

TARTÓS HŐHATÁS OKOZTA VÁLTOZÁSOK ALAP- ILLETVE DIREKT ZOMÁNCOZOTT FELÜLETEKEN

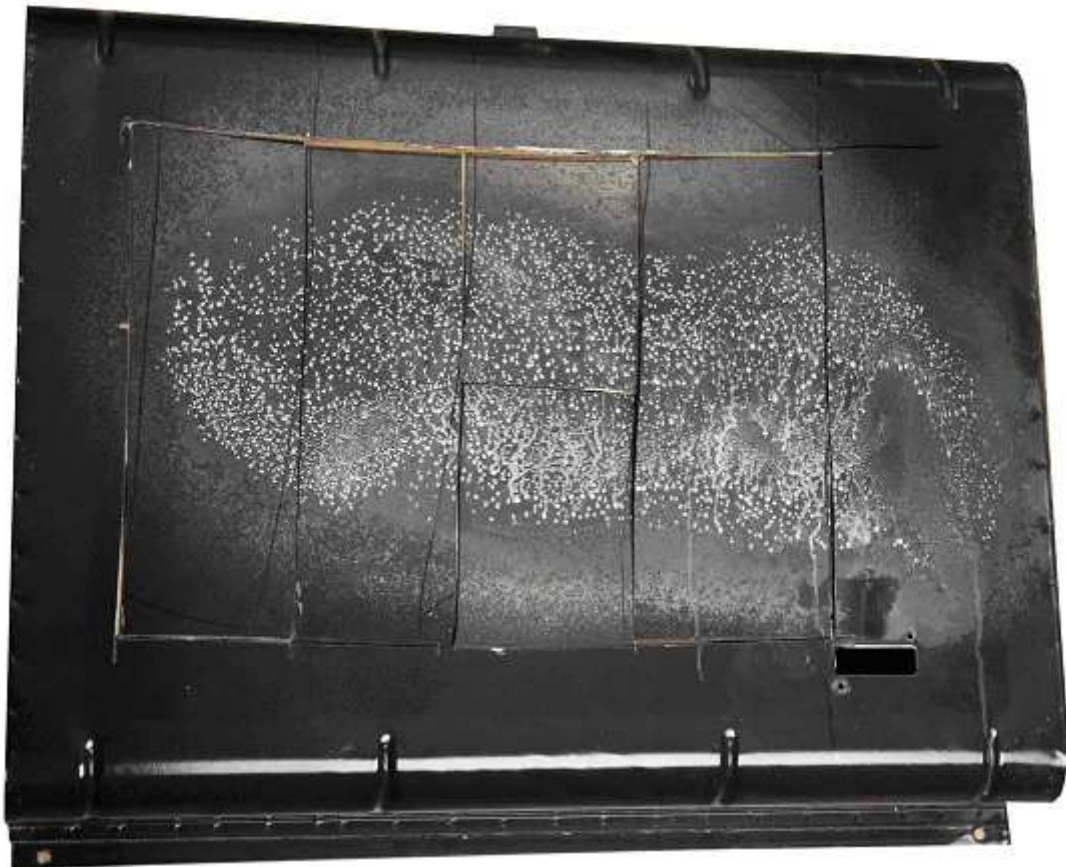
Dr. Bodnár Mária; Dr. Tóth István, ZOMÁNC Zrt.

Magyar Zománcipari Egyesület 18. Zománckonferenciája, 2007, Hőgyész

A kísérlet előzményei:

Az egyik konvektor gyártó cég alapzománcozott konvektor hőcserélőin, használat során különös elváltozást tapasztaltak.

Egy kb. 500x600 mm-es hőcserélő elülső lapja közepén egy kb. 400 mm széles foltban az alapzománc réteg elmattult, kitüremkedések keletkeztek, amelyen fehér por alakú anyag jelent meg.



1 kép:

Alapzománcozott gázkonvektor hőcserélője használat után

Ez az elváltozás szokatlannak tűnt, ezért meg akartuk figyelni, hogy laboratóriumi körülmények között, tartós hőhatásra, milyen változásokat tapasztaltunk egy alapzománcozott felületen. Érdekelt továbbá bennünket, hogy hasonló viszonyok között, hogyan viselkedik egy nem saválló, illetve egy saválló direktzománc bevonat.

