Beschichtung für Anlagen zur umweltschonenden Trocknung in der Lebensmittelindustrie

Abschlußbericht zum Teilvorhaben I Werkstoffentwicklung

Förderkennzeichen:	033 9879
Gesamtlaufzeit:	01.08.2000 bis 31.07.2002
Kostenneutrale Verlängerung:	bis 31.01.2003
Berichtszeitraum:	01.08.2000 bis 31.01.2003

Projektleiter: Prof. Dr. Helmut Schmidt

Institut für Neue Materialien gem. GmbH

-INM-

D-66123 Saarbrücken

Inhaltsverzeichnis

1 Fragestellung und Ziel des Vorhabens 4
1.1 Problemdarstellung 4
1.2 Ziel des Vorhabens 5
1.3 Anforderungsprofil und Testmethoden 5
2 Planung und Ablauf des Vorhabens 7
3 Internationaler wissenschaftlicher und technischer Stand 9
4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen 12
5 Ergebnisse im Teilvorhaben I: Werkstoffentwicklung 13
5.1 Materialscreening 13
5.1.1 Anhaftungsversuche mittels Molke im Labormaßstab 17
5.1.2 Elektrostatische Eigenschaften der Beschichtungen 19
5.1.3 Chemikalien- und Abrasionsbeständigkeit 21
5.1.4 Zusammenfassung zur Screeningphase 24
5.2 Optimierungsphase 25
5.2.1 Anpassung der Aushärtetemperatur 25
5.2.2 Untersuchung der elektrostatischen Eigenschaften 30
5.2.2.1 Messungen des Oberflächenwiderstandes 31
5.2.2.2 Messungen zur Bestimmung der Abklingzeit 32
5.2.2.3 Bestimmung der Durchschlagspannung 32
5.2.3 Voruntersuchungen zur lebensmittelrechtlichen Unbedenklichkeit 35
5.2.3.1 Gravimetrie 36
5.2.3.2 NMR-Untersuchungen 37
5.2.3.3 Thermodesorption und GC-MS-Analyse 38
5.2.4 Verschleißbeständigkeit 39
5.2.5 Quantifizierung der Molkeanhaftung 43
5.2.5.1 Untersuchungen zum Einfluss der Morphologie auf die Anhaftung der Molke 44
5.2.6 Glatte Beschichtungen durch Sprühapplikation 56
5.3 Technologiephase 60
5.3.1 Beschichtung von Originalbauteilen 60
5.3.2 Beschichtung von Großblechen 61
5.3.3 Untersuchungen zur Nivellierung des Rauhigkeitsprofils 64
5.3.3.1 Variation der Applikationsbedingungen der Grundschicht 64
5.3.3.2 Erhöhung des nanoskaligen Füllgrades der Grundschicht 65
5.3.3.3 Applikation alternativer Grundschichten 67
5.3.3.4 Einschichtsysteme mit erhöhter Schichtdicke 68
5.3.3.5 Zusammenfassende Betrachtung der Nivellierungsexperimente 69

5.3.3.6 Versuche zur Anhaftung der Molke 70
5.3.4 Fortsetzung der Technologie-Entwicklungsphase 74
5.3.5 Vorbereitende Arbeiten zum up-scaling der Lacksynthese 74
5.3.6 Etablierung von Meßmethoden zur Qualitätskontrolle 74
5.3.7 Untersuchungen zur Überschichtbarkeit 74
5.3.8 Untersuchungen im Sprühturm zur Oversprayproblematik 74
5.3.9 Beschichtungsversuche im Testturm am INM 74
5.3.9.1 Versuche zur Optimierung des Materialflusses 74
5.3.9.2 Versuche zur Optimierung des Sprühabstandes 74
5.3.9.3 Versuche zur Optimierung der Anzahl der Sprühzyklen 74
5.3.10 Applikation einer zusätzlichen nivellierenden Grundschicht 74
5.3.11 Innenbeschichtung eines Trockenturmes 74
5.3.11.1 Technisches Konzept zur Innenbeschichtung des Pilotturmes 74
5.3.11.2 Externe Beschichtung des Konus 74
5.3.11.3 Beschichtung von gebogenen Großblechen im BMA-Trockenturm 74
5.3.11.4 Innenbeschichtung eines Turmsegmentes im Pilotturm der BMA 74
5.3.12 Zusammenfassung und Bewertung des technologischen Ansatzes 74
6 Zusammenfassung 74
7 Anhang: Erfolgskontrollbericht 74
7.1 Voraussichtlicher Nutzen: 74
7.2 Bekannt gewordene Fortschritte: 74
7.3 Veröffentlichungen: 74
7.4 Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen: 74
7.5 Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens: 74
7.6 Fortschreitung des Verwertungsplanes: 74
7.7 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben: 74
7.8 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer 74
7.9 Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung: 74
7.10 Übersicht über die im Rahmen des Projektes eingesetzten Chemikalien zur Erzeugung des optimierten Beschichtungsmaterials S7-IIb 74
8 Literatur 74

1 Fragestellung und Ziel des Vorhabens

1.1 Problemdarstellung

Die Sprüh- oder Zerstäubungstrocknung zählt zu den gebräuchlichsten Trocknungsverfahren in der Lebensmittelindustrie und findet u.a. Anwendung in der milchverarbeitenden Industrie (Herstellung von Milchpulver), wobei allein die Jahresproduktion an Milchpulver in Deutschland bei ca. 600.000 t liegt. Bei der Sprüh- oder Zerstäubungstrocknung werden die flüssigen Produkte in Sprühtürmen von mehreren Metern Durchmesser und Höhe mit Zerstäubereinheiten wie Düsen oder rotierenden Scheiben in feine Tröpfchen zerstäubt und in einem heißen Luftstrom schnell und schonend getrocknet. Bei Lufteintrittstemperaturen von 180°-220°C wird das zerstäubte Konzentrat (45-70 Gew.% Wassergehalt) in wenigen Sekunden im Luftstrom auf etwa 3-5 Gew.% Wassergehalt getrocknet. Bei diesem Prozess verdampft das Wasser des Konzentrats und das Gut kühlt sich durch die Verdampfungsenthalpie auf ca. 80°C ab.

Durch den Aufprall des getrockneten bzw. trocknenden Gutes an die Metallinnenwandungen des Sprühturmes kommt es zu Anbackungen des Sprühgutes. Diese treten immer auf und sind prozessbedingt, da z.B. die eingetrockneten Milchpulver thermoplastisch und hygroskopisch sind. Im Laufe des Trocknungsvorgangs wachsen diese Anbackungen auf der Wand, platzen dann als Schollen ab und vermischen sich mit dem Sprühgut im Turm. Bedingt durch längere Verweilzeit dieser Anbackungen im heißen Luftstrom werden diese thermisch geschädigt, verfärben sich braun und mindern damit Qualität der Erzeugnisse erheblich, zumal diese geschädigten Produktanteile auch eine schlechtere Löslichkeit zeigen. Neben der verminderten Produktqualität stellt die Neigung zur Selbstentzündung dicker Ablagerungen zusätzlich ein Sicherheitsrisiko dar.

Bedingt durch das Anbackverhalten des Sprühgutes in den Trockentürmen muss schon nach 24 Stunden trocken zwischengereinigt werden und je nach Produkt ist eine komplette Turmwäsche auch bei der Monoproduktion im Abstand von wenigen Tagen bis zu einigen Monaten erforderlich. Des weiteren muss bei jedem Produktwechsel, zur Vermeidung der Verschleppung von Restgut, eine komplette Turmwäsche durchgeführt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass für eine Trockenreinigung in Abhängigkeit von der Turmgröße eine Zeit von 1-3 Stunden eingerechnet werden muss, während für eine komplette Turmwäsche ein Zeitaufwand von 4-12 Stunden benötigt wird. Die Turmwäsche besteht dabei in der Regel zunächst aus einem mechanischen Entfernen der Ablagerungen mit Wasserhochdruck, Besen oder teilweise auch mit Schabern und anschließend vor allem im Lebensmittelbereich aus einer Reinigung mit Natronlauge, die wiederum mit Salzsäure oder Salpetersäure neutralisiert werden muss. Je nach Turmgröße sind dafür Wassermengen im Bereich von

20-50 m^3 sowie große Mengen an Reinigungsmittel (80 kg) erforderlich, die anschließend als belastete Abwässer entsorgt werden müssen.
Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass die herkömmlich unbeschichteten Turminnenwandungen, welche vornehmlich aus Edelstahl oder Aluminium hergestellt sind, keine zufriedenstellende Lösung für die Anbackproblematik in den Sprühtrocknern darstellen.

1.2 Ziel des Vorhabens

Die Grundidee des Vorhabens bestand darin, durch eine antiadhäsive Beschichtung das Produktionsverfahren effektiver, ökonomischer und ökologischer zu gestalten als der Stand der Technik es derzeit erlaubt. Hierzu sollten auf Basis der im INM vorhandenen Beschichtungsmaterialien geeignete Beschichtungstechnologien für diese spezielle Anwendung entwickelt und optimiert werden. Konkretes Ziel des Teilvorhabens I war die Entwicklung eines ablagerungshemmenden Beschichtungswerkstoffes für Metalloberflächen in Sprühtrocknungsanlagen bis zur Pilotreife basierend auf den grundlegenden Erkenntnissen des INM auf dem Gebiet der Niedrigenergie-Beschichtungsmaterialien [9, 11, 12]. Die Entwicklung eines geeigneten Herstellungsverfahrens beinhaltete Fragen der Materialsynthese und -optimierung. Die Entwicklung einer geeigneten Applikationstechnologie sollte zur einfachsten Auftragung der entwickelten Materialien durch Sprüh- oder Rollenbeschichtung führen. Durch die speziellen Oberflächeneigenschaften der Beschichtung sollten Ablagerungen an den Sprühturmwänden weitgehend vermieden werden, wodurch die Anzahl der Zwischenreinigungsschritte sowie der Reinigungsaufwand selbst reduziert werden könnten. Dies würde mit einem niedrigeren Wasser- und Detergenzienverbrauch und damit einer niedrigeren Abwasserbelastung einhergehen. Die daraus resultierenden Kosten- und Zeiteinsparungen (geringere Ausfallzeiten der entsprechenden Anlagen) würden insgesamt gesehen zu einer Verbesserung der ökologischen Situation führen.
Während und nach der Materialoptimierung sollten Vorarbeiten durchgeführt werden, die für die spätere Bescheinigung der lebensmitteltechnologischen Unbedenklichkeit des Beschichtungswerkstoffes wichtige Vorergebnisse liefern. Des weiteren sollten Vorarbeiten bzgl. der elektrostatischen Aufladbarkeit der Materialien zur Erlangung einer möglicherweise erforderlichen Bauartprüfung (Baumusterprüfbescheinigung) der Beschichtung durchgeführt werden.

1.3 Anforderungsprofil und Testmethoden

An den zu entwickelnden, ablagerungshemmenden Beschichtungswerkstoff und die entsprechende Beschichtungstechnologie zur Applikation des Werkstoffes in Sprühtrockentürmen wurden die folgenden Anforderungen gestellt:

- Der Lack muss sich mit einfachen, praktikablen Lackiermethoden wie z.B. Sprühbeschichtung, Rollenauftrag, ...) auch in bereits bestehende Anlagen auftragen lassen, wobei sich eine glatte, inerte Oberfläche ausbilden soll. Die Oberfläche wird visuell charakterisiert und soll keine sichtbaren Fehlstellen aufweisen.
- Das Beschichtungsmaterial soll thermisch bei Temperaturen $\leq 200°C$ aushärtbar sein, damit der Härtungsschritt mit der in konventionellen Sprühtrocknern zur Verfügung stehenden Umluft durchgeführt werden kann, wobei Aushärtezeiten von < 30 min angestrebt werden sollen. Im Labormaßstab erfolgt die Härtung im Umlufttrockenschrank, um die technischen Prozessparameter zu simulieren. Im Projektverlauf hat sich jedoch herausgestellt, dass realistischerweise unter Produktionsbedingungen, das heißt in bereits installierten Sprühtürmen, mit der zur Verfügung stehenden Umluft nur Temperaturen im Bereich von 140° bis 150°C erzielt werden können.
- Die Beschichtungen müssen auf polierten Oberflächen der ausgewählten Edelstahlsorte optimal haften. Die Haftung wird mittels Gitterschnitt und Tapetest nach DIN 53151 ermittelt und es wird ein Wert von GT/ TT = 0-1 für die Haftung angestrebt.
- Die Beschichtungen sollen bei der Produktion, Reinigung und Wartung der Sprühtrockentürme eine hohe mechanische Verschleißfestigkeit aufweisen ohne dass die Antihafteigenschaften durch Abrieb unzulässig beeinträchtigt werden. Die Verschleißbeständigkeit im Labormaßstab wird mittels Taber Abraser Test nach DIN 52347 getestet. Die Quantifizierung der Verschleißbeständigkeit erfolgt anhand des Gewichtsverlustes nach der Beanspruchung, wobei Werte von < 10 mg Gewichtsverlust angestrebt werden. Bei Großversuchen wird die mechanische Beständigkeit mittels eines subjektiven Tests mit Stahlwolle (0/0/0) durchgeführt, wobei bei mäßigem Druck auf der lackierten Oberfläche keine Kratzer sichtbar werden sollen. Parallel dazu wird der Antihafteffekt untersucht.
- Das Beschichtungssystem soll Antihafteigenschaften bei verschiedenen Lebensmitteln zeigen, wobei im Rahmen des Projektes insbesondere die Anhaftung von Molkenfettkonzentrat untersucht wird. Aus diesem Grund muss die Beschichtung sowohl hydrophobe als auch oleophobe Oberflächeneigenschaften aufweisen, wobei Oberflächenenergien von < 25 mN/m angestrebt werden. Die Bestimmung der Oberflächenenergie erfolgt mittels Kontaktwinkelmessungen (exemplarisch gegen Wasser, Hexadecan, Glycerin und 1-Octanol).
- Zur Quantifizierung der adhäsionshemmenden Eigenschaften werden im Labormaßstab Tests durchgeführt, bei denen flüssige Molkefettkonzentrate bei Temperaturen zwischen 100° und 200°C unter verschiedenen Winkeln (45° bzw. 90°) auf das zu testende Substrate gesprüht werden. Gemessen wird anschließend die durch die Antrocknung der Molke verursachte Gewichtszunahme im Vergleich zum unbeschichteten Edelstahl.

- Die Anforderungen bzgl. der elektrostatischen Aufladbarkeit der Beschichtungsmaterialien sind in den „Richtlinien für die Vermeidung von Zündgefahren infolge elektrostatischer Aufladung“ der Berufsgenossenschaft Chemie ausführlich beschrieben. Daraus ergeben sich für die vorliegende Problematik die folgenden Parameter, die alternativ eingehalten werden müssen: entweder Oberflächenwiderstand $\leq 10^8$ Ohm oder spezifischer Widerstand $\leq 10^4$ Ohm*m oder Durchschlagfestigkeit ≤ 4 kV. Zur Überprüfung dieser Materialeigenschaften wird der spezifische elektrische Widerstand des Material nach DIN 53482 sowie die Abklingzeiten nach EN 1015 gemessen. Die Oberflächenwiderstände werden gemäß DIN 53482/ VDE 030 bzw. DIN 53486/ VDE 0303 bestimmt. Das Ziel der Optimierungsarbeiten ist die Entwicklung eines Beschichtungssystems, vom dem keine Gefahren einer Staubexplosion aufgrund von elektrostatischen Aufladungen ausgehen.
- Zur Simulation der Dauerschwingfestigkeit werden Kugelfalltests nach DIN 55669 durchgeführt, wobei die Haftung der Beschichtung auf den untersuchten Metallen erhalten bleiben soll und die Beschichtung durch die Stoßbelastung nicht beschädigt werden darf.
- Zur Simulation der praktischen Reinigungsbedingungen wird die Beschichtung sukzessive gereinigt (Kaltwasser, Warmwasser, tensidhaltiges Warmwasser, alkalische Reinigung). Die Beschichtung soll dabei im Hinblick auf die Möglichkeit des Verzichtes von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln untersucht werden und bei Notwendigkeit aggressiver Chemikalien auf die nötige gute chemische Beständigkeit hin getestet werden. Ziel ist es, dass die Beschichtungen möglichst durch energie- und umwelttechnisch einfachste Methoden reinigbar sind und auch nach 100 Zyklen noch ihre mechanische Stabilität und Antihafteigenschaften besitzen. Bzgl. dem Anhaften der Molkekonzentrate wird eine deutliche Reduzierung derselbigen gegenüber dem unbeschichteten Edelstahl, auch nach 100 Reinigungszyklen, angestrebt.
- Um die Voraussetzungen für eine gesundheitliche und berufsgenossenschaftliche Unbedenklichkeit sowohl aus lebensmittelrechtlicher Sicht als auch im Hinblick auf die elektrostatischen Eigenschaften der Beschichtung zu berücksichtigen, werden im Rahmen des Projektes bzgl. der genannten Punkte Vorarbeiten durchgeführt.

2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtprojekt „Beschichtung für Anlagen zur umweltschonenden Trocknung in der Lebensmittelindustrie“ besteht aus zwei voneinander getrennt gestellten Einzelanträgen mit insgesamt 4 Teilprojekten, welche inhaltlich voneinander abhängig sind. Das vorliegende Teilvorhaben I „Werkstoffentwicklung“, welches vom Institut für Neuer Materialien gem. GmbH (INM) bearbeitet wurde, war in 3 Phasen (Screening-, Optimierungs- und Technolo-

giephase) untergliedert. In der ersten Phase, der sogenannten Screeningphase (Dauer: 6 Monate) wurden verschiedene am INM bereits entwickelte Standard-Antihaftbeschichtungen auf ihre Tauglichkeit anhand der im Anforderungsprofil aufgeführten Eigenschaften überprüft. Die auf der Basis von funktionalisierten Silanen für spezifisch Anwendungen entwickelten Systeme unterschieden sich bzgl. ihrer Oberflächenenergie, ihres Applikationsverhaltens und der Materialeigenschaften aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung. Das systematische Screening einer Vorauswahl bereits vorhandener Beschichtungssysteme sollte zu einem favorisierten System führen, welches den durch das Anforderungsprofil vorgegebenen Eigenschaften für die spezielle Anwendung im Sprühtrockner am nächsten kommt und nach Auswertung der Textmatrix anhand der im Anforderungsprofil vorgegebenen Parameter in den Optimierungsprozess überführt werden sollte.
In der zweiten, sogenannten Optimierungsphase sollten die Werkstoffeigenschaften des in der Screeningphase favorisierten Beschichtungssystems entsprechend den Vorgaben im Anforderungsprofil optimiert werden. Parallel dazu wurden entsprechende Voruntersuchungen zur lebensmittelrechtlichen Unbedenklichkeit durchgeführt. Ursprünglich war für diese Phase ein Zeitraum von 8 Monaten vorgesehen. Aufgrund der Ergebnisse wurde die Optimierungsphase in Übereinkunft mit den Projektpartnern verlängert, so dass es keine Grenze zur anschließenden Technologiephase gegeben hat, und insgesamt für diesen letzten Bereich des geplanten Vorhabens ein deutlich geringerer Zeit-Anteil verblieb.
Im Rahmen der dritten und letzen Phase, der sogenannten Technologiephase, sollte ein Übertrag der im Labor erzielten Ergebnisse hinsichtlich der Applikation im Sprühturm erfolgen. Dazu zählte ein up-scaling der Synthese (Ermittlung wichtiger Reaktionsparameter wie Wärmetönung, Durchmischungszeiten, usw.), die Optimierung der Applikation und Härtung (Nutzung der im Sprühtrockner zur Verfügung stehenden Infrastruktur) sowie eine Qualitätssicherung bei der Synthese und Applikation der Beschichtungsmaterials.

Das Teilvorhaben II: Verfahrenstechnische Entwicklung und praxisnahe Erprobung war in drei Teilprojekt (2 bis 4) untergliedert und wurde gemeinsam von der Braunschweigischen Maschinenbauanstalt AG (BMA) sowie von der Gesellschaft für umweltkompatible Prozesstechnik mbH (upt) bearbeitet. Im Rahmen des zweiten Teilprojektes sollte ein entsprechend ausgewähltes Beschichtungsmaterial aus Teilprojekt 1 des Teilvorhabens I: Werkstoffentwicklung sowie dessen Applikation unter produktionsähnlichen Bedingungen beurteilt werden. Zu diesem Zweck mussten Beurteilungskriterien entwickelt werden, die sich auch unter Produktionsbedingungen überprüfen lassen. Das Ziel des dritten Teilprojektes war es die Beschichtungstechnologie zu erproben und die Güteeigenschaften von ablagerungshemmenden Beschichtungswerkstoffen unter praxisrelevanten Trocknungsbedingungen zu überprüfen. Dazu sollte der im Teilprojekt 1 des Teilvorhabens I: Werkstoffentwicklung entwickelte Beschichtungswerkstoff auf den bestehenden Pilotsprühturm der BMA aufgetragen

und mit der zum Sprühturm gehörenden Lufterhitzung gehärtet werden. Abschließend sollten dann im 4. Teilprojekte des Teilvorhabens II die Beurteilung der ökologischen Veränderung im betrieblichen Ablauf der Sprühtrocknung im Rahmen einer Sachbilanzen erfolgen und die Weiterentwicklung der Oberflächenbeschichtung, d.h. die Übertragung auf eine Großanlage für die Produktion bewertet werden.

Da die Teilprojekte 2-4 Bestandteil des Antrages der Braunschweigischen Maschinenbauanstalt AG (BMA) sind, wird auf diese Teilprojekte im Rahmen des vorliegenden Abschlußberichtes zum Teilvorhaben II: Werkstoffentwicklung nur Bezug genommen sofern dies im Gesamtzusammenhang erforderlich ist.

3 Internationaler wissenschaftlicher und technischer Stand

Zum Bau von Sprühtrocknern für die Lebensmittelindustrie wird neben Aluminium vorzugsweise Edelstahl eingesetzt, der zur Glättung bereits poliert wird. Die Wandungen dieser Anlagen bestehen häufig aus 24 mm dickem, kaltgewalztem Edelstahl, deren Oberfläche nach Angaben der Hersteller vor dem Zusammenbau mit 180-er Korn auf eine Rauhigkeit unter 0,1 mm poliert wird. Außerdem werden die Schweißnähte der Behälter im Innenraum eingeebnet, ansonsten werden keine weiteren Oberflächenvergütungen vorgenommen. Beim Technologieübertrag im Pilotsprühturm der BMA, der gegen Ende des Entwicklungsprojektes erfolgte, wurde festgestellt, dass in der Realität diese Edelstahloberflächen sehr inhomogen sind. Beim Betrieb eines solchen Sprühturms treten in den verschiedenen Bereichen des Turms auch unterschiedliche Temperaturen auf, so beträgt die Betriebstemperatur im oberen Bereich der Turmwand, insbesondere an der Decke, ca. 180°-230°C und entspricht in etwa der Lufteintrittstemperatur (180-230°C). Im Konus dagegen beträgt die Luftaustrittstemperatur nur noch 60-90°C. Die Produktaustrittsgeschwindigkeit von ca. 80 m/ s an der Düse und von ca. 1-2 m/ s an der Wand stellt im Normalfall keine Gefahr für die Oberfläche der Wandungen dar. Allerdings werden die Turmwände sehr stark, insbesondere durch die mechanischen Klopfer beansprucht, die häufig auch für Risse im Turm verantwortlich sind. Diese Klopfer, mechanisch- oder ultraschallbetrieben, sollen das Anhaftung des Produktes an den Wänden verhindern. Eine weitere häufig eingesetzte Reinigungsmethode stellen die sogenannten Luftbesen dar, welche senkrecht im Turm rotieren und das zerstäubte Produkt nach unten blasen. Als Einbauten im Turminneren stellen sie jedoch ein zusätzliches Hygienerisiko dar. Hinzu kommt, dass diese Methoden nicht dazu geeignet sind, die Produktanhaftungen auf den bisher eingesetzten unbeschichteten Edelstahloberflächen zu verhindern, so dass regelmäßig kosten- und zeitintensive Reinigungsmaßnahmen erforderlich sind, die zu einer Belastung der Umwelt führen. Abwasserbelastend wirken dabei vor allem die tensid-, laugen- oder säurehaltigen Reinigungsmittel sowie das Spülwasser selbst. Weitere ökologi-

sche als auch ökonomische Belastungen resultieren aus der Entsorgung der Pulverreste und aus dem Energieverbrauch bei den Trocknungs- und Anfahrprozessen der Anlagen nach einer entsprechenden Reinigung.

Um der Anbackneigung des Sprühgutes an den Turminnenwandungen, bedingt durch die hohe Oberflächenenergie sowie durch die relativ hohen Oberflächenrauhigkeiten der Metalloberflächen, entgegen zuwirken, wurden in der Vergangenheit Untersuchungen mit kommerziellen ablagerungshemmenden Beschichtungen durchgeführt. Versuche mit Polydimethylsiloxanen („Silicone“, z.B. DOW: Syl off 7044, Owens: Glass resin 650, Ritec: Clear shield, Chemetall: Crystal Guard) oder auch mit Beschichtungen auf Basis perfluorierter Polymere (z.B. z.B. Du Pont: Teflon AF, Floch/ Belleville: Flucosil) haben gezeigt, dass diese Beschichtungsmaterialien wegen ihrer geringen mechanischen Stabilität, insbesondere während der Reinigungs- und Wartungsarbeiten, für eine Langzeitanwendungen nicht geeignet sind. Des weiteren wurde festgestellt, dass bei silikonartigen Oberflächen öl- oder fetthaltige Stoffe leicht anhaften. Die perfluorierten Polymere zeigen dagegen ein gute öl- bzw. fettabweisende Eigenschaften, haben aber den Nachteil, dass bei der Applikation und Härtung Temperaturen von ca. 300°C erforderlich sind, die jedoch mit der in kommerziellen Sprühtrockentürmen vorhandenen Umluft nicht erreicht werden können. Alternativ kann eine Aufbringung von Fluorpolymeroberflächen wie Teflon (Polytetrafluorethylen, PTFE) vor Ort durch ein Auflaminieren von bis zu Millimeter dicker Platten- oder Folienware erfolgen, was aber mit hohem Aufwand verbunden ist. Daneben stellen auch die aufwendigen Vorbehandlungsmethoden, welche zur Erzielung einer ausreichenden Haftung der perfluorierten Polymere auf den entsprechenden Metalloberflächen erforderlich sind, ein Ausschlusskriterium für eine einfach Anwendung im Sprühturm dar. Auch die strikten Anforderungen hinsichtlich der Leitfähigkeit der zu applizierenden Beschichtungen schließen die Verwendung von handelsüblichen, rein organischen Polymeren als Beschichtungsmaterial aus, da diese Oberflächenwiderstände aufweisen, die bei deutlich größeren Werten liegen, typischerweise im Bereich von 10^{15} Ohm (gefordert: Oberflächenwiderstände < 10^{8} Ohm). Um bei diesen Beschichtungsmaterialien die Leitfähigkeit zu erhöhen, ist es möglich spezielle Additive wie Metallpulver, quaternäre Ammoniumsalze, Polymere mit Hydroxylgruppen, Graphit oder Phosphorderivate zu zusetzen, wobei einige dieser Additive durchaus bedenklich hinsichtlich der zu erlangenden lebensmittelrechtlichen Zulassen sind, so dass auch die Anwendung dieser Materialien deutlich eingeschränkt ist. Solche Antistatikkomponenten, die zu einer deutlichen Reduktion des Oberflächenwiderstandes führen, können auch in Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien eingesetzt werden. Verwendet man z.B. organische Salze, die kovalent in das entsprechende Silan-Netzwerk eingebunden werden, dann wird ein Ausdiffundieren oder Auslösen der wirksamen Agenzien bei Gebrauchsbeanspruchung deutlich reduziert bzw. entfällt komplett.

Gegenüber den oben aufgeführten kommerziell erhältlichen Beschichtungsmaterialien, haben die von Seiten des INM entwickelten Beschichtungen auf Basis anorganisch-organischer Nanokomposite (Nanomer®-Beschichtungen) den Vorteil, dass sie besonders für die Anpassung der Eigenschaften auf die Erfordernisse der Endanwender geeignet sind, sich mittels üblicher Lackiertechniken wie Sprühen, Rollen, etc. applizieren und substratangepasst auch bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur bis max. 350°C) härten lassen, wobei die Möglichkeit besteht, den Härtungsvorgang durch IR-Strahlung (Wärmestrahlung) zu unterstützen. Des weiteren ist es möglich über den Einbau von Alkoxysilanen mit perfluorierten Seitenketten Beschichtungsmaterialien mit niedriger Oberflächenenergie zu erhalten, die aufgrund ihrer speziellen Gradientenstruktur (thermodynamisch Anreicherung der fluorierten Komponente an der Grenzfläche Beschichtung/ Luft) eine gute Haftung auf den verschiedensten Untergründen (auch auf Metallen wie Edelstahl oder Aluminium) aufweisen. Diese Niedrigenergiebeschichtungen besitzen im Gegensatz zu Silicon- oder Siloxan-Beschichtungen nicht nur hydrophobe sondern auch oleophobe Oberflächeneigenschaften und sind bzgl. ihrer freien Oberflächenenergie vergleichbar mit PTFE (18-20 mN/ m), weisen jedoch eine höhere Abrasionsbeständigkeit als PTFE auf. Der besondere Vorteil dieser Technologie besteht jedoch in der Option, das Eigenschaftsprofil der Beschichtungen auf spezielle Probleme anzupassen. So kann die lebensmittelrechtliche Unbedenklichkeit der Beschichtung zwar erst nach Definition einer entwickelten Beschichtungszusammensetzung erfolgen, der Sol-Gel-Prozess bietet jedoch die Möglichkeit, bereits während der Entwicklung auf kritische Ausgangsstoffe zu verzichten.

Als Forschungs- und Entwicklungsinstitut befasst sich das Institut für Neue Materialien (INM) seit 1990 mit der Entwicklung von Beschichtungswerkstoffen, die auch für den Einsatz im Lebensmittelbereich vorgesehen sind, und besitzt ein breites Know-how im Bereich der Synthese und Applikation von thermisch härtenden Niedrigenergie-Beschichtungsmaterialien, die sich als Ausgangspunkt für die Beschichtung von Sprühtrockentürmen anbieten. Diese anorganisch-organischen Nanokomposite werden über den Sol-Gel-Prozess durch die kontrollierte Hydrolyse und Polykondensation von metallorganischen Verbindungen der Elemente Si, Ti, Zr, Al etc. hergestellt [1,2,3], wobei der Einsatz von Silanen, die fluoralkylhaltige Komponenten besitzen, zur Ausbildung einer Oberfläche mit niedriger freier Oberflächenenergie führt [4,5,6], die als Antihaft-, Easy-to-clean- oder Antigraffitibeschichtungen eingesetzt werden kann [7,8,9,10,11,12,13]. In diesem Zusammenhang wurden bereits Beschichtungsmaterialien entwickelt, die auch bei höherer Temperatur (ca. 200°C) dauerhaft gute antiadhäsive Eigenschaften gegenüber öl- und fetthaltigen Anschmutzungen aufweisen (Erhöhung der Anzahl der Beanspruchungszyklen von 5 (unbeschichtete Oberfläche) auf 20 Zyklen (beschichtete Oberfläche). Des weiteren haben intensive Anwendungsentwicklungen zu Werkstoffen und Verfahren zur Veredelung von Verpackungen und Gebrauchsgütern im

Lebensmittelbereich geführt. In diesem Zusammenhang werden für die Werkstoffentwicklung grundsätzlich keine unbekannten Stoffe verwendet, sondern es wird mit Ausgangsstoffen gearbeitet, bei denen entweder schon eine entsprechende Prüfung und Freigabe erfolgt ist oder von denen eine solche zu erwarten ist. Darüber hinaus werden Synthesen und Werkstoffentwicklungen so angelegt, dass Migrationen von molekularen Komponenten aus diesen Werkstoffen vermieden werden. Im INM liegt im Bezug auf die grundsätzlichen Richtlinien und Prüfmethoden sowie, auf diesen aufbauend, auch im Bezug auf die Gestaltungsmethoden von Werkstoffen unter Berücksichtigung der einschlägigen Vorschriften eine sehr breite Erfahrung vor.

Um ein für die Anwendung in Sprühtrockentürmen geeignetes Beschichtungsmaterial zu erhalten, stehen eine Vielzahl verschiedener Basissysteme (anorganisch vernetzende Systeme, IR- und lichthärtende Systeme, 2K-Systeme, ...) zur Verfügung, welche einer bestimmten Modifizierung (u.a. Variation der Zusammensetzung) unterworfen werden, um den gewünschten Antihafteffekt zu erzielen. Die Basissysteme sowie alle Modifizierungen fallen unter den breiten Stoffschutz des erteilten INM-Patentes WO 92/ 21729. Durch diese Modifizierungsmöglichkeiten der unterschiedlichen Basissysteme können neben der Antihaft- bzw. Easy-to-clean-Funktion auch viele andere Eigenschaften wie beispielsweise mechanische und chemische Beständigkeit, Anpassung an die gewünschten Applikations- und Härtungsparameter, anforderungsspezifisch maßgeschneidert werden.

4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die aus dem Teilvorhaben I „Werkstoffentwicklung“ hervorgegangenen Beschichtungssysteme wurden im Rahmen der Projektarbeit von Seiten der Gesellschaft für umweltkompatible Prozesstechnik mbH (upt) bzw. von Seiten der Braunschweigischen Maschinenanstalt (BMA) auf ihre Praxistauglichkeit hin untersucht. Zusätzlich zu den Kontakten mit den im Projekt involvierten Industriepartnern wurden auch telephonische bzw. schriftliche Kontakte zum Fraunhofer Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA) in Stuttgart (Herr Ondratschek), zur Firma Feidal Lackfabrik GmbH & Co. aus Krefeld (Herr Berewinkel) und zur Firma CD Color GmbH & Co. aus Herdecke (Herr Dr. Güttler) hergestellt. Diese Kontakte sollten dazu dienen, im Hinblick auf die Problematik des technischen Übertrags (Beschichtung von großen, technischen Edelstahloberflächen), welche durch das Projektteam nicht ausreichend gelöst werden konnte, externes Know-how aus dem Bereich der Applikationstechnik mit in das Projekt einzubeziehen.

5 Ergebnisse im Teilvorhaben I: Werkstoffentwicklung

Im Sinne einer Materialentwicklung auf standardisierten Substraten wurde in Absprache mit den Projektpartnern zu Beginn des Projektes festgelegt, dass Edelstahlbleche (1.4301) im Format 100x100 mm mit einer definierten Oberflächenrauhigkeit von R_a = 120 nm als praxisrelevante Oberflächen im Rahmen der Laborversuche zum Materialscreening (vgl. Kapitel 0) sowie die im Rahmen der Optimierungs-/ Technologiephase (vgl. Kapitell 5.2) verwendet werden sollen. Die Testbleche wurden vom INM zur Verfügung gestellt und waren bezüglich der Auslegung ihrer Oberfläche seitens der Projektpartner als praxisrelevant eingestuft worden und sollten nach Aussage der Projektpartner auch vergleichbar sein mit industriell hergestellten Großblechen sowie üblichen Edelstahloberflächen in Trockentürmen.

5.1 Materialscreening

In Rahmen der sogenannten Screeningphase (Dauer: 6 Monate) wurden 13 verschiedene am INM bereits entwickelte Standard-Antihaftbeschichtungen (vgl. Tabelle 1) auf ihre Tauglichkeit anhand der im Anforderungsprofil aufgeführten Eigenschaften überprüft. Die auf der Basis von funktionalisierten Silanen für spezifisch Anwendungen entwickelten Systeme unterschieden sich bzgl. ihrer chemischen Zusammensetzung (u.a. Variation des Gehaltes an fluorierter Komponente), ihrer statischen Kontaktwinkel gegen Wasser bzw. Hexadecan sowie bzgl. ihres Applikations- und Härtungsverhaltens, wobei alle untersuchten Systeme durch den breiten Stoffschutz des INM-Patentes WO 92/ 21729 abgedeckt sind. Im Sinne der lebensmittelrechtlichen Unbedenklichkeit wurde bei der Materialentwicklung (Variation der Zusammensetzung) darauf geachtet, dass nur Ausgangsstoffe verwendet wurden, die eine rasche lebensmittelrechtliche Zulassung ermöglichen. Aus dem selben Grund wurden neben den lösungsmittelbasierten Nanomer®-Beschichtungen (8 verschiedene Varianten) auch wasserbasierte (lösungsmittelfreie) Beschichtungsmaterialien (5 verschiedene Varianten) untersucht (vgl. Tabelle 1). Im Zusammenhang mit den wasserbasierten Beschichtungsmaterialien wurden neben den Standardsystem (ohne Fluorsilan) auch entsprechend mit Fluorsilan-modifizierte Varianten getestet. Im Rahmen der Screeningphase wurden auch Beschichtungssysteme berücksichtigt, deren Aushärtungstemperaturen bei Temperaturen > 200°C liegen. Obwohl diese Systeme in der vorliegenden Modifikation für eine Applikation in bereits bestehenden Sprühtürmen (maximal mögliche Härtungstemperatur: 230°C) nicht geeignet sind, sollten sie der Vollständigkeit halber bzw. im Sinne des Erkenntnisgewinns mit untersucht werden. Sollten diese Systeme anhand ihrer Eigenschaften in die nähere Systemauswahl kommen, dann besteht im Rahmen einer Optimierung die Möglichkeit durch entsprechende Modifikationen (z.B. Zusatz von speziellen Metallalkoxiden als Kondensationskatalysatoren) der Nanomer®-Matrix, die erforderliche Aushärtungstemperatur auf Werte ≤ 200°C abzusenken.

Tabelle 1: Überblick über die im Rahmen der Screeningphase untersuchten Beschichtungssysteme, ihre prinzipielle Zusammensetzung und die verwendeten Aushärtungstemperaturen

System-Bezeichnung	Komponenten	fluoriert	Thixotropierungsmittel (Laponit)	Lösungsmittelbasiert	Wasserbasiert	Aushärtungstemperatur [°C]
S1	Epoxysilan, Alkoxysilan, Perfluoralkylalkoxysilan, Diepoxid	X	-	X	-	130
S2	Epoxysilan, Alkoxysilan, Perfluoralkylalkoxysilan, Polydimethylsiloxan	X	-	X	-	130
S3	Alkoxysilan, Perfluoralkylalkoxysilan	X	-	X	-	25
S4	PTFE	X	-	X	-	25
S5	Epoxysilan, Alkoxysilan, Perfluoralkylalkoxysilan, Polydimethylsiloxan, Laponit	X	X	X	-	130
S6	Alkylalkoxysilane, Alkoxysilan, Perfluoralkylalkoxysilan, nanoskaliges $Si0_2$	X	-	X	-	300
S7	Alkylalkoxysilane, Alkoxysilan, Perfluoralkylalkoxysilan, nanoskaliges $Si0_2$, nanoskaliger Ruß	X	-	X	-	350
S8	Alkylalkoxysilane, Alkoxysilan, Perfluoralkylalkoxysilan, nanoskaliges $Si0_2$, Laponit	X	X	X	-	350
S9	Epoxysilan, nanoskaliges SiO_2	-	-	-	X	130
S10	Epoxysilan, nanoskaliges SiO_2, Laponit	-	X	-	X	130
S11	Epoxysilan, Perfluoralkylalkoxysilan, nanoskaliges SiO_2	X	-	-	X	130
S12	Epoxysilan, Perfluoralkylalkoxysilan, Aminosilan, nanoskaliges SiO_2	X	-	-	X	130
S13	Epoxysilan, Perfluoralkylalkoxysilan, Aminosilan, nanoskaliges SiO_2, Laponit	X	X	-	X	130

Zur Charakterisierung der Beschichtungen hinsichtlich des Anforderungsprofils, wurden die verschiedenen Beschichtungssysteme mittels Sprühverfahren auf entsprechenden Edelstahlblechen (1.4301) des INM (Format: 100x100 mm, $R_a \approx 100$ nm), welche in Absprache mit den Projektpartnern festgelegt wurden, appliziert und systemspezifisch bei verschiedenen Temperaturen für 1 Sunde thermisch gehärtet (vgl. Tabelle 1). Während der Applikation der zu untersuchenden Beschichtungssysteme wurde die Sprühbarkeit der Beschichtungsmaterialien im Hinblick auf eine spätere Applikation in den entsprechenden Sprühtrockentürmen beurteilt (vgl. Tabelle 2). Um eine optimale Haftung der Beschichtungen auf dem vorliegenden Edelstahl zu erzielen, wurden im Rahmen der Screeningphase zwei verschiedene Vorbehandlungsmethoden untersucht: a) Ultraschallbehandlung mit einer speziellen Reinigungslösung (Alsar 25 NKF/ Firma AlSa) bei erhöhter Temperatur (65°C) sowie b) einfaches Abreiben mittels eines mit 2-Propanol getränkten Tuchs. Anschließend wurden die gehärteten Beschichtungen mittels Gitterschnitt/ Tape-Test hinsichtlich ihrer Haftung auf dem Untergrund (Edelstahl) sowie durch Messung der statischen Kontaktwinkel (exemplarisch gegen Wasser und Hexadecan) hinsichtlich ihrer hydrophoben/ oleophoben Oberflächeneigenschaften charakterisiert. Die Bestimmung der statischen Kontaktwinkel erfolgte nach der Methode des liegenden Tropfens mit Hilfe eines Goniometers (Kontaktwinkel-Mess-System G2/ Firma KRÜSS). Von jeder Testflüssigkeit wurden je Probe 3 Tropfen vermessen und darüber die Mittelwerte gebildet. Die Messtemperatur lag zwischen 19° und 20°C. Tabelle 2 gibt einen entsprechenden Überblick über die Eigenschaften der getesteten Beschichtungssysteme.

