
Name der AiF-Forschungsvereinigung (FV)

IGF-Vorhaben-Nr:

Blatt-Nr./Jury-Nr.:

IGF-Antrags-Nr.: /

Aktenzeichen der FV

(wird von der AiF eingesetzt)

Kurzbeschreibung zum Forschungsantrag

1. Forschungsthema

Cobalt- und Nickel-freie Stahlemaillierung

2. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

In der industriellen Emaillierung von Stahlblechen (z.B. weiße Ware) ist der Einsatz von Haftoxiden im Grund- und Direktemail bisher unverzichtbar, da hierdurch der Verbund von Emailschiicht und Stahlsubstrat sichergestellt wird. Als Haftoxide werden die Metalloxide Cobaltoxid (CoO) und/oder Nickeloxid (NiO) additiv in der Fritte bzw. im Emailslicker eingesetzt. Infolge der höheren Normalpotenziale von Cobalt und Nickel sind diese Elemente in der Lage, auf der Stahloberfläche Eisen lokal zu oxidieren. Hierdurch werden Hinterschneidungen (sog. Ankerpunkte) erzeugt, die einen notwendigen Beitrag zur Verankerung der Emailschiicht auf dem Stahlsubstrat liefern, um Druckspannungen in der Emailschiicht aufgrund der Differenzen im thermischen Ausdehnungsverhalten im abgekühlten Zustand aufzunehmen. Cobalt und Nickel besitzen eine toxische bzw. insbesondere beim Nickel eine nachgewiesene allergene und kanzerogene Wirkung, so dass Ni-oxide – und in Zukunft wahrscheinlich auch Co-Oxide – als Stoffe mit erhöhtem Gefährdungspotenzial (CMR: cancerogen, mutagen, reproduktionstoxisch) im europäischen Chemikalienrecht (REACH) eingestuft werden. Dies wird wie beim Element Blei zum Verzicht dieser Metalle in Emailzusammensetzungen führen, da standortbedrohende Kosten für Registrierungspflicht und damit verbundene Auflagen entstehen. Registrierungspflichtige Emailprodukte erleiden einen merklichen Imageverlust beim Verbraucher, obwohl Co- u. Ni-haltige Emails die strengen Grenzwerte im Bereich Trinkwassererwärmer für diese Metalle einhalten. In diesem Projekt sollen daher Lösungswege aufgezeigt werden, die zu einer Vermeidung des Einsatzes der Haftoxide von Cobalt und Nickel in Grund- und Direktemails führen, um standortgefährdende Kostenfaktoren infolge der Umsetzung von REACH für die KmU-basierte deutsche Emailindustrie zu vermeiden. Mit der Entwicklung von CMR-freien Emails, die als „100% Green Enamel“ auch unter Nachhaltigkeitsaspekten („cradle to cradle“) vermarktet werden können, wird die Wahrnehmung beim Verbraucher positiv für Emailprodukte besetzt.

2.1 Stand des Wissens

2.1.1 Mechanismus der Haftung zwischen Email und Stahlsubstrat

Die Haftung einer glasartigen Oberflächenbeschichtung auf einem Stahlblech kann auf einem Zusammenspiel von (a) geometrischen, (b) thermomechanischen und (c) chemischen/elektrochemischen Mechanismen zurückgeführt werden:

- a) Geometrische Haftmechanismen sind aus der Topographie der Grenzschicht Glas/Metall abzuleiten. Dabei werden die Faktoren: Rauigkeit (spezifische Grenzfläche), Anzahl von Hinterschneidungen (Ankerpunkte) sowie die räumliche Ausbildung von Ausscheidungsstrukturen am Interface diskutiert.
- b) Als thermomechanische Faktoren der Haftung zwischen Email und Metall werden der aus der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten entstehende Schrumpf- bzw. daraus entstehende Eigenspannungen herangezogen.
- c) Zum chemischen Haftmechanismus zählen die Ausbildung von Sauerstoffbrücken der oberflächlichen Eisenoxide mit dem silicatischen Netzwerk des Emails, elektrochemische Prozes-

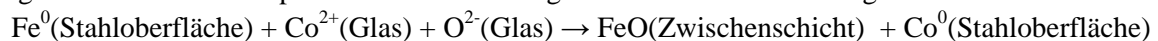
se, bei denen Eisen oxidiert und in ionarer Form in der Emailschemelze gelöst wird, und bei Überschreitung der Löslichkeit durch Keimbildungsvorgänge in Form von feinen Strukturen wieder ausgeschieden wird.

