

Projekt I-4

Hoch abriebfeste und spülmaschinenbeständige Glasuren für den Hartporzellan-Schnellbrand

Projektleitung

Porzellanfabrik Christian Seltmann GmbH
Dipl.-Ing. (FH) Karl Voit
Postfach 20 40
92610 Weiden

Tel.: 0961-204126
Fax: 0961-204116

Projektpartner

Netzsch Feinmahltechnik GmbH
Dipl.-Ing. Gerhard Kolb
Sedanstr. 70
95100 Selb

Tel.: 09287-797144
Fax: 09287-797149
Email: nft@netzsch.com

Universität Erlangen-Nürnberg
Lehrstuhl für Glas und Keramik
Dr. Heinrich Mörtel
Martensstr. 5
91058 Erlangen

Tel.: 09131-8527551
Fax: 09131-8528311
Email: moertel@ww.uni-erlangen.de



Werkstoffwissenschaften
Glas und Keramik



1 Einleitung und Projektziele

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes sollten Glasuren für den Hartporzellan-Schnellbrand mit verbesserter mechanischer und chemischer Verschleißbeständigkeit entwickelt werden. Eine wichtige Voraussetzung war die Bereitstellung zuverlässiger und praxisrelevanter Prüf- und Bewertungsverfahren für den Glasurverschleiß. Während die Entwicklung des Prüfverfahrens für den mechanischen Verschleiß im ersten Projektjahr im Vordergrund der Arbeiten stand, konzentrierte sich die Arbeit im 2. Projektjahr auf die Glasurentwicklung sowie die Verbesserung der Auftragstechniken. Das Ziel war die Optimierung der Homogenität der Glasurschicht und die Beurteilung einer Prüfmethode für die chemische Beständigkeit von Glasuren. Im dritten Projektabschnitt bis zum Berichtstermin wurde die Optimierung des Glasurversatzes anhand eines sehr komplexen Fragenkataloges, wie Oberflächengüte, Glanz, Stippenfreiheit und Empfindlichkeit, auch in Abhängigkeit von den Brennbedingungen, vorangetrieben.

2 Entwicklung der Prüfmethodik

2.1 Bestimmung der Abriebfestigkeit

Es ist gelungen eine Prüfmethode zu entwickeln, die noch eine Differenzierung nicht vollkommen planer aber in der Abriebhärte sehr ähnlicher Glasuroberflächen ermöglicht. Definiertes Sandstrahlen mit Strahlkorn (300-400µm) unter 0,1MPa Druck ermöglicht es, auch an ganzen Tellern die Abriebhärte von Hartporzellan glasuren anhand der Oberflächenrauigkeit der bestrahlten Glasurstellen zu vergleichen.

2.2 Bestimmung der Spülmaschinenbeständigkeit

Ein wesentliches Kriterium für die Qualität von Hotelporzellan stellt die Resistenz der Glasuren (und Dekore) gegenüber üblichen Reinigungsverfahren mittels Spülmaschine dar. Allerdings ist das normale Spülverfahren nach ENV 12 875-1 zeitraubend und es sollte deswegen ein Schnellverfahren, der „Static Immersion Test for the Determination of the Resistance of Decorated Ware to Alkaline Detergent Attack“ (Draft April 99), entwickelt in Stoke on Trent, auf seine Aussagefähigkeit überprüft werden. Dieser Tauchtest soll in wesentlich kürzerer Zeit (48 Stunden) Ergebnisse liefern, die denen im langwierigen Verfahren mit einer Haushaltsspülmaschine (ca. 67 Arbeitstage) nach ENV 12875-1 entsprechen.

Zur Absicherung dieses Teils des Forschungsvorhabens wurden unter Beteiligung des Europäischen Normausschusses CEN/ TC 194/ WG 3/ TG 5 sowohl in Erlangen, als auch parallel dazu in Stoke-on-Trent vergleichende Untersuchungen zur Beständigkeit von 36 möglichst sensitiven Glasurdekorfarben auf unterschiedlichen Glasuren im Spülmaschinentest und im Immersionstest durchgeführt. 125, 250, 500, 750 und 1000 Spülmaschinenzyklen wurden 8, 16, 32 und 48 Stunden an Immersionszeit bei 75°C in Spüllauge des IEC-436 Spülmitteltyp A gegenübergestellt. Die Begutachtung der Proben fand jeweils durch mindestens zwei unabhängige Begutachter gemäß prEN 12875-2: 2000 statt. Am statischen Immersions -Test beteiligten sich auch Italien und Frankreich.

3 Optimierung der Glasur

3.1 Verbesserung der Glasurauftragstechnik

Eine ebene Glasur ist vor allem bei Flachgeschirr eine wichtige Voraussetzung, um den mechanischen Verschleiß durch das Kratzen des Tellerfußes auf der Oberfläche des jeweils unteren Tellers in einem Stapel zu verhindern. An Oberflächen-erhöhungen wird die Glasur stärker beansprucht. Es kommt zu Aufrauhungen und infolge zu Vergrauungen, die Ästhetik und Hygiene mindern. Aus diesem Grund sollten zur Verbesserung des Glasurauftrags neue Glasieranlagen in Betrieb genommen werden, die im Gegensatz zu einer herkömmlichen Tauchanlage einen zusätzlichen vertikalen Hubanteil aufweisen. Dies führt zu einem wesentlich gleichmäßigeren Glasurauftrag, sodaß unter anderem die rotationssymmetrisch auftretenden Glasurläufer vermieden werden können.



