

Dünn, hart, schützend



METALLBESCHICHTUNG // MIT NANO-EMAILLE ENTSTEHEN BEI NIEDRIGEN HÄRTUNGSTEMPERATUREN BESCHICHTUNGEN, DIE HART WIE GLAS SIND. SIE LASSEN SICH AUSSER MIT ANORGANISCHEN FÜLLSTOFFEN AUCH MIT ORGANISCHEN FÜLLSTOFFEN UND ADDITIVEN EINSTELLEN UND EINFÄRBen. SO ERGEBEN SICH NEUE KONZEPTE ZU IHRER FUNKTIONALISIERUNG.

Alexandra Muth und Stefan Sepeur, Nano-X

Emaillierungen sind seit mehr als 3500 Jahren bekannt. Im 19. Jahrhundert ist die Schutzfunktion von Emaille an Alltagsgeräten als Neuerung eingeführt worden (Abb. 1). Die alkalischen Glasschmelzen bieten auf Stahl hohen Korrosionsschutz und sind chemisch beständig. Nachteilig für viele Prozesse sind die hohen Einbrenn- und Schmelztemperaturen der Glasüberzüge sowie ihre hohe Sprödigkeit.

Eine neue glasartige Beschichtung soll die Vorteile einer anorganischen Glasschicht mit der Applikationsfähigkeit und Härte einer organischen Beschichtung vereinen. Insbesondere für Anwendungen bei kontinuierlichen Metallbandbeschichtungen (Coilcoating) oder als Sprühbeschichtung, beispielsweise von Brems scheiben oder anderen Stahlbauteilen, ist ein solches Bindemittel von Interesse.

Grundlagen zur Emaillierung

Das Deutsche Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V., RAL, hat im Jahr 2007 die aktuelle RAL 529 A3 veröffentlicht. Danach gelten jetzt folgende Begriffsbestimmungen und Bezeichnungsvorschriften:

- Als Email oder Emaille wird ein glasartiger Werkstoff bezeichnet, der durch vollständiges oder teilweises Schmelzen im Wesentlichen oxidischer Rohstoffe entsteht. Das so hergestellte anorganische Material wird mit Zusätzen in einer oder mehreren Schicht(en) auf Werkstücke aus Metall oder Glas aufgetragen und bei Temperaturen über 480 °C aufgeschmolzen.
- Die Emaillierung ist der aufgeschmolzene, mit dem Trägerwerkstoff verzahnte, glasartige anorganische Überzug.
- Der Herstellungsprozess eines emaillierten Gegenstandes heißt Emaillieren.
- Nach DIN 50902 ist Emaillieren das Aufbringen von glasig-silicatischem Material (Emaille, Emaillefritte, Emailleschlicker) auf ein vorbehandeltes Metall. Auf eine aufgeschmolzene Grundemaille werden eine oder mehrere Deckschicht(en) aufgebracht (Abb. 2).

Die eingesetzten Pigmente sind meist mehrere µm große gemahlene Partikel (Fritte), die in Wasser dispergiert auf das Substrat aufgebracht werden (Schlicker).

Chemisch betrachtet, handelt es sich bei der Emaille um ein Schmelzgemisch. Glasbildende Oxide sind hierbei Siliciumdioxid (SiO₂), Bortrioxid (B₂O₃), Natriumoxid (Na₂O), Kaliumoxid (K₂O) und Aluminiumoxid (Al₂O₃). Die zumeist zur Einfärbung eingesetzten keramischen Pigmente sind Eisenoxidpigmente, Chromoxide und Spinelle.

Nach dem Auftragen der Emaillierung wird das Werkstück in einem Kammer- oder Durchlauftunnelofen bei ca. 780 °C bis 900 °C (Stahlbleche und Gusswerkstoffe) gebrannt. Die Brenndauer richtet sich nach der Größe des Werkstückes und beträgt in der Regel zwischen 10 min und 30 min. Nach dem Abkühlen entsteht ein mehrkomponentiges Glasnetzwerk (Abb. 3).