A kísérletsorozat fázisai:

- Zománczott felületek tartós hőhatásra bekövetkező változása
- A zománczott felületek kémiai összetételének vizsgálata
- Tartós hőhatásra keletkezett elváltozások elemzése

A kísérleti tapasztalatok:

A kísérlet sorozathoz zománc típusként 16 db **különböző rétegvastagságú** mintalapot készítettünk.

4-4 db mintalapot átlagosan 80 µm rétegvastagságban

4-4 db mintalapot átlagosan 100 µm rétegvastagságban

4-4 db mintalapot átlagosan 120 µm rétegvastagságban

4-4 db mintalapot átlagosan 150 µm rétegvastagságban

Ezeket 840 °C-on, 3 percig égettük be.

| Zománc típus | Rétegvastagság /µm/ | | | |
|--------------------------------|---------------------|---------|---------|---------|
| Alapzománc | 4 db | 4 db | 4 db | 4 db |
| | 73-83 | 100-105 | 113-116 | 150-155 |
| Nem saválló direktzománc /LDF/ | 4 db | 4 db | 4 db | 4 db |
| | 75-80 | 95-105 | 115-120 | 140-160 |
| Saválló direktzománc | 4 db | 4 db | 4 db | 4 db |
| | 75-80 | 95-105 | 120-125 | 150-170 |

1. Táblázat:
Zománczott mintalapok rétegvastagságai

Beégetés után a mintalapokat 600 °C-os kemencébe helyeztük és különböző időtartamig hőntartottuk.

Rétegvastagságonként a 4-4 mintalapra azért volt szükség, mert hőntartási időtartamnak minden rétegvastagságban 4 különböző időintervallumot, konkrétan 10, 30, 50 és 100 órát határoztunk meg. Hőntartási hőmérsékletnek 600 °C-ot választottunk. Elméleti megfontolások alapján úgy ítéltük meg, hogy kb. ez, az a legmagasabb hőmérséklet, amelyre a hőcserélő direkt gázlánggal érintkező része felmelegedhet.

Az alapzománcozott mintalapok felületén a különböző hőntartási időtartamok után bekövetkező változásokat a **2. képen** figyelhetjük meg.



2 kép:
Az alapzománccal bevont mintalapok felülete különböző hőntartási időtartamok után.

Az első sorban vannak az átlagosan 80 μm , a másodikban a 100 μm , a harmadikban a 120 μm , a negyedikben az átlagosan 150 μm rétegvastagságú lapok.

Az első oszlopban helyeztük azokat a lapokat, amelyeket 10 órán át tartottunk 600 °C-on, a másodikban, amelyeket 30 órát át, a harmadikba, amelyeket 50 órán át, a negyedikben pedig amelyeket 100 órán át.

Ha megvizsgáljuk a zománcozott felületeket, akkor azt látjuk, hogy a hőntartási idő növelésével – mind a négy zománcréteg vastagság esetében – a zománc felületének a struktúrája jelentősen megváltozott. A fényét elveszítette. A zománcréteg összecsomósodott.

A zománcréteg vastagságának növekedésével a felülete átalakulása hosszabb hőntartási idő alatt következett be.

A **3. képen egy nem saválló direktzománc** (konkrétan az LDF 10-3; LDF 10-4 zománcunk) viselkedését figyelhetjük meg.

