

6 / 2023

November / Dezember

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



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

dev
deutscher email verband

QUALITÄT ON TOP



langfristige Liefersicherheit ▼

höchste Reinheit ▼

konstant hohe und geprüfte Rohstoffqualität ▼

speziell selektierte Rohstoffkomponenten ▼

persönliche und kompetente Beratung ▼



Stephan Schmidt KG
DE-65599 Langendernbach
Fon +49 6436 609-0
www.schmidt-tone.de

 **stephan
schmidt** group

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

**Innovative Emailbeschichtungen mit verbesserten
mechanischen Eigenschaften durch Zusatz von
Graphen und Edelstahl** **Seite 88**

*Innovative enamel coatings with improved mechanical
properties by graphene and stainless steel addition*
von S. Rossi

**Freisetzung von Stoffen aus emaillierten
Gegenständen** **Seite 93**

*Release from objects covered with porcelain
(vitreous) enamel*
von S. Siliprandi

Herstellerinformation **Seite 98**

**Herausgeber, Verlag und Redaktion bedanken sich bei allen
Lesern und Inserenten der Email-Mitteilungen für Treue und
gute Zusammenarbeit im Jahr 2023.
Wir wünschen frohe Weihnachten und ein gutes Neues Jahr.**

Zum Titelbild



Pemco International

- Ein Team mit Erfahrung steht für Sie bereit.
- Die Qualität unserer Emails ist hochwertig und konstant.
- Innovation ist für uns kein leerer Begriff.
- Wir stehen für kurze Wege und schnelle Reaktion.

Pathoekeweg 116
B-8000 Brugge
Tel.: +32 471 920 121
jstrubbe@pemcointernational.com
www.pemcointernational.com

Innovative Emailbeschichtungen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften durch Zusatz von Graphen und Edelstahl

Abstract

The development of environmental-friendly materials with improved functional properties can be achieved using new technologies but also by exploiting the modification of already-existing materials, that can be adapted for specific high-duty technological applications. Vitreous enamel is an inorganic material, usually deposited on metal substrates for corrosion-protection purposes [1]. Regarding metal substrate materials, aluminium alloys are increasingly used in many applications as they represent a good compromise between strength and lightweight, but they are susceptible to corrosion in environments with very low or high pH values. Vitreous enamel coatings could be a valid solution to overcome these issues and improve the durability of aluminium-based components. From a mechanical point of view, enamel coatings are characterized by a non-excellent abrasion resistance and high susceptibility to tensile stresses, as the whole mechanical performances are dominated by the brittle-prone fracture behaviour of the enamel matrix. Abrasive wear is a very common degradation mechanism for enamelled materials as it can lead to the deterioration of surface aesthetic properties and to a loss of chemical resistance and protective properties [2]. Tensile stresses are also detrimental for the durability of enamelled artifacts, as the nucleation and propagation of through-thickness cracks negatively affect the corrosion protection properties of these coatings, as the covered metal meets the external aggressive environment, leading to catastrophic corrosion phenomena. Thus, it is necessary to improve the mechanical properties of enamel coatings,

von

Stefano Rossi¹, Francesca Russo¹, Vigilio Fontanari¹, Attilio Compagnoni²

¹ Department of Industrial Engineering, University of Trento, Italy

² Emaylum Italia s.r.l., Italy

Vortrag auf dem 25. Internationalen Email-Kongress in Kyoto, Japan, 08-11. Mai 2023 (Die Abbildungsrechte liegen bei den Autoren)

with a particular focus on abrasion resistance and fracture toughness (cracking resistance), exploiting one of the following approaches: the addition of mill additives [3], the addition of hard ceramic particles (HCPs) [4], the addition of self-lubricant additives (such as graphene NPs) [5], or the addition of metallic lamellar powders. Many studies are present in the literature about the improvement of enamel's abrasion resistance by the addition of HCPs [4-6], but many issues about the agglomeration of the particles and the influence of their shape on the creation of weak stress points are highlighted. Thus, the authors focused their attention on the efficacy of self-lubricating agents (graphene nanoplatelets) and metallic lamellar powders (316L stainless steel flakes). Graphene is a two-dimensional material with excellent electrical, mechanical, and self-lubricant properties, which has been extensively used in the development of composite polymeric and ceramic materials [7]. Stainless steel lamellar powders are also an interesting material for the fabrication of composite materials and coatings, as they are appreciated for their ability to withstand mechanical stresses by ductile deformation. The use of metallic powders in brittle matrix composites is not so common in the literature, but it is supposed to be an effective approach for the creation of tougher composites [8].

Einleitung

Die Entwicklung umweltfreundlicher Materialien mit verbesserten funktionellen Eigenschaften kann durch den Einsatz neuer Technologien erreicht werden, aber auch durch die Nutzung bereits bestehender, aber modifizierter Materialien, die für spezifische anspruchsvolle technologische Anwendungen angepasst werden können. Email ist ein anorganisches Material, das üblicherweise zum Korrosionsschutz auf Metallsubstraten abgeschieden wird [1]. Als Metallsubstratmaterialien werden in vielen Anwendungen zunehmend Aluminiumlegierungen verwendet, da diese einen guten Kompromiss zwischen Festigkeit und geringem Gewicht darstellen. In Umgebungen mit sehr niedrigen oder hohen pH-Werten besteht jedoch eine sehr große Korrosionsanfälligkeit. Emailbeschichtungen könnten eine wirksame Lösung sein, um diese Probleme zu überwinden und die Haltbarkeit von Bauteilen auf Aluminiumbasis zu verbessern. Unter mechanischen Gesichtspunkten weisen Emailbeschichtungen eine relativ gute Abriebfestigkeit auf, sie sind aber empfindlich gegenüber Zugspannungen, da die mechanischen Eigenschaften insgesamt durch das spröde Bruchverhalten der Emailmatrix limitiert werden. Abrasiver Verschleiß ist ein sehr häufiger Degradationsmechanismus für emaillierte Materialien, da er zur Verschlechterung der ästhetischen Oberflächeneigenschaften und zum Verlust der chemischen Beständigkeit und der Schutzeigenschaften führen kann [2]. Zugspannungen wirken sich auch nachteilig auf die Haltbarkeit emaillierter Bauteile aus, da die Entstehung und Ausbreitung von Rissen in der gesamten Schicht die Korrosionsschutz-

eigenschaften dieser Beschichtungen negativ beeinflusst, da das gekapselte Metall mit der aggressiven äußeren Umgebung in Kontakt kommt, was letztlich zum Einsetzen katastrophaler Korrosionsphänomene führt. Daher ist es notwendig, die mechanischen Eigenschaften von Emailbeschichtungen zu verbessern, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf der Abriebfestigkeit und der Bruchzähigkeit (Rissbeständigkeit) liegt, und zwar durch einen der folgenden Ansätze:

- die Zugabe von Additiven zur Mühle [3],
- die Zugabe von Hartkeramikpartikeln (HCPs) [4],
- die Zugabe von selbstschmierenden Additiven (wie Graphen-NPs) [5] oder
- die Zugabe lamellarer metallischer Pulver.

In der Literatur gibt es viele Studien über die Verbesserung der Abriebfestigkeit des Emails durch die Zugabe von HCPs [4-6], es werden jedoch viele Fragen zur Agglomeration der Partikel und zum Einfluss ihrer äußeren Beschaffenheit auf die Entstehung von Schwachstellen hervorgehoben. Daher konzentrierten sich die Autoren

auf die Wirksamkeit selbstschmierender Wirkstoffe (Graphen-Nanoplättchen) und Metall-Lamellenpulver (316L-Edelstahlflocken). Graphen ist ein zweidimensionales Material mit hervorragenden elektrischen, mechanischen und selbstschmierenden Eigenschaften, das in großem Umfang bei der Entwicklung von Polymer- und Keramikverbundmaterialien eingesetzt wird [7]. Lamellenpulver aus rostfreiem Stahl sind auch interessante Materialien für die Herstellung von Verbundwerkstoffen und Beschichtungen, da sie wegen ihrer Fähigkeit geschätzt werden, mechanischen Belastungen mittels duktiler Verformung standzuhalten. Die Verwendung von Metallpulvern in Verbundwerkstoffen mit spröder Matrix wird in der Literatur nicht häufig beschrieben. Diese Option soll aber ein effektiver Ansatz für die Herstellung härterer Verbundwerkstoffe sein [8].