Tabelle 2: Übersicht über die Materialeigenschaften (Einsatzfähigkeit im Sprühturm, Haftung auf Edelstahl sowie statische Kontaktwinkel gegen Wasser und Hexadecan) der im Rahmen der Screeningphase untersuchten Beschichtungssysteme (Substratmaterial: INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch für jeweils 1h)

System	fluoriert	Aushärtungs-temperatur [°C]	Einsatz im Sprühturm	GT/ TT	Kontaktwinkel Wasser [°±5°]	Kontaktwinkel Hexadecan [°±5°]
Edelstahl	-	-	-	-	60	<10
S1	X	130	√	0-1/0-1	102	56
S2	X	130	√	0-1/0-1	104	42
S3	X	25	√	0-1/0-1	89	39
S4	X	25	√	0-1/0-1	107	20
S5	X	130	√	0-1/0-1	90	60
S6	X	300	√	0-1/0-1	101	42
S7	X	350	√	0-1/0-1	115	80
S8	X	350	√	0-1/0-1	90	47
S9	-	130	-	0-1/0-1	61	20
S10	-	130	√	0-1/0-1	77	16
S11	X	130	-	0-1/0-1	88	42
S12	X	130	-	0-1/0-1	89	49
S13	X	130	√	0-1/0-1	85	33

Im Hinblick auf die Applikation der verschieden Beschichtungssysteme in bereits bestehenden Sprühtürmen hat sich herausgestellt, dass die meisten Beschichtungsmaterialien, mit Ausnahme der wasserbasierten Systeme (S9, S11 und S12 – vgl. auch Tabelle 1), die sich ohne Modifizierung mit einem geeigneten Thixotropierungsmittel (wie z.B. Laponit – S10 bzw. S13) nicht im Sprühverfahren auftragen lassen, sehr gutes Sprühverhalten zeigen und damit für eine spätere Anwendung in den entsprechenden Sprühtürmen prinzipielle geeignet sind. Entsprechend nicht modifizierte Systeme (S9, S11 und S12) können voraussichtlich nicht in bereits bestehenden Sprühtürmen angewendet werden, sollten aber trotzdem im Sinne des Erkenntnisgewinns im Rahmen der Screeningphase mit untersucht werden.

Hinsichtlich der Haftung auf dem vorliegenden Edelstahl (1.4301) zeigen alle Systeme nach Gitterschnitt (GT) und Tape-Test (TT) Werte von GT 0-1 / TT 0-1 und damit eine sehr gute Haftung, unabhängig von der gewählten Vorbehandlungsmethode. Dies bedeutet für die später geplante Innenbeschichtung eines Sprühtrockenturm, dass mit einfachen Mitteln (Reinigung der zu beschichtenden Oberfläche mittels 2-Propanol) eine ausreichende Haftung der Beschichtung auf dem Untergrund erzielt werden kann.

Bei der Betrachtung der hydrophoben/ oleophoben Oberflächeneigenschaften in Abhängigkeit von der Systemzusammensetzung stellt man fest, dass die nichtfluorierten Beschichtungen (S9, S10) sowie die aufgesprühte PTFE-Beschichtung (S4) und das mit Thixo-

tropierungsmittel (Laponit) modifizierte wasserbasierte System (S13) nur ungenügende oleophobe Oberflächeneigenschaften (KW(Hexadecan) < 40°) aufweisen, um gerade im Bezug auf fetthaltige Medien wie z.B. Molke einen guten Antihafteffekt zu bewirken. Auch bei den hydrophoben Oberflächeneigenschaften, charakterisiert anhand der Kontaktwinkel gegen Wasser, werden deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Systemzusammensetzung detektiert. So weisen die wasserbasierten Beschichtungssysteme (S9, S10, S11, S12 und S13) die niedrigsten Werte auf (KW(H_2O) < 90°). Des weiteren ist festzustellen, dass eine Modifikation der Nanomer®-Matrix mit Thixotropierungsmittel (Laponit) zu einer Absenkung der Kontaktwinkel gegen Wasser im Vergleich zu den unmodifizierten Systemen führt (S1 (ohne Laponit) KW(H^2O) = 102°/ S5 (mit Laponit) KW(H^2O) = 90° bzw. S12 (ohne Laponit) KW(H_2O) = 89°/ S13 (mit Laponit) KW(H_2O) = 85°). Zusammenfassend ist herauszustellen, dass die Beschichtungssysteme S1 mit einem Kontaktwinkel gegen Wasser von 102° sowie gegen Hexadecan von 56° und S7 mit einem Kontaktwinkel gegen Wasser von 115° sowie gegen Hexadecan von 80° die vielversprechendsten Eigenschaften hinsichtlich der Antihaftwirkung gegen Molkepulver aufweisen. Einen genauere Beurteilung der Antihaftwirkung gegenüber Molke kann jedoch erst anhand entsprechender Tests, wie sie in der Vorhabensbeschreibung aufgeführt sind, vorgenommen werden (vgl. nachfolgendes Kapitel 5.1.1).

5.1.1 Anhaftungsversuche mittels Molke im Labormaßstab

Versuche mit Molkepulver

Zur Untersuchung der adhäsionshemmenden Eigenschaften im Labormaßstab im Rahmen der Screeningphase wurden die entsprechenden Proben (sowohl beschichtet als auch unbeschichtet Substrate) auf 200°C vorgeheizt, anschließend mittels einer speziellen, für dieses Test angeschafften Sprühpistole (Airpotsandblaster PT 9095 - vgl. Bild 1) mit trockenem Molkepulver besprüht und die auf den Proben verbleibenden Molkerückstände mittels Druckluft abgeblasen. Um diesen Test möglichst praxisnah durchzuführen, wurde der Vorgang des Besprühens mit Molkepulver und des Abreinigens mit Druckluft dreimal wiederholt, ohne die Substrate z.B. feucht zwischenzureinigen. Die Quantifizierung der Molke-Anhaftung erfolgte anhand einer visuellen Beurteilung der Menge an Molkepulver, welche nach dem Reinigen der Substrate mittels Druckluft noch auf der Oberfläche zurückblieb.

Bild 1: Sprühpistole (Airpotsandblaster PT 9095)

Die Ergebnisse zeigen, dass das Molkepulver auf der Oberfläche der Substrate sich bereits braun verfärbt hat, bedingt durch eine thermische Degradation, wie sie auch aus der Praxis in Sprühtürmen bekannt ist. Bzgl. der Anhaftung von Molkepulver wird insbesondere bei den unbeschichteten Edelstahlsubstraten eine starke Anhaftung festgestellt, während das Beschichtungssystem S7 die geringste Anhaftung aufweist, was mit den zuvor bestimmten Kontaktwinkeln (insbesondere gegen Hexadecan, welches zur Charakterisierung der oleophoben Oberflächeneigenschaften herangezogen wird) sehr gut korreliert (unbeschichteter Edelstahl KW(Hexadecan) < 10°/ S7 KW(Hexadecan) 80°). Auch alle anderen getesteten Beschichtungssystemen zeigen in Übereinstimmung mit den Kontaktwinkelmessungen durchgängig eine deutlich leichtere Reinigbarkeit durch Druckluft im Vergleich zum unbeschichteten Edelstahl.

Versuche mit Molkelösung

Um bereits während der Screeningphase eine möglichst praxisnahe Beurteilung der Oberflächenfunktionalität im Hinblick auf die adhäsionshemmenden Eigenschaften der verschiedenen Beschichtungssysteme durchführen zu können, wurde ein am INM bereits installierter Sprühtrockner so umgebaut (Anfertigung einer speziellen Probenhalterung), dass entsprechende Sprühtrocknungsversuche mit flüssiger Molke durchgeführt werden konnten (vgl. Bild 2).

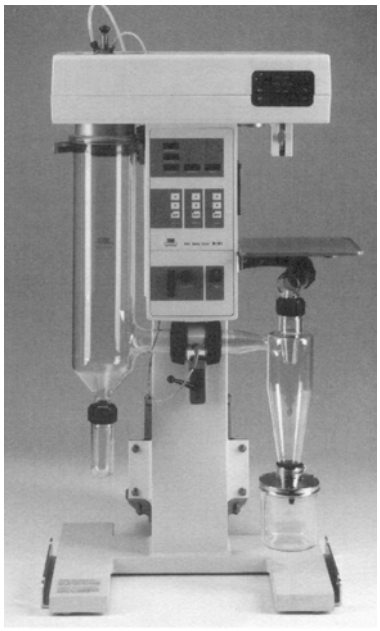

Bild 2: INM-Sprühtrockner (linke Abbildung) und entsprechende Substrathalterung (rechte Abbildung), wie sie für die Sprühtrocknungsversuche im Rahmen der Screeningphase am INM verwendet wurden

Anhand dieses Versuchsaufbaus sowie anhand der damit durchgeführten Sprühtrocknungsversuche mit flüssiger Molke konnten keine signifikanten Unterschiede in der Molke-Anhaftung auf den verschiedenen, getesteten Proben detektiert werden.

Da eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Beschichtungen mit Hilfe dieser Tests aus der Vorhabensbeschreibung nicht gelang, wurden im weiteren Verlauf der Optimierungsphase zur Quantifizierung der Molke-Anhaftung entsprechende Zug-Scher-Versuche an getrockneten Molkekuchen definierter Größe und Zusammensetzung durchgeführt, um die Haftkraft der getrockneten Molke auf dem entsprechenden Untergrund zu bestimmen und daraus Rückschlüsse auf die adhäsionshemmenden Eigenschaften der zu testenden Beschichtungssysteme zu ziehen. Das genaue Vorgehen sowie die entsprechenden Ergebnisse sind in Kapitel 5.2.5 beschrieben.

5.1.2 Elektrostatische Eigenschaften der Beschichtungen

Zur Evaluierung der elektrostatischen Eigenschaften der Beschichtungen im Rahmen der Screeningphase wurde der Oberflächenwiderstand entsprechender Proben mit Hilfe eines Megohmmeters (Firma Charlswater) bestimmt (vgl. Bild 3), wobei der Messbereich des verwendeten Gerätes zwischen 10^3 und 10^{11} Ohm lag, so dass der nach dem Anforderungsprofil definierte kritische Bereich von 10^8 Ohm detektiert werden konnte.

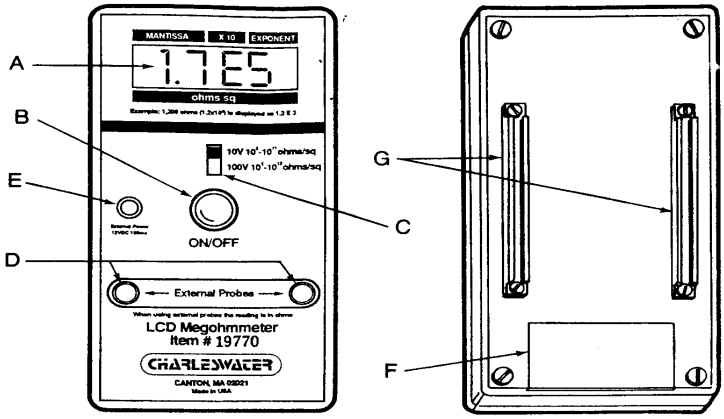

Bild 3: Messaufbau zur Bestimmung des Oberflächenwiderstandes – Megohmmeter (Firma Charleswater)

Zur Bestimmung des Oberflächenwiderstandes wurde zwischen den beiden am Gerät fest installierten Elektroden eine Spannung angelegt und intern durch die gegebene Geometrie der Oberflächenwiderstand berechnet. Da der Oberflächenwiderstand neben vielen Faktoren wesentlich von der relativen Luftfeuchte abhängig ist, wurden die zu vermessenden Proben vor der Messung 24 Stunden bei 18°C und 54% Luftfeuchte konditioniert. Neben den entsprechend beschichteten Proben wurde auch der Oberflächenwiderstand von unbeschichtetem Edelstahl (1.4301) bestimmt (Oberflächenwiderstand < 10^3 Ohm). Im Vergleich dazu weisen die fluorierten, lösungsmittelbasierten Systeme (S1 bis S8) mit Ausnahme der Beschichtung S7 (Oberflächenwiderstand < 10^3 Ohm), welche bereits mit nanoskaligem Ruß modifiziert wurde, einen Oberflächenwiderstand > 10^8 Ohm auf und liegen somit außerhalb des geforderten Bereiches (Oberflächenwiderstand < 10^8 Ohm). Falls es sich im weiteren Verlauf des Projektes als erforderlich herausstellen sollte, könnten diese Beschichtungssysteme mit entsprechenden Additiven modifiziert werden, um so den Oberflächenwiderstand zu reduzieren. Dagegen weisen alle wasserbasierten Systeme (S9 bis S13) einen bereits ausreichend niedrigen Oberflächenwiderstand (< 10^3 Ohm) auf, welcher vergleichbar mit dem von unbeschichtetem Edelstahl ist.

Zur vollständigen Beurteilung der elektrostatischen Eigenschaften der Beschichtung reicht die alleinige Bestimmung des Oberflächenwiderstandes nicht aus. Deshalb wurde als weitere praxisnahe Größe zur Beurteilung der elektrostatischen Eigenschaften die Abklingzeit gemäß EN 1015 ermittelt. Bei der Bestimmung der Abklingzeit wird die Zeit gemessen, die eine aufgebrachte Ladungsmenge benötigt, um auf 1/e ihres Ausgangswertes abzuklingen. Da für diese Messung eine definierte Aufladung der zu testenden Oberfläche gewährleistet werden muss, und durch eine direkte Kontaktierung im allgemeinen eine inhomogene Ladungsverteilung resultieren würde, wurde für die durchgeführte Untersuchung die berührungslose Corona-Entladung über ein Bündel feiner Metalldrähte gewählt, da sie die gezielte Einstellung einer Ladungsverteilung ermöglicht (bzgl. Messanordnung vgl. Bild 4).

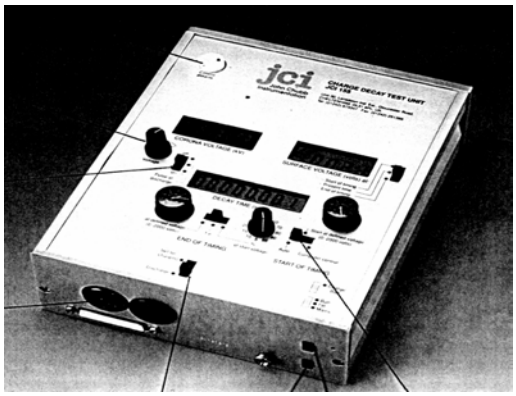

Bild 4: Messanordnung zur Bestimmung der Abklingzeit gemäß EN 1015 – Charge Decay Test Unit JCI 155 (Firma John Chubb Instrumentation)

Bei den im Rahmen Screeningphase durchgeführten Bestimmungen der Abklingzeit in Abhängigkeit vom Beschichtungssystem wurde eine Corona-Spannung von 9,6 kV bei einer Aufladungszeit von 10 s auf die entsprechenden Proben aufgebracht und die Zeit gemessen, bis diese aufgebrachte Ladungsmenge auf 1/e ihres Anfangswertes abgeklungen war, wobei als Richtwert für antistatische Beschichtungen eine Abklingzeit von < 20 s gefordert ist. Bei den Messung hat sich gezeigt, dass alle hier getesteten Beschichtungssysteme (S1 bis S13) auf Edelstahlsubstraten eine Abklingkurve mit 1/e << 20 s zeigen, unabhängig von der Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials. So weist das lösungsmittelbasierte Beschichtungssystem S6, welches mit Thixotropierungsmittel (Laponit) modifiziert wurde, eine Abklingzeit von 2,4 s und das wasserbasierte Beschichtungssystem S13, welches ebenfalls mit Laponit modifiziert wurde, einen Wert von < 0,2 s auf. Das heißt, bei den hier getesteten Beschichtungen kommt es unabhängig von der Beschichtungszusammensetzung zu keiner elektrostatischen Aufladung, da die Ladungen offensichtlich ausreichend schnell abfließen können.

Die im Rahmen der Untersuchungen zwischen den lösungsmittelbasierten und den wasserbasierten Beschichtungssystemen detektierten Unterschiede in der Abklingzeit bzw. auch im Oberflächenwiderstand der Beschichtungen, sind ggf. auf noch in der Schicht vorhandenes Wasser zurückzuführen, welches die Leitfähigkeit und somit auch die elektrostatischen Eigenschaften der Beschichtungen beeinflusst.

5.1.3 Chemikalien- und Abrasionsbeständigkeit

Ziel der Entwicklung im Rahmen des Projektes war die Erzeugung einer antiadhäsiven Beschichtung zur Anwendung auf Edelstahl vor dem Hintergrund der sich daraus ergebenden Optionen bzgl. der Einsparung bzw. des Verzichtes auf Reinigungs- und Desinfektionsmittel. Sollte in diesem Zusammenhang die beschichtete Oberfläche versehentlich doch mit aggressiven Chemikalien gereinigt werden, dann sollte die entsprechende Beschichtung auch eine ausreichende Stabilität aufweisen. Da in der Industrie zur Reinigung der Sprühtrocken-

türme hauptsächlich alkalische Reiniger verwendet werden (vgl. Kapitel 3 „wissenschaftlicher und technischer Stand“), wurde entsprechend im Rahmen der Screeningphase exemplarisch die Stabilität der Beschichtungssysteme gegen 1 Gew.%-ige Natronlauge untersucht. Um eine, in der Praxis ebenfalls auftretende, mechanische Belastung bei der Reinigung zu simulieren, wurde ein entsprechender Bürsten-Test (Crockmeter-Test in Anlehnung an DIN 53778 bzw. ASTM D 2486 – vgl. Bild 5) durchgeführt, bei dem die Kombination aus zwei verschiedenen Einflussfaktoren (Abrieb und Chemikalieneinwirkung) abgeprüft wird.

Bild 5: Crockmeter (A.A.T.C.C. Crockmeter Modell CM5, Atlas Electric devices co.)

Der Versuchsaufbau wurde dabei so gewählt, dass die zu beanspruchende Probe auf einem entsprechenden Probenträger fixiert und einer kontinuierlichen Belastung durch eine mit Natronlauge getränkte Kunststoffbürste (Polypropylen-Borsten) ausgesetzt war. Nach jeweils 100 Doppelhüben (1 Doppelhub = 1 Beanspruchungszyklus) wurden die antiadhäsiven Oberflächeneigenschaften anhand von Kontaktwinkelmessungen (exemplarisch gegen Wasser und Hexadecan) bestimmt, um so zu überprüfen, ob eine mechanische Belastung sowie eine Einwirkung von 1 Gew.%-iger Natronlauge zu einer Schädigung der Beschichtungen führen. Die Ergebnisse der Bürsten-Tests sind in der nachfolgenden Graphik (Bild 6) exemplarisch für die fluorierten Beschichtungssysteme S7 (lösungsmittelbasiert) und S11 (wasserbasiert) dargestellt.

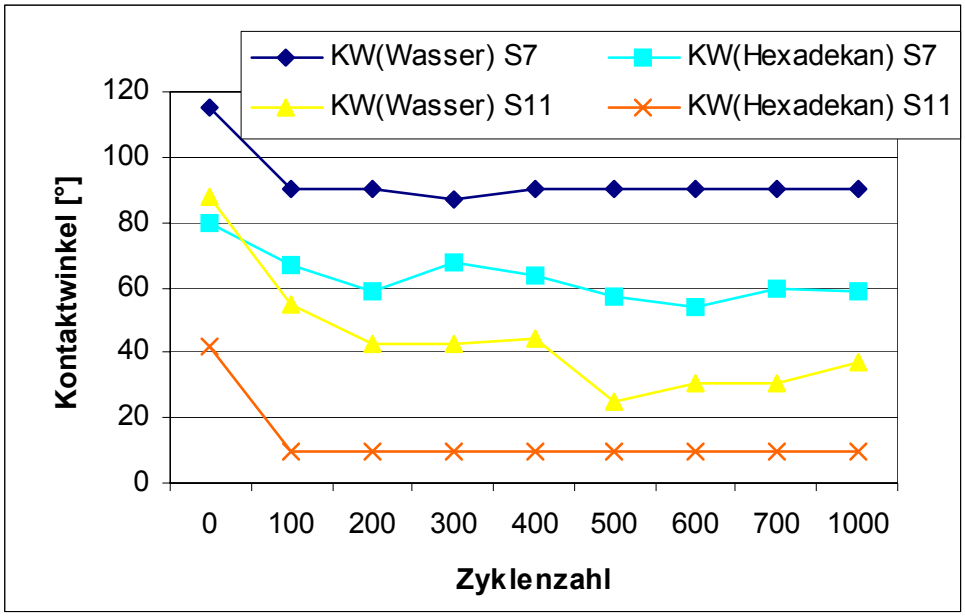

Bild 6: gemessene statische Kontaktwinkel gegen Wasser und Hexadecan der fluorierten Beschichtungssysteme S7 (lösungsmittelbasiert) und S11 (wasserbasiert) in Abhängigkeit von der Anzahl der Beanspruchungszyklen (1 Zyklus = 1 Doppelhub) mit einer mit Natronlauge (1 Gew.%-ig) getränkten Kunststoffbürste (Polypropylen-Borsten)

Die Ergebnisse zeigen, dass innerhalb der ersten 100 Zyklen bei beiden untersuchten Beschichtungssystemen eine deutliche Abnahme der Kontaktwinkel (sowohl gegen Wasser als auch gegen Hexadecan) erfolgt, wobei das lösungsmittelbasierte Beschichtung S7 im Vergleich zur wasserbasierten Beschichtung S11 eine signifikant bessere Beständigkeit aufweist. Eine weitere Beanspruchung der Beschichtung bis hin zu 1000 Zyklen führt zu keiner weiteren Schädigung, das heißt, die gemessenen Kontaktwinkel gegen Wasser zeigen keine weitere Abnahme mehr und weisen mit einem Kontaktwinkel gegen Wasser von ca. 90° noch ausreichend hydrophobe Oberflächeneigenschaften auf. Dagegen nehmen die Kontaktwinkel gegen Hexadecan mit zunehmender Zyklenzahl noch geringfügig weiter ab, wobei die Beschichtung aber nach wie vor mit einem Kontaktwinkel gegen Hexadecan von ca. 60° bis 70° eine ausreichende Oleophobie besitzt. Anders verhält sich im Vergleich dazu das wasserbasierte Beschichtungssystem S11, das bereits nach 100 Zyklen keine ausreichend oleophoben (KW(Hexadecan) ca. 10°) bzw. hydrophoben (KW(H_2O) ca. 60°) Oberflächeneigenschaften mehr aufweist. Ein vergleichbares Verhalten zeigen alle anderen im Rahmen der Screeningphase getesteten Beschichtungssysteme (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S8, S9, S10, S12, S13), auch dort fallen die Kontaktwinkel gegen Wasser während der ersten 100 Zyklen auf Werte $\leq 90°$ und die Kontaktwinkel gegen Hexadecan auf Werte $\leq 40°$ ab, wodurch eine ausreichende Hydrophobie bzw. Oleophobie nicht mehr gegeben ist. Als Fazit dieser kombinierten Untersuchung zur Chemikalien- und Abrasionsbeständigkeit lässt sich festhalten,

dass sich das lösungsmittelbasierte Beschichtungssystem S7 hinsichtlich des Projektziels als aussichtsreichstes Beschichtungssystem erwiesen hat.

5.1.4 Zusammenfassung zur Screeningphase

Im Rahmen der Screeningphase hat sich gezeigt, dass nahezu alle untersuchten Beschichtungssysteme hinsichtlich der Applikationstechnologie als unkritisch einzustufen sind. Mit Ausnahme der wasserbasierten Beschichtungssysteme, die nicht mit Thixotropierungsmittel modifiziert waren, konnten alle Beschichtungsmaterialien über die Sprühtechnik appliziert werden. Des weiteren war es möglich durch eine einfache Vorreinigung des verwendeten Edelstahls (1.4301) eine gute Haftung der untersuchten Beschichtungsmaterialien auf dem Untergrund zu erzielen. Die Charakterisierung der hydrophoben/ oleophoben Oberflächeneigenschaften anhand von statischen Kontaktwinkeln (exemplarisch gegen Wasser und Hexadecan) sowie die Charakterisierung der adhäsionshemmenden Eigenschaften anhand von Sprühversuchen mit Molke (Untersuchung des Abreinigungsverhaltens) haben gezeigt, dass nur die fluorierten Beschichtungssysteme ausreichende Effekte aufweisen. Als aussichtsreichste Variante hat sich dabei das Beschichtungsmaterial S7 herausgestellt, welches auch bei der kombinierten Untersuchung der mechanischen und chemischen Beständigkeit die besten Resultate lieferte. Des weiteren konnte bei der Charakterisierung der elektrostatischen Eigenschaften gezeigt werden, dass alle wasserbasierten Beschichtungssysteme (un-/ fluoriert) sowie das lösungsmittelbasierte Beschichtungssystem S7 die Anforderung hinsichtlich des Oberflächenwiderstandes ($\leq 10^8$ Ohm) erfüllen. Ebenso weisen alle getesteten Beschichtungssysteme mit einer Abklingzeit von < 20 s gute antistatische Eigenschaften auf.

Anhand der im Rahmen der Screeningphase gewonnenen Erkenntnisse bzgl. der antiadhäsiven bzw. elektrostatischen Oberflächeneigenschaften sowie bzgl. der Chemikalien- und Abrasionsbeständigkeit der verschiedenen untersuchten Beschichtungssysteme, wurde für den weiteren Projektverlauf - Optimierung der Materialeigenschaften im Hinblick auf das Anforderungsprofil - das lösungsmittelbasierte Beschichtungsmaterial S7 als Ausgangspunkt gewählt.

5.2 Optimierungsphase

Ziel der folgenden Projektphase, der sogenannten Optimierungsphase (Dauer: 8 Monate) war die Anpassung der Materialeigenschaften an die entsprechenden Vorgaben, die im Rahmen des Anforderungsprofils erarbeitet wurden. Als Ausgangspunkt wurde das als aussichtsreichstes Beschichtungsmaterial aus der Screeningphase hervorgegangene Beschichtungssystem S7 ausgewählt. Bei diesem Beschichtungsmaterial handelt es sich um ein Zweischichtsystem, dessen Grundschicht aus Alkoxysilanen, Alkylalkoxysilanen und SiO_2-Nanopartikeln zusammengesetzt ist und dessen Deckschicht aus einem Alkylalkoxysilan mit perfluorierten Seitenketten besteht. Die nachfolgende Tabelle 3 gibt eine kurzen Überblick über die prinzipiellen Eigenschaften des Beschichtungsmaterials.

Tabelle 3: Prinzipielle Eigenschaften (statische Kontaktwinkel, Oberflächenwiderstand und Abklingzeit) des auf INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) applizierten Beschichtungsmaterials S7 mit 10 Gew.% Ruß (bzgl. Feststoff) – Applikation: Sprühverfahren

System-Bezeichnung	Aushärtungs-temperatur [°C]	Gehalt an Ruß [Gew.%]	Statische Kontaktwinkel [°±5°]		Oberflächen--widerstand [Ohm]	Abkling-zeit [s]
			H_2O	Hexadecan		
S7	350	10	115	80	$< 10^3$	<< 20

Wie anhand der in Tabelle 3 aufgelisteten Eigenschaften des favorisierten Beschichtungssystems S7 erkennbar, ist zur Aushärtung des Beschichtungsmaterials bisher ein Temperatur von 350°C erforderlich. Da jedoch im Anforderungsprofil Aushärtungstemperaturen von < 200°C gefordert werden, ist in einem ersten Schritt eine Optimierung/ Anpassung der Aushärtungstemperatur an die vorgegebenen Werte durchzuführen. Erste Versuche, dass Beschichtungsmaterial S7 bei 200°C auszuhärten, haben nicht zu einer ausreichenden Verdichtung der Beschichtung geführt. Das heißt, um eine ausreichende Verdichtung des Beschichtungsmaterials bei Temperaturen von 200°C zu erzielen, ist eine entsprechende Modifikationen der Nanomer®-Matrix (z.B. mit Kondensationskatalysatoren) erforderlich. Die entsprechende Anpassungsentwicklung ist im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

5.2.1 Anpassung der Aushärtetemperatur

Das in der Screeningphase favorisierte Beschichtungssystem S7 wurde bislang bei einer Temperatur von 350°C gehärtet. Um nun die Aushärtungstemperatur an die Anforderung anzupassen, wurde unter anderem die Grundschicht des Beschichtungssystem S7 mit verschiedenen kondensationskatalytischen aktive Übergangsmetallen (z.B. Titan- oder Zirkon-Alkoxide) modifiziert, um so eine stärkere Vorvernetzung der anorganischen Matrix zu erzielen. Des weiteren wurden bei der Synthese der Deckschicht des Beschichtungssystems S7 die Hydrolysebedingungen variiert, um auch hier die Vorkondensation im flüssigen Beschichtungssol zu erhöhen. Das sich daraus ergebende Beschichtungsmaterial wird im fol-

genden mit S7-B bezeichnet. Zum Nachweis der Wirksamkeit wurden die Kondensationsgrade des modifizierten Beschichtungssystems (Grundschicht/ Deckschicht) im Vergleich zur ursprünglichen Materialvariante (S7) mit Hilfe der ^{29}Si-NMR-Spektroskopie bestimmt (vgl. Tabelle 4 und Tabelle 5). Grundlage für die Berechnung des Kondensationsgrades der Si-O-Einheiten sind die mittels Integration der Signalflächen der NMR-Spektren zu erhaltenen prozentualen Anteile der einzelnen Baugruppen (T- bzw. Q-Gruppen). Die Berechnung der Kondensationsgrade erfolgt mit Hilfe der nachfolgenden Gleichungen (Q-Gruppen: Gleichung 1/ T-Gruppen: Gleichung 2), die entsprechend errechneten Werte sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 dargestellt.

$$KG_Q\,[\%] = 0{,}25Q^1 + 0{,}5Q^2 + 0{,}75Q^3 + Q^4 \qquad \textbf{Gleichung 1}$$

$$KG_T\,[\%] = 0{,}33T^1 + 0{,}67T^2 + T^3 \qquad \textbf{Gleichung 2}$$

Modifizierung der Grundschicht

Tabelle 4: mittels ^{29}Si-NMR ermittelte Kondensationsgrade der flüssigen Beschichtungsmaterialien (Grundschicht S7 bzw. Grundschicht S7-B) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Zusatz von 2,1 Mol% $Ti(OBu)_4$)

Beschichtungssystem	Kondensationskatalysator (Ti(OBu)4)	KG_T [%]	KG_Q [%]	KG [%]
S7 (GS)	-	81	75	80
S7-B (GS)	X	88	86	87

Wie anhand der gemessenen Kondensationsgrade ersichtlich, konnte durch den Zusatz von $Ti(OBu)_4$ (2,1 Mol% bzgl. Gesamtgehalt an Si) im Vergleich zur ursprünglichen Materialvariante ohne Kondensationskatalysator, der Vorvernetzungsgrad der Si-O-Matrix im flüssigen Beschichtungsmaterial von 80% auf 87% gesteigert werden.

Modifizierung der Deckschicht

Tabelle 5: mittels ^{29}Si-NMR ermittelte Kondensationsgrade der flüssigen Beschichtungsmaterialien (Deckschicht S7 bzw. Deckschicht S7-B) in Abhängigkeit von den Hydrolysebedingungen

Beschichtungssystem	Hydrolysebedingungen	KG [%]
S7 (DS)	sauer (0,1N HCl)	7
S7-B (DS)	alkalisch (NaOH)	41

Anhand der NMR-Messungen konnte auch bei der Deckschicht gezeigt werden, dass durch die Variation in der Syntheseführung (Variation des pH-Wertes bei der Hydrolyse) der Vorvernetzungsgrad der Si-O-Matrix im flüssigen Beschichtungsmaterial von ursprünglich 7% deutlich um das 6fache auf einen Wert von 41% erhöht werden kann, wobei noch monomere, nicht vernetzte Edukte mit einem Anteil von 17% vorliegen.

Um die Beeinflussung der Schichteigenschaften durch die Modifikation der Grundschicht-Matrix mit Kondensationskatalysatoren sowie durch die Variation der Syntheseführung bei der Deckschicht (alkalische Hydrolyse) zu untersuchen, wurde das ursprüngliche Zwei-

schichtsystem S7 sowie die modifizierte Variante S7-B (Zusatz von $Ti(OBu)_4$/ alkalische Hydrolyse) im Sprühverfahren auf Edelstahlbleche (1.4301) appliziert und bei den entsprechenden Temperaturen (S7: 350°C/ S7-B: 200°C) ausgehärtet. Im folgenden wurde dann die Haftung mittels Gitterschnitt (GT)/ Tape-Test (TT) sowie Kontaktwinkel (KW) gegen Wasser, Glycerin, 1-Octanol und Hexadecan bestimmt und daraus die freie Oberflächenenergie nach Wu berechnet (vgl. Tabelle 6). Des weiteren wurde die Ritzhärte bestimmt. Dazu wurde mit einer Diamantspitze, die mit einer bestimmten Last beaufschlagt wurde, über die zu untersuchende Probenoberfläche gefahren. Die dadurch hervorgerufene Ritzspur wurde mit Hilfe eines Auflichtmikroskops auf Schädigungen (Abplatzungen oder Risse in der Beschichtung) untersucht, die Last wurde dabei solange schrittweise (um 1,0 g) erhöht, bis eine Schädigung zu beobachten war. Als Ergebnis wurde das maximale Gewicht angegeben, welches noch keine Schädigung der Beschichtung hervorruft. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Überblick über die Schichteigenschaften (Haftung, statische Kontaktwinkel, Oberflächenenergie und Ritzhärte) der Beschichtungssysteme S7 und S7-B im Vergleich zu unbeschichtetem Edelstahl (Substratmaterial: INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) - Applikation: Sprühbeschichtung – thermische Härtung bei 350°C (S7) sowie bei 200°C (S7-B)

System	GT/TT	KW(H_2O) [°±5°]	KW(Glycerin) [°±5°]	KW(Octanol) [°±5°]	KW(Hexadecan) [°±5°]	Oberflächenenergie (*) [mN/m]	Ritzhärte [g]
Edelstahl	-	81	76	5	10	31,3	<1
S7	0-1/0-1	121	114	79	72	12,6	3
S7-B	0-1/0-1	113	106	62	65	16,1	3

Im Rahmen der Untersuchung wurde festegestellt, dass die durchgeführten System-Modifikationen keine Einfluss auf die Haftung der Beschichtung auf dem vorliegenden Edelstahl haben. Auch die Ritzhärte der adhäsionshemmenden Beschichtung bleibt unbeeinflusst. Dagegen wird bei den Kontaktwinkeln und der daraus berechneten Oberflächenenergie der Beschichtungen eine geringfügige Beeinflussung durch die Modifikation der Matrix der Grundschicht (mittels $Ti(OBu)_4$) und durch die Variation der Syntheseführung der Deckschicht (alkalische Hydrolyse) detektiert. Das heißt, die Kontaktwinkel gegen Wasser/ Glycerin bzw. Hexadecan/ 1-Octanol wurden erniedrigt und damit die Oberflächenenergie erhöht, wobei das Beschichtungssystem S7-B nach wie vor ausreichende hydrophobe/ oleophobe Oberflächeneigenschaften aufweist.

Gemäß den Vereinbarungen, die beim Meilensteintreffen am 15.02.2001 getroffen wurden, und entgegen der im Antrag fixierten maximalen Aushärtungstemperatur von 200°C, sollte im weiteren Verlauf der Optimierungsphase zusätzlich die Möglichkeit untersucht werden, die für eine ausreichende Verdichtung des Beschichtungssystems S7-B erforderliche Härtungs-

temperatur von 200°C auf einen Wert von 140°C abzusenken, da nach Aussage der Projektpartner realistischerweise unter Produktionsbedingungen, das heißt in bereist installierten Sprühtürmen, mit dem vorhandenen Equipment nur Temperaturen von 140° bis 150°C erzielt werden können.

Bei der entsprechenden qualitativen Untersuchung hat sich hinsichtlich der Grundschicht des Beschichtungssystems S7-B gezeigt, dass diese schon nach einem Zwischentrocknungsschritt bei 100°C (10 Minuten) durch die Berührung mit dem Finger keine sichtbaren Schäden mehr erleidet, so dass eine Trocknung bei 140°C hier als unkritisch betrachtet werden kann und eine Funktion der Aushärtezeit zu sein scheint. Dagegen war es bei der Deckschicht des Beschichtungssystems S7-B auch innerhalb eines Zeitintervalls von bis zu 11 Stunden nicht möglich, eine ausreichende Verdichtung bei einer vorgegebenen Temperatur von 140°C zu erzielen. Das heißt, der im Rahmen dieser Versuche durchgeführte Test mittels eines Klebstreifens (Aufkleben und Abziehen eines tesafilm®-Streifens) hat über den gesamten Untersuchungszeitraum (max. 11 Stunden) zu einer Beeinträchtigung (Schädigung) der Deckschicht geführt, was auf eine nicht ausreichende Verdichtung der Deckschicht schließen lässt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde nachfolgend untersucht, ob bei der thermischen Härtung (bei 140°C) durch eine spezielle Atmosphäre (Wasser- oder Ammoniakdampf), die im Sinne einer Nachhärtung auf das Beschichtungsmaterial wirken könnte, eine ausreichende Verdichtung der Deckschicht erzielt werden kann. Dazu wurden entsprechend beschichtetet Edelstahlproben (1.4301 – Beschichtungsmaterial: S7-B) über einen Zeitraum von 1-6 Stunden bei 140°C unter Wasserdampf bzw. Ammoniakatmosphäre ausgelagert. Die Zeichnung in Bild 7 stellt schematisch den Versuchsaufbau dar.

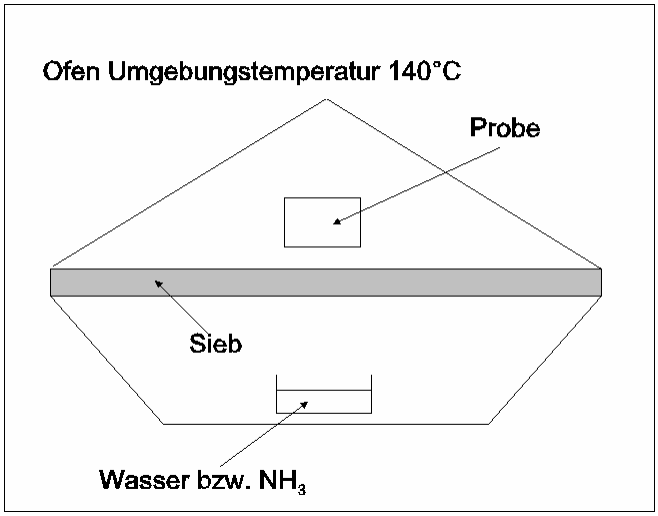

Bild 7: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die thermische Härtung der Beschichtung bei 140°C unter speziellen Atmosphären wie Wasser- (H_2O) oder Ammoniakdampf (NH_3)

Als Resultat dieser Untersuchung hat sich ergeben, dass es ohne eine durchgreifende Variation der Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials nicht möglich sein wird, eine Härtung bei 140°C durchzuführen.

