International Enamellers Congress

Kyoto

May 8th-11th, 2023

Collection of papers

ENGLISH / JAPANESE / CHINESE



International Enamellers Congress

Kyoto

May 8th-11th, 2023

Collection of papers

ENGLISH / JAPANESE / CHINESE

Contents

English

Innovative enamel coatings with improved mechanical properties by graphene and stainless steel addition
Stefano Rossi (University of Trento) ····· 1 (E-01)

Processes to ensure adherence and their kinetics at the interface between vitreous porcelain enamels and sheet steel
Hansjörg Bornhöft, Joachim Deubener (Institute of Non-Metallic Materials Clausthal University of Technology) ····· 4 (E-04)

Effects of additives and pigments on electrostatic powder performance.
Shinichi Kuwae (TOMATEC JAPAN) ····· 8 (E-08)

Very Low Lithium Electrostatic Powder Enamels for Major Appliances
Charles Baldwin (Vibrantz Technologies) ····· 10 (E-10)

Limits for Metals – Trace Elements or Poison? Pt.3
Jörg Wendel (Wendel Email) ····· 13 (E-13)

Food Contact Approved Cast Iron Enamels
Ismail Keskin (Keskin Kimya) ····· 18 (E-18)

A New Horizon Direct-on Light Colours
Koen Lips (PEMCO Belgium) ····· 22 (E-22)

Characterization of Interaction of Glass Ceramic Coating Surfaces with Municipal Water
Nurullah Çöpoğlu (Akcoat) ····· 25 (E-25)

Ball Mill Optimization
Jeffrey R. Hoffmann (Paul O. Abbe) ····· 28 (E-28)

RELEASE FROM OBJECTS COVERED WITH PORCELAIN (VITREOUS) ENAMEL
Silvia Siliprandi (CISP) ····· 30 (E-30)

Development of Hard Particles incorporated High Abrasion Resistant Enamel Coatings
Yasin Bozkurt Yilmaz (Akcoat) ····· 34 (E-34)

Analytical instrumentation used for determination of release of chemical elements
Francesco Bitossi (Colorobbia Italia) ····· 37 (E-37)

Influence of Environmental Humidity on Electrostatic Dry Powder Enamel Spraying and Its Regulation
Pan Pengfei (Qingdao Jobon) ····· 42 (E-42)

Impact to glass frit by the revision of ISO4531
Kenichi Tsunomori (TOMATEC JAPAN) ····· 45 (E-45)

Regulations for migration tests and limits of toxic elements released from food contact enamelware: Worldwide standards comparison and Evolution in China (Mainland)
Tang Weiwei (Lucky Enamelware) ····· 47 (E-47)

New development of ISO 4531 compliant Black electrostatic powder
He Yansong (TOMATEC Xiamen) ····· 51 (E-51)

Chemical Corrosion and Migration Behaviour of Food Contact SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 Based Glass-Ceramic Coatings
İremnur Ceylan (Akcoat) ····· 53 (E-53)

New ERA of enamel coating equipment & facilities
Eray Abluk (STRONG3000) ····· 56 (E-56)

The manufacture of Architectural enamel panel
Xing Hanxue (Kaier) ····· 59 (E-59)

Glass Hydrolysis Modeling and Its Application in High Durability Porcelain Enamel Design
Gu Yunxin (Vibrantz Technologies) ····· 62 (E-62)

Porcelain Enamel: Programmed Immortality
Roberto Spaggiari (CISP) ····· 65 (E-65)

Microstructure and properties of high-strength cold-rolled double-sided enamel steel
Zhang Yi (Ma'anshan Iron and Steel) ····· 69 (E-69)

Sustainable pretreatment solutions for improved profitability and reduced CO_2 footprint
Brandon Lloyd (Atotech) ····· 72 (E-72)

Roller kilns for burner caps and cast iron pots
Paolo Colombo (Trasmetal S.p.A.) ····· 74 (E-74)

Porcelain Enamel Design for Kitchen Parts
Toshiki Kawai (Takara Standard) ····· 76 (E-76)

Benefits of substituting borax pentahydrate with anhydrous borax in enamel glaze production
Kee Lung (Rio Tinto) ····· 78 (E-78)

Atmosphere composition monitoring in enamelling furnace by using HELIOS MAGMA: Electrolux Italia experience.
Serena Corsinovi (Letomec) ····· 81 (E-81)

PROCESS AND QUALITY CONTROL SOFTWARE FOR COATING LINES
Yahya Keskin (Keskin Kimya) ····· 85 (E-85)

Development Of Colored Majolica Enamel Frit On Enamel Quality Cast Iron Materials
Ahmed Husrev Isbilir (Algotrio Kimya) ····· 87 (E-87)

Effect of Surface Treatment on Hydrogen Permeability Behavior of Enamel Steel
Ramazan Uzun (Eregli Iron and Steel Works. Co) ····· 90 (E-90)

Japanese

グラフェンならびにステンレス鋼の添加によってメカニカル特性が改善された革新的なエナメルコーティング
Stefano Rossi（University of Trento） …… 95（J-01）

密着発生プロセスとほうろうと鉄板界面の反応速度論
Hansjörg Bornhöft, Joachim Deubener（Institute of Non-Metallic Materials Clausthal University of Technology） …… 98（J-04）

静電粉末の性能に添加剤および顔料が及ぼす影響
Shinichi Kuwae（TOMATEC JAPAN） …… 102（J-08）

主要アプライアンス用の Li 極低含有静電粉体ほうろう
Charles Baldwin（Vibrantz Technologies） …… 104（J-10）

金属に関する限界値 – 微量元素か毒物か？ Pt.3
Jörg Wendel（Wendel Email） …… 107（J-13）

食品接触に適した鋳鉄用ほうろう
Ismail Keskin（Keskin Kimya） …… 112（J-18）

一回掛け明色のほうろうの新しい展望
Koen Lips（PEMCO Belgium） …… 116（J-22）

水道水とほうろう表面の相互作用と特性評価
Nurullah Çöpoğlu（Akcoat） …… 119（J-25）

ボールミルでの粉砕最適化
Jeffrey R. Hoffmann（Paul O. Abbe） …… 122（J-28）

ほうろう加工品からの溶出について
Silvia Siliprandi（CISP） …… 124（J-30）

硬質粒子配合高耐摩耗琺瑯コーティングの開発
Yasin Bozkurt Yilmaz（Akcoat） …… 128（J-34）

ほうろう製品からの化学元素の溶出測定に使用される分析装置
Francesco Bitossi（Colorobbia Italia） …… 131（J-37）

乾式静電スプレー施釉時の環境内湿度影響とその防止
Pan Pengfei（Qingdao Jobon） …… 135（J-41）

ISO4531 の改正がガラスフリットに与える影響
Kenichi Tsunomori（TOMATEC JAPAN） …… 138（J-44）

食品に接触する琺瑯製品から溶出される毒性元素の溶出試験と限界値に関する規則：世界各地の基準の比較ならびに中国（本土）における進展
Tang Weiwei（Lucky Enamelware） …… 140（J-46）

ISO 4531 準拠の黒色静電パウダーの開発
He Yansong（TOMATEC Xiamen） …… 144（J-50）

SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 ベースの食品接触ガラスセラミックコーティングの化学的腐食とマイグレーション挙動
İremnur Ceylan（Akcoat） …… 146（J-52）

琺瑯塗装機器・設備の新時代
Eray Abluk（STRONG3000） …… 150（J-56）

建材用琺瑯パネルの製造
Xing Hanxue（Kaier）…… 153（J-59）

ガラスの加水分解モデリングおよび高耐久性ほうろう設計への応用
Gu Yunxin（Vibrantz Technologies） …… 156（J-62）

ほうろう：普遍的な不朽性
Roberto Spaggiari（CISP）…… 159（J-65）

高強度冷間圧延両面琺瑯鋼の組織および特性
Zhang Yi（Ma'anshan Iron and Steel）…… 163（J-69）

収益性の向上と CO_2 フットプリントの削減のための持続可能な前処理ソリューション
Brandon Lloyd（Atotech） …… 166（J-72）

バーナーキャップと鋳物鍋用のローラーキルン
Paolo Colombo（Trasmetal S.p.A.）…… 168（J-74）

キッチンパーツ用の琺瑯設計
Toshiki Kawai（Takara Standard）…… 170（J-76）

フリット生産ラインにおける五水硼砂を無水硼砂に置き換える利点
Kee Lung（Rio Tinto） …… 172（J-78）

HELIOS MAGMA を用いたほうろう焼成炉の雰囲気組成のモニタリング：Electrolux・イタリアの経験。
Serena Corsinovi（Letomec）…… 175（J-81）

コーティングライン用のプロセスおよび品質管理ソフトウェア
Yahya Keskin（Keskin Kimya） …… 178（J-84）

ほうろうの高品質鋳鉄材料に着色するマジョリカほうろうフリットの開発
Ahmed Husrev Isbilir（Algotrio Kimya）…… 180（J-86）

ほうろう鋼板の水素透過挙動に及ぼす表面処理の影響
Ramazan Uzun（Eregli Iron and Steel Works. Co） …… 183（J-89）

Chinese

添加石墨烯和不锈钢以改善机械特性的创新型搪瓷涂层
Stefano Rossi (University of Trento) ····· 187 (C-01)

确保搪瓷密着性的工艺及在搪瓷釉与钢板的界面层上的动力学过程
Hansjörg Bornhöft, Joachim Deubener (Institute of Non-Metallic Materials Clausthal University of Technology) ····· 190 (C-04)

添加剂和颜料对静电粉末性能的影响
Shinichi Kuwae (TOMATEC JAPAN) ····· 193 (C-07)

家电电器用极低锂含量静电粉末搪瓷
Charles Baldwin (Vibrantz Technologies) ····· 195 (C-09)

金属限值 - 痕量元素抑或毒物？Pt.3
Jörg Wendel (Wendel Email) ····· 197 (C-11)

批准用于食品接触的铸铁搪瓷
Ismail Keskin (Keskin Kimya) ····· 201 (C-15)

无底釉浅色搪瓷的新视野
Koen Lips (PEMCO Belgium) ····· 204 (C-18)

玻璃陶瓷涂层表面与市政用水相互作用的表征
Nurullah Çöpoğlu (Akcoat) ····· 207 (C-21)

球磨机优化
Jeffrey R. Hoffmann (Paul O. Abbe) ····· 210 (C-24)

瓷釉物品的表面析出
Silvia Siliprandi (CISP) ····· 212 (C-26)

硬质颗粒复合高耐磨搪瓷涂料的研制
Yasin Bozkurt Yilmaz (Akcoat) ····· 215 (C-29)

用于测定搪瓷釉中化学元素释放量的分析仪器
Francesco Bitossi (Colorobbia Italia) ····· 217 (C-31)

环境湿度对静电干粉搪瓷喷涂的影响及调控
Pan Pengfei (Qingdao Jobon) ····· 221 (C-35)

ISO4531 修订版对玻璃熔料的影响
Kenichi Tsunomori (TOMATEC JAPAN) ····· 223 (C-37)

食品接触级搪瓷材料中有毒元素溶出实验与限量规定：世界各地指标对比及中国 (大陆) 国标的演变历程
Tang Weiwei (Lucky Enamelware) ····· 225 (C-39)

符合 ISO4531:2022 黑色耐酸搪瓷静电干粉开发
He Yansong (TOMATEC Xiamen) ····· 228 (C-42)

食品接触级的基于 SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 的玻璃陶瓷涂层的化学腐蚀和迁移行为
İremnur Ceylan (Akcoat) ····· 230 (C-44)

搪瓷涂层设施与设备新时代
Eray Abluk (STRONG3000) ····· 233 (C-47)

建筑装饰珐琅板的制作
Xing Hanxue（Kaier） …… 236（C-50）

玻璃水解模型及其在高耐久性瓷釉设计中的应用
Gu Yunxin（Vibrantz Technologies） …… 241（C-55）

搪瓷：程序化的耐用性
Roberto Spaggiari（CISP） …… 244（C-58）

高强度冷轧双面搪瓷用钢的组织和性能
Zhang Yi（Ma'anshan Iron and Steel） …… 247（C-61）

关于提高盈利能力、减少二氧化碳排放的可持续性的前处理解决方案
Brandon Lloyd（Atotech） …… 249（C-63）

燃烧器火盖和铸铁锅用辊道窑
Paolo Colombo（Trasmetal S.p.A.） …… 251（C-65）

厨房配件用搪瓷釉料的设计
Toshiki Kawai（Takara Standard） …… 253（C-67）

瓷釉生产过程中引入零水硼砂替代五水硼砂的优势研究
Kee Lung（Rio Tinto） …… 255（C-69）

使用 HELIOS MAGMA 监测搪瓷炉中气氛成分：意大利 Electrolux 公司的经验
Serena Corsinovi（Letomec） …… 257（C-71）

涂装线工艺与质量控制软件
Yahya Keskin（Keskin Kimya） …… 260（C-74）

铸铁搪瓷用彩色 Majolica 搪瓷熔块的研制
Ahmed Husrev Isbilir（Algotrio Kimya） …… 262（C-76）

表面处理对搪瓷钢的渗氢性能的影响
Ramazan Uzun（Eregli Iron and Steel Works. Co） …… 265（C-79）

English

Innovative enamel coatings with improved mechanical properties by graphene and stainless steel addition ..... Stefano Rossi

Processes to ensure adherence and their kinetics at the interface between vitreous porcelain enamels and sheet steel ..... Hansjörg Bornhöft, Joachim Deubener

Effects of additives and pigments on electrostatic powder performance. ... Shinichi Kuwae

Very Low Lithium Electrostatic Powder Enamels for Major Appliances ..... Charles Baldwin

Limits for Metals – Trace Elements or Poison? Pt.3 ..... Jörg Wendel

Food Contact Approved Cast Iron Enamels ..... Ismail Keskin

A New Horizon Direct-on Light Colours ..... Koen Lips

Characterization of Interaction of Glass Ceramic Coating Surfaces with Municipal Water ..... Nurullah Çöpoğlu

Ball Mill Optimization ..... Jeffrey R. Hoffmann

RELEASE FROM OBJECTS COVERED WITH PORCELAIN (VITREOUS) ENAMEL ... Silvia Siliprandi

Development of Hard Particles incorporated High Abrasion Resistant Enamel Coatings ..... Yasin Bozkurt Yilmaz

Analytical instrumentation used for determination of release of chemical elements ..... Francesco Bitossi

Influence of Environmental Humidity on Electrostatic Dry Powder Enamel Spraying and Its Regulation ..... Pan Pengfei

Impact to glass frit by the revision of ISO4531 ..... Kenichi Tsunomori

Regulations for migration tests and limits of toxic elements released from food contact enamelware: Worldwide standards comparison and Evolution in China (Mainland) ..... Tang Weiwei

New development of ISO 4531 compliant Black electrostatic powder ..... He Yansong

Chemical Corrosion and Migration Behaviour of Food Contact SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 Based Glass-Ceramic Coatings ..... İremnur Ceylan

New ERA of enamel coating equipment & facilities ..... Eray Abluk

The manufacture of Architectural enamel panel ..... Xing Hanxue

Glass Hydrolysis Modeling and Its Application in High Durability Porcelain Enamel Design ..... Gu Yunxin

Porcelain Enamel: Programmed Immortality ..... Roberto Spaggiari

Microstructure and properties of high-strength cold-rolled double-sided enamel steel ..... Zhang Yi

Sustainable pretreatment solutions for improved profitability and reduced CO_2 footprint ..... Brandon Lloyd

Roller kilns for burner caps and cast iron pots ..... Paolo Colombo

Porcelain Enamel Design for Kitchen Parts ..... Toshiki Kawai

Benefits of substituting borax pentahydrate with anhydrous borax in enamel glaze production ..... Kee Lung

Atmosphere composition monitoring in enamelling furnace by using HELIOS MAGMA: Electrolux Italia experience. ..... Serena Corsinovi

PROCESS AND QUALITY CONTROL SOFTWARE FOR COATING LINES ..... Yahya Keskin

Development Of Colored Majolica Enamel Frit On Enamel Quality Cast Iron Materials ..... Ahmed Husrev Isbilir

Effect of Surface Treatment on Hydrogen Permeability Behavior of Enamel Steel ..... Ramazan Uzun

Innovative enamel coatings with improved mechanical properties by graphene and stainless steel addition

Stefano Rossi[1], Francesca Russo[1], Vigilio Fontanari[1], Attilio Compagnoni[2]
(1 Department of Industrial Engineering, University of Trento, Via Sommarive 9, 38123 Trento (TN), Italy
2 Emaylum Italia s.r.l., Via Bedeschi 10/A, Chignolo d'Isola (BG), Italy)

Introduction

The development of environmental-friendly materials with improved functional properties can be achieved through the use of 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]. In regard to 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 aluminum-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 aesthetical 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 comes into contact with the external aggressive environment, leading to catastrophic corrosion phenomena. Thus, it is necessary to improve the mechanical properties of enamel coatings, 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].

Materials and methods

The enamel layers were deposited on AA5005 aluminium alloy panels (1.5 mm thickness). The panels were pre-treated to remove possible contaminants and activate the surface, by alkaline cleaning in a 10 wt.% NaOH solution and subsequent immersion in 25 wt.% HNO_3 solution. The coatings were deposited starting from a vanadium based RTU frit developed by Emaylum Italia (Chignolo d'Isola, BG, Italy). The frit was mixed with a blue cobalt-based pigment, additive, and screen printing medium to obtain chosen formulations. The chosen additives are graphene nanoplatelets (GNP) and stainless steel flakes (SSF). A 2A/1F (2 applications and 1 firing) process was used, where the drying treatment was exploited at 200℃ for 15 minutes, and the firing step was performed at 570℃ for 15 minutes. The microstructure of the samples was characterized by optical and electron microscopy. The abrasion resistance was assessed by means of P.E.I. test [9] : the mass loss and the surface roughness of the samples were monitored until 5000 abrasion cycles and electron microscopy observations were carried out to explain the role of the additive in counteracting the abrasive action.

Part 1 – Composite enamel coatings with the addition of graphene nanoplatelets (GNPs)

This part of the study in focused on the efficacy of graphene nanoplatelets in improving the mechanical properties of composite vitreous enamel coatings, with a particular focus on abrasion resistance. Four different formulations are taken under consideration: the reference sample, the 0.25wt.% GNP sample, the 0.5 wt.% GNP sample, and the 1 wt.% GNP sample. The concentration of the GNP additive was kept low, as literature studies showed that agglomeration phenomena are very likely to occur when the concentration of additive is higher than 1 % [5].

Results and Discussion

Figure 1 shows the topography of the surfaces of the as-made samples. The surface roughness seems to be similar between all the samples, although a higher concentration of GNP seems to lead the formation of agglomeration areas.

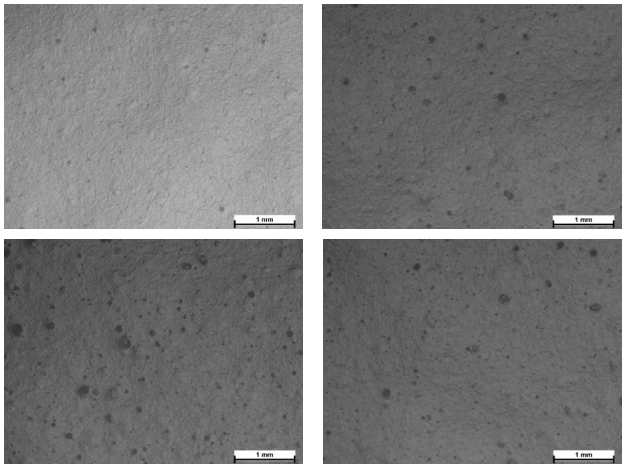


Figure 1: Stereoptical images of the coatings surfaces of 0% GNP, 0.25% GNP, 0.5% GNP, 1.0% GNP samples (form high left clockwise).

Figure 2 shows the main results of the P.E.I. abrasion tests. As it possible to observe from the evolution of the mass loss with the abrasion cycles, the addition of GNPs seems to have a positive effect on the abrasion resistance of the coatings, but the maximum improvement (for the 0.25% GNP) is only equal to 8%. The evolution of the abrasion damage can be divided into two different intervals: the first that lasts until 500 abrasion cycles, and the second one that implies the creation of brittle-behaviour

induced damages. No morphological differences can be noticed among all the samples. Previous studies about the effect of GNP on the abrasion resistance of composite enamel coatings highlighted that the 0.25 wt.% is a threshold concentration over which only negative effects arise [10].

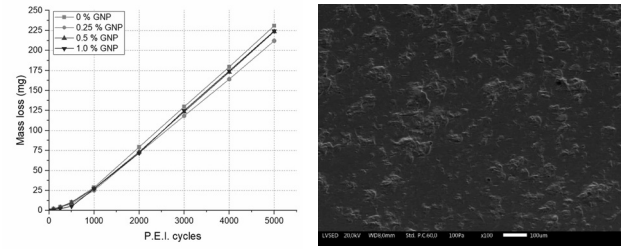


Figure 2: Results obtained by P.E.I. abrasion tests (a) mass loss trend, (b) SEM micrograph of the 0.25% GNP sample after 1000 abrasion cycles.

Thus, the addition of GNP inside the enamel matrix cannot be considered as an effective way to increase the abrasion resistance of the coatings, as agglomeration phenomena cannot be completely avoided, and they lead to worsening the results with respect to the not additivated matrix.

Part 2 – Composite enamel coatings with the addition of 316L stainless steel lamellar powders

This part of the study assesses the efficiency of 316L stainless steel powders in improving the mechanical properties of the composite vitreous enamel coatings. Three different sample types are investigated: the reference sample, the 1 wt.% SSF sample, and the 5 wt.% SSF sample.

Results and Discussion

The granulometry of the frit and the metallic additive used in this study are shown in **Figure 3**. The average granulometry of the frit does not exceed 65 µm, with a D90 and D50 values (maximum particle diameter below which 90% and 50% of the sample volume exists, respectively) equal to 45 and 16 µm. The stainless steel flakes have a D90 and D50 values of 78 and 28 µm respectively. The thickness and surface roughness measured for the different samples under investigation are shown in **Table 1**. All the samples have similar thickness, highlighting the good quality of the screen-printing deposition technique. The surface roughness values for the reference and 1 % SSF samples are comparable to common data reported in the literature, whereas the sample with the greater addition of metallic additive results to have a very high surface roughness, probably due to the presence of a high quantity of flakes that hinders the creation of a smooth surface.

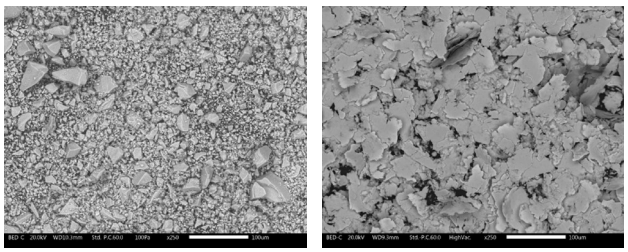


Figure 3: Scanning electron micrographs of the frit (left) and 316L stainless steel lamellar powder (right).

Table 1: Thickness and surface roughness olf 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

Figure 4 shows the microstructure of the samples, their thickness, the distribution of the additive inside the vitreous matrix and the distribution/dimension of internal porosity can be clearly identified. The stainless-steel flakes are randomly but uniformly distributed throughout the matrix. The distribution of the pores is homogenous, although a slight increase in their maximum dimension can be noticed in the presence of a higher concentration of metallic additive.

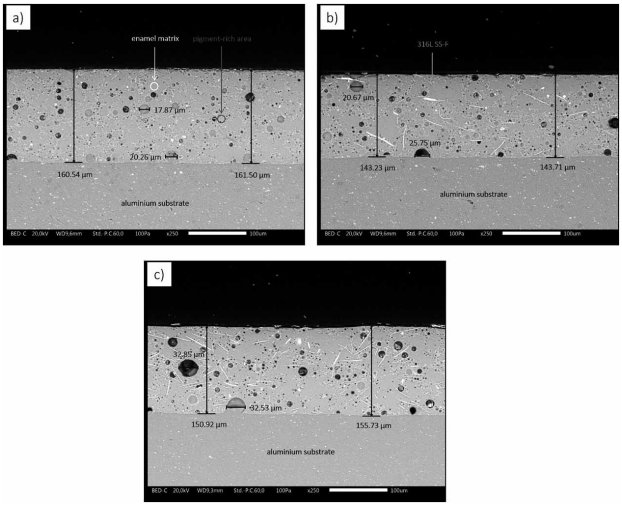


Figure 4: Cross-section SEM images of the reference sample (a), 1 % SSF sample (b), and 5 % SSF sample (c). This content was published by the authors in Ceramics International, 48 (2022) Copyright Elsevier [8].

Figure 5 shows the results of the P.E.I. abrasion tests. The mass loss follows a linear trend for all the samples, but two main regions can be identified: an initial region until 1000 abrasion cycles where the samples show a similar behaviour, and a second linear region from 1000 to 5000 abrasion cycles where important difference among the samples can be noticed (**Figure 5a**). The surface roughness evolution (as shown in **Figure 5b**), together with SEM observations (**Figure 6**), clarify the abrasion mechanism evidencing three abrasive steps: damage initiation, damage evolution characterized by abrupt increase of surface roughness due to brittle fracture events (**Figure 6a**), plateau area due to a uniform abrasive process. The real efficacy of the metallic additive is only exploited in the third region, where the flakes can together counteract the abrasive process by ductile rupture and absorption of energy (**Figure 6b**). By a quantitative point of view, the addition of 5 % SSF inside the matrix decreases the mass loss of 24 % with respect to the reference sample. Similar studies on other composite enamels showed that the addition of 20 % Al_2O_3 or 10 % SiC are able to reduce the mass loss of 27% and 74%, respectively [1,6]. Thus, the efficacy of the metallic additive in counteracting three-body abrasive processes is comparable to the efficacy of HCPs, although they are far from the efficacy of SiC particles that still are the best candidates to overcome this issue.

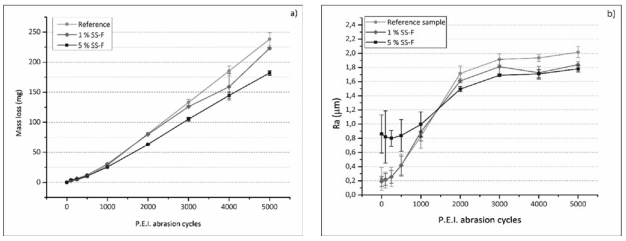


Figure 5: Results obtained by P.E.I. abrasion tests (a) mass loss trend, (b) surface roughness evaluation. This content was published by the authors in Ceramics International, 48 (2022) Copyright Elsevier [8].

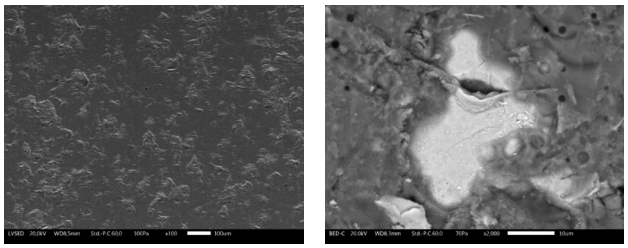


Figure 6: SEM micrographs of the sample's surface (a) brittle-damaged morphology after 1000 abrasion cycles, (b) close-up micrograph of a stainless steel flake after 5000 abrasion cycles.

The efficacy of the metallic additive in increasing the cracking resistance of the coatings was assessed by means of in-situ 3-point bending tests. These tests were carried out using a Deben setup with a loadcell of 200 N with a resolution of 0.001 N inside a Zeiss EVO MA15 SEM operated in low-vacuum mode. The tests were carried out with a velocity of 0.2 mm/min, with a support span of 23 mm, imposing a displacement ramp until 1.00 mm and recording the applied load. **Figure 7** shows the main results of in-situ 3-point bending tests. All the samples show a similar trend for crack density in the elastic regime of the aluminium substrate. On the other side, the 5 % SSF sample shows a decreased crack density in the substrate's plastic regime. Thus, a greater concentration of SSF additive seems to be beneficial in limiting the extent of the damage during 3-point bending tests and in counteracting the propagation of existing cracks. An example of the existing crack/flakes interaction mechanisms is shown in **Figure 7b**, where a crack bridging phenomenon is clearly observable. Other co-occurring mechanisms are the crack tilting, crack deflection and ductile rupture of the metallic additive. Thanks to in-situ measurements, it was possible to calculate the failure strain (e.g., strain level at which the first crack is observed) for the different samples. The values are the average of three measurements and are equal to 0.33 +/- 0.00, 0.37 +/- 0.02, 0.39 +/- 0.03 for the reference, 1 % SSF, and 5 % SSF sample, respectively.

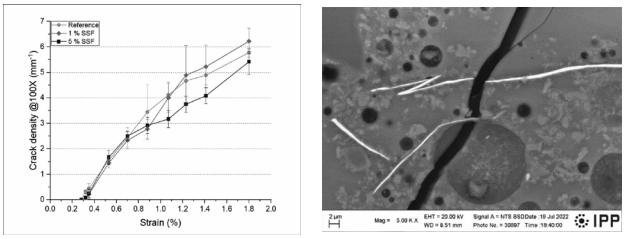


Figure 7: Results of in-situ mechanical analyses (a) crack density evolution during 3-point bending tests, (b) crack deflection mechanism in the 1 % SSF sample after 1.00 mm extension.

Conclusions

- Graphene nanoplatelets are not useful in improving the abrasion resistance of vitreous enamel coatings, as they tend to create agglomerates during the firing treatment, and these agglomerates can act as stress concentrators during the abrasive process.
- It is possible to deposit good quality composite enamel coatings with the addition of 316L stainless steel flakes. A high concentration of additive (above 5 %) hinders the creation of a smooth surface, although the internal microstructure of the coating can be still considered optimal. No agglomeration phenomena can be noticed and the distribution of the additive inside the matrix is homogenous.
- A high concentration of 316L flakes is beneficial in increasing the coating's abrasion resistance. The stainless steel flakes undergo plastic deformation during the abrasive process. The efficacy of the metallic additive is comparable to the results obtained with other HCPs.
- The presence of a high concentration of stainless steel flakes is beneficial in improving the cracking resistance of composite enamel coatings, as they are able to modify the crack propagation path and absorb energy by ductile fracture.

References

[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] Çöpoğlu N. 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.mattod.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

Processes to ensure adherence and their kinetics at the interface between vitreous porcelain enamels and sheet steel

H. Bornhöft, J. Deubener
(Institute of Non-Metallic Materials, Clausthal University of Technology Zehntnerstraße 2a, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany
Email: hansjoerg.bornhoeft@tu-clausthal.de)

Abstract

To unravel the effect of minor steel components on enamel adherence, 22 sheet steals (different producers, 0.5-3 mm thick) were subjected to a standardized coating and firing protocol (one coat, one fire at 800-840℃ for 1-20 min) and a subsequent deep drawing test. Chemical composition of sheet steal was analysed using optical emission spectroscopy (Spark-OES), while line-scans across the enamel-steel interface were recorded using electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). To collect chemical information from larger lateral sizes (up to 80 mm^2), depth-profiles across the interface were carried out using secondary neutral-mass spectrometry (SNMS). Mechanical adherence of the enamel on the sheet steal was assessed from the formation of an interface layer, which is uncovered by the deep drawing test and can be scaled with an adherence index *F* between 0 and 100%. The kinetic analysis includes time-temperature-adherence index (*T*-*T*-*F*) representations, which emphasize that interface processes and concurrent adherence development (*F* up to 100%) are generally fast (1-2 min) in the considered temperature range. However, they also reveal that certain minor elements, such as phosphorous can cause a noticeably restriction in the growth of *F* and insufficient adherence layer formation.

Methods/Experiments

•Sample preparation

Steel sheets for enamelling (low carbon) with squares of dimension 100 x 100 mm^2 and a thickness between 0.5 and 3 mm were prepared for adherence experiments using Ready-to-use ground coat enamel from Wendel Email GmbH, Dillenburg, Germany, and a Premix from Pemco Intl., Brugge, Belgium. After removing grease with a break cleaner aerosol, the steel plates were coated with enamel slip by using an air spray gun in a standard procedure. The well-dried samples were fired in a preheated electrical furnace (Nabertherm, Germany) at temperatures of 800℃ and 840℃ in time intervals from two to twenty minutes, respectively, in order to achieve different adherence formation and grades.

•Enamel adherence study

The determination of the enamel adherence was performed by using a sheet metal testing machine (Model 100, Erichsen, Germany). A spherical head of 20 mm in diameter is set on the enamel surface and the enamelled steel sheet will be loaded in a deep drawing process from 2.3 to 4.5 mm depth, depending on the sheet thickness. The enamel layer will be destroyed in this way and, if present, the dark-grey adherence layer will become visible. The adherence of the enamel layer can be analysed in a qualitatively and quantitatively manner. For quantification, the damaged area was scanned using a scanner (HP Scanjet 5550c, Hewlett Packard, USA) and the fraction of the exposed, bright metal surface was estimated using ImageJ analysis program (imagej.nih.gov/ij).

•Microprobe/SEM and SNMS

A scanning electron microscope SEM (Zeiss EVO50, Jena, Germany) operated at 15 kV was used to identify the microstructure at the interface between steel and vitreous enamel. The chemical composition along the steel–enamel interface was analysed by means of backscattered electron (BSE) imaging and energy-dispersive X-ray (EDX) diffraction (line analysis). Information about the element distributions in a depth profile were performed using an SNMS instrument (Model INA-X, SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, Germany).

Results

From the large number of investigations of enamelled steel sheets, important findings on the reactions taking place and the formation of the adherence layer between steel sheet and enamel could be gained and compared with the alloy components present in the steel sheet. According to the current state of knowledge, higher-alloy steel sheets (Fe content: 98.6% by mass) can be enamelled just as easily as low alloyed steel sheets (Fe-portion: 99.7% by mass). However, the proportions of alloying elements that change certain properties of the steel sheet, such as resistance to scaling (e.g. through silicon or carbon) or subsequent refinement through a phosphating process to prevent corrosion, are important for the ability to be enamelled.

An essential prerequisite for successful enamelling is the formation of a fresh iron oxide layer on the steel surface during firing with subsequent dissolution of the FeO in the enamel melt. Oversaturation leads to a precipitation of Fe-Cu-Cu alloys, which attach themselves to the newly formed iron surface for mechanical interlocking. A characteristic profile of the Fe concentration gradient is present in the enamel layer. This Fe concentration gradient ensures the increased quantity of chemical bonds at the metal-enamel interface in the form of Fe-O-Si bridges.

In the case of hot-rolled sheet steel, the existing oxide layer on the steel sheet surface must be removed before enamelling, otherwise no adherence is established.

Table 1: Results of the chemical analysis of the steel sheets using Spark-OES (SPECTROLAB, SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Germany, values in percent by mass)

Element	Min	Average	Max
C	0,0050	0,0301	0,1563
Si	0,0050	0,0223	0,2027
Mn	0,0901	0,2155	0,7170
P	0,0055	0,0128	0,0610
S	0,0052	0,0215	0,0368
Cr	0,0137	0,0243	0,0430
Mo	0,0023	0,0051	0,0097
Ni	0,0096	0,0186	0,0313
Al	0,0107	0,0340	0,0719
Co	0,0050	0,0059	0,0090
Cu	0,0059	0,0225	0,0810
Nb	0,0023	0,0033	0,0053
Ti	0,0010	0,0620	0,2100
V	0,0090	0,0264	0,0334
W	0,0100	0,0118	0,0171
Pb	0,0020	0,0020	0,0020
Sn	0,0011	0,0039	0,0088
As	0,0019	0,0037	0,0078
Fe	98,60	99,47	99,70

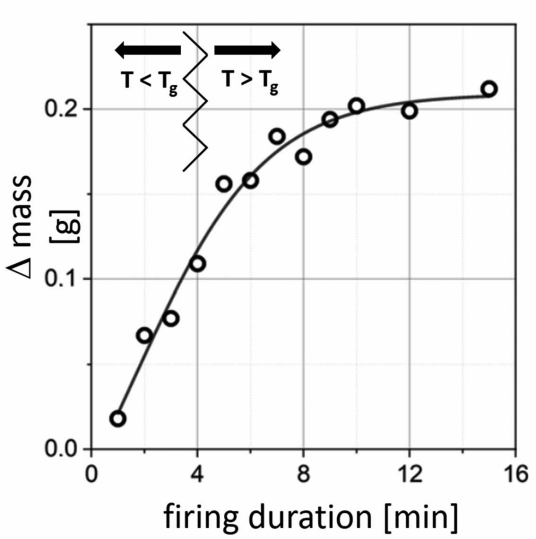


Fig. 1: Increase of mass due to the oxidation of iron, being inhibited after closing diffusion paths of O_2 due to the glass transition temperature

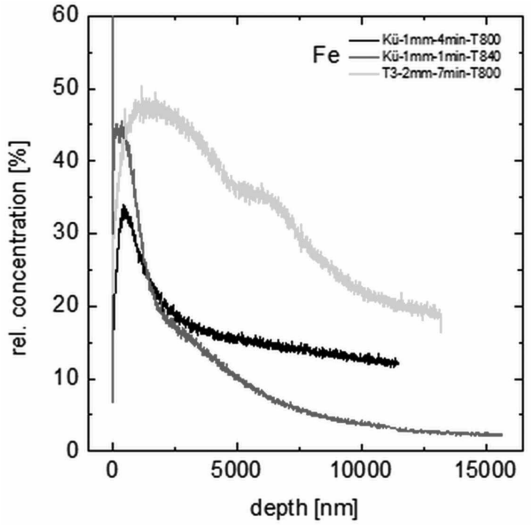


Fig. 2: Results from SNMS-profiles of iron, measured at the steal contact side of enamel chips, showing Fe enrichment and diffusion into the enamel layer

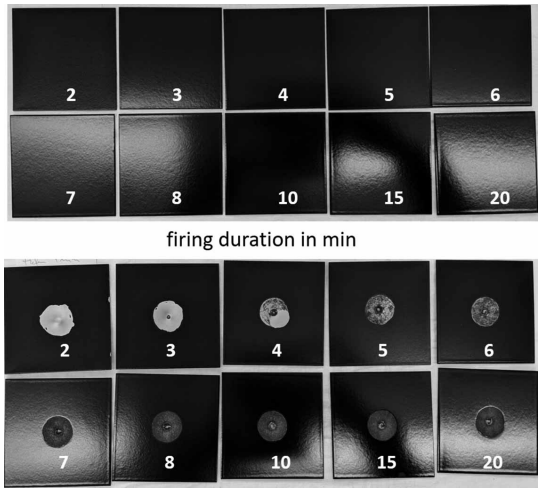


Fig. 3: Samples of ground coated steel plates before and after deep drawing test, numbers indicate the firing duration of each plate in min

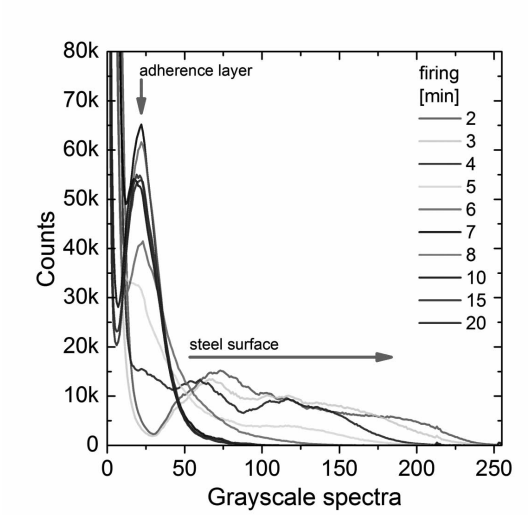


Fig. 4: Quantification of the adherence: grey value analyses of scanned damage regions provide differentiation between ground coat enamel, adherence layer and pure blank metal, respectively

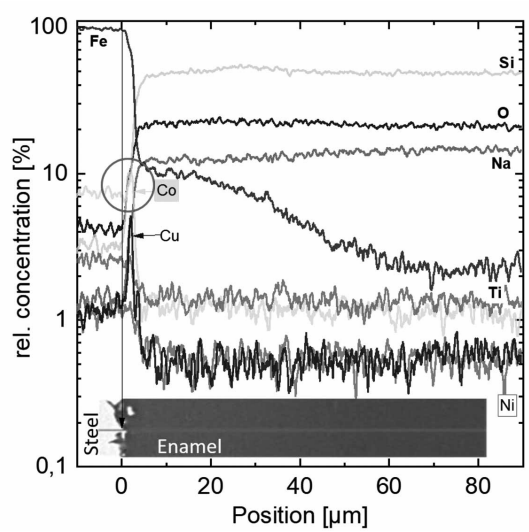


Fig. 5: SEM-EDX line scan across a profile of enamel ground coat layer on steel showing distinct diffusion of Fe and an obvious concentration enrichment of Co and Cu

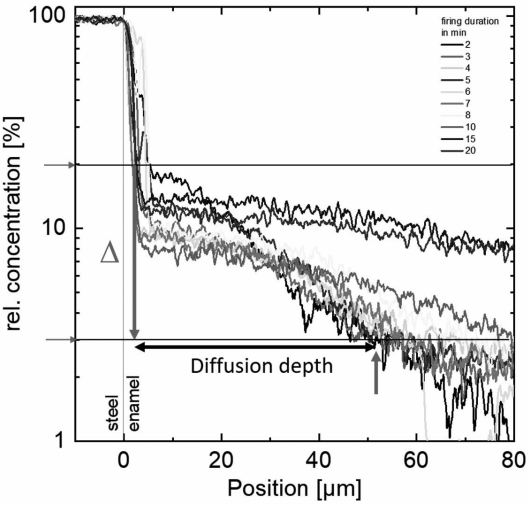


Fig. 6: Description and analysis of iron ion diffusion process depending on firing duration on one steel sheet sample

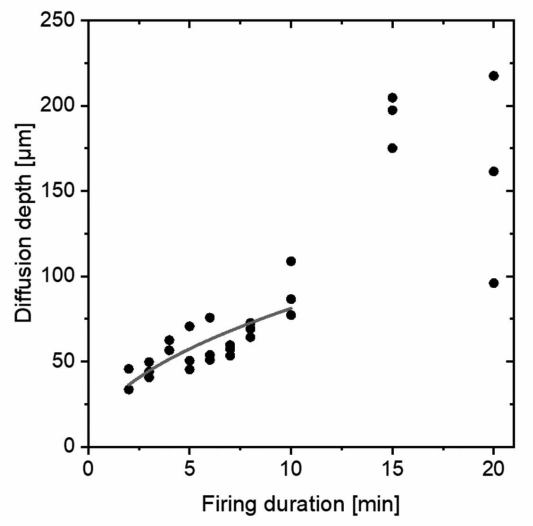


Fig. 7: Diffusion depth as function of firing duration given as example of one steel sheet may follow a root-square law

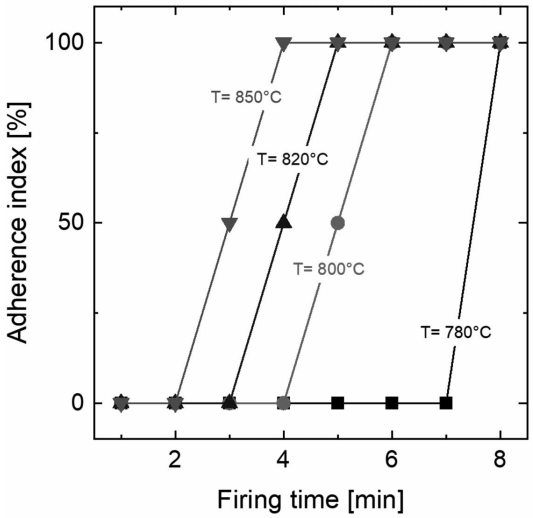


Fig. 8: Time-Temperature-Adherence index (T-T-F) correlation, showing the kinetics of the adherence layer formation

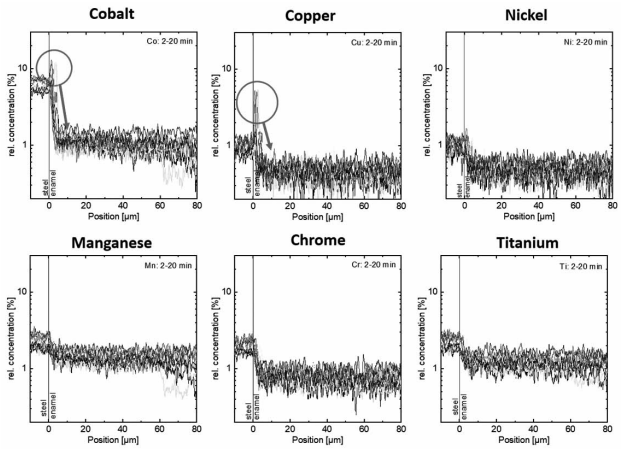


Fig. 9: Diffusion behaviour of alloying elements in the interface zone metal-ground coat enamel layer, an enrichment of Co and Cu directly at the metal surface is significant, but no diffusion of other elements apart from Fe is observed

Conclusions

The examination of enamelled steel sheets, which were fired at a constant temperature but with progressive firing times, show following process sequences during firing:

1) Oxidation of iron with a formation of FeO/Fe_3O_4 (O_2 in the atmosphere is important).
2) *Complete* dissolution of iron oxides in the enamel melt.
3) Strong increase of Fe concentration in enamel melt at the interface.
4) Strong change of enamel melt properties with lowered viscosity (also influence on surface tension and diffusivity).
5) Saturation and oversaturation with a formation of precipitates as a new metallic phase (higher Co and Cu than original steel sheet).
6) Precipitations cause the interlocking with the glass phase and are thus part of the adherence in the form of a mechanical bond.
7) Formation of a distinct diffusion zone with decreasing Fe concentration with increasing distance from the interface, which is part of adherence as a chemical bond of Fe – O – Si bridges.

Influence of alloying elements during firing process

- Alloying elements which reduce the oxidation ability of steel are silicon and phosphorus. If they are present, the amount of fresh formed iron oxide is less and also the (over-) saturation effect is hindered. In consequence, the formation of precipitates may be restricted and the part of chemical bonding due to Fe – O – Si bridges may become insufficient.

Diffusivity of cations in the enamel melt

- The investigations using SEM-EDX show that only Fe ions show a diffusion behaviour that forms a special concentration level profile depending on the firing duration. Long-term firing of ground coat allows Fe to fully diffuse through the enamel layer and causes a dark or black coloured enamel surface.
- The diffusion depth of Fe depends on the firing duration. The newly formed FeO is immediately dissolved in the molten enamel, further reducing the viscosity of the melt. Also, with longer firing duration, the concentration level of Fe at or near the interface decreases while the depth of diffusion into the melt is extended.
- A degree of saturation of Fe ions can be determined directly at the interface. It was also found that the concentration of the adherence elements Co and Cu (and possibly Ni) is significantly enriched in a small zone of a few microns at the interface. These conditions lead to the formation of alloy precipitates that have a higher amount of Co and Cu than the original steel substrate. The precipitates alloy with the metal substrate and form a very irregularly structured surface with undercuts for mechanical interlocking of the enamel melt.
- The studies on ion diffusion show that only Fe is mobile in the ground coat enamel.

Mechanisms leading to the formation of an adherence layer

- The oxidation of iron is necessary to form fresh iron oxides, therefore Oxygen is needed in the furnace. Existing oxide layers on steel sheet (hot-rolled) must be removed. Larger amounts of silicon and phosphorus can impede the ability to oxidize and thus the formation of an adherence layer.
- Due to the (over-)saturation concentration of Fe in the enamel melt and in presence of adherence elements, precipitations form as alloys (Fe-Co-Cu-Ni), which accumulate on the fresh steel surface and interlock with the enamel (part of mechanical bonding).

- Under increasing firing duration, very specific concentration profiles of Fe develop in the melt/enamel and Fe-O-Si bridges will become part of chemical bonding.

Acknowledgements and References

The research project (No. 20060 N, “Emaillierfähigkeit und Haftung von Emails auf heterogenen Stahlsorten mit variierenden Begleitelementanteilen” (Enamelling ability and adherence of enamels on heterogeneous types of steel with varying quantities of by-elements) [1] was financially supported by the AiF (Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V.), which is gratefully acknowledged.

[1] Emaillierfähigkeit und Haftung von Emails auf heterogenen Stahlsorten mit variierenden Begleitelementanteilen: Schlussbericht vom 17.11.2021 zu IGF-Vorhaben Nr. 20060 N: Berichtszeitraum: 01.06.2018-31.05.2021 (in German), Download-Link at Leibniz Information Centre for Science and Technology, University Library: https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1809317940/Emaillierf%C3%A4higkeit-und-Haftung-von-Emails-auf-heterogenen?cHash=d7b7657bb095919a3aac5ff71f5bfe84

Effects of additives and pigments on electrostatic powder performance.

S. Kuwae, N. Mizutani, H. Ohnishi, S. Suzuki, K. Takeuchi, K. Kariya
TOMATEC Co., Ltd.
Corresponding author: s_kuwae@tomatec.co.jp

Introduction

Electrostatic powder application has been widely used in enameling process because of its excellent performance, such as high spray efficiency, uniform surface appearance and so on. It is also recognized as an eco-friendly application method because the powder can be recycled, no solvent/vehicle is used and drying process is unnecessary.

On the other hand, in conventional wet process, a wide variety of additives such as clays, refractories, electrolytes and pigments have been widely used. These additives are used not only for adjusting the workability and melting point, but also for improving the appearance or defects. These additives for wet process have generally been considered inapplicable to electrostatic powder process. This is because the differences in chemical composition and particle size can bring the differences of the electrostatic properties between the glass frits and the additives.

For example, Fig.1 and Fig.2 show the comparison of bonding of the fired sample between electrostatic powder (Fig.1) and wet process (Fig.2), which are made with the same materials and formula, it can be seen clearly that Fig.1 has poorer bond than Fig.2. As a reason for the difference of the bonding, Fig. 3 shows the elemental distribution of the cross section of the fired electrostatic powder sample. The amounts of elements along the lines in the Scanning electron microscope (SEM) image are shown on the vertical axis of the plot of each element. Here, "Si" is the main component of the glass frits, "Fe" is the main component of the steel substrate, and "Cr" is the main component of the black pigment. From Fig. 3, the "Cr" component detected from the pigment preferentially gathers in the vicinity of the steel substrate. Since the pigment is relatively physically stable and chemically inert, it does not contribute to the reaction between the steel sheet and the glass frits, and in this case, it can become a factor that inhibits the adhesion between the steel sheet and the glass frits.

Therefore, the additives such as pigments and refractories, even in small amounts, can greatly affect the performance of the enamel.

The purpose of this study is to summarize the effects on the performances of electrostatic power when various additives are used in electrostatic powder, and to explore the possibility of controlling these effects.

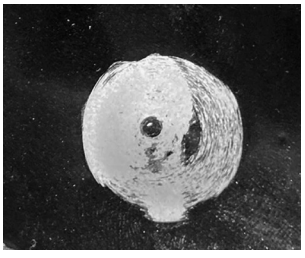


Fig.1 The result of the impact test of the fired electrostatic powder sample contains pigment black 28 (Cu-Cr-Mn).

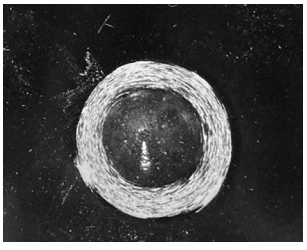


Fig.2 The result of the impact test of the wet process made with the same frit and pigment.

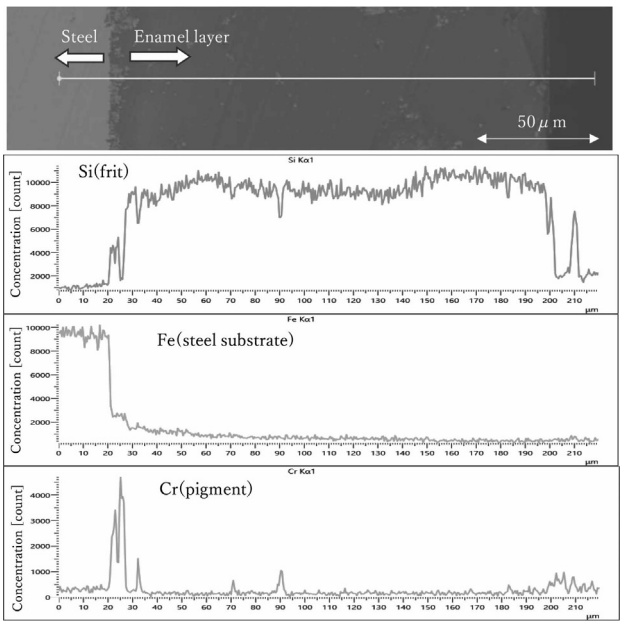


Fig.3 EDX analysis of the distribution of Si, Fe, and Cr in the cross section of the enamel layer applied with electrostatic powder application.

Methods

The electrostatic powder samples were obtained by typical process of mixing and milling the ground coat frit, pigments and encapsulation agents. In addition, to control the electrical resistance of frits and pigments individually, other samples were prepared by encapsulation the frits and pigments separately and then mixing. The electrical resistivity of the powder was measured by Ditmer Trading & Consulting, powder resistivity meter model 33-162.

The spray rate (transfer efficiency) and the powder adhesion (retention) of the samples were measured as a general evaluation of electrostatic powder. [1]

Powder samples were applied on the degreased (clean only) steel plate by Nordson Encore powder application system and fired in 840C (1544F).

The bonding of the fired sample was evaluated by the impact test specified by ASTM. [2]

The chemical element distribution of the cross section of the enamel plate were measured by Energy Dispersed X-ray spectroscopy (EDX), HITACHI Flex SEM 1000. Since the ground coat frit does not contain Cr and the pigment contains Cr, so the distribution of Cr corresponds to the pigment distribution.

Result and discussion

As already shown in Fig. 3, the pigments in electrostatic powder preferentially exist in the vicinity of the steel substrate, and they can inhibit the bonding of the enamel.

Fig. 4 shows the results of EDX analysis for the sample from wet process made with the same formula with electrostatic powder process. From this, Cr (pigment) is evenly distributed in the enamel layer and there was no maldistribution in the vicinity of the substrate, unlike the electrostatic powder in Fig. 3. Therefore, wet process can obtain enough adhesion, as shown in Fig.2.

The electrostatic powder can bring maldistribution of

the pigment near the steel substrate, on the other hand, conventional wet slips cannot cause any uneven distribution of the pigments near the substrate. The difference in these tendencies is thought to be due to the difference in chargeability between frit and pigment. Therefore, the frit and the pigment were separately encapsulated, and their electrical resistance was measured to control the tendencies of uneven distribution of the pigment.

When the conventional amount of surface encapsulation agents per weight was used for the frit and pigment, the electrical resistance of frit was about 10^{14} [Ωm] and that of pigment was 10^{11} [Ωm]. It was found that the electrical resistance of the pigment is about three orders of index lower than that of the frit.

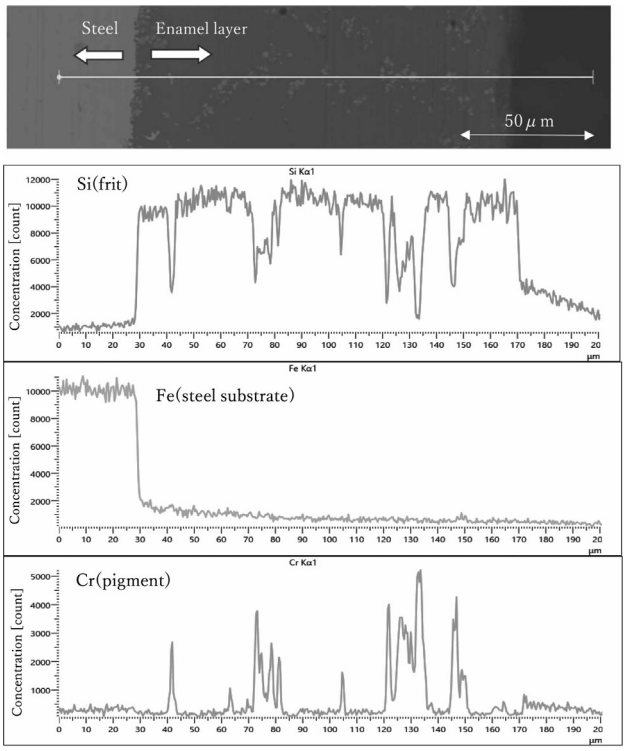


Fig.4 EDX analysis of distribution of Si (frit), Fe (steel substrate), and Cr (pigment) in the cross section of fired sample applied by wet process.

Then, the amounts of the encapsulation agents were optimized, and adjustments were made so that the frit and the pigment had same electrical resistance. On the encapsulation of the pigment, the electrical resistance of about 10^{13} [Ωm] was obtained when the amount of the encapsulation agent was increased by one and a half times its typical amount. Even if the amount of the surface treatment agent was further increased, the electrical resistivity was saturated at about 10^{13} [Ωm], and the value did not rise any further. The electrical resistance may have possibility to change depending on the composition of the pigment or the manufacturing process, etc.

Since the electrical resistance of the pigment was saturated at about 10^{13} [Ωm], the amount of encapsulation agent used for the frit was reduced to 15% of the usual amount, to make the resistivity about 10^{13} [Ωm] same as the pigment. Two powders with the same electrical resistance were mixed to form an electrostatic powder sample.

Fig.5 shows the adhesion and EDX results of samples obtained by mixing two powders with the same electrical resistance.

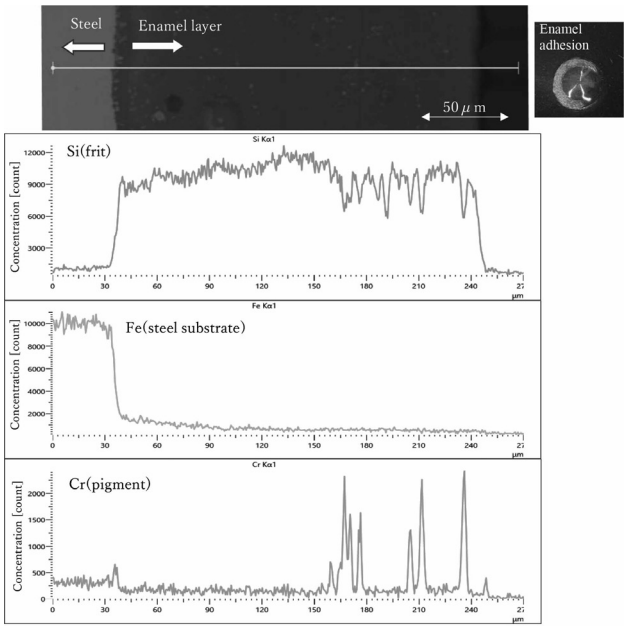


Fig.5 The result of impact test and EDX analysis of distribution of Si (frit), Fe (steel substrate), and Cr (pigment) in the cross section of fired sample blended powder.

From Fig. 5, it was found that the distribution of the pigment in the blended powder sample was more uniform than in the conventional electrostatic powder sample, and that there was no maldistribution in the vicinity of the steel substrate. The bonding was also improved because there were few pigment maldistributions in the vicinity of the steel substrate.

From this, it was found that by adjusting the electrical resistance of the pigment and the frit separately, it is possible to control where the pigment is distributed in the enamel layer, leading to improvements in functions such as adhesion.

However, with an powder resistivity of 10^{13} [Ωm], the transfer efficiency was a value that could withstand practical use, but the powder retention deteriorated significantly, so further optimization of the resistivity of the pigment is necessary.

Conclusion

As a result of investigating the effect of adding the pigment to the electrostatic powder, the tendency of the uneven distribution of the pigment to which part of the enamel layer differed depending on the difference in electrical resistance between the pigment and the frit. Also, by controlling the electric resistance of each materials, it was suggested that the location of the pigment could be controlled to some extent, and the performance such as bonding and acid resistance could be controlled.

As a further study, we are going to examine the contribution of pigments of other compositions, other additives, and their particle size, etc., and improve a method to control the uneven distribution of frit and additives to improve the performance of electrostatic powders.

References

[1], [2] S. Pagliuca, W.D. Faust, Porcelain (Vitreous) Enamels, Third Edition (2011) pp462-469, pp614-629.

Very Low Lithium Electrostatic Powder Enamels for Major Appliances

Marion Lucelo, Norma Siguero, Karine Sarrazy, Charles Baldwin
(Vibrantz Technologies)

Lithium has long been used in porcelain enamel as a powerful fluxing agent for the most durable of finishes. The recent electrification of the automobile and a global shortage of lithium has sent the market price of lithium skyrocketing porcelain enamels have been developed with major reductions in the lithium level. Several case studies will be reviewed for the trade-offs in performance.

Introduction

Lithium-containing compounds have become expensive components in low-melting enamel compositions for powder electrostatic application. Figure 1 shows that the clean energy sector is projected to utilize 83% of lithium consumption by 2030 because of increasing production of electric vehicles. For example, California has mandated all new cars must be electric by 2035.[1] As consumption multiplies vs supply, cost of lithium has been rapidly increasing.

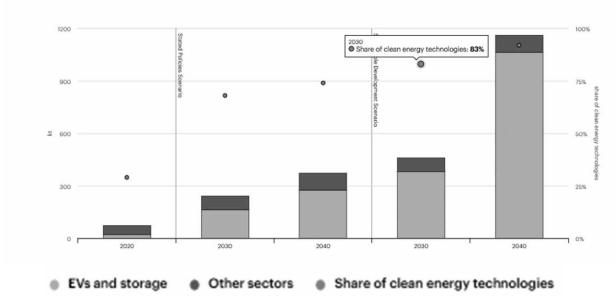


Figure 1. Projected lithium carbonate demand growth to 2040[2]

Figure 2 shows that the global demand for lithium is expected to surpass two million metric tons of lithium carbonate equivalent, more than doubling the demand forecast for 2025. Increases in battery demand for electric vehicles will be a strong driver of lithium consumption in the next decade.

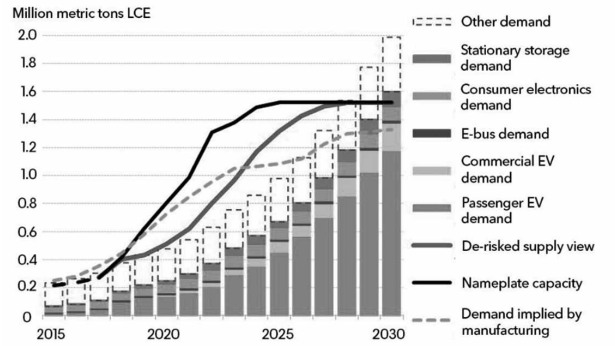


Figure 2. Lithium carbonate demand projection to 2030[3]

Figure 3 shows the development of the lithium carbonate price based on historical/current data between 2002 and 2022. Also, a price range forecast until 2030 in USD per ton of battery grade lithium carbonate is projected on the basis of different sources.

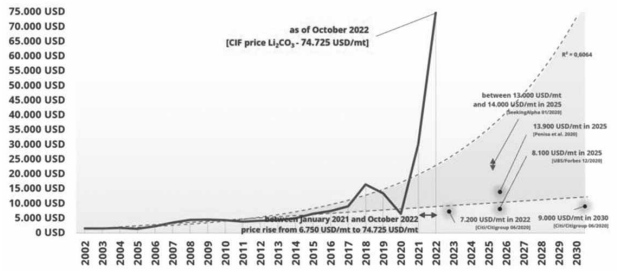


Figure 3. Lithium carbonate price 2002-2022[4]

Introduction of lithium oxide to the frit composition for powder electrostatic application provides high electric resistivity, increases wetting ability of the melts without decreasing chemical durability of coatings. Unfortunately, the raw material cost of lithium carbonate has increased the cost of lithium oxide from 8% up to 16 % of the cost of all raw materials of the enamel batch.

While lithium softens the frit to allow the molten enamel to wet and spread on the steel at a lower temperature, cobalt and nickel result in bond to the steel. Cobalt is considered the strongest adherence promoting oxide used in ground coats.[5] The strong adhesion between porcelain enamel and the steel surface is the result of complex reactions at the interface during firing. Initially, a layer of different iron oxide is formed from the steel surface. These oxides are dissolved into the enamel glass till the glass is saturated with ferrous ions and subsequently Fe-Co-Ni-Cu alloys precipitate from the saturated glass. A Fe-Co-Ni-Cu micro alloy in the enamel-steel interface enables adherence by direct bonding to the steel substrate. The alloy precipitation is a liquid-liquid type phase separation, which forms droplets at the outer rim of the dissolving oxide layer, where supersaturation of ferrous iron of the enamel glass drives the immiscibility reaction. Subsequently, coalescence of the alloy particles occurs after bonding to the base metal, a high degree of mechanical interlocking and thus adherence of the enamel to the steel substrate is achieved.

Case Studies

First, Table 1 shows a case study of modification of acid-resistant PERC pyrolytic ground coat from the North American market. The purpose of this study was to reduce lithium while maintaining all the properties. In most cases, formulas were modified with alternative frits with lower lithium content. These were sometimes already existing lower lithium options, or, in others, frits were re-developed by reducing lithium, increasing alkalis, and balancing the rest of the formula to maintain the same firing properties, bond, and color. For the electrostatic powder examples, the component frits were milled into dry electrostatic powders, applied to steel at a rate of 30-35 g/ft^2, and fired at the temperatures shown. The data shows additional modifications were required to both match (or exceed) the bond of the original while maintaining an acceptable color difference of DE < 1. The savings estimates assume a lithium carbonate cost of $55/kg.

	Original	Trial 1	Trial 2	Trial 3	Trial 4
Li_2O	Confidential	-38%	-44%	-56%	-40%
Co_2O_3	Confidential	+3%	+2%	+5%	-5%
NiO	Confidential	-40%	-40%	-40%	-13%
Savings		-14%	-24%	-24%	-17%
DE (Spec < 1)		1.47	1.50	3.60	0.57
Bond (ASTM B916)					
1570°F (855°C)	5	5	4	5	5
1540°F (838°C)	4	4	3	4	5
1510°F (821°C)	4	4	3	3	5
Static Heat Test	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass

Table 1. PERC pyrolytic ground coat case study

Second, a case study for lithium reduction in a PERC black ground coat from the Americas is shown in Table 2. It was necessary to increase cobalt to replace nickel to maintain bond and match color, but an overall cost savings was still obtained due to the very high price of lithium carbonate. Generally, best results were obtained using both cobalt and nickel. Unfortunately, in certain markets, particularly Europe, nickel is restricted so cobalt is more important.

	Original	Trial 1	Trial 2	Trial 3
Li_2O	Confidential	-70%	-64%	-70%
Co_2O_3	Confidential	+125%	+70%	-46%
NiO	Confidential	-100%	-100%	-34%
Savings		-30%	-60%	-31%
DE (Spec < 1)		2.12	2.64	0.59
Bond (ASTM B916)				
1570°F (855°C)	4	5	5	5
1540°F (838°C)	4	4	5	5
1510°F (821°C)	4	4	5	5

Table 2. PERC black ground coat case study

Third, the next case study is a PERC black pyrolytic from the European market where nickel is restricted, and the coating must be compliant with the ISO 4531 migration test. This is shown in Table 3. There was no possibility to adjust bond or color with nickel. In addition to color, bond, and pyrolytic heat resistance, this enamel had to be compliant with an easy-to-clean norm assessed with exposure to acetic acid, lithium nitrate, and ketchup as well as following the migration limits of ISO 4531. Acceptable results were achieved with a lithium reduction except for compliance with the ISO 4531 migration test. The lithium reductions resulted in cobalt migration high out of specification.

	Original	Trial 1	Trial 2
Li_2O	Confidential	-31%	-24%
Co_2O_3	Confidential	-10%	-10%
NiO	0	0	0
Savings		20%	16%
DE (Spec < 1)		0.99	0.26
Bond (ASTM B916)			
1600°F (870°C)	5	5	5
1562°F (850°C)	5	5	5
1526°F (830°C)	5	5	4
1490°F (810°C)	3	3	3
1454°F (790°C)	1	1	1
60 deg Gloss	96.1	93.0	93.0
ETC Test			
AA	5	5	5
AA + Li_2NO_3	2	2	2
AA + Li_2NO_3 + Ketchup	2	3	3
Heat Test – 986°F (530°C)/72 hr DE	3	3.5	6.3
ISO 4531 CoO (< 100 µg/L)	88	199	131

Table 3. ISO 4531-Compliant PERC pyrolytic case study

Hot water tanks are lined with porcelain enamel to prevent attack of the sheet steel casing by the many and varied corrosion promoting agents present in the water. The enamel should be able to resist high temperature, be highly resistant to corrosion, and lower the chance of inner tank leakage. Table 4 shows lithium reduction for a Ready-to-Use (RTU) hot water tank (HWT) ground coat. The component frit was pot smelted and versions with 20% and 45% less lithium were also pot smelted and milled with clay, quartz, and electrolytes into the RTU then sprayed and fired. Bond was tested on a gradient furnace. A 72-hour boiling water and vapor exposure test was run following ISO28706-02 standard using 1 µS/cm water, and the DIN 4753-3 6-week test was also done. Results show a 20% lithium reduction was possible, but the 45% reduction lost too much water resistance to meet the DIN requirements. As demonstrated by the trials, a 45% reduction of lithium will lead to non-compliant products according to the DIN4753-3 norm. Also, reduction of lithium caused a longer fusion flow and an increase in the required firing temperature at the customer site.

	HWT RTU Original	HWT RTU Trial 1	HWT RTU Trial 2
Li_2O		-20%	-45%
Savings		19%	21%
Bond (ASTM B916)			
1580°F (860°C)	5	5	5
1544°F (840°C)	5	5	5
1508°F (820°C)	4	5	4
1472°F (800°C)	3	4	2
Spot Acid Resistance (ASTM C282)	A	A	A
Fusion Flow		6%	10%
72 hr Water Resistance (g/m^2)	0.33	0.19	0.67
72 hr Steam Resistance (g/m^2)	1.35	2.30	3.29
6 Wk Water Resistance (< 8.5 g/m^2)	Pass	Pass	Fail

Table 4. RTU HWT ground coat case study

Conclusions

Different enamels have different technical requirements that vary regionally around the world. Reduction of lithium in appliance and hot water tank enamels pose several technical challenges. Nickel and cobalt levels required adjustment to maintain bond or color due to changes in enamel hardness. In porcelain enamels that are in contact with foods, reduction of lithium was a greater challenge since nickel is not allowed and migration of heavy metals must be in compliance with ISO 4531. The water resistance of water heater enamels is quite sensitive to the lithium level. Lithium reductions were implemented

that maintained acceptable enamel properties, and additional adjustments are ongoing to completely eliminate the need for increasingly expensive lithium carbonate.

Acknowledgements

Thank you to Renee Pershinsky for proofreading this paper.

References

1. Frank Holmes, "California Wants 100% Electric Vehicles By 2035. Will Its Energy Grid Be Ready?" Accessed October 28, 2022. https://www.forbes.com/sites/greatspeculations/2022/09/13/california-wants-100-electric-vehicles-by-2035-will-its-energy-grid-be-ready/?sh=3acd048e28d2
2. "Lithium Investment Opportunity". Accessed October 31, 2022. https://germanlithium.com/language/en/lithium-investment-opportunity/
3. "Global projections of total lithium demand 2019-2030" published by: M. Garside, Mar, 2022 Volt Rush, The Winners and Losers in the Race to Go Green by Henry Sanderson , p. 9.
4. "Lithium Investment Opportunity". Accessed October 31, 2022. https://germanlithium.com/language/en/lithium-investment-opportunity/
5. Oksana Shalygina, Lyuidmyla Bragina, and Mykola Kuryakin POWDER ELECTROSTATIC TECHNOLOGY OF HOUSEHOLD APPLIANCES ENAMELLING, Chemistry and Chemical Technology, National Technical University, March 09, 2012, p.437.
6. Pagliuca, Silvano, et al. Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes. 3rd ed., International Enamel Institute, 2011
7. Grimes, Melvin C., "Cobalt Reduction in Ground Coat Glass Composition." 54th Porcelain Enamel Institute Technical Forum, Sept. 1992, pp. 58-60.
8. Wendel, Jorg, "Microalloy Precipitation at the Glass-Steel Interface Enabling Adherence of Porcelain Enamel", International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 13, 2016, pp 191-199.
9. Mike Wilczynski and Roger Wallace, "Comparison of Cobalt and Nickel in Frit Formulations," 70th and 71st Porcelain Enamel Institute Technical Form, Vol 211, pp. 17.
10. Standard Test Method for Adherence of Porcelain Enamel Coatings to Sheet Metal B916-01
11. IEA, Total lithium demand by sector and scenario, 2020-2040, IEA, Paris

Limits for Metals – Trace Elements or Poison? Pt.3

Dr. Jörg Wendel
(Wendel GmbH, Email- und Glasurenfabrik, Am Güterbahnhof 30, D-35683 Germany
e-mail: joerg.wendel@wendel-email.de)

Introduction

The series of lectures „Limits for Metals – Trace Elements or Poison" aims to acquaint the reader with the occurrence, the technical use, the content in food and the physiological effect of metals on the organism. This part deals with four other elements: chromium, vanadium, tin and arsenic.

Concentration values and abbreviations used

Percentage can easily be imagined if, for example, the amount of black sheep amongst a flock of white sheep are counted. The area of **thousandths** is common for alcohol content. The accuracy of mechanical clocks also lies in the range of about 0.15‰ (13 s/d).

The concentration in the **ppm-range** is equivalent to a sugar cube (3g) being dissolved in a 3000 litre volume tanker-lorry full of water. The accuracy of quartz clocks with 5 ppm (15 s/m) likewise lies in the ppm-range.

The concentration value **ppb** is equivalent to a sugar cube being dissolved in 3000 tons of water – approximately the capacity of a typical tanker on the Rhine. The three second time deviation in 100 years (3 s/100a) also corresponds to one ppb.

The European Food Safety Authority (EFSA) uses a model according to which a standard person with a body weight of 60 kg consumes 1 kg of food daily. Therefore, the limit values in µg/d or µg/kg are identical. Since the density of the test solution in the tests according to the "Evaluation Criteria Document for enamels and ceramic materials in contact with drinking water (Enamel and Ceramics Evaluation Criteria Document)" (UBA), EN ISO 4531 and the "Technical Guide on Metals and alloys used in food contact materials" of the EDQM is close to 1, the resulting concentration in µg/l corresponds to the value µg/kg or µg/d being searched for. The EDQM (European Directorate for the Quality of Medicines and HealthCare) is the European Pharmacopoeia Commission of the Council of Europe (CoE).

Toxicologists determine a "no observed adverse effect level" (NOAEL) from animal studies or epidemiological data. The NOAEL is used as a dosage for chronic toxicity studies and to establish safety criteria for human exposure. It is the highest dose (exposure concentration) at which no adverse effect is observed. The NOAEL serves as a reference value for establishing tolerable human exposures. This value is usually divided by a factor between 10 and 100, which is intended to take into account the different sensitivities of the human population. This is how the "tolerable daily intake" (TDI) is determined. This estimated amount can then be consumed daily over a person's lifetime without fear of health effects. Sometimes a TWI (tolerable weekly intake) is given, which is then a weekly value and corresponds to seven times the daily value. The TDI is often given per kg b.w. (body weight). This makes sense if, for example, one wants to assess a risk for children and then only multiplies the value by 7.5 instead of 60 (for adults). For nutrients, instead of the TDI, one speaks of a Tolerable Upper Intake Level (UL), which is then the maximum daily intake of a nutrient at which the lifelong intake by humans does not represent a recognisable risk according to the state of all available knowledge. If the respiratory intake of a substance is the health hazard, a Tolerable Concentration in Air (TCA) is defined, which analogously designates the concentration of a substance in the respiratory air up to which no health hazard is to be expected.

Metals

Chromium

Use

The most important producing country for chromium is South Africa, followed by Kazakhstan and India. Worldwide, about 27 million tonnes of chromite (chromium content: 60% chromium) are mined annually. Chromium ranks 21st in the list of the most common elements in the earth's crust (0.02%).

Because of its high resistance to corrosion and heat, chromium is used in particular as an alloying element in steel production and for non-ferrous alloys (stainless steel). Further applications are found in hard and decorative chrome plating (electroplating) as well as in catalyst technology, in pigments for rust protection paints and in the tanning industry. A 33% chromium (III) sulphate solution is used for tanning leather [BGR-Cr].

The yellow lead chromate ($PbCrO_4$) is used under the name "chrome yellow", the basic red lead chromate ($PbCrO_4$*$Pb(OH)_2$) under the name "chrome red" as a colour in oil painting. In the past, postal coaches were painted with chrome yellow. The green chromium (III) oxide is an important green pigment and is used to colour glass, enamel and porcelain. Chromium (VI) is no longer used for vitreous enamels in Europe.

Chromium from wastewater accumulates in sewage sludge. Chromium enters the soil through the direct utilisation of sewage sludge in agriculture and admixture in composting plants. In Germany and France, the waters are polluted with 1000 t of chromium annually in this way. Worldwide, several 100,000 t enter the oceans every year [Dau-Cr].

Physiological effects of Chromium

Cr-(VI) compounds and Cr-(III) compounds differ in their toxicology: Cr-(VI) compounds are carcinogenic to humans and animals. The chromate and dichromate anion contain hexavalent chromium. It is easily reduced to trivalent chromium and therefore has a strong oxidising effect. Hexavalent chromium as an anion enters the cell and oxidises the DNA there, thus causing irreversible damage. The contact-sensitising effect of hexavalent chromium compounds causes contact dermatitis for workers in the chromium industry. Leather gloves produced by chrome tanning may contain traces of chromate, which is absorbed through the skin [WHO-Cr1]. Chromium (III) is absorbed as a cation and the absorption rate of chromium (III) derived from food is very low at 0.5 to 3 per cent. A carcinogenic effect has not been observed with chromium (III) [WHO-Cr2].

Together with glycine, glutamic acid and nicotinic acid, chromium fulfils the most important function as a component of the glucose tolerance factor, a complex molecule whose structure has not yet been clearly clarified. The trivalent chromium enhances the effect of insulin, which lowers blood sugar levels and influences fat and protein metabolism [Tox-Cr]. Without the glucose tolerance factor, the organism would need significantly more insulin. Chromium therefore serves to stabilise the blood sugar level, which is why diabetics should take chromium as a food supplement. Since chromium is contained in food as chromium (III) and oxidation to chromium (VI) in the organism is unlikely, toxic effects through nutrition are not to be assumed. The WHO recommends that daily chromium supplementation should not exceed 250 µg [EFS-Cr1]. However, it is stated that a chromium (III) intake of 1500 to 2000 µg/d does not lead to adverse health effects [EFS-Cr_2]. EFSA derives a TDI of 0.3 mg/kg body weight from a chronic oral toxicity study in rats [EFS-Cr3].

Contents in food

Good sources of chromium are some fruits and vegetables, such as tomatoes, beans or pears, as well as whole grain products, nuts, cocoa, but also meat and meat products [Sch-Cr]. The data determined for chromium are summarised in Table 1.

Table 1: Limit values and mean daily amounts for chromium (III).

Levels for chromium (III)	µg/d	Concentration/ ppb
Tolerable daily intake TDI [EFS-Cr3]	18.000	
Mean daily intake from food [EFS-Cr2]	170	
Limit value for drinking water [UBA-TW]		50
Limit for food contact materials CoE [EDQ-MA2]		250
Cocoa powder, low oil [Sch-Cr]		1.590
Brazil nuts [Sch-Cr]		1.000
Dates, pears [Sch-Cr]		280
Tomatoes, garden beans [Sch-Cr]		200
Broccoli, Brussels sprouts [Sch-Cr]		150
Rye bread [Sch-Cr]		78
Chicken meat [Sch-Cr]		50
Milk [WHO-Cr2]		10
Enamel and Ceramics Evaluation Criteria Document [UBA-EG]		5
Limit of determination using ICP [AGI-Sp]		1

Vanadium

Use

The world's mining output for vanadium is over 74,000 t annually. The most important mining countries are China (52.3 %), South Africa (26.1 %) and the Russian Federation (19.9 %).

Ferrovanadium is used as an alloying addition in steel production. The addition of vanadium leads to the formation of V_4C_3, which makes the steel finer-grained and stronger. The annual demand is about 23,000 t and the largest importers are South Africa (45.1%), Czech Republic (22.6%) and China (22.2%) [BGR-V]. The demand for vanadium oxides and vanadium hydroxides is equally large. Catalysts containing vanadium pentoxide are used in the production of sulphuric acid and maleic anhydride.

One application of vanadium is the redox flow battery, which was conceptualised in 1978 and patented by the University of New South Wales (Australia) in 1986. These flow batteries consist of two separate liquid tanks (one containing VO_2^+/VO_2^+, the other V^{2+}/V^{3+}, both in sulphuric acid solution) from which the electrolytes are pumped to and returned from the discharging electrodes as required. A membrane prevents mutual contamination. Power and capacity can be scaled independently. The electrode area determines the battery power, the vanadium quantity the battery capacity. Deep discharge of the battery is no problem, as it can be recharged by replacing the fluids.

The redox flow battery is predicted to have high potential as grid storage for the energy transition, for example to store solar energy generated during the day. The energy density of the rechargeable battery is comparatively low at about 15 to 25 Wh/l electrolyte fluid - conventional diesel fuel has an energy density about 400 times higher, which makes the option rather out of the question as energy storage for electric cars. The main disadvantage of vanadium redox flow battery technology, apart from the poor volume-to-energy storage ratio, is the complex overall system, consisting of pumps and storage tanks, compared to conventional accumulators. The largest system of this type with 4 MW capacity and a storage capacity of 6 MWh is used in a Japanese wind power plant. In Germany, such a battery with 1.6 MW storage capacity is used in the Pellworm hybrid power plant [Min-V].

Physiological effects of vanadium

Vanadium is an essential micronutrient and is mainly found in the mitochondria and cell nuclei. It plays a role in hormone, carbohydrate and lipid metabolism, leads to an improvement in insulin sensitivity and glucose tolerance in diabetics ("glucose tolerance factor" [Wen-GM2]). Vanadium is of great importance in electrolyte metabolism and in the generation of electrical impulses in the nerves and muscles. The vanadium content in the human body is comparatively high at about 20 mg. Vanadium deficiency has not yet been observed in humans. The absorption rate of orally ingested vanadium is about 20%.

Although the muscle-building effect of vanadium sulphate-containing food supplements has not been proven, they are taken by some sports athletes for this purpose [EFS-V]. Long-term therapy in humans has a strong dehydrating effect and leads to anorexia and abdominal discomfort. At higher doses and prolonged treatment, vanadium salts are hepatotoxic, nephrotoxic and teratogenic in animal experiments. Due to the oxidative destruction of the genetic material of healthy and degenerated cells, vanadium compounds of oxidation states +4 and +5 are genotoxic. DNA-string fractures caused by vanadium pentoxide and pathological changes in lymphocytes caused by vanadium tetroxide have been described.

Irritation of the skin and respiratory tract occurred in people occupationally exposed to dusts containing vanadium. The toxicological evaluation of vanadium is based on its genotoxic effect and its harmful effect on the respiratory tract. A maximum workplace concentration in air (TCA) of 5 µg/m^3 of vanadium is specified [WHO-V]. The Dutch governmental institute RIVM sets the TDI for vanadium at 2 µg/kg b.w./d (120 µg/d) for oral intake [RIV-V].

Contents in food

Vanadium is contained in legumes, oysters, fish, muscle meat - particularly high levels are found in dill and black pepper [Ter-V].

Table 2: Mean daily values, limit values and food contents for vanadium.

Levels for Vanadium	µg/d	Concentration/ppb
Tolerable daily intake TDI [RIV-V]	120	
Mean daily intake from food [Ter-V]	30-100	
Limit value for drinking water [UBA-TW]		keiner
Limit for food contact materials CoE [EDQ-MA2]		10
Black pepper [Ter-V]		980
Dill seed [Ter-V]		400
Legume [Ter-V]		200
Oyster [Ter-V]		100
Fish [Ter-V]		33
Muscle meat [Ter-V]		11
Enamel and Ceramics Evaluation Criteria Document [UBA-EG]		10
Limit EN ISO 4531		10
Limit of determination using ICP [AGI-Sp]		2

Tin

Use

The worldwide refined tin production is about 340,000 t.

About 52% of this is consumed for the production of solder, about 5-6% for bronze alloys (alloy with copper).

Tin is very inert as a result of the quick formation of an oxidation layer and is therefore suitable as corrosion protection. Food cans are made of tinplate, which is a thin cold-rolled steel sheet whose surface has been coated with tin. About 16-17% of refined tin is used for tinplate. About 2% of the refined tin is used to produce flat glass by the float process, in which the molten glass is passed onto a bath of molten tin at 1,100℃. Due to the surface tension of the tin and the glass, very smooth surfaces are formed.

Tin tetrachloride is used to apply a thin oxide layer (SnO_2) to container glass. The coating of the outer surfaces protects the glass against mechanical impact stresses, for example in filling plants.

These five applications cover about 90% of consumption [BGR-Sn]. Indium oxide achieves high conductivity through doping with tin and is therefore used in photovoltaics. Tin(II) chloride is

needed for electrolytic tinning in electroplating and for printed circuit boards, tin(II) fluoride in the production of toothpaste. Tin(II) diphosphate is used as an emulsifier for fats and oils and as a water softener for detergents and rinsing agents. Zinc stannate ($ZnSnO_3 \cdot 3H_2O$) is used as a flame retardant and replaces the antimony trioxide previously used for this purpose.

Tin sulphides are used in powder metallurgy and for the manufacture of brakes [BGR-Sn].

Organic tin compounds are also used in a number of ways. Tributyltin oxide (TBTO) is used as a fungicide and antifouling paint for ships and cooling towers. Stannaryls such as triphenyltin (TPT) are used as wood preservatives, but are also used in silicone production. As a result, it is found in baking paper produced in non-EU countries. Dialkyltin chloride is used to reduce frictional resistance in car tyres. The use of low-noise tyres contributes effectively to reducing traffic noise. Fuel consumption can be reduced by up to 5 % if tyres with low rolling resistance are used. Tin alkyls serve as catalysts - such as tin (II) 2-ethylhexanoate in the production of polyurethane (PU foam).

Almost all organotin compounds are harmful to the environment and also toxic to humans. Tributyltin hydride (TBT) is an organometallic compound of tin, a colourless liquid. TBT was used for decades as an additive in marine paints. The toxic substance prevented mussels and algae from attaching to the ship's hull (fouling). Since 2008, TBT has been banned in ship paints by the International Maritime Organization. TBT is also used as a stabiliser in plastics and in printing and can therefore also be found in printed textiles, outdoor jackets and the 10-euro banknotes issued until 2002 [Wik-Sn].

Dental amalgam is produced by mixing about 50 % pure mercury and a filing mixture of various metals to form a plastic mass that hardens after a short time (approx. 3-5 minutes). Today, the filing mixture consists of at least 40 % silver, a maximum of 32 % tin, a maximum of 30 % copper, a maximum of 5 % indium, a maximum of 3 % mercury and a maximum of 2 % zinc [BAr-Sn].

Physiological effects of tin

The systemic toxicity of organotin compounds is based on the high affinity to the central nervous system (CNS) and can lead to death. The toxic effect results from the solubility of organotin compounds in the lipoids of the cell membranes. Brain and spinal cord oedema, but also liver necrosis, gastrointestinal complications and cardiac arrhythmias are possible consequences. Biochemical studies showed that organotin compounds inhibit mitochondrial respiration by preventing the oxidation of ketaric acid. Trimethyl and triethyl compounds are strong inhibitors of oxidative phosphorilation in the mitochondria, and the function of the mitochondria in energy metabolism is destroyed.

Inorganic tin compounds are much less dangerous. Only large amounts lead to gastrointestinal disorders.

In human organs, 0.1 to 1.4 mg tin/kg are found, the largest amount in the bones and lungs [Dau-Sn]. Due to the toxicologically very different toxicity of inorganic and organic tin compounds, two different TDI values were set. For the organotin compounds, a group TDI for mono-, di- and trimethyltin compounds (MBT, DBT and TBT) of 3 µg Sn/kg b.w./d (180 µg/d) was set [BfR-Sn].

Contents in food

Traces of tin are also naturally present in most foodstuffs.

The CVUA Stuttgart (Chemical and Veterinary Investigation Office) examined the tin content of food stored in opened cans. The content of canned food is allowed up to 200 mg Sn/kg. Partially lacquered cans in particular are strongly corroded by atmospheric oxygen and the tin release increases sharply. Fully lacquered cans or jars do not show this behaviour. It is recommended that food from partially lacquered cans be transferred to a jar for further storage after opening. This is particularly important for acidic foodstuffs. Figure 1 shows the results [CVU-Sn].

The organic tin compounds MBT, DBT, TBT and triphenyl tin compounds are found in fish and seafood. Especially in heavily polluted waters, the levels are high, such as in flounder from the Bay of Gdansk (sum of MBT, DBT and TBT: 316 µg/kg, which is about 6 times the content of fish from other waters). Mussels from the dock of the oil port of Genoa had a content of 2,000 - 4,000 µg/kg. These mussels are of course not intended for consumption [BfR-Sn].

TBT also enters food via food packaging and cling wrap. Butyltin compounds have been detected in very high concentrations in baking paper. These pass into the baked goods during the baking process, in which 260 µg MBT/kg, 720 µg DBT/kg and 15 µg TBT/kg were then found [UBA-Sn].

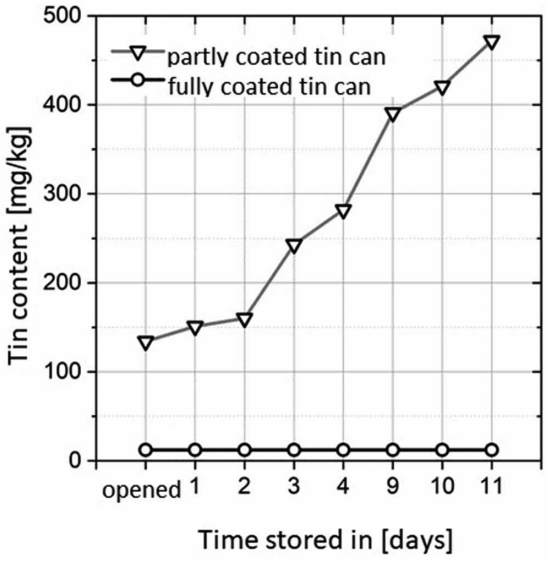


Fig. 1: Examination of the tin content of canned tomatoes stored in the can after opening [CVU-SN].

The daily tin intake in humans is between 650 µg and 6,000 µg [EFS-Sn]. The limit value of the EDQM is 100,000 µg/kg. Since tin leaching does not occur in enamels in this order of magnitude, this limit value does not need to be tested in EN ISO 4531.

Table 3: Mean daily values, limit values and food contents for tin.

Levels for tin	µg/d	Concentration/ppb
Tolerable daily intake inorganic tin (TDI) [UBA-Sn]	120.000	
Tolerable daily intake organic tin (TDI) [BfR-Sn]	180	
Mean daily intake from food [EFS-Sn]	4.000	
Limit value for drinking water [UBA-TW]		none
CoE food contact materials [EDQ-MA2]		100.000
Mushrooms partially coated tin can [CVU-Sn]		178.000
Fruit partially coated tin can [CVU-Sn]		84.000
Fruit in glass jar [CVU-Sn]		12.000
Canned fruit [EFS-Sn]		7.210
Mushrooms in glass jar [CVU-Sn]		7.000
Wheat flour [EFS-Sn]		210
TBT, DBT und MBT in crabs [BfR-Sn]		138
TBT, DBT MBT und TPT flounder [BfR-Sn]		55
TBT, DBT MBT und TPT herring [BfR-Sn]		12
Enamel and Ceramics Evaluation Criteria Document [UBA-EG]		none
Limit of determination using ICP [AGI-Sp]		10

Arsenic

Use

The worldwide production of arsenic in 2008 was about 54,000 t in the form of arsenic trioxide (As_2O_3). Arsenic occurs both as a mineral, e.g. as arsenopyrite (FeAsS), and as a companion to other minerals such as sphalerite or iron pyrites (sulphur pyrites), sometimes in pure form as cobalt shards. It is obtained as a by-product in the production of copper, lead, cobalt and gold.

The mineral components of the seams of coal contain arsenic, about 5 - 45 g As/t. Therefore, arsenic mainly enters the environment through the combustion of coal in coal-fired power plants.

Up to 440 g/t can be found in the flue ash of the power plants. In 2016, about 72 million t of coal were burned in Germany to generate electricity [WIK-KKW]. This includes about 1,786 t of arsenic (25 ppm). China burns about 3500 millions tons of coal per year which brings about 87,000 tons of arsenic into the environment (without taking into account the higher arsenic content of Chinese coal). Arsenic trioxide, which is so ubiquitously spread, also leads to water pollution and is found enriched in Chinese rice.

Arsenic-containing alloys are used in radiators, heat exchangers (CuZn20Al2As, [EMH-L1]), pipes in the oil production industry (CuZn28Sn1As, [EMH-L2]) and for ammunition. The arsenic reduces the friction values of the alloys. It also improves the strength of the grids in lead accumulators. High-purity arsenic is used for gallium arsenide semiconductors, which are used in telecommunications, solar cells and space research [EFS-As1].

Copper, lead and calcium arsenates were formerly used as pesticides in viticulture, silviculture and agriculture. Today, they are banned in Germany and in most other countries, as poisoning and deaths had occurred when they were applied by inhalation as well as through residues on fruits and especially in wine [Dau-As].

Physiological effects of arsenic

The toxicity of arsenic depends on the type of chemical compound, solubility and route of absorption.

Organic arsenic compounds that accumulate in fish and seafood are primarily arsenobetaine and arsenocholine (replacing the nitrogen atom of choline with arsenic results in arsenocholine). These compounds are not considered toxicologically relevant. Arsenobetaine is not metabolised in humans, but excreted unchanged [EFS-As1].

The toxicological assessments of international committees for arsenic in food therefore concentrate on inorganic arsenic compounds. Arsenic compounds cause a disturbance of enzymatic processes in the organism. This leads to capillary paralysis, damage to blood components and blood formation (mitotic poison), damage to tissue and changes in the central nervous system [BAU-As]. In epidemiological studies, the intake of inorganic arsenic with drinking water correlates, among other things, with skin diseases and an increased risk of certain cancers. As a result, international bodies classify inorganic arsenic as carcinogenic to humans. Based on what is known so far about the carcinogenic mechanism and the epidemiological data, no intake level can be derived that is not associated with an increase in cancer risk [BfR-As].

In the past, positive effects were also attributed to arsenic, for example, arsenic was supposed to have a similar effect on blood formation as iron. In addition, it was said to be suitable for detoxifying the thyroid gland, which is why arsenic drinking cures (4,000 - 7,000 µg/d) still exist in balneology today [Vog-As].

Contents in food

Arsenic is found in almost all foods such as rice and all grains, vegetables, lettuce, mushrooms, seaweed and coffee [EFS-As2]. Drinking water in about 50 countries around the world exceeds the WHO limit of 10 µg/l [WHO-As]. Arsenic occurs in a large number of mineral spring waters. Only when the content is greater than 1,000 µg/l is it called an arsenic source. The European springs with the highest arsenic contents are the Bad Dürkheim "Maxquelle", "Eugenquelle" spring of Kudowa and the spring of Liebenwerda [Vog-As].

Table 4: Mean daily values, limit values and food contents for arsenic.

Levels for arsenic	µg/d	Concentration/ppb
Tolerable daily intake (TDI) [EFS-As2]	48	
Mean daily intake from food for adlults [EFS-As2]	5,4 – 22,8	
Mean daily intake from food for children [EFS-As2]	1,5 – 10,3	
Limit value for drinking water [UBA-TW]		10
Limit for food contact materials CoE [EDQ-MA2]		2
Seaweed [EFS-As2]		270
Brown rice [BfR-As]		222
White rice [BfR-As]		110
Shrimps [EFS-As1] Arsenocholine		100
Sea fish [EFS-As1] Arsenocholine		30
Wine [EFS-As2]		10
Milk [EFS-As2]		4
Liebwerda Medical water [Vog-As]		39.900
Maxquelle Medical water [Vog-As]		18.000
Limit value for EN ISO 4531		2
Enamel and Ceramics Evaluation Criteria Document [UBA-EG]		none
Limit of detection using ICP [AGI-Sp]		12

Literature

[Agi-Sp] Agilent: Agilent 710 Series ICP-OES - Specifications, Accurate, Robust, Reliable. 2010, 1-8

[BAr-Sn] Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM): „Amalgame in der zahnärztlichen Therapie", BfArM Informationsschrift 1 (2003), Bonn, Stand: Januar 2005.

[BAU-As] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin BAUA: „Merkblatt zur BK Nr. 1108: Erkrankungen durch Arsen oder seine Verbindungen", Bek. des BMA, BArbBl Fachteil Arbeitsschutz 1964, 125.

[BfR-As] Bundesanstalt für Risikobewertung BfR: „Arsen in Reis und Reisprodukten", Stellungnahme Nr. 018/2015 des BfR, 24.6.2014

[BfR-Sn] Bundesanstalt für Risikobewertung BfR: „Tributylzinn (TBT) und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten", https://www.bfr.bund.de/cm/343/tributylzinn_tbt_und_andere_zinnorganische_verbindungen.pdf, 6. März 2000.

[BGR-Cr] B1.2 Geologie der mineralischen Rohstoffe: „Chrom/Chromit – Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe" ,Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 2013

[BGR-Sn] DERA: Deutsche Rohstoffagentur in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Zinn – Angebot und Nachfrage bis 2020, Berlin 2014.

[BGR-V] DERA: Deutsche Rohstoffagentur in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: DERA-Rohstoffliste 2014, DERA Rohstoffinformationen 24, Berlin 2014

[CVU-Sn] Braun, G.: "Zinn in Lebensmitteln aus Konservendosen", https://www.ua-bw.de/pub/beitrag_printversion.asp?subid=1&Thema_ID=2&ID=1335&Pdf=No&lang=DE, abgerufen am 23.4.2017

[Dau-As] Daunderer, M.: "Handbuch der Umweltgifte – Arsen", Hüthig Jehle Rehm Verlag, (Ausg. 6) 2006

[Dau-Cr] Daunderer, M.: „Handbuch der Umweltgifte – Chrom", Hüthig Jehle Rehm Verlag, (Ausg. 6) 2006

[Dau-Sn] Daunderer, M.: „Handbuch der Umweltgifte – Chrom", Hüthig Jehle Rehm Verlag, (Ausg. 6) 2006

[EDQ-MA2] Committee of Experts on packaging materials for food and pharmaceutical products: "Technical Guide on Metals and alloys used in food contact materials." European Directorate for the Quality of Medicines and HealthCare (EDQM), Council of Europe, PA/PH/EMB (13) 9, Stassbourg, 2013

[EFS-As1] EFSA (European Food Safety Authority): "Scientific Opinion on Arsenic in Food – EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM)", Parma, EFSA Journal 2009, 7(10), 1351.

[EFS-As2] EFSA (European Food Safety Authority): "Scientific Report of EFSA – Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population", Parma, EFSA Journal 2014, 12(3), 3597.

[EFS-Cr1] "Scientific Opinion on the safety of trivalent chromium as a nutrient added for nutritional purposes to foodstuffs for particular nutritional uses and foods intended for the general population", EFSA Journal 2010 8(12)1882

[EFS-Cr2] "Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Trivalent Chromium", SCF/CS/NUT/UPPLEV/67 Final, 2003

[EFS-Cr3] "Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water", EFSA Journal 2014; 12(3):3595

[EFS-Sn] EFSA (European Food Safety Authority): "Opinion of the Scientific Panael on Dietric Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Tin", The EFSA Journal (2005) 254, 1-25.

[EFS-V] EFSA (European Food Safety Authority): "Opinion of the Scientific Panael on Dietric Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Vanadium", The EFSA Journal (2004) 33, 1-22.

[EMH-L1] Emil Müller GmbH: „EMH-Sondermessingrohre aus CuZn20Al2As", Datenblatt, Hespert, 2017

[EMH-L2] Emil Müller GmbH: „EMH-Sondermessingrohre aus CuZn28Sn1As", Datenblatt, Hespert, 2017

[Min-V] Miningscout: „Durchbruch bei der Energiespeicherung auf Vanadium-Basis", http://www.miningscout.de/blog/2016/12/19/durchbruch-bei-der-energiespeicherung-auf-vanadium-basis/, abgerufen: 18.4.2017

[RIV-V] RIVM (National Institute for Public Health and Environment): Report 711701092/2009 Re-evaluation of some human-toxicological Maximum Permissible Risk levels earlier evaluated in the period 1991-2001, Bilthoven, the Netherlands, 2009.

[Sch-Cr] Schuchardt, J.P., Hahn, A.: Bedeutung der Spurenelemente Chrom, Mangan und Molybdän in der Ernährung des Menschen, Schweizer Zeitschrift für Ernährungsmedizin, 2011 (1), 25-33.

[Ter-V] Termes, W.: "Biochemie der Elemente", Springer, Heidelberg 2013, 71.

[Tox-Cr] Vohr, H.-W.: "Toxikologie der Stoffe Band 2", Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2010, 14

[UBA-EG] FEDERAL ENVIRONMENT AGENCY OF GERMANY: "Rationale for the test values of the evaluation criteria for enamels and ceramic materials that come into contact with drinking water (enamel/ceramic evaluation criteria). Assessment of substances that migrate from enamels and ceramic materials into drinking water.", Federal Environment Agency of Germany, 2013

[UBA-Sn] Umweltbundesamt UBA: „TBT-Zinnorganische Verbindungen – Eine wissenschaftliche Bestandsaufnahme", https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2245.pdf, Berlin, 2003

[UBA-TW] Trinkwasser VO 2001: „Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001)", BGBl I 959-980, 2001

[Vog-As] Vogt, H.: "Einführung in die Balneologie und medizinische Klimatologie", Springer, Berlin, 1945

[Wen-GM2] Wendel, J.: „Grenzwerte für Metalle – Spurenelemente oder Gift? Teil 2", MITT DEV 68(2020) 3, 34.

[WHO-As] WHO: "Arsenic – fact sheet", http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/, 2017

[WHO-Cr1] Concise International Chemical Assessment Document 78 „Inorganic Chromium (VI) Compounds", ISBN 978 92 4 153078 1, World Health Organisation 2013

[WHO-Cr2] Concise International Chemical Assessment Document 76 „Inorganic Chromium (III) Compounds", ISBN 978 92 4 153076 7, World Health Organisation 2009

[WHO-Sn] JECFA: "Safety evaluation of certain contaminants in food.", 64th Meeting of the FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives and Contaminants, WHO Food Additives Series 55: 317-350, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2006.

[WHO-V] WHO: "Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds", Concise international chemical assessment document ; 29, 2001.

[WIK-KKW] Wikipedia: "Kohlekraftwerk", https://de.wikipedia.org/wiki/Kohlekraftwerk, abgerufen am 29.4.2017.

[Wik-Sn] Wikipedia: „Tributylzinnhydrid", https://de.wikipedia.org/wiki/Tributylzinnhydrid, abgerufen am 18.4.2017.

Food Contact Approved Cast Iron Enamels

İsmail KESKİN
(Keskin Kimya San. ve Tic. A.Ş.
Uzuntarla, Kartepe, KOCAELI/TURKEY
E-Mail : ismail@keskinkimya.com.tr)

Abstract

Cast iron enamels are well known in the art. These enamels were commonly using to cover bathtubs in seventies and eighties. Nowadays, this application still exists. Starting after the year 2000, the cast iron enamels started to be popular again to cover oven grates and pots as cooking utensils. The demand is mostly on matte surfaces. By increasing the demand and changing the applied field, the standards are also renewed for this type of product. At this point one general standard is determined, based on acid migration from food contact materials (2) (3). The migrated elements to acid solution are, analysed with ICP and calculated as mg /kg food simulant.

The inside of the pots are usually covered with matte cast iron enamel, but glossy cream and white enamels are also used. In this paper, studies were started to develop special matte enamels for cast iron that has limited migration. Three different formulas of enamel were developed, and test results were compared with a control sample. The control sample was chosen from, commercial cast iron matt enamel on the market. Firs of all, enamel quality parameters, such as cold citric acid resistance, color, gloss values as well as thermal shock resistance were tested together with control sample. After that, specific migration tests were carried out, with 0,5%citric acid by using ICP OES spectrophotometer. The correlation between cold acid resistivity and migration results was explained. In addition, the effect of single layer and double layer enamel application on the migration test result was examined.

1. Introduction

Enameling is very old job coming from centuries ago. We can simply define enamel as, glassy coating on metal substrates. The enamels are, material which is mainly consist of SiO_2 B_2O_3, R_2O (R as: Na, K, Li), RO (R as: Ca, Mg, Ba, Sr). The resulted amorphous material is a type of glass. This glass is modified by adding different metal oxides according to field of use. The metal oxides are Co, Ni, Fe, Mn, Cu, Sb, Cr, Au, Zr, Ti, Ce and so on.

The use of Co, Ni is necessary for enamel makes bond to steel. Either Co or Ni oxide is required for enamels to electrochemically react with steel. Cu, Fe, Mn, are other metallic oxides which increase reaction rate between steel and enamel.

When the food is cooked in enameled pot, the liquid media attacks the enamel together with help of lemon acid and vinegar acid. In food contact materials test, liquid media is simulated with acetic acid and / or citric acid nearly in boiling temperature. To have positive result, the enamel should be highly resistant for hot acid media in order to limit dissolution of the elements which enamel naturally has in its structure.

Cast iron Enamel Coating Process

Cast iron matt enamel applications are made in two ways: 1 coat 1 firing and two coat two firing. Burner caps and pan supports are produced, one coat one firing process while cast iron pots are usually made two coat two firing. First coat is so called "white ground coat" enamel and second coat is matte or glossy cast iron enamel.

The ground coat is applied 40-120 µm thickness with a kind of enamel which is not fully melted but sintered. The firing temperature of ground coat is made 20 to 50℃ higher than cover coat which is good for cast iron grate discharge most of gases in first firing. After, ground coat second firing is done at lower temperature which provides better surface finish.

Basic Concepts in Food contact tests

Cooking appliances are always contact with food. The medium is mostly in acidic state. Cooking process occurs in boiling stage in many cases which makes operation critical. The acidic medium could dissolve material from cooking appliance's interior surface. After that people could eat it.

In this point, it is developed standards that define how much elements can be eating safely. Of course the amount of elements that is safe to eat per day is, differs from one element to other. So we have 21 elements migration limits defined. These limits are defined according the data from medical literature.

In example, one of the minimum limits is cobalt which is 0,048 mg /kg food simulant. This doesn't mean that the enamel should not contain cobalt. This means, cobalt shouldn't dissolve from enamel to acidic solution more than limit value. Even if there is 50% cobalt in the enamel, it's okay if it doesn't dissolve. In order to make the enamel, limited migration, there are two options

1. The elements could be removed from enamel structure. No cobalt inside enamel results no cobalt migration. In this point of view, most healthy enamel coating is white enamels. They don't have any colouring oxides such as Co, Ni, Mn, Fe, Cu or Lithium. They have high amount of titanium which is light element and considered safe.
2. The enamel could be developed such high resistant to the acids. If nothing dissolves from enamel, all elements will be under limit. This way makes enamel high SiO_2 content, and it is generally needed higher firing temperatures.

The best way is hybrid solution. The enamel should be formulated as low hazardous elements as possible and make enamel high resistance to acids. It is a real challenge to ensure that properties such as surface, colour, melting temperature, adhesion remain the same even though the enamel structure is changed.

2. Experimental Procedure

The commercial cast iron was used from one of famous cast iron pot Producer Company. Three formulas are developed to limit migration and have food contact approved. In order to compare migration results, a control sample was made, by coating cast iron pot with the matte enamel which is received from market.

Cast iron ground coat application

The cast iron pots are made by two coat two fire application. The ground coat slip is prepared by commercial cast iron ground coat enamel from Keskin under trade name H15941, in rapid mill. The milling time was 7 minutes. After milling the cast iron ground coat particle size was made 6 bayer in white sieve (325 mesh). The density and application weight was set as 1,47 gr/cm^3 and 3,5 gr / dm^2 (7 gr in 10x10 plate). Cast iron surface was prepared by shot blasting with adequate surface roughness. Enamel is applied on cast iron surface by wet spraying and dried in 110 – 140℃ drying oven. Cast iron ground coat is applied 70 – 100 µm, and fired 840℃ - 12 minutes.

Matt black cast iron enamel is prepared similar way with ground coat, as wet slurry. The particle size of matt black enamel is made 1 bayer in black cone (106 microns size). It is applied as 100 – 140 µm by wet spraying. The enamelled part is dried in the oven and fired at different firing temperatures during 12 minutes. After the top coat was fired, performance tests were started.

Acid resistance test was done according to ISO 28706-

1:2008 standard. The stain formed by 10% citric acid after 15 minutes, was examined. The thermal shock test was performed in five cycles by heating the enamelled pan on a gas burner and pouring water when the surface temperature reached 340 degrees Celsius. Test is repeated at five cycles.

The enamel adhesion test was performed on a flat surface of the cast iron with the impact tester according to EN10209. Our expectation in terms of adhesion, in cast enamels is: large piece of enamel does not break off. If a bond is not formed between the enamel and the cast iron, a large piece of enamel will break off from the surface after impact. Another indicator is, a black enamel-metal interface, expected to be observed on the impact area.

The enamel color was visually checked. In addition, color values were measured with a Minolta CM600D model color meter. Enamel gloss was measured with a 60 degree glossy meter. Testing with gloss measuring devices is a test method that which is recommended to all manufacturers, as it gives highly repeatable measurements on **matte** surfaces and gives very parallel results with visual inspection.

The migration test is done on enamelled pot. It is tested according to EDQM – Technical Guide on Metals and alloys used in food contact materials, CoE (2013) with 0,5 % citric acid. In the method, enamelled pot was heated to 99℃ without acid, into the oven. Then, the acid was heated separately to 99℃ in PFTE container in order to avoid any glassy material dissolve in acid solution. Then, the acid was poured in to enamelled cast iron pot. The pot was put into the oven which is already at 99℃ even though there was acid in it, as shown in Figure 1. This procedure guarantees temperature is always at 99℃ during all stage of migration test. 1st migration test is started. Test duration was 2 hour, and it was repeated for 3 cycles.



Enamelled cast iron enamel pot before testing | Enamelled cast iron pot inside test oven

Figure 1. Migration analysis in ICP-OES spectrophotometer

After each migration, the acid is renewed, and leached acid solution is analysed in ICP OES spectrometer, with a blank solution that is at the same concentration with acid. Before testing the sample, 1 hour of cleaning was carried out in ICP OES device, and checked background values going nearly to be less than 1% of reading value as shown in Figure 2. According to the regulations, 1 L of acid solution should be used for 6 dm^2 of surface area of enamel



Figure 2. Migration analysis in ICP-OES spectrophotometer

3. Result And Discussion

Cast iron analysis

The raw cast iron is chemically analysed and the composition is in Table 1. If we compare analysis result, with standard ranges [1], it seems that silicon is lower but closer to limit. Sulphur, manganese contents are significantly low. The silicon content plays an important role. Low silicon content are works to slow down ferriting process, and it is not completed before enamelling operation has been completed.[1]

Table 1. Chemical analysis of Cast iron substrate, and Cast iron standard range for enamel application

Element	Result	min	max	Element	Result	min	max
C	3,38	*3,2*	*3,4*	Cu	0,08	*0,1*	*max*
Si	2,38	*2,5*	*3,25*	Al	0,003	*Not*	*specified*
Mn	0,258	*0,45*	*max*	Ti	0,09	*0,05*	*max*
P	0,287	*0,25*	*1*	Mo	<0,001	*0,05*	*max*
S	0,033	*0,12*	*max*				
Cr	0,04	*0,05*	*max*				
Ni	0,009	*0,1*	*max*				
V	0,05	*0,05*	*max*				

Enamel Formulas

Three different cast iron enamels are formulated as Table 2. Frit 1 and frit 2 is considered matt frit and frit 3, 4, 5 are glossy frits. The matt and glossy frits are combined in order to find best match for several properties of enamel. The matt frits are kept same, and three different glossy frits are coupled with them. Depending on final glossy level, the matt frits to glossy frits ratio are changed.

Table 2. Milling Formulas of Matt cast iron enamels

	H17089-1	H17089-2	H17089-3
Frit 1	35	33	30
Frit 2	30	28	25
Frit 3	35		-
Frit 4	-	40	-
Frit 5	-	-	45
Clay and refractories	15	15	15
Black Pigments	3	3	3
Electrolyte's	0,6	0,6	0,6

Matte cast iron enamel quality parameters

The enamels are fired at adequate temperature in order to have the closer gloss values to each other. The gloss level of developed enamels are between 3,5 to 5° while control sample is measured 4,5. These levels are considered best match in porcelain enamel market according to our experiences in the field. The darkness (L value) of enamels are seems to be correlated with gloss value. Developed enamels are greener shade if compared with control samples. First and second sample has cold citric acid resistance (ISO 28706-1:2008) is AA- and third sample acid resistance is A+ grade while control sample acid score is A. The AA- A+ levels are special scores that is used by our company in order explain acid score difference between A and AA grade.

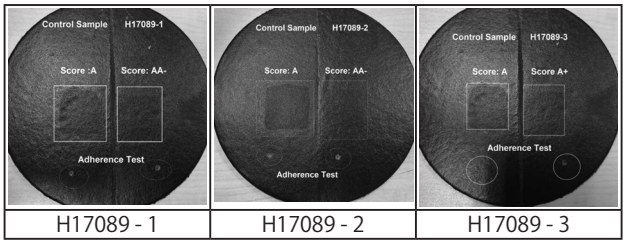
Table 3. Color (SCE), Gloss and acid resistance test results of tested enamels

	L	a	b	Gloss (60°)	Spot acid resistance (ISO 28706-1:2008)
H17089-1 *(Developed enamels)*	26,77	0,11	-0,55	3,5	AA-
H17089-2 *(Developed enamels)*	26,22	0,25	-0,33	4,5	AA-
H17089-3 *(Developed enamels)*	25,85	-0,02	-0,75	5,5	A+
Control Sample	26,44	0,55	-0,35	4,4	A

Table 4. Acid Score descriptions

Score	Score description
AA	Absolute no stain in any angle
AA-	The stain is not visible at first sight, only visible when the perspective is changed
A+	The stain is visible at first sight, stain damage is low and pass dry pencil test,
A	the stain is easily visible at first sight and stain damage obvious

The adherence property of cast iron enamels is also important. The adherence of enamel is related with enamel fusibility, cast iron porosity and also cobalt nickel level. The cobalt and or nickel level is satisfactory for enamel bond but also, it should be limited for food contact properties. The adherence test is done by impact test and result is satisfactory for all three developed enamels



H17089 - 1	H17089 - 2	H17089 - 3

Figure3. Adherence, acid test results

Food contact approved enamel and control sample, was fired at three different temperatures in order to find out colour and gloss stability in firing range. In cast iron enamels, it is known that, the gloss value is increases by temperature. The developed enamels showed good firing stability between 40 degrees celsius firing range.

Table 5. The blackness (L values) and gloss values at different firing temperature

	L Value (Blackness)				Gloss Value. (60º)		
Firing temperature	740 ºC	760 ºC	780 ºC		740 ºC	760 ºC	780 ºC
H17089 - 1	28,5	27,41	25,2		1,4	3,5	7
H17089 - 2	28,1	27,05	24,95		1,9	4,5	8,8
H17089 - 3	28,2	26,4	23,2		2,1	5,5	11,2
Control Sample	28,15	27,12	25,1		1,8	4,4	8,5

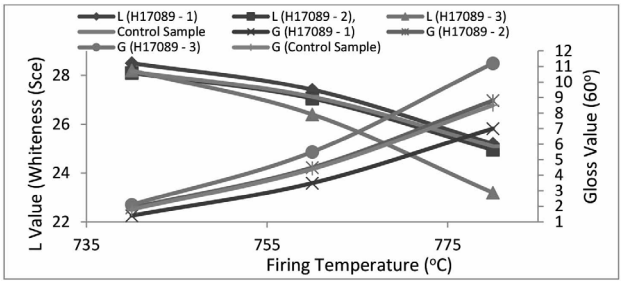


Figure 4. Cast iron L (Sce) value versus gloss value in different temperature

Thermal shock tests

The thermal shock tests are made on the specimen which gloss is 3,5 to 5. The gloss values are determines how the enamel vitrified; more vitrified enamels generally lower thermal shock resistance. The thermal shock resistance tests are made in two different way of applications. One is made by applying enamel, direct on cast iron and second is made by applying enamel, as a second coat over cast iron ground coat. The direct on application thickness is around 120 microns while cover coat application thickness is totally nearly 200 microns. This means ground coat thickness was around 80 microns. The thermal shock cracks are controlled with naked eye and also with stereo microscope. After five thermal shock tests, there wasn't observed any crack on enamel surfaces.

Table 6. Thermal shock test on, cast iron direct on application

	Control Sample	H17089-1	H17089-2	H17089-3
Gloss	4,6	4,1	4,7	4,5
Total Thickness (µm)	123	118	125	117
5. Cycle T. Shock Test	Ok	Ok	Ok	Ok

Table 7. Thermal shock test on, cast iron cover coat application

Product	Control Sample	H17089 - 1	H17089 - 2	H17089 - 3
Gloss (60º)	4,4	4,2	4,5	4,3
Thickness (µm)	200	208,8	197,4	207
5. Cycle T. Shock Test result	Ok	Ok	Ok	Ok

Migration tests

Developed enamels are tested with 0,5% citric acid as food simulant. For this purpose, the commercial cast iron pot is enameled and fired at the temperature which results the gloss value come out between 3 to 6°. Ultra pure grade chemicals and water are used in order to prevent any contamination. The inner diameter of the pot was 10.2 cm, and the test was carried out with 600 cm^3 of acid solution. The surface volume ratio calculated for these dimensions is 5.31dm^{-1}. The sum of first two migration results was compared according to the SRL (specific release limit) x 7 limit value. And the third migration was controlled according to the SRL value.

Table 8. Migration test results with 0,5 % citric acid and 99°C , for three developed enamel and one control sample

SRL (Specific Release Limits) (mg/kg)	Element	H17089-1 3rd	H17089-2 3rd	H17089-3 3rd	Control Sample 3rd
5	**Al**	0,0397	0,0302	0,0404	1,832
0,08	**Ag**	n.d	n.d	n.d	n.d
0,002	**As**	n.d	n.d	n.d	n.d
1,2	**Ba**	0,0091	0,0099	0,0136	1,828
0,01	**Be**	n.d	n.d	n.d	n.d
0,005	**Cd**	n.d	n.d	n.d	n.d
0,02	**Co**	0,0026	0,0040	0,0057	0,265
0,25	**Cr**	0,0008	0,0006	0,0008	0,051
4	**Cu**	0,0043	0,0045	0,0065	0,023
0,048	**Li**	0,0014	0,0017	0,0023	0,315
1,80	**Mn**	0,0047	0,0079	0,0109	0,173
0,12	**Mo**	n.d	n.d	n.d	0,001
0,003	**Hg**	n.d	n.d	n.d	n.d
0,14	**Ni**	0,0022	0,0157	0,0219	0,096
0,01	**Pb**	n.d	n.d	n.d	n.d
0,04	**Sb**	0,0010	0,0018	n.d	0,002
0,0001	**Th**	n.d	n.d	n.d	n.d
100	**Sn**	n.d	n.d	n.d	n.d
0,01	**V**	n.d	n.d	n.d	n.d
5	**Zn**	0,0343	0,0176	0,0242	0,002
40	**Fe**	0,0380	0,0578	0,0772	0,697
	Total	0,138	0,152	0,203	5,287
Acid Score		AA-	AA-	A+	A

As seen in Table 8, all three developed enamels has passed the food contact test by remaining below migration limits. When we looked at the total migrated amount in the last line from Table 8, the total migrated element amount was proportional to the cold citric acid test result. Enamel with a higher acid score gave lower migration result. This result demonstrate that there is a big gap between score A and score AA. The control sample that is used to ensure the accuracy of the test condition, has higher migration than limits in terms of cobalt lithium and barium dissolution. The first and second migration results were also low for developed enamels and high in control sample.

Above all migration tests were made for matt enamels that are applied as second coat. Some of cast iron produces makes

direct application on cast iron as one coat one firing. The effect of one coat one firing application, on the migration results was also further investigated. When we checked Table 9, we saw small difference of migration element result between direct on application and second coat application. All elements was roughly same or slightly higher migrated except iron was. The leached iron element from one coat application was 2,5 times higher than second coat application. This is believed to happen by the way that, acid solution is penetrated to the cast iron substrate from narrow pinhole tunnels and dissolved iron from base metal. Even iron level is increased in one coat application; the result is 400 times smaller than limit values. Based on this result, we can say that by using cast iron approved enamels, it is safe to make one coat application on cast iron pots.

Table 9. Migration test results of same enamel for cover coat and direct on application.

		H17089-1 3rd migration	
Limits (mg/kg)	Element	Over Ground coat	Direct on Cast iron
5	**Al**	0,0397	0,0425
0,08	**Ag**	0	0
0,002	**As**	0	0
1,2	**Ba**	0,0091	0,0106
0,01	**Be**	0	0
0,005	**Cd**	0	0
0,02	**Co**	0,0026	0,0028
0,25	**Cr**	0,0008	0,0012
4	**Cu**	0,0043	0,0046
0,048	**Li**	0,0014	0,0013
1,8	**Mn**	0,0047	0,0053
0,12	**Mo**	0	0
0,003	**Hg**	0	0
0,14	**Ni**	0,0022	0,0016
0,01	**Pb**	0	0
0,04	**Sb**	0,0010	0,0000
0,0001	**Th**	0	0
100	**Sn**	0	0
0,01	**V**	0	0
5	**Zn**	0,0343	0,0280
40	**Fe**	0,0380	0,0948

References

1. Quality Requirements Europan Enamel Authority e.V. 4th Edition
2. ISO 4531:2022: Vitreous and porcelain enamels — Release from enamelled articles in contact with food — Methods of test and limits
3. EDQM – Technical Guide on Metals and alloys used in food contact materials, CoE (2013)

A New Horizon Direct-on Light Colours

Sander Pieters, PEMCO Belgium - spieters@pemcointernational.com
Christopher Myers, PEMCO USA - cmyers@pemcointernational.com
Koen Lips, PEMCO Belgium - klips@pemcointernational.com

ABSTRACT

The transition from fossil fuel engines to batteries in, for example, the car industry has taken hold of us all. The use of these batteries for ecological benefit has an adverse effect on other industries. The size of the battery-based industry is accompanied by a high demand for the raw materials cobalt, nickel, and lithium. This results in increased price pressure on the other markets where these raw materials are used. This article refers to the enamelling industry. Direct-on, acid-resistant enamels are becoming more expensive due to the use of these raw materials.

The use of cobalt and nickel-containing compounds is becoming increasingly problematic in terms of health regulations as well. In Europe, enamels containing nickel of more than 0,10% must be labelled as carcinogenic. And there is a risk that cobalt-containing enamels will follow, as several Co-compounds are "pending" for the European SVHC list since 2017.

PEMCO has invented an alternative in the field of vitreous enamel coatings for steel. Our invention provides a method for obtaining adhering light-coloured coatings in a single-layer system that can be applied to the steel with either wet or powder electrostatic spraying. In compliance with all the standard demands imposed, this new product family offers better price stability without any loss of quality.

INTRODUCTION

Progress is an implicit goal of society. Research and process development lead to improved alternatives, including today's battery. Thanks to the use of the battery in the automobile industry, CO_2 emissions can be significantly reduced, thereby protecting the climate and preserving nature. Such an evolution causes an increase in the price of the raw materials lithium, cobalt, and nickel, resulting in increased prices for conventional enamels. PEMCO has therefore carried out research into an alternative that is free of cobalt and nickel. The replacement of cobalt and nickel oxide in adhering enamels is not straightforward, at least if the adherence quality is not to be impaired. The adherence between the substrate and enamel glass is both chemical and mechanical in nature and forms the link between the two. The adherence is created during the firing phase of the enamel, after application on the substrate, mainly under the influence of the adherence ions Co^{2+} and Ni^{2+} that react with the Fe-atoms of the metal. The enamelled product is therefore more resistant to impact and obtains a longer life span. By using the PEMCO alternative system, based on molybdenum, the adherence quality is maintained without using the dangerous and price-sensitive nickel and cobalt compounds.

The developed alternative is based on prior research of PEMCO, presented at the previous congress in Chicago. It was found that the application of an inorganic primer, which mainly consisted of Mo-compounds, resulted in a satisfying to excellent adherence between steel and the cover coat, which was applied after the primer. The experience and knowledge of this prior research have been used over the years to develop the direct-on alternative, without the use of an inorganic primer. [1]

By using this alternative, a wide range of colours is possible. Due to the lack of dark colouring of Ni^{2+} and Co^{2+} in the glass, there is more freedom when it comes to colour choice. Nickel-based enamels are limited to black, dark grey, and brown direct-on enamels. Cobalt-based enamels are limited to black, dark grey, and dark blue. Due to the absence of this dark base colour in the glass, the pigments used can show their true colour. The PEMCO alternative contains a neutral light grey colour that can be coloured with all kinds of pigments. This revolutionary and innovative product makes colours possible that were previously not possible using a direct-on application method, for both wet and dry spraying applications.

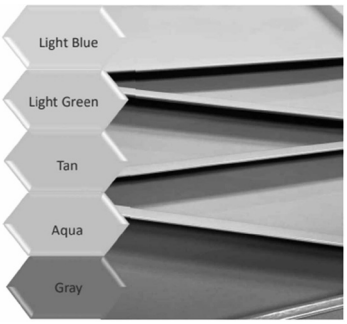


Figure 1: Pyro Light enamelled baking trays

PRINCIPLE ENAMEL

Enamel is classified as a glass-like coating due to its composition which is mainly based on silicon dioxide (>30%) and several other oxides, such as boric oxide, sodium oxide, and potassium oxide, which are cross-linked to form a three-dimensional network. Many other oxides are added to enamels to obtain certain physical and chemical properties. [2]

Enamelling involves the application to the steel object of a layer of enamel which reacts with the metal surface during firing, creating a chemical and mechanical bond between the steel and the enamel layer. The complex reactions at the phase boundary between metal and enamel take place during the firing process, usually at a temperature of 760°C to 860°C. [2]

The application of enamel can be done in various ways; this article focuses on the spraying techniques. There is a distinction between wet, wet electrostatic, and powder electrostatic spraying. Depending on the chosen method and the desired product, the chosen enamel formulation varies. Glass frit is the basic component of enamel. The glass frit is produced by processing an oxidic composition into a raw material mix, taking the dissolution and evaporation of all components into account. The raw material mix is blended and continuously put into the melting furnace which operates at a temperature between 1200 – 1400°C. The furnaces are heated using gas ignition or electrical electrodes. The running time refers to the time range wherein the materials enter the furnace till the glass flows out of it. At the end of the furnace, the enamel melt is poured over cooling rollers to form one large glass sheet, which is then broken into smaller pieces averaging 0,5 – 1,0cm². [2]

The glass flakes are milled into a powder for Powder Electrostatic Spraying, in short POESTA, or a slurry for wet application. For the latter, the milling of a premix is another option, whereby the enamel formulation is dry milled to the desired milling fineness. After milling, water is added and mixed to handle it as a slurry. The premix method has transport simplicity as an advantage.

POESTA uses glass frits with as few as possible mill additives. In addition to the typical oils added for electrostatic powder application, other additives can be added to obtain certain properties, including pigments for colour.

A slurry is an aqueous suspension with flakes, clay, setting agents, and water as basic components. Other mill additives are also possible here. Inert materials such as quartz are added to increase fire stability, and pigments to give colour.

The mill formula is milled to the desired milling fineness. The grinding balls inside the mill grind the product under the influence of the rotary movement of the mill and gravity. The fineness of the product is determined by means of a Bayer/

Pemco sieve with a specific mesh size, and the residual volume is the measure of the coarseness of the obtained product.

POESTA is an enamelling technique that sprays a finely divided dry powder and enamels the substrate through electrostatic attraction forces. The air molecules around the gun are ionized into positive nitrogen ions and negative oxygen ions. The latter ensures the transport of the dispersed particles, by means of the negative charge they are attracted to the positively charged workpiece, steel in this case. The positive nitrogen ions, on the other hand, will release their charge to the negative electrode in the nozzle. After application, the charge does not flow off due to the electrical insulation of the enamel powder surface. The application of the powder takes place until a layer thickness of 100 – 150µm is obtained. This corresponds to a powder mass of ±5,5g/100cm^2, depending on the powder properties and process parameters and taking the backside of the substrate into account. (Under the influence of electrostatic attraction, the powder that has passed the workpiece is attracted to the backside of the workpiece). Although this results in double-sided enamelling, the layer thickness obtained on the backside is lower. [2]

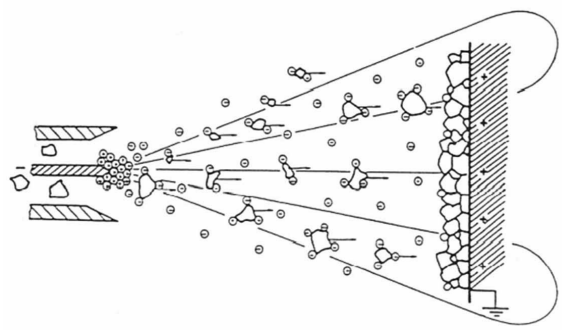


Figure 2: POESTA principle

Wet spraying techniques distribute the slurry over the substrate with a spray gun. The slurry is nebulized by means of compressed air. The operations are carried out until an average fired layer thickness of 120 – 150µm is obtained, which corresponds to a sludge mass of ±5,0g/100cm^2. After application, an additional drying step is used to remove excess water from the enamel layer, resulting in a powdery coating called biscuit. Drying is a crucial step in obtaining continuous, good surface quality. The main factors influencing the spray application are the application rate, rheology, and distance between the gun and the substrate. The wet spraying technique can be combined with electrostatic attraction, which is called Electrostatic Spraying, or ESTA. [2]

BASIC PROPERTIES OF POESTA

To obtain a successful POESTA application, the powder must meet certain requirements. These include milling fineness and resistivity.

Milling fineness refers to the coarseness of the powder. The size must be monitored carefully as it has a direct influence on the application. Transfer efficiency, optimized powder cloud, powder waste, etc. are determined by the milling fineness. To obtain an optimal powder, the milling formula is milled to a specific milling fineness, after which the powder is sieved over a certain mesh size. Through such predetermined parameters, one can offer continuous quality in terms of particle size distribution. [2]

The application method rests on the principle of electrostatic attraction forces. Consequently, the 2nd well-defined requirement is resistivity, which is proportionally related to powder adhesion. By using a proper oxidic composition of the glass frit, the minimum required value of 10^{12} Ωm can be achieved. [3]

BASIC PROPERTIES OF SLURRY

Like a powder, a slurry should have defined properties. Like powder application, the milling fineness is one of the basic properties of the slurry. In addition, rheology, stability, and density are important.

Rheology represents the fluidity of a suspension. During the application of a suspension, a uniform layer of enamel slurry is applied on top of the substrate. It is required that, under the influence of other forces, the slurry remains in position so that uniformity is ensured. This is achieved by correct adjustment of the rheology; the slurry should be flowing enough to spray efficiently and avoid spraying errors but should not run off the plate. This is accompanied by a correct setting of the density, which is mainly determined by the frit-to-water ratio. The ratio is usually around 2/1 but can vary due to the different uses of several milling additives. It is opted to work around a density of 1,72 – 1,74 g/ml for the wet spray application.

Finally, the stability of the slurry should be discussed. A suspension is kept in equilibrium by the cations in the aqueous solution and the clay plates. Once the equilibrium is disturbed, for instance by an abundance of frit leaching in the aqueous medium, the rheology will change over time. For this purpose, the milling formulas are constructed to consider the frit leaching over time, and long-term stability is obtained.

INVENTION PROPERTIES

The path toward it is important, but of course, one is most interested in the final product. After firing of the powder or wet applied layer, which usually takes place at a temperature of 810 – 860°C, an enamelled product is finally obtained.

The adherence between the new Ni-/Co-free enamel and substrate, determined under standard EN10209, is classified with a value of between 1 (perfect) and 3 (good), depending on the set firing parameters. As illustrated in Figures 3 and 4, strong mechanical anchoring between enamel and steel is achieved using this new coating. The revolutionary product results in the combination of mechanical anchoring and chemical bonding, which leads to obtaining strong adherence without using conventional Co^{2+}/Ni^{2+} ions. With sufficient adherence, the resistance of enamel to mechanical impact is higher than with lacquer, resulting in a durable product. Figure 4 is an SEM analysis of the steel/enamel interface of our new product. The molybdenum concentrates on top of the iron substrate, with the formation of dendrites. These crystals ensure strong mechanical interlocking between the two materials.

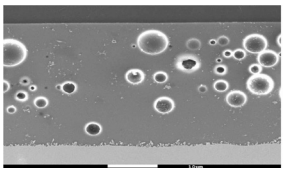


Figure 3: SEM-analysis, intersection of a Pyro Light layer

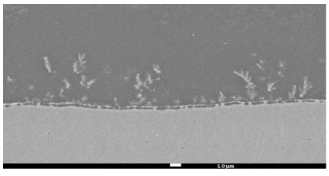


Figure 4: SEM-analysis, close-up of steel-enamel interface, with clear dendrite formation

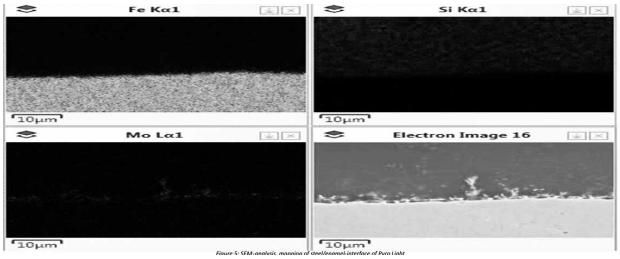


Figure 5: SEM-analysis, mapping of steel/enamel-interface of Pyro Light

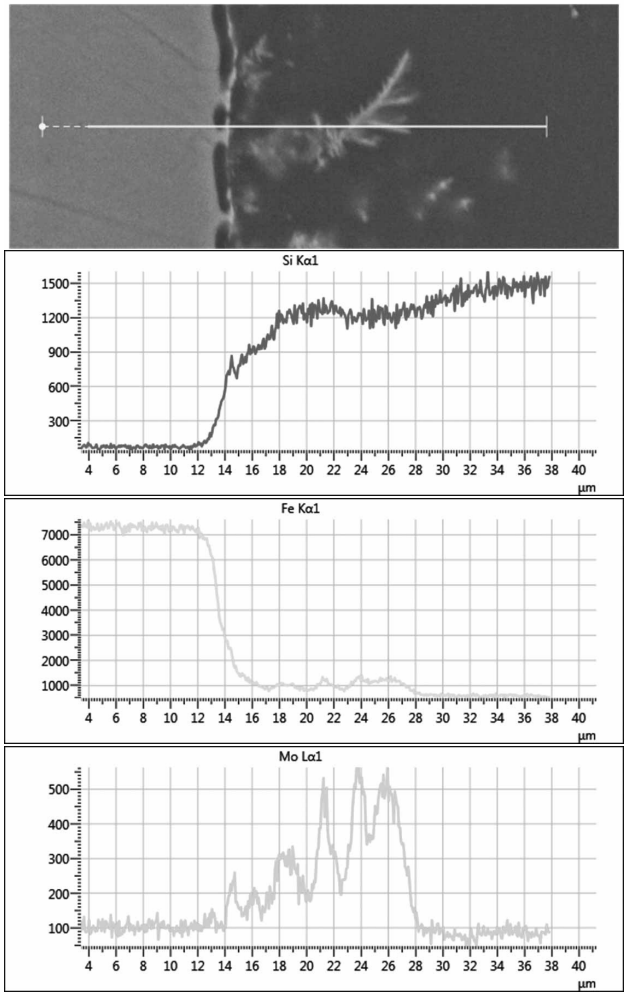


Figure 6: SEM-analysis, line-scan of a Mo-dendrite at steel/ enamel interface

As shown in Figures 6 and 7, dendrites are formed due to the reaction between the steel substrate and the molybdenum enamels. Silicon is used as an indication of the concentration of the base enamel composition, iron for the steel substrate.

Provided the invention is used as a direct-on enamel, it is designed to meet various leaching standards, including ISO4531 Food contact as well as ISO28706-2 Water vapor resistance. The combination of an efficient adherence mechanism with high chemical resistance is achieved by a unique glass composition combined with a suitable milling formula. Due to its high resistance to aqueous media, the product is extremely suitable for cookware, baking ovens, or any product that encounters food. Thanks to this property, health risks due to leaching from enamelled products in contact with degrading media can be neglected.

The product was developed for use in the baking oven industry. This includes pyrolytic ovens, which involve some additional requirements. The specific cleaning cycle of a pyrolytic oven involves a sharp increase in temperature, namely up to 500℃. Under the influence of this temperature, food residues are decomposed. An enamelled product must be able to withstand these temperature variations, in which two quantities are very important, namely the metallization resistance and the expansion coefficient of the enamel.

Metallization is discolouration and gloss change under the influence of increased temperature. By using the new enamel, the original colour is preserved for many pyrolysis cycles. The cavity of the oven will expand or contract with temperature changes during the pyrolysis cycle. The enamel must accommodate this change in dimension to avoid stress build-up, resulting in chip-off, etc. By setting a correct enamel composition, the required F_d-value is achieved, determined with the KLOTZ test DIN51175.

As indicated in the title, this product is capable of being aesthetically revolutionary in terms of direct-on enamelling. Using this alternative, light colours can be created over a wide range. Due to the neutral light grey colour of the product, the desired colour can be obtained by a small addition of pigment. Thus, PEMCO succeeded in developing a direct-on green for wet and POESTA application, something that until now seemed impossible due to the adherence-breaking properties of Cr, the main component of green pigments. Beige, light blue, grey, etc., the possibilities are diverse. Several examples are given in Figures 8 – 9 – 10 – 11.

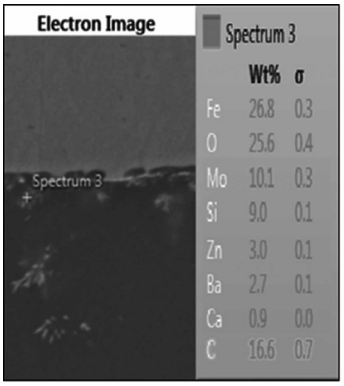


Figure 7: SEM-analysis, Point-scan of Mo-dendrite

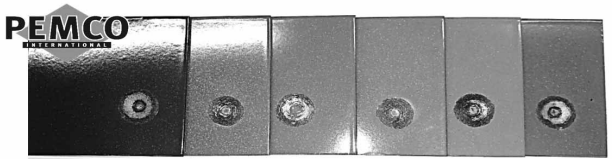


Figure 8: White sprinkled Pyro Light formulas

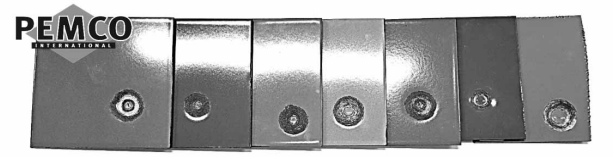


Figure 9: Several examples of Pyro Light



Figure 10: Some different shades of green Pyro Light

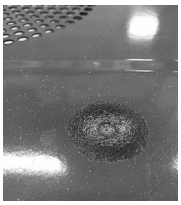


Figure 11: Pyro Light enamelled workpiece

CONCLUSION

New light-coloured, steel-adhering, Ni-/Co-free enamels have been developed, based on the molybdenum adherence mechanism. Due to the lack of Ni-/Co-compounds and the neutral grey base colour, light colours in a wide range are achieved, spanning from brown to blue to green, and the possibilities are comprehensive. The oxidic composition is well-defined and optimized for operation in different applications, such as pyrolytic ovens, cookware, etc. A PCT patent is pending.

REFERENCES

[1]Enameling without Nickel and Cobalt; K. Lips, J. De Soete, Prince, IEI Chicago 2018

[2]Pemco Enamel Manual; ISBN 978 - 90 - 9022988 – 1; PEMCO Belgium / Pathoekeweg 116 / B8000 Brugge

[3]Powder electrostatic enamelling of household appliances; L Bragina et al 2011 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 25 012012

Characterization of Interaction of Glass Ceramic Coating Surfaces with Municipal Water

Nurullah Çöpoğlu[1,2*], Yasin Bozkurt Yılmaz[1,2], A. Çağlar Özketen[3], and Buğra Çiçek[2]
(1 Akcoat R&D Center, Enamel Coatings Division, 2nd IZ, Sakarya, Turkiye
2 Department of Metallurgy and Materials Science Engineering, Yıldız Technical University, Istanbul, Turkiye
3 Department of Chemistry, Middle East Technical University, Ankara, Turkiye)

Abstract

Glass-ceramic coatings (GCCs) are favored type of coating in water tanks, pipes, and hot water services owing to their chemical inertness, thermal resistance, and mechanical robustness. However, the newly developed compositions for the GCCs need to be characterized for their properties upon contact with the water due to the possible release of substances. Here, three commercial products were characterized for their behaviors in water with the application of diverse parameters that contain temperature and acidity. The leaked ingredients suspected to have an adverse effect are tested using antimicrobial activity assays. The coated surfaces were further investigated for their microbe adhesiveness using a unique molecular biology approach to determine whether biofilm formation caused surface deposits. It was aimed that the characterization methodologies studied here will be a valuable addition to the literature for future analysis.

Introduction

Glass-ceramic coatings (GCCs) are inorganic polycrystalline coatings that have high heat capacity owing to the silicates in their chemical structure, high hardness, and durability owing to their amorphous structure, chemical resistance, and abrasion resistance. GCCs are obtained from amorphous structures which are called frits. Frit compositions are structures obtained by combining silica, borax, feldspar, and other metal oxides in the proportions specified in the recipe and then melting at high temperatures (1200 – 1400℃) and rapidly cooling with the water-cooled rollers or cold water. Afterward, GCC is obtained by grinding the frits with necessary mill additives and applying it to the metal surface. Application methods are immersion method, spraying method, electrostatic spraying method, electrophoretic method, and more innovative thermal spray method. After activating the surfaces of the metal (steel, aluminum, cast iron, alloys) chosen according to the desired method, GCC is formed by devitrification at 550 - 880℃ [1] [2] [3] [4].

GCCs may be found in various industrial and everyday settings, including silos, pipelines, water tanks, and hot water services, owing to their superior chemical inertness, thermal resistance, and mechanical robustness [2]. However, prolonged contact with municipal water can produce fouling, potentially as a result of contaminants. Deposits may develop biofilm as a result of fouling. The bacteria's metabolism may eventually provide a hostile environment, speeding up the migration. The release of chemicals could cause toxicity which could be monitored by employing the level of inhibition of microbial growth. Hence, the antimicrobial activity although it is associated with the desired property, could also mean more toxicity to humans.

In this study, it was employed several methods to find out the released substances into municipal water by changing the environmental conditions such as acidity and temperature. The topology and quality of coatings are visualized by scanning electron microscopy. The effect of these elements on *E. coli* Top10 strains was determined. Green Fluorescent Protein (GFP) expressing *E. coli* cells was employed to enhance the visualization of cell adhesion rate on the candidate surfaces. Here we report the methodologies that could be efficient to test and characterize new vitreous GCCs and their interaction with water.

Experimental Procedure

The frit compositions used in the study were obtained from Akcoat Advanced Chemical Coating Materials (Sakarya, Turkiye). Frit compositions of high industrial use, which are frequently used on surfaces in contact with water, have been used in the study. The frit compositions are given in Table 1.

Table 1 Compositions of the studied frit structures.

Roles and Oxides	F1	F2	F3
	wt. %		
Network Modifiers (Na_2O, K_2O, Li_2O, CaO, BaO, ZnO, MnO)	31.00	27.00	25.00
Intermediate Oxides (Fe_2O_3, Sb_2O_3, Al_2O_3, P_2O_5)	10.00	9.00	6.00
Glass Formers (SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3)	55.00	60.00	65.00
Nucleating Agents (TiO_2, ZrO_2)	3.00	3.00	3.00
Adhesion Oxides (WO_3, CoO, CuO)	1.00	1.00	1.00

In this context, boiler-quality steel plates were used as the substrate metal required for GCC. Surface activation was carried out in order to ensure the adhesion of the GCC composition to be coated with the metal surface. Afterward, F1 and F2 compositions were applied by the wet spraying method, and F3 and F4 compositions by the electrostatic spraying method. Additives such as water, clay, and bentonite were added to the powder GCC composition prepared by wet spraying method with the functions of electrolytes and floating agents. In the electrostatic spray method, an organosilicon compound was added in order to stimulate the powders electrostatically and to provide better adhesion to the current steel plate. The samples were devitrified at 860℃ for 10 minutes. In order to remove the water (H_2O) and CO_2 from the wet applied samples, the samples were kept at 300℃ for 5 minutes after the application since these gases (H_2O and CO_2) cause porosity and microcrack defects during the firing process. After the application 280 ± 20 μm coating thickness was obtained.

The samples were tested by 4 different methods. In the first method, samples were kept in stagnant tap water for 1 week. The water sample was provided from Istanbul, Turkiye and the results of the analysis are provided in the attachment. In the second method, the samples were immersed in boiling water for 3 hours. In the 3rd method, the samples were incubated for 1 week in 4 wt. % acetic acid solution. In Method 5, samples were kept in 4 wt. % boiling acetic acid solution for 3 hours. These test methods were applied separately to prepare F1, F2, F3, standard glass, and uncoated metal surfaces. ICP analysis was performed for the water samples taken after the test.

The GC-coated surfaces were prepared and cut in 1 cm^2. The samples were directly coated with gold for SEM analysis. The SEM was employed in METU (Middle East Technical University) MERLAB (Central Lab.), Turkey. The surface images were taken at 20 μM range using SEM JEOL JSM‐6510LV device.

The bacteria (E. coli Top10) were grown in LB medium for overnight at 37℃ at 200 rpm. The cells were harvested at 4000 rpm centrifugation. Afterward, the cells were washed at least three times in sterile HEPES buffer (pH 7.4, 25 mM). The final concentration was adjusted to 10^5CFU/1 μL.

The surfaces of metal tiles were coated with GCC candidates from both sides to prevent metal release or exposure. The tiles were incubated with starting inoculum of 10^5CFU in a sterile LB medium containing 50 mL falcon tubes for 16-18h at 200 rpm at 37℃. Metal tile, glass tile, and empty control were used as negative controls. The optical density at 600nm (OD_{600nm}) wavelength was measured for each sample. The

three independent replicates for each sample were used for assessment. The colony-forming units were calculated by spreading on a sterile LB agar medium if necessary.

E. coli K12 cells expressing GFP (*E. coli*/pSB1C3-GFP) were used to image cell adhesion on candidate GC-coated surfaces. The cells were grown by incubated at 37℃ overnight at 200 rpm. The next day, the cells were harvested by centrifugation at 4000 rpm and washed three times using sterile HEPES buffer (pH 7.4, 25 mM). The OD_{600nm} was adjusted to 0.125 (10^8 CFU/1mL). 10 µL of the cells were inoculated on candidate surfaces. A sterile microscope cover slides were used to ensure bacteria remain in close proximity to the surface. The next day, the microscope images were taken using LEICA invert microscope (DM4000) with a GFP filter cube at 40X magnification. The cells were washed with sterile distilled water 10 times. The remaining cells that were attached to the surface were recorded with the microscope.

Results and Discussion

In this study, we have chosen three frits that differ both in composition and application way. Frit compositions are chosen according to the most ordered frits in terms of reasonable prices and ease of application. The optimal devitrification conditions were designed according to the previous studies held in Akcoat Co. based on the frits used in our study. The crystallization time and temperature were kept constant at 860℃ for 10 min for all three GCCs to conduct the same adhesion ability. According to ICP test results conducted on the GCCs surfaces tested, a vast number of metals were released. The release values of elements that do not have a major impact on health were very low. The release of toxic elements such as Ba, Co, Cu, and Al is further investigated.

The results of the ICP-MS analysis are demonstrated in Fig. 1. All 3 glass-ceramic coatings exhibited static and dynamic corrosion resistance against stagnant and heat-treatment conditions, with no or almost no elemental release. However, in the case of acid treatment, element release occurred as a result of ion exchange reactions and exceeded the limit values. While aluminum migration was prominent in F1 and F2 samples, both aluminum and barium were prominent in F3 samples. Aluminum is correlated with the dissolution reactions, since it serves as a glass forming and stabilizer during the dissolution of the glass structure, whereas barium dissolution is associated with the ion exchange reactions. Among the test conditions, the heat treatment method, which was most similar to the test methods determined by German Environment Agency (UBA) [5], WRAS [6], and WHO [7], remained below the limit values set by the specified authorities. As other elements are examined, it has been observed that all coatings are suitable for utilization in drinking water applications.

The effects of vitreous GCCs on surfaces in contact with municipal water are a long-lasting concern for the scientific and engineering society. The released metals could cause detrimental health effects on people upon long-term exposure. Hence, characterization and validating assays are required. ICP is an efficient method to assess migrating elements due to interaction with water. The candidates should also be tested for high pH due to the activity of local microorganism deposits and other fouling conditions. Elevated temperature conditions that are possible in the boilers need to be investigated. To detect the corrosive ability of extreme conditions, we employ an acetic acid solution which is a validated method for GCCs [8]. The shaker incubators simulated stagnant and turbulent flows of the water.

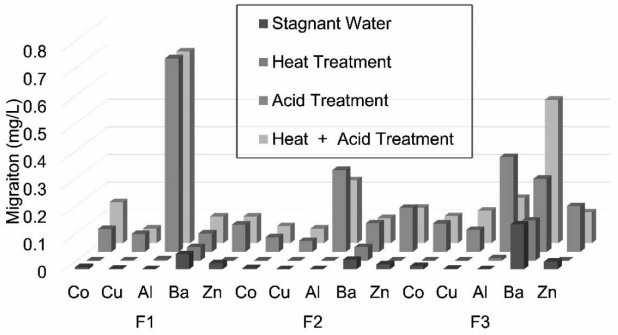


Figure 1: The results of ICP-MS analysis.

In our experimental setup we have used boiling water in an open system that might have led us get higher migration values than planned. Heat treatment and both acid and heat treatment experiments were conducted under harsher conditions than in normal conventional boiler systems in term of heat.

The quality and morphology of the coatings were assessed using SEM analysis (Figure 2). The 1 cm^2 square piece surfaces are coated one-sided. The SEM images in Fig 2 show that the overall topology of the coatings remains intact with small breaches on a micro-scale. These pores or holes composes the minority of the surfaces, and they are possibly neglectable. Nonetheless, we assume that the small pores may create an environment for fouling, microbe attachment, and also leaking elements from the coated surfaces themselves; in our case, the metal surfaces.

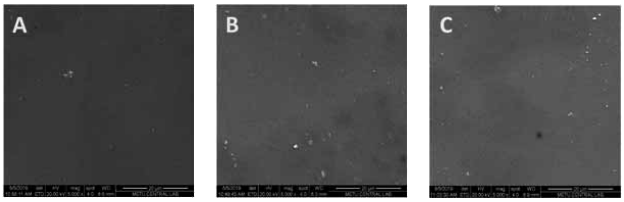


Figure 2: The images of the scanning electron microscope (SEM) of the candidate GCC surfaces: A (F1), B(F2) and C (F3) samples.

The ICP analysis conducted on the metal surface alone to compare the elements that originated from the targeted surface. Although there is a significant increase in the concentration of the leaked elements, none of them are related to toxic metals. We concluded that a series of biological analyses are required to see microbial adhesion and toxicity.

The hydrophobic surfaces are troublesome for studying microbial adhesions or biofilm formations due to their inconvenient nature. However, there are some procedures, such as immersion inoculation, touch-transfer inoculation, and swab inoculation assays to study biofilm and antimicrobial activity on these surfaces [9]. The microbe formations could be visualized with microbial staining procedures such as DAPI and annexin [10]. However, these methods require further fixation steps and expensive materials. They are not efficient to study live cells because they are not selective enough. Moreover, the microbial plating on agar surfaces is needed to measure the number of surviving cells. We employ specific *E. coli* strains that can express GFP proteins as a result of metabolic activity. Direct counting and visualization are achievable depending on the fluorescence.

The images are displayed in Fig. 3 The fluorescent bacteria are observed on the surface of the candidate coatings after 24h. The population of the bacteria is not disturbed by the toxicity of the leaked elements which is further supporting the ICP results. In normal processes, the adhesion is unlikely due to the flow of the water and the hydrophobicity of the surface. This phenomenon could be validated by washing the surfaces to investigate the

fouling ability of the microbes. Therefore, we perform washing using standard sterile distilled water of 5 mL of volume applied ten times. The remaining fluorescent bacteria were recorded in Fig 3. The majority of the bacteria were washed away as expected from the GCCs; however, a variable number of bacteria remain in contact. The glass surface also suffers from the same situation.

The fouling ability of the bacteria should not be underestimated. Here we report, the usage of fluorescent bacteria to visualize and assess their adhesion ability on hydrophobic surfaces. In long term, the fouling of bacterial and algal origins results in the unintended release of toxic elements from the GC-coated surfaces.

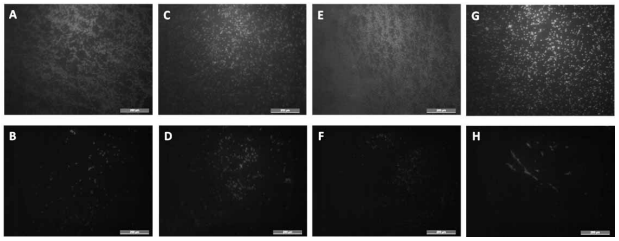


Figure 3: The microscope images of GFP expressing E. col K12 strains on candidate GCCs on metal surfaces at 24 h of inoculations (left column) and after washing (right column). A) F1 before washing at 24 h, B) F1 after washing at 24 h. C) F2 before washing at 24 h, D) F2 after washing at 24 h. E) F3 before washing at 24 h, F) F3 after washing at 24 h. G) Glass (negative control) before washing at 24 h, H) Glass after washing at 24 h. Leica DM4000 with GFP filters (40X Magnification).

The property of hygienics is a favorable attribute for candidate GCCs. The characterization of such properties is studied before. However, the toxicity on the microbes could be originated from the release of elements in an elevated concentration. These concentrated elements could harm humans as well. Hence, the source of antimicrobial activity is important.

We perform a standard microbe culturing method to measure microbial growth [11]. The candidate GCC surfaces are coated on two sides to prevent interaction with the metal surface. After 18 h, the cell density was quantified. The spectrophotometric methods are prone to large error bars; the viable cell counts are also validated by plating. The results are displayed as a box graph in Fig 4. There is an increase in microbial growth for all candidates including the glass surface. The attachment surface may provide a better environment for the microbial growth or the released elements themselves. None of the candidates shows a significant difference when compared to the glass control. Interestingly, the uncoated metal surface produces a substantial amount of toxicity on the *E. coli* growth. We deduce that not only the candidate GCCs are safe in terms of toxicity of released elements, but also provide protection from the toxicity of the coated material itself.

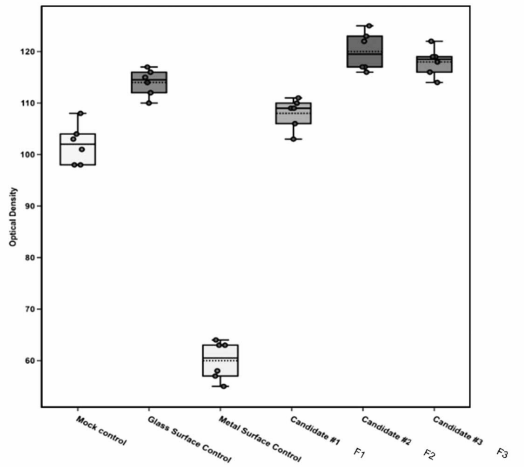


Figure 4: Microbial growth measurement results of all samples.

Conclusion

In here study, we scrutinize the released elements in three candidate GC coated surfaces exposed to variable conditions. The effect of the release elements is further assessed in terms of toxicity to microbial growth. We observed the adhesive ability of microbes GCCs and the protective ability to halt corrosion of the target coated surfaces. The usage of green fluorescent protein expressing microbes could enhance the validation studies on the hydrophobic surfaces. The addition of such a methodology will aid to form general criteria for the materials that are in contact with the water.

References

[1] A. A. Andrews, Porcelain Enamels: The Preparation, Application and Properties of Enamels, Champaign: Gerrard Press, 1961.

[2] S. Pagliuca and W. Faust, Procelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes, Mantıva: The International Enamellers Institue, 2011.

[3] N. MILLAR and C. WILSON, "Vitreous Enamel Coatings," in Corrosion, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1994, pp. 16:3 - 16:12.

[4] T. Zhang, Y. Bao and D. T. Gawne, "Process model of plasma enamelling," Journal of the European Ceramic Society, vol. 23, no. 7, pp. 1019-1026, 2003.

[5] German Environment Agency, "Evaluation Criteria Document for enamels and ceramic materials in contact with drinking water (Enamel and Ceramics Evaluation Criteria Document)," Umwelt Bundesamt , Bad Elster, 2021.

[6] British Standards Institution, "Suitability of non-metallic products for use in contact with water intended for human consumption with regard to their effect on the quality of the water," BSI Standards Limited, London, 2014.

[7] World Health Organization, "Guidelines for Drinking-water Quality," World Health Organization, Switzerland, 2011.

[8] European Enamel Authority, "Quality Requirements," European Enamel Authority, Hagen, 2014.

[9] A. Perez-Gavilan, et. al., "Antibacterial activity testing methods for hydrophobic patterned surfaces," Scientific Reports, vol. 11, p. 6675, 2021.

[10] M. Howell, et. al., "Live Cell Fluorescence Microscopy to Observe Essential Processes During Microbial Cell Growth," Journal of Visualized Experiments, vol. 129, p. 56497, 2017.

[11] L.-M. Mauerhofer, et. al., "Methods for quantification of growth and productivity in anaerobic microbiology and biotechnology," Folia Microbiologica, vol. 34, no. 3, pp. 321-360, 2019.

Ball Mill Optimization

Jeffrey R. Hoffmann, V.P.
Paul O. Abbe, USA
201 Hanson Ct., Suite 125, Wood Dale, IL 60191 Phone 630-350-3012 - www.pauloabbe.com

There are several independent variables to consider in designing and operating wet and dry ball mills. Since I have limited time, I will consider the two important independent variables for a *dry mill already installed*. Two independent variables to consider are solids loading and media size. Solids loading is often overlooked or not checked during or after the milling operation. Media size is paradoxical since even a small change in size changes two of its performance in seemingly opposite directions.

- **Product Loading**
- **Media Size**
- Media Density
- Mill Diameter
- Mill Speed
- Mill Time

Milling Zone – Movement of media within the mill varies as does the stress produced in various parts of the mill. For the most part, the layer of media in contact with the bottom of the mill cylinder is locked in by lifter bars or simply the dead load of media and dry solids and has zero velocity (wet mills can have slippage but I will only be considering dry mills here), so only some compression of the solids will occur. Most of the milling is occurring as the media tumbles from the 'shoulder' or top of the pile of media to the 'toe' or the bottom of the pile. As the media tumbles down the pile, it is impacting solids on the surface of the other exposed grinding media. In the center of the mill there is also a circulation of media with slippage and movement and therefore a sliding and shearing effect on the solids. To take advantage of the action of the media tumbling down the pile of media and not waste energy or increase media wear with media-to-media impacts, we need to assure that there are sufficient solids loading.

Knowing how and where effective milling takes place, we can see a limitation of ball mills. They only work optimally within a narrow range of solids loading. For the following discussion I will consider a standard mill with 50% media load by volume of the cylinder. Some older mills may only utilize 30% to 40% media loading, but the principles with be the same. The void space between uniform spherical media is 26% for optimally stacked spheres and 36.5% for randomly stacked spheres. This gives between 13% and 18.25% void space between the 50% media charge. If we add a little more product on top of this and we are usually close to 25% solids loading . As a starting point, 25% solids loading will generally assure that there is product between and on top of the grinding media. Too little solids and the media will be striking media, increasing media wear, and reducing efficiency. Too high a solids loading and the product will buffer the impacts of the media, also reducing milling efficiency.

The 25% loading guidelines is only a starting point. Optimized solids loading must be checked empirically during the milling operation.

1. Depending on initial particle size, shape and porosity, many if not most solids will become denser as the particle size becomes finer and more uniform. The end result is a finer product with less volume. Adjustments must be made for this volume reduction.
2. Calculate the 25% loading based on the final *untapped* bulk density if known.
3. Load the mill and run for a few minutes.
4. Open the mill and check the loading.
   a. Too little product and you will clearly see the bare media
   b Too many solids and you will hardly be able to make out the shape of the media
   c. When loading is optimal the media will look like snow covered landscape with just a discernable shape of spheres below.
5. Stop the mill and check mill loading several times during the milling process.
6. Add solids as needed, record the weight of the solids and continue to run and check the solids level describe in step 4 above. Keep in mind the first time this is performed, the solids added midway in the operation will not be in the mill as long as needed so the size distribution maybe off or the mill need to be run a bit longer.
7. The total weight of the initial loading and additional solids loading is now your total for initial loading for the next production run.

Media size and count

I will be considering only spherical media of uniform size.

Media size is the most paradoxical of the independent variables in ball milling. It is often responsible for mill set up being considered an 'art' but that is just a lack of understanding of the dual aspects of this variable. What is paradoxical is the dramatic change in the mass one piece of media and the total count of pieces of media for small change in media diameter.

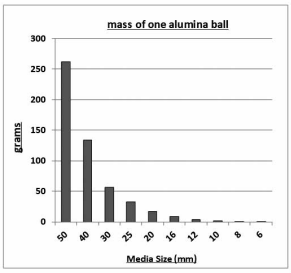
Consideration #1 - Media Size versus Initial Particle Size - Particles should be not more than 15% of the size of the media. This allows particles to fall between the media and not "float" on top. Initial reduction of large particles is effectively reduced in hammer mills or roller crusher. Feeding a mill with large particles is possible but requires either too large a media size to be effective or mixed sizes of media which is not optimal. Grinding media will generally be in the 6 mm (1/4") to 25 mm (1") range with 38 mm (1.5") being at the larger end.

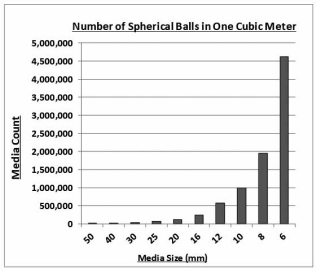
Consideration #2 – Use the smallest media that will effectively give the final particle size and distribution desired. This will generally have been performed in the lab or through experimentation in the production scale mill. Larger media will have more energy per impact but fewer pieces of media and fewer impacts per unit time. The mill has a fixed power (Kw), so we are only optimizing the energy usage, not increasing or decreasing the overall energy.

Consideration #3 – Make small changes in media size. Changing from 20mm to 25mm media nearly doubles the mass of each sphere from 17 to 33 grams but decrease increases the number of balls from 125,000 to 64,000. Quite a drastic change in both count and mass and the basis of the media paradox. Increasing media size even slightly will increase mass and the energy per impact but there will be far fewer impacts.

For illustrative purposes, the following table shows media sizes selected to approximately *double the count* with each smaller size while at the same time approximal *halving the mass* of each ball.

Media Diameter (mm)	Media Count (per m^3)	mass of one alumina ball (gms)
50	8,000	262
40	15,625	134
30	37,037	57
25	64,000	33
20	125,000	17
16	244,141	8.6
12	578,704	3.6
10	1,000,000	2.1
8	1,953,125	1.1
6	4,629,630	0.45





[If there is time remaining, I can make mention of grinding media materials and densities.]

Grinding Media Density – A final note worth mentioning is that the density of media may be used to increase milling performance. Grinding media is usually selected to minimize contamination, so any changes here may not be an option. In the laboratory there will be fewer limits, but production mills are designed with a particular media density in mind so increasing media density may not be an option. Mill power or Kw's is determined by mill size, rpm, percent media loading and the density of the grinding media. A mill originally designed for aluminum oxide media would require 44% more power for zirconia media. All other variables are held constant, this would mean that a smaller media may be possibly which, as noted previously, would increase the media count.

It is not practical to drastically increase the power of an existing mills drive, but if stainless-steel were a possibility the mill would require twice the Kw's. If a process could be taken to the extreme, tungsten carbide media would require four time the Kw's needed to drive a mill compared to alumina media. Tungsten carbide is typically only used for milling or mixing tungsten carbide powders.

Grinding Media Densities

	formula	density g/cc
Alumina - Aluminum Oxide	Al_2O_3	3.93
Zirconia - Zirconium Oxide	ZrO_2 stabilized with MgO	5.68
Yttria Stabilized Zirconium Oxide	ZrO2 stabilized with $Y2O_3$	5.85-6.10
Stainless Steel (typically 1.4512/400 grade)	Fe, Cr, Ni,	7.93
Tungsten Carbide	WC	15.63

Although most contamination comes from the grinding media and not the mill cylinder there are media-mill interior surface compatibility limitations. Alumina lined mills can be used with alumina or zirconia media and stainless-steel media with stainless steel or polyurethane lined mills. Polyurethane lined mills are compatible with all grinding media so long as the Kw's are sufficient to turn the mill. Polyurethane has excellent wear characteristics for dry or wet milling but is *not* at all compatible with any solvents no matter how dilute.

Media & Mill Compatibility

	Mill Interior Surface Material			
Media Material	alumina	steel	stainless steel	polyrethane
alunina	✓	X	X	✓
zirconia	✓	X	X	✓
steel	X	✓	X	✓
stainless steel	X	X	✓	✓
tungsten carbide	X	✓	✓	✓

RELEASE FROM OBJECTS COVERED WITH PORCELAIN (VITREOUS) ENAMEL

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

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 enameled 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 enameled 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 enameled objects, not representing a significant database from a statistical point of view. At present, manufacturers of enameled 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 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.

Introduction

The study was carried out using the same approach and criteria used by the aforementioned JRC Studies, set by standard **ISO/IEC 17043 Conformity assessment - General requirements for interlaboratory evaluation tests** and standard **ISO 13528 Statistical methods used in the evaluation tests by interlaboratory comparisons**. The collaborative study aimed at obtaining information on metal-ions release from enameled objects that come into contact with food, to support the development of an analytical method and, as such, it was intended as an extension of the JRC study "Testing Approaches for the Release of Metals from Ceramic Articles" (2016). The interlaboratory session was carried out in 2019 but it was anticipated by a long debate on the testing protocol. All simulants currently used for testing food contact compliancy were included in the study because the legislator has not yet expressed a preference for any of them. Different test duration was also take into account to simulate the objects real usage (cooking on the stove and baking in the oven).

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 1st 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

Table 1 – Test methods used in the study "RELEASE FROM OBJECTS COVERED WITH PORCELAIN (VITREOUS) ENAMEL"

No information is available on the performance of products tested with EN ISO 4531 at the 1st cycle. This assessment was deemed expendable because of the number of samples available.

30 laboratories from different countries applied to the testing session. They were divided in two groups: the full samples group, which received 22 samples (mainly objects) and the reduced numerosity samples group, which received 8 samples (mainly liquids). The first group (10 laboratories) was officially named **Multi-Matrix Complete Phases Group** and its aim was assessing standard EN ISO 4531. The secondo group (20 laboratories) was named **Reduced Numerosity Sample Group** and its aim was collecting data to enable comparison with the Study on Ceramics, which included 50 laboratories. This division was necessary to grant a sufficient number of samples to ensure the statistical relevance of the study, while avoiding a number of samples which would result prohibitive for the companies which volunteered to produce and ship them.

The study took into consideration four different types of real samples, produced according to the requirements of the in-standard type samples . The samples were prepared at member companies premises, using state of the art procedures. Daily production lines were temporarily stopped in order to allow the production of samples. The formulation used for samples contained a higher dosage of elements in order to assess worst case release into simulants. Samples were selected in the middle of the production, avoiding the first and last samples of the line. Each step of the samples production has been supervised and registered for traceability purposes. These procedures were necessary to maximise homogeneity and avoid samples variability as an additional parameter. The samples set included steel oven trays coated with AA and A+ enamel, cast iron grills coated with A+ enamel, cast iron pots coated with AA enamel, liquids obtained from contact with oven trays coated with AA and A+ enamel and tested with EN 1388-2), spiked liquids and blank spikes. Not all the labs were able to carry out the tests, which slightly reduced the number of participants to a total of 24 labs (7 in the Multi-Matrix Complete Phases Group and 17 in the Reduced Numerosity Sample Group). The study tested a total of 370 samples.

Statistical evaluation of results

Not all the laboratories submitted the test results; six labs did not provide any information: for this reason, they were excluded from the study. Following the already mentioned standard, in this study the statistical analysis evaluated the performance by comparison with other participants, to determine both the assigned value and the criteria for performance evaluation. Generally, the most common analysis techniques for proficiency testing assume that a set of results from competent participants will be approximately normally distributed, or at least unimodal and reasonably symmetric. To confirm this, at least visually, kernel density plots were realized straightforwardly

using numerical libraries, directly available in R and Python programming languages.

To overcome issues related to symmetry of data, techniques that are robust to symmetry have been used. Robust statistical methods describe the central part of a normally distributed set of results without requiring the identification of specific values as outliers and excluding them from subsequent analysis. In this study, Algorithm A was used to transform the original data by a process called winsorisation to provide alternative estimators of mean and standard deviation for near-normal data. This was possible since in almost the whole data sets the expected proportion of outliers was below 20%. Algorithm S was applied for standard deviations in case of multiple replicates submitted by the participants, i.e., for Spiked liquids, Liquids from Oven Tray, 1st and 2nd Oven Tray. For some items and some analytes only few participants reported data (most part of Oven Trays, Grills and Pots). In those cases, the procedures for small numbers of participants have been applied, that is Algorithm A was used with no iteration of location, using the median as a location estimate.

To determine assigned value for this study, consensus value from participant results was chosen as the robust mean obtained from the results reported by participants, calculated using Algorithm A. This approach in general could have some limitations: for example, there could be insufficient agreement among the participants if Mandel's h and k statistical plots exhibit patterns of results that are markedly different from the others. This situation was indicated by consistently high or low variation and/or extreme (high or low) mean values (compared to the other laboratories) for different analytes. In particular, one laboratory of the reduced data set has shown a general extremal behavior of Mandel's k statistic, indicating lower repeatability than the others.

Nevertheless, global examination of Mandel's h and k statistical plots has revealed that almost the whole set of laboratories does not exhibit fixed patterns of results. This was confirmed in the plot of Mandel's h statistic, where there's not a single pattern of evidence, having both positive and negative values of the statistic.

Another limitation may be the difficulty to determine the metrological traceability of the consensus value due to lack of information about the calibration standards used by participants: in this study, metadata about calibration and other relevant method conditions were collected and analyzed before starting the study.

With reference to the assigned value, the standard uncertainty of the assigned value *xpt* is estimated as:

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

where s^* is the robust standard deviation of the results and p the number of participants. If $u(x_{pt})<0.3\ \sigma_{pt}$, then the uncertainty of the assigned value can be neglected and not included in the result's interpretation of the round of proficiency testing. In this study, for Spiked Liquids, Liquids from Oven Trays, 1*st* and 2*nd* Oven Trays this criterion was almost always met because the numerosity of laboratories satisfies the relation. In some case this criterion was not met, for example when the laboratories did not report results for all the analytes. On the other side, for 3*rd*, 4*th*, 5*th* and 7*th* Oven Trays, all Grills and all Pots, this criterion was not met because of a low numerosity of laboratories. In such cases, since no reliable assigned value could be determined, no performance scores of the labs were given.

For the evaluation of performance, the consensus statistics from the current round by a robust estimate of the standard deviation of participant was chosen. With this approach the standard deviation for proficiency assessment, i.e., σ_{pt}, was calculated from the results of participants in the same round. In other words, $\sigma_{pt}=s^*$ where is the robust standard deviation determined using Algorithm A.

With this approach it is usually most convenient to use a performance score such as the z-score and to set the standard deviation for proficiency assessment as the calculated estimate of the standard deviation.

Nonetheless, the present study looked for the availability of a general model to derive the value of the standard deviation. The advantage of this possibility is the objectivity and consistency across measurands, even if this model is empirically based. The chosen one was the Horwitz curve, which uses the "Horwitz standard deviation", i.e., an expression of the mass fraction of the analyte to be determined; then, the ratio between the value of standard deviation calculated from data of the participants and the Horwitz standard deviation (called HorRat), gave information about the upper limits of interlaboratory variability.

The performance statistics used in this study were the z-scores, i.e., the number of standard deviation by which an observed value is above or below the mean value. The used definition, according to the standard is $z_i=\frac{x_i-x_{pt}}{\sigma_{pt}}$ where x_i is the proficiency test result. Values of z scores corresponding to HorRat > 2 were highlighted to warn the reader about the poor significance of them. As for the Mandel's k and h statistics, two laboratories performed worse than the others; nevertheless, the global z-score behavior of the full and reduced datasets didn't show negative performances at all.

Data collection

Once all laboratories had received their samples, CISP sent instructions on how to run the test and later hosted a webinar explaining how to insert results in a given Excel data sheet to be uploaded in the official website dedicated to the study. Each laboratory was provided with an automatically generated PIN code to access the website and publish their results. PIN codes allowed full anonymity of the participants and later became the necessary tool for each laboratory to access its z-score on performance.

Main evidence collected through the study and observed phenomena

Measurement uncertainty, matrix effect and variability of the preparation phase

Spiked liquids are used to evaluate the performance of labs and their uncertainty in the analytical phase. Uncertainty of the preparative phase is totally absent in spiked liquids. The comparison between spiked liquids and liquids from real samples has the potential of showing a matrix effect. An important matrix effect was observed, as a great diversity was recorded between results of spiked liquids and results of liquids obtained from real samples. An apparently unexplainable gap in the value of measurement uncertainty. A higher uncertainty was observed in the preparation of real samples. Measurement uncertainty recorded by the Multi-Matrix Complete Phases Group, aimed at assessing standard EN ISO 4531, was on average 10 time higher that the uncertainty declared on the basis of spiked liquids. Enameled samples are complex samples to handle and only a few labs have shown to be able to handle the preparatory phase. Labs considered to be excellent labs didn't perform significantly better than other labs. Also, results don't show a difference between ICP EOS and ICP MS. Possible technical reasons explaining this phenomenon might be linked to suspended

silica disturbing the detector. Suspended colloidal silica in to the liquid seems to be responsible for the expands measurement uncertainty. Given the study excluded sampling uncertainty (as samples were produced using state of the art procedures), EN ISO 4531 has proved to cause an extremely high uncertainty, as a higher uncertainty was observed in the sample handling.

Comparison of Types of Enamels (AA and A+) and uncertainty

AA enamel in steel oven trays shows a higher leaching and higher uncertainty of measurement than A+ enamel and A+ enamel applied on cast iron grids behaves differently from A+ enamel applied on steel oven trays. This might be due to the fact that the surface of cast iron grids is rougher and increases the exposed interface surface, originating a different leaching.

Cycles and uncertainty

In most cases the 1st cycle shows a higher uncertainty both in room temperature and hot temperature tests. This might be due to the presence of powders in the oven during firing, especially in energy efficient ovens for oven trays where products entering the oven are placed next to products exiting the oven and the first might contaminate the others. Numbers show enamel is an inert material which probably has a thin film on the top layer, dissolving with usage. This layer causes a significant difference between the 1st and 3rd cycle, this would explain the difference we noticed between liquids obtained from contact with real samples (high leaching) and spike liquids (artificial liquids which were never in contact with real samples). Even though Porcelain Enamel is more similar to glass than metal, it shows a vitreous silica layer much thicker than in ceramics. Moreover Porcelain Enamel doesn't show a uniform behavior throughout its thickness. Porcelain Enamel can't be classified as a homogeneous inert material and assessing the 3rd cycle better reflect leaching over time.

Methodologies comparison and their uncertainty

Test at 100℃ (in this case the test with citric acid) offered the most unstable results. The S* value[2] was at least 3 times higher than other values. When presented with such a systematic error, the test should be dismissed instead of undergoing a phase of improvement. The methodology prescribed in standard EN 1388-2 (room temperature test) revealed a lower variability in the preparatory phase, manifesting a lower uncertainty of measurement. These finding are linked to fact that no test at 100℃ can be considered stable and constantly adding the simulant causes new uncertainty. Moreover, a 100℃ test does not apply in the same way at different altitudes. The test method showing lower uncertainty of measurement was the test prescribed in EN 1388-2 at the 3rd cycle.

Time and temperature

Results are more related to test timings and temperatures and less to the chemical nature of each metal in ionic form. Longer contact doesn't imply higher leaching if temperature is lower.

Industrial samples made with Cast Iron

Some elements show a higher leaching from A+ enamel applied on cast iron, if compered to A+ enamel applied on steel. The study showed a particularly high release of Iron, and in some cases also of Aluminum. The possible technical reasons behind these phenomena might be related to the fact that cast iron has high carbon concentration and might transfer different elements to the surface. Cast iron is rougher and has a wider interface surface. It is typical for cast iron to show porosity and bubbling. Cast iron is rich in carbon which degasses during firing when reacting with oxygen. Ovens for cast iron products are different, they have a continuous straight chamber furnace and can cause sublimation phenomena. The high leaching of Iron might be due to how the test was performed. In case of grills, it is plausible they have been immersed instead of filled. In case of pots, their edge is not enameled and might have leached Iron during the test. The pot is filled with the acid solution and covered with a borosilicate lid. During the 2 hours test, the water vapor release from the solution condenses on the lid and dissolves metal from the edge, which later might have fallen into the solution, originating a concentration of iron detected during the final analysis. As to grills, in case the test was correctly performed, the samples might have oxidized in a small area or they might have been damaged, causing the enameled surface to no longer perform its barrier effect. Grills proved to be the most difficult product to test, mainly due to their shape. Filling and immersion doesn't seem appropriate, but these procedures remain anyhow the easier way for control authorities to test enameled object, as cutting samples might be challenging and requires the right equipment and expertise. As to pots, they show a lower leaching of Cobalt, but they are also high on Iron. The lower leaching of Cobalt is probably due to the usage of white (clear) enamel, implying the use of two coatings and two firings. Another interesting phenomena was a lower leaching of Iron with the hot temperature test for cast iron pots with AA enamel and cast iron grills with A+ enamel and this might be due to the shorter duration of the test.