Material und Methoden

Die Emailsichten wurden auf AA5005-Aluminiumlegierungsplatten (1,5 mm Dicke) aufgebracht. Die Platten wurden mittels alkalischer Reinigung in einer

10-gewichtsprozentigen NaOH-Lösung und anschließendes Eintauchen in eine 25-gewichtsprozentige HNO₃-Lösung vorbehandelt, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen und die Oberfläche zu aktivieren. Die Beschichtungen wurden ausgehend von einer von Emalum Italia (Chignolo d'Isola, BG, Italien) entwickelten RTU-Fritte auf Vanadiumbasis aufgebracht. Die Fritte wurde mit einem blauen Pigment auf Kobaltbasis, einem Zusatzstoff und einem Siebdruckmedium gemischt, um ausgewählte Formulierungen zu erhalten. Die gewählten Zusatzstoffe sind Graphen-Nanoplättchen (GNP) und Edelstahlflocken (SS-F). Es wurde ein 2C/1F-Verfahren (2-Schicht/1-Brand) angewendet, bei dem die Trocknungsbehandlung 15 Minuten lang bei 200 °C durchgeführt wurde und der Brennschritt 15 Minuten lang bei 570 °C durchgeführt wurde. Die Mikrostruktur der Proben wurde mittels optischer und Elektronenmikroskopie charakterisiert. Die Abriebfestigkeit wurde in einem P.E.I.-Test beurteilt [9]. Der Masseverlust und die Oberflächenrauheit der Proben wurden nach bis zu 5000 Abriebzyklen registriert und es wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die Rolle des Additivs bei der Hemmung der abrasiven Wirkung aufzuklären.

Teil 1 – Composit-Emailbeschichtungen mit Zusatz von Graphen-Nanoplättchen (GNPs)

Dieser Teil der Studie konzentrierte sich auf die Wirkung von Graphen-Nanoplättchen bei der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Composit-Emailbeschichtungen mit besonderem Schwerpunkt auf der Abriebfestigkeit. Es werden vier verschiedene Formulierungen berücksichtigt:

- die Referenzprobe,
- die Probe mit 0,25 Gewichtsprozent BSP,
- die Probe mit 0,5 Gewichtsprozent BSP und
- die Probe mit 1 Gewichtsprozent BSP.

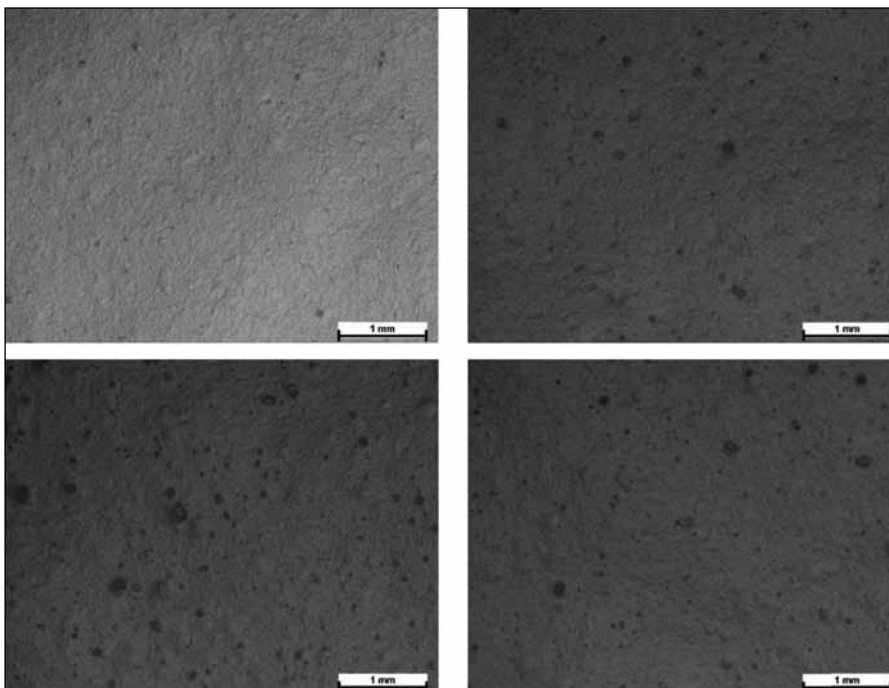


Abbildung 1: Stereooptische Bilder der Emailoberflächen von Proben mit 0 % BSP, 0,25 % BSP, 0,5 % BSP und 1,0 % BSP (von oben links im Uhrzeigersinn)

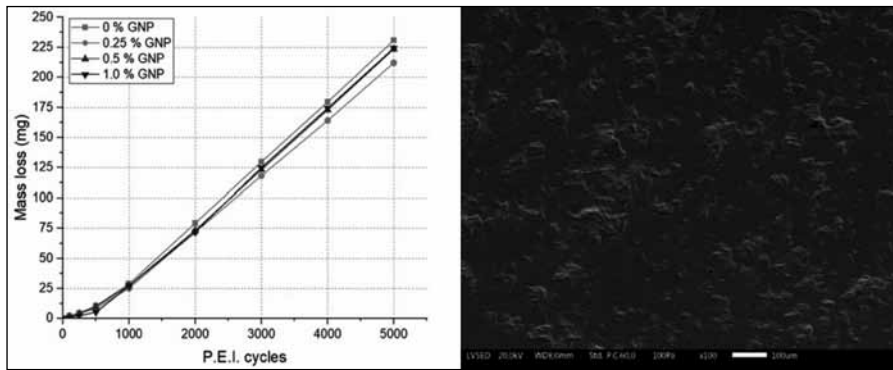


Abbildung 2: Ergebnisse von P.E.I. Abriebtests (a) Massenverlusttrend, (b) REM-Aufnahme der 0,25 % BSP-Probe nach 1000 Abriebzyklen

Die Konzentration des GNP-Zusatzstoffs wurde niedrig gehalten, da Literaturstudien zeigten, dass es sehr wahrscheinlich zu Agglomerationserscheinungen kommt, wenn die Konzentration des Zusatzstoffs höher als 1 % ist [5].

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt die Topographie der Oberflächen der Ausgangsproben. Die Oberflächenrauheit scheint bei allen Proben ähnlich zu sein, obwohl eine höhere GNP-Konzentration zur Bildung von Bereichen erhöhter Agglomeration zu führen scheint.

Abbildung 2 zeigt die wesentlichen Ergebnisse des P.E.I.-Abriebtests. Wie aus dem Verlauf des Massenverlusts mit Zunahme der Abriebzyklen hervorgeht, scheint die Zugabe von GNP einen positiven Effekt auf die Abriebfestigkeit der Beschichtungen zu haben. Die maximale Verbesserung (für 0,25 % GNP) beträgt jedoch nur etwa 8 %. Die Entwicklung der Abriebschäden kann in zwei unterschiedliche Intervalle unterteilt werden: Das erste Intervall umfasst die ersten etwa 500 Abriebzyklen und das zweite beinhaltet die Entstehung von Schadensereignissen bedingt durch Sprödverhalten. Es konnten keine morphologischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben festgestellt werden. Frühere Studien über die Wirkung von GNP auf die Abriebfestigkeit von Verbundemailbeschichtungen haben

gezeigt, dass 0,25 Gewichtsprozent eine Schwellenkonzentration darstellen, oberhalb der vermehrt negative Auswirkungen erfolgen [10].

Daher kann die Zugabe von GNP in die Emailmatrix nicht als wirksame Möglichkeit zur Erhöhung der Abriebfestigkeit der Beschichtungen angesehen werden, da Agglomerationserscheinungen nicht vollständig vermieden werden können und zu einer Verschlechterung der Ergebnisse im Vergleich zur ursprünglichen Matrix ohne Additiv führen.

Teil 2 – Beschichtungen aus Composit-Email bei Zusatz von Lamellenpulver aus Edelstahl 316L

In diesem Teil der Studie wird die Effizienz von 316L-Edelstahlpulvern bei der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen aus Composit-Email bewertet. Es werden drei verschiedene Probentypen untersucht:

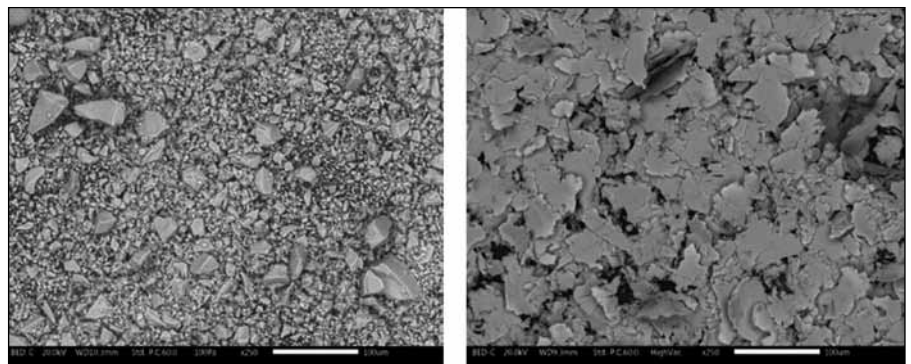


Abbildung 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) der Fritte (links) sowie 316L lamellares Edelstahlpulver (rechts)

- die Referenzprobe,
- die 1 Gewichtsprozent enthaltende SS-F-Probe,
- sowie die SS-F-Probe mit 5 Gewichtsprozent.

