

SMALTO



PORCELLANATO



TECNOLOGIA & MERCATI

ISSN 2284-0257

**24th International
Enamellers Congress:
Call for Papers!**

**IEI Delegation
visits JEGA**

**Vittorio Merloni
Memorial**

***COSMA: IL PROGETTO VINCITORE DEL LICEO ARTISTICO SELLO DI UDINE
COSMA: THE WINNING PROJECT OF UDINE SELLO HIGH SCHOOL***

***MATERIALI DESTINATI AL CONTATTO CON GLI ALIMENTI:
INTERVISTA ALL'ISTITUTO ITALIANO IMBALLAGGIO***

FOOD CONTACT MATERIALS IN EUROPE: INTERVIEW TO THE ITALIAN PACKAGING INSTITUTE

***PANNELLI SMALTATI PER L'INDUSTRIA EDILIZIA
ENAMELLED PANELS PROPERTIES FOR THE BUILDING INDUSTRY***

PUBBLICAZIONE SEMESTRALE

EDITORE

C.I.S.P. Centro Italiano Smalti Porcellanati
Via Matteo Bandello, 5 - 20123 Milano

AUTORIZZAZIONE

n. 6507 del 9.3.1964 del Trib. di Milano
Registrazione ROC n. 2330

DIREZIONE AMMINISTRAZIONE REDAZIONE PUBBLICITÀ

Via Matteo Bandello, 5 - 20123 Milano
Tel. e fax 02-4351.8822
Email cisp@cisp.it - www.cisp.it

COMITATO DI REDAZIONE

Ivan Camorani, Giancarlo Locatelli, Silvia Siliprandi

DIRETTORE RESPONSABILE

Giancarlo Locatelli

HANNO COLLABORATO

V.Z. Annenkov, C.Baldwin, L.L. Bragina, N.Carbo, E. Cola, N.M. Guzenko,
V.I. Hudiakov, N.A. Kuryakin, U.Kynast, G.Lolli, P. Motzek, B. Potter, O.V.
Shalygina, A.Sole, di E.Voss.

SEGRETERIA DI REDAZIONE

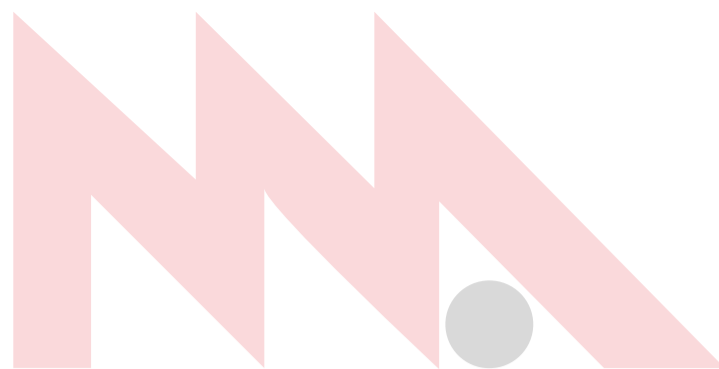
Tel. e fax 02-4351.8822
E-mail cisp@cisp.it

PROGETTO GRAFICO

Matteo Camorani

RESPONSABILITÀ

Gli articoli firmati esprimono le opinioni degli Autori che possono anche non essere condivise dalla Direzione della Rivista e per le quali la Direzione non si assume alcuna responsabilità. L'Editore, inoltre, non si assume la responsabilità di eventuali errori contenuti negli articoli pubblicati o di errori in cui fosse incorso nella loro riproduzione sulla rivista. La riproduzione anche parziale o la traduzione degli articoli pubblicati dalla rivista non è ammessa senza espressa autorizzazione dell'Editore.



SOMMARIO

Fai clic/tocca il numero di pagina per andare alla sezione corrispondente.

Click/tap on the page number to jump to the corresponding section.

| | |
|--|-----------|
| Editoriale - Obiettivi 2017: revisione standard ISO, raccolta dati di settore, attività di ricerca e visibilità | 2 |
| Editorial - Goals 2017: iso standard revision, data collection, research and visibility | |
| Intervista a Marco Pasqualini - MOCA: Intervista all'Istituto Italiano Imballaggio | 5 |
| Interview to Marco Pasqualini - FCM: Interview to the Italian Packaging Institute | |
| Spazio ai soci - COSMA: Mini concorso di Design presso il Liceo Artistico Sello di Udine: il Progetto Vincitore | 13 |
| Members Voice - COSMA: Mini Design Course at Udine Sello High School: the Winning Project | |
| Memoriale - L'industria dell'Elettrodomestico e dello Smalto Porcellanato ricorda Vittorio Merloni | 16 |
| Memorial - The industry of Home Appliances and Porcelain Enamel remembers Vittorio Merloni | |
| A. Sole - Decorazione digitale di superfici in Smalto Porcellanato | 20 |
| A. Sole - Decoration of enamelled surfaces based on inkjet technology | |
| C. Baldwin - Modellazione delle proprietà meccaniche dello smalto porcellanato | 31 |
| C. Baldwin - Modeling of vitreous Porcelain Enamel Mechanical Properties | |
| E. Voss - Sviluppo di fritte nuove con proprietà ottiche speciali per l'impiego di materiali luminescenti | 55 |
| E. Voss - The development of new type of glass frits with special optical properties for the incorporation of luminescent materials | |
| L.L. Bragina - Smalti Porcellanati facili da pulire (Easy-to-Clean) e catalitici | 41 |
| L.L. Bragina - Vitreous Enamels for Easy-to-Clean and Catalytic Coatings | |
| Notizie e Calendario Fiere | 67 |
| News and Exhibitions Calendar | |

OBIETTIVI 2017: REVISIONE STANDARD ISO, RACCOLTA DATI DI SETTORE, ATTIVITÀ DI RICERCA E VISIBILITÀ

Ci avviamo alla conclusione di un anno di attività molto intense e di rinnovo per il Centro.

Il **Convegno annuale** è stato largamente partecipato e ha consentito un utile confronto con gli esperti che collaborano con l'**Istituto Italiano Imballaggio**, istituto che CISP ha avuto l'occasione di sostenere nel corso della terza edizione della **International Conference** sulla **Food Contact Compliance** di settembre. La partecipazione all'evento ha consentito all'Associazione di inserirsi nel network dei laboratori e delle autorità competenti in materia di contatto con gli alimenti. Prosegue parallelamente a Bruxelles e sui tavoli normatori la **revisione** dello **standard ISO4531** per la standardizzazione dei test di cessione. Confermata altresì la partecipazione di CISP, insieme ad **EEA**, al gruppo di lavoro intersettoriale che tratta i materiali non armonizzati. Il gruppo, che al termine dell'estate è riuscito ad ottenere, nell'ambito della revisione delle linee guida europee sulla plastica, la specifica della non-applicabilità ai materiali non coperti da misure specifiche, ha di recente cambiato il suo scopo per dedicarsi ad una definizione condivisa di risk assessment e risk management nell'ambito dei materiali non armonizzati.

Ringraziamo quindi **Angelo Sole**, coordinatore del gruppo di lavoro tecnico dell'Associazione, per l'impegno dedicato e segnaliamo che in data 25 novembre, la Commissione Centrale Tecnica UNI ha approvato la sua nomina a **Presidente della Commissione UNI/CT 035 "Protezione dei materiali metallici contro la corrosione"** per il **triennio 2016/2019**.

GOALS 2017: ISO STANDARD REVISION, DATA COLLECTION, RESEARCH AND VISIBILITY

Year 2016 kept the Association busy and provided big chances for renewal.

The **Annual Conference** attracted many participants and represented a useful ground for confrontation with experts cooperating with the **Italian Packaging Institute**. The Institute was supported by CISP during the third edition of the **International Conference on Food Contact Compliance** in September. Participation to the event allowed CISP to network with labs and authorities dealing with food contact materials. In parallel, the **revision** of **ISO4531 standard** for migration tests continues in Brussels and within the standardization bodies in charge. Moreover CISP confirms its participation, together with the **European Enamel Authority**, to the cross sector group in Brussels discussing non harmonized materials. The group, which at the end of the summer managed to obtain an important clarification in the revision of the Plastic Regulation Guidelines, specifying they do not apply to non-plastic materials, has recently changed its scope in order to focus on a shared definition of risk assessment and risk management for non harmonized materials.

CISP gives thanks to **Angelo Sole**, Coordinator of the Association Technical Working Group, for the commitment shown throughout the year and we're glad to announce that on November 25th, UNI Central Technical Commission approved his appointment as **President of UNI/CT035 Commission for the "Protection of metal materials against corrosion"** for the **triennium 2016/2019**.



IVAN CAMORANI

Il 2017 si annuncia un anno altrettanto dinamico per l'Associazione, che inaugurerà la sua affiliazione diretta a **Federazione ANIE**. La prima riunione tecnica del WG2 si terrà quindi presso la nuova sede CISP.

Obiettivo principale del nuovo anno sarà la produzione e la presentazione di un **libro bianco** che raccolga i dati significativi del settore per supportare l'attività di advocacy e l'accredito presso le Istituzioni competenti ed il consolidamento delle **attività di ricerca** attraverso **qualified partnership accademiche**.

CISP è inoltre entusiasta di supportare **IEI** e le Associazioni Nazionali che si accingono ad organizzare i prossimi Congressi Internazionali e, a tal fine, ha partecipato alla delegazione che ha preso parte al **49° International General Meeting** dell'**International Enamellers Institute**, tenutosi a settembre a Chicago, e all'incontro con l'associazione giapponese **JEGA**, avvenuto in data 25 ottobre a Osaka.

Nel corso della fiera **Expotunnel**, tenutasi poco prima, CISP ha attirato l'attenzione della stampa tecnica di settore e fornirà quindi, nel corso del nuovo anno, materiale tecnico-scientifico che consenta al settore di acquisire **visibilità** negli ambiti applicativi con potenziale di sviluppo.

Diamo il benvenuto ai nuovi abbonati e alle nuove aziende, che hanno aderito al Centro e che ricevono la rivista per la prima volta, e ringraziamo i nostri soci per la continua dedizione ed il calore dimostrato.

Cogliamo l'occasione per augurare buone feste e i migliori auguri per l'anno a venire.

Ivan Camorani
Presidente

Il sottoscritto e il Comitato di Redazione rammentano che i contributi scientifici sul mondo dello smalto possono essere sottoposti per pubblicazione all'indirizzo cisp@cisp.it.

2017 is expected to be an equally dynamic year, starting with the Association's direct membership to **ANIE Federation**. The first WG2 Technical meeting will therefore take place at CISP new premises.

The main goal for the new year will be the publication and presentation of a **white paper** collecting significant data to support the advocacy activities when approaching Institutions and the strengthening of research activities through **qualified academic partnerships**.

CISP is also pleased to support **IEI** and the National Associations which are about to organize the next International Congress, and to do so, the Italian Delegation took part to the **49° International General Meeting** held in Chicago in September, and to the meeting with the Japanese Association **JEGA**, held on in Osaka on October 25th.

During the **Expotunnel** exhibition, which took place shortly before, CISP attracted the attention of the sector technical press and will therefore supply scientific material in order to gain **visibility** within the applications areas with a potential for development.

CISP welcomes new subscribers and the new companies which recently became members, and receive this magazine for the first time, and acknowledges the continuous dedication of its members.

Happy holidays to all of you and our very best wishes for the new year.

Ivan Camorani
President

C.I.S.P. Editorial Committee reminds you that any scientific contribution on Enamel can be submitted for publication to cisp@cisp.it

Università + Industria = POLIEFUN

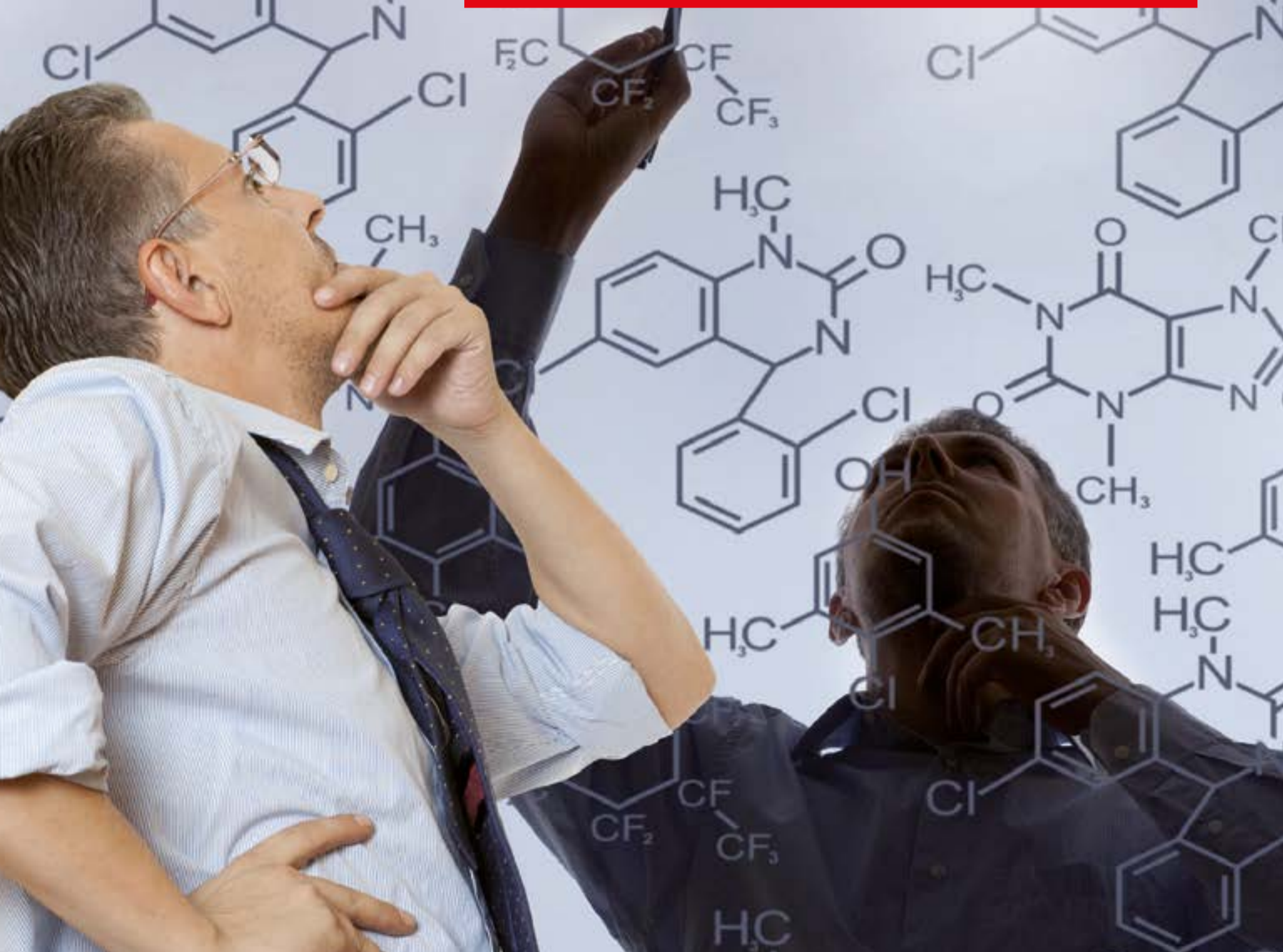
IL MIGLIOR RISULTATO
PER IL FUTURO
DEL TRATTAMENTO
DELLE SUPERFICI.

PolieFUN



POLITECNICO
DI MILANO

info@poliefun.org - www.poliefun.org



QUELLO CHE OCCORRE SAPERE SUI MATERIALI E OGGETTI A CONTATTO CON GLI ALIMENTI

INTERVISTA A MARCO PASQUALINI, STUDIO PROFESSIONALE MARCO PASQUALINI & PARTNERS

Consulente e formatore presso l'Istituto Italiano Imballaggio.

Lead Auditor qualificato primari OdC sugli schemi UNI EN ISO 22000:05 Food Packaging; Vending e Catering, GMP e Standard di Prodotto, oltre UNI EN ISO 9001:08.

Business Operator qualificato, iscritto al registro dei FoodContact Expert AIBO-FCE (n. 63/11).

Consulente di Direzione qualificato Experienced Executive Professional.

Consulente nel mondo industriale e dei servizi.

Fondatore dello studio professionale Marco Pasqualini & Partners, per la fornitura di servizi specializzati ad enti pubblici, privati ed imprese.

Project Manager in area Consulenza di Direzione, Sistemi di Gestione della Qualità, Risk Management e Regulatory, con particolare riferimento all'area sicurezza alimentare materiali a contatto con alimenti e all'area ambientale (sistemi e prodotti).

Da quanto tempo si occupa di Materiali e Oggetti a Contatto con gli Alimenti (MOCA)?

Da più di 20 anni, a vario titolo. Prima nella veste di responsabile della direzione di attività imprenditoriali in filiera MOCA; poi, negli ultimi undici anni in particolare, come libero professionista e consulente esterno per Imprese ed Enti variamente interessate dalla filiera alimentare. Collaboro anche attivamente con l'Istituto Italiano Imballaggio e con la sua Società di servizi Packaging Meeting Consulenza e Formazione S.r.l.



WHAT YOU NEED TO KNOW ABOUT FOOD CONTACT MATERIALS

INTERVIEW TO MARCO PASQUALINI, MARCO PASQUALINI & PARTNERS

Consultant and Trainer at the Italian Packaging Institute.

Qualified Lead Auditor on UNI EN ISO 22000:05 schemes (Food Packaging; Vending e Catering, GMP and Product Standard) and UNI EN ISO 9001:08.

Qualified Business Operator, n.63/11 of the FoodContact Expert AIBO-FCE Register.

Experienced Executive Professional consultant, both in the industrial and services sectors.

Founder of Marco Pasqualini & Partners, a consultancy studio offering specialized services to professionals, public administration

offices and companies.

Project Manager in Top Management, Quality Management, Risk Management e Regulatory Affairs, with a specific focus on food contact materials, packaging and packaging waste requirements (environmental area - systems and products).

How long have you been dealing with Food Contact Materials?

I have more than 20 years of experience in this field. I started by managing entrepreneurial activities in the FCM field, while in the past 11 years, as freelance professional and external consultant, I worked with companies and institutions involved in the food processing chain. I'm also actively involved with the Italian Packaging Institute and its service company Packaging Meeting Consultancy and Trainings S.r.l.

Di cosa si occupa l'Istituto Italiano Imballaggio?

L'Istituto Italiano Imballaggio è una libera associazione (non profit) fra varie Organizzazioni (circa 350) che trovano nell'Istituto stesso un network tecnico-scientifico utile per affrontare ed accrescere conoscenza e competenza su tematiche sentite condivise, creando tavoli di dialogo fra utilizzatori e produttori di imballaggi, per lo sviluppo di linee guida di settore.

Naturalmente il soggetto è il packaging, a vario titolo declinato; in seno all'Istituto esistono Commissioni Tecniche che trattano il tema sotto varie prospettive: economiche, tecniche, ambientali e... dal punto di vista della sicurezza alimentare. Difatti non dobbiamo dimenticare che, data 100 la produzione di imballaggi, il 70% di questa è destinata alla filiera agroalimentare (per il confezionamento della produzione di alimenti liquidi e solidi). Da ciò l'impegno e la competenza speciale venutasi a creare in seno all'Istituto Italiano Imballaggio, anche grazie al lavoro svolto dalla attivissima Commissione Tecnica Food Contact.

Come si fa a garantire che i prodotti di un'azienda siano sicuri dal punto di vista del contatto alimentare?

Ogni manufatto destinato a contatto con i prodotti alimentari, nell'Unione Europea, è regolamentato dal punto di vista della sua sicurezza, attraverso un complesso articolato di norme che concorrono per lo scopo. In particolare due classi di regolamentazioni sono da tenere in considerazione per la produzione di MOCA:

- la prima classe di regolamenti raggruppa le norme di conformità dei sistemi di assicurazione e controllo della qualità
- la seconda classe raggruppa le norme specifiche relative alla conformità del prodotto, divise poi in norme che declinano i requisiti generali, per tutti i materiali, e norme che declinano requisiti specifici, per alcune specie di materiali

Ogni Azienda che desideri progettare, realizzare od importare ed immettere sul mercato un manufatto classificato MOCA, dovrà quindi almeno:

- mettere a punto un Sistema GMP standard, conforme con il Regolamento 2023/06/CE
- definire e documentare come fa a garantire il rispetto del Regolamento 1935/04/CE e delle eventuali

What is the mission of the Italian Packaging Institute?

The Italian Packaging Institute is a non profit association, among 350 organizations which refer to the Institute as a strong technical and scientific network where they have the chance to collect and increase their know-how on shared issues, besides starting working groups between packaging users and producers in order to develop Guidelines for each sector.

The main focus is the packaging, and its several ramifications. Within the Institute we find Technical Commissions facing the topic from different perspectives: economical, technical, environmental and food safety. We must not forget that the 70% of packaging products are intended to come into contact with food (liquid or solid). This is why the Italian Packaging Institute has gathered so much experience on this topic, especially through the commitment of the extremely active Technical Commission on Food Contact.

How can companies grant their products are safe when in contact with food?

Within the European Union, each product intended to come into contact with food, is regulated through a complex set of rules ensuring food safety. In particular, there are two kinds of Regulations to be taken into consideration when producing Food Contact Materials:

- General Conformity rules of Quality Assurance and Control
- Specific rules to ensure products conformity, some stating the general framework requirements for all materials and some regulating specific materials

Each company wishing to produce, import or put on the market FCM must (at least):

- implement a GMP standard system, ensuring conformity to Regulation 2023/06/CE
- define and document how they grant conformity to Regulation 1935/04/CE and specific existing measures (at European and/or National level) for each material used to produce articles destined to come into contact with food

Particular attention must be put to fundamental requirements that imply fines (a new National law on this

disposizioni specifiche esistenti per le tipologie di materiali con le quali realizza il MOCA

Una particolare attenzione sarà da tenere rispetto a quei requisiti definiti fondamentali, in alcuni casi sanzionati anche in modo severo ove non soddisfatti (cfr anche il nuovo regolamento sanzioni nazionale, in fase di definizione e prossima pubblicazione in forma di Decreto Legislativo).

Come mai la legislazione italiana è molto più articolata e copiosa della legislazione europea?

L'Italia dispone di una legislazione in effetti molto completa per quanto attiene alla sicurezza alimentare; così anche per i MOCA quindi, che ne sono parte.

La regolamentazione sulla sicurezza alimentare in Italia è pubblicata per la prima volta nel 1962. Fin dal 1973 abbiamo avuto anche disposizioni specifiche per i MOCA.

La robustezza di tali regolamenti nazionali è tale che, il Legislatore europeo, nel disegnare la regolamentazione comunitaria sui MOCA (nel 2004) le ha fatte sue, ne ha importato i principi e l'approccio, ritenuti ancora perfettamente attuali.

In Italia, di fatto, la cultura alimentare è parte integrante della nostra storia: antica, ricca e nobile.

Il sentimento del nostro popolo, come succede per tutte le Leggi, ha dunque sollecitato ed ispirato nel tempo il legislatore a disegnare norme che garantissero a tale aspetto un livello adeguato di tutela. La legislazione nazionale è perciò articolata ed in alcuni casi più approfondita di quella generale europea, dovendo tutelare un mercato più profondamente connesso con le specifiche sensibilità della popolazione.

È necessaria una certificazione da parte di un Ente terzo?

La produzione di MOCA, come detto, è regolamentata per legge. Questi obblighi di legge non necessitano di certificazione, che è invece un'attività volontaria.

Peraltro, in ambito Sicurezza Alimentare e dei MOCA, sono molti gli schemi di certificazione (volontari) disponibili per supportare la conformità legale dei sistemi e dei prodotti.

Abbiamo a disposizione schemi di certificazione di sistema pubblici, come quelli relativi allo standard internazionale ISO 22000, e privati come quelli emanati

aspect will soon be published as a Decree).

Why is Italian legislation (much) more comprehensive and copious than European legislation?

Italy boasts a wide legislation when it comes to food safety and FCM. The first law on food safety was published in Italy in 1962, while the first Decree on FCM was published in 1973.

The content of these laws was so complete and well articulated, that European institutions, adopted part of them when issuing European Regulations on FCM (in 2004).

Food culture is part of Italy's heritage. I guess this is why the legislation in this field is particularly copious and, in many cases, much more specific than European legislation.

Do companies need a third party certification?

FCM production is regulated by the law. Obligations stated by law do not require third party certifications, which are instead a voluntary choice.

As to FCM and Food Safety, many (voluntary) certification schemes are available to companies to prove legal conformity of their processes and products. There are public certification schemes, as those which relate to the international standard ISO 22000, and private schemes like those issued by FSSC 22000; public product standard as the EN 15593 and private ones as, for example the standards IFS-HPC or BRC-IoP. Public

dall'FSSC 22000; standard di prodotto pubblici, come la EN 15593 e privati, come ad esempio gli standards IFS-HPC oppure BRC-IoP, etc...

Come è facile immaginare gli standard pubblici sono il risultato dello "stato dell'arte", ed essendo partecipati e pubblici rappresentano un valido supporto, in alcuni casi anche rispetto alle verifiche per audit come anche condotte dalle Autorità Pubbliche di Controllo. Gli standard privati interpretano forse meglio le esigenze di alcune categorie di Clienti; d'altro canto la loro natura privata li rende economicamente più onerosi, prevedendosi un sistema di royalties per il loro sostenimento.

Che cosa rischia un'azienda che non è in grado di garantire la conformità dei propri prodotti?

Premesso che è vietata l'utilizzazione, in sede industriale o commerciale, dei MOCA per i quali non sia possibile fornire evidenza circa l'accertamento della loro conformità alle Leggi, ad oggi i rischi sono davvero elevati.

In primo luogo vi sono rischi reputazionali, determinati dal fatto che la legislazione vigente in sicurezza alimentare, applicabile ai MOCA, prevede l'attivazione automatica di campagne di richiamo e di ritiro, in caso di mancata conformità che implichi un pericolo, anche potenziale, per i Consumatori. Tali sistemi, prevedendo l'obbligo di informare i Consumatori stessi e sono obbligatoriamente "trasparenti": ecco perché le Organizzazioni investite patiscono nel caso potenziali gravi danni reputazionali. Ma anche in casi di minore entità è previsto un articolato assetto sanzionatorio vigente, in forma perlopiù di sanzioni amministrative, oscillanti fra gli €. 7'500,00 e gli oltre 90'000,00 massimi previsti. Non da ultimo si consideri poi che, indipendentemente dalle sanzioni amministrative, la cessione di componenti di MOCA in alimenti, oltre i limiti di sicurezza (per es per migrazione o distacco di parti), comporta la segnalazione di Notizia di Reato ex art. 347 CPP all'Autorità Giudiziaria; in tal caso, ed in extrema ratio, la eventuale condanna per taluno dei delitti previsti applicabili dal Codice Penale, importerebbe l'interdizione da cinque a dieci anni dalla professione, arte, industria, commercio o mestiere, nonché l'interdizione dagli uffici direttivi delle persone giuridiche e delle imprese per lo stesso periodo.

standards can be considered the "state of the art". By being shared and public, they represent a valid support. In some cases, even when companies are audited by Safety and Market Surveillance Authorities. Private standards probably better respond to some customers' specific needs, but their nature makes them more expensive, as they imply royalties.

What do companies risk if they can't grant products compliance?

Given that it is forbidden to use, both in the production and market phase, FCM for which it is not possible to supply evidence of conformity to laws, risks are very high.

First of all, reputational risks, as current laws on food safety, that are applicable to FCM, imply the automatic activation of recall and withdrawal campaigns, in case of non conformity causing a potential danger to consumers. These systems, imply the obligation to inform consumers about the nature of the risk, the name of the product, and therefore the identity of the producer. Even in less serious cases the company would meet a quite complex fine scheme, mainly administrative fines, between € 7.500 and more than 90.000.

It is also important to remember that, regardless administrative fees, FCM migration in food, beyond safety limits, implies the notification of felony as to art. 347 of the Penal Procedure Code (CPP) of the Justice Authority; in such case, and in extrema ratio (last possible course of action), the possible sentence for any of the applicable felony (as to the Italian Penal Code Codice), would imply the prohibition from 5 to 10 years to practice the profession and the ban from management positions for the same length of time.

Che cos'è il RASFF?

Il RASFF, Rapid Alert System for Food and Feed (Sistema di allerta rapido per alimenti e mangimi) è un sistema informativo istituito per fornire un efficace strumento di comunicazione e scambio delle informazioni circa le misure adottate e da adottare in risposta all'individuazione di un rischio connesso con alimenti o mangimi, o materiali a contatto con alimenti e mangimi.

Questo scambio di informazioni supporta le azioni che sono intraprese più rapidamente e in maniera coordinata, in caso di minacce per la salute causate da questo genere di prodotti. Giuridicamente il sistema si fonda sul Regolamento 178/02/CE, il quale stabilisce i principi e i requisiti generali della sicurezza alimentare in Unione Europea, istituisce l'Autorità scientifica Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA) e definisce campo d'applicazione, finalità e procedure del Sistema RASFF.

Tutti i membri del RASFF dispongono di un servizio attivo 24 ore su 24 per assicurare che le notifiche aventi carattere d'urgenza siano inviate, ricevute e abbiano azioni di risposta nel più breve tempo possibile.

Qualunque produttore, distributore od importatore di alimenti, MOCA o mangimi, può quindi essere coinvolto nel sistema di allerta rapido, ove le condizioni lo richiedano.

Qual è la percentuale media annuale di allerta notifiche sui MOCA in Europa?

Il sistema RASFF monitora e classifica i pericoli in sicurezza alimentare come "informazioni di allerta", "notifiche di allerta" o "respingimenti alle dogane"; una analisi dati sullo storico delle informazioni restituite dal sistema stesso, ci indica in quasi 4'000 all'anno l'insieme degli eventi aventi valore per la sicurezza alimentare dei Consumatori in Unione Europea (informazioni, notifiche e respingimenti alle dogane); circa il 10% delle allerta vere e proprie, che prevedono il ritiro e richiamo di tutti i prodotti dal mercato, sono causate da MOCA.

Merita segnalare anche che, di questo 10%, circa la metà riguarda MOCA di origine extra UE (principalmente estremo oriente); l'altra metà è intra UE.

Ad oggi i MOCA sono la terza causa di allerta, in filiera alimentare.

What is RASFF?

The RASFF - Rapid Alert System for Food and Feed – is an informative system created in order to ensure effective communication and information exchange, among Member States, EU-28 National Food Safety Authorities, Commission, EFSA, ESA, Norway, Liechtenstein, Iceland and Switzerland. It provides information about adopted measures meant to protect consumers from real or potential risks related to food, FCM or animal feed. This information exchange supports immediate action in case of alert. The RASFF system was implemented after Regulation 178/02/CE, establishing the principles and general requirements in terms of food safety within the European Union. The same Regulation launched the European Food Safety Authority (EFSA) and defines RASFF's application field, aims and procedures. Each member of RASFF can count on a 24/7 service ensuring urgent notifications are sent, received and answered to within the shortest time frame.

