

# De hechting van email op staal zonder nikkel en kobalt

**i** Sirris  
Walter Lauwerens

## INLEIDING

Email is een glasachtige laag die bij hoge temperatuur wordt gesmolten en ingebrand op het stalen substraat. Email geeft een uitstekende bescherming tegen corrosie en mechanische slijtage. Typische voorbeelden van geëmailleerde producten zijn het inwendige van keukenvovens, gietijzeren kookpotten, badkuipen, witborden, e.a. Het basisproduct om emaillagen aan te brengen, is de emailfrit. Deze kan droog gemalen worden en opgespoten worden in een poedercoatproces of kan met water verwerkt worden tot een dik vloeibaar mengsel (slurry) en zo opgespoten worden. Daarna gaat het product in een oven om de email op de staalplaat in te branden.

In het traditionele emailleerproces wordt eerst een laag grondemail aangebracht. Deze laag bevat de hechtingsoxiden NiO en CoO die bij het inbranden (800 tot 860 °C) complexe elektrochemische reacties tussen de gesmolten email laag en het stalen substraat induceren en zo een uitstekende hechting verzekeren. Omdat de hechtingsoxiden de email laag een donkere kleur geven is het niet mogelijk om met één laag een witte of gekleurde laag te bekomen. In dit geval moet een tweede laag met de pigmenten die de gewenste kleur geven, op de grondlaag aangebracht worden en zijn er dus twee emailleersteps nodig, waardoor er meer energie nodig is en de productiekosten stijgen.

Een belangrijker probleem met NiO en CoO is dat hun gebruik meer en meer problematisch wordt omwille van hun toxiciteit. In de REACH wetgeving worden deze stoffen geïdentificeerd en email samenstellingen die meer dan 0,1 % NiO bevatten moeten als carcinogeen gemerkt worden. Omdat in de toekomst de wetgeving voor het gebruik van beide oxides nog zal verstrengen zoekt de emailindustrie een oplossing om het gebruik van de hechtingsoxiden NiO en CoO te vermijden.

In het zogenaamde "direct-on-white" proces kan in één emailleerstep een witte email laag verkregen worden, maar er is wel een specifieke chemische voorbehandeling van het staal nodig met Ni. Eerst wordt het substraat aan-geëtst en vervolgens wordt een heel dun nikkellaagje aangebracht. Tijdens het inbranden wordt een goede hechting met het vernikkelde substraat bekomen door de vorming van ijzertitanaten. Cruciaal is dus ook de aanwezigheid van titaanoxide in de emailfrit met een witte email laag tot gevolg. In de praktijk wordt dit proces zelden toegepast omwille van de complexiteit van het voorbehandelingsproces en de afvalwaterproblematiek.

In de loop der jaren zijn nog andere manieren onderzocht om het gebruik van NiO en CoO of het vernikkelproces te vermijden. Zo heeft men in het laboratorium goede hechting van email op gegalvaniseerd, gealuminiseerd, of gefosfateerd staal bekomen. Maar geen van deze methoden werden succesvol opgeschaald naar industriële toepassingen. Bijna alle geëmailleerde producten bevatten vandaag dus nog steeds CoO en/of NiO.

Enkele jaren geleden heeft Prince, dat wereldwijd één van de belangrijkste producenten van emailfrit is, het ECOMAIL project opgestart met het doel om het gebruik van Ni, NiO en CoO te elimineren in de emailindustrie. Na vele labotesten en piloottesten is het bedrijf er in geslaagd hechting te bekomen op een ontvette staalplaat zonder de hechtingsoxiden NiO en CoO te gebruiken. Het onderzoekscentrum Sirris was partner in dit project, dat gesubsidieerd werd door IWT.