Um die Haftung nach den Mechanismen (a) (b) und (c) zu gewährleisten, werden in der Technologie des Emaillierens die thermischen und zeitlichen Prozesse so gesteuert, dass durch die initiale Bildung von Eisenoxiden auf der Stahloberfläche die Benetzung für das erweichende Frittenglas im erforderlichen Maß erhöht wird (Kontaktwinkel wird von 55° auf unter 15° erniedrigt) und die Zunderschicht während des Brandes nicht vollständig aufgelöst wird. Im eisenhaltigen Emailglas (Eisen ist im Glas vornehmlich in Form von netzwerkandelnden Fe^{2+} -Kationen gelöst) verändern sich die thermomechanischen Eigenschaften, während sich der thermische Ausdehnungskoeffizient erhöht (die Differenz zum Ausdehnungskoeffizienten des Stahls wird verringert), wird die Glasübergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen verschoben und damit eine geringere Eigenspannung erzeugt. Eine Reihe weiterer technologischer Faktoren wird üblicherweise beim Emaillieren eingehalten, die zur Haftung des Emails auf dem Stahlblech über die o.g. Mechanismen führen. Hierzu zählen die Qualität des Bleches (Umformung (warm- bzw. kaltgewalzt), Legierungsbestandteile (Ti, Mn, Co, Cr, Ni, Si, S etc.), Kohlenstoffgehalt, Gefüge und Phasenbestand), die Art der Vorbehandlung (Beizen, Glühen, Strahlen, galvanische Beschichtung (Ni-Dip)), die Beschichtungsparameter (Zusammensetzung und Konsistenz des Emailsickers, flüchtige Additive, Stellmittel, Auftragsverfahren (Tauchen, Sprühen), Anzahl und Dicke der Schichtaufträge), sowie das eigentliche Einbrennen des Emails (Phasenumwandlungen von Metall und Email, Oxidbildung, Fließigenschaften des Emails).

Aufgrund der relativ kurzen Verweilzeit (≈ 10 min.) auf der maximalen Temperatur ($\approx 850^\circ\text{C}$) beim Einbrennen des Emails werden keine Gleichgewichtszustände erreicht. Es bildet sich daher eine mehrere μm starke Reaktionsschicht aus, die ein Emailglas mit erhöhter Eisenkonzentration (Farbwirkung braun-grün) und ausgeschiedenen dendritischer Haftmetallpartikeln (Cobalt) sowie abgelösten Stahlresten darstellt.

2.1.2 Wirkungsweise von Haftoxiden

Um über elektrochemischen Mechanismen den Anteil der mechanischen Haftung in der Praxis zu erhöhen, werden im Emailversatz sogenannte Haftoxide verwendet. Hierbei handelt es sich um Cobalt- und Nickeloxide, die dem Glasgemenge zugesetzt werden (1-2 %), um im Frittenglas zunächst gelöst als Co^{2+} bzw. Ni^{2+} vorzuliegen. Während des Einbrennprozesses finden elektrochemische Reaktionen zwischen den in der Spannungsreihe unterschiedlich edlen Elementen Cobalt und Eisen (bzw. analog Nickel und Eisen) gemäß der Redoxreaktion ($\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$ und $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) statt. Die Vorgänge sind im Detail komplex und es werden folgende Reaktionsabläufe angenommen:



$2 \text{FeO}(\text{Zwischenschicht}) + \text{Co}^{2+}(\text{Glas}) + \text{O}^{2-}(\text{Glas}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Zwischenschicht}) + \text{Co}^0(\text{Stahloberfläche})$.
Hierdurch entstehen Lokalelemente, die eine starke Korrosion der metallenen Eisen-Grenzfläche (Anode) verursachen. Infolge der damit verursachten starken Aufrauung der Stahloberfläche (größere Haftoberfläche) entstehen Hinterschneidungen (sogenannte Ankerpunkte), die eine mechanische Verzahnung der Emailschemelze mit dem Stahlblech generieren. Somit erhöhen Haftoxide wesentlich den Anteil der Haftung, der auf geometrischen Mechanismen (a) beruht.

2.1.3 Lässigkeit und Gefährdungspotenzial von Cobalt und Nickel

Das hauptsächliche Gefährdungspotenzial besteht während der Nutzungsphase in einer zeitlich verzögerten Freisetzung der Haftoxide Cobalt und Nickel aus dem Werkstoffverbund Email/Stahlblech, was unter korrosiven bzw. abrasiven Bedingungen mit dem Auflösen/Abtrag der Emailsicht erfolgt.