Any manufacturer, distributor or importer of food, FCM or animal feed, can therefore be involved in the Rapid Alert System, if required.

What is the average annual percentage of notified alert on FCM in Europe?

The RASFF system monitors and classifies dangers related to food products as "alert information", "alert notifications" or "customs rejections". An analysis of these historical data collected by the RASFF system itself, tells us that - each year, within the European Union - among almost 4.000 cases related to food safety, about 10% of the verified alerts are caused by FCM, thus implying the withdrawal or recall of all products on the market. It is important to underline that, half of this 10% turns out to be FCM coming from extra European countries (mainly the far east). The other half applies to products exchanges within the EU.

Nowadays, FCM are the 3rd cause of alert in the food supply chain.

Un consiglio ai produttori di MOCA in smalto porcellanato.

In considerazione di quanto sopra, il consiglio per i produttori (e fra i produttori, naturalmente anche gli importatori) direi è nel campo dell'ovvio; sono consigli certamente già accolti e soddisfatti dalle metodiche operative in essere nelle principali industrie del settore: provvedere robusti sistemi di gestione della sicurezza alimentare dei propri manufatti.

Consiglierei poi una progettazione dei prodotti accurata, che focalizzi l'attenzione sulla regolamentazione applicabile come input imprescindibile anche per una corretta validazione dei progetti e dei prodotti stessi.

Consiglierei di implementare, allo scopo, un adeguato strumento di risk assessment predittivo, per identificare, analizzare e ponderare, tutti i pericoli applicabili per la sicurezza alimentare.

Consiglierei un focus sulla progettazione di sistemi di rintracciabilità efficaci e su sistemi di richiamo e di comunicazione efficienti, con lo scopo di intervenire tempestivamente e selettivamente in caso di eventi critici, limitandone la portata e, se del caso, comunicando in modo gestito e controllato l'emergenza.

10. Un consiglio agli utilizzatori di MOCA in smalto porcellanato.

Data la varietà degli impieghi dei manufatti in smalto porcellanato, gli utilizzatori potrebbero essere distinti in due macro categorie: gli utilizzatori professionali, partecipanti la filiera delle Imprese, e gli utilizzatori intesi come Consumatori.

Per quanto agli utilizzatori professionali, partecipando essi come detto la filiera, valgono per loro gli stessi obblighi ed adempimenti previsti per i produttori, pur se declinati con diverso grado; naturalmente una industria alimentare, ad esempio, dovrà essere in grado di comunicare le esigenze di idoneità al contatto alimentare definite nel suo sistema HACCP per i manufatti in smalto porcellanato; dovrà quindi aver preso consapevolezza ed acquisito competenza sui MOCA, aver formato i suoi operatori, aver qualificato adeguatamente i fornitori, averli controllati... avere acquisito e valutato la Dichiarazione di Conformità. Se del caso aver predisposto sistemi di controllo dei pericoli identificati potenziali e possibili, senza escludere piani di verifica appositi.

I Consumatori, naturalmente, dovrebbero poter acqui-

A suggestion you would give to Enamelled FCM.

Considering what I explained so far, my suggestion to manufacturers (and importers) would be – but I'm sure this already happens everywhere – to implement strong systems to manage food safety.

I would suggest a careful planning of the products, starting from the applicable legislation as unavoidable input for the necessary validation of the final products. I would also suggest to implement, with that aim, an adequate predictive risk assessment tool, in order to identify, analyze and think through, all the dangers applicable to food safety.

Finally, I would suggest a focus on the design of effective traceability, communication and recall systems, with the aim of promptly react to or selectively judge, each critical event; limiting damage and, when necessary, managing the emergency.

10. A suggestion you would give to Enamelled FCM users.

Due to the diversity of usages of enamelled products, users could be identified as professional users, belonging to the industry chain, and final users.

As to professional users, they have to be compliant with the same obligations in force for FCM producers, remembering they are responsible for final users' safety. They must be able to grant suitability to food contact as defined in their HACCP system for enamelled products and trained their staff and suppliers about the necessary requirements, besides collecting Declarations of Conformity and producing their own. They have to implement systems to check potential risks and regularly verify their effectiveness. Consumers, should be able to buy safe products, therefore they should check the presence of compulsory labels stating information on the correct usage of enamelled products and follow those instructions.

stare prodotti sempre sicuri, opportunamente etichettati secondo le disposizioni regolamentari prescritte per i MOCA ed accompagnati da chiare informazioni sulle modalità di impiego e di gestione del manufatto speciale, tali da consentirne un uso sicuro anche dal punto di vista della sicurezza alimentare.



GLS Tanks International GmbH
Industriestrasse 6
3860 Heidenreichstein - AUSTRIA
Web: www.glstanks.com
E-Mail: italia@glstanks.com
Cell. +39 3347634583

SERBATOI E SILOS IN ACCIAIO VETRIFICATO



Digestori per biogas - Germania



Digestori per biogas - Turchia



Serbatoio acque reflue - Indonesia



Serbatoio acque reflue - Costa d'Avorio

Produttore e installatore di serbatoi, digestori per biogas in acciaio vetrificato.

SERBATOI ACQUE REFLUE - SERBATOI ACQUA POTABILE - IMPIANTI ANTINCENDIO

SERBATOI STOCCAGGIO FINALE - SERBATOI LIQUAMI - DIGESTORI - SILOS DEPURATORE

alta resistenza alla corrosione - installazione facile e veloce
possibilità di modificare la forma, ampliamento
spostamento, smantellamento - non occorre manutenzione
lunga durata - ottimo rapporto qualità-prezzo
facilità di trasporto

COSMA: MINI CONCORSO DI DESIGN PRESSO IL LICEO ARTISTICO SELLO DI UDINE: IL PROGETTO VINCITORE

a cura di Stefania Carlin, COSMA

COSMA: MINI DESIGN CONTEST AT UDINE SELLO HIGH SCHOOL: THE WINNING PROJECT

by Stefania Carlin, COSMA



Esperienze trasversali in ogni campo, offrono la possibilità ai giovani studenti di implementare conoscenze e acquisire capacità di operare con maggiori certezze. Nell'ambito del progetto di collaborazione con le aziende, nella primavera 2015, si è svolta la visita da parte della classe IV del Liceo Artistico "Sello" di Udine presso la ditta Cosma Srl di S. Vito al Tagliamento (PN), leader nella produzione di componenti smaltati per fornelli a gas. All'interno di questa attività, è stato richiesto ai ragazzi di ideare una nuova linea di prodotto, una griglia per fornello da cucina.

La condivisione di tale iniziativa ha incontrato l'interesse dei giovani "designer" che si sono espressi con entusiasmo e partecipazione.

A conclusione dei lavori, tra tutti i bozzetti pervenuti il team Cosma ha selezionato la proposta "DIANA" disegnata dalla studentessa Teresa Saresin.

Cross-sector experiences, in every field, offer the chance to young students to implement new knowledge and acquire skills and work with deeper confidence. Within the cooperation project with companies, in the spring of 2015, Sello Design High School 5th-year-class visited Cosma Srl, based in S. Vito al Tagliamento and leader in the production of enamelled components for methane hobs. The students were required to design a new product line and grills for hobs. The students enjoyed the challenge and worked with dedication and enthusiasm.

Among all sketches sent to Cosma, the company selected the "Diana Project", by Teresa Saresin.

Dalle parole della studentessa stessa, il primo e più importante passo è stato individuare uno stile, ricercando un design che richiamasse il mondo naturale, ma con una linea più precisa e definita.

Ci racconta Teresa: *"L'ispirazione è arrivata dall'osservazione degli intrecci delle radici degli alberi, sintetizzandoli in una forma pulita ed essenziale, ma lasciando una colorazione ed una texture naturali. Successivamente mi sono concentrata sulla funzionalità: ho scelto di realizzare un modulo quadrato, in modo da rendere il prodotto adattabile*

a diversi piani cottura e quindi personalizzabile. Le difficoltà principali le ho riscontrate nel disegno del piano di appoggio: dovevo trovare una figura armoniosa presa singolarmente, ma anche in gruppo, e che, al contempo, svolgesse la funzione di sostegno senza penalizzare la fiamma.'

Compatibilmente con gli impegni del business, il design vincitore è stato quindi realizzato dai tecnici aziendali sotto forma di prototipo per la definizione di dettaglio. Alcuni giovani sono stati nuovamente coinvolti in questa fase proprio per agevolare il contatto diretto con il processo industriale successivo alla fase ideativa. Il prototipo Diana è stato presentato nel corso dell'Esame di Stato sostenuto dall'allieva presso il Liceo Artistico Sello di Udine nel luglio 2016, ed è stato oggetto di valutazione positiva, anche in quanto esempio di collaborazione attiva tra scuola e azienda.

Una piccola esperienza concreta di raccordo tra scuola e mondo del lavoro, esempio che conferma la possibilità di un dialogo proficuo tra i piani di studio e le realtà produttive.



TERESA SARESIN

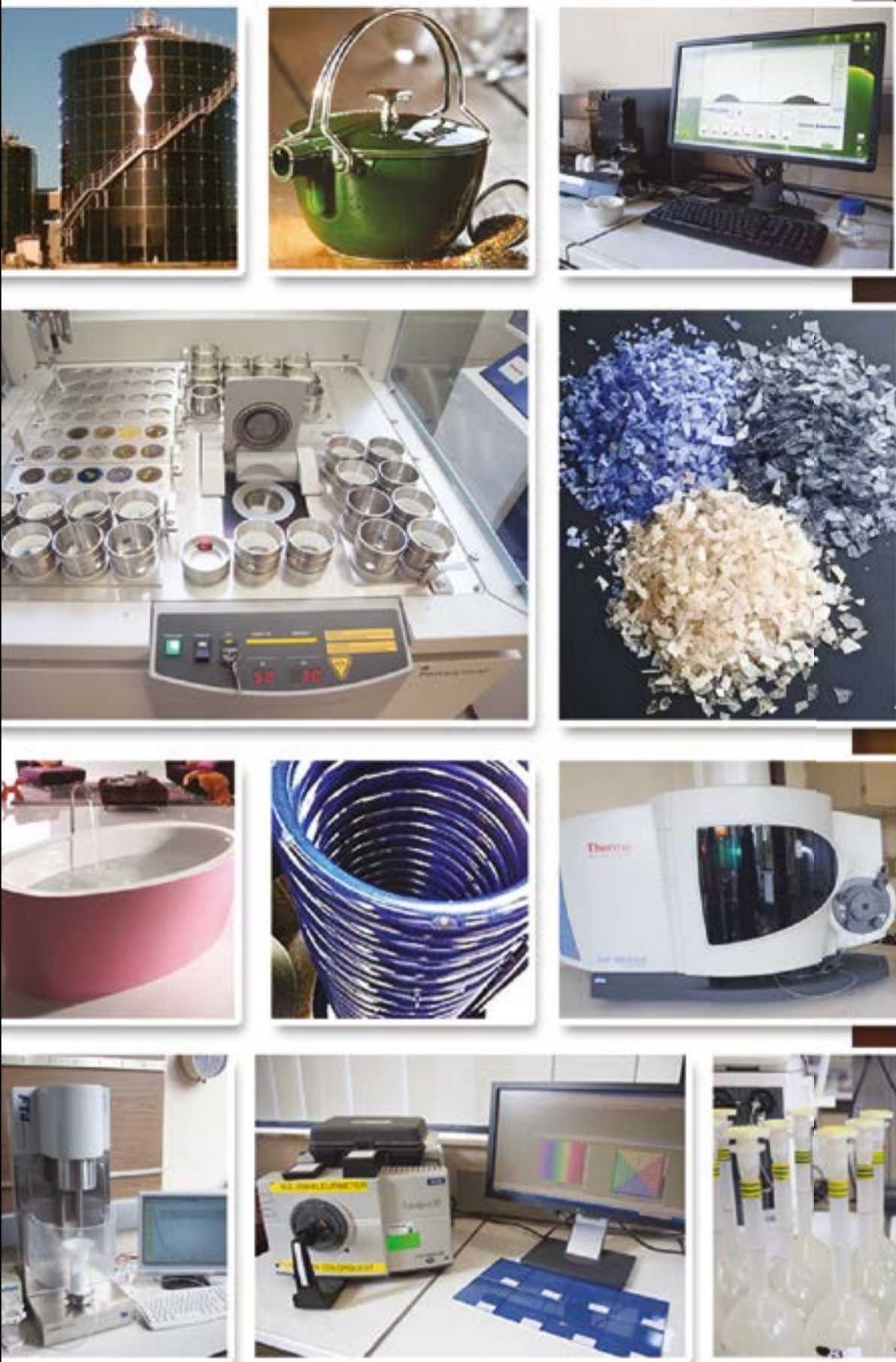
She says, 'The first and more important step is to identify a style. I was looking for a design which reminded to nature, but with a more precise and defined line. The inspiration came from observing the weave of trees' roots, synthesizing them in a clean and basic shape, but preserving a natural texture and color. Later on I focused on functionality: I chose to create a square module, in order to make the product suitable to different cooktops and thus customizable or user-adjustable. The main difficulty was the design of the support base, as I had to find an agreeable shape wor-

king both alone (as a component) and in the entire set, which at the same time acted as a support without interfering with the flame.'

Compatibly with the company's orientation, the winning project was turned into a prototype by Cosma's technical people, in order to define details. Some students were involved once again in this phase, in order to facilitate their understanding of the industrial process, following the creative phase.

The Diana prototype was presented by Teresa at her finals in July 2016, and was highly appreciated, not only for its creative potential, but also as a strong example of successful cooperation between schools and companies.





Adding Value From Source To Solution



Prince Belgium BVBA
 Pathoekeweg 116 • B-8000 Brugge • Belgio
 Tel.: +32 50 456 411 • Fax: +32 50 456 492
 info.bru@princecorp.com

Prince sviluppa e fornisce, rivolto al cliente, soluzioni di alto profilo in ogni campo della smaltatura. Durante lo sviluppo e l'estensione dell'assortimento PEMCO, teniamo sempre conto dei più recenti requisiti normativi per migliorare ulteriormente qualità e prestazioni.

L'INDUSTRIA DELL'ELETTRODOMESTICO E DELLO SMALTO PORCELLANATO RICORDA VITTORIO MERLONI

Nato a Fabriano nell'aprile del 1933, **Vittorio Merloni** è stato un imprenditore chiave del panorama italiano. Figlio di Aristide, fondatore delle **Industrie Merloni**, è stato presidente di **Indesit Company** sino al 2010, anno in cui è diventato **Presidente Onorario**.

Laureato in Economia e Commercio a Perugia, inizia la sua carriera d'imprenditore nel 1960, quando comincia a lavorare nell'azienda di famiglia. Nel 1975 nasce la **Merloni Elettrodomestici**, società quotata alla Borsa di Milano dal 1987, poi diventata **Indesit Company**, tra i leader in Europa nella produzione e commercializzazione di grandi elettrodomestici (lavabiancheria, asciugabiancheria, lavasciuga, lavastoviglie, frigoriferi, congelatori, cucine, cappe forni e piani cottura).

Nel 1980 ricopre la carica di **Presidente di Confindustria**, per quattro anni. Nel 1984, anno in cui è nominato **Cavaliere del lavoro**, viene eletto **Presidente di Centromarca**, associazione italiana che si occupa dell'Industria di Marca, e ne resta in carica fino al 1988. Dal 1981 al 1994 ha fatto parte del **Board of Directors** of the **Associates** dell'Harvard Business School di Boston. Nel 2001 diventa per quattro anni **Presidente di Assonime**, associazione italiana che rappresenta le società di azioni.

Sempre nello stesso anno riceve la **Laurea ad Honorem** in **Ingegneria** al **Politecnico di Milano**. Negli anni successivi riceve diversi premi e riconoscimenti: nel 2003, a due anni dall'acquisizione da parte di Indesit Company del marchio britannico Hotpoint, è nominato **Commendatore dell'Ordine dell'Impero Britannico**. Nel 2004 riceve il **premio Leonardo** per l'**internazionalizzazione** e nel 2005 a New York riceve il premio **GEI Award** (Gruppo Esponenti Italiani) in segno di riconoscimento e apprezzamento per l'attività svolta, sia in campo industriale sia commerciale, con notevoli positivi riflessi per l'immagine dell'Italia all'estero.

È stato membro del **Consiglio per le Relazioni fra Italia e Stati Uniti** e ha fatto parte del **Comitato per la Corporate Governance della Borsa Italiana**. È stato **Consigliere** di **Telecom Italia** e della **Fondazione Rosselli**.

[Fonte: Wikipedia](#)



Mancato nel giugno di quest'anno a Fabriano, l'Associazione ricorda Vittorio Merloni, che negli anni '80 ha anche ricoperto la carica di **Presidente CISP**, riproponendo un'intervista da lui rilasciata nel 2001.

Chiediamo innanzitutto a Vittorio Merloni di presentarci l'azienda. Merloni Elettrodomestici.

“La società ha 25 anni ed è la più giovane del settore, tra le grandi. In questo tempo è cresciuta fino a diventare il terzo produttore europeo di elettrodomestici. Per essere tra i primi, abbiamo dovuto essere sempre innovativi: negli anni '70 abbiamo introdotto l'Uniblock, il blocco cucina, lavello, frigorifero e lavastoviglie che ha risolto il problema dei piccoli spazi; negli anni '80 l'OSA che ha permesso di rendere gli elettrodomestici componibili come i Lego; negli anni '90 la tecnologia che ha cambiato non solo il design, ma la stessa funzionalità dei prodotti, da Margherita Dialogic fino agli elettrodomestici on line. Altre tappe importanti sono state la quotazione in borsa del 1987 e l'acquisizione, alla fine degli anni Ottanta, del marchio Indesit e di quello francese Scholtès. In quegli anni è iniziata la nostra espansione verso i Paesi dell'Est Europa, che è sfociata nell'acquisizione, l'anno scorso, del più grande produttore di elettrodomestici russo: Stinol. Oggi abbiamo un fatturato di 3070 miliardi, oltre 12.000 dipendenti in tutta Europa e 12 stabilimenti in Italia, Francia, Turchia, Polonia, Portogallo e Russia, dove produciamo otto milioni di elettrodomestici all'anno”.

Come si caratterizza attualmente il settore degli elettrodomestici?

“Tutto oggi è diventato più veloce. Per essere vincenti occorre avere una chiara visione del cammino da percorrere. Per noi la visione può essere espressa in un concetto: “home powering comfort”. La casa è quindi il nostro universo di riferimento: negli ultimi decenni gli elettrodomestici hanno liberato la donna dal lavoro faticoso e sgradevole, nel prossimo decennio gli apparecchi on line e la tecnologia digitale miglioreranno ancora il comfort domestico. Ci saranno nuovi servizi, come la teleassistenza, e sarà possibile pagare solo l'utilizzo degli elettrodomestici, in base all'energia consumata, come per il pay-per-view della TV digitale. Già oggi siamo nelle case di milioni di famiglie europee a cui offriremo soluzioni sempre più complete e personalizzate, anche attraverso un nuovo brand per i servizi che abbiamo appunto chiamato Solutions. E proprio nei servizi si giocherà la sfida dei prossimi anni”.

Cosa rappresenta per la Merloni Elettrodomestici, in tale scenario, lo smalto porcellanato?

“Noi utilizziamo lo smalto porcellanato nel settore cooking. Da sempre consideriamo la sua valenza estetica un importante veicolo comunicativo per la brillantezza, la resistenza e la durata che il prodotto trasmette e per la sua facilità di pulizia, qualità queste percepite positivamente dal consumatore finale. Conferma il nostro apprezzamento per lo smalto il fatto che nel settore cooking in 10 anni abbiamo triplicato i colori disponibili in gamma utilizzando la loro specificità come elemento di differenziazione di prodotti in una logica di tipo geografico e di segmentazione di mercato”.

Cosa chiedete ai produttori di smalto e di impianti?

“Per conservare o aumentare competitività nei confronti di altri materiali di rivestimento la tecnologia di smaltatura deve continuamente garantire alta flessibilità, alta qualità ed alta produttività a bassi costi di esercizio passando per un processo di trasformazione lamiera-applicazione-smalto più robusto, snello, efficace e semplice possibile. Per questo ai vari produttori chiediamo capacità innovativa, stretta collaborazione in un'ottica di partenariato spinto e tangibile e prodotti sempre più performanti ed ecocompatibili”.

Quale giudizio date del C.I.S.P.? Quale ritenete debba essere il suo ruolo oggi?

“Ritengo personalmente” risponde il presidente Merloni “che il C.I.S.P. con i suoi oltre 40 anni di attività abbia positivamente rappresentato, tutelato e promosso i bisogni di un settore industriale importante, attivo in un Paese protagonista come l'Italia, che attualmente detiene più del 50% della produzione europea di prodotti smaltati nel campo degli elettrodomestici bianchi. In un'economia sempre più globale, l'associazionismo deve rivestire un ruolo fondamentale per tutte quelle attività comunicative, di supporto tecnico e commerciale, di tutela del marchio irrinunciabili per favorire la crescita tecnologica, culturale e di immagine dello smalto porcellanato e dell'intero settore”.



IVAN CAMORANI, VITTORIO MERLONI ED ENRICO COLA



IVAN CAMORANI E VITTORIO MERLONI

Come ritenete che la globalizzazione, nei prossimi anni, modificherà gli scenari mondiali del commercio?

“Venticinque anni fa 400 imprese di elettrodomestici si dividevano l’80% del mercato, mentre oggi la stessa quota è detenuta dai primi nove grandi produttori. C’è stata una forte concentrazione del settore, ma non sono nate vere e proprie imprese globali. Le grandi sono piuttosto continentali: le prime tre imprese in America sono americane, in Europa sono europee e in Asia sono asiatiche. Anche nella distribuzione si è notata una forte accelerazione dello stesso fenomeno e di conseguenza è dovuto cambiare anche il nostro approccio al mercato. Per essere più vicini alla grande distribuzione, ad esempio” conclude il presidente Vittorio Merloni “abbiamo spostato a Parigi la direzione commerciale e abbiamo trasformato la nuova Indesit in un marchio europeo, con la stessa immagine, lo stesso posizionamento e la stessa pubblicità in tutta Europa”. Tanta strada fatta in poco tempo è riassunta in qualche riga, l’analisi di fenomeni complessi tradotta in parole così piane che sembra tutto facile. Per parlare così, però, il dono della semplicità - o della semplificazione, come si diceva all’inizio - occorre averlo prima mostrato nella realtà, dei prodotti e della capacità competitiva.

Vittorio Merloni ribadiva il ruolo di protagonista nel mondo economico e sociale della Merloni Elettrodomestici, attraverso la riduzione dei consumi, la compatibilità delle fabbriche con l’ambiente, l’uso di sostanze ecologiche e il contributo per lo sviluppo della regione, le Marche, in cui sono nate le prime aziende. La sua attività imprenditoriale si ispirava alla filosofia del padre Aristide: **“In ogni iniziativa industriale non c’è valore del successo economico se non c’è anche l’impegno nel progresso sociale”**.





Enrico Cola, Consigliere Onorario di CISP, Board Member J.P.Industries e che in precedenza ha vantato una lunga carriera in Indesit Company, ha avuto l'opportunità di affiancare Vittorio Merloni negli anni. ***“Ho lavorato al suo fianco per più di 40 anni!! Era un uomo riservato, semplice, onesto: le grandi virtù che oggi non fanno più notizia e di cui non si parla troppo. Era un uomo di bontà profonda, intelligente e lungimirante. Ha sopportato con dignità i tormenti della lunga malattia. Continua a vivere in quanti gli hanno voluto bene”.***



DECORAZIONE DIGITALE DI SUPERFICI IN SMALTO PORCELLANATO

DECORATION OF ENAMELLED SURFACES BASED ON INKJET TECHNOLOGY

ANGELO SOLE, GIAMPAOLO LOLLI

INTRODUZIONE

La decorazione delle superfici smaltate viene ampiamente utilizzata nei seguenti settori applicativi:

- Pannelli per architettura.
- Segnaletica e pannelli pubblicitari.
- Pentole e padelle.
- Comandi su piani cottura e frontalini forno.

Le tecnologie applicative attualmente in uso nel campo dello smalto porcellanato sono le seguenti:

- Serigrafia: è il sistema ad oggi maggiormente utilizzato. Per lo smalto per lamiera l'applicazione avviene su smalto cotto, mentre per quello per alluminio avviene su smalto cotto o biscotto. Il pezzo decorato deve poi passare per un ulteriore ciclo di cottura. Per ciascun colore di ciascun disegno è necessario disporre di un telaio serigrafico specifico. L'applicazione di più di un colore viene fatta in serie e richiede l'asciugatura della serigrafia precedente prima dell'applicazione della successiva. La decorazione di grosse superfici è sempre soggetta alla possibile insorgenza di difetti superficiali dovuti all'applicazione o alla cottura del pezzo. Non è possibile fare disegni complessi o sfumature di colore.
- Decalcomania: gli inchiostri utilizzati per la produzione dei decori vengono fabbricati usando fritte specifiche compatibili con le condizioni di cottura dello smalto porcellanato. Con questo metodo si possono ottenere disegni complessi con una gamma di colori relativamente ampia. Viene sempre applicata su smalto cotto e comporta un'ulteriore cottura del pezzo.

INTRODUCTION

Decoration of enamelled surfaces is widely used in the following application fields:

- Architectural panels.
- Signage and advertising panels.
- Pots and pans.
- Hobs and oven front controls.

Application technologies currently in use in porcelain enamel field are the following:

- Screen printing: is the system mostly used at the moment. On steel enamel the application is done on fired enamel, while on aluminium enamel the application is done on fired enamel or on dry enamel ("biscuit"). The printed piece has to be fired again. For each colour of each image is necessary a specific serigraphic frame. The application of more than one color is made sequentially and require the drying of the previous printing prior to application of the next. The decoration of large surfaces is often subject to the occurrence of surface defects due to the application or to the piece firing. It's not possible to make complex images or color shades.
- Decals: inks used for the production of decals are manufactured using specific frits compatible with porcelain enamel firing conditions. With this method we can obtain complex images with a relatively wide range of colors. They are always applied on fired enamel and need a further firing of the piece. Can be adapted to non-flat surfaces. The bigger limit to their diffusion is that the application is non-

Può essere adattata a superfici non planari. Il maggior limite alla sua diffusione si lega al fatto che l'applicazione viene normalmente fatta manualmente.

- **Tampografia:** è una tecnica poco diffusa e limitata a disegni di piccole dimensioni. Il pezzo decorato deve poi passare per un ulteriore ciclo di cottura. Per ciascun colore di ciascun disegno è necessario disporre di un tampone specifico. L'applicazione di più di un colore viene fatta in serie e richiede l'asciugatura della tampografia precedente prima dell'applicazione della successiva. Non è possibile fare disegni complessi o sfumature di colore.
- **Altro:** le altre tecniche di decorazione teoricamente percorribili, quali velatrice, rotocalco, etc, non vengono praticamente utilizzate nel settore dello smalto porcellanato.

Tutte le suddette tecnologie presentano la grossa limitazione di richiedere una cottura specifica del decoro, di avere una limitata produttività, quindi un costo relativamente elevato, una scarsa flessibilità e di non garantire la realizzazione di decori complessi.

Da qualche anno nel settore ceramico si è assistito a un'importante evoluzione veicolata dalla decorazione digitale a getto di inchiostro. Su uno smalto ceramico essiccato viene applicata una decorazione digitale attraverso una stampante specifica a getto di inchiostro. Dopo l'applicazione del decoro, la ceramica viene cotta in forno una sola volta, nel caso più semplice. Si ottengono così numerosi effetti estetici in maniera semplice, rapida ed economica. Nel corso del tempo i produttori di smalto ceramico hanno messo a punto inchiostri specifici per questo tipo di applicazione. Inizialmente è stata proposta una combinazione di inchiostri che consentisse la decorazione in quadricromia con la combinazione Ciano, Marrone, Giallo e Nero. Il Marrone viene usato in taluni casi come sostituto del Magenta o del nero. Il Nero viene inserito perché consente un grosso risparmio in termini di consumo degli altri tre colori e una più precisa regolazione della loro chiarezza. Per ampliare la gamma colorimetrica, piuttosto limitata nel caso della quadricromia, si è ritenuto opportuno dare la possibilità di inserire altri inchiostri quali il Verde, il Beige e il Rosa. In ceramica esistono poi anche inchiostri (Bianco, Matt, Argento e Oro) che consentono di elaborare effetti speciali (Figura 1).

mally made manually.

- **Padprinting:** this technique has a small diffusion and is limited to small pictures. The decorated piece has to be fired again. Per each colour of each image is necessary a specific pad. The application of more than one color is made sequentially and require the drying of the previous printing prior to application of the next. It's not possible to make complex images or color shades.
- **Others:** other decoration techniques, theoretically feasible, such as curtain coating, rotogravure, etc, are practically not used in porcelain enamel field.

All the up mentioned technologies have their limit in requiring an additional firing of the decoration, limited productivity and thus a relatively high cost, poor flexibility and does not allow the production of complex images.

Since few years the ceramic industry changed considerably due to the introduction of the inkjet digital printing. The printing is made on dry ceramic enamel through a specific inkjet printer. After decor application the ceramic piece is fired only once, in the simplest case. With this method is possible to obtain several aesthetic effects in an easy, quick and cheap way. Over the time ceramic glaze producers set up specific inks for this type of technology. At the beginning it was proposed a four color inks combination using Cyan, Brown, Yellow and Black. Brown replaces sometimes Magenta or Black in certain applications. Black is inserted because it allows considerable savings in terms of consumption of the other three colors and a more precise regulation of their clarity. To expand the colorimetric range, rather limited in the case of four colors, other inks such as Green, Beige and Pink have been taken into account. In ceramic field special inks (White, Matt, Silver and Gold) allowing the development of different effects are taken into account (Picture 1).

