

5 / 2023

September / Oktober
71. Jahrgang

www.emailverband.de

info@emailverband.de

email

MITTEILUNGEN DES DEUTSCHEN EMAIL VERBANDES E.V.

Information

Berichte aus
Industrie & Forschung

Produkte & Verfahren

Aktuelles zum
Thema Emailtechnik

Verband

Tagung, Schulung
Gremien, Verschiedenes



The true beauty of enamels is the result of combining unique appearance and outstanding properties; achieving exceptional functionalities.

At Vibrantz Technologies, innovation is at the heart of everything we do. We are constantly seeking to transform a material into its best version – providing it durability and appeal.

Vibrantz's expertise applies to metals, ceramics, glass, plastics and even biomaterials to meet our customers' high-performing demands.

Learn more at vibrantz.com

D-58093 Hagen, An dem Heerwege 10

PREIS DES
EINZELHEFTES 13,- EUR

DEUTSCHER EMAIL VERBAND E.V.
58093 HAGEN

ISSN 09 38 -9865

POSTVERLAGSORT HAGEN



Alzheimer vorbeugen



Bewegung, gesunde Ernährung, geistige Fitness und medizinische Vorsorge – lesen Sie, wie Sie Ihr Alzheimer-Risiko senken können. Bestellen Sie den kostenfreien **Ratgeber!**

www.alzheimer-forschung.de/av

0800 - 200 400 1
(gebührenfrei)

Unser Spendenkonto
Bank für Sozialwirtschaft, Köln
IBAN: DE19 3702 0500 0008 0634 00
BIC: BFSWDE33XXX

Kreuzstraße 34 · 40210 Düsseldorf
www.alzheimer-forschung.de



**Alzheimer Forschung
Initiative e.V.**

AVI

Ihr Experte in der Emallierteknik – alles aus einer Hand



Anlagen- Komponenten

Vorbehandlungs-, Beschichtungs- & Trocknungsanlagen sowie Robotik und Emallieröfen



Projektierung

Beratung, Planung & Konstruktion neuer Anlagen sowie Optimierung bestehender Anlagen



Lieferung + Koordination

von individuell geplanten Einzelanlagen als auch kompletten Emallierwerken

VET-GmbH – Vitreous Enamel Technique | Industriestraße 47-51 | 37235 Hessisch Lichtenau
Telefon: +49 (0) 5602-80960 | Telefax: +49 (0) 5602-80960-10 | E-Mail: info@vet-gmbh.com

vet Vitreous
Enamel
Technique

Impressum

Verlag und Anzeigenverwaltung:

Informations- u. Bildungszentrum Email e.V.
An dem Heerwege 10, 58093 Hagen
Tel. 02331 / 788651, Fax 22662
E-Mail: info@emailverband.de

Verantwortlicher Schriftleiter:

Dr.-Ing. Hansjörg Bornhöft
c/o TU Clausthal, Institut für Nichtmetalli-
sche Werkstoffe, Zehntnerstr. 2 A
D - 38678 Clausthal-Zellerfeld
Tel.: 05323 / 722062, Fax: 723710
E-Mail: hansjoerg.bornhoeft@tu-clausthal.de

Herausgeber: DEV e.V.

An dem Heerwege 10, 58093 Hagen
Tel. 02331 / 788651, Fax 22662
E-Mail: info@emailverband.de
Internet: www.emailverband.de

Erscheinungsweise: alle 2 Monate

Bezugspreis:

Einzelheft 13,- EUR; Jahresabo 70,- EUR zzgl.
MwSt., Versandkosten und ggf. Bankgebühren.

Anzeigenschluss und -preise:

Anzeigenschluss ist 2 Wochen vor Erscheinen;
gültig ist Anzeigenpreisliste Nr. 05/2022

Druck:

Vereinte Druckwerke GmbH
Schillerstr. 2a, 58089 Hagen
Tel. 02331 / 9198-13

Satz und Layout:

CCR - Büro für Pressearbeit
Dipl.-Kfm. Claus Thielmann
An dem Heerwege 10, 58093 Hagen
Tel. 02331 / 9237121, Fax 9237252
E-Mail: info@ccr-thielmann.de

**Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit aus-
drücklicher Genehmigung des Verlages gestattet.**

Inhalt

Wasserkochtest nach EN ISO 28706-2 – Ergebnisse des EEA WGDW Ringversuchs für DIN 4753-3 <i>Boiling water test according to EN ISO 28706-2 – results of the EEA WGDW round robin test for DIN 4753-3</i> (EEA WGDW Ringversuch EN ISO 28706-2 für DIN 4753-3 EEA WGDW round robin test EN ISO 28706-2 for DIN 4753-3) von Dr. J. Wendel	Seite 72
Wendel Email gewinnt den Hessischen Exportpreis	Seite 80
Hersteller-Information	Seite 82
Verschiedenes	Seite 82
Email-Kursus	Seite 83
Persönliches	Seite 83

Zum Titelbild



Vibrantz GmbH
Gutleutstrasse 215
D-60327 Frankfurt
Tel.: +49 69 27116-0
info@vibrantz.com
www.Vibrantz.com

Wasserkochtest nach EN ISO 28706-2

Ergebnisse des EEA WGDW Ringversuchs für DIN 4753-3

Zusammenfassung

Im Rahmen der Ausweitung der UBA-Bewertungsgrundlage für Email und Keramik auf Europa hat die Arbeitsgruppe Trinkwasser des EEA (WGDW) einen Ringversuch zur Ermittlung der Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit (bzw. Reproduzierbarkeit) der Bestimmung des Masseverlustes im Wasserkochtest nach EN ISO 28706-2, wie in DIN 4753-3 gefordert, gestartet.

Vier Emailhersteller stellten jeweils 20 Testplatten ihres Warmwasserbereiter-Emails her, die an fünf Laboratorien zur Prüfung verteilt wurden. Die Arbeitsgruppe Trinkwasser der EEA koordinierte die Tests und wertete die Daten nach ISO 5725-2 aus und bestimmte die Ausreißer der einzelnen Messungen nach dem Mandel-h- und -k-Test sowie nach Cochran.

Beim ANOVA-Ansatz erfolgt die Bestimmung der Ausreißer durch die Ordnung der Residuen über eine Normalwahrscheinlichkeitsskala, was schneller ist und eine Überschätzung der Genauigkeit der einzelnen Labore vermeidet. Die Ausreißer sind leicht zu erkennen, wenn sie größer als vier Standardabweichungen der studentischen Residuen sind.

Die Ergebnisse dieser Studie stehen im Einklang mit den Ergebnissen der Arbeitsgruppe Trinkwasser.

Die Qualität des Ringversuchs ist sehr gut und die Ergebnisse der Emails und Wiederholbarkeit der Ergebnisse durch unterschiedliche Labore kann eindeutig bestimmt werden. Es wird vorgeschlagen den Grenzwert der DIN 4753-3 entsprechend anzupassen. Die Norm EN ISO

von

Dr. Jörg Wendel
Wendel GmbH, Email- und Glasurenfabrik,
D-35683 Dillenburg (Die Rechte der Abbildungen liegen beim Autor)



28706-2 führt zu eindeutigen und klar differenzierten Ergebnissen. Zum Abschluss werden die Einflüsse diskutiert, die zu den Abweichungen der Ergebnisse der Einzellabore führen.

Durchführung der Vergleichsstudie

Fünf Labore (Colorobbia, Ferro, Prince, Wendel und TÜV Süd) testeten vier verschiedene Wasserehrhitzer-Emails in einem Ringversuch. Dazu wurden von den Herstellern jeweils 20 Testplatten eines Wasserehrwärmer-Emails hergestellt. Die fünf Labore erhielten jeweils 4x4 Platten zur Prüfung gemäß DIN 4753-3 [1]. Es gibt vier verschiedene Emailqualitäten. Sébastien Francois hat für die EEA WGDW die Auswertung der Daten nach ISO 5725-2

Abstract

As part of the roll-out of the UBA (Umweltbundesamt – Federal environmental agency of Germany) assessment basis for enamel and ceramics to Europe, the Drinking Water Working Group of the EEA (WGDW) launched an interlaboratory test to determine the repeatability and comparability (or reproducibility) of the determination of mass loss in the water boiler test according to EN ISO 28706-2, as required by DIN 4753-3.