Für den Bereich Wassererwärmer (emailierte Boiler) werden Grenzwerte der Lässigkeit von Schwer- und Übergangsmetallen aus dem Email definiert. Das Email darf eine Nickelkonzentrationen von $2 \mu\text{g/l}$ bzw. eine Cobaltkonzentration von $10 \mu\text{g/l}$ nicht überschreiten. Diese Werte entsprechen den Anteilen, die das Email an der Gesamtkonzentration des jeweiligen Metalls im Trinkwasser beitragen

darf. Hierbei gilt die Trinkwasserverordnung (TrinkwV von 2001, aktualisiert 2011), die allerdings im Fall für Cobalt erst einen Grenzwert diskutiert (Tab. 1).

Tabelle 1: Trinkwasserverordnung (TrinkwV von 2001, aktualisiert 2011), Auszug der Metallgrenzwerte

Element	Grenzwert in µg/l	Element	Grenzwert in µg/l
Nickel	20	Chrom	50
Aluminium	200	Eisen	200
Antimon	5	Kupfer	2000
Arsen	10	Mangan	50
Bor	1000	Selen	10
Blei	10	Zink	5000
Cadmium	3	Molybdän	70

Für Cobalt wird daher der Geringfügigkeitsschwellenwert der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) von 8 µg/l im Grundwasser vorgeschlagen. Für Nickel liegt der LAWA-Wert bei 14 µg/l. Parallel fasst die Nickel-Kommission, die die Grenzwerte im Rahmen des europäischen Chemikalienrechts REACH erarbeitet, die Toxizität von Nickel in der Umwelt noch stärker. Hier wird ein Grenzwert PNEC (predicted no effect concentration) von 3,55 µg/l angegeben, s. Tab 2.

Tabelle 2: PNEC Grenzwerte für Nickel (Reasonable Worst Case – RWC)

Environmental Compartment	PNEC _{RWC}	Unit
Freshwater aquatic	3,55	µg Ni/L
Marine aquatic	8,6	µg Ni/L
Soil	29,9	mg Ni/kg dry weight
Sewage Treatment Plant	0,33	mg Ni/L
Sediment	Pending	Pending

2.1.4 Ersatz bzw. Reduzierung von Haftoxiden im Email

Einfluss der Brennbedingungen

Versuche von Dietzel und unabhängig davon auch King unter Verwendung eines haftoxidfreien Grundemails zeigten, dass eine Abfolge von Eisenoxiden unterschiedlicher Wertigkeitsstufen mit zunehmender Temperatur/Brenndauer an der Grenzschicht Stahlblech/Emailglas gebildet werden bzw. als Kristalle im Emailglas ausscheiden. Korrespondierend zur Eisenlöslichkeit/Kristallisation von Eisenoxiden und Eisensilicaten ändern sich Benetzbarkeit und Haftung des Email/Metallverbundes. Diese Vorgänge wurden von Dietzel in den Stufen A bis C zusammengefasst: in (A) bildet sich eine 5 µm Zunderschicht (Hammerschlag) infolge Oxidation des Metalls mit Luftzutritt durch den porösen Emailbisquit ($T < T_g$). Für $T > T_g$ benetzt das Glas die Metalloberfläche vollständig und die Zunderschicht wird im Glas gelöst. Am Ende von Stufe (A) wird über nicht haftende Emails auf dem blanken Stahlblech berichtet. In Brennstufe (B) ist die Löslichkeit von Eisen im Emailglas überschritten, es scheidet sich Magnetit aus, die Haftung des Emails auf dem Stahlblech wird in dieser Stufe als „gut“ bewertet. Bei weiterem Fortschreiten der Brenndauer (Stufe C) steigt die Eisenkonzentration im Glas wieder an und die Haftung verschlechtert sich deutlich. Das Temperatur-Zeit-Fenster der gut haftenden Stufe (B) wird von Dietzel als zu eng bezeichnet, um in technische Prozesse des Emaillierens übertragen werden zu können.

Einfluss der Vorbehandlung

Die elektrochemische Wirkung von Haftoxiden kann in dem Fall von Edelstahl ausgeschlossen werden, da Cobalt und Nickel bereits als Legierungselemente vorliegen. Heid et al. berichten über gut haftende Emails (Cobaltfrei und Cobalthaltig), die mittels kontrollierter Strahlvorbehandlung des Edelstahlblechs (Rauigkeit $R_a = 5-6 \mu\text{m}$) erzielt wurde. Dagegen führte ein Glühen des Edelstahlblechs vor der Emaillierung nicht zu befriedigender Haftung. Neben der mechanischen Vorbehandlung der Stahlbleche wird in der Praxis vor allem die galvanische (Tauch-) Abscheidung einer dünnen Ni-Schicht (Ni-Dip) durchgeführt, um die Haftung von Kohlenstoff-armen Stählen zu verbessern. Moore et al. fanden eine gute Haftung für haftoxidfreie Emails auf vernickelten Stahlblechen, die allerdings

mit der Brenndauer abnahm, während Haftoxid-haltige Emails ohne Ni-Dip eine entgegengesetzte zeitliche Entwicklung der Haftung aufwiesen. Dies lässt auf die Wirkung initialer Eisen-Nickel-Lokalelemente schließen, die frühzeitig zu einer elektrochemischen Aufräuhung der Oberfläche mit Bildung von Ankerpunkten führen, aber mit zunehmender Temperzeit zur Legierungsbildung neigen mit der Folge einer Glättung der Grenzschicht. Dietzel zeigte, dass auch die Konzentration von alternativen Haftmetallen (Sb und Pb) in der Zwischenschicht durch Tauchen in entsprechenden Salzlösungen zu einer guten Haftung führen kann.