Ergebnisse und Diskussion

Die Granulometrie der Fritte und des in dieser Studie verwendeten Metallzusatzes sind in **Abbildung 3** dargestellt. Die durchschnittliche Granulometrie der Fritte überschreitet 65 μm nicht, wobei die D_{90} - und D_{50} -Werte (Partikelvolumenanteile bei 90 % und 50 % maximalem Partikeldurchmesser) etwa 45 bzw. 16 μm betragen. Die Edelstahlflocken liegen mit den D_{90} - und D_{50} -Werten bei 78 bzw. 28 μm . Die für die verschiedenen untersuchten Proben gemessenen Dicken und Oberflächenrauheiten sind in **Tabelle 1** aufgeführt. Alle Proben weisen eine ähnliche Schichtdicke auf, was die gute Qualität der Siebdruck-Auftragungstechnik unterstreicht. Die Oberflächenrauheitswerte für die Referenz- und 1 % SS-F-Proben sind vergleichbar mit den üblichen in der Literatur angegebenen Daten, wohingegen die Probe mit der höheren Zugabe von metallischem Additiv eine sehr starke Oberflächenrauheit aufwies, was wahrscheinlich auf das Vorhandensein einer zu großen Menge an Flocken zurückzuführen ist, welche die Ausbildung einer glatten Oberfläche erschwert.

In **Abbildung 4** wird die Mikrostruktur der

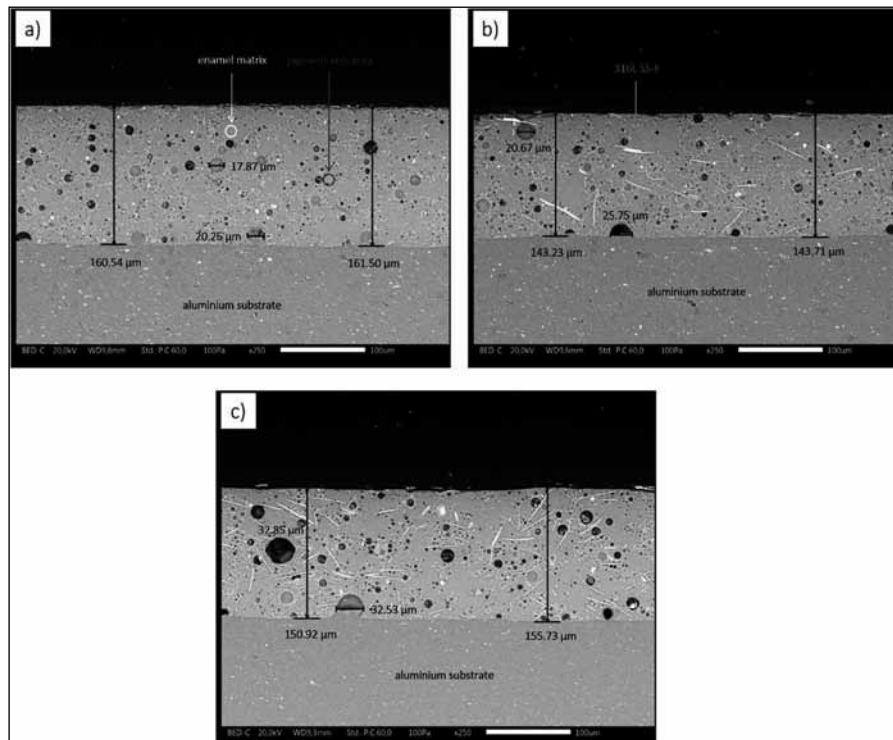
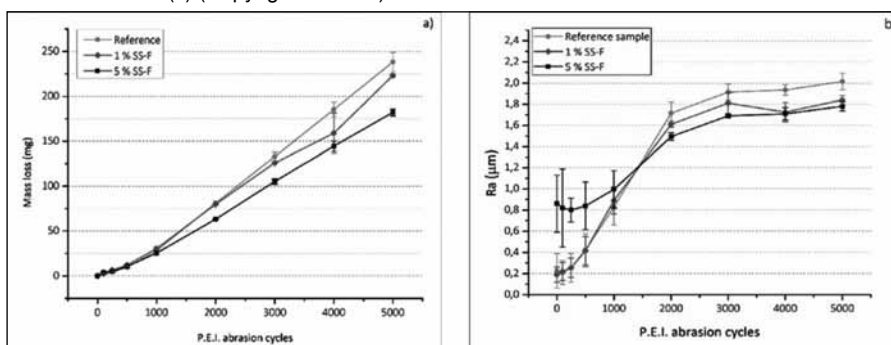
Tabelle 1: Dicke und Oberflächenrauheit der untersuchten Proben

Table 1: Thickness and surface roughness of the studied samples			
	Reference sample	1% SS-F sample	5 % SS-F sample
Thickness (μm)	123.5 ± 0.9	132.0 ± 2.1	134.6 ± 0.9
Ra (μm)	0.17 ± 0.03	0.20 ± 0.03	1.06 ± 0.15
Rz (μm)	0.87 ± 0.03	1.30 ± 0.18	5.99 ± 0.75

Proben, ihre Schichtdicke, die Verteilung des Additivs innerhalb der Glasmatrix und die Verteilung/Dimension der inneren Porosität deutlich erkannt. Die Edelstahlflocken sind zufällig, aber gleichmäßig in der Matrix verteilt. Die Verteilung der Poren ist homogen, obwohl bei Anwesenheit einer höheren Konzentration an metallischem

Additiv eine leichte Vergrößerung ihrer maximalen Größe festzustellen ist.

Diese Bilder stammen aus einer anderen Veröffentlichung der Autoren, welche in *Ceramics International* 48 (2022) veröffentlicht wurde, das Copyright liegt beim Verlag Elsevier [8].

**Abbildung 4:** Querschnitt-REM-Bilder der Referenzprobe (a), der 1 % SS-F-Probe (b) und der 5 % SS-F-Probe (c) (Copyright Elsevier)**Abbildung 5:** Ergebnisse von P.E.I.-Abriebtests: (a) Massenverlusttrend, (b) Verlauf der Oberflächenrauheit (Copyright Elsevier)

In **Abbildung 5** sind die Ergebnisse des P.E.I.-Abriebtests angegeben. Der Masseverlust folgt einem linearen Trend für alle untersuchten Proben. Es können hierbei zwei wesentliche Bereiche identifiziert werden: ein initialer Bereich bis zu etwa 1000 Abriebzyklen, in dem die Proben ein ähnliches Verhalten aufweisen, und ein zweiter linear verlaufender Bereich bei Abriebzyklen von 1000 bis 5000, in dem sich die Proben erheblich voneinander unterscheiden (**Abbildung 5a**). Die Entwicklung der Oberflächenrauheit (**Abbildung 5b**) verdeutlicht zusammen mit REM-Beobachtungen (**Abbildung 6**) den Abriebmechanismus, der drei abrasive Ereignisse aufweist: Schadensauslösung, Schadensentwicklung, gekennzeichnet durch einen abrupten Anstieg der Oberflächenrauheit aufgrund von Sprödbrechereignissen (**Abbildung 6a**), und einen Plateaubereich aufgrund eines gleichmäßigen abrasiven Prozesses. Die eigentliche Wirksamkeit des metallischen Zusatzes kommt erst im dritten Bereich zum Tragen, in dem die Flocken dem abrasiven Prozess durch duktilen Verhalten als auch durch Brechereignisse verbunden mit der Absorption von Energie entgegenwirken können (**Abbildung 6b**). Quantitativ gesehen verringert die Zugabe von 5 % SS-F zur Matrix den Masseverlust um 24 % verglichen mit der Referenzprobe. Ähnliche Studien an anderen compositverstärkten Emails zeigten, dass der Zusatz von 20 % Al_2O_3 oder 10 % SiC den Masseverlust um 27 % bzw. 74 % reduzieren kann [1, 6]. Somit ist die Wirksamkeit eines metallischen Additivs gegenüber den drei abrasiven Prozessen mit der von HCPs vergleichbar, auch wenn diese weit weniger wirksam als SiC-Partikel sind, welche immer noch die besten Kandidaten zur Lösung dieses Problems sind.

Auch dieser Inhalt wurde bereits von den Autoren in *Ceramics International* 48 (2022) veröffentlicht. Copyright Elsevier [8].