Four enamel manufacturers each produced 20 test plates of their water heater enamel and these were distributed to five laboratories for testing. The EEA Drinking Water Working Group coordinated the tests and evaluated the data according to ISO 5725-2 and determined the outliers of the individual measurements according to the Mandel-h and -k test as well as according to Cochran.

Using the ANOVA approach, the determination of the outliers is achieved by ordering the residuals over a normal probability scale, which is faster and avoids overestimating the accuracy of the individual labs. The outliers can be easily identified if they are larger than four standard deviations of the student residuals.

The results of this study are in line with the evaluation of the drinking water working group. The quality of the interlaboratory comparison is very good and the results of the vitreous enamels and repeatability of the results by different laboratories can be clearly determined. It was suggested to adapt the limit value of DIN 4753-3 accordingly. The standard EN ISO 28706-2 leads to unambiguous and clearly differentiated results. Finally, the influences that lead to the deviations are discussed.

Tabelle 1: Arbeitsblatt der Versuchsergebnisse

Versuchs-Nr.	Probe	Colorobbia	Ferro	Prince	Wendel	TÜV Süd
1	C	26,8	28,92	15,5	30,72	24,4
2	F	19,2	12,85	16,1	17,63	14,1
3	P	8,0	8,40	10,5	11,62	6,7
4	W	6,9	2,89	5,9	5,84	4,4
5	C	29,4	28,73	15,2	29,19	24,4
6	W	8,1	2,44	8,4	4,92	4,1
7	F	21,3	17,24	23,6	18,91	12,9
8	P	7,8	9,95	9,3	12,91	7,0
9	C	27,2	19,47	13,8	29,86	25,0
10	F	22,2	13,10	17,4	15,34	13,9
11	P	8,2	7,71	9,5	11,66	7,3
12	W	7,1	3,33	10,7	3,90	4,5
13	C	27,9	28,43		31,38	25,0
14	P	8,9	11,21		12,42	7,4
15	F	18,5	17,98		17,91	17,2
16	W	6,6	3,11		5,73	5,3

vorgenommen [2]. Hier wird als zweite Methode der Ansatz über die Analyse der Varianzen (ANOVA) verwendet, um die Arbeit der EEA WGDW (European Enamel Association Workinggroup Drinkingwater) zu bestätigen oder Zweifel an der Richtigkeit zu unterstützen.

In der EEA WGDW wurden nach der Statistik von Mandel h und k die sechs blau markierten Werte als Ausreißer festgestellt. Da Prince dann nur noch einen einzigen Wert (dunkelblau) für das Wendel-Muster hatte, wurde das Muster für dieses Labor aus dem Versuch genommen.

Zunächst werden alle Ergebnisse für die Methode der multiplen linearen Regression (MLR) verwendet. Wie nachstehend beschrieben, wurden dabei ebenfalls Ausreißer festgestellt. In der Tabelle wurde ein Wert rot markiert (V 15 TÜV), der zweite Ausreißer ist Versuch 9 im Ferro-Labor (Wert 19,47), der auch nach Mandel-k zu stark abweicht (**siehe Abbildung 3**).

Tabelle 2: Werte der Mandel-k-Statistik (k-crit: 1% Signifikanz 5 Labore 4 Proben 1,73; 5 Labore 3 Proben 1,85 | 5% Signifikanz 5 Labore 4 Proben 1,53; 5 Labore 3 Proben 1,62)

Probe	Mandel-k Labor C	Mandel-k Labor F	Mandel-k Labor P	Mandel-k Labor W	Mandel-k Labor T
C	0,46	1,88	0,38	0,39	0,14
F	0,71	1,09	1,54	0,61	0,76
P	0,57	1,86	0,72	0,74	0,37
W	0,56	0,33	1,95	0,77	0,44

Hervorzuheben ist, dass der TÜV zwei Ergebnisse der gleichen Stichprobe auf das Komma genau repliziert hat (grün markiert). Dies ist extrem selten und beispielsweise der Grubbs-Test reagiert stark auf diese extrem niedrigen Residuen [3]. Im Allgemeinen löschen wir nur einzelne Daten, wenn sonst eine ganze Gruppe von Ergebnissen gelöscht würde.

Die Residuen werden auf einer Summen-Normalwahrscheinlichkeitsskala aufgetragen. Aus dieser Darstellung kann man zwei Dinge leicht erkennen:

- **Die Normalität der Residuen.** Wenn die Residuen normal verteilt sind, folgen

die Punkte auf dem Wahrscheinlichkeitsdiagramm ungefähr einer Geraden.

- **Ausreißer.** Dies sind Punkte, die von der Normalverteilungslinie abweichen und große absolute Werte der studentischen Residuen aufweisen, d. h. größer als vier Standardabweichungen, was durch rote Linien auf dem Diagramm angezeigt wird.

Aus der Formel zur Ermittlung des Mandel-k-Wertes kann man sehen, dass dies ein Vergleich der Standardabweichungen ist. Im Zähler steht die Standardabweichung des betreffenden Labors und im Nenner

$$k_j = \frac{s_j}{s_r}$$

$$s_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{i,j} - \bar{x}_j)^2}{n-1}}$$

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p s_j^2}{p}}$$

n Proben p Labore
 Laufindex i Laufindex j
 $(x_i - \bar{x})$: Residuum

Abbildung 1: Formel zur Ermittlung des Mandel-k-Wertes des Labors j

$$h_j = \frac{d_j}{s_x}$$

$$d_j = \bar{x}_j - \bar{x}$$

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^p d_j^2}{p-1}}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{j=1}^p \bar{x}_j}{p}$$

Abbildung 2: Ermittlung der Werte für die Mandel-h-Statistik

steht die mittlere Standardabweichung aller Labore (Anzahl p). Der Mandel-k-Test zielt auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen unterschiedlichen Laboren. Der Mandel-k-Test identifiziert also immer ein Labor und nicht eine einzelne Probe. Da wir vier verschiedene Emails und fünf Labore haben, gibt es 20 Mandel-k-Werte (Tabelle 2). Wenn ein k-Wert höher ist als k-crit., wird daraus geschlossen, dass die Abweichung des Test-Ergebnisses eine niedrige Präzision hat und nicht akzeptabel ist. Dies trifft für die Versuche 7 und 9 in Labor-F und die Probe 12 im Labor-P zu.

Für Mandel-h wird zunächst der Mittelwert einer Probe über alle Labore gesucht (\bar{x}). Es wird nicht nach der Anzahl der Versuche gewichtet – jedes Labor zählt gleich. Nun werden die Residuen (dj) anders definiert: es zählt nun die Abweichung zum Gesamt-Mittelwert. Daraus erfolgen Residuen für jeden einzelnen Messwert. Die Standardabweichung bezieht sich für diesen Test dann auch auf diese Residuen. Der Mandel-h-Wert ergibt sich aus dem Quotienten des Residuums und dieser Standardabweichung. Je größer dieser Wert ist, desto stärker weicht der einzelne Messwert vom Gesamt-Mittelwert ab.

Die Ferro-Ergebnisse zeigen einen Ausreißer, nämlich die Probe Nr. 9 (eine Testplatte von Colorobbia; im Arbeitsblatt rot markiert). Dieses Ergebnis überschreitet die 4σ -Grenze. Ein weiterer deutlicher Ausreißer findet sich in den Ergebnissen des TÜV Süd - Probe 15 (eine Testplatte von Ferro). Das Prince-Labor weist ebenfalls einen Wert auf, nämlich die Probe Nr. 7 (eine Testplatte von Ferro), die als Ausreißer diskutiert werden könnte. WGDW

Tabelle 3. Mandel-h-Statistik für 5 Labore (crit. Mandel-h 1% Signifikanz 1,72; 5% Signifikanz 1,57)

Probe	Mandel-h Labor C	Mandel-h Labor F	Mandel-h Labor P	Mandel-h Labor W	Mandel-h Labor T
C	0,93	1,26	2,91	1,62	0,10
F	0,98	0,91	1,08	0,39	0,95
P	0,56	0,66	0,34	1,40	1,08
W	0,67	1,16	1,36	0,38	0,46