Bild 1: Vertikales Ausheben der Glasurtöpfe bei der neuen Anlage

Bild 2: Teller glasiert auf der neuen Anlage

3.2 Optimierung des Versatzes

3.3.1 Chemismus

Tabelle 1: Statistischer Versuchsplan nach Taguchi (L8 Layout)

Glasur-Nr.	SiO ₂ –Anteil [Masse-%]	Al ₂ O ₃ –Anteil [Masse-%]	MgO - Anteil [Masse-%]	ZrO ₂ – Anteil [Masse-%]	Gesamt- brenndauer [h]
G1	72,6 (+)	16,2 (+)	2,3 (+)	2,7 (+)	40 (+)
G2	72,6 (+)	16,2 (+)	1,0 (-)	1,5 (-)	4,5 (-)
G3	72,6 (+)	14,7 (-)	1,0 (-)	1,5 (-)	40 (+)
G4	72,6 (+)	14,7 (-)	2,3 (+)	2,7 (+)	4,5 (-)
G5	70,6 (-)	16,2 (+)	2,3 (+)	1,5 (-)	40 (+)
G6	70,6 (-)	16,2 (+)	1,0 (-)	2,7 (+)	4,5 (-)
G7	70,6 (-)	14,7 (-)	1,0 (-)	2,7 (+)	40 (+)
G8	70,6 (-)	14,7 (-)	2,3 (+)	1,5 (-)	4,5 (-)

Zur Erhöhung des Vernetzungsgrades der Glasur muß der Anteil an Netzwerkbildnern (SiO₂, Al₂O₃) erhöht werden. Fein verteilte Hartstoffe wie z.B. ZrSiO₄ sollten die Verschleißfestigkeit verbessern. Um den Wirkungsgrad dieser Faktoren und ebenso des MgO-Gehaltes und der Brenndauer auf die Abriebhärte mit

möglichst wenigen Versuchen zu untersuchen wurde ein statistischer Versuchsplan nach Taguchi mit L8-Layout entworfen. Hier konnten mit 8 anstatt 32 Versuchen alle 5 Faktoren und 2 Wechselwirkungen ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$) untersucht werden.

3.1.2 Rohstoffe

Aufgrund der Ergebnisse aus den Taguchi-Versuchen wurde der Versatz G3 zur weiteren Verbesserung ausgewählt. Dieser stellte den besten Kompromiß aus Abriebfestigkeit und Mittelwert der visuellen Beurteilung dar. Es wurden bei gleichbleibender Analyse einzelne Rohstoffe (Versuchsserie R) ausgetauscht um den Einfluß der Mineralart zu prüfen. Insbesondere wurden Erdalkaliträger vollständig durch Wollastonit ersetzt. Dieser Maßnahme liegt die Überlegung zu Grunde, dass wegen des Erinnerungsvermögens einer Glasstruktur an die Struktur der Ausgangsminerale ein Gefügeeﬀekt (Faserverstärkung) zur Vermeidung von Abrollern erzielt werden könnte. Feinstgemahlene Glasuren neigen zu Abrollern (1). Diesem Effekt kann man durch Zusatz von hochmolekularen CMC (2) entgegenwirken. Dies führt jedoch im innerbetrieblichen Ablauf wegen Alterung der Glasuren zu Störungen, die vermieden werden sollten. Ferner verursachen CMC-Glasuren einen erhöhten Wartungsbedarf für die Glasurmaschinen und verursachen somit erhöhte Betriebskosten.

3.3 Mahlfineinheit

Um eine bessere Aufschmelzung eines Versatzes mit mehr Netzwerkbildnern zu erhalten ist eine feinere Aufmahlung der Rohstoffe nötig. Nach bisherigen Erfahrungen ist beim Glasurgesamtversatz ein d_{50} von 3,5 bis 4 μm , ein Anteil von $<1\mu\text{m}$ von 8-9 Masse% und ein Rückstand auf dem 25 μm -Sieb von maximal 0,01 Masse% sinnvoll. Mit der neu in Betrieb genommenen und im Verlauf der Arbeiten optimierten Rührwerkskugelmühle vom Typ LMK 20 der Firma Netzsch sollten nun Endfeinheiten von 2,7 bis 3,5 μm erreicht werden. Für die Untersuchungen wurde der Versatz ausgehend vom Taguchi-Versatz Nr. 3 weitgehend konstant gelassen und verschiedene Mahlverfahren angewendet (Serie M).

Getrennte Vormahlungen der Einzelkomponenten, wie Quarz und Schamotte, führten zu extrem übermahlten Glasuren und bis zu 100% Abrollern. Gesamtmahlungen

mit feinen Quarzen mit $d_{50} \leq 4\mu\text{m}$ bewirkten eine Übermahlung des Versatzes ($d_{50} = 2,41\mu\text{m}$).