## GOEDE HECHTING ZONDER NiO EN CoO

De benadering in het ECOMAIL project om de hechting van de email laag te verzekeren, was het voorbehandelen van het stalen substraat met een eenvoudig

aan te brengen grondcoating of primer. Er werd onderzocht of keramische lagen zoals o.a. sol gel coatings dienst konden doen als hechtingslaag. Maar de conclusie was dat dergelijke passieve coatings geen voldoende hechting van de email laag gaven. Daarom werd besloten om aan een grondcoating metaaloxides toe te voegen opdat deze de rol van de hechtingsoxiden zouden vervullen. Het poedervormig metaaloxide werd toegevoegd aan een colloidale silica-oplossing en werd op het stalen substraat gespoten. Na drogen werd emailfrit zonder hechtingsoxiden bovenop de grondcoating aangebracht en onder normale condities ingebrand. Er werden een tiental metaaloxiden op deze manier getest en de hechting werd bepaald door middel van de impacttest volgens EN 10209. Bij deze test ondergaan substraat en email laag een vervorming als gevolg van de impact van een vallend gewicht. Hierdoor breekt de email laag deels af (zie Figuur 1). Hoe meer email er blijft hangen, hoe beter de hechting en het resultaat wordt ingedeeld in klassen van 1 (excellent) tot 5 (geen hechting). De conclusie uit deze test resultaten was dat enkel Mo-oxides, Co-oxides, W-oxides de hechting verbeteren wanneer het metaaloxide aanwezig is in een grondcoating op het substraat. Gezien het de bedoeling is om geen Co-oxides meer te gebruiken, en W-oxides tamelijk duur zijn, werd besloten om verder te werken met Mo-oxides. In het algemeen worden Mo-oxides en -verbindingen als onschadelijk beschouwd.

## ONTWIKKELING VAN PRIMERS

In het verdere onderzoek werd gevonden dat niet alleen Mo-oxides, maar ook Molybdaten zoals natrium molybdaat, en zelfs metallisch molybdeen de hechting van de email laag verzekeren. Ook werd de samenstelling van de grondcoating, of primer, verder verbeterd door toevoegen van

	Primer 1	Primer 2
Mo-verbinding	20% Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + 10% Mo	40% MoO <sub>3</sub>
Klei + colloïdaal silica	10%	1%
Natriumboraat	9,5%	10%
Bevochtigingsadditief	0,5%	0,5%
Water	rest	rest



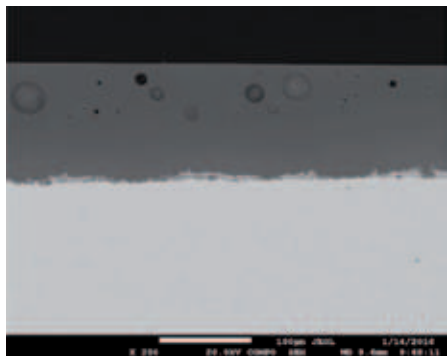
Tabel 1: Voorbeelden van primer formulaties

rheologische additieven bevochtigingsadditieven en natriumboraat. Natriumboraat verbetert het vloeigedrag van gesmolten email zodat een mooier en homogener emailoppervlak werd bekomen. Ter illustratie geven we in Tabel 1 de samenstelling van twee ontwikkelde primer formulaties. Deze primers werden op stalen substraten aangebracht via pneumatisch spuiten met een hoeveelheid van 50 g/m<sup>2</sup> (droog). Vervolgens werden verschillende soorten emailfritten (transparant, semi-opaak, wit) aangebracht en ingebrand. De bekomen hechting was excellent (klasse 1) of zeer goed (klasse 2).

