

Hochtemperatemail für Edelmstähle vom V4A-Typ

Metallische Werkstoffe, die bei höheren Temperaturen eingesetzt werden, müssen bei Einsatztemperatur meist nicht nur eine gewisse Korrosionsbeständigkeit aufweisen, sondern auch bestimmte Festigkeitsanforderungen erfüllen. Je nach Atmosphäre können Oxidation, Aufkohlung oder Aufstickung zur Versprödung und damit zu Festigkeitsverlusten führen. Zum Einsatz kommen hochlegierte Stähle wie Edelstahl, Chromstahl, warmfeste und hochwarmfeste austenitische Stähle und Nickelbasis- und Superlegierungen.

Die Ausdehnungskoeffizienten liegen z. T. noch höher als bei gewöhnlichen Emailierstählen und damit auch höher als die der üblichen Emails. Hochtemperatemails müssen einen höheren SiO₂- und einen geringen Alkalianteil aufweisen, was einen noch geringeren Ausdehnungskoeffizienten zur Folge hat. Die physikalischen Anforderungen an ein Hochtemperatemail (hohe Erweichungstemperatur bei gleichzeitig hohem Ausdehnungskoeffizienten) stehen somit im Widerspruch zu den chemischen Möglichkeiten, diese Eigenschaften über die Einstellung der Zusammensetzung der Glasphase zu erreichen. Die oft geforderte hohe Temperaturwechselbeständigkeit wiederum ist mit hohem Ausdehnungskoeffizienten nicht zu erzielen.

Diesen Widerspruch gilt es zu lösen. Möglichkeiten dazu gibt es durch Zusetzen kristalliner Inertstoffe oder durch teilweise Kristallisation der Emails. Im Rahmen eines Projektes bestand die Aufgabe, einen Edelstahl vom V4A-Typ (Werkstoff-Nr. 1.4401, linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20...500^{\circ}\text{C}} = 180 \cdot 10^{-7}$) durch eine Emailierung für einen relativ kurze Zeit (30 Minuten) bei 1000 °C so zu schützen, dass keine Abplatzungen und Verformungen auftreten. Als weitere Randbedingungen standen eine maximale Brenntemperatur von 900 °C und eine im Emailierbetrieb übliche Einbrennzeit im einstelligen Minutenbereich.

Wegen dieser Randbedingungen und der kurzen zur Verfügung stehenden Entwicklungszeit wurden keine glaskeramischen sondern konventionelle Fritten gewählt, die über Schlickermodifizierung angepasst werden sollten. Aus der Literatur wurde eine Reihe möglicher Fritten ausgesucht, erschmolzen und erprobt. Keine dieser Fritten zeigte bei 900 °C befriedigendes Fließverhalten. Deshalb wurde für den Schlickerversatz eine weitere Fritte mit niedrigerem Erweichungsverhalten hinzugefügt. Weitere Schlickerbestandteile sind neben den Schweb- und Stellmitteln hochschmelzende Oxide, die beim Einbrennen sowie bei Hochtemperaturbeanspruchung inert bleiben sollen. Sie sollen sowohl die Autoxidation des Stahl verhindern als auch den Ausdehnungskoeffizienten des Emails anpassen.

In den Tabellen 1 und 2 sind für einige in Frage kommende Materialien die hier relevanten Eigenschaften aufgeführt.

Tabelle 1: einige Eigenschaften möglicher Inertstoffe

	$\alpha_{20...400^{\circ}\text{C}}, \cdot 10^{-7}, \text{K}^{-1}$	Schmelztemperatur, °C	Löslichkeit in Glasschmelzen
Cr ₂ O ₃	80	2435	schlecht
Fe ₂ O ₃	104	1565	gut
Fe ₃ O ₄	109	1538	gut
MnO	90	1650	gut
SnO ₂	50	1630	schlecht
MgO	150	2850	gut
Quarz	140		mäßig
Cristobalit	270	1713	mäßig
Zirkon	50	1630	schlecht

Tabelle 2: Ausdehnungskoeffizient und dilatometrische Erweichungstemperaturen der Fritten und Emails

