

Technische Information

GF01

Spezifikationen und Eigenschaften unserer Glasurfritten und Glasuren

Pigmente und Spezialprodukte

Das Geschäftsgebiet Pigmente und Spezialprodukte im Geschäftsbereich Color and Glass Performance Materials entwickelt, produziert und vertreibt in Europa Pigmente, Spezialgläser, Glasuren und spezielle Beschichtungsmaterialien. Unsere innovativen und qualitativ hochwertigen Produkte werden u.a. in der keramischen Industrie, der Elektro- und der Automobilindustrie sowie in der Kunststoff- und der Lackindustrie eingesetzt.

Wir halten hohe Qualitätsstandards durch die Zertifizierung nach ISO 9001 und die dadurch festgelegten Überwachungsaudits. Unserer Verantwortung gegenüber der Umwelt tragen wir durch die aktive Beteiligung am internationalen „Responsible Care Programm“ Rechnung.

Prüfspezifikationen

Zur eindeutigen Verständigung mit unseren Kunden über die Qualität unserer Glasurfritten sind **Qualitätsspezifikationen** notwendig. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften jeder Produktionscharge werden auf die Einhaltung der in der Spezifikation festgelegten Toleranzen geprüft. Dies geschieht vorwiegend messtechnisch. Ergänzt wird dieses messtechnische Prüfprogramm durch anwendungstechnische Tests, um Besonderheiten bei der Verarbeitung Rechnung zu tragen. Viele Parameter lassen sich nur relativ zu einer anderen Charge messen. In diesen Fällen wird als Vergleich ein festgelegter **Standard (Masterstandard)** verwendet, welcher der Qualitätsspezifikation genügt.

Es werden folgende Eigenschaftsmerkmale untersucht:

- **Chemische Zusammensetzung**
- **Schmelzgrad**
- **Farbentwicklung**
- **Viskosität**
- **Reinheit**
- **Mahlfeinheit**
- **Thermische Daten.**

Chemische Zusammensetzung

Unterschiede in der **chemischen Zusammensetzung** der Fritten haben Auswirkungen auf den Wärmeausdehnungskoeffizienten (WAK), das Erweichungsverhalten und die Farbentwicklung. Durch eine Eingangsprüfung für die Rohstoffe und die Kontrolle des Fertigungsprozesses können wir die Zusammensetzung der über chemische Rohstoffe eingeführten Oxide auf $\pm 5\%$ und die Zusammensetzung der durch mineralische Rohstoffe eingeführten Oxide auf $\pm 10\%$ konstant halten. Bei der **Rohstoffeingangsprüfung** werden alle eingehenden Rohstoffe gemäß einem spezifischen Prüfplan untersucht und freigegeben. Die Prüfungen umfassen physikalische, chemische und anwendungstechnische Kontrollen. Durch die **Prozesskontrolle** in der Produktion (z.B. automatische Wiegeprotokolle) wird das Risiko von Fehlern minimiert. Für die Angabe der Zusammensetzung wird die weithin gebräuchliche **Segerformel** benutzt. Auf unseren Datenblättern geben wir die wesentlichen chemischen Bestandteile der Fritten an, mit absteigenden Gehalten innerhalb der Segerformelgruppe.

Schmelzgrad

Die Beurteilung des **Schmelzgrades** erfolgt bereits während des Produktionsprozesses über die laufende Kontrolle von Temperatur und Schmelzzeit, über eine Prüfung des Glases am Ofenausstrag (Patschenprobe, Fadenprobe) und über eine anschließende anwendungstechnische Prüfung (Grüntest, siehe auch Abschnitt „Farbentwicklung“).

Farbentwicklung

Die **Farbentwicklung** in einer Glasur wird durch die Wechselwirkung zwischen Farbkörper und Fritte beeinflusst. Sie hängt von der Zusammensetzung der Fritte ab und ihrem Vermögen, trübende Kriställchen auszuscheiden. Bei dem eigens für ausscheidende Fritten angewandten Einfärbtest wird die notwendige hohe Ansprechempfindlichkeit dadurch erreicht, dass ein komplementäres Farbkörperpaar (blau/gelb) eingesetzt wird (Grüntest). Chemische Verschiebungen in der Glasphase wirken sich verschieden stark auf beide Farbkörper aus, so dass sehr unterschiedliche Mischfarben resultieren. Das von uns bevorzugte Farbkörperpaar hat sich für eine große Bandbreite verschiedener Fritten als optimal erwiesen.

Es werden **Kontrollplatten** angefertigt, bei denen sich jeweils der eingefärbte Standard und die eingefärbte Prüfcharge nebeneinander befinden. Die Auftragstechnik der von uns verfeinerten Schlittenmethode gewährleistet, dass gleiche Schichtdicken erhalten werden. Farbverfälschungen durch den darunter liegenden Scherben werden dadurch ausgeschaltet, ebenso Entmischungen der beiden Farbkörper.