Fazit

Die Literatur zeigt zum Thema Haftung von Co und Ni freien Emails im Kern nur zwei Studien, die Alternativen durch mechanische (Strahlen) und chemische Vorbehandlung (Ni-dip) der Stahlbleche aufzeigen. Substitution der Haftoxide durch vergleichbar wirkende Elemente (wie Mo, W, Cu, Bi, die zur Zeit von der Registrierung in Gläsern und Fritten gemäß Anhang V der REACH-Verordnung ausgenommen sind) muss unter Berücksichtigung der Grenzwerte der Trinkwasserverordnung und der damit verbundenen Anteile dieser Metalle aus dem Email an der Gesamtbelastung betrachtet werden. Entsprechende Literaturdaten über Ni-freie und Co-freie aber Mo-, W-, Cu-, Bi-haltige Emails fehlen. Eine Studie der Emailfrittenzusammensetzung im Hinblick auf die Verbreiterung des von Dietzel beobachteten Haftungsfensters (Stufe B Magnetitausscheidung) in Richtung technologisch anwendbarer Parameter ist zudem nicht vorhanden.

2.2 Problemstellung und Forschungsbedarf

Der Einsatz von Co und Ni für Emaillierungen wird in der betrieblichen Praxis als Standard zur Sicherstellung der Haftung des Werkstoffverbunds Email-Stahlblech eingesetzt. Alternativen hierzu sind in der Literatur nur in Ansätzen vorhanden, die z.T. über 60 Jahre zurück liegen. Erfolgsversprechend erscheinen chemische (Ni-Dip) und mechanische (Strahlen) Vorbehandlungen der Stahlbleche in Kombination mit Ni- u. Co-freien Emails, die jedoch wenig systematisch untersucht sind und bisher nicht zu einer breiten Anwendung in der Emailindustrie führen. Aktueller Forschungsbedarf entsteht unter der Prämisse einer Verschärfung des europäischen Chemikalienrechts, die weitere Metalloxide als CMR-Stoffe bewerten wird. Konsequenzen sind zunehmende Registrierungen von Emailfritten nach REACH (Anhang V Satz 11), die zum völligen Ausschluss von Nickel und Cobalt in Emails führen können, da höhere Kosten für Deklaration und Schutzmaßnahmen besonders die KMU der Emailindustrie in Deutschland treffen. Forschungsbedarf besteht zudem aus der fortlaufenden Veränderung der Gehalte und der Art der Legierungsbestandteile üblicher Stahlqualitäten (DIN EN 10209), die zu verminderter Haftung des Emails führen können. Aufgrund der Komplexität der chemischen Zusammensetzung von Emails (es sind 10^{300} verschiedene Gläser theoretisch möglich, wenn die 80 geeigneten Elemente des PSE in 0,1%-Schritten variiert werden) ist zu erwarten, dass auch eine Variation Ni- und Co-freier Emailzusammensetzungen ein technisch geeignetes Brennfenster erzielt. Jedoch müssen diese neuen Emailzusammensetzungen alle bestehenden technischen Anforderungen der Emaillierung erfüllen. Besonders beachtet werden im Hinblick auf die Verschärfung von REACH und die TrinkwV (Tab. 1) Grenzwerte eingesetzter, alternativer Metalle in Eluat.

2.3 Vorarbeiten

Am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal wurden Untersuchungen zum Haftverhalten an Hochtemperaturstählen durchgeführt. Hierbei wurde für haftoxid-haltige Emails die Ausbildung der Zwischenschicht bezüglich der Konzentration von Ankerstellen charakterisiert, die durch Variation der Vorbehandlung und der Emailzusammensetzung entstehen. Auch für Hochtemperatur-emails (Ni- und Co-haltig), die einen höheren SiO_2 -Gehalt aufweisen, wurde der Einfluss verschiedener Vorbehandlungsarten wie mechanische Reinigung, Glühen, chemisches Entfetten, Beizen und deren Einfluss auf die Haftung beschrieben. Untersuchungen zur Emaillierung von Edelstahl im Rahmen des AiF-Projektes (N-14187) ergaben erste Hinweise auf die Wirksamkeit des Strahlens der Bleche mit Korund-Pulvern im Fall Co- und Ni-freier Emails. Von der Forschungsstelle wurde ein Prüfverfahren für die Emailhaftung auf Gusseisen entwickelt (AiF N-16221), das auf der Analyse der räumlichen Rissausbreitung basiert. Bei einer mechanischen Vorbehandlung (Strahlen) der Gusseisen-

oberfläche breitete sich der Riss innerhalb der Emaillierung nicht in der Zwischenschicht aus, was die Wirksamkeit der mechanischen Vorbehandlung unterstreicht.