Tabelle 2: Komplettmahlversuche mit Quarzen verschiedener Feinheit

Glasur-Nr.	Rohstoff	100% Ersatz durch	beabsichtigte Wirkung	erzielte Wirkung
M1	Quarz, $d_{50} = 12$	Quarz, $d_{50} = 8$	weniger Stippen durch weniger Rückstand auf dem $25\mu\text{m}$ Sieb	höherer Glanz, aber Hammerschlag
M2	Quarz, $d_{50} = 12$	Quarz, $d_{50} = 3$	weniger Stippen durch weniger Rückstand auf dem $25\mu\text{m}$ Sieb	höherer Glanz, aber Hammerschlag
M3	Quarz, $d_{50} = 12$	Quarz, $d_{50} = 16$	Vermeidung von Übermahlung	kein Hammerschlag, aber sehr matt und Stippen
M4	Quarz, $d_{50} = 12$	Quarz, $d_{50} = 8$	weniger Stippen durch weniger Rückstand auf dem $25\mu\text{m}$ Sieb	Etwas Hammerschlag, weniger Stippen als M3

Der Einsatz eines Quarzes mit $d_{50} = 8\mu\text{m}$ brachte ein gutes Ergebniss im d_{50} von $3,35\mu\text{m}$, der Rückstand auf dem $25\mu\text{m}$ -Sieb war aber noch zu hoch.

Aus diesem Grund wurde in folgenden Versuchen in der Trommelmühle vorgemahlen und in der Rührwerkskugelmühle fertig gemahlen. Das Ziel war den niedrigen Rückstand der Trommelmühle und den niedrigeren d_{50} der Rührwerkskugelmühle zu erhalten (Versuch M4).

4 Ergebnisse

4.1 Taguchi-Versuche

In Tabelle 4 sind die mittleren Rohwertsdifferenzen als Maß für die Abriebfestigkeiten und die Mittelwerte der visuellen Bewertung (Noten 1-6) der Glasuren des Taguchi-Versuchs aufgeführt. Man erkennt, daß Glasur G3 die beste Kombination beider Kriterien darstellt. Die Ablaufrinne von 3,6 cm bei Glasur 1 als Maß für die Viskosität der Glasur läßt erkennen, daß G1 mit dem niedrigsten

Rauwertsabstand zwar die abriebfesteste Glasur darstellt, jedoch für die Praxis als zu „streng“ anzusehen ist.

Tabelle 3: Abriebfestigkeit der Glasuren G1 bis G8 aus dem Taguchi-Versuch

Glasur- bezeichnung	Brenn- dauer [h]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Visuelle Bewertung	Ablauf- rinne [cm]	ΔR_a
G1	40	72,7	16,1	7,66	2,7	3,6	1,26 ± 0,03
G2	4,5	72,7	16,1	7,66	2,5	4,6	1,52 ± 0,15
G3	40	72,7	14,6	8,45	1,8	6,4	1,40 ± 0,02
G4	4,5	72,7	14,6	8,45	2,1	5,6	1,65 ± 0,64
G5	40	70,7	16,1	7,45	1,8	9,7	2,22 ± 0,06
G6	4,5	70,7	16,1	7,45	2,2	5,4	2,05 ± 0,20
G7	40	70,7	14,6	8,22	1,6	8,3	2,20 ± 0,32
G8	4,5	70,7	14,6	8,22	2,1	12,2	2,61 ± 0,08

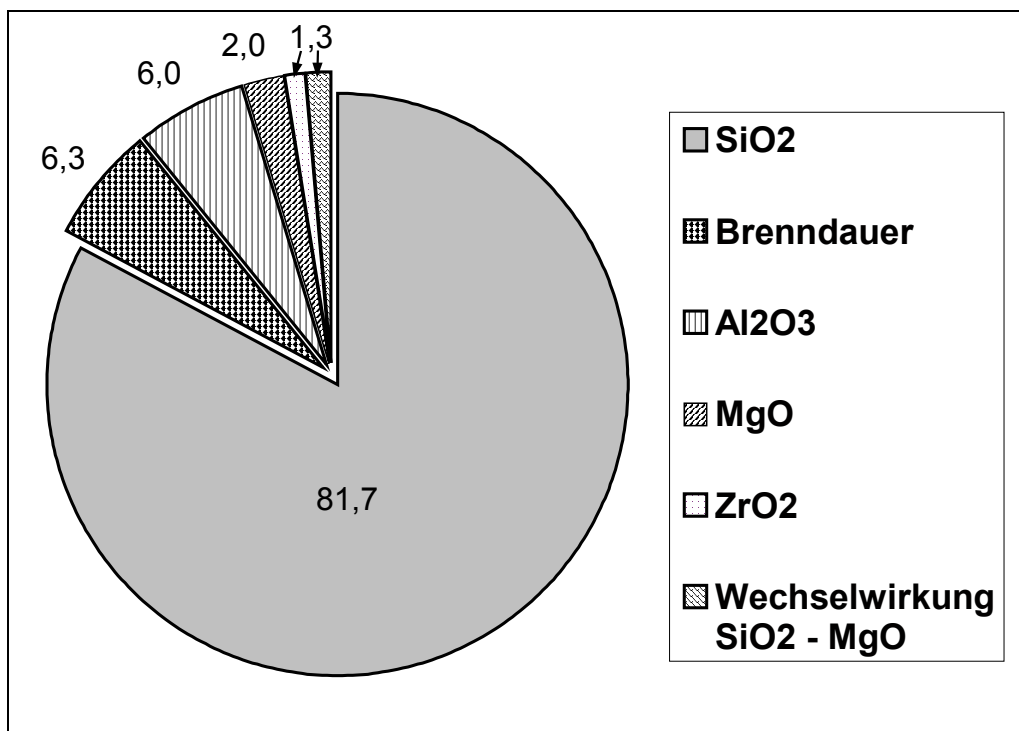


Bild 3: Prozentuale Wirkung einzelner Faktoren

Anhand der Ergebnisse einer Signal/Rausch – Analyse und der Varianzanalyse konnte mit einer 99% statistischen Sicherheit festgestellt werden, daß der SiO₂ - Anteil die größte Einwirkung auf die Abriebfestigkeit der Glasur ausübt (Bild 3). Im Vergleich dazu ist der Einfluß der Brenndauer und des Al₂O₃ – Anteil, gefolgt von MgO – Anteil und ZrO₂ – Anteil, wesentlich geringer. Der Einfluß der untersuchten

Wechselwirkungen $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ auf die Abriebfestigkeit ist ebenfalls schwach und wurde im weiteren nicht berücksichtigt.