Die Wirksamkeit des metallischen Zusatzes zur Erhöhung der Rissbeständigkeit der Beschichtungen wurde mittels In-situ-3-Punkt-Biegeversuchen beurteilt. Diese Tests wurden mittels „Deben“-Aufbaus und einer Kraftmesszelle von 200 N bei einer Auflösung von 0,001N in einem Zeiss EVO MA15 REM im Niedrigvakuummodus durchgeführt. Die Tests wurden mit einer Geschwindigkeit von 0,2 mm/min, einer Stützweite von 23 mm, einer Verschieberampe bis 1,00 mm und einer Aufzeichnung der aufgetragenen Last durchgeführt. **Abbildung 7** zeigt die wichtigsten Ergebnisse der in-situ-3-Punkt-Biegeversuche. Alle untersuchten Proben zeigen einen ähnlichen Trend der Rissdichte im elastischen Bereich des Aluminiumsubstrats. Andererseits zeigt die 5% SS-F-Probe eine verringerte Rissdichte im plastischen Bereich des Substrats. Somit scheint eine höhere Konzentration des SS-F-Additivs vorteilhaft für eine Begrenzung des Schadens bei 3-Punkt-Biegeversuchen zu sein, wobei diese der Ausbreitung auftretender Risse entgegenwirkt. Ein Beispiel für die bestehenden Riss-/Flocken-Wechselwirkungsmechanismen ist in **Abbildung 7b** dargestellt, wo ein Rissüberbrückungsphänomen deutlich zu beobachten ist. Weitere gleichzeitig auftretende Mechanismen sind Rissneigung, Rissablenkung und duktil verzögerter Bruch des metallischen Zusatzes. Dank in-situ-Messungen war es möglich, die Versagensdehnung (z. B. das Dehnungsniveau, bei dem der erste Riss beobachtet wird) für die verschiedenen

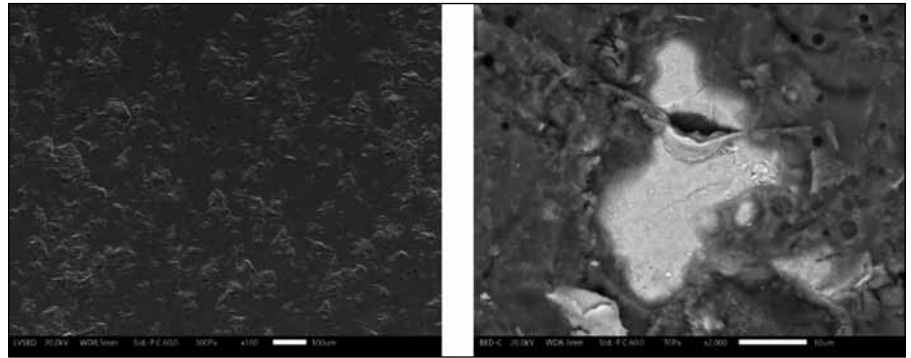


Abbildung 6: REM-Aufnahmen der Probenoberfläche (a) Spröbruch-geschädigte Morphologie nach 1000 Abriebzyklen, (b) vergrößerte Darstellung einer Edelflocke nach 5000 Abriebzyklen

Proben zu berechnen. Die Werte stellen den Mittelwert aus drei Messungen dar:

- 0,33 +/- 0,00 für die Referenzprobe,
- 0,37 +/- 0,02 für die Probe mit 1 % SS-F bzw.
- 0,39 +/- 0,03 für die 5 % SS-F-Probe.

Schlussfolgerungen

- Graphen-Nanoplättchen eignen sich nicht zur Verbesserung der Beständigkeit gegen Abrieb von Emailbeschichtungen, da sie während des Brennprozesses dazu neigen, Agglomerate zu bilden. Diese Agglomerate können während des abrasiven Prozesses als Spannungskonzentratoren wirken.
- Eine gute Qualität an Composit-Emailbeschichtungen kann über die Zugabe von 316L-Edelflocken erzielt werden. Eine erhöhte Konzentration des Additivs (über 5 %) verhindert allerdings die Bildung einer

glatten Oberfläche, obwohl die innere Mikrostruktur der Beschichtung dennoch als optimal angesehen werden kann. Es sind keine Agglomerationserscheinungen zu erkennen und die Verteilung des Additivs innerhalb der Matrix ist homogen.

- Eine hohe Konzentration an 316L-Flocken ist vorteilhaft für eine höhere Abriebfestigkeit der Beschichtung. Beim Schleifvorgang erfahren die Edelflocken eine plastische Verformung. Die Wirksamkeit des metallischen Additivs ist mit den Ergebnissen anderer Hartkeramikpartikel vergleichbar.
- Das Vorhandensein einer hohen Konzentration an Edelflocken erhöht den Widerstand in Bezug auf Rissbildung in Composit-Emailbeschichtungen, da diese die Rissausbreitung behindern und Energie durch einen duktil verzögerten Bruch absorbiert werden kann.

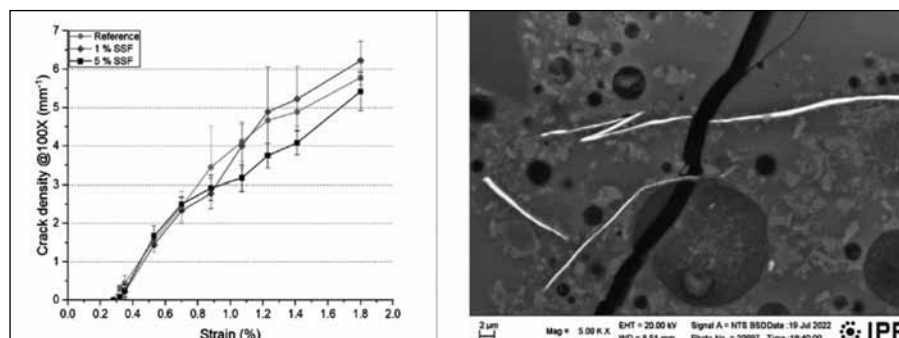


Abbildung 7: Ergebnisse mechanischer In-situ-Analysen (a) Rissdichteentwicklung während 3-Punkt-Biegetests, (b) Rissablenkungsmechanismus in der 1 % SS-F-Probe nach 1,00 mm Dehnung

Referenzen

- [1] S. Rossi et al., J. Coat. Technol. Res, 18 (2021) 39-52. doi.org/10.1007/s11998-020-00415-3
- [2] S. Rossi et al., Surf. Interface Anal. 48 (2015) 827-837. doi.org/10.1002/sia.5849
- [3] S. Rossi et al., Mat. Des. 55 (2014) 880-887. doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.059
- [4] N. Çöpoğlu et al., Surf. Eng. 37 (2021)

- 1449-1456. doi.org/10.1080/02670844.2021.1999726
- [5] S. Rossi et al., *Wear* 332-333 (2015) 702-709. doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.058
- [6] S. Rossi et al., *Ceram. Int.*, 47 (2021) 11618-11627. doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.001
- [7] D. Berman et al., *Mat. Tod.* 17 (2014) 31-42. Doi.org/10.1016/j.mat-tod.2013.12.003
- [8] F. Russo et al., *Ceram. Int.*, 48 (2022) 23666-23677. doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.015
- [9] UNI EN ISO 10545 :2000, UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano, Italy (2000)
- [10] S. Rossi et al., *Surf. Coat. Technol.*, 398 (2020) 126071. Doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126071

Freisetzung von Stoffen aus emaillierten Gegenständen

Abstract

In 2017 the Italian Association of Enamellers (CISP) and the European Enamellers Association (EEA), started the circuit "Release from objects covered with porcelain (vitreous) enamel" as a collaborative (non-evaluative) interlaboratory test, aiming at determining release from enamelled objects used for cooking and baking. The study produced a final report of 450 pages, providing a relevant source of information for the industry. The pressing need to collect information on enamelled objects release was due to the lack of robust studies on the matter. At the time, the only studies available were "Testing approaches for the release of metals from ceramic articles (2016)" and "Towards sustainable tests for the migration of metals from ceramic and crystal tableware (2017)" by the European Joint Research Centre (JRC). Unfortunately, both studies included a limited number of enamelled objects, not representing a significant database from a statistical point of view. At present, manufacturers of enamelled products sold in Europe do not have a harmonized European measure specifying which requirements Porcelain (Vitreous) Enamel must meet in order to be considered compliant for food contact. Moreover, member states across Europe prescribe different test methods, and as a consequence standardization bodies produced different standards in

von

Silvia Siliprandi (cisp@cisp.it), Anna Bortoluzzi (anna.bortoluzzi@quotasette.it), Andrea Facca (faccandrea93@gmail.com)

Vortrag auf dem 25. Internationalen Email-Kongress in Kyoto, Japan, 08-11. Mai 2023

order to support the industry in meeting their national requirements. In view of the upcoming revision of Council Directive 84/500/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to ceramic articles intended to come into contact with foodstuffs, that could include Porcelain (Vitreous) Enamel in its scope, finally prescribing a test methodology to be performed throughout Europe, it was necessary to assess which current methodology proved to be the most reliable in term of reproducibility, traceability of elements, measurement uncertainty and variability of the preparation phase. The study identified detectable limits (LOQ and LOD) and technological boundaries that the European legislator must take into account when approaching this material. These aspects are relevant, not only to grant a level playing field for manufacturers, but also to facilitate control authorities and their laboratories when carrying out market surveillance.