Zur weiteren Evaluierung der zur Aushärtung des Beschichtungsmaterials S7-B benötigten Minimaltemperatur wurden entsprechende Härtungsversuche in einem Gradientenofen durchgeführt, wobei der Gradientenofen in Zonen unterschiedlicher Temperatur (zwischen 140°C und 200°C) aufgeteilt war, so dass verschiedene Bereiche ein und des selben Substrates bei unterschiedlichen Temperaturen parallel gehärtet werden konnten. Die Härtungsdauer war bei diesem Versuch auf 6 Stunden begrenzt. Auch hier wurde zur Überprüfung, ob das Beschichtungsmaterial eine ausreichende Verdichtung aufweist, der oben beschriebene Test mittels Klebstreifen (Aufkleben und Abziehen eines tesafilm®-Streifens) durchgeführt, wobei man bei einer nichtgehärteten Deckschicht eine deutliche Spur des Klebstreifens auf der Beschichtung beobachten konnte. Im Falle einer ausreichenden Verdichtung des Beschichtungsmaterials (hier speziell der Deckschicht) blieb dieser Test ohne Auswirkung auf die Beschichtung. Als Ergebnis dieser Untersuchung ist festzuhalten, dass eine ausreichende Verdichtung der Deckschicht erst bei Temperaturen oberhalb 180°C erzielt werden kann (keine Beeinträchtigung/ Schädigung der Deckschicht durch den Klebstreifen). Bei niedrigeren Temperaturen (140°-175°C) kommt es dagegen zu einer massiven Beeinträchtigung (Schädigung) der Deckschicht durch den Klebstreifen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Beschichtungsmaterial S7-B bei der vorgegebenen Temperatur von 140°C nicht thermisch härtbar ist und das mindestens 180°C erforderlich sind, um eine ausreichende Verdichtung zu erzielen. Auch durch die Variation der Atmosphäre (H_2O oder NH_3) bei der thermischen Härtung wurde keine Verbesserung im Hinblick auf die Reduzierung der Härtungstemperatur erreicht. Dies bedeutet für eine spätere Anwendung in bereits installierten Sprühtrockentürmen, dass zur Härtung des Beschichtungsmaterials ein anderes Vorgehen erforderlich sein wird.

Vor diesem Hintergrund wurde nachfolgend der Einsatz von IR-Strahlern untersucht, die zur Unterstützung der thermischen Härtung herangezogen werden könnten. In ersten Versuchen wurden entsprechend mit Beschichtungssystem S7-B beschichtete Edelstahlproben zuerst bei 100°C bzw. 140°C vorgetrocknet und anschließend mit Hilfe eines IR-Strahlers (Leistung: 250 Watt, Abstand zum Substrat: 50 mm, Dauer der Bestrahlung: 3 h) endgehärtet, wobei mit Hilfe einer Thermokamera und eines Temperaturfühlers Oberflächentemperaturen von ca. 150°C. Wie anhand dieser Temperatur, die deutlich unterhalb der erforderlichen Härtungstemperatur von 180°C liegt, zu erwarten war, zeigten die so gehärteten Beschichtungen keine ausreichende Verdichtung. Auch eine anschließende Verlängerung der Bestrahlungsdauer von 3 auf 6 Stunden bewirkte hierbei keine Verbesserung hinsichtlich einer vollständigen Durchhärtung der Beschichtung (speziell der Deckschicht). In beiden Fällen führte der

Klebstreifen-Tests (Aufkleben und Abziehen eines tesafilm®-Streifens) zu einer massiven Beeinträchtigung (Schädigung) der Beschichtung.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Anpassung des nach der Screeningphase favorisierten Beschichtungsmaterials S7 an die im Projektantrag vorgegebene Aushärtungstemperatur von 200°C möglich ist. Das heißt, durch die Modifikation der Beschichtungsmatrix sowie durch die Variation der Synthesebedingungen konnte eine Beschichtungsmaterial (S7-B) entwickelt werden, das bei einer deutlich niedrigeren Aushärtungstemperatur (200°C) verdichtet werden kann und vergleichbare Eigenschaften (Haftung, hydrophobe/ oleophobe Oberflächeneigenschaften, Ritzhärte) besitzt. Hinsichtlich der nachträglich (Meilensteintreffen vom 15.02.2001) als Ziel definierten Härtungstemperatur von 140°C bis 150°C wurde im Rahmen der Untersuchungen festgestellt, dass das Beschichtungsmaterial S7-B (speziell die Deckschicht) ohne eine weitere Modifizierung der Zusammensetzung unter diesen Bedingungen thermisch nicht ausreichend verdichtet werden kann, wobei anhand der entsprechenden Versuche im Gradientenofen eine Minimaltemperatur von 180°C eruiert wurde. Im Hinblick auf die später Anwendung in bereits installierten Sprühtrockentürmen scheint die Kombination aus einer thermischen Härtung und einer IR-Bestrahlung ein gangbarer Weg zu sein. Weiterführende Versuche zu dieser Thematik konnten aber aufgrund des veränderten Projektablaufes (Verkürzung der Technologiephase zugunsten weiterer Untersuchungen zur Materialoptimierung) nicht durchgeführt werden.

5.2.2 Untersuchung der elektrostatischen Eigenschaften

Zur Untersuchung der elektrostatischen Eigenschaften des Beschichtungssystems S7-B wurden die bereits in der Screeningphase verwendeten Methoden (Bestimmung des Oberflächenwiderstandes sowie der Abklingzeit) herangezogen. Zusätzlich wurde im Rahmen der Optimierungsphase auch die Durchschlagspannung der Beschichtungen gemessen. Durch eine Modifikation des Beschichtungssystems S7-B mit verschiedenen Gehalten an nanoskaligem Ruß (0-10 Gew.% bzgl. Feststoff) sollte der Einfluss des Ruß auf die elektrostatischen Eigenschaften der Beschichtung untersucht und der optimale Gehalt ermittelt werden. Bisher wurden die beiden Beschichtungssysteme S7 sowie S7-B mit 10 Gew.% Ruß bzgl. Feststoff modifiziert (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7: Überblick über die Zusammensetzung der zu untersuchenden Beschichtungssysteme

System-Bezeichnung	Kondensations-katalysator	Hydrolysebedingungen Deckschicht	Gehalt an Ruß [Gew.% bzgl. Feststoff]	Härtungs-temperatur [°C]
S7	-	HCl	0 bzw. 10	350
S7-B	$Ti(OBu)_4$	NaOH	0 - 2,5 – 5 - 10	200

5.2.2.1 Messungen des Oberflächenwiderstandes

Der Oberflächenwiderstand der Beschichtungen wurde wie bereits in der Screeningphase beschrieben (vgl. Kapitel 5.1.2) an entsprechend konditionierten Proben (Klimatisierung für 24 h bei 18°C und 54% Luftfeuchte) mittels eines Megohmmeters bestimmt. Um den Einfluss des Ruß-Gehaltes auf den Oberflächenwiderstand des Beschichtungssystems S7-B zu untersuchen, wurde das Beschichtungsmaterial mit verschiedenen Gehalten (0-10 Gew.% bzgl. Feststoff) an nanoskaligem Ruß modifiziert (vgl. Tabelle 7), entsprechend auf Edelstahlblechen (1.4301) appliziert (Sprühverfahren) und thermisch bei 200°C gehärtet. Die Messung des Oberflächenwiderstandes wurde dann im direkten Vergleich zum ursprünglich favorisierten Beschichtungssystem S7 durchgeführt (bzgl. Zusammensetzung vgl. Tabelle 7). Die Ergebnisse sind entsprechend in Bild 8 dargestellt.

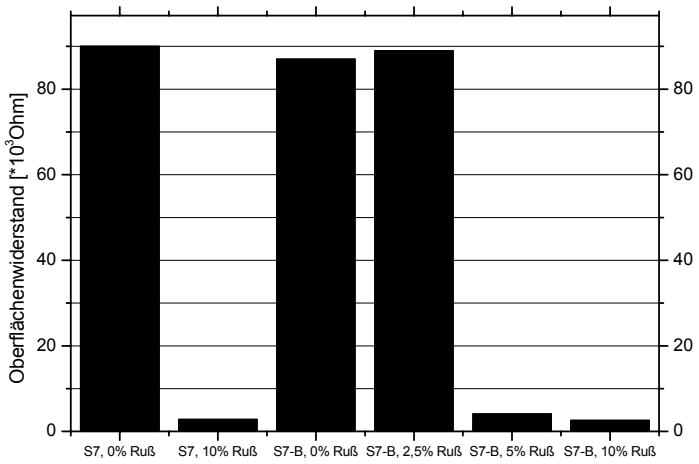

Bild 8: gemessene Oberflächenwiderstände der Beschichtungssysteme S7 und S7-B in Abhängigkeit vom Gehalt an nanoskaligem Ruß (0-10 Gew.% bzgl. Feststoff) nach einer Konditionierung der Proben bei 18°C und 54% Luftfeuchte für 24 Stunden (Substratmaterial: INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) – Applikation: Sprühverfahren – Härtung: thermisch bei 200°C (S7-B) bzw. 350°C (S7))

Wie anhand der gemessenen Werte erkennbar, führt eine Modifikation der Beschichtungssysteme mit nanoskaligem Ruß zu einer deutlichen Erniedrigung der Oberflächenwiderstände sowohl bei dem Beschichtungssystem S7 (ohne Ruß: > $80*10^3$ Ohm/ mit Ruß: < $10*10^3$ Ohm) als auch bei S7-B (ohne Ruß: > $80*10^3$ Ohm/ < $10*10^3$ Ohm). Zusätzlich hat sich bei dem Beschichtungssystem S7-B gezeigt, dass erst oberhalb eines Ruß-Gehaltes von 2,5 Gew.% bzgl. Feststoff der Oberflächenwiderstand deutlich erniedrigt wird. Im Hinblick auf das Anforderungsprofil, in dem Oberflächenwiderstände von $\leq 10^8$ Ohm gefordert werden, zeigen alle Beschichtungssysteme (auch die unmodifizierten Beschichtungssystem) eine ausreichende Leitfähigkeit. Für die weitergehenden Untersuchungen wurden jedoch die hohen Ruß-Gehalte (10 Gew.% bzgl. Feststoff) beibehalten, um so möglichst optimale elektrostatische Eigenschaften zu erzielen.

5.2.2.2 Messungen zur Bestimmung der Abklingzeit

Parallel zur Bestimmung des Oberflächenwiderstandes wurde auch die Abklingzeit der Beschichtungssysteme S7 und S7-B in Abhängigkeit vom Gehalt an nanoskaligem Ruß (0 bzw. 10 Gew.% bzgl. Feststoff) gemäß EN 1015 (bzgl. Vorgehen und Messanordnung vgl. Kapitel 5.1.2) ermittelt. Dazu mussten die beiden Beschichtungssysteme auf Glas-Substraten appliziert (mittels Sprühverfahren) werden, da die Abklingzeiten auf entsprechend beschichteten Edelstahlsubstraten zu gering waren und damit nicht eindeutig bestimmt werden konnten (vgl. auch Kapitel 5.1.2). Eine mögliche Ursache hierfür liegt in der hohen Leitfähigkeit des Edelstahls. Um nun die Abklingzeiten der entsprechenden Beschichtungen ohne Einfluss des Substratmaterials bestimmen zu können, wurde Glas als Substrat ausgewählt. Die Aushärtung der Beschichtungen erfolgt systemspezifisch bei 200°C (S7-B) bzw. 350°C (S7). Die Ergebnisse zur Untersuchung der Abklingzeit der Beschichtungssysteme S7 und S7-B in Abhängigkeit vom Gehalt an Ruß (0 bzw. 10 Gew.% bzgl. Feststoff) sind in der nachfolgenden Tabelle (Tabelle 8) dargestellt.

Tabelle 8: gemessene Abklingzeiten gemäß EN 1015 (Messbedingungen: 9,6 kV Corona-Spannung/ Aufladungszeit 10 s) der Beschichtungssysteme S7 und S7-B in Abhängigkeit vom Gehalt an Ruß (Substratmaterial: Glas – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: bei 200°C (S7-B) bzw. 350°C (S7)

System-Bezeichnung	Ruß-Gehalt [Gew.% bzgl. Feststoff]	Härtungstemperatur [°C]	Abklingzeit [s]
Metall	-	-	< 1
Glas	-	-	5-7
S7	0	350	23,6
S7	10	350	0,154
S7-B	0	200	22,3
S7-B	10	200	0,088

Wie anhand der gemessenen Werte erkennbar, weisen die unmodifizierten Beschichtungssysteme S7 und S7-B (ohne Ruß) Abklingzeiten von > 20 s auf, welche jedoch durch den Einbau von Ruß (10 Gew.% bzgl. Feststoff) deutlich reduziert (Abklingzeit < 1 s) werden und damit den Anforderung bzgl. der antistatischen Eigenschaften (Abklingzeiten < 20 s) genügen.

5.2.2.3 Bestimmung der Durchschlagspannung

Bei der Bestimmung der Durchschlagspannung der Beschichtungssysteme S7 bzw. S7-B wurden zur Verifizierung des Substrateinflusses sowohl entsprechend beschichtete Glas- als auch Edelstahl-Substrate untersucht. Dabei wurde die beschichtete Probenoberfläche mit

zwei Kontakten belegt und eine Spannung angelegt, welche schrittweise bis maximal 1 kV erhöht wurde. In Abhängigkeit von der angelegten Spannung wurde der durch die Beschichtung fließende Strom gemessen bzw. der Punkt ermittelt, an dem es zu einem Durchschlag kam. Analog zum Vorgehen bei der Bestimmung der Abklingzeit wurde auch hier entsprechend Ruß-modifizierte Beschichtungen (S7 bzw. S7-B mit jeweils 10Gew.% Ruß bzgl. Feststoffgehalt) im Vergleich Beschichtungen (S7 bzw. S7-B) ohne Ruß untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Ergebnisse der Bestimmung der Durchschlagspannung in Abhängigkeit vom Beschichtungssystem (S7 bzw. S7-B) und dem Gehalt an Ruß (0 bzw. 10 Gew.% bzgl. Festsstoff) sowie in Abhängigkeit vom Substratmaterial (Glas bzw. Edelstahl (1.4301)) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch

System-Bezeichnung	Ruß-Gehalt [Gew.% bzgl. Feststoff]	Aushärtungs-temperatur [°C]	Verhalten auf Glas	Verhalten auf Edelstahl
S7-B	0	200°C	kein Stromfluss bis Versuchsende bei 1kV	kein Stromfluss, Durchschlag bei 212V
S7	0	350°C	kein Stromfluss bis Versuchsende bei 1kV	kein Stromfluss, Durchschlag bei 135V
S7-B	10	200°C	Stromfluss setzt sofort ein, linearer Anstieg bis 450V, kein Durchschlag bis 1kV	Stromfluss setzt sofort ein, nicht linearer Anstieg, Durchschlag bei 154V
S7	10	350°C	Stromfluss setzt sofort ein, linearer Anstieg bis 450V, kein Durchschlag bis 1kV	Stromfluss setzt sofort ein, nicht linearer Anstieg, Durchschlag bei 96V

Bei der durchgeführten Untersuchung zur Durchschlagspannung auf den entsprechend beschichteten Glassubstraten konnte bei beiden Ruß-freien Beschichtungssystemen (S7 bzw. S7-B) kein Stromfluss bei Anlegen einer Spannung (bis maximal 1 kV) detektiert werden. Dagegen wurde bei den beschichteten Edelstahlsubstraten in Abhängigkeit vom Beschichtungssystem (S7 ohne Ruß oder S7-B ohne Ruß) die Durchschlagsspannung bei 212 V (S7-B) bzw. bei 135 V (S7) erreicht. Bei den entsprechend Ruß-modifizierten Varianten der Beschichtungssysteme S7 und S7-B setzte beim Anlegen einer Spannung sofort eine Stromfluss ein, wobei bei den entsprechend beschichteten Glassubstraten bis zu einer Maximalspannung von 1 kV kein Durchschlag detektiert werden kann. Auch bei den Ruß-modifizierten Beschichtungen zeigen die beschichteten Edelstahlsubstrate ein anderes Verhalten als die beschichteten Glassubstrate, das heißt es kam zu einem Durchschlag bei Spannung von 154 V (S7-B) bzw. bei 96 V (S7). Anhand der Messergebnisse mit den entsprechend beschichteten Glasproben (nichtleitendes Substratmaterial), konnte somit die Leitfähigkeit sowohl des Ruß-modifizierten Beschichtungssystems S7 als auch die der mit

Ruß modifizierten Variante S7-B zweifelsfrei nachgewiesen werden, da in diesem Fall keine Substrateinflüsse zum Tragen kommen.

Um auszuschließen, das der beobachtete Durchschlag bei Erreichen einer bestimmten Spannung nicht auf Schichtdefekte wie z.B. Löcher oder Risse zurückzuführen ist, wurde die Oberflächenstruktur entsprechend beschichteter Edelstahlproben mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (H-REM) untersucht. In Bild 9 werden exemplarisch die raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Beschichtungssystems S7-B (ohne bzw. mit 10 Gew.% Ruß) gezeigt.

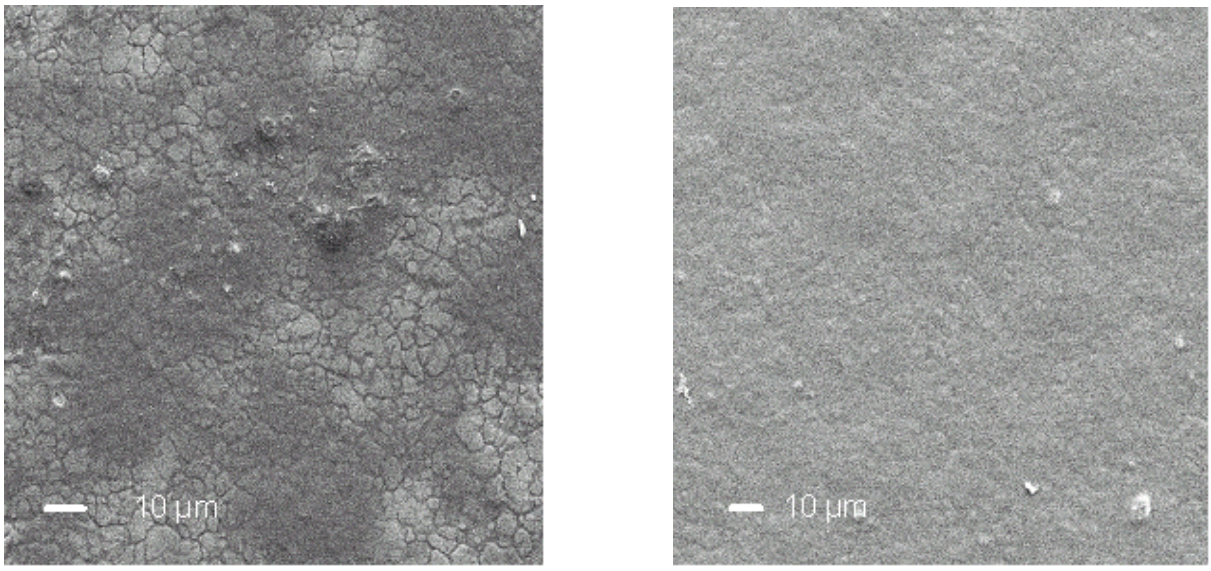

Bild 9: rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (500-fache Vergrößerung) des Beschichtungssystems S7-B (ohne Ruß (linke Abbildung) sowie mit 10 Gew.% Ruß (rechte Abbildung)) auf INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) – Applikation: Sprühverfahren/ Härtung: thermisch bei 200°C

Anhand der Bilder ist zu erkennen, dass bei Inkorporation von Ruß eine homogene rissfreie Beschichtung resultiert (vgl. rechte Abbildung), wohingegen eine Ruß-freie Beschichtung (linke Abbildung) deutliche Inhomogenitäten aufweist, so dass die Struktur des Edelstahls sichtbar wird (vgl. Bild 10). Somit kann der beobachtete Durchschlag für die nicht Ruß-modifizierten Beschichtungssysteme bei den Untersuchungen auf Edelstahl möglicherweise auf Schichtdefekte zurückgeführt werden.

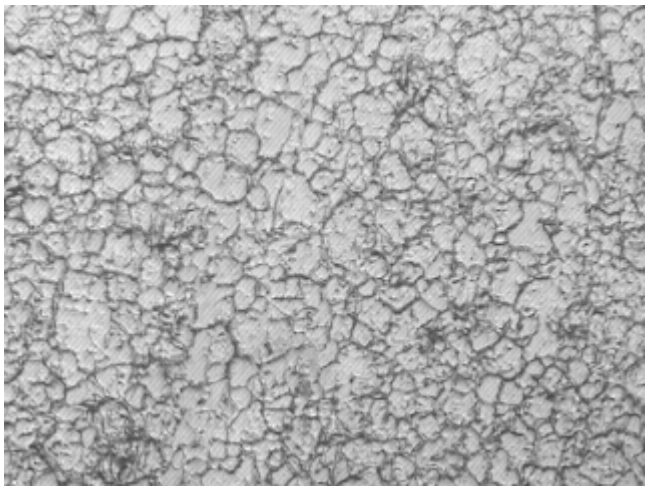

Bild 10: lichtmikroskopische Aufnahme (500-fache Vergrößerung) einer unbeschichteten Edelstahlplatte (INM-Edelstahl 1.4301, R_a =120 nm)

Aus den vorliegenden Untersuchungen zum elektrostatischen Verhalten kann zusammenfassend geschlossen werden, dass zwar die unmodifizierten Beschichtungsmaterialien (S7 bzw. S7-B) bereits ausreichend antistatische Wirkung besitzen, aber durch den Einbau von nanoskaligem Ruß das elektrostatische Verhalten der Beschichtungen weiter verbessert werden kann.

5.2.3 Voruntersuchungen zur lebensmittelrechtlichen Unbedenklichkeit

Im Hinblick auf eine später zu erwirkende lebensmittelrechtliche Zulassung des aus dem Projekt hervorgegangenen Beschichtungsmaterials, war vereinbart worden (Meilensteintreffen vom 15.02.2001), dass entsprechende Messung sowie die Bewertung des favorisierten Beschichtungsmaterials hinsichtlich einer lebensmittelrechtlichen Zulassung durch das Institut Nehring in Braunschweig erfolgt. Aus der entsprechenden Kontaktaufnahme mit dem Institut Nehring, wie vereinbart, durch die Firma Uelzena ergab sich, dass nur gesundheitlich, geruchlich und geschmacklich unbedeutende Anteile, die technisch unvermeidbar sind, auf das Lebensmittel übergehen dürfen. Europaweit existiert für derartige Stoffe kein Limit, Zielsetzung sollte aber das globale Migrationslimit von < 0,5 µg/ kg nach US-Gesetzgebung sein, wobei nach Mitteilung des Institut Nehring keine entsprechenden Testmethoden für Beschichtungen nicht bekannt. Das heißt im Bezug auf eine lebensmittelrechtliche Zulassung müssen für die endgültige Beschichtungszusammensetzung die folgenden Fragen geklärt werden:

- Wie viel Migration findet tatsächlich statt?
- Ist das Migrat toxikologisch unbedenklich?

Hierzu wurden von Seiten des INM gravimetrische (vgl. Kapitel 5.2.3.1), NMR-spektroskopische (vgl. Kapitel 5.2.3.2) sowie gaschromatographische (vgl. Kapitel 5.2.3.3) Untersuchungen durchgeführt, wobei aufgrund der begrenzten analytischen Möglichkeiten in Be-

zug auf die obige Fragestellungen nur orientierende Voruntersuchungen erfolgen konnten. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Edukte, die zur Synthese der entsprechenden Beschichtungsmaterialien eingesetzt worden sind, bereits unter dem Aspekt einer möglichst raschen lebensmittelrechtlichen Zulassung des Beschichtungssystems ausgewählt wurden. Des weiteren wurde das verwendete Perfluoroalkylalkoxysilan in Eigenleistung vorab auf seine Zellmutagenität geprüft und „ohne Befund“ bewertet (Untersuchungen wurden bei der „TNO Nutrition and Food Research“ durchgeführt, Untersuchungsberichte liegen vor). Die Tests zeigten, dass das verwendete Edukt weder eine Chromosomenaberration noch eine Genmutation an Säugerzellen bewirkt. Außerdem konnte eine mutagene Wirkung auf Bakterienstämme ausgeschlossen werden.

5.2.3.1 Gravimetrie

Im Hinblick auf die Bewertung der thermischen Stabilität der Beschichtungsmaterialien unter Produktionsbedingungen in den Sprühtrockentürmen wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Ein eventueller Gewichtsverlust bei der entsprechenden Temperaturbelastung wäre gleichbedeutend mit einer Migration von Beschichtungsbestandteilen in das Sprühgut. Für die gravimetrische Bestimmung im Rahmen der Untersuchung zur thermischen Stabilität des Beschichtungsmaterials S7-B unter Produktionsbedingungen wurden entsprechend beschichtete Edelstahlsubstrate (Sprühapplikation/ thermisch Härtung bei 200°C) im Format 100x100 mm bei 18°C und ca. 40% Luftfeuchte für 5 h konditioniert, auf einer Analysenwaage (Firma Mettler Toledo) gewogen und einer thermischen Belastung von 60 min bei 200°C unterzogen, wobei die Temperaturbelastung der in einem Sprühtrockenturm bei der Produktion entsprach. Danach wurden die belasteten Substrate erneute bei 18°C und ca. 40% Luftfeuchte für 5 h konditioniert und auf der Analysenwaage gewogen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 10 aufgelistet. Im Vergleich dazu wurde auch das Beschichtungssystem S7 mituntersucht.

Tabelle 10: Probengewicht in Abhängigkeit von der Belastung (thermische Belastung bei 200°C für 6 h) nach einer Konditionierung bei 18°C und 40% Luftfeuchte für 5 h (Substratmaterial: INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C(S7-B) bzw. 350°C (S7))

Beschichtungs-system	Probenbe-zeichnung	Aushärtungs-temperatur [°C]	Gewicht vor Be-lastung [g]	Gewicht nach thermi-scher Belastung [g]	Differenzge-wicht [g]
-	Edelstahl	-	75,683 ± 0,0005	75,683 ± 0,0005	0,000
S7	1	350	78,028 ± 0,0005	78,030 ± 0,0005	0,002
	2		78, 309 ± 0,0005	78,310 ± 0,0005	0,001
	3		78,180 ± 0,0005	78,181 ± 0,0005	0,001
S7-B	1	200	77,717 ± 0,0005	77,717 ± 0,0005	0,000
	2		78,041 ± 0,0005	78,042 ± 0,0005	0,001
	3		78,111 ± 0,0005	78,112 ± 0,0005	0,001

Unabhängig vom Beschichtungssystem (S7 bzw. S7-B) konnten im Rahmen der Messgenauigkeit im Vergleich zum unbeschichteten Edelstahl keine signifikanten Unterschiede nach einer thermischen Belastung der ausgehärteten Beschichtungsmaterialien bei 200°C detektiert werden.

5.2.3.2 NMR-Untersuchungen

Mittels Festkörper-^{29}Si-NMR-Messungen an entsprechend ausgehärteten Materialproben (thermische Härtung bei 200°C) und der daraus bestimmten Kondensationsgrade des anorganischen Netzwerkes sollte eine Aussage darüber getroffen werden, ob in dem favorisierten Beschichtungsmaterial S7-B noch monomere nichtreagierte Edukte vorhanden sind, die für eine Migration in das Sprühgut im Trockenturm in Frage kommen. Anhand der Untersuchungsergebnisse sollte dann eine Abschätzung des Risikopotentials einer Migration möglich sein.

Da es technisch, aufgrund der guten Haftung der Beschichtung zum Substratmaterial hin, nicht möglich war, eine bereits gehärtete Beschichtung entsprechend vom Substrat abzukratzen, mussten für die Festkörper-NMR-Messung Bulkmaterialien hergestellt werden. Dazu wurde etwas flüssiges Beschichtungsmaterial (Grundschicht S7 bzw. Grundschicht S7-B) in ein Teflon-Schälchen gegossen und bei 200°C thermisch innerhalb von 4 h gehärtet. Bei der funktionellen Deckschicht war es matrixbedingt nicht möglich Bulkmaterial herzustellen, so dass an dieser Stelle kein Festkörper-NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

Anhand der Festkörper-NMR-Spektren konnten weder für die Grundschicht des Beschichtungssystems S7 noch für die Grundschicht des Beschichtungsmaterials S7-B monomolekularen Edukte detektiert werden. Zusätzlich wurde auch der Kondensationsgrad der Si-O-Einheiten der ausgehärteten Beschichtungsmaterialien bestimmt (siehe Tabelle 11). Die

Berechnung der Kondensationsgrade erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie bei der Flüssig-NMR-Spektroskopie (bzgl. Berechnung vgl. Kapitel 5.2.1).

Tabelle 11: aus den entsprechenden Festkörper-NMR-Sprektren berechneten Kondensationsgrade der bei 350°C (S7) bzw. 200°C (S7-B) gehärteten Grundschichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

System-Bezeichnung	Aushärtungs-temperatur [°C]	$Ti(OBu)_4$	KG_Q [%]	KG_T [%]	KG [%]
S7	350	-	95	94	94
S7-B	200	X	94	91	92

Die Kondensationsgrade zeigen, dass das anorganische Grundgerüst praktisch vollständig vernetzt vorliegt.

Um die Ergebnisse der gravimetrischen sowie der NMR-Messungen zu verifizieren und die Einbindung aller Edukt-Moleküle zu belegen, wurden zusätzlich Thermodesorptions-Messungen an dem Beschichtungssystem S7-B durchgeführt.

5.2.3.3 Thermodesorption und GC-MS-Analyse

Mit Hilfe der Thermodesorption sollte untersucht werden, ob mittels eines Inertgasstromes bei 200°C flüchtige Bestandteile aus dem Beschichtungsmaterial extrahiert werden. Dazu wurden entsprechend beschichtete Edelstahlbleche sowie im Vergleich dazu auch ein unbeschichtetes Edelstahlblech einer Temperatur von 200°C ausgesetzt und ein Inertgasstrom (He der Qualität 5.0) über die Probenoberfläche geleitet. Das dabei extrahierte Gasgemisch wurde in einer Kühlfalle gesammelt, anschließend gaschromatographisch aufgetrennt und mit Hilfe eines Massenspektrometers analysiert. Die entsprechenden Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse zur Zusammensetzung der verschiedenen Fraktionen sind in Bild 11 dargestellt.

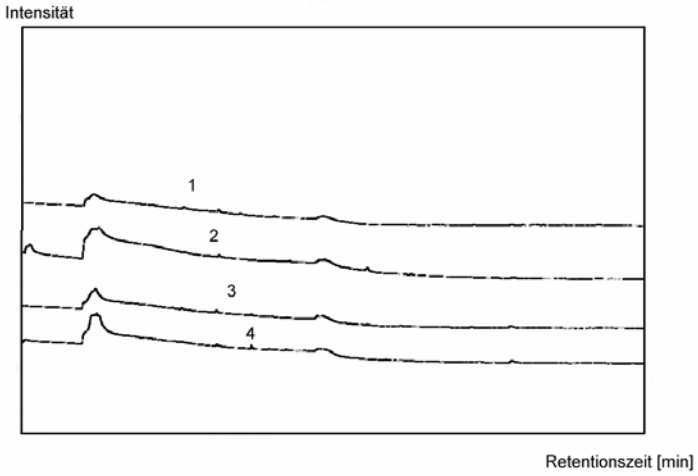

Bild 11: mittels GC-MS erhaltene Totalionenchromatogramme nach der Thermodesorption (Temperatur: 200°C – Inertgasstrom: He) in Abhängigkeit von der untersuchten Probe (1: leeres Probenröhrchen, 2: unbeschichteter Edelstahl (INM-Edelstahl 1.4301, R_a = 120 nm), 3/ 4: beschichteter Edelstahl (INM-Edelstahl 1.4301, R_a = 120 nm - System S7-B)

Die mit dem System S7-B beschichteten Edelstahlbleche (Chromatogramm 3 und 4) zeigen das gleiche Chromatogramm wie die unbeschichtete Edelstahlplatte (Chromatogramm 2) und das leere Proberöhrchen (Blindprobe – Chromatogramm 1). Demnach liefern die Thermodesorptions-Messungen keinen Hinweis auf Ausgasungen aus den entsprechend ausgehärteten Schichten.

Wie schon in den vorangegangenen Voruntersuchungen zur lebensmittelrechtlichen Unbedenklichkeit (Gravimetrie/ NMR-Untersuchungen) lässt sich auch mittels Thermodesorption und anschließender GC-MS-Analyse kein Hinweis für die Freisetzung von Beschichtungsbestandteilen unter thermischer Belastung bis 200°C finden. Hinsichtlich der lebensmittelrechtlichen Unbedenklichkeit lässt sich somit zusammenfassend festhalten, dass ausgehend von den durchgeführten Vorversuchen voraussichtlich nicht mit besonderen Schwierigkeiten zu rechnen sein wird.

5.2.4 Verschleißbeständigkeit

Im Hinblick auf die Praxistauglichkeit der Beschichtung sollte mittels Taber Abraser Test nach DIN 52347 untersucht werden, inwieweit die Antihaft-Funktionalität der applizierten Beschichtung durch abrasiven Verschleiß beeinträchtigt wird. Um gleichzeitig auch den Einfluss der Ruß-Modifizierung auf die Verschleißbeständigkeit zu untersuchen, wurden die beiden Beschichtungssysteme S7 und S7-B mit verschiedenen Gehalten (0-10 Gew.% bzgl. Feststoff) an nanoskaligem Ruß versetzt. Die Quantifizierung der Verschleißbeständigkeit erfolgte anhand des Gewichtsverlustes nach der Beanspruchung, wobei Werte von < 10 mg Ge-

wichtsverlust gefordert wurden. Dazu wurden die Beschichtungssysteme S7 und S7-B auf entsprechenden Edelstahlplatten (1.4301/ 100x100 mm) appliziert (Sprühverfahren) und thermisch gehärtet (S7: 350°C/ S7-B: 200°C). Vor bzw. nach der mechanischen Belastung wurden das Ausgangsgewicht (Initialzustand) sowie das Probengewicht nach Belastung mittels einer Analysenwaage (Satorius Analytic AC210S/ Firma Satorius) bestimmt. Die Ergebnisse des Taber Abraser Tests sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: nach mechanischer Belastung (Taber Abraser Test) gemessener Abrieb verschiedener auf INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) applizierter Beschichtungen (S7 sowie S7-B) in Abhängigkeit von der Zahl der Belastungszyklen sowie in Abgängigkeit vom Gehalt an nanoskaligem Ruß (0-10 Gew.% bzgl. Feststoff) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C (S7-B) sowie bei 350°C (S7)

Beschichtungssystem	Gehalt an Ruß [Gew.% bzgl. Feststoff]	Aushärtungstemperatur [°C]	Initialgewicht [g]	Gewicht nach 100 Zyklen [g]	Gewicht nach 200 Zyklen [g]	Gewicht nach 500 Zyklen [g]	Differenzgewicht nach 500 Zyklen [g]
S7	0	350°C	78,781 ± 0,0005	78,781 ± 0,0005	78,780 ± 0,0005	78,778 ± 0,0005	0,003
	10		78,315 ± 0,0005	78,315 ± 0,0005	78,314 ± 0,0005	78,312 ± 0,0005	0,004
S7-B	0	200	78,729 ± 0,0005	78,729 ± 0,0005	78,729 ± 0,0005	78,725 ± 0,0005	0,004
	2,5		78,267 ± 0,0005	78,267 ± 0,0005	78,266 ± 0,0005	78,265 ± 0,0005	0,002
	5		78,857 ± 0,0005	78,856 ± 0,0005	78,856 ± 0,0005	78,854 ± 0,0005	0,003
	10		78,268 ± 0,0005	78,267 ± 0,0005	78,267 ± 0,0005	78,263 ± 0,0005	0,005

Wie anhand der Messergebnisse ersichtlich, weisen alle untersuchten Beschichtungssysteme unabhängig von der Aushärtungstemperatur sowie unabhängig vom Gehalt an nanoskaligem Ruß mit Werten ≤ 5 mg eine ausreichende Abrasionsbeständigkeit (< 10 mg Gewichtsverlust nach 500 Zyklen) auf.

Um die hauptsächlich bei der Reinigung auftretende abrasive Belastung der Beschichtung in einem Sprühtrockenturm möglichst praxisnah zu untersuchen, wurde zur Simulation des Reinigungsprozess ein entsprechender Bürsten-Test (Crockmeter-Test in Anlehnung an DIN 53778 bzw. ASTM D 2486) etabliert (bzgl. Vorgehen und Versuchsaufbau vgl. Kapitel 5.1.3). Zusätzlich zur mechanischen Belastung wurde die Oberfläche im Bereich der Bürste mit 1 Gew.%-iger NaOH-Lösung beaufschlagt, wobei dieser Test im Sinne einer Maximalbelastung für die Beschichtung zu sehen ist. Im Zusammenhang mit der Reinigung der Oberflächen sollte unabhängig davon die jeweils mildeste Reinigungsmethode bzgl. Mechanik

und Chemikalieneinsatz ermittelt werden. Parallel dazu durchgeführte Reinigungsversuche haben ergeben, dass verbleibende Molkeanhaftungen bereits mit warmem Wasser rückstandsfrei abgereinigt werden können.

Zur Untersuchung der mechanischen bzw. chemischen Beständigkeit wurden die Beschichtungssysteme S7 sowie S7-B auf entsprechenden Edelstahlblechen (1.4301) appliziert (Sprühverfahren) und thermisch bei 200°C (S7-B) bzw. 350°C (S7) gehärtet. Anschließend wurden die beschichteten Edelstahlbleche dem oben beschriebenen Bürsten-Test unterzogen, wobei nach jeweils 200, 500 bzw. 1000 Doppelhüben (1 Doppelhub = 1 Beanspruchungszyklus) die antiadhäsiven Oberflächeneigenschaften anhand von Kontaktwinkelmessungen (exemplarisch gegen Wasser und Hexadecan) bestimmt sowie Sichtoberfläche visuelle begutachtet wurde. Die Ergebnisse der Bürsten-Tests sind in der nachfolgenden Graphik (siehe Bild 12 und Bild 13) dargestellt.

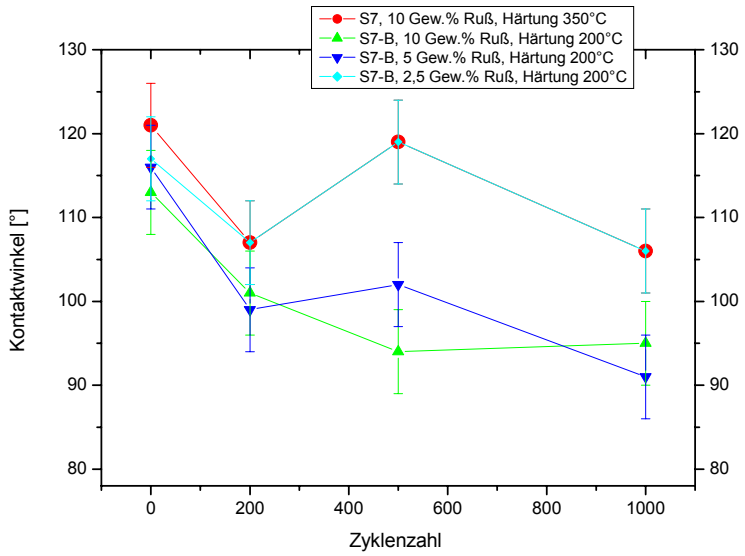

Bild 12: gemessene statische Kontaktwinkel gegen Wasser in Abhängigkeit vom Beschichtungssysteme (S7 bzw. S7-B) und dem Gehalt an nanoskaligem Ruß (2,5-10 Gew.% bzgl. Feststoff) sowie in Abhängigkeit von der Zyklenzahl (Substratmaterial: INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C (S7-B) sowie bei 350C (S7)

Wie anhand der dargestellten Messergebnisse zu erkennen, nehmen die statischen Kontaktwinkel gegen Wasser innerhalb der ersten 200 Beanspruchungszyklen deutlich ab, je nach Beschichtungssystem und Zusammensetzung zwischen 10° und 15°. Eine weitere Beanspruchung der Beschichtungen bis hin zu 1000 Zyklen führt jedoch zu keiner weiteren Abnahme, wobei die untersuchten Beschichtungssysteme mit statischen Kontaktwinkeln gegen Wasser von > 90° noch ausreichend hydrophobe Oberflächeneigenschaften aufweisen.