Zur Überwachung der Farbübereinstimmung wird ein **Spektralphotometer** eingesetzt. Damit wird unabhängig vom subjektiven Farbempfinden die spektrale **Remissionkurve** gemessen und unter Berücksichtigung der Sensibilität des menschlichen Auges auf sogenannte L-a-b-Werte umgerechnet. Diese Zahlen geben den Helligkeitswert (L), die Rot-Grün-Anteile (a) und Gelb-Blau-Anteile (b) wieder. Aus den Differenzen der gemessenen Einzelwerte von Standard und Probe, ΔL , Δa und Δb , wird die **Gesamtfarbdifferenz ΔE** berechnet:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

Feinheitsspezifikationen

Feinheit	Glasurschlicker ml	Frittepulver g	Sieb (DIN 4188) mm	Rückstand Bayer-Sieb Teilstriche je 0,2 ml
M	12,5	10	0,063	3,0 – 5,0
F	12,5	10	0,063	0,3 – 1,0
E	50,0	35	0,044	0,5 – 1,5

In der Regel gilt eine **Toleranzgrenze** von $\Delta E = 1$, wobei es bei einigen Farbtönen geringfügige Abweichungen nach unten oder oben geben kann. Es existieren verschiedene Rechenmodelle zur Farbmessung, von denen die Systeme Hunter und CIE am meisten verbreitet sind. In der Qualitätskontrolle von Fritten und Glasuren verwenden wir das System Hunter, sofern es nicht ausdrücklich vom Kunden anders gewünscht wird.

Viskosität

Das Schmelzverhalten einer Fritte wird mit der sogenannten **Lauflänge** (Fließstrecke) beurteilt, wobei die pulverförmige Probe zusammen mit dem Standard in die Vertiefung einer speziellen keramischen Form gefüllt und in einem Rohofen aufgeheizt wird. Bei einer spezifischen Temperatur wird der Ofen um 70° gekippt, und die Fritten beginnen langsam in der Form zu fließen. Wenn etwa 2/3 der Form erreicht sind, wird der Ofen zurückgekippt und abgeschaltet. Der **Lauflängenfaktor** ergibt sich aus dem Verhältnis der Laufängen von Probe zu Standard und muss im Bereich 0,8 - 1,2 liegen.

Reinheit

Zur Beurteilung der Abwesenheit von Verunreinigungen werden sogenannte **Reinheitsplatten** hergestellt. Hierbei wird eine repräsentative Glasurmenge aufbereitet, auf mehrere Platten aufgetragen und gebrannt. Das Ergebnis wird visuell beurteilt.

Mahlfeinheiten der Glasuren und Glasurfritten

Unsere Fritten und Glasuren werden in den **Mahlfeinheiten M** (Mittel), **F** (Fein) und **E** (Extrafein) hergestellt. In der Produktnummer wird die Mahlfeinheit als Suffix angegeben. Die Feinheitsspezifikationen sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

Bei nassgemahlene Glasuren wird zur Bestimmung der Feinheit ein definiertes Volumen Mahlschlicker und bei trockengemahlene Fritten eine bestimmte Pulvermenge zugrundegelegt. Maßgebend ist der volumetrische Rückstand.

Glasuren in der **Mahlfeinheit M** eignen sich zum Glasieren roher (nicht gebrannter) Scherben. Das verhältnismäßig grobe Korn vermindert die Gefahr des Abrollens der Glasur beim Brennen. Auf **Feinheit F** gemahlene Glasuren werden bevorzugt zum Glasieren geschrübter Scherben verwendet. Die **Mahlfeinheit E** wird für spezielle Glasuren und Steingutglasuren benötigt.

Trockengemischte Glasuren, die aus feingemahlene Fritten und Rohstoffzusätzen bestehen, werden mit dem Zusatzbuchstaben **T** und dem Feinheitgrad der größten enthaltenen feingemahlene Fritte gekennzeichnet. Es handelt sich i.d.R. nicht um definierte Glasurfeinheiten, so dass die trockengemischten Glasuren vor der Anwendung auf die erforderliche Verarbeitungsfeinheit **gemahlen** und über ein Magnetsieb abgelassen werden müssen.

Thermische Daten der Fritten

Um eine gezielte Auswahl der Fritten im Hinblick auf den jeweiligen Verwendungszweck zu erleichtern, geben wir auf unseren Datenblättern Hinweise zu spezifischen Eigenschaften, mit deren Hilfe die Fritten beurteilt und untereinander verglichen werden können.

Der **Wärmeausdehnungskoeffizient** wird als Mittelwert über ein Intervall angegeben, das von Raumtemperatur bis möglichst dicht an die **Transformationstemperatur** heranreicht. Bei der Transformationstemperatur der Fritte beginnt der Übergang vom spröden zum zähplastischen Zustand, der einen Ausgleich von Spannungen zulässt.

Der im Erhitzungsmikroskop beobachtete **Erweichungsbeginn** gibt etwa die Temperatur an, bei der die Fritteteilchen in einer Glasur zu sintern beginnen.