4.2 Rohstoffoptimierung

Die niedrigsten Rauhwerte mit 1,56 und 1,57 haben die Versätze R3 und R4 in Tabelle 5. Bei R4 wurde Dolomit und Kalkspat vollständig durch Wollastonit ersetzt. Die visuelle Bewertung ist hier mit 1,7 leicht besser als bei G3. Es traten keine Glasurabroller auf. Die Arbeitshypothese zur Stabilisierung der Glasstruktur mit dem nadelförmigen Mineral Wollastonit wurde voll bestätigt.

Tabelle 4: Abriebfestigkeit der Glasuren R1 bis R4 aus der Rohstoffoptimierung

Glasur- bezeichnung	Brenn- dauer [h]	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2 / Al_2O_3	Visuelle Bewertung	Ablauf- rinne [cm]	ΔR_a
R1	4,6	73,67	15,06	8,30	2,2	3,8	1,93 ± 0,66
R2	4,6	73,67	15,06	8,30	1,7	5,1	1,97 ± 0,68
R3	4,6	73,96	15,14	8,28	2,3	7,1	1,56 ± 0,14
R4	4,6	73,53	15,01	8,31	1,7	6,2	1,57 ± 0,06
R5	4,6	73,53	14,93	8,34	1,7	6,0	1,79 ± 0,24

4.3 Optimierung der Mahlfeinheit

Es konnten im Laufe der Untersuchung eine Optimierung der Rührwerkskugelmühle in Hinblick auf Verschleiß, Mahlergebnis und Wirtschaftlichkeit erzielt werden. Es wurde die ideale Mühlenauskleidung, die Mahlkörperart (ZrO_2 , CeO-stab.) mit niedrigem Mahlkörperverlust und die optimale Mahlkörpergröße ermittelt. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Komplettmahlvorsuche aufgeführt. Hier zeigt sich, daß die Mischung M1, die mit dem d_{50} in der Mitte liegt, den niedrigsten Rauhwert und die beste visuelle Bewertung besitzt, die exakt der G3-Glasur entspricht. Somit steht für die Glasuraufbereitung nun mehr ein innovatives und hoch geeignetes Aggregat zur Verfügung.

Tabelle 5: Ergebnisse der Komplettmahlversuche

Glasur- bezeichnung	Brenn- dauer [h]	SiO ₂	>25µm [%]	d ₅₀ [µm]	Visuelle Bewertung	Ablauf- rinne [cm]	ΔR_a
M1	4,6	73,54	0,07	3,35	2,2	6,3	1,40 ± 0,04
M2	4,6	73,54	2,5	3,7	3,3	7,0	1,55 ± 0,02
M3	4,6	73,54	0,06	2,4	2,5	6,2	2,17 ± 0,74
M4	5,5	73,40	0,045	3,54	2,4	5,0	1,53 ± 0,04

4.4 Spülmaschinenbeständigkeit

Als Ergebnis des Vergleichs zwischen multizyklischem Spülmaschinentest und dem Immersionstest wurde übereinstimmend ermittelt, daß es keine zuverlässige Korrelation von Spülzyklenzahl zu Tauchzeiten für alle Farben und ebensowenig für die Glanzveränderung gibt, da die beiden Kriterien zu verschiedenen Paarungen zugeordnet werden können. Das Bewertungsverfahren nach der prEN-Norm 12875-2 führt, je nach dem welche Paarungen man festsetzt, zur Korrelation um 80%. Dieses Ergebnis hat in die Europäische Normungsarbeit Eingang gefunden und folgerichtig ist der multizyklische Spülmaschinentest in der Europäischen Norm festgeschrieben worden und wird in der endgültigen Norm in Kürze veröffentlicht.

Der Spülmaschinen-Test wurde im vorliegenden Vorhaben folglich für die Charakterisierung der entwickelten Glasuren konsequent eingesetzt. Wie in der prEN 12875-2: 2000 Norm vorgesehen, wurde die Bewertung der gespülten Glasuroberflächen mit den Noten 0, 1 oder 2 vorgenommen. 0 steht für keine Veränderung gegenüber einem nicht gespülten Objekt, 1 für die erste erkennbare Veränderung und 2 für deutlich sichtbare Veränderungen. Bis einschließlich 750 Spülgängen haben alle Glasuren den Test bestanden. Die Glasur G1 mit der höchsten Abriebfestigkeit zeigte überhaupt keine Änderung (Tabelle 7). Die Spülversuche werden fortgeführt.

Tabelle 6: Bewertung gespülter Taguchi-Versuchsglasuren nach prEN 12875-2: 2000

Anzahl der Spülgänge	Glasuren							
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
0	-	-	-	-	-	-	-	-
250						0	1	1
500	0	1	1	1	1	0	1	1
750	0	1	1	1	1	1	1	1

Zusätzlich wurden die gespülten Glasuren mit dem Glanzmeßgerät Horiba IG 330 auf ihre Reflexionsfähigkeit hin überprüft (Tabelle 8). Die Abnahme der Reflexion nach 750 Spülgängen betrug bei allen Glasuren zwischen 4 und 7 Prozentpunkten. Eine Differenzierung der Glasuren ist nicht möglich.