Wird ein Werkstück mit einer Emaillierung beschichtet, schützt dies seine Oberfläche vor Korrosion, Oxidation und Verschleiß. Ebenso werden Gleiteigenschaften sowie Isolationsfähigkeit verbessert, und die Hitze-, Säure- und Laugenbeständigkeit des Bauteiles steigt. Außerdem dient eine Emaillierung oft optischen Gesichtspunkten (Dekor). Nachteilig bei einer Emaillierung sind die hohen Prozesstemperaturen und der aufwendige Herstellungsprozess. Ein Synonym für Emaille ist Glasfluss. Dieser ist die Grundvoraussetzung des Emaillierungsprozesses.

Neben der traditionellen Emaillierung kennt man Wassergläser als glasartigen Werkstoff, der auch für Beschichtungen eingesetzt wird.

Wasserglaschemie

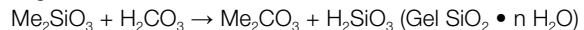
Bei Wassergläsern wird der verwendete Quarzsand (SiO₂, 70–75 %ig) in einem Glasschmelzofen bei Temperaturen von 1400 °C bis



Abb. 1 // Emaillierter Ofen aus den 1940er Jahren (Abbildung: Maxmann, Pixabay).

1600 °C mit alkalischen Schmelzstoffen wie Soda (Natriumoxid) oder Pottasche (Kaliumoxid) aufgeschmolzen. Das erstarrte Glas wird zerkleinert, mit NaOH oder KOH in Wasser gelöst und zu flüssigem Wasserglas umgewandelt. Der Alkaligehalt ist bei Wassergläsern wesentlich höher als bei den Emaillefritten, wodurch ein wasserlösliches Salz entsteht (Abb. 4).

Die Aushärtung der alkalischen Wassergläser wird durch die Bildung von Kieselgel verursacht, meist aufgrund der Reaktion von Alkalimetasilikat mit Kohlendioxid oder Kohlensäure (Begasung), und zwar nach folgendem Schema:



Als Nebenprodukt der Härtingsreaktion entsteht je nach der Art des Wasserglases entweder Soda oder Pottasche. Die Härtung an der Luft dauert dabei mehrere Tage. Eine beschleunigte Härtung bei höheren Temperaturen treibt zwar das Wasser schneller aus, die Wasserlöslichkeit einer solchen Beschichtung ist aber noch einige Zeit vorhanden. Für industrielle Prozesse wie das Coilcoating müssen die Endeneigenschaften einer Beschichtung aber bereits direkt nach dem Härten vorhanden sein.

Ergebnisse auf einen Blick

- Nano-Emaille ist ein Oberbegriff für nanopartikelmodifizierte Wassergläser.
- Mit gezielten Oberflächenreaktionen und wegen der hohen Reaktivität von Nanopartikeln entstehen schon bei niedrigen Härtungstemperaturen von 80 °C bis 250 °C dichte Glasschichten, die einer Emaillierung ähneln.
- Die Beschichtungen lassen sich einfärben und bieten einen guten Korrosionsschutz auf Stahl. Nano-Emaille ist VOC-frei, UV-stabil und verschleißbeständig.



Abb. 2 // Schema des Emailierprozesses (Abbildung: Dipl.-ing-metaller, Wikipedia).

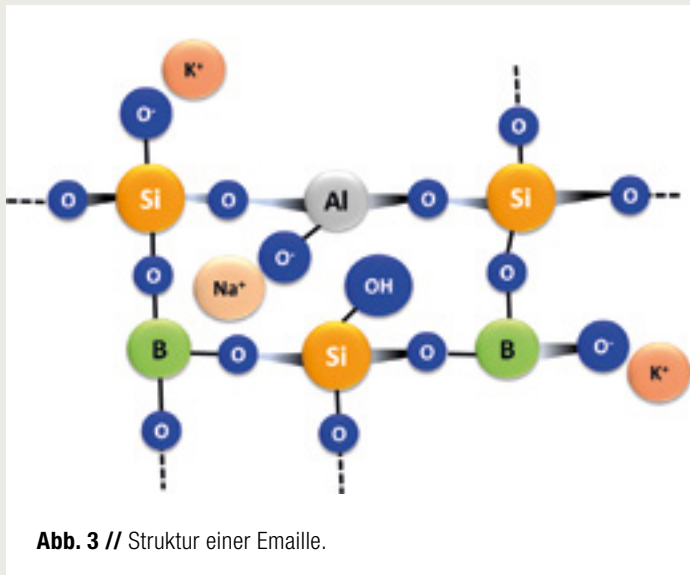


Abb. 3 // Struktur einer Emaille.