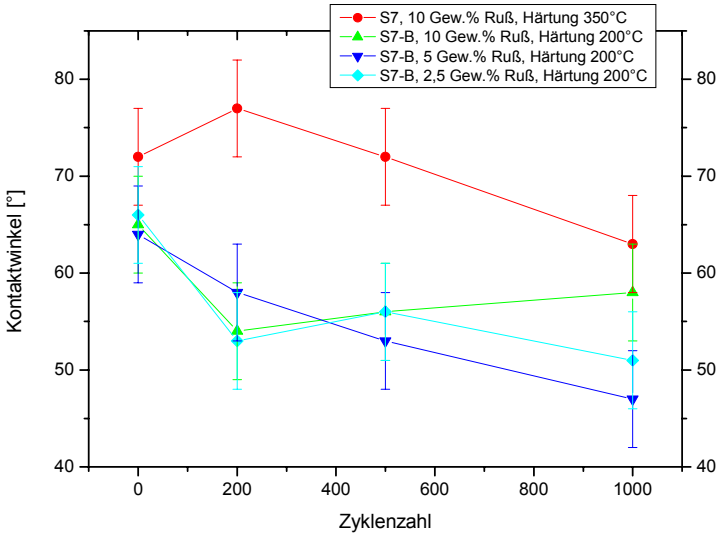

Bild 13: gemessene statische Kontaktwinkel gegen Hexadecan in Abhängigkeit vom Beschichtungssysteme (S7 bzw. S7-B) und dem Gehalt an nanoskaligem Ruß (2,5-10 Gew.% bzgl. Feststoff) sowie in Abhängigkeit von der Zyklenzahl (Substratmaterial: INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C (S7-B) sowie bei 350C (S7)

Mit Ausnahme des Beschichtungssystems S7 mit 10 Gew.% Ruß, welches erst nach 1000 Beanspruchungszyklen eine deutliche Abnahme der oleophoben Oberflächeneigenschaften (charakterisiert anhand der Kontaktwinkel gegen Hexadecan) zeigt, nehmen im Vergleich zu den Kontaktwinkeln gegen Wasser auch die statischen Kontaktwinkel gegen Hexadecan innerhalb der ersten 200 Beanspruchungszyklen deutlich ab, je nach Zusammensetzung des Beschichtungssystems zwischen 6 und 13°. Eine weitere Beanspruchung der Beschichtungen bis hin zu 1000 Zyklen führt dann zu keiner weiteren Abnahme mehr, wobei die untersuchten Beschichtungssysteme mit statischen Kontaktwinkeln gegen Hexadecan von > 40° noch ausreichend oleophobe Oberflächeneigenschaften aufweisen.

Bei der visuellen Begutachtung der Beschichtungen nach der entsprechenden Beanspruchung im Bürsten-Test wurde auch nach 1000 Zyklen keine Beeinträchtigung der Schichtoberfläche durch die mechanische bzw. chemische Belastung festgestellt.

Neben der Abrasionsbeständigkeit im Taber Abraser Test und mechanisch/ chemischen Beanspruchung im Bürsten-Test, sollte auch die Ritzhärte der verschiedenen Beschichtungssysteme in Abhängigkeit vom Gehalt an nanoskaligem Ruß (0-10 Gew.% bzgl. Feststoff) als dritte Kenngröße zur Charakterisierung der mechanischen Stabilität der adhäsionshemmenden Beschichtungen herangezogen werden. Dazu wurde mit einer Diamantspitze, die mit einer bestimmten Last beaufschlagt wurde, über die zu untersuchende Probenoberfläche gefahren. Die dadurch hervorgerufene Ritzspur wurde mit Hilfe eines Auflichtmikroskops auf Schädigungen (Abplatzungen oder Risse in der Beschichtung) untersucht

(bzgl. Vorgehen vgl. auch Kapitel 5.2.1). Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: gemessene Ritzhärten der auf Edelstahlblechen (INM-Edelstahl 1.4301, R_a = 120 nm) applizierten Beschichtungssysteme S7 und S7-B in Abhängigkeit vom Gehalt an nanoskaligem Ruß (0-10 Gew.% bzgl. Feststoff) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C (S7-B) bzw. 350°C (S7)

System-Bezeichnung	Gehalt an Ruß [Gew.% bzgl. Feststoff]	Aushärtungstemperatur [°C]	Ritzhärte [g]
Edelstahl	-	-	< 1
S7	0	350	3
S7	10	350	3
S7-B	0	200	3
S7-B	2,5	200	3
S7-B	5	200	2
S7-B	10	200	3

Im Rahmen der Untersuchung zur Ritzhärte der auf Edelstahl applizierten Beschichtungssysteme S7 und S7-B konnten keine signifikanten Unterschiede in der Ritzhärte in Abhängigkeit vom Gehalt an Ruß (0-10 Gew.% bzgl. Feststoff) detektiert werden, wobei die Beschichtungen (S7 und S7-B) mit einer Ritzhärte von 2-3 g aber eine geringfügig höhere mechanische Beständigkeit als der unbeschichtete Edelstahl (Ritzhärte < 1 g) aufweisen. Allerdings wurde eine leichte Abweichung in der Ritzhärte (2 g) für das System S7-B mit 5 Gew.% Ruß festgestellt, eine genaue Ursache dafür konnte jedoch an dieser Stelle nicht gefunden werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in Übereinstimmung mit den in Kapitel 5.2.1 gemessenen Ritzhärten gezeigt werden konnte, dass eine Anpassung des favorisierten Beschichtungsmaterials an die niedrige, geforderte Aushärtungstemperatur von 200°C unter Erhalt der mechanischen Beständigkeit (vgl. auch Taber Abraser Test/ Bürsten-Test) grundsätzlich möglich ist. Zusätzlich zeigten die Ergebnisse des Bürsten-Tests (kombinierte mechanische und chemische Belastung), dass auch die chemische Beständigkeit des Beschichtungsmaterials (S7 bzw. S7-B) grundsätzlich gegeben sein sollte.

5.2.5 Quantifizierung der Molkeanhaftung

Wie bereits in Rahmen der Screeningphase festgestellt, war mit Hilfe der Tests aus der Vorhabensbeschreibung nicht möglich zwischen einzelnen Beschichtungsvarianten zu unterscheiden. Daher wurde im weiteren Verlauf der Optimierungsphase zur Quantifizierung der Molke-Anhaftung ein entsprechende Zug-Scher-Versuche etabliert. Dazu wurde aus Molkepulver und 6,4 Gew.% Wasser ein „Teig“ hergestellt und 2,5 g davon in einen auf die zu untersuchende Probenoberfläche aufgesetzten Metallring (Durchmesser: 25 mm) gefüllt. Unter

Anpressen wurde der Molketeig dann für 1 h bei 120°C getrocknet. Anschließend wurde in einem Zug-Scher-Versuch die Maximalkraft bestimmt, die parallel zur Oberfläche angelegt werden muss (vgl. Bild 14), um die Anhaftung der getrockneten Molke an der Kontaktfläche (ca. 490 mm^2) zu überwinden. Anhand dieses Wertes sollten Rückschlüsse auf die adhäsionshemmenden Eigenschaften der getesteten Beschichtungssysteme zogen werden.

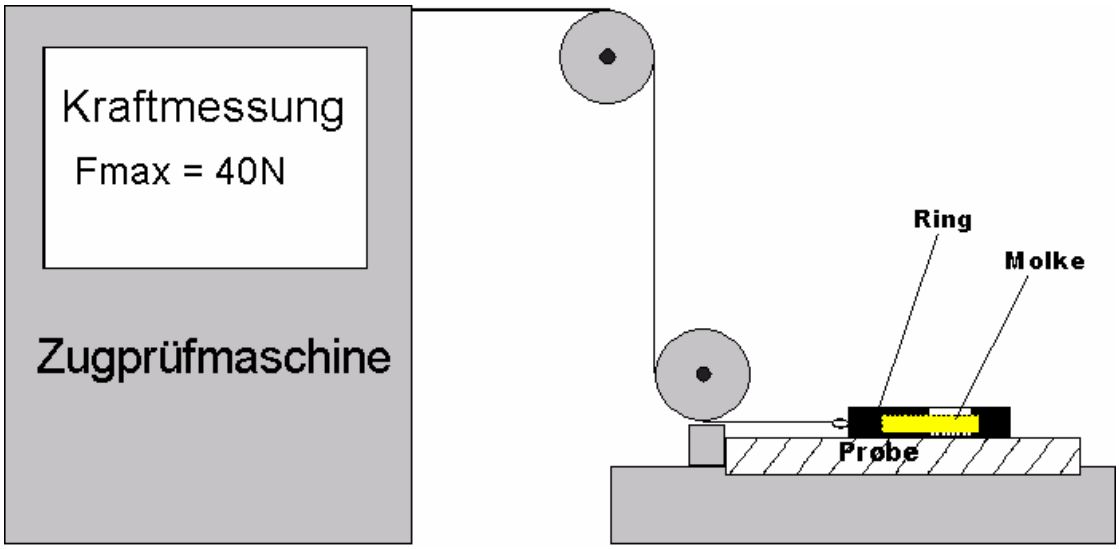

Bild 14: Versuchsaufbau zur Quantifizierung der Molkeanhaftung mittels eines Zug-Scher-Versuches

5.2.5.1 Untersuchungen zum Einfluss der Morphologie auf die Anhaftung der Molke

Im Verlauf der Optimierungsphase zur Materialentwicklung wurde in Absprache mit den Industriepartnern (Meilensteintreffen vom 22.05.2001) eine zweite Screeningphase seitens des INM eingeschoben (Mai 2001 bis September 2001), in der die Fragestellung geklärt werden sollte, inwieweit es möglich ist, die Wechselwirkungskräfte zwischen Molke und Beschichtungsoberfläche durch morphologische Veränderungen der Oberfläche auf ein Minimum zu reduzieren. Hintergrund für diese Untersuchungsreihe, in der Materialien mit unterschiedlich rauen und glatten hydrophob/ oleophoben Oberflächen bis hin zu solchen mit superhydrophoben Eigenschaften erzeugt wurden, war die Beobachtung, dass durch die bis dahin erzeugten Antihaft-Nanomere auf Edelstahl-Labormustern Molkeanhaftungen nicht verhindert und nur einige der erzeugten Labormuster mittels Druckluft nahezu vollständig gereinigt werden konnten. Dabei herrschte zum damaligen Zeitpunkt die Erwartungshaltung vor, dass bei bestimmten Rauhigkeiten der hydrophob/ oleophoben Probenoberfläche sich ablagernde Molketeilchen möglicherweise die Oberfläche nur im obersten Teil der Rauhigkeit benetzen und damit letztlich über die geringe Anhaftungsfläche gegenüber einer glatten Oberfläche leichter wieder entfernbar wären.

Zur Erzeugung der verschieden rauen Oberflächen wurden zum einen Partikel mit unterschiedlicher Primärteilchengröße und zum anderen unterschiedliche Gehalt an Partikeln im Grundlack des Beschichtungsmaterials S7-B dispergiert, so dass Beschichtungen resultierten, die Rauhigkeiten von bis zu Ra = 1,6 µm aufwiesen. Parallel wurden auch extrem glatte Beschichtungen hergestellt. Dazu wurden einmal alternative Applikationsmethoden wie z.B. spin-coating eingesetzt, mit denen üblicherweise sehr glatte Schichten hergestellt werden können. Zum anderen wurde der Einsatz von Verlaufsmitteln bei den im Rahmen der Projektarbeit entwickelten Beschichtungen unter Applikation mittels Sprühtechnik untersucht. Über diesen Weg kann bei der Sprühapplikation ein homogenerer Verlauf des aufgetragenen Lackfilms bewirkt werden, wodurch auch die Oberflächenrauhigkeit der Beschichtungen erniedrigt werden sollte. Zur Charakterisierung der erzeugten Oberflächen wurden die Oberflächenrauhigkeiten (Bestimmung mittels Profilometer) sowie antiadhäsiven Oberflächeneigenschaften gegenüber der Molkeanhaftung (Bestimmung der Haftkraft im Zug-Scher-Versuch) herangezogen.

5.2.5.1.1 Raue Beschichtungen durch Variation des Ruß-Gehaltes im System S7-B

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Gehalt des in das Beschichtungsmaterial S7-B eingebauten Rußes schrittweise verändert, um zu überprüfen, ob darüber eine veränderte Oberflächenrauhigkeit einstellbar ist. Tabelle 14 gibt einen Überblick über die mittels Profilometer (TENCOR® P-10 surface profiler/ TENCOR instruments) gemessenen Oberflächenrauhigkeiten in Abhängigkeit vom Gehalt an nanoskaligem Ruß (2,5-60 Gew.% Ruß bzgl. Feststoff)

Tabelle 14: mittels Profilometer bestimmte Oberflächenrauhigkeiten der auf INM-Edelstahl (1.4301) applizierten Beschichtungen (S7-B) in Abhängigkeit vom Gehalt an nanoskaligem Ruß (2,5-60 Gew.% bzgl. Feststoff) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C

System-Bezeichnung	Gehalt an Ruß [Gew.% bzgl. Feststoff)	Oberflächenrauhigkeit [nm]
Edelstahl (1.4301)	-	101
S7-B	2,5	190
	10	128
	20	172
	40	881
	60	801

Wie man erkennt, weisen die beschichteten Substrate eine höhere Oberflächenrauhigkeit als der unbeschichtete Edelstahl auf, wobei die Oberflächenrauhigkeit tendenzielle mit zunehmendem Gehalt an nanoskaligem Ruß zunimmt. Der sprunghafte Anstieg der Oberflächenrauhigkeit bei Verwendung von 40 bzw. 60 Gew.% Ruß (bzgl. Feststoffgehalt) ist ver-

mutlich auf eine inhomogene Verteilung (Agglomeration) der Ruß-Partikel im Beschichtungsmaterial zurückzuführen.

Anschließend wurde in einem Zug-Scher-Versuch mit getrocknetem Molkepulver die Haftkraft auf entsprechend beschichteten Edelstahlsubstraten in Abhängigkeit vom Gehalt an nanoskaligem Ruß (2,5-60 Gew.% bzgl. Feststoff) sowie in Abhängigkeit der daraus resultierenden Oberflächenrauhigkeiten bestimmt. Der Versuch bzw. die Messung wurde dreimal wiederholt und aus den bestimmten Maximalkräften die Mittelwerte errechnet, welche in Abhängigkeit von der Rauhigkeit in Bild 15 dargestellt sind. Zum Vergleich der Ergebnisse wurde als Referenz unbeschichtete Edelstahl mit untersucht.

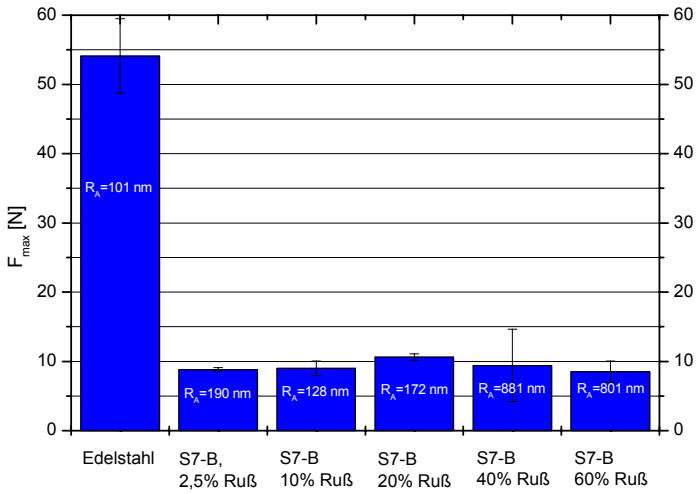

Bild 15: aus den Zug-Scher-Versuchen ermittelte Haftkräfte (Maximalkraft, welche zur Ablösung der Molke erforderlich ist) auf entsprechend beschichteten Edelstahlblechen (INM-Edelstahl 1.4301) in Abhängigkeit vom Gehalt an Ruß (2,5-60 Gew.% bzgl. Feststoff) – Beschichtungssystem: S7-B – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C

Aus Bild14 ist zu erkennen, dass zur Ablösung des anhaftenden Molkekuchens auf dem unbeschichteten Edelstahl eine Kraft von 54 N erforderlich ist. Demgegenüber liegen die Abzugskräfte für den Molkekuchen auf den mit S7-B beschichteten Oberflächen mit Werten ca. 8-10 N deutlich niedriger, jedoch war innerhalb der Versuchsreihe (in Abhängigkeit vom Gehalt an Ruß) keine Unterscheidung möglich.

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen der Zug-Scher-Versuche ableiten, dass die Abzugskräfte über den untersuchten Rauhigkeitsbereich nicht durch die Oberflächenrauhigkeit beeinflusst werden, aber alle getesteten Beschichtungssysteme eine deutlich verminderte Anhaftung der Molke verglichen mit dem unbeschichteten Edelstahl aufweisen. Insofern kommt der Chemie der Oberfläche eine größere Bedeutung im Hinblick auf die Anhaftungsneigung zu (C-F besser als Edelstahl).

Zur Überprüfung der mittels Zug-Scher-Versuchen erhaltenen Resultate mit dem Beschichtungssystem S7-B, welches mit verschiedenen Gehalten an nanoskaligem Ruß modifiziert war, wurden auch entsprechend beschichtete Edelstahlproben an die upt übergeben. Die nachfolgende Tabelle (Tabelle 15) gibt einen Überblick über die entsprechenden Probenbezeichnungen, die applizierten Beschichtungssysteme, deren Oberflächenrauhigkeiten und die Bewertung der adhäsionshemmenden Eigenschaften durch die upt.

Tabelle 15: Überblick über die von Seiten der upt getesteten Proben und deren Oberflächenrauhigkeit (Substratmaterial: INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung thermisch)

Probenbezeichnung	Beschichtungssystem	Gehalt an Ruß [Gew.% bzgl. Feststoff)	Aushärtungstemperatur [°C]	Oberflächenrauhigkeit [nm]	Bewertung upt
V040401.005	S7-B	2,5	200	190	1
V280501.003		10		128	4
V280501.004		20		172	-
V280501.005		40		881	1
V280501.006		60		801	1

Im weiteren Verlauf der Materialoptimierung im Hinblick auf die adhäsionshemmenden Oberflächeneigenschaften und deren Beeinflussung durch die Morphologie der beschichteten Oberfläche, sollten durch den Einbau von alternativen Partikeln superhydrophoben Beschichtungen realisiert werden.

5.2.5.1.2 Superhydrophobe Beschichtung

Weiterhin war es von Interesse auch Beschichtungen mit sogenannten superhydrophoben Oberflächeneigenschaften, die charakteristischer Weise durch Wasser praktisch nicht benetzt werden (vgl. Bild 16), zu erzeugen und ihre Wirkung im Hinblick auf die Reduzierung der Anhaftung von Molke zu testen.

Bild 16: schematische Darstellung eines Wasser-Tropfens auf einer glatten, hydrophoben Oberfläche (linke Abbildung) sowie auf einer rauen, superhydrophoben Oberfläche (rechte Abbildung)

Zur Erzeugung solcher superhydrophober Oberflächen wurden im Rahmen der nachfolgenden Untersuchungen unterschiedliche SiO_2-basierte Partikel mit steigendem Füllgrad in das Beschichtungssystem S7-B dispergiert., wobei zwei verschiedene Partikelsorten (Aerosil MOX 170: mittlere Primärteilchengröße 15 nm und Acematt OK 500: Agglomerat-

teilchengröße 3 µm) verwendet wurden. Die so erhaltenen Beschichtungsmaterialien wurden im Sprühverfahren auf entsprechenden Edelstahlblechen (1.4301) appliziert, bei 200°C thermisch gehärtet und anschließend anhand ihrer Oberflächenrauhigkeit (mittels Profilometer) sowie anhand ihrer hydrophoben Oberflächeneigenschaften (qualitativer Überprüfung anhand des Abperlverhaltens eines Wassertropfens) charakterisiert. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle (Tabelle 16) aufgelistet.

Tabelle 16: mittels Profilometer gemessene Oberflächenrauhigkeiten verschiedener auf INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) applizierter Beschichtungen in Abhängigkeit vom Gehalt an Partikeln

System	Art der Partikel	Gehalt [Gew.% bzgl. Feststoff)	Oberflächenrauhigkeit [nm]
S7-B (10 Gew.% Ruß bzgl. Feststoff)	-	-	128
S7-B (ohne Ruß)	MOX 170	50	999
		60	1258
	OK 500	10	1034
		20	1428
		30	1463
		40	1146

Durch die Modifizierung des Beschichtungssystems S7-B mit unterschiedlichen Partikel (MOX 170 bzw. OK 500) und variablen Gehalten (10-60 Gew.% bzgl. Feststoff) waren Beschichtungen zugänglich, die gegenüber der unmodifizierten Beschichtung (S7-B ohne zusätzliche Partikel/ R_a = 128 nm) mit Werten (R_a) von bis zu 1,46 µm eine deutlich erhöhte Oberflächenrauhigkeit aufweisen. Dabei nimmt die Oberflächenrauhigkeit tendenziell mit zunehmendem Gehalt an Partikeln ebenfalls zu. Bei der Überprüfung der hydrophoben Oberflächeneigenschaften anhand des Abperlverhaltens eines Wassertropfens wurde festgestellt, dass die sogenannten superhydrophoben Eigenschaften (Kontaktwinkel gegen Wasser $\geq$ 140°) nur bei höheren Füllgraden (unabhängig von der gemessenen Oberflächenrauhigkeit), das heißt $\geq$ 30 Gew.% bzgl. Feststoff, erzielt werden.

Anschließend wurde in einem Zug-Scher-Versuch mit getrocknetem Molkepulver die Haftkraft auf entsprechend beschichteten Edelstahlsubstraten in Abhängigkeit von der Art (MOX 170 bzw. OK 500) bzw. dem Gehalt an Partikeln (10-60 Gew.% bzgl. Feststoff) sowie in Abhängigkeit der daraus resultierenden Oberflächenrauhigkeiten bestimmt. Der Versuch bzw. die Messung wurde dreimal wiederholt und aus den bestimmten Maximalkräften die Mittelwerte errechnet, welche in Abhängigkeit von der Rauhigkeit in Bild 17 dargestellt sind. Zum Vergleich der Ergebnisse wurde als Referenz das unmodifizierte Beschichtungsmaterial S7-B mit untersucht.

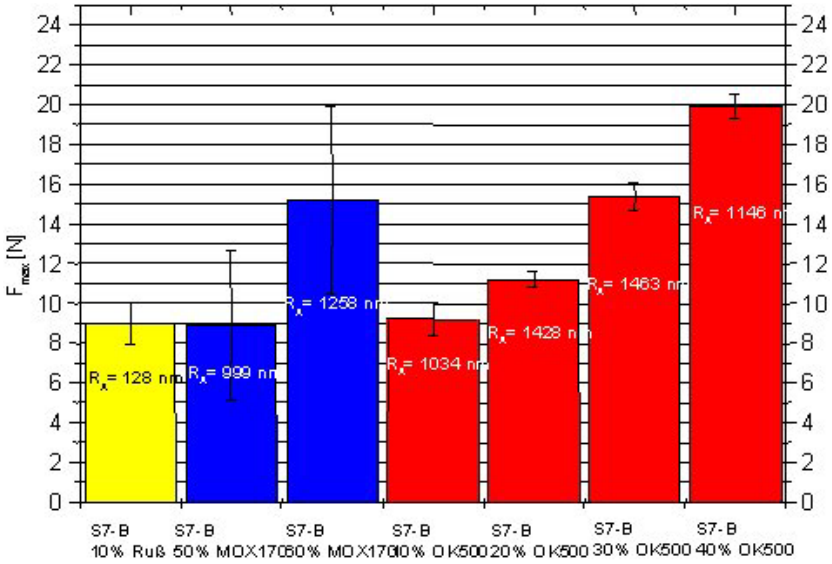

Bild 17: aus den Zug-Scher-Versuchen ermittelte Haftkräfte (Maximalkraft, welche zur Ablösung der Molke erforderlich ist) auf entsprechend beschichteten Edelstahlblechen (INM-Edelstahl 1.4301, R_a = 120 nm) in Abhängigkeit von der Art (MOX 170 bzw. OK 500) sowie vom Gehalt an Partikeln (10-60 Gew.% bzgl. Feststoff) – Beschichtungssystem: S7-B – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C

Anhand der Resultate der Zug-Scher-Versuche hinsichtlich der Anhaftung der Molke konnte für die Versuchsreihe mit OK 500-Partikeln ein relativ eindeutiger Trend herausgearbeitet werden. Das heißt, mit Erhöhung des Füllgrades (10-40 Gew.% Partikel bzgl. Feststoff) resultiert für diese Versuchsreihe eine deutliche Erhöhung der erforderlichen Abzugskraft von 9 N für ein mit 10 Gew.% OK 500 modifiziertes Beschichtungsmaterial bis hin zu einem Wert von 20 N für das mit 40 Gew.% OK 500 modifizierte Beschichtungsmaterial. Auch bei der Modifizierung des Beschichtungsmaterials S7-B mit MOX 170 wird mit zunehmendem Füllgrad (von 50 Gew.% auf 60 Gew.%) eine Erhöhung der Abzugskraft detektiert, wobei das mit 50 Gew.% modifizierte Beschichtungsmaterial im Zug-Scher-Versuch eine zum Referenzsystem S7-B (ohne zusätzliche Partikel) vergleichbare Haftkraft aufweist, ebenso wie das mit 10 Gew.% OK 500 modifizierte Material.

Damit lässt sich insgesamt festhalten, dass die über die Verwendung der beiden unterschiedlichen Partikelsorten (MOX 170 bzw. OK 500) erzeugten sehr rauen, superhydrophoben Oberflächen signifikant höhere Abzugskräfte im Zug-Scher-Versuch zeigen, als die entsprechend glatteren Beschichtungen.

Hinsichtlich der Oberflächenfunktionalität kann festgehalten werden, dass nach den Zug-Scher-Versuchen eine deutliche Beeinträchtigung der Schichtoberfläche im Hinblick auf die optische Erscheinung sowie auf die Benetzungseigenschaften zu beobachten war. Bedingt durch den Füllgrad wiesen alle Beschichtungen vor dem Zug-Scher-Versuch eine matte Oberfläche auf, welche nach Versuchsende im Kontaktbereich zwischen Molke und Beschichtung zum Teil glänzende erschien. Des weiteren gingen bei allen Beschichtungen nach dem Zug-Scher-Versuch auch die superhydrophoben Eigenschaften im Kontaktbereich mit der

Molke verloren. Im folgenden sollte daher untersucht, worauf dieser Verlust der Funktionalität zurückzuführen ist, da das Verständnis über den Versagensmechanismus wichtige Rückschlüsse auf das richtige Materialdesign bezüglich der Beschichtungsoberfläche ermöglichen sollte.

Parallel zu den Versuchen zum Anhaftungsverhalten der Molke am INM wurden auch entsprechende Proben für weiterführende Tests an die upt übergeben. Tabelle 17 gibt einen Überblick über die Probenzeichnungen, die Beschichtungssysteme, deren Oberflächenrauhigkeiten sowie die Bewertung der Antihafteigenschaften gegenüber Molke von Seiten der upt (vgl. auch Endbericht Teilvorhaben II „Verfahrenstechnische Entwicklung und Praxiserprobung).

Tabelle 17: Überblick über die von Seiten der upt getesteten Proben und deren Oberflächenrauhigkeit (Substratmaterial: INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung thermisch)

Probenbezeichnung	Beschichtungssystem	Art der Partikel	Gehalt an Partikeln [Gew.% bzgl. Feststoff)	Aushärtungstemperatur [°C]	Oberflächenrauhigkeit [nm]	Bewertung upt
V070601.006	S7-B (ohne Ruß)	MOX 170	50	200°C	999	-
V070601.00			60		1258	6
V100701.006		OK 500	10		1034	6
V100701.005			20		1428	6
V100701.004			30		1463	6
V100701.003			40		1146	5

5.2.5.1.2.1 Strukturelle Aufklärung des Verlustes der superhydrophoben Eigenschaften nach Einwirkung von Molke

Am Beispiel einer mit 30 Gew.% OK 500 modifizierten S7-B-Beschichtung sollte exemplarisch der Versagensmechanismus, der hinter dem Verlust der superhydrophoben Eigenschaften bei Einwirkung der Molke steht, aufgeklärt werden. Dazu wurde die Oberfläche entsprechend beschichteter Edelstahlproben mittels konfokaler Lasermikroskopie untersucht. In Bild 19 ist die lasermikroskopische Aufnahme der Beschichtung vor dem Zug-Scher-Versuch sowie das dazugehörige Rauhigkeitsprofil, der im Bild links abgebildeten Spur dargestellt.

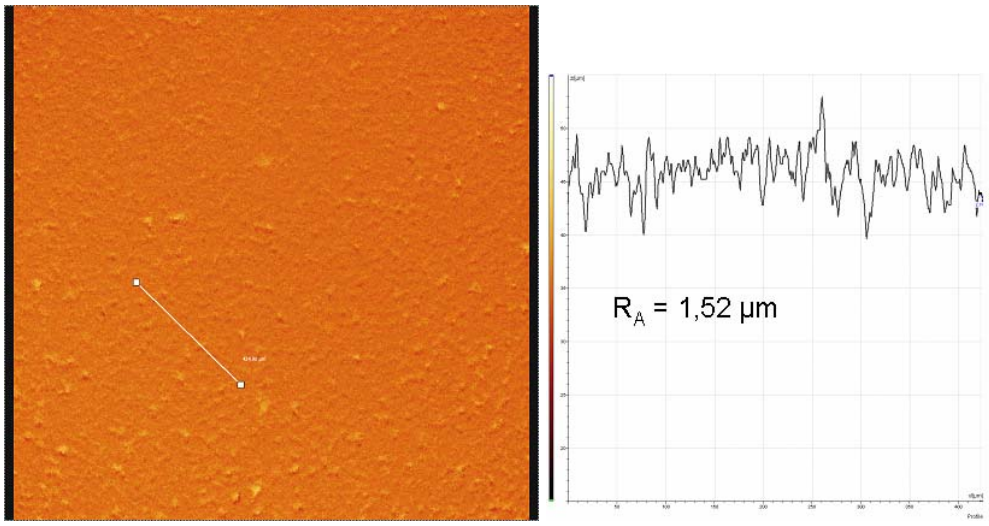

Bild 18: Lasermikroskopische Aufnahme einer auf INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) applizierten Beschichtung (S7-B mit 30 Gew.% OK 500) vor dem Zug-Scher-Versuch (linke Abbildung) sowie das dazugehörige Rauhigkeitsprofil (rechte Abbildung) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C

Wie aus der Darstellung in Bild 18 erkennbar, liegt eine raue, aber homogene Beschichtung, in der die durch den Partikeleinbau hervorgerufene Struktur deutlich zu sehen ist, vor. Die Differenz in den Rauhigkeitswerten nach dieser Messung von 1,52 µm zu den 1,46 µm in Tabelle 16 bzw. Bild 17 ist auf die unterschiedlichen Messmethoden (mittels Lasermikroskop bzw. mittels Profilometer) zurückzuführen.

Im Vergleich zur unbeanspruchten Probenoberfläche wurde auch eine entsprechend mit Molke beaufschlagte Probe aus dem Zug-Scher-Versuch mittels konfokaler Lasermikroskopie untersucht. Die entsprechenden Aufnahmen der Beschichtung nach dem Zug-Scher-Versuch sowie die dazugehörigen Rauhigkeitsprofile werden in Bild 19 und Bild 20gezeigt.

Nach den Zugversuchen lagen im Wechselwirkungsbereich mit der Molke, wie bereits zuvor beschrieben, „matte“ und „glänzende“ Bereiche vor, wobei die „matten“ Bereiche (hellere Bereiche) visuell dem Zustand vor der Einwirkung der Molke entsprechen und aus diesem Grund zuerst untersucht wurden (siehe Bild 19).

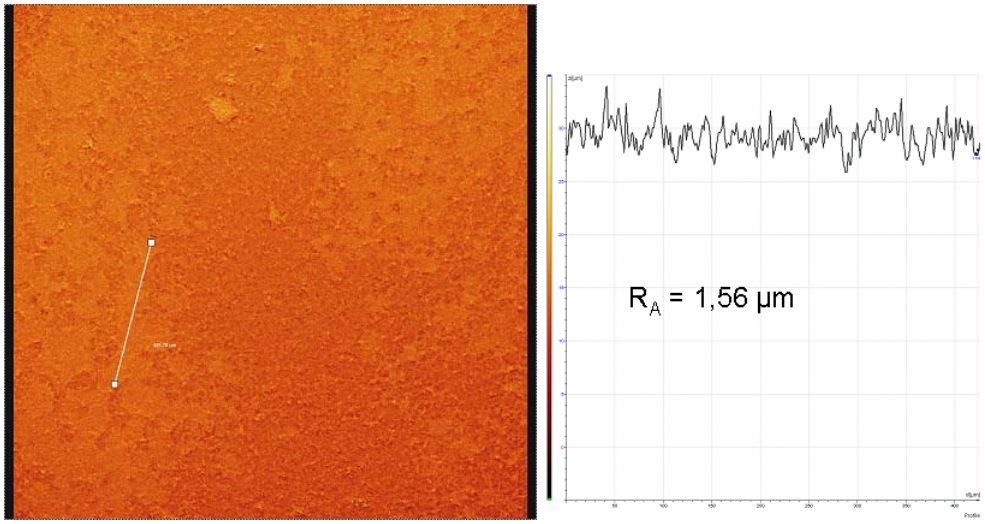

Bild 19: Lasermikroskopische Aufnahme (linke Abbildung) einer im Zug-Scher-Versuch mit Molke beanspruchten Probenoberfläche (Beschichtungsmaterial: S7-B mit 30 Gew.% OK 500) sowie das dazugehörige Rauhigkeitsprofil (rechte Abbildung) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C

Die mittels Lasermikroskopie ermittelt Rauhigkeit der „matten“ Bereiche nach der Beaufschlagung mit Molke stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit einem Wert von R_a = 1,56 µm mit den Rauhigkeitswerten der unbeanspruchten Oberflächen (Initialzustand) überein, was den visuellen Eindruck bestätigt und den Schluss zulässt, dass es sich bei den „matten“ Bereichen um unbeeinträchtigtes Beschichtungsmaterial handelt.

In einer zweiten Messung wurden dann die „glänzenden“ Bereiche der mit Molke beaufschlagten Probenoberfläche eingehender untersucht. Die entsprechende lasermikroskopische Aufnahme sowie das dazugehörige Rauhigkeitsprofil sind Bild 20 dargestellt.

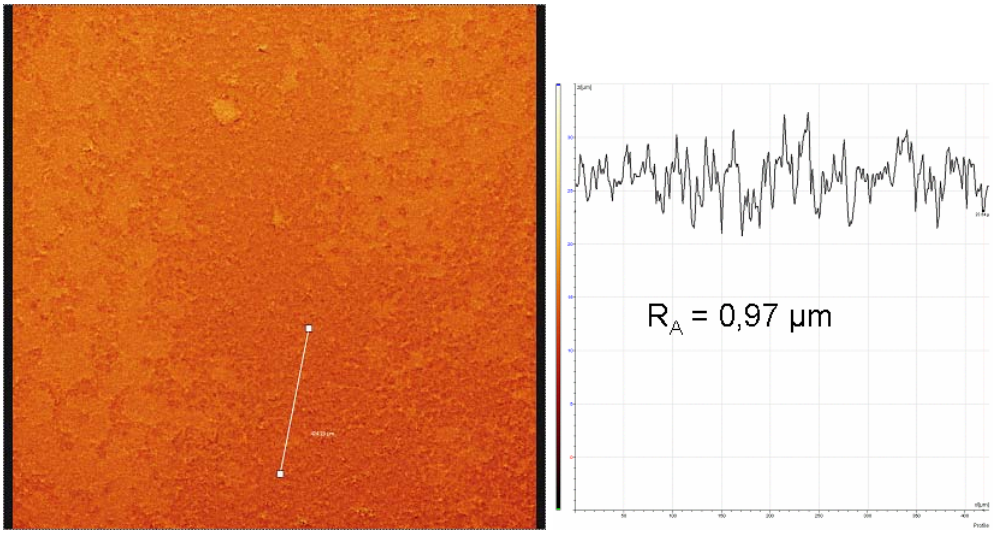

Bild 20: Lasermikroskopische Aufnahme (linke Abbildung) einer im Zug-Scher-Versuch mit Molke beanspruchten Probenoberfläche (Beschichtungsmaterial: S7-B mit 30 Gew.% OK 500) sowie das dazugehörige Rauhigkeitsprofil (rechte Abbildung) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C

Die Bestimmung der Rauhigkeit in den „glänzenden“ Bereichen ergab demnach einen Wert von R_a = 0,97 µm gegenüber der „matten“ Probenoberfläche mit Ra = 1,56 µm. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass es bei den Zug-Scher-Versuchen bzw. bei der Anbackung der Molke zu einer Einlagerung derselbigen in das Rauhigkeitsprofil der Beschichtung gekommen ist, wodurch die Funktionalität der superhydrophoben Beschichtung weitestgehend verloren ging und sich auch der visuelle Eindruck der Beschichtung nach erfolgter Beaufschlagung mit Molke (im Zug-Scher-Versuch) verändert.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Einsatz von sehr rauen Beschichtungen hinsichtlich der Anhaftung von Molke eine Verschlechterung gegenüber weniger rauen Oberflächen bewirkt, wobei die starken Anhaftungskräfte auf eine „Verzahnung“ des Molkekuchens mit der rauen Beschichtungsoberfläche schließen lassen, die daraus resultiert, dass die Molke auch die Vertiefungen in der Beschichtung benetzt. Für diese Benetzung bzw. Einlagerung sind voraussichtlich die hohen Anteile der Molke an bipolaren Komponenten mit Emulgator- und Tensideigenschaften verantwortlich, die die Oberflächenspannung der Molke herabsetzen und letztlich eine bessere Benetzung der Oberfläche ermöglichen.

5.2.5.1.3 Glatte Beschichtungen

Da die Ergebnisse mit den rauen Oberflächen gezeigt haben, dass dem tensidartigen Charakter der Molke Rechnung getragen werden muss, wurden als weiterer Lösungsansatz deswegen Schichten mit einer möglichst glatten Oberfläche hergestellt und die Anhaftung der Molke im Zug-Scher-Versuch untersucht. Um zunächst die prinzipielle Wirksamkeit von glatten Beschichtungen für diese Anwendung zu testen, wurden zur Applikation der entsprechenden Beschichtungsmaterialien alternative Beschichtungsverfahren, wie z.B. das sogenannte Spin-coating-Verfahren, welches jedoch nicht zur Anwendung in den Sprühtrockentürmen geeignet ist, verwendet. Diese Applikationsmethode, bei der das Beschichtungsmaterial zentrosymmetrisch auf das zu beschichtende Substrat aufgegeben und anschließend das überschüssige Material abgeschleudert wird, zeichnet sich dadurch aus, dass in der Regel sehr glatte Beschichtungen hergestellt werden können.

In diesem Zusammenhang wurde für einen orientierenden Vorversuch ein von der Hauptlinie S7-B abweichendes Beschichtungsmaterial (MTKF-2) eingesetzt, dessen Verarbeitungsparameter zur Applikation mittels spray- bzw. spin-coating hinreichend bekannt sind. Bei diesem Beschichtungsmaterial handelt es sich im Gegensatz zu dem Beschichtungssystem S7-B um ein Einschichtsystem, das aufgrund seiner Matrixzusammensetzung zur Erzeugung einer vollständigen Vernetzungsreaktion bei 350°C gehärtet werden muss. Zum direkten Vergleich wurde das Beschichtungsmaterial MTKF-2 dabei sowohl im spin-coating- als auch im

Sprühverfahren appliziert und entsprechend getestet. Parallel zur Variation des Beschichtungsverfahrens wurde das Beschichtungsmaterial MTKF-2 zusätzlich zu den Edelstahlsubstraten auch auf Glassubstraten appliziert, da diese eine deutlich glattere Oberfläche besitzen (unbeschichteter Edelstahl R_a = 100 nm, unbeschichtetes Glas: R_a = 2,2 nm) und somit die resultierenden Schichten eine geringere Rautiefe aufweisen sollten.