Material	Name	T _g , °C	T _w , °C	$\alpha_{20...400^{\circ}\text{C}}, \cdot 10^{-7}, \text{K}^{-1}$
HT-Fritte	A417	650	695	82
HT-Fritte	E55a	557	612	95,6
HT-Fritte	R17	548	603	87,4
HT-Fritte	P07	560	622	79,5
HT-Schlicker Wendel	HT2-2	635	698	90,4
Edelmstahlschlicker Wendel	EDS 3399	426	472	110
Hartgrundfritte Pemco	GR1201	496	532	107
entwickelter Schlicker	S7-3/5b	523	623	125

Der nach einem Versuchsplan entwickelten Versatz S7-3/5e, der die besten Eigenschaften aufweist, enthält folgende Hauptkomponenten: Hochtemperaturfritte A417e, Edelstahlchloridpulver EDS3399, Cristobalitmehl, Cr_2O_3 , Fe_3O_4 und MnO . Der Cristobalit wird im Schmelzfluss offensichtlich nicht oder nicht vollständig aufgelöst und bewirkt somit den nötigen Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten. Bild 1 zeigt die Dilatometerkurve dieses Emails, wobei die Phasenumwandlung des Cristobalits bei 230 °C gut zu erkennen ist. Der berechnete Ausdehnungskoeffizient des Komposits stimmt gut mit dem gemessenen überein. Er liegt mit $125 \cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ zwar deutlich unter dem des Edelstahls, bei ausreichend dünner Schicht ($< 200\ \mu\text{m}$) und guter Haftung ist der Verbund dennoch stabil. Ein höherer Cristobalitgehalt beeinflusst die Fließeigenschaften negativ.

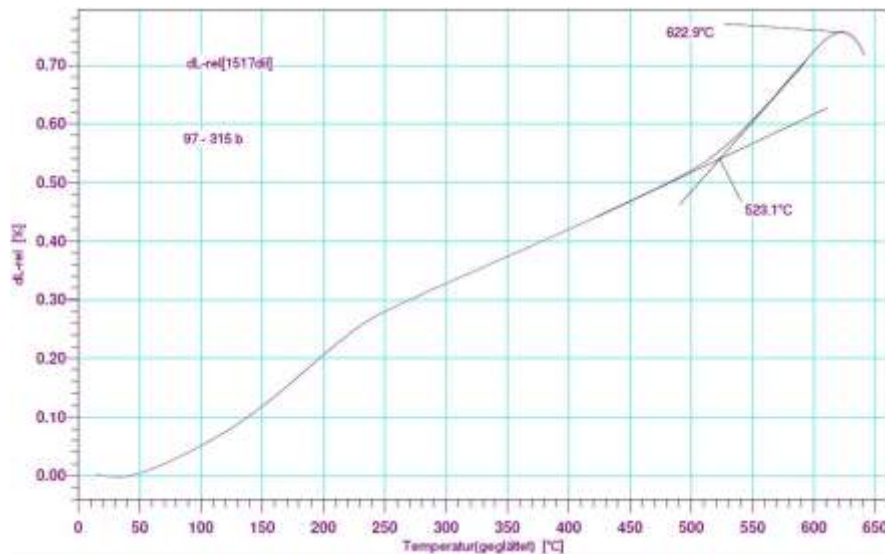


Bild1: Dilatometerkurve des entwickelten Hochtemperaturemails

Die Zusätze der Schwermetalloxide bewirken offensichtlich eine ausreichende Oxidationshemmung des Metalls während des Tests bei 1000 °C über 30 Minuten, da keine negativen Änderungen der relevanten Eigenschaften (Abplatzungen, Verzug, Massezunahme) zu verzeichnen waren. Einen Hinweis auf Oxidationsreaktionen gibt der Farbumschlag von dunkelgrün nach braun. Im Rahmen des Projekts wurde dieser Erscheinung nicht nachgegangen, da es für die praktische Umsetzung nicht von Belang war.



Bild 2: emailierte Probebleche vor und nach dem Test (1000 °C , 30 min)

Ansprechpartner: Dr. -Ing. Sabine Hönig