Tabelle 7: Reflexion [%] als Kriterium des Glanzes gespülter Taguchi-Versuchsglasuren

Anzahl der Spülgänge	Glasuren							
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
0	84	80	81	80	78	80	80	82
250	-	-	-	-	-	80	77	78
500	80	80	80	77	73	78	75	94
750	80	75	77	73	73	73	75	77

Ein Teil der Teller wurde dekoriert und in unterschiedlichen Öfen gebrannt. Es wurde der Farbverlust des Dekors bestimmt. Es ergab sich keine Zuordnung zu Ofentypen und Brennbedingungen. Als Maß für den Farbverlust wurde der Buntheitsabstand ΔC^*_{ab} der gespülten von den nicht gespülten Tellern herangezogen (Tabelle 9). Ein negativer ΔC^*_{ab} -Wert bedeutet, daß die Probe stumpfer und trüber als die Referenzprobe ist. Dies setzt zwar bei allen Glasuren schon nach 500 Spülgängen ein, doch die Abstände bewegen sich in dem Rahmen, in dem sich auch die Nullwerte untereinander unterscheiden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergibt sich also keine signifikante Änderung im Vergleich mit den Referenzproben. Die Glasur geht also keine kritischen Reaktionen mit den untersuchten Dekoren ein und kann als betriebssicher gelten.

Tabelle 8: Buntheitsabstände ΔC^*_{ab} nach DIN 6174 bei den gespülten Taguchi-Versuchsglasuren

Anzahl der Spülgänge	Glasuren							
	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
0	0	0	0	0	0	0	0	0
250	-	-	-	-	-	0,24	-0,21	0,26
500	-1,16	-2,28	-0,60	-0,46	-0,69	-0,73	-0,34	-2,02
750	-1,01	-1,58	-1,96	0,02	-1,14	-1,35	-0,46	-1,80

Die Rauhwerte R_a der gespülten Glasuren wurden stichprobenartig vermessen. Es ergab sich keine wesentliche Veränderung nach 750 Spülgängen.

5 Wirtschaftliche Verwertung.

Es ist dem Partner Firma Netzsch gelungen eine Rührwerkskugelmühle zu optimieren hinsichtlich Verschleißbeständigkeit, Mahlergebnis und Wirtschaftlichkeit. Somit kann die Firma Netzsch ein ausgereiftes Produkt, eine speziell für Porzellan glasuren optimierte Mühle der Porzellanindustrie anbieten.

Durch Einsatz einer verbesserten Glasiermaschine konnte ein ebener Glasurauftrag auch für große Artikel erreicht werden, und zwar derart erfolgreich, daß beim Industriepartner Firma Seltmann bereits 4 Maschinen aufgerüstet wurden und derzeit noch zwei weitere umgerüstet werden.

Der Qualitätsstandard konnte um 20% angehoben werden. Die neuen Glasuren erweisen sich in den Verkaufsverhandlungen als gefälliger. Die Wettbewerbssituation hat sich deutlich gebessert.

6 Wissenschaftliche Ergebnisse.

Für die Charakterisierung der mechanischen Abriebbeständigkeit konnte ein definierter Schädigungsmechanismus durch kontrolliertes Sandstrahlen entwickelt werden. Die erzielte Schädigung konnte durch Analyse der Oberflächentopographie mittels eines berührungslos arbeitenden Laserscanningmikroskops der Firma UBM objektiv vermessen werden und in Rauheitswerten dargestellt werden (6). Diese Methode ist mechanischen Tastschnittgeräten weit überlegen und arbeitet im 1µm-Bereich noch reproduzierbar. Dieses Laserscanningmikroskop konnte ferner in einer großen Anzahl weiterer Projekte in FORKERAM erfolgreich eingesetzt werden.

Es konnte zweifelsfrei und reproduzierbar nachgewiesen werden, dass die Charakterisierung der chemischen Beständigkeit der Glasuren gegenüber Spülvorgängen nur mit dem multizyklischen Spülmaschinentest möglich ist und ein Kurzzeittest im Tauchverfahren, der sog. Immersionstest, keine Korrelation zum Spülmaschinentest erkennen lässt. Dieses Resultat liefert der deutschen und europäischen Porzellan - Industrie Sicherheit. Das Ergebnis wird in der Norm EN 12875 in Kürze publiziert.

Die Arbeitshypothese, dass Erhöhung der Netzwerkbildner zu höheren mechanischen Abriebhärten führen müsse, wurde voll bestätigt. In der Abbildung wird der theoretische Übergang eines Na-Silikatglases mit großen Na- Atomen als Netzwerk wandlern zu einem reinen Kieselglas gezeigt. Die Netzwerk wandlern (Alkali- oder Erdalkaliatome z.B.) führen zur Verringerung der Verknüpfung des Netzwerkes, zum Aufsprengen von Brückensauerstoffen. Dies äußert sich u.a. in einer Verringerung der Schmelztemperatur und in einer Verringerung der Viskosität, logischerweise aber auch in einer Veränderung physikalischer Parameter (3), wie Zähigkeit, linearem Ausdehnungskoeffizient etc.