NIAS – Not Intentionally Added Substances

The only not intended additional element found by the study was Mercury. In general, NIAS – due to the low concentration detected in the test solution - are usually very close to the detection limit and this implies a very high uncertainty of measurement. The study found a concentration of Nickel close to the LOQ, which means Nickel leaching is low. It is therefore normal to notice uncertainty rise, as close to the LOQ uncertainty always does. Possible presence of NIAS might be linked to the mining origins of raw materials used for Porcelain Enamel and its production environment.

Z-scores

Contrarily to what previously imagined, labs considered to be excellent didn't perform significantly better than other labs even though accredited labs performed slightly better. Results didn't show a difference between ICP EOS and ICP MS. This once again confirms enameled samples are difficult to handle and they demand robust testing procedures.

Conclusions

Evidence collected by the Multi-Matrix Complete Phases Group

Measurement uncertainty recorded by the Multi-Matrix Complete Phases Group (aimed at assessing standard EN ISO 4531) was on average 10 time higher that the uncertainty declared on the basis of spiked liquids. This proves enameled samples are complex objects to handle and only a few laboratories have shown to be able to manage the preparatory phase. The high uncertainty of EN ISO 4531 demonstrates the standard needs improving.

Evidence collected by Reduced Numerosity Sample Group

In most cases the 1st cycle shows a higher uncertainty, both in room temperature and hot temperature tests. Numbers show enamel is an inert material which probably has a thin film on the top layer, dissolving with usage. This layer causes a significant difference between the 1st and 3rd cycle. In almost every case, the 3rd cycle has a lower leching than the 1st and 2nd cycle. Assessing the 3rd cycle better reflect leaching over

time. The methodology prescribed in standard EN 1388-2 (room temperature test) revealed a lower variability in the preparatory phase, manifesting a lower uncertainty of measurement. These finding are related to the fact that no test at 100℃ can be considered stable. The test method showing lower uncertainty of measurement was the test prescribed in EN 1388-2 at the 3rd cycle.

When evaluating the best methodology to test enameled object the legislator must take into consideration the reproducibility of current standards in order to rely on a robust method, so that control authorities will be able to carry out market surveillance. Currently, standard EN 1388-2 seems to be the most reliable test. Should other methodologies be considered more appropriate for this kind of material, they would need a necessary validation phase through a new interlaboratory on enameled objects as to standard ISO/IEC 17043 Conformity assessment - General requirements for interlaboratory evaluation tests and standard ISO 13528 Statistical methods used in the evaluation tests by interlaboratory comparisons.

Bibliography

- ISO/IEC 17043 Conformity assessment - General requirements for interlaboratory evaluation tests
- ISO 13528 Statistical methods used in the evaluation tests by interlaboratory comparisons
- 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

Sitography

- 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] Samples production was supervised by the Interlaboratory team, in order to obtain homogeneous samples.

[2] Robust standard deviation

Development of Hard Particles incorporated High Abrasion Resistant Enamel Coatings

Yasin Bozkurt YILMAZ[1,2], Nurullah ÇÖPOĞLU[1,2], Buğra ÇİÇEK[2]

(1 Akcoat R&D Center, Enamel Coatings Division, 2nd IZ, 54300 Hendek/Sakarya/Türkiye

2 Yıldız Technical University, Department of Metallurgy and Materials Science Engineering, 34210 Esenler/Istanbul/Türkiye)

Abstract

Considering current issues on cookware coatings, abrasion resistance is one of the most important characteristics since it has a significant relation with cookware surface and food contamination. In present study, in order to increase abrasion resistance, addition of hard particles into glass-ceramic matrix was examined in order to strengthen glass matrix and prevent crack formation/propagation within the enamel structure. Respecting to the enamel compositions to be developed, B_4C was selected as hard particles. Samples containing additives in different ratios were applied to the cast iron. The effects of additives on glass matrix microstructure and phases were investigated by SEM-EDS and XRD analysis. PEI abrasion test was carried out by using mass loss method to examine the abrasion resistance effect of the hard particles. The abrasion mechanism was interpreted by comparing the surface microstructure and morphology of tested samples. Color-gloss, and surface roughness tests were performed, and the effects of the B_4C were determined. As a result of the study, it has been observed that the 16 wt.% B_4C addition reducing crack nucleation by yielded strong interface with the vitreous matrix. Stable mechanical incorporation has reduced mass loss during abrasion by 54% with color change of <2 in terms of ΔE.

1.Introduction

Although enamel coatings have high corrosion resistance and high hardness, they have low abrasion resistance due to low fracture toughness [1]. There are two fundamental methods for improving the abrasion resistance of enamel coatings. The first is the glass structure modification. Studies in the literature are insufficient to contribute to the development of abrasion resistance of this method [2]. The other method is mill additive. Oxide forms compounds such as zirconia, alumina, spodumene, and feldspar were used as mill additives. This method's general purpose is to reduce or eliminate the porosity in the coating [3]. However, the progress achieved with these additives is insufficient. In the use of mill additives, hard ceramic particles are preferred, unlike oxides. The purpose of this method is to ensure that the hard ceramic particles are bonded into the glassy phase. In this way, it is to delay the formation of cracks during mechanical impact or to slow down the crack propagation. In the literature, experiments have been made with silicon carbide (SiC), titanium diboride (TiB_2), and nano tungsten carbide (WC) additives [1,4-6]. The addition of hard ceramic particles was found to be more effective in improving abrasion resistance compared to the other two methods.

In this study, the effect of B_4C additive on abrasion resistance in enamel coating for wet application developed for cast iron surfaces was investigated.

2.Materials&Methods

2.1.Sample Preparation

A commercial product of Akcoat (RTU 0312) for wet application is used and is coated on black cast iron. The frit in the product has low viscosity and is borosilicate based. Frit oxide composition is given in Table 1. The amount of mill additives are kept constant in all samples.

As viscosity agents 0.8 wt.% Amorphous silica (SiO_2), 4.5 wt.% kaolinitic clay ($Al_2(OH)_4Si_2O_5$) and 0.3 wt.% sodium nitrite ($NaNO_2$) are used. Due to its refractoriness, 8% SiO_2 (Quartz) mill additive was used to reduce the expansion contribution in the reference sample. Frits are dry milled for 15 min with another refractory B_4C (99.9% purity, Nanografi, d90=50μm) additive with 8 wt% and 16 wt% mix proportions. The alumina-zircon mill balls weigh 850 g. Different ball sizes are used to obtain more homogeneous milling. Ball diameter distribution is as follows: 15 mm, 20 mm, and 25 mm with proportions of 33%, 33%, and 34%, respectively. The dry-milled batches are sieved through 60 mesh sieves.

Table 1. Composition of Studied Frit

Oxides	Percentage (wt %)
SiO_2	55.00
B_2O_3	10.00
$Na_2O + K_2O + Li_2O$	11.5
CaO + MgO	10.5
NiO + CaO	2.5
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	5.5
TiO_2	5

Sample codes are as follows: sample without B_4C-with 8 wt.% Quartz additive Reference; sample B8 containing 8 wt.% B_4C; Sample B16 containing 16 wt.% B_4C. The samples were applied directly on the cast iron plates by the wet spray method. The coated plates were fired at 770℃ for 12 minutes. In addition, pellets were obtained from RTU samples by pressing method. The obtained pellets were fired at 770℃ for 12 minutes. XRD analysis was carried out by grinding the fired pellets. XRD analysis with Cu$K\alpha$ radiation, scanning range (2θ) of 20°–70° (Bruker D8 Advanced Eco) performed on pelleted powders.

2.2.Abrasion Tests

The mass loss method was used to examine the effect of mill additive on abrasion resistance. The samples were subjected to 5000 cycles of PEI test prepared according to ISO 10545-7 standard. The masses of the samples were measured before and after the 1000-cycle abrasion test, and their abrasion resistance was calculated from the mass change.

2.3.Coatings Test/Analysis

The microstructures of the coatings after the standard and abrasion test were examined by the SEM-EDS (Jeol JSM-6060LV) method. The adhesion performance of the coatings has been tested according to the EN 10209 standard. Color and gloss values of the coatings were measured before and after the abrasion test. Color measurements (Konica Minolta CM-700d Spectrophotometer) were done in accordance with ISO 7724 (SCE D65) standard. Gloss measurements (TQC Sheen Polygloss) were conducted at 60° in accordance with ISO 2813 standard. The roughness of the samples was measured with a Time TR200 (Toronto, Canada) Roughness meter device.

3.Results&Discussions

3.1.XRD Analysis

XRD analysis of the samples is given in Figure-1. Quartz crystal was detected due to the use of mill additive SiO_2. It was also observed in diopside in all samples. The formation of this crystal is thought to occur as a result of the devitrification of the glassy

phase. Detection of diopside in the reference sample and no crystals other than B_4C in the other samples indicates that the addition of B_4C did not affect the crystallization. Also, B_4C did not transform into a different phase as expected. During firing, B_4C may have been oxidized to form B_2O_3 (1,2).

$B_4C + 4O_2 = 2B_2O_3 + CO_2$ (1)
$B_4C + 7/2\ O_2 = 2B_2O_3 + CO$ (2)

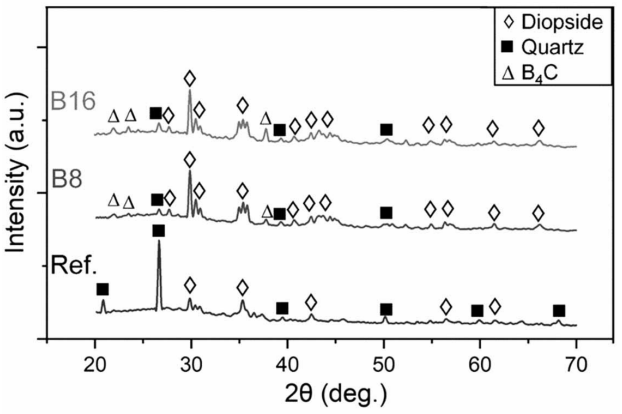


Figure 1 XRD Patterns of Studied Samples

3.2.Abrasion Resistance

The mass loss values of the samples, measured as a result of the PEI test, are given in Figure 2. The reference sample has eroded approximately 20 mg after the first 1000 cycles. An increase in abrasion was observed depending on the number of cycles. After 5000 cycles, the amount of abrasion reached 90 mg. 35 mg of abrasion was detected in the first 1000 cycles from the sample containing 8 wt% B_4C. There was a small increase in this value due to the abrasion cycle and 45 mg of abrasion was measured after the last cycle. In the sample containing 16 wt.% B_4C, 22 mg of abrasion was measured after the first cycle. In the last cycle, it remained at 24 mg. Additive addition adversely affected the abrasion resistance after the first cycle. However, as the amount of abrasion increased, the abrasion resistance increased. The mechanism by which additives improve abrasion resistance is discussed in microstructure analysis.

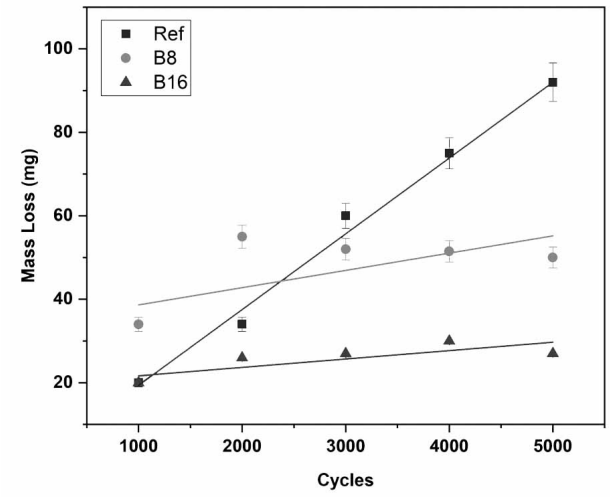


Figure 2 Mass Loss of Abraded Samples

3.3.Microstructural Analysis

SEM images of samples are given in Figure 3. The degradation of the reference sample was distributed over the porous regions. The wide variety of flakes produced internal tension during abrasion. As a result, the typical brittle fracture process of GC structures was seen following the wear. The bulk of the particles in the B8 sample was kept in the structure, but during the test, there was some particle wear. Furthermore, the structure maintained its stability despite several microcracks. Small wear traces were observed on the surface of the B16 sample as a result of the matrix's constant engagement with B_4C particles. The GCC surface developed pores during the devitrification process, showing that no particles were removed during abrasion. As a result, there was a decrease in the growth of micro- and macro-cracks, and the abrasion process was limited to the surface traces. The B16 sample suffered the least mass loss after abrasion when compared to the other samples.

A common evaluation of the abrasion resistance of enamels is mass loss. The mass loss of the examined samples is shown in Figure 2 as a function of the number of cycles. Although it is well known that vitreous flakes can clog pores during abrasion, this kind of statement was avoided by using a running water system and vacuum mechanism. All of the samples had less mass loss after 5000 cycles than the reference sample. The development of fractures and pores, as well as the degradation of surface-bound particles, led to non-uniform damage during the abrasion test. In comparison to the particle-incorporated samples, the reference sample showed a greater mass loss. Mass loss results for the B16 sample were less than those for the B18 sample. The surface layer is worn away as the samples start to abrade, revealing the surface's porosities. Surface abrasion is the process where the porosity is exposed, and the surface becomes rough. The method of removing the rough portion of the surface is subsurface abrasion. Because of the repeated motion of the abrasive wheel and the lack of structural porosity in subsurface wear, the roughness decreases, and a smooth surface is produced. It was discovered that samples containing quartz had reduced abrasion resistance and higher mass loss values. Due to a mismatch in the coefficient of thermal expansion between the quartz particles and the enamel matrix, there are more pores and stress points when quartz is present.

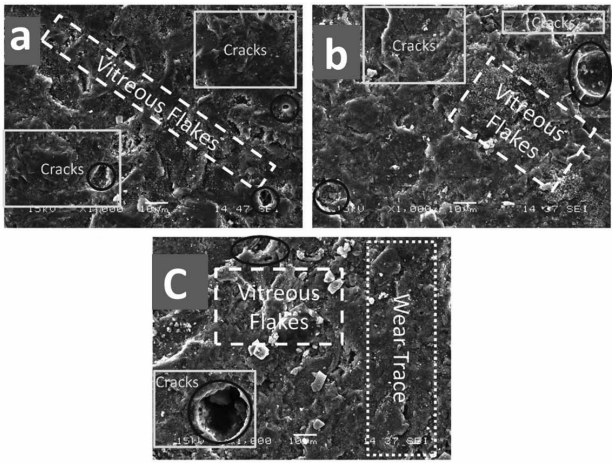


Figure 3 Surface SEM image of the studied samples a)Reference b)B8 c)B16

3.4.Coatings Tests

When compared to the B8 and B16 samples, it was shown that adding more B_4C had a favorable impact on the change in surface roughness. The B16 sample had higher abrasion resistance, as seen by the mass loss data in Figure 2, which led to slight variations in the changes in surface roughness. The reference sample exhibits the highest gloss change following the abrasion test (Figure 4-a), but the change in roughness is noticeably less dramatic (Figure 4-b). This is explained by how the abrasive action immediately deforms the glossy surface.

Additionally, the abrasion movement created a smooth area

in the vitreous structure because the reference sample was unable to resist abrasion, and the final case's roughness change was minimal. The color changes in the abraded samples are seen in Figure 4-c. The surface's whiteness was represented by the L values, which were increased by the abrasion. Figure 6's wear behavior is not entirely characterized by the color change phenomena, but it does give insight into how wear affects the material and allows for interpretation.

The lowest color change values <2, seen in B8 and B16—support the phenomenon of surface and subsurface abrasion. The reference sample got the highest value for color change among the samples. The L value of the samples is mostly responsible for the increase in the E value. Following the abrasion test, the production of flake causes the L value for all samples to rise. Therefore, the color change following the abrasion tests decreases as the L value of the as-made samples rises. However, the surface and subsurface abrasion processes have an impact on the color change for the samples that include B_4C particles.

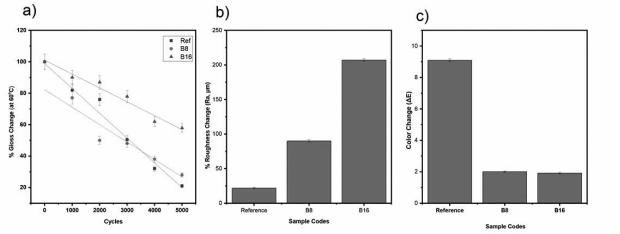


Figure 4 Gloss (a) with respect to the initial value measured at 60° , the percentage variation of the roughness (b), and, color change in terms of Δ E (c) for the samples

Conclusion

In this study, the effect of B_4C additive on the abrasion resistance and surface properties of enamel coatings was investigated. Modifications in characteristics related to mass loss, gloss, color, and morphology were used to explain the abrasion resistance phenomenon. By wetting the B_4C particles and oxidizing them during the crystallization process, the amorphous B_2O_3 compound has eliminated the oxidative environment and has accelerated the growth, stabilization, and crystallization of the residual glass by reducing the melt's surface tension. As the stabilized residual glass phase reduced the stress areas in the coating structure, the accelerated crystallization and development resulted in higher crystallinity of the diopside phase in the CMAS GC system and a decrease in surface tension. The mismatch between the GC matrix and quartz particles is responsible for the rise in surface roughness of the sample before and after the abrasion test and the subsequent decrease in abrasion resistance in terms of mass loss values. The B16 sample, which contains 16 weight percent B_4C, exhibits the highest abrasion resistance of all the samples while exhibiting the least amount of pore and crack formation, the least amount of mass loss (130 mg) following the PEI abrasion test, and the least amount of gloss change (40% in GU).

References

[1] S. Rossi, F. Russo, and M. Calovi, "Durability of vitreous enamel coatings and their resistance to abrasion, chemicals, and corrosion: a review," Journal of Coatings Technology and Research, vol. 18, no. 1. Springer Science and Business Media LLC, pp. 39–52, Nov. 05, 2020. doi: 10.1007/s11998-020-00415-3.

[2] F. A. Petersen, "Testing Resistance Of Enameled Surfaces To Scratching Gouging, And Abrasion," Journal of the American Ceramic Society, vol. 30, no. 3. Wiley, pp. 94–104, Mar. 1947. doi: 10.1111/j.1151-2916.1947.tb18875.x.

[3] S. Rossi, C. Zanella, and R. Sommerhuber, "Influence of mill additives on vitreous enamel properties," Materials & Design, vol. 55. Elsevier BV, pp. 880–887, Mar. 2014. doi: 10.1016/j.matdes.2013.10.059.

[4] N. Çöpoğlu and B. Çiçek, "Abrasion resistant glass-ceramic coatings reinforced with WC-nanoparticles," Surface and Coatings Technology, vol. 419. Elsevier BV, p. 127275, Aug. 2021. doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127275.

[5] N. Çöpoğlu, O. Karaahmet, T. Cengiz, H. Gökdemir, and B. Çiçek, "TiB_2 embedded borosilicate coatings with improved abrasion resistance," Surface Engineering, vol. 37, no. 11. Informa UK Limited, pp. 1449–1456, Nov. 02, 2021. doi: 10.1080/02670844.2021.1999726.

[6] N. Çöpoğlu, O. Karaahmet, and B. Çiçek, "Abrasion-resistant CMAS glass-ceramic coatings incorporated with B_4C particles," Surface Engineering, vol. 38, no. 5. Informa UK Limited, pp. 541–551, May 04, 2022. doi: 10.1080/02670844.2022.2111853.

Analytical instrumentation used for determination of release of chemical elements from porcelain enamels

A.Barzantit, F.Epiroti* and R.Rapini*, G.Baldi*
*Ce.Ri.Col. (Centro Ricerche Colorobbia) – Colorobbia Consulting s.r.l.
[t]Colorobbia Italia S.p.A.

1.Introduction

Porcelain (vitreous) enamel is a material made from inorganic components, mainly oxides melted at high temperature (1000-1450℃).

Being its structure very similar to a glass, the product is well suited as coating for metals (mainly steel and cast iron), creat-ing a barrier effect that isolates and protects the underlying support. After the application process (wet or dry) on the metal support, the firing process at very high temperature (around 800℃) allows adherence development to the enamel/substrate interface through chemical-physical reactions (vitrification process).

As a result, a new composite material is formed, combining both the characteristics of glass (hardness, chemical inertia and hygiene) and those of the support (strength, ductility and lightness).

For its high chemical and mechanical properties, vitreous enamel is used to coat different wares, but in this work main attention is mostly concentrated on enamelled surfaces in contact with food and drinking water.

With the goal to protect consumers health from the release of metal ions, these enamelled products require effective means of control to ensure protection against possible hazard arising from the use of improperly formulated, applied or fired enamels.

Enamel associations are actively working to make the porcelain enamel recognized as material itself and to set up test methods and migration limits the more objectively and reliably as possible.

Moreover, an important aspect is also related to the use of suitable analytical instruments, in order to ensure that determination of metal ions concentration in the migrations from enamel surfaces can be as accurate as possible.

In food contact and in drinking water fields metal ions release limit values (intentional or not intentional) are very low and for their detection shall be used analytical techniques like the flame atomic absorption spectroscopy and graphite furnace atomic absorption spectroscopy (FAAS and GFAAS), or inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and in-ductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES).

2.Porcelain enamels coatings - Food contact

Porcelain enamel is currently involved in a process to become a fully harmonized material from a legal point of view at EU level.

Until now, some EU Member States adopted national provisions for this material, leaving responsibility to issue a declara-tion of compliance in according to Art. 3 Regulation (EC) n. 1935/2004 of "good manufacturing practices" to porcelain enamels or porcelain enamel items producers, in order to ensure no risks for human health.

The lack of uniformity in EU safety standards for non-harmonised food contact materials (FCMs) also meant that uniform safety rules across the EU cannot be ensured; for this reason, Member States competent authorities looked favorably to study specific measures such as test methods and specific standards for these kind of materials.

The European Commission is currently working on the revision of the Ceramics Directive 84/500/EEC, where is planned to lower some release limits for ceramic-made and glass-made FCMs because recent toxicology studies have reassessed the health risks from repeated oral exposure to some toxic metals.

Regarding porcelain enamels, some proposed migration limits, e.g. the Cobalt related one, would be so low that the whole enamel sector is concerned about the real technical feasibility of the production items able to remain within these limits.

Waiting to know what will be the method to follow according to the new Directive, the most current method on how to as-sess an item coated with porcelain enamel is given from the ISO 4531: 2022 norm, as it was accepted by various surveil-lance institute, e.g. BfR (German Federal Institute for risk assessment).

The tests foresee a migration procedure using 3% hot acetic acid (up to 95℃) as food simulant. Time and temperature of the tests depend on the final usage of the article. To allow stabilization of release values, only concentration measured after the 3rd migration cycle are taken into account.

All these simulated conditions (time, temperature, repeated use) were found to be more similar to the real use conditions compared to a method in which migration is carried out at room temperature over 24 hours.

By now, metals regulated and related allowed migration limits as reported in the ISO 4531: 2022 are listed in Table1:

Element	Release limit (µg/L)	Element	Release limit (µg/L)
Aluminum (Al)	1000	Lead (Pb)	10
Antimony (Sb)	40	Lithium (Li)	480
Arsenic (As)	2	Manganese (Mn)	1800
Barium (Ba)	1200	Molybdenum (Mo)	120
Cadmium (Cd)	5	Nickel (Ni)	140
Chromium (Cr)	250	Silver (Ag)	80
Cobalt (Co)	100	Vanadium (V)	10
Copper (Cu)	4000	Zinc (Zn)	5000

Table 1. ISO 4531: 2022 - release limits

3.Porcelain enamels coatings - Water intended for human consumption

Inside European Union, the matter on water quality intended for human consumption fall under the new Drinking Water Directive (EU) 2020/2184.

Porcelain enamels shall only be made of metal oxides complied with the European positive list of compositions compiled by ECHA. The minimum values for parameters able to guarantee the required quality standards are set in Annex I, even if, in principle, each Member State could extend the list of parameters or adopt stricter values.

Together with the revision of Directive (EU) 2020/2184, the activity of enameller associations as EEA (European Enamel Association) were useful to formalize the positive list of accepted constituents of enamels, the minimum reference release concentration for metals and the definition of the conversion factors associated with the enameled articles.

E.g., it was really important to define the conversion factors for domestic water heater tanks, being they required to convert the migration test results into estimated levels for tap water.

All these rules are included in the Evaluation Criteria Document by German Environment Agency (UBA).

The lobbying job done by IEI (International Enameling Institute) in order to introduce porcelain enamel among the family of glassy materials included in the norm EN 12873-1, which includes also a test method to determine the migration from enamel.

The temperature and the testing sequence depend on final usage of the article as defined into the norm. The inorganic chemical elements of interest are listed in the Directive (Part B, Annex I) and, in extended way, in the Evaluation Criteria Document.

By now, metals regulated and related allowed migration limits, as reported in the UBA Document are listed in Table 2.

Element	migration limit (µg/L)	Element	migration limit (µg/L)
Aluminum (Al)	100	Copper (Cu)	200
Antimony (Sb)	0.5	Lead (Pb)	0.5
Barium (Ba)	70	Manganese (Mn)	25
Boron (B)	100	Molybdenum (Mo)	7
Cadmium (Cd)	0.15	Nickel (Ni)	2
Cerium (Ce)	20	Strontium (Sr)	210
Chromium (Cr)	5	Titanium (Ti)	70
Cobalt (Co)	9	Zirconium (Zr)	5

Table 2. Evaluation criteria document - release limits

4.Spectrometric and spectroscopic techniques for elemental analysis

With the terms spectrometric or spectroscopic methods, we mean a set of qualitative and quantitative analytical techniques that use electromagnetic radiation in order to define and quantify analytes in different matrices.

For example, by means of UV-visible absorption spectroscopy, it is possible to identify the presence and quantify a sub-stance according to its absorption spectrum with flame or graphite furnace spectrometer (FAAS or GFAAS) or, vice versa, basing on its emission spectrum by means of optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma ionization source (ICP-OES).

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) does not use electromagnetic radiations to quantify analytes and the elemental determination is based on mass spectrometry, because the plasma source generates single charged ions from the atoms present in the sample. The ionic flux so generated is successively separated according to mass-to-charge ratio of its components.

4.1 Atomic Absorption Spectroscopy – FAAS / GFAAS

Atomic absorption techniques involve the use of radiation absorbed by vaporized atoms, analytes concentration is then extrapolated from a calibration curve.

In flame atomic absorption spectroscopy (FAAS), an air/ acetylene or a nitrous oxide/acetylene flame is used to evaporate the solvent and dissociate the sample into its component atoms.

When light (monochromatic radiation), arising for example from a hollow cathode lamp (selected on the element to be determined), passes through the cloud of vaporized sample, the target atoms are excited absorbing the selected radiation. The amount of absorbed radiation is related to the number of atoms in the fundamental state along the optical path and is therefore directly proportional to the concentration of the target element in the original sample. The calibration is carried out introducing known concentrations of analytes into the optical path and plotting light absorption versus concentration curve.

The use of a flame source limits the excitation temperature reached by a sample to a maximum of approximately 2600℃ (with the N_2O/acetylene flame). This is enough for many elements: alkali metals compounds and many of the heavy met-als such as lead or cadmium and transition metals like manganese, cobalt or nickel are all atomized efficiently with both flame types, with typical FAAS detection limits in the mg/ L range. However, refractory elements like V, Zr, Mo and B are not well ionized using a flame source. This happens because the maximum temperature reached is insufficient to break down molecules containing these elements. As a result, FAAS sensitivity for these elements is not as good as other ele-mental analysis techniques.

The graphite furnace atomic absorption spectroscopy (GFAAS) technique is based essentially on the same principles as FAAS, apart from the fact than analytes are vaporized by a small electrically heated graphite tube or cuvette, heated to temperatures up to 3000℃ to generate the atoms cloud. The higher atomic density and longer residence time in the tube improve the GFAAS detection limits compared to FAAS down to the µg/L range.

GFAAS technique can be used for ultra-trace analysis of elements such as As, Se, Cd, Pb.

However, because temperatures limitation and the use of graphite cuvettes, still some lacks of performance remains with some elements.

For its lower detection limits this technique is preferable than the flame based one, especially regarding the low release limits expressed in the regulatory standards related to food contact and drinking water applications.

Because of the limited number of elements that can be detected in a sample, and their non-simultaneously determination, atomic absorption spectroscopy is not the most common analytical technique used in this field.

4.2 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy – ICP-OES

The inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) is a multi-element analysis technique that uses an inductively coupled plasma as energy source to dissociate the nebulized sample into its constituent atoms and excite them. The subsequent relaxation to the ground state causes the emission of characteristic wavelengths of electromagnetic radiations, which are measured to achieve the analytical detection.

The polychromatic radiation beam enter in the monochromator that separates it in its different monochromatic compo-nents, letting only those selected for the target atoms to reach the detector.

Specific radiations are selected for each required element, and the presence of spectral interferences in this technique is fair-ly common due to the line-rich spectra produced by the hot plasma source. Interferences can be minimized using inter-element correction factors or simply moving the detection to an alternative emission line for the same target element (alt-hough lower intensity of secondary emission wavelengths may cause a loss of sensitivity).

The plasma is generated by magnetic induction, applying a proper radiofrequency (RF) power to the load coil: alternate current oscillates then inside the coil at the same RF rate. For most ICP- OES instruments, the RF generator has a frequency of either 27 or 40 MHz.

The high frequency current oscillation causes the same high-frequency oscillation of electric and magnetic fields to be transferred to the argon gas that flows through the torch. A spark is used to produce electrons and ions in the argon gas in-side the coil region. These ions and electrons are then accelerated by the magnetic field and collide with other argon atoms causing further ionization in a chain-reaction manner. This process continues until a high temperature plasma is formed in a specific zone named induction zone (IZ).

During ICP analysis, the nebulized sample enters through the torch injector and follows the central channel moving on in a pre-head zone before reaching the induction one. The sample is thus desolvated, vaporized, atomized and ionized in the radiation zone (IRZ) where atoms and ions are excited and at lastly passes through the normal analytical zone (NAZ) where the plasma temperature is close to 7000℃ and elements emit photons more intensely.

The instrument torch configuration can be with axial or radial viewing of the plasma, depending on the detector positioning.

With the axial view, the emission signal is sampled linearly with analytes flow at end of the plasma (usually in a horizontal position). The axial view provides better detection limits than the radial view; in both configurations noise emission signal coming from the plasma itself has to be taken into account as potential

interference in case of analyte overlapping spectral lines. The detector measures the intensity of the emitted light for each element in the sample and converts it in an electric signal.

The instrument software provides a selection of all elements that have to be determined in the sample deriving, e.g., from migration tests.

The intensity of a single spectral line depends both on the probability of the transition and on the number of atoms that are able to make it. Since the number of excited atoms is comparable to the total number of atoms present in the sample, it is possible to establish a linear relationship between the intensity of the emitted electromagnetic radiation and the quantity of analyte atoms present in the sample.

Every specific signal intensity is used to calculate the concentration of elements in the sample by comparison to calibration curves built previously by analysis of standard solutions.

The main analytical advantages of the ICP over other excitation sources (e.g. flame or graphite furnace) originate from its capability to provide efficient and reproducible vaporization, atomization, excitation, and ionization for a wide range of elements in various sample matrices. This is mainly due to the high temperature (6000–8000°C) reached in the observation zone of the ICP which is much higher than the one obtained in the AAS techniques.

Being able to reach these temperatures inside the plasma, also most refractory elements are efficiently atomized and excit-ed, thus lowering detection limits typically down to µg/L range.

4.3 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – ICP-MS

The inductively coupled plasma mass spectrometry was born in the mid-1980s when the argon ICP was first coupled to a quadrupole mass spectrometer resulting in the first ICP-MS instrument.

The goal was to take advantage of the argon ICP as a highly efficient ions source, coupling it to a quadrupole mass analys-er for its high sensitivity, simple spectra and fast scanning capability in the ionic detection. The result is an instrument that combines the rapid, simultaneous, multi-element capability of ICP-OES and the sensitivity of GFAAS.

In ICP-MS are then measured monoatomic ions, thus the plasma source is optimized to ionize elemental atoms.

As in the case of ICP-OES technique, sample is introduced into an argon plasma as aerosol droplets. The plasma source dissociates the sample until its ionization, removing an electron from the each component and instrumental conditions are optimised to obtain almost only single-charged ions. Argon plasma is ideal for this task because the argon ionization potential (IP), the energy required to remove the first electron from the neutral atom, is 15.8 electronvolts (eV). This value is above the first ionization energy of nearly every other element, but below their second IP, which means that most elements form single-charged positive ions (see Table 3), as required for a proper detection.

Formed ions are extracted from the plasma and passed into the high vacuum region via a set of interface cones (sampler and skimmer cones) that act in order to reduce the amount of ionic flux sent to the detector part, the actual spectrometer. The non-ionized particles as photons and neutral species are deflected using for example a quadrupole ion deflector while ionized polyatomic interferences (whose masses correspond in some cases to that of analytes present in the sample) can be removed using Kinetic Energy Discrimination (KED) with helium gas in a collision/reaction cell located before the mass analyser. At the exit from this cell only selected for detection ionic species continue on their way to the analyser.

Ionization Energy (eV)	M^+	M^{2+}
< 7	Li, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Ra, Ac, Th, U	
7-8	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Re, Pb, Bi	
8-9	B, Si, Pd, Cd, Os, Ir, Pt, Po	
9-10	Be, Zn, As, Se, Te, Au	
10-11	P, S, I, Hg, Rn	Ba, Ce, Pr, Nd, Ra
11-12	C, Br	Ca, Sr, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er
12-13	Xe	Sc, Y, Gd, Tm, Yb, Th, U, Ac
13-14	H, O, Cl, Kr	Ti, Zr, Lu
14-15	N	V, Nb, Hf
15-16	Ar	Mg, Mn, Ge, Pb
> 16	He, F, Ne	all other elements

Table 3. Ionization energy of the elements regards to the first (M^+) and to the second (M^{2+}) ionization (Gray,1989)

The quadrupole mass spectrometer is a mass filter that separates different ions according to their mass to charge ratio (m/z) and, at any given time, only one mass-to-charge ratio is allowed to pass through the mass analyser from the entrance to the exit.

Since the charge on a single-ionized element is +1, the m/z is equal to the mass, so ICP-MS measures the elements as a sim-ple spectrum of characteristic atomic (isotopic) mass from ^{6}Li to ^{238}U. Many elements have multiple isotopes with different masses and the ICP-MS can also provide isotopic ratio and abundance information.

Ions are then passed sequentially to an electron multiplier detector where the impact of the ions induces a cascade of electrons, amplified until it generates a measurable electric pulse.

Instrumental software compares the intensity of the obtained signal for each element to those derived from calibration standard solutions analysed previously to build the calibration curve, in order to determine analyte concentration in the sample as in AAS and ICP-OES. For each element measured is typically necessary to measure just one isotope since iso-tope ratio or natural abundance is fixed in nature. ICP-MS is usually able to reach detection limits down to ng/L or pg/L range.

5 Comparison Between ICP analyzers and AAS as analytical techniques for determination of metal ions concentration in the migration samples

The main difference between AAS and ICP analysers lies in the fact that AAS measures every analyte sequentially while ICP can measure different analytes simultaneously.

In AAS a characteristic source of light is used for the analysis of a single element, though sometimes a few elements can be combined using a single lamp. Due to this limitation, AAS is generally employed for determination a small number of elements per sample even though it could measure a wide range of elements.

The advantage of ICP analyser becomes clear for multi-element analysis (more than 10 elements for sample) where the lamp adjustment and optimization for AAS becomes too time consuming.

As sample numbers increase and the number of metallic ions to determine for each sample to analyse is those request for migration analysis in food contact and drinking water matter, AAS technique could become a limiting factor for a laboratory productivity while the ICP analysers become the proper technique for the task.

ICP-OES sensitivity (from µg/L to several mg/L) falls between that of FAAS and GFAAS/ICP-MS ones. This means that ICP-OES can measure all elements that can be determined using FAAS and some of the elements that, because of lower release limits reported in regulatory standards, require the use of GFAA or ICP-MS.

The ICP-MS is the multi-elemental technique that provides the best detection limits available in the lowest µg/L or even ng/L range for most element (down to pg/L for some instruments).

For this reason, the ICP-OES can be used to determine only some metal ions in the migration analysis field and, to carry out the complete analysis, the ICP-MS technique result as the most suitable.

With its wide elemental coverage, (up to 70 elements can be measured routinely) and linear dynamic range within the above-mentioned limits ICP-MS overlaps the capabilities of both ICP-OES and GFAA instruments.

However, the adoption of ICP-MS as multi-element technique requires properly skilled operators for its use and a higher initial capital cost.

6 Ce.Ri.Col. chemical laboratory

The Ce.Ri.Col. Research Centre is located in the factory of Sovigliana-Vinci and can avail itself of an extensive portfolio of technologically advanced instruments for material analysis and of production and technical assistance facilities. Since 1999, it has been dedicating to the business diversification working on R&D field.

Ce.Ri.Col. belongs to Gruppo Colorobbia, present with operations companies worldwide and specialised in the production and distribution of raw materials and semi-finished products for the ceramics and glass industry, for more than a century.

The Ce.Ri.Col. chemical laboratory provides research and chemical analysis services both to internal and external companies and is able to perform elemental analysis on solutions for the quantitative determination of a great amount of the elements of the periodic table present in concentrations that can vary from the order of ppm to ppt in different matrix sam-ples deriving from broadly application areas (e.g. environmental, pharmaceutical, chemicals, food & beverage).

All these analyses are carried out using the ICP source measurement technique while the quantitative determinations of sol-id inorganic samples at percentage concentrations level are performed with the XRF technique (X-ray fluorescence analysis).

The instruments available in the laboratory are a PerkinElmer NexION 2000 as ICP-MS (see picture 1), used to analyse an-alyte elements at trace and ultra-trace level and a Varian 710-ES as ICP-OES with axial view used for routinely analysis and for highly concentrated samples.



Picture 1. ICP-MS - PerkinElmer NexION 2000

ISO 4531: 2020 standard states that ICP spectrometers have to respect a detection limit at least six times lower than the release limits for each element analysed (therefore a quantification limit that is at least a half of it).

In Table 4 are reported the quantification limits (LOQs) specifics for these instruments of some heavy metals in comparison with the migration permitted limits in the food contact and drinking water regulatory standards.

Some of these metals are not-intentional components and could derive from the raw materials used to produce the vitreous frits or used as additives in the enamels.

Elements such as Co, Mo and Sb are adherence-promoting metals; they can be intentionally used in the enamel compositions in different proportions always respecting the positive lists as in drinking water matter. Moreover, due to their very low admitted release limits at trace level the use of ICP-MS is essential being able to reach LOQs well below these values.

Element	Analytical method	LOQ (µg/L)	Migration limit (µg/L) food - water
Antimony (Sb)	ICP-OES ICP-MS	20 0.01	40 – 0.5
Arsenic (As)	ICP-OES ICP-MS	25 0.01	2 - /
Cadmium (Cd)	ICP-OES ICP-MS	0.5 0.001	5 – 0.15
Chromium (Cr)	ICP-OES ICP-MS	2 0.01	250 - 5
Cobalt (Co)	ICP-OES ICP-MS	2 0.001	100 - 9
Lead (Pb)	ICP-OES ICP-MS	10 0.001	10 – 0.5
Molybdenum (Mo)	ICP-OES ICP-MS	5 0.01	120 - 7
Nickel (Ni)	ICP-OES ICP-MS	3 0.01	140 - 2

Table 4. LOQs and release limits for some heavy metals

Clearly, concerning R&D of a product, is very important to improve the performance in terms of lower leaching of these metals, maintaining unaltered the properties of adherence to the support.

Concerning drinking water release is here reported migration test analysis result at 7th cycle using ICP-MS of a powder enamel for hot water tank according to test procedure of EN 12873-1 with deionized test water at 60°C (see Table 5).

Element	(µg/L)	Element	(µg/L)
Aluminum (Al)	10	Copper (Cu)	1.2
Antimony (Sb)	0.32	Lead (Pb)	0.02
Barium (Ba)	1.74	Manganese (Mn)	2.7
Boron (B)	59.1	Molybdenum (Mo)	0.87
Cadmium (Cd)	<0.001	Nickel (Ni)	0.1
Cerium (Ce)	<0.0001	Strontium (Sr)	0.02
Chromium (Cr)	<0.01	Titanium (Ti)	<0.6
Cobalt (Co)	7.4	Zirconium (Zr)	0.14

Table 5. EN 12873-1 migration test result using ICP-MS

Concerning food contact material release is here reported migration test analysis result using ICP-MS regards to black ant-acid enamel used to enamelling cooking steel wares. Being this enamelled surfaces used for high temperature applications, test results are those after 2h of attack at 95°C, 3rd migration cycle with 3% acetic acid as food simulant, in according to ISO 4531: 2020 (see Table 6).

Element	(µg/L)	Element	(µg/L)
Aluminum (Al)	47.2	Lead (Pb)	0.09
Antimony (Sb)	0.075	Lithium (Li)	26
Arsenic (As)	0.4	Manganese (Mn)	84.1
Barium (Ba)	5.7	Molybdenum (Mo)	1.4
Cadmium (Cd)	0.21	Nickel (Ni)	1.3
Chromium (Cr)	7.3	Silver (Ag)	0.03
Cobalt (Co)	13	Vanadium (V)	0.3
Copper (Cu)	41	Zinc (Zn)	1.3

Table 6. ISO4531 : 2020 migration test result using ICP-MS

7 Conclusions

In general not all elements can be quantified using the above-mentioned analytical techniques, due to their concentration level that can vary up to several order of magnitude for different reasons, involving the chemical-physical characteristics of the

element, their presence and abundance in nature, or possible interferences.

All the elements of interest in food contact and drinking water matter can be analysed with both ICP analytical instruments but for some of them the ICP-OES method is unsuitable since it shows quantification limits higher or very close to the re-lease limits allowed by the regulatory standards, which can be at trace level due to analytes high toxicity (in case of heavy metals).

To quantify the metal ions concentrations after extraction from vitreous enamels, either in demineralized water solution for drinking water application and in acetic acid solution for food contact, the better analytical measurement instrument is the ICP-MS.

The lower detection limits and the good dynamic range are suitable for simultaneously measuring different analytes in a single analytical session of all released migration elements whose concentrations must be complying with the reference val-ues required of the European norms.

Reliable quantification of concentration values can be decisive between being compliant or not with regulatory standards and obtaining a certification of conformity is an increasingly determining factor for sales in the European market.

With the aim to protect the consumer health, the legislation connected with food contact materials and water for human consumption is constantly evolving with the intention of bringing the reference migration limits to more and more stringent amounts.

References

[1] Regulation (EC) n. 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 "on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC".

[2] Council Directive 84/500/EEC of 15 October 1984 "on the approximation of the laws of the Member States relating to ceramic articles intended to come into contact with foodstuff".

[3] Ceramic crockery: BfR recommends lower release of lead and cadmium. Opinion No 043/2020 of the BfR dated 21 September 2020

[4] EN ISO 4531:2020 "Vitreous and porcelain enamels – Release from enamelled articles in contact with food – Method of test and lim-its".

[5] Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 "on the quality of water intended for human consumption".

[6] German Environment Agency (UBA) - Evaluation criteria document of 6 August 2021 "Evaluation Criteria Document for enamels and ceramic materials in contact with drinking water".

[7] EN 12873-1:2014 "Influence of materials on water intended for human consumption - Influence due to migration - Part 1: Test method for factory made products made from or incorporating organic or glassy (porcelain/vitreous enamel) materials".

[8] 24rd IEI Congress - A. Sole – 2018 "Functionalization of enamelled surfaces with top coatings for food contact and drinking water compliance".

Influence of Environmental Humidity on Electrostatic Dry Powder Enamel Spraying and Its Regulation

Pan Pengfei [1] Jiang Weizhong[2]
(1.Qingdao JOBON Science & Tech Development Co., Ltd., Qingdao, Shandong 266600
2.College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract: With the continuous development of science and technology, people are more and more aware of the advantages of enamel electrostatic dry powder spraying technology, and the application field is expanding. However, the quality of enamel sprayed by electrostatic dry powder is influenced by environmental humidity. This paper systematically analyzed the influence of environmental humidity on ionized air, powder electrification, atomization, fluidization, powder loading rate, etc. of electrostatic dry powder enamel spraying, and proposed measures to improve the environmental air humidity control, compressed air humidity and temperature control of electrostatic dry powder enamel spraying, as well as methods to improve the enamel quality of electrostatic dry powder spraying.

Keywords: enamel, environment, humidity, electrostatic powder, spraying

1. Introduction

Electrostatic dry powder enamel spraying is a new enamel coating process developed in the 1970s, and is one of the most advanced enamel coating technologies in the world. The main principle isthat the enamel powder is transported to the negatively charged high-pressure spray gun through the pipeline with the help of compressed air, so that it is sprayed with negative charges and adsorbed on the grounded steel sheet surface, thus forming a uniform enamel powder layer [1-2], as shown in Figure 1. After firing, the enameling products with fine and smooth porcelain surface can be achieved.

Compared with traditional wet enamel coating, electrostatic dry powder coating has many advantages:

a. It is unnecessary to grind and prepare frit slurry for product spraying. There is only one electrostatic dry powder without other mill additional materials. No waste and wastewater treatment is required.

b. The enameling process is based on electrostatic adsorption, and the spraying room can be integrated with the pretreatment process; High productivity and efficiency can be realized by full automation; Enamel powder is almost 100% recycled. As the product is dry powder, no drying device is required.

c. The final enamel product has excellent surface quality. After spraying, it is directly sent to the firing conveyor, so there is no dust pollution. The surface is very smooth and the spraying thickness is uniform. The edges are also covered to make the spraying complete. It is seldom reprocessed, so there is no over-thick enamel coating, and the bubble structure of enamel layer is stable and regular.

Based on the advantages of electrostatic dry powder enamel spraying and the continuous improvement of dry powder technology, such as the further development and improvement of spray guns, full sets of equipment and enamel process, the practical application of electrostatic dry powder enamel spraying process has been continuously improved, and the application scope of electrostatic dry powder enamel spraying has become more and more extensive: such as, enamel vessels, enamel water heaters, enamel architecture panels, enamel oven liners, enamel barbecue ovens and grills, enamel exchangers, enamel assembled tank, enamel granary, etc. [2-4].



Fig 1 Electrostatic dry powder enamel spraying

However, unlike traditional wet enamel coating, electrostatic dry powder enamel coating has high environmental requirements, especially environmental humidity. If it is not well controlled, it will not only affect production efficiency, but also affect product quality [4-5]. This paper focuses on the influence of environmental humidity on electrostatic dry powder enamel spraying and the methods of improvement and enhancement.

2. Principle of electrostatic dry powder enamel spraying

Figure 2 shows the principle of electrostatic dry powder enamel spraying. The principle of electrostatic dry powder enamel spraying is that the tip of the corona electrode generates a negative 60-100kv DC current, and the enamel powder carries a negative charge through the spray gun, at the same time, the dry powder particles with a negative charge quickly move to the grounded work piece, and firmly adhere to the surface of the metal body [2、6、7].

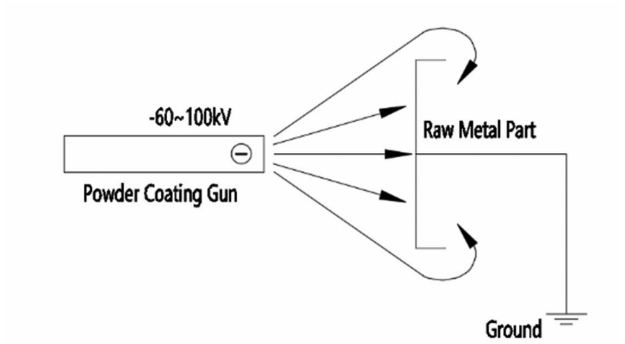


Fig. 2 Principle of electrostatic dry powder enamel spraying

Figure 3 shows the working diagram of electrostatic dry powder enamel spraying room [6-7]. Eight Elements of a High-Performance Electrostatic Enamel Powder Coating Booth: (1) No powder flying out from booth openings.(2)No powder accumulation in the bottom plate and air duct of the booth. (3)Recycled powder can be automatically reused in time. (4) The coating layer of recycled powder can be protected to the maximum extent. (5)The inner wall of the powder coating booth does not absorb powder and is easy to clean. (6)Good strength and weather resistance features with long service life. (7) Sufficient light, easy to observe. ；(8) Easy operator access to the booth to adjust guns.

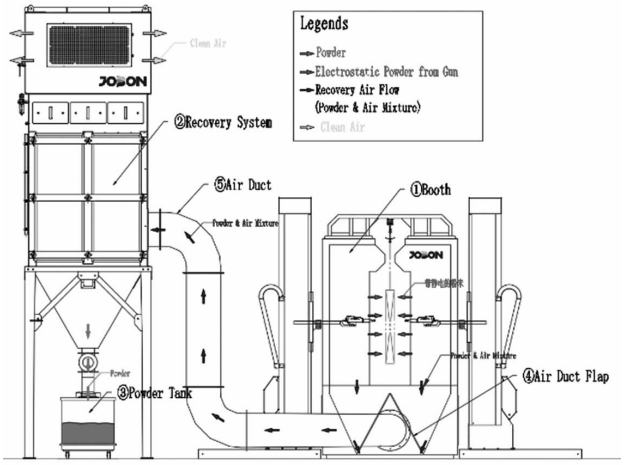


Fig.3 Diagram of electrostatic dry powder enamel spraying room

2.1 Powder fluidization: the enamel powder is fully mixed with dry compressed air in the fluidizing box, and the powder is transformed into a fluid with good fluidity, dryness, non adhesion and non agglomeration, so as to ensure good atomization effect of the powder during continuous electrostatic enamel powder spraying.

2.2 Powder spraying: the Venturi powder pump will pump and deliver the powder in the fluidizing box to the electrostatic spray gun, and make the enamel powder with a negative charge, and spray it out from the nozzle of the spray gun by atomization.

2.3 Powder electrification: the gun needle of the spray gun is the negative pole of the DC high-voltage power supply. In the form of corona discharge, it ionizes the surrounding air and ionizes the air into positive and negative ions. The positive charged ions are absorbed by the negative gun needle, while the negative ions are repelled and diffused to the space near the gun needle by the same polarity gun needle, forming a negative free ion field. When enamel powder particles are ejected from the spray gun, they are combined with the negative ions, The enamel powder with negative charge is formed; After the powder is negatively charged, due to the mutual exclusion of the same kind of charge, the powder particles will repel each other, and the atomization effect of the powder will be further improved.

2.4 Inner layer powder: the enamel powder with negative charge is adsorbed to the grounded metal body surface by static electricity. At the position where the enamel powder contacts the body, the negative charge will be led away by the metal body → ground wire. Because the enamel powder surface for electrostatic spraying is covered with an insulating coating, the negative charge at the position where the enamel powder does not directly contact the metal will be retained, The electrostatic attraction between these negative charges and the metal body allows the powder to be adsorbed on the surface of the part, forming an "inner layer powder" that directly contacts the metal surface; The negative charge of the inner powder has two functions: (1) to create attraction with the metal body; (2) The repulsive force of the same charge polarity is generated with the powder covered later.

2.5 Critical thickness: the negatively charged enamel powder sprayed on the metal body will be repelled by the powder adsorbed on the metal body first, and attracted by the metal body. When the powder layer reaches a certain thickness, the sprayed powder will be unable to be adsorbed again when it is basically equal to the above-mentioned attraction and repulsion force. At this time, the thickness of the enamel powder layer is called the "critical thickness" of electrostatic adsorption of powder.

2.6 Electrostatic adsorption force: For the metal body that has completed electrostatic spraying, the powder layer on the surface of electrostatic adsorption must ensure a certain electrostatic adsorption force to avoid powder falling and enamel surface defects caused by slight vibration of the hanging and hanging chains.

3. Effect of environmental humidity on electrostatic dry powder enamel spraying

3.1 Effect on powder fluidization and powder spraying

Excessive humidity in the environment around spraying, high water content in the compressed air for fluidization, and low temperature of the compressed air for fluidization will lead to moisture absorption of enamel powder. After moisture absorption, the powder will stick to each other and agglomerate, making it difficult to achieve an ideal fluidization state. The problems that are easy to cause in the spraying process are:

(1) Uneven powder discharge from the spray gun, sometimes large or small, causes uneven thickness of enamel powder coating, or even partial exposure, resulting in defects.

(2) During the spraying process, it is easy to have sticky powder lumps. After fired, they form convex defects, and the enamel surface is uneven. Figure 4 shows that the wet sticky powder lumps are sprayed and adsorbed on the enamel surface, and Figure 5 shows the defects generated after the enamel with powder lumps on the surface are fired.

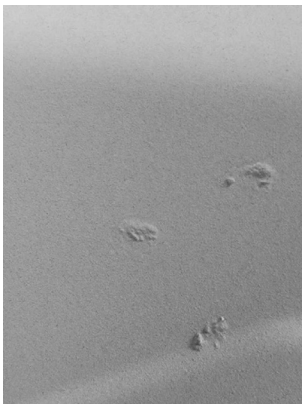


Fig.4 Wet sticky powder lumps



Fig.5 Defects of the enamel with powder lumps

3.2 Effect on powder charging process

The wetting of the powder in the fluidization process will lead to the adhesion and agglomeration of the enamel powder and the reduction of the surface resistivity of the powder. However, the high humidity of the spraying ambient air will aggravate the wetting of the powder. In addition, under the high humidity ambient air, the insulation of the enamel powder will become worse and the conductivity will become better, which is easy to lead away the negative ions generated by the spray gun electrode and the charges captured by the powder, resulting in the insufficient electrification of the powder and affecting the powder loading ability of electrostatic spraying, and electrostatic adsorption.

3.3 Effect on electrostatic adsorption - electrostatic charge loss from the powder layer (internal loss)

When the enamel powder is affected with moisture, the insulating property of the powder surface decreases. After the electrostatic spraying, the charge carried by the "inner layer powder" contacting the metal body is leaked and lost through the metal body because of the decrease of the resistivity of the enamel powder. At this time, the charge of the "inner layer powder" cannot be retained.

The charge carried by the powder in contact with and close to the "inner layer of powder" is also gradually leaked and lost

through the metal body and grounding wire. This loss of charge starts from the inner layer of the powder, causing the powder in the inner layer and close to the inner layer to lose its electrostatic adsorption capacity first. Once encountering vibration, the powder will fall off from pieces, and the falling area will expose the metal surface without obvious powder residue.

3.4 Impact on electrostatic adsorption - electrostatic charge loss from the outside of the powder layer (external loss)

If the ambient air humidity is too high, and the enamel powder is damped during fluidization and spraying, "external loss" will occur. At this time, the insulation of the enamel powder (including the inner layer powder) is good, and the charge carried by the powder will not leak and be lost through the metal parts and grounding wires within a certain period of time. However, the moist external air is easy to take away the charge on the surface of the outer layer particles of the powder coating, and damp the powder layer from outside to inside. As a result, the powder close to the outer layer also gradually loses its charge, which is called "external loss" in our research.

The result of external loss is that the powder will fall partially, but at the position where the powder falls, the surface of the metal body will not be exposed, because the powder charge of the inner layer has not been lost.

3.5 Wet powder particles may be under charged during charging

The wet powder particles will be under charged during the charging process. The enamel powder particles under charged are more prone to powder loss (internal or external loss of charge).

4. Prevention

4.1 Air humidity control of spraying environment

4.1.1 The spraying area shall be equipped with isolation room, air conditioner and dehumidifier.

4.1.2 The enamel powder package shall enter the spraying isolation room 48 hours in advance.

4.2 Compressed air humidity and temperature control

4.2.1 Filtration: The compressed air must be subject to oil and water removal treatment (generally, condensate dryer plus multi-stage filtration).

4.2.2 Temperature rise: the compressed air output from the dryer can be heated to above the ambient temperature by the heating equipment, and then sent to the spraying equipment.

4.3 Reduce the chances of enamel powder getting wet

4.3.1 The enamel powder shall not be piled up in the powder spraying room for a long time. The enamel powder dropped in the spraying process shall be recovered and returned to the powder supply system as soon as possible, to avoid the risk of long-term accumulation in the powder spraying room or the recovery system and increase moisture absorption.

4.3.2 Avoid or reduce the friction, grinding and high-speed spraying in the enamel powder recovery way to protect the integrity of the insulating coating on the surface of the enamel powder and reduce the possibility of moisture absorption.

5. Conclusion

The electrostatic dry powder spraying technology of enamel has many advantages, and the application fields are expanding. However, the enamel quality of electrostatic dry powder spraying is affected greatly by environmental humidity conditions. As long as we strictly control the ambient air humidity, compressed air humidity, compressed air temperature, etc. we can stabilize the electrostatic dry powder enamel spraying process, and improve the enamel quality. Make the advantages of enamel electrostatic dry powder spraying technology more prominent and more widely used.

References

[1] Pan Pengfei, Jiang Weizhong, Study on the Manufacturing Process of Super Long Enamel Pipe [J], Glass & Enamel, 2019, 47(2): 25-28.

[2] Jiang Weizhong, Li Yijun, Enamel & Glass Lining[M]. Beijing：China Light Industry Press, 2015：143-147

[3] Wang Yufu, Jiang Weizhong, Practical enamel technology[M]. Shanghai：National Glass Enamel Industry Information Station, 2000：27-30

[4] Pan Pengfei, Jiang Weizhong, Research and development of electric-static spraying technology for enamel powder and spraying equipment [J], China Enamel Industry Association - Member Information, 2021, No.4: 38-41.

[5] Su Wenxiao, Jiang Weizhong, Interpretation of National Standard GB/T31567-2015 Enamel Heat Exchangers for Air Flue Gas and Flue Gas Regenerative Heat Exchangers [J], Glass & Enamel, 2017, 45(5): 34-41.

[6] Pan Pengfei, ZL 2020 2 1837674.4 Spray booth for enamel powder spraying

[7] Pan Pengfei, ZL 2018 1 1416604.9 A Voltage Control Method and System for Electrostatic Spraying Gun

Impact to glass frit by the revision of ISO4531

Kenichi Tsunomori
(TOMATEC Co., Ltd. INT'L OPERATIONS DIVISION)

○Introduction

Porcelain enamel is used in various fields because of its excellent chemical durability and resistance to acids and alkalis.

For these reasons, it is often used in applications that contact with food. Examples of major applications include dishes, cups and other tableware, pots and pans, barbecue grills, etc.

When used in such food-contact applications, there are regulations in each country.

In 2021, the international standard ISO 4531 was revised and changed to four test conditions depending on the purpose of use. (Table 1)

The number of standardized elements has increased, from the previous Cd and Pb to several pigment-derived elements such as Co and Cr, as well as Al, Li, and Zn, which are often contained in glass composition. (Table 2)

In this research, experiments were conducted to confirm the effects on the metallic elements contained in G/C as adhesion agents with sheet steel, change in amount released due to lithium content, change in amount released due to addition of pigments.

Table. 1 Revised change in release conditions

Before revised acetic acid resistance test conditions (2015)
4 vol/vol % acetic acid,
Only one time, Only one conditions

whatever the purpose	22 ℃×24 h

Revised acetic acid resistance test conditions(2021)
3 wt./vol% of acetic acid, Repeat the test three times and analyze solution of the third time.

Use only at room temperature	40 ℃×24 h
When used to fill heated food	70 ℃×2 h
For cooking with short contact time , e.g., grilling, BBQ, etc.	95 ℃×0.5 h
Used for cooking and other high-temperature applications	95 ℃×2 h

Table. 2 Revised change in standard elements.

Standard before revised(2015)

Element	Limit
Cd	70
Pb	800

Unit (μg/l)

Standard limits after revised (2021)

Element	Limit	Element	Limit	Element	Limit
Al	1000	Co	100	Mo	120
Ag	80	Cr	250	Ni	140
As	2	Cu	4000	Pb	10
Ba	1200	Li	480	Sb	40
Cd	5	Mn	1800	V	10
				Zn	5000

Al was standardized from 5000 to 1000 μg/L in 2021. Unit (μg/l)

○Experiment

Conditions of this experiment is shown below.

Slips were prepared using the following formulas and fired to obtain test specimen.

- Mill formula conditions / %

Frit	100
Clay	5-10
Quartz	0-10
sodium nitrite	0.1-0.3
Potassium silicate fluoride	0.1-0.3
Pigment	0-5
Water	50

Steel sheet: No-pickling, Application:6.5-7.0 g (100×150mm)
Firing furnace: Box-type electric furnace
Firing conditions: 780 ℃~820℃×3 min

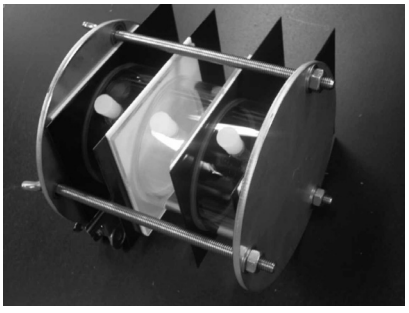


Fig. 1 Acetic acid resistance test equipment

Figure 1 shows the apparatus used for this acetic acid resistance test.

As shown in the figure, a glass cylinder was sandwiched between the same test pieces specimens, filled with 3 wt.% of acetic acid, and solution of release elements was collected three times at 95℃ x 2 hours. (The most stringent conditions. Refer to Table.1)

Heating was performed in the electric oven.

Table. 3 STD release value for Cast Iron ground coat.

Elements	Si	Al	B	Na	K	Li	Ca	Ba	Co	Ni	Ti	Mn	Zn
Release limits μg/l		1000				480		1200	100	140		1800	5000
1st Time	690	520	1310	2260	1010	310	840	400	130	100	90	250	50>
2nd Time	370	150	470	870	350	130	300	140	50>	50>	70	70	50>
3rd Time	310	100	280	640	210	90	270	80	50>	50>	50	50>	50>

Table. 3 shows the release amount of our ground coat for cast iron.

Although ISO doesn't define release value that first and second solution, the first release value is high. In particular, the release values for Li, Co, and Ni are very close to the standard limits.

Table.4 Change in release test result amount by changing Lithium content.

Element	Si	Al	B	Na	K	Li	Ca	Ba	Co	Ni	Ti	Mn	Zn
Release Limit μg/l		1000				480		1200	100	140		1800	5000
Lithium content /%													
2.5	310	100	280	640	210	90	270	80	50>	50>	50	50>	50>
1.5	310	120	250	560	200	80	190	70	50>	50>	50	50>	50>
0.5	440	180	320	760	240	90	260	90	50>	50>	80	50	50>
0.1	490	210	370	880	270	120	300	110	50>	50>	90	60	50>

Table. 4 shows the results of the third solution for samples with varying lithium content in the frit. If the lithium content is within the test range, the lithium specification is met. However, if the acid resistance of the enamel is poor, there is a possibility that the amount of release will be higher.

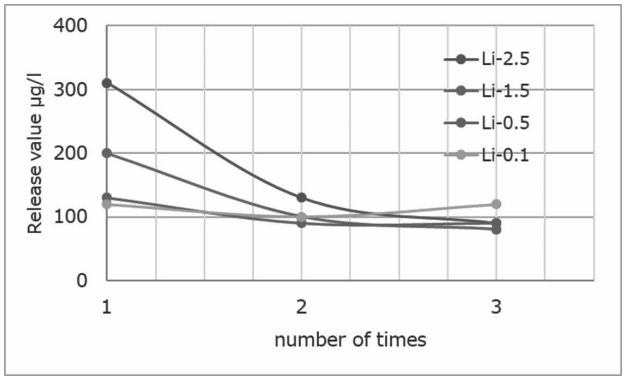


Fig. 2 Change of Lithium release value by number of testing

Figure 2 shows the graph of relation between lithium content of frit and release solution. When the lithium content is high, in the first time of the release, the amount of lithium released is approximately 300ug/l, but it decreases as the release test is repeated. In case of low lithium content of frit, released amount of lithium is about 100ug/l in stable although the release testing is repeated.

It is difficult to make a solution without lithium release because the amount of lithium release does not decrease even after repeated testing of a sample with low lithium content.

Table. 5 1st time release test result when blue pigment is added

Elements	Si	Al	B	Na	K	Li	Ca	Ba	Co	Ni	Ti	Mn	Zn	Cr
Limits μg/l		1000				480		1200	100	140		1800	5000	250
STD: no pig.	690	520	1310	2260	1010	310	840	400	130	100	90	250	50>	-
Blue 36	2790	2930	1590	3520	1600	310	650	470	200	120	100	270	70	50>
Blue 73	1570	1590	1070	2730	1080	230	890	350	360	90	70	220	70	50>
Blue 28	2640	3120	1930	4090	1830	410	820	600	430	160	110	380	60	50>

Table. 6 3rd time release test result when blue pigment is added.

Elements	Si	Al	B	Na	K	Li	Ca	Ba	Co	Ni	Ti	Mn	Zn	Cr
Limits μg/l		1000				480		1200	100	140		1800	5000	250
STD: no pig.	310	100	280	640	210	90	270	80	50>	50>	50	50>	50>	-
Blue 36	580	310	280	620	300	50>	220	80	50>	50>	70	50>	50>	50>
Blue 73	400	300	240	590	240	50>	200	70	170	50>	50	50>	50>	50>
Blue 28	820	980	410	1220	460	60	540	130	90	50>	100	90	60	50>

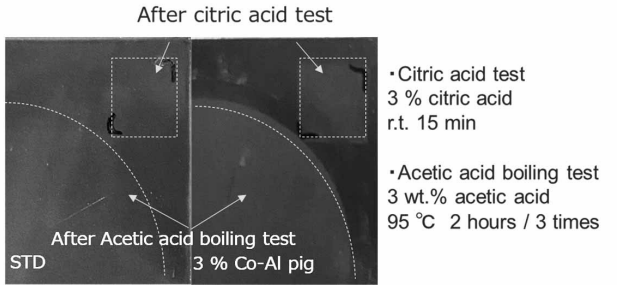


Fig. 3 Effects on acid resistance caused by adding pigments

When pigments were added and acid resistance tests were conducted, color fading was observed. This suggests that the acid resistance may have deteriorated.

This can be confirmed from the marks after the acid resistance test from Fig. 3.

The amount of release also changed, especially from in the first time, and the amount of elements exceeding the standard limit was also confirmed. Release of glass components such as Si, alkali, etc., was also high.

From this result, adding some pigment increases the amount of release from the enamel, and there is a risk of producing a product unsuitable for ISO 4531.

○Conclusion

The release from G/C containing Co and Ni was found to exceed the standard limit from the first solution. Depending on the acid resistance from this result, it could pass the standard limit by the third solution at our lab tests.

It is difficult to meet the requirements of release limit about lithium on ISO4531 completely. The amount of lithium release can be reduced by reducing the lithium content of frit.

Adding a certain pigment to enamels considerably reduces their acid resistance.

In addition to release of metallic elements with strict standards such as Co, Ni, etc., the change in the standards limit of Al from 5000 μg/l to 1000 μg/l has become a matter of concern.

In using pigmented enamels on food contact products (e.g. tableware), it is necessary to use a transparent enamel with good acid resistance, which is thought to reduce release, over the enamel containing pigments.

Regulations for migration tests and limits of toxic elements released from food contact enamelware: Worldwide standards comparison and Evolution in China (Mainland)

Tang Weiwei[1] Tang Shang[2] Jiang Weizhong[3]
(1. Lucky Enamelware Factory Limited _ Tang Weiwei
2. Sinopigment & Enamel Chemicals Limited_ Tang Shang
3. College of Materials Science and Engineering, DONGHUA UNIVERSITY)

Abstract

The advancement in material technology has led to the blooming diversity of food contact materials in daily life, among which enamelware is becoming more and more popular for its versatility and durability. A vital factor in the safety standard for food contact enamel products is the limitation on toxic elements released from enamel surface. This paper summarizes and tabulates the regulations and standards for the migration tests and limits on elements leached from food contact enamelware in several major markets across the world. A brief discussion regarding the evolution of related standards in China (Mainland) is also carried out. This paper is expected to provide some technical insight for manufacturers and suppliers of food contact enamelware, who wish to export their products to international markets.

Keywords

Food contact, enamelware, migration test, migration limit, standard and regulation

1. Introduction

Enamelware has become increasingly popular in households due to its durability and aesthetics. The vivid colors in vitreous enamel are generally attributed to various metal oxides, which may, nonetheless, raise concerns about the potential migration of toxic metals from enamel surface to foods and beverages when used as tableware or cookware. Researchers have found out that children chronically exposed to lead (Pb) may suffer from maldevelopment, and that cadmium (Cd) is likely to damage our nervous system, immunity and reproductivity. For the sake of food sanitation and public health, the regulations have been formulated and implemented by relevant associations and statutory organizations to limit the levels of toxic elements leached from food-contact enamelware. Failures in complying with these regulations generally result in injunctions banning hazardous enamelware into the market, recalls of compromised products, or even monetary penalties. As we shall demonstrate later, different countries/regions adopt the different standards of migration tests for enamelware in contact with food. Hence, it would be of great importance for the enamelware producers to understand the nuances in regulations from different international markets, which they wish to export their products to.

In this paper, we will investigate the standards of migration test and permissible limits for food-contact enamelware in Europe, North America, Australia, and four East Asian countries/regions (**Table 1**). Specifically, there are three aspects in each standard that should be pay more attention, such as the test condition, the elements of analysis and the permissible limits. All of them have been tabulated and compared in the following sections. Additionally, a brief discussion over the evolution of the standards in China (Mainland) will be carried out since the growing importance of this particular market.

Table 1 Current regulations on migration tests and limits of toxic elements leached from food-contact enamelware

Continent	State/Region/Association	Regulations limiting metal levels	Method of testing
Europe	EU	Directive 2005/31/EC (84/500/EEC)	Directive 2005/31/EC (84/500/EEC)
	UK	BS 6748 + A1:2011	BS 6748 + A1:2011
	Germany	LFGB Section 30, DIN 51032:2017-07	EN 1388-2:1995
	France	French DM/4B/COM/002	ISO 6486-1, NF T90-043
	International Organization for Standardization (ISO)	ISO 4531:2022	ISO 4531:2022
	European Enamel Association (EEA)	EEA Guideline 1001	EEA Guideline 1001
North America	USA (FDA)	FDA CPG 7117.06, 7117.07	ASTM C738-94 (2020), AOAC 973.32
	California (Prop 65)	Proposition 65	ASTM C738-94 (2020), AOAC 973.32
	Canada	SOR/2016-175	ISO 6486-1:1999, ASTM C927-80 (2004)
Australia	Australia	Customs (Prohibited Imports) Regulations 1956 (ver. F2022C00511)	BS 4860-1
Asia	Japan	Food Sanitation Law 370 – 0731001	Food Sanitation Law 370 – 0731001
	Korea	Standard and specifications for utensils, containers and packages (No. 2021-76) Part I	Standard and specifications for utensils, containers and packages (No. 2021-76) Part II
	Taiwan	Sanitation Standard for Food Utensils, Containers and Packages, Article 6	MOHWU0009.02
	China (Mainland)	GB 4806.3 – 2016	GB 4806.3 – 2016, GB 31604.1 – 2015, GB 5009 – 156

2. Regulations in Europe

Starting from 2005, the European Union began to adopt the *Regulation 1935/2004/EC* designated for the food contact materials (FCMs), which set a general framework for the manufactures and conditions of FCMs:

1) Its production follows the Good Manufacturing Practice.
2) It shall not release their constituents into food at levels harmful to human health.
3) It shall not change food composition, taste, color, and odor in an unacceptable manner.
4) Its label, advertisement, and presentation shall not misinform the consumers.

Under this framework, *Directive 2005/31/EC (84/500/EEC)* remarked the first regulation for migration test and limits of Pb and Cd leached from food contact ceramicware (**Table 2**). Even though enamelware is not included in the scope of *Directive 84/500/EEC*, back then it served as a reference when no designated norms were formulated for enameled tableware and kitchenware. More importantly, the current regulations for food contact enamelware in UK, France, and Germany are largely based on this Directive. **Table 2** summarizes the migration test details, and **Table 3** shows the permissible limits of released elements in these tests. For example, *the British Standard BS 6748:1986 + A1:2011*, which specifies the limits of lead and cadmium released from ceramic, glass ceramic and vitreous enamel articles intended as food containers, shares the identical migration test condition and limits as *Directive 84/500/EEC*. On the other hand, in German, the *Food, Articles of Daily Use and Feed Code of September 1, 2005 (LFGB), Section 30 with amendments, DIN 51032:2017 – Leachable lead and cadmium* sets limits on Pb and Cd in the migration tests for food contact ceramicware. Only products with LFGB certification issued by authorized testing centers are allowed to be sold in German market. Different from *Directive 2005/31/EC (84/500/EEC)*, German standard set up a new category for cooking flatware and requires an additional test for the oral contact area (**Table 3**). In France, *Regulation DM/4B/COM/002* superseded *DGCCRF 2004-64* in 2016 as the current standard for food contact glass, ceramic, crystal, glass ceramics, and enameled articles. It expands the number of analyzed elements significantly by including aluminum (Al), cobalt (Co), arsenic (As), and hexavalent chromium (Cr), while testing oral contact area is also required in the latest standard in France (**Table 3**).

Table 2 Migration test conditions set by regulations in Europe

State/Region/Association	Tableware type	Food simulant	Leaching condition	Quantification method
EU	Ceramicware	4% acetic acid	At 22 ± 2 °C (dark place) for 24 hours	Not specified
UK	Ceramic, glass, glass ceramic and vitreous enamel articles	4% acetic acid	At 22 ± 2 °C (dark place) for 24 hours	AAS, ICP-AES
Germany	Ceramicware	4% acetic acid	At 22 ± 2 °C (dark place) for 24 hours	AAS, ICP-AES
France	Ceramic, glass, glass ceramic and vitreous enamel articles	4% acetic acid	At 22 ± 2 °C (dark place) for 24 hours	Pb, Cd: AAS Cr (VI): diphenylcarbazide colorimetry
ISO	All enamelware	3% acetic acid	At 95 ± 2 °C (dark place) for 2 hours, 3 successive migrations in one day, the third only	ICP-MS
EAA	Enamelware used for cooking and baking	3% acetic acid	At 95 ± 2 °C (dark place) for 2 hours, 3 successive migrations, the third only	ICP-MS
	Enamelware used for short frying/grilling	3% acetic acid	At 95 ± 2 °C (dark place) for 30 min, 3 successive migrations, the third only	ICP-MS

Table 3 Permissible levels of leached elements set by regulations and standards in Europe

State/Region	Tableware category	Pb	Cd	Cr (VI)	Al, Co, As
UN	Flatware (Storing/Serving)	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2		
	Hollowware < 3 L (Storing/Serving)	4.0 mg/L	0.3 mg/L		
	Hollowware > 3 L or cookware	1.5 mg/L	0.1 mg/L		
UK	Flatware (Storing/Serving)	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2		
	Hollowware < 3 L (Storing/Serving)	4.0 mg/L	0.3 mg/L		
	Hollowware > 3 L or cookware	1.5 mg/L	0.1 mg/L		
Germany	Flatware (Storing/Serving)	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2		
	Flatware (Cooking)	0.4 mg/dm^2	0.05 mg/dm^2		
	Hollowware (Storing/Serving)	4.0 mg/L	0.3 mg/L		
	Hollowware (Cooking)	1.5 mg/L	0.1 mg/L		
	Oral contact (rim)	2.0 mg/article	0.2 mg/article		
France	Flatware	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2	0.005 mg/dm^2	Al < 1 mg/kg Co < 0.02 mg/kg As < 0.002 mg/L
	Hollowware < 3 L	4.0 mg/L	0.3 mg/L	0.03 mg/L	
	Hollowware > 3 L or cookware	1.5 mg/L	0.1 mg/L	0.03 mg/L	
	Oral contact (rim)	2.0 mg/article	0.2 mg/article	0.015 mg/article	

Note: 1 μg/mL = 1 mg/L = 1 ppm = 1 mg/kg, 1 mg/dm^2 = 10 μg/cm^2.

However, all these national standards are under criticism for the following reasons. First, the leaching condition of 22 ± 2 ℃ for 24 hours seems unreasonable, since some enameled articles are used in cooking and baking. Besides, only a limited number of elements are analyzed, which seems inadequate in order to protect the users from other poisonous elements such as antimony (Sb).

Meanwhile, the International Association for Standardization (ISO), headquartered in Geneva, Switzerland, also formulated the standard for migration tests on food contact enamelware in 1998, i.e., *ISO 4531:1998*. This standard has been thoroughly revised into *ISO 4531:2018* by covering a larger number of analyzed elements based on the *European Enamel Authority (EEA) Guideline 1001*. In April 2022, the ISO published *ISO 4531:2022* after several minor editions. **Table 4** shows the analyzed elements and their migration limits in *EEA Guideline 1001* and *ISO 4531:2022*. Another noteworthy distinction between *ISO 4531:2022* and those national standards is that *ISO 4531:2022* requires a three-stage successive migration test using 3% acetic acid solution at 95℃, after which only the third migration solution is analyzed (**Table 2**). A blank test at each stage is also required in *ISO 4531:2022*. Consequentially, the migration limits set in *ISO 4531:2022* are more rigorous than common national standards. For instance, in *ISO 4531:2022* the migration limits of Pb and Cd are 10 μg/L and 5 μg/L, respectively, in contrast to the 1.5 mg/L and 0.1 mg/L thresholds established by *BS 6748 + A1:2011* for hollow enamelware of 3 liters or above. These stricter migration limits also demand a quantification method with higher precision and lower detection limits, whereas traditional instrument, i.e., atomic absorption spectroscopy (AAS) and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), cannot meet the demand of higher precision and lower detection limits. Thus, inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) is a better option for the migration tests in *ISO 4531:2022*.

Up to today, the standards intended for food contact materials other than enamelware were frequently used as substitutes for enameled tableware and kitchenware, such the *Resolution CM/Res (2013)9* by the Directorate for the Quality of Medicines and Health Care of the Council of Europe for food contact metals and alloys, and *Commission regulation (EU) No. 10/2011* on plastic materials. This "mis-use" situation is likely to be rectified in a foreseeable future along with the gradual evolution of *ISO 4531.*

Table 4 Elements and their migration limits set in EEA Guideline 1001 and ISO 4531:2022

Element	EEA Guideline 1001 (Unit: μg/L)	ISO 4531:2022 (Unit: μg/L)
Al		1,000
Ag		80
As		2
Ba	1,200	1,200
Cd	5	5
Co	250	100
Cr	250	250
Cu	1,000	4,000
Li	600	480
Mn	600	1,800
Mo	120	120
Ni	140	140
Pb	10	10
Sb	40	40
V		10
Zn	7,000	5,000

3. Regulations in North America

Tables 5 and **6** summarize the migration tests and limits set by three most important standards in North America. US *Food Grade: U.S. FDA CFR 21 Part 170 – 190* outlines the general requirements for the food contact containers and materials that are approved by U.S. Food and Drug Administration (FDA). More specifically, *FDA CPG 7117.06 and 7117.07* define the migration limits for Pb and Cd released from ceramic ware, which may serve as the surrogate standards for enamelware as well. One crucial detail in these standards is that for flatware, migration test must be conducted repeatedly for 6 articles with only the averaged results taken into consideration, while for other categories, none in every 6 articles shall exceed the test criterion.

Table 5 Migration test conditions set in U.S. FDA CPG 7117.06 and 7117.07, California Proposition 65, and Canada SOR/2016-175

State/Region	Tableware type	Food simulant	Leaching condition	Quantification method
USA (FDA)	Glazed ceramicware	4% acetic acid	At 20 to 24 °C (dark place) for 24 hours	AAS
California (Prop 65)	Glazed ceramicware	4% acetic acid	At 20 to 24 °C (dark place) for 24 hours	AAS
Canada	Glazed ceramicware	4% acetic acid	At 20 to 24 °C (dark place) for 24 hours	AAS

Table 6 Migration limit criteria set in U.S. FDA CPG 7117.06 and 7117.07, California Proposition 65, and Canada SOR/2016-175

State/Region	Tableware category	Pb	Cd
USA (FDA)	Flatware	3.0 μg/mL	0.5 μg/mL
	Hollowware < 1.1 L (Other than cups and mugs)	2.0 μg/mL	0.5 μg/mL
	Cups and mugs	0.5 μg/mL	0.5 μg/mL
	Hollowware > 1.1 L (Other than pitchers)	1.0 μg/mL	0.25 μg/mL
	Pitchers	0.5 μg/mL	0.25 μg/mL
	Oral contact (rim)	4.0 μg/mL	0.4 μg/mL
California (Proposition 65)	Flatware	0.226 ppm	3.164 ppm
	Hollowware < 1.1 L (Other than cups and mugs)	0.100 ppm	0.189 ppm
	Cups and mugs	0.100 ppm	0.189 ppm
	Hollowware > 1.1 L (Other than pitchers)	0.100 ppm	0.049 ppm
	Pitchers	0.100 ppm	0.049 ppm
Canada	Identical to USA FDA CPG 7117.06 & 7117.07		

Note: 1 μg/mL = 1 mg/L = 1 ppm = 1 mg/kg, 1 mg/dm^2 = 10 μg/cm^2.

Another noteworthy standard in USA is the criteria set by *California Proposition 65*, which was formulated to protect the residents in the State of California from harmful substance in food and water. Products that pass the norms in *FDA CPG 7117* but does not fulfil the limits in *Proposition 65* are still allowed in the market with a compulsory label (**Figure 1**) to inform the customers to the potential danger. Besides, Canadian standard *SOR/98-176* refers to the exact requirements from *US FDA CPG 7117.06 and 7117.07*.

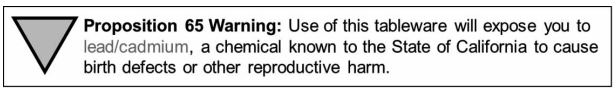


Figure 1 Warning label required by California Proposition 65 when a product fails in passing the migration test

4. Regulations in Australia

In Australia, *Customs (Prohibited Imports) Regulations 1956 (ver. F2022C00511)* imposes the migration limits on Pb and Cd released from ceramic ware, which is also applicable to enamelware as well. Samples should be treated with 4% acetic acid solution at 22 ℃ in dark for 24 hours and the permissible limits are shown in **Table 7**.

Table 7 Migration limit criteria in Australia Customs (Prohibited Imports) Regulations 1956 (ver. F2022C00511)

State/Region	Tableware category	Pb	Cd
Australia	Flatware (Storing/Serving)	20.0 mg/L	2.0 mg/L
	Hollowware < 1.1 L (Storing/Serving)	7.0 mg/L	0.7 mg/L
	Hollowware > 1.1 L (Storing/Serving)	2.0 mg/L	0.2 mg/L
	Any article of cooking ware	7.0 mg/L	0.7 mg/L

5. Regulations in East Asia

Tables 8 and **9** demonstrate the migration test conditions and limits for food contact enamelware in four countries/regions in East Asia: Japan, South Korea, Taiwan, and China (Mainland). The migration leaching condition is consistent in Japan, South Korea and Taiwan, while the latest national standard in China (Mainland), i.e., *GB 4806.3 – 2016*, demands that enameled cookware be heated to 98 ℃ for 120 minutes in leaching test.

Table 8 Migration test conditions set by different state/region standards in East Asia

State/Region	Tableware type	Food simulant	Leaching condition	Quantification method
Japan	All enamelware	4% acetic acid	At room temperature (dark place) for 24 hours	AAS, or ICP-AES
South Korea	All enamelware	4% acetic acid	At 25 ℃ (dark place) for 24 hours	AAS, or ICP-AES
Taiwan	All enamelware	4% acetic acid	At room temperature (dark place) for 24 hours	AAS
China (Mainland)	Enamelware used for cooking	4% acetic acid	At 98 ℃ for 120 minutes	AAS, ICP-AES, ICP-MS
	Enamelware used at room temperature	4% acetic acid	At 22 ℃ for 24 hours	AAS, ICP-AES, ICP-MS

Table 9 Migration limit criteria set by different state/region standards in East Asia

State/Region	Tableware category	Pb	Cd	Sb
Japan	Flatware (Storing/Serving)	8 μg/cm^2	0.7 μg/cm^2	
	Flatware (Cooking)	1 μg/cm^2	0.5 μg/cm^2	
	Hollowware < 3L (Storing/Serving)	0.8 μg/mL	0.07 μg/mL	
	Hollowware < 3L (Cooking)	0.4 μg/mL	0.07 μg/mL	
	Hollowware > 3L	1 μg/cm^2	0.5 μg/cm^2	
South Korea	Flatware (Storing/Serving)	8 μg/cm^2	0.7 μg/cm^2	1 μg/cm^2
	Flatware (Cooking)	1 μg/cm^2	0.5 μg/cm^2	1 μg/cm^2
	Hollowware < 3L (Storing/Serving)	0.8 mg/L	0.07 mg/L	0.1 mg/L
	Hollowware < 3L (Cooking)	0.4 mg/L	0.07 mg/L	0.1 mg/L
	Hollowware > 3L	1 μg/cm^2	0.5 μg/cm^2	1 μg/cm^2
Taiwan	Flatware	17 μg/cm^2	1.7 μg/cm^2	
	Hollowware < 1.1L	5 ppm	0.5 ppm	
	Hollowware > 1.1L	2.5 ppm	0.25 ppm	
China (Mainland)	Flatware (Storing/Serving)	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2	
	Flatware (Cooking)	0.1 mg/dm^2	0.05 mg/dm^2	
	Hollowware < 3L (Storing/Serving)	0.8 mg/L	0.07 mg/L	
	Hollowware < 3L (Cooking)	0.4 mg/L	0.07 mg/L	
	Hollowware > 3L	0.1 mg/dm^2	0.05 mg/dm^2	

Note: 1 μg/mL = 1 mg/L = 1 ppm = 1 mg/kg, 1 mg/dm^2 = 10 μg/cm^2.

From **Table 9**, we can see that the migration limits are identical in Japan *Food Sanitation Law 370 – 0731001* and China (Mainland) *GB 4806.3 – 2016*, both of which are much more stringent than the criteria set by the *Sanitation Standard for Food Utensils, Containers and Packages, Article 6* in Taiwan. On the other hand, in South Korea, *Standard and Specifications for Utensils, Containers and Packages (No. 2021-76)* extends the scope of analyzed elements to Sb as well.

6. Evolution of regulations in China (Mainland)

So far, there are only two versions of national standards in China (Mainland) designated for the migration tests used in food contact enamelware: *GB 4804 – 1984* registered on December 22, 1984, and *GB 4806.3 – 2016* on October 19, 2016. In the old version, the migration limits were set for three elements and applied to all types of enamelware: Pb (1.0 mg/L), Cd (0.5 mg/L), and Sb (0.7 mg/L). Nowadays, Sb is no longer a required element in migration test in *GB 4806.3 – 2016*. Nevertheless, It can be seen from **Table 9** that the allowed limits for Pb and Cd have been reduced by 20% and 86%, respectively, and the allowed limits for Pb and Cd have been tightened in China (Mainland).

7. Perspective

The increasing demand for food contact enamelware greatly promotes the development of enamel industries and the evolutions of enamel production techniques. Still, enamel producers must always pay attention to and follow the standards for enameled kitchenware in different countries/regions to better serve the needs of daily customers, inasmuch as sanitation is a sine qua non factor in designing any food contact material. In the meantime, enamellers should also communicate closely with official organizations to examine current standards and put forward new revision to cope with the ongoing advancement in enamel industry.

References:

[1] Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC

[2] Council Directive 84/500/EEC of 15 October 1984 on the approximation of the laws of the Member States relating to ceramic articles intended to come into contact with foodstuffs

[3] BS 6748:1986+A1:2011 Specification for limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware

[4] German Food, Articles of Daily Use and Feed Code of September 1, 2005(LFGB), Section 30.

[5] DIN 51032:2017-07 Ceramics, glass, glass ceramics - Permissible limits for the release of lead and cadmium from articles intended for use in contact with food

[6] EN 1388-2:1995 Materials and articles in contact with foodstuffs - Silicate surfaces - Part 2: Determination of the release of lead and cadmium from silicate surfaces other than ceramic ware

[7] French DM/4B/COM/002 Food Contact Materials (FCM) made from inorganic material (Glass – Crystal – Ceramics – Glass ceramics – Enameled articles)

[8] ISO 6486-1 Ceramic ware, glass ceramic ware and glass dinnerware in contact with food — Release of lead and cadmium — Part 1: Test method

[9] NF T-90-043 Testing water - Determination of chromium (VI) - Molecular absorption spectrometric method

[10] ISO 4531:2022 Vitreous and porcelain enamels — Release from enameled articles in contact with food — Methods of test and limits

[11] EEA Guideline 1001 Food contact Material Vitreous and Porcelain Enamel: Migration from enameled articles made for food contact – Method of test and permissible limits

[12] FDA CPG 7117.06 CPG Sec. 545.450 Pottery (Ceramics); Import and Domestic - Lead Contamination

[13] FDA CPG 7117.07 CPG Sec. 545.450 Pottery (Ceramics); Import and Domestic – Cadmium Contamination

[14] ASTM C738-94(2020) Standard Test Method for Lead and Cadmium Extracted from Glazed Ceramic Surfaces

[15] AOAC 973.32-1977 (1996), Lead and cadmium extracted from ceramicware

[16] California Proposition 65: Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986

[17] Canadian Hazardous Products Act GCGR (Glazed Ceramics and Glassware Regulation) SOR/2016-175

[18] Australia Customs (Prohibited Imports) Regulations 1956 (v. F2022C00511)
[19] BS 4860-1:1972 Specification for permissible limits of metal release from glazed ceramic ware – Tableware
[20] Japan Food Sanitation Law 370 – 0731001
[21] Standard and specifications for utensils, containers and packages (No. 2021-76), Ministry of Food and Drug Safety, South Korea
[22] Sanitation Standard for Food Utensils, Containers and Packages, Article 6, Ministry of Health and Welfare, Taiwan
[23] MOHWU0009.02 Methods of Test for Food Utensils, Containers and Packages – Test of Glass, Porcelain and Enameled Products, Ministry of Health and Welfare, Taiwan
[24] GB 4806.3 – 2016 National Food Safety Standard – Enamelware, National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China
[25] GB 31604.1 – 2015 National Food Safety Standard: General Rules for Migration Test of Food Contact Materials and Products, National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China
[26] GB 5009 – 156 National Food Safety Standard: General Principles of Migration Test Pre-treatment Method of Food Contact Materials and their Products, National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China
[27] GB 4804-1984 National Food Safety Standard: Hygienic Standard for Enamel as Food Containers, Ministry of Health Food Hygiene Supervision and Inspection, the People's Republic of China

New development of ISO 4531 compliant Black electrostatic powder

He Yansong
Tomatec (Xiamen) Fine Material Co., Ltd

Abstract: In 2018, the International Organization for Standardization (ISO) issued a new standard ISO 4531:2018 for enamelled articles in contact with food, which specifies the release limit of 16 metals (Al, Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn). Generally, in order to obtain good adhesion, common acid resistant black electrostatic enamel powder contains much Co, Ni, Li, etc., leading to exceed the standard limit easily. On the premise that the adhesion and color change, TOMATEC has developed an electrostatic enamel powder that can meet this standard.

Keyword：ISO4531；acid resistant；electrostatic enamel powder

1. Forword

Porcelain Enamel is often used as the external coating of food contact products, such as ovens, baking pans, pots, food storage containers, also used on barbecue grills. Enamel products in direct contact with food need to meet certain regulations and quality standards, while some country or region has its own standards. Especially, EU has particularly strict requirements for food contact enamel products. Therefore, porcelain enamel frit manufacturers have to develop new enamel frits to conform to these laws and regulations.

In 2018, the International Organization for Standardization (ISO) issued a new standard ISO 4531:2022 for enamelled articles in contact with food, which specifies the release limit of 16 metal ions (Al, Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V, Zn). Generally, in order to obtain good adhesion, common acid resistant black electrostatic enamel powder contains much Co, Ni, Li, etc., leading to exceed the standard easily. Without changing the adhesion and color , TOMATEC has developed an electrostatic enamel powder that can meet this standard.

2. General requirements for enamel electrostatic powder and requirements of ISO4531:2018

Acid resistant black electrostatic enamel powder is often used for food contact enamel products such as ovens, baking pans, etc. It shall meet relevant requirements and have the following basic performances:

(1) Good powder performance (good powder fluidity, powder deposition transfer efficiency and powder adhesion retention.)
(2) Good appearance after fired.
(3) Good adherence after fired
(4) Good acid resistance.

Requirements of ISO4531:2018：

· Test solution: 3% (w/v) acetic acid
· Test conditons:

1. For enamelled surfaces that are used at room temperature only, the test conditions shall be 24h at (400 ± 2)℃.
2. For enamelled surfaces that are used for hot fills, the test conditions shall be 2h at (70±2)℃.
3. For enamelled surfaces used for grills and barbecues, due to the short exposure time, the test condition shall be 30 min at (95±2) ℃.
4. For enamelled surfaces that are used for high temperature applications, including cooking, the test conditions shall be 2h at (95±2) ℃.

Where tests are performed using the 2h at 95℃ condition, there shall be no requirement to perform tests at other conditions specified, as the 2h at 95℃ condition is the most severe.

·Release limits

Table 1

Element	ISO 4531:2022 Release limit μ g/l
Al	1000
Ag	80
As	2
Ba	1200
Cd	5
Co	100
Cr	250
Cu	4000
Li	480
Mn	1800
Mo	120
Ni	140
Pb	10
Sb	40
V	10
Zn	5000

3. Test

1. Based on general black acid resistant electrostatic enamel powder, change the content of the three elements Co, Ni, Li, which are easy to release from enamel. Then frit A, B, C, D, E, etc. are made. The typical smelting temperature is 1330 ℃.
2. Add organic surface treatment agent, and grind the frit separately or in proportion to make an electrostatic enamel powder with an average particle size D50 about 30 μ m. One of them named # 41029 is developed as a new product in the end. Then, applied on the steel and fired at 830 ℃ for 3min.
3. Evaluation items:
   a. Powder performance
   b. Fusion flow test
   c. Resistance to 10%(w/w) citric acid at room temperature for 15min
   d. Color
   e. Adherence (By EN10279)
   f. The release test of Co, Ni, Li according to ISO4531:2018 with condition of 2h at (95±2) ℃
4. Test results:

·Powder performance

Table 2

	Frit A	Frit B	Frit C	Frit D	Frit E	41029
Li2O %	0	0.5	1	2	3	1.4
CoO %	0	0.5	1	1	1	0.8
NiO %	0	0.5	1	1	1	1.2
Powder fluidity	100-110	100-110	110-120	100-110	100-110	110-120
TE [g/(30*30cm)]	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50
Retention（%）	68	65	78	73	81	76

·Performance after fired

Table 3

	Frit A	Frit B	Frit C	Frit D	Frit E	41029
Li2O %	0	0.5	1	2	3	1.4
CoO %	0	0.5	1	1	1	0.8
NiO %	0	0.5	1	1	1	1.2
Fusion Flow (mm)	29.1	32.8	36.2	42.5	47.3	25.9
Color（L*）/130 μ m	26.9	23.8	23.7	23.8	23.5	24.0
Acid resistance	A+	A+	A+	A+	A+	A+
Adherence 1: best 5: worst	5	4	3	2	1	2
Release of Li (<480 μ g/l)	N.D.	110	198	415	528	143
Release of Co (<100 μ g/l)	N.D.	137	262	306	299	53
Release of Ni (<140 μ g/l)	N.D.	137	260	303	292	89

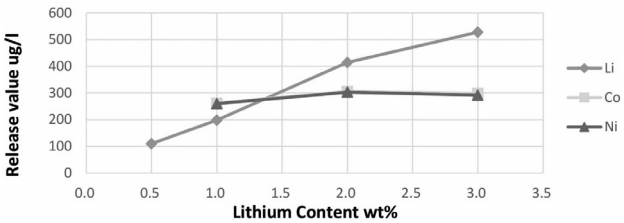


Fig.1 Release value vs Lithium content

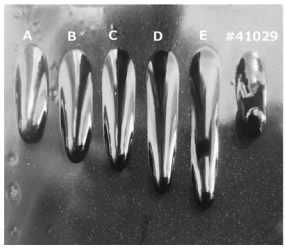


Fig. 2 Comparison of F.F.

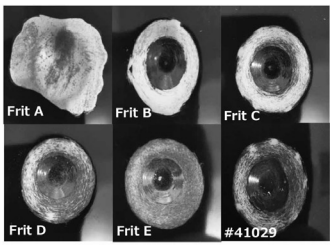


Fig. 3 Comparison of adherence

· Test Report of ISO4531 by the third party (Testing agency: TUV)

Identification/Model NO(s): #41029
The following food simulant and condition was applied:

Food simulant	Test duration / Temperature
Acetic acid 3%	2hour(s) /95°C

Results 3rd Migration:

Migration	1000 ml/5 dm²	
Parameter	Result （mg/kg）	Limit （mg/kg）
Aluminum (Al)	0.057	1
Silver (Ag)	<0.05	0.08
Arsenic (As)	<0.002	0.002
Barium (Ba)	<0.05	1.2
Cadmium (Cd)	<0.002	0.005
Cobalt (Co)	<0.05	0.1
Chromium (Cr)	<0.05	0.25
Copper (Cu)	0.105	4
Lithium (Li)	0.101	0.48
Manganese (Mn)	<0.05	1.8
Molybdenum (Mo)	<0.05	0.12
Nickel (Ni)	0.057	0.14
Lead (Pb)	<0.005	0.01
Antimony (Sb)	<0.02	0.04
Vanadium (V)	<0.005	0.01
Zinc (Zn)	<0.05	5

4 Conclusion

1. When the content of Co and Ni is zero in ordinary general black acid resistant electrostatic dry powder, the metal ion release value can meet the requirements of ISO4531, while it also leads to poor adherence. With a small amount of Co and Ni , the release of Co has exceeded the limit of ISO4531 while the adherence performance is not good yet. By the content of Co and Ni increasing, the adherence is performing better, but at the same time, the release of Co and Ni are also increasing, which cannot meet the requirements of ISO4531.
2. With the increase of Li content, the acid resistance has not been improved significantly, while the release of Co and Ni have not been reduced, but the F.F. is getting longer, and the adhesion is performing better. However, when the content of Li reaches 3%, the release value of Li exceeds the limit of ISO4531.
3. If only based on ordinary black acid resistant electrostatic dry powder, it cannot success to conform to ISO4531 by simply reducing the content Co, Ni and Li.
4. By changing the proportion of various elements, we have developed some new frits and mixed them into a new enamel electrostatic dry powder, obtaining the same level of powder performance, color and adherence as the ordinary black acid resistant electrostatic dry powder. At the same time, the metal ion release also meets the requirements of ISO4531.

Chemical Corrosion and Migration Behaviour of Food Contact SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 Based Glass-Ceramic Coatings

İremnur Ceylan[1,2*], Nurullah Çöpoğlu[1,2], Tamer Cengiz[1,2], Buğra Çiçek[1]
(1 Yıldız Technical University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 34210 Istanbul /Turkiye
2 Akcoat R&D Center, Enamel Coatings Division, 2nd IZ, 54300, Sakarya/Turkiye)
*Corresponding Author: iremnur.ceylan@akcoat.com ORCID ID: 0000-0002-1346-3544
nurullah.copoglu@akcoat.com ORCID ID: 0000-0001-9328 7511
tamercengiz@akcoat.com ORCID ID: 0000-0002-3642-1064
bcicek@yildiz.edu.tr ORCID ID: 0000-0001-8195-4153

Abstract

Food contact materials (FCMs) can migrate from the surface into food, suggesting that the vast majority of people are likely exposed to these substances. Glass-ceramic coatings (GCCs), one of the most prominent FCMs in kitchenware and cookware, are inorganic coating materials, classified among inorganic glasses and ceramics and consisting of crystal phases embedded in a glassy matrix. Although it is the ideal alternative for FCMs due to their amorphous network and chemical inertness, GCCs can release quite fewer amounts from their chemical components when faced with food chemicals, high temperatures, prolonged contact durations, etc. Akcoat newly developed SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 based high-chemical resistant frit and its glass-ceramic coating formulation, which were known as F-FC_{max}® and GC-FC_{max}®, respectively. To evaluate the release of FCM chemicals into the food, i.e., migration, chemical exposure to GC-FC_{max}® using acetic acid (AA) solution (3% w/v CH_3COOH-H_2O) at different durations (15, 60, 120, 480, 960 min) was undertaken. Migration amount and the alterations of GCCs' surface properties were characterized employing Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer and 2D surface profilometer. GC-FC_{max}® coating, which has ISO4531 standard approval, displayed an extreme chemical corrosion resistance even after 960 min of AA chemical treatment with the lower release amount than denoted amounts in the standard.

Keywords: food contact, glass-ceramic, coating, migration, release, acetic acid

1.INTRODUCTION

Foods are deliberately utilized in contact with various materials during their manufacture, transport, storage, packaging, preparation, serving, consumption, etc. Any material that is intended to be in contact with food can be described as food contact material (FCM). FCMs can be constructed from a variety of materials metals, glasses, wood, ceramics, plastics, coatings, papers, etc. [1]. For the time being, types of FCMs, which are widely used as kitchenware and cookware, are polymeric organic coatings and inorganic glass-ceramic coatings [2-3].

Glass-ceramic coatings (GCCs) are inorganic coating materials that are classified among inorganic glasses and ceramics, consisting of one or more crystal phases embedded in a glassy matrix. They have multi-component inorganic oxides in their chemical composition which are classified as glass formers (SiO_2, B_2O_3, etc.), network modifiers (Na_2O, K_2O, CaO, Li_2O, etc.), intermediates (TiO_2, ZnO, etc.), nucleation (ZrO_2, TiO_2, etc.) and adhesion (CoO, NiO, MnO, etc.) agents [4-5]. The production route of GCCs, requires four main steps: i) conventional melting-quenching technique including the melting of inorganic oxides at high temperature (1300±100℃) and subsequent quenching to achieve an amorphous structure, ii) milling of parent glass, i.e., frit, iii) application of parent glass powder to the steel, cast iron, copper, or aluminum substrates, iv) crystallization at relatively high temperatures (550-850℃) [3,6,7]. GCCs yield superior engineering properties such as chemical inertness, thermal stability, and mechanical robustness, as well as aesthetic properties for the surfaces of kitchen utensils [3,7,8]. Overlooking these characteristics, it is healthier and more appropriate than distinct types of FCMs and is an indispensable coating material for kitchenware.

GCCs can release quite fewer amounts from their chemical components when exposed to aggressive food acids, oils, high temperatures, long contact durations, large surface area of the contact etc., although it is the best option for FCM due to their inorganic network and inertness. This release of FCM chemicals into the food i.e., migration, can be defined as the mass transfer from an external source into food by sub-microscopic processes [1]. Migration is a result of chemical attack that occurs at the interface of glass, ceramics and food or solution by an ion exchange reaction. The migration of metal elements from GCC is driven by hydrolysis, ion exchange, and network dissolution reactions [9-10].

Due to the long-term accumulation of migrant metal elements of FCMs with the intake of these into the human body, various health issues arise. To prevent metal release from FCMs from threatening public health, many countries have set strict restrictions on the migration resistance of coatings by regulating various regulations [11]. Besides regulations, there have been many studies concerning the chemical resistance of FCMs and coatings in literature. In this study, migration behavior of recently developed SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 based GC-FC_{max}® coating, which has ISO4531 approval, with an acetic acid solution (AA, 3% w/v CH_3COOH with H_2O) was investigated; at different time intervals (15, 60, 120, 480, 960 min) while the temperature (95℃) and concentration (3% w/v) of the solution were kept constant. As the research is focused on the interaction between microstructure-phase phenomena and leach, micro-macro variations in coating surface morphology were also taken into consideration.

2.EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Characterization of Frit & Glass-Ceramic

Formulation of frit (F) and its glass-ceramic coating (GCC) denoted as F-FC_{max}® and GC-FC_{max}® were recently developed by Akcoat Advanced Chemical Coating Co. (Sakarya, Turkiye) for the cookware application specifically in oven trays. Chemical content of F-FC_{max}® was examined using X-Ray Fluorescence (XRF, Bruker AXS S8 Tiger, USA) analysis.

F-FC_{max}® powders were pelleted (1:15 isopropyl alcohol/powder) and devitrified to GC-FC_{max}® bulk glass-ceramics via sinter-crystallization processes at 830℃ for 8 min. Crystal structure of GC-FC_{max}® were analyzed with X-Ray Diffractometer Analysis (XRD, Bruker D8 Advance, USA).

2.2. Preparation of Glass-Ceramic Coatings

F-FC_{max}® and $CrFeCoO_4$ pigment mixture (D90: <50 µm) was applied with 150-200 µm thickness on a 100x100x0.5 mm DC04EK (EN 10209) enamel quality steel substrate by electrostatic spraying method. After the application, preheating at 550℃ for 4.5 min and devitrification at about 830℃ for 4.5 min (Protherm - PLF110/30, Turkiye) was performed to obtain GC-FC_{max}® coating.

2.3. Characterization of Glass-Ceramic Coatings

To examine the chemical corrosion resistance of the GC-FC_{max}®

and the time effect on corrosion, acetic acid solution (AA, 3% w/v CH_3COOH with H_2O at 95℃) was applied to the surfaces for 15, 60, 120, 480, 960 min in a closed system. After the leaching, AA solutions were subjected to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS, Thermo Scientific X SERIES 2, USA) to detect the amount of migrant elements from the GCCs into the solution.

Alterations in microstructure and surface properties of the GCCs due to the chemical attack by AA solution investigated by Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, FEI Quanta FEG450, USA) with 15 kV and 9.2 mm at 3000X magnification.

Morphological and topographical changes in as-made and acid treated surfaces were analyzed by 2-Dimensional surface profilometer according to the ISO4287 (KLA Tencor P6, USA) to measure the width of the leached-surfaces, roughness and to detect the physical differences.

The GCCs were washed with distilled water, dried at 100℃ for 15 min, and kept for 1 h in a desiccator. Gloss is evaluated with Glossmeter (PCE-GM 100, Turkiye) under ISO 2813, ASTM 523, and DIN 67530 at 60° from the pre- and post-chemical treated coatings.

3.RESULTS & DISCUSSION

The chemical composition of the F-FC_{max}® containing SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 glass system is demonstrated in Table 1 in terms of weight percentage by using XRF analysis. Regarding the defined chemical composition of F-FC_{max}®, it is clear that there were no PbO, CdO, and NiO oxides in the frit use of food contact surface applications, which are restricted by various regulations and are detrimental to human health.

Crystallization of F-FC_{max}® and phase formations into GC-FC_{max}® in the structure are demonstrated in the XRD pattern in Figure 1. In addition to zirconium silicate ($ZrSiO_4$) and cristobalite (SiO_2) crystals, chromium-iron-cobalt oxide ($CrFeCoO_4$) was also seen as a crystalline phase as a result of the introduction of black pigment.

	Oxides	%wt.
Glass Formers	SiO_2	55.53
	B_2O_3	14.90
	Na_2O	7.58
Fluxes	Li_2O, K_2O, CaO, F	8.96
Network Modifiers	Fe_2O_3, Al_2O_3, BaO	5.20
Nucleating Agents	ZrO_2, TiO_2	6.21
Adhesion Agents	CoO, MnO, MoO_3	1.62

Table 1. Chemical composition of F-FC_{max}®

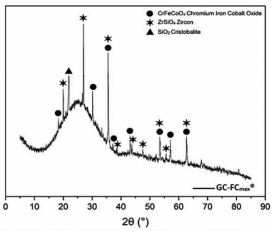


Figure 1. XRD pattern of the GC-FC_{max}®

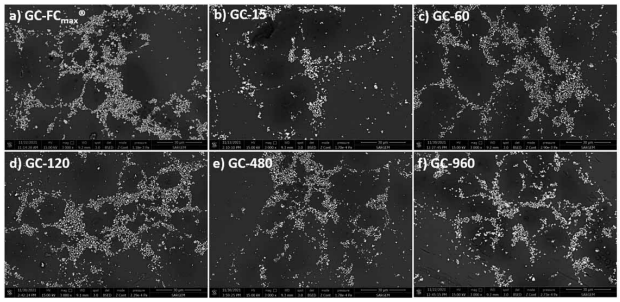


Figure 2. FE-SEM imaging of a) GC-FC_{max}® without any chemical treatment; and GC-FC_{max}® AA solution-treated at 95℃ b) for 15 min GC-15, c) for 60 min GC-60, d) for 120 min GC-120, e) for 480 min GC-480, f) for 960 min GC-960

Surface microstructure and morphology of the GC-FC_{max}® coating without any chemical treatment and the surfaces that have been exposed to 3% AA solution at 95℃ for 15, 60, 120, 480, and 960 min are presented in Figure 3. In all FE-SEM images, pigment ($CrFeCoO_4$) crystals were obviously examined in the form of a network connection on the surface with a ring-like appearance. $CrFeCoO_4$ crystals were embedded in the glassy matrix close to the surface, while $ZrSiO_4$ and SiO_2 crystals could not be examined due not to surface crystallization. With the increasing chemical treatment duration, there was not identified prominent alterations in microstructure and surface properties at 3000X magnification.

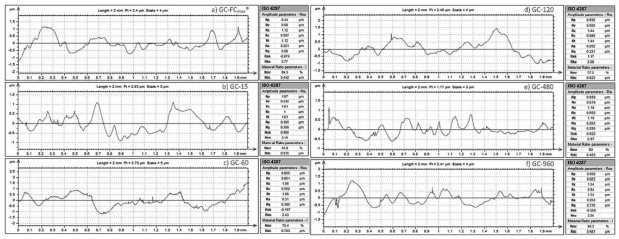


Figure 3. 2D Profilometer results of a) GC-FC_{max}® without any chemical treatment; and GC-FC_{max}® AA solution-treated at 95℃ b) for 15 min GC-15, c) for 60 min GC-60, d) for 120 min GC-120, e) for 480 min GC-480, f) for 960 min GC-960

Profile lines and roughness parameters illustrated in Figure 3, such as Ra (arithmetic mean roughness) and Rz (distance between the maximum peak heights Rp and the maximum valley depth Rv), are calculated according to ISO4287 using 2-D profilometer surface scanning.

The arithmetic mean roughness value of the GC-FC_{max}® demonstrated in Figure 6 was 0.221 µm. GC-15 coating, 3%wt. AA-treated at 95℃ for 15 min, had more local peaks on the surface profile than the standard coating. The 2-D profilometer result of the GC-15 was Ra: 0.305 µm which can be assigned to AA solution attack to the coating surface. When the AA exposure time increased to 60 min, the profile demonstrated many deep, sharp peaks and large valleys. It was understood that the chemical exposure increases the surface roughness the most in the 60 min chemical treatment with the Ra: 310 µm value. On the other hand, the Ra value of the GC-120 was 0.262 µm which was lower than that of GC-60. Meanwhile, the profile image of GC-120 was examined, it was seen that there is higher amount of roughness peaks with small amplitude and intensity. The low Ra value of GC-120 can be attributed to a homogenous and intense chemical attack over the entire surface rather than local leach and micro roughness changes in a 120 min chemical treatment period. The Ra value of GC-480 was analyzed as 0.203 µm, similar to the GC-120, with the measurement taken from the surface after a 480 min AA exposure. The profilometer image of GC-480 had the highest amount of frequency of roughness with small amplitude and intensity value. GC-960 coating surface after a chemical attack lasting 960 minutes, the Ra value was 0.263 µm.

Chemical Treatment Duration	Lithium (Li) mg/L	Chromium (Cr) mg/L	Aluminium (Al) mg/L	Cobalt (Co) mg/L	Barium (Ba) mg/L	Manganese (Mn) mg/L
15 min	0 - 0.005	0 - 0.005	0 - 0.025	0 - 0.005	0 - 0.005	0 - 0.010
60 min	0 - 0.010	0 - 0.005	0.025 - 0.075	0 - 0.005	0 - 0.005	0.010 - 0.025
120 min	0.010 - 0.035	0 - 0.005	0.075 - 0.085	0.005 - 0.020	0 - 0.010	0.025 - 0.040
480 min	0.035 - 0.055	0 - 0.015	0.085 - 0.095	0.010 - 0.030	0.010 - 0.020	0.040 - 0.060
960 min	0.055 - 0.075	0.015 - 0.045	0.095 - 0.150	0.010 - 0.040	0.020 - 0.040	0.060 - 0.080

Table 2. ICP-MS analysis of AA solutions to which GC-FC_{max}® were exposed

At Table 2, the release amount of migrant elements from glass-ceramic coating denoted as GC-FC_{max}® to AA solution during the experiment exposure duration is demonstrated. Long-term accumulation of these migrant elements with the intake of these into the human body can cause various health issues. For instances, increased manganese (Mn) in the body for a long time causes anorexia, apathy, headache, cramps, slurred speech, encephalitis syndrome, and Parkinsonian syndrome [12]. To prevent migrant element release from FCMs from threatening public health, many countries have set restrictions

on the migration resistance of coatings by various regulations such as Italy, France, etc. Many elements restricted in not only in European Enamel Association Release Limits in 2019 but also ISO4531:2022 standard [11,13]. When the amounts of migrant elements were examined in the ICP-MS results at Table 2, it is seen that there was low level of migrations each element and did not threat human health according to the restrictions.

The reactions that occur when silicate-based glass and glass-ceramic structures come into contact with aqueous solutions have been the subject of extensive investigation. These investigations are primarily concerned with the diffusion of protons/hydroxonium ions into the network as well as the establishment of ion exchange processes with protons and alkali network modifiers. The silicate network is hydrolyzed, and the structure is conjugately decomposed during ion exchange as shown in Equation 1 [14].

$\equiv Si\text{-}O\text{-}M^{+}+H^{+} \rightarrow Si\text{-}O\text{-}H^{+}+M^{+}$ (M^{+}: network modifier alkali ion) (Eq. 1)

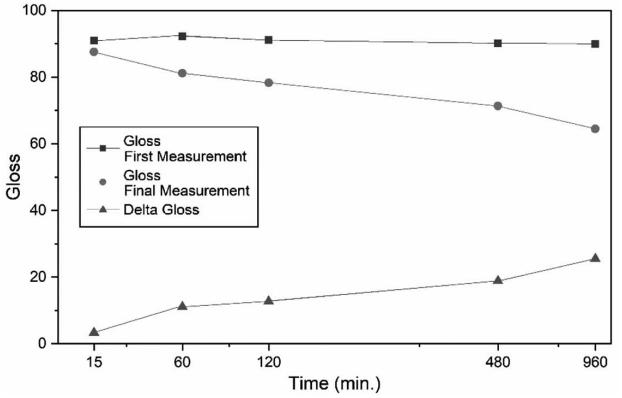


Figure 4. Gloss and Δ G values of GC-FC_{max}® coating pre- and post-chemical treatments

The aesthetic properties of coating surfaces pre- and post-chemical treatments to AA were investigated in terms of gloss value in Figure 4. With the prolonged chemical attack duration, ΔG values that is alterations in gloss were increasing. In parallel with the ICP-MS results, gloss values declines compared to the initial values as the treatment process duration and the amount of migration increases.

4.CONCLUSION

Chemical corrosion and migration behavior of SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 based system were investigated exposuring an AA solution (3% w/v CH_3COOH-H_2O) of GC-FC_{max}® at different durations as 15, 60, 120, 480, 960 min and temperature of 95℃. Release amount of migrant elements from GC-FC_{max}® coatings to solution and micro-macro variations of surface morphology and Ra-Rz roughness values were determined. F-FC_{max}® frit had SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 based glass system. After sinter-crystallization of F-FC_{max}® to obtain GC-FC_{max}®, it contained $ZrSiO_4$ and SiO_2 crystals, as well as $CrFeCoO_4$ pigment crystals embedded in glassy matrix. The release amounts of the migrant elements Li, Cr, Al, Co, Ba and Mn, which were transferred to the solution during the exposure of the surface to AA solution, were examined as mg/L by ICP-MS. The migration of each constituent were lower level and did not threat human health according to the restrictions. The most migratory chemical was Al, while the least observed migrant in solution was Ba. Pre- and post-chemical exposurement with increasing duration, there were not identified any prominent alterations in microstructure and surface properties at 3000X magnification. The arithmetic mean roughness values, i.e., Ra, were affected from the leach and chemical attack duration. With the prolonged chemical attack duration, final gloss values were decreasing, while ΔG values were increasing. Overall, newly developed GC-FC_{max}® coating, which has ISO4531 approval, kept high-chemical stability and morphological structure even after 960 min of AA treatment.

REFERENCES

[1] L. Castle, "1 Chemical migration into food: an overview", Chemical Migration and Food Contact Materials, pp. 1–13, 2007, ISBN 9781845690298, doi:10.1533/9781845692094.1.

[2] A. Rondinella, F. Andreatta, D. Turrin, and L. Fedrizzi, "Degradation Mechanisms Occurring in PTFE-Based Coatings Employed in Food-Processing Applications", Coatings, vol. 11, no. 11, pp. 1419, 2021, doi:10.3390/coatings11111419.

[3] A.I. Andrews, S. Pagliuca, W.D. Faust, Porcelain (Vitreous) Enamels - Industrial Enamelling Processes, International Enamellers Institue, Mantova, 2011.

[4] A. Majumdar and S. Jana, "Glass and glass-ceramic coatings, versatile materials for industrial and engineering applications," Bull. Mater. Sci., vol. 24, no. 1, pp. 69–77, 2001, doi: 10.1007/BF02704843.

[5] G.A. Khater, E.M. Safwat, J. Kang, Y. Yue, and A.G.A. Khater, "Some Types of Glass-Ceramic Materials and their Applications", Int. J. Res. Stud. Sci. Eng. Technol., vol. 7, no. 3, pp. 2349–476, 2020.

[6] M.H. Lewis, J. Metcalf-Johansen, P.S. Bell, "Crystallization Mechanisms in Glass-Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 62, no. 5, pp. 278–288, 1979.

[7] D. Wang, "Effect of crystallization on the property of hard enamel coating on steel substrate", Appl. Surf. Sci., vol. 255, no. 8, pp. 4640–4645, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.12.007.

[8] S.W. Freiman, "Glasses and glass-ceramics", Chapman and Hall, 1st edition, London, 1989, doi: 10.1007/978-94-009-0817-8.

[9] M.J. Hyne, S. Forde, B. Jonson, "Element migration from glass compositions containing no added lead", Sci Total Environ., vol. 319, no. (1-3), pp. 39–52, doi: 10.1016/S0048-9697(03)00409-1. PMID: 14967500.

[10] Y. Li, "Migration of metals from ceramic food contact materials. 1: Effects of pH, temperature, food simulant, contact duration and repeated-use", Food Packag. Shelf Life., vol. 24, pp. 100493, 2020, doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100493

[11] Europe Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare, "Metals and alloys used in food contact materials and articles: A practical guide for manufacturers and regulators" 1st edition, France, 2013, ISBN: 978-92-871-7703-2.

[12] L. Prashanth, K.K. Kattapagari, R.T. Chitturi, V.R.R. Baddam, L.K. Prasad, "A review on role of essential trace elements in health and disease", J Dr NTR Univ Health Sci., vol. 4, no. 2, pp. 75–85, 2015, doi: 10.4103/2277-8632.158577.

[13] European Committee For Standardization, Vitreous and porcelain enamels – Release from enamelled articles in contact with food – Methods of test and limits, ISO 4531, 2022.

[14] G.S. Frankel, J.D. Vienna, J. Liann, J.R. Scully, S. Gin, J.V. Ryan, J. Wang, S.H. Kim, W. Windl, J. Du, "A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals", NPJ Mater. Degrad., vol. 2, no. 15, 2018, doi: 10.1038/s41529-018-0037-2.

New ERA of enamel coating equipment & facilities

Eray ABLUK
(strong3000)

WHO IS THE STRONG3000

STR TEKNIK MAKINA Company by Strong 3000 was established in 2003 by two partners: me and Mr Yalcın Kaya.

We started with the production of powder coating equipment and gradually gained great experience concerning the powder coating process.

During this process, we noticed the market's need of powder enamel coating equipment. So, in a short amount of time, we produced our first manual device for powder enamel coating.

In the blink of an eye, we found ourselves as the top producer of equipment, manual and automatic lines for powder enamel coatings.

Always being in close touch with the customers' needs, we gained strong experience in the enamel proces, and now STR TEKNIK MAKINA is the first company in the world who is producing equipment, lines, and enamel raw materials.

Today, I would like to introduce our touch control device for powder enamel coatings.

www.strong3000.com

STRONG COATING GUN



aerodynamic Nozzles Design

- unique Nozzle Designs, it provides uninterrupted paint spraying by minimizing the need for manuals in automatic systems and providing maximum access to physically difficult areas.

CCT Technology

- cascade part of the Powder Coating Gun was poured into the gun body and integrated.
- Dust, shockproof body structure, ergonomic body design and more

eco Boost Support

- Stable, efficient performance with low dust usage
- 35% paint savings 20% energy savings, maximum adhesion
- eco Boost Supported Equipment

Ergonomic Design

- Cable holder that is easily disassembled and does not restrict movement.
- Durable ex -proof trigger structure
- 430 gr pistol

Smart Current Andean voltage

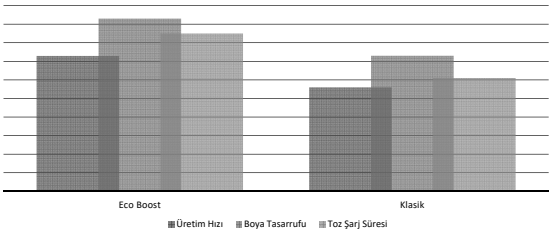
- Clever flow and income feature (**SCV**) to track by flow and voltage automatic by adjusting minimal paint to material with determined maximum sticking to provides .

www.strong3000.com

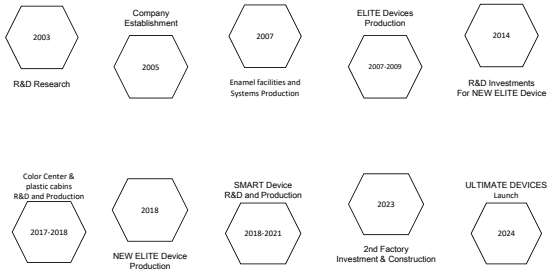
OUR COMPANIES

STRONG3000 · algotrio · SENATOR · Legend static · Litcokimya · EKACAST · asiller

ECOBOOST PERFORMANCE



OUR MILESTONE



www.strong3000.com

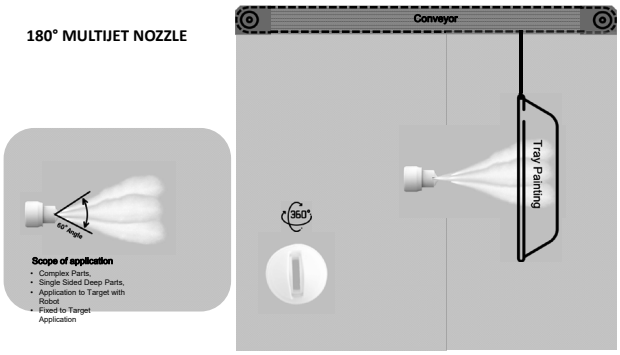


Aerodynamic Nozzles Design



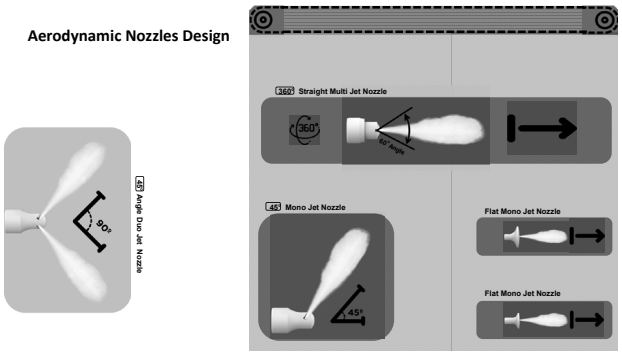
www.strong3000.com

180° MULTIJET NOZZLE



www.strong3000.com

Aerodynamic Nozzles Design



www.strong3000.com

SMART INJECTOR



High Capacity Powder Flow

Constant dust throw, high capacity, high wear resistance with its wear-reducing design.

Optimum Color Change

Optimum discoloration, zero dust residue thanks to its unique design

Ergonomic Design

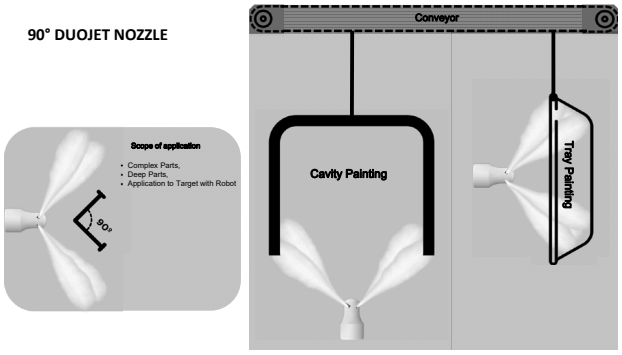
Save time with its reliable and easy-to-disassemble ergonomic structure, and quickly continue where you left off.

Fixed Powder Feed

eco Provide uninterrupted powder feeding with a constant powder flow for long periods with the injector that works integrated with the stable bonding offered by the Boost technology.

www.strong3000.com

90° DUOJET NOZZLE



www.strong3000.com

HIGH CAPACITY enamel injector



High Capacity Powder Flow

Constant dust throw, high capacity, high wear resistance with its wear-reducing design.

Optimum Color Change

Optimum discoloration, zero dust residue thanks to its unique design

Ergonomic Design

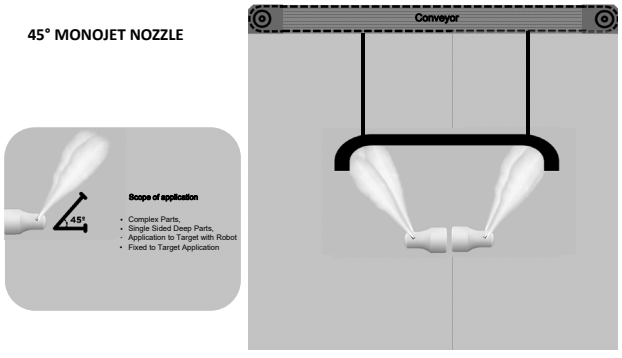
Save time with its reliable and easy-to-disassemble ergonomic structure, and quickly continue where you left off.

Fixed Powder Feed

eco Provide uninterrupted powder feeding with a constant powder flow for long periods with the injector that works integrated with the stable bonding offered by the Boost technology.

www.strong3000.com

45° MONOJET NOZZLE

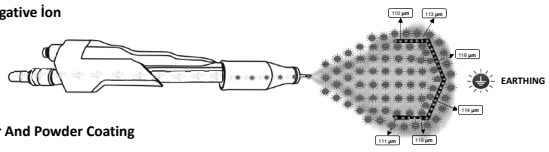


www.strong3000.com

SCV – Smart Current Voltage

- Clever flow and income feature (**SCV**) to track by flow and voltage automatic by adjusting minimal paint to material with determined maximum sticking to provides .
- Loading , powder paint in his gun found cascade by to the needle given high voltage because of of the air neutral status with the deterioration formed negative with ions dust of particles by connecting happens . to this system **Corona** system called . Our weapons This loading system with is working . your paint to the material homogeneous a way sticking for painted of the material completely grounded to be must .
  Faraday Cage , powder paint of particles electric area of your ways rare is to the fields is not reachable .
- **High voltage** , Faraday Cage effect increasing , reaching easy in the fields more thick film thickness and reach difficult in the fields more thin film thickness why happens . Gun voltage sufficient a to height set lots it is important . redundantly high set voltage unwanted to the results why may be . optimum voltage setting Find Strong3000 Smart Current and Voltage technology definite is the solution . Manual adjustments minimum paint _ savings and minimum energy consumption , maximum paint cling to provides .

Negative İon



Air And Powder Coating

SMART DEVICE

Anti Static screen

Static-proof durable screen structure, shock-absorbing extra front screen protection,
Continue your production by touching with extra touch sensitivity.



SmartScreen _

Minimum time loss and maximum efficiency with a user-friendly interface. The main screen, which is constantly updated with user feedback.
Service warning of periodically wearing parts, remote service, up-to-date campaign messages are with you in the future.

eco Boost Support

- Stable, efficient performance with low dust usage
- 35% paint savings 20% energy savings, maximum adhesion
- eco Boost Supported Equipment

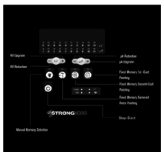
Smart Air Valve Control

It gives early warning when compressor pressures are unstable. When the compressor reaches the limits, which will prevent paint spraying, it stops the device and minimizes possible errors and product wastages.

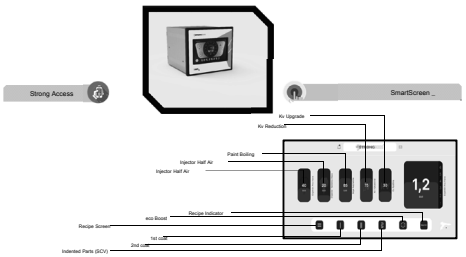
Smart Current Andean voltage

- Clever flow and income feature (SCV) to track by flow and voltage automatic by adjusting minimal paint to material with determined maximum sticking to provides .

ELITE DEVICE



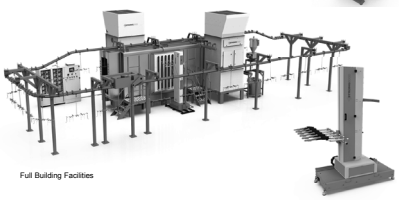




STRONG FACILITIES AND THE OTHER EQUIPMENT


Ultrasonic Sieve


Smart PLC System

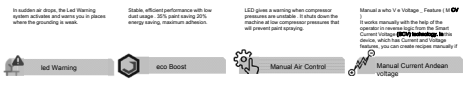

Full Building Facilities

Strong Series Recipocators



ELITE DEVICE





REFERENCES

THANK YOU FOR LISTENING

Eray ABLUK

Eray.abluk@strong3000.com

www.strong3000.com

The manufacture of Architectural enamel panel

Hanxue Xing
(Zhejiang Kaier New Materials Co., LTD)

Abstract: In architectural design, architectural decoration is an indispensable key component, which is also the completeness and continuity of the architectural design process. Architectural decoration enamel panel has high cultural grade, artistic appreciation value and brand charm, pleasing to the eye in shape design, surface treatment and packaging horizontal, and has been the pursuit of high quality people's attention. In this paper, the application of traditional techniques, inkjet printing, screen printing, laser printing paper and graphic design on architectural enamel is discussed in detail.

Key words: enamel panel, architectural sugar porcelain, sugar porcelain art painting, enamel decorative painting, art decoration, graphic design;

The introduction.

Artistic sugar porcelain originated from glass decorative metal. From the 13th to the 11th century BC, the earliest enamel decoration appeared in metal arts and crafts of Mecenae. In the Roman Empire, enamels with silk and falanga without silk were burned on bronzes. From the 11th century to the 15th century, enamel with carved flowers, relief enamel, translucent enamel and painting enamel were developed successively. In the Middle Ages, many metal products were decorated with lang into crafts, and even weapons, horse ornaments and household utensils were decorated with lang. Enamel was also used to decorate tables and chairs, beds and hanging screens in the Chinese court, as well as indoor ceilings and walls in the French feudal manors. After the 16th century, more and more furnishings began to be decorated with Lang.

Enamel panel is beautiful in appearance, diverse in color, bright in color, easy to clean and easy to maintain. Various dimensions (can be made into a variety of large planes, curved surfaces), and has good physical and chemical stability, so by the architect of the green taste. At the same time, according to the designer's design concept, combined with the use, shape, texture, with appropriate patterns and colors to reflect the beauty of the product, cleverly add luster to the product, accelerate and improve the visual communication function, move the user's heart. The e following is to introduce my company's building decoration enamel art board several production processes.

0-Application of traditional techniques in architectural enamel panel.

Traditional techniques are used in the production of enamel art paintings to give full play to the properties of enamel materials and form the unique artistic effect of enamel frescoes. At present, the traditional technology in my company law Lang fresco also has a certain use.

1.1 Spray flowers and glaze

Enamel spray flower, spray glaze is the use of flower plate template or directly with color glaze spray on the board and then burned into the process.

1.2 Hand painting

Hand-painting is a way of expression in which artists use specially modulated color materials or glaze to hand-draw patterns on the building board and then burn them at high temperature.

1.3 Powder brush

Brush powder is glaze spray on enamel board, do not rely on template to brush off the glaze after drying, and then burn into a way of expression. This method is generally used for monochromatic color block design.



Enamel spray flower



Hand painting



Powder brush

1.4 Tear film.

It is the special film after graphic processing, cut into the required pattern, paste on the sugar porcelain plate, spray on the glaze after drying, and then remove the special film to form a pattern. This method is simple and novel, as a supplement to the decorative form.



Tear film example 1



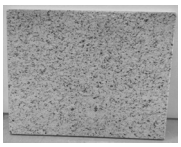
Tear film example 2

1.5 Architectural enameling

Other production methods include filament-embedded enamels, carved enamels, embossed enamels, translucent enamels and inlaid enamels. The Ming Dynasty Cloisonne is a kind of enamel with silk inlaid. But these techniques are rarely used in the sugar enamel panel of the architectural art. Our company tries to use other special techniques such as drawing bulge, particles bump ,digital printing and panel drilling, to make architectural enamel panel art panel. Panel drilling, light control color, no need to turn on the light during the day, the display is an abstract painting, through the control of light color at night, display pattern color, forming a color dynamic map.



Drawing bulge



Particles bump



Digital printing



Panel drilling

2. Screen printing process is used on enamel art panel.

Printing is based on the basic principle that the graphic part of screen printing plate is ink-permeable through the mesh, and the non-graphic part is ink-permeable through the mesh. Ink in the movement of the scraper from the graphic part of the mesh extrusion to the substrate, so as to form a pattern. Screen printing consists of five elements, namely screen printing plate, scraper, ink, printing table and substrate.

2.1 Screen direct printing.

Screen printing is divided into two types: direct printing and printed paper transfer. The following are the cases of real printing of our company's screen version.



2.2 Transfer paper.

Printing on enamel paper is a type of screen printing. It is a special water transfer paper as substrate, with special sugar porcelain ink to print a way. A screen plate can only be printed in one color. Different from other common four-color printing, enamel paper is produced as spot color printing. The following is my company flower paper transfer into Enamel panel art painting part of the project cases;



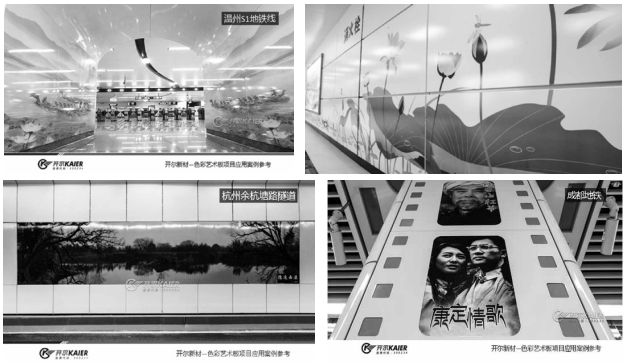
3. The application of inkjet printing in enamel art panel.

1976 The first commercial inkjet printer was created in. In 1979, bubble inkjet technology was introduced, and in 1991, the first color inkjet printer appeared. The emergence of color inkjet printers and large format printing are the most important milestones of inkjet printers.

Digital printing principle is the same as the ordinary printer, composed of ink cartridge and nozzle. Because the ink is special inorganic ink for sugar porcelain/ceramics, its ink system, printing nozzle and transmission system are specially made. Its printing bearing material is coated enamel panel which has been sprayed medium. The role of the medium is to adsorb the ink, and to help the ink at high temperature burning color, and melting. When making, spray a layer of medium on the bottom plate, and print the ink with adjusted hair color range on it according to the output ratio. And then we burn it. +

Digital printing process is simple, different from the traditional printing process, no plate making, no film, no color, short production cycle, simple and rapid conversion, and the production process can be modified pictures. But can only be made on the plate, can not make arc, corner plate, etc. At the same time, due to equipment reasons, the height of the plate has requirements.Below 7cm as required by our company.

The following is my company inkjet printing enamel art board application cases;



4. Application of laser printing pattern paper on Enamel panel art board.

Laser printing pattern paper adopts the principle of laser printing, the special toner is adsorbed to the pattern paper by high temperature printing, which can meet the needs of more material surface transfer printing pattern. At the same time, it can be printed in full color, combined with its more intelligent color analysis system, color enhancement system, pattern management system, can effectively maintain the truth and saturation of color, to meet the printing needs of different patterns and textures. CMYK's color output system makes the device to meet more design requirements, and CMYK and RGB two color systems can be flexible conversion, also make the equipment more applicable scope.

Laser printing paper is simple to operate, no plate making, no color separation, no film, clear image, no mesh, fast printing speed, four color pattern printing complete, color accurate and stable. The printed paper produced by the product image lifelike, high printing accuracy. It combines the advantages of jet printing and screen printing, but the production pattern size is limited, and can only hold four cartridges, and the requirements for decal process and environment are also higher. They are two cases:



5. A combination of several kinds of enamel art board.

5.1 Inkjet printing + manual painting.

In the process of printing and modulation of traditional Chinese painting, there will be distortion and loss of details. Painters on the basis of jet printing, through dyeing, cover dyeing, lifting dyeing, drying, point dyeing and other techniques, optimize the local details, make the whole more

Complete, more artistic, more effective. Of course, this requires a certain degree of painting skills and related professionals cooperation.

5.2 Inkjet printing + traditional technology.

The ribbon adopts the traditional wet brush powder, the line is straighter, the color reflects better and closer to the designated color number. The e pattern part of the printing, local performance is more delicate.

5.3 Inkjet printing + screen printing.

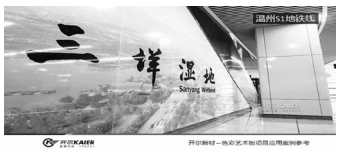
The color block adopts screen printing, the color is fuller, the pattern part adopts inkjet printing, and the performance is more delicate.



Inkjet printing + manual painting



Inkjet printing + traditional technology





Inkjet printing + screen printing

5.4 Inkjet printing + screen printing + traditional technology.

Screen printing,· Thick printing ink layer, bright color, three-dimensional sense and strong hiding power. The more colorful section

Using screen printing technology, the effect is better. . Spray printing, using ink point control technology, bright part is more delicate, dark part is more bright, transition color is more natural; Color mixing, simple operation, less detail loss, the overall effect is more delicate. The traditional wet brush powder, the line is straighter, the color reflects better.





6, Epilogue

The DEVELOPMENT OF MODERN ENAMEL ART BOARD DECO ART, ON THE ONE HAND, BENEFITS FROM the traditional DECO art achievements, on the other hand, is the absorption of foreign culture, advanced equipment, the result of the elite. In the process of exploring the development of enamel panel decorative art, we should inherit and summarize the advantages of traditional decorative art, integrate the current new techniques and techniques, and give full play to the various forms of modern decorative art, so as to make the enamel panel decorative art sustainable development and continuous innovation. .

Glass Hydrolysis Modeling and Its Application in High Durability Porcelain Enamel Design

Yunxin Gu
(Vibrantz Technologies)

Abstract

Durability of porcelain enamel (PE) is important for many applications, such as hot water tanks, heat exchangers, cookware, etc. This property has traditionally been optimized empirically through trial-and-error experimentation. However, here we report recent advancements in the design of new PE compositions by using modeling methods. We tested the accuracy of two different predictive models of glass hydrolysis and studied the influence of the surface properties on the PE corrosion. Results show that current models are effective for giving general direction when we design the formula. To further optimize the properties, hydrolysis models should be continuously refined, and be used together with glass viscosity models.

1.Introduction

The industrial design of porcelain enamel compositions requires careful balancing of many parameters simultaneously, since changing the chemical composition affects all properties. This includes product attributes such as the bond to the substrate and durability (e.g., the resistance to acid, alkaline and vapor attack), and also manufacturing-related attributes such as batch cost, melting temperatures, refractory compatibility, melt resistivity, and liquidus temperature.

Traditionally, new porcelain enamel compositions have been developed through time-consuming trial-and-error experiments. For example, this has been done using the simple idea like higher content of zirconium dioxide improves water resistance, but it brings new difficulties in controlling the melting temperature. Product design through quantitatively predictive modeling is an alternative approach for accelerating the development of new optimized frit compositions.

In this paper, we introduce two methods to predict glass hydrolysis. One is a statistical method, and the other one is a thermal dynamic method. To validate the calculation results, we selected a basic borosilicate glass system Na-Ca-B-Si-O that is close to typical porcelain enamel compositions. We also tested the hydrolysis of enamel on steel in addition to the glass powder. Then, the correlation in the whole chain "formula calculation → glass powder hydrolysis → enamel hydrolysis" can be well characterized. It will help us use the modeling tools properly and accelerate the enamel formula design.

2.Experimental Work

2.1Sample Preparation

The series of borosilicate glasses was synthesized using H_3BO_3 (99.5%), SiO_2 (99%), $CaCO_3$ (99%), Na_2CO_3(99.5%), and Co_2O_3(99%). The thoroughly mixed batches were melted and homogenized in a corundum crucible at a temperature between 1100℃ and 1500℃, depending on the level of silica. The glass composition is shown in Table 1. To get enough bond for enameling, 2 wt% Co was added in each formula.

2.2 Glass Powder Hydrolysis Test

2 g glass powder with particle size of 188-500 μm was kept in 50 mL de-ionized boiling water for 6 days. After the test, the glass powder is washed with de-ionized water and dried at 100℃ to calculate the weight loss.

2.3 Enamel Panel Preparation

Cold-rolled low-carbon steel (10 cm x 10 cm, thickness = 1.5 mm) was used as a substrate for enameling. The steel was degreased to remove oil and other contaminants.

2.4 Porcelain Enamel Water Resistance Test

The device and procedure in this test are as specified by DIN 4753-3: 2013 (Figure 1). Two enameled steel plates were installed on the top and bottom of the device, separately. D.I. water was used in this test, and after 6 days of boiling, the bottom plates were washed with de-ionized water and dried at 100° C to calculate the weight loss.

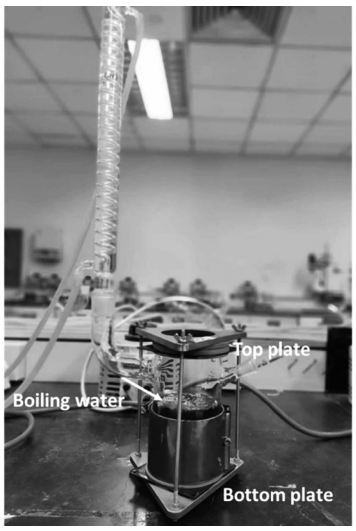


Figure 1. Water resistance test device

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 1-Co	Sample 2-Co	Sample 3-Co
SiO_2	51.60	63.80	69.23	50.6	62.8	68.23
B_2O_3	21.90	10.80	4.90	20.9	9.8	3.90
Na_2O	15.50	14.80	16.08	15.5	14.8	16.08
CaO	11.00	10.60	9.79	11	10.6	9.79
Co_2O_3				2	2	2.00

Table 1. Composition of glass samples, wt%

3.Glass Hydrolysis Model

The composition of enamel frit includes more than 10 elements, and the application covers acid, alkaline and vapor environment. Normally, it is difficult to meet all the requirements by using a single model. Here we test two methods and compare their calculated results of glass hydrolysis.

3.1 Statistic Method

The method we use here refers to the statistical model by A. Fluegel.[1] It is developed by using a global statistical approach and the data is collected from Sciglass.[2] The main glass composition validity limits of the chemical durability model is listed in Table 2. It covers a wide range of compositions and most of oxides in porcelain enamel are included in the model, except cobalt oxide, which is usually used to get bond with steel.

Oxides	Mol%
SiO_2	48-87
Li_2O	0-9
Na_2O	0-33
K_2O	0-18
CaO	0-30
SrO	0-2.5
MgO	0-17.5
BaO	0-12.5
ZnO	0-10
Al_2O_3	0-18
B_2O_3	0-22
TiO_2	0-21
ZrO_2	0-12
Fe_2O_3	0-2.5
MnO_2	0-0.1

Table 2. Composition limits in statistic durability model

The data calculated by using this method is the amount of 0.01 M HCl needed to neutralize extracted basic oxides. The experiment follows ISO 719: 2 g glass, particle size 300-500 μm, is kept for 60 min in 50 mL de-ionized water at 98℃. 25 mL of the obtained solution is titrated against 0.01 mol/L HCl solution. The volume of HCl needed for neutralization is recorded. It should be noted that this test method is different with the water resistance test in hot water tank application (i.e., DIN 4753-3).

3.2 Thermodynamic Method

In 1977, Paul predicted the durability of glasses from the thermodynamic aspects of chemical composition by assuming that the glass/water reactions could be described in terms of the summation of the free energies for hydration reactions of the individual structural components, e.g., component silicate or oxide groups, in a glass. This procedure is still commonly used today.[4]

Table 3 listed the free energies of hydration for glass components.[5] Reactions assumed are $R_xO_y+H_2O$ hydrated species at pH<10.

Glass Component	Hydrolysis Component	ΔG° (Kcal/mol)
Na_2SiO_3	Na^+, H_2SiO_3	-28.815
$CaSiO_3$	Ca^{2+}, H_2SiO_3	-16.116
B_2O3	H_3BO_3	-9.93
SiO_2	H_2SiO_3	5.59

Table 3. Free energies of hydration for glass components

4.Results

The results calculated by using different models and experimental weight loss data are summarized in Table 4. In the statistical model, the HCl amount used for neutralization should be proportional to the weight loss of the glass powder. In the thermodynamic model, ΔG° determines the chemical equilibrium and is also proportional to the weight loss of the glass powder. That means the calculated values in the two models can be indicators for the weight loss. To make it easier to see the correlation, the calculated and experimental results were adjusted and normalized (see Figure 2).

Model	Indicator	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Statistical	0.01 M HCl needed to neutralize extracted basic oxides, mL	2.02	0.36	0.65
Thermodynamic method	ΔG°, kcal/mol	-7.01	-4.90	-4.28
Test results	Weight loss	3.15%	1.61%	0.94%

Table 4. Calculated results by using different models and test results (samples 1-3)

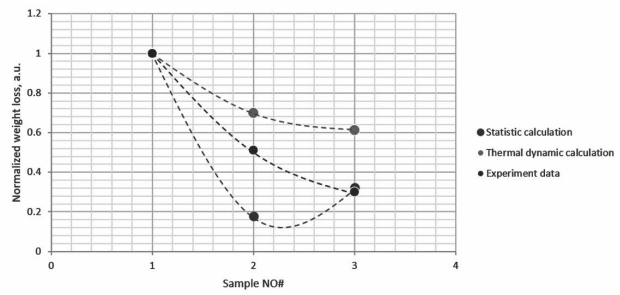


Figure 2. Calculated results and tested weight loss of glass powder (normalized data)

We can see the two calculation methods show different trends. The result of the thermodynamic model has a similar trend with the experiment data. There is one unexpected point (sample 3) in the statistical model. According to the statistical calculation, sample 3 had higher weight loss than sample 2, which is the opposite of the thermodynamic model and the experiment data.

To study the weight loss correlation between glass powder and enamel coating, Co was added to sample 1-3 because these had no bond on steel. The calculated results and experiment data was summarized in Table 5.

Model	Indicator	Sample 1-Co	Sample 2-Co	Sample 3-Co
Statistic	0.01 M HCl needed to neutralize extracted basic oxides, ml	Na/A	Na/A	Na/A
Thermodynamic method	ΔG°, kcal/mol	-3.00	-0.94	-0.36
Testing results	Weight loss	5.63%	2.54%	0.97%

Table 5. Calculated results by using different models and experiment data

In the statistical model, there is no data available for Co, which is a limitation for most enamel formulas. In the thermodynamic method, Co_2O_3 hydrolysis data could not be found in published papers. Some commercial thermodynamic databases can provide some reference data, for example HSC chemistry.[6] Before we determine ΔG° value for Co_2O_3 hydrolysis, we should determine the reaction first. There were two possible reactions for Co_2O_3 hydrolysis:

(1) $Co_2O_3 + 3H_2O = 2Co(OH)_3$ (a) $\quad \Delta G^\circ = 525.86$

(2) $3Co_2O_3 + 6H^+ = 6Co^{2+}$ (a)$+ 3H_2O \quad \Delta G^\circ = -360.759$

The Gibb's free energy of the two reactions has a big difference. It can be easily understood that reaction 1 means a neutral environment and reaction 2 means an acidic solution. In this study, we prefer reaction 1, because we used D.I. water in the weight loss test. When we used ΔG° of reaction 1, we found the calculated stability increased compared to the sample without Co. But when we checked experimentally, we found the weight loss of the sample with Co was higher than the sample without Co. This deviation may originate from the determination of glass phase in the reaction. In Paul's model, the elements were simplified into simple silicates and oxides, but the real reaction is more complicated. For example, addition of Co to the glass may not simply take the form of Co_2O_3 or Co_3O_4 phases. To further improve the prediction accuracy, more characterization of the glass phase determination is needed. Conradt reported successful cases where the thermodynamic model showing good accuracy when the glass phase and related thermodynamic data in the reaction were carefully calculated.[7] This could be a good direction to refine the thermodynamic model.

When we put the normalized weight loss of samples with/without Co together, we can confirm again that the weight loss trend between samples 1 to 3 is similar. Moreover, it is also interesting to see that the addition of Co has a different influence on different formulas. For sample 1, which has the highest weight loss, Co further increased the weight loss. But for sample 3, which has the lowest weight loss, the weight loss almost was not changed after adding Co, although the Co addition amount was the same in samples 1 to 3. This showed the limitation when Paul's model is used to identify Co effect in glass hydrolysis.

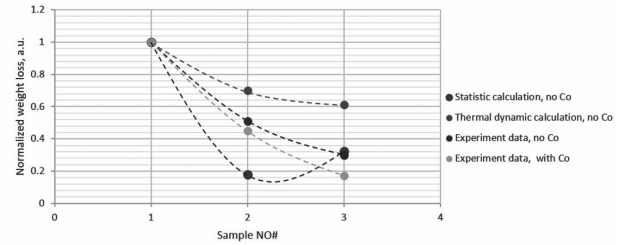


Figure 3. Weight loss comparison between glass powder with/without Co

	Sample 1-Co	Sample 2-Co	Sample 3-Co
Glass powder weight loss	5.63%	2.54%	0.97%
Enamel weight loss, mg/mm^2	0.000133	0.000118	0.000108

Table 6. Comparison between the weight loss of glass powders and enamel layers

The enamel layer was formed with glass powders (frit), but the enamel hydrolysis is not totally equal to the frit hydrolysis because it is also influenced by the coating surface and bubble structure. We cannot get a stable enamel layer if there are too many bubbles. In Table 6, we compared the weight loss of the frit and the prepared enamel layer. Again, to help to find the trend, we normalized the data in Figure 4.

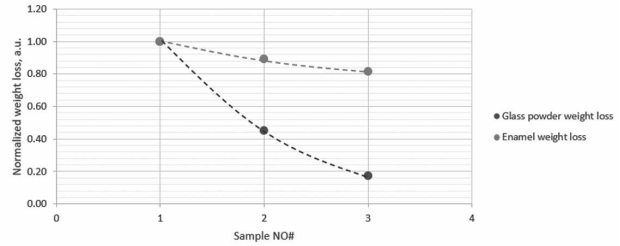


Figure 4. Comparison between the weight loss of glass powders and enamel layers

It can easily be understood that glass powder had a smaller weight loss when an enamel coating was formed because the specific surface area decreased. However, we found different formula had different trends. Sample 1-Co showed the highest weight loss in glass powder, and the weight loss decrease was also the biggest when it changed from glass powder to enamel layer.

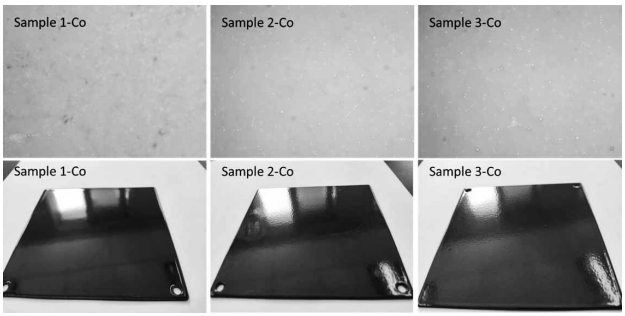


Figure 5. Enamel surface (photo) and bubble distribution (microscope image, x20)

We checked the enamel surface and bubble distribution under a microscope (Figure 5). We found Sample 1-Co had the best surface and the smallest bubble quantities. From the formula point of view, Sample 1-Co had the lowest Si content, and lowest melting viscosity, which was helpful to form a dense and smooth surface. As the silica content increased in Sample 2-Co and Sample 3-Co, the surface became bumpy and bubble quantities increased. The water resistance advantage of the two formulas was not as big as they were prepared in glass powders. It gave us important guidance that we should balance hydrolysis and surface properties when we design enamel formulations. In other words, it is not enough to use hydrolysis models in formula design, other models such viscosity should be also considered.

Conclusion

This study selected a typical Na-Ca-B-Si system to study glass hydrolysis by using statistical and thermodynamic methods. Results showed that both methods could successfully predict the general trend of glass powder weight loss in boiling water, and the thermodynamic method provided better accuracy in the selected formula and testing environment.

When a small amount of Co, which is commonly used to provide the bond with steel, was added to the Na-Ca-B-Si system, glass powder hydrolysis was accelerated but not much. Both models cannot precisely predict the influence of Co. The statistical model showed its limitation because there was not enough Co related data in available databases. The thermodynamic model needs more information about glass phases to determine suitable thermodynamic data. This could be the directions when we further refine the models to improve the accuracy.

The surface properties are another important factor influencing the enamel hydrolysis. Experimental results showed glass powders with high silica content did not show such good water resistance when they are prepared as enamel coatings. One important reason is that formulas with high silica content did not have enough melt viscosity to form a dense and smooth surface. It gave us important guidance that we should well balance the hydrolysis properties and melt viscosity when we developed enamel products.

Acknowledgements

Thank you to Renee Pershinsky for proofreading this paper.

References

1 Glass hydrolysis calculation program, at http://glassproperties.com/chemical_durability/
2 SciGlass 6.5 Database and Information System, 2005. www.sciglass.info
3 A. Paul, "Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach", Journal of Materials Science 12 (1977) 2246.
4 D. Perret, J.-L. Crovisier, P. Stille, G. Shields, U. Ma der, T. Advocat, K. Schenk, and M. Chardonnens, "Thermodynamic Stability of Waste Glasses Compared to Leaching Behavior," Appl. Geochem., (2003) 18, 1165–84.
5 C.M. Jantzen, M.J. Plodinec, "Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability", Journal of Non-Crystalline Solids 67 (1984) 207-223.
6 HSC chemistry V9, https://hsc-chemistry.com/hscchemistry
7 R. Conradt, "Chemical Durability of Oxide Glasses in Aqueous Solutions: A Review", J. Am. Ceram. Soc., 91 (2008) 728–735.

Porcelain Enamel: Programmed Immortality

By Roberto Spaggiari, roberto.spaggiari@vibrantz.com; cisp@cisp.it

Abstract

Porcelain enamel is an ancient product with centuries of history, which has evolved over time according to the needs of humanity and to technical and scientific discoveries. Today the challenges that porcelain enamel must face are represented by global warming, lack of water, expensive raw materials and the greater complexity of socio-economic scenarios. What is the possible future for porcelain enamel? What strategies will be adopted to reduce its ecological footprint? Planet Earth can no longer support the use of disposable materials with a limited life span. We need a new approach in design: materials and products must be easily repairable and recyclable once they have reached the end of their life cycle. Our products need to last.

From this point of view, porcelain enamel has the opportunity to become once again one of the best coatings for metals, as it guarantees high resistance to corrosion and extraordinary durability over time, even in particularly difficult environmental and use conditions.

Introduction

As soon as human kind discovered glass, we began to appreciate its peculiarities to the point of assimilating it to semiprecious stones. Thanks to techniques of mechanical joining, precious metal jewels were decorated with glass inserts. Only from the Middle Ages we start hearing of actual enameling, when the glass begins to be chemically modified to be adapted to the metal support and to create a first chemical-physical bond. The substrate is however a precious metal and the purpose of the enamel is still predominantly decorative.

With the industrial revolution and thanks to the development of metallurgy, iron became the dominant metal of the socio-economic scenario starting from the end of the 19th century. Unlike other metals, however, iron (and its alloys) presents considerable corrosion problems which, in order to preserve these artifacts over time, had to be faced and solved. [1]



Figure 1 – The Iron Crown – Monza / ITALY

Porcelain enamel, one of the protagonists of the post-war period

In the post-war period and, subsequently, in the years of the economic boom, porcelain enamel became one of the predominant technologies for protecting the ferrous substrate from corrosion. Enamel acquired a functional value and not just an aesthetic one.

The image porcelain enamel in the 50s/60s is well represented by some promotional videos of the time: the PHILCO FORD washing machines were fully enameled, starting from the supporting structure, the washing machine tub and all the external white finish.



Figure 2 – PHILCO FORD washers advertising - early 60's

The keywords that accompanied the commercial recalled basic concepts such as: reliability, sturdiness, durability and functionality. Aesthetics and design were not mentioned. The focus was on functionality which had to be granted for an unlimited time.

But the competition was about to skyrocket. It was called "organic chemistry", and specifically, Polymer Materials. Below, a promotional spot (contemporary with the previous) which promoted Moplen, the commercial name of the Polypropylene produced by Montecatini.



Figure 3 Mid 60's – Promotional advertising of domestic products in Polypropylene

The objects obtained with this polymer were presented as the "objects of the future", solving all problems and becoming indispensable in a modern family (where the husband took care of the children and the working wife – *a designer* - portrayed an unusual situation for the Italians of the time!). Plastic products were presented as functional, resistant, light but robust at the same time, prerequisites for an unlimited life span.

The spread of organic polymer-based paints also aggravated the situation. The porcelain enamel market was under attack and eroded by these alternative coatings. During the years of the economic boom, the ever-growing market was ready to accept any compromise in order to meet the enormous demand for low-priced mass consumer goods.

The turning point

Over time, organic polymeric materials have shown some major limitations. In particular they are subject to forms of aging caused by photoreactivity (in particular UVB rays are extremely aggressive for these materials). The polymerization reactions are never complete and evolve over time, the physical and mechanical properties tend to change with aging and based on environmental and temperature conditions.

The life time of the product is therefore quite limited and its disposal involves different issues. First of all, recyclability is quite expensive and challenging (it is difficult to manage separately different types of plastics, as they are not always compatible in the recycling phase).

The alternative to recycling is that of incineration (the use of plastic waste as a fuel for energy generators), but even in this case, we face considerable problems of environmental pollution, in fact the combustion of plastic generates a multitude of organic molecules, many of which are toxic, or even carcinogenic to humans and extremely harmful to the environment.

If we consider the reckless choice of using this type of material for consumer and disposable products, and the diffusion plastic materials have reached on a planetary level (including areas with no ecological awareness or recycling facilities) we understand why plastic has become a global problem.



Figure 4 – Water polluted by plastic

Plastic products have a limited functional life but, once released and abandoned in the environment, they become a global and permanent problem. Macro waste pollute the environment and accumulates in the sea (the so-called "plastic islands") where, due to the action of sunlight and the motion of the waves, they are split into smaller and smaller particles (microplastics) which eventually enter the food chain of living organisms.

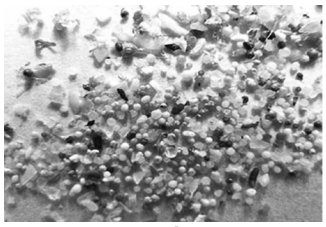


Figure 5 – Microplastic grain size

A new awareness

Studying history is fundamental in order to understand the present and to be able to prevent errors in the future.

We can no longer produce and design objects with the same criteria that brought us to the current situation. We have a specific responsibility in assessing the impact of our actions and of our choices on the sustainable development of the planet.

All this was enshrined in the "2030 AGENDA FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT" in which - after a long negotiation process at the UN - all participating countries have made a common commitment to lead the world towards sustainable development.

Recent political choices to ban certain types of disposable plastic items, and encourage the use of alternative materials or compostable bioplastics, go in this direction. For more information, read the text "Asvis Report 2022" [2]



Figure 6 - ASVIS Report 2022

What happens to enamel - The Hot Water Tanks sector

At European level, various technical committees are working on regulatory unification ("EN") in order to move from different national regulations to a unified system, valid in the whole continent. But this is only one aspect of the complicated process of creating a Unified Europe. Together with the Technical Standards (which define test methods), a series of product regulations are also being developed, and they carry some new concepts.

ISO has revolutionized the point of view on product standards by focusing on consumers and their expectations, with the declared purpose of allowing them to make reasoned purchases and choices. ISO also points out the necessity to restore consumers' trust towards the industry, which is why it is important to develop a common system of tests to evaluate and certify, as objectively as possible, what is declared by manufacturers (see point 12.1 of the "Standard for consumers" report of the ISO COmmitee on COnsumer POLicy - COPOLCO - Performance of Household Electrical appliances) [3].

The Technical Committee IEC/TC 59 "Performance of household electrical appliances", Subgroup SC/59 C "Electrical heating appliances for household and similar purposes " (in charge of standard IEC 60379 "Storage Water Heaters") is discussing appliances intended to produce and store hot water. This industrial sector represents and gathers some of the major users of porcelain enamel. The tanks that are intended to contain hot water, produced with different types of steel, are protected from corrosion by a porcelain enamel coating that guarantees high standards of both durability of the tank and hygiene and safety of the hot water within.

Key points under discussion are the following:

- Each product marketed on the common market must comply with the "Essential requirements" in terms of health, safety and environmental protection;
- The focus is to ensure maximum protection and information to the final consumer, while ensuring a level playing field;
- Design must take into account the LCA (Life Cycle Assessment), which means the design phase must take into consideration the entire life cycle of the article, from the raw materials to end use and disposal);
- Reparability and ease of disassembly of the appliance, in order to facilitate any maintenance intervention, the planning of preventive maintenance interventions, a qualified and widespread technical assistance network and the availability of spare parts (all aspects that are qualifying elements for the producer);
- A renewed concept of "guarantee", passing from a concept of maximum time in which the manufacturer is liable for the appliance to a concept of maximum life expectancy the manufacturer is able to guarantee;
- From a design point of view, the eco-sustainability of these enameled products is combined with a concept of durability and long life expectancy.

To learn more about this topic and the concepts of Ecodesign and energy classification, read the final report of the "WH Water Heaters Ecodesign and Energy Label" study commissioned by the European Commission to VHK in collaboration with BRG. [4]

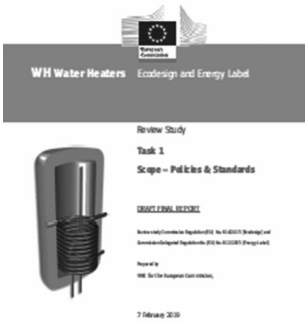


Figure 7 – Final Report - Water Heaters Ecodesign and Energy Label

Durability and life expectancy

As described for the Hot Water Tanks sector, the change of mentality has already begun and, albeit slowly, will expand and affect other sectors. The porcelain enamel industry is classified among the most energy-intensive but, thanks to this new regulatory approach, we can expect the development of new scenarios. Recent news allow further considerations.

On August 14th 2018 a strong storm raged over Genoa causing the collapse of one of the arches of the Morandi Bridge, part of the A12 motorway and connecting two sides of the city. The result is tragic: the collapse of the viaduct caused 43 victims and heavy economic repercussions. The collapse has undermined both the local road system and Italy's connections to Western Europe (France and Spain primarily).




Figure 8 Genoa, August 2018 – Morandi bridge collapse

Based on a project by architect Renzo Piano, a new motorway bridge was built in record time (about 2 years) but the memory of this episode will remain forever in the annals of history.

A lawsuit is underway to define facts and responsibilities but, from a technical point of view, all the evidence points to corrosive phenomena that affected the reinforced concrete load-bearing structures and the lack of maintenance.



Figure 9 - Evident corrosion of the metal rod in the reinforced concrete

Since reinforced concrete is among the most popular materials used in the large construction industry, the corrosive phenomena affecting reinforced concrete structures have been studied in-depth. The weak spot seems to be the poor resistance to corrosion of the thin passivation layer that forms on the metal bars during installation (corrosion stimulated by the presence of particularly active elements such as chlorine, or solutions with high salinity or acid PH) as well as the severe conditions of use (in particular alternation of hot/cold or dry/humid cycles, besides mechanical stresses and vibrations).

To learn more, visit the websites of Associations presenting scientific material on this topic. [5]

In 2009 S.Morefield (Construction Engineering Research Laboratory) and C.Weiss (Geotechnical and Structures Laboratory) published the article "The use of vitreous enamel coatings to improve bonding and reduce corrosion in concrete reinforcing steel". The researchers, and their colleagues, worked together on a project started by the "US Army Engineer Research & Development Center" (ERDC). The project showed that the enameling of metal fortifying elements of reinforced concrete is the best way to protect them against corrosion and guarantee - through the use of dedicated enamels - the perfect adhesion of concrete to its metal reinforcement. The best protective system involves enameling with two coats/two firings with a base enamel which guarantees the corrosion resistance of the metal, the second layer - with an "open" (almost porous) structure guarantees adhesion with concrete.

More recently, in May 2021, the ERDC department itself, in collaboration with the Geotechnical and Structures Laboratory of the University of Louisville, published the ERDC/GSL document TR-21-15 titled "Performance of Active Porcelain Enamel Coated Fibers for Fiber-Reinforced Concrete" where thin metal wires, suitably coated with "active" porcelain enamel, are used in the cement mixture to increase its mechanical resistance properties. The start-up founded in 2015 at the University of Louisville, patented both the enamel formulations and the industrial process to obtain coated metal fibers to be added to the cement mixture. For more details, you can visit the ERDC website [6].



Figure 10 - Second ERDC study 2021

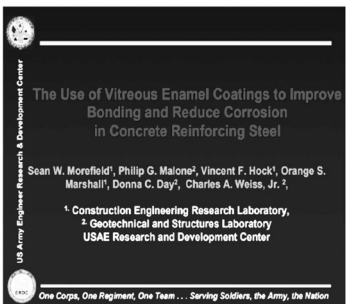


Figure 11- First ERDC study 2009

The use of an "energy-consuming" technology such as enameling can be justified by real benefits in terms of longer duration of the final product. In this example we can clearly see how the higher construction cost (not only in terms of production process but also in terms of a greater and deeper ecological footprint) is then greatly repaid in terms of lower maintenance costs, a significantly longer life expectancy with reconstruction costs significantly delayed over time.

Another example: passive safety

On August 29th 2021 in Milan, the skyscraper named "Torre del Moro" caught fire. The fire started in one of the apartments in the upper floors of the building (the cause is still under investigation). Despite the external cladding being declared as "fireproof", within a few minutes the entire skyscraper was surrounded by the flames. Luckily there were no victims but the damage to the building was massive. The entire external facade and the supporting substructure were destroyed.



Figure 12 – Milan, August 2021 – Torre del Moro Fire

It is natural to wonder if, instead of this type of "light" external cladding (consisting of two thin 0.5 mm aluminum sheets with a layer of mineral insulating material incorporated and fixed by an organic resin), enameled steel panels (coupled to a mineral insulator) had been used, would the outcome be different? Surely the speed of fire propagation would be lower, with no development of impressive clouds of black smoke. Almost certainly the same structural damage would not occur and, most likely, the inconvenience for the families could have been minimized.

High-thickness steel boxed panels (1.5 mm and more) duly enameled on both sides and coupled with mineral-based insulating material can cause issues in the design phase and require a much more complex and robust load-bearing substructure; on the other hand, they guarantee a higher level of safety and fire protection by slowing down the action of fire on the substructures, protecting the building active and passive safety devices for a longer time.



Figure 13 – Enameled panels as external cover of a builiding

The Torre del Moro fire did not cause victims but, similar episodes did. In 1999, a fire inside the Mont Blanc tunnel caused 39 deaths. Two years later, in 2001, 11 deaths were recorded in the Gotthard tunnel in Switzerland.

We can't tell what would have happened if high thickness enameled panels had been used to protect the substructures and the load-bearing vault of the reinforced concrete tunnel. What we can say is that enamel, as it is generated by fire, can resist the action of direct flame for a much longer time than other materials used for the same purposes. Once the failure temperature of the metal support is reached, enamel does not generate fumes or toxic compounds linked to the thermal decomposition of its components.



Figure 14 – Mont Blanc - 1999 - Fire in the highway tunnel

COMPARISON WITH ORGANIC MATERIALS

During CISP Annual Conference 2023, the Association of Italian Enamellers together with Prof. Stefano Rossi of the University of Trento, presented the result of a study carried out at the laboratories of the industrial engineering department of the University [7] in which enameled and painted plates were compared after subjecting them to a series of tests listed in figure 15. These tests were inspired by standards for the characterization of organic coatings used for the exterior of buildings.

Characterization tests

TEST	STANDARD	DURATION
Salt spray	ASTM B117, UNI EN ISO 4628-8	1500 h
Humidostatic chamber	ISO 6270	720 h
UV-B exposure	ASTM G154, ISO 2813, ISO 11664-4	1000 h
Adhesion, pull off	ISO 16276-1	
Wet adhesion		
Direct impact	UNI EN ISO 6272-1:2013 (varnishes) ASTM B916-01 (2021) (enamels)	
Chemical attack of cement products	EN 12206-1	
Abrasion : Taber	ASTM D4060	5000 cycles
Abrasion: PEI	EN ISO 10545-7	5000 cycles
Resistance to graffiti	ASTM D6578	
Atmosferic pollution	ASTM D7897-18	

Figure 15 - External coatings characterization test

Experimental data confirm Porcelain Enamel boasts superior performances almost in every case, if compared to organic coatings (the only test with a different result is the adhesion check, using the "Pull-off" method, even if - in the end - the result doesn't differ much from organic coatings).

This once again confirms that the deep ecological footprint of the enamel industry (linked to the need to vitrify the coating at a high temperatures) is largely compensated by the high durability of enameled products and their recyclability.

CONCLUSIONS

The evolution of the geo-political situation worldwide has led authorities to a new market approach. The focus on durability, which is critical for so many industries, might finally highlight the added value of materials and products which have proved to be resistant and resilient, such as Porcelain Enamel. Its higher production cost is justified by the savings in maintenance and its promising performance in terms of Life Cycle Assessment. These characteristics become particularly relevant in the building and viability industry, where materials are exposed to all kinds of strains. Its inorganic nature guarantees stability over time because of both its mechanical properties and chemical resistance, making Porcelain Enamel a formidable competitor for organic coatings. These characteristics, the pressing need for durable materials and safety, might soon ignite a revival of the enamel industry.

KEY WORDS:

Porcelain Enamel – Plastic – Polymers – Hot Water Tanks – Eco Design – Sustainable Development – LCA Life Cycle Assessment – Durability.

BIBLIOGRAPHY – SITOGRAPHY

[1] A.Ubertazzi N Wojciechowski, Vitreous Enamel, collana Le Forme della Materia – HOEPLI . Milano , 2002

[2] AAVV RAPPORTO ASVIS 2022 – disponibile sul sito www.asvis.it

[3] ISO Committee on Consumer Policy – COPOLCO – Report "standards for consumers – update 2019" at copolco@iso.org

[4] AAVV WHK & BRG, WH Water Heater Ecodesign and Energy Label, European commission 2019 – project info at www.ecohotwater-review.eu more info at www.europa.eu

[5] AAVV Types and causes of concrete deterioration, rivista Concrete Information IS536 PCA – Portland Cement Association www.cement.org

[6] ERDC sito generale www.erdc.usace.army.mil. sezione "biblioteca on line" su www.erdclibrary.on.worldcat.org/discovery

[7] S. Rossi – relazione: "DURABILITA' DI PANNELLI DI ACCIAIO RIVESTITI CON SMALTO PORCELLANATO" presentata al Convegno Nazionale CISP – 21 ottobre 2022 Trento. Dipartimento di Ingegneria Industriale Laboratorio di Rivestimenti e Anticorrosione Industriale University of Trento, Trento, Italy info: stefano.rossi@unitn.it

Microstructure and properties of high-strength cold-rolled double-sided enamel steel

Yi Zhang [1,2*], Bo Yu[1], Hengqiang Tang[1], Jianwei Wang[1], Jin Li[1], Hao Wu[1], Zhanye Wang[1], Hongyan Wu [2], Xiuhua Gao [2], Linxiu Du [2]
(1. Technology Center, Ma'anshan Iron & Steel Co., Ltd., Ma'anshan 243000, China;
2.The State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China)
*Correspondence: mgzwx@163.com

ABSTRACT: The microstructure and mechanical properties of a 360MPa grade high-strength cold-rolled double-sided enamel were studied by using optical microscope, scanning electron microscope and tensile tester.The fish-scaling resistance of the test steel was evaluated by hydrogen penetration experiment,and the wet and electrostatic dry coating experiments were also performed in the laboratory.The results show that, the microstructure of the experimental steel before and after enamel is ferrite, and the ferrite changes from flat to equiaxed, and the average grain size increases from 5.47 μm to 7.07 μm.The precipitates of the test steel before and after enamel are mainly composed of C, S, Mn and Ti, and the amount of precipitates in the grain decreases obviously after enamel. Before enamel, the yield strength, tensile strength and elongation of the experimental steel are 382 MPa, 469MPa and 34.5% respectively. After enamel, the yield strength reduced to 355MPa, the tensile strength reduced to 405MPa, and the elongation increased to 38%.The decrease of the strength is caused by the increase of the average grain size of ferrite and the decrease of the density of the second phase precipitates. The hydrogen penetration time of the test steel is 9.68 min. After double-sided enamel by wet and electrostatic dry methods, there is no fish-scaling and with good adherence performance.

KEYWORDS: THE COLD ROLLED ENAMEL STEEL; MICROSTRUCTURE; MECHANICAL PROPERTIE; FISH-SCALING RESISTANCE

Introduction

High strength cold rolled enamel steel is usually used to make the tank of water heater, since 2007, Masteel has developed high-strength cold-rolled enamel steel with yield strength of 360MPa,which has been used stably by an international leading electric water heater enterprise. Because of its good flatness, dimensional accuracy, surface quality, uniformity of mechanical properties, welding performance, and excellent fish-scaling resistance and adherence performance after single-side enamel. Recently, the client put forward a new demand, namely based on the 360MPa grade high strength cold rolled enamel steel, the strength grade remains unchanged (yield strength ≥360MPa before enamel, yield strength ≥320MPa after enamel at 850℃ and kept 10min), while the fish-scaling resistance is improved (meet the requirements of double-sided enamel without fish-scaling).Therefore, Masteel developed high strength cold rolled double sided enamel steel. There are many reports about high strength hot rolled double-sided enamel steel[1-3], but few about high strength cold rolled double-sided enamel steel.

This paper takes a kind of 360MPa high strength cold-rolled double-sided enamel steel as the research object. The samples before and after enamel were tested in mechanical properties and microstructure respectively, and the samples before enamel are tested in hydrogen penetration experiment. In the laboratory, wet and electrostatic dry glazes commonly used in water heater tank are used for enamel. The fish-scaling resistance and compaction properties of the steel were tested. The research results can provide reference for the development and application of high strength cold rolled double-sided enamel steel.

1 Experimental materials and methods

The experimental material is a kind of high-strength cold-rolled double-sided enamel steel with yield strength above 360MPa, which is produced by Masteel and its chemical composition is shown in Table 1.The experimental steel is processed by smelting, continuous casting, hot rolling, pickling and cold rolling, annealing and leveling, the final thickness is 2.0mm.At the same time, the test steel was kept at 850℃ for 10min and then air cooled to room temperature to simulate the enamel process.

Tab.1 Chemical composition of high-strength cold-rolled double-sided enamel steel (mass fraction, %)

C	Si	Mn	P	S	Als	Ti	N
0.040	0.005	0.65	0.014	≤0.030	0.032	≤0.15	0.0023

The tensile specimens, metallographic specimens and SEM specimens were cut transverse along the experimental steel plate, and the length of the parallel section of the tensile sample is 100 mm and the width is 25 mm. The tensile test was carried out on a ZWICK 600 kN tensile testing machine. The metallographic specimen was ground, polished, and etched with a 4 vol.% nital solution, and then observed by Axio M2m optical microscopy (OM).The microstructure, morphology, distribution and composition of the second phase precipitates were observed by QUANTA450+APOLLOX scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer.

Hydrogen permeation is usually used to evaluate the fish-scaling resistance of steel plates. This experiment is based on Devanathan and Nishimura's two-cell chemical hydrogen infiltration method[4,5].Hydrogen permeation experiment was carried out with Fe-HP-12 hydrogen permeation tester, and the size of the hydrogen permeation sample is 50 mm×80 mm, the thickness is 2.0mm.The abscissa of the obtained experimental curve is time t/min, and the ordinate is the normalized flux J/J_∞. The $t_{0.096}$ is regarded as the hydrogen penetration time when $J/J_\infty = 0.096$, and it can be converted into the penetration time tb of 1mm sheet steel by formula[6] and d means sheet thickness. It is generally considered that the larger tb is, the better the fish-scaling resistance[7].

$$\mathbf{t}_b = \frac{t_{0.096}}{d^2} \quad (1)$$

The steel plate for enamel test is 100mm×100mm×2mm. After degreasing, it is sprayed with enamel powder and heated to observe fish-scaling. Test sample compact performance according to EN10209[8] method.

