



## Chemisch widerstandsfähiges Email

Dipl.-Ing Eckhard Voß  
Wendel GmbH

**Schlagworte:** Nano-Email, flüssige kolloidale Kieselsäure, niedrige Brenntemperatur, chemische Beständigkeit.

### 1. Einleitung

Besonders bei niedrigen Brenntemperaturen ist es schwierig, eine gute Säurefestigkeit zu erreichen. Bei Einbrenntemperaturen um 700 °C sind die Möglichkeiten begrenzt. Mit der vorgestellten Entwicklung kann auf einfache Art, die Beständigkeit von niedrigschmelzenden Emails verbessert werden. Es wird ein Überblick über die verschiedenen Quarzmodifikationen gegeben. Die erhebliche Verbesserung der chemischen Beständigkeit der Emails wird durch Kochversuche bestätigt. An einigen Beispielen wird die Anwendung der neuen Versätze aufgezeigt.

### 2. Verbesserung der chemischen Beständigkeit

Um eine möglichst hohe chemische Beständigkeit zu erreichen, werden Emails mit entsprechender Zusammensetzung ausgesucht. In der **Abbildung 1** sind einige Möglichkeiten zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit, mit den entsprechenden Nachteilen, aufgeführt.

<p><b>1. Nachteile die beständige Fritte zu erhöhen</b></p> <ol style="list-style-type: none"><li>1. Höhere Viskosität</li><li>2. Schlechte Benetzung</li><li>3. Email brennt nicht aus</li><li>4. Höherer Preis bei gleicher Viskosität</li></ol> <p><b>2. Nachteile die beständigen Mühlenschläge zu erhöhen</b></p> <ol style="list-style-type: none"><li>1. Matte Oberflächen</li><li>2. Veränderte Farbe</li><li>3. Keine Haftung</li></ol>
--

Abbildung 1

Die chemische Beständigkeit der Emails, wird hauptsächlich durch den Gehalt an Quarz bestimmt. Emails mit SiO<sub>2</sub> Gehalten von über 60 % werden dann entsprechend viskos und sind schwer zu verarbeiten. Die Brenntemperaturen liegen über 850 °C und eine geschlossene, fehlerfreie Direktmaillierung ist kaum noch möglich.

Um eine bessere Verarbeitbarkeit zu erreichen, können diese Emails einen höheren Alkalianteil enthalten. Besonders Lithium fördert die chemische Beständigkeit und senkt die Einbrenntemperatur. Die Emails werden dadurch aber auch erheblich teurer.



Zur Regulierung des Einbrennverhaltens und der chemischen Beständigkeit ist es üblich, durch Mühlenzusätze die Eigenschaften zu beeinflussen. Der gebräuchlichste Zusatzstoff ist Quarz in verschiedenen Feinheiten. Üblich sind auch Zirkonsilikat und verschiedene andere Silikatverbindungen.

Diese Zusätze machen die Emails nicht nur härter, sondern verändern auch den Glanzgrad und die Farbe. Bei Direktemails wird durch die Zusätze auch die Haftung verschlechtert.

### 3. Modifikationen von Quarz

Der übliche feuerfeste Mühlenzusatzstoff ist Quarz in den verschiedenen Feinheiten. Quarz wird verwendet, um die chemische Beständigkeit zu verbessern und das Einbrennverhalten zu steuern.

Sollen die Emails mit niedrigen Temperaturen, zum Beispiel ca. 700 °C, gebrannt werden, ist die Auswahl der Emailfritten mit hoher chemischer Beständigkeit begrenzt. Ein Zusatz von Quarz macht die Emails sehr schnell zu hart.

Im Einzelfall wird den Emails auch feste kolloidale Kieselsäure zugesetzt. Besonders bei Majolikaemail verwendet man feste kolloidale Kieselsäure zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit. Diese feinen Quarze haben auch ein gewisses Schwebevermögen und verändern die rheologischen Eigenschaften. Die Zusatzmenge liegt bei maximal 4 %. Höhere Mengen verursachen Oberflächenfehler und machen das Email matt. Das spezifische Gewicht dieser Kieselsäuren ist sehr niedrig. Durch das große Volumen dieser Pulver ergeben sich auch Probleme mit der Mühlenbefüllung.

Um die angesprochenen Nachteile zu beheben, wurde die Anwendung von flüssiger kolloidaler Kieselsäure in Email untersucht.

Zum Vergleich wurden die Versuche mit den 3 Quarzmodifikationen, feinem Quarz, fester kolloidaler Kieselsäure und flüssiger kolloidaler Kieselsäure durchgeführt.

In der **Abbildung 2** sind die mittlere Korngröße, spezifische Oberfläche (BET) und die Dichte aufgeführt.