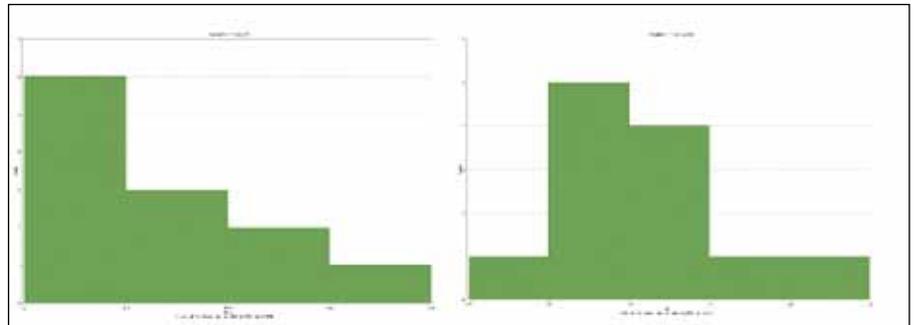


Abbildung 4: Histogramm Darstellung der Werteverteilung der Ergebnisse aus dem Prince-Labor. Linke Seite: nicht-transformierte Werte; rechte Seite: Verteilung nach der logarithmischen Transformation

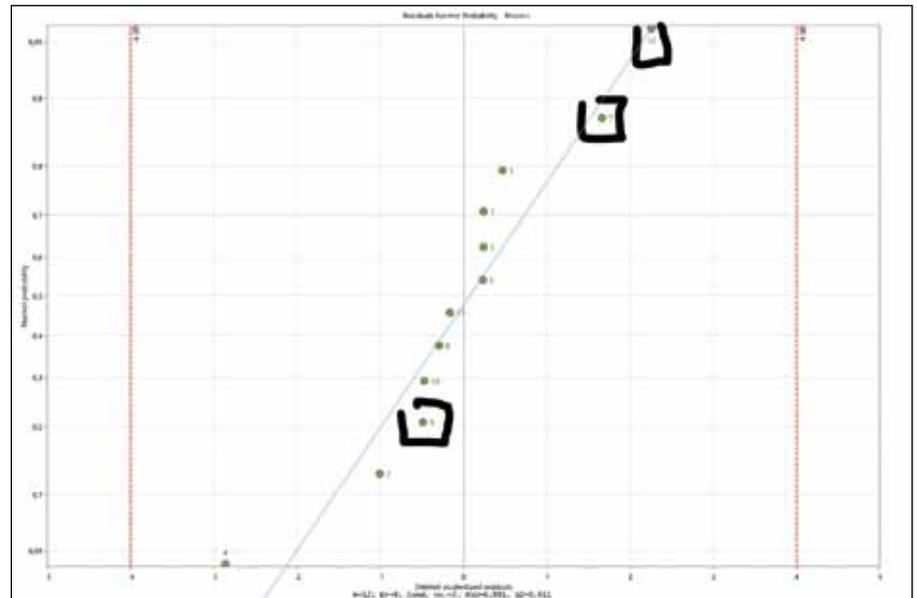


Abbildung 5: Normalverteilung der Residuen der Werte des Prince-Labors nach der Datentransformation. Die Verteilung ist jetzt in Ordnung

hat die Werte 7, 12 und 9 gestrichen (markiert in **Abbildung 3** und in **Tabelle 2**). Anstatt sie zu streichen, kontrollieren wir die Verteilung der Werte (**Abbildung 4**). Die Verteilung der Residuen ist schief

(Bild links), daher verwendet man die logarithmische Transformation (Bild rechts). Nach der Datentransformation ist die Verteilung wie gewünscht. Es müssen keine Daten gelöscht werden.

Die Mandel-h-Statistik möchte eine Probe gemäß 1%-Signifikanz und eine Probe gemäß 5%-Signifikanz ausschließen, dies ist eine Probe von C im Labor-P und eine Probe von C im Labor-W – diese liegt aber nur knapp über der Grenze des kri-

tischen Mandel-h (**Tabelle 3**). Gemäß ISO 5725-2 wurden sechs Messergebnisse ausgeschlossen und ein Labormittelwert gelöscht. Unter Verwendung der Varianzanalyse werden nur zwei Werte eliminiert.

Alle anderen Daten sind in Ordnung. Die Zusammenfassung der Analyse zeigt gute Ergebnisse. Die Ergebnisse des Prince-Labors sind weniger gut, da sie nur drei Platten von jedem Hersteller getestet haben. Die Regressionsdaten

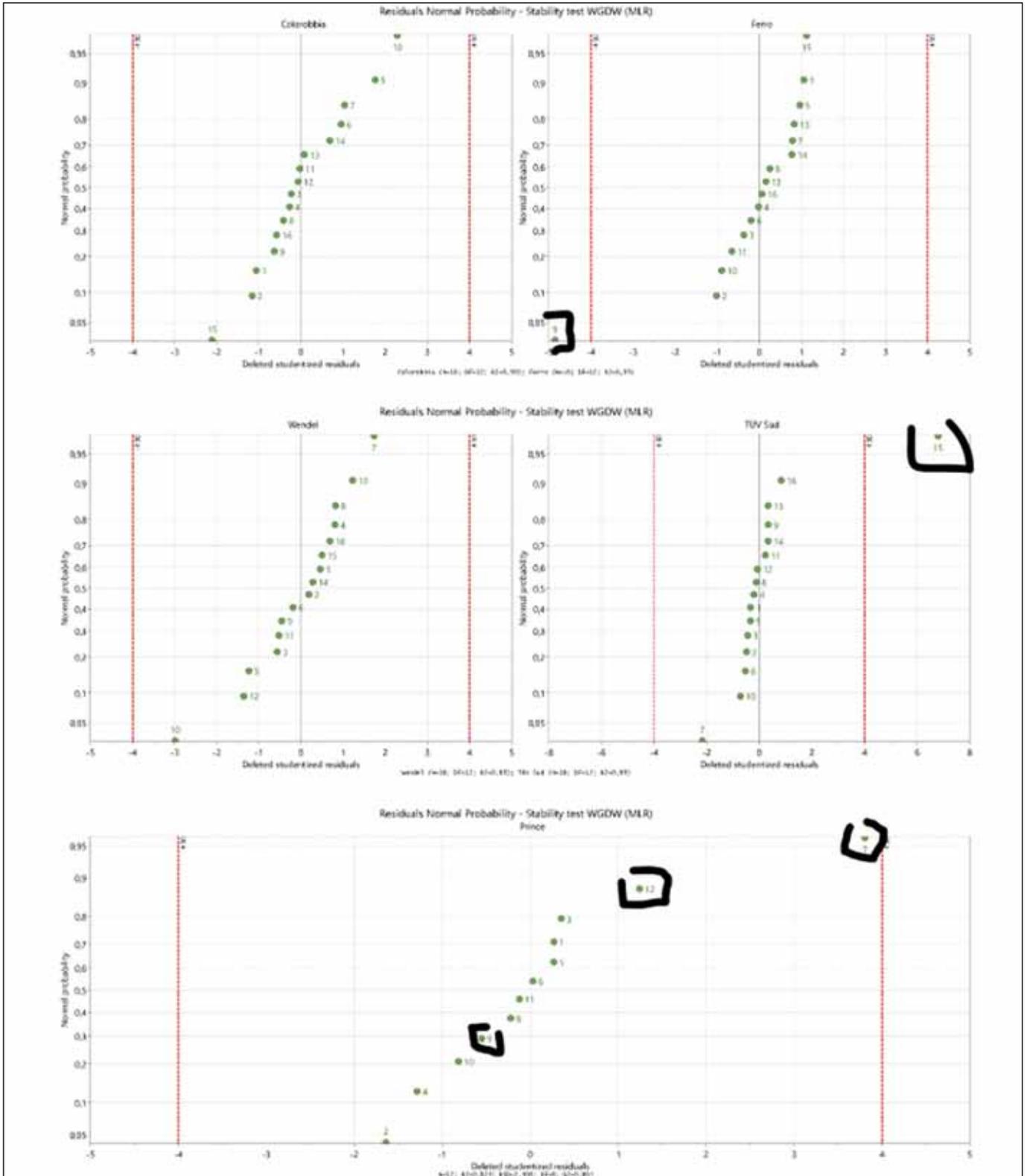


Abbildung 3: Normalverteilung der Residuen für jedes Prüflabor (Ausreißer markiert)

sind ausgezeichnet (C: 99%, F: 98%, P: 82%, W: 99%, T: 100%).

Säulen, sollten in ihrer Größe nahe beieinanderliegen. Der Unterschied sollte in den meisten Fällen nicht mehr als 20 % betragen.