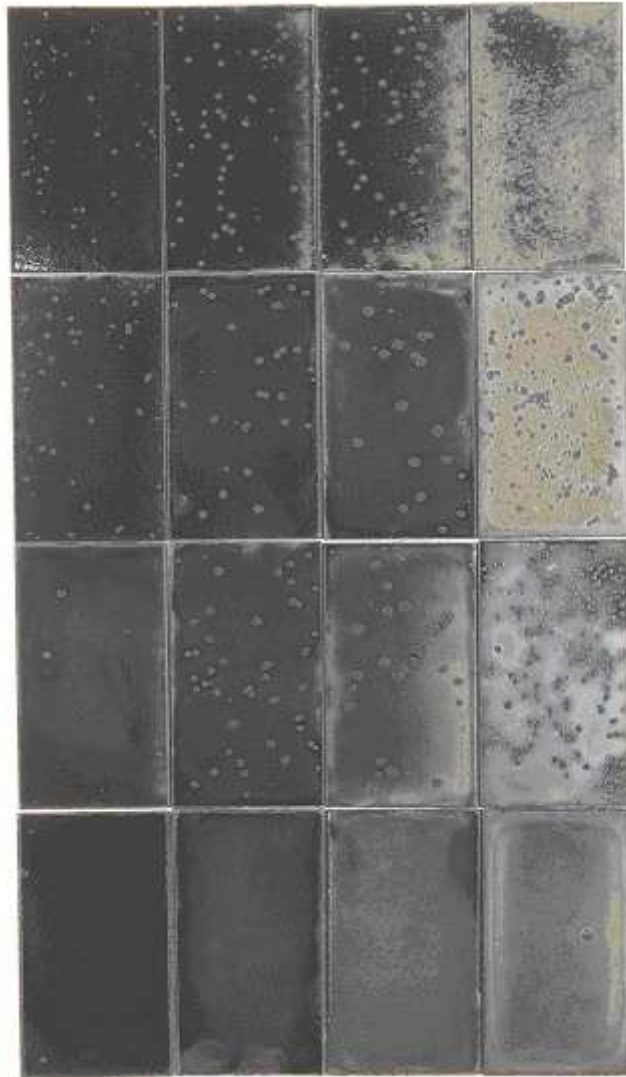


3 kép:
***Nem saválló direktzománcsal bevont mintalapok felületek
különböző hőntartási időtartamok után***

A mintalapokat hasonlóan helyeztük el, mint az alapzománc esetében.

Az LDF zománc esetében a várakozásunktól eltérően azt tapasztaltuk, hogy 600 °C-on a hőntartási idő növelésével a zománcozott felület újra fényesedett. Azaz a 10 órás hőntartás után egy mattabb felületet kaptunk, majd a hőntartási idő növelésével a felület fényesebbé vált, sőt 100 óra alatt a felületi hibák csökkentek. Ezt a jelenséget már 80, 100, 120 μm rétegvastagságban is megfigyelhettük, 150 μm rétegvastagságban pedig felületi hibát alig tapasztaltunk.

A 4. képen a saválló direktzománccal végzett kísérletsorozat eredményét láthatjuk.



4 kép:
Saválló direktzománccal bevont mintalapok felülete
különböző hőntartási időtartamok után

A mintalapokat ugyan olyan szisztéma szerint helyeztük el, mint az előbbi két esetben.

Megfigyelhető, hogy a kapott eredmény is szisztematikus.

A rétegvastagság növekedésével a 10 órás hőntartás alatt a keletkezett dúsulások, kitüremkedések mennyisége csökken, ugyanakkor a felület fényessége is csökken, olyannyira, hogy a 120 μm -nél nagyobb rétegvastagságban a mintalapok felülete mattá válik.

Hasonló viselkedést tapasztalhatunk a 30, illetve az 50 órás hőntartás után is, csak itt a mattulás már 100 μm rétegvastagságnál elkezdődik és még 120 μm rétegvastagságnál is viszonylag sok kitüremkedés, dúsulás tapasztalható. 100 órás hőntartás után azonban már 160 μm zománcreteg vastagságban is megjelennek a felületi hibák.

Az **5. képen** egymás mellett figyelhetjük meg a **három különböző típusú zománc** viselkedését.



5 kép:

Alap-, nem saválló direkt-, saválló direktzománccal bevont mintalapok felülete különböző hőntartási időtartamok után

Ha a tapasztalatokat összehasonlítjuk, akkor azt látjuk, hogy a nem saválló direkt zománc viselte legjobban a tartós hőhatást.

Azaz 150 μm rétegvastagságban 100 órás 600 $^{\circ}\text{C}$ -on történő hőntartás után fényes, hibamentes felületet kaptunk.

Első látásra különösnek ítéelhetjük ezt a kísérleti tapasztalatot. Azonban, ha mélyebben belegondolunk a 600 $^{\circ}\text{C}$ -on lejátszódható fizikai, kémiai folyamatokba, akkor a következőket állapíthatjuk meg.

Köztudottan a zománccok, mint üveges szerkezetű anyagok a transzformációs hőmérsékletünk alatt fizikai- kémiai értelemben megszilárdult, túlhűtött folyadéknak tekinthetők, a dilatometrikus lágyulás pontjuk felett azonban már folyadékként jellemezhetők.

Ebben a kísérlet-sorozatban vizsgált zománccok transzformációs hőmérséklete kb. 420-450 $^{\circ}\text{C}$ között van, dilatometrikus lágyuláspontjuk pedig kb. 480-520 $^{\circ}\text{C}$ -ra tehető.