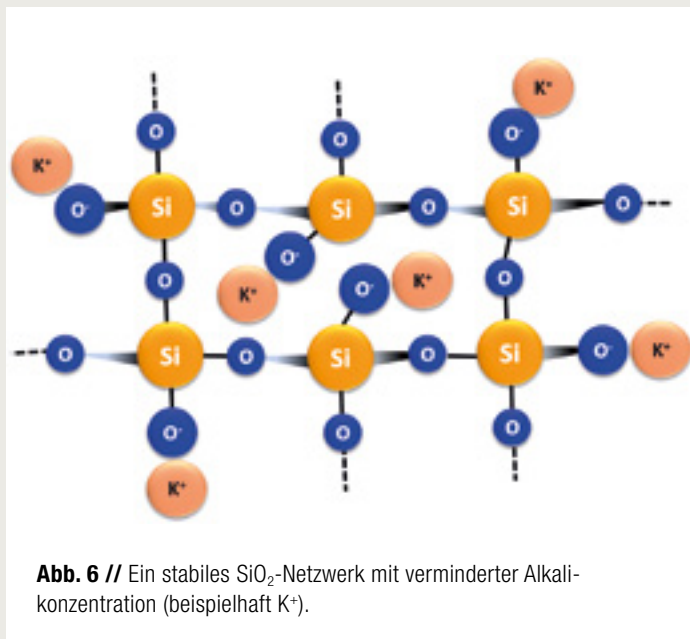


Abb. 6 // Ein stabiles SiO₂-Netzwerk mit verminderter Alkali-konzentration (beispielhaft K⁺).

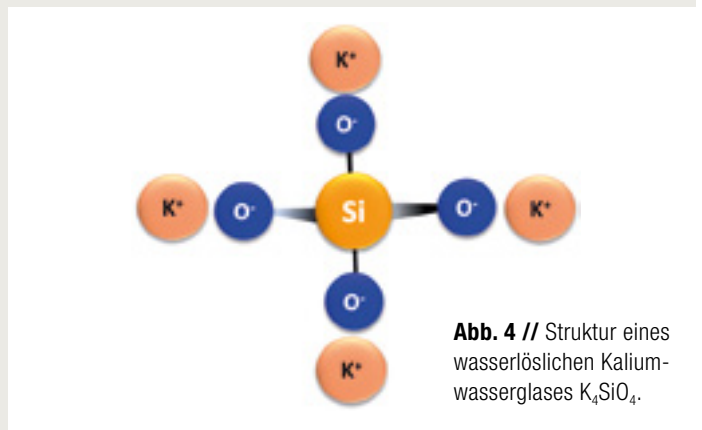


Abb. 4 // Struktur eines wasserlöslichen Kalium-wasserglases K₄SiO₄.



Abb. 5 // SiO₂-Nanopartikel mit einer Aufkonzentration von Alkali (in diesem Fall KOH) an der Oberfläche.