R2 (grün) und Q2 (blau), die beiden

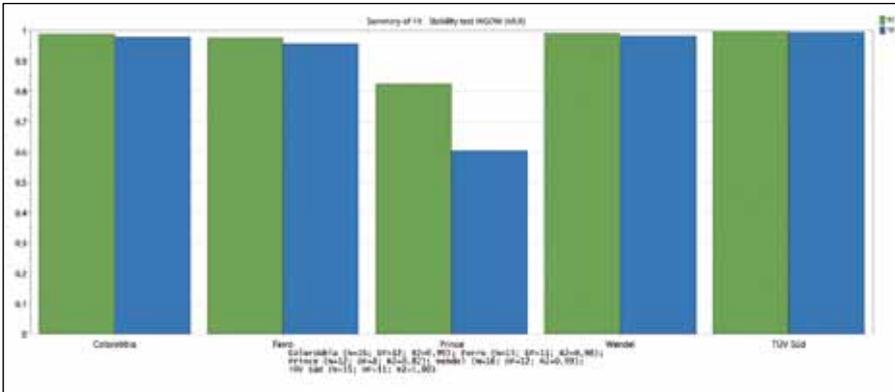


Abbildung 6 Grafische Darstellung der Zusammenfassung der Datenanalyse. R2- grün; Q2-blau

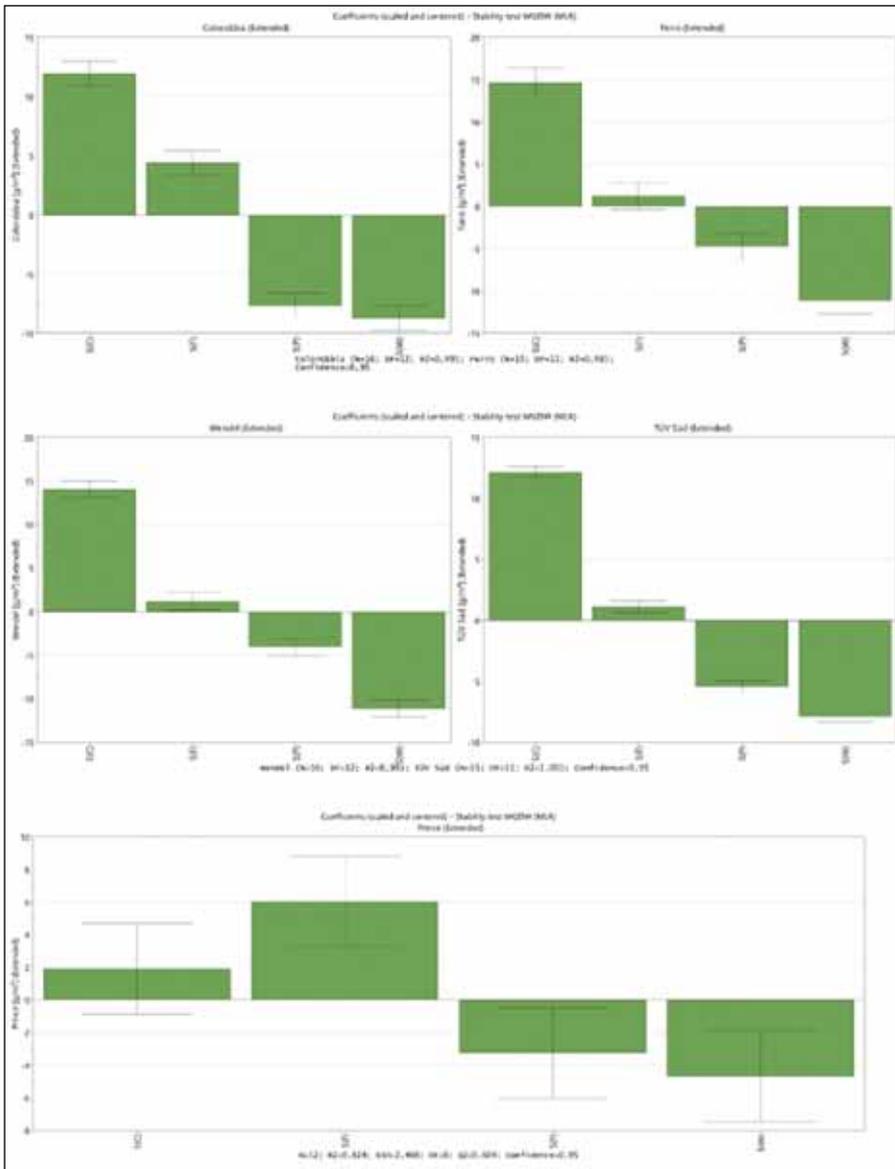


Abbildung 7: Grafische Darstellung der Koeffizienten des Modells für jedes Prüf-Labor, dass die gefundenen Messwerte berechnen kann

R2: Zeigt die Modellanpassung an. Ein Modell mit R2 von 0,5 ist ein Modell mit eher geringer Signifikanz. Dieser Wert wird auch als Koeffizient der Standardregression bezeichnet.

Q2: Zeigt eine Schätzung der zukünftigen Vorhersagegenauigkeit an. Q2 sollte größer als 0,1 für ein signifikantes Modell und größer als 0,5 für ein gutes Modell sein. Auch die Differenz zwischen R2 und Q2 sollte bei einem guten Modell kleiner als 0,3 sein. Q2 ist der beste und empfindlichste Indikator. Q2 wird auf die gleiche Weise berechnet wie der Koeffizient der Standardregression. Bei der Regression wird immer ein Wert gestrichen und es wird versucht, den fehlenden Wert vorherzusagen.

Das Prince-Diagramm zeigt die Ergebnisse für die rücktransformierten Daten, um einen leichteren Vergleich der Koeffizienten zu ermöglichen. Wir stellen fest, dass die Koeffizienten des Prince-Labors deutlich kleiner sind als die der anderen Labore und außerdem sind die Fehlerbalken deutlich größer.

Dann werden die Koeffizienten der Effekte berechnet. Bezogen auf einen Mittelwert aller Proben erhöhen die Colorobbia-Proben das Ergebnis für die Rate (g/m²) und die Wendel-Proben verringern das Ergebnis für die Rate. Die Proben von Ferro und Prince liegen dazwischen. Die Fehlerbalken von Prince sind größer, da nur drei Proben getestet wurden. Da die Effekte für Colorobbia und Ferro bei Prince im Vergleich zu allen anderen Laboren verdreht sind, besteht die Möglichkeit, dass die Proben von Colorobbia und Ferro im Labor von Prince verwechselt wurden. Diese Vermutung wurde aber verneint.

Die Varianzanalyse (ANOVA) teilt die Gesamtvariation der Antwort (Summe der Quadrate (SS), korrigiert für den Mittelwert) in eine Regressionskomponente (SD) und eine Residualkomponente (RSD) auf.

Die Varianzanalyse wird als Diagramm (**Abbildung 8**) dargestellt, da dies einfacher zu verstehen ist. In der ANOVA-Darstellung wird die Regressionskomponente mit der Residualkomponente verglichen und es werden drei Balken angezeigt:

- SD-Regression: Zeigt die Variation der Antwort, die durch das Modell erklärt wird, bereinigt um die Freiheitsgrade und in denselben Einheiten wie Y (Ant-

worten). Dies ist die Quadratwurzel der MS-Regression (mittleres Quadrat).

- RSD: Zeigt die Variation der Antwort, die nicht durch das Modell erklärt wird, bereinigt um die Freiheitsgrade und in denselben Einheiten wie Y. Dies ist die Standardabweichung der Residuen.
- $RSD \cdot \sqrt{F_{krit}}$: Zeigt die RSD (zweiter Balken) multipliziert mit der Quadratwurzel aus dem kritischen F (F-Test).