Zusätzlich zur Untersuchung der Molkeanhaftung in Abhängigkeit von den erzielten Oberflächenrauhigkeiten wurde auch der Einfluss des Feststoffgehaltes im Lackmaterial untersucht. Durch eine entsprechende Erhöhung des Feststoffgehaltes im Lackmaterial und eine damit in der Regel einhergehende Erhöhung der Schichtdicke, sollte es möglich sein, Einfluss auf die nivellierenden Eigenschaften des Beschichtungsmaterials zu nehmen. Aus diesem Grund wurde der Feststoffgehalt des Beschichtungsmaterials MTKF-2 durch Variation des Lösungsmittelgehaltes auf 12 Gew.% bzw. 18 Gew.% Feststoff eingestellt. Die Applikation auf den entsprechenden Glas- bzw. Edelstahlsubstraten erfolgte im spin-coating-Verfahren, gefolgt von einer thermischen Aushärtung des Beschichtungsmaterials (MTKF-2) bei 350°C. Anschließend wurden die Proben hinsichtlich Oberflächenrauhigkeit (mittels Profilometer) sowie hinsichtlich antiadhäsiven Eigenschaften gegenüber Molke (im Zug-Scher-Versuch) charakterisiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen (Oberflächenrauhigkeit bzw. Haftkraft gegenüber Molke) sind in Bild 21 dargestellt. Zum Vergleich der Ergebnisse wurde als Referenz das im Sprühverfahren auf Edelstahl applizierte Beschichtungssystem S7-B mit 10 Gew.% Ruß (bzgl. Feststoff) ebenfalls mit aufgeführt.

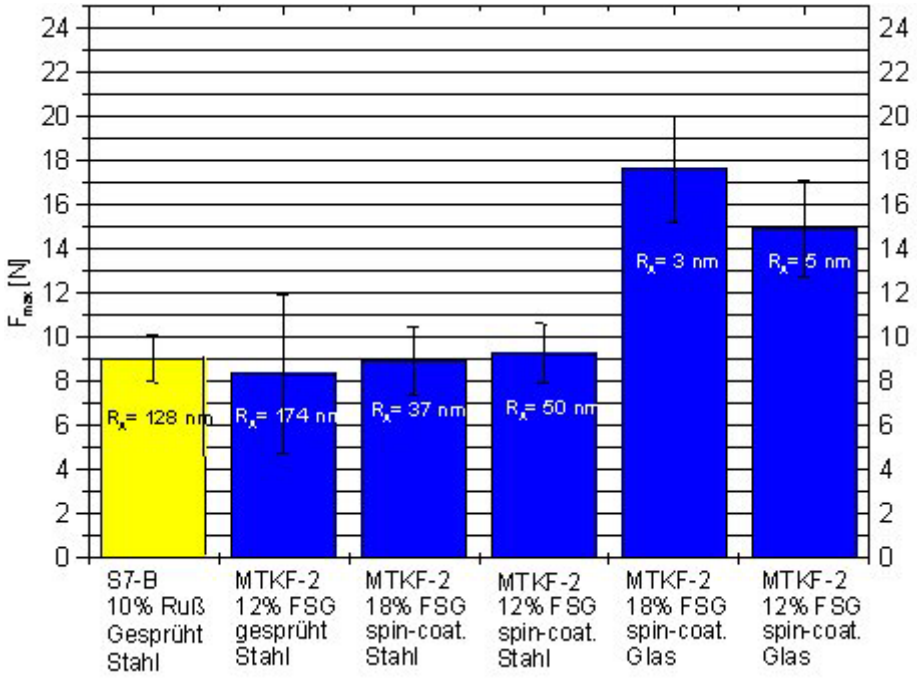

Bild 21: aus den Zug-Scher-Versuchen ermittelte Haftkräfte (Maximalkraft, welche zur Ablösung der Molke erforderlich ist) auf entsprechend beschichteten Edelstahl- bzw. Glassubstraten in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt des Beschichtungsmaterials (MTKF-2) sowie in Abhängigkeit vom Applikationsverfahren (spray- bzw. spin-coating)– Aushärtung: thermisch bei 350°C

Wie anhand Bild 21 zu erkennen ist, zeigt das auf Edelstahl gesprühte MTKF-2 System mit einem Wert von R_a = 174 nm eine Rauhigkeit vergleichbar zum Beschichtungsmaterial S7-B mit 10 Gew.% Ruß. Appliziert man das gleiche Beschichtungsmaterial (MTKF-2) im spin-coating-Verfahren, dann werden auf Edelstahlsubstraten mit R_a-Werten von $\leq$ 50 nm deutlich niedrigere Oberflächenrauhigkeiten im Vergleich zu den im Sprühverfahren applizierten Beschichtungen erzielt. Auch die Verwendung von Glas als Substratmaterial führt zu einer deutlichen Erniedrigung der Oberflächenrauhigkeiten ($R_a \leq 5$ nm) im Vergleich zu den Edelstahlsubstraten ($R_a \leq 50$ nm). Des weiteren wurde festgestellt, dass sich eine Erhöhung des Feststoffgehaltes (von 12 Gew.% auf 18 Gew.%) sowohl bei den auf Edelstahl als auch bei den auf Glas applizierten Beschichtungen positiv die Oberflächenrauhigkeit auswirkt.
Im Hinblick auf das Anhaftungsverhalten gegenüber Molke zeigen alle auf Edelstahl applizierten Beschichtungen (S7-B mit 10 Gew.% Ruß sowie MTKF-2), unabhängig von der Oberflächenrauhigkeit, im Zug-Scher-Versuch mit einer erforderlichen Abzugskraft von 8-9 N ein vergleichbares Verhalten. Dahingegen zeigten die auf Glas applizierten Beschichtungen trotz deutlich geringerer Rauhigkeiten höhere Abzugskräfte im Bereich von 15-18 N. Hier deutet sich bereits an, dass die Rauhigkeit hydrophober/ oleophober Oberflächen nicht unbedingt das alleiniges Kriterium für die Erzielung einer Antihaftwirkung sein muss, sondern dass ebenso das Substrat selbst, aufgrund seiner Leitfähigkeitseigenschaften, sowie auch die Güte der Fluorsilan-Deckschicht (Orientierung der C-F-Seitenketten) mit ins Kalkül gezogen werden muss.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse in Praxisversuchen wurden entsprechend beschichtete Proben (Edelstahl- bzw. Glassubstrate) an die UPT übergeben. Die nachfolgende Tabelle (Tabelle 18) gibt einen Überblick über die entsprechenden Probenbezeichnungen, die applizierten Beschichtungssysteme, deren Oberflächenrauhigkeiten und die Bewertung der adhäsionshemmenden Eigenschaften durch die upt (vgl. auch Endbericht Teilvorhaben II „Verfahrenstechnische Entwicklung und Praxiserprobung).

Tabelle 18: Überblick über die von Seiten der upt getesteten Proben und deren Oberflächenrauhigkeit (Substratmaterial: INM-Edelstahl (1.4301, R_a = 120 nm) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung thermisch)

System-Bezeichnung	Feststoff-gehalt [Gew.%]	Substrat-material	Applikations-methode	Aushärtungs-temperatur [°C]	Oberflächen-rauhigkeit [nm]	Bewertung upt
MTKF-2	18	Edelstahl	spin-coating	350°C	37	+1
		Glas			3	3

Wie anhand der in Tabelle 18 angegebenen Bewertung ersichtlich, zeigt die auf Edelstahl applizierte Beschichtung trotz geringfügig höherer Oberflächenrauhigkeit (R_a = 37 nm) im Vergleich zum beschichteten Glassubstrat (Ra = 3 nm) eine bessere Antihaftwirkung gegenüber der Molke.

5.2.5.1.4 Bewertung der Ergebnisse zum Einfluss der Rauhigkeit

Im Gegensatz zu der in anderen Anwendungsfällen verfolgten und auch bewiesenen Hypothese, zeigten die Untersuchungen, dass die superhydrophoben, d.h. mikrorauen Schichten deutlich schlechter abschnitten, als die glatten. Dies ist auf die spezifischen Eigenschaften der Molke zurückzuführen, die selbst auf die fluorierten Niedrigenergieoberflächen eine benetzende Wirkung ausübt und damit zu einer, durch die größere Oberfläche der rauen Schicht bedingten, Verzahnung und Haftungserhöhung statt Haftungserniedrigung führt. Daher wurde vom INM eine Strategieänderung dahingehend vorgeschlagen, dass nicht mehr die Mikrorauhigkeit, sondern die Oberflächenglätte optimiert werden sollte. Dies wurde von den Projektpartnern so akzeptiert. Im weiteren Verlauf der Entwicklungsarbeit wurde deswegen nur noch der Lösungsansatz über Verwendung der sehr glatten Beschichtungen weiter verfolgt.

Nach dem Beschluss der Projektpartner im Rahmen des Meilensteintreffens vom 18.09.2001 für die weitergehende Optimierung nur sehr glatte Beschichtungen zu berücksichtigen, wurden im weiteren Verlauf der Projektes nun von Seiten des INM wieder die in der Vorhabensbeschreibung festgelegten Arbeiten zur Optimierungsphase aufgenommen. Daraus resultierend sollte in einem nächsten Schritt das bis dato favorisierte Beschichtungssystem S7-B im Hinblick auf die Erzeugung sehr glatter Oberflächen mittels Sprühapplikation optimiert werden.

5.2.6 Glatte Beschichtungen durch Sprühapplikation

Für die weiterführenden Versuche zur Optimierung der Sprühapplikation im Hinblick auf die Erzeugung möglichst glatter Oberflächen, wurde das Beschichtungsmaterial S7-B mit nur 2,5 Gew.% Ruß (bzgl. Feststoff) ausgewählt. Da sich bei den Versuchen zur Evaluierung der elektrostatischen Eigenschaften gezeigt hat (vgl. Kapitel 5.2.2), dass hinsichtlich des Anforderungsprofils der Einbau von Leitfähigkeitsadditiven (wie z.B. Ruß) nicht zwingend notwendig ist, die elektrostatischen Eigenschaften aber positiv beeinflusst, und der Einbau von Partikeln, wie z.B. Ruß, prinzipielle eine Fehlerquelle hinsichtlich der Oberflächenrauhigkeit aufgrund von Fehlstellen (z.B. durch Agglomeratbildung) darstellt, wurde der Gehalt an Ruß so weit wie möglich reduziert.
Hinsichtlich der Applikation möglichst glatter Schichten sollte in einem ersten Schritt die Grundschicht des Beschichtungssystems S7-B mit 2,5 Gew.% Ruß (bzgl. Feststoff) so optimiert werden, dass es bei Auftragung mittels Sprühverfahren einen möglichst guten Verlauf auf der zu beschichtenden Edelstahloberfläche zeigt. Dazu war es erforderlich, das bis dato zur Verdünnung eingesetzte Lösungsmittel (2-Propanol), welches sich bereits aufgrund seiner niedrigen Verdunstungszahl (vgl. Tabelle 19) bei der Applikation verflüchtigt, gegen ein hochsiedendes Lösungsmittel, mit entsprechend höherer Verdunstungszahl, auszutauschen.

Tabelle 19 gibt einen Überblick über die verwendeten Lösungsmittel und deren Eigenschaften (Siedepunkt/ Verdunstungszahl).

Tabelle 19: Überblick über die verwendeten Lösungsmittel und deren Siedepunkte bzw. Verdunstungszahlen

Lösungsmittel	Siedepunkt [°C]	Verdunstungszahl
2-Propanol	81-83	11
Ethylenglykol (EG)	195-197	600
Ethylenglykoldiethylether (EGDEE)	124-127	-
Isopropoxyethanol (IPE)	142-144	52

Bei den durchgeführten Versuchen zur Optimierung der Verlaufseigenschaften der Grundschicht des Beschichtungssystems S7-B mit 2,5 Gew.% Ruß (bzgl. Feststoff) wurde nur ein Teil (12,5 Gew.% bzw. 25 Gew.% bzgl. Gesamtgehalt an 2-Propanol) des bisher verwendeten 2-Propanols gegen das entsprechende hochsiedende Lösungsmittel ausgetauscht. Da sich bei den vorangegangenen Untersuchungen mit dem Beschichtungsmaterial MTKF-2 (vgl. Kapitel 5.2.5.1.3) gezeigt hat, dass sich eine Erhöhung des Feststoffgehaltes positiv auf die Oberflächenrauhigkeit auswirkt (vgl. Bild 21), wurde zusätzlich bei einen mit Ethylenglykol modifizierten Beschichtungsmaterial durch Reduzierung des Lösungsmittelgehaltes der Feststoffanteil von ursprünglich 10 Gew.% auf 16 Gew.% erhöht. Das bei der Synthese der Deckschicht verwendete Lösungsmittel (2-Propanol) wurde im Rahmen dieser Untersuchungen nicht ausgetauscht. Anschließend wurden die entsprechenden Beschichtungsmaterialien im Sprühverfahren auf Edelstahlsubstraten (1.4301) appliziert, thermisch bei 200°C gehärtet und bzgl. ihrer Oberflächenrauhigkeit sowie bzgl. ihres Anhaftungsverhaltens gegenüber Molke (Zug-Scher-Versuch) charakterisiert.

Die Oberflächenrauhigkeiten der entsprechend auf Edelstahl applizierten Beschichtungen wurden mittels Profilometer (TENCOR® P-10 surface profiler/ TENCOR instruments) bestimmt, die ermittelten Werte sind in der nachfolgenden Tabelle (Tabelle 20) aufgelistet.

Tabelle 20: mittels Profilometer bestimmte Oberflächenrauhigkeit (R_a) entsprechend auf INM-Edelstahl (1.4301, $R_a \approx 100$ nm) applizierter Beschichtungen (S7-B mit 2,5 Gew.% Ruß bzgl. Feststoff) in Abhängigkeit von der Art sowie vom Gehalt des Lösungsmittels (Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C)

Beschichtungs-system	Hochsieder	Gehalt an Hoch-sieder [Gew.%]	Gehalt an 2-Propanol [Gew.%]	Feststoffgehalt [Gew.%]	Oberflächen-rauhigkeit [nm]
S7-B mit 10 Gew.% Ruß	-	-	100	10	128
S7-B mit 2,5 Gew.% Ruß	-	0	100	10	190
	EGDEE	25	75		155
		50	50		145
	IPE	25	75		110
		50	50		110
	EG	25	75		66
		50	50		99
		100	0	16	52

Wie anhand der ermittelten Rauhigkeitswerte erkennbar, führt der Zusatz von Hochsiedern, unabhängig von der Art des Lösungsmittels, zu einer Erniedrigung der Oberflächenrauhigkeit, wobei die niedrigsten Werte ($R_a \leq 100$ nm) mit den mit Ethylenglykol (EG) modifizierten Beschichtungen erzielt werden. Im Vergleich zu den im spin-coating-Verfahren applizierten MTKF-2-Beschichtungen (auf Edelstahl – $R_a \leq 50$ nm) weisen die mit Ethylenglykol modifizierten Beschichtungen (S7-B mit 2,5 Gew.% Ruß bzgl. Feststoff) in der Größenordnung vergleichbare Oberflächenrauhigkeiten auf (vgl. Kapitel 5.2.5.1.3). Des weiteren wirkt sich eine Erhöhung des Feststoffgehaltes (von 10 Gew.% auf 16 Gew.%) bei gleichzeitiger Verwendung eines Lösungsmittelgemisches aus 2-Propanol und Ethylenglykol (EG) positiv auf die Verlaufseigenschaften der Grundschicht und somit auf die Oberflächenrauhigkeit der Beschichtung aus.

Im Anschluss an die Bestimmung der Oberflächenrauhigkeiten wurden die entsprechend beschichteten Edelstahlproben in einem Zug-Scher-Versuch (bzgl. Vorgehen/ Versuchsaufbau siehe Kapitel 5.2.5) hinsichtlich des Anhaftverhaltens von Molke untersucht. Die in Abhängigkeit vom Beschichtungssystem (Variation des Hochsieders sowie Variation des Gehaltes an Hochsieder) mittels Zug-Scher-Versuch ermittelten Abzugskräfte sind in Bild 22 graphisch dargestellt.

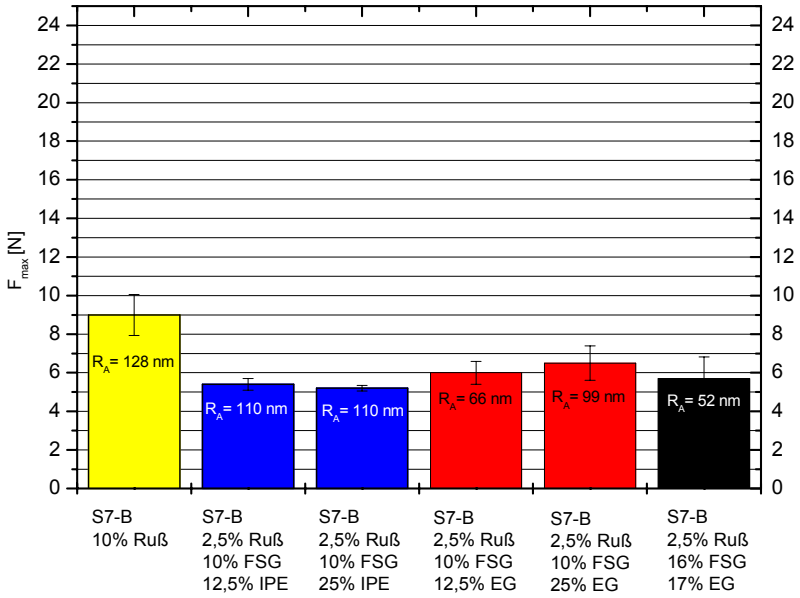

Bild 22: im Zug-Scher-Versuch ermittelte Abzugskräfte (max. Kraft, welche zur Ablösung des Molkekuchens erforderlich ist) entsprechend auf INM-Edelstahl (1.4301, $R_a \approx 100$ nm) im Sprühverfahren applizierter Beschichtungssysteme (S7-B mit 2,5 bzw. 10 Gew.% Ruß bzgl. Feststoff) in Abhängigkeit von der Art bzw. dem Gehalt an Hochsieder sowie in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt des Beschichtungssystems (Aushärtung: thermisch bei 200°C)

Durch die Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln im Gemisch mit 2-Propanol konnten nicht nur die Oberflächenrauhigkeiten, sondern auch die Haftkräfte gegenüber Molke reduziert werden, wobei alle getesteten Beschichtungssysteme (S7-B mit 2,5 Gew.% Ruß/ hochsiedendes Lösungsmittel) unabhängig von der Art des Hochsieder mit Werten zwischen 5 und 6,5 N vergleichbare Abzugskräfte aufweisen.

Im Hinblick auf das Anhaftungsverhalten der Molke hat sich im Rahmen der durchgeführten Versuche zur Untersuchung des Einflusses der Schichtmorphologie auf die adhäsionshemmenden Eigenschaften der Beschichtungen gezeigt, dass nur durch die Kombination von niedriger Oberflächenenergie und möglichst geringer Oberflächenrauhigkeit ($R_a \leq 100$ nm) zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden können, wobei auch das Substratmaterial aufgrund seine Leitfähigkeitseigenschaften einen wesentlichen Einfluss auf die Molkeanhaftung ausübt. In diesem Zusammenhang ist in Übereinstimmung mit den von Seiten der upt durchgeführten Praxisversuchen zur Molkeanhaftung festzuhalten, dass die Anhaftung von Molke auf den entsprechend beschichteten Edelstahlproben zwar reduziert, aber nicht grundsätzlich verhindert werden kann.

Vor dem Hintergrund der oben dargestellten Ergebnisse wurde für die weitergehenden Untersuchungen (Technologieübertrag) das Beschichtungssystem S7-B mit 2,5 Gew.% Ruß bzgl. Feststoff und 17 Gew.% Ethylenglykol (Feststoffgehalt: 16 Gew.%) ausgewählt, welches nachfolgend mit S7-IIb bezeichnet wird.

5.3 Technologiephase

Im Anschluss an die Optimierung des Beschichtungsmaterials hinsichtlich der im Anforderungsprofil festgelegten Punkte (u.a. Aushärtung bei Temperaturen ≤ 200°C und Reduzierung der Molkeanhaftung) sowie hinsichtlich der Applikation möglichst glatter Beschichtungen im Sprühverfahren, sollte nun im Rahmen der Technologiephase die entwickelte Beschichtung vom Labormaßstab in den Technikumsmaßstab mit dem Ziel der Innenbeschichtung des Pilotsprühturms der BMA übertragen werden. In diesem Sinne ist es zum einen erforderlich über die Synthese größerer Batches entsprechende Mengen an Beschichtungsmaterial bereitzustellen. Hierzu ist im Vorfeld die Aufnahme der relevanten thermodynamischen sowie kinetischen Daten und ein entsprechendes up-scaling der Lacksynthese notwendig (vgl. Kapitel 5.3.5). Zum anderen muss die Applikationstechnik auf die Innenbeschichtung von ganzen Sprühtürmen angepasst werden und zwar in der Weise, dass der Vorgang der Lackierung zu gleichen Oberflächeneigenschaften der Beschichtung führt, wie sie bereits auf den Testblechen erzeugt werden konnten. Hierzu ist eine wesentliche Voraussetzung, dass die Grundrauhigkeit des zu beschichtenden Substrates vor der Beschichtung bekannt ist. Weiterhin müssen entsprechende Parameter erarbeitet werden, nach denen das Lackmaterial selbst noch auf die Erfordernisse durch die Turminnenbeschichtung hin (z.B. bezüglich Feststoffgehalt und Viskositätsverhalten) angepasst werden kann. Neben den Kenndaten des Lackes zählen dazu auch die Parameter des Sprühapplikationsprozesses, die in Kombination mit dem flüssigen Lackmaterial parallel optimiert werden müssen. In diesem Zusammenhang wurde in Abstimmung mit den Partnern ein stufenweises Vorgehen gewählt, wonach zunächst gebogene Großbleche unter Laborbedingungen halbseitig beschichtet und entsprechenden Praxistests unterworfen wurden. In der nächsten Stufe der sogenannten Technologiephase sollten dann die Strömungsbedingungen in Sprühtürmen und die daraus resultierenden Parameterveränderungen Berücksichtigung finden.

5.3.1 Beschichtung von Originalbauteilen

Im einem ersten Schritt zur Etablierung des optimierten Beschichtungsmaterials in der Praxis sollten vorab verschiedene Bauteile des Sprühturms (Mannlochdeckel, Zyklon und Rohrkrümmer) von Seiten des INM beschichtet werden (vgl. Bild 23). Anhand dieser beschichteten Bauteile sollte ein erster Eindruck über die Praxistauglichkeit der entwickelten Beschichtung gewonnen werden. Die Beschichtung des Zyklons bzw. des Rohrkrümmers war auch insofern interessant, als dass die Innenflächen im Betrieb Produktströmen ausgesetzt sind, die eine höhere Relativgeschwindigkeit zur Wandung haben, als im Trockenturm selbst. Das heißt, möglicherweise könnten die anhaftenden Produktmengen quasi von selbst wieder abgelöst und im Abluftstrom mitgeführt werden.

Zur Beschichtung wurden die entsprechenden Bauteile bei der BMA demontiert und zum INM geschickt. Da die beiden Hohlkörper (Zyklon und Rohrkrümmer) innen beschichtet werden sollten, war es erforderlich die Applikationstechnologie derart umzustellen, dass für den Auftrag eine Sprühlanze, welche eigens für dieses Projekt angeschafft wurde, eingesetzt werden musste, da es mit der Sprühpistole, welche standardmäßig zur Applikation auf ebenen Flächen eingesetzt wird, nicht möglich war die Innenbeschichtung der beiden Hohlkörper durchzuführen.

Bild 23: im Rahmen der Technologiephase beschichtete Originalbauteile: Mannlochdeckel (linke Abbildung), innenbeschichteter Zyklon (mittlere Abbildung) und innenbeschichteter Rohrkrümmer (rechte Abbildung) – Beschichtungsmaterial: S7-IIb – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C

Nach der Beschichtung wurden die Bauteile zurück zur BMA geschickt, dort wieder am Sprühturm montiert und entsprechende Sprühversuche mit Molkedurchgeführt (bzgl. der erzielten Ergebnisse vgl. Endbericht Teilvorhaben II „Verfahrenstechnische Entwicklung und praxisnahe Erprobung“ Kapitel 2.2.4.2 Technikumsversuche II).

5.3.2 Beschichtung von Großblechen

Im Sinne des Technologieübertrags wurden in einem nächsten Schritt 4 entsprechende Großbleche (Format ca. 600x1000 mm – gebogene Geometrie), welche von Seiten der BMA zur Verfügung gestellt wurden und von der Oberflächenbeschaffenheit (Rauhigkeit) her mit den inneren Oberflächen des Pilotsprühturms der BMA vergleichbar sein sollten, am INM beschichtet. Um den direkten Vergleich zu unbeschichteten Oberfläche zu gewährleisten, wurden die Großbleche jeweils zur Hälfte beschichtet (vgl. Bild 24).

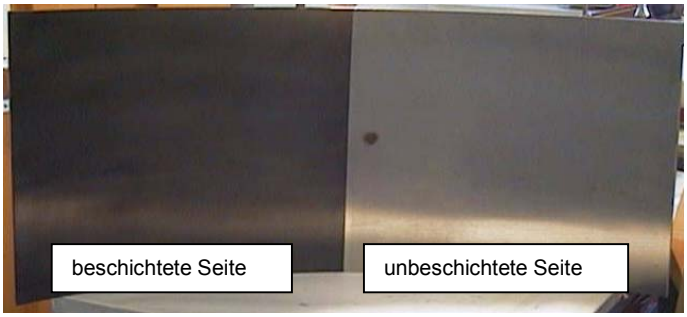

Bild 24: halbseitig beschichtetes Großblech (ca. 600x1000mm) aus Edelstahl zur Montage im Wandbereich des Sprühtrockenturm der BMA (Beschichtungssystem: S7-IIb – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C)

Im Hinblick auf die Applikation möglichst glatter Beschichtungen wurde zur Charakterisierung der Beschichtungsqualität die Oberflächenrauhigkeit sowohl der unbeschichteten Großbleche als auch die der applizierten Beschichtungen mittels Profilometer gemessen. Dazu wurde jeweils ein Probestück (ca. 20x10 mm) aus dem Randbereich der Bleche herausgeschnitten und entsprechend vermessen. Die Ergebnisse sind im Vergleich zu den Oberflächenrauhigkeit der Labormuster (Edelstahl (1.4301) - Beschichtungssystem S7-IIb) in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: mittels Profilometer vermessene Rauhigkeiten (R_a) der verschiedenen unbeschichteten Testbleche (Labormuster INM bzw. Großblech BMA) im Vergleich zu beschichteten Testblechen (Labormuster INM bzw. Großblech BMA) – Beschichtungssystem: S7-IIb – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C

Substrat	R_a (vor Beschichtung) [nm]	R_a (nach Beschichtung) [nm]
Edelstahl-Großblech BMA	653	445
Edelstahl-Testbleche INM	120	52

Die zunächst mittels Profilometer im Randbereich des Großbleches bestimmten Rauhigkeiten haben ergeben, dass die unbeschichteten Großbleche der BMA mit 653 nm eine deutlich größere Rauhigkeit aufweisen, als die im Rahmen der Laborversuche verwendeten Edelstahl-Testblechen des INM (R_a = 120 nm). Auch nach der Beschichtung weist das Großblech signifikant höhere Oberflächenrauhigkeiten (R_a = 445 nm) auf. Somit war es nicht gelungen, nach Beschichtung des Großbleches eine Rauhigkeit vergleichbar zu den Testblechen der Laborversuche zu erreichen. Es entsteht der Eindruck, dass sich das Beschichtungsmaterial entlang der Rauhigkeit abgeschieden hat und somit die mittlere Rauhigkeit nicht vollständig im Sinne R_a = 50 nm ausgleichen konnte.
Bei den in Braunschweig in Pilotsprühturm der BMA durchgeführten Praxisversuchen mit den 4 entsprechend halbseitig beschichteten Großblechen konnte die auf den INM-Testblechen ermittelte deutlich reduzierte Anhaftung des Molkepulvers nicht festgestellt werden (vgl. Endbericht Teilvorhaben II „Verfahrenstechnische Entwicklung und praxisnahe Erprobung“ Kapitel 2.2.4.4 Technikumsversuche IV). Es wurde vermutet, dass der Grund hierfür in der signifikant höheren Rauhigkeit der zu beschichtenden Großbleche (R_a(unbeschichtet) = 653 nm/ R_a(beschichtet) = 445 nm) im Vergleich zu den beschichteten INM-Testblechen (R_a(unbeschichtet) = 120 nm/ R_a(beschichtet) = 52 nm) zu suchen sein könnte.

Aus den Ergebnissen der Rauhigkeitsmessungen sowie aus den Ergebnissen der Praxisversuche im Sprühturm der BMA in Braunschweig, ergibt sich die Notwendigkeit einer weiteren Materialoptimierung hinsichtlich der nivellierenden Wirkung der Grundschicht des Beschichtungssystems S7-IIb, da das bisherige Beschichtungsmaterial S7-IIb zunächst auf die seitens der Projektpartner als repräsentativ definierten INM-Testbleche mit einer Oberflächenrauhigkeit von R_a = 120 nm angepasst worden war.

In Absprache mit den Projektpartnern sollten deswegen zunächst weitere Versuche mit Großblechen zurückgestellt und eine Materialoptimierung im Sinne der Nivellierung an INM-Testblechen mit bewusst erzeugter höherer Grundrauhigkeit durchgeführt werden. Im weiteren Verlauf sollte demnach untersucht werden, inwiefern eine glatte Oberfläche auf mechanisch vorbehandelten Edelstahl-Testblechen des INM mit größerer Grundrauhigkeit durch Variation der Applikationsbedingungen, d.h. Materialfluss und Abstand beim Sprühen realisiert werden kann. In diesem Zusammenhang sollte die Einsatzmöglichkeit anderer Mehrschichtsysteme überprüft werden, mit denen eine Grundierungsschicht mit höherer Schichtstärke aufgetragen werden kann. Des weiteren sollten auch Einschichtsysteme, die ebenfalls in höheren Schichtdicken applizierbar sind, mit untersucht werden.
Um die Grundrauhigkeit der Edelstahl-Testbleche zu erhöhen, wurde in Übereinkunft mit den Projektpartnern für die weitere Optimierungsarbeit eine Vorbehandlung der Testbleche mit Schmirgelpapier (180er Körnung) gemäß Vorhabensbeschreibung vorgenommen und mittels Profilometer die resultierenden Oberflächenrauhigkeiten (R_a- bzw. R_t-Wert) bestimmt. (vgl. Tabelle 22).

Tabelle 22: mittels Profilometer bestimmte Rauhigkeiten der Edelstahlsubstrate in Abhängigkeit von der Vorbehandlungsmethode (Schmirgelpapier: 180er Körnung)

Vorbehandlung Edelstahl	R_a [nm]	R_t [nm]
gewalzt	101	830
geschmirgelt	170	1954

Wie anhand der gemessenen Werte erkennbar, resultiert durch den Schmirgelprozess (Schmirgelpapier mit 180er Körnung) eine geringfügig höhere Grundrauhigkeit (R_a = 170 nm) im Vergleich zum gewalzten Edelstahl (R_a = 101 nm). Allerdings lässt sich durch die Schmirgelung der Testbleche bezüglich R_a letztlich immer noch nicht die Rauhigkeit der zwischenzeitlich eingesetzten Großbleche erzielen. Des weiteren ist zu berücksichtigen, dass durch die Vorbehandlung mit Schmirgelpapier die maximalen Profilhöhen (R_t = 1954 nm) aufgrund einer Riefenbildung durch den Schmirgelprozess deutlich höher sind als bei gewalztem Edelstahl (R_t = 830 nm). Das heißt, es ist aufgrund dieser Profilbildung ein höherer Materialauftrag erforderlich, um die vorhandene Rauhigkeit des unbeschichteten Edelstahls zu nivellieren.

Trotz der Tatsache, dass die geschmirgelten Testbleche deutlich niedrigere Grundrauhigkeiten im Vergleich zu den zwischenzeitlich eingesetzten Großblechen aufweisen, sollten die grundsätzlichen Konzepte zur Nivellierung des Rauhigkeitsprofils nach Absprache mit den Partnern auf entsprechend geschmirgelten Testblechen untersucht werden.

5.3.3 Untersuchungen zur Nivellierung des Rauhigkeitsprofils

Zur Nivellierung der Rauhigkeitsprofils des Substratmaterials ist es erforderlich Schichten mit höherer Schichtdicke zu applizieren. Dazu stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Zum einen ist es möglich über die Variation der Applikationsparameter (wie Materialfluss, Sprühabstand und –geschwindigkeit) und zum anderen über Variationen am Beschichtungsmaterial selbst (z.B. Erhöhung des Feststoffgehaltes) höherer Schichtdicken zu erzielen. Da die Nivellierung des Rauhigkeitsprofils materialbedingt nur durch die Grundschicht des Beschichtungsmaterials S7-IIb (≅ 95% der Gesamtschichtdicke) und nicht durch die funktionelle Deckschicht erfolgen kann, wird für die nachfolgenden Untersuchungen jeweils nur die Grundschicht appliziert, die Deckschicht bleibt vorerst unberücksichtigt.

5.3.3.1 Variation der Applikationsbedingungen der Grundschicht

Zur Erhöhung der Schichtdicke durch Variation der Applikationsparameter beim Sprühprozess wurde bei der Applikation des Beschichtungssystems S7-IIb sowohl der Materialfluss als auch der Sprühabstand (Abstand zwischen Substratoberfläche und Sprühpistole) erhöht, wobei auch eine Anpassung der Sprühgeschwindigkeit erforderlich war. Gleichzeitig sollte auch die Reproduzierbarkeit des Sprühverfahrens innerhalb einer Probencharge sowie bei verschiedenen Chargen, die an unterschiedlichen Tagen appliziert worden sind, untersucht werden. Dazu wurden je Charge 4 entsprechend vorbehandelte Edelstahlbleche (Format 100x100 mm) mit der Grundschicht des Beschichtungsmaterials S7-IIb beschichtet, bei 200°C thermisch gehärtet und anschließend mittels Profilometer hinsichtlich ihrer Schichtdicke sowie hinsichtlich ihrer Oberflächenrauhigkeit (R_a-Wert/ vgl. Bild 25) vermessen.
Durch eine Erhöhung des Materialflusses unter gleichzeitiger Erhöhung des Sprühabstandes und entsprechender Anpassung der Sprühgeschwindigkeit konnte die Schichtdicke der Grundschicht des Systems S7-IIb von bisher 1-1,5 µm auf ca. 2,5 µm erhöht werden.

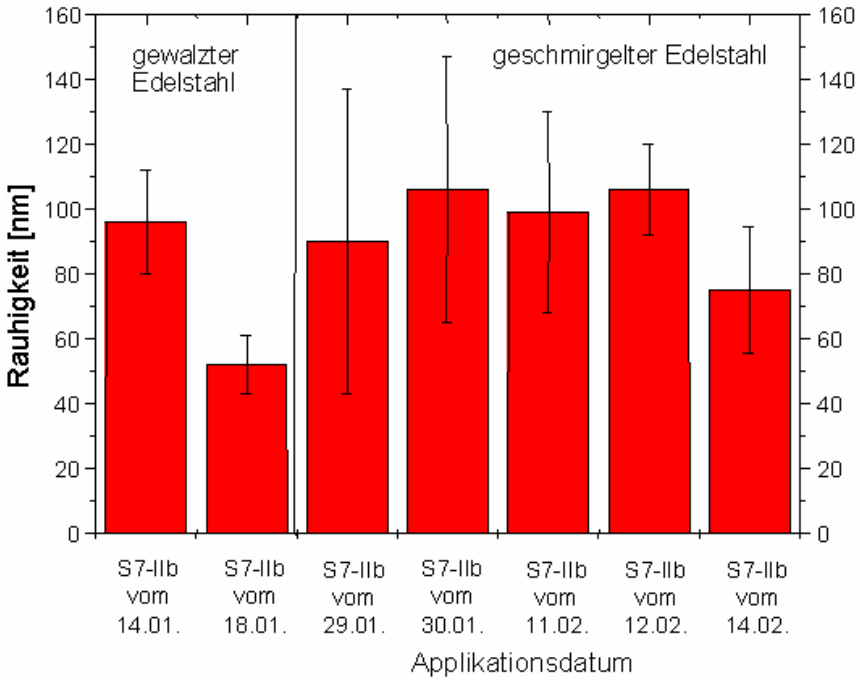

Bild 25: mittels Profilometer bestimmte Oberflächenrauhigkeiten (R_a) der Grundschicht des Beschichtungsmaterials S7-IIb in Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Edelstahls (INM-Edelstahl 1.4301) sowie in Abhängigkeit von den Applikationsbedingungen und dem Datum der Applikation (Applikationsmethode: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C)

Im Vergleich zu den auf gewalztem Edelstahl applizierten Grundschichten konnte zwar die Schichtdicke auf den geschmirgelten Blechen von ursprünglich 1-1,5 µm auf ca. 2,5 µm erhöht werden, jedoch wurde auch die Oberflächenrauhigkeit im Mittel dabei geringfügig erhöht. Das heißt, eine Erhöhung der Schichtdicke um ca. 1-1,5 µm reicht nicht aus, um die Rauhigkeit der geschmirgelten Oberflächen vollständig auszugleichen. Im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit innerhalb einer Probencharge ist festzuhalten, dass auf gewalzten Edelstahl-Testblechen die Rauhigkeit im Bereich von ±10-15 µm schwankt und auf den geschmirgelten im Bereich von ±15-50 µm. Auch beim Vergleich der Proben, die an verschiedenen Tagen beschichtet wurden, werden durchaus signifikante Unterschiede in der Rauhigkeit detektiert.

5.3.3.2 Erhöhung des nanoskaligen Füllgrades der Grundschicht

Durch den Einbau eines höheren Anteils an SiO_2-Nanopartikeln und den dadurch resultierenden höheren Feststoffgehalt des Beschichtungsmaterials sollte untersucht werden, ob es möglich ist, eine noch größere Schichtdicke zu applizieren, um die vorliegenden Rauhigkeiten des Substrates besser zu nivellieren. Zur Erzielung nivellierender Beschichtungen wurde daher der Gehalt an SiO_2-Nanopartikeln im Grundlack des Beschichtungsmaterials S7-IIb von 10 Mol% (bzgl. Gesamt-Si) auf 28 Mol% (bzgl. Gesamt-Si) erhöht. Das resultierende Beschichtungsmaterial wird im weiteren Verlauf als S19 bezeichnet. Auch hier wird die

Grundschicht des Beschichtungsmaterials auf jeweils 3 geschmirgelten Edelstahlblechen des INM (Format: 100x100 mm) im Sprühverfahren (geringer Materialfluss/ geringer Sprühabstand zur Substratoberfläche) appliziert, thermisch bei 200°C gehärtet und anschließend mittels Profilometer hinsichtlich Schichtdicke und Oberflächenrauhigkeit (R_a-Wert – vgl. Bild 26).

