

## Zur Herstellung von Glasschichten als Antikalkschichten auf Metalle

K. Endres, T. Koch, M. Amlung, N. Niegisch, M. Mennig, H. Schmidt

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken, Germany

### EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG

Bei elektrischen Heizelementen wie z. B. Raumheizgeräten, Heizrohren, Wärmetauschern und Küchengeräten (Wasserkocher oder Rohrheizkörper) bei denen metallische planare oder rohrförmige Heizelemente in direktem Kontakt mit Wasser stehen, tritt in Abhängigkeit der Wassergüte (Wasserhärte, pH-Wert, Temperatur), eine mehr oder weniger starke Verkalkung der Metallbauteile auf. Diese Kalkablagerungen können zu Funktionsstörungen der Heizelemente führen. Zum einen wird die metallische Oberfläche korrosiv angegriffen oder die Kalkablagerungen führen zu einer Beeinträchtigung der Wärmeübertragung von der Metalloberfläche zum Wasser. Die Entstehung solcher Kalkbeläge an Oberflächen hängt von mehreren Faktoren ab [1]. Neben den Inhaltsstoffen (Salzen wie z. B.  $\text{CaCO}_3$ ), die im Wasser enthalten sind, spielen selbstverständlich deren Löslichkeitsverhalten, die Keimbildung und das Kristallwachstum eine entscheidende Rolle beim Aufwachsen der Beläge. Des weiteren ist die chemische, physikalische bzw. mechanische Anhaftung der Verunreinigung an den Oberflächen von ausschlaggebender Bedeutung. Während die Inhaltsstoffe im Wasser in der Regel nicht beeinflusst werden können, sollte durch eine Modifizierung der Oberflächeneigenschaften der Substratmaterialien mittels einer geeigneten Beschichtung Einfluss auf die übrigen Parameter genommen werden können. Als Beschichtungsmaterialien, kommen prinzipiell metallische Überzüge, die galvanisch oder über Vakuumtechniken appliziert werden, keramische oder naßchemisch aufgetragene glasartige bzw. Hybridschichten in Frage. Im Falle der metallischen Überzüge können harte temperaturstabile Schichten erzeugt werden, die in der Regel allerdings nicht transparent sind und für deren Applikation spezielle Anlagen zur Verfügung stehen müssen. Bei den keramischen Schichten erscheinen für die beschriebene Anwendung insbesondere nichtoxidi-

sche Materialien geeignet. Diese extrem harten und abriebfesten Schichtmaterialien führen zu einer Glättung der Metalloberfläche und aufgrund des nichtoxidischen Charakters zu einer schlechten Anbindung der Kalkbeläge. Allerdings ist für den Auftrag, der über CVD oder PVD erfolgt, ein aufwendiges und teures Equipment erforderlich. Von den über Naßbeschichtungstechniken applizierbaren Schichten (Ormocere, Nanomere, glasartige Sol-Gelschichten) erscheinen insbesondere die im folgenden beschriebenen glasartigen Schichten [2] als geeignet. Als Beschichtungsmaterialien für Edelstahl wurden am INM bereits Sol-Gel Materialien entwickelt, die es erlauben, rißfreie transparente glasartige Schichten mit einer Schichtdicke von ca. 5 µm zu realisieren [3]. Die Schichten gewährleisten einen temporären Anlaufschutz für die Edelstahloberfläche für Temperaturen bis 500°C, zeigen nach 1000 Zyklen Taber-Abraser-Test (Reibrad CS-10F, Last 500 g) keinen sichtbaren oder meßbaren Abrieb und können durch Einbau von Edelmetallkolloiden transparent eingefärbt oder mit anorganischen Pigmenten eingefärbt werden. Aufgrund der eingangs beschriebenen Problemstellung war es das Ziel der dargestellten Untersuchungen eine Beschichtung für Metalloberflächen zu entwickeln, die eine beim Heizprozess auftretende Ablagerung von Kalk dauerhaft verhindert.

#### **EXPERIMENTELLES**

Als Substrate wurden Edelstahlsubstrate (Typ 1.4301) verwendet, die mittels Ultraschallbehandlung bei 50 °C in einem neutralen Metallreinigungsbad (Alsar 25 NKF 3% in VE Wasser Almeco P3) gereinigt wurden. Die anorganische Beschichtung wurde aus einem Gemisch von Methyltriethoxysilan und Tetraethoxysilan durch basische katalysierte Hydrolyse synthetisiert [3]. Nach Applikation der Schichten durch Sprühen bzw. Tauchen werden diese bei 100 °C für 10 min getrocknet und anschließend bei 500 °C unter N<sub>2</sub> verdichtet (Aufheizrate: 1 K/h, Abkühlen innerhalb von 10 h). Die Haftung der Schichten wurde durch Gitterschnitt [4] und Tapetest [5] charakterisiert und es wurden zur Beurteilung der Abriebbeständigkeit Taber Abraser Tests (Reibrad CS10 F, 500 g Last, 1000 Zyklen) durchgeführt. Die Schichtdicke wurde am Ellipsometer (ESVG, Sopra) und mittels Weißlichtinterferenzmessungen bestimmt. Zur Charakterisierung der Rauigkeit der Oberflächen erfolgten profilometrische Messungen. Die Beurteilung der Antikalkwirkung erfolgte durch 10

maliges Verdampfen von jeweils 1 l kalkhaltigem Wasser (DH 15/16) und anschließender Auswägung .

