

# Anwendungsmöglichkeiten für tonfreie Emailsyste me beim Bau von emaillierten Maschinen für die chemische Industrie

Emil Barta, Lampart Vegyipari G é p g y á r Rt., Ungarn

17. Internationaler Kongress der Emailfachleute, 1995, Nashville, USA

Die an emaillierte Erzeugnisse gestellten, immer stärker anwachsenden Qualitätsanforderungen und wirtschaftliche Gesichtspunkte machten die Einführung neuer Verfahrenstechniken erforderlich, die dadurch gekennzeichnet sind, die Verwendung von Ton und anderen Hilfsmitteln zu minimalisieren oder vollkommen zu vermeiden, weil deren Gegenwart einerseits unnötig ist und andererseits auf bestimmte Weise unvermeidliche Fehler verursacht.

Diese Richtung verbreitete sich in erster Linie beim Emaillieren von Erzeugnissen aus Dünoblech (elektrostatisches Emaillieren, Combi-smalt).

Im Bereich Chemiemaschinenbau können die auf anderen Gebieten bewährten Verfahrenstechniken wegen den Besonderheiten von Erzeugnis und Technologie nicht eingesetzt werden. Im Chemiemaschinenbau wird das im herkömmlichen Sinne verstandene Emaillieren angewendet. Das Emaillieren erfolgt im Nassverfahren, durch Aufspritzen des Emailsclickers, welcher stets Ton und Stellsalze enthält.

Der im Bereich Chemiemaschinenbau auftretende Qualitätsansprüche erzwingen auch auf diesem Gebiet einen Fortschritt in der erwähnten Richtung, dessen wichtigste Aufgabe darin besteht, die durch die tonhaltigen Systeme hervorgerufenen negativen Auswirkungen zu vermeiden sowie unter Beachtung wirtschaftlicher Kriterien einheitlichere und zuverlässigere Beschichtungen zu erreichen.

## Merkmale von Emailsclickern

Der Emailsclicker besteht zu über 90% aus festen Partikeln von einem oder mehreren Fritten. Für das herkömmliche Nassverfahren wird die Fritte in Kugelmöhlen gemahlen. Damit die Frittenpartikel nicht sedimentieren, werden dem Schlicker sogenannte Schwebmittel beige fügt. Die Rolle des Schwebmittels wird durch den Ton erfüllt.

Tonminerale sind Naturprodukte und deshalb keine einheitlichen Verbindungen. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach enthalten sie etwa 40-60%  $\text{SiO}_2$  und 20-40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Stets enthalten sie auch Kristallwasser und organische Verunreinigungen.

Unter gegebenen Bedingungen befinden sich im Schlicker 5000 mal mehr Tonpartikel als Frittenpartikel. Aus diesem Grunde ist das Verhalten des Tones wichtig für die Eigenschaften der Suspension. Durch Art und Menge von Hilfsstoffen werden die Eigenschaften des Schlickers sowie des Emailüberzuges wesentlich beeinflusst.

## Der Einfluss von Ton auf den Emailsclicker

Neben der Gewährleistung der notwendigen verfahrenstechnischen Eigenschaften des Emailsclickers hat die Gegenwart von Ton auch zahlreiche negative Auswirkungen zur Folge:

- Erhöhung der Email-Einbrenntemperatur
- Verschlechterung der antikorrosiven Merkmale
- Verschlechterung der Stabilität des Emailsclickers

Ton zeigt als natürlicher Rohstoff verschiedenen Korngrößen und Kationenaustauschfähigkeit, wodurch die rheologischen Eigenschaften des Schlickers beeinflusst werden.

Die Oberfläche der Emailfritte wird – wie jedes Silikatglas – von Wasser angegriffen. In Anhängigkeit von der Zusammensetzung bleibt diese Auslaugung niemals stehen. Deshalb ändern sich die rheologischen Eigenschaften des Schlickers fortlaufend. Die herausgelösten Stoffe können nicht entfernt werden, verbleiben im Schlicker und verursachen Fehler.

Die rheologischen Eigenschaften des Schlickers werden durch folgende Faktoren beeinflusst:

- Qualität und Quantität des Tones
- Quantität und Art der anorganischen Salze
- Ausmaß der Auslaugung

## Die Auswirkung des Tones auf die Emailstruktur

Beim Einbrennen der trockenen Emailschi cht entstehen in der Schicht Selbst Blasen ganz bestimmter Menge, Größe und Verteilung. Dies ist die Emailstruktur. Die Gegenwart der Gasblasen ist wichtig, da sie dazu dienen, die sich aus den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Stahl und Email ergebende Expansion auszugleichen und die entstehenden Gase aufzunehmen.

Blasenfreie Emails sind glasig und spröde, zu viele oder große Blasen verursachen eine schlechte chemische und mechanische Beständigkeit der Oberfläche.