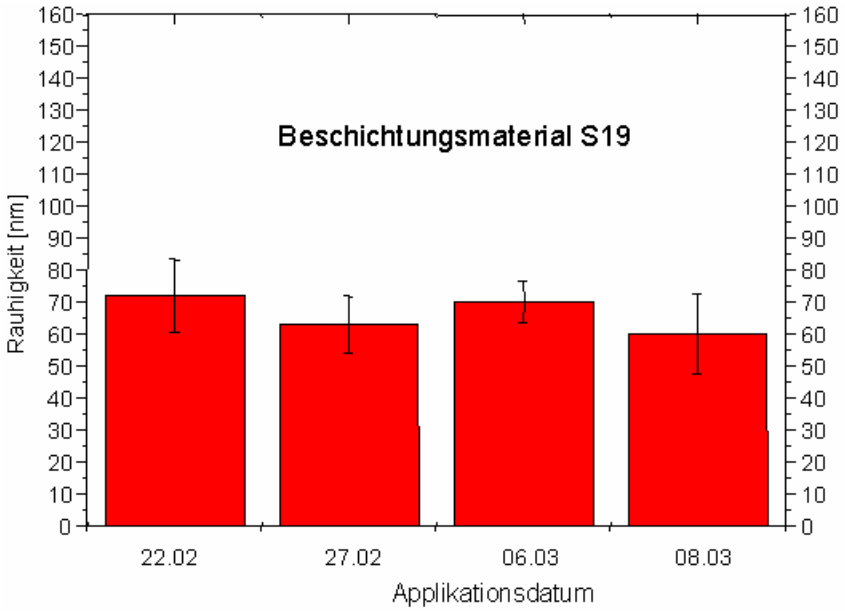

Bild 26: mittels Profilometer bestimmte Oberflächenrauhigkeiten (R_a) der Grundschicht des Beschichtungsmaterials S19 auf geschmirgeltem Edelstahl (INM-Edelstahl 1.4301/ 180er Körnung) in Abhängigkeit vom Datum der Applikation (Applikationsmethode: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C)

Die Schichtdicke der Grundschicht konnte durch Erhöhung des Füllgrades (Erhöhung des Gehaltes an nanoskaligem SiO_2) von ca. 1,5 µm auf ca. 4 µm gesteigert werden, wobei mit dem Beschichtungssystem S19 auf den geschmirgelten Testblechen zu den auf gewalztem Edelstahl applizierten Beschichtungen (S7-IIb) vergleichbare Rauhigkeiten (50-80 nm) erzielt werden konnten. Entsprechende Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Applikation haben ergeben, dass das Beschichtungsmaterial S19 mit guter Reproduzierbarkeit (sowohl innerhalb einer Probencharge als auch an verschiedenen Tagen) im Sprühverfahren appliziert werden kann und die Rauhigkeit sehr gleichmäßig zwischen 45 und 85 nm einzustellen ist

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es durch die Erhöhung des Füllgrades (Erhöhung des Gehaltes an nanoskaligem SiO_2) möglich ist, glatte Beschichtung mit guter Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Rauhigkeit zu applizieren. Bzgl. der Wirkungsweise dieser Beschichtungsvariante (S19) im Hinblick auf eine Reduzierung der Molkeanhaftung müssen letztlich auch die Ergebnisse der Zugversuche (vgl. Kapitel 5.3.3.6) herangezogen werden.

5.3.3.3 Applikation alternativer Grundschichten

Als weiterer Lösungsansatz wurde der Einsatz zweier alternativer Grundschichtsysteme untersucht (vgl. Tabelle 23). Die verwendete Deckschicht ist in beiden Fällen identisch zum Beschichtungssystem S7-IIb.

Tabelle 23: Überblick über die prinzipielle Zusammensetzung der alternativen Grundschichtsysteme S15 und S16

System-Bezeichnung	Komponenten	Hydrolysebedingungen	Aushärtungstemperatur [°C]
S15	Alkylalkoxysilan, Alkoxysilan	alkalisch (NaOH)	200
S16	Alkylalkoxysilan, Zr-Alkoxid	sauer (0,1N HCl)	

Bei beiden Systemen sollte überprüft werden, ob im Vergleich zum Ausgangssystem S7-IIb mit einer Schichtdicke von ca. 1,5 µm höhere Schichtstärken appliziert und wie beim Beschichtungssystem S19 bessere nivellierende Eigenschaften erreicht werden können. Dazu wurden die Grundschichten der beiden Beschichtungssysteme auf je 3 geschmirgelten Edelstahl-Testblechen des INM (100x100 nm) im Sprühverfahren (geringer Materialfluss, geringer Sprühabstand zur Substratoberfläche) appliziert, thermisch bei 200°C gehärtet und mittels Profilometer die Schichtdicken bzw. die Oberflächenrauhigkeit (R_a-Werte vgl. Bild 27) bestimmt. Wie bei den vorangegangenen Untersuchungen wurde auch hier die Reproduzierbarkeit der Sprühapplikation innerhalb einer Probencharge sowie an verschiedenen Tagen untersucht.

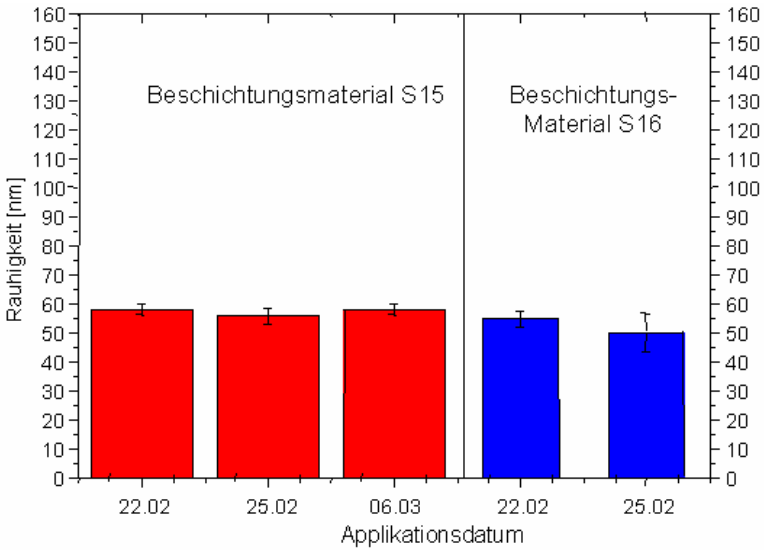

Bild 27: mittels Profilometer bestimmte Oberflächenrauhigkeiten (R_a) der Grundschichten der Beschichtungsmaterialien S15 und S16 auf geschmirgeltem Edelstahl (INM-Edelstahl 1.4301/ 180er Körnung) in Abhängigkeit vom Datum der Applikation (Applikationsmethode: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C)

Bei der Bestimmung der Schichtdicken hat sich gezeigt, dass die Grundschicht des Beschichtungssystems S15 mit 4-5 µm appliziert werden kann. Dagegen werden mit der

Grundschicht des Beschichtungssystems S16 nur Schichtdicken im Bereich von 2 µm erzielt. Bei der Betrachtung der Oberflächenrauhigkeiten stellt man fest, dass sich die Grundschichten der beiden Beschichtungssysteme S15 bzw. S16 gut reproduzierbar und mit geringer Oberflächenrauhigkeit (im Mittel zwischen 60 nm (S15) und 55 nm (S16) applizieren lassen (sowohl innerhalb einer Probencharge als auch an verschiedenen Tagen). Der Einfluss der erhöhten Schichtdicke sowie der verringerten Oberflächenrauhigkeit der beiden Beschichtungssysteme (S15 bzw. S16) auf die adhäsionshemmenden Eigenschaften gegenüber Molke wird zu einem späteren Zeitpunkt untersucht (vgl. Kapitel 5.3.3.6).

5.3.3.4 Einschichtsysteme mit erhöhter Schichtdicke

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen zur Nivellierung des Rauhigkeitsprofils auf geschmirgeltem Edelstahl sollten auch entsprechende Einschichtsysteme, die gegenüber den 2-Schichtsystemen den Vorteil besitzen, das sie in einem Applikationsschritt aufgebracht werden können, überprüft werden. Dazu wurden die in der nachfolgenden Tabelle (Tabelle 24) aufgelisteten Beschichtungssystems (S14 und S14-II) auf 3 entsprechend geschmirgelten Edelstahl-Testblechen des INM im Sprühverfahren appliziert, thermisch bei 200°C gehärtet und anschließend bzgl. Schichtdicke und Oberflächenrauhigkeit (vgl. Bild 28) mit Hilfe des Profilometers charakterisiert. Auch hier wurde die Reproduzierbarkeit der Applikation (innerhalb einer Probencharge sowie an verschiedenen Tagen) überprüft, die Ergebnisse sind in Bild 28 dargestellt.

Tabelle 24: Überblick über die prinzipielle Zusammensetzung der Beschichtungssysteme S14 und S14-II

System-Bezeichnung	Komponenten	Kondensations-katalysator	Lösungsmittel	Aushärtungs-temperatur [°C]
S14	Alkylalkoxysilane, Alkoxysilane, SiO_2-Nanopartikel, Perfluoralkyl-alkoxysilan	$Zr(OPr)_4$	2-Propanol	200
S14-II			Ethylenglykol (EG)	

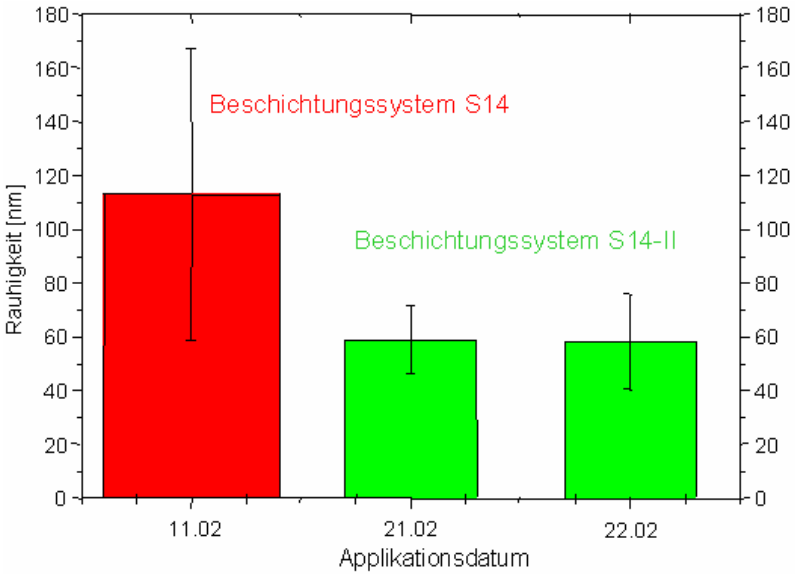

Bild 28: mittels Profilometer bestimmte Oberflächenrauhigkeiten (R_a) der Beschichtungssysteme S14 und S14-II auf geschmirgeltem Edelstahl (INM-Edelstahl 1.4301/ 180er Körnung) in Abhängigkeit vom Datum der Applikation (Applikationsmethode: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C)

Im Rahmen der Rauhigkeitsuntersuchungen hat sich gezeigt, dass das Beschichtungssystem S14 zwar in höherer Schichtdicke (3,5 µm), aber mit nur geringer Reproduzierbarkeit im Sprühverfahren appliziert werden kann, wobei die Oberflächenrauhigkeit je nach Probe zwischen 60 und 170 nm schwankt. Im Vergleich dazu kann durch den Austausch des Lösungsmittels (vgl. auch Kapitel 5.2.6) eine bessere Reproduzierbarkeit im Sprühverfahren erzielt werden. Das heißt, die Grundschicht des Beschichtungssystems S14-II weist nicht nur insgesamt eine geringe Oberflächenrauhigkeit (R_a im Bereich von 60 nm) auf, sondern auch innerhalb einer Probencharge treten nur geringe Schwankungen (R_a zwischen 40 und 75 nm) auf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch diese Modifizierung des Einschichtsystems (S14-II) mit einem hochsiedenden Lösungsmittel als Verlaufsmittel eine Anpassung an die geschmirgelte Edelstahloberfläche mit höher Grundrauhigkeit hinsichtlich der angestrebten Rauhigkeit von 50-70 nm mit einer guten Reproduzierbarkeit erzielt werden konnte.

5.3.3.5 Zusammenfassende Betrachtung der Nivellierungsexperimente

Zusammenfassend haben einige der untersuchten Nivellierungsverfahren ergeben, dass es möglich ist durch Variation der Zusammensetzung der verwendeten Lacksysteme unter Beibehaltung der Sprühparameter die Rauhigkeiten auf geschmirgelten Edelstahl-Testblechen (Format: 100x100mm^2) mit einer Grundrauhigkeit von R_a = 170 nm reproduzierbar auf R_a = 50-70 nm zu reduzieren. Insofern können die Versuchsserien zur weiteren Materialoptimierung als grundsätzlich erfolgreich bewertet werden. Als vorteilhaft erwies sich dabei eine Erhöhung der Grundschichtdicke von 1,5µm auf Schichtdicken im Bereich deutlich größer als

2µm. Als wichtigere Parameter stellten sich aber eine Veränderung des Viskositätsverhaltens über die Variation des Füllstoffgehaltes an nanoskaligen Partikeln sowie eine Veränderung der Lösungsmittelzusammensetzung hin zu höheren Anteilen höhersiedender Zusätze heraus. Im weiteren Verlauf sollten die erzeugten glatten Oberflächen hinsichtlich ihres Anhaftungsverhaltens im Hinblick auf Molke getestet und die insgesamt vielversprechendsten Konzepte in die Technologie-Entwicklungs-Phase einfließen.

5.3.3.6 Versuche zur Anhaftung der Molke

Um im Labormaßstab einen Einblick in das Anhaftverhalten des Molkepulvers zu erhalten, wurden wieder Zug-Scher-Versuche durchgeführt (bzgl. Vorgehen und Versuchsaufbau vgl. Kapitel 5.2.5), wobei auch untersucht werden sollte, ob sich die Abzugskräfte reproduzierbar messen lassen. In einem ersten Versuch wurden mit S7-IIb (Grund- und Deckschicht) beschichtet, geschmirgelte Edelstahl-Testbleche in Abhängigkeit vom Applikationsdatum und der daraus resultierenden Unterschiede in der Oberflächenrauhigkeit im Hinblick auf die adhäsionshemmenden Eigenschaften gegenüber Molke im Zug-Scher-Versuch untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Graphik (Bild 29) dargestellt. Zum besseren Vergleich wurden bei der graphischen Darstellung jeweils auch die Resultate für den unbeschichteten, gewalzten Edelstahl und für das Beschichtungssystem S7-IIb sowie für das Beschichtungssystem MTKF-2, das bei den Praxistests der upt bislang am besten abgeschnitten hatte, auf gewalztem Edelstahl mit aufgeführt.

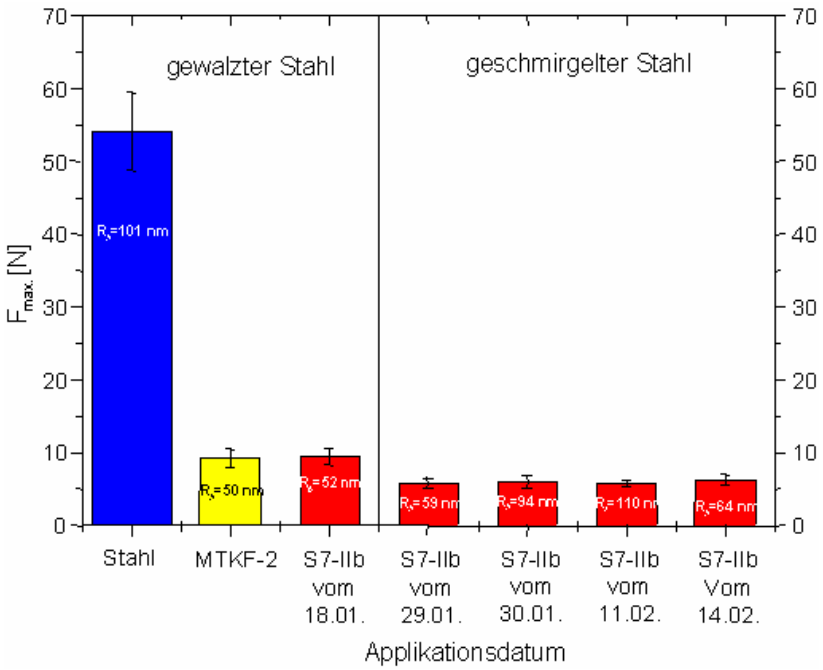

Bild 29: im Zug-Scher-Versuch ermittelte Abzugskräfte (max. Kraft, welche zur Ablösung des Molkekuchens erforderlich ist) entsprechend auf Edelstahl-Testblechen (INM-Edelstahl 1.4301) im Sprühverfahren applizierte Beschichtungssysteme (S7-IIb bzw. MTKF-2) in Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Edelstahls (gewalzt bzw. geschmirgelt mit 180er Körnung) sowie in Abhängigkeit von der Oberflächenrauhigkeit (Aushärtung: thermisch bei 20°C (S7-IIb) bzw. 350°C (MTKF-2))

Trotz höherer R_a-Werte der mit S7-IIb beschichteten, geschmirgelten Edelstahl-Testbleche sind die Molkeabzugskräfte insgesamt geringer als bei den weniger rauen Schichten (MTKF-2 und S7-IIb) auf gewalzten Edelstahl-Testblechen. Des weiteren hat sich gezeigt, dass bei den verschiedenen auf geschmirgeltem Edelstahl applizierten Chargen unabhängig von der Oberflächenrauhigkeit reproduzierbare Ergebnisse in der Größenordnung von 5-6 N für das Beschichtungssystem S7-IIb erzielen lassen. Ein Einfluss der Rauhigkeit auf die Anhaftungskräfte der Molke kann über den Zug-Scher-Versuch offensichtlich nicht detektiert werden. Im Rahmen der Messgenauigkeit verhalten sich die Systeme identisch.

Nachfolgend wurden dann auch die auf geschmirgelten Edelstahl-Testblechen applizierten Beschichtungssysteme S19 (Erhöhung des Füllgrades gegenüber der Grundschicht des Beschichtungssystems S7-IIb), S15 (alternative Grundschicht ohne nanoskalige SiO_2-Pratike/ alkalisch hydrolysiert) und S16 (alternative Grundschicht ohne nanoskalige SiO_2-Pratike/ sauer hydrolysiert) hinsichtlich der adhäsionshemmenden Eigenschaften im Zug-Scher-Versuch überprüft. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Graphik im Vergleich zum unbeschichteten, gewalzten Edelstahl sowie im Vergleich zum Beschichtungssystem MTKF-2 (auf gewalztem Edelstahl) dargestellt.

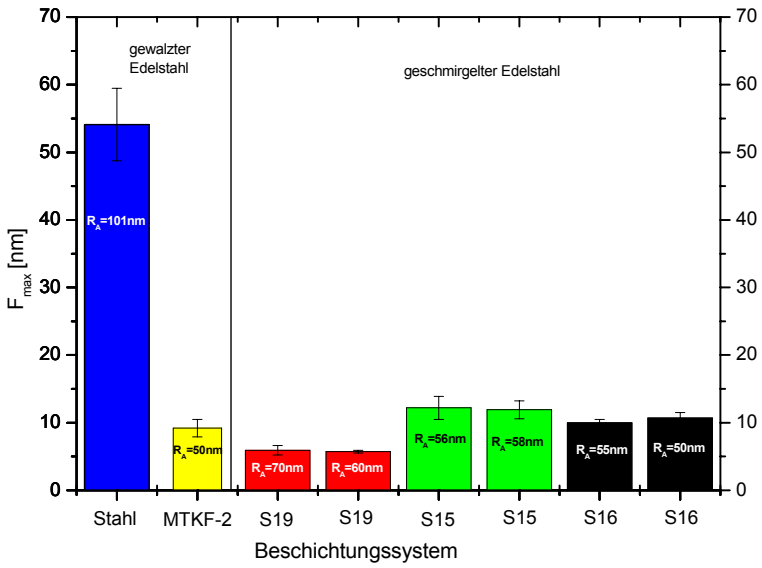

Bild 30: im Zug-Scher-Versuch ermittelte Abzugskräfte (max. Kraft, welche zur Ablösung des Molkekuchens erforderlich ist) entsprechend auf Edelstahl-Testblechen (gewalzt bzw. geschmirgelt) im Sprühverfahren applizierte Beschichtungssysteme in Abhängigkeit von Zusammensetzung der Grundschicht sowie in Abhängigkeit von der Oberflächenrauhigkeit (Aushärtung: thermisch bei 20°C (S19, S15, S16) bzw. 350°C (MTKF-2))

Bei den Zugversuchen der Systeme S15, S16 und S19 hat sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei der Untersuchung von mehreren Chargen ergeben. Die drei Beschichtungssysteme zeigen eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der Anhaftung im Vergleich zum unbeschichteten Edelstahl. Für das Material S19 (Erhöhung des nanoskaligen Füllgrades) wurden Zugkräfte von 5,7 bzw. 5,9 N gemessen. Damit zeigt dieses Material

Anhaftkräfte, die denen des Systems S7-IIb entsprechen. Die Anhaftung auf den Beschichtungen S15 und S16 ist mit ca. 12,0 N bzw. ca. 10,4 N gegenüber dem unbeschichteten Edelstahl deutlich reduziert im Vergleich zum System S7-IIb bzw. S19 mit Werten zwischen 5-6 N aber etwas höher.

Es lässt sich somit festhalten, dass es durch eine Modifikation des Zweischichtsystems (Erhöhung des nanoskaligen Füllgrades) möglich ist, die höhere Rauhigkeit des geschmirgelten Substrates auszugleichen, und dabei in bezug auf die Anhaftkräfte im Rahmen des hier durchgeführten Zugversuches vergleichbar gute Resultate zu erzielen, wie mit dem System S7-IIb. Entsprechende Einschichtsysteme (MTKF-2) mit vergleichbaren oder niedrigeren Rauhigkeiten schneiden im Zugversuch insgesamt schlechter ab, als die Zweischichtsysteme, womit letztere deswegen für die Anwendung bevorzugt worden sind.

Aufgrund der sehr guten Resultate im Rahmen der durchgeführten Zugversuche, wurde die Beschichtung S19 mittels hochauflösender Raster-Elektronenmikroskopie untersucht (siehe Bild 31).

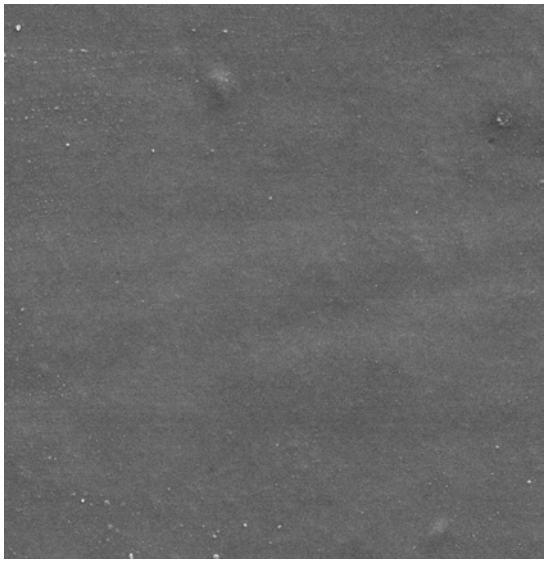

Bild 31: rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (1500-facher Vergrößerung) der Oberfläche des Beschichtungssystems S19 (Charge 06.03. auf geschmirgeltem Edelstahl) – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C

Wie anhand von Bild 31 gezeigt werden konnte, ist die Oberfläche von S19 sehr homogen. In 1500-facher Vergrößerung sind keine Fehlstellen oder Schichtdefekte zu erkennen. Die Benetzung des Decklackes auf dem Grundlack ist als sehr gut zu bezeichnen. Eine Tropfenbildung oder ähnliche Schichtdefekte konnten bei diesem System nicht festgestellt werden.

Im Rahmen der durchgeführten Variationen des Beschichtungsmaterials wurden auch die alternativen Einschichtsysteme S14 und S14-II (Austausch des Lösungsmittels) im Zug-Scher-Versuch untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 32 dargestellt.

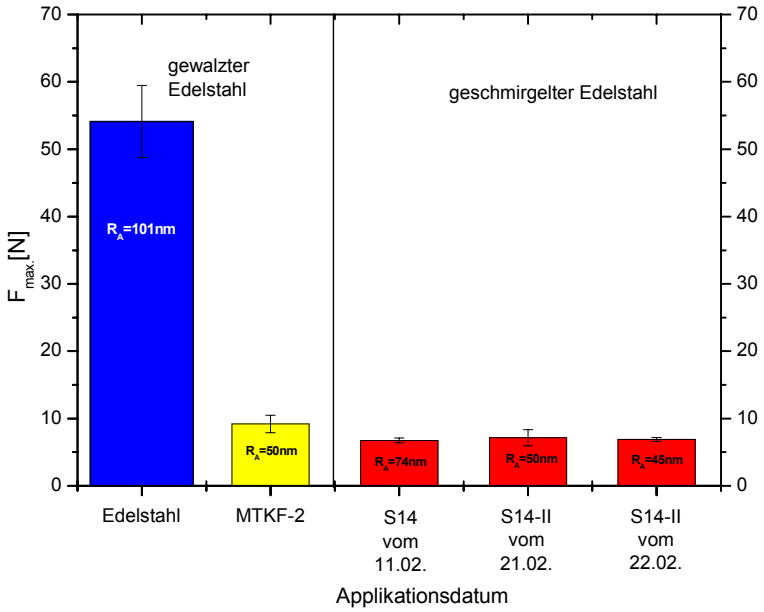

Bild 32: im Zug-Scher-Versuch ermittelte Abzugskräfte (max. Kraft, welche zur Ablösung des Molkekuchens erforderlich ist) entsprechend auf Edelstahl-Testblechen (gewalzt bzw. geschmirgelt) im Sprühverfahren applizierte Beschichtungssysteme (MTKF-2, S14 und S14-II) – Aushärtung: thermisch bei 200°C

Im Rahmen der durchgeführten Zug-Schwer-Versuche konnten bei den Beschichtungssystemen S14 und S14-II trotz geringfügiger Unterschiede in der Oberflächenrauhigkeit keine signifikanten Unterschiede in den Abzugskräften detektiert werden. Im Vergleich zum Beschichtungssystem MTKF-2 (F_{max} = 9 N) auf gewalztem Edelstahl wurden jedoch geringere Abzugkräfte für die Einschichtsysteme S14 und S14-II auf geschmirgeltem Edelstahl ermittelt (F_{max} = 6-7 N).

Um eine abschließende Wertung der hier im Zug-Scher-Versuch erzielten Ergebnisse hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf die Praxis zu erhalten, wurden entsprechende Proben zwecks Trocknungsversuchen (Quantifizierung der Molkeanhaftung) in einem Sprühtrockenturm unter Realbedingungen an die upt übergeben (vgl. auch Endbericht Teilvorhaben II „Verfahrenstechnische Entwicklung und Praxiserprobung). Tabelle 25 gibt einen Überblick.

Tabelle 25: Überblick über die an die upt übergebenen Proben

System-Bezeichnung	Proben-Bezeichnung	Schichtsystem	Rauhigkeit [nm]
S14	1102-1/A	Einschichtsystem	74
	1102-3/B		151
S14-II	220202/6-1	Einschichtsystem	70
	220202/6-2		45
S15	220202-5-2/3	Zweischichtsystem	53
	220202-5-2/1		56
S16	250202-2-1/2	Zweischichtsystem	45
	250202-2-2/2		82
S19	080302/3	Zweischichtsystem	49

Es hat sich aber bei diesen Trocknungsversuchen unter Realbedingungen im Sprühtrockenturm eindeutig gezeigt, dass die besten Resultate neben dem Beschichtungssystem MTKF-2, welches aufgrund der erforderlichen Aushärtungstemperatur von 350°C nicht in realen Sprühtrockentürmen appliziert werden kann, mit dem Beschichtungsmaterial S7-IIb erhalten werden, dem zur Verbesserung der Verlaufseigenschaften des flüssigen Grundlackes entsprechende hochsiedende Lösungsmittel zugesetzt werden.

5.3.4 Fortsetzung der Technologie-Entwicklungsphase

Die Arbeiten zur Technologier-Entwicklung im Zusammenhang mit der Entwicklung des Beschichtungsmateriales betreffen zwei wesentliche Punkte:

1. up-scaling
2. Applikationstechnik zur Erzeugung sehr glatter Oberflächen auf Großblechen.

Im Zusammenhang mit dem angestrebten Technologietransfer von der Beschichtung der Labormuster hin zu der geplanten Beschichtung von bestehenden Trockentürmen waren eine Vielzahl von Fragestellungen zu bearbeiten. Diese beinhalteten zunächst Untersuchungen zum up-scaling der Lacksynthese. Im Labormaßstab waren Lackmengen von maximal 250 ml zur Applikation hergestellt worden, für die Beschichtung eines Trockenturmes sind erheblich größere Lackmengen erforderlich, so dass die Bedingungen zur Herstellung des Beschichtungsmaterials, sowie Möglichkeiten zur Qualitätskontrolle erarbeitet werden mussten. Hinsichtlich der Applikation in bestehenden Sprühtürmen musste die Frage der Überschichtbarkeit der Grundierungsschicht, sowohl mit der Grundschicht selbst als auch mit der funktionellen Deckschicht in Abhängigkeit von der Ablüftungszeit bei Raumtemperatur geklärt werden. Diese Untersuchungen dienten der Klärung der Fragestellung, ob die Möglichkeit der segmentweisen Beschichtung eines Sprühturmes in der Praxis besteht. Generell galt

es in dieser Phase, Versuche hinsichtlich der Optimierung der Applikation durchzuführen um den Übertrag vom Labormaßstab in die Praxis zu gewährleisten. Für die geplante Innenbeschichtung eines Pilotturmes mussten neben einem sicherheitstechnischen Konzept auch Messmethoden zur Qualitätskontrolle der gehärteten Schicht in einem derartigen Sprühturm erarbeitet und etabliert werden. Zu diesem Zwecke wurde im INM ein Testturm aufgestellt. Dieser Turm hatte ein Volumen von 10.000 Litern und wurde in Unterstützung durch die UPT mit der entsprechenden Zu- und Abluft versehen, zusätzlich wurde eine Explosionsschutz-Beleuchtung installiert (Bild 33).

Bild 33: Testturm zum Technologieübertrag auf die Innenbeschichtung eines Sprühturmes des INM

In diesem Turm konnten gebogene Großbleche, die von den Industriepartnern zur Verfügung gestellt wurden, aufgehängt werden, die nach der Beschichtung unter praxisrelevanten Bedingungen extern gehärtet wurden. Anhand dieser Großbleche und der entsprechenden Charakterisierung konnten erste Rückschlüsse hinsichtlich der Übertragbarkeit gewonnen werden und darauf aufbauend Versuche zur Optimierung durchgeführt werden.
Aufgrund der Ergebnisse, die sich beim Übertrag vom Labormaßstab auf die Applikation auf den Großblechen als erste Vorarbeit zur Technologiephase erzielt wurden, wurde eine Verlängerung der Optimierungsphase notwendig, so dass für diese Technologiephase insgesamt zeitlich ein deutlich reduzierter Anteil verblieb und die erforderlichen Arbeiten nur parallel zur Materialoptimierung mit deutlich geringerem Aufwand durchgeführt werden konnten.

5.3.5 Vorbereitende Arbeiten zum up-scaling der Lacksynthese

Für die Planung des up-scalings der Lacksynthese und der Qualitätssicherung des Beschichtungsmaterials wurden erforderliche Kenngrößen ausgehend vom Beschichtungsmaterial S7-IIb sowohl für die Grundschicht als auch für die Deckschicht ermittelt.

In Tabelle 26 sind die zur Planung des up-scalings bzw. zur Qualitätssicherung relevanten Daten für den Grundlack (Grundschicht) des Systems S7-IIb aufgeführt.

Tabelle 26: relevante Daten zur Planung des up-scalings bzw. zur Qualitätssicherung für den Grundlack (Grundschicht) des Systems S7-IIb

Dichte	1,0176 g/cm^3
pH-Wert	2-3
Viskosität	6,3 mPas.
Lagerstabilität	Nach 1,5-2 Tagen bei ca. 5°C geliert
Reaktionsdauer	4 Stunden ($T_{max.}$: 48°C) Vol.: 800 ml
Flammpunkt	-1,3°C

Zur Stabilisierung des Rußes wurde mittels des Einsatzes einer Perlmühle eine hochkonzentrierte Paste in Ethylenglykol hergestellt. Der große Vorteil dieses Vorgehens liegt darin, dass diese Paste über einen einfachen Rührprozess in das Beschichtungsmaterial eingebaut werden kann. Durch die Herstellung und den Einbau der Paste wurde das Auftreten von Ruß-Agglomeraten verhindert, zusätzlich ist die Verwendung einer Ruß-Paste eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der Herstellung einer großen Lackmenge, wie sie für ein up-scaling der Lacksynthese und eine Turminnenbeschichtung erforderlich ist.
Anhand der oben dargestellten Kenngrößen wurden die Bedingungen bei der Herstellung einer größeren Lackmenge anhand eines up-scaling Versuches in einem Wärmekalorimeter (800 ml) untersucht. Das Resultat dieses Versuches ist in Bild 34 dargestellt.

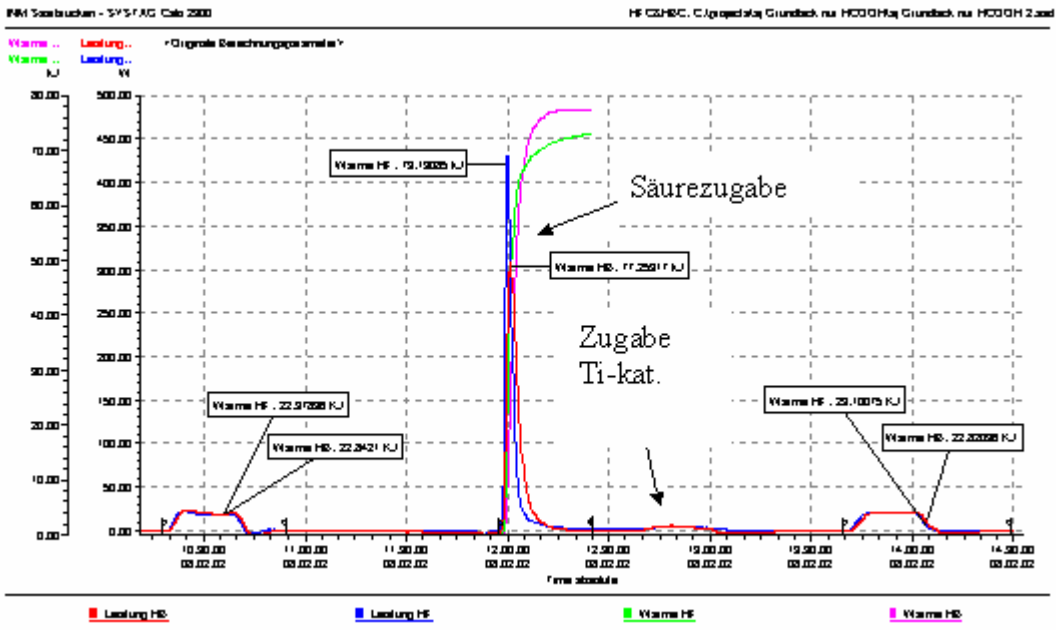

Bild 34: up-scaling auf 800 ml Grundlack des Systems S7-IIb im Wärmekalorimeter

Es hat sich gezeigt, dass erwartungsgemäß die Säurezugabe eine starke Wärmezunahme des Reaktionsgemisches bis auf Temperaturen von 48°C bewirkt. Die Zugabe des Titan-Katalysators hat zu einem späteren Zeitpunkt der Reaktion einen weiteren Temperaturanstieg der Reaktionsmischung zur Folge, der aber verglichen mit der Säurezugabe deutlich geringer ausfällt. Die insgesamt mit dieser Reaktion verbundene Reaktionsleistung liegt bei 771 W/kg. Bei der Planung eines 10 kg Reaktors unter Berücksichtigung eines Sicherheitspuffers wäre eine Kühlleistung zwischen 15 und 16 kW erforderlich.

Weitere Versuche zur Modifizierung der Lacksynthese haben ergeben, dass eine Reduzierung des Katalysatorgehaltes von 40% auf 30% unter ansonsten gleichbleibenden Bedingungen mit einer Erniedrigung der erforderlichen Kühlleistung auf Werte zwischen 13 und 14 kW/10 kg Lack verbunden ist, bei einer gleichbleibenden Temperatur des Kühlmittels von 20°C. Eine weitere Erniedrigung des Katalysatorgehaltes auf einen Wert von 20% hat eine Kühlleistung von 8,5 kW/10 kg Lack zur Folge. Daneben besteht auch die Möglichkeit über die Zugabegeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten wie Kondensationskatalysator oder Säure die erforderliche Kühlleistung zu reduzieren. Weitergehende Untersuchungen dazu wurden im Rahmen der hier vorgestellten Entwicklungsarbeit nicht durchgeführt und müssten zu gegebenem Zeitpunkt (wenn feststeht, welche Lackmengen zur Innenbeschichtung eines realen Sprühtrockenturms erforderlich sind) durchgeführt werden.

Wie bei der Grundschicht wurden auch die entsprechenden Kenngrößen für den Decklack (funktionelle Deckschicht) des Beschichtungssystems S7-IIb ermittelt und sind in Tabelle 27 dargestellt

Tabelle 27: relevante Daten zur Planung des up-scalings bzw. zur Qualitätssicherung für den Decklack (funktionelle Deckschicht) des Beschichtungssystems S7-IIb

Dichte	1,10057 g/cm^3
pH-Wert	7-8
Viskosität	6,3 mPas.
Lagerstabilität	Nach 14 Tagen Lagerung bei 5°C wurden Schichten mit äquivalenten Eigenschaften hergestellt.
Reaktionsdauer	22 Stunden ($T_{max.}$: 30°C) Vol.: 800 ml
Flammpunkt	13,9°C

Im Vergleich zum Grundlack ist das Beschichtungsmaterial für die funktionelle Deckschicht deutlich länger haltbar. Es hat sich gezeigt, dass mit bei 5°C gelagertem Beschichtungsmaterial auch nach 14 Tagen Schichten appliziert werden konnten, die hinsichtlich ihrer Oberflächenfunktionalität keinen Unterschied gegenüber einem frisch hergestellten Lackmaterial aufweisen. Das Ergebnis des Versuches zum up-scaling auf eine Lackmenge von 800 ml sind in Bild 35 dargestellt.

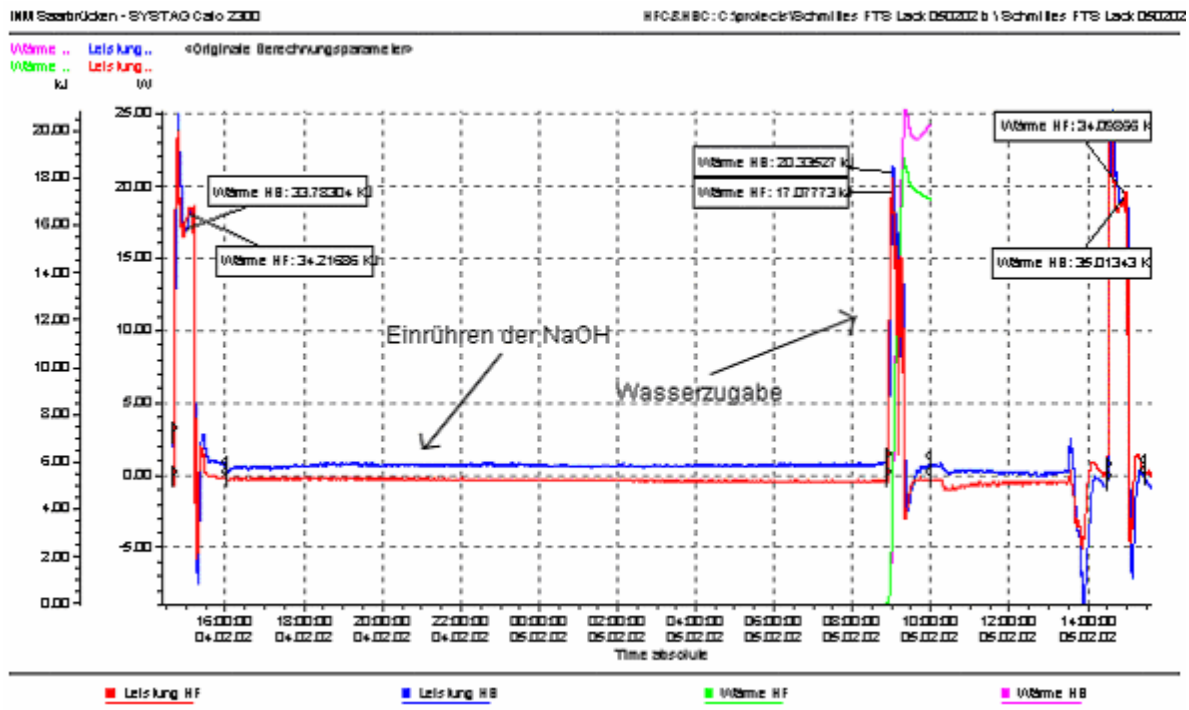

Bild 35: up-scaling auf 800 ml des Decklacks (funktionelle Deckschicht) für das Beschichtungssystem S7-IIb im Wärmekalorimeter

Wie anhand von Bild 35 zu erkennen ist, liegt der einzige exotherme Reaktionsschritt bei der Wasserzugabe. Die im Wärmekalorimeter gemessene Reaktionsleistung beträgt dabei 22 W/0,7 kg Lack. Dies entspricht einer erforderlichen Kühlleistung für die geplante Synthese von 0,6 kW/10 kg Lack.