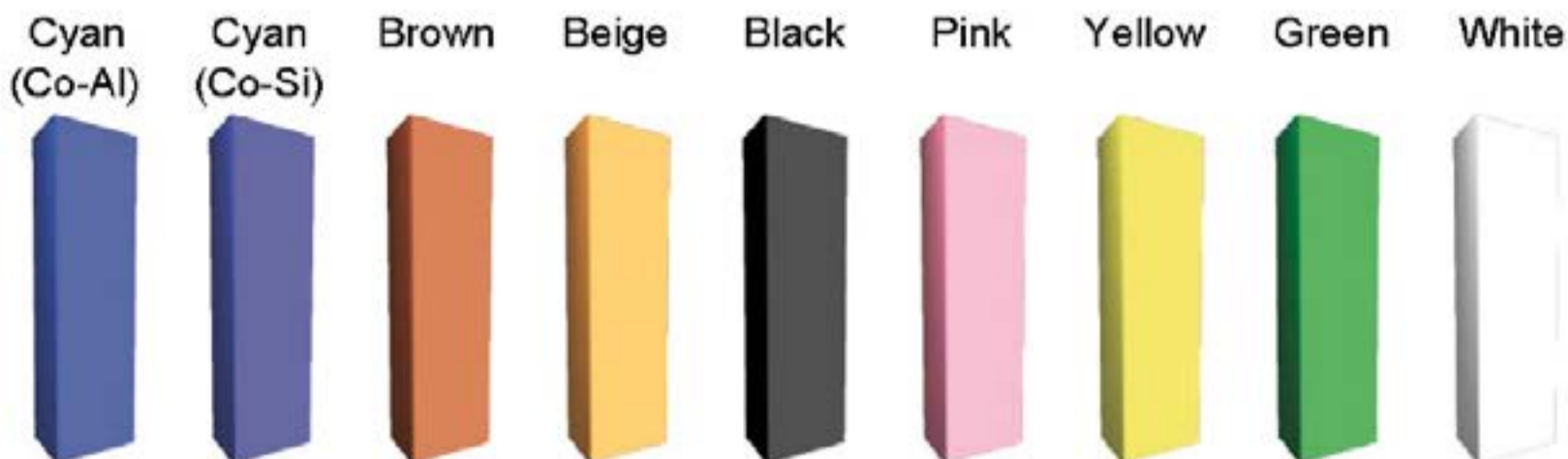


FIGURA 1: INCHIOSTRI DISPONIBILI NELLA GAMMA COLOROBIA CINKS

PICTURE 1: AVAILABLE INKS IN COLOROBIA CINKS OFFER.

Partendo proprio dal grosso successo riscosso dalla decorazione digitale nel settore ceramico si è voluto approfondire l'applicabilità della medesima tecnologia allo smalto porcellanato con lo scopo di rimuovere i limiti delle tecnologie attuali, di abbattere il costo e incrementare la flessibilità del processo di decorazione.

DECORAZIONE DIGITALE: PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO

La decorazione digitale basa il suo funzionamento sulla proiezione di gocce di inchiostro di dimensioni uguali (se si adotta un sistema binario) o variabili (se si adotta un sistema a scala di grigio) su una superficie ruvida o porosa che ne consenta il loro posizionamento in maniera univoca.

La superficie ruvida o porosa è normalmente costituita dallo smalto ceramico o dallo smalto porcellanato essiccati. Sono allo studio anche prodotti che una volta spruzzati sulla superficie di smalto cotto ne incrementano la ruvidità/porosità superficiale consentendo anche l'applicazione dell'inchiostro su smalto cotto.

L'inchiostro è costituito da un veicolo organico e da una sospensione colloidale stabile di particelle pigmentanti. Gli inchiostri vengono garantiti per 6 mesi se immagazzinati in condizioni appropriate (temperatura tra 20-25°C, bassa umidità e assenza di polvere), Figura 2. Le particelle pigmentanti devono poi avere la caratteristica di sviluppare, alle temperature di cottura del pezzo richieste, una gamma di colori sullo smalto di base su cui vengono applicate.

Starting from the big success of digital printing in the ceramic industry, it was explored the possible application of the same technology to the porcelain enamel with the aim to remove limitations of existing technologies, reduce costs and increase the flexibility of the decoration process.

DIGITAL PRINTING: PRINCIPLES

The working principle of digital printing is based on the projection of equal (if we adopt a binary system) or variable (if we adopt a grey scale system) ink drops onto a rough or porous surface that allow their positioning in an univocal way.

The rough or porous surface is normally represented by dry ceramic or porcelain enamel. Under study also products that once sprayed on fired enamel surface increase the surface roughness/porosity allowing the ink application of fired enamel.

The ink is made by a an organic vehicle and a stable colloidal suspension of pigment particles. Their shelf life is 6 months, if stored in appropriate conditions (temperature between 20-25° C, low humidity and absence of dust), Picture 2. Pigment particles should also have the property of developing, at the required firing temperature, a wide colour range onto the base coat enamel.



FIGURA 2: IMBALLAGGIO INCHIOSTRI COLOROBIA CINKS.

PICTURE 2: COLOROBIA CINKS PACKAGING.

L'inchiostro viene applicato tramite stampanti specifiche a getto d'inchiostro. Le macchine montano delle "barre" trasversali al senso di moto dei pezzi. Ciascuna barra è dedicata all'applicazione di un unico colore. Pertanto il numero minimo di barre su una macchina è quattro, sebbene, come anticipato, normalmente si possa arrivare fino a sei o più barre in funzione dello scopo con cui viene progettata la macchina e la complessità di disegno e di gamma colorimetrica che si vuole raggiungere, Figura 3.

The ink is applied with specific ink jet printers. The machines are equipped with "bars" positioned transversally respect the direction of piece movement. Each bar apply a single color. Therefore the minimum number of bars onto a machine is four, even if, as anticipated, it's possible to get till six or more bars depending on the project target of the machine, the image details definition and the desired colour range, Picture 3.

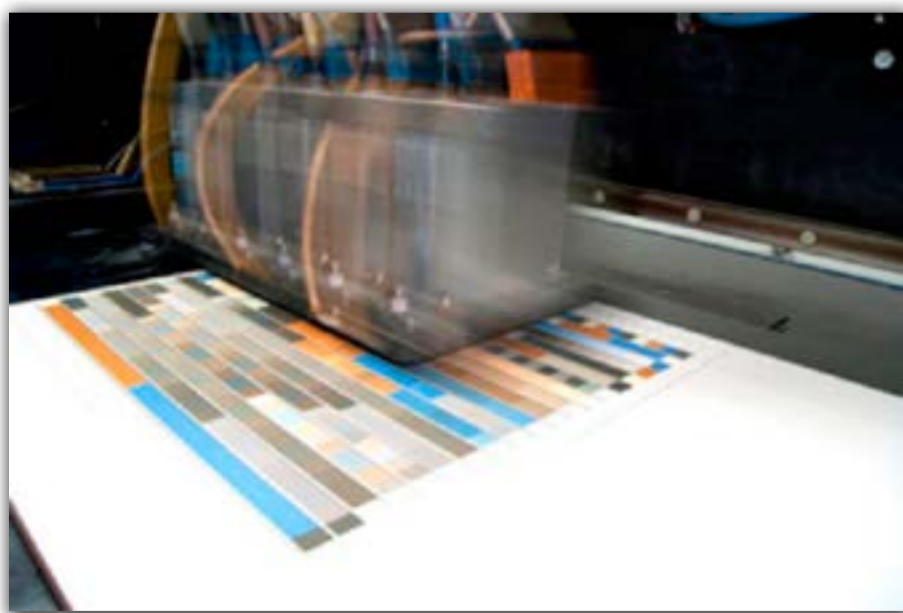


FIGURA 3: ESEMPIO DI MACCHINE DIGITALI IN FUNZIONE.

PICTURE 3: EXAMPLES OF RUNNING DIGITAL PRINTING MACHINES.

La barra monta a sua volta le “testine” che sono gli strumenti di applicazione dell’inchiostro. Le testine hanno una lunghezza tipica che può variare da 5 a 7 cm.

Sulla barra vanno pertanto montate tante testine quanto è la larghezza del pezzo da decorare, Figura 4. La scelta delle testine è un fattore molto importante in fase di progettazione della macchina.

The bar is equipped with “printheads”: the apparatus dedicated to the ink application. The printheads have a typical length in the range from 5 to 7 cm.

Each bar has to be equipped with the necessary printheads to cover the length of the piece to be printed, Picture 4. The printheads choice is a very important parameter to be taken into account during the design of the machine.

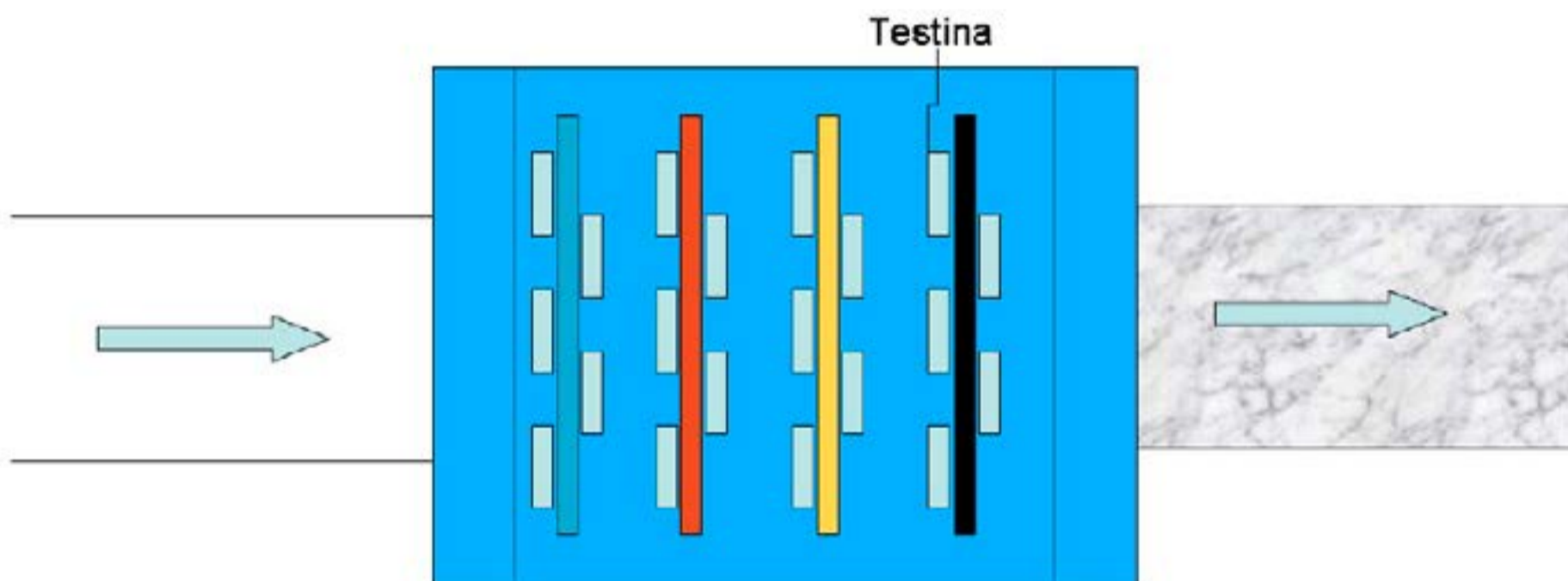


FIGURA 4: SCHEMA DI FLUSSO STAMPANTE A GETTO DI INCHIOSTRO A 4 BARRE.

PICTURE 4: FLOW SCHEME OF A FOUR COLOUR PRINTING MACHINE.

Le stampanti sono munite di dispositivo di trasporto dei pezzi a velocità regolabile. Il pezzo deve essere preventivamente applicato con smalto a umido e poi essiccato, ovvero “biscotto”. La temperatura del pezzo in corrispondenza delle testine non deve eccedere i 40 - 45°C per evitare fenomeni di condensazione dell’umidità sulle testine o di cambiamento della viscosità dell’inchiostro a causa della temperatura. Entrambe questi fenomeni potrebbero influenzare negativamente la corretta applicazione dell’inchiostro.

Le testine sono una parte molto importante della macchina perché dalla loro scelta ne dipende la produttività e il grado di complessità del decoro raggiungibile. La qualità dell’immagine nella decorazione a getto d’inchiostro dipende da:

- Indirizzabilità e Risoluzione, sono termini spesso utilizzati in modo intercambiabile per descrivere ciò che si richiede al sistema di stampa. L’indirizzabilità descrive in generale ciò che si desidera ottenere dal sistema di stampa a livello di progettazione, mentre

Printers are equipped with an adjustable speed pieces transfer device. A wet enamel should be applied on the pieces, then dried. The temperature of the piece in correspondence of the printheads should not exceed 40 - 45° C to avoid condensation of moisture on the heads or change of the ink viscosity due to the temperature. Both of these phenomena could adversely affect the proper application of the ink.

The printing heads are a very important part of the machine because their choice strongly influence the productivity and the reachable degree of complexity of the decoration.

The image quality in inkjet digital printing depends on:

- Addressability and Resolution, are terms often used interchangeably to describe what is required to the printing system. The addressability describes, in general, the target of the printing system at design level, while the resolution is the result really obtained. They are normally measured as dpi (dots per inch).

la risoluzione è il risultato effettivamente ottenuto. Si esprimono normalmente come dpi (dots per inch – punti per pollice).

- Il rapporto tra l'indirizzabilità e la capacità delle gocce di stendersi sul pezzo.
- La previsione e quindi la gestione dei possibili errori di posizionamento della goccia.
- La velocità alla quale la testina deve erogare le gocce di inchiostro per raggiungere la produttività richiesta.
- L'abbinamento di testina e inchiostro: normalmente i produttori di inchiostri vengono certificati dai produttori di testine.

In commercio vi sono diverse tipologie di testine che possono garantire una determinata risoluzione e produttività, in termini di quantità di inchiostro per unità di superficie.

Le testine attuali possono essere programmate in modo tale da funzionare con sistema (Figura 5):

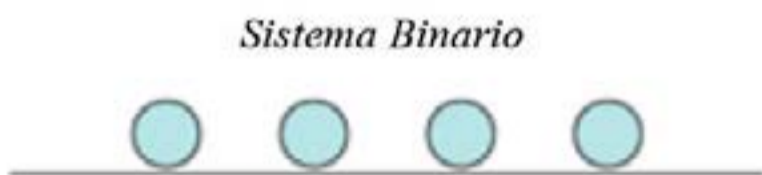
- Binario: tutti gli ugelli delle testine spruzzano gocce di ugual dimensione. Indicato per progetti con molto scarico d'inchiostro e con pochi dettagli.
- A scala di grigio: gli ugelli spruzzano gocce di dimensioni variabili, da 2 a 4 dimensioni diverse. Indicato per progetti che utilizzano una quantità medio/bassa di inchiostro contenenti sfumature o dettagli.

- The ratio between addressability and capacity of the drops to spread on the piece.
- The prediction and therefore the management of possible drop positioning mistakes.
- The speed at which the printhead must apply the inks drops to achieve the required productivity.
- The combination printhead and ink: usually ink manufacturers are qualified by the printheads manufacturers.

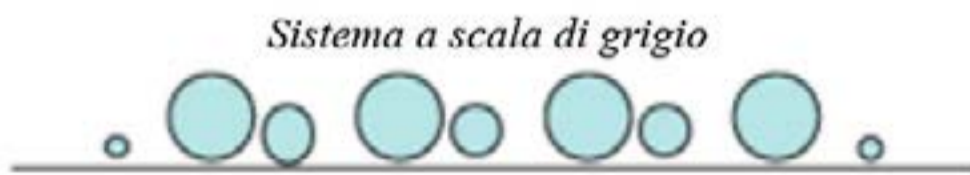
In the market there are different types of printheads that can guarantee a certain resolution and productivity, in terms of the amount of ink per unit area.

The printheads could work with the following systems (Picture 5):

- Binary: all printhead nozzles spraying drops of the same size. Suitable for projects with a lot of ink discharge and with few details.
- Grayscale: the nozzles spraying drops of variable size, from 2 to 4 different sizes. Suitable for projects that use medium/low ink quantity with the presence of shadows and details.



Sistema Binario



Sistema a scala di grigio

FIGURA 5: SCHEMATIZZAZIONE SISTEMA BINARIO E A SCALA DI GRIGIO

PICTURE 5: SCHEME OF BINARY AND GRAYSCALE SYSTEM

La dimensione base della goccia di inchiostro è di 12 pl (12×10^{-12} l), mentre gocce più grandi possono essere ottenute come multipli della goccia base, fino ad un massimo di circa 200 pl.

La distanza tra la testina e il supporto, nel campo ceramico varia da 2 a 5 mm fino ad arrivare in alcuni casi, presenza di rilievi, a 10 mm. Questo parametro è piuttosto rilevante nella definizione della risoluzione: più alta la distanza minore la risoluzione.

The basic size of the ink drop is 12 pl (12×10^{-12} l), while larger drops could be obtained as multiples of the basic drop, up to a maximum of about 200 pl. The distance between the printhead and the piece in the ceramic field range from 2 to 5 mm, up to 10 mm in some cases where reliefs are present. This parameter is quite relevant in the definition of the resolution: the greater the distance the lower the resolution.

DECORAZIONE DIGITALE APPLICATA ALLO SMALTO PORCELLANATO

La diffusione esponenziale della tecnologia digitale nel settore ceramico ci ha indotto a studiare la sua possibile applicabilità anche nel mondo dello smalto porcellanato.

Visto che il supporto deve essere ruvido o poroso ci si è orientati a verificarne l'applicabilità su uno smalto applicato ad umido e poi essiccato.

A questo punto è stato necessario fare un "profilo" dello smalto per ogni:

- Tipologia di smalto di supporto.
- Condizione di cottura applicata.
- Configurazione di colori scelta.
- Stampante digitale disponibile.

Il profilo consente di creare un file di dati che identifica lo sviluppo di colore una volta fissate le suddette condizioni e di prevedere le differenze tra il colore reale di un'immagine e quello che si otterrà sul pezzo.

Si è proceduto quindi a profilare le famiglie di smalto porcellanato:

- Smalti di fondo o diretti.
- Smalti di copertura: fritte trasparenti, semiopache, bianche.

Giungendo alla conclusione che solo le fritte di copertura sono idonee alla decorazione digitale e che la definizione e brillantezza di colore è tanto più nitida quanto più ci si sposta sulle fritte bianche. Anche le caratteristiche di fusibilità e composizione delle fritte influenzano il risultato di sviluppo colorimetrico: su questo punto sarebbero necessari ulteriori approfondimenti.

Le prove di trasferimento di immagini su smalto hanno dato risultati promettenti (Figura 6). Il disegno ha una buona definizione e lo sviluppo colorimetrico adeguato. Mancano purtroppo i colori forti e brillanti, come il rosso, il viola, l'arancio, sostituiti in pratica dalle diverse tonalità di marrone, e il giallo vivo, sostituito da un giallo meno intenso.

DIGITAL PRINTING APPLIED TO PORCELAIN ENAMEL

The exponential diffusion of digital technology in ceramic industry pushed the study of the application also in porcelain enamel world.

Taking into account that the support should be rough or porous, the investigation was directed on possible application of the technology on enamel applied by wet application and then dried.

At this point it was necessary to make a "profile" of the enamel per each:

- Kind of enamel used as base coating.
- Firing conditions.
- Choice of colours configuration.
- Available digital printer.

The profile allow to build up a data base that identifies the color development once fixed the up mentioned conditions and to predict deviations between the real color of an image and what is possible to obtain on the piece.

It was made a profile for each different porcelain enamel family:

- Ground coat and direct on enamels.
- Cover coat enamels: transparent, semi-opaque, white frits.

Concluding that only cover coat frits are suitable for the digital decoration and the color development improve when moving in the direction of white frits. The fusion flow and composition of the frits could affect the color development: on this point deeper investigation are needed.

The trials of transfer of an image on enamel gave promising results (Picture 6). The image show a good definition and an adequate colour development. Unfortunately lacking strong and brilliant colour, such as red, violet, orange, practically substituted by different brown nuances, and the intense yellow, substituted by a less brilliant yellow.



FIGURA 6: ESEMPI DI IMMAGINI DIGITALI TRASFERITE SU SMALTO PORCELLANATO

L'applicazione del decoro sullo smalto essiccato fa perdere, dopo cottura, di brillantezza alla superficie smaltata. Il decoro viene però perfettamente inglobato nello smalto e la resistenza all'abrasione e al graffio è paragonabile a quella di una superficie smaltata. Per recuperare brillantezza è possibile applicare sulla superficie decorata una "vetrina" di smalto trasparente di circa 30 - 40 μm . La scelta della vetrina deve essere fatta con l'obiettivo di garantire la compatibilità con lo smalto di supporto, per evitare di influenzare la qualità della superficie smaltata.

Allo stato dell'arte l'applicazione di questa tecnologia allo smalto porcellanato deve tener conto dei seguenti vincoli:

1. La superficie del pezzo da decorare deve essere perfettamente piana, anche eventuali svergolature potrebbero portare a difetti di riproduzione del disegno. In teoria è tecnicamente possibile sviluppare stampanti digitali con testine mobili capaci di seguire eventuali curvature della superficie da decorare.
2. Il decoro va applicato su uno smalto di copertura solo essiccato, quindi i pezzi devono essere preparati con tecniche applicative 2m/2c o 2m/1c o DWE.
3. Le immagini da rappresentare vanno selezionate tenendo conto che non è possibile sviluppare il rosso, il viola, l'arancio e il giallo vivo. Il loro grado di risoluzione e l'ampiezza colorimetrica sono vincolate al tipo di stampante, al numero di barre e al tipo di



PICTURE 6: EXAMPLE OF DIGITAL IMAGES TRANSFERRED ON PORCELAIN ENAMEL.

The application of the ink on the dry enamel cause a loose of gloss of the enamel surface after firing. The decor is, however, perfectly incorporated in the enamel and the resistance to abrasion and scratching is comparable to that of an enameled surface. To recover gloss it's possible to apply on decorated surface a transparent "glaze" with a thickness of about 30-40 microns. The choice of the glaze should be done with the target to guarantee the compatibility with the base coating, to avoid an influence on the quality of the enamel surface.

At the state of the art the application of this technology to the porcelain enamel must take into account the following constraints:

1. The surface of the piece to be decorated must be perfectly flat, even the piece deformation could drive to defects in reproducing the image. In theory it is technically possible to develop digital printers with movable printheads, capable of following any curvature of the surface to be printed.
2. The decoration should be applied on dry cover coat enamel, so that the parts have to be prepared with application techniques 2c/2f or 2c/1f or DWE
3. The images to be transferred should be selected taking into account that it is not possible to develop red, violet, orange and bright yellow colors. Their resolution and color range are linked to the type of printer, number of bars and type of printheads: in substance to the level of initial investment.

testine scelte: in sostanza al livello di investimento iniziale.

4. La superficie del pezzo decorato non è brillante, caratteristica ottenibile con la successiva applicazione di una vetrina trasparente.

Alla luce dei suddetti vincoli le possibili applicazioni pratiche potrebbero essere:

- Pannelli per architettura, con cura particolare alla loro progettazione e realizzazione in modo da garantirne la planarità nella fase di applicazione del decoro.
- Pannelli segnaletici o pubblicitari.
- Fondo di pentole e padelle.
- Cruscotti forno e piani comando piani cottura con caratteristiche di planarità.
- Altri pezzi piani.

CONCLUSIONI

Traendo ispirazione dal recente sviluppo della decorazione digitale nel mondo ceramico si sono realizzate delle prove di applicabilità di questa tecnologia nel campo dello smalto porcellanato.

Abbiamo ottenuto risultati molto promettenti in termini di risoluzione dell'immagine e di sviluppo del colore, tenendo conto che si sono utilizzati sia le stampanti che gli inchiostri attualmente in uso nel settore ceramico.

Ai fini di ottenere un risultato accettabile bisogna considerare i seguenti vincoli:

- Superficie del pezzo perfettamente piana.
- Decoro da applicare su smalto di copertura essiccato.
- Bassa gamma di sviluppo colore per quanto riguarda il rosso, viola, arancio e giallo soprattutto in termini di intensità e brillantezza.
- Superficie del pezzo non brillante, a meno di non applicare una vetrina superficiale apposita.

Possibili campi d'applicazione potrebbero essere:

- Pannelli per architettura
- Pannelli segnaletici o pubblicitari.

4. The surface of the decorated piece loose gloss, that could be recovered, if requested, applying a transparent glaze.

At the light of these constraints the possible practical application could be:

- Architectural panels, with particular attention to their design and construction in order to guarantee their flatness before the application of the decor.
- Signage and advertising panels.
- Pots and pans.
- Hobs and oven front controls, with flat shape.
- Other flat pieces.

CONCLUSIONS

Inspired by the recent development of digital printing in the ceramic world, some trials focused on the application of this technology to porcelain enamel have been realized.

The obtained results are very promising in terms of image resolution and color development, taking into account that have been used the same printers and inks of ceramic field.

In order to obtain an acceptable result the following constraints should be taken into account:

- The surface of the piece to be decorated must be perfectly flat.
- The decoration should be applied on dry cover coat enamel.
- It is not possible to develop red, violet, orange and bright yellow colours, especially in terms of intensity and brilliance.
- Decor surface with low gloss, that could be increased using a specific transparent glaze.

The possible application fields could be:

- Architectural panels.
- Signage and advertising panels.

- Fondo di pentole e padelle.
- Cruscotti forno e piani cottura con caratteristiche di planarità.
- Altri pezzi piani.

Rispetto alle tecnologie di decorazione attualmente in uso, tra cui primeggia la serigrafia, si avrebbe un notevole guadagno in termini di definizione dell'immagine, flessibilità, produttività e costo rendendola competitiva per settori applicativi specifici.

REFERENZE

- [1] I quaderni di Acimac – ed. 2012 – “Colorobbia Digital Space: innovazione e sincronizzazione dei processi ceramici nello spazio Colorobbia” di Fabio Avoni
- [2] I quaderni di Acimac – ed. 2012 – “La misurazione del colore in ceramica digitale” di Alessandro Beltrami
- [3] I quaderni di Acimac – ed. 2012 – “La smalteria digitale” di Marco Ferrari
- [4] I quaderni di Acimac – ed. 2011 – “Uno sguardo alla tecnologia inkjet per la decorazione di piastrelle ceramiche” di Terry O’Keffee, Baley Smith, Henrik Lauridsen

- Pots and pans.
- Hobs and oven front controls, with flat shape.
- Other flat pieces.

Compared with decoration technologies currently in use, among which excels the screen printing, the digital printing could allow a significant improvement in terms of image definition, flexibility, productivity and cost, making it competitive for specific application fields.

REFERENCES

COLOROBIA

Divisione Smalto Porcellanato

Il meglio dello Smalto Porcellanato
Orgogliosamente "Made in Italy"
Polveri Elettrostatiche
Premacinati
Composti
Fritte, Pigmenti, Aggiunte di macinazione

Porcelain Enamel Division

The Best for Porcelain Enamel
Proudly "Made in Italy"
Electrostatic Powders
Ready to Use
Ready To Mill
Frits, Pigments, Mill additions



COLOROBIA ITALIA S.p.A.

Sede Amm. Via Pietramarina, 123 - 50053 Sovigliana, Vinci (Firenze) Italia - Tel +39 0571 7091 - Fax +39 0571 709853
www.porcelainenamel.it

MODELLAZIONE DELLE PROPRIETÀ MECCANICHE DELLO SMALTO PORCELLANATO

MODELING OF VITREOUS PORCELAIN ENAMEL MECHANICAL PROPERTIES

BRAD POTTER, NICHOLAS CARBO, CHARLES BALDWIN

INTRODUZIONE

La scelta degli smalti porcellanati come rivestimento per forni, scaldabagni, lavatrici e vasche da bagno così come per griglie da cucina, pentole, pannelli per architettura e applicazioni industriali in genere come reattori chimici, avviene in virtù della sua resistenza al calore, alla durezza superficiale ed alla sua resistenza all'abrasione. Nonostante lo smalto sia un materiale fragile, ci sono crescenti aspettative per la sua resistenza alla scheggiatura, sfogliatura e/o resistenza allo shock termico.

Sin dagli albori della smaltatura industriale è stato studiato, con differenti approcci, il sistema composito acciaio/smalto sia nei confronti della resistenza alla frattura che dello stato di sollecitazione dovuto a compressioni residue nel rivestimento.^{[1][2][3][4][5]} È ben noto che la forza dello smalto derivi dallo stato di compressione residua che si sviluppa durante la fase di raffreddamento dello smalto stesso.^[6]

La compressione residua deriva dal basso coefficiente di dilatazione termica dello smalto, α , e da quello dell'acciaio base.^[7]

A causa delle differenze tra il coefficiente di dilatazione del metallo e quello dello smalto, per un singolo strato di smalto applicato solo su un lato di una striscia di acciaio, si può utilizzare la seguente equazione allo scopo di calcolare la sollecitazione di compressione uniforme nello smalto:

INTRODUCTION

Porcelain enamel coatings are selected for use because of their heat resistance, hardness, and abrasion resistance to line oven cavities, water heaters, clothes washers, and bathtubs as well as on pan supports, cookware, architectural panels, and general industrial applications such as reactor walls. Despite being a brittle material, there is increasing expectations for the chippage, spall, and/or thermal shock resistance of the enamel.

The fracture resistance and residual compressive stress state of the coating has been studied as a bilayer composite with different test approaches since the early days of industrial enameling^{[1][2][3][4][5]}. It is well established that the enamel's strength is from being in a state of residual compression that develops on cooling of the enamel.^[6]

The residual compression arises from the enamel having a lower coefficient of thermal expansion, α , than that of the steel base layer.^[7]

For a single layer ground coat that is only on one side of a steel strip, the following can be used for a uniform compressive stress in the enamel because of the differences between the coefficient of expansion of the metal and enamel:

$$\sigma_e^c = \left[\frac{1}{\left(\frac{t_e}{t_s}\right) \left(\frac{E_e}{E_s}\right) + 1} \right] E_e \Delta\alpha \Delta T + E_e \frac{h_n - z}{\kappa}$$

EQUAZIONE 1

EQUATION 1

dove t_e è lo spessore dello smalto, t_s è lo spessore dell'acciaio, E_e è il modulo di Young dello smalto, E_s è il modulo di Young dell'acciaio, $\Delta\alpha$ è la differenza dell'espansione termica, ΔT è la quantità di raffreddamento dalla comparsa delle tensioni di compressione residue, κ è il raggio di curvatura e $(h_n - z)$ è la distanza dall'asse neutrale. Da questo si può schematizzare la distribuzione delle tensioni in un sistema acciaio/smalto come riportato in figura 1.

where t_e is the enamel thickness, t_s is the steel thickness, E_e is the Young's modulus of the enamel, E_s is the Young's modulus of the steel, $\Delta\alpha$ is the difference in the thermal expansion, ΔT is the amount of cooling from the onset of residual compressive stresses, and κ is the radius of curvature and the term $(h_n - z)$ is the distance from the neutral axis. From this, the stress distribution in a 2 layer system can be schematically shown as in 1.

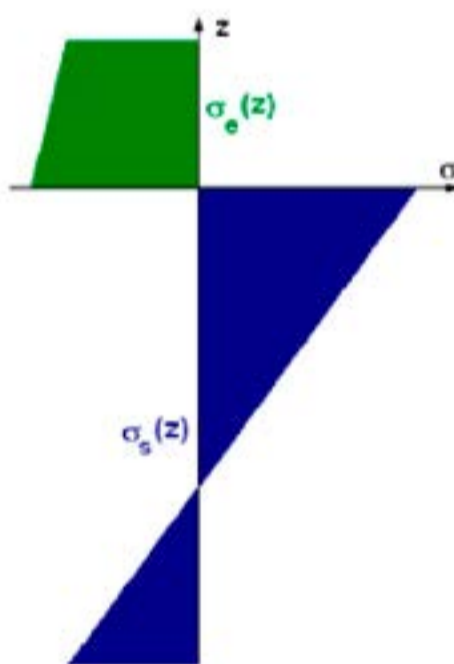


FIGURA 1. TENSIONE E COMPRESSIONE NEL SISTEMA ACCIAIO - SMALTO

FIGURE 1. TENSION AND COMPRESSION IN THE ENAMEL-STEEL COMPOSITE

Il modulo di Young dello smalto può essere teoricamente calcolato in GPa utilizzando l'approccio Yamane and Sakaino nell'Equazione 2.