Tehát 600 $^{\circ}\text{C}$ -on a fémen lévő zománccréteg egyértelműen folyékony halmazállapotú anyagként viselkedik, melyben már nem szilárdfázisú reakciók is lejátszódhatnak.

Azon feltételezéseink alátámasztására, hogy milyen folyamatok mehetnek végbe a zománccozott felületekben, megmértük az alap-, a nem saválló direkt-, és a saválló direktzománccal bevont, és 840 $^{\circ}\text{C}$ -on 3 percig beégetett mintalapok, valamint a hasonló körülmények között beégetett, 150 μm rétegvastagságú, majd 50, illetve 100 órán át 600 $^{\circ}\text{C}$ -on hőntartott mintalapok zománccrétegének a főbb komponensekre vonatkozó összetételét.

A méréseket a **Veszprémi PANNON Egyetem Föld és Környezettudományi Tanszékén, dr. Hartyányi Zsuzsanna** egyetemi docens vezetésével végezték.

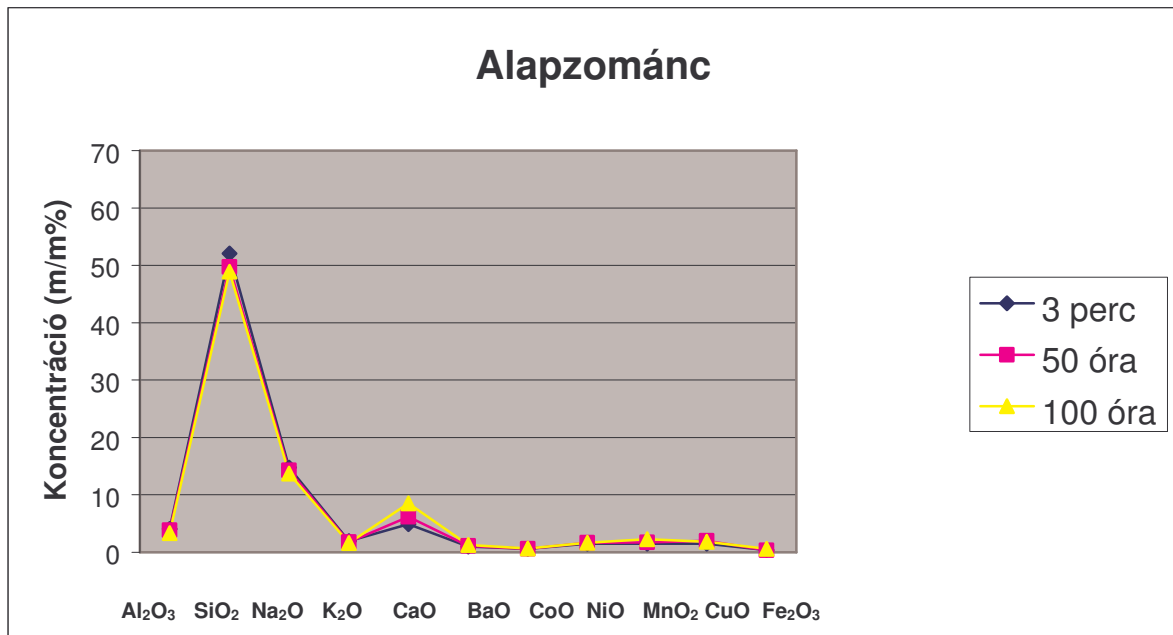
A méréseket röntgen–fluoreszcens spektrométerrel végezték úgy, hogy a vizsgálandó mintalapokból kivágtak egy 4 cm átmérőjű korongot, és ezt kb. 6-8 cm²-es felületen, megközelítőleg 50 µm mélységig vizsgálták. Ezzel a módszerrel a bór és a fluor nem mérhető.