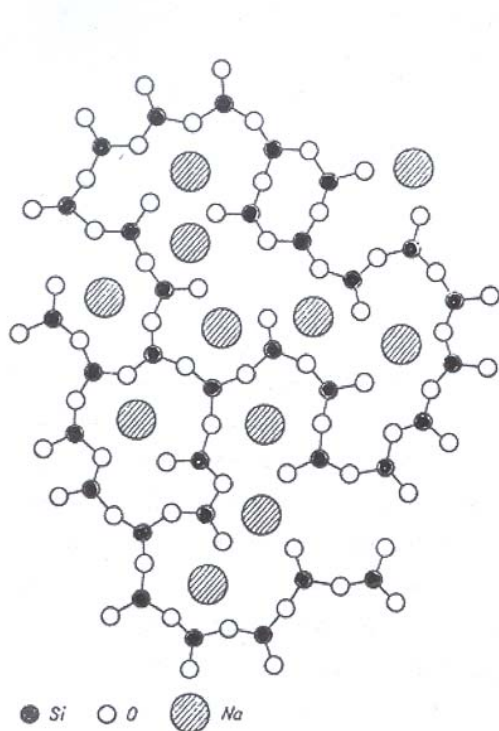


Bild 4: Alkalisilikatglas

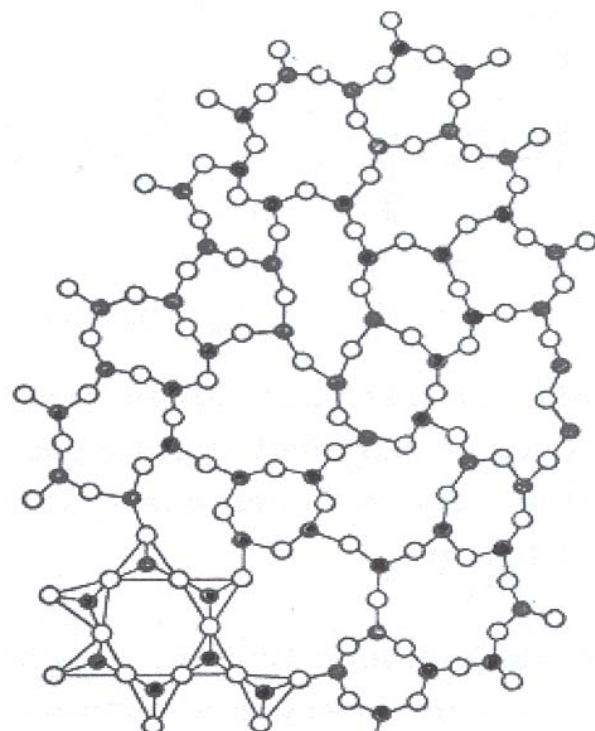


Bild 5: Kieselglas

Der Einfluß z.B auf die Viskosität. konnte mittels Ablaufrinne nachgewiesen werden. Die Erhöhung der Abriebhärte wurde bestätigt.

Desweiteren konnte die Arbeitshypothese, dass Wollastonit eine Gefügeverstärkung und damit Verhinderung von Abrollern bewirken müsse, bestätigt werden. In früheren Arbeiten (4) konnte belegt werden, dass Glasuren sich nach kurzen Schmelzzeiten an die Ausgangsminerale erinnern, da die ehemals kristallinen Strukturen, d.h. die Fernordnung, in Gebiete mit nur wenig veränderter Nahordnung übergegangen sind, d.h. die Kristallstruktur ist noch erkennbar. In der bekannten Grafik zum Kristallitmodell von Lebedev zur Struktur des Glases (5) kann man sich die Kristallitbereiche als die Reste des Wollastonites vorstellen, die prismatischen bis nadelförmigen Habitus aufweisen. Bei statistischer Anordnung der Orientierung der Kristallite kommt so eine Faserverstärkung zustande, die die Wirksamkeit der Oberflächenspannung zur Bildung der gefürchteten Abroller unterbindet.

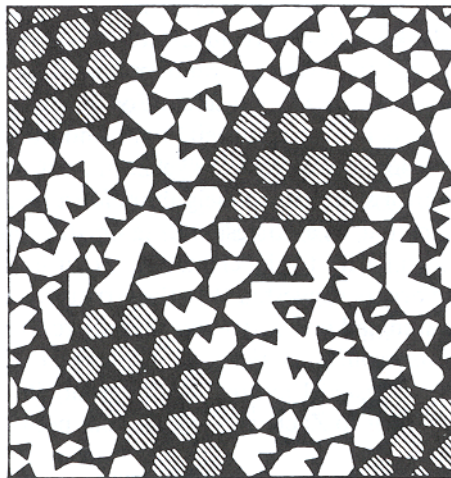


Bild 6: Glasstrukturmodell nach Lebedev

Durch eine gezielte Auswahl der Glasurrohstoffe konnten so die mechanische Abriebbeständigkeit und die chemische Beständigkeit bei gleichzeitiger Einstellung der sonstigen Parameter wie Glanz, Weiße, Stippenfreiheit und Freiheit sonstiger Fehler erreicht werden.

7 Zusammenfassung

Die Qualität einer Glasur ist das Ergebnis äußerst komplexer Wechselwirkungen von Aufbereitungsprozessen, insbesondere Mahlart und Mahlgrad, Rohstoffart, Auftrags-

technik, Brennbedingungen und Wechselwirkungen mit Dekoren. Im Vorhaben stand die Erhöhung der mechanischen Abriebsbeständigkeit bei Erhalt der anderen Qualitätsmerkmale, wie Glanz, Spülmaschinenbeständigkeit und Ebenheit sowie Fehlerfreiheit im Vordergrund.