3. Forschungsziel / Ergebnisse / Lösungswege

3.1 Forschungsziel

Das Forschungsprojekt soll Lösungswege aufzeigen, die zu einer Vermeidung des Einsatzes der Haftoxide Cobalt und Nickel in Grund- und Direktemails führen, um standortgefährdende Kostenfaktoren infolge der Umsetzung von REACH für die KMU-basierte deutsche Emailindustrie zu vermeiden. Zudem fördert eine Co- u. Ni-freie Zusammensetzung (vergleichbar der Entwicklung von Sb- u. As-freien Glaskeramikkochfeldern) das „green material“ Image des Emails verbunden mit einem deutlichen ökonomischen Gewinn und Sicherung des Standortes.

3.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Ergebnisse im Hinblick auf die Vermeidung von Co und Ni in Emails werden besonders über drei Forschungsansätze erwartet:

- Vorbehandlung der Stahloberfläche (mechanische und chemische Verfahren)
- Alternative Haftoxide und deren Mischungen (elektrochemisch vergleichbar zu Ni und Co)
- Variation der Emailzusammensetzung (thermisches Anwendungsfenster)

Die Vorbehandlung der Stahloberfläche kann mechanisch als auch chemisch erfolgen. Bei mechanischen Verfahren werden besonders durch die Variation des Strahlmittels bezüglich Korngröße, -form, -größenverteilung sowie der Parameter, wie Strahldauer, -geschwindigkeit, -richtung und -abstand, abrasive bzw. mechanoplastische Veränderungen der Metalloberfläche erzeugt, die im Hinblick auf die nachfolgende Emaillierung z.B. Diffusion in kaltverfestigten, oberflächennahen Bereichen erhöhter Versetzungsdichten begünstigt. Durch chemische Oberflächenbehandlung über Tauchbäder von Ni- und analogen Mo-, W-, Cu-, Bi-haltigen Verbindungen (Dip), bei dem inhomogene Schichten edlerer Elemente auf der Stahloberfläche abgeschieden werden, die als Lokalelemente wirken und Ankerpunkte erzeugen, wird die Basis einer mechanischen Verzahnung einer Ni- u. Co-freien Emailschmelze mit dem Stahlblech geschaffen. Additive (z.B. auf Phosphatbasis) können zur Veränderung der Kristallausscheidung in der Zwischenschicht führen, von denen ein weiteres Potenzial für die Haftwirkung ausgeht. Ein weiterer Ansatz ergibt sich aus der Vorbehandlung der Metalloberfläche mit einer benetzenden Sol-Gel-Schicht, die bereits über eine hohe Dotierung an Eisen entsprechende Fe-O-Si-Brücken enthält und somit als Haftgrund fungieren kann.

Mo-, W-, Cu-, Bi-haltige Frittegläser sind bezüglich REACH noch registrierungsfrei und stellen eine Alternative im Hinblick auf ihren elektrochemischen Charakter zu Eisen dar. Als edlere Elemente können sie kurz geschlossene Lokalelemente erzeugen, die zu einer hohen Anzahl an Ankerpunkte führen und daher werden haftfördernde Wirkungen in Ni- u. Co-freien Emails erwartet. Veränderte Lösungskonzentrationen dieser Elemente als Kationen in geeigneten Wertigkeitsstufen im Fritteglas (Glasbildung) bzw. Lässigkeiten im Email stellen zusätzliche Potenziale dar, erfordern aber die Anpassung der Emailzusammensetzungen.

Im Hinblick auf das technisch nutzbare Brennfenster Ni- u. Co-freier Emails erscheint die Variation der Emailzusammensetzung auf Basis eisenhaltiger Fritten als besonders aussichtsreich, da Lösungsgrenzen zur Ausscheidung von Magnetit früher erreicht werden, die eine Haftwirkung erzeugen. Zusätzlich wird ein Haftpotenzial durch benetzungsfördernde Komponenten im Fritteglas wie Anionen mit geringer Löslichkeit (SO_4^{2-}) gesehen. Der erwartete Effekt infolge früherer Auflösung des Hammerschlags kann die Übersättigung mit Fe_3O_4 -Ausscheidungen in einen technisch nutzbaren Anwendungsbereich verschieben.