The Young's modulus of the enamel can be theoretically calculated in GPa using the Yamane and Sakaino approach in 2.

$$E = \frac{0.0093 * \rho}{M} * \sum (T_{m,i} * X_i)$$

EQUAZIONE 2

EQUATION 2

dove ρ è la densità, M è il peso molare degli ossidi, T_m è il punto di rammollimento di ogni componente ossidico della fritta e X_i è la frazione molare di quell'ossido^[9]. La densità della fritta può essere misurata grazie al Principio di Archimede utilizzando le medie pesate delle percentuali molarie degli ossidi. Il modulo elastico è misurato sperimentalmente con un metodo a risonanza sonica^[10]. Specificatamente si può utilizzare il procedimento ASTM C1259 "Standard Test Method for Dynamic Young's modulus, Shear modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration": un singolo colpo elastico sferrato con uno strumento ad impulso crea una risonanza meccanica all'interno del campione di prova permettendone la determinazione del modulo.

La stima delle sollecitazioni compressive, per un singolo strato di smalto applicato su un campione piano di acciaio, è possibile una volta che sono stati determinati i coefficienti di espansione termica ed il modulo elastico. In realtà nei pezzi industriali le geometrie sono più complesse e possono essere presenti più strati di smalto. I manufatti in acciaio smaltato hanno spesso una serie di fori, asole, flange, imbutiture, e altre forme.

L'analisi degli elementi finiti (FEA) è un potente strumento per la determinazione del campo di stress nello smalto in grado di risolvere matematicamente grandi problemi complessi grazie alla scomposizione geometrica in blocchi chiamati elementi finiti. Le equazioni differenziali applicabili sono così trasformate in migliaia di equazioni risolvibili con l'algebra lineare. FEA è in grado di prevedere la prestazione di un manufatto in fase di progettazione ed è attualmente utilizzata in diversi settori dell'ingegneria e della scienza, come la meccanica, il trasferimento di calore, fluidodinamica, elettromagnetismo, acustica, biomeccanica, e altro ancora^{[11][12]}.

I modelli FEA sono composti da geometria del pezzo, materiali, eccitazioni e vincoli per calcolarne campi e potenzialità. La geometria è anche chiamata dominio o maglia ed è suddivisa in elementi. Le tradizionali equazioni di algebra lineare vengono applicate agli elementi nei punti di intersezione, chiamati nodi. Per gli smalti porcellanati, i materiali sono rivestimenti e substrati, mentre l'eccitazione è la deformazione creata dalla differenza di dilatazione termica. La geometria è quella del manufatto rivestito.

where ρ is density, M is the molar weight of the oxides, T_m is the melting point of each oxidic component of the frit, and X_i is the molar fraction of that oxide^[9]. The frit density can be measured by the Archimedes Principle, and weighted averages of the frit chemistry oxide molar percentages are used. The elastic modulus is measured experimentally by a sonic resonance method^[10]. Specifically, ASTM C1259 "Standard Test Method for Dynamic Young's modulus, Shear modulus, and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration" can be used. A singular elastic strike with an impulse tool creates a mechanical resonance within a test sample from which the modulus can be determined.

Estimation of the in-plane stresses in a single coat of enamel on a plane of steel is possible once the thermal expansion coefficients and elastic modulus are determined. In reality, geometries are more complex and multiple coats of enamel are used. Enamelled steel ware often has a number of holes, slots, flanges, embosses, and other shapes.

Finite element analysis (FEA) is a powerful tool for determining the stress field in the enamel by mathematically solving large complex problems by breaking the geometry down into building blocks called finite elements. The applicable differential equations are thereby transformed into thousands of equations solvable by linear algebra. FEA predicts the performance of a design and is currently used in various branches of engineering and science such as mechanics, heat transfer, fluid dynamics, electromagnetism, acoustics, biomechanics, and more^{[11][12]}.

FEA models contain a geometry, materials, excitations, and constraints to calculate fields and potentials. The geometry is also called the domain or mesh and is broken down into elements. The traditional linear algebra equations are applied to elements at intersection points called nodes.^{xiii} For porcelain enamels, the materials are the coatings and substrates while the excitation is the strain created by thermal expansion differences. The geometry would be the coated ware.

PROCEDURA

Il primo passo ha riguardato la validazione sperimentale degli input per i modelli FEA per definire correttamente le condizioni al contorno e le proprietà dei materiali. Lo studio di Design of Experiment (DOE) per misurare la resistenza alla torsione di diverse combinazioni di smalto di fondo e di copertura è stato svolto grazie al software EChip. Nel complesso sono stati esaminati due differenti smalti di fondo e quattro differenti smalti di copertura utilizzando come variabili il coefficiente di espansione termica e le condizioni di cottura determinando l'angolo di torsione tramite il test PEI T-5. I materiali selezionati per la prova e la modellazione sono mostrati in Tabella 1. Gli smalti di copertura C e D sono stati selezionati per il primo DOE in quanto materiali di rivestimento nuovi sviluppati da Ferro. La seconda serie di smalti di copertura (E ed F) sono stati scelti in quanto simili chimicamente, ipotizzando che avessero moduli simili. Il Modulo di Young dell'acciaio è un valore rilevabile in letteratura; per gli smalti invece è stato calcolato utilizzando l'approccio Yamane e Sakaino. Il coefficiente di espansione termica e la temperatura di transizione vetrosa sono stati misurati, per ogni smalto in polvere e su campioni di ghisa ricotta, utilizzando il dilatometro Orton push-rod. La barra dilatometrica dello smalto A è stata lavorata fino a dimensioni adatte per la misura sperimentale del modulo elastico tramite ASTM C1259.

PROCEDURE

The first step was to validate inputs for the FEA models experimentally to properly define boundary conditions and materials properties. Design of Experiment (DOE) studies to measure the torsion resistance of different ground coat/cover coat combinations were generated using the EChip software package. Overall, these were run using two different ground coats and four different cover coats with the coefficient of thermal expansion and firing conditions as input variables and determining the torsion angle via the PEI T-5 torsion test. The materials selected for testing and modeling are shown in 1. Cover coats C and D were selected for the first DOE because they were novel coating materials developed by Ferro. The second set of cover coats (E and F) were selected because of their very similar chemistry and therefore the hypothesis that they should have similar moduli. The Young's modulus of steel is a literature value; for the enamels, it was calculated using the Yamane and Sakaino approach. The thermal expansion and glass temperature were measured using Orton push-rod dilatometry run on cast annealed bars of each enamel powder. The dilatometer bar of enamel A was machined down to dimensions suitable for experimental measurement of the elastic modulus via ASTM C1259.

| Materiale | ρ (g/cc) | E (GPa) | α (x 10 ⁻⁶ /K) | T _g |
|---|---------------|---------|----------------------------------|----------------|
| Acciaio Steel | 7.86 | 200 | 12.1 | N/A |
| Ground Coat A (smalto di fondo) Ground Coat A (Base Coat) | 2.70 | 66.0 | 10.4 | 833°F (445°C) |
| Ground Coat B (Pirolitico) Ground Coat B (Pyrolytic) | 2.62 | 60.5 | 8.9 | 907°F (486°C) |
| Cover Coat C (pulibile all'acqua) Cover Coat C (Water-Clean) | 2.89 | 43.4 | 10.7 | 768°F (408°C) |
| Cover Coat D (Evolution®) Cover Coat D (Evolution®) | 2.68 | 58.0 | 8.5 | 881°F (471°C) |
| Cover Coat E (Bianco Fusibile) Cover Coat E (Soft White) | 2.69 | 56.9 | 10.7 | 824°F (440°C) |
| Cover Coat F (Bianco Refrattario) Cover Coat F (Hard White) | 2.67 | 61.2 | 8.8 | 892°F (478°C) |

TABELLA 1. SELEZIONE DEI MATERIALI

TABLE 1. MATERIAL SELECTION

La procedura di modellazione del progetto si è basata sulla simulazione delle tensioni residue nello smalto di copertura ed in quello di fondo tramite l'utilizzo del software FEA Lisa. I valori del Modulo di Young, α , e della densità utilizzati sono quelli dei due smalti di fondo

The modeling procedure of the project was to simulate the residual stresses in the cover and ground coats using the FEA software package Lisa. The input values of Young's modulus, α , and density are those of the two ground coats and four cover coats tested in the

e dei quattro smalti di copertura testati nei due DOE. Il valore del rapporto Poisson dell'acciaio pari a 0,21 è stato rilevato in letteratura. I primi modelli erano in 2D con 1 solo rivestimento, poi è stata aumentata la complessità sino a modelli 3D con smalto di fondo e di copertura e con un foro centrale. I modelli sono stati tutti sviluppati ipotizzando la perfetta aderenza dei rivestimenti all'acciaio, senza imperfezioni o impurità nella matrice vetrosa, con bordi taglienti e non arrotondati, con rivestimenti di smalto sufficientemente sottili così da non essere influenzati da possibili gradienti termici, con lo stesso velocità di raffreddamento a seguito della cottura e con ogni flessione nel modello risultato di spostamenti esagerati negli assi X, Y e Z. Gli spessori utilizzati sono stati di 0,75 mm per l'acciaio, 0,15 mm per lo smalto di fondo e 0,15 mm per lo smalto di copertura per un totale di 1,05 mm dell'intero sistema.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati dei due studi DOE che verificano l'angolo di torsione delle combinazioni smalto di fondo e di copertura sono mostrati in Figura 2. Il primo DOE sembrava contraddire la teoria che un coefficiente di espansione più grande aumenta la sollecitazione da compressione termica nello smalto verso l'acciaio. Il secondo DOE ha ripetuto l'esperimento modificando leggermente scelta dei materiali per ridurre l'influenza delle variabili. Il risultato del secondo DOE ha confermato la teoria che un coefficiente di espansione più grande, quando il modulo elastico dei due strati di smalto è all'incirca lo stesso, aumenta la resistenza del materiale. Le proprietà dei materiali sono state utilizzate come input per i modelli FEA.

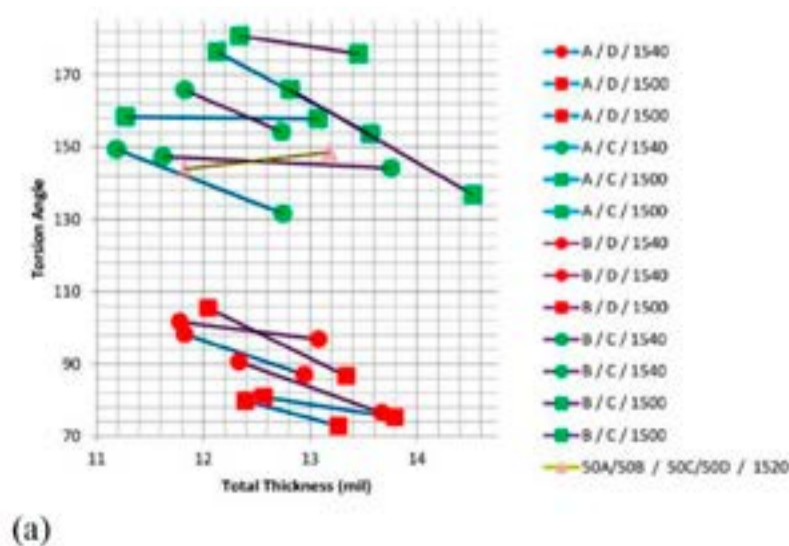


FIGURA 2. RISULTATI DEI DUE STUDI DOE

two DOEs. A literature value of 0.21 was used for the Poisson ratio of steel. The first models were 2D with 1 coating and complexity was increased up to 3D models with both ground coat and cover coat as well as a center hole. The models are all under the assumptions that there is perfect adhesion between the coatings and the steel, there are no imperfections or impurities within the enamels, edges are sharp and not rounded, the enamel coatings are thin enough to ignore thermal gradients that may appear, the temperature drop on cooling was the same for each model, and any bending in the model is a result from displacements exaggerated in the X, Y, and Z directions. The layer ratios used were 0.75 steel, 0.15 ground coat, 0.15 cover coat out of 1.05

RESULTS AND DISCUSSION

The results of the two DOE studies that tested the torsion angle of the ground and cover coat combinations are shown in 2. The first DOE seemed to have contradicted the theory that a larger expansion coefficient increases the compressive thermal stress in the enamel to the steel. The second DOE repeated the experiment with the material selection altered slightly to reduce the influence of confounding variables. The result of the second DOE confirmed the theory that a larger expansion will increase the strength of the material when the elastic modulus is roughly the same between the two enamel cover coats. The materials properties were used as inputs for the FEA models.

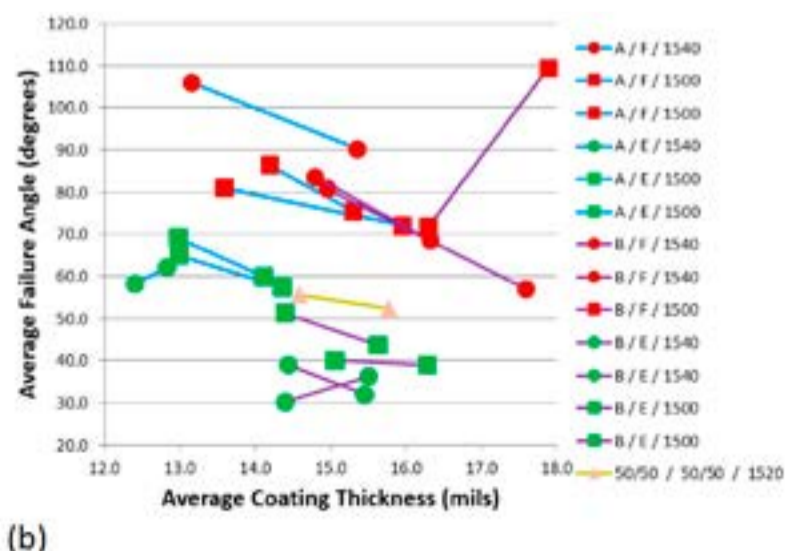


FIGURE 2. RESULTS FROM THE TWO DOE STUDIES

L'esattezza del calcolo del modulo elastico è stata confermata dal Sonic Test ASTM C1259 effettuato sulla barra di espansione dello smalto lavorata sino a dimensione adatta. I moduli sperimentali rilevati pari a 65,3 e 66,6 GPa concordano strettamente con il valore calcolato di 66,0 GPa. I risultati riportati nella Figura 3 sono relativi ad un modello rettangolare 2 x 1 approssimato ad un campione di laboratorio di 6" x 12".

Confirmation of the calculated elastic modulus was done by machining the expansion bar of enamel down to a size suitable for sonic modulus testing by ASTM C1259. The experimentally obtained moduli of 65.3 and 66.6 GPa closely agreed with the calculated value of 66.0 GPa. Results are shown in 3 for a modeled domain of a 2 x 1 rectangle approximating a lab 6" x 12" test plate.

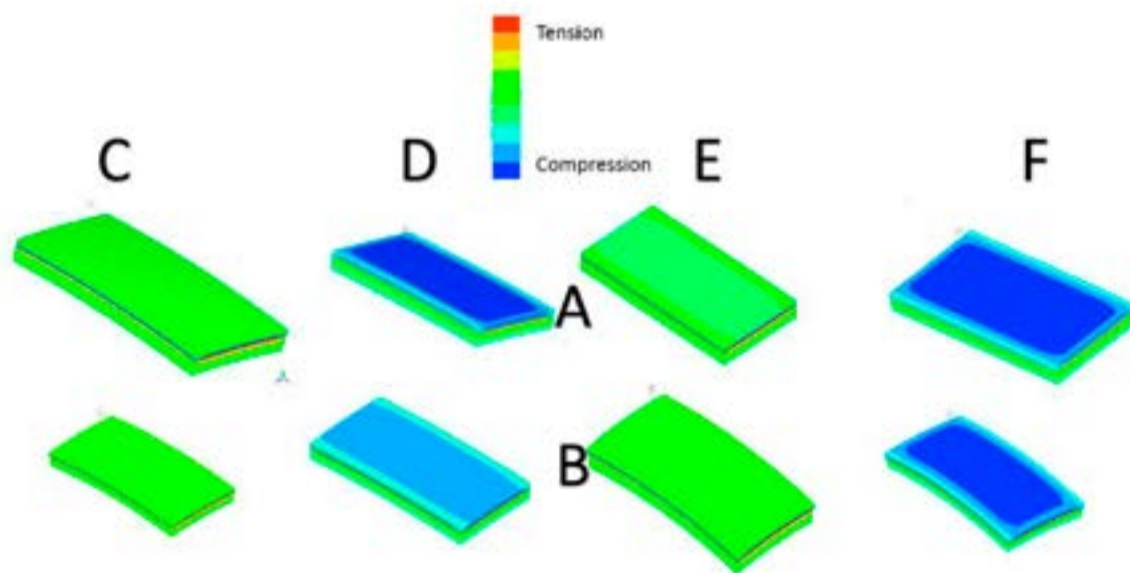


FIGURA 3. MODELLI FEA 2x1 TRIDIMENSIONALI – DUE STRATI DI RIVESTIMENTO

FIGURE 3. FEA MODELS OF 2x1 THREE-DIMENSIONAL TWO-COAT MODELS

Mediante FEA si è proceduto alla determinazione della compressione residua per tutte le combinazioni di rivestimento, questa è stata analizzata in diverse posizioni lungo la sezione trasversale (asse y), la lunghezza (asse z) e la profondità (asse x). Le combinazioni BE, con una minore compressione residua dello smalto di copertura, e BF, con una compressione residua maggiore, sono comparate in Figura 4. La diminuzione di compressione residua in prossimità dei bordi è correlata con la nota maggiore suscettibilità alla scheggiatura dello smalto sui bordi stessi.

The compressive stress was determined by FEA for all the coating combinations and analyzed along the different locations along the y-axis cross-section at different points along the z-axis length and x-axis width of the domain. Combination BE, which had a lower residual cover coat stress, and BF, which had a higher residual cover coat stress, are shown in 4 for comparison. The decrease in residual compression at edges correlates with the known greater susceptibility of enamel to edge chippage.

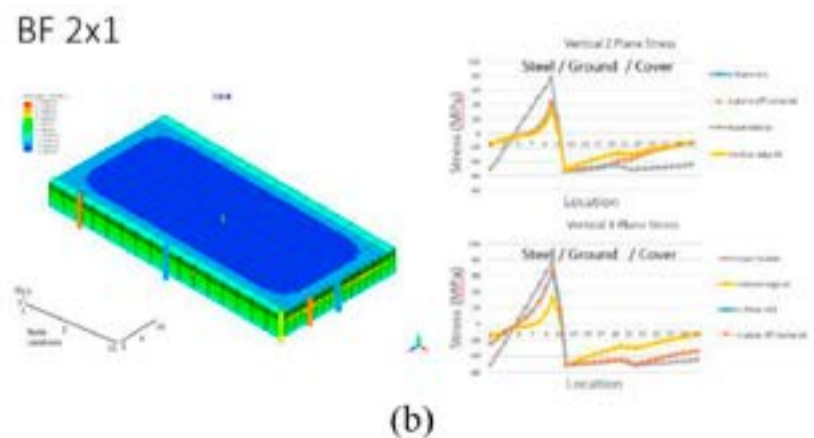
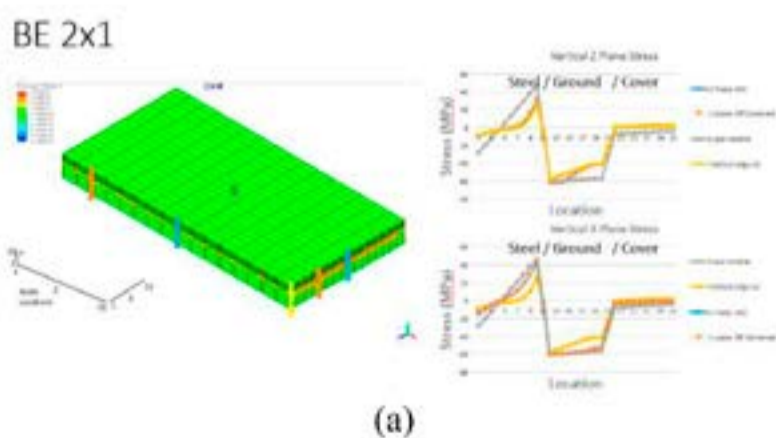
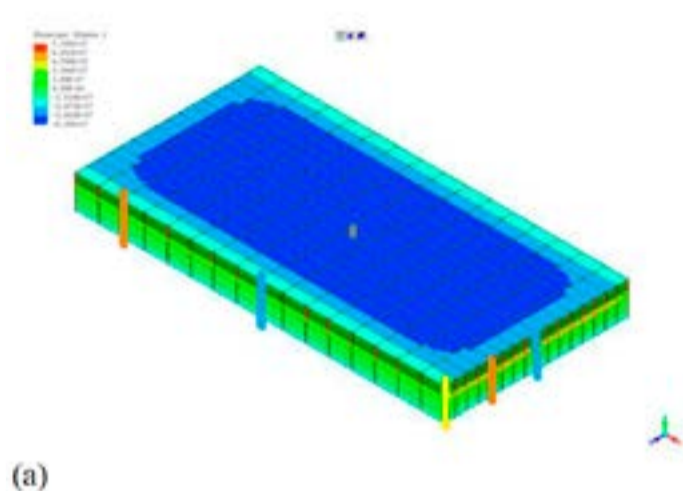


FIGURA 4. TENSIONE NELLA SEZIONE TRASVERSALE PER (A) COMBINAZIONE A BASSA TENSIONE BE E (B) COMBINAZIONE AD ALTA TENSIONE BF

FIGURE 4. CROSS-SECTIONAL STRESS FOR (A) LOW STRESS COMBINATION BE AND (B) HIGH STRESS COMBINATION BF

Per meglio simulare il comportamento di un manufatto industriale che necessita di fori o fessure di fissaggio è stato aggiunto un foro centrale al campione. L'effetto di quest'ultimo sulla tensione di compressione residua è mostrato in Figura 5.



A center hole was added to the domain to better simulate actual enameled ware that might contain a hole or slot for a fastener. The significant effect on the residual compressive stress field is shown in 5.

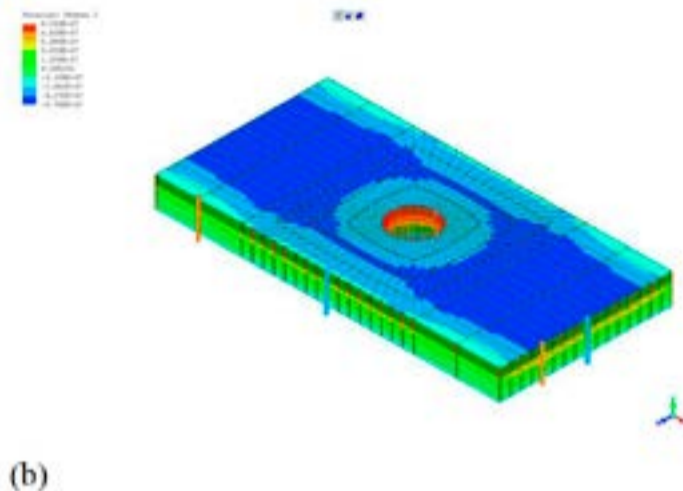


FIGURA 5. COMPARAZIONE DELLA DISTRIBUZIONE DELLA TENSIONE RESIDUA PER BF (A) SENZA FORO E (B) CON FORO CENTRALE

FIGURE 5. SIDE BY SIDE OF THE STRESS DISTRIBUTION FOR BF (A) WITHOUT A HOLE AND (B) WITH A CENTER HOLE

Le aree sotto le curve di distribuzione della tensione residua sono state integrate per potere classificare le combinazioni dei rivestimenti nei modelli 2 x 1. La tensione residua maggiore per lo smalto di fondo deriva dalla combinazione BC mentre quella per lo smalto di copertura si ha con la combinazione AF. Quando le due concentrazioni di tensione vengono sommate, il rivestimento BF mostra le sollecitazioni maggiori uniformemente distribuite nello smalto di fondo ed in quello di copertura.

The areas under the stress distribution curves were integrated to rank the coating combinations in the 2 x 1 models. The largest ground coat compressive stress is from the combination BC, and the largest cover coat compressive stress is from AF. When the two stress concentrations are totaled, coating BF had the largest overall and evenly distributed stresses in the cover and ground coats.

CONCLUSIONI

I due studi DOE hanno mostrato come la resistenza alla frattura dei rivestimenti sia direttamente influenzata da differenze di dilatazione termica e dalle interazioni tra i diversi moduli di Young. Il valore del Modulo di Young misurato col metodo ASTM C1259 sullo smalto di fondo A è risultato allineato a quello ricavato da calcoli teorici. Questo fa ritenere che l'equazione utilizzata fornisca una accurata approssimazione del valore del modulo di Young utilizzabile nel modello FEA per ogni vetro sino a quando non si proceda all'analisi di ulteriori campioni. Il modello FEA ha riprodotto qualitativamente i risultati degli studi DOE sulla torsione. Qualsiasi combinazione di smalto di fondo o

CONCLUSIONS

The two DOE studies showed the coating fracture resistance was directly influenced by thermal expansion differences as well as the interactions between the different Young's moduli. There was good experimental agreement in the theoretical Young's modulus calculations and the experimental value of ground coat A measured by ASTM C1259. This appears to be an accurate approximation of the Young's modulus for each glass suitable for FEA model inputs until more samples can be tested. The FEA model qualitatively reproduced the results of the torsion testing DOEs. Any combination with a harder ground coat or cover coat increased the residual compression for enamels with similar Young's

di copertura più duro ha aumentato la compressione residua per smalti con modulo Young simile. L'importanza relativa della distribuzione della tensione residua concorda con i risultati ottenuti dagli studi DOE e con la letteratura. Alcune combinazioni hanno fatto rilevare posizioni diverse per la massima tensione residua. La riduzione della tensione di compressione in prossimità dei bordi è concorde all'esperienza nota. È stato possibile effettuare cambiamenti geometrici nel modello, ad esempio il foro centrale. I modelli hanno mostrato come il rivestimento di copertura nella zona attorno al foro centrale sia più fragile di quello di una superficie solida senza fori. Il sistema con la massima tensione globale si è dimostrato essere BF. I risultati sperimentali suggeriscono che l'utilizzo di smalti di fondo e copertura più refrattari garantiscono la massima resistenza alla deformazione e alla scheggiatura anche se per contro potrebbe risultare una aderenza inferiore, la comparsa di linee di deformazione e minore scorrimento durante la cottura. Il lavoro futuro avrà l'obiettivo di completare la comparazione fra i valori del Modulo di Young misurati sperimentalmente con quelli calcolati ed aumentare il livello della modellazione dei manufatti smaltati, tramite l'utilizzo di disegno CAD, per facilitare la progettazione ed il lavoro di prototipazione.

RINGRAZIAMENTI

Un sentito ringraziamento per il loro aiuto ed il sostegno a questo progetto va a:

- Dr. Mark De Guire della Case Western Reserve University per la consulenza come senior project a Brad Potter e Nick Carbo
- Kyla McKinley della Ferro per l'aiuto nel rivestimento e nella verifica delle barre di torsione
- Eric Jelen per la preparazione delle barre di espansione e per le prove effettuate sulle stesse
- Jonathan Salem at NASA-Glenn per l'esecuzione dei test di risonanza sonica sulle barre di espansione dello smalto di fondo A
- Renee Pershinsky per la correzione delle bozze.

modulus. The relative magnitudes of the stress distribution agreed with the two DOEs and prior literature. Some combinations had different locations for the maximum residual compressive stress. Reductions in compression at edges agreed with known experience. It was possible to drive geometry changes into the model such as a center hole. The models showed the cover coat areas around a hole are more fragile than a solid surface. The system with the highest overall stress was BF. While experimental results suggest a hard ground coat and a hard cover coat would have the highest resistance to strain or chippage, possible trade-offs could be weaker bond, strain lines, and less flow during firing. Future work would have the goals of completing comparison of experimentally measured Young's Moduli to the calculated values as well as scaling the model up to using CAD drawings of actual enameled parts to facilitate design and prototype work.

ACKNOWLEDGEMENTS

The following individuals are thanked for their support on this project:

- Dr. Mark De Guire at Case Western Reserve University, for serving as the senior project advisor for Brad Potter and Nick Carbo
- Kyla McKinley at Ferro for helping with coating and testing of torsion bars
- Eric Jelen for helping to make and test expansion bars
- Jonathan Salem at NASA-Glenn for running the sonic resonance testing of the expansion bar of ground coat A
- Renee Pershinsky for proofreading.

BIBLIOGRAFIA

REFERENCES

- [1] Paul L. Smith, "Chipping Resistance of Enamels," Proc. PEI Tech Forum 3, pp. 37-47 (1938).
- [2] D.C. Bowman, "Stress as Related to Physical Properties of Titania Cover Coats," Proc. PEI Tech Forum 26, pp. 237-244 (1964).
- [3] Mitchell Horton and Andrew Stash, "Chip Resistance of Two-Coat/One-Fire Porcelain Enamels as Determined by Torsion Testing," Proc. PEI Tech Forum 56, pp. 1-7 (1994).
- [4] Joseph F. Uher and Charles M. Loane, Jr., "Effect of Rate of Temperature Change on Stress in Porcelain Enamel," Proc. PEI Tech Forum 41, pp. 173-7.
- [5] William D. Faust, "Stress and Strain in Enamel Composites: A Practical Viewpoint," Proc. PEI Tech Forum 59, pp. 101-111 (1997).
- [6] Steven Cooreman, Philippe Gousselot, Marc Leveaux, Patrick Pol, Joachim Antonissen. "Understanding thermal wrapping and sagging in enameled steel parts through an integrated FE simulation" ArcelorMittal Global R&D Gent, 2009
- [7] A.I. Andrews, Silvano Pagliuca, William D. Faust, Porcelain (Vitreous) Enamels: The Preparation, Application and Properties of Enamels, (The International Enamellers Institute: Mantova, Italy, 2011), pp.65-88.
- [8] Filip Van den Abeele and Patrick Goes, "Multiphysics Approach to Model Solidification during Enamelling," Excerpt from Proc. COMSOL Users Conference (2007), p.1.
- [9] Yamane, Masayuki, and Teruo Sakaino, "Calculation of Young's Modulus of Glass from its Chemical Composition and Density," Glass Technology, 15, 5, October 1974.
- [10] R.E. Cowan, A.W. Allen, and A.L. Freidberg, "Effect of Temperature on Modulus of Elasticity of Porcelain Enameled Steel," J. Am. Ceram. Soc., 39, 9, September 1956.
- [11] John R. Brauer, Ed., What Every Engineer Should Know About Finite Element Analysis, Second Edition, Revised and Expanded, (Marcel Dekker: New York, 1993), pp. 1-7.
- [12] Barna Szabó and Ivo Babuška, Introduction to Finite Element Analysis, (Wiley: Chichester, UK, 2011), pp. 1-14.
- [13] Tom Wormald, "Finite Element Analysis Applications for the Appliance Industry: Solutions in Steel™," Proc. PEI Tech Forum 63, pp. 75-80 (2001).