5.3.6 Etablierung von Meßmethoden zur Qualitätskontrolle

Zur Qualitätskontrolle der beschichteten Grossteile hinsichtlich ihrer Oberflächenfunktionalität wurden als zu untersuchende Parameter an der beschichteten Wandung des Trockenturms die Oberflächenfunktionalität und die Oberflächenrauhigkeit festgelegt. Zur Bestimmung der Oberflächenfunktionalität wurden im Labormaßstab die Oberflächenenergien der Beschichtungen aus den Messungen der Kontaktwinkel gegen die 4 Testflüssigkeiten Wasser, Glycerin, Octanol und Hexadecan berechnet. Aufgrund der Probengeometrien ist eine derartige Messung für beschichtete Großteile nicht durchführbar und somit auch für eine Bestimmung der Benetzungseigenschaften für die anvisierte Beschichtung von bereits bestehenden Trockentürmen nicht einsetzbar. Aus diesem Grunde sollte überprüft werden, ob die Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Testtinte eine geeignete Meßmethode zur Qualitätskontrolle darstellt. Dazu wurden beschichtete Großbleche zersägt, und die Oberflächenenergien aus den Kontaktwinkelmessungen anhand der Methode nach Wu errechnet.

Diese so ermittelten Resultate wurden mit den entsprechenden Werten aus der Bestimmung mittels Testtinte verglichen und sind in Tabelle 28 dargestellt.

Tabelle 28: nach Wu aus den statischen Kontaktwinkeln gegen Wasser, Glycerin, 1-Octan und Hexadecan berechnetet Oberflächenenergie sowie die mittels Testtinte ermittelte Oberflächenenergie (Beschichtungssystem: S7-Iib – Substratmaterial: Großbleche der BMA – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C)

Probenbezeichnung	nach Wu berechnete Oberflächen-energie [mN/m]	gemessene Oberflächenenergie [mN/m]
2-4	18,8	< 20
2-6	20,1	< 20
2-7	19,2	< 20
Mittelwert Blech 2	19,4	< 20
4-3	17,9	< 20
4-7	19,4	< 20
4-9	19,1	< 20
Mittelwert Blech 4	18,8	< 20
nur Grundschicht Probe 1	25,7	24-28
nur Grundschicht Probe 2	25,3	24-28
Mittelwert nur Grundschicht	25,5	24-28

Aus den oben dargestellten Ergebnissen ist ersichtlich, dass die berechneten Werte der Großbleche 2 und 4 von 19,4 mN/m bzw. 18,8 mN/m mit den mittels Testtinte gemessenen Werten < 20 mN/m sehr gut übereinstimmen. Auch bei den untersuchten Grundschichten hat sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem errechneten Wert von 25,5 mN/m und der mittels Testtinte bestimmten Oberflächenspannung von 24-28 mN/m ergeben. Das heißt die Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Testtinte ist zur Qualitätskontrolle hinsichtlich der adhäsionshemmenden Eigenschaften der applizierten Beschichtungen in der Praxis (in einem entsprechend beschichteten Sprühtrockenturm) geeignet, wobei auch mögliche Beschichtungsfehler der Deckschicht auf der Grundschicht aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenenergien detektiert werden können. Im Vergleich zu den Kontaktwinkelmessungen ist es mit dieser Methode möglich, auch an senkrechten Flächen die Oberflächenenergie zu bestimmen.

Zusätzlich war es durch die Anschaffung eines Perthometers (Handgerät zur Bestimmung der Oberflächenrauhigkeit – Firma Mahr) möglich war, auch die Oberflächenrauhigkeit der Beschichtung an senkrechten Flächen (z.B. Turmwänden) vorzunehmen. Auch hier wurden vergleichende Messungen zwischen der bisher verwendeten Methode (Profilometer) und der neu zu etablierenden Meßmethode durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Substratmaterialien wie Glas, Si-Wafer und polierte Edelstahlbleche, die sich signifikant in ihren Oberflä-

chenrauhigkeiten unterscheiden, sowohl mittels Profilometer als auch mittels Perthometer vermessen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle (Tabelle 29) dargestellt.

Tabelle 29: gemessene Oberflächenrauhigkeiten unbeschichteter Substratmaterialien im Abhängigkeit vom Messgerät

Substratmaterial	Oberflächenrauhigkeit mittels Profilometer [nm]	Oberflächenrauhigkeit mittels Perthometer [nm]
Glas	2,23	8
Si-Wafer	2,36	12
polierter Edelstahl	42	47

Wie anhand der gemessenen Werte ersichtlich, weichen die mittels Perthometer gemessenen Oberflächenrauhigkeiten um so stärker von den mittels Profilometer ermittelten ab, je glatter die zu vermessende Oberfläche ist. Da man es aber in der Realität mit eher rauen Oberflächen (Grundrauhigkeit der Substrate > 100 nm – Zielrauhigkeit der Beschichtung ca. 50 nm) zu tun hat, kann das Perthometer als geeignetes Messgerät zur Qualitätskontrolle der beschichteten Oberflächen in den Sprühtrockentürmen eingesetzt werden.

5.3.7 Untersuchungen zur Überschichtbarkeit

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde das Grundierungsmaterial des Systems S7IIb aufgetragen und anschließend bei Raumtemperatur 20-23°C getrocknet. In Abhängigkeit von der Zeit wurde anschließend alternativ entweder die Grundschicht oder die funktionelle Deckschicht appliziert und wie bei 200°C (für 4 h) thermisch gehärtet. Die Ablüftzeit bei Raumtemperatur 20-23°C wurde dabei in den Grenzen von 40 Minuten bis 24 Stunden variiert. Bei diesen Versuchen hat sich kein Unterschied im Benetzungsverhalten verglichen mit den Proben ergeben, deren Grundschicht bei 100°C (für 10 min) vorgetrocknet und die nach anschließender Applikation der Deckschicht bei 200°C (für 4 h) endgehärtet wurden. Visuell war die Benetzung sowohl im Falle der Grundschicht auf Grundschicht, als auch bei der Auftragung von Deckschicht auf Grundschicht nach 24 Stunden bei Raumtemperatur als einwandfrei zu bezeichnen. Hinsichtlich der Schichthaftung (Grundschicht auf Grundschicht sowie Deckschicht auf Grundschicht) konnte mittels Tape-Test keine Unterschiede zwischen einer 24-stündigen Ablüftung bei Raumtemperatur 20-23°C und den konventionell gehärteten Proben (Vortrocknen der Grundschicht: 10 min bei 100°C/ Endhärtung der Gesamtschicht bei 200°C für 4 h) festgestellt werden.

5.3.8 Untersuchungen im Sprühturm zur Oversprayproblematik

Für die Planung einer Innenbeschichtung im Trockenturm sollte untersucht werden, inwiefern durch die benötigte Lüftung eine Störung der Beschichtung durch den sogenannten O-

verspray in einem geschlossenen „Behälter“ zu beobachten ist. Dazu wurden an unterschiedlichen Stellen im Testturm des INM Bleche der Dimension 100x100 mm^2 angebracht. Dabei wurden auch die besonders kritischen Bereiche des Zustroms und des Abstroms gewählt, in deren Nähe der Einfluss der Lüftung aufgrund der starken Strömungsgeschwindigkeiten besonders stark sein sollte. Zur Kontrolle wurde nach der Beschichtung von Großblechen eine visuelle Beurteilung der kleinen Bleche hinsichtlich des Oversprays vorgenommen. Aufgrund der Schwarzfärbung des Lackes wurde zur Beurteilung des Einflusses des Oversprays eine visuelle Begutachtung der Bleche außerhalb des Turmes vorgenommen, da bei einer Benetzung mit dem Beschichtungsmaterial eine partielle Schwarzfärbung der Oberfläche zu erwarten gewesen wäre.
Die zu dieser Problematik durchgeführten Versuche im „Sprühturm“ haben gezeigt, dass der Overspray keine Rolle spielt, d.h. auf den zusätzlich angebrachten Blechen konnte keine Schwarzfärbung festgestellt werden. Für eine geplante Innenbeschichtung der Pilotanlage in Braunschweig war es dementsprechend nicht erforderlich, bei einer segmentweisen Beschichtung die übrigen Bereiche des Turms abzudecken oder abzuhängen.
Bei der im späteren Verlauf dieses Berichtes skizzierten Innenbeschichtung eines Segmentes im Trockenturm in Braunschweig mit dem System S7-IIB konnte auch keine durch den Overspray bedingte Benetzung der Turminnenwand außerhalb des beschichteten Segmentes festgestellt werden.

5.3.9 Beschichtungsversuche im Testturm am INM

Im Rahmen der zwischengeschalteten zweiten Materialoptimierungsphase hat sich herausgestellt, dass die industriell hergestellten Großbleche nicht in einer Grundrauhigkeit geliefert werden konnten, wie die im Rahmen der Screening- und Optimierungsphase in Abstimmung mit den Projektpartnern seitens des INM verwendeten Testbleche. Wie bereits bei den ersten orientierenden Versuchen festgestellt, hatten die gebogenen Großbleche Grundrauhigkeiten von Ra ca. 600-800 nm. Um nun die Grundrauhigkeiten der Großbleche an die der Edelstahl-Testbleche des INM mit R_a-Werten von ca. 170 nm anzugleichen, wurden auch die von der BMA zur Verfügung gestellten Großbleche mit Schmirgelpapier einer 180er-Körnung vorbehandelt. Bei der Vorbehandlung der Großbleche hat sich gezeigt, dass die von den Projektpartnern angegebenen Werte für deren Grundrauhigkeiten von 300-400 nm durch eine Vorbehandlung mit Schmirgel einer 180-er Körnung nicht zu realisieren waren. Aus diesem Grunde wurden die zu beschichtenden Großbleche mit Schmirgel einer 120er-Körnung vorbehandelt, wodurch eine Grundrauhigkeit R_a zwischen 450 und 600 nm resultierte.
Um eine Anpassung der erzielten Oberflächenrauhigkeit auf die Werte zu erreichen, die auf den kleinen Substraten bereits erzielt werden konnten, wurden im Testturm Versuche zur Optimierung der Applikation auf gebogenen Großblechen durchgeführt. Dazu wurden die folgenden Parameter variiert: a) Materialfluss, b) Abstand zwischen Sprühpistole und zu be-

schichtender Fläche, c) Anzahl der Sprühzyklen bei Applikation der Grundschicht und d) Feststoffgehalt des Beschichtungsmaterials. Als Referenzwerte für die Optimierung der Beschichtungsparameter wurden hierbei die Sprühparameter gewählt, die bei der Beschichtung einer früheren Charge an Großblechen der BMA zwecks Praxisversuchen verwendet wurden. In den hier durchgeführten Versuchen wurden die Parameter Materialfluss und Abstand Pistole/Substrat relativ zu diesen Standardwerten (0) erhöht (+) oder erniedrigt (-). Die Großbleche der Kennzeichnung 1-6 wurden dabei in der Sprühkabine beschichtet, die Bleche 7 und 8 im Testturm des INM (siehe Tabelle 30). Parallel zu diesen Großblechen wurden auch mehrere Edelstahl-Testbleche der Größe 100x100 mm an markanten Stellen im Testturm des INM befestigt. Bei diesen Bereichen wurden bewusst solche mit einer hohen Strömungsgeschwindigkeit, d.h. im Bereich des Lufteinlasses bzw. der Luftabsaugung gewählt. Die Testbleche wurden ebenfalls beschichtet und anschließend bezüglich ihrer Rauhigkeit untersucht.

Tabelle 30: Übersicht über die durchgeführten Versuche zur Optimierung der Applikationstechnologie – Beschichtungsmaterial: S7-IIb (16 Gew.% Feststoff – Lösungsmittel: Ethylenglykol)– Applikationsmethode: Sprühverfahren –Substratmaterial: Edelstahl (R_a = 450 – 600 nm)

Chargen-Nr.	Probeblech	Variation Materialfluss	Variation Abstand Sprühpistole/ Oberfläche	Variation Anzahl der Sprühzyklen	Variation Feststoffgehalt
1	1	0	0	0	0
1	2	+	0	0	0
1	3	+	+	0	0
1	4	0	0	+ (*)	0
1	5	++	0	0	0
1	6	++	0	+ (*)	0
1	**7**	**0**	**0**	**0**	**0**
1	**8**	**0**	**0**	**0**	**0**
2	**1-4**	**0**	**0**	**0**	**+ (**)**
2	**5-8**	**0**	**0**	**0**	**+ (***)**

Erläuterungen zu Tabelle 30:

Normaldruck	Beschichtung in der Sprühkabine
Fettdruck	Beschichtung im „Sprühturm“
-	Verringerung/Erniedrigung gegenüber dem Referenzwert
0	Einstellung analog zu Referenzbedingungen
+	Erhöhung gegenüber Referenzbedingungen

(*) zweimalige Applikation der Grundschicht, zwischen den beiden Applikationsschritten wurde die Grundschicht jeweils für 10 min. bei RT ablüften lassen

(**) Verringerung der Menge an hochsiedendem Lösungsmittel (Ethylenglykol) ⇒ Erhöhung des Feststoffgehaltes

(***) Erhöhung des Gehaltes an partikulärem SiO_2 bei gleichbleibender Menge an hochsiedendem Lösungsmittel ⇒ Erhöhung des Feststoffgehaltes.

Nach der Applikation und der thermischen Aushärtung der Beschichtungen bei 200°C (für 4 h) wurden die entsprechenden Bleche mittels des neuen Handgerätes zur Bestimmung der Oberflächenrauhigkeit (Perthometer) charakterisiert. Dazu wurden über das gesamte Blech ca. 20 Punkte vermessen (1/3 im oberen Randbereich, 1/3 in der Mitte und 1/3 im unteren Randbereich). Die Werte für die einzelnen Bereiche, sowie die Mittelwerte für das gesamte Blech sind in Tabelle 31 aufgeführt.

Tabelle 31: mittels Perthometer gemessen und entsprechend gemittelte Oberflächenrauhigkeiten (R_a) in Abhängigkeit von den Applikationsparametern (Materialfluss, Sprühabstand zur Substratoberfläche, Anzahl der Sprühzyklen) sowie in Abhängigkeit vom Messbereich (oberer Rand, Mitte oder unterer Rand)

Probeblech	**R_a [nm] oberer Rand**	**R_a [nm] Mitte**	**R_a [nm] unterer Rand**	**R_a [nm] Mittelwert**
gebogene Großbleche unbeschichtet	0,606	0,626	0,549	0,594
Charge 1-1	560	430	410	470
Charge 1-2	380	320	440	380
Charge 1-3	440	370	410	410
Charge 1-4	400	360	320	360
Charge 1-5	430	420	560	470
Charge 1-6	490	200	360	350
Charge 1-7	Blech konnte nicht charakterisiert werden			
Charge 1-8	290	320	450	350
Charge 2-1	500	450	500	480
Charge 2-2	320	390	460	390
Charge 2-3	400	400	410	400
Charge 2-4	440	450	470	450
Charge 2-5	360	450	280	360
Charge 2-6	330	410	330	360
Charge 2-7	350	380	410	380
Testbleche unbeschichtet (geschmirgelt)	0,464			
Testbleche	65-80			

Anhand der Messwerte ist erkennbar, dass die Großbleche deutlich höhere Rauhigkeiten ($R_a \geq 350$ nm) aufweisen, als die parallel dazu beschichteten Testbleche derselben Charge (R_a 65-80 nm). Des weiteren ist festzustellen, dass durch die Variation der Applikationsparameter (Materialfluss, Sprühabstand zur Substratoberfläche, Anzahl der Sprühzyklen)

bisher keine signifikante Verbesserung in der Oberflächenrauhigkeit auf den Großblechen erzielt werden konnte. Das heißt es sind weitere Optimierungsschritte hinsichtlich der Applikationsparameter Materialfluss, Sprühabstand und Anzahl der Sprühzyklen erforderlich (vgl. nachfolgende Kapitel 5.3.9.1, 5.3.9.2 und 5.3.9.3).

5.3.9.1 Versuche zur Optimierung des Materialflusses

Da die Rauhigkeit im wesentlichen durch die Applikation der nivellierenden Grundschicht bestimmt wird, wurde bei den Untersuchungen zur Optimierung der Applikationsbedingungen auch nur der Einfluss der Parameter auf die Ausbildung der Grundschicht des Systems S7-IIb untersucht. In einer ersten Versuchsreihe wurde der Materialfluss an der Sprühpistole, ausgehend von Zustand 0 (29,7 g/ min) auf Wert von 40,1 g/ min und 57 g/ min bei gleichbleibendem Sprühabstand von ca. 20-25 cm und gleichbleibendem Vordruck an der Pistole von 4 bar erhöht. Hinsichtlich des Vorschubs kann an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden, da diese Bleche allesamt von Hand durch einen Lackierer beschichtet wurden, und eine Abschätzung der Vorschubgeschwindigkeit ein sehr subjektives Verfahren ist.

Tabelle 32: mittels Perthometer gemessene der Oberflächenrauhigkeit (R_a) von beschichteten Großblechen in Abhängigkeit vom Materialfluss bei konstantem Sprühabstand von 20-25 cm und einem Vordruck von 4 bar – Beschichtungssystem: Grundschicht S7-IIb – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C

Probeblech	Materialfluss [g/min.]	Rauhigkeit* R_a [nm]
Charge 1-1	29,7	470
Charge 1-2	40,1	380
Charge 1-5	57	470

***Mittelwert aus 20 Einzelmessungen**

Dabei veränderte sich die Rauhigkeit der Beschichtungen von R_a = 470 nm über R_a = 380 nm auf einen Wert für R_a von 470 nm. Das bedeutet, dass eine Erhöhung des Materialflusses in den durchgeführten Bereichen keine Veränderung der Oberflächenrauhigkeit bewirkt hat. Verglichen mit den Resultaten der kleinen Bleche, bei denen mit einem Sprühabstand von 20-25 cm bei einem Durchfluss von 13,6 g/ min Rauhigkeiten zwischen 50 und 65 nm erzielt wurden, konnten entsprechende Resultate beim Übertrag auf die großen Bleche nicht erzielt werden. Eine Reduzierung des Materialflusses bei der Beschichtung der Großbleche auf einen für die Testbleche äquivalenten Wert ist im Hinblick auf die angestrebte Innenbeschichtung eines Sprühtrockenturmes nicht sinnvoll, da bei einem derart geringen Materialfluss eine kontrollierte Beschichtung von Hand durch einen Lackierer kaum mehr zu gewährleisten ist, so dass in diesem Fall ein Umstieg auf ein automatisiertes Verfahren erforderlich wäre. Wird dagegen bei gleichbleibendem Sprühabstand der Materialfluss weiter erhöht (> 57 g/ min), beobachtet man ein Weglaufen des Lackmaterials (Nasenbildung).

5.3.9.2 Versuche zur Optimierung des Sprühabstandes

Bei den Versuchen zur Optimierung des Sprühabstandes wurde gleichzeitig der Materialfluss erhöht, da ansonsten der resultierende Nassfilm auf dem Substrat zu gering war, um einen homogenen Nassfilm und damit eine glatte Oberfläche zu bewirken. Deshalb wurde der Sprühabstand auf ca. 40 cm erhöht, bei gleichzeitiger Erhöhung des Materialflusses auf 40,1 g/ min Bei den Blechen handelte es sich um gebogene Großbleche.

Tabelle 33: mittels Perthometer gemessene Oberflächenrauhigkeit von beschichteten Großblechen in Abhängigkeit vom Materialfluss und dem Sprühabstand bei konstantem Vordruck von 4 bar – Beschichtungsmaterial: Grundschicht S7-lib – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C

Probeblech	Materialfluss [g/min.]	Abstand [cm]	Rauhigkeit R_a [nm]
Charge 1-1	29,7	20-25	470
Charge 1-2	40,1	20-25	380
Charge 1-3	40,1	40	410

***Mittelwert aus 20 Einzelmessungen**

Es hat sich gezeigt, dass durch eine gleichzeitige Erhöhung von Materialfluss und Abstand mit einem Rauhigkeitswert von R_a = 410 nm keine deutlich Veränderung gegenüber den „Standardeinstellungen“ zur Beschichtung der Großbleche, d.h. einem Materialfluss von 29,7 g/ min bei einem Sprühabstand von 20-25 cm ergeben hat. Eine Erniedrigung des Sprühabstandes (< 20 cm) bei gleichbleibendem Materialfluss bewirkt ein Laufen des Nassfilms, so dass auf eine Härtung der resultierenden Beschichtung verzichtet wurde.
Insgesamt gesehen konnte durch eine Variation des Sprühabstandes kein positiver Einfluss auf die Oberflächengüte festgestellt werden und der ursprünglich als optimal angenommen Abstand von ca. 20 cm wurde weiterhin favorisiert.

Als nächster Parameter wurde der Einfluss der Anzahl der Sprühzyklen auf die Oberflächenrauhigkeit untersucht

5.3.9.3 Versuche zur Optimierung der Anzahl der Sprühzyklen

Bei diesen Versuchen zur Optimierung der Anzahl der Sprühzyklen für die nivellierende Grundschicht wurde applizierte Nassfilm nach einer kurzen Antrocknung bei Raumtemperatur 20-23°C über 2 Minuten erneut überschichtet. Nach Applikation und Härtung wurde die Rauhigkeit der resultierenden Schichten zur Qualitätskontrolle gemessen (Tabelle 34).

Tabelle 34: mittels Perthometer gemessene Oberflächenrauhigkeiten von beschichteten Großblechen in Abhängigkeit vom Materialfluss und der Anzahl der Sprühzyklen bei konstantem Sprühabstand von 20-25 cm und einem Vordruck von 4 bar – Beschichtungsmaterial: Grundschicht S7-IIb – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C

Probeblech	Materialfluss [g/min.]	Anzahl Sprühzyklen	Rauhigkeit R_a [nm]
Charge 1-1	29,7	1	470
Charge 1-4	29,7	2	360
Charge 1-6	57	2	350

***Mittelwert aus 20 Einzelmessungen**

Durch einen zweiten Sprühvorgang ergibt sich, verglichen mit einfacher Applikation, eine Verbesserung der Rauhigkeit von R_a = 470 nm auf R_a = 360 nm. Durch eine gleichzeitige Erhöhung des Materialflusses konnte keine weitere Verbesserung erzielt werden.

Aus den durchgeführten Untersuchungen hat sich die Tendenz ergeben, dass durch eine mehrmalige Applikation der Grundschicht eine Erniedrigung der Rauhigkeit auf den Großblechen erzielt werden kann (Vgl. Tabelle 31 Blech Charge 1-1 und Charge 1-4, sowie Charge 1-5 und Charge 1-6). Des weiteren konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung des Materialflusses (vgl. Charge 1-1, Charge 1-2 und Charge 1-5) sowie eine Verringerung des Abstandes Sprühpistole und Oberfläche (vgl. Charge 1-2 und Charge 1-3) keine signifikante Verringerung der Oberflächenrauhigkeit bewirken.
Durch eine Erhöhung des Feststoffgehaltes (z.B. durch Erniedrigung des Lösungsmittelgehaltes oder durch Erhöhung des partikulären Anteils an SiO_2) sollte es möglich sein, dickere Schichten zu applizieren, wodurch eine bessere Nivellierung des Rauhigkeitsprofils des unbeschichteten Substrates ermöglicht werden sollte (vgl. Kapitel 5.3.3). Die Ergebnisse der Charge 2 zeigten jedoch (Blech 1-4: R_a ~ 400-480 nm und Blech 5-7 ~ 360-380 nm), dass es im Falle der Erhöhung des Feststoffgehaltes durch die Reduzierung des Lösungsmittelgehaltes an hochsiedendem Lösungsmittel (Bleche 1-4) sogar zu einer Rauhigkeitserhöhung verglichen mit den Referenzeinstellungen (Blech Nr.8 Charge 1) gekommen ist. Erklärbar ist dies durch den verminderten Einsatz an hochsiedendem Lösungsmittel, das als Verlaufsmittel zur Herstellung eines möglichst glatten und homogenen Nassfilms eingesetzt worden ist. Bei der Erhöhung des Feststoffanteils über eine Erhöhung des Gehaltes an nanopartikulärem SiO_2 wurde eine Rauhigkeit von R_a 360 - 380 nm registriert. Dieser Wert von R_a liegt in derselben Größenordnung wie bei den Referenzbedingungen. Hierüber konnte keine Verbesserung der Oberflächenrauhigkeit erzielt werden.

Bei den durchgeführten Untersuchungen war auffällig, dass die gesprühten kleinen Bleche eine Rauhigkeit in der angestrebten Größenordnung von 60-80 nm besitzen. Bei der Applikation auf den kleinen Substraten musste der Druck und der Materialfluss etwas reduziert wer-

den, da eine Applikation unter analogen Bedingungen zu den Großblechen nicht möglich war. Aus diesem Grund wurde in einer weiteren Versuchsreihe der Materialfluss reduziert (Bedingungen analog der Beschichtung der kleinen Bleche), und die Grundschicht wurde bei diesen Einstellungen zusätzlich zweimal appliziert. In dieser Weise wurden insgesamt drei Chargen an unterschiedlichen Tagen im Sprühturm beschichtet.

Tabelle 35: mittels Perthometer bestimmte und gemittelte Oberflächenrauhigkeiten (R_a) in Abhängigkeit von der Chargennummer bei einen Materialfluss von 13,6g und einem Sprühabstand von20-25cm. **(**analog zur Beschichtung der Testbleche) und zweimaliger Applikation des Grundlackes S7-Iib (Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C)

Chargennummer	R_a [nm] gemittelt
1	250-300
2	150-200
3	200-280

Wie aus den Werten in Tabelle 35 zu ersehen ist, konnte über diese Veränderung der Applikationsbedingungen eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der angestrebten Rauhigkeit erzielt werden. Die entsprechenden Muster wurden zur Quantifizierung der Molkeanhaftung anhand von Praxistests an die UPT bzw. an die BMA übergeben.
Eine Erniedrigung der Rauhigkeit auf Werte von 60-80 nm, wie sie auf den kleinen Testblechen erzielt wurde, konnte im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen auf den Großblechen insgesamt nicht erzielt werden.
Anhand der auf Testbleche mit S7IIb-Beschichtung konnte die leichtere Abreinigbarkeit von Hochfettmolke mittels Druckluft reproduzierbar nachgewiesen werden. Aufgrund der höheren Ausgangsrauhigkeit der Großbleche konnte keine den Testblechen entsprechende Nivellierung erzielt werden, so dass die Anhaftung von Molke in den entsprechenden Praxisversuchen bei der BMP deutlich stärker war.
In weiterführenden Untersuchungen soll überprüft werden, ob nach einer vollständigen Aushärtung der Grundschicht und anschließendem Anschmirgeln der resultierenden Oberfläche, die Applikation einer weiteren „Lage“ an Nivellierungsschicht möglich ist, um sich der angestrebten Rauhigkeit von 50-70 nm weiter anzunähern.

5.3.10 Applikation einer zusätzlichen nivellierenden Grundschicht

Wie in den vorangegangenen Abschnitten dargelegt, hat sich beim Technologieübertrag gezeigt, dass die geringeren Rauhigkeitswerte der Testbleche von R_a = 50-100 nm nicht auf den Großblechen (100*40 cm) erzielt werden konnten. Hier lagen die Rauhigkeiten des Systems S7-IIb bei 150-200 nm. Daher wurde überprüft, inwiefern es möglich ist, die nivellierende Grundschicht des Systems S7-IIB nach der Härtung bei 200°C anzuschmirgeln und an-

schließend eine weitere Grundschicht derselben Zusammensetzung zu applizieren. Hintergrund dieser Versuche war die Überlegung, dass es durch die höheren Schichtdicke aufgrund der Applikation einer zusätzlichen nivellierenden Grundschicht ermöglicht werden könnte, niedrigere Oberflächenrauhigkeiten zu erzielen. Dazu wurde zunächst die funktionelle Deckschicht, d.h. der Teil des Zweischichtsystems S7-IIB, der für die Antihaftfunktion verantwortlich ist, nicht weiter betrachtet.

Zum Anschleifen der gehärteten ersten nivellierenden Grundschicht wurden dabei sowohl Schleifmedien unterschiedlicher Körnung (1200-er Korn, 400-er Korn, Feinpoliertuch) als auch alternative Schleifmethoden (Schleifen von Hand, Einsatz eines Excenterschleifers) eingesetzt.

Grundsätzlich ist dieses Vorhaben als schwierig zu bezeichnen, da beim Abschleifen nicht nur vorhandene Rauhigkeitsspitzen nivelliert werden müssen, sondern dazu auch oberflächlich vorhandene Methylgruppen der Grundschicht mit abgetragen werden müssen, weil diese bereits hydrophobe Eigenschaften bewirken und somit einer optimalen Benetzung bei Auftrag einer zweiten nivellierenden Grundschicht entgegen wirken können (Bild 36).

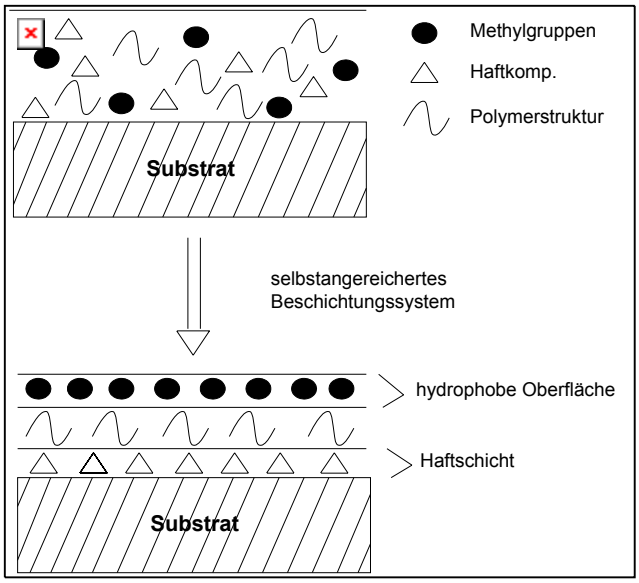

Bild 36: Übersicht des Aufbaus des Beschichtungsmaterials der nivellierenden Grundschicht im Lackzustand (oben) und gehärtet (unten) zur Verdeutlichung der oberflächlich angereicherten Methylgruppen und der dadurch bedingten Benetzungsproblematik bei Applikation einer zweiten nivellierenden Grundschicht

Bei Versuchen mit dem Excenterschleifer in Kombination mit den Schleifmedien mit 400-er und 1200-er Korn hat sich gezeigt, dass der Abtrag in diesem Fall zu groß ist, da die Schicht bis auf das Substrat entfernt wurde. Die Verwendung des 400-er und 11200-er Korns von Hand hat kein brauchbares Resultat ergeben, da bei Schleifen mit diesen Medien zu wenig Abtrag des Materials erzielt wurde, und die Applikation einer zweiten nivellierenden Grundschicht auf dieser so behandelten Oberfläche zu starken Benetzungsfehlern geführt hat.

Als einzige Methode, bei der visuell eine gute Benetzung einer zweiten nivellierenden Grundschicht auf einer vorbehandelten Grundschicht beobachtet wurde, ist die Vorbehandlung mit einem Feinpoliertuch unter Einsatz eines Excenterschleifers. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 36 dargestellt.

Tabelle 36: Versuche zur Applikation einer zusätzlichen nivellierenden Grundschicht des Systems S7-IIB, nach Vorbehandlung mit einem Feinpoliertuch unter Einsatz eines Excenterschleifers – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch bei 200°C – Substratmaterial: gebogene Großbleche

System	Oberflächen-energie [mN/m]	Rauhigkeit R_a nach Applikation [nm]	Rauhigkeit R_a nach Schmirgelung [nm]	Rauhigkeit R_a nach Applikation der zweiten nivellierenden Schicht [nm]
Grundschicht S7-IIb	24-28	170-200	200	200-250

Bei der Charakterisierung derartiger Proben hat sich allerdings gezeigt, dass die Anfangrauhigkeit nach Applikation der Grundschicht von R_a = 170-200 nm durch eine Vorbehandlung mittels Schmirgel unter den gewählten Bedingungen nicht ausreichend verbessert werden konnte. D.h. durch den Schmirgelprozess wurden offensichtlich nicht nur die Rauhigkeitsspitzen der ersten nivellierenden Grundschicht abgetragen, so dass wie angestrebt eine glatte Oberfläche entsteht, sondern es wurde ein neues Profil erzeugt (vgl. Bild 37, links). Es wäre jedoch denkbar, durch eine präzisen Materialabtrag (vgl. Bild 37, rechts) entsprechende Verbesserungen zu erzielen.

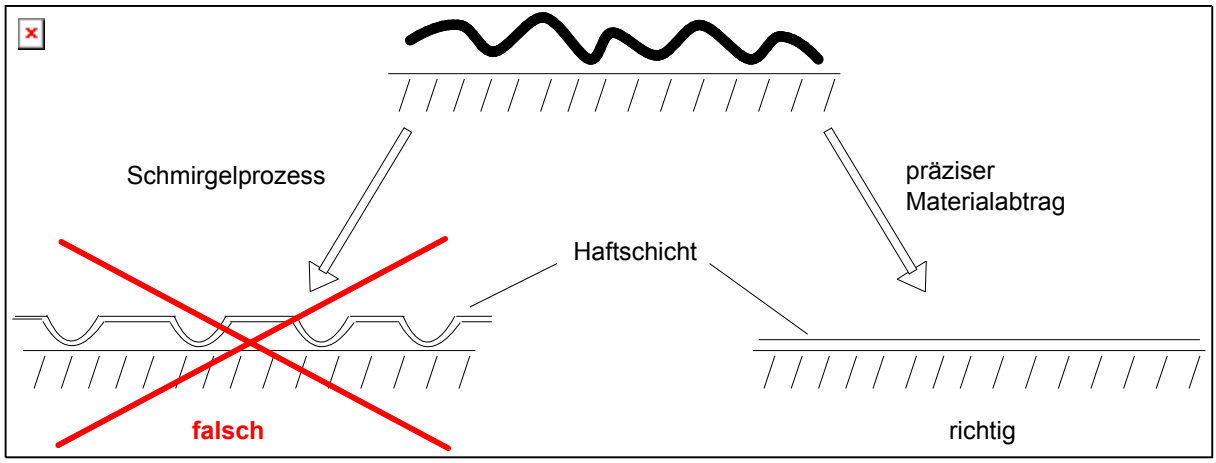

Bild 37: Schematische Darstellung der Veränderung der zu beschichtenden Oberfläche durch den Schmirgelprozess und die dadurch bedingte Riefenbildung (links) im Vergleich zur angestrebten Oberfläche, die durch einen präzisen Materialabtrag vorliegen würde

Aufgrund der Tatsache, dass die Anfangsrauhigkeit der ersten nivellierenden Grundschicht durch den gewählten Schmirgelprozess nicht ausreichend verringert werden konnte, wurden

auch die angestrebten Rauhigkeiten von 50-100 nm der zweiten Schicht nicht erzielt. Die gemessenen Werte lagen bei R_a = 200-250 nm.
Eine mögliche Erklärung für die sich weiter erhöhende Rauhigkeit nach Applikation der zweiten nivellierenden Grundschicht liegt in der vermuteten unzureichenden Benetzung der ersten nivellierenden Grundschicht durch die zweite, wie in Bild 36 skizziert.
Auch in diesem Fall ist es denkbar, durch einen präzisen Materialabtrag, hier der hydrophoben Oberfläche, eine bessere Benetzung durch die zweite Grundschicht und damit eine Verringerung der Gesamtrauhigkeit zu erzielen.
Entsprechende Arbeiten hierzu konnten aufgrund von Zeit- und Ressourcenmangel nicht durchgeführt werden. Hinzu kommt, dass dieses Vorgehen aus technischer Sicht für die angestrebte Innenbeschichtung eines Trockenturmes kaum realisierbar erscheint.

5.3.11 Innenbeschichtung eines Trockenturmes

5.3.11.1 Technisches Konzept zur Innenbeschichtung des Pilotturmes

Trotz der unbefriedigenden Rauhigkeit der technischen Bleche wurden die Beschichtungsversuche in den Türmen bzw. an großen Teilen durchgeführt, da damit die grundsätzliche Anwendbarkeit des Beschichtungssystems auf großen Bauteilen nachgewiesen werden sollte.
Zur Innenbeschichtung des Trockenturmes (Pilotturm der BMA) in Braunschweig wurde am INM ein entsprechendes Konzept entwickelt und den Projektpartnern vorgestellt. Dabei hatte der Trockenturm eine Höhe von ca. 5,1 m und einen Durchmesser von ca. 1,3 m.
Das Konzept sah u.a. vor, dass der Konus des Trockenturms abgebaut und extern am INM beschichtet bzw. in einem entsprechenden Ofen gehärtet werden sollte und ist zunächst von der Art der Beschichtung unabhängig. Des weiteren war vorgesehen, den Trockenturm während der Innenbeschichtung von unten mit einer Holzplatte zu verschließen, die mittels einer Hebebühne abgesenkt werden kann. Dies hat den Vorteil, dass der Lackierer problemlos ein- und aussteigen konnte und dass das zur Beschichtung erforderliche Equipment vor der thermischen Trocknung mühelos entfernt werden konnte.

Bild 38: Unterbau des Trockenturmes zur Vorortbeschichtung in Braunschweig. Auf der linken Seite ist die absenkbare Bodenplatte dargestellt, mit der der Turm bei der Applikation verschlossen wurde. Auf der rechten Seite ist der Einstieg und die Zuführung der Leitungen für den Lackierer zu sehen

Durch die Zuführung von unten bei einer Lackierrichtung von oben nach unten war sichergestellt, dass es zu keinem Kontakt von Leitungszuführung und bereits beschichteter aber nicht gehärteter Turmwand kommt. Bei der Betrachtung des Sicherheitsaspektes, lässt sich durch das Herunterfahren der Platte gegebenenfalls der Lackierer deutlich schneller aus der Gefahrenzone retten, im Vergleich zur Rettung durch das seitlich angebrachte, sehr enge Mannloch.

Des weiteren konnten darüber die entsprechenden Schlauchzuführungen für Druck- und Atemluft realisiert werden. Die Belüftung des Pilotturms sollte mittels des internen Gebläses der BMA erfolgen, welches auch dazu genutzt werden sollte, den Trockenturm auf die zur Härtung der Beschichtung erforderlichen Temperaturen (100°C für die Vortrocknung/ 200°C für die Endhärtung) zu erwärmen. Um den Trockenturm über die gesamte Höhe (ca. 5 m) beschichten zu können, war es erforderlich, eine entsprechende Silobefahranlage bestehend aus einer Sitzvorrichtung und einem Dreifuß anzuschaffen, die dann Vorort im Pilotturm der BMA installiert werden kann.

Bild 39: Aufbau zur Einhängung der Silobefahranlange (linke Seite), und eingehängter Sitz im Turm (rechte Seite).

Die Applikation des Beschichtungsmaterials wurde von einem Lackierer des INM manuell im Sprühverfahren durchgeführt werden.

5.3.11.2 Externe Beschichtung des Konus

Der zweiteilige Konus des Pilotturms wurde entsprechend des Konzeptes bei der BMA in Braunschweig abgebaut und zur Beschichtung an das INM gesendet. Am INM wurde dann im Sprühverfahren das optimierte Beschichtungssystem S7-IIb auf die beiden Konusteile appliziert und die Beschichtung extern in einem entsprechenden Ofen gehärtet (Vortrocknung: 100°C/ Endhärtung: 200°C). Aufgrund der Geometrie der Konusteile, war es nicht möglich, die zuvor im Testturm des INM optimierten Applikationsparameter wie Sprühabstand und Materialfluss 1:1 umzusetzen. Es gelang jedoch, durch eine entsprechende Anpassung der Applikationsparameter an die Geometrie der Konusteile, diese erfolgreich zu beschichten. Zur Qualitätskontrolle wurde die Oberflächenenergie der beschichteten Konusteile nach der Endhärtung mit Hilfe entsprechender Testtinten ermittelt, wobei die Oberflächenenergie durchgängig zu Werten von < 20 mN/m bestimmt wurde. Parallel dazu wurde auch die Oberflächenrauhigkeit der beschichteten Konusteile mit Hilfe eines Perthometers gemessen. Dabei wurden für den kleineren Konusteil Werte von R_a = 570 nm und für den größeren Teil Werte von R_a = 500 nm gemessen. Damit waren erwartungsgemäß die angestrebten Oberflächenrauhigkeiten von R_a < 100 nm nicht erreicht.