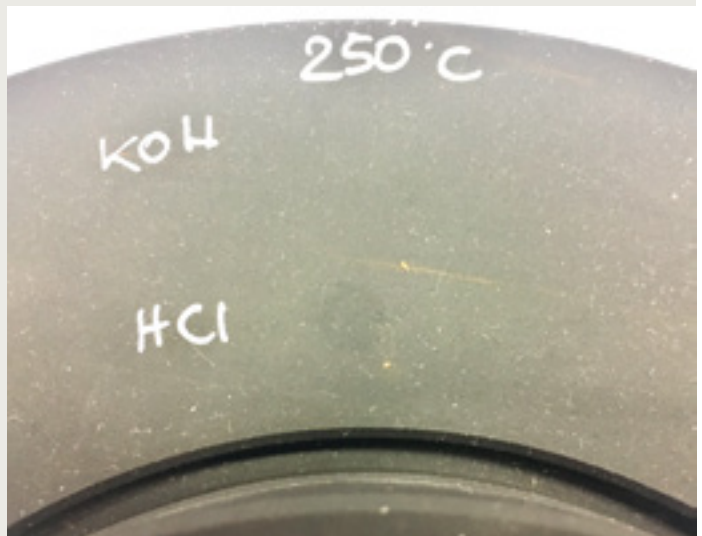


Abb. 7 // Teil einer mit schwarzer Nano-Emaille beschichteten Bremsscheibe nach Alkali- und Säurebeständigkeits- sowie Salzsprühebest.

Eine Möglichkeit, die Eigenschaften einer Emaille ohne die hohen Schmelztemperaturen zu erreichen, bietet die Nanotechnik.

Nano-Emaille

Wasserglas und eine Schmelz-Emaille unterscheiden sich neben dem Gehalt an Aluminiumoxid und den verschiedenen Zuschlagstoffen hauptsächlich im Alkaligehalt.

Bei Wasserglas ist ein hoher Alkaligehalt notwendig, um die Wasserlöslichkeit zu erreichen. Das Verhältnis von SiO₂ zu (Alkali)₂O wird Modul genannt. Es ist für jedes Wasserglas charakteristisch und liegt zwischen 1,6 und 4,1.

Bei einer Erhöhung des Moduls bildet sich durch Verringerung der Alkali-Ionen ein Gel, und es entsteht ein dreidimensionales Si-O-Si-Netzwerk.

Bei der Emaillierung dienen die Alkali-Ionen als Netzwerkwandler, um die Schmelztemperatur zu senken. Der Gehalt an Alkali beträgt dabei üblicherweise um die 30 %.

Es ist bekannt, dass Alkali-Ionen in hohen Konzentrationen Glas und auch das amphotere Aluminiumoxid auflösen können. Was bei einem Fensterglas oder bei einem Partikel im µm-Bereich nur die Oberflächen verändert, kann bei einem Nanopartikel aufgrund der großen reaktiven Oberfläche und des kleinen Partikelvolumens zur völligen Auflösung führen.

Versetzt man ein (chemisches) Wasserglas mit einer alkalisch eingestellten Nanopartikeldispersion von SiO₂, ZrO₂ oder Al₂O₃ und bringt die Lösung auf ein Substrat auf, kommt es zu unterschiedlichen Abläufen, die im Folgenden modellhaft erklärt werden:

1. Durch das Abdampfen des Wassers konzentrieren sich die Alkali-Ionen an der Oberfläche der Partikel (Abb. 5).
2. Durch Gleichgewichts- und Diffusionsreaktionen versalzen die Partikel. Damit löst sich die ursprüngliche Partikelzusammensetzung vollständig oder je nach Partikel auch partiell auf. Dies verringert die Alkali-Ionenkonzentration im eigentlichen Wasserglas.
3. Sinkt die Alkali-Ionenkonzentration dabei unter einen bestimmten Schwellenwert, entsteht aus der Wasserglas-Partikelmischung eine der Emaille sehr ähnliche Zusammensetzung mit verminderter Alkalikonzentration in der Matrix (Abb. 6).