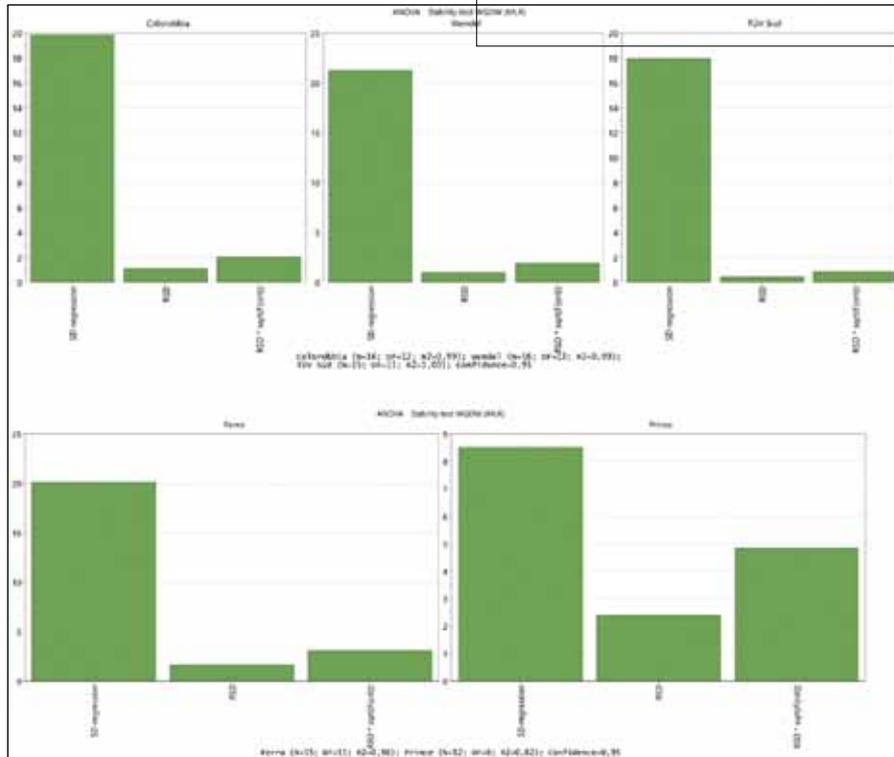


Abbildung 8: ANOVA Analyse-Vergleich der Regressionskomponenten

Tabelle 4: Vergleich der Ergebnisse

Probe	C	F	P	W
Colorobbia	27,8	20,3	8,2	7,2
Residuum C	-2,5	-3,2	1,1	-1,6
Ferro	28,7	15,3	9,3	2,9
Residuum F	-3,4	1,8	0,0	2,7
Prince	14,9	19,0	9,8	8,3
Residuum P	10,4	-1,9	-0,5	-2,7
Wendel	30,3	17,4	12,2	5,1
Residuum W	-5,0	-0,3	-2,8	0,5
TÜV Süd	24,7	13,6	7,1	4,6
Residuum T	0,6	3,5	2,2	1,0
Mittelwert	25,3	17,1	9,3	5,6
EEA WGDW	25,3	17,2	9,3	5,5
SR	6,1	2,7	1,9	2,1
EEA WGDW SR	6,2	2,8	2,0	1,8

Das kritische F ist der Wert der F-Verteilung, bei dem die SD-Regression auf dem 95%-Konfidenzniveau statistisch signifikant ist. Wenn also der dritte Balken kleiner ist als der erste, ist das Modell auf dem 5%-Niveau signifikant. Daher wissen wir bereits, dass alle Ergebnisse innerhalb der 95 %-Signifikanz liegen.

Wir können die beobachteten Ergebnisse mit den aufgrund dieses ANOVA-Ansatzes vorhergesagten Ergebnissen vergleichen. Die horizontale Ansicht durch das Diagramm (**Abbildung 9**) zeigt die beobachteten Ergebnisse. Die vertikale Ansicht zeigt die im Labor vorhergesagten Ergebnisse.

Für einen Vergleich zwischen den Laboren würden die Ergebnisse für die Wendel-Probe mit einem Abtrag von 6 g/m², die Prince-Probe mit 9 g/m², die Ferro-Probe mit 17 g/m² und die Colorobbia-Probe mit 25 g/m² recht gut korrelieren. Die Datenauswertung nach ISO 5725-2 und der ANOVA-Ansatz führen zu den gleichen Ergebnissen. Es ist also klar, dass kein statistisches Auswertungs-Problem vorliegt. Man muss nur verstehen, woher die Unterschiede zwischen den Laboren kommen. Die endgültige S_R der Methode ergibt sich aus den drei einzelnen S_R , die verwendet werden können. Nach dem ANOVA-Ansatz erhalten wir 2,2 g/m² und nach ISO 5725-2 2,3 g/m². Die Ergebnisse nach dem ANOVA-Ansatz sind geringfügig genauer – was nachzuvollziehen ist, weil weniger Werte ausgeschlossen wurden.

Man kann zudem den Cochran C-Test nach ISO 5725-2 berechnen, um herauszufinden, ob die Varianzen zwischen den verschiedenen Laboren niedrig genug für das gewünschte 95%ige Signifikanzniveau sind. Normalerweise ist dies nicht mehr zulässig, da für ein ausgewogenes Design die Länge der Datensätze gleich sein sollte, aber hier unterschiedliche Proben-Zahlen (N) vorliegen [4]. Das Cochran C ist einfach das Verhältnis des Labors mit der größten Varianz (Prince)

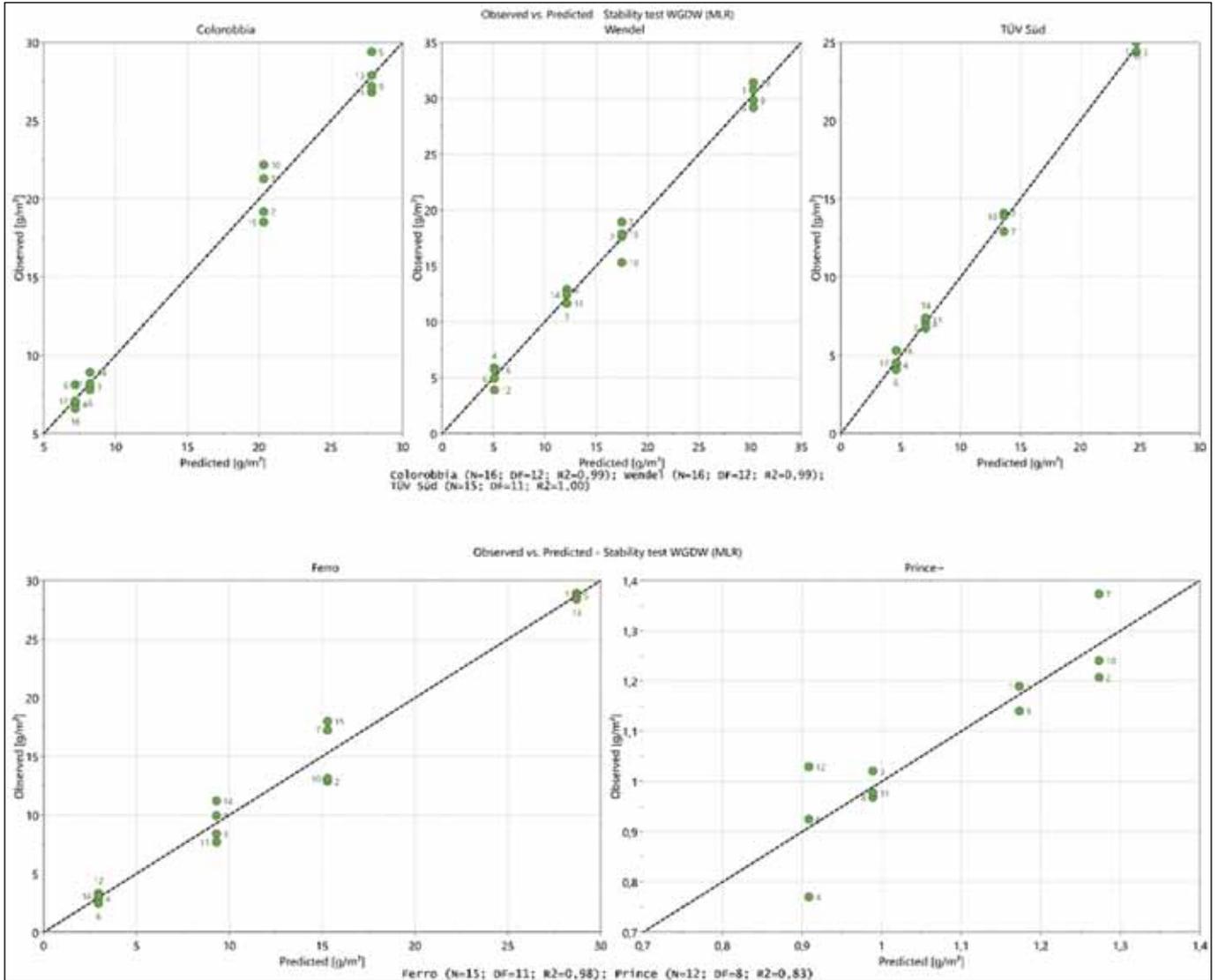


Abbildung 9: Vergleich der Ergebnisse, die durch das Modell vorhergesagt werden, mit den beobachteten Ergebnissen für jedes einzelne Labor