A többi fő alkotóra vonatkozó mérési eredményeket a 2. táblázat tartalmazza: A mérési hiba kb. 5 relatív %.

| Összetétel | Koncentráció m/m % | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------|--------|---------|--------------------------|--------|---------|----------------------|--------|---------|
| | Alapzománc | | | Nem saválló direktzománc | | | Saválló direktzománc | | |
| | 3 perc | 50 óra | 100 óra | 3 perc | 50 óra | 100 óra | 3 perc | 50 óra | 100 óra |
| Al ₂ O ₃ | 4,06 | 3,82 | 3,33 | 1,55 | 1,63 | 1,57 | 2,01 | 2,08 | 2,28 |
| SiO ₂ | 52,09 | 49,73 | 48,90 | 48,49 | 46,20 | 46,42 | 61,12 | 58,97 | 56,21 |
| Na ₂ O | 14,75 | 14,24 | 13,71 | 10,26 | 10,69 | 10,31 | 8,00 | 2,57 | 3,06 |
| K ₂ O | 1,97 | 1,78 | 1,61 | 4,95 | 4,11 | 4,42 | 5,00 | 5,68 | 6,23 |
| CaO | 4,91 | 6,18 | 8,53 | 8,00 | 10,81 | 10,15 | 2,02 | 2,27 | 4,77 |
| BaO | 0,99 | 1,10 | 1,30 | 3,99 | 4,29 | 4,00 | - | - | - |
| TiO ₂ | - | - | - | 3,99 | 3,86 | 3,95 | 4,03 | 4,83 | 5,78 |
| CoO | 0,60 | 0,64 | 0,68 | 0,80 | 0,83 | 0,82 | 0,80 | 0,95 | 1,29 |
| NiO | 1,49 | 1,69 | 1,69 | 1,50 | 1,67 | 1,65 | 1,50 | 1,94 | 2,14 |
| MnO ₂ | 1,48 | 1,73 | 2,26 | - | - | - | 1,50 | 2,33 | 3,98 |
| CuO | 1,49 | 2,01 | 1,84 | - | - | - | 1,50 | 0,99 | 1,06 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,39 | 0,36 | 0,59 | 0,13 | 0,03 | 0,03 | 0,1 | 0,04 | 0,29 |

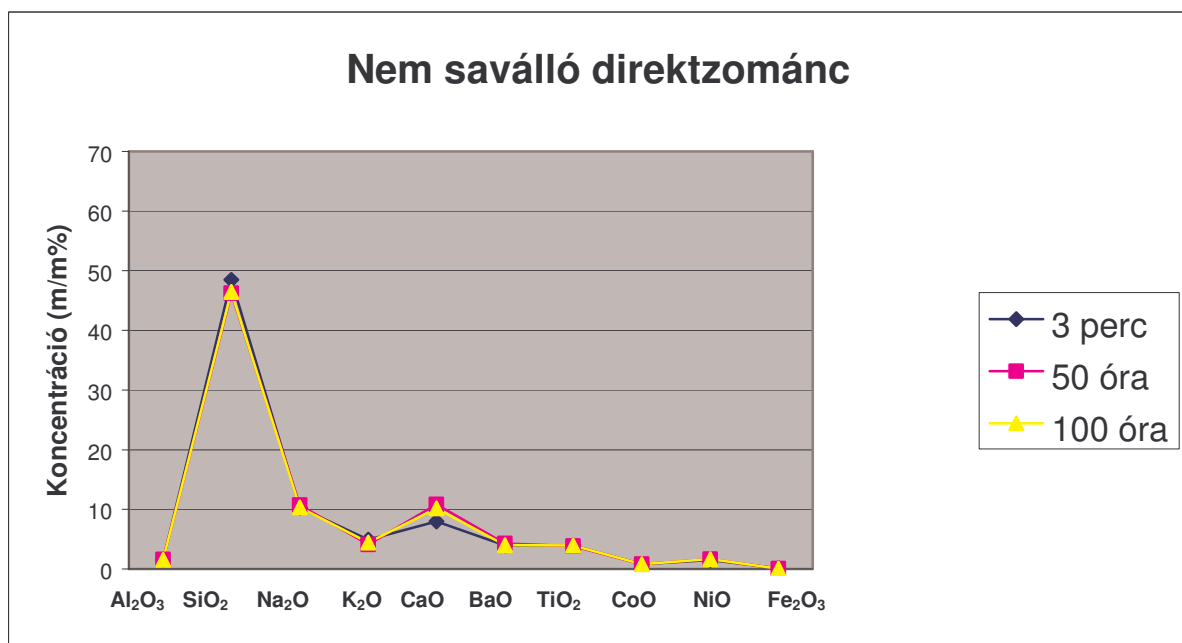
2. Táblázat:
Az alap-, nem saválló direkt-, és saválló direktzománcok főbb komponensei koncentrációjának változása a hőtartási idő függvényében