Die Ursachen für die Blasenentstehung sind:

- Freisetzen eingeschlossener Luft beim Benvorgang
- Entfernen des an der Oberfläche gebundenen Wassers
- Zersetzung der im Ton enthaltenen organischen Substanzen
- Dehydratation des Tones (400-500°C)
- Oxidierung des Kohlenstoffgehaltes des Stahles (600°C)
- Reaktionen von Wasserstoff und Wasserdampf (800°C)

Die verschiedenen Tonarten, aber auch vom gleichen Ursprungsort stammenden Tonarten verlieren ihr Kristallwasser teilweise oder vollständig innerhalb eines Wasserstoff, erhöht damit den Gasgehalt der Beschichtung, gerade zu dem Zeitpunkt, wo dessen Viskosität am geringsten ist. Durch einen hohen Tongehalt werden somit Emailfehler verursacht. Man ist en der Struktur um eine gleichmassige Verteilung von kleinen und Mittelgrößen Gasblasen bemüht. Diese Blasenstruktur bindet den an der Metall/Glass Grenzfläche freigesetzten Wasserstoff und macht die Beschichtung elastisch, ohne die chemische Beständigkeit zu beeinflussen. Die Emailstruktur wird im wesentlichen durch die Mahlzusätze, insbesondere durch den Ton festgelegt.

## Der Einfluss des Tones auf die charakteristischen Parameter der Emailschi cht

### *Chemische Beständigkeit*

Der Ton erfüllt seine Rolle im Schlicker, indem er die Frittenpartikel umgibt, d.h. die Frittenteilchen befinden sich in einem aus Tonpartikeln aufgebautem Netz. Dieser Zustand hat zur Folge, das sich der Ton beim Brennen teilweise in der Fritte auflöst und dessen Zusammensetzung ändert, indem er eine Anreicherung an Si- und Al-Ionen verursacht. Die ungelösten Partikel fungieren als eine Art Zwischenmaterial. Der Ton kann seine Schwebewirkung im

Beisein von Stellsalzen ausüben, weshalb diese Salze die ursprüngliche Zusammensetzung der Fritte weiter abändern.

Ingesamt gesehen führt die Gegenwart von Ton und Stellsalzen zu einer Verschlechterung der chemischen Beständigkeit.

### *Mechanische Eigenschaften*

Der Einfluss des Tones auf die mechanischen Eigenschaften kann aus seiner Einwirkung auf die Blasenstruktur abgeleitet werden. Da eine entsprechende Blasenstruktur nicht der Gegenwart des Tones zu verdanken ist, sondern sich aus der Art die Gasreaktionen ergibt, ist die Gegenwart von Ton nicht notwendig. Seine ungewisse Korngröße, Zusammensetzung und chemischen Reaktionen beeinflussen die Blasenstruktur wehrend des Brennvorganges eher negativ.

### *Wärmeausdehnungskoeffizient*

Mit dem Weglassen des Tones aus dem System tritt eine Veränderung der Werte von Wärmeausdehnungskoeffizient, Transformations- und Erweichungstemperatur ein. Diese Äderungen können in Abhängigkeit von der Art des Frittensystemen unterschiedlich sein.

Unseren Messungen zufolge bleibt der Wärmeausdehnungskoeffizient bei tonfreien Systemen unverändert oder steigt geringfügig an, die Transformationstemperatur bleibt unverändert.

### *Wärmeschockfestigkeit*

In tonhaltigen Systemen spielt der Ton die Rolle eines Zwischenmaterials, welches den Raum zwischen den Frittenpartikeln ausfüllt. Durch Fehlen des Tones und dank der Änderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten kann sich auch der Wert der Warmstoschfestigkeit ändern.

## **Der Einfluss des Tones auf die verfahrenstechnischen Parameter**

Wie bereits dargelegt, führt der Ton neben einer positiven Erfüllung seiner Aufgabe zu einer Instabilität der rheologischen Eigenschaften. Durch seine Gegenwart erhöht er die Brenntemperatur.

Der Ton-Wasser-Slicker bildet nach dem Aufspritzen und Trocknen eine kompakte, zu Rissen geneigte Schicht, was beim Brennen die Möglichkeit einer Kraftlinienbildung fördert.

## **Anwendung von tonfreien Systemen**

Eines der Ziele des Einsatzes von tonfreien Systemen ist wie bereits erwähnt die Vermeidung der vom Ton verursachten negativen Auswirkungen.

Unser weiteres Ziel besteht in der Gestaltung eines Emailsystems und einer Emailtechnik, die in großem Masse zur Beseitigung eines speziellen Problems, der beim Brennen auftretender Kraftlinienbildung beiträgt. Diese die Gestaltung einer beim Brennvorgang sich elastisch verhaltenden trockenen Emailsicht mit lockerer Struktur ermöglicht.