3.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Innovationen sind nach Durchführung der avisierten Forschungs- und Entwicklungsaufgaben vor allem zu sehen in

- der sicheren und reproduzierbaren Haftung von Emails auf Stahlsubstraten unter Verwendung neuartiger bzw. optimierter Vorbehandlungen von Stahlblech mittels heterogener, dünner Aufträge (Metall, Eisensilicat, Phosphat), die als Haftvermittler für Co- u. Ni-freie Emails wirksam sind

- der Entwicklung eines „100% Green Enamel“, die unter Nachhaltigkeitsaspekten („cradle to cradle“) einen schonenden Umgang von Ressourcen durch Ausschluss von CMR wirkenden Bestandteilen erfüllen
- Entwicklung von Co- u. Ni-freien Frittengläsern unter Verwendung neuartiger anionischer Benetzungskomponenten (z.B. Sulfosilicate) und eisenhaltigen Dotierungen, die über Lösung und Ausscheidungsreaktionen die Haftung fördern.

Mit den aufgeführten Aufgaben ist die Vorwettbewerblichkeit des Forschungsvorhabens und seiner Ergebnisse gegeben.

3.2 Lösungswege zur Erreichung des Forschungsziels

Zur Lösung der in 3.1.1 aufgeführten drei Teilaufgaben werden die folgenden Lösungswege beschrieben:

A Vorbehandlung der Stahloberfläche (mechanische und chemische Verfahren)

Um eine möglichst praxisnahe Umsetzung zu gewährleisten, sollen in diesem Projekt übliche kohlenstoffarme und emaillierfähige Standardstähle gemäß EN 10209 eingesetzt werden (1 warmgewalztes Blech wie S240EK, 1 kaltgewalztes Blech wie DC01EK), deren Oberfläche für A1 entfettet und gebeizt ist.

A1 Chemische Vorvergütung:

Metallsalzaustauschbäder (Mo-, W-, Cu-, Bi-haltig) analog zu Nickelsulfat zur Abscheidung heterogener Metallaufträge. Auswahl geeigneter Metallsalze oder anderer löslicher Verbindung, Einstellung wirksamer Konzentrationen und pH-Wertstabilisation, Einstellung von Temperatur und Zeit, Auswahl geeigneter Additive (Reduktionsmittel), (Umfang pro Stahlblechsorte: *ca. 4 Versuchsreihen Metallsalze mit je 2 Reihen Konzentration und je 2 Temperaturen (bei konstanter Austauschzeit) und je 2 Zeiten (bei konstanter Austauschtemperatur), 1 Reihe mit/ohne Additiv = $\sum \approx 64$ Versuche*)

A2 Sol-Gel-Vorbehandlung:

Auswahl geeigneter metallorganischer Vorstufen wie TEOS + Eisenprecursoren und partikulärer Sole (Kieselsol + Eisensalze), Sprüh-, Tauch- und Wischtauftrag, Trocknung, Konsolidierung (Umfang pro Stahlblechsorte: *ca. 4 Versuchsreihen Vorstufenchemie mit je 3 Reihen Auftragsverfahren und je 2 Reihen Trocknung und 2 Reihen mit/ohne Konsolidierung = $\sum \approx 48$ Versuche*)

A3 Mechanische Vorbehandlung:

Luftdruckstrahlen der Stahlbleche, Verwendung von Korund und Stahlkies verschiedener Korngröße in zwei Kornspektren („grob“ und „fein“), Parameter des Strahlens (Strahldauer, Strahlendruck und -abstand) (Umfang pro Stahlblechsorte: *2 Versuchsreihen je Strahlmittel mit je 2 Kornspektren und je 2 Variationen bezüglich Strahldauer, -druck und -abstand = $\sum \approx 32$ Versuche*)

B Alternative Haftoxide

B1 Es sollen Co- u. Ni-freie Modellfritten mit Mo-, W-, Cu-, Bi-Gehalten erschmolzen werden, die in der Rezeptur der Hauptkomponenten vergleichbar den kommerziell verfügbaren Direkt-/Grundemailfritten sind. Um eine gezielte Vorauswahl im Rahmen dieses Projekts vornehmen zu können, sollen hierbei Erfahrungen der Frittenhersteller über geeignete Konzentrationsbereiche und Schmelzbedingungen (Redox) zum Einbau von Ni- u. Co-Substituten in die Glasstruktur einfließen. (Umfang pro Stahlblechsorte: *4 Versuchsreihen je mit je 4 Modellfritten = $\sum \approx 16$ Versuche + 16 Modellschmelzen*)

C Variation der Emailzusammensetzung (thermisches Anwendungsfenster)

Um eine möglichst praxisnahe Umsetzung zu gewährleisten, soll in diesem Projekt ein kommerziell verfügbare Direkt-/Grundemailfritte eingesetzt werden, welche allerdings für dieses Projekt ohne Haftoxide erschmolzen werden. Diese Fritte wird von KmU des Projektbegleitenden Ausschusses bereitgestellt.