Az egyes zománcok esetében a koncentrációváltozásokat a következő ábrák szemléltetik:



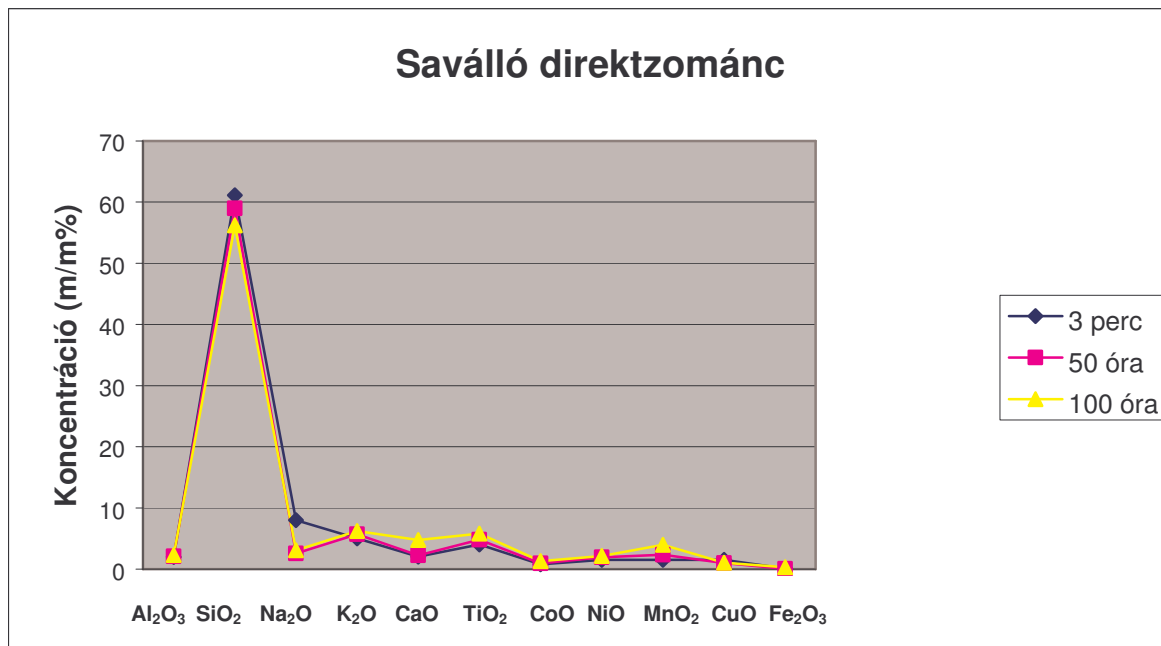
1 ábra:
Az alapzománcozott felület főbb komponensekre vonatkozó összetétele különböző hőntartási idők után

Az alapzománc esetében azt figyelhetjük meg, hogy a hőntartási idő növelésével a szilícium-dioxid és a nátrium-oxid koncentrációja csökken, a kalcium-oxid és a kötő-oxidok, mint kobalt-oxid, nikkell-oxid, mangán-dioxid, réz-oxid, vas-oxid mennyisége a vizsgált kb. 50 µm vastagságú felületi rétegben nő.



2 ábra:
A nem saválló direktzománccal bevont felület főbb komponensekre vonatkozó összetétele különböző hőntartási idők után

Az LDF zománcnál mindössze a szilícium-dioxid koncentrációjában mértek kismértékű csökkenést, a kalcium-oxid mennyiségében kismértékű növekedést a többi komponens koncentrációja pedig gyakorlatilag azonos maradt.



3 ábra:
Saválló direkt zománcsal bevont felület főbb komponensekre vonatkozó összetétele különböző hőntartási idők után

A saválló direktzománcot vizsgálva csökkenés észlelhető a szilícium-dioxid, de különösen a nátrium-oxid koncentrációjában. Jelentős emelkedés tapasztalható a kalcium-oxid mennyiségében és dúsulást mutat a kobalt-oxid, nikkell-oxid, mangán-dioxid és a vas-oxid is.

Összefoglalóan azt mondhatjuk, hogy az alap és a saválló direktzománcnál a hőntartási idő növelésével az alacsonyabb rendszámú elemek koncentrációja csökkent, a magasabb rendszámúaké pedig nőtt.