Beispiel Bremsscheibe

Untersuchungen an einer Bremsscheibe mit schwarzer Nano-Emaille mit einer Schichtdicke von 15 µm haben gezeigt, dass diese Technik prinzipiell als Korrosionsschutz und auch als temporärer Korrosionsschutz für Stahl- oder Glasoberflächen geeignet ist. Eine Temperaturbehandlung der Nano-Email-

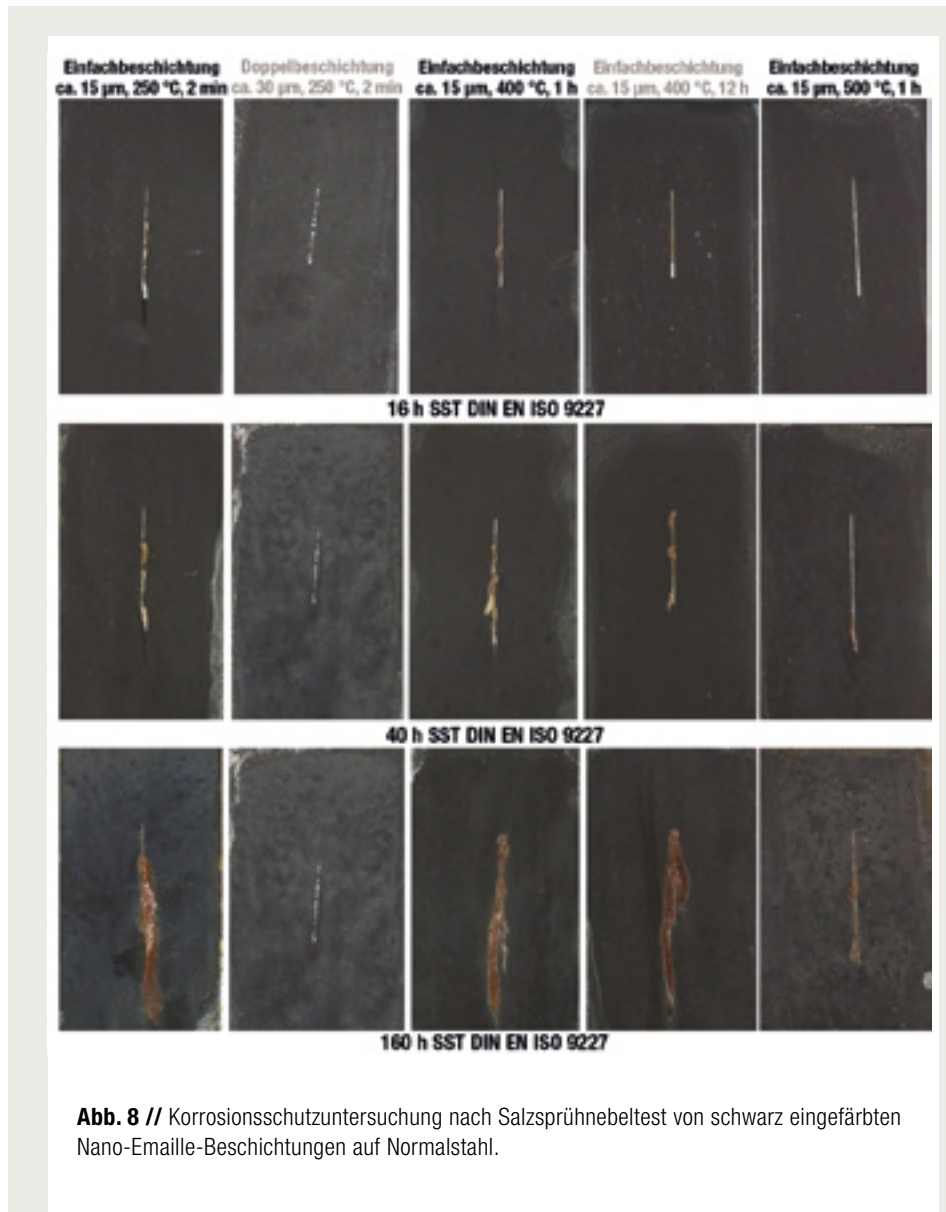


Abb. 8 // Korrosionsschutzuntersuchung nach Salzsprühnebeltest von schwarz eingefärbten Nano-Emaille-Beschichtungen auf Normalstahl.



Abb. 9 // Halb beschichtete Bremsscheibe mit silberner Nano-Emaille nach 16 h Salzsprühnebeltest.

le beeinflusst die Reaktion positiv. Bei einer Härtungsdauer von ca. 15 min bei 80 °C entstehen bei einer Schichtdicke von über 10 µm bereits wasser- und alkalibeständige Beschichtungen.