INNOVATION

PERFORMANCE



Where innovation
delivers performance™

R I C E R C A

•
C O M P E T E N Z A

•
I N N O V A Z I O N E

•
A F F I D A B I L I T À

•
E S P E R I E N Z A

•
A S S I S T E N Z A

www.ferro.com

Ferro Coatings Italy Srl

Via Ferrari Carazzoli, 1 - 41042 Fiorano Modenese (Modena) Italy
Phone: +39 0536-836711 - Fax: +39 0536-836710

SMALTI PORCELLANATI FACILI DA PULIRE (EASY TO CLEAN) E CATALITICI

VITREOUS ENAMELS FOR EASY-TO-CLEAN AND CATALYTIC COATINGS

L.L. BRAGINA, O.V. SHALYGINA, N.A. KURYAKIN, N.M. GUZENKO, V.I. HUDIAKOV, V.Z. ANNENKOV

INTRODUZIONE

Attualmente lo sviluppo di apparecchiature domestiche con elevati livelli di proprietà funzionali, particolarmente per le cucine a gas ed elettriche, per i forni elettrici ed a microonde ed altre apparecchiature per la cottura dei cibi è uno requisiti essenziali. Fra le varie soluzioni tecniche che rendono un apparecchio di cottura affidabile, durevole ed esteticamente piacevole dobbiamo ricordare l'uso di finiture porcellanate dell'acciaio a basso titolo di carbonio di tipo easy to clean (ETC) e catalitico^[1].

Dall'analisi degli sviluppi tecnici nel campo delle finiture smaltate nel settore degli elettrodomestici per la cottura nei vari paesi e negli ultimi decenni, emerge la seguente cronologia. Nel 1960 il primo rivestimento smaltato funzionale sviluppato per mantenere pulita la superficie dei forni di cottura è stato quello pirolitico. Il ricoprimento pirolitico durante un ciclo termico di pulizia a 450°-550°C effettuato dopo la cottura del cibo in forno permette la decomposizione dei residui di cibo senza alcun danno dello strato funzionale del strato smaltato. I residui di cibo sono distrutti mediante pirolisi ed i residui rimossi dal forno sotto forma di ceneri^[2]. Successivamente sono stati sviluppati smalti catalitici che alla temperatura di cottura del forno ossidano i residui di cibo sulla superficie smaltata durante il ciclo di cottura del cibo. Gli smalti catalitici sviluppati da A.

INTRODUCTION

At the present time development of the manufacturing of domestic appliances with high level of performance characteristics, particularly gas and electric stoves, ovens, microwaves, roasters etc., remains relevant. Among various technical solutions that provide high degree of reliability, durability, aesthetic qualities of these products, and simultaneously their competitiveness in different market sections one should distinguish the use of vitreous-enamel easy-to-clean and catalytic coatings for low carbon steels^[1].

Analysis of multiannual history of innovative developments in the field implemented by specialists from multiple countries allowed to mark out the following steps. The first and the most energy consuming technology of facilitating the cleaning process for ovens came up in 1960s. It involved the use of pyrolytic coatings capable to withstand high temperatures in oven chamber, which allows decomposition of food residues under pyrolysis without damage. Residues are destroyed under pyrolysis without combustion and easily removed from the inner surface of ovens in the form of ash^[2]. Then the coatings with catalytic fillers have been developed, that provided the process of oxidative degradation of organic compounds under normal operating temperatures of domestic oven. Fundamental principles of such coatings developed

Stiles contengono particelle catalitiche sulla superficie del ricoprimento smaltato che assicurano tale funzionalità. Inizialmente sono stati usati ossidi di metalli di transizione e metalli nobili^[3]. Successivamente è stato dimostrato che l'uso di carburi, siliciuri, boruri e nitru-ri di metalli di transizione risultavano efficaci nell'attivazione delle proprietà catalitiche del ricoprimento smaltato^[4]. Nel 1970 sono stati sviluppati ricoprimenti catalitici con nuovi catalizzatori in grado di demolire la catena carbonica anche di acidi allo stato solido^[5]. Gli smalti facili da pulire "easy To Clean (ETC)" facilitano la pulizia delle superficie smaltate delle apparecchiature di cottura e sono state introdotte nel 1990^[6]. Lo sporco su queste superfici viene eliminato a freddo con l'ausilio di comuni detergenti. Sono stati sviluppati smalti che si puliscono con il vapore acqueo^[7]. Dal punto di vista del risparmio energetico, gli smalti ETC e catalitico sono preferibili in quanto non richiedono cicli di pulizia a caldo dopo la cottura dei cibi (fig.1).

by A. Stiles have involved fusing catalytic particles into the surface of enamel coating. Initially oxides of transition metals and noble metals were widely chosen as catalysts^[3]. Subsequently, the use of carbides, silicides, borides and nitrides of transition metals has been proven effective^[4]. In 1970s catalytic coatings with new types of catalysts, viz. solid acid cracking catalysts, have been proposed^[5]. Easy to clean (ETC) enamels were the next step in facilitating the cleaning of domestic stove surfaces. They were first presented in early 1990s^[6]. Residues on their surface of respective coatings are easily cleaned off with detergents under room temperature. Also, enamels cleaned by the action of steam are known^[7]. From the viewpoint of energy saving ETC and catalytic coatings are more preferable, with easy to clean coating being more durable (fig.1).

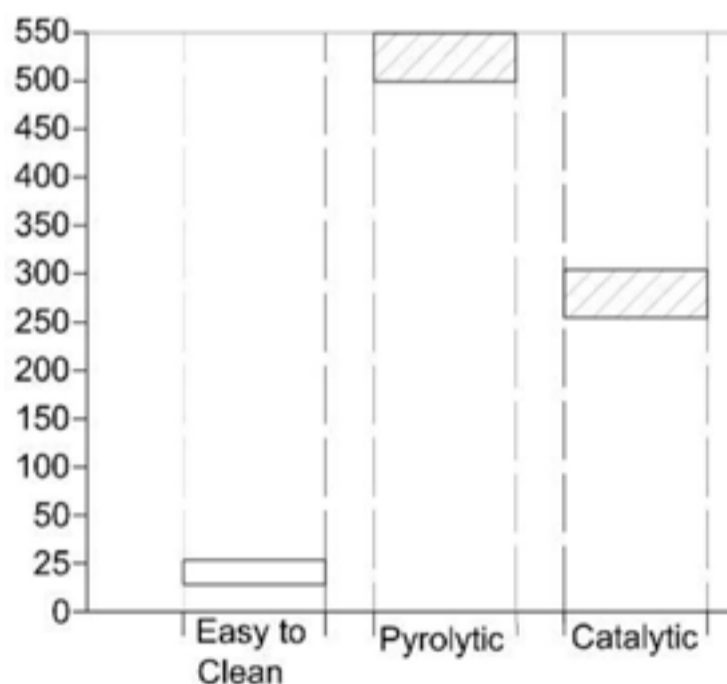


FIGURA 1: TEMPERATURE DEL CICLO DI PULIZIA

FIGURE 1: TEMPERATURE OF CLEANING OF COATINGS FOR OVENS

Le caratteristiche dei ricoprimenti ETC e catalitico, indipendentemente dalla tipologia e formulazione specifica sono: l'ottenimento di una superficie vetrosa libera da difetti con una bassa tensione superficiale e un'alta durezza per l'ETC^[1], mentre per il catalitico l'ottenimento di una struttura porosa sinterizzata dello strato vetroso contenente ossidi catalitici e refrattari^[8]. Le composizioni ossidiche di questi tipi di smalto differiscono in modo sostanziale così come le loro pro-

Main conditions of obtaining ETC and catalytic coatings, regardless their type and composition, are following: for easy to clean coatings – obtaining defect-free surface of coatings with reduced surface free energy and increased hardness^[1], while for catalytic coatings – obtaining porous sintered structure of vitreous-enamel layer that contains catalytically active particles of filler material^[8]. Developed enamels for each of these coating types substantially differ in composition,

prietà chimico fisiche e di fusibilità. Lo sviluppo di una formulazione unica di un vetro che coniuga entrambe le funzionalità è un progetto di estremo interesse commerciale ed è l'obiettivo di questo lavoro.

PRINCIPI PER LO SVILUPPO DI UNO SMALTO COMBI

Per lo sviluppo di una unica composizione di ricoprimenti smaltati a doppia funzionalità ETC e catalitica bisogna considerare le prestazioni da ottenere (fig.2)

physico-chemical properties and melting characteristics. That is why development of single composition that would act as a base for obtaining both easy-to-clean and catalytic self-cleaning glass coating is of substantial interest and comprised the aim of the work.

PRINCIPLES OF OBTAINING SINGLE COMPOSITION

For the development of single composition – base of ETC and catalytic coatings the requirements to their performance characteristics are to be considered (fig. 2).

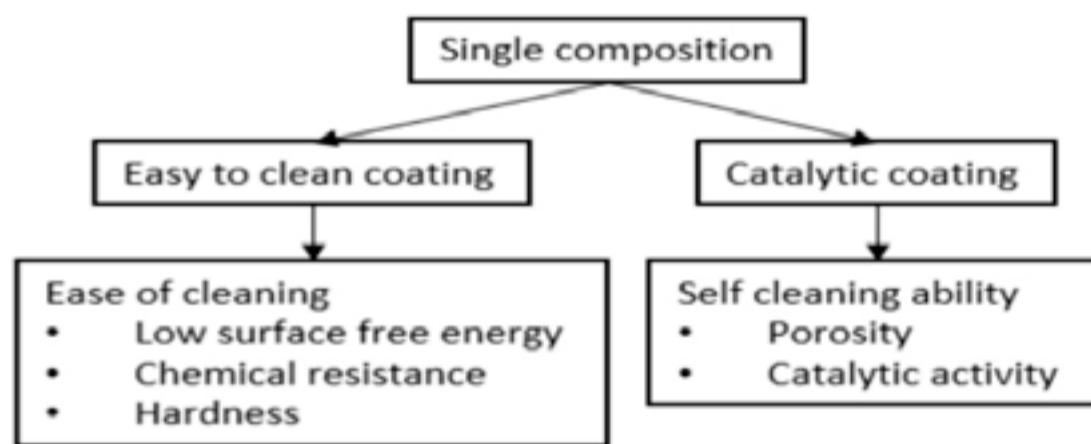


FIGURA 2: PROPRIETÀ DEI RICOPRIMENTI ETC E CATALITICI

FIGURE 2: PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF EASY TO CLEAN AND CATALYTIC COATINGS

L'insieme di queste proprietà è difficile da raggiungere con un sistema a frittta unica. Questa è la ragione per cui abbiamo studiato un sistema a due fritte, una con una matrice vetrosa e l'altra con ossidi che cristallizzano. L'obiettivo della prima frittta è di raggiungere un'elevata resistenza chimica (A+...AA secondo la EN 14483-1:2007) e compatibile con la seconda frittta che contiene i catalizzatori per sviluppare le proprietà catalitiche. La seconda frittta ha il compito di incrementare la durezza della frittta ETC e fornire gli ossidi catalitici quando mescolata con la prima.

Le combinazioni variabili di queste due fritte esibiscono nei ricoprimenti smaltati basse tensioni superficiali, facilità di pulizia ed efficaci proprietà catalitiche. Gli ossidi catalitici possono essere aggiunti alla frittta/e anche come aggiunte al mulino.

Complex of these properties is difficult to provide with the use of single frit. That is why the creation of double frit composition containing glass-matrix frit and crystallizing filler frit has been stipulated. The purpose of the first one was to mainly provide high chemical resistance of ETC coatings (A+ ... AA according to EN 14483-1:2007) and the function as a catalyst carrier to the self cleaning coatings. The second frit must provide hardness to ETC coatings and catalytic activity of self-cleaning coatings. The combination of these frits will provide minimal surface free energy and ease of cleaning of ETC coatings and effective self-cleaning of catalytic coatings.

These principles could be implemented under condition of proper selection of compositions of both frits; while the composition of filler frit must provide crystallization of required catalyst during firing, catalyst may also be incorporated into the composition as additive.

METODI ANALITICI

I metodi di analisi impiegati nello studio di ricerca sono stati: determinazione della resistenza chimica in accordo con la EN 14483-1:2007, analisi termo gravimetrica, analisi termica differenziale, analisi dilatometriche, diffrazione ai raggi X, determinazione dell'energia libera superficiale con il metodo Owens-Wendt-Rable, determinazione delle proprietà catalitiche secondo ISO 8291, determinazione delle proprietà autopulenti basate sulla perdita in peso dell'olio vegetale e test con marmellata di prugna, determinazione della fusibilità con microscopio ottico riscaldante, la fluidità sotto carico con il metodo di K.P.Azarov^[9], determinazione della rugosità con il rugosimetro Surtronic 3+ e microscopia ottica.

RISULTATI E DISCUSSIONE

SVILUPPO DELLA COMPOSIZIONE OSSIDICA DELLA FRITTA G A MATRICE VETROSA A COMPOSIZIONE UNICA

La composizione ossidica della fritta deve essere sviluppata per garantire le proprietà di fusibilità ottimali ed un'alta resistenza chimica da A+ ad AA, come necessario per le finiture ETC. Sulla base di queste assunzioni ed usando l'equazione "proprietà = f(composizione ossidica)" è stata calcolata la composizione chimica della fritta conforme alle seguenti caratteristiche:

- La temperatura del $\lg(\eta) = 2$ non dovrebbe superare 840 °C – Temperatura di smaltatura tipica dei forni di cottura
- TCLE della fritta nell'intervallo di 20-400 °C non superiore a $110 \cdot 10^{-7} \text{ m/m/}^\circ\text{C}^{-1}$, per minimizzare le sollecitazioni a trazioni durante la formazione dello strato di smalto
- La tensione superficiale dello smalto fuso inferiore a 250 mN/m
- Il rapporto molare degli ossidi della matrice vetrosa $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3$ pari a 4: 1 rispettivamente
- Il rapporto molare di $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$ pari a 1.5:1 rispettivamente per ottenere l'effetto polialcalino

La composizione chimica calcolata della fritta G contiene gli ossidi SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , CaO, MgO, Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , TiO_2 e F. Dalla sperimentazione è emerso che la temperatura iniziale di fusibilità sotto carico è $t_{\text{in}} = 595$

METHODS

Following method have been used in the work: determination of chemical resistance according to EN 14483-1:2007, gradient thermal analysis, differential thermal analysis, dilatometric method, X-ray diffraction analysis, Owens-Wendt-Rable method for the surface free energy determination, self-cleaning test according to ISO 8291, self-cleaning test based on the loss of plant oil, Plum Jam test, determination of flowability with high temperature microscope, fusibility under loading by K.P. Azarov^[9], roughness determination with Surtronic 3+ profilometer, optical microscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

DEVELOPMENT OF THE COMPOSITION OF FRIT G – GLASS MATRIX OF SINGLE COMPOSITION

Composition of developed frit must provide necessary melting properties and high chemical resistance of A+...AA class, required for ETC coatings. On the base of this and with the use of additive dependences $\text{Property} = f(\text{Composition})$ chemical composition of G frit has been calculated. It is corresponding to the following requirements:

- temperature of $\lg(\eta) = 2$ should not be higher than 840°C – temperature of firing of enamel coatings for ovens;
- TCLE of the frit in the temperature range of 20 – 400 °C should not exceed $110 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, which will provide absence of tensile stress during the formation of the coatings;
- surface tension of enamel melt should not be higher than 250 mN/m;
- ratio (mole) of the glass forming oxides $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3$ should be 4:1 respectively;
- ratio (mole) of $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$ should be 1.5:1 respectively for provision of polyalkaline effect.

Calculated composition of the frit G contains SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , CaO, MgO, Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , TiO_2 and F. It has been experimentally proved that the beginning temperature of the fusibility under load was $t_{\text{init}} = 595$ °C,

°C e quella finale $t_{fin} = 670$ °C mentre l'intervallo termico determinato secondo il metodo di K.P. Azarov $\Delta t = 75$ °C (fig. 3). Le caratteristiche di fusibilità della frittta G sono evidenziate nella figura 4. Le finiture smaltate con la frittta G mostrano una resistenza chimica di classe AA per cui la frittta può essere usata come componente di un sistema a frittta unica.

the end $t_{end} = 670$ °C, temperature interval of fusibility by K.P. Azarov $\Delta t = 75$ °C (fig. 3). Flowability characteristics are shown on the figure 4.

Respective coating had a chemical resistance of AA. Therefore, the frit G may be used as a component of single composition.

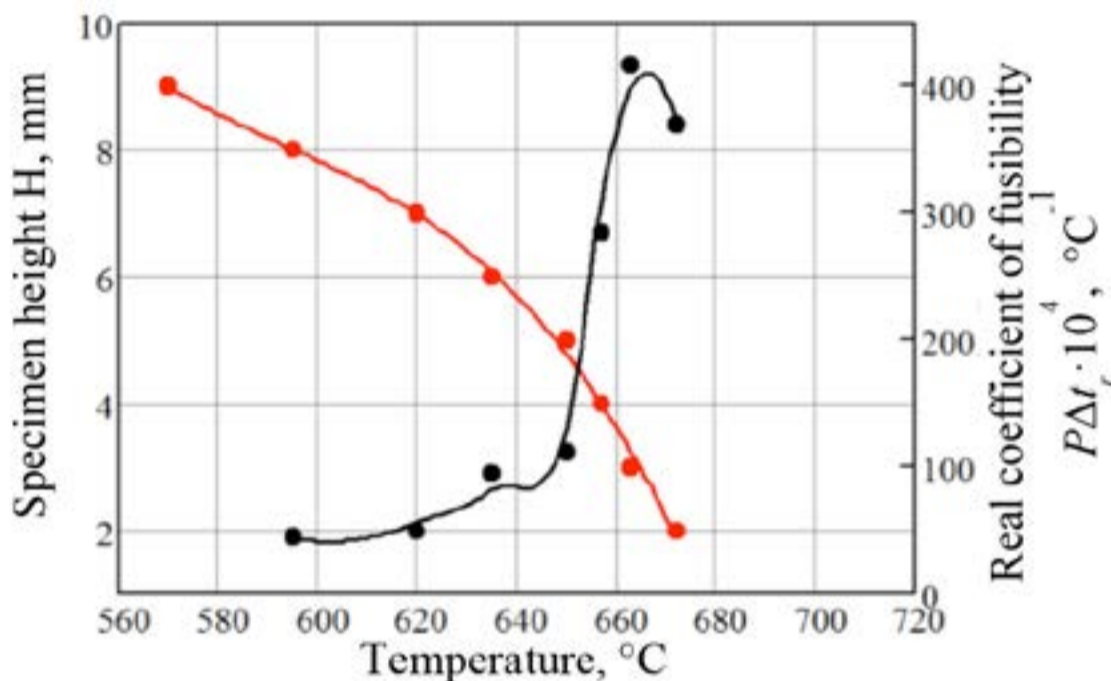


FIGURA 3: FUSIBILITÀ DELLA FRITTA G

FIGURE 3: FUSIBILITY OF THE FRIT G

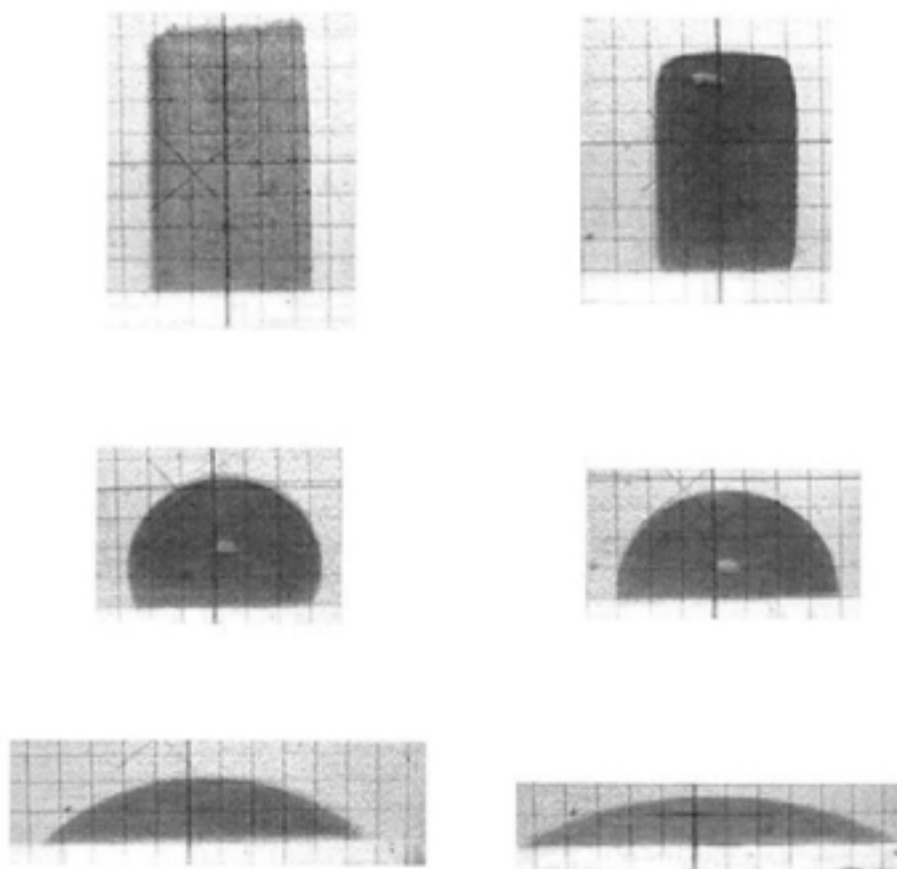


FIGURA 4: FUSIBILITÀ DELLA FRITTA

FIGURE 4: FLOWABILITY OF THE FRIT G

SVILUPPO DELLA COMPOSIZIONE OSSIDICA DELLA UNICA FRITTA W-CONTENENTE I CATALIZZATORI/REFRATTARI

La fritta W deve cristallizzare formando le fasi che conferiscono durezza alla fritta G (ETC) e le proprietà catalitiche all'autopulente finale. Con questo obiettivo e considerando i livelli di attività catalitica dei vari ossidi e sali dei metalli del gruppo 1 e 2 della tavola periodica degli elementi è stato scelto il silicato di calcio CaSiO_3 (wollastonite) mediante cromatografia dei prodotti di decomposizione dell'olio di soia^[10]. La wollastonite non solo esibisce buone proprietà catalitiche ma genera fasi nel fuso che incrementano significativamente la durezza del vetro ETC^[11]. Prodotti contenenti MnO_2 , ossido con ottime proprietà catalitiche sono stati aggiunti in composizione fino a concentrazioni da non compromettere le proprietà ETC del Vetro finale. È stata anche fatta una valutazione comparativa dell'attività catalitica della wollastonite dopata con gli altri ossidi sopra descritti nei confronti delle zeoliti, anch'esse usate per lo stesso scopo^[4]. Nello studio sono state usate zeolite NaA, mentre sono state usate fritte alcaline basso fondenti di borosilicato come matrice vetrosa di supporto. Sono state sviluppate 14 composizioni sulla base della fritta a matrice vetrosa con entrambi i sistemi di catalisi, di cui con 40% di catalizzatore su 100% di fritta. È stato verificato che i ricoprimenti con migliore proprietà autopulenti mediante valutazione della perdita in peso dell'olio vegetale dopo trattamento termico a 250 °C sono MW 400/50 (40% in peso di MnO_2 più 5% in peso di wollastonite) e MZ225/225 ((22.5% in peso di MnO_2 più 22.5% in peso di zeolite). Indipendentemente dalla quantità del complesso di catalizzatore usato all'incrementare della temperatura di cottura nell'intervallo 660 – 700 °C la porosità dell'autopulente si riduce sostanzialmente (fig. 5).

DEVELOPMENT OF THE COMPOSITION OF FRIG W – FILLER OF SINGLE COMPOSITION

The filler frit must crystallize with formation of phases that provide significant hardness of ETC and catalytic activity of self-cleaning coatings.

With this purpose and considering catalytic activity data for different oxides and salts of metals of 1 and 2 groups of periodic table, assessed by chromatography of soy oil decomposition products^[10], the calcium silicate CaSiO_3 – wollastonite. This compound is not only an effective decomposition catalyst, but also a phase that significantly increase hardness of glass-ceramic materials^[11]. Development and use of complex catalytic component that contains an oxidation catalyst – MnO_2 apart from the mentioned decomposition catalyst has been assumed important. To obtain self cleaning coatings it has been added as a part of composition in order to exclude the negative effect of this oxide on performance properties of ETC coatings. Assessment of the wollastonite function as a decomposition catalyst – component of the complex catalytic filler has been made in comparison with zeolites, used for the same purposes^[4]. In the work zeolite NaA has been used. Low-melting alkali borosilicate enamel has been utilized as a catalyst carrier. 14 compositions has been created on the base of glass-matrix frit and both oxidation and decomposition catalysts. They contained 5 – 40 mass % (over 100 %) catalysts. It has been established that the coatings with highest self cleaning ability by method of weight loss determination of vegetable oil after thermal treatment at 250 °C are MW400/50 (40 mass % MnO_2 and 5 mass % wollastonite), MW225/225 (22,5 mass % MnO_2 and 22,5 mass % wollastonite), MZ225/225 (22,5 mass % MnO_2 and 22,5 mass % zeolite). Regardless of the complex catalyst composition with the increase of firing temperature in the range of 660–700 °C open porosity of the coatings substantially decreases (fig. 5).

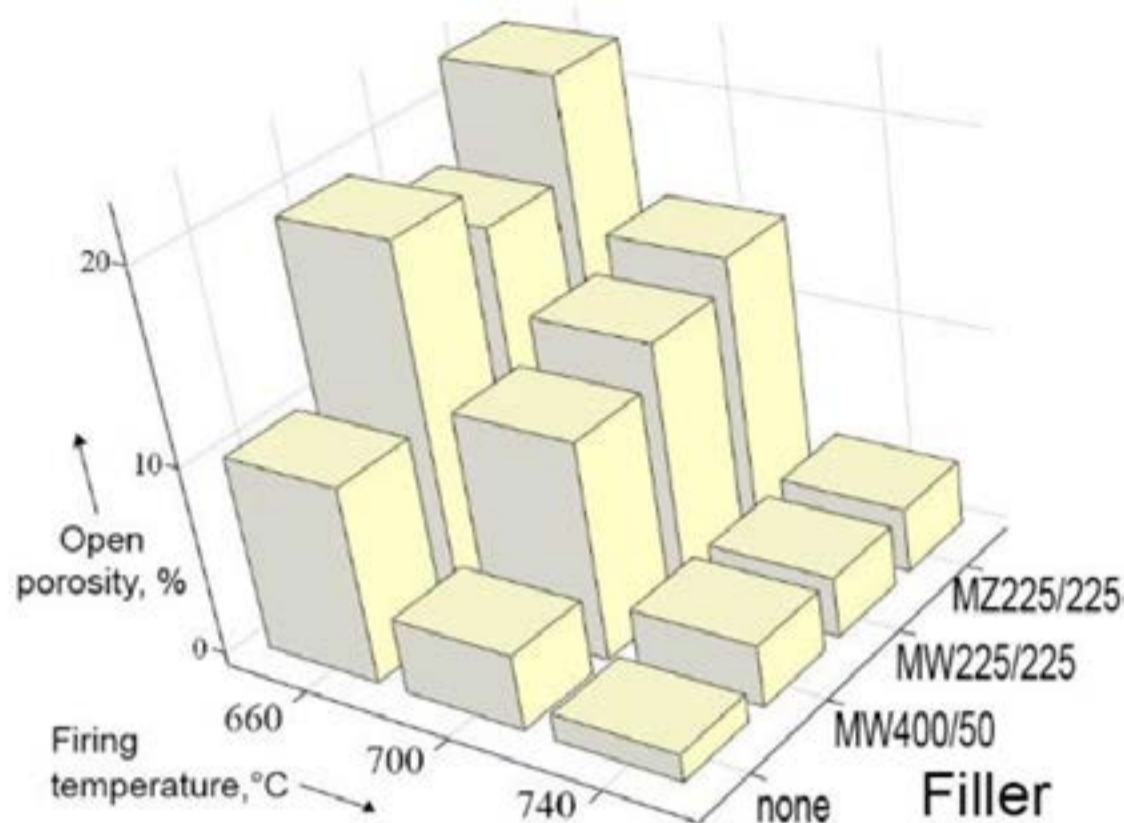


FIGURA 5: POROSITÀ DELLO SMALTO AUTOPULENTE

FIGURE 5: POROSITY OF SELF-CLEANING COATINGS

Tale comportamento dipende dall'incremento della quantità di fase liquida e dalla diminuzione della viscosità del vetro lungo il processo di fusione. Per questa ragione la cottura degli smalti autopulenti, sulla base delle formulazioni sviluppate è da eseguire a 660 °C che è a metà strada dell'intervallo termico di fusibilità $t_{in} - t_{fin}$. È stato altresì dimostrato che la wollastonite conferisce migliore attività catalitica a parità di concentrazione rispetto alla zeolite NaA e che può essere efficacemente utilizzata per la decomposizione dei grassi negli smalti autopulenti (tabella 1).

This is caused by the increase of the liquid phase and decrease of its viscosity accompanied by consolidation of the coating due to melting. For that reason the firing of the coatings on the base of experimental compositions is preferably done at the temperature of 660 °C, that corresponds to the intermediate value of fusibility $t_{init} - t_{end}$. It has been established that wollastonite provides better catalytic activity compared to zeolite NaA under their similar content and can be used in complex catalyst that provides destruction of fats (table 1).

| Smalto | Valutazione secondo ISO 8291 |
|-----------|------------------------------|
| MW400/50 | 14 |
| MW225/225 | 18 |
| MZ225/225 | 16 |

TABELLA 1: CAPACITÀ AUTOPULENTE DEGLI SMALTI

| Coating | Cycles according to ISO 8291 |
|-----------|------------------------------|
| MW400/50 | 14 |
| MW225/225 | 18 |
| MZ225/225 | 16 |

TABLE 1: SELF CLEANING ABILITY OF THE COATINGS

Le composizioni chimiche dei componenti vetro ceramici sono state sviluppate con il sistema ossidico $Na_2O - K_2O - CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ in base ai risultati ottenuti e considerando i requisiti chimico fisici della frittura W con gli additivi e delle proprietà della finitura smaltata. La cristallizzazione della wollastonite è stata mirata per l'intervallo termico di cottura. La cristallizzazione della wollastonite è stata verificata nell'intervallo termico

Chemical composition of the glass-ceramic component has been developed in the $Na_2O - K_2O - CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ system based on obtained results and considering requirements to both physico-chemical properties of frit-filler and performance characteristics of developed coatings. The crystallization of wollastonite in it has been devised to take place in the conditions of firing. Possibility of wollastonite crystalli-

co 600 -1000 °C mediante calcoli termodinamici e con proiezioni grafiche di concentrazioni chimiche su sottosistemi di fase ternari ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ e $\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$). Nei primi due sottosistemi la composizione si colloca nel campo della cristallizzazione primaria della wollastonite e per l'ultimo sottosistema nel campo della cristallizzazione primaria della SiO_2 . I valori di viscosità e le tensioni superficiali del fuso, TCLE e la gamma di fusibilità della fritta W (fig. 6 e 7) mostrano la regione di composizioni possibili per gli smalti autopulenti.

zation in the temperature interval of 600–1000 °C has been established by thermodynamic calculations and by plotting projection of chemical composition on ternary subsystems ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ and $\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$) of the chosen system. In the first two subsystems the composition lies in the field of primary crystallization of wollastonite, and in the last one – in the field of primary crystallization of SiO_2 . Values of viscosity range and surface tension of melts, TCLE and fusibility range of the frit W (fig. 6 and 7) indicate the possibility of use composition for obtaining the glass coatings.