Abstract

Im Jahr 2017 starteten der Italienische Verband der Emailierer (CISP) und der

Europäische Verband der Emailierer (EEA) das Projekt „Freisetzung von Stoffen aus emaillierten Gegenständen“ als gemeinschaftlichen (nicht bewertenden) Ringversuch mehrerer Labore mit dem Ziel, die Freisetzung von Elementen aus emaillierten Gegenständen zu bestimmen, welche zum Kochen und Backen eingesetzt werden. Die Studie erbrachte einen Abschlussbericht mit 450 Seiten, der eine relevante Informationsquelle für die Branche darstellt. Der dringende Bedarf, Informationen über die Freisetzung von Elementen aus emaillierten Gegenständen zu sammeln, war auf das Fehlen fundierter Studien zu diesem Thema zurückzuführen. Zum damaligen Zeitpunkt lagen lediglich folgende Studien vor: „Testing Approaches for the Release of Metals from Ceramic Articles (2016)“ und „Towards sustainable Tests for the Migration of Metals from Ceramic and Crystal Tableware (2017)“ des European Joint Research Centre (JRC). Leider umfassten beide Studien nur eine begrenzte Anzahl emaillierter Objekte, was aus statistischer Sicht keine aussagekräftige Datenbasis darstellte. Derzeit gilt für Hersteller emaillierter Produkte, welche in Europa verkauft werden, keine harmonisierte europäische Regelung über Anforderungen an emaillierte Oberflächen mit Kontakt zu Lebensmitteln. Darüber hinaus schreiben die Mitgliedstaaten in ganz Europa unterschiedliche Prüfmethode vor. Als Folge davon haben die Normungsgremien un-

terschiedliche Normen erarbeitet, um die Industrie bei der Erfüllung ihrer nationalen Anforderungen zu unterstützen. Im Hinblick auf die bevorstehende Überarbeitung der Richtlinie 84/500/EEC des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Keramikartikel mit Kontakt zu Lebensmitteln, könnte dies auch den Werkstoff Email in den Anwendungsbereich einbeziehen und schließlich verbindlich gelten. In Bezug auf eine in ganz Europa durchzuführende Prüfmethode musste beurteilt werden, welche aktuelle Messmethodik sich im Hinblick auf Reproduzierbarkeit, Rückverfolgbarkeit der Elemente, Messunsicherheit und Variabilität in der Präparationsphase als die zuverlässigste erwies. Die Studie identifizierte nachweisbare Grenzwerte (LOQ und LOD) und technologische Grenzen, die der europäische Gesetzgeber beim Umgang mit diesem Material berücksichtigen muss. Diese Aspekte sind nicht nur relevant, um gleiche Wettbewerbsbedingungen für Hersteller zu gewährleisten, sondern auch, um Kontrollbehörden und ihren Laboren die Durchführung der Marktüberwachung zu erleichtern.

Einführung

Die Studie wurde unter Verwendung des gleichen Ansatzes und der gleichen Kriterien wie die oben genannten JRC-Studien durchgeführt, die durch die Norm ISO/IEC 17043 „Konformitätsbewertung – Allgemeine Anforderungen für Ringversuche zur Bewertung“ und die Norm ISO 13528 „Statistische Methoden, die bei den Bewertungstests durch Ringvergleiche

verwendet werden“ festgelegt waren. Die gemeinsame Studie zielte darauf ab, Informationen über die Freisetzung von Metallen aus emailierten Gegenständen, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, zu erhalten, um die Entwicklung einer Analyse-methode zu unterstützen, und war daher als Erweiterung der JRC-Studie „Testverfahren für die Freisetzung von Metallen aus Keramikartikeln“ (2016) gedacht. Die Durchführung der Ringversuche erfolgte im Jahr 2019. Zuvor war jedoch eine lange Debatte über das Testprotokoll geführt worden. Alle derzeit zur Prüfung der Lebensmittelkontaktverträglichkeit eingesetzten Prüfmedien wurden in die Studie einbezogen, da der Gesetzgeber bisher für keines davon eine Präferenz geäußert hat. Auch verschiedene Testzeiträume wurden berücksichtigt, um einen realen Gebrauch der Objekte (Kochen auf dem Herd und Backen im Ofen) zu simulieren.

Zur Leistung der nach EN ISO 4531 geprüften Produkte im 1. Zyklus liegen keine Informationen vor. Diese Bewertung wurde aufgrund der Anzahl der verfügbaren Proben als entbehrlich erachtet.

30 Labore aus verschiedenen Ländern haben an dem Ringversuch teilgenommen. Sie wurden in zwei Gruppen eingeteilt: die vollständige Probengruppe, die 22 Proben (hauptsächlich Objekte) erhielt, und die Gruppe mit reduzierter Probenanzahl, welche 8 Proben (hauptsächlich Flüssigkeiten) erhielt. Die erste Gruppe (10 Labore) wurde offiziell „Multi-Matrix Complete Phases Group“ genannt und ihr Ziel war die Bewertung der Norm EN ISO 4531. Die zweite Gruppe (20 Labore) wur-

de „Reduced Numerosity Sample Group“ genannt und ihr Ziel war das Sammeln von Daten, um einen Vergleich mit der Studie zu Keramik zu ermöglichen, an der 50 Labore beteiligt waren. Diese Aufteilung war notwendig, um eine ausreichende Anzahl von Proben bereitzustellen, damit eine statistische Relevanz der Studie sichergestellt ist. Zugleich sollte eine zu hohe Anzahl an Proben vermieden werden, welche erschwerend für Unternehmen wäre, die sich zur Herstellung und Versand bereit erklärten.

Die Studie berücksichtigte vier verschiedene Arten realer Proben, die gemäß den Anforderungen an Standardproben hergestellt wurden. Die Proben wurden in den Räumlichkeiten der Mitgliedsunternehmen nach modernsten Verfahren hergestellt. Die täglichen Produktionslinien wurden vorübergehend gestoppt, um die Produktion von Mustern zu ermöglichen. Die für die Proben verwendete Formulierung enthielt eine höhere Dosis an Elementen, um die Freisetzung in Prüfmedien auch im ungünstigsten Fall beurteilen zu können. Die Proben wurden aus der Mitte der Produktion entnommen, um die ersten sowie letzten Proben einer Serie zu vermeiden. Jeder Schritt der Probenherstellung wurde zur Rückverfolgbarkeit überwacht und dokumentiert. Diese Verfahren waren notwendig, um eine maximale Homogenität zu erhalten und Probenvariabilität als zusätzlichem Parameter zu vermeiden. Der Proben-satz umfasste mit AA- und A+-Email beschichtete Stahlbackbleche, mit A+-Email beschichtete Gusseisengrills, mit AA-Email beschichtete Gusseisentöpfe

Tabelle 1: In der Studie angewendete Testmethoden

Simulant	Temperature	Duration	Cycles	Reference
acetic acid 3%	95°C	2 h	3rd cycle	EN ISO 4531
acetic acid 3%	95°C	30 min	3rd cycle	EN ISO 4531
acetic acid 4%	22°C	24 h	1st + 3rd cycle	EN 1388-2
citric acid 0,5%	100° C	2 h	1st + 2nd + 3rd cycle	EDQM Guideline 1 st Ed. 2013
distilled water	95°C	2 h	3rd cycle	Regulation (EU) No 10/2011 EDQM Guideline 1st Ed. 2013 Italian DM 21/03/73

sowie Flüssigkeiten, die durch Kontakt mit AA- und A+-Email beschichteten Backblechen gewonnen und gemäß EN 1388-2 getestet wurden), angesetzte Lösungen und Blindlösungen. Nicht alle Labore konnten die Tests durchführen, wodurch sich die Teilnehmerzahl leicht auf insgesamt 24 Labore reduzierte (7 in der „Multi-Matrix Complete Phases Group“ und 17 in der „Reduced Numerosity Sample Group“). Die Studie untersuchte insgesamt 370 Proben.