Die Alkalibeständigkeit wurde durch Auftropfen von 3 %iger KOH nach einer Einwirkdauer von 60 min geprüft. Bei einer Härtung im Umluftofen mit 220 °C bis 250 °C Einbrenntemperatur (peak metal temperature, PMT) innerhalb von etwa 2 min, wie sie bei Coilverfahren oder schnellem induktivem Aufheizen üblich sind, zeigen die Schichten neben der guten Wasser- und Alkalibeständigkeit auch eine sehr gute Säurebeständigkeit. Die Säurebeständigkeit wurde durch Auftropfen von 3 %iger HCl nach einer Einwirkdauer von 60 min geprüft. Nach dem Test wurde die Bremsscheibe für 240 h im Salzsprühnebeltest SST (DIN EN ISO 9227) gelagert (Abb. 7).

Die Wirkungen von Temperatur und Schichtdicke auf eine schwarze Nano-Emaille auf den Korrosionsschutz wurde mit einer Einfachbeschichtung bei 15 µm, einer Doppelbeschichtung von 30 µm und einer Einfachbeschichtung bei einer Härtungsdauer von 2 min bei 250 °C PMT getestet. Einige Proben wurden zusätzlich 1 h bzw. 12 h bei 400 °C PMT sowie 1 h bei 500 °C PMT gehärtet. Danach erfolgte jeweils ein Salzsprühnebeltest (Abb. 8).

Die Ergebnisse der schwarzen Nano-Emaillebeschichtungen nach einem Salzsprühnebeltest sind insgesamt als sehr gut zu bewerten. Bei keiner der untersuchten Proben ist Flächenrost festzustellen. Die Doppelbeschichtung (30 µm Schichtdicke) zeigt im Gegensatz zur Einfachbeschichtung auch nach 160 h im Salzsprühnebeltest noch keinen Angriff (Rotrost) im Ritz. Die Proben bei 250 °C und 400 °C zeigen ein ähnliches Korrosionsbild mit Rotrost aus dem Ritz, jedoch ohne Unterwanderung. Bei 500 °C Auslagerungstemperatur ist eine leichte Verbesserung im Korrosionsschutz zu erkennen. Dies ist auf Sintereffekte des Glasnetzwerkes zurückzuführen.

Auf Bremsscheiben ergaben sich mit silber eingefärbten Beschichtungen ähnliche Eigenschaften (Abb. 9). Die Gesamtbelastung der Bremsscheibe war 240 h lang ohne Befund.

Wie in Abb. 9 anhand der halb silber beschichteten Bremsscheibe zu sehen ist, lassen sich unterschiedliche Farben mit hohem Korrosionsschutz durch die Beschichtung mit Nano-Emaille einstellen. Bei der Wahl der Korrosionsschutzpigmente sollte auf die Temperaturstabilität geachtet werden. Die Nano-Emaille als Bindemittel ist bis zu Temperaturen von über 800 °C ohne Verlust der Eigenschaften beständig.

Die Kratzfestigkeit der Nano-Emaillebeschichtungen liegt im Bereich von Glas und ist je nach Füllstoff einstellbar. Prinzipiell können neben anorganischen Füllstoffen wegen der niedrigen Härtungstemperaturen aber auch organische Füllstoffe und Additive eingesetzt werden, was bei der Nano-Emaille im Gegensatz zur üblichen Emaillierung neue Konzepte zur Funktionalisierung ermöglicht.

Ausblick

Die Nano-Emaille besticht durch eine gute Performance schon bei niedrigen Temperaturen. Derzeit werden die genauen Mechanismen und das Spektrum der unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten dieser Technik untersucht. Da Silicium mehr als ein Viertel der Erdmasse ausmacht, lässt sich eine Rohstoffverknappung auf lange Sicht ausschließen. Nano-Emaille ist also ein Werkstoff mit Zukunftspotenzial. Die Bindemittel werden auf Anfrage gerne zur Verfügung gestellt (www.silixan.de).

