy sűrűségű alumínium-oxid cserépen olvasztottuk meg, 816 °C-on. A cserepet, mint nem reaktív hordozót használtuk. A puha fritt sokkal jobban nedvesítette az acélt és a cserepet, mint a másik két fritt. Így az üvegviszkozitás az égetési hőmérsékleten fontosabb tényező, mint a felületi feszültség. Meg kell jegyezni, hogy az acéllemezen, a kemény fritt megrepedezett, feltételezhetően a húzó feszültségektől, melyek hűlés közben keletkeztek.



Figure 5.
Cseppfolyási próbák acél (balra) és alumínium-oxid (jobbra) lemezen

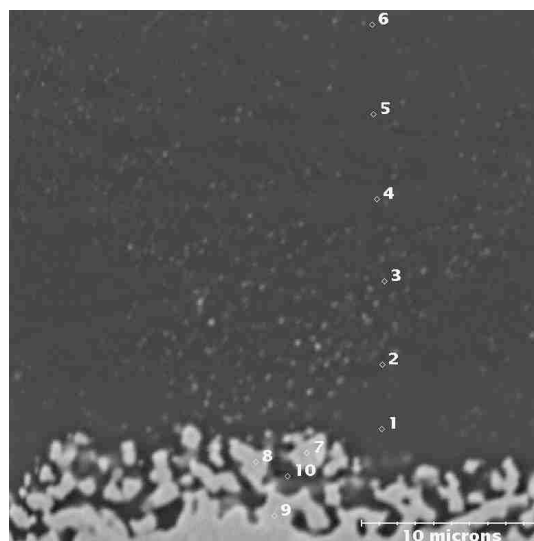
Zománc – acél reakciók

A bisquet réteg (égetés előtti száraz zománcréteg) megengedi az O₂ áramlását a környező levegőből a zománc-fém határfelületre, vas-oxid (FeO) reje keletkezését téve lehetővé az acél felületén, kb. 316 °C hőmérsékleten. Dietzel és King szerint, kobalt vagy nikkel válik ki az alapzománcból érintkezvén a vas-tartalmú hordozóval, lokális elemeket létrehozva, ahol a vas az anód. Áram folyik a vas felől az olvadt zománcra keresztül a kobalt felé és vissza a vas felé. Ez a lokál elem nem merül ki az égetés alatt, mivel anódos vasból bőséges utánpótlás van (az acélban), és az atmoszférikus oxigén diffúziója depolarizáló szerepet tölt be a katódos oldalon (kobalt és nikkel). A végeredmény az, hogy a vas folyamatosan oldatba megy, a felület fel-durvul, és az üveg bele folyik a redőkbe.

A szükséges galvanikus reakciók az alábbiak:

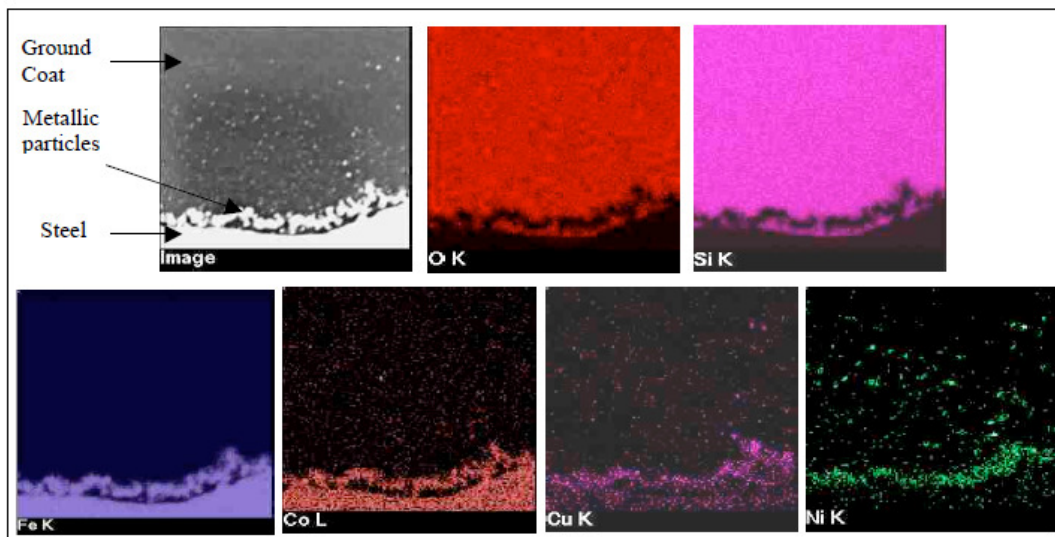
- 1) $\text{FeO} + \text{CoO} \rightarrow \text{FeO (wustite)} + \text{CoO}$
- 2) $2\text{CoO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Co}^{2+} + 2\text{O}^{2-}$
- 3) $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CoO}$
- 4) $\text{FeO} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