Statistische Auswertung der Ergebnisse

Nicht alle Labore haben die Testergebnisse übermittelt. Sechs Labore haben keine Informationen bereitgestellt und wurden daher von der Studie ausgeschlossen. In Anlehnung an den bereits erwähnten Standard wurde in dieser Studie die statistische Analyse der Leistung durch Vergleich mit anderen Teilnehmern bewertet, um sowohl den zugewiesenen Wert als auch die Kriterien für die Leistungsbewertung zu ermitteln. Im Allgemeinen gehen die gebräuchlichsten Analysetechniken für Eignungstests davon aus, dass eine Reihe von Ergebnissen kompetenter Teilnehmer annähernd normalverteilt oder zumindest unimodal und einigermaßen symmetrisch sind. Um dies zumindest visuell zu bestätigen, wurden Kerndichtediagramme direkt mithilfe numerischer Bibliotheken erstellt, die direkt in den Programmiersprachen R und Python verfügbar sind.

Um Probleme im Zusammenhang mit der Datensymmetrie zu überwinden, wurden symmetrierooste Techniken eingesetzt. Robuste statistische Methoden beschreiben den zentralen Teil einer normalverteilten Ergebnismenge, ohne dass bestimmte Werte als Ausreißer identifiziert und von der nachfolgenden Analyse ausgeschlossen werden müssen. In dieser Studie wurde Algorithmus A verwendet, um die Originaldaten durch einen Prozess namens Winsorisierung umzuwandeln,

um alternative Schätzwerte für Mittelwert und Standardabweichung für nahezu normale Daten bereitzustellen. Dies war möglich, da in fast allen Datensätzen der erwartete Anteil an Ausreißern unter 20 Prozent lag. Algorithmus S wurde für Standardabweichungen bei mehreren von den Teilnehmern eingereichten Replikaten angewendet, d. h., für versetzte Flüssigkeiten, Flüssigkeiten aus dem Ofenblech, dem 1. und 2. Ofenblech. Für einige Artikel und einige Analyten meldeten nur wenige Teilnehmer Daten (der größte Teil von Backblechen, Grills und Töpfen). In diesen Fällen wurden die Verfahren für kleine Teilnehmerzahlen angewendet, d. h., Algorithmus A wurde ohne Iteration des Standorts verwendet und der Median als Standortsschätzung verwendet.

Um den zugewiesenen Wert für diese Studie zu bestimmen, wurde der Konsenswert aus den Teilnehmerergebnissen als robuster Mittelwert gewählt, der aus den von den Teilnehmern gemeldeten Ergebnissen ermittelt und mit Algorithmus A berechnet wurde. Dieser Ansatz könnte im Allgemeinen einige Einschränkungen aufweisen: Beispielsweise könnte es zu einer unzureichenden Übereinstimmung zwischen den Teilnehmern kommen. Die Teilnehmer, wenn Mandels statistische h- und k-Diagramme Ergebnismuster aufweisen, die sich deutlich von den anderen unterscheiden. Diese Situation wurde durch anhaltend hohe oder niedrige Schwankungen und/oder extreme (hohe oder niedrige) Mittelwerte (im Vergleich zu den anderen Laboratorien) für verschiedene Analyten angezeigt. Insbesondere habe in Labor des reduzierten Datensatzes ein allgemeines Extremverhalten der Mandel-k-Statistik gezeigt, was auf eine geringere Wiederholbarkeit gegenüber den anderen hinweist.

Dennoch hat eine umfassende Untersuchung der statistischen h- und k-Diagramme von Mandel ergeben, dass fast die gesamte Gruppe von Laboratorien keine festen Ergebnismuster aufweist.

Dies wurde in der Darstellung von Mandels h-Statistik bestätigt, wo es keinen einzigen Nachweis eines Musters gibt, das sowohl positive als auch negative Werte in der Statistik aufweist.

Eine weitere Einschränkung könnte die Schwierigkeit sein, die messtechnische Rückverfolgbarkeit des Konsenswerts zu bestimmen, da Informationen über die von den Teilnehmern verwendeten Kalibrierungsstandards fehlen. In dieser Studie wurden vor Beginn der Studie Metadaten zur Kalibrierung und anderen relevanten Methodenbedingungen gesammelt und analysiert.

Bezogen auf den zugewiesenen Wert wird die Standardunsicherheit des zugewiesenen Werts x_{pt} wie folgt geschätzt:

$$u(x_{pt}) = 1,25 \cdot \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

Dabei ist s^* die robuste Standardabweichung der Ergebnisse und p die Anzahl der Teilnehmer. Wenn $u(x_{pt}) < 0,3 \text{ opt}$, kann die Unsicherheit des zugewiesenen Werts vernachlässigt und muss nicht in die Ergebnisinterpretation der Eignungsprüfungsrunde einbezogen werden. In dieser Studie wurde dieses Kriterium für angesetzte Flüssigkeiten, Flüssigkeiten von Backblechen, 1. und 2. Lösung von Backblechen fast immer erfüllt, da die Anzahl der Labore die Beziehung erfüllt. In einigen Fällen wurde dieses Kriterium nicht erfüllt, beispielsweise wenn die Labore nicht für alle Analyten Ergebnisse meldeten. Andererseits wurde dieses Kriterium für das 3., 4., 5. und 7. Backblech, alle Grills und alle Töpfe aufgrund der geringen Anzahl an Laboren nicht erfüllt. Da in solchen Fällen kein verlässlicher Zuordnungswert ermittelt werden konnte, erfolgten keine Leistungsbewertungen der Labore.

Für die Leistungsbewertung wurde die Konsensstatistik der aktuellen Runde durch eine robuste Schätzung der Standardabweichung der Teilnehmer aus-

gewählt. Bei diesem Ansatz wurde die Standardabweichung für die Leistungsbeurteilung, d. h., opt aus den Ergebnissen der Teilnehmer derselben Runde berechnet. Mit anderen Worten: $opt = s^*$ wobei die robuste Standardabweichung ist, die mit Algorithmus A ermittelt wurde.

Bei diesem Ansatz ist es normalerweise am bequemsten, einen Leistungswert wie den Z-Wert zu verwenden und die Standardabweichung für die Leistungsbeurteilung als berechnete Schätzung der Standardabweichung festzulegen.

Dennoch wurde in der vorliegenden Studie nach der Verfügbarkeit eines allgemeinen Modells gesucht, um den Wert der Standardabweichung abzuleiten. Der Vorteil dieser Möglichkeit liegt in der Objektivität und Konsistenz über die Messgrößen hinweg, auch wenn dieses Modell empirisch basiert. Die Wahl fiel auf die Horwitz-Kurve, welche die „Horwitz-Standardabweichung“ verwendet, also einen Ausdruck für den Massenanteil des zu bestimmenden Analyten. Dann lieferte das Verhältnis zwischen dem Wert der Standardabweichung, der aus den Daten der Teilnehmer berechnet wurde, und der Horwitz-Standardabweichung (genannt HorRat, Horwitz-Ratio) Informationen über die Obergrenzen der Variabilität der am Ringversuch beteiligten Labore.

Die in dieser Studie verwendeten Leistungsstatistiken waren die Z-Scores, d. h., die Anzahl der Standardabweichungen, um die ein beobachteter Wert über oder unter dem Mittelwert liegt. Die verwendete Definition lautet laut Norm

$$Z_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}}$$

wobei x_i das Ergebnis der Eignungsprüfung ist. Werte von Z-Scores, die einer $HorRat > 2$ entsprechen, wurden hervorgehoben, um den Leser vor der geringen Signifikanz dieser Werte zu warnen. Was die k- und h-Statistiken nach Mandel betrifft,

schnitten zwei Labore schlechter ab als die anderen. Dennoch zeigte das globale Z-Score-Verhalten der vollständigen und reduzierten Datensätze überhaupt keine negativen Leistungen.

Datenerfassung

Nachdem alle Labore ihre Proben erhalten hatten, schickte die CISP Anweisungen zur Durchführung des Tests und veranstaltete später ein Webinar, in dem erklärt wurde, wie Ergebnisse in ein bestimmtes Excel-Datenblatt eingefügt werden, das auf der offiziellen, der Studie gewidmeten Website hochgeladen werden soll. Jedes Labor erhielt einen automatisch generierten PIN-Code für den Zugriff auf die Website und die Veröffentlichung seiner Ergebnisse. PIN-Codes ermöglichten die vollständige Anonymität der Teilnehmer und wurden später für jedes Labor zum notwendigen Werkzeug, um auf seinen Z-Score für die Leistung zuzugreifen.