5.3.11.3 Beschichtung von gebogenen Großblechen im BMA-Trockenturm

Zur Vorbereitung der Turminnenbeschichtung (Festlegung der Applikations-/ Härtungsparameter) wurden entsprechende Vorversuche mit gebogenen Großblechen (1000 mm x 400 mm) im Trockenturm der BMA durchgeführt werden. Dazu wurden vier solcher Großbleche im Trockenturm aufgehängt, manuell mit dem optimierten Beschichtungssystem S7-IIb im Sprühverfahren beschichtet und mit dem internen Gebläse gehärtet (Bild 40).

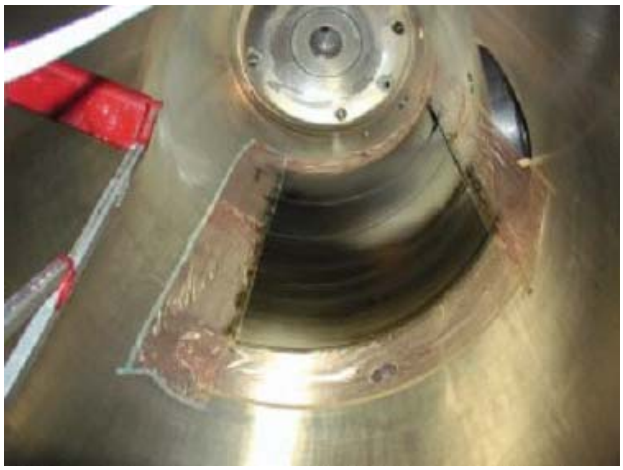

Bild 40: im Trockenturm aufgehängte und beschichtete Großbleche der Dimension 1000 mm * 400 mm als Vorversuch zur Beschichtung eines vollständigen Turmsegmentes über die gesamte Turmhöhe

Vor bzw. nach der Applikation des Beschichtungsmaterials wurden die Oberflächenrauhigkeiten der Großbleche mittels eines Perthometers bestimmt (vgl. Tabelle 37/Tabelle 38).

Tabelle 37: mittels Perthometer gemessene Oberflächenrauhigkeiten der zu beschichtenden Großbleche (Edelstahl). Bei den angegebenen Rauhigkeitswerten handelt es sich um die Mittelwerte aus jeweils 20 Einzelmessungen.

Blech Nr.	R_a [µm]	Minimum [µm]	Maximum [µm]
1	0,923	0,626	1,120
2	0,746	0,569	0,929
3	0,706	0,589	1,182
4	0,700	0,542	1,037

Wie anhand der in Tabelle 37 aufgeführten Werte ersichtlich, liegt die mittlere Rauhigkeit der Großbleche vor Applikation der Beschichtung bei ca. 700 nm (Ausnahme Blech Nr. 1 mit ca. 900 nm), wobei Peakmaxima von ca. 1,0 µm auftreten. Das heißt, dass die Oberflächenrauhigkeit der zu beschichtenden Großbleche deutlich höher ist, als bei den verwendeten Testblechen (R_a = 100 nm).

Tabelle 38: mittels Perthometer gemessene Oberflächenrauhigkeiten der mit S7-IIb beschichteten Großbleche nach Härtung bei 200°C (Applikation: Sprühverfahren). Bei den angegebenen Rauhigkeitswerten handelt es sich um die Mittelwerte aus jeweils 20 Einzelmessungen.

Blech Nr.	R_a [µm]	Minimum [µm]	Maximum [µm]
1	0,607	0,376	0,950
2	0,382	0,206	0,817
3	0,372	0,201	0,601
4	0,469	0,229	0,972

Durch die Applikation und Härtung des Beschichtungsmaterials S7-IIb konnte eine gewisse Nivellierung der Oberflächenrauhigkeit (300-400 nm hinsichtlich des R_a-Wertes) erzielt werden, wobei es jedoch nicht möglich war, bedingt durch die bereits sehr hohe Ausgangsrauhigkeit der Bleche, verglichen mit den Labormustern, die angestrebte Oberflächenqualität R_a < 100 nm zu erreichen. Zusätzlich wurde die Qualität der Beschichtung durch Partikeleinschlüsse gemindert, die, wie sich nachträglich herausstellte, durch in der Zuluft vorhandene Schmutzpartikel verursacht wurden.

Um bei der Turminnenbeschichtung einen Eintrag von Schmutzpartikeln über die Zuluft zu vermeiden, wurden die Luftzuleitungen des Pilotturms von der BMA erneut gereinigt und die Zuluft über eine zusätzliche Filtereinheit geleitet. Um eine mögliche Beeinflussung der Schichtqualität durch verunreinigtes Beschichtungsmaterial ausschließen zu können, wurde das Lackmaterial vor der Applikation über einen Schnelllauffilter filtriert und entsprechend zwei kleine Bleche mit Rauhigkeiten zwischen 1,4 –1,5 µm (von der BMA zur Verfügung gestellt) beschichtet. Eines davon wurde extern (außerhalb des Pilotturms) in einem Trockenschrank und eines intern im Pilotturm gehärtet. Zusätzlich sollte durch diesen Versuch auch die Übertragbarkeit der Härtungsparameter (externe Härtung im Trockenschrank/ interne Härtung im Pilotturm) untersucht werden, wobei eine Beurteilung anhand der Oberflächenenergie sowie der Ritzhärte erfolgte. Es konnte gezeigt werden, dass die im Pilotturm der BMA zur Verfügung stehende Härtungstechnologie ohne Einschränkung bzw. ohne Qualitätseinbussen genutzt werden kann und damit die Übertragbarkeit der Härtungsparameter (externe/ interne Härtung) gegeben ist.

5.3.11.4 Innenbeschichtung eines Turmsegmentes im Pilotturm der BMA

Zur Innenbeschichtung eines Trockenturmes wurde ein Turmsegment mit einer Breite von ca. 1 m über die gesamte Höhe abgeklebt (vgl. Bild 41, linke Seite). Vor der Beschichtung des Turmsegmentes wurde an markanten Punkten im Trockenturm der BMA die Oberflächenrauhigkeit mit Hilfe eines Perthometers bestimmt (siehe Tabelle 39).

Tabelle 39: mittels Perthometer gemessene Oberflächenrauhigkeiten der Edelstahloberfläche im Trockenturm der BMA. Insgesamt wurde die Rauhigkeit über die gesamte Turmhöhe an ca.20 Stellen vermessen. Bei den dargestellten Werten handelt es sich um Mittelwerte und in Klammern sind die Standard-Abweichungen der Rauhigkeiten als Maß für die Abweichungen in den einzelnen Bereichen mit aufgeführt – Beschichtungsmaterial: S7-IIb – Applikation: Sprühverfahren – Aushärtung: thermisch

Bereich	R_a [µm]	R_a nach schmirgeln Mit 180er Korn [µm]	R_a nach Applikation Schicht [µm]
Oben	0,528 (± 0,174)	0,353 (± 0,062)	0,273 (± 0,069)
Mitte	1,466 (± 0,809)	0,772 (± 0,443)	0,489 (± 0,142)
Unten	0,991 (± 0,672)	1,089 (0,418)	0,497 (± 0,409)
Flansch	2,642 (± 2,146)	1,145 (± 0,117)	0,915 (± 0,334)

Dabei hat sich herausgestellt, dass die Oberflächenrauhigkeit (R_a-Wert) im oberen, mittleren und unteren Bereich des Trockenturms sowie im Bereich des Flansches starke Schwankungen aufweist (vgl. Tabelle 39, Spalte 2), was entsprechende Schwierigkeiten bei der Nivellierung durch die Beschichtung erwarten lässt. Aus diesem Grund wurde das zu beschichtende Turmsegment vor der Applikation des Beschichtungsmaterials mit Schmirgelpapier (180-iger Korn) bearbeitet, um so die Oberflächenrauhigkeit zu erniedrigen (vgl. Tabelle 39, Spalte 3). Dabei hat sich gezeigt, dass die Grundrauhigkeit der Edelstahloberfläche mit Ausnahme des unteren Bereiches erniedrigt werden konnte und das die Schwankungen innerhalb der einzelnen Bereiche deutlich geringer geworden sind, was durch die reduzierten Standardabweichungen zum Ausdruck kommt.

Im Anschluss daran wurde das Turmsegment mit dem Beschichtungsmaterial S7-IIb manuell im Sprühverfahren beschichtet, mittels Turm-internem Gebläse gehärtet (Vortrocknung: 100°C/ Endhärtung: 200°C) (vgl. Bild 41, rechte Seite) und erneut die Oberflächenrauhigkeiten mittels Perthometer bestimmt (Tabelle 39, Spalte 4).

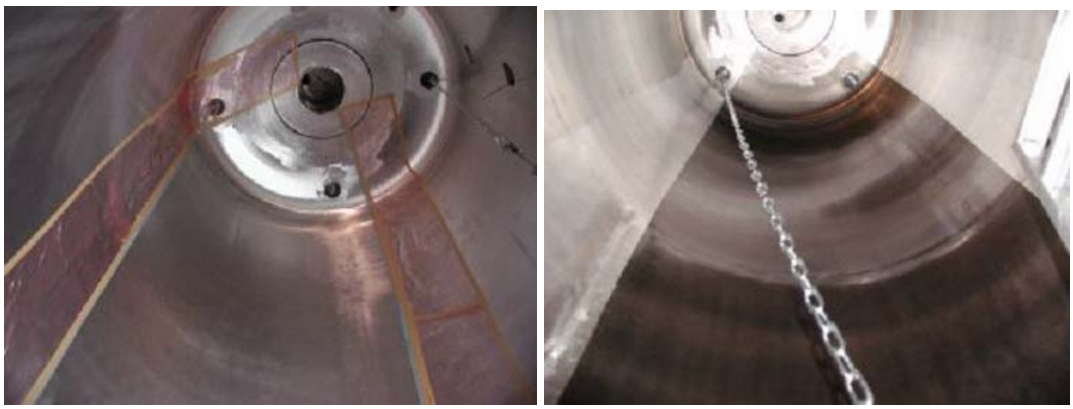

Bild 41: Innenbeschichtung eines Segmentes des Trockenturmes der BMA in Braunschweig. Auf der linken Seite ist das über die gesamte Höhe abgeklebte Turmsegment dargestellt. Auf der rechten Seite erkennt man das beschichtete und gehärtete Turmsegment

Durch die Applikation des Beschichtungsmaterials S7-IIb konnte eine weitere Reduzierung der Rauhigkeit erzielt werden, wobei eine Nivellierung im Bereich von mindestens 50 nm und maximal 600 nm erzielt werden konnte (vgl. Tabelle 39). Zur genaueren Evaluierung der nivellierenden Eigenschaften des Beschichtungsmaterials S7-IIB wurden drei exakt definierte und markierte Messpunkte festgelegt, an denen die Rauhigkeit vor und nach der Applikation des Beschichtungsmaterials ermittelt wurde (Tabelle 40).

Bei diesen definierten Messpunkten lag die nivellierende Wirkung des Beschichtungsmaterials bei 50-300 nm.

Tabelle 40: mittels Perthometer gemessene Oberflächenrauhigkeiten an genau definierten Messpunkten im Trockenturm der BMA vor bzw. nach der Applikation (Sprühverfahren)/ Härtung (thermisch) des Beschichtungsmaterials (S7-IIb)

Messpunkt Nr.	R_a vor der Applikation [µm]	R_a nach der Applikation/ Härtung [µm]
1	0,345	0,298
2	0,787	0,491
3	0,654	0,419

Die zuvor angestrebte Oberflächenrauhigkeit nach Applikation und Härtung des Beschichtungsmaterials S7-IIb von 50-100 nm konnte auf der großtechnischen Oberfläche im Trockenturm der BMA nicht realisiert werden. Die wichtigste Ursache hierfür ist u.a. in der Inhomogenität sowie in der hohen Ausgangsrauhigkeit der Edelstahloberfläche zu sehen, welche durch die Beschichtung nicht ausgeglichen werden kann. Inwieweit der größere Mindestabstand zwischen Sprühpistole und zu beschichtender Fläche, bedingt durch den Turmdurchmesser bzw. die entsprechende Führung der Silobefahranlage, und die größeren Strömungsgeschwindigkeiten im Trockenturm der BMA mit der Notwendigkeit eines erhöhten Materialflusses einen weiteren Einfluss haben, ist offen und wurde vor dem Hintergrund der Gesamtproblematik nicht weiter untersucht. Dies erscheint jedoch optimierbar. Vor diesem Hintergrund wurde den Projektpartnern mit Schreiben vom Ende Oktober/November 2002 der Vorschlag gemacht, als ersten Schritt einen Untergrund mit einem Nivellierlack aufzubringen; Polymerlacke können in der Regel mit deutlich höheren Schichtdicken aufgetragen werden und sind meist deutlich preisgünstiger als das silanbasierte INM-Beschichtungssystem.

Zur Erzielung ähnlich guter Resultate wie bei den 100x100 mm^2 Testblechen sollte also die zu beschichtende Oberfläche vor Auftrag der Antihaftschicht so nivelliert werden, dass die erforderlichen niedrigen Rauhigkeiten grundsätzlich möglich sind. Erst dann macht es Sinn, die Beschichtungsparameter wie Sprühabstand, Materialfluss, etc. für die Turmbeschichtung zu optimieren.

5.3.12 Zusammenfassung und Bewertung des technologischen Ansatzes

Im Rahmen der Technologiephase sollte das aus der Optimierungsphase hervorgegangene Beschichtungsmaterial S7-IIb vom Labor- in den Technikumsmaßstab überführt werden. Bei den dazu durchgeführten Applikationsversuchen sowohl im Testturm des INM (vgl. Kapitel 5.3.9) als auch im Sprühturm der BMA in Braunschweig (vgl. Kapitel 5.3.11) hat sich herausgestellt, dass die bei den kleinen Labortestblechen (INM-Edelstahl 1.4301, R_a = 120 nm) gefundenen guten adhäsionshemmenden Eigenschaften gegenüber Molke nicht so einfach auf große technische Edelstahloberflächen übertragen werden konnten. Ursache hierfür waren die unterschiedlichen Ausgangsrauhigkeiten der Labortestbleche (R_a = 120 nm), welche ursprünglich von den Projektpartnern als praxisrelevant definiert worden waren, im Vergleich zu denen der technischen Edelstahloberflächen, wie sie in realen Sprühtürmen auftreten (R_a-Werte zwischen 500 nm und 2,6 µm), die durch die auf die Labortestbleche hin optimierten Beschichtungsmaterialien nicht egalisiert werden konnten. So wurden auf technischen Edelstahloberflächen nach der Applikation des Beschichtungsmaterials S7-IIb Rauhigkeiten (R_a) zwischen 300 nm und 1,2 µm erzielt, wohingegen es auf den Labortestblechen möglich war sehr glatte Beschichtungen (Ra = 50-100 nm) zu erzeugen. Bedingt dadurch konnte auf den technischen Edelstahloberflächen keine ausreichende Antihaftwirkung gegenüber der Molke erreicht werden, welche jedoch auf Labortestblechen reproduzierbar nachgewiesen werden konnte. Für die technische Umsetzung in Sprühtürme bedeutete dies, dass Schichtsysteme benötigt werden, die sich im zig-µm Bereich applizieren lassen, um so Oberflächen mit Rauhigkeiten im 2-stelligen µm-Bereich auf den angestrebten Wert von R_a = 50 nm zu nivellieren. Dies war mit dem optimierten Beschichtungsmaterial S7-IIb in der vorliegenden Form nicht zu realisieren. Zur Lösung dieser Problematik wurde von Seiten des INM der Ansatz verfolgt, zusätzlich eine nivellierende Beschichtung vor Applikation des Beschichtungsmaterials S7-IIb aufzutragen. Die hierzu, bedingt durch die zeitliche und terminliche Enge, stichpunktartig durchgeführten Beschichtungsversuche mit modifizierten Beschichtungsmaterialien (neben den schwierigen Polierversuchen, vgl. Kapitell 5.3.3) haben gezeigt, dass zusätzlich noch Haftungsprobleme durch die nicht vollständig entfernbare Antihaftwirkung auftreten, welche die Schicht-Performance negativ beeinflussen. Des Weiteren erschien das als Nivellierungsschicht eingesetzte Sol-Gel basierte Beschichtungsmaterial auch aus Kostengründen nicht der Weisheit letzter Schluss zu sein. Diesbezüglich wurde dann von Seiten des INM gegenüber den Projektpartnern vorgeschlagen, einen Nivellierungsprozess mit einem organischem Grundlack aus dem Stand der Technik als nivellierendem Beschichtungssystem zu verwenden, da gängige Polymerlacke in der Regel mit deutlich höheren Schichtdicken aufgetragen werden können und meist deutlich preisgünstiger sind, als die zur Nivellierung getesteten silanbasierten INM-Beschichtungssysteme aus der Optimierungsphase. Dieser Vorschlag wurde den Projektpartnern mit Schreiben vom Ende Oktober/November 2002 und mündlich beim Projektmeeting vom 11.12.2002 unterbreitet,

2002 und mündlich beim Projektmeeting vom 11.12.2002 unterbreitet, jedoch von Seiten der Projektpartner, für das INM nicht verständlich, bis dato nicht weiter aufgegriffen bzw. weiter verfolgt. Entsprechende konkrete kommerziell erhältliche, für den Lebensmittelbereich einsetzbare Stoffsysteme (Dosen-Innenbeschichtungen) sind beim Meeting am 11.12.2002 seitens des INM vorgestellt, aber seitens der Projektpartner im Rahmen der Projektlaufzeit nicht weiter in Erwägung gezogen worden.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeiten des INM zur Materialentwicklung konnten im Projektverlauf Antihaftbeschichtungsmaterialien auf Basis von anorganisch-organischen Nanokompositen erzeugt werden, die sich über nasschemische Applikationsverfahren (wie z.B. Sprühen) auf Edelstahloberflächen aufbringen lassen und auf diesen Untergründen sehr gut haften. Die Antihaftwirkung wird erzeugt durch die anteilige Verwendung von seitenkettenfluorierten Silanen in den Beschichtungsmaterialien, die sich letztlich auf Grund ihres tensidartigen Charakters an der Luftseite der Beschichtung aus thermodynamischen Gründen anreichern. Dabei wurde im Hinblick auf eine mögliche lebensmittelrechtliche Zulassung des Materials seitens des INM eine Auswahl an Edukten getroffen, die diese Zulassung grundsätzlich ermöglichen sollten. Die in diesem Zusammenhang ausgewählten Materialien wurden zunächst im Rahmen der Screening-Phase bei Temperaturen von 350°C auf Edelstahloberflächen verdichtet, um eine vollständige Aushärtung zu gewährleisten. Ausgehend von diesen Einstiegsvarianten wurde die Materialzusammensetzung verändert und im Hinblick auf eine Verwendbarkeit des Materials zur Turm-Innenbeschichtung hin optimiert. In einer ersten Stufe der Materialoptimierung wurde diesbezüglich die Aushärtetemperatur durch Variation der Materialzusammensetzung auf unter 200°C abgesenkt. Die weiteren Untersuchungsreihen haben in diesem Zusammenhang ergeben, dass bei diesen neuen Materialvarianten allerdings trotzdem eine Mindestaushärtetemperatur von 180°C benötigt wird, um eine vollständige Aushärtung zu gewährleisten. Insgesamt ergaben insbesondere die Abreinigungsversuche bei upt, dass eine vollständige Nichthaftung der Hochfettmolke auf den bis dahin erzeugten Antihaft-Oberflächen nicht erreicht werden konnte, bei der Verwendung von Wasser jedoch alle Oberflächen gut gereinigt werden konnten. Die Versuche zur Simulation einer trockenen Zwischenreinigung durch Druckluft ergab im wesentlichen, dass die beschichteten Oberflächen zwar besser gereinigt werden konnten, als entsprechend unbeschichtete Edelstahloberflächen, aber nach der Druckluftreinigung jedoch in wechselndem Ausmaß eine Unterstruktur von Hochfettmolke auf den Testblechen verblieb, die mit Druckluft nicht mehr entfernbar war. Um weitere Erkenntnisse hinsichtlich der bestmöglichen Antihaftwirkung von Oberflächen in bezug auf Hochfettmolke zu erzielen wurden deswegen in Absprache mit den Projektpartnern in einer während der laufenden Optimierungsphase zwischengeschobenen erneuten Screening-Phase von fünf Monaten (Mai 2001 – September 2001) Antihaftoberflächen mit verschiedenen, möglichst gezielt eingestellten Oberflächenrauhigkeiten untersucht. In diesem Zusammenhang wurden die Rauhigkeiten der Beschichtungen zwischen R_a = 50 nm und R_a = 1,5 μm variiert. Als Gesamtergebnis dieser zwischengeschalteten Screening-Phase konnte festgehalten werden, dass sehr glatte Beschichtungen (R_a =50 nm) in Verbindung mit Niedrigenergie-Oberflächeneigenschaften das beste Reinigungsverhalten bezüglich

Hochfettmolke in Kombination mit Druckluftreinigung zeigten. Dieses Verhalten konnte auf Edelstahllabormustern eindeutig und reproduzierbar nachgewiesen werden. Die hinsichtlich der Anhaftung von Hochfettmolke am INM zunächst durchgeführten Vortests mittels Zugversuchen an getrockneten Molkekuchen haben gezeigt, dass die glatten Labormuster mit R_a = 50 - 80 nm nur noch geringe Abzugskräfte von 5 bis 6 N bewirken. Bezüglich der sehr rauen Oberflächen mit Ra = 1,5 µm ergab sich, dass die Molke wesentlich besser haftete, als am unbeschichteten Edelstahl. Wie die Analysen mittels konfokaler Lasermikroskopie ergeben haben, hat der Tensidcharakter der Molke zum Benetzungsfall und letztlich dazu geführt, dass sich die Molke in den tiefen Stellen der rauen Oberfläche festsetzte. Die Messwerte aus den Zugversuchen wurden allerdings nur als erster Anhaltspunkt für eine Vorauswahl entsprechender Beschichtungssysteme angesehen. Eine verfeinerte Auflösung der Antihafteigenschaften zwischen den verschiedenen Systemtypen lieferten daneben nur noch die Trocknungsversuche kombiniert mit Druckluftreinigung bei upt an den entsprechenden Labormustern. Hier zeigte sich in gleicher Weise, dass insbesondere die sehr glatten Antihaft-Oberflächen auch bezüglich der Molke-Unterstruktur fast vollständig mit Druckluft abreinigen ließen. Mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (H-REM) und konfokaler Lasermikroskopie konnte nachgewiesen werden, dass durch die erfolgreichen Beschichtungsmaterialien letztlich glatte Oberflächen ohne Fehlstellen und Einschlüsse erzeugt werden können. In diesem Zusammenhang zeigt Tabelle 41 den zusammenfassenden Soll-Ist-Vergleich bezüglich des im Rahmens der Entwicklungsarbeiten der Screening- und Optimierungsphase erarbeiteten glatten Antihaft-Beschichtungsmaterials S7-IIb im Hinblick auf das Anforderungsprofil aus der Vorhabensbeschreibung.

Tabelle 41: Soll-Ist-Vergleichbezüglich Antihaft-Beschichtungsmaterial S7 IIb

Soll (gemäß Proposal)	Ist	Bewertung
einfach applizierbar	√	applizierbar durch Sprühen
thermisch härtbar < 200°C	√	180°C werden benötigt Ritzhärte 3-4g; Edelstahl < 1g, PTFE < 1g
glatte, inerte Oberflächen ohne Fehlstellen	√	keine Fehlstellen nach H-REM, AFM
Haftung auf Edelstahl 1.4301 GT/TT 0-1	√	GT 0 / TT 0
hydrophobe und oleophobe Schichteigenschaften Oberflächenenergie < 25 mN/m	√	S7-IIb: < 20 mN/m
elektrostatische Eigenschaften Oberflächenwiderstand 108 Ohm oder spezifischer Widerstand 104 Ohm * m oder Durchschlagfestigkeit 4 kV	√	S7-IIb: Oberflächenwiderstand 89 * 103 Ohm und Durchschlag bei 150 V
hohe mechanische Verschleißbeständigkeit Taber Abraser Abrieb < 10 mg subjektive Beurteilung mittels Stahlwolle 0/0/0	√	3 mg Abrieb nach 1000 Taber Zyklen unveränderte Kontaktwinkel nach Stahlwolle 0/0 zusätzlicher Test: Crock-Meter mit ca. 8 N Auflage und Haushaltsbürste: keine signifikante Veränderung der Kontaktwinkel nach 1000 Doppelhüben: Oberflächenenergie 19,59 mN/m
Anhaftung der Molke	√	Quantifzierung über Zugversuch Ablösung zwischen 5 und 6 N, Edelstahl unbeschichtet bei 54 N
Reinigbarkeit und Beständigkeit gegen Reinigungsmittel	√	beschichtete Substrate lassen sich wie unbeschichteter Stahl mittels heißem Wasser ohne Probleme reinigen. zusätzlicher Test: Crock-Meter mit ca. 8 N, 0,1 N NaOH Haushaltsbürste; Oberflächenenergie 17,5 mN/m
lebensmittelrechtliche Unbedenklichkeit		abschließende Messung durch zugelassenes Institut gehärtete Schichten zeigen keinen Gewichtsverlust GC-MS: es konnten keine leichtflüchtigen Bestandteile extrahiert werden; NMR-Spektroskopie: geringe Anteile an Edukt
Reparaturfähigkeit		bislang nicht untersucht

Aus Tabelle 41 kann entnommen werden, dass hinsichtlich Applikationstechnik, Aushärtetemperatur, Haftung sowie hydrophob/ oleophoben und entsprechenden elektrostatischen Eigenschaften die Anforderungen erfüllt werden. Die mechanische Verschleißbeständigkeit ist im Rahmen der Anforderungen ebenfalls gegeben. Ebenso ist im Rahmen der Untersuchung belegt worden, dass die Beschichtung Basenstabilität besitzt, wie der Crockmeter-Test unter Kombination von mechanischer und chemischer Last (NaOH-Lösung) zeigt. Unbeschadet dessen ist den Projektpartnern im Verlauf des Projektes aber auch mehrfach mitgeteilt worden, dass bei Verwendung von stark basischen Reinigungsmitteln insbesondere bei erhöhten Temperaturen (60 °C – 70 °C) aufgrund der im Beschichtungsmaterial enthaltenen silikatischen Netzwerkstrukturen Schichtschädigungen hervorgerufen werden können, die zu einem Versagen des Schichtmaterials und zu einem vollständigen Verlust der Antihaft-Eigenschaften führen können. Da allerdings letztlich jedoch im Sinne der bestmöglichen Umweltschonung die mildesten Reinigungsbedingungen identifiziert werden sollten, unter denen eine vollständige lebensmittelrelevante Reinigung möglich ist, wurde im Zusammenhang mit der im Versuch gefundenen Basenstabilität festgehalten, dass dieser Punkt nicht kritisch sein sollte, zumal eine Beständigkeit nur gegen dasjenige Reinigungsmittel zu belegen war, das im Hinblick auf eine vollständige Reinigung erforderlich war. Aufgrund der Auswahl der Komponenten kann im Hinblick auf die lebensmittelrechtliche Unbedenklichkeit des Materials S7-IIb festgehalten werden, dass einem entsprechenden Zulassungsverfahren letztlich keine grundsätzlichen Hürden im Weg stehen sollten.

Insgesamt gesehen war demnach der zwischenzeitlich verfolgte Ansatz, mikrostrukturierte Schichten („Lotuseffekt“, R_a = 1,5 µm) zur Lösung der Anhaftung heranzuziehen, wegen des hohen Gehaltes der Molke an bipolaren Komponenten mit Emulgator- bzw. Tensid-Funktionen nicht erfolgreich. Dagegen erwies sich, wie bereits erwähnt, die erarbeitete Strategie mit Schichten extrem niedriger Rauhigkeit als zielführend. Zur Erarbeitung der geforderten Eigenschaften wurden Edelstahlbleche des INM (100x100 mm^2, $R_A \approx$ 100 nm) im Einvernehmen mit den Projektpartnern verwendet, an denen die Vermeidung der Anbackung bzw. die leichte Abreinigbarkeit reproduzierbar nachgewiesen wurde.
Bei der Übertragung der Ergebnisse auf gebogene Großbleche, die von den Projektpartnern zur Verfügung gestellt wurden, wurde allerdings festgestellt, dass die Rauhigkeiten dieser Bleche nicht mit den zuvor verwendeten Testblechen übereinstimmt. Aufgrund der wesentlich größeren Rauhigkeiten war die Anhaftung deutlich stärker. Eine Erhöhung der Schichtdicke des Antihaftsystems zur besseren Nivellierung erwies sich ohne zusätzlichen Entwicklungsaufwand als nicht möglich, da das System (auch aus Kostengründen) auf Schichtdicken zwischen 2-3 µm hin optimiert war; dies war für die verwendeten Testbleche ein optimaler Wert. Auf den gebogenen Großblechen wurden nach der Beschichtung mittlere Rauhigkeiten von 150-200 nm ermittelt. Dagegen waren bei Sprühbeschichtungen mit dem gleichen Lacksystem im Sprühturm auf kleinen 100x100 mm^2 Testblechen wegen der niedrigeren Grundrauhigkeiten, die sich für die Erzielung der erforderlichen Antihafteigenschaften als ausreichend erwiesen hatten, Oberflächenqualitäten von 50-100 nm erzielt worden. Vom INM wurde daher vorgeschlagen, aus dem Stand der Technik einen preiswerten Nivellierlack auszuwählen und darauf die Antihaftschicht zu optimieren. Aus Sicht des INM erscheint dies eine klare Strategie, nachdem die Schicht auf den Testblechen ihre Funktionsfähigkeit eindeutig bewiesen hatte.
Im Rahmen der letzten Projektphase konnte gezeigt werden, dass der Auftrag einer zweiten Grundschicht des Systems S7-IIb auf eine mit Schmirgel vorbehandelte Grundschicht zur besseren Nivellierung zu keiner Verbesserung hinsichtlich der angestrebten Oberflächenrauhigkeit von R_A = 50-100 nm führt. Auf gebogenen Großblechen lagen die Rauhigkeiten nach Applikation einer ersten nivellierenden Grundschicht bei 170-200 nm, nach Applikation einer zweiten nivellierenden Grundschicht liegen die Werte unverändert bei R_A = 200 nm. Zur Erzielung einer optimalen Benetzung und Haftung auf dieser Schicht müsste die erste Schicht eine deutlich niedrigere Oberflächenenergie aufweisen. Hinsichtlich des technologischen Übertrages zur Beschichtung eines Trockenturmes wurde ein entsprechendes Konzept zur Innenbeschichtung eines Turmes erarbeitet und erfolgreich im Pilotturm der BMA in Braunschweig umgesetzt. Allerdings waren die erzielten Rauhigkeiten wegen der sehr großen Ausgangsrauhigkeiten der technischen Bleche sowie der Turmwand zu groß. Daher konnten die bei den 100x100 mm^2 großen Testblechen gefundenen guten Antihafteigenschaften hin-

sichtlich der Anhaftung der Hochfettmolke noch nicht auf die großen technischen Edelstahloberflächen übertragen werden.

Die 100x100 mm^2 Testbleche wiesen eine Ausgangsrauhigkeit von R_A = 120 nm auf, während in dem Trockenturm in Abhängigkeit von der Höhe Werte zwischen 528 nm und 2,642 µm gemessen wurden. Zur Verbesserung wurde der zu beschichtende Streifen mit 180-er Korn geschmirgelt, wodurch auch eine Verbesserung der Rauhigkeiten zu Werten zwischen 353 nm und 1,145 µm erzielt wurde. Durch diesen Schmirgelprozess wurde eine einheitlichere Oberfläche erzeugt, was durch die geringere Standardabweichung bei der Ermittlung der Rauhigkeitswerte zum Ausdruck gekommen ist. Insgesamt gesehen war die vorliegende Oberfläche noch deutlich zu rau. Die Schichteigenschaften waren jedoch im Einvernehmen mit den Projektpartnern auf 100x100 mm^2 großen Testblechen optimiert worden. Erwartungsgemäß konnten somit auch bei der Applikation im Sprühverfahren die Rauhigkeiten der Turminnenwand nicht egalisiert und so nach der Härtung des Beschichtungsmaterials keine Oberflächenrauhigkeiten von $\leq$ 100 nm erreicht werden. Die erzielten Rauhigkeiten lagen in einer Größenordnung von 273-915 nm. Zusätzlich mussten bei der Beschichtung des Segmentes der Turminnenwand die Applikationsbedingungen aufgrund der gegebenen Geometrie des Turmes verändert werden. Dadurch bedingt musste im Vergleich zu den Labormustern der Sprühabstand deutlich erhöht und als Resultat davon ein erhöhter Materialfluss gewählt werden, um sicherzustellen, dass eine ausreichende Lackmenge auf die Oberfläche appliziert wird. Hinzu kamen veränderte Strömungsbedingungen im Pilotturm in Braunschweig verglichen mit dem Testturm des INM. Eine Optimierung dazu war im Rahmen des Projektes nicht mehr durchführbar.

Zur Erzielung ähnlich guter Resultate wie bei den 100x100 mm^2 Testblechen sollte also die zu beschichtende Oberfläche vor Auftrag der Antihaftschicht so nivelliert werden, dass die erforderlichen niedrigen Rauhigkeiten grundsätzlich möglich sind. Erst dann macht es Sinn, die Beschichtungsparameter für die Turmbeschichtung zu optimieren. An dem fertig optimierten Beschichtungsmaterial müssen dann die geforderten Eigenschaften der Antistatik und der lebensmittelrechtlichen Unbedenklichkeit, sowie eine thermische Beständigkeit von 200°C (wird zur Härtung des entwickelten Systems S7-IIB benötigt) überprüft werden.

Die entwickelte glatte Antihaftschicht hat ihre prinzipielle Wirksamkeit gezeigt. Eine alkalische Abreinigung ist aus jetziger Sicht nicht mehr erforderlich. Die Schicht wurde vor dem Hintergrund eines deutlich reduzierten Reinigungsaufwandes nicht auf Alkalibeständigkeit hin optimiert und dies wurde auch an die Projektpartner kommuniziert.

7 Anhang: Erfolgskontrollbericht

7.1 Voraussichtlicher Nutzen:

Verwertbarkeit, vgl. Kapitel 2.3 zum Abschlussbericht Teilprojekt 2 und 3

7.2 Bekannt gewordene Fortschritte:

Im Rahmen der Projektlaufzeit sind den Projektpartnern keine weiteren Fortschritte auf dem Gebiet der Antihaftbeschichtung für die milchverarbeitende Industrie zur Kenntnis gelangt.

7.3 Veröffentlichungen:

Die Ergebnisse des Teilprojektes 1 wurden bislang nicht veröffentlicht.

7.4 Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen:

Im Rahmen der Projektarbeiten zur Materialentwicklung ist es grundsätzlich gelungen ein Material zu entwickeln, das ein sehr hohes Potenzial hat als ablagerungshemmende Beschichtung in Anlagen zur Sprühtrocknung eingesetzt zu werden. Das entwickelte Antihaftbeschichtungsmaterial hat somit seine prinzipielle Wirksamkeit gezeigt. Sobald ein Übertrag in den industriellen Maßstab realisiert werden kann, sollte eine derartige Beschichtung in nennenswertem Maße dazu beitragen, dass Wasserverbrauch und Abwasserbelastung minimiert werden und insgesamt mit geringerem Energieaufwand gereinigt werden kann.

7.5 Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens:

vgl. Kapitel 5

7.6 Fortschreitung des Verwertungsplanes:

Seitens der Materialentwicklung sind die Untersuchungen als abgeschlossen zu betrachten. Hinsichtlich der technischen Umsetzung im Rahmen einer erweiterten Technologiephase wird ein Anschlussprojekt erforderlich sein, der im Endeffekt die wirtschaftliche Umsetzung des Forschungsergebnisses möglich machen sollte.

7.7 Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben:

s. Kapitel 5.3.10, Teilvorhaben 1

7.8 Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

s. Kapitel 3.5, Teilvorhaben 2

7.9 Einhaltung der Kosten- und Zeitplanung:

Der in der Vorhabensbeschreibung veranschlagte Kostenplan konnte eingehalten werden. Der ursprünglich veranschlage Zeitplan wurde kostenneutral um 6 Monate verlängert.

7.10 Übersicht über die im Rahmen des Projektes eingesetzten Chemikalien zur Erzeugung des optimierten Beschichtungsmaterials S7-IIb

Chemikalie	CAS Nr.	Hersteller/ Lieferant	Reinheit
Ameisensäure (95-97%)	[64-18-6]	Aldrich	-
Ethylenglykol	[107-21-1]	Aldrich	99 %
Ethylenglykoldiethylether	[629-14-1]	Aldrich	98 %
Triethoxy (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoroctyl)silan (Dynasylan F 8261)	[51851-37-7]	Brenntag GmbH (Degussa)	99,8 %
Farbruß FW 200	[1333-86-4]	Degussa AG	-
2-Propanol	[67-63-0]	Fluka	99 %
Kieselsol KS 300/ 30 (Levasil 300, 30%)	[7631-86-9]	Bayer AG	-
Methyltriethoxysilan (Dynasylan MTES)	[2031-67-6]	Brenntag GmbH (Degussa)	99,3 %
NaOH	[1310-73-2]	Fluka	$\geq$ 98,0 %
Tetraethoxysilan (Dynasil A)	[78-10-4]	Hüls Silicone GmbH	99,83 %
Titanorthobutylat	[5593-70-4]	Fluka	$\geq$ 97,0 %
Wasser (deionisiert)	[7732-18-5]	INM	-

8 Literatur

[1] H. Schmidt, Grundlagen, Potential und Anwendungsmöglichkeiten von ORMOCERen, In: Proceedings, Symposium Materialforschung 1988, Vorträge und Poster, Bd. 1, 1998, Hrsg.: B. Vierkorn-Rodolph und D. Lillack, PLR/KF Jülich, 722-745

[2] H. Schmidt, Organically Modified Ceramics, Materials with „History“ or „Future“?, In: Proceedings Fourth International Conference on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, 19.-24.02.89, Tucson/Arizona, USA, John Wiley & Sons, Publ., (in print).

[3] H. Schmidt, In: Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, R. Reisfeld, C. K. Jaergensen (Eds.), Springer, Berlin (1992), 120-151.

[4] R. Kasemann, S. Brück, H. Schmidt, Bul. Soc. Esp. Ceram. Vid. 31-6 (1992), Vol.7, 75

[5] R. Kasemann, S. Brück, H. Schmidt, Referate zur DGG-Jahrestagung 1992, 29

[6] R. Kasemann, H. Schmidt, Coatings for Mechanical and Chemical Protection Based on Organic-Inorganic Sol-Gel Nanocomposites, In.: Proceedings of the First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials (Synthesis, Properties, Applications), Nov. 08-10., 1993, Bierville (Paris), France, S. 171-180

[7] H. Schmidt, R. Kasemann, S. Brück, Institut für Neue Materialien, „Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von fluorhaltigen anorganischen Polykondensaten, deren Herstellung und Verwendung“, DE 4118184, angemeldet am 03.06.91

[8] H. Schmidt, R. Kasemann, Institut für Neue Materialien, „Beschichtungszusammensetzungen auf der Basis von fluorhaltigen anorganischen Polykondensaten, deren Herstellung und Verwendung“, EP 0587667 B1, angemeldet am 03.06.92

[9] H. Schmidt, R. Kasemann, Institut für Neue Materialien, „Coating compositions based on fluorine containing inorganic polycondensates, their production and use.“, US 5644014, angemeldet am 01.07.97

[10] H. Schmidt, R. Kasemann, Institut für Neue Materialien, „Coating compositions based on fluorine containing inorganic polycondensates, their production and use.“, WO 9221729 A1, angemeldet am 10.12.92

[11] S. Brück, C. Lesniak, H. Schirra, H. Schmidt, Organic-Inorganic Nanocomposite Coatings with Anti-graffiti-Effect, In: Conference on High Performance Coating Materials: Fluorine in Coatings II, 24.-26. Feb. 1997, Munich, Germany

[12] R. Kasemann, H. Schmidt, G. Jonschker, S. Brück, V. Gerhard, M. Mennig, Institut für Neue Materialien, „Verwendung einer fluorhaltigen, anorganische Polykondensate enthaltenden Beschichtungszusammensetzung“, DE 19544763 A1, angemeldet am 30.11.95

[13] H. Schmidt, R. Kasemann, S. Sepeur, H. Duddeck, Institut für Neue Materialien, „Verfahren zum Konservieren von Papier“, DE 19543707 A1 970528, angemeldet am 30.11.95