C1 Frittemischungen aus Co- u. Ni-freien Direkt-/Grundemailfritten und Sulfosilicatfritten zur Herstellung von Emailschlickern

(Umfang pro Stahlblechsorte: 1 Versuchsreihe je mit je 3 Mischungen mit je 3 Brennkurven = $\Sigma \approx 9$ Versuche + Erschmelzung von Sulfosilicatlfritten)

C2 Frittemischungen aus Co- u. Ni-freien Direkt-/Grundemailfritten und Eisensilicatlfritten zur Herstellung von Emailschlickern

(Umfang pro Stahlblechsorte: 1 Versuchsreihe je mit je 3 Mischungen mit je 3 Brennkurven = $\Sigma \approx 9$ Versuche + Erschmelzung von Eisensilicatlfritten)

D Emaillierung

Um eine möglichst praxisnahe Umsetzung zu gewährleisten, soll in diesem Projekt eine aus der Emailindustrie adaptierte Kurve für Grund-/Direktemailbrand (Aufheizrate, Maximaltemperatur, Haltezeit, Abkühlrate) verwendet werden. Brennkurven werden von KmU des Projektbegleitenden Ausschusses bereitgestellt.

D1 Normalbrand für (A) und (B)

D2 Variation der Brennkurve für (C) bezüglich Maximaltemperatur und Haltezeit

E Prüfung der Emaillierung

E1 Prüfung der Haftung gemäß Qualitätsanforderungen im Handbuch der EEA e.V. (European Enamel Authority) soll die Prüfung der Haftung durch Tiefung aller emaillierten Bleche aus den Arbeitspaketen A, B und C gemäß EN 10209 (Annex D) sowie durch Beschuss mit der Wegenerpistole gemäß DIN ISO 4532 durchgeführt werden. In beiden Verfahren wird der Anteil der freigelegten Metalloberfläche mittels Nadeltestgerät (Spezialanfertigung, nicht kommerziell verfügbar) über elektrische Kontaktastung klassifiziert.

E2 Prüfung der Emaillierung bezüglich Farbe, Glanz und Oberflächenbeschaffenheit. Farbe und Glanz ausgewählter emaillierter Bleche aus den Arbeitspaketen A, B und C sollen mittels Color (Farbraum Lab-Koordinaten) bzw. Glossmeter (Reflektion unter 20°, 60° und 85°). Hierbei soll die Auswahl auf Basis positiver Prüfungen aus E1 erfolgen (gut haftende Emaillierung), um den Prüfumfang sinnvoll einzuschränken.

E3 Prüfung der chemischen Beständigkeit ausgewählter emaillierter Bleche aus den Arbeitspaketen B und C. Hierbei soll die Auswahl auf Basis positiver Prüfungen aus E1 erfolgen (gut haftende Emaillierung), um den Prüfumfang sinnvoll einzuschränken. Die Prüfung der chemischen Beständigkeit soll gemäß der Technische Prüfgrundlage DVGW W 517 (P) vom Dez. 2011 für Wasserrwärmer erfolgen, durch die die Einhaltung der Grenzwerte der verschiedenen Metalle im Eluat (s. Tab. 1) sichergestellt wird. Es ist vorgesehen, dass diese Prüfungen von KmU des Projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt werden.

4. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Während der Laufzeit des Vorhabens geplante spezifische Transfermaßnahmen

Nr.	Zeitraum	Maßnahme / Aktion / Ziel / Bemerkung
1.	(2x jährlich)	Fortschrittsbericht auf den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses (PA) des DEV mit Diskussion, Beratung und Festlegung weiterführender Maßnahmen im Projekt
2.	(2x jährlich)	Fortschrittsbericht im Technischen Ausschuss des DEV, Information Teilnehmern kmU
3.	2012/13	Bericht und Projektinformationen auf der Website des Deutschen Email Verbandes e.V. (DEV), Bereitstellung von Informationen für Unternehmen
4.	2012/13	Veröffentlichung in der DEV Verbandszeitschrift „Mitteilungen des DEV“
5.	2012/13	Vorstellung der Ergebnisse als Vortrag im Rahmen der Jahrestagung des DEV e.V.
6.	2012/13	Präsentation im Rahmen der Jahrestagung der Deutschen Glastech. Ges., DGG-HVG
7.	2012/13	Wiss. Publikationen in den „Mitt. DEV“ und in internationalen Email-Journalen
8.	2012/13	Übernahme der Forschungs- und Entwicklungsergebnisse in die emailtechn. Weiterbildungskurse des IBE sowie in Vorlesungen „Emails und Glasuren“ (z.B. TU Clausthal)
9.	2012/13	Masterarbeiten im Rahmen des Forschungsvorhabens, Förd. des wiss. Nachwuchses
10.	2013/14	Vorstellung der Ergebnisse, Vortrag Jahrestagung des Deutschen Email Verbandes e.V.