Omdat we eerst een primer aanbrengen op het substraat en vervolgens de email laag, die geen hechtingsoxides bevat, kunnen alle kleuren bekomen worden door de juiste emailfrit en kleurpigment te kie-



Figuur 1: Voorbeelden van gekleurde emallagen op stalen plaatjes dat eerst met een primer behandeld werd. De hechting is bepaald met de impacttest



Figuur 2: Elektronenmicroscopisch beeld van de dwarsdoorsnede van een staalplaat met primer en transparante emallaag (Vergrotingen 250x en 3000x)

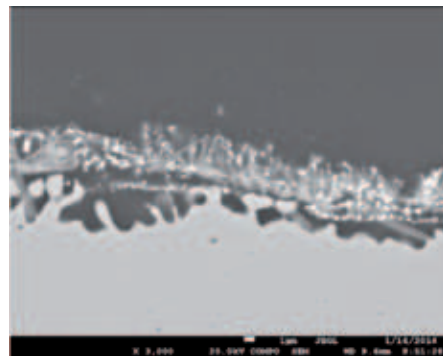
zen. Hier hebben we wel vastgesteld dat de hechting beïnvloed werd door het type pigment en emailfrit, en dat een optimalisatie van de primer ormulatie nodig is naargelang pigment en emailfrit. Figuur 1 toont een foto van stalen met verschillende gekleurde emallagen waarvan de hechting varieert van excellent tot aanvaardbaar.

## HECHTINGSMECHANISME

Om te begrijpen hoe de hechting tussen email laag en stalen substraat tot stand komt in het geval dat een primer wordt gebruikt, werd het interfacegebied bestudeerd met behulp van elektronenmicroscopie. Figuur 2 toont beelden van een dwarsdoorsnede van de interface bij twee verschillende vergrotingen. De primer heeft duidelijk gereageerd met het staaloppervlak. Het stalen substraat onder de primer is sterk aangetast en verruwd. Dit beeld is erg gelijkaardig met het beeld dat emails die NiO en CoO bevatten, laten zien. De uitstekende hechting is te verklaren door het optreden van elektrochemische reacties bij het inbranden waarbij Fe uit het substraat in oplossing gaat in de (gesmolten) email laag en tegelijkertijd Mo of MoFe in dendritische structuren neer-



Figuur 3: Emallagen op RVS met aanvaardbare hechting. Het RVS werd behandeld met een primer, maar werd niet opgeruwd



slaat. Dit proces geeft een mechanische verankering tussen substraat en email laag en verzekert een uitstekende hechting.

## EMALLEREN VAN ROESTVAST STAAL

Met klassieke CoO en NiO bevattende email is het erg moeilijk om voldoende hechting op roestvast staal te bekomen. Enkel op sterk opgeruwde oppervlakken, bekomen door zandstralen, kan een aanvaardbare hechting bekomen worden. Met onze nieuwe techniek, waarbij een aangepaste primer voor roestvast staal op punt gesteld werd, konden we een aanvaardbare hechting bekomen op austenitisch RVS 304 zonder het substraat te zandstralen. Dit resultaat is getoond in Figuur 3 waarbij de email laag werd ingebrand bij temperaturen tussen 840 en 860 °C.

## BESLUIT

We hebben gevonden dat molybdeen-gebaseerde verbindingen een uitstekende hechting van een email laag op staal kunnen geven door het staal eerst te coaten met een primer die deze verbindingen bevat. Verschillende primers werden ontwikkeld voor gebruik met verschillende emailtypes en kleurpigmenten op C-Mn-staal en ook voor gebruik op roestvast staal. De primers zijn water-gebaseerde, anorganische coatings die bestaan uit colloïdaal silica en molybdeenverbindingen als hechting bevorderende bestanddelen, en met additieven om rheologie en bevochtigbaarheid te verbeteren. De primers zijn commercieel beschikbaar.

## REFERENTIES

Het onderzoek werd financieel ondersteund door IWT-Vlaanderen, het agentschap voor bevordering van wetenschap en techniek van de Vlaamse overheid. Het IWT project bevatte naast het boven beschreven onderwerp ook andere, gerelateerde, onderwerpen die samen met onderzoekpartners OCAS en BIL uitgevoerd werden.

Auteurs: Imane Demnati, Jeroen Degraeve, Koen Lips, Prince Belgium bvba, Brugge  
Walter Lauwerens, Sirris, Smart Coatings Application Lab, Diepenbeek