2. Experimental results and discussion

2.1 Microstructure

The microstructure of samples before and after simulated enamel is shown in Figure 1.The microstructure of samples is ferrite, the average grain size of ferrite before and after enamel is 5.47 μm and 7.07 μm, respectively. After enamel, the average grain size increases and the ferrite shape changes from flat to equiaxed.

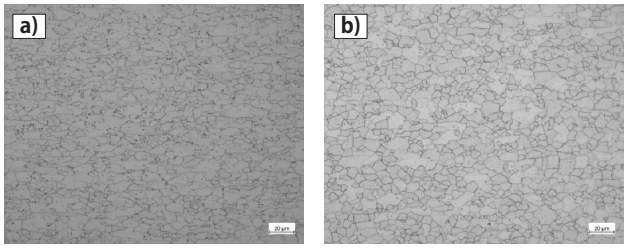


Fig.1 Microstructure of samples : a) before enamel;b)after enamel

The SEM microstructure photos of the test steel before and after enamel are shown in Figure 2. It can be seen that there are more second phase precipitates in the sample grains before enamel, and less precipitates in the sample grains after enamel. Figure 3 and Figure 4 show the energy spectrum of precipitates in the samples before and after enamel. According to the energy spectrum, the precipitation before and after enamel is mainly C, S and Ti, and the other part is the composite precipitated phase of C, S, Mn and Ti.

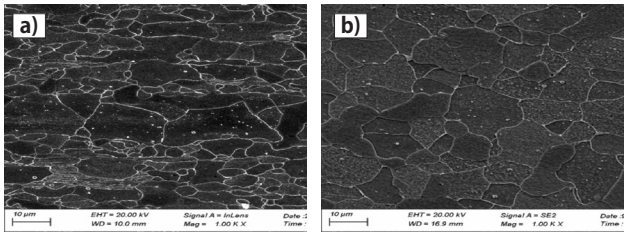


Fig.2 SEM microstructure photos of samples: a) before enamel;b)after enamel

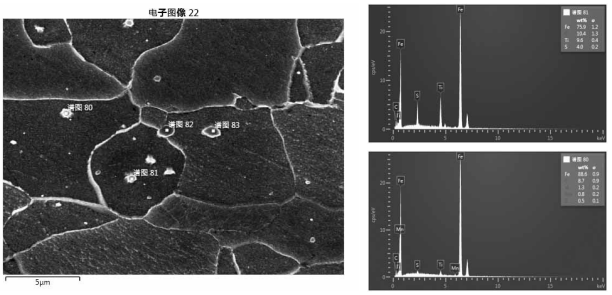


Fig. 3 Precipitation and energy spectrum of before enamelling samples

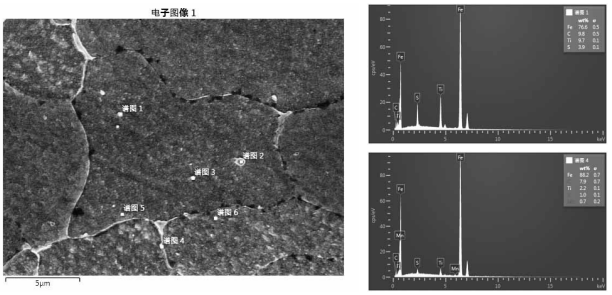


Fig.4 Precipitation and energy spectrum of after enamel samples

2.2 Mechanical properties

The mechanical properties of the test steel before and after enamel are shown in Table 2. The average yield strength, tensile strength and elongation of the enameled test steel are 355MPa, 405MPa and 38%, respectively. Compared with before enamel, the yield strength and tensile strength decreased by 27MPa and 64MPa, and the elongation increased by 3.5%.It can be seen from Figure 1 and 2 that after enamel, the average grain size of ferrite increases and the precipitation density of the second phase decreases, which leads to the reduction of fine crystal strengthening and the contribution of precipitation strengthening to yield strength[9,10].In addition, the yield strength after enamel is much higher than the requirement of 320MPa, which can ensure better pressure resistance and fatigue performance after sintering of the water heater tank.

Tab.2 Mechanical properties of samples before and after enamel (Two sets of data were tested, with average values in parentheses)

	Yield Strength/MPa	Tensile Strength/MPa	Elongation/%
Before enamel	382/382	469/469	35/34
	(382)	(469)	(34.5)
After enamel	357/353	404/406	39/37
	(355)	(405)	(38)

2.3 Hydrogen penetration experiment

The fish-scaling resistance of enamel steel is usually characterized by the result of hydrogen penetration. The hydrogen permeation results of the experimental steel are shown in Table 3. The experimental results showed that the hydrogen penetration time was 9.68min after 1mm conversion, which hydrogen penetration time t_b＞6.7min,it show that the experimental steel has good fish-scaling resistance.

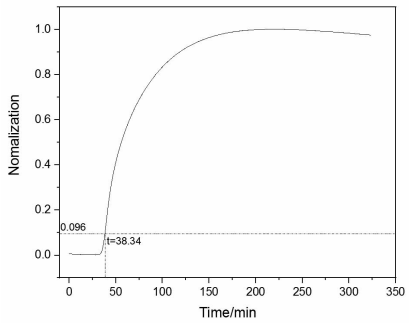


Fig.5 Normalized-time curves of test steels

Tab.3 The results of hydrogen penetration experiment

Steel	thickness/mm	t0.096/min	tb/min
the experimental steel	1.99	38.34	9.68

2.4 Enamel experiment

The results of enamel under laboratory conditions are shown in Table 4 and Figure 6. The results show that the wet and electrostatic dry glazes are coated and enameled which is commonly used to coat the inner tank of the water heater(Keep at 850℃ for 10min and air cool to room temperature), after 72 hours, there were no fish-scaling on both sides of the sample, and the density was grade 2 and grade 1, respectively, this results show that the experimental steel has good fish-scaling resistance and adherence performance.



Fig.6 Enameled with the results: a)wet enamelling with double-sided; b)double coated electrostatic dry enamelling with double-sided

Tab.4 The laboratory coated results

Method of enamel	Type of glaze	Fish-scaling or not (72h)	Adherence
Wet coating	MS519（FERRO）	no fish-scaling on one side and both sides	2 grade
Electrostatic dry	PP8000M62047/6（PEMCO）	no fish-scaling on one side and both sides	2 grade

3. Conclusion

(1) The microstructure of the experimental steel before and after enamel is ferrite. After enamel, the ferrite changes from flat to equiaxed, and the average grain size of ferrite increases from 5.47 μm to 7.07 μm.The precipitates before and after enamel are mainly composed of the precipitates of C, S and Ti and some of the composite precipitates of C, S, Mn and Ti. After enamel, the amount of precipitates in the grain of the sample decreases obviously.

(2) Before enamel, the yield strength, tensile strength and elongation of the test steel are 382 MPa, 469MPa and 34.5%, respectively. After enamel, the yield strength is reduced to 355MPa, tensile strength to 405MPa, and elongation is increased to 38%.The decrease of the strength is caused by the increase of the average grain size of ferrite and the decrease of the density of the second phase precipitates.

(3) The hydrogen permeation time of the experimental steel is 9.68min.After double-sided enamel by wet and electrostatic dry methods, there is no fish-scaling and with good adherence performance.

Acknowledgments: Thanks FERRO(SUZHOU)PERFORMANCE MATERIALS CO.,LTD. and AnHui WEBER , respectively, provided wet and electrostatic dry enamels for our experiment.

REFERENCES

[1] Ding Shaokun,Ding Wenzhan,Jiang Weizhong. Development and Application of New Enamel Assembled Tank[J].Glass Enamel & Ophthalmic Optics,2020,48(6):44-47.

[2] Huang, X.; Zhang, Z.; Liu, X.; Zhao, Y.; Li, X. Variations of microstructure and resistance to fish-scaling of a hot rolled enamel steel before and after enamel firing. J. Mater. Res. Technol. 2021, 11, 466-473.

[3] Zhao, Y.; Huang, X.; Yu, B.; Yuan, X.; Liu, X. Effect of coiling temperature on microstructure, properties and resistance to fish-scaling of hot rolled enamel steel. Materials 2017, 10, 1012.

[4] Devanathan, M.A.V.; Stachurski, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. Proc. Roy. Soc. Lon. A 1962, 270, 90-102.

[5] Samanta, S.; Kumari, P.; Mondal, K.; Dutta, M.; Singh, S.B. An alternative and comprehensive approach to estimate trapped hydrogen in steels using electrochemical permeation tests. Int. J. Hydorgen Energ. 2020, 45, 26666-26687.

[6] Chu W Y,et al.Hydrogen damage and delayed fracture[M]. BEIJING:Metallurgical Industry Press,1988.18.

[7] Papp G,Geyer D, Giedenbacher G.Continuously Cast steel sheet for Enamelling and Technical Properties of hot and Cold Rolled Sheet[J].The Viterous Enameller,1990,41(4):71-81.

[8] EN 10209-2013.Cold rolled low carbon steel flat products for vitreous enamelling-Technical delivery conditions[S].the UK:The British Standards Institution：2013.

[9] Zhang Yi,Wu Hongyan,Wu Tong et al.Effect of enamel firing process on microstructure and properties of 210 MPa grade enamel steel[J].Heat Treatment of Metals,2016（8）94-98.

[10] Li Deqiang, Ye Qibing,Zhou Cheng et al. Study on Precipitation and Fine Grain Strengthening Effects of Low Carbon Steel with Nb-Ti[J].Angang Technology,2012,376(04)21-25.

Sustainable pretreatment solutions for improved profitability and reduced CO_2 footprint

Brandon Lloyd – Global Product Manager
MKS Instruments, Materials Solutions Division
15 December, 2022

Surface preparation, in the context of enamel applications, can be defined as the removal of contaminants from a substrate surface prior to subsequent coating steps. This includes removal of organic and inorganic soils like those used in forming applications or those created during welding and joining. In order to achieve the highest finished part quality and first pass yield in production, cleaning and degreasing is required. Without adequately removing the soils used in fabrication, an array of quality issues can arise. The main quality concerns are with enamel adhesion as well as corrosion or fluid resistance. Without proper bonding to the base material, the enamel coating will be compromised leading to premature part failure. The same is true for those applicators that also manage their own paint applications as well. With a lower first pass yield, rework costs will increase and profitability will decrease. Additionally, it can generate inefficiencies or bottlenecks that slow production throughput as a result of higher defect rate requiring rework.

Traditionally accomplished with an alkaline based chemistry, cleaning is often the first process step in surface finishing for enamel applications. Four critical parameters are considered when operating a cleaner – temperature, time, concentration, and agitation/impingement. Each plays an important role in the efficiency of the cleaning application, but temperature may have the largest impact. The issue with increasing the temperature of a cleaner is the energy required; not only does using more energy increase a manufacturer's costs, but it also increases the associated carbon footprint as well. This is true whether the source of energy for heating is electric or gas, although gas is more common especially in spray degreasing applications.

Advancements in cleaning chemistries afford manufacturers many benefits compared to conventional processes, most notably the ability to operate at lower temperatures. This directly supports the reduction in energy demand and lowers the carbon emissions as well. In addition to lower temperatures, next generation cleaning technologies can operate for a longer time. By extending cleaner solution life, applicators can increase their productivity, reduce waste and wastewater treatment burden, and even reduce chemical consumption. In Figure 1, the typical life cycle of a conventional alkaline cleaner can be seen. As the cleaner continues use in production, the amount of oil inside the solution rises and the cleaning efficiency gradually decreases. At a point, depicted by the 'X' in the figure, the cleaner solution must be discarded and made new. With more recently developed cleaners, the life cycle will more closely mirror that shown in Figure 2 where there is a small drop in cleaning efficiency at the beginning of its use before stabilizing. This creates a much more consistent and reliable performance for the manufacturer.

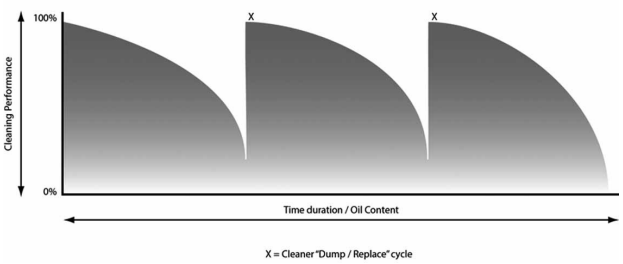


Figure 1 – life cycle of a conventional cleaner

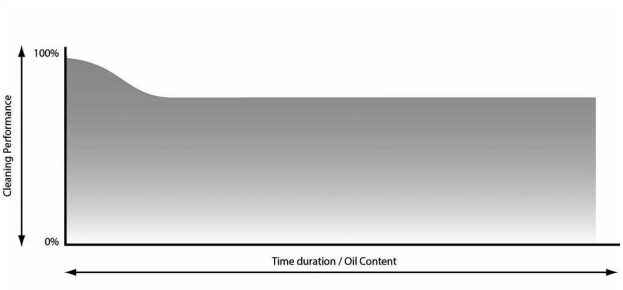


Figure 2 – life cycle of a next generation cleaner

A critical question often posed with low temperature cleaning is whether cleaning performance or quality will be the same. The savings realized in lower energy costs cannot be offset by lower production yield. To eliminate this risk, various tools can be utilized to quantify cleaning. Simple methods like water break and white tissue offer a visual representation but are limited in their true ability to quantify cleaning. Implementation of a more sophisticated method like surface tension fluids can provide an exact quantification of the surface cleanliness. Figure 3 demonstrates how surface tension fluid tests are utilized in production schedule after implementation of low temperature cleaning to monitor surface cleanliness against defect rate. By integrating this cleaning quantification tool, a cleaner life cycle could be established to ensure defect rates were maintained within a reasonable level and not increasing beyond a threshold due to insufficient cleaning.

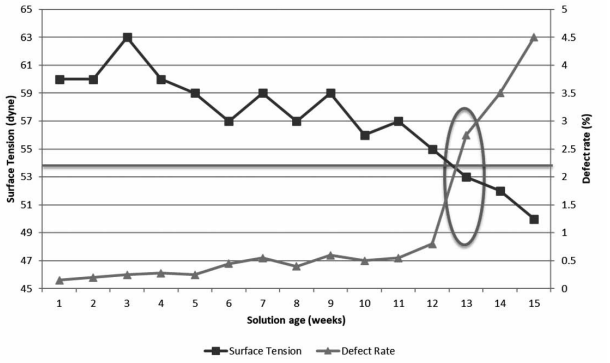


Figure 3 – measurement of surface tension (primary y-axis) and defect rate (secondary y-axis) versus solution age

Energy prices have seen a considerable increase in recent years, creating a substantial impact on production costs (see Figure 4). With these increases, manufacturers may be driven to raise prices to their end-customers to maintain profitability especially without the appropriate countermeasures to offset higher costs.

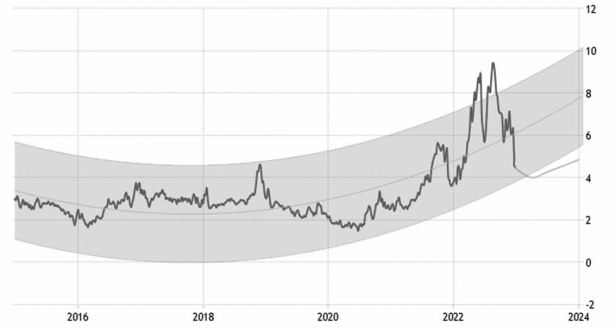


Figure 4 – natural gas prices from 2015-2022. Source: https://tradingeconomics.com/commodity/natural-gas

To illustrate the economic benefits of innovative new cleaning processes, consider a spray washing system utilized for cleaning prior to enamel coating. With a conventional process, the cleaner would have to operate at 55℃ to achieve the needed cleaning performance. With a next generation cleaner, the operation temperature can be lowered to 35℃. By reducing the operating temperature 20℃, it affords a considerable cost savings. Additionally, the CO_2 emissions are greatly improved. Figure 5 summarizes these benefits from a theoretical customer application. Furthermore, reducing the carbon footprint by 124 tonnes of CO_2 is equivalent to eliminating 27 internal combustion engine vehicles from use (*Source: https://www.epa.gov/greenvehicles/greenhouse-gas-emissions-typical-passenger-vehicle*).

Process	Energy cost	Spent chemical sent to WWT	WWT cost	CO_2 emission (from pretreatment)
Conventional degreaser	57,800 USD	50,000 l	13,250 USD	212 t
Next generation cleaning process	23,900 USD	15,000 l	3,975 USD	88 t
Savings/ reduction	**33,900 USD 59%**	**35,000 l 70%**	**9,275 USD 70%**	**124 t* 58%**

Figure 5: summary of savings capable with low temperature cleaner. Assumptions in these calculations include (1) 5,000 L tank volume (2) natural gas boiler system energy source (3) 500,000 m^2/month production

Considering the contribution of sustainable cleaning to reduced carbon emissions, there are various benefits achieved from both the low temperature and long-life capabilities. The low temperature operation directly reduces the energy consumption and in turn the carbon emissions. The contribution of long-life operation is not as obvious since most of those benefits are realized outside of the pretreatment line. By extending cleaner life the chemical consumption can be reduced by requiring less make-up chemistry as displayed in Figure 5 for "chemical sent to WWT." The requirement for less make-up chemistry also means there is less freight and production requirement for that chemistry as well, reducing secondary energy requirements as well.

The perception that a sustainable alternative for a conventional process or system is less economical, no matter the application or industry, is difficult to overcome. Typically a new technology comes with a higher price and the challenge is quantifying how that equates to a lower use cost. With advancements in cleaning technologies for enamel applications, the two major benefits observed are with lower operating temperatures and longer solution life. Their influence on improved economics and lower carbon emissions exhibits how impactful implementation of next generation cleaning processes can be as the surface finishing industry continues seeking paths to a carbon neutral future and improving its impact on future generations of the world.

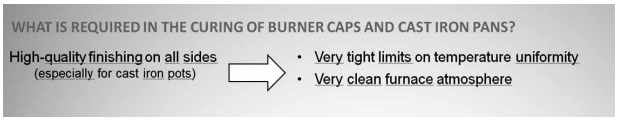
Roller kilns for burner caps and cast iron pots

Paolo Colombo
(Trasmetal S.p.A.)

The demand of high quality enameled cast iron parts is increasing, especially in the field of pots and pan for traditional cooking.

With this respect, beside the quality of the enamel itself and its application, the firing process is of high importance.

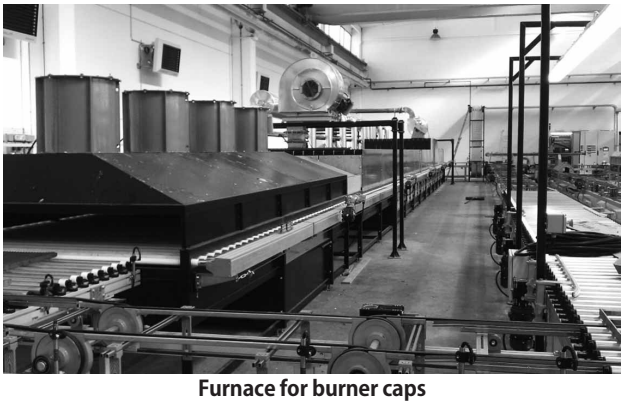
First, we highlight the characteristics that are required for a furnace for firing of enameled burner caps and cast iron caps:



Then, there is a brief overview of the different kind of furnaces that during the times have been used to cure these enameled parts, with their disadvantages

- Traditional U-type furnaces with top chain conveyor
  - o Temperature difference top to bottom and left to right
  - o Dust from shoe plates, burning racks and ceramic fiber ceiling
- Straight through furnaces with bottom conveyor, load on single layer:
  - o Reduced temperature difference left to right
  - o Less dust from furnace ceiling (no dust at all in case of insulation with bricks)

Then, the advantages given by roller kilns are showed, including the fact that a roller conveyor for the furnace can be more easily integrated in an automatic transport system compared to the above conveyors.



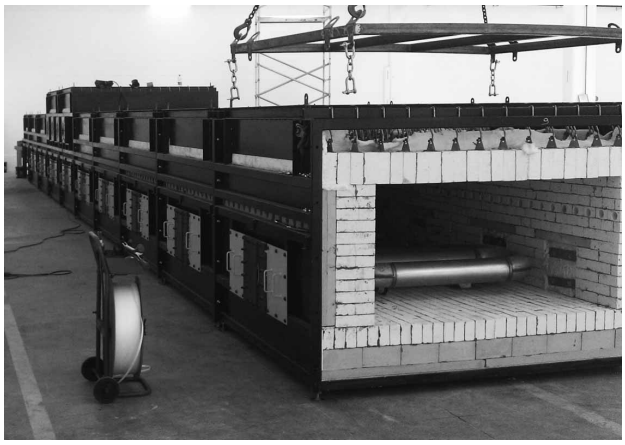
Furnace for burner caps





Furnaces for cast iron pots

Then the different technical solutions for roller kilns are showed, comparing gas heated and electrical heated furnaces, and the respective advantages and disadvantages.



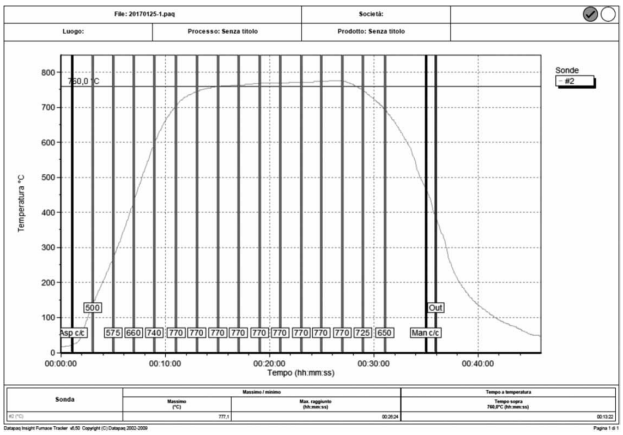
Gas heating with radiant tubes



Electric heating

As per gas-heated furnaces, the features of self-recuperative burners are shown, in terms of combustion efficiency and reduced consumptions and emissions.

The advantage given by straight rollers kilns are shown. This kind of furnace permits to concentrate higher power at beginning of firing zone, compared to U-type furnaces, by double heating from above and below the roller conveyor. Temperature curves of roller furnaces will be shown to clarify this matter.



Typical temperature curve of a roller heart furnace for cast iron pots



Double-heating zone in a gas-heated furnace

A table describing the advantages of electric heated roller furnaces compared to similar furnace will be showed: especially as far as temperature uniformity is concerned and customization of the firing diagram

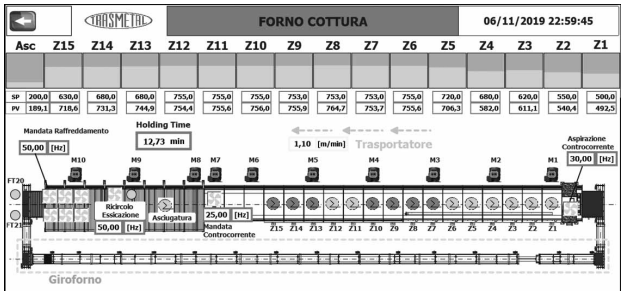
Feature	Electric Roller hearth furnace	Alternative	Comment
Uniformity of furnace temperature	High	Low (electric furnace with mesh conveyor)	In roller furnaces we can place heating elements also below the rollers; with mesh conveyor, these elements would interfere with the mesh
Uniformity of furnace temperature	High	Low (gas roller hearth furnace)	With electric furnace the distribution of heating elements allows to have the best temperature uniformity at the same level of heating power
Thermal efficiency	High	Low (electric furnace with mesh conveyor)	Metallic mesh cools down each time it comes out of the furnace and needs to be heated up each time it enters in the furnace. Energy consumption to warm up the mesh is high.
Resistance to mechanical wear	High	Low (electric mesh furnace)	Mesh wears faster; needs replacement after 12 months (3 shifts work), rollers after 24-30 (as average). Mesh needs metallic side guides and bottom supports that are subject to wear too.
Automatic transfer from/to the furnace	Easy	Difficult (electric mesh furnace)	At furnace entrance/exit the mesh turns around a drum with big diameter: there is a gap between automatic line and drum. Difficulty for an automatic feed of the furnace.
Frames for pieces	Needed	Theoretically not needed in mesh furnaces, but:	For cast iron pots, frames are always needed, also in mesh furnaces, to minimize the number of contact points and to take care of the protrusion of handles

Advantages of roller kilns:

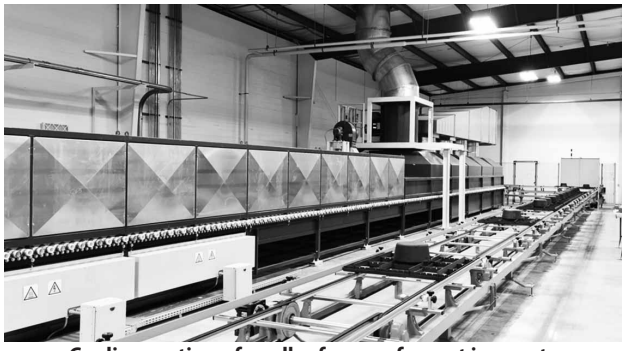
•3° C maximum temperature difference left to right on 1.5 meters wide load at T>760° C

Sonda	Massimo / minimo																							
	Zona 7			Zona 8			Zona 9			Zona 10			Zona 11			Zona 12								
	Massimo (°C)	Max. raggiunto (hh:mm:ss)	Minimo (°C)	Massimo (°C)	Max. raggiunto (hh:mm:ss)	Minimo (°C)	Massimo (°C)	Max. raggiunto (hh:mm:ss)	Minimo (°C)	Massimo (°C)	Max. raggiunto (hh:mm:ss)	Minimo (°C)	Massimo (°C)	Max. raggiunto (hh:mm:ss)	Minimo (°C)	Massimo (°C)	Max. raggiunto (hh:mm:ss)	Minimo (°C)						
#1 (°C) Sinistra	799,9	00:17:45	745,8	800,3	00:19:07	799,9	801,0	00:20:51	800,4	803,9	00:24:24	801,9	804,7	00:25:30	802,7	802,5	00:26:50	799,4						
#2 (°C) Centro	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***						
#3 (°C) Destra	797,3	00:17:45	742,9	797,1	00:19:57	788,3	799,4	00:20:54	797,3	801,7	00:24:24	799,4	803,1	00:25:30	801,3	801,1	00:26:50	794,6						
#4 (°C)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***						
#5 (°C)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***						
#6 (°C)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***						

•Wide possibility of changing and customizing the firing diagram



Importance of a cooling section after the firing sections of the kilns is shown.



Cooling section of a roller furnace for cast iron pots

Some solutions to get high level of automation in loading and unloading the furnace are shown.

Then, some practical realizations will be shown, both in the field of burner caps and in the one of pots and pans that have been installed during the last ten years.



Roller kiln for cast iron pots

Bibliography:
- Silvano Pagliuca, William D. Faust, Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Process, IEI, 2011
- PEMCO Enamel Manual, PEMCO Brugge 2008

Photos and pictures are from Trasmetal archives (furnaces, and their components, etc.) and from Internet (for pictures of historical uses of enamel).

Porcelain Enamel Design for Kitchen Parts

Toshiki Kawai
(Takara Standard Co., Ltd. Technical Research Department)

Introduction

Takara Standard manufactures and sells kitchens, bath equipment, and sanitary equipment made of porcelain enamel. We use about 33 types of slips, including titania opacified cover coat slips, clear cover coat slips, and ground coat slips, to manufacture these products. Our products come in about 127 different colors and patterns. Since we combine various parts and panels of various sizes to make one product, advanced color matching between adjacent enamel parts is essential. In addition, there are some enamel panels that are cut to size on-site and then installed. To enable such a production method, our company has a one-stop production process covering everything from frit design, enamel processing, and decorating to product design and product assembly. In this study, we introduce frit design to suppress variations in the color.

Methods

In the case of enameled kitchen products, it is necessary to control the color of adjacent parts to an appropriate range. The following are the reasons why our enamel products are difficult to stabilize in respect of color tone.

- Our factory produces kitchen parts of various shapes and sizes under constant firing conditions.
- We combine parts with different processing dates and enamel slip lots in one product.
- We have three enamel factories, each of which processes parts in a different kiln, to form a single product.

The production of kitchen parts is established not only by minimizing the causes of variation, but also by designing frit and mill additions with a composition that prevents variations in color even under these influences.



Fig. 1 Kitchen (LEMURE)

We use mainly titania opacified cover coat slips. The titanium opacified frit used in these slips is originally clear but becomes milky-white when heated to crystallize the titanium oxide. Scanning electron microscope (SEM) images reveal the precipitation of a few micrometers of titanium oxide crystals.

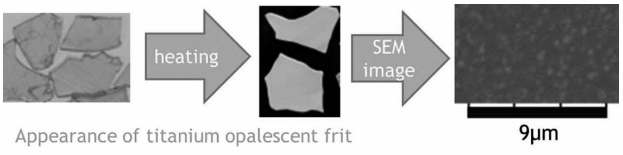


Fig. 2 Color Development of Titanium Opalescent Frit
(* The white dots in the SEM image are titanium oxide crystals.)

The precipitated crystals are of two types: anatase and rutile. The anatase type produces bluish white, and the rutile type, yellowish white. The color tone is changed by this precipitated crystal, and its stability determines that of the porcelain enamel color. Components such as titanium, sodium, fluorine, and phosphorus are liable to influence the crystallization of titanium oxide. These components affect the crystallization temperature of titanium, depending on the ratio and amount added. As a result, the degree of milky white is likely to change.

In addition, niobium affects the crystallization of titanium oxide even in a very small amount. As the amount of niobium added increases, the L* value and b* value decrease. From the change in color tone, it is thought that crystallization of titanium oxide is suppressed. Niobium is a component that requires attention because it has a large effect on color tone even in small amounts.

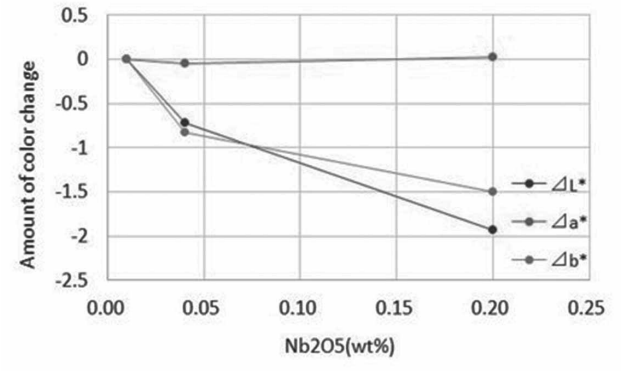


Fig. 3 Amount of Nb_2O_5 Addition and Color Tone Change

Next, we will introduce an example of improvement of the color unevenness of titania opacified cover coat slips.

Case 1: Defect due to yellowing of white enamel

When we processed the white enamel, a defect occurred in the form of yellowing of the edges of the enamel (Fig. 4). It was estimated that the crystal of titanium oxide transitioned from the anatase type to the rutile type. In response, we therefore increased the amount of magnesium and sodium. Magnesium enhances the high temperature viscosity of the glass, making it less likely to undergo a transition from the anatase type to the rutile type. Sodium affects the crystallization rate of titanium oxide. We assessed the degree of yellow discoloration from the magnitude of the change in color tone when baking under the standard firing conditions and the standard +20℃ firing conditions. As a result, the amount of change in the b* value decreased to about 1/3 as high as before this countermeasure. (Table 1)



Fig. 4 Yellow Variability

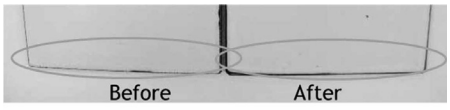


Fig. 5 enamel sample baked at standard +20℃

Table 1 Changes in Yellow Variables Before and After the Countermeasure

Firing conditions	b*value	
	Before	After
Standard conditions	-2.22	-2.12
Standard conditions + 20°C	1.15	-1.03
Change in b* value	3.37	1.09

Case 2: Defect due to decolorization of white enamel

The decolorization defect is a phenomenon in which the steel sheet is visible (Fig. 6). It is estimated that decolorization occurs because the titanium oxide is not sufficiently crystallized. In this case, the defect was improved by increasing the amount of titanium oxide and decreasing the amount of fluorine.

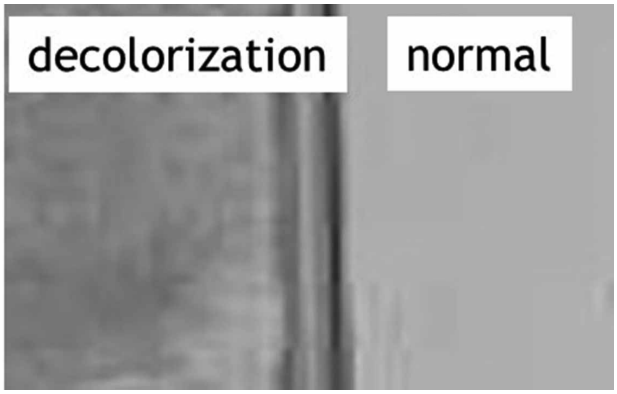


Fig. 6 Decolorization Defect

Table 2 Comparison of Color Differences Before and After the Countermeasure for Reproduction Test

	Reproduction test result (color difference)			
	⊿L*	⊿a*	⊿b*	⊿E*
Before	-2.48	-0.20	-0.36	2.51
After	-1.20	-0.08	-0.36	1.26

Conclusions

We introduced frits and mill additions designed to suppress variations in the color based on the components that tend to affect color stability, and examples of improvement of actual color defects.

As examples of color defects, we described two cases. In Case 1, the discoloration of white enamel to yellow was reduced by adjusting the amounts of magnesium and sodium. In Case 2, we improved the decolorization defect on white enamel by adjusting the amounts of titanium and fluorine.

Benefits of substituting borax pentahydrate with anhydrous borax in enamel glaze production

Jinquan Fang[1], Shang Tang[1], Jinming Li[1], Kee Lung[2], Songlin Shi[2] and Victor Hu[2]
([1]Sinopigment & Enamel Chemicals Ltd. [2]Rio Tinto U.S. Borax)

Abstract: Substituting borax pentahydrate with anhydrous borax in enamel glaze production can improve the adhesiveness between iron substrate and glaze. The hypothesis of the adhesiveness improvement is proposed by studying the differences in the metal/glaze interface with SEM and EDS techniques. Up to 25.5% melting energy saving can be achieved in melting the batch containing anhydrous borax. Additional benefits are the reduction of boron emission, reduction of sodium nitrate dosage, and productivity improvement.

Key words: enamel glaze, adhesiveness, anhydrous borax, sodium nitrate reduction, energy saving, boron emission

1.Introduction

Sodium borate plays a very important role in the production of enamel glaze. B_2O_3 acts as flux and network former, it lowers the melting temperature and the viscosity of the enamel frit. It helps to obtain a glaze of low thermal coefficient, sound heat and chemical resistance and good mechanical strength. During the production process of enamel, borax melts iron oxide and lowers the surface tension of the melt to increase the adhesiveness between the metal and glaze. Furthermore, borax can also be used as grinding agent to modify characteristics of the glaze slurry.

Borax pentahydrate and anhydrous borax are two common sodium borate chemicals used in enamel glaze production as compared in Table 1. Borax pentahydrate is white crystalline. Anhydrous borax is produced by dehydrating borax pentahydrate through heating in furnace. The dehydrated melt is cooled to solidify and then grinded to the required particle size distribution. Anhydrous borax is a non-crystalline, glassy material.

Table 1: Comparison between borax pentahydrate (Neobor®) and anhydrous borax (Dehybor®) produced by Rio Tinto U.S. Borax.

	Borax pentahydrate Neobor®	Anhydrous borax Dehybor®
Oxide formula	$Na_2O{\cdot}2B_2O_3{\cdot}5H_2O$	$Na_2O{\cdot}2B_2O_3$
Chemical compositions	B_2O_3 48.6-49.3 % Na_2O 21.6-21.9 % H_2O 28.8-29.8 % (by difference)	B_2O_3 68.5-69.4 % Na_2O 30.5-30.9 %
Structures	crystalline	non-crystalline glassy

The typical B_2O_3 contents in Neobor® (borax pentahydrate) and Dehybor® (anhydrous borax) are 48.9% and 69.1% respectively. High B_2O_3 content and non-crystalline glassy structure of Dehybor® make the melting easier leading to melting energy saving and increase in batch capacity.

2.Mechanism of adhesiveness between Ni/Co glaze and iron substrate

Batches can be prepared by substituting borax pentahydrate with Dehybor®. Plant experiences have shown significant improvement in metal/glaze adhesiveness for cobalt and nickel ground coat glaze. It is believed that when cobalt/nickel ground coat glaze is applied to steel surface and then fired; the glaze melts when temperature reaches 750℃. Electrochemical reactions occur between certain amount of Co_2O_3, Ni_2O_3 and Fe of steel as shown in equations (1), (2), (3) and (4).

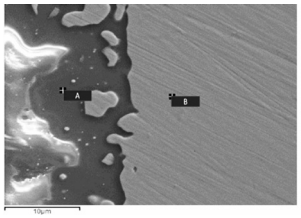
$$Fe + Ni^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Ni^{2+} \text{-------} \quad (1)$$

$$2Fe + 3Ni_2O_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 6\,NiO \text{-------} \quad (2)$$

$$Fe + Co^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Co^{2+} \text{--------} \quad (3)$$

$$2Fe + 3Co_2O_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 6\,CoO \text{-------} \quad (4)$$

The reactions above were supported by the SEM and EDS analysis. Figure 1 shows the cross section of the glaze and metal substrate interface of finished enamel product with scanning electron microscope (SEM). Darker area on the left side represents enamel glaze and lighter greyish area on the right represents the steel substrate. Element concentrations at points A and B were tested with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and the results are listed in the table on the right. The Fe content at point A is 10.82%. Even EDS is a semi-quantitative tool to test the element concentration, the data is convincing enough that Iron (Fe) has diffused into the glaze layer, which is preferred to be in the form of Fe_2O_3. This conclusion is further supported by the EDS line scanning results shown in Figure 2.



Elements	% elements (point A)	% elements (point B)
C	0.02	0.02
O	51.11	
Na	6.73	
Al	1.14	
Si	24.57	
K	0.28	
Ca	2.90	
Mn	0.51	
Fe	10.63	99.98
Ti	1.01	
Zr	1.09	
Total	100	100

Figure 1. SEM image of the glaze and iron substrate cross section. EDS analysis was performed at point A and B with element concentrations listed in table on the right.

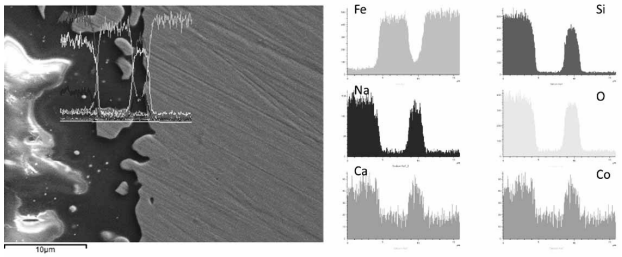


Figure 2. EDS line scanning along the cross section of the interface.

3.Experimental results

Experimental works and plants trials have been conducted to compare the adhesion of the enamel products prepared with Dehybor® (anhydrous borax) and borax pentahydrate. The adhesiveness tests were performed according to standard GB/T 31567-2015, and the results are shown in Figure 3. For glaze SGC 170 with firing time of 2 min 20 sec or 90 sec at temperature of 800℃ shown in Figure 3(a), 3(b) and 3(c), the glaze prepared with Dehybor® had much smalling peeling area, meaning its adhesiveness is much higher than that of glaze prepared with borax pentahydrate. Same results were achieved for glaze SGC 171 with firing time of 3 min at temperature of 800℃ shown in Figure 3(d). Adhesiveness is one key criteria of enamel product, thus the quality of enamel can be improved with glaze prepared with Dehybor®.

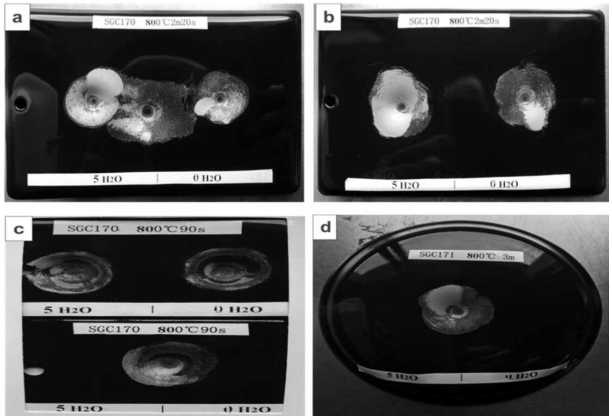


Figure 3. adhesiveness results with drop test method of enamel glazes prepared from borax pentahydrate (left side) and Dehybor® (right side); (a) and (b): glaze SGC 170 fired at 800℃ for 2 min 20 sec; (c) glaze SGC 170 fired at 800℃ for 90 sec; and (d) glaze SGC 171 fired at 800℃ for 3 min.

4.Discussion on the results of adhesiveness test

In a gas firing furnace environment, the non-crystalline water of the enamel glaze batch materials will be vaporized first. Such non-crystalline water has less effect to flame characteristic. As temperature increases, dehydration of borax pentahydrate occurs and proceeds as equation (5).

$$Na_2B_4O_7{\cdot}5H_2O \xrightarrow{80℃} Na_2B_4O_7{\cdot}2H_2O \xrightarrow{200℃} Na_2B_4O_7{\cdot}H_2O \xrightarrow{350\text{-}400℃} Na_2B_4O_7 \quad \text{-------(5)}$$

Vapor of water of crystallization emitted at a higher temperature may increase the reducing characteristic of the flame thus reducing the formation of Ni_2O_3 and Co_2O_3 and subsequently the formation of Fe_2O_3 in equations (2) and (4). The strength of the metal/glaze adhesion is related to the quantity of the Fe_2O_3 in the glaze, the extent of crystal growth, the quantity and the proportions of other elements such as B, Li, K and Na in the glaze. Roughness of the steel surface and the activity of the electrochemical reactions in the glaze melt also play important roles. Reactions in equations (1) and (3) indicate the strong relationship between the steel/enamel glaze bonding and the quantity of Ni_2O_3 and Co_2O_3 in the glaze melt.

Enamel glaze is a kind of borosilicate salt, up to 20% B_2O_3 can be added together with some metal oxides to achieve the objective of melting. Nickel oxide and cobalt oxide are usually added as NiO_2 ▪ Ni_2O_3 / CoO_2 ▪ Co_2O_3 mixture with metal content about 72%. It is evident that Dehybor® performs better than borax pentahydrate in the adhesiveness between of the enamel glaze and the metal substrate.

5.Reducing or eliminating sodium nitrate

Furnace environment of the gas fired furnace used in enamel glaze production is usually reducing. Appropriate quantity of $NaNO_3$ is added to batch containing borax pentahydrate to ensure sufficient Ni^{3+} present in the glaze to facilitate the formation of Fe_2O_3. In addition, reducing $NaNO_3$ in formulations containing borax pentahydrate can also affect the colour of the glaze.

Producer X has replaced borax pentahydrate with Dehybor® and eliminated the use of $NaNO_3$ in 90% of its nickel ground coat glaze. The dosage of the remaining 10% nickel base glaze is between 1-2%. The same producer has also eliminated $NaNO_3$ in 30% of its cobalt/nickel ground coat glaze; the dosage of $NaNO_3$ in the remaining formulations is below 2%. Amount of $NaNO_3$ in transparent glaze and top glaze has been reduced to between 0 - 2%.

6.Thermal behaviour and emission loss of borax pentahydrate and Dehybor®

When borax pentahydrate crystal is heated, it will dehydrate and expand forming a low-density sphere which will burst into dust and flakes. In the environment of gas firing furnace, certain amount of boron containing dust will escape from the exhaust of the furnace as shown in Figure 4(a) and 4(b). Dehybor® does not expand during heating, therefore the loss due to crystal bursting is greatly reduced.

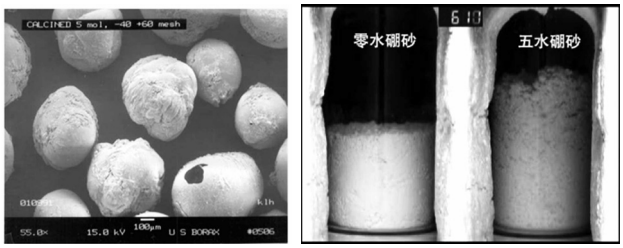


Figure 4. volume change during the heating process. (a): expanded spheres of borax pentahydrate during dehydration; (b): comparison of batch volumes. Each batch contains 5% B_2O_3. Left crucible is a batch containing Dehybor® and right crucible is a batch containing borax pentahydrate. Temperature recorded was 611℃

Plant experiences have reported that the boron emission loss from gas firing furnace has been reduced from 10% to 4%. Reduction of boron emission loss can reduce cost and help the plant to meet the environmental requirements. Reduction in boron volatility loss can also reduce furnace maintenance cost and reduce risk of refractory corrosion of the furnace.

7.Other benefits of Dehybor® in enamel frit production

7.1 Batch capacity and productivity increase

The typical values of % B_2O_3 in Dehybor® and borax pentahydrate are 69.1% and 48.9% respectively. The theoretical factor conversion factor is 69.1/48.9 = 1.41. This factor may be higher considering that boron volatility loss in borax pentahydrate is higher than Dehybor®. Example of a typical nickel/cobalt ground coat glaze shows a theoretical increase batch capacity of 8%. Besides capacity increase, the maintenance frequency with Dehybor® is only one third to a half of that with borax pentahydrate as Dehybor has much less B_2O_3 emission, which further increase the productivity. Plant experiences have reported 25% increase in productivity. It is worthy to note that the reduction of maintenance frequency is very welcomed by the plant operators as mentioned by nearly all enamel frit producers using Anhydrous borax (Dehybor®).

7.2 Energy saving

Thermal analysis data has shown the energy difference of heating borax pentahydrate and Dehybor ® from 25℃ to 1200℃ is 3884 MJ per mt B_2O_3 (see Figure 5). This is equivalent to heating one mt borax pentahydrate will require nearly 1942 MJ energy more (borax pentahydrate contains 48.9% B_2O_3). Assuming the theoretical efficiency of the furnace is 50%, the heat energy requirement difference will be doubled. This means every mt of borax pentahydrate will consume 3884 MJ more than Dehybor®.

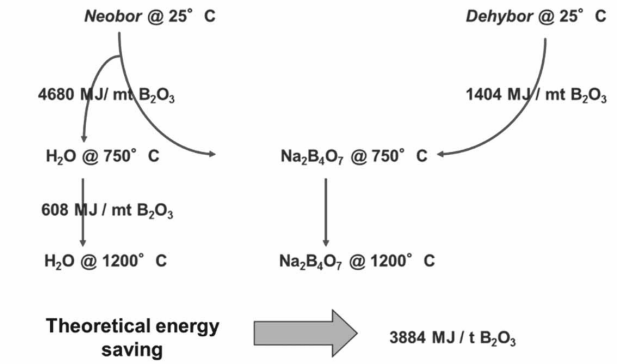


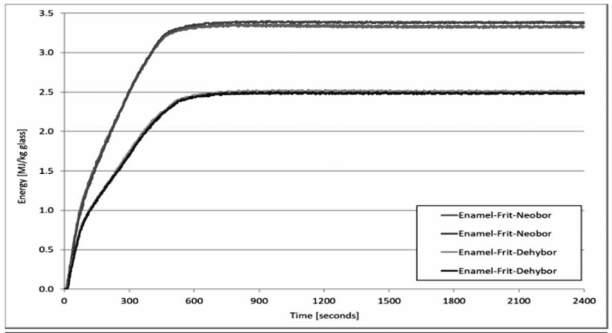
Figure 5. Heating energy difference between Dehybor® and borax pentahydrate.

Further comparative works have been conducted with ground coat glaze batches prepared from these two types of sodium borate. The oxide composition of the frit and the batch formulations are shown in Table 2.

Table 2: Typical Ni/Co ground coat glaze composition and corresponding batch formulations with borax pentahydrate and Dehybor®.

Composition	Weigth percentage(%)		Batch formulations	With borax pentahydrate (%)	With Dehybor® (%)
SiO_2	42.71		Sand	22.92	24.86
B_2O_3	15.53		Fluospar (CaF_2)	10.59	11.48
Al_2O_3	4.21		Neobor ($Na_2B_4O_7.5H_2O$)	26.87	
CaO	7.45		Dehybor ($Na_2B_4O_7$)		20.69
Na_2O	16.79		Potassium Feldspar	20.08	21.78
K_2O	3.5		Soda ash	12.35	13.36
MnO	2.02		Sodium Nitrate	3.16	3.45
CuO	1.03		MnO_2	1.713	1.858
NiO	1.29		CuO	0.873	0.947
CoO	0.42		NiO	1.091	1.184
F	5.05		CoO	0.36	0.391
Total	100		Total	100.00	100.00

Experiment works were conducted in laboratory to measure the energy required to heat 300g samples in silica crucible from 22℃ to 1200℃. The technique was based on principle of Drop Calorimetry. Results can be seen in Figure 6. The energy consumption to produce 1 kg frit glass is also listed. The energy consumption is around 3.356 MJ/kg frit glass for batch with borax pentahydrate (Neobor®), while the energy consumption is 2.499 MJ/kg frit for batch with Dehybor®, meaning there is an energy saving of 25.5% for batch formulation with Dehybor®.



	Neobor	Dehybor	
Measurement 1	3.329	2.510	[MJ/kg Glass]
Measurement 2	3.383	2.487	[MJ/kg Glass]
Average	3.356	2.499	[MJ/kg Glass]
Difference compared to Neobor		-25.5	[%]

Figure 6. Energy requirement (MJ/kg frit glass) for batches with anhydrous borax (Dehybor®) and borax pentahydrate.

8.Conclusions

Substituting borax pentahydrate with Dehybor® without altering the oxides proportion, improves the adhesiveness between the cobalt/nickel ground coat and steel substrate. The dosage of sodium nitrate can be reduced or even eliminated therefore reducing the emission of NOx during the melting stage. For an enamel frit containing 15.53% B_2O_3, substituting borax pentahydrate with Dehybor® can save 25.5% of energy when the batch was heated from 22℃ to 1200℃. Other benefits of Dehybor® include reduction in boron emission loss, productivity improvement, reduction of refractory corrosion, and saving of logistic and warehouse costs.

Atmosphere composition monitoring in enamelling furnace by using HELIOS MAGMA: Electrolux Italia experience.

Serena Corsinovi[1], Paolo Rossi[2], Ruggero Zaccheroni[2], Massimo Camporesi[2], Renzo Valentini[3] and Giuliano Carretoni[4].

1 Letomec srl, Giovanni Pisano 55, Pisa, Italy, research@letomec.com;

2 Electrolux Italia spa, Bologna 298 I, Forlì, Italy, paolo.rossi@electrolux.com;

3 Dept. of Civil and Industrial Engineering, University of Pisa, Largo L. Lazzarino 2, Pisa, Italy, r.valentini@diccism.unipi.it;

4 New Furnace Italia S.r.l., Ghisolfa 82, Milano, Italy, giuliano.c@newfurnace.it.

ABSTRACT.

Enamelled steel parts are semi-products which meet the properties of steel, like mechanical strength and formability, combined with the advantages of using the enamel like food-contact compatibility, chemical and heat resistance. To ensure good quality of the products, it is fundamentally important to carefully select the raw materials and to keep key process-operating parameters within the reference values. It is well known that raw materials can cause enamelled defects such as poor adherence between the enamel and the steel substrate, fish-scaling, and specking but the enamel firing conditions can also affect the appearance of defects. If the enamelling furnace works in a clean atmosphere, the risk of defects appearing on the semi-products will be significantly reduced. In the present work, a new HELIOS approach called "HELIOS MAGMA" was applied in order to monitor continuously the hydrogen activity, humidity and fluorine using a scalable probe connected to the furnace atmosphere. HELIOS MAGMA (Patent n° EP2912452B1) has been installed on line production and data have been recorded and elaborated for a period of one year. The present work shows the procedure applied to investigate the cause of the appearance of defects using HELIOS equipment combined with metallographic analysis and hydrogen measurements on finished parts.

INTRODUCTION.

The tradition of using enamels dates back to ancient Egyptian and Persian times. Today, the development of enamelling processes aims to meet increasingly stringent environmental standards while ensuring high-quality semi-products that possess longevity, aesthetic appeal, hygiene, and environmental sustainability. The enamel coating not only enhances the appearance of an enamelled semi-product, but also gives excellent engineering properties such as resistance to corrosion, wear, abrasion, chemicals, heat, thermal shock, and fire, as well as promoting hygiene and ease of cleaning: properties strictly required for home appliance semi-products. To ensure that enamelled parts have durable and adhere to the steel substrate, additives must be added to silica (SiO_2) glass [1]. Stricter regulations for food contact materials have emerged in recent years resulting in a series of R&D activities by enamel manufacturers to find the best composition and/or concentration of additives used in enamel production in order to meet regulatory requirements and guarantee compliance of products [2]. An enamelled semi-product that meets quality requirements shows strong adhesion of the enamel to the steel substrate and durability following the firing process. The factors that influence the quality of the product are:

- steel sheets (chemical composition, thickness, thermomechanical treatments ...);
- enamels (chemical composition, thickness...) [3];
- industrial enamelling conditions (dew point, firing temperature, furnace atmosphere composition, preparation of steel substrate...) [4], [5], [6].

The aim of this work was to study the influence of enamelling process conditions by using HELIOS Magma (Method for Advanced Gas Mixture Analysis), an innovative device for furnace atmosphere gas analyzer. The study will focus on monitoring the furnace atmosphere and examining a case study of an industrial fishscale defect. The presence of water vapor in the furnace atmosphere can have an effect on the appearance of fishscale defects, which can originate from moisture in the furnace, combustion products from the fuel and enamel, or from the external atmosphere. The water vapour amount in the air is usually calculated by the relative humidity of the air and by the temperature, both of them measured using a dew point hygrometer. In enamelling process, the dew point measurements are done using DRAGER® vials, anyway they are disposable instruments, which cannot be used for continuous monitoring. Taking into account the influence of hydrogen activity on fish-scale resistance, influenced of course by the furnace atmosphere, it was developed an Instrument able to measure Hydrogen amount in the furnace continuously. The work involved experimental activities using a small laboratory furnace to investigate the correlation between the dew point temperature and the hydrogen activity. Then a series of experiments were done to investigate the real enamelling correlations in Electrolux Forlì Plant. The research is a collaboration between Letomec srl, Electrolux Italia Spa, Pisa University and New Furnace Italia Srl. These measurements could be the base to a new device able to check and to take under control the enamelling process.

EXPERIMENTAL.

Laboratory tests.

Laboratory tests are a natural first step when designing an innovative equipment for industrial monitoring. In order to calibrate the HELIOS MAGMA gas analyzer, a series of tests have been conducted on laboratory scale. A small muffle furnace with two openings has been used. The first opening was used to introduce different quantity of water vapour and/or hydrogen gaseous while the second opening was used to draw the atmosphere from the muffle furnace delivering it to the HELIOS MAGMA gas analyzer and obtain the equipment calibration. The introduction of different quantity of substances in the muffle furnace allows to obtain a correlation between HELIOS MAGMA sensors signals and gases concentrations. The apparatus shows in Figure 1 enables the introduction of different quantity of water vapour in the muffle furnace while a hydrogen generator has been used to vary the hydrogen concentration. The fluorine gas sensor has been calibrated by an accredited laboratory.

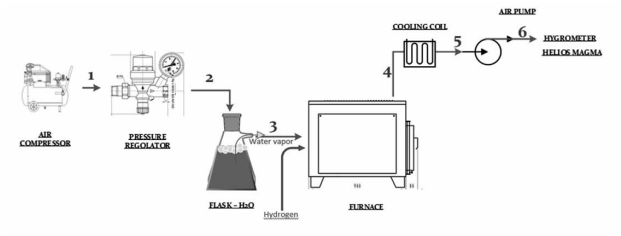


Figure 1 Apparatus for HELIOS MAGMA calibration.

The volume of the furnace is 0.03 m^3. The dew point temperature was varied by introducing different quantity of water vapour, and/or varying the gaseous flow in the flask, which contained distilled water. The compressor takes in air, compresses it, and sends it to the flask (1-2) to regulate the humidity. The humid air arrives on the behind the small

furnace (3). The temperature of the furnace is set to 850℃. To reproduce the enamelling process an enamelling grade steel was introduced in the laboratory furnace. On the top of the furnace, there is mounted a stainless-steel tube (4). A micropump pulls the air from the furnace and pushes it through a stainless-steel tube (4), which is connected to a copper cooling coil. The air reaches the hygrometer (6). The air temperature at the end of the circuit is between 23℃ and 30℃. Another micropump with the same air flow is located inside HELIOS MAGMA. It pulls the air from the furnace and pushes it through the probe of HELIOS MAGMA, where it is located the solid-state hydrogen sensor and other gas sensors.

Industrial tests.

The Industrial tests have been performed in Electrolux Forlì Plant. In this case, the sensors output vary in response to the atmosphere within the industrial furnace. The measurements were performed in a U-shaped path furnace with 13 U—shaped radiant tubes. The temperature of the furnace was set within the range of 780 to 860℃. The dimensions of the firing chamber are: 930 x 550 mm x 1630 mm H. The furnace line speed is 3.9 m/min. During the industrial monitoring, a micropump pulls the air from the furnace and pushes it through a Inconel tube which is connected to a copper cooling coil, connected to HELIOS MAGMA gas analyzer. The tube was made using Inconel because it is well suited for applications in high temperature ranges that require unalterable mechanical properties and a long durability without oxidize. Figure 2 shows the HELIOS MAGMA analyzer connected to the industrial furnace. HELIOS MAGMA has been installed on the line production and data have been recorded and processed elaborated for a period of one year.



Figure 2: Industrial furnace atmosphere monitoring in Electrolux Forlì plant by HELIOS MAGMA gas analyzer.

During the monitoring period, one batch of enamelled semi-products was discarded due to the presence of fishscale defects. This defective batch of production and a compliant batch manufactured during the same week were analyzed and compared to investigate the cause of the non-conformity. Metallographic analysis, electrochemical permeation tests and hydrogen measurements by the hot gas extraction method were carried out on enamelled steels. The results were correlated with the data recorded by HELIOS MAGMA. The objects of the investigations have been identified as follows:

- Discarded production batch;
- Compliant production batch.

Metallographic analysis.

The microstructure of the steels was observed to investigate their suitability for enamelling. The samples were polished and Nital etching was used to capture light microscope images.

Electrochemical permeation tests.

Permeation tests were performed using HELIOS 2 FISHSCALE according to the Italian Standard UNI 11734:2018 [7]. The aim of the test is to evaluate the hydrogen diffusion coefficient through the steels in order to evaluate their suitability for enamelling applications. Tests have been carried out on the steels after enamelling; the enamel was removed mechanically before starting the measurement.

Hydrogen measurements by Hot Gas Extraction.

To determine the amount of hydrogen that dissolves into the metal during enamel firing, hydrogen measurements have been conducted on specimens taken from the two batches. These measurements can help to determine if the enamelled steels have adsorbed hydrogen atoms as a result of a process that was out of control. First, the samples were heated at 250℃ in order to complete the degas process of diffusible hydrogen content, then the same samples were heated to 1000℃ to assess the amount of hydrogen trapped in irreversible traps. Hot gas extraction tests were performed using HELIOS 3 referring to the Standard ISO 3690:2012 [8].

RESULTS.

Laboratory test.

During the tests, the laboratory relative humidity was 64.6% at the temperature of 24.8℃. The initial water content in laboratory was 15.22 g/m^3. Figure 3a shows the correlation between the dew point temperature measured by the hygrometer and the water introduced, which was varied by adjusting the flow of the air pump. The error bars of the experimental data correspond to ± 0.5℃ which is the sensitivity of hygrometer in air. Figure 3b shows the correlation between the HELIOS MAGMA – Hydrogen Signal and the water introduced, which was varied by adjusting the flow of the air pump. The error bars of the experimental data correspond to ± 5% which is the noise of HELIOS MAGMA.

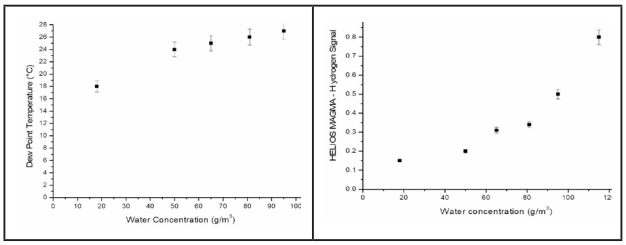


Figure 3: Dew point (a) and hydrogen measurements (b) using respectively the hygrometer and HELIOS MAGMA sensor were recorded as a function of the water concentration introduced into the laboratory furnace.

Moreover, the hydrogen gas sensor was calibrated using a hydrogen gas generator. The correlation between hydrogen concentration and hydrogen gas sensor is shown in Figure 4. In this case water concentration was not varied. The error bars of the experimental data correspond to ± 5% which is the noise of HELIOS MAGMA on the x-axis while on the y-axis correspond to the error of the hydrogen generator. The calibration of the HELIOS MAGMA was essential prior to beginning the industrial online measurements, which are described in the following paragraph.

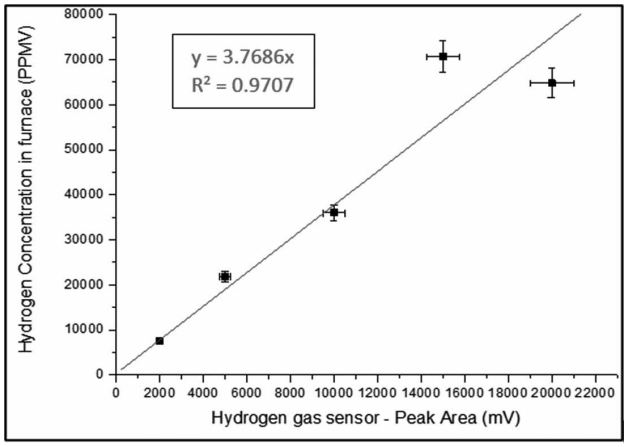


Figure 4: Relation between the hydrogen concentration in the small furnace and HELIOS MAGMA hydrogen gas sensor.

Industrial on-line monitoring of Electrolux furnace.

For nearly a year, the HELIOS MAGMA was used to monitor one of the Electrolux furnaces. Initially, it was used to analyze hydrogen, hydrocarbons, fluorine, water vapor, and the temperature of the tapped gas. Later, it was decided to replace the hydrocarbon sensor with another humidity sensor for monitoring the humidity in the vicinity of the furnace. The HELIOS MAGMA is a customizable gas analyzer that can monitor up to 8 different gases, based on customer requirements. Currently, the threshold limits to reduce the risk of defects are unknown and may vary between plants. However, it is important to note that the dew point temperature and fluorine gas concentration are regularly monitored by Electrolux to maintain control of the process and comply with Italian law regarding emission of fluorine into the atmosphere. Figure 5 shows the Helios Magma Fluorine Gas Sensor recorded during the time. The Italian limit for the emission of fluorine is about 3ppmv (5mg/Nm^3). The recorded values are well below the Italian limit of 3ppmv (5mg/Nm^3) for fluorine emissions. Figure 6 and Figure 7 show the relative humidity and temperature of the air both inside and outside the industrial furnace. The dew point temperature was calculated using Equation 1 (Magnus Tetens formula), based on the relative humidity and temperature data. Figure 6 and Figure 7 show the data that were acquired from January 16th to January 20th January.

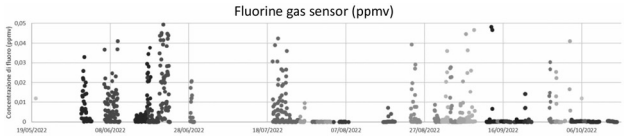


Figure 5 Helios Magma Fluorine Gas Sensor recorded during the time.

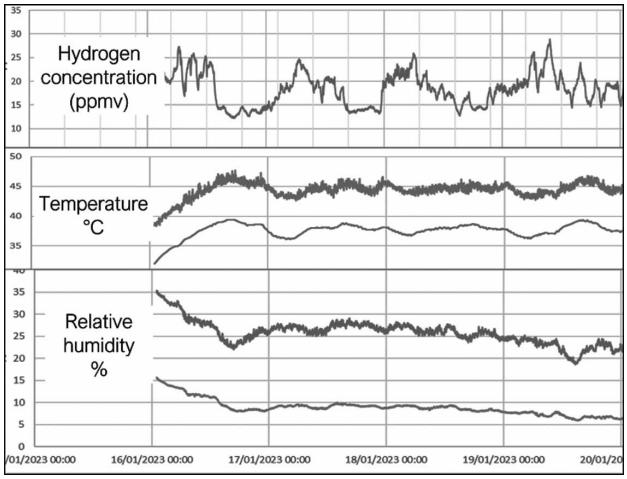


Figure 6 The Helios Magma Hydrogen Gas Sensor recorded the hydrogen gas levels (represented by the blue curve), the temperature of the air inside the furnace (represented by the blue curve), the temperature outside the furnace (represented by the orange curve), the relative humidity of the air inside the furnace (represented by the blue curve), and the relative humidity outside the furnace (represented by the orange curve).

Equation (1): $T_{dew\ point} = (b \cdot \alpha)/(a - \alpha)$

Where:

- a is 17.625;
- b is 243.04 ℃;
- $\alpha = \frac{aT}{b+T} + \ln(\mathrm{RH}/100)$
- T is the temperature and RH is the relative humidity.

As depicted in

Figure 6 there was no significant variation in the sensors signals. The dew point temperature was calculated to be 14.6℃ in the air inside the furnace and 6.4℃ outside the furnace. These values are consistent with the controlled process. Therefore, both the discarded production batch and a compliant batch manufactured during the same week were analyzed and compared. These enamelled steels were analyzed through metallographic analysis, electrochemical permeation tests, and hot gas extraction tests.

Electrochemical permeation tests.

The electrochemical permeation curves are shown in Figure 8. The hydrogen diffusion coefficient was measured through several permeation tests using HELIOS 2 FISHSCALE, with an average value of 0.52*10^{-6} cm^2/sec in the compliant batch and 2.42*10^{-6} cm^2/sec in the discarded batch. These results, compared to others in literature [9], indicate a negligible risk of fishscaling in the compliant batch and a high in the discarded batch. This is supported by the industrial observation that one of the materials showed fishscale defects and by the microstructure observation which identifies the typical low trapping behaviour (presence of a coarse grain and low density of macrovoids) in the discarded batch. The critical value for hydrogen diffusivity to produce a significant risk of fishscaling in steel is generally considered to be 1.00*10^{-6} cm^2/sec.

Hydrogen measurements by Hot Gas Extraction.

The diffusible hydrogen content was measured using the hot gas extraction method to quantify the hydrogen atoms that dissolve into the metal during enamel firing. The results listed in Table 1 show that the diffusible hydrogen concentration is comparable between the compliant and discarded batches of production. This indicates that the hydrogen absorbed during

enamelling was minimal and the process was under control, all values are compatible with the results obtained in 2015 [9]. Additionally, the hydrogen measured at 1000℃ was about 0.1-0.2 ppmw, indicating that the hydrogen trapped in the irreversible traps is very low. The partial pressure of hydrogen that causes the fishscale defect is the lower the higher the number of traps which is inversely proportional to the diffusion coefficient [10].

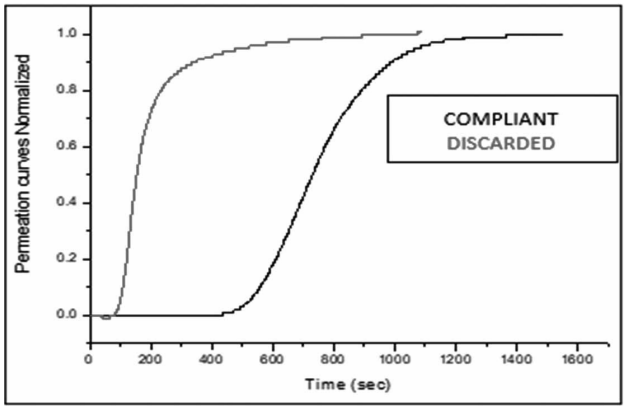


Figure 7: Permeation curves obtained on the two analyzed components.

Table 1 Results obtained by hot gas extraction measurements carried out using HELIOS 3.

ID	Diffusible Hydrogen (250°C)	Hydrogen trapped in the irreversibile traps (1000°C)
Compliant production batch	0.3	0.2
	0.4	0.1
Discarded production batch	0.3	0.2
	0.2	0.2

CONCLUSION

The present work established a series of important qualitative and quantitative results about the correlation between furnace atmosphere and hydrogen activity and then a possible system to control the risk of the fish-scale and other defects. The following evidences were observed:

1. It is possible to evaluate the hydrogen activity of the furnace atmosphere function of different parameters and not only by the dew point.
2. HELIOS MAGMA combined with HELIOS 2 device can identify the cause of fishscaling, preventing undesired discarded production.
3. HELIOS MAGMA can assess in time or check periodically the industrial furnace conditions in order to prevent the enamelling defects caused by presence of contaminants in the furnace atmosphere.

REFERENCES

[1] S. Reis, M. Koenigstein, L. Fan, The effects of Silica on the properties of Vitroues Enamels, Materials 2019, 12:248.
[2] Global Legislation for Food Contact Materials, 2015.
[3] Porcelain Enamel Coatings, Encyclopedia 2021, 1(2), 388-400.
[4] J. F. Wright, C.H. Layne, Reaction of various Enamel Systems to Direct firing, 44th IEI.
[5] R. E. Ott, "Effect of Furnace Moisture on Ground-Coat Surface Quality.
[6] H.E. Ebright, G. H. Mcintyre, J.T. Irwin "A study of furnace atmospheres and temperature gradients and their effect on porcelain enameling".
[7] UNI 11734:2018 Method for determining fish scaling attitude of a steel for enamelling.
[8] ISO 3690:2012 Welding and allied processes — Determination of hydrogen content in arc weld metal
[9] R. Valentini, S. Corsinovi, et al. Effect of industrial process parameters on fishscale: Electrolux Italia experience., 23rd IEI.
[10] R.Valentini, er al. Model of hydrogen behaviour in enamelling grade steels – part I and II, Journal of Materials Science volume 27, pages6583–6589 (1992)

PROCESS AND QUALITY CONTROL SOFTWARE FOR COATING LINES

Yahya Keskin
(Keskin Kimya)

PROCESS AND QUALITY CONTROL SOFTWARE FOR COATING LINES

quality control hub
increase efficiency | decrease rework

ADVANTAGE OF TAKING ON TIME ACTIONS

QC HUB enables the user to access problem areas by real-time notifications to make necessary corrections.

What Are Main Problems Of Coating Lines

- There is a significant number of process sections.
- Preparation of the product for coating.
- Defects can only be observed when production is completed.
- Performance of the production is solely calculated by finished products.

EFFICIENCY

The checkpoint model of the system blocks faulty material from passing and reworks rate decreases. The KPI's system provides a detailed analysis of production efficiency in addition.

How can these problems be solved?

The software works and reports in real-time to check all KPIs end to end production without human power.

The software alerts with notifications when a problem starts. Therefore the problem can be resolved before the process ends.

The software measures every unit of the production independently and sends global reports.

TRACEBILITY

All materials of the system are defined by unique labels. The final product can be traced back since it enters the factory.

Reason For Designing the QC HUB



The production team has the power to change parameters and see accurate results finally.

BENEFIT of LIVE DATA

With the M2M communication, data is collected from every section of the process in real-time. The process becomes a living organisation in itself.

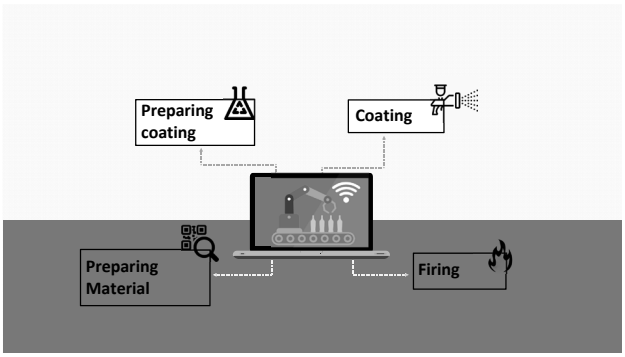
How Does the System Work ?

The coating process is divided by 4 sections:

- Preparation of material,
- Preparation of coating
- Coating,
- Firing.

The system sets the KPI's for each section and only allows controlled material pass on to the next section. All defects are dealt with before the product is finalized.

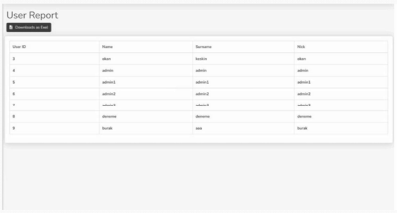
- All sections have their own unique efficiency and Q&C reports.



Examples of the System Interfaces

User ID

Each operator has his own ID enabling operator based reporting of the production



Preparing The Material

- QR code printing on material.
- Introducing the material to the system by Camera ID
- All KPI's set for the relevant section
- QC HUB starts data-saving.

Continues to Coating Preparation

Dashboard

All production data can be traced on Dashboard



Coating Preparation

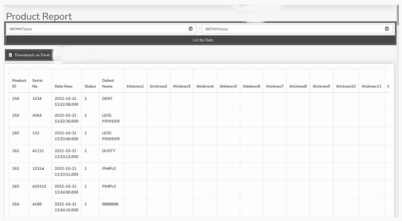
- QC control team checks out product surfaces
- Should any defect be detected it is removed and a camera scans the product number
- Kiosk screen has to be used to find the defects list where the defects can be chosen and then clicked on.
- The product is allocated to defined area A,B or others

If there is no defect, the process continues

Continue to Coating Line

Detailed Reports

Production can be reported in detailes such as defect types, dates, thickness analysis etc.



Coating

- Checking coating thickness with coatmaster
- Should there be a problem at the parameters, the material is marked on the system.

If there is no defect

Continue to Firing

quality control hub

increase efficiency | decrease rework

Thanks For Your Attention

Firing

- Check thickness with Elcometer and save measurements via Bluetooth
- Should there be any problems detected with parameters, they will be marked on the Elcometer
- If there is no problem detected, the production stage is finished succesfully.
- All analysis and reports are available for reference

Development Of Colored Majolica Enamel Frit On Enamel Quality Cast Iron Materials

Ahmed Husrev Isbilir[1], Orhan Şahin[1]
(1: Algotrio Kimya Sanayi ve Ticaret A.S. Sakarya / Turkey +90 264 502 28 49
ahmed.isbilir@algotrio.com; orhan.sahin@algotrio.com)

Abstract

Majolic enamel frits are frits that have been produced since the beginning of enamel and used especially in the coating of the visual front covers of the stoves. In recent years, the use of enamels in cast iron pots has become widespread and the outer surfaces of the cast iron pots have been used. However, after washing of the pots in the dishwasher, the luster of the majolic enamel coatings and the color fading problems were observed. Majolic enamels which are in use, were examined, their application, tests and analyzes were made, experimental studies were done on the prescription and the test performance was examined. In this study, it is aimed to improve the washing resistance in the dishwasher. In the case of brown majolic frit recipes made using titanium dioxide, the results of a dishwasher washing test were found to be successful. Green, red and gray majolic frits were made based on the main structure of the brown majolic frit recipe with optimum benefit.

Introduction

The majolic frits, which are used as coating material on enamel quality cast iron, in order to provide protection and visuality, have been used on stove front covers for years. The production of cast iron hollowware, which has gained popularity in the hollowware industry in recent years, has led to the need to use majolic frits on exterior surfaces where visuality is important. The majolic frits coated on cast iron are the softest frits in the cast iron category and are the third layer coating frits.

The most important feature expected from the majolic frits used on the front covers of the stoves is the brightness and the embossed patterns and writings on the cover. It was intended to be used for the same purpose on the outer surfaces of the hollowware, but it was observed that the brightness of the surface decreased and the colors faded as a result of washing the pots used in the dishwasher.



Figure 1. The cast iron stove covered with green majolic enamel

In this study, it is aimed to increase the washing resistance of these frits, which are seen as a need in the sector, in the dishwasher.

The alkali oxide ratios of cast iron enamel frits, which are fired at a lower temperature than the enamel frits applied on the sheet, and which should have higher the coefficient of thermal expansion than steel enamels, are higher. For this reason, their chemical resistance is generally weaker than steel enamels. In this study, chemical resistance was increased by making SiO_2 – TiO_2 conversion.

The enamels used in the coating of cast iron in order to protect it from physical and chemical effects are coated in one layer, two layers or three layers. The coefficient of thermal expansion of the enamel frit to be coated should be close to the coefficient of thermal expansion of the cast iron. In addition, the coefficient of thermal expansion of the frits used as the second or third layer should be higher than the coefficient of thermal expansion of the frit used in the lower layer. Surface cracks will occur after firing when the frits, which have significant differences in coefficients of thermal expansion, are coated on each other. Therefore, the surface images, brightness and color values of the majolic enamels applied during this study are also important. Because one of the most important purposes of coating with majolic enamel is visuality.

Matherial and method

Since the majolik enamel frits are the frits applied as the third layer, the cast iron, ground coat enamel and intermediate coat cream enamel used during the study were kept constant in the experimental studies.

The frits used for the application were ground together with water in the alumina mill with the wet grinding method. The sludge formed after grinding was applied on the part with the manual spray method.

Laboratory type box furnace was used to cook the coated cast iron materials.

The chemical contents of cast iron differ according to the place of use. The cast irons used for applying enamel are called gray cast iron and the enamel adheres well since it is completely formed as ferrite after firing. The chemical analysis adopted for enamel grade cast irons is given in table 1.

CONTENTS	LIMITS	IDEAL VALUES
Total Carbon	3,2 – 3,6	3,3
Graphitic Carbon	2,8 – 3,2	2,9
Combined Carbon	0,2 – 0,5	0,3
Silicon	2,2 – 3,0	2,5
Manganese	0,4 – 0,6	0,5
Phosphorus	0,6 – 0,9	0,7
Sulphur	0,05 – 0,09	max. 0,08

Table 1. The chemical analyse of enamel grade cast irons

The application parameters for the cast iron ground coat were applied according to the conditions given in table 2 and this ground coat and application method were used for all studies.

CONTENTS / PARAMETERS	VALUES
RTU sintered ground coat	100 g
Water	55 ml
Grinding fineness	0,5 Bayer/150 mesh
Specific gravity	1,57 g/cm^3
Application	Manual spray
Drying temperature and time	140 ^{0}C – 10 minutes
Firing temperature and time	850 ^{0}C – 11 minutes
Thickness after firing	80 – 90 micron

Table 2. The cast iron ground coat enamel grinding recipe and application parameters

The frit used for the intermediate layer cream enamel was ground and applied as in table 3, and this cream enamel frit and application method was used for all studies.

CONTENTS / PARAMETERS	VALUES
Cream Frit	100 g
Sodium aluminate	0,3 g
Potassium Carbonate	0,2 g
Clay MT 510	5 g
Water	45 ml
Grinding fineness	0,5 Bayer/150 mesh
Specific gravity	1,72 g/cm^3
Application	Manual spray on ground coat
Drying temperature and time	140 ^{0}C – 10 minutes
Firing temperature and time	770 ^{0}C – 11 minutes
Thickness after firing	190 – 220 micron

Table 3. Intermediate layer cream enamel grinding recipe and application parameters

The brown majolic frit used in the market to be referenced was applied and cooked according to table 4. The piece, whose color and gloss values were measured, was washed 10 times in the dishwasher, the color and gloss values were measured again and compared as in the table 5.

CONTENTS / PARAMETERS	VALUES
Majolic Frit	100 g
Reolosil	1,2 g
Locron-S	0,6 g
Water	45 ml
Grinding fineness	0,5 Bayer/150 mesh
Specific gravity	1,67 g/cm^3
Application	Manual spray on cream enamel
Drying temperature and time	140 ^{0}C – 10 dk
Firing temperature and time	760 ^{0}C – 11 dk
Thickness after firing	280 – 300 mikron

Table 4. Majolik enamel grinding recipe and application parameters

PARAMETERS	BEFORE WASHING	10 TIMES WASHING LATER
Gloss (60^0)	96	71
L*	39,42	45,85
a*	10,81	9,12
b*	17,27	13,57
ΔE	7,61	

Table 5. Color and gloss measurements of reference majolic enamel before and after washing

Spectrophotometer was used for color measurement, color values were measured as L*a*b*. The color difference was calculated in terms of ΔE according to the calculation method below.

$$\Delta E = \sqrt{(L1 - L0)^2 + (a1 - a0)^2 + (b1 - b0)^2}$$

This measurement method is called the CIELAB international color measurement system and is used in many industries. The color equivalents of L*, a* and b* are shown in figure 2.

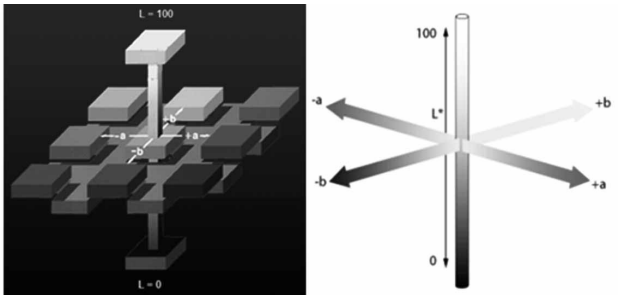


Figure 2. Color equivalent of L*a*b* values

Experimental studies and findings

XRF analysis was performed for the majolic enamel frit whose dishwasher test results were unsuccessful, and according to this analysis;

In order to increase chemical resistance, B_2O_3 ratios were decreased, respectively, and SiO_2-TiO_2 conversion was made in recipes 3 and 4. In addition, since reducing the total alkali content will increase the chemical resistance, the alkali and alkaline earth oxides in the formula have been reduced and Li_2O has been added. In this way, the coefficient of thermal expansions of the frits were tried to be preserved. Accordingly, four different seger formulas designed for brown majolic enamel frit were prepared and their oxidic compositions were calculated as follows.

CONTENTS	BR1	BR2	BR3	BR4
Na_2O	17,9	18,2	18,1	18,4
Li_2O	0,4	0,4	0,4	0,4
CaO	3,2	3,3	3,3	3,3
B_2O_3	18,9	17,9	16,6	15,5
SiO_2	43,5	44,1	39,6	40,1
Al_2O_3	2,8	2,8	2,8	2,8
F	1,3	1,3	1,3	1,3
TiO_2	0,0	0,0	5,8	5,9
MnO	3,1	3,1	3,1	3,1
Fe_2O_3	8,7	8,8	8,8	8,9
COE (10^{-7})	304,0	307,8	327,6	331,7

Table 6. Chemical compositions and coefficients of thermal expansion (COE) of brown majolic enamel frit trials

Recipes designed for brown majolic frit trials were melted at 1200℃ in a crucible furnace and cooled in granular form by pouring into water. Frits were applied using the majolic grinding and application method and the test results were evaluated.

Color and brightness measurements of the applied parts were made and they were taken to the dishwasher washing test. After 10, 50 and 120 washings for all parts, color and gloss measurements were made and compared with the values before washing. For the dishwasher test, a Beko brand single program machine and Fairy platinum brand tablet detergent were used. The following tables compare the test results.

	BEFORE	AFTER 10 WASHING	AFTER 50 WASHING	AFTER 120 WASHING
Gloss	93	92	84	70
L*	39,42	39,58	41,15	46,22
a*	10,81	10,62	10,24	9,78
b*	17,27	16,90	16,22	15,44
ΔE		0,45	2,10	7,12

Table 7. Test results of BR-1 frit

	BEFORE	AFTER 10 WASHING	AFTER 50 WASHING	AFTER 120 WASHING
Gloss	93	91	86	77
L*	39,28	39,67	40,93	43,13
a*	10,51	10,86	10,40	9,98
b*	16,95	16,26	16,08	15,78
ΔE		0,87	1,87	4,06

Table 8. Test results of BR-2 frit

	BEFORE	AFTER 10 WASHING	AFTER 50 WASHING	AFTER 120 WASHING
Gloss	95	95	94	92
L*	39,62	39,82	40,11	40,22
a*	10,67	10,64	10,42	10,14
b*	17,47	17,25	17,04	16,94
ΔE		0,30	0,70	0,96

Table 9. Test results of BR-3 frit

	BEFORE	AFTER 10 WASHING	AFTER 50 WASHING	AFTER 120 WASHING
Gloss	97	97	96	94
L*	39,28	39,39	39,71	40,03
a*	10,81	10,69	10,48	10,22
b*	17,81	17,55	17,39	17,18
ΔE		0,31	0,69	1,14

Table 10. Test results of BR-4 frit

Conclusion

When the surface controls of the cast iron parts were made after the application, it was observed that capillary cracks occurred on the BR-1 and BR-2 enamel surfaces. The reason for this is thought to be low coefficient of thermal expansion. Because, no surface cracks or enamel shedding were observed in BR-3 and BR-4, which have high coefficient of thermal expansion.

When the results of the brightness and color measurements made before and after the dishwasher washing test are examined, a decrease in brightness and fading of colors are observed in BR-1 and BR-2, especially after 120 washings. The Δ E values above 1.5 indicates that these tests were negative.

When the test results of BR-3 and BR-4 coded frits are examined, there is no significant difference in the change in brightness and color values even after 120 washings.

References

[1]. O.Şahin, "The cast iron enamel frits and the coatings", 3. International ceramic, glass, enamel, glaze and paint congress SERES'14, 15-17 October 2014.

[2]. S.Rossi, M.Calovi, D.Velez, J.Munoz, "Influence of addition of hard particles on the mechanical and chemical behavior of vitreous enamel", Surface & Coating Technology, Volume 357, (2019), 69-77.

[3]. F.F.Unlukal, "Enamelling of steel and cast iron", Master's thesis, Eskişehir Osmangazi University, Metallurgical Engineering, Eskişehir, April 2006.

[4]. Y.Kison, C.J.Lee, J.M.Lee, B.M.Kim, "Deformation prediction of porcelain enameled steels with strain history by press forming and high temperature behavior of coating layer", Transactions of non ferrous metals Society of China, Volume 22, Splement 3, December 2012.

[5]. H.H.Nguyen, S.Wan, K.A.Tieu, S.T.Pham, H.Zhu, "Tribological behaviour of enamel coatings", Wear 426-427, (2019).

[6]. N.Evcimen, "Investigation of coating and properties in enamel production", M.Sc., Yildiz Technical University, Institute of Science and Technology, Materials Science and Engineering, Istanbul, 2007.

[7]. A.Conde, J.J.Damborenea, "Degradation of vitreous enamel coatings", Reference module in Materials Science and Materials Engineering, 2016.

[8]. C.Ge, C.C.Green, D.Sederstrom, E.A.McLaren, S.N.White, "Effecet of porcelain and enamel thickness on porcelain veneer failure loads in vitro", The Journal of Prosthetic Dentistry, Volume 111, Issue 5, May 2015.

[9]. S.Rossi, C.Zanella, R.Sommerhuber, "Influence of mill additives on vitreous enamel properties", Materials & Design, Volume 55, March 2014, Pages 880-887.

Effect of Surface Treatment on Hydrogen Permeability Behavior of Enamel Steel

Ramazan UZUN[1], Ümran BAŞKAYA[1], Yasemin KILIÇ[1], Oğuz GÜNDÜZ[1]
(Eregli Iron and Steel Works. Co)

Abstract

Low carbon steels that are suitable for enamel coating applications are called enameling steels. Enameling applications on steel are widely used in various products such as kitchen equipment, oven, boiler, storage water heater, etc. The enamel coating process mainly consists of forming, surface treatment, enamel coating and firing, respectively. Each of these processes affects the hydrogen permeability properties and thus the fish scale formation resistance. In this study, the effect of surface treatment on hydrogen permeability properties were investigated. Sand blasting was carried out on the formed part surface under different conditions. Hydrogen diffusion coefficient and permeation time were calculated by using Helios II system. Light optical microscope (LOM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used for characterization studies. 3D profilometer measurements were carried out in order to analyze the effect of the sand blasting process on the surface topography properties. It was seen that adhesion performance were enhanced by increasing of surface roughness. In addition, fish scale resistance of material was improved due to the plastic deformation on the surface.

Keywords: Low carbon steels, hydrogen permeability resistance, shot blasting, dislocation density, fish scale.

1. Introduction

Low carbon enameling steel is widely used in enamelling operation due to its good formability properties and better fish scale resistance [1]. These steels have low yield strength, high elongation and deep drawability properties. It is expected for enameling steel grades to have excellent hydrogen absorption capacity to prevent from fish scale defect on the surface of enameled part. It is known that the fish scale formation occurs due to recombination of hydrogen at the sheet-enamel interface in curing process [2]. There are some parameters that affect the susceptibility to fish scale such as steel quality, enameling process (enameling baking temperature, dewpoint of furnace), thickness of the steel and enamel coating [3]. Trap sites are crucial to prevent fish scale formation, the resistance of fish scaling could be enhanced by increasing the number of hydrogen traps. Grain boundaries, dislocations, vacancies, microvoids and precipitations are called as trapping sites [4-6]. There is limited information about the surface treatment effect on hydrogen permeability properties in the literature. In this work, influence of shot blasting parameters such as pressure and abrasive material on surface topography and enamel adhesion behavior were studied.

2. Material & Methods

2.1. Material

The investigated material was a low carbon steel which is called DC01 steel grade. Chemical composition of sample is given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of test sample (%)

Steel grade	C	Mn	P	S	Al	N
DC01	0.025	0.171	0.015	0.015	0.048	0.004

2.3. Surface Application

Marciniak Test was performed on a deep drawing test device (Zwick BUP600) to simulate end user forming process. A single strain value (10%) was determined for the forming test. Before the enamel coating, the material respectively is formed and sand blasted. Therefore, sand blasting application was used on the forming part in the experimental study.

Sand blasting is a surface application by using sand particles continuously spraying on the surface of sample at a high speed, hereby plastic deformation is occured on the surface layer [7]. During sanding process, while the sand abrades the metal surface at the micron level, it also cleans all kinds of unwanted substances such as oil, dirt, rust on the surface and prepares the surface for the coating process. Various abrasive materials such as stainless steel ball, glass bead, aluminum oxide ball, steel grid, silica, etc. are used for the sand blasting process [8].

Two different abrasives were selected as aluminum oxide and stainless steel in this experimental study. In addition to the abrasive material, surface treatment parameters such as time and pressure in the sand blasting process also play a decisive role in the surface properties. In this study, four different experimental conditions were implemented by keeping time constant and using different pressures as low and high for each abrasive. Sand blasting parameters are given in Table 2.

Table 2. Parameters of sand blasting process

Abrasive Material	Time (sec.)	Low Pressure (bar)	High Pressure (bar)
Al_2O_3	20	6	8
Stainless Steel	20	3	5

2.3. Characterization Studies

Deep drawn test samples were cut to the dimensions of 50x120 mm for hydrogen permeation test and characterization studies (Figure 1).

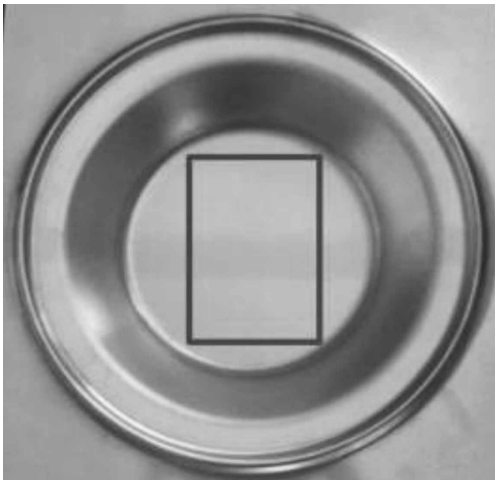


Figure 1. Macro photograph showing the area where the hydrogen permeation test sample (blue marked area: 50x120 mm) was taken

LOM (Nikon Eclipse MA200) and SEM (JSM-7100F) analyzed the cross section of specimens. The compositional analysis of steel/enamel interface was performed using SEM coupled with Electron Dispersive Spectrometry (EDS) technique. X-ray diffraction (Panalytical-Empyrean) method was applied in order to analyze the residual stress on the surface due to the sand blasting process. Due to the modify of the surface properties, the hydrogen permeability of the material changed. The hydrogen properties of samples analyzed in the Helios II hydrogen permeability test device. Surface topography of sand blasted samples are detected by Nanofocus 3D Profilometer. Adhesion performance of coated samples were determined by Erichsen impact test equipment.

3. Results and Discussions

3.1. Surface Topography

As the pressure, time and hardness of the particles increase, the plastic deformation effect on the surface increases as well as the roughness value. It is seen that in the literature, roughness of the material increases because of excessive sand blasting/ ball forging. It has been shown that fatigue strength and corrosion performance are adversely affected. In the light of this information, it is clearly seen that the change in the surface and sub-surface properties of the material should be well understood depending on the process parameters in order to achieve a successful sand blasting process. Our aim in the study is to determine changing on the surface and under the surface with sand blasting, and understanding effective mechanisms on hydrogen permeability and enamel adhesion performance.

It was determined that the roughness increased from 1.20 µm to 4.20 µm as a function of pressure and abrasive type. Roughness, hydrogen permeation coefficient and residual stress values are given in Table 3.

Table 3. Test results of samples

Sample Code	Sample (Particle/ Pressure)	Roughness (µm)	Hydrogen Permeation Coefficient ($x10^{-6}$) cm^2/sn	Residual Stress (MPa)
A	Flat sample	1,00	2,69	-55,5 ± 15
B	Formed sample	1,20	1,88	- 71,4 ± 20
C	*Al_2O_3 / 6 bar	1,25	1,02	- 80,0 ± 20
D	*Al_2O_3 / 8 bar	1,50	0,82	- 258,7 ± 8,5
E	*Stainless Steel / 3 bar	3,50	0,83	-270,2 ± 3,6
F	* Stainless Steel / 5 bar	4,20	0,90	- 242,9 ± 3,9

3.2. Hydrogen Permeability Properties

Hydrogen permeation test is based on electrochemical process. Hydrogen flux time and diffusion coefficient are calculated according to the equation given below with the help of the sensors reading the signals and transferring data to the mathematical model. D and t in the equation are expressed as thickness (cm) and time (seconds), respectively.

H_2 diffusion coefficient (cm^2/sn) = $(d)^2/t \times 6$ (cm^2/sec)

In addition to the roughness, it is expected that the residual stress and dislocation density on the material surface will increase after the sand blasting process. Increasing dislocation density will create trap sites for hydrogen atoms and will positively affect the hydrogen permeability property. While the hydrogen permeability value is 2.69×10^{-6} cm^2/sec in the untreated and unformed sample, this value decreases to 0.82×10^{-6} cm^2/sec after sand blasting with Al_2O_3. However, although the roughness increased in the process with stainless steel, no change was observed in the hydrogen permeability behavior. It was determined that after 1.50 µm roughness, there was no effect on the hydrogen permeability property.

3.3. Microstructure Analysis

The microstructure of the material used in the experimental study is given in Figure 2. It was determined that the sample dispersed with Marshall solution consisted of equiaxed ferrite grains.

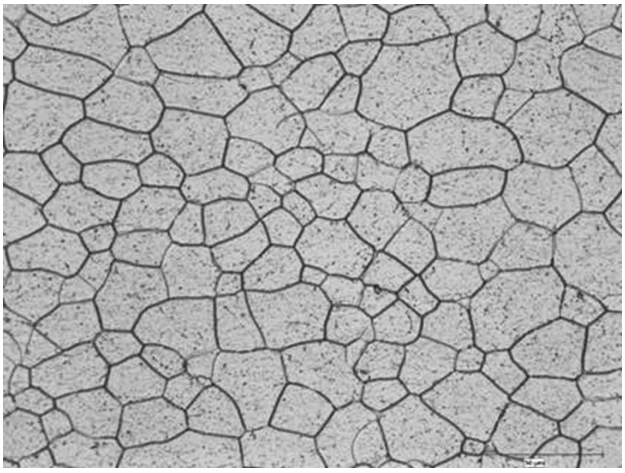
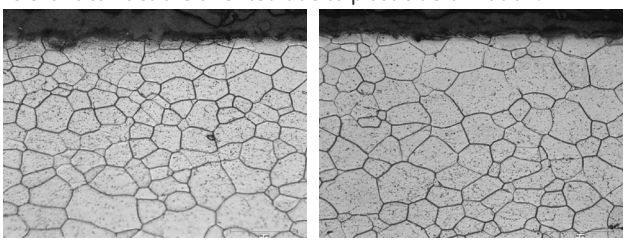
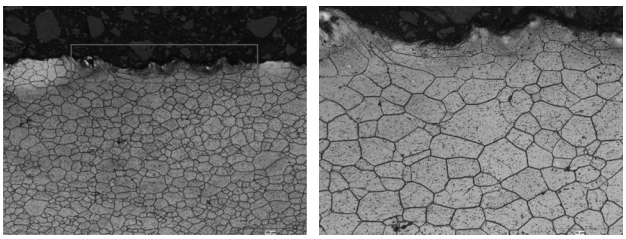


Figure 2. The micrograph showing the microstructure of etched low carbon steel

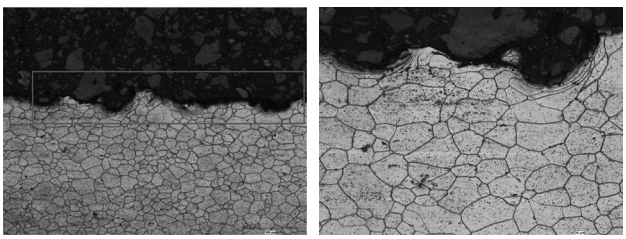
According to the profilometer results, the significant increase in the roughness is another indicator of the change on the surface. Cross-sections of C, E and F coded samples were investigated by using the optical microscope (Figure 3). Compared to the C sample, it was determined that the cavities were prominent on the E and F sample surfaces and there was grain orientation in the relevant parts. This shows that the particles hitting the surface due to excessive sand blasting cause cavity formation and that the grains corresponding to the relevant cavities are oriented due to plastic deformation.



Al_2O_3 / 6 bar (C)



Stainless steel / 3 bar (E)



Stainless steel / 5 bar (F)

Fig. 3. LOM micrograph showing the cross sections of different samples such as C, E and F

3.4. Residual Stress

In addition to the roughness and hydrogen permeability tests, residual stress measurements were made with the X-ray diffraction method ($\sin^2\psi$ method), and the results are given in Table 3. It was observed that the compression type residual stress on the material surface generally increased compared to

the pre-blasting process. However, in the experimental study using stainless steel at different pressures, it was determined that the increase in roughness and the change in residual stress were inversely related. It was observed that the compressive residual stress reached a maximum value of -270.2 ± 3.6 MPa. In the F-coded sample, where the roughness was 4.20 µm, residual stress decreased from the maximum value to -242.9 ± 3.9 MPa due to excessive deformation effect. In addition, some studies show that excessive sand blasting damages the surface layer. It is also stated that this process does not increase and/or reduce the permanent compressive stress since the plastic deformed area is removed during the process stage.

Residual stresses are in equilibrium in the material. In other words, while there is compression type residual stress in a certain region, there is tension type residual stress in another region and they balance each other. Therefore, the effect of tensile type residual stress and compression type residual stress decrease as you go down from the surface. In addition, residual stresses can only be considered as elastic stresses. Therefore, the permanent stresses that occur after sand blasting are the stresses that occur at and below the elastic limit. In other words, residual stresses cannot exceed the yield strength value. Otherwise, another plastic deformation will occur. In the light of this information, excessive sand blasting occurred in the F coded sample, and the residual stress could not continue the increasing trend and decreased to -242.9 ± 3.9 MPa.

3.5. Enamel Coating Characterization

Within the scope of the study, the substrate material (850^{0}C and 3 min) was enameled using RTU frit material. When the results were evaluated, it was decided to perform the impact test on 3 samples (Al_2O_3 6 bar, stainless steel 3 bar and stainless steel 5 bar) with significant differences in terms of roughness value. The effect of roughness on the adhesion performance of the enamel coating was examined according to the EN 10209 standard. It has been determined that the adhesion performance of the coating improves as the roughness on the surface increases and the best adhesion performance belongs to the enamel coating made using stainless steel 5 bar pressure (Figure 4). However, it was determined that the surface appearance of the F coded sample deteriorated, the coating directly reflected the roughness on the surface and was not suitable for visuality.



Figure 4. Macro photo showing adhesion test result

For detailed evaluation, cross-sectional SEM analysis was performed on the same 3 samples and the bonding and differences at the interface were analyzed. In cross-sectional SEM examinations, it was determined that there were similar interfacial phase formations in all three samples. The cross-sectional SEM image of the representative enamel coating-steel interface is given in Figure 5. At the interface between the enamel coating and the steel, there are dendrite arms containing mainly Fe, Co, Ni elements. Dendrite arms are important in terms of adhesion of the coating to the metal surface.

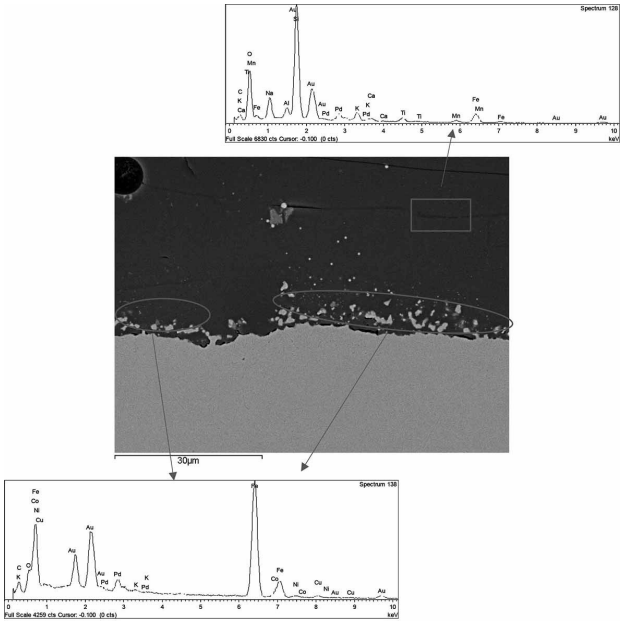
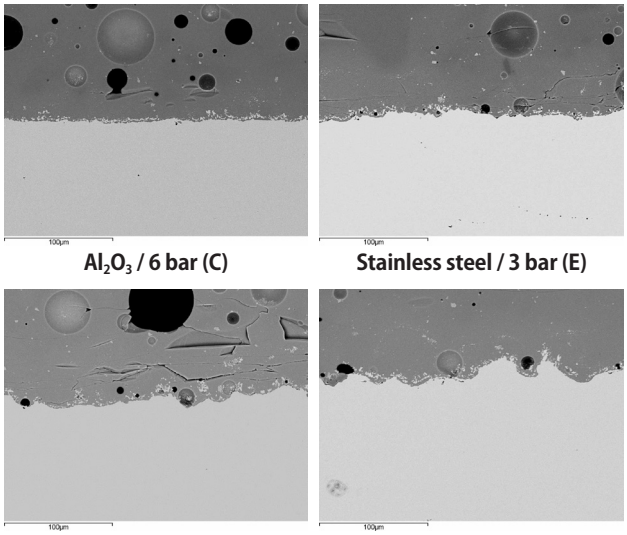


Figure 5. SEM micrograph showing the cross sections of enamel coating (The gold and palladium elements seen in the EDS analysis are due to the Au-Pd coating on the sample surface to provide conductivity)

In the optical microscope examination (Figure 3), cavities were also observed at the interface after the enamel coating (Figure 6). It is thought that the increase in the roughness of the interface has a positive effect on the adhesion performance of the enamel coating. In the samples examined, there are similar phase formations at the coating and interface. This showed that the only parameter affecting the adhesion performance was the difference in roughness at the interface. The adhesion mechanism between the enamel and the substrate is explained by chemical, mechanical and diffusion theories [9, 10]. In this study, since the phase formations were similar, it was determined that the effective mechanism was mechanical.



Al_2O_3 / 6 bar (C) **Stainless steel / 3 bar (E)**

Stainless steel / 5 bar (F)

Figure 6. SEM micrograph showing the cross sections of different samples such as C, E and F

4. Conclusions

The effect of sand blasting, which is a step of the end user process, on the hydrogen permeability behavior was investigated. Different sand blasting processes were applied in

this direction. The results are given in below.

- ◆It was determined that the roughness increased from 1.20 µm to 4.20 µm as a function of pressure and abrasive material.
- ◆While the hydrogen permeability value is $2.69x10^{-6}$ cm^2/sec in the untreated and unformed sample, this value decreases to $0.82x10^{-6}$ cm^2/sec after sand blasting with Al_2O_3. However, although the roughness increased in the process with stainless steel, no change was observed in the hydrogen permeability behavior. It was determined that after 1.50 µm roughness, there was no effect on the hydrogen permeability property.
- ◆It has been observed that the compression type residual stress on the material surface has generally increased compared to before the sand blasting process. However, in the experimental study using stainless steel at different pressures, it was determined that the increase in roughness and the change in residual stress were inversely proportional.
- ◆Compression type residual stress reaches a maximum value of -270.2 ± 3.6 MPa. In the F-coded sample, where the roughness was 4.20 µm, it was determined that it decreased from the maximum residual stress value to -242.9 ± 3.9 MPa. It is thought that excessive sand blasting makes plastic deformation that will cause deformation on the surface rather than residual stress, and therefore the residual stress is reduced.
- ◆It has been determined that as the roughness on the surface increases, the adhesion performance of the coating improves and the best adhesion performance belongs to the F-coded sample. However, it was determined that the surface appearance of the relevant sample deteriorated. Because the coating directly reflected the roughness on the surface and this situation was not suitable for visuality.
- ◆In the optical microscope examination, it was determined that the cavities were evident on the E and F sample surfaces compared to the C sample, and there was grain orientation in the relevant parts. This result shows that the surface undergoes plastic deformation with the effect of excessive sand blasting and there is orientation in the relevant regions.
- ◆In cross-sectional SEM examinations, it was determined that there were similar interfacial phase formations in all three samples.
- ◆Since there are similar phase formations at the coating and interface in the samples examined, the only parameter that affects the adhesion performance is the difference in roughness at the interface.
- ◆When the surface appearance, hydrogen permeability and adhesion performance are evaluated together, it has been determined that the surface roughness should not be over 1.50 µm.

References

1. ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys, 10th edition, 1993.
2. Fábián E., Szabó P., "Effect of Texture on Hydrogen Permeability in Low Carbon Al-Killed Steels", Materials Science Forum Vol. 659, pp. 301-306, 2010.
3. S.R.L. Letomec, Technical Paper of Helios II: The Solution to the Nightmare of the Enamellers.
4. Z. Liu, Y. Kang, Z. Zhang, X. Shao, "A effect of batch annealing temperature on microstructure and resistance to fish scaling of ultra-low carbon enamel steel", Metals 7, 51, 2017.
5. E. Réka, Fábián, Balázs, Verő, "Effect of the Microstructure of Al-Killed Low Carbon Enamel-Grade Steel Sheets on Fish-Scale Formation", XXI International Enamellers Congress, 2008.
6. Krom, A. H.; Bakker, "A. Hydrogen trapping models in steel", Metall. Mater. Trans. B, 31, 1475–1482, 2000.
7. J.X. Deng, Y.H. Feng, Z.L. Ding, P.W. Shi, J. Eur Ceram. Soc., 23, pp. 323-329, 2003.
8. https://www.saykar.net/eng/about_sand blasting
9. Pask, J. A. "Chemical reactions and adherence of glass-metal interfaces", PEI Technology, 33, 1-6, 1971.
10. Eppler, R. A. ve Eppler, D., "Glazes and glass coatings", The American Ceramic Society Westerville, Ohio, 2000.

Japanese

グラフェンならびにステンレス鋼の添加によってメカニカル特性が改善された革新的なエナメルコーティング …… Stefano Rossi

密着発生プロセスとほうろうと鉄板界面の反応速度論 …Hansjörg Bornhöft, Joachim Deubener

静電粉末の性能に添加剤および顔料が及ぼす影響 …… Shinichi Kuwae

主要アプライアンス用の Li 極低含有静電粉体ほうろう ……Charles Baldwin

金属に関する限界値 – 微量元素か毒物か？ Pt.3 …… Jörg Wendel

食品接触に適した鋳鉄用ほうろう …… Ismail Keskin

一回掛け明色のほうろうの新しい展望 ……Koen Lips

水道水とほうろう表面の相互作用と特性評価 …… Nurullah Çöpoğlu

ボールミルでの粉砕最適化 …… Jeffrey R. Hoffmann

ほうろう加工品からの溶出について …… Silvia Siliprandi

硬質粒子配合高耐摩耗琺瑯コーティングの開発 …… Yasin Bozkurt Yilmaz

ほうろう製品からの化学元素の溶出測定に使用される分析装置 …… Francesco Bitossi

乾式静電スプレー施釉時の環境内湿度影響とその防止 ……Pan Pengfei

ISO4531 の改正がガラスフリットに与える影響…… Kenichi Tsunomori

食品に接触する琺瑯製品から溶出される毒性元素の溶出試験と限界値に関する規則：世界各地の基準の比較ならびに中国（本土）における進展 …… Tang Weiwei

ISO 4531 準拠の黒色静電パウダーの開発……He Yansong

SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 ベースの食品接触ガラスセラミックコーティングの化学的腐食とマイグレーション挙動 …… İremnur Ceylan

琺瑯塗装機器・設備の新時代…… Eray Abluk

建材用琺瑯パネルの製造…… Xing Hanxue

ガラスの加水分解モデリングおよび高耐久性ほうろう設計への応用…… Gu Yunxin

ほうろう：普遍的な不朽性 …… Roberto Spaggiari

高強度冷間圧延両面琺瑯鋼の組織および特性 …… Zhang Yi

収益性の向上と CO_2 フットプリントの削減のための持続可能な前処理ソリューション …… Brandon Lloyd

バーナーキャップと鋳物鍋用のローラーキルン …… Paolo Colombo

キッチンパーツ用の琺瑯設計 ……Toshiki Kawai

フリット生産ラインにおける五水硼砂を無水硼砂に置き換える利点…… Kee Lung

HELIOS MAGMA を用いたほうろう焼成炉の雰囲気組成のモニタリング：Electrolux・イタリアの経験。 …… Serena Corsinovi

コーティングライン用のプロセスおよび品質管理ソフトウェア …… Yahya Keskin

ほうろうの高品質鋳鉄材料に着色するマジョリカほうろうフリットの開発 Ahmed Husrev Isbilir

ほうろう鋼板の水素透過挙動に及ぼす表面処理の影響 …… Ramazan Uzun

グラフェンならびにステンレス鋼の添加によって メカニカル特性が改善された革新的なエナメルコーティング

Stefano Rossi[1], Francesca Russo[1], Vigilio Fontanari[1], Attilio Compagnoni[2]
1 Department of Industrial Engineering, University of Trento, Via Sommarive 9, 38123 Trento (TN), Italy
2 Emaylum Italia s.r.l., Via Bedeschi 10/A, Chignolo d'Isola (BG), Italy

はじめに

機能特性を向上させた環境にやさしい材料の開発は、新しいテクノロジーを駆使するだけでなく、既存材料の改良することで、達成できる。それにより、特定の高度な技術的用途に適合させることができる。琺瑯は無機材料であり、防食目的のために金属基材に塗膜させるのが一般的である[1]。 金属基材の材料に関しては、アルミ合金は強度がありながら軽量であるという良好な妥協点があるため、多くの用途で使用が増えているが、pH値が非常に低いか非常に高い環境では腐食しやすい。琺瑯コーティングはこうした問題を克服して、アルミを主成分とする構成要素の耐久性を高めるための有効な解決策となり得る。メカニカルな観点からすると、エナメルコーティングはその全体的なメカニカルパフォーマンスがエナメルマトリックスの脆弱化性の破断挙動に左右されるため、耐摩耗性が優れていなくて引張応力を非常に受けやすいという特徴がある。摩耗は琺瑯物の表面の美的特性の劣化と耐薬品性ならびに保護特性の喪失につながるため、琺瑯物にとっては非常に一般的な劣化メカニズムである[2]。引張応力はまた、厚さ方向に貫通する亀裂の発生と伝播が琺瑯コーティングの防食特性に悪影響を与え、琺瑯で被覆した金属が外部の攻撃的環境に触れることになり、その結果、致命的な腐食現象につながるため、琺瑯加工物の耐久性にとって悪影響を与える。そのため、以下のアプローチ、即ち、ミル添加剤の添加[3]、硬質セラミック粒子（HCPs）の添加[4]、自己潤滑性添加剤の添加（グラフェンナノ粒子など）[5]、あるいは金属ラメラパウダーの添加のうちのいずれか1つのアプローチを活用して、耐摩耗性と破壊靭性（耐クラック性）に特に焦点を当てて、エナメルコーティングのメカニカル特性を改善する必要がある。HCPs添加[4-6]によるエナメルの耐摩耗性改善については多くの研究が文献に記載されているが、粒子の凝集化、また粒子の形状によっては応力に弱い箇所ができるなど多くの問題が浮き彫りになっている。そのため、文献の著者らは主に自己潤滑剤（グラフェンナノプレートレット）や金属ラメラパウダー（316Lステンレス鋼薄片）の効果に焦点を絞っていた。グラフェンは電気的特性、メカニカル特性、自己潤滑特性に優れた二次元材料であり、ポリマーとセラミックの複合材料の開発で広範に使用されてきた [7]。ステンレス鋼ラメラパウダーも、延性変形によるメカニカル応力に対する耐性が高く評価されているため、複合材料の製作やコーティングにとって興味深い材料である。脆性のマトリックス複合材料にメタリックパウダーを使用することに関しては文献ではそれほど見られないが、より靭性のある複合材料を作り出すためには有効なアプローチであると思われる[8]。

対象と方法

琺瑯層をAA5005アルミ合金パネル（1.5mmの板厚）に焼結させた。このパネルは表面に存在する可能性のある汚染物を除去して表面を活性化するために10wt.%のNaOH溶液でアルカリ洗浄した後、25wt.%HNO_3溶液に浸漬することによって前処理した。まずはEmaylum Italia (Chignolo d'Isola, BG, Italy)が開発したバナジウムを主成分とする調整済み（RTU）フリットから始めてコーティングを蒸着させた。選択した製剤を得るために、このフリットを青色コバルト系顔料、添加剤、スクリーン印刷用溶媒と混合し、選択した配合を得た。添加物は、グラフェンナノプレート（GNP）とステンレス鋼フレーク（SSF）を選択した。2A/1F（2回の施釉と1回の焼成）プロセスを採用し、乾燥処理は200℃で15分間、焼成工程は570℃で15分間行った。試料の微細構造の特徴は光学顕微鏡と電子顕微鏡で確認した。耐摩耗性はP.E.I. 試験方法[9]、即ち、試料の質量損失と表面粗さを5000回摩耗サイクルまでモニタリングした後、電子顕微鏡で観察して、摩耗作用の防止に添加剤が果たす役割を確認して評価した。

パート1 – グラフェンナノプレートレット（GNPs）の添加による複合エナメルコーティング

本研究のパート1では、複合琺瑯コーティングのメカニカル特性の改善においてグラフェンナノプレートレットが発揮する効果、特に耐摩耗性に焦点を当てた。標準試料、0.25、0.5、1wt.% GNP試料の4つの異なる配合を調査対象とする。添加剤の濃度が1%を超えた場合、凝集現象が発生する可能性が高いことが文献からわかっていたため、GNP添加剤については低い濃度を対象とした[5]。

結果と考察

図1 に作製した試料表面のトポグラフィーを示す。全ての試料の表面粗さは似ているとみられるが、GNPの濃度が比較的高いほど、凝集部分が形成されると思われる。

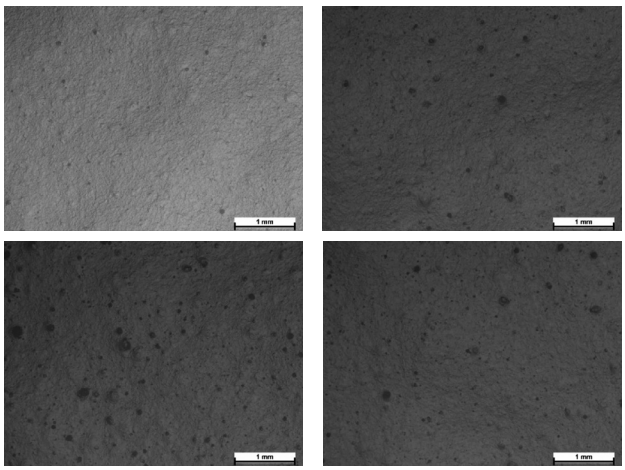


図 1:（左上から時計回りに）0% GNP 試料、0.25% GNP 試料、0.5% GNP 試料、1.0% GNP 試料のコーティング表面のステレオプティカル画像

図2 にP.E.I. 摩耗試験の主な結果を示す。摩耗サイクルを経ることによる質量損失の変化から耐摩耗性を観察することができる。GNPの添加は琺瑯コーティングの耐摩耗性にプラスの影響を与えると思われるが、（0.25%GNPの場合の）最大の改善はわずか8%である。摩耗損傷の変化は異なる2つの区間に分けることができる。1つは500回摩耗サイクルまで続く区間であり、もう1つは脆性挙動に誘発されて損傷が形成されると思われる区間である。試料全てにおいて形態上の相違は確認できない。複合エナメルコーティングの耐摩耗性にGNPが与える影響についてのこれまでの研究では、0.25wt.%が濃度しきい値であり、濃度がこの値を超えるとマイナスの影響しか生じないことが強調されていた[10]。

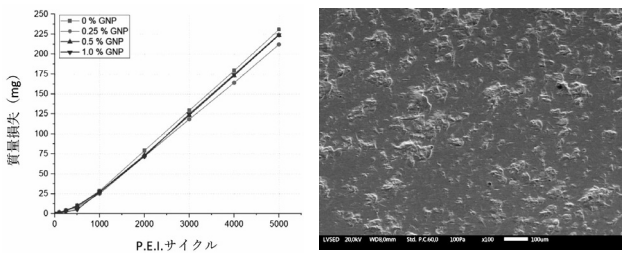


図 2: P.E.I. 摩耗試験 により得られた結果。(a) 質量損失傾向、(b) 1000 摩耗サイクル後の 0.25% GNP 試料の走査型電子顕微鏡（SEM）の顕微鏡写真

したがって、 エナメルマトリックス内にGNPを添加することは、凝集現象を完全に回避することができないため、コーティングの耐摩耗性を強化する有効な方法であると考えることはできないが、GNPを添加しないマトリックスに関しては凝集現象が結果を悪化させることになる。

パート2 – 316Lステンレス鋼ラメラパウダー添加による複合エナメルコーティング

本研究のパート2では、複合琺瑯コーティングのメカニカル特性の改善において316Lステンレス鋼粉末が果たす効能について評価する。3つの異なるタイプの試料、即ち、標準試料、1、5wt.%SSF試料を調査対象とする。

結果と考察

本研究で使用したフリットならびにメタリック添加剤の粒度分布を**Figure 3** に示す。D90値とD50値はそれぞれ45 μmと16 μm（それぞれ試料体積の90%と50%がこの粒径を下回っている）であるフリット粒度分布の平均は65 μmを超えていない。ステンレス鋼薄片のD90値とD50値はそれぞれ78 μmと28 μmである。調査対象としたさまざまな試料について測定した肉厚と表面粗さを**表1**に示す。全ての試料の肉厚は似ており、スクリーン印刷蒸着技法の品質の良さが浮き彫りになった。標準試料と1%SSF試料の表面粗さの値は文献で報告されている共通データに匹敵しているが、メタリック添加剤の添加量を多くした試料はその表面が非常に粗くなっている。これは恐らく、薄片の量の多さが滑らかな表面の形成を妨げたことが原因であろう。

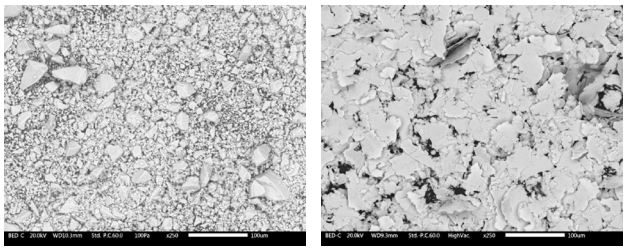


図 3: フリット（左）と 316L ステンレス鋼ラメラパウダー（右）の走査型電子顕微鏡写真

表 1: 研究対象とした試料の肉厚と表面粗さ

	標準試料	1% SS-F 試料	5 % SS-F 試料
肉厚（μm）	123.5 ± 0.9	132.0 ± 2.1	134.6 ± 0.9
算術平均粗さ（Ra）（μm）	0.17 ± 0.03	0.20 ± 0.03	1.06 ± 0.15
最大高さ粗さ（Rz）（μm）	0.87 ± 0.03	1.30 ± 0.18	5.99 ± 0.75

図4 に試料の微細構造、肉厚、ガラス質マトリックス内における添加剤の分布を示す。内部気泡の分布／寸法を明確に確認することができる。ステンレス鋼薄片はガラス質マトリックス全体にわたってランダムではあるが一様に分布している。気泡の分布は均一であるが、比較的高い濃度のメタリック添加剤が存在する場合、気泡の最大寸法が幾分大きくなることが確認できる。

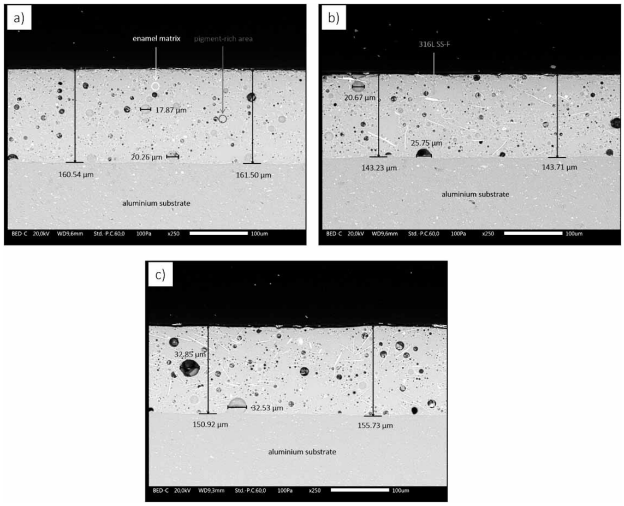


図 4: 標準試料
(a)、1 % SSF 試料 (b) ならびに 5 % SSF 試料 (c) の走査型電子顕微鏡による断面画像。このコンテンツは Ceramics International（48 (2022) 著作権 Elsevier [8]）で著者が発表したものである。

図5 にP.E.I. 摩耗試験の結果を示す。全ての試料で質量損失は線形傾向を辿るが、主に2つの領域を識別することができる。試料が似たような挙動を示す1,000回摩耗サイクルまでの最初の領域と、もう1つは試料間の重要な違いを確認することができる1,000回摩耗サイクルから5,000回摩耗サイクルまでの線形領域である（**図5a**）。SEMによる観察と併せて（**図6**）、表面粗さの変化（**図5b**に示す）から、摩耗メカニズムを明確に確認することができ、3段階の摩耗ステップ、即ち、損傷開始、脆性破壊事象に起因する表面粗さの急激な増大を特徴とする損傷の進展（**図6a**）、均一の摩耗プロセスに起因する平坦域が明白にわかる。第3の領域においてのみメタリック添加剤の実際の効力が発揮されている。この領域では延性破壊とエネルギーの吸収によってステンレス鋼薄片も一緒に摩耗プロセスに対抗する（**図6b**）。量的な観点からすると、標準試料に関してはエナメルマトリックス内部に5%SSFを添加することで質量損失は24%低減する。他の複合エナメルに関する同様な研究から、20 % Al_2O_3 または10 % SiC を添加することで質量損失は前者では27%、後者では74%減少することがわかった。したがって、3体摩耗プロセスを弱体化する場合のメタリック添加剤の効力はHCPの効力に匹敵するが、この問題を克服できる最良の候補剤であるSiC粒子の効力にはまだまだはるかに及ばない。

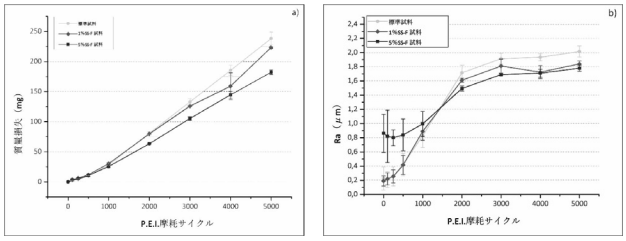


図 5:P.E.I. 摩耗試験から得られた結果。 (a) 質量損失傾向、(b) 表面粗さの評価。このコンテンツは Ceramics International（48 (2022) 版権 Elsevier [8]）で著者が発表したものである。

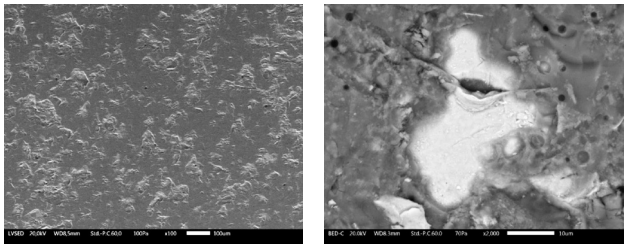


図 6: 試料表面の SEM 顕微鏡写真 (a) 1,000 回摩耗サイクル後の脆性損傷形態、(b) 5,000 回摩耗サイクル後のステンレス鋼薄片の顕微鏡拡大写真

コーティングの亀裂抵抗の強化にメタリック添加剤が果たす効果を3点曲げ試験方法によって評価した。これらの試験は低真空モードで動作するZeiss EVO MA15 SEM内において、200Nのロードセルのセットアップを0.001Nの精度で実施した。これらの試験は23mmの支持スパンにより、0.2mm／分の速度で、1.00mmまでの変位をさせ、加荷重を記録して実施した。**図7**に3点曲げ試験の主な結果を示す。アルミ基材の弾性レジームにおける亀裂密度については全ての試料が同様の傾向を示す。一方、5 % SSF 試料ではアルミ基材の塑性レジームでは亀裂密度は減少する。したがって、SSF添加剤の濃度が比較的高いほうが3点曲げ試験中の損傷の程度を抑制し、既存の亀裂の伝播を弱めるのに有益であると思われる。既存の亀裂／薄片の相互作用メカニズムの例を**図7b**に示す。この図では亀裂橋渡し現象が明白に確認できる。他の同時発生メカニズムはメタリック添加剤の亀裂偏向、亀裂のたわみ、延性破壊である。曲げ試験時同時測定のおかげで、様々な試料の破損ひずみ（例えば、最初の亀裂が見られる時のひずみレベル）を計算することができた。値は3回の測定の値の平均であり、標準試料が0.33+/-0.00、1%SSF試料が0.37+/-0.02、5%SSF試料が0.39+/-0.03である。

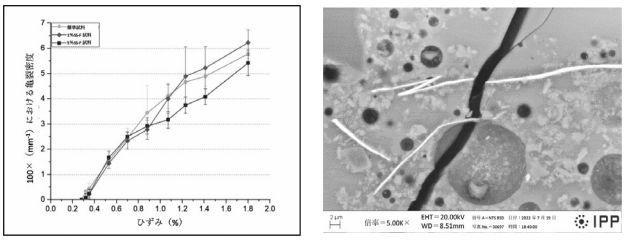


図 7: 原位置におけるメカニカル分析の結果 。
(a) 3 点曲げ試験中の亀裂密度の進展、(b) 1.00mm 伸長後の 1% SSF 試料における亀裂たわみメカニズム

結論

- グラフェンナノプレートレットは焼成処理中に凝集化する傾向があり、凝集によってできた塊が摩耗プロセス中に応力集中因子として作用する可能性があるため、琺瑯コーティングの耐摩耗性改善には有益ではない。
- 316Lステンレス鋼薄片を添加することによって、良質の複合エナメルコーティングを作製させることができる。（5%を超える）高濃度の添加剤は滑らかな表面の形成を妨げるが、エナメルコーティングの内部微細構造は依然として最適であると考えることができる。凝集現象は確認できなく、マトリックス内の添加剤分布は均一である。
- 高濃度の316L薄片はエナメルコーティングの耐摩耗性を強化するためには有益である。ステンレス鋼薄片は摩耗プロセス中に塑性変形する。メタリック添加剤の効果は他のHCPによって得られる結果に匹敵する。
- 高濃度のステンレス鋼薄片の存在は、亀裂伝播経路を修正して、延性破壊によりエネルギーを吸収することができるため、複合エナメルコーティングの亀裂抵抗の改善に有益である。

参考文献

[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] Çöpoğlu N. 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.mattod.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

密着発生プロセスとほうろうと鉄板界面の反応速度論

H. Bornhöft, J. Deubener
(Institute of Non-Metallic Materials, Clausthal University of Technology Zehntnerstraße 2a, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany
Email: hansjoerg.bornhoeft@tu-clausthal.de)

概要

鉄に含まれる微量成分がほうろう密着に及ぼす影響を解明するため、22枚の鋼板（異なるメーカーの製品、厚さ0.5～3 mm）に対して標準化された釉薬施釉・焼成手順を実施した（釉薬施釉1回、焼成1回、800～840℃で1～20分）後、深絞り試験を実施した。鋼板の化学組成は発光分光（スパークOES）を使用して分析した。また、電子顕微鏡およびエネルギー分散型X線分光（EDX）を使用してほうろうと鋼板の界面のラインスキャンを記録した。より大きな横方向のサイズ（最大80 mm^2）から化学的情報を収集するため、二次中性粒子質量分析（SNMS）を用いて界面の深さ方向分析を実施した。ほうろうの鋼板への機械的密着は界面層の形成から評価した。これは深絞り試験により検証し、密着指数*F*（0～100%）により計測することができる。キネティクス分析の結果は時間-温度-密着指数（*T-T-F*）で表す。これによれば、対象の温度範囲において、界面プロセスおよび並行する密着の進展（*F*：最大100%）が一般的に高速（1～2分）であることが分かった。しかし、リン等の特定の微量元素により*F*の増加が著しく抑制され、密着層の形成が不十分となる可能性があることも明らかとなった。

方法/実験

• 試料の作成

Wendel Email GmbH（ドイツ、ディレンブルク）が販売する既製の下釉ほうろうおよびPemcoインターナショナル（ベルギー、ブルージュ）が販売するプレミックスを使用して、ほうろう加工を行う正方形の鋼板（低炭素）（寸法：100 × 100 mm^2、厚さ：0.5～3 mm）を密着実験用に作成した。鋼板は、ブレーキクリーナースプレーを使用して脱脂した後、標準的な手順でエアスプレーガンを使用してほうろうスリップを施釉した。試料を十分に乾燥させた後、異なる密着形成およびグレードを実現するため、800℃および840℃の温度で、それぞれ2～20分の間隔で、予熱した電気炉で焼成した（ドイツ、ナーバーサーム社）。

• ほうろう密着に関する研究

薄板試験機を使用してほうろう密着を測定した（ドイツ、エリクセン社、モデル100）。直径20 mmの球状ヘッドをほうろう表面にセットし、深絞りプロセスにより板厚に応じて深さ2.3～4.5 mmまでほうろう鋼板に荷重をかけた。このようにしてほうろう層を破壊すると、密着層が存在する場合は、濃い灰色の密着層が見えるようになる。ほうろう層の密着は定性的および定量的に分析可能である。定量化のため、スキャナー（米国、ヒューレットパッカード社、HP Scanjet 5550c）を使用して破壊部分をスキャンし、ImageJ解析プログラム（imagej.nih.gov/ij）を用いて、露出した光沢金属表面の断片を推定した。

• マイクロプローブ/SEMおよびSNMS

加速電圧15 kVの走査電子顕微鏡SEM（ドイツ、イエナ社、Zeiss EVO50）を使用して鋼板とほうろうの間の界面にある微細構造を特定した。反射電子（BSE）イメージングおよびエネルギー分散型X線（EDX）回折（線分析）により、鋼板とほうろうの界面に沿った化学組成を分析した。SNMS装置を使用して元素分布に関する情報に基づいて深さ方向分析を実施した（ドイツ、ベルリン、SPECSサーフェス・ナノ・アナリシスGmbH、モデルINA-X）。

結果

ほうろう鋼板に関する多数の調査から、発生する反応および鋼板とほうろうの間の密着層の形成に関する重要な所見が得られ、鋼板に存在する合金成分と比較することができた。現在の知見によると、高合金鋼板（Fe 含有量：質量98.6%）は低合金鋼板（Fe含有量：質量99.7%）と同様に容易にほうろう加工が可能である。しかし、（ケイ素または炭素等による）スケーリング耐性等、鋼板の特定の物性を変える合金元素の割合、または、腐食を防止するためのリン酸塩処理プロセスによる事後的な改良は、ほうろう加工能力において重要である。

ほうろう加工を成功させるための重要な前提条件は、焼成時に鋼板表面に新しい酸化鉄層を形成し、その後、ほうろう溶融物にFeOを溶解させることである。過飽和によりFe-Cu-Cu合金が析出し、新たに形成された鉄の表面に付着して機械的に結合する。ほうろう層にはFe濃度勾配の特徴的なプロファイルが存在する。このFe濃度勾配により、Fe-O-Si架橋という形で金属とほうろうの界面における化学結合が増加する。

熱間圧延鋼板の場合、鋼板表面の既存の酸化物層をほうろう加工前に除去しなければならない。酸化物層を除去しない場合、密着が確立されない。

表 1：スパーク OES を用いた鋼板の化学分析の結果（ドイツ、クレーヴェ、SPECTRO アナリティカルインスツルメンツ GmbH、SPECTROLAB、値は質量パーセント）

Element	Min	Average	Max
C	0,0050	0,0301	0,1563
Si	0,0050	0,0223	0,2027
Mn	0,0901	0,2155	0,7170
P	0,0055	0,0128	0,0610
S	0,0052	0,0215	0,0368
Cr	0,0137	0,0243	0,0430
Mo	0,0023	0,0051	0,0097
Ni	0,0096	0,0186	0,0313
Al	0,0107	0,0340	0,0719
Co	0,0050	0,0059	0,0090
Cu	0,0059	0,0225	0,0810
Nb	0,0023	0,0033	0,0053
Ti	0,0010	0,0620	0,2100
V	0,0090	0,0264	0,0334
W	0,0100	0,0118	0,0171
Pb	0,0020	0,0020	0,0020
Sn	0,0011	0,0039	0,0088
As	0,0019	0,0037	0,0078
Fe	98,60	99,47	99,70

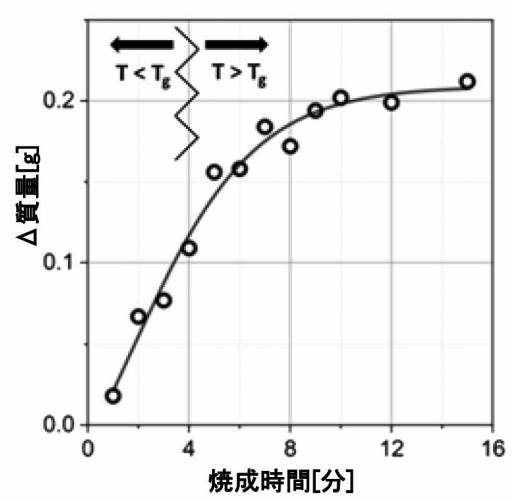


図 1：ガラス転移温度により O_2 の拡散経路を閉じた後、鉄の酸化による質量の増加が抑制される。

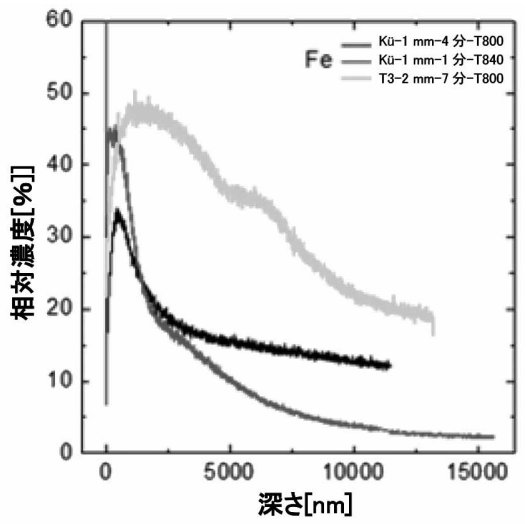


図 2：ほうろう片の鋼接触側で計測した鉄の SNMS プロファイルの結果。ほうろう層への Fe の濃縮および拡散が示される。

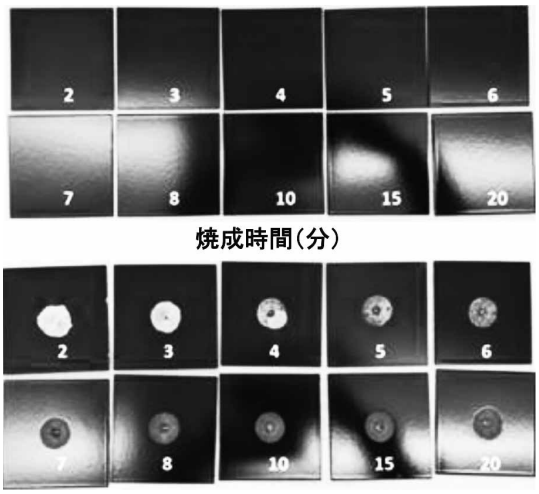


図 3：深絞り試験前後の下釉を施した鋼板の試料。数字は各鋼板の焼成時間（分）を示す。

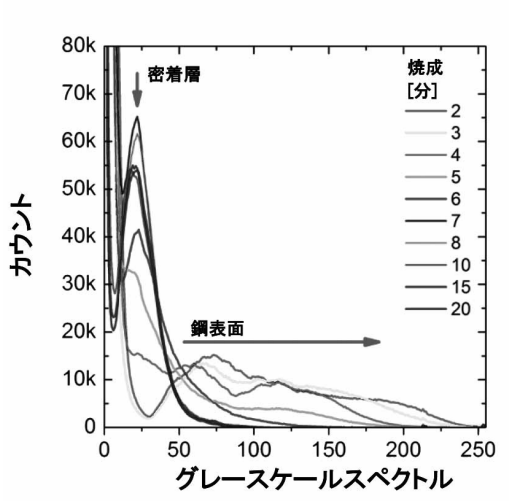


図 4：密着の定量化：スキャン対象の破壊領域のグレー値分析により、下釉ほうろう、密着層、純粋なブランクメタルをそれぞれ区別する。

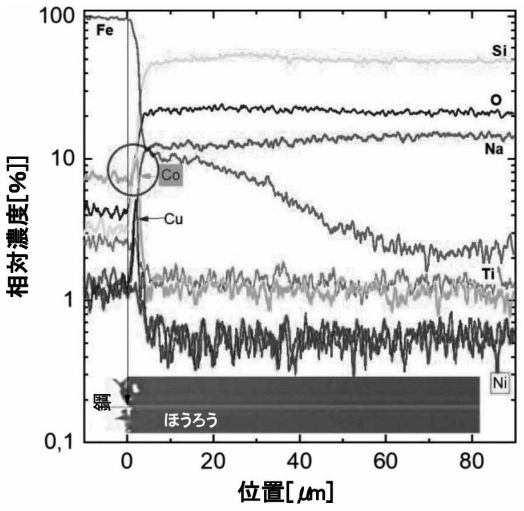


図 5：鋼のほうろう下釉層のプロファイル全体で SEM-EDX ラインスキャンを実施。Fe が明確に拡散し、Co および Cu の濃度が明らかに増加していることが示される。

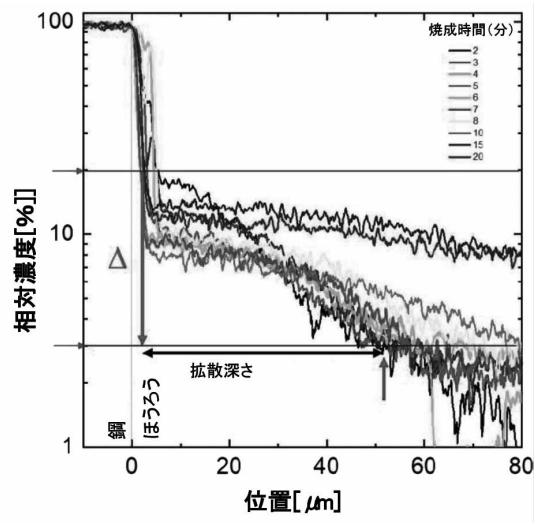


図 6：1 枚の鋼板試料を使用した、焼成時間による鉄イオン拡散プロセスの説明および分析。

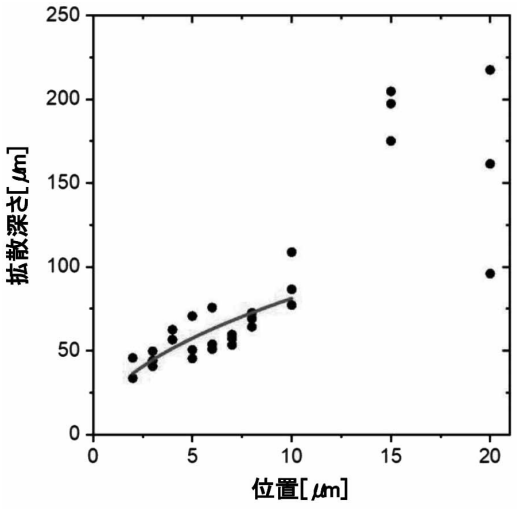


図 7：1 枚の鋼板を例とした場合、焼成時間の関数としての拡散深さは平方根則に従う場合がある。

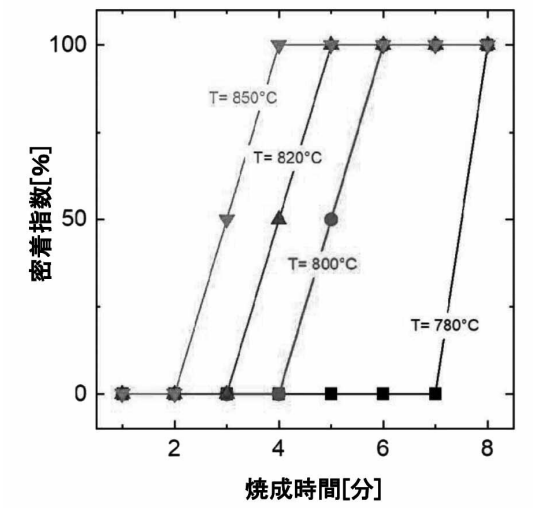


図 8:時間 - 温度 - 密着指数(T-T-F)の相関。密着層形成のキネティクスを示す。

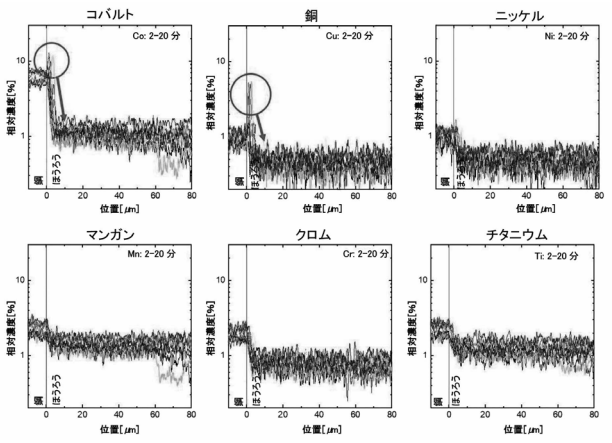


図 9：界面領域の金属 - 下釉ほうろう層における合金元素の拡散挙動。金属表面の Co および Cu の直接的な濃縮は顕著であるが、Fe 以外の元素の拡散は見られない。

結論

一定の温度で焼成時間を変えて焼成したほうろう鋼板を試験したところ、焼成時に以下のプロセスシーケンスが示された。

1) 鉄が酸化されFeO/Fe_3O_4が形成される（大気中のO_2が重要である。）
2) ほうろう溶融物中の酸化鉄が完全に溶解する。
3) 界面におけるほうろう溶融物中のFe濃度が大幅に増加する。
4) ほうろう溶融物の物性が大幅に変化し、粘度が低下する（表面張力および拡散率にも影響する）。
5) 飽和および過飽和により新しい金属相として析出物が形成される（CoおよびCuが元の鋼板より高い）。
6) 析出物によりガラス相との結合が生じ、機械的結合という形で密着の一部を構成する。
7) 明確な拡散領域が形成され、界面からの距離が増加するにつれてFe濃度が減少する。これは、Fe-O-Si架橋による化学結合の密着の一部を構成する。

焼成プロセス中の合金元素の影響

- 鋼の酸化能力を低減する合金元素はケイ素およびリンである。これらの元素が存在する場合、新たに形成される酸化鉄の量が減少し、(過)飽和による影響が抑制される。その結果、析出物の形成が抑制される可能性があり、Fe-O-Si架橋による化学結合の一部が不十分となる場合がある。

ほうろう溶融物中の陽イオンの拡散率

- SEM-EDXを使用した調査では、Feイオンのみが焼成時間に応じて特別な濃度レベルプロファイルを形成する拡散挙動を示すことが分かった。下釉を長時間焼成することで、Feがほうろう層に十分に拡散し、暗色または黒色のほうろう表面を生じる。
- Feの拡散深さは焼成時間に依存する。新たに形成されたFeOは溶融したほうろうの中で直ちに溶解し、溶融物の粘度をさらに低下させる。また、焼成時間が長くなると、溶融物への拡散深さが深まる一方で、界面または界面近くのFeの濃度レベルが減少する。
- Feイオンの飽和度は、界面で直接測定可能である。また、界面の数ミクロンの小さな領域で密着元素CoおよびCu（さらに、Niの可能性もある）の濃度が大幅に濃縮されることが分かった。これらの条件により、元の鋼基板よりもCoおよびCuの量が多い合金析出物が形成される。析出物は金属基板と合金化し、ほうろう溶融物の機械的結合についてアンダーカットを有する非常に不規則な構造の表面を形成する。
- イオン拡散に関する研究では、下釉ほうろうにおいてFeのみが移動可能であることが示されている。

密着層が形成されるメカニズム

- 新たな酸化鉄を形成するためには鉄の酸化が必要である。従って、炉内には酸素が必要である。鋼板（熱間圧延）表面にある既存の酸化物層は除去しなければならない。ケイ素およびリンの量が多いと酸化能力が妨げられ、これにより密着層の形成が妨げられる。
- ほうろう溶融物中のFeの（過）飽和濃度および密着元素の存在により、析出物は合金（Fe-Co-Cu-Ni）として形成され、新たな鋼板表面に蓄積し、ほうろうと結合する（機械的結合の一部）。
- 焼成時間を長くした場合、Feの非常に特異的な濃度プロファイルが溶融物/ほうろう内に形成され、Fe-O-Si架橋が化学結合の一部となる。

謝辞および参考文献

The research project (No. 20060 N, “Emaillierfähigkeit und Haftung von Emails auf heterogenen Stahlsorten mit variierenden Begleitelementanteilen” (Enamelling ability and adherence of enamels on heterogeneous types of steel with varying quantities of by-elements) [1] was financially supported by the AiF

(Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V.), which is gratefully acknowledged.

[1] Emaillierfähigkeit und Haftung von Emails auf heterogenen Stahlsorten mit variierenden Begleitelementanteilen:Schluss bericht vom 17.11.2021 zu IGF-Vorhaben Nr.20060 N:Berichts zeitraum:01.06.2018-31.05.2021（ドイツ語）、ライプニッツ科学技術情報センター、大学図書館のダウンロードリンク：https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1809317940/Emaillierf%C3%A4higkeit-und-Haftung-von-Emails-auf-heterogenen?cHash=d7b7657bb095919a3aac5ff71f5bfe84

静電粉末の性能に添加剤および顔料が及ぼす影響

S. Kuwae, N. Mizutani, H. Ohnishi, S. Suzuki, K. Takeuchi, K. Kariya
TOMATEC Co., Ltd.
Corresponding author: s_kuwae@tomatec.co.jp

はじめに

静電粉末施釉はスプレー効率が高く、表面の外観が均一になるなど優れたパフォーマンスを発揮するため、琺瑯工程では広範に使用されてきた。また、静電粉末はリサイクルが可能であり、溶媒／ビヒクルを使用しないので乾燥プロセスが不要であるため、環境に優しい施釉方法として認識されている。

一方、従来の湿式プロセスでは、粘土、耐火性物質、電解質、顔料など多種多様な添加剤が広く使用されてきた。これらの添加剤は加工性や融点を調整するためだけでなく、見かけを良くし、不具合を改善するためにも使用される。湿式プロセス用のこれらの添加剤は粉末施釉工程には適用できないと一般に考えられてきた。化学組成や粒子サイズが異なっているため、ガラスフリットと添加剤の静電特性に違いが生じるからである。

例として、図１と図2に静電粉末（図1）と湿式プロセス（図2）の焼成試料の密着状態を比較して示す。焼成試料は同じ材料、同じ製法で作られている。図1の密着は図2に比べると不十分であることが明白である。図3から、密着に違いが生じる理由は焼成した静電粉末試料の断面の元素の分布状態にあることがわかる。走査電子顕微鏡（SEM）の画像の線沿いに存在する元素の量を各元素のプロットの垂直軸上に示してある。この場合、「Si」はガラスフリットの主成分、「Fe」は鋼板基材の主成分、「Cr」は黒色顔料の主成分である。図3から黒色顔料から検出された「Cr」成分は鋼板基材の近傍に優先的に集まることがわかる。黒色顔料は物理的には比較的安定しており、化学的には不活性であるため、鋼板とガラスフリットとの反応には寄与しない。この場合、黒色顔料は鋼板とガラスフリットとの密着を抑制する因子となる。

したがって、 顔料や耐火性物質などの添加剤はたとえ少量であったしても、エナメルのパフォーマンスに多大の影響を与える。

本研究の目的は、様々な添加剤を静電粉末に使用した場合に添加剤が静電粉末のパフォーマンスに与える影響を確認し、これらの影響をコントロールする可能性を模索することである。

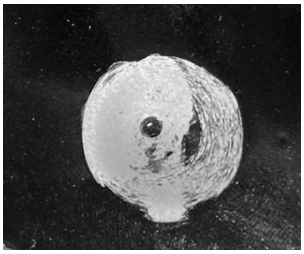


図 1 焼成した静電粉末試料の衝撃試験の結果には Pigment black 28（Cu-Cr-Mn）が含まれている。

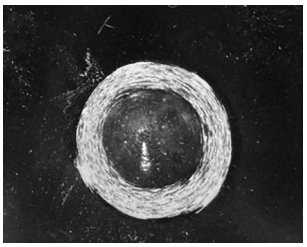


図 2 同じフリットと顔料を使って実施した湿式プロセスの衝撃試験の結果。

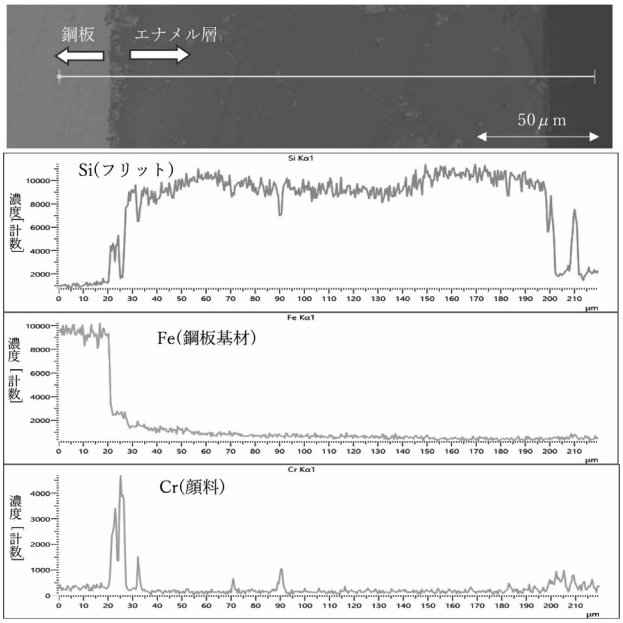


図 3 静電粉末を使用して塗装したエナメル層の断面における Si、Fe、Cr の分布についてのエネルギー分散型 X 線分光分析（EDX）

方法

静電粉末試料はグランドコートフリット、顔料、表面処理剤を混合してミルにかける一般的な工程によって作成した。さらにフリットと顔料の電気抵抗を個別にコントロールするために、フリットと顔料を別々に表面処理化した後に混合することによって他の試料を作成した。静電粉末の電気抵抗をDitmer Trading & Consulting製の粉末抵抗メーターモデル33-162を使って測定した。

静電粉末の一般的な評価として試料のスプレー効率（付着速度）と粉末密着力（付着力）を測定した。[1]

表面を脱脂処理した（清浄化のみ）鋼板上に、ノードソンEncore粉末塗装システムによって粉末試料を施釉し、840℃（1544F）で焼成した。

焼成した試料の密着をASTMが規定する衝撃試験を実施して評価した。 [2]

エナメルプレートの断面の化学元素の分布状況を走査電子顕微鏡HITACHI Flex SEM1000を使ってエネルギー分散型X線分光分析（EDX）によって測定した。グランドコートフリットはCrを含まず、顔料はCrを含有しているため、Crの元素分布は顔料の元素分布に相当する。

結果と考察

図3に既に示したように、静電粉末に含まれる顔料は鋼板基材の近傍に優先的に存在して、エナメルの接着を抑制する。

図4に静電粉末工程による同じ製法で作成した湿式プロセスから得た試料についてのEDX分析の結果を示す。この図から、図3に示す静電粉末の場合とは異なり、Cr（顔料）はエナメル層に均一に分布し、鋼板基材の近傍には不均一な分布がなかったことがわかる。 したがって、図2に示すように、湿式プロセスでは十分な密着を得ることができる。

静電粉末は鋼板基材近くに顔料を不均一に分布させる。一方、従来の湿式釉薬は鋼板基材近くに顔料を不均一に分布させない。こうした傾向の違いはフリットと顔料の帯電性の違いが原因で生じると思われる。そのため、フリットと顔料を別々に表面処理化し、顔料が不均一に分布する傾向をコントロールするためにそれぞれの電気抵抗を測定した。

フリットと顔料に従来の量（単位重量あたり）の表面処理剤を使用した場合、フリットの電気抵抗は約10^{14} [Ωm]、顔料の電気抵抗は10^{11} [Ωm]であった。この結果から、顔料の電気抵抗はフリットの電気抵抗より約2桁の指数ほど低いことが確認された。

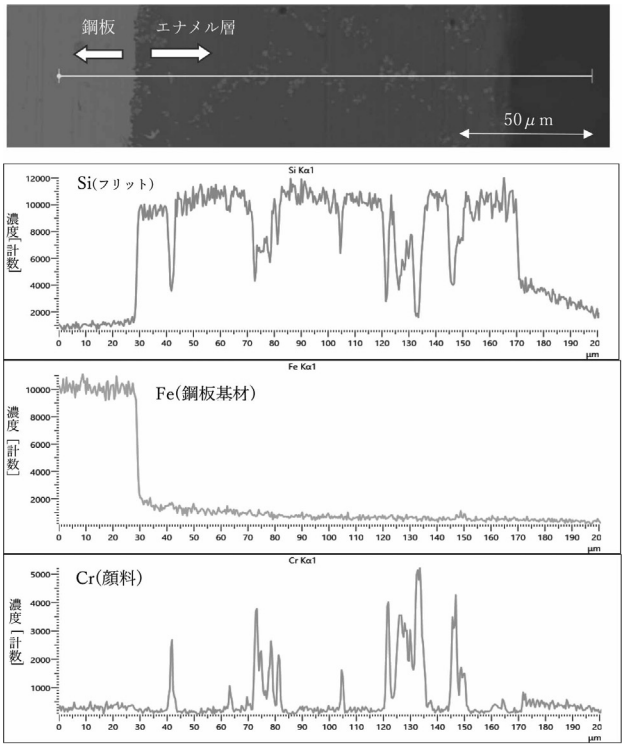


図 4 湿式プロセスにより施釉した焼成試料の断面における Si（フリット）、Fe（鋼板基材）、Cr（顔料）の分布に関する EDX 分析

その後、表面処理剤の量を最適化し、調整を行って、フリットと顔料の電気抵抗が同じになるようにした。顔料の表面処理では表面処理剤の量を増やして、一般的な量の1.5倍にした場合、約10^{13} [Ωm] の電気抵抗が得られた。表面処理剤の量をさらに増やした場合でも電気抵抗は約10^{13} [Ωm]で飽和状態であり、電気抵抗の値はそれ以上、上昇しなかった。電気抵抗は顔料の組成や製造工程などに依存して変化する可能性がある。

顔料の電気抵抗が約10^{13} [Ωm]で飽和状態となったため、電気抵抗を顔料と同じ約10^{13} [Ωm] にするためにフリットに使用する表面処理剤の量を通常の量の15%に減らした。同じ電気抵抗を持つ2つの粉末を混合して静電粉末試料を作成した。

図5に、同じ電気抵抗を持つ2つの粉末を混合して作成した試料の密着およびEDXの結果を示す。

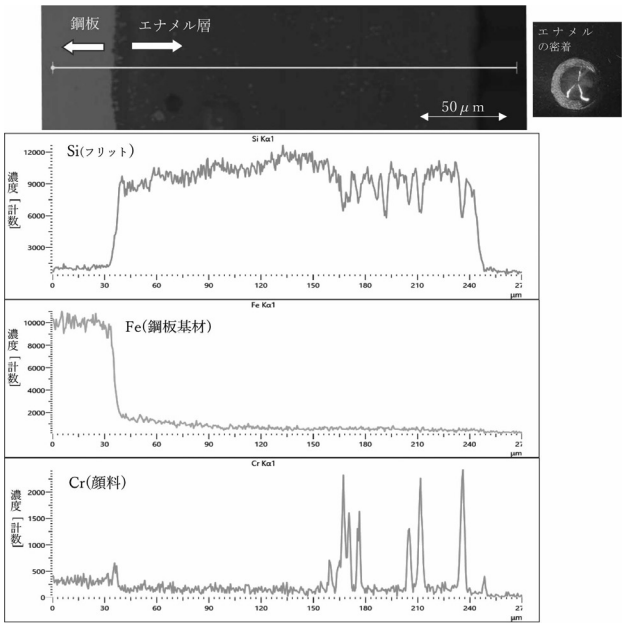


図 5 焼成した試料の混合粉末の断面における Si（フリット）、Fe（鋼板基材）、Cr（顔料）の衝撃試験結果と EDX 分析結果

図5から混合粉末試料における顔料の分布は従来の静電粉末試料における分布より均一になり、鋼板基材の近傍には不均一な分布がないことがわかった。鋼板基材の近傍では顔料の不均一がほとんどないため、密着も改善された。

このことから、顔料とフリットの電気抵抗を個別に調整することによってエナメル層に顔料が分布する場所をコントロールすることができ、その結果、密着などの機能を改善できることがわかった。

但し、粉末の電気抵抗が10^{13} [Ωm]である場合、付着速度は実用に耐えることができる値であったが、粉末の付着力は大幅に悪化したため、顔料の電気抵抗の更なる最適化が必要である。

結論

静電粉末に顔料を添加した場合の影響を調査した結果として、顔料とフリットの電気抵抗の違いに依存して、エナメル層上で顔料の分布が不均一になる箇所が異なっていた。また、それぞれの材料の電気抵抗をコントロールすることによって、顔料の位置を或る程度までコントロールすることができ、密着や耐酸性などのパフォーマンスをコントロールできることが示唆された。

更なる研究として、私たちは他の組成の顔料、他の添加剤、それらの粒子サイズなどがどのように寄与するのかを調べ、静電粉末のパフォーマンスを高めるためにフリットと添加剤の分布の不均一性をコントロールする方法を改善していく。

参考文献

[1], [2] S. Pagliuca, W.D. Faust, Porcelain (Vitreous) Enamels, Third Edition (2011) pp462-469, pp614-629.

主要アプライアンス用の Li 極低含有静電粉体ほうろう

Marion Lucelo, Norma Siguero, Karine Sarrazy, Charles Baldwin
Vibrantz Technologies

琺瑯では製品の耐久性を最大にするための強力なフラックス剤として古くからリチウムが使用されてきた。最近の自動車の電化と世界的なリチウム不足によってリチウムの市場価格が急騰したため、リチウム含有量を大幅に低減した琺瑯が開発されてきた。性能におけるトレードオフの観点からいくつかのケーススタディについて論評する。

はじめに

リチウムを含む化合物は静電粉体施釉に使用する低温溶融用エナメル組成においては高価な成分となってしまった。図 1 から電気自動車の生産増加によって2030年までにはリチウム消費量の83%をクリーンエネルギー部門が占めることになると予測されていることがわかる。例えば、カリフォルニア州は2035年までには全ての新車は電気自動車でなければならないと義務づけている[1]。供給量に比して消費量が増大するにつれ、リチウムのコストは急騰を続けている。

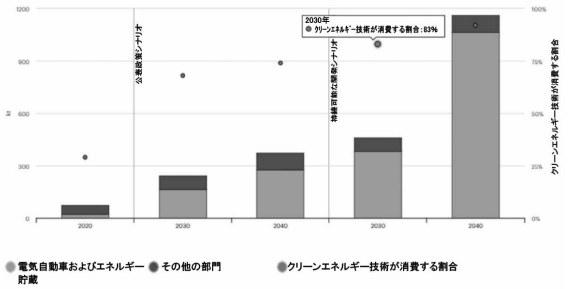


図 1. 2040 年までの炭酸リチウムの需要の伸び予測 [2]

図 2から、世界のリチウム需要は2025年の需要予測の2倍を超え、炭酸リチウム換算（LCE）で200万メトリックトンを上回ると予想されることがわかる。今後10年間で電気自動車のバッテリー需要の増加がリチウム消費の強力な牽引力となっていくだろう。

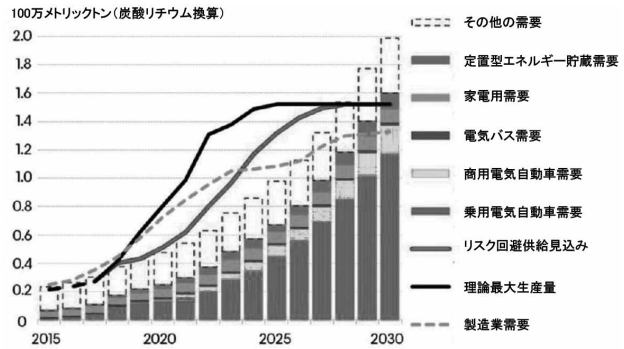


図 2. 2030 年までの炭酸リチウム需要予測 [3]

図 3 に2002年から2022年までの過去／現在のデータに基づく炭酸リチウム価格の推移を示す。また、バッテリーグレードの炭酸リチウム1トンあたりの2030年までの価格帯（米ドル）見通しを様々な情報源に基づいて予測する。

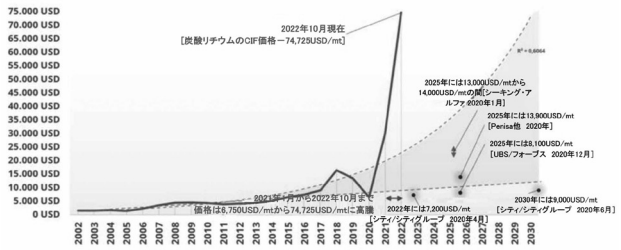


図 3. 2002 年から 2022 年までの炭酸リチウム価格 [4]

静電粉体塗装用に酸化リチウムをフリット組成に導入することで電気抵抗率が高くなり、コーティングの化学的耐久性を弱くすることなく溶融物のぬれ性は高くなる。ただし残念ながら、炭酸リチウムの原材料コストが酸化リチウムのコストを引き上げ、酸化リチウムのコストがエナメルバッチの総原材料コストに占める割合が8%から16%へと増大した。

リチウムはフリットを軟化させて、溶融エナメルが比較的低温で鋼板上にぬれ広がり、その結果、コバルトとニッケルが鋼板に密着する。コバルトは密着力が最も強く、グランドコートに使用され、最も密着を促進すると考えられている[5]。琺瑯と鋼板表面との強力な密着は焼成中の界面における複合反応の結果である。最初は鋼板の表面から別の酸化鉄層が形成される。これらの酸化物はエナメルガラスが第1鉄イオンで飽和されるまで溶融してエナメルガラス内に入り、その後、その飽和ガラスからFe-Co-Ni-Cu合金が析出する。エナメルと鋼板の界面におけるFe-Co-Ni-Cuマイクロ合金は鋼板基材に直接接着することによって密着を可能にする。マイクロ合金の析出は液液相分離であり、この分離によって溶融酸化層の外縁に滴ができ、そこでエナメルガラスの第1鉄の過飽和によって非混和性反応が進む。その後、母材に接着した後にマイクロ合金粒子の合着、即ち、高度の機械的インターロックが生じ、その結果、鋼板基材にエナメルが密着する。

ケーススタディ

最初に表1に北米市場からの耐酸PERCパイロリティックグランドコートの改変のケーススタディを示す。このケーススタディの目的は全ての特性を維持しながらリチウムを低減することであった。大半の事例では、リチウム含有量を低減した代替フリットを使用することによって配合が改変された。これらの配合はリチウム低減選択肢として既存となっていたものもあれば、同じ焼成特性、密着ならびに色を維持するためにリチウムを減らし、アルカリを増やし、配合の残りの部分のバランスを取ることによってフリットを再開発した場合もある。静電粉体の例ではフリット成分をミルにかけて静電粉体にし、30～35g/ft^{2}の割合で鋼板に施釉し、表に示す温度で焼成した。データから、容認可能色差であるDE＜1を維持しながら、当初の製法との密着に一致する（またはそれを超える）ためには更なる改変が必要であったことがわかる。この使用量節減の推定では炭酸リチウムのコストは55ドル／kgと想定している。

	現行	試作 1	試作 2	試作 3	試作 4
Li_2O	非開示	-38%	-44%	-56%	-40%
Co_2O_3	非開示	+3%	+2%	+5%	-5%
NiO	非開示	-40%	-40%	-40%	-13%
コスト節減		-14%	-24%	-24%	-17%
DE（規格 < 1）		1.47	1.50	3.60	0.57
密着（ASTM B916）					
1570° F（855° C）	5	5	4	5	5
1540° F（838° C）	4	4	3	4	5
1510° F（821° C）	4	4	3	3	5
静的耐熱試験	合格	合格	合格	合格	合格

表 1. PERC パイロリティックグランドコートのケーススタディ

次にアメリカ大陸からのPERCの黒色下掛けにおけるリチウム低減のケーススタディを表2に示す。密着を維持し、色を合わせたものにするためにニッケルの代わりとしてコバルトを増量する必要があったが、それでも炭酸リチウムの価格が非常に高いために総コスト節減は達成された。一般的にコバルトとニッケルの両方を使用した場合に最良の結果が得られた。しかし、残念なことに一部の市場、特に欧州市場ではニッケルについては制約があるため、コバルトのほうが重要である。

	現行	試作 1	試作 2	試作 3
Li_2O	非開示	-70%	-64%	-70%
Co_2O_3	非開示	+125%	+70%	-46%
NiO	非開示	-100%	-100%	-34%
コスト節減		-30%	-60%	-31%
DE（規格 < 1）		2.12	2.64	0.59
密着(ASTM B916)				
1570° F（855° C）	4	5	5	5
1540° F（838° C）	4	4	5	5
1510° F（821° C）	4	4	5	5

表 2. PERC 黒色グランドコートのケーススタディ

第3のケーススタディは欧州市場からの黒色パイロリティックPERCであるが、欧州市場ではニッケルについては制約があるため、コーティングはISO4531の溶出試験に適合しなければならない。その結果を表3に示す。密着や色をニッケルで調整することはできなかった。色、密着、パイロリティック耐熱性に加えて、この場合のエナメルは酢酸、硝酸リチウム、ケチャップにばく露させて評価する易清浄性基準に適合しなければならなかった。さらにISO4531の溶出限界値も遵守しなければならなかった。ISO4531溶出試験への適合を除いて、合格と判定できる結果がリチウム低減で達成された。リチウムを低減した結果、コバルトの溶出は規格範囲外の高さとなった。

	現行	試作 1	試作 2
Li_2O	非開示	-31%	-24%
Co_2O_3	非開示	-10%	-10%
NiO	0	0	0
コスト節減		20%	16%
DE（規格 < 1）		0.99	0.26
密着（ASTM B916）			
1600° F（870° C）	5	5	5
1562° F（850° C）	5	5	5
1526° F（830° C）	5	5	4
1490° F（810° C）	3	3	3
1454° F（790° C）	1	1	1
光沢度 60°	96.1	93.0	93.0
ETC 試験			
AA	5	5	5
AA + Li_2NO_3	2	2	2
AA + Li_2NO_3 + ケチャップ	2	3	3
耐熱試験 - 986° F（530° C）/72 時間 DE	3	3.5	6.3
ISO 4531 CoO（< 100 μg/L）	88	199	131

表 3. ISO 4531 に適合する PERC 熱分解のケーススタディ

温水タンクは温水内に存在する様々な多くの腐食促進剤による鋼板ケーシングへの攻撃を防ぐために琺瑯でライニングされる。琺瑯は耐熱性と高い耐食性があり、そして 内側のタンク漏れの可能性を低くすることができるものでなければならない。表4に温水タンク（HWT）の即使用可能な（RTU）グランドコートのためのリチウム量低減を示す。構成要素であるフリットはポット熔解し、リチウムを20%および45%低減したバージョンもポット熔解して、粘土、石英、電解質と一緒にミルにかけて、RTUにし、その後、スプレー施釉して焼成した。密着については勾配炉で試験を実施した。1μS/cmの水を使用し、ISO28706-02基準に従って72時間にわたり沸騰水と蒸気によるばく露試験を実施し、さらにDIN4753-3の6週間試験も実施した。結果から、リチウムの20%低減は可能であったが、リチウムを45%低減すると耐水性が失われて低くなりすぎ、DINの要求事項を満たすことができないことがわかった。これらの試作から実証されたように、リチウムを45%低減すると、製品はDIN4753-3基準に不適合となる。また、リチウムを低減した結果、フュージョンフローが長くなり、顧客サイトにおいて要求される焼成温度が高くなった。

	HWT の RTU の現行	HWT の RTU の 試作 1	HWT の RTU の試作 2
Li_2O		-20%	-45%
コスト節減		19%	21%
密着(ASTM B916)			
1580° F（860° C）	5	5	5
1544° F（840° C）	5	5	5
1508° F（820° C）	4	5	4
1472° F（800° C）	3	4	2
スポット耐酸性（ASTM C282）	A	A	A
フュージョンフロー		6%	10%
72 時間耐水性（g/m^2）	0.33	0.19	0.67
72 時間耐蒸気性（g/m^2）	1.35	2.30	3.29
6 週間耐水性（< 8.5 g/m^2）	合格	合格	不合格

表 4. RTU による HWT グランドコートのケーススタディ

結論

様々なエナメルに様々な技術要求事項が規定されており、その要求事項は世界の各地域によって異なっている。器具および温水タンクのエナメルに含むリチウムを低減するためにはいくつかの技術的難題に対応する必要がある。エナメルの硬さが変化するため、密着や色を維持するためにはニッケルとコバルトの量を調整する必要があった。食品に接触する琺瑯では、ニッケルの使用が禁止されており、重金属の溶出はISO 4531に適合しなければならないため、リチウム低減のために対応すべき課題はさらに難題であった。温水器のエナメルの耐水性はリチウムの量にかなり敏感である。エナメルの容認できる特性を維持したリチウム低減は実現されたが、ますます高価となる炭酸リチウムの必要性を完全になくすための更なる調整が現在進行中である。

謝辞

本論文の校正を担当してくれたRenee Pershinskyに感謝します。

参考文献

1. Frank Holmes, “California Wants 100% Electric Vehicles By 2035. Will Its Energy Grid Be Ready?” Accessed October 28, 2022. https://www.forbes.com/sites/greatspeculations/2022/09/13/california-wants-100-electric-vehicles-by-2035-will-its-energy-grid-be-ready/?sh=3acd048e28d2
2. “Lithium Investment Opportunity”. Accessed October 31, 2022. https://germanlithium.com/language/en/lithium-investment-opportunity/
3. “Global projections of total lithium demand 2019-2030” published by: M. Garside, Mar, 2022 Volt Rush, The Winners and Losers in the Race to Go Green by Henry Sanderson , p. 9.
4. “Lithium Investment Opportunity”. Accessed October 31, 2022. https://germanlithium.com/language/en/lithium-investment-opportunity/
5. Oksana Shalygina, Lyuidmyla Bragina, and Mykola Kuryakin POWDER ELECTROSTATIC TECHNOLOGY OF HOUSEHOLD APPLIANCES ENAMELLING, Chemistry and Chemical Technology, National Technical University, March 09, 2012, p.437.
6. Pagliuca, Silvano, et al. Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes. 3rd ed., International Enamel Institute, 2011
7. Grimes, Melvin C., “Cobalt Reduction in Ground Coat Glass Composition.” 54th Porcelain Enamel Institute Technical Forum, Sept. 1992, pp. 58-60.
8. Wendel, Jorg, “Microalloy Precipitation at the Glass-Steel Interface Enabling Adherence of Porcelain Enamel”, International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 13, 2016, pp 191-199.
9. Mike Wilczynski and Roger Wallace, “Comparison of Cobalt and Nickel in Frit Formulations,” 70th and 71st Porcelain Enamel Institute Technical Form, Vol 211, pp. 17.
10. Standard Test Method for Adherence of Porcelain Enamel Coatings to Sheet Metal B916-01
11. IEA, Total lithium demand by sector and scenario, 2020-2040, IEA, Paris

金属に関する限界値 – 微量元素か毒物か？ Pt.3

Dr. Jörg Wendel
Wendel GmbH, Email- und Glasurenfabrik, Am Güterbahnhof 30, D-35683 Germany
e-mail: joerg.wendel@wendel-email.de

はじめに

一連の講演である「金属に関する限界値－微量元素か毒物か」の目的は金属の技術的使用、食品に含まれる量、生命体に対する金属の生理学的作用を読者に知らせることである。本パートではクロム、バナジウム、スズ、ヒ素の4つの元素を取り上げる。

濃度値ならびに使用する略語

百分率（%） は白い羊の群れのなかにいる黒い羊の数を示す場合などの例で容易に想像できる。アルコールの含有量は**1000分率**で示すのが一般的である。また、機械時計の正確度は約0.15‰（13秒／日）の範囲内に入る。

ppm-rangeで示される濃度は、水を満杯にした3,000リットルの積載量のタンクローリー内で溶解する角砂糖（3g）の濃度に等しい。同様にクォーツ時計の5ppm（15秒／月）の正確度もppm-range内にある。

ppb で示される濃度は3,000トン（ライン川を航行する一般的なタンカーとほぼ同じ積載量）の水に溶解する角砂糖の濃度に等しい。また、時計の100年に3秒のずれ（3秒／100年）は1ppbに相当する。

欧州食品安全機関（EFSA）は1日に1kgの食品を消費する体重60kgの標準的な人をモデルとして使用している。したがって、限界値をμg／日で示してもμg／kgで示しても同じである。「飲料水に触れるエナメルやセラミック材に関する評価基準文書（エナメルおよびセラミックの評価基準文書）（ドイツ連邦環境庁（UBA））、EN ISO 4531ならびに欧州医薬品品質管理局（EDQM）の「食品に接触する材料に使用する金属および合金に関する技術ガイド」に従った試験における試験液の密度は1に近いため、結果として得られたμg/ｌで示す濃度は、求めているμg/kgまたはμg/日の単位で示す値に相当する。EDQMは欧州評議会（CoE）の欧州薬局方である。

毒物学者は動物実験や疫学データから「無毒性量」（NOAEL）を求める。NOAELは慢性毒性研究の用量として、ヒトのばく露に関する安全基準を設定するために使用される。NOAELは有害作用が観察されない用量（ばく露濃度）の上限である。NOAELはヒトの許容ばく露量を設定する場合の参考値として役立つ。NOAEL値は通常、10から100の間の係数で割られる。これは母数であるヒトの様々な敏感度を考慮に入れるためである。これが「耐容一日摂取量」（TDI）を求める方法である。推定されたこの摂取量はヒトが生涯にわたって毎日、摂取しても健康への影響の心配がない値である。この値は耐容週間摂取量（TWI）で示されることもある。TWIは1週間の値であり、1日の値の7倍に相当する。TDIは多くの場合、体重1kgあたりの摂取量（/kg b.w.）で示される。これは例えば、子供にとってのリスクを評価したい場合には、（成人の場合の）60の代わりに7.5をTDIの値に乗じるだけでよいので理にかなっている。栄養素の場合は、TDIの代わりに耐容上限摂取量（UL）が使用される。これは栄養素の1日の上限摂取量であり、現時点で利用可能な全ての知見に従う限り、ヒトが生涯にわたってこの量の栄養素を摂取してもリスクは確認できない量である。ある物質を呼吸により摂取することが健康にとって有害である場合は、耐容気中濃度（TCA）で明示される。TCAも同様に、健康への有害性が予想されない呼吸気内物質の上限濃度を示す値である。

金属

クロム

用途

クロムの最も重要な生産国は南アフリカ、ついでカザフスタン、そしてインドである。世界では年間約2,700万トンのクロム鉄鉱（クロム含有量：60%クロム）が採掘される。地殻内にある最も一般的な元素のリストにおけるクロムのランクは21位（0.02%）である。

クロムは耐食性と耐熱性が高いため、特に鋼生産や非鉄合金（ステンレス鋼）の合金化元素として使用される。その他の用途としては硬い装飾用のクロムメッキ（電気メッキ）や触媒技術、防錆塗料用の顔料、製革業界で使用されている。皮革のなめしには33%の硫酸クロム（III）溶液が使用される［BGR-Cr］。黄色のクロム酸鉛（$PbCrO_4$）は「クロムイエロー」という名称で使用され、赤色の塩基性クロム酸鉛（$PbCrO_4{}^{*}Pb(OH)_2$）は「クロムレッド」という名称で油絵具の色として使用されている。過去には郵便馬車はクロムイエローで塗装されていた。緑色の酸化クロム（III）は緑の重要な顔料であり、ガラスやエナメル、磁器の彩色に使用される。欧州ではクロム（VI）は今では琺瑯用には使用されていない。廃水に含まれるクロムは下水の汚泥に蓄積する。クロムは下水汚泥を農業に直接利用したり、植物の堆肥に混合したりすることによって土壌に入り込む。このようにしてドイツとフランスでは年間、1,000トンのクロムで水が汚染される。世界的には毎年、数十万トンのクロムが海洋に入り込んでいる［Dau-Cr］。

クロムの生理学的作用

六価クロム（Cr-(VI)）化合物と三価クロム（ Cr-(III)）化合物は毒物学的には異なる。六価クロム化合物はヒトや動物にとって発がん性がある。クロム酸塩および二クロム酸塩アニオンには六価クロムが含まれている。六価クロムは容易に三価クロムに還元されるため、強力な酸化作用を持っている。アニオンとしての六価クロムは細胞に入り、細胞内でDNAを酸化し、不可逆的損傷をもたらす。六価クロム化合物に接触した場合の感作性はクロム業界で働く人たちにとって接触性皮膚炎 の原因となる。クロムなめしを施して生産された皮革手袋には微量のクロム酸塩が含まれていることがあり、そのクロム酸塩が皮膚を通して吸収される［WHO-Cr1］。一方、三価クロムはカチオンとして吸収され、食品由来の三価クロムの吸収率は非常に低く0.5%から3%までである。三価クロムについては発がん作用が観察されたことはない[WHO-Cr2]。

グリシン、グルタミン酸、ニコチン酸と共にクロムは耐糖因子の成分として最も重要な役目を果たす。耐糖因子は複合分子で、その構造は未だに解明されていない。三価クロムはインシュリンの作用を高めて、血糖値を下げ、脂肪やたんぱく質の代謝に影響を与える［Tox-Cr］。耐糖因子がない場合、生命体はより多くのインシュリンを大幅に必要とすることになる。そのため、クロムは血糖値を安定させる役目を果たす。これがクロムを栄養補助食品として糖尿病患者が摂取しなければならない理由である。クロムは三価クロムとして食品に含まれており、生命体内で酸化して六価クロムになる可能性はないため、栄養素摂取による毒性作用はないと考えられている。WHOは栄養補助食品による1日のクロムの摂取量は250μgを超えてはならないと勧告している［EFS-Cr1］。しかしながら、1日1,500～2,000μgの三価クロムを摂取しても健康に有害な影響がもたらされないことが明言されている［EFS-Cr2］。欧州食品安全機関（EFSA）がラットの慢性経口毒性実験から導き出している耐容一日摂取量（TDI）は体重1kgあたり0.3mgである［EFS-Cr3］。

食品に含まれる量

良質のクロム源はトマト、豆類、洋ナシなど一部の果物や野菜、そして全粒穀物製品、ナッツ類、ココアであるが、さらに食肉や食肉製品も良質のクロム源である［Sch-Cr］。クロムについて確認されたデータを表1に要約する。

表 1: 三価クロムの限界値と 1 日平均量

三価クロム の量	µg/日	濃度/ ppb
耐容 1 日摂取量（TDI） [EFS-Cr3]	18.000	
食品からの 1 日平均摂取量 [EFS-Cr2]	170	
飲料水の場合の限界値 [UBA-TW]		50
食品接触材の場合の限界値 CoE（欧州評議会） [EDQ-MA2]		250
粉末ココア、低オイル [Sch-Cr]		1.590
ブラジルナッツ [Sch-Cr]		1.000
ナツメヤシ、洋なし [Sch-Cr]		280
トマト、ソラマメ（garden beans） [Sch-Cr]		200
ブロッコリー、芽キャベツ [Sch-Cr]		150
ライ麦パン [Sch-Cr]		78
鶏肉 [Sch-Cr]		50
ミルク [WHO-Cr2]		10
エナメルおよびセラミックの評価基準文書 [UBA-EG]		5
ICP 使用による定量限界 [AGI-Sp]		1

バナジウム

用途

採掘による世界のバナジウム年間産出量は74,000トンを超えている。最も重要な採掘国は中国（52.3%）、ついで南アフリカ（26.1%）、そしてロシア連邦（19.9%）である。

フェロバナジウムは鋼生産の合金添加物として使用される。バナジウムを添加することで炭化バナジウム（V_4C_3）が形成されて、鋼は強く、その粒子はよりきめ細かくなる。年間需要量は約23,000トンで、最大の輸入国は南アフリカ（45.1%）、ついでチェコ共和国（22.6%）、中国（22.2%）である [BGR-V]。酸化バナジウムと水酸化バナジウムの需要は同程度に多い。五酸化バナジウムを含む触媒は硫酸と無水マレイン酸の生産に使用される。

バナジウムの用途の1つはレドックスフロー電池である。この電池は1978年にコンセプトが構築され、1986年にニューサウスウェールズ大学（オーストラリア）が特許を取得した。このフロー電池は2つの別個の液体タンク（VO_2^+/VO^{2+}を含むタンクとV^{2+}/V^{3+}を含むタンク。共に硫酸溶液に入っている）で構成され、必要に応じてこの2つの液体タンクから放電電極に電解液がポンプで送り込まれて、また送り返される。膜によって相互汚染を防止している。電力と容量はそれぞれ単独で増減調整ができる。電極の面積によってバッテリー電力が決まり、バナジウム量によってバッテリー容量が決まる。液体を取り替えることによって再充電できるため、この電池の深放電は問題とはならない。

レドックスフロー電池は例えば、日中に生成されたソーラーエネルギーを貯蔵するためのエネルギー転換用のグリッド貯蔵として高い潜在力を持っていると予想されている。再充電可能な電池のエネルギー密度は電解質液1リットルあたり約15〜25ワット時と比較的低い。従来のディーゼル燃料のエネルギー密度はそれより約400倍高い。そのことが、電気自動車用のエネルギー貯蔵の選択肢としては論外となっている理由である。エネルギー対体積の貯蔵比が不十分であることに加えて、バナジウムのレドックスフロー電池技術の主な不利点は、従来の蓄電池と比べるとポンプと貯蔵槽で構成されていて全体が複合的なシステムになっていることである。このタイプでは4MWの容量と6MWhの貯蔵容量の最大システムが日本の風力発電所で使用されている。ドイツでは1.6MWの貯蔵容量のバナジウムレドックスフロー電池がペルヴォルムのハイブリッド発電所で使用されている **[Min-V]**。

バナジウムの生理学的作用

バナジウムは必須の微量栄養素で、主にミトコンドリアと細胞核内で確認される。バナジウムはホルモン、炭水化物、脂質代謝において役割を果たし、糖尿病患者のインスリン感受性と耐糖能（耐糖能因子**[Wen-GM2]**）の改善をもたらす。バナジウムは電解質代謝ならびに神経や筋肉内の電気インパルスの発生にとって非常に重要である。ヒトの体に含まれるバナジウム量は約20mgと比較的多い。ヒトにおいてはバナジウム不足が観察されたことはない。バナジウムを経口摂取した場合の吸収率は約20%である。

硫酸バナジウムを含む栄養補助食品の筋肉増強作用は証明されていないが、筋肉増強のために一部のアスリートはこれらの栄養補助食品を摂取している**[EFS-V]**。ヒトが長期の治療のために摂取した場合、強い脱水作用があり、食欲不振や腹部の不快感をもたらす。動物実験では比較的高い用量を長期の治療に使用した場合、バナジウム塩は肝毒性、腎毒性、催奇性がある。酸化状態が＋4と＋5のバナジウム化合物は、健康な細胞や変性細胞の遺伝物質の酸化分解に起因する遺伝毒性がある。五酸化バナジウムを原因とするDNA鎖の破断と四酸化バナジウムを原因とするリンパ球の病理学的変化が記述されている。

バナジウムを含むダストに職業上、ばく露した人が皮膚や気道の炎症を発症することが確認されている。バナジウムの毒物学的評価は遺伝毒性作用と気道に対する有害作用に基づくものである。職場の大気中のバナジウム許容上限濃度（TCA）は5µg/m^{3}と規定されている **[WHO-V]** 。オランダの政府機関であるオランダ国立公衆衛生環境研究所（RIVM）は経口摂取の場合のバナジウムの耐容一日摂取量（TDI）を体重1kgにつき2µg(120µg／日)に設定している **[RIV-V]**。

食品に含まれる量

バナジウムはマメ科植物、牡蠣、魚類、内臓・内臓肉以外の食用部位の肉に含まれている。特にディルやブラックペパーでは高い値のバナジウムが確認される **[Ter-V]**。

表 2: バナジウムの 1 日平均量、限界値および食品に含まれる量

バナジウム量	µg/日	濃度/ppb
耐容 1 日摂取量（TDI） [RIV-V]	120	
食品からの 1 日平均摂取量 [Ter-V]	30-100	
飲料水の場合の限界値 [UBA-TW]		なし
食品接触材の場合の限界値（CoE） [EDQ-MA2]		10
ブラックペッパー [Ter-V]		980
ディルシード [Ter-V]		400
マメ科植物 [Ter-V]		200
牡蠣 [Ter-V]		100
魚類 [Ter-V]		33
内臓・内臓肉以外の食用部位の肉 [Ter-V]		11
エナメルおよびセラミックの評価基準文書 [UBA-EG]		10
限界値 EN ISO 4531		10
ICP 使用による定量限界 [AGI-Sp]		2

スズ

用途

世界の精製スズの生産量は約340,000トンである。

この生産量の約52%はハンダの生産用に、約5〜6%は青銅合金（銅含有合金）に消費される。

スズは酸化層を素早く形成する結果として非常に不活性であり、そのため、防食に適している。食品用の缶はブリキで作られる。ブリキは表面をスズでコーティングした薄い冷間圧延鋼板である。精製スズの約16〜17%はブリキ用に使用される。精製スズの約2%はフロート法による板ガラスの生産に使用される。フロート法では溶融ガラスを1,100℃の溶融スズ浴へと送り込む。溶融スズと溶融ガラスの表面張力により非常に滑らかな表面が形成される。

四塩化スズは薄い酸化膜（SnO_2）を容器ガラスに塗布するために使用される。外側表面のコーティングは、例えば充填工場における機械的な衝撃応力から容器ガラスを保護する。

以上の5つの用途で精製スズの約90%が消費される **[BGR-Sn]**。酸化インジウムはスズでドープ処理することで導電率が高くなるため、太陽光発電に使用される。塩化スズ（II）は電気メッキにおける電気スズメッキ用に、またプリント回路基板用に必要であり、さらに練り歯磨きの生産にはフッ化スズ（II）が必要である。二リン酸スズ(II)は脂肪や油の乳化剤として、また洗剤やリンス剤の水軟化剤として使用される。スズ酸亜鉛（$ZnSnO_3$・3H_2O）は難燃剤として使用され、以前、難燃剤として使用されていた三酸化アンチモンに取って代わっている。

硫化スズは粉末冶金やブレーキの製造に使用されている **[BGR-Sn]**。

有機スズ化合物もいくつかの方法で使用されている。酸化トリブチルスズ（TBTO）は船舶や冷却塔の防カビ剤や防汚塗料とし

て使用されている。トリフェニルスズ（TPT）などのスズ化合物（stannaryls）は木材防腐剤として使用されるが、シリコンの生産にも使用される。その結果、EU以外の国で生産されるクッキングシートではTPTが確認される。塩化ジアルキルスズは車のタイヤの摩擦抵抗を緩和するために使用される。低ノイズのタイヤを使用することは交通騒音の緩和に効果的な役割を果たす。転がり抵抗が低いタイヤを使用した場合、燃料消費量を5%まで減らすことができる。ポリウレタン（PUフォーム）の生産に使用される2-エチルヘキサン酸スズ（II）などアルキルスズは触媒として役立つ。

ほぼ全ての有機スズ化合物は環境にとって有害であるだけなく、ヒトにとっても毒性がある。水素化トリブチルスズ（TBT）はスズの有機金属化合物であり、無色の液体である。TBTは何十年もの間、船舶用塗料の添加剤として使用されていた。この有毒物質はイガイや藻類（付着物）の船体付着を防ぐために使用されていた。2008年以降、国際海事機関は船舶用塗料にTBTを使用することを禁じた。TBTはプラスチックや印刷の安定剤としても使用されるため、捺染織物やアウトドア用ジャケット、2002年まで発行されていた10ユーロ紙幣でも確認することができる **[Wik-Sn]**。

歯科用アマルガムは短い時間（約3分～5分）で固まる塑性体を形成するために約50%の純水銀と様々な金属の充填混合物を混合して生産される。現在、この歯科用充填混合物の組成は少なくとも40%の銀、最大32%のスズ、最大30%の銅、最大5%のインジウム、最大3%の水銀、最大2%の亜鉛で構成されている **[BAr-Sn]**。

スズの生理学的作用

有機スズ化合物の全身毒性は中枢神経系（CNS）への高い親和性に基づいており、死に至る可能性がある。毒性作用は細胞膜のリポイド内の有機スズ化合物の溶融性の結果である。脳と脊髄の浮腫だけでなく、肝臓の壊死、消化器合併症、不整脈が結果として発生すると考えられる。生化学的研究から、有機スズ化合物はα-ケトグルタル酸の酸化を防止することによってミトコンドリア呼吸を抑制することがわかった。トリメチル化合物とトリエチル化合物はミトコンドリアの酸化的リン酸化の強力な抑制剤であり、エネルギー代謝におけるミトコンドリアの機能を破壊する。

無機スズ化合物の危険性ははるかに低い。無機スズ化合物は量が多い場合に限り、胃腸障害を引き起こす。ヒトの器官では体重1kgにつき0.1～1.4mgのスズが確認され、最も多くの量が確認されるのは骨と肺である **[Dau-Sn]**。無機スズ化合物と有機スズ化合物の毒性は毒物学的には非常に異なっているため、別々の耐容一日摂取量（TDI）値が設定された。有機スズ化合物の場合、モノメチルスズ化合物（MBT）、ジメチルスズ化合物（DBT）、そしてトリメチルスズ化合物（TBT）のグループのTDIは体重1kgあたり1日3μgSn(180μg/日)に設定された **[BfR-Sn]**。

食品に含まれる量

大半の食料品には微量のスズが自然に存在する。

シュトゥットガルト化学・獣医学研究所（**CVUA Stuttgart**）は開放した缶に食品を保存した場合に食品に含まれるスズの量を調べた。缶詰食品のスズの含有量は200mgSn/kgまでは許可されている。部分的にラッカー塗布した缶は特に大気中酸素による腐食がひどく、スズ溶出量は急激に増える。全体にラッカー塗布した缶やジャーではこの挙動は見られない。そのため、部分的にラッカー塗布した缶の場合は缶を開けた後は食品をジャーに移して保管することを勧告している。これは特に酸性食料品の場合に重要である。図1にその結果を示す **[CVU-Sn]**。

有機スズ化合物である**MBT**、**DBT**、**TBT**とトリフェニルスズ化合物は魚類や海産物で確認される。ポーランドのグダニスク湾で獲れたカレイなど特に汚染のひどい水から獲れた魚類では有機スズ化合物の値は高い（MBT、DBT、TBTの合計が316μg/kg。これは他の水から獲れた魚に含まれる量の約6倍である）。イタリアの給油港であるジェノバの埠頭で獲れたイガイには2,000～4,000μg/kgの有機スズ化合物が含まれていた。当然のことながら、これらのイガイは消費用とはならない **[BfR-Sn]**。

TBT はまた、食品の包装やラップを通して食品に入り込む。クッキングペーパーからは非常に高い濃度のブチルスズ化合物が検出されている。これらの化合物は焼いている間に食品に入り込み、その後、260μg/kgのMBT、720μg/kgのDBT、15μg/kgのTBTが検出された **[UBA-Sn]**。

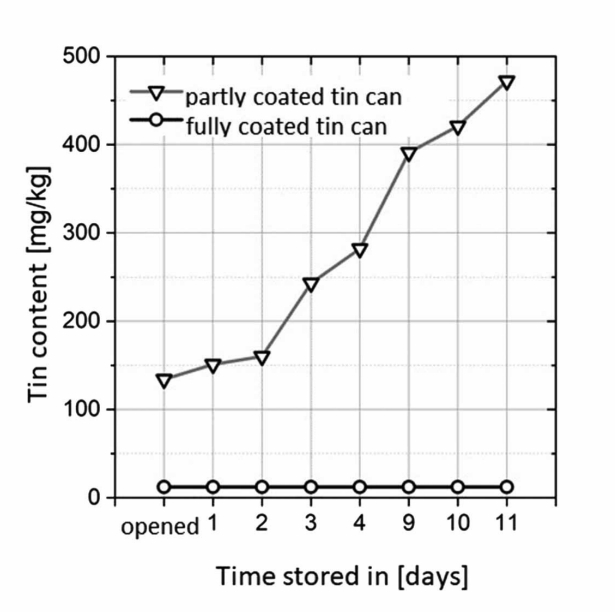


図 1: 缶を開けた後に缶内に保存された缶詰トマトのスズ含有量の調査 [CVU-SN].

