

Kerámia- és porcelánmázak karcvizsgálata

Puskás Nikoletta

Miskolci Egyetem Nemfémes Anyagok Technológiája Tanszék

1. Bevezetés

A kerámia az emberiség fejlődése szempontjából meghatározó szerepet játszó egyik legősibb anyag. Ezt igazolja a mai Kína területén archeológusok által feltárt, közel 24 000 évvel ezelőtt égetett agyagból készült [1] kerámia emberi test torzója. Hobson R. L. szerint [2] időszámítás előtt mintegy 6000 évvel a különböző használati és kultikus célokat szolgáló kerámiatermékek „iparszerű” gyártása a kínai falvaknak integrált része volt. Terry A Ring szerint [3] a kínaiak időszámítás előtt 4000 körül a kerámia- és félporcelán termékeiket már nem csak mázazták, hanem a mázas termékeket különböző fejlett technikákkal (The Genius of China) és színekkel (vörös, fekete, fehér) dekorálták, festették.

Gömze szerint [4] Európában a mázas használati kerámiatermékek „iparszerű” gyártásának mintegy 2500 éves hagyományai vannak, és hasonlóan nagy múlttal és hagyományokkal bír a mázas építészeti kerámiák – padlólapok, csempék – gyártása és kereskedelme is [5]. A több évezredes gyártási kultúra ellenére a kerámia- és porcelánmázakat egészen a XX. század végéig csupán esztétikai megjelenésük – színhatás, mázhiány, tűszúrás, mázhólyagosodás – alapján osztályozták, minősítették [6]. A tűszúrásos mázfelület kialakulásának technológiai és kémiai okait csak 1990 után kezdték el kutatni [7]. A Hollóházi Porcelángyár az 1980-as években – Európában az elsők között – ismerte fel a porcelánmázak minőségének jelentőségét. Ezt olyan nemzetközi elismerések igazolják, mint a *Héliá* porceláncsomagoló tégelyre 1986-ban kapott „World Star” díj, vagy a *Pannónia* termékcsaládra kapott „World Selection Trophy 1988” világrtrófea [8]. Az „új” menedzsment és mérnökgárda labor-, máz-, termék- és technológiai fejlesztésre irányuló törekvéseit a piac is elismerte, hiszen a gyár 1989. I. félévi nyeresége elérte a bruttó termelési érték 12-15%-át [9].

2. Kerámia- és porcelánmázak keménysége, tapadószilárdsága

A nagy mechanikai szilárdságú keményfém és kerámiabevonatú evőeszközök tömeges elterjedésével a porcelánmázak keménységének és tapadószilárdságának növelése napjaink egyik legaktuálisabb műszaki kérdése az étkezési porcelánt gyártó európai porcelángyáraknak [10, 11, 12]. Itt célszerű megjegyezni, hogy a nagy mechanikai szilárdságú keményfém cipősarkak megjelenése hasonló kihívást jelent a padlólapot, falicsempét gyár-

tó kerámiaüzemeknek is. Európában a nem megfelelő mázkeménység és tapadószilárdság miatt a 2000 és 2002 közötti 3 évben az olasz és a spanyol padlólap-, illetve csempegyártó cégek több mint 10%-a ment csődbe [4].

Gömze szerint [4]: „Napjainkra a különböző bevonatok, vékonyrétegek és filmek tapadószilárdságának meghatározására számos módszert és készüléket fejlesztettek ki. Ezek közül néhány jól alkalmazható a kerámia- és porcelánmázak tapadószilárdságának meghatározására is, melynek jellegére és nagyságára az alkalmazott módszertől függően minőségi (Qualitative) és mennyiségi (Quantitative) információkat kaphatunk. Maga a mérési módszer lehet mechanikai és nem mechanikai.”

A tapadószilárdság mechanikai mérési módszerei [4]:

- „Direct pull-off method” – közvetlen szétfeszítő (visszahúzó) módszer,
- „Laser spallation test” – lézerforgácsolás,
- „Indentation test” – bemetszéses módszer,
- „Ultracentrifuge test” – ultracentrifugálás,
- „Scratch test” – karcvizsgálat,
- „Scotch tape test” – tépőszalagos módszer,
- „Abrasion test” – kopásvizsgálat,
- „Blend and stretch test” – hajlító- és nyújtóvizsgálat.

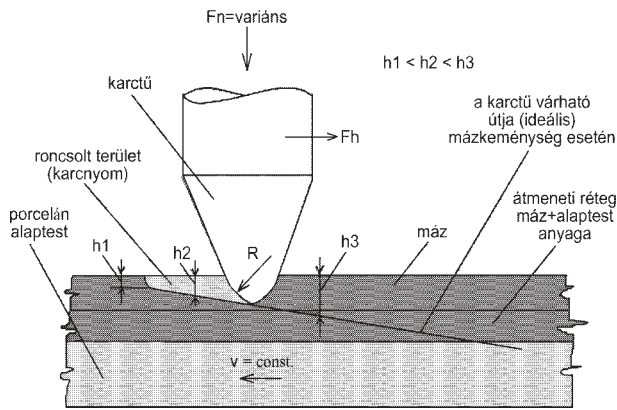
A bevonatok, mázak tapadószilárdságának nem mechanikai úton történő mérési módszerei [4]:

- „Thermal method” – termikus módszer,
- „Nucleation test” – atomabszorpciós vizsgálat,
- „Capacity test” – kapacitív vizsgálat,
- „X-ray diffraction” – röntgendiffrakciós módszer.

A porcelánmázak tapadószilárdságának meghatározására a karcvizsgálat a legmegfelelőbb eljárás.

3. Porcelánmázak karcvizsgálata

A porcelánmázak tapadószilárdságának meghatározására azért a karcvizsgálat a legmegfelelőbb módszer, mert ez a roncsolásos mechanikai eljárás hasonló a tányérok mindennapi használatából eredő károsodások megjelenéséhez. Míg a tányér használatkor az evőeszközök roncsolják a mázat, addig itt a karcfej hozza létre a károsodást. A karcfej egy Rocwell C keménységmérő gyémántkúp, melynek a lekerekítési sugara $R = 0,2$ mm. Ezt a karcfejet lehet a mázba nyomni lépcsőzetesen vagy folyamatosan növekvő terhelőerővel, hogy a vizsgálandó karcnyomot kialakítsa. A karcvizsgáló berendezés elvi működését szemlélteti az 1. ábra.



1. ábra A karcvizsgálat elvi vázolata

A karcnyom létrehozásához a befogófejben rögzített próbatest egy meghatározott sebességgel mozdul el. A növekvő terhelőerő (F_n) hatására a gyémántfej egyre mélyebbre hatol a mázban, az átmeneti rétegen keresztül egészen az alapanyagig. A mázleválás egy kritikus normálerőértéket mutat (F_k). A karcvizsgáló berendezés a behatolás irányára merőleges erőt is méri (F_h). A két meghatározott erő hányadosából adódik a súrlódási tényező minden egyes mért helyen:

$$\mu = \frac{F_h}{F_n} \quad \text{és} \quad \mu_k = \frac{F_h}{F_k} \quad (1)$$

A karc húzása közben számítógép segítségével követhetjük nyomon – grafikus úton is – a súrlódási tényezőt, és a növekvő nyomóerőt a távolság függvényében. A számítógép segítségével rögzíthetjük a mért adatokat a későbbi kiértékeléshez. Így a vizsgálat eredménye a folyamatot jellemző három adatsor, mely lehetőséget ad a károsodás elemzésére.

A tapadószilárdság meghatározásához szükséges a bevonat keménységének ismerete is. Ezt a máz vékonysága miatt mikrokeménységmérővel célszerű meghatározni, amely tízed N nagyságrendű terheléssel működő Vickers-keménységmérő. Makrokeménység mérésénél ugyanis könnyen megeshet, hogy a mázon kívül az alapanyag keménysége is befolyásolja a mért értékeket. Jelölésben is különbséget teszünk, ha mikrokeménységről van szó. Jele: HVM. A pontos jelöléshez az alkalmazott terhelőerő feltüntetése is hozzátartozik, pl. $HVM_{0,5N}$. A mérés kezdetén szükséges jól megválasztani az alkalmazandó terhelést. Ez a mérés pontossága érdekében fontos, ugyanis ha túl kicsi terhelést választunk, a mérés helyén keletkező lenyomat kiértékelése nehézséget okozhat. A túl nagy terhelőerő is kerülendő, mert ekkor a máz berepedezhet, lepattanhat, téves eredmények adódhatnak. A lenyomatot egy 136° csúcsszögű, négyzet alapú gyémántgúla hozza létre, és a négyzetes lenyomat átlóit lehet mérni. A mikrokeménység értékét az alkalmazott terhelőerő: F (N) és a benyomódási felület: A (mm^2) hányadosával határozhatjuk meg.

Az A benyomódási felület meghatározása a lenyomat d átlójának ismeretében:

$$A = \frac{d^2}{2 \sin \frac{136^\circ}{2}} = \frac{d^2}{1,8544} ; (\text{mm}^2), \quad (2)$$

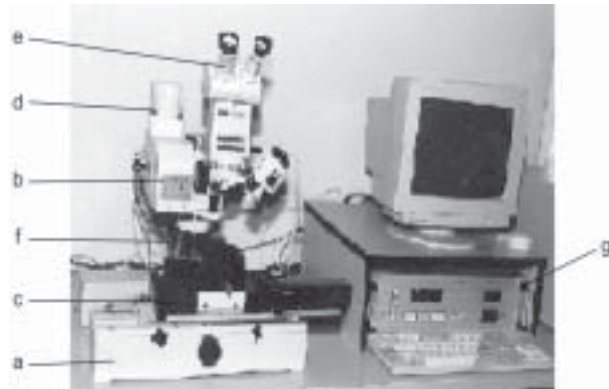
ahol: d a benyomódás d_1 és d_2 átlójának számtani középértéke mm-ben.

Esetünkben a porcelánmáz Vickers-mikrokeménysége a

$$HVM = \frac{0,102 \cdot 2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0,189 \frac{F}{d^2} ; (\text{mm}^2) \quad (3)$$

összefüggés alapján határozható meg.

Vizsgálataimhoz a 2. ábrán bemutatott SP-15 jelű karcvizsgáló berendezést használtam.



2. ábra. Az SP-15 jelű karcvizsgáló berendezés fényképfelvétele

a – gépalap; b – motoros mozgatósi felépítmény; c – XY asztal, befogófejjel; d – oszlop; e – Zoom mikroszkóp – Zeiss sztereomikroszkóp; f – merőleges irányú terhelőfej; g – vezérlőegység

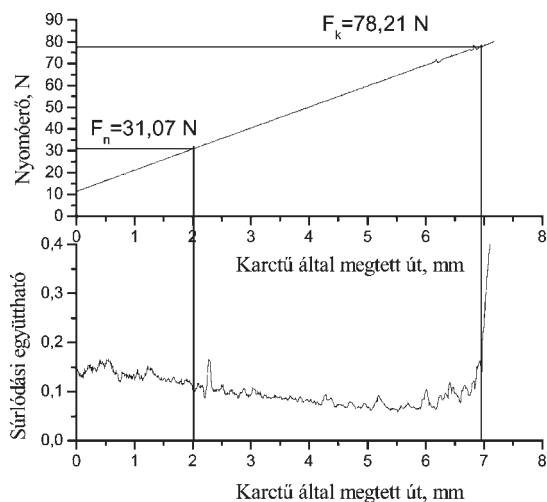
A berendezés fontosabb műszaki adatai:

- a karcot létrehozó karcfej: Rockwell C 120°
R = 0,2 mm gyémántkúp;
- terhelőerő: 2–150 N között
tetszőlegesen növelhető;
- asztalmazás sebessége: 4–150 mm/min között
tetszőlegesen beállítható.

A vizsgálathoz folyamatosan növvő terhelést választottam. A terhelési mód mellett fix értéken tartott egyéb paraméterek:

- induló terhelés: 10 N,
- nyomóerőgradiens: 10 N/mm,
- asztalsebesség: 10 mm/min,
- maximális terhelőerő: 90 N.

A próbatest alsó és felső oldalán egyaránt 9-9 értékelhető karcot húztam, melyek mért adatait számítógép segítségével rögzítettem. Az adatok kiértékelését az Origin 6.0 program segítségével végeztem el úgy, hogy az adatsorokból kettős diagramot szerkesztettem (3. ábra), melyből az egyik a súrlódási tényező ábrázolása a karcút által megtett út függvényében, a másik a normálerő ábrázolása a távolság függvényében.

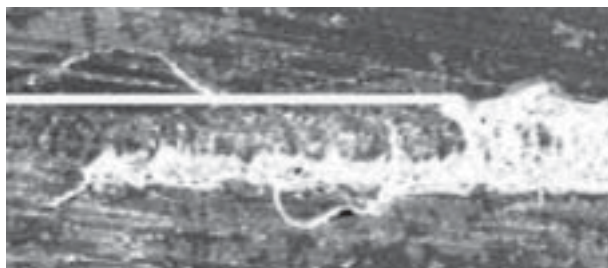


3. ábra. Karcvizsgálati diagram a kezdeti károsodás legnagyobb értékéről

A máz kezdeti károsodásához tartozó súrlódási együttható és a hozzá tartozó nyomóerőértékek (F_n) meghatározásához szükségessé vált a karcnyomok fénymikroszkóppal és scanning elektronmikroszkóppal (SEM), valamint mikrométerrel történő vizsgálata is. Ezek segítségével lehetett megmérni azt a távolságot, ahol a karcfej már jelentős mértékben károsította a mázréteget. Pásztyázó elektronmikroszkóppal készített felvételt mutat a 4. ábra egy karcnyom kezdetéről, valamint a jelentős károsodás kezdetét szemlélteti az 5. ábra.



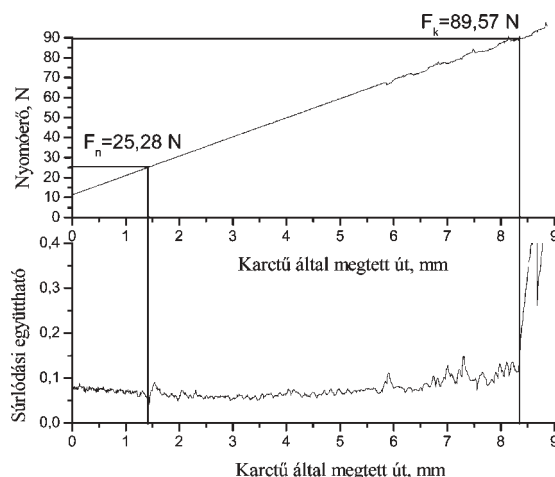
4. ábra. SEM-felvétel egy karcnyomról a károsodás kezdetéig, a jelzett szakasz 1,82 mm



5. ábra. SEM-felvétel egy karcnyomról a károsodás kezdetén

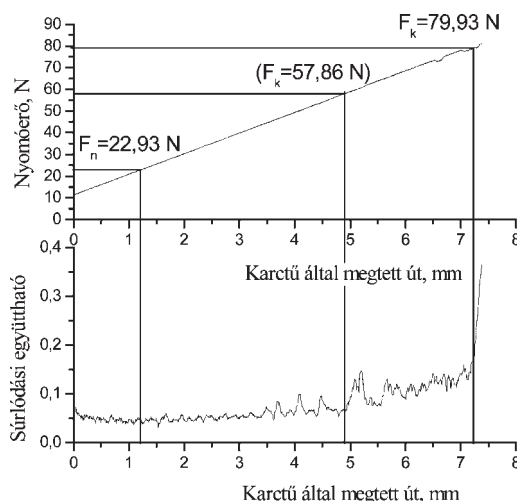
Tehát fordítva történt a karcnyomok kiértékelése. Nem a diagramokon ábrázolt adatokból határoztam meg a kritikus normálerő értékét, hanem a mikrométer segítségével leolvasott távolságértékeket vettem figyelembe, és ezeket felmérve olvastam le a diagramról a hozzájuk tartozó nyomóerőket.

A máz teljes leválásához tartozó nyomóerőértékeket (F_k) ott olvastam le (6. ábra), ahol a súrlódási együttható értéke ugrásszerűen megváltozott.



6. ábra. Karcvizsgálati diagram a legnagyobb kritikus normálerőjű karcról

A máz leválásához kapcsolódóan érdemes megemlíteni, hogy néhány esetben több helyen is történt kisebb ugrásszerű változás a súrlódási együttható értékénél. Ezeket a kiugrásokat indokolhatja valamiféle lokális hiba. Ilyen „rendellenességre” mutat példát a mintadarab alján húzott kilencedik karcnyom karcvizsgálati diagramja (7. ábra).



7. ábra. A mintadarab alján készített 9. karcnyom karcvizsgálati diagramja

A külön-külön elemzésre került karcok eredményeit átlagolva kaptam meg a darab két oldalára jellemző kritikus normálerőértékeket.

A keménységmérés pontossága érdekében egy korszerű, MVK-H1/H2/H3 jelű mikrokeménységmérő berendezéssel határoztam meg a máz keménységét. A gyémántgülla által létrehozott négyzetes lenyomat értékelhetőségéhez 0,5 N-os terhelést választottam. Ez az erő már kezelhető

A vizsgált minta alsó oldalának mért és számított értékei

Alsó	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	Átlag
F_n	26,01	29,36	31,93	27,85	31,21	28,71	30,21	27	22,93	28,357
F_k	81,88	–	72,64	74,14	75,86	76,71	82,28	80,78	79,93	78,028
HVM	617	695	687	684	659	–	–	–	–	681,25
σ_m	392,18									
σ_n	650,55									

2. táblázat

A vizsgált minta felső oldalának mért és számított értékei

Alsó	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	Átlag
F_n	23,78	28,71	27,85	25,28	31,07	30,21	27,85	25,28	25,28	27,257
F_k	–	–	88,93	84	78,21	79,93	–	–	89,57	84,128
HVM	883	691	715	707	–	–	–	–	–	704,33
σ_m	390,96									
σ_n	686,85									

méretű nyomot hagyott, és nem történt a mázban repedés, lepattanás. A terhelés ideje 15 s volt.

A technika fejlődésének köszönhetően a berendezés az átlók rögzítése után automatikusan kiszámította a mért keménység értékét.

A mintadarab alján 4, a tetején pedig 3 használható keménységmérési adatból adódtak az átlagos mikrokeménységértékek.

4. A tapadószilárdság meghatározása

A karcvizsgálat és a keménységmérés eredményeit felhasználva határoztam meg a máz tapadószilárdságát a következő összefüggések [4] segítségével:

$$\sigma_m = [F_n(\text{HVM}) / \pi R^2]^{1/2}, (\text{N/mm}^2) \quad (4)$$

$$\sigma_n = [F_k(\text{HVM}) / p R^2]^{1/2}, (\text{N/mm}^2) \quad (5)$$

ahol: σ_m a máz tapadószilárdsága a kezdeti károsodásnál;

F_n a karctű által a mázfelületre ható normál-erő a máz kezdeti károsodásnál;

HVM Vickers-féle mikrokeménység értéke;

R a karcfej lekerekítési sugara, $R = 0,2$ mm;

σ_n a máz tapadószilárdsága a máz leválásánál;

F_k kritikus normál-erő a máz leválásánál.

A vizsgált porcelán próbatest alsó felületén (hátlapján) mért és számított értékeket az 1. táblázat foglalja össze, míg a próbatest felső (tükrös) felületén mért és számított értékeket a 2. táblázat ismerteti.

5. Az eredmények összegzése

Az elvégzett vizsgálatok alapján a következők állapíthatók meg:

- új porcelánmáz kifejlesztésekor az esztétikai megjelenésen és területes tulajdonságokon túl célszerű az új máz mikro- és makrokeménységét, valamint tapadószilárdságát még a bevezetés előtt megvizsgálni, mert ezzel elkerülhetők a technológiai folyamatok során (termék mozgatása, tárolása) keletkező nemkívánatos mázkárosodások;
- csak karcvizsgálatokkal előzhető meg olyan mázak kifejlesztése és technológiai bevezetése, amelyek ugyan esztétikailag tetszetősek, de a porcelántermékek funkcionális használatakor az esztétikai értéket is jelentős mértékben lerontó, maradandó mázkárosodást – esetleg végleges selejteződést – szenvednek;
- a vizsgálatok ebben az esetben is igazolták azt az állítást [4], hogy a porcelán alaptest és a máz között olyan „átmeneti” réteg jön létre, amelynek tapadószilárdsága a porcelán alaptesthez (szubsztátumhoz) lényegesen nagyobb, mint a máz és az átmeneti réteg között ébredő tapadószilárdság.

Irodalom

- [1] Smith B. – Weng W. Go: China – A History in Art. Gemini Smith Inc., Doubleday, New York, 1972.
- [2] Hobson R. L.: Chinese Pottery and Porcelain. Dover, New York, 1976.
- [3] Terry A. Ring: Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis. Academic Press, New York, 1993.
- [4] Dr. Gömze A. László: A karcvizsgálat szerepe és jelentősége porcelán- és kerámiamázak, valamint mázazási technológiák fejlesztésénél. microCAD 2003, Anyagtechnológiai Szekció kiadványa, Miskolc, 2003.
- [5] Dr. Gömze A. László: Az építészeti kerámia-termékek alapanyagai és előállításuk technológiai műveletei. Kerámiaipari Évkönyv I. Budapest, ÉTK Kft., 2001. 30-51. old.
- [6] Dr. Gömze A. László – Nagy Endréné: Fehérru minőségi osztályba sorolásának szabályzata a Hollóházi Porcelángyárban. Igazgatói utasítás, Hollóháza, 1987. 1-12. old.

- [7] *Minner K – Berger I.*: Lokale Krater und Blasenbildung in Porcellanglasuren. *Keramische Zeitschrift* 45. Jahrgang, No. 6. 1993. 328-330. p.
- [8] *Dr. Gömze A. László*: A gyártmányfejlesztés lehetőségei és korlátai a Hollóházi Porcelángyárban. *Építésügyi Szemle*, 1988. 7. szám, 205-209. old.
- [9] ÉGSZI: *Építőanyagipari gyorsjelentés* 1989. II. negyedév. Budapest, ÉVM, 1989.
- [10] Bauscher AG: *The Hallmark of Professional Quality – The Innovative Tableware Range for Demands of a New Generation*. Wieden, Germany, 2001.
- [11] *Puskás Nikoletta – Dr. Gömze A. László – Kocsisné dr. Baán Mária – Csányi Judit*: Porcelán mázvizsgálat. TDK-dolgozat, Miskolc, 2002.
- [12] *Puskás Nikoletta – Dr. Gömze A. László*: Porcelánmázak karc- és keménységvizsgálata. XX. Finomkerámiai Nap, szakmai tudományos konferencia kiadványa, Miskolc, 2002. 19-25. old.

* * *

BESZÁMOLÓ RENDEZVÉNYRŐL

Kerámia- és szilikátipari kutatások és mérnökképzés a Miskolci Egyetemen Szakmai tudományos konferencia

Miskolc, 2003. május 20-21.

A szakmai rendezvényt a Miskolci Egyetemen tartották. Főrendezője a Miskolci Egyetem Nemesfém Anyagok Technológiája Tanszék volt. Társrendezőként részt vett a Szilikátipari Tudományos Egyesület, a Magyar Építőanyagipari Szövetség és a Magyar Üvegipari Szövetség is.

A rendezvényt *Lukács László* rektorhelyettes nyitotta meg. Üdvözölte a jelenlévőket és ismertette az egyetem fejlődését. Elmondta, hogy az utóbbi években az egyetemen a műszaki tudományi karok mellett jogi és bölcsész kar, valamint zeneművészeti intézet is működik.

Kovács Károly SZTE-főtitkár az előadásában szökölt az egyesület integráló szerepéről és feladatairól, ill. tevékenységéről. Az SZTE tevékenyen részt vesz a szakmai továbbképzésben, a különféle rendezvények szervezésében és az EU-szabványok bevezetésében. Az egyesület vezetősége az egykori szilikátipari konferenciák (SILICONF) felújítását tervezi.

Gömze A. László tanszékvezető ismertette a Miskolci Egyetemen folyó kerámiai és szilikátipari mérnökképzést. Az egyetemen 30 évvel ezelőtt végeztek először szilikátipari mérnökök. Napjainkban az ilyen irányú mérnökképzést már három egyetemi karon végzik.

Tóth A. Levente dékánhelyettes előadásában az Anyag- és Kohómérnöki Kart mutatta be. Ezen a karon az oktatás négy intézetben és tizenkét tanszéken folyik.

Schwartzmüller Norbert vezérigazgató a „Magyar téglaiipar fejlődése és tendenciái” című előadásában a Wienerberger Téglaiipari Rt. meghatározó szerepéről beszélt. Elmondta, hogy a Wienerberger a világon a legnagyobb téglagyártó cég, és 27 országban 245 gyárral rendelkezik. Hazánkban, ahol 14 éve működik, a cég a téglagyártás piacvezető vállalata. Magyarországon a Wienerberger Rt. 15 gyárral rendelkezik. Legfontosabb termékei között a Porotherm téglák szerepelnek. Például a Porotherm 38 N+F, amelynek piaci részaránya 45%-ot ér el.

A cég jövőbeni elképzelései között az ún. kapacitás-növelő beruházások és a minőségi termékek gyártása szerepel, így a „Terca” nevű színes, strukturált téglatermék homlokzatokhoz, továbbá a perlitkitöltésű téglák, valamint az ún. „csiszolt téglák”. A cég kínálata között szerepel a különféle „kész ház” program is, amely magában foglalja a családi házak elkészítését a tervezéstől a kulcsátadásig.

Mikó József egyetemi docens „Olajjal szennyezett föld termikus tisztítása és a képződött olajgőzök felhasználása kerámiaégető alagútkemencében” címmel tartott előadást. Elmondta, hogy az olajtartalmú földet forgó kemencében max. 500 °C-on kezelik, és a képződött olajgőzöket a tégláégető kemencében hasznosítják.

Gömze A. László egyetemi docens „Műanyag hulladékok téglaiipari hasznosíthatóságának néhány kérdése” című előadásában a polietilénhulladék téglaiipari hasznosításáról beszélt. A hasznosítás során a termékminőség javítását és az energia megtakarítását tűzték ki célul. Üzemi kísérleteikhez, amelyet a Mályi Téglagyárban végeztek el, a polietilénhulladék 3-5 mm-es granulátumát használták. Ezt az agyagba 1-1,5%-os arányban keverték be. A tégláégetéshez pótfűtés nem volt szükséges, mert a bekevert polietilén ún. önfenntartó égetést biztosított.

Délután még a következő előadások szerepeltek:

Cselényi József egyetemi tanár – *Illés Béla* egyetemi docens – *Német János* egyetemi docens: „A cementgyártás kiserelési folyamatai teljesítőképességének értékelésére szolgáló szimulációs számítás alapjai”.

Török Ferenc egyetemi hallgató – *Gömze A. László* egyetemi docens – *Óvári Albert* osztályvezető: „A finomra őrlött mészkölszt hatása a beton bedolgozhatóságára és minőségére”.

Takács János egyetemi docens: „A perlit az egyik legfontosabb természetes eredetű szennyvíztisztítási segédanyag”.

Hans-Dieter Schmidt ügyvezető igazgató (Max Aicher Recycling GmbH): „CLEAN-BED CLEAN-BED eljárással kezelt salak építőipari hasznosítási lehetőségei”.

Grega Oszkár egyetemi docens: „CLEAN-BED CLEAN-BED salakkezelési eljárás megvalósítása a Max Aicher Vállalat-csoportnál”.

Bálint Pál

(A második nap előadásairól az Egyesületi és szakhírek rovatban számolunk be.)