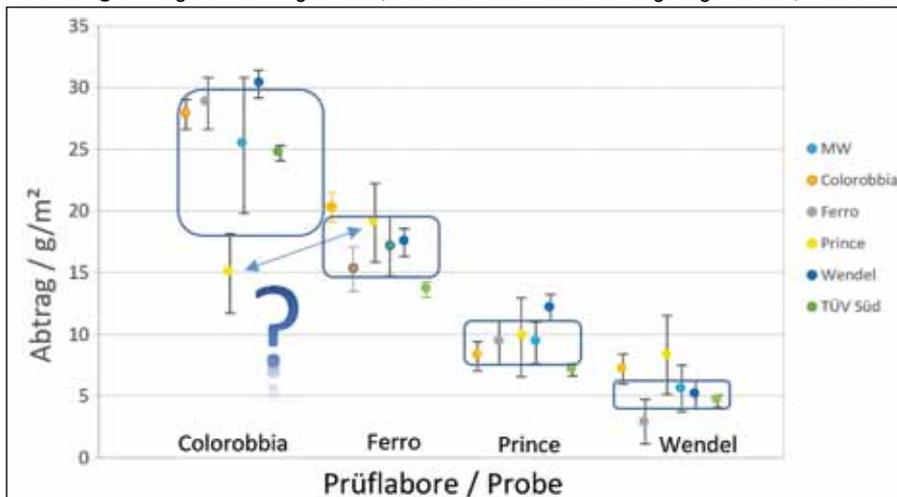


Abbildung 11 (oben): Grafischer Vergleich der Ergebnisse der Prüflabore für die vier Proben

Abbildung 10 (rechts): Formeln zur Berechnung von Cochrans C und C(krit.) mit Fc=FINV

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_{j=1}^p S_j^2}$$

$$C(krit.) = \left[1 + \frac{p-1}{F_c\left(\frac{\alpha}{p}; (n-1); (p-1)(n-1)\right)} \right]^{-1}$$

zur Gesamtvarianz aller Labore (Abbildung 10). Das kritische C wird aus der rechtsseitigen F-Verteilung berechnet. Excel stellt dazu die Funktion FINV zur Verfügung. Der Zähler der F-Verteilung berechnet sich aus der Zahl der Proben (n-1) und der Nenner berechnet sich aus (p-1)(n-1). Man kann nun nicht mehr die Tabelle aus ISO 5725-2 verwenden, sondern muss sich die Tabelle nach der Verteilung selber zusammenbauen [5]. Das Ergebnis C = 0,60 ist niedriger als der geforderte Höchstwert von 0,633 (1%-Signifikanz) für die fünf Labore. Alle Daten können verwendet werden. Auch mit dieser Formel können alle Daten für einen Ringversuch verwendet werden. Das abschließende Diagramm zeigt den Ringversuch für alle Ergebnisse. Die

Ergebnisse sind zur besseren Lesbarkeit dicht nebeneinander dargestellt. Bei der Colorobbia-Probe liegt Prince deutlich außerhalb des Ergebnisses. Daher können wir die S_R des Prince-Labors nicht zur Berechnung der S_R des Laborvergleichs verwenden. MW ist der Mittelwert der Labor-Ergebnisse.

Die in DIN 4753-3 geforderte Testdauer von 2 mal 21 Tagen ist die längste Testreihe aller Email-Normen. Die Methode EN ISO 28706-2 funktioniert gut, die Ergebnisse sind klar in Gruppen eingeteilt und dieser Ringversuch validiert die Methode, die perfekt geeignet ist, um die Emails zu qualifizieren [6].

Wie oben gezeigt, liegt die Wiederholbarkeit des Heißwassertests für die 42 Tage bei etwa 2,2 g/m². Da der Abtrag im Test weniger als 8,5 g/m² betragen muss, ergibt sich durch Addition der doppelten Unsicherheit zu diesem Wert ein geforderter Grenzwert von 12,9 g/m² bzw. 13 g/m² innerhalb der Norm DIN 4753-3, um mit einer 95 prozentigen Signifikanz zu garantieren, dass das Email innerhalb der geforderten Qualität liegt. Eine Anpassung der DIN 4753-3 auf diesen Wert ist zu empfehlen.

Wie können die Unterschiede zwischen den Laboren erklärt werden

1. Elektrische Leitfähigkeit des Wassers

Vor einigen Jahren wurde ein Vergleich des Abtrags an einem Boiler-Email mit anderer chemischer Zusammensetzung durchgeführt.

Der Einfluss der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers ist bei Verwendung einer logarithmischen Skalierung für die elektrische Leitfähigkeit des Wassers leicht ersichtlich. DIN 4753-3 fordert ein Wasser mit einer Leitfähigkeit von weniger als 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die EN 12873-1 verlangt ein Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von weniger als 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

2. Klimatisiertes Labor

Die Wärmesteuerung des Reglers arbeitet

nur mit einer Leistungsbegrenzung. Wenn die Temperatur im Labor ansteigt, steigt auch die Temperatur im Gerät und umgekehrt.

3. Die Siederate

Die Norm EN ISO 28706-2 erlaubt eine Siederate für den Kollektor von 8 ml \pm 2 ml innerhalb von drei Minuten. Die Siederate könnte also 6 ml oder 10 ml innerhalb von drei Minuten betragen, was eine Differenz von 40 % bedeutet. Dennoch sind die Ergebnisse des Ringversuchs ausgezeichnet.

4. Der Abstand des Heizrings zur Testplatte

EN ISO 28706-2 erlaubt einen Abstand von „0“ mm bis maximal 3 mm. Es ist nicht zulässig, dass der Heizring die Probenplatte berührt. Ein größerer Abstand des Heizrings zur Prüfplatte verschlechtert das Ergebnis.

5. Der pH-Wert des Wassers

Die Richtlinie (EU) 2020/2184 erlaubt einen pH-Wert für Trinkwasser zwischen 6,5 und 9,5. Es ist offensichtlich, dass der pH-Wert einen Einfluss auf das Ergebnis haben wird.

Literaturverzeichnis

[1] DIN 4753-3 2017: Trinkwassererwärmer, Trinkwassererwärmungsanlagen und

Speicher-Trinkwassererwärmer - Teil 3: Wasserseitiger Korrosionsschutz durch Emaillierung und kathodischer Korrosionsschutz - Anforderungen und Prüfung. Beuth Verlag GmbH, Berlin

[2] DIN ISO 5725-2 2022: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:2019) Beuth Verlag GmbH, Berlin

[3] Ausreißertest nach Grubbs: https://de.wikipedia.org/wiki/Ausreißertest_nach_Grubbs

[4] Cochran's C-Test: https://de.wikipedia.org/wiki/Cochran's_C-Test

[5] † Lam, R.U.E.: "Scrutiny of variance results for outliers: Cochran's test optimized", Analytica Chimica Acta (2010) 659(1-2): 68-84. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.11.032>

[6] DIN EN ISO 28706-2 2017: Emails und Emaillierungen - Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion - Teil 2: Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion durch kochende Säuren, kochende neutrale Flüssigkeiten, alkalische Flüssigkeiten und/oder deren Dämpfe. Beuth Verlag GmbH, Berlin

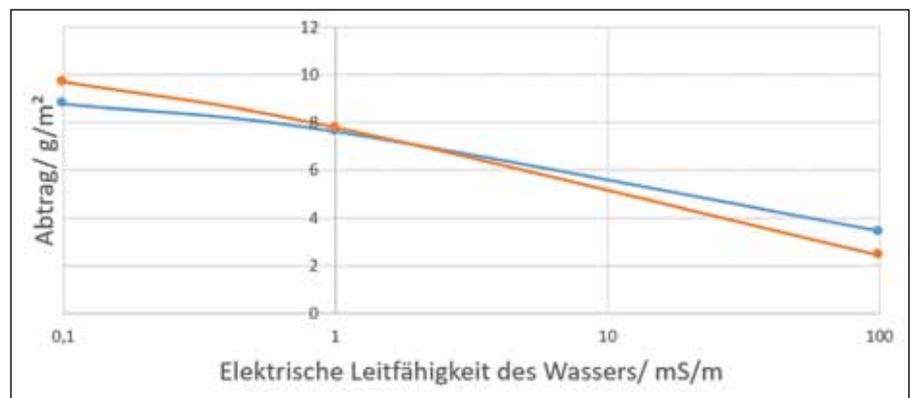


Abbildung 12: Halb-Logarithmischer Auftrag der Messwerte für den Abtrag gegen die elektrische Leitfähigkeit des Wassers