1）スズ含有量［mg/kg］
2）部分コーティングしたスズ缶 全面コーティングしたスズ缶
3）開放済み
4）保存期間［日数］

ヒトの一日のスズ摂取量は650μgから6,000μgの間である **[EFS-Sn]**。欧州医薬品品質管理局（EDQM）が設定している限界値は100,000μg/kgである。この程度ではエナメル内でのスズ溶脱は発生しないため、EN ISO 4531ではこの限界値についての試験は不要である。

表 3: スズの場合の 1 日平均量、限界値、食品に含まれる量

スズの場合の量	μg/日	濃度/ppb
無機スズの耐容 1 日摂取量 (TDI) [UBA-Sn]	120.000	
有機スズの耐容 1 日摂取量 (TDI) [BfR-Sn]	180	
食品からの平均 1 日摂取量 [EFS-Sn]	4.000	
飲料水の場合の限界値 [UBA-TW]		none
食品接触材 CoE[EDQ-MA2]		100.000
部分コーティングしたスズ缶詰のマッシュルーム[CVU-Sn]		178.000
部分コーティングしたスズ缶詰の果物 [CVU-Sn]		84.000
ガラス製ジャー内の果物 [CVU-Sn]		12.000
缶詰の果物 [EFS-Sn]		7.210
ガラス製ジャー内のマッシュルーム [CVU-Sn]		7.000
小麦粉 [EFS-Sn]		210
カニに含まれる TBT、DBT、 MBT [BfR-Sn]		138
カレイに含まれる TBT、 DBT、MBT および TPT [BfR-Sn]		55
ニシンに含まれる TBT、 DBT、MBT および TPT [BfR-Sn]		12
エナメルおよびセラミックの評価基準文書 [UBA-EG]		なし
ICP 使用による定量限界 [AGI-Sp]		10

ヒ素

用途

2008年の世界のヒ素生産量は三酸化ヒ素（As_2O_3）の形で約54,000トンであった。ヒ素は例えば、硫砒鉄鉱（**FeAsS**）などの鉱物として産する、閃亜鉛鉱または黄鉄鉱（または**sulphur pyrites**）など他の鉱物と共に産する。またコバルト片としての

純粋な形で産することもある。ヒ素は銅、鉛、コバルト、金を生産する際に副産物として得られる。

石炭層の鉱物成分には約5～45gAs/tのヒ素が含まれている。そのため、ヒ素は主に石炭火力発電所における石炭の燃焼によって環境に入り込む。

石炭原子力発電所の煙道灰では 440 g/tまでのヒ素が確認できる。ドイツでは2016年に発電のために約7,200万トンの石炭を燃焼した**[WIK-KKW]**。この燃焼石炭には約1,786トンのヒ素（25ppm）が含まれている。中国では毎年、約35億トンの石炭を燃焼しており、約87,000トンのヒ素が環境に放出される（この場合、中国の石炭のヒ素含有量は他と比べて高いことを考慮に入れていない）。また、至る所に拡散される三酸化ヒ素は 水の汚染につながり、中国米に豊富に含まれていることが確認されている。

ヒ素を含有する合金はラジエーター、熱交換器(**CuZn20Al2As**, **[EMH-L1]**)、製油業界のパイプ (**CuZn28Sn1As, [EMH-L2]**) 、弾薬に使用される。ヒ素は合金の摩擦値を低減する。また、鉛蓄電池内のグリッドの強度を高める。高純度のヒ素は電気通信、太陽電池、宇宙研究に使用されるガリウムヒ素半導体用に使用される**[EFS-As1]**。

ヒ化銅、ヒ化鉛、ヒ化カルシウムは以前、ブドウ栽培、造林、農業の農薬として使用されていた。今日、これらのヒ化剤を使用した場合、吸入によって、また果物や特にワインに残留することによって中毒を引き起こしたり、死亡に至ったりしたことがあったため、ドイツや他の大半の国では使用が禁じられている **[Dau-As]**。

ヒ素の生理学的作用

ヒ素の毒性は化合物のタイプ、可溶性、吸収経路に依存する。

魚類や海産物に蓄積する有機ヒ素化合物は主にアルセノベタインとアルセノコリンである（コリンの窒素原子をヒ素に置換するとアルセノコリンになる）。これらの化合物は毒物学的には毒性に関連があるとは考えられていない。アルセノベタインはヒトでは代謝されることなく、変化しないままに排出される **[EFS-As1]**。

したがって、食品に含まれるヒ素に関する国際委員会の毒物学的評価の対象は無機ヒ素化合物に集中している。ヒ素化合物は生物体内の酵素プロセスを乱す原因となる。この結果、毛細血管の麻痺、血液成分や造血の損傷（細胞分裂毒）、組織損傷、中枢神経の変化を引き起こす**[BAU-As]**。疫学的研究では飲料水による無機ヒ素の摂取は特に皮膚疾患、そして特定の癌の発症リスクの増大と相関している。その結果、国際機関は無機ヒ素をヒトにとっての発がん性物質と分類している。発がんメカニズムと疫学的データについてのこれまでの知見に基づく限り、いかなる摂取量であれ、発がんリスクの高まりと関連している **[BfR-As]**。

過去においては肯定的な作用もヒ素に起因するものとされていた。例えば、ヒ素は造血に対して鉄と同様の効果を持っていると考えられていた。さらに甲状腺の解毒に適切であると言われていた。このことが現在でも温泉学でヒ素が飲用療法（4,000～7,000 μg/日）に使用されている理由である **[Vog-As]**。

食品に含まれる量

ヒ素は米や全ての穀類、野菜、レタス、マッシュルーム、海藻、コーヒーなどほぼ全ての食品で確認される**[EFS-As2]**。世界の約50ヶ国の飲料水のヒ素含有量はWHOの限界値である10 μg/lを超えている **[WHO-As]**。ヒ素は多くの鉱泉水で確認される。ヒ素含有量が1,000 μg/lを超える場合に限って、その鉱泉はヒ素源と呼ばれる。ヒ素の含有量が最も多い欧州の温泉はバート・デュルクハイムの「Maxquelle」、クドバの「Eugenquelle」温泉、リーベンヴェルダの温泉である **[Vog-As]**。

表 4: ヒ素の場合の 1 日平均量、限界値、食品に含まれる量

ヒ素の場合の量	μg/日	濃度/ppb
耐容 1 日摂取量 (TDI) [EFS-As2]	48	
成人の場合の食品からの 1 日平均摂取量 [EFS-As2]	5,4 – 22,8	
子供の場合の食品からの 1 日平均摂取量 [EFS-As2]	1,5 – 10,3	
飲料水の場合の限界値 [UBA-TW]		10
食品接触材の場合の限界値　CoE [EDQ-MA2]		2
海藻 [EFS-As2]		270
玄米 [BfR-As]		222
白米 [BfR-As]		110
エビ [EFS-As1] アルセノコリン		100
海水魚 [EFS-As1] アルセノコリン		30
ワイン [EFS-As2]		10
ミルク [EFS-As2]		4
リーベンヴェルダの医療水 [Vog-As]		39.900
Maxquelle 医療水 [Vog-As]		18.000
EN ISO 4531 の限界値		2
エナメルおよびセラミックの評価基準文書 [UBA-EG]		なし
ICP 使用による定量限界 [AGI-Sp]		12

参考文献

[Agi-Sp] Agilent: Agilent 710 Series ICP-OES - Specifications, Accurate, Robust, Reliable. 2010, 1-8

[BAr-Sn] Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM): „Amalgame in der zahnärztlichen Therapie", BfArM Informationsschrift 1 (2003), Bonn, Stand: Januar 2005.

[BAU-As] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin BAUA: „Merkblatt zur BK Nr. 1108: Erkrankungen durch Arsen oder seine Verbindungen", Bek. des BMA, BArbBl Fachteil Arbeitsschutz 1964, 125.

[BfR-As] Bundesanstalt für Risikobewertung BfR: „Arsen in Reis und Reisprodukten", Stellungnahme Nr. 018/2015 des BfR, 24.6.2014

[BfR-Sn] Bundesanstalt für Risikobewertung BfR: „Tributylzinn (TBT) und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten", https://www.bfr.bund.de/cm/343/tributylzinn_tbt_und_andere_zinnorganische_verbindungen.pdf, 6. März 2000.

[BGR-Cr] B1.2 Geologie der mineralischen Rohstoffe: „Chrom/Chromit – Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe" , Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 2013

[BGR-Sn] DERA: Deutsche Rohstoffagentur in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Zinn – Angebot und Nachfrage bis 2020, Berlin 2014.

[BGR-V] DERA: Deutsche Rohstoffagentur in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: DERA-Rohstoffliste 2014, DERA Rohstoffinformationen 24, Berlin 2014

[CVU-Sn] Braun, G.: "Zinn in Lebensmitteln aus Konservendosen", https://www.ua-bw.de/pub/beitrag_printversion.asp?subid=1&Thema_ID=2&ID=1335&Pdf=No&lang=DE, abgerufen am 23.4.2017

[Dau-As] Daunderer, M.: "Handbuch der Umweltgifte – Arsen", Hüthig Jehle Rehm Verlag, (Ausg. 6) 2006

[Dau-Cr] Daunderer, M.: „Handbuch der Umweltgifte – Chrom", Hüthig Jehle Rehm Verlag, (Ausg. 6) 2006

[Dau-Sn] Daunderer, M.: „Handbuch der Umweltgifte – Chrom", Hüthig Jehle Rehm Verlag, (Ausg. 6) 2006

[EDQ-MA2] Committee of Experts on packaging materials for food and pharmaceutical products: "Technical Guide on Metals and alloys used in food contact materials." European Directorate for the Quality of Medicines and HealthCare (EDQM), Council of Europe, PA/PH/EMB (13) 9, Stassbourg, 2013

[EFS-As1] EFSA (European Food Safety Authority): "Scientific Opinion on Arsenic in Food – EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM)", Parma, EFSA Journal 2009, 7(10), 1351.

[EFS-As2] EFSA (European Food Safety Authority): "Scientific Report of EFSA – Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population", Parma, EFSA Journal 2014, 12(3), 3597.

[EFS-Cr1] "Scientific Opinion on the safety of trivalent chromium as a nutrient added for nutritional purposes to foodstuffs for particular

nutritional uses and foods intended for the general population", EFSA Journal 2010 8(12)1882
[EFS-Cr2] "Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Trivalent Chromium", SCF/CS/NUT/UPPLEV/67 Final, 2003
[EFS-Cr3] "Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water", EFSA Journal 2014; 12(3):3595
[EFS-Sn] EFSA (European Food Safety Authority): "Opinion of the Scientific Panael on Dietric Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Tin", The EFSA Journal (2005) 254, 1-25.
[EFS-V] EFSA (European Food Safety Authority): "Opinion of the Scientific Panael on Dietric Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Vanadium", The EFSA Journal (2004) 33, 1-22.
[EMH-L1] Emil Müller GmbH: „EMH-Sondermessingrohre aus CuZn20Al2As", Datenblatt, Hespert, 2017
[EMH-L2] Emil Müller GmbH: „EMH-Sondermessingrohre aus CuZn28Sn1As", Datenblatt, Hespert, 2017
[Min-V] Miningscout: „Durchbruch bei der Energiespeicherung auf Vanadium-Basis", http://www.miningscout.de/blog/2016/12/19/durchbruch-bei-der-energiespeicherung-auf-vanadium-basis/, abgerufen: 18.4.2017
[RIV-V] RIVM (National Institute for Public Health and Environment): Report 711701092/2009 Re-evaluation of some human-toxicological Maximum Permissible Risk levels earlier evaluated in the period 1991-2001, Bilthoven, the Netherlands, 2009.
[Sch-Cr] Schuchardt, J.P., Hahn, A.: Bedeutung der Spurenelemente Chrom, Mangan und Molybdän in der Ernährung des Menschen, Schweizer Zeitschrift für Ernährungsmedizin, 2011 (1), 25-33.
[Ter-V] Termes, W.: "Biochemie der Elemente", Springer, Heidelberg 2013, 71.
[Tox-Cr] Vohr, H.-W.: "Toxikologie der Stoffe Band 2", Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2010, 14
[UBA-EG] FEDERAL ENVIRONMENT AGENCY OF GERMANY: "Rationale for the test values of the evaluation criteria for enamels and ceramic materials that come into contact with drinking water (enamel/ceramic evaluation criteria). Assessment of substances that migrate from enamels and ceramic materials into drinking water.", Federal Environment Agency of Germany, 2013
[UBA-Sn] Umweltbundesamt UBA: „TBT-Zinnorganische Verbindungen – Eine wissenschaftliche Bestandsaufnahme", https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2245.pdf, Berlin, 2003
[UBA-TW] Trinkwasser VO 2001: „Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001)", BGBl I 959-980, 2001
[Vog-As] Vogt, H.: "Einführung in die Balneologie und medizinische Klimatologie", Springer, Berlin, 1945
[Wen-GM2] Wendel, J.: „Grenzwerte für Metalle – Spurenelemente oder Gift? Teil 2", MITT DEV 68(2020) 3, 34.
[WHO-As] WHO: "Arsenic – fact sheet", http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/, 2017
[WHO-Cr1] Concise International Chemical Assessment Document 78 „Inorganic Chromium (VI) Compounds", ISBN 978 92 4 153078 1, World Health Organisation 2013
[WHO-Cr2] Concise International Chemical Assessment Document 76 „Inorganic Chromium (III) Compounds", ISBN 978 92 4 153076 7, World Health Organisation 2009
[WHO-Sn] JECFA: "Safety evaluation of certain contaminants in food.", 64th Meeting of the FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives and Contaminants, WHO Food Additives Series 55: 317-350, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2006.
[WHO-V] WHO: "Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds", Concise international chemical assessment document ; 29, 2001.
[WIK-KKW] Wikipedia: "Kohlekraftwerk", https://de.wikipedia.org/wiki/Kohlekraftwerk, abgerufen am 29.4.2017.
[Wik-Sn] Wikipedia: „Tributylzinnhydrid", https://de.wikipedia.org/wiki/Tributylzinnhydrid, abgerufen am 18.4.2017.

食品接触に適した鋳鉄用ほうろう

İsmail KESKİN
Keskin Kimya San. ve Tic.A.Ş.
Uzuntarla, Kartepe, KOCAELI ／トルコ
E-Mail: ismail@keskinkimya.com.tr

概要

鋳鉄用ほうろうは、技術分野でよく知られています。 鋳鉄用ほうろうは、70年代と80年代に浴槽に一般的に使用されていました。現在も、こうした分野で使用されています。2000年以降、鋳鉄用ほうろうは、オーブンのグリルや鍋などの調理器具を覆うために再び人気が出てきました。主につや消し面で需要があります。需要の増加と適用分野が変わってきたことにより、この分野の製品の規格も更新されています。現時点で、食品接触材料から溶出する酸に基づいて、1つの一般的な基準が定められています[(2)(3)]。 酸溶液に溶出する成分はICPで分析され、食品疑似溶媒中への溶出量として単位mg/kgで計算されます。

鍋の内側は通常、つや消しの鋳鉄用ほうろうで覆いますが、光沢のあるクリーム色や白色のほうろうも使用されています。本稿では、溶出に規制のある鋳鉄用の特別なつや消しほうろうを開発するために開始した研究を紹介します。3つの異なるほうろう調合を開発し、試験結果を対照サンプルと比較しました。対照サンプルは、市販の鋳鉄用つや消しほうろうから選択しました。まず第一に、低温クエン酸耐性、色、光沢値、および耐熱衝撃性などのほうろうの品質パラメータを、対照サンプルと共に試験しました。その後、ICP OES分光分析装置を使用して、0.5%クエン酸による決められた溶出試験を実施しました。低温耐酸性と溶出の結果の間にある相関関係が分かりました。さらに、溶出試験結果に対する一回掛けおよび二回掛けほうろうの影響を調べました。

1. はじめに

ほうろう加工は、何世紀も前から行われてきた非常に古い加工法です。ほうろうは簡単にいうと、金属の下地の上にガラス状のコーティングを行うことと定義できます。ほうろうは、主に$SiO_2B_2O_3$、R_2O（RはNa、K、Li）、RO（RはCa、Mg、Ba、Sr）からなる物質です。得られた非結晶材料はガラスの一種です。このガラスは、使用分野に応じてさまざまな金属酸化物を添加することによって改質されています。この金属酸化物は、Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Sb、Cr、Au、Zr、Ti、Ceなどです。

ほうろうが鉄に密着するためには、CoやNiを使用する必要があります。ほうろうが鋼と電気化学的に反応するには、CoまたはNiの酸化物が必要です。Cu、Fe、Mn、その他の金属酸化物は、鉄とほうろうの間の反応速度を高めるためのものです。

ほうろう鍋で食材を調理すると、レモンや酢の助けを借りて液体媒体がほうろうを浸食します。食品接触材料試験では、液体媒体は沸騰温度に近い酢酸および／またはクエン酸でシミュレートします。良好な結果を得るには、ほうろうがその構造上必然である成分の溶出を抑えるために、高温の酸媒体に対して高い耐性をもつ必要があります。

鋳鉄用ほうろう塗布工程

鋳鉄用つや消しほうろうの塗布は、2つの方法で行われます。一回掛け一回焼成と、二回掛け二回焼成です。バーナーキャップや五徳は一回掛け一回焼成ですが、鋳鉄製の鍋は二回掛け二回焼成が一般的です。最初のコーティングはいわゆる「白色グランドコート」ほうろうで、二回目のコーティングはつや消しまたは光沢のある鋳鉄用ほうろうです。

グランドコートは、完全に溶融せずに焼成したほうろうの一種で、厚さ40～120μmで塗布されます。 グランドコートの焼成温度はカバーコートよりも20～50℃高くしていますが、これは初回の焼成で大部分のガスを排出するため鋳鉄グリルに適しています。その後、グランドコートの2回目の焼成を低温で行うことで、表面の仕上がりが良くなります。

食品接触試験の基本的な考え方

調理器具は常に食品に触れています。媒材はほとんどが酸性状態です。調理は多くの場合、沸騰状態で行われるため、その扱いが重要になります。酸性媒体は、調理器具の内部表面から材料を溶かす可能性があります。その後、人々はそれを食べることになるかもしれません。

現在、どのくらいの元素が安全に食べられるかを定める基準が策定されています。もちろん、1日に安全に摂取できる元素の量は、元素ごとに異なります。したがって、21種類の元素の溶出量限度値が定められています。これらの限度値は、医学的な文献のデータに従って定められています。

たとえば、最小限度値の1つはコバルトで、これは食品疑似溶媒中への溶出量が0.048mg/kgです。これは、ほうろうにコバルトが含まれていてはならないという意味ではありません。コバルトがほうろうから酸性溶液に限度値を超えて溶出してはならないことを意味します。 ほうろうに50%のコバルトがあっても、溶出しなければ問題ありません。ほうろうからの溶出を制限するには、2つの方法があります。

1. 元素をほうろうの構造から除去する方法があります。ほうろう内にコバルトがなければ、コバルトの溶出はありません。この観点から、最も健康によいほうろうコーティングは白いほうろうです。Co、Ni、Mn、Fe、Cu、Liなどの有色酸化物がないからです。その代わり、軽元素で安全と考えられているチタンを多く含んでいます。
2. ほうろうを、酸に対して高い耐性があるように開発することもできます。ほうろうから何も溶解しなければ、すべての元素は限度値を下回ります。 この方法の場合、ほうろうのSiO_2含有量が高くなり、一般に、より高い焼成温度が必要になります。

最良の方法は、ハイブリッドな解決法です。ほうろうは、可能な限り有害な元素を少なく調合し、ほうろうの酸に対する耐性を高くする必要があります。 ほうろうの構造が変化しても、表面、色、溶融温度、密着性などの特性が同じであるようにすることは、難しい問題です。

2. 実験手順

ある有名な鋳鉄鍋メーカーの市販の鋳鉄を使用しました。溶出を抑え、食品との接触が承認されている調合を3種類開発しました。溶出結果を比較するために、市場から入手したつや消しほうろうで鋳鉄鍋をコーティングすることにより、対照サンプルを作成しました。

鋳鉄グランドコート塗布

鋳鉄製の鍋は二回掛け二回焼成です。グランドコートスリップは、Keskinから商品名H15941として市販されている鋳鉄用グランドコートほうろうから、ラピッドミルを使用して調合します。粉砕時間は7分としました。鋳鉄用グランドコートを粉砕した後、白いふるい（325メッシュ）で粒度を6（バイエルコーン）にしました。密度および施釉重量は、1.47gr/cm^3および3.5gr/dm^2（10×10プレートで7gr）に設定しました。鋳鉄の表面は、適切な表面粗さになるようにショットブラストで加工しました。鋳鉄の表面にほうろうを湿式スプレーで施釉し、110～140℃の炉で乾燥させます。鋳鉄用グランドコートを70～100μmで施釉し、840℃－12分焼成しました。

つや消し黒の鋳鉄用ほうろうは、スラリーとして、グランドコートと同様の方法で準備しました。つや消し黒ほうろうの粒度は黒い円錐型ふるい（106ミクロンサイズ）で1（バイエルコーン）にします。湿式スプレーで100～140μm施釉します。ほうろうを施釉した部分を炉で乾燥させ、異なる焼成温度で12分間焼成します。トップコートの焼成後、性能試験を開始しました。

耐酸性試験は、ISO 28706-1:2008規格に従って行いました。15分後に10%クエン酸によって生成された光沢の変化を調べまし

た。熱衝撃試験は、ほうろう鍋をガスバーナーで加熱し、表面温度が340℃に達した時点で水を注ぐというサイクルを5回行いました。

ほうろう密着試験は、EN10209に準拠した衝撃試験機を使用して、鋳鉄の平らな面で実施しました。鋳鉄用ほうろうの密着に関して期待されることは、ほうろうが大きくはがれ落ちないことです。ほうろうと鋳鉄の間に結合部が形成されていない場合、衝撃を与えた後にほうろうの大きな破片が表面からはがれます。もう1つの指標は、衝撃を与えた箇所にみられると思われる、ほうろうと金属の間の黒い界面です。

ほうろうの色は目視で確認しました。また、ミノルタCM600D測色計を使用して色を測定しました。ほうろうの光沢は60度光沢計で測定しました。光沢測定装置を使用した試験は、すべてのメーカーに推奨される試験方法です。つや消し面で非常に再現性の高い測定が可能であり、目視検査と非常に類似した結果が得られます。

溶出試験はほうろう鍋で行いました。EDQMの「食品接触材料に用いる金属および合金についての技術ガイド」、CoE（2013）に従って、0.5%のクエン酸で試験しました。 この方法では、ほうろう鍋を炉にいれて、酸のない状態で99℃に加熱します。 また、ガラス状物質が酸溶液に溶出するのを避けるために、酸は別途PFTE容器内で99℃に加熱しました。次に、この酸をほうろう鋳鉄鍋に注ぎました。図1に示すように、酸を入れた状態で、あらかじめ99℃に設定した炉に鍋を入れました。この手順により、溶出試験のすべての段階で温度が常に99℃であることが保証されます。1回目の溶出試験を開始します。試験時間は2時間で、3サイクル繰り返しました。



試験前の鋳鉄ほうろう鍋　　試験炉内の鋳鉄ほうろう鍋

図 1. ICP OES 分光分析装置での溶出分析

各溶出試験の後、酸を新しいものと取り換えて、同じ酸濃度の溶出試験されていない溶液をブランクとして、溶出試験後の酸溶液をICP OES分光計で分析します。サンプルを試験する前に、ICP OES装置で1時間のクリーニングを実行し、図2に示すように、（バックグランド）の値が読み取り値の1%未満になることを確認しました。 規定によると、ほうろうの表面積6dm^{2}に対して1Lの酸溶液を使用する必要があります。



図 2. ICP OES 分光分析装置での溶出分析

3. 結果と考察

鋳鉄の分析

未処理の鋳鉄を化学分析しました。その組成を表1に示します。分析結果を標準範囲[1]と比較すると、ケイ素の含有量が低いのですが、それでも限度値に近いようです。硫黄、マンガンの含有量は大幅に低くなっています。ケイ素含有量は重要な役割を果たします。ケイ素含有量が少ないと、フェライトプロセスが遅くなり、ほうろう加工が完了する前にフェライトプロセスが完了しません。[1]

表 1. 鋳鉄下地の化学分析と、ほうろう加工のための鋳鉄の標準範囲

元素	結果	最小	最大	元素	結果	最小	最大
C	3.38	*3.2*	*3.4*	Cu	0.08	*0.1*	*以上*
Si	2.38	*2.5*	*3.25*	Al	0.003	*指定*	*なし*
Mn	0.258	*0.45*	*以上*	Ti	0.09	*0.05*	*以上*
P	0.287	*0.25*	*1*	Mo	< 0.001	*0.05*	*以上*
S	0.033	*0.12*	*以上*				
Cr	0.04	*0.05*	*以上*				
Ni	0.009	*0.1*	*以上*				
V	0.05	*0.05*	*以上*				

ほうろうの調合

表2に示す3種類の異なる鋳鉄用ほうろうの調合を使用しました。フリット1 とフリット2 はつや消しフリットで、フリット3、4、5 は光沢のあるフリットです。つや消しフリットと光沢のあるフリットを組み合わせるのは、ほうろうのいくつかの特性に最適な組み合わせを見つけるためです。つや消しフリットはすべてで使用し、そこに3種類の異なる光沢のあるフリットを組み合わせました。最終的な光沢のレベルに応じて、つや消しフリットと光沢のあるフリットの比率を変更しました。

表 2. 鋳鉄用つや消しほうろうの粉砕調合法

	H17089-1	H17089-2	H17089-3
フリット 1	35	33	30
フリット 2	30	28	25
フリット 3	35		—
フリット 4	—	40	—
フリット 5	—	—	45
粘土と耐火物材料	15	15	15
黒顔料	3	3	3
電解質	0.6	0.6	0.6

つや消し鋳鉄用ほうろうの品質パラメータ

ほうろうは、それぞれの光沢値を同等のものとするために適切な温度で焼成しました。開発したほうろうの光沢レベルは3.5～5°で、対照サンプルの測定値は4.5です。この光沢レベルは、ほうろう市場での当社の経験によると、この分野で最も適していると考えられます。ほうろうの黒さ（L値）は光沢値と相関があると考えられます。対照サンプルと比較すると、開発したほうろうはより緑の色合いが濃いです。1番目と2番目のサンプルは室温耐クエン酸（ISO 28706-1:2008）が AA− で、3番目のサンプルの耐酸性はグレードA+で、対照サンプルの耐酸性スコアはAです。AA−とA+は、耐酸性スコアグレードAとグレードAAの間の違いを示すために当社が使用する特別なスコアです。

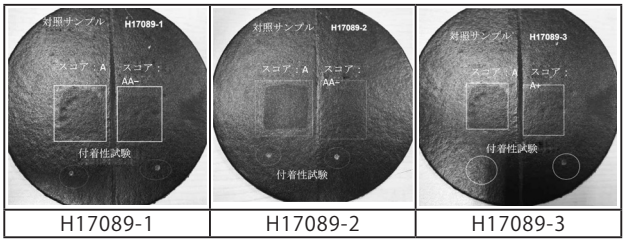
表 3. 試験したほうろうの色（SCE）、光沢、および耐酸性の試験結果

	L	A	b	光沢（60°）	光沢の変化による耐酸性（ISO 28706-1:2008）
H17089-1 *（開発したほうろう）*	26.77	0.11	−0.55	3.5	AA−
H17089-2 *（開発したほうろう）*	26.22	0.25	−0,33	4.5	AA−
H17089-3 *（開発したほうろう）*	25.85	−0.02	−0.75	5.5	A+
対照サンプル	26.44	0.55	−0.35	4.4	A

表 4. 耐酸性スコアの説明

スコア	スコアの説明
AA	どの角度から見ても光沢変化なし
AA−	光沢変化は一見目立たず、視点を変えた時にしか見えない
A+	光沢変化は一目でわかるが、光沢変化によるダメージは少なく、鉛筆による乾式試験に合格している
A	光沢変化は一目で簡単にわかり、酸によるダメージが明らか

鋳鉄用ほうろうの密着性も重要です。ほうろうの密着性は、ほうろうの可融性、鋳鉄の気孔率、およびコバルト・ニッケルのレベルに関連しています。コバルトおよび／またはニッケルのレベルは、ほうろうの密着に十分である必要がありますが、食品との接触特性のためには制限する必要があります。密着性試験は衝撃試験によって行われ、開発した3つのほうろうすべてについて満足のいく結果が得られました。



H17089-1	H17089-2	H17089-3

図 3. 密着性、耐酸性試験結果

焼成域内での色と光沢の安定性を確認するために、食品接触承認済みのほうろうと対照サンプルを3つの異なる温度で焼成しました。鋳鉄用ほうろうでは、温度によって光沢値が増加することが知られています。開発したほうろうは、40℃の焼成域内で良好な焼成安定性を示しました。

表 5. 異なる焼成温度での黒色度（L 値）と光沢値

	L 値（黒色度）				光沢値 （60°）		
焼成温度	740℃	760℃	780℃		740℃	760℃	780℃
H17089-1	28.5	27.41	25.2		1.4	3.5	7
H17089-2	28.1	27.05	24.95		1.9	4.5	8.8
H17089-3	28.2	26.4	23.2		2.1	5.5	11.2
対照サンプル	28.15	27.12	25.1		1.8	4.4	8.5

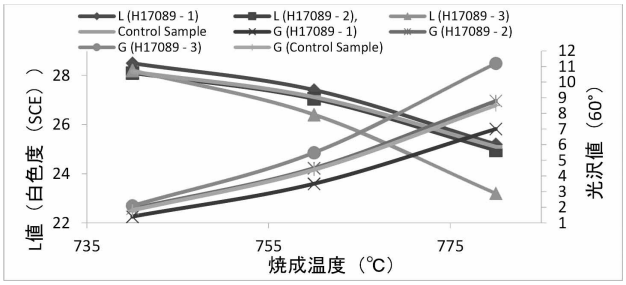


図 4. 異なる温度での鋳鉄の L 値（SCE）と光沢値

熱衝撃試験

熱衝撃試験は、光沢が3.5～5の試料で行います。光沢値は、ほうろうがどのようにガラス化したかにより決まります。一般にガラス化したほうろうが多いほど、耐熱衝撃性が低下します。耐熱衝撃性試験は、2つの異なる施釉方法で行いました。1つは鋳鉄に直接一回掛でほうろうを施釉したもの、もう1つは鋳鉄のグランドコートの上に2回目のコーティングとしてほうろうを塗布したものです。直接一回掛けの厚さは約120 ミクロンで、カバーコート掛けの厚さは合計で約200 ミクロンです。つまり、グランドコートの厚さは約80ミクロンです。熱衝撃によるクラックは、肉眼および立体顕微鏡で観察します。5回の熱衝撃試験後、ほうろう表面にひび割れは見られませんでした。

表 6. 熱衝撃試験、鋳鉄直接一回掛け

	対照サンプル	H17089-1	H17089-2	H17089-3
光沢	4.6	4.1	4.7	4.5
総厚（μm）	123	118	125	117
5 サイクル熱衝撃試験	OK	OK	OK	OK

表 7. 熱衝撃試験、鋳鉄カバーコート掛け

品目	対照サンプル	H17089-1	H17089-2	H17089-3
光沢（60°）	4.4	4.2	4.5	4.3
厚さ（μm）	200	208.8	197.4	207
5 サイクル熱衝撃試験結果	OK	OK	OK	OK

溶出試験

開発したほうろうは、食品疑似溶媒として0.5%クエン酸を使用して試験しました。試験のために、市販の鋳鉄製の鍋にほうろうを施し、光沢値が3～6° になる温度で焼成しました。異物混入を防ぐために、超高純度の薬品と水を使用しています。鍋の内径は10.2cmで、試験は600cm^{3}の酸性溶液を使用して実施しました。これらの寸法から計算された比表面積は5.31dm^{-1}です。最初の2回の溶出結果の合計を、SRL（規定された溶出限度値） × 7を限度値として比較しました。そして3回目の溶出量は、SRL値に従って検査しました。

表 8. 3 種類の開発ほうろうと 1 つの対照サンプルの 0.5% クエン酸および 99℃での溶出試験結果

SRL（特定溶出量限度値）（mg/kg）	元素	H17089-1 3 回目	H17089-2 3 回目	H17089-3 3 回目	対照サンプル 3 回目
5	Al	0.0397	0.0302	0.0404	1.832
0.08	Ag	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.002	As	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1.2	Ba	0.0091	0.0099	0.0136	1.828
0.01	Be	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.005	Cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.02	Co	0.0026	0.0040	0.0057	0.265
0.25	Cr	0.0008	0.0006	0.0008	0.051
4	Cu	0.0043	0.0045	0.0065	0.023
0.048	Li	0.0014	0.0017	0.0023	0.315
1.80	Mn	0.0047	0.0079	0.0109	0.173
0.12	Mo	n.d.	n.d.	n.d.	0.001
0.003	Hg	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.14	Ni	0.0022	0.0157	0.0219	0.096
0.01	Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.04	Sb	0.0010	0.0018	n.d.	0.002
0.0001	Th	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
100	Sn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
0.01	V	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5	Zn	0.0343	0.0176	0.0242	0.002
40	Fe	0.0380	0.0578	0.0772	0.697
	合計	0.138	0.152	0.203	5.287
耐酸性スコア		AA-	AA-	A+	A

表8に示すように、開発した3種類のほうろうはすべて、溶出量限度値を下回っているため、食品接触試験に合格しています。表8の最終行の総溶出量を見ると、溶出元素量は低温クエン酸試験結果に比例していました。耐酸性スコアが高いほうろうは、溶出結果が低くなりました。この結果は、スコアAとスコアAAの間に大きな差があることを示しています。試験条件の精度を確保するために使用される対照サンプルは、コバルト、リチウムおよびバリウムの溶出に関して限度値よりも高い溶出量を示しています。1回目と2回目の溶出結果も、開発したほうろうでは低く、対照サンプルでは高くなりました。

上記溶出試験はすべて、二回掛けで施釉されるつや消しほうろうに対して行われました。鋳鉄製品の中には、鋳鉄に直接一回掛けして一回焼成するものもあります。そこで溶出結果に関して、一回掛け一回焼成の影響も調査しました。表9を確認すると、直接一回掛けと二回掛けで溶出元素の結果にわずかな違いが見られます。鉄を除いて、すべての元素はほぼ同じかわずかに多く溶出しました。一回掛けで溶出した鉄元素は、二回掛けよりも2.5倍高くなりました。これは、酸溶液が狭いピンホールトンネルから鋳鉄下地に浸透し、下地から溶出した鉄によって起こると考えられます。一回掛けで鉄の溶出量は増えましたが、その結果は限度値の400分の1です。この結果から、認定された鋳鉄用のほうろうを使用することで、鋳鉄製の鍋に一回掛けをしても安全である

と言えます。

表 9. カバーコートと直接一回掛けの同一ほうろうの溶出試験結果

		H17089-1 3 回目の移行	
限度値（mg/kg）	元素	グランドコートの上	鋳鉄に直接
5	**Al**	0.0397	0.0425
0.08	**Ag**	0	0
0.002	**As**	0	0
1.2	**Ba**	0.0091	0.0106
0.01	**Be**	0	0
0.005	**Cd**	0	0
0.02	**Co**	0.0026	0.0028
0.25	**Cr**	0.0008	0.0012
4	**Cu**	0.0043	0.0046
0.048	**Li**	0.0014	0.0013
1.8	**Mn**	0.0047	0.0053
0.12	**Mo**	0	0
0.003	**Hg**	0	0
0.14	**Ni**	0.0022	0.0016
0.01	**Pb**	0	0
0.04	**Sb**	0.0010	0.0000
0.0001	**Th**	0	0
100	**Sn**	0	0
0.01	**V**	0	0
5	**Zn**	0.0343	0.0280
40	**Fe**	0.0380	0.0948

参考文献

1. Quality Requirements Europan Enamel Authority e.V. 4th Edition
2. ISO 4531:2022: Vitreous and porcelain enamels — Release from enamelled articles in contact with food — Methods of test and limits
3. EDQM – Technical Guide on Metals and alloys used in food contact materials, CoE (2013)

一回掛け明色のほうろうの新しい展望

Sander Pieters, PEMCO Belgium ー spieters@pemcointernational.com
Christopher Myers, PEMCO USA ー cmyers@pemcointernational.com
Koen Lips, PEMCO Belgium ー klips@pemcointernational.com

概要

自動車産業などにおける化石燃料エンジンからバッテリーへの移行は、私たち全員に関わる問題です。環境保護のためにこうしたバッテリーを使用すると、他の産業には悪影響があります。バッテリーベースの産業の規模拡大には、原材料のコバルト、ニッケル、およびリチウムに対する高い需要が伴います。これにより、これらの原材料を使用する他の産業での価格上昇圧力が高まります。本稿では、ほうろう産業に注目します。こうした原材料を使用するため、直接一回掛けの耐酸性ほうろうがより高価になりつつあります。

また、コバルトやニッケルを含む化合物の使用は、健康上の規制の観点から次第に問題になっています。欧州では、ニッケルを0.10%超含むほうろうは発がん性があると表示する必要があります。また、2017年以降、複数のコバルト化合物が欧州のSVHCリストで「保留（pending）」とされているため、コバルトを含むほうろうを続けるのにはリスクがあります。

PEMCOは、鋼用のガラス質ほうろうコーティングの分野で代替手段を発明しました。本発明は、湿式または粉末静電スプレーのいずれかにより一回掛けで鋼板に施釉できる付着性の高い明色のコーティングを得る方法を提供します。この新しい製品群は、準拠すべき標準的な要求をすべて満たし、品質を損なうことなく、より優れた価格安定性を提供します。

はじめに

進歩は社会の暗黙の目標です。研究や工程開発により、今日のバッテリーのような改良された代替製品が生まれます。自動車業界でバッテリーを使用することで、CO_2排出量を大幅に削減できるため、気候保護や自然維持につながります。このような進化により、リチウム、コバルト、ニッケルなど原材料の価格が上昇し、従来からあるほうろうの価格が上昇します。そのためPEMCOは、コバルトとニッケルを含まない代替手段の研究を実施しました。ほうろうを付着するためのコバルトおよび酸化ニッケルを置換することは、少なくとも付着品質を損なわないようにする場合、簡単ではありません。下地にほうろうガラスが付着するのは、本質的に化学的および機械的作用によるものであり、両者の間に結合部が形成されます。ほうろうの付着は、主に金属の鉄原子と反応する結合イオンCo^{2+}およびNi^{2+}の影響下で、ほうろうを下地へ施釉した後の焼成段階で行われます。これにより、ほうろう製品はより高い耐衝撃性をもち、より長い寿命が得られます。モリブデンをベースとするPEMCOの代替システムを使用することにより、危険で価格に敏感なニッケルおよびコバルト化合物を使用しなくても密着品質を維持できます。

開発した代替手段は、シカゴで開催された前回の会議で発表したPEMCOの以前の研究に基づいています。主としてモリブデン化合物からなる無機プライマーを適用することにより、プライマーの後に施釉するカバーコートと鋼板との間に満足できる優れた結合が得られることが分かりました。この先行研究の経験と知識は、無機プライマーを使用しない直接一回掛けの代替手段を開発するために、長年にわたって使用されてきました。[1]



図 1：パイロライトほうろうベーキングトレイ

この代替手段を使用することで、幅広い色が利用可能になります。ガラスに暗い色のNi^{2+}やCo^{2+}が含まれないため、色選択の自由度が高くなります。ニッケルベースのほうろうは、黒、ダークグレー、および茶色の直接一回掛けほうろうに限定されます。コバルトベースのほうろうは、黒、ダークグレー、およびダークブルーに限定されます。ガラスにはこの暗いベースカラーがないため、使用する顔料が本来の色を出すことができます。PEMCOの代替手段には、あらゆる種類の顔料で着色できるニュートラルライトグレーが含まれています。この革新的で刷新的な製品により、湿式および乾式スプレーのどちらでも直接一回掛けを使用して、以前は不可能だった色が可能になります。

ほうろうの原理

ほうろうは、主に二酸化ケイ素（＞30%）からなるため、ガラス質のコーティングと分類されます。他の組成物には、架橋して三次元ネットワークを形成する酸化ホウ素、酸化ナトリウム、酸化カリウムなどの酸化物があります。ある特定の物理的および化学的特性を得るために、他にも多くの酸化物がほうろうに追加されます。[2]

ほうろう加工には、焼成中に金属表面と反応するほうろう層を対象の鋼板に施釉することが含まれ、鋼板とほうろう層の間に化学的および機械的結合が生まれます。金属とほうろうの相境界での複雑な反応は、通常温度760℃～860℃で行われる焼成プロセス中に起こります。[2]

ほうろうの施釉はさまざまな方法で行うことができます。本稿では、スプレー技術に焦点を当てます。湿式、湿式静電、粉末静電スプレーには違いがあります。選択した方法と目的の製品に応じて、ほうろうの調合が選択されます。ガラスフリットはほうろうの基本成分です。ガラスフリットは、すべての成分の溶解と蒸発を考慮して、ある酸化組成物の原料混合物を処理することによって製造します。原料混合物を混ぜ合わせた後、1,200～1,400℃の温度で動作する溶解炉に連続的に投入します。炉は、ガス点火装置または電気電極を使用して加熱します。稼働時間とは、材料が炉に入ってからガラスが流出するまでの時間を指します。炉の最後で、ほうろう融液を冷却用ローラーに注いで1枚の大きなガラス板を形成し、それを平均0.5～1.0cm^2の小さな破片に粉砕します。[2]

ガラス片は、静電粉末スプレー用の粉末（POESTA）、または湿式施釉用のスラリーに粉砕します。後者の場合、プレミックス用に粉砕するという別のオプションがあります。その場合は、ほうろう調合物を目的の粒度まで乾式粉砕します。粉砕後、水を加えて混ぜ合わせ、スラリーとして扱います。プレミックス方式は、輸送が簡単であるという利点があります。

POESTAでは、ミル添加物を極力抑えたガラスフリットを使用しています。静電粉末施釉用に添加される典型的なオイルに加えて、ある特定の特性を得るために、着色用の顔料などの添加剤を添加することができます。

スラリーとは、フリットフレーク、粘土、とめぐすり、および水を基本成分とする水性懸濁液です。ここでも他のミル添加剤を添加することができます。焼成安定性を高めるための石英などの不活性材料や、色を付けるための顔料を添加します。

粉砕調合物を、目的の粒度に粉砕します。粉砕器内部の粉砕用ボールは、粉砕器の回転運動と重力を使用して調合物を粉砕します。調合物の粒度は、特定のメッシュサイズのBayer/Pemcoふるいによって測定します。残った量が、得られた生成物の粗さの尺度になります。

POESTAは、細かく粉砕した乾燥粉末を噴霧し、静電引力によって下地をほうろう加工するほうろう加工技術です。スプレーの周囲の空気分子は、正の窒素イオンと負の酸素イオンにイオン化されます。後者は、噴霧した粒子が負の電荷によって、正に帯電した部材、この場合は鋼板に引き付けられ、運ばれるのを保証します。一方、正の窒素イオンは、ノズル内の負電極に電荷を放出します。施釉後、ほうろう粉末表面の電気絶縁により電荷は流出しません。粉末の施釉は、層の厚さが100～150μmになるまで行います。これは、粉末の特性とプロセスパラメータに依存しま

すが、下地の裏側も考慮すれば、±5.5g/100cm^{2}の粉末質量に相当します。（静電引力の影響で、部材を通り越した粉末は部材の裏側に引き寄せられます。）これにより両面にほうろう加工が施されますが、裏側に生成される層の厚さは薄くなります。[2]

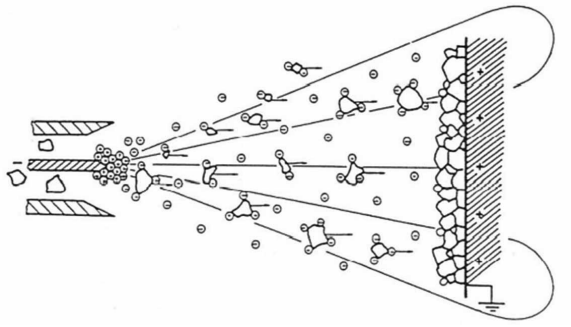


図 2：POESTA の原理

湿式スプレーでは、スプレーを使用して下地にスラリーを噴霧します。スラリーは、圧縮空気によって霧化されます。±5.0g/100cm^{2}のスラッジ質量に相当する120～150μmの平均焼成層厚が得られるまでスプレーします。施釉後、ほうろう層から余分な水分を除去するために追加の乾燥処理を行い、ビスケットと呼ばれる粉末状のコーティングが得られます。乾燥処理は、持続的で良好な表面品質を得るために重要なステップです。スプレー施釉に影響を与える主な要因は、施釉速度、レオロジー、およびスプレーと下地間の距離です。湿式スプレー技術は、静電スプレーまたはESTAと呼ばれる、静電引力と組み合わせて使うことができます。[2]

POESTAの基本特性

POESTAを適切に施釉するには、粉末が特定の要件を満たさなければなりません。要件には、粉砕の粒度と抵抗率が含まれます。

粉砕粒度は、粉末の粗さを指します。粉末の大きさは施釉に直接影響するため、注意深く監視する必要があります。付着速度、粉末霧の最適化、粉末廃棄量などは、粉砕粒度によって決まります。粉末を最適にするために、粉砕調合物は特定の粒度まで粉砕され、その後、粉末は特定のメッシュサイズのふるいにかけられます。このような所定のパラメータにより、粒径分布に関して継続的な品質を提供できます。[2]

施釉方法は、静電引力の原理に基づいています。そのため、2番目の明確な要件は抵抗率であり、これは粉末の施釉効率に比例します。ガラスフリットを適切な酸化物組成にすることにより、最低限必要な10^{12}Ωmを達成できます。[3]

スラリーの基本特性

粉末と同様に、スラリーにも明確な特性を定める必要があります。粉末施釉と同様に、粉砕粒度はスラリーの基本特性の1つです。さらに、レオロジー、安定性、密度も重要です。

レオロジーは懸濁液の流動性を表します。懸濁液の施釉において、均一なほうろうスラリーの層を下地の上に施釉します。均一性が保証されるように、別の力を利用して、スラリーを適所に留めることが必要です。これは、レオロジーを正しく調整することによって達成できます。スラリーは、効率的にスプレーし、スプレームダを回避するために十分なめらかである必要がありますが、対象物から流れ出てはなりません。これには、主にフリットと水の比率によって決まる密度を正しく設定することが必要です。この比率は通常約2：1ですが、いくつかの粉砕添加剤の使用量が異なれば、比率が変わる場合もあります。湿式スプレー施釉では、1.72～1.74g/mlの密度での施釉が選ばれています。

最後に、スラリーの安定性について検討する必要があります。スラリーは、水溶液中の陽イオンと粘土板によって平衡状態に保たれます。たとえば、水性媒体に大量のフリットが溶出するなどして平衡が乱されると、レオロジーが時間の経過とともに変化します。このため、時間の経過に伴うフリットの溶出を考慮してミル調合物を設計し、長期的な安定性を得るようにします。

本発明の特性

最終製品への過程も重要ですが、もちろん、最終製品自体に最も関心が持たれるでしょう。通常810～860℃の温度で粉末または湿式施釉層を焼成した後、最終的にほうろう加工された製品が得られます。

規格EN10209に基づいて決められた、新しいNi/Coフリーのほうろうと下地との間の付着性は、設定された焼成パラメータに応じて、1（完全）から3（良好）の値に分類されます。図3と4に示すように、この新しいコーティングを使用すると、ほうろうと鋼板の間に強力な機械的固定が達成されます。この画期的な製品は、機械的固定と化学的結合の組み合わせをもたらし、これまでのようなCo^{2+}/Ni^{2+}イオンを使用せずに強力な密着を実現します。十分な密着性があれば、機械的衝撃に対するほうろうの耐性はラッカーよりも高くなり、耐久性のある製品になります。図4は、当社の新製品の鋼板／ほうろう界面のSEM分析です。モリブデンは、デンドライトを形成しながら、鉄下地の上方に集中します。 これらの結晶が、2つの材料間の強力な機械的結合を保証します。

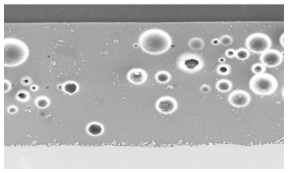


図 3：パイロライト層の界面の SEM 分析

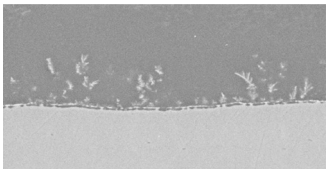


図 4：明確なデンドライト形成がある鋼板とほうろうの界面の詳細と SEM 分析

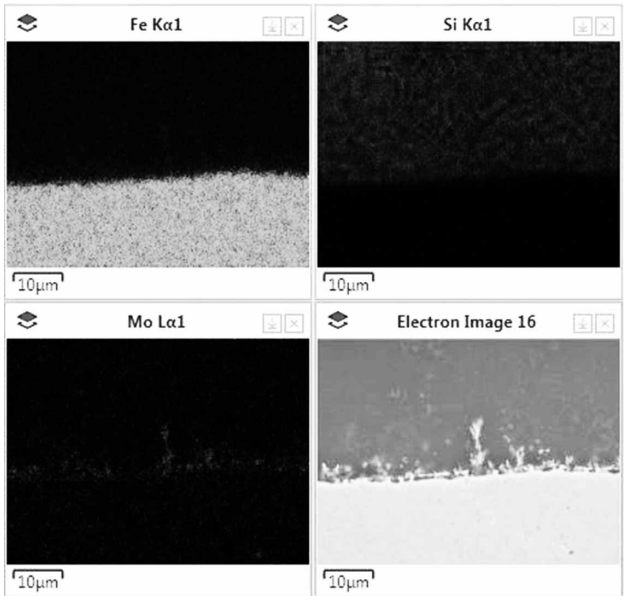


図 5：パイロライトの鋼板／ほうろう界面の分布と SEM 分析

図6と図7に示すように、鋼板の下地とモリブデンほうろうとの反応によりデンドライトが形成されます。ケイ素はベースほうろう組成の濃度の指標として使用され、鉄は鋼板の下地に使用されます。

本発明は直接一回掛けほうろうとして使用されることを前提に、ISO4531食品との接触およびISO28706-2耐水蒸気性などさまざまな溶出基準を満たすように設計されています。 効率的な密着メカニズムと高い耐薬品性の組み合わせは、適切な粉砕調合を伴う独自のガラス組成によって達成されます。水性媒体に対する耐性が高いため、この製品は調理器具、調理用オーブン、または食品に接触するあらゆる製品に非常に適しています。この特性のおかげで、分解媒体と接触してほうろう加工された製品から溶出することによる健康上のリスクを無視することができます。

この製品は、調理用オーブン業界で使用するために開発されました。これには、いくつかの追加要件が必要なパイロリティックオーブンが含まれます。パイロリティックオーブンに特有の洗浄

サイクルでは、温度を急激に上昇させ、最大500℃に達します。この温度の影響で、食品の残留物が分解されます。ほうろう加工された製品は、これらの温度変化に耐えることができなければなりません。これには、ほうろうの耐メタライゼーション性と膨張係数という2つの値が非常に重要になります。

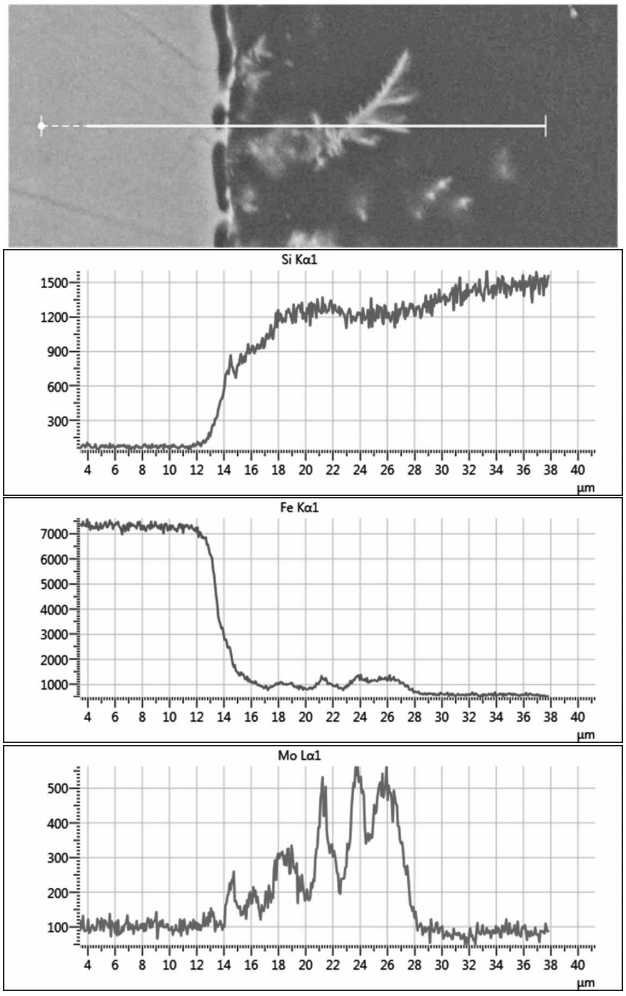


図 6：鋼／ほうろう界面での Mo デンドライトの SEM 分析とラインスキャン

メタライゼーションとは、温度上昇の影響による変色と光沢の変化のことです。この新しいほうろうを使用することにより、熱分解サイクルの回数が増えても元の色が維持されます。オーブンの庫内は、熱分解サイクル中の温度変化によって膨張または収縮します。ほうろうは、この寸法の変化に対応して応力の蓄積を回避し、欠けなどを引き起こさないようにする必要があります。適切なほうろう組成を設計することにより、DIN51175のKLOTZ試験で定められた必要なF_d値が達成できます。

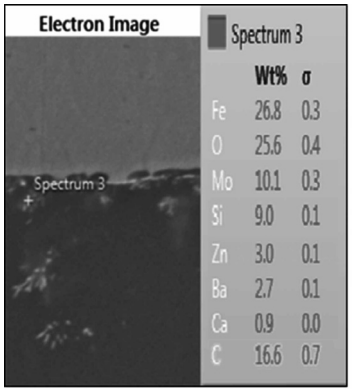


図 7：Mo デンドライトの SEM 分析とポイントスキャン

タイトルで示したように、この製品は直接一回掛けほうろうの美しさという点において革命的である可能性があります。この代替手段を使用すると、広い範囲の明るい色を作成できます。本製品はニュートラルライトグレーであるため、少量の顔料を加えることで目的の色を得ることができます。このように、PEMCOは、緑色顔料の主成分であるCrの密着破壊特性のために、これまで不可能と思われていた湿式およびPOESTA塗布用の直接一回掛け用緑色顔料の開発に成功しました。ベージュ、ライトブルーやグレーなど、その可能性は多様です。図8、9、10、11にいくつかの例を示します。

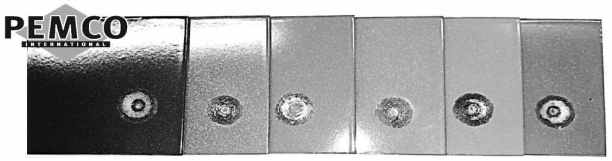


図 8：霜降りのパイロ対応明色の種類

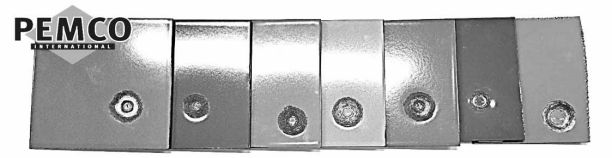


図 9：パイロ対応明色サンプル



図 10：色合いの異なる緑色のパイロ対応明色例

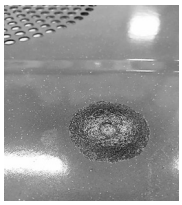


図 11：明色パイロ対応でほうろう加工された部材

結論

モリブデン密着メカニズムに基づいて、鋼板に密着する新しい明るい色のNi/Coフリーほうろうを開発しました。Ni/Co化合物を含まないニュートラルグレーのベースカラーにより、茶色から青、緑に至るまで、幅広い範囲の明るい色が得られ、可能性は広がります。酸化物組成は、オーブン、調理器具などのさまざまな用途での施釉作業用途で明確に決められ、最適化されています。特許協力条約（PCT）に基づく特許出願中です。

参考文献

[1] Enameling without Nickel and Cobalt; K. Lips, J. De Soete, Prince, IEI Chicago 2018
[2] Pemco Enamel Manual; ISBN 978 - 90 - 9022988 – 1; PEMCO Belgium / Pathoekeweg 116 / B8000 Brugge
[3] Powder electrostatic enamelling of household appliances; L Bragina et al 2011 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 25 012012

水道水とほうろう表面の相互作用と特性評価

Nurullah Çöpoğlu[1,2*], Yasin Bozkurt Yılmaz[1,2], A. Çağlar Özketen[3], and Buğra Çiçek[2]
1 Akcoat R&D Center, Enamel Coatings Division, 2nd IZ、Sakarya, Turkiye
2 Department of Metallurgy and Materials Science Engineering, Yıldız Technical University、Istanbul, Turkiye
3 Department of Chemistry, Middle East Technical University、Ankara, Turkiye

概要

ガラスセラミックコーティング材（GCC）は、化学的不活性、耐熱性、および機械的堅牢性により、水タンク、パイプ、および給湯サービスで好まれる種類のコーティングです。しかし、GCC用に新たに開発した組成物は、物質が溶出する可能性があるため、水と接触した際の特性を調べる必要があります。ここでは、温度や酸性度などのさまざまなパラメータを使用して、水と触れる場合の挙動について3つの市販製品の特性を調べました。悪影響が疑われる溶出成分は、抗菌活性分析を使用して試験しました。コーティングされた表面はさらに、独自の分子生物学的アプローチを使用して微生物の付着性について調査し、バイオフィルム形成が表面沈着を引き起こしたかどうかを判断しました。ここで検討した特性評価方法論が、将来の分析論文に対して有益なものになることを目指しています。

はじめに

ガラスセラミックコーティング材（GCC）は、無機多結晶コーティング材であり、ケイ酸塩を含む化学構造による高い熱容量、非晶質構造による高い硬度と耐久性、および耐薬品性と耐摩耗性を備えています。GCCは、フリットと呼ばれる非晶質構造体から得られます。フリットの組成は、シリカ、ホウ砂、長石などの金属酸化物を指定した調合割合で組み合わせ、高温（1,200～1,400℃）で溶融し、水冷ローラーまたは冷水で急冷することによって得られる構造です。その後、必要なミルへの添加剤とともにフリットを粉砕し、それを金属表面に施釉することにより、GCCが得られます。施釉方法には、浸漬法、噴霧法、静電噴霧法、電気泳動法、さらに革新的な熱噴霧法があります。金属（鋼、アルミニウム、鋳鉄、合金）の表面を目的の方法で活性化した後、550～880℃で焼成させることによってGCCは形成されます[1] [2] [3][4]。

GCCは、その優れた化学的不活性、耐熱性、および機械的堅牢性により、サイロ、パイプライン、水タンク、給湯サービスなど、さまざまな産業および日常の環境で見ることができます[2]。ただし、水道水と長時間接触すると、その中に含まれている可能性がある汚染物質のため、付着物が生じる可能性があります。付着した堆積物が、バイオフィルム化することがあります。細菌の代謝は、移行を加速し、最終的に不適切な環境を生成する可能性があります。化学物質の溶出は毒性を発現する恐れがありますが、これは微生物増殖の阻害レベルを利用することで監視できます。したがって、抗菌活性は望ましい特性と関連するものですが、人間に対する毒性が高いことも意味している恐れがあります。

本研究では、酸性度や温度などの環境条件を変化させることによって、水道水への溶出物質を見つけるためにいくつかの方法を利用しました。コーティング材の内部配列と品質は、走査型電子顕微鏡によって視覚化しました。大腸菌Top10株に対するこれらの要素の効果を測定しました。緑色蛍光タンパク質（GFP）を発現する大腸菌細胞を利用して、候補物質の表面での細胞接着率をより分かりやすく可視化しました。本稿では、新しいガラス質GCCと、その水との相互作用の特徴を試験するのに効率的な方法論を報告します。

実験手順

本研究で使用したフリット組成物は、Akcoat Advanced Chemical Coating Materials（サカリヤ、トルコ）から入手しました。水と接触する表面によく使用される工業用途のフリット組成物を使用しました。フリット組成を表1に示します。

表 1. 本研究で使用したフリット構造の組成

役割と酸化物	F1	F2	F3
	wt. %		
網目修飾酸化物（Na_2O、K_2O、Li_2O、CaO、BaO、ZnO、MnO）	31.00	27.00	25.00
中間酸化物（Fe_2O_3、Sb_2O_3、Al_2O_3、P_2O_5）	10.00	9.00	6.00
ガラス形成物（SiO_2、B_2O_3、Al_2O_3）	55.00	60.00	65.00
核形成物（TiO_2、ZrO_2）	3.00	3.00	3.00
密着酸化物（WO_3、CoO、CuO）	1.00	1.00	1.00

今回は、ガラスセラミック（GC）コーティングに必要な下地金属としてボイラー用高品質鋼板を使用しました。金属表面を被覆するGCC組成物を確実に密着させるために、表面活性化を行いました。その後、F1およびF2組成物は湿式スプレーで施釉し、F3およびF4組成物は静電スプレーで施釉しました。湿式スプレー用に準備した粉末GCC組成物には、電解質と浮遊剤の機能を備えた水、粘土、ベントナイトなどの添加剤を添加しました。静電噴霧法では、粉末を静電気的に活性化し、使用する鋼板への密着性を向上させるために、有機ケイ素化合物を添加しました。サンプルは860℃で10分間焼成しました。水（H_2O）とCO_2は焼成工程で気泡や微細な亀裂を引き起こすので、湿式噴霧したサンプルからこれらのガス（H_2OとCO_2）を除去するために、サンプルを塗布後5分間300℃ に保ちました。施釉後のコーティング厚は、280±20μmでした。

サンプルは、4つの異なる方法で試験しました。最初の方法では、サンプルを流れのない水道水に1週間保持しました。水のサンプルはトルコのイスタンブールで採取したもので、分析結果は添付ファイルに記載しています。2番目の方法では、サンプルを沸騰水に3時間浸しました。3番目の方法では、サンプルを4wt. %の酢酸溶液に1週間保持しました。4番目の方法では、サンプルを4wt. %の沸騰した酢酸溶液に3時間浸しました。これらの試験方法を、F1、F2、F3、標準ガラス、およびコーティングされていない金属表面を試験するためにそれぞれに対して適用しました。試験後に採取した水サンプルについてICP分析を行いました。

GCコーティングされた表面を取り出し、1cm^2に切断しました。サンプルは、SEM分析のために金で直接コーティングしました。このSEMは、トルコのMETU（中東工科大学）やMERLAB（中央研究所）で利用されています。表面画像は、JEOL製のSEM JSM-6510LVを使用して、走査範囲20μMで撮影しました。

細菌（大腸菌Top10）をLB培地を使用して37℃、200rpmで一晩培養しました。細胞は4,000rpmの遠心分離で回収しました。その後、細胞を滅菌済HEPES緩衝液（pH7.4、25mM）で少なくとも3回洗浄しました。最終濃度は10^5CFU/1μLに調整しました。

金属片の表面は、金属の溶出または露出を防ぐために、両面をGCC候補物質でコーティングしました。金属片を200rpm、37℃で16～18時間、50mLのファルコンチューブの滅菌LB培地中で、10^5CFUの開始培養物と共に培養しました。金属片、ガラス片、およびブランクコントロールをネガティブコントロールとして使用しました。各サンプルについて、波長600nmでの光学濃度（OD_{600nm}）を測定しました。各サンプルに対して3つの独立した複製を評価に使用しました。必要に応じて、コロニー形成単位を滅菌LB寒天培地に広げて計算しました。

GFPを発現する大腸菌K12細胞（大腸菌／pSB1C3-GFP）を使用して、GCC候補物質でコーティングされた表面での細胞接着を画像化しました。細胞は、200rpm、37℃で一晩培養することによって増やしました。翌日、細胞を4,000rpmの遠心分離で回収し、滅菌済HEPES緩衝液（pH7.4、25mM）を使用して3回洗浄しました。OD_{600nm}は0.125（10^8CFU/1mL）に調整しました。10μLの細胞を候補物質の表面に植え付けました。細菌が表面近くにいるままにするために、滅菌した顕微鏡カバースライドを使用しました。翌日、倍率40倍のGFPフィルターキューブを備えたLEICA倒

立顕微鏡（DM4000）を使用して顕微鏡画像を撮影しました。細胞を滅菌蒸留水で10回洗浄しました。表面に付着した残りの細胞を顕微鏡で調査しました。

結果と考察

本研究では、組成と施釉方法の両方が異なる3つのフリットを選びました。フリット組成は、手頃な価格と塗布の容易さの観点から、最も受注の多いフリットを選択しました。最適な焼成条件は、今回の研究で使用したフリットに対して以前Akcoat Co.で行われた研究に基づいて設計しました。結晶化時間と温度は、3つのGCCすべてが同じ密着能力となるように、860℃で10分間一定に保ちました。試験したGCC表面で実施したICP試験の結果によると、膨大な数の金属が溶出していました。健康に大きな影響を与えない元素の溶出量は非常に少量でした。Ba、Co、Cu、Alなどの有毒元素の溶出は今後調査します。

ICP-MS分析の結果を図1に示します。3種類のGCCはすべて、流れのない条件および熱処理条件に対して静的および動的耐食性を示し、元素の溶出はまったくもしくはほとんどありませんでした。しかし、酸処理をした場合、イオン交換反応により元素の溶出が起こり、制限値を超えました。サンプルF1およびF2ではアルミニウムの溶出が顕著でしたが、サンプルF3ではアルミニウムとバリウムの両方で溶出が顕著でした。アルミニウムは、ガラス構造の溶解中にガラス形成および安定剤として機能するため、溶解反応と相関していますが、バリウム溶解はイオン交換反応に関連しています。試験条件の中で、熱処理方法はドイツ連邦環境庁（UBA）[5]、英国水規制諮問制度（WRAS）[6]、およびWHO [7]が定めた試験方法に非常に類似していますが、これらの指定当局によって設定された制限値を下回りました。他の元素を調べた結果、すべてのコーティング材が飲料水用途での利用に適していることが分かりました。

水道水と接触する表面に対するガラス質GCCの影響は、科学および工学社会にとって長期にわたる懸念事項です。溶出した金属は、長期間暴露すると人々の健康に有害な影響を与える恐れがあります。したがって、特性評価と検証分析が必要です。ICPは、水との相互作用による溶出元素を評価する効率的な方法です。候補物質は、局所的な堆積微生物の活動などの汚染条件による高pHについても試験する必要があります。ボイラーで起こりうる高温条件でも調査する必要があります。厳しい条件での腐食性を調査するために、GCCで検証済みの方法である酢酸溶液を使用しました [8]。振とう培養器により、流れのない水と乱流をシミュレートしました。

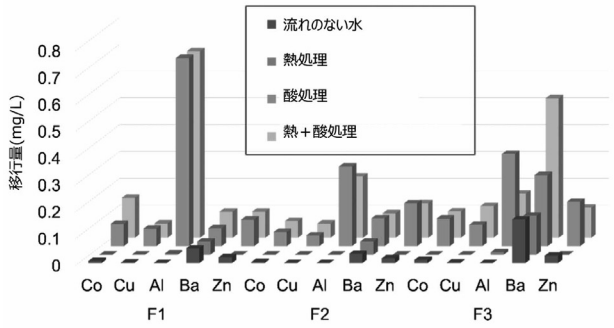


図 1：ICP-MS 分析の結果

今回の実験構成では、開放系での熱湯を使用したため、予定よりも高い溶出値が得られた可能性があります。通常の従来のボイラーシステムよりも熱的に厳しい条件下で、熱処理および酸と熱処理の両方の実験を行いました。

コーティングの品質と形態を、SEM分析を使用して評価しました（図2）。1cm^{2}の正方形片の表面は片面コーティングしたものです。図2のSEM画像は、コーティングの全体的な内部配列は損なわれていないことを示していますが、マイクロスケールでは小さな欠陥があります。これらの細孔または穴は表面では少数で、無視できる可能性があります。しかし、小さな細孔は、汚れや微生物の付着、およびコーティングされた表面、この場合は金属面から、元素が溶出する環境を作り出す可能性があると想定されます。

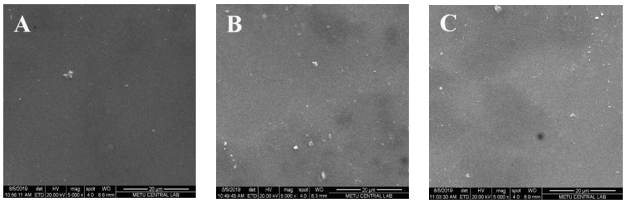


図 2：GCC 候補物質表面の走査型電子顕微鏡（SEM）画像：A：サンプル F1、B：F2、C：F3。

対象の表面に由来する元素を比較するために、ICP分析は金属表面のみで行いました。溶出した元素の濃度は大幅に増加していますが、いずれも有毒金属とは関係ありません。一連の生物学的分析により微生物の付着と毒性を確認することが必要であると考えました。

疎水性の表面は、その不都合な性質のため、微生物の付着やバイオフィルムの形成を調査するのが困難です。しかし、これらの表面のバイオフィルムと抗菌活性を研究する浸漬接種、接触転送接種、スワブ接種分析などのいくつかの手順があります[9]。微生物の形成は、DAPIやアネキシンなどの微生物染色手順で視覚化できます[10]。しかし、これらの方法は、さらなる固定手順と高価な材料が必要です。それらは十分な個別性がないため、生きた細胞を研究するのに効率的ではありません。さらに、生存細胞数を測定するには、寒天培地表面で微生物を培養する必要があります。代謝活性の結果としてGFPタンパク質を発現できる特定の大腸菌株を利用しました。蛍光量に応じて、直接計数と可視化が可能です。

画像を図3に示します。蛍光した細菌は、24時間後に候補物質のコーティングの表面で観察しました。細菌の個体数は溶出した元素の毒性によって妨げられず、ICPの結果をさらに裏付けています。通常の状況では、水の流れや表面の疎水性により付着しにくくなっています。この現象は、表面を洗浄して微生物の付着能力を調査することによって検証できます。そのため、5mLの標準滅菌蒸留水を使用して10回洗浄を行いました。残った蛍光細菌を記録したものが図3です。GCCから予想したように、細菌の大部分は洗い流されました。それでも、さまざまな数の細菌が付着したままでした。ガラス面も同じ状況でした。

細菌の付着能力を過小評価すべきではありません。ここでは、疎水性の表面への付着能力を視覚化および評価するための蛍光細菌の使用について報告します。長期的には、細菌および藻類起源の付着物により、GCコーティングされた表面から有毒成分が意図せず溶出します。

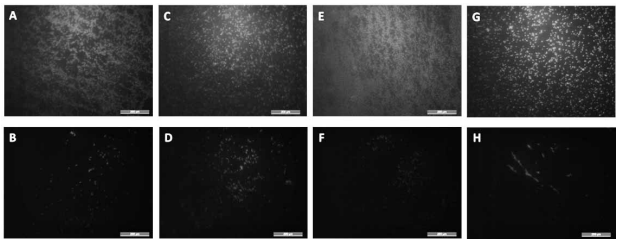


図 3：金属表面の候補 GCC 上での接種の 24 時間後（上段）および洗浄後（下段）の GFP 発現大腸菌 K12 株の顕微鏡画像。A) 24 時間で洗浄する前の F1、B) 24 時間で洗浄した後の F1。C) 24 時間で洗浄する前の F2、D) 24 時間で洗浄した後の F2。 E) 24 時間で洗浄する前の F3、F) 24 時間で洗浄した後の F3。G) 24 時間で洗浄する前のガラス（ネガティブ コントロール）、H) 24 時間で洗浄した後のガラス。GFP フィルター付き Leica DM4000（倍率 40 倍）。

衛生特性は、候補GCCにとって好ましい属性です。このような特性の評価は以前から研究されています。しかし、微生物に対する毒性は、高濃度の元素の溶出に起因する可能性があります。これらの濃縮された元素は、人間にも害を及ぼす可能性があります。したがって、抗菌活性の原因が重要です。

微生物の増殖を測定するために、標準的な微生物培養法を実施しました[11]。候補となるGCCの表面は、金属表面との相互作用を防ぐために両面をコーティングしました。18時間後、細胞密度を定量化しました。分光測光法は、誤差範囲が大きくなりがちです。生存細胞数は、培養によっても検証しました。結果を図4の箱ひげ図(ボックスグラフ)に示します。ガラスを含むすべての候補物質の表面で微生物が増殖しています。付着面は、微生物の増殖にとってより良い環境、または溶出した元素自体を提供する可能性があります。コントロールサンプルであるガラスと比較した場合、いずれの候補物質も有意差を示していません。興味深いことに、コーティングされていない金属表面は、大腸菌の増殖に対してかなりの量の毒性をもたらします。候補GCCは、溶出した元素の毒性に関して安全であるだけでなく、コーティングされた材料自体の毒性から保護していると推測します。

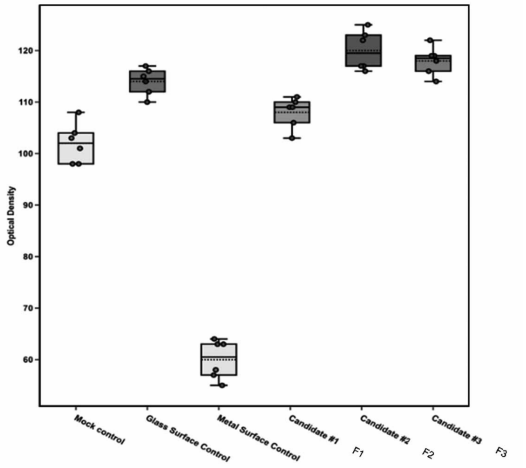


図 4：全サンプルの微生物増殖測定結果

結論

本研究では、さまざまな条件にさらされた3つの候補GCコーティングされた表面から溶出した元素を精査しました。溶出元素の影響は、微生物増殖に対する毒性としてさらに評価しました。微生物のGCCへの付着能力と、対象のコーティングされた表面の腐食を止める保護能力を観察しました。緑色蛍光タンパク質を発現する微生物を使用すれば、疎水性表面の検証研究が進む可能性があります。このような方法論を加えることが、水と接触する材料の一般的な基準を確立するのに役立ちます。

参考文献

[1] A. A. Andrews, Porcelain Enamels: The Preparation, Application and Properties of Enamels, Champaign: Gerrard Press, 1961.
[2] S. Pagliuca and W. Faust, Procelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes, Mantıva: The International Enamellers Institue, 2011.
[3] N. MILLAR and C. WILSON, “Vitreous Enamel Coatings,” in Corrosion, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1994, pp. 16:3 - 16:12.
[4] T. Zhang, Y. Bao and D. T. Gawne, “Process model of plasma enamelling,” Journal of the European Ceramic Society, vol. 23, no. 7, pp. 1019-1026, 2003.
[5] German Environment Agency, “Evaluation Criteria Document for enamels and ceramic materials in contact with drinking water (Enamel and Ceramics Evaluation Criteria Document),” Umwelt Bundesamt , Bad Elster, 2021.
[6] British Standards Institution, “Suitability of non-metallic products for use in contact with water intended for human consumption with regard to their effect on the quality of the water,” BSI Standards Limited, London, 2014.
[7] World Health Organization, “Guidelines for Drinking-water Quality,” World Health Organization, Switzerland, 2011.
[8] European Enamel Authority, “Quality Requirements,” European Enamel Authority, Hagen, 2014.
[9] A. Perez-Gavilan, et. al., “Antibacterial activity testing methods for hydrophobic patterned surfaces,” Scientific Reports, vol. 11, p. 6675, 2021.
[10] M. Howell, et. al., “Live Cell Fluorescence Microscopy to Observe Essential Processes During Microbial Cell Growth,” Journal of Visualized Experiments, vol. 129, p. 56497, 2017.
[11] L.-M. Mauerhofer, et. al., “Methods for quantification of growth and productivity in anaerobic microbiology and biotechnology,” Folia Microbiologica, vol. 34, no. 3, pp. 321-360, 2019.

ボールミルでの粉砕最適化

Jeffrey R. Hoffmann, V.P.
Paul O. Abbe, USA
201 Hanson Ct., Suite 125, Wood Dale, IL 60191 Phone 630-350-3012 - www.pauloabbe.com

湿式および乾式ボールミルの設計および運用においては、考慮すべきいくつかの独立変数があります。時間が限られているので、*すでに設置されている乾式ミル*の2つの重要な独立変数を検討します。考慮した2つの独立変数は、固形物の充填率とメディア（ボール）の大きさです。固形物の充填率は、ミル加工中またはミル加工後に見落とされたり、チェックされなかったりすることがよくあります。メディアの大きさは逆説的です。なぜなら、大きさがわずかに変化しただけで、2つの特性が一見反対方向に変化するからです。

- 被粉砕物の充填率
- メディアの大きさ
- メディアの密度
- ミル径
- 粉砕速度
- 粉砕時間

粉砕ゾーンーミル内のメディアの動きは、ミルのさまざまな部分で発生する応力に従って変化します。ほとんどの場合、ミルシリンダーの底部と接触しているメディアの層は、リフターバーまたは単にメディアと乾燥固形物の死荷重によって固定され、速度はゼロ（湿式ミルでは滑りが発生する可能性がありますが、ここでは乾式ミルを対象としています）なので、固形物の圧縮のみが発生します。粉砕の大部分は、メディアがその「肩」つまり山の上部から、「つま先」つまり山の底に転がる際に発生します。メディアが山を転がり落ちると、他の露出した粉砕メディアの表面の固形物に衝突します。ミルの中心には、滑りと動きを伴うメディアの循環もあり、それにより、固形物に対する滑りとせん断効果があります。メディア間の衝撃でエネルギーを浪費したりメディアの摩耗を増加させたりせずに、メディアの山を転がり落ちるメディアの動きを利用するには、十分に固形物が充填されていることを確認する必要があります。

効果的な粉砕がどこでどのように行われるかを知ると、ボールミルの限界がわかります。ボールミルへの固形物の充填率は、最適に機能する範囲が狭いです。以下の考察では、メディア充填率がシリンダーの体積の50%である標準的なミルを考えます。一部の古いミルでは、30%から40%のメディア充填率でしか使用しない場合もありますが、原則は同じです。均一な球状メディア間の空隙は、球が最適に積み重ねられた場合は26%、ランダムに積み重ねられた場合は36.5%です。これにより、メディア充填率が50%の場合、13%から18.25%の空隙ができます。この上にもう少し被粉砕物を追加すると、通常は固形物充填率が25%に近くなります。出発点として、固形物充填率を25%とすると、通常、粉砕メディアの間や上に被粉砕物が存在することが保証されます。固形物が少なすぎると、メディアとメディアが衝突し、メディアの摩耗が増え、効率が低下します。固形物充填率が高すぎると、被粉砕物がメディアの衝撃を緩和し、粉砕効率も低下します。

25%という充填率のガイドラインは出発点にすぎません。最適な固形物充填率は、ミル加工中に経験的に見いだす必要があります。

1. 最初の粒子の大きさ、形状、および多孔度に応じて、粒子の大きさがより細かく均一になるにつれて、ほとんどではないにしても多くの固形物の密度は高くなります。最終的には、体積が減り微細な製品となります。この体積の減少のために調整を行う必要があります。
2. 最終的に利用しない部分の密度がわかっている場合は、それに基づいて25%の充填率を計算します。
3. ミルに充填し、数分間動作させます。
4. ミルを開け、充填状態を確認します。
   a. 被粉砕物が少なすぎると、メディアが露出してはっきりと見えます。
   b. 固形物が多すぎると、メディアの形状がほとんどわかりません。
   c. 充填率が最適な場合、メディアは雪に覆われた風景のように見え、その下に球体の形状が識別できます。
5. 粉砕プロセス中に数回ミルを停止し、ミルの充填状態を確認します。
6. 必要に応じて固形物を追加し、追加した重量を記録し、粉砕を続けながら、上記の手順4で説明したように固形物の量を確認します。粉砕を初めて行うときは、粉砕中に追加した固形物が必要なだけミル内に留まらないため、粒径の分布がずれたり、粉砕をもう少し長く行う必要があることに注意してください。
7. 最初に充填した固形物と追加で充填した固形物の合計重量を、次の粉砕時の最初の充填合計量とします。

メディアの大きさと数

ここでは、大きさが均一な球体メディアのみを検討します。

メディアの大きさは、ボールミル加工の独立変数の中で最も逆説的です。そのため、ミルの設定は多くの場合「こつ」が必要なものと思われていますが、それはこの変数の二面性を理解していないだけです。逆説的であるのは、メディアの直径のわずかな変化に対して、メディア1個の質量とメディアの総数が劇的に変化することです。

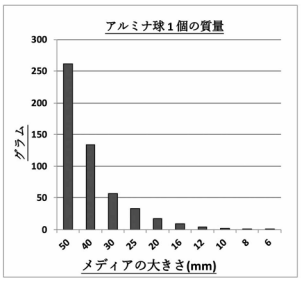
考慮事項1ーメディアの大きさと初期粒径 ー 粒径は、メディアの大きさの15%を超えないようにする必要があります。これにより、粒子がメディアの間に落ち、上に「浮かぶ」ことがなくなります。ハンマーミルまたはローラークラッシャーでは、大きな粒子が最初に小さくなることで効果的に粉砕できます。ミルに大きな粒子を供給することは可能ですが、有効にするにはメディアをかなり大きくするか、最適ではない大きさのメディアを混在させる必要があります。粉砕メディアの大きさは一般的に6mm（1/4インチ）から25mm（1インチ）の範囲で、38mm（1.5インチ）が上限になります。

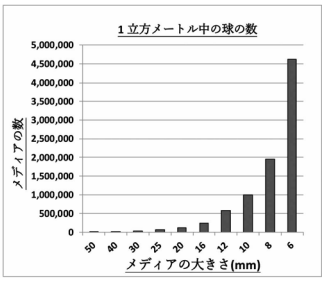
考慮事項2ー最終的に目的の粒径と分布が効率的に得られる最小のメディアを使用します。これは通常、実験室で、または本生産用のミルを使用した実験を通して決められます。メディアが大きいほど、衝突1回あたりのエネルギーは大きくなりますが、メディアの数が少なくなり、単位時間あたりの衝突回数が少なくなります。ミルは固定出力（Kw）であるため、エネルギーの使用方法を最適化できるだけで、全体のエネルギーを増減することはできません。

考慮事項3ーメディアの大きさを少し変更します。メディアを20mmから25mmに変更すると、各球体の質量が17gから33gと約2倍になりますが、ボールの数は125,000個から64,000個に減少します。数と質量の両方でかなり極端な変化があり、メディアのパラドックスの理由となっています。メディアの大きさを少し大きくしただけで、質量と衝突1回あたりのエネルギーが増加しますが、衝突回数ははるかに少なくなります。

これを説明するために、次の表で、各ボールの大きさを小さくして数量を約2倍にするようにし、同時に質量がほぼ半分になるような、メディアの大きさを示しています。

メディアの直径 (mm)	メディアの数 (m^3 あたり)	アルミナ球1個の質量 (gms)
50	8,000	262
40	15,625	134
30	37,037	57
25	64,000	33
20	125,000	17
16	244,141	8.6
12	578,704	3.6
10	1,000,000	2.1
8	1,953,125	1.1
6	4,629,630	0.45





ここまで

［もし時間があれば、粉砕メディアの材質と密度について言及します。］

粉砕メディアの密度－最後にふれておきたいのは、メディアの密度を変えて粉砕性能を向上させることができるということです。通常、粉砕メディアは異物混入を最小限に抑えるように選択されるため、ここで示す変更が選択肢にならない場合もあります。実験室では制限は少ないですが、本生産用のミルは特定のメディア密度を念頭に置いて設計されているため、メディア密度を増やすことが選択肢にならない場合があります。ミル出力Kwは、ミルの大きさ、rpm、粉砕メディアの充填率およびメディアの密度によって決まります。もともとアルミナ製メディア用に設計されたミルは、ジルコニア製メディアと比較して44%多くの電力を必要とします。他のすべての変数は一定に保っていますが、これは前に述べたように、メディアを小さくするとメディアの数が増えることを意味します。

既存のミルの駆動電力を大幅に増やすことは現実的ではありませんが、ステンレス鋼が使用可能である場合、ミルは2倍の出力を必要とするでしょう。究極のプロセスを追求する場合、タングステンカーバイド製メディアは、アルミナ製メディアと比較して、ミルを駆動するための出力Kwが4倍必要になります。タングステンカーバイドは通常、タングステンカーバイド粉末の粉砕または混合にのみ使用されます。

粉砕メディア密度

	化学式	密度 (g/cc)
アルミナー酸化アルミニウム	Al_2O_3	3.93
ジルコニアー酸化ジルコニウム	MgOで安定化したZrO_2	5.68
イットリア安定化ジルコニア	Y_2O_3で安定化したZrO_2	5.85～6.10
ステンレス鋼（例：1.4512/400グレード）	Fe, Cr, Ni	7.93
タングステンカーバイド	WC	15.63

ほとんどの異物混入は、ミルシリンダーではなく粉砕メディアから発生しますが、メディアとミル内面の互換性には制限があります。内部をアルミナで覆ったミルは、アルミナまたはジルコニア製メディアで使用でき、ステンレス鋼またはポリウレタンで覆ったミルではステンレス鋼製メディアを使用できます。ポリウレタンで覆ったミルは、出力Kwがミルを回すのに十分である限り、すべての粉砕メディアと互換性があります。ポリウレタンは、乾式または湿式ミルに対して優れた低摩耗性を備えていますが、どんなに希釈されていても溶剤とはまったく適*さない*。

メディアとミルの互換性

	ミル内面の材質			
メディアの材質	アルミナ	鋼	ステンレス鋼	ポリウレタン
アルミナ	✓	X	X	✓
ジルコニア	✓	X	X	✓
鋼	X	✓	X	✓
ステンレス鋼	X	X	✓	✓
タングステンカーバイド	X	✓	✓	✓

ほうろう加工品からの溶出について

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

摘要

2017年、イタリア琺瑯工業会（CISP）と欧州琺瑯工業会（EEA）は料理やベーキングに使用する琺瑯物からの溶出を確認する目的で（評価を行わない）共同試験所間試験として、「琺瑯を施した物体からの溶出」と題する箇所別間比較試験を開始した。この研究から450ページに及ぶ最終報告書が作成され、この報告書は琺瑯業界にとって意義のある情報源となった。琺瑯を施した物体からの溶出に関する情報収集が喫緊に必要となったのは、この件に関する確固とした研究が欠けていたからであった。当時、利用できる研究と言えば、欧州委員会共同研究センター（JRC）による「セラミック商品からの金属の溶出に関する試験アプローチ（2016年）」と「セラミックおよびクリスタルの食卓用食器具からの金属の溶出に関する持続可能な試験を目指して（2017年）」のみであった。残念なことにこの2つの研究の対象には限られた数の琺瑯物しか含まれていなかったため、統計的な観点からは有意なデータベースと言えるものではなかった。現在、欧州で販売されている琺瑯製品のメーカーには食品接触の観点から遵守しているとみなされるために琺瑯が満たさなければならない要求事項を規定する調和の取れた欧州測定基準がない。さらに欧州の加盟国はそれぞれ異なる試験方法を規定しており、その結果、標準化機関は琺瑯業界が自国の要求事項を満たすことを支援するために異なる基準を設定した。食材に接触することになるセラミック商品に関して加盟国の法律を近似化するために今後の改正で欧州評議会指令84/500/EECの適用範囲に琺瑯を含める可能性があり、最終的には欧州全体で実施すべき試験方法を規定する可能性があることを考慮して、再現性、元素追跡可能性、測定不確実さ、準備段階のバラツキに関して現行のどの方法が最も信頼できるものであるかをアセスメントする必要があった。本研究では検出可能な限界（定量限界（LOQ）と検出限界（LOD））を特定し、さらに琺瑯にアプローチする時に欧州の法制定者が考慮しなければならない技術的境界を明確化した。これらの点はメーカーのために公平な競合の場を提供するためだけでなく、管理当局やその試験所による市場サーベイランスを容易にするために適切である。

はじめに

本研究は、上記のJRC研究で使用され、基準である **ISO/IEC 17043 適合性評価 – 試験所間評価試験に関する一般要求事項**ならびに**ISO 13528 試験所間比較による評価試験で使用される統計的方法**が設定しているのと同じアプローチならびに判定基準を使用して実施した。この共同研究の目的は、分析方法の開発を支援するために食品に接触することになる琺瑯物からの金属イオンの溶出に関する情報を得ることであり、実際のところ、JRCの研究である「セラミック商品からの金属の溶出に関する試験アプローチ」（2016）の拡大版を意図したものであった。2019年に試験所間セッションを開催したが、拡大版を意図したものであることは試験プロトコルに関して行われた長い討論から予想された。本研究では食品接触に関するコンプライアンシーを試験するために現時点で使用されている全ての模擬物質を含めた。法制定者がそれらの模擬物質のいずれを優先すべきと考えているかを未だに表明していないからである。また、琺瑯物の実際の使用（コンロを使った料理とオーブンでのベーキング）をシミュレートするために様々な試験時間を考慮に入れた。

模擬物質	温度	試験時間	サイクル	参考文献
酢酸 3%	95°C	2 時間	第 3 サイクル	EN ISO 4531
酢酸 3%	95°C	30 分	第 3 サイクル	EN ISO 4531
酢酸 4%	22°C	24 時間	第 1 および第 3 サイクル	EN 1388-2
クエン酸 0.5%	100° C	2 時間	第 1、第 2 および第 3 サイクル	欧州医薬品品質管理局（EDQM） ガイドライン第 1 版 2013
蒸留水	95°C	2 時間	第 3 サイクル	規制 (EU) No 10/2011 EDQM ガイドライン第 1 版 2013 イタリア DM 21/03/73

表 1 –「琺瑯を施した物体からの溶出」に関する研究で使用した試験方法

第1サイクルではEN ISO 4531による試験を実施した製品のパフォーマンスに関する情報は利用できない。このアセスメントは利用可能な試料の数が原因で利用価値がないとみなされた。

様々な国から30の試験所が試験セッションに応募してきた。これらの試験所を2つのグループに分けた。22の試料（主に物体）を受け取る全試料グループと、8つの試料（主に液体）を受け取る少数試料グループである。最初の全試料グループ（10の試験所）の正式名称を**Multi-Matrix Complete Phases Group（マルチマトリックス全段階グループ）**とし、このグループの目的は基準であるEN ISO 4531をアセスメントすることであった。第2のグループ（20の試験所）の名称は**Reduced Numerosity Sample Group（少数試料グループ）**とした。このグループの目的は50の試験所が参加していたセラミックに関する研究との比較を可能にするためにデータを収集することであった。試料を作成して発送することを自発的に志願した企業にとって試料の数が法外な結果となることを回避する一方で、十分な数の試料を付与して当該研究の統計的適切性を確実とするためにはこうした分け方が必要であった。

本研究では、基準内タイプの試料の要求事項に従って生産された4つの異なるタイプの実際の試料を考慮に入れた[1]。これらの試料は最先端の手順を使ってメンバー会社内で作成された。試料の生産を可能にするために日常の生産ラインが一時的に停止された。試料生産用に使用した製法には、模擬物質への最悪の場合の溶出をアセスメントするために比較的高い用量の元素を含めた。生産ラインで生産された最初と最後のものは試料としては無効とし、生産の中ほどで作成されたものを試料として選択した。追跡可能にするために試料生産の各ステップを監視して記録した。これらの手順は均質性を最大化し、追加のパラメーターとなる試料のバラツキを回避するために必要であった。試料セットにはAAおよびA+エナメルでコーティングした鋼板オーブントレイ、A+エナメルでコーティングした鋳鉄グリル、AAエナメルでコーティングした鋳鉄ポット、AAおよびA+エナメルでコーティングしたオーブントレイとの接触から得られ、EN1388-2により試験を実施した液体、スパイク溶液（濃度既知の対象成分を添加した溶液）、ブランク溶液（対象成分を含まない溶液）を含めた。全ての試験所がこの試験を実施できたわけではなく、参加試験所の数は幾分減少して、合計で24試験所となった（Multi-Matrix Complete Phases Groupが7、 Reduced Numerosity Sample Groupが17）。本研究では合計で370の試料の試験を行った。

結果についての統計的評価

全ての試験所が試験結果を提出したわけではなかった。6つの試験所はいかなる情報も提供しなかった。このため、これらの試験所は本研究から除外した。既に言及した基準に従って、本研究における統計分析では付与値とパフォーマンス評価に関する判定基準の両方を求めるために参加試験所間を比較することによってパフォーマンスを評価した。一般的に技能試験の最も一般的な分析技法では、有能な参加試験所からの一連の結果はほぼ正規分布となるか、少なくとも単峰形で妥当に対称的であると想定する。このことを少なくとも視覚的に確認するために、RおよびPythonプログラミング言語で直接使用できる数値計算ライブラリを直接使用してカーネル密度プロットを作成した。

データの対称性に関連する問題を克服するために、対称性に対してロバストな（頑健性のある）技法が使用されてきた。ロバストな統計方法では、外れ値である特異な値を識別する必要なしに、またそれらの値をその後の分析から除外することなく、正規分布の一連の結果の中心部分を記述する。本研究では、アルゴリズムAを使用して、外れ値処理の手法の1つであるウィンザー化（winsorisation）と称する手順により最初のデータを変換し、正

規に近いデータの平均と標準偏差の代替推定量を求めた。ほぼ全データセットでは予想された外れ値の割合が20%以下であったため、この方法が可能であった。参加試験所が提出した多数のレプリカの場合、即ち、スパイク溶液、オーブントレイからの溶液、第1および第2のオーブントレイからの溶液については標準偏差を求めるためにアルゴリズムSを適用した。一部の品目および一部の分析物についてはデータを報告した参加試験所がごくわずかであった（大部分がオーブントレイ、グリルおよびポット）。そうした場合には、参加試験所が少数の場合の手順を適用した。即ち、中央値を位置推定値として使用して、位置の反復なしにアルゴリズムAを使用した。

本研究のための付与値を求めるために参加試験所の結果からの合意値を、アルゴリズムAを使って計算し、参加試験所が報告してきた結果から得られたロバストな平均値として選択した。一般的にこのアプローチにはいくつかの限界がある。例えば、Mandelのhおよびkの統計プロットが他の結果とは著しく異なる結果パターンを示す場合、参加試験所間の一致が十分でないことがある。こうした状況は、分析物が異なる場合（他の試験所と比較して）一貫して高いか低いバラツキおよび／または極端な（高または低）平均値によって明らかとなった。特にデータセットが少ない或る試験所はMandelのkの統計が全般的に極端な挙動を示し、他の試験所より繰返し精度が低かった。にもかかわらず、Mandelのhとkの統計プロットのグローバル検査からは、試験所のセットのほぼ全体が一定の結果パターンを示していないことが判明した。このことはMandelのhの統計プロットで追認された。この場合単一の証拠パターンがなく、統計には正の値と負の値の両方があった。

もう1つの限界は、参加試験所が使用した校正基準に関する情報が欠けているため、合意値の計測学的追跡可能性を確認することが困難なことである。本研究では研究を開始する前に校正やその他の関連方法の条件についてのメタデータを収集して分析した。

付与値に関しては、付与値x_{pt} の標準不確実さは以下のとおりに推定される。

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

この場合、s^* は結果と参加試験所数 pのロバストな標準偏差である。$u(x_{pt})<0.3\ \sigma_{pt}$ である場合、付与値の不確実さは無視することができ、技能試験のラウンドの結果の解釈には含まれない。本研究では、スパイク溶液、オーブントレイからの溶液、第1および第2のオーブントレイからの溶液については試験所の数が関係を満足させているため、この判定基準はほぼ常に満たされていた。一部の事例、例えば、試験所が全ての分析物についての結果を報告しなかった場合にはこの判定基準は満たされなかった。一方、第3、第4、第5ならびに第７のオーブントレイ、全てのグリル、全てのポットに関しては試験所の数が少ないためにこの判定基準は満たされなかった。こうした場合には信頼できる付与値を求めることができなかったため、それらの試験所のパフォーマンスは採点しなかった。

パフォーマンスを評価する場合、参加試験所のロバストな標準偏差推定値による現行ラウンドの合意統計を選択した。このアプローチにより技能をアセスメントする場合の標準偏差であるσ_{pt} は同じラウンドに参加した試験所の結果から計算した。言い換えると、$\sigma_{pt}=s^*$ であり、アルゴリズムAを使って求めたロバストな標準偏差である。

このアプローチの場合、zスコアなどのパフォーマンススコアを使用して、技能アセスメントのための標準偏差を計算により求めた標準偏差推定値として設定することが通常は最も便利である。

にもかかわらず、当研究では標準偏差の値を求めるために一般的なモデルの利用可能性を模索した。こうしたモデルの利用が可能である場合の利点は、このモデルに経験的に基づくとしても測定量（測定対象となる量）における客観性と一貫性が得られることである。選択したモデルはHorwitz曲線であった。この曲線は「Horwitz標準偏差」を使用する。即ち、確認する予定の分析物の質量分率を表し、次に、参加試験所のデータから計算した標準偏差の値とHorwitz標準偏差（HorRatと称する）との比率から、試験所間のバラツキの上限に関する情報が得られた。

本研究で使用したパフォーマンス統計はzスコア、即ち、標準偏差の値であり、観察された値が平均値よりどの程度高いか低いかである。当該基準に従って使用した定式は $z_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}}$ であり、この場合、x_i は技能試験の結果である。 値の有意性が不十分であることを読者に警告するためにHorRat > 2 に相当するzスコアの値はハイライトを付けて示した。Mandelのkとhの統計に関しては、2つの試験所のパフォーマンスが他の試験所より悪かった。にもかかわらず、フルデータセットと少ないデータセットの全体的なzスコア挙動は全くネガティブなパフォーマンスを示さなかった。

データ収集

全ての試験所が試料を受け取った時点で、CISPは試験の実施方法についての説明書を送り、その後、オンラインセミナーを主催して、本研究専用の公式ウェブサイトにアップロードすべき所定のExcelデータシートに結果を入力する方法について説明した。各試験所には公式のウェブサイトにアクセスして結果を発表するための自動生成されたPINコードを付与した。PINコードにより、参加試験所は完全に匿名となり、その後、そのPINコードは各試験所が自身のパフォーマンスに関するzスコアにアクセスするために必要なツールとなった。

本研究を通して収集された主な証拠と観察された現象

準備段階の測定バラツキさ、マトリックス効果およびバラツキ

分析段階における試験所のパフォーマンスと不確実さを評価するためにスパイク溶液を使用する。スパイク溶液には準備段階のバラツキは全く存在しない。スパイク溶液と実際の試料からの溶液を比較する場合、マトリックス効果を示す可能性がある。スパイク溶液の結果と実際の試料から得た溶液の結果との間に大きな相違があることが記録されたため、重要なマトリックス効果が観察された。測定バラツキの値には明らかに説明不可能なギャップがあった。実際の試料の準備では比較的高いバラツキが観察された。基準EN ISO 4531のアセスメントを目的としたMulti-Matrix Complete Phases Groupが記録した測定バラツキは、スパイク溶液に基づいて言明されていたバラツキより平均して10倍も高かった。琺瑯を施した試料は取扱いが複雑な試料であり、準備段階に対処する能力を示した試験所はごく少数であった。優れた試験所であると考えられていた試験所が他の試験所と比べて有意に優れたパフォーマンスを発揮したわけではなかった。また、結果からはICP EOS とICP MSの間に違いは見られなかった。この現象を説明する技術的理由としては、検出担当者を惑わす懸濁シリカと関連している可能性が考えられる。溶液に入る懸濁コロイダルシリカは測定バラツキを拡大する原因であると思われる。本研究では（最先端の手順を使用して試料を作成したので）試料採取のバラツキを除外したことを考慮すると、試料の取扱いにおいて比較的高いバラツキが観察されたため、EN ISO 4531は極めて高いバラツキ性の原因であることが証明された。

エナメルのタイプ (AAおよび A+)の比較とバラツキ

鋼板オーブントレイのAAエナメルはA+ エナメルよりも高い溶出性と高い測定不確実さを示し、鋳鉄グリル網に施釉したA+ エナメルは鋼板オーブントレイに施釉したA+エナメルとは異なる挙動を示す。これは、鋳鉄グリル網の表面は比較的粗いので、界面の露出表面が大きくなり、異なる溶出をもたらすことが原因であろう。

サイクルとバラツキ

大半の場合、第１サイクルでは室温試験と高温試験の両方で他のサイクルよりバラツキが高い。これは焼成中にオーブン内に、特にオーブンに入る製品がオーブンから出る製品の隣に位置し、

オーブンに入る製品が他の製品を汚染する可能性があるオーブントレイの場合のエネルギー効率が良いオーブン内に粉末が存在していることが原因であろう。数字から、エナメルは最上層に恐らく薄い膜を持つ不活性材料であり、使用に伴って溶解することがわかる。この層が原因で、第1サイクルと第3サイクルの間に有意な違いが生じる。このことは実際の試料との接触から得られる溶液（高い溶出）とスパイク溶液（実際の試料と接触しなかった人工溶液）との間で見られた違いを説明するものとなるであろう。琺瑯は金属よりもガラスに似ているとしても、セラミックの場合より石英ガラス層がはるかに厚い。さらに琺瑯はその厚さ全体にわたって均一の挙動を示さない。琺瑯を均質の不活性材料として分類することはできないので、第3サイクルをアセスメントすることで、時間の経過に伴う溶出がより明らかになる。

方法の比較とそのバラツキ

100℃での試験（この場合はクエン酸による試験）の結果が最も不安定であった。S* 値[2] は他の値より少なくとも3倍も高かった。このような系統誤差が示された場合、その試験は改善段階を設けるのではなく、却下すべきである。基準EN 1388-2 （室温試験）に規定される方法によって、準備段階におけるバラツキは少ないことが判明し、測定バラツキも比較的低いことが明らかになった。これらの所見は、100℃での試験は安定していると考えることはできないし、模擬物を常に添加することは新たなバラツキの原因となることと関連している。さらに高度が異なる場合、100℃での試験は同じ方法では適用されない。第3サイクルにおいては比較的低い測定バラツキを示す試験方法はEN1388-2に規定される試験であった。

時間と温度

結果は試験のタイミングならびに温度との関係がより深く、イオンの形での各金属の化学的性質との関係は比較的弱い。温度が低い場合、接触時間が長くても溶出が増えることはない。

鋳鉄で作成した工業用試料

一部の元素は鋼に塗布されたA+ エナメルと比較した場合、鋳鉄に施釉された A+エナメルからの溶出のほうが多いことがわかる。本研究から、鉄の溶出が特に多く、また一部の場合にはアルミの溶出も多いことがわかった。これらの現象の考えられる技法的理由は、鋳鉄は炭素濃度が高く、様々な元素を表面に移動させることと関連している可能性がある。鋳鉄は比較的粗いため、界面の表面も広い。鋳鉄は一般的に多孔性で気泡を生じる。鋳鉄は炭素が豊富で、酸素と反応する焼成中に脱気する。鋳鉄製品用のオーブンは様々で、連続式でストレートなチャンバー炉を備えており、昇華現象をもたらす。鉄の溶出が多いのは試験の実施方法に起因するのであろう。グリルの場合は溶液を満たすのではなく浸漬された可能性が高い。ポットの場合、縁にはエナメルが施されないので、試験中に鉄を溶出したのであろう。ポットには酸性溶液が満たされ、ホウケイ酸のフタが被せられる。2時間の試験中に酸性溶液から水蒸気が放出されて、その水蒸気がフタの上で凝縮して、縁から金属を溶解し、その後、金属が酸性溶液へと落下して、最終分析中に鉄の濃度が検出されることになる。グリルに関しては試験が適切に実施された場合、試料は狭い面積内で酸化してしまうか、損傷してしまうので、琺瑯面はもはやバリア効果を発揮しなくなる。グリルは主にその形状が原因で試験をするには最も難しい製品であることがわかった。溶液を満たすも浸漬も適切な手順ではないように思われるが、試料切断が難題であり、適切な設備と専門知識を必要とするため、これらの手順は琺瑯物を試験する管理当局にとってはいずれにしても依然として比較的簡単な方法である。ポットに関してはコバルトの溶出は比較的少ないことがわかっているが、鉄の溶出は多い。コバルトの溶出が比較的少ないのは恐らく、2回のコーティングと2回の焼成を経ることになる白色（クリアな）エナメルを使用することが原因であろう。もう1つの興味ある現象はAAエナメルを施した鋳鉄ポットとA+エナメルを施した鋳鉄グリルの高温試験の場合、鉄の溶出が比較的少なかったことであった。これは試験期間が比較的短かったことが原因であろう。

NIAS – 非意図的添加物質

本研究によって確認された唯一の非意図的添加物質は水銀であった。一般的にNIASは（試験溶液で検出される濃度が低いことを原因として） 通常は検出限界に非常に近く、このことは測定不確実さが非常に高いことを示している。本研究では定量限界（LOQ）に近いニッケル濃度が確認された。このことはニッケルの溶出が少ないことを示すものである。したがって、LOQに近いと不確実さは常に高くなるので、不確実さの上昇が確認されることは当然のことである。NIASが存在する可能性は琺瑯に使用する原材料の採掘源や琺瑯生産環境と関連しているのであろう。

Z-スコア

以前に想像していたことに反して、認定試験所のパフォーマンスが他の試験所より多少は優れていたとしても、優秀であると考えられていた試験所のパフォーマンスが他の試験所より有意に優れてはいなかった。結果は、ICP EOSとICP MSとの間に相違がないことを示すものであった。このことは改めて、琺瑯試料は取扱いが難しく、ロバストな試験手順が必要であることを追認するものである。

結論

Multi-Matrix Complete Phases Groupが収集した証拠

Multi-Matrix Complete Phases Group (基準EN ISO 4531のアセスメントが目的)が記録した測定バラツキはスパイク溶液に基づいて言明されていた不確実さより平均して10倍も高かった。このことは、琺瑯試料は取扱いが複雑であるため、準備段階をマネジメントする能力を示した試験所はごく少数であった。EN ISO 4531の不確実さの高さはこの基準が改善を必要としていることを実証している。

Reduced Numerosity Sample Groupが収集した証拠

大半の事例で第 1 サイクルは、室温試験と高温試験の両方で他のサイクルより高い不確実さを示す。数字から、エナメルは恐らく最上層に薄い膜を持つ不活性材料であり、使用によって溶解することがわかる。この層が原因で、第1サイクルと第3サイクルの間に有意な違いが生じる。ほぼ全ての場合に第3サイクルにおける溶出は第1サイクルおよび第2サイクルに比べて少ない。第3サイクルをアセスメントすることによって時間の経過に伴う溶出がより明らかになる。基準EN 1388-2 （室温試験）に規定する方法から、準備段階におけるバラツキが少ないことがわかり、測定不確実さも低いことが明らかになった。これらの所見は100℃での試験は安定していると考えることはできないということと関連している。第3サイクルでは測定不確実さが比較的低い試験方法はEN1388-2規定の試験であった。

琺瑯物を試験する最良の方法を評価する場合、ロバストな方法を頼りにできるようにするために法制定者は現行基準の再現性を考慮に入れて、管理当局が市場サーベイランスを実施できるようにしなければならない。現時点では、基準EN 1388-2が最も信頼できる試験であると思われる。万が一、この種の材料にとって他の方法がより適切である場合には、ISO/IEC 17043適合性評価－試験所間評価試験に関する一般要求事項ならびにISO 13528試験所間の比較による評価試験で使用する統計方法については、琺瑯物に関する新たな試験所間の妥当性確認段階が必要となるであろう。

参考文献

- ISO/IEC 17043 Conformity assessment - General requirements for interlaboratory evaluation tests
- ISO 13528 Statistical methods used in the evaluation tests by interlaboratory comparisons
- 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

シトグラフィ

- 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] 均質な試料を得るために試験所間チームが試料生産を監視した。
[2] ロバストな標準偏差

硬質粒子配合高耐摩耗琺瑯コーティングの開発

Yasin Bozkurt YILMAZ[1,2]、Nurullah ÇÖPOĞLU[1,2]、Buğra ÇİÇEK[2]
1 Akcoat R&D Center, Enamel Coatings Division, 2nd IZ, 54300 Hendek/Sakarya/Türkiye
2 Yıldız Technical University, Department of Metallurgy and Materials Science Engineering, 34210 Esenler/Istanbul/Türkiye

要旨

調理器具のコーティングに関する現在の問題を考えると、耐摩耗性は、調理器具の表面や食品の汚染と大きな関係があるため、最も重要な特性の1つとなっている。本研究では、耐摩耗性を高めるために、ガラスマトリックスを強化し、琺瑯構造内での亀裂の形成／伝播を防ぐことを目的とする、ガラスセラミックマトリックスへの硬質粒子の添加を検討した。開発する琺瑯組成に関しては、B_4Cを硬質粒子として選択した。さまざまな比率の添加剤を含む試料を鋳鉄に適用した。添加剤がガラスマトリックスの微細構造および各相に及ぼす効果を、SEM-EDSおよびXRD分析によって調査した。質量損失法を用いてPEI摩耗試験を実施し、硬質粒子の耐摩耗効果を調べた。摩耗メカニズムは、試験した試料の表面微細構造や形状を比較することにより解明された。色光沢および表面粗さ試験を実施し、B_4Cの効果を測定した。研究の結果、16 wt%のB_4Cの添加によって、ガラスマトリックスとの間に強力な界面が生成し、亀裂の核生成が減少することが観察された。安定した機械的配合により、摩耗中の質量損失が54%減少し、色変化（ΔE）は2未満となった。

1. はじめに

琺瑯コーティングは高い耐食性と高い硬度を備えているが、破壊靭性が低いため耐摩耗性が低くなっている[1]。琺瑯コーティングの耐摩耗性を改善するには、以下の2つの基本的な方法がある。1つ目の方法は、ガラス構造の変更である。参考文献内の研究は、この方法での耐摩耗性の開発にはあまり役に立たない[2]。もう1つの方法は、ミル添加剤である。ジルコニア、アルミナ、スポジュメン、長石などの酸化物形態の化合物が、ミル添加剤として使用されてきた。この方法の一般的な目的は、コーティング内の多孔性を低減または排除することである[3]。しかしながら、これらの添加剤によって達成された進歩は不十分である。ミル添加剤を使用する場合、酸化物とは異なり、硬質セラミック粒子が好ましい。この方法の目的は、硬質セラミック粒子がガラス相に確実に結合されるようにすることである。このようにして、機械的衝撃中の亀裂の形成を遅らせるか、亀裂の伝播を遅くすることができる。参考文献では、炭化ケイ素（SiC）、二ホウ化チタン（TiB_2）、およびナノタングステンカーバイド（WC）を添加剤とした実験が行われている[1,4-6]。硬質セラミック粒子の添加は、他の2つの方法と比較して、耐摩耗性の改善に効果的であることが分かった。

本研究では、鋳鉄表面向けに開発された湿式施釉用琺瑯コーティングの耐摩耗性に対するB_4C添加剤の効果を調査した。

2. 材料および方法

2.1. 試料の準備

湿式施釉用のAkcoat（RTU0312）の市販製品を用い、黒鋳鉄にコーティングする。製品中のフリットは低粘度で、ホウケイ酸ベースである。フリット酸化物組成を表 1 に示す。ミル添加剤の量は、すべての試料で一定に保たれている。

粘性剤として、0.8 wt%の非晶質シリカ（SiO_2）、4.5 wt%のカオリナイト粘土（$Al_2(OH)_4Si_2O_5$）、および0.3 wt%の亜硝酸ナトリウム（$NaNO_2$）を使用する。その耐火性を理由として、参照試料における膨張の寄与を減らすために、8%のSiO_2（石英）ミル添加剤が使用された。フリットは、別の耐火性B_4C（純度99.9%、Nanografi製、d90=50μm）添加剤を8 wt%および16 wt%の混合比率で用いて15分間乾式粉砕する。アルミナジルコンミルボールの重量は850gである。 より均一な粉砕を実現するために、さまざまなサイズのボールが使用される。ボールの直径分布は以下の通りである：15mm、20mm、および25mm（比率はそれぞれ33%、33%、および34%）。 乾式粉砕された各バッチは、60メッシュのふるいにかけられる。

表 1：調査したフリットの組成

酸化物	パーセンテージ（wt %）
SiO_2	55.00
B_2O_3	10.00
$Na_2O + K_2O + Li_2O$	11.5
$CaO + MgO$	10.5
$NiO + CaO$	2.5
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	5.5
TiO_2	5

試料コードは以下の通りである：8 wt%の石英を含有するB_4C添加剤（参照試料）；8 wt%のB_4Cを含有する試料B8；16 wt%のB_4Cを含有する試料B16。試料は、湿式スプレーによって鋳鉄板上に直接施釉された。コーティングされた板を770℃で12分間焼成した。さらに、RTU試料からプレス法によりペレットを得た。得られたペレットを770℃で12分間焼成した。焼成したペレットを粉砕してXRD分析を行った。CuKα線、スキャン範囲（2θ）20°～70°（Bruker D8 Advanced Eco）でのXRD分析を、ペレット化された粉体に対して実行した。

2.2. 摩耗試験

質量損失法を用いて、ミル添加剤が耐摩耗性に及ぼす効果を調べた。試料は、ISO 10545-7規格に従って準備された5000サイクルのPEI試験にかけられた。1000回摩耗試験前後の試料の質量を測定し、質量変化から耐摩耗性を算出した。

2.3. コーティング試験／分析

標準および摩耗試験後のコーティングの微細構造を、SEM-EDS（Jeol JSM-6060LV）法によって調べた。コーティングの密着性能は、EN 10209規格に従ってテストがなされた。摩耗試験の前後に、コーティングの色および光沢の値を測定した。色の測定（コニカミノルタCM-700d分光光度計）は、ISO 7724（SCE D65）規格に従って行われた。光沢測定（TQC Sheen Polygloss）は、ISO 2813規格に従って60°で実施された。試料の粗さは、Time TR200（Toronto、Canada）粗さ計装置で測定された。

3. 結果および考察

3.1. XRD分析

試料のXRD分析を図1に示す。ミル添加物SiO_2の使用を原因とする石英結晶が検出された。これはまた、すべての試料内のディオプサイドでも観察された。この結晶の形成は、ガラス相の失透の結果として起こると考えられている。参照試料でディオプサイドが検出され、他の試料でB_4C以外の結晶が検出されなかったということは、B_4Cの添加は結晶化には影響しなかったということを示している。また、B_4Cは予想通り異相へと変化しなかった。焼成中に、B_4Cが酸化されてB_2O_3を形成した可能性がある（1,2）。

$$B_4C + 4O_2 = 2B_2O_3 + CO_2 \quad (1)$$
$$B_4C + 7/2\ O_2 = 2B_2O_3 + CO \quad (2)$$

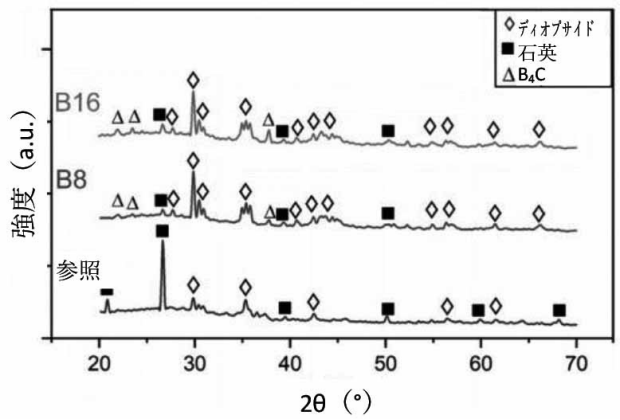


図 1：調査した試料の XRD パターン

3.2. 耐摩耗性

PEI試験の結果として測定された試料の質量損失値を図2に示す。参照試料は、最初の1000サイクル後に約20mg損耗した。サイクル数に応じて摩耗の増加が観察された。5000サイクル後の摩耗量は90mgに達した。8 wt%のB_4Cを含有する試料では、最初の1000サイクルで35mgの摩耗が検出された。摩耗サイクルに起因してこの値がわずかに増加し、最後のサイクル後には45mgの摩耗が測定された。16 wt%のB_4Cを含有する試料では、最初のサイクル後に22mgの摩耗が測定された。最後のサイクルでは、24mgのままだった。添加剤の添加は、最初のサイクル後の耐摩耗性に悪影響を及ぼした。しかしながら、摩耗量が増加するにつれて、耐摩耗性は増加した。添加剤が耐摩耗性を向上させるメカニズムは、微細構造分析で説明されている。

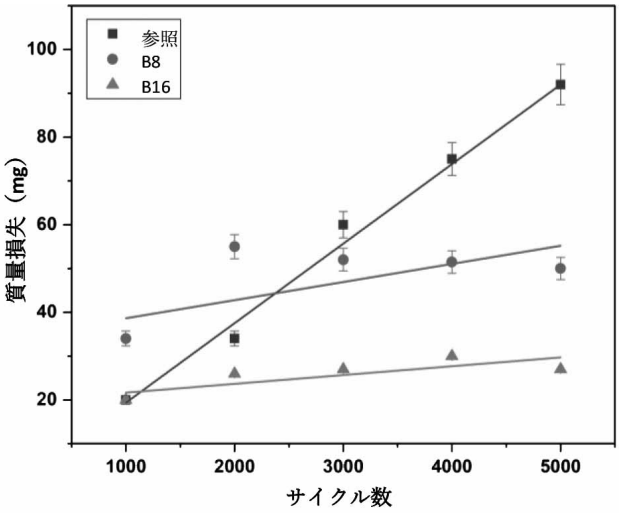


図 2：摩耗した試料の質量損失

3.3. 微細構造分析

試料のSEM画像を図3に示す。参照試料の劣化は、多孔質領域に分布していた。多種多様なフレークによって、摩耗中に内部張力が発生した。その結果、摩耗後にGC構造の典型的な脆性破壊プロセスが見られた。B8試料の粒子の大部分は構造内に保持されていたが、試験中に粒子の摩耗が発生した。さらに、微小亀裂がいくらか発生したにもかかわらず、構造の安定性は維持されていた。マトリックスとB_4C粒子との間での絶え間ない相互作用の結果として、B16試料の表面に小さな摩耗痕が観察された。 GCC表面では、失透プロセス中に細孔が発達したが、これは、摩耗中に粒子が除去されなかったことを示している。その結果、微小亀裂や巨視亀裂の成長速度が減少し、摩耗プロセスは表面の痕跡へと限定された。B16試料は、他の試料と比較して、摩耗後の質量損失が最小だった。

琺瑯の耐摩耗性の一般的な評価基準は、質量損失である。検査した試料の質量損失を、サイクル数の関数として図2に示す。ガラスフレークが摩耗中に細孔を詰まらせる可能性があることはよく知られているが、この種の言説は、流水システムと真空メカニズムを用いることによって回避された。すべての試料は、参照試料よりも5000サイクル後の質量損失が少なくなっていた。ひび割れや細孔の発生、ならびに表面結合粒子の劣化により、摩耗試験中に不均一な損傷が発生した。粒子が配合された試料と比較して、参照試料はより大きな質量損失を示した。B16試料の質量損失結果は、B8試料の場合よりも少なかった。試料が摩耗し始めると表面層がすり減り、表面の多孔性が露わになる。表面摩耗とは、細孔が露出し、表面が粗くなる工程である。表面のザラザラした部分を除去する方法が、表面下摩耗である。砥石車の繰り返しの動きと、表面下の摩耗における構造的多孔性の欠如により、粗さが減少し、滑らかな表面が生成される。石英を含む試料では、耐摩耗性が低下し、質量損失値が高くなることが発見された。石英粒子と琺瑯マトリックスとの間の熱膨張係数の不一致により、石英が存在している場合、より多くの細孔と応力点が生じることになる。

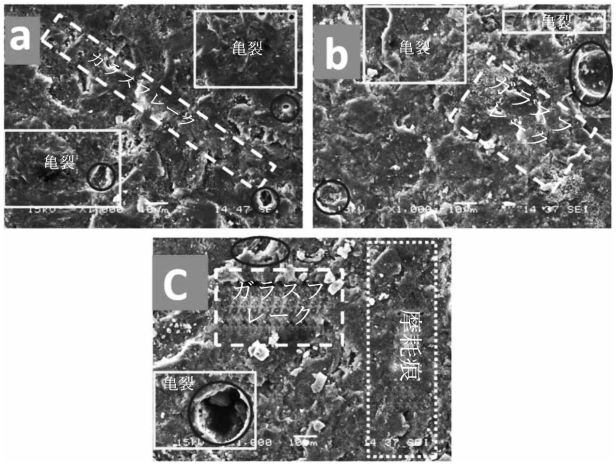


図 3：調査した試料の表面 SEM 画像：a) 参照、b) B8、c) B16

3.4. コーティング試験

B8試料やB16試料と比較すると、より多くのB_4Cを添加するほど、表面粗さの変化に好ましい影響があることが示された。B16試料は、図2の質量損失データから分かるように、耐摩耗性が高く、そのため、表面粗さの変化にわずかなばらつきがあった。参照試料は、摩耗試験後の光沢の変化が最も大きくなっているが（図4-a）、粗さの変化はそれほど劇的ではない（図4-b）。これは、摩耗作用が光沢のある表面をどのように即座に変形させるかによって説明される。

さらに、参照試料は摩耗に耐えることができなかったため、摩耗の動きによってガラス構造に滑らかな領域が作成され、最終段階での粗さの変化は最小限となっていた。摩耗した試料における色変化を図4-cに示す。表面の白さはL値で表され、これは摩耗によって増加した。図6の摩耗挙動は、色変化現象によって完全に説明されるわけではないが、それによって摩耗が材料にどのように影響するかについての洞察が与えられ、解釈が可能となる。

B8とB16に見られる2未満の最低色変化値により、表面および表面下の摩耗の現象が裏付けられている。参照試料は、全試料の中で最も高い色変化値を得た。各試料のL値は、E値の増加の主な原因となっている。摩耗試験後、フレークの生成により、すべての試料のL値が上昇している。それゆえ、摩耗試験後の色変化は、作成されたままの試料のL値が上昇するにつれて減少する。しかしながら、表面および表面下の摩耗プロセスは、B_4C粒子を含む試料の色変化に影響を及ぼす。

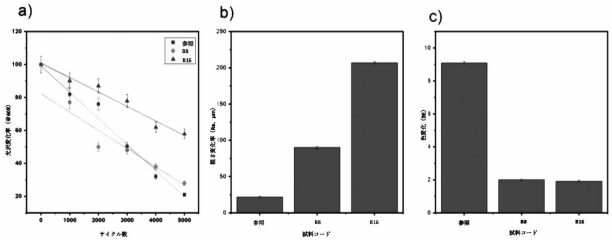


図 4：各試料の 60° で測定した初期値に対する光沢 (a)、粗さの変化率 (b)、および Δ E で表した色変化 (c)

結論

本研究では、琺瑯コーティングの耐摩耗性と表面特性に対するB_4C添加剤の効果を調査した。質量損失、光沢、色、および形状に関連する特性の変更を用いて、耐摩耗性に係る現象が説明された。B_4C粒子を湿らせ、結晶化プロセス中にそれらを酸化させることにより、非晶質B_2O_3化合物は酸化環境を排除し、溶融物の表面張力を低下させることによって、残留ガラスの成長、安定化、および結晶化が加速された。安定化された残留ガラス相によって、コーティング構造内の応力領域が減少するにつれて、加速された結晶化および発達により、CMAS GCシステムのディオプサイド相の結晶化度が高くなり、表面張力が低下した。GCマトリックスと石英粒子の不一致は、摩耗試験前後の試料の表面粗さの上昇と、それに続く質量損失値の観点からの耐摩耗性の低下の原因となっている。16 wt%のB_4Cを含有するB16試料は、すべての試料の中で最高の耐摩耗性を示すが、細孔や亀裂の形成量が最も少なく、PEI摩耗試験後の質量損失が最も少なく（130mg）、光沢変化量も最も少ない（GUで40%）。

参考文献

[1] S. Rossi, F. Russo, and M. Calovi, “Durability of vitreous enamel coatings and their resistance to abrasion, chemicals, and corrosion: a review,” Journal of Coatings Technology and Research, vol. 18, no. 1. Springer Science and Business Media LLC, pp. 39–52, Nov. 05, 2020. doi: 10.1007/s11998-020-00415-3.

[2] F. A. Petersen, “Testing Resistance Of Enameled Surfaces To Scratching Gouging, And Abrasion,” Journal of the American Ceramic Society, vol. 30, no. 3. Wiley, pp. 94–104, Mar. 1947. doi: 10.1111/j.1151-2916.1947.tb18875.x.

[3] S. Rossi, C. Zanella, and R. Sommerhuber, “Influence of mill additives on vitreous enamel properties,” Materials & Design, vol. 55. Elsevier BV, pp. 880–887, Mar. 2014. doi: 10.1016/j.matdes.2013.10.059.

[4] N. Çöpoğlu and B. Çiçek, “Abrasion resistant glass-ceramic coatings reinforced with WC-nanoparticles,” Surface and Coatings Technology, vol. 419. Elsevier BV, p. 127275, Aug. 2021. doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127275.

[5] N. Çöpoğlu, O. Karaahmet, T. Cengiz, H. Gökdemir, and B. Çiçek, “TiB_2 embedded borosilicate coatings with improved abrasion resistance,” Surface Engineering, vol. 37, no. 11. Informa UK Limited, pp. 1449–1456, Nov. 02, 2021. doi: 10.1080/02670844.2021.1999726.

[6] N. Çöpoğlu, O. Karaahmet, and B. Çiçek, “Abrasion-resistant CMAS glass-ceramic coatings incorporated with B_4C particles,” Surface Engineering, vol. 38, no. 5. Informa UK Limited, pp. 541–551, May 04, 2022. doi: 10.1080/02670844.2022.2111853.

ほうろう製品からの化学元素の溶出測定に使用される分析装置

A.Barzantit, F.Epiroti* and R.Rapini*, G.Baldi*
*Ce.Ri.Col. (Centro Ricerche Colorobbia) – Colorobbia Consulting s.r.l.
¡Colorobbia Italia S.p.A.

1. はじめに

ほうろうは無機成分で構成される材料である。主に酸化物を高温（1,000～1,450℃）で溶融する。

その構造はガラスに非常に近いため、生成物は金属（主に鋼板と鋳鉄）のコーティングによく適しており、コーティングの下にある素地を隔離し保護するバリア効果を生み出す。金属支持体への施釉プロセス（湿式または乾式）の後、非常に高温（約800℃）での焼成プロセスを行うことで、化学物理反応（ガラス化プロセス）により、ほうろうと基板の界面まで密着が進展する。

その結果、ガラスの特性（硬度、化学的安定性、衛生性）と素地の特性（強度、延性、軽量性）の両方を組み合わせた新しい複合材料が形成される。

ほうろうは、化学的および機械的物性が優れているため、様々な製品のコーティングに使用される。本論文では、主に食品や飲料水に接触するほうろうコーティングの表面に着目する。

金属イオンの溶出から消費者の健康を守ることを目的として、不適切な配合、施釉、焼成が行われたほうろうの使用から生じる可能性のある危険から確実に身を守るため、これらのほうろうコーティング製品には効果的な管理手段が必要である。

ほうろうが材料そのものとして認識され、試験方法および溶出限度を可能な限り客観的かつ確実に設定するため、様々なほうろう協会が積極的に取り組んでいる。

さらに、もう1つ重要な側面として、ほうろう表面から移行する金属イオン濃度を可能な限り正確に測定するため、適切な分析装置を使用する必要がある。

食品接触および飲料水の分野では、金属イオンの溶出限度値（意図的または非意図的）は非常に低く、その検出には、フレーム原子吸光分析法および黒鉛炉加熱原子吸光法（FAASおよびGFAAS）、または、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）および誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）等の分析手法を使用しなければならない。

2. ほうろうコーティング - 食品接触

現在、ほうろうに関して、EUレベルで法的観点から完全に調和化した材料となるためのプロセスが行われている。

これまで、一部のEU 加盟国はこの材料に関する国内規定を採用しており、人間の健康にリスクがないことを担保するためRegulation (EC) No.1935/2004第3条（「適正製造規範」）に従って適合宣言を出す責任をほうろうまたはほうろう製品メーカーに委ねている。

調和化されていない食品接触材（FCM）についてEUの安全基準が不統一であることは、EU全体で統一された安全規則が担保されていないことも意味している。このため、加盟国の関係当局は、これらの種類の材料の試験方法や特定の基準等、具体的な対策の検討について好意的であった。

現在、欧州委員会はセラミックス指令84/500/EECの改訂に取り組んでいる。最近の毒物学研究では、いくつかの有毒金属に対する繰り返し経口曝露による健康リスクが再評価されているため、一部のセラミック製およびガラス製FCMの溶出限度を引き下げる予定である。

ほうろうに関しては、幾つかの提案された溶出限度（例：コバルト関連の溶出限度）が非常に低いため、生産品目がこれらの限度を満たす実際の技術的実現可能性について、ほうろう業界全体が懸念している。

新指令に基づいて従うべき方法が明確となるまで、ほうろうコーティング製品に関する最新の評価方法はISO 4531:2022規格に従うことになる。ISO 4531:2022はBfR（ドイツ連邦リスク評価研究所）等の様々な監督機関により認められている。

試験では、高温の3%酢酸（最高95℃）を食品模擬物質として使用することで溶出手順を予測する。試験の時間および温度は、製品の最終的な使用方法により異なる。溶出値を安定化させるため、3回目の溶出サイクル後に測定した濃度のみを考慮する。

これらすべての模擬条件（時間、温度、繰り返し使用）は、室温での24時間移行の方法と比較して、実際の使用条件により近いことが分かった。

これまでの規制対象の金属およびISO 4531:2022で報告された関連する許容溶出限度を表1に示す。

元素	溶出限度（μg/L）	元素	溶出限度（μg/L）
アルミニウム（Al）	1000	鉛（Pb）	10
アンチモン（Sb）	40	リチウム（Li）	480
ヒ素（As）	2	マンガン（Mn）	1800
バリウム（Ba）	1200	モリブデン（Mo）	120
カドミウム（Cd）	5	ニッケル（Ni）	140
クロム（Cr）	250	銀（Ag）	80
コバルト（Co）	100	バナジウム（V）	10
銅（Co）	4000	亜鉛（Zn）	5000

表 1.　ISO 4531:2022 - 溶出限度

3. ほうろうコーティング - 人の消費を目的とした水

欧州連合内では、人の消費を目的とした水の質に関する事項は新しい飲料水指令(EU) 2020/2184に該当する。

ほうろうは、ECHAが編纂した欧州の組成ポジティブリストに準拠した金属酸化物のみで製造しなければならない。要求される品質基準を保証できる最小諸元値を付属書Iに示す。原則として、各加盟国は諸元リストに追加したり、より厳しい値を採用することができる。

指令(EU) 2020/2184の改訂とともに、EEA（欧州ほうろう協会）等のほうろう業者協会の活動は、ほうろうの許容される構成物質のポジティブリスト、基準となる金属溶出最小濃度、ほうろう製品に関連する変換係数の定義を明確化するのに有用であった。

例えば、溶出試験結果を水道水の推定レベルに変換する必要があったため、家庭用給湯器タンクの変換係数を明確化することは非常に重要であった。

これらの規則はすべてドイツ連邦環境省（UBA）の評価基準文書に含まれている。

IEI（国際ほうろう協会）は、ほうろうをEN 12873-1規格に記載されるガラス状材料の種類に含めるようロビー活動を行っている。EN 12873-1規格には、ほうろうからの溶出を測定する試験方法も記載されている。

温度および試験手順は、規格で定義されている通り、製品の最終的な使用方法により異なる。 対象となる無機化学元素は指令（パートB、付属書I）に記載されており、対象を拡大した元素が評価基準文書に記載されている。

これまでの規制対象の金属およびUBA文書で報告された関連する許容溶出限度を表2に示す。

元素	溶出限度（μg/L）	元素	溶出限度（μg/L）
アルミニウム（Al）	100	銅（Cu）	200
アンチモン（Sb）	0.5	鉛（Pb）	0.5
バリウム（Ba）	70	マンガン（Mn）	25
硼素（B）	100	モリブデン（Mo）	7
カドミウム（Cd）	0.15	ニッケル（Ni）	2
セリウム（Ce）	20	ストロンチウム（Sr）	210
クロム（Cr）	5	チタン（Ti）	70
コバルト（Co）	9	ジルコニウム（Zr）	5

表 2. 評価基準文書 - 溶出限度

4. 元素分析のための分光測定法および分光法

分光測定法または分光法という用語は、様々なマトリックス内の分析物を明確化および定量化するために電磁放射を使用する一連の定性的および定量的分析手法を指す。

例えば、紫外・可視分光法では、フレーム原子吸光分析法または黒鉛炉加熱原子吸光法（FAASまたはGFAAS）を使用して、吸

収スペクトルに従って存在を特定し物質を定量化することができる。あるいは、光学発光分光法では、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）を使用して、発光スペクトルに基づいて存在を特定し物質を定量化することができる。

誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）では、分析物を定量化するために電磁放射を使用しない。プラズマ源が試料内に存在する原子から単一荷電イオンを生成するため、元素測定は質量分析法に基づいている。このように生成されたイオン流束は、成分の質量電荷比に従って連続的に分離される。

4.1 原子吸光分析法 – FAAS / GFAAS

原子吸光法では気化原子に吸収された放射を使用する。分析物の濃度は検量線から外挿する。

フレーム原子吸光分析法（FAAS）では、空気/アセチレンまたは亜酸化窒素/アセチレンフレームを使用して溶媒を蒸発させ、試料を構成原子に解離する。

ホローカソードランプ（測定対象の元素で選択する）等が発生する光（単色放射）が気化した試料の雲を通過すると、標的原子は選択した放射を吸収して励起される。吸収される放射量は光路上にある基底状態の原子の数に関連しているため、元の試料に含有される標的元素の濃度に正比例する。既知の濃度の分析物を光路に導入し、光吸収-濃度曲線をプロットして校正を実施する。

フレーム源を使用することで、試料が到達する励起温度が最大約2,600℃に制限される（N_2O/アセチレンフレームを使用する場合）。これは多くの元素に対して十分である。アルカリ金属化合物、ならびに、重金属（鉛、カドミウム等）および遷移金属（マンガン、コバルト、ニッケル等）の多くは、どちらのフレームの種類でも効率的に霧化される。典型的なFAAS検出限界はmg/Lの範囲である。しかし、V、Zr、Mo、B等の耐火性元素は、フレーム源を使用した場合に十分にイオン化できない。到達する最高温度では、これらの元素を含む分子を分解するのに不十分であるためである。その結果、これらの元素に対するFAASの感度は、他の元素分析法と比べると見劣りする。

黒鉛炉加熱原子吸光法（GFAAS）は基本的にFAASと同じ原理に基づいている。相違点として、GFAASでは、電気的に加熱された小型の黒鉛製の管またはキュベットで分析物を気化し、3,000℃まで加熱して原子雲を生成する。原子密度が高いほど、また、管内の滞在時間が長いほど、GFAASの検出限界はFAASと比較して向上する。µg/Lの範囲まで検出可能となる。

GFAAS法は、As、Se、Cd、Pb等の元素の超微量分析に使用できる。

しかし、温度限界や黒鉛キュベットを使用することから、一部の元素に対しては今なお性能が不十分である。

この手法は検出限界が低いため、特に食品接触や飲料水の用途に関連する規制基準に適用される低い溶出限度については、フレーム法よりも好ましい。

試料で検出可能な元素の数が限られていること、さらに、複数の元素を同時に測定できないことから、原子吸光分析法はこの分野で使用される分析手法としては最も一般的なものではない。

4.2 誘導結合プラズマ発光分光分析法 – ICP-OES

誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）は、誘導結合プラズマをエネルギー源として使用し、噴霧化した試料を構成原子に解離し、励起する多元素分析手法である。その後、基底状態に緩和することで、電磁放射の特徴的な波長が放出され、これを測定することで分析検出を行う。

多色放射線ビームがモノクロメーターに入ると、様々な単色成分に分離され、標的原子に選択された成分のみが検出器に到達する。

必要な元素ごとに特定の放射が選択される。高温プラズマ源がスペクトル線を多く生成するため、本手法におけるスペクトル干渉の存在は極めて一般的なものである。干渉は、元素間補正（IEC）係数を使用したり、同一の標的元素の別の輝線に検出対象を移すだけで最小限に抑えることができる（但し、二次放出波長が弱いと感度が低下する可能性がある）。

プラズマは磁気誘導により生成され、適切な無線周波数（RF）電力を負荷コイルに適用する。コイル内部で交流電流が同じRFレートで振動する。ほとんどのICP-OES装置では、RFジェネレータの周波数は27または 40 MHzである。

高周波電流振動により、電場および磁場の同一の高周波振動が発生し、トーチ内を流れるアルゴンガスに伝達される。コイル領域内のアルゴンガス内で、スパークを使用して電子およびイオンを生成する。次に、これらのイオンおよび電子を磁場により加速し、他のアルゴン原子と衝突させ、連鎖反応でさらにイオン化する。このプロセスは、誘導領域（IZ）と呼ばれる特定の領域で高温プラズマが形成されるまで継続する。

ICP分析中、噴霧化した試料はトーチインジェクタから入り、中央チャネルを通り、プレヘッド領域を進み、誘導領域に到達する。このように、放射領域（IRZ）で試料を脱溶媒和、気化、霧化、イオン化する。IRZでは、原子およびイオンが励起され、最後に通常の分析領域（NAZ）を通過する。NAZではプラズマ温度が7,000℃に近く、元素が光子をより激しく放出する。

装置のトーチ構成は、検出器の配置に応じて、軸方向観測または横方向観測となる。

軸方向観測では、プラズマ端を分析物が流れる時に放出信号を直線的にサンプリングする（通常は水平位置）。軸方向観測は、横方向観測と比較して検出限界が優れている。どちらの構成においても、プラズマ自体からのノイズ放出信号は、分析物がスペクトル線と重なる場合、潜在的な干渉として考慮に入れる必要がある。検出器は試料内の各元素の放出光の強度を測定し、電気信号に変換する。

装置のソフトウェアにより、溶出試験等から得られた試料で測定する必要があるすべての元素を選択することができる。

単一のスペクトル線の強度は、遷移の確率および遷移可能な原子の数の両方に依存する。励起された原子の数は試料内に存在する原子の総数に匹敵するため、放出される電磁放射の強度と試料内に存在する分析物の原子の量の間に直線相関を確立することができる。

すべての特定の信号強度を使用して、標準溶液の分析で事前に作成した検量線との比較により試料中の元素濃度を計算する。

他の励起源（フレームまたは黒鉛加熱炉等）と比較した場合、ICPの分析上の主な利点は、様々な試料マトリックスの広範な元素に対して効率的で再現性のある気化、霧化、励起、イオン化が可能なことである。これは主にICPの観察領域で到達する高温（6,000～8,000℃）によるものである。この温度は、AAS法で得られる温度と比較してはるかに高い。

プラズマ内部で高温を実現できるため、ほとんどの難揮発性元素が効率的に霧化および励起される。その結果、検出限界は一般的にµg/Lの範囲まで下がる。

4.3 誘導結合プラズマ質量分析法 – ICP-MS

誘導結合プラズマ質量分析法は1980年代半ばに誕生した。アルゴンICPを四重極型質量分析計と初めて組み合わせ、これが最初のICP-MS装置となった。

目標は、アルゴンICPを高効率のイオン源として利用し、イオン検出における高感度、シンプルなスペクトル、高速スキャン能力を備えた四重極型質量分析計と組み合わせることであった。その結果、ICP-OESの高速な同時多元素分析能力とGFAASの感度を組み合わせた装置が開発された。

ICP-MSでは単原子イオンが測定されるため、プラズマ源は元素の原子をイオン化するために最適化される。

ICP-OES法の場合と同様に、試料はエアロゾル液滴としてアルゴンプラズマに導入される。プラズマ源はイオン化するまで試料を解離する。各成分から電子を除去し、ほぼ単一荷電イオンのみを取得するため装置の条件を最適化する。中性原子から最初の電子を除去するのに必要なエネルギーであるアルゴンイオン化電位（IP）が15.8電子ボルト（eV）であることから、アルゴンプラズマはこの作業に最適である。この値は他のほぼすべての元素の第一イオン化エネルギー（IP1）を上回っているが、第二IP（IP2）を下回っている。つまり、ほとんどの元素が適切な検出に必要とされる単一電荷の正イオンを形成する（表3参照）。

形成されたイオンはプラズマから抽出され、一連のインター

フェースコーン（サンプラーコーンおよびスキマーコーン）を介して高真空領域に送られる。インターフェースコーンは、実際の分光計である検出器の部分に送られるイオンフラックスの量を減らす機能を果たす。光子および中性種としての非イオン化粒子は、四重極イオンディフレクター等を使用して偏向される。イオン化された多原子干渉（一部の場合において、質量は試料内に存在する分析物の質量に対応する）は、質量分析器の前に設置した衝突/反応セル内で運動エネルギー弁別（KED）（ヘリウムガスを使用したもの）により除去できる。このセルの出口では、検出用に選択されたイオン種のみが分析装置に向かう。

イオン化エネルギー（eV）	M^+	M^{2+}
＜ 7	Li, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Ra, Ac, Th, U	
7–8	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Re, Pb, Bi	
8–9	B, Si, Pd, Cd, Os, Ir, Pt, Po	
9–10	Be, Zn, As, Se, Te, Au	
10–11	P, S, I, Hg, Rn	Ba, Ce, Pr, Nd, Ra
11–12	C, Br	Ca, Sr, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er
12–13	Xe	Sc, Y, Gd, Tm, Yb, Th, U, Ac
13–14	H, O, Cl, Kr	Ti, Zr, Lu
14–15	N	V, Nb, Hf
15–16	Ar	Mg, Mn, Ge, Pb
＞ 16	He, F, Ne	他のすべての元素

表 3. 第一（M^+）および第二（M^{2+}）に関する元素のイオン化エネルギー（Gray, 1989）

四重極型質量分析計は、質量電荷比（m/z）に従って様々なイオンを分離する質量フィルターである。質量分析装置を通して、入口から出口へ常に1つの質量電荷比のみを通過させる。

単一イオン化元素の電荷は+1 であるため、m/zは質量と等しい。従って、ICP-MSでは^{6}Liから^{238}Uまで特徴的な原子（同位体）質量の単純なスペクトルとして元素を測定する。多くの元素には質量の異なる複数の同位体があり、ICP-MSは同位体比および存在比の情報も提供できる。

イオンは電子増倍管検出器まで順次通過し、イオンの影響により電子のカスケードが誘起され、測定可能な電気パルスが生成されるまで増幅される。

装置のソフトウェアにより、各元素について得られた信号の強度と事前に分析した校正標準溶液の信号強度を比較して検量線を作成する。これにより、AASやICP-OESで試料中の分析物の濃度を測定する。同位体比または天然存在比は自然界で一定であるため、測定対象の各元素については、一般的に、1つの同位体のみを測定する必要がある。ICP-MSは、通常、検出限界をng/Lまたはpg/Lの範囲まで検出限界を広げることができる。

5. 移行試料の金属イオン濃度測定に関する分析手法としてICP分析装置とAASの比較

AASとICP分析装置の主な違いは、AASがすべての分析物を順次測定するのに対し、ICPは異なる分析物を同時に測定できることである。

AASでは、単一元素の分析に特徴的な光源が使用されるが、単一のランプを使用していくつかの元素を組み合わせることができる場合もある。この制約により、AASは広範囲の元素を測定できるものの、一般的に、1試料あたり少数の元素の測定に使用される。

ICP分析装置の利点は多元素分析（1試料あたり10を超える元素）で明らかになる。AASで多元素分析を行う場合、ランプ調整および最適化に時間がかかりすぎる。

食品接触および飲料水の移行分析に関する要求では、試料の数が増加し、各試料について分析測定対象となる金属イオンの数も増加する。そのため、AAS法は試験所の生産性を制約する要因となる可能性がある。一方、ICP分析装置はこの作業の適切な手法となる。

ICP-OESの感度（µg/L～数mg/L）はFAASとGFAAS/ICP-MSの間に位置する。つまり、ICP-OESは、FAASを使用して測定可能なすべての元素の測定、および、規制基準で報告される溶出限度が低いためGFAAまたはICP-MSの使用を必要とする元素の一部の測定を行うことができる。

ICP-MSは、ほとんどの元素について最も低いµg/L、さらにはng/Lの範囲（一部の装置ではpg/Lまで測定可能）で利用可能な最良の検出限界を実現する多元素手法である。

このため、ICP-OESは移行分析の分野で一部の金属イオンのみを測定するために使用できる。完全な分析を実行するには、ICP-MS法が最適と言える。

ICP-MSは幅広い元素に対応でき（ルーチン分析で最大70元素まで測定可能）、上記の限度内での線形ダイナミックレンジはICP-OESおよびGFAA装置の能力と部分的に一致する。

しかし、ICP-MSを多元素手法として採用する場合、使用に際して適切に熟練したオペレータが必要であり、初期資本費用が高くなる。

6. $C_E.R_I.C_{OL}$.化学試験所

Ce.Ri.Col.研究センターはソビグリアナ・ビンチの工場内にあり、材料分析用の様々な先端技術装置および生産・技術支援施設を利用できる。1999年以来、事業の多角化に専念し、研究開発分野に取り組んできた。

Ce.Ri.Col.はグルッポ・コロロッビアの一角をなしている。グルッポ・コロロッビアは1世紀以上に渡り世界中に事業展開し、セラミックスおよびガラス産業向けの原材料および半製品の製造および販売を専門としている。

Ce.Ri.Col.化学研究所は研究および化学分析サービスを社内外の企業に提供している。幅広い適用分野（環境、製薬、化学、食品・飲料等）から得られる様々なマトリックス試料中に存在する周期表の多くの元素（濃度はppmからpptに及ぶ）について、定量測定用の溶液の元素分析を行うことができる。

これらの分析はすべてICPソース測定手法を使用して行われる。一方で、パーセント濃度レベルでの固体無機試料の定量測定はXRF法（X線蛍光分析）で行われる。

研究室で利用可能な装置は、ICP-MS用のPerkinElmer NexION 2000（写真1参照）（分析物の元素を微量・超微量レベルで分析するために使用する）、および、ICP-OES用の軸方向観測仕様のVarian 710-ES（ルーチン分析および高濃度試料で使用する）である。



写真 1.　ICP-MS-PerkinElmer NexION 2000

ISO 4531:2020規格では、ICP分光計は各分析対象元素の溶出限度の6倍以上低い検出限界（従って、定量化の限度はその半分以上）を遵守する必要があると規定されている。

いくつかの重金属に関して、食品接触および飲料水の規制基準における溶出許容限界と比較して、これらの装置の定量限界（LOQ）の詳細を表4に示す。

これらの金属の一部は非意図的な成分であり、ガラス質フリットの製造に使用される原材料や、ほうろうの添加物として使用される原材料に由来する可能性がある。

Co、Mo、Sb等の元素は密着促進金属である。飲料水の場合のように、常にポジティブリストを遵守して、様々な割合でほうろう組成物に意図的に使用することができる。さらに、微量レベルでの許容溶出限度が非常に低いため、これらの値をはるかに下回るLOQに到達可能なICP-MSの使用が不可欠である。

元素	分析方法	LOQ（μg/L）	溶出限度（μg/L） 食品 – 水
アンチモン（Sb）	ICP-OES ICP-MS	20 0.01	40 - 0.5
ヒ素（As）	ICP-OES ICP-MS	25 0.01	2 – /
カドミウム（Cd）	ICP-OES ICP-MS	0.5 0.001	5 - 0.15
クロム（Cr）	ICP-OES ICP-MS	2 0.01	250 – 5
コバルト（Co）	ICP-OES ICP-MS	2 0.001	100 – 9
鉛（Pb）	ICP-OES ICP-MS	10 0.001	10 - 0.5
モリブデン（Mo）	ICP-OES ICP-MS	5 0.01	120 – 7
ニッケル（Ni）	ICP-OES ICP-MS	3 0.01	140 – 2

表 4.　一部の重金属の LOQ および溶出限度

明らかに、製品の研究開発に関しては、素地への密着物性を変えずに維持しながらこれらの金属の溶出を低減するという点で、性能を向上させることが非常に重要である。

飲料水への溶出に関して、ICP-MSを使用した温水タンク用粉体ほうろうの7サイクル目の溶出試験分析結果を報告する。試験手順はEN 12873-1に従い、60℃の脱イオン試験水を使用した（表5参照）。

元素	（μg/L）	元素	（μg/L）
アルミニウム（Al）	10	銅（Cu）	1.2
アンチモン（Sb）	0.32	鉛（Pb）	0.02
バリウム（Ba）	1.74	マンガン（Mn）	2.7
硼素（B）	59.1	モリブデン（Mo）	0.87
カドミウム（Cd）	<0.001	ニッケル（Ni）	0.1
セリウム（Ce）	<0.0001	ストロンチウム（Sr）	0.02
クロム（Cr）	<0.01	チタン（Ti）	<0.6
コバルト（Co）	7.4	ジルコニウム（Zr）	0.14

表 5.　ICP-MS を使用した EN 12873-1 溶出試験の結果

食品接触材の溶出に関して、調理用鋼製品のほうろう加工に使用される黒色耐酸ほうろうについて、ICP-MSを使用した溶出試験分析結果を報告する。ほうろうコーティング表面は高温用途に使用されるため、試験結果はISO 4531:2020（表6参照）に従って3%酢酸を食品模擬物質として使用（95℃で2時間の腐食）した3回目の溶出サイクル後のものである。

元素	（μg/L）	元素	（μg/L）
アルミニウム（Al）	47.2	鉛（Pb）	0.09
アンチモン（Sb）	0.075	リチウム（Li）	26
ヒ素（As）	0.4	マンガン（Mn）	84.1
バリウム（Ba）	5.7	モリブデン（Mo）	1.4
カドミウム（Cd）	0.21	ニッケル（Ni）	1.3
クロム（Cr）	7.3	銀（Ag）	0.03
コバルト（Co）	13	バナジウム（V）	0.3
銅（Cu）	41	亜鉛（Zn）	1.3

表 6.　ICP-MS を用いた ISO4531:2020 溶出試験の結果

7. 結論

元素の濃度レベルは、元素の化学物理的物性、自然界での存在および存在比、干渉の可能性等、様々な理由により最大で数桁単位で異なる場合がある。そのため、一般的に、すべての元素を上記の分析手法を用いて定量化できるわけではない。

食品接触および飲料水における対象元素は、すべて両方のICP分析装置で分析可能である。しかし、一部の元素についてはICP-OES法は不適切である。これは、定量限界が規制基準で許容されている溶出限度よりも高いか、あるいは、非常に近いためである。（重金属の場合）分析物の毒性が高いため、規制基準が微量レベルで設定されている場合がある。

飲料水用の脱イオン水溶液および食品接触用の酢酸溶液のいずれかに含有される、ほうろうからの抽出後の金属イオン濃度を定量化するには、ICP-MSが分析測定装置として優れている。

検出限界が低く、ダイナミックレンジが広いため、1回の分析で様々な分析物を同時測定するのに適している。すべての溶出元素の濃度は欧州規格で要求される基準値に準拠しなければならない。

高い信頼性で濃度値を定量化することは、規制基準に準拠しているかどうかを判断する決定的な要因となる。適合性の認証取得は欧州市場で販売する上で重要性を増している。

消費者の健康を守るため、食品接触材および人の消費を目的とした水に関連する法律は、基準溶出限度の厳格化に向けて常に進化している。

参考文献

[1] Regulation (EC) n. 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 “on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC”.

[2] Council Directive 84/500/EEC of 15 October 1984 “on the approximation of the laws of the Member States re-lating to ceramic articles intended to come into contact with foodstuff”.

[3] Ceramic crockery: BfR recommends lower release of lead and cadmium. Opinion No 043/2020 of the BfR dated 21 September 2020

[4] EN ISO 4531:2020 “Vitreous and porcelain enamels – Release from enamelled articles in contact with food – Method of test and limits”.

[5] Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 “on the quality of water intended for human consumption”.

[6] German Environment Agency (UBA) - Evaluation criteria document of 6 August 2021 “Evaluation Criteria Document for enamels and ceramic materials in contact with drinking water”.

[7] EN 12873-1:2014 “Influence of materials on water intended for human consumption - Influence due to migra-tion - Part 1: Test method for factory made products made from or incorporating organic or glassy (porce-lain/vitreous enamel) materials”.

[8] 24rd IEI Congress - A. Sole – 2018 “Functionalization of enamelled surfaces with top coatings for food contact and drinking water compliance”.

乾式静電スプレー施釉時の環境内湿度影響とその防止

Pan Pengfei[1]、Jiang Weizhong[2]
1.Qingdao JOBON Science & Tech Development Co., Ltd.、Qingdao, Shandong 266600
2.College of Materials Science and Engineering, Donghua University、Shanghai 201620

概要：科学技術の絶え間ない発展に伴い、乾式静電ほうろう粉末スプレー技術の利点がますます認識されており、応用分野が拡大しています。しかし、乾式静電粉末を吹き付けたほうろうの品質は、環境内湿度の影響を受けます。本稿では、環境内湿度が乾式静電ほうろう粉末スプレーのイオン化空気、粉末帯電、微粒化、流動化、粉末充填率などに及ぼす影響を体系的に分析し、環境内空気の湿度管理や、乾式静電ほうろう粉末スプレーの圧縮空気の湿度および温度管理を改善するための対策、および乾式静電粉末スプレーのほうろう品質を改善する方法を提案します。
キーワード：ほうろう、環境、湿度、静電粉末、スプレー

1. はじめに

乾式静電ほうろう粉末スプレーは、1970年代に開発された新しいほうろうコーティング法であり、世界で最も先進的なほうろうコーティング技術の1つです。その主な原理は図1に示すように、ほうろう粉末が圧縮空気によってパイプを通って負に帯電した高圧スプレーガンに運ばれ、そのため負電荷を帯びた状態で噴霧され、接地した鋼板表面に付着し、均一なほうろう粉末層[1-2]を形成する、というものです。焼成後は、ガラス質の表面がきめ細かく滑らかなほうろう製品が出来上がります。

従来の湿式ほうろうコーティングと比較して、乾式静電粉末コーティングには多くの利点があります。

a. 製品噴霧用のフリットスラリーを粉砕・調合する必要がありません。ミルには乾式静電粉末のみを使用し、追加材料は不要です。廃棄物や廃水の処理が不要です。
b. このほうろう掛け方法は静電気による付着に基づいており、スプレールームは前処理工程と統合できます。全自動化により高い生産性と効率を実現し、ほうろう粉末はほぼ100%リサイクルされています。使用するのは乾燥粉末のため、乾燥装置が不要です。
c. 最終的なほうろう製品は、優れた表面品質を備えています。噴霧後、直接焼成コンベアに送られるため、粉じん汚染がありません。表面は非常に滑らかで、噴霧の厚さも均一です。角も含めて、完全にスプレーします。再加工はほとんど行われず、ほうろうコーティングが厚くなりすぎることもなく、ほうろう層の気泡構造は安定的および規則的です。

乾式静電ほうろう粉末スプレーの利点と、スプレーガン、設備一式、ほうろう掛け工程のさらなる開発と改善など、乾式粉末技術の継続的な改善に基づいて、乾式静電ほうろう粉末スプレー工程は継続的に改善が進み、乾式静電ほうろう粉末スプレーの適用範囲はますます拡大しています。その中には、ほうろう容器、ほうろう給湯器、ほうろう建築パネル、ほうろうオーブンライナー、ほうろうバーベキューオーブンとグリル、ほうろう熱交換器、ほうろう組み立てタンク、ほうろう穀物倉などがあります[2-4]。



図 1. 乾式静電ほうろう粉末スプレー

ただし、従来の湿式ほうろうコーティングとは異なり、乾式静電ほうろう粉末コーティングには厳しい環境要件、特に環境内湿度の管理が必要です。十分に管理されていないと、生産効率に影響を与えるだけでなく、製品の品質にも影響を与えます[4-5]。本稿では、環境内湿度が乾式静電ほうろう粉末スプレーに及ぼす影響と、改善および高度化の方法に焦点を当てます。

2. 乾式静電ほうろう粉末スプレーの原理

図2に、乾式静電ほうろう粉末スプレーの原理を示します。乾式静電ほうろう粉末スプレーの原理は、コロナ電極の先端で－60～－100kVの直流電流を生成し、ほうろう粉末がスプレーガンを通して負の電荷を運ぶと同時に、負に帯電した乾式粉末粒子が接地された加工物に素早く移動し、金属体の表面にしっかりと付着する、というものです[2、6、7]。

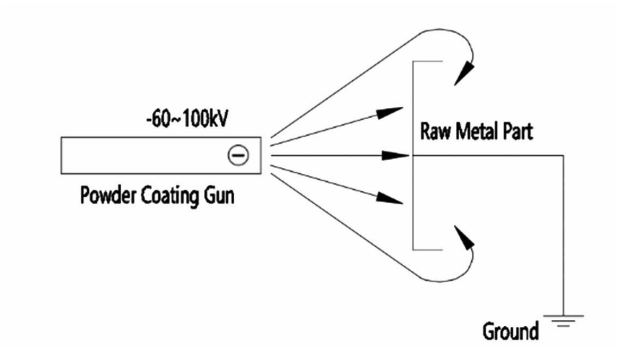


図 2. 乾式静電ほうろう粉末スプレーの原理

図3に、乾式静電ほうろう粉末スプレールームの模式図を示します[6-7]。高性能静電ほうろう粉末塗布ブースには、以下の8つの要素があります。(1) ブース開口部から粉末が飛散しないこと。(2) ブースの床板やエアダクトに粉末が溜まらないこと。(3) 再生粉末は時間内に自動的に再利用されること。(4) 再生粉末の塗布層を最大限に保護することができること。(5) 粉末塗布ブースの内壁が粉末を吸収せず、清掃が容易であること。(6) 強度、耐候性に優れ、長寿命であること。(7) 十分な光があり、観察しやすいこと。(8) 作業者がブースに簡単にアクセスでき、噴霧器を調整できること。

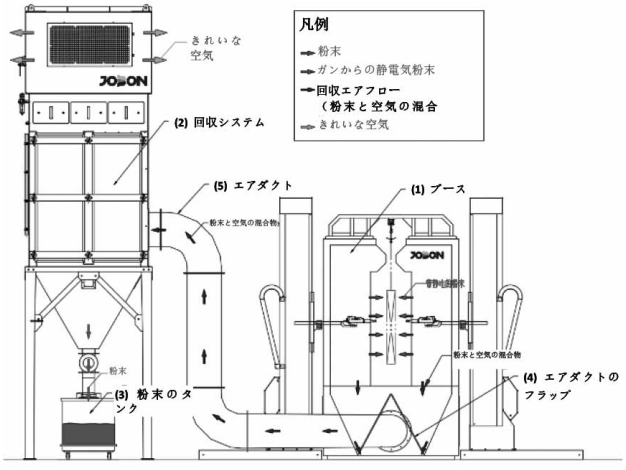


図 3. 乾式静電ほうろう粉末スプレールームの模式図

2.1 粉末流動化：ほうろう粉末を流動化ボックス内で乾燥圧縮空気と完全に混合し、粉末の流動性、乾燥度、非付着性および非凝集性が高い流体に変換し、連続して静電ほうろう粉末の噴霧を行う間の粉末の良好な微粒子化を保証します。
2.2 粉末スプレー：ベンチュリ粉末ポンプは、流動化ボックス内の粉末を静電スプレーガンに送り込み、ほうろう粉末を負に帯電して、スプレーガンのノズルから微粒子化して噴霧します。
2.3 粉末帯電：スプレーガンのガンニードルは直流高圧電源の負

極になっています。コロナ放電の形で周囲の空気を正に帯電したイオンと負に帯電したイオンにイオン化します。プラスイオンは負のガンニードルに吸収され、マイナスイオンは同じ極性のガンニードルに反発し、ガンニードルの近くの空間に拡散され、負の遊離イオンフィールドが形成されます。ほうろう粉末粒子がスプレーガンから放出されると、それらはマイナスイオンと結合し、負に帯電したほうろう粉末が形成されます。粉末が負に帯電した後、同種電荷間の斥力により、粉末粒子は互いに反発し、粉末の微粒子化効果がさらに向上します。

2.4 内層粉末：負の電荷を持つほうろう粉末は、接地された金属体表面に静電気によって付着します。ほうろう粉末が金属体に接触する位置では、負の電荷が金属体→アース線と引き離されます。静電スプレー用ほうろう粉末の表面は絶縁被膜で覆われているため、ほうろう粉末が金属と直接接触していない位置の負の電荷が保持されます。この負の電荷と金属本体との間の静電引力により粉末が部品の表面に吸着し、金属表面に直接接触する「内層粉末」を形成します。この内層粉末の負の電荷には2つの機能があります。(1) 金属体への吸引力を生成します。(2) 後から付着する粉末との間で同じ帯電極性間の斥力が発生します。

2.5 限界厚さ：負に帯電したほうろう粉末を金属体に噴霧すると、最初に金属体に付着した粉末によって反発を受けますが、金属体には引き付けられます。粉末層がある程度の厚さになると、上記の吸引力と反発力がほぼ等しくなり、噴霧した粉末はこれ以上吸着できなくなります。このときのほうろう粉末層の厚さを、粉末の静電付着の「限界厚さ」と呼びます。

2.6 静電付着力：静電スプレーが完了した金属体の表面の、静電付着した粉末層は、吊り下げチェーンのわずかな振動によって粉末が落下したりほうろう表面に欠陥ができたりするのを回避するために、一定の静電付着力を確保する必要があります。

3. 乾式静電ほうろう粉末スプレーに対する環境内湿度の影響

3.1 粉末流動化と粉末スプレーへの影響

スプレー環境の過湿、流動化用圧縮空気の水分含有量の多さ、流動化用圧縮空気の温度の低さにより、ほうろう粉末は吸湿します。吸湿後は粉末同士がくっついてかたまりになり、理想的な流動状態が得られにくくなります。スプレー工程で発生しやすい問題は次のとおりです。

(1) スプレーガンから粉末が不均一に噴霧されると、場合によっては大小を問わず、ほうろう粉末コーティングの厚さが不均一になったり、さらには部分的に露出したりして、欠陥の原因となります。

(2) スプレー工程で、べたついた粉のかたまりができやすくなります。このかたまりは焼成後、凸状の欠陥を形成し、ほうろうの表面が不均一になります。図4は湿った粘着性の粉末のかたまりがほうろうの表面に吹き付けられて付着しているものを示し、図5は表面に粉末のかたまりがあるほうろうが焼成された後に発生した欠陥を示しています。



図 4. 湿った粘着性の粉末のかたまり



図 5. 粉末のかたまりによるほうろうの欠陥

3.2 粉末の帯電工程への影響

流動化工程で粉末が湿ると、ほうろう粉末の付着と凝集、および粉末の表面抵抗率の低下につながります。ここで、噴霧周囲の空気の湿度が高いと、粉末の湿潤状態が悪化します。さらに、周囲空気が高湿度の場合、ほうろう粉末の絶縁性が低下し、導電性が上昇することにより、スプレーガンの電極が生成したマイナスイオンと粉末が捕捉した電荷が逃げやすくなり、結果として粉末の帯電が不十分となり、静電スプレーの粉末充填能力や静電付着能力に影響を与えます。

3.3 静電付着への影響－粉末層からの静電気損失（内部損失）

ほうろう粉末は水分の影響を受けると、粉末表面の絶縁性が低下します。静電スプレー後、ほうろう粉末の抵抗率の低下により、金属体に接触した「内層粉末」が保持する電荷が漏れ、金属体を通して失われます。このとき、「内層粉末」の電荷を保持することができなくなります。

「内層粉末」に接している、もしくは近い位置にある粉末の電荷も、金属体やアース線を通して徐々に漏れ、失われていきます。この電荷の損失は内層粉末から始まり、内層および内層に近い粉末の静電付着容量が最初に失われます。振動を受けると、粉末は加工物から落下し、粉末が明らかに残留せず落下した領域は金属表面が露出します。

3.4 静電付着への影響－粉末層の外側からの静電気損失（外部損失）

周囲の空気の湿度が高すぎて、流動化中およびスプレー中にほうろう粉末が湿った場合、「外部損失」が発生します。このとき、ほうろう粉末（内層粉末を含む）の絶縁性は良好であり、粉末が保持する電荷は、一定時間内に金属部品やアース線を通して漏れたり失われたりしません。しかし、湿った外気により、コーティング粉末の外層の粒子表面の電荷が奪われやすく、粉末層は外側から内側に湿ります。その結果、外層に近い粉末も徐々に電荷を失っていきます。これを本研究では「外部損失」と呼んでいます。

外部損失の結果、粉末は部分的に落下しますが、粉末が落下した部分では内層の粉末電荷が失われていないため、金属体の表面は露出しません。

3.5 帯電過程での湿った粉末粒子の電荷不足の可能性

湿った粉末粒子は、帯電過程で電荷不足になります。電荷不足のほうろう粉末粒子は、粉末の損失（内部または外部の電荷損失）を起こしやすくなります。

4. 防止策

4.1 スプレー環境の湿度管理

4.1.1 施釉エリアには、隔離室、エアコン、除湿機を設置する必要があります。

4.1.2 ほうろう粉末の袋は、48時間前に噴霧隔離室に入るものとします。

4.2 圧縮空気の湿度と温度の管理

4.2.1 フィルター：圧縮空気には、油分や水分を除去する処理（通常、ドレンドライヤー＋多段ろ過）が必要です。

4.2.2 温度上昇：ドレンドライヤーから出力される圧縮空気は、加熱装置によって周囲温度以上に加熱され、噴霧装置に送られます。

4.3 ほうろう粉末が湿る機会の低減

4.3.1 ほうろう粉末は、粉末スプレールームに長時間積み上げておかないようにします。スプレー工程で落下したほうろう粉末は、粉末スプレールームまたは回収システムに長期間蓄積し、吸湿度が高まるリスクを回避するために、回収してできるだけ早く粉末供給システムに戻す必要があります。

4.3.2 ほうろう粉末の表面の絶縁コーティングの完全性を確保し、水分吸収の可能性を減らすために、ほうろう粉末回収中の摩擦、粉砕、および高速スプレーを回避または低減します。

5. 結論

乾式静電ほうろう粉末スプレー技術には多くの利点があり、応用分野が拡大しています。しかし、乾式静電粉末スプレーのほうろう品質は、環境内湿度条件に大きく影響されます。周囲の空気

の湿度、圧縮空気の湿度、圧縮空気の温度などを厳密に管理する限り、乾式静電ほうろう粉末スプレー工程を安定させ、ほうろう品質を向上させることができます。乾式静電ほうろう粉末スプレー技術の利点をより明確にし、より広く使用されるようにしていきます。

参考文献

[1] Pan Pengfei，Jiang Weizhong，Study on the Manufacturing Process of Super Long Enamel Pipe [J]，Glass & Enamel，2019，47(2): 25-28.