Wichtigste Evidenzen und beobachtete Phänomene

Messgenauigkeit, Matrixeffekt und Variabilität in der präparativen Phase

Angesetzte Lösungen werden verwendet, um die Leistung von Laboren und ihre Unsicherheit in der Analysephase zu bewerten. Ungenauigkeiten in Bezug auf die präparativen Phasen fehlt bei diesen dotierten Flüssigkeiten völlig. Der Vergleich zwischen dotierten Flüssigkeiten und Prüflösungen aus realen Proben kann einen Matrixeffekt nachweisen. Es konnte ein signifikanter Matrixeffekt festgestellt werden, da große Unterschiede zwischen den Ergebnissen von angesetzten Lösungen und den Ergebnissen von Prüflösungen aus realen Proben festgestellt wurden. Eine scheinbar unerklärliche Lücke in der Güte der Messgenauigkeit. Bei der Vorbereitung realer Proben wurde eine höhere Ungenauigkeit beobachtet. Die von der „Multi-Matrix Complete Phases

Group“ zur Bewertung der Norm EN ISO 4531 erfasste Messungenauigkeit war im Durchschnitt zehnmal höher als die auf der Grundlage von angesetzten Flüssigkeiten angegebene Messungenauigkeit. Emaillierte Proben sind komplex in der Handhabung und nur wenige Labore haben gezeigt, dass sie in der Lage sind, die Präparationsphase entsprechend zu bewältigen. Labore, die als ausgezeichnete Labore galten, schnitten nicht wesentlich besser ab als andere Labore. Außerdem zeigen die Ergebnisse keinen Unterschied zwischen den Analysen von ICP-OES und ICP-MS. Mögliche technische Gründe für dieses Phänomen könnten darin liegen, dass suspendiertes Silizium den Detektor stört. In der Lösung suspendiertes kolloidales Siliziumdioxid scheint für die erhöhte Messungenauigkeit verantwortlich zu sein. Da in der Studie Unsicherheit in der Probenahme ausgeschlossen wurde (da die Proben mit modernsten Verfahren hergestellt wurden), hat sich herausgestellt, dass mit der EN ISO 4531 eine extrem hohe Messunsicherheit verursacht wird, da bei der Probenhandhabung eine höhere Unsicherheit beobachtet wurde.

Vergleich der Emailtypen (AA und A+) und Unsicherheit

AA-Email auf Backblechen aus Stahl weist höhere Auslaugung und eine höhere Messunsicherheit auf als A+-Email. Und A+-Email auf Gusseisenrosten verhält sich anders als A+-Email auf Backblechen aus Stahl. Dies könnte auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass die Oberfläche von Gusseisengittern rauer ist und die freiliegende Grenzfläche vergrößert, was mit einer anderen Art der Auslaugung verbunden ist.

Zyklen und Unsicherheit

In den meisten Fällen weist der 1. Zyklus sowohl bei Tests bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen eine größere Unsicherheit auf. Dies kann auf das Vorhandensein von Pulver im Ofen während des Brennens zurückzuführen sein, insbesondere in energieeffizienten

Öfen für Ofenbleche, bei denen in den Ofen eintretende Produkte neben den aus dem Ofen austretenden Produkten platziert werden und die ersten die anderen verunreinigen könnten. Zahlen zeigen, dass Email ein inertes Material ist, das wahrscheinlich einen dünnen Film auf der obersten Schicht aufweist, der sich bei Gebrauch auflöst. Diese Schicht verursacht einen signifikanten Unterschied zwischen dem 1. und 3. Zyklus. Dies würde den Unterschied erklären, den wir zwischen Flüssigkeiten festgestellt haben, die aus dem Kontakt mit echten Proben stammen (starke Auslaugung) und angesetzten Referenz-Flüssigkeiten (künstliche Flüssigkeiten, die nie mit echten Proben in Kontakt kamen). Obwohl Email eher Glas als Metall ähnelt, weist es eine viel dickere Glasschicht auf als Keramik. Darüber hinaus zeigt Email kein einheitliches Verhalten über die gesamte Dicke. Email kann nicht als homogenes inertes Material eingestuft werden, und die Beurteilung des 3. Zyklus spiegelt das Auslagern im Laufe der Zeit besser wider.

Methodenvergleich und deren Unsicherheit

Der Test bei 100 °C (in diesem Fall der Test mit Zitronensäure) lieferte die am wenigsten gesicherten Ergebnisse. Der S*-Wert von 2 war mindestens dreimal höher als andere Werte. Wenn ein derartiger systematischer Fehler vorliegt, sollte der Test verworfen werden, anstatt eine Phase der Verbesserung zu durchlaufen. Die in der Norm EN 1388-2 vorgeschriebene Methodik (Raumtemperaturprüfung) ergab eine geringere Variabilität in der Präparationsphase, was sich in einer geringeren Messunsicherheit niederschlug. Diese Erkenntnisse hängen mit der Tatsache zusammen, dass kein Test bei einer Prüftemperatur von 100 °C als stabil angesehen werden kann und die ständige Zugabe einer Simulanz zu neuer Unsicherheit führt. Darüber hinaus gilt ein 100°C-Test nicht in gleicher Weise für verschiedene Höhenlagen des Prüfortes. Die Prüfmethode mit geringerer

Messunsicherheit war die in EN 1388-2 vorgeschriebene Prüfung im 3. Zyklus.

Zeit und Temperatur

Die Ergebnisse hängen mehr mit Testzeitpunkten und -temperaturen zusammen und weniger mit der chemischen Natur eines jeden Metalls in ionischer Form. Ein längerer Kontakt bedeutet nicht eine stärkere Auslaugung, wenn die Temperatur niedriger ist.

Industriemuster aus Gusseisen

Bei einigen Elementen kommt es zu einer stärkeren Auslaugung von A+-Email auf Gusseisen im Vergleich zu A+-Email auf Stahl. Die Studie zeigte eine besonders hohe Freisetzung von Eisen, teilweise auch von Aluminium. Die möglichen technischen Gründe für diese Phänomene könnten damit zusammenhängen, dass Gusseisen eine hohe Kohlenstoffkonzentration aufweist und verschiedene Elemente an die Oberfläche transferieren kann. Gusseisen ist rauer und hat eine höhere Grenzfläche. Es ist typisch für Gusseisen, dass es Porosität und Blasenbildung aufweist. Gusseisen ist reich an Kohlenstoff, der beim Brennen unter Reaktion mit Sauerstoff als CO₂ entweicht. Öfen für Gusseisenprodukte sind unterschiedlich ausgelegt, sie verfügen über einen durchgehenden geraden Kammerofen und können Sublimationserscheinungen verursachen. Die hohe Auslaugung von Eisen könnte auf die Methodik bei der Durchführung der Prüfung zurückzuführen sein. Bei Grillrosten ist es plausibel, dass sie eingetaucht statt gefüllt werden. Bei Töpfen ist der Rand nicht emailliert und es kann sein, dass während der Prüfung Eisen ausgelaugt wird. Der Topf wird mit der Säurelösung gefüllt und mit einem Deckel aus Borosilicatglas abgedeckt. Während der zweistündigen Dauer der Prüfung kondensiert Wasserdampf am Deckel und löst Metall aus dem Rand, das dabei vermutlich in die Lösung gelangt ist, wodurch die bei der letzten Analyse festgestellte Eisenkonzentration entsteht. Bei Gittern könnte es bei korrekter Durch-

führung des Tests dazu kommen, dass die Proben in einem kleinen Bereich oxidierten oder beschädigt wurden, so dass die emaillierte Oberfläche keine Barriere mehr darstellte. Grills erwiesen sich vor allem aufgrund ihrer Form als das am schwierigsten zu prüfende Produkt. Das Füllen und Eintauchen erscheint nicht zufriedenstellend, aber diese Verfahren bleiben für Kontrollbehörden dennoch die einfachere Möglichkeit emaillierte Objekte zu testen, da das Zerteilen von Proben eine Herausforderung darstellen kann und die richtige Ausrüstung und entsprechende Fachkenntnis erfordert. Töpfe weisen eine geringere Auslaugung an Kobalt auf, aber es wird auch viel Eisen detektiert. Die geringere Auslaugung von Kobalt ist wahrscheinlich auf die Verwendung von weißem (klarem) Email zurückzuführen, was auf das Herstellverfahren mit zwei Beschichtungen und zwei Bränden (2C/2F) zurückzuführen ist. Ein weiteres interessantes Phänomen war eine geringere Auslaugung von Eisen beim Heißtemperaturtest bei Töpfen aus Gusseisen mit AA-Email und Gusseisen-grills mit A+-Email, was möglicherweise auf die kürzere Zeitdauer der Prüfung zurückzuführen ist.

NIAS – „Not Intentionally Added Substances“ – Nicht absichtlich hinzugefügte Substanzen

Das einzige nicht absichtlich hinzugefügte Element, welches mit der verwendeten Geräteanalytik detektierbar war, war Quecksilber. Allerdings sind aber selbst in den Nullproben vergleichbare Quecksilberwerte detektiert worden. Also liegt im Messbereich der Nachweisgrenze ein „Grundrauschen“ vor. Somit ist Quecksilber also nicht anwesend. (Anmerkung des Übersetzers: Der Text der vorliegenden englischen Fassung war missverständlich formuliert und wurde zur Klarstellung ergänzt.) Generell liegen NIAS – aufgrund der geringen nachgewiesenen Konzentration in der Testlösung – meist sehr nahe an der Nachweisgrenze, was eine sehr hohe Messunsicherheit mit sich bringt.