### ERGEBNIS

Nach Applikation der Sole, Trocknung und Verdichten bei 500°C für 1 h wurden transparente Schichten mit Schichtdicken von ca. 3 µm erhalten. Die Untersuchungen hinsichtlich der Haftung und der Abriebfestigkeit der Schichten führten im Gitterschnitt-Tapetest zu der Einstufung GT/TT 0. Das Ergebnis der Untersuchung der Abriebfestigkeit im Erichsentest zeigte, dass bis zu einer Belastung von 10 N keine Schädigung der Oberfläche nachweisbar war. Im Unterschied dazu konnte auf einer unbeschichteter Edelstahloberfläche bei gleicher Belastung ein Kratzer mit einer Eindringtiefe von 1,2 µm nachgewiesen werden. Das Ergebnis der profilometrischen Charakterisierung einer unbeschichteten und einer beschichteten Edelstahloberfläche zeigt Bild 1.

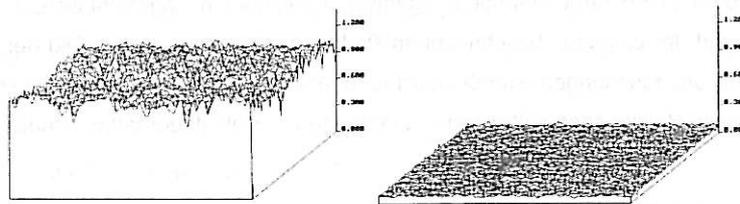


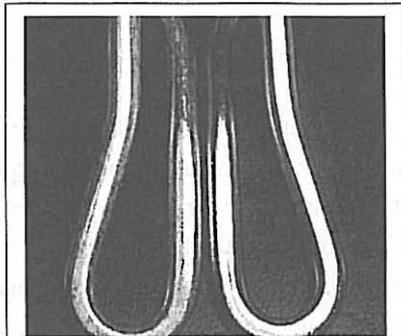
Abbildung 1 Reduzierung der Oberflächenrauigkeit eines Edelstahleches von  $R_a = 2,1 \mu\text{m}$  (linke Seite, unbeschichtet) auf  $R_a = 150 \text{ nm}$  (rechte Seite, beschichtet)

Wie in Abbildung 1 zu erkennen ist, führt die anorganische Beschichtung zu einer deutlichen Glättung der Oberflächenstruktur des Edelstahleches. Die Untersuchungen zur Charakterisierung der Antikalkwirkung der Schichten führten zu den in Tabelle 1 dargestellten Resultaten.

Tabelle 1 Ergebnisse der Kalkanhaftungstest an unbeschichteten und mit anorganischen Schichten beschichteten Edelstahlechen

	Kalkanhaftung in g		
	100 Zyklen	300 Zyklen	500 Zyklen
Unbeschichtet	2,7	1,6	3,4
Beschichtet	0,2	0,3	0,5

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, führt die glasartige Sol-Gel-Beschichtung zu einer deutlichen Abnahme der Kalkablagerungen auf den Edelstahloberflächen. Wie bereits beschrieben hängt die Entstehung solcher Kalkbeläge an Oberflächen neben den Wasser-bedingten Parametern in deutlichem Maße von der chemischen, physikalischen bzw. mechanischen Anhaftung der Verunreinigung an den Oberflächen ab. Wie die Ergebnisse zeigen, kann mit einer anorganischen Beschichtung Einfluss auf die übrigen Parameter genommen werden. Je weniger Kristallisationskeime auf den Oberflächen vorhanden sind, gebildet werden oder anhaften, desto geringer ist eine Belagbildung und somit auch das Aufwachsen des Belages.



**Abbildung 2: Ein unbeschichteter Heizstab (links) zeigt nach bereits nach wenigen Anwendungszyklen Kalkablagerungen, während der beschichtete Heizstab (rechts) keine Kalkablagerungen aufweist.**

Sollte sich dennoch ein Kalkbelag bilden, lässt sich dieser bei einer schlechten Anhaftung von der Oberfläche leichter entfernen. Diese schlechte Anhaftung kann durch möglichst glatte Oberflächen (kleinere wahre Oberfläche und keine Möglichkeit des Festsetzens in Poren, Löchern oder Kratzern) wie sie durch eine Planarisierung erreicht werden können, und vor allem durch Verhinderung chemischer Adhäsion erreicht werden. Einen zusätzlichen Einfluss kann somit auch das Benetzungsverhalten der Stahloberfläche ausüben. Wie anhand von Kontaktwinkelmessungen gezeigt werden konnte, wird durch die glasartige Schicht eine Erhöhung des

Kontaktwinkels von ca. 48° (unbeschichteter, gereinigter Stahl) auf ca. 78° erreicht und somit eine Hydrophobierung der Oberfläche realisiert. Das Ziel weiterer Arbeiten ist, den Einfluss dieser Hydrophobierung auf die Ablagerung und das Aufwachsen von Kalk zu untersuchen. Mögliche Einsatzgebiete für die Schichten werden im Bereich der Innenbeschichtung von wasserführenden Teilen gesehen.

- [1] A. H. Howland et al.; J. Appl. Chem. 1951, pp 320-327  
 [2] M. Mennig, G. Jonschker und H. Schmidt, SPIE Vol. 1758, 125-134, 1992  
 [3] Institut für Neue Materialien, EP 642 475  
 [4] DIN 53 151  
 [5] ASTM D 3359