[2] Jiang Weizhong，Li Yijun，Enamel & Glass Lining[M]. Beijing：China Light Industry Press，2015：143-147

[3] Wang Yufu，Jiang Weizhong，Practical enamel technology[M]. Shanghai：National Glass Enamel Industry Information Station，2000：27-30

[4] Pan Pengfei，Jiang Weizhong，Research and development of electric-static spraying technology for enamel powder and spraying equipment [J]，China Enamel Industry Association - Member Information，2021，No.4: 38-41.

[5] Su Wenxiao，Jiang Weizhong，Interpretation of National Standard GB/T31567-2015 Enamel Heat Exchangers for Air Flue Gas and Flue Gas Regenerative Heat Exchangers [J]，Glass & Enamel，2017，45(5): 34-41.

[6] Pan Pengfei，ZL 2020 2 1837674.4 Spray booth for enamel powder spraying

[7] Pan Pengfei，ZL 2018 1 1416604.9 A Voltage Control Method and System for Electrostatic Spraying Gun

[2] Jiang Weizhong，Li Yijun，Enamel & Glass Lining[M]. Beijing：China Light Industry Press，2015：143-147

[3] Wang Yufu，Jiang Weizhong，Practical enamel technology[M]. Shanghai：National Glass Enamel Industry Information Station，2000：27-30

[4] Pan Pengfei，Jiang Weizhong，Research and development of electric-static spraying technology for enamel powder and spraying equipment [J]，China Enamel Industry Association - Member Information，2021，No.4: 38-41.

[5] Su Wenxiao，Jiang Weizhong，Interpretation of National Standard GB/T31567-2015 Enamel Heat Exchangers for Air Flue Gas and Flue Gas Regenerative Heat Exchangers [J]，Glass & Enamel，2017，45(5): 34-41.

[6] Pan Pengfei，ZL 2020 2 1837674.4 Spray booth for enamel powder spraying

[7] Pan Pengfei，ZL 2018 1 1416604.9 A Voltage Control Method and System for Electrostatic Spraying Gun

ISO4531 の改正がガラスフリットに与える影響

Kenichi Tsunomori
(TOMATEC Co., Ltd. INT'L OPERATIONS DIVISION)

○はじめに

琺瑯は化学的耐久性が優れており、その耐酸性と耐アルカリ性から様々な分野で使用されている。そのため琺瑯は食品と接触する用途にしばしば使用される。主な用途としては皿、カップ、その他食卓用食器具、ポット、平鍋、バーベキューグリルなどがある。

このように食品に接触する用途で使用される場合、各国に規制がある。

2021年に国際基準であるISO4531が改正され、使用目的に応じて4つの試験条件に変更された。（表1）

規格元素は以前のCdとPbから、ガラス組成に含まれることが多いAl,Li,Zn ならびにCo,Niなどいくつかの顔料由来の元素の数が増やされた。（表2）

本研究では鋼板との密着剤としてガラス組成（G/C）に含まれる金属元素に対する影響、リチウム含有量を原因とする溶出量の変化、顔料添加を原因として溶出する量の変化を確認するための実験を行った。

表 1 改正による放出条件の変更

改正前の酸耐性試験条件（2015年）4vol/vol%の酢酸、1回、1条件のみ。

いかなる目的の場合でも	22℃×24h

（2021年）改正後の酸耐性試験条件 3wt./vol%の酢酸、試験を3回繰り返し、3回目の溶液を分析する。

室温でのみ使用	40℃×24h
加熱した食品を入れ使用する場合	70℃×2h
焼く、バーベキューをするなど短い接触時間で料理する場合	95℃×0.5h
料理およびその他高温用途に使用	95℃×2h

表 2 改正による規格元素の変更

改正前（2015年）の規格

元素	溶出限界値
Cd	70
Pb	800

単位（μg/L）

改正後（2021年）の溶出規格限界値

元素	限界値	元素	限界値	元素	限界値
Al	1000	Co	100	Mo	120
Ag	80	Cr	250	Ni	140
As	2	Cu	4000	Pb	10
Ba	1200	Li	480	Sb	40
Cd	5	Mn	1800	V	10
				Zn	5000

Alの基準は2021年に5000μg/Lから1000μg/Lに変更された。

単位（μg/L）

○実験

本実験の条件を以下に示す。

下記の配合を使用してスリップを作成し、焼成しテストピースを得た。

・ミル製法条件／%

フリット	100
粘土	5～10
珪石粉	0～10
亜硝酸ナトリウム	0.1～0.3
ケイフッ化カリウム	0.1～0.3
顔料	0～5.
水	50

鋼板：酸洗処理なし、塗装：6.5～7.0g（100×150mm）
焼成炉：ボックス型電気炉
焼成条件：780℃～820℃×3分

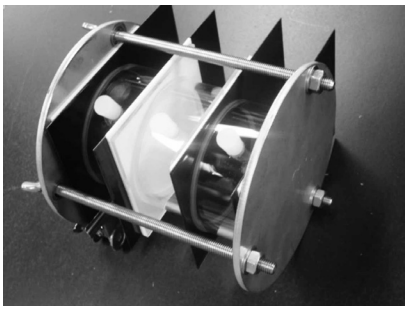


図 1　耐酢酸試験器

図1にこの耐酢酸試験に使用した装置を示す。

図1からわかるように、同じ試験片の間にガラスシリンダーを挟み、3wt.%の酢酸を満たし、溶出液を95℃×2時間で3回、採取した。（最も厳しい条件。表1を参照のこと）

表 3 鋳物用グランドコートの溶出量（STD）

元素	Si	Al	B	Na	K	Li	Ca	Ba	Co	Ni	Ti	Mn	Zn
溶出限界値 μg/L		1000				480		1200	100	140		1800	5000
1回目	690	520	1310	2260	1010	310	840	400	130	100	90	250	50＞
2回目	370	150	470	870	350	130	300	140	50＞	50＞	70	70	50＞
3回目	310	100	280	640	210	90	270	80	50＞	50＞	50	50＞	50＞

表3に鋳物用グランドコートの溶出量を示す。

ISOは1回目と2回目の液の溶出量を規定していないが、1回目の溶出量は高い。特にLi、Co、Niの放出量は規格限界値に非常に近い。

表 4 リチウム含有量の変化による溶出量試験結果

元素	Si	Al	B	Na	K	Li	Ca	Ba	Co	Ni	Ti	Mn	Zn
放出限界値 μg/L		1000				480		1200	100	140		1800	5000
リチウム含有率%													
2.5	310	100	280	640	210	90	270	80	50＞	50＞	50	50＞	50＞
1.5	310	120	250	560	200	80	190	70	50＞	50＞	50	50＞	50＞
0.5	440	180	320	760	240	90	260	90	50＞	50＞	80	50	50＞
0.1	490	210	370	880	270	120	300	110	50＞	50＞	90	60	50＞

表4にフリットのリチウム含有率の変化に伴う試料の3回目の溶出液の結果を示す。リチウム含有率が試験範囲内にある場合にはリチウムの溶出量規格は満たされている。しかし、エナメルの耐酸性が不十分である場合、溶出量は高くなる可能性がある。

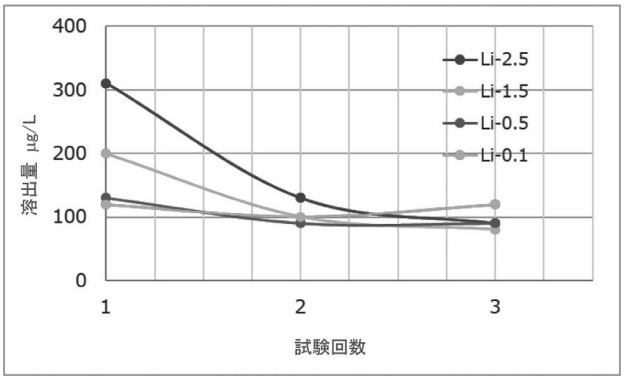


図 2　回数ごとのリチウム溶出量の変化

図2はフリットのリチウム含有率と回数ごとの溶出液との関係を示すグラフである。リチウム含有率が高い場合、1回目の溶出液では溶出したリチウム量は約300μg/Lであるが、溶出試験を繰り返すにつれてリチウム溶出量は減少する。フリットのリチウム

含有率が低い場合は、溶出試験を繰り返すことで、溶出されるリチウム量は安定し、約100μg/Lを維持する。

リチウム含有率が低い試料で試験を繰り返した後でも、リチウム溶出量は減少しないため、リチウムを溶出しない溶液を作成することは難しい。

表 5 青色の顔料を添加した場合の 1 回目の溶出試験の結果

元素	Si	Al	B	Na	K	Li	Ca	Ba	Co	Ni	Ti	Mn	Zn	Cr
限界値 μg/L		1000				480		1200	100	140		1800	5000	250
基準：顔料なし	690	520	1310	2260	1010	310	840	400	130	100	90	250	50＞	－
Pig. Blue 36	2790	2930	1590	3530	1600	310	650	470	200	120	100	270	70	50＞
Pig. Blue 73	1570	1590	1070	2730	1080	230	890	350	360	90	70	220	70	50＞
Pig. Blue 28	2640	3120	1930	4090	1830	410	820	600	430	160	110	380	60	50＞

表 6 青色顔料を添加した場合の 3 回目の溶出試験の結果

元素	Si	Al	B	Na	K	Li	Ca	Ba	Co	Ni	Ti	Mn	Zn	Cr
限界値 μg/L		1000				480		1200	100	140		1800	5000	250
基準：顔料なし	310	100	280	640	210	90	270	80	50＞	50＞	50	50＞	50＞	－
Pig. blue 36	580	310	280	620	300	50＞	220	80	50＞	50＞	70	50＞	50＞	50＞
Pig. Blue 73	400	300	240	590	240	50＞	200	70	170	50＞	50	50＞	50＞	50＞
Pig. Blue 28	820	980	410	1220	460	60	540	130	90	50＞	100	90	60	50＞

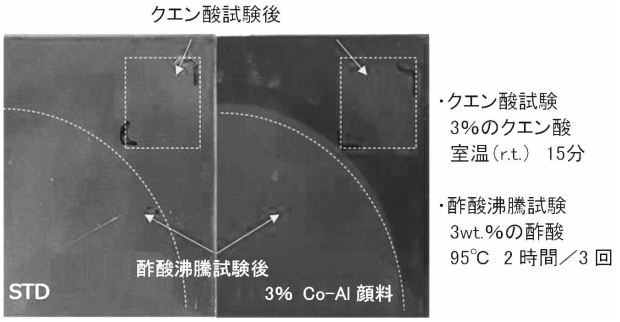


図 3 顔料添加に起因する耐酸性への影響

顔料を添加して耐酸性試験を実施した場合、退色が観察された。これは耐酸性が悪化した可能性を示す。このことは図３の耐酸性試験後の跡から確認することができる。

また、溶出量は特に1回目から変化し、規格限界値を超える元素も確認された。Si、アルカリなどガラス成分の溶出量も高かった。

この結果から、何らかの顔料を添加することは琺瑯からの溶出量を増やすことになり、ISO4531に適合しない製品を生産するリスクがある。

〇結論

CoとNiを含有するガラス組成（G/C）からの溶出量は、最初の液では規格限界値を超えることが確認された。今回のフリットの耐酸性では実験室試験で3回目の液までに規格値を満たすことができた。

ISO4531のリチウムの溶出限界値に関する要求事項を完全に満たすことは難しい。リチウム放出量はフリットのリチウム含有率を低減することで減少させることができる。

琺瑯に特定の顔料を添加すると、琺瑯の耐酸性は大幅に低下する。

Co、Niなど金属元素の放出に関する規格が厳しいことに加えて、Alの限界基準値が5000μg/Lから1000μg/Lに変更されたことが懸念事項となっている。

食品に接触する製品（食卓用食器具など）に顔料を添加した琺瑯を使用することについては、顔料を含む琺瑯の上に溶出量が低くなると考えられる耐酸性の良い透明釉薬を使用する必要がある。

食品に接触する琺瑯製品から溶出される毒性元素の溶出試験と限界値に関する規則：世界各地の基準の比較ならびに中国（本土）における進展

Tang Weiwei[1] Tang Shang[2] Jiang Weizhong[3]
1. Lucky Enamelware Factory Limited _ Tang Weiwei
2. Sinopigment & Enamel Chemicals Limited_ Tang Shang
3. College of Materials Science and Engineering, DONGHUA UNIVERSITY

摘要

材料テクノロジーの進歩により、日常生活における食品接触材料の多様化が目覚ましい。なかでも琺瑯製品はその汎用性と耐久性のために益々人気が高くなっている。食品に接触するエナメル製品に関する安全基準を設定する際に不可欠な要因はエナメル表面から溶出される毒性元素に関する限界値を設けることである。本論文では、世界のいくつかの主要市場における食品接触琺瑯製品から溶出する元素に関する溶出試験と限界値についての規則と基準を要約し、一覧表にして示す。また、中国（本土）の関連基準の進展に関する考察も要約して示す。本論文が食品に接触する琺瑯製品を国際市場に輸出したいと考えているメーカーならびにサプライヤーに何らかの技術的洞察を示すものとなることを期待している。

キーワード

食品に接触、琺瑯製品、溶出試験、溶出限界値、基準と規則

1. はじめに

琺瑯製品はその耐久性と見た目の美しさのために家庭用として人気が高くなってきた。琺瑯の鮮やかな色は概して様々な金属酸化物に起因するものであるが、食卓用食器具や調理器具として使用される場合、食品や飲料に触れたエナメル表面から毒性金属の溶出（特定成分溶出）が生じる可能性があるという懸念が提起されている。研究者たちは鉛（Pb）に慢性的にばく露した子供が先天性異常に苦しむこと、またカドミウム（Cd）が私たちの神経系や免疫、生殖力を損なう可能性があることを発見してきた。食品衛生と公衆衛生のために、関連する協会や法制定機関は食品に接触する琺瑯製品から溶出する毒性元素の値を制限するための規則を策定し、履行してきた。これらの規則を遵守しない場合、有害な琺瑯製品を市場に出すことを禁じる差止命令が出されたり、欠陥製品のリコールや罰金さえも要求されたりする結果となるのが一般的である。後に私たちが実証するように、様々な国／地域が食品に接触する琺瑯製品に関してそれぞれ異なる溶出試験基準を採用している。そのため、琺瑯製品生産者にとっては自社製品を輸出したいと考えている世界の様々な市場の規則の微妙な違いを理解することが極めて重要となる。

本論文では欧州、北米、オーストラリア、東アジアの4つの国／地域における食品接触琺瑯製品の溶出試験基準ならびに許容限界値について調査する（**表1**）。 具体的には各基準の3つの要求事項、即ち、試験条件、分析対象元素、許容限界値に関して、より注意を払うべきである。以下のセクションではそれら全てを表にして比較した。さらに、この特定市場の重要性が高まっているため、中国（本土）における基準の進展についても簡潔に考察する。

表 1 食品に接触する琺瑯製品から溶出する毒性元素の溶出試験ならびに限界値に関する現行規則

大陸	国/地域/協会	金属元素値を制限する規則	試験方法
欧州	EU	指令 2005/31/EC (84/500/EEC)	指令 2005/31/EC (84/500/EEC)
	英国	BS 6748 + A1:2011	BS 6748 + A1:2011
	ドイツ	LFGB セクション 30, DIN 51032:2017-07	EN 1388-2:1995
	フランス	フランス DM/4B/COM/002	ISO 6486-1, NF T90-043
	国際標準化機構 (ISO)	ISO 4531:2022	ISO 4531:2022
	欧州琺瑯工業会 (EEA)	EEA ガイドライン 1001	EEA ガイドライン 1001
北米	米国 (FDA)	FDA CPG 7117.06, 7117.07	ASTM C738-94 (2020)、 AOAC 973.32
	カリフォルニア州 (プロポジション 65)	プロポジション 65	ASTM C738-94 (2020)、 AOAC 973.32
	カナダ	SOR/2016-175	ISO 6486-1:1999、 ASTM C927-80 (2004)
オーストラリア	オーストラリア	関税（輸入禁止）規則 1956（F2022C00511 版）	BS 4860-1
アジア	日本	食品衛生法 370 – 0731001	食品衛生法 370 – 0731001
	韓国	調理器具、容器ならびに包装に関する基準と規格（No. 2021-76）パート I	調理器具、容器ならびに包装に関する基準と規格（No. 2021-76）パート II
	台湾	調理器具、容器ならびに包装に関する衛生基準 第 6 条	MOHWU0009.02
	中国（本土）	GB 4806.3 – 2016	GB 4806.3 – 2016、 GB 31604.1 – 2015、 GB 5009 – 156

2. 欧州における規則

欧州連合（EU）は2005年から食品接触材（FCM）を規定対象とし、FCMのメーカーならびに条件の一般的枠組を設定する以下のとおりの*規則 1935/2004/EC*の採用を開始した。

1) FCMの生産は適正製造基準（Good Manufacturing Practice）に従う。
2) FCMはヒトの健康に有害なレベルのFCM成分を食品に溶出しないものとする。
3) FCMは食品の組成、味、色、匂いを容認できない方法で変化させないものとする。
4) FCMのラベル、宣伝ならびにプレゼンテーションは消費者に誤解を与えるものであってはならない。

上記枠組に基づいて、*指令2005/31/EC (84/500/EEC)* は、食品に接触する琺瑯製品から溶出する鉛（Pb）およびカドミウム（Cd）の溶出試験と限界値に関する最初の規則を規定した（**表2**）。琺瑯製品は*指令84/500/EEC*の適用範囲には含まれていないものの、当時は琺瑯を施した食卓用食器具や台所用品を規定対象とした基準が策定されていなかったため、*指令84/500/EEC*は標準として役に立った。さらに重要なことに、英国、フランス、ドイツにおける食品接触琺瑯製品に関する現行規則は概ね、この指令が基になっている。**表2** に溶出試験の詳細を要約し、**表3** にはこれらの試験における溶出元素の許容限界値を示す。例えば、*英国基準 BS 6748:1986 + A1:2011* は、食品容器用のセラミック、ガラスセラミック、琺瑯の製品から溶出される鉛ならびにカドミウムの限界値を規定しており、*指令84/500/EEC*と同じ溶出試験条件ならびに限界値を規定している。一方、ドイツは*2005年9月1日の食品、日用品および飼料規定（LFGB）セクション30（改正を含む）（ Food, Articles of Daily Use and Feed Code of September 1, 2005 (LFGB), Section 30 with amendments）, DIN 51032:2017 – 溶出する鉛とカドミウム（Leachable lead and cadmium）* により、食品に接触するセラミック製品に関する溶出試験における鉛とカドミウムの限界値を設定している。認定試験所が発行するLFGB認証を受けた製品のみがドイツ市場での販売を認められる。ドイツ基準は*指令2005/31/EC (84/500/EEC)*とは異なり、底の浅い調理食器類に関する新たなカテゴリーを設定して、口に接触する部分に関する追加試験を要求している（**表3**）。フランスでは食品に接触するガラス、セラミック、クリスタル、ガラスセラミック、琺瑯の製品に関する現行基準として2016年に*DGCCRF 2004-64*に代わって*規則 DM/4B/COM/002* が適用されることになった。この規則はアルミ（Al）、コバルト（Co）、ヒ素（As）、六価クロム（Cr）を含むことによって分析対象元素の数を大幅に増やす一方で、フランスの最新の基準は口に触れる部分に関する試験も要求している（**表3**）。

表 2 欧州における規則が設定している溶出試験条件

国/地域/協会	食卓用食器具のタイプ	食品模擬物	溶出条件	定量化方法
EU	セラミック製品	4% 酢酸	22 ± 2 ℃ で 24 時間（暗所）	規定なし
英国	セラミック、ガラス、ガラスセラミックならびに琺瑯の製品	4% 酢酸	22 ± 2 ℃で 24 時間（暗所）	AAS、ICP-AES
ドイツ	セラミック製品	4% 酢酸	22 ± 2 ℃で 24 時間 (暗所)	AAS、ICP-AES
フランス	セラミック、ガラス、ガラスセラミックならびに琺瑯の製品	4%酢酸	22 ± 2 ℃で 24 時間 (暗所)	Pb、Cd: AAS Cr (VI): ジフェニルカルバジド比色分析法
ISO	全ての琺瑯製品	3% 酢酸	95 ± 2 ℃で 2 時間 (暗所)、1 日に 3 回連続溶出試験、3 回目のみ	ICP-MS
EAA	調理やベーキングに使用する琺瑯製品	3% 酢酸	95 ± 2 ℃で 2 時間 (暗所)、3 回連続溶出試験、3 回目のみ	ICP-MS
	短時間のフライ/グリルに使用する琺瑯製品	3% 酢酸	95 ± 2 ℃で 30 分 (暗所)、3 回連続溶出試験、3 目のみ	ICP-MS

表 3 欧州における規則と基準が設定する元素溶出許容値

国/地域	食卓用食器具カテゴリー	Pb	Cd	Cr (VI)	Al、Co、As
UN	浅い食器類 (保存/配膳)	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2		
	3 リットル未満の深い食器類 (保存/配膳)	4.0 mg/L	0.3 mg/L		
	3 リットル超の深い食器類 または調理器具	1.5 mg/L	0.1 mg/L		
英国	浅い食器類 (保存/配膳)	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2		
	3 リットル未満の深い食器類 (保存/配膳)	4.0 mg/L	0.3 mg/L		
	3 リットル超の深い食器類 または調理器具	1.5 mg/L	0.1 mg/L		
ドイツ	浅い食器類 (保存/配膳)	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2		
	浅い食器類 (調理)	0.4 mg/dm^2	0.05 mg/dm^2		
	深い食器類 (保存/配膳)	4.0 mg/L	0.3 mg/L		
	深い食器類（調理）	1.5 mg/L	0.1 mg/L		
	口に接触（食器の縁）	2.0 mg/製品	0.2 mg/製品		
フランス	浅い食器類	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2	0.005 mg/dm^2	Al < 1 mg/kg Co < 0.02 mg/kg As < 0.002 mg/L
	3 リットル未満の深い食器類	4.0 mg/L	0.3 mg/L	0.03 mg/L	
	3 リットル超の深い食器類 または調理器具	1.5 mg/L	0.1 mg/L	0.03 mg/L	
	口に接触（食器の縁）	2.0 mg/製品	0.2 mg/製品	0.015 mg/製品	

注記：1 μg/mL = 1 mg/L = 1 ppm = 1 mg/kg、 1 mg/dm^2 = 10 μg/cm^2

しかしながら、 上記の全ての国家基準は次の理由によって批判の的となっている。第一の批判理由は、一部の琺瑯製品は調理やベーキングに使用されるため、22±2℃で24時間の溶出条件は妥当ではないと思われることである。さらに限られた数の元素のみが分析対象であるため、アンチモン（Sb）など他の有毒元素からユーザーを守るためには分析対象としている元素だけでは不十分であると思われる。

一方、スイスのジュネーブに本部を置く 国際標準化機構 (ISO) も1998年に食品に接触する琺瑯製品の溶出試験に関する基準となる*ISO 4531:1998*を策定した。この基準は*欧州琺瑯認可機関 (European Enamel Authority (EEA)）ガイドライン 1001*に基づいて分析対象元素の数を増やすことによって徹底的に改正され、*ISO 4531:2018*となった。2022年4月にISO は数回にわたって微小な改正を行った後、*ISO 4531:2022* を発表した。**表4** に*EEA ガイドライン 1001* および *ISO 4531:2022*が規定する分析対象元素とそれらの元素の溶出限界値を示す。*ISO 4531:2022*と前述の国家基準とのもう1つの注目すべき違いは、*ISO 4531:2022*では3%酢酸溶液を使って95℃で3段階の連続試験をした後に3回目の溶出溶液のみを分析することを要求していることである（**表2**）。*ISO 4531:2022*では各段階におけるブランク試験も要求している。その結果、*ISO 4531:2022*に設定されている溶出限界値は一般的な国家基準より厳しいものとなっている。例えば、*ISO 4531:2022*ではPbと Cdの溶出限界値はそれぞれ 10 μg/Lと 5 μg/Lであるが、容量が3リットル以上の深い食器類について*BS 6748 + A1:2011*が設定しているしきい値はそれぞれ1.5 mg/Lと 0.1 mg/L である。このように厳しい溶出限界値は、より精度が高く、より検出限界が低い定量化方法を要求するものでもあるが、従来の計測器である原子吸光分析法(AAS)や誘導結合プラズマ原子発光分光法(ICP-AES)ではより高い精度とより低い検出限界という要求を満たすことはできない。そのため、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)が*ISO 4531:2022*に規定される溶出試験のためには、より良い選択肢である。

これまで、食品に接触する金属ならびに合金に関する欧州評議会の欧州医薬品品質管理局による*Resolution CM/Res (2013)9* やプラスチック材料に関する*Commission regulation (EU) No. 10/2011* など、琺瑯製品以外の食品接触材料を対象とした基準が琺瑯を施した食卓用食器具や調理器具に関する代替基準として頻繁に使用されていた。この「誤用」状況は*ISO 4531*が徐々に進展していくに伴って、予測可能な将来には是正されていく見込みである。

表 4 EEA ガイドライン 1001 および ISO 4531:2022 が設定する元素ならびに溶出限界値

元素	EEA ガイドライン 1001 (単位: μg/L)	ISO 4531:2022 (単位: μg/L)
Al		1,000
Ag		80
As		2
Ba	1,200	1,200
Cd	5	5
Co	250	100
Cr	250	250
Cu	1,000	4,000
Li	600	480
Mn	600	1,800
Mo	120	120
Ni	140	140
Pb	10	10
Sb	40	40
V		10
Zn	7,000	5,000

3. 北米における規則

表5 と**表6** に北米で最も重要な3つの基準が設定する溶出試験と限界値を要約して示す。米国の*Food Grade: U.S. FDA CFR 21 Part 170 – 190* は、米国食品医薬品局(FDA)が承認する食品接触容器ならびに材料に関する一般要求事項を明記している。さらに具体的に、*FDA CPG 7117.06* と*7117.07* は、セラミック製品から放出されるPbおよびCdに関する溶出限界値を規定している。この基準は琺瑯製品の代替基準としても役立つ。これらの基準において非常に重要な詳細事項の1つは、浅い食器類の場合、6つの製品について溶出試験を繰り返し実施した上で、考慮に入れなければならないのは平均結果のみであるが、他のカテゴリーの場合は6つの製品のいずれもが試験基準を超えてはならないことである。

表 5 米国 FDA CPG 7117.06 と 7117.07、カリフォルニア州のプロポジション 65 ならびにカナダの SOR/2016-175 が設定する溶出試験条件

国/地域	食卓用食器器具のタイプ	食品模擬物	溶出条件	定量化方法
米国 (FDA)	釉をかけたセラミック製品	4%酢酸	20～ 24 ℃で 24 時間 (暗所)	AAS
カリフォルニア州（プロポジション 65）	釉をかけたセラミック製品	4% 酢酸	20～ 24 ℃で 24 時間 (暗所)	AAS
カナダ	釉をかけたセラミック製品	4%酢酸	20～ 24 ℃で 24 時間 (暗所)	AAS

表 6 米国 FDA CPG 7117.06 と 7117.07、カリフォルニア州のプロポジション 65 ならびにカナダの SOR/2016-175 が設定する溶出限界値規定

国/地域	食卓用食器具カテゴリー	Pb	Cd
米国 (FDA)	浅い食器類	3.0 μg/mL	0.5 μg/mL
	1.1 リットル未満の深い食器類（カップならびにマグカップ以外）	2.0 μg/mL	0.5 μg/mL
	カップとマグカップ	0.5 μg/mL	0.5 μg/mL
	1.1 リットル超の深い食器類（ピッチャー以外）	1.0 μg/mL	0.25 μg/mL
	ピッチャー	0.5 μg/mL	0.25 μg/mL
	口に接触（食器の縁）	4.0 μg/mL	0.4 μg/mL
カリフォルニア州 (プロポジション 65)	浅い食器類	0.226 ppm	3.164 ppm
	1.1 リットル未満の深い食器類（カップならびにマグカップ以外）	0.100 ppm	0.189 ppm
	カップとマグカップ	0.100 ppm	0.189 ppm
	1.1 リットル超の深い食器類（ピッチャー以外）	0.100 ppm	0.049 ppm
	ピッチャー	0.100 ppm	0.049 ppm
カナダ	米国 FDA CPG 7117.06 および 7117.07 と同じ		

注記： 1 μg/mL = 1 mg/L = 1 ppm = 1 mg/kg、 1 mg/dm^2 = 10 μg/cm^2

米国におけるもう1つの注目すべき基準は*カリフォルニア州のプロポジション 65* が設定する基準である。この基準は食品や水に含まれる有害物質からカリフォルニア州民を守るために策定された。*FDA CPG 7117* の規定を遵守していても*プロポジション 65*

の限界値基準を満たしていない製品は、有害の可能性があることを購買者に知らせるために義務づけられたラベル(**図1**)を貼付することを条件として、これまでどおり市場に出すことが許される。さらに、カナダ基準 *SOR/98-176* は米国 *FDA CPG 7117.06* および *7117.07*の要求事項をそのまま参照している。

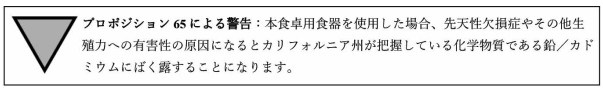


図 1：製品が溶出試験に不合格である場合にカリフォルニア州プロポジション 65 が貼付を要求する警告ラベル

4. オーストラリアにおける規則

オーストラリアでは*関税（輸入禁止）規則1956（Customs (Prohibited Imports) Regulations 1956) (F2022C00511版)* がセラミック製品から放出されるPb と Cdの溶出限界値を設定しており、かかる規則は琺瑯製品にも適用される。試料は22℃の暗所で24時間、4%酢酸溶液で処理しなければならない。許容限界値を**表7**に示す。

表 7：オーストラリアの関税（輸入禁止）規則 1956（ F2022C00511 版）の溶出限界値基準

国/地域	食卓用食器類カテゴリー	Pb	Cd
オーストラリア	浅い食器類（保存/配膳）	20.0 mg/L	2.0 mg/L
	1.1 リットル未満の深い食器類（保存/配膳）	7.0 mg/L	0.7 mg/L
	1.1 リットル超の深い食器類（保存/配膳）	2.0 mg/L	0.2 mg/L
	調理用品	7.0 mg/L	0.7 mg/L

5. 東アジアにおける規則

表8 と**表9** に東アジアの4つの国／地域、即ち、日本、韓国、台湾、中国（本土）における食品接触琺瑯製品に関する溶出試験条件と限界値を示す。日本、韓国、台湾の溶出条件は一致しているが、中国（本土）の最新の国家基準である*GB 4806.3 – 2016* は、琺瑯調理製品の溶出試験では98℃で120分間の加熱を要求している。

表 8：東アジアの様々な国／地域の基準が設定する溶出試験条件

国/地域	食卓用食器具のタイプ	食品模擬物	溶出条件	定量化方法
日本	全ての琺瑯製品	4% 酢酸	室温で 24 時間（暗所）	AAS または ICP-AES
韓国	全ての琺瑯製品	4% 酢酸	25 ℃で 24 時間 (暗所)	AAS または ICP-AES
台湾	全ての琺瑯製品	4%酢酸	室温で 24 時間（暗所）	AAS
中国 (本土)	調理用の琺瑯製品	4%酢酸	98 ℃で 120 分間	AAS、ICP-AES、ICP-MS
	室温で使用する琺瑯製品	4%酢酸	22 ℃ で 24 時間	AAS、ICP-AES、ICP-MS

表 9：東アジアの様々な国／地域の基準が設定する溶出限界値規定

国/地域	食卓用食器具カテゴリー	Pb	Cd	Sb
日本	浅い食器類(保存/配膳)	8 μg/cm^2	0.7 μg/cm^2	
	浅い食器類 (調理)	1 μg/cm^2	0.5 μg/cm^2	
	3 リットル未満の深い食器類（保存/配膳）	0.8 μg/mL	0.07 μg/mL	
	3 リットル未満の深い食器類 (調理)	0.4 μg/mL	0.07 μg/mL	
	3 リットル超の深い食器類	1 μg/cm^2	0.5 μg/cm^2	
韓国	浅い食器類(保存/配膳)	8 μg/cm^2	0.7 μg/cm^2	1 μg/cm^2
	浅い食器類 (調理)	1 μg/cm^2	0.5 μg/cm^2	1 μg/cm^2
	3 リットル未満の深い食器類（保存/配膳）	0.8 mg/L	0.07 mg/L	0.1 mg/L
	3 リットル未満の深い食器 類(調理)	0.4 mg/L	0.07 mg/L	0.1 mg/L
	3 リットル超の深い食器類	1 μg/cm^2	0.5 μg/cm^2	1 μg/cm^2
台湾	浅い食器類	17 μg/cm^2	1.7 μg/cm^2	
	1.1 リットル未満の深い食器類	5 ppm	0.5 ppm	
	1.1 リットル超の深い食器類	2.5 ppm	0.25 ppm	
中国 (本土)	浅い食器類 (保存/配膳)	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2	
	浅い食器類 (調理)	0.1 mg/dm^2	0.05 mg/dm^2	
	3 リットル未満の深い食器類（保存/配膳）	0.8 mg/L	0.07 mg/L	
	3 リットル未満の深い食器類 (調理)	0.4 mg/L	0.07 mg/L	
	3 リットル超の深い食器類	0.1 mg/dm^2	0.05 mg/dm^2	

注記：1 μg/mL = 1 mg/L = 1 ppm = 1 mg/kg、 1 mg/dm^2 = 10 μg/cm^2

表9から、日本の*食品衛生法 370 – 0731001* と中国（本土）の*GB 4806.3 – 2016*の溶出限界値は同じであり、両国共、台湾の*食品調理器具、容器ならびに包装の衛生基準第6条*が設定する限界値よりはるかに厳しい。一方、韓国の*調理器具、容器および包装に関する基準と規格(No. 2021-76)* は 分析対象元素としてSbも適用範囲に含めている。

6. 中国（本土）における規則の進展

これまでのところ、中国（本土）では食品接触琺瑯製品に使用する溶出試験について規定する国家基準は1984年12月22日に制定された*GB 4804 – 1984* と2016年10月19日に制定された*GB 4806.3 – 2016* の2つだけである。1984年に制定された旧版基準では、3つの元素の溶出限界値が設定され、あらゆるタイプの琺瑯製品に適用されていた。その3つの元素の限界値はPb (1.0 mg/L)、 Cd (0.5 mg/L)、そして Sb (0.7 mg/L)である。現在、*GB 4806.3 – 2016*ではSbは溶出試験を要求される元素ではなくなっている。にもかかわらず、**表9** から、Pbと Cd の許容限界値はそれぞれ、20%、86%ほど低くなっており、中国（本土）ではPb とCdの許容限界値が 厳しくなったことがわかる。

7. 見通し

食品接触琺瑯製品の需要が増えていることは琺瑯工業の発展と琺瑯生産技法の進展にとって強い推進力となる。さらに、食品接触材料を設計する際には衛生は必須要因であるため、琺瑯製品生産者は日々の顧客のニーズにこれまで以上に応えるために様々な国／地域の琺瑯台所用品に関する基準に常に注意を払い、かかる基準を遵守しなければならない。また、琺瑯製品生産者は差し当たっては、現行基準を調べ、新たな改正を提案して、琺瑯業界における継続的進歩に対処するために公的機関と密にコミュニケーションを図るべきである。

参考文献：

[1] Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC

[2] Council Directive 84/500/EEC of 15 October 1984 on the approximation of the laws of the Member States relating to ceramic articles intended to come into contact with foodstuffs

[3] BS 6748:1986+A1:2011 Specification for limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware

[4] German Food, Articles of Daily Use and Feed Code of September 1, 2005(LFGB), Section 30.

[5] DIN 51032:2017-07 Ceramics, glass, glass ceramics - Permissible limits for the release of lead and cadmium from articles intended for use in contact with food

[6] EN 1388-2:1995 Materials and articles in contact with foodstuffs - Silicate surfaces - Part 2: Determination of the release of lead and cadmium from silicate surfaces other than ceramic ware

[7] French DM/4B/COM/002 Food Contact Materials (FCM) made from inorganic material (Glass – Crystal – Ceramics – Glass ceramics – Enameled articles)

[8] ISO 6486-1 Ceramic ware, glass ceramic ware and glass dinnerware in contact with food — Release of lead and cadmium — Part 1: Test method

[9] NF T-90-043 Testing water - Determination of chromium (VI) - Molecular absorption spectrometric method

[10] ISO 4531:2022 Vitreous and porcelain enamels — Release from enameled articles in contact with food — Methods of test and limits

[11] EEA Guideline 1001 Food contact Material Vitreous and Porcelain Enamel: Migration from enameled articles made for food contact – Method of test and permissible limits

[12] FDA CPG 7117.06 CPG Sec. 545.450 Pottery (Ceramics); Import and Domestic - Lead Contamination

[13] FDA CPG 7117.07 CPG Sec. 545.450 Pottery (Ceramics); Import and Domestic – Cadmium Contamination

[14] ASTM C738-94(2020) Standard Test Method for Lead and Cadmium Extracted from Glazed Ceramic Surfaces

[15] AOAC 973.32-1977 (1996), Lead and cadmium extracted from ceramicware

[16] California Proposition 65: Safe Drinking Water and Toxic Enforcement Act of 1986

[17] Canadian Hazardous Products Act GCGR (Glazed Ceramics and

Glassware Regulation) SOR/2016-175
[18] Australia Customs (Prohibited Imports) Regulations 1956 (v. F2022C00511)
[19] BS 4860-1:1972 Specification for permissible limits of metal release from glazed ceramic ware – Tableware
[20] Japan Food Sanitation Law 370 – 0731001
[21] Standard and specifications for utensils, containers and packages (No. 2021-76), Ministry of Food and Drug Safety, South Korea
[22] Sanitation Standard for Food Utensils, Containers and Packages, Article 6, Ministry of Health and Welfare, Taiwan
[23] MOHWU0009.02 Methods of Test for Food Utensils, Containers and Packages – Test of Glass, Porcelain and Enameled Products, Ministry of Health and Welfare, Taiwan
[24] GB 4806.3 – 2016 National Food Safety Standard – Enamelware, National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China
[25] GB 31604.1 – 2015 National Food Safety Standard: General Rules for Migration Test of Food Contact Materials and Products, National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China
[26] GB 5009 – 156 National Food Safety Standard: General Principles of Migration Test Pre-treatment Method of Food Contact Materials and their Products, National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China
[27] GB 4804-1984 National Food Safety Standard: Hygienic Standard for Enamel as Food Containers, Ministry of Health Food Hygiene Supervision and Inspection, the People's Republic of China

ISO 4531 準拠の黒色静電パウダーの開発

He Yansong
Tomatec (Xiamen) Fine Material Co., Ltd

概要： 2018年、国際標準化機構（ISO）は、食品に接触するほうろう加工された製品に関する新しい標準ISO 4531:2018を発効しました。この標準では、16種類の金属（Al、Ag、As、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、V、Zn）の移行量限度値を定めています。一般に、耐酸性黒色静電ほうろうパウダーは、良好な密着性を得るためにCo、Ni、Liなどを多く含み、基準限度値を超えやすい傾向にあります。TOMATECでは、密着性と変色性を鑑みて、この基準を満たすことができる静電ほうろうパウダーを開発しました。
キーワード：ISO 4531、耐酸性、静電ほうろうパウダー

1. はじめに

ほうろう釉薬は、オーブン、焼き型、鍋、食品保存容器、またバーベキューグリルなどの食品接触器具の外部コーティングとしてよく使用されています。食品に直接触れるほうろう製品は、一定の規制や品質基準を満たす必要があり、国や地域によって独自の基準があります。特に、EUは食品に接触するほうろう製品に対して厳しい要件を課しています。したがって、ほうろう釉薬メーカーは、これらの法律や規制に準拠するために、新しい釉薬製品を開発する必要があります。

2018年、国際標準化機構（ISO）は、食品に接触するほうろう加工された製品に関する新しい標準ISO 4531:2022を発行効しました。この標準規格では、16種類の金属イオン（Al、Ag、As、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、V、Zn）の溶出量限度値を定めています。一般に、耐酸黒色静電ほうろうパウダーは、良好な密着性を得るためにCo、Ni、Liなどを多く含み、基準値を超えやすい傾向にあります。TOMATECでは、密着性と色を変えることなく、この基準を満たすことができる静電ほうろうパウダーを開発しました。

2. 静電ほうろうパウダーの一般要件とISO 4531:2018の要件

耐酸黒色静電ほうろうパウダーは、オーブン、焼き型などの食品接触ほうろう製品によく使用されています。こうしたパウダーは、関連する要件を満たし、次の基本性能を備えている必要があります。

(1) 良好な粉体性能（良好な粉体流動性、粉体速度、粉体付着力）
(2) 良好な焼成後の外観
(3) 良好な焼成後の密着性
(4) 良好な耐酸性

ISO 4531:2018の要件：

・試験液：3%（w/v）酢酸

・試験条件：

1. 室温のみで使用されるほうろうの表面の場合、試験条件は（400 ± 2）℃で24時間とします。
2. 高温充填用に使用されるほうろうの表面の場合、試験条件は（70 ± 2）℃で2時間とします。
3. グリルやバーベキュー用に使用されるほうろうの表面の場合、暴露時間が短いため、試験条件は（95 ± 2）℃で30分間とします。
4. 調理を含む高温用途に使用されるほうろうの表面の場合、試験条件は（95 ± 2）℃で2時間とします。

95℃で2時間の条件を使用して試験を実施する場合、この95℃で2時間の条件が最も厳しいため、指定された条件以外の条件で試験を実施する必要はありません。

・移行量限度値

表 1

元素	ISO 4531:2022 溶出量限度値 μg/L
Al	1000
Ag	80
As	2
Ba	1200
Cd	5
Co	100
Cr	250
Cu	4000
Li	480
Mn	1800
Mo	120
Ni	140
Pb	10
Sb	40
V	10
Zn	5000

3. 試験

1. 一般的な耐酸黒色静電ほうろうパウダーをベースに、ほうろうから溶出しやすい3元素Co、Ni、Liの含有量を変更しました。次に、フリットA、B、C、D、Eなどを作成します。典型的な溶解温度は1,330℃です。
2. 有機表面処理剤を添加し、フリットを別々にまたは比率配合して粉砕し、平均粒径D50が約30μmの静電ほうろうパウダーを作ります。そのうちの1つは#41029という名称で、最終的に新製品として開発されました。その後、鋼板の上に施釉し、830℃で3分間焼成します。
3. 評価項目：
   a. 粉体性能
   b. フュージョンフロー試験
   c. 室温15分間での、10%（w/w）耐クエン酸性
   d. 色
   e. 密着性（EN10279による）
   f. ISO 4531:2018に準拠した(95 ± 2)℃2時間の条件でのCo、Ni、Liの溶出試験

4. 試験結果：

・粉体性能

表 2

	フリットA	フリットB	フリットC	フリットD	フリットE	41029
Li_2O %	0	0.5	1	2	3	1.4
CoO %	0	0.5	1	1	1	0.8
NiO %	0	0.5	1	1	1	1.2
粉体流動性	100～110	100～110	110～120	100～110	100～110	110～120
粉体付着速度［g/(30×30cm)］	40～50	40～50	40～50	40～50	40～50	40～50
粉体付着力[%]	68	65	78	73	81	76

・焼成後の性能

表 3

	フリットA	フリットB	フリットC	フリットD	フリットE	41029
Li_2O %	0	0.5	1	2	3	1.4
CoO %	0	0.5	1	1	1	0.8
NiO %	0	0.5	1	1	1	1.2
フュージョンフロー（mm）	29.1	32.8	36.2	42.5	47.3	25.9
Color（L*）/130μm	26.9	23.8	23.7	23.8	23.5	24.0
耐酸性	A+	A+	A+	A+	A+	A+
密着性 1：最も良い、5：最も悪い	5	4	3	2	1	2
Li の溶出（＜480μg/L）	N.D.	110	198	415	528	143
Co の溶出（＜100μg/L）	N.D.	137	262	306	299	53
Ni の溶出（＜140μg/L）	N.D.	137	260	303	292	89

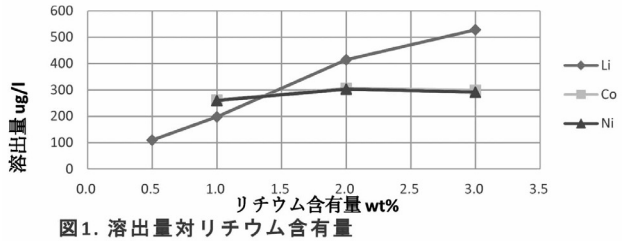


図1. 溶出量対リチウム含有量

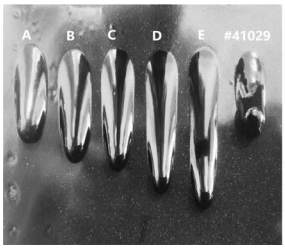


図 2. フュージョンフローの比較

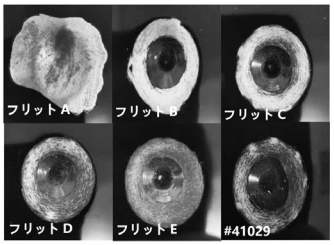


図 3. 密着性の比較

・第三者外部機関によるISO 4531の試験成績書（試験機関：TUV）

識別子／モデル番号：#41029
以下の食品疑似溶媒および条件を適用しました。

食品疑似溶媒	試験時間／温度
3%酢酸	2時間／95℃

3回目の溶出結果：

溶出	1,000mL/5dm²	
パラメータ	結果（mg/kg）	限度値（mg/kg）
アルミニウム（Al）	0.057	1
銀（Ag）	＜0.05	0.08
ヒ素（As）	＜0.002	0.002
バリウム（Ba）	＜0.05	1.2
カドミウム（Cd）	＜0.002	0.005
コバルト（Co）	＜0.05	0.1
クロム（Cr）	＜0.05	0.25
銅（Cu）	0.105	4
リチウム（Li）	0.101	0.48
マンガン（Mn）	＜0.05	1.8
モリブデン（Mo）	＜0.05	0.12
ニッケル（Ni）	0.057	0.14
鉛（Pb）	＜0.005	0.01
アンチモン（Sb）	＜0.02	0.04
バナジウム（V）	＜0.005	0.01
亜鉛（Zn）	＜0.05	5

4. 結論

1. 通常の耐酸黒色乾式静電粉体でCoとNiの含有量がゼロの場合、金属イオン溶出量はISO 4531の要件を満たすことができますが、密着性も低下します。少量のCoとNiを添加すると、Coの溶出量はISO 4531の限度値を超えますが、密着性能はそれほど良くありません。CoとNiの含有量を増やすことにより、密着性は向上しますが、同時にCoとNiの溶出量も増加し、ISO 4531の要件を満たすことができなくなります。
2. Liの含有量を増やすことにより、耐酸性は大幅には改善されておらず、CoとNiの溶出量も減少していませんが、フュージョンフローが長くなり、密着性が向上します。しかし、Liの含有量が3%に達すると、Liの溶出量がISO 4531の限度値を超えます。
3. 通常の耐酸黒色乾式静電粉体のみをベースにすると、Co、Ni、Liの含有量を減らすだけではISO 4531に対応できません。
4. さまざまな元素の比率を変えることにより、いくつかの新しいフリットを開発し、それらを新しいほうろう乾式静電粉体と混合して、通常の耐酸黒色乾式静電粉体と同じレベルの粉体性能、色、密着性を得ました。同時に、金属イオンの溶出もISO 4531の要件を満たしています。

SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 ベースの食品接触ガラスセラミックコーティングの化学的腐食とマイグレーション挙動

İremnur Ceylan[1,2]*, Nurullah Çöpoğlu[1,2], Tamer Cengiz[1,2], Buğra Çiçek[1]
1Yıldız Technical University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 34210 Istanbul /Turkiye
2Akcoat R&D Center, Enamel Coatings Division, 2nd IZ, 54300 Sakarya/Turkiye
* 代表者 : iremnur.ceylan@akcoat.com ORCID ID: 0000-0002-1346-3544
nurullah.copoglu@akcoat.com ORCID ID: 0000-0001-9328 7511
tamercengiz@akcoat.com ORCID ID: 0000-0002-3642-1064
bcicek@yildiz.edu.tr ORCID ID: 0000-0001-8195-4153

概要

食品接触材料（FCM）は表面から食品に移行する可能性があり、大多数の人々がこれらの物質にさらされている可能性が高いことを示唆しています。台所用品や調理器具でよく使われるFCMであるガラスセラミックコーティング（GCC）は無機コーティング材料であり、無機ガラスやセラミックに分類され、ガラス状基材内に埋め込まれた結晶相で構成されています。非結晶ネットワークと化学的不活性により、GCCはFCMの理想的な選択肢ですが、食品化学物質、高温、長時間の接触などがある場合、その化学成分が溶出される量がかなり少なくなります。Akcoatが新たに開発したSiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2ベースの高耐薬品性フリットとそのガラスセラミックコーティング配合は、それぞれF-FCmax®とGC-FCmax®として知られています。食品へのFCM化学物質の溶出、すなわちマイグレーションを評価するために、酢酸（AA）溶液（3% w/v $CH_3COOH-H_2O$）を使用してさまざまな時間（15、60、120、480、960分間）でGC-FCmax®への化学物質曝露を行いました。マイグレーション量とGCCの表面特性の変化を、誘導結合プラズマ質量分析計と2D表面形状測定機を使用して調べました。ISO 4531標準の認証を受けたGC-FCmax®コーティングは、960分間のAA化学処理後でも、標準で示されている量よりも低い溶出量で、極めて高い耐薬品性を示しました。

キーワード：食品接触、ガラスセラミック、コーティング、マイグレーション、溶出、酢酸

1. はじめに

食品は、製造、輸送、保管、包装、準備、提供、消費などの過程で、さまざまな材料と接触しながら慎重に利用されます。食品と接触することになるあらゆる材料は、食品接触材料（FCM）と呼ばれます。FCMには、金属、ガラス、木材、セラミック、プラスチック、コーティング、紙など、さまざまな材料から作られています[1]。たとえば、台所用品や調理器具として広く使用されているFCMには、高分子有機コーティングや無機ガラスセラミックコーティングがあります[2-3]。

ガラスセラミックコーティング（GCC）は、無機ガラスやセラミックに分類される無機コーティング材料で、ガラス状基材内に埋め込まれた1つまたは複数の結晶相で構成されます。GCCは多成分無機酸化物で、その化学組成はガラス形成物（SiO_2、B_2O_3など）、ネットワーク改質物（Na_2O、K_2O、CaO、Li_2Oなど）、中間体（TiO_2、ZnOなど）、核形成物（ZrO_2、TiO_2など）、付着剤（CoO、NiO、MnOなど）に分類されます[4-5]。GCCの製造過程には、次の4つの主要なステップが必要です。i) 無機酸化物を高温（1,300±100℃）で溶融し、その後急冷して非結晶構造を生み出すなどの従来の溶融急冷技術、ii)母ガラスの粉砕、すなわちフリット化、iii) 鋼、鋳鉄、銅、またはアルミニウム下地へのガラス粉末の塗布、iv) 比較的高温（550～850℃）での結晶化[3、6、7]。GCCは、台所用品の表面に化学的不活性、熱安定性、機械的堅牢性などの優れた工学的特性と、美的特性をもたらします[3、7、8]。これらの特性から、GCCは他のFCMよりも健康によく理想的であり、台所用品に不可欠なコーティング材です。

GCCは、反応性の高い食品の酸、油、高温、長い接触時間、大きな接触面積などへの暴露により溶出する化学成分の量はかなり少なく、無機ネットワークと不活性のためにFCMとして最適な選択肢です。このFCM化学物質の食品への溶出、すなわちマイグレーションは、極微小プロセスによる外部源から食品への物質移動と定義できます[1]。マイグレーションは、ガラス、セラミック、食品または溶液の界面でイオン交換反応が発生する化学的侵食の結果です。GCCからの金属元素のマイグレーションは、加水分解、イオン交換、およびネットワーク溶解反応によって促進されます[9-10]。

FCMからのマイグレーションした金属元素が長期にわたって人体に摂取され蓄積すると、さまざまな健康上の問題が発生します。FCMからの金属の溶出が公衆衛生を脅かすのを防ぐために、多くの国では、さまざまな規制をもうけることにより、コーティングの耐性に厳しい制限を設定しています[11]。規制以外にも、FCMとコーティングの耐薬品性に関する多くの研究が論文として発表されています。本研究では、最近開発されたSiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2ベースのGC-FCmax®コーティング（ISO 4531認証済み）のマイグレーション挙動を、酢酸溶液（AA、H_2Oと3% w/v CH_3COOH）を使用し、さまざまな時間間隔（15、60、120、480、960分間）で、溶液の温度（95℃）と濃度（3% w/v）を一定に保ちながら調査しました。本研究は微細構造相現象と溶出の間の相互作用に焦点を当てているため、コーティング表面形態の微視的・巨視的変化も検討しました。

2. 実験手順

2.1. フリットとガラスセラミックの特性評価

Akcoat Advanced Chemical Coating Co.（トルコ、サカリヤ県）は、調理器具用、特にオーブントレイ用のフリット（F）の配合と、それを使用したF-FCmax®およびGC-FCmax®と呼ばれるガラスセラミックコーティング（GCC）を最近開発しました。F-FCmax®の化学成分を、X線蛍光（XRF、Bruker AXS S8 Tiger、米国）分析を使用して調べました。

F-FCmax®粉末をペレット化し（1:15イソプロピルアルコール／粉末）、830℃で8分間の焼結結晶化プロセスによってGC-FCmax®バルクガラスセラミックスに結晶化しました。GC-FCmax®の結晶構造は、X線回折計（XRD、Bruker D8 Advance、米国）分析で分析しました。

2.2. ガラスセラミックコーティングの準備

F-FCmax®と$CrFeCoO_4$顔料の混合物（D90: ＜50μm）を、100×100×0.5mmのDC04EK（EN 10209）ほうろう高級鋼板下地に静電スプレー法で150～200μmの厚さで施釉しました。施釉後、550℃で4.5分間の予熱と約830℃で4.5分間の結晶化（Protherm、PLF110/30、トルコ）を行い、GC-FCmax®コーティングを得ました。

2.3. ガラスセラミックコーティングの特性評価

GC-FCmax®の耐化学腐食性と腐食に関する時間の影響を調べるために、酢酸溶液（AA、3% w/v CH_3COOHとH_2Oの95℃）を表面接触させ、15、60、120、480、960分間、密閉系で試験しました。溶出後、AA溶液を誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS、Thermo Scientific X SERIES 2、米国）にかけ、GCCから溶液への溶出元素の量を検出しました。

15kV、9.2mmの電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM、FEI Quanta FEG450、米国）を使用し、倍率3,000倍でAA溶液の化学的侵食によるGCCの微細構造および表面特性の変化を調査しました。

ISO 4287に従った2次元表面形状測定機（KLA Tencor P6、米国）を使用して、そのままの表面と酸処理をした表面の形態・形状変化を分析し、溶出表面の幅、粗さを測定し、物理的な違いを

検出しました。

GCCを蒸留水で洗浄し、100℃で15分間乾燥させ、乾燥機内で1時間保持しました。光沢は、ISO 2813、ASTM 523、および DIN 67530に従って、光沢計（PCE-GM 100、トルコ）を使用して、コーティングの化学処理前後の状態を60° で評価しました。

3. 結果と考察

SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2を含むF-FCmax®ガラス系材料の化学組成をXRFで分析した結果を重量パーセントで表1に示します。明らかになったF-FCmax®の化学組成に関して、食品接触面用途のフリットに、さまざまな規制によって制限され、人間の健康に有害であるPbO、CdO、およびNiO酸化物が含まれていないことは明らかです。

F-FCmax®の結晶化とGC-FCmax®への組織内相形成を、図1のXRDパターンで示します。ケイ酸ジルコニウム（$ZrSiO_4$）とクリストバライト（SiO_2）の結晶に加えて、クロムー鉄ーコバルト酸化物（$CrFeCoO_4$）も黒色顔料の導入の結果として結晶相として見ることができました。

	酸化物	%wt.
ガラス形成物	SiO_2	55.53
	B_2O_3	14.90
	Na_2O	7.58
フラックス	Li_2O、K_2O、CaO、F	8.96
網目修飾酸化物	Fe_2O_3、Al_2O_3、BaO	5.20
核形成物	ZrO_2、TiO_2	6.21
密着剤	CoO、MnO、MoO_3	1.62

表 1. F-FCmax® の化学組成

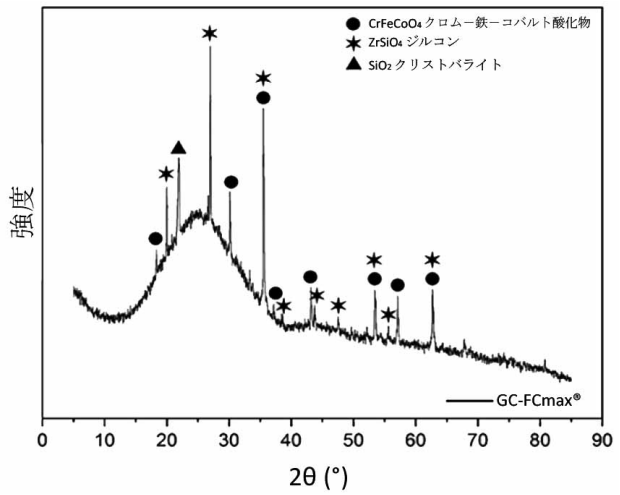


図 1. GC-FCmax® の XRD パターン

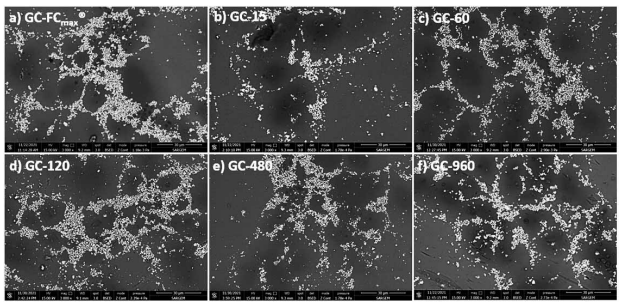


図 2. FE-SEM 画像。
a) GC-FCmax®：化学処理なし、以降 GC-FCmax® を 95℃の AA 溶液で処理したもの。b) GC-15：15 分間、c) GC-60：60 分間、d) GC-120：120 分間、e) GC-480：480 分間、f) GC-960：960 分間

化学処理をしていないGC-FCmax®コーティングの表面微細構造と形態、および3% AA溶液に95℃で15、60、120、480、および960分間暴露した表面を図3に示します。すべてのFE-SEM画像において、顔料（$CrFeCoO_4$）の結晶が、表面上にリング状の外観を有するネットワーク接続の形を示していることが明らかになりました。$CrFeCoO_4$の結晶は、表面近くのガラスマトリックスに埋め込まれていましたが、$ZrSiO_4$およびSiO_2の結晶は、表面結晶化がないために調べることができませんでした。化学処理時間を増やしても、3,000倍の倍率での微細構造と表面特性には顕著な変化は確認されませんでした。

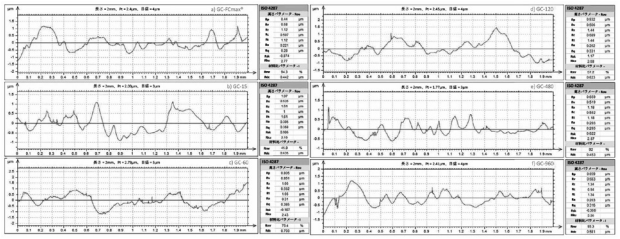


図 3. 2D 表面形状測定結果。
a) GC-FCmax®：化学処理なし、以降 GC-FCmax® を 95℃の AA 溶液で処理したもの。b) GC-15：15 分間、c) GC-60：60 分間、d) GC-120：120 分間、e) GC-480：480 分間、f) GC-960：960 分間

Ra（算術平均粗さ）やRz（最大山高さRpと最大谷深さRvの間の距離）など、図3に示す輪郭曲線と粗さパラメータを、2D表面形状測定機の表面スキャンを使用してISO 4287に従って計算しました。

図3に示すように、GC-FCmax®の算術平均粗さは0.221μmでした。95℃で15分間3% wt. AA処理したGC-15コーティングでは、標準コーティングよりも表面形状に局所的な山が多くありました。GC-15の2D表面形状測定の結果はRa: 0.305μmであり、これはAA溶液がコーティング表面を侵食したと考えることができます。AA曝露時間が60分に増加すると、表面形状は多くの深く鋭い山と大きな谷が現れました。60分間の化学処理で、化学的暴露により最も表面が粗くなりRa: 310μmに増えることがわかりました。一方、GC-120のRa値は0.262μmであり、GC-60よりも低くなりました。また、GC-120の表面形状画像を調べたところ、高さと大きさが小さい山の数が多いことがわかりました。GC-120でRa値が低いのは、120分間の化学処理期間において、局所的な溶出や微細な粗さの変化ではなく、表面全体にわたる均一で強度の化学侵食に起因する可能性があります。GC-480のRa値は、GC-120と同様に480分間のAA曝露後の表面で測定され、0.203μmと分析されました。GC-480の表面形状画像には、高さと大きさが小さい山が最も高い頻度で現れました。960分間化学侵食を持続させた後のGC-960のコーティング表面は、Ra値が0.263μmでした。

化学処理時間	リチウム (Li) mg/L	クロム (Cr) mg/L	アルミニウム (Al) mg/L	コバルト (Co) mg/L	バリウム (Ba) mg/L	マンガン (Mn) mg/L
15 分	0～0.005	0～0.005	0～0.025	0～0.005	0～0.005	0～0.010
60 分	0～0.010	0～0.005	0.025～0.075	0～0.005	0～0.005	0.010～0.025
120 分	0.010～0.035	0～0.005	0.075～0.085	0.005～0.020	0～0.010	0.025～0.040
480 分	0.035～0.055	0～0.015	0.085～0.095	0.010～0.030	0.010～0.020	0.040～0.060
960 分	0.055～0.075	0.015～0.045	0.095～0.150	0.010～0.040	0.020～0.040	0.060～0.080

表 2. GC-FCmax® を暴露した AA 溶液の ICP-MS 分析

表2には、暴露実験期間中にガラスセラミックコーティングGC-FCmax®からAA溶液へのマイグレーション元素の溶出量が示されています。これらの元素が長期にわたって人体に摂取され蓄積すると、さまざまな健康上の問題が発生する可能性があります。たとえば、体内にマンガン（Mn）が長期間増加すると、食欲不振、無気力、頭痛、けいれん、発音不明瞭、脳炎症候群、パーキンソン症候群を引き起こします[12]。FCMからの元素の溶出が公衆衛生を脅かすのを防ぐために、イタリアやフランスなど多くの国では、さまざまな規制でコーティングの耐性に制限を設定しています。2019年の欧州ほうろう協会による制限だけでなく、ISO 4531:2022標準[11,13]でも多くの元素が制限されていま

す。表2のICP-MSの結果から元素の量を調べたところ、各元素のレベルは低く規制に従っており、人間の健康を脅かすものではないことがわかります。

ケイ酸塩ベースのガラスおよびガラスセラミック構造が水溶液と接触したときに生じる反応は、広範な調査の対象となっています。これらの調査は、主にプロトン／ヒドロキソニウムイオンのネットワークへの拡散、およびプロトンとアルカリネットワーク改質物によるイオン交換プロセスの確立に関係しています。ケイ酸塩ネットワークは加水分解され、その構造は式1に示すようにイオン交換中に共役的に分解されます[14]。

≡Si-O-M^++H^+→Si-O-H^++M^+（M^+：ネットワーク改質アルカリイオン）（式1）

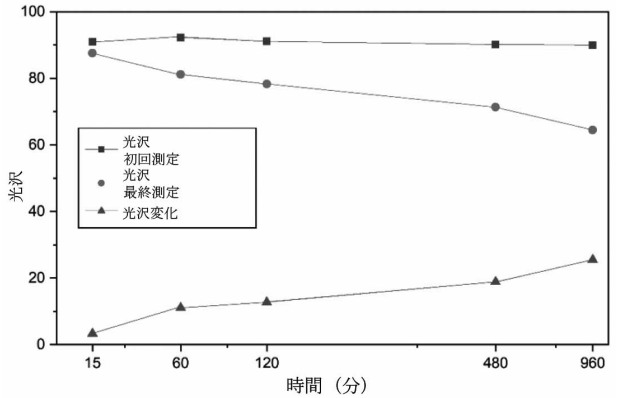


図 4. 化学処理前後の GC-FCmax® コーティングの光沢値と光沢変化値

AAでの化学処理前後のコーティング表面の美的特性は、図4の光沢値を使用して調査しました。化学侵食の継続時間が長くなるにつれて、光沢変化値ΔGが増加しました。ICP-MSの結果と同様に、処理プロセスの継続時間とマイグレーション量が増加するにつれて、光沢値は初期値と比較して低下します。

4. 結論

SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2ベースのシステムの化学的腐食およびマイグレーション挙動を、GC-FCmax®のAA溶液（3% w/v CH_3COOH-H_2O）に、温度95℃で15、60、120、480、960分というさまざまな時間曝露して調査しました。GC-FCmax®コーティングから溶液へのマイグレーション元素の溶出量と、表面形態の微視的・巨視的変化、およびRa-Rz粗さ値を調査しました。F-FCmax®フリットは、SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2ベースのガラス系材料です。F-FCmax®を焼結結晶化してGC-FCmax®を得た後、そこにはガラスマトリックスに埋め込まれた$CrFeCoO_4$顔料結晶だけでなく、$ZrSiO_4$およびSiO_2結晶も含まれていました。表面をAA溶液に暴露している間に溶液に移動したマイグレーション元素Li、Cr、Al、Co、Ba、およびMnの溶出量を、ICP-MSによってmg/L単位で調べました。各成分のマイグレーションは規制に従っており、人間の健康を脅かすことはないほどの低レベルでした。最もマイグレーション性が高い化学物質はAlであり、溶液中で最も少ないマイグレーション性物質はBaでした。化学物質への暴露の前後およびその時間を増やしても、3,000倍の倍率での微細構造と表面特性には顕著な変化は確認されませんでした。算術平均粗さ値、すなわちRaは、溶出と化学侵食の持続時間の影響を受けました。化学侵食の持続時間が長くなると、最終的に光沢値が低下し、ΔG値が増加しました。全体として、ISO 4531認証を取得した新開発のGC-FCmax®コーティングは、960分間のAA処理後でも高い化学的安定性と形態構造を維持していました。

参考文献

[1] L. Castle, “1 Chemical migration into food: an overview”, Chemical Migration and Food Contact Materials, pp. 1–13, 2007, ISBN 9781845690298, doi:10.1533/9781845692094.1.

[2] A. Rondinella, F. Andreatta, D. Turrin, and L. Fedrizzi, "Degradation Mechanisms Occurring in PTFE-Based Coatings Employed in Food-Processing Applications", Coatings, vol. 11, no. 11, pp. 1419, 2021, doi:10.3390/coatings11111419.

[3] A.I. Andrews, S. Pagliuca, W.D. Faust, Porcelain (Vitreous) Enamels - Industrial Enamelling Processes, International Enamellers Institue, Mantova, 2011.

[4] A. Majumdar and S. Jana, “Glass and glass-ceramic coatings, versatile materials for industrial and engineering applications,” Bull. Mater. Sci., vol. 24, no. 1, pp. 69–77, 2001, doi: 10.1007/BF02704843.

[5] G.A. Khater, E.M. Safwat, J. Kang, Y. Yue, and A.G.A. Khater, “Some Types of Glass-Ceramic Materials and their Applications”, Int. J. Res. Stud. Sci. Eng. Technol., vol. 7, no. 3, pp. 2349–476, 2020.

[6] M.H. Lewis, J. Metcalf-Johansen, P.S. Bell, “Crystallization Mechanisms in Glass-Ceramics,” J. Am. Ceram. Soc., vol. 62, no. 5, pp. 278–288, 1979.

[7] D. Wang, “Effect of crystallization on the property of hard enamel coating on steel substrate”, Appl. Surf. Sci., vol. 255, no. 8, pp. 4640–4645, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.12.007.

[8] S.W. Freiman, "Glasses and glass-ceramics", Chapman and Hall, 1st edition, London, 1989, doi: 10.1007/978-94-009-0817-8.

[9] M.J. Hyne, S. Forde, B. Jonson, “Element migration from glass compositions containing no added lead”, Sci Total Environ., vol. 319, no. (1-3), pp. 39–52, doi: 10.1016/S0048-9697(03)00409-1. PMID: 14967500.

[10] Y. Li, “Migration of metals from ceramic food contact materials. 1: Effects of pH, temperature, food simulant, contact duration and repeated-use”, Food Packag. Shelf Life., vol. 24, pp. 100493, 2020, doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100493

[11] Europe Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare, “Metals and alloys used in food contact materials and articles: A practical guide for manufacturers and regulators” 1st edition, France, 2013, ISBN: 978-92-871-7703-2.

[12] L. Prashanth, K.K. Kattapagari, R.T. Chitturi, V.R.R. Baddam, L.K. Prasad, “A review on role of essential trace elements in health and disease”, J Dr NTR Univ Health Sci., vol. 4, no. 2, pp. 75–85, 2015, doi: 10.4103/2277-8632.158577.

[13] European Committee For Standardization, Vitreous and porcelain enamels – Release from enamelled articles in contact with food – Methods of test and limits, ISO 4531, 2022.

[14] G.S. Frankel, J.D. Vienna, J. Liann, J.R. Scully, S. Gin, J.V. Ryan, J. Wang, S.H. Kim, W. Windl, J. Du, “A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals”, NPJ Mater. Degrad., vol. 2, no. 15, 2018, doi: 10.1038/s41529-018-0037-2.

[1] L. Castle, “1 Chemical migration into food: an overview”, Chemical Migration and Food Contact Materials, pp. 1–13, 2007, ISBN 9781845690298, doi:10.1533/9781845692094.1.

[2] A. Rondinella, F. Andreatta, D. Turrin, and L. Fedrizzi, "Degradation Mechanisms Occurring in PTFE-Based Coatings Employed in Food-Processing Applications", Coatings, vol. 11, no. 11, pp. 1419, 2021, doi:10.3390/coatings11111419.

[3] A.I. Andrews, S. Pagliuca, W.D. Faust, Porcelain (Vitreous) Enamels - Industrial Enamelling Processes, International Enamellers Institue, Mantova, 2011.

[4] A. Majumdar and S. Jana, “Glass and glass-ceramic coatings, versatile materials for industrial and engineering applications,” Bull. Mater. Sci., vol. 24, no. 1, pp. 69–77, 2001, doi: 10.1007/BF02704843.

[5] G.A. Khater, E.M. Safwat, J. Kang, Y. Yue, and A.G.A. Khater, “Some Types of Glass-Ceramic Materials and their Applications”, Int. J. Res. Stud. Sci. Eng. Technol., vol. 7, no. 3, pp. 2349–476, 2020.

[6] M.H. Lewis, J. Metcalf-Johansen, P.S. Bell, “Crystallization Mechanisms in Glass-Ceramics,” J. Am. Ceram. Soc., vol. 62, no. 5, pp. 278–288, 1979.

[7] D. Wang, “Effect of crystallization on the property of hard enamel coating on steel substrate”, Appl. Surf. Sci., vol. 255, no. 8, pp. 4640–4645, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.12.007.
[8] S.W. Freiman, "Glasses and glass-ceramics", Chapman and Hall, 1st edition, London, 1989, doi: 10.1007/978-94-009-0817-8.
[9] M.J. Hyne, S. Forde, B. Jonson, “Element migration from glass compositions containing no added lead”, Sci Total Environ., vol. 319, no. (1-3), pp. 39–52, doi: 10.1016/S0048-9697(03)00409-1. PMID: 14967500.
[10] Y. Li, “Migration of metals from ceramic food contact materials. 1: Effects of pH, temperature, food simulant, contact duration and repeated-use”, Food Packag. Shelf Life., vol. 24, pp. 100493, 2020, doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100493
[11] Europe Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare, “Metals and alloys used in food contact materials and articles: A practical guide for manufacturers and regulators” 1st edition, France, 2013, ISBN: 978-92-871-7703-2.
[12] L. Prashanth, K.K. Kattapagari, R.T. Chitturi, V.R.R. Baddam, L.K. Prasad, “A review on role of essential trace elements in health and disease”, J Dr NTR Univ Health Sci., vol. 4, no. 2, pp. 75–85, 2015, doi: 10.4103/2277-8632.158577.
[13] European Committee For Standardization, Vitreous and porcelain enamels – Release from enamelled articles in contact with food – Methods of test and limits, ISO 4531, 2022.
[14] G.S. Frankel, J.D. Vienna, J. Liann, J.R. Scully, S. Gin, J.V. Ryan, J. Wang, S.H. Kim, W. Windl, J. Du, “A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals”, NPJ Mater. Degrad., vol. 2, no. 15, 2018, doi: 10.1038/s41529-018-0037-2.

琺瑯塗装機器・設備の新時代

Eray ABLUK
（STRONG3000）

STRONG3000とは？

Strong 3000による会社であるSTR TEKNIK MAKINAは、2003年に私とYalcın Kayaの2人のパートナーによって設立された。

当社は粉体塗装機器の製作から始め、着実に粉体塗装プロセスに関する多くの経験を積んできた。

この過程で、当社は粉体琺瑯塗装機器に対する市場のニーズに着目した。そのため、当社は短期間で、当社初の粉体琺瑯塗装用手動装置を製作した。

瞬く間に当社は、粉体琺瑯塗装用機器、手動・自動ラインのトップメーカーとしての地位を確立した。

当社は常に顧客のニーズに寄り添いつつ、琺瑯プロセスに関して豊富な経験を積み、今やSTR TEKNIK MAKINAは世界初の機器、ライン、および琺瑯原料を製造する企業となっている。

今日は、当社の粉体琺瑯塗装用タッチコントロールデバイスをご紹介したい。

www.strong3000.com

強力な塗装ガン



空力ノズル設計

- 独自のノズル設計により、自動システムにおける手動の必要性を最小限に抑え、物理的に困難なエリアへの最大限のアクセスを与えることによって、中断のない塗料噴霧を提供する。

CCT技術

- 粉体塗装ガンのカスケード部分を塗装ガン本体に流し込んで一体化。
- 防塵、耐衝撃の本体構造、人間工学に基づいた本体設計など

エコブースト対応

- 粉塵使用量が少なく、安定的かつ効率的な性能
- 塗料35%節約、エネルギー20%節約、接着力最大
- エコブースト対応機器

人間工学に基づいた設計

- 分解が容易で動きを妨げないケーブルホルダー。
- 耐久性のある防爆トリガー構造
- 430グラムの塗装ガン

スマート電流アンデス電圧

- 賢い流量および収入機能（SCV）は、最大付着量が決定された材料について最小限の塗料を調整することにより、自動的に流量と電圧によって追跡される。

www.strong3000.com

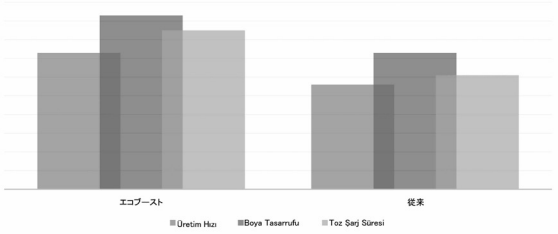
当社とその関係会社

STRONG3000　algotrio　SENATOR

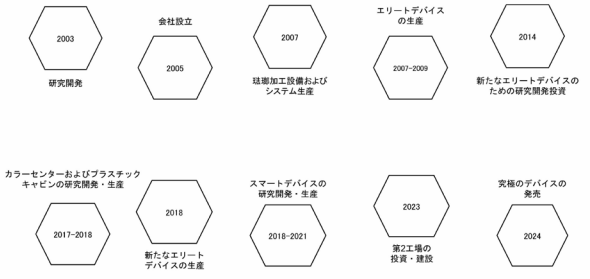
Legend static　Litcokimya　EKACAST

asiller

エコブースト性能



当社のマイルストーン



www.strong3000.com

強力な塗装ガンのグループ



自動塗装ガン



手動塗装ガン



レキュピュレーター
タイプの塗装ガン

STRONG3000

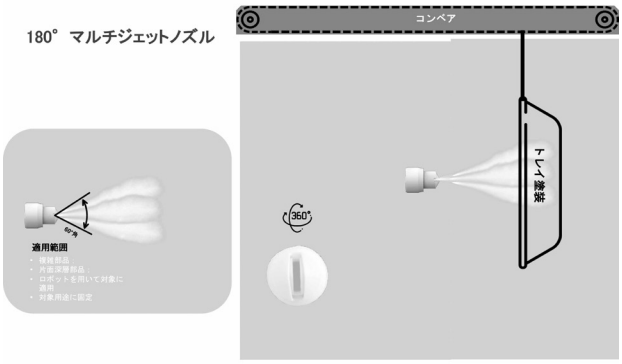
空力ノズル設計



www.strong3000.com

STRONG3000

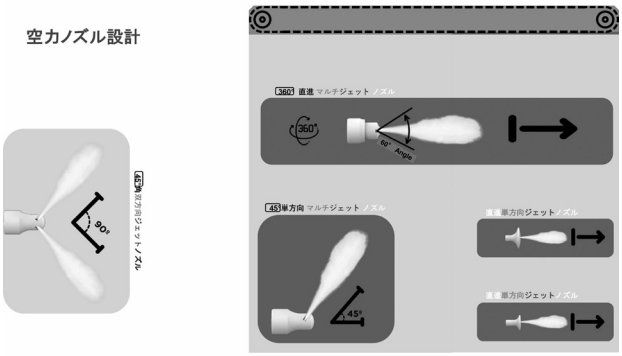
180° マルチジェットノズル



www.strong3000.com

STRONG3000

空力ノズル設計



www.strong3000.com

STRONG3000

スマートインジェクター



大容量粉体フロー

一定の粉塵廃棄、大容量、摩耗低減設計による高い耐摩耗性。

最適な色変化

独自の設計により、最適な変色、粉塵の残留がゼロ

人間工学に基づいた設計

信頼性が高く分解が容易な人間工学に基づいた構造により時間を節約し、中断したところからすばやく続行できる。

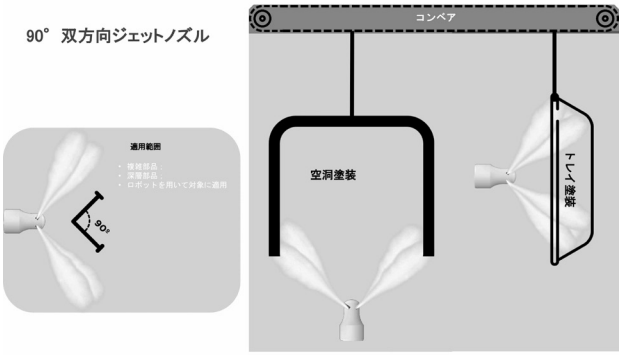
固定粉体供給

エコブースト技術による安定した結合と統合されたインジェクターにより、長時間一定の粉体フローを用いて中断のない粉体供給を与える。

www.strong3000.com

STRONG3000

90° 双方向ジェットノズル



www.strong3000.com

STRONG3000

大容量琺瑯インジェクター



大容量粉体フロー

一定の粉塵廃棄、大容量、摩耗低減設計による高い耐摩耗性。

最適な色変化

独自の設計により、最適な変色、粉塵の残留がゼロ

人間工学に基づいた設計

信頼性が高く分解が容易な人間工学に基づいた構造により時間を節約し、中断したところからすばやく続行できる。

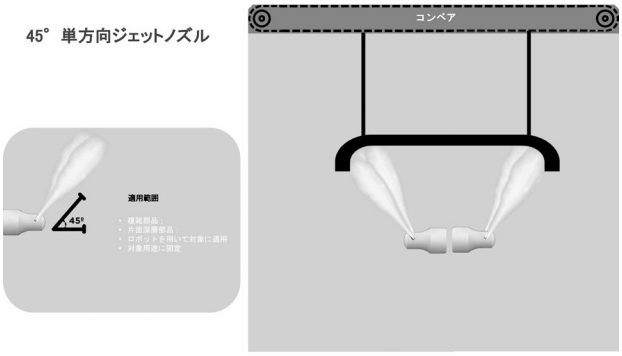
固定粉体供給

エコブースト技術による安定した結合と統合されたインジェクターにより、長時間一定の粉体フローを用いて中断のない粉体供給を与える。

www.strong3000.com

STRONG3000

45° 単方向ジェットノズル



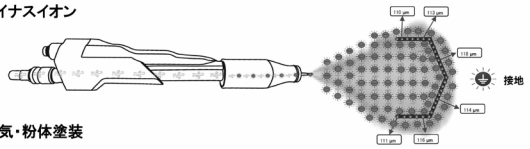
www.strong3000.com

STRONG3000

SCV－スマート電流電圧

- 賢い流量および収入機能（SCV）は、最大付着量が決定された材料について最小限の塗料を調整することにより、自動的に流量と電圧によって追跡される。
- 塗装ガン内に装填中の粉体塗料は、エアニュートラル状態のために高電圧を与えられた針へとカスケードし、粒子のマイナスイオン粉塵が結合することにより劣化が発生することが分かっている。このシステムは**コロナ**システムと呼ばれている。当社の武器であるこの装填システムは、塗料を材料に均一に付着させる方法として機能するが、材料の塗装を完全に接地させなければならない。**ファラデーケージ**により、粉体塗料粒子の電気領域は、めったに電場へと到達できなくなる。
- **電圧が高い**ほど、ファラデーケージ効果が大きくなり、膜厚が厚いほど到達しやすくなる電場と、膜厚が薄いほど到達しにくくなる電場がなぜ発生するのか。高さ設定には十分な塗装ガン電圧が重要である。電圧を不必要に冗長かつ高く設定すると、最適な電圧設定にならない可能性がある。Strong3000のスマートな電流・電圧技術を用いることは、明確な解決策となる。手動調整により、最小限に塗料を節約、最小限のエネルギー消費、最大限の塗料の付着。

マイナスイオン



空気・粉体塗装

スマートデバイス



帯電防止スクリーン

静電気防止・高耐久スクリーン構造、衝撃吸収・追加前面スクリーン保護、特別なタッチ感度のタッチで生産を継続可能。

スマートスクリーン

ユーザーフレンドリーなインターフェイスにより、時間のロスを最小限に抑え、効率を最大化。ユーザーからのフィードバックを元に常時更新されるメイン画面。
定期的な消耗部品のサービス警告、リモートサービス、最新のキャンペーンメッセージを今後もお届け。

エコブースト対応

- 粉塵使用量が少なく、安定的かつ効率的な性能
- 塗料35%節約、エネルギー20%節約、接着力最大
- エコブースト対応機器

スマート空気弁制御

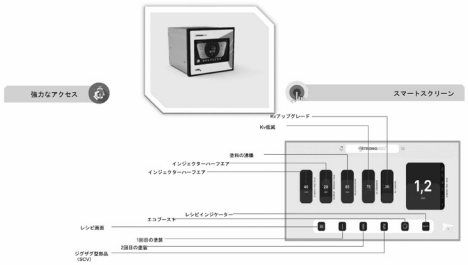
コンプレッサーの圧力が不安定な場合、迅速に警告する。コンプレッサーが塗料の噴霧を妨げかねない限界に達すると、同装置が停止し、起こりうるエラーと製品の無駄が最小限に抑えられる。

スマート電流アンデス電圧

- 賢い流量および収入機能（SCV）は、最大付着量が決定された材料について最小限の塗料を調整することにより、自動的に流量と電圧によって追跡される。

エリートデバイス

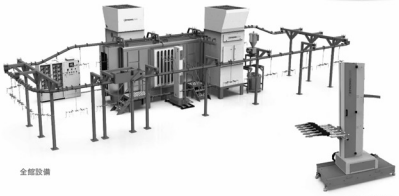




頑丈な設備およびその他の機器



スマートPLCシステム



全館設備



超音波ふるい

ストロングシリーズ
レシプロケーター



BEKO VESTEL simfer Electrolux KUMTEL
arçelik PAMSAN ÖZTABAK ortadoğu Condor
NAZAR namsan MUKA BARROWS
UĞRAK SODA & MANGAL MOLU KLASS GÜVEN ISI AYBAT
SİMTEL itimat InterSun EŞÇELİK avcı soba
SİMSEKLER GÜNEŞ BOYA GRAMMER office ersan ATA DÖKÜM
SARMAK güler FIESTA ERCİYAS SMEK
ALTAY ÇELİK KAPI airfel

取引先

エリートデバイス





STRONG3000

ご清聴ありがとうございました

Eray ABLUK

Eray.abluk@strong3000.com

www.strong3000.com

建材用琺瑯パネルの製造

Hanxue Xing
（浙江開爾新材料股份有限公司）

要旨：建築デザインにおいて、建築装飾は不可欠な重要要素であり、建築デザインプロセスの完全性や継続性にも関わっている。建築装飾琺瑯パネルは、高い文化グレード、芸術的評価価値、およびブランドの魅力を備えており、形状デザイン、表面処理、およびパッケージングの平面性が目を楽しませ、センスの良い高品質志向の人々の注目を集めてきた。本論文では、従来技術、インクジェット印刷、スクリーン印刷、レーザー印刷紙、および建築用琺瑯におけるグラフィックデザインについて詳細に説明する。
キーワード：琺瑯パネル、建築用琺瑯、琺瑯美術絵画、琺瑯装飾画、美術装飾、グラフィックデザイン。

はじめに

ガラス装飾金属から生まれた芸術的な琺瑯。紀元前13世紀から11世紀にかけて、最初期の琺瑯装飾がミケーネの金属工芸品において登場した。ローマ帝国では、絹をはめ込んだ琺瑯などがブロンズの上に焼き付けられた。11世紀から15世紀にかけて、花彫り琺瑯、レリーフ琺瑯、半透明琺瑯、および絵画琺瑯が次々と開発された。中世には多くの金属製品が琺瑯を用いた装飾が施されて工芸品となり、武器、馬の装飾品、および食器類にも琺瑯を用いた装飾が施された。琺瑯は、中国の宮中のテーブルや椅子、ベッド、および垂幕、フランスの荘園の屋内の天井や壁の装飾にも使用された。16世紀以降、ますます多くの調度品に琺瑯を用いた装飾が施され始めた。

琺瑯パネルは外観が美しく、色彩が多様で明るく、掃除やメンテナンスも簡単である。寸法が自由自在で（さまざまな大型平面や曲面上に作成可能）、物理的・化学的安定性が優れているため、緑を好む建築家によってよく用いられる。同時に、デザイナーのデザインコンセプトに従って、製品の美しさを反映する適切なパターンや色と用途、形状、および質感を組み合わせ、製品に巧みに光沢を加え、ビジュアルコミュニケーション機能を加速・改善し、使用者の心を動かすことができる。以下では、当社の建築装飾琺瑯アートボードの生産プロセスをいくつか紹介する。

0. 建築用琺瑯パネルにおける従来技術の応用

琺瑯素材の特性を十分に発揮させ、琺瑯フレスコ画のユニークな芸術的効果を形成するために、琺瑯美術絵画の製作に従来技術が使用されている。現在、当社の琺瑯フレスコ画における従来技術にも一定の用途が存在している。

1.1 スプレーフラワーおよび釉薬

琺瑯スプレーフラワーまたはスプレー釉薬は、フラワープレート型を使用するか、ボード上に直接カラー釉薬を吹き付けて、それを焼き付ける表現方法である。

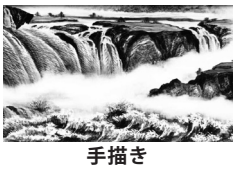
1.2 手描き

手描きとは、アーティストが特製された色材や釉薬を使用して建築板に手描きでパターンを描き、それを高温で焼き付ける表現方法である。

1.3 パウダーブラシ

パウダーブラシは琺瑯板に釉薬を吹き付け、型に頼らず、乾燥後に釉薬を払い落とし、焼き付ける表現方法である。この方法は、一般的に単色のカラーブロックデザインに使用される。


琺瑯スプレーフラワー


手描き


パウダーブラシ

1.4 ティアーフィルム

ティアーフィルムとは、グラフィック加工済みの特殊フィルムであり、これを必要なパターンにカットし、琺瑯プレートの上に貼り付け、その乾燥後に釉薬を吹き付け、特殊フィルムを取り外してパターンを形成する。この方法は、装飾的な形態を補うものとして、シンプルかつ斬新である。

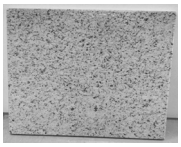

ティアーフィルムの例 1


ティアーフィルムの例 2

1.5 建築用琺瑯

その他にも、フィラメント埋め込み琺瑯、彫刻琺瑯、エンボス琺瑯、半透明琺瑯、象嵌琺瑯などの製作方法がある。明代の七宝は、絹をはめ込んだ琺瑯の一種である。しかしながら、これらの技法が建築美術の琺瑯パネルに使用されることはめったにない。当社は、膨らみ描画、粒子バンプ、デジタル印刷、パネル穿孔などの他の特殊な技術を用いて、建築用琺瑯アートパネルを作成しようと挑戦している。パネル穿孔、照明制御色、日中に照明を点ける必要性なし、ディスプレイは抽象画、夜間は照明の色を制御、パターン色を表示、カラーダイナミックマップを形成。


膨らみ描画


粒子バンプ


デジタル印刷


パネル穿孔

2. 琺瑯アートパネルへのスクリーン印刷加工の使用

スクリーン印刷は、スクリーン印刷版のグラフィック部分ではインクがメッシュを透過し、非グラフィック部分ではインクがメッシュを透過しないという基本原理に基づいている。スクレーパーが押し出されたメッシュのグラフィック部分から基板へと動く間にインクが塗布され、パターンが形成される。スクリーン印刷は、スクリーン印刷版、スクレーパー、インク、印刷台、および基板という5つの要素で構成される。

2.1 スクリーン直接印刷

スクリーン印刷は、直接印刷と印刷紙転写の2種類に分けられる。以下は、当社のスクリーン印刷の実際の事例である。









2.2 転写紙

エナメルペーパーへの印刷はスクリーン印刷の一種である。これは、特殊な水転写紙を基材とし、特殊なエナメルインクで印刷する方法である。スクリーン版は単色しか印刷できない。他の一般的な4色印刷とは異なり、エナメルペーパーはスポットカラー印刷で作成される。以下は、当社の琺瑯美術絵画パネルへのフラワー紙転写のプロジェクト事例の一部である。



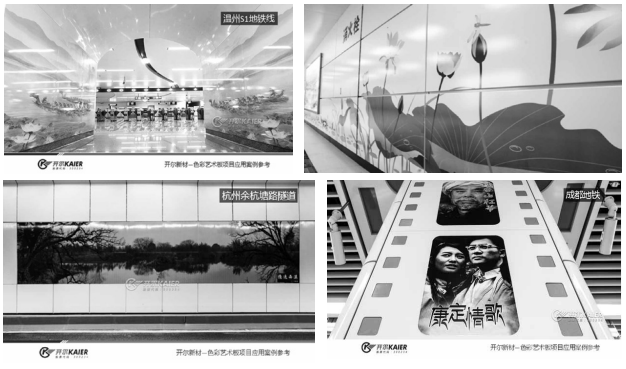
3. 琺瑯アートパネルへのインクジェット印刷の応用

1976年、最初の商用インクジェットプリンターが誕生した。1979年にバブルインクジェット技術が登場し、1991年には初のカラーインクジェットプリンターが登場した。カラーインクジェットプリンターと大判印刷の出現は、インクジェットプリンターの最も重要なマイルストーンである。

デジタル印刷の原理は、インクカートリッジとノズルからなる通常のプリンターと同じである。インクは琺瑯／陶磁器用の特殊無機インクであるため、インク系統、印刷ノズル、および伝達系統は特製されている。その印刷基板は、コーティング琺瑯パネルであり、溶剤が吹き付けられている。この溶剤の役割はインクを吸着し、高温焼き付け時にインクが発色して溶融するのを助けることである。製作時は基板に溶剤を吹き付け、その上に出力比率に合わせて色範囲を調整したインクを印刷し、焼き付ける。

デジタル印刷プロセスはシンプルで、製版なし、フィルムなし、色彩なし、短い製作サイクル、簡単かつ迅速な転換、また製作プロセスで写真を変更可能といった点で従来の印刷プロセスとは異なっている。ただし、平面上でしか作成できず、曲面、角などでは作成することができない。同時に、機器の都合上、板の高さに制限があり、当社規定では7cm以下となっている。

以下は、当社のインクジェット印刷琺瑯アートボードの適用事例である。



4. 琺瑯パネルアートボードへのレーザー印刷パターン紙の適用

レーザー印刷パターン紙はレーザー印刷の原理を採用しており、高温印刷により特殊なトナーがパターン紙に吸着される。これによって、より多くの材料表面転写印刷パターンのニーズを満たすことができる。同時に、フルカラーでの印刷が可能であり、よりインテリジェントな色分析システム、色強化システム、パターン管理システムと組み合わせて、色の真実味や彩度を効果的に維持し、さまざまなパターンや質感の印刷ニーズを満たすことができる。CMYKのカラー出力システムにより、当該機器はより多くの設計要件を満たすことができる。また、CMYKとRGBの2つのカラーシステムを柔軟に転換することができ、機器の適用範囲も広がる。

レーザー印刷用紙は操作が簡単で、製版なし、色分解なし、フィルムなし、画像が鮮明、メッシュなし、印刷速度が速い、4色パターン印刷完備、色が正確で安定しているといった特徴がある。印刷された製品画像は生き生きとしており、高い印刷精度で作成される。インクジェット印刷とスクリーン印刷の両方の利点を兼ね備えているが、作成パターンのサイズは限られており、4つのカートリッジしか保持できず、転写紙加工や環境に関する要件も高くなる。以下は、その2つの例である。



5. 数種類の琺瑯アートボードの組み合わせ

5.1 インクジェット印刷＋手描き

伝統的な中国絵画の印刷や調整の過程では、細部の歪みや欠落が発生することがある。インクジェット印刷に基づく描画装置では、染色、カバー染色、リフト染色、乾燥、ポイント染色などの技法を用いて、細部が最適化され、全体がより完全に、より芸術的に、より効果的に描かれる。

もちろん、これにはある程度の描画スキルや関連する専門家の協力が必要となる。

5.2 インクジェット印刷＋従来技術

リボンには従来の湿潤パウダーブラシが採用され、線はよりまっすぐに、色はよりよく発色し、指定された色番号に近付く。印刷のパターン部分は細部までより繊細な出来栄えとなる。

5.3 インクジェット印刷＋スクリーン印刷

カラーブロックにはスクリーン印刷が採用され、色はより豊かとなり、パターン部分にはインクジェット印刷が採用され、より繊細な出来栄えとなる。



インクジェット印刷＋手描き　　インクジェット印刷＋従来技術



インクジェット印刷＋スクリーン印刷

5.4 インクジェット印刷＋スクリーン印刷＋従来技術

スクリーン印刷は印刷インク層が厚く、発色が鮮やかで立体感があり、隠蔽力が強い。よりカラフルな部分ほど、スクリーン印刷技術を使用する効果が高くなる。

インクポイント制御技術を用いたスプレー印刷では、明るい部分はより繊細に、暗い部分はより明るく、色の遷移はより自然となり、色の混合、取り扱いが簡単、細部の欠落が少なく、全体的な効果はより繊細となる。従来の湿潤パウダーブラシを用いると、線がよりまっすぐになり、色の発色が良くなる。





6. 終わりに

現代の琺瑯アートボード装飾美術の発展は、一方では、従来の装飾美術の成果から恩恵を受けており、他方では、外国文化の吸収、機器の高度化、選り抜きの結果でもある。琺瑯パネル装飾美術の発展を探求する過程で、当社は、伝統的な装飾美術の利点を継承して総括し、現在の新しい技法や技術を統合し、現代装飾美術のさまざまな形態を十分に活かし、それによって、琺瑯パネル装飾美術の持続可能な発展と継続的な技術革新に貢献していくつもりである。

ガラスの加水分解モデリングおよび高耐久性ほうろう設計への応用

Yunxin Gu
(Vibrantz Technologies)

概要

ほうろう（PE）の耐久性は、温水タンク、熱交換器、調理器具等、多くの用途で重要である。この物性は、従来、試行錯誤の実験を通じて経験的に最適化されてきた。しかし、ここでは、モデリング手法を使用した新しいPE組成の設計における最近の進歩について報告する。ガラス加水分解の 2 つの異なる予測モデルの精度について試験を行い、PE腐食に対する表面物性の影響を調査した。その結果、配合設計を行う際、一般的な方向性を示す上で現在のモデルが効果的であることが分かった。物性をさらに最適化するには、加水分解モデルを継続的に改良し、ガラス粘度モデルと一緒に使用する必要がある。

1. はじめに

化学組成を変更するとすべての物性が影響を受けるため、ほうろう組成の工業設計では多くの諸元を同時に慎重に調整する必要がある。これには、基材への密着や耐久性（酸、アルカリ、蒸気による腐食に対する耐性等）等の製品特性、および、バッチコスト、溶融温度、耐火物適合性、溶融抵抗率、液相線温度等の製造関連の特性が含まれる。

従来、新しいほうろう組成は、時間を要する試行錯誤の実験を通じて開発されてきた。例えば、二酸化ジルコニウムの含有量を多くすれば耐水性が向上するという単純なアイデアを用いて実験が行われたが、溶融温度の制御において新たな困難が生じた。定量的予測モデリングによる製品設計は、最適化された新規フリット組成の開発を加速するための代替アプローチである。

本論文では、ガラスの加水分解を予測する2つの手法を紹介する。1つは統計的手法、もう1つは熱力学的手法である。計算結果を検証するため、典型的なほうろう組成に近い基本的なホウケイ酸ガラス系 （Na-Ca-B-Si-O）を選択した。また、ガラス粉末に加えて、鋼板上のほうろうの加水分解についても試験を実施した。このようにして、「配合の計算→ガラス粉末加水分解→ほうろう加水分解」という一連の相関関係を十分に明確化することができる。モデリングツールを適切に使用し、ほうろう配合の設計を加速するのに役立つ。

2. 実験作業

2.1 試料の作成

H_3BO_3 (99.5%)、SiO_2 (99%)、$CaCO_3$ (99%)、 Na_2CO_3(99.5%)、Co_2O_3(99%)を用いて一連のホウケイ酸ガラスを合成した。十分に混合したバッチをコランダムるつぼ内で溶融および均質化した。シリカの含有レベルに応じて、温度は1,100℃から1,500℃の間とした。ガラス組成を表1 に示す。ほうろう加工で十分な密着を得るために、各配合に2wt%のCoを添加した。

2.2 ガラス粉末の加水分解試験

2gのガラス粉末（粒径188～500μm）を沸騰した脱イオン水50mLに6日間保持した。試験後、ガラス粉末を脱イオン水で洗浄し、100℃で乾燥させて重量減少を計算した。

2.3 ほうろうパネルの作成

冷間圧延された低炭素鋼（10cm x 10cm、厚さ = 1.5mm）をほうろうの基材として使用した。鋼板は油やその他の汚染物質を除去するため脱脂した。

2.4 ほうろうの耐水試験

本試験で使用した装置および手順はDIN 4753-3:2013（図1）に規定された通りである。2枚のほうろう鋼板を装置の上下に別々に取り付けた。本試験では脱イオン水を使用した。6日間沸騰した後、底板を脱イオン水で洗浄し、100℃で乾燥させて重量減少を計算した。

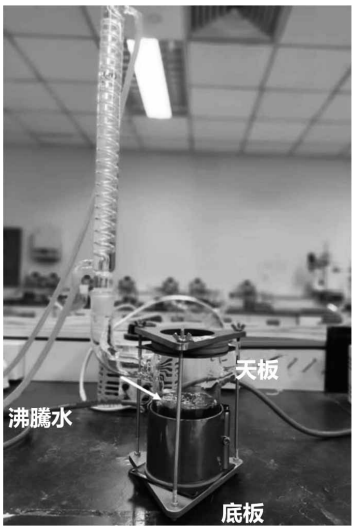


図 1. 耐水試験装置

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 1-Co	試料 2-Co	試料 3-Co
SiO_2	51.60	63.80	69.23	50.6	62.8	68.23
B_2O_3	21.90	10.80	4.90	20.9	9.8	3.90
Na_2O	15.50	14.80	16.08	15.5	14.8	16.08
CaO	11.00	10.60	9.79	11	10.6	9.79
Co_2O_3				2	2	2.00

表 1. ガラス試料の組成（wt%）

3. ガラス加水分解モデル

ほうろうフリットの組成には10種類を超える元素が含まれており、用途は酸、アルカリ、蒸気環境に及ぶ。通常、単一のモデルですべての要件を満たすことは困難である。ここでは、2つの手法で試験を行い、ガラスの加水分解の計算結果を比較した。

3.1 統計手法

ここで使用した手法は、A. Fluegelによる統計モデルを指す。[1] これはグローバルな統計的アプローチを使用して開発されたもので、データはSciGlassから収集した。[2] 化学的耐久性モデルの主なガラス組成の有効限界を表2に示す。これは広範囲の組成を対象としており、ほうろう内のほとんどの酸化物（一般的に鋼板との結合に用いられるコバルト酸化物は除く）がモデルに含まれる。

酸化物	Mol%
SiO_2	48-87
Li_2O	0-9
Na_2O	0-33
K_2O	0-18
CaO	0-30
SrO	0-2.5
MgO	0-17.5
BaO	0-12.5
ZnO	0-10
Al_2O_3	0-18
B_2O_3	0-22
TiO_2	0-21
ZrO_2	0-12
Fe_2O_3	0-2.5
MnO_2	0-0.1

表 2. 統計的耐久性モデルにおける組成限界

本手法を使用して計算したデータは、抽出された塩基性酸化物を中和するために必要な0.01 Mの HCl量である。実験はISO 719に従って実施した。2gのガラス（粒径300～500μm）を98℃の脱イオン水50mLに60分間保持する。得られた溶液25mLを0.01mol/L HCl溶液で滴定する。中和に必要なHClの量を記録する。本試験手法は、温水タンクの用途での耐水性試験 （DIN 4753-3）とは異なることに注意されたい。

3.2 熱力学的手法

1977年、Paulは、ガラスと水との反応がガラスの個々の構造成分（例：ケイ酸塩や酸化物グループの成分）の水和反応における自由エネルギーの総和で説明できると仮定して、化学組成の熱力学的側面からガラスの耐久性を予測した。 この手順は、現在でも一般的に使用されている。[4]

ガラス成分の水和自由エネルギーを表3に示す。[5] 想定される反応はpH<10で$R_xO_y+H_2O$水和種である。

ガラス構成成分	加水分解成分	ΔG° (kcal/mol)
Na_2SiO_3	Na^+, H_2SiO_3	−28.815
$CaSiO_3$	Ca^{2+}, H_2SiO_3	−16.116
B_2O_3	H_3BO_3	−9.93
SiO_2	H_2SiO_3	5.59

表 3. ガラス成分の水和自由エネルギー

4. 結果

異なるモデルおよび実験に基づく重量減少データを使用して計算した結果を表4にまとめた。統計モデルでは、中和に使用するHClの量はガラス粉末の重量減少に比例することになる。熱力学モデルでは、ΔG°が化学平衡を決定し、ガラス粉末の重量減少にも比例する。つまり、2つのモデルでの計算値は、重量減少の指標となりうる。相関関係を簡単に確認できるように、計算結果と実験結果を調整して正規化した（図2参照）。

モデル	項目	試料1	試料2	試料3
統計	抽出された塩基性酸化物を中和するために必要な0.01 M HCl (mL)	2.02	0.36	0.65
熱力学法	ΔG° (kcal/mol)	−7.01	−4.90	−4.28
試験結果	重量減少	3.15%	1.61%	0.94%

表 4. 異なるモデルを使用した計算結果と試験結果（試料 1 〜 3）

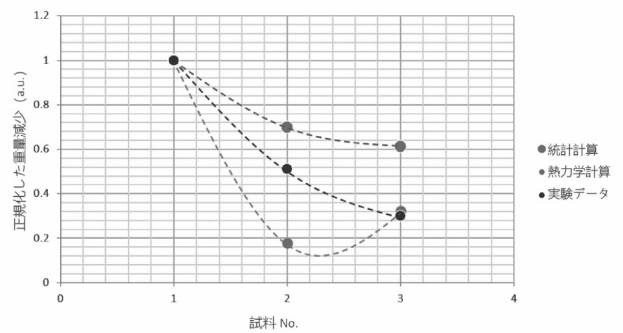


図 2. ガラス粉末の計算結果と試験による重量減少（正規化したデータ）

2つの計算手法で異なる傾向を示していることがわかる。熱力学モデルの結果は、実験データと同様の傾向を示す。統計モデルには予想外の点が1つある（試料3）。統計計算によると、試料3は試料2よりも大きな重量減少を示した。これは、熱力学モデルおよび実験データとは相反する。

ガラス粉末とほうろうコーティングの間の重量減少の相関関係を検討するため、試料1〜3では鋼板との結合が見られないことからCoを添加した。計算結果と実験データを表5にまとめた。

モデル	項目	試料1-Co	試料2-Co	試料3-Co
統計	抽出された塩基性酸化物を中和するために必要な0.01 M HCl (mL)	Na/A	Na/A	Na/A
熱力学法	ΔG° (kcal/mol)	−3.00	−0.94	−0.36
試験結果	重量減少	5.63%	2.54%	0.97%

表 5. 異なるモデルを使用した計算結果と実験データ

統計モデルでは、ほとんどのほうろう配合で制限されるCoについて利用可能なデータがない。熱力学法では、Co_2O_3の加水分解データは公開された論文では確認できなかった。一部の商業利用可能な熱力学データベースはHSC Chemistry等の参照データを提供可能である。[6] Co_2O_3の加水分解のΔG°値を決定する前に、まず反応を決定する必要がある。Co_2O_3の加水分解では、反応について2つの可能性が考えられた。

(1) $Co_2O_3 + 3H_2O = 2Co(OH)_3$ (a)　　ΔG° = 525.86
(2) $3Co_2O_3 + 6H^+ = 6Co^{2+}$ (a)$+ 3H_2O$　　ΔG° = -360.759

2つの反応におけるギブズの自由エネルギーは大きく異なる。反応1は中性環境、反応2は酸性溶液を意味することは容易に理解できる。今回の研究では、重量減少試験で脱イオン水を使用したため、反応1を選択した。反応1のΔG°を使用した場合、Coなしの試料と比較して計算安定性が高まることが分かった。しかし、実験で確認したところ、Coあり試料の重量減少がCoなし試料の重量減少よりも大きいことが分かった。この偏差は、反応中のガラス相の測定に起因している可能性がある。Paulのモデルでは、元素は単純なケイ酸塩と酸化物に単純化されていたが、実際の反応はより複雑である。例えば、 ガラスにCoを添加する場合、単純にCo_2O_3やCo_3O_4相の形態をとらない場合がある。予測精度をさらに向上するには、ガラス相の判断をより明確化する必要がある。Conradtは、反応中のガラス相および関連する熱力学データを慎重に計算した場合、熱力学モデルが優れた精度を示す成功例を報告した。[7] これは、熱力学モデルを改良するための良い方向性となる可能性を示している。

Coあり/なしの試料の正規化された重量減少をまとめると、試料1から3の重量減少の傾向が類似していることが再確認できる。さらに、Coの添加が異なる配合に異なる影響を与えることも興味深い。重量減少が最も大きい試料1では、Coにより重量減少がさらに増加した。しかし、試料1〜3のCo添加量が同じであるにも関わらず、重量減少が最も少ない試料3ではCo添加後の重量減少はほとんど変化しなかった。これは、ガラスの加水分解におけるCoの影響を特定するためにPaulのモデルを使用する場合の限界を示した。

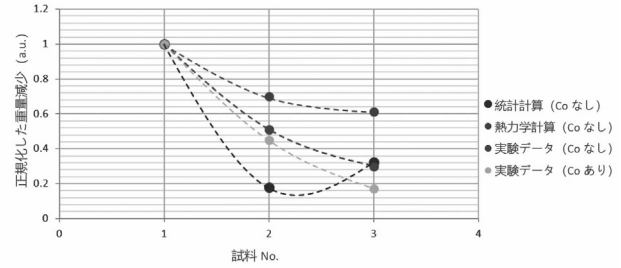


図 3. Co あり / なしのガラス粉末の重量減少の比較

	試料1-Co	試料2-Co	試料3-Co
ガラス粉末の重量減少	5.63%	2.54%	0.97%
ほうろうの重量減少 (mg/mm^2)	0.000133	0.000118	0.000108

表 6. ガラス粉末とほうろう層の重量減少の比較

ほうろう層はガラス粉末（フリット）で形成されているが、ほうろう層の加水分解はコーティング表面および気泡構造の影響も受けるため、フリットの加水分解と完全に等しいわけではない。気泡が多すぎると安定したほうろう層が形成できない。表6は、フリットと準備したほうろう層の重量減少を比較したものである。繰り返しになるが、傾向を見やすくするため、図4のデータを正規化した。

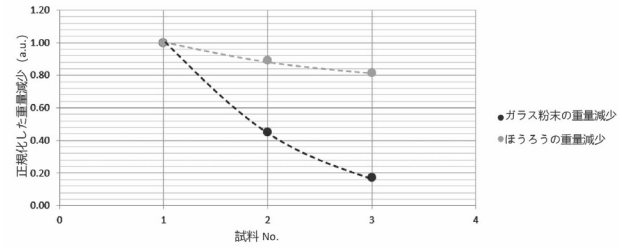


図 4. ガラス粉末とほうろう層の重量減少の比較

ほうろうコーティングが形成されると比表面積が減少するため、ガラス粉末の重量減少が低下することは容易に理解できる。しかし、配合が異なると傾向も異なることが分かった。試料1-Coはガラス粉末では重量減少が最も大きく、重量減少の低下もガラス粉末からほうろう層に変化した時に最大となった。

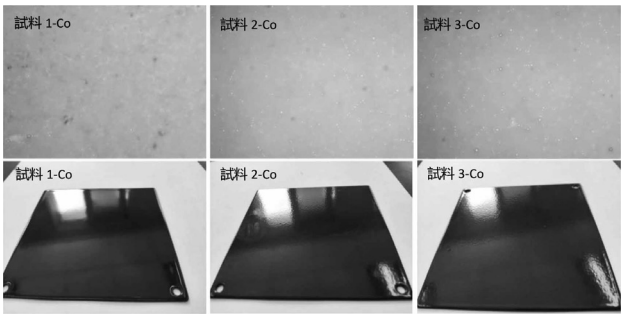


図 5. ほうろう表面（写真）と気泡分布（顕微鏡画像、20 倍）

ほうろう表面と気泡分布を顕微鏡で確認した（図5）。試料1-Coの表面が最良の状態で気泡量が最小であることが分かった。配合の観点から、試料1-CoのSi含有量が最も低かった。さらに、溶融粘度が最も低いことから、緻密で平滑な表面を形成する一助となった。試料2-Coおよび試料3-Coではシリカの含有量が増加し、表面がでこぼこになり、気泡量が増加した。2つの配合の耐水性での優位は、ガラス粉末での調製ほど大きくはなかった。これは、ほうろう配合を設計する際に加水分解と表面物性のバランスを取る必要があるという重要な指針を示すものであった。換言すれば、配合設計で加水分解モデルを使用するだけでは不十分で、粘度等の他のモデルも考慮する必要がある。

結論

今回の研究では典型的なNa-Ca-B-Si系を選択し、統計手法および熱力学法を使用してガラスの加水分解を研究した。結果から、沸騰水でのガラス粉末の重量減少に関する一般的な傾向が両方の手法で予測可能であることが分かった。また、選択した配合および試験環境では、熱力学法の精度が高かった。

鋼との結合を促すために一般的に使用される少量のCoをNa-Ca-B-Si系に添加すると、ガラス粉末の加水分解が加速したが、加速の程度は高くなかった。どちらのモデルもCoの影響を正確に予測することはできない。利用可能なデータベースではCo関連のデータが十分に得られなかったため、統計モデルはその限界を示した。熱力学モデルでは、適切な熱力学データを決定するため、ガラス相に関するより多くの情報が必要である。これは、精度を向上させるためにモデルをさらに改良する際の方向性を示している可能性がある。

表面物性は、ほうろうの加水分解に影響するもう1つの重要な要因である。実験結果では、シリカ含有量の高いガラス粉末は、ほうろうコーティングとして調製した場合に良好な耐水性を示さないことが分かった。重要な理由の1つとして、シリカ含有量の高い配合では、緻密で平滑な表面を形成するのに十分な溶融粘度が得られないことが挙げられる。ほうろう製品の開発に際しては、加水分解特性と溶融粘度をうまくバランスさせる必要があるとの重要な指針が得られた。

謝辞

本論文の校正を担当したレニー・ペルシンスキーに感謝の意を表する。

参考文献

1 Glass hydrolysis calculation program, at http://glassproperties.com/chemical_durability/
2 SciGlass 6.5 Database and Information System, 2005. www.sciglass.info
3 A. Paul, “Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach”, Journal of Materials Science 12 (1977) 2246.
4 D. Perret, J.-L. Crovisier, P. Stille, G. Shields, U. Ma der, T. Advocat, K. Schenk, and M. Chardonnens, ‘‘Thermodynamic Stability of Waste Glasses Compared to Leaching Behavior,’’ Appl. Geochem., (2003) 18, 1165–84.
5 C.M. Jantzen, M.J. Plodinec, “Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability”, Journal of Non-Crystalline Solids 67 (1984) 207-223.

ほうろう：普遍的な不朽性

By Roberto Spaggiari, roberto.spaggiari@vibrantz.com; cisp@cisp.it

概要

ほうろうは、何世紀にもわたる歴史を持つ古くからの製品であり、人類のニーズと技術的および科学的発見に従って、時間とともに進化してきました。今日、ほうろうが直面する課題は、地球温暖化、水不足、原材料の高騰、社会経済シナリオの複雑化などです。ほうろうの将来にある可能性は何でしょうか？エコロジカルフットプリントを削減するためにどのような戦略を採用すべきでしょうか？地球は、もはや限りのある使い捨て材料を使用し続けていくことはできません。製品設計には新しいアプローチが必要です。材料と製品は、ライフサイクルの終わりに達したら、簡単に修理したりリサイクルしたりできる必要があります。私たちの製品は長持ちする必要もあります。

この観点から、ほうろうは、特に困難な環境や使用条件においても、腐食に対する高い耐性と長期にわたる並外れた耐久性を保証するため、再び金属に対する最高のコーティングの1つになる可能性があります。

はじめに

人類がガラスを発見するとすぐに、準貴石と同じほどガラスの特殊性を認識し始めました。機械的な接合技術のおかげで、貴金属の宝石がガラスのインサートで装飾されるようになりました。実際のほうろう加工について記録が残るのは中世になってからで、その頃、ガラスを化学的に改質して金属担体に適応させ、最初の化学物理結合を形成するようになりました。ただし、下地は貴金属であり、ほうろうの目的は主に装飾用でした。

産業革命と冶金学の発展のおかげで、鉄は19世紀末から始まる社会経済シナリオの中で支配的な金属になりました。しかし、他の金属とは異なり、鉄（およびその合金）はかなり腐食の問題を抱えており、これらの加工物を長期にわたって保存するには、直視して解決する必要がありました[1]。



図1－ロンバルディアの鉄王冠－モンツァ／イタリア

戦後の主役の一人であるほうろう

戦後、そしてその後の好景気の時代に、ほうろうは鉄下地を腐食から保護するための主要な技術の1つになりました。ほうろうは美的価値だけでなく、機能的価値も獲得しました。

50年代／60年代のほうろうのイメージは、当時のいくつかのプロモーションビデオによく表れています。PHILCO FORDの洗濯機は、支持構造から始まり、洗濯機のタブ、外部のすべての白い仕上げまで、完全にほうろうが施釉されていました。



図2 － PHILCO FORD の洗濯機の広告－ 60 年代前半

広告に付随するキーワードは、信頼性、頑丈さ、耐久性、機能性などの基本的な概念を想起させます。美的観点と製品設計は言及されていませんでした。長く保持する必要のある機能に重点が置かれました。

しかし、競争が高まろうとしていました。競争相手は「有機化合物」と呼ばれるもの、具体的には高分子材料です。以下に示すのは、Montecatini社が製造するポリプロピレンの商品名であるMoplenを宣伝するプロモーションスポット（前広告と同時期）です。



図3 － 60 年代半ば－国内のポリプロピレンの宣伝広告

このポリマーから得られた製品は「未来の製品」として提示され、すべての問題を解決し、現代の家族に欠かせないものになりました（夫が子供と（デザイナーとして）働く妻の世話をするという、当時のイタリアでは珍しい状況を描いています）。プラスチック製品は、機能的で、耐久性があり、軽量でありながら堅牢であると同時に、永遠の寿命を前提条件として提示されました。

有機ポリマー系塗料の普及も状況を悪化させました。ほうろう市場は、これらの代替コーティング法の攻撃を受け、侵食されました。この好景気の数年間、成長を続ける市場は、低価格の大量消費財に対する膨大な需要を満たすために、あらゆる妥協を受け入れる準備をしていました。

転換点

時間の経過とともに、有機高分子材料はいくつかの大きな限界を見せるようになりました。特に、有機高分子材料は光反応性によって経年劣化にさらされます（特に、紫外線B波はこれらの材料に対して非常に攻撃的です）。重合反応は決して完全ではなく、時間の経過とともに変化します。物理的および機械的特性は、経年変化や環境および温度条件に基づいて変化する傾向があります。

したがって、製品の寿命は非常に限られており、その廃棄にはさまざまな問題が伴います。まず第一に、リサイクルは非常に高価で困難です（異なる種類のプラスチックはリサイクル段階で常に相性が良いとは限らないのですが、別々に管理することは困難です）。

リサイクルに代わる方法は焼却（プラスチック廃棄物をエネルギー生成器（発電）の燃料として使用すること）ですが、この場合でも大きな環境汚染の問題に直面します。実際、プラスチックの焼却により多数の有機分子が生成され、その中には毒性があり、人間にとって発がん性さえあり、環境に非常に有害なものがあります。

この種の材料を消費者および使い捨て製品に使用するという無謀な選択と、プラスチック材料の拡散が地球レベル（環境保護意識やリサイクル施設のない地域を含む）に達したことを考えると、プラスチックが世界的な問題になった理由が理解できます。



図4 －プラスチックで汚染された水域

プラスチック製品の機能寿命は限られていますが、環境に放出・廃棄すると、地球規模の恒久的な問題になります。マクロ廃棄物（河川・海洋への漂流・漂着廃棄物）は環境を汚染し、海に蓄積します（いわゆる「プラスチック島」）。ここで、太陽光の作用と波の動きにより、それらはより小さな粒子（マイクロプラスチック）に分割され、最終的には生物の食物連鎖の中に入ります。



図5 －マイクロプラスチックの粒子サイズ

新たな気づき

歴史を学ぶことは、現在を理解し、将来の誤りを防ぐために不可欠です。

現在の状況に至ったのと同じ基準で製品を設計および製造することはできなくなりました。私たちには、私たちの行動と選択が地球の持続可能な発展に与える影響を評価する責任があります。



図 6 ― ASviS レポート 2022

これらすべては、「持続可能な開発のための2030アジェンダ」に盛り込まれています。このアジェンダでは、国連での長い交渉プロセスを経て、すべての参加国が世界を持続可能な開発に導くという共通の約束をしました。

特定の種類の使い捨てプラスチック製品を禁止し、代替材料または堆肥化可能なバイオプラスチックの使用を奨励するという最近の政治的選択は、この方向に沿ったものです。詳しくは「ASviS（持続可能な開発のためのイタリアの同盟）レポート2022」をお読みください[2]。

ほうろうに何が起こるか－温水タンク部門

欧州では、さまざまな技術委員会が、異なる国内規制を大陸全体で有効な統一システムに移行させるために、規制統一（EN）に取り組んでいます。しかし、これは統一欧州を作る複雑なプロセスの1つの側面にすぎません。技術標準（試験方法を定義する）とともに、一連の製品規制も策定されており、それらにはいくつかの新しい概念が含まれています。

ISOは、消費者が合理的な購入と選択を行えるようにするという明示した目的とともに、消費者とその期待に焦点を当てることにより、製品規格に関する視点に革命をもたらしました。ISOはまた、業界に対する消費者の信頼を回復する必要性を指摘しています。そのため、製造業者によって宣言されていることを可能な限り客観的に評価および認証するための共通の試験システムを策定することが重要です。（ISO消費者政策委員会（COPOLCO）の「消費者のための規格」報告書の12.1－家庭用電化製品の性能を参照）[3]。

専門委員会IEC/TC 59「家庭用電化製品の性能」、サブグループSC/59 C「家庭用及びこれに類する電気加熱機器の性能」（標準IEC 60379「貯湯式温水器」を担当）は、加熱および貯湯を目的とした電化製品について議論しています。温水タンク部門は、ほうろうの主要なユーザーの一部を代表し、集めたものです。さまざまな種類の鋼板で製造された貯湯タンクは、タンクの耐久性と内部の温水の衛生と安全性の両方で高い基準を保証するほうろうコーティングによって腐食から保護されています。

議論となる重要なポイントは次のとおりです。

- 欧州共同市場で販売される各製品は、健康、安全、および環境保護に関する「必須要件」に準拠する必要があります。
- 焦点は、公平な競争条件を確保しながら、最終消費者に最大限の保護と情報を保証することです。
- 設計では、LCA（ライフサイクルアセスメント）を考慮に入れる必要があります。つまり、設計段階では、原材料から最終使用および廃棄までの製品のライフサイクル全体を考慮に入れる必要があります。
- メンテナンスの実施を容易にするための機器の可修理性と分解の容易さ、予防的メンテナンスの実施計画、認定された広範な技術支援ネットワーク、およびスペアパーツの入手可能性（すべての側面で製造者が適格であることを示す要素）。
- 「保証」を、製造者が機器に対して責任を負う最大時間という概念から、製造者が保証できる最大寿命という新しい概念へと移行させる。
- 設計の観点からは、これらのほうろう製品の環境に対する持続可能性は、耐久性と長寿命という概念と結びついています。

このトピックと、エコデザインとエネルギー分類の概念の詳細については、欧州委員会がBRGと共同でVHKに委託した「WH給湯器のエコデザインとエネルギーラベル」調査の最終報告書をお読みください[4]。

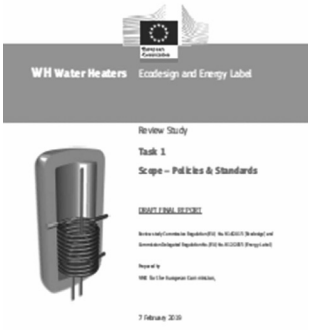


図 7 ―最終報告書―給湯器のエコデザインとエネルギーラベル

耐久性と寿命

温水タンク部門の項で説明したように、考え方の変化はすでに始まっており、ゆっくりではありますが拡大し、他の部門に影響を与えるでしょう。ほうろう産業は最もエネルギー集約型の業界に分類されますが、この新しい規制アプローチのおかげで、新しいシナリオの展開が期待できます。近年のニュースから、さらなる検討ができます。

2018年8月14日、激しい嵐がジェノヴァを襲い、高速道路A12号線の一部であり、都市の両側を結ぶモランディ橋のアーチの1つが崩落しました。その結果は悲劇的でした。高架橋の崩落は43人の犠牲者を出し、経済に大きな影響を与えました。この崩落により、地元の道路網、およびイタリアと西ヨーロッパ（主にフランスとスペイン）をつなぐ道路が失われました。



図 8 ―ジェノヴァ、2018 年 8 月―モランディ橋の崩落



図 9 ―鉄筋コンクリートの金属棒の明らかな腐食

建築家レンゾ・ピアノのプロジェクトに基づいて、高速道路の新しい橋が記録的な速さ（約2年）で建設されましたが、このエピソードの記憶は歴史に永遠に残るでしょう。

事実と責任を明確にするために訴訟が進行中ですが、技術的な観点から、すべての証拠が、鉄筋コンクリートの耐荷重構造に影響を与えた腐食現象とメンテナンスの欠如を示しています。

鉄筋コンクリートは、大規模な建設業界で使用される最も一般的な材料の1つであるため、鉄筋コンクリートの構造に影響を与える腐食現象は詳細に研究されてきました。その弱点は、建設中に鉄筋に形成される不動態皮膜が腐食に対して耐性が低いこと（腐食は、塩素や、塩分やpHの高い酸性溶液などの特に活性な元素の存在によって促進します）、および、過酷な使用条件（特に、機械的応力や振動に加えて、高温／低温または乾燥／湿潤サイクル）のようです。

詳細については、このトピックに関する科学資料を提示している団体のウェブサイトをご覧ください[5]。

2009年、S. Morefield（工学研究開発センター）とC. Weiss（土木工学研究所）は、「The use of vitreous enamel coatings to improve bonding and reduce corrosion in concrete reinforcing steel（ガラス質ほうろうコーティングを使用した鉄筋コンクリート用鋼の密着改善と腐食低減）」という論文を発表しました。この研究者とその同僚は、「米陸軍技術者研究開発センター（ERDC）」が開始したプロジェクトに協力しました。このプロジェクトは、鉄筋コンクリートの鉄筋へのほうろう加工が鉄筋を腐食から保護し、専用のほうろうを使用することで、コンクリートと鉄筋の完全な密着を保証できる最良の方法であることを示しました。最良の保護システムには、二回掛け二回焼成によるほうろう塗装が含まれます。ベースには金属の耐食性を保証するほうろうを使用し、2番目の層には、コンクリートとの密着を保証する「オープン」（ほぼ多孔質）な構造です。

最近では、2021年5月にERDC部門自体が、ルイビル大学の土木工学研究所と協力して、ERDC/GSL文書TR-21-15「Performance of Active Porcelain Enamel Coated Fibers for Fiber-Reinforced Concrete（鉄筋コンクリート用の有効なほうろう掛け鉄筋の性能」を発行し、「有効な、現役の?」ほうろうで適切にコーティングされた細い鉄筋がセメントに使用され、機械抵抗特性が向上したことを示しました。ルイビル大学で2015年に設立されたこの新規プロジェクトは、セメントに用いるコーティングした鉄筋を得るためのほうろう配合と工業プロセスの両方で特許を取得しました。詳細については、ERDCのウェブサイトをご覧ください[6]。



図 10 － 2021 年第 2 回 ERDC 研究会

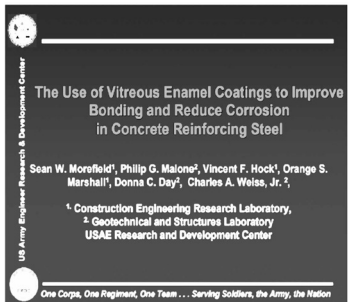


図 11 － 2009 年第 1 回 ERDC 研究会

ほうろう加工などの「エネルギーを消費する」技術の使用は、最終製品の寿命が長くなるという実際のメリットによって正当化されます。この例では、より高い建設コスト（製造工程の観点からだけでなく、より広く深いエコロジカルフットプリントの観点からも）が、メンテナンスコストの削減、改築を大幅に遅らせることによる大幅な寿命の延長という点で、どれだけ大きく報われているかが明確にわかります。

別の例：受動的安全性

2021年8月29日、ミラノの超高層ビル「トッレ・デル・モロ」で火災が発生しました。ビル上層階のマンションから出火しました（原因は調査中）。外装材が「耐火」とうたわれていたにもかかわらず、数分以内で超高層ビル全体が炎に包まれました。幸い人的被害はありませんでしたが、建物の被害は甚大でした。外観全体とそれを支える下部構造が破壊されました。



図 12 －ミラノ、2021 年 8 月－トッレ・デル・モロ火災

この種類の「軽い」外装材（2枚の薄い0.5mmアルミニウムシートが、鉱質断熱材料の層をはさみ込み、有機樹脂によって固定されたもの）の代わりに、ほうろう鋼板パネル（鉱質断熱材を結合したもの）を使用していた場合、結果は異なったでしょうか？火の延焼速度が遅くなり、衝撃的な黒煙が発生しなかったのは確かでしょう。同じような構造損傷が発生しなかったのはほぼ確実で、住民の不便は最小限に抑えられた可能性が非常に高いです。

厚い鋼製ボックスパネル(厚さ1.5mm以上)は、両面が適切にほうろう加工され、鉱質ベースの断熱材と組み合わされているため、設計段階で問題が発生する可能性があり、はるかに複雑で堅牢な耐荷重下部構造が必要になります。一方、これらは、下部構造への火災の影響を遅くすることにより、より高いレベルの安全性と防火性を保証し、能動的および受動的安全機構として建物をより長期間保護します。



図 13 －建物の外装としてのほうろうパネル

トッレ・デル・モロの火災では犠牲者は出ませんでしたが、同様の事例がありました。1999年、モンブラントンネル内で火災が発生し、39人が死亡しました。2年後の2001年には、スイスのゴッタルドトンネルの火災では11人の死亡が記録されています。

鉄筋コンクリートのトンネルの下部構造と耐荷重ボールトを保護するために厚いほうろうパネルが使用されていたら、どうなっていたかわかりません。私たちが言えることは、ほうろうは焼成されるため、同じ目的で使用される他の素材よりもはるかに長い時間、直火の作用に耐えることができるということです。金属支持体の破損温度に達しても、ほうろうはその成分が熱分解することによる煙や有毒化合物を生成しません。



図 14 －モンブラン－ 1999 年－高速道路トンネルでの火災

有機材料との比較

2023年のCISP年次会議で、イタリアほうろう業者協会は、トレント大学のStefano Rossi教授と共に、同大学の生産工学部の研究室で実施された研究の結果を発表しました[7]。ほうろう掛けしたものと、塗装したプレートで、図15に示す一連の試験を実施した後に比較しました。これらの試験は、ビルの外装に使われる有機塗料の特性評価の規格から考えられたものです。

特性試験

試験	規格	時間
塩水噴霧	ASTM B117、UNI EN ISO 4628-8	1,500 時間
恒湿槽	ISO 6270	720 時間
UV-B 曝露	ASTM G154、ISO 2813、ISO 11664-4	1,000 時間
プルオフ式密着性	ISO 16276-1	
湿潤密着		
直接衝撃	UNI EN ISO 6272-1:2013（ワニス） ASTM B916-01（2021）（ほうろう）	
セメント製品の化学浸食性	EN 12206-1	
摩耗：テーバー	ASTM D4060	5,000 サイクル
摩耗：PEI	EN ISO 10545-7	5,000 サイクル
防汚性	ASTM D6578	
大気汚染	ASTM D7897-18	

図 15 －外部コーティング特性評価試験

実験データから、有機コーティングと比較した場合、ほうろうはほとんどすべての場合に優れた性能を示すことがわかります（そうでない結果であった唯一の試験項目は「プルオフ」法を使用した密着試験で、結果は有機コーティングと大差ありません）。

これは、ほうろう産業の高いエコロジカルフットプリント（コーティングを高温でガラス化する必要性に関連する）が、ほうろう製品の高い耐久性とそのリサイクル可能性によって大きく相殺されていることを再度確認するものです。

結論

世界の地政学的状況の変化により、関係各所では新しい市場アプローチを採用しています。数多くの産業にとって重要な耐久性へ注目が集まることにより、最終的にほうろうなどの耐久性と再生力が証明されている素材や製品の付加価値を浮き彫りにする可能性があります。その高い生産コストは、メンテナンス時の節減と、ライフサイクルアセスメントに関して効果が期待できることによって正当化されます。これらの特性は、材料があらゆる種類の酷使にさらされる建築および持続性が重視される産業で特に重要になります。ほうろうの無機的な性質は、その機械的特性と耐薬品性の両方により、長期安定性を保証し、有機コーティングの手ごわい競争相手となっています。これらの特性や、耐久性のある素材と安全性に対する要求が急がれていることから、近いうちにほうろう産業の復活の火をつけるかもしれません。

キーワード：

ほうろう、プラスチック、ポリマー、温水タンク、エコデザイン、持続可能な開発、LCA（ライフサイクルアセスメント）、耐久性

参考文献、参考ウェブサイト

[1] A.Ubertazzi N Wojciechowski, Vitreous Enamel, collana Le Forme della Materia – HOEPLI . Milano , 2002
[2] AAVV RAPPORTO ASVIS 2022 – disponibile sul sito www.asvis.it
[3] ISO Committee on Consumer Policy – COPOLCO – Report “standards for consumers – update 2019” at copolco@iso.org
[4] AAVV WHK & BRG, WH Water Heater Ecodesign and Energy Label, European commission 2019 – project info at www.ecohotwater-review.eu more info at www.europa.eu
[5] AAVV Types and causes of concrete deterioration, rivista Concrete Information IS536 PCA – Portland Cement Association www.cement.org
[6] ERDC sito generale www.erdc.usace.army.mil. sezione “biblioteca on line” su www.erdclibrary.on.worldcat.org/discovery
[7] S. Rossi – relazione: “DURABILITA’ DI PANNELLI DI ACCIAIO RIVESTITI CON SMALTO PORCELLANATO” presentata al Convegno Nazionale CISP – 21 ottobre 2022 Trento. Dipartimento di Ingegneria Industriale Laboratorio di Rivestimenti e Anticorrosione Industriale University of Trento, Trento, Italy info: stefano.rossi@unitn.it
[8] A.Ubertazzi N Wojciechowski, Vitreous Enamel, collana Le Forme della Materia – HOEPLI . Milano , 2002
AAVV RAPPORTO ASVIS 2022 – disponibile sul sito www.asvis.it
[9] ISO Committee on Consumer Policy – COPOLCO – Report “standards for consumers – update 2019” at copolco@iso.org
[10] AAVV WHK & BRG, WH Water Heater Ecodesign and Energy Label, European commission 2019 – project info at www.ecohotwater-review.eu more info at www.europa.eu
[11] AAVV Types and causes of concrete deterioration, rivista Concrete Information IS536 PCA – Portland Cement Association www.cement.org
[12] ERDC sito generale www.erdc.usace.army.mil. sezione “biblioteca on line” su www.erdclibrary.on.worldcat.org/discovery
[13] S. Rossi – relazione: “DURABILITA’ DI PANNELLI DI ACCIAIO RIVESTITI CON SMALTO PORCELLANATO” presentata al Convegno Nazionale CISP – 21 ottobre 2022 Trento. Dipartimento di Ingegneria Industriale Laboratorio di Rivestimenti e Anticorrosione Industriale University of Trento, Trento, Italy info: stefano.rossi@unitn.it

高強度冷間圧延両面琺瑯鋼の組織および特性

Yi Zhang[1,2]*、Bo Yu[1]、Hengqiang Tang[1]、Jianwei Wang[1]、Jin Li[1]、Hao Wu[1]、Zhanye Wang[1]、Hongyan Wu[2]、Xiuhua Gao[2]、Linxiu Du[2]
(1. Technology Center, Ma'anshan Iron & Steel Co., Ltd., Ma'anshan 243000, China;
2.The State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China)
*Correspondence: mgzwx@163.com

要旨：360MPa級の高強度冷間圧延両面琺瑯の微細構造および機械的性質を、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡、ならびに引張試験機を用いて研究した。試験鋼板の耐爪とび性能を水素透過実験によって評価し、同じく湿式および、乾式静電施釉実験を実験室にて行った。その結果により、琺瑯加工前後の試験鋼板の微細構造はフェライトであり、フェライトの形状は扁平から等軸へと変化し、平均結晶粒径は5.47μmから7.07μmへと増大したことが示されている。琺瑯加工前後の試験鋼の析出物は、主にC、S、Mn、およびTiで構成されており、琺瑯加工後には結晶粒内の析出物の量が明らかに減少している。琺瑯加工前の試験鋼の降伏強度、引張強度、および伸びはそれぞれ、382MPa、469MPa、および34.5%である。琺瑯加工後、降伏強度は355MPaへと低下し、引張強度は405MPaへと低下し、伸びは38%へと増加した。強度の低下は、フェライトの平均結晶粒径の増大および第2相析出物の密度の低下によって引き起こされている。試験鋼の水素透過時間は9.68分である。湿式および乾式の静電両面琺瑯加工後、爪とびはなく、密着性も良好である。

キーワード：冷間圧延琺瑯鋼板；微細構造；機械的特性；耐爪とび性能

はじめに

高強度冷間圧延琺瑯鋼は、温水器のタンクを作る際によく使用されている。Masteelは、2007年以来、360MPaの降伏強度を持つ高強度冷間圧延琺瑯鋼板を開発してきたが、これは、その優れた扁平度、寸法精度、表面品質、機械的性質の均一性、溶接性、片面琺瑯加工後の耐爪とび性能および密着性のため、主要な国際的電気温水器企業によって安定的に使用されている。最近、そのクライアントから新たな要求が提示されたが、それは、360MPa級の高強度冷間圧延琺瑯鋼板に基づいて、強度グレードはそのままで（琺瑯加工前の降伏強度360MPa以上、琺瑯加工後の降伏強度320MPa以上（850℃で10分間保持））、耐爪とび性能を向上させる（爪とびのない両面琺瑯という要件を満たす）というものだった。その要求に応じて、Masteelは高強度冷間圧延両面琺瑯鋼板を開発した。高強度熱間圧延両面琺瑯鋼板に関する報告は多数あるが[1-3]、高強度冷間圧延両面琺瑯鋼板に関する報告は少ない。

本論文は、360MPa高強度冷間圧延両面琺瑯鋼板の一種を研究対象としている。琺瑯加工前後の試験片は、それぞれ機械的特性と微細構造についてテストがなされ、琺瑯加工前の試験片は水素透過実験でテストされた。実験室では、一般に温水器タンクにおいて使用される湿式および静電乾式釉薬が、琺瑯加工に使用された。鋼板の耐爪とび性能と密着特性がテストされた。この研究結果は、高強度冷間圧延両面琺瑯鋼板の開発および応用の参考とすることができる。

1. 実験材料および方法

実験材料は、降伏強度が360MPaを超える高強度冷間圧延両面琺瑯鋼板の一種で、Masteelによって製造されたものであり、その化学組成は表1に示されている。試験鋼板は、製錬、連続鋳造、熱間圧延、酸洗いおよび冷間圧延、焼鈍およびレベリングの各処理がなされたもので、最終的な厚さは2.0mmである。同時に、試験鋼板を850℃で10分間保持した後、室温まで空冷することで、琺瑯加工プロセスをシミュレートした。

表 1：高強度冷間圧延両面琺瑯鋼板の化学組成（質量分率（%））

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	N
0.040	0.005	0.65	0.014	0.030 以下	0.032	0.15 以下	0.0023

引張試験片、金属組織試験片、およびSEM試験片が、試験鋼板に沿って横方向に切り出された。この引張試験片は平行部分の長さ100mm、幅25mmである。引張試験は、ZWICK 600kN引張試験機で実施した。金属組織試験片は、研磨・つや出し後、4 vol.%ナイタール溶液でエッチングし、Axio M2m光学顕微鏡（OM）を用いて観察した。QUANTA450+APOLLOX走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散分光計により、第2相析出物の微細構造、形態、分布、および組成を観察した。

通常、鋼板の耐爪とび性能評価には水素透過法が用いられる。本実験は、DevanathanとNishimuraの2セル化学的水素透過法[4,5]に基づいている。Fe-HP-12水素透過試験機を用いて水素透過実験を行った。水素透過試験片の大きさは50mm×80mm、厚さ2.0mmである。得られた実験曲線の横軸は時間t（分）、縦軸は正規化されたフラックス J/J_∞ である。$t_{0.096}$は、$J/J_\infty = 0.096$ となる水素透過時間と見なされる。これは、式[6]により1mm鋼板の貫通時間tbへと換算することができる。ここで、dは板厚を指す。一般に、tbが大きいほど耐爪とび性能は良くなると考えられている[7]。

$$\mathbf{t}_b = \frac{t_{0.096}}{d^2} \quad (1)$$

琺瑯試験用の鋼板の大きさは、100mm×100mm×2mmである。脱脂後、これに琺瑯粉を吹き付け、加熱して爪とびを観察する。EN10209[8]の方法に従って、試験片の密着性能をテストした。

2. 実験結果および考察

2.1 微細構造

シミュレートされた琺瑯加工前後の試験片の微細構造を図1に示す。試験片の微細構造はフェライトであり、琺瑯加工前後のフェライトの平均結晶粒径はそれぞれ5.47μmおよび7.07μmである。琺瑯加工後、平均結晶粒径が増大し、フェライトの形状が扁平から等軸へと変化した。

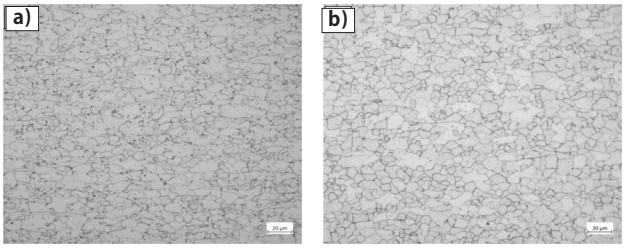


図 1：試験片の微細構造：a) 琺瑯加工前；b) 琺瑯加工後

琺瑯加工前後の試験鋼のSEM微細構造写真を図2に示す。琺瑯加工前の試験片結晶粒にはより多くの第2相析出物が含まれており、琺瑯加工後の試験片結晶粒に含まれている析出物はより少ないことが分かる。図3および図4は、琺瑯加工前後の試験片内の析出物のエネルギースペクトルを示している。エネルギースペクトルによると、琺瑯加工前後の析出物は主にC、S、およびTiであり、一部はC、S、Mn、およびTiの複合析出相となっている。

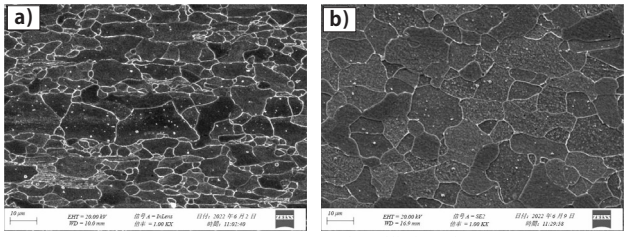


図 2：試験片の SEM 微細構造写真：
a) 琺瑯加工前；b) 琺瑯加工後

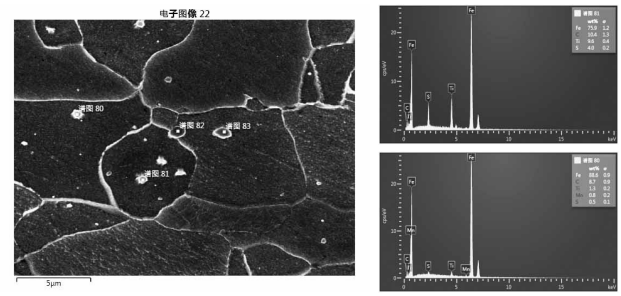


図 3：試験片の琺瑯加工前の析出物およびエネルギースペクトル

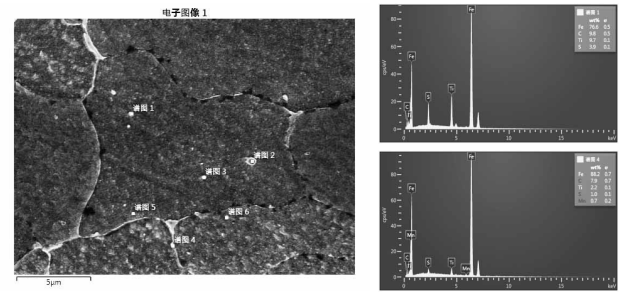


図 4：試験片の琺瑯加工後の析出物およびエネルギースペクトル

2.2 機械的性質

琺瑯加工前後の試験鋼の機械的性質を表2に示す。琺瑯加工した試験鋼の平均降伏強度、引張強度、および伸びはそれぞれ、355MPa、405MPa、および38%である。琺瑯加工前と比較して、降伏強度と引張強度はそれぞれ27MPaおよび64MPa低下し、伸びは3.5%増加した。図1と図2から、琺瑯加工後、フェライトの平均結晶粒径が増大し、第2相の析出密度が低下していることが分かるが、これは、微細結晶強化の低下と降伏強度への析出強化の寄与につながっている[9,10]。さらに、琺瑯加工後の降伏強度は320MPaの要件よりもはるかに高くなっており、これによって温水器タンクの焼結後の耐圧性と疲労性能を向上させることが可能となっている。

表 2：琺瑯加工前後の試験片の機械的性質
（2 セットのデータをテスト、括弧内は平均値）

	降伏強度（MPa）	引張強度（MPa）	伸び（%）
琺瑯加工前	382/382	469/469	35/34
	(382)	(469)	(34.5)
琺瑯加工後	357/353	404/406	39/37
	(355)	(405)	(38)

2.3 水素透過実験

琺瑯鋼板の耐爪とび性能は、通常、水素透過の結果によって特性が評価される。試験鋼板の水素透過結果を表3に示す。実験結果では、1mm換算後の水素透過時間は9.68分となっているが、この水素透過時間t_bは6.7分より大きい。したがって、試験鋼が良好な耐爪とび性能を有することが示された。

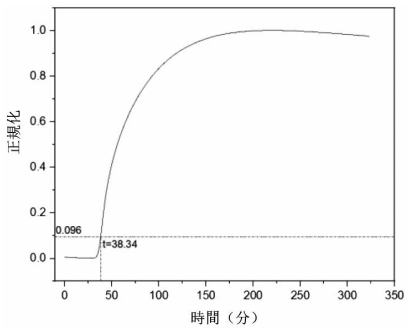


図 5：試験鋼の正規化時間曲線

表 3：水素透過実験の結果

鋼	厚さ（㎜）	$t_{0.096}$（分）	t_b（分）
試験鋼板	1.99	38.34	9.68

2.4 琺瑯加工実験

実験室条件下での琺瑯加工の結果を表4と図6に示す。その結果により、温水器の内部タンクのコーティングに一般に使用される、湿式および静電乾式釉薬のコーティングによる琺瑯加工（850℃で10分間保持した後、室温まで空冷）から72時間経過後も、試験片の両面に爪とびはなく、密度はそれぞれグレード2およびグレード1であったことが示されている。この結果は、試験鋼が良好な耐爪とび性能と密着性を有することを示している。

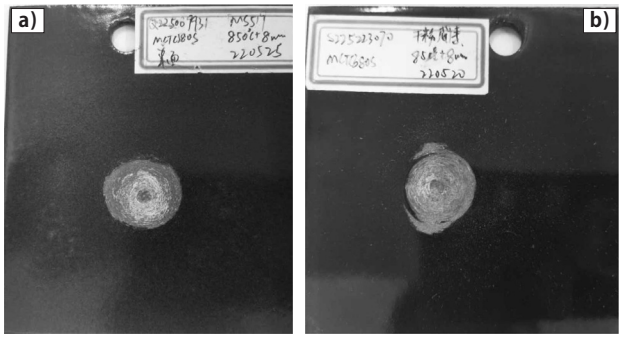


図 6：琺瑯加工の結果：
a) 湿式両面琺瑯加工；b) 静電乾式両面琺瑯加工

表 4：実験室コーティングの結果

琺瑯加工の方法	釉薬の種類	爪とびの有無（72時間）	密着性
湿式施釉	MS519（FERRO）	片面および両面に爪とびがない	グレード2
乾式静電	PP8000M62047/6（PEMCO）	片面および両面に爪とびがない	グレード2

3. 結論

(1) 琺瑯加工前後の試験鋼板の微細構造はフェライトである。琺瑯加工後、フェライトの形状は扁平から等軸へと変化し、フェライトの平均結晶粒径は5.47 μmから7.07 μmへと増大する。琺瑯加工前後の析出物は、主にC、S、およびTiの析出物と、いくらかのC、S、Mn、およびTiの複合析出物で構成されている。琺瑯加工後、試験片の結晶粒内の析出物の量は明らかに減少する。

(2) 琺瑯加工前の試験鋼板の降伏強度、引張強度、および伸びはそれぞれ、382MPa、469MPa、および34.5%である。琺瑯加工後、降伏強度は355MPaへと低下し、引張強度は405MPaへと低下し、伸びは38%へと増加した。強度の低下は、フェライトの平均結晶粒径の増大および第2相析出物の密度の低下によって引き起こされている。

(3) 試験鋼板の水素透過時間は9.68分である。湿式および乾式静電両面琺瑯加工後、爪とびはなく、密着性も良好である。

謝辞：我々の実験のためにそれぞれ湿式および乾式静電琺瑯を提供してくれたFERRO(SUZHOU)PERFORMANCE MATERIALS CO.,LTD.とAnHui WEBERに感謝する。

参考文献

[1] Ding Shaokun, Ding Wenzhan, Jiang Weizhong. Development and Application of New Enamel Assembled Tank[J].Glass Enamel & Ophthalmic Optics, 2020, 48(6) : 44-47.

[2] Huang, X.; Zhang, Z.; Liu, X.; Zhao, Y.; Li, X. Variations of microstructure and resistance to fish-scaling of a hot rolled enamel steel before and after enamel firing. J. Mater. Res. Technol. 2021, 11, 466-473.

[3] Zhao, Y.; Huang, X.; Yu, B.; Yuan, X.; Liu, X. Effect of coiling temperature on microstructure, properties and resistance to fish-scaling of hot rolled enamel steel. Materials 2017, 10, 1012.

[4] Devanathan, M.A.V.; Stachurski, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. Proc. Roy. Soc. Lon. A 1962, 270, 90-102.

[5] Samanta, S.; Kumari, P.; Mondal, K.; Dutta, M.; Singh, S.B. An alternative and comprehensive approach to estimate trapped

hydrogen in steels using electrochemical permeation tests. Int. J. Hydorgen Energ. 2020, 45, 26666-26687.
[6] Chu W Y, et al. Hydrogen damage and delayed fracture[M].BEIJING : Metallurgical Industry Press, 1988.18.
[7] Papp G, Geyer D, Giedenbacher G. Continuously Cast steel sheet for Enamelling and Technical Properties of hot and Cold Rolled Sheet[J]. The Viterous Enameller, 1990, 41(4) : 71-81.
[8] EN 10209-2013. Cold rolled low carbon steel flat products for vitreous enamelling-Technical delivery conditions[S]. the UK : The British Standards Institution：2013.
[9] Zhang Yi, Wu Hongyan, Wu Tong et al. Effect of enamel firing process on microstructure and properties of 210 MPa grade enamel steel[J]. Heat Treatment of Metals,2016（8）94-98.
[10] Li Deqiang, Ye Qibing, Zhou Cheng et al. Study on Precipitation and Fine Grain Strengthening Effects of Low Carbon Steel with Nb-Ti[J]. Angang Technology, 2012, 376(04)21-25.

収益性の向上と CO_2 フットプリントの削減のための持続可能な前処理ソリューション

Brandon Lloyd – Global Product Manager
MKS Instruments, Materials Solutions Division
15 December, 2022

琺瑯加工の過程において、表面処理は、後続のコーティング工程の前に基材表面から汚染物質を除去することとして定義することができる。これには、塗膜形成において用いられたり、溶接や接合中に生成したりするような有機物ないし無機物の汚れの除去が含まれる。 生産段階において最高の完成品品質と初回通過歩留まりを達成するには、洗浄と脱脂が必要となる。 製造時に発生した汚れを適切に除去しておかないと、一連の品質問題が発生してしまう可能性がある。主な品質上の懸念としては、琺瑯の密着性ならびに耐腐食性または耐流体性がある。基材へと適切に密着されていない場合、琺瑯コーティングが損なわれ、部品の早期故障につながってくる。 同じことは、独自の塗装をも管理する施釉装置にも当てはまる。 初回通過歩留まりが低いと、再加工コストが増加し、収益性が低下することになる。 さらに、再加工を必要とする不良率が高くなった結果、生産スループットを低下させる非効率性やボトルネックが発生する可能性がある。

従来、アルカリベースの化学薬品を用いて行われてきた洗浄は、大抵の場合、琺瑯加工に係る表面仕上げの最初のプロセス工程である。洗浄剤を取り扱う際には、温度、時間、濃度、および攪拌／衝突という4つの重要なパラメーターが考慮される。 このそれぞれが洗浄剤塗布の効率において重要な役割を果たすが、温度が最も大きな影響を及ぼす可能性がある。 洗浄剤の温度を上げる際の問題としては、それに必要なエネルギーがある。より多くのエネルギーが使用されると、メーカー側のコストが増加するだけでなく、関連するカーボンフットプリントも増加することになる。これは、加熱のエネルギー源が電気であろうとガスであろうと真であるが、特にスプレー脱脂ではガスの方が一般的である。

洗浄化学薬品の進歩により、メーカーは従来のプロセスと比べて多くの恩恵を受けられるようになっており、中でも注目すべきことに、低温での取り扱いが可能となっている。これは、直接的にはエネルギー需要の低減の助けとなり、結果として炭素排出量の削減にもつながってくる。より低温での取り扱いだけでなく、次世代の洗浄技術は、より長時間動作することができる。 洗浄剤溶液の寿命が延びることにより、施釉装置は生産性を高め、廃棄物や廃水処理の負担が減り、さらには化学薬品の消費量が低減することになる。 図1に、従来のアルカリ洗浄剤の典型的な寿命サイクルを示す。生産においてその使用を重ねるごとに、洗浄剤溶液中の油分が増加し、洗浄効率が徐々に低下していく。図中の「X」で示されている時点で、洗浄剤溶液を廃棄し、一新しなければならない。最近開発された洗浄剤では、寿命サイクルは、その使用開始時に洗浄効率がわずかに低下するもののその後安定するという、図2に示されているものにますます近付いてきている。これにより、メーカーにとってより一貫性のある信頼性の高い性能が実現している。

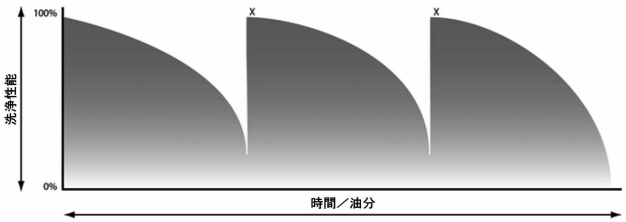


図 1：従来の洗浄剤の寿命サイクル

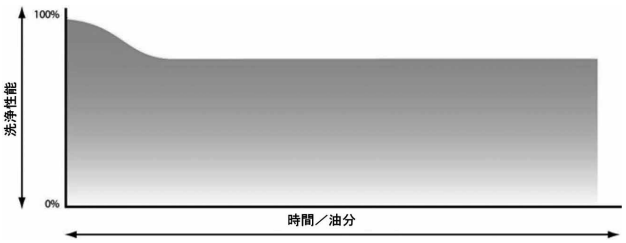


図 2：次世代洗浄剤の寿命サイクル

低温洗浄でしばしば提起される重要な問題として、洗浄性能または品質が同じかどうかということがある。エネルギーコストの低下による節約は、生産歩留まりの低下と相殺させることはできない。このリスクを排除するために、さまざまなツールを利用して清浄度を定量化することができる。水切れや白ティッシュなどの単純な方法は、視覚的な表現を与えてくれるが、清浄度を定量化する真の能力は限られている。 表面張力流体のようなより高度な方法を導入することで、表面の清浄度を正確に定量化することができる。図3は、低温洗浄の実施後の生産スケジュールにおいて表面張力流体試験を用いて、不良率に対する表面清浄度を監視する方法を示している。この清浄度定量化ツールを統合することにより、不良率が妥当なレベル内に維持され、不十分な洗浄が原因で閾値を超えないような洗浄剤の寿命サイクルを確立することができると考えられる。

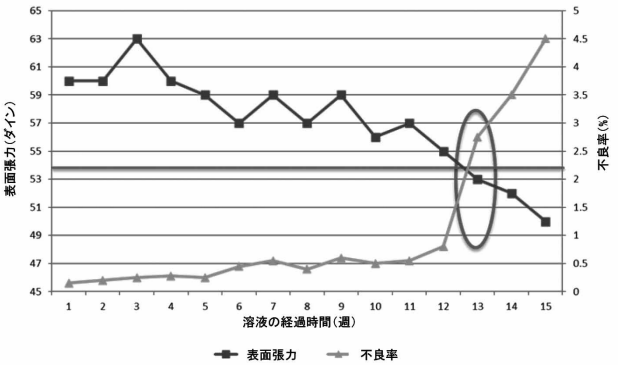


図 3：表面張力（左側の y 軸）および不良率（右側の y 軸）対溶液の経過時間の測定

エネルギー価格は近年大幅に上昇してきており、生産コストに大きな影響を及ぼしている（図4を参照）。 この価格高騰により、メーカーは、特にコスト増を相殺する適切な対策がなければ、収益性を維持するために最終顧客への価格を引き上げざるを得なくなる可能性がある。

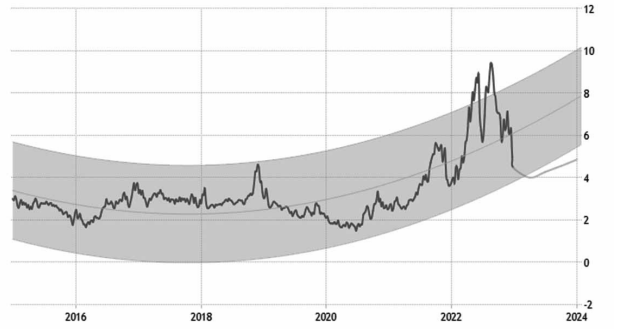


図 4：2015 年～ 2022 年の天然ガス価格。
出典：https://tradingeconomics.com/commodity/natural-gas

革新的な新しい洗浄プロセスの経済的利益を説明するために、琺瑯コーティング前の洗浄に用いられるスプレー洗浄システムに

ついて考察する。従来のプロセスでは、必要な洗浄性能を達成するためには洗浄剤を55℃で取り扱う必要があった。次世代洗浄剤では、取り扱い温度を35℃まで下げることができる。取り扱い温度を20℃下げることで、大幅なコスト削減が実現される。さらに、CO_2排出量が大幅に改善されることになる。 図5は、理論的な顧客用途から得られるこれらの利益をまとめたものである。さらに言えば、カーボンフットプリントを124 t-CO_2削減することは、内燃機関車両を27台削減することに相当する（出典：https://www.epa.gov/greenvehicles/greenhouse-gas-emissions-typical-passenger-vehicle）。

プロセス	エネルギーコスト	WWTへと送られる化学薬品	WWTコスト	CO_2排出量（前処理によるもの）
従来の脱脂剤	57,800米ドル	50,000L	13,250米ドル	212t
次世代の洗浄プロセス	23,900米ドル	15,000L	3,975米ドル	88t
節約／削減	**33,900米ドル 59%**	**35,000L 70%**	**9,275米ドル 70%**	**1124t* 58%**

図 5：低温洗浄剤により可能となる節約のまとめ。 この計算における想定：(1) タンク容量 5,000L、(2) 天然ガスボイラーシステムのエネルギー源、(3) 生産量 500,000m^2/ 月。

二酸化炭素排出量の削減に対する持続可能な洗浄の貢献を考慮すると、低温と長寿命の両方の特性からさまざまな恩恵が得られる。低温での取り扱いは、直接的にはエネルギー消費量の低減につながり、ひいては炭素排出量の削減にもつながってくる。これらの恩恵のほとんどは前処理ラインの外で実現されるため、長寿命性の寄与は明らかではない。洗浄剤寿命が延びることにより、図5の「WWTへと送られる化学薬品」の列に示されているように、化学薬品の補充が少なくて済むため、化学薬品の消費量を減らすことができる。化学薬品の補充が少なくて済むということは、その化学薬品の輸送や生産の必要量も少なくなり、二次エネルギーの必要量も低減されることを意味する。

用途や業界を問わず、従来のプロセスまたはシステムの持続可能な代替案は経済的ではないという認識を克服するのは困難である。 通常、新しい技術にはより高い価格が伴うが、その課題は、それが使用コストの削減にどのようにつながるかを定量化することである。 琺瑯加工に係る洗浄技術の進歩により、取り扱い温度の低下と溶液の長寿命化という2つの主な恩恵が得られている。 経済性の向上と炭素排出量の削減に対するそれらの影響は、表面仕上げ業界がカーボンニュートラルな未来への道を模索し、世界の将来世代への自らの影響を改善し続ける中で、次世代の洗浄プロセスの導入がいかに影響力を持ちうるかを示している。

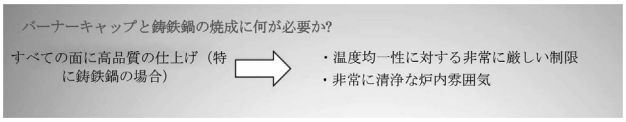
バーナーキャップと鋳物鍋用のローラーキルン

Paolo Colombo
(Trasmetal S.p.A.)