Nach Abschluss des Vorhabens geplante spezifische Transfermaßnahmen

Nr.	Zeitraum	Maßnahme / Aktion / Ziel / Bemerkung
11.	2013/14	Ergebnistransfer in die Wirtschaft: Publikation der Ergebnisse in Fachzeitschriften, Beratungsgespräche im Technischen Ausschuss der Forschungsvereinigung bzw. kmU
12.	2014	Akademische Ausbildung: Eingang neuester Forschungsergebnisse in Lehrveranstaltungen, Wissensvermittlung / wiss. Ausbildung von Studenten und Doktoranden
13.	2014	Akademische Ausbildung: Dissertation, Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses, wiss. Qualifizierung im Forschungsvorhaben
14.	2014	Ergebnistransfer in die Wirtschaft: Eingang der Forschungsergebnisse in Weiterbildungsmaßnahmen des DEV, IBE für Mitarbeiter von KmU

5. Nutzen und Wirtschaftliche Bedeutung der angestrebten Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

5.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse in kmU

Die gesamte Emailindustrie (in Deutschland fast ausschließlich KmU) wäre bei einer Verschärfung von EU-Richtlinien (REACH-Verordnung), die einem Verzicht der Verwendung Ni- u. Co-haltiger Emailversätze gleichkommt, am Standort Deutschland in Existenz bedrohender Weise gefährdet. Daher ist eine vorwettbewerbliche Forschung, die Lösungswege zur Vermeidung von Ni u. Co aufzeigt von primärer Bedeutung für die Branche.

5.2 Voraussichtlicher Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der kmU

Email ist ein High-Tech-Werkstoff und stellt eine hochwertige, langlebige und daher nachhaltige Produktklasse dar, die in Schlüsselbereichen wie Trinkwasserversorgung, Pharmaindustrie oder chemischen Verfahrenstechnik nicht ersetzbar ist.

Mit der möglichen Verfügbarkeit von Nickel- und Kobalt-freien Emails auf Stahlsubstraten wird die Situation der deutschen Emailbetriebe, die nahezu alle kmU sind, zukunftssicher aufgestellt. Das Projekt leistet unter den Bedingungen einer drohenden Einschränkung der Verwendung von Nickel und Kobalt einen entscheidenden Beitrag sowohl zur Existenzsicherung als auch zur Verbesserung der Wettbewerbsfähigkeit der kmU der deutschen Emailindustrie durch Entwicklung und Vermarktung von „100% Green Enamel“ Produkten. Zudem ist durch eine erweiterte Kenntnis der Haftmechanismen im Emailierprozess zu erwarten, dass Produktionsschwankungen und Abweichungen im Qualitätsniveau aufgrund schwankender Stahlqualitäten deutlich verringert werden.

5.3 Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Umsetzung der FuE-Ergebnisse nach Projektende

Die beschriebene Problematik ist von wesentlicher wirtschaftlicher Bedeutung für die beteiligten Unternehmen. Die zu erwartenden positiven Ergebnisse sollen daher nach einstimmiger Meinung der beteiligten PA-Mitglieder direkt in der betrieblichen Praxis angewendet werden. Der deutsche Emailverband als Antragsteller hat dieses Thema im technischen Ausschuss auf Position 1 seiner Prioritätenliste zu leistender Forschungs- und Entwicklungsarbeiten gesetzt.

6. Durchführende Forschungsstelle

6.1 Name und Anschrift der Forschungsstelle

Technische Universität Clausthal
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Professur für Glas und Glastechnologie
Zehntner Straße 2A
38678 Clausthal-Zellerfeld

6.2 Leiter der Forschungsstelle Prof. Dr. Joachim Deubener

6.2 Projektleiter Prof. Dr. Joachim Deubener

Clausthal-Zellerfeld, 01.06.2012

Ort, Datum

Professur für Glas und Glastechnologie
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Technische Universität Clausthal
Zehntnerstraße 2 A
38678 Clausthal-Zellerfeld



Rechtsverbindliche Unterschrift des Leiters
und Stempelabdruck
der federführenden Forschungsstelle