Különösen szembeűnő a saválló direktzománcban megfigyelhető Na₂O tartalom csökkenés, valamint a mindkét zománcban jelentkező CaO dúsulás.

Az LDF zománc összetétele azonban a hőntartási idő növelésével alig változott.

Ezek a mérések nem adtak pontos felvilágosítást a zománc felületén megjelent csomók összetételére. Ehhez, valamint a konvektor hőcserélőjén keletkezett fehér por azonosítására elektron-mikroszkóppal összekapcsolt elektron-mikroszondával lokális röntgenanalízist kellett végezni.

A fehér por összetételét vizsgálták még röntgendiffrakciós fázisanalízissel is.

A mérési eredményeket oxidokra számolva a **3. táblázatban** foglaltuk össze:

| Összetétel | Fehér por a konvektor hőcserélőjén m/m % | Fehér por mögötti kidudorodás m/m % | Saválló direktzománcon 100 óra utáni kitüremkedés m/m % |
|--------------------------------|--|-------------------------------------|---|
| Al ₂ O ₃ | 3,16 | 2,83 | 3,08 |
| SiO ₂ | 29,95 | 18,76 | 33,14 |
| Na ₂ O | 36,34 | 35,10 | 13,49 |
| K ₂ O | 0,71 | 0,51 | 0,60 |
| CaO | 5,39 | 12,58 | 3,75 |
| TiO ₂ | | | 4,10 |
| CoO | | 1,68 | 5,80 |
| NiO | | 3,02 | 3,47 |
| MnO ₂ | | 4,02 | 0,62 |
| CuO | | 5,93 | 8,66 |
| Fe ₂ O ₃ | | 1,42 | 10,28 |

3. Táblázat:
A konvektor hőcserélőjén megjelenő fehér por,
valamint a hőntartás során keletkezett csomók összetétele

A mérési eredmények azt mutatták, hogy a fehér por összetétele megközelítőleg 60 %-ban Na₂CO₃, 30 %-ban SiO₂. Jelen van még kis mennyiségben Al₂O₃, K₂O és CaO

A konvektoron a fehér por mögötti kidudorodás kb. 65 % - 70 %-ban Na₂O, SiO₂ és CaO, 15-20 %-ban pedig kötőfém-oxid (CoO, NiO, MnO₂, CuO, Fe₂O₃) dúsulás.

Hasonló eredményt kaptunk a saválló direkt zománczott felületen 100 órás hőntartás után megjelenő kitüremkedés vizsgálatakor is. Itt a kötőfém-oxid (CoO, NiO, MnO₂, CuO, Fe₂O₃) dúsulást közel 30 %-nak mérték, ezen belül is a Fe₂O₃-ot kb. 10 %-nak.

Elméleti következtetések:

A kísérleti tapasztalatokat és a mérési eredményeket összevetve azt állapíthatjuk meg, hogy az LDF zománccal zománczott mintalapok felülete, elegendő /kb. 150 μm / rétegvastagság esetén azért maradt fényes és hibamentes, mert az LDF igen stabil üvegszerkezettel rendelkezik.

Ez azt jelenti, hogy a SiO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 alkotta hálószerkezetet olyan térerővel tartja az üregekben a módosító alkáli-ionokat (Na-ion, K-ion), alkáliföldfém-ionok (Ca-ion, Ba-ion), valamint a kobalt- és nikkell-ionokat, hogy azok még a 600 $^{\circ}\text{C}$ -on fellépő hőmozgás hatására is stabilan a helyükön maradnak, és nem következik be felületi dúsulás, illetve felületi kiszakadás.

Ezzel ellentétben az alap-, illetve saválló direktzománccal zománczott felületekről a módosító alkáli-, alkáliföldfém- és a kötőfém-ionok (Co, Ni, Mn, Cu, Fe ionjai) ki tudnak szakadni.

A módosító ionok kilépésével az üveges szerkezet tovább lazul és már a hálózatképző szilícium-, bór-, alumínium-, titán-ionok is leszakadnak és a felületen oxidos, karbonátos formában, de már nem üveges szerkezetben csomósodást okoznak.

Vizsgálataink alapján tehát valószínűsíthetjük, hogy ha a konvektor hődobot az alapzománccal azonos beégetési körülmények között legalább 150 μm beégetés utáni rétegvastagságban LDF zománccal zománcozzák, akkor az alapzománc alkalmazásakor tapasztalt jelenség nem következik be.