ALEXANDRA MUTH

begann nach dem Abitur im Jahr 1999 eine Ausbildung zur Chemielaborantin bei Fresenius Medical Care und schloss diese erfolgreich ab. Seit Mai



2003 ist Muth für Nano-X im Bereich der Forschung und Entwicklung tätig. Sie ist als Projektleiterin mit mehreren Projekten betraut und im Forscherteam des Unternehmens maßgeblich an vielen Produktentwicklungen beteiligt.

DR. STEFAN SEPEUR

arbeitete schon während seines Chemiestudiums seit 1992 am Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM) in Saarbrücken, wo er auch seine Diplom- und Doktorarbeit im Bereich von „Easy-to-Clean“- und Kratzfestschichten anfertigte. Von 1997 bis 1999 war er dort Abteilungsleiter der „Werkstoff- und Verfahrensentwicklung“ sowie Leiter des Beschichtungszentrums. Im August 1999 gründete er gemeinsam mit Ingenieur Reimund Krechan die NANO-X GmbH.

Mehr zum Thema!



Suchen Sie etwas Bestimmtes?

ALLE INHALTE IHRER FARBEUNDLACK FINDEN SIE AUCH DIGITAL!



DR. STEFAN SEPEUR
Nano-X

Guter Start

INTERVIEW // BISHERIGE ERGEBNISSE DER NANO-EMAILLE SIND VIELVERSPRECHEND. WEITERE FORSCHUNG FÜR DEREN ANWENDUNGSGEBIETE GEPLANT.

Welche Elastizitäten können erreicht werden?

Die Flexibilität spielt bei der Kantung und Umformung von Metallen eine große Rolle. Hier hat die Schichtdicke sicher den größten Einfluss. Wenn man extreme Korrosionsbeständigkeit anstrebt, sollten die Schichtdicken $> 10 \mu\text{m}$ sein. Bei dieser Schichtdicke hat die Nano-Emaille nur eine eingeschränkte Flexibilität. Für Primerungen, z. B. als Phosphatersatz, reichen $1\text{--}3 \mu\text{m}$ Schichtdicke mit relativ guter Verformbarkeit.

Gibt es Grenzen bei der Pigmentierung? Können auch organische Pigmente eingesetzt werden?

Wir haben bisher mit Füllgraden von 50–80 Gewichtsprozent gearbeitet. Je nach Pigment können wir natürlich auch bei wesentlich geringeren Füllgraden bereits ausreichende Deckungsgrade erreichen. Wir haben je nach Anwendung und Temperaturbereich verschiedene farbige Oxide, organische Pigmentpasten und Metallpasten getestet, die alle problemlos in die Nano-Emaille eingearbeitet werden konnten.

Welche Bereiche könnten Ihrer Meinung nach die Hauptanwendungsgebiete sein?

Aufgrund der 100% Wasserbasis, der guten Pigmentierbarkeit, des sehr guten Korrosionsschutzes auf Stahl und der Temperaturstabilität bis 800°C ohne Verlust der Eigenschaften ist erst einmal der Korrosionsschutz bei Temperaturen $> 400^\circ\text{C}$ naheliegend, wie beispielsweise auf Bremsscheiben. Wir stellen auf Ton und Beton eine gute Bewuchshemmung fest, sodass sicher auch Anwendungen im Dachziegelbereich oder für Bodenversiegelungen denkbar sind.

// Kontakt: sepeur@nano-x.de
Das Interview führte Silke Karl.



Der kostenfreie Extra-Service für alle Abonnenten:

Lesen Sie Ihre **FARBEUNDLACK** wann und wo immer Sie wollen: Als Abonnent genießen Sie vollständigen Zugriff auf alle eJournal-Ausgaben der Zeitschrift – und können diese bequem online durchsuchen, Beiträge speichern oder herunterladen.



So funktioniert's:

www.farbeundlack.de/ejournal



Vincenz Network //
Postfach 6247 //
30062 Hannover //
T +49 511 9910-025 //
info@farbeundlack.de