高品質のほうろう鋳鉄部品の需要は、特に従来からの調理用鍋やフライパンの分野で増加しています。

この点で、ほうろう自体の品質とその施釉に加えて、焼成工程が非常に重要です。

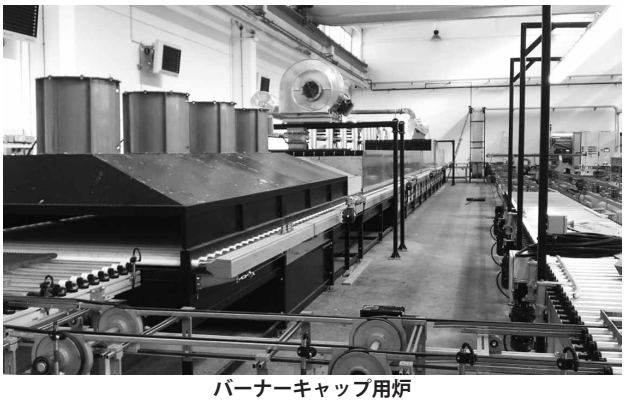
まず、ほうろうバーナーキャップと鋳鉄キャップを焼成するための炉に必要な特性を示します。



次に、これらのほうろう部品を焼成するために使用されてきたさまざまな種類の炉の概要と、その欠点について簡単に説明します。

- トップチェーンコンベアを備えた従来のU型炉
  - o 上下左右の温度差
  - o シュープレート、焼成ラック、セラミックファイバー天井からのほこり
- 底部にコンベアがある直線炉、単独で置き焼：
  - o 左右の温度差が小さい
  - o 炉天井からの粉塵が少ない（レンガ断熱の場合は粉塵が全く出ない）

次に、ローラーキルンの利点を示します。この炉のローラーコンベアは、上記のコンベアに比べて自動搬送システムに統合しやすいことなどがあります。



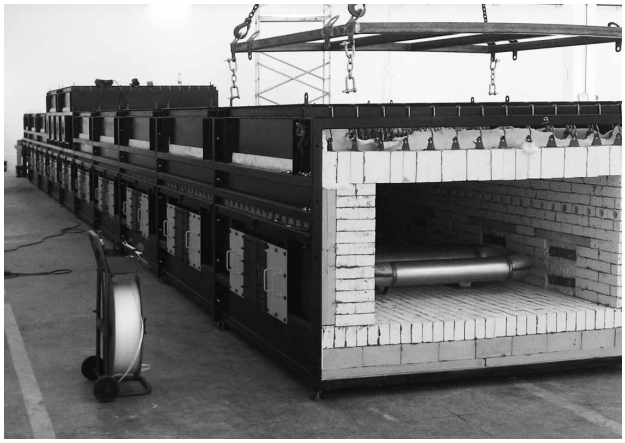
バーナーキャップ用炉





鋳鉄鍋用炉

次に、ガス加熱炉や電気加熱炉と比較しながらローラーキルンのさまざまな技術的解決策を示し、それぞれの長所と短所を示します。



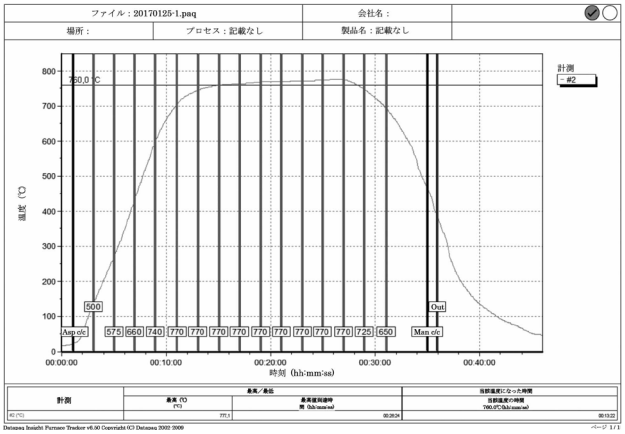
ラジアントチューブによるガス加熱



電気加熱

ガス加熱炉と同様に、燃焼時の効率、消費量と排出量の削減という観点から、熱交換器付きバーナーの特徴を示します。

ストレートローラーキルンの長所を示します。ローラーコンベアの上と下からの2重加熱により、U型炉に比べて焼成初期に高いパワーを集中させることができます。この点を明らかにするために、ローラーキルンの温度曲線を示します。



鋳鉄鍋用ローラーハース炉の典型的な温度曲線



ガス加熱炉の 2 重加熱ゾーン

電気加熱ローラーキルンの利点を同様の炉と比較した表で、特に温度の均一性と焼成図のカスタマイズに関する点を中心に説明します。

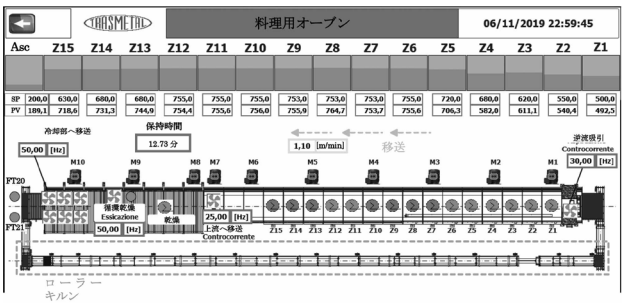
特徴	電気ローラーハース炉	比較炉	注記
炉内温度の均一性	高	低 （メッシュコンベア付電気炉）	ローラーキルンでは、ローラーの下にも発熱体を配置できます。メッシュコンベアでは、これらの発熱体がメッシュに干渉します。
炉内温度の均一性	高	低 （ガスローラーハース炉）	電気炉を使用すると、発熱体の配置により、同程度の加熱力で最高の温度均一性が得られます。
熱効率	高	低 （メッシュコンベア付電気炉）	金属メッシュは、炉から出るたびに冷却されるため、炉に入るたびに加熱する必要があります。メッシュを暖めるためのエネルギー消費が高くなります。
機械的摩耗に対する耐性	高	低 （電気メッシュ炉）	メッシュはより早く摩耗するため 12 か月後（3 交替勤務時）、ローラーは 24～30 か月後（平均）に交換が必要です。メッシュには、同じく摩耗しやすい金属製のサイドガイドとボトムサポートが必要です。
炉から／炉への自動移送	容易	困難 （電気メッシュ炉）	炉の出入口ではメッシュが大径のドラムの周りを回っており、自動ラインとドラムの間に隙間ができます。炉への自動移送は難しくなります。
加工物のフレーム	必要	メッシュ炉では理論的には必要ありませんが、	鋳鉄鍋の場合、接触点の数を最小限に抑え、取っ手の突起部を保護するために、メッシュ炉でも常にフレームが必要です。

ローラーキルンの利点：

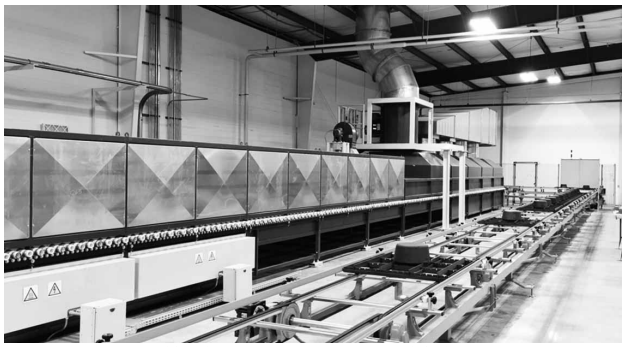
- *T>760℃で幅1.5メートルの積載時で左右の最大温度差が3℃*

計測	最高／最低																							
	区域 7			区域 8			区域 9			区域 10			区域 11			区域 12								
	最高 (°C)	最高温度到達時間 (hh:mm:ss)	最低 (°C)	最高 (°C)	最高温度到達時間 (hh:mm:ss)	最低 (°C)	最高 (°C)	最高温度到達時間 (hh:mm:ss)	最低 (°C)	最高 (°C)	最高温度到達時間 (hh:mm:ss)	最低 (°C)	最高 (°C)	最高温度到達時間 (hh:mm:ss)	最低 (°C)	最高 (°C)	最高温度到達時間 (hh:mm:ss)	最低 (°C)						
#1 (°C) 右	799.9	00:17:45	745.9	800.3	00:19:57	798.9	801.9	00:20:51	800.4	803.9	00:24:24	801.9	804.7	00:25:30	802.7	802.5	00:26:39	799.4						
#2 (°C) 中央	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***						
#3 (°C) 右	797.3	00:17:45	742.9	797.1	00:19:57	798.3	799.4	00:20:54	797.3	801.7	00:24:24	799.4	803.1	00:25:30	801.3	801.1	00:26:39	794.8						
#4 (°C)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***						
#5 (°C)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***						
#6 (°C)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***						

- *焼成図の変更とカスタマイズに幅広い可能性*



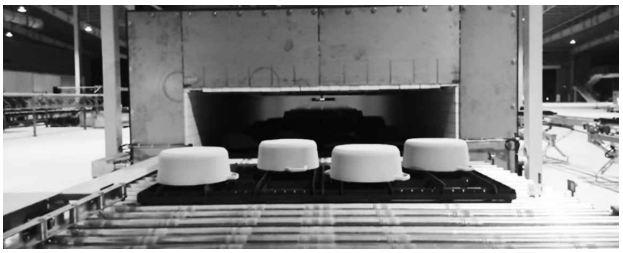
キルンの焼成部に続く冷却部の重要性を示します。



鋳鉄鍋用ローラーキルンの冷却部

炉への投入と取り出しを高いレベルで自動化するためのいくつかの方法を示します。

次に、バーナーキャップと、鍋やフライパンの分野の両方で、過去10年間に実装されたいくつかの実用的な実現方法を示します。



鋳物鍋用ローラーキルン

参考文献：

- Silvano Pagliuca, William D. Faust, Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Process, IEI, 2011
- PEMCO Enamel Manual, PEMCO Brugge 2008

写真は、Trasmetal社のアーカイブ（炉とその構成部品など）とインターネット（ほうろうの歴史を示す用途の写真）からのものです。

キッチンパーツ用の琺瑯設計

Toshiki Kawai
(Takara Standard Co., Ltd. Technical Research Department)

はじめに

タカラスタンダードは琺瑯引きのキッチン、浴室設備用品、衛生設備用品を製造し販売している。当社はこれらの製品を製造するためにチタン釉上掛けスリップ、クリア上掛けスリップ、下掛けスリップを含め、約33タイプのスリップを使用している。当社の製品の色ならびにパターンは約127種類にも及ぶ。様々なサイズの多種多様なパーツとパネルを組み合わせて1つの製品を作り上げるため、隣接する琺瑯パーツ間の色を先進的に調和させることが不可欠である。さらに一部の琺瑯パネルは現場の寸法に合わせて切断してから設置する。こうした生産方法を可能にするために当社はフリットの設計から琺瑯加工処理、装飾、製品のデザイン、製品の組立に至るまであらゆることを網羅したワンストップ生産工程を持っている。本研究では色のバラツキを抑制するためのフリット設計について紹介する。

方法

琺瑯引きキッチン製品の場合、隣接するパーツの色が適切な範囲になるようにコントロールする必要がある。当社琺瑯製品の色調を安定させることが難しい理由は下記のとおりである。

- 当社工場では一定の焼成条件下で様々な形状とサイズのキッチンパーツを生産している。
- 加工処理日も琺瑯スリップロットも異なるパーツを組み合わせて1つの製品にする。
- 当社は3つの琺瑯工場を持っているが、それぞれの工場が別々の焼成炉でパーツを加工処理した上で単一の製品を形成する。

キッチンパーツの生産はバラツキの原因を最小化することによってだけでなく、フリットやミル添加剤の影響があったとしても色のバラツキを防ぐ組成のフリットならびにミル添加剤を設計することによって確立されている。



図 1 キッチン (レミュー)

当社は主にチタン釉上掛けスリップを使用している。これらのスリップに使用するチタン釉フリットは、最初はクリアであるが、加熱して酸化チタンを結晶化させると乳白色になる。走査型電子顕微鏡（SEM）画像では、酸化チタンの結晶が2、3マイクロメートル析出しているのが確認できる。



図 2 チタン乳白色フリットの発色
(* SEM 画像内の白点は酸化チタンの結晶である。)

析出した結晶のタイプはアナタース（鋭錐石）とルチル（金紅石）の2つである。アナタースタイプは青みがかった白を生成し、ルチルタイプは黄色がかった白を生成する。色調はこの析出結晶によって変化し、析出結晶の安定性が琺瑯の色の安定性の決め手となる。チタン、ナトリウム、フッ素、リンなどの成分は酸化チタンの結晶化に影響を与えやすい。これらの成分は添加する比率と量に依存してチタンの結晶化温度を左右する。その結果、乳白色の度合いが変化する可能性がある。

さらにニオブはごく少量であっても酸化チタンの結晶化に影響を与える。添加するニオブ量が増えるにつれてL* 値とb* 値は低下する。色調の変化から、酸化チタンの結晶化が抑制されているものと思われる。ニオブは少量であっても色調に多大の影響を与えるため、注意を要する成分である。

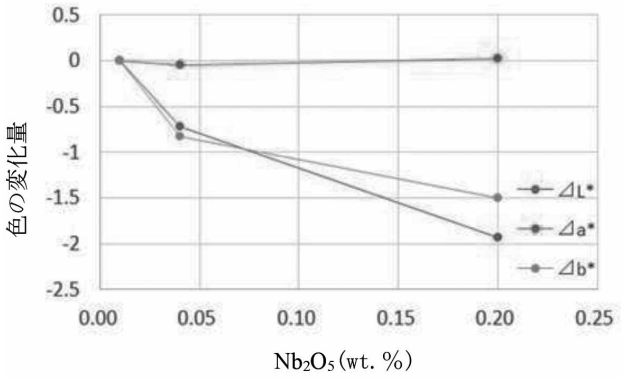


図 3 Nb_2O_5 添加量と色調の変化

次にチタン釉上掛けスリップの色ムラの改善例を紹介する。

事例 1： 白色琺瑯の黄変に起因する不具合

白色琺瑯を加工処理した時、白色琺瑯の縁が黄変するという不具合が発生した（図4）。酸化チタンの結晶がアナタースタイプからルチルタイプに転移したと推定した。この問題に対処するために、マグネシウムとナトリウムの量を増やした。マグネシウムはガラスの高温粘性を高めて、アナタースタイプからルチルタイプに移行する可能性を低くする。ナトリウムは酸化チタンの結晶化率に影響を与える。私たちは標準焼成条件と標準＋20℃の条件下で焼成した場合の色調の変化度から黄変の程度を評価した。その結果、b* 値の変化量はこの対策を講じる前より約1/3まで低下した（表1）。



図 4 黄変

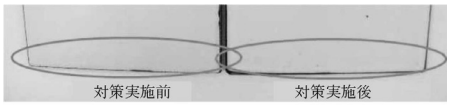


図 5 標準 +20℃で焼成した琺瑯試料

表 1 対策実施前と対策実施後の黄変量の変化

焼成条件	b* 値	
	対策実施前	対策実施後
標準条件	-2.22	-2.12
標準＋20℃の条件	1.15	-1.03
b* 値の変化	3.37	1.09

事例2: 白色琺瑯の変色に起因する不具合

色抜け不良は鋼板が見えてしまう現象である（図6）。この色抜けは酸化チタンの結晶化が十分ではないために発生すると推定される。この場合、酸化チタンの量を増やし、フッ素の量を減らすことで不具合が改善された。



図 6 色抜け不具合

表 2 再加工試験のための対策実施前と対策実施後の色差の比較

	再加工試験結果（色差）			
	⊿L*	⊿a*	⊿b*	⊿E*
対策実施前	-2.48	-0.20	-0.36	2.51
対策実施後	-1.20	-0.08	-0.36	1.26

結論

色の安定性に影響を与える傾向がある成分に基づく色のバラツキを抑制するために設計したフリットとミル添加剤ならびに実際の色の不具合の改善例を紹介した。色の不具合の例として2つの事例について述べた。事例1では白色琺瑯の黄変はマグネシウムとナトリウムの量を調整することによって軽減された。事例2ではチタンとフッ素の量を調整することによって白色琺瑯の変色不具合を改善した。

フリット生産ラインにおける五水硼砂を無水硼砂に置き換える利点

Jinquan Fang[1]、Shang Tang[1]、Jinming Li[1]、Kee Lung[2]、Songlin Shi[2]、Victor Hu[2]
1 Sinopigment & Enamel Chemicals Ltd.
2 Rio Tinto U.S. Borax

概要：ほうろう釉薬の製造において五水硼砂を無水硼砂に置き換えると、鉄素地と釉薬の間の密着性を改善できます。SEMおよびEDS技術を用いた金属／釉薬界面の違いの研究から、密着性改善の仮説が提案されています。材料に無水硼砂が含まれていると、溶解時に最大25.5%の溶解エネルギーを節約できます。ほかにも、ホウ素放出量の削減、硝酸ナトリウムの投入量の削減、および生産性の向上などの利点があります。

キーワード：ほうろう釉薬、密着性、無水硼砂、硝酸ナトリウム削減、省エネ、ホウ素放出

1. はじめに

ホウ酸ナトリウムは、ほうろう釉薬の製造において非常に重要な役割を果たします。B_2O_3は、フラックスおよびネットワーク形成物として機能し、ほうろうフリットの溶融温度と粘度を低下させます。温度係数が低く、耐熱性と耐薬品性に優れ、機械的強度に優れた釉薬を得るのに役立ちます。ほうろうの製造過程で、硼砂は酸化鉄を溶かし、溶けた箇所の表面張力を下げて金属と釉薬の密着性を高めます。さらに、硼砂は釉薬スラリーの特性を変更するための粉砕剤としても使用できます。

表1で比較する五水硼砂と無水硼砂は、ほうろう釉薬の製造で一般的に使用される2つのホウ酸ナトリウムという化学物質です。五水硼砂は白い結晶です。無水硼砂は、五水硼砂を炉内で加熱脱水することにより製造されます。脱水された溶融物は冷却されて固化し、必要な粒度分布に粉砕されます。無水硼砂は、非結晶性でガラス状の物質です。

表 1：Rio Tinto U.S. Borax が製造する五水硼砂（Neobor®）と無水硼砂（Dehybor®）の比較

	五水硼砂 Neobor®	無水硼砂 Dehybor®
酸化物式	$Na_2O{\cdot}2B_2O_3{\cdot}5H_2O$	$Na_2O{\cdot}2B_2O_3$
化学組成	B_2O_3：48.6～49.3% Na_2O：21.6～21.9 % H_2O：28.8～29.8 %（差し引き法）	B_2O_3：68.5～69.4% Na_2O：30.5～30.9%
構造	結晶	非結晶性ガラス状

Neobor®（五水硼砂）とDehybor®（無水硼砂）の典型的なB_2O_3含有量は、それぞれ48.9%と69.1%です。Dehybor®の高B_2O_3含有量と非結晶性ガラス構造は、溶解を容易にし、溶解エネルギーの節約と材料生産能力の向上につながります。

2. Ni/Co釉薬と鉄下地の密着メカニズム

五水硼砂をDehybor®に置き換えることにより、材料を調製することができます。工場で得られた知見から、コバルトおよびニッケルG/C釉薬において、金属／釉薬の密着性が大幅に改善されることが示されています。コバルト／ニッケルG/C釉薬を鋼板の表面に施釉して焼成する場合、温度が750℃に達すると釉薬が溶けます。式(1)、(2)、(3)および(4)に示すように、鋼板の中の一定量のCo_2O_3、Ni_2O_3およびFe間で電気化学反応が起こります。

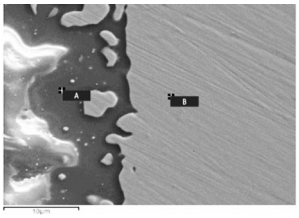
$Fe + Ni^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Ni^{2+}$ ----------（1）

$2Fe + 3Ni_2O_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 6NiO$ -------（2）

$Fe + Co^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Co^{2+}$ ----------（3）

$2Fe + 3Co_2O_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 6CoO$ ------（4）

上記の反応は、SEMおよびEDS分析によって裏付けられました。図1に、完成したほうろう製品の釉薬と金属素地の界面の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で調べた結果を示します。左側の暗い部分はほうろう釉薬で、右側の明るい灰色がかった部分は鋼板下地です。点Aと点Bの元素濃度をエネルギー分散型分光法（EDS）で試験した結果を右の表に示します。点AのFe含有量は10.82%です。EDSが元素濃度を試験するための半定量的ツールであるとしても、このデータは、鉄（Fe）が釉薬層（Fe_2O_3の形であることが望ましい）に拡散したことを十分に納得させるものです。この結論は、図2に示すEDSラインスキャンの結果によってさらに裏付けられています。



元素名	原子%（点 A）	原子%（点 B）
C	0.02	0.02
O	51.11	
Na	6.73	
Al	1.14	
Si	24.57	
K	0.28	
Ca	2.90	
Mn	0.51	
Fe	10.63	99.98
Ti	1.01	
Zr	1.09	
合計	100	100

図 1. 釉薬と鉄素地の断面の SEM 画像。EDS 分析を点 A および点 B で実行し、右側の表に元素濃度を記載しました。

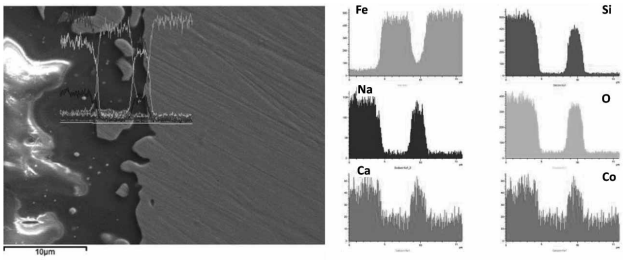


図 2. 界面の断面に沿った EDS ラインスキャン結果

3. 実験結果

Dehybor®（無水硼砂）と五水硼砂で調製されたほうろう製品の密着性を比較するために、実験室と工場トライアルでの試験を行いました。密着性試験は、標準GB/T 31567-2015に従って実施しました。結果を図3に示します。図3(a)、3(b)、3(c)に示すように、釉薬SGC 170を温度800℃で2分20秒または90秒焼成した場合、Dehybor®で調製された釉薬は剥離領域が非常に小さくなりました。これは、五水硼砂を用いた釉薬よりも密着性が高いことを意味します。図3(d)に示すように、釉薬SGC 171については、温度800℃で3分間焼成することにより同じ結果が得られました。密着性はほうろう製品の重要な評価基準の1つであり、Dehybor®で調製された釉薬により、ほうろうの品質を改善できます。

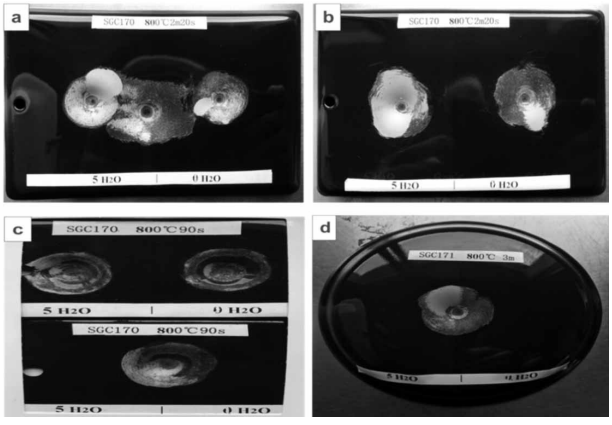


図 3. 五水硼砂（左側）と Dehybor®（右側）から調製したほうろう釉薬の落下試験法による密着性試験の結果。(a) および (b)：釉薬 SGC 170 を 800℃で 2 分 20 秒間焼成。(c) 釉薬 SGC 170 を 800℃で 90 秒間焼成。(d) 釉薬 SGC 171 を 800℃で 3 分間焼成。

4. 密着性試験結果の考察

ガス焼成炉環境では、ほうろう釉薬材料の非結晶水が最初に気化します。このような非結晶水は火炎特性(flame characteristic)にはあまり影響しません。温度が上昇すると、式(5)のように五水硼砂の脱水が発生・進行します。

80℃　　200℃　　350～400℃

$Na_2B_4O_7{\cdot}5H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7{\cdot}2H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7{\cdot}H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7$ -------(5)

より高い温度で放出された結晶水の蒸気は、火炎の還元特性を

高め、その結果、形成されるNi_2O_3およびCo_2O_3が減少し、その後の式(2)および(4)のFe_2O_3の形成が減少する可能性があります。金属／釉薬の密着強度は、釉薬中のFe_2O_3の量、結晶成長の程度、釉薬中のB、Li、K、Naなどの元素の量と割合に関係しています。鋼の表面粗さと釉薬溶融物における電気化学反応の活性も重要な役割を果たします。式(1)および(3)の反応は、鋼板とほうろう釉薬の結合と、釉薬溶融物中のNi_2O_3およびCo_2O_3の量との間に強い関係があることを示しています。

ほうろう釉薬は一種のホウ珪酸塩であり、20%までのB_2O_3をいくつかの金属酸化物と一緒に添加して、溶融の目的を達成することができます。酸化ニッケルと酸化コバルトは、通常、約72%の金属含有量に、NiO_2・Ni_2O_3／CoO_2・Co_2O_3の混合物として添加されます。ほうろう釉薬と金属素地との間の密着性において、Dehybor®が五水硼砂よりも優れていることは明らかです。

5. 硝酸ナトリウムの削減または除去

ほうろう釉薬の生産に使用されるガス焼成炉の炉内環境は、通常、還元状態です。Fe_2O_3の形成を促進するのに十分なNi^{3+}が釉薬中に確実に存在するようにするために、五水硼砂を含む材料に適量の$NaNO_3$を添加します。 また、五水硼砂を含む配合で$NaNO_3$を減らすと、釉薬の色にも影響を与える可能性があります。

あるメーカーは、五水硼砂をDehybor®に置き換え、ニッケルG/C釉薬の90%で$NaNO_3$を使用しないようにしました。ニッケルベースの釉薬の残りの10%での使用量は1～2%です。同じメーカーでは、コバルト／ニッケルG/C釉薬でも30%で$NaNO_3$を使用しないようにしました。残りの配合物中の$NaNO_3$の投入量は2%未満です。透明釉薬と上釉薬中の$NaNO_3$の量を0～2%に削減しました。

6. 五水硼砂とDehybor®の熱挙動と放出損失

五水硼砂の結晶が加熱されると、脱水して膨張し、低密度の球体を形成し、破裂して粉塵や薄片になります。ガス焼成炉の環境では、図4(a)および4(b)に示すように、炉の排気から一定量のホウ素を含む粉塵が排出されます。Dehybor®は加熱時に膨張しないため、結晶の破裂による損失が大幅に減少します。

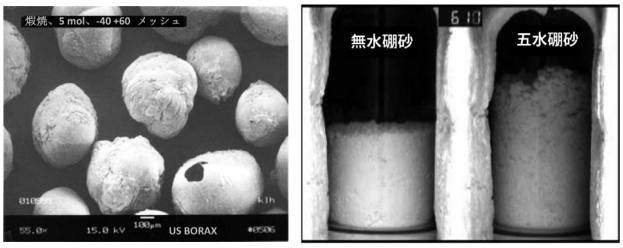


図 4. 加熱プロセス中の体積変化。(a) 脱水中の五水硼砂の球体の膨張。 (b) 材料の体積比較。各材料には B_2O_3 が 5% 含まれています。左の容器は Dehybor® を含む材料で、右の容器は五水硼砂を含む材料です。温度表示は 611℃です。

工場からは、ガス焼成炉からのホウ素放出による損失が10%から4%に削減されたと報告されています。ホウ素放出損失の低減は、コストを削減し、工場が環境要件を満たすのに役立ちます。ホウ素の揮発性損失の減少は、炉の保守コストを削減し、炉の高温腐食のリスクを軽減することもできます。

7. ほうろうフリット製造におけるDehybor®のその他の利点

7.1 材料の生産能力と生産性の向上

Dehybor®と五水硼砂のB_2O_3の典型的な割合は、それぞれ69.1%と48.9%です。理論上の換算係数は69.1/48.9 = 1.41です。五水硼砂におけるホウ素の揮発性損失がDehybor®よりも高いことを考慮すると、この係数はより高くなる可能性があります。典型的なニッケル／コバルトG/C釉薬では、理論上8%の材料生産能力の向上が示されています。生産能力の向上に加えて、Dehybor®を使用した場合の保守頻度は五水硼砂のほんの3分の1から2分の1になります。これは、DehyborのB_2O_3放出量がはるかに少なく、生産性がさらに向上するためです。工場からは、生産性が25%向上したと報告されています。無水硼砂（Dehybor®） を使用しているほぼすべてのほうろうフリットメーカーが、保守頻度の削減は工場作業者に非常に歓迎されていると語っていることは、注目に値します。

7.2 省エネ

熱分析データによると、五水硼砂と Dehybor®を25℃から1,200℃に加熱した場合のエネルギー差は、 3,884MJ/mt B_2O_3です（図5を参照）。これは、1mtの五水硼砂を加熱するのに相当し、約1,942MJ余分なエネルギーを必要とします（五水硼砂には48.9%のB_2O_3が含まれています）。炉の理論効率が50%であると仮定すると、必要な熱エネルギーの差は2倍になります。これは、五水硼砂1mtがDehybor®よりも3,884MJ多く消費することを意味します。

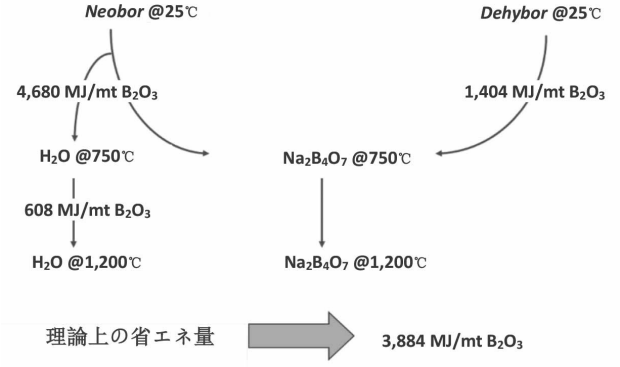


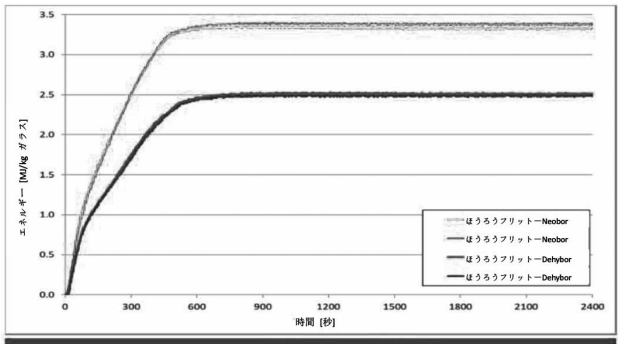
図 5. Dehybor@ と五水硼砂の加熱エネルギーの差

これら2種類のホウ酸ナトリウムから調製されたG/C釉薬を使用して、さらに比較研究を行いました。フリットの酸化物組成と材料の配合を表2に示します。

表 2：典型的な Ni/Co G/C 釉薬組成と、それに対応する五水硼砂と Dehybor® の材料配合

組成	重量パーセント(%)		材料の配合	五水硼砂あり(%)	Dehybor®あり(%)
SiO_2	42.71		珪砂	22.92	24.86
B_2O_3	15.53		蛍石（CaF_2）	10.59	11.48
Al_2O_3	4.21		Neobor（$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$）	26.87	
CaO	7.45		Dehybor（$Na_2B_4O_7$）		20.69
Na_2O	16.79		カリウム長石	20.08	21.78
K_2O	3.5		ソーダ灰	12.35	13.36
MnO	2.02		硝酸ナトリウム	3.16	3.45
CuO	1.03		MnO_2	1.713	1.858
NiO	1.29		CuO	0.873	0.947
CoO	0.42		NiO	1.091	1.184
F	5.05		CoO	0.36	0.391
合計	100		合計	100.00	100.00

実験室で、シリカ容器内の300gのサンプルを22℃から1,200℃に加熱するのに必要なエネルギーを測定する実験を行いました。この技術は、ドロップカロリメトリーの原理に基づいています。結果を図6に示します。1kgのフリットガラスを製造するためのエネルギー消費量も記載されています。エネルギー消費量は、五水硼砂（Neobor®）を含む材料の場合、1kgフリットガラスあたり約3.356MJで、Dehybor®を含む材料の場合は2.499MJ/kgで、Dehybor®を含む材料の配合で25.5%のエネルギーを節約できることになります。



	Neobor	Dehybor	
測定 1	3.329	2.510	[MJ/kg ガラス]
測定 2	3.383	2.487	[MJ/kg ガラス]
平均	3.356	2.499	[MJ/kg ガラス]
Neobor との差		-25.5	[%]

図 6. 無水硼砂（Dehybor®）および五水硼砂を含む材料の必要なエネルギー (MJ/kg フリットガラス)

8. 結論

酸化物の比率を変えずに五水硼砂を Dehybor®に置き換えると、コバルト／ニッケルG/C釉薬と鋼板素地の間の密着性が向上します。硝酸ナトリウムの投入量を減らしたり、なくしたりすることさえできるため、溶融段階でのNOxの排出を減らすことができます。15.53% のB_2O_3を含むほうろうフリットの場合、五水硼砂をDehybor®に置き換えると、材料を22℃から1,200℃に加熱したとき25.5%のエネルギーを節約できます。Dehybor®のその他の利点には、ホウ素放出損失の削減、生産性の向上、高温腐食の削減、物流および倉庫のコスト削減があります。

HELIOS MAGMA を用いたほうろう焼成炉の雰囲気組成のモニタリング：Electrolux・イタリアの経験。

著者 : Serena Corsinovi[1], Paolo Rossi[2], Ruggero Zaccheroni[2], Massimo Camporesi[2], Renzo Valentini[3] and Giuliano Carretoni[4].
1 Letomec srl, Giovanni Pisano 55, Pisa, Italy, research@letomec.com;
2 Electrolux Italia spa, Bologna 298 I, Forlì, Italy, paolo.rossi@electrolux.com;
3 Dept. of Civil and Industrial Engineering, University of Pisa, Largo L. Lazzarino 2, Pisa, Italy, r.valentini@diccism.unipi.it;
4 New Furnace Italia S.r.l., Ghisolfa 82, Milano, Italy, giuliano.c@newfurnace.it.

概要.

ほうろう加工された鋼板部品は、機械的強度や成形性といった鋼板の特性に、食品との接触適合性、耐薬品性、耐熱性といったほうろうの利点を組み合わせた半製品である。製品の品質を確保するためには、原材料を厳選し、主要な製造・作業パラメーターを基準値内に保つことが基本的に重要である。原材料が、ほうろうと鋼板基材との密着不良、フィッシュスケール、スペッキングなどのほうろう欠点の原因となることはよく知られているが、ほうろう焼成条件も欠点の出現に影響する。ほうろう焼成炉がクリーンな雰囲気で作業できれば、半製品に欠点が出現するリスクは大幅に低減される。本研究では、炉内雰囲気に接続した測定プローブを用いて、水素活性、湿度、フッ素を連続的にモニターするために、新しいHELIOSアプローチ「HELIOS MAGMA」を採用した。 HELIOS MAGMA（特許番号：EP2912452B1）をライン生産に導入し、1年間データを記録し、研究してきた。今回は、HELIOSを使用し、金属組織解析と水素測定を組み合わせて、完成品の欠点発生原因を調査する手順を紹介する。

序論.

ほうろうの伝統は、古代エジプトやペルシャの時代にまでさかのぼる。今日、ほうろう加工プロセスの開発は、長寿命、美観、衛生、環境の持続可能性を有する高品質の半製品を確保しながら、ますます厳しくなる環境基準を満たすことを目的としている。ほうろう加工は、外観を美しくするだけでなく、耐食性、耐摩耗性、耐薬品性、耐熱性、耐熱衝撃性、耐火性などの優れた工業的特性や、衛生性、清掃性など、家電半製品に厳しく求められる特性を持っている。ほうろう部品の耐久性や鋼板との密着性を確保するために、シリカ（SiO_2）ガラスに添加剤を加える必要がある[1]. 近年、食品接触材料に関する規制が強化されたため、ほうろうメーカー各社は、規制要件を満たし、製品のコンプライアンスを保証するために、ほうろう製造に使用する添加物の最適な組成や配合を見つけるための一連の研究開発活動を展開している[2]。品質要件を満たしたほうろう半製品は、焼成工程後の鋼板基材へのほうろうの強い密着力と耐久性を示す。製品の品質に影響を与える要因は以下の通りである：

- 鋼板（化学成分、厚さ、熱機械的処理など）；
- ほうろう（化学組成、膜厚...）[3]；
- 生産時のほうろう加工条件（露点、焼成温度、炉内雰囲気組成、鋼板基材の前処理...）[4], [5], [6].

本研究の目的は、炉内雰囲気ガス分析装置の革新的な装置であるHELIOS Magma（Method for Advanced Gas Mixture Analysis）を用いて、ほうろうの加工プロセス条件の影響を調査することである。本研究では、炉内雰囲気のモニタリングに焦点を当て、生産時に発生するフィッシュスケールの欠点の事例を検討する。炉内雰囲気中の水蒸気の存在は、フィッシュスケール欠点の出現に影響を与えることがあり、そのもとになるものは、炉内の水分、燃料やほうろうからの燃焼生成物、または外部環境からである。空気中の水蒸気量は、通常、空気の相対湿度と温度によって算出され、いずれも露点湿度計を用いて測定される。ほうろうの製造工程では、DRAGER®バイアルを使用して露点測定を行うが、使い捨ての機器であるため、連続的なモニタリングには使用することができない。水素が抗フィッシュスケールに与える影響を考慮し、炉内雰囲気の影響から、炉内の水素量を連続的に測定できる装置を開発した。小型の実験炉を用いた実験により、露点温度と水素活性の相関を調べた。その後、Electrolux・フォルリ工場における実際のほうろう加工との相関関係を調べるために、一連の実験が行われた。この研究は、Letomec srl、Electrolux Italia Spa、Pisa University、New Furnace Italia Srlの共同研究である。これらの測定は、ほうろう加工プロセスをチェックし、コントロールすることができる新しいデバイスの基礎となる可能性がある。

実験.

ラボ試験.

産業用モニタリングのための革新的な機器を設計する際、実験室でのテストは当然の最初のステップとなる。

HELIOS MAGMAガス分析計を校正するために、実験室規模で一連のテストが実施された。2つの開口部を持つ小型マッフル炉が使用された。最初の開口部では、異なる量の水蒸気や水素ガスを導入し、2番目の開口部では、マッフル炉からHELIOS MAGMAガス分析計に大気を引き込み、装置の校正を行った。マッフル炉内に異なる量の物質を導入することで、HELIOS MAGMAセンサーの信号とガス濃度との相関を得ることができる。図 1 の装置では、マッフル炉内に異なる量の水蒸気を導入し、水素発生器を用いて水素濃度を変化させることができる。フッ素ガスセンサーは、認定試験所にて校正済みである。

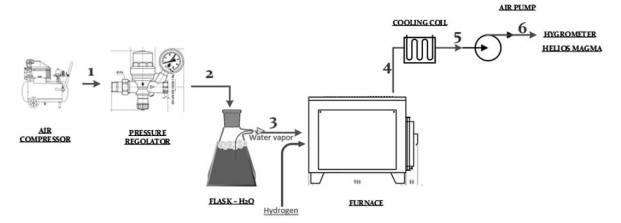


図 1 HELIOS MAGMA 校正装置 .

炉の容積は0.03m^3である。蒸留水を入れたフラスコ内の気体流量を変化させ、水蒸気量を変化させることで露点温度を変化させた。コンプレッサーは、空気を取り込んで圧縮し、フラスコ(1-2）に送って湿度を調整する。湿度の高い空気は、小型の炉の裏側に達する（3）。炉の温度は850℃に設定されている。ほうろう加工プロセスを再現するために、ほうろうグレードの鋼板が実験炉に投入された。炉の上部には、ステンレス製のチューブ(4)が取り付けられている。マイクロポンプが炉から空気を吸い上げ、銅製の冷却コイルに接続されたステンレスチューブ(4)を通して空気を押し出す。空気は湿度計(6)に到達する。回路の終点での空気温度は23℃から30℃の間である。HELIOS MAGMAの内部には、同じ空気の流れを持つ別のマイクロポンプが設置されている。炉から空気を吸い上げ、固体水素センサーやその他のガスセンサーが設置されているHELIOS MAGMAのプローブを通過させる。

生産ラインにおいて.

Electrolux社のフォルリ工場で生産試験を実施した。この場合、センサー出力は工業炉内の雰囲気に反応して変化する。測定は、13本のU字型放射管を備えたU字型炉で行われた。炉の温度は780～860℃の範囲に設定された。焼成炉の寸法は 炉のライン速度は3.9m/minある。工業用モニタリングでは、マイクロポンプが炉から空気を吸い上げ、HELIOS MAGMAガス分析器に接続された銅製冷却コイルに接続されたインコネル管を介して空気を押し出す。インコネル管は、機械的特性が変化せず、酸化しない長寿命が求められる高温域の用途に適しているため、インコネルを使用した。図2は、工業炉に接続されたHELIOS MAGMA分析計の様子である。HELIOS MAGMAは生産ラインに設置され、1年間にわたりデータの記録と精緻に操業が行われた。



図 2: エレクトロラックス・フォルリ工場における HELIOS MAGMA ガス分析器による工業炉の雰囲気モニタリング .

モニタリング期間中、ほうろう半製品の1バッチが、フィッシュスケールの欠点の存在により廃棄された。この欠点ロットと同じ週に製造された合格ロットを分析・比較し、不合格の原因を調査しました。ほうろう鋼板の金属組織分析、電気化学的浸透試験、ホットガス抽出法による水素測定が行われた。その結果は、HELIOS MAGMAで記録されたデータと相関があった。調査対象は以下のように特定された：

- 廃棄された製造ロット；
- 合格する製造ロット。

金属組織解析.

ほうろう加工への適性を調べるため、鋼板の微細構造を観察した。サンプルは研磨され、ナイタールエッチングで光学顕微鏡の画像を撮影した。

電気化学的透過性試験.

イタリア規格UNI 11734:2018 [7]に従い、HELIOS 2 FISHSCALEを使用して透過試験を実施した。試験の目的は、ほうろう加工用途への適合性を評価するために、鋼材を通る水素拡散係数を評価することである。試験はほうろう加工後の鋼材に対して実施され、測定を開始する前にほうろうは機械的に除去された。

高温ガス抽出による水素の測定.

ほうろう焼成中に金属に溶け込む水素の量を調べるため、2つのロットから採取した試料で水素測定を実施した。これらの測定により、制御を外れたなプロセスの結果として、ほうろう鋼板が水素原子を吸着してしまったかどうかを判断することができる。まず、拡散性水素の脱ガス処理を完了させるため、250℃で加熱し、次に同じ試料を1000℃で加熱して、不可逆的なトラップに閉じ込められた水素量を評価した。ホットガス抽出試験は、ISO 3690:2012 [8]の規格に準拠したHELIOS 3を使用して実施した。

結果.

ラボ試験.

試験中、温度24.8℃で実験室の相対湿度は64.6%であった。実験室内の初期含水率は15.22g/m^{3}であった。図3aは、湿度計で測定した露点温度と、空気ポンプの流量を調節して変化させた導入水量との相関関係を示している。実験データのエラーバーは、空気中の湿度計の感度である±0.5℃に対応している。図3bは、HELIOS MAGMA - 水素シグナルと、空気ポンプの流量を調節して変化させた導入水量との間の相関関係を示している。実験データのエラーバーは、HELIOS MAGMAのノイズである±5%に相当する。

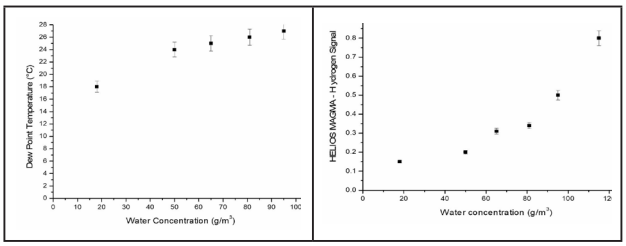


図 3：湿度計と HELIOS MAGMA センサーを用いた露点（a）と水素測定（b）を、実験炉に導入した水濃度の関数として記録した

さらに、水素ガス発生器を用いて、水素ガスセンサーの検量を行った。水素濃度と水素ガスセンサーの相関を図4に示す。この場合、水分濃度は変化させなかった。実験データのエラーバーは、X軸がHELIOS MAGMAのノイズである±5%、Y軸が水素発生装置の誤差に相当する。HELIOS MAGMA の検量は、次の段落で説明する工業用オンライン測定を開始する前に不可欠であった。

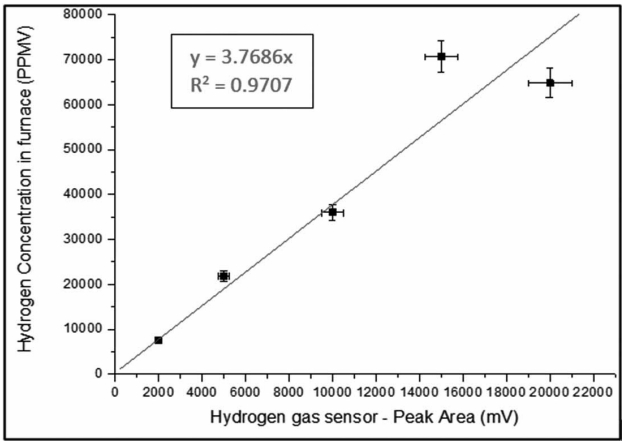


図 4：小型炉内の水素濃度と HELIOS MAGMA 水素ガスセンサーの関係

エレクトラックス社の炉のオンラインモニタリング.

約1年間、HELIOS MAGMAはElectrolux社の炉の1つを監視するために使用された。当初は、水素、炭化水素、フッ素、水蒸気、タップしたガスの温度などを分析するために使用された。その後、炭化水素センサーを別の湿度センサーに置き換え、炉の近傍の湿度を監視した。HELIOS MAGMAは、お客様のご要望に応じて、最大8種類のガスをモニターできるカスタマイズ可能なガス分析器である。現在のところ、不良リスクを低減するための閾値は不明であり、工場によって異なる可能性があります。しかし、プロセスの制御を維持し、フッ素の大気中への排出に関するイタリアの法律を遵守するために、露点温度とフッ素ガス濃度をElectroluxが定期的に監視していることは重要なポイントである。図5は、その間に記録されたHelios Magmaフッ素ガスセンサーの様子である。フッ素の排出に関するイタリアの規制値は、約3ppmv（5mg/Nm^3）である。記録された値は、イタリアのフッ素排出量の制限値である3ppmv（5mg/Nm^3）を大きく下回っている。図6と図7は、工業炉の内外の空気の相対湿度と温度を示している。露点温度は、相対湿度と温度のデータから式1（Magnus Tetensの式）を用いて算出した。図6および図7は、1月16日から1月20日にかけて取得したデータである。

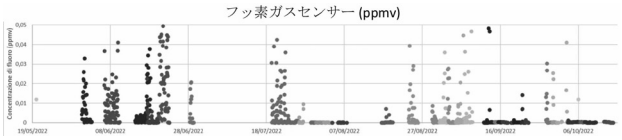


図 5 Helios Magma フッ素 ガスセンサーの経時記録 .

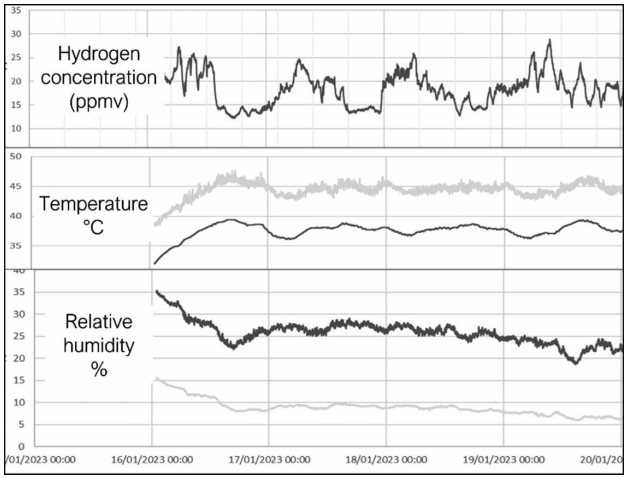


図 6 Helios Magma 水素ガスセンサーは、水素ガスレベル（青い曲線で表される）、炉内の空気の温度（青い曲線で表される）、炉外の温度（オレンジの曲線で表される）、炉内の空気の相対湿度（青い曲線で表される）、炉外の相対湿度（オレンジの曲線で表される）を記録した。

関数 (1): $T_{dew\ point} = (b \cdot \alpha)/(a - \alpha)$

項目:

- a is 17.625;
- b is 243.04℃;
- $\alpha = \frac{aT}{b+T} + \ln(\mathrm{RH}/100)$
- T は温度 、 RH は相対湿度.

図6に示すように、センサーの信号には大きな変動はなかった。露点温度は、炉内空気で14.6℃、炉外空気で6.4℃と算出された。これらの値は、制御されたプロセスと一致している。そこで、廃棄された製造バッチと同じ週に製造された合格ロットの両方を分析し、比較した。これらのほうろう加工された鋼板は、金属組織分析、電気化学的浸透試験、およびホットガス抽出試験により分析された。

電気化学的透過性試験.

電気化学的な透過曲線を図8に示す。HELIOS 2 FISHSCALEを用いた数回の透過試験により水素拡散係数を測定したところ、合格ロットでは平均0.52*10^{-6}cm^2/sec、廃棄ロットでは2.42*10^{-6}cm^2/secであった。これらの結果は、文献[9]の他の結果と比較して、合格ロットではフィッシュスケーリングのリスクが無視でき、廃棄ロットではリスクが高いことを示している。これは、材料の1つにフィッシュスケール欠点が見られたという生産的観点から、廃棄ロットに典型的な低トラップ挙動（粗粒の存在とマクロボイドの低密度）が確認された微細構造観察結果からも裏付けられる。鉄鋼においてフィッシュスケールの重大なリスクをもたらす水素拡散率の臨界値は、一般に1.00*10^{-6}cm^2/secと考えられている。

高温ガス抽出による水素の測定.

拡散性水素濃度は、ほうろう焼成時に金属に溶け込む水素原子を定量化するために、ホットガス抽出法を用いて測定した。表1に記載された結果から、拡散性水素濃度は合格製造ロットと廃棄製造ロットで同程度であることがわかる。これは、ほうろう焼成中に吸収された水素が最小限であり、プロセスが制御されていたことを示し、すべての値は2015年に得られた結果と互換性がある[9]。さらに、1000℃で測定した水素は約0.1～0.2ppmwであり、不可逆トラップに閉じ込められた水素は非常に少ないことがわかる。フィッシュスケール欠点を引き起こす水素の分圧は、拡散係数に反比例するトラップ数が多いほど低くなる[10]。

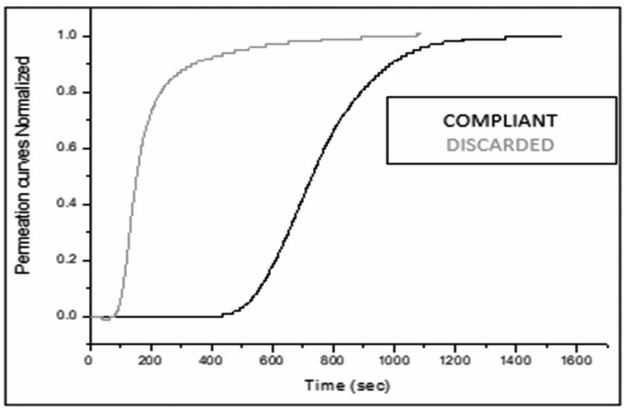


図 7: 2 つの分析対象成分で得られた透過率曲線 .

表 1 HELIOS 3 を使用した高温ガス抽出測定による結果 .

ID	拡散性水素(250°C)	不可逆的なトラップした水素(1000°C)
合格生産ロット	0.3	0.2
	0.4	0.1
廃棄された生産ロット	0.3	0.2
	0.2	0.2

結論

本研究では、炉内雰囲気と水素活性の相関に関する一連の重要な定性的・定量的結果を確立し、その後、フィッシュスケールやその他の欠点のリスクを制御する可能なシステムを確立した。以下の結果が観察された：

1. 炉内雰囲気の水素活性は、露点だけでなく、さまざまなパラメータで評価することが可能である。
2. HELIOS MAGMAとHELIOS 2を組み合わせることで、フィッシュスケールの原因を特定することができ、不合格による廃棄を防止することができる。
3. HELIOS MAGMAは、炉内雰囲気に含まれる汚染物質の存在によって引き起こされるほうろうの欠点を防止するために、工業炉の状態を時間的に評価したり、定期的にチェックすることができる。

REFERENCES

[1] S. Reis, M. Koenigstein, L. Fan, The effects of Silica on the properties of Vitroues Enamels, Materials 2019, 12:248.
[2] Global Legislation for Food Contact Materials, 2015.
[3] Porcelain Enamel Coatings, Encyclopedia 2021, 1(2), 388-400.
[4] J. F. Wright, C.H. Layne, Reaction of various Enamel Systems to Direct firing, 44th IEI.
[5] R. E. Ott, “Effect of Furnace Moisture on Ground-Coat Surface Quality.
[6] H.E. Ebright, G. H. Mcintyre, J.T. Irwin “A study of furnace atmospheres and temperature gradients and their effect on porcelain enameling”.
[7] UNI 11734:2018 Method for determining fish scaling attitude of a steel for enamelling.
[8] ISO 3690:2012 Welding and allied processes — Determination of hydrogen content in arc weld metal
[9] R. Valentini, S. Corsinovi, et al. Effect of industrial process parameters on fishscale: Electrolux Italia experience., 23rd IEI.
[10] R.Valentini, er al. Model of hydrogen behaviour in enamelling grade steels – part I and II, Journal of Materials Science volume 27, pages6583–6589 (1992)

コーティングライン用のプロセスおよび品質管理ソフトウェア

Yahya Keskin
（Keskin Kimya）

コーティングライン用のプロセスおよび品質管理ソフトウェア

quality control hub
increase efficiency | decrease rework

タイムアクションをとる利点

品質管理ハブにより、ユーザーはリアルタイムの通知によって問題領域にアクセスし、必要な修正を行うことができる。

コーティングラインの主な問題には何があるか？

- 多くのプロセスセクションがある。
- コーティングのための製品の準備。
- 不良は、生産が完了したときにのみ観察できる。
- 生産のパフォーマンスは、完成品によってのみ計算される。

効率

システムのチェックポイントモデルによって不良品の通過がブロックされ、再加工率が低下する。
さらに、KPIシステムによって、生産効率の詳細な分析が与えられる。

これらの問題はどのように解決できるか？

本ソフトウェアはリアルタイムで、生産の始めから終わりまでのすべてのKPIを人力を介さずにチェックし、レポートを作成する。

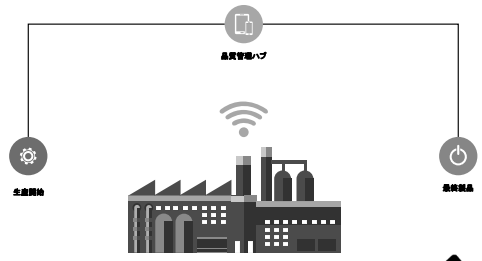
問題が発生すると、本ソフトウェアは通知にて警告を発する。したがって、プロセスの終了前に問題解決することが可能となる。

本ソフトウェアは、生産のすべてのユニットを個別に測定し、グローバルレポートを送信する。

トレーサビリティ

システムのすべての材料は、固有のラベルによって定義されている。最終製品は、工場内に入って以降、追跡可能となる。

品質管理ハブを設計する理由



生産チームは、パラメーターを変更し、最後に正確な結果を確認する権限を有している。

ライブデータのメリット

M2M通信により、プロセスのあらゆるセクションからリアルタイムでデータが収集される。プロセスは、それ自体が生きた組織となる。

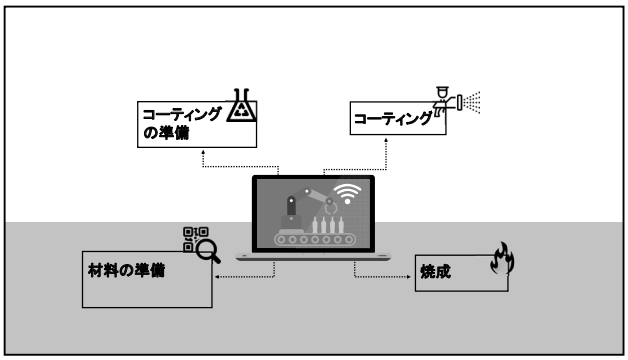
システムはどのように機能するか?

コーティングプロセスは、以下の4つのセクションに分かれている:

- 材料の準備;
- コーティングの準備;
- コーティング;
- 焼成。

システムは各セクションについてKPIを設定し、品質管理済みの材料のみを次のセクションへと渡すことができる。すべての不良は、製品が完成する前に対処される。

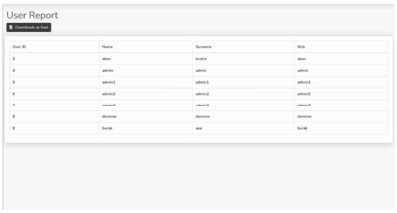
- すべてのセクションには、それぞれ独自の効率性および品質管理レポートがある。



システムインターフェイスの例

ユーザーID

各オペレーターは独自のID
を持っているため、オペ
レーターベースでの生産レ
ポートが作成可能である。



材料の準備

- 材料にQRコードを印刷する。
- カメラで材料IDをシステムに登録する。
- 関連セクションについて、すべてのKPIを設定する。
- 品質管理ハブがデータ保存を開始する。

コーティングの準備へ移る

ダッシュボード

すべての生産データは、
ダッシュボード上で追跡可
能である



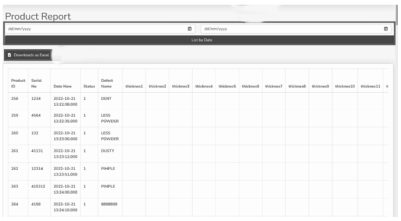
コーティングの準備

- 品質管理チームが製品表面をチェックする
- 不良が検出された場合、除去され、カメラが製品番号をスキャンする
- キオスク画面で、不良を選択してクリックできる不良リストを見られるようになっている必要がある。
- 製品は、定義済みの領域A、B、またはその他に割り当てられる。不良がない場合、プロセスが続行される

コーティングラインへ移る

詳細レポート

生産は、不良の種類、日付、厚
さ分析など詳細なレポートを作
成することができる。



コーティング

- コートマスターで膜厚をチェックする
- パラメーターに問題がある場合、材料はシステム上でマークされる。

不良がない場合

焼成へ移る

quality control hub

increase efficiency | decrease rework

ご清聴ありがとうございました

焼成

- Elcometerで厚さをチェックし、Bluetooth経由で測定値を保存する
- パラメーターに問題が検出された場合は、Elcometer上でマークが付される
- 問題が検出されなければ、生産段階は正常に終了される。
- すべての分析およびレポートは、いつでも参照することができる

ほうろうの高品質鋳鉄材料に着色するマジョリカほうろうフリットの開発

Ahmed Husrev Isbilir, Orhan Şahin
Algotrio Kimya Sanayi ve Ticaret A.S. Sakarya / Turkey +90 264 502 28 49
ahmed.isbilir@algotrio.com; orhan.sahin@algotrio.com

概要

マジョリカほうろうフリットは、ほうろうの初期から製造されてきたフリットで、特に暖炉の装飾用前面カバーのコーティングに使用されています。近年、鋳鉄製の鍋にほうろうが使われることが多くなり、鋳鉄製の鍋の外面に使われるようになりました。しかし、そうした鍋を食洗機で洗浄すると、マジョリカほうろうコーティングの光沢や色があせる問題が見られます。使用されているマジョリカほうろうを調べ、その塗布状態の試験、分析を行い、調合に関する実験による研究を行い、性能を試験し調べました。本研究は、食洗機での耐洗浄性を向上させることを目的としています。二酸化チタンを使用して作られた茶色のマジョリカフリットの調合の場合、食洗機の洗浄試験結果が良好であることがわかりました。緑、赤、および灰色のマジョリカフリットは主に、最も性能のよい茶色のマジョリカフリットの調合の構成に基づいて作成しました。

はじめに

ほうろうの高品質鋳鉄のコーティング材料として使用されるマジョリカフリットは、保護と意匠性を提供するために、長年暖炉の前面カバーに使用されてきました。近年、ほうろう器物製品業界で人気のある鋳鉄器物製品の製造において、意匠性が重要となる外面にマジョリカフリットを使用する必要性が生じています。鋳鉄をコーティングするマジョリカフリットは、鋳鉄のカテゴリでは最も柔らかいフリットであり、3層のコーティングフリットです。

暖炉の前面カバーに使用されるマジョリカフリットに期待される最も重要な特徴は、カバーの光沢とエンボス加工された模様や文字です。同じ目的で深鍋の外面に使用してみると、食洗機を使用して鍋を洗浄した結果、表面の光沢低下と退色が観察されました。



図 1. 緑のマジョリカほうろう加工された鋳鉄製の暖炉

本研究は、この分野で必要とされているこれらのフリットの、食洗機における耐洗浄性を高めることを目的としています。

鋳鉄用ほうろうフリットは、鋼板に施釉されたほうろうフリットよりも低い温度で焼成され、鋼板用ほうろうよりも高い熱膨張係数を有するので、アルカリ酸化物比はより高くなります。このため、耐薬品性は一般に鋼板用ほうろうよりも弱くなります。本研究では、SiO_2−TiO_2変換を行うことで耐薬品性を高めました。

物理的および化学的影響から保護するために鋳鉄コーティングに使用するほうろうは、1層、2層、または3層でコーティングします。コーティングに使用するほうろうフリットの熱膨張係数は、鋳鉄の熱膨張係数に近くなければなりません。さらに、第2層や第3層に使用されるフリットの熱膨張係数は、その下の層に使用されるフリットの熱膨張係数よりも高くなければなりません。熱膨張係数の差が大きいフリット同士をコーティングすると、焼成後、表面にクラックが発生します。したがって、本研究で施釉したマジョリカほうろうの表面模様、光沢、および明度も重要です。マジョリカほうろうでコーティングする最も重要な目的の1つが意匠性だからです。

材料と方法

マジョリカほうろうフリットは第3層として施釉されるフリットであるため、本研究で使用した鋳鉄、グランドコートほうろう、中間コートクリームほうろうは、実験中同一のものとしました。

施釉に使用するフリットは、湿式粉砕法によりアルミナ粉砕器で水と一緒に粉砕しました。粉砕後に作製されたスリップを、手動スプレー法で部材に施釉しました。

実験室用ボックス炉を使用して、施釉した鋳鉄材料を焼成しました。

鋳鉄は使用部位によって化学成分が異なります。ほうろうを施釉する鋳鉄はねずみ鋳鉄と呼ばれ、焼成後は完全にフェライトとなるため、ほうろうの密着性が良好です。ほうろうグレードの鋳鉄に使用されている化学分析を表1に示します。

含有物	範囲	理想値
全炭素	3.2〜3.6	3.3
黒鉛	2.8〜3.2	2.9
化合炭素	0.2〜0.5	0.3
ケイ素	2.2〜3.0	2.5
マンガン	0.4〜0.6	0.5
リン	0.6〜0.9	0.7
硫黄	0.05〜0.09	最大 0.08

表 1. ほうろうグレードの鋳鉄の化学分析

鋳鉄用グランドコートの施釉パラメータは、表2に示す条件に従って適用され、このグランドコートと施釉方法を今回のすべての研究で使用しました。

含有物／パラメータ	値
RTU 焼結型グランドコート	100g
水	55ml
粒度	0.5／バイエルコーン／150 メッシュ
比重	1.57g/cm^3
施釉方法	ハンドスプレー
乾燥温度と時間	140℃−10 分
焼成温度と時間	850℃−11 分
焼成後の厚み	80〜90 ミクロン

表 2. 鋳鉄用グランドコートほうろう粉砕調合と施釉パラメータ

中間層のクリームほうろうに使用したフリットは表3のように粉砕・施釉しました。このクリームほうろうフリットと施釉方法が今回のすべての研究で使用されました。

含有物／パラメータ	値
クリームフリット	100g
アルミン酸ナトリウム	0.3g
炭酸カリウム	0.2g
粘土 MT 510	5g
水	45ml
粒度	0.5／バイエルコーン／150 メッシュ
比重	1.72g/cm^3
施釉方法	グランドコート上にハンドスプレー
乾燥温度と時間	140℃－10 分
焼成温度と時間	770℃－11 分
焼成後の厚み	190～220 ミクロン

表 3. 中間層クリームほうろう粉砕調合と施釉パラメータ

市場で使用されている基準となる茶色のマジョリカフリットを施釉し、表4に従って焼成しました。色と光沢値を測定した部材を食洗機で10回洗浄し、再度色と光沢値を測定し、比較した結果を表5に示します。

含有物／パラメータ	値
マジョリカフリット	100g
レオロシール	1.2g
ロクロン S	0.6g
水	45ml
粒度	0.5／バイエルコーン／150 メッシュ
比重	1.67g/cm^3
施釉方法	クリームほうろうの上にハンドスプレー
乾燥温度と時間	140℃－10 分
焼成温度と時間	760℃－11 分
焼成後の厚み	280～300 ミクロン

表 4. マジョリカほうろう粉砕調合と施釉パラメータ

パラメータ	洗浄前	10 回洗浄後
光沢（60°）	96	71
L*	39.42	45.85
a*	10.81	9.12
b*	17.27	13.57
ΔE	7.61	

表 5. 洗浄前後の基準マジョリカほうろうの色と光沢の測定値

色の測定には分光光度計を使用し、明度はL*a*b*で測定しました。色差ΔEは以下の計算方法で計算しました。

$$\Delta E = \sqrt{(L1 - L0)^2 + (a1 - a0)^2 + (b1 - b0)^2}$$

この測定方法はCIE Lab国際表色系と呼ばれ、多くの業界で使用されています。L*、a*およびb*の均等色空間を図2に示します。

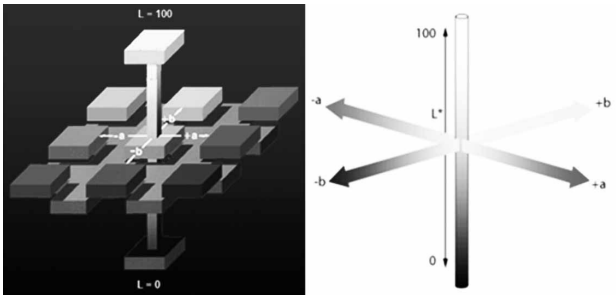


図 2. L*a*b* 値による均等色空間

実験による研究と調査結果

食洗機の試験結果が不合格だったマジョリカほうろうフリットに対してXRF分析を行いました。この分析では、

耐薬品性を高めるために、それぞれでB_2O_3比率を減少させていき、また調合3と4ではSiO_2－TiO_2変換を行いました。また、総アルカリ量を減らすと耐薬品性が向上するため、調合物内のアルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物を減らし、Li_2Oを添加しました。これにより、フリットの熱膨張係数を維持しようとしました。このように、茶色のマジョリカほうろうフリット用に設計した4つの異なるゼーゲル式を作成しました。それらから酸化物組成を以下のように計算しました。

含有物	BR1	BR2	BR3	BR4
Na_2O	17.9	18.2	18.1	18.4
Li_2O	0.4	0.4	0.4	0.4
CaO	3.2	3.3	3.3	3.3
B_2O_3	18.9	17.9	16.6	15.5
SiO_2	43.5	44.1	39.6	40.1
Al_2O_3	2.8	2.8	2.8	2.8
F	1.3	1.3	1.3	1.3
TiO_2	0.0	0.0	5.8	5.9
MnO	3.1	3.1	3.1	3.1
Fe_2O_3	8.7	8.8	8.8	8.9
COE（10^{-7}）	304.0	307.8	327.6	331.7

表 6. 茶色のマジョリカほうろうフリット試験の化学組成と熱膨張係数（COE）

茶色のマジョリカフリット試験用に設計した調合物を、るつぼ炉内で1,200℃で溶融し、水に注いで粒状に冷却しました。フリットは、マジョリカの粉砕法および施釉法を使用して施釉し、試験結果を評価しました。

塗布した部材の色と光沢を測定し、食洗機による洗浄試験を実施しました。すべての部材を10回、50回、120回洗浄した後、色と光沢を測定し、洗浄前の値と比較しました。食洗機の試験では、Bekoブランドのシングルプログラム機とFairy Platinumブランドのタブレット洗剤を使用しました。次の表は、試験結果を比較したものです。

	洗浄前	10 回洗浄後	50 回洗浄後	120 回洗浄後
光沢	93	92	84	70
L*	39.42	39.58	41.15	46.22
a*	10.81	10.62	10.24	9.78
b*	17.27	16.90	16.22	15.44
ΔE		0.45	2.10	7.12

表 7. BR-1 フリットの試験結果

	洗浄前	10 回洗浄後	50 回洗浄後	120 回洗浄後
光沢	93	91	86	77
L*	39.28	39.67	40.93	43.13
a*	10.51	10.86	10.40	9.98
b*	16.95	16.26	16.08	15.78
ΔE		0.87	1.87	4.06

表 8. BR-2 フリットの試験結果

	洗浄前	10 回洗浄後	50 回洗浄後	120 回洗浄後
光沢	95	95	94	92
L*	39.62	39.82	40.11	40.22
a*	10.67	10.64	10.42	10.14
b*	17.47	17.25	17.04	16.94
ΔE		0.30	0.70	0.96

表 9. BR-3 フリットの試験結果

	洗浄前	10 回洗浄後	50 回洗浄後	120 回洗浄後
光沢	97	97	96	94
L*	39.28	39.39	39.71	40.03
a*	10.81	10.69	10.48	10.22
b*	17.81	17.55	17.39	17.18
ΔE		0.31	0.69	1.14

表 10. BR-4 フリットの試験結果

結論

施釉後に鋳鉄部材の表面処理を行うと、BR-1およびBR-2のほうろう表面に毛状のクラックの発生が観察されました。この理由は、これらの熱膨張係数が低いことにあると考えられます。熱膨張係数の高いBR-3とBR-4では、表面のクラックやほうろうの剥離が見られなかったからです。

食洗機洗浄試験前後の光沢と色の測定結果を見ると、BR-1とBR-2は特に120回の洗浄で光沢低下と色落ちが見られました。ΔE値が1.5を超えることから、これらの試験結果が良くなかったことを示しています。

BR-3とBR-4に分類したフリットの試験結果をみると、120回の洗浄後でも明るさと色の値の変化に大きな違いはありませんでした。

参考文献

[1]. O.Şahin, "The cast iron enamel frits and the coatings", 3. International ceramic, glass, enamel, glaze and paint congress SERES'14, 15-17 October 2014.

[2]. S.Rossi, M.Calovi, D.Velez, J.Munoz, "Influence of addition of hard particles on the mechanical and chemical behavior of vitreous enamel", Surface & Coating Technology, Volume 357, (2019), 69-77.

[3]. F.F.Unlukal, "Enamelling of steel and cast iron", Master's thesis, Eskişehir Osmangazi University, Metallurgical Engineering, Eskişehir, April 2006.

[4]. Y.Kison, C.J.Lee, J.M.Lee, B.M.Kim, "Deformation prediction of porcelain enameled steels with strain history by press forming and high temperature behavior of coating layer", Transactions of non ferrous metals Society of China, Volume 22, Splement 3, December 2012.

[5]. H.H.Nguyen, S.Wan, K.A.Tieu, S.T.Pham, H.Zhu, "Tribological behaviour of enamel coatings", Wear 426-427, (2019).

[6]. N.Evcimen, "Investigation of coating and properties in enamel production", M.Sc., Yildiz Technical University, Institute of Science and Technology, Materials Science and Engineering, Istanbul, 2007.

[7]. A.Conde, J.J.Damborenea, "Degradation of vitreous enamel coatings", Reference module in Materials Science and Materials Engineering, 2016.

[8]. C.Ge, C.C.Green, D.Sederstrom, E.A.McLaren, S.N.White, "Effecet of porcelain and enamel thickness on porcelain veneer failure loads in vitro", The Journal of Prosthetic Dentistry, Volume 111, Issue 5, May 2015.

[9]. S.Rossi, C.Zanella, R.Sommerhuber, "Influence of mill additives on vitreous enamel properties", Materials & Design, Volume 55, March 2014, Pages 880-887.

ほうろう鋼板の水素透過挙動に及ぼす表面処理の影響

Ramazan UZUN[1], Ümran BAŞKAYA[1], Yasemin KILIÇ[1], Oğuz GÜNDÜZ[1]
Eregli Iron and Steel Works. Co

概要

ほうろうコーティング施釉に適した低炭素鋼板は、ほうろう用鋼板と呼ばれます。鋼板へのほうろう加工は、厨房機器、オーブン、ボイラー、貯湯器など、さまざまな製品に広く使用されています。ほうろう施釉の工程は、主に成形、表面処理、ほうろう施釉、焼成からなります。これらの各工程は、水素透過特性に影響を与え、そのため、耐爪とび形成性に影響を与えます。本研究では、水素透過特性に対する表面処理の影響を調査しました。成形品の表面に、サンドブラストをさまざまな条件で実施しました。Helios IIシステムを使用して、水素拡散係数と透過時間を計算しました。特性評価には、光学顕微鏡（LOM）、走査型電子顕微鏡（SEM）、およびX線回折装置（XRD）を使用しました。表面形状特性に対するサンドブラスト処理の影響を分析するために、3D表面形状測定を実施しました。表面粗さが増すことで密着性能が向上することが分かりました。また、表面の塑性変形により素材の耐爪とび性が向上しました。

キーワード： 低炭素鋼、耐水素透過性、ショットブラスト、転位密度、爪とび

1. はじめに

低炭素ほうろう用鋼板は、その優れた成形性と耐爪とび性により、ほうろう加工で広く使用されています[1]。こうした鋼板は、降伏強度が低く、伸び率が高く、深絞り性があります。ほうろう用鋼種には、ほうろう部品表面の爪とび欠陥を防止するため、優れた水素吸収能力が期待されます。爪とびは、焼成過程で鋼板とほうろうの界面で水素が再結合することで形成されることが知られています[2]。鋼板の品質、ほうろう掛け工程（ほうろう焼成温度､炉の露点)、鋼板の厚さ、ほうろうコーティングなど、爪とびの発生しやすさに影響を与えるパラメータがいくつかあります[3]。水素トラップサイトは、爪とび形成を防ぐために重要です。水素トラップの数を増やすことで、耐爪とび性を高めることができます。粒界、転位、空孔、マイクロボイド、および析出物は、トラップサイトと呼ばれます[4-6]。これまでの文献では、水素透過特性に対する表面処理の影響に関する情報は限られています。本研究では、圧力や研磨材などのショットブラストパラメータが表面形状やほうろう密着挙動に及ぼす影響を調べました。

2. 材料と方法

2.1. 材料

調査した材料は、DC01鋼種と呼ばれる低炭素鋼です。サンプルの化学組成を表1に示します。

表 1. 試験サンプルの化学組成（%）

鋼種	C	Mn	P	S	Al	N
DC01	0.025	0.171	0.015	0.015	0.048	0.004

2.3. 表面塗布

Marciniak試験は深絞り試験機（Zwick BUP600）で実施し、エンドユーザーの成形工程をシミュレートしました。成形試験では、単一ひずみ値（10%）を定めました。ほうろうコーティングの前に、素材をそれぞれ成形し、サンドブラストします。したがって、本実験的研究では、成形部品にサンドブラストを適用したものを使用しました。

サンドブラストとは、試料の表面に砂粒子を高速で連続的に吹き付けることで、表層を塑性変形させる表面加工法です[7]。砂の吹き付け工程では、砂が金属表面をミクロン単位で研磨すると同時に、表面の油分、汚れ、サビなどのあらゆる不要物を取り除き、コーティング工程の前処理をします。サンドブラスト工程には、ステンレス鋼球、ガラスビーズ、アルミナ球、スチールグリッド、シリカなどのさまざまな研磨材が使用されます[8]。

本実験的研究では、アルミナとステンレス鋼という2つの異なる研磨材を選択しました。研磨材に加えて、サンドブラスト工程の時間や圧力などの表面処理パラメータも、表面特性に決定的な役割を果たします。本研究では、時間を一定に保ち、研磨材ごとに高低異なる圧力をかけることにより、4つの異なる実験条件を設定しました。サンドブラストのパラメータを表2に示します。

表 2. サンドブラスト工程のパラメータ

研磨材	時間 (秒)	低圧力 (bar)	高圧力 (bar)
Al_2O_3	20	6	8
ステンレス鋼	20	3	5

2.3. 特性評価

深絞り試験サンプルは、水素透過試験と特性評価のために50×120mmの寸法に切断しました（図1）。

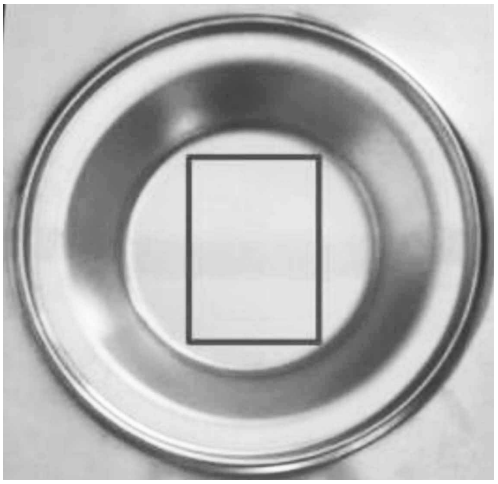


図 1. 水素透過試験サンプル（青印部分：50 × 120mm）を接写した写真

LOM（Nikon Eclipse MA200）およびSEM（JSM-7100F）により、試験片の断面を分析しました。鋼板／ほうろう界面の組成分析は、エネルギー分散分光法（EDS）技術と組み合わせたSEMを使用して実施しました。X線回折（Panalytical-Empyrean）法を使用して、サンドブラスト工程による表面の残留応力を分析しました。表面特性の変化により、材料の水素透過性が変化しました。サンプルの水素特性はHelios II水素透過性試験装置で分析しました。サンドブラストされたサンプルの表面形状は、Nanofocus 3D表面形状測定機で測定しました。コーティングされたサンプルの密着性能は、Erichsen衝撃試験装置によって測定しました。

3. 結果と考察

3.1. 表面形状

粒子の圧力、時間、硬度が増加すると、表面の塑性変形効果が増加しますが、粗さも増加します。文献から、過剰なサンドブラスト／ボール鍛造により、材料の粗さが増加することがわかっています。疲労強度と腐食性能が悪影響を受けることも示されています。このような情報に照らすと、サンドブラスト工程を成功させるには、工程パラメータに応じた材料の表面および表面下の特性の変化を十分に理解する必要があることが明確にわかります。本研究では、サンドブラストによる表面と表面下の変化を明らかにし、水素透過性とほうろう密着性能に対して実効性のあるメカニズムを理解することを目的としています。

粗さは、圧力と研磨材の種類の関数として1.20 μmから4.20 μmに増加することがわかりました。粗さ、水素透過係数、残留応力の値を表3に示します。

表 3. サンプルの試験結果

サンプルコード	サンプル名（粒子／圧力）	粗さ（μm）	水素透過係数（×10^{-6}）cm^2/sn	残留応力（MPa）
A	フラットサンプル	1.00	2.69	−55.5 ± 15
B	成形サンプル	1.20	1.88	−71.4 ± 20
C	*Al_2O_3／6bar	1.25	1.02	−80.0 ± 20
D	*Al_2O_3／8bar	1.50	0.82	−258.7 ± 8.5
E	*ステンレス鋼／3bar	3.50	0.83	−270.2 ± 3.6
F	*ステンレス鋼／5bar	4.20	0.90	−242.9 ± 3.9

3.2. 水素透過特性

水素透過試験は、電気化学的プロセスに基づいています。水素透過時間と拡散係数は、信号を読み取るセンサーとデータを数学モデルにあてはめることにより、以下の式に従って計算します。式中のdとtは、それぞれ厚さ（cm）と時間（秒）を表しています。

H_2拡散係数 (cm^2/sn) = $(d)^2 / t \times 6$ (cm^2/sec)

粗さに加えて、サンドブラスト処理後に材料表面の残留応力と転位密度が増加することが予想されます。転位密度の増加は、水素原子のトラップサイトを生成し、水素透過特性に好影響を与えます。水素透過値は未処理および未成形のサンプルでは$2.69\times10^{-6}cm^2/s$ですが、この値はAl_2O_3によるサンドブラスト後は$0.82\times10^{-6}cm^2/s$に減少します。しかし、ステンレス鋼を使用した場合の粗さは増加しましたが、水素透過挙動に変化は見られませんでした。粗さが1.50μmを超えると、水素透過特性に影響はないと判断しました。

3.3. 微細構造分析

本実験的研究で使用した材料の微細構造を図2に示します。マーシャル溶液で分散したサンプルは、等軸フェライト粒で構成されていることが確認されました。

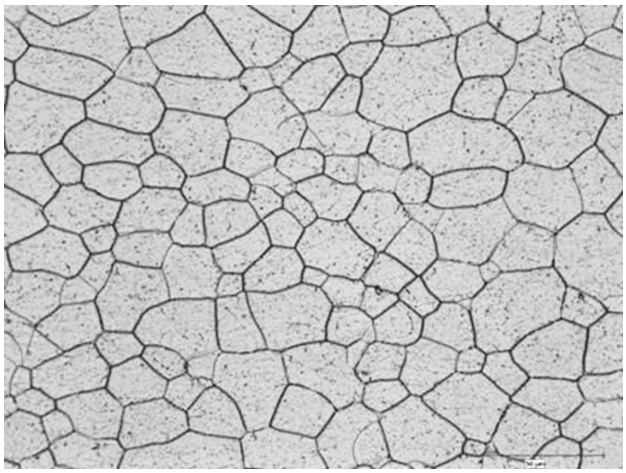
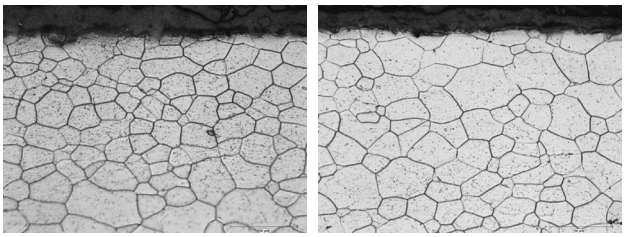
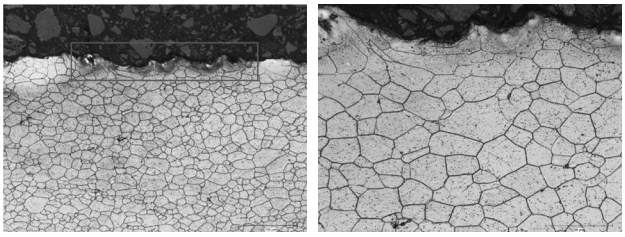


図 2. エッチングした低炭素鋼の微細構造を示す顕微鏡写真

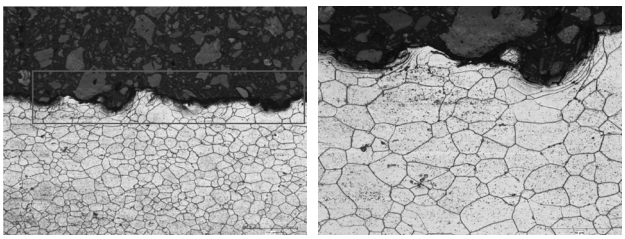
表面形状測定機の結果によると、粗さが大幅に増加したことは、表面の変化のもう一つの指標です。C、E、およびFと分類したサンプルの断面を、光学顕微鏡を使用して調査しました（図3）。サンプルCと比較して、サンプルEおよびFの表面ではくぼみが顕著で、該当する部分に結晶粒の配向があることがわかりました。これは、過剰なサンドブラストにより表面に衝突した粒子がくぼみを形成し、そのくぼみに対する結晶粒が塑性変形により配向していることを示しています。



Al_2O_3 ／ 6bar（C）



ステンレス鋼／ 3bar（E）



ステンレス鋼／ 5bar（F）

図 3. サンプル C、E、F の断面を示す LOM 顕微鏡写真

3.4. 残留応力

粗さおよび水素透過性試験に加えて、X線回折法（$\sin^2\psi$法）による残留応力測定を行いました。結果を表3に示します。材料表面の圧縮型の残留応力は、ブラスト工程の前と比較して一般的に増加することが観察されました。しかし、さまざまな圧力でステンレス鋼を使用した実験的研究では、粗さの増加と残留応力の変化が反比例の関係にあることがわかりました。圧縮型残留応力が最大値−270.2 ± 3.6MPaに達したことが観察されました。粗さが4.20μmのサンプルFでは、過剰な変形効果により、残留応力が最大値から−242.9 ± 3.9MPaに減少しました。さらに、いくつかの研究では、過剰なサンドブラストが表層に損傷を与えることを示しています。また、本処理段階で塑性変形領域が除去されるため、この処理は、圧縮永久応力を増加および／または減少させないとも述べられています。

残留応力は、材料内で平衡状態にあります。つまり、ある領域には圧縮型の残留応力があり、別の領域には引張型の残留応力があり、両者は釣り合っています。そのため、表面から下に行くほど引張型残留応力や圧縮型残留応力の影響が少なくなります。さらに、残留応力は弾性応力としてのみ考慮することができます。したがって、サンドブラスト後に発生する永久応力は、弾性限界以下で発生する応力です。つまり、残留応力は降伏強度値を超えることはできません。そうでないと、別の塑性変形が発生します。こうした知見を踏まえると、サンプルFでは過剰なサンドブラストが発生し、残留応力は増加し続けることができず、−242.9 ± 3.9MPaまで減少したと考えられます。

3.5. ほうろうコーティングの特性評価

本研究では、RTUフリット材料を使用して素地材料を（850℃で3分間）ほうろう加工しました。結果を評価し、粗さに関して有意差のある3つのサンプル（Al_2O_3 6bar、ステンレス鋼 3bar、およびステンレス鋼 5bar）で衝撃試験を実施することにしました。EN 10209規格に従って、ほうろうコーティングの密着性能に対する粗さの影響を調べました。コーティングの密着性能は、表面の粗さが増すにつれて向上し、最高の密着性能は、ステンレス鋼で5barの圧力を使用したほうろうコーティングであることが確認されました（図4）。しかし、サンプルFは表面外観に問題があ

り、コーティングに表面の粗さがそのまま反映され、見た目が悪いと判断されました。



図 4. 密着試験結果を示す接写した写真

詳細な評価のために、同じ3つのサンプルについて断面SEM解析を行い、密着状態と界面の違いを解析しました。断面SEM解析により、3つのサンプルすべてに同様の界面相が形成されていることがわかりました。代表的なほうろうコーティングと鋼板の界面の断面SEM画像を図5に示します。ほうろうコーティングと鋼板の間の界面には、主にFe、Co、Ni元素を含む樹枝状晶があります。樹枝状晶は、コーティングが金属表面に密着する際に重要です。

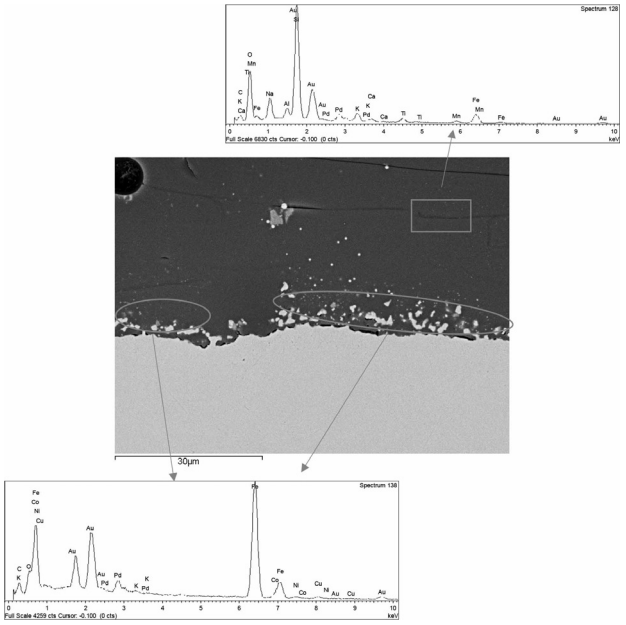
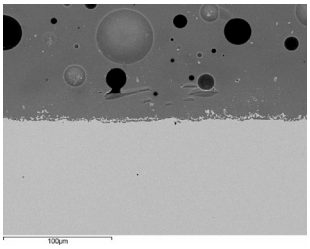
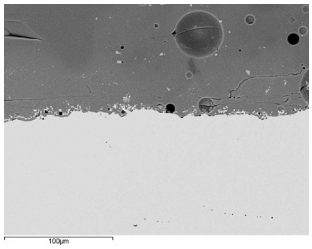


図 5. ほうろうコーティングの断面を示す SEM 顕微鏡写真
（EDS 分析で見られる金とパラジウム元素は、導電性を与えるために サンプル表面に Au-Pd コーティングが施されているためです）

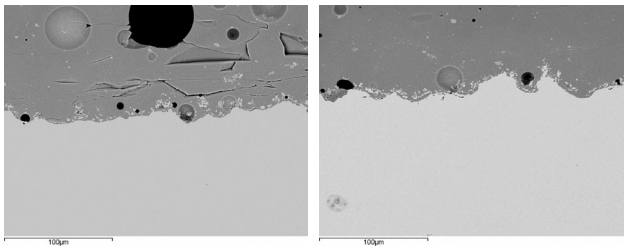
光学顕微鏡検査（図3）で見られたくぼみは、ほうろうコーティング後の界面でも観察されました（図6）。界面の粗さの増加は、ほうろうコーティングの付着性能に好影響を与えると考えられます。調査したサンプルでは、コーティングと界面に同様の相形成があります。これは、密着性能に影響を与える唯一のパラメータが界面の粗さの違いであることを示しています。ほうろうと下地の間の密着メカニズムは、化学的、機械的、および拡散理論によって説明されています[9、10]。本研究では、相形成が類似していたため、付着メカニズムに実効性があったのは機械的なものであると判断しました。



Al_2O_3 ／ 6bar（C）



ステンレス鋼／ 3bar（E）



ステンレス鋼／ 5bar（F）

図 6. サンプル C、E、F の断面を示す SEM 顕微鏡写真

4. 結論

水素透過挙動に対するエンドユーザー工程であるサンドブラストの影響を調査しました。このために、さまざまなサンドブラスト処理を行いました。結果を以下に示します。

- 粗さは、圧力と研磨材の関数として1.20 μmから4.20 μmに増加することがわかりました。
- 水素透過値は未処理および未成形のサンプルでは$2.69\times10^{-6}cm^2/s$ですが、この値はAl_2O_3によるサンドブラスト後は$0.82\times10^{-6}cm^2/s$に減少します。しかし、ステンレス鋼を使用した場合はの粗さは増加しましたが、水素透過挙動に変化は見られませんでした。粗さが1.50 μmを超えると、水素透過特性に影響はないと判断しました。
- 材料表面の圧縮型の残留応力は、サンドブラスト工程の前と比較して一般的に増加することが観察されました。しかし、さまざまな圧力でステンレス鋼を使用した実験的研究では、粗さの増加と残留応力の変化が反比例の関係にあることがわかりました。
- 圧縮型残留応力は最大値－270.2 ± 3.6MPaに達します。粗さが4.20μmのサンプルFでは、最大残留応力が－242.9 ± 3.9MPaに減少したことがわかりました。過剰なサンドブラストは、残留応力よりも表面に変形の原因となる塑性変形を生じさせるため、残留応力が減少すると考えられます。
- コーティングの密着性能は、表面の粗さが増すにつれて向上し、最高の密着性能は、サンプルFであることが確認されました。ただし、当該サンプルの表面外観には問題があると判断されました。コーティングは表面の粗さがそのまま反映され、見た目が悪くなったためです。
- 光学顕微鏡検査では、サンプルCと比較して、サンプルEおよびFの表面ではくぼみが明らかで、該当する部分に結晶粒の配向があることがわかりました。この結果は、過剰なサンドブラストの影響で表面が塑性変形し、その領域が配向したことを示しています。
- 断面SEM解析により、3つのサンプルすべてに同様の界面相が形成されていることがわかりました。
- 調査したサンプルのコーティングと界面に同様の相形成があるため、密着性能に影響を与える唯一のパラメータが、界面の粗さの違いであることがわかります。
- 表面外観、水素透過性、密着性を総合的に評価すると、表面粗さは1.50 μmを超えてはならないことがわかりました。

参考文献

1. ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys, 10th edition, 1993.
2. Fábián E., Szabó P., “Effect of Texture on Hydrogen Permeability in Low Carbon Al-Killed Steels”, Materials Science Forum Vol. 659, pp. 301-306, 2010.
3. S.R.L. Letomec, Technical Paper of Helios II: The Solution to the Nightmare of the Enamellers.
4. Z. Liu, Y. Kang, Z. Zhang, X. Shao, “A effect of batch annealing temperature on microstructure and resistance to fish scaling of ultra-low carbon enamel steel”, Metals 7, 51, 2017.
5. E. Réka, Fábián, Balázs, Verő, “Effect of the Microstructure of Al-Killed Low Carbon Enamel-Grade Steel Sheets on Fish-Scale Formation”, XXI International Enamellers Congress, 2008.

6. Krom, A. H.; Bakker, "A. Hydrogen trapping models in steel", Metall. Mater. Trans. B, 31, 1475–1482, 2000.
7. J.X. Deng, Y.H. Feng, Z.L. Ding, P.W. Shi, J. Eur Ceram. Soc., 23, pp. 323-329, 2003.
8. https://www.saykar.net/eng/about_sand blasting
9. Pask, J. A. "Chemical reactions and adherence of glass-metal interfaces", PEI Technology, 33, 1-6, 1971.
10. Eppler, R. A. ve Eppler, D., "Glazes and glass coatings", The American Ceramic Society Westerville, Ohio, 2000.

Chinese

添加石墨烯和不锈钢以改善机械特性的创新型搪瓷涂层 ····· Stefano Rossi

确保搪瓷密着性的工艺及在搪瓷釉与钢板的界面层上的动力学过程 ····· Hansjörg Bornhöft, Joachim Deubener

添加剂和颜料对静电粉末性能的影响 ····· Shinichi Kuwae

家电电器用极低锂含量静电粉末搪瓷 ····· Charles Baldwin

金属限值 - 痕量元素抑或毒物？Pt.3 ····· Jörg Wendel

批准用于食品接触的铸铁搪瓷 ····· Ismail Keskin

无底釉浅色搪瓷的新视野 ····· Koen Lips

玻璃陶瓷涂层表面与市政用水相互作用的表征 ····· Nurullah Çöpoğlu

球磨机优化 ····· Jeffrey R. Hoffmann

瓷釉物品的表面析出 ····· Silvia Siliprandi

硬质颗粒复合高耐磨搪瓷涂料的研制 ····· Yasin Bozkurt Yilmaz

用于测定搪瓷釉中化学元素释放量的分析仪器 ····· Francesco Bitossi

环境湿度对静电干粉搪瓷喷涂的影响及调控 ····· Pan Pengfei

ISO4531 修订版对玻璃熔料的影响 ····· Kenichi Tsunomori

食品接触级搪瓷材料中有毒元素溶出实验与限量规定：世界各地指标对比及中国（大陆）国标的演变历程 ····· Tang Weiwei

符合 ISO4531:2022 黑色耐酸搪瓷静电干粉开发 ····· He Yansong

食品接触级的基于 SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 的玻璃陶瓷涂层的化学腐蚀和迁移行为 ····· İremnur Ceylan

搪瓷涂层设施与设备新时代 ····· Eray Abluk

建筑装饰珐琅板的制作 ····· Xing Hanxue

玻璃水解模型及其在高耐久性瓷釉设计中的应用 ····· Gu Yunxin

搪瓷：程序化的耐用性 ····· Roberto Spaggiari

高强度冷轧双面搪瓷用钢的组织和性能 ····· Zhang Yi

关于提高盈利能力、减少二氧化碳排放的可持续性的前处理解决方案 ····· Brandon Lloyd

燃烧器火盖和铸铁锅用辊道窑 ····· Paolo Colombo

厨房配件用搪瓷釉料的设计 ····· Toshiki Kawai

瓷釉生产过程中引入零水硼砂替代五水硼砂的优势研究 ····· Kee Lung

使用 HELIOS MAGMA 监测搪瓷炉中气氛成分：意大利 Electrolux 公司的经验 ····· Serena Corsinovi

涂装线工艺与质量控制软件 ····· Yahya Keskin

铸铁搪瓷用彩色 Majolica 搪瓷熔块的研制 ····· Ahmed Husrev Isbilir

表面处理对搪瓷钢的渗氢性能的影响 ····· Ramazan Uzun

添加石墨烯和不锈钢以改善机械特性的创新型搪瓷涂层

Stefano Rossi[1], Francesca Russo[1], Vigilio Fontanari[1], Attilio Compagnoni[2]
1 特伦托大学工业工程系 , Via Sommarive 9, 38123 Trento (TN), 意大利
2 Emaylum 意大利有限公司 , Via Bedeschi 10/A, Chignolo d'Isola (BG), 意大利

引言

通过使用新技术，以及改造现有材料，可以开发具有高性能的环保材料，这些材料可用于特定的高性能技术应用领域。搪瓷釉是一种无机材料，通常将其涂覆在金属基底上以达到防腐效果[1]。铝合金由于其兼具高强度与重量轻，越来越广泛地被用作金属基底材料，但它们在pH值极低或极高的环境中容易被腐蚀。玻璃化的搪瓷涂层或将是克服这些问题并提高铝基部件耐久性的有效解决方案。从机械强度来看，搪瓷涂层具有较差的耐磨性和对拉伸应力的高度敏感性，这主要是因为其整体机械性能主要取决于搪瓷基质的脆性断裂行为。摩擦磨损是搪瓷材料的一种常见退化机制，因为这会导致搪瓷表面美学特性的退化，以及耐化学性和保护性的丧失[2]。拉伸应力也有损于搪瓷制品的耐久性，因为穿透性裂纹的形成和扩展会对这些涂层的防腐性产生负面影响，导致原本覆有涂层的金属与外部侵蚀性环境直接接触，进而引发灾难性的腐蚀现象。因此，提高搪瓷涂层的机械特性尤为重要，尤其是耐磨性和断裂韧性（抗裂性），对此可用的方法如下：添加研磨添加剂[3]、添加硬质陶瓷颗粒（HCP）[4]、添加自润滑添加剂（如石墨烯NP）[5]或添加片状金属粉末。本文列举了大量有关通过添加HCP来提高瓷釉耐磨性的研究[4-6]，但关于颗粒团聚及其形状对产生弱应力点的影响在许多研究中被反复提及。因此，作者将注意力集中在自润滑剂（石墨烯纳米片）和片状金属粉末（316L不锈钢片）的功效。石墨烯是一种二维材料，具有优异的电气、机械和自润滑性能，广泛用于开发复合聚合物和陶瓷材料[7]。片状不锈钢粉末也是制造复合材料和涂层的一种有效材料，因为它们可通过韧性变形以承受机械应力。在脆性基体复合材料中使用金属粉末并不常见，但却被认为是制造高硬复合材料的有效方法[8]。

材料和方法

将搪瓷层涂覆于AA5005铝合金（1.5mm厚）面板上。先将面板进行预处理：在10wt.%NaOH溶液中进行碱清洗，然后浸入25wt.%HNO_3溶液中，以去除潜在的污物并活化表面。从Emaylum意大利公司（Chignolo d'Isola，BG，意大利）开发的钒基RTU釉料开始进行涂层涂覆。按照所选配方，将釉料与钴蓝颜料、添加剂和丝网印刷介质混合。所选择的添加剂是石墨烯纳米片（GNP）和不锈钢薄片（SSF）。使用2A/1F（2次施釉和1次烧制）工艺进行烧制，即先在200℃下进行15分钟的干燥处理，并在570℃下烧制15分钟。随后通过光学和电子显微镜对样品的微观结构进行表征。利用P.E.I.测试对耐磨性进行评估[9]：监测样品的质量损失和表面粗糙度，直到5000次磨损循环结束，并进行电子显微镜观察，以解释添加剂在抗磨损中的作用。

第1部分-添加石墨烯纳米片（GNP）的复合瓷釉涂层

该部分的研究重点是石墨烯纳米片在改善复合玻璃搪瓷涂层的机械性能方面的功效，尤其是耐磨性。本实验考虑了四种不同的配方：参考样品、0.25wt%GNP样品、0.5wt%GNP样品和1wt%GNP样品。将GNP添加剂的浓度保持在较低水平，因为文献研究表明，当添加剂浓度高于1%时，极有可能发生团聚现象[5]。

结果与讨论

图1显示了成品样品表面的形貌。尽管较高的GNP浓度可能会导致聚集区的形成，但所有样品的表面粗糙度看似差别不大。

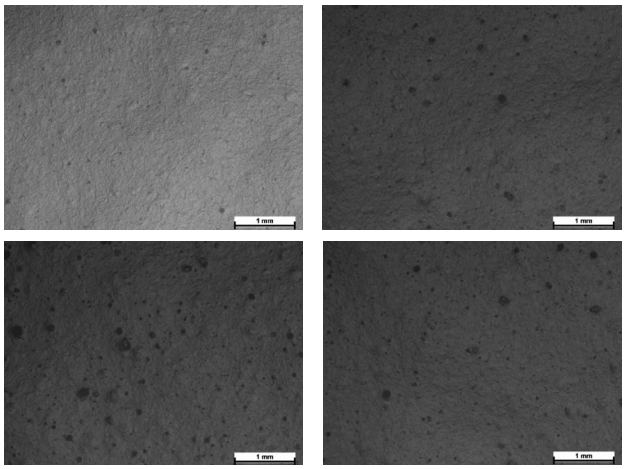
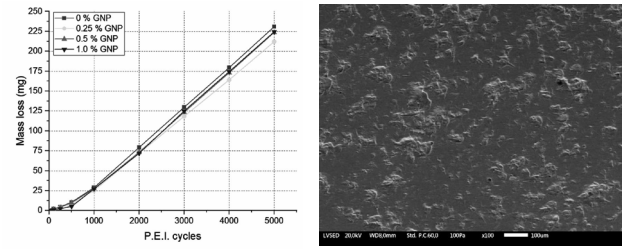


图 1：0%GNP、0.25%GNP、0.5%GNP、1.0%GNP 样品涂层表面的立体图像
（从左上方开始顺时针方向）

图2显示了P.E.I.磨损试验的主要结果。从质量损失随磨损周期的变化可以发现，GNP的添加似乎对涂层的耐磨性产生了积极影响，但最大的改善仅为8%，此时GNP的含量为0.25%。磨损性损坏的发生可分为两个不同的时间段：第一个时间段从开始持续至第500次循环，第二个时间段即脆性行为的产生造成的损坏。在所有样品中均没有发现形态学差异。根据先前有关GNP对复合瓷釉涂层耐磨性的影响的研究，0.25 wt.%是一个浓度阈值，超过该阈值则会产生负面影响[10]。



（a）质量损失趋势　　**（b）1000 次磨损循环后 0.25%GNP 样品的 SEM 显微照片**

图 2：P.E.I. 磨损试验结果

综上所述，由于不能完全避免团聚现象，因此在搪瓷基质内添加GNP并非提高涂层耐磨性的有效方法，并且与未添加基质相比，这种方法造成的结果更为不利。

第2部分：含有316L片状不锈钢粉末的复合瓷釉涂层

这部分的研究评估了316L不锈钢粉末对复合玻璃搪瓷涂层机械性能的改善效率。研究共纳入了三种不同类型的样品：参考样品、1wt.%SSF样品和5wt.%SSF样品。

结果与讨论

本研究使用的釉料和金属添加剂的粒度测定结果如图3所示。釉料的平均粒径不超过65μm，D90和D50值（占比分别低于样品体积的90%和50%的最大粒径）分别为45和16μm。不锈钢薄片的D90和D50值分别为78和28μm。表1显示了不同被测样品的厚度和表面粗糙度。所有样品都具有相似的厚度，说明丝网印刷涂覆技术的性能优异。参考样品和1%SSF样品的表面粗糙度值与文献报道的常见数据相当，而添加了更多金属添加剂的样品的表面粗糙非常高，这可能是由于大量薄片的存在阻碍了光滑表面的形成。

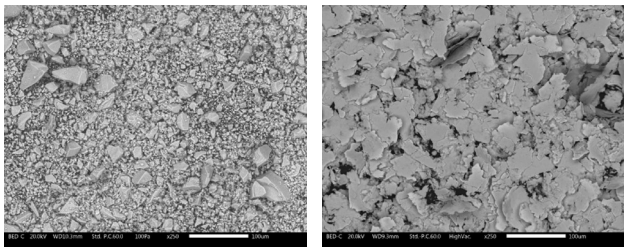
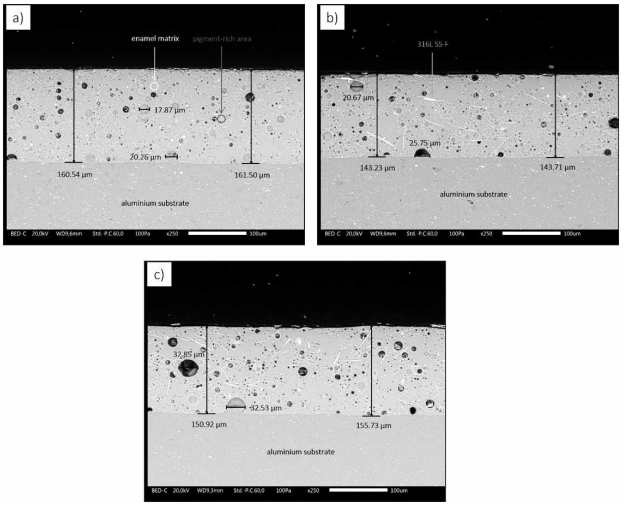


图 3：釉料（左）和 316L 片状不锈钢粉末（右）的扫描电子显微照片。

表 1：被测样品的厚度和表面粗糙度。

	参考样品	样品 1% SS-F	样品 5 % SS-F
厚度(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

图4显示了样品的微观结构、瓷层厚度、瓷层内添加剂的分布以及内部孔隙的分布/尺寸。不锈钢薄片随机但均匀地分布于整个基体中。孔的分布是均匀的，尽管在较高浓度金属添加剂的存在下，可以注意到其最大尺寸有轻微增加。

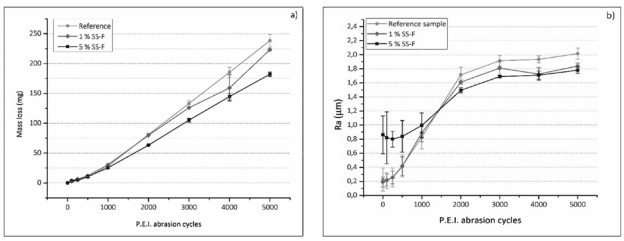


(aluminium substrate 铝制基底，Enamel matrix 搪瓷基底，Pigment-rich area 色素富集区)

图 4：参考样品

(a)、样品 1%SSF（b）和样品 5%SSF(c) 的横截面 SEM 图像。该内容由作者发表于《陶瓷国际》(Ceramics International),48（2022）版权归 Elsevier 所有 [8]。

图5显示了P.E.I.磨损试验的结果。所有样品的质量损失均呈线性趋势，但呈现出两个主要区域：一个是1000次磨损循环之前的初始区域，各样品表现出相似的行为；另一个是1000至5000次磨损循环之间的线性区域，其中可以注意到样品之间的重要差异（**图5a**）。表面粗糙度的变化（如**图5b**所示）以及SEM观察结果（**图6**）共同阐明了磨损机制，证明磨损机制包含三个步骤：损伤开始区、损失发展区（特征是因为脆性断裂导致表面粗糙度急剧增加）（**图6a**）、均匀磨损的平台区。金属添加剂的真正功效仅体现在第三区域，这时薄片可以通过韧性断裂和能量吸收共同抵消磨损过程（**图6b**）。通过定量发现，相对于参考样品，在瓷层基质中加入5%的SSF使得质量损失减少了24%。对其他复合瓷釉的类似研究表明，添加20%的Al_2O_3或10%的SiC能够使质量损失分别减少27%和74% [1，6]。因此，金属添加剂在对抗三体研磨磨损中的功效与HCP的功效相当，尽管其功效远不及SiC颗粒，且SiC颗粒仍然是克服这一问题的最佳候选添加剂。



(mass loss 质量损失，abrasion cycles 磨损循环数)

图 5：P.E.I. 磨损试验结果（a）质量损失趋势，(b）表面粗糙度评估。该内容由作者发表于《陶瓷国际》(Ceramics International),48（2022）版权归 Elsevier 所有 [8]。

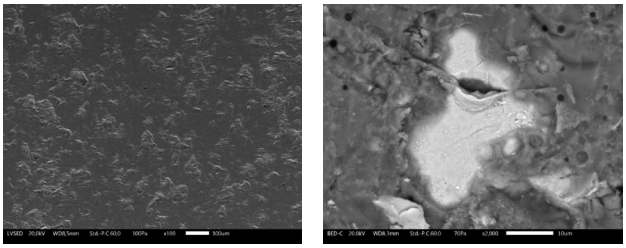


图 6：样品表面 SEM 显微照片

（a）1000 次磨损循环后的脆性损坏形态，

（b）5000 次磨损循环之后的不锈钢薄片显微照片特写。

通过原位三点弯曲试验评估金属添加剂对涂层抗裂性的增强作用。这些测试是使用Deben装置完成，该装置带有200N的称重传感器，带有在低真空模式下操作的蔡司EVO MA15 SEM，分辨率为0.001N。试验以0.2mm/min的速度进行，支撑跨度为23mm，施加位移斜坡直到1.00mm，并记录所施加的载荷。**图7**显示了原位三点弯曲试验的主要结果。在铝基材弹性状态下，所有样品均显示出类似的裂纹密度趋势。另一方面，在铝基材的塑性状态下，样品5%SSF的裂纹密度较低。因此，更高浓度的SSF添加剂似乎有利于限制三点弯曲试验期间的损伤程度，并有助于抵消现有裂纹的扩展。现有裂纹/薄片相互作用机制的示例如**图7b**所示，其中可以明显观察到裂纹桥接现象。除此之外，在此过程中还同时发生金属添加剂的裂纹倾斜、裂纹偏转和韧性断裂等现象。原位测量的好处在于可以计算不同样品的失效应变（例如，观察到第一个裂纹的应变水平）。这些值取三次测量的平均值，参考样品、样品1%SSF和样品5%SSF分别为0.33+/-0.00、0.37+/-0.02、0.39+/-0.03。

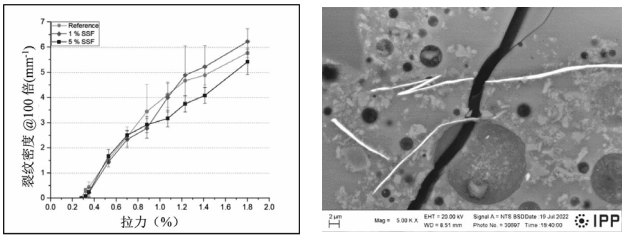


图 7：原位力学分析结果

（a）三点弯曲试验期间的裂纹密度变化，

（b）样品 1%SSF 的裂纹延伸 1.00 mm 后的偏转机制。

结论

- 由于石墨烯纳米片在应用过程中容易形成团聚体，而这些团聚体在研磨过程中将汇聚应力，因此无助于提高瓷釉涂层的耐磨性。
- 通过添加316L不锈钢薄片，可以获得高质量的复合搪瓷涂层。高浓度的添加剂（超过5%）阻碍光滑表面的形成，即使此时涂层的内部微观结构仍然未被显著破坏。此时没有发现团聚现象，且添加剂在基体内均匀分布。
- 高浓度的316L薄片有利于提高涂层的耐磨性。不锈钢薄片在磨损过程中发生塑性变形。金属添加剂对提高耐磨性的效果与其他HCP获得的结果相当。
- 高浓度不锈钢薄片的存在有利于提高复合搪瓷涂层的抗裂性，因为它们能够改变裂纹扩展的路径并通过韧性断裂吸收能量。

参考文献

[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] Çöpoğlu N. 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.mattod.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

确保搪瓷密着性的工艺及在搪瓷釉与钢板的界面层上的动力学过程

H. Bornhöft, J. Deubener
克劳斯塔尔工业大学非金属材料研究所
地址：Zehntnerstraße 2a, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany
电子邮箱：hansjoerg.bornhoeft@tu-clausthal.de

摘要

为了探究钢板微量成分对搪瓷密着性的影响，对22块钢板（不同生产商，厚0.5-3 mm）按照标准条件进行涂釉和烧成（单层釉料，一次烧成，800-840℃ / 1-20min），随后进行拉深试验。使用电弧火花原子发射光谱仪（Spark-OES）分析了钢板的化学成分，同时，使用电子显微镜和能量色散 X 射线光谱（EDX）对釉-钢界面进行线扫描。为了从更大的横向尺寸上（高达80 mm^2）收集化学信息，使用二次中性粒子质谱仪（SNMS）对界面层的深度剖面进行了扫描分析。从界面层的形成状态来评估搪瓷在钢板上的机械密着性，该结果无法通过拉深试验得出，但是可以用0至100%之间的密着指数F进行定量分析。动力学分析利用时间-温度-密着指数（*T-T-F*）来体现，要强调的是在所考虑的温度范围内，界面反应过程和密着形成（*F*达到100%）通常是很快速的（1-2min）。然而，结果还表明，某些微量元素（如磷）可导致*F*值增长明显受限和密着层形成不足。

方法/实验

• 样品制备

使用德国迪伦堡Wendel Email GmbH公司的RTU底釉和比利时布鲁日Pemco Intl.公司的预混釉料，制备尺寸为100 x 100 mm^2、厚度为0.5至3 mm的方形搪瓷（低碳）钢板，用于密着实验。用气溶胶脱脂喷雾剂去除油脂后，按照标准程序使用空气喷枪给钢板上釉。试验样板充分干燥后置入预热好的电炉（德国纳博热）中分别在800°C和840°C的温度下烧成，烧成时间从2至20min等间距变化，以实现不同的密着层状态和密着等级。

• 釉料密着研究

使用金属片试验机（型号100，德国Erichsen公司）测定釉料密着性。将搪瓷钢板置于试验机中，将直径为 20 mm 的球形金属头设置在釉表面，接着进行拉深操作。在2.3至4.5 mm之间，根据钢板厚度来决定具体拉深深度。以这种方式破坏釉层，将会见到深灰色的密着层（如果存在的话）。可以定性和定量地分析釉料的密着性。定量分析时，采用扫描仪（HP Scanjet 5550c, 美国惠普公司）扫描损伤区域，并采用ImageJ分析程序测算暴露的光亮金属的面积占比（https://imagej.nih.gov/ij/）。

• 微探针/SEM和SNMS

使用扫描电子显微镜SEM（Zeiss EVO50, 耶拿, 德国）在15 kV条件下，分析了釉-钢的界面层的微观结构。通过背散射电子(BSE）成像和能量色散X射线（EDX）衍射（线分析）分析了釉-钢界面层的化学成分。使用SNMS仪器（型号INA-X，SPECS Surface Nano Analysis GmbH，柏林，德国）获得关于深度剖面中元素分布的信息。

结果

从对搪瓷钢板的大量研究中，获得了关于钢板与釉之间发生反应和形成密着层的重要发现，并与钢板中存在的合金成分进行比较。根据目前的知识水平，认为高合金钢板（铁含量：98.6%，质量比）可以像低合金钢板（铁含量：99.7%，质量比）一样容易上釉。然而，能改变钢板某些特性的合金元素的比例对于钢板的上釉能力是非常重要的，例如抗剥落性（例如通过硅或碳）或随后通过磷化工艺进行防腐。

成功上釉的一个基本先决条件是在烧成过程中在钢表面上形成新的氧化铁层，随后FeO溶解在搪瓷熔体中。过饱和会导致Fe-Cu-Co（原文作Fe-Cu-Cu）合金沉淀，这些合金会附着在新形成的铁表面上，以实现机械嵌合效果。搪瓷层中存在Fe浓度梯度的特征曲线。这种Fe浓度梯度确保了Fe-O-Si桥形式的金属-搪瓷釉界面处化学键的数量增加。

如果是热轧钢板，在上釉之前必须去除钢板表面上已有的氧化层，否则会导致密着不良。

表 1：使用 Spark-OES（SPECTROLAB, SPECTRO Analytical Instruments GmbH, 克莱夫，德国，比表数值以质量百分示）对钢板进行化学分析的结果

元素	最小值	平均值	最大值
C	0.0050	0.0301	0.1563
Si	0.0050	0.0223	0.2027
Mn	0.0901	0.2155	0.7170
P	0.0055	0.0128	0.0610
S	0.0052	0.0215	0.0368
Cr	0.0137	0.0243	0.0430
Mo	0.0023	0.0051	0.0097
Ni	0.0096	0.0186	0.0313
Al	0.0107	0.0340	0.0719
Co	0.0050	0.0059	0.0090
Cu	0.0059	0.0225	0.0810
Nb	0.0023	0.0033	0.0053
Ti	0.0010	0.0620	0.2100
V	0.0090	0.0264	0.0334
W	0.0100	0.0118	0.0171
Pb	0.0020	0.0020	0.0020
Sn	0.0011	0.0039	0.0088
As	0.0019	0.0037	0.0078
Fe	98.60	99.47	99.70

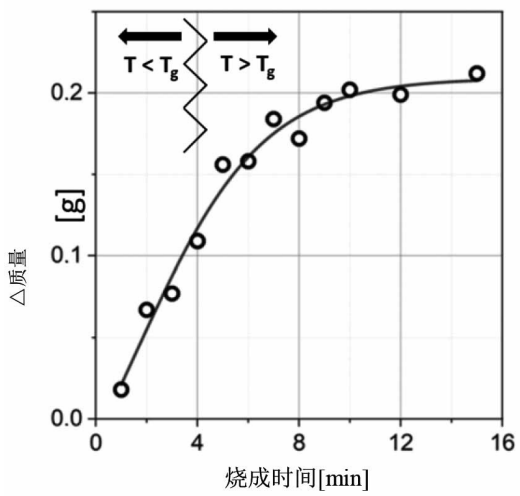


图 1：铁因氧化导致质量增加，但在玻璃化转变温度之后，O_2 扩散路径被关闭导致铁氧化被抑制。

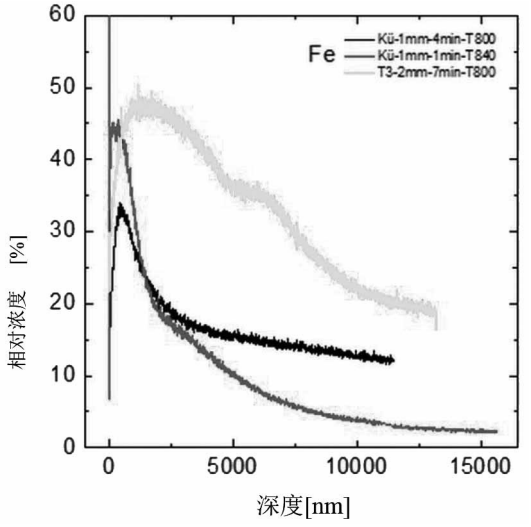


图 2：铁 SNMS 图谱结果，对接触钢板一侧的釉层进行了测量，结果显示铁富集并扩散至釉层中。

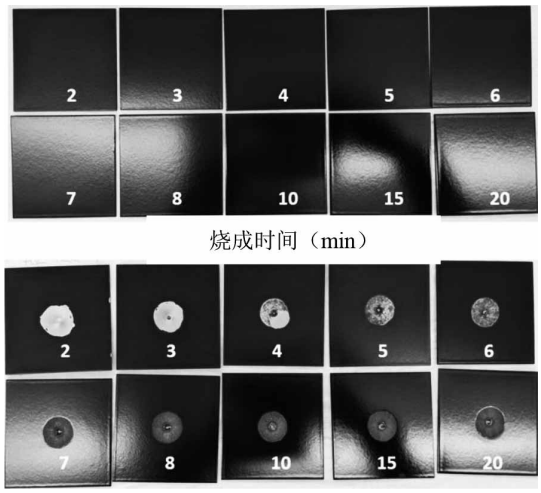


图 3：拉深试验前后的底釉钢板样品，数字表示每块钢板的烧成时间（分钟）

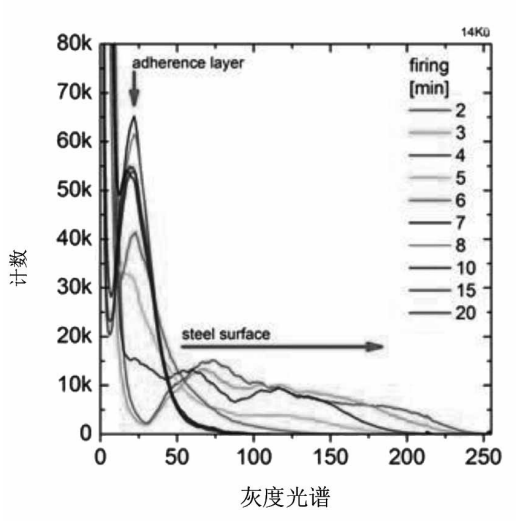


图 4：密着定量分析：对损伤区域扫描的灰度值进行分析，分别显示出底釉层、密着层 (adherence layer) 和纯金属之间的差异

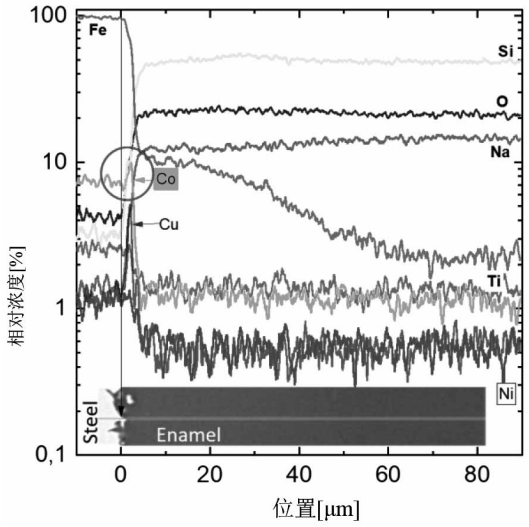


图 5：SEM-EDX 线扫描显示钢表面的底釉剖面，Fe 明显扩散，Co 和 Cu 明显富集

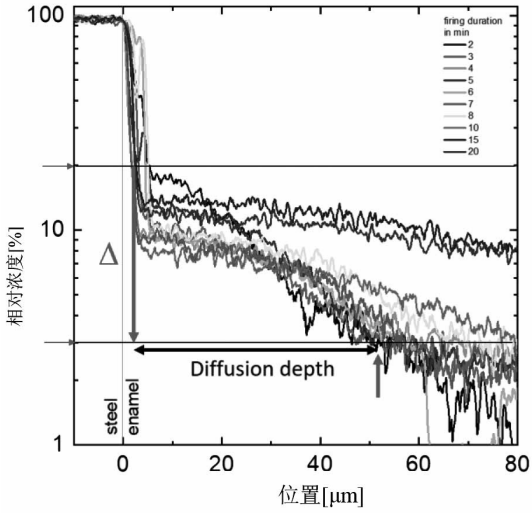


图 6：铁离子扩散过程和烧成时间的关系分析

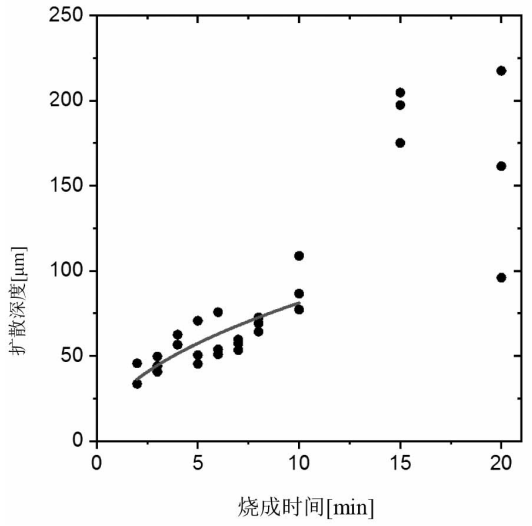


图 7：扩散深度和烧成时间之间可能遵循平方根函数关系，以上表为例。

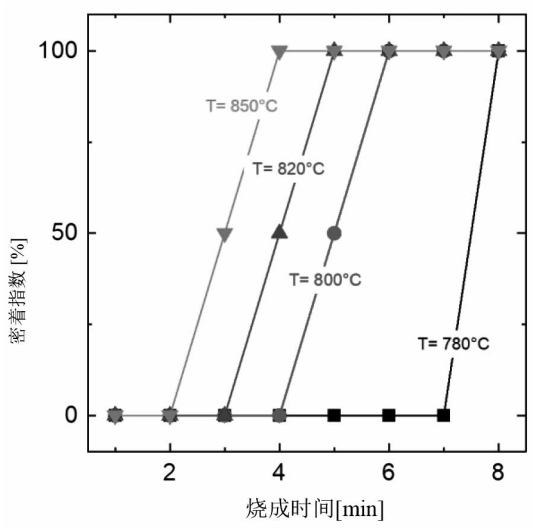


图 8：时间 - 温度 - 密着指数（T-T-F）相关性，显示了密着形成的动力学

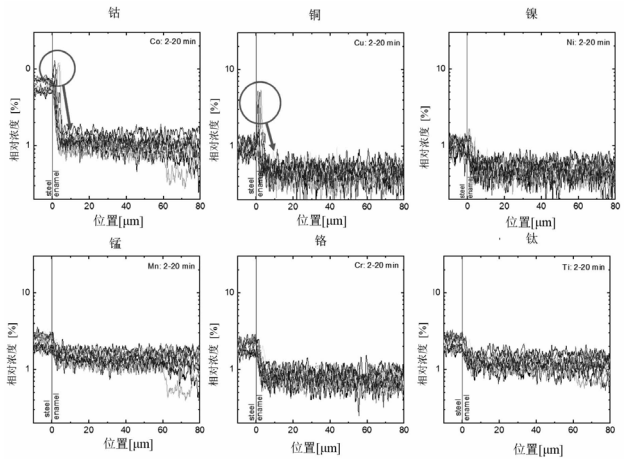


图 9：合金元素在金属 - 底釉界面层中的扩散行为，Co 和 Cu 直接在金属表面显著富集，但除 Fe 外，未观察到其他元素的扩散

结论

检测在相同烧成温度下但烧成时间逐渐增加的搪瓷钢板，发现其在烧成过程中显示

出以下步骤：

1）铁氧化形成FeO/Fe_3O_4（大气中的O_2很重要）。
2）铁氧化物完全溶解在瓷釉中。
3）界面处熔化的瓷釉中Fe浓度大幅升高。
4）粘度降低时瓷釉熔融性能显著变化（也影响表面张力和扩散系数）。
5）因饱和甚至过饱和最终导致新的金属相沉淀物的形成（Co和Cu都高于原始钢板）。
6）沉淀引发其与玻璃相之间的嵌合效果，从而以机械结合的形式成为密着的一部分。
7）随着与界面的距离增加，Fe浓度降低，形成明显的扩散区，这是以Fe–O–Si桥化学形式键成为密着的一部分。

烧成过程中合金元素的影响

- 合金元素硅和磷会降低钢的氧化能力。含有这两个元素，会使新形成的氧化铁的量减少，也会阻碍（过）饱和效应。因此，合金沉淀物的形成可能受到限制，Fe–O–Si桥导致形成的化学键合也可能变得不足。

瓷釉层中阳离子的扩散

- 使用SEM-EDX的研究表明，只有Fe离子表现出扩散行为，根据烧成时间的变化形成特殊的扩散浓度曲线。底釉长时间烧成，使Fe完全扩散到整个瓷釉层，使得釉面呈深色或黑色。
- Fe的扩散深度取决于烧成时间。新形成的FeO立即溶解在熔融釉中，进一步降低熔体的粘度。此外，随着烧成时间的延长，界面处或界面附近的Fe浓度水平降低，而扩散到熔体中的深度延长。
- 可在界面处直接测定Fe离子的饱和度。研究还发现，密着元素Co 和Cu（可能还有Ni）的浓度在界面上几个微米的小区域中显著富集。这些条件导致合金沉淀物的形成，其Co和Cu含量高于原始钢板基材。该沉淀物与金属基质形成合金，并形成一个非常不规则的具有倒钩的结构表面，用于其与瓷釉的机械结合。
- 离子扩散研究表明，只有Fe在底釉中移动。

密着层形成的机制

- 铁的氧化是形成新鲜氧化铁的必要条件，因此炉中需要氧气。必须清除钢板（热轧）上已有的氧化层。大量的硅和磷会阻碍氧化能力，从而阻碍密着层的形成。
- 由于釉熔体中Fe的（过）饱和浓度和存在密着元素，其以合金（Fe-Co-Cu-Ni）的形式产生沉淀，并聚集在钢板新表面并与釉层相互嵌合（机械结合的一部分）。
- 随着烧成时间的增加，熔在瓷釉中的Fe浓度分布曲线非常特别，Fe-O-Si桥将成为化学键合的一部分。

致谢和参考文献

本研究项目（编号20060 N，“Emaillierfähigkeit und Haftung von Emails auf heterogenen Stahlsorten mit variierenden Begleitelementanteilen”（搪瓷对具有不同数量元素的异质类型钢的搪瓷能力和密着性）[1] 得到了AiF（Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen “Otto von Guericke” e. V.）的支持，在此表示衷心感谢。

[1] Emaillierfähigkeit und Haftung von Emails auf heterogenen Stahlsorten mit variierenden Begleitelementanteilen: Schlussbericht vom 17.11.2021 zu IGF-Vorhaben Nr. 20060 N: Berichtszeitraum: 01.06.2018-31.05.2021 (in German), Download-Link at Leibniz Information Centre for Science and Technology, University Library: https://www.tib.eu/de/suchen/id/TIBKAT:1809317940/Emaillierf%C3%A4higkeit-und-Haftung-von-Emails-auf-heterogenen?cHash=d7b7657bb095919a3aac5ff71f5bfe84

添加剂和颜料对静电粉末性能的影响

S. Kuwae, N. Mizutani, H. Ohnishi, S. Suzuki, K. Takeuchi, K. Kariya
TOMATEC 有限公司
通讯作者：s_kuwae@tomatec.co.jp

前言

静电粉末具有喷涂效率高、表面均匀等优良的性能，在搪瓷工艺中得到了广泛的应用。此外，它也是公认的绿色环保涂搪方法，因为粉末可以回收，不使用液体溶剂/载体，无需干燥过程。相较之下，常规湿法工艺广泛使用粘土、耐火材料、电解质和颜料等多种添加剂。这些添加剂不仅用于调整使用工艺和熔点，还用于改善外观或缺陷。这些湿法工艺添加剂通常被认为不适用于静电粉末喷涂工艺。这是因为化学成分和粒度的差异会造成玻璃熔块和添加剂之间带电性能的差异。

例如，图1和图2显示了用相同材料和配方制成的静电粉末（图1）和湿法工艺（图2）之间烧制样品的密着比较，可以清楚地看出图1的密着差于图2。密着性能的差异原因，图3显示了烧制的静电粉末样品横截面的元素分布。在扫描电子显微镜（SEM）图像中所示白色沿线的元素数量显示在每个元素图的纵轴上。图中，“Si”是玻璃熔料的主要成分，“Fe”是钢基质的主要成分，“Cr”是黑色颜块的主要成分。从图3可以看出，颜料中的“Cr”成分优先聚集在钢基质附近。由于此颜料具有相对稳定的物理性质和化学惰性，因此它对钢板和玻璃熔块之间的反应没有贡献，同时这也可能成为抑制钢板和玻璃熔块之间密着层产生的一个因素。因此，颜料和耐火材料等添加剂，即使是少量的，也会极大地影响搪瓷的性能。

本研究的目的是总结在静电粉末中使用各种添加剂对静电粉末性能的影响，并探讨控制这些影响的可能性。

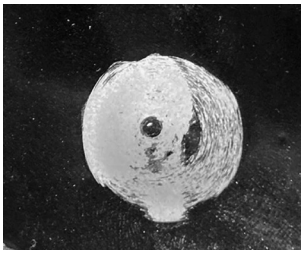


图 1 烧制的静电粉末样品的冲击试验结果，含有颜料黑色 28 (Cu-Cr-Mn)。

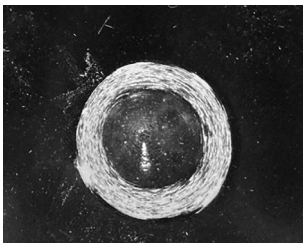


图 2 使用相同熔块和颜料采用湿工艺制成的样品的冲击试验结果。

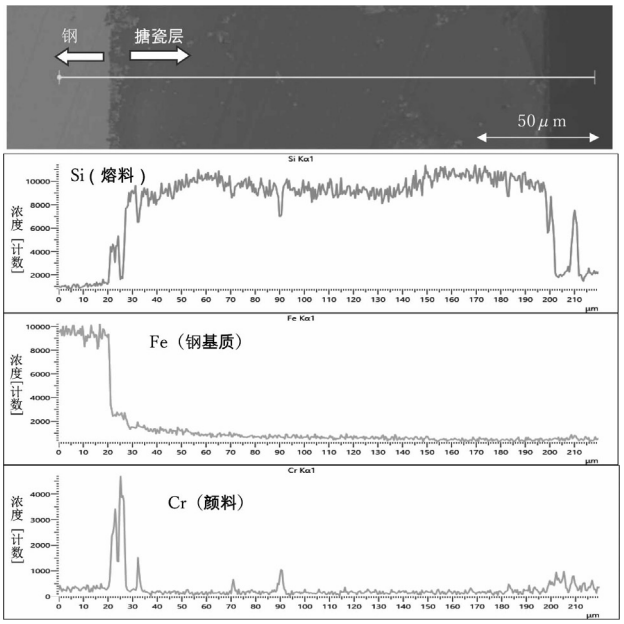


图 3 经静电粉末喷涂后搪瓷层横截面上 Si、Fe 和 Cr 的分布的 EDX 分析结果

方法

静电粉末样品是用熔块、颜料、包裹剂通过混合研磨制作而成的。此外，为了单独控制熔块和颜料的电阻，对熔块和颜料分别进行包裹，然后混合制备成其他样品。通过Ditmer Trading & Consulting公司的33-162型粉末电阻率仪测量粉末的电阻率。

测量了样品粉末的上粉速度和付着力，作为静电干粉的综合评价指标[1]

使用Nordson Encore粉末应用系统将粉末样品喷涂在脱脂好的钢板上，并在840℃（1544℉）下烧制。

通过ASTM规定的密着性能来评估烧制样品的密着性。[2]

通过能量色散X射线光谱（EDX）、日立 Flex SEM 1000测量搪瓷钢板横截面的化学元素分布。由于底釉熔块不含Cr，而颜料含Cr，因此Cr的分布等同于颜料分布。

结果和讨论

如图3所示，静电粉末中的颜料优先附着于钢基质表面，并且抑制钢板和熔块之间反应层的产生。

图4所示，用与静电干粉同样配方，采用湿法工艺制成样品用EDX分析的结果。从图中可以看出，湿法工艺Cr（颜料）在搪瓷层中均匀分布，在基质附近没有不均匀分布，与图3所示的静电干粉工艺的分布不同。因此，湿法工艺可以获得良好的密着性能，如图2所示。

静电干粉工艺可使颜料在钢基质附近分布不均匀，而常规的湿法工艺不会引起颜料在基质附近分布不均匀。这些不同被认为是由于熔块和颜料之间带电性的差异造成的。因此，将熔块和颜料分别包裹，并测量其电阻，以控制颜料分布不均匀的现象。

当对熔块和颜料使用常规量的表面包裹剂，熔块的电阻约为10^{14}[Ωm]，颜料的电阻约为10^{11}[Ωm]。研究发现，颜料的电阻比熔料的电阻低约两个数量级。

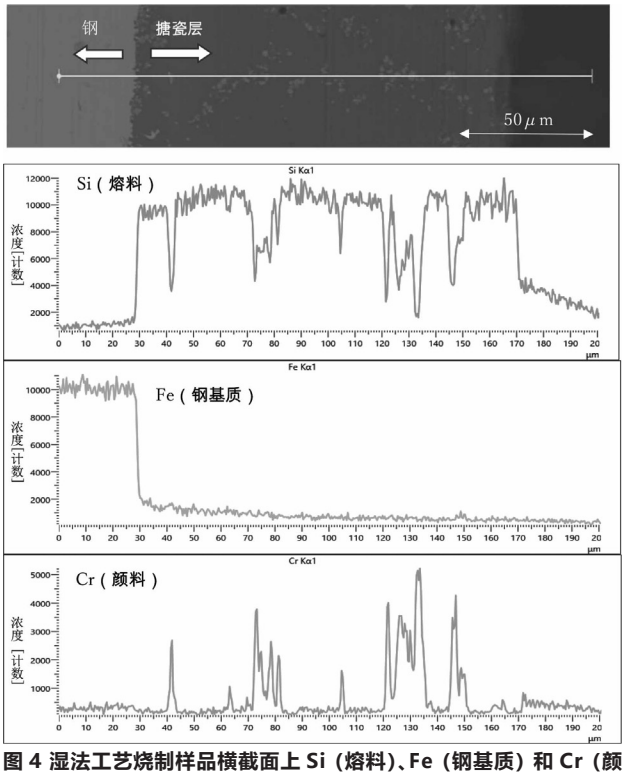


图 4 湿法工艺烧制样品横截面上 Si（熔料）、Fe（钢基质）和 Cr（颜料）分布的 EDX 分析结果。

调整包裹剂的添加量，使熔块和颜料具有相同的电阻。在包裹颜料时，当包裹剂的量增加至1.5倍时，获得的电阻约为10^{13}[Ωm]。即使进一步增加表面包裹剂的量，电阻率也保持在10^{13}[Ωm]不会

继续升高。如果改变颜料的组成或制作工艺，那么电阻率可能会发生变化。

由于颜料的电阻在约10^{13}[Ωm] 处饱和，因此将熔块包裹剂用量降低至通常用量的15%，使电阻率达到与颜料相同约10^{13}[Ωm]。将具有相同电阻的两种粉末混合做成静电干粉样品。

图5显示了通过混合具有相同电阻的两种粉末获得的样品的密着性和EDX结果。

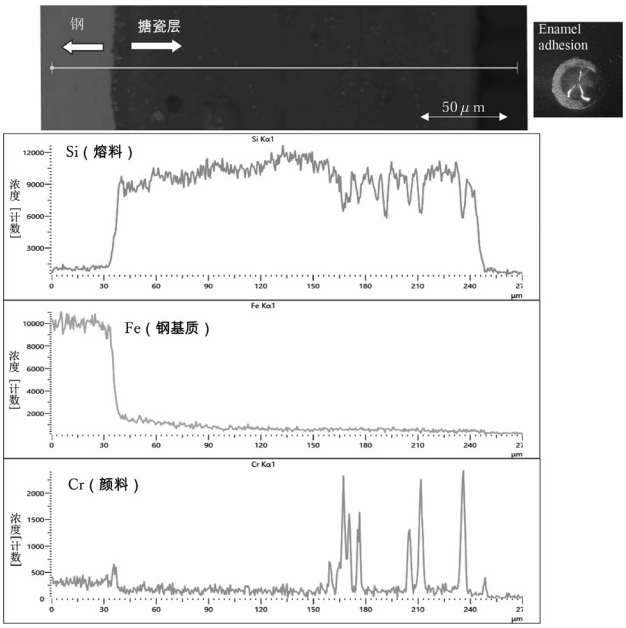


图 5 烧制样品混合粉末的冲击试验和横截面上 Si（熔料）、Fe（钢基质）和 Cr（颜料）分布的 EDX 分析结果。

从图5可以看出，颜料在混合粉末样品中的分布比常规静电粉末样品中更均匀，在钢基质附近没有分布不均。由于钢基质附近几乎没有颜料分布异常，因此密着性能也得到改善。

由此可以得出，通过分别调整颜料和熔块的电阻，可以控制颜料在搪瓷层中的分布位置，从而改善密着性能。

然而，当粉末电阻率为10^{13}[Ωm] 时，上粉速度可满足实际使用的需求，但粉末的付着力显著降低，因此需要进一步优化颜料的电阻率。

结论

通过研究在静电干粉中添加颜料的效果，发现颜料在瓷釉层中分布是否均匀取决于颜料与熔块电阻的差异。同时，通过控制各材料的电阻，可以在一定程度上控制颜料的位置，从而控制密着性能和耐酸等性能。

在以后的研究中，我们将考察其他成分的颜料、其他添加剂及其粒度等的影响，并改进一种控制熔块和添加剂分布不均匀的方法，以改善静电干粉的性能。

参考文献

[1], [2] S. Pagliuca, W.D. Faust, Porcelain (Vitreous) Enamels, Third Edition (2011) pp462-469, pp614-629.

家电电器用极低锂含量静电粉末搪瓷

Marion Lucelo, Norma Siguero, Karine Sarrazy, Charles Baldwin
Vibrantz Technologies

长期以来，锂被当作一种强大的助熔剂用于搪瓷，以获得最耐久的釉面。然而，近年来汽车电气化和全球锂供应的短缺使锂的市场价格暴涨，促使了锂含量大幅降低的瓷釉的开发。本文将审查几项案例研究，借此探讨锂含量与瓷釉性能的权衡关系。

前言

作为粉末静电涂搪的低熔点搪瓷成分，随着价格攀升，含锂化合物已变得很昂贵。图1表明，由于电动汽车产量的增加，预计到2030年，清洁能源行业的锂用量将占锂总消耗量的83%。例如，美国加州规定，到2035年，所有新车必须是电动汽车。[1]随着供需的不断失衡，锂成本飙升。

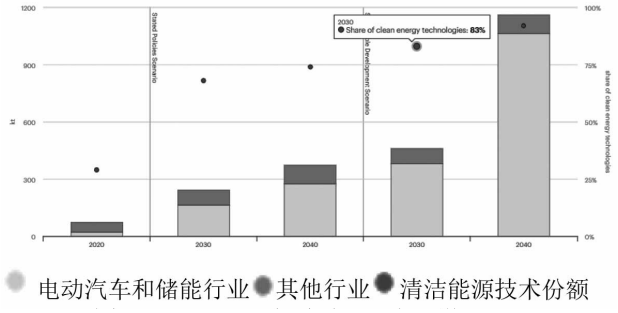


图 1. 预计至 2040 年碳酸锂需求量增长 [2]

图2表明到2030年全球对锂的需求预计将超过200万吨碳酸锂当量，是2025年预测需求量的两倍多。未来十年，电动汽车电池需求的增加将是锂消费的强劲驱动因素。

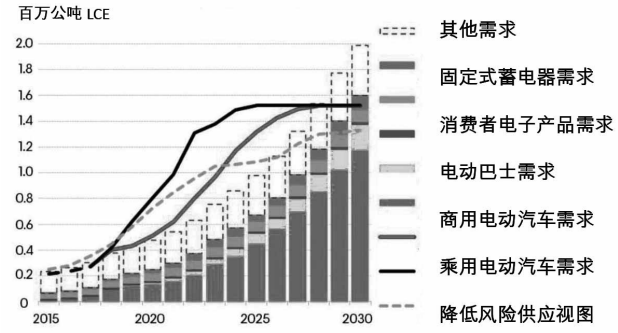


图 2. 2030 年碳酸锂需求预测 [3]

图3显示了基于2002年至2022年期间的历史/当前数据得到的碳酸锂价格发展趋势。此外，还根据不同的来源，预计了到2030年电池级碳酸锂的价格范围（美元/吨）。

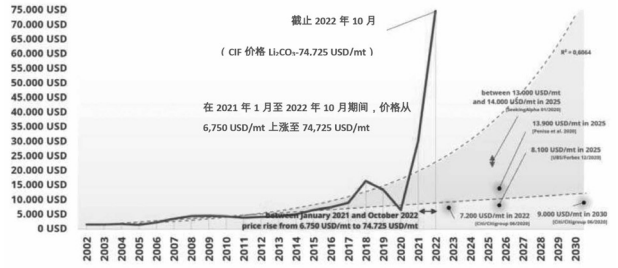


图 3. 2002-2022 年碳酸锂价格 [4]

在粉末静电应用的熔块成分中引入氧化锂后，提高了电阻率和熔体的润湿能力，同时不降低釉层的化学耐久性。遗憾的是，因为原材料碳酸锂成本的上升，使氧化锂成本在搪瓷配料成本中的占比从8%提高到16%。

当锂软化熔块使熔融的瓷釉在较低的温度下润湿并涂搪在钢表面后，钴和镍使得搪瓷与钢结合。钴被认为是底釉中使用的最强密着促进氧化物。[5]搪瓷与钢表面之间的强密着性是烧成过程中界面处复杂反应的结果。最初，在钢表面形成不同的氧化铁层。这些氧化物溶解到搪瓷釉中，直到铁离子在釉层中达到饱和，随后Fe-Co-Ni-Cu合金从饱和瓷釉中沉淀出来。搪瓷釉-钢界面中的Fe-Co-Ni-Cu微合金通过直接粘结到钢基材上实现密着。合金沉淀是一种液-液型相分离，在溶解氧化层的外缘形成液滴，搪瓷釉中过饱和的铁驱动了不混溶反应。随后，合金颗粒在与基材金属结合后发生聚结，成为高度机械嵌合，从而实现搪瓷与钢基质的密着。

案例研究

第一个案例研究来自北美市场的耐酸PERC pyrolytic（*热分解自清洁）底釉配方的修改，如表1所示。本研究的目的是在保持所有性能的同时减少锂含量。在大多数情况下，通过替代使用锂含量较低的熔块来对配方进行修改。这些有的是现存的锂含量较低的熔块，有的是通过减少锂、增加碱并相应调整配方的其余成分来重新开发的熔块（调整的同时保持相同的烧成性能、密着和颜色）。以静电搪瓷粉末为例，将组分熔块研磨成静电干粉，以30-35 g/ft^{2}的用量施用于钢板，并在所示温度下烧成。数据显示，需要进行额外修改以满足（或超过）原产品密着，同时保持DE < 1的可接受色差。假定碳酸锂的成本为$ 55/kg为前提来估计算节省的费用。

	原产品	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4
Li_2O	保密	-38%	-44%	-56%	-40%
Co_2O_3	保密	+3%	+2%	+5%	-5%
NiO	保密	-40%	-40%	-40%	-13%
节约费用		-14%	-24%	-24%	-17%
DE（Spec < 1）		1.47	1.50	3.60	0.57
密着（ASTM B916）					
1570°F（855°C）	5	5	4	5	5
1540°F（838°C）	4	4	3	4	5
1510°F（821°C）	4	4	3	3	5
静态高温试验	符合要求	符合要求	符合要求	符合要求	符合要求

表 1. PERC pyrolytic 底釉案例研究

第二个案例来自美洲的PERC黑色底釉中锂含量降低研究，见表2。虽然有必要增加钴来代替镍，以保持密着和匹配颜色，即使碳酸锂的价格很高，总体成本仍得到了节约。一般而言，使用钴和镍均可获得最佳结果。遗憾的是，在某些市场，特别是欧洲，镍受到限制，因此钴更为重要。

	原产品	试验 1	试验 2	试验 3
Li_2O	保密	-70%	-64%	-70%
Co_2O_3	保密	+125%	+70%	-46%
NiO	保密	-100%	-100%	-34%
节约费用		-30%	-60%	-31%
DE（Spec < 1）		2.12	2.64	0.59
密着（ASTM B916）				
1570°F（855°C）	4	5	5	5
1540°F（838°C）	4	4	5	5
1510°F（821°C）	4	4	5	5

表 2. PERC 黑色底釉案例研究

第三个案例研究是来自限制镍的欧洲市场的PERC pyrolytic黑色釉料，且涂层必须符合ISO 4531迁移试验。如表3所示。无法用镍调整密着或颜色。除了颜色、密着和耐高温热解性（pyrolytic heat resistance）之外，这种搪瓷必须符合易清洁的标准，该标准通过暴露于乙酸、硝酸锂和番茄酱以及遵循ISO4531的迁移限值进行评估。除不符合ISO 4531迁移试验外，锂减少后获得了可接受的其他结果。锂降低导致钴迁移超出质量标准。

	原产品	试验 1	试验 2
Li_2O	保密	-31%	-24%
Co_2O_3	保密	-10%	-10%
NiO	0	0	0
节约费用		20%	16%
DE（Spec < 1）		0.99	0.26
密着（ASTM B916）			
1600°F（870°C）	5	5	5
1562°F（850°C）	5	5	5
1526°F（830°C）	5	5	4
1490°F（810°C）	3	3	3
1454°F（790°C）	1	1	1
60°光泽度	96.1	93.0	93.0
ETC 试验			
AA	5	5	5
AA + Li_2NO_3	2	2	2
AA + Li_2NO_3 + 番茄酱	2	3	3
高温试验– 986°F（530°C）/72 hr DE	3	3.5	6.3
ISO 4531 CoO（< 100 μg/L）	88	199	131

表 3. 符合 ISO 4531 的 PERC pyrolytic 案例研究

热水器内胆的内表面涂覆搪瓷，以防止钢板受到水中存在的多种腐蚀促进剂的侵蚀。搪瓷层能耐高温，耐腐蚀能力强，降低内胆渗漏的几率。表4显示了锂含量减少的热水箱（HWT）用底釉搪瓷的预磨粉釉料（RTU）。原始配方、锂含量分别少20%和45%的配方用坩埚熔炼制备熔块，随后与粘土、石英和电解质一起研磨成RTU后使用，最后喷涂并烧成。在梯度炉上测试密着。按照ISO28706-02标准，使用1μS/cm水进行72小时沸水和蒸汽暴露试验，还进行了DIN 4753-3的 6 周试验。结果显示，锂减少20%是可能的，但减少45%时耐水性损失太多，无法满足DIN的要求。试验证明，根据DIN 47533-3 标准，锂减少45%将导致产品不合格。此外，锂减少导致更长的釉料高温流动性F.F.和客户现场需要更高的烧成温度。

	HWT RTU 原产品	HWT RTU 试验 1	HWT RTU 试验 2
Li_2O		-20%	-45%
节约费用		19%	21%
密着（ASTM B916）			
1580°F（860°C）	5	5	5
1544°F（840°C）	5	5	5
1508°F（820°C）	4	5	4
1472°F（800°C）	3	4	2
耐酸性（ASTM C282）	A	A	A
高温流动性 F.F.		6%	10%
72 hr 耐沸水性（g/m²）	0.33	0.19	0.67
72 hr 耐蒸汽性（g/m²）	1.35	2.30	3.29
6 周耐热水性（< 8.5 g/m²）	符合要求	符合要求	Fail

表 4. RTU HWT 底釉案例研究

结论

不同的搪瓷有不同的技术要求，而且世界各地还存在地区差异。家电和热水器内胆搪瓷中锂含量减少提出了几个技术挑战，例如由于搪瓷硬度的变化，需要调整镍和钴水平以保持密着或颜色。在与食品接触的搪瓷中，锂含量减少是一个更大的挑战，因为有些地区不允许使用镍，同时重金属的迁移必须符合ISO 4531。热水器搪瓷的耐水性对锂含量相当敏感。本文在保持可接受的搪瓷特性的同时，实施了锂含量减少试验，目前正在进行额外的调整，以完全消除对越来越昂贵的碳酸锂的需求。

致谢

感谢Renee Pershinsky对本文进行校对。

参考文献

1. Frank Holmes, "California Wants 100% Electric Vehicles By 2035. Will Its Energy Grid Be Ready?" Accessed October 28, 2022. https://www.forbes.com/sites/greatspeculations/2022/09/13/california-wants-100-electric-vehicles-by-2035-will-its-energy-grid-be-ready/?sh=3acd048e28d2
2. "Lithium Investment Opportunity". Accessed October 31, 2022. https://germanlithium.com/language/en/lithium-investment-opportunity/
3. "Global projections of total lithium demand 2019-2030" published by: M. Garside, Mar, 2022 Volt Rush, The Winners and Losers in the Race to Go Green by Henry Sanderson , p. 9.
4. "Lithium Investment Opportunity". Accessed October 31, 2022. https://germanlithium.com/language/en/lithium-investment-opportunity/
5. Oksana Shalygina, Lyuidmyla Bragina, and Mykola Kuryakin POWDER ELECTROSTATIC TECHNOLOGY OF HOUSEHOLD APPLIANCES ENAMELLING, Chemistry and Chemical Technology, National Technical University, March 09, 2012, p.437.
6. Pagliuca, Silvano, et al. Porcelain（Vitreous） Enamels and Industrial Enamelling Processes. 3rd ed., International Enamel Institute, 2011
7. Grimes, Melvin C., "Cobalt Reduction in Ground Coat Glass Composition." 54th Porcelain Enamel Institute Technical Forum, Sept. 1992, pp. 58-60.
8. Wendel, Jorg, "Microalloy Precipitation at the Glass-Steel Interface Enabling Adherence of Porcelain Enamel", International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 13, 2016, pp 191-199.
9. Mike Wilczynski and Roger Wallace, "Comparison of Cobalt and Nickel in Frit Formulations," 70th and 71st Porcelain Enamel Institute Technical Form, Vol 211, pp. 17.
10. Standard Test Method for Adherence of Porcelain Enamel Coatings to Sheet Metal B916-01
11. IEA, Total lithium demand by sector and scenario, 2020-2040, IEA, Paris

金属限值 - 痕量元素抑或毒物？ Pt.3

Dr. Jörg Wendel
Wendel GmbH, 珐琅和釉料工厂, Am Güterbahnhof 30, D-35683 德国
电子邮箱：joerg.wendel@wendel-email.de

引言

《金属限值-痕量元素抑或毒物》系列讲座旨在让读者了解金属的存在、技术用途、食物中的含量和金属对生物体的生理效应。本部分涉及其他四种元素：铬、钒、锡和砷。

使用的浓度值和缩略语

百分比很容易想象，例如计算一群白羊中的黑羊数量，就可以用百分比描述。**千分之几**通常用来描述酒精含量。机械时钟的精度也在大约0.15‰（13秒/天）的范围内。

ppm范围内的浓度相当于将一块方糖（3 g）溶于充满水的3000升容积的油罐车中。同样，石英时钟的精度5 ppm（15秒/月）也在ppm范围内。

ppb浓度值相当于将一块方糖溶于3000吨水中——大约相当于莱茵河上一艘典型油轮的容量。100年的3秒偏差（3 秒/100年）也相当于1 ppb。

欧洲食品安全局（EFSA）使用了一个模型，根据该模型，一位标准体重为60 kg的人每天要消耗1 kg的食物。因此，以µg/d（微克/天）或µg/kg（微克/千克）为单位的限值是等同的。根据EDQM《与饮用水接触的搪瓷和陶瓷材料的评价标准文件（搪瓷和陶瓷评价标准文件）》（UBA）、EN ISO4531和EDQM的《与食品接触的金属和合金材料的技术指南》，标准中使用的测试溶液的密度接近1，因此以µg/l为单位的所得浓度对应于所考察的值µg/kg或µg/d。EDQM（欧洲药品质量管理局）是欧洲委员会（CoE）的欧洲药典委员会演化而来的。

毒理学家根据动物研究或流行病学数据确定“未观察到的损害作用剂量”（NOAEL）。NOAEL被用作慢性毒性研究的剂量，并用于确立人体暴露的安全标准。它是未观察到不良反应的最高剂量（暴露浓度）。NOAEL作为确定人体可耐受暴露量的参考值。为了考虑不同人群的敏感性，通常将此值除以10-100之间的因子，得到“每日可耐受摄入量”（TDI）。一个人在一生中每天摄入此估计量，可不必担心对健康的影响。有时给出TWI（每周可耐受摄入量），这是一个每周值，相当于每日值的7倍。TDI单位通常为/kg b.w.（body weight体重）。这是有意义的，例如，如果想要评估儿童的风险，只需要将该值乘以7.5而不是60（成人）。对于营养素，不采用TDI，而是采用可耐受最高摄入量（UL），这是根据所有现有知识，人类终生以此每日最大摄入量摄入营养素而不会出现可识别的风险。。如果对某物质的呼吸摄入是有健康危害，则需要定义该物质的空气中可耐受浓度（TCA），类似地，指定在呼吸空气中，对于某物质不会出现预期健康危害的最高物质浓度值。

金属

铬

使用

最重要的铬生产国是南非，其次是哈萨克斯坦和印度。全世界每年开采约2700万吨铬铁矿（铬含量：60%Cr）。铬在地壳中最常见元素（0.02%）的名单中排名第21位。

因为铬具有很高的耐腐蚀性和耐热性，所以被用在钢铁生产（特别作为合金元素）和有色合金金属（不锈钢）中。在硬质和装饰性镀铬（电镀）、催化剂技术、防锈漆颜料和制革工业中都有进一步的应用。33%硫酸铬（III）溶液用于鞣革 [BGR-Cr]。

作为油画颜料使用时，黄色铬酸铅（$PbCrO_4$）的名称为“铬黄”，碱性红色铬酸铅（$PbCrO_4$*Pb（OH）$_2$）的名称为“铬红”。过去，邮政马车被漆成了铬黄色。三氧化二铬（III）是一种重要的绿色颜料，用于玻璃、搪瓷和陶瓷的着色。在欧洲，铬(VI）不再用于玻璃釉料。

废水中的铬在废水污泥中积累。铬通过农业中废水污泥和堆肥厂的混合物的直接利用进入土壤。在德国和法国，每年都有1000 t铬以这种方式污染水域。在世界范围内，每年有几十万吨铬进入海洋 [Dau-Cr]。

铬的生理效应

Cr-(VI) 化合物和Cr-(III) 化合物的毒理学不同：Cr-(VI) 化合物对人和动物具有致癌性。铬酸盐和重铬酸盐阴离子含有六价铬，易还原成三价铬，因此具有较强的氧化作用。六价铬作为阴离子进入细胞并氧化DNA，从而造成不可逆的损伤。六价铬化合物的接触致敏作用对铬行业工人造成接触性皮炎。铬鞣法生产的皮手套可能含有痕量铬酸盐，可通过皮肤吸收 [WHO-Cr1]。铬（III）以阳离子形式吸收，食物中的铬（III）的吸收率非常低，为0.5%至3%。未观察到铬（III）的致癌作用 [WHO-Cr2]。

铬作为葡萄糖耐受因子（一种结构尚未明确的复杂分子）的成分，与甘氨酸、谷氨酸和烟酸一起发挥最重要的功能。三价铬可增强胰岛素的作用，降低血糖水平，影响脂肪和蛋白质代谢 [Tox-Cr]。如果没有葡萄糖耐受因子，生物体将需要更多的胰岛素。因此，铬有助于稳定血糖水平，这就是为什么糖尿病患者应该将铬作为食物补充剂。由于铬在食物中以铬（III）的形式存在，并且在生物体内不太可能氧化为铬（VI），因此不应假设通过营养产生的毒性作用。WHO建议每日铬补充量不应超过250 µg[EFS-Cr1]。然而，有报告称铬（III）摄入量为1500-2000 µg/d不会导致不良健康影响[EFS-Cr2]。EFSA从大鼠的慢性经口毒性研究中得出的TDI为0.3 mg/kg体重 [EFS-Cr3]。

食物中的含量

铬的良好来源是一些水果和蔬菜，如番茄、豆类或梨，以及全谷物制品、坚果、可可，但也包括肉类和肉制品 [Sch-Cr]。铬测定数据汇总见表1。

表 1：铬（III）的限值和平均每日摄入量。

铬（III）含量	µg/d	浓度/ppb
每日可耐受摄入量 TDI [EFS-Cr3]	18.000	
平均每日摄入量 [EFS-Cr2]	170	
饮用水的限值 [UBA-TW]		50
食品接触材料限度 CoE[EDQ-MA2]		250
低油可可粉 [Sch-Cr]		1.590
巴西坚果 [Sch-Cr]		1.000
枣、梨 [Sch-Cr]		280
番茄、菜豆 [Sch-Cr]		200
西兰花、球芽甘蓝 [Sch-Cr]		150
黑麦面包 [Sch-Cr]		78
鸡肉 [Sch-Cr]		50
牛奶 [WHO-Cr2]		10
搪瓷和陶瓷评价标准文件 [UBA-EG]		5
采用 ICP 法测定限值 [AGI-Sp]		1

钒

使用

全世界每年的钒矿产量超过74000吨。最重要的采矿国家是中国(52.3%）、南非（26.1%）和俄罗斯联邦（19.9%）。

钒铁在钢铁生产中用作合金添加剂。加入钒使得形成V_4C_3，使钢晶粒更细、更强。年需求量约为23,000 t，最大进口国为南非(45.1%）、捷克共和国（22.6%）和中国（22.2%）[BGR-V]。对氧化钒和氢氧化钒的需求同样大。在硫酸和马来酸酐的生产中使用了含有五氧化二钒的催化剂。

钒的一个应用是氧化还原液流电池，该电池于1978年概念化，于1986年由新南威尔士大学（澳大利亚）申请专利。这些液流电池由两个独立的液体罐（一个含VO_2^+/VO^{2+}，另一个含V^{2+}/V^{3+}，均溶于硫酸溶液中）组成，电解质根据需要从放电电极泵入并返回。薄膜可防止相互污染。功率和容量可独立缩放。电极面积决定电池功率，钒含量决定电池容量。电池的深度放电是没有问题的，因为它可以通过更换液体来充电。

氧化还原流电池被预测在能量转换的电网存储方面具有很高的潜

力，例如存储白天产生的太阳能。但是该类型可充电电池的能量密度相对较低，约为15至 25 Wh/l 电解质液体——而传统柴油的能量密度高出其约400倍，使其不可能成为电动汽车的储能选择。钒氧化还原液流电池技术的主要缺点，除了较低的体积-储能比之外，与传统蓄能器相比，还在于由泵和储罐组成的复杂的整体系统。日本风力发电厂使用了这种类型的最大系统，容量为4 MW，存储容量为6 MWh。在德国，Pellworm混合发电厂使用了这种电池，存储容量为1.6 MW [Min-V]。

钒的生理效应

钒是一种必需的微量营养素，主要存在于线粒体和细胞核中。它在激素、碳水化合物和脂质代谢中发挥作用，改善糖尿病患者的胰岛素敏感性和葡萄糖耐量（“葡萄糖耐量因子”[Wen-GM2]）。钒在电解质代谢以及神经和肌肉产生电脉冲方面具有重要意义。人体中的钒含量相对较高，约为20 mg。尚未在人体中观察到钒缺乏。经口摄入钒的吸收率约为20%。

尽管含硫酸钒食品补充剂的肌肉构建作用尚未得到证实，但一些运动员为此目的而服用了这些补充剂 [EFS-V]。长期治疗对人类有很强的脱水作用，并导致厌食和腹部不适。在动物实验中，在较高剂量和长期治疗下，钒盐具有肝毒性、肾毒性和致畸性。因为其会氧化破坏健康和退化细胞的遗传物质破坏，所以氧化状态 + 4和+5的钒化合物具有遗传毒性。已经描述了五氧化二钒引起的DNA串断裂和四氧化钒引起的淋巴细胞病理变化。

职业接触含钒粉尘的人会发生皮肤和呼吸道刺激。钒的毒理学评价是基于其遗传毒性作用及其对呼吸道的有害作用。规定工作场所空气中的最大浓度（TCA）为5 μg/m³钒 [WHO-V]。荷兰政府机构RIVM将经口摄入钒的TDI设定为2 μg/kg b.w./d（120 μg/d）[RIV-V]。

食物中的含量

钒存在于豆类、牡蛎、鱼、瘦肉中-尤其是在莳萝和黑胡椒中发现的水平较高 [Ter-V]。

表 2：钒的每日平均值、限值和食物含量。

钒含量	μg/d	浓度/ppb
每日可耐受摄入量 TDI[RIV-V]	120	
平均每日摄入量 [Ter-V]	30-100	
饮用水限值 [UBA-TW]		无
食品接触材料限度 CoE[EDQ-MA2]		10
黑胡椒 [Ter-V]		980
水蛭种子 [Ter-V]		400
豆类 [Ter-V]		200
牡蛎 [Ter-V]		100
鱼 [Ter-V]		33
瘦肉 [Ter-V]		11
搪瓷和陶瓷评价标准文件 [UBA-EG]		10
EN ISO4531 限值		10
采用 ICP 法测定限度 [AGI-Sp]		2

锡

使用

全球精制锡产量约为340,000 t。

其中约52%用于生产焊料，约5-6%用于生产青铜合金（含铜的合金）。

锡的表面易生成二氧化锡保护层，因此惰性非常大，适用于防腐保护。食品罐头由镀锡板制成，镀锡板是一种薄的冷轧钢板，表面涂有锡。约16-17%的精制锡用于镀锡。约2%的精制锡用于浮法工艺生产平板玻璃，熔融玻璃流入并漂浮在1100℃熔融的锡液表面上，由于锡液和玻璃的表面张力，让玻璃形成非常光滑的表面。

四氯化锡用于在容器玻璃上涂覆一层薄的氧化层（SnO_2）。玻璃表面的涂层保护其免受机械冲击应力，例如在灌装工厂。

这5种应用覆盖了约90%的消耗 [BGR-Sn]。氧化铟通过掺杂锡实现高导电性，因此用于光伏。电镀和印刷电路板的电解镀锡需要氯化锡（Ⅱ），牙膏生产中电路板需要氟化锡（Ⅱ）。二磷酸锡（II）用作脂肪和油的乳化剂，以及洗涤剂和冲洗剂的软水剂。锡酸锌（$ZnSnO_3 3H_2O$）用作阻燃剂，替代之前用于此目的的三氧化二锑。

硫化锡用于粉末冶金和制动器制造 [BGR-Sn]。

有机锡化合物也以多种方式使用。三丁基氧化锡（TBTO）用作船舶和冷却塔的杀菌剂和防污涂料。烷基锡（如三苯基锡(TPT)）用作木材防腐剂，但也用于硅胶生产。因此，在非欧盟国家生产的烘焙纸中被发现。二烷基氯化锡用于降低汽车轮胎的摩擦阻力。使用低噪声轮胎有助于有效降低交通噪声。如果使用低滚动阻力的轮胎，油耗量可以降低高达5%。烷基锡用作催化剂——例如用于生产聚氨酯（PU泡沫）的2-乙基己酸锡（II）。

几乎所有的有机锡化合物都对环境有害，对人类也有毒。三丁基氢化锡（TBT）是一种无色液体，锡的有机金属化合物。几十年来，TBT一直被用作海洋涂料的添加剂。有毒物质阻止贻贝和藻类附着在船体上（污垢）。自2008年以来，TBT被国际海事组织禁止用于船舶油漆。TBT也被用作塑料和印刷中的稳定剂，因此也可以在印刷纺织品、户外夹克和2002年之前发放的10欧元钞票中找到[Wik-Sn]。

牙科上是以汞合金的形式使用，是通过将约50%的纯汞与各种金属的填充混合物混合，形成塑性团块，这种团块能在短时间（约3-5 分钟）内硬化。如今，填充混合物由至少40%的银、最多32%的锡、最多30%的铜、最多5%的铟、最多3%的汞和最多2%的锌组成 [BAr-Sn]。

锡的生理效应

有机锡化合物的全身毒性是基于其与中枢神经系统（CNS）的高亲和力，可导致死亡。毒性作用是由于有机锡化合物在细胞膜脂质中的可溶性所致。可能引起脑和脊髓水肿，以及肝坏死、胃肠道并发症和心律失常。生化研究表明，有机锡化合物通过阻止酮酸的氧化而抑制线粒体呼吸。三甲基和三乙基化合物是线粒体氧化磷酸化的强抑制剂，线粒体在能量代谢中的功能被破坏。

无机锡化合物的危险性要小得多。只有大量才会导致胃肠功能紊乱。

在人体器官中，发现了0.1-1.4 mg锡/kg，其中骨骼和肺中的含量最高 [Dau-Sn]。由于无机和有机锡化合物的毒理学差异很大，因此设定了两个不同的TDI值。对于有机锡化合物，将单、二和三甲基锡化合物（MBT、DBT和TBT）一组的TDI设定为3 μg Sn/kg b.w./d（180 μg/d）[BfR-Sn]。

食物中的含量

痕量锡也天然存在于大多数食品中。

CVUA（斯图加特化学和兽医调查办公室）检查了储存在开口罐中的食品中的锡含量。允许罐头食品的含量不超过200 mg Sn/kg。特别是部分涂漆罐因受到大气氧气的强烈腐蚀，锡的释放量急剧增加。全涂漆罐子或坛子没有出现这种现象。建议将部分涂漆罐中的食物在打开后转移至坛子中进一步储存。这对酸性食品尤为重要。图1显示了结果 [CVU-Sn]。

有机锡化合物MBT、DBT、TBT和三苯基锡化合物存在于鱼类和海产品中。特别是在严重污染的水域，含量很高，例如来自Gdansk 湾的比目鱼（MBT、DBT和TBT 的总和：316 μg/kg，约为其他水域鱼类含量的6倍）。来自热那亚油港码头的贻贝含量为2,000-4,000 μg/kg。这些贻贝当然不能用于食用 [BfR-Sn]。

TBT 还通过食品包装和保鲜膜进入食品。在烘焙纸中检测到非常高浓度的丁基锡化合物。在烘焙过程中，这些物质进入烘焙产品中，然后发现260 μg MBT/kg、720 μg DBT/kg和15 μg TBT/kg[UBA-Sn]。

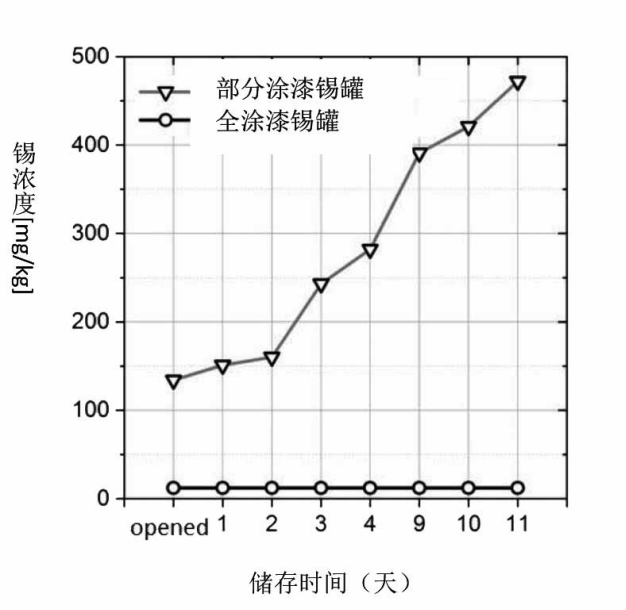


图 1：开封后储存在罐头中的罐装番茄的锡含量检测 [CVU-SN]。

人体每日锡摄入量为650 µg-6,000 µg[EFS-Sn]。EDQM的限值为100,000 µg/kg。由于搪瓷的锡浸出浓度不会发生在这个数量级，因此不需要在 EN ISO4531 中测试此限值。

表 3：锡的每日平均值、限值和食物含量。

锡含量	µg/d	浓度/ppb
每日可耐受的无机锡摄入量（TDI）[UBA-Sn]	120.000	
每日可耐受的有机锡摄入量（TDI）[BfR-Sn]	180	
平均每日摄入量 [EFS-Sn]	4.000	
饮用水限值 [UBA-TW]		无
CoE 食品接触材料 [EDQ-MA2]		100.000
蘑菇部分涂层锡罐 [CVU-Sn]		178.000
水果味部分涂层锡罐 [CVU-Sn]		84.000
玻璃瓶装水果 [CVU-Sn]		12.000
罐装水果 [EFS-Sn]		7.210
玻璃瓶装蘑菇 [CVU-Sn]		7.000
小麦粉 [EFS-Sn]		210
螃蟹 TBT、DBT 和 MBT[BfR-Sn]		138
比目鱼 TBT、DBT MBT 和 TPT [BfR-Sn]		55
鲱鱼 TBT、DBT MBT 和 TPT [BfR-Sn]		12
搪瓷和陶瓷评价标准文件 [UBA-EG]		无
采用 ICP 法测定限度 [AGI-Sp]		10

砷

使用

2008年全世界的砷产量以三氧化二砷（As_2O_3）计约为54,000 t。砷既是一种矿物，如毒砂（FeAsS），也是其他矿物质的伴生物，如闪锌矿或铁黄铁矿（硫黄铁矿），有时以纯形式存在，如钴碎片。在铜、铅、钴和金的生产中作为副产物获得。

煤层矿物成分含有砷，约5～45gAs/t。因此，砷主要通过燃煤电厂的煤炭燃烧进入环境。

发电厂烟道灰中发现砷含量高达440g/t。2016年，德国燃烧了约7200万 吨的煤炭用于发电 [WIK-KKW]，释放了约1,786 t砷（25 ppm）。中国每年燃烧约35亿吨煤，这将约8.7万t砷带入环境（不考虑中国煤中更高的砷含量）。三氧化二砷如此广泛的传播，也导致水污染，并被发现在中国大米中富集。

含砷合金用于散热器、热交换器（CuZn20Al2As，[EMH-L1]）、石油生产行业的管道（CuZn28Sn1As，[EMH-L2]）和弹药。砷降低了合金的摩擦值。它还提高了铅蓄电池中格栅的强度。高纯度砷用于砷化镓半导体，用于电信、太阳能电池和太空研究 [EFS-As1]。

以前，铜、铅和钙的砷酸盐被用作葡萄种植、造林和农业的杀虫剂。如今，在德国和大多数其他国家禁止使用，因为通过使用时吸入、通过残留在水果上尤其是葡萄酒中，进入人体后发生中毒和死亡事件 [Dau-as]。

砷的生理作用

砷的毒性取决于化合物的类型、溶解度和吸收途径。

在鱼类和海产品中积累的有机砷化合物主要是砷甜菜碱和砷胆碱（用砷取代胆碱的氮原子会产生砷胆碱）。这些化合物被认为不具有毒理学的相关性。砷甜菜碱在人体中不代谢，但以原型排泄 [EFS-As1]。

因此，国际委员会对食品中砷的毒理学评估集中于无机砷化合物。砷化合物会引起生物体内酶过程的紊乱。这导致毛细血管麻痹、血液成分损伤和影响血液形成（有丝分裂毒物）、组织损伤和中枢神经系统变化 [BAU-As]。在流行病学研究中，通过饮用水摄入无机砷会增加皮肤病及某些癌症的风险。因此，国际机构将无机砷归类为对人类具有致癌性。基于目前已知的致癌机制和流行病学数据，无法找到不引起癌症风险增加的安全摄入量数据 [BfR-As]。

过去认为砷也有积极作用，例如砷被认为对血液形成的影响与铁相似。此外，据说它适合对甲状腺进行解毒，这就是为什么至今砷饮用疗法（4000-7000µg/d）至今仍存在于浴疗法中[Vog-As]。

食物中的含量

砷几乎存在于所有食物中，如大米和所有谷物、蔬菜、生菜、蘑菇、海藻和咖啡 [EFS-As2]。全球约50个国家的饮用水超过WHO的限值10 µg/l[WHO-As]。砷存在于大量矿泉水中。只有当含量大于1000 µg/l时，才称为砷源。砷含量最高的欧洲泉水是Kudowa的Bad Dürkheim “Maxquelle”、“Eugenquelle”泉和Liebenwerda泉[Vog-As]。

表 4：砷的每日平均值、限值和食物含量。

砷含量	µg/d	浓度/ppb
每日可耐受摄入量（TDI）[EFS-As2]	48	
成人平均每日食物摄入量 [EFS-As2]	5.4 – 22.8	
儿童平均每日食物摄入量 [EFS-As2]	1.5 – 10.3	10
饮用水限值 [UBA-TW]		2
食品接触材料限度 CoE[EDQ-MA2]		
海藻 [EFS-As2]		270
糙米 [BfR-As]		222
白米 [BfR-As]		110
虾 [EFS-As1] 砷胆碱		100
海鱼 [EFS-As1] 砷胆碱		30
葡萄酒 [EFS-As2]		10
牛奶 [EFS As2]		4
Liebwerda 医用水[Vog-As]		39.900
Maxquelle 医用水[Vog-As]		18.000
EN ISO4531 的限值		2
搪瓷和陶瓷评价标准文件 [UBA-EG]		无
使用 ICP 的检测限 [AGI-Sp]		12

文献

[Agi-Sp] Agilent: Agilent 710 Series ICP-OES - Specifications, Accurate, Robust, Reliable. 2010, 1-8

[BAr-Sn] Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM): „Amalgame in der zahnärztlichen Therapie“, BfArM Informationsschrift 1 (2003), Bonn, Stand: Januar 2005.

[BAU-As] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin BAUA: „Merkblatt zur BK Nr. 1108: Erkrankungen durch Arsen oder seine Verbindungen “, Bek. des BMA, BArbBl Fachteil Arbeitsschutz 1964, 125.

[BfR-As] Bundesanstalt für Risikobewertung BfR: „Arsen in Reis und Reisprodukten “, Stellungnahme Nr. 018/2015 des BfR,

24.6.2014
[BfR-Sn] Bundesanstalt für Risikobewertung BfR: „Tributylzinn (TBT) und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten ", https://www.bfr.bund.de/cm/343/tributylzinn_tbt_und_andere_zinnorganische_verbindungen.pdf, 6. März 2000.
[BGR-Cr] B1.2 Geologie der mineralischen Rohstoffe: „Chrom/Chromit – Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe " ,Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 2013
[BGR-Sn] DERA: Deutsche Rohstoffagentur in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Zinn – Angebot und Nachfrage bis 2020, Berlin 2014.
[BGR-V] DERA: Deutsche Rohstoffagentur in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: DERA-Rohstoffliste 2014, DERA Rohstoffinformationen 24, Berlin 2014
[CVU-Sn] Braun, G.: "Zinn in Lebensmitteln aus Konservendosen" , https://www.ua-bw.de/pub/beitrag_printversion.asp?subid=1&Thema_ID=2&ID=1335&Pdf=No&lang=DE, abgerufen am 23.4.2017
[Dau-As] Daunderer, M.: "Handbuch der Umweltgifte – Arsen ", Hüthig Jehle Rehm Verlag, (Ausg. 6) 2006
[Dau-Cr] Daunderer, M.: „Handbuch der Umweltgifte – Chrom ", Hüthig Jehle Rehm Verlag, (Ausg. 6) 2006
[Dau-Sn] Daunderer, M.: „Handbuch der Umweltgifte – Chrom ", Hüthig Jehle Rehm Verlag, (Ausg. 6) 2006
[EDQ-MA2] Committee of Experts on packaging materials for food and pharmaceutical products: "Technical Guide on Metals and alloys used in food contact materials." European Directorate for the Quality of Medicines and HealthCare (EDQM), Council of Europe, PA/PH/EMB (13) 9, Stassbourg, 2013
[EFS-As1] EFSA (European Food Safety Authority): "Scientific Opinion on Arsenic in Food – EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM)" , Parma, EFSA Journal 2009, 7(10), 1351.
[EFS-As2] EFSA (European Food Safety Authority): "Scientific Report of EFSA – Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population" , Parma, EFSA Journal 2014, 12(3), 3597.
[EFS-Cr1] "Scientific Opinion on the safety of trivalent chromium as a nutrient added for nutritional purposes to foodstuffs for particular nutritional uses and foods intended for the general population ", EFSA Journal 2010 8(12)1882
[EFS-Cr2] "Opinion of the Scientific Committee on Food on the Tolerable Upper Intake Level of Trivalent Chromium" , SCF/CS/NUT/UPPLEV/67 Final, 2003
[EFS-Cr3] "Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water" , EFSA Journal 2014; 12(3):3595
[EFS-Sn] EFSA (European Food Safety Authority): "Opinion of the Scientific Panael on Dietric Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Tin" , The EFSA Journal (2005) 254, 1-25.
[EFS-V] EFSA (European Food Safety Authority): "Opinion of the Scientific Panael on Dietric Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Vanadium" , The EFSA Journal (2004) 33, 1-22.
[EMH-L1] Emil Müller GmbH: „EMH-Sondermessingrohre aus CuZn20Al2As ", Datenblatt, Hespert, 2017
[EMH-L2] Emil Müller GmbH: „EMH-Sondermessingrohre aus CuZn28Sn1As ", Datenblatt, Hespert, 2017
[Min-V] Miningscout: „Durchbruch bei der Energiespeicherung auf Vanadium-Basis ", http://www.miningscout.de/blog/2016/12/19/durchbruch-bei-der-energiespeicherung-auf-vanadium-basis/, abgerufen: 18.4.2017
[RIV-V] RIVM (National Institute for Public Health and Environment): Report 711701092/2009 Re-evaluation of some human-toxicological Maximum Permissible Risk levels earlier evaluated in the period 1991-2001, Bilthoven, the Netherlands, 2009.
[Sch-Cr] Schuchardt, J.P., Hahn, A.: Bedeutung der Spurenelemente Chrom, Mangan und Molybdän in der Ernährung des Menschen, Schweizer Zeitschrift für Ernährungsmedizin, 2011 (1), 25-33.
[Ter-V] Termes, W.: "Biochemie der Elemente" , Springer, Heidelberg 2013, 71.
[Tox-Cr] Vohr, H.-W.: "Toxikologie der Stoffe Band 2 ", Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2010, 14
[UBA-EG] FEDERAL ENVIRONMENT AGENCY OF GERMANY: "Rationale for the test values of the evaluation criteria for enamels and ceramic materials that come into contact with drinking water (enamel/ceramic evaluation criteria). Assessment of substances that migrate from enamels and ceramic materials into drinking water." , Federal Environment Agency of Germany, 2013
[UBA-Sn] Umweltbundesamt UBA: „TBT-Zinnorganische Verbindungen – Eine wissenschaftliche Bestandsaufnahme ", https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2245.pdf, Berlin, 2003
[UBA-TW] Trinkwasser VO 2001: „Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) ", BGBl I 959-980, 2001
[Vog-As] Vogt, H.: "Einführung in die Balneologie und medizinische Klimatologie" , Springer, Berlin, 1945
[Wen-GM2] Wendel, J.: „Grenzwerte für Metalle – Spurenelemente oder Gift? Teil 2 ", MITT DEV 68(2020) 3, 34.
[WHO-As] WHO: "Arsenic – fact sheet" , http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/, 2017
[WHO-Cr1] Concise International Chemical Assessment Document 78 „Inorganic Chromium (VI) Compounds ", ISBN 978 92 4 153078 1, World Health Organisation 2013
[WHO-Cr2] Concise International Chemical Assessment Document 76 „Inorganic Chromium (III) Compounds ", ISBN 978 92 4 153076 7, World Health Organisation 2009
[WHO-Sn] JECFA: "Safety evaluation of certain contaminants in food." , 64th Meeting of the FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives and Contaminants, WHO Food Additives Series 55: 317-350, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 2006.
[WHO-V] WHO: "Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds" , Concise international chemical assessment document ; 29, 2001.
[WIK-KKW] Wikipedia: "Kohlekraftwerk" , https://de.wikipedia.org/wiki/Kohlekraftwerk, abgerufen am 29.4.2017.
[Wik-Sn] Wikipedia: „Tributylzinnhydrid ", https://de.wikipedia.org/wiki/Tributylzinnhydrid, abgerufen am 18.4.2017.