Es konnte erreicht werden, daß die Abriebfestigkeit der Hartporzellan-Glasuren mit einem Sandstrahlverfahren in Kombination mit dem Laser Scanning Mikroskop praxisrelevant, schnell und reproduzierbar bestimmt werden kann. Es hat sich gezeigt, daß, wie postuliert, durch Erhöhung des Vernetzungsgrades der Glasstruktur die mechanische Abriebfestigkeit der Glasur gesteigert werden kann, wobei der SiO_2 -Anteil des Glasurversatzes den größten Einfluß auf die Abriebfestigkeit der Glasur ausübt, gefolgt von Al_2O_3 . Eine weitere Steigerung kann durch Einsatz feinstverteilten ZrO_2 erreicht werden, wobei die Grenze zum Metallabrieb des Besteckes sogar überschritten werden kann. Es wurde ferner erarbeitet, daß zur sicheren praxisgerechten Beurteilung der Spülmaschinenbeständigkeit ein genormter Test in der Spülmaschine unerlässlich ist. Dies Ergebnis schlägt sich nun auch in der Europäischen Norm endgültig nieder. Man kann schließlich alle hier entwickelten Glasuren als spülmaschinentauglich bezeichnen, da kein Testkriterium Schwächen aufdecken konnte.

Dank statistischer Versuchsplanung nach Taguchi konnte mit einem experimentellen Minimalaufwand eine geeignete Glasur entwickelt werden, die allen Forderungen gerecht wird. Durch Rohstoffvariation und Feinstmahlung wurden weiter verfeinerte Glasuren entwickelt, die sich durch hohe Abriebhärte, Glanz, chemische Beständigkeit und Unempfindlichkeit gegenüber Brennbedingungen erweisen. Die feinstaufgemahlene Glasuren neigen zu Abrollern. Dem konnte durch Einsatz von Wollastonit erfolgreich entgegengewirkt werden.

Die gesteckten Ziele sind mit dem durchgeführten Vorhaben durch die Arbeit der Partner erreicht. In der Restlaufzeit werden weitere Feinarbeiten durchgeführt.

8 Literatur

- (1) M.Fenz, J. Franke , H.Mörtel: *Fine Grinding of Glazes with Agitator Ball Mill: Consequences*; Part I: Grinding of the Glaze Batch, Part II: Selective Grinding of Constituents: cfi/Ber.Dt. Keram.Ges 72 (1995) 260-264, 265-268
- (2) A. Kaindl, H.Mörtel: *Ultrafine ground glazes? Problems in practice and solutions.* Cfi/Ber Dt. Keram. Ges. 72 (1995) 322-324.
- (3) A.Heger, M.Greiner, H. Mörtel: *Influence of the fluxes on the properties of fast fired porcelain*; Science of Ceramics 12 (1983)
- (4) H.Mörtel, W. Watzka, R.A.Condrate and R.P. Hapanowicz: *Memory effects of raw materials in glass melts. Raman spectroscopy investigations of glass defects.* Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 70 (1997) 67-75
- (5) A.K. Varsneya: *Fundamentals of inorganic glasses.* Academic Press 1994
- (6) H.Mörtel: *Modern Methods of glaze characterization*; Science of Whitewares (1996) 373-394

9 Veröffentlichung der Ergebnisse

Die erarbeiteten Ergebnisse sind national und international der Fachwelt vorgestellt worden.

9.1 VORTRÄGE

K, Pham- Gia , H. Mörtel: Whiteware Conference III, 12 Juni - 14. Juni 2000, Alfred, N.Y. Usa,; *High Abrasion Resistant and Dishwashing – Resistant Glazes for Fast Fired Porcelains.*



K, Pham- Gia , H. Mörtel:

Verbesserung der Abriebfestigkeit von Porzellan glasuren bei der Anwendung der Schnellbrandtechnologie. Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Freiberg 1999

Vortrag DKG Jahrestagung Freiberg

Verbesserung der Abriebfestigkeit von Porzellan glasuren bei der Anwendung der Schnellbrandtechnologie

P. G. Khanh, H. Mörtel *

Problemstellung

Um die Wettbewerbsfähigkeit von Porzellanherstellern auf den nationalen und internationalen Märkten mit ständig wachsenden Qualitätsansprüchen zu verstärken, sollen Glasuren für Schnellbrand-Porzellan mit verbesserter mechanischer und chemischer Verschleißbeständigkeit entwickelt werden. Bei der Entwicklung derartiger hoch abriebfester und spülmaschinenbeständiger Hartporzellan-Glasuren sind zunächst zuverlässige, reproduzierbare und praxisrelevante Prüf- und Bewertungsverfahren zu entwickeln und zu verifizieren. Bis jetzt sind keine einheitlichen und zuverlässigen Testmethoden zur Erfassung sich überlagernder chemischer und mechanischer Degradationsprozesse in den Glasuren vorhanden, so daß eine deutliche Differenzierung einzelner Hartporzellan-Glasuren gegenwärtig nicht möglich ist.