Tabelle 5: Werte nach DIN 4753-3 für ein Boiler-Email mit verschiedenen Test-Wässern

Wasser	Abtrag g/m ² 1. Test-Zyklus	Abtrag g/m ² 2. Test-Zyklus
Stadtwasser 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	3,44	2,44
Destilliertes Wasser 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$	7,62	7,79
Hochreines Wasser <1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	8,78	9,69

Wendel Email gewinnt den Hessischen Exportpreis

Das Dillenburger Familienunternehmen Wendel hat den Hessischen Exportpreis in der Kategorie Industrie gewonnen. Überreicht wurden die Preise am 12. Juli im Haus der Geschichte in Darmstadt durch den Hessischen Wirtschaftsminister Tarek Al-Wazir, HIKH-Präsidentin Kirsten Schoder-Steinmüller und den Hauptgeschäftsführer der Handwerkskammer Frankfurt-Rhein-Main Christof Riess.

„Es ist die breite internationale Ausrichtung, die unsere Wirtschaft auszeichnet und sie widerstandsfähig macht. Keine Frage: Wir stehen vor großen Herausforderungen – in der Energieversorgung, beim Thema Fachkräfte, bei unserer Abhängigkeit von kritischen und strategischen Rohstoffen, die wir für die sozial-ökologische und die digitale Transformation brauchen. Aber wir werden auch das gemeinsam meistern. Mit Unternehmen, die mutig sind und neue Wege gehen. Und mit den passenden politischen Maßnahmen auf EU-, Bundes- und Landesebene. Damit die hessische

Wirtschaft so erfolgreich bleibt, wie sie ist“, betonte Hessens Wirtschaftsminister Tarek Al-Wazir.

Jurymitglied Stefan Messer, Aufsichtsratsvorsitzender der Messer SE & Co. KGaA hielt die Laudatio für das Dillenburger Unternehmen. „Mit nur 130 Mitarbeitern beliefert die Wendel GmbH Email- und Glasurenfabrik die Hersteller zuverlässig mit einer breiten Angebotspalette, die laufend an die Kundenbedürfnisse angepasst wird. Es braucht nicht viel Fantasie, um sich vorzustellen, wie schwierig Beschaffung und Preiskalkulation angesichts steigender Energiepreise und Rohstoffknappheit aktuell sind. Und gleichzeitig sind diese hochwertigen Beschichtungen essentiell, wenn es darum geht, Produkte langlebig, strapazierfähig und gut recyclebar – also im besten Sinne des Wortes nachhaltig – zu gestalten.“

Als „Hidden Champion“ ist das Email des Unternehmens als Marke unbekannt, doch

die emaillierten Produkte kennt jeder. So findet sich das Email in Hausgeräten wie dem Backofen wieder, im Warmwasserspeicher in der Heizung, in Bad- und Sanitäreinrichtungen sowie auf Geschirr, Schildern und auch Schmuck. Für die Tondachziegel produziert Wendel Glasuren und Engoben, die glasartige Oberfläche schützt den porösen Scherben und verleiht den Keramikprodukten Farbe. Wendel ist Weltmarktführer bei Gusspulderemails für gusseiserne Badewannen. Mit Schwester-gesellschaften in Spanien und Frankreich ist Wendel aktuell in 33 Ländern aktiv.

Geschäftsführer Klaus-Achim Wendel, der das Unternehmen in der vierten Generation führt, betont, dass Export nur mit einer Strategie gelingen kann, die die Kommunikation intern und extern und Offenheit mit Menschen anderer Kulturen fördert. „Die zukünftigen Herausforderungen liegen in der Anpassung an veränderte Rahmenbedingungen bis hin zur CO₂-Neutralität. Dafür benötigen die Unternehmen Zeit, um den technologischen Wandel zu meistern.“, davon ist Geschäftsführer Klaus-Achim Wendel überzeugt.

Email ist ein nachhaltiger Werkstoff mit langer Tradition. Emaillierte Oberflächen sind korrosionsbeständig und leicht zu reinigen, sehr langlebig und strapazierfähig. Die Eigenschaften der hochmodernen Emails werden immer besser: der Glas-Überzug ist sehr dünn, elastisch und abriebfest und damit ein hochwertiges Produkt, in dem sehr viel Know-How steckt.

Die hohen Qualitätsanforderungen der Kunden können nur mit gut aus- und weitergebildeten Fachkräften garantiert werden. In den eigenen Laboren werden ständig neue Produkte entwickelt, dafür sind gut ausgebildete Fachkräfte notwendig. Fachkräfte-Mangel ist bei Wendel



Preisverleihung (v.l.): Christoff Riess, Stefan Messer, Mitarbeiter der Wendel GmbH, Tarek Al-Wazir, Klaus-Achim Wendel, Kirsten Schoder-Steinmüller und Stefan Ehinger. Foto: Svenja Sauer/IHK



Preisverleihung des Hessischen Exportpreises 2023: Klaus-Achim Wendel und der Wirtschaftsminister Hessens, Tarek Al-Wazir (Bildmitte), zeigen die Sieger-Urkunde in der Kategorie Industrie
Foto: Dorothea von Wolff/Wendel

kein Thema. Seit vielen Jahren bildet das Dillenburger Unternehmen in den Berufsbildern Chemielaborant, Prüftechnologie Keramik, Industriekeramiker, Fachkraft für Lagerlogistik selbst aus. Die Auszubildenden werden vom ersten Tag an in das Tagesgeschäft mit eingebunden und arbeiten gerne in einem vielfältigen Team mit, in dem Werte wie Zusammenhalt und gegenseitiger Respekt gelebt werden.

Der Urgroßvater Karl H. Wendel revolutionierte 1932 die Emailtechnik und entwickelt erstmalig bleifreies Majolika-Email. Naturnahes Handeln ist seitdem strategisches Unternehmensziel,

alle Wendel-Produkte werden umweltfreundlich hergestellt. Wendel ist im Bereich des Qualitätsmanagementsystems ebenso zertifiziert wie im Umwelt- und Energiemanagement.

Die Grundphilosophie des Unternehmens, so Geschäftsführer Klaus-Achim Wendel, sei neben der hohen Qualität der Produkte auch die Einbindung in die Region. Durch flexible Arbeitszeitmodelle fördere man die Vereinbarkeit von Familie und Beruf, biete in der Region sichere Arbeitsplätze und engagiere sich sehr bewusst in der Region im Kultur- und sozialen Bereich. Am Standort wird kräftig investiert:



(Bild: Wendel GmbH)

zwei Hallen, die energetisch nicht mehr zu ertüchtigen waren, werden durch zwei neue Gebäude, bei denen auf erneuerbare Energien wie Photovoltaik und Wärmepumpe gesetzt wird, ersetzt. Nach dem Umzug der Schlosserei in das neue Gebäude, wird im nächsten Jahr in der Mitte des Firmengeländes eine moderne Verpackungsstraße in Betrieb genommen.

Der Hessische Exportpreis

Die Wendel GmbH Email- und Glasurenfabrik hat den Hessischen Exportpreis in der Kategorie Industrie erhalten. In der Kategorie Handwerk wurde die Otto Heuss GmbH aus Lich, das als Familienunternehmen in der vierten Generation internationaler Marktführer in der Fertigung von Orgelteilen ist, ausgezeichnet. In der Kategorie Handel und Dienstleistungen hat die Taunussteiner Heidler GmbH, die temporäre IT-Lösungen für Messen anbietet und im Bereich Smart Building europaweit gewerblich genutzte Immobilien mit IT-Lösungen ausstattet, den Export-Preis gewonnen.