Bei der **Halbkugeltemperatur** können die Fritteteilchen bereits miteinander verschmelzen und eine geschlossene Glasurschicht bilden. Das zwischen Erweichungsbeginn und Halbkugeltemperatur liegende **Erweichungsintervall** lässt ungefähr erkennen, wie stark die Viskosität einer Fritte mit steigender Temperatur abnimmt, ob also eine Fritte "lang" oder "kurz" ist.

Die **Dichte** des kompakten Materials kann nützlich sein, wenn man das Einsatzgewicht für eine Glasurmühle, die Dichte des Glasurschlickers oder das Verhältnis von Glasurverbrauch und Schichtdicke der gebrannten Glasur im Voraus ermitteln will.

Bestimmung der thermischen Daten

Der **mittlere lineare Wärmeausdehnungskoeffizient** und die **Transformationstemperatur** werden dilatometrisch bestimmt. Die Probekörper werden durch Einschmelzen von Frittepulver her-

gestellt. Die gemahlene Fritte wird in Wännchen aus speziellem keramischen Material oder aus Platin nach einem festgelegten Temperaturprogramm eingeschmolzen. Aus dem Schmelzkuchen werden Stäbchen von 50 mm Länge und 3 bis 5 mm Durchmesser herausgeschnitten. Durch diese Art der Probenherstellung erreicht man, dass die Fritten in einem Zustand vorliegen, der dem der Glasur nach dem Brennen nahekommt.

Die Messungen werden mit einer im eigenen Hause entwickelten Apparatur durchgeführt, wobei die Längenänderung der Probe bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 bis 5 K/min registriert wird.

Der **mittlere lineare Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK)** wird aus den vom Gerät gelieferten Messwerten nach der Formel

$$WAK = \frac{l_x - l_0}{l_0 \cdot (T_x - T_0)}$$

bestimmt. l_0 ist die Länge der Probe bei der Raumtemperatur T_0 , l_x ist die Länge bei der Temperatur T_x .

Für alle Fritten, deren Transformationstemperatur deutlich über 400 °C liegt, wurde $T_x = 400$ °C, für die übrigen Fritten $T_x = 300$ °C gewählt. Für die Bestimmung des mittleren WAK wurde also ein möglichst großes Intervall im nahezu geradlinigen Bereich der Ausdehnungskurve herangezogen. Die Messungen sind mit $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ /K reproduzierbar.

Die **Transformationstemperatur (Tg)** wird nach DIN 52 324 bestimmt. An möglichst geradlinigen Stücken der Dilatometerkurve unterhalb und oberhalb des Transformationsbereiches werden Tangenten angelegt. Die dem Schnittpunkt der Tangenten entsprechende Temperatur ist die Transformationstemperatur, bei der die Viskosität der Fritten etwa 10^{13} Poise beträgt.

Die Beobachtung des **Fließens** im Erhitzungsmikroskop wird zur Kennzeichnung der Erweichung bei steigender Temperatur herangezogen. Zylindrische Probekörper von 3 mm Durchmesser und 3 mm Höhe werden aus Frittepulver unter mäßigem Stempeldruck gepresst.

Das Pulver wird durch Zerkleinern von Frittegranalien oder Schuppen in einer Kugelmühle erzeugt. Nach einer Mahldauer von 45 Minuten ist das Pulver gerade so fein, dass der daraus gepresste Körper zusammenhält. Der Probekörper wird mit konstanter Geschwindigkeit von 10 K/min. aufgeheizt und im Abstand von jeweils 10 K fotografiert. Ermittelt werden die Temperatur, bei der der Probekörper sich zu deformieren beginnt, und die Temperatur, bei der er bis zur Halbkugel ausgeflossen ist.

Der **Erweichungsbeginn (EB)** ist die Temperatur, bei der der Beginn der Kantenabrundung am Prüfkörper beobachtet wird. In diesem Zustand erreicht der Durchmesser des aus Pulver gepressten Zylinders ein Minimum, das sich exakter bestimmen lässt als der Beginn der Kantenverrundung.

Die **Halbkugeltemperatur (HK)** wird dem Zustand des Prüfkörpers zugeordnet, in dem der Radius seiner Basisfläche gleich seiner Höhe ist. Bei Zirkonfritten wird das Fließen des Körpers durch die kristallinen Ausscheidungen merklich beeinflusst.

Das **Erweichungsintervall (EI)** ist das Temperaturintervall zwischen dem Erweichungsbeginn und der Halbkugeltemperatur. Es ist ein ungefähres Maß für die Neigung der Temperatur-Viskositätskurve.

Eingangskontrolle beim Kunden

Obwohl jede einzelne Produktionscharge auf die Einhaltung der spezifizierten Werte geprüft wird, sollte der Kunde dennoch das Produkt auf die Eignung in seiner speziellen Anwendung prüfen.

Bei weiteren Fragen zu Spezifikationen und Qualitätsprüfungen unserer Produkte ist Ihnen unsere Anwendungstechnik gerne behilflich.

Qualität ist unser Selbstverständnis!