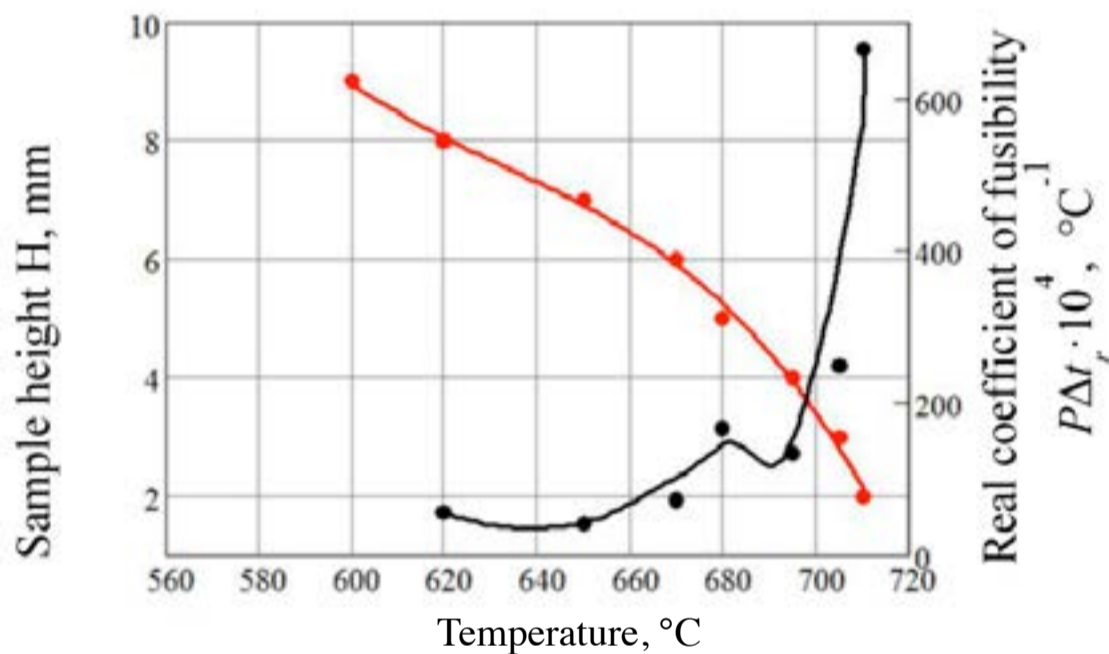


FIGURA 6: FUSIBILITÀ DELLA FRITTA G

FIGURE 6: FUSIBILITY OF THE FRIT W

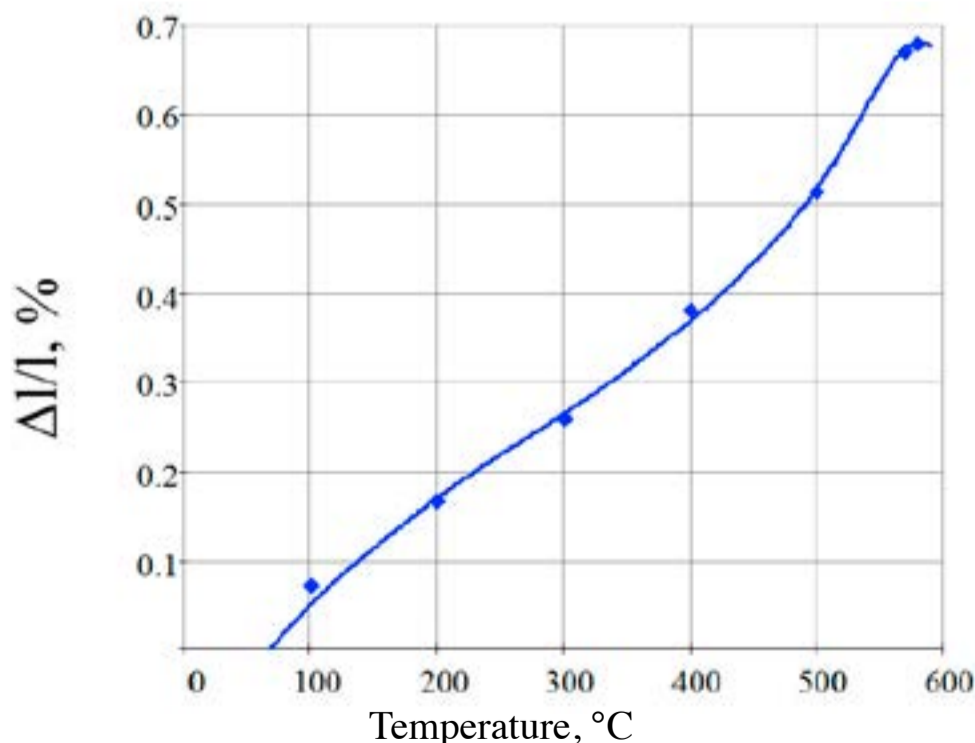


FIGURA 7: CURVA DILATOMETRICA DELLA FRITTA G

FIGURE 7: DILATOMETRIC CURVE OF THE FRIT W

Per determinare le fasi che cristallizzano nelle reali condizioni di cottura (500 – 900 °C) della frittta W è stato eseguita un'analisi di gradiente termico e DTA (fig. 8) riscontrando l'inizio della cristallizzazione a 700 °C. La fase cristallina è composta da wollastonite e pseudowollastonite ed il loro contenuto aumenta con l'aumentare della temperatura (fig.9); un predominante contenuto di wollastonite è osservato appena al di sotto di 800 °C. La temperatura di cottura dell'autopulente delle formulazione contenenti questa frittta è intorno ai 700 °C, temperatura alla quale oltre alla cristallizzazione del catalizzatore a base di silicato di calcio si forma anche la struttura porosa del ricoprimento smaltato.

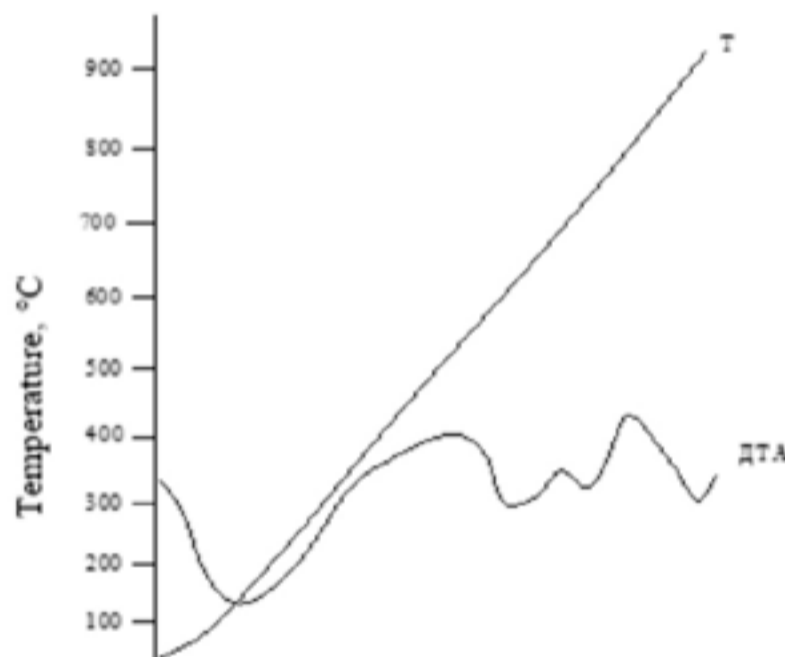


FIGURA 8. DTA DELLA FRITTA W

Sono stati preparati 5 smalti autopulenti marcati GWn sulla base delle fritte G e W, le cui composizioni e proprietà sono riportate nella tabella 2.

I valori dell'energia libera superficiale degli smalti ETC sviluppati sulla base delle fritte a composizione unica risultano 54,38–56,82 mJ/m², cioè inferiori a quelli tradizionali (60 mJ/m²), perciò esibiscono livelli autopulenti superiori.

In order to determine phases that crystallize under the real firing conditions in the temperature range of 500–900 °C the new formations in the frit W has been investigated. With gradient thermal method and DTA (fig. 8) it has been found that its crystallization begins at 700 °C. Crystalline phase consists of wollastonite and pseudowollastonite, and their content increases with the increase of temperature (fig. 9); and predominant content of wollastonite is observed at temperatures less than 800 °C. Firing temperatures of the catalytic coatings on the base of the compositions contained this frit was assumed 700 °C, when apart from the crystallization of calcium silicates – decomposition catalysts, porous layer structure is formed.

FIGURE 8. DTA OF THE FRIT W

5 coatings marked as GWn have been obtained on the base of the frits G and W. Their compositions and properties are given in the table 2. Values of the surface free energy of ETC coatings developed on the base of single composition were 54.38–56.82 mJ/m², which is lower than for traditional glass enamel coatings (60 mJ/m²). This provided their high level of cleaning ease.

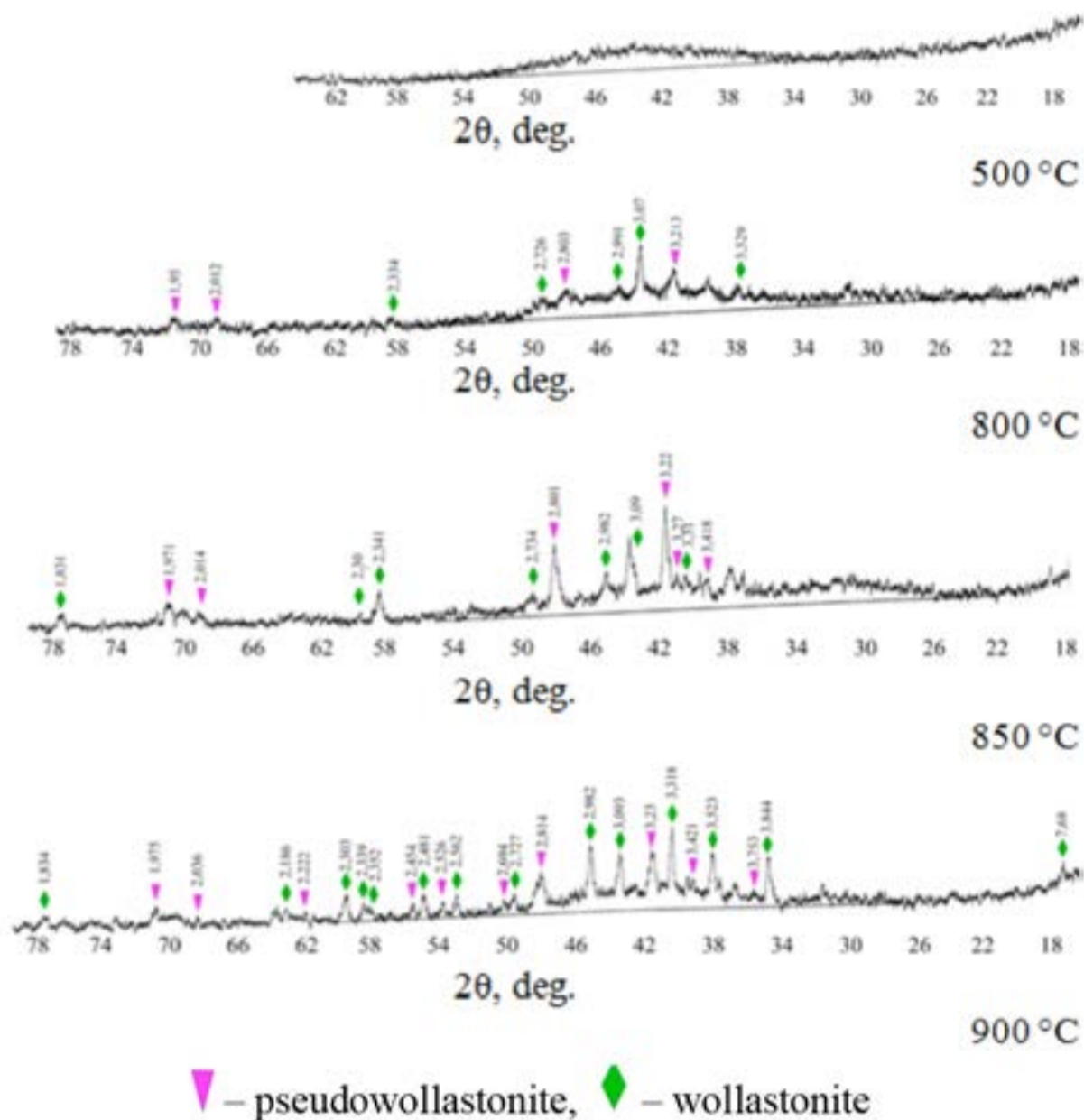


FIGURA 9. DIFFRATTOGRAMMA DELLA FRITTA W IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA DI COTTURA

FIGURE 9. DIFFRACTOGRAM OF THE FRIT W UNDER DIFFERENT FIRING TEMPERATURES

Smalti contenenti matrice vetrosa non inferiore al 50% in peso sono caratterizzati da una elevata resistenza chimica secondo la En 14483. All'aumentare della fritta W incrementa la micro durezza dello smalto che è un prerequisito per la resistenza meccanica della finitura (tabella 2 e Fig. 10).

Coatings containing glass component in amount of not less than 50 mass % are characterized by significant chemical resistance: class A+...AA according to EN 14483. Increase of the content of the frit W contributes to the increase in microhardness of coatings on the base of composition, which is a prerequisite for their resistance to mechanical damage (table 2; fig. 10).

| Coating | Composition, mass % | | Cleaning ease, points (Plum Jam test) | | | Chemical resistance (EN 14483-1:2007, class) | Thermal resistance GOST R 50696 - 2006 | Total Surface Free Energy, γ_s , mJ/m ² | Micro-hardness, GPa |
|---------|---------------------|--------|---------------------------------------|-----------|--------------------|--|--|---|---------------------|
| | Frit G | Frit W | Plum Jam | Olive oil | Sum (of 10 points) | | | | |
| GW1 | 100 | 0 | 5 | 4 | 9 | AA | + | 56,82 | 4,56 |
| GW2 | 75 | 25 | 5 | 5 | 10 | AA | + | 54,38 | 5,13 |
| GW3 | 50 | 50 | 5 | 4 | 9 | A+ | + | 55,65 | 6,87 |
| GW4 | 25 | 75 | 4 | 3 | 7 | < A | + | 56,08 | 7,21 |
| GW5 | 0 | 100 | 4 | 3 | 7 | < A | + | 56,05 | 7,56 |

TABELLA 2: PROPRIETÀ ETC DEGLI SMALTI SULLA BASE DELLE FRITTE A COMPOSIZIONE UNICA

TABLE 2: CHARACTERISTICS OF ETC COATINGS ON THE BASE OF SINGLE COMPOSITION

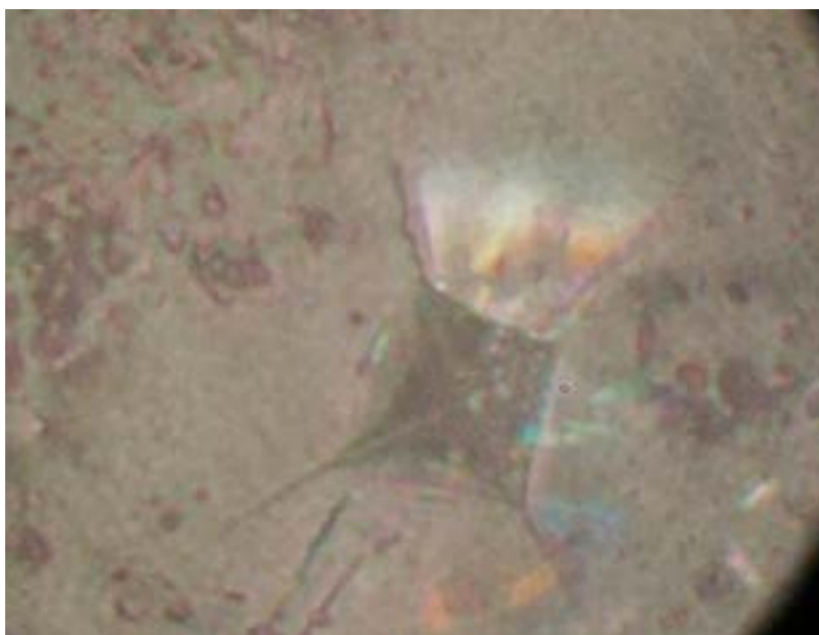


FIGURA 10: IMPRONTA DELLA PUNTA DI DIAMANTE SULLO SMALTO WG2

FIGURE 10: IMPRESS OF DIAMOND INDENTER ON THE WG2 COATING

Questa proprietà riduce la probabilità di formazione di punti di ancoraggio dello sporco durante l'uso dell'elettrodomestico ed è alla base della durata della funzionalità della finitura ETC. Sulla base delle proprietà chimico fisiche e prestazionali la formulazione WG2 risulta la più promettente per finiture ETC ed autopulenti.

Gli smalti catalitici sono stati cotti a 700 °C, che corrisponde alla temperatura di fusibilità per la formazione ottimale della porosità al $20\pm 2\%$ e di una ottimale micro rugosità (fig.11 e12).

This reduces the likelihood of formation of anchor points that induce mechanical adherence of food residues to coatings during their service, and provides long-term ability of the coatings to easy cleaning. On the base of the combination of physico-chemical and performance properties the composition WG2 has been selected as the most prospective for obtaining ETC and catalytic coatings.

Catalytic coatings have been fired at 700 °C since this temperature corresponded to the intermediate fusibility value of the composition, optimal open porosity of $20\pm 2\%$ and microroughness of coatings (fig. 11 and fig. 12).

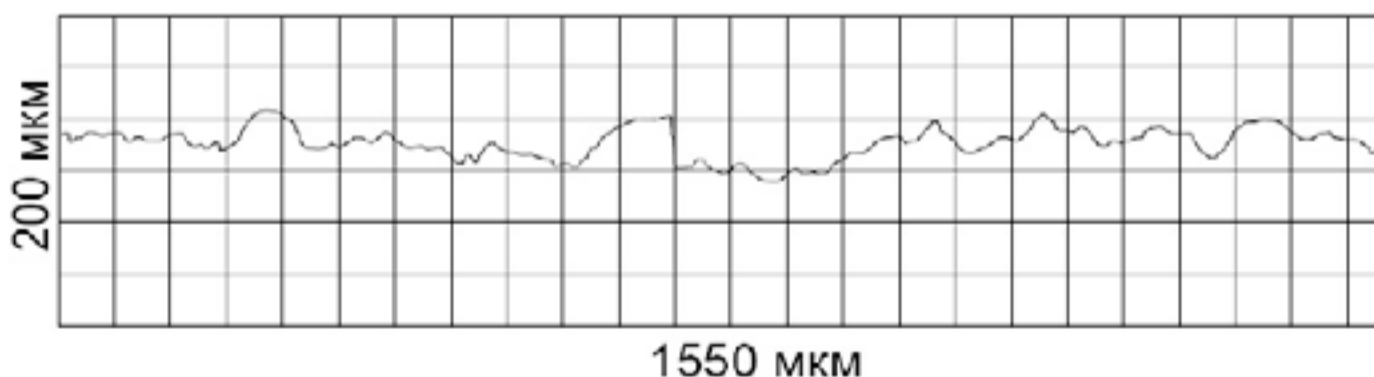


FIGURA 11: PROFILOGRAMMA SUPERFICIALE DI UNO SMALTO CATALITICO

FIGURE 11: SURFACE PROFILOGRAM OF CATALYTIC COATING

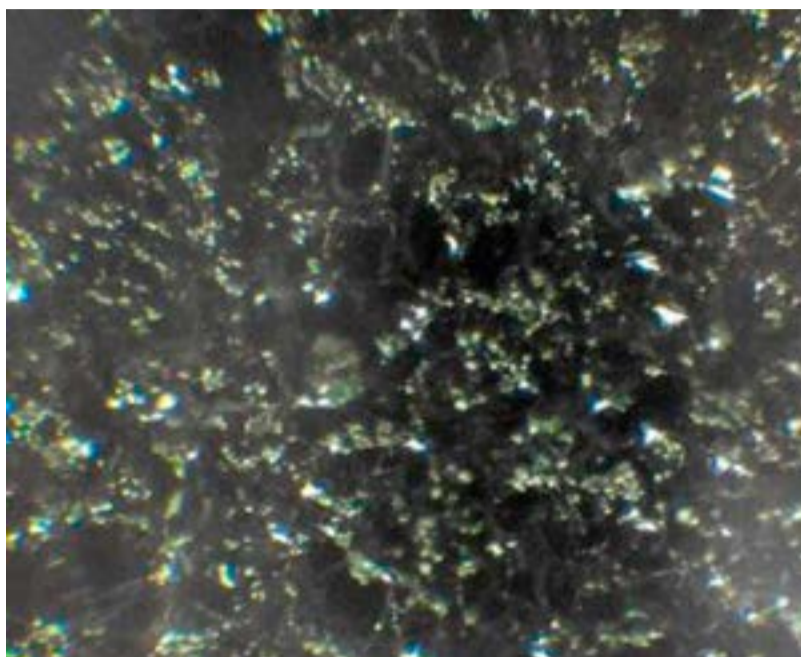


FIGURA 12: MICROFOTOGRAMMA (X120) DI UNO SMALTO CATALITICO

FIGURE 12: MICROPHOTOGRAPH OF THE CATALYTIC COATING (X120)

La capacità autopulente degli smalti sviluppati aggiungendo anche MnO₂ in formulazione raggiungono 10 cicli secondo la ISO 8291. La capacità autopulente dello smalto catalitico misurata con la perdita in peso dell'olio vegetale è funzione del tempo di esposizione e della temperatura, lineare ed esponenziale rispettivamente (fig.13 e fig. 14) e perfettamente in linea con le necessità funzionali degli elettrodomestici di cottura (200 – 250 °C).

Self-cleaning ability of developed coating that additionally contains MnO₂ is 10 cycles by ISO 8291. Dependences of the self-cleaning ability of the coating, tested by measuring weight loss of vegetable oil, from the time and exposure temperature (fig. 13 and 14) have linear and exponential character respectively. This is evidence of significant self-cleaning ability of the coatings under the work temperatures of domestic cooking equipment (200–250 °C).

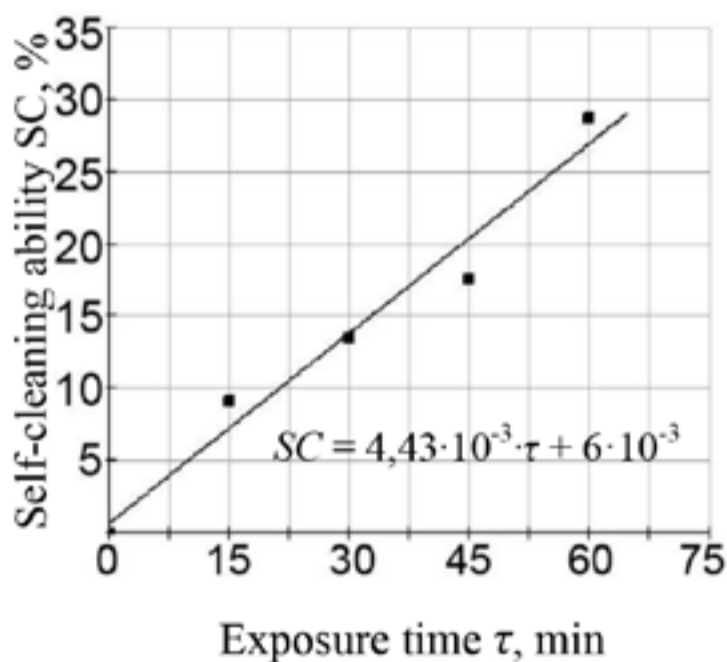


FIGURA 13 (A SINISTRA): AUTOPULENZA VS. TEMPO

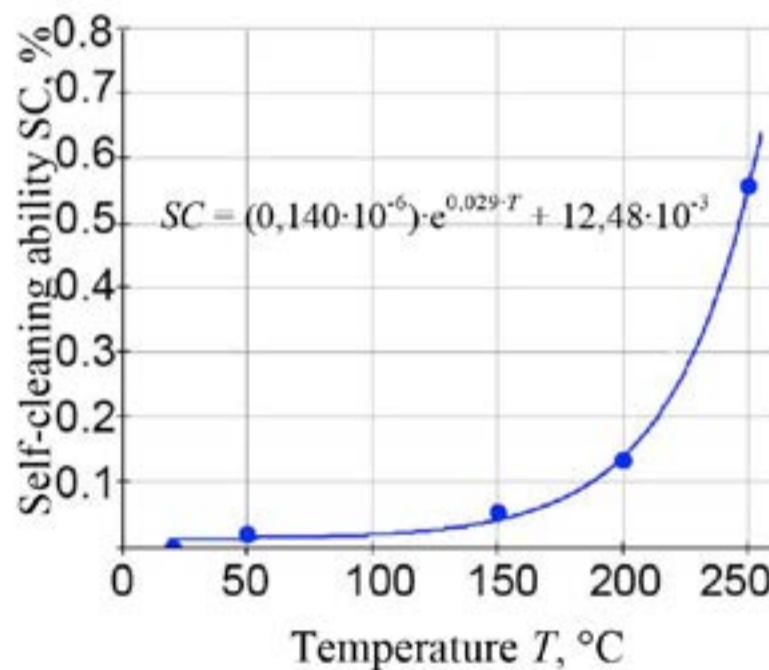


FIGURE 13 (ON THE LEFT): DEPENDENCE OF SELF-CLEANING ABILITY ON EXPOSURE TIME

FIGURA 14 (A DESTRA): AUTOPULENZA VS. TEMPERATURA

FIGURE 14 (ON THE RIGHT): DEPENDENCE OF SELF-CLEANING ABILITY ON TEMPERATURE

CONCLUSIONI

Fritte a composizione unica per produrre smalti ETC e autopulenti sono stati sviluppati con successo. L'applicazione industriale degli stessi permette semplificazioni operative in smalteria e flessibilità nel processo di smaltatura con produzioni miste di finiture ETC e Catalitiche.

CONCLUSIONS

Single composition for obtaining easy to clean and catalytic coatings have been developed. Industrial application of the results of this investigation will allow simplification and increased flexibility of enamelling technology on the enterprises with simultaneous production of the kitchen stoves with easy-to-clean and catalytic self-cleaning coatings.

BIBLIOGRAFIA

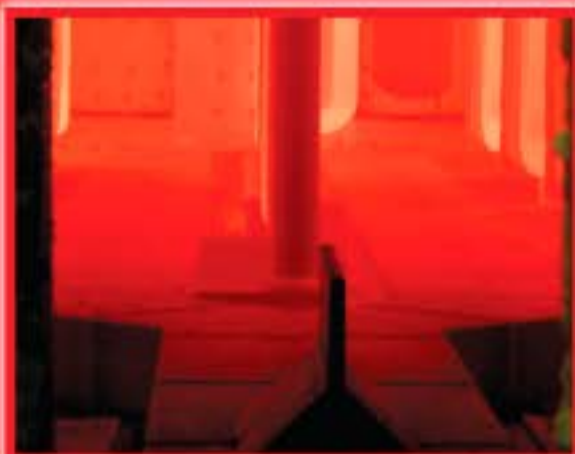
1. Jacobs D. Smaltura di Forni // Smalto Porcellanato. – 2006. – No 1. – P. 36 – 44.
2. Pat. 3121158 USA Cl. 219 – 35. Household Cooking Ovens and Method of Cleaning the Same / Hurko B. ; applicant and assignee General Electric Co., New York. – No 244493 ; Filed 11.13.1962 ; Date of Patent 03.11.1962.
3. Pat. 3266477 USA Cl. 126 – 19. Self-Cleaning Cooking Apparatus / A.B. Stiles. applicant and assignee E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington – No 359984; Filed 15.04.1964; Date of Patent 16.08.1966.
4. Pat. 5387475 USA IPC B32B 9/00, B32B 33/00, B01J 21/00. Catalytic Coating for Cooking Surfaces. / D. Baresel, P. Scharner, H. Janku : applicant and assignee Bosch-Siemens Hausgeraete GmbH, Munich – No 862534; Filed 13.12.1990 ; Date of Patent 07.02.1995.
5. 25. Pat. 4180482 USA IPC B01J 29/06, A21B 1/00. Self-Cleaning Catalytic Coating. / A. Nishino, K. Sonetaka, K. Kimura [et al.]; applicant and assignee Matsushita Electric Industrial Co., Kadoma. – No 915260 ; Filed 13.06.1978; Date of Patent 25.12.1979.
6. Naselli A. Aquarelease: La Rivoluzione Arriva dal Vapore // Smalto Porcellanato. – 2006. – No 3. – P. 42 – 45.
7. Voss E. Smalti Super-Clean // Smalto Porcellanato. – 2004. – No 2. – P. 18 – 28.
8. Aronica A. Smalti Autopulenti Catalitici per Applicazione Elettrostatica a Polvere // Smalto Porcellanato. – 2002. – No 2. – P. 49 – 53.
9. Technology of enamels and protective coatings. Editors L.L. Bragina, A.P. Zubychin. – Kharkov: NTU «KhPI»; Novochoerkassk: YuRGU (NPI), 2003. – 484 p. (In Russian)
10. Pat. 4515862 USA IPC3 B32B 9/06, B32B 15/04. Coated Surface Capable of Decomposing Oils. / M. Maki, Y. Kaneko, I. Kobayashi ; applicant and assignee Matsushita Electric Industrial Co., Kadoma – No 586144 ; Filed 05.05.1984; Date of Patent 07.05.1985.
11. Wollastonite in Silicate Matrices / Nikonova N.S, Tikhomirova I.N, Belyakov A.V. [et al.] // Glass and Ceramics. – vol. 60, No 9 – 10, 2003, pp. 342 – 346.