In dem gegenwärtig angewendeten Ton-Wasser-Alkohol-System gelöst werden, wo die Entfernung des Wassers durch die Erhöhung seiner Verdampfungsfähigkeit bereits während des Aufspritzens gefördert wird und man ein unbegrenzt dickes, fast trockenes Schichtensystem ohne Aufweichungen und mit lockerer Struktur schaffen kann.

Die Kriterien für die Auswahl eines für diese Verfahrenstechnik geeigneten Schwebemittels sind:

- Verhinderung der Sedimentierung der Frittenpartikel
- Gewährleistung eines entsprechenden rheologischen Verhaltens
- Festigung der trockenen Emailsicht
- Restfreie Zersetzung während des Brennvorganges
- Schaffung einer entsprechenden Blasenstruktur
- Atoxizität
- Lieferung gleicher Qualität
- Wasser- und Alkoholvertraglichkeit
- Anwendung in geringen Konzentrationen möglich
- Stabilität gegenüber pH-Wert, Temperatur und der Veränderung der Konzentration der herausgelösten Salze

## **Verfahrenstechnische Voraussetzungen für eine Anwendung**

- Trockenmahlen
- Gewährleistung der gleichen Korngrößenverteilung in einem bestimmten Größenbereich
- Hermetisches Rührsystem zur Gewährleistung einer vollkommenen Homogenisierung
- Hermetisches Aufspritzen
- Öfen zur Verwirklichung eines allmählichen Aufheizens

## **Vorteile der Anwendung**

- Die beim Nassmahlen auftretende Auslaugung kann verhindert werden
- Beseitigung rheologischer Instabilitäten
- „Ready to Use“ Anwendung
- Möglichkeit zur Gewährleistung der gerade entsprechenden Korngröße
- Einheitliche Blasenstruktur
- Beseitigung der sich aus dem Ton ergebenden ungewissen Gasbildung

- Verbesserung der Parameter der Beschichtung
- Wirtschaftlichere Produktion

In letzter Zeit beschäftigen sich viele mit der Möglichkeit der Anwendung von tonersetzenden Additiven. Es gab Versuche zum teilweisen oder vollständigen Ersatz von Ton durch Zusatz anderer Tonminerale und organischer Makropolymer e.

Ein Teil der Substanzen gewährleistete für eine problemlose Umstellung keine entsprechenden rheologischen Eigenschaften, ein anderer Teil erwies sich wegen seines Verhaltens beim Brennvorgang als ungeeignet.

Das Hindernis für das Erlangen eines positiven Resultates bestand in der relativ kurzen Brennzeit, die kein vollkommenes Ausbrennen der Additive aus dem System ermöglichte.

Es gab Substanzen, mit denen trotzdem erfolgreiche Resultate erreicht wurden.

Mit den im Chemiemaschinenbau angewendeten relativ langen Brennzeiten werden die obenerwähnten Schwierigkeiten beseitigt.

Insgesamt kann man sagen, das es Substanzen gibt, mit denen die herkömmliche Emaillierung im Nassverfahren mittels tonfreien Systemen verwirklicht werden kann.

Di bisher erreichten positiven Resultate berechtigen zu der Äußerung, das auch im Bereich des Chemiemaschinenbaues die Möglichkeit zur Anwendung von tonfreien Systemen besteht und dass man sich mit diesem Thema beschäftigen muss um eine Verfahrenstechnik zu entwickeln, mit deren Hilfe man effizientere, sicherere, zuverlässigere, wirtschaftlichere Anlagen mit besseren Beschichtungsmerkmalen herstellen zu können.

### Literaturverzeichnis:

*H.W.Hennicke, B.Kühlman:* Die Rheologie von Emailscliken hinsichtlich ihres Beschichtungsverhaltens von Stahlblech.

(Mitteilungen VDEFa 1986. 3. 4. 6. 11. 12.)

*K.Rieke; H.Hoffmann; R.Münstent:* Multi-coat one fire enamelling, reaction processes, technical achievement properties.

The Vitreous Enameller, 1990. 41. 3. 61-67)

*B.Schultes; G.Trogel:* Blasenstrukturen im Grundemaillierungen.

(Mitteilungen VDEFa 1983.31.53-58)

*E.Voss:* Ein neues Emaillierverfahren mit Einspannung eines Brandes.

(Mitteilungen 1987.35.12.)

*G.Trögel:* Emails und Aufbereitung III/ Mühlenzusatze

(49. Emailtechnischer Kursus)

*A Lynch:* The effect of mill additions and firing conditions on water resistance of water heater enamels

(International Enamelist, 1991.41.7-9)

*H.Hadert:* Lösliche Silikate als Klebemittel und Kitte

(Chemische Rundschau, 1965.18.12.368-370)

*A.V.Saruchanivili; V.G.Goreladze, M.T.Razmadze:* Clay-free enamel-slips and their practical use

(Mitteilungen, 1990.38.7.93-94)