„Diese Auszeichnung geht stellvertretend an alle Beschäftigten, die unverzagt, engagiert und mutig auf gestörte Lieferketten und immer neue Herausforderungen auf dem Weg hin zur klimaneutralen Wirtschaft reagiert haben“, sagte Kirsten Schoder-Steinmüller bei der Preisverleihung. „Wahr ist jedoch auch. Viele dieser Unternehmen arbeiten inzwischen an der Belastungsgrenze. Wichtig ist deshalb die Wettbewerbsfähigkeit der hessischen Unternehmen nicht durch überbordene Bürokratie weiter zu gefährden“.

Der Hessische Exportpreis wird alle zwei Jahre von den hessischen Industrie- und Handelskammern, den hessischen Handwerkskammern und dem Hessischen Ministerium für Wirtschaft, Energie, Verkehr und Wohnen vergeben. In diesem Jahr hatten sich 39 Unternehmen beworben. Teilnehmen konnten Unternehmen aus Hessen mit maximal 250 Beschäftigten, die exportieren, importieren oder grenzüberschreitend tätig sind. Eine neunköpfige Jury, bestehend aus Vertretern aus Wirtschaft, Politik und Medien, hatte die Gewinner ausgewählt. (PR)

Hersteller-Information: Ultrafeinkörniger, hochfester und zäher Stahl dank XTP®

Swiss Steel Group produziert in ihrem Düsseldorfer Werk der Steeltec AG den Stahl der Zukunft

Luzern. Wenn Standardstähle besondere Eigenschaften aufweisen müssen, werden in der Regel teure Legierungszusätze und ergänzende Wärmebehandlung eingesetzt. Dazu hat die Steeltec AG, ein Unternehmen der Swiss Steel Group, eine innovative, alternative Technologie entwickelt.

Mit der Entwicklung der „Extreme Performance Technology (XTP®)“ ist das Unternehmen progressiv und zukunftsweisend und hat mit hochwertiger Technologie einen Weg gefunden, einen ultrahochfesten und zähen Qualitätsstahl herzustellen, der zusätzliche Legierungen und Sonderbehandlungen dank einer kontrollierten thermomechanischen Prozessführung obsolet macht.

Gezielte Temperaturführung und alternative Intensivumformung lassen ein extrem ultrafeinkörniges Gefüge mit Korngrößen von weniger als $5 \mu\text{m}$ entstehen. Der so entstehende Stahl weist verbesserte Eigenschaften mit gesteigerten dynamischen und mechanischen Kennwerten aus. Dazu zählen:

- gesteigerte Zugfestigkeit bis zu 2.050 MPa
- gesteigerte dynamische Belastbarkeit um mindestens 10 Prozent ermöglicht längere Standzeiten und eine höhere Betriebssicherheit
- deutlich verbesserte Eigenschaften trotz erhöhter Festigkeit
- Formänderungsvermögen und Zerspanbarkeit
- Redimensionierung von Bauteilen ohne Verlust mechanisch-technologischer Eigenschaften ermöglicht flexibles Design
- Bei hoher Geradheit der Stäbe sind Längen bis zu 8.000 (-0/+200) mm mit Toleranzen nach DIN EN ISO 286-2

*h11 möglich

- kein Wärmeverzug und Entfall zusätzlicher Wärmebehandlung

Während XTP®-behandelter Stahl äußerlich wie herkömmlicher Stahl wirkt, verbirgt sich seine Exzellenz im Inneren: Das ultrafeinkörnige Stahlgefüge bietet ein bisher unerreichtes Niveau an Widerstandskraft. Das eröffnet Wege und Möglichkeiten für ein vielseitiges Design und unkonventionelle Konstruktionen von Bauteilen.

Auch schwierigen Herausforderungen, wie zum Beispiel starker Vibration, hoher Innendruck oder extremer Kälte, hält XTP-Stahl stand. Selbst bei tiefsten Temperaturen von $-101 \text{ }^\circ\text{C}$, bei denen konventionell gefertigter Stahl spröde bricht, weisen die technologisch optimierten Stahlsorten hohe Zähigkeit auf (Kerbschlagarbeit von deutlich über 27 Joule im Kerbschlagversuch). Eine Behandlung mit XTP Technology garantiert höchsten Widerstand gegen Rissausbreitung.

Xtreme Performance Technology ist Zukunft

Dank konsequent weiterentwickelter thermomechanischer Prozessführung kann nahezu jeder konventionell gefertigte Stahl behandelt und deutlich verbessert werden. Um es auf eine Formel zu bringen: Energie + Kraft = ultrafeinkörniger Stahl.

Bei der induktiven Erwärmung des Stahls bestimmen die Fachleute der Swiss Steel Group mit der Austenitisierung maßgeblich die Werkstoffeigenschaften und die Korngröße des Stahlgefüges. Unmittelbar danach wird der Stahl auf Umformtemperatur abgekühlt und durch eine Hochumformeinheit geführt.

Stahl der Zukunft ab Werk

Geeignet für die XTP®-Behandlung sind unlegierte Stähle, AFP-Stähle, Bainite, Vergütungsstähle, Werkzeugstähle, austenitische rostfreie Stähle, ferritische rostfreie Stähle und Schnellarbeitsstähle. Stahlverarbeitende Unternehmen bleiben bei den ihnen bekannten Stahlgüten. Bei gleicher chemischer Analyse sind die Eigenschaften der Stähle der Swiss Steel Group dank XTP® von vornherein deutlich optimiert. Der Verarbeiter spart aufwendige, kostenintensive Wärmebehandlungen. Mit der XTP®-Technologie lösen wir Qualitätsprobleme

Für folgende Industrien und Einsatzbereiche eröffnet XTP-behandelter Stahl gänzlich neue Möglichkeiten: Federindustrie, Hydraulikindustrie, Verbindungstechnik, Kältetechnik, Lastbeeinträchtigungen und Anschlagmittel, Seilbahntechnik, Windindustrie, Eisenbahnindustrie, landwirtschaftlicher Maschinenbau, Land- und Forstwirtschaft sowie Öl- und Gasförderung. (PR)

Verschiedenes

Umbenennung und Tradition 125 Jahre Emaillierwerk Geithain

Das Emaillierwerk in Geithain feiert in diesem Jahr seinen 125-jähriges Bestehen. Im Jahr 1898 als Firma „Gräßler und Co.“ gegründet, wurde das Emaillierwerk in Geithain von 1947-2005 unter dem Namen „Geithainer Emaillierwerk“ geführt. Durch eine Umfirmierung im Jahr 2005 wurde das Emaillierwerk

in „Gesellschaft für Emaillierung und Oberflächentechnik Geithain“ umbenannt. Zum 125-jährigen Jubiläum und aus Dankbarkeit für die 125-jährige Geschichte wird das Werk in Geithain fortan wieder unter dem Namen „Geithainer Emaillierwerk“ auftreten. Einzig und allein wird der Name der Gesellschaft abgeändert. Anschrift, Mehrwertsteuer- und Handelsregister-Nummer bleiben unverändert. Die E-Mail-Adresse wurde allerdings geändert und lautet ab sofort: info@geithaineremaillierwerk.de (PR)

Email-Kursus Persönliches

Der Email-Kursus (Kurs II) im September fand in diesem Jahr erneut im Hotel Zweibrücker Hof in Herdecke statt. Die Tagungsräume des Hotels entsprechen modernem Kongressstandard. Die Resonanz war mit 51 Teilnehmern wiederum sehr gut. Der Abschlusstest fiel durchweg positiv aus. **Alle Teilnehmer haben bestanden.** Die erneut verbesserte **Durchschnittsnote** bezeichnete Kursleiter Eckhard Voß als sehr erfreulich. Der nächstjährige Email-Kursus (Kurs III) wird erneut im Hotel Zweibrücker Hof in Herdecke vom **16.-20.09.2024** stattfinden. (CT)

Runder Geburtstag

Im September feierte ein persönliches Mitglied einen runden Geburtstag:

Jürgen Neubert, 70 Jahre

Im Namen der Mitglieder gratulieren wir sehr herzlich.



Am zweiten Kursus-Tag besichtigten die Teilnehmer Bosch in Eibelslausen und anschließend Wendel in Dillenburg. (Bild: D.von Wolff/Wendel)



Das traditionelle Gruppenfoto am letzte Tag des Kursus (Bild: V. Holm/DEV)

„Für die Zukunft
seh´ ich schwarz.“



Bilder: Jotul, le Creuset, Reuter, shutterstock

Mattschwarz. von Wendel.



Qualität
Versorgungssicherheit
Partnerschaft

 **Wendel** Email