REFERENCES



Newfurnace

IMPIANTI DI SMALTATURA / ENAMELING PLANT



**NEW FURNACE Italia S.r.l. - Via Ghisolfa, 82 - 20010 Cornaredo (MI)
Tel +39 02 935.63.630 - Fax +39 02 935.63.655 - - info@newfurnace.it**

www.newfurnace.it

SVILUPPO DI FRITTE NUOVE CON PROPRIETÀ OTTICHE SPECIALI PER L'IMPIEGO DI MATERIALI LUMINESCENTI

THE DEVELOPMENT OF NEW TYPES OF GLASS FRITS WITH SPECIAL OPTICAL PROPERTIES FOR THE INCORPORATION OF LUMINESCENT MATERIALS

E. VOSS, P. MOTZEK, U. KYNAST

INTRODUZIONE

È stato sviluppato uno smalto reso efficiente otticamente per mezzo di pigmenti luminescenti inorganici. Questa smaltatura supera, in intensità e durata della luminescenza, la segnaletica d'emergenza convenzionale in materiale plastico. In tal modo l'impiego dello smalto luminescente rappresenta un'ottima alternativa nel campo della segnaletica e della sicurezza.

FONDAMENTI

RADIAZIONE

In natura sono presenti molti materiali luminescenti sotto forma di minerali. Spesso li si riconosce solo per mezzo della radiazione con luce ultravioletta (UV) che tuttavia costituisce una parte piccola dello spettro luminoso (figura 1). Con questa operazione i cristalli trasformano la luce ultravioletta invisibile per l'uomo (100 – 380 nm) in luce visibile (400 – 800 nm).

Come esempio in figura 2 si può vedere un minerale alla luce del giorno (A) e illuminato dalla radiazione ultravioletta (B).

Alcuni di questi cristalli sono addirittura in grado di accumulare l'energia della luce ultravioletta, ossia della luce visibile, e di emetterla nuovamente, con effetto ritardato in seguito alla radiazione, sotto forma di luce con una lunghezza d'onda più lunga. Si parla in questo caso di fosforescenza ovvero di luminescenza.

INTRODUCTION

An enamel has been developed which has been made visually functional by incorporating inorganic luminescent pigments. This enamel finish exceeds conventional emergency signs made of synthetic material both in intensity and duration of afterglow. The use of luminescent enamel therefore represents a viable alternative in the fields of signage and safety.

BASIC PRINCIPLES

RADIATION

Luminescent materials occur widely in nature as minerals. These are often only recognizable when exposed to ultraviolet (UV) light, whereby the UV radiation only makes up a small part of the light spectrum (see Figure 1). In the course of this the crystals convert the UV light (100-380 nm), which is invisible to humans, into visible light (400-800 nm). An example of this can be seen in Figure 2 where a mineral is seen in daylight (A) and under UV light (B).

Some types of these crystals are even able to store the energy from UV light or visible light and subsequently, after exposure, to re-emit this as light with a higher wave length. This is called phosphorescence or afterglow.

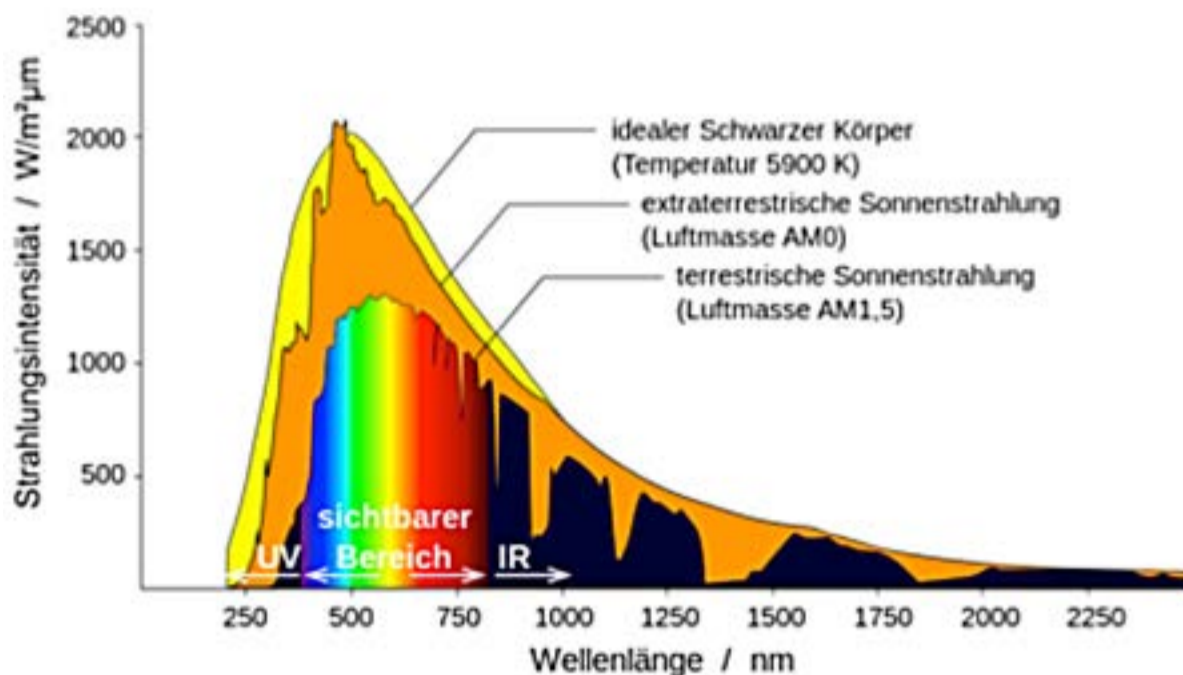


FIGURA 1

FIGURE 1

PIGMENTI LUMINESCENTI

La prima creazione di un legame artificiale luminescente è dovuta all'alchimista bolognese Casciorolo nel 1602. Stava cercando di produrre l'oro e ha scoperto la "Pietra Bolognese". Becquerel ha effettuato delle analisi scientifiche sulla fosforescenza alla fine del diciannovesimo secolo. Nonostante la proprietà luminescente dei minerali fosse conosciuta da tempo, la produzione di solfuro di zinco (ZnS:Cu) drogato fu descritta solo nel 1950. I pigmenti utilizzati in precedenza contenevano legami radioattivi.

LUMINESCENT PIGMENTS

In 1602 the Bolognese alchemist Casciorolo succeeded in creating the first artificial, luminescent compound. He was attempting to produce gold and discovered the 'glowing stone of Bologna'. Scientific studies on phosphorescence were carried out by Becquerel at the end of the 19th century. Although the luminescent properties of minerals had been known for a long time it was only in 1950 that the production of doped zinc sulphide (ZnS:Cu) was described. Pigments used prior to this contained radioactive compounds.

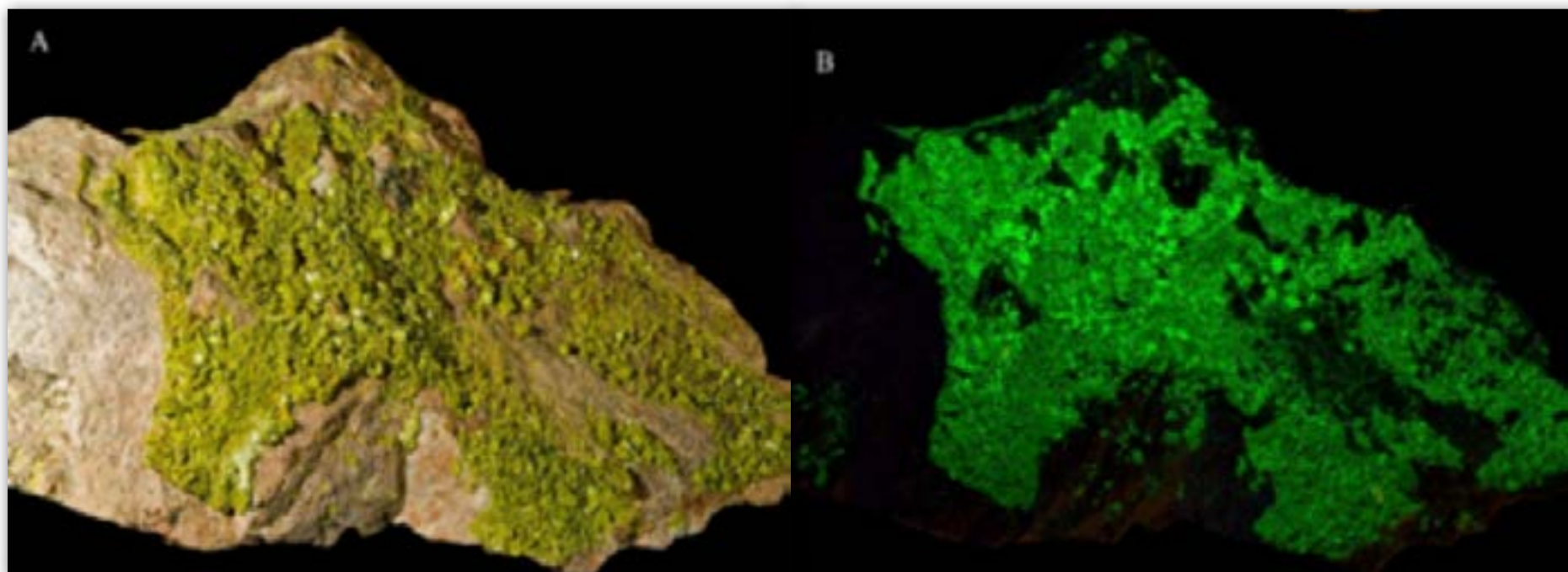


FIGURA 2

FIGURE 2

Da alcuni anni esiste un nuovo gruppo di pigmenti luminescenti sul mercato. I metalli alcalino terrosi come ad es. l'alluminato di stronzio ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) vengono drogati con le terre rare come ad es. l'eurobio e presentano proprietà luminescenti molto migliori rispetto al solfuro di zinco drogato con rame. Inoltre i metalli alcalino terrosi sono immuni alle alte temperature. Sulla base di questo pigmento luminescente sono state effettuate le analisi esposte di seguito.

SMALTO

I solfuri di zinco utilizzati prima a livello industriale, ora si utilizzano anche nello smalto. Sono state analizzate empiricamente anche diverse fritte in combinazione con questo pigmento luminescente. Anche con i migliori risultati tuttavia, il potere luminescente era troppo debole e la durata della luminosità troppo breve se comparati con la segnaletica in materiale plastico. L'elaborazione dello smalto era inoltre relativamente complessa e la reazione allo sporco molto forte. Per evitare difetti dello smalto come punti neri, si lavorava in stanze speciali. Inoltre era necessaria una vetrina supplementare, per impedire in ambito esterno una degradazione del solfuro di zinco sulle superfici smaltate. La vetrina riduceva ulteriormente a sua volta l'intensità e la durata della luminescenza. Ci sono stati tentativi ripetuti di produrre e commerciare cartelli smaltati con questi pigmenti luminescenti. Questi cartelli non sono mai riusciti a imporsi rispetto a quelli laccati e in materiale plastico. Nella seguente esposizione si presenta la realizzazione del nuovo smalto luminescente, in cui le fritte sviluppate per l'impiego con alluminato di stronzio drogato come pigmento luminescente sono state ampiamente modificate e ottimizzate.

ESPERIMENTI

PIGMENTO LUMINESCENTE E SELEZIONE DELLO SMALTO

I requisiti per lo smalto luminescente in relazione alle proprietà ottiche sono molto elevati. Uno smalto luminescente deve presentare soprattutto una permeabilità possibilmente elevata per i raggi UV oltre che per la luce visibile. Durante la radiazione, la maggior quantità di luce possibile con una determinata lunghezza d'onda

For several years there has been a new group of luminescent pigments on the market. Alkaline earth aluminates e.g. strontium aluminate ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) are doped with rare earths such as europium and show considerably better luminescent properties than zinc sulphide doped with copper. Furthermore the alkaline earth aluminates are less sensitive to high temperatures. The following investigations were carried out based on this luminescent pigment.

ENAMEL

Since the industrial availability of zinc sulphides they have also been used in enamel. Various frits in combination with this luminescent pigment have been empirically tested. Compared to signs made of synthetic material, however, the luminosity was too weak and the afterglow too short, even with the best results. Additionally the processing of the enamels was relatively complicated and there was a very strong reaction to contamination. In order to avoid enamelling defects such as black spots the work was carried out in designated rooms. Furthermore an additional glaze was necessary in order to prevent the decomposition of the zinc sulphide on the surface of the enamel outdoors. In turn the glaze further weakened the intensity and afterglow duration. Time and time again attempts have been made to manufacture and market enamelled signs with these luminescent pigments. These enamelled signs were not able to win through against painted signs and those made of synthetic material. The development of new luminescent enamels is presented below, whereby the frits developed for use with doped strontium aluminate as the luminescent pigment have been changed and optimized to the greatest possible extent.

EXPERIMENTS

SELECTION OF LUMINESCENT PIGMENT AND ENAMEL

The requirements of the luminescent enamel with regard to optical properties are very high. Above all a luminescent enamel must demonstrate the highest possible permeability for UV radiation as well as for visible light. On the one hand during irradiation as much light of a particular wavelength as possible must reach

deve raggiungere su un lato il pigmento luminescente nello smalto e sull'altro lato, la luce ceduta dal pigmento luminescente deve poter essere emessa di nuovo molto intensamente e senza perdite attraverso lo smalto.

Durante la smaltatura, la sostanza luminescente utilizzata non può essere modificata ovvero attaccata chimicamente e fisicamente dallo smalto. Nella realizzazione di questo smalto entrambi gli aspetti rivestono un ruolo importante. Per tali scopi si sono prese in considerazione diverse misurazioni ottiche. Grazie alla collaborazione con l'Università di Münster è stato possibile effettuare le relative misurazioni delle fritte. Nella tabella 1 sono riportati i valori di trasmissione di diverse fritte di prova a 370 nm.

Si riconosce come sia diversa la permeabilità delle differenti fritte per la luce ultravioletta. Le fritte utilizzate finora come smalti luminescenti presentano in parte valori molto scadenti. La fritta di prova 01 è stata usata finora come smalto luminescente, questa dimostra tuttavia una permeabilità relativamente elevata. Al contrario però la fritta di prova 07 (fritta bianca al titanio) ha prerogative ottiche molto scadenti a causa della formazione di cristalli ed è perciò inadeguata come smalto luminescente. Si è avviata la realizzazione a partire da questi risultati.

| Fritta | Temperatura di combustione | Riflessione a 370 nm |
|--------------------|----------------------------|----------------------|
| Fritta di prova 01 | 860 °C | 75 % |
| Fritta di prova 02 | 700 °C | 72 % |
| Fritta di prova 03 | 700 °C | 68 % |
| Fritta di prova 04 | 700 °C | 45 % |
| Fritta di prova 05 | 700 °C | 33 % |
| Fritta di prova 06 | 600 °C | 20 % |
| Fritta di prova 07 | 860 °C | 15 % |

TABELLA 1

Nella figura 3 sono rappresentati spettri di riflessione di diverse realizzazioni di smalto luminescente. Gli spettri di riflessione delle singole fritte presentano comportamenti di trasmissione molto diversi per luce con lunghezza d'onda tra 250 nm e 500 nm. La causa di questa circostanza è da riscontrare nella diversa composizione chimica delle singole fritte. La fritta 03 presenta la maggiore permeabilità a partire da 370 nm, mentre la fritta 04 a 250 nm inizialmente ha la maggiore permeabilità, tuttavia però con una lunghezza d'on-

the luminescent pigment in the enamel, and on the other hand light given off from the luminescent pigment must in turn be able to be emitted through the enamel as intensively as possible and without loss.

During the enamelling process the fluorescent substance used must not be changed or attacked chemically and physically by the enamel. In the development of such an enamel both aspects play an important role. Different optical measurements were drawn on for these purposes. By cooperating with the University of Applied Sciences Münster it was possible to carry out the appropriate measurements of the frits. The transmission values of various test frits at 370 nm are listed in Table 1.

One can see how different the permeability is of the various frits for UV light. The frits used up to now as luminescent enamels indicate very poor values. Likewise test frit 01 was also used up to now as luminescent enamel, however, it shows a relatively high permeability. In contrast, test frit 07 (titanium white frit) has very poor optical prerequisites due to crystallization and is therefore unsuitable as a luminescent enamel. Based on these results the development was commenced.

| Fritte | Brenntemperatur | Reflexion bei 370 nm |
|---------------|-----------------|----------------------|
| Testfritte 01 | 860 °C | 75 % |
| Testfritte 02 | 700 °C | 72 % |
| Testfritte 03 | 700 °C | 68 % |
| Testfritte 04 | 700 °C | 45 % |
| Testfritte 05 | 700 °C | 33 % |
| Testfritte 06 | 600 °C | 20 % |
| Testfritte 07 | 860 °C | 15 % |

TABLE 1

The reflection spectra of various luminescent enamels developed are shown in Figure 3. The reflection spectra of the individual frits show very different transmission behaviour for light with a wavelength between 250 nm to 500 nm. The cause of this could be down to the differing chemical composition of the individual frits. Frit 03 shows the greatest permeability above 370 nm, whereas initially frit 04 has the best permeability at 250 nm, however, with increasing wavelength exhibits relatively strong absorption between 350 nm and

da crescente presenta un assorbimento relativamente forte tra 350 nm e 500 nm. Per un paragone migliore nella tabella 2 sono riportati i valori di trasmissione delle singole fritte per smalto luminescente a 370 nm.

500 nm. To facilitate comparison the transmission values of the individual luminescent enamel frits at 370 nm are listed in Table 2.

| Fritta | Temperatura di combustione | Riflessione a 370 nm |
|-----------|----------------------------|----------------------|
| Fritta 03 | 820 °C | 85 % |
| Fritta 06 | 820 °C | 83 % |
| Fritta 02 | 820 °C | 80 % |
| Fritta 07 | 820 °C | 79 % |
| Fritta 00 | 820 °C | 76 % |
| Fritta 01 | 820 °C | 75 % |
| Fritta 05 | 820 °C | 57 % |
| Fritta 04 | 820 °C | 49 % |

TABELLA 2

| Fritte | Brenntemp. | Reflexion bei 370nm |
|-----------|------------|---------------------|
| Fritte 03 | 820 °C | 85 % |
| Fritte 06 | 820 °C | 83 % |
| Fritte 02 | 820 °C | 80 % |
| Fritte 07 | 820 °C | 79 % |
| Fritte 00 | 820 °C | 76 % |
| Fritte 01 | 820 °C | 75 % |
| Fritte 05 | 820 °C | 57 % |
| Fritte 04 | 820 °C | 49 % |

TABLE 2

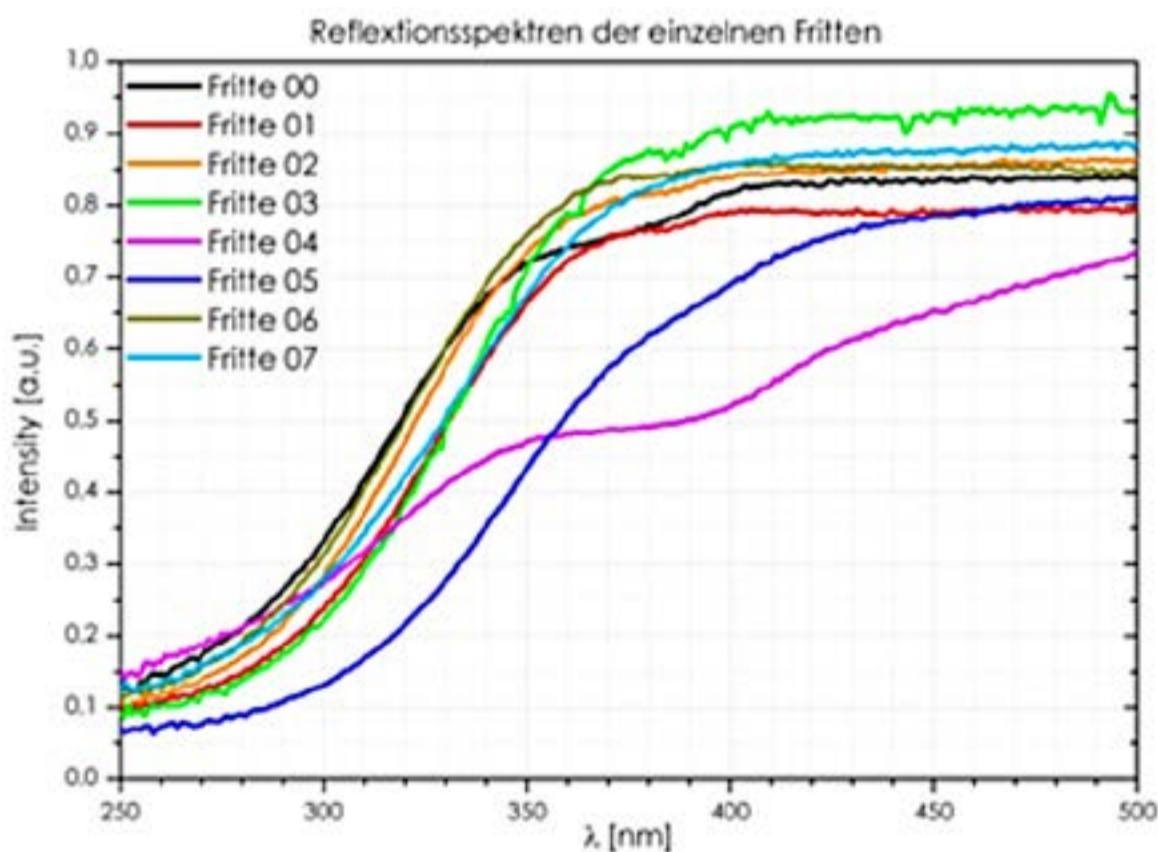


FIGURA 3

FIGURE 3

Il pigmento luminescente è attaccato chimicamente in modo diverso in base alla fritta. Per questa ragione non si può esprimere una considerazione affidabile sull'intensità di emissione e la durata della luminescenza del pigmento luminescente impiegato nella relativa fritta solo sulla base della misurazione della riflessione delle fritte. Quindi si è sfruttata la diffrazione dei raggi X per pronunciare una considerazione sulla cristallinità del pigmento luminescente nello smalto.

Because the luminescent pigment is attacked chemically in a different way according to the frit, based purely on the reflection measurement of the frit a reliable statement cannot be made about emission intensity and afterglow duration from the luminescent pigments used in the respective frit. For this purpose x-ray diffraction diagrams (XRD) were taken in order to assess the crystallinity of the luminescent pigments in the enamel.

Nella figura 4 si riconosce la fase cristallina dell'alluminato di stronzio (SrAl₂O₄:Eu,Dy) in ogni frittta. Si identificano i riflettenti del pigmento luminescente puro e la loro permanenza nelle singole fritte. A questo punto si deve far presente che il tenore del pigmento luminescente nelle fritte è del 10% e l'intensità dei riflettenti risulta relativamente più piccola dell'intensità del pigmento luminescente puro. È quindi evidente che il pigmento luminescente nelle fritte 00, 04 e 05 si presenta come cristallo ben mantenuto accanto alla fase amorfa del vetro ed è stato attaccato dallo smalto in maniera minima.

Se si paragonano ad es. la frittta 01 o la frittta 06, si riconosce chiaramente che il pigmento è stato sciolto quasi completamente dallo smalto durante il processo di combustione. Nella matrice di vetro in questo modo c'è pochissimo pigmento luminescente in forma cristallina.

The crystalline phase of strontium aluminate (SrAl₂O₄:Eu,Dy) in the respective frit is depicted in Figure 4. The reflexes of the pure luminescent pigment and their whereabouts in the individual frits can be seen. At this point it should be mentioned that the content of luminescent pigment in the frits is 10% and the intensity of the reflexes is accordingly lower than the intensity of the pure luminescent pigment. It is therefore evident that the luminescent pigment is well preserved as crystal compared to the amorphous phase of the glass in frit 00, frit 04 and frit 05 and was attacked the least by the melt.

If we compare this with frit 01 or frit 06 for example it can be clearly seen that the pigment has been almost completely disintegrated by the melt during the firing process. In the glass matrix there is consequently scarcely any luminescent pigment in crystalline form.

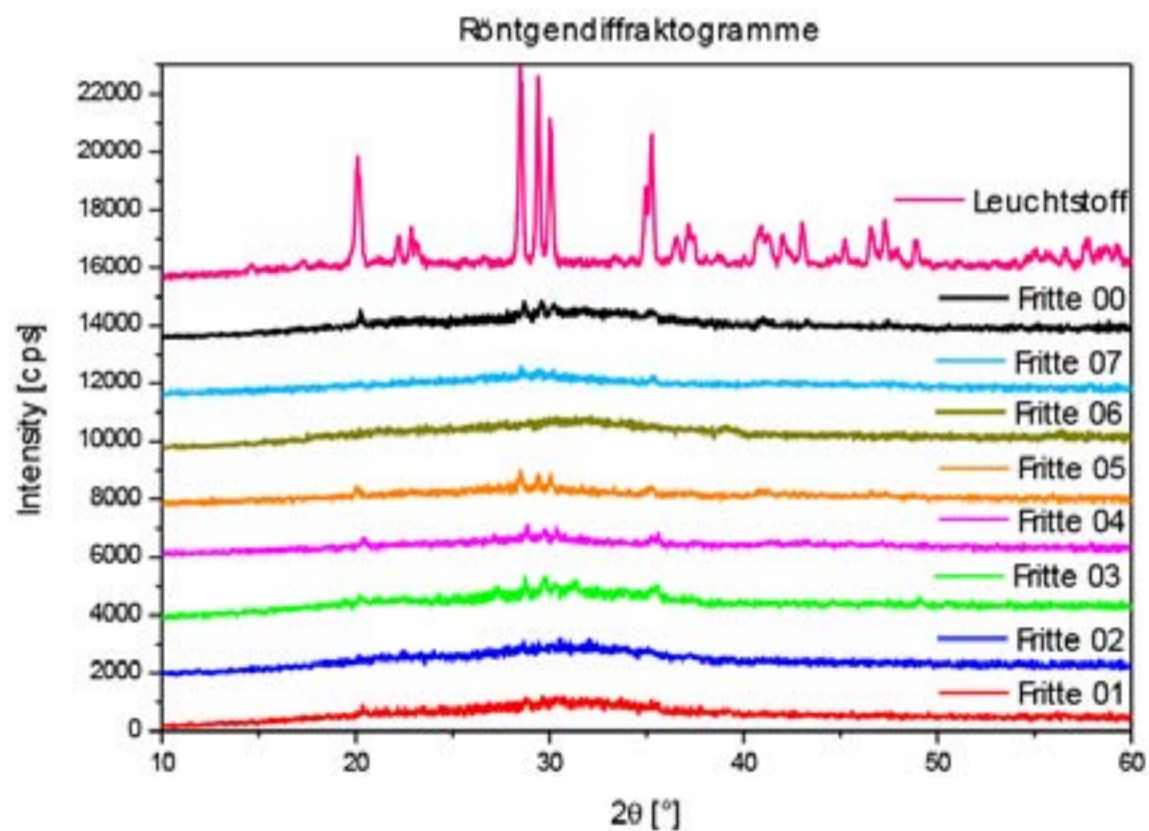


FIGURA 4

FIGURE 4

In base allo spettro di emissione e di eccitazione si possono esprimere ulteriori considerazioni quantitative e qualitative sul pigmento luminescente presente nello smalto. Nella figura 5 si può vedere lo spettro di eccitazione e nella figura 6 lo spettro di emissione delle singole fritte. Come nelle misure tramite diffrazione dei raggi X,

From the excitation and emissions spectra further quantitative and qualitative statements can be made about luminescent pigment bound in the enamel. The excitation spectrum and the emissions spectrum of the individual frits can be seen in Figures 5 and 6 respectively. As with the XRD measurements the lumi-

anche qui si trova la concentrazione del pigmento luminescente al 10% in tutte le prove.

In entrambi gli spettri si riconosce chiaramente che le intensità delle singole prove si delineano molto diversamente. Se si osserva lo spettro di eccitazione a 520 nm (figura 5), si nota che la fritta 04 nel campo tra 270 nm - 340 nm presenta l'intensità maggiore.

Nel campo UV vicino ($\lambda > 340$ nm) la fritta 05 dispone tuttavia di un'intensità chiaramente maggiore. In tal modo si verifica nello spettro di emissione a 370nm (figura 6) un risultato corrispondente. La fritta 05 presenta qui il valore di emissione più elevato.

Questi risultati dello spettro di emissione ed eccitazione sono in relazione anche con i risultati della diffrazione a raggi X. Quanto più l'alluminato di stronzio ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) è cristallino dopo il processo di combustione nella matrice di vetro, tanto più efficiente può essere la radiazione del pigmento luminescente. Sulla base di questi risultati si sono effettuati gli ulteriori esperimenti con la fritta 05.

nescent pigment concentration in all test samples is also 10% here.

It is clearly evident in both spectra that the intensity of the individual test samples differs greatly. When looking at the excitation spectrum at 520 nm (Figure 5) it can be noticed that between 270 nm - 340 nm frit 04 shows the highest intensity. In the near UV range ($\lambda > 340$ nm) however, frit 05 is substantially higher in intensity. Thus the corresponding result is that, in the emissions spectrum at 370 nm (Figure 6), frit 05 shows the highest emissions values here.

These findings from the excitation and emissions spectra correlate with those of the x-ray diffractometry. The more crystalline the strontium aluminate ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) is in the glass matrix after the firing process, the more efficiently the irradiation of the luminescent pigment can occur.

Based on these findings further experiments were carried out with frit 05.