Die Studie ergab eine Nickelkonzentration nahe der LOQ, was bedeutet, dass die Nickelauslaugung gering ist. Daher ist es normal, dass die Unsicherheit zunimmt, was in der Nähe des LOQ immer der Fall ist. Das mögliche Vorkommen von NIAS könnte mit der Herkunft der für Emails verwendeten Rohstoffe (Bergbau) und ihrer Produktionsumgebung zusammenhängen.

Z-Scores

Entgegen der bisherigen Annahme schnitten als ausgezeichnet eingestufte Labore nicht wesentlich besser ab als andere Labore, auch wenn akkreditierte Labore eine etwas bessere Performanz aufwiesen. Den Ergebnissen nach gibt es keinen Unterschied zwischen ICP-OES- und ICP-MS-Geräten. Insgesamt wird wiederum bestätigt, dass emaillierte Proben schwer zu handhaben sind und robuste Testverfahren erfordern.

Schlussfolgerungen

Evidenzen aus der Gruppe der „Multi-Matrix Complete Phases Group“

Die von der „Multi-Matrix Complete Phases Group“ erfasste Messunsicherheit (mit dem Ziel der Bewertung der Norm EN ISO 4531) war im Durchschnitt zehnmal höher als die auf der Grundlage von angesetzten Lösungen angegebene Unsicherheit. Dies beweist, dass emaillierte Proben komplex in der Handhabung sind und nur wenige Labore die Präparationsphase adäquat bewerkstelligen. Die hohe Unsicherheit in der Messprozedur der EN ISO 4531 zeigt, dass die Norm verbessert werden muss.

Evidenzen aus der Gruppe „Reduced Numerosity Sample Group“

In den meisten Fällen weist der 1. Zyklus eine höhere Messunsicherheit auf, sowohl in Prüfungen bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen. Die Werte zeigen an, dass Email ein inertes Material ist, das wahrscheinlich von einer dünnen Schicht auf der Oberfläche

bedeckt ist, welche sich im Gebrauch auflöst. Diese Schicht verursacht einen erheblichen Unterschied der Messwerte zwischen dem 1. und 3. Zyklus. In fast allen Fällen kommt es im 3. Zyklus zu einer geringeren Auslaugung als im 1. und 2. Zyklus. Die Beurteilung des 3. Zyklus spiegelt die Auslaugung mit der Zeitdauer besser wider. Die in der Norm EN 1388-2 vorgeschriebene Methodik (Prüfung bei Raumtemperatur) ergab eine geringere Variabilität in der Präparationsphase, was sich in einer geringeren Messunsicherheit niederschlug. Diese Feststellung hängt mit der Tatsache zusammen, dass kein Prüfverfahren bei 100 °C als stabil angesehen werden kann. Die Prüfmethode mit geringerer Messunsicherheit war die in EN 1388-2 vorgeschriebene Prüfung im 3. Zyklus.

Bei der Bewertung der besten Methode zur Prüfung von emaillierten Objekten muss der Gesetzgeber die Reproduzierbarkeit aktueller Normen berücksichtigen, um sich auf eine robuste Methode verlassen zu können, damit die Kontrollbehörden die Marktüberwachung durchführen können. Derzeit scheint die Norm EN 1388-2 das zuverlässigste Prüfverfahren zu sein. Sollten andere Methoden für diese Art von Material als geeigneter erachtet werden, wäre notwendigerweise eine Validierungsphase durch ein neues Verfahren mit einem Ringversuch für emaillierte Objekte gemäß der Norm ISO/IEC 17043 „Konformitätsbewertung - Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen“ sowie der Norm ISO 13528 „Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche“ erforderlich.

Literaturverzeichnis

- ISO/IEC 17043 Konformitätsbewertung - Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen
- ISO 13528 Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche

- Testing approaches for the release of metals from ceramic articles (2016) <https://op.europa.eu/it/publication-detail/-/publication/48e11380-d316-11e6-ad7c-01aa75ed71a1/language-en>
- Towards sustainable tests for the migration of metals from ceramic and crystal tableware (2017) <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/57f9e4d8-e601-11e7-9749-01aa75ed71a1>

Internetverweise

- https://food.ec.europa.eu/safety/chemical-safety/food-contact-materials/revision-eu-rules/initiative-ceramic-and-vitreous-fcms_en#new-initiative
- <https://www.proficiencyproblemsolving.com/>
- <https://www.proficiencyproblemsolving.com/prodotto/release-from-objects-covered-with-porcelain-vitreous-enamel/>

[1] Die Probenherstellung wurde vom Team für Laborüberwachung betreut, um homogene Proben zu erhalten.

[2] Robuste Standardabweichung

Herstellerinformation

Swiss Steel Group gewinnt den Deutschen Nachhaltigkeitspreis

Am 23. November 2023 wird der diesjährige Deutsche Nachhaltigkeitspreis, die wohl renommierteste Auszeichnung dieser Art in Europa, in Düsseldorf vergeben. In der Kategorie Metallindustrie freut sich die Swiss Steel Group mit Sitz in Luzern und Düsseldorf über den Sieg gegen überaus starke Konkurrenz.

Wenn am 23. November 2023 die Finalisten und Sieger des Deutschen Nachhaltigkeitspreises in Düsseldorf zusammenkommen, wird diese hochrangige Auszeichnung bereits zum 16. Mal vergeben.

Der DNP wird seit 2008 jährlich von der Stiftung Deutscher Nachhaltigkeitspreis e.V. und deren Kooperationspartnern vergeben. Dazu zählen u.a. die Bundesregierung, der Rat für Nachhaltige Entwicklung, kommunale Verbände und Wirtschaftsvereinigungen.

Der Deutsche Nachhaltigkeitspreis ist eine Auszeichnung, die sich ganz auf die Thematik der Nachhaltigkeit konzentriert. Der Preis prämiiert vorbildliche Nachhaltigkeitsleistungen in Wirtschaft, Kommunen und Forschung. Mit fünf Wettbewerben, über 800 Bewerbern und ca. 2.000 Gästen zur Abschlussveranstaltung ist er die größte Auszeichnung ihrer Art in Europa.

Die 140 Juroren des DNP für Unternehmen haben sich mit Expertise, Augenmaß und Mut für diejenigen Unternehmen entschie-

den, die aus ihrer Sicht in diesem Jahr die nachhaltige Transformation in ihren Branchen anführen. Ihre Entscheidungen spiegeln erkennbar Breite und Tiefe der Transformation.

Zu den Finalisten in der Metallindustrie gehörten vier sehr starke Unternehmen, unter denen sich die Swiss Steel Group als Sieger durchsetzen konnte.

Nachhaltigkeit ist eines der strategischen Unternehmensziele der Swiss Steel Group und sie darf sich zu den marktführenden Unternehmen zählen, die bereits jetzt erfolgreich Green Steel an ihre Kunden liefern kann.

„Wir sind überwältigt und geehrt, zum Sieger des Deutschen Nachhaltigkeitspreises von der hochkarätigen Jury gekürt worden

zu sein. Dies ist ein nachhaltiger Beweis für unser fortwährendes Engagement zur Dekarbonisierung und unserer Vision einer umweltfreundlichen Zukunft in der Stahlindustrie, an der wir auch in herausfordernden Zeiten festhalten. Es ist vor allem eine Anerkennung der Leistungen unserer Mitarbeiter, die sich alle intensiv tagtäglich in einem schwierigen wirtschaftlichen Umfeld für weitere Fortschritte bei der Dekarbonisierung unserer Industrie einsetzen“, sagte Frank Koch, CEO der Swiss Steel Group spontan anlässlich der Bekanntgabe der Sieger.

„Für uns ist Nachhaltigkeit nicht nur ein strategisches Unternehmensziel, sondern auch gesellschaftliche Verantwortung gegenüber den folgenden Generationen“, so Frank Koch weiter.

Ihr Experte in der Emailliertechnik – alles aus einer Hand



Anlagen- Komponenten

Vorbehandlungs-, Beschichtungs- & Trocknungsanlagen sowie Robotik und Emaillieröfen



Projektierung

Beratung, Planung & Konstruktion neuer Anlagen sowie Optimierung bestehender Anlagen



Lieferung + Koordination

von individuell geplanten Einzelanlagen als auch kompletten Emaillierwerken

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

„Für die Zukunft
seh´ ich schwarz.“



Bilder: Jotul, le Creuset, Reuter, shutterstock

Mattschwarz. von Wendel.



Qualität
Versorgungssicherheit
Partnerschaft

 **Wendel** Email