批准用于食品接触的铸铁搪瓷

İsmail KESKİN
Keskin Kimya San. ve Tic. A.Ş.
Uzuntarla, Kartepe, KOCAELI/TURKEY
电子邮箱：ismail@keskinkimya.com.tr

摘要

铸铁搪瓷技术是众所周知的。在七八十年代，瓷釉通常被用来涂搪浴缸。如今，这种应用仍然存在。从2000年开始，铸铁搪瓷开始再次流行起来，用于涂搪烤箱、烤网和锅等烹饪用具。需求主要在哑光瓷釉。同时，随着需求增加和应用领域的变化，此类产品的标准也在不断更新。此时，根据食物接触材料 [2] [3] 的酸迁移，确定了一个通用标准。用ICP分析迁移到酸性溶液中的元素，并计算为mg/kg食品模拟物。

锅的内部通常覆盖着哑光铸铁搪瓷，但有些使用的是有光泽的奶油色和白色搪瓷。本文开始研究开发其迁移有限的铸铁专用哑光搪瓷。研究了3种不同的搪瓷配方，并将试验结果与对照样品进行了比较。对照样品选自市场销售铸铁哑光搪瓷。首先，与对照样品一起测试搪瓷性能参数，如耐冷柠檬酸性、颜色、光泽度值以及耐热冲击性。然后，使用ICP OES分光光度计，使用0.5%柠檬酸进行特定迁移试验。解释了耐冷酸性能与迁移结果的相关性。此外，还检测了单层和双层搪瓷涂搪对迁移试验结果的影响。

1. 引言

搪瓷是使用了几个世纪的一项很古老的工艺。我们可以简单地将搪瓷定义为金属基底上的玻璃涂层。搪瓷主要由SiO_2、B_2O_3、R_2O（R为：Na、K、Li）、RO（R为：Ca、Mg、Ba、Sr）组成。产生的无定形材料是一种玻璃。根据使用领域，通过添加不同的金属氧化物对该玻璃进行改性。金属氧化物有Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Sb、Cr、Au、Zr、Ti、Ce等。

Co、Ni是搪瓷与钢粘合不可缺少的元素。搪瓷与钢发生电化学反应需要Co或Ni氧化物。Cu、Fe、Mn是可增加钢与搪瓷反应速率的其他金属氧化物。

当在搪瓷锅中烹饪食物时，液体介质借助柠檬酸和醋酸一起侵蚀搪瓷。在食品接触材料试验中，在几乎沸腾温度下用醋酸或柠檬酸模拟液体介质。为了获得良好的结果，搪瓷应对热酸介质具有高度抵抗性，以限制搪瓷结构中自然存在的元素溶出。

铸铁搪瓷涂搪工艺

铸铁哑光搪瓷有两种涂搪方式：一搪一烧制和两搪两烧制。生产燃烧器火盖和锅架，采用一搪一烧工艺，而铸铁锅通常采用两搪两烧工艺烧制。第一层被称为“白色底釉”搪瓷，第二层被称为哑光或有光泽的铸铁搪瓷。

厚度为40-120 μm的底釉层是一种未完全熔化但已烧结的搪瓷。底釉的烧制温度比面釉高20-50℃，有利于铸烤网在首次烧制时排出大部分气体。之后，在较低温度下进行面釉二次烧制，以提供更好的表面光洁度。

食品接触试验的基本概念

烹饪用具总是与食物接触。介质大多处于酸性状态。在许多情况下，烹饪过程发生在沸腾阶段，这使得材料面对的条件很严酷。酸性介质可以溶解烹饪用具内表面的物质，而且会随着食物进入人体。为此，制定了标准来定义有多少元素可以安全食用。当然，每种元素的一日安全食用量不同。因此，我们定义了21种元素的迁移限度。根据医学文献中的数据定义这些限值。

例如，最低限度之一是钴，即0.048 mg/kg食品模拟物。这并不意味着搪瓷不应含有钴，而是意味着钴从搪瓷中溶解到酸性溶液中的量不得超过限值。即使搪瓷中有50%的钴，只要不溶解也是可以的。为了限制搪瓷迁移，有两种选择

1. 这些元素可以从搪瓷结构中去除。搪瓷内无钴，不会导致钴迁移。由此看来，大多数健康的搪瓷涂层都是白色搪瓷。它们不含任何着色氧化物，如Co、Ni、Mn、Fe、Cu或Li。它们含有大量钛，属于浅色元素，而且被认为是安全的。
2. 搪瓷可以对酸产生很高的耐性。如果搪瓷中没有任何物质溶解，所有元素都将处于限度范围内。这种方式使得搪瓷中的SiO_2含量较高，通常需要较高的烧制温度。

最好的方法是混合解决方案。搪瓷配方中有害元素应尽可能低，同时使搪瓷具有较高的耐酸性。确保即使搪瓷结构发生改变，表面、颜色、熔化温度、密着性等特性仍保持不变是一个真正的挑战。

2. 实验程序

实验用的商业化的铸铁是由一家著名的铸铁锅产家提供的。我们开发了三种配方，并获批用作食品接触材料。为了比较迁移结果，用市面上获取的哑光搪瓷釉制作铸铁搪瓷锅，作为对照样品。

铸铁底层的涂搪

铸铁锅是由两搪两烧工艺烧制而成。在快速研磨机中，用Keskin以商品名H15941生产的市售铸铁底釉搪瓷制备釉浆。研磨时间为7 分钟。研磨后，用拜耳白色筛网（325目）测试粒度为6。密度和涂搪重量设定为1.47 gr/cm^{3}和3.5 gr/dm^2（7 gr，10 × 10板）。对铸铁表面做喷砂处理以获得足够的表面粗糙度。釉浆通过湿法喷涂在铸铁表面，并在110–140℃干燥箱中干燥。涂搪铸铁底釉厚度为70–100 μm，并在840℃下烧制12 分钟。

哑光黑色铸铁搪瓷的制备方法与底釉相似，磨成釉浆。哑光黑色搪瓷釉浆的粒度用拜耳黑色筛网测试为1拜耳。通过湿法喷涂的方式以100-140 μm涂搪。在烘箱中干燥后，固定烧成时间12min，但以不同烧成温度进行烧制。烧制面釉后，开始进行性能测试。

根据ISO 28706-1:2008标准进行耐酸性试验。考察10%柠檬酸溶液腐蚀15min后的釉面状态。热冲击试验是将搪瓷锅置于瓦斯炉上加热至340℃后倒入冷水急冷来测试的。要求执行5个循环。

根据EN10209，用冲击试验机在铸铁的平面上进行搪瓷密着试验。我们对铸铁搪瓷中密着性的标准是：不会发生大块搪瓷脱落。如果搪瓷与铸铁之间没有形成粘结，冲击后会有大块搪瓷从表面脱落。另一个指标是，预期在冲击区域观察到黑色搪瓷-金属界面。

目视检查搪瓷颜色。此外，用Minolta CM600D型色度计测量颜色值。用60度光泽度测量仪测量搪瓷光泽度。使用光泽测量装置进行检测是一种推荐给所有生产商的检测方法，因为其可在哑光表面上进行高度可重复的测量，并和通过目视检查获得的结果非常相似。

在搪瓷锅上进行迁移试验。根据EDQM–食品接触材料中使用的金属和合金的技术指南，CoE（2013） 使用0.5%柠檬酸对其进行检测。在该方法中，将没有酸的搪瓷锅加热至99℃，置于烘箱中。另外，在PTFE容器中将酸加热至99℃，以避免任何玻璃样物质溶于酸溶液。然后，将酸倒入搪瓷铸铁锅中。将锅放入已经处于99℃的烘箱中，如图1所示。此程序确保在迁移试验的所有阶段温度始终为99℃。开始第1次迁移试验。测试持续时间为2小时，重复3个循环。



搪瓷铸铁搪瓷锅试验前	在试验烘箱内的搪瓷铸铁锅

图 1. ICP-OES 分光光度计中的迁移分析

每次迁移后，更换酸，浸出的酸溶液在在ICP OES光谱仪中进行分析，使用与酸浓度相同的空白溶液，在测试样品之前，在ICP OES设备中进行1小时的清洁，并检查背景值几乎小于读数的1%，如图2所示。根据规定，1 L酸溶液应用于 6 dm^2 的搪瓷表面积



图 2. ICP-OES 分光光度计中的迁移分析

3. 结果和讨论

铸铁分析

对原始铸铁进行化学分析，组成见表1。如果我们将分析结果与标准范围 [1] 进行比较，则硅似乎更低，并更接近限值。硫、锰含量明显偏低。硅含量起着重要作用。低硅含量有助于减缓铁被氧化的过程，确保在搪瓷烧成前不会被氧化。 [1]

表 1. 铸铁基质的化学分析和搪瓷涂搪的铸铁标准范围

元素	结果	最小值	最大值	元素	结果	最小值	最大值
C	3,38	*3,2*	*3,4*	Cu	0,08	*0,1*	*最大值*
Si	2,38	*2,5*	*3,25*	Al	0,003	*Not*	*指定*
Mn	0,258	*0,45*	*最大值*	Ti	0,09	*0,05*	*最大值*
P	0,287	*0,25*	*1*	Mo	<0,001	*0,05*	*最大值*
S	0,033	*0,12*	*最大值*				
Cr	0,04	*0,05*	*最大值*				
Ni	0,009	*0,1*	*最大值*				
V	0,05	*0,05*	*最大值*				

搪瓷配方

三种不同的铸铁搪瓷配方见表2。熔块1和熔块2是哑光熔块，熔块3、4、5是亮光熔块。将哑光和亮光熔块结合在一起，以便为搪瓷的几种特性找到最佳匹配。哑光的熔块保持不变，三个不同的有光泽的熔料与它们组合。根据最终的光泽度，哑光熔料与有光泽熔块的比例会相应调整。

表 2. 哑光铸铁搪瓷的研磨配方

	H17089-1	H17089-2	H17089-3
熔料 1	35	33	30
熔料 2	30	28	25
熔料 3	35		-
熔料 4	-	40	-
熔料 5	-	-	45
粘土和研磨材料	15	15	15
黑色颜料	3	3	3
电解质	0,6	0,6	0,6

哑光铸铁搪瓷质量参数

在适当温度下烧制搪瓷，以使搪瓷之间的光泽度值更接近。开发的搪瓷光泽度水平介于3.5-5°之间，而对照样品的光泽度水平为4.5。根据我们在此领域的经验，这些水平被认为最符合瓷搪瓷市场需求。搪瓷的暗度（L值）似乎与光泽度值相关。如果与对照样品相比，开发的搪瓷是更带绿相。第一份和第二份样品的柠檬酸测试 （ISO 28706-1:2008） 为AA-，第三份样品的耐酸性为A +级，而对照样品的酸性评分为A。AA-A +水平是我们公司使用的特殊评分，用于描述A级和AA级之间的耐酸差异。

表 3. 供试搪瓷的颜色（SCE）、光泽度和耐酸性试验结果

	L	a	b	光泽度 （60 °）	点蚀耐性（ISO 28706-1:2008）
H17089-1 *(开发的搪瓷)*	26,77	0,11	-0,55	3,5	AA-
H17089-2 *(开发的搪瓷)*	26,22	0,25	-0,33	4,5	AA-
H17089-3 *(开发的搪瓷)*	25,85	-0,02	-0,75	5,5	A+
对照样品	26,44	0,55	-0,35	4,4	A

表 4. 耐酸评分描述

评分	评分描述
AA	测试位置无任何变化
AA-	测试位置痕迹不容易被看到，在角度改变时才能看到。
A+	测试位置有痕迹，通过干布擦拭测试
A	测试位置有明显痕迹，通过湿布擦拭测试

铸铁搪瓷的密着性能也很重要。搪瓷的密着性与搪瓷的熔融性、铸铁孔隙率以及钴镍水平有关。钴或镍水平对于搪瓷粘结性是至关重要，但也应限制其用于食品接触性能。通过冲击试验进行密着试验，所有三种开发搪瓷的结果均令人满意

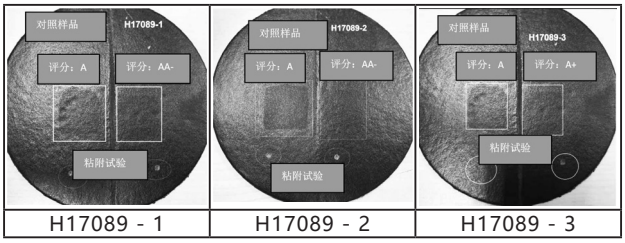


图 3. 粘附性、酸试验结果

在三种不同的温度下烧制获批用于食品接触搪瓷和对照样品，以找出颜色和光泽在烧制范围内的稳定性。已知在铸铁搪瓷中，光泽度值随温度升高而增加。开发的搪瓷在40℃烧制范围内表现出良好的烧制稳定性。

表 5. 不同烧制温度下的暗度（L 值）和光泽度值

	L 值 (黑色)				光泽度值（60 °）		
烧制温度	740 °C	760 °C	780 °C		740 °C	760 °C	780 °C
H17089 - 1	28,5	27,41	25,2		1,4	3,5	7
H17089 - 2	28,1	27,05	24,95		1,9	4,5	8,8
H17089 - 3	28,2	26,4	23,2		2,1	5,5	11,2
对照样品	28,15	27,12	25,1		1,8	4,4	8,5

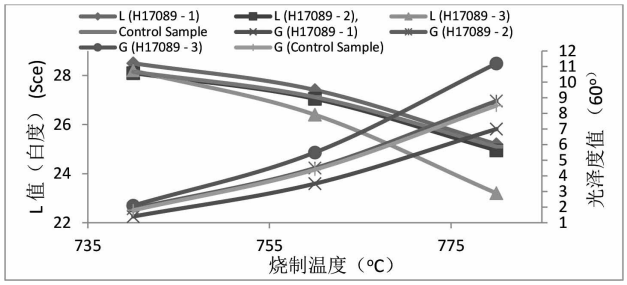


图 4. 不同温度下铸铁 L（Sce）值与光泽度值

热冲击试验

对光泽度为3.5至5的样品进行热冲击试验。光泽度值决定了搪瓷的玻璃化程度；玻璃化程度越高，搪瓷的抗热冲击性越低。耐热冲击性测试以两种不同的应用方式进行。一种是一搪一烧工艺，即在铸铁上只上一层搪瓷，第二种两搪两烧工艺，即在铸铁上分别烧制底釉和面釉形成两层搪瓷。底釉层为120um，上完面釉后的总厚度为200um，意味着面釉层为80um。用肉眼和立体显微镜检查热冲击裂纹。经过5次热冲击试验，搪瓷表面未见任何裂纹。

表 6. 热冲击试验，直接涂搪铸铁

	对照样品	H17089-1	H17089-2	H17089-3
光泽度	4.6	4.1	4.7	4.5
总厚度（μm）	123	118	125	117
5 个周期热冲击试验	Ok	Ok	Ok	Ok

表 7. 铸铁覆盖涂层的热冲击试验

产品	对照样品	H17089 - 1	H17089 - 2	H17089 - 3
光泽度（60º）	4,4	4,2	4,5	4,3
厚度（μm）	200	208,8	197,4	207
5 个周期热冲击试验	Ok	Ok	Ok	Ok

迁移试验

使用0.5%柠檬酸作为食品模拟物对开发的搪瓷进行检测。为此，对市售铸铁锅进行搪瓷，并在相应温度下烧制，得到的光泽度值介于 3-6°之间。使用超纯级化学品和水以防止任何污染。锅的内径为10.2 cm，使用 600 cm^3 酸溶液进行检测。这些尺寸计算的表面积/体积比为5.31 dm^{-1}。根据SRL（特定放行限度）x 7限值，比较前两次迁移结果的总和。并根据SRL值控制第3次迁移。

表 8. 使用 0.5% 柠檬酸和 99℃对开发的 3 种搪瓷和 1 个对照样品进行迁移试验的结果

SRL（特定释放限度）（mg/kg）	元素	H17089-1 第 3 次	H17089-2 第 3 次	H17089-3 第 3 次	对照样品 第 3 次
5	**Al**	0.0397	0.0302	0.0404	1.832
0,08	**Ag**	n.d	n.d	n.d	n.d
0,002	**As**	n.d	n.d	n.d	n.d
1,2	**Ba**	0.0091	0.0099	0.0136	1.828
0,01	**Be**	n.d	n.d	n.d	n.d
0,005	**Cd**	n.d	n.d	n.d	n.d
0,02	**Co**	0.0026	0.0040	0.0057	0.265
0,25	**Cr**	0.0008	0.0006	0.0008	0.051
4	**Cu**	0.0043	0.0045	0.0065	0.023
0,048	**Li**	0.0014	0.0017	0.0023	0.315
1,80	**Mn**	0.0047	0.0079	0.0109	0.173
0,12	**Mo**	n.d	n.d	n.d	0.001
0,003	**Hg**	n.d	n.d	n.d	n.d
0,14	**Ni**	0.0022	0.0157	0.0219	0.096
0,01	**Pb**	n.d	n.d	n.d	n.d
0,04	**Sb**	0.0010	0.0018	n.d	0.002
0,0001	**Th**	n.d	n.d	n.d	n.d
100	**Sn**	n.d	n.d	n.d	n.d
0,01	**V**	n.d	n.d	n.d	n.d
5	**Zn**	0.0343	0.0176	0.0242	0.002
40	**Fe**	0.0380	0.0578	0.0772	0.697
	合计	0.138	0.152	0.203	5.287
酸评分		AA-	AA-	A+	A

如表8所示，开发的三种搪瓷均通过了食品接触试验，保持低于迁移限度。当我们观察表8最后一行中的总迁移量时，总迁移元素量与冷柠檬酸检测结果成正比。耐酸性较好的搪瓷的迁移结果较低。该结果表明，A级和AA级之间存在较大差距。用于确保试验条件准确度的对照样品在钴锂和钡溶解方面的迁移高于限度。开发的搪瓷的第一次和第二次迁移结果也较低，对照样品的第一次和第二次迁移结果也较高。

上述所有迁移试验均针对第二层哑光搪瓷。一些铸铁搪瓷直接施釉于铸铁，即一次涂搪。进一步研究了单涂层一次烧制工艺对迁移结果的影响。当我们检查表9时，我们看到直接涂搪和之间的迁移元素结果存在微小差异。除铁外，所有元素的迁移量大致相同或略高。一次涂搪的浸出铁元素是二次涂搪的2.5倍。这被认为是因为酸溶液通过狭窄的针孔隧道渗透到铸铁基材后直接溶解铁基材形成的。不过，即使在一次涂搪工艺中铁溶出增加了，结果仍比限值小400倍。基于这一结果，我们可以说，在铸铁锅上只涂搪一层获准用于食品接触的搪瓷釉仍是安全的。

表 9. 相同搪瓷的覆盖涂层和直接涂搪涂层的迁移试验结果。

		H17089-1 第三次迁移	
限度（mg/kg）	元素	底层	铸铁直接涂搪
5	**Al**	0,0397	0,0425
0,08	**Ag**	0	0
0,002	**As**	0	0
1,2	**Ba**	0,0091	0,0106
0,01	**Be**	0	0
0,005	**Cd**	0	0
0,02	**Co**	0,0026	0,0028
0,25	**Cr**	0,0008	0,0012
4	**Cu**	0,0043	0,0046
0,048	**Li**	0,0014	0,0013
1,8	**Mn**	0,0047	0,0053
0,12	**Mo**	0	0
0,003	**Hg**	0	0
0,14	**Ni**	0,0022	0,0016
0,01	**Pb**	0	0
0,04	**Sb**	0,0010	0,0000
0,0001	**Th**	0	0
100	**Sn**	0	0
0,01	**V**	0	0
5	**Zn**	0,0343	0,0280
40	**Fe**	0,0380	0,0948

参考文献

1. Quality Requirements Europan Enamel Authority e.V. 4th Edition
2. ISO 4531:2022: Vitreous and porcelain enamels — Release from enamelled articles in contact with food — Methods of test and limits
3. EDQM – Technical Guide on Metals and alloys used in food contact materials, CoE (2013)

无底釉浅色搪瓷的新视野

Sander Pieters, PEMCO 比利时 - spieters@pemcointernational.com
Christopher Myers, PEMCO 美国 - cmyers@pemcointernational.com
Koen Lips, PEMCO 比利时 - klips@pemcointernational.com

摘要

汽车等行业从化石燃料发动机转向电池已成为主旋律。使用这些电池会获得生态效益，但会对其他行业产生不利影响。电池行业的规模的扩张决定了对原材料钴、镍和锂的需求量增大。这导致使用这些原材料的其他市场的价格压力增加。本文阐述的是搪瓷行业。由于这些原料的使用，无底釉耐酸搪瓷变得更加昂贵。

从卫生法规方面看，含钴和含镍化合物的使用越来越受到限制。在欧洲，镍含量超过0.10%的搪瓷必须标记为具有致癌性。由于自2017年以来欧洲高危物质清单中有几种复合化合物处于“待定”状态，因此含钴搪瓷可能也会成为风险。

PEMCO发明了一种钢板搪瓷釉领域的新型产品。本发明提供了一种单层釉系统（一次涂搪）便可获得密着良好且浅色釉面的方法，该釉可用湿法或粉末静电喷涂工艺施釉于钢板上。在满足现行标准的前提下，此系列产品既可提供更好的价格稳定性，且不会带来任何性能损失。

引言

社会要进步，这是不言而喻的。研究和工艺开发带来了改进的新型产品，包括当今的电池。汽车行业采用电池可使CO_2排放显著减少，从而保护气候和自然。此转变导致原材料锂、钴和镍的价格上涨，致使传统搪瓷的价格上涨。因此，PEMCO对不含钴和镍的新型产品进行了研究。换掉“密着搪瓷”（底釉）中的钴和镍氧化物并不是一蹴而就的，至少在密着性能不受损的情况下不是。基材和搪瓷之间的密着在本质上是在两者之间形成的化学的和机械的“连接”。密着的形成是在基材上釉后的搪瓷烧制阶段，主要影响因素是与金属铁原子反应的密着离子Co^{2+}和Ni^{2+}。因此，搪瓷产品更能抵抗冲击，并获得更长的寿命。通过使用基于钼的PEMCO替代系统，在不使用危险和价格敏感的镍和钴化合物的情况下仍然保持密着性能。

开发的替代方案是基于上一届在芝加哥举办的搪瓷大会上提出的PEMCO研究。研究发现，在钢材与面釉层之间应用主要由钼化合物组成的无机底釉，获得了令人满意甚至完美的密着性能。多年来，该研究的经验和知识已被用于开发不使用底釉的替代方案即“直上(direct-on）”釉料。[1]

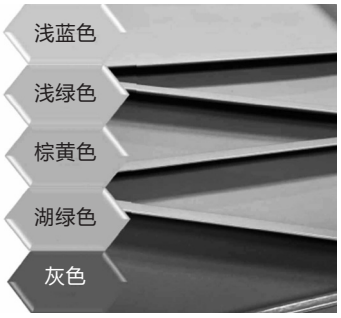


图 1：PyroLight 搪瓷烤盘

通过使用这种新型产品，可以获得广泛的颜色。由于玻璃中不存在Ni^{2+}和Co^{2+}的深色，因此在颜色选择方面有更多的自由度。镍基搪瓷仅限于黑色、深灰色和棕色底釉产品。钴基搪瓷仅限于黑色、深灰色和深蓝色。由于玻璃中不存在这种深色底色，因此使用的颜料可以显示其真实颜色。PEMCO新型产品含有中性浅灰色，可与各种颜料一起着色。这种革命性和创新性产品使得以前使用一次底釉法而无法实现的颜色成为可能，适用于湿喷工艺和干喷工艺。

搪瓷原理

搪瓷由于其组成主要基于二氧化硅（>30%）和其他几种氧化物，如氧化硼、氧化钠和氧化钾，交联形成三维网络，因此被归类为玻璃样涂层。在搪瓷中加入许多其他氧化物，以获得特定理化性质。[2]

涂搪涉及在钢材上涂覆一层搪瓷，在烧制过程中搪瓷层与金属表面反应，在钢材和搪瓷层之间形成化学键合和机械粘合。烧制过程(通常在760℃～860℃温度下）中金属与搪瓷的相界发生了复杂的反应。[2]

搪瓷的涂搪可以通过各种方式完成；本文重点介绍喷涂技术。湿法喷涂、湿法静电和粉末静电喷涂之间存在差异。根据所选方法和期望产品，选择的搪瓷配方也各不相同。玻璃熔块是搪瓷的基本成分。玻璃熔块是将氧化成分计算成原料混合配方后生产的，计算时会考虑到所有成分的熔解和挥发。将原料混合物搅拌均匀并连续投入熔化炉中，熔化炉在1200–1400°C的温度下运行。使用气体燃烧或电极对熔炉进行加热。运行时间是指材料进入熔炉直到玻璃流出的时间范围。在熔解结束时，将搪瓷熔体倒入冷却辊轮上，形成一块大玻璃板，然后将其破碎成0.5–1.0 cm^2的薄片。[2]

将玻璃薄片研磨成粉末静电喷涂工艺用的粉末（简称POESTA）或湿法涂搪工艺用的釉浆。若为后者，研磨成预混料是另一种选择，即是将搪瓷配方干磨至所需的研磨细度，成为预混料。在使用前加入水并混合，最后以釉浆形式使用。预混料的优势在于方便运输。

POESTA使用玻璃熔块及尽可能少的研磨添加剂。除了为静电粉末涂搪添加的典型油类外，还可以添加其他添加剂以获得特定性能，包括用于着色的颜料。

釉浆是以熔块、粘土、凝固剂和水为基本成分的水性混悬液。本研究也可能使用其他研磨添加剂。加入石英等惰性材料以提高耐火性，加入颜料以着色。

配方成分被研磨至所需研磨细度。研磨机内部的球石在研磨机旋转运动和重力的影响下研磨产品。通过具有特定筛孔尺寸的Bayer/Pemco筛网测定产品的细度，残留体积是所得产品粗度的度量。

POESTA是一种喷涂细小的干粉并通过静电引力对基材进行涂搪的搪瓷技术。喷枪周围的空气分子被电离成正氮离子和负氧离子。后者确保分散颗粒的传输，因为其带负电荷，会被带正电荷的工件（此处为钢件）所吸引。而正氮离子则会向喷嘴中的负电极释放电荷。喷涂后，由于搪瓷粉末表面是电绝缘的，电荷不会流流出。喷涂粉末直至获得100-150µm的釉层厚度。这相当于粉末质量±5.5g/100cm^2，这取决于粉末性质和工艺参数，并考虑基材背面。（在静电吸引的影响下，通过工件的粉末被吸引到工件的背面）。尽管这导致双面上釉，但在背面获得的釉层厚度较薄。[2]

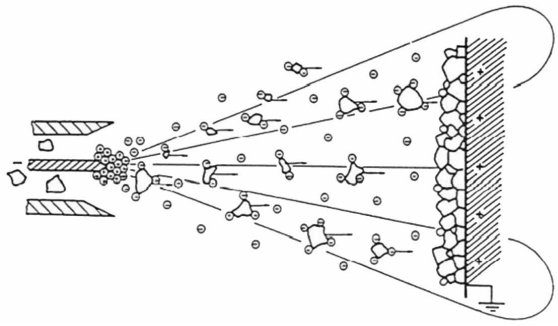


图 2：POESTA 原理

湿喷技术使用喷枪将釉浆喷涂到基材上。通过压缩空气雾化釉浆。进行这些操作直至获得120-150µm的釉层厚度，相当于±5.0g/100cm^2的釉浆质量。喷涂后，使用额外的干燥步骤去除搪瓷层中多余的水分，得到称为“干坯”的粉末状涂层。干燥是获得连续、良好的表面质量的一个关键步骤。影响喷涂的主要因素是施釉量、流变及喷枪与基材之间的距离。湿喷技术可以与静电引力结合，这称为湿式静电喷涂或ESTA。[2]

POESTA的基本性质

要获得成功的POESTA应用，粉末必须满足一定的要求。这些包括研磨细度和电阻率。

研磨细度是指粉末的粗细。必须仔细监测该尺寸，因为其对上釉有直接影响。通过研磨细度确定转移效率、优化粉末云、粉末废物等。为获得最佳粉末，将研磨配方研磨至特定研磨细度，然后在一定的筛孔尺寸上将粉末进行筛分。通过这些预定参数，可以在粒度分布方面提供连续的质量。[2]

该施釉方法依赖于静电引力原理。因此，明确定义的第2个要求是电阻率，其与粉末粘附成比例。通过使用适当的玻璃熔块成分，可以达到最低要求值10^{12}Ωm。[3]

釉浆的基本性质

与粉末一样，釉浆应具有确定的性质。与粉末的应用一样，研磨细度是釉浆的基本性质之一。此外，流变、稳定性和密度（=釉浆比重）也很重要。

流变代表混悬液的流动性。在混悬液上釉期间，在基材表面涂上均匀的釉浆层。要求在其他力量的影响下，浆液保持在原位，以确保均匀性。这是通过正确调整流变实现的；釉浆应有足够的流动性，以有效地喷涂，避免喷涂错误，但不应从平板上流出。与此同时，还要正确地设置密度，密度主要由熔料-水比决定。该比例通常在2/1左右，但可能因为使用不同的研磨添加剂而变化。对于湿法喷涂工艺，倾向于控制密度在1.72-1.74g/ml范围。

最后，应讨论釉浆的稳定性。通过水溶液中的阳离子和粘土使混悬液保持平衡。一旦平衡受到干扰，例如大量的熔料浸出到水介质中，流变将随着时间的推移而变化。为此，构建了考虑熔块随时间浸出的研磨配方，并获得了长期稳定性。

发明属性

过程固然重要，但人们最感兴趣的还是最终产品。粉末或湿喷涂层（通常在810-860℃温度下进行）烧制后，最终得到搪瓷产品。

根据标准EN10209，将新的无Ni/Co搪瓷和基材之间的密着分类为1（完美）和3（良好）之间的值，这取决于设置的烧成条件。如图3和图4所示，使用这种新涂料可实现搪瓷和钢材之间的强机械锚定。这种革命性产品结合了机械锚定和化学键合，从而在不使用常规Co^{2+}/Ni^{2+}离子的情况下获得了较强的密着性。在充分密着的情况下，搪瓷对机械冲击的抵抗力高于油漆，从而得到耐用的产品。图4是我们新产品的钢/搪瓷界面的SEM分析。钼集中在铁基质的顶部，形成枝晶。这些晶体确保了两种材料之间的强机械联锁。

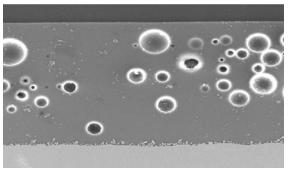


图 3：SEM 分析，Pyro Light 层的交叉点

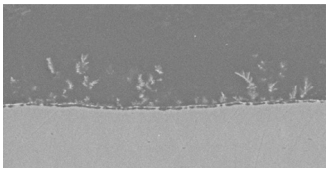


图 4：SEM 分析，钢 - 搪瓷界面特写，有清晰的枝晶形成

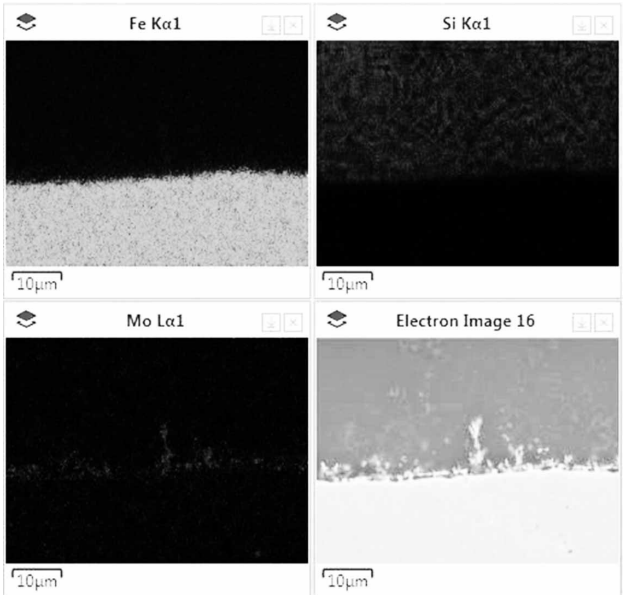


图 5：SEM 分析，Pyro Light 的钢 - 搪瓷界面图

如图6和图7所示，由于钢基材和钼搪瓷之间的反应，形成了枝晶。硅用于指示基础搪瓷成分的浓度，铁代表钢基材。

如果本发明用作无底釉搪瓷，则其设计符合各种溶出迁移标准，包括ISO4531食品接触以及ISO28706-2水蒸气耐受性。通过独特的玻璃组成结合适当的研磨配方，实现了高效密着机制与高耐化学性的结合。由于其对水介质的高抗性，本产品极其适用于炊具、烘箱或任何与食物接触的产品。由于这一特性，从与腐蚀介质（如有机酸，水）接触的搪瓷产品中浸出物质所引起的健康风险可忽略不计。

此产品被开发用于烘烤箱行业。这包括热解烘烤箱，其中涉及一些附加要求。热解烘烤箱的特定清洁循环涉及温度的急剧升高，有时高达500℃。在此温度的影响下，食物残渣被灰化分解。搪瓷产品必须能够承受这些温度变化，其中两个量非常重要，即金属化阻力和搪瓷的膨胀系数。

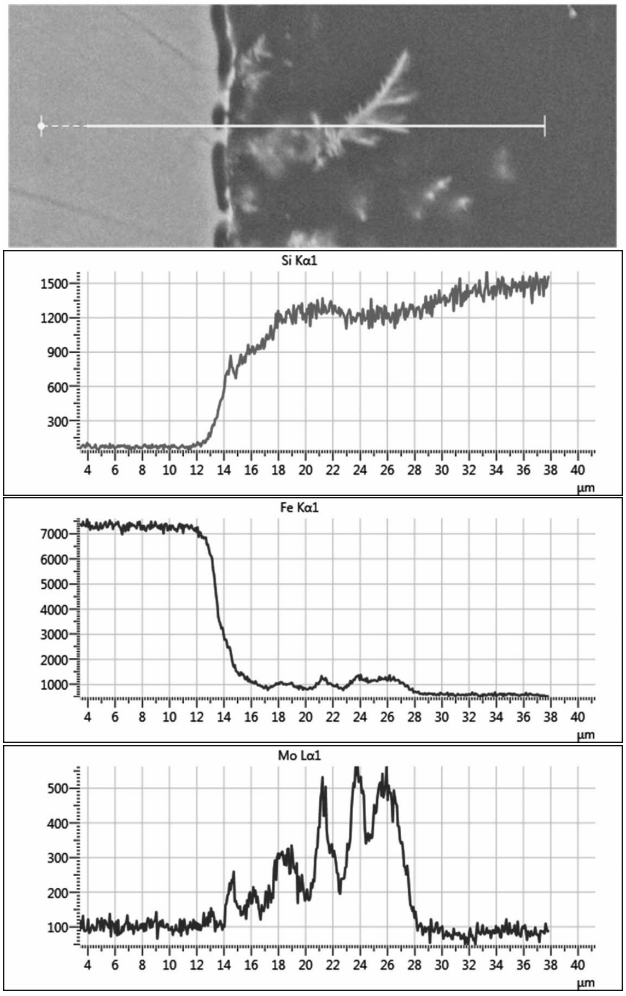


图 6：SEM 分析，钢 / 搪瓷界面 Mo 枝晶的线扫描

金属化是指搪瓷釉面受高温影响而产生的颜色变化和光泽变化。通过使用新研发的搪瓷釉料，经历多次热解循环后颜色仍然可以保持不变。在热解循环期间，随着温度变化，烘烤箱腔体将膨胀或收缩。搪瓷必须适应这种尺寸变化，以避免应力积累，导致剥落等。通过设置正确的搪瓷成分，达到所需的Fd值（用DIN 51175的KLOTZ试验确定）。

如标题所示，本产品能够在无底釉搪瓷方面掀起美学革命。使用这种替代方法，可以在广泛的范围内创造出浅色。由于产品的中性浅灰色，通过添加少量颜料即可获得所需的颜色。因此，PEMCO成功地开发了一种适用于无底釉湿法和POESTA喷涂的绿色，由于绿色颜料的主要成分Cr的密着断裂特性，这在以前似乎是不可能的。米色、浅蓝色、灰色等都能实现，可能性是多种多样的。图8-9-10-11给出了几个示例。

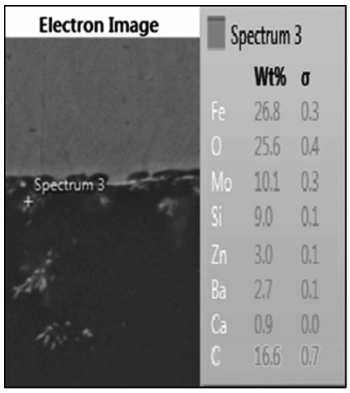


图 7：SEM 分析，Mo 枝晶的点扫描

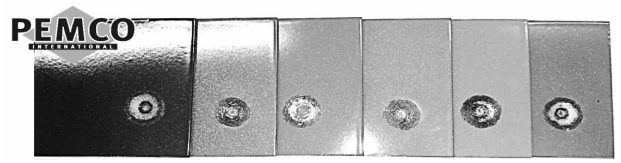


图 8：喷洒白点的 Pyro Light 配方

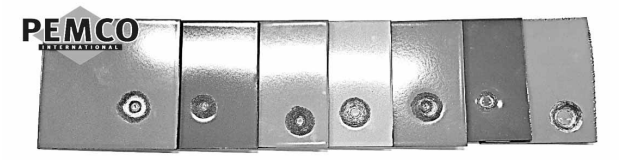


图 9：Pyro Light 的几款样例



图 10：Pyro Light 的一些不同绿色色度

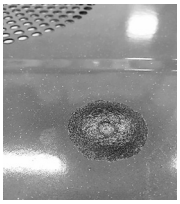


图 11：Pyro Ligh 涂搪工件

结论

基于钼的密着机制，我们开发了浅色、钢-密着、无Ni/Co的新型搪瓷。由于缺乏Ni/Co化合物以及具有中性灰色的基色，可以实现从棕色到蓝色再到绿色的广泛的浅色系列，而且潜力巨大。该搪瓷釉的氧化成分已经很明确，并针对不同应用场景进行了优化，例如热解烘烤箱、炊具等。PCT专利正在申请中。

参考文献

[1] Enameling without Nickel and Cobalt; K. Lips, J. De Soete, Prince, IEI Chicago 2018

[2] Pemco Enamel Manual; ISBN 978 - 90 - 9022988 – 1; PEMCO Belgium / Pathoekeweg 116 / B8000 Brugge

[3] Powder electrostatic enamelling of household appliances; L Bragina et al 2011 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 25 012012

玻璃陶瓷涂层表面与市政用水相互作用的表征

Nurullah Çöpoğlu[1,2]*, Yasin Bozkurt Yılmaz[1,2], A. Çağlar Özketen[3], and Buğra Çiçek[2]
1 土耳其萨卡里亚第二工业区，Akcoat 研发中心，搪瓷涂层部
2 土耳其伊斯坦布尔，耶尔德兹技术大学，冶金和材料科学工程系
3 土耳其安卡拉，中东技术大学，化学系

摘要

玻璃-陶瓷涂层（glass-ceramic coatings，GCCs）因具有化学惰性、耐热性和机械强度，是水箱、管道和热水设施中的首选涂层类型。然而，由于其可能向水中释放物质，所以需要对新开发的GCCs组成在与水接触时的性质进行表征。本文通过应用包含温度和酸度在内的各种参数，对三种商业化产品在水中的行为进行了表征。使用抗菌活性试验方法对疑似具有不良反应的泄漏成分进行了测试。使用独特的分子生物学方法进一步研究涂层表面的微生物粘附性，以确定生物膜的形成是否引起表面沉积。目的在于，对表征方法的研究将成为未来分析文献的一个有价值的补充。

引言

玻璃-陶瓷涂层（glass-ceramic coatings，GCCs涂层，亦译玻璃瓷釉层）是一种无机多晶涂层，由于其化学结构中的硅酸盐而形成的高热容量，由于其无定形结构而形成的的耐久性、高硬度、耐化学腐蚀性和耐磨性。GCCs涂层是通过被称为熔块的无定形结构获得的。熔块：通过将二氧化硅、硼砂、长石和其他金属氧化物按配方规定的比例混合后，在高温（1200-1400℃）下熔化，再用水冷滚轮或冷水急冷后得到。然后，将熔块和必要的研磨添加剂一起研磨后，施釉烧成于金属表面，从而得到GCCs涂层。施釉方法有浸釉法、喷涂法、静电喷涂法、电泳法、更创新的热喷涂法等。按所需方法给所选金属（钢、铝、铸铁、合金）表面上釉后，在550 ~ 880℃烧成（脱玻晶化）后形成GCC涂层 [1] [2] [3] [4]。

凭借优越的化学惰性、耐热性和机械强度，可在各种工业和日常环境中找到GCCs涂层，包括料仓、管道、水箱和热水设施[2]。然而，长时间接触市政用水可能会产生污垢，这可能是污染物的结果。沉积物可能因污垢而形成生物膜。细菌的新陈代谢最终可能提供一个不利的环境，加速迁移。化学品的释放可能引起毒性，这可通过使用微生物生长抑制水平进行监测。因此，尽管抗菌活性与所需特性相关联，但也可能意味着对人体的毒性更大。

本研究采用几种方法，通过改变酸度、温度等环境条件，考察释放到市政水中的物质。通过扫描电子显微镜可视化观察涂层的拓扑结构和质量。测定了这些元素对*大肠杆菌* Top 10菌株的影响。使用了表达绿色荧光蛋白（GFP）的*大肠杆菌*细胞来增强候选表面上细胞粘附率的可视化。在此，我们报告了可有效检测和表征新玻璃体GCCs涂层及其与水相互作用的方法。

实验程序

研究中使用的熔块成分来自于Akcoat 高级化学涂料公司（萨卡里亚，土耳其）。研究中使用了经常在与水接触的表面上使用的高工业用途的熔块组成。熔块组成见表1。

表 1 研究的熔块结构的组成。

作用 和 氧化物	F1	F2	F3
	wt. %		
网络改性体 (Na_2O、K_2O、Li_2O、CaO、BaO、ZnO、MnO)	31.00	27.00	25.00
中间体氧化物 (Fe_2O_3、Sb_2O_3、Al_2O_3、P_2O_5)	10.00	9.00	6.00
玻璃形成体 (SiO_2、B_2O_3、Al_2O_3)	55.00	60.00	65.00
成核剂 (TiO_2、ZrO_2)	3.00	3.00	3.00
密着剂氧化物（WO_3、CoO、CuO）	1.00	1.00	1.00

本文使用满足锅炉质量的钢板作为GCC涂层所需的金属基材。为了确保涂覆于金属表面的GCC涂层的密着性，对基材进行了表面活化处理。之后， F1和F2组成采用湿喷法施釉，F3组成采用静电喷涂法施釉。用于湿喷法的GCC粉体组成中加入具有电解质和漂浮剂功能的添加剂如水、粘土、膨润土。用于静电喷涂法的GCC粉末中，加入了有机硅化合物，以激发粉末的静电性，使其能更好的粘附在钢板上。将样品在860℃下烧成脱玻10 min。为了除去湿喷法样品中的H_2O和CO_2，施釉后的样品在300℃下放置5 min，因为这些气体（H_2O和CO_2）在烧制过程中会引起孔隙和微裂纹缺陷。上釉烧成后可获得280±20 μm的涂层厚度。

通过4种不同方法对样品进行检测。在第一种方法中，样品在静止的自来水中保存1周。水样取自土耳其伊斯坦布尔，分析结果见附件。在第二种方法中，将样品浸入沸水中3小时。在第三种方法中，样品在 4 wt. %乙酸溶液中浸泡1周。在第四种方法中，样品置于4 wt.%沸腾的乙酸溶液中3小时。这些试验方法分别应用于F1/F2/F3所制样板、标准玻璃和为涂覆金属的表面。试验后采集的水样用ICP进行分析。

涂覆GC涂层的表面被切割成1cm^2大小的样品。样品表面直接溅射金层后进行SEM分析。使用的SEM仪器是土耳其METU（中东技术大学）MERLAB（中心实验室）的。使用SEM JEOL JSM-6510LV设备在20μM范围内拍摄表面图像。

将细菌（大肠杆菌Top 10）在LB培养基中于37℃、200 rpm下过夜生长。以4000 rpm离心收获细胞。然后，将细胞在无菌HEPES缓冲液（pH 7.4，25 mM）中清洗至少3次。将最终浓度调整至10^5CFU/1μL。

金属平板的两面都涂覆待测试的GCC涂层材料，以防止来自金属板化学物质释放或暴露。将样板与10^5CFU 的起始接种物放入含无菌LB培养基的50 mL falcon离心管中于 37℃ 下以 200 rpm 培养16-18小时。金属板、玻璃板和空白对照作为阴性对照。测量每份样品在600 nm波长处的光密度（$OD_{600\ nm}$）。每个样品都要制作3份独立的重复样品用于评估。必要时在无菌 LB 琼脂培养基上铺展来计算菌落形成单位。

使用表达 GFP 的大肠杆菌 K12 细胞（大肠杆菌/pSB1C3-GFP）对候选GC涂层表面上的细胞粘附进行成像。将细胞在37℃下以200 rpm过夜培养生长。第二天，以4000 rpm离心收获细胞，并使用无菌HEPES缓冲液（pH 7.4，25 mM）清洗三次。将OD_{600nm}调节至0.125（10^8CFU/1 mL）。将10μL细胞接种于候选表面。盖上无菌显微镜用盖玻片以确保细菌保持在表面附近。第二天，使用LEICA倒置显微镜（DM4000）和GFP滤光块在放大40倍数下拍摄显微镜图像。用无菌蒸馏水清洗细胞10次。用显微镜记录附着在表面的剩余细胞。

结果和讨论

本文中，我们选择了三种组成不同的熔块，采用不同的施釉方式。从价格合理性和应用容易性角度，选择了最畅销的熔块组成。基于Akcoat 公司先前进行的研究和本研究中使用的熔块，我们设计了最佳烧成脱玻条件。三种GCCs采用了相同的烧成结晶时间和温度：860℃-10 min，以获得相同的密着性。根据对受试GCC表面进行的ICP试验结果可知，其释放了大量金属元素。对健康有重大影响的元素的释放值非常低。进一步研究了Ba、Co、Cu、Al等有毒元素的释放。

ICP-MS分析结果如图1所示。3种玻璃-陶瓷涂层均表现出对常温条件和热处理条件的静态和动态的耐腐蚀性，没有或几乎没有元素释放。然而，在酸处理的情况下，由于离子交换反应而发生元素释放，并超过了限值。而F1和F2样品中铝迁移显著，F3样品中铝和钡均显著。铝与溶解反应有关，因为其在玻璃结构的溶解过程中起到玻璃形成体和稳定剂的作用，而钡溶出与离子交换反应有关。在试验条件中，热处理方法与德国环境署（UBA） [5]、WRAS [6]和世卫组织（WHO） [7] 确定的试验方法最相似，但仍低于规定机构设定的限度值。随着对其他元素的检查，观察到所有涂层均适用于饮用水应用。

玻璃体GCC表面对与市政水接触的影响是科学和工程学长期关注的问题。长期暴露时，释放的金属可能对人体健康产生有害影响。因此，有必要对其进行表征和验证测试。ICP测试是评估因与水的相互作用而产生迁移元素的一种有效方法。由于要考虑局部微生物沉积物活性的影响和其他水垢条件的影响，所以还应在高pH值下检测候选产品。需要对锅炉中可能出现的高温条件进行调查。为了检测极端条件下的腐蚀性，我们使用了乙酸溶液，这是对GCC的一种有效方法 [8]。振荡培养箱模拟了水的静止和湍流状态。

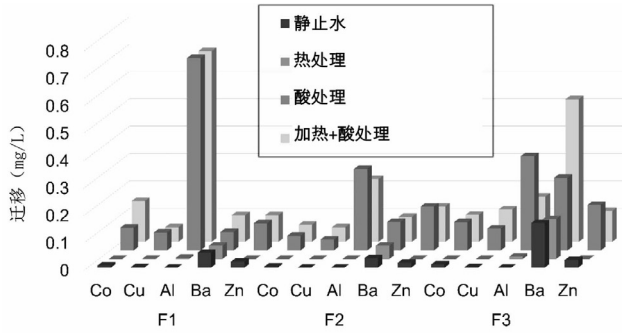


图 1：ICP-MS 分析结果。

在我们的实验装置中，我们在开放系统中使用了沸水，这可能会导致我们获得比计划更高的迁移值。热处理和酸+热处理实验都是在比正常常规锅炉系统更苛刻的热条件下进行的。

使用SEM分析评估涂层的质量和形态（图2）。1 cm^2正方形片表面为单面涂层。图2中的SEM图像显示，涂层的整体拓扑结构保持完整，仅在微观尺度上有小的缺口。这些孔隙或孔洞只占表面的小部分，也许是可以被忽略的。尽管如此，我们仍设想小孔隙可能为污染、微生物附着创造环境，以及可能导致直接从基材本身溶出金属元素（在我们的研究中，为金属金属）。

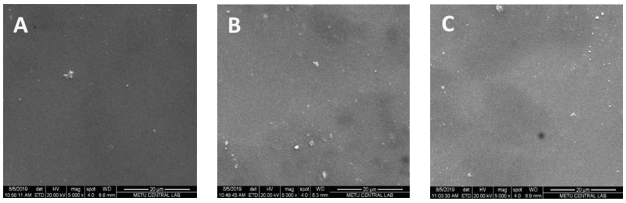


图 2：候选 GCC 表面的扫描电子显微镜（SEM）图像：A（F1）、B（F2）和 C（F3）样品。

仅对金属表面进行ICP分析，以比较源自目标表面的元素。虽然泄漏元素的浓度有显著增加，但均与有毒金属无关。我们的结论是，需要一系列的生物学分析来观察微生物的粘附和毒性。

疏水表面由于其不方便的特性，对于研究微生物粘附或生物膜形成来说是麻烦的。然而，有一些程序，如浸没接种、接触转移接种和拭子接种试验，来研究生物膜和这些表面的抗菌活性[9]。可通过DAPI和膜联蛋白等微生物染色程序可视化观察微生物形成[10]。然而，这些方法需要进一步的固定步骤和昂贵的材料。且因为选择性不足，研究活细胞的有效性不高。此外，需要在琼脂表面进行微生物平板培养，以测量存活细胞的数量。我们使用特定的大肠杆菌菌株，其可通过代谢活性表达GFP蛋白。根据荧光可实现直接计数和可视化。

图像如图3所示。24h后在候选涂层表面观察到荧光细菌。细菌种群不受泄漏元素毒性的干扰，这进一步支持了ICP结果。在正常过程中，由于水的流动和表面的疏水性，不太可能发生粘附。这种现象可以通过清洗表面来研究微生物的污染能力来验证。因此，我们使用5 mL体积的标准无菌蒸馏水进行10次清洗。剩余的荧光细菌记录在图3中。大多数细菌如预期那样从GCC上被冲洗掉；然而，仍有不同数量的细菌保持接触。玻璃测试板表面也遭受同样的情况。细菌的污染能力不容小觑。在本文中，我们报告了使用荧光细菌可视化和评估它们在疏水表面的粘附能力。从长期来看，源自细菌和藻类的污染会导致从 GC 涂层表面意外释放有毒元素。

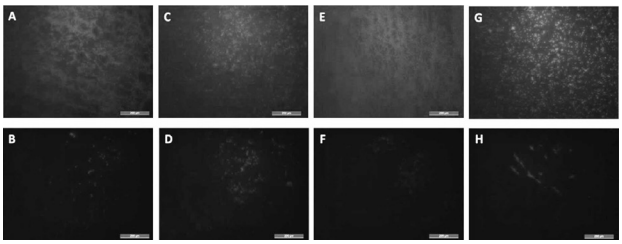
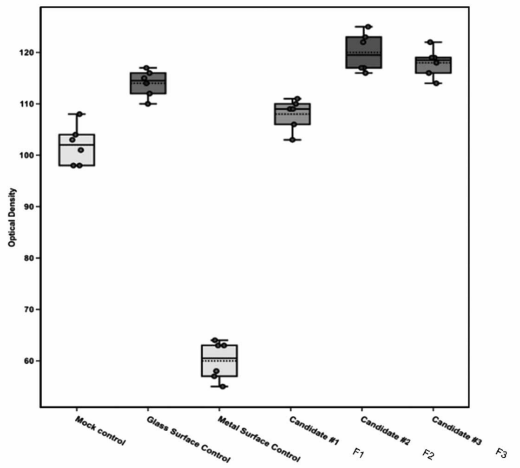


图 3：接种 24 小时（上排）和清洗后（下排），候选 GCC 涂层表面上表达 GFP 的大肠杆菌 K12 菌株的显微镜图像。A）24 小时 / 洗涤前 F1，B）24 小时 / 洗涤后 F1，C）24 小时 / 洗涤前 F2，D）24 小时 / 洗涤后 F2，E）24 小时 / 洗涤前 F3，F）24 小时 / 洗涤后 F3，g）24 小时 / 洗涤前玻璃（阴性对照），H）24 小时 / 清洗后的玻璃。带 GFP 滤光片的 Leica DM4000（放大 40 倍）。

卫生学的特性是候选GCCs涂层的有利属性。之前已对此类特性的表征进行了研究。然而，对微生物的毒性可能源于高浓度元素的释放。这些高浓度的元素也可能伤害人类。因此，抗菌活性的来源是很重要的。

我们采用标准微生物培养方法测量微生物生长[11]。测试板的双面都覆有候选GCC涂层，以防止与金属表面直接相互作用。18小时后，定量测定细胞密度。分光光度法容易出现较大的误差；还通过平板法确认了活细胞计数。结果如图4中的箱形图所示。包括玻璃表面在内的所有候选样板上微生物生长均增加。附着表面可为微生物生长或释放的元素本身都提供更好的环境。与玻璃对照相比，所有候选产品均未显示显著差异。有趣的是，无涂层的金属表面对大肠杆菌生长产生大量毒性。我们推断，候选GCC涂层不仅在释放元素的毒性方面是安全的，而且对来自涂覆基材本身的毒性也提供了保护。



由左至右：空白对照、玻璃板表面、金属表面、候选材料 F1、候选材料 F2、候选材料 F3

图 4：所有样品的微生物生长测定结果。

结论

在本研究中，我们仔细考察了暴露于不同条件下的三种候选GCC涂层表面释放的元素。对微生物生长的毒性的角度，进一步评估释放元素的影响。我们观察了GCC涂层的微生物粘附能力和阻止表面腐蚀的保护能力。使用绿色荧光蛋白表达微生物可以加强对疏水表面的验证研究。增加这种方法将有助于形成与水接触的材料的一般标准。

参考文献

[1] A. A. Andrews, Porcelain Enamels: The Preparation, Application and Properties of Enamels, Champaign: Gerrard Press, 1961.

[2] S. Pagliuca and W. Faust, Procelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes, Mantıva: The International Enamellers Institue, 2011.

[3] N. MILLAR and C. WILSON, "Vitreous Enamel Coatings," in Corrosion, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1994, pp. 16:3 -

16:12.
[4] T. Zhang, Y. Bao and D. T. Gawne, "Process model of plasma enamelling," Journal of the European Ceramic Society, vol. 23, no. 7, pp. 1019-1026, 2003.
[5] German Environment Agency, "Evaluation Criteria Document for enamels and ceramic materials in contact with drinking water (Enamel and Ceramics Evaluation Criteria Document)," Umwelt Bundesamt , Bad Elster, 2021.
[6] British Standards Institution, "Suitability of non-metallic products for use in contact with water intended for human consumption with regard to their effect on the quality of the water," BSI Standards Limited, London, 2014.
[7] World Health Organization, "Guidelines for Drinking-water Quality," World Health Organization, Switzerland, 2011.
[8] European Enamel Authority, "Quality Requirements," European Enamel Authority, Hagen, 2014.
[9] A. Perez-Gavilan, et. al., "Antibacterial activity testing methods for hydrophobic patterned surfaces," Scientific Reports, vol. 11, p. 6675, 2021.
[10] M. Howell, et. al., "Live Cell Fluorescence Microscopy to Observe Essential Processes During Microbial Cell Growth," Journal of Visualized Experiments, vol. 129, p. 56497, 2017.
[11] L.-M. Mauerhofer, et. al., "Methods for quantification of growth and productivity in anaerobic microbiology and biotechnology," Folia Microbiologica, vol. 34, no. 3, pp. 321-360, 2019.

球磨机优化

第 25 届国际搪瓷商大会 – 日本京都 2023 年 5 月 8 日 -11 日
Jeffrey R. Hoffmann, V.P.
Paul O. Abbe, 美国

在设计和制作湿式和干式球磨机时，有几个独立变量需要考虑。由于时间有限，对于*已经安装的干式球磨机*，我将重点介绍两个重要的独立变量，即：物料装填量和研磨介质尺寸。在研磨操作过程，物料装填量经常被忽视或根本不检查。研磨介质尺寸具有矛盾性，因为即使是尺寸上的微小变化也会使介质的两个性能朝着看似相反的方向变化。（研磨介质：球石等研磨体）

- 物料装填量
- 研磨介质尺寸
- 研磨介质密度
- 研磨直径
- 研磨速度
- 研磨时间

研磨区 – 研磨介质在球磨机内的不同位置运动，产生的压力也不同。在大多数情况下，与球磨机筒体底部接触的一层介质会被提升条卡住或仅由介质和物料的自重负载所压住，其速度为零（湿式球磨机可能有滑移，在本文中仅介绍干式球磨机），因此仅会对物料进行少量压缩。大部分的研磨是在这样的过程中发生的，即当介质从物料堆的“肩部”或顶部跌落到物料堆的“脚趾”或底部的过程。当介质从物料堆上跌落时，会冲击暴露在其他研磨介质表面的物料。在物料堆的内部，也存在介质的滑动和循环运动，因此对物料也具有滑动和剪切作用。为了利用介质从物料堆上的跌落作用，而不浪费能量或减少因介质与介质直接碰撞造成的介质磨损，我们需要确保有足够的物料装填量。

了解了有效研磨是如何发生以及在何处发生后，我们也看到了球磨机的局限性。它们仅在较窄的物料装填量范围内发挥最佳作用。在下面的讨论中，将以一个标准球磨机为例来阐述，标准研磨机中研磨介质的装填量占滚筒容积的50%。一些较老的球磨机的介质装填量可能仅使用30%至40%的滚筒容积，但原理相同。对于最佳堆叠球体，均匀球形介质之间的空隙率为26%，对于随机堆叠球体，均匀球形介质之间的空隙率为36.5%。这使得50%介质装填量的空隙率为13%-18.25%。如果在此基础上添加一些产品，物料装填量通常要接近25%。作为一个起始点，通常25%的物料装填量可以确保研磨介质之间和顶部都有产品。物料太少将引起研磨介质直接碰撞，进而增加介质磨损并降低效率。物料装填量过多，产品将缓冲介质的碰撞，也会降低研磨效率。

25%物料装填量只是一个起点。研磨操作过程中，必须根据经验确定最佳装填量。

1. 根据初始粒度、形状和孔隙率的情况，许多（即使不是大多数）物料会随着粒度减小和均匀化而变得更致密。最终导致产品更细但体积更小。装填量必须根据这样的体积减少而进行调整。
2. 根据最终未夯实的堆密度（如已知）计算25%装填量。
3. 装填球磨机并运行几分钟。
4. 打开球磨机并检查装填状况。
   a. 如果物料太少，可以清楚地看到裸露的研磨介质
   b. 如果物料过多，会很难分辨出介质的外形
   c. 当装填量最佳时，介质将看起来像被雪覆盖那样，隐约可见到研磨介质的球体外形
5. 在研磨过程中，需要数次停止球磨机并检查球磨机的装填状况。
6. 根据需要添加物料，记录物料重量，继续运行并按照上述步骤4的标准检查物料状态。请注意，首次进行此操作时，操作中途添加的物料在球磨机中的停留时间和真正需要的时间是不同的，因此粒度分布可能偏离或球磨机需要运行更长的时间。
7. 最后，初始装填的和后续补充的物料总重量即为下一次生产运行的初始装填量。

介质尺寸和数量

以下以均匀尺寸的球形介质为例进行阐述。

研磨介质尺寸是球磨独立变量中最矛盾的。球磨机设置常被认为是一种“艺术”，但这只是对此变量的两面性缺乏理解。矛盾性表现在，介质直径的微小变化，会导致单个介质的质量的巨大变化和介质总数量的大幅变化。

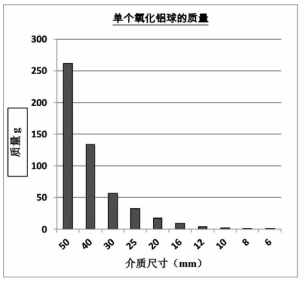
考虑因素1 - 介质尺寸vs初始粒度 —— 颗粒尺寸不得超过介质尺寸的15%。这使得颗粒落在介质之间，而不是在顶部“漂浮”。在锤式研磨机或辊式破碎机中，大颗粒的粒度可以有效地快速下降。虽然向球磨机中加入大颗粒也是可以的，但是要么需要尺寸大得多的介质或者使用不是最优化的混合尺寸的介质。研磨介质一般在6 mm（1/4"） 至25 mm（1"） 范围内，最大尺寸为38 mm (1.5")。

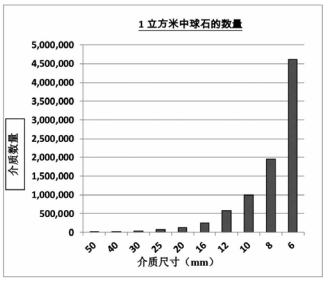
考虑因素2 - 使用可有效提供所需最终粒度和分布的最小介质。通常利用实验室试验或生产研磨试验来确定。更大的介质意味着单次碰撞的能量更大，但是介质数量更少以及单位时间内的碰撞次数更少（译者注：介质的装填量50%不变的前提下）。球磨机具有固定功率（Kw），因此我们要优化能量的使用，而不是增加或减少总能量。

考虑因素3 - 对介质尺寸进行微小变更。将介质尺寸（译者注：球石直径）从 20 mm 变更为25 mm，每个球石的质量几乎增加一倍，从 17 g 增加到33 g，但球石数量从125,000减少到64,000。质量和数量都有相当大的变化，这也是介质悖论的基础。即稍微增加介质尺寸会增加每次撞击的质量和能量，但撞击的次数要少得多。

为便于说明，下表显示了，介质尺寸每减小一级，单位体积内的球石数量就*增加一倍*，同时单个球石的质量约*减半*。

介质直径（mm）	介质数量（/m³）	单个氧化铝球的质量（g）
50	8,000	262
40	15,625	134
30	37,037	57
25	64,000	33
20	125,000	17
16	244,141	8.6
12	578,704	3.6
10	1,000,000	2.1
8	1,953,125	1.1
6	4,629,630	0.45





结束

[如果还有时间，介绍研磨介质材料和密度。]

研磨介质密度 - 最后值得一提的是，可利用介质密度来提高研磨性能。通常研磨介质的选择前提是尽可能减少介质的污染，因此此处的任何变更只能作为一个参考选项。在实验室中限制会更少，但是生产用球磨机在设计时已经考虑了特定的介质密度，因此可能不会选择增加介质密度。研磨机的功率/Kw是由球磨机尺寸、转速、介

质装填比例和研磨介质密度确定的。最初设计使用氧化铝介质的球磨机，如果替换成氧化锆介质，功率将需要提高44%。如前所述，所有其他变量保持恒定，这意味着更小的介质可能会增加介质数量。

大幅增加现有球磨机电动机的功率是不实际的，但如果可以使用不锈钢，那么需要将球磨机的功率翻倍。如果将过程做到极致，使用碳化钨介质时球磨机的驱动功率为使用氧化铝介质时候的4倍。碳化钨介质通常仅用于研磨或混合碳化钨粉末。

研磨介质密度

	配方	密度 g/cc
Alumina-氧化铝	Al_2O_3	3.93
Zirconia-氧化锆	MgO 稳定的 ZrO_2	5.68
钇稳定氧化锆	Y_2O_3 稳定的 ZrO_2	5.85-6.10
不锈钢（一般为 1.4512/400 级）	Fe，Cr，Ni	7.93
碳化钨	WC	15.63

尽管大多数污染来自研磨介质，而不是球磨机筒体，但介质-球磨机内衬之间存在兼容性限制。氧化铝内衬球磨机适用于氧化铝或氧化锆介质，不锈钢或聚氨酯内衬球磨机适用于不锈钢介质。只要功率足以转动球磨机，聚氨酯内衬球磨机与所有研磨介质兼容。聚氨酯在干式或湿式研磨中都具有优异的抗磨损特性，但不与任何溶剂相容，无论其稀释程度如何。

介质和球磨机兼容性

	球磨机内衬材料			
介质材料	氧化铝	钢	不锈钢	聚氨酯
氧化铝	✓	×	×	✓
氧化锆	✓	×	×	✓
钢	×	✓	×	✓
不锈钢	×	×	✓	✓
碳化钨	×	✓	✓	✓

瓷釉物品的表面析出

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

摘要

2017年，意大利搪瓷协会（CISP）和欧洲搪瓷协会（EEA）启动了“搪瓷制品表面元素析出”研究，作为一项合作性（非评估性）实验室测试，旨在确定烹饪和烘焙用搪瓷制品的表面析出情况。根据这项研究撰写了一份长达450页的最终报告，为该行业提供了相关的信息来源。由于缺乏对这一问题的有力研究，因此迫切需要收集关于搪瓷物品表面元素析出的信息。当时，唯一与之有关的研究机构是欧洲联合研究中心（JRC）的“陶瓷制品中金属析出物的测试方法（2016）”和“陶瓷和水晶餐具中金属迁移的可持续测试(2017)”。然而，这两项研究所涉及的搪瓷物品为数甚少，因此从统计角度来看，其并不能形成重要数据库。目前，流通于欧洲市场的搪瓷产品的制造商没有统一的欧洲标准，规定瓷釉必须满足哪些要求才能被视为符合食品接触要求。此外，欧盟各成员国各自规定了不同的测试方法，因此标准化机构采用不同的标准，以支持行业发展满足其国家要求。鉴于即将对理事会指令84/500/EEC“各成员国关于与食品接触的陶瓷制品的法律的相似程度” 进行修订，该指令的范围可能将包括瓷釉，且该指令将最终规定适用于整个欧洲的测试方法，因此有必要对测试方法的再现性、元素可追溯性、测量不确定性和制备阶段的可变性方面进行评估，以确定哪种当前所用的方法最为可靠。该研究确定了欧洲立法者在使用该材料前必须考虑的可检测限值（LOQ和LOD）和技术界限。这些方面本身也互相关联，不仅是为了给制造商提供一个公平的竞争环境，也是为了在进行市场监督时方便控制当局及其实验室的工作。

引言

本研究采用与上述JRC研究相同的方法和标准进行，该方法和标准由标准**ISO/IEC 17043一致性评估-实验室评估试验的一般要求和标准ISO 13528实验室比较评估试验中使用的统计方法**制定。这项合作研究旨在获取与食品接触的搪瓷制品中金属离子释放的信息，以促进开发相关分析方法。因此，这项合作研究是JRC研究项目“陶瓷制品中金属释放的测试方法”（2016）的延伸。实验室间会议于2019年举行，但预计会就测试协议进行长期辩论。由于立法者尚未表示对其中任何一种都有偏好，因此目前用于测试食品接触合规性的所有模拟条件都被纳入研究。研究还以不同的测试持续时间为变量，以模拟物品的实际使用情况（在炉上烹饪和在烤箱中烘焙）。

模拟条件	温度	持续时间	循环	参考
3%乙酸	95° C	2 h	第 3 循环	EN ISO 4531
3%乙酸	95° C	30 min	第 3 循环	EN ISO 4531
3%乙酸	22° C	24 h	第 1 循环+第 3 循环	EN 1388-2
0.5%柠檬酸	100° C	2 h	第 1 循环+第 2 循环+第 3 循环	EDQM 指南 2013 年第 1 版
蒸馏水	95° C	2 h	第 3 循环	第 10/2011 号法规（EU） EDQM 指南 2013 年第 1 版 意大利 DM 1973 年 3 月 21 日

表 1——“瓷釉制品（玻璃质）的表面析出”研究所使用的测试方法

没有关于在第一个循环中按照EN ISO 4531测试的产品可以用数据。可用样本的数量决定这项评估是不可重复的。

来自不同国家的30个实验室参加了此次测试。他们被分为两组：完整样本组，共接收22个样本（主要是物体），以及样本数量较少组，共接收8个样本（主要是液体）。第一组（10个实验室）被正式命名为**多矩阵全阶段组**，其目标是评估标准EN ISO 4531。第二组（20个实验室）被命名为**样本数量较少组**，其目的是收集数据，以便与50个实验室所进行的陶瓷研究进行比较。该划分有助于对数量巨大的样本进行分配，以确保研究的统计相关性，同时避免大量样本，从而导致自愿生产和运输这些样本的公司望而却步。

该研究对四种不同类型的真实样品进行测试，这些样品均根据标准样品的要求生产。样品在成员公司的场所内使用最先进的程序进行制备。日常生产线暂停以便生产样品。样品所用配方含较高剂量的元素，以评估最坏情况下模拟环境中的析出情况。样品选自生产过程，且排除生产线的第一个和最后一个样品。样品生产的每一步都经过监督和登记，以便于追溯。所有这些程序都确有必要，以最大限度地提高同质性，并避免将样品可变性作为附加参数。样品组包括涂有AA和A+瓷釉的钢制烤盘、涂有A+瓷釉的铸铁烤架、涂有AA瓷釉的铸铁锅、与涂有AA或A+瓷釉的烤盘接触并经EN 1388-2测试的液体、加标液体和空白样品。并非所有的实验室都能进行测试，因而参与研究的实验室数量略微减少至24（多矩阵全阶段组7个，样本数量较少至17个）。此项研究共对370个样本进行了测试。

测试结果的统计学评估

并非所有实验室都提交了测试结果。其中6个实验室没有提供任何信息，因此被排除在研究之外。根据上述标准，在本研究中，通过与其他实验室进行比较得出统计分析结果，以此来评估绩效，进而确定分配值和绩效评估标准。最常见的能力测试分析技术，通常假设有效实验室提供的测试数据集大致为正态分布，或至少为单峰且合理对称。为了证实这一点，至少在视觉上，应使用数值库直接得出内核密度图，且可通过R和Python编程语言获得。

采用对称鲁棒性技术以克服与数据对称性有关的问题。一个稳健的统计方法能够对一组正态分布结果中心进行描述，而无需将特定值识别为异常值并将其排除在后续分析之外。在这项研究中，算法A被用于经winsorisation过程以转换原始数据，以提供近正态数据的平均值和标准差的替代估计。由于在几乎整个数据集中，异常值的比例预计低于20%，因此上述步骤具有可行性。算法S适用于计算各实验室提交的多份数据副本的标准偏差，即添加液体、来自烤箱托盘、第一和第二层烤箱托盘的液体。对于一些项目和分析而言，只有少数实验室汇报了实验数据（大部分是烤箱托盘、烤架和锅）。在这些项目和分析中，应用针对少数实验室的程序，即算法A，没有位置迭代，使用中值作为位置估计。

为了确定本研究的赋值，从各实验室的结果中选择共识值作为从实验室汇报的结果中获得的有效平均值，并利用算法A进行计算。这种方法通常具有一定局限性：例如，如果Mandel的h和k统计图显示的结果模式与其他图明显不同，则表明各实验室的结果之间缺乏一致性。不同分析对象的持续高或低变化和/或极端（高或低）平均值（与其他实验室相比）表明了这种情况。尤其是某个提供简化数据集的实验室显示出Mandel k统计量的一般极值行为，表明其重复性低于其他实验室。

尽管如此，对 Mandel h和k统计图的综合研究表明，几乎所有实验室的结果都没有显示出固定模式。这一点在Mandel h统计图中得到了证实，即有正的统计值，也有负的统计值，缺乏单一的数据模式。

另一个限制可能是由于缺乏有关实验室所用校准标准的信息，因而难以确定共识值的计量可追溯性：在本研究中，在研究开始之前，收集并分析了关于校准和其他相关方法条件的原始数据。

参考赋值，赋值 x_{pt} 的标准不确定度估计为：

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

其中s^*即统计结果的稳定标准差，p即参与实验室的数量。如果$u(x_{pt})<0.3\ \sigma_{pt}$，则赋值的不确定性可以忽略，不包括在本轮的能力测试的结果解释中。在这项研究中，由于实验室数量满足相关关系，因此添加液体、来自烤箱托盘、第一和第二层烤箱托盘的液体几乎始终满足该标准。在某些情况下，如当实验室未汇报所有分析对象的结果时，则不符合该标准。另一方面，对于第三、第四、第五和第七层烤箱托盘、所有烤架和所有锅，由于实验室数量较少，因此也未满足该标准。在这些情况下，由于无法确定可靠的赋值，因此没有评定这些实验室的绩效分数。

通过对实验室标准差的稳健估计得出本轮共识统计数据，以进行绩效评估。使用这种方法，根据同一轮的实验室结果便能对能力评估的标准偏差进行计算，即σ_{pt}。计算公式：$\sigma_{pt} = s^*$，这种方法是使用算法A能得出的较有效的标准偏差。

这种方法最简便的地方通常在于利用了绩效分数（如z分数），并将根据熟练程度评估的标准偏差设置为标准偏差的计算估计值。

尽管如此，本研究寻求一个通用模型的可用性来导出标准差的值。这种可能性的优点是被测对象之间的客观性和一致性，即使这种模型是基于经验。所选的是Horwitz曲线，该曲线使用“Horwitz标准偏差”，即待测定分析物质量分数的表达式；然后，根据参与者的数据计算出的标准偏差值与Horwitz标准偏差（称为HorRat）之间的比率，给出了关于实验室间变异性上限的信息。

尽管如此，本研究寻求建立一个可用模型来计算标准差值，其优点在于被测对象之间保持客观性和一致性，虽然这种模型以经验为基础。本实验所选用的是Horwitz曲线，该曲线使用“Horwitz标准偏差”，即待测定分析物质量分数的表达式；随后，根据各实验室的数据计算出标准偏差值与Horwitz标准偏差（称为HorRat）之间的比率，以此表示实验室间的差异上限。

本研究采用z评分作为绩效统计数据，即观察值高于或低于平均值的标准偏差数。根据标准，其计算公式为 $z_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}}$，其中$x_i$是熟练度测试结果。与HorRat>2相对应的z分数值突出显示，以警示读者它们的显著性较差。其中两个实验室的Mandel k和h统计表现比其他实验室差；然而，完整数据集和缩减数据集的全局z评分行为并无负面表现。

数据收集

在所有实验室都收到样本后，CISP即发送测试方法，并随后主持一场网络研讨会，以展示如何将结果插入至指定的Excel数据表，该数据表将上传到该研究的官方网站。每个实验室都有一个自动生成的PIN码，凭该PIN码可以访问网站并发布结果。PIN码允许各实验室使用匿名身份，同时是每个实验室获取绩效评分Z的必要工具。

研究收集的主要依据和观察到的现象

准备阶段的测量不确定度、矩阵效应和可变性

加标液体用于评估实验室绩效及其在分析阶段的不确定性。加标液体在制备阶段不存在不确定性。加标液体和来自真实样品的液体之间的比较将可能出现矩阵效应。本实验观察到了一个重要的矩阵效应，这是由于加标液体的结果与从真实样品中获得的液体的结果之间存在很大差异。测量不确定度值彼此间的差别难以解释。在实际样品的制备中出现了更高的不确定性。旨在对标准EN ISO 4531进行评估的多矩阵全阶段组记录的测量不确定度值比加标液体声明的不确定度值平均高10倍。搪瓷样品较为复杂，只有少数实验室有能力完成制备。被认为优秀的实验室的表现并没有比其他实验室更出色。此外，实验结果没有显示ICP OES和ICP MS之间存在差异。从技术上讲，这一现象可能是由于悬浮二氧化硅对检测器造成了干扰。悬浮在液体中的胶体二氧化硅似乎与测量不确定度的扩大有关。由于研究排除了采样不确定性（因为样品均使用最先进的程序制备），EN ISO 4531因而会导致极高的不确定性，因为在样品处理中观察到了更高的不确定性。

不同类型的搪瓷的比较（AA和A+）与不确定度

烤箱托盘中的AA瓷釉的析出率和测量不确定度比a+瓷釉更高，铸铁烤网上的A+瓷釉与烤箱托盘上的A+瓷釉的测试反应不同。这可能是由于铸铁烤网表面更粗糙，增加了暴露面积，导致析出不同。

循环数和不确定性

在大多数情况下，第一个循环在室温和高温试验中的不确定性都较高。这可能是由于烘烤过程中烤箱内存在粉末，特别是在节能烤箱的托盘内，放入烤箱的产品置于即将从烤箱取出的产品旁边，因此前者可能会对其他产品造成污染。数字显示，搪瓷是一种惰性材料，其顶层可能有一层薄膜，该薄膜随着使用而溶解。该层的第1次和第3次循环测试出现了显著差异，这有助于解释为什么我们注意到与真实样品接触（高浸出率）的液体与加标液体（从未接触真实样品的人工液体）之间存在差异。尽管搪瓷更接近于玻璃而非金属，但其玻璃硅层却比陶瓷更厚。此外，搪瓷在厚度上并不均匀。搪瓷不能被归类为均匀的惰性材料，对第三次循环的评估更好地反映了析出量随时间的变化。

方法学比较及其不确定性

在100℃下进行的测试（在本例中，使用柠檬酸进行的测试）得出的结果最不稳定，此时S*值[1]至少比其他值高3倍。当出现这样的系统性错误时，应取消测试，而非对测试方法予以改进。标准EN 1388-2（室温试验）中规定的方法显示，测试准备阶段的可变性较低，测量不确定度也较低。这些发现主要是由于在100℃下进行的任何测试都不能被认为具有稳定性，且不断添加模拟物会导致出现新的不确定性。此外，当温度为100℃时，在不同海拔高度的测试方法不同。EN 1388-2在第三个循环中规定的测试方法显示了较低的测量不确定度。

时间和温度

测试结果易受测试时间和温度的影响，而与每种金属离子的化学性质关系不大。如果温度较低，接触时间越长并不一定导致更高的析出率。

铸铁制成的工业样品

如果与涂覆于钢上的A+搪瓷相比，铸铁上的A+搪瓷中某些元素的析出率更高。研究表明，铁的析出量极高，在某些情况下，铝的析出量也很高。从技术角度而言，这可能因为铸铁的碳浓度较高，因此可能将各自元素转移至表面。铸铁更粗糙，接口面积也更大。铸铁通常会出现气孔和气泡。铸铁富含碳，在燃烧过程中与氧气反应后会释放气体。铸铁产品的生产用炉各种各样，但都有一个连续的直室炉，并会引起升华现象。铁的高析出率可能与测试的方法有关，而烤架的测试方式却是浸入而非填满。锅的边缘没有上釉，并且可能在测试过程中有铁析出。在锅内装满酸溶液，并盖上硼硅酸盐锅盖，对其进行2小时的测试，期间溶液释放的水蒸气凝结在盖子上，并溶解边缘的金属，金属随后将会落入溶液中，从而导致在最终分析时检测到铁浓度。对于烤架来说，如果测试正确进行，样品可能在小面积内氧化或损坏，导致搪瓷表面不能再起到阻挡作用。烤架因其形状独特，因而是最难进行测试的产品。对其进行填充和浸渍似乎都不合适，但由于切割样品具有挑战性，且需要合适的设备和专业知识，因此无论如何，这些步骤对控制当局而言仍是最简便易行的搪瓷物体测试方法。至于罐子，其钴析出率较低，但铁的析出率却较高。钴浸出率较低可能是因为使用的是白色（透明）搪瓷，这意味着进行了两层涂层和两次烧制。另一个有趣的现象在于，AA搪瓷铸铁锅和A+搪瓷铸铁烤架的高温试验中，铁的析出率均较低，这可能是由于试验的持续时间较短。

NIAS–意外混入的物质

汞是该研究唯一一个意外发现的元素。一般来说，由于测试溶液中检测到的NIAS浓度较低，因而通常非常接近检测极限，这意味着测量的不确定性非常高。研究发现镍的浓度接近LOQ，这意味着镍的析出率低。因此，不确定性的上升是正常的，因为这是不确定性接近LOQ的反应。NIAS的存在可能与搪瓷原材料的开采来源及其生产环境有关。

Z-分数

与之前的想象相反，尽管受认可的实验室表现稍好，但被认为出色的实验室的表现并没有优于其他实验室。实验结果没有显示出ICP OES和ICP MS之间具有差异。这再次证明搪瓷样品难以处理，并且需要稳健的测试程序。

结论

多矩阵全阶段小组收集的数据

多矩阵全阶段组（旨在对标准EN ISO 4531进行评估）得出的测量不确定度平均比基于加标液体的不确定度高10倍。这证明搪瓷样品是一个复杂的处理对象，只有少数实验室有能力完成对搪瓷样品的准备。EN ISO 4531的高不确定度表明该标准亟须修订。

样本数量较少组收集的数据

在大多数情况下，在室温和高温试验中，第一个循环都显示出较高的不确定性。实验数据显示，搪瓷是一种惰性材料，其顶层可能有一层薄膜，该薄膜在使用时溶解。该层在第1个和第3个循环之间产生显著差异。在几乎每种情况下，第三个循环的析出量比第一个和第二个循环更低。对第三个循环的评估更好地反映了随时间推

移的析出情况。标准EN 1388-2（室温试验）中规定的方法显示，搪瓷物品在准备阶段的可变性较低，因而测量不确定度更低。这些发现与以下事实有关，即在100℃下进行的任何测试都不能被认为具有稳定性。EN 1388-2在第三个循环中规定的测试方法显示了较低的测量不确定度。

在评估搪瓷物品的最佳测试方法时，立法者必须考虑当前标准的再现性，以便控制当局能凭借可靠的方法进行市场监督。目前，标准EN 1388-2应是最可靠的测试。如有其他更适用于此类材料测试的方法，则需根据ISO/IEC 17043标准《一致性评估-实验室间评估试验的一般要求》和ISO 13528标准《通过实验室间比较进行评估试验所使用的统计方法》再次进行实验室间关于搪瓷物品的必要验证。

参考文献

- ISO/IEC 17043 Conformity assessment - General requirements for interlaboratory evaluation tests
- ISO 13528 Statistical methods used in the evaluation tests by interlaboratory comparisons
- 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

情况介绍

- 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/

硬质颗粒复合高耐磨搪瓷涂料的研制

Yasin Bozkurt YILMAZ[1,2], Nurullah ÇÖPOĞLU[1,2], Buğra ÇİÇEK[2]
1 Akcoat 研发中心，搪瓷涂料部，第二工业区，54300 Hendek/ 萨卡里亚 / 土耳其
2 耶尔得兹技术大学，冶金和材料科学工程系，34210 Esenler/ 伊斯坦布尔 / 土耳其

摘要

炊具涂层当前存在的诸多问题中，耐磨性是最重要的特性之一，因为它与炊具表面和食品污染有着重要关系。在本研究中，为了提高耐磨性，研究人员通过向玻璃釉料基体中添加硬颗粒，以增强玻璃釉料基体并防止釉质结构中的裂纹产生和扩展。区别于其他釉料成份，B_4C是作为硬颗粒被选择添加的。制作了含各种不同比例添加剂的样品并施釉于铸铁上。通过SEM-EDS和XRD分析，研究添加剂对玻璃基体微观结构和相态的影响。采用质量损失法进行PEI磨损试验，以检验硬质颗粒的耐磨性。通过比较测试样品的表面微观结构和形貌以阐明磨损机理。本研究还进行了色彩光泽度和表面粗糙度测试，确定了B_4C的影响。结果发现，添加16wt.%B_4C后将产生高强度界面，并与玻璃基体共同作用减少裂纹的产生。稳定的机械结合使磨损过程中的质量损失减少了54%，颜色变化ΔE小于2。

1. 引言

虽然搪瓷涂层具有高耐腐蚀性和高硬度，但由于其断裂韧性低，因而耐磨性也较低[1]。提高搪瓷涂层耐磨性主要有两种基本方法。首先是调整玻璃结构，但此类研究的文献较少，难以通过此类方法提高耐磨性[2]。另一种方法是使用研磨添加剂，氧化物形式的化合物如氧化锆、氧化铝、锂辉石和长石均可被用作研磨添加剂。该方法一般可减少或消除涂层中的孔隙率[3]。然而，使用这些添加剂对提高耐磨性的效果并不明显。在使用研磨添加剂时，与氧化物不同，优选硬质陶瓷颗粒。该方法的目的是确保硬质陶瓷颗粒能够与玻璃相结合，进而延迟机械冲击期间裂纹的形成或减缓裂纹的扩展。研究文献中分别使用碳化硅（SiC）、二硼化钛(TiB_2）和纳米碳化钨（WC）添加剂进行实验[1,46]。与其他方法相比，添加硬质陶瓷颗粒可以更有效地提高耐磨性。在本研究中，研究了B_4C添加剂对湿式铸铁搪瓷涂层耐磨性的影响。

2. 材料和方法

2.1 样品制备

本实验采用Akcoat的湿法用的商业釉料产品（RTU 0312），涂覆在黑色铸铁上。产品所含的熔块具有低粘度，是以硼硅酸盐为结构基础的。熔块的氧化物组成如表1所示。所有样品中研磨添加剂的含量均保持固定。粘度剂：选用0.8 wt.%无定形二氧化硅(SiO_2）、4.5 wt.%高岭质粘土($Al_2(OH)_4Si_2O_5$)和0.3 wt.%亚硝酸钠($NaNO_2$）。另外添加8%的SiO_2（石英）研磨添加剂，由于其具有耐火性，被用来抑制釉料样品的膨胀。另一种耐火材料B_4C (99.9%纯度，Nanografi公司，d90=50μm）添加剂，分别以8 wt.%和16 wt.%的比例添加。以上材料和熔块一起混合干磨15分钟。使用氧化铝-锆质球石，重量850g。使用不同尺寸的球石进行研磨以使釉料尽量均匀。球石的直径为：15mm、20mm和25mm，对应比例分别为33%、33%和34%。使用60目筛网对干磨的粉末进行过筛。

表 1. 研究用熔块的成分

氧化物	百分比(wt. %)
SiO_2	55.00
B_2O_3	10.00
$Na_2O + K_2O + Li_2O$	11.5
$CaO + MgO$	10.5
$NiO + CaO$	2.5
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	5.5
TiO_2	5

样品代码如下：参考样品——不添加B_4C添加了8wt.%石英添加剂；样品B8——添加8wt.% B_4C；样品B16——添加16wt.% B_4C。通过湿式喷涂工艺将釉料样品喷涂在铸铁板上。将喷涂好的样板在770℃条件下烧制12分钟。此外，通过压制法将RTU样品压制成小丸。将获得的小丸在770℃条件下烧制12分钟。将烧结的小丸进行研磨，并进行XRD分析，X射线衍射分析采用CuKα射线，扫描范围(2θ）为20°–70°（Bruker D8 Advanced Eco）。

2.2 磨损试验

本实验采用质量损失法考察了添加剂对研磨性能的影响。根据ISO 10545-7标准对样品进行5000次PEI测试，测量了试样在1000次循环磨损试验前后的质量变化，并根据质量变化评估出试样的耐磨性。

2.3 涂层试验/分析

通过SEM-EDS（Jeol JSM-6060LV）方法检查标准和磨损试验后涂层的微观结构。涂层的密着性能根据EN 10209标准进行测试。在磨损试验之前和之后分别测量涂层的颜色和光泽值。颜色测量（Konica Minolta CM-700d分光光度计）根据ISO 7724（SCE D65）的标准进行测试。光泽度根据ISO 2813标准，在60°下进行测量（TQC Sheen Polygloss）。样品的粗糙度用Time TR200（加拿大多伦多）粗糙度测量仪进行测量。

3. 结果与讨论

3.1 XRD 分析

样品的XRD分析如图1所示。由于使用了二氧化硅做研磨添加剂，样品中检测到了石英晶体，并且在所有样品中也检测到透辉石晶体。这种晶体的形成被认为是玻璃相失透的结果。参考样品中只检测到了透辉石和石英晶体，除了这两种晶体，在其他测试样品中没有检测到除B_4C以外的其他晶体，这表面B_4C的添加不会对结晶造成影响。此外，B_4C并没有像预期的那样转变成不同的晶相。但在烧制过程中，B_4C可能被氧化形成B_2O_3（1,2）。

$$B_4C + 4O_2 = 2B_2O_3 + CO_2 \quad (1)$$

$$B_4C + 7/2\ O_2 = 2B_2O_3 + CO \quad (2)$$

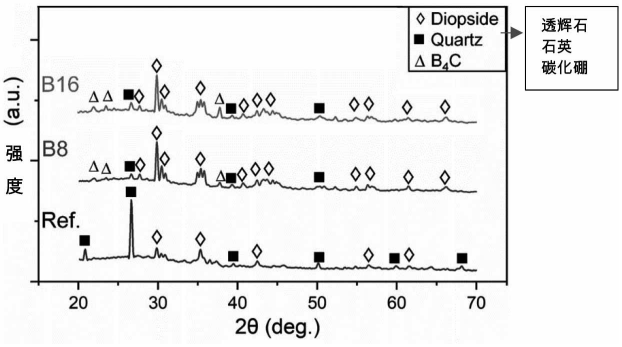


图 1 所测样品的 XRD 图谱

3.2 耐磨性

样品质量损失值以PEI试验结果表示如图2所示。在第1000次循环后，参考样品已侵蚀约20mg。随着循环次数的增多，样品的磨损量也在增加。经过5000次循环后，磨损量达到90mg。在前1000次循环中，含8wt%B_4C的样品的磨损量为35mg。随着磨损循环的增多，该值略有增加，在最后一个循环后测量到磨损量为45mg。在含有16wt.%B_4C的样品中，第一次循环后测量到的磨损量为22mg。在最后一个循环磨损量为24 mg。添加剂的添加对样品在第一个循环后的耐磨性产生了不利影响。但是，随着磨损量的增加，样品的耐磨性也随之增强。有关添加剂提高耐磨性的机理请参见微观结构分析部分。

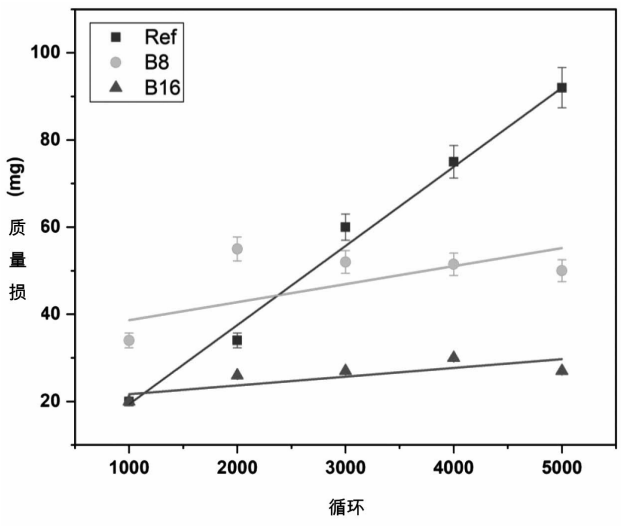


图 1 研磨样品的质量损失

3.3 微观结构分析

样品的SEM图像如图3所示。参考样品的分解发生在多孔区域。在磨损期间，在各种各样的薄片内部产生张力，导致表面随着磨损的进行GC结构中出现了典型的脆性断裂。B8样品中的大部分颗粒仍然包含在结构内部，虽然某些颗粒在测试期间被磨损。此外，尽管有一些微裂纹，该结构仍保有稳定性。由于基体与B_4C颗粒保持紧密连接，在B16样品的表面只能观察到微弱的磨损痕迹。虽然GC表面在玻璃失透过程中也形成了孔隙，但是图片显示在磨损过程中没有颗粒被去除。因此，微裂纹和大裂纹的增长减少了，而磨损也仅发生在表面。与其他样品相比，B16样品在磨损后的质量损失最小。

常用质量损失度来评估搪瓷的耐磨性。被测样品的质量损失于循环次数的关系如图2所示。虽然，在磨损过程中玻璃薄片会堵塞孔隙，但这种情况可通过使用流水系统和真空机制加以避免。所有样品在5000次循环后的质量损失均小于参考样品。裂缝和孔隙的形成以及表面结合颗粒的分解导致在磨损试验期间出现非均匀性损坏。与含颗粒的样品相比，参考样品的质量损失更大。B16样品的质量损失结果比B8（原文误作B18）样品更小。当样品开始研磨，显露出表面的孔隙，进而表层被磨去。表面磨损即孔隙暴露、表面变粗糙的过程。去除表面粗糙部分的方法是亚表面磨损。由于砂轮的反复运动以及在亚表面中缺乏结构孔隙，粗糙度降低，由此产生了光滑的表面。人们发现，含有石英的样品耐磨性更低，质量损失值更大。由于石英颗粒和搪瓷基质之间的热膨胀系数不匹配，当石英存在时，会出现更多的孔隙和应力点。

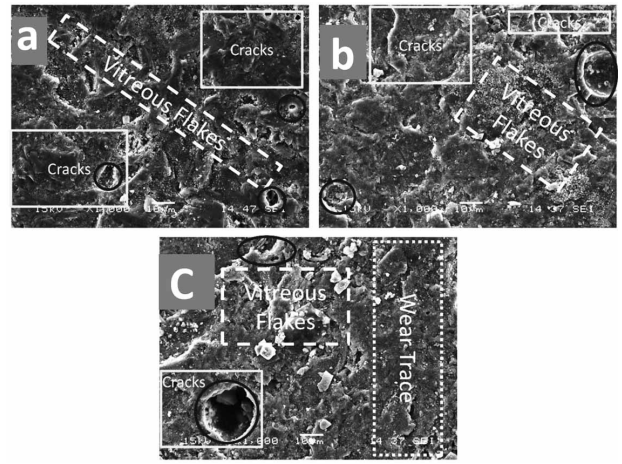


图 2 被测样品的表面 SEM 图像　a）参考 b）B8 c）B16

3.4 涂层试验

实验发现，比较样品B8和B16，结果显示添加更多的B_4C可以缓解表面粗糙度的变化。如图2中的质量损失数据所示，B16样品具有较高的耐磨性，导致表面粗糙度只出现轻微变化。磨损试验后，参考样品的光泽度变化（图4-a）最大，但粗糙度变化戏剧性地明显较小（图4-b）。这可以通过研磨作用形成光滑表面的机理来解释。

由于参考样品不具耐磨性，使得磨损作用能在玻璃体结构中形成了一个光滑的区域，最终使粗糙度变化最小。磨损样品的颜色变化见图4-c。样品表面的白度随着磨损增加而增加，由L值表示。图6所示的磨损行为并不完全以颜色变化现象为特征，但它确实能够发现并解释磨损对材料的影响。

B8和B16颜色变化最小ΔE<2，这与表面和亚表面的磨损现象一致。参考样品的颜色变化值最大，样品L值的变化是ΔE值增加的主要原因。磨损试验后产生的薄片导致所有样品的L值均升高。因此，磨损试验后的颜色变化随着试样L值的增大而减小。然而，表面和亚表面的磨损过程包含B_4C颗粒的样品的颜色变化造成影响。

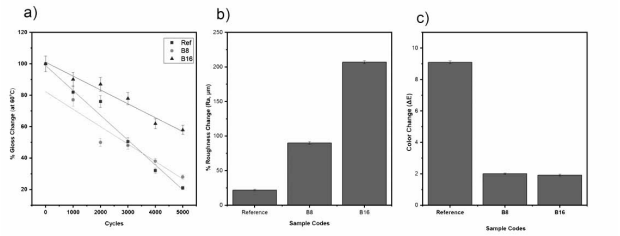


图 3　a）于在 60°下测量的初始值对比的光泽度变化；b）粗糙度的百分比变化；c）样品颜色变化 ΔE

结论

本文研究了B_4C添加剂对搪瓷涂层耐磨性和表面性能的影响。用质量损失法、光泽度、颜色和形貌等特性的变化来解释耐磨现象。通过在结晶过程中润湿B_4C颗粒并使其氧化，无定形态B_2O_3化合物消除了氧化环境，并通过降低熔体的表面张力加快了残余玻璃的生长、稳定和结晶。由于稳定的残余玻璃相减少了釉层结构中的应力区，结晶过程的加速和发展导致CMAS GC系统中透辉石相的结晶度增高，表面张力降低。GC基质和石英颗粒之间的不匹配是导致磨损试验前后样品表面粗糙度增大、以及耐磨性下降（质量损失值增大）的主要原因。B16样品添加了16%的B_4C，在所有样品中的耐磨性最高，同时孔隙和裂纹形成最少、PEI磨损试验后质量损失最小（130mg），同时光泽度变化最小（GU中为40%）。

参考文献

[1] S. Rossi, F. Russo, and M. Calovi, "Durability of vitreous enamel coatings and their resistance to abrasion, chemicals, and corrosion: a review," Journal of Coatings Technology and Research, vol. 18, no. 1. Springer Science and Business Media LLC, pp. 39–52, Nov. 05, 2020. doi: 10.1007/s11998-020-00415-3.

[2] F. A. Petersen, "Testing Resistance Of Enameled Surfaces To Scratching Gouging, And Abrasion," Journal of the American Ceramic Society, vol. 30, no. 3. Wiley, pp. 94–104, Mar. 1947. doi: 10.1111/j.1151-2916.1947.tb18875.x.

[3] S. Rossi, C. Zanella, and R. Sommerhuber, "Influence of mill additives on vitreous enamel properties," Materials & Design, vol. 55. Elsevier BV, pp. 880–887, Mar. 2014. doi: 10.1016/j.matdes.2013.10.059.

[4] N. Çöpoğlu and B. Çiçek, "Abrasion resistant glass-ceramic coatings reinforced with WC-nanoparticles," Surface and Coatings Technology, vol. 419. Elsevier BV, p. 127275, Aug. 2021. doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127275.

[5] N. Çöpoğlu, O. Karaahmet, T. Cengiz, H. Gökdemir, and B. Çiçek, "TiB2 embedded borosilicate coatings with improved abrasion resistance," Surface Engineering, vol. 37, no. 11. Informa UK Limited, pp. 1449–1456, Nov. 02, 2021. doi: 10.1080/02670844.2021.1999726.

[6] N. Çöpoğlu, O. Karaahmet, and B. Çiçek, "Abrasion-resistant CMAS glass-ceramic coatings incorporated with B_4C particles," Surface Engineering, vol. 38, no. 5. Informa UK Limited, pp. 541–551, May 04, 2022. doi: 10.1080/02670844.2022.2111853.

用于测定搪瓷釉中化学元素释放量的分析仪器

A.Barzantit, F.Epiroti* and R.Rapini*, G.Baldi*
*Ce.Ri.Col. (Centro Ricerche Colorobbia) – Colorobbia Consulting s.r.l.
[t]Colorobbia Italia S.p.A.

1. 引言

搪瓷釉（搪玻璃）是由无机成分制成的材料，主要是高温(1000-1450℃）熔化的氧化物。

由于其结构与玻璃非常相似，此产品非常适合作为金属（主要是钢和铸铁）涂层，产生隔离和保护底层基材的屏障效应。在金属基材上的施釉（湿或干）后，在非常高的温度（约800℃）下进行烧成，通过化学-物理反应（玻璃化过程）使搪瓷/基质界面形成密着。

因此，形成了一种结合了玻璃（硬度、化学惰性和卫生）和金属基材（硬度、延展性和亮度）特性的新的复合材料。

由于其高强的化学和力学性能，搪瓷釉被用来涂搪不同的器皿，但本工作关注点侧重于与食品和饮用水接触的搪瓷表面。

为了保护消费者健康不受释放的金属离子的影响，这些搪瓷产品需要有效的控制手段，以防止因使用不当的配方、涂搪或烧成工艺的搪瓷引起的可能危害。

搪瓷协会正在积极努力推广搪瓷材料，并建立尽可能客观和可靠的测试方法和迁移限值标准。

此外，一个重要方面是使用适当的分析仪器以确保尽可能准确地测定从搪瓷表面迁移的金属离子浓度。

在食品接触和饮用水领域中，金属离子的释放限值（有意或无意）非常低，要使用火焰原子吸收光谱仪和石墨炉原子吸收光谱仪(FAAS和GFAAS）或电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）和电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-OES）等分析技术进行检测。

2. 搪瓷涂料-食品接触

从欧盟层面的法律角度来看，搪瓷目前正在成为一种具有完全协调标准的材料。

到目前为止，一些欧盟成员国通过了关于此材料的国家规定，使搪瓷或搪瓷制品生产商有责任根据法规（EC）第1935/2004号《药品生产质量管理规范》第3条确保其不存在人体健康风险。

非协调食品接触材料（FCMs）的欧盟安全性标准缺乏一致性，也意味着无法确保在整个欧盟实施统一的安全性规则；因此，成员国主管部门倾向于研究此类材料的试验方法和具体标准等具体措施。

因为最近的毒理学研究重新评估了重复经口暴露于某些有毒金属的健康风险，欧盟委员会目前正在修订陶瓷指令84/500/EEC，计划降低陶瓷制造和玻璃制造FCMs的一些释放限值。

一些拟议的搪瓷迁移限值（例如钴相关的迁移限值）太低，使得整个搪瓷行业担心从技术可行性上是否能够生产符合这些限制的产品。

新指令要求采取的方法尚不可知，目前采用的ISO 4531:2022标准给出了评估搪瓷涂层产品的最新方法，而且该方法也被各种监管机构所认可，例如BfR（德国联邦风险评估研究所）。

该试验预测使用3%热乙酸（温度高达95℃）作为食品模拟物的迁移程序。试验的时间和温度取决于测试对象的最终用途。为了使释放值稳定，仅考察第3个迁移循环后测量的浓度。

与在室温下迁移24小时的方法相比，发现所有这些模拟条件(时间、温度、重复使用）与实际使用条件更相似。

到目前为止，ISO 4531:2022中报告的金属监管和相关允许迁移限度列于表1：

元素	释放限度（μg/L）	元素	释放限度（μg/L）
铝（Al）	1000	铅（Pb）	10
锑（Sb）	40	锂（Li）	480
砷（As）	2	锰（Mn）	1800
钡（Ba）	1200	钼（Mo）	120
镉（Cd）	5	镍（Ni）	140
铬（Cr）	250	银（Ag）	80
钴（Co）	100	钒（V）	10
铜（Cu）	4000	锌（Zn）	5000

表 1. ISO 4531:2022- 释放限度

3. 搪瓷涂料-供人饮用的水

在欧盟内部，供人类饮用的水质问题将需要遵守新的饮用水指令(EU）2020/2184。

搪瓷只能由符合ECHA编制的欧洲肯定列表中的金属氧化物制成。附录 I 中设定了能够保证所需质量标准的参数最小值，然而原则上每个成员国可以扩展参数列表或采用更严格的值。

随着指令（EU）2020/2184 的修订，搪瓷协会作为EEA（欧洲搪瓷协会）的活动有助于正式确定搪瓷公认成分的正面清单、金属的最低参考释放浓度和与涂搪物品相关的转换因子的定义。

例如，定义家用热水器水箱的转换因子确实很重要，因为它们需要将迁移试验结果转换为自来水的估计水平。

所有这些规则均包含在德国环境署（UBA）的评价标准文件中。

IEI（国际搪瓷研究所）所做的游说工作旨在将搪瓷引入规范EN 12873-1中包含的玻璃材料系列中，该规范还包括确定搪瓷迁移的测试方法。

温度和测试程序取决于标准中规定的测试对象的最终用途。关注的无机化学元素列在指令（B部分，附录I）中，并以扩展方式列在评价标准文件中。

到目前为止，UBA文件中报告的金属监管和相关允许迁移限度列于表2中。

元素	迁移限度（μg/L）	元素	迁移限度（μg/L）
铝（Al）	100	铜（Cu）	200
锑（Sb）	0.5	铅（Pb）	0.5
钡（Ba）	70	锰（Mn）	25
硼（B）	100	钼（Mo）	7
镉（Cd）	0.15	镍（Ni）	2
铈（Ce）	20	锶（Sr）	210
铬（Cr）	5	钛（Ti）	70
钴（Co）	9	锆（Zr）	5

表 2. 评价标准文件 - 释放限值

4. 用于元素分析的光谱和光谱技术

使用术语光谱学或光谱学方法，也即一组定性和定量分析技术，这些技术使用电磁辐射来定义和定量不同基质中的分析物。

例如，运用紫外可见吸收光谱法，可以使用火焰或石墨炉光谱仪（FAAS或GFAAS）根据其吸收光谱鉴别是否存在该物质并进行定量，反之亦然，基于其发射光谱法，也可以使用电感耦合等离子体发射光仪（ICP-OES）来进行鉴别。

电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）不使用电磁辐射来定量分析，其元素测定是基于质谱法。利用等离子体源使样品中存在的原子产生单电荷离子。这样产生的离子通量因其质荷比不同而依次得到分离检测。

4.1 原子吸收光谱法-FAAS/GFAAS

原子吸收技术涉及使用被蒸发原子吸收的辐射，然后根据校准曲线推算分析物浓度。

在火焰原子吸收光谱法（FAAS）中，使用空气/乙炔或一氧化二氮/乙炔火焰蒸发溶剂并将样品解离成其组分原子。

当单色光，例如从空心阴极灯（与待测元素对应）产生的光，通过蒸发样品的气雾时，被目标原子选择性吸收。吸收的辐射量与沿光路处于基态的原子数有关，因此与原始样品中目标元素的浓度成正比。将已知浓度的分析物引入光路中进行校准，并绘制光吸收量与浓度的标准曲线。

使用火焰源将样品达到的激发温度限制在最高约2600℃（使用N_2O/乙炔火焰）。这对于许多元素是足够的：碱金属化合物和许多重金属（如铅或镉）以及过渡金属（如锰、钴或镍）均可使用两种火焰类型有效原子化，典型FAAS检测限在 mg/L 级别。然而，使用火焰源不能很好地电离难熔元素，如V、Zr、Mo和B。这是因为达到的最高温度不足以分解含有这些元素的分子。因此，FAAS对这些元素的灵敏度不如其他元素分析技术。

石墨炉原子吸收光谱法（GFAAS）的原理基本上与FAAS相同。不同之处在于分析物通过小型电热石墨管或比色皿蒸发，加热至高达3000℃的温度以生成原子云。与FAAS相比，较高的原子密度和

较长的管中停留时间将GFAAS检测限提高至μg/L级别。

GFAAS技术可用于As、Se、Cd、Pb等元素的超痕量分析。

然而，由于温度限制和石墨比色皿的使用，一些元素仍然无法检测。

因其拥有更低的检测限，GFAAS技术更优于FAAS技术，尤其是考虑到与食品接触和饮用水应用相关的监管标准中释放限值非常低。

由于样品中可检测的元素数量有限，且其不是同时测定，原子吸收光谱法不是此领域中最常用的分析技术。

4.2 电感耦合等离子体发射光谱法-ICP-OES

电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）是一种多元素分析技术，利用电感耦合等离子体作为能量来源，将雾化样品解离成原子并对其进行激发。随后从激发态弛豫到基态同时发射出特征波长的电磁辐射，对其进行测量以实现分析检测。

复色辐射光束进入单色仪，单色仪将不同波长的光分离成为单色光，并且仅允许和待测原子特征波长相对应的光到达检测器。

虽然可以为每个所需的元素选择特定波长的辐射，但是由于高热的等离子体源产生的谱线很丰富，因此这种技术的光谱干扰非常常见。可以使用内标元素校正因子或干脆选择待测元素的次级特征谱线来代替一级特征谱线来使得干扰最小化（由于次级特征波长的辐射强度较低，可能导致灵敏度的损失）。

等离子体是通过磁感应产生的，向负载线圈加载适当的射频(RF）功率：交变电流以相同的射频频率在线圈内振荡。对于大多数ICP-OES仪器，射频发生器的频率为27或40 MHz。

高频电流振荡导致电场和磁场以相同的高频振荡传递到流经炬管的氩气中。利用电火花在流经线圈区域的氩气中产生电子和离子。这些离子和电子随后被磁场加速，并与其他氩原子碰撞，以链式反应的方式进一步电离。这一过程一直持续到形成高温等离子体，而这个特定区域被叫做感应区（IZ）。

在ICP分析过程中，雾化样品通过炬管注射器进入，并在到达感应区之前，沿着中心通道在预热区移动。此后，样品在辐射区(IRZ）中析出（去溶剂化）、蒸发、雾化和电离，原子和离子在辐射区被激发，最后通过正常分析区（NAZ），此时等离子体温度接近7000℃，元素发射光子更强烈。

依据仪器炬管的配置，能够轴向或径向观察等离子体，具体取决于检测器的位置。

在轴向视图中，通常采用水平放置的ICP光谱仪炬管，“火焰”气流方向与信号采集方向（采光光路方向）呈水平重合。轴向视图提供的检测限优于径向视图；在两种配置中，在分析物的谱线重叠的情况下，必须将来自等离子体本身的噪声信号视为潜在干扰。检测器能够测量样品中每种元素的特征光谱的强度，并将其转换为电信号。

仪器软件提供了所有元素选项以满足样品的测定需求，例如迁移试验需要测定的元素。

单个谱线的强度既取决于跃迁的概率，也取决于能够产生跃迁的原子数量。由于激发原子的数量与样品中存在的原子总数相当，因此可以建立发射电磁辐射强度与样品中存在的分析物原子数量之间的线性关系。

通过测定标准溶液建立信号强度-浓度标准曲线，将每个待测元素的特定信号强度与校标准曲线进行比较，从而计算出样品中该元素的浓度值。

与其他激发源（例如火焰或石墨炉）相比，ICP的主要分析优势源于其可以为各种样品基质中的多种元素提供高效和可重现的汽化、原子化、激发和电离的能力。这主要是由于 ICP 观察区达到的高温（6000-8000℃）远高于AAS技术获得的高温。

由于等离子体内的温度足够高，所以大多数难降解元素也能被有效雾化和激发，从而通常能将检测限降低至μg/L范围。

4.3 电感耦合等离子体质谱法-ICP-MS

电感耦合等离子体质谱法诞生于20世纪80年代中期，当时将氩-ICP首次耦合到四极杆质谱仪，产生了第一台ICP-MS仪器。

其目的是将氩-ICP偶联到四极杆质量分析仪上，结合前者作为高效离子源的优势和后者在离子检测中的高灵敏度、光谱简单和快速扫描能力。结果得到的仪器能够同时具有ICP-OES的快速、同步、多元素测定的能力和GFAAS的高灵敏度。

在 ICP-MS 中测量的是单原子离子，从而优化等离子体源以电离元素原子。

与ICP-OES技术一样，将样品作为气溶胶液滴引入氩等离子体中。等离子体源解离样品直至其电离，使每个成分都去除一个电子，仪器条件经过优化后，几乎只获得带单电荷的离子。氩等离子体是这项任务的理想选择，因为氩的电离电位（IP）即从中性原子中去除第一个电子所需的能量为15.8电子伏特（eV）。该值高于几乎所有其他元素的第一电离能，但低于它们的第二电离能，这意味着大多数元素形成单电荷正离子（见表3），这正是检测所需的。

从等离子体中提取形成的离子，并通过一组界面接口锥（取样锥和截取锥）进入高真空区域，其作用是减少发送至检测器部件（即光谱仪）的离子通量。使用例如四极杆离子偏转器偏转非电离粒子(如光子和中性离子），而电离的多原子干扰（其质量在某些情况下与样品中存在的分析物的质量相对应）可以在位于质量分析器之前的碰撞/反应池中使用氦气的动能歧视效应（KED）来去除。在该反应池的出口处，仅选择用于检测的离子种类继续进入分析仪。

电离能（eV）	M^+	M^{2+}
< 7	Li、Na、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、In、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Tl、Ra、Ac、Th、U	
7-8	Mg、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ge、Mo、Tc、Ru、Rh、Ag、Sn、Sb、Ta、W、Re、Pb、Bi	
8-9	B、Si、Pd、Cd、Os、Ir、Pt、Po	
9-10	Be、Zn、As、Se、Te、Au	
10-11	P、S、I、Hg、Rn	Ba、Ce、Pr、Nd、Ra
11-12	C、Br	Ca、Sr、La、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er
12-13	Xe	Sc、Y、Gd、Tm、Yb、Th、U、Ac
13-14	H、O、Cl、Kr	Ti、Zr、Lu
14-15	N	V、Nb、Hf
15-16	Ar	Mg、Mn、Ge、Pb
> 16	He、F、Ne	所有其他元素

表 3. 元素第一（M^+）和第二（M^{2+}）电离的电离能（Gray，1989）

四极杆质谱仪是一种质量过滤器，可根据不同离子的质荷比（m/z）将其分离，并且在任何给定时间，仅允许一个质荷比从入口通过质量分析仪。

由于单电离元素上的电荷为 + 1，m/z等于质量，因此 ICP-MS将元素测量成为一组从 ^{6}Li 到 ^{238}U 的特征原子（同位素）质量的简单光谱。许多元素具有不同质量的多种同位素，ICP-MS也可以提供同位素比率和丰度信息。

然后，离子依次传递到电子倍增管检测器，在那里，离子的冲击诱导电子倍增，放大直到产生可测量的电脉冲。

仪器软件将获得的每种元素的信号强度与提前分析的校准标准溶液的信号强度进行比较，根据已建立的校准曲线，从而确定样品中的分析物浓度，如在AAS和ICP-OES中一样。对于测量的每种元素，通常只需要测量一种同位素，因为同位素比值或自然丰度在自然界中是固定的。ICP-MS通常能够达到低至ng/L或pg/L范围的检测限。

5. ICP分析仪与AAS分析技术测定迁移样品中金属离子浓度的比较

AAS和ICP分析仪之间的主要区别在于AAS按顺序逐个测量每种元素，而ICP可以同时测量不同的元素。

在AAS中，尽管有时可以使用单个灯组合几个元素，但是通常是使用特征光源每次只能分析一个元素。由于这种限制，即使AAS可以测量的元素种类很多，但是通常用于测定每个样品中的少量元素，。

对于多元素分析（超过10个元素），ICP分析仪的优势变得明显，反而AAS的元素灯调整和优化就显得太耗时。

对于食品接触材料的金属迁移分析和饮用水中的金属离子分析的需求而言，随着样品数量的增加，AAS技术可能成为实验室分析效率的限制因素，而ICP分析仪则成为完成此任务的更适合的技术。

ICP-OES灵敏度（从μg/L至数mg/L）介于FAAS 和 GFAAS/ICP-MS之间。这意味着ICP-OES可以测量的元素包含FAAS可以测定的

所有元素，以及一些由于监管标准中需要检测的释放限度较低，需要使用GFAAS或ICP-MS测定的元素。

ICP-MS是一种多元素技术，可为大多数元素提供最低μg/L甚至ng/L范围内的最佳检测限（对于某些仪器，甚至可降至pg/L）。

为此，对于金属迁移分析领域，ICP-OES只能测定一部分金属离子元素，而为了进行完整的分析，ICP-MS技术最适合。由于其广泛的元素覆盖范围（可常规测量多达70种元素）和上述限度内的线性动态范围，ICP-MS基本覆盖了ICP-OES和 GFAAS仪器的测试范围。

然而，采用ICP-MS作为多元素技术需要适当熟练的操作员来使用它，并需要更高的初始投入成本。

6. CE.RI.COL.化学实验室

Ce.Ri.Col.研究中心位于佛罗伦萨省Vinci（芬奇）镇Sovigliana区的工厂内，拥有大量可用于材料分析的技术先进的仪器以及生产和技术支持设施。自1999年以来，一直致力于研发领域的业务多元化。

Ce.Ri.Col.隶属于Colorobbia集团，在全球范围内分布有运营公司，专业生产和分销陶瓷和玻璃行业的原材料和半成品，已有一个多世纪的历史。

Ce.Ri.Col.化学实验室为内部和外部公司提供研究服务和化学分析服务，能够对溶液进行元素分析，以定量测定来自不同应用领域(例如，环境、药品、化学品、食品和饮料）的不同基质样品中浓度可能在ppm至ppt范围内的元素周期表内的大多数元素。

所有这些分析均使用ICP源测量技术进行，而固体无机样品在百分比浓度水平下的定量测定使用XRF技术（X射线荧光分析）。

实验室中可用的仪器是PerkinElmer NexION 2000 ICP-MS（见图1），用于分析痕量和超痕量水平的分析物元素，以及Varian 710-ES ICP-OES，轴向视图用于常规分析和高浓度样品。



图 1. ICP-MS-PerkinElmer NexION 2000

ISO 4531:2020标准规定，ICP光谱仪的检测限必须比所分析的每种元素的释放限值低至少六倍（因此定量下限至少为其一半）。

表4中报告了这些仪器中一些重金属的定量下限（LOQ）详情，并与食品接触和饮用水监管标准中的迁移允许限值进行了比较。

其中一些金属是非故意添加成分，这些杂质可能来源于熔解玻璃熔块的原料或搪瓷釉中的添加剂。

诸如Co、Mo和Sb之类的元素是密着促进剂；它们可以有意地以不同比例用于搪瓷成分中，这些始终要遵守饮用水物质中的肯定列表。然而，由于其允许释放限度非常低，是在痕量水平上的，因此很有必要使用ICP-MS，因为其检测下限LOQ远低于这些限值。

元素	分析方法	LOQ（μg/L）	食物-水的迁移限度（μg/L）
锑（Sb）	ICP-OES ICP-MS	20 0.01	40 – 0.5
砷（As）	ICP-OES ICP-MS	25 0.01	2 - /
镉（Cd）	ICP-OES ICP-MS	0.5 0.001	5 – 0.15
铬（Cr）	ICP-OES ICP-MS	2 0.01	250 - 5
钴（Co）	ICP-OES ICP-MS	2 0.001	100 - 9
铅（Pb）	ICP-OES ICP-MS	10 0.001	10 – 0.5
钼（Mo）	ICP-OES ICP-MS	5 0.01	120 - 7
镍（Ni）	ICP-OES ICP-MS	3 0.01	140 - 2

表 4. 某些重金属的 LOQ 和释放限度

显然，在研发产品的时候，既要提高这些金属元素的低溶出迁移性能，同时又保持其不降低产品的密着性，是非常重要。

对于饮用水金属迁移释放的测试，本文报告了使用ICP-MS对热水器内胆用搪瓷釉粉在第7 次循环时进行迁移试验分析的结果（见表5）。检测方法依据EN 12873-1确定的饮用水金属迁移检测程序，在60℃下/使用去离子水。

元素	（μg/L）	元素	（μg/L）
铝（Al）	10	铜（Cu）	1.2
锑（Sb）	0.32	铅（Pb）	0.02
钡（Ba）	1.74	锰（Mn）	2.7
硼（B）	59.1	钼（Mo）	0.87
镉（Cd）	<0.001	镍（Ni）	0.1
铈（Ce）	<0.0001	锶（Sr）	0.02
铬（Cr）	<0.01	钛（Ti）	<0.6
钴（Co）	7.4	锆（Zr）	0.14

表 5. 使用 ICP-MS 的 EN 12873-1 迁移试验结果

对于食品接触材料金属离子迁移释放的测试，本文报告了使用ICP-MS对用于钢板搪瓷烹饪制品的黑色耐酸搪瓷进行迁移试验分析的结果。根据ISO 4531:2020（见表6），因为该搪瓷釉面被用于高温电器，所以试验条件选择：使用3%乙酸作为食品模拟剂在95℃下浸泡2小时后（第3次迁移循环）的结果。

元素	（μg/L）	元素	（μg/L）
铝（Al）	47.2	铅（Pb）	0.09
锑（Sb）	0.075	锂（Li）	26
砷（As）	0.4	锰（Mn）	84.1
钡（Ba）	5.7	钼（Mo）	1.4
镉（Cd）	0.21	镍（Ni）	1.3
铬（Cr）	7.3	银（Ag）	0.03
钴（Co）	13	钒（V）	0.3
铜（Cu）	41	锌（Zn）	1.3

表 6. ISO4531:2020 使用 ICP-MS 的迁移试验结果

7. 结论

一般而言，并非所有元素都可使用上述分析技术进行定量，因为其浓度水平可因不同原因变化多达几个数量级，这些原因包括元素的理化特性、其在自然界的分布和丰度，或可能的干扰。

食物接触和饮用水中所有感兴趣的元素都可以用两种ICP分析仪器进行分析，但对于其中一些元素，ICP-OES方法不适用，因为其定量下限LOQ高于或非常接近监管标准允许的释放限值。这些分析物（一些重金属）在痕量水平就会显示出高毒性，所以其允许释放限制非常低。

为了定量分析从玻璃搪瓷中萃取（溶出）后的金属离子浓度，无论测试液是饮用水应用领域的去离子水溶液中还是在食品接触领域的乙酸溶液中，更好的分析测量仪器是ICP-MS。

ICP-MS拥有更低的检测下限和良好的动态范围，而且可以在一次分析操作中同时测量所有释放迁移元素，有利于确认这些元素是否符合欧洲规范要求的允许释放限值。

在判读产品是否符合监管标准的时候，可靠正确的浓度值定量结果起了决定性作用。而能够获得符合性认证成为在欧洲市场销售不断扩大决定因素。

为了保护消费者的健康，与食品接触材料和饮用水有关的立法正在不断演变，其中规定的迁移允许限值也越来越严格。

参考文献

[1] Regulation (EC) n. 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 "on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC".

[2] Council Directive 84/500/EEC of 15 October 1984 "on the approximation of the laws of the Member States relating to ceramic articles intended to come into contact with foodstuff".

[3] Ceramic crockery: BfR recommends lower release of lead and cadmium. Opinion No 043/2020 of the BfR dated 21 September 2020

[4] EN ISO 4531:2020 "Vitreous and porcelain enamels – Release from enamelled articles in contact with food – Method of test and lim-its".

[5] Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 "on the quality of water intended for human consumption".

[6] German Environment Agency (UBA) - Evaluation criteria document of 6 August 2021 "Evaluation Criteria Document for enamels and ceramic materials in contact with drinking water".

[7] EN 12873-1:2014 "Influence of materials on water intended for human consumption - Influence due to migration - Part 1: Test method for factory made products made from or incorporating organic or glassy (porcelain/vitreous enamel) materials".

[8] 24rd IEI Congress - A. Sole – 2018 "Functionalization of enamelled surfaces with top coatings for food contact and drinking water compliance".

环境湿度对静电干粉搪瓷喷涂的影响及调控

潘鹏飞[1] 蒋伟忠[2]
1. 青岛中邦科技发展有限公司，山东青岛 266600
2. 东华大学材料科学与工程学院，上海 201620

摘要：随着科学技术的不断发展，人们越来越认识了搪瓷静电干粉喷涂技术的优点，应用的领域也在不断扩展。但是静电干粉喷涂的搪瓷质量受环境湿度条件影响比较大。本论文系统地分析了环境湿度对静电干粉搪瓷喷涂的电离空气、粉末带电、雾化、流态化、上粉率等影响，并提出了改进静电干粉搪瓷喷涂的环境空气湿度控制、压缩空气湿度与温度控制等措施和提高静电干粉喷涂的搪瓷质量等方法。

关键词：搪瓷、环境、湿度、静电干粉、喷涂

1. 引言

静电干粉搪瓷喷涂是20世纪70年代发展起来的搪瓷涂搪新工艺，是目前国际上最先进的搪瓷涂搪技术之一。其主要原理是：借助压缩空气将瓷釉粉末通过管道运送至带负电高压喷枪内，使其带上负电荷喷出，被吸附在接地的铁坯表面，进而形成均匀的搪瓷粉末层[1-2]，见图1。经烧成后得到瓷面细腻、光滑的搪瓷复合产品。

与传统的湿法搪瓷涂搪相比较，静电干粉涂搪工艺有许多优点：

a. 制品喷涂不需研磨、不需要制备釉浆；不加其它磨加物，只有一种静电干粉；不需要废弃物和废水处理等。

b. 涂搪工艺以静电吸附为基础，喷涂室可与预处理工序结合为一体；可以全自动化实现高生产能力和效率；搪瓷粉末几乎100%循环利用；由于产品是干粉，不需要烘干装置。

c. 最终搪瓷产品表面质量优异，喷涂后，由于直接送入烧成传送装置，故无粉尘污染；表面十分光滑且喷涂厚度均匀；由于边缘也覆盖而使喷涂完整；很少再加工，故无搪瓷涂层超厚，搪瓷层气泡结构稳定而有规律。

基于静电干粉搪瓷喷涂的优点，以及不断改进干粉技术，如：对喷枪、全套设备以及搪瓷工艺的进一步开发完善，静电干粉搪瓷喷涂工艺的实际应用能力不断提高，静电干粉搪瓷喷涂的应用范围越来越广泛：搪瓷器皿、搪瓷热水器内胆、搪瓷建筑平板、搪瓷烤箱内胆、搪瓷烧烤炉和烧烤架、搪瓷交换器、搪瓷拼装罐、搪瓷粮仓等[2-4]。

但是与传统湿法涂搪不同，静电干粉搪瓷涂搪对环境要求很高，尤其是环境湿度，如果控制不好，不仅会影响生产效率，而且还会影响产品质量[4-5]。本论文重点讨论环境湿度对静电干粉搪瓷喷涂的影响以及改进和提高的方法。



图 1 静电干粉搪瓷喷涂

2. 静电干粉搪瓷喷涂原理

图2示出了静电干粉搪瓷喷涂原理。静电干粉搪瓷喷涂原理是电晕电极的尖端产生负的60-100kv直流电，搪瓷粉末通过喷枪带上负电荷，同时带上负电荷的干粉颗粒快速地移向接地的工件（待涂搪瓷的金属坯体），并牢固地粘附在金属坯体的表面[2、6、7]。

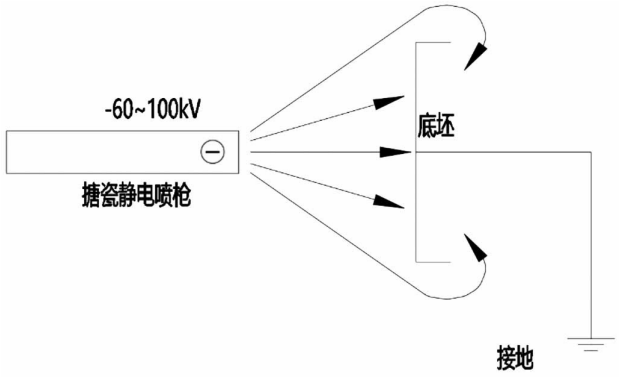


图 2 干法粉末搪瓷静电喷涂原理

图3示出了静电干粉搪瓷喷涂房的工作示意图[6-7]。高性能搪瓷喷涂房的8个要素：（1）喷涂房开口不溢粉；（2）喷涂房底板和风道内不堆积粉；（3）回收粉及时自动回用；（4）最大限度保护回收粉末的包裹层；（5）喷涂房内壁不吸粉，易清理；（6）强度与耐候性好，使用寿命长；（7）光照充足、易于观察；（8）操作人员方便走进去调整喷枪位置和角度；

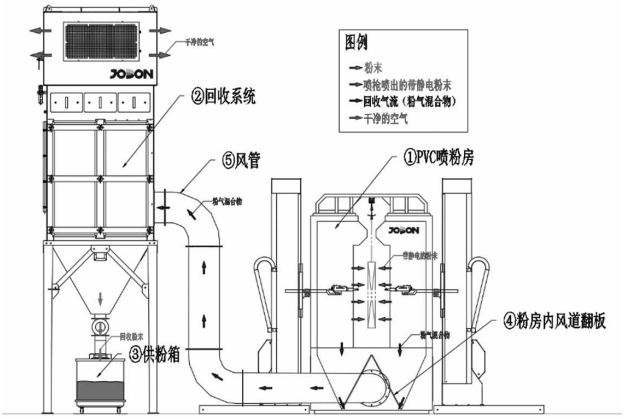


图 3 干法粉末搪瓷静电喷涂房工作示意图

2.1 粉末流化：搪瓷粉末在流化箱内与干燥的压缩空气充分混合，从粉体转变为具有良好流动性、干燥、不粘连、不结团的流体，以保障粉末喷涂时粉末的雾化效果良好，以及静电搪瓷粉末喷涂的持续进行。

2.2 粉末喷射：文丘里粉泵将流化箱内的粉末抽吸输送到静电喷枪，并使搪瓷粉末带上负电荷，从喷枪枪嘴以雾化的方式喷射出来。

2.3 粉末充电：喷枪枪针是直流高压电源的负极，以电晕放电的形式，电离周边的空气，将空气电离成正负两种离子，正极性的带电离子被负极性的枪针吸收，而负离子则被同极性的喷枪枪针排斥扩散到枪针附近的空间，形成负极性的自由离子场，搪瓷粉末颗粒从喷枪喷射出来时，与负离子结合，形成了携带负电荷的搪瓷粉末；粉末获得负电荷后，由于同种电荷互相排斥的作用，粉末颗粒之间会互相排斥，粉末的雾化效果会进一步改善。

2.4 内层粉末：带负电荷的搪瓷粉末靠静电吸附到接地的金属坯体表面，搪瓷粉末与坯体接触的位置，负电荷会被金属坯体→地线导走，而因为静电喷涂用搪瓷粉末表面包覆了一层绝缘的包裹层，使得搪瓷粉末不与金属直接接触的位置负电荷得到保留，这些负电荷与金属坯体之间的静电吸引力让粉末可以吸附在零件表面，形成直接接触金属表面的“内层粉末”；内层粉末的负电荷的作用有两个：（1）与金属坯体之间产生吸引力；（2）与后来覆盖过来的粉末之间产生同种电荷极性的排斥力。

2.5 临界厚度：后来被喷到金属坯体上的带负电荷的搪瓷粉末，会

被先吸附到金属坯体上的粉末排斥，而被金属坯体吸引，当粉层达到一定的厚度，再被喷涂的粉末受到上述吸引力与排斥力基本相等时，就无法再吸附，这时候搪瓷粉层的厚度，称为粉末静电吸附的“临界厚度”。

2.6 静电吸附力：完成静电喷涂的金属坯体，表面静电吸附的粉层必须保证一定的静电吸附力，以避免转挂和悬挂链的轻微震动引起掉粉、造成搪瓷表面缺陷。

3. 环境湿度对静电干粉搪瓷喷涂的影响

3.1 对粉末流化、粉末喷射环节的影响

喷涂周围环境湿度过大、流化用压缩空气含水量高、流化用压缩空气温度过低等都会导致搪瓷粉末吸潮，粉末吸潮后互相粘连、结团，难以达到理想的流化状态，在喷射环节容易造成的问题是：

（1）喷枪出粉不均匀，忽大忽小，造成搪瓷粉末涂层厚度不均匀，甚至局部露底，产生缺陷。

（2）喷涂过程中容易出现粘滞在一起的粉团，粉团经过烧成之后形成凸起缺陷，搪瓷表面不平整，图4是受潮粘滞的粉团喷射吸附到零件表面，图5是表面有粉团的零件烧成后产生的缺陷。



图 4 工件表面的粉团

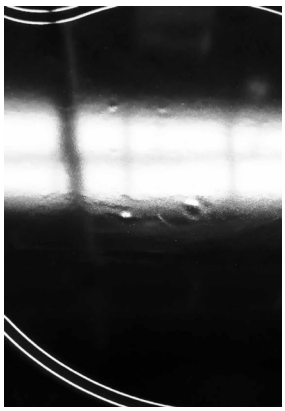


图 5 有粉团的零件烧成后缺陷

3.2 对粉末充电过程的影响

粉末在流化环节受潮会导致搪瓷粉末粘连结团、粉末表面电阻率下降，而喷涂环境空气湿度大，则会加剧粉末受潮，并且高湿度的环境空气下，搪瓷粉末绝缘性变差，导电性变好，容易导走喷枪电极产生的负离子和粉末已经捕获的电荷，导致粉末获得充电不足，影响静电喷涂的上粉能力，和静电吸附力。

3.3 对静电吸附力的影响—静电电荷从粉层内部丢失（内丢失）

瓷釉粉末受潮后，粉末表面的绝缘性能下降。静电喷涂完成之后，与金属坯体接触的“内层粉末”携带的电荷因为搪瓷粉末的电阻率下降而首先通过金属坯体、接地线泄露丢失，这时候“内层粉末”的背面电荷不能因为颗粒的良好绝缘特性而得到保留。

与“内层粉末”接触和靠近的粉末携带的电荷也逐渐通过金属坯体、接地线泄露丢失，这样电荷的丢失从粉末内层开始发生，导致内层和靠近内层的粉末首先失去静电吸附能力，一旦遇到震动，粉末会成片脱落，脱落区域会露出金属表面，没有明显的粉末残留。

3.4 对静电吸附力的影响—静电电荷从粉层外部丢失（外丢失）

如果环境空气湿度过大，而搪瓷粉末在流化、喷射过程中受潮，则会发生“外丢失”，此时搪瓷粉末（包括内层粉末）的绝缘性良好，在一定时间内粉末携带的电荷不会通过金属零件和接地线通道泄露丢失，但是潮湿的外部空气容易将粉末涂层的外层颗粒表面的电荷带走，并且从外而内的让粉层受潮，导致靠近外层的粉末也逐步丢失电荷，这种从外层开始发生的电荷丢失现象，我们在研究中称之为“外丢失”。

外丢失造成的结果是粉末会部分跌落，但是在粉末跌落的位置，一般不会裸露金属坯体表面，因为内层的粉末电荷尚未丢失。

3.5 受潮的粉末颗粒在充电过程中会有充电不足

受潮的粉末颗粒在充电过程中会有充电不足的现象，充电不足的搪瓷粉末颗粒，更容易出现掉粉现象（电荷的内丢失或者外丢失）。

4. 防范

4.1 喷涂环境空气湿度控制

4.1.1 喷涂区域做隔离房，装空调和去湿机。

4.1.2 搪瓷粉包提前48小时进喷涂隔离房。

4.2 压缩空气湿度与温度控制

4.2.1 过滤：压缩空气必须做除油除水处理（一般采用冷凝干燥机加多级过滤）。

4.2.2 升温：冷干机输出的压缩空气，可经过加热设备将温度加热到环境温度以上，再送入喷涂设备。

4.3 减少搪瓷粉末受潮的机会

4.3.1 搪瓷粉末不要在喷粉房里长时间堆积，要让喷涂过程中掉落的搪瓷粉末尽快回收、返回供粉系统，避免在喷粉房里或回收系统里长时间堆积、增加吸潮的风险。

4.3.2 避免或者减少搪瓷粉末回收途径中的摩擦、研磨、高速喷射，以保护瓷釉颗粒表面的绝缘包裹层的完整性，也减少吸潮的可能性。

5. 结束语

搪瓷静电干粉喷涂技术具有许多优点，应用的领域也在不断扩展，但是静电干粉喷涂的搪瓷质量受环境湿度条件影响比较大。只要我们严格控制静电干粉搪瓷喷涂的环境空气湿度、压缩空气湿度、压缩空气温度等，就能稳定静电干粉搪瓷喷涂工艺，改善和提高静电干粉喷涂搪瓷质量。让搪瓷静电干粉喷涂技术优点更突出、应用领域更广泛。

参考文献

[1] 潘鹏飞，蒋伟忠，超长搪瓷管制造工艺研究[J]，玻璃与搪瓷，2019，47(2): 25-28.

[2] 蒋伟忠，厉益骏，搪瓷与搪玻璃[M]. 北京：中国轻工业出版社，2015：143-147

[3] 王允夫，蒋伟忠，实用搪瓷技术[M]. 上海：全国玻璃搪瓷工业情报站，2000：27-30

[4] 潘鹏飞，蒋伟忠，搪瓷粉末静电喷涂原理与喷涂设备的研究与展望[J]，中国搪瓷工业协会-会员通信，2021，No.4: 38-41.

[5] 舒文晓，蒋伟忠，GB/T31567-2015《用于空气-烟气和烟气-烟气再生式热交换器的搪瓷换热元件》国家标准解读[J]，玻璃与搪瓷，2017，45(5): 34-41.

[6] 潘鹏飞，ZL 2020 2 1837674.4 一种搪瓷粉喷涂用喷房.

[7] 潘鹏飞，ZL 2018 1 1416604.9 一种静电喷涂喷枪电压控制方法及系统.

ISO4531 修订版对玻璃熔料的影响

TOMATEC 有限公司 海外事业部
Kenichi　Tsunomori

○前言

搪瓷具有优异的化学耐久性和耐酸碱性，被广泛用于各个领域。为此，它还经常被用于与食品接触的应用中。主要应用的例子包括盘子、杯子和其他餐具、锅和平底锅、烧烤架等。

当用于此类食品的接触应用时，需要遵守各个国家的相关法规。

国际标准ISO 4531的修订版于2021年发布，根据使用目的设置了四种试验条件。（表1）

标准化元素的数量增加了，在上一版Cd和Pb的基础上添加了一些颜料衍生元素（如Co和Cr）及Al、Li和Zn这些元素通常包含在玻璃成分中（表2）。本研究通过实验确认对搪瓷底釉中所含金属元素含量的变化、锂含量的变化对释放量的影响、颜料添加对金属元素释放量的影响。

表 1 修订的释放条件变化

修订前的耐酸试验条件（2015）

4vol/vol %，只有试验一次，所有产品的测定条件一样。

所有产品	22℃×24 h

修订后的耐酸试验条件（2021）

3 wt.%/vol%，重复试验三次并分析第三次试验得到的溶液

只能在室温下使用	40℃×24 h
用于盛放高温食物	70℃×2 h
接触时间短的烹饪，例如烧烤、烤肉等	95℃×0.5 h
用于烹饪和其他高温应用	95℃×2 h

表 2 修订的标准元素变化

修订前的标准（2015）

元素	限制
Cd	70
Pb	800

单位（ug/l）

修订后的标准限度（2021）

元素	限制	元素	限制	元素	限制
Al	1000	Co	100	Mo	120
Ag	80	Cr	250	Ni	140
As	2	Cu	4000	Pb	10
Ba	1200	Li	480	Sb	40
Cd	5	Mn	1800	V	10
单位（μg/l）				Zn	5000

2021 年，将 Al 的标准化数值从 5000 变更至 1000 μg/L。

○实验

本实验条件如下所示。使用以下配方制备釉浆，并烧制以获得试验样板。

・研磨配方条件/%

熔料	100
粘土	5-10
石英	0-10
亚硝酸钠	0.1-0.3
氟硅酸钾	0.1-0.3
颜料	0-5
水	50

钢板：脱脂

涂搪：6.5-7.0g（100×150mm）

烧制炉：箱式电炉

烧制条件：780℃-820℃×3 min

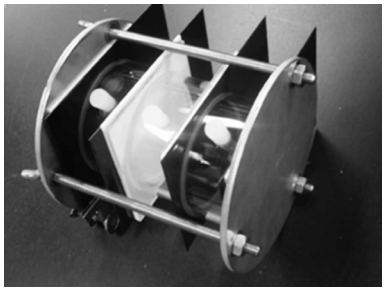


图 1 耐醋酸试验设备

图1显示了用于本次耐醋酸试验的装置。

如图所示，将玻璃圆柱体夹在相同的试样之间，加入3 wt.%醋酸，在95℃×2小时条件下收集释放元素溶液3次（最严格的条件，参见表1）。在电烤箱中进行加热。

表 3 铸铁底釉的 STD 样品释放值。

元素	Si	Al	B	Na	K	Li	Ca	Ba	Co	Ni	Ti	Mn	Zn
释放限度μg/l		1000				480		1200	100	140		1800	5000
第 1 次	690	520	1310	2260	1010	310	840	400	130	100	90	250	50>
第 2 次	370	150	470	870	350	130	300	140	50>	50>	70	70	50>
第 3 次	310	100	280	640	210	90	270	80	50>	50>	50	50>	50>

表3显示了铸铁底釉的释放值。

虽然ISO没有定义第1次和第2次试验溶液的释放值，但从上表可以看出第1次的释放值较高。尤其是，Li、Co和Ni的释放值非常接近标准限值。

表 4 改变锂的含量的释放值。

元素	Si	Al	B	Na	K	Li	Ca	Ba	Co	Ni	Ti	Mn	Zn
释放限度μg/l		1000				480		1200	100	140		1800	5000
锂含量/%													
2.5	310	100	280	640	210	90	270	80	50>	50>	50	50>	50>
1.5	310	120	250	560	200	80	190	70	50>	50>	50	50>	50>
0.5	440	180	320	760	240	90	260	90	50>	50>	80	50	50>
0.1	490	210	370	880	270	120	300	110	50>	50>	90	60	50>

表4显示了熔块中锂含量不同样品第3次试验溶液释放值的结果。锂的添加量和熔块的耐酸性有关系，当锂添加量很少时搪瓷的耐酸性较差，则释放量可能更高。

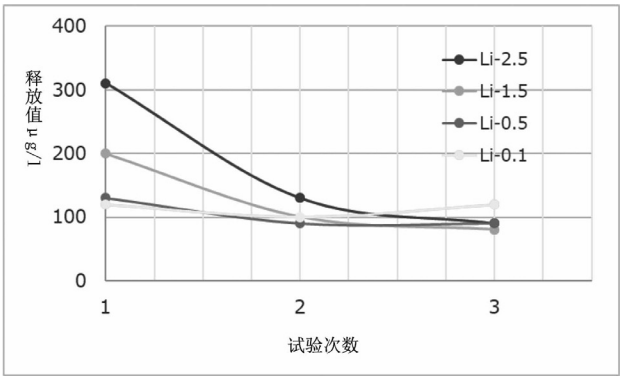


图 2 按试验次数划分的锂释放值变化

图2显示了熔块中锂含量与溶液释放值之间的关系图。当熔块中锂含量较高时，在首次释放试验时，锂的释放量约为300 μg/L，但随着释放试验的重复进行而降低。当熔料中锂含量较低时，尽管重复了释放试验，但锂的释放量稳定在约100 μg/L。

很难制备不释放锂的溶液，因为即使对锂含量较低的样品进行重复试验，锂释放量也不会减少。

表 5 加入蓝色颜料后第 1 次释放试验结果

元素	Si	Al	B	Na	K	Li	Ca	Ba	Co	Ni	Ti	Mn	Zn	Cr
限度μg/l		1000				480		1200	100	140		1800	5000	250
标准：无颜料	690	520	1310	2260	1010	310	840	400	130	100	90	250	50>	-
蓝色 36	2790	2930	1590	3520	1600	310	650	470	200	120	100	270	70	50>
蓝色 73	1570	1590	1070	2730	1080	230	890	350	360	90	70	220	70	50>
蓝色 28	2640	3120	1930	4090	1830	410	820	600	430	160	110	380	60	50>

表 6. 加入蓝色颜料后第 3 次释放试验结果。

元素	Si	Al	B	Na	K	Li	Ca	Ba	Co	Ni	Ti	Mn	Zn	Cr
限度 μ g/l		1000				480		1200	100	140		1800	5000	250
标准：无颜料	310	100	280	640	210	90	270	80	50>	50>	50	50>	50>	-
蓝色 36	580	310	280	620	300	50>	270	80	50>	50>	70	50>	50>	50>
蓝色 73	400	300	240	590	240	50>	200	70	170	50>	50	50>	50>	50>
蓝色 28	820	980	410	1220	460	60	540	130	90	50>	100	90	60	50>

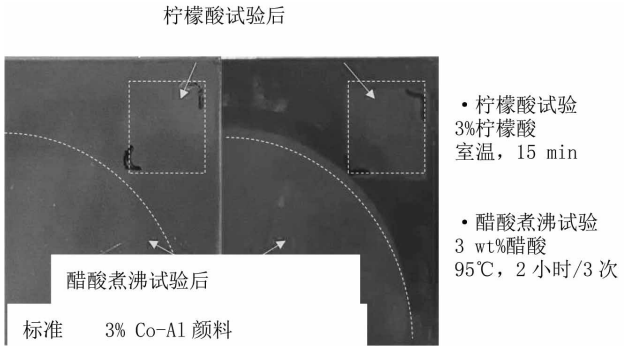


图 3 添加颜料对耐酸性的影响

当加入颜料并进行耐酸试验时，观察到褪色。这表明耐酸性变差。这可以从图3所示的耐酸试验后的痕迹得到确认。释放量也发生了变化，特别第1次释放值与没有添加颜料的样品对比相比有着明显的变化。还确认了标准限制以外的元素的释放量，熔块的主要成份硅、碱等的释放量也较高。根据此结果，添加一些颜料会增加元素的释放量，并且存在生产出不符合ISO 4531产品的风险。

结论

发现含有Co和Ni的底釉第1次试验溶液释放值超出了标准限值。根据我们实验室的实验结果耐酸性好的熔块可以符合ISO4531规定的第3次试验溶液的释放限值。

虽然很难满足ISO4531中规定的锂释放限值。但是可以通过降低熔块中的锂含量，从而减少锂的释放量。

在搪瓷中添加某种颜料会显著降低其耐酸性。除Co、Ni元素的释放值有严格的规定外，铝的标准限值由5000 μg/L改为1000 μg/L已成为一个令人担忧的问题。

在食品接触产品（例如餐具）上使用彩色搪瓷时，为减少元素的释放，必须使用具有优良耐酸性能的透明釉。

食品接触级搪瓷材料中有毒元素溶出实验与限量规定：世界各地指标对比及中国（大陆）国标的演变历程

汤蔚蔚[1] 汤上[2] 蒋伟忠[3]

1. 立基搪瓷厂有限公司 _ 汤蔚蔚

2. 信诺颜料科技有限公司 _ 汤上

3. 东华大学材料科学与工程学院 _ 蒋伟忠

摘要

材料科学的日新月异造就了现代日常生活中各式各样的新型食物容器。此中，搪瓷材料因其兼有耐久性与装饰性而愈发受消费者欢迎。食品级彩色搪瓷材料安全性中非常重要的一个方面便是搪瓷涂层溶出的有毒元素。此文通过一系列表格总结并对比了世界主要国家和地区关于食品级搪瓷材料有毒元素浸出实验与限量的规定。另外，此文还简单讨论了中国（大陆）相关规定的迭代历程。我们希望此文能为面向国际市场的食品级搪瓷生产商与供销商提供一些技术信息。

关键词

食品接触级搪瓷材料、迁移测试、迁移限量、国家标准

1. 引言

搪瓷容器因其兼备耐久性与装饰性而在日常生活中愈发流行。其装饰彩绘的鲜艳颜色来自各色各样的金属氧化物，当其用于盛装食物与饮料时，可能致使某些有毒元素溶进食物中。研究表明，长时间摄入微量铅元素（Pb）的儿童易出现发育不良，而镉（Cd）元素会损伤摄入者的神经、免疫与生殖系统。为保证公共食品安全，搪瓷行业协会与相关政府机构推行并实施相关标准法规，以限定与接触食物的搪瓷材料可溶出有毒元素的浓度。产品无法满足相关规定的搪瓷生产经销商将面临禁止流通销售、召回次品、甚至罚款等后果。后文中即将讨论到，世界各个国家和地区对食品接触搪瓷器有着不同的标准与法规。因此，对于面向国际市场的搪瓷生产经销商而言，了解这些规定的异同就极为重要了。

本文仔细审视了以下几个地区中主要国家/地区对食品接触搪瓷器溶出实验与准许浓度的规定——欧洲、北美、澳洲与东亚（**表1**）。具体来说，这些规定有以下三个维度值得重点考察，它们分别是溶出实验条件、规定检测元素与最高浓度限定。下文针对这三个方面归纳并制成相关表格以便讨论对比。最后，此文还简单讨论了日益增长的中国（大陆）市场中相关法规的演变历程。

表 1 世界主要国家与地区对食品接触搪瓷器溶出实验与准许浓度的现行规定

洲	国家/地区/协会	溶出元素浓度规定	测试标准
欧洲	欧盟	Directive 2005/31/EC (84/500/EEC)	Directive 2005/31/EC (84/500/EEC)
	英国	BS 6748 + A1:2011	BS 6748 + A1:2011
	德国	LFGB Section 30, DIN 51032:2017-07	EN 1388-2:1995
	法国	French DM/4B/COM/002	ISO 6486-1, NF T90-043
	国际标准协会(ISO)	ISO 4531:2022	ISO 4531:2022
	欧洲搪瓷协会(EEA)	EEA Guideline 1001	EEA Guideline 1001
北美	美国 (FDA)	FDA CPG 7117.06, 7117.07	ASTM C738-94 (2020), AOAC 973.32
	美国加州 (Prop 65)	Proposition 65	ASTM C738-94 (2020), AOAC 973.32
	加拿大	SOR/2016-175	ISO 6486-1:1999, ASTM C927-80
澳洲	澳大利亚	Customs (Prohibited Imports) Regulations 1956 (ver. F2022C00511)	BS 4860-1
东亚	日本	Food Sanitation Law 370 – 0731001	Food Sanitation Law 370 – 0731001
	韩国	Standard and specifications for utensils, containers and packages (No. 2021-76) Part I	Standard and specifications for utensils, containers and packages (No. 2021-76) Part II
	台湾	Sanitation Standard for Food Utensils, Containers and Packages, Article 6	MOHWU0009.02
	中国（大陆）	GB 4806.3 – 2016	GB 4806.3 – 2016, GB 31604.1 – 2015, GB 5009 – 156

2. 欧洲地区相关规定与标准

自2005年起，欧盟开始实施针对食品接触材料的法律法规Regulation 1935/2004/EC，这也为食品接触材料奠定了产品生产与产品质量的法规框架。

1）食品接触材料的生产必须遵从合适的生产操作要求；

2）食品接触材料在食物中溶出的物质不可达到对人体有害的程度；

3）食品接触材料不应该过分地影响食材本身的成分、味道、气味或者颜色；

4）食品接触材料的标签、宣传材料不应该误导消费者。

在此框架之下，Directive 2005/31/EC (84/500/EEC) 首次对食品级陶瓷材料中Pb与Cd的溶出测试与准许限额进行了规定（**表2**）。虽然搪瓷材料并不此法规的范畴内，但是当时为暂无明确法规规定的搪瓷材料提供了参考。更为重要的是，如今英国、法国以及德国关于食品级搪瓷材料的法规标准，大多衍生自该标准。**表2**总结了溶出迁移实验的操作细节，**表3**总结了各类法规对溶出准许限额的规定。比如，英国的BS 6748:1986 + A1:2011就详细规定了食品接触级陶瓷、玻璃陶瓷、彩绘搪瓷器用于盛装食物时溶出Pb和Cd的允许限度，该限度与Directive 2005/31/EC (84/500/EEC) 中规定的是完全一致的。另一方面，在德国，Food, Articles of Daily Use and Feed Code of September 1, 2005 (LFGB), Section 30 with amendments, DIN 51032:2017 规定了与食物接触的陶瓷材料中Pb和Cd的溶出迁移实验与准许限度。只有得到授权机构出具的LFGB检测报告的产品才能在德国市场上销售。该规定有一项新的器件范畴——扁平烹饪器件，此外该规定还额外要求对与嘴唇直接接触的容器边缘部分进行测试（**表3**）。在法国，法规Regulation DM/4B/COM/002在2016年代替了DGCCRF 2004-64，成为现行有效的针对食品接触级玻璃、陶瓷、水晶、玻璃陶瓷与搪瓷器的食品安全规定。该规定拓展了原来规定测量的元素，要求加入对铝（Al）、钴（Co）、砷（As）还有六价铬（Cr）的检测，同时也要求对容器边缘部分进行额外试验（**表3**）。

表 2 欧洲地区关于溶出迁移实验的法规标准

国家/地区/协会	容器类型	食物模拟液	溶出条件	检测方法
EU	Ceramicware	4% 乙酸溶液	于 22 ± 2 ℃ (暗处) 浸泡 24 小时	Not specified
UK	Ceramic, glass, glass ceramic and vitreous enamel articles	4% acetic acid	At 22 ± 2 ℃ (dark place) for 24 hours	AAS, ICP-AES
Germany	Ceramicware	4% acetic acid	At 22 ± 2 ℃ (dark place) for 24 hours	AAS, ICP-AES
France	Ceramic, glass, glass ceramic and vitreous enamel articles	4% acetic acid	At 22 ± 2 ℃ (dark place) for 24 hours	Pb, Cd: AAS Cr (VI): diphenylcarbazide colorimetry
ISO	All enamelware	3% acetic acid	At 95 ± 2 ℃ (dark place) for 2 hours, 3 successive migrations in one day, the third only	ICP-MS
EAA	Enamelware used for cooking and baking	3% acetic acid	At 95 ± 2 ℃ (dark place) for 2 hours, 3 successive migrations, the third only	ICP-MS
	Enamelware used for short frying/grilling	3% acetic acid	At 95 ± 2 ℃ (dark place) for 30 min, 3 successive migrations, the third only	ICP-MS

Table 3 欧洲地区关于溶出准许溶度的法规标准

国家/地区	容器类型	Pb	Cd	Cr (VI)	Al, Co, As
UN	Flatware (Storing/Serving)	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2		
	Hollowware < 3 L (Storing/Serving)	4.0 mg/L	0.3 mg/L		
	Holloware > 3 L or cookware	1.5 mg/L	0.1 mg/L		
UK	Flatware (Storing/Serving)	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2		
	Hollowware < 3 L (Storing/Serving)	4.0 mg/L	0.3 mg/L		
	Holloware > 3 L or cookware	1.5 mg/L	0.1 mg/L		
Germany	Flatware (Storing/Serving)	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2		
	Flatware (Cooking)	0.4 mg/dm^2	0.05 mg/dm^2		
	Hollowware (Storing/Serving)	4.0 mg/L	0.3 mg/L		
	Hollowware (Cooking)	1.5 mg/L	0.1 mg/L		
	Oral contact (rim)	2.0 mg/article	0.2 mg/article		
France	Flatware	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2	0.005 mg/dm^2	Al < 1 mg/kg Co < 0.02 mg/kg As < 0.002 mg/L
	Hollowware < 3 L	4.0 mg/L	0.3 mg/L	0.03 mg/L	
	Holloware > 3 L or cookware	1.5 mg/L	0.1 mg/L	0.03 mg/L	
	Oral contact (rim)	2.0 mg/article	0.2 mg/article	0.015 mg/article	

Note: 1 μg/mL = 1 mg/L = 1 ppm = 1 mg/kg, 1 mg/dm^2 = 10 μg/cm^2.

但是，这些国家的法规标准受到过不少质疑批评。一方面，这些标准中的溶出条件一般是将容器在22 ± 2 ℃的食物模拟液中置放24小时，但此番规定对那些常用于高温下的烹饪器件而言并不合理。另外，大多数标准只是将一小部分有毒元素规定为须测元素，而其他有毒元素比如锑（Sb）并不在规定范围内。

与此同时，总部设立于日内瓦的国际标准化组织（ISO）也于1998年出台了针对食品接触级搪瓷材料迁移实验的相关标准，即ISO 4531:1998，并于2018年依据欧洲搪瓷协会1001号指导意见（EEA Guideline 1001）对该标准进行了大幅度修改，新标准中的待测元素增加到十多种。此前又在2022年的四月，国际标准化组织推出了最新版本的ISO 4531:2022，该版本对比2018年的版本只有少量细节上的变更。**表4**对比了EEA Guideline 1001跟ISO 4531: 2022中规定的待测元素与准许浓度。此外，ISO 4531: 2022与其他国家标准非常大的一个区别是对迁移实验条件的规定。ISO 4531: 2022规定必须用3%的乙酸溶液在95℃下进行三阶段迁移实验（**表2**），而且每阶段必须有相应的空白实验组。最后只有第三阶段的浸出液会用于最终的测量实验中。因此，ISO 4531: 2022标准中的准许浓度显著低于此前提及的其他国家标准。例如，ISO 4531: 2022对Pb和Cd的规定是10 μg/L和5 μg/L，远低于英国BS 6748 + A1:2011对3L中空搪瓷器规定的1.5 mg/L and 0.1 mg/L。这样严格的浓度规定也要求检测仪器有更低的检出限，普通标准中常常使用的原子吸收光谱（AES）或者诱导耦合等离子原子发射光谱（ICP-AES）就不能满足此要求了，而必须使用诱导耦合等离子质谱（ICP-MS）。

直至今日，尚有许多并非针对搪瓷器的食品接触材料安全标准被用于市面上的搪瓷产品，譬如欧洲药典组织针对金属及合金推出的Resolution CM/Res (2013)9，或是针对塑料器件推出的Commission regulation (EU) No. 10/2011。随着专门针对搪瓷材料标准的完善，比如ISO 4531，类似的 “标准误用” 将会得到改善。

表 4 EEA Guideline 1001 和 ISO 4531:2022 中规定的待测元素与准许浓度

Element	EEA Guideline 1001 (Unit: μg/L)	ISO 4531:2022 (Unit: μg/L)
Al		1,000
Ag		80
As		2
Ba	1,200	1,200
Cd	5	5
Co	250	100
Cr	250	250
Cu	1,000	4,000
Li	600	480
Mn	600	1,800
Mo	120	120
Ni	140	140
Pb	10	10
Sb	40	40
V		10
Zn	7,000	5,000

3. 北美地区相关规定与标准

表5 和**表6**总结了北美地区针对迁移实验跟浓度限度的三则重要规定。US Food Grade: U.S. FDA CFR 21 Part 170 – 190是美国食品药品监督局（FDA）对食品接触材料做出的一般性的规定。此外，FDA CPG 7117.06跟7117.07进一步对陶瓷（搪瓷）材料中Pb和Cd的迁移实验与准许浓度提出了详细要求。该法规的一个重要细节是，迁移实验必须对至少6个样本进行实验。如果是扁平容器，该6个样本的溶出浓度均值不得超过规定限额；而对于其他类别的容器来说，该6个样本的实验结果皆不可超过规定限额。

表 5 U.S. FDA CPG 7117.06 和 7117.07, California Proposition 65, 及 Canada SOR/2016-175 对迁移实验的规定

State/Region	Tableware type	Food simulant	Leaching condition	Quantification method
USA (FDA)	Glazed ceramicware	4% acetic acid	At 20 to 24 ℃ (dark place) for 24 hours	AAS
California (Prop 65)	Glazed ceramicware	4% acetic acid	At 20 to 24 ℃ (dark place) for 24 hours	AAS
Canada	Glazed ceramicware	4% acetic acid	At 20 to 24 ℃ (dark place) for 24 hours	AAS

表 6 U.S. FDA CPG 7117.06 和 7117.07, California Proposition 65, 及 Canada SOR/2016-175 对溶出浓度限度的规定

State/Region	Tableware category	Pb	Cd
USA (FDA)	Flatware	3.0 μg/mL	0.5 μg/mL
	Hollowware < 1.1 L (Other than cups and mugs)	2.0 μg/mL	0.5 μg/mL
	Cups and mugs	0.5 μg/mL	0.5 μg/mL
	Hollowware > 1.1 L (Other than pitchers)	1.0 μg/mL	0.25 μg/mL
	Pitchers	0.5 μg/mL	0.25 μg/mL
	Oral contact (rim)	4.0 μg/mL	0.4 μg/mL
California (Proposition 65)	Flatware	0.226 ppm	3.164 ppm
	Hollowware < 1.1 L (Other than cups and mugs)	0.100 ppm	0.189 ppm
	Cups and mugs	0.100 ppm	0.189 ppm
	Hollowware > 1.1 L (Other than pitchers)	0.100 ppm	0.049 ppm
	Pitchers	0.100 ppm	0.049 ppm
Canada	Identical to USA FDA CPG 7117.06 & 7117.07		

Note: 1 μg/mL = 1 mg/L = 1 ppm = 1 mg/kg, 1 mg/dm^2 = 10 μg/cm^2.

美国本土内另一个重要的相关标准是California Proposition 65，该标准旨在保护加州公民的食物与饮用水安全。如果某一产品通过了FDA CPG 7117规定的检测标准，但并不满足California Proposition 65相关规定，该产品仍然可以在市场上销售，但必须强制贴上警示标签以告知消费者使用该产品可能带来的危害（**图1**）。此外，加拿大的标准SOR/98-176与美国的US FDA CPG 7117.06 and 7117.07完全一致。

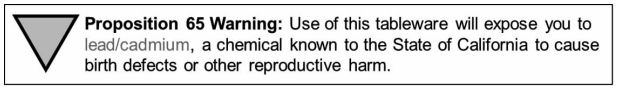


图 1 未能通过 California Proposition 65 标准测试的强制警告标签

4. 澳洲地区相关规定与标准

在澳大利亚，法规Customs (Prohibited Imports) Regulations 1956 (ver. F2022C00511)对陶瓷（搪瓷）中溶出的Pb和Cd的迁移浓度做出了规定。样本必须在恒温22℃的4%的乙酸溶液中于暗处浸泡24小时，准许浓度如**表7**所见。

表 7 Australia Customs (Prohibited Imports) Regulations 1956 (ver. F2022C00511) 规定的允许溶出限度

State/Region	Tableware category	Pb	Cd
Australia	Flatware (Storing/Serving)	20.0 mg/L	2.0 mg/L
	Hollowware < 1.1 L (Storing/Serving)	7.0 mg/L	0.7 mg/L
	Hollowware > 1.1 L (Storing/Serving)	2.0 mg/L	0.2 mg/L
	Any article of cooking ware	7.0 mg/L	0.7 mg/L

5. 东亚地区相关规定与标准

表8和**表9**总结了东亚四个国家及地区关于食物接触级搪瓷材料的迁移实验条件与准许浓度：日本、韩国、台湾地区、中国（大陆）。其中日本、韩国和台湾地区对迁移实验条件的要求是一致的，但是中国（大陆）最新的国标GB 4806.3 – 2016要求炊具的迁移实验须在98 ℃下持续120分钟。

表 8 东亚地区关于溶出迁移实验的法规标准

State/Region	Tableware type	Food simulant	Leaching condition	Quantification method
Japan	All enamelware	4% acetic acid	At room temperature (dark place) for 24 hours	AAS, or ICP-AES
South Korea	All enamelware	4% acetic acid	At 25 ℃ (dark place) for 24 hours	AAS, or ICP-AES
Taiwan	All enamelware	4% acetic acid	At room temperature (dark place) for 24 hours	AAS
China (Mainland)	Enamelware used for cooking	4% acetic acid	At 98 ℃ for 120 minutes	AAS, ICP-AES, ICP-MS
	Enamelware used at room temperature	4% acetic acid	At 22 ℃ for 24 hours	AAS, ICP-AES, ICP-MS

表 9 东亚地区关于溶出准许溶度的法规标准

State/Region	Tableware category	Pb	Cd	Sb
Japan	Flatware (Storing/Serving)	8 μg/cm^2	0.7 μg/cm^2	
	Flatware (Cooking)	1 μg/cm^2	0.5 μg/cm^2	
	Hollowware < 3L (Storing/Serving)	0.8 μg/mL	0.07 μg/mL	
	Hollowware < 3L (Cooking)	0.4 μg/mL	0.07 μg/mL	
	Hollowware > 3L	1 μg/cm^2	0.5 μg/cm^2	
South Korea	Flatware (Storing/Serving)	8 μg/cm^2	0.7 μg/cm^2	1 μg/cm^2
	Flatware (Cooking)	1 μg/cm^2	0.5 μg/cm^2	1 μg/cm^2
	Hollowware < 3L (Storing/Serving)	0.8 mg/L	0.07 mg/L	0.1 mg/L
	Hollowware < 3L (Cooking)	0.4 mg/L	0.07 mg/L	0.1 mg/L
	Hollowware > 3L	1 μg/cm^2	0.5 μg/cm^2	1 μg/cm^2
Taiwan	Flatware	17 μg/cm^2	1.7 μg/cm^2	
	Hollowware < 1.1L	5 ppm	0.5 ppm	
	Hollowware > 1.1L	2.5 ppm	0.25 ppm	
China (Mainland)	Flatware (Storing/Serving)	0.8 mg/dm^2	0.07 mg/dm^2	
	Flatware (Cooking)	0.1 mg/dm^2	0.05 mg/dm^2	
	Hollowware < 3L (Storing/Serving)	0.8 mg/L	0.07 mg/L	
	Hollowware < 3L (Cooking)	0.4 mg/L	0.07 mg/L	
	Hollowware > 3L	0.1 mg/dm^2	0.05 mg/dm^2	

Note: 1 μg/mL = 1 mg/L = 1 ppm = 1 mg/kg, 1 mg/dm^2 = 10 μg/cm^2.

从**表9**中我们可以看出，中国（大陆）GB 4806.3 – 2016跟日本Food Sanitation Law 370 – 0731001 规定的准许溶出浓度是完全一样的，两者均比台湾地区Sanitation Standard for Food Utensils, Containers and Packages, Article 6标准更为严格。与之不同的是，韩国的Standard and Specifications for Utensils, Containers and Packages (No. 2021-76) 标准还对锑（Sb）的溶出浓度进行了规定。

6. 中国（大陆）法规的演变历程

迄今为止，中国（大陆）只有两版针对食品级搪瓷材料的国家标准。其中GB 4804-1984推行于1984年12月22日，而新版本GB 4804.3-2016发布于2016年10月19日。旧版本中对三种金属的溶出浓度做了规定：Pb (1.0 mg/L), Cd (0.5 mg/L), 及 Sb (0.7 mg/L)。现如今，Sb不再是GB 4804.3-2016中规定的待测元素。但是正如**表9**中所显示的，新国标中对Pb和Cd的允许溶出浓度进行了大幅削减，Pb和Cd分别至少降低到原来的80%和14%，这也意味着中国（大陆）国家标准正变得愈发严格。

7. 展望

市场上对食品级搪瓷器日渐增长的需求也刺激着搪瓷工业界的不断进步与搪瓷生产技术的持续革新。为了给消费者提供更好的产品与服务，搪瓷生产商必须时刻关注并始终遵从不同国家及地区对搪瓷器的安全标准。对于任何食物接触级材料来说，健康安全始终都是首要因素。另一方面，搪瓷生产商还须与各种官方机构与协会共同审视现行的行业标准规定，并依据实际生产的变更不断检讨、提出更加因时制宜的法规标准。

符合 ISO4531:2022 黑色耐酸搪瓷静电干粉开发

何炎松

（多玛得（厦门）精细化工有限公司 福建 厦门 361002）

摘要：2018年国际标准化组织ISO发布了针对食品接触搪瓷材料的新标准ISO 4531:2022，该标准规定了16种重金属（Al、Ag、As、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、V、Zn）溶出量限值。一般的耐酸黑色静电搪瓷干粉为了获得良好的密着性，加入较多Co、Ni、Li成分，极易超出该标准。在密着性和颜色不改变的前提下，我司开发了能够满足该标准的搪瓷静电干粉。

关键词：ISO4531；搪瓷静电干粉；食品接触材料

1 引言

搪瓷瓷釉经常作为食品接触器具的外部涂层，例如烤箱、烤盘、锅子、食品储存容器，也应用于烧烤炉烤肉架上。食品直接接触的搪瓷制品需要满足一些法规和质量标准，而且各个国家还拥有各自的标准。特别是欧洲对食品接触搪瓷制品要求特别严格。因此，搪瓷釉料厂家不得不设计开发满足这些法律法规的釉料。

2018年国际标准化组织ISO发布了针对食品接触搪瓷材料的新标准ISO 4531。该标准规定了16种金属离子的溶出量限值。一般的耐酸黑色静电搪瓷干粉为了获得良好的密着性，含有较多Co、Ni、Li等成分，导致其极易超出该标准限值。在密着性和颜色不变的前提下，TOMATEC公司开发了能够满足该标准的搪瓷静电干粉。

2 搪瓷静电干粉的一般性要求和ISO4531的测试条件及溶出限值

黑色耐酸搪瓷静电干粉经常用于烤箱、烤盘等食物接触的搪瓷制品。其要满足食品相关的法律法规和所需的工艺参数，至少要具备以下各项基本性能要求：

（1）良好的粉末性能（良好的流动性、高附着速度以及牢固的附着力）。

（2）良好的釉面外观。

（3）良好的密着性能。

（4）良好的耐酸性能。

ISO4531的测定条件和限值如下：

·试验溶液：3wt%乙酸溶液

·测试条件：

1. 对于仅在室温下使用的搪瓷表面，测试条件应为40±2℃-24小时。
2. 对于用于热填充的搪瓷表面，测试条件应为70±2℃-2 h。
3. 对于烧烤架等烧烤用搪瓷表面，由于暴露时间短，测试条件应为95±2℃-30min。
4. 对于用于高温应用（包括烹饪）的搪瓷表面，测试条件应为95±2℃-2h。

因为95℃-2h是最严格的条件，所以如果在95℃-2h条件进行了测试，则无需在其他规定条件下另行测试。

·溶出量限值

表 1

元素	ISO 4531:2022 溶出量限值 μg/l
铝（Al）	1000
银（Ag）	80
砷（As）	2
钡（Ba）	1200
镉（Cd）	5
钴（Co）	100
铬（Cr）	250
铜（Cu）	4000
锂（Li）	480
锰（Mn）	1800
钼（Mo）	120
镍（Ni）	140
铅（Pb）	10
锑（Sb）	40
钒（V）	10
锌（Zn）	5000

3 实验

1. 以一般黑色耐酸静电干粉用熔块为基础，改变熔块中容易溶出的三种元素Co、Ni、Li的含量，熔制熔块A、B、C、D、E等熔块，熔解温度1330℃。
2. 添加有机表面处理剂，将熔块单独或按比例混合研磨制成静电干粉，粉末平均粒度D50约30μm。其中，开发目标的命名为#41029。然后，在钢板上施釉喷涂4-6g/10cm×15cm，烧成温度是830℃，烧成时间3min。
3. 性能测试：
   a. 粉末性能（附着力、附着速度）
   b. 高温流动性（Fusion Flow Test）
   c. 室温下耐10%柠檬酸测试15min
   d. 颜色
   e. 密着性能测试（根据标准EN10279）
   f. 根据ISO4531要求测试Co、Ni、Li的溶出量。（用最严格的测试条件95±2℃-2h）
4. 测试结果

·粉末性能对比

表 2

	Frit A	Frit B	Frit C	Frit D	Frit E	41029
Li2O %	0	0.5	1	2	3	1.4
CoO %	0	0.5	1	1	1	0.8
NiO %	0	0.5	1	1	1	1.2
粉末流动性	100-110	100-110	110-120	100-110	100-110	110-120
附着速度 [g/(30*30cm)]	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50	40-50
付着力（%）	68	65	78	73	81	76

·烧成后性能对比

表 3

	Frit A	Frit B	Frit C	Frit D	Frit E	41029
Li2O %	0	0.5	1	2	3	1.4
CoO %	0	0.5	1	1	1	0.8
NiO %	0	0.5	1	1	1	1.2
Fusion Flow (mm)	29.1	32.8	36.2	42.5	47.3	25.9
颜色（L*）/130 μ m	26.9	23.8	23.7	23.8	23.5	24.0
耐酸	A+	A+	A+	A+	A+	A+
密着 1:好 5:差	5	4	3	2	1	2
Li 溶出量(＜480 μ g/l)	N.D.	110	198	415	528	143
Co 溶出量(＜100 μ g/l)	N.D.	137	262	306	299	53
Ni 溶出量(＜140 μ g/l)	N.D.	137	260	303	292	89

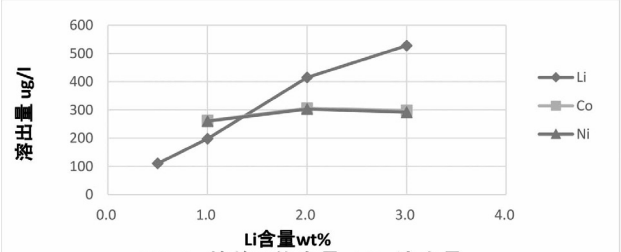


FIG.3 熔块LI的含量 VS 溶出量

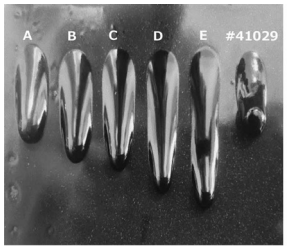


Fig.2 F.F. 对比图片

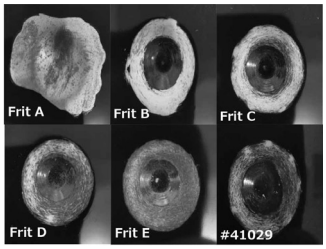


Fig.3 烧成后密着对比图片

·第三方检测ISO4531报告（检测机构：TUV）
Identification/Model NO(s): #41029

The following food simulant and condition was applied:

Food simulant	Test duration / Temperature
Acetic acid 3%	2hour(s) /95°C

Results 3rd Migration:

Migration	1000 ml/5 dm2	
Parameter	Result （mg/kg）	Limit （mg/kg）
Aluminium (Al)	0.057	1
Silver (Ag)	＜0.05	0.08
Arsenic (As)	＜0.002	0.002
Barium (Ba)	＜0.05	1.2
Cadmium (Cd)	＜0.002	0.005
Cobalt (Co)	＜0.05	0.1
Chromium (Cr)	＜0.05	0.25
Copper (Cu)	0.105	4
Lithium (Li)	0.101	0.48
Manganese (Mn)	＜0.05	1.8
Molybdenum (Mo)	＜0.05	0.12
Nickel (Ni)	0.057	0.14
Lead (Pb)	＜0.005	0.01
Antimony (Sb)	＜0.02	0.04
Vanadium (V)	＜0.005	0.01
Zinc (Zn)	＜0.05	5

4 结论

1. 一般的黑色耐酸静电干粉中不添加Co、Ni，溶出值能够符合ISO4531的要求，但是密着性能很差。少量添加Co、Ni，在密着性能仍不理想的情况下，Co溶出量已经超出ISO4531的限值。随着Co、Ni含量的增加，密着性能越来越好，同样Co、Ni的溶出量也越来越大，不能满足ISO4531的要求。
2. Li2O添加量增加，耐酸性能A+没有明显提高，对Co和Ni析出量没有起到帮助，但是F.F.越长，密着性能越好。当添加量达到3%时溶出量超出ISO4531的限值。
3. 一般的黑色耐酸静电干粉的配方，不能通过简单的调整Co、Ni、Li含量， 达到符合ISO4531的目的。
4. 通过改变各种元素的比例，开发出若干新熔块，将其混合制成搪瓷静电干粉，获得了和一般黑色耐酸静电干粉同等的粉末性能、颜色和密着性能的同时，金属离子溶出量也符合ISO4531的要求。

食品接触级的基于 SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 的玻璃陶瓷涂层的化学腐蚀和迁移行为

İremnur Ceylan[1,2*], Nurullah Çöpoğlu[1,2], Tamer Cengiz[1,2], Buğra Çiçek[1]
1 耶尔德兹技术大学，冶金和材料工程系，34210 伊斯坦布尔 / 土耳其
2 Akcoat 研发中心，搪瓷涂料部，第二工业区，54300，萨卡里亚 / 土耳其
* 通讯作者：iremnur.ceylan@akcoat.com ORCID ID: 0000-0002-1346-3544
nurullah.copoglu@akcoat.com ORCID ID: 0000-0001-9328 7511
tamercengiz@akcoat.com ORCID ID: 0000-0002-3642-1064
bcicek@yildiz.edu.tr ORCID ID: 0000-0001-8195-4153

摘要

食品接触材料（FCMs）可从表面迁移到食品中，这表明绝大多数人很可能接触到这些物质。玻璃-陶瓷涂层（GCCs）是厨具和炊具中最重要的FCMs之一，是一种无机涂层材料，归类分为无机玻璃和陶瓷，由嵌入玻璃基质中的晶相组成。尽管GCCs具有无定形网络和化学惰性，是FCMs的理想替代品，但当面临食用化学品、高温、接触时间长等因素时，GCCs仍会释放出相当少量的化学成分。Akcoat新开发了基于SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2 的高耐化学性熔块及其玻璃陶瓷涂层配方，分别命名为F-FC_{max}®和GC-FC_{max}®。为评估在食物中FCMs化学成分的释放，即迁移，将GC-FC_{max}®化学暴露于醋酸（AA）溶液（3% w/v CHCOOH-H_2O）中持续不同时间（15、60、120、480、960 分钟）。采用电感耦合等离子体-质谱仪和2D（二维）表面轮廓仪对GCC的迁移量和表面性质的变化进行了表征。GC-FC_{max}®涂层（已获得ISO4531标准批准）即使在经过960 分钟的AA化学处理后仍得出极强的耐化学耐腐蚀性结果，同时释放量低于标准规定量。

关键词：食品接触、玻璃-陶瓷、涂层、迁移、释放、醋酸

1. 引言

食品在生产、运输、储存、包装、制备、供应、消费等过程中会不可避免地与各种材料接触。任何旨在与食品接触的材料均可称为食品接触材料（FCM）。FCM可以由多种材料如金属、玻璃、木材、陶瓷、塑料、涂料、纸张等构成 [1]。目前，广泛用作厨具和炊具的FCM类型为有机聚合物涂层和无机玻璃-陶瓷涂层 [2-3]。

玻璃-陶瓷涂层（GCCs）是一种无机涂层材料，归类为无机玻璃和陶瓷，由嵌入玻璃基质中的一个或多个晶相组成。其化学成分中含有多种无机氧化物，可分类为玻璃形成体（SiO_2、B_2O_3等）、网络改性体（Na_2O、K_2O、CaO、Li_2O等）、中性体（TiO_2、ZnO等）、成核剂（ZrO_2、TiO_2等）和密着剂（CoO、NiO、MnO等）[4-5]。GCCs的生产工艺流程需要四个主要步骤：i）常规的熔融-急冷技术，包括在高温（1300±100℃）下熔化无机氧化物并随后急冷以实现无定形结构，ii）研磨“初始玻璃”，即熔块，iii）将“初始玻璃”粉末施釉于钢、铸铁、铜或铝基板，iv）在相对较高的温度（550-850℃）下结晶 [3，6，7]。GCC具有优越的工程特性，如化学惰性、热稳定性和机械稳定性，以及厨具表面的美学特性 [3，7，8]。纵观这些特点，它比其他不同类型的FCM更健康、更合适，是厨房用具不可或缺的涂层材料。

在暴露于有侵蚀性的食物酸、油、高温、长接触时间、大表面积接触等时，GCCs向食物中释放的自身化学成分的量相当少，由于其无机网络结构和化学惰性，因此它是FCM的最佳选择。FCM的化学成分释放到食品中，即迁移，可定义为通过亚微观过程从外部源向食品中的质量转移 [1]。迁移是在玻璃-陶瓷和食物或溶液的界面通过离子交换反应发生的化学侵蚀的结果。金属元素从GCC中的迁移是由水解、离子交换和网络结构溶解的反应驱动的 [9-10]。

由于FCM的迁移金属元素被摄入到人体后而长期积累，出现了各种健康问题。为防止FCM释放的金属元素威胁公众健康，许多国家通过设立各种法规，对涂层的抗迁移性进行了严格限制[11]。除法规外，还有许多研究FCM和涂层耐化学性的论文。在本文中，研究了最近开发的基于SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2的GC-FC_{max}®涂层（满足ISO4531标准）在醋酸溶液（AA，3% w/v CH_3COOH水溶液）中的迁移行为：保持测试温度（95℃）和测试溶液浓度（3% w/v）不变，但改变接触时间（15, 60, 120, 480, 960 分钟）。由于本文研究聚焦于微观结构相位与浸出之间的相互作用，所以也考察了涂层表面形态的微观-宏观变化。

2. 实验程序

2.1. 熔块和玻璃陶瓷的表征

Akcoat Advanced Chemical Coating 公司（萨卡里亚, 土耳其）最近开发了用于炊具（特别是烤箱托盘）的熔块配方（F）及其玻璃陶瓷涂层（GCC）配方，分别命名为F-FC_{max}®和GC-FC_{max}®。使用X射线荧光光谱仪（XRF，Bruker AXS S8 Tiger，美国）分析检测了F-FC_{max}®®的化学成分。

将F-FC_{max}®粉末制成丸粒（异丙醇/粉末=1:15），并通过在830℃-8 分钟条件下的烧结-结晶工艺，将其晶化脱玻成GC-FC_{max}®大块的玻璃-陶瓷。使用X射线衍射仪分析（XRD, Bruker D8 Advance, 美国）分析GC-FC_{max}®的晶体结构。

2.2. 玻璃-陶瓷涂层的制备

通过静电喷涂法，F-FC_{max}®和 $CrFeCoO_4$ 颜料混合物（D90：< 50 μm）以150-200 μm的厚度喷涂在100 × 100 × 0.5 mm DC04EK（EN 10209）搪瓷专用的钢板基材上。喷涂后，在550℃下预热4.5 分钟，并在约830℃下脱玻晶化4.5 分钟（Protherm-PLF110/30，土耳其），以获得GC-FC_{max}®涂层。

2.3. 玻璃-陶瓷涂层的表征

为检查GC-FC_{max}®的耐化学腐蚀性和腐蚀的时间效应，在密闭系统中用醋酸溶液（AA，3% w/v CH_3COOH水溶液，95℃）浸取釉面15、60、120、480、960 分钟。浸取后，利用电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS, Thermo Scientific XSERIES 2, 美国）检测AA溶液中从GCC进入溶液的迁移元素量。

利用场发射扫描电子显微镜（FE-SEM, FEI Quanta FEG450, 美国）（以15 kV和9.2 mm， 放大3000倍的条件）研究了AA溶液化学侵蚀导致的GCCs的微观结构和表面特性的变化。

根据ISO4287（KLA Tencor P6, 美国），利用二维表面轮廓仪对所制备并酸处理过的釉面的形态和形貌变化进行分析，以测量浸出表面的宽度、粗糙度检测物理差异。

GCCs用蒸馏水洗涤，100℃下干燥15 分钟，置于干燥器中1小时。根据ISO 2813、ASTM 523和DIN 67530，利用光泽度仪(PCE-GM 100，土耳其）来评价化学处理前/后涂层的光泽（60°角度）。

3. 结果和讨论

含SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2玻璃体系的F-FC_{max}®釉料的化学组成见表1（以重量百分比表示，使用XRF测定）。关于确定的F-FC_{max}®的化学成分，很明显在食品接触表面应用的熔块使用中没有PbO、CdO和NiO氧化物，这些物质对人体健康有害，受到各种法规的限制。

图1中的XRD图谱验证了釉层结构中F-FC_{max}®转变为GC-FC_{max}®的结晶和相形成过程。除硅酸锆（$ZrSiO_4$）和方石英（SiO_2）晶体外，由于引入了黑色颜料，也看到了铬-铁-钴氧化物（$CrFeCoO_4$）晶体。

	氧化物	%wt.
玻璃形成体	SiO_2	55.53
	B_2O_3	14.90
	Na_2O	7.58
熔剂	Li_2O、K_2O、CaO、F	8.96
网络改性体	Fe_2O_3、Al_2O_3、BaO	5.20
成核剂	ZrO_2、TiO_2	6.21
密着剂	CoO、MnO、MoO_3	1.62

表 1.F-FC$_{max}$® 的化学成分

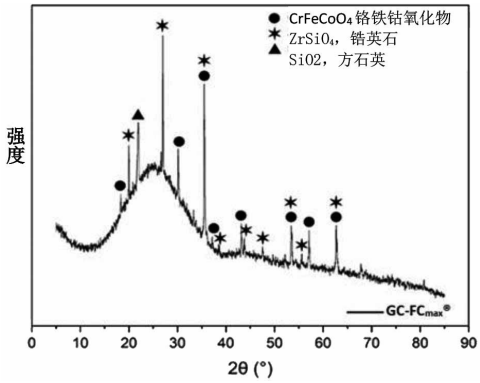


图 1.GC-FC$_{max}$® 的 XRD 图谱

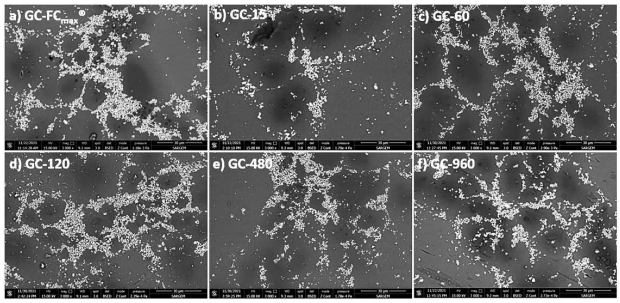


图 2. FE-SEM 成像：

a）未经任何化学处理的 GC-FC$_{max}$®；和 95℃下 GC-FC$_{max}$®AA 溶液处理过的 b）15 分钟 GC-15，C）60 分钟 GC-60，d）120 分钟 GC-120，e）480 分钟 GC-480，f）960 分钟 GC-960

未进行任何化学处理的GC-FC$_{max}$®涂层的表面微观结构和形态以及在95℃于 3% AA 溶液中浸取15、60、120、480和 960 分钟后的表面如图3所示。在所有FE-SEM图像中，明显检测到颜料($CrFeCoO_4$）晶体在表面以网络连接的形式存在，外观呈环形。将$CrFeCoO_4$ 晶体嵌入靠近表面的玻璃基质中，然而$ZrSiO_4$ 和SiO_2 晶体由于不在表面结晶而无法检测到。随着化学处理时间的增加，在3000倍放大下，未发现微观结构和表面性质能的显著变化。

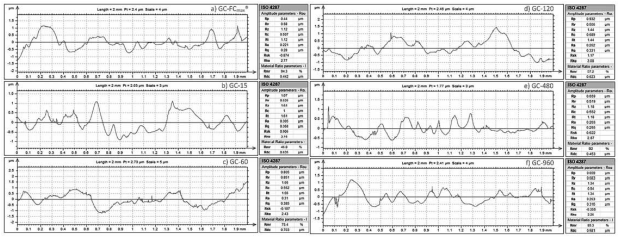


图 3. 二维轮廓测量仪结果：

a）GC-FC$_{max}$®（未进行任何化学处理）；和 95℃下 GC-FC$_{max}$®AA 溶液处理过的 b）15 分钟 GC-15，C）60 分钟 GC-60，D）120 分钟 GC-120，e）480 分钟 GC-480，f）960 分钟 GC-960

图3所示的轮廓线和粗糙度参数，如Ra（算术平均粗糙度）和Rz(最大峰高Rp和最大谷深Rv之间的距离），是根据 ISO4287使用二维轮廓仪表面扫描计算的。

如图6所示，GC-FC$_{max}$®的粗糙度算术平均值Ra为0.221 μm。GC-15涂层在95℃下用3%wt AA侵蚀15 分钟后，表面轮廓的局部峰比标准涂层多。GC-15的二维轮廓测量仪结果为Ra：0.305 μm，可归因于AA溶液对涂层表面的侵蚀。当AA侵蚀时间增加到60 分钟时，轮廓图显示出许多又深又尖的波峰和大波谷。可以看到，化学物质的侵蚀增加了表面粗糙度，最大值出现在60 分钟化学处理后（Ra值：0.310 μm）。另一方面，GC-120的Ra值为0.262 μm，低于GC-60。同时，对GC-120的轮廓图像进行了检查，发现存在数量更多的小振幅和强度的粗糙度峰值。GC-120的低Ra值可归因于在120 分钟化学侵蚀期间，整个表面被均匀和强烈的化学侵蚀，而不是局部浸出和微粗糙度的变化。在480 分钟AA侵蚀后从表面进行测量，得到GC-480的Ra值为0.203 μm，与GC-120类似。GC-480的轮廓仪图像具有最高的粗糙度频率，都是小振幅和小强度值的粗糙度。化学侵蚀960 分钟后的GC-960涂层表面Ra值为0.263 μm。

化学处理持续时间	锂（Li）mg/L	铬（Cr）mg/L	铝（Al）mg/L	钴（Co）mg/L	钡（Ba）mg/L	锰（Mn）mg/L
15 min	0 - 0.005	0 - 0.005	0 - 0.025	0 - 0.005	0 - 0.005	0 - 0.010
60 min	0 - 0.010	0 - 0.005	0.025 - 0.075	0 - 0.005	0 - 0.005	0.010 - 0.025
120 min	0.010 - 0.035	0 - 0.005	0.075 - 0.085	0.005 - 0.020	0 - 0.010	0.025 - 0.040
480 min	0.035 - 0.055	0 - 0.015	0.085 - 0.095	0.010 - 0.030	0.010 - 0.020	0.040 - 0.060
960 min	0.055 - 0.075	0.015 - 0.045	0.095 - 0.150	0.010 - 0.040	0.020 - 0.040	0.060 - 0.080

表 2. 侵蚀过 GC-FC$_{max}$® 的 AA 溶液的 ICP-MS 分析

在侵蚀试验期间从命名为GC-FC$_{max}$®的玻璃陶瓷涂层向AA溶液迁移元素的释放值如表2所示。这些迁移元素被人体摄入后，长期积累会引起各种健康问题。例如，体内锰（Mn）长期增加会引起厌食、情感淡漠、头痛、痉挛、言语不清、脑炎综合征和帕金森综合征 [12]。为防止FCMs释放的迁移元素威胁公众健康，许多国家已通过多种法规对涂层的抗迁移性进行了限制，如意大利、法国等。许多元素不仅受限于2019年欧洲搪瓷协会的释放限值，还受限于ISO4531:2022标准 [11,13]。依据表2中ICP-MS对大量迁移元素的检验结果，可以看出每种元素的迁移水平较低，满足以上限制的规定，不会威胁人类健康。

硅酸盐玻璃及玻璃-陶瓷结构与水溶液接触时发生的反应一直是广泛研究的课题。这些研究主要涉及质子/水合氢氧离子扩散到网络结构中，以及质子和碱性网络改性体之间建立离子交换过程。硅酸盐网络被水解，在离子交换过程中结构被共轭分解，如式1所示 [14]。

≡Si-O-M^++H^+→Si-O-H^++M^+（M+：网络改性体碱性离子）（式1）

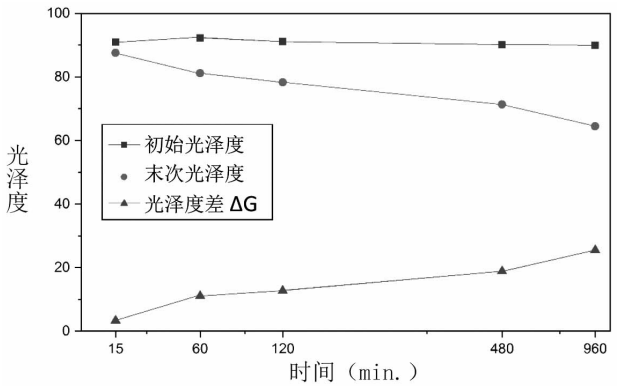


图 4. 化学处理前后 GC-FC$_{max}$® 涂层的光泽度和光泽度差 ΔG 值

根据图4中的光泽度值，研究了AA化学处理前后涂层表面的美学外观性能。随着化学侵蚀持续时间的延长，ΔG值（即光泽度的变化）增加。与ICP-MS结果的趋势相同，随着处理持续时间延长和迁移量的增加，与初始光泽度相比，光泽度逐渐降低。

4. 结论

用95℃-AA 溶液（3%w/v CH_3COOH-H_2O）以不同持续时间(15、60、120、480、960 分钟）对GC-FC$_{max}$®进行侵蚀试验，研

究了基于SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2体系的化学腐蚀和迁移行为。测定了从GC-FC_{max}®涂层向溶液中迁移元素的释放量、表面形态的微观-宏观变化和Ra-Rz粗糙度值。F-FC_{max}®熔块具有基于SiO_2-B_2O_3-Na_2O-ZrO_2的玻璃系统。将F-FC_{max}®进行烧结-结晶从而获得GC-FC_{max}®，它含有嵌入玻璃基质中$ZrSiO_4$和SiO_2晶体以及$CrFeCoO_4$颜料晶体。用ICP-MS检测了在AA溶液侵蚀期间从表面迁移至溶液中的迁移元素Li、Cr、Al、Co、Ba和Mn的释放量（mg/L）。各成分的迁移水平较低，满足限制规定，不会威胁人类健康。迁移最多的化学物质是Al，而在溶液中观察到迁移最少的是Ba。随着持续时间延长，在3000倍放大下，未发现化学暴露前后微观结构和表面特性的任何显著变化。算术平均粗糙度值（如Ra）受到浸出和化学侵蚀持续时间的影响。随着化学侵蚀持续时间的延长，末次光泽度值降低，而光泽度差ΔG值升高。总体而言，新开发的GC-FC_{max}®涂层（获得ISO4531批准）即使在AA中侵蚀960 分钟后仍保持高化学稳定性和形态结构。

参考文献

[1] L. Castle, "1 Chemical migration into food: an overview", Chemical Migration and Food Contact Materials, pp. 1–13, 2007, ISBN 9781845690298, doi:10.1533/9781845692094.1.