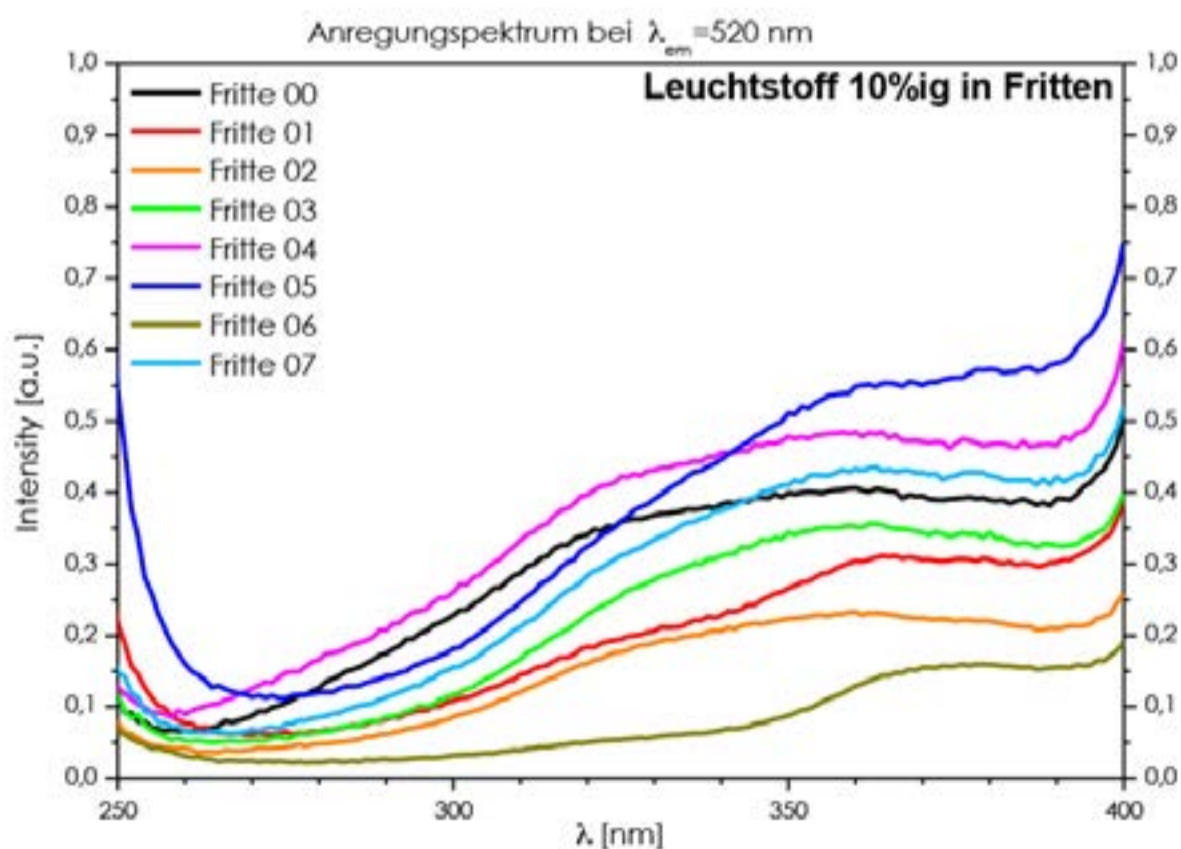


FIGURA 5

FIGURE 5

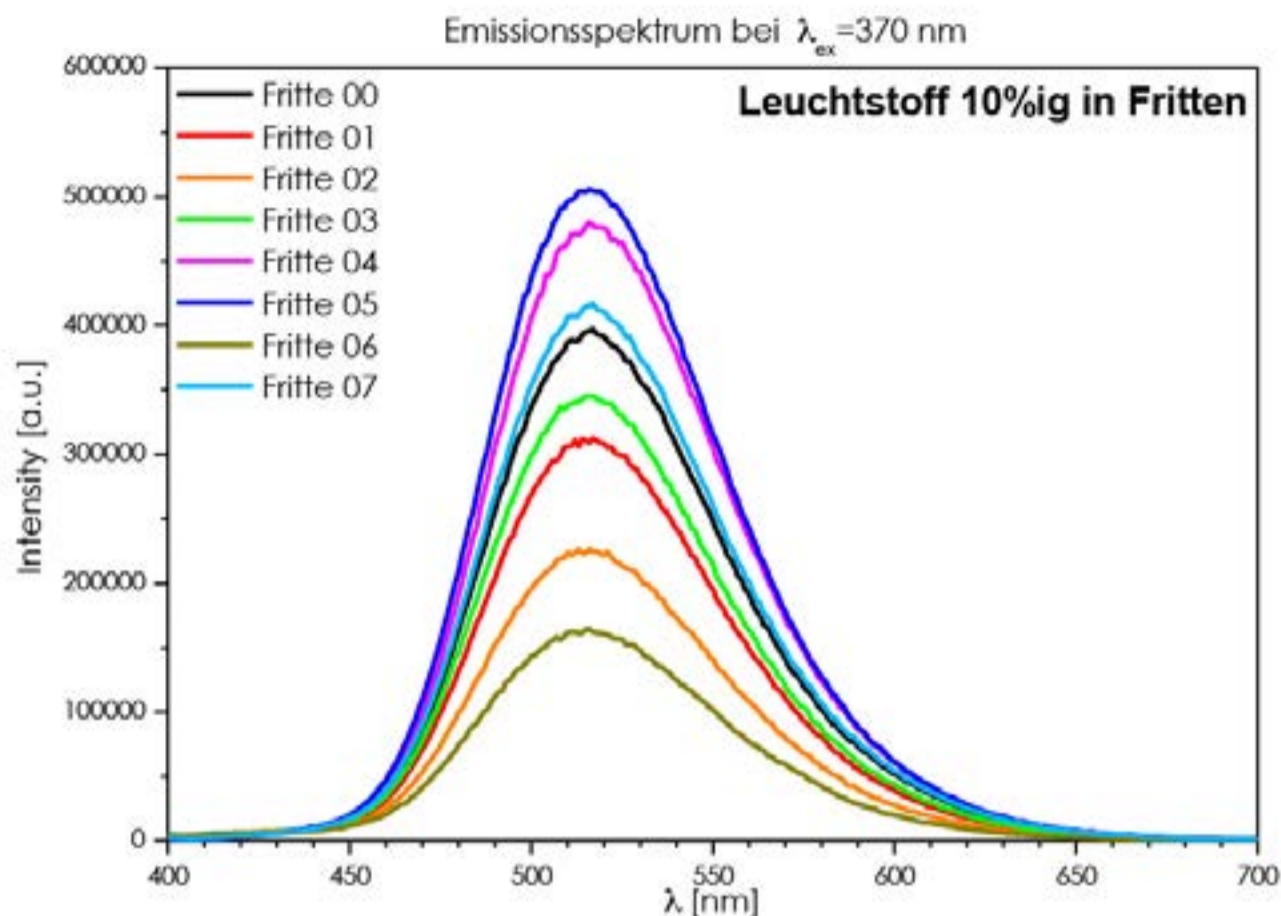


FIGURA 6

FIGURE 6

CONCENTRAZIONE

Per chiarire la giusta selezione di concentrazione nel pigmento luminescente utilizzato, sono state testate diverse percentuali nella fritta 05. Nelle prove create con diversa concentrazione di pigmento luminescente, si è misurata la durata della luminescenza (misurazione Afterglow). Per il procedimento ci si è serviti di un cartello di fuga commerciale in materiale plastico, che contiene pigmenti a lunga luminescenza e soddisfa la norma DIN 67510-1 richiesta per legge. La figura 7 illustra il percorso temporale delle intensità di luminescenza in seguito alla radiazione delle prove con luce UV (370 nm). Per questo si sono prodotte delle prove con tre diverse concentrazioni di pigmento luminescente (10%, 20% e 30%). Si può riconoscere chiaramente che con una concentrazione crescente della sostanza luminescente, l'intensità della luce emessa aumenta durante la radiazione ($t < 20s$) e dopo la radiazione ($t > 20s$). Di conseguenza la prova con il 30% di pigmento luminescente ha l'intensità maggiore. Inoltre questa prova presenta dopo la radiazione quasi lo stesso comportamento di emissione del cartello di fuga commerciale in materiale plastico.

CONCENTRATION

In order to clarify selection of the correct concentration of luminescent pigment different amounts were used and tested in frit 05. The test samples produced containing differing concentrations of the luminescent pigment were measured for their duration of afterglow. A commercial emergency sign made of synthetic material which likewise contains luminescent pigments and satisfies the legal requirements of DIN 67510-1 served here as a guide. Figure 7 shows the chronological sequence of luminescent intensity after irradiating the test samples with UV light (370 nm). Test samples with 3 different luminescent pigment concentrations were produced for this purpose (10%, 20%, and 30%). It can be clearly observed that, with increased concentration of the fluorescent material, the intensity of the light emitted during irradiation ($t < 20s$) and after irradiation ($t > 20s$) increases. Therefore the test sample with 30% luminescent pigment has the highest intensity.

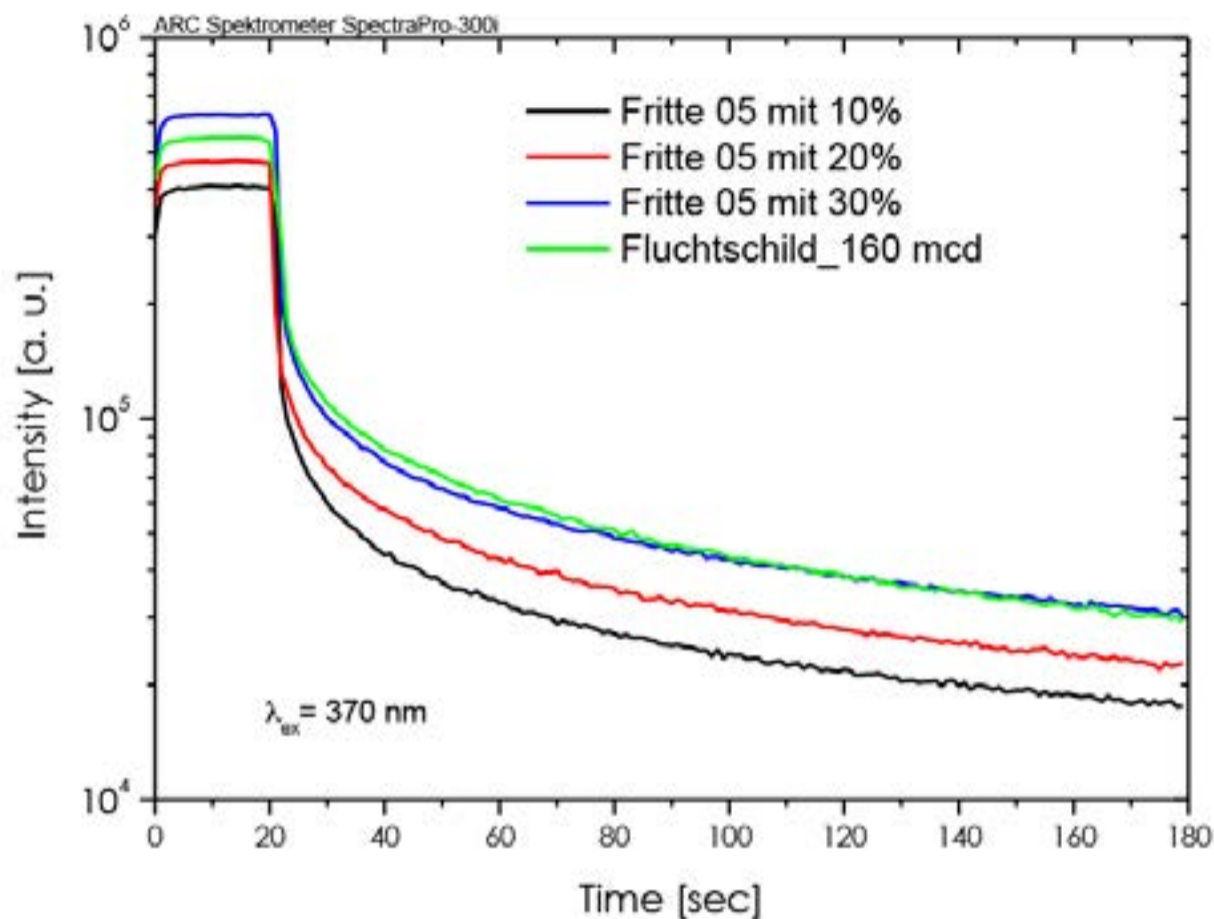


FIGURA 7

FIGURE 7

APPLICAZIONE PRATICA

In base ai risultati illustrati sopra sono stati prodotti alcuni cartelli di fuga smaltati come prototipi. In questa operazione si sono utilizzati la fritta 05 e l'alluminato di stronzio (SrAl₂O₄:Eu,Dy) drogato con europio. La concentrazione del pigmento luminescente per la produzione dei prototipi era del 30%, in modo tale da poter raggiungere la prestazione dei cartelli di fuga commerciali. La prova 2D(5) è stata smaltata due volte per raggiungere una migliore omogeneità della smalto luminescente. Al contrario si è prodotta la prova 1D(5) solo con uno strato di smalto luminescente.

Le misurazioni della durata della luminescenza sono state effettuate a intervalli diversi con l'ausilio della sfera di Ulbricht. La radiazione è avvenuta con luce UV (370 nm). Si è assunto il valore di intensità per l'emissione a 520 nm. Per fare il paragone si è usato il cartello di fuga commerciale in materiale plastico (con DIN 67510-1).

Nelle figure 8 e 9 sono rappresentati i risultati della misurazione Afterglow. L'intensità assoluta che si raggiunge dopo 6 - 7 minuti di radiazione è ancora migliore nel prodotto commerciale, tuttavia non si riesce

PRACTICAL APPLICATION

Based on the results shown above some enamelled emergency signs were produced as prototypes. Frit 05 and strontium aluminate doped with europium were used for this. The luminescent pigment concentration was 30% for production of the prototypes as in doing so the performance of commercial emergency signs was matched. Test sample 2D(5) was enamelled twice in order to achieve better homogeneity of the luminescent enamel. In contrast, test sample 1D(5) was manufactured with a single coating of the luminescent enamel.

Measurements of the duration of the afterglow were made in a time-resolved manner with the help of an integrating sphere. The irradiation was carried out with UV light (370 nm). The intensity value for the emission was taken at 520 nm. For comparison a commercial emergency sign made of synthetic material was used (to DIN 67510-1).

The results of the afterglow measurements are depicted in Figures 8 and 9. The absolute intensity, achieved after approximately 6-7 minutes irradiating, is still better in the commercial product, however, the inten-

più a distinguere l'intensità già dopo alcuni secondi di Afterglow dallo strato di smalto della prova 2D (5). Le curve di smorzamento normalizzate nella figura 9 mostrano che la prova 2D (5) con doppio strato ha più potenziale del cartello di fuga commerciale.

ity even after some seconds of afterglow is not distinguishable from the enamel coat of test sample 2D(5). The normalized decay curves in Figure 9 show that the 2D(5) test sample with a double coat has more potential than the commercial emergency sign.

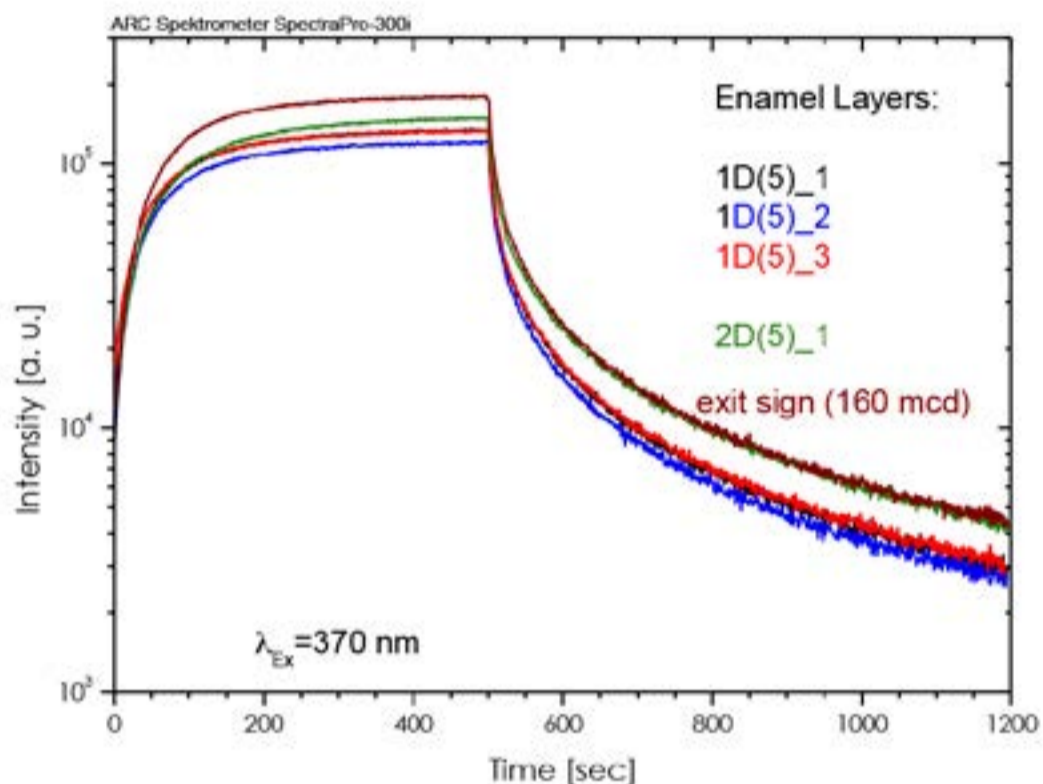


FIGURA 8

FIGURE 8

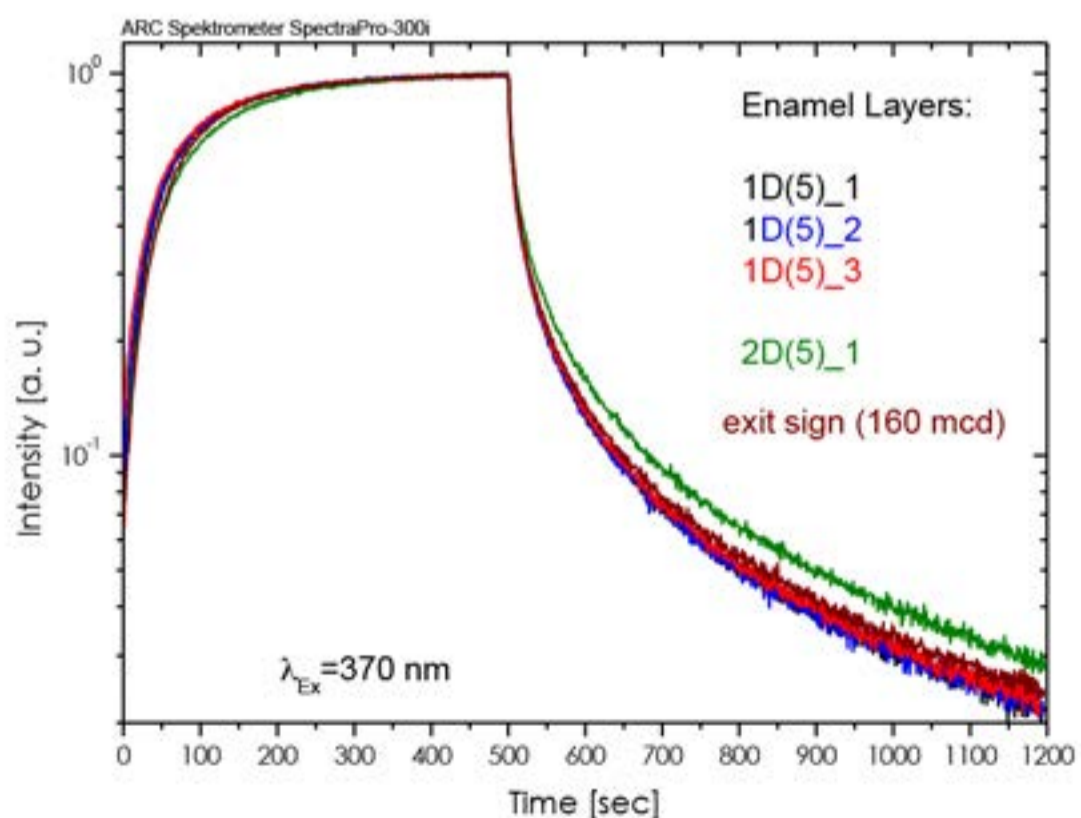


FIGURA 9

FIGURE 9

CONCLUSIONE

Per lo sviluppo di uno smalto luminescente si sono dovuti prendere in considerazione molti aspetti. In base al tipo di materiale luminescente impiegato ossia del pigmento luminescente, si sono rivelate necessarie diverse misurazioni fra quelle qui illustrate per definire la fritta sul materiale luminescente. Solo tramite la misurazione della riflessione non si può esprimere una considerazione affidabile sull'intensità dell'emissione di un pigmento luminescente nella fritta. La sola misurazione della riflessione non è sufficiente per la selezione delle fritte, dato che il pigmento luminescente viene attaccato chimicamente in modo diverso a seconda della composizione dello smalto. Se si osserva la fritta 05, i valori di trasmissione erano per lo più bassi in confronto ad altre fritte realizzate. Tuttavia in combinazione con l'alluminato di stronzio come pigmento luminescente, questa fritta ha ottenuto i migliori risultati nella misurazione di emissione e Afterglow.

Con la realizzazione della fritta 05 si sono prodotti con ottimi risultati dei cartelli smaltati come prototipi che hanno ottenuto la certificazione secondo la norma DIN 67510-1.

FONTI

- Figura 1: http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Sonne_Strahlungsintensitaet.svg von Degreen at de.wikipedia. Later version(s) were uploaded by Quilbert at de.wikipedia. (Transferred from de.wikipedia;) [CC-BY-SA-2.0-de (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.0/de/deed.en>)], vom Wikimedia Commons (Abgerufen am 03.12.2014)
- Figura 2: http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Autunite_UV%28AB%29_France.jpg von Didier Descouens (Eigenes Werk) [CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0>)], via Wikimedia Commons (Abgerufen am 03.12.2014)

SUMMARY

Many aspects had to be taken into consideration in the development of a luminescent enamel. Depending on the type of fluorescent material or luminescent pigment used a wide variety of measurements, described here, were necessary in order to suit the frit to the fluorescent material. A reliable statement cannot be made regarding the emission intensity of a luminescent pigment in the frit based purely on the reflection measurement. The reflection measurement alone is not enough to select the frit as the luminescent pigment is attacked chemically in a different way according to enamel composition. If we consider frit 05 then the transmission values were rather low compared to other frits which had been developed. Nevertheless, combined with strontium aluminate as the luminescent pigment this frit achieved the best results in the emission and afterglow measurements.

Prototype enamelled signs have been successfully manufactured with the developed frit 05 fulfilling the German Industry Standard DIN 67510-1.

SOURCES

Your expectations our **solutions** for domestic appliances!

Coating. Bonding. Sealing.
Efficiency and highest quality.

www.wagner-group.com



WAGNER GROUP

WAGNER



RT Reinhardt
Technik

C.A. Technologies

■ 24° CONGRESSO INTERNAZIONALE DEGLI SMALTATORI: SI AVVICINA LA DEADLINE PER LA CONSEGNA DEGLI ABSTRACT

PEI, l'Associazione degli Smaltatori Statunitense, che organizzerà il prossimo Congresso Internazionale degli Smaltatori a Chicago nel maggio 2018, sta raccogliendo gli abstract per le candidature da incentrarsi sui seguenti temi: **substrati per smaltatura, nuovi metodi di fabbricazione del metallo, pretrattamento e preparazione del metallo, nuovi tipi di smalto porcellanato, nanotecnologie nei rivestimenti di smalto, processi e tecnologie di applicazione, macchinari per il controllo dei processi, forni e cottura, training per staff e professionals, sostenibilità e risparmio energetico, regolamenti e conformità ambientale, test di prodotto, misure e caratterizzazione, nuovi prodotti, mercati e applicazioni, smalti in architettura, design e arti grafiche. ENTRO IL 16 GENNAIO 2017**, i candidati devono sottoporre il proprio titolo, nome autore/i e una pagina word di 100-200 parole per la valutazione da parte del Comitato Scientifico. [Official form e istruzioni](#). L'eventuale accettazione del proprio abstract sarà notificata in data 2 marzo 2017.



■ 24TH INTERNATIONAL ENAMELLERS CONGRESS: CALL FOR PAPERS DEADLINE

PEI, the Porcelain Enamel Institute, organizing the next International Enamellers Congress, is seeking papers on topics as listed below for the 24th IEI Congress in Chicago, starting on May 28th 2018: **substrates for enameling, novel metal fabrication methods, pretreatment and metal preparation, new types of vitreous enamels, nanotechnologies in enamel coatings, application technologies and processes, process control equipment, furnaces and firing, VE training for employees, sustainability and energy savings, government regulations and environmental compliance, product testing, measurement and characterization, new products, markets and applications, enamels in architecture, graphic arts and design. BY JANUARY 16TH, 2017** applicants need to submit the title, author (or authors) and a 100-200 word abstract for evaluation by the scientific committee. [Official form and instructions](#). Acceptance will be notified on March 2nd, 2017.

■ LA DELEGAZIONE DELL'ISTITUTO INTERNAZIONALE DEGLI SMALTATORI VISITA L'ASSOCIAZIONE GIAPPONESE

Nel corso del **49° International General Meeting** dell'Istituto Internazionale degli Smaltatori (IEI), oltre alla finalizzazione dei dettagli per il prossimo Congresso Internazionale di Chicago (2018), il board ha iniziato l'attività di scouting



■ THE INTERNATIONAL ENAMELLERS INSTITUTE DELEGATION VISITS THE JAPANESE NATIONAL ASSOCIATION

During the **49th International General Meeting** of the International Enamellers Institute (IEI), besides finalizing the details for the next International Congress in Chicago (2018), IEI Board started the scouting for the next location of the

della prossima tappa del Congresso (2021). E' stata accolta la candidatura di **JEGA**, Associazione Nazionale Giapponese. Al fine di permettere un confronto diretto tra IEI e JEGA sulla possibilità di organizzare il 25° Congresso Internazionale in Giappone, IEI ha costituito una delegazione di associazioni nazionali - **PEI** (USA), **CISP** (Italia) e **FESTAP** (Slovacchia) - che si è quindi recata in Giappone per visitare i centri congressuali e le imprese locali. La sede del prossimo Congresso dovrebbe quindi essere il **Kyoto International Congress Center**, dove nel 1997 è stato firmato il Protocollo di Kyoto.

■ ANGELO SOLE NOMINATO PRESIDENTE DELLA COMMISSIONE UNI/CT 035

In data 25 novembre, con Delibera N. 156/2016 C, la Commissione Centrale Tecnica di UNI ha approvato per la nomina e il rinnovo dei Presidenti delle Commissioni UNI, come citate nel documento CCT N. 166.

La **Commissione UNI/CT 035 "Protezione dei materiali metallici contro la corrosione"**, a seguito dell'inchiesta con esito positivo per la nomina del nuovo **Presidente**, ha nominato l'ing. **Angelo Sole**, Coordinatore Tecnico del WG2 CISP, quale nuovo **Presidente** della Commissione per il **triennio 2016/2019**.



Congress. The Japanese National Association **JEGA** offered to consider hosting the 25th edition of the event, scheduled for year 2021. In order to allow direct confrontation between IEI and JEGA, IEI organized a National Associations Delegation - **PEI** (USA), **CISP** (Italy) and **FESTAP** (Slovakia) – which visited the local Congress locations and factories. The next International Enamellers Congress should therefore take place at the **Kyoto International Congress Center**, where in 1997 the Kyoto Protocol was signed.

■ ANGELO SOLE ELECTED AS PRESIDENT OF UNI/CT 035 COMMISSION

On November 25th, through the Resolution N. 156/2016 C, UNI Technical Central Commission has approved the nominations and renewals of UNI Commissions' Presidents, as mentioned in the record CCT N. 166.

After the positive outcome of **UNI/CT 035 Commission screening**, **Angelo Sole** - CISP WG2 Coordinator - has been elected as **new President**. UNI/CT 035 Commission works on the **"Protection of metal materials against corrosion"**. Angelo Sole will hold the presidency of UNI/CT 035 Commission for the **triennium 2016/2019**.

PoliEFUN



POLITECNICO
DI MILANO

POLITECNICO DI MILANO
DIPARTIMENTO DI CHIMICA,
MATERIALI ED INGEGNERIA CHIMICA
"GIULIO NATTA",
DIPARTIMENTO MECCANICA

Technical/Scientific Symposium. First announce.
"TST'17 Trend in Surface Technology".
May 18th 2017

CALL FOR ABSTRACTS

POLIEFUN is proud to announce the organization of the 4th TST devoted to the future of Surface Technology. Research centres of academia or industry and industrial producers are kindly invited to present short papers on their research works, ideas and projects.

The topic of the symposium is:

CHARACTERISATION & PERFORMANCES

At first we ask for a short Abstract, in English language and Word format, of 10 minimum to 20 maximum lines. The abstract have to indicate:

- title
- author(s)
- affiliation
- work objectives

A Poliefun commission will rank the abstracts as presentation or poster, and it will decide a program of the day. Then a manuscripts is required of 5 pages maximum ready for publication. All the contributes will be published (a template will be send to the authors).

Abstract submission: January, 30th

Final manuscripts 14th April

Language: English

Poster session: The poster session will be open during the whole time seminar. (dimension: 80b x 120h cm.).

Exposition desks will be organized.

Please send abstracts to: segreteria@poliefun.org

PoliEFUN Politecnico di Milano - Piazza Leonardo da Vinci 32 - 20133 Milano - www.poliefun.org

| Data e luogo | Manifestazione | Segreteria |
|---|--|--|
| 27-30 gennaio 2017 Rho Fiera Milano | HOMI (MACEF) Salone Internazionale della Casa http://www.homimilano.com/it | Fiera Milano S.p.A Strada Statale del Sempione, 28 20017 Rho (Milano) Tel. +39 02.4997.1 visitatori.homi@fieramilano.it espositori@fieramilano.it |
| 4-9 aprile 2017 Milano | SALONE DEL MOBILE Proposte arredo domestico, design e tendenze http://salonemilano.it/it-it/ | Federlegno Arredo Eventi S.p.A. Foro Buonaparte 65 20121 Milano Tel. 02 725941 info@salonemilano.it |
| 04-09 aprile 2017 Milano | SUPERDESIGN SHOW Materials Village http://www.superdesignshow.com/ | Superstudio Group via Tortona 27, 20144 Milano Tel. +39 02 422501 info@superstudiogroup.com design@superstudiopiu.com www.superstudiogroup.com Come partecipare |
| 16-18 maggio 2017 Louisville, KY (USA) | 2017 PEI TECHNICAL FORUM Louisville Downtown Marriott http://www.porcelainenamel.com | PORCELAIN ENAMEL INSTITUTE INC. Telephone: (770) 676-9366 Fax: (770) 409-7280 penamel@aol.com |
| 18 maggio 2017 Milano | TECHNICAL/SCIENTIFIC SYMPOSIUM "Trend in Surface Technology" | Poliefun Politecnico di Milano P.zza Leonardo da Vinci 32 20133 Milano segreteria@poliefun.org www.poliefun.org |
| 25-29 settembre 2017 Bologna | CERSAIE 2017 Salone Internazionale della Ceramica per l'Architettura e l'Arredobagno http://www.cersaie.it/ | PROMOS srl P.O. Box 37 – 40050 Centergross Bologna Tel. 051.6646000 cersaie@cersaie.it |
| 18-19 ottobre 2017 Verona | HOME & BUILDING Mostra Convegno Domotica & Building Technologies http://www.expohb.eu/ | EIOM Ente Italiano Organizzazione Mostre Viale Premuda, 2 20129 Milano Tel. + 39 02 55181842 antonio.rampini@eiomfiere.it |



Enamel Furnace

The furnaces have been designed in tunnel and box types to heat enamel coatings. The heat inside our furnaces can reach to 900 degrees of Celcius. They are produced in two different types of gas and electrical heating. PID integral proportional systems are used in heat control. Therefore more precise control and less energy consumption is secured. High quality material is selected for the isolation of the furnaces. Enamel furnaces are designed in "I", "L", "U", "S" or "P" types in line with the places of use and preferences of the customers. High heat-resistant "Inconel 601" quality stainless steel material is used as exchanger material in gas heated furnaces.