2 Lösungsansatz

2.1 Meßmethode

Zur Charakterisierung der Abriebfestigkeit der glasartigen Überzüge existieren z.Z. verschiedene Prüfverfahren, die direkte oder indirekte, hauseigene oder aber auch genormte Prüfmethode sind. Von den genormten Prüfmethode sind leider keine speziellen, geeigneten Prüfmethode für Hartporzellan-Glasuren, sondern nur für andere Produktpaletten mit anderen Eigenschaften wie Glas (Härteprüfung nach Vickers oder nach Knoop gemäß DIN ISO 9385, Verschleißprüfung mit Sandrieselverfahren nach DIN 52 348), Emails oder Bodenfliesenglasuren (Bestimmung des Widerstandes gegen Verschleiß nach DIN ISO 6370) vorhanden. Von den nicht genormten Prüfmethode, die jedoch speziell für Porzellan glasuren entwickelt sind, werden Schlingertische oder Vibratoren (simultane Prüfung von Tellerpaaren oder auch ganzer Stapel) sowie Ritzhärteprüfer und Glasurabraisier (mikroskopische und visuelle Auswertung der Ritzspur bzw. Verschleißfläche) genannt.

* Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Werkstoffwissenschaften (Glas und Keramik)
Martensstraße 5, 91058 Erlangen

9.2 Poster

H. Mörtel, K. Pham-Gia - Symposium F3.3 „Ceramics/Reliability“, Euromat 99 (27.09 – 30.09.1999) in München, *Laser Scanning Microscopy of High Abrasion Resistant Glazes for Fast-Fired Porcelain*

Laser Scanning Microscopy of High Abrasion-Resistant Glazes for Fast-Fired Porcelain

Khanh Pham-Gia and Heinrich Mörtel

Department of Materials Science
Glass and Ceramics

Friedrich-Alexander-University
Erlangen-Nuernberg

FORKERAM

Measuring Method

Laser scanning microscopy for topographical characterisation of surfaces of mechanically or chemically pre-treated glazes in comparison to untreated as fired glazes

Measurement System

Principle of Non-Contacting Measurement

Compact Disc Technology

Autofocus Sensor

A laser spot of 1 µm (wave length = 780 nm) follows the surface structure by adjusting the movable objective lens. A secondary measurement system acquires the lens position.

- Z-range: ± 500 / ± 50 µm
- X/Y-range: up to 200/200 mm
- accuracy X/Y/Z: 0.5/0.5/0.006 µm
- max. point density: 2000 P/mm
- measurement speed: 0.01 - 1.0 mm/s

Results

Typical Mechanical Glaze Damage

Scratches Produced by Rear Rim of a Plate

Knife Scratches

Sandblast Test Method

Sand-blasted Glaze Surface

View from the Top

3-D View

Vibratory Test Method

Mechanically Pre-treated Glaze Surface

Low Abrasion-Resistant Glaze

High Abrasion-Resistant Glaze

Dishwashing Resistance Test

Glaze Surface before Testing the Dishwashing Resistance

Glaze Surface after 250 Test Cycles

Laser Scanning Microscope

Results

Acknowledgements
The authors wish to thank the Bavarian Research Foundation (BFS) for financing these studies via the Bavarian Research Network for Ceramic Materials Development and Processing Technology.

• Address: Martensstrasse 5, D-91058 Erlangen, Germany • Internet: <http://www.uni-erlangen.de>

9.3 Publikationen

K. Pham-Gia, R. Melchner, H. Mörtel, K. Voit: *Anwenden des Laser Scanning Mikroskop bei der Entwicklung hoch abriebfester Glasuren für Schnellbrand-Hartporzellan*, angenommen für cfi/Ber. Dt. Keram. Ges. 2001

Anwenden des Laser Scanning Mikroskop bei der Entwicklung hoch abriebfester Glasuren für Schnellbrand-Hartporzellan

1.1.1.1 Khanh Pham-Gia¹, R. Melchner², H. Mörtel¹, K. Voit²

¹ Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Werkstoffwissenschaften (Glas und Keramik)
Martensstraße 5, 91058 Erlangen

² Porzellanfabrik Christian Seltmann GmbH
Postfach 2040, 92610 Weiden

1.2 Kurzfassung

Um die Wettbewerbsfähigkeit von Porzellanherstellern auf den nationalen und internationalen Märkten mit ständig wachsenden Qualitätsansprüchen zu verstärken, sollen hoch abriebfeste Glasuren für Schnellbrand-Hartporzellan entwickelt werden. Durch Erhöhung des Vernetzungsgrades in der Glasstruktur konnte die mechanische Abriebfestigkeit von Porzellan glasuren gesteigert werden, wobei dem gleichmäßigen, fehlerfreien Glasurauftrag besondere Bedeutung zukommt. Zur Bestimmung der Abriebfestigkeit der Glasuren wurde eine neue Prüfmethode entwickelt, bei der die Glasuroberfläche vor und nach dem definierten Sandstrahlen topographisch mit einem Laser Scanning Mikroskop abgetastet wird und deren Rauheitsparameter miteinander verglichen werden. Die Glasurenentwicklungsarbeit ließ sich mit Hilfe teilfaktorierter statistischer Versuchsplanung nach der Taguchi-Methode auf einen minimalen Aufwand reduzieren.

K, Pham- Gia , H. Mörtel: *High Abrasion Resistant and Diswashing – Resistant Glazes for Fast Fired Porcelains*, Whiteware Conference III, 12 Juni - 14. Juni 2000, Alfred, N.Y. USA,,: accepted for publication in „Science of Whiteware III“ in 2001.