	Quarz W 500	Feste kolloidale Kieselsäure	Flüssige kolloidale Kieselsäure
Mittlere Korngröße nm	13 000	16	8
Spezifische Oberfläche m <sup>2</sup> /g	1,36	110	330
Dichte g/cm <sup>3</sup>	2,63	0,05	1,21

In der Tabelle ist gut zu erkennen, dass flüssige kolloidale Kieselsäure die kleinste mittlere Korngröße zeigt. Gegenüber dem feinsten Mühlenquarz ist die mittlere Korngröße, bei flüssiger kolloidaler Kieselsäure, um über das 1000 fache niedriger.

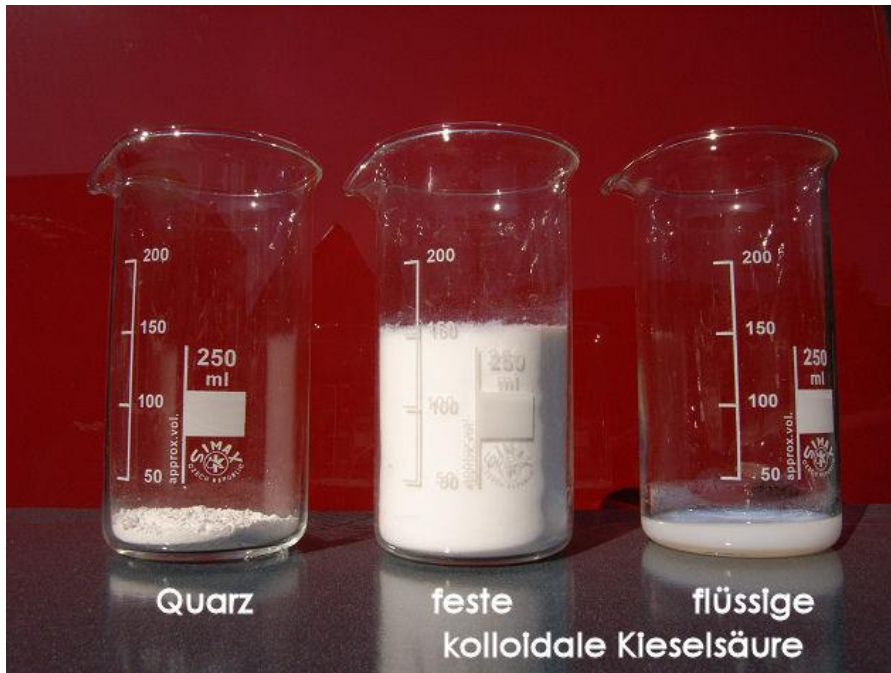
Die spezifische Oberfläche ist gegenüber dem feinen Quarz über das 200 fache größer. Die Dichte der 3 Quarzmodifikationen ist sehr unterschiedlich.

Besonders die große spezifische Oberfläche lässt eine sehr hohe Reaktivität erwarten.

Abbildung 2



Die unterschiedliche Dichte hat große Auswirkungen auf das Volumen der Stoffe, wie in der **Abbildung 3** zu erkennen ist.



**Abbildung 3**

Bei gleicher  $\text{SiO}_2$  – Menge ergibt sich mit dem festen nanoskaligem  $\text{SiO}_2$  ein sehr großes Volumen. Die Einbindung von solchem Volumen in Emailversätze verändert die rheologischen Eigenschaften. Die Zugabe von Quarz und flüssiger kolloidaler Kieselsäure in Emailversätzen macht keine Probleme.

#### 4. Emailversätze mit flüssiger kolloidaler Kieselsäure

Diese Eigenschaften von flüssiger kolloidaler Kieselsäure machen es sehr einfach möglich, das Produkt in Emailversätze zu verwenden. In der **Abbildung 4** sind die Vorteile von flüssiger nanoskaliger Kieselsäure im Emailversatz aufgeführt.

Flüssige nanoskalige Kieselsäure hat folgende Vorteile:

- Der Anteil kann als Versatzrohstoff berechnet werden
- Bei niedriger Brenntemperatur hohe chemische Beständigkeit
- Glatte Oberflächen
- Harter Biskuit
- Die Oberfläche bleibt länger feucht
- Einfache Verbesserung der Säurefestigkeit

**Abbildung 4**



Durch die hohe Reaktivität der flüssigen nanoskaligen Kieselsäure, besteht die Möglichkeit den Quarzgehalt der Emails aus der Emailrezeptur in den Mühlenversatz zu übertragen. Der Quarz aus der Rohstoffrezeptur kann als Mühlenzusatz verwendet werden.