[2] A. Rondinella, F. Andreatta, D. Turrin, and L. Fedrizzi, "Degradation Mechanisms Occurring in PTFE-Based Coatings Employed in Food-Processing Applications", Coatings, vol. 11, no. 11, pp. 1419, 2021, doi:10.3390/coatings11111419.

[3] A.I. Andrews, S. Pagliuca, W.D. Faust, Porcelain (Vitreous) Enamels - Industrial Enamelling Processes, International Enamellers Institue, Mantova, 2011.

[4] A. Majumdar and S. Jana, "Glass and glass-ceramic coatings, versatile materials for industrial and engineering applications," Bull. Mater. Sci., vol. 24, no. 1, pp. 69–77, 2001, doi: 10.1007/BF02704843.

[5] G.A. Khater, E.M. Safwat, J. Kang, Y. Yue, and A.G.A. Khater, "Some Types of Glass-Ceramic Materials and their Applications", Int. J. Res. Stud. Sci. Eng. Technol., vol. 7, no. 3, pp. 2349–476, 2020.

[6] M.H. Lewis, J. Metcalf-Johansen, P.S. Bell, "Crystallization Mechanisms in Glass-Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., vol. 62, no. 5, pp. 278–288, 1979.

[7] D. Wang, "Effect of crystallization on the property of hard enamel coating on steel substrate", Appl. Surf. Sci., vol. 255, no. 8, pp. 4640–4645, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.12.007.

[8] S.W. Freiman, "Glasses and glass-ceramics", Chapman and Hall, 1st edition, London, 1989, doi: 10.1007/978-94-009-0817-8.

[9] M.J. Hyne, S. Forde, B. Jonson, "Element migration from glass compositions containing no added lead", Sci Total Environ., vol. 319, no. (1-3), pp. 39–52, doi: 10.1016/S0048-9697(03)00409-1. PMID: 14967500.

[10] Y. Li, "Migration of metals from ceramic food contact materials. 1: Effects of pH, temperature, food simulant, contact duration and repeated-use", Food Packag. Shelf Life., vol. 24, pp. 100493, 2020, doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100493

[11] Europe Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare, "Metals and alloys used in food contact materials and articles: A practical guide for manufacturers and regulators" 1st edition, France, 2013, ISBN: 978-92-871-7703-2.

[12] L. Prashanth, K.K. Kattapagari, R.T. Chitturi, V.R.R. Baddam, L.K. Prasad, "A review on role of essential trace elements in health and disease", J Dr NTR Univ Health Sci., vol. 4, no. 2, pp. 75–85, 2015, doi: 10.4103/2277-8632.158577.

[13] European Committee For Standardization, Vitreous and porcelain enamels – Release from enamelled articles in contact with food – Methods of test and limits, ISO 4531, 2022.

[14] G.S. Frankel, J.D. Vienna, J. Liann, J.R. Scully, S. Gin, J.V. Ryan, J. Wang, S.H. Kim, W. Windl, J. Du, "A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals", NPJ Mater. Degrad., vol. 2, no. 15, 2018, doi: 10.1038/s41529-018-0037-2.

搪瓷涂层设施与设备新时代

Eray ABLUK
(STRONG3000)

何为 STRONG3000

STRONG 3000旗下的STR TEKNIK MAKINA公司由两位合伙人：我与Yalcın Kaya先生于2003年共同创立。

公司最开始从事粉末涂层设备的生产，并逐渐在粉末涂层工艺方面积累了丰富的经验。

期间，我们注意到市场对粉末搪瓷涂层设备的需求。因此，不久后，我们便生产出了第一台用于粉末搪瓷涂层的人工设备。

转眼间，我们已成为粉末搪瓷涂层设备、搪瓷涂层手动和自动生产线的顶级生产商。

我们始终关注客户需求，并在搪瓷工艺方面积累了丰富的经验。如今，STR TEKNIK MAKINA已是世界上第一家生产搪瓷涂层设备、生产线和搪瓷原材料的公司。

今天，请容许我介绍我们公司生产的的粉末搪瓷涂层触控装置。

www.strong3000.com

强力涂层枪



空气动力学喷嘴设计

- 独特的喷嘴设计，通过最大程度减少自动系统对人力的需求，进而能够持续喷漆，并最大限度地接近难以喷涂的区域。

支持eco Boost

- 性能稳定、高效，粉尘用量少
- 节省35%的材料与20%的能耗，并提供最大附着力
- eco Boost支持设备

人体工程学设计

- 含电缆支架，拆卸简便、可自由移动。
- 耐用防爆触发器结构
- 枪体重430克

CCT 科技

- 将漆涂原料导入并整合于粉末涂层枪中
- 机身为防尘、防震结构，机身设计符合人体工程学及其他特点

智能电流与安第斯电压

- 灵活的流量和进料功能（SCV），通过自动检测流量和电压，对涂料使用量进行调整，以使涂料用量最小的同时，粘附力最大化。

www.strong3000.com

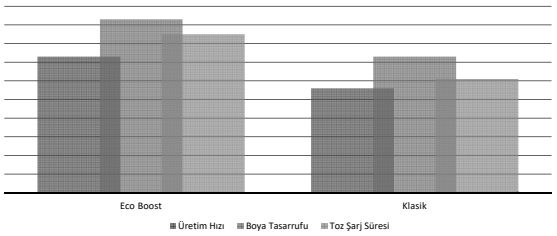
子公司

STRONG3000　algotrio　SENATOR

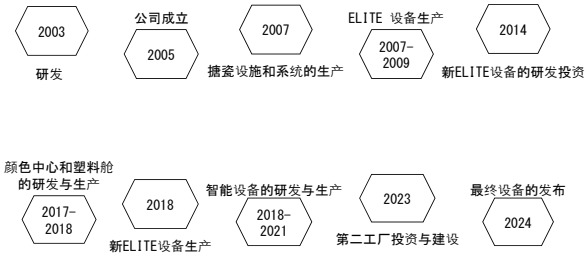
Legend static　Litcokimya　EKACAST

asiller

ECOBOOST 性能



公司发展里程碑



www.strong3000.com

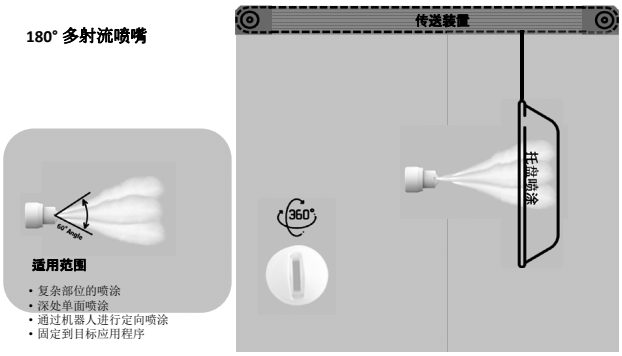


空气动力喷嘴设计



www.strong3000.com

180° 多射流喷嘴

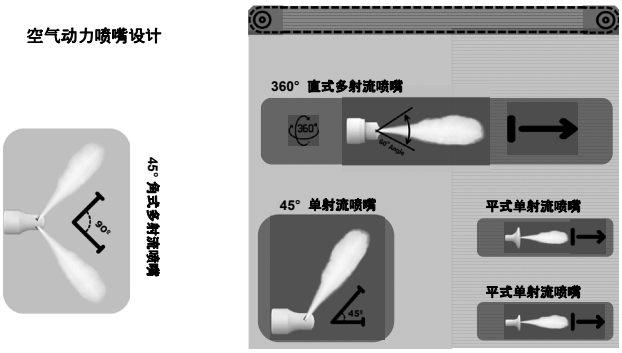


适用范围

- 复杂部位的喷涂
- 深处单面喷涂
- 通过机器人进行定向喷涂
- 固定到目标应用程序

www.strong3000.com

空气动力喷嘴设计



www.strong3000.com

智能注入



高容量粉末流

恒定的粉尘抛掷性能，高容量，强耐磨性，高减磨设计。

高效换色性能

其独特的设计，有助于高效换色、灰尘零残留

人体工程学设计

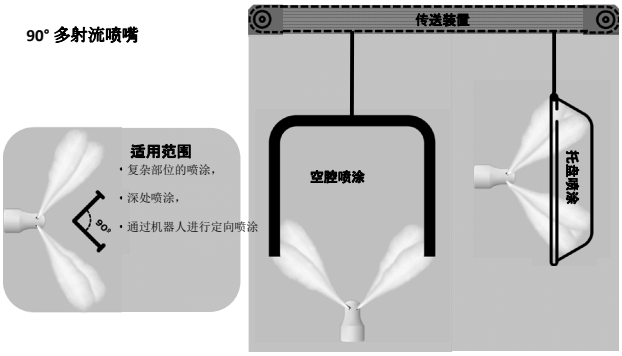
人体工程学结构可靠、拆卸方便，从而节省时间，并可在中断后快速恢复工作。

固定式粉末进料

Boost技术提供稳定粘结，并通过与注射器结合，使得eco得以长时间提供不间断的粉末供给和恒定的粉末流。

www.strong3000.com

90° 多射流喷嘴



适用范围

- 复杂部位的喷涂，
- 深处喷涂，
- 通过机器人进行定向喷涂

www.strong3000.com

高容量搪瓷注射器



高容量粉末流

恒定的粉尘抛掷性能，高容量，强耐磨性，高减磨设计。

高效换色性能

其独特的设计，有助于高效换色、灰尘零残留

人体工程学设计

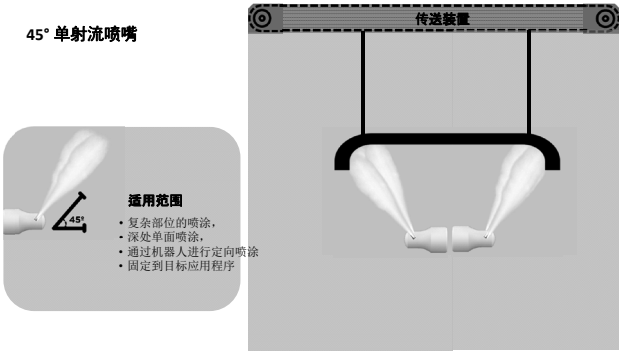
人体工程学结构可靠、拆卸方便，从而节省时间，并可在中断后快速恢复工作。

固定式粉末进料

Boost技术提供稳定粘结，并通过与注射器结合，使得eco得以长时间提供不间断的粉末供给和恒定的粉末流。

www.strong3000.com

45° 单射流喷嘴



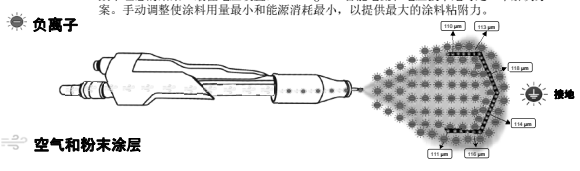
适用范围

- 复杂部位的喷涂，
- 深处单面喷涂，
- 通过机器人进行定向喷涂
- 固定到目标应用程序

www.strong3000.com

SCV–智能电流电压

- 灵活的流量和进料功能（**SCV**），通过自动检测流量和电压，对涂料使用量进行调整，以使涂料用量最小的同时，粘附力最大化。
- 装载时，通过喷枪枪头尖端给予的高电压后粉末喷洒到材料表面。这是因为空气的中性状态与形成的负离子粉尘颗粒相接触导致的，这称为电晕系统。我们的武器“这个装载系统”是有效的。涂料会均匀地喷涂在材料上。被涂的材料必须完全接地到法拉第笼中。粉末涂料的颗粒是无法接触到电场的。
- **高电压下**，法拉第笼效应增强。容易到达电场，形成的薄膜较厚；难以到达电场，形成的薄膜较薄，为什么会这样？喷枪电压高度的设置很重要。为什么设置的电压过高可能导致不理想的结果？最佳电压设置： Strong3000智能电流和电压技术绝对是一个解决方案。手动调整使涂料用量最小和能源消耗最小，以提供最大的涂料粘附力。



智能设备

防静电屏幕

防静电耐用屏幕，通过吸振增强前屏保护，触摸灵敏度大大提高，简单触屏即可恢复生产。



智能屏幕

用户友好型界面，最大限度节省时间，且效率最高。主屏幕可不断更新用户反馈。
将为您提供定期磨损部件的运行警告、远程操控服务以及最新的活动消息。

支持eco Boost

- 性能稳定、高效，粉尘使用量低
- 节省35%的油漆与20%的能耗，同时附着力最大化
- eco Boost支持设备

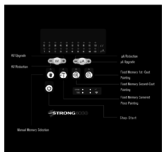
智能气阀控制

当压缩机压力不稳定时，系统发出警告。当压缩机达到极限时（此时将阻止喷漆），系统将使设备停止运行，并将潜在的错误发生率和产品浪费率降至最低。

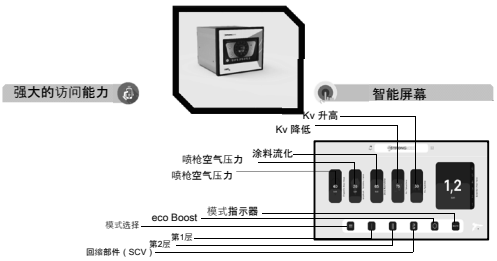
智能电流和安第斯电压

- 灵活的流量和进料功能（**SCV**），通过自动检测流量和电压，对涂料使用量进行调整，以使涂料用量最小的同时，粘附力最大化。

顶级设备



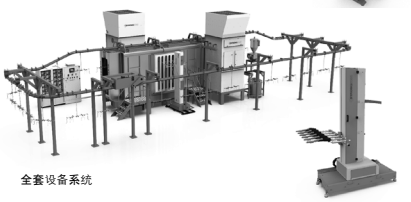




强力设备与其他设备


超声波筛


智能PLC系统


全套设备系统

强力系列果加器



云 +　您的宝贵数据安全储存于云服务器，并随时可控。

强大的访问能力



操作系统

- 系统状态
- 系统远程控制
- 系统即时运行状况监视
- 系统效率控制



生产主控

- 轻松点击即可获取每日、月度和年度生产报告
- 随时随地在线检查系统运行状况
- 通过监控您的消费数据，向高效生产迈进。

服务管理器

- 备件磨损预警
- 系统及时运行状况监视

BEKO　VESTEL　simfer　Electrolux　KUMTEL
arçelik　PAMSAN　ÖZTABAK　ortadoğu　Condor
NAZAR　namsan　MUKA　BARROWS
UĞRAK SOBA & MANGAL　Molu　KLASS　GÜVEN ISI　AYBAT
BİMTEL　itimat　InterSun　EŞÇELİK　avcı soba
GÜNEŞ BOYA　GRAMMER office　ersan　ATA DÖKÜM
SARMAK　güler　FIESTA　ERCİYAS　SMEK
ALTAY ÇELİK KAPI　airfel

参考

顶级设备



如有突发空投，Led警告系统将会激活，并在接地较弱的地方发出警告。

性能稳定、高效，粉尘用量小。节省35%的材料与20%的能耗，同时附着力最大化。

当压缩机压力不稳定时，LED发出警告。并在压缩机压力低时关闭机器，从而防止继续喷涂。

该功能的运行原理为智能电流电压（**SCV**）技术的反向逻辑，需操作人员手动设置设备电流电压。

led 警告　eco Boost　手动气控　手动电流与安第斯电压

感谢聆听

Eray ABLUK

Eray.abluk@strong3000.com

www.strong3000.com

建筑装饰珐琅板的制作

邢翰学
（浙江开尔新材料股份有限公司）

摘要：在建筑设计中建筑装修是其不可或缺的关键组成成分，它同样是建筑设计流程的完备及持续。建筑装饰珐琅面板具有较高的文化品位、艺术欣赏价值和品牌魅力，在造型设计、表面处理和包装装横等方面赏心悦目，得到了追求高品质人士的关注。本文主要以建筑珐琅面板和平面设计相结合为展开点，详细讲述了传统工艺，喷墨打印，丝网印刷，激光打印花纸以及平面设计在建筑珐琅上的运用。

关键词：珐琅面板、建筑搪瓷、搪瓷艺术画、珐琅装饰画、艺术装饰、平面设计；

0 引言

艺术搪瓷源出于玻璃装饰金属。公元前13～前11世纪，美锡尼的金属工艺品中出现最早的珐琅装饰。罗马帝国时期出现烧在青铜器上的嵌丝珐琅和无丝珐琅。11～15世纪陆续发展了剔花珐琅、浮雕珐琅、透光珐琅、画珐琅等。中世纪时很多金属制品都用珐琅装饰成工艺品，甚至连兵器、马饰和家用器具都以珐琅装饰。中国宫廷中桌椅、床榻、挂屏等，以及法国封建庄园的室内天花板和墙壁上也用珐琅装饰。16世纪后，越来越多的陈设品开始用珐琅进行装饰。

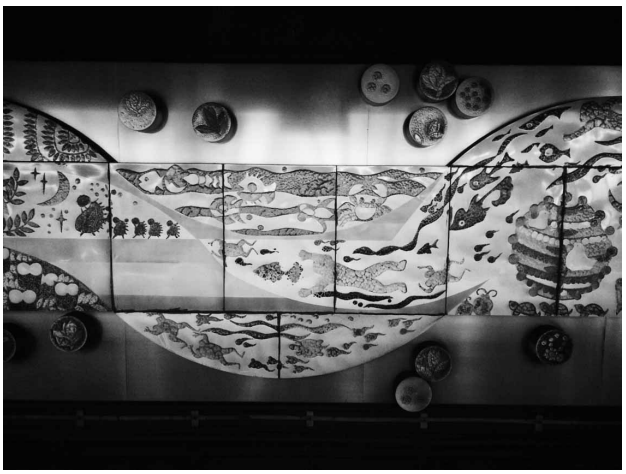
珐琅板外形美观，颜色多样，色彩艳丽，易清洁，易维护。外形尺寸多样（可以做成各种大平面、曲面），并且具有良好的物理化学稳定性，从而受到建筑设计师的青睐。同时可根据设计师的设计理念，结合用途、形体、肌理，以适当的图案和色彩体现产品美感，巧妙为产品增添了光彩,加速和提高视觉传达功能,打动用户心灵。下面就介绍我公司建筑装饰珐琅艺术板的几种制作工艺。

1 传统工艺在建筑搪瓷上的运用

把传统工艺用于珐琅艺术画制作，发挥珐琅材料性能特点，形成珐琅壁画独特的艺术效果.目前传统工艺在我公司珐琅壁画上也有一定的使用。

1.1 喷花、喷釉

搪瓷喷花、喷釉是用花板模板或直接用颜色釉喷在板件上再烧成的工艺。



1.2 手绘

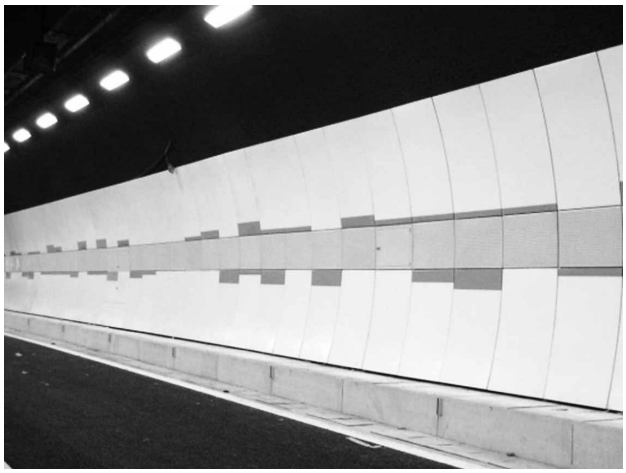
手绘就是美术师用专门调制好的色料或色釉，在建筑板上手绘图案，然后高温烧成的一种表现方式。



1.3 刷粉

刷粉就是色釉喷在搪瓷板上，烘干后依靠模板刷掉不要的色釉，然后烧成的一种表现方式。此方式一般用于单色色块的图案制做。







1.4 撕膜

就是把专用膜经过图文处理，裁成需要的图案，贴在搪瓷板上，喷上色釉后烘干，然后撕掉专用膜形成图案的方式。此方法简洁新颖，作为饰花形式的一种补充。

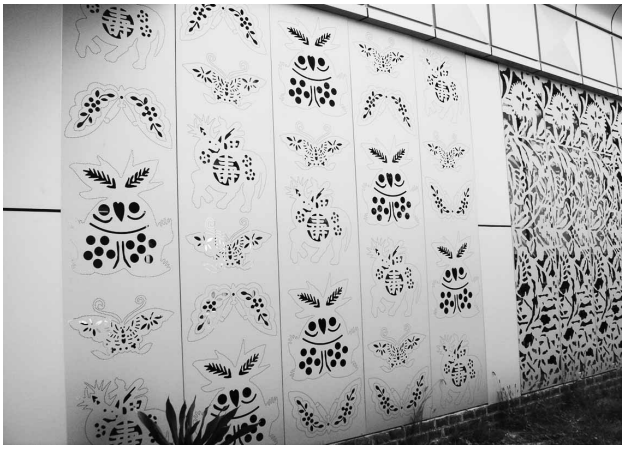




1.5 艺术搪瓷

其它制作方法还有嵌丝珐琅、剔花珐琅、浮雕珐琅、透光和镶包珐琅等。

明代景泰蓝属于嵌丝珐琅，这些工艺在建筑艺术搪瓷板上使用较少，我公司也尝试用特殊工艺制作珐琅艺术板。





图案凸起



图案凸起



喷绘打印、珠光釉下彩



颗粒突起





板块打孔，灯光控制色彩，白天无需开灯，显示的是一副抽象画，夜间通过控制灯光的颜色，显示图案色彩，形成一副彩色动态图。

2. 丝网印刷工艺在珐琅艺术板上运用

印刷是利用丝网印版图文部分网孔透油墨，非图文部分网孔不透墨的基本原理进行印刷。油墨在移动中被刮板从图文部分的网孔中挤压到承印物上，从而形成图案。丝网印刷由五大要素构成，即丝网印版、刮印刮板、油墨、印刷台以及承印物。

2.1 网版直印

丝网印刷分网版直印和花纸转印两种，以下是我公司网版直印的部公工程案例；









2.2 花纸转印

珐琅花纸的印刷是丝网印刷的一种。它是以专用水转印纸为承印物，以专用搪瓷油墨来印刷的一种方式。花纸的印制一个网版只能印刷一种颜色。区别于其他常见的四色印刷，珐琅花纸的制作为专色印刷。以下是我公司花纸转印制成珐琅艺术画的部分工程案例；











3. 喷墨打印在珐琅艺术板上的运用

1976年，第一部商业化喷墨打印机诞生。1979年，气泡式喷墨技术问世了，1991年，第一台彩色喷墨打印机出现。彩色喷墨打印机、大幅面打印的出现都是喷墨打印机最重要的里程碑。

数码喷绘打印原理同普通打印机，由墨盒和喷头组成。由于墨水为搪瓷/陶瓷专用无机墨水，所以它的墨路系统，打印喷头，传动系统都是特制的。它的打印承载物为已喷涂介质的打底珐琅板。介质的作用为吸附墨水，以及帮助墨水在高温烧成下的显色，同时还有助熔作用。制作时在底板上喷涂一层介质，通过将调试了发色范围的墨水按输出比打印在上面。然后烧成。

数码喷绘工艺简单，区别于传统的印刷工艺，无需制版，无需菲林，无需套色，生产周期短，转版简单迅速，并且生产过程中可修改图片。但是只能制作在平板上，不能制作弧形、转角板等。同时由于设备的原因，对板件的高度有要求。如我公司要求在7cm以下。

以下是我公司喷墨打印珐琅艺术板的应用案例；













4. 激光打印花纸在珐琅艺术板上的运用

激光打印花纸采用激光打印原理，将特制的墨粉经高温打印吸附到花纸上，，可满足更多材料表面转印花纹的需求。同时，其可全色彩打印的特点，结合其智能化程度较高的色彩分析系统及增色系统、图案管理系统，能有效保持色彩的真实度和饱和度，满足不同图案纹理的打印需求。CMYK的色彩输出系统，令设备满足更多的设计需求，而CMYK和RGB两种色彩系统可灵活转换，亦令设备适用范围更为宽广。

激光打印花纸操作简单，不需制版，不需分色，不用出菲林，图像清晰，无网纹，印刷速度快，四色图案一次打印完成，色彩准确、稳定。所生产的花纸产品图像逼真，打印精度高。结合了喷绘打印和丝网印刷的优点，但是生产图案尺寸限制较大，且只能装四个墨盒，对贴花工艺和环境的要求也更高





5 多种工艺相结合的珐琅艺术板

5.1 喷绘打印+人工绘画

国画在喷绘调图过程中，图案会有失真、细节丢失等。绘画者在喷绘打印的基础上，通过统染、罩染、提染、烘染、点染等技法，优化局部的细节，使整体更加完整，更具有艺术性，效果更好。当然这需要有一定的绘画功底及相关专业人员的配合。



5.2 喷绘打印+传统工艺

色带采用传统湿法刷粉，线条更直，色彩体现更好更接近指定色号。图案部分采用喷绘打印，局部表现更细腻。



5.3 喷绘打印+丝网印刷

色块采用丝网印，颜色更饱满，图案部分采用喷绘打印，表现更细腻。







5.4 喷绘打印+丝网印刷+传统工艺

丝网印刷， 印刷墨层厚，色彩鲜艳，立体感和遮盖力强。色彩较靓丽的部分采用丝网印刷的技术，效果体现更好。 喷绘打印，采用墨点可控技术，亮部更细腻，暗部更鲜艳，过渡色更自然；调色、操作简单，细节丢失较少，整体效果更细腻。 传统湿法刷粉，线条更直，色彩体现更好。





6. 结语

现代珐琅艺术板装饰艺术的发展，一方面得益于传统的装饰艺术成就，另一方面是吸收外来文化、先进设备、跨行精华的结果。我们在探索珐琅艺术板装饰艺术发展的过程中，要传承和总结传统装饰艺术的优点，融汇当前的新工艺、新技法，充分发挥现代装饰艺术的各种表现形式，才能使珐琅板装饰艺术永续发展，不断创新。

玻璃水解模型及其在高耐久性瓷釉设计中的应用

谷鋆鑫（Yunxin Gu）
Vibrantz Technologies 公司

摘要

在许多应用中，瓷釉/Porcelain Enamel（PE）的耐久性非常重要，例如热水箱、换热器、炊具等。传统上，这种性能是通过试错实验进行经验优化的。然而，本文报告了使用建模方法设计新PE成分的最新进展。我们对比验证了两种不同的玻璃水解预测模型的准确性，并研究了表面性能对PE腐蚀的影响。结果表明，在设计配方时，当前的模型能够有效地给出总体方向。为进一步优化性能，应不断完善水解模型，并与玻璃粘度模型一起使用。

1. 引言

瓷釉成分的工业设计需要同时仔细平衡许多参数，因为改变化学成分会影响所有性质。这包括产品属性，如与基材的结合和耐久性（例如，耐酸、耐碱和耐蒸汽侵蚀），还包括生产相关属性，例如批次成本、熔化温度、耐火材料相容性、熔融电阻率和液相温度。

传统上，新的搪瓷成分是通过耗时的试错实验开发出来的。例如，更高的二氧化锆含量可以提高耐水性，但它给控制熔化温度带来了新的困难。通过定量预测建模来进行配方设计是一种加速开发优化新的熔块成分的替代方法。

本文介绍了预测玻璃水解的两种方法。一种是统计学方法，另一种是热力学方法。为了验证计算结果，我们选择了一种接近典型搪瓷釉成分的基础硼硅酸盐玻璃体系Na-Ca-B-Si-O。除玻璃釉粉外，我们还试验了烧成在钢表面的搪瓷釉层的水解。从而可以很好地表征 “配方计算→玻璃釉粉水解→搪瓷釉层水解”的相关性。这将帮助我们正确使用建模工具，加速搪瓷釉配方的设计。

2. 实验工作

2.1 样品制备

使用H_3BO_3（99.5%）、SiO_2（99%）、$CaCO_3$（99%）、Na_2CO_3（99.5%）和Co_2O_3（99%）合成了一系列硼硅酸盐玻璃。将充分混合的配料在刚玉坩埚中熔化并均化，温度在1100℃~1500℃之间，具体取决于二氧化硅的含量。玻璃成分如表1所示。为了获得足够的搪瓷密着性，在每个配方中加入2 wt% Co。

2.2 玻璃粉水解试验

将2 g粒度为188-500 μm的玻璃粉置于50 mL去离子沸水中6天。试验后，用去离子水清洗玻璃粉，并在100℃下干燥，计算重量损失。

2.3 搪瓷板的制备

使用冷轧低碳钢（10 cm x 10 cm，厚度 = 1.5 mm）作为搪瓷基板。对钢板进行脱脂处理，以去除油和其他污染物。

2.4 瓷釉耐沸水试验

本试验中使用的测试设备和测试程序均按照DIN 4753-3:2013的规定（图1）。两块搪瓷板分别安装在容器的上部和底部。本试验采用去离子水，煮沸6天后，用去离子水将底部的测试板清洗干净，并在100℃下干燥后，计算重量损失。

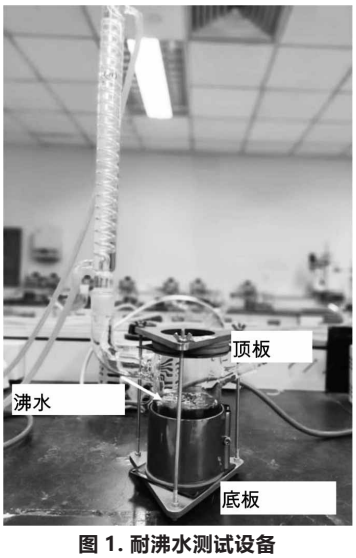


图 1. 耐沸水测试设备

	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1-Co	样品 2-Co	样品 3-Co
SiO_2	51.60	63.80	69.23	50.6	62.8	68.23
B_2O_3	21.90	10.80	4.90	20.9	9.8	3.90
Na_2O	15.50	14.80	16.08	15.5	14.8	16.08
CaO	11.00	10.60	9.79	11	10.6	9.79
Co_2O_3				2	2	2.00

表 1. 玻璃样品的组成，wt%

3. 玻璃水解模型

瓷釉的成分包括10多种元素，涵盖在酸、碱和蒸汽环境下的应用。正常情况下，使用单一模型很难满足所有要求。本文中，我们测试了两种方法，并比较了二者的玻璃水解的计算结果。

氧化物	Mol%
SiO_2	48-87
Li_2O	0-9
Na_2O	0-33
K_2O	0-18
CaO	0-30
SrO	0-2.5
MgO	0-17.5
BaO	0-12.5
ZnO	0-10
Al_2O_3	0-18
B_2O_3	0-22
TiO_2	0-21
ZrO_2	0-12
Fe_2O_3	0-2.5
MnO_2	0-0.1

表 2. 耐久性统计模型中的组成限值

3.1 统计学方法

这里使用的方法参考了A. Fluegel[1] 的统计模型。它是使用全局统计方法开发的,数据来自Sciglass[2]。化学耐久性模型的主要玻璃成分有效性限值列于表2中。该模型涵盖的成分范围较宽，包括了瓷釉中的大部分氧化物，但没有包括通常作密着剂的氧化钴。

使用此方法计算的数据是中和已溶出的碱性物质所需的0.01 M HCl的量。实验遵循ISO 719：将2 g玻璃粉（粒度300-500 μm）置于50 mL去离子水中于98℃下保持60分钟。量取25 mL所得溶液，用0.01 mol/L HCl溶液滴定。记录中和所需的HCl体积。需要注意的是，本试验方法与热水器内胆的耐沸水试验（如DIN 4753-3）不同。

3.2 热力学方法

1977年，Paul从化学组成的热力学方面预测了玻璃的耐久性，他假设玻璃/水反应可以用玻璃中单个结构组分（如硅酸盐或氧化物基团）水合反应的自由能总和来描述[3]。此方法目前仍被普遍采用[4]。

表3列出了玻璃组分的水合自由能[5]。假定反应为R_xO_y + H_2O水合物（pH < 10）。

玻璃组分	水解组分	ΔG°（Kcal/mol）
Na_2SiO_3	Na^+, H_2SiO_3	-28.815
$CaSiO_3$	Ca^{2+}, H_2SiO_3	-16.116
B_2O3	H_3BO_3	-9.93
SiO_2	H_2SiO_3	5.59

表 3. 玻璃组分的自由水合能

4. 结果

表4总结了使用不同模型的计算结果和实验失重数据。在统计学模型中，用于中和的HCl量应与玻璃粉的重量损失成比例。在热力学模型中，ΔG°决定了化学平衡，也与玻璃粉的重量损失成比例。这意味着两个模型中的计算值可以作为失重的指标。为了更容易观察相关性，对计算和实验结果进行了调整和归一化（见图2）。

模型	指标	样品1	样品2	样品3
统计学	中和溶出的碱性物质所需的0.01 M HCl，mL	2.02	0.36	0.65
热力学方法	ΔG°，kcal/mol	-7.01	-4.90	-4.28
测试结果	失重	3.15%	1.61%	0.94%

表 4. 使用不同模型的计算结果和测试结果（样品 1-3）

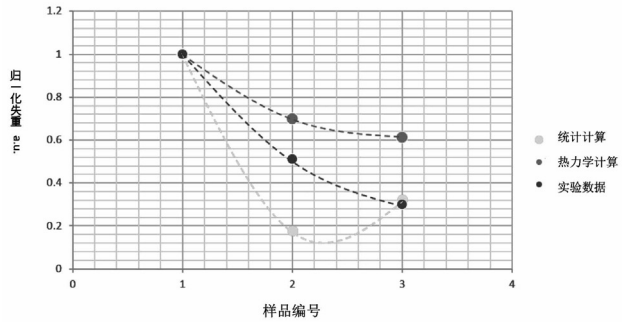


图 2. 计算结果和玻璃粉失重的实验数据（归一化数据）

我们可以看到两种计算方法表现出不同的趋势。热力学模型的结果与实验数据有相似的趋势。统计学模型中有一个非预期点（样品3）。根据统计学计算，样品3的失重高于样品2，与热力学模型和实验数据相反。

为研究玻璃粉和瓷釉层之间的失重相关性，向与钢没有密着的样品1-3配方中加入Co。计算结果和实验数据汇总见表5。

模型	指标	样品1-Co	样品2-Co	样品3-Co
统计学	中和溶出的碱性物质所需的0.01 M HCl，ml	Na/A	Na/A	Na/A
热力学方法	ΔG°，kcal/mol	-3.00	-0.94	-0.36
测试结果	失重	5.63%	2.54%	0.97%

表 5. 使用不同模型的计算结果和实验数据

在统计模型中，没有Co的相关数据，对大多数瓷釉配方的而言这是一个局限。在热力学方法中，已发表的论文中找不到C_2O_3水解数据。一些商业热力学数据库可提供一些参考数据，例如HSC化学[6]。在确定Co_2O_3水解的ΔG°值之前，我们应首先确定反应过程。Co_2O_3水解可能有两种反应过程：

(1) $Co_2O_3 + 3H_2O = 2Co(OH)_3$ (a)　　ΔG°= 525.86

(2) $3Co_2O_3 + 6H^+ = 6Co^{2+}$ (a)$+ 3H_2O$　　ΔG°= -360.759

两种反应的吉布斯自由能有很大的区别。可以很容易地理解，反应1适用于中性环境，反应2适用于酸性溶液。在本研究中，我们更倾向于反应1，因为我们在失重试验中采用了去离子水。当我们使用反应1的ΔG°时，我们发现与不含Co的样品相比，计算的稳定性提高了。但当我们通过实验验证时，我们发现含Co样品的失重高于不含Co的样品。此偏差可能源于反应中玻璃相的测定。在Paul的模型中，元素被简化为简单的硅酸盐和氧化物，但真正的反应更为复杂。例如，向玻璃中加入Co可能不是简单的Co_2O_3或Co_3O_4相形式。为了进一步提高预测准确性，需要对玻璃相测定进行更多的表征。Conradt报告了一些成功的案例，这些案例中，反应中的玻璃相和相关热力学数据被仔细计算过，使得热力学模型显示出良好的准确度[7]。这可能是完善热力学模型的良好方向。

当我们将含/不含Co的样品的归一化失重数据放在一起时，我们可以再次证实样品1-3之间的失重趋势相似。而且有趣的是，发现Co的添加对不同配方有不同的影响。对失重最大的样品1而言，Co进一步增加了失重量。但是对失重最小的样品3而言，Co添加前后的失重几乎没有变化，尽管在样品1～3中Co的添加量是相同的。这表明了Paul模型用于表征玻璃水解中Co效应时的局限性。

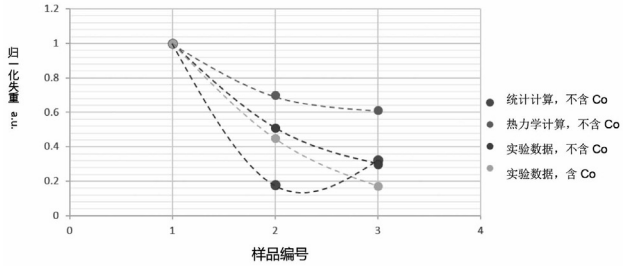


图 3. 含 / 不含 Co 的玻璃粉之间的失重比较

	样品1-Co	样品2-Co	样品3-Co
玻璃粉失重	5.63%	2.54%	0.97%
瓷釉层失重，mg/mm ^{2}	0.000133	0.000118	0.000108

表 6. 玻璃粉和釉层的失重比较

瓷釉层是由玻璃粉（熔块）形成的，但瓷釉层水解并不等同于熔块水解，因为它也受釉层表面和气泡结构的影响。如果气泡太多，就无法获得稳定的釉层。在表6中，我们比较了熔块和瓷釉层的失重。为了帮助找到趋势，我们也对图4中的数据进行了归一化。

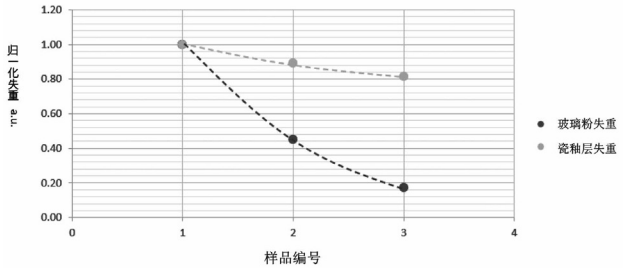


图 4. 玻璃粉和瓷釉层的失重比较

这点很容易理解，当玻璃粉（通过烧成）形成釉层后，因为比表面积减小，所以失重更小。然而，我们发现不同的配方有不同的趋势。失重最高的玻璃粉样品1-Co，转变为瓷釉层后，其失重下降也最大。

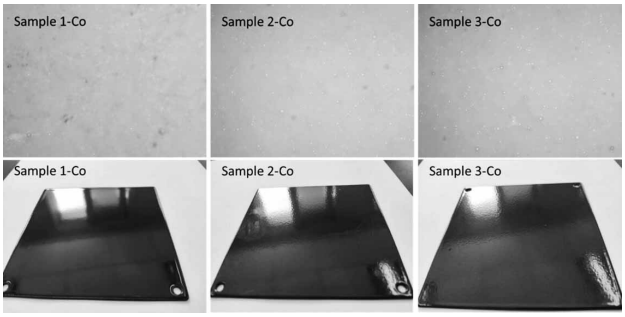


图 5. 瓷釉表面（照片）和气泡分布（显微镜图像，x20）

我们在显微镜下检查了瓷釉层表面和气泡分布（图5）。我们发现样品1-Co具有最佳表面和最小气泡量。从配方来看，样品1-Co的Si含量最低，熔融粘度最低，有助于形成致密光滑的表面。随着样品2-Co和样品3-Co中二氧化硅含量的增加，表面变得凹凸不平，气泡数量增加。两种配方以瓷釉层形式的耐水性优势并没有和以玻璃粉的形式一样大。这为我们提供了重要的指导，即在设计瓷釉配方时应平衡水解性能和釉面性能。换句话说，在配方设计中单独使用水解模型是不够的，也应该考虑粘度等其他模型。

结论

本研究选择了一个典型的Na-Ca-B-Si体系，采用统计学和热力学方法对玻璃水解进行了研究。结果表明，两种方法均能成功地预测玻璃粉在沸水中失重的总体趋势，热力学方法在所选配方和试验环境中提供给的准确性更好。

当在Na-Ca-B-Si体系中加入少量常用于提供与钢密着的Co时，

玻璃粉水解加剧但程度不大。两种模型都不能精确预测Co的影响。因为可用数据库中没有足够的Co相关数据，所以统计学模型显示了其局限性。热力学模型需要更多关于玻璃相的信息来确定合适的热力学数据。这可能是我们进一步完善模型以提高准确性的方向。

表面性能是影响瓷釉层水解的另一个重要因素。实验结果表明，二氧化硅含量高的玻璃粉在烧制成瓷釉层后没有表现出如此好的耐水性。一个重要的原因是二氧化硅含量高的配方没有足够低的熔体粘度来形成致密光滑的表面。这为我们开发搪瓷釉产品时平衡好水解性能和熔融粘度提供了重要的指导。

致谢

感谢Renee Pershinsky对本文进行校对。

参考文献

1. Glass hydrolysis calculation program, at http://glassproperties.com/chemical_durability/
2. SciGlass 6.5 Database and Information System, 2005. www.sciglass.info
3. A. Paul, “Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach”, Journal of Materials Science 12 (1977) 2246.
4. D. Perret, J.-L. Crovisier, P. Stille, G. Shields, U. Ma der, T. Advocat, K. Schenk, and M. Chardonnens, "Thermodynamic Stability of Waste Glasses Compared to Leaching Behavior," Appl. Geochem., (2003) 18, 1165–84.
5. C. M. Jantzen, M.J. Plodinec, “Thermodynamic model of natural, medieval and nuclear waste glass durability”, Journal of Non-Crystalline Solids 67 (1984) 207-223.
6. HSC chemistry V9, https://hsc-chemistry.com/hscchemistry
7. R. Conradt, “Chemical Durability of Oxide Glasses in Aqueous Solutions: A Review”, J. Am. Ceram. Soc., 91 (2008) 728–735.

搪瓷：程序化的耐用性

Roberto Spaggiari，roberto.spaggiari@vibrantz.com; cisp@cisp.it

摘要

搪瓷生产已有数百年历史，斗转星移间，随着人类需求的不断变化以及科学技术的飞速发展，搪瓷本身也不断演变。时至今日，全球变暖、水资源短缺、高昂的原材料价格以及社会经济日益复杂化成了搪瓷工艺所要面临的挑战。搪瓷工艺的未来发展具有哪些可能性？我们需要采取何种策略，以降低搪瓷生产的生态占用率？寿命有限的一次性材料对地球母亲的伤害已逼近极限。我们需要引入新的设计方法：使得材料和产品一旦达到生命周期的终点，便易于修复与回收。总之，我们需要经久耐用的产品。

从这个角度来看，由于其绝佳的耐腐蚀性和非凡的耐用性，瓷釉有望再次成为一种最适宜的金属涂料，即使在极为恶劣的环境和使用条件下也能保持如初。

引言

自人类发现玻璃以来，我们就对它独特的美赞叹不已，甚至把它归为半宝石。随着机械连接技术的使用，贵重的金属珠宝能够镶嵌玻璃加以装饰。自中世纪开始，我们才开始对真正的搪瓷工艺有所耳闻，在那个时候，人们开始对玻璃进行化学成分调整，以使其适应金属基材，并由此形成了最初的化学-物理的键合。但所装饰的基材是贵金属，搪瓷在此时仍然只用作装饰而已。



图 1——铁王冠——蒙扎 / 意大利

随着工业革命的爆发与冶金学的发展，自19世纪末开始，铁成为了社会经济的主导金属。然而，与其他金属不同，铁（及其合金）存在极大的腐蚀性问题，为了长期保存这些铁器文物，就必须面对并解决这些问题。[1]

搪瓷，战后世界的主角之一

在第一次世界大战结束后以及随后的经济繁荣时期，搪瓷成为保护含铁基材免受腐蚀的主要技术之一。自此，搪瓷便不仅仅具有美学观赏价值，也兼具功能性价值。

搪瓷在50年代/60年代的形象通过当时的一些广告宣传视频得到了很好的呈现：PHILCO FORD洗衣机是全搪瓷的，从支撑结构到洗衣机内筒和所有外部白色面板都是搪瓷的。



图 2——PHILCO FORD 洗衣机广告——60 年代早期

广告关键词烘托出了一些基本概念，如：可靠性、坚固性、耐用性和功能性，但并没有提到美学和设计。持久的功能性价值成了搪瓷工艺的重点。

但竞争随即飙升。竞争者被称为“有机化学”，特别是聚合物材料。下图所示即是一个叫做“Moplen”的宣传实例（与上述例子同属于相同时代），Moplen是由Montecatini生产的聚丙烯的商业名称。



图 3 60 年代中期——国内（意大利）聚丙烯产品的促销广告

用这种聚合物制成的产品被称为“来自未来的产品”。这类聚合物产品解决了所有问题，并成为现代家庭中不可或缺的东西（当时的意大利人描绘的一种不同寻常的形势：在现代家庭中，丈夫照顾孩子，而妻子外出工作——如担任设计师）。塑料制品被认为功能性强、耐腐蚀、重量轻且坚固耐用等优点，同时寿命也长。

有机聚合物涂料的广泛利用更促进了这种情况。搪瓷市场受到了这些替代品的攻击和侵蚀。在经济繁荣时期，不断增长的市场随时准备接受任何折中方案，以满足消费者对廉价的大众消费品的巨大需求。

转折点

随着时间的推移，有机聚合物材料便开始暴露出某些局限性。尤其是它们会受到光照反应的影响而老化（特别是UVB射线对这些材料具有极强的侵蚀性）。聚合反应总是无法达到完全反应，并且会随着时间的推移而进展，同时产品的物理和机械特性也会随着老化以及环境和温度条件的变化而变化。

因此，这类产品的使用寿命非常有限，而且对其处置更是涉及众多问题。首先，聚合物材料的回收颇费成本且具有挑战性（很难单独分开处理不同类型的塑料，因为它们的回收阶段各有不同）。

除了回收，另一种处理方法便是焚烧（利用塑料垃圾作为发电机的燃料），但即便如此，其所导致的环境污染问题也颇为棘手。事实上，塑料燃烧会产生大量的有机分子，许多对人类有毒，甚至致癌，对环境极为有害。

如果我们能够意识到将这种材料用做消费品和一次性产品有多么鲁莽，并且塑料制品已经扩散到了几乎全球的各个地方（包括没有生态意识或回收设施的地区），我们就会明白为什么塑料已经成为一个全球性问题。



图 4– 被塑料污染的海水

塑料制品的使用寿命有限，但一旦丢弃释放到生态环境中，它们就会成为全球性的永久性问题。大型塑料垃圾污染环境并积聚在海洋中（形成所谓的“塑料岛”），在那里，由于阳光的照射和海浪的运动，它们被分解成越来越小的颗粒（微塑料），最终进入生物的食物链。



图 5– 微塑料颗粒

重新认识

学习历史是理解当前和预防未来犯错的基础 。

我们再也不能以同样的标准来进行设计和生产了，因为正是这些标准导致了我们所面临的现状。我们有责任去评估自己的选择和行动对地球可持续发展的影响。

所有这些都在“2030年可持续发展议程”中有所体现，在联合国所有参与国经过长时间的谈判后，都作出了引领世界走向可持续发展的共同承诺。

近年一些公关政策，如禁止某些一次性塑料制品，并鼓励使用替代材料或可生物降解塑料，正是朝着这个方向进行。有关更多信息，请阅读文本“Asvis报告2022”[2]

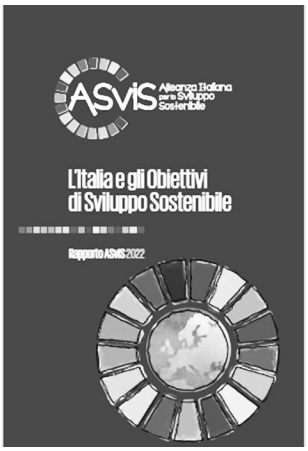


图 1 -2022 年 ASVIS 报告

搪瓷发生了什么？——热水器内胆行业

纵观整个欧洲，各国的技术委员会正在致力于促进监管联合（“EN”），以便从不同国家的法规过渡到适用于整个大陆的统一体系。但这只是促进欧洲一体化这一复杂过程的一个方面。在技术标准（定义测试方法）的同统一过程中，一系列产品法规也在制定当中，其中包含了一些新概念。

ISO通过关注消费者及其期望，彻底改变了原有的产品标准，其宣称致力于让消费者能够做出合理的购物和选择。ISO还指出，有必要恢复消费者对该行业的信任，这就是为什么必须制定一个通用的测试系统，以尽可能客观地对该行业的质量进行评估和认证，如制造商的声明（见ISO消费者政策委员会-COPOLCO-关于家用电器性能的“消费者标准”报告第12.1点）[3]。

隶属于SC/59C“家用和类似用途的电加热设备”（负责“储水式热水器”标准IEC 60379）的IEC/TC59 “家用电器性能”技术委员会正就用于生产和储存热水的设备进行讨论。这个工业部门代表并聚集了搪瓷的某些主要用户。用不同类型的钢材生产的用于储存热水的水箱采用搪瓷釉涂层进行防腐处理，瓷釉涂层保证了水箱的耐久性以及水箱内热水的卫生和安全性达到高标准。

讨论的要点如下：

- 在欧盟市场上销售的所有产品必须符合健康、安全和环境保护方面的“基本要求”；
- 重点在于确保向最终消费者提供最大程度的保护和信息，同时确保公平的竞争环境；
- 产品设计必须满足LCA（生命周期评估），这意味着设计必须考虑到产品的整个生命周期，从原材料到最终使用和处置）；
- 产品的可修复性和易拆卸性，以促进任何类型的维护措施、预防性维护措施的规划、合格且广泛的技术援助网络以及备件的可获取性（以上所有要点都是生产商的合格要素）；
- “保证”的概念的更新，从制造商对产品长期负责转变为制造商能够保证产品的最长预期寿命；
- 从设计来看，这些搪瓷产品结合了生态可持续性概念与耐久性及较长预期寿命的概念。

了解更多关于这个主题以及生态设计和能源分类的其他信息，请阅读欧洲委员会与BRG共同委托VHK进行的“WH热水器生态设计和能源标签”研究的最终报告。[4]

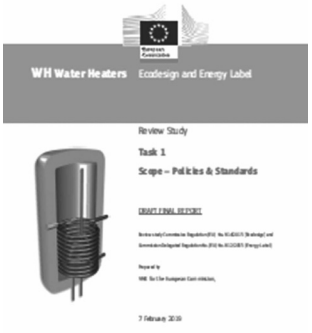


图 7– 最终报告 - 热水器生态设计和能源标签

耐用性和预期寿命

正如在热水器内胆行业部分所描述的那样，人们的心态已经开始转变，尽管速度缓慢，但将扩大并影响其他行业。搪瓷行业被列为能源密集型行业，但随着新的监管方法的出台，搪瓷行业的迅猛发展已近在咫尺，最近的消息也颇为振奋。

2018年8月14日，一场强风暴席卷热那亚，导致莫兰迪大桥的一个桥拱倒塌，莫兰迪大桥是A12高速公路的一个部分，连接着城市的两侧。这是一场惨痛的事故：高架桥的倒塌造成43名人员遇难以及严重的经济后果。坍塌破坏了当地道路系统和意大利与西欧（主要是法国和西班牙）的联系。



图 8 热那亚，2018 年 8 月——莫兰迪大桥坍塌

虽然在建筑师伦佐·皮亚诺（Renzo Piano）的规划下，一座新的高速公路桥以创纪录的时间（约2年）建成，但这一事故将永远载入史册。



图 9- 钢筋混凝土中的金属杆被显著腐蚀

有关诉讼随即开始，以探明与事故有关的事实和责任，然而从技术角度来看，所有证据都指向影响钢筋混凝土承重结构的腐蚀现象和缺乏维护。

由于钢筋混凝土是大型建筑行业中最常用的材料之一，因此研究人员对损害钢筋混凝土结构的腐蚀现象进行了深入研究。研究发现，钢筋混凝土结构的弱点似乎是在安装过程中金属棒上形成的薄钝化层的抗腐蚀性差（对于氯等高活性元素或高盐度或酸性PH溶液引起的腐蚀），以及恶劣的使用条件（特别是热/冷或干/湿循环的交替，以及机械应力和振动）。

了解更多信息，请访问协会网站，获取此主题的有关科学资料。[5]

2009年，S.Morefield（建筑工程研究实验室）和C.Weiss（岩土工程和结构实验室）共同发表了题为“使用搪瓷涂层以改善混凝土钢筋的结合性和减少腐蚀”的文章。研究人员及其同事们共同完成一个由“美国陆军工程研究与发展中心”（ERDC）发起的项目。该项目表明，通过利用专用搪瓷使混凝土与金属钢筋紧密粘合，能够最有效地保护钢筋混凝土中的金属强化元件（即钢筋）免受腐蚀。最好的保护系统包括两搪/两烧的搪瓷工艺，底釉搪瓷可保证金属的耐腐蚀性，第二层搪瓷的“开放”（几乎多孔）结构可保证与混凝土的粘附性。

最近，在2021年5月，ERDC部门与路易斯维尔大学的岩土工程和结构实验室合作，共同发表了标题为“纤维增强混凝土用带有活性搪瓷涂层的纤维的性能”的ERDC/GSL文件TR-21-15。在这项研究中，金属细丝适量涂以“活性”搪瓷，并用于水泥混合物，以提高其机械强度。这家初创公司于2015年成立于路易斯维尔大学，并获得了搪瓷配方专利和带涂层的金属纤维的生产工艺专利，该金属纤维可以被添加进水泥混合物中。有关更多详细信息，请访问ERDC网站[6]。

类似搪瓷一类的“耗能”技术的使用是有利的，因为可以从最终产品更长的使用寿命中获得实际效益。。在本例中，我们可以清楚地看到，更高的建设成本（不仅对生产过程而言，而且在更大更深的生态足迹方面来看）是如何通过较低的维护成本、更长的预期寿命以及随着时间的推移而显著降低的重建成本上面得到巨大的回报。



图 10-2021 年第二次 ERDC 研究

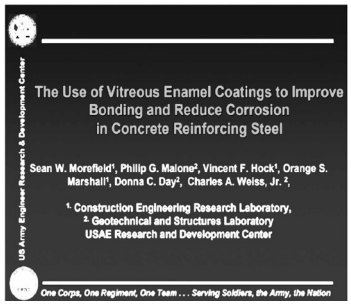


图 11-2009 年首次 ERDC 研究

另一示例：被动安全性

2021年8月29日，米兰一座名为“托雷·德尔·莫罗”的摩天大楼发生火灾。火灾始于大楼上层的一间公寓（原因仍在调查中）。尽管其外墙被声称具有“防火性”，但几分钟内整个摩天大楼就已被大火包围。幸运的是，此次火灾并没有造成人员伤亡，但对建筑物的破坏却是巨大的。整个建筑外立面和下部支撑结构均被破坏。



图 12–2021 8 月，米兰 – 托雷 • 德尔 • 莫罗火灾 (Torre del Moro Fire)

人们自然地想知道，如果使用的是搪瓷钢板（连接到矿物隔热材料上），而不是这种“轻质”外覆层（由两块0.5 mm的薄铝板组成，其中包含一层矿物隔热材料，并由有机树脂固定），结果是否将有所不同？毫无疑问，若果真如此，火焰传播的速度会降低，且不会产生骇人的黑烟云。几乎可以肯定的是，同样的结构破坏将不会发生，并且给家庭带来的不便也一定可以被降至最小。

两面适当搪瓷并与矿物基隔热材料结合的高厚度钢制箱形面板（1.5 mm及以上）在设计阶段可能需要引起格外注意，并且通常需要更为复杂且坚固的下部承重结构；另一方面，它们通过减缓火灾对下部结构的影响，更持久地保护建筑物的主动和被动安全装置，从而确保更高的安全和消防水平。



图 13– 搪瓷面板用作建筑外层

托雷·德尔莫罗大火（Torre del Moro）没有造成人员伤亡，但其他类似事件并不总是这么幸运。1999年，勃朗峰隧道内发生火灾，造成39人遇难。仅在两年后，瑞士戈特哈德隧道（the Gotthard tunnel）火灾造成11人遇难。

我们无法预测如果高厚度的搪瓷面板被用以保护钢筋混凝土隧道的下部支撑结构和承重拱顶，将会是何种情况。但我们可以明确地说，由于搪瓷经火烧制而成，因此与用于相同目的的其他材料相比，其对直接火焰的抵抗力更为持久。即使达到金属支架的失效温度，搪瓷也不会产生烟雾或有毒化合物，这些烟雾或有毒物质通常由材料成分的热分解产生。



图 14—勃朗峰—1999 年—公路隧道火灾

与有机材料的比较

在2023年CISP年会期间，意大利搪瓷商协会与特伦托大学的Stefano Rossi教授一起展示了在该大学工业工程系实验室进行的一项研究结果[7]。该研究对搪瓷板和喷漆板分别进行了如图15所列的一系列测试，并进行比较。这些测试是受到了用于表征建筑外墙有机涂层的标准的启发。

表征测试

测试名称	标准	持续时间
盐雾	ASTM B117, UNI EN ISO 4628-8	1500 h
加湿箱	ISO 6270	720 h
UV-B 照射	ASTM G154, ISO 2813, ISO 11664-4	1000 h
附着力，拉脱	ISO 16276-1	
湿附着力		
直接冲击	UNI EN ISO 6272-1:2013 (清漆) ASTM B916-01 (2021) (搪瓷)	
水泥产品的化学侵蚀	EN 12206-1	
磨损：Taber	ASTM D4060	5000 个循环
磨损：PEI	EN ISO 10545-7	5000 个循环
防止涂鸦	ASTM D6578	
大气污染试验（耐候）	ASTM D7897-18	

图 15- 外部涂层表征测试

根据实验数据，与有机涂层相比，搪瓷几乎在所有测试中都表现出优异的性能（仅在使用“拉脱”法进行的附着力测试中表现不同，然而最终结果与有机涂层相比没有太大差异）。

这再次证实了搪瓷行业较深的生态足迹（与需要在高温下对涂层进行玻璃化处理有关）很大程度上可由搪瓷产品的高耐久性及其可回收性所弥补。

结论

全球地缘政治局势的演变导致当局采取了新的市场政策。耐用性对许多行业来说都至关重要，这可能将最终突显出那些被证明具有抗性和强适应性的材料和产品的附加价值，例如搪瓷材料。虽然其生产成本高昂，但维护成本由此减少，同时生命周期评估方面也表现良好。这些特性在建筑和耐用品行业中变得特别重要，因为在这些行业中，材料会暴露在各种压力下。这类产品的无机性质保证了其长期稳定性，由于它的机械强度和耐化学性，搪瓷成为了有机涂料的强大竞争对手。这些特点本身，加上市场对耐用材料和安全性的迫切需求，可能很快就会引发搪瓷行业的复兴。

关键词：

搪瓷–塑料–聚合物–热水器内胆–生态设计–可持续发展 - LCA生命周期评估–耐用性。

书目-网站目录

[1] A.Ubertazzi N Wojciechowski, Vitreous Enamel, collana Le Forme della Materia – HOEPLI .米兰 , 2002
[2] AAVV RAPPORTO ASVIS 2022 – 参见网址： www.asvis.it
[3] ISO 消费者政策委员会– COPOLCO – “消费者的标准 –2019年更新” 报告网址： copolco@iso.org
[4] AAVV WHK & BRG, WH 热水器生态设计和能源标签，欧盟委员会2019年– 项目信息网址： www.ecohotwater-review.eu 更多信息，见网址: www.europa.eu
[5] AAVV 混凝土劣化的类型和原因， rivista 混凝土信息 IS536 PCA - 波特兰水泥协会：www.cement.org
[6] ERDC 总网址： www.erdc.usace.army.mil. “在线图书馆”： www.erdclibrary.on.worldcat.org/discovery
[7] S. Rossi - 论文："DURABILITY OF STEEL PANELS COATED WITH PORCELAIN ENAMEL" 在CISP全国会议上发表 - 2022年10月21日特伦托，特伦托大学工业工程系涂料和工业防腐实验室 ，意大利特伦托， 邮箱: stefano.rossi@unitn.it

高强度冷轧双面搪瓷用钢的组织和性能

张宜[1,2]，俞波[1]，汤亨强[1]，汪建威[1]，李进[1]，吴浩[1]，王占业[1]，吴红艳[2]，高秀华[2]，杜林秀[2]

（1. 马鞍山钢铁股份有限公司技术中心，安徽 马鞍山 243000; 2. 东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室，辽宁 沈阳 110819）

摘　要: 利用光学显微镜、扫描电子显微镜和拉伸试验机研究了一种360MPa级高强度冷轧双面搪瓷用钢搪烧前后的显微组织和力学性能变化，利用氢渗透实验评价了实验钢的抗鳞爆性能，并在实验室进行了湿法和静电干法涂搪实验。结果表明：实验钢搪烧前后的显微组织均为铁素体，经过搪烧，铁素体由扁平状转变为等轴状，平均晶粒尺寸由5.47μm增加至7.07μm，实验钢搪烧前后的析出相主要由C、S和Ti的析出相和部分C、S和Mn、Ti的复合析出相组成，且搪烧后晶粒内析出物数量明显变少。实验钢搪烧前的屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为382 MPa、469MPa和34.5%，搪烧后，屈服强度降低至355MPa，抗拉强度降低至405MPa，伸长率增加至38%，强度的降低是由铁素体平均晶粒尺寸增加、第二相析出物密度降低所造成的。实验钢的氢渗透时间为9.68min，经湿法和静电干法双面涂搪后无鳞爆，密着性能良好。

关键词: 冷轧搪瓷钢; 显微组织; 力学性能; 抗鳞爆性能

引言

高强度冷轧搪瓷用钢通常用于制作热水器搪瓷内胆，马钢自2007年开发出屈服强度360MPa级高强度冷轧搪瓷用钢，因该产品具有良好的板形、尺寸精度、表面质量及力学性能均匀性、焊接性能，同时单面涂搪后具备优异的抗鳞爆性能、密着性能，一直被某国际龙头电热水器企业稳定使用。近期，该用户提出新的需求，即在现有360MPa级高强度冷轧搪瓷用钢的基础上，强度等级不变（搪烧前屈服强度≥360MPa，经850℃、保温10min烧成后屈服强度≥320MPa），抗鳞爆性能提升（满足双面涂搪不鳞爆），因此马钢开发了高强度冷轧双面搪瓷用钢。行业内对高强度热轧双面搪瓷用钢的研究报道比较多[1-3]，但对高强度冷轧双面搪瓷用钢的研究鲜有报道。

本文以一种360MPa级高强度冷轧双面搪瓷用钢为研究对象，分别对其搪烧前后的实验钢进行了显微组织观察、力学性能测试，对实验钢进行了氢渗透实验测试，并在实验室条件下采用常用的热水器内胆用湿法和静电干法釉料进行了涂搪实验，测试了其抗鳞爆性能和密着性能，研究结果可为高强度冷轧双面搪瓷用钢的开发和应用提供参考。

1. 实验材料和方法

实验材料为一种屈服强度360MPa级高强度冷轧双面搪瓷用钢，该钢是由马钢生产的，其化学成分如表1所示。实验钢经冶炼、连铸、热轧、酸洗冷轧、退火平整，钢卷厚度为2.0mm。为了研究搪烧后实验钢的组织和性能，还对实验钢进行了模拟搪烧，搪烧温度为850 ℃，保温时间为10 min，随后空冷至室温。

表 1 高强冷轧双面搪瓷用钢化学成分（质量分数，%）

C	Si	Mn	P	S	Als	Ti	N
0.040	0.005	0.65	0.014	≤0.030	0.032	≤0.15	0.0023

沿实验钢板的横向切取拉伸试样、金相试样和扫描电镜试样。拉伸试样的平行段长度为100 mm，宽度为25 mm。拉伸实验是在Zwick 600kN电子拉伸试验机上进行的。金相试样经研磨、抛光、4%硝酸酒精溶液腐蚀后，利用Axio Imager M2m进行显微组织观察。利用QUANTA450+APOLLOX扫描电镜和能谱仪观察实验钢的显微组织、第二相析出物的形貌和分布及组成。

钢板的抗鳞爆性能通常采用氢渗透方法进行评价，本实验依据Devanathan和Nishimura的双电池化学氢渗透方法[4,5]。采用双电解池的Fe-HP-12氢渗透实验仪进行氢渗透实验，氢渗透试样的截面尺寸为50 mm×80 mm，试样厚度为2.0mm左右。曲线的横坐标为时间t/min，纵坐标为归一化后通量 J/J_{∞}，将 $J/J_{\infty}=0.096$ 对应时间为氢穿透时间$t_{0.096}$，并将其换算成1mm钢板的渗透时间t_b[6]，通常认为t_b越大，抗鳞爆性能越好[7]，d为试样厚度。

$$\mathbf{t}_b = \frac{t_{0.096}}{d^2} \quad (1)$$

涂搪实验的钢板尺寸为100mm×100 mm×2mm，经脱脂后涂搪、烧成，观察鳞爆，依据EN10209[8]测试试样密着性能。

2. 实验结果与讨论

2.1 显微组织

搪烧前后试样的显微组织照片如图1所示。搪烧前后试样的显微组织均为铁素体。利用截点法测量搪烧前后试样的铁素体平均晶粒尺寸分别为5.47μm、7.07μm。可见，试样经过搪烧后铁素体平均晶粒尺寸有所增加，且经过搪烧后铁素体的形状由扁平状转变成等轴状。

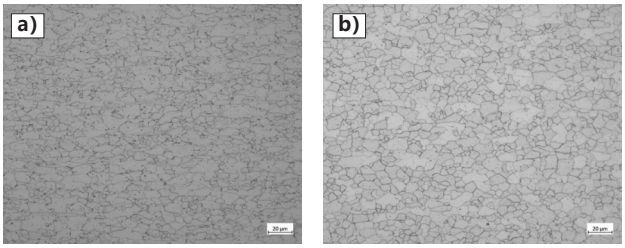


图 1 试样的显微组织照片：a）搪烧前；b）搪烧后

搪烧前后实验钢的SEM组织照片见图2所示。可见，搪烧前试样晶粒内有较多的第二相析出物，搪烧后试样晶粒内析出物数量明显变少。图3、图4为搪烧前后试样中析出物能谱，根据能谱可知，搪烧前后的析出物主要是C、S和Ti的析出相，还有部分是C、S和Mn、Ti的复合析出相。

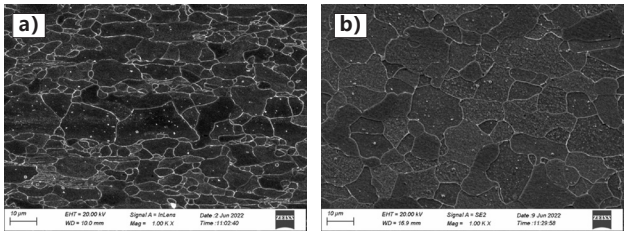


Fig.2 实验钢的 SEM 照片：a) 搪烧前；b 搪烧后

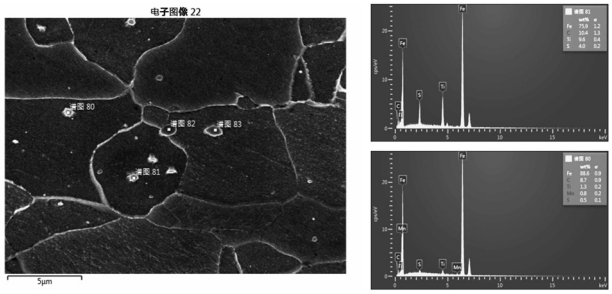


图 3 搪烧前析出物与能谱图

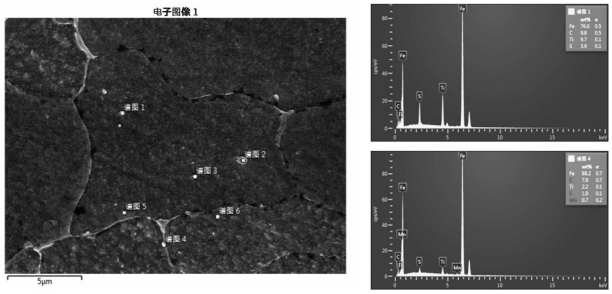


图 4 搪烧后析出物与能谱

3.2 力学性能

搪烧前后实验钢的力学性能见表2所示。搪烧后实验钢的屈服强度、抗拉强度、伸长率平均值分别为355MPa、405MPa、38%，与搪烧前相比，屈服强度和抗拉强度分别下降27MPa、64MPa，伸长率上升3.5%，由图1、2可知，搪烧后，铁素体平均晶粒尺寸增加，第二相析出物析出密度降低，这会导致细晶强化和析出强化对屈服强度的贡献量降低。可以认为，强度的降低是由铁素体平均

晶粒尺寸增加、第二相析出物密度降低所造成的[9,10]。另外，搪烧后屈服强度远大于320MPa的要求，能保证热水器内胆烧结后有较好的耐压及疲劳性能。

表 2 搪烧前后实验钢的力学性能
（测试了两组数据，括号中为平均值）

编号	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
搪烧前	382/382 (382)	469/469 (469)	35/34 (34.5)
搪烧后	357/353 (355)	404/406 (405)	39/37 (38)

3.3 氢渗透参数

搪瓷钢的抗鳞爆性能通常用氢渗透结果来表征，实验钢的氢渗透结果见表3所示。结果换算1mm后，氢渗透时间为9.68min，实验钢的氢渗透时间t_b > 6.7min，表明实验钢具有良好的抗鳞爆性能。

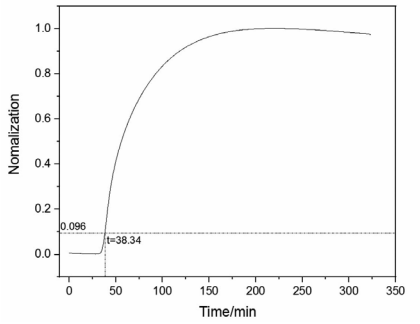


Fig.4 Normalized-time curves of test steels

表 3 氢渗透实验结果

	厚度/mm	$t_{0.096}$/min	t_b/min
烧成前	1.99	38.34	9.68

3.4 涂搪实验

实验室条件下涂搪结果见表4和图6所示，由结果可知，采用热水器内胆常用的湿法和静电干法釉料经涂搪烧成后（850℃保温10min后出炉空冷至室温），72小时后实验钢单、双面均无鳞爆，密着分别均为2级和（依据EN 10209判定），表明实验钢具有良好的抗鳞爆性能和密着性能。

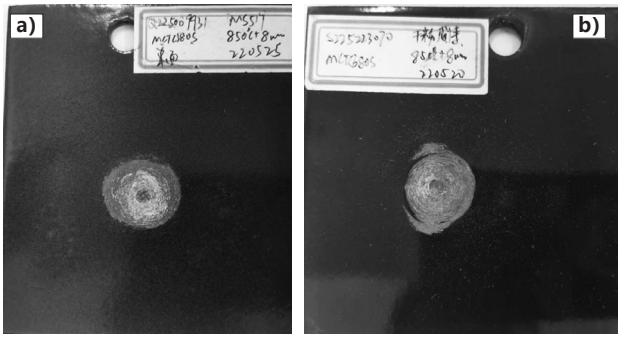


图 6 涂搪实验结果 :a) 湿法双面涂搪 ;b) 静电干法双面涂搪

表 4 实验钢的涂搪结果

涂搪类型	釉料类型	鳞爆（72 小时）	密着
湿法	MS519（福禄）	单、双面无鳞爆	2 级
静电干法	PP8000M62047/6（拜科）	单、双面无鳞爆	2 级

4. 结论

(1) 实验钢搪烧前后的显微组织均为铁素体，经过搪烧后，铁素体由扁平状转变为等轴状，铁素体平均晶粒尺寸由5.47μm增加至7.07μm。搪烧前后的析出相主要由C、S和Ti的析出相和部分C、S和Mn、Ti的复合析出相组成，搪烧后实验钢晶粒内析出物数量明显变少。

(2) 实验钢搪烧前的屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为382MPa、469MPa和34.5%，搪烧后，屈服强度降低至355MPa，抗拉强度降低至405MPa，伸长率增加至38%。强度的降低是由铁素体平均晶粒尺寸增加、第二相析出物密度降低所造成的。

(3) 实验钢的氢渗透时间为9.68min。经湿法和静电干法涂搪后无鳞爆，密着性能良好。

致谢：感谢福禄（苏州）新型材料有限公司和安徽威博新能源供暖供水设备有限公司分别提供了湿法和静电干法用搪瓷釉料供我们实验。

参考文献

[1] 丁少坤,丁文战,蒋伟忠.新型搪瓷拼装罐的发展与应用[J].玻璃搪瓷与眼镜,2020,48(6):44-47.
[2] Huang, X.; Zhang, Z.; Liu, X.; Zhao, Y.; Li, X. Variations of microstructure and resistance to fish-scaling of a hot rolled enamel steel before and after enamel firing. J. Mater. Res. Technol. 2021, 11, 466-473.
[3] Zhao, Y.; Huang, X.; Yu, B.; Yuan, X.; Liu, X. Effect of coiling temperature on microstructure, properties and resistance to fish-scaling of hot rolled enamel steel. Materials 2017, 10, 1012.
[4] Devanathan, M.A.V.; Stachurski, Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. Proc. Roy. Soc. Lon. A 1962, 270, 90-102.
[5] Samanta, S.; Kumari, P.; Mondal, K.; Dutta, M.; Singh, S.B. An alternative and comprehensive approach to estimate trapped hydrogen in steels using electrochemical permeation tests. Int. J. Hydorgen Energ. 2020, 45, 26666-26687.
[6] 褚武扬.氢损伤和滞后断裂[M].北京:冶金工业出版社,1988.18.
[7] Papp G,Geyer D, Giedenbacher G.Continuously Cast steel sheet for Enamelling and Technical Properties of hot and Cold Rolled Sheet[J].The Viterous Enameller,1990,41(4):71-81.
[8] EN 10209-2013.Cold rolled low carbon steel flat products for vitreous enamelling-Technical delivery conditions[S].the UK:The British Standards Institution：2013.
[9] 张宜,吴红艳,吴桐等.搪瓷烧制工艺对210MPa搪瓷钢组织与性能的影响[J].金属热处理,2016（8）94-98.
[10] 李德强,叶其斌，周成等.含Nb-Ti低碳钢的析出与细晶强化效应研究[J].鞍钢技术,2012,376(04)21-25.

关于提高盈利能力、减少二氧化碳排放的可持续性的前处理解决方案

Brandon Lloyd – 全球产品经理
MKS 仪器与材料解决方案部
2022 年 12 月 15 日

在搪瓷应用中，表面前处理即在后续涂搪步骤开始之前去除基材表面的污物，包括去除有机和无机污染物，如成型过程中或焊接中产生的污染物。为了在生产中获得最高的成品质量并提高一次合格率，需进行清洁/脱脂处理。如未充分清除生产过程中产生的污染物，将可能会出现一系列质量问题。最常见的质量问题即搪瓷密着性，耐腐蚀性以及耐溶剂性问题。如果没有与基材紧密粘结，搪瓷涂层将受到损坏，引发部件过早失效，这个问题也应在自动施釉线的施釉过程中引起重视。如一次通过率较低，则返工成本将增加，且盈利能力也将降低。此外，由于返工的缺陷率较高，因此也可能会造成效率低下或出现工程瓶颈，从而降低产出效率。

脱脂通常是搪瓷表面前处理的第一步，常用清洁剂一般为碱性化学物质。对于脱脂而言，四个关键参数需要引起重视：温度、时间、浓度和搅拌/冲击，每一个参数都对清洁效率起着重要作用，其中温度的影响最大。提高清洁剂温度的关键是其能耗问题；提升能源用量不仅会增加制造商的成本，而且还会增加相关的碳足迹。尽管燃气是更为常用的加热源，尤其是在喷雾脱脂中，但无论使用电或燃气进行加热，结果都是一样。

与传统工艺相比，清洁化学的发展为制造商带来了大量益处，尤其是提高了在较低温度下的操作能力，这直接导致了能源需求的减少以及碳排放量的降低。运用新一代清洁技术不仅可以使清洁溶液的操作时间进一步延长。通过延长清洁溶液的使用寿命，施用者的生产率得以提高，而且废物，废水处理负担减轻，化学品的消耗也随之降低。

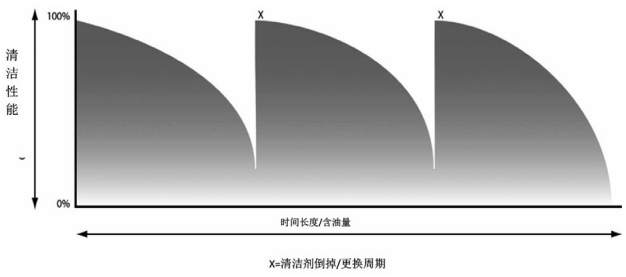


图 1– 传统清洁剂的生命周期

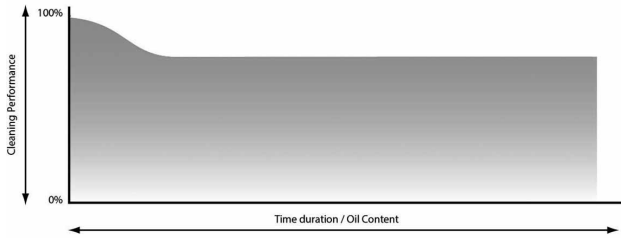
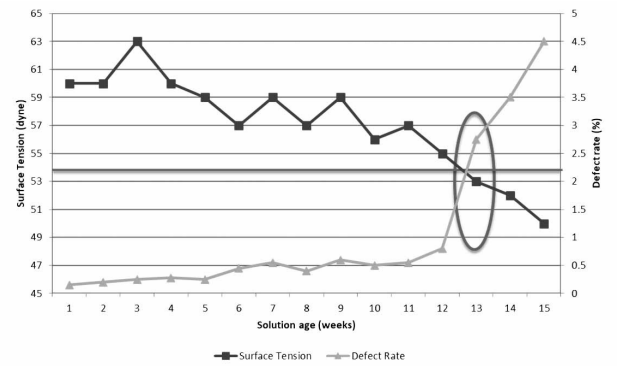


图 2– 下一代清洁剂的生命周期

图1所示为传统碱性清洁剂的一般寿命周期。如在生产中继续使用传统清洁剂，则溶液中的油份含量将增加，清洁效率将逐渐降低，当持续到某一临界点（如图中“X”所示）后，就必须抛弃现有清洁溶液并重新配制。若使用最新研发的清洁剂，产品的生命周期将更接近于图2，在生命周期稳定之前，清洁效率在使用之初将略有下降。这种清洁剂所具有的稳定性和可靠的使用性能将更容易被制造商所青睐。

低温清洗中经常出现的一个关键问题即在于清洗性能或清洗质量能否保持一致。因为在能源成本上的节约并不能被产量的低下所抵消。所以为了消除这一风险，推荐使用各种工具来提高清洁量。一些简便的方法，如断水法和白纸巾法，虽然直观，但其真正量化清洁的能力却很有限。而更复杂的方法，如使用表面张力流体测试，却可精确显示表面清洁度。图3显示的是在进行低温清洁后，如何在生产中进行表面张力流体测试，以监控表面清洁度和缺陷率。通过植入这种清洁量化工具，可以建立清洁剂的生命周期，以确保缺陷率保持在合理水平，而不会因清洁不足而超过阈值。



Surface Tension (dyne)	表面张力
Defect rate (%)	缺陷率
Solution age (weeks)	液龄（周）

图 3– 对表面张力（初级——y 轴）和缺陷率（次级——y 轴）与液龄的测量

近年来，大幅上涨的能源价格对生产成本产生了重大影响（见图4）。随着能源价格的飙升，为了保持盈利能力，尤其是在没有适当的对策来抵消更高的成本的情况下，制造商或将不得不提高对最终客户的售价。

为了展示创新型清洁工艺的经济效益，考虑在搪瓷涂搪之前使用喷雾清洗系统进行清洁。如使用传统工艺，清洁剂必须在55℃下运行才能达到所需的清洁性能；而若使用新一代清洁剂，工作温度可降至35℃。通过将工作温度降低20℃，可以节省大量成本。此外，二氧化碳排放量也大大降低。图5即为客户受益于这类应用的理论总结。此外，减少124吨二氧化碳的碳足迹相当于淘汰27辆内燃机车（来源：https://www.epa.gov/greenvehicles/greenhouse-gas-emissions-typical-passenger-vehicle).

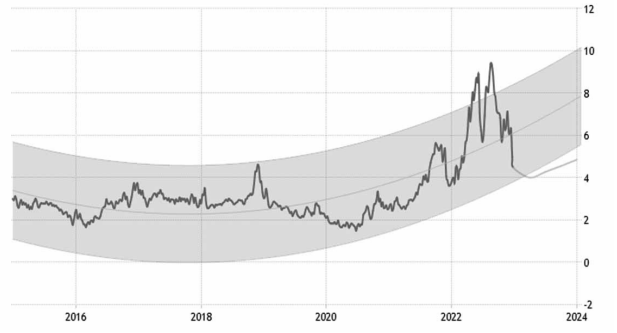


图 4：2015-2022 年天然气价格。
来源：https://tradingeconomics.com/commodity/natural-gas

工艺	能源成本	送至废水处理厂的废化学品	废水处理厂成本	CO_2 排放量（前处理）
常规脱脂剂	57,800 美元	50,000 升	13,250 美元	212 吨
新一代清洁工艺	23,900 美元	15,000 升	975 美元	88 吨
节省/减少	**33,900 美元 59%**	**35,000 升 70%**	**9,275 美元 70%**	**124 吨* 58%**

图 5：使用低温清洁剂的成本节省情况汇总。成本计算的前提条件包括（1）5000 L 储罐容积（2）天然气锅炉系统能源（3）500000 m^2/ 月产量

就可持续清洁对减少碳排放做出的贡献而言，低温操作和延长清洁寿命各有好处。低温操作直接降低了能耗，进而减少了碳排放。延长清洁寿命的好处并不明显，因为其贡献多是在前处理产线之外实现的。通过延长清洁剂寿命，可以减少化学品消耗，如图5所示的“送至废水处理厂的废化学品”。减少化学品消耗也意味着该化学品的运输和生产需求也随之减少，进而减少了二次能源需求。

无论是对于日常应用或是工业生产而言，有观点认为使用可持续替代品代替传统工艺或系统缺乏经济性，很多时候，持有这样观点

的人难以被说服。因为通常使用新技术确实会带来直接成本的提升，所以如何平衡直接成本的提升与长期使用成本的降低确实是一项挑战。随着搪瓷清洁技术的进步，人们发现新技术带来的好处主要是更低的操作温度以及更长的溶液寿命。二者都有利于改善经济性和降低碳排放。鉴于表面处理行业在碳中的道路上的不断探索，新一代清洁工艺的运用必将对后世子孙产生重大的影响。

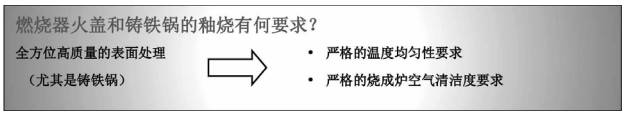
燃烧器火盖和铸铁锅用辊道窑

保罗·科伦坡（Paolo Colombo）
公司：Trasmetal S.p.A.

高质量搪瓷铸铁部件的需求量与日俱增，尤其是在传统烹饪用锅和平底锅领域。

在铸铁产品成型这方面，除了搪瓷釉料本身的性能及其应用外，还和产品烧制过程有着密切的关系。

首先，烧制搪瓷燃烧器盖和铸铁锅的烧成炉需要满足以下几个特性：



其次，便是关于不同烧成炉的简要概述，主要介绍烧成炉对搪瓷零件的釉烧作用，以及各自的缺点

- 带有顶部链施输送机的传统U型炉
  - o 上与下、左与右之间存在的温差
  - o 来自底板、燃烧支架和陶瓷纤维天花板上的灰尘
- 带有底部输送机的直通炉，单层负载：
  - o 减小了左右温差
  - o 来自炉顶灰尘更少（如用砖保温，则将完全没有灰尘）

辊道窑的优点如下，包括与上述输送机相比，辊道窑的辊道输送机更易安装于自动运输系统中。



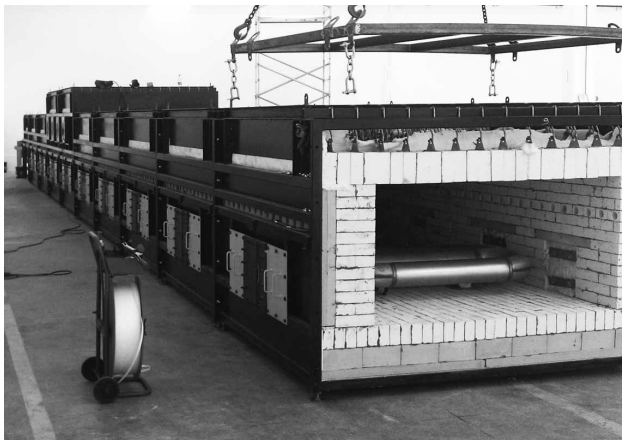
燃烧器盖烧制炉





铸铁锅烧制炉

以下为辊道窑的不同技术方案，包括对气体加热炉和电加热炉的比较，以及各自的优缺点。



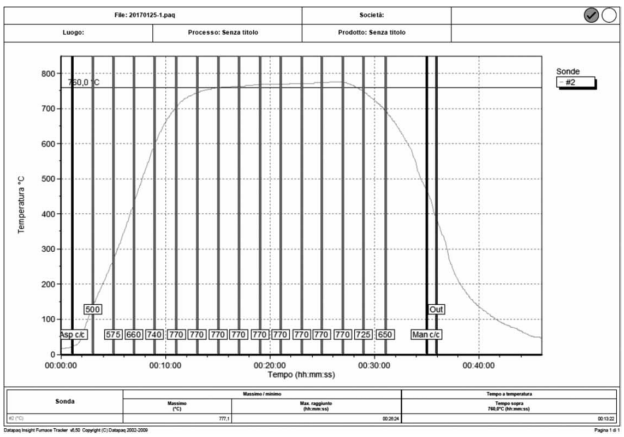
辐射管燃气加热炉



电加热炉

作为燃气加热炉而言，从燃烧效率和减少消耗还有排放方面展示了热量自回收燃烧器的特点。

以下为直辊窑的优点。与U型炉相比，这种烧成炉通过从辊道输送机的上方和下方进行双重加热，使得从烧成区开始就能聚集更高的热能。随后将提供辊道炉的温度曲线，以佐证这一现象。



铸铁锅用辊道炉的典型温度曲线



燃气加热炉中的双重加热区

稍后将提供相应表格，以显示电热辊道炉与类似烧成炉的优势对比：特别是在温度均匀性和客户定制燃烧曲线方面

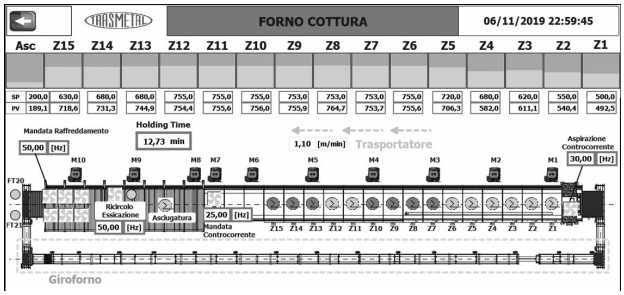
特性	电加热辊道窑	可替代性	备注
炉膛温度均一性	高	低（带网带输送机的电炉）	在辊道炉中，加热元件也可放置于辊道下方；有网带输送机时，这些加热元件会对网带产生干扰。
炉膛温度均一性	高	低（燃气加热辊道窑）	对于电加热炉，在相同的加热功率下，加热元件的分散使其可得到最佳的温度均一性。
热效率	高	低（带网带输送机的电炉）	每次金属网带从炉内出来后都会冷却，而每次进入炉中时又会再次吸热。加热金属网带的能耗较高。
抗机械磨损性	高	低（带网带的电炉）	网带容易被磨损；因此需要每 12 个月更换一次（3 班倒），辊道每 24-30 个月（平均）更换一次。网带需要配置金属侧导板和底支撑，后两者也会磨损。
进出烧成炉的传输自动化	容易	困难（带网带的电炉）	在烧成炉入口/出口，网带绕着直径较大的滚轴旋转：自动生产线和滚轴之间存在间隙，很难实现自动进料。
工件框架	必要	理论上讲，网带炉并不需要，但：	与网带炉一样，生产铸铁锅时都需要框架，以尽量减少接触点，同时还要注意把手的突出部分

辊道窑的优点：

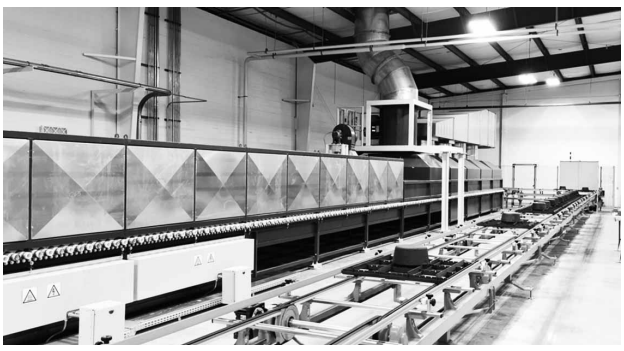
• T>760℃时，负载宽度为1.5米时，左右最大温差为3℃

Sonda	Massimo / minimo																					
	Zona 7			Zona 8			Zona 9			Zona 10			Zona 11			Zona 12					
	Massimo (°C)	Max. raggiunto (hh:mm:ss)	Minimo (°C)	Massimo (°C)	Max. raggiunto (hh:mm:ss)	Minimo (°C)	Massimo (°C)	Max. raggiunto (hh:mm:ss)	Minimo (°C)	Massimo (°C)	Max. raggiunto (hh:mm:ss)	Minimo (°C)	Massimo (°C)	Max. raggiunto (hh:mm:ss)	Minimo (°C)	Massimo (°C)	Max. raggiunto (hh:mm:ss)	Minimo (°C)				
#1 (°C) Sinistra	798,9	00:17:45	745,8	800,3	00:19:07	788,8	801,6	00:20:01	800,4	803,8	00:24:24	801,9	804,7	00:25:30	802,7	802,5	00:26:50	799,4				
#2 (°C) Centro	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***				
#3 (°C) Destra	797,3	00:17:46	742,8	797,1	00:19:07	788,3	799,4	00:20:54	797,3	801,7	00:24:24	799,4	803,1	00:25:30	801,3	801,1	00:26:50	794,6				
#4 (°C)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***				
#5 (°C)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***				
#6 (°C)	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***				

• 变更和客户定制烧成曲线的可行性更大



上图显示在窑炉烧成段之后设置冷却区的重要性。



铸铁锅用辊道窑的冷却区

本文提供了为烧成炉的装/卸载过程实现高度自动化的一些解决方案。

稍后将展示其在燃烧器火盖领域以及在过去十年中安装在炊具中的一些实际表现。



铸铁锅用辊道窑

参考文献：

- Silvano Pagliuca，William D.Faust，《瓷器（釉质）搪瓷和工业搪瓷工艺》，IEI，2011年
- -PEMCO搪瓷手册，PEMCO Brugge 2008年

照片和图片来自Trasmetal档案馆（窑炉及其部件等）和互联网(有关搪瓷历史用途的图片）。

厨房配件用搪瓷釉料的设计

Takara Standard Co., Ltd. 技术研发部
Toshiki Kawai

介绍

Takara Standard公司生产并销售厨用搪瓷物品、浴用搪瓷设备以及搪瓷卫生设备。我们使用约33种釉浆来制造这些产品，包括钛白面釉釉浆、透明面釉釉浆和底釉釉浆在内的约33种釉浆。我们的产品包含127种不同的颜色和样式。由于我司产品是由尺寸不一的各种配件和搪瓷板组成，因此相邻搪瓷部件之间的精确配色尤为重要。此外，还有一些搪瓷板是在现场切割成一定尺寸后进行组装。为了实现这种生产方法，我们公司建立了一站式生产流程，涵盖从熔块设计、搪瓷加工、装饰到产品设计和产品组装的所有环节。在这项研究中，我们介绍了抑制颜色变化的熔块设计方法。

方法

对于厨房用搪瓷产品而言，必须将相邻部件的颜色控制在适当的范围内。导致我司生产的搪瓷产品的色调难以保持稳定的因素主要有以下几点。

- 我们的工厂生产各种形状和尺寸的厨房配件，但烧制条件恒定不变。
- 我们要把不同时期生产的和使用不同釉浆批次生产的部件组合在一个产品中。
- 我司有三个搪瓷工厂，每个工厂用各自的烧成炉生产零部件，但最后组装在一个产品中。

厨房配件的生产不仅要最大限度地减少引起变化的原因，还要设计熔块和研磨添加剂，这些材料的成分即使在这些因素影响下也能防止颜色变化。



图 1 厨房（LEMURE）

我们主要采用的是钛白面釉釉浆。这些釉浆中的钛白熔块一开始是透明的，但在对其加热使氧化钛结晶的过程中变成了乳白色。扫描电子显微镜（SEM）图像显示了微米级的氧化钛晶体的沉淀。

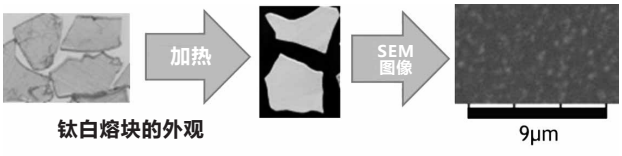


图 2 钛白熔块的颜色变化（*SEM 图像中的白点为氧化钛晶体）

沉淀晶体主要有两种类型：锐钛矿和金红石。锐钛矿晶体形成蓝色调白色，金红石晶体形成黄色调白色。这种沉淀晶体能改变色调，其稳定性决定了瓷釉的颜色。钛、钠、氟和磷等组分容易对氧化钛的结晶产生影响。这些组分对氧化钛结晶温度的影响取决于所添加的比例和添加量。进而，乳白色的程度也随之发生变化。

此外，铌即使在很少量的情况下也会影响氧化钛的结晶。随着铌添加量的增加，L*值和b*值随之降低。根据色调的变化情况，可以认为氧化钛的结晶过程受到了这种成分的抑制。铌是一种很需要注意的成分，即使是少量的铌也会对色调产生巨大影响。

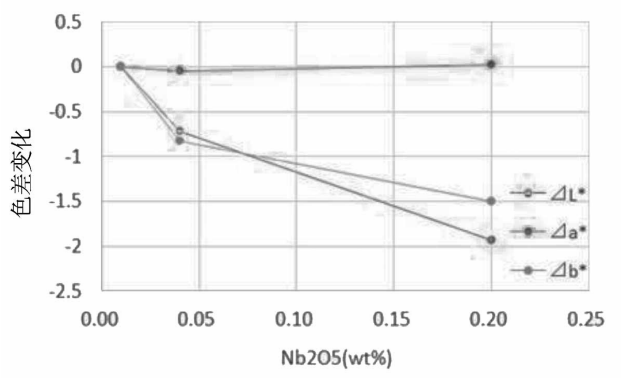


图 3 Nb_2O_5 添加量与色调变化情况

接下来，我们将介绍一个改善颜色不均的钛白面釉釉浆的示例。

案例1：因白色瓷釉发黄导致的缺陷

当我们加工白色瓷釉时，瓷釉边缘出现了发黄现象的缺陷（图4）。据估计，这是由于氧化钛晶体从锐钛矿型转变为了金红石型。对此，我们增加了镁和钠的含量。镁能增加玻璃的高温粘度，使其不易发生从锐钛矿型到金红石型的转变；而钠能影响氧化钛的结晶速率。我们根据对比在标准烧成条件和在标准+20℃烧成条件下烧成时的色调变化大小评估了黄化程度。结果发现，b*值的变化量降低到镁和钠的含量增加之前的约1/3。（表1）



图 4 黄化

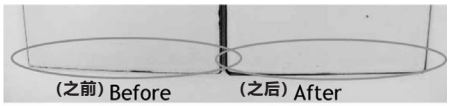


图 5 在标准 +20° C 下烧成的搪瓷样品

表 1 镁和钠的含量增加之前和之后黄化相关值的变化情况

烧成条件	b*值	
	之前	之后
标准条件下	-2.22	-2.12
标准条件+20℃下	1.15	-1.03
b*值变化	3.37	1.09

案例2：因白色瓷釉脱色（透底）导致的缺陷

脱色缺陷是透过瓷釉可见到钢板的现象（注：底色透出来的意思）（图6）。据估计，发生脱色是因为氧化钛没有充分结晶。在这种情况下，可通过增加氧化钛的量和减少氟的量来改善缺陷。



图 6 脱色缺陷

表 2 利用返烧试验来对比改善措施前后的色差

	返烧试验结果（色差）			
	⊿L*	⊿a*	⊿b*	⊿E*
改善之前	-2.48	-0.20	-0.36	2.51
改善之后	-1.20	-0.08	-0.36	1.26

结论

在这篇文章中，介绍了我们设计开发的抑制颜色变化的熔块和研磨添加剂，这些材料的设计是利用了可以对颜色稳定性造成影响的成分。此外，我们还举例说明了颜色缺陷得到改善的案例。

我们列举了两种颜色缺陷的案例。在案例1中，我们通过调节镁和钠的含量，减弱了白色瓷釉的黄化现象。在案例2中，我们通过调整钛和氟的含量来改善白色釉质的脱色（透底）缺陷。

瓷釉生产过程中引入零水硼砂替代五水硼砂的优势研究

方金泉[1]，汤上[1]，李金铭[1]，龙文基[2]，施松林[2]，胡圣祥[2]
1 湖南信诺颜料科技有限公司 www.pigmentenamel.com、2 力拓美国硼砂集团 www.borax.com

提纲：
在生产搪瓷釉过程中以零水硼砂替代五水硼砂能明显提高铁与釉的密着强度，以SEM 与 EDS方法对金属/瓷釉界面研究后，提出密着度改善的假设。使用含零水硼砂的配料在熔融阶段能节省26%能耗。其它优势包括硼挥发减少和生产效率提高。

关键词：搪瓷瓷釉，粘合能力，密着度，零水硼砂，硝酸钠减少，熔融节能
氧化硼排放

1. 引言

硼酸钠在制备搪瓷釉料的过程中具有重要作用。B_2O_3作为助熔剂和网络形成剂，可降低熔块的熔融温度和粘度，获得具有低热膨胀、高耐热冲击性和良好化学耐久性的釉料。

在搪瓷生产过程中，硼砂通过溶解氧化铁和降低熔体表面张力来改善对基体的粘附性，获得釉层结合性更好的搪瓷产品。此外，硼酸钠也可以用于研磨添加剂以改性釉浆。

零水硼砂和五水硼砂是用于搪瓷釉料生产的两种常见硼酸钠产品。五水硼砂由白色结晶颗粒或粉末组成，在溶液中呈弱碱性。零水硼砂是以五水硼砂为原料生产。将五水硼砂脱水，在气体燃烧炉中熔化，然后冷却使融体固化，将“玻璃状”固体研磨至所需的粒度，得到零水硼砂产品。它是一种非结晶玻璃状材料。

表 1. 零水硼砂和五水硼砂的比较。
Neobor® 与 Dehybor® 是力拓美国硼砂集团的产品

	五水硼砂 Neobor®	零水硼砂 Dehybor®
化学式	$Na_2O{\cdot}2B_2O_3{\cdot}5H_2O$	$Na_2O{\cdot}2B_2O_3$
化学组成	B_2O_3 48.6-49.3 % Na_2O 21.6-21.9 % H_2O 28.8-29.8 %（余量）	B_2O_3 68.5-69.4 % Na_2O 30.5-30.9 %
结构	晶体	非晶玻璃体

搪瓷熔块工业中常用硼酸盐原料是五水硼砂和零水硼砂。五水硼砂中氧化硼含量的典型值为48.9%，零水硼砂中氧化硼含量的典型值为69.1%。零水硼砂的高氧化硼含量和非结晶玻璃状结构使熔化更容易，从而在熔块生产中具有提高产量和降低能耗的优点。

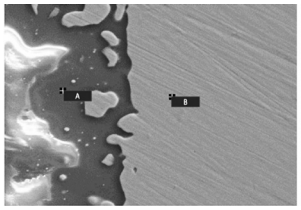
2．零水硼砂替代五水硼砂增加搪瓷制品的粘合能力

零水硼砂替代五水硼砂，在同样的元素组分配制瓷釉生料，经熔制的钴、镍底釉能显著增的加搪瓷制品的粘合能力（密着）。

搪瓷是瓷釉（玻璃体）和钢板粘合成一体的复合材料。经过多年的研究及实践我们发现搪瓷瓷釉和钢板的粘合（密着）的机理是：搪瓷在烧成过程中，当含有钴、镍底釉涂覆在钢板表面，经750℃以上烧成时所形成稀薄的熔体液。瓷釉熔体液中有一定量的Co_2O_3或Ni_2O_3与钢板（Fe）进行电化学反应，如反应 (1), (2), (3)与(4)

$Fe + Ni^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Ni^{2+}$ ---------- （1）
$2Fe + 3Ni_2O_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 6\,NiO$ ---------- （2）
$Fe + Co^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Co^{2+}$ ---------- （3）
$2Fe + 3Co_2O_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 6\,CoO$ ---------- （4）

扫描电镜图像(SEM)与元素能谱图(EDS)分析结果支持以上反应。图1显示釉料与金属粘合界截面电镜扫描。电镜图像左侧深黑色部分为瓷釉，右侧灰色部分为钢板。A位置与B位置的元素含量以EDS测量列在表2。A位置的Fe含量为10.82%。EDS虽是半定量方法，但也说明有相当数量的Fe以Fe_2O_3渗透到釉料层。图2的EDS彩色线纹图谱也支持这论点。



Elements	% elements (point A)	% elements (point B)
C	0.02	0.02
O	51.11	
Na	6.73	
Al	1.14	
Si	24.57	
K	0.28	
Ca	2.90	
Mn	0.51	
Fe	10.63	99.98
Ti	1.01	
Zr	1.09	
Total	100	100

图 1 显示釉料与金属粘合界截面电镜扫描。A 位置与 B 位置的元素含量用 EDS 测量

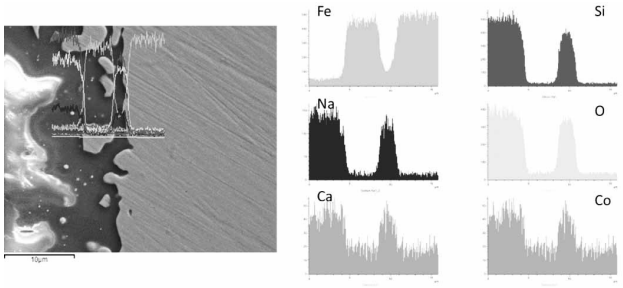


图 2. 釉层与金属粘合界截面 EDS 的线扫描

3 .实验结果

作者亦曾做实验与生产试验比较零水硼砂Dehybor®与五水硼砂在搪瓷产品的密着度，GB/T 31567-2015（冲击）测试结果可参考图3。图3.a与3.b为SGC 170在800℃烧结140s，左侧为五水硼砂配方，右侧为零水硼砂配方釉料。密着测试显示，零水硼砂配方具有较小脱皮面积说明有更好的密着（粘合力）。同样的密着度情况也发生在SGC 171经过800℃烧结90s（图3.c）和SGC 171经过800℃烧结180s（图3.d）。

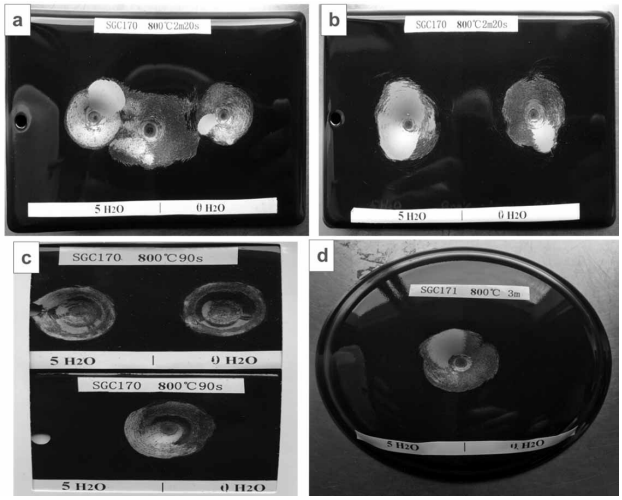


图 3 五水硼砂配方和零水硼砂配方的釉料密着测试

图3 GB/T 31567-2915冲击法釉料密着测试结果。左边釉料以五水硼砂配制，右边釉料则以零五水硼砂Dehybor®配制。（a）与（b）为釉料SGC170, 烧结温度800℃，烧结时间为140s；（c）为釉料SGC170,烧结温度800℃，烧结时间为90s；(d) 为釉料SGC171,烧结温度800℃，烧结时间为180s。

4 .阐述

在直焰式火焰条件下熔制瓷釉，生料粉体由室温进炉粉体中含有的水份（非结晶水）被排除，被排除的非结晶水汽对火焰特性没有影响。混合粉料随着所受温度的升高，硼砂加热的变化如反应式（5）：

80℃ 200℃ 350-400℃

$Na_2B_4O_7{\cdot}5H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7{\cdot}2H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7{\cdot}H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7$

-------(5)

高温下结晶水脱水的水汽，使火焰的还原性增加，Ni_2O_3与Co_2O_3相对减少。因此不利于化学反应式（2）与（4）的Fe_2O_3析晶体的形成。

钢板与瓷釉的粘合（密着）强弱与Fe_2O_3析晶体在瓷釉熔液析晶的多少、晶体生长、熔体液中的B、Li、K、Na等元素的配比、含量等有关。同样与钢板的表面粗糙度和钢板在熔体液里的电化学反应的活性有关。根据化学反应式（1）与（3），钢板与瓷釉的粘合（密着）强弱与瓷釉熔体内的Ni_2O_3/ Co_2O_3含量具有很强相关性。

瓷釉为硼硅酸盐。在熔制底釉时为了达到理想的目标，会引入20%左右的氧化硼，及少量的金属氧化物。氧化钴、氧化镍的金属含量一般在72%左右，其组成是NiO_2 ▪ Ni_2O_3 / CoO_2 ▪ Co_2O_3混合物。密着机理研究和生产实践表明引入零水硼砂比引入五水硼砂更有利于搪瓷制品的密着。

5．零水硼砂替代五水硼砂能减少或不加硝酸钠

瓷釉的熔制一般是直火焰式，窑炉气氛往往是还原气氛。为保证瓷釉融化达到理想的效果，会在采用五水硼砂生产瓷釉的配方中加入适量的硝酸钠以确保瓷釉Ni^{3+}有效含量，促进Fe_2O_3析晶体形成。在含五水硼砂的配料减少硝酸有可能影响釉料色泽。

某公司瓷釉配料将五水硼砂改成零水硼砂后，90%以上的镍底釉配方取消了$NaNO_3$，其余的镍底釉配方$NaNO_3$的加入量为1-2%。；30%的钴镍底釉配方取消了$NaNO_3$，其余的钴镍底釉配方加入$NaNO_3$的量为2%以下；透明釉料和面釉中，$NaNO_3$的加入量均降低到0-2%。

6.五水硼砂与零水硼砂的热反应与挥发排放

五水硼砂在加热时，会像爆米花一样体积膨胀随后失去水分，使它们形成密度非常低的空心球，漂浮在气流中，并随着气流从炉中排出大量的含硼粉尘（图8与9）。零水硼砂在加热过程中不会发生体积膨胀，因此通过粉尘排放产生的硼损失减少，配料中氧化硼含量越高，排放量越高。图４，５为两者的热分析图。

工厂数据显示，用零水硼砂代替五水硼砂生产搪瓷熔块时，燃气火炉中硼挥发损失从10%降低到4%。减少硼排放不仅为工厂提高了效益，也有助于工厂达到环保排放规定



图4 五水硼砂受热时体积膨胀

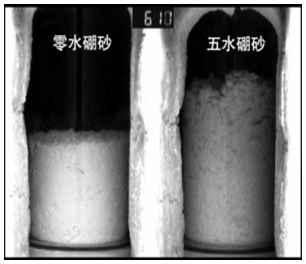


图5 加热含零水硼砂和五水硼砂（氧化硼含量5%）生料前后的体积变化

7．五水硼砂与零水硼砂的其他比较

7.1 生产率提高

五水硼砂与零水硼砂的典型B_2O_3分别为48.8%与69.1%。转换系数为69.1÷48.9 = 1.4。如果考虑两者氧化硼挥发不同，该系数可能更高。零水硼砂有较高的B_2O_3含量，因此可以减少每批料中硼砂的使用量，总投料量可相应增加，从而提高生产率。加上零水硼砂不含结晶水，所以不像五水硼砂一样会降低窑炉温度，更有效率地使用窑炉的热能。据报道，一些搪瓷熔块厂使用零水硼砂代替五水硼砂后，产量增加了7%。因为零水硼砂的挥发量只是五水硼砂的一半甚至三分一·，所以提高了产能；某厂报称产能提高25%。而且使用零水硼砂，客户工厂能减少清理窑炉粉尘的次数。

7.2 节省能耗

能耗比较（硼砂）-- 热分析实验显示，把五水硼砂从25℃加热到1200℃比零水硼砂当量多使用3884MJ/tB_2O_3。等于1吨五水硼砂需要约1942MJ较多能耗（五水硼砂含48.9% B_2O_3.）。

假设窑炉热率为50%，能耗差异为两倍，等如3884 MJ / t五水硼砂·。

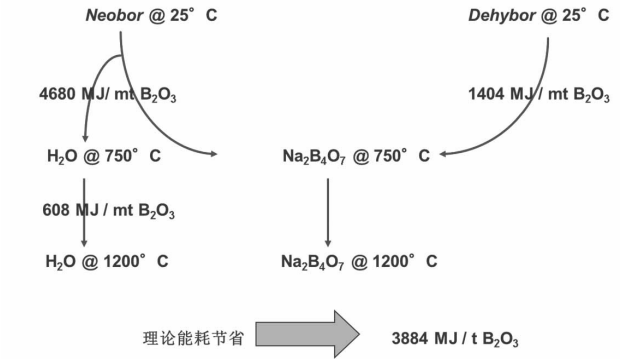


图5 加热零水硼砂和五水硼砂所需能量示意图

能耗比较（配料）- 两种分别以五水硼砂与零水硼砂氧化物配制，氧化物成分相同的搪瓷釉料粉料，作能耗实验比较。表3为搪瓷氧化物成分，表4为两种粉料成分。300 g 样品放置在石英硅坩埚中，从 25oC 加热到1200oC，以Drop Calorimetry法比较能耗。表７显示能耗相差25.5%。

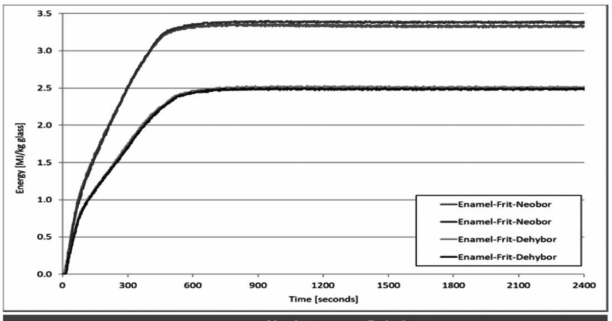
表３.Ni/Cr 底釉成分。

Composition	Weigth percentage(%)
SiO_2	42.71
B_2O_3	15.53
Al_2O_3	4.21
CaO	7.45
Na_2O	16.79
K_2O	3.5
MnO	2.02
CuO	1.03
NiO	1.29
CoO	0.42
F	5.05
Total	100

表４． 两釉料（生料）氧化物成分

Batch formulations	With borax pentahydrate (%)	With Dehybor® (%)
Sand	22.92	24.86
Fluospar (CaF_2)	10.59	11.48
Neobor ($Na_2B_4O_7.5H_2O$)	26.87	
Dehybor ($Na_2B_4O_7$)		20.69
Potassium Feldspar	20.08	21.78
Soda ash	12.35	13.36
Sodium Nitrate	3.16	3.45
MnO_2	1.713	1.858
CuO	0.873	0.947
NiO	1.091	1.184
CoO	0.36	0.391
Total	100.00	100.00

图6显示含五水硼砂(Neobor®)配料的能耗为3.356 MJ/kg 玻璃熔快；而含零水硼砂(Dehybor®)配料的能耗为2.499 MJ/kg 玻璃熔快，含零水硼砂的配料能节省熔融·能耗约of 25.5%



	Neobor	Dehybor	
Measurement 1	3.329	2.510	[MJ/kg Glass]
Measurement 2	3.383	2.487	[MJ/kg Glass]
Average	3.356	2.499	[MJ/kg Glass]
Difference compared to Neobor		-25.5	[%]

图6. 能耗差异 MJ/kg 熔块玻璃

8.总结

以零水硼砂替代五水硼砂，在同样的元素组分配制瓷釉生料，经熔制的钴、镍底釉能显著增的加搪瓷制品的粘合能力（密着）。配料中硝酸盐的添加量也可以大量减少甚至完全不用，因而降低在配料熔融阶段时NOx的排放。以B_2O_3 15.5%的典型熔块为例，从22℃加热到1200℃，使用零水硼砂的熔块比使用五水硼砂的熔块能节省26%能量需求。无水硼砂还具有减少硼排放，减少炉子维护，减少粉尘排放也有助于工厂达到排放法规。 另外，还可以增加批量生产能力，从而提高生产效率。

使用 HELIOS MAGMA 监测搪瓷炉中气氛成分：意大利 Electrolux 公司的经验

Serena Corsinovi[1], Paolo Rossi[2], Ruggero Zaccheroni[2], Massimo Camporesi[2], Renzo Valentini[3] and Giuliano Carretoni[4].

1Letomec 公司，地址：Giovanni Pisano 55, Pisa, Italy, 邮箱：research@letomec.com;

2 意大利 Electrolux 公司，地址：Bologna 298 I, Forlì, Italy, 邮箱：paolo.rossi@electrolux.com;

3 比萨大学土木和工业工程系，地址：Largo L. Lazzarino 2, Pisa, Italy, 邮箱：r.valentini@diccism.unipi.it;

4 意大利 New Furnace 公司，地址：Ghisolfa 82, Milano, Italy, 邮箱：giuliano.c@newfurnace.it.

摘要

搪瓷零部件是一种半成品，兼具钢的特性（如机械强度和成型性）和搪瓷釉的优点（如食品接触相容性、耐化学和耐热性）。为确保产品质量，仔细选择原材料并将关键工艺操作参数保持在规定范围内至关重要。众所周知，原材料不良会引起搪瓷缺陷，如瓷釉与钢基材的之间的密着性差、鱼鳞爆、斑点。但是，瓷釉的烧成条件不良也会导致外观缺陷。如果搪瓷炉在洁净环境下工作，半成品上出现缺陷的风险将显著降低。本文应用了一种称为“HELIOS MAGMA”的新HELIOS方法，使用一种连接到窑炉气氛的可扩展的探针传感器连续监测窑炉气氛的氢活度、湿度和氟浓度。HELIOS MAGMA（专利号EP2912452B1）已应用在生产线上，并记录了为期一年的数据。本文展示了使用HELIOS设备，结合金相分析和零件成品的氢测量来调查缺陷出现原因的程序。

引言

使用搪瓷的传统可以追溯到古埃及和波斯时代。如今，搪瓷工艺的发展旨在满足日益严格的环境标准，同时确保搪瓷产品拥有高质量，长寿命、美观、卫生和环境可持续性。搪瓷涂层不仅可以改善搪瓷产品的外观，而且还具有优异的工程特性，例如耐腐蚀、抗磨损、耐化学品、耐热、耐热冲击和耐火，以及促进卫生和易于清洁：这些性能是家用电器产品所严格要求的。为了确保搪瓷部件具有耐久性并在钢基质上密着，必须在二氧化硅（SiO_2）玻璃中添加添加剂[1]。近年来出现了更严格的食品接触材料法规，促使搪瓷制造商开展一系列研发活动，寻找搪瓷生产中使用的添加剂的最佳成分和/或浓度，以满足法规要求，保证产品的合规性[2]。符合质量要求的搪瓷产品在烧制过程后显示出瓷釉与钢基材的强密着性和耐久性。影响产品质量的因素包括：

- 钢板（化学成分、厚度、热机械处理……）；
- 瓷釉（化学成分、厚度……）[3]；
- 工业搪瓷条件（露点、烧成温度、炉膛气氛、钢基材的制备……）[4]、[5]、[6]。

本研究的目的是利用新型窑炉气氛气体分析仪装置HELIOS Magma（先进混合气体分析方法）研究搪瓷工艺条件的影响。本研究将侧重于监测窑炉气氛和考察工业鱼鳞爆缺陷的个案研究。窑炉气氛中水蒸气的存在会对鱼鳞爆缺陷的出现产生影响，鱼鳞爆缺陷可源于炉内的水分、燃料和搪瓷的燃烧产物，也可源于外界大气。空气中的水蒸气量通常由空气的相对湿度和温度计算，两者均使用露点温湿度计测量。在涂搪过程中使用DRAGER®测试管进行露点测量，然而它们是一次性仪器，不能用于连续监测。考虑到氢气活度对抗鱼鳞爆的影响，当然氢气活度受到炉内气氛的影响，研制了一种能够连续测量炉内氢气含量的仪器。这项研究涉及使用小型实验室炉进行实验活动，以研究露点温度与氢活度之间的相关性。之后，在Electrolux Forlì工厂进行了一系列的实验，研究真是搪瓷生产条件下的相关性。本研究由Letomec 公司、意大利Electrolux公司、比萨大学和意大利New Furnace 公司合作完成。这些测量结果可能成为一种能够检查和控制搪瓷工艺的新设备的基础。

实验。

实验室试验。

在设计用于工业监测的创新设备时，实验室测试是自然的第一步。为了校准HELIOS MAGMA气体分析仪，在实验室规模下进行了一系列试验。使用了具有两个开口的小型马弗炉。第一个开口用于引入不同量的水蒸气和/或氢气，而第二个开口用于从马弗炉中抽取大炉膛气体并将其输送至HELIOS MAGMA气体分析仪，以获得设备校准。在马弗炉中引入不同数量的物质可以获得HELIOS MAGMA传感器信号和气体浓度之间的相关性。图1中所示的装置能够在马弗炉中引入不同量的水蒸气，同时使用氢气发生器改变氢气浓度。氟气体传感器已由认证实验室校准。

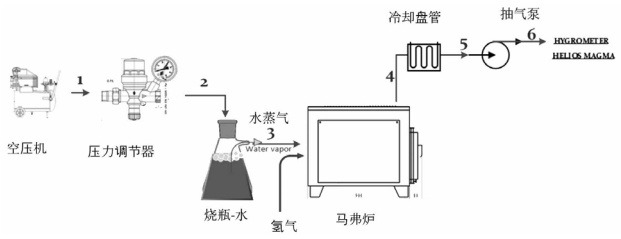


图 1：HELIOS MAGMA 校准装置。

马弗炉的容积为0.03 m^3。通过引入不同量的水蒸气和/或改变装有蒸馏水的烧瓶中的气体流量来改变露点温度。空压机吸入空气，对其进行压缩，并将其送至烧瓶（1-2）以调节湿度。潮湿的空气到达马弗炉（3）的背面。炉温设定为850℃。为了重现涂搪工艺，在实验室马弗炉中置入了搪瓷级钢板。在马弗炉的顶部安装有一根不锈钢管（4）。微型抽气泵抽出马弗炉中的空气，使其经过不锈钢管（4）后进入铜冷却盘管，最后空气到达湿度计（6）。回路末端的空气温度在23℃-30℃之间。另一个流通同一气流的微型泵位于HELIOS MAGMA内部。它将来自马弗炉的空气引导到配备固态氢传感器和其他气体传感器的HELIOS MAGMA的探针里。

工业试验。

工业试验在Electrolux Forlì工厂进行。在本研究中，传感器的输出响应随工业炉内的气氛而变化。测量在具有13根U形辐射管的U形炉中进行。炉温设定在780 ~ 860℃范围内。炉膛尺寸为：930 x 550 mm x 1630 mm H。炉线速度为3.9 m/min。在工业监测过程中，微型泵从窑炉炉中抽出空气，并将其推入Inconel（因科内尔）合金管，该管连接着冷却铜盘管，盘管另一端与HELIOS MAGMA气体分析仪连接。该管使用 Inconel合金制成，因为它非常适合在高温下长期使用，其力学性能不发生改变，也不会氧化，耐久性好。图2示出了连接到工业炉的HELIOS MAGMA分析仪。HELIOS MAGMA已安装在生产线上，记录并处理了为期一年的数据。



图 2：HELIOS MAGMA 气体分析仪在 Electrolux Forlì 工厂进行工业炉膛气氛监测。

在监测期间，有一批搪瓷半成品因存在鱼鳞爆缺陷而被丢弃。对这批有缺陷的生产批次和同一周内生产的合格批次进行了分析和比较，以调查不合格的原因。对搪瓷钢进行了金相学分析、电化学渗透试验和热气萃取法测氢。结果与HELIOS MAGMA记录的数据相关。调对象分类如下：

- 不合格生产批次；
- 合格生产批次。

金相学分析。

观察了钢的微观结构，以研究其用于涂搪的适用性。对样品进行抛光，并使用Nital蚀刻来采集光学显微镜图像。

电化学渗透试验。

根据意大利标准UNI 11734:2018[7]，使用HELIOS 2 FISHSCALE进行渗透试验。本试验的目的是评测钢的氢扩散系数，以评估其对于搪瓷应用的适用性。在涂搪后对钢进行试验；开始测量前使用机械手段去除瓷釉。

通过热气萃取法进行氢测量。

为了确定搪瓷烧成过程中溶解到金属中的氢含量，对两个批次的样品进行了氢测量。这些测量有助于确定搪瓷钢是否由于失控的生产过程而吸附了氢原子。首先，将样品在250℃下加热，以便完成可扩散氢含量的脱气过程，然后，将相同的样品加热到1000℃，以评估不可逆捕集阱中捕获的氢量。使用参考标准ISO 3690:2012[8]的HELIOS 3进行了热气萃取试验。

结果。

实验室试验。

试验期间，实验室相对湿度为64.6%，温度为24.8℃。实验室的初始水分含量为15.22 g/m^3。图3a显示了湿度计测量的露点温度与引入的水蒸汽之间的相关性，引入的水蒸气量通过调整气泵的流量来改变。实验数据的误差±0.5℃，即空气中湿度计的灵敏度。图3b显示了HELIOS MAGMA–氢响应信号与引入的水蒸汽之间的相关性，引入的水蒸气的量通过调整气泵的流量来改变。实验数据的误差为±5%，即HELIOS MAGMA的噪声。

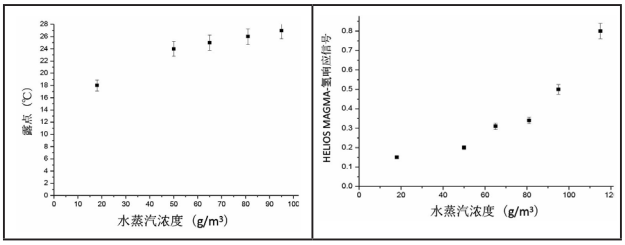


图 3：露点（a）和氢含量（b）与实验炉中的水蒸汽浓度的函数关系露点和氢含量分别用湿度计和 HELIOS MAGMA 传感器测定。

此外，使用氢气发生器校准氢气传感器。氢浓度与氢气传感器的相关性见图4。在此试验中，水浓度未发生变化。实验数据的误差为±5%，即x轴上HELIOS MAGMA的噪声，而y轴上对应于氢气发生器的误差。在开始工业在线测量之前，HELIOS MAGMA的校准至关重要，如以下下图表所示。

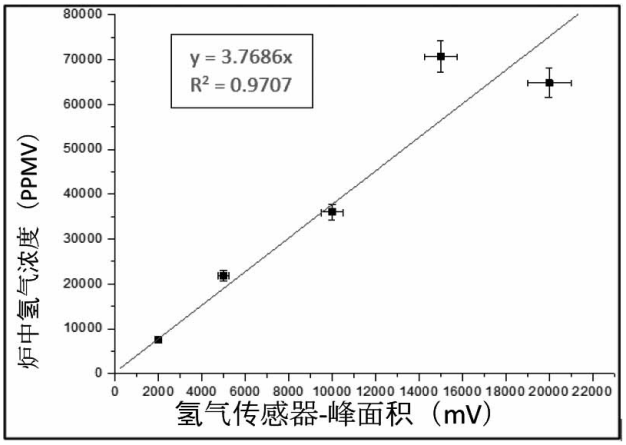


图 4：马弗炉中氢浓度与 HELIOS MAGMA 氢气传感器之间的相关性。

Electrolux窑炉的工业在线监测。

在将近一年的时间里，HELIOS MAGMA被用于监测其中一台Electrolux的窑炉。最初，它被用于分析氢、碳氢化合物、氟、水蒸气的浓度和排出气体的温度。后来，决定用另一个湿度传感器替代碳氢化合物传感器，用于监测窑炉附近的湿度。HELIOS MAGMA是一款可定制的气体分析仪，可根据客户要求监测多达8种不同的气体。目前，尚不清楚降低缺陷风险的阈值，可能不同工厂会有差异。然而，需要强调说明的是，Electrolux已经定期监测露点温度和气体中氟浓度，以保持对工艺的控制，并符合意大利关于大气排放氟的相关法律。图5显示在此期间HELIOS MAGMA氟气传感器的记录。意大利的氟排放限值约为3ppmv（5mg/Nm^3）。记录值远低于意大利的氟排放限值3ppmv（5mg/Nm^3）。图6和图7显示了工业炉内外空气的相对湿度和温度。根据相对湿度和温度数据，使用公式1（Magnus Tetens公式）计算露点温度。图6和图7显示了从1月16日至1月20日获得的数据。

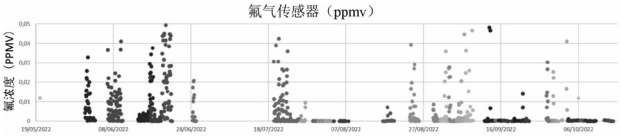


图 5 在此期间 Helios Magma 氟气传感器的记录。

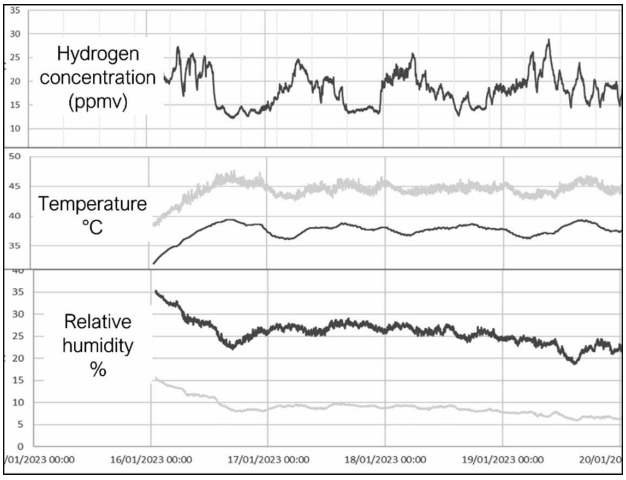


图 6 Helios Magma 氢气传感器记录氢浓度（用蓝色曲线表示）、炉内空气温度（用蓝色曲线表示）、炉外温度（用橙色曲线表示）、炉内空气相对湿度（用蓝色曲线表示）和炉外相对湿度（用橙色曲线表示）。

公式（1）：$T_{露点} = (b \cdot \alpha)/(a - \alpha)$

式中：

- a 为17.625；
- b 为243.04℃；
- $\alpha = \frac{aT}{b+T} + \ln(\mathrm{RH}/100)$
- T为温度，RH为相对湿度。

如

图6所示，传感器信号无显著变化。计算得出炉内空气的露点温度为14.6℃，炉外为6.4℃。这些数值与受控工艺一致。因此，对同一周内生产的不合格的生产批次和合格批次进行了分析和比较。通过金相分析、电化学渗透试验和热气萃取试验对这些搪瓷钢进行了分析。

电化学渗透试验。

电化学渗透曲线如图8所示。使用HELIOS 2 FISHSCALE通过几项渗透试验测量氢扩散系数，合格批次的平均值为0.52*10^{-6}cm^2/sec，不合格批次的平均值为2.42*10^{-6}cm^2/sec。与文献[9]中的其他结果相比，这些结果表明合格批次中鱼鳞爆风险可忽略不计，不合格批次中鱼鳞爆风险较高。这被工业观察结果所支持，即其中一种材料显示出鱼鳞缺陷；也被微观结构观察结果所支持，不合格批次中存在典型的低捕获行为，即存在粗颗粒和低密度的大空隙。通常认为在钢中产生明显鱼鳞爆风险的氢气扩散系数的临界值为1.00*10^{-6}cm^2/sec。

通过热气体萃取进行氢测量。

采用热气萃取法测量可扩散的氢含量，以量化瓷釉烧成过程中溶解到金属中的氢原子。表1中列出的结果表明，合格和不合格生产批次之间的可扩散氢浓度相当。这表明在涂搪过程中吸收的氢极

少，并且工艺过程在受控范围，所有值均与2015年获得的结果一致 [9]。此外，在1000℃下测得的氢约为0.1-0.2 ppmw，表明不可逆捕集阱中捕获的氢非常低。导致鱼鳞爆缺陷的氢分压越低，捕集阱数量（与扩散系数成反比）越多[10]。

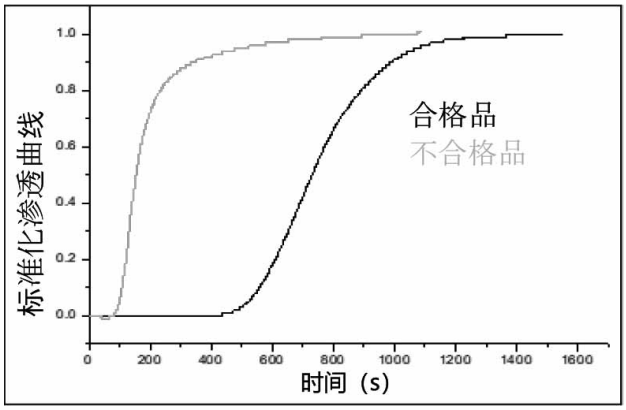


图 7：两种分析组分的渗透曲线。

表 1 使用 HELIOS 3 进行的热气萃取测量获得的结果。

ID	扩散氢（250°C）	不可逆捕集阱中捕获的氢（1000°C）
合格生产批次	0.3	0.2
	0.4	0.1
不合格生产批次	0.3	0.2
	0.2	0.2

结论

本文得到了一系列关于炉膛气氛与氢气活度相关性的重要定性和定量结果，进而确立了一种可能的系统来控制鱼鳞爆和其他缺陷风险。观察到以下证据：

1. 不仅通过露点，也可以通过不同参数于窑炉气氛的函数关系来评估的氢气活度。
2. HELIOS MAGMA结合HELIOS 2设备可以识别鱼鳞的原因，防止不合格品的产生。
3. HELIOS MAGMA可以及时评估或定期检查工业窑炉条件，以防止因窑炉气氛中存在的污染物引起的搪瓷缺陷。

参考文献

[1] S. Reis, M. Koenigstein, L. Fan, The effects of Silica on the properties of Vitroues Enamels, Materials 2019, 12:248.
[2] Global Legislation for Food Contact Materials, 2015.
[3] Porcelain Enamel Coatings, Encyclopedia 2021, 1(2), 388-400.
[4] J. F. Wright, C.H. Layne, Reaction of various Enamel Systems to Direct firing, 44th IEI.
[5] R. E. Ott, “Effect of Furnace Moisture on Ground-Coat Surface Quality.
[6] H.E. Ebright, G. H. Mcintyre, J.T. Irwin “A study of furnace atmospheres and temperature gradients and their effect on porcelain enameling”.
[7] UNI 11734:2018 Method for determining fish scaling attitude of a steel for enamelling.
[8] ISO 3690:2012 Welding and allied processes — Determination of hydrogen content in arc weld metal
[9] R. Valentini, S. Corsinovi, et al. Effect of industrial process parameters on fishscale: Electrolux Italia experience., 23rd IEI.
[10] R.Valentini, er al. Model of hydrogen behaviour in enamelling grade steels – part I and II, Journal of Materials Science volume 27, pages6583–6589 (1992)

涂装线工艺与质量控制软件

Yahya Keskin
(Keskin Kimya)

涂装线工艺与质量控制软件

quality control hub
increase efficiency | decrease rework

及时采取行动的好处

QC HUB使用户得以根据实时通知访问问题区域，进而采取必要的纠正措施。

涂装线存在的主要问题

- 工艺部门分工较细
- 待涂装产品的制备问题
- 只有在生产完成后才能发现缺陷
- 生产性能由成品决定

效率

该系统的检查点模型通过阻止故障材料通过，以降低返工率。此外，KPI系统还能就生产效率进行详细分析。

如何解决这些问题？

该软件根据实时工作情况发布报告，以对生产全线的KPI进行检查，而无需人力干涉。

当出现问题时，软件将发出通知，以使该问题能在工艺结束之前得到解决。

该软件独立测量各个生产单元，并发送全线报告。

可追踪性

该系统的所有材料均有相应标签及定义。最终产品的组成部件自进入工厂开始便可追溯。

QC HUB设计构想



生产团队有权对参数进行更改，直至得到准确结果。

实时数据的好处

M2M通信使得工艺流程每个部分的数据都能实时获取，使得该工艺由此成为一个有机组成部分。

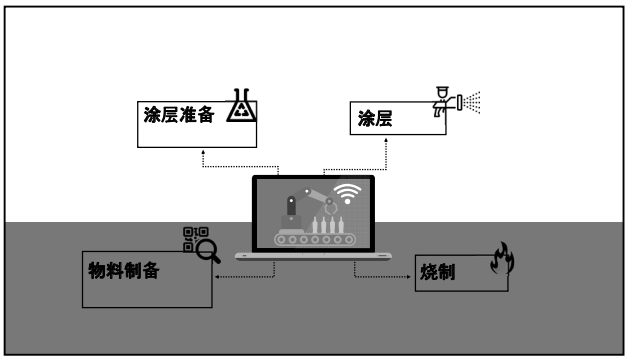
该系统的运行原理？

涂层工艺分为4个部分：

- 材料制备
- 涂层准备
- 烧制。

系统为工艺的每个部分均设置了KPI，仅允许物料受控地传递至下一部分。所有缺陷均在产品制成前处理完毕。

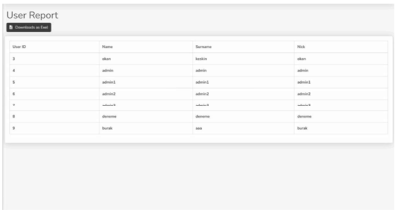
- 所有工艺部门都有其相应的效率和Q&C报告。



系统界面示例

用户 ID

每位操作员都有自己的ID，系统能够向每位操作员发布生成报告



物料制备

- 在物料上打印二维码。
- 通过摄像机ID将物料录入系统
- 相关部门的所有KPI集
- QC HUB开始数据保存。

继续涂层制备

控制面板

所有生产数据均可以在控制面板上跟进



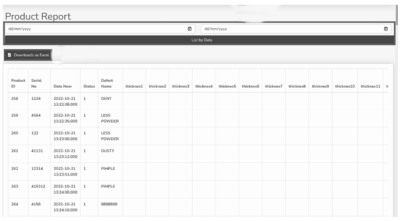
涂层准备

- QC控制小组对产品表面进行检查
- 如检测到任何缺陷，产品将被移除，且摄像头将扫描产品编号
- 必须使用Kiosk屏幕查找可供选择的缺陷列表，并单击。
- 将产品分配至指定区域A、B或其他区域。如没有缺陷，则工艺流程将继续进行

继续涂装工艺

明细报告

明细报告覆盖所有生产情况，如缺陷类型、日期、厚度分析等。



涂层

- 使用涂魔师对涂层厚度进行检测
- 如有任何参数问题，系统将会对材料进行标记。

如没有任何缺陷

继续烧制

quality control hub

increase efficiency | decrease rework

感谢聆听

烧制

- 利用Elcometer进行厚度检查并通过蓝牙保存测量结果
- 如检测到任何参数问题，Elcometer将进行相应标记
- 如没有检测到任何问题，则表示生产已顺利完成。
- 所有分析和报告都可供参考

铸铁搪瓷用彩色 Majolica 搪瓷熔块的研制

Ahmed Husrev Isbilir[1], Orhan Şahin[1]
1: Algotrio Kimya Sanayi ve Ticaret A.S. 萨卡里亚 / 土耳其 +90 264 502 28 49
ahmed.isbilir@algotrio.com; orhan.sahin@algotrio.com

摘要

Majolica熔块是从搪瓷开始就有在应用的釉料，特别是用于铸铁炉子外部的可见面板。近年来，搪瓷已广泛应用于铸铁锅生产，特别是用作铸铁锅外表面的涂层。然而，在洗碗机中对铸铁锅进行清洗后，majolica搪瓷涂层出现光泽变化和褪色问题开始被人们关注。研究人员于是对当前正在使用的Majolica釉料进行了检查、应用、测试和分析，对配方进行实验研究并测试性能。本研究旨在增强majolica搪瓷涂层在洗碗机内的耐清洗性能。使用二氧化钛制作的棕色majolica熔块配方，其洗碗机清洗测试的结果是成功的。根据棕色majoica熔块配方的主要结构为基础，优化研制出来性能优异的绿色、红色和灰色的majorica熔块。

引言

为了获得良好的保护性能和视觉效果，作为搪瓷铸铁涂层的majolica釉料已经在炉子面板上应用了很多年。近年来，随着铸铁中空器皿的生产在中空器皿行业中愈发受到关注，促进了能产生良好视觉效果的majolica熔块的需求。在涂覆于铸铁上的搪瓷涂层中，majolica熔块是最软釉料，也是第三层釉料。

炉子面板上使用的majolica釉料最重要的特点是其亮度以及衬托出面板上的浮雕图案和文字。出于同样的目的，majolica釉料被涂覆于中空器皿的外表面，但是当锅子在洗碗机内清洗后，釉料出现表面亮度降低和颜色消退现象。



图 1. 覆有绿色 majolica 搪瓷涂层的铸铁炉

在这项研究中，旨在提高这些釉料的耐洗碗机洗性能，这也被认为是洗碗机行业的一个需求。

铸铁搪瓷釉料的碱金属氧化物含量比例更高，其烧成温度比钢板搪瓷釉料更低，且其热膨胀系数高于钢搪瓷釉料。因此，铸铁搪瓷釉料的耐化学性通常比钢搪瓷弱。在本研究中，铸铁搪瓷釉料的耐化学性通过$SiO_2 - TiO_2$替换而得以提升。

用于保护铸铁免受物理和化学影响的搪瓷涂层主要有一层、双层或三层式。待涂覆搪瓷釉料的热膨胀系数应接近铸铁的热膨胀系数。此外，用作第二层或第三层搪瓷釉料的热膨胀系数应高于下层釉料的热膨胀系数。当相邻的搪瓷涂层的热膨胀系数彼此差别较大时，烧制后釉面将出现裂纹。因此，在本研究中所用majolica搪瓷釉料的釉面、光泽和颜色值也应予以重视。这是因为majolica搪瓷涂层的最重要特性之一就是良好的视觉效果。

材料和方法

由于majolica釉料主要作为第三层釉料，因此在实验研究中使用的铸铁、底釉和中间层奶油色釉料保持不变。

将所用釉料与水一起在氧化铝研磨机中进行湿法研磨，并将得到的釉浆手动喷涂到部件上。

使用实验室型箱式炉对样品进行烧成。

铸铁的化学含量因使用场合的不同而有所差别。用于搪瓷涂覆的铸铁被称为灰铸铁，由于其在烧成后彻底形成铁素体从而使搪瓷密着很好。搪瓷级铸铁的化学成分见表1。

项目	限制值	理想值
总碳	3.2 – 3.6	3.3
石墨碳	2.8 – 3.2	2.9
结合碳	0.2 – 0.5	0.3
硅	2.2 – 3.0	2.5
锰	0.4 – 0.6	0.5
磷	0.6 – 0.9	0.7
硫	0.05 – 0.09	最大 0.08

表 1. 搪瓷级铸铁的化学分析

根据表2给出的条件设置铸铁底釉的应用参数，所有实验均采用该底釉和施釉方法。

项目/参数	值
RTU 烧结底釉	100 g
水	55 ml
研磨细度	0.5 Bayer/150 目
比重	1.57 g/cm^3
施釉	手动喷涂
干燥温度和时间	140 ℃– 10 min
烧成温度和时间	850 ℃ – 11min
烧成后釉层厚度	80 – 90 μm

表 2. 铸铁底釉研磨配方及应用参数

根据表3给出的条件设置中间层奶油色熔块的应用参数，所有研究均采用该中间层奶油色熔块和施釉方法。

项目/参数	值
奶油色熔块	100 g
铝酸钠	0.3 g
碳酸钾	0.2 g
粘土 MT 510	5 g
水	45 ml
研磨细度	0.5 Bayer/150 目
比重	1.72 g/cm^3
施釉	手动喷涂于底釉上
干燥温度和时间	140 ℃ – 10 min
烧成温度和时间	770 ℃ – 11 min
烧成后釉层厚度	190 – 220 μm

表 3. 中间层奶油色熔块的研磨配方及应用参数

作为参比的市面上的棕色majolica釉料根据表4给出的条件进行研磨和施釉。测量烧成样片在洗碗机中清洗10次前后的颜色和光泽度，数据见表5。

项目/参数	值
Majolica 熔块	100 g
Reolosil	1.2 g
Locron-S	0.6 g
水	45 ml
研磨细度	0.5 Bayer/150 目
比重	1.67 g/cm^3
施釉	手动喷涂于奶油色釉层上
干燥温度和时间	140 ℃ – 10 min
烧成温度和时间	760 ℃ – 11 min
烧成后釉层厚度	280 – 300 μm

表 4. Majolica 熔块研磨配方和应用参数

参数	清洗前	第 10 次清洗后
光泽 (60^0)	96	71
L*	39.42	45.85
a*	10.81	9.12
b*	17.27	13.57
ΔE	7.61	

表 5. 清洗前后 majolica 搪瓷试样的颜色和光泽

使用色差计测量颜色。颜色值测量：L*a*b*。ΔE色差根据下式计算：

$$\Delta E = \sqrt{(L1 - L0)^2 + (a1 - a0)^2 + (b1 - b0)^2}$$

该测量方法被称为CIELAB国际颜色测量系统，并被众多行业所采纳。颜色参数L*、a*和b*如图2所示。

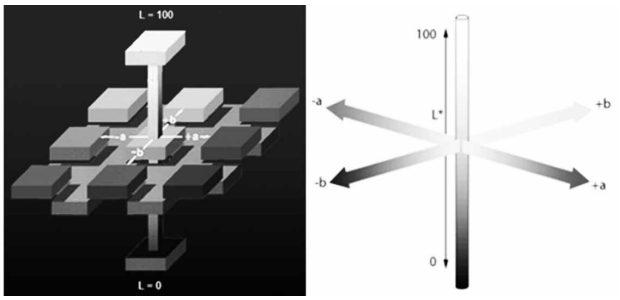


图 2. L*a*b* 值对应的颜色

实验研究与发现

对洗碗机测试中表现不佳的majolica釉料进行了XRF分析。以该分析结果为试验基础。

为了增强耐化学性，分别降低B_2O_3占比，并在配方3和4中进行SiO_2-TiO_2替换。此外，由于减少总碱金属氧化物含量将增强耐化学性，所以在配方中减少了碱和碱土氧化物含量，并添加Li_2O。这样一来，釉料的热膨胀系数或将保持不变。以此为基础，分别制定了四种棕色majolica熔块配方的Seger式，其氧化成分如下。

成分	BR1	BR2	BR3	BR4
Na_2O	17.9	18.2	18.1	18.4
Li_2O	0.4	0.4	0.4	0.4
CaO	3.2	3.3	3.3	3.3
B_2O_3	18.9	17.9	16.6	15.5
SiO_2	43.5	44.1	39.6	40.1
Al_2O_3	2.8	2.8	2.8	2.8
F	1.3	1.3	1.3	1.3
TiO_2	0.0	0.0	5.8	5.9
MnO	3.1	3.1	3.1	3.1
Fe_2O_3	8.7	8.8	8.8	8.9
COE (10^{-7})	304.0	307.8	327.6	331.7

表 6. 棕色 majolica 熔块的化学成分和热膨胀系数（COE）

将棕色majolica熔块的试验配方在1200℃的坩埚炉中熔化，随后倒入水中以颗粒的形式冷却。使用majolica熔块的研磨和施釉方式使用釉料，并评估测试结果。

对试验样件的颜色和光泽度分别进行测量，并执行洗碗机清洗测试。在第10次、第50次和第120次清洗后，分别测量各自的颜色和光泽度，并与清洗前的测量值进行比较。在洗碗机测试中，统一使用Beko牌单程序洗衣机和Fairy platinum牌片状洗涤剂。下表为测试结果的比较情况。

	测试开始前	第 10 次清洗后	第 50 次清洗后	第 120 次清洗后
光泽	93	92	84	70
L*	39.42	39.58	41.15	46.22
a*	10.81	10.62	10.24	9.78
b*	17.27	16.90	16.22	15.44
ΔE		0.45	2.10	7.12

表 7. BR-1 熔块测试结果

	测试开始前	第 10 次清洗后	第 50 次清洗后	第 120 次清洗后
光泽	93	91	86	77
L*	39.28	39.67	40.93	43.13
a*	10.51	10.86	10.40	9.98
b*	16.95	16.26	16.08	15.78
ΔE		0.87	1.87	4.06

表 8. BR-2 熔块测试结果

	测试开始前	第 10 次清洗后	第 50 次清洗后	第 120 次清洗后
光泽	95	95	94	92
L*	39.62	39.82	40.11	40.22
a*	10.67	10.64	10.42	10.14
b*	17.47	17.25	17.04	16.94
ΔE		0.30	0.70	0.96

表 9. BR-3 熔块测试结果

	测试开始前	第 10 次清洗后	第 50 次清洗后	第 120 次清洗后
光泽	97	97	96	94
L*	39.28	39.39	39.71	40.03
a*	10.81	10.69	10.48	10.22
b*	17.81	17.55	17.39	17.18
ΔE		0.31	0.69	1.14

表 10. BR-4 熔块测试结果

结论

在对试验后的铸铁搪瓷样品进行表面检查时发现，BR-1和BR-2搪瓷表面均出现毛细裂纹。其原因可能与低热膨胀系数有关。这是因为，在热膨胀系数较高的BR-3和BR-4中并未观察到表面裂纹或搪瓷脱落现象。

在对洗碗机清洗测试前后的光泽和颜色测量结果进行对比时发现，BR-1和BR-2均出现光泽下降和褪色现象，尤其是在第120次洗涤之后。ΔE值高于1.5表明这些测试结果为性能不良。

通过考察BR-3和BR-4釉料的测试结果，研究人员发现，即使在第120次洗涤后，二者的光泽和颜色也并没有发生显著变化。

参考文献

[1]. O.Şahin, "The cast iron enamel frits and the coatings", 3. International ceramic, glass, enamel, glaze and paint congress SERES'14, 15-17 October 2014.

[2]. S.Rossi, M.Calovi, D.Velez, J.Munoz, "Influence of addition of hard particles on the mechanical and chemical behavior of vitreous enamel", Surface & Coating Technology, Volume 357, (2019), 69-77.

[3]. F.F.Unlukal, "Enamelling of steel and cast iron", Master's thesis, Eskişehir Osmangazi University, Metallurgical Engineering, Eskişehir, April 2006.

[4]. Y.Kison, C.J.Lee, J.M.Lee, B.M.Kim, "Deformation prediction of porcelain enameled steels with strain history by press forming and high temperature behavior of coating layer", Transactions of non ferrous metals Society of China, Volume 22, Splement 3, December 2012.

[5]. H.H.Nguyen, S.Wan, K.A.Tieu, S.T.Pham, H.Zhu, "Tribological behaviour of enamel coatings", Wear 426-427, (2019).
[6]. N.Evcimen, "Investigation of coating and properties in enamel production", M.Sc., Yildiz Technical University, Institute of Science and Technology, Materials Science and Engineering, Istanbul, 2007.
[7]. A.Conde, J.J.Damborenea, "Degradation of vitreous enamel coatings", Reference module in Materials Science and Materials Engineering, 2016.
[8]. C.Ge, C.C.Green, D.Sederstrom, E.A.McLaren, S.N.White, "Effecet of porcelain and enamel thickness on porcelain veneer failure loads in vitro", The Journal of Prosthetic Dentistry, Volume 111, Issue 5, May 2015.
[9]. S.Rossi, C.Zanella, R.Sommerhuber, "Influence of mill additives on vitreous enamel properties", Materials & Design, Volume 55, March 2014, Pages 880-887.

表面处理对搪瓷钢的渗氢性能的影响

Ramazan UZUN[1], Ümran BAŞKAYA[1], Yasemin KILIÇ[1], Oğuz GÜNDÜZ[1]
Eregli 钢铁有限公司

摘要

适用于搪瓷应用的低碳钢称为搪瓷钢。钢板搪瓷广泛应用于各种产品，如厨房设备、烤箱、锅炉、储水式热水器等。搪瓷涂搪工艺主要包括成型、表面处理、搪瓷上釉和烧成。每一步骤都会对渗氢性能产生影响，从而影响其抗鳞爆性能。本研究主要探讨表面处理对渗氢性能的影响。在不同的条件下对成型零件表面进行喷砂处理。使用Helios II系统计算氢扩散系数和渗透时间。使用光学显微镜（LOM）、扫描电子显微镜（SEM）和X射线衍射法（XRD）进行表征研究。进行三维轮廓仪测量以分析喷砂工艺对表面形貌的影响。可以看出，表面粗糙度的增加提高了密着性能。此外，材料表面塑性形变也使材料的抗鳞爆性得到了改善。

关键词：低碳钢、抗氢渗透性、喷砂、位错密度、鳞爆。

1. 引言

低碳搪瓷钢因其良好的成型性和较好的抗鳞爆性而广泛应用于搪瓷生产中[1]。这类钢材具有屈服强度低、延伸率高和拉深性好。搪瓷钢等级应具有优异的吸氢能力，以防止搪瓷零件表面出现鳞爆缺陷。众所周知，鳞爆的形成是由于在烧成固化过程中，钢板-瓷釉界面处的反应产生了氢[2]。某些参数会影响钢材对鳞爆的敏感性，如钢材质量、搪瓷工艺（搪瓷烧成温度、窑炉露点温度）、钢材厚度和瓷釉层厚度[3]。晶界、位错、空位、微孔和沉淀被称为捕集阱[4-6]。捕集阱位置对于防止鳞爆形成至关重要，因此通过增加氢捕集阱的数量可以增强抗鳞爆性。有关表面处理对渗氢性能影响的文献极为有限。因此，此项研究主要探讨了压力和磨料等喷砂参数对表面形貌和搪瓷密着行为的影响。

2. 材料和方法

2.1. 材料

所用研究材料是一种称为DC01钢等级的低碳钢。试样的化学成分见表1。

表 1 试样化学成分（%）

钢级	C	Mn	P	S	Al	N
DC01	0.025	0.171	0.015	0.015	0.048	0.004

2.2. 表面处理

在深冲试验装置（Zwick BUP600）上进行Marciniak试验，以模拟最终用户的成型过程。为成型试验确定单一应变值（10%）。在搪瓷上釉之前，分别对材料进行成型和喷砂处理。因此，在试验研究中，对成型件进行了喷砂处理。

喷砂是一种表面处理方法，即通过将砂粒高速连续喷射到样品表面，从而使表层发生塑性形变[7]。在喷砂过程中，当微米级砂粒在金属表面研磨时，还会清除金属表面的各种无用物质，如油、污垢、铁锈，并修整表面以便后续上釉。喷砂工艺使用多种磨料，如不锈钢球、玻璃珠、氧化铝球、钢制格栅、二氧化硅等[8]。

在本实验研究中，选择使用两种不同的磨料：氧化铝和不锈钢。除磨料种类外，喷砂工艺中的时间和压力等表面处理参数对表面性能也起着决定性的作用。在这项研究中，通过固定喷砂时间，对为2种磨料设置低压和高压2种不同的压力，共产生了四种不同的实验条件。喷砂参数见表2。

表 2 喷砂工艺参数

磨料	时间（sec）	低压 (bar)	高压 (bar)
Al_2O_3	20	6	8
不锈钢	20	3	5

2.3. 表征研究

将拉深试样切割成50x120 mm大小，用于氢渗透试验和表征研究（图1）。

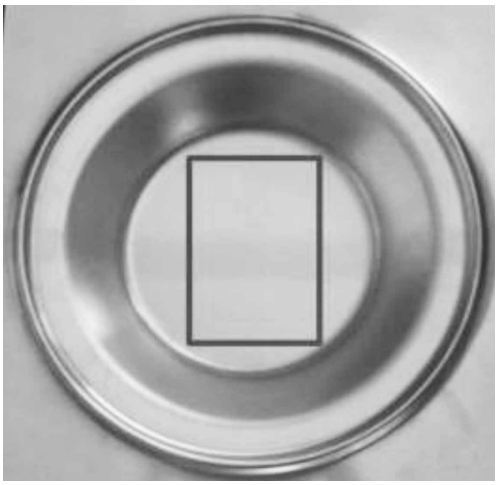


图 1 样品照片，选取中间蓝色区域做氢渗透试验（蓝色标记区域：50x120mm）

使用LOM（尼康Eclipse MA200）和SEM（JSM-7100F）对试样横截面进行分析。使用SEM结合电子分散光谱（EDS）技术进行钢/搪瓷釉界面的成分分析。采用X射线衍射法（Panalytical Empyrean）分析了喷砂后的表面残余应力。由于表面性状的改变，材料的渗氢性能发生了变化。在Helios II氢渗透性试验装置中对样品的吸氢性能进行了分析。利用Nanofocus 3D轮廓仪检测了喷砂样品的表面形貌。利用Erichsen冲击试验设备测定了搪瓷样品的密着性能。

3. 结果与讨论

3.1. 表面形貌

随着压力、时间和颗粒硬度的增加，表面塑性形变效应以及粗糙度值相应增加。从文献中可以看出，材料的粗糙度会因过度喷砂/球锻(ball forging)而增加。研究表明，钢材的疲劳强度和耐腐蚀性能因此受到了不利影响。根据这些信息，可以清楚地看到，为了使喷砂工艺有效进行，应根据工艺参数，充分掌握材料表面和亚表面的性状变化。此研究的目的即在于测定喷砂对钢材表面和亚表面造成的影响，并研究渗氢性能和釉料密着性能的机制。

经测定，钢材粗糙度随压力和磨料类型的变化从1.20μm增加至4.20μm。粗糙度、渗氢系数和残余应力值见表3。

表 3 样品测试结果

样品代码	样品 (颗粒/压力)	粗糙度 (μm)	渗氢系数 ($x10^{-6}$) cm^2/s	残余应力 (MPa)
A	平面样品	1,00	2,69	-55,5 ± 15
B	成型样品	1,20	1,88	- 71,4 ± 20
C	*Al_2O_3 / 6 bar	1,25	1,02	- 80,0 ± 20
D	*Al_2O_3 / 8 bar	1,50	0,82	- 258,7 ± 8,5
E	*不锈钢 / 3 bar	3,50	0,83	-270,2 ± 3,6
F	*不锈钢 / 5 bar	4,20	0,90	- 242,9 ± 3,9

3.2. 渗氢性能

渗氢试验基于电化学过程。在传感器读取信号并将数据输入到数学模型后，根据下面给出的方程计算氢通量时间和扩散系数。方程中的d和t分别表示厚度（cm）和时间（秒）。

$$H_2\text{扩散系数}(cm^2/s) = (d)^2/t \times 6\ (cm^2/sec)$$

喷砂处理后，除粗糙度外，材料表面的残余应力和位错密度预计将增加。位错密度增加将导致氢原子捕集阱增加，并将对钢材的渗氢性能产生积极影响。虽然未处理和未成型样品的氢渗透值为$2.69x10^{-6}cm^2/s$, 但在用Al_2O_3进行喷砂处理后, 该值降至$0.82x10^{-6}cm^2/s$。然而，尽管在使用不锈钢的过程中粗糙度有所增加，但并未观察到氢渗透行为发生变化。经测定，当粗糙度大于1.50μm时，氢渗透性将保持不变。

3.3. 微观结构分析

该实验研究所用材料的微观结构如图2所示。经测定，经马歇尔溶液分散的样品由等轴铁素体晶粒组成。

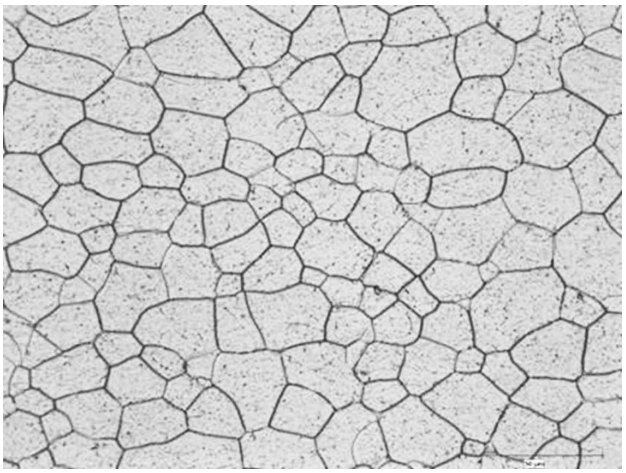
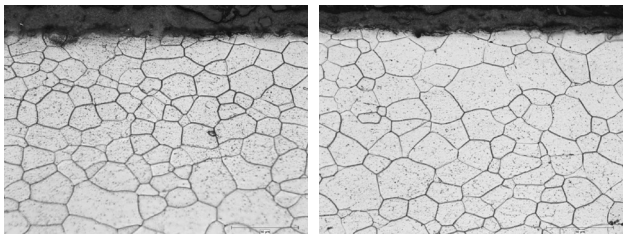
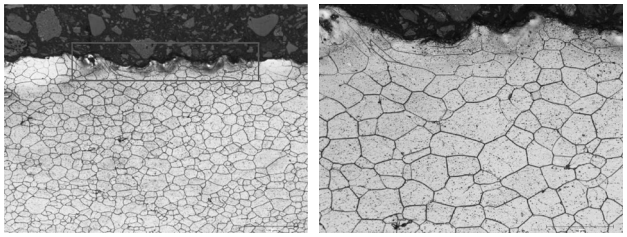


图 2 显示蚀刻低碳钢微观结构的显微照片

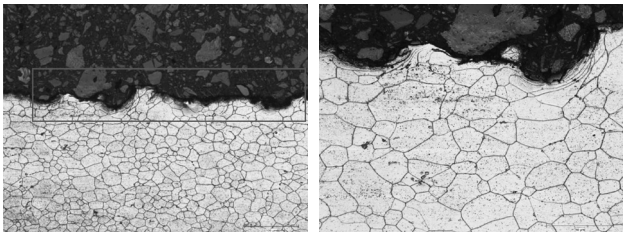
根据轮廓仪的测量结果，粗糙度的显著增加是表面性能变化的另一个指标。使用光学显微镜对C、E和F号样品的横截面进行观测（图3）。结果发现，与C样品相比， E和F样品表面上的空洞较显著，对应部位甚至发现晶粒取向倾向。这表明，过度喷砂将导致颗粒撞击表面，进而形成空洞，与空洞对应部位的金属颗粒由于塑性形变作用而发生定向。



Al_2O_3 / 6 bar (C)



不锈钢 / 3 bar (E)



不锈钢 / 5 bar (F)

图 3 C、E 和 F 等样品的横截面 LOM 显微照片

3.4. 残余应力

除了粗糙度和渗氢测试外，还使用X射线衍射法（sin2ψ法）进行了残余应力测量，结果见表3。根据测量结果，与未喷砂样品相比，喷砂工艺通常会使材料表面上的残余压缩应力增加。然而，使用不锈钢在不同压力下喷砂的实验研究中，粗糙度的增加与残余应力的变化呈反比。残余压缩应力达到了最大值-270.2±3.6MPa。在粗糙度为4.20μm 的F号样品中，由于过度形变效应，残余应力从最大值降至-242.9±3.9 MPa。此外，一些研究表明，过度喷砂会对表层造成损坏。研究还指出，由于塑性形变区域在加工阶段被去除，因此该工艺不会增加和/或减少永久压缩应力。

残余应力在材料中处于平衡状态。换言之，当在某一区域存在残余压缩应力时，另一区域就将存在残余拉伸应力，并且它们彼此平衡。因此，残余拉伸应力和残余压缩应力的影响随着从表面向材料内部深入而逐渐减小。此外，残余应力只能视为弹性应力。因此，喷砂后产生的永久应力是在弹性极限及其以内产生的应力。换言之，残余应力不能超过屈服强度值。否则，将再次发生塑性形变。据此可以解释， F号样品由于进行了过度喷砂，残余应力无法继续增加，并降至-242.9±3.9 MPa。

3.5. 搪瓷图层表征

在本研究范围内，使用RTU釉料给基材上釉（850℃和3分钟）。为了评估结果，决定对粗糙度值有显著差异的3个样品（Al_2O_3 6 bar、不锈钢3 bar和不锈钢5 bar）进行密着冲击试验。根据EN 10209标准考察粗糙度对搪瓷层密着性能的影响。研究发现，搪瓷层的密着性能随着表面粗糙度的增加而提高，不锈钢5 bar样品的搪瓷层具有最佳密着性能（图4）。然而，由于F号样品的表面形态发生恶化，搪瓷釉面直接反映出了钢材表面的粗糙度，因此无法产生良好的视觉效果。



图 4 附着力测试结果的照片

为了进一步评估，对相同的3个样品进行了横截面SEM分析，并对界面处的结合和差异进行了分析。由SEM结果可见，三个样品都形成了相似的界面相。典型的瓷层-钢界面的横截面SEM图像如图5所示。在搪瓷层和钢的界面处，存在主要由Fe、Co、Ni元素组成的枝晶臂。对于搪瓷釉与金属的密着性而言，枝晶臂的存在至关重要。

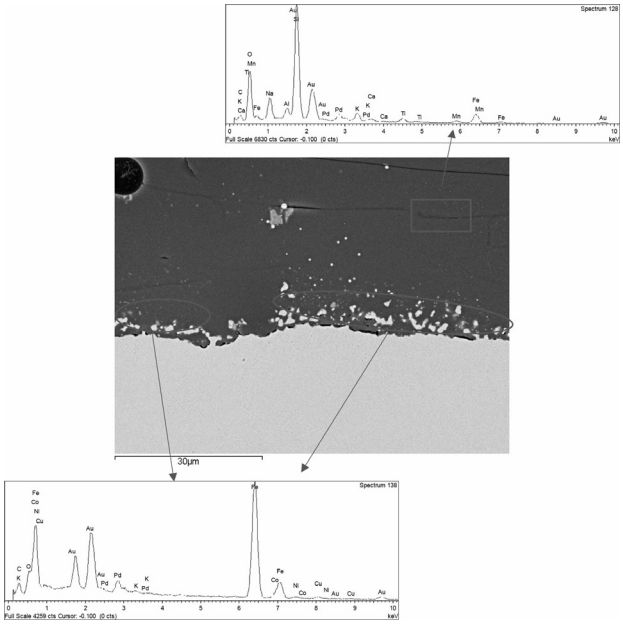


图 5 搪瓷层的横截面 SEM 显微照片
(EDS 分析中发现的金和钯元素是给样品表面提供导电性的 Au-Pd 镀层)

使用光学显微镜观察（图3），在涂搪后的界面处也观察到了空洞（图6）。可以认为界面的粗糙度增加对搪瓷层的密着性会产生积极影响。在所测样品的瓷层界面处形成的相都是相似的。这表明，影响密着性能的唯一参数是界面粗糙度的差异。搪瓷和基材之间的密着机制可以从化学、机械和扩散理论来解释[9，10]。在这项研究中，由于形成的相是相似的，因此确定了机械作用才是有效的机制。

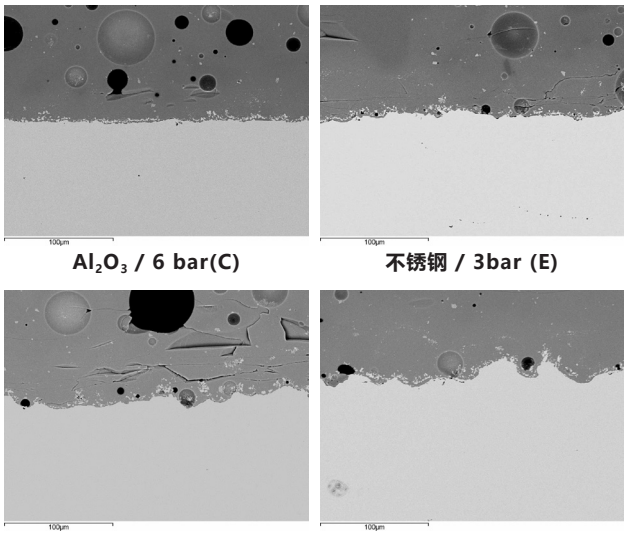


图 6　C、E 和 F 样品的横截面的 SEM 显微照片

4. 结论

喷砂是终端客户生产流程中的一步。本实验研究了喷砂对渗氢性能的影响，并对不同的喷砂工艺分别进行测试。结果如下所示。

- 经测定，粗糙度随压力和研磨材料的变化而从1.20μm增加到4.20μm。
- 虽然未处理和未成型样品的氢渗透值为$2.69x10^{-6}$ cm^2/秒，但在用Al_2O_3进行喷砂后，该值降至$0.82x10^{-6}$ cm^2/秒。然而，尽管在使用不锈钢进行喷砂测试后，粗糙度增加了，但也并未观察到渗氢性能的变化。经测定，当粗糙度大于1.50μm时，渗氢性能将不再受到影响。
- 研究发现，与未经喷砂处理相比，喷砂后材料表面上的残余压缩应力通常有所增加。然而，使用不锈钢在不同喷砂压力下进行的实验研究中发现，粗糙度的增加与残余应力的变化成反比。
- 残余压缩应力达到最大值-270.2±3.6 MPa。在粗糙度为4.20μm 的F号样品中，其残余应力从最大值降至-242.9±3.9 MPa。通常认为，过度喷砂会造成塑性形变，从而使表面变形，而非残余应力，因此残余应力降低了（译者注：残余应力有一个最大值，对应于材料的屈服强度。应力值随着喷砂的进行而增大，当达到最大值即屈服强度的时候，产生塑性形变，吸收了能量，从而降低了残余应力）。
- 研究发现，随着表面粗糙度的增加，瓷层的密着性能提高，F号样品具有最佳密着性能。然而，此时相关样品的釉面外观也会变坏。因为瓷釉直接反映出钢材表面的粗糙度，从而无法获得良好的釉面外观效果。
- 在光学显微镜测试中，与样品C相比，样品E和F表面上的空洞更为明显，并且对应部位将发生晶粒取向。该结果表明，在过度喷砂的影响下，钢材表面将发生塑性形变，促使对应区域的晶粒取向趋同。
- 在横截面SEM测试中，所有三个样品中都形成类似的界面相。
- 由于在所测试的样品中，瓷层界面处形成的相是相似的，因此认为影响密着性能的唯一参数便是界面处粗糙度的不同。
- 当综合考察釉面外观、渗氢性能和密着性能时，研究发现表面粗糙度不应超过1.50μm。

参考文献

1. ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys, 10th edition, 1993.
2. Fábián E., Szabó P., "Effect of Texture on Hydrogen Permeability in Low Carbon Al-Killed Steels", Materials Science Forum Vol. 659, pp. 301-306, 2010.
3. S.R.L. Letomec, Technical Paper of Helios II: The Solution to the Nightmare of the Enamellers.
4. Z. Liu, Y. Kang, Z. Zhang, X. Shao, "A effect of batch annealing temperature on microstructure and resistance to fish scaling of ultra-low carbon enamel steel", Metals 7, 51, 2017.
5. E. Réka, Fábián, Balázs, Verő, "Effect of the Microstructure of Al-Killed Low Carbon Enamel-Grade Steel Sheets on Fish-Scale Formation", XXI International Enamellers Congress, 2008.
6. Krom, A. H.; Bakker, "A. Hydrogen trapping models in steel", Metall. Mater. Trans. B, 31, 1475–1482, 2000.
7. J.X. Deng, Y.H. Feng, Z.L. Ding, P.W. Shi, J. Eur Ceram. Soc., 23, pp. 323-329, 2003.
8. https://www.saykar.net/eng/about_sand blasting
9. Pask, J. A. "Chemical reactions and adherence of glass-metal interfaces", PEI Technology, 33, 1-6, 1971.
10. Eppler, R. A. ve Eppler, D., "Glazes and glass coatings", The American Ceramic Society Westerville, Ohio, 2000.

Gold sponsors

KESKİN

JOBON中邦

Takara standard
Change! 110th

TOMATEC

WendelEmail

Silver sponsors

akcoat

PEMCO
INTERNATIONAL

VIBRANTZ
TECHNOLOGIES™

Bronze sponsors

algotrio

FUJIHORO
JAPAN

HANWA HORO Inc.
阪和ホーロー株式会社

Noda Horo 野田琺瑯株式会社



JEA JAPAN ENAMEL ASSOCIATION

TOMATEC