Optikai mikroszkóppal nézve a vasban gazdag réteg barna zavaros réteggént látható a zománc-acél határfelületen. A zománc felületet elérő reakciók, mint vöröspontosodás, megjelennek a puha fritt esetében az 5. ábrán. A Sarrazy-féle tanulmány reakciós zónában készült keresztcsiszolatainak elektronmikroszkópiás felvételeit láthatjuk a **6. ábrán**.



6. ábra
A zománc-acél határfelület SEM felvétele

A SEM felvételeknél, az elektronnaláb kölcsönhatásaként kibocsátott röntgensugár azonosítja a jelenlevő elemet energia diszperzív spektroszkópia (EDS) felhasználásával. A **6. ábra** EDS felvételeit a **7. ábrán** láthatjuk. Ezek megerősítik a fémes Fe, Co, Cu és Ni keletkezését a zománc-acél határrétegben.



7. ábra
Az alapzománc-acél határfelület SEM EDS térképe

A zománcok mikroszerkezete buborékszerkezetet tartalmaz. A nedvesen felszórt zománcok, a buborékokat létrehozó gázok a frittszemcsék vizes szuszpenzióban tartását biztosító agyag szerves alkotóinak bomlásából keletkeznek. Másfelől a buborékok a fémből 649 °C-on felszabaduló hidrogéntől, vízgőztől, szén-monoxidtól, széndioxidtól és nitrogéntől is származnak. Túl sok buborék keletkezik, ha a kemence atmoszféra túl sok nedvességet tartalmaz. Az acélban tárolt nagy mennyiségű hidrogén halpikkelyesedést okoz.

Andrews megfigyelte a zománc mikroszerkezetének kialakulását égetés közben. Először a száraz zománcréteg megrepedezik, valószínűleg az acél tágulása következtében. A hőmérséklet emelésével a felület felhullámosodik, míg el nem érjük a T_g hőmérsékletet. Majd a zománc csökkenő viszkozitású olvadékká alakul. Majd a zománc kisimul, és bugyborékol, mely kezdetben lehet heves. Végül a nagy buborékok eltűnnek, és az apró méretű buborékok egyenletesen eloszlanak a felületben.

Hőtágulás

A tűzzománc rétegben nyomó feszültség alakul ki a hűlés alatt, a hordozófém és a zománc különböző hőtágulásának eredményeként. A feszültség nagysága az alábbiak szerint adható meg:

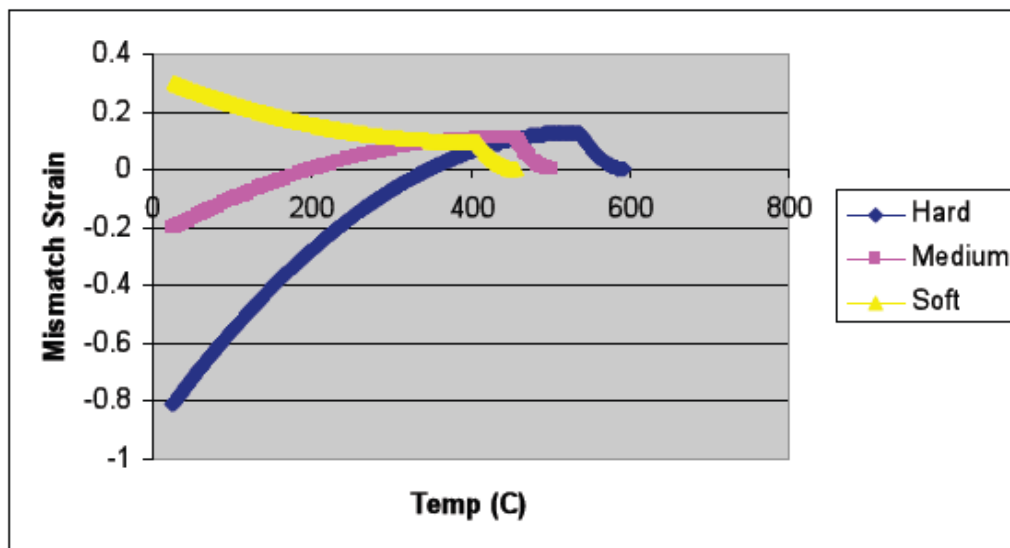
$$\Delta\varepsilon_0 = \int_T^{T_0} (\alpha_2 - \alpha_1) dT$$

ahol α_1 és α_2 a zománc és az acél hőtágulási tényezője, dT a hőmérséklet különbség a hűlés során.

Mint a 2. ábrán látható, T_g felett a zománc húzófeszültség alatt van, mert tágulása nagyobb, mint az acélé. T_g alatt a fritt tágulása a lineáris szakaszra csökken, a húzófeszültség csökken a nyomófeszültség növekedése által.

A **8. ábra** mutatja a feszültségek alakulását T_g alatt és T_g felett. A kemény alapzománc fritt fog rendelkezni a legnagyobb maradandó feszültséggel, míg a kötésért felelős puha fritt magában hordozhatja a réteg leválását a fémről pattogzás útján. A

tényleges eredmény függ a kötés erősségétől, melyet a nedvesítés mértéke és az üvegben levő kobalt és nikkel mennyisége határoz meg.

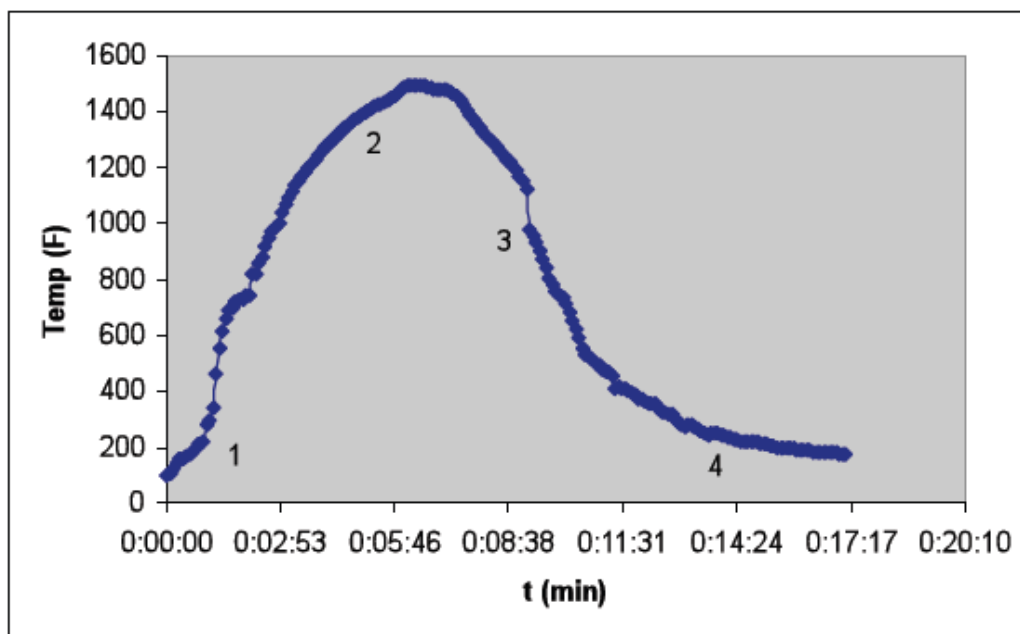


8.ábra
A három üveg feszültségi görbéi

Összegzés

Az irodalomból és laboratóriumi munkák során felvázolt adatok bemutatják az alapzománc acélemezre történő ráégetése során végbemenő jelenségeket.

A **9. ábra** egy jellemző ipari kemencében végzett égetési profilt mutat az acél hőmérséklete - idő függvényében.



9. ábra
Zománcégetési görbe

Égetés előtt a zománc egy kompakt, frittekből és adalékokból álló, száraz réteget alkot. Az 1. pont környékén (9. ábra) ha agyag is van jelen, az elkezd dehidratálódni, a szerves alkotók pedig bomlani kezdenek. Ez hozzájárul a buborékszerkezet kiala-

kulásához. Az acél oxidálódik, és a T_g –n túl a zománc csökkenő viszkozitású túlhűtött folyadékká (olvadékká) változik. A 2. pontban, galvanikus reakciók kezdődnek el, melynek során a zománc alkotói redukálják a vas-oxidot kötést képezve. Bár a zománc felületi feszültsége fontos tényező, az égetési hőmérsékleten kialakult viszkozitása sokkal meghatározóbb abból a szempontból, hogy a zománc nedvesíti-e az acélt. A csúcshőmérséklet elérése után, a darabok a kemence forró zónájában maradnak. A zománcréteg hűlése elkezdődik, egyre viszkózusabbá válik, és gyorsabban zsugorodik mint az acél. A 3. pontban, a zománcréteg megszilárdul, és húzófeszültség megszűnik. Ha a zománc hőtágulási együtthatója kisebb, mint az acélé, maradandó nyomófeszültség alakul ki a rétegben. Maximális nagyságukat a 4. pontban érik el. Laborkísérleteket végeztünk annak érdekében, hogy megjósoljuk és megértjük a zománc viselkedését üzem közben.

A folyáspróba megadja az üveg relatív viszkozitását és adott hőmérsékleten. A dilatόμεteres mérésekkel meghatározható az α , a T_g , és T_s értéke. Ezek meghatározzák azt, hogy a zománc lepattogzik-e, milyen jó a kötése, mikor fog meglágyulni az égetés alatt, és hogy mikor ég be a zománc.

Végül, a munkánkat folytatjuk annak érdekében, hogy jobban megértsük a nagyhőmérsékletű zománc-acél határfelületen lezajló, kötést létrehozó folyamatokat.

References

- 1 A. Fluegel, "Glass Viscosity Calculation Based on a Global Statistical Modelling Approach," *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A*, February 2007, **48** (1), 13-30.
- 2 W.D. Callister, *Materials Science and Engineering An Introduction*, Wiley, 1990, p. 434.
- 3 R. Ota et al., "High and Medium Range Viscometers and the Their Test with Some Alkali Silicate Glasses," *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition*, **99**, 2 (Feb), pp. 164-168.
- 4 C. Baldwin, "Microstructural Engineering of Alumina- and Zirconia-Based Laminates Using Rapid Prototyping," M.S. Thesis. Case Western Reserve University, 1999, p. 7.
- 5 S. Lopez-Esteban et al., "Spreading of Viscous Liquids at High Temperature: Silicate Glasses on Molybdenum," *Langmuir*, 2005, **21**, 2438-2446.
- 6 K. Sarrazy, "Understanding of Porcelain Enamel Adherence on Steel Improvement of Enameling Process Applying an Interfacial Layer," pH D Dissertation. University of Limoges, 2003, p. 85.
- 7 A. Dietzel, "Theory of Adherence of Enamel on Iron," *Ceramic Age*, 1953, pp. 17-39.
- 8 B. W. King et al, "Nature of Adherence of Porcelain Enamels to Metal," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 1959, 504 – 525.
- 9 K. Sarrazy, Op. Cit., p. 60.
- 10 K. Sarrazy, Op. Cit., p. 62.
- 11 A.I. Andrews, *Porcelain Enamels*, Second Edition, The Garrard Press: Champaign, IL, 1961, pp. 420-421.