Man kann den Quarzgehalt und das Wasser aus der flüssigen kolloidalen Kieselsäure berechnen und im Versatz einbauen.

Es ist dadurch möglich, weichere Emails zu verwenden und diese mit niedriger Temperatur zu brennen. Die chemische Beständigkeit entspricht der von erheblich härteren Emails.

Durch die geringe Menge an Mühlenzuschläge erhält man sehr schöne Oberflächen mit hohem Glanz und Glätte.

Bei Anteilen von flüssiger kolloidaler Kieselsäure in den Mühlenversätzen, erhält man einen harten, griffesten Biskuit. Es ist auch möglich in Grundemail für den 2c/1f – Auftrag das Produkt zu verwenden. Die Oberflächen bleiben dann länger feucht.

Besonders deutlich werden die Vorteile durch die Verbesserung der chemischen Beständigkeit. In üblichen Emailversätzen kann der Mühlenquarz durch die nanoskalige Kieselsäure ersetzt werden. Man erhält auf einfache Weise deutliche Qualitätsverbesserungen.

## 5. Vergleich der chemische Beständigkeiten

In eine weiche Frittenkombination wurden gleiche Anteile von je 20 Teilen Quarz der verschiedenen Modifikationen eingemahlen. Für die Untersuchungen wurde ein weiches Email mit den gleichen Anteilen an SiO<sub>2</sub> mit feinem Quarz, nanoskaligem festem Quarz und mit nanoskaligem flüssigen Quarz, aufgemahlen.

Die Prüfplatten wurden bei 700 °C mit 6 Minuten eingebrannt und nach EN 14483-2-10 geprüft. Die Prüfung nach EN 14483-2-10 wird mit 6 %iger Zitronensäure über 2,5 h kochend durchgeführt.

In der **Abbildung 5** ist sehr deutlich die große Verbesserung der Säurefestigkeit durch die Verwendung von flüssiger kolloidaler Kieselsäure zu erkennen.

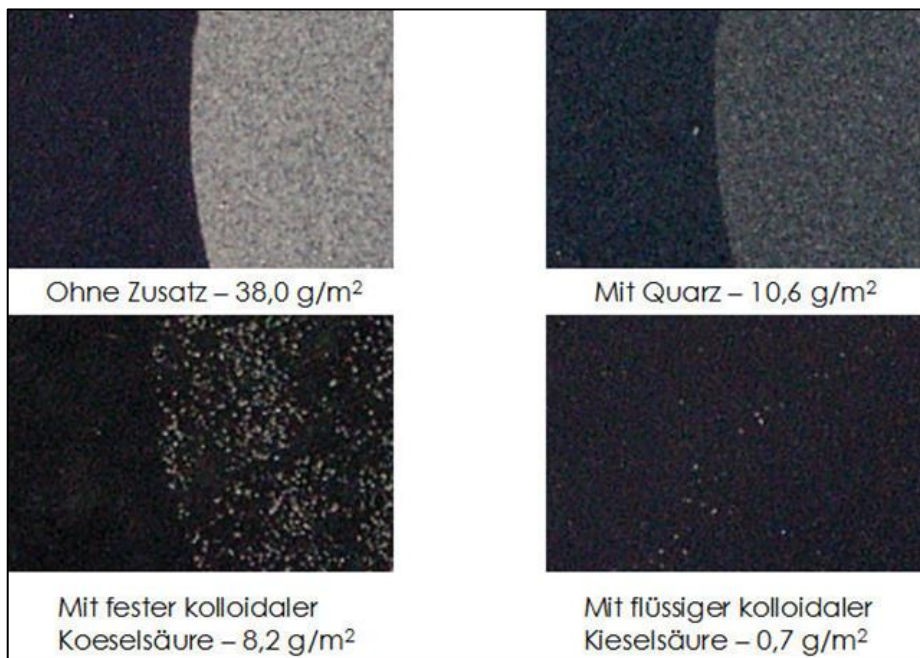


Abbildung 5

Ohne jeden Zusatz zeigt das Email einen Abtrag von 38,0 g/m<sup>2</sup>, mit feinem Quarz von 10,6 g/m<sup>2</sup>, mit festem nanoskaligem Quarz von 8,2 g/m<sup>2</sup> und mit flüssigem nanoskaligem Quarz einen Abtrag von 0,7 g/m<sup>2</sup>.

An dem Bild mit der flüssigen kolloidalen Kieselsäure ist auch sehr schön die homogene Emailstruktur zu erkennen. An dem Bild mit der festen kolloidalen Kieselsäure sieht man die unhomogenere Oberfläche mit den Zonen stärkeren Angriffs der Zitronensäure. Durch das große Volumen der festen nanoskaligen Kieselsäure ist keine homogene Oberfläche zu erreichen.

Das flüssige, nanoskalige SiO<sub>2</sub> baut sich sehr homogen in die Emailstruktur ein und verbessert die Säurefestigkeit erheblich.



In der **Abbildung 6** ist die Verbesserung der chemischen Beständigkeit auch mit der Kochung nach EN 14483-2-13 zu erkennen. Die Kochung nach EN 14483-2-13 wird mit Wasser über 48 h durchgeführt.

Die Wasserbeständigkeit nach dem Zusatz von flüssiger kolloidaler Kieselsäure nimmt deutlich zu. Sehr deutlich ist wieder die homogene Einbindung der flüssigen nanoskaligen Kieselsäure im Emailversatz zu erkennen.

Der feine Quarz und die feste nanoskalige Kieselsäure verhalten sich in der Wasserbeständigkeit gleichwertig. Der Abtrag in der Dampfphase ist durch die verschiedenen Quarzmodifikationen nicht unterschiedlich.

	Flüssigphase g/m <sup>2</sup> *Tag	Dampfphase g/m <sup>2</sup> *Tag
Email ohne Zusatz	4,8	26,0
Email mit Quarz	1,6	20,8
Email mit fester kolloidaler Kieselsäure	1,7	18,8
Email mit flüssiger kolloidaler Kieselsäure	0,2	21,9

Abbildung 6

## 6. Zusammenfassung

In der **Abbildung 7** sind die Vorteile von flüssiger nanoskaliger Kieselsäure in der Zusammenfassung aufgeführt.

- Einfache Verbesserung der chemischen Beständigkeit
- Sehr gut für Emails mit niedriger Einbrenntemperatur geeignet
- Quarz aus der Emailrezeptur kann über nanoskaligem SiO<sub>2</sub> zugeführt werden
- Das Mühlenwasser wird über das nanoskalige SiO<sub>2</sub> zugeführt
- Die Oberfläche bleibt nach dem Auftrag länger feucht
- Homogene Emailstruktur nach dem Einbrand

Abbildung 7

Einfache Verbesserung der chemischen Beständigkeit.

Der übliche Quarzgehalt in den Mühlenversätzen ist durch einfache Umrechnung durch flüssige kolloidale Kieselsäure zu ersetzen. Die rheologischen Eigenschaften werden dadurch nicht beeinflusst. Besonders die Säurebeständigkeit wird erheblich verbessert. Der Glanzgrad der Emaillierung wird auch erhöht.

Sehr gut für Emails mit niedriger Einbrenntemperatur geeignet.



Bei niedriger Emailtemperatur lösen sich feuerfeste Mühlenzuschläge sehr schlecht in der Emailmatrix. Die Schmelztemperatur der Feuerfeststoffe liegt weit über der Einbrenntemperatur der Emails. Daher ist das Lösungsvermögen von Emails, bei niedrigen Einbrenntemperaturen, sehr gering. Durch die Partikelgröße von 8 nm, löst sich dagegen flüssige, nanoskalige Kieselsäure, auch bei niedriger Einbrenntemperatur und Einbrennzeit im Email sehr gut auf.

Quarz aus der Emailrezeptur kann über flüssige nanoskalige Kieselsäure zugeführt werden.

Harte chemisch beständige Emails, können durch Reduzierung des Quarzgehaltes in der Emailrezeptur weicher gemacht werden. Der reduzierte Quarz wird danach über den Mühlenversatz wieder zugeführt. Durch die nanoskaligen Kieselsäurepartikel entsteht eine gleichwertige Emailstruktur, die dem harten Emailtyp aus der Schmelze hergestellt, entspricht.

Das Mühlenwasser wird über die flüssige nanoskalige Kieselsäure zugeführt.

Da die Mühlenversätze alle unterschiedlichen Mengen an Wasser enthalten, kann das Wasser aus der flüssigen kolloidalen Kieselsäure, als Mühlenwasser eingerechnet werden. Die rheologischen Eigenschaften werden durch den Zusatz nicht verändert.

Die Oberfläche bleibt nach dem Auftrag länger feucht. Durch diese Eigenschaft ist es möglich in 2coat/1fire Verfahren, das Grundemail mit flüssiger kolloidaler Kieselsäure zu verarbeiten. Die Verarbeitung wird erheblich verbessert.

Homogene Emailstruktur nach dem Einbrand

Die nanoskalige Struktur der flüssigen Kieselsäure wird in der kurzen Einbrennzeit und trotz niedriger Einbrenntemperatur, vollkommener Bestandteil der Emailmatrix.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die flüssige nanoskalige Kieselsäure, eine Vielzahl an Möglichkeiten eröffnet, die Eigenschaften von Emails